

Activité S2PC.2 : Détermination structurale par spectroscopie RMN

Table des déplacements chimiques moyens δ des atomes d'hydrogène en fonction de leur environnement chimique (référence : TMS) :

| Protons CH ₃ | δ | Protons CH ₂ | δ | Protons CH | δ |
|---|----------------------------|--|----------|--|----------|
| Lié à un C AX₃ : | | Lié à un C AX₃ : | | Lié à un C AX₃ : | |
| CH ₃ -C | 0,9 | CH ₂ -C | 1,3 | CH-C | 1,5 |
| CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂) | 1,15 | CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂) | 1,3 | CH-C-OH(ou OR) | 1,6-2 |
| CH ₃ -C-Ar | 1,25 | CH ₂ -C-Ar | 1,6 | CH-C-Cl | 1,6 |
| CH ₃ -C-OH(ou OR) | 1,15-1,3 | CH ₂ -C-OH(ou OR) | 1,8 | | |
| En α d'une insaturation: | | En α d'une insaturation: | | En α d'une insaturation: | |
| CH ₃ -C=C | 1,6 | CH ₂ -C=C | 2,1-2,3 | CH-C=C | 2,5 |
| CH ₃ -CO-OR | 2,0 | CH ₂ -C \equiv C | 2,6 | CH-C \equiv N | 2,7 |
| CH ₃ -CO-OH | 2,1 | CH ₂ -CO-OR | 2,2 | CH-CO-OH | 2,6 |
| CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂) | 2-2,1 | CH ₂ -CO-OH | 2,35 | CH-CO-R | 2,5-2,7 |
| CH ₃ -C=C-C=O | | CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂) | 2,1-2,2 | CH-Ar | 3,0 |
| CH ₃ -CO-R | 2,0 | CH ₂ -C=C-C=O | 2,4 | CH-CO-Ar | 3,3 |
| CH ₃ -Ar | 2,1-2,2 | CH ₂ -CO-R | 2,4 | | |
| CH ₃ -CO-Ar | 2,3-2,4 | CH ₂ -Ar | 2,7 | | |
| | 2,6 | CH ₂ -CO-Ar | 2,9 | | |
| Lié à un hétéroatome | | Lié à un hétéroatome | | Lié à un hétéroatome | |
| CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂) | 2,1-2,3 | CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂) | 2,5 | CH-NH ₂ (ou NR ₂) | 2,9 |
| CH ₃ -NH-COR | 2,8-2,9 | CH ₂ -NH-COR | 3,3 | CH-NH-COR | 3,8-4,1 |
| CH ₃ -OR | 3,3 | CH ₂ -OR | 3,4 | CH-OR | 3,7 |
| CH ₃ -OH | 3,4 | CH ₂ -OH | 3,6 | CH-OH | 3,9 |
| CH ₃ -OCOR | 3,7 | CH ₂ -OCOR | 4,2 | CH-OCOR | 4,8-5,1 |
| CH ₃ -OAr | 3,8 | CH ₂ -OAr | 4,0 | CH-OAr | 4,0 |
| CH ₃ -NO ₂ | 4,3 | CH ₂ -NO ₂ | 4,4 | CH-NO ₂ | 4,5-4,7 |
| Protons liés à un C insaturé : | δ | Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration. | | | |
| -C \equiv CH | 1,8-3,1 | OH | | NH | |
| -C=CH- | 4,5-6,0 | Alcool (ROH) : 0,7-5,5 | | Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) : 0,6-5,0 | |
| ArH | 6,5-8,2 | Phénol (ArOH) : 4,5-7,1 | | Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7 | |
| | (benzène : 7,27) | Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-) : 6,0-8,5 | | | |
| | | Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5 | | | |
| RCH=O | 9,5-10,0 | | | | |
| ArCH=O | 9,7-10,5 | | | | |

activité S2PC2.1 Déplacement chimique et environnement

On observe dans les tables les déplacement chimiques pour les composés suivants, conclure.

| | CH ₃ Cl | CH ₃ Br | CH ₃ I | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | CH ₃ CH ₂ Cl | CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl | (CH ₃) ₂ CHCl |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|
| δ (ppm) | 3,0 | 2,7 | 2,2 | 5,2 | 7,3 | 1,5 et 3,5 | 0,9 ; 1,6 et 3,3 | 1,1 et 3,7 |

activité S2PC2.2 Attribution de spectres RMN du proton de différents chloroalcanes

On cherche à attribuer les spectres ci-dessous (les nombres de H magnétiquement équivalents sont notés à côté des signaux sur les spectres) aux composés suivants : 1-chlorobutane ; 2-chlorobutane ; 1-chloro-2-méthylpropane ; 2-chloro-2-méthylpropane ; 1-chloropentane.

Justifier votre raisonnement et indiquer les figures de couplage observées.

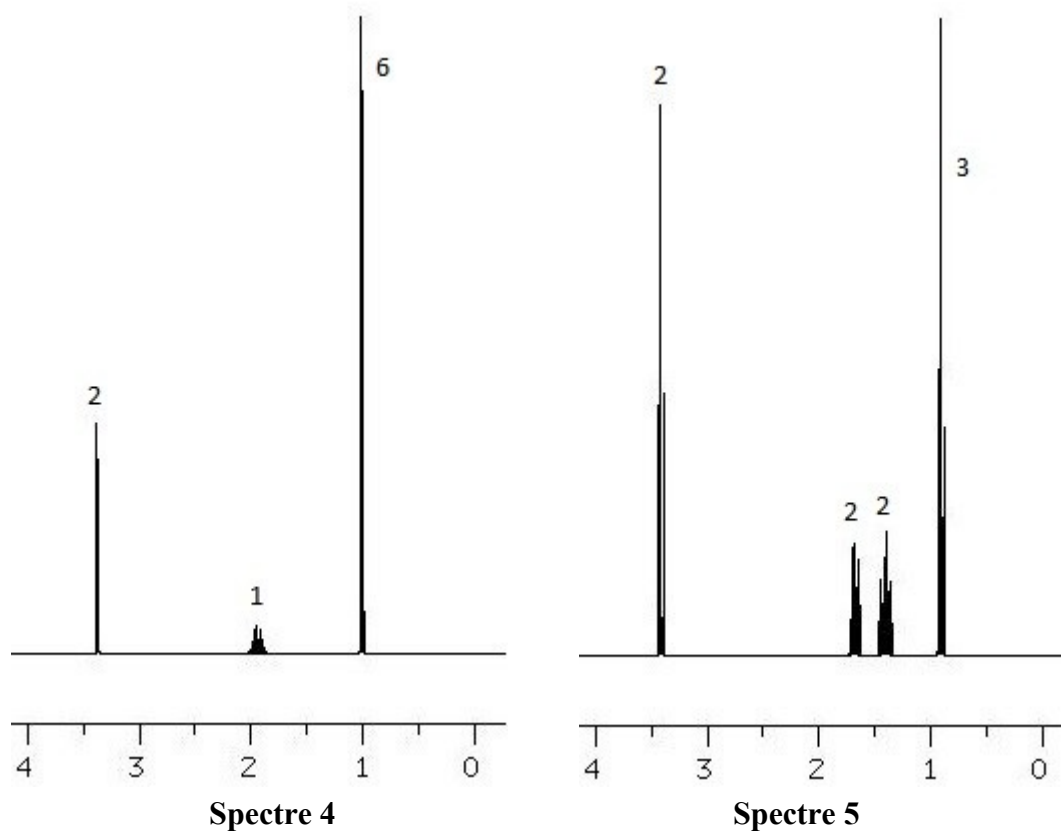
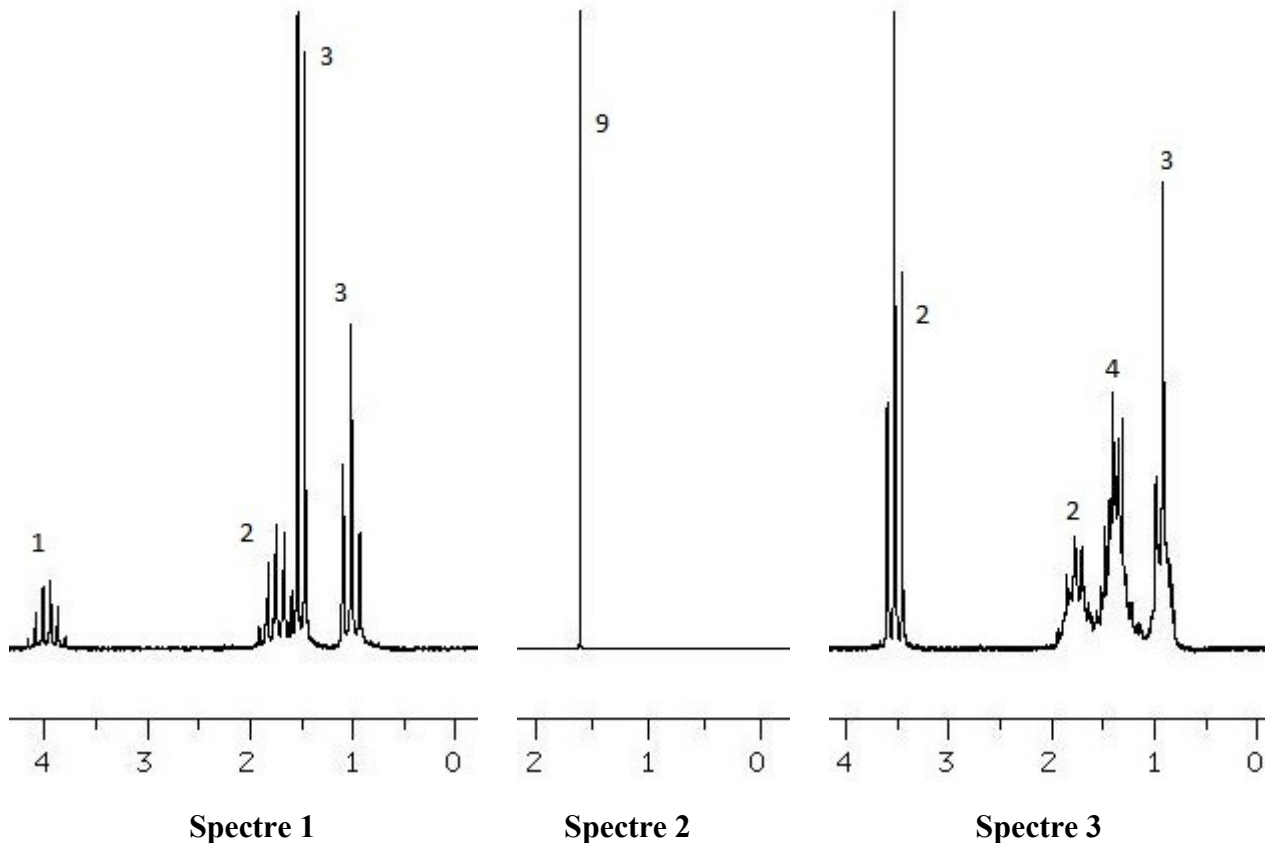
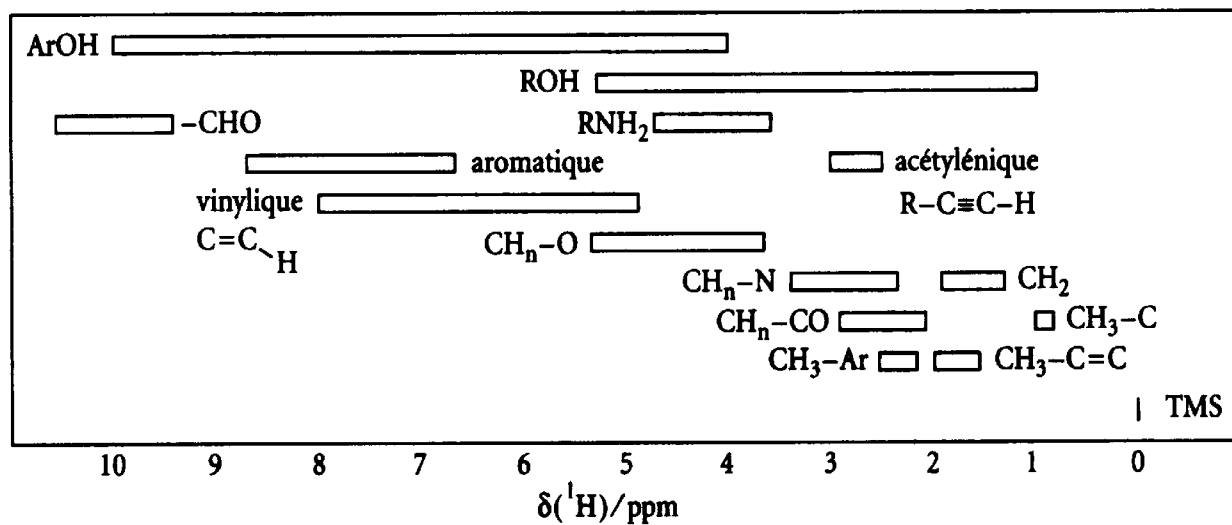


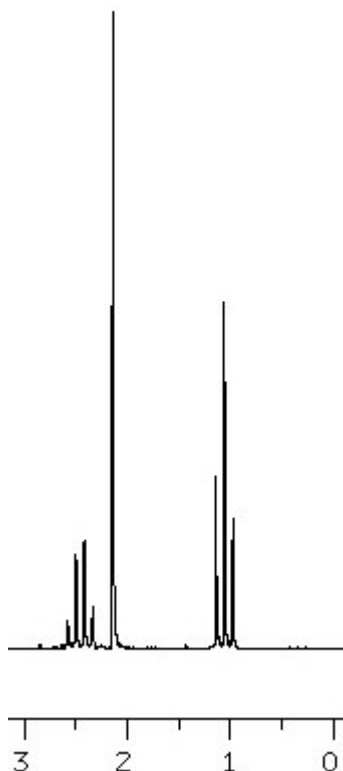
Diagramme simplifié des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène en fonction de leur environnement chimique (référence : TMS) :



activité S2PC2.3 Analyse de spectres RMN du proton de différents composés carbonylés

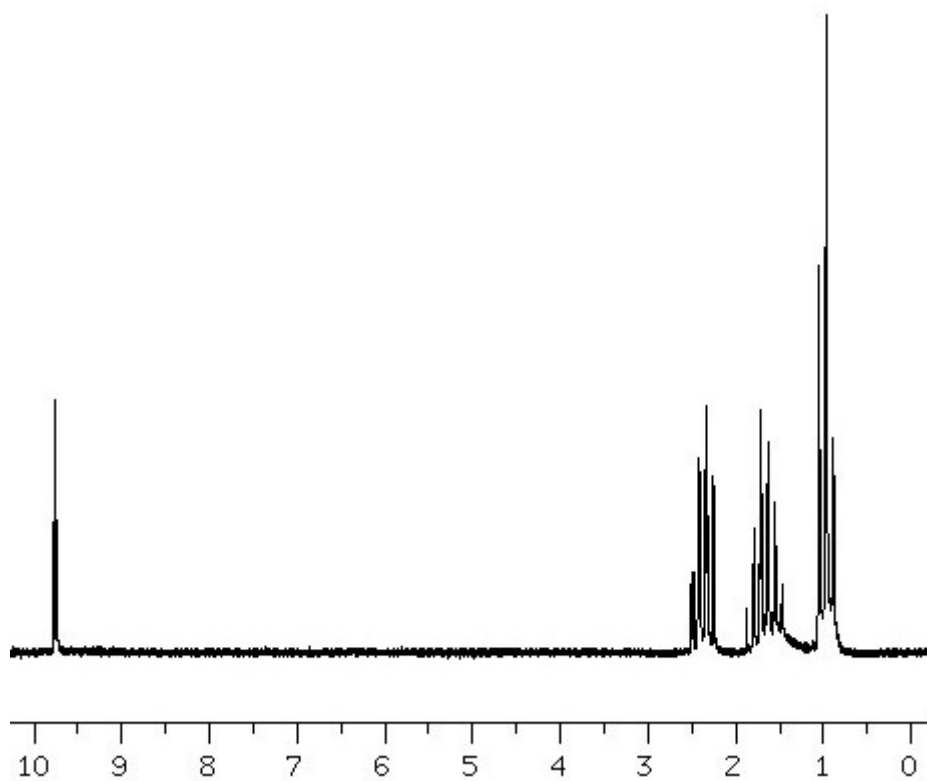
Attribuer les différents signaux des trois spectres suivant en fonction de leur déplacement chimique et des figures de couplage observée en justifiant votre raisonnement.

Butanone



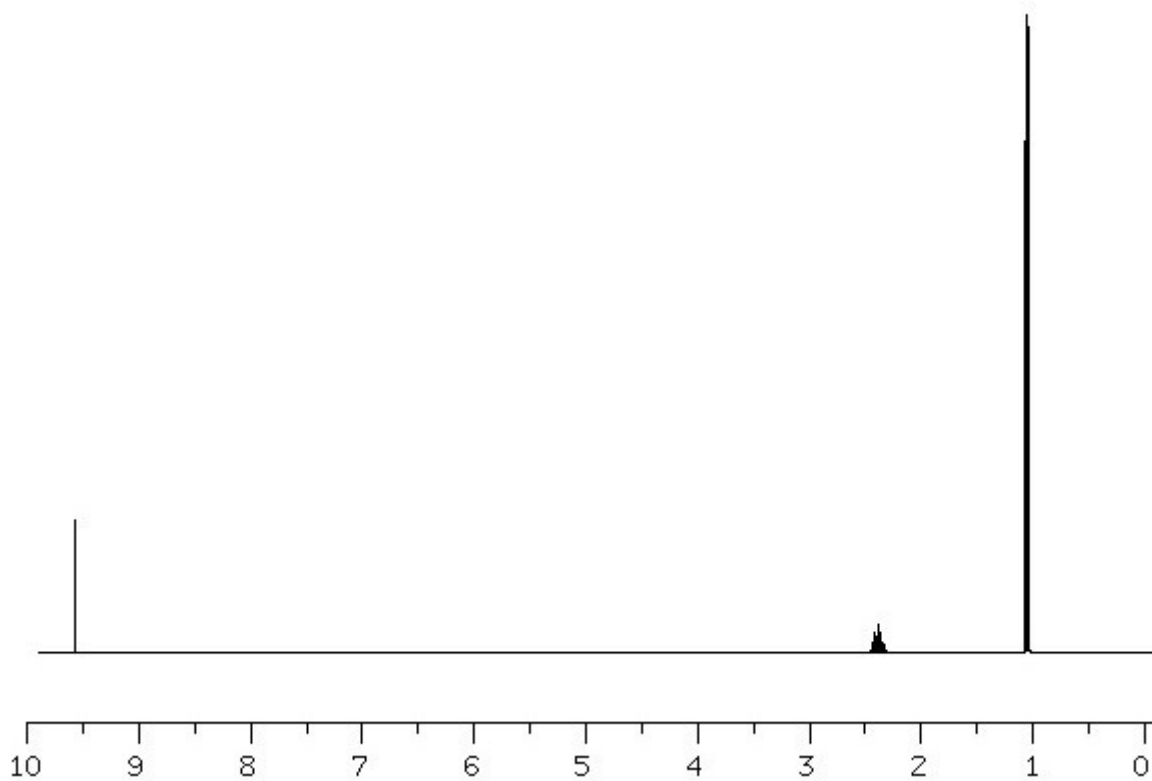
H(A) : 2,45 ppm quadruplet ; H(B) : 2,14 ppm singulet ; H(C) : 1,06 ppm triplet

butanal



H(A) : 9,76 ppm triplet ; H(B) : 2,37 ppm multiplet ;
H(C) : 1,64 ppm multiplet ; H(D) : 0,97 ppm triplet

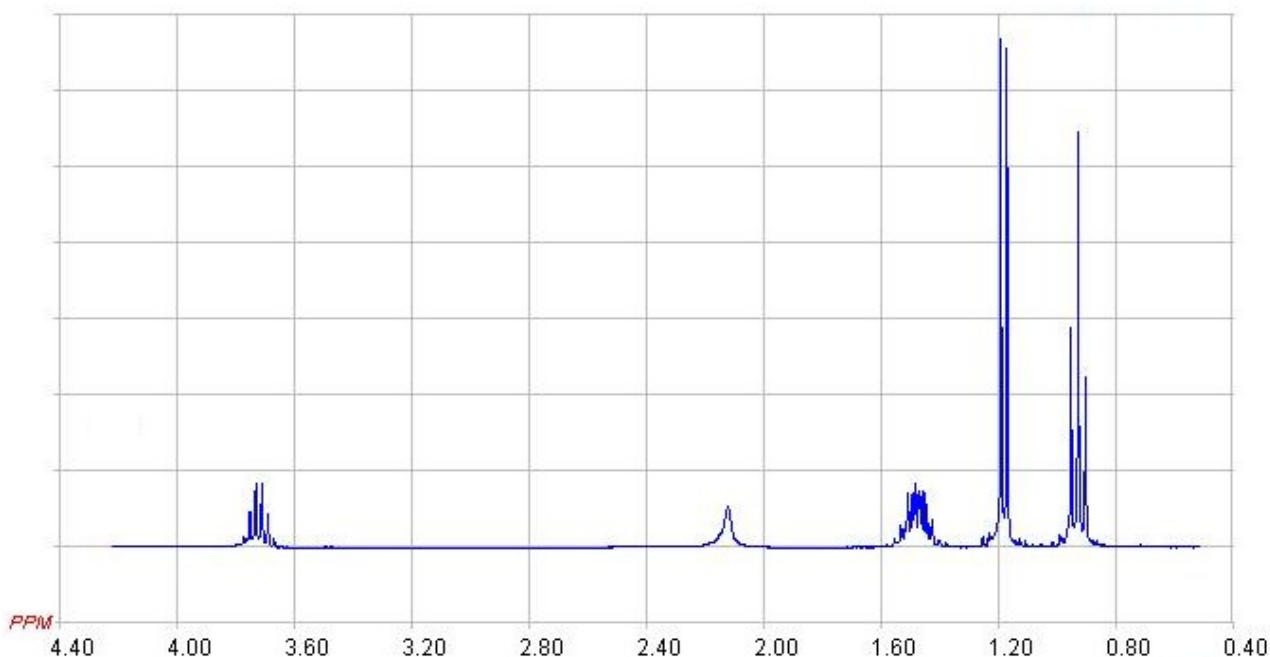
2-méthylpropanal



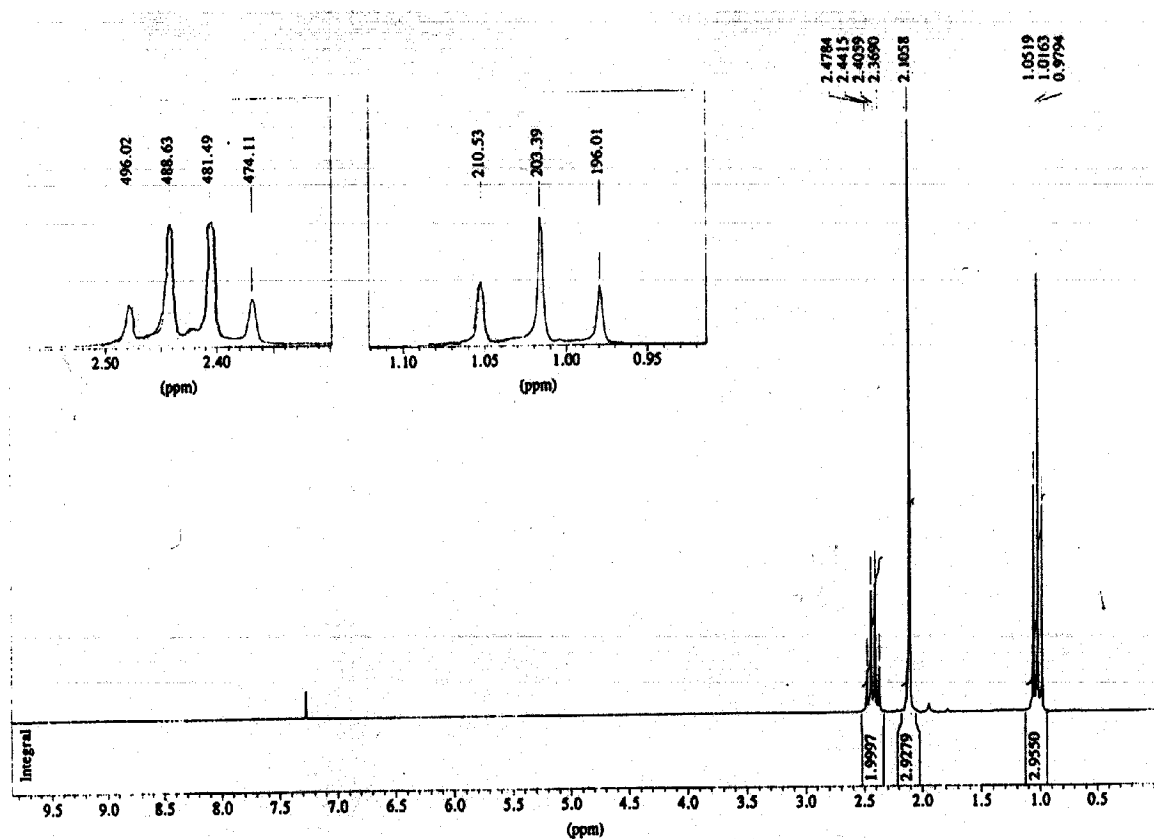
H(A) : 2,39 ppm multiplet ; H(B) : 1,06 ppm doublet ; H(C) : 9,57 ppm doublet

activité S2PC2.4 Spectroscopie RMN

1°) Le spectre ci-dessous est celui d'un des isomères du butanol : justifier les signaux observés (déplacement chimique, nature des massifs, couplages des protons, nombre d'hydrogène équivalent) et déterminer l'isomère étudié.



2°) Le spectre ci-dessous est celui de la butanone : attribuer les différents massifs, calculer la constante de couplage des H non équivalents en Hz et en ppm. Quelle était la fréquence de travail de l'appareil de spectroscopie RMN ^1H qui a permis de faire ce spectre ?



activité S2PC2.5 Prédiction de spectres RMN et IR

On s'aidera des tables fournies précédemment pour donner les déplacements chimiques.

1°) Proposer l'allure des spectres RMN 1H des produits suivants :



2°) Quels signaux seraient détectables dans leurs spectres IR ?

Tableaux des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène en ppm (référence : TMS) :

| CH ₃ - | | -CH ₂ - | | -C< | |
|------------------------------------|-----|---------------------------------------|-----|-----------------------|-----|
| proton | δ | proton | δ | proton | δ |
| CH ₃ -C | 0,9 | -C-CH ₂ -C | 1,3 | -C-CHC | 1,5 |
| CH ₃ C-C-C=C | 1,1 | -C-CH ₂ -C-C=C | 1,7 | -C-CH-C-O | 2,0 |
| CH ₃ -C-O | 1,4 | -C-CH ₂ -C-O | 1,9 | -CH-Ar | 3,0 |
| CH ₃ -C=C | 1,6 | -C-CH ₂ -C=C | 2,3 | -C-CH-CO-R | 2,7 |
| CH ₃ -Ar | 2,3 | -C-CH ₂ -Ar | 2,7 | -C-CH-O-R | 3,7 |
| CH ₃ -CO-R | 2,2 | -C-CH ₂ -CO-R | 2,4 | -C-CH-O-H | 3,9 |
| CH ₃ -CO-Ar | 2,6 | -C-CH ₂ -CO-O-R | 2,2 | -C-CH-O-CO-R | 4,8 |
| CH ₃ -CO-O-R | 2,0 | -C-CH ₂ -O-R | 3,4 | -C-CH-N | 2,8 |
| CH ₃ -CO-O-Ar | 2,4 | -C-CH ₂ -O-H | 3,6 | -C-CH-NO ₂ | 4,7 |
| CH ₃ -CO-N-R | 2,0 | -C-CH ₂ -O-Ar | 4,3 | -C-CH-Cl | 4,0 |
| CH ₃ -O-R | 3,3 | -C-CH ₂ -O-CO-R | 4,1 | -C-CH-C-Cl | 1,6 |
| CH ₃ -OH | 3,4 | -C-CH ₂ -N | 2,5 | -C-CH-Br | 3,6 |
| CH ₃ -O-Ar | 3,8 | -C-CH ₂ -S | 2,4 | -C-CH-C-Br | 1,7 |
| CH ₃ -O-CO-R | 3,7 | -C-CH ₂ -NO ₂ | 4,4 | -C-CH-I | 4,2 |
| CH ₃ -N | 2,3 | -C-CH ₂ -C-NO ₂ | 2,1 | -C-CH-C-I | 1,9 |
| CH ₃ N ⁺ | 3,3 | -C-CH ₂ -C=C-CO | 2,4 | -C-CH-CN | 2,7 |
| CH ₃ S | 2,1 | -C=C(CH ₂)-CO | 2,4 | | |
| CH ₃ -C-NO ₂ | 1,6 | -C-CH ₂ -Cl | 3,4 | | |
| CH ₃ -C=C-CO | 2,0 | -C-CH ₂ -C-Cl | 1,7 | | |
| -C=C(CH ₃)-CO | 1,8 | -C-CH ₂ -Br | 3,3 | | |
| CH ₃ -Cl | 3,0 | -C-CH ₂ -C-Br | 1,7 | | |
| CH ₃ -C-Cl | 1,5 | -C-CH ₂ -I | 3,1 | | |
| CH ₃ -Br | 2,7 | -C-CH ₂ -C-I | 1,8 | | |
| CH ₃ -C-Br | 1,7 | -C-CH ₂ -CN | 2,3 | | |
| CH ₃ -I | 2,2 | -CO-CH ₂ -Ar | 3,8 | | |
| CH ₃ -C-I | 1,9 | | | | |
| CH ₃ -CN | 2,0 | | | | |