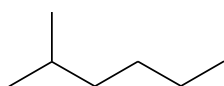


Corrigé exercice 1

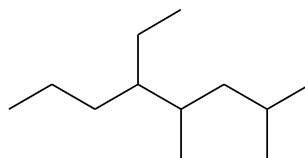
HYDROCARBURES

Représentation topologique et nomenclature

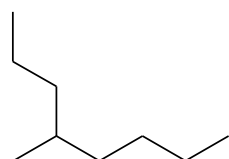
1) Alcanes



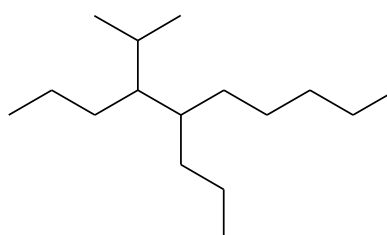
2-méthylhexane
 C_7H_{16}



5-éthyl-2,4-diméthyl-octane
 $C_{12}H_{26}$

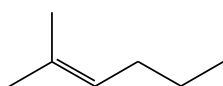


4-méthyl-octane
 C_9H_{20}

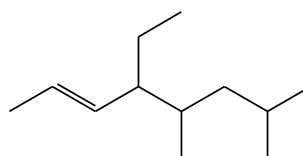


4-isopropyl-5-propyl-décane
ou 4-(méthyléthyl)-5-propyl-décane
 $C_{16}H_{34}$

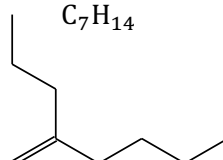
2) Alcènes



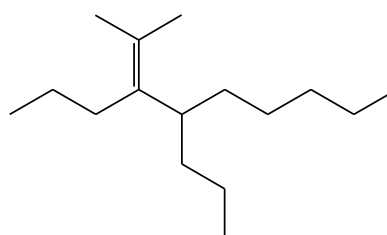
2-méthylhex-2-ène
 C_7H_{14}



(E)-4-éthyl-5,7-diméthyl-oct-2-ène
 $C_{12}H_{24}$

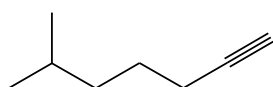


4-méthylidène-octane
 C_9H_{18}

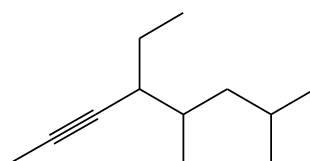


4-(méthyléthylidène)-5-propyl-décane
 $C_{16}H_{32}$

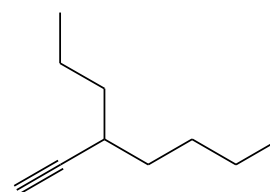
3) Alcynes



6-méthylhept-1-yne
 C_8H_{14}



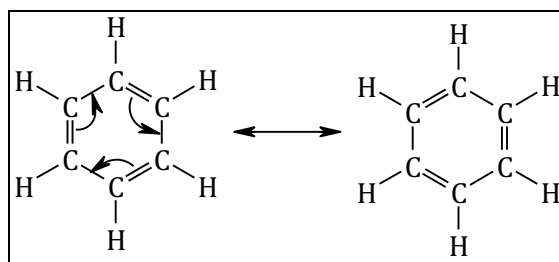
4-éthyl-5,7-diméthyl-oct-2-yne
 $C_{12}H_{22}$



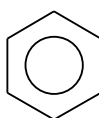
4-éthynyl-octane
 $C_{10}H_{18}$

Le benzène

4) Le benzène peut être décrit par deux formules mésomères équivalentes :



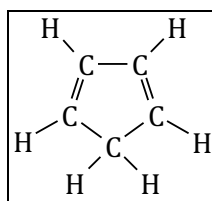
Ces deux formules mésomères sont de même représentativité, ce qui rend compte de l'**équivalence stricte** des six liaisons carbone-carbone du cycle ; elle sont toutes rigoureusement de même longueur et intermédiaires entre simple et double liaison comme le montrent les données expérimentales.



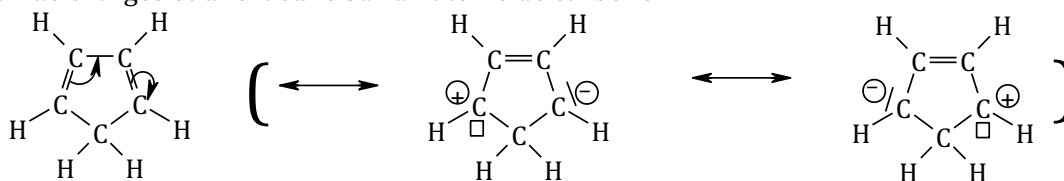
La notation de Robinson et Shortland est une représentation topologique (seules les liaisons C – C figurent) de l'**hybride de résonance** : le « noyau aromatique », c'est-à-dire le cercle figurant au centre de l'hexagone régulier, représente les trois doublets conjugués, **délocalisés** sur les six liaisons carbone-carbone.

Le cyclopentadiène

5) Structure du cyclopentadiène :



Les deux doublets sont conjugués, mais toute autre formule mésomère ferait apparaître une séparation de charges et une lacune sur un atome de carbone :



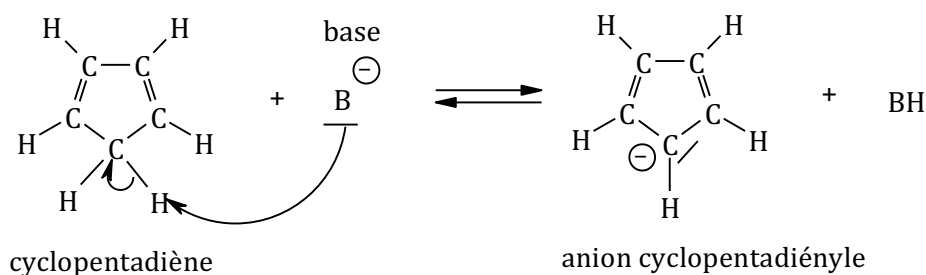
formules très peu représentatives
(à ne pas écrire a priori !)

Seule la formule sans séparation de charges représente correctement la molécule, celle-ci contient donc **deux liaisons doubles** et **trois liaisons simples** bien distinctes :

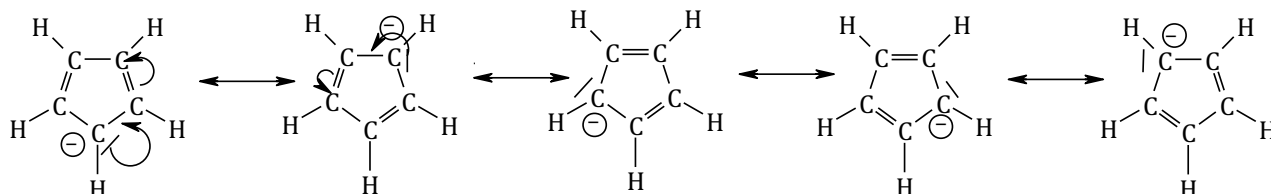
Les liaisons doubles sont plus courtes que les simples.

La molécule n'est pas aromatique seuls deux doublets sont conjugués.

6) En cédant un proton H^+ à une base, le cyclopentadiène est transformé en sa base conjuguée, l'anion cyclopentadiényle :



On constate alors que l'on peut écrire **cinq formules mésomères équivalentes** de cet anion :



On en conclut que les cinq liaisons carbone-carbone sont exactement de même longueur.

Le cycle contient **trois** doublets conjugués (on déplace tour à tour deux doublets de liaison double - doublets « pi » - et un doublet non liant) et il adopte une géométrie plane. Il respecte ainsi la règle de Hückel :

Le cyclopentadiène est un composé aromatique.

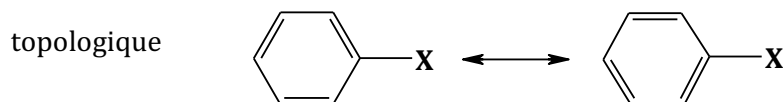
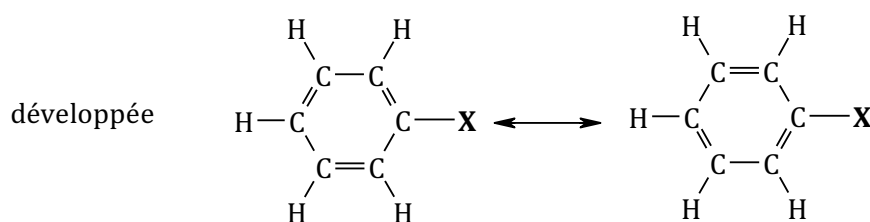
Cet anion est un pentagone régulier. On utilise également la notation de Robinson et Shortland pour le décrire, en y ajoutant la charge - au centre :



Quelques dérivés azotés du benzène

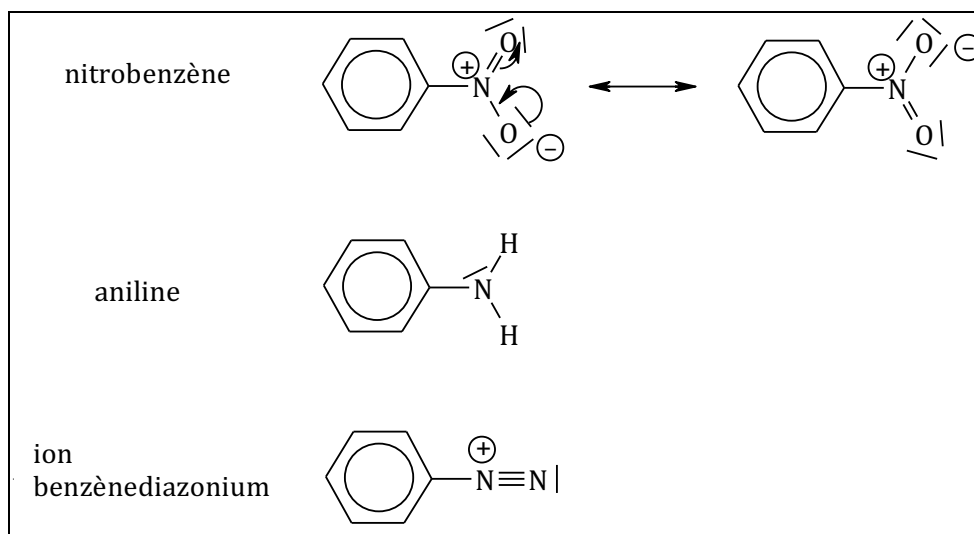
7) Dans toutes les molécules de cette question, le groupe C_6H_5 désigne le groupe **phényle**, c'est-à-dire le substituant dérivé du benzène, que l'on peut noter de différentes façons :

semi-développée C_6H_5-X ou $Ph-X$



Afin de ne pas répéter à chaque fois les deux formules mésomères, tout en gardant une bonne lisibilité

du cycle benzénique, on choisit ici la notation de Robinson et Shortland. On peut ainsi se concentrer sur l'écriture du substituant X selon Lewis, qui est visiblement l'objectif de cette question.



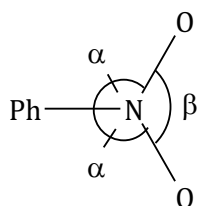
8) Dans le nitrobenzène, le type VSEPR autour de l'azote est AX_3 .

La géométrie est donc triangulaire plane. Les angles ne valent pas exactement 120° , car il y a deux types de liaisons :

- la liaison simple C – N ;

- les deux liaisons N – O **parfaitement équivalentes** (car la molécule est l'hybride des deux formules mésomères équivalentes), intermédiaires entre une simple et une double liaison, donc plus répulsives que la liaison simple C – N.

L'angle ONO est donc légèrement supérieur à 120° (valeur expérimentale : $123,2^\circ$) :



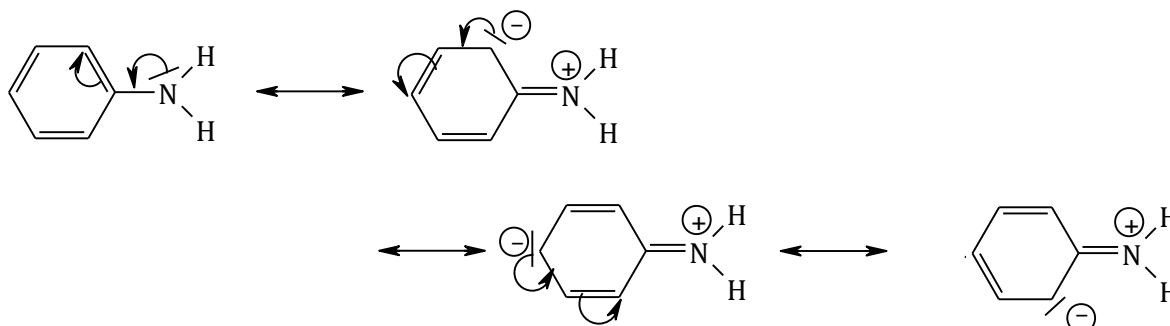
$$\alpha < \sim 120^\circ \text{ et } \beta > \sim 120^\circ$$

Dans l'aniline, le type VSEPR autour de l'azote est AX_3E_1 .

La géométrie est donc une pyramide à base triangulaire de sommet l'azote.

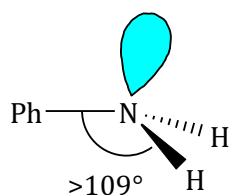
Le doublet non liant étant *a priori* plus répulsif que les liaisons simples, on pourrait s'attendre à des angles CNH et HNH mesurant moins de 109° . En réalité, cette valeur est supérieure !

Ce cas (difficile !) s'explique par le fait que le doublet libre de l'azote est partiellement délocalisé avec les doublets du cycle aromatique voisin :

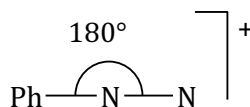


Les trois formules de droite sont très peu représentatives de l'aniline car il y a une séparation de charges. On ne les écrit donc pas en temps normal. Mais ces trois formules ont tout de même une petite contribution dans l'hybride. Or dans ces trois formules, il n'y a pas de doublet non liant autour de l'azote, les angles devraient donc y être de 120° !

En définitive, l'angle mesuré est légèrement supérieur à 109° (la valeur exacte est difficile à mesurer en raison d'oscillations de la molécule) :

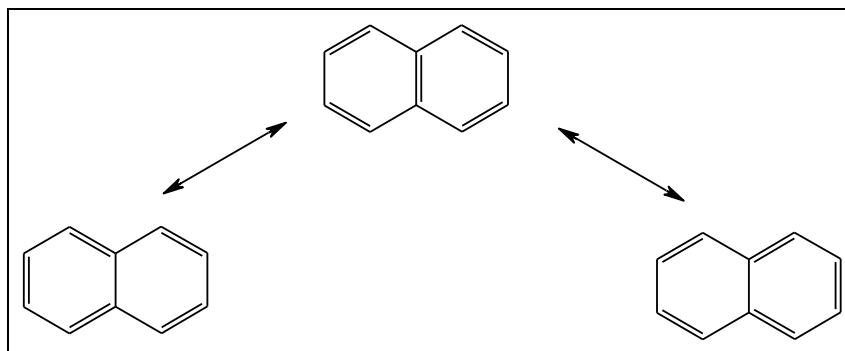


Dans l'ion benzènediazonium, le type VSEPR est AX_2 . La géométrie est linéaire.



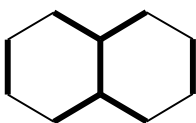
Le naphthalène

9) Comme dans le benzène, on peut déplacer (sur le papier) les liaisons multiples conjuguées, dans le cycle de droite ou dans le cycle de gauche :



10) Chacune des formules mésomères précédentes contribue probablement à peu près autant à la description de la molécule. On s'aperçoit ainsi qu'il y a deux types de liaisons dans le naphthalène :

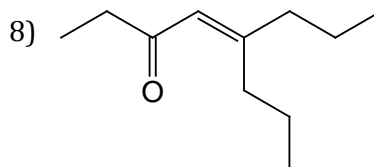
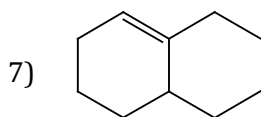
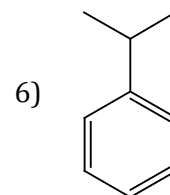
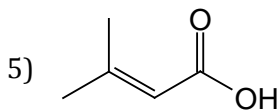
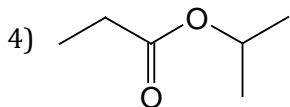
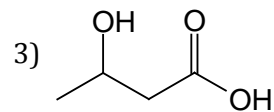
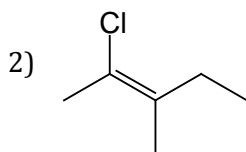
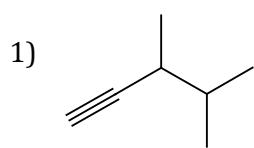
- celles (en gras ci-dessous) qui sont *simples* dans **deux** formules mésomères sur trois et *doubles* dans la troisième ;
- celles qui sont *doubles* dans **deux** formules mésomères sur trois et *simples* dans la troisième.



Les liaisons en gras ont donc davantage un caractère de liaison simple que de liaison double : elles sont donc **plus longues** (141,0, 142,1 et 142,5 pm) que les autres qui, au contraire, sont plus proches d'une liaison double que d'une liaison simple (136,1 pm).

Corrigé exercice 2

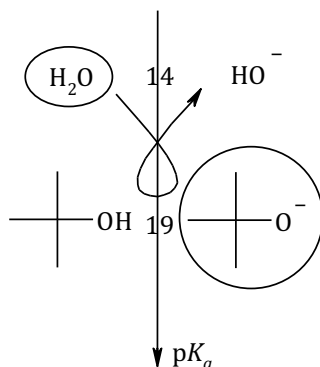
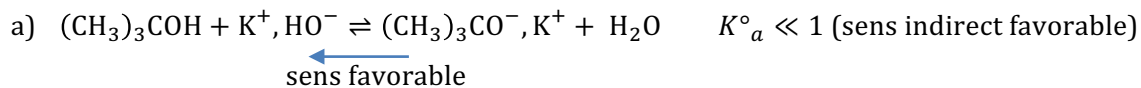
DU NOM À LA FORMULE...



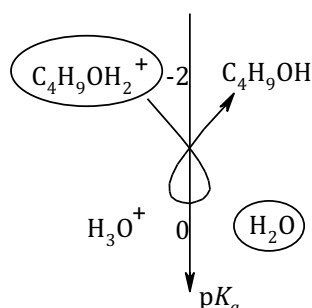
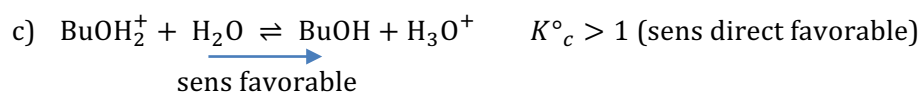
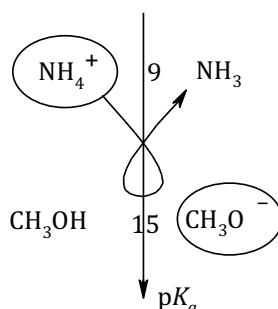
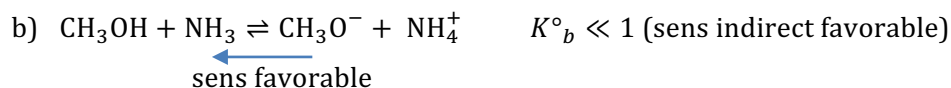
Corrigé exercice 3

ACIDITÉ ET BASICITÉ

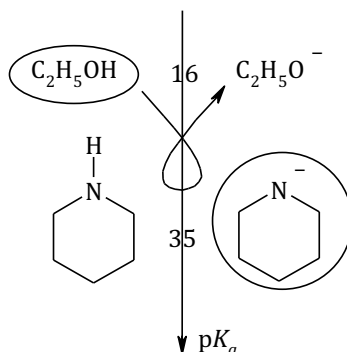
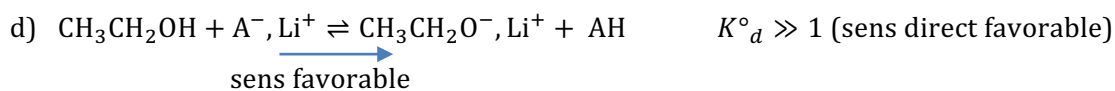
1) On place les couples mis en jeu sur une échelle de pK_a ; le sens favorable de l'équilibre correspond à la réaction de l'acide le plus fort avec la base la plus forte (espèces entourées ci-dessous).



Un alcoolate ne peut exister qu'à l'état de traces dans le solvant eau, c'est une **base forte dans l'eau**.

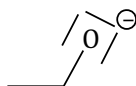


Un alcool protonné ne peut exister qu'à l'état de traces dans le solvant eau, c'est un **acide fort dans l'eau**.



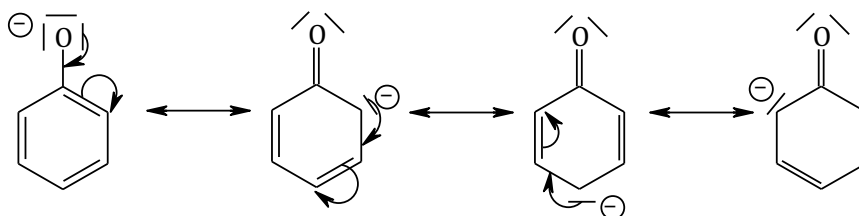
2) Dans cette question, il faut bien distinguer :

- l'alcool **aliphatique** (non aromatique), ici l'éthanol, de $pK_a = 15,9$: dans l'alcoolate, la charge négative est localisée sur l'oxygène, c'est une base forte, semblable à l'ion hydroxyde HO^- .

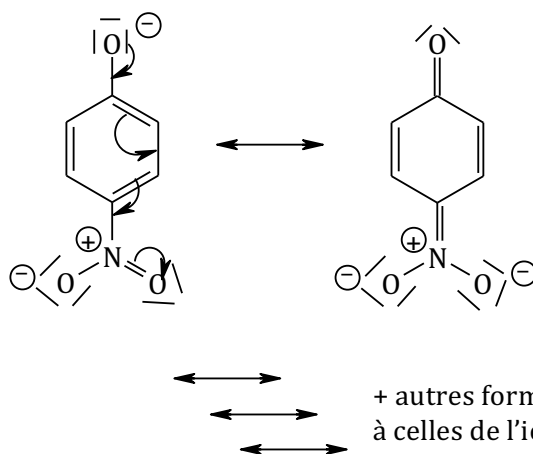


ion éthanolate
charge localisée
base forte

- le phénol et ses dérivés (alcools **aromatiques**). Dans ce cas, la charge négative de l'alcoolate est **délocalisée** vers le cycle par effet mésomère. Elle est donc moins forte sur l'oxygène, ce qui est un argument (parmi d'autres) qui interprète une basicité plus faible que celle de l'ion éthanolate :

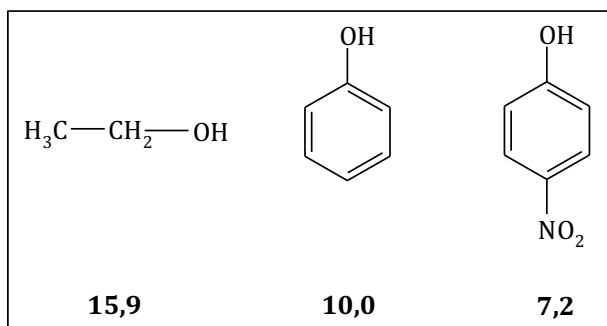


Pour le paranitrophénol, l'effet est accentué par l'existence d'une formule mésomère supplémentaire très représentative :



La base conjuguée est donc particulièrement stabilisée par mésomérie, c'est ce couple qui a le pK_a le plus faible de la liste : 7,2.

En conclusion, les pK_a sont :

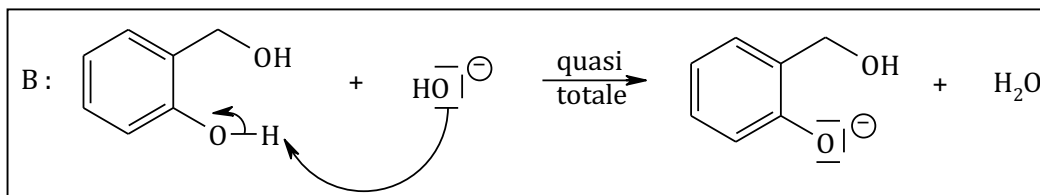


Remarque : on peut écrire aussi des formules mésomères sur le phénol et ses dérivés, mais il se crée des séparations de charge inverses à l'électronégativité, alors que ce n'est pas le cas quand on raisonne sur la base conjugué. C'est donc sur les phénolates que l'effet mésomère est le plus important.

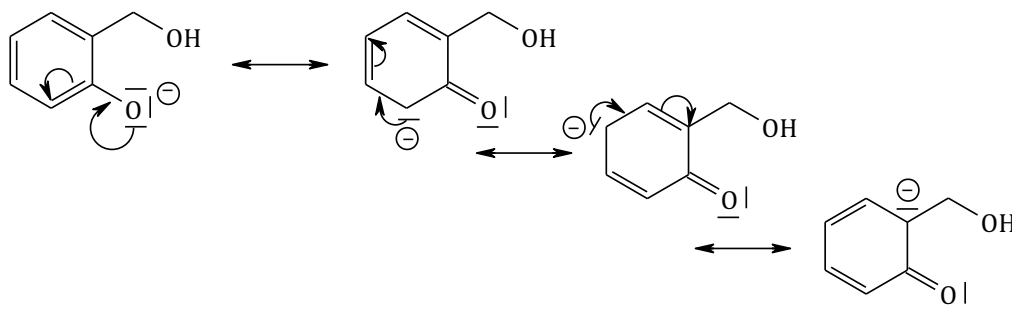
3) À nouveau, il faut bien distinguer dans cette molécule les deux types de fonctions alcool :

- le groupe OH situé sur le CH_2 est un **alcool aliphatique** (=non aromatique), de pK_a supérieur à 14 (les doublets non liants sur O ne sont pas conjugués avec les liaisons doubles du groupe phényle). L'alcoolate est une base plus forte que HO^- ; on ne peut donc pas déprotonner cette fonction par la soude.

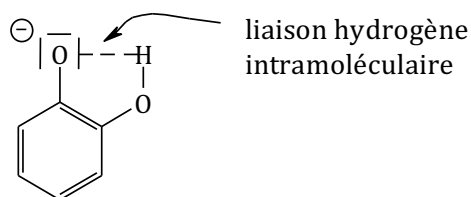
- le groupe OH connecté directement au groupe phényle : on retrouve un dérivé du **phénol**, alcool aromatique, **de pK_a voisin de 10**. Cet acide est donc déprotonné par la soude de manière quasi-totale et la base conjuguée peut exister en solution aqueuse.



On rappelle que la stabilité particulière de la fonction phénolate peut se justifier par la délocalisation de la charge négative par mésomérie :

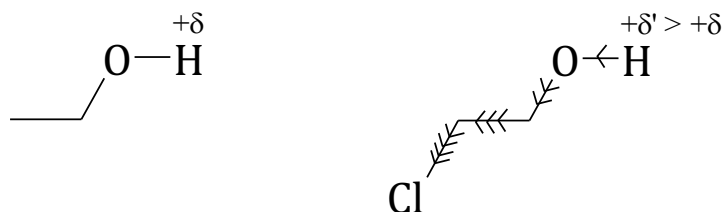


4) Le catéchol peut donner des liaisons hydrogène intramoléculaires, mais cela a peu d'influence sur la stabilité de la forme acide (ne change pas le caractère $+\delta$ de l'hydrogène non impliqué). Par contre, **la base conjuguée est stabilisée par la liaison hydrogène intramoléculaire** (particulièrement intense avec les anions). Ceci peut constituer un argument pour interpréter la valeur plus basse du pK_a .

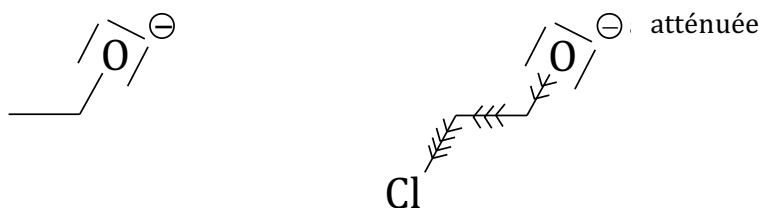


La base conjuguée de l'hydroquinone ne donne pas lieu à cet effet car les groupes hydroxyle sont trop éloignés.

5) Cette série met en évidence l'**effet inductif attracteur** de l'atome de chlore. L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène qu'il remplace, il attire à lui de la densité électronique ; cet effet se ressent le long de plusieurs liaisons, même s'il s'atténue avec la distance. Ici, il tend à renforcer la charge $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène acide, ce qui **renforce son acidité** :



L'effet sur la base conjuguée est encore plus net : en attirant les électrons, le chlore affaiblit quelque peu la charge négative portée par l'oxygène, ce qui **diminue la basicité de l'alcoolate** :



L'augmentation de l'acidité de la forme acide et la diminution de la basicité de la forme basique expliquent conjointement la valeur plus faible du pK_a du 2-chloroéthanol par rapport à l'éthanol.

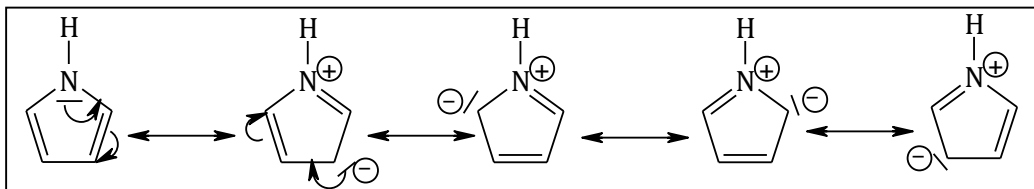
L'effet s'accroît lorsqu'il y a deux atomes de chlore... mais ce ne serait plus vrai avec trois atomes de chlore ! Ceci montre la fragilité du raisonnement précédent, qui ne prend notamment pas en compte les effets de solvatation, qui ont pourtant une importance majeure.

Corrigé exercice 4

LE PYRROLE ET LA PYRROLIDINE

1) Le pyrrole est isoélectronique de l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$ (à revoir dans l'exercice : « Hydrocarbures »).

On peut écrire **cinq** formules mésomères :



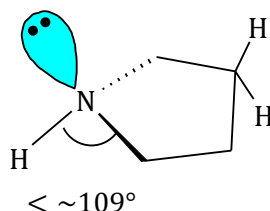
On constate que **trois** doublets sont ainsi conjugués (sur l'écriture initiale, il s'agit du doublet libre de l'azote ainsi que des deux doublets pi, c'est-à-dire le deuxième doublet de chaque liaison double).

Certes, les quatre formules de droite créent une séparation de charges, qui plus est dans le sens contraire de l'électronégativité. Cependant, cette **délocalisation d'un nombre impair de doublets dans un cycle** permet à cette molécule d'être **aromatique** (règle de Hückel). Les quatre formules de droite, qui apparaissent lorsqu'on met en jeu cette délocalisation, doivent donc avoir une certaine contribution à la représentation du pyrrole.

La molécule est plane pour permettre cette aromaticité.

2) Aucune autre formule mésomère ne peut être écrite pour la pyrrolidine. Celle-ci est une amine secondaire, on prévoit un type VSEPR AX_3E_1 autour de l'azote.

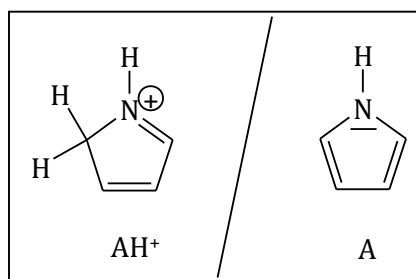
L'azote est donc localement au sommet d'une pyramide à base triangulaire HCC.



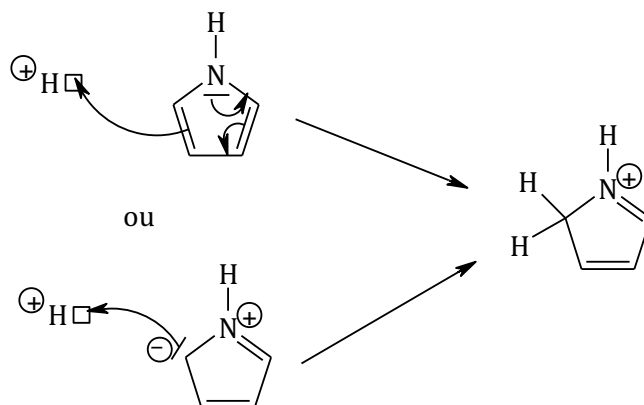
Le doublet non liant est a priori plus répulsif qu'une liaison simple : on prévoit donc des angles \widehat{HNC} et \widehat{CNC} mesurant légèrement moins de 109° .

Comme on peut le voir en construisant un modèle moléculaire, les cinq atomes du cycle (NCCCC) sont presque dans un même plan (en réalité, ils oscillent légèrement autour de leur plan moyen). Chaque atome de carbone du cycle est de type AX_4 , donc tétraédrique, chaque hydrogène des CH_2 pointant de part et d'autre du plan du cycle (on n'en a représenté que deux sur le dessin pour une raison de lisibilité).

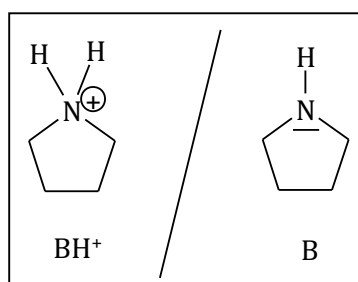
3) Dans le pyrrole (noté A), la charge négative étant plutôt située au niveau des atomes de carbone dans l'hybride des cinq formules mésomères, c'est l'un de ceux-ci qui se protonne pour passer à l'acide conjugué ! D'après l'énoncé, l'expérience montre que la protonnation se produit sur un carbone adjacent à l'azote :



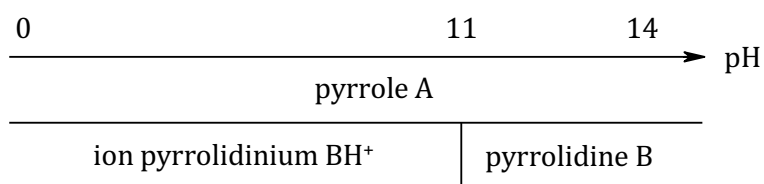
Remarque : on peut écrire le mécanisme de la capture du proton à partir de la formule mésomère que l'on souhaite. On voit qu'il est plus simple de partir d'une formule où apparaît une charge négative sur le carbone qui se protonne :



La pyrrolidine (notée B) est une amine secondaire classique ; elle possède un pK_a usuel pour un couple ammonium/amine. La protonation se fait sur le doublet libre de l'azote, celui-ci étant chargé $-\delta$, d'où le couple :



4) Le pH d'une solution aqueuse est toujours compris entre 0 et 14, et même le plus souvent entre 1 et 13 ; on ne peut donc jamais avoir prédominance de AH^+ , dont le pK_a est négatif :



5) Pour la pyrrolidine, le doublet et la charge $-\delta$ sont **localisés** sur l'azote, ce qui lui confère son caractère basique.

En revanche, le doublet libre et la charge $-\delta$ sont **fortement délocalisés** sur les quatre carbones du cycle du pyrrole. Le caractère basique (affinité pour le proton) est donc diminué. De plus, en passant à l'acide conjugué, il y a **perte du caractère aromatique** qu'avait le pyrrole. L'acide conjugué du pyrrole n'a en effet plus que deux doublets conjugués.

L'aromaticité étant un facteur de stabilité très important, ceci explique la très faible propension du pyrrole à la protonation.

6) Pyrrole et pyrrolidine sont davantage solubles en solvant organique que dans l'eau, car ce sont des molécules neutres possédant un cycle carboné hydrophobe.

Pour extraire l'un des deux en phase aqueuse, on doit **le transformer en son acide conjugué, qui est un ion donc très soluble dans l'eau.**

On a vu que le pyrrole ne pouvait pas se protonner dans l'eau, on peut donc utiliser n'importe quel acide plus fort que BH^+ , donc de $\text{p}K_a$ nettement inférieur à 11, pour protonner exclusivement la pyrrolidine. Ainsi, l'ion pyrrolidinium passera en phase aqueuse, alors que le pyrrole restera en phase organique.

Le plus simple est d'utiliser l'acide chlorhydrique (solution aqueuse de H_3O^+ , Cl^- ; on rappelle : $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$).

L'exercice « Extraction acido-basique » présente un mode opératoire qui conviendrait très bien pour cette séparation. Se reporter à cet exercice, en remplaçant le décane par le pyrrole et l'octan-1-amine par la pyrrolidine.

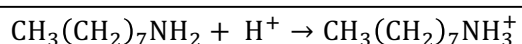
Corrigé exercice 5

EXTRACTION ACIDO-BASIQUE

Le dichlorométhane CH_2Cl_2 (nom courant : « chlorure de méthylène », en anglais : « methylene chloride ») est un solvant organique très courant, aprotique, de polarité moyenne et peu dissociant ($\mu = 1,6 \text{ D}$, $\epsilon \approx 9$), non miscible à l'eau, notamment car il n'est pas donneur de liaison hydrogène. Sa nocivité est relativement moindre que d'autres solvants chlorés, comme le chloroforme (trichlorométhane HCCl_3) ou le tétrachlorométhane CCl_4 qui sont, eux, très toxiques.

Le décane et l'octan-1-amine, qui possèdent de longues chaînes carbonées hydrophobes, sont très solubles dans le dichlorométhane. On peut donc réaliser une solution de l'alcane et de l'amine dans ce solvant.

Cette solution est introduite dans une **ampoule à décanter**, et on ajoute dans l'ampoule un volume équivalent d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée (correspond à 5% en masse de molécules HCl dissoutes, qui se trouvent sous forme H^+ , Cl^-). On agite en dégazant régulièrement. Le décane est quasiment **insoluble dans l'eau** (longue chaîne hydrophobe, polarité nulle) et ne donne aucune réaction avec l'acide chlorhydrique : **il reste donc dans la phase organique** (CH_2Cl_2). L'octan-1-amine est capable, par la fonction amine, de faire des liaisons hydrogène, elle est donc modérément soluble dans l'eau, mais **elle est beaucoup plus soluble dans le solvant organique** en raison de la longue partie hydrophobe. C'est pourquoi on a ajouté l'acide chlorhydrique. $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0 < \text{p}K_a(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 10$, **l'amine se retrouve donc protonnée** sous forme d'ion **ammonium** :



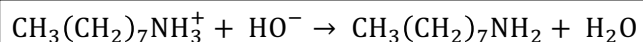
L'ion ammonium est beaucoup plus soluble dans l'eau que dans le dichlorométhane car **l'eau dissout très bien les ions**. Il passe donc en phase aqueuse.

La séparation a donc eu lieu : le décane est dans la phase organique et l'ion octan-1-ammonium est dans la phase aqueuse. Après décantation, on recueille la phase organique dans un erlenmeyer et la phase aqueuse dans un bécher.

Traitement de la phase organique : on lave la phase organique avec une solution légèrement basique (NaHCO_3) pour neutraliser l'acidité, puis à l'eau distillée pour éliminer les ions, on la récupère dans un erlenmeyer, puis on introduit une spatule de MgSO_4 anhydre, qui est une poudre hygroscopique et on agite en tournant l'erlenmeyer. La poudre prend en masse et colle aux parois en absorbant l'eau. S'il n'en reste pas en suspension, il faut ajouter une deuxième spatule. On filtre alors sur filtre plissé dans un ballon et on place ce dernier dans un **évaporateur rotatif**. Le dichlorométhane bout et s'évapore, on récupère le décane dans le fond du ballon.

Traitement de la phase aqueuse

Il faut d'abord régénérer l'amine en déprotonnant l'ion ammonium par la soude : $\text{p}K_a(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 10 < \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$, d'où :



L'octan-1-amine étant capable d'établir des liaisons hydrogène avec l'eau, elle est soluble, au moins en partie dans celle-ci. Il faut donc extraire la solution aqueuse avec du dichlorométhane, c'est-à-dire faire passer l'amine dans la phase organique où elle est plus soluble.

Pour cela, on introduit la phase aqueuse dans une ampoule à décanter, on ajoute du dichlorométhane, on bouche et on agite vigoureusement en dégazant, on laisse décanter.

L'amine est maintenant passée en phase organique. Il reste à la laver, la récupérer dans un erlenmeyer, la sécher avec MgSO_4 anhydre, filtrer sur filtre plissé et évaporer le solvant dans l'évaporateur rotatif.

Remarque : on n'introduit pas directement la phase aqueuse dans l'évaporateur rotatif car il est très difficile de séparer l'amine de l'eau par évaporation, une partie de l'eau étant retenue avec l'amine avec laquelle elle fait des liaisons hydrogène.

En outre, il resterait l'excès de soude et les ions Na^+ et Cl^- dont on veut se débarrasser.

Corrigé exercice 6

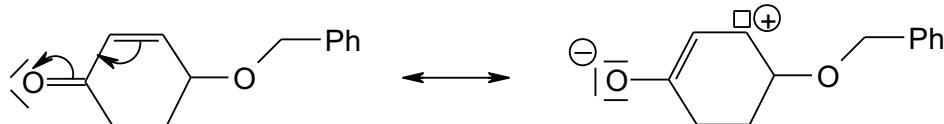
ATTRIBUTION DE SIGNAUX

1) Le passage de A à B est une saponification : A possède la fonction **ester** et B la fonction **alcool**. La spectroscopie infrarouge est la spectroscopie idéale pour détecter les groupes fonctionnels.

Ainsi, le spectre IR de A comportera une bande fine et intense, caractéristique de la liaison double C=O des esters, entre 1735 et 1750 cm^{-1} , que n'aura pas B.

Le spectre de B possédera une bande large entre 3200 et 3550 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H liée par liaison hydrogène, que n'aura pas A.

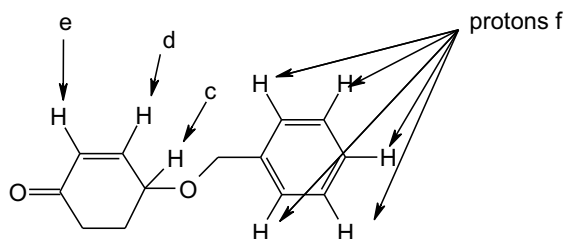
2) On retrouve dans C la bande fine et intense caractéristique de la liaison C=O. Cependant, la fréquence de vibration attendue pour une cétone est plutôt habituellement d'environ 1715 cm^{-1} . On constate donc ici un abaissement de fréquence de l'ordre de 40 cm^{-1} . Ceci est dû au fait que la liaison double C=O est **conjuguée** avec une liaison simple C=C. Ceci entraîne un **léger affaiblissement des liaisons doubles**, donc de leur fréquence propre de vibration. Elles ont en effet un léger caractère de liaison simple, comme on le voit sur les formules mésomères suivantes :



3) On attribue tout d'abord le **signal f**, qui est caractéristique du **groupe phényle** : il correspond en effet à 5 protons, de déplacements chimiques très proches, entre 6,5 et 8,0 ppm, et aux couplages complexes (apparence d'un « massif »).

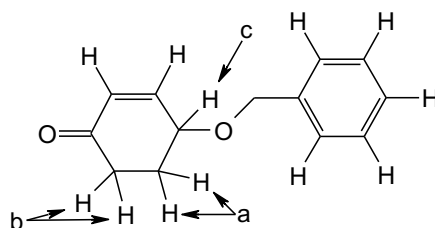
On trouve ensuite trois signaux, c, d et e intégrant pour 1 proton chacun, ils correspondent aux trois protons isolés. On constate sur une table que le déplacement chimique au pied d'un oxygène est couramment de 3,2 à 3,4 ppm, alors qu'il est de 4,5 à 7,0 ppm pour les protons vinyliques (C=C-H). Le multiplet à 4,53 ppm est donc probablement le proton le plus proche du O, non vinylique mais possédant un déblindage supplémentaire en raison de la proximité de la liaison double : **signal c**. Le multiplet est dû au couplage avec le proton d et avec les deux H sur l'autre atome de carbone adjacent (en théorie, il s'agit d'un doublet de triplets).

Le **signal e** est attribué par le déplacement chimique plus élevé en proximité de C=O et par la multiplicité : e a un couplage simple car ne couple qu'avec d (doublet) alors que d donne un multiplet (doublet de doublets) par couplage avec c et e.



Il reste à attribuer les signaux a et b, intégrant chacun pour 2H. Il ne peut s'agir des protons situés entre O et le groupe phényle, car le déblindage serait bien plus important.

On attribue alors b aux protons proches de C=O, en raison du déblindage plus élevé et du couplage simple avec les deux protons a (triplet). a donne un multiplet (en théorie un doublet de triplets) par couplage avec c et b.



Corrigé exercice 7

DÉTERMINATION DE STRUCTURE

- À partir de la formule brute on calcule le degré d'insaturation. Comme il y a 8 atomes C, le nombre d'hydrogène maximal est : $2 \times 8 + 2 = 18$. Il en manque donc $18 - 12 = 6$ pour atteindre la saturation. Le degré d'insaturation est donc :

$$DI = 3$$

- Le spectre UV possède une bande d'absorption pour $\lambda > 200$ nm. La molécule possède donc un **système pi conjugué** (au moins deux liaisons doubles séparées d'une simple).

- On analyse alors le spectre IR. La résolution est trop faible au voisinage de 3000 cm^{-1} pour qu'on puisse en tirer de l'information avec certitude, mais il semble qu'il y ait une certaine absorption au-delà de 3000 cm^{-1} , ce qui laisse supposer la présence de liaison C-H vinyliques (C=C-H). Comme il y a des atomes d'oxygène dans la molécule, on recherche surtout les groupes caractéristiques oxygénés, et on remarque notamment :

- l'absence de bande dans la zone 3300 cm^{-1} : il n'y a donc pas de liaison O-H, pas de fonction alcool. Il n'y a pas non plus la bande extrêmement large caractéristique de la fonction acide carboxylique ;

- la présence d'une bande très intense un peu au-delà de 1700 cm^{-1} . La molécule possède donc au moins une liaison double C=O : ce peut être dû à la fonction aldéhyde, cétone, ou ester.

- Le spectre RMN montre 3 signaux différents, d'intégration relative 3:2:1. Comme il y a 12 H dans la molécule, on en déduit :

- que le signal a vers 1,3 ppm intègre pour 6H ;

- que le signal b vers 4,3 ppm intègre pour 4H ;

- que le signal c vers 6,8 ppm intègre pour 2H.

La présence de seulement trois signaux pour 12H, de forme simple (triplet, quadruplet, singulet bien définis), laisse penser que la molécule possède une symétrie, qui rend de nombreux H équivalents.

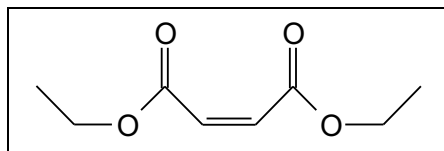
De plus, a est un triplet pour 6H et b est un quadruplet pour 4H : cela laisse penser à un ensemble de deux groupes $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ symétriques, donc à chaque extrémité de la molécule.

Étant donné le fort déblindage du signal b, et l'absence de couplage AMX, on en déduit que le groupe CH_2 est probablement lié à un atome O.

Il y a donc probablement deux groupes $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O}$ à chaque extrémité.

Enfin, le déblindage extrêmement important du signal c, et le fait qu'il s'agisse d'un singulet, laissent penser qu'il s'agit de protons vinyliques symétriques ($-\text{CH}=\text{CH}-$ au centre de la molécule) à proximité d'atomes O.

- Conclusion : la seule structure compatible avec tous les renseignements est la suivante :



Corrigé exercice 8

SPECTRE RMN DE LA TÉTRALONE

1) La relation entre un écart de fréquence $\Delta\nu$ en Hz et sa valeur δ en ppm est :

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

... où ν_0 est la fréquence de fonctionnement de l'appareil, ici $\nu_0 = 300 \times 10^6$ Hz.

L'application numérique pour $\Delta\nu = 8$ Hz donne :

$$\delta = 0,03 \text{ ppm}$$

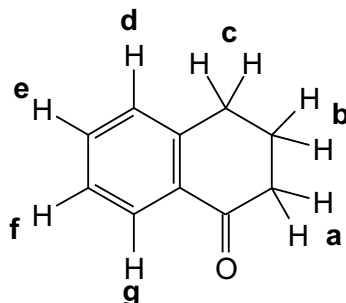
2) Le déplacement chimique d'un signal correspond à l'écart de fréquence $\Delta\nu$ entre la fréquence de résonance du TMS et celle des protons du signal considéré. Cet écart, dû au blindage ou déblindage par le cortège électronique, est proportionnel au champ magnétique appliqué, donc à la fréquence ν_0 de l'appareil. Par conséquent, $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ est indépendant de ν_0 .

Le déplacement chimique d'un signal est indépendant de la fréquence ν_0 de l'appareil.

3) Par contre, les écarts de fréquence entre les signaux d'un multiplet sont dus à la présence des protons voisins. Les constantes de couplage J sont indépendantes de ν_0 . Par conséquent, si on augmente ν_0 , on diminue l'élargissement en ppm des signaux dû au couplage.

Ainsi, lorsque des protons donnant des multiplets ont des déplacements chimiques proches, les signaux seront bien séparés avec ν_0 assez grands, alors que si ν_0 est trop faible, les signaux pourront se chevaucher, rendant l'interprétation du spectre plus difficile.

4) On écrit la structure de la tétralone et on nomme chaque H ou groupe de H isochrones :



Les protons d, e, f, g, donnent chacun un signal correspondant à une intégration de 1H, et correspondant au déplacement chimique classique des H sur les cycles aromatiques. Ce sont les quatre premières lignes du tableau.

On consulte les constantes de couplages fournies à la fin de l'énoncé. Par comparaison avec celles mesurées sur le spectre, on voit qu'une valeur de 8 Hz correspond à un couplage entre des H sur C adjacents (positions « ortho »), la valeur de 1 Hz correspond à un couplage entre H séparés d'une liaison supplémentaire (positions « méta »), et le couplage en positions « para » est négligeable.

Ainsi, le signal d donne un doublet (8 Hz) en couplant avec e, dédoublé par le couplage (1 Hz) avec f. De même, g donne un doublet dédoublé en couplant avec f et e. d et g sont donc les lignes 1 et 4 du tableau.

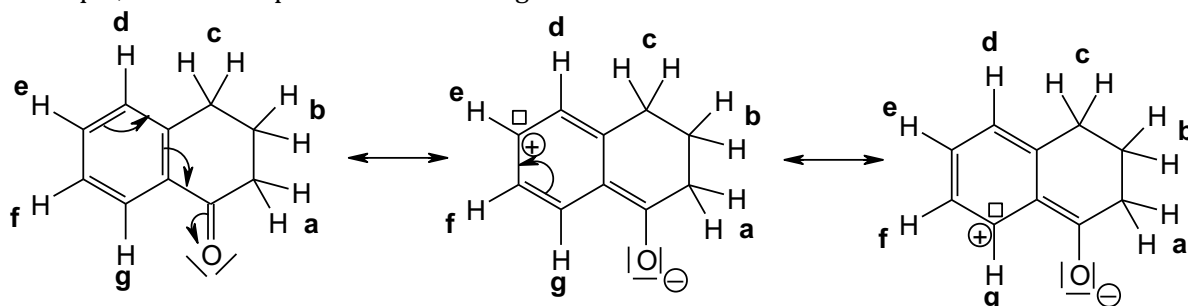
Le signal e est un doublet de doublets (apparaissant comme un triplet car $J = 8$ Hz avec d et f), dédoublé (1 Hz) par le couplage avec g.

De même pour f, qui couple avec e et g, et un peu avec d. e et f sont donc les lignes 2 et 3 du tableau.

Il reste à trancher les attributions de signaux entre d et g d'une part, e et f d'autre part.

On remarque pour cela qu'en écrivant les formules mésomères issues de la conjugaison des liaisons pi

du cycle avec la liaison double C = O, deux atomes de carbone sont davantage appauvris en densité électronique, ceux correspondant aux H e et g :



Les protons e et g sont donc davantage déblindés. Ils ont le déplacement chimique le plus important.

Conclusion :

$\delta = 8,02$ ppm : proton **g**
 $\delta = 7,45$ ppm : proton **e**
 $\delta = 7,28$ ppm : proton **f**
 $\delta = 7,25$ ppm : proton **d**

5) Il reste à attribuer les signaux du cycle de droite, intégrant chacun pour 2 protons et de déplacement chimique plus faible que les signaux précédents, correspondant donc aux CH₂ du cycle aliphatique.

Les protons a et c donnent lieu à des triplets, car ils couplent chacun avec les 2 protons b.

On peut penser, d'après la table des déplacements chimiques, que le signal à 2,94 ppm est dû aux protons au pied du groupe aromatique (c) alors que le signal à 2,65 ppm serait dû aux protons a, proches du groupe C = O, mais ce n'est pas certain.

Le signal situé entre 2,08 et 2,20 ppm est à attribuer aux protons b, les plus éloignés des groupes déblindants. La question porte alors sur l'allure du multiplet.

En théorie, les protons b couplent avec les deux protons c, ainsi qu'avec les deux protons a. Il s'agit d'un couplage AMX, donnant donc un triplet de triplets (soit 9 raies en principe).

Cependant, les constantes de couplages sont exactement les mêmes avec les deux types de protons (7 Hz). La situation a donc l'apparence d'un couplage avec 4 protons équivalents :

Entre 2,08 et 2,20 ppm, on observe donc un signal pour les protons b ayant l'apparence d'un quintuplet.