

CORRECTION TD 02

Analyses spectroscopiques

Exercice 1 :

- La solution de permanganate est violette. Elle absorbe donc fortement le jaune (couleur complémentaire du violet). La longueur d'onde $\lambda = 585$ nm correspond donc vraisemblablement à un maximum d'absorption.
- Avec les valeurs fournies dans le tableau, on trace la courbe $A = f(C_m)$.
Par régression linéaire à la calculatrice, on trouve un bon coefficient de corrélation ($r^2 = 0,999$) : la loi de Beer-Lambert est vérifiée ($A = \epsilon \cdot L \cdot C_m$).
L'équation de la droite trouvée est : $A = 3,31 \cdot 10^{-3} \cdot C_m$, ce qui nous permet de déterminer : $\epsilon = 3,31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$.
On mesure $A = 0,108$, ce qui nous permet de calculer : $C_m = 32,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 2 :

- Les molécules proposées sont :

(1)	(2)	(3)	(4)

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
1,1	3 H	t	2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2,2	3 H	s	0	$^*-\text{CH}_3$
2,4	2 H	q	3	$^*-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Le fragment CH_3-CH_2- n'est pas présent dans (3) et (4). L'intégration du singulet n'est pas cohérente avec (1). Il s'agit donc de la molécule 2 (**butanone**).

- Les molécules proposées sont :

éthanoate d'éthyle	Propanoate de méthyle

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
1,4	3 H	t	2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2,1	3 H	s	0	$^*-\text{CH}_3$
4,1	2 H	q	3	$^*-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Dans les tables, on attend un déplacement chimique pour CH_3-COOR à 2,0 ppm, et pour CH_3-OCOR à 3,7 ppm. Le singulet correspond donc à CH_3-COOR , et il s'agit de **l'éthanoate d'éthyle**.

Exercice 3 :

A propan-2-ol	B éthanoate de méthyle	C : acide 2-méthylpropanoïque	D propylamine

On justifie en analysant les spectres.

$$1. Ni = (2 \cdot 3 + 2 - 8) / 2 = 0$$

On a une bande IR vers 3300 cm^{-1} caractéristique de la liaison OH d'un alcool.

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
1,2	6 H	d	1	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$
3,0	1 H	s	0	-OH
4,0	1 H	m (sept ?)	6 ?	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$

$$2. Ni = (2 \cdot 3 + 2 - 6) / 2 = 1$$

On a une bande IR vers 1700 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O .

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
2,1	3 H	s	0	* -CH_3
3,7	3 H	s	0	* -CH_3

$$3. Ni = (2 \cdot 4 + 2 - 8) / 2 = 1$$

On a une bande IR 3000 cm^{-1} caractéristique de la liaison OH d'un acide carboxylique et vers 1700 cm^{-1} une bande caractéristique de la liaison C=O .

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
1,2	6 H	d	1	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$
2,6	1 H	m (sept ?)	6 ?	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$
11,8	1 H	s	0	-COOH

$$4. Ni = (2 \cdot 3 + 2 + 1 - 9) / 2 = 0$$

On a une bande IR vers 3300 cm^{-1} caractéristique de la liaison NH (amine).

Le spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

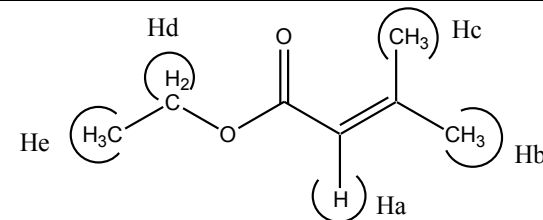
δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
0,9	3 H	t	2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$
1,1	2 H	S large	0	-NH_2
1,4	2 H	m (sex ?)	5 ?	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
2,6	2 H	t	2	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-*}$

RQ : le signal à 1,4 ppm ressemble à un sextuplet (et non à un quadruplet détriplet) car les constantes de couplages sont très proches.

Exercice 4 :

1.

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
5,6	1 H	s	0	Ha
4,2	2 H	q	3	Hd
2,2	3 H	s	0	Hb et Hc
1,8	3 H	s	0	
1,3	3 H	t	2	He



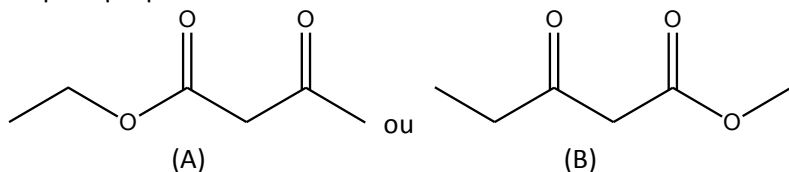
$$2. Ni = (6 \cdot 2 + 2 - 10) / 2 = 2$$

IR : 2950 cm^{-1} : C-H avec C_{AX4} (donc pas d'alcène a priori)

1720 cm^{-1} : C=O (cétone ?) et 1740 cm^{-1} : C=O (ester ?)

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
4,2	2 H	q	3	*-CH ₂ -CH ₃
3,4	2 H	s	0	*-CH ₂ -*
2,2	3 H	s	0	*-CH ₃
1,2	3 H	t	2	-CH ₂ -CH ₃

On peut proposer :



Dans les tables, on attend un déplacement chimique pour :

(A) : -CH₂-O-COR à 4,2 ppm et CH₃-COR à 2,2 ppm

(B) : -CH₂-COR à 2,4 ppm et CH₃-OCOR à 3,7 ppm

Il s'agit donc de la molécule (A).

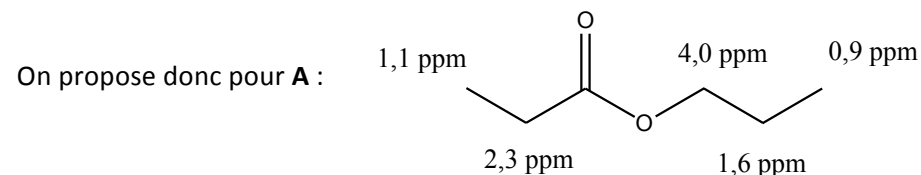
Exercice 5 :

1. $Ni = (2 \cdot 6 + 2 - 12)/2 = 1$

IR : 2900 cm⁻¹ : C-H avec C_{AX4} (donc pas d'alcène a priori)

1730 cm⁻¹ : C=O (cétone ?)

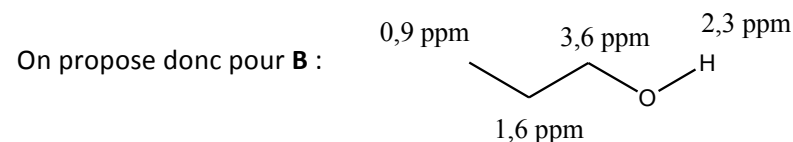
δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
4,0	2 H	t	2	*-CH ₂ -CH ₂ -
2,3	2 H	q	3	*-CH ₂ -CH ₃
2,2	2 H	m	?	-CH ₂ -
1,2	3 H	t	2	-CH ₂ -CH ₃
0,9	3 H	t	2	-CH ₂ -CH ₃



2. $Ni = (2 \cdot 3 + 2 - 8)/2 = 0$

IR : 2900 cm⁻¹ : C-H (avec C_{AX4}) ; 3300 cm⁻¹ : O-H

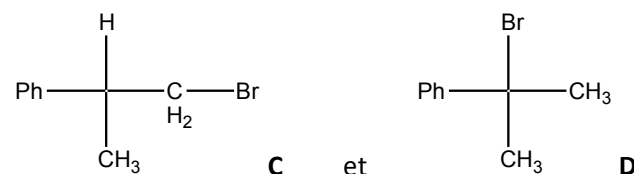
δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
3,6	2 H	t	2	*-CH ₂ -CH ₂ -
2,3	1 H	s	0	-OH
1,6	2 H	m	?	-CH ₂ -
0,9	3 H	t	2	-CH ₂ -CH ₃



Exercice 6 :

1. L'isopropylbenzène possède 5 H aromatiques.

Dans les produits, le signal autour de 7-8 ppm (H aromatiques) intègre pour 5 H dans les deux cas. Ce n'est donc pas une liaison C-H du cycle aromatique qui a réagi pour former C-Br. Les produits formés sont donc :



2. On analyse le 1^{er} spectre :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
~ 7	5 H	m	?	$-\text{C}_6\text{H}_5$
3,7	2 H	d	1	$-\text{CH}-\text{CH}_2^*$
3,2	1 H	sex ?	5 ?	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2^-$
1,6	3 H	d	1	$\text{CH}_3-\text{CH}-$

Il s'agit du produit C.

RQ : le signal à 3,2 ppm ressemble à un sextuplet (et non un quadruplet détriplé) car les constantes de couplage sont très proches.

On analyse le 2^{ème} spectre :

δ (ppm)	Int.	Mult.	Nb de voisins	Attribution
~ 7	5 H	« s »	-	$-\text{C}_6\text{H}_5$
3,7	6 H	s	0	2 $-\text{CH}_3$ équivalents*

Il s'agit du produit D.

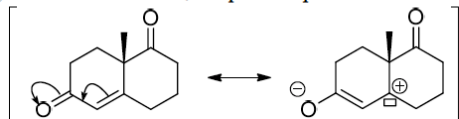
Exercice 7

5. Ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C=O.

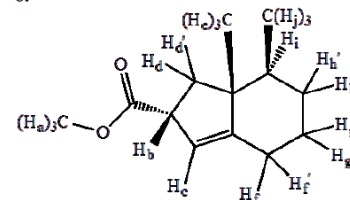
1740 cm^{-1} : C=O de la cétone non conjuguée.

1670 cm^{-1} : C=O de la cétone conjuguée.

La conjugaison diminue l'énergie de la liaison C=O, ce que l'on peut montrer à l'aide d'une formule mésomère :



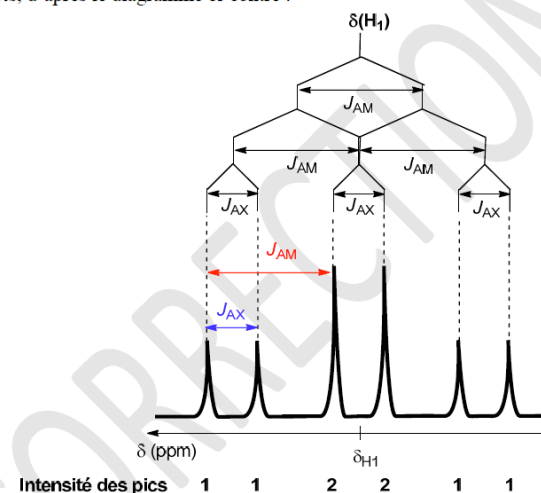
6.



δ (ppm)	Mult.	Attrib.	Justification
0.85	d	$3 \times \text{H}_j$	couplage avec H_i $\Rightarrow$ doublet
0.91	s	$3 \times \text{H}_e$	pas de couplage, pas de déblindage
1.87	dd	H_d	couplage 2J avec H_d' et 3J avec H_b
2.04	dd	H_d'	couplage 2J avec H_d et 3J avec H_b
3.69	s	$3 \times \text{H}_a$	pas de couplage, déblindé par O

Attention : H_d et H_d' ne sont pas équivalents, on observe un couplage géminel (ce sont des protons diastéréotopiques).

7. Dans ce cas, le proton H_1 est couplé avec deux protons H_2 et H_2' avec une même constante de couplage $^3J_{AM}$ et avec un proton H_3 avec une constante de couplage $^3J_{AX} < ^3J_{AM}$. Ce système est de type AM_2X et forme un **triplet de doublets**, d'après le diagramme ci-contre :



Intensité relative des pics : 1 ; 1 ; 1 ; 2 ; 2 ; 2 ; 1 ; 1

On mesure, par exemple, $^3J(\text{H}_1 - \text{H}_2) = ^3J(\text{H}_1 - \text{H}_2')$ entre le premier et le troisième pic et $^3J(\text{H}_1 - \text{H}_3)$ entre les deux premiers pics.

8. Chaque pic du signal prédit à la question précédente **semble dédoublé** ($\Delta\delta = 0,006$ ppm en moyenne soit $J = 300 \cdot 10^{-6} \times 0,006 \cdot 10^{-6} = 1,8$ Hz).

En réalité, **H_2 et H_2' ne sont pas équivalents (ils sont diastéréotopiques)**. Il n'y a aucune raison pour que la constante de couplage de H_1 avec H_2 soit la même que celle avec H_2' (configurations géométriques relatives, notamment angles dièdres entre les liaisons C-H₁ et C-H₂/C-H_{2'} distincts).

Remarque : cela n'explique pas complètement l'allure du signal (triplet de doublets de doublets), si les trois constantes de couplage sont différentes, on devrait observer un doublet de doublets de doublets.

Calcul des constantes de couplage :

- Pics 1 et 2 : $\Delta\delta = 0,006$ ppm $\Rightarrow J = 300 \cdot 10^{-6} \times 0,006 \cdot 10^{-6} = 1,8$ Hz
- Pics 1 et 3 : $\Delta\delta = 0,013$ ppm $\Rightarrow J = 300 \cdot 10^{-6} \times 0,013 \cdot 10^{-6} = 3,9$ Hz
- Pics 1 et 5 : $\Delta\delta = 0,029$ ppm $\Rightarrow J = 300 \cdot 10^{-6} \times 0,029 \cdot 10^{-6} = 8,7$ Hz