

Ex 14:

1. Calcul du nombre d'insaturations

$$NI = \frac{2nC + 2 - nH + nN - nX}{2}$$

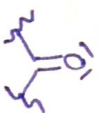
$$\frac{A.N.}{NI} = \frac{2 \times 6 + 2 - 12}{2} = 1$$

Analyse du spectre:

δ (ppm)	Intégration	Mult	Voisins	Signal
1.05	3	t	2	a
1.20	6	d	1	b
2.50	2	q	3	c
2.70	1	sept	6	d

→ On remarque l'absence de signal autour de 5-7 ppm caractéristique des liaisons $C=C$. On a donc à faire à un carbureté.

→ L'absence de protons caractéristiques des aldéhydes $\delta \sim 10$ ppm. On a donc à faire à une cétone.



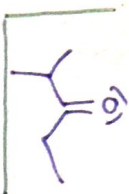
→ On reconnaît avec les signaux b et d, les signaux caractéristiques d'un fragment isopropyle:



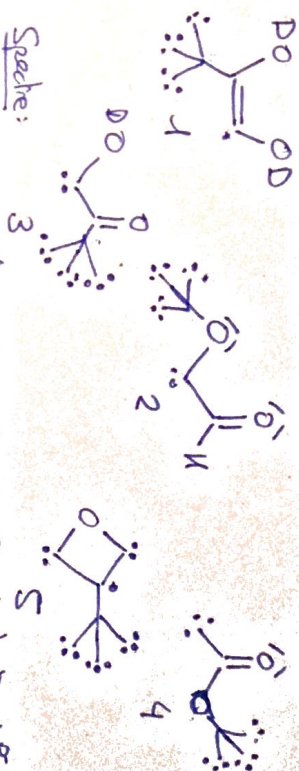
→ On reconnaît avec les signaux a et c, les signaux caractéristiques d'un fragment éthylique:



En combinant les fragments:



2. La présence d'eau lourde a pour effet de faire disparaître l'effet des protons mobiles. On a alors:



Spektr:

On compare des composés de formule brute identique, on va donc considérer des rapports de signaux d'intégration

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = 1.3 \text{ ppm, s, 3} \\ \delta = 2.3 \text{ ppm, s, 1} \end{array} \right.$$

Discrimination des molécules:

1. Chimiquement inexistant, sinon on attendrait

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 9H, s} \\ \delta \sim 2.2 \text{ ppm, 1H, s} \end{array} \right. \Rightarrow \text{mauvais rapport}$$

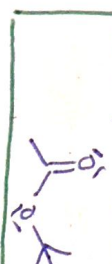
$$\left\{ \begin{array}{l} \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 9H, s} \\ \delta \sim 3.5 \text{ ppm, 2H, s} \\ \delta \sim 10 \text{ ppm, 1H, s} \end{array} \right. \Rightarrow \text{trop de signaux}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 9H, s} \\ \delta \sim 3.5 \text{ ppm, 2H, s} \end{array} \right. \Rightarrow \text{mauvais rapport}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 1H, t} \\ \delta \sim 3.5 \text{ ppm, 4H, d} \\ \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 9H, s} \end{array} \right. \Rightarrow \text{rapport de signaux}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta \sim 1.2 \text{ ppm, 9H, s} \\ \delta \sim 3 \text{ ppm, 3H, s} \end{array} \right. \Rightarrow \text{déplacement rapport} \checkmark$$

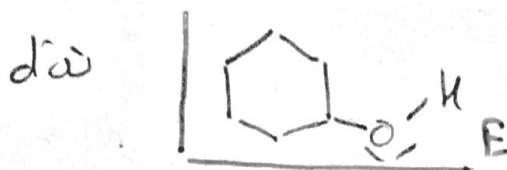
Le composé attendu est 4.



Ex 2A:

Spectre E:

- $\bar{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, large, intense \Rightarrow vibration élongation O-H
 $\bar{\nu} = 2800-2950 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration élongation C-H
($\bar{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration de déformation O-H
($\bar{\nu} = 1050 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration élongation C-O



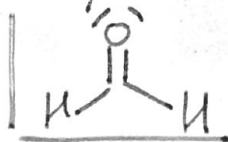
Spectre F

- $\bar{\nu} \approx 3080 \text{ cm}^{-1}$, fine, moyenne \Rightarrow vibration élongation $= \text{CH}$
 $\bar{\nu} \approx 2900-3000 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration élongation C-H
 $\bar{\nu} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$, fine, moyenne \Rightarrow vibration élongation C=C



Spectre G:

- $\bar{\nu} \approx 1730 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration d'élongation C=O
 $\bar{\nu} \approx 2700 \text{ et } 2800 \text{ cm}^{-1}$, fines, moyennes \Rightarrow vibration d'élongation C-H d'un carbonyle



Spectre H:

- $\bar{\nu} \approx 2900-3000 \text{ cm}^{-1}$, fines, intenses

\Rightarrow composé alcane, avance des structures proposées

Exercice 1B:

1. Calcul du nombre d'insaturation:

$$NI = \frac{2 \times 8 + 2 - 18}{2} = 0$$

⇒ pas de liaison multiple ou de cycle

Analyse du spectre:

δ (ppm)	\int (proton)	Multiplicité	Voisins	Signal
0.85	6	septet	1	a
1.00	3	s	2	b
1.10	3	s	0	c
1.25	2	q	3	d
1.40	1	septet	6	e
3.50	2	s	0	f

Fragment:

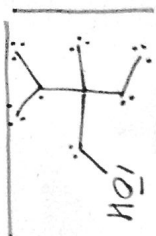
x Signal b, d (q, t) caractéristique d'un fragment éthylique

x Signal a, e (d, sept) caractéristique d'un fragment isopropylique

x Signal f (s) caractéristique d'un de blindage et α d'un oxygène

x Signal c (s) caractéristique d'un groupement méthyle isolé

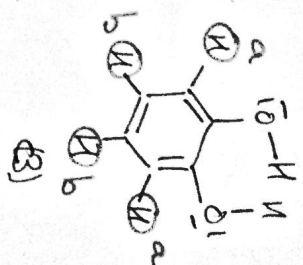
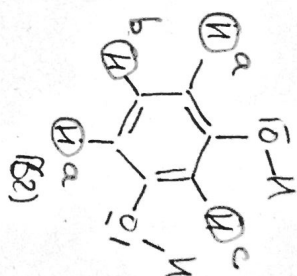
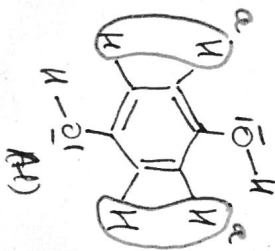
En combinant les fragments:



2. Calcul du nombre d'insaturation

$$NI = \frac{2 \times 6 + 2 - 6}{2} = 4$$

Structures possibles:



Attribution

x (1) correspond au composé B

$\delta = 6.7$ ppm, s, 4H \rightarrow a.

x (2) correspond au composé C

$\delta = 6.7$ ppm, s, 4H \rightarrow c

$\delta = 6.7$ ppm, d, 2H \rightarrow a

$\delta = 7.2$ ppm, t, 2H \rightarrow b

x (3) correspond au composé A

$\delta = 7.25$ ppm, ddd, 2H \rightarrow b

$\delta = 6.85$ ppm, ddd, 2H \rightarrow a

+ effet du br

Exercice 13:

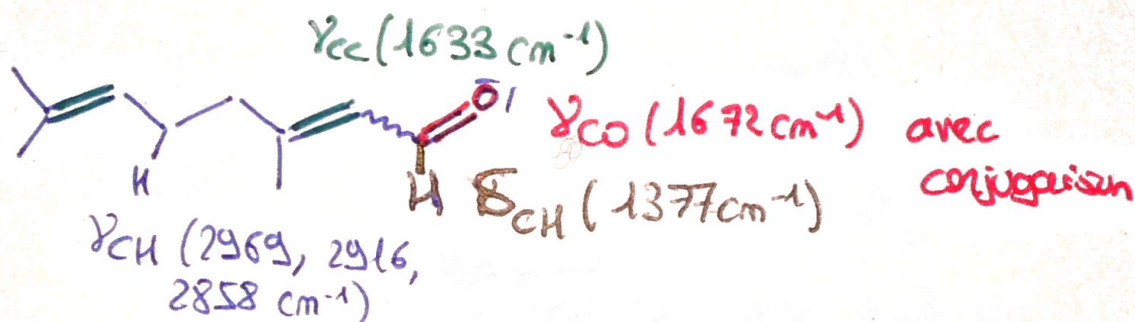
CCM: x UV visible révèle des dépôts ayant le même Rf
⇒ les composés sont très proches structuellement
pour migrer à des vitesses différentes

x para-anisaldehyde permet de discriminer les fonctions chimiques.

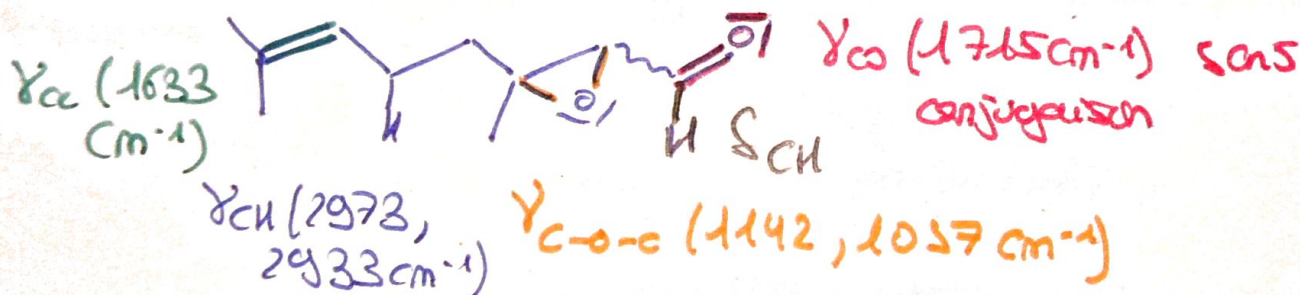
⇒ le produit final est différent du citral

I.R:

x Citral:



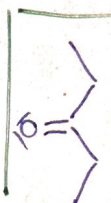
x Epoxy citral:



Exercice 2C

Spektr A:

$\bar{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow vibration élongation $\text{C}=\text{O}$
 $\bar{\nu} = 2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, fines, intense \Rightarrow vibration élongation $\text{C}-\text{H}$.
 + Pas de vibrations associées aux aldéhydes et "alcènes" (au sens large)



Spektr B:

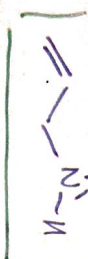
$\bar{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, fine, intense \Rightarrow élongation $\text{C}=\text{O}$
 $\bar{\nu} = 2700 \text{ cm}^{-1}$, fine, moyenne \Rightarrow élongation $\text{C}-\text{H}$ aldéhyde
 $\bar{\nu} = 1600, 1500$ et 1450 cm^{-1} , fine, moyennes \Rightarrow élongation $\text{C}=\text{C}$ des cycles aromatiques

$\bar{\nu} \approx 3000$ à 3200 cm^{-1} , fine, moyenne \Rightarrow élongation $\text{C}-\text{H}$ aromatiques
 $\bar{\nu} \approx 700 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ déformation $\text{C}-\text{H}$ aromatiques
 $\bar{\nu} \approx 1450$ et $800 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ élongation $\text{C}-\text{H}$ alcaïnes



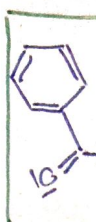
Spektr C:

$\bar{\nu} = 3200$ et 3300 cm^{-1} , larges, moyennes \Rightarrow élongation amine primaire.
 $\bar{\nu} \approx 3030 - 3080 \text{ cm}^{-1}$, fines, moyennes \Rightarrow $\text{C}-\text{H}$ alcaïnes
 $\bar{\nu} \approx 2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, fines, moyennes \Rightarrow $\text{C}-\text{H}$ alcaïles
 $\bar{\nu} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$, fine, moyenne \Rightarrow $\text{C}=\text{C}$



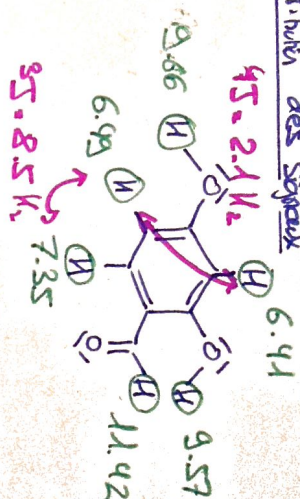
Spektr D:

Même chose que B mais pas de modes d'élongation associés aux changements alkyles.



Exercice 1C:

1. Attribution des signaux



δ en ppm

2. Fort déblindage dans les aldéhydes due à la hère

Faible densité électronique \rightarrow mésomère attracteur / inductif attracteur

3. Attribution des signaux

