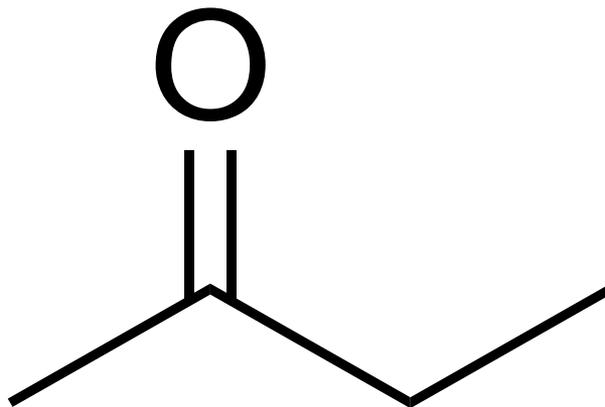
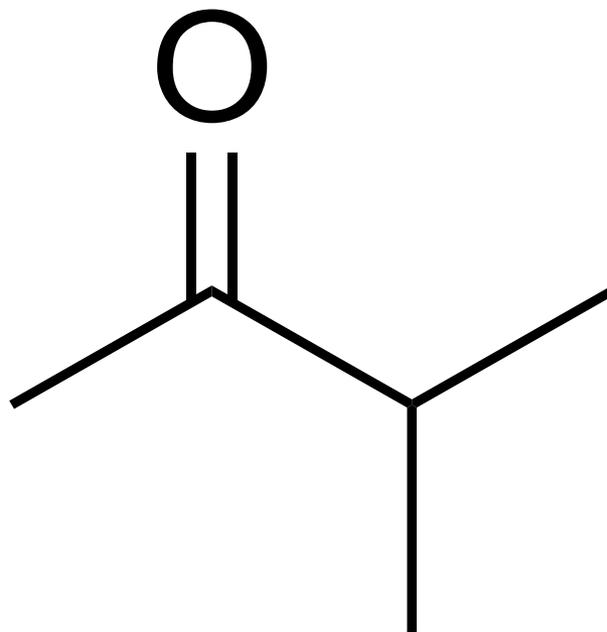


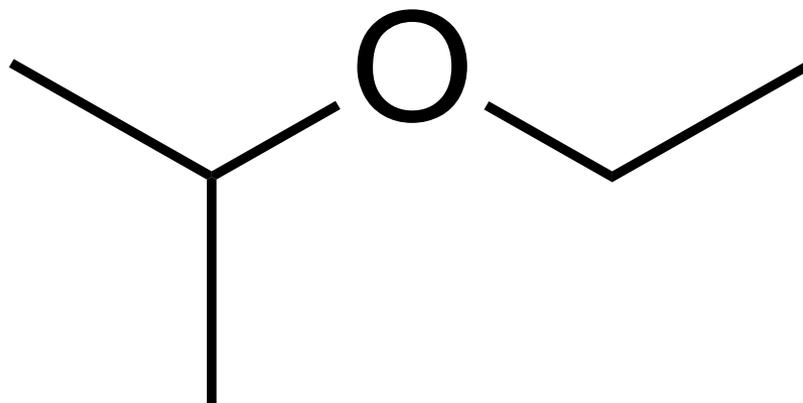
# Proton NMR Example 1 : Predict The Spectrum



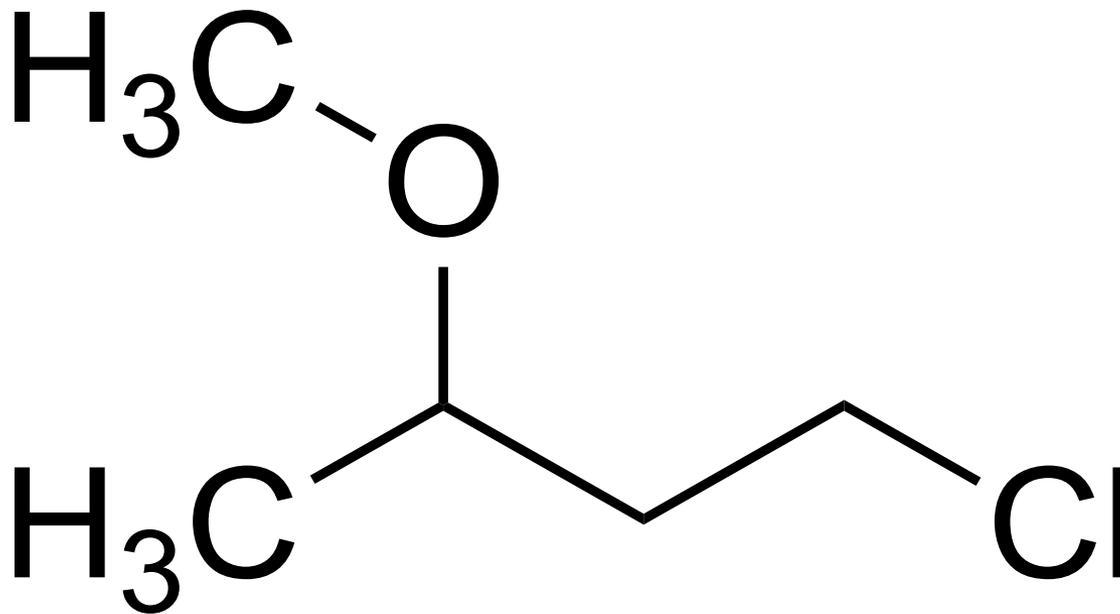
# Proton NMR Example 2 : Predict The Spectrum



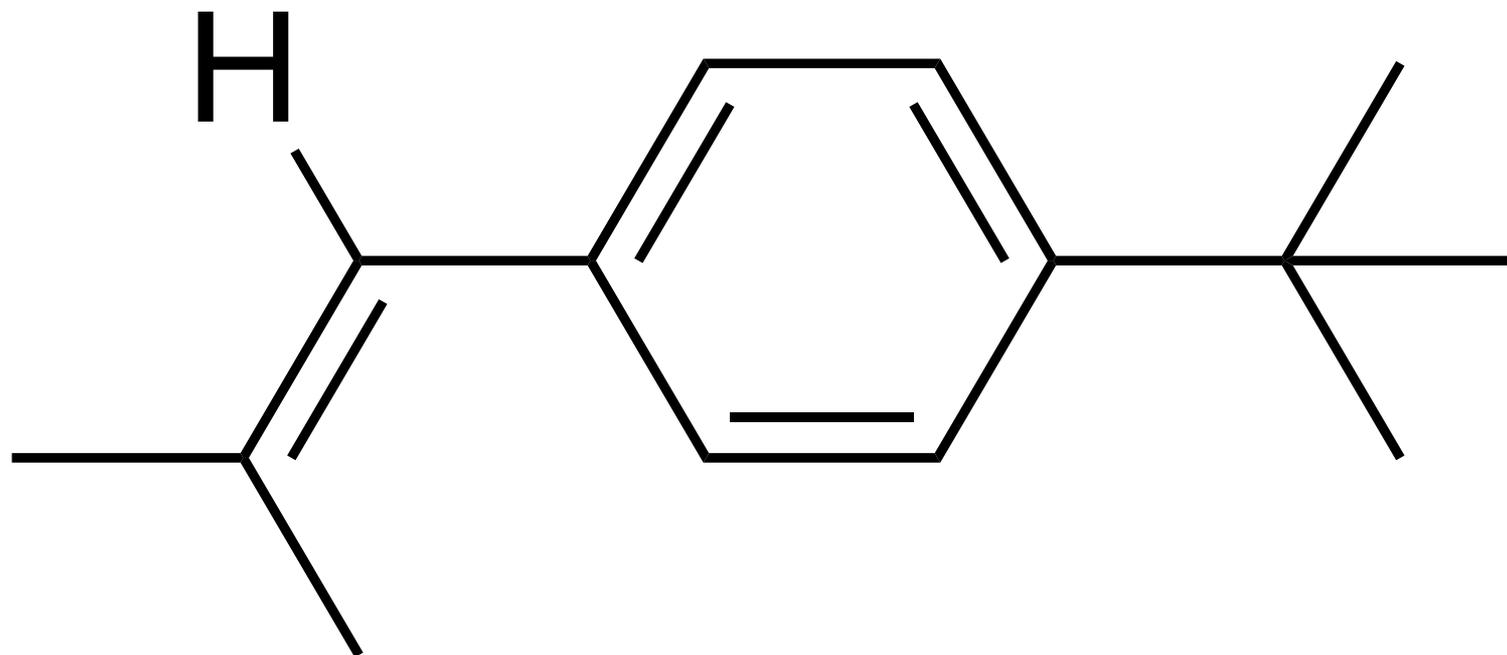
# Proton NMR Example 3 : Predict The Spectrum



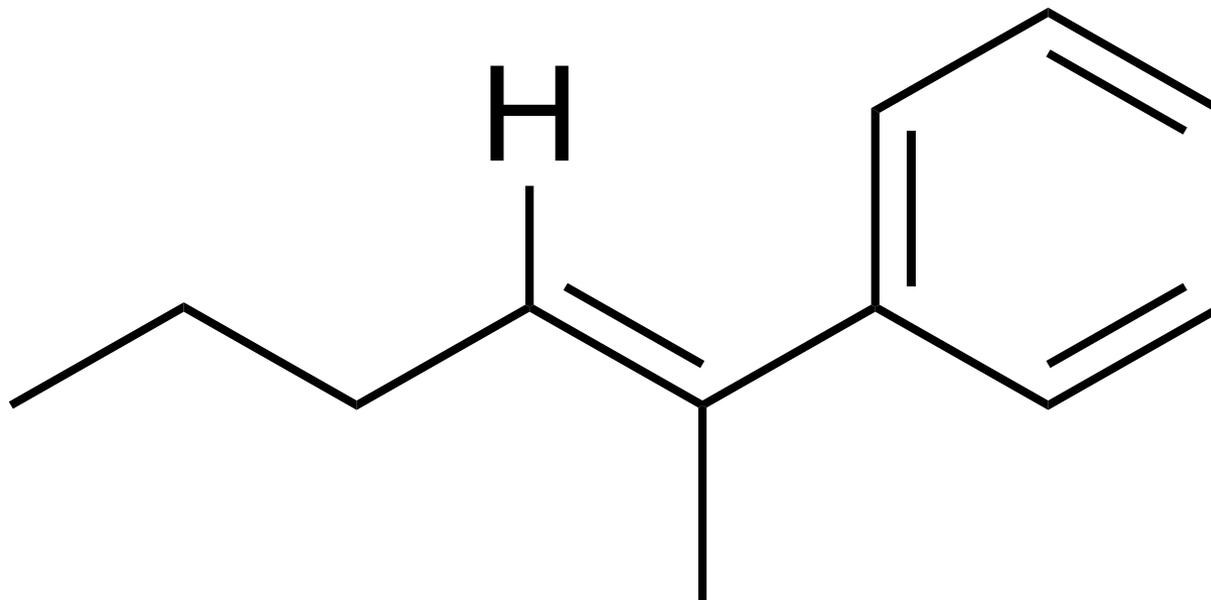
# Proton NMR Example 4 : Predict The Spectrum



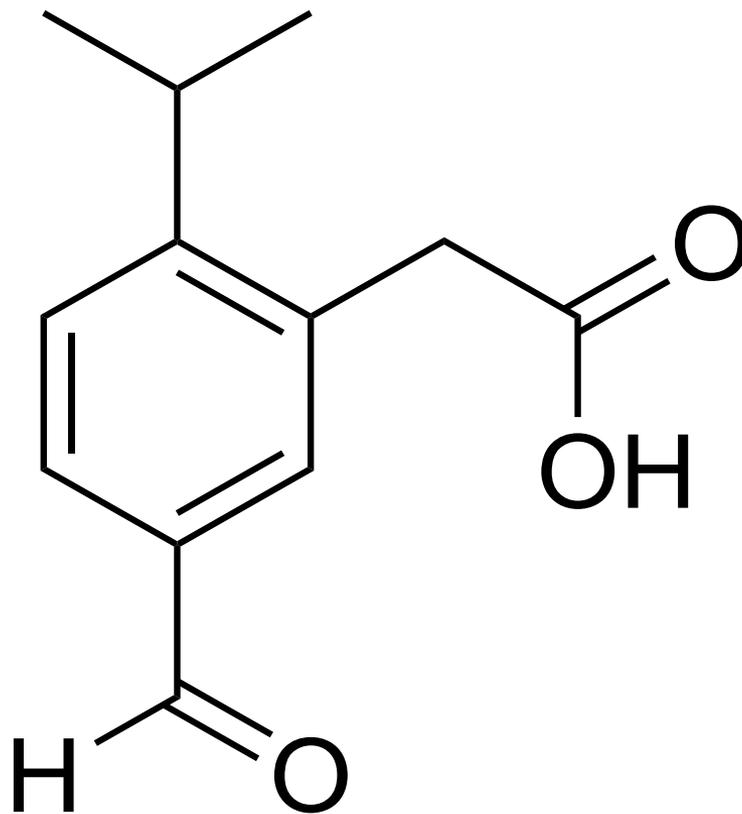
# Proton NMR Example 5 : Predict The Spectrum



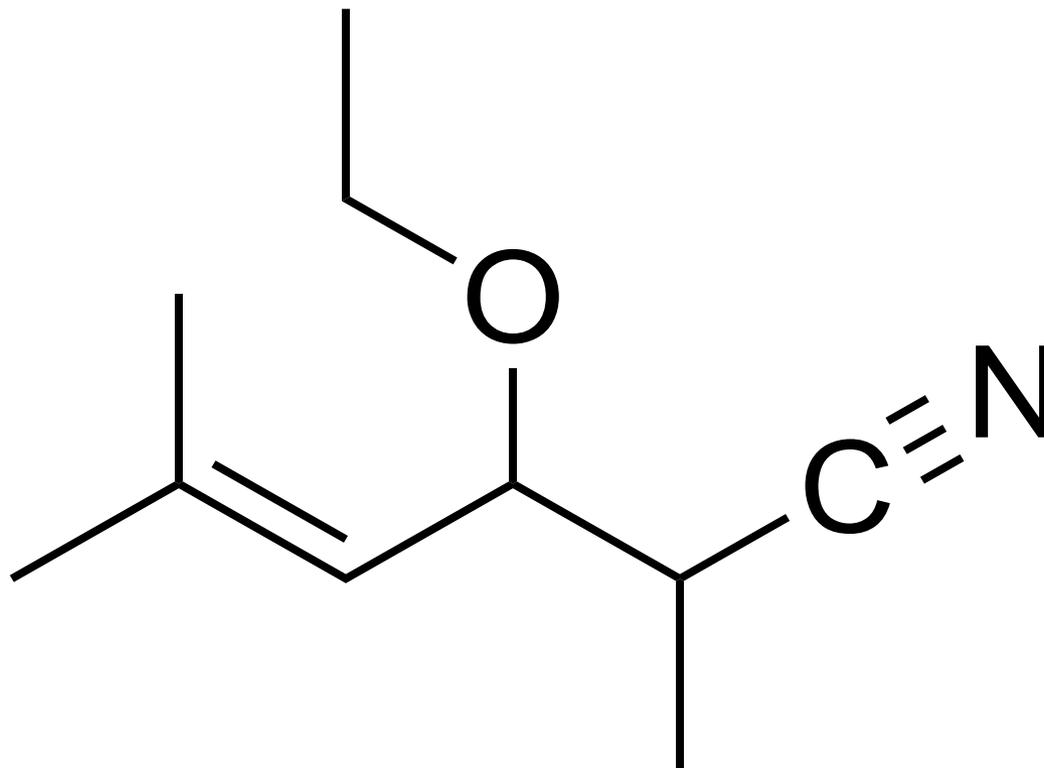
# Proton NMR Example 7 : Predict The Spectrum



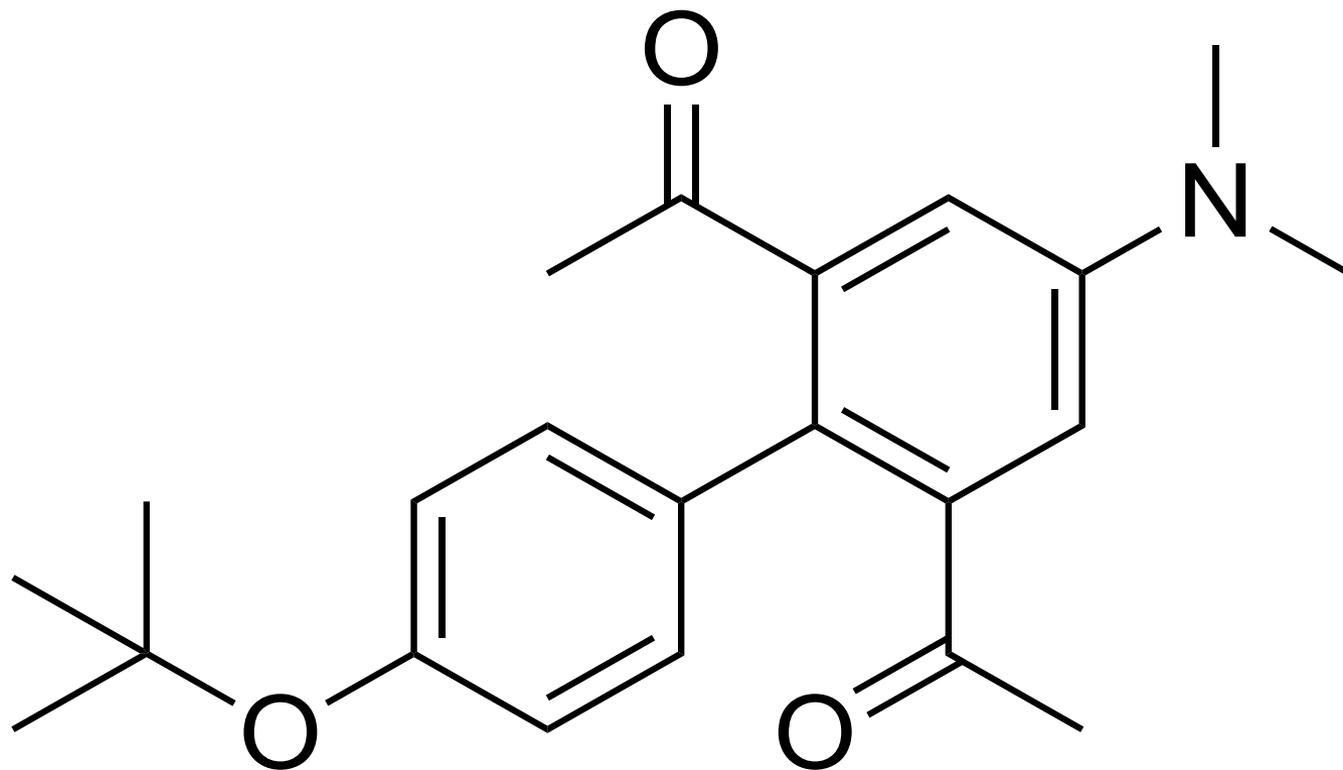
# Proton NMR Example 8 : Predict The Spectrum

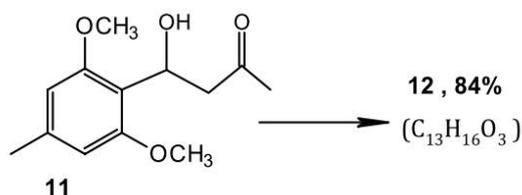


# Proton NMR Example 9 : Predict The Spectrum



# Proton NMR Example 10 : Predict The Spectrum





La pureté du composé **12** est vérifiée par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H dans le chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz. Les caractéristiques du spectre obtenu sont données dans le **TABLEAU 2**.

protons	δ (ppm)	multiplicité	constante de couplage	intégration
H <sub>1</sub>	2,36	doublet	J = 1,8 Hz	3
H <sub>2</sub>	2,52	singulet		3
H <sub>3</sub>	3,86	singulet		6
H <sub>4</sub>	6,38	quadruplet	J = 1,8 Hz	2
H <sub>5</sub>	7,12	doublet	J = 16,7 Hz	1
H <sub>6</sub>	7,96	doublet	J = 16,7 Hz	1

**TABLEAU 2**

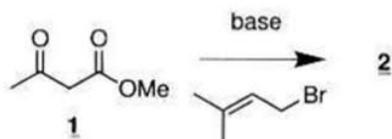
**Q1.** Le composé **11** est déshydraté pour conduire au composé **12**. Proposer des conditions expérimentales permettant cette transformation, ainsi que son mécanisme.

**Q2.** À l'aide des tables RMN <sup>1</sup>H, et des résultats de l'analyse du composé **12** fournis dans le tableau 2, attribuer chacun des signaux aux protons du composé **12**, et les justifier. Sachant que le composé **11** avait été obtenu sous forme racémique, qualifier la propriété stéréochimique de la transformation **11** → **12**.

Le composé **11** présente sur son spectre d'absorption IR une bande de vibration à 1704 cm<sup>-1</sup>; pour le composé **12** une bande de vibration analogue apparaît pour un nombre d'onde de 1677 cm<sup>-1</sup>.

**Q3.** Commenter cette observation.

~~**Q4.** Détailler le mécanisme réactionnel rendant compte de la transformation **11** → **6**.~~



**Q1.** Dans l'étape **1**  $\rightarrow$  **2**, la base permet de créer un carbanion sur le carbone situé entre les 2 groupes carbonyle. Ecrire la structure de ce carbanion et justifier sa relative stabilité par l'écriture de formes mésomères.

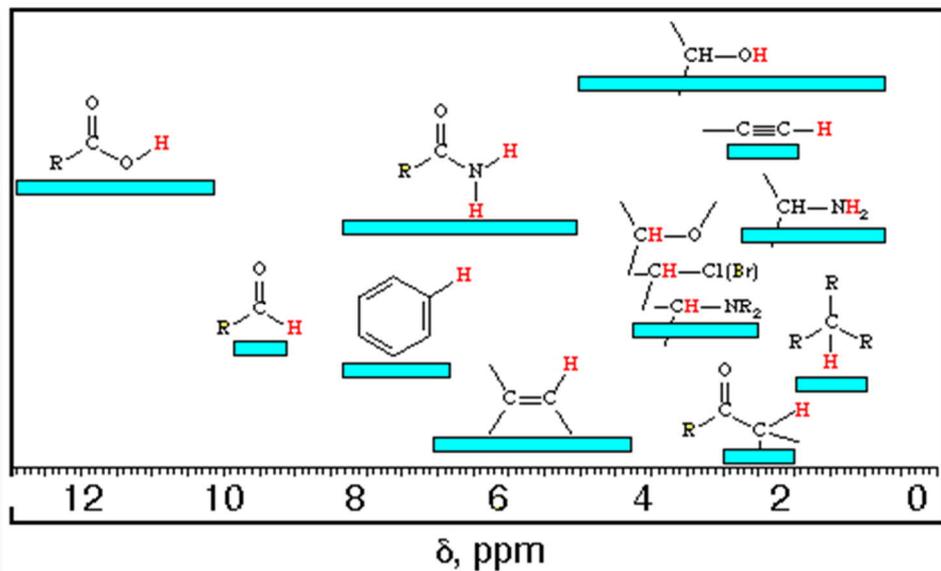
*Des études théoriques montrent que le site nucléophile actif de ce carbanion est le carbone situé entre les groupes carbonyle.*

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la molécule **2**, présente les signaux suivants :

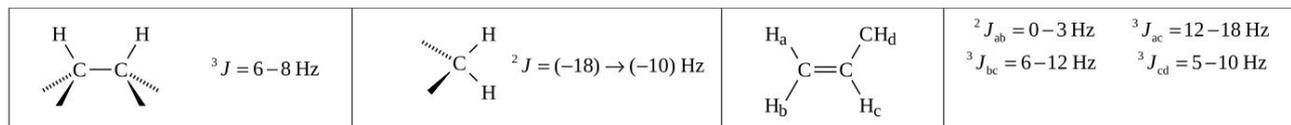
- doublet de quadruplets à 1,70 ppm (3H) ;
- doublet de quadruplets à 1,82 ppm (3H) ;
- singulet à 2,31 ppm (3H) ;
- multiplet entre 2,46 et 2,71 ppm (2H) ;
- triplet à 3,22 ppm (1H) ;
- singulet à 3,68 ppm (3H) ;
- multiplet à 5,20 ppm (1H).

**Q2.** En déduire la structure de la molécule **2** et attribuer au mieux les différents signaux du spectre RMN. En déduire le mécanisme pour sa formation, en justifiant précisément.

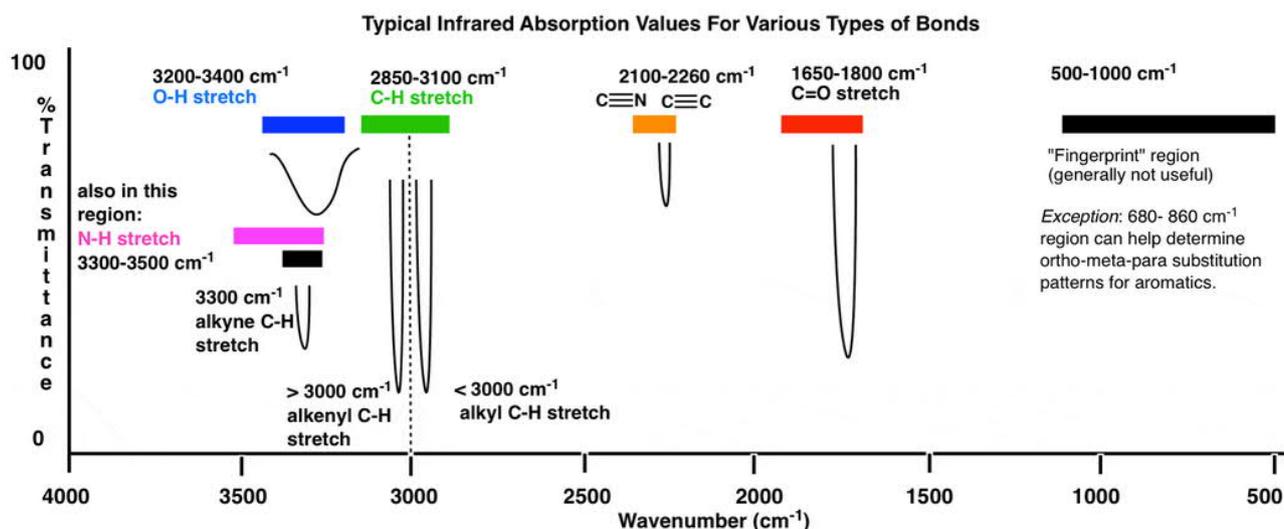
# DONNEES RMN



Noyaux CH <sub>3</sub>	δ/ppm	Noyaux CH <sub>2</sub>	δ/ppm	Noyaux CH	δ/ppm
<b>Lié à un C AX<sub>3</sub></b> H <sub>3</sub> C-C H <sub>3</sub> -C-C-OH(ou OR)	0,9 1,15-1,3	<b>Lié à un C AX<sub>3</sub></b> H <sub>2</sub> C-C H <sub>2</sub> C-C-OH(ou OR)	1,3 1,8	<b>Lié à un C AX<sub>3</sub></b> HC-C HC-C-OH(ou OR)	1,5 1,6-2
<b>En α d'une insaturation</b> H <sub>3</sub> C-C=C H <sub>3</sub> C-CO-OR H <sub>3</sub> C-CO-OH H <sub>3</sub> C-CO-R H <sub>3</sub> C-Ar	1,6 2,0 2,1 2,1-2,2 2,3-2,4	<b>En α d'une insaturation</b> H <sub>2</sub> C-C=C H <sub>2</sub> C-C≡C H <sub>2</sub> C-CO-OR H <sub>2</sub> C-CO-OH H <sub>2</sub> C-CO-R H <sub>2</sub> C-Ar	2,1-2,3 2,6 2,2 2,35 2,4 2,7	<b>En α d'une insaturation</b> HC-C=C HC-CO-OH HC-CO-R HC-Ar	2,5 2,6 2,5-2,7 3,0
<b>Lié à un hétéroatome</b> H <sub>3</sub> C-OR H <sub>3</sub> C-OH H <sub>3</sub> C-OCOR H <sub>3</sub> C-Cl	3,3 3,4 3,7 3,0	<b>Lié à un hétéroatome</b> H <sub>2</sub> C-OR H <sub>2</sub> C-OH H <sub>2</sub> C-OCOR H <sub>2</sub> C-Cl	3,4 3,6 4,2 3,6	<b>Lié à un hétéroatome</b> HC-OR HC-OH HC-OCOR HC-Cl	3,7 3,9 4,8-5,1 4,0
<b>Lié à un C insaturé</b> -C≡CH -C=CH- Ar-H RCH=O	δ 1,8-3,1 4,5-6,5 6,5-8 9,5-10,0	<b>Portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration. Ils peuvent ne pas être visibles ; ils sont échangeables.</b>			
		<b>OH</b>		<b>NH</b>	
		Alcool (ROH) : 0,7-5,5 Phénol (ArOH) : 4,5-10 Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5		Amine R <sub>2</sub> NH : 0,5-5,0 Amide O=CNH : 6-9	



# DONNEES IR



Liaison	Nature	Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
C-H (C <sub>digonal</sub> )	élongation	3300-3310	
C-H (C <sub>trigonal</sub> )	élongation	3000-3100	m ou f
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H (C <sub>tétraonal</sub> )	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
C≡C ; C≡N	élongation	2100-2250	F à m; large
C=O (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
C=O (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F ; 2 bandes
C=O (ester)(*)	élongation	1700-1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)(*)	élongation	1650-1730	F
C=O (acide)(*)	élongation	1680-1710	F
C=C	élongation	1625-1685	F
C=C aromatique	élongation	1450-1600	m (3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m

F: fort, m : moyen; f: faible ;  
 (\*) : abaissement de 20 à 30 cm<sup>-1</sup> si conjugaison