

Correction des exercices n°32-33-35-36-38-39-43 p.110-114

Exercice n°32

1. Le composé A ne peut pas être l'acide butanoïque car il n'y a pas de signal pour $\delta \approx 11$ ppm correspondant au proton d'un groupe carboxyle.

2. C'est le propanoate de méthyle : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$

En effet, pour cette molécule, le déplacement chimique associé aux 3 protons équivalents a pour valeur $\delta(\text{H}) = 3,7$ ppm dans les tables (fiche n°11C, p. 595 du manuel) alors que $\delta(\text{H}) = 2,0$ ppm pour

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$, ces deux groupes méthyle donnant nécessairement un signal singulet (les 3 H équivalents n'ayant pas de protons voisins).

Exercice n°33

1. Les deux alcools isomères sont :

Propan-1-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

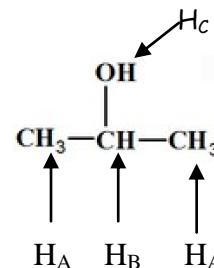
Propan-2-ol : $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$

2. a. Le spectre de RMN ne présentant que trois signaux est nécessairement celui du propan-2-ol.

Le proton H_C n'est pas couplé, il génère un singulet.

Le doublet correspond aux 6 protons équivalents H_A couplés avec un proton H_B

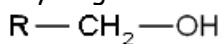
Le septuplet correspond au proton H_B couplé avec les 6 protons équivalents H_A



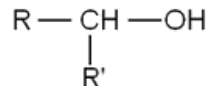
b. C'est un alcool de classe secondaire.

Rappels :

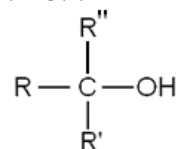
- Les alcools primaires, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à au moins deux atomes d'hydrogène et un radical organique R :



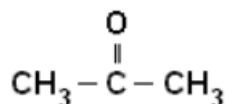
- Les alcools secondaires, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à un atome d'hydrogène et deux radicaux organiques R et R' :



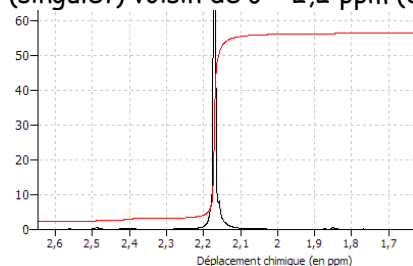
- Les alcools tertiaires, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à trois radicaux organiques R, R' et R'' :



3.a. L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone : la propanone (propan-2-one)



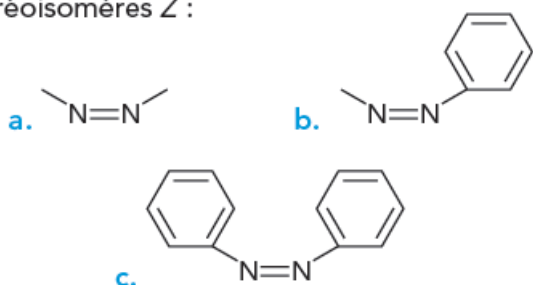
b. Dans cette molécule, les 6 protons sont équivalents, ils n'ont pas de protons voisins et génère ainsi un seul pic (singulet) voisin de $\delta = 2,2$ ppm (d'après les tables)



Exercice n°35

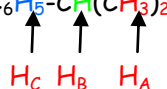
- Formules brutes : a. $C_2H_6N_2$; b. $C_7H_8N_2$; c. $C_{12}H_{10}N_2$.
- Plus un composé a de liaisons conjuguées, plus il absorbe des radiations de grandes longueurs d'onde, Par conséquent : a. doit absorber dans le violet, il est alors de couleur jaune ;
b. doit absorber dans le bleu, il est orangé ;
c. doit absorber dans le vert, il est rouge.
- Les domaines de longueurs d'onde du maximum d'absorption sont :
a. 420-435 nm ; b. 435-480 nm ; c. 490-500 nm.
- Des stéréoisomères sont des **isomères** ne différant que par la disposition géométrique dans l'espace de leurs atomes, ces derniers étant liés selon le même enchaînement dans chacun d'eux (les formules développées planes sont identiques).
Ainsi deux stéréoisomères ont la même formule semi-développée plane mais des formules différentes dans l'espace à trois dimensions

Stéréoisomères Z :



Exercice n°36

- a. Le spectre de RMN du composé A présente un signal pour $\delta \approx 7$ ppm ; A peut être un dérivé du benzène.
b. Le signal à $\delta \approx 7$ ppm est un singulet ; les protons aromatiques sont équivalents.
- Le composé A peut être le 2-phénylpropane ou cumène, $C_6H_5-CH(CH_3)_2$



En effet, ce spectre présente :

- le singulet à $\delta \approx 7$ ppm
- un doublet à $\delta \approx 1,2$ ppm correspondant aux 6 protons équivalents H_A couplés avec le proton H_B de CH
- un septuplet à $\delta \approx 2,8$ ppm correspondant au proton H_B de CH couplé avec les six protons H_A (des groupes méthyle $(CH_3)_2$.)

Exercice n°38

Le composé A donne un signal vers $\delta \approx 7$ ppm, pour cinq protons équivalents n'ayant aucun voisin. Ceux-ci peuvent être ceux d'un groupe phényle : C_6H_5-

Le doublet pour 3 H vers $\delta \approx 1,4$ ppm correspond à des protons couplés avec un atome d'hydrogène, celui-ci donnant alors un quadruplet vers $\delta \approx 4,1$ ppm. On peut envisager l'existence d'un groupe : $-CH-CH_3$.

Les huit atomes de carbone étant attribués, les deux protons donnant un singulet vers $\delta \approx 1,7$ ppm peuvent être ceux d'un groupe amine $-NH_2$ (ils ne sont pas couplés : aucun voisin)

La formule semi-développée de A peut être $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$, soit la 1-phényléthan-1-amine.

Autre présentation possible :

δ (ppm)	Nature du signal	Nombre de H équivalents	Nombre de voisins	Remarque
7	singulet	5 $H_{(A)}$	0	$C_6H_{5(A)}$
4,1	quadruplet	1 $H_{(B)}$	3 $H_{(C)}$	$-CH_{(B)}-CH_3_{(C)}$
1,7	singulet	2 $H_{(D)}$	0	$NH_{2(D)}$
1,4	doublet	3 $H_{(C)}$	1 $H_{(B)}$	$-CH_{(B)}-CH_3_{(C)}$

Exercice n°43

1. a. Composés de formule brute C_3H_8O :

(I) : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$; (II) : $CH_3-CH(OH)-CH_3$; (III) : $CH_3-CH_2-O-CH_3$. (méthoxyéthane : pas au programme)

b. (I) et (II) sont des alcools :

(I) : propan-1-ol : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$: alcool primaire ;

(II) : propan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_3$: alcool secondaire.

2. a. L'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde si l'oxydant est en défaut, et un acide carboxylique si l'oxydant est en excès. Celle d'un alcool secondaire donne une cétone.

b. L'oxydation du propan-1-ol peut donner le propanal CH_3-CH_2-CHO et l'acide propanoïque $CH_3-CH_2-CO_2H$. Celle du propan-2-ol donne de la propanone $CH_3-CO-CH_3$.

3. a. Le composé B présente des liaisons :

$C_{\text{ter}}=O$ ($\sigma \approx 1720\text{ cm}^{-1}$),

$C-H$ ($\sigma \approx 2950\text{ cm}^{-1}$),

$O-H$ ($\sigma \approx 3200\text{ cm}^{-1}$).

On constate un chevauchement des bandes d'absorption liées des liaisons $O-H$ et $C-H$. B est donc l'acide propanoïque.

b. A est donc un alcool primaire.

c. B a pour formule $CH_3-CH_2-CO_2H$.

4. Le spectre de RMN de B est compatible avec la formule fournie, en effet avec $CH_3-CH_2-CO_2H$:

- les protons de CH_3 couplés avec les protons CH_2 donnent un triplet pour $\delta \approx 1,2\text{ ppm}$, valeur proche de celle donnée dans les tables pour CH_3-C- ;

- les protons de CH_2 couplés avec les protons CH_3 donnent un quadruplet pour $\delta \approx 2,4\text{ ppm}$, valeur proche de celle donnée dans les tables pour $C-CH_2-CO-O$;

- le proton de OH , qui ne peut être couplé, donne un singulet pour $\delta \approx 11,7\text{ ppm}$, valeur caractéristique du proton d'un groupe carboxyle.

5. A est donc le propan-1-ol, de formule $CH_3-CH_2-CH_2-OH$.