

Corrigé Td Série -4

M-1 Chim. Env.

Exercice-1

Les 4 composés sont symétriques, chaque composé donne deux signaux dans le spectre ^1H -RMN: un singlet pour le cycle aromatique à $\delta \approx 7\text{ppm}$

Et un singlet pour les protons équivalents sur les deux cotés du cycle aromatique mais les surfaces des deux pics nous donne la bonne réponse.

Pour le composé **a** les surfaces doivent être approximativement dans le rapport **4:2**

Pour le composé **b** les surfaces doivent être approximativement dans le rapport **4:6**

Pour le composé **c** les surfaces doivent être approximativement dans le rapport **4:4**

Pour le composé **d** les surfaces doivent être approximativement dans le rapport **4:2**

Donc Le spectre ^1H -RMN présenté correspond au composé **b**

Exercice-2



La formule brute nous indique clairement que le composé est saturé

L'intégration des signaux confirme que les six protons de la molécule sont approximativement dans le rapport **4:2**

Il y a deux signaux dans le spectre ^1H -RMN (deux types de protons H_a et H_b)

- Un triplet à 3.52 ppm pour les 4 protons H_a ; ce signal est divisé en un triplet par deux hydrogènes sur le carbone adjacent ($n+1$), la valeur de $\delta = 3.52\text{ppm}$ indique que ces protons sont déblindés et sont équivalents.
- Un quintet à 2.35 ppm pour les 2 autres protons H_b ; ce signal (quintet) indique le couplage avec 4 protons sur les deux carbones adjacents sur les deux cotés ($n+1$) et que ces protons sur un carbone adjacent sont équivalents aux protons sur l'autre carbone adjacent. donc deux groupes méthylène équivalents sur les deux cotés.

la structure ne peut être que la suivante:



Exercice-3

Pas de couplage entre H_a et H_c et entre H_b et H_c dans l'acide cis- ou trans-3-chloropropénoïque parce que ces protons ne sont pas adjacents et sont éloignés de plus de trois liaisons.

Exercice-4



$$DBE = \frac{1}{2}[(2n + 2) - m]$$

DBE = Doubles Bandes Equivalentes (nombre de centres non saturés).

$$DBE = \frac{1}{2}[(2 \times 9 + 2) - 12] = \frac{8}{2} = 4$$

Si on a une formule brute C_nH_m , $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$ ou $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_p$, ou $n \geq 6$, $DBE \geq 4$, et dans le spectre il existe des pics dans la régions 6.7-8.2 ppm c'est une significative d'un noyau aromatique.

$$\delta(\text{ppm}) : 7.1 (5\text{H}, \text{s}); 2.6 (2\text{H}, \text{t}); 1.65 (2\text{H}, \text{m}); 0.75 (3\text{H}, \text{t}).$$

D'après le singlet apparaissant à champ faible (**7.1ppm**) c'est un cycle aromatique mono substitué (ici tous les 5 protons aromatiques sont équivalents).



Nous pouvons déduire le substituant par ce simple calcul

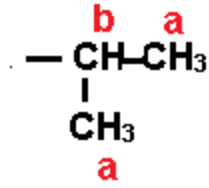


le composé en question pourrait être le n-propyl-benzène ou isopropyl-benzène

nous remarquons dans le spectre trois pics à des déplacements chimiques différentes pour le substituant :

$$\delta(\text{ppm}) : 2.6 (2\text{H}, \text{t}); 1.65 (2\text{H}, \text{m}); 0.75 (3\text{H}, \text{t}).$$

l'isopropyl-benzène est éliminé car il donne que deux pics. (il possède que deux types de protons)

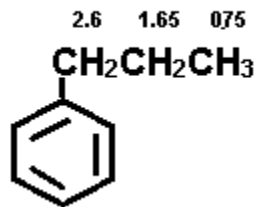


le triplet à 0.75ppm (3H) est celui de méthyle voisin du méthylène

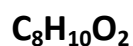
le multiplet (sextuplé) à 1.65ppm (2H) est le méthylène qui se trouve entre le méthyle et un autre méthylène.

le triplet à 0.2.6ppm (2H) est celui de méthylène à coté du benzène leurs protons sont couplés avec les deux protons du méthylène en milieu et donnent un triplet.

Donc la structure recherchée est le n-propyl-benzène :



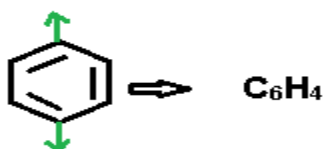
Exercice-5



$$DBE = \frac{1}{2}[(2n + 2) - m]; \quad DBE = \frac{1}{2}[(2 \times 8 + 2) - 10] = \frac{8}{2} = 4$$

Les deux multiplet à 6.85ppm et à 7.25 ppm et d'après leurs intégrales nous apercevons que nous avons 4 protons phényliques chaque deux protons sont équivalents, c'est le caractère d'un cycle aromatique disubstitués en position para.

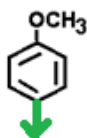
Donc on a un cycle aromatique para disubstitué avec 4 DBE (1 pour le cycle et 3 π).



Nous pouvons déduire le substituant par ce simple calcul $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

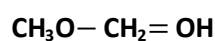
Dans le substituant $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ nous n'avons pas des doubles liaisons => soit on a deux éthers, deux alcools ou un éther et un alcool dans ce reste!

Le singlet à 3.85 est très caractéristique d'un radical méthoxy lié au cycle aromatique ($-\text{O}-\text{CH}_3$), l'intégration de ce pic correspond à 3 protons



Le reste CH_3O donne dans le spectre deux pics

singlet à 4.50ppm avec intégration correspond à 2 protons sans voisin => CH_2 lié d'un côté avec le cycle aromatique



Le singlet à 2.60ppm avec intégration correspond à 1 proton correspond au radical hydroxy ($-\text{OH}$) qui doit être lié à l'autre côté du groupement méthylène

Donc la structure rechercher est la suivante:

