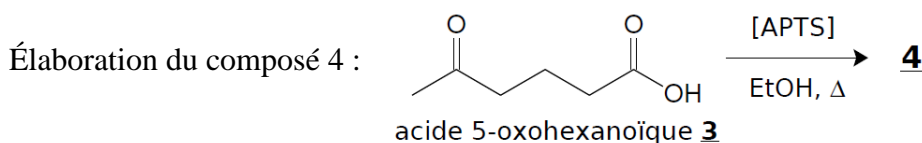


## IChO 2015



1. Notons les signaux sur le spectre (a, b, c, ...) en les classant de gauche à droite.

Pour leur attribution, on part de la structure du composé **3** à savoir  $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--}$ . Ainsi le premier signal identifiable est d qui intègre pour 3H et est un singulet (pas de voisin) déblindé par C=O vers 2,1 ppm.

On observe que **3** possède 3 familles de 2H, le spectre en possède 4 (signaux a, b, c et e).

Le signal a est très déblindé (4 ppm) donc à proximité d'un atome électronégatif donc  $\text{O--CH}_2\text{--}$ . C'est un quadruplet, il a donc 3 voisins donc  $\text{O--CH}_2\text{--CH}_3$ .

Cette nouvelle famille de 3H correspond au signal f, c'est un triplet (2 voisins a) peu déblindé.

A ce stade on peut dire que **4** =  $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ .

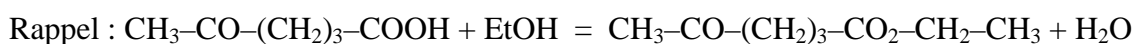
Il reste à attribuer les signaux correspondant à  $\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--}$ .

La famille  $\text{CH}_2$  "centrale" est loin des atomes électronégatifs donc son déplacement chimique est petit : c'est la famille e ; c'est un quintuplet car elle a 4 voisins.

Restent deux familles de 2H déblindées par C=O, ce sont les familles b et c. Il est difficile de dire qui est b et qui est c. Elles ont 2 voisins e donc ce sont des triplets.

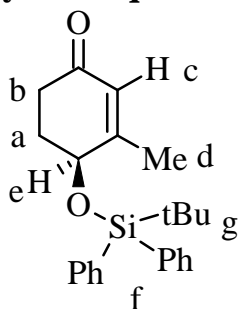
	$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	déblindage du à	voisins	attribution
a	4,1	2	quadruplet	O	3f	$\text{O--CH}_2\text{--}$
b	2,5	2	t	C=O	2e	$\text{O=C--CH}_2\text{--}$
c	2,3	2	t	C=O	2e	$\text{O=C--CH}_2\text{--}$
d	2,1	3	s	C=O	0	$\text{O=C--CH}_3$
e	1,9	2	quintuplet		2b+2c	$\text{--CH}_2\text{--}$
f	1,2	3	t	peu déblindé	2a	$\text{--CH}_3$

Structure du composé 4 :  $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$  issu de l'estérification de 1 par l'éthanol.



Reprendre l'annale du Bac année 2014 pour réviser l'estérification et son mécanisme et regarder la question de RMN.

## **Polytechnique 2013**



Observons la structure et notons les familles (a, b, ...) et comptons leurs protons.

Faisons un tableau avec les deux premières colonnes. A ce stade on peut attribuer les signaux à 1ppm et 1,9 ppm aux familles g et d en utilisant l'intégration 9H et 3H. Au passage on constate que

la valeur 1,9 ppm correspond à la proximité de C=C-CH<sub>3</sub>.

Puis cherchons une (ou plusieurs familles) de 10 H en tout (4+6) vers 7,5 ppm. Ce déplacement chimique correspond à des H aromatiques donc ce sont les 10H des deux groupes Ph notés famille f.

On constate la présence d'un signal à 5,8 ppm caractéristique de =C-H donc c'est la famille c.

Enfin le signal à 4,4 ppm indique un H-C-O donc c'est la famille e.

Restent 2 signaux pour 4H au total, il s'agit des familles a et b. La plus déblindée et celle à proximité de C=O.

famille	intégration	δ (ppm)	multiplicité	déblindage dû à	voisins
a	2	2,5	peu visible		2H <sub>b</sub> + 1H <sub>e</sub>
b	2	2,2	peu visible	C=O	2H <sub>a</sub>
c	1	5,8	s	=C-H	0
d	3	1,9	s	peu déblindé	0
e	1	4,4	s	H-C-O	0
f	2*5	7,4 et 7,7	m	aromatique	compliqué
g	3*3	1,0	s	peu déblindé	0

## IChO 2015

Rappel de la méthode

La formule brute permet de calculer le nombre d'insaturations (à réviser).

La nature des insaturations (C=C, C=O, C≡C...) est donnée par le spectre IR.

Le spectre IR indique également si on a O-H ou quelques autres liaisons caractéristiques.

Ensuite on décrypte le spectre de RMN en tenant compte des 3 indications (intégrations, couplages, déplacement chimique).

Calcul du nombre d'insaturations : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O donc 2 insaturations.

Or le spectre IR montre une vibration d'élongation vers 2 120 cm<sup>-1</sup> caractéristique de C≡C.

La bande centrée à σ = 3 350 cm<sup>-1</sup> indique la présence de O-H.

En RMN, le signal à δ = 1,47 ppm est celui d'un groupe méthyle ayant un unique voisin donc Me-CH-.

Ce proton unique est celui du signal à δ = 4,53 ppm car la constante J = 7 Hz est la même. On utilise donc le fait que <sup>n</sup>J<sub>ab</sub> = <sup>n</sup>J<sub>bc</sub>.

La valeur de δ indique la proximité de OH. On a donc Me-CH-OH.

Reste à trouver le 4<sup>ème</sup> substituant sur le carbone.

C'est forcément C≡C-H.

