

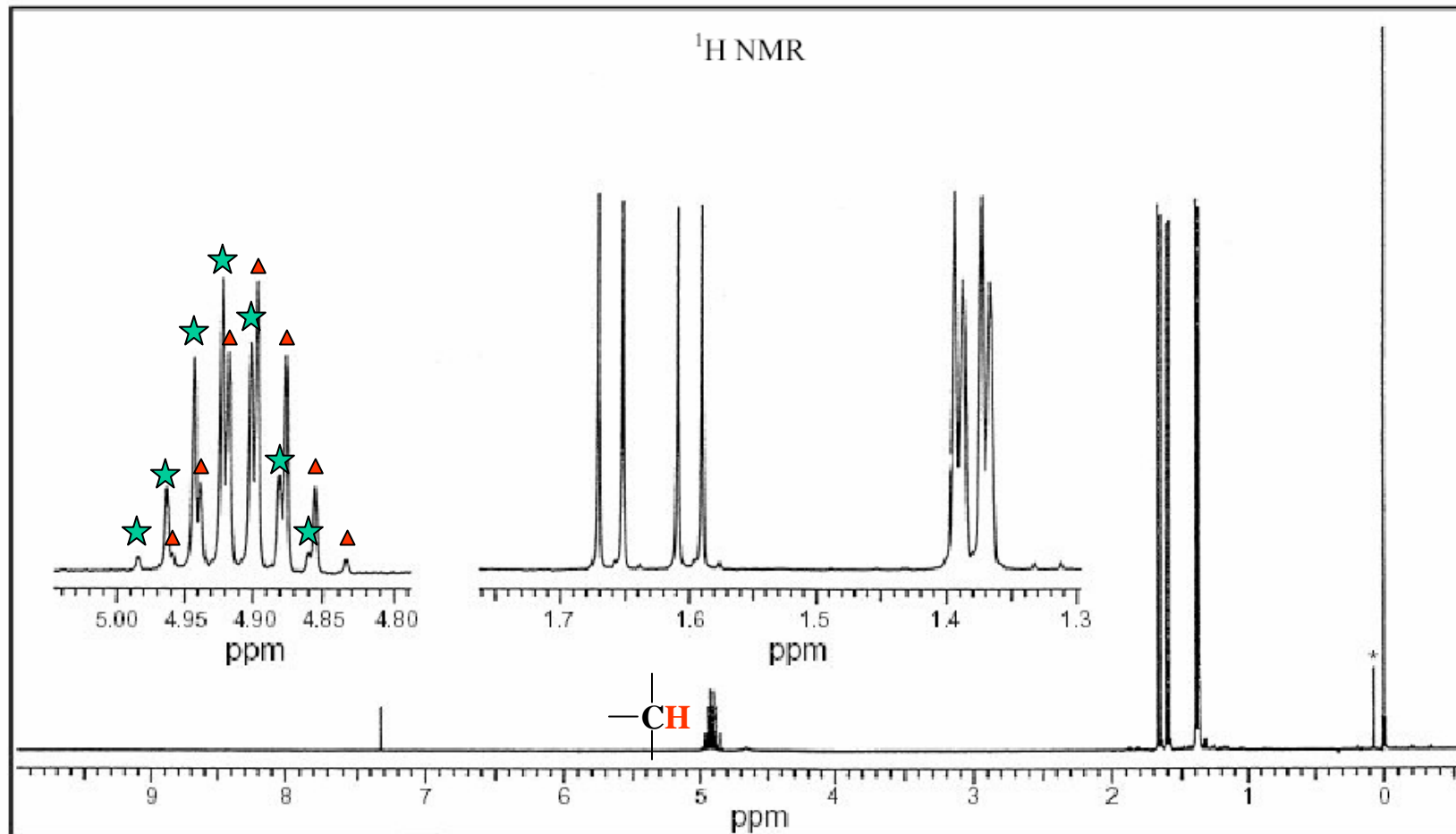
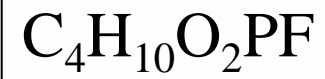
exercice 2

Conditions expérimentales :

Solvant : CDCl₃

¹H res. Freq. : 300MHz

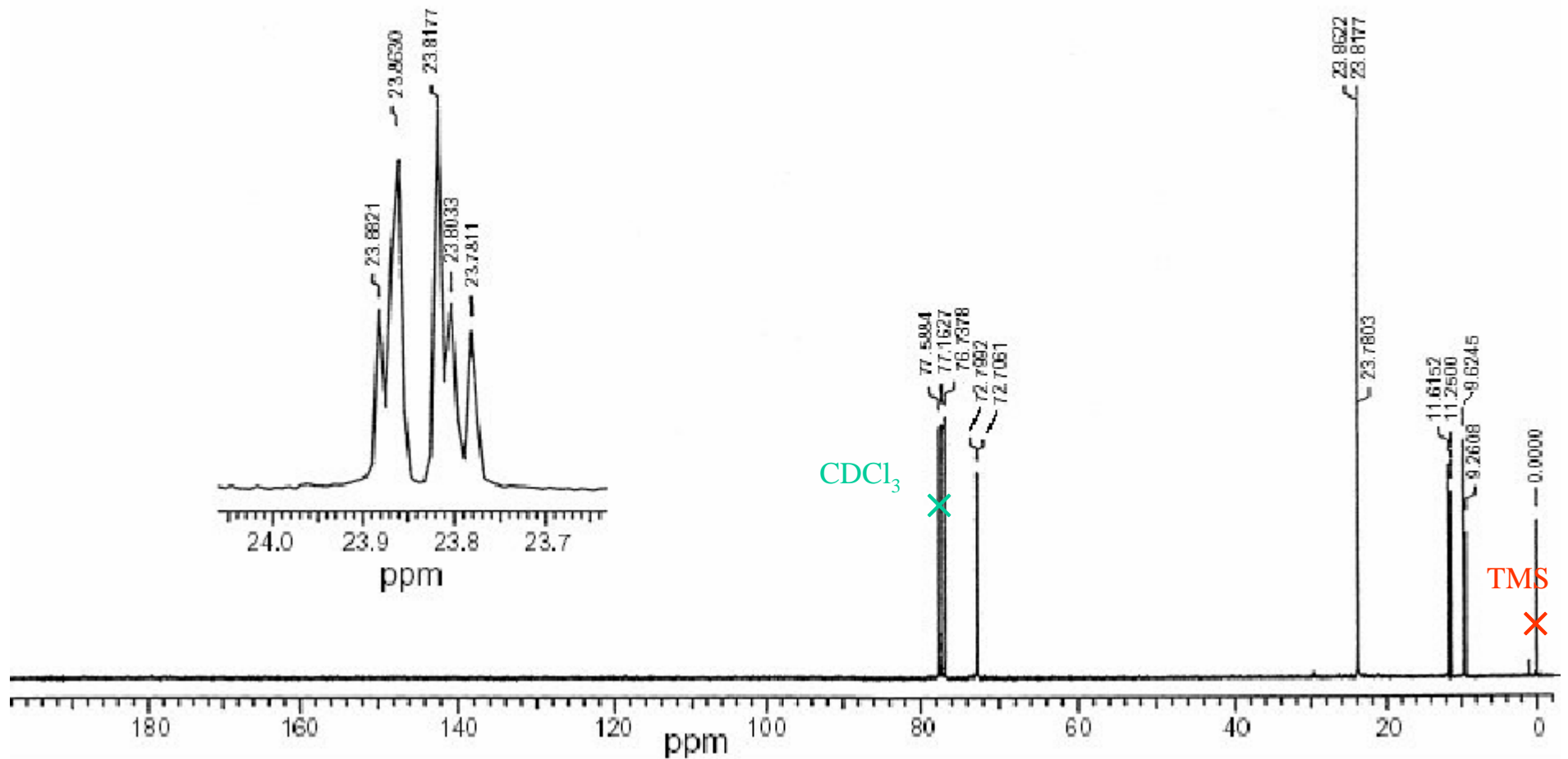
Temp. : 24°C



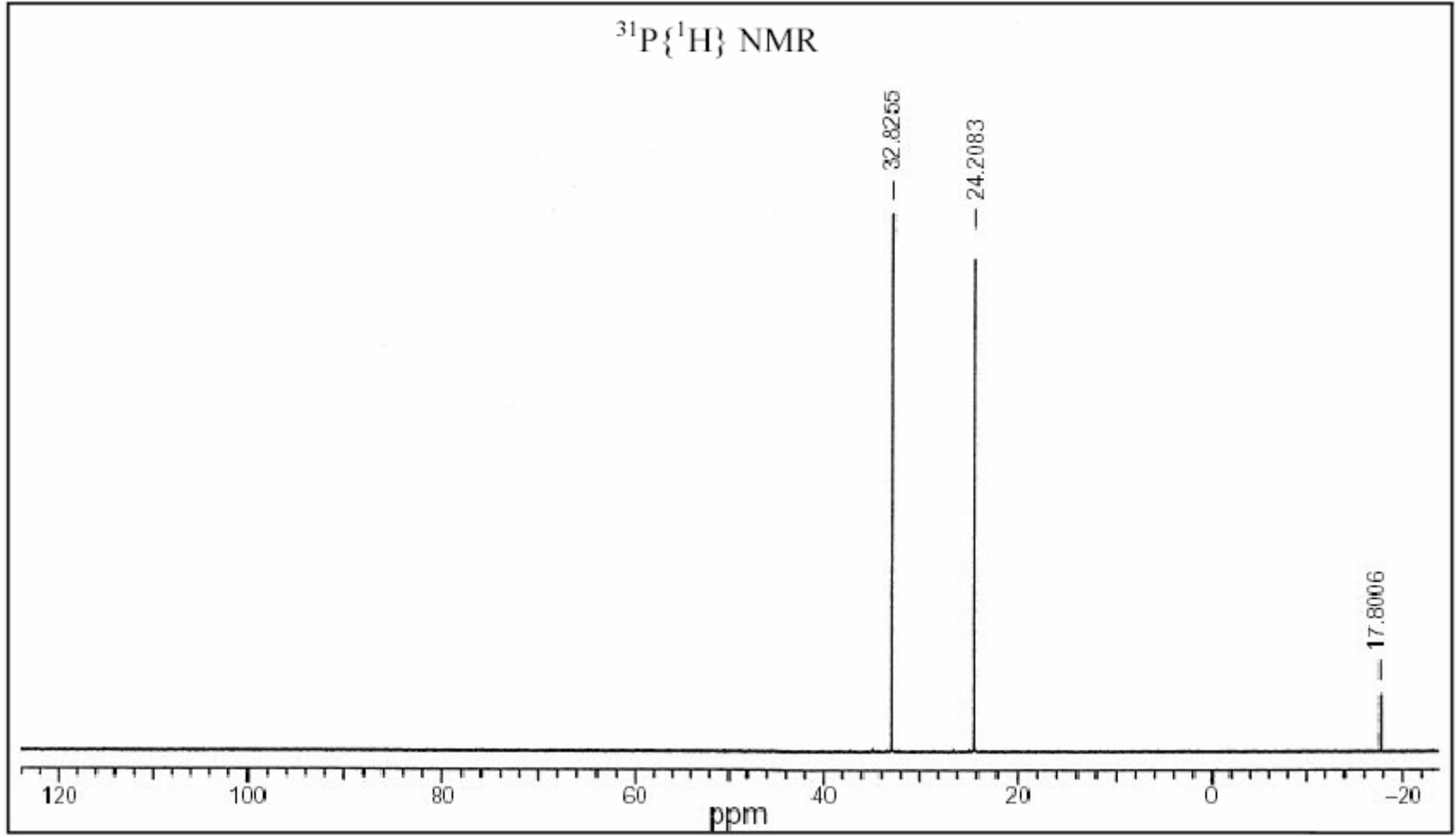
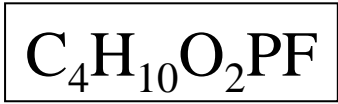
exercice 2



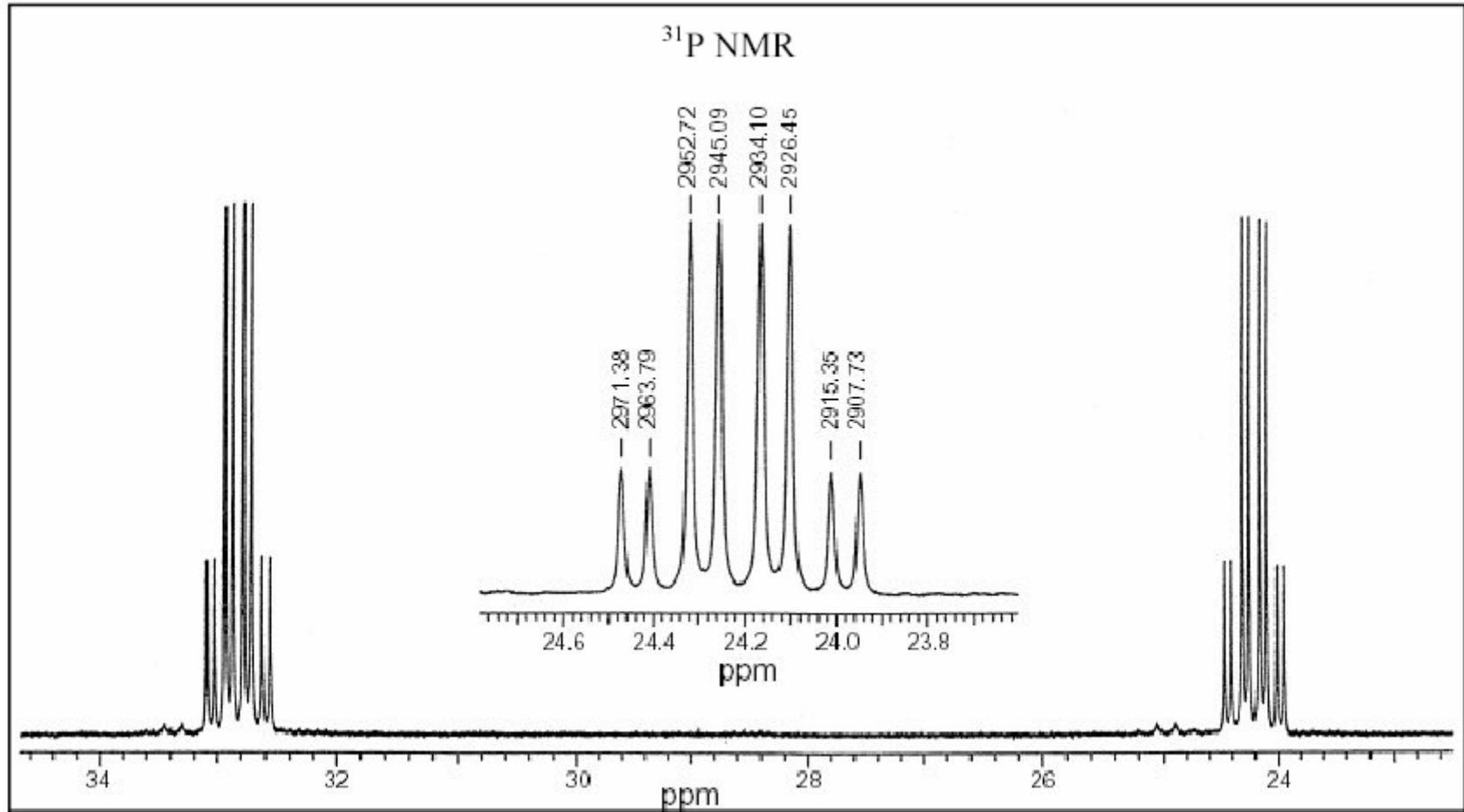
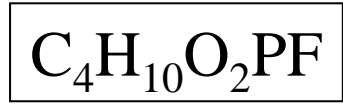
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR



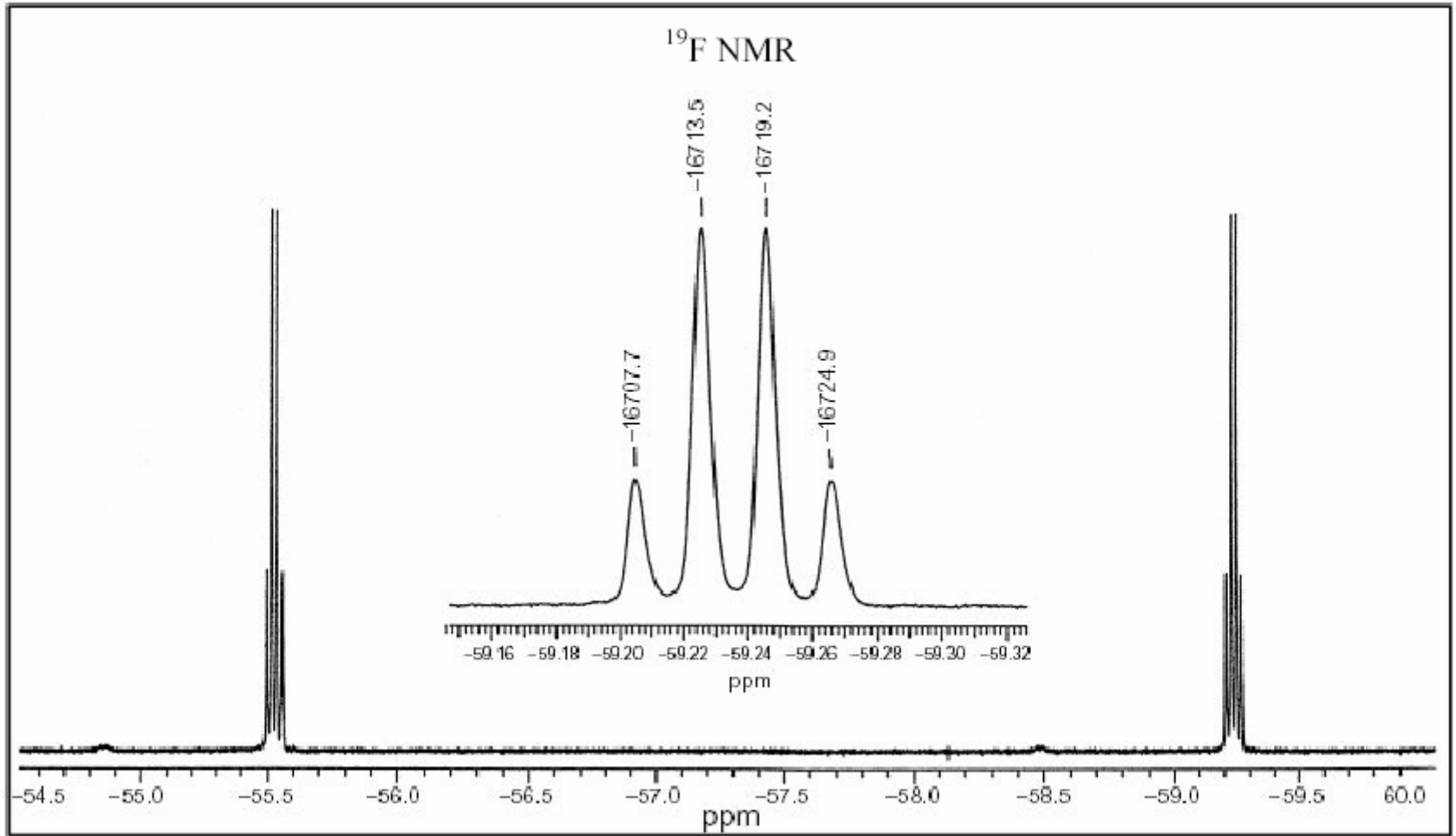
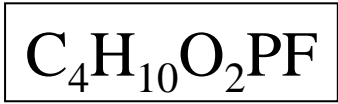
exercice 2

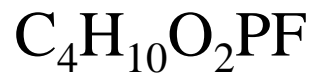


exercice 2



exercice 2





① spectre $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

2 raies séparées de 1046 Hz

Hypothèse : si c'est un doublet, alors $J_{\text{PF}}=1046 \text{ Hz}$

② spectre ^{19}F

à 59.28 ppm : 2 quadruplets séparés de 1046 Hz



C'est donc un doublet ($J_{\text{PF}}=1046 \text{ Hz}$)
de quadruplets ($J_{\text{FH}}=5.7 \text{ Hz}$, 3 ^1H magnétiquement équivalents : CH_3)

③ spectre ^{31}P

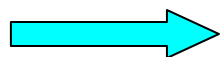
à 28.52 ppm : doublet ($J_{\text{PF}}=1046 \text{ Hz}$, 1 ^{19}F seul) de quadruplets ($J_{\text{PH}}(1)=18.7 \text{ Hz}$, 3 ^1H magnétiquement équivalents) dédoublé ($J_{\text{PH}}(2)=7.6 \text{ Hz}$, 1 ^1H seul)

④ spectre ^1H

à 4.9 ppm : heptuplet ($J_{\text{HH}}(1)=6 \text{ Hz}$, 6 ^1H magnétiquement équivalents)
dédoublé ($J(2)=7.6 \text{ Hz}=J_{\text{PH}}(2)$, 1 ^{31}P seul)

à 1.37 ppm : doublet ($J(3)=6 \text{ Hz}=J_{\text{HH}}(1)$, 1 ^1H seul) de doublet ($J(2)=7.6 \text{ Hz}=J_{\text{PH}}(2)$, 1 ^{31}P seul)

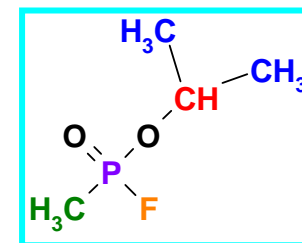
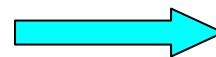
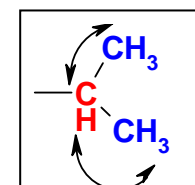
à 1.63 ppm : doublet ($J(4)=18.7 \text{ Hz}=J_{\text{PH}}(1)$, 1 ^{31}P seul) de doublet ($J(5)=5.7 \text{ Hz}=J_{\text{FH}}$, 1 ^{19}F seul)

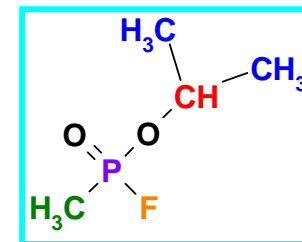
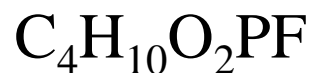


J_{PF} doit être retrouvé sur le spectre ^{19}F



P-F





RMN ^1H	CH_3	CH	CH_3
$\delta(\text{ppm})$	1.37	4.9	1.63
intégrale	6	1	3
multiplicité	doublet ($J=6\text{Hz}$)	heptuplet($J=6\text{Hz}$) dédoublé ($J=7.6\text{Hz}$)	doublet($J=18.7\text{Hz}$) de doublet($J=5.7\text{Hz}$)

RMN ^{19}F	
δ	16716 Hz soit 59.28 ppm
intégrale	1
multiplicité	doublet ($J=1046\text{ Hz}$) déquadruplé ($J=5.7\text{ Hz}$)

RMN ^{31}P	
$\delta(\text{ppm})$	28.52
intégrale	1
multiplicité	Doublet ($J=1046\text{Hz}$) de quadruplet ($J=18.7\text{Hz}$) de doublet ($J=7.6\text{Hz}$)

J(Hz)	CH_3	CH	CH_3	P	F
CH_3		6	<HWHM	<HWHM	<HWHM
CH	6			7.6	<HWHM
CH_3				18.7	5.7
P		7.6	18.7		1046
F			5.7	1046	

HWHM : largeur à mi-hauteur de la raie

Remarque: les J_{CH} non accessibles *via* les spectres proposés

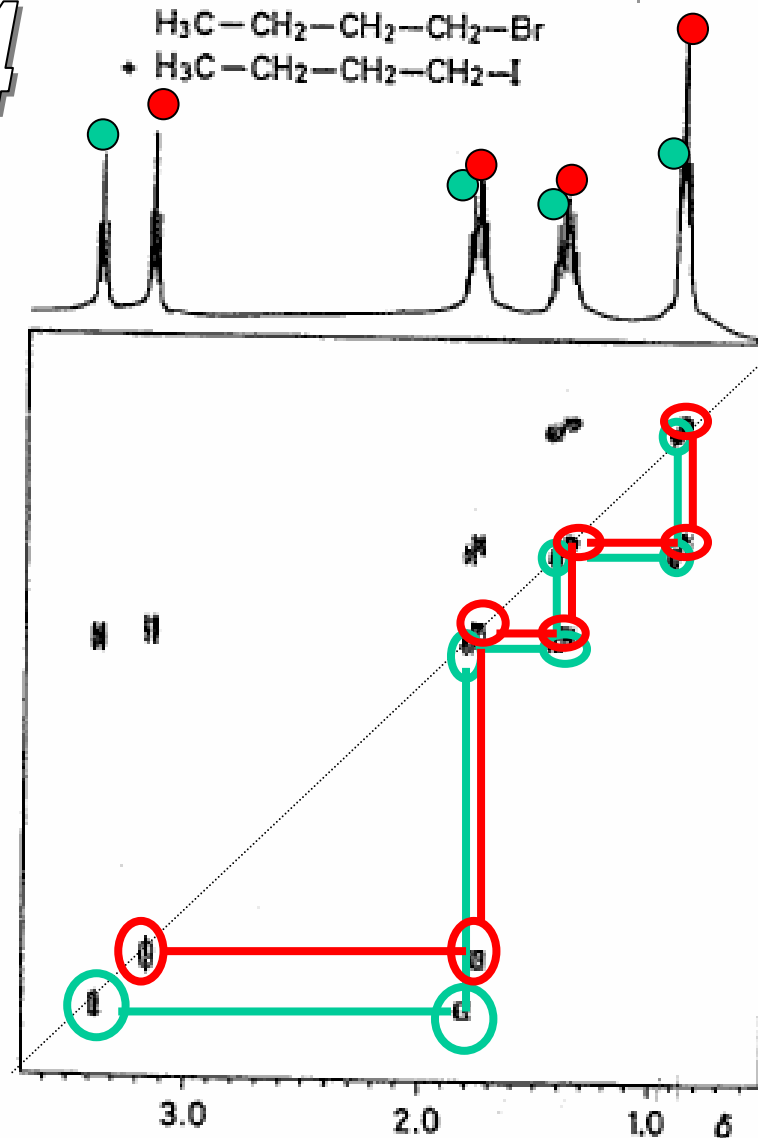
référence $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$: tétraméthylsilane ($\delta=0\text{ ppm}$)

référence ^{31}P : triphénylphosphate ($\delta=-17.8\text{ ppm}$)

référence ^{19}F : fluorobenzène ($\delta=-113.59\text{ ppm}$)

Interpréter la carte COSY ^1H - ^1H ci-dessous obtenue à 400MHz pour mélange quasiment équimolaire de bromure de n-butyle et d'iodure de n-butyle.

exercice 4

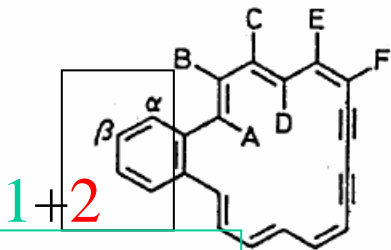


Br est plus électronégatif que l'I

Le CH_2 vicinal à l'hétéroatome est plus déblindé dans le dérivé bromé qu'iodé

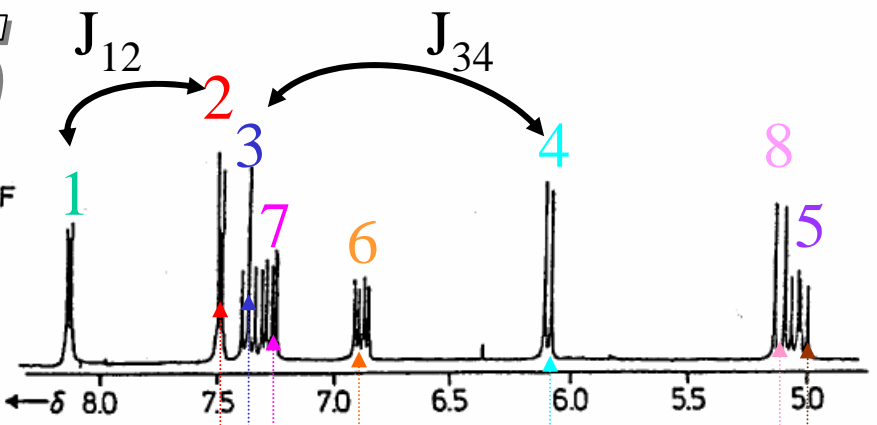
Interpréter le spectre COSY ^1H - ^1H ci-dessous, correspondant au 9,11-dihydrobenzoannulène-18.

exercice 5

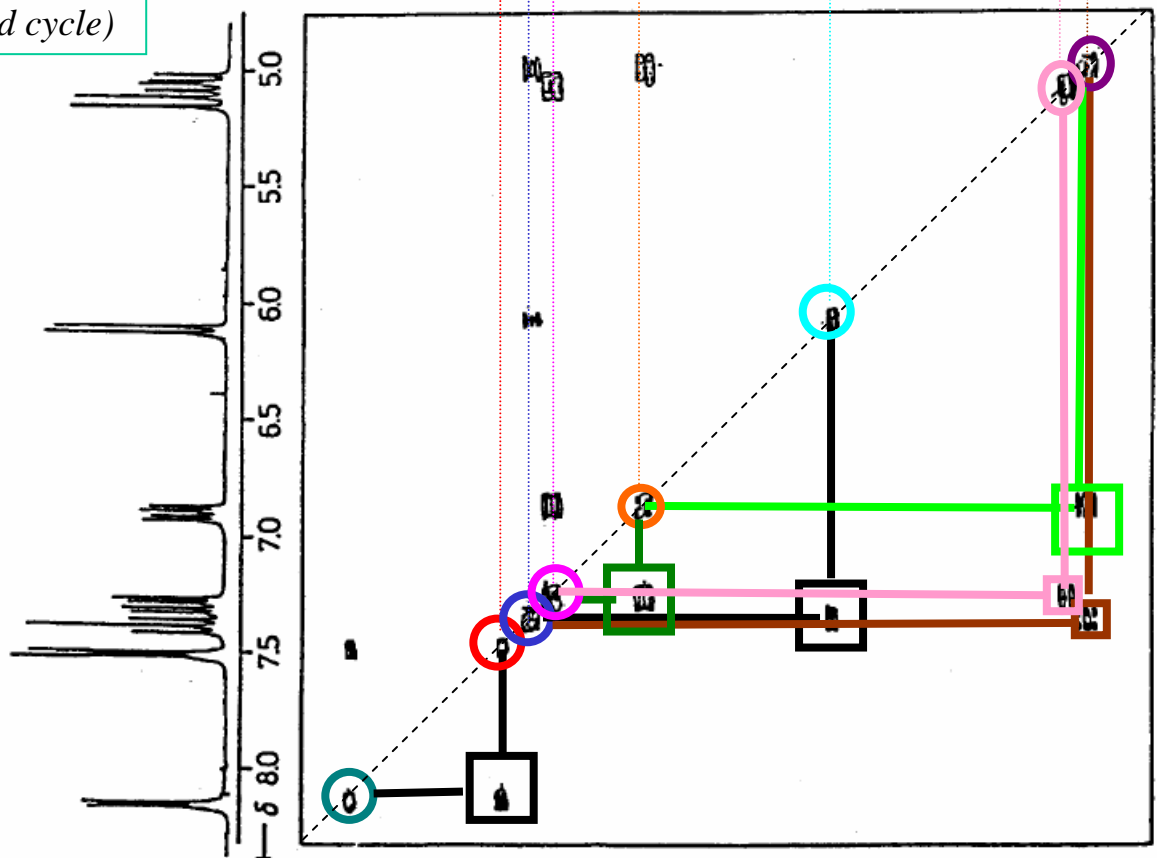


α plus déblindé que β
(effet du second cycle)

1= α
2= β



J_{34} J_{35}
 J_{56}
 J_{67}
 J_{78}

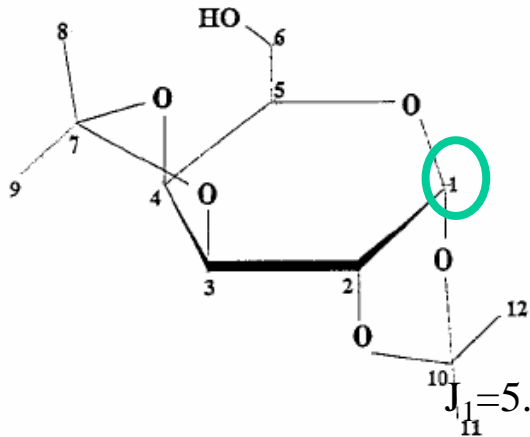


A \leftrightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow D \leftrightarrow E \leftrightarrow F

◆ seuls A et F présentent un unique couplage chacun (comme 4 et 8)
◆ A est à l'intérieur du cycle : plus blindé que F

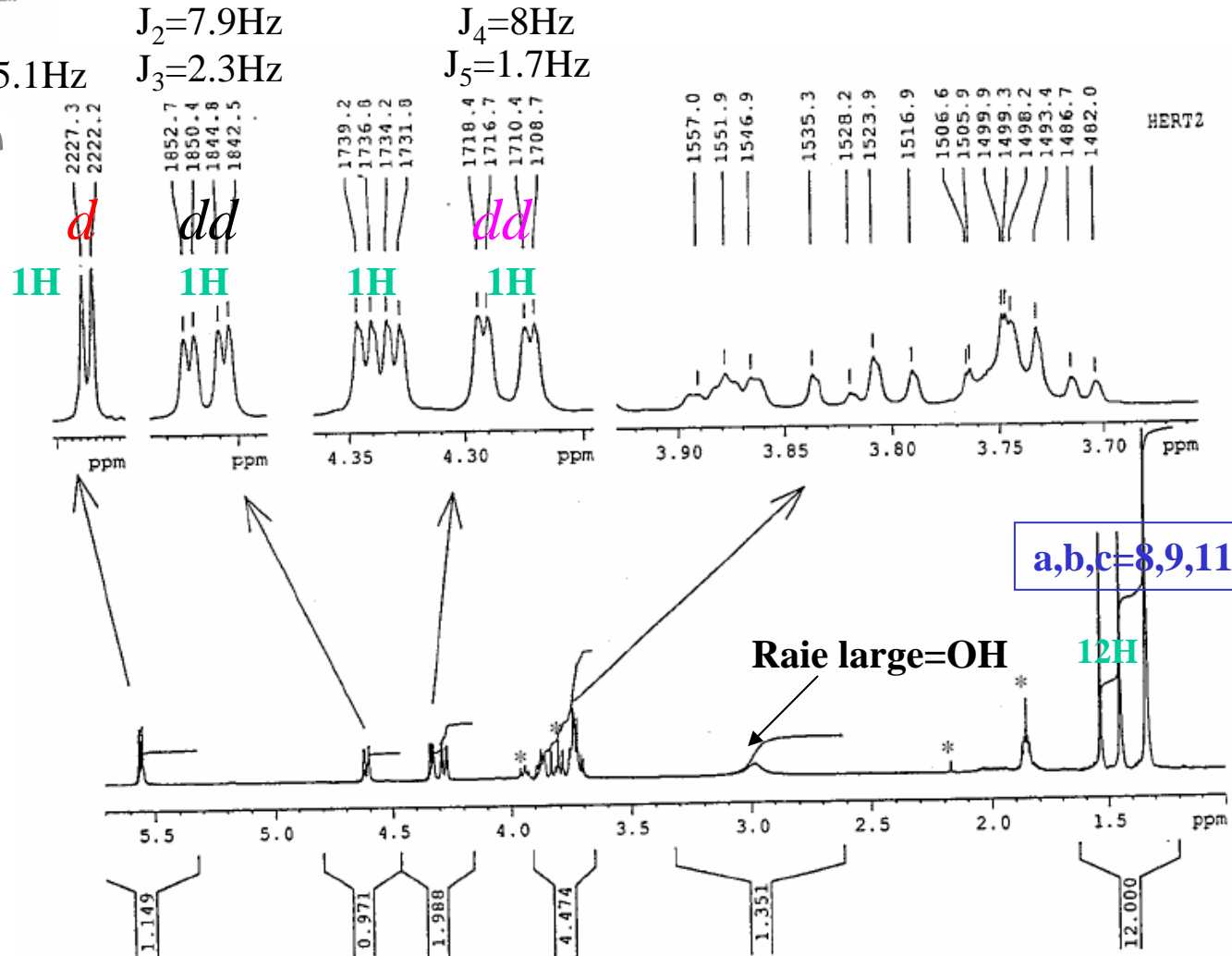
A=8
B=7
C=6
D=5
E=3
F=4

RMN H-1 à 400MHz



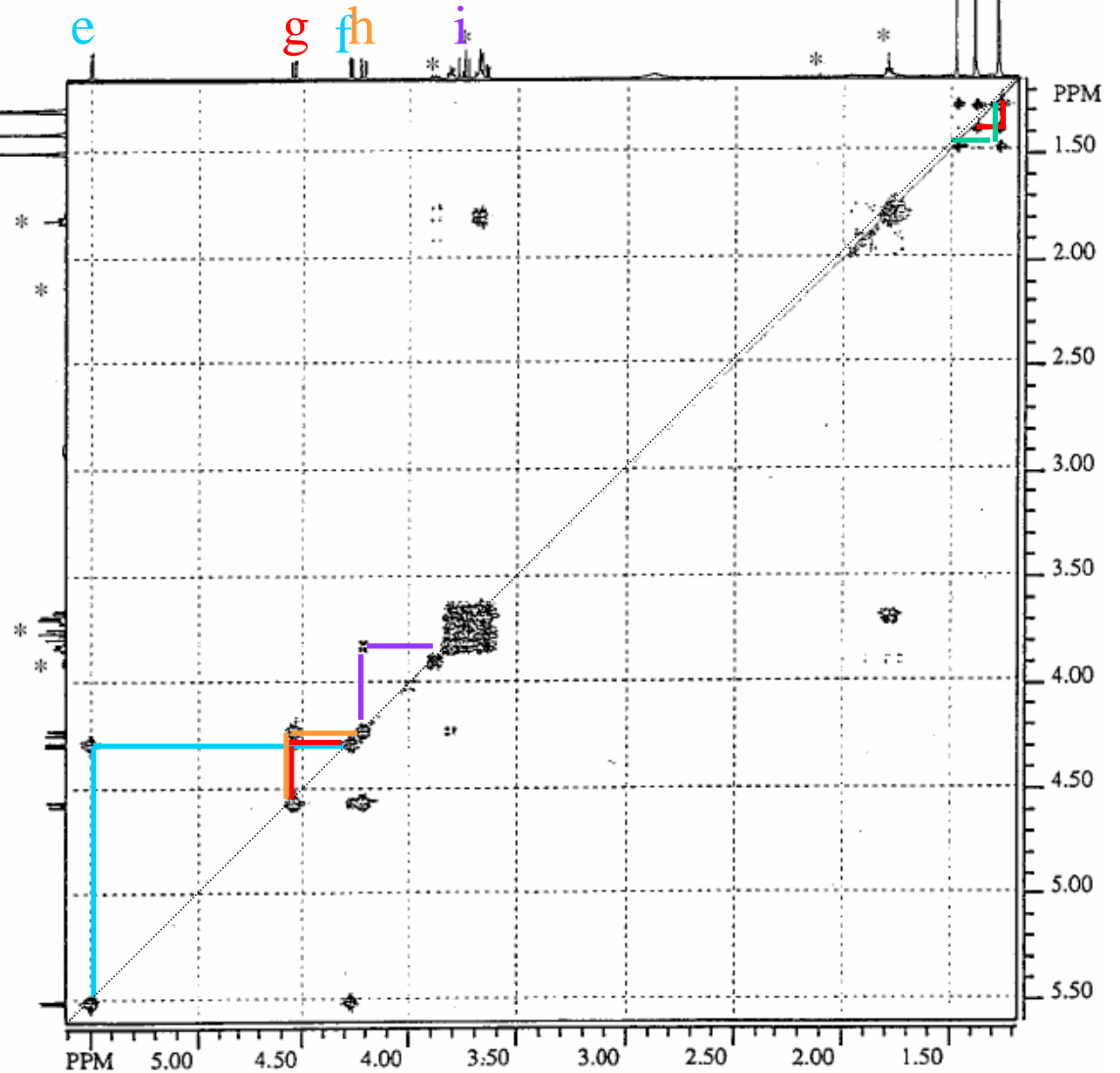
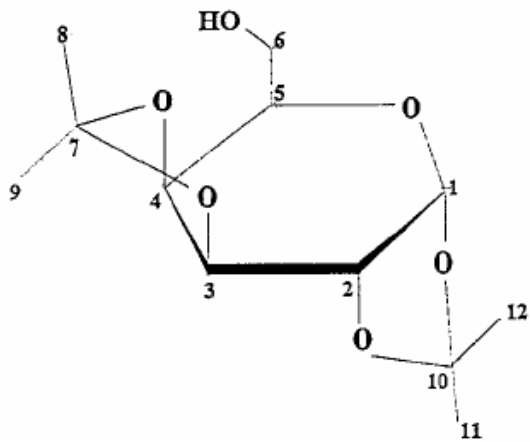
hypothèse: 1 le plus déblindé

exercice 6



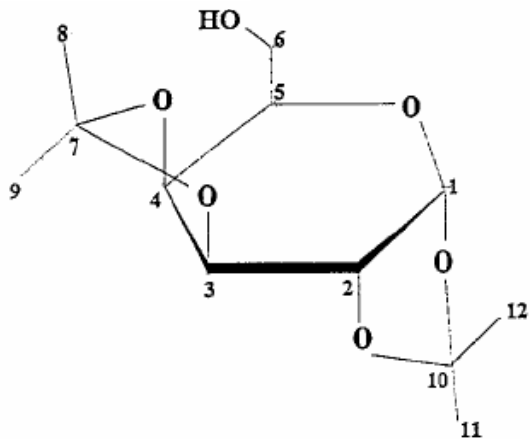
RMN H-1 à 400MHz: spectre COSY

exercice 6



RMN H-1 à 400MHz

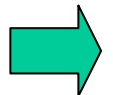
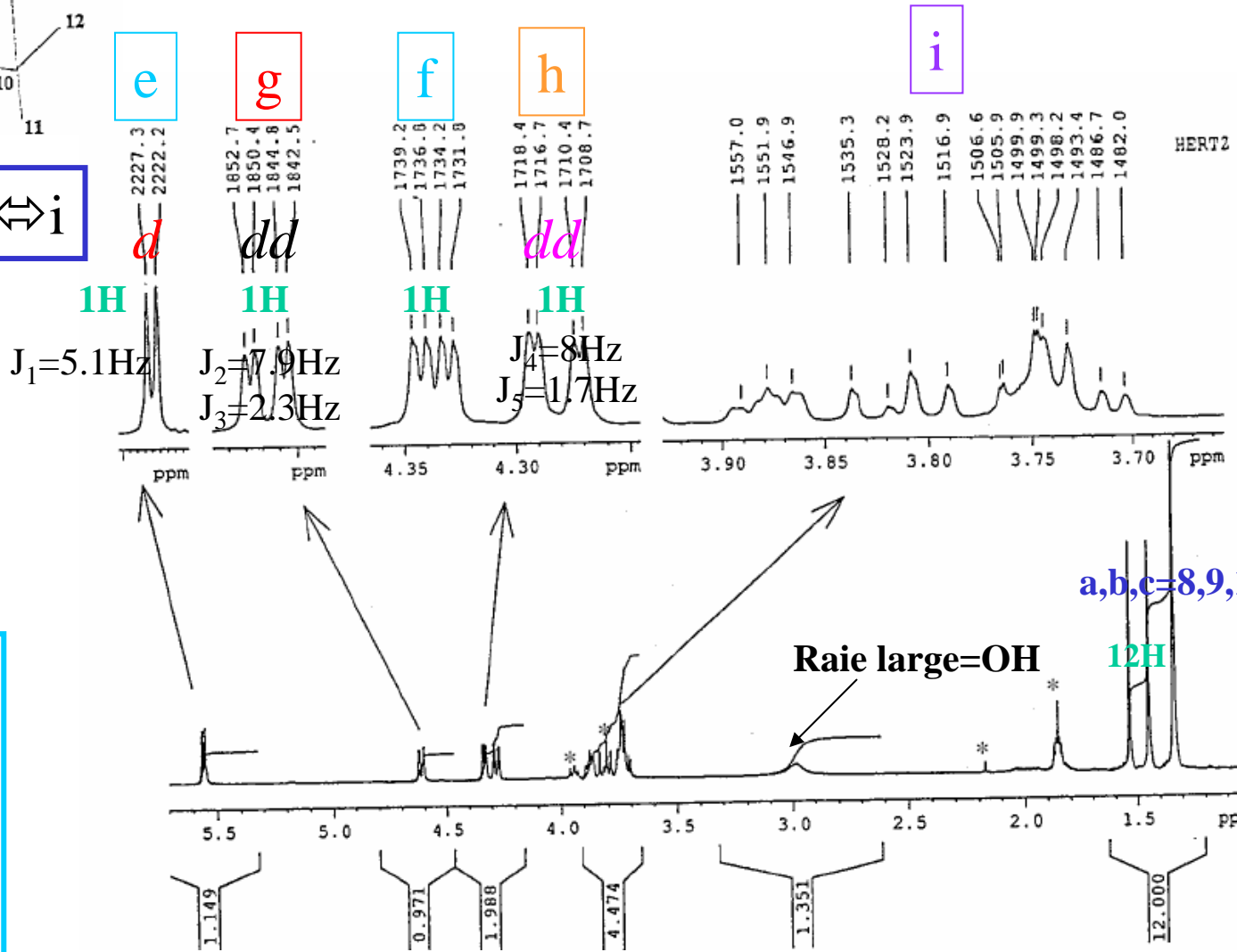
exercice 6



$e \leftrightarrow f \leftrightarrow g \leftrightarrow h \leftrightarrow i$

$J_1 = J_{ef}$
 $J_3 = J_{fg}$
 $J_2 \cong J_4 = J_{gh}$
 $J_5 = J_{hi}$

$e=1$
 $f=2$
 $g=3$
 $h=4$
 $i=5+6$



a,b,c=8,9,11,12

Raie large=OH