

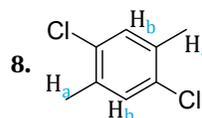
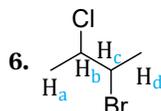
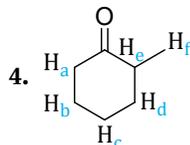
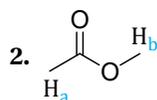
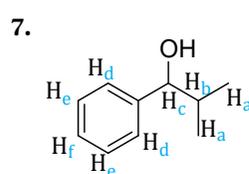
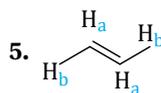
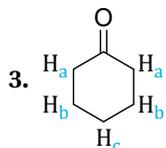
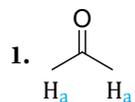
SPECTROSCOPIE RMN

Tester les bases

Exercice ORGA5.1 : protons chimiquement équivalents

✍ Méthode : Pour déterminer si des protons sont chimiquement équivalents, il faut :

- Déterminer si les deux protons en question possèdent le même environnement chimique, c'est-à-dire s'ils sont reliés aux mêmes atomes ou groupes d'atomes.
- Prendre garde à la stéréochimie : en prenant deux protons bien distingués (en les nommant H_a et H_b par exemple), dessiner l'image par un miroir plan.
 - Si la molécule obtenue est **identique ou énantiomère**, les protons H_a et H_b **sont chimiquement équivalents**.
 - Si la molécule obtenue est **diastéréoisomère**, les protons H_a et H_b **ne sont pas chimiquement équivalents**.



S'entraîner

Exercice ORGA5.2 : interprétation de spectre RMN 1H

- En nomenclature officielle, cette cétone se nomme **pentan-2-one**.
-

✍ Méthode : Pour effectuer l'attribution des signaux d'un spectre RMN 1H d'une structure fournie, il faut :

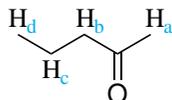
- Dénombrer** les groupes de protons chimiquement équivalents sur la molécule et **dénombrer les protons** composant chaque groupe.
- Comparer** ce dernier à l'information délivrée par la **courbe d'intégration**. *Attention, la courbe d'intégration est souvent relative et non absolue, il faut donc utiliser une relation de proportionnalité si besoin.*
- Rechercher** les **déplacements chimiques caractéristiques** en utilisant une table de spectroscopie.
- Analyser** la **multiplicité de chaque signal** du spectre de façon à déterminer le nombre de protons couplés à chaque groupe de protons étudié. Pour ce faire, utiliser la règle du $(n + 1)$ -uplets.
- Rassembler** ces données **sous forme de tableau** justifiant alors l'attribution.

groupe	protons équivalents	δ / ppm	nombres de voisins	multiplicité	couplage
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-

- Important** : il est important de nommer les groupes de protons équivalent (par exemple, H_a , H_b , etc.) afin de clarifier la réponse. En revanche, si l'énoncé précise déjà nom ou numéro de protons, il faut **garder les notations de l'énoncé**. Cela a souvent été notifié dans les rapports de jury.

En appliquant la méthode citée ci-dessus, il vient l'attribution suivante :

groupe	protons équivalents	δ / ppm	nombres de voisins	multiplicité	couplage
H _d	3	0,9	2	3	–
H _c	2	1,6	3	4	–
H _a	3	2,1	0	1	–
H _b	2	2,4	2	3	–



Exercice ORGA5.3 : détermination de structure

Méthode : Pour déterminer la structure d'une entité dont la formule moléculaire et des données spectroscopique sont fournies, il faut :

- Calculer le **nombre d'insaturations** de la molécule.
- Repérer les **fonctions chimiques probables** sur la molécule dans le cas où des **données infrarouge** sont fournies.
- Dénombrer les **groupes de protons chimiquement équivalents** sur la molécule grâce au nombre de signaux.
- Dénombrer les **protons** composant chaque groupe si l'**intégration** du spectre RMN ¹H est fournie. *Attention, la courbe d'intégration est parfois relative et non absolue, il faut donc utiliser une relation de proportionnalité si besoin.*
- Rechercher les **déplacements chimiques caractéristiques** en utilisant une table de spectroscopie.
- Analyser la **multiplicité de chaque signal** du spectre de façon à déterminer le nombre de protons couplés à chaque groupe de protons étudié. Pour ce faire, utiliser la règle du $(n + 1)$ -uplets.
- Rassembler ces données **sous forme de tableau** justifiant alors l'attribution.

groupe	protons équivalents	δ / ppm	nombres de voisins	multiplicité	couplage
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–

- Calcul du nombre d'insaturations

$$n_i = \frac{2n_C - n_H - n_X + n_N + 2}{2} = \frac{2 \times 5 - 10 - 0 + 0 + 2}{2} = 1$$

Cette molécule possède donc une insaturation. Il faut alors s'attendre à une double liaison (par exemple C=O ou C=C) ou à un cycle.

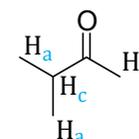
- Analyse de données IR

La bande à 1715 cm⁻¹ est caractéristique de l'élongation d'une liaison C=O. La fonction probable est donc une cétone ou un aldéhyde.

- Analyse de données RMN¹H

groupe	protons équivalents	δ / ppm	nombres de voisins	multiplicité	couplage
H _a	6	1,1	1	doublet	H _c
H _b	3	1,9	0	singulet	–
H _c	1	2,6	–	multiplet	H _a

- Déduction de la structure moléculaire



Exercice ORGA5.4 : spectroscopie du malonate de diéthyle (CCINP PC)

1. En appliquant la relation de définition du nombre d'insaturations, il vient :

$$n_i = \frac{2 \times 7 - 12 + 2}{2} = 2$$

Extrait du rapport de jury : Le calcul du nombre d'insaturations pose problème, certaines structures proposées pour le malonate de diéthyle étant en contradiction avec la structure proposée plus loin.

2. La présence de la bande à 2950 cm⁻¹ indique qu'il y a une liaison C–H d'un carbone tétraédrique et celle à 1735 cm⁻¹ indique qu'il y a un groupement C=O.

● **Remarque :** Dans le cas des bandes des liaisons C=O, il est toujours difficile de déterminer de quelle fonction il s'agit. Ainsi, il faut toujours combiner plusieurs techniques de spectroscopie.

3. L'attribution est résumée dans le tableau suivant :

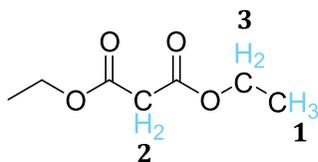
signal	protons équivalents	δ / ppm	nombres de voisins	attribution
1	3	1,3	2	-CH ₂ -CH ₃
2	2	3,4	0	-CH ₂ -
3	2	4,2	3	-CH ₂ -CH ₃

Le déplacement chimique du signal **3** est très déblindé, laissant supposer qu'il est proche d'un hétéroatome comme un oxygène.

Le signal **2** correspond à un groupement -CH₂-. Il est aussi très déblindé et sans voisin, laissant supposer qu'il est à côté d'hétéroatomes et d'aucun hydrogène.

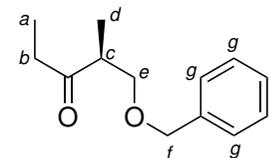
De plus, le manque d'hydrogène dans le spectre RMN par rapport à la formule brute se fait remarquer, laissant supposer que la **molécule est symétrique** sachant que ce manque ne pas pas provenir de d'une fonction alcool ou amine.

4. D'après ce qui précède, il y a deux liaisons C=O qui peuvent être : un carbonyle, un acide carboxylique, un ester ou un anhydride. Il y aussi un groupement -CH₂-CH₃ et un groupement -CH₂- qui ne couple avec aucun proton. Sachant la molécule symétrique et qu'il y a quatre oxygènes, la représentation topologique du malonate de diéthyle est la suivante :



Extrait du rapport de jury : L'analyse RMN ¹H doit s'appuyer sur les valeurs des déplacements chimiques, sur l'intégration ainsi que sur la multiplicité des raies. Peu de candidats remarquent que le malonate de diéthyle est symétrique ! ».

Exercice ORGA5.5 : (IChO 2023)

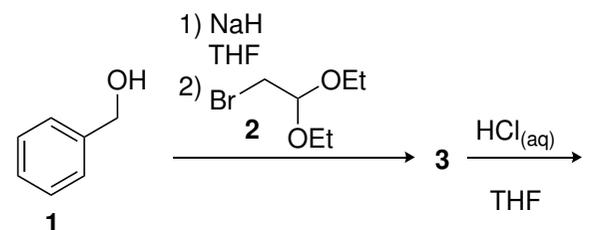


δ / ppm	multiplicité	intégration	attribution/justif.
7,37-7,23	multiplet	5H	g seul groupe de 5
4,50	singulet	2H	f seul groupe de 2H sans couplage
3,62	doublet ($J = 7,9$ Hz)	2H	e (couple avec c)
2,88	triplet de quadruplet ($J = 7,9$ Hz, $J = 7,1$ Hz)	1H	c (couple avec d et e)
2,51	quadruplet ($J = 7,3$ Hz)	2H	b (couple avec a)
1,06	doublet ($J = 7,1$ Hz)	3H	d (couple avec c)
1,04	triplet ($J = 7,3$ Hz)	3H	a (couple avec c)

Approfondir

Exercice ORGA5.6 : au cours d'une synthèse (IChO 2024)

La synthèse d'un alcool nécessite la préparation de l'espèce **4** à laquelle s'intéresse cet exercice.



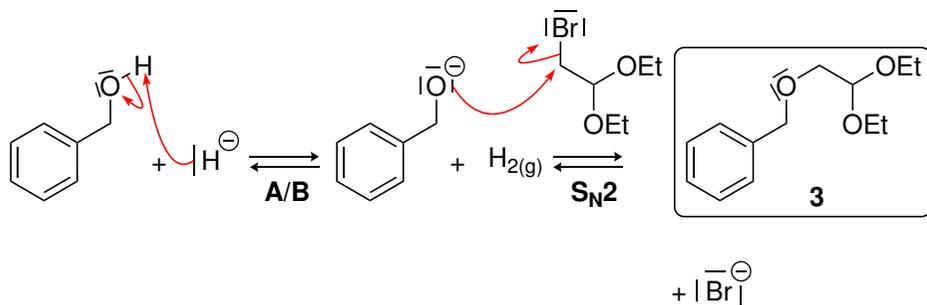
À une suspension d'hydruide de sodium (35 mmol) dans du tétrahydrofurane (THF, solvant), on ajoute lentement, sous agitation magnétique, du phénylméthanol C₆H₅-CH₂OH (ou alcool benzylique, 34 mmol, 3,66 g), sous atmosphère de diazote. Après cessation du dégagement gazeux, du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane **3** (30 mmol, 5,91 g, voir figure) est ajouté doucement. Le mélange est porté à reflux du solvant durant 24 heures et, après traitement

et purification (par chromatographie sur colonne de gel de silice suivie d'une distillation), l'espèce **3** est isolée (4,90 g, 21,9 mmol) sous forme d'un liquide incolore.

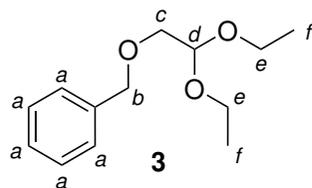
Le spectre de RMN ^1H de la molécule **3**, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 200 MHz, se présente ainsi :

- $\delta = 7,35 - 7,30$ ppm; multiplet d'intégration 5H;
- $\delta = 4,67$ ppm; triplet d'intégration 1H, $J = 5,3$ Hz;
- $\delta = 4,59$ ppm; singulet d'intégration 2H;
- $\delta = 3,70$ ppm; quadruplet d'intégration 4H; $J = 7,1$ Hz;
- $\delta = 3,52$ ppm; doublet d'intégration 2H; $J = 5,3$ Hz;
- $\delta = 1,22$ ppm; triplet d'intégration 6H; $J = 7,1$ Hz.

1. Il s'agit d'une réaction de WILLIAMSON au cours de laquelle l'hydrure de sodium a pour but de déprotonner l'alcool de **1** pour exalter sa nucléophilie. Il s'en suit une substitution nucléophile, supposée d'ordre 2 dans la mesure où le carbocation possiblement formé est très instable car primaire sans aucun effet électronique stabilisant.

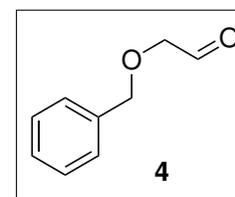


2. Attribution des signaux RMN ^1H :

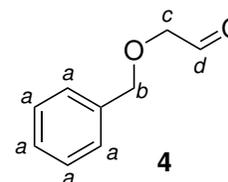


δ / ppm	multiplicité	intégration	attribution/justif.
7,35–7,30	m	5H	<i>a</i> (seul groupe de 5H)
4,67	t ($J = 5,3$ Hz)	1H	<i>d</i> (couple avec <i>c</i>)
4,59	s	2H	<i>b</i> (seul groupe de 2H sans voisin)
3,70	q ($J = 7,1$ Hz)	4H	<i>e</i> (couple avec <i>f</i>)
3,52	d ($J = 5,3$ Hz)	2H	<i>c</i> (couple avec <i>d</i>)
1,22	t ($J = 7,1$ Hz)	6H	<i>f</i> (couple avec <i>e</i>)

3. Le rendement est défini par le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue et celle attendue. La quantité de matière de produit attendue correspond à celle du réactif limitant. Le rendement vaut donc $\eta = \frac{21,9}{30} = 73\%$
4. La molécule **4** est obtenue après déprotection de la fonction acétal de **3**.



5. Attribution des signaux RMN :



δ / ppm	multiplicité	intégration	attribution/justif.
9,73	t ($J < 0,5$ Hz)	1H	<i>d</i> (H caractéristique aldéhyde)
7,38-7,34	m	5H	<i>a</i> (seul groupe de 5H)
4,64	s	2H	<i>b</i> (seul groupe de 2H sans couplage)
4,11	d ($J < 0,5$ Hz)	2H	<i>c</i> (couple avec <i>d</i>)

6. Le mécanisme de déprotection de l'acétal est le suivant :

