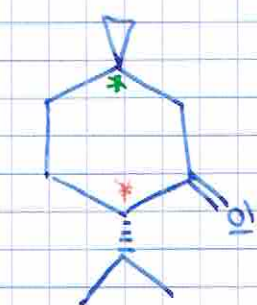


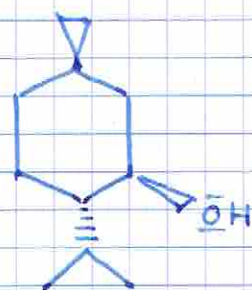
Chapitre 14 : Spectroscopie

exercice 1 : L'arôme de menthe

1.



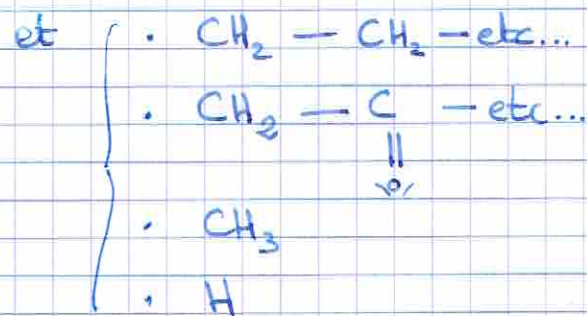
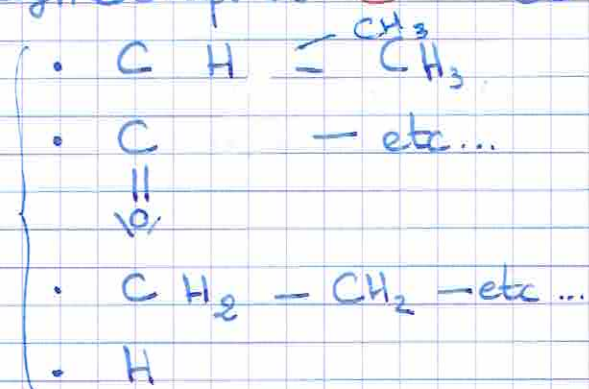
Menthone



(-)-Menthol

2. Sur la menthone, on a deux carbones -

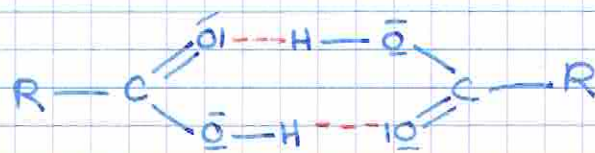
asymétriques C^* et C^* liés respectivement à :



3. Le (-)-menthol et le (+)-menthol sont images non superposables par un miroir situé dans le plan de la feuille : ils sont énantiomères.

4. Le spectre 1 contient un pic large centré vers 3300 cm^{-1} , il est caractéristique de liaisons $\bar{O}H$ associées par des liaisons hydrogène en solution : ce pic ne peut être présent que pour le menthol. Cette attribution de spectre est confirmée par le spectre 2 qui contient une raie caractéristique de la liaison $C=O$ à 1700 cm^{-1} , seulement possible pour la menthone.

1. 1. (c) Le spectre IR présente une bande d'absorption large caractéristique des acides carboxyliques associés par des liaisons H :



1. 2. (b) Le spectre RMN ^1H de l'acide propionique présente trois multiplets. Chaque de ces multiplets est produit par un groupe de protons équivalents.

1. 3. (a) Le singulet n'a pas d'hydrogène voisin (ou il est lié à O, N ou S très électronégatifs)

et (c) Le triplet indique deux hydrogènes voisins pour son groupe de protons équivalents.

et (d) Le quadruplet indique trois hydrogènes voisins pour son groupe d'atomes équivalents.

1. 4. (b) Le signal d'intégration effective trois sauts de hauteurs relatives 1, 2 et 3. Le nombre de protons responsables de ces sauts est donc un multiple de 6 (on n'a pas d'échelle normalisée pour ce signal)

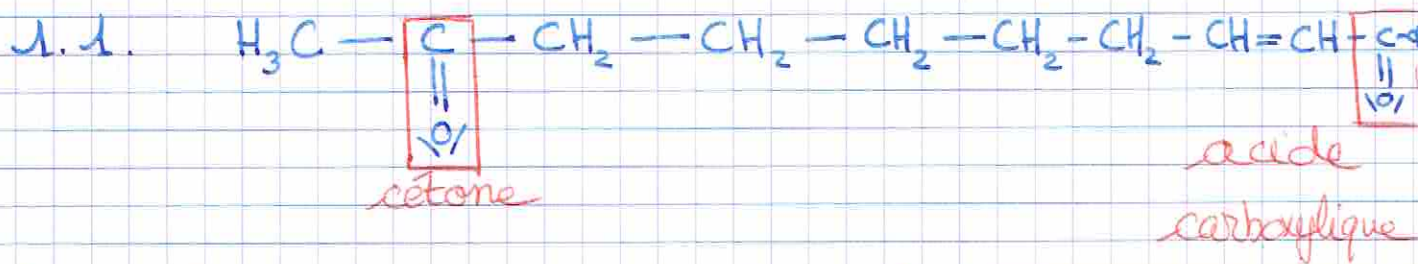
2. Les seules molécules avec 6 atomes d'hydrogène sont les molécules A et D. Seule la molécule D est un acide carboxylique, c'est donc elle l'acide propionique.

3. Il s'agit de l'acide propionique

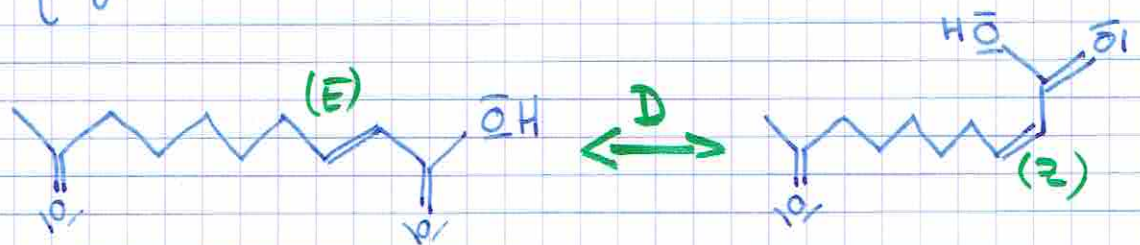
4. La formule brute de cet acide est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
de masse molaire $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16,0$
 $= 74,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- ce qui valide notre étude

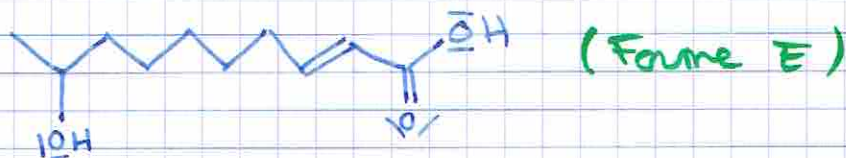
exercice 3:



1.2. Cette molécule possède deux stéréoisomères de configuration Z et E :



1.3. L'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque est, par analogie:



(On a substitué un groupe hydroxyle au groupe carbonyle, de préfixe "oxo".)

1.4. De même que précédemment, on a une diastéréoisomérisie Z/E. De plus on a un carbone asymétrique (qui porte - OH

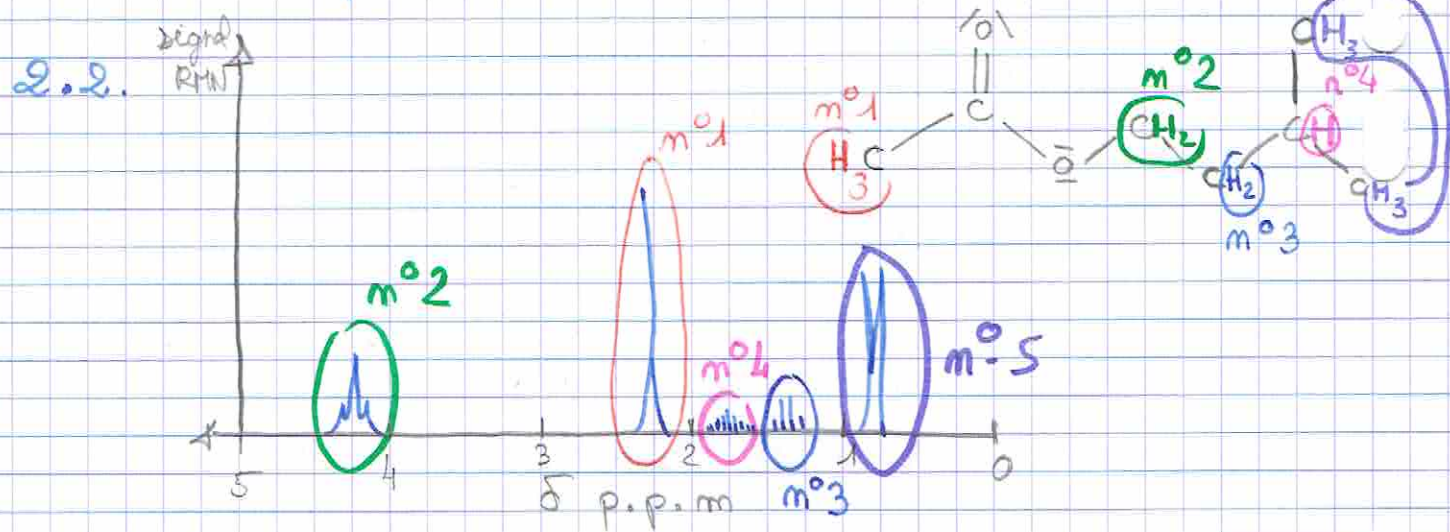
- OH
- H
- CH₃
- (CH₂)₅ (CH)₂ COOH)

Source de chiralité (car un seul C^*) [relation d'énantiomérie]

2. 1) Le fort pic d'absorption à 1250 cm^{-1} dans le spectre 1 est caractéristique d'une liaison C-O.

Il s'agit donc du spectre de l'éthanoate d'isoamyle.

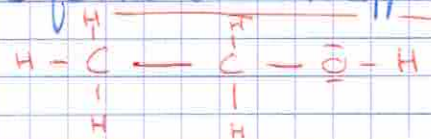
qui est la seule à posséder cette liaison. Le spectre 2 correspond donc à l'heptan-2-one



Il s'agit bien du spectre de la phéromone d'attaque car le multiplet m°4 est caractéristique du proton à 8 voisins au niveau de la ramification méthyle.

exercice 4 :

1. La molécule d'éthanol a pour formule développée :



2. cf protons entourés

3. On s'attend à 3 multiplets

4. > Les protons du groupe bleu ont deux voisins dans le groupe **vert**. On s'attend à ce qu'ils produisent un triplet

> Les protons **verts** ont trois voisins bleus, on s'attend à un quadruplet pour ce groupe. (⚠️ ne pas compter (H) parmi les voisins à cause de O)

> Le proton H a des voisins écrantés par O.

On s'attend à un singulet entre $\delta = 0.7$ et 5.5 ppm (cf table)

5. - Le spectre doit présenter un singulet à 11,5 ppm incompatible avec un alcool.

- Le spectre doc6 présente des signaux qui n'ont pas les multiplicités attendues.
- Le spectre doc3 présente des signaux qui ont les multiplicités attendues, aux déplacements chimiques attendus. C'est donc le spectre de l'éthanol recherché.

6. La substance 3 possède le pic large centré autour de 3200 cm^{-1} caractéristique d'une liaison O-H d'un acide carboxylique (nombre d'onde abaissé % alcool). De plus le pic vers 1750 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison $\text{C}=\text{O}$. Il s'agit d'un acide carboxylique.

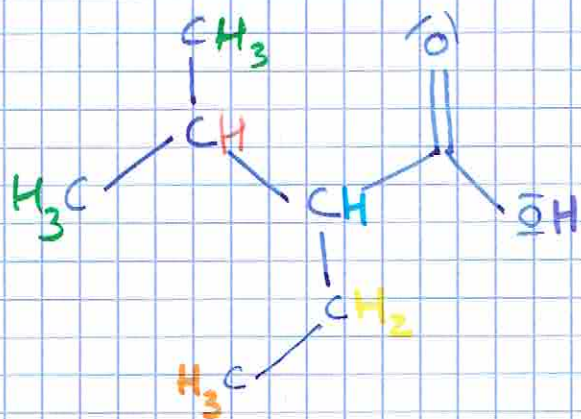
N.B. : Pour les alcools le pic O-H lié ne recouvre pas le pic O-H libre

• Pour les acides carboxyliques, la liaison O-H est affaiblie par le groupe $\text{C}=\text{O}$ voisin, le pic O-H libre se retrouve confondu avec le pic large O-H lié. On ne fait donc pas la différence, ni bien qu'on ne précise pas lié/libre.

7. L'acide oléique comporte une double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui devrait absorber vers 1640 cm^{-1} . On ne l'observe pas ici

8. Complétons le tableau suivant pour l'étude du spectre RMN

$\delta(\text{ppm})$	hauteur du pic	# de ^1H équivalents	allure du signal	# de voisins	Groupe d'atomes
11,5	1	1	singulet	0 ou 9 M/s...	OH
2,4	1	1	quadruplet	3	CH
1,8	1	1	octuplet	7	CH
1,5	2	2	quintuplet	4	CH ₂
0,9	3	3	triplet	2	CH ₃
0,8	6	6	doublet	1	CH ₃ CH ₃



(Protons équivalents de l'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque)
Son spectre est le spectre de l'espèce 3.

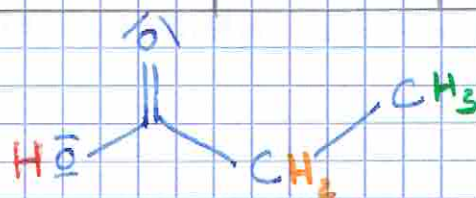
9. Le spectre de la substance 2 contient un singulet à $\delta = 12,0 \in [10,5; 12,5]$ ppm caractéristique du proton d'un ²groupe ²COOH, très déblindé par les atomes d'oxygène électronegatifs du groupe.

10. Analysons le spectre plus en détails :

δ (ppm)	hauteur du pic	# de protons équivalents	allure du signal	# de voisins ou écrantés par O, N, S...	Groupe de protons équivalents
12,0	2	1	singulet	aucun	COOH
2,3	4	2	quadruplet	3	CH ₂
1,0	6	3	triplet	2	CH ₃

La molécule recherchée est

L'acide propanoïque :



Afin de déterminer qu'un pic de 2 correspondait à 1 proton nous avons d'abord essayé de passer en revue les diacides proposés : aucun ne pourrait justifier les multiplets observés. Or on en a déduit que l'on avait affaire à un acide simple.

11. La boisson retrouvée dans la cruche contenait de l'éthanol, de l'acide propanoïque, de l'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque et de l'eau, disparue à la distillation. La cruche contenait du rhum!
Orlém - miam!