

Correction activité S2PC.2 : Détermination structurale par spectroscopie RMN

activité S2PC2.1 Déplacement chimique et environnement

La liaison carbone halogène est polaire avec un atome d'halogène plus électronégatif chargé partiellement négativement et un atome de carbone chargé partiellement positivement, cela influe sur le déplacement chimique des atomes d'hydrogène portés par le carbone qui sont alors déblindés (δ plus grand) ; le phénomène est en accord avec l'électronégativité plus ou moins grande de l'atome d'halogène lié.

De plus le phénomène dépend du nombre d'atomes d'halogène que porte l'atome de carbone, on peut donc parler d'additivité des effets :

	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I		CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
$\chi(X)$	3,2	2,8	2,5	Nombre de Cl	1	2	3
δ (ppm)	3,0	2,7	2,2	δ (ppm)	3,0	5,2	7,3
	déblindage diminue				déblindage augmente		

On peut aussi constater que le déblindage peut se propager aux atomes d'hydrogène des atomes de carbone voisins, mais uniquement le long d'une liaison C-C.

De plus le déblindage dépend aussi de la classe du carbone (nombre de liaisons C-C) :

	CH-Cl	CH-C-Cl	CH-C-C-Cl		CH ₃ Cl	CH ₂ Cl	CHCl
δ (ppm)	3,0 à 3,7	1,1 à 1,6	0,9 (normal)	classe	0 ^{aire}	1 ^{aire}	2 ^{aire}
	déblindage diminue			δ (ppm)	3,0	3,3 à 3,5	3,7
					déblindage augmente		

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

Spectre 1 = 2-chlorobutane : CH₃(a)CH(b)ClCH₂(c)CH₃(d)

1 H (b)	2 H (c)	3 H (a)	3 H (d)
3,9 ppm	1,7 ppm	1,5 ppm	0,9 ppm
CHCl II ^{aire}	CH-C-Cl	CH-C-Cl	CH-C-C-Cl
Multiplet : voisins H(a) et H(c) non équivalents	Multiplet : voisins H(b) et H(d) non équivalents	Doublet : 1 voisin H(b)	Triplet : 2 voisins H(c)

Spectre 2 = 2-chloro-2-méthylpropane : (CH₃)₃CHCl

Singulet : 9 H équivalents à 1,6 ppm qui correspond à CH-C-Cl

Spectre 3 = 1-chloropentane : ClCH₂(a)CH₂(b)CH₂(c)CH₂(d)CH₃(e)

2 H (a)	2 H (b)	4 H (c et d)	3 H (e)
3,5 ppm	1,8 ppm	1,4 ppm	0,9 ppm
CHCl I ^{aire}	CH-C-Cl	CH-C-C-Cl	normal
Triplet : 2 voisins H(b)	Multiplet : voisins H(a) et H(c) non équivalents	Multiplet : voisins non équivalents	Triplet : 2 voisins H(d)

Spectre 4 = 1-chloro-2-méthylpropane : ClCH₂(a)CH(b)(CH₃)₂(c)

2 H (a)	1 H (b)	6 H (c)
3,4 ppm	1,9 ppm	1,0 ppm
CHCl I ^{aire}	CH-C-Cl	CH-C-C-Cl
Doublet : 1 voisin H(b)	Multiplet : voisins H(a) et H(c) non équivalents	Doublet : 1 voisin H(b)

Spectre 5 = 1-chlorobutane : ClCH₂(a)CH₂(b)CH₂(c)CH₃(d)

2 H (a)	2 H (b)	2 H (c)	3 H (d)
3,4 ppm	1,7 ppm	1,4 ppm	0,9 ppm
CHCl I ^{aire}	CH-C-Cl	CH-C-C-Cl	normal
Triplet : 2 voisins H(b)	Multiplet : voisins H(a) et H(c) non équivalents	Multiplet : voisins H(b) et H(d) non équivalents	Triplet : 2 voisins H(c)

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

Spectre de la butanone : CH₃(B)COCH₂(A)CH₃(C)

2 H (A)	3 H (B)	3 H (C)
2,45 ppm	2,14 ppm	1,06 ppm
CH-CO II ^{aire}	CH-CO I ^{aire}	CH-C-CO
Quadruplet : 3 voisins H(C)	Singulet : pas de voisin	Triplet : 2 voisins H(A)

Spectre du butanal : H(A)COCH₂(B)CH₂(C)CH₃(D)

1 H (A)	2 H (B)	2 H (C)	3 H (D)
9,76 ppm	2,37 ppm	1,64 ppm	0,97 ppm
CHO	CH-CO II ^{aire}	CH-C-CO	normal
Triplet : 2 voisins H(B)	Multiplet : voisins H(A) et H(C) non équivalents	Multiplet : voisins H(B) et H(D) non équivalents	Triplet : 2 voisins H(C)

Spectre du 2-méthylpropanal : H(C)COCH(A)(CH₃)₂(B)

1 H (C)	1 H (A)	6 H (B)
9,57 ppm	2,39 ppm	1,06 ppm
CHO	CH-CO III ^{aire}	CH-C-CO
Doublet : 1 voisin H(B)	Multiplet : voisins H(A) et H(C) non équivalents	Doublet : 1 voisin H(B)

activité S2PC2.4 Spectroscopie RMN

1°) **butan-2-ol** : CH₃(a)CH(b)OH(c)CH₂(d)CH₃(e)

1 H (b)	1 H (c)	2 H (d)	3 H (a)	3 H (e)
3,9 ppm	0,5-5,5 ppm	1,9 ppm	1,4 ppm	0,9 ppm
CH-O II ^{aire}	O-H	CH-C-O II ^{aire}	CH-C-O I ^{aire}	normal
Multiplet : voisins H(a) et H(c) non équivalents	Singulet : hétéroatome	Multiplet : voisins H(b) et H(e) non équivalents	Doublet : 1 voisin H(b)	Triplet : 2 voisins H(d)

butan-1-ol : H(a)OCH₂(b)CH₂(c)CH₂(d)CH₃(e)

2 H (b)	1 H (a)	2 H (c)	2 H (d)	3 H (e)
3,6 ppm	0,5-5,5 ppm	1,9 ppm	1,3 ppm	0,9 ppm
CH-O I ^{aire}	O-H	CH-C-O II ^{aire}	normal	normal
Triplet : 2 voisins H(c)	Singulet : hétéroatome	Multiplet : voisins H(b) et H(d) non équivalents	Multiplet : voisins H(c) et H(e) non équivalents	Triplet : 2 voisins H(d)

spectre expérimental

3,7 ppm	2,1 ppm	1,5 ppm	1,2 ppm	0,9 ppm
Multiplet	Singulet	Multiplet	Doublet	Triplet

Donc c'est le butan-2-ol.

2°) **Spectre de la butanone** : CH₃(B)COCH₂(A)CH₃(C)

	2 H (A)	3 H (B)	3 H (C)
intégration	1,9997	2,9279	2,9550
δ	2,43 ppm	2,14 ppm	1,02 ppm
	CH-C=O II ^{aire}	CH-C=O I ^{aire}	CH-C-C=O
multiplicité	Quadruplet : 3 voisins H(C)	Singulet : pas de voisin	Triplet : 2 voisins H(A)
constante de couplage	J _{AC}		J _{CA}

$$J_{AC} = \frac{(496,02 - 474,11)}{3} = 7,30 \text{ Hz} = \frac{(2,4784 - 2,3690)}{3} = 0,0365 \text{ ppm} ;$$

$$J_{CA} = \frac{(210,53 - 196,01)}{2} = 7,26 \text{ Hz} = \frac{(1,0519 - 0,9794)}{2} = 0,0362 \text{ ppm}$$

$$\text{or } J(\text{Hz}) = J(\text{ppm}) \nu_0(\text{MHz}) \Leftrightarrow \nu_0(\text{MHz}) = \frac{J(\text{Hz})}{J(\text{ppm})} = \frac{7,30}{0,0365} = 200 \text{ MHz}$$

Donc l'appareil de RMN a une fréquence propre de résonance de 200 MHz.

activité S2PC2.5 Prédiction de spectres RMN et IR

1°)

acide propanoïque : $\text{CH}_3(\text{c})\text{CH}_2(\text{b})\text{CO}_2\text{H}(\text{a})$

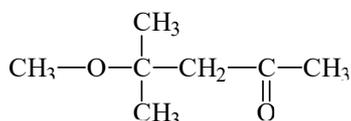
1 H (a)	2 H (b)	3 H (c)
8,5-13 ppm	2,2 ppm	0,9 ppm
O-H	CH-CO-O II ^{aire}	normal
Singulet : hétéroatome	Quadruplet : 3 voisins H(c)	Triplet : 2 voisins H(b)

propanenitrile : $\text{CH}_3(\text{c})\text{CH}_2(\text{b})\text{C}\equiv\text{N}$

2 H (b)	3 H (c)
2,3 ppm	0,9 ppm
CH-C≡N II ^{aire}	normal
Quadruplet : 3 voisins H(c)	Triplet : 2 voisins H(b)

propanoate d'éthyle : $\text{CH}_3(\text{a})\text{CH}_2(\text{b})\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{c})\text{CH}_3(\text{d})$

2 H (c)	2 H (b)	3 H (d)	3 H (a)
4,1 ppm	2,2 ppm	1,4 ppm	0,9 ppm
CH-O-CO II ^{aire}	CH-CO-O II ^{aire}	CH-C-O I ^{aire}	normal
Quadruplet : 3 voisins H(d)	Quadruplet : 3 voisins H(a)	Triplet : 2 voisins H(c)	Triplet : 2 voisins H(b)



(a) (b) (c) (d)

3 H (a)	6 H (b)	2 H (c)	3 H (d)
3,3 ppm	1,4 ppm	2,4 + 0,6 = 3,0 ppm	1,4 ppm
CH-O I ^{aire}	CH-C-O I ^{aire}	O-C-CH-C=O II ^{aire}	CH-C=O I ^{aire}
Singulet : pas de voisin	Singulet : pas de voisin	Singulet : pas de voisin	Singulet : pas de voisin

2°) **acide propanoïque** : C=O (acide) à 1650-1750 cm^{-1} , O-H (acide) à 2500-3000 cm^{-1} ;

propanenitrile : C≡N à 2210-2260 cm^{-1} ;

propanoate d'éthyle : C=O (ester) à 1650-1750 cm^{-1} ;

