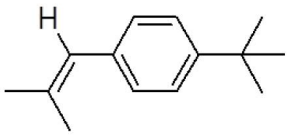
TD ORGA RMN

Toutes les données IR et RMN nécessaires sont données en annexe.

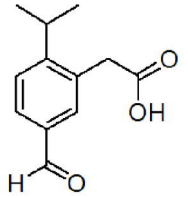
Exercice 1 : prédiction de spectre RMN

Pour les 3 molécules suivantes, prédire l'allure attendue du spectre RMN . On proposera un spectre , dans lequel chaque signal sera attribué et justifié (d et multiplicité) . On n'envisagera que des couplages ^3J, de valeurs identiques.

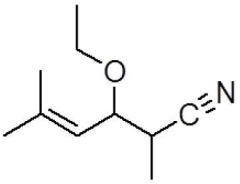
-1-



-2-



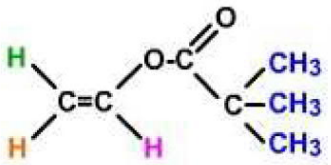
-3-

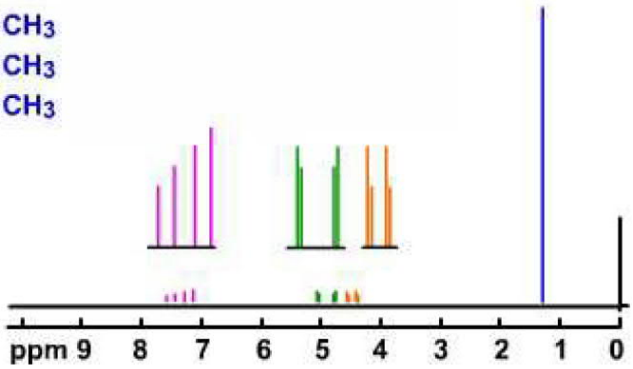


On pourra comparer les prédictions aux spectres réels obtenus, fournis en page 3 .

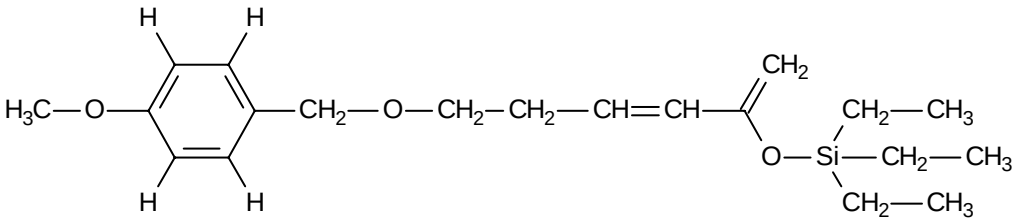
Exercices 2 : les constantes de couplage ^nJ

2-1 Justifier l'allure du spectre suivant, en attribuant, nommant et justifiant l'allure des signaux.





2-2



Pour la molécule A ci-dessus, attribuer l'ensemble des signaux RMN rapportés dans le tableau suivant :

δ (ppm)	Integration	Multiplicité	J (Hz)
0,73	6H	quadruplet	8,2
1,00*	9H	triplet	8,2
2,41	2H	Quadruplet large	6,8 ; 6,4
3,51*	2H	triplet	6,8
3,80*	3H	singulet	
4,20 ; 4,26	1H ; 1H	2 singulets larges	
4,45*	2H	singulet	
5,94*	1H	Doublet large	15,3
6,04*	1H	doublet de triplets	15,3 ; 6,4
6,87	2H	doublet	8,6
7,25	2H	doublet	8,6

Pour les signaux « larges » proposer l'allure réelle attendue si la précision de l'appareil avait permis une meilleure résolution des pics.

Exercices 3 : La RMN en synthèse organique

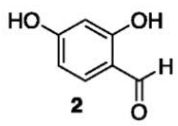
3-1

L'addition de l'acide bromhydrique sur le pro-2-énal conduit au composé **A** de formule brute C_3H_5BrO. Le spectre IR de **A** présente une bande intense à ≈ 1730 cm^{-1} , et aucune bande autour de 1650 cm^{-1} , alors que le prop-2-énal présentait une bande intense à ≈ 1700 cm^{-1} et une bande moyenne à ≈ 1610 cm^{-1}.
Le spectre RMN de **A** présente les caractéristiques suivantes :

Déplacement	9,5	2,3	1,8
Intensité	0,5	1	1
Cte de couplage J	2	10	10 et 2
Multiplicité	triplet	triplet	triplet de doublets

1. En déduire la structure de **A**.
2. Proposer le mécanisme de formation de **A**.
3. Interpréter les différences entre les spectres IR de **A** et du prop-2-énal.

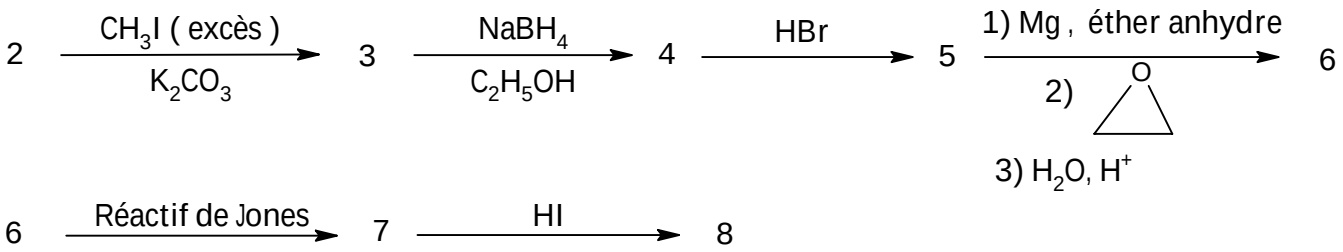
3-2



2

1. […]Le spectre RMN ^{1H} ($CDCl_3$, 250 MHz) du composé 2 présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 6,41 (1H, doublet, J = 2, 1 Hz) ; 6,49 (1H, doublet de doublet, J = 8, 5 et 2,1 Hz) ; 7,35 (1H, doublet, J = 8, 5 Hz) ; 9,57 (1H, singulet large) ; 9,66 (1H, singulet) ; 11,42 (1H, singulet large). Attribuer les différents signaux RMN observés. Peut-on expliquer le déblindage important du pic à 11,42 ppm ?

On soumet le composé **2** à la séquence réactionnelle suivante :



Le composé **8** est analysé en RMN :

Le spectre RMN ^1H ($(CD_3)_2SO$, 300 MHz) présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 2,37 (2H, triplet, J = 7, 8 Hz) ; 2,60 (2H, triplet, J = 7, 8 Hz) ; 6,09 (1H, doublet de doublet, J = 8, 4 et 2,4 Hz) ; 6,24 (1H, doublet, J = 2, 4 Hz) ; 6,78 (1H, doublet, J = 8, 4 Hz) ; 8,96 (1H, singulet large) ; 9,14 (1H, singulet large) ; 11,98 (1H, singulet large).

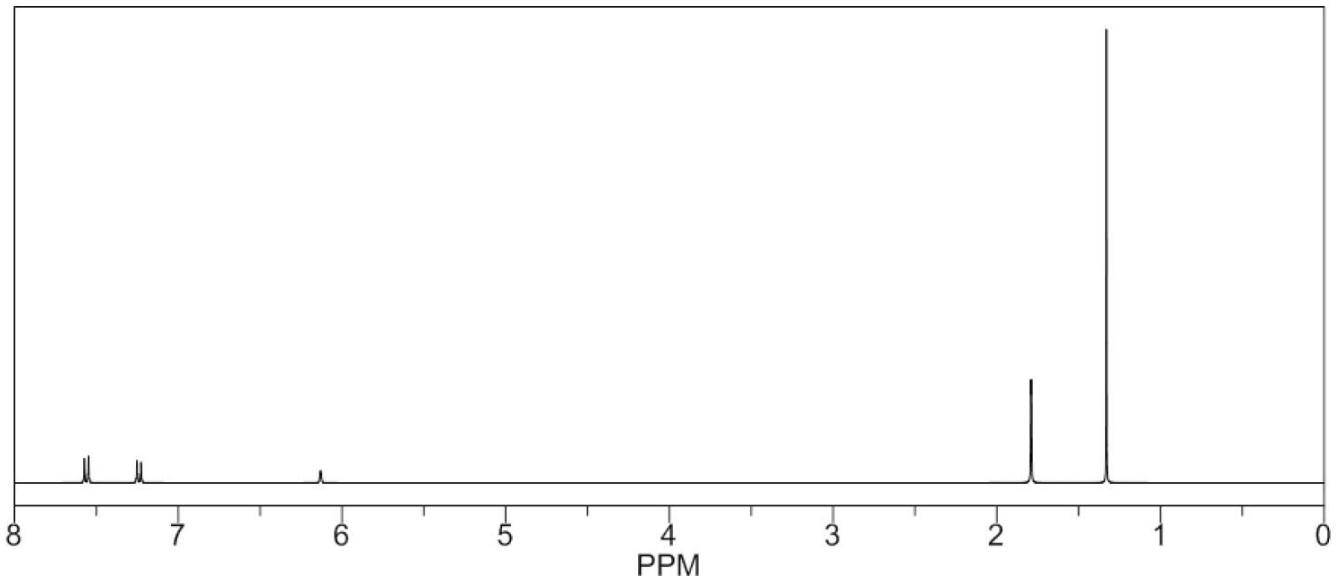
2. Préciser les structures de tous les composés **3** à **8** .

3. Justifier l'intérêt de l'étape **2** → **3** .

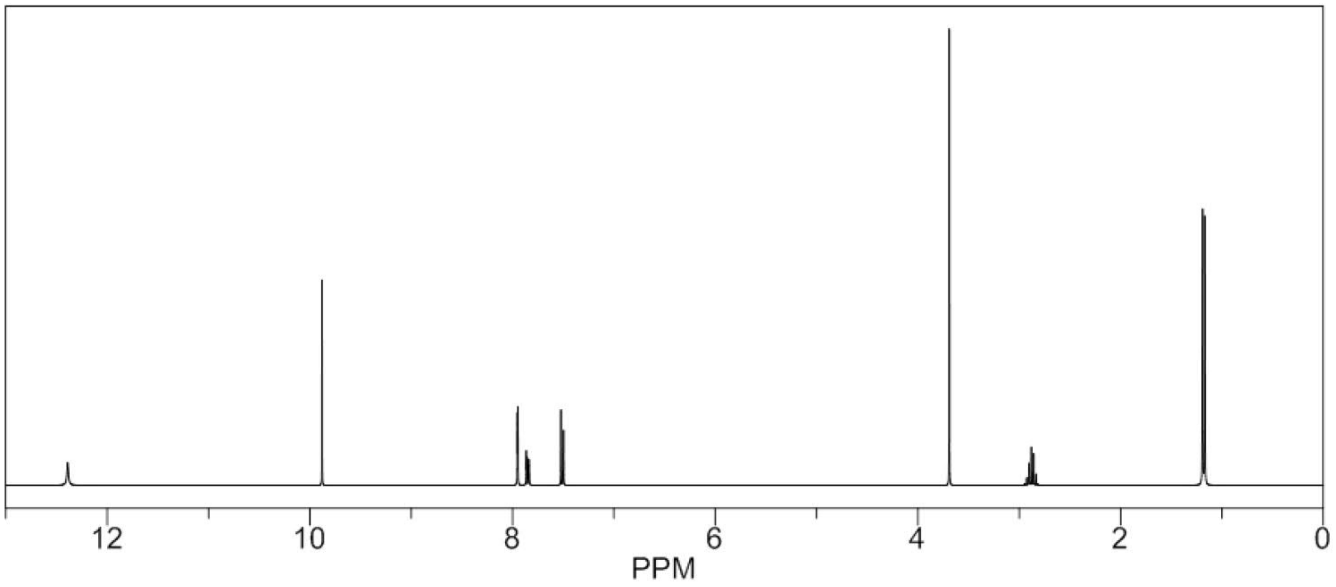
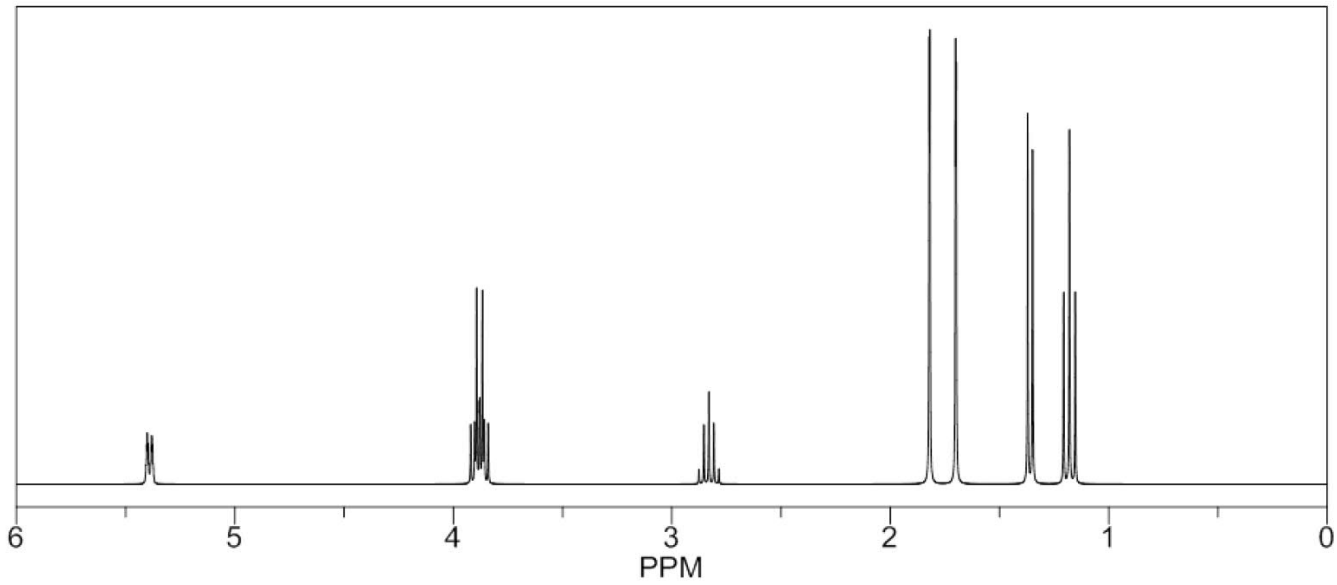
4. Confirmer la structure prévue pour **8** en attribuant tous les signaux RMN de **8** (justifier)

SPECTRES RMN DES MOLECULES -1- , -2- ET -3- DE L'EXERCICE 1

-1-



-2-



-3-