

TDO – Révisions spectroscopies

1. Identification de molécules

① $C_4H_{10}O_2$: $n_I = \frac{4 \times 2 + 2 - 10}{2} = 0 \Rightarrow$ pas de cycle ou de liaisons multiples.

2 fonctions présentent des liaisons simples C-O : $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcool} \\ \text{éther-oxyds.} \end{array} \right.$

Spectre IR : pas de fonction alcool (absence de bande vers 3300 cm^{-1}).
 \rightarrow A possède donc 2 fonctions éthersoxyds.

Spectre RMN

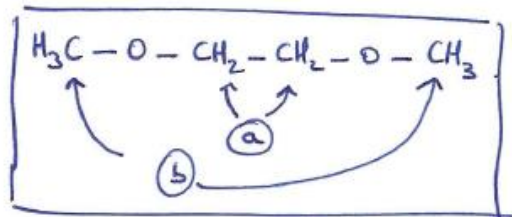
	nbc	δ	couplage	conclusion
a	4	3,6 ppm	singulet	non couplé
b	6	3,4 ppm	singulet	non couplé.

Courbe d'intégration : $\frac{h_b}{h_a} = \frac{3}{2} = 1,5$ or $\frac{h_b}{h_a} = \frac{N_b}{N_a} \Rightarrow \begin{cases} N_b = 1,5 N_a \\ N_b + N_a = 10 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} N_b = 6 \\ N_a = 4. \end{cases}$

L'absence de couplage peut venir du fait que :

- soit les groupes de H n'ont pas de H sur les carbones voisins.
- soit les groupes de H ont des H magnétiquement équivalents à eux ou le carbone suivant.

Ici,



Pas de couplage ici car :
 - CH_3 : pas de voisins
 - CH_2 : voisins de H équivalents à eux.

Vérification : oxygène a 1 fort effet déblindant (très électronegatif)
 \Rightarrow les H sont alors très déblindés.

Des les champs, CH_3-OR : 3,3 ppm - CH_2-OR : 3,5 ppm : OK.

② B: $C_4H_8O_2$: $n_I = \frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1 \Rightarrow 1$ double liaison ou 1 cycle.

Spectre IR: fonction acide carboxylique
 } - vibration O-H large (2500-3500 cm^{-1})
 } - vibration $C=O$ vers 1700 cm^{-1} .
 } c'est l'insaturat

Spectre RMN

	Nbe	δ (ppm)	Couplage	Conclusion
a	1H	11,9	singlet	-COOH
b	2H	2,4	triplet	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -
c	2H	1,7	multiplet	
d	3H	1,0	triplet	

\Rightarrow le reste de la molécule est sans insaturat.

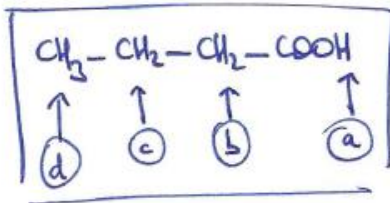
Signal a: seul les H de -COOH donnent 1 dept chimique voisin pt

Signal c: difficile de voir le nombre de pics

Signal d: c'est 1 groupe de 3H qui ont 2 voisins: $\underline{CH_3}-CH_2$?

Signal b: c'est 1 groupe de 2H qui ont 2 voisins: $CH_2-\underline{CH_2}$

à retenir.



acide butanoïque.

Vetx: $-CH_2-COOH$

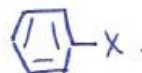
\uparrow Table: 2,2 ppm (ici 2,4 ppm)

③ $C_9H_{10}O_2$: $n_I = \frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5$ insaturations \Rightarrow hypothèse: 1 cycle benzénique (4 insat) + 1 double liaison (1 insat)

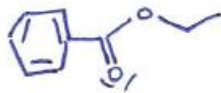
- Cycle aromatique \rightarrow confirmé par RMN (8 x 7-8 ppm: H sur cycle arom.)
- Double liaison $C=O$: bande IR à 1710 cm^{-1} .

	Nbe	δ (ppm)	Couplage	
a	2H	8,0	multiplet	} seul visible \rightarrow difficile à exploiter (seul nombre)
b	3H	7,4	multiplet	
c	2H	4,3	quadruplet \Rightarrow 3H voisins	} couplés ensemble: CH_2-CH_2- ?
d	3H	1,2	triplet \Rightarrow 2H voisins	

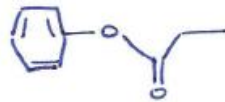
Il y a 5H aromatiques \Rightarrow 1 seul substituant sur le cycle benzénique.



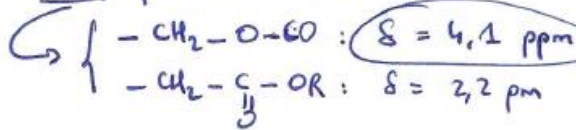
la seule fonction présentant 2 O et 1 liaison $C=O$ est ici la fonction ester.



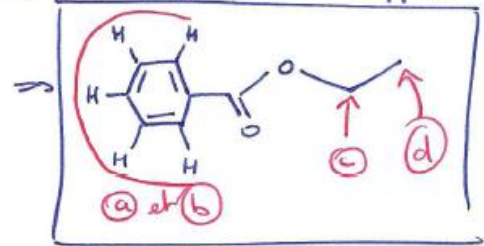
ou



les tables permettent de brancher :



ici le CH_2 sort à 4,3 ppm.



④ D: $C_7H_{12}O_4$: $n_I = \frac{7 \times 2 + 2 - 12}{2} = 2$ insaturat.

$1740 \text{ cm}^{-2} \Rightarrow$ bande de vibration d'élongation $C=O$.
 $1200 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ doit être 1 liaison $C-O$ } on pense à un ester.

la courbe d'intégration donne les proportions des \neq types de H mais la somme ne donne pas 12H ($2H + 4H + 3H = 6H$).

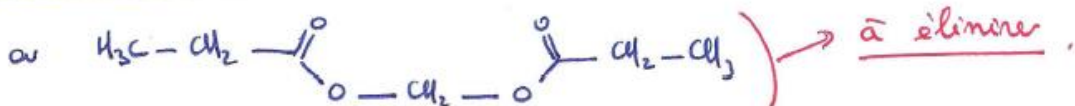
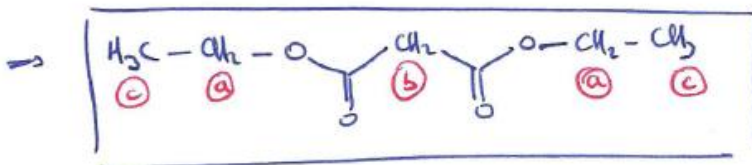
\Rightarrow la molécule doit être symétrique. $\Rightarrow 4H + 2H + 6H = 12H$.

2 groupes CH_2 \leftarrow \downarrow \leftarrow 2 groupes CH_2
 1 groupe CH_2

Mbc	δ (ppm)	Caractères	
a	2x2H	4,2	quadruplet
b	2x1H	3,2	singulet \Rightarrow isolé
c	2x3H	1,2	triplet

carpés : 2H avec 3H voisins
3H avec 2H voisins.

\Rightarrow groupements éthyloxy : $-CH_2-CH_3$.



\uparrow sortirait beaucoup + haut que 3,2 ppm.

car 1 seul O a déjà un fort effet déblindant

$-CH_2-OR : \delta = 3,5 \text{ ppm}$.

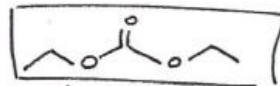
or ici, CH_2 est entouré de 2 O \Rightarrow les effets déblindants se cumulent \Rightarrow sortirait au-dessus

de 3,5 ppm (ici, 3,2 ppm)

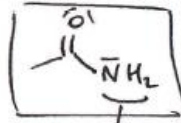
2. Identification de molécules organiques

① $C_5H_{10}O_3$: 1 insaturat

le spectre RMN montre la symétrie de la molécule ($4H/6H = 2CH_2$ et $2CH_3$).



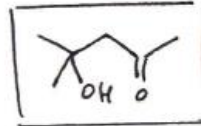
② C_2H_5NO : 1 insaturat :



conjugaison $\bar{N}/C=O$
 \Rightarrow abaissement position \bar{C} .

\hookrightarrow bande à 3350 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} .

③ $C_6H_{12}O_2$: 1 insaturation



⑤ IR : présence de $C=O$ et $C=C$. (et $C-O$: bande forte vers 1300 cm^{-1})

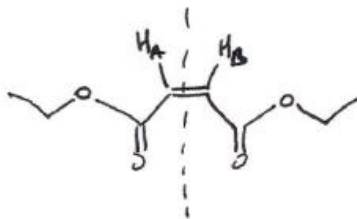
RMN : $1+2+3 = 6 \neq 12 \Rightarrow$ signaux d'intégration double

\Rightarrow molécule symétrique

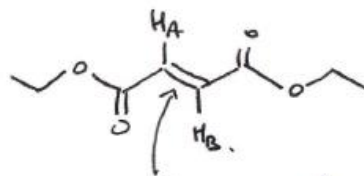
($1 \rightarrow 2H$; $2 \rightarrow 4H = 2CH_2$; $3 \rightarrow 6H = 2CH_3$)

Signal vers $6,7\text{ ppm}$: H portés par la double liaison $C=C$ (et déblindés par la proximité des fonctions esters)

couplés dans un groupe éthyle (triplet/quadruplet).



ou



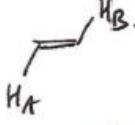
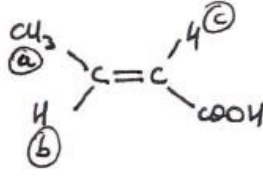

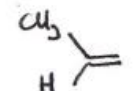
centre de symétrie.

Quelle que soit la configuration (Z ou E), les $2H$ (H_A et H_B) portés par la double liaison $C=C$ sont non couplés (échangeables par symétrie).

3. Configuration de l'acide crotonique

① $\delta_{\text{COOH}} > 9 \text{ ppm}$.

② H acide \rightarrow échangeable \rightarrow le signal disparaît en présence d'eau lourde D_2O .

③ Couplage à $15,4 \text{ Hz}$ \rightarrow  \Rightarrow configuration (E) 
 $1,7 \text{ Hz}$ \rightarrow 
 $6,7 \text{ Hz}$ \rightarrow 

④: Couplage avec 1 H_b à $6,7 \text{ Hz}$ (doublet), puis avec 1 H_c à $1,7 \text{ Hz}$ (doublet) \rightarrow doublet de doublets à $\delta = 2,0 \text{ ppm}$.

⑤: Couplé avec 1 H_c à $15,4 \text{ Hz}$ (doublet) et avec 3 H_a à $6,7 \text{ Hz}$ (quart) \rightarrow doublet de quadruplets à $\delta = 6,3 \text{ ppm}$

⑥: couplé avec 1 H_b à $15,4 \text{ Hz}$ (doublet) puis avec 3 H_a à $1,7 \text{ Hz}$ (quadruplet) \rightarrow doublet de quadruplets à $\delta = 5,7 \text{ ppm}$.

