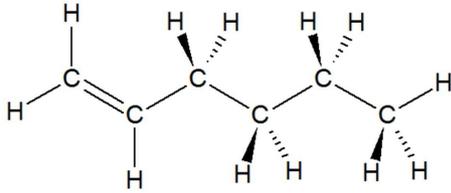


carbones :



Cette molécule comporte bien :

– des liaisons C_{tét} – H sur les atomes de carbone n°3 à

n°6;

- des liaisons C_{tri} – H sur les atomes de carbone n°1 et n°2;
- des liaisons simples C – C sur les quatre derniers atomes de carbone;
- une liaison double C = C entre les deux premiers atomes de carbone;
- et aucune liaison O – H.

On a donc identité exacte avec les liaisons identifiées dans la question précédente.

Exercice n°18 p. 106 – Utiliser un spectre pour identifier une fonction

1. Les molécules du composé B peuvent posséder :

- une liaison C_{tét} – H;
- une liaison C – C;
- une liaison O – H;
- une liaison C = O;
- une liaison C – O.

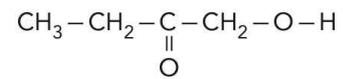
2. Le composé B peut présenter :

2.a. une fonction alcool;

2.b. une fonction cétone;

2.c. une fonction acide carboxylique ;.

3. La formule développée de la 1-hydroxybutanone est :



ce qui est conforme aux bandes observées.

Exercice n°20 p. 106 – Lire une table de données RMN

1. Valeurs des déplacements chimiques lus page 595 :

1.a. $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O}$: 1,4 ppm ;

1.b. $\text{CH}_3 - \text{Cl}$: 3,0 ppm ;

1.c. $\text{CH}_3 - \text{Ar}$: 2,3 ppm ;

1.d. $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{R}$: 3,3 ppm ;

1.e. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$: 2,2 ppm ;

1.f. $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$: 2,0 ppm.

2. Valeurs des déplacements chimiques lus page 595 :

2.a. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}$: 1,3 ppm ;

2.b. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$: 3,6 ppm ;

2.c. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$: 3,3 ppm ;

2.d. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Br}$: 1,7 ppm ;

2.e. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$: 4,1 ppm ;

2.f. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$: 4,3 ppm ;

2.g. $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N}$: 2,5 ppm.

3. Valeurs des déplacements chimiques lus page 595 :

3.a. $\text{C} - \text{CH} - \text{C}$: 1,5 ppm ;

3.b. $\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{H}$: 3,9 ppm ;

3.c. $\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{Cl}$: 1,6 ppm ;

3.d. $\text{C} - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$: 2,7 ppm.

Exercice n°21 p. 106 – Attribuer des déplacements chimiques

1. Le méthyle de gauche appartient à un groupe du type $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$, de déplacement chimique 2,0 ppm. Le méthyle de droite appartient à un groupe du type $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$, de déplacement chimique 3,7 ppm. On constate que ce dernier méthyle porte des protons plus déblindés (de déplacement chimique plus fort), étant plus proches d'un atome très électronégatif (l'oxygène O).

2. $\text{CH}_3 - \text{Br}$ est indiqué à 2,7 ppm. Quant aux protons portés par le groupe méthyle dans $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$, ils sont du type $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br}$, donné à 1,7 ppm.

À nouveau on constate que plus le groupe méthyle portant des protons est proche d'un atome électronégatif (ici le brome Br), plus ils sont déblindés, de déplacement chimique plus fort.

3. Les premiers protons appartiennent à un groupe du type $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}$, donné à un déplacement chimique de 3,4 ppm. Quant aux seconds protons, ils appartiennent à un groupe du type $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$, donné à 4,3 ppm.

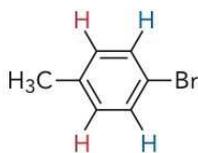
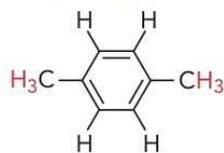
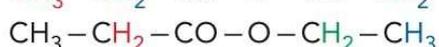
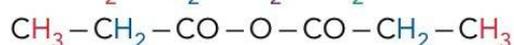
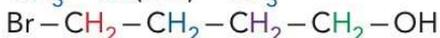
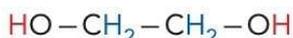
On constate que même à deux liaisons de distance, le groupe phényle $-\text{C}_6\text{H}_5$ (noté $-\text{Ar}$) provoque un déplacement chimique important.

4. Les premiers protons appartiennent à un groupe méthyne du type $\text{C} - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$, de déplacement chimique 3,9 ppm. Les seconds appartiennent à un groupe méthyne du type $\text{C} - \text{CH} - \text{N}$, donné à 2,8 ppm.

On constate que le déblindage dû à l'oxygène est plus fort que celui dû à l'azote, ce qui est logique sachant que l'oxygène est un atome plus électronégatif que l'azote.

Exercice n°22 p. 107 – Identifier des protons équivalents

1. Les protons équivalents sont de la même couleur :



2.a. 3 signaux ;

2.b. 2 signaux ;

2.c. 2 signaux ;

2.d. 1 signal ;

2.e. 4 signaux ;

2.f. 3 signaux ;

2.g. 3 signaux ;

2.h. 4 signaux ;

2.i. 6 signaux.

N'oubliez pas l'exercice résolu n°6 p. 103.

Exercice n°23 p. 107 – Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins

- (a) deux voisins donc fractionnement en trois pics, triplet ; (b) aucun voisin sur le C ne portant que d'autres carbones, donc un seul pic, singulet ; (c) un voisin donc deux pics, doublet.
- (a) seuls comptes les H portés par un C voisin, donc trois voisins, quadruplet ; (b) un seul voisin, doublet ; (c) aucun voisin, les autres H ne sont pas portés par des C voisins, donc singulet ; (d) attention piège, les

deux H montrés ne sont pas équivalents, on aura donc deux pics, chaque groupe de H équivalents a deux voisins donc des triplets.

- (a) six voisins, donc heptuplet ; (b) neuf voisins donc décuplet (pensez à décuplet vos efforts pour le prochain DS !) ; (c) aucun voisin donc singulet ; (d) trois voisins donc quadruplet.

Exercice n°24 p. 107 – Reconnaître des signaux par leur multiplicité

Pour ma description, je vais de gauche à droite le long de la molécule.

(a) porte six protons équivalents ayant un seul voisin donc formant un doublet, et un autre proton ayant six voisins formant un heptuplet. Cela est potentiellement compatible avec le spectre (II).

(b) porte deux protons équivalents ayant deux voisins dont un triplet, et deux autres protons équivalents ayant eux aussi deux voisins donc un second triplet. Aucun spectre

ne correspond.

(c) porte deux fois trois égal six protons équivalents ayant deux voisins donc un triplet, et deux fois deux donc quatre protons équivalents ayant trois voisins donc un quadruplet. Ceci est compatible avec le spectre (I).

(d) porte deux fois trois égal six protons équivalents, n'ayant aucun voisin, un singulet, qui ne correspond à aucun spectre ici.

Exercice n°33 p. 109 – Classe d'un alcool et RMN

- Propan-1-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
Propan-2-ol : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$;
Un éther-oxyde : $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

- 2.a.** Le propan-1-ol comporte, de gauche à droite, trois protons ayant deux voisins donc un triplet d'intégrale valant trois, deux protons ayant cinq voisins donc un sextuplet d'intégrale valant deux, deux protons ayant deux voisins donc un triplet d'intégrale valant deux, et un proton (du -OH) ayant deux voisins donc un

triplet valant un.

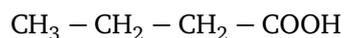
Le propan-2-ol comporte, de gauche à droite, deux fois trois protons équivalents (les -CH₃ extrêmes) ayant un voisin donc un doublet d'intégrale valant six, un proton ayant six voisins donc un septuplet (ou heptuplet) d'intégrale valant un, et un proton (du -OH) ayant un voisin donc un triplet valant un.

On constate que seul le propan-2-ol est compatible.

- 2.b.** Il s'agit d'un alcool secondaire.

Exercice n°32 p. 109 – Du spectre à la molécule

1. Si le composé A était l'acide butanoïque, de formule semi-développée :

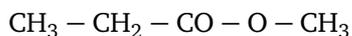


On aurait, de droite à gauche sur la molécule :

- un singulet pour le proton de $-\text{COOH}$;
- un triplet pour les protons de $-\text{CH}_2-$, qui ont deux voisins ;
- un sextuplet pour les protons de $-\text{CH}_2-$, qui ont cinq voisins, deux à droite, trois à gauche ;
- un triplet pour les protons de CH_3- , qui ont deux voisins à droite.

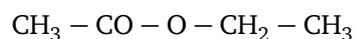
On constate, sans même tenter d'identifier les pics par leur déplacement chimique δ , qu'il manque un signal, le sextuplet. Donc il ne s'agit pas de l'acide butanoïque.

2. Le propanoate de méthyle a pour formule semi-développée :



Son spectre va être formé, en considérant les protons de droite à gauche sur la molécule, par un singulet, un quadruplet et un triplet. Un tel ensemble est à priori compatible avec le spectre proposé.

L'éthanoate d'éthyle a pour formule semi-développée :



Son spectre va être formé, en considérant les protons de droite à gauche sur la molécule, par un triplet, un quadruplet et un singulet. Un tel ensemble est à priori compatible avec le spectre proposé.

Pour les départager, cherchons les déplacements de deux singulets considérés : pour l'éthanoate d'éthyle, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$ est donné à 2,0 ppm dans le tableau page 595, alors que pour le propanoate de méthyle, $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$ est donné à 3,7 ppm. Le singulet est justement à 3,7 ppm sur le spectre, donc il s'agit de propanoate de méthyle.

Le n°39 p. 111 est corrigé à la fin du livre.

Exercice n°2 p. 122 – Identification spectrale de molécules organiques

(Cet exercice a initialement été donné à faire pendant les vacances de Toussaint 2012)

1. a. Formule brute de la molécule A : $C_8H_{10}O$;
Formule brute de la molécule B : $C_8H_{10}O$.
Ces deux molécules ont même formule brute mais des formules développées différentes, ce sont donc des isomères.
 - b. Le composé B est un alcool primaire, le groupement hydroxyle $-OH$ étant porté par un carbone fonctionnel tétraédrique. En revanche le composé A est un phénol, car le groupement hydroxyle est porté par un carbone fonctionnel trigonal, inséré dans un cycle aromatique.
 - c. Le composé C est un aldéhyde, son groupement fonctionnel $-C=O$ est le groupement carbonyle.
Le composé D est un acide carboxylique, son groupement fonctionnel $-COOH$ est le groupement carboxyle.
Le composé E est un ester, tel que l'indique la présence du groupe ester $-COO-R$ où le radical R est autre qu'un hydrogène.
2. a.