

# Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Bilan chimique d'une S.N. ; mécanisme SN2 : étude cinétique et stéréochimie ; facteurs influençant le mécanisme SN2 : nucléophile, substrat, nucléofuge ; le mécanisme SN1 : étude cinétique, profil réactionnel, stéréochimie ; facteurs influençant le mécanisme SN1 : substrat, nucléofuge, solvant.

## Exercice 1.A : Identification de la formule topologique par RMN

- 1 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{13}H_{20}O$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 1.09 (6H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.22 (6H, d,  $J = 6.9$  Hz), 2.61 (4H, q,  $J = 7.5$  Hz), 2.96 (1H, sept,  $J = 6.9$  Hz), 6.68 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz).
- 2 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_9H_{17}N$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 1.27 (9H, s), 1.81 (3H, s), 4.97 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz), 5.25 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 5.98 (1H, dd,  $J = 16.2, 10.4$  Hz).

## Exercice 2.A : Accélération d'une réaction par les ions iodures

On réalise la transformation suivante :

Le protocole est le suivant :

- À une solution de para-(chlorométhyl)anisole **A** dans de l'acétone est ajouté par petite portions du cyanure de sodium NaCN puis de l'iodure de sodium NaI. Le mélange est chauffé à reflux pendant 16 heures.
  - Le mélange réactionnel est filtré. La phase solide (essentiellement composé de chlorure de sodium NaCl) est jetée.
  - La phase liquide est évaporée sous pression réduite de façon à éliminer l'acétone.
  - L'huile obtenue est diluée dans un mélange biphasique eau-benzène. La phase organique est isolée, séchée et évaporée sous pression réduite.
  - Le brut réactionnel est purifié par distillation sous pression réduite.
- 1 L'iodure de sodium permet d'augmenter sensiblement la vitesse de réaction. Comment appelle-t-on un tel composé ? Donner la structure de l'intermédiaire réactionnel faisant intervenir NaI et expliquant l'accroissement de la vitesse de réaction.
  - 2 Que contiennent la phase organique et la phase aqueuse après le passage de l'huile dans un mélange biphasique eau-benzène.
  - 3 Donner une méthode permettant d'assécher la phase organique.

# Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Couplage spin-spin : origines du phénomène entre 2H et facteurs influençant la valeur de J ; couplages multiples avec des protons équivalents et non équivalents.

## Exercice 1.B : Identification de la formule topologique par RMN

- 1 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_6H_8O$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 0.93 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz), 1.70-1.78 (2H, 1.74 (dq,  $J = 7.3, 7.0$  Hz), 1.74 (dq,  $J = 7.3, 7.0$  Hz)), 2.82 (1H, s), 3.56 (1H, td,  $J = 7.3, 6.6$  Hz), 9.67 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz).
- 2 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{12}H_{22}O$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 0.84 (6H, t,  $J = 7.1$  Hz), 0.94 (6H, d,  $J = 6.8$  Hz), 1.39-1.47 (4H, 1.43(qd,  $J = 7.1, 6.7$  Hz), 1.43(qd,  $J = 7.1, 6.7$  Hz)), 1.89 (2H, hd,  $J = 6.7, 3.9$  Hz), 4.53 (2H, dd,  $J = 3.9, 1.7$  Hz), 6.09 (2H, dd,  $J = 6.4, 1.7$  Hz).

## Exercice 2.B : Influence de la structure sur une réaction $SN_1$

Les composés suivants réagissent avec l'éthanol suivant un mécanisme  $SN_1$ . Proposer, avec justification, un classement de ces composés par ordre de réactivité décroissante.

- a 2-bromopropane ;
- b 2-bromo-2-méthylpropane ;
- c 2-iodo-2-méthylpropane ;
- d bromodiphénylméthane ;
- e 1-bromo-2,2-diméthylpropane ;
- f 1-bromobicyclo[2.2.1]heptane

# Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-13

## Question de cours :

Résonance magnétique nucléaire du proton : principes généraux (spin nucléaire, relation entre fréquence de résonance et champ appliqué), réalisation et allure d'un spectre RMN, définition du déplacement chimique, notions de blindage, de protons équivalents et non équivalents, de protons énantiotopiques et diastéréotopiques; facteurs influençant la valeur du déplacement chimique (effets électroniques, cas des H aromatiques).

## Exercice 1.C : Identification de la formule topologique par RMN

- 1 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_6H_{12}O$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 0.87-0.92 (6H, 0.89(d,  $J = 6.6$  Hz), 0.89(d,  $J = 6.6$  Hz)), 1.44-1.62 (3H, 1.48(dd,  $J = 8.0, 5.4$  Hz), 1.54(tsept,  $J = 8.0, 6.6$  Hz), 1.48(dd,  $J = 8.0, 5.4$  Hz)), 2.97-3.12 (3H, 3.08(dd,  $J = 7.7, 4.2$  Hz), 3.04(ddt,  $J=8.1, 7.7, 5.4$  Hz), 3.04(ddt,  $J=8.1, 4.2$  Hz))
- 2 Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{10}H_{12}O_2$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.  
On obtient les données suivantes : 1.30 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz), 2.24 (3H, s), 4.15 (2H, q,  $J = 7.0$  Hz), 7.05 (2H, ddd,  $J= 8.3, 1.1, 0.4$  Hz), 7.97 (2H, ddd,  $J = 8.3, 1.6, 0.4$  Hz).

## Exercice 2.C : Interprétation d'une réactivité inattendue.

- 1 Quel est le produit normalement attendu lors de l'action d'une solution aqueuse de nitrate d'argent sur le 2,2-diméthyl-1-iodopropane?
- 2 Le produit principal formé est le 2-méthylbutan-2-ol. Il se forme également du nitrate de 1,1-diméthylpropyle et du 2-méthylbut-2-ène. Proposer une interprétation.