

ELEMENTS de CORRECTION du TD Chapitre A3 – Analyses spectroscopiques IR et RMN

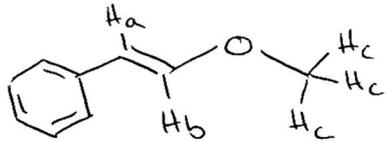
Exercice 4

$Ni = 9 \times 2 + 2 - 10 = 5$ insaturations. On peut

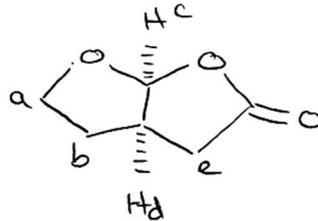
supposer la présence d'un cycle benzénique. On le vérifie en observant un multiplet intégrant pour 5H entre $\delta = 7$ et 7,5 ppm.

Les données IR nous font penser qu'il n'y a ni liaison O-H, ni liaison C=O

La dernière insaturation sera donc une C=C



	δ (ppm)	int	mult	
Hc	3,7	3	sing	non couplés
Ha	5,1	1	doubl	couplé à Hb
Hb	6	1	doubl	couplé à Ha (plus déblindé que Ha à cause du O)

Exercice 5

a $\rightarrow \delta = 4,00$ ppm
(couplés à 2b)

b $\rightarrow \delta = 2,00$ ppm
(couplés à 2a et 1d)

c $\rightarrow \delta = 6,10$ ppm (très déblindé par les 2O)
(non couplé)

d $\rightarrow \delta = 3,17$ ppm
(triplet de triplets "dédoublé")

e $\rightarrow \delta = 2,65$ ppm
(couplés à 1d)

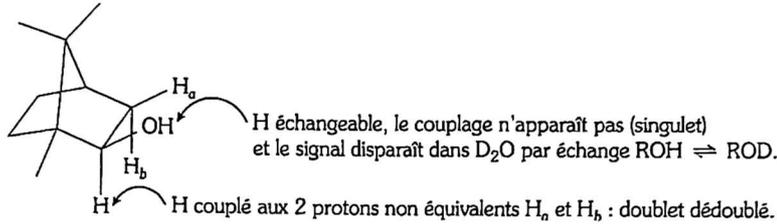
Exercice 6

1. a) En IR, on observe :

- une bande fine et intense vers 1700 cm^{-1} associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$;
- une bande large vers 3400 cm^{-1} associée à la liaison $\text{O}-\text{H}$ (alcool).

Le spectre A est donc celui de l'isobornéol et le spectre B celui du camphre.

b) Lors de la réduction, la molécule possède 2 H supplémentaires associés aux signaux décrits :



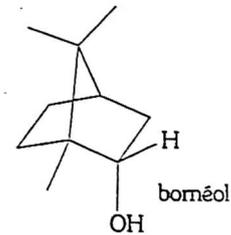
Le pont $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ bloque la conformation bateau du cyclohexane (pas d'interconversion conformationnelle). Les deux protons H_a et H_b ont donc en permanence des environnements différents et apparaissent non équivalents du point de vue de la RMN.

2. La réaction est quantitative (plus de camphre dans le milieu). Il peut se former un stéréoisomère : l'isobornéol de formule ci-contre.

Entre le bornéol et l'isobornéol, un seul C^* change de configuration : ils sont diastéréoisomères.

Bornéol et isobornéol (alcools) pouvant accepter et donner des liaisons H avec la plaque de silice (éluant moyennement polaire et aprotique) sont plus retenus que le camphre (cétone).

Le groupe hydroxy- du bornéol, plus extérieur à la molécule, est moins encombré et interagira plus facilement par liaisons hydrogène avec la silice que le groupe hydroxy- de l'isobornéol. Le bornéol est donc plus retenu que l'isobornéol.



3. a) Le 25 est relatif à la température (25°C) et le D à la longueur d'onde (raie D du sodium à 589 nm), utilisées pour les mesures.

b) La loi de Biot s'écrit, pour le mélange :

$$\alpha = \ell [C_1 [\alpha_1]_D^{25} + C_2 [\alpha_2]_D^{25}]$$

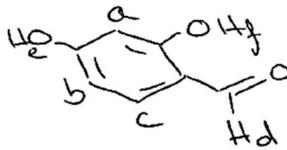
En divisant par la concentration totale en $\text{C} = \frac{0,50}{25} = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, on fait apparaître la fraction molaire x_1 en (-)-isobornéol :

$$\frac{\alpha}{C} = \ell [x_1 [\alpha_1]_D^{25} + (1 - x_1) [\alpha_2]_D^{25}], \text{ soit } x_1 = \frac{1}{[\alpha_1]_D^{25} - [\alpha_2]_D^{25}} \left[\frac{\alpha}{\ell C} - [\alpha_2]_D^{25} \right] = 0,70.$$

On obtient donc 70 % de (-)-isobornéol et 30 % de (+)-bornéol dans le mélange.

c) Pouvant obtenir deux diastéréoisomères, l'un des deux est obtenu majoritairement, la réaction est donc diastéréosélective.

Exercice 7



$$\delta = 6,41 \rightarrow \text{H}_a \text{ couplé à } \text{H}_b$$

$$\delta = 6,49 \rightarrow \text{H}_b \text{ couplé à } \text{H}_a \text{ et } \text{H}_c$$

$$\delta = 7,35 \rightarrow \text{H}_c \text{ couplé à } \text{H}_b$$

$$\delta = 9,57 \rightarrow \text{H}_e$$

$$\delta = 9,66 \rightarrow \text{H}_d$$

$$\delta = 11,42 \rightarrow \text{H}_f$$

fortement déblindé car participe à une liaison H intramoléculaire avec l'aldéhyde