

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 5 : Spectroscopies

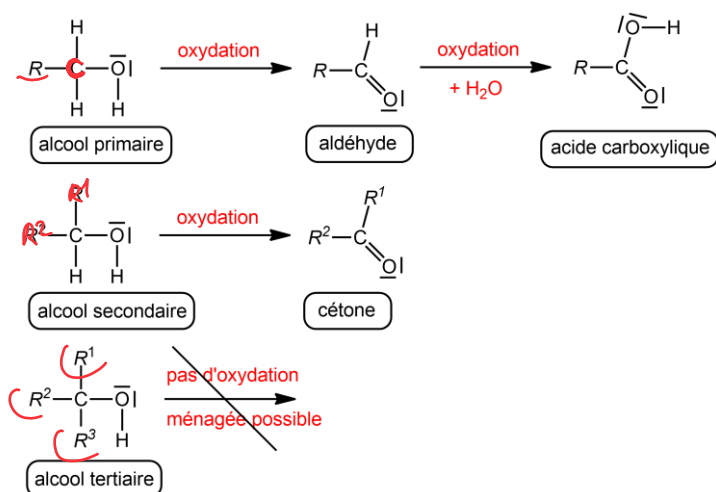


Exercices d'entraînement

1 Détermination de trois alcools isomères

On dispose de trois bouteilles d'alcools isomères, toutes étiquetées avec la formule brute $C_4H_{10}O$. Dans trois tubes à essais T_1 , T_2 et T_3 , on soumet un échantillon de ces trois alcools à l'action d'une solution aqueuse de dichromate de potassium en excès et en présence d'acide sulfurique, à température ambiante.

Les ions dichromates en milieu acide peuvent oxyder les alcools dits primaires et secondaires mais pas les tertiaires, selon le schéma suivant :



R représentant une chaîne carbonée.

1. Isomères

Donner tous les isomères de type alcool correspondant à la formule brute donnée, donner leur nom et préciser leur classe (primaire, secondaire ou tertiaire).

2. Tube 2

Le tube 2 fait apparaître la couleur verte caractéristique des ions Cr^{3+} , preuve que la réaction d'oxydation a eu lieu.

Un échantillon du tube après réaction est prélevé, et on le verse sur une solution aqueuse acide de 2,4-DNPH (test caractéristique des aldéhydes et cétones). Le test est positif : preuve de la présence d'un groupe carbonyle sur le produit de la réaction.

2.1. Que peut-on déjà déduire de ces deux observations ?

2.2. On donne le spectre IR de l'espèce chimique présente après la réaction au dichromate de sodium. Analyser le spectre pour déterminer l'espèce formée et en déduire la structure de l'alcool initial.

3. Tube 3

Le tube 3 ne fait pas apparaître la couleur verte caractéristique des ions Cr^{3+} .

On donne le spectre IR de l'espèce chimique organique présente dans le tube après réaction au dichromate de sodium

Conclure sur la structure de l'alcool présent initialement dans le tube 3.

4. Tube 1

Le tube 1 fait apparaître la couleur verte caractéristique des ions Cr^{3+} , preuve que la réaction d'oxydation a eu lieu.

Un échantillon du tube après réaction est prélevé, et on le verse sur une solution aqueuse acide de 2,4-DNPH (test caractéristique des aldéhydes et cétones). Le test est négatif : preuve de l'absence d'un groupe carbonyle sur le produit de la réaction.

On donne le spectre IR de l'espèce chimique organique présente dans le tube après réaction au dichromate de sodium.

4.1. Déterminer quelle espèce chimique est présente dans le tube après réaction au dichromate de sodium, en donnant tous les arguments.

4.2. En déduire les structures possibles pour l'alcool initial

On donne le spectre RMN du proton de l'alcool initialement présent dans le tube 1.

4.3. Effectuer une analyse complète du spectre RMN et déterminer la structure de l'alcool du tube 1.

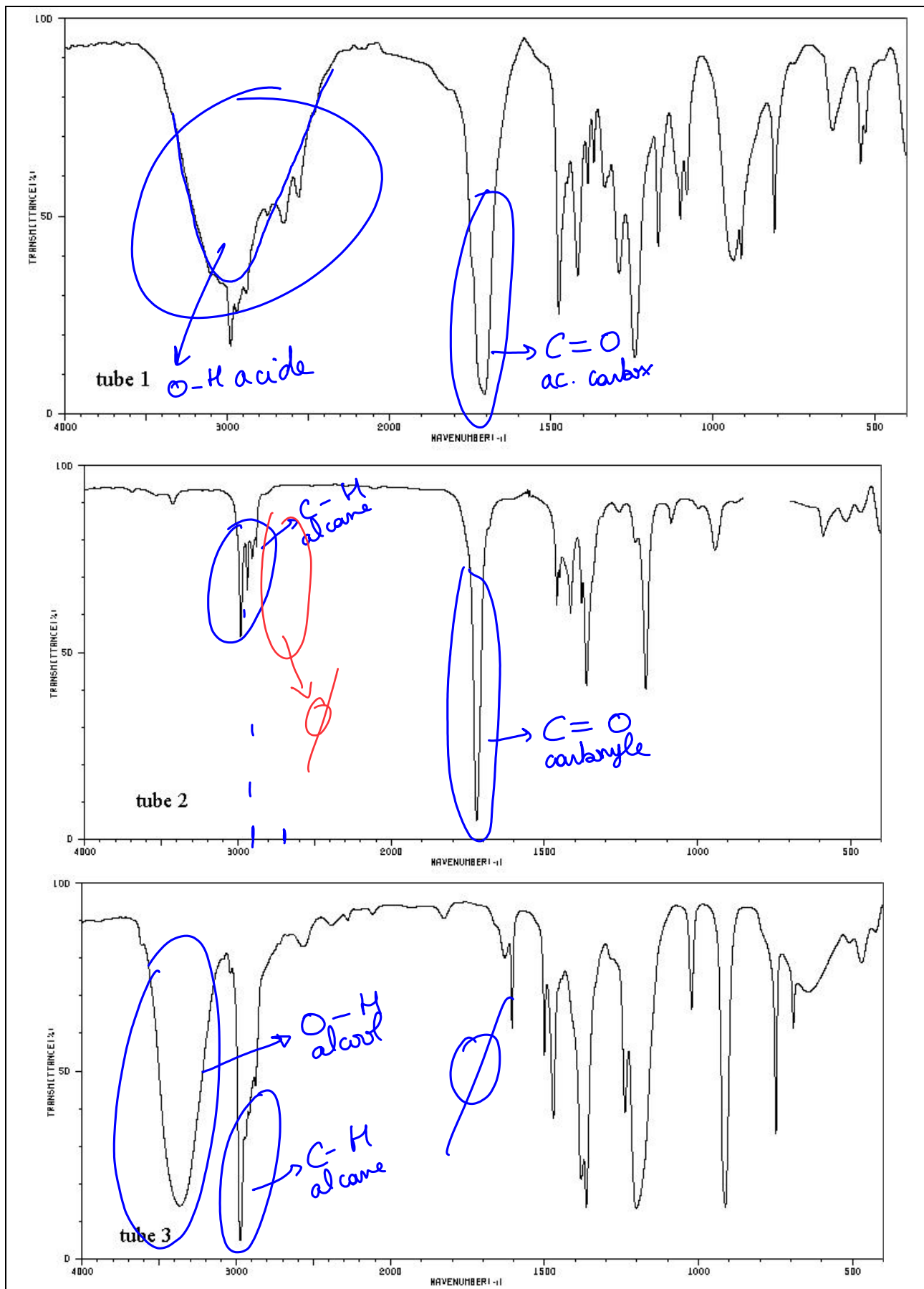


Figure 1 : Spectre IR des tubes après réaction par le dichromate de sodium

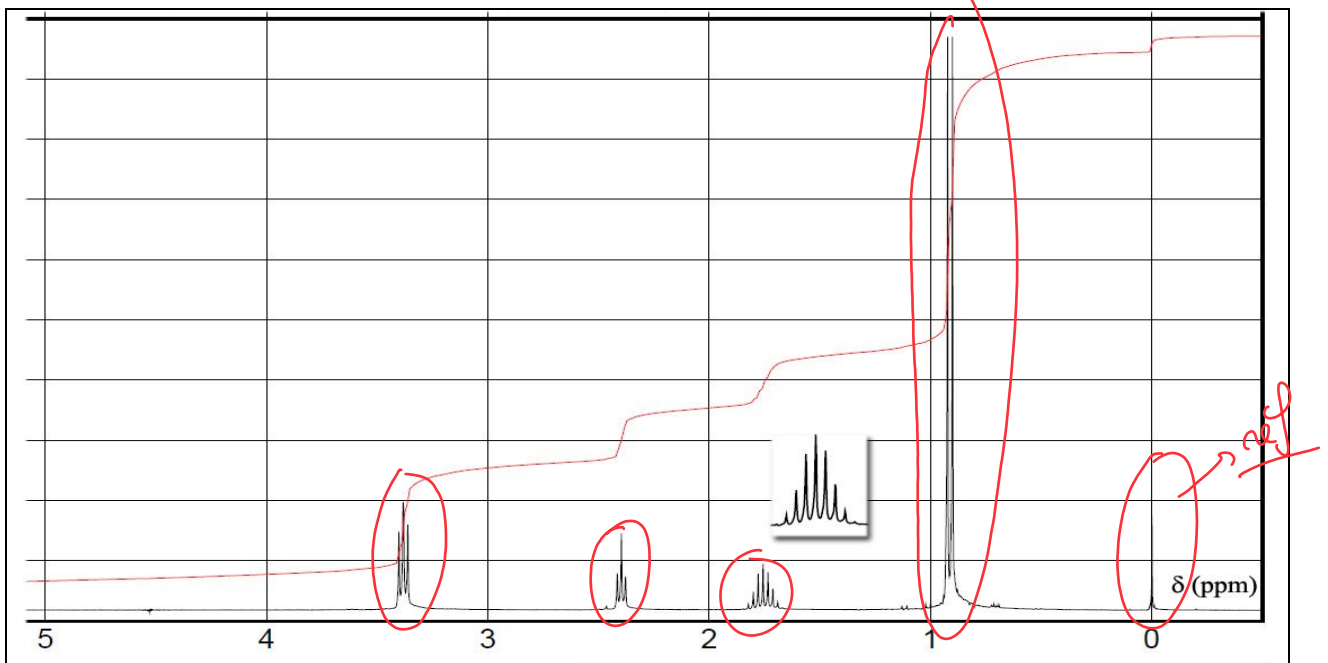


Figure 2 : Spectre RMN de l'alcool initial du tube 1

2**Spectre RMN de l'ibuprofène**

On propose ci-dessus, le spectre RMN du proton de l'ibuprofène; attribuer les signaux aux protons correspondants et interpréter leur multiplicité.

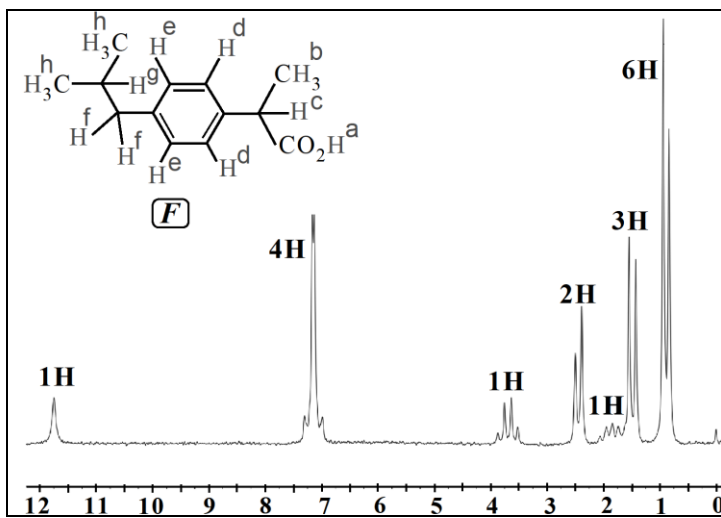


Figure 3

3**Réduction sélective**

Considérons la molécule suivante.

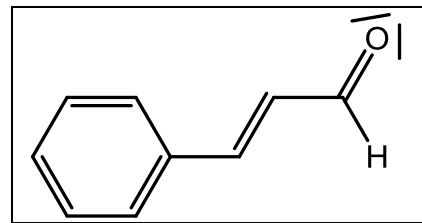


Figure 4 : molécule étudiée

On fait subir à cette molécule trois traitements de réduction différents.

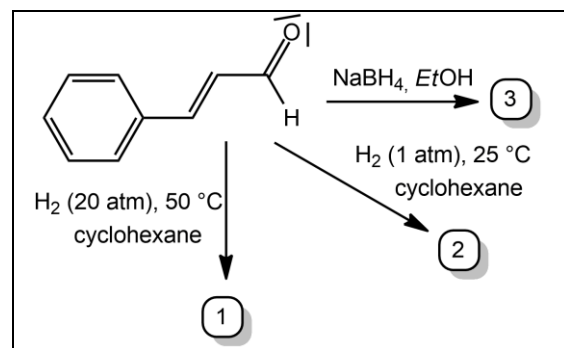


Figure 5

Une double liaison C = C peut être réduite en liaison simple (un alcène est réduit en alcane) et un groupe carbonyle peut être réduit en groupe hydroxyle. Mais selon le réactif utilisé et les conditions utilisées les réductions précédentes peuvent se faire ou non.

On donne les spectres IR du réactif et des produits obtenus.

1. Donner la structure des produits 1, 2 et 3, en justifiant à l'aide de l'analyse des spectres IR.
2. Conclure quant à la sélectivité des différentes conditions proposées.

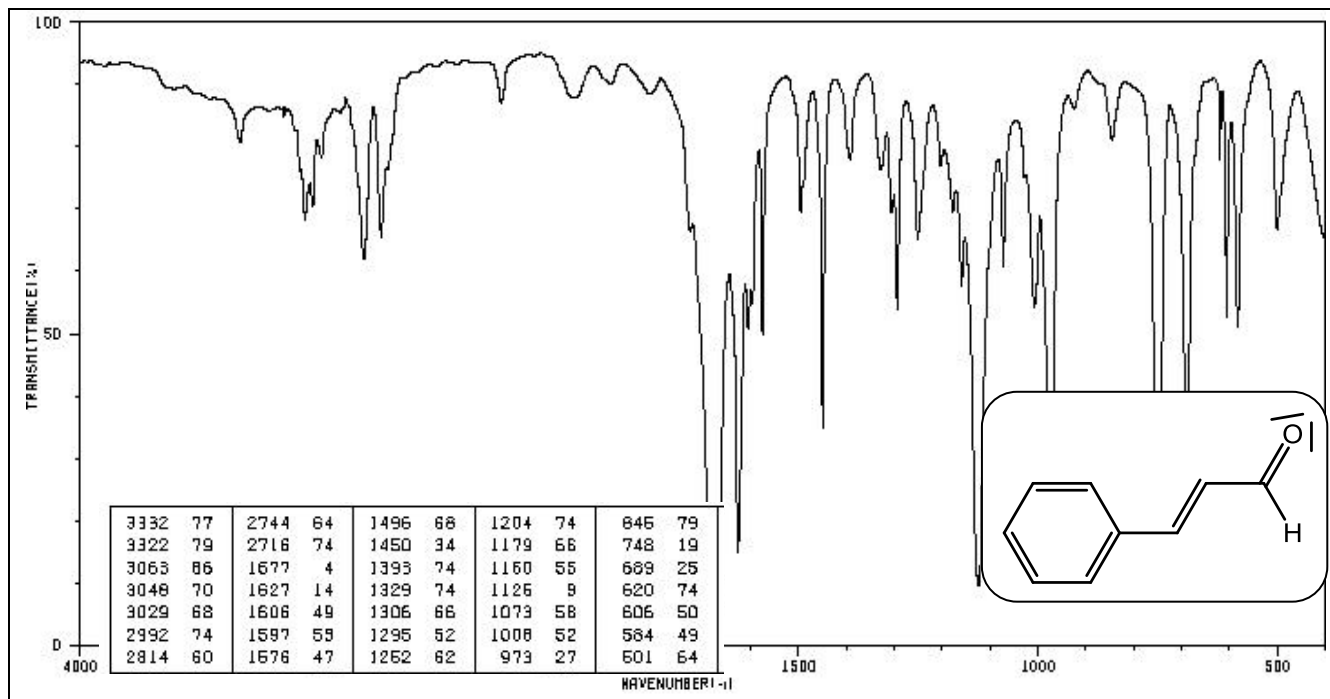


Figure 6 : Spectre d'absorption IR du réactif

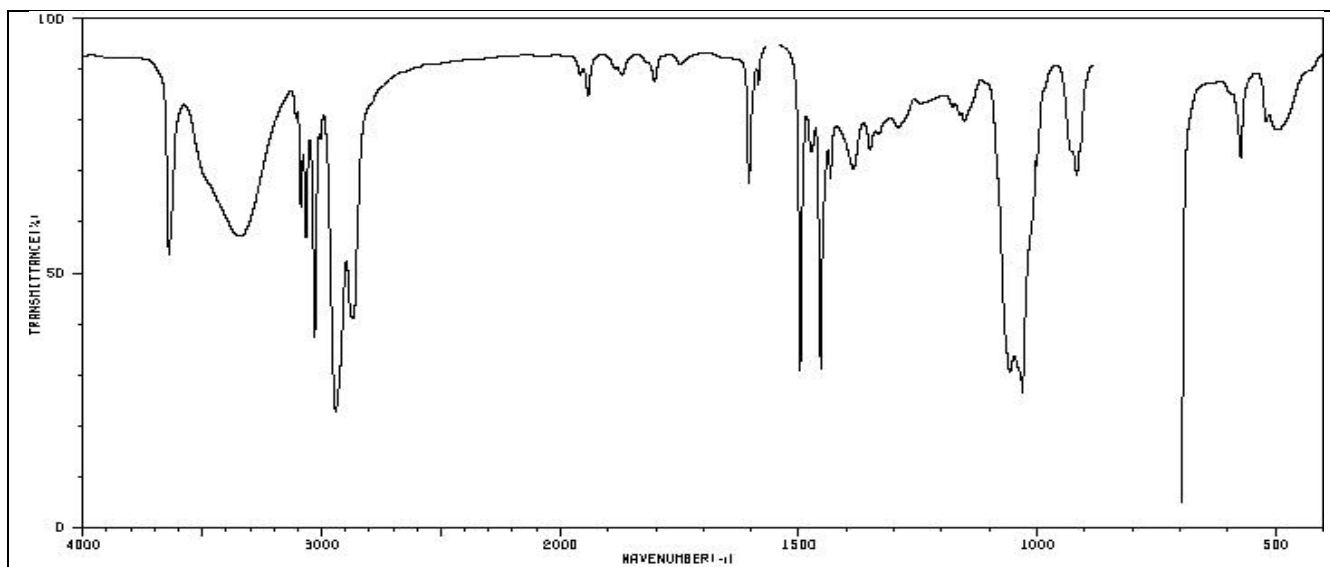


Figure 7 : Spectre d'absorption IR du produit 1

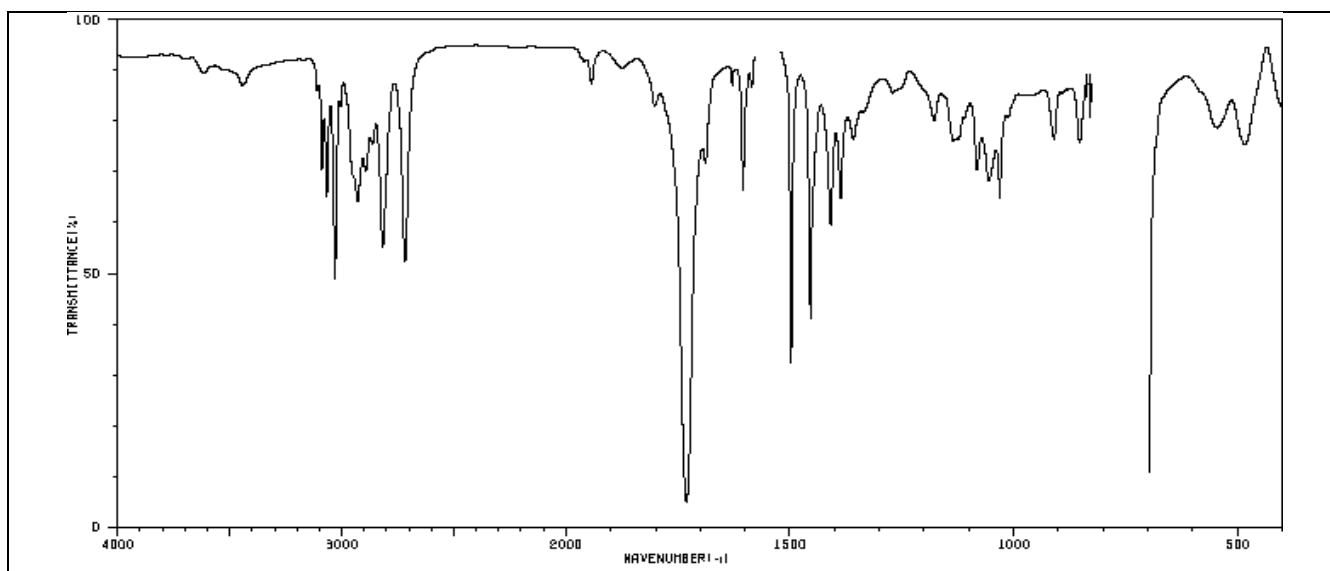


Figure 8 : Spectre d'absorption IR du produit 2

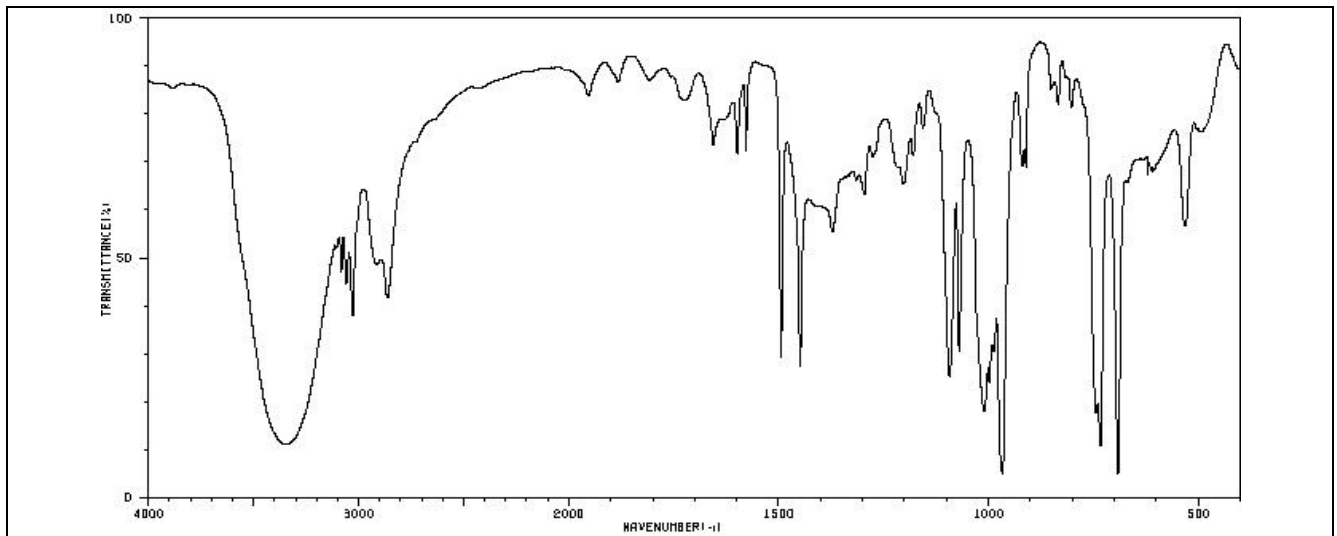


Figure 9 : Spectre d'absorption IR du produit 3

4 A la recherche d'une molécule inconnue

Une analyse élémentaire a permis de déterminer la formule brute d'une molécule organique : $C_9H_{10}O$

Une formule hors programme peut s'avérer utile, elle permet de déterminer le nombre d'insaturation (une insaturation correspond à une liaison multiple ou un cycle).

$$N_i = \frac{2n_C + 2 - n_H - n_X}{2}$$

Avec n_C le nombre d'atomes de carbone, n_H le nombre d'atomes d'hydrogène, n_X le nombre d'atomes d'halogène, n_O le nombre d'atomes d'oxygène (même s'il n'intervient pas dans la formule).

1. Déterminer le nombre d'insaturation de la molécule
2. On donne les spectres IR et RMN de la molécule. En déduire, en justifiant, la structure de la molécule.

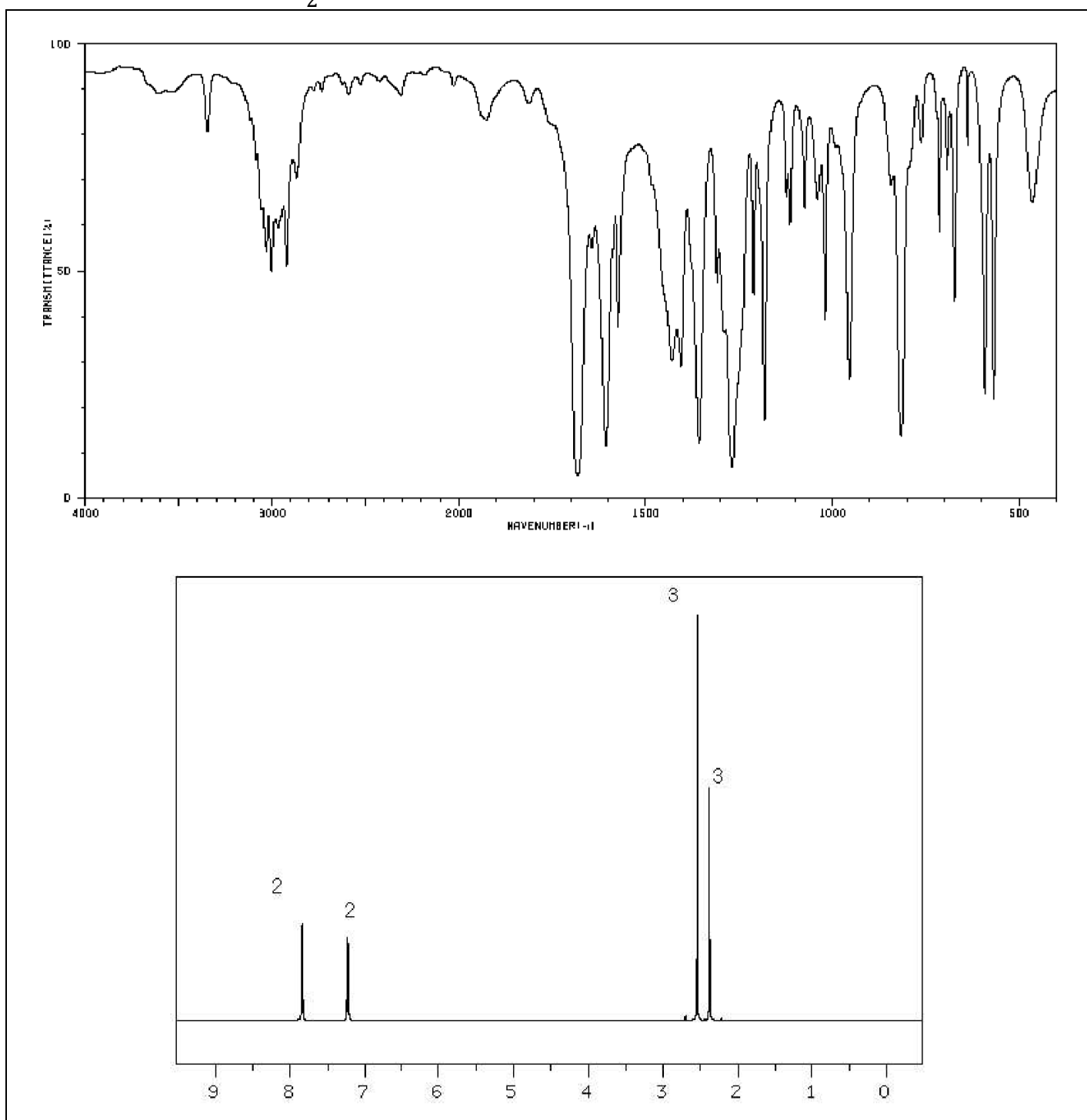


Figure 10 : Spectres IR et RMN de la molécule inconnue

5

Un couplage surprenant

On donne le spectre RMN du prop-2-èn-1-ol.

Sachant qu'il existe un couplage entre deux protons non équivalents portés par un même atome de carbone, attribuer chaque signal du spectre RMN à un groupe de protons équivalents en effectuant une analyse complète : analyse de l'intégration et de la multiplicité (il restera une indétermination entre deux signaux).

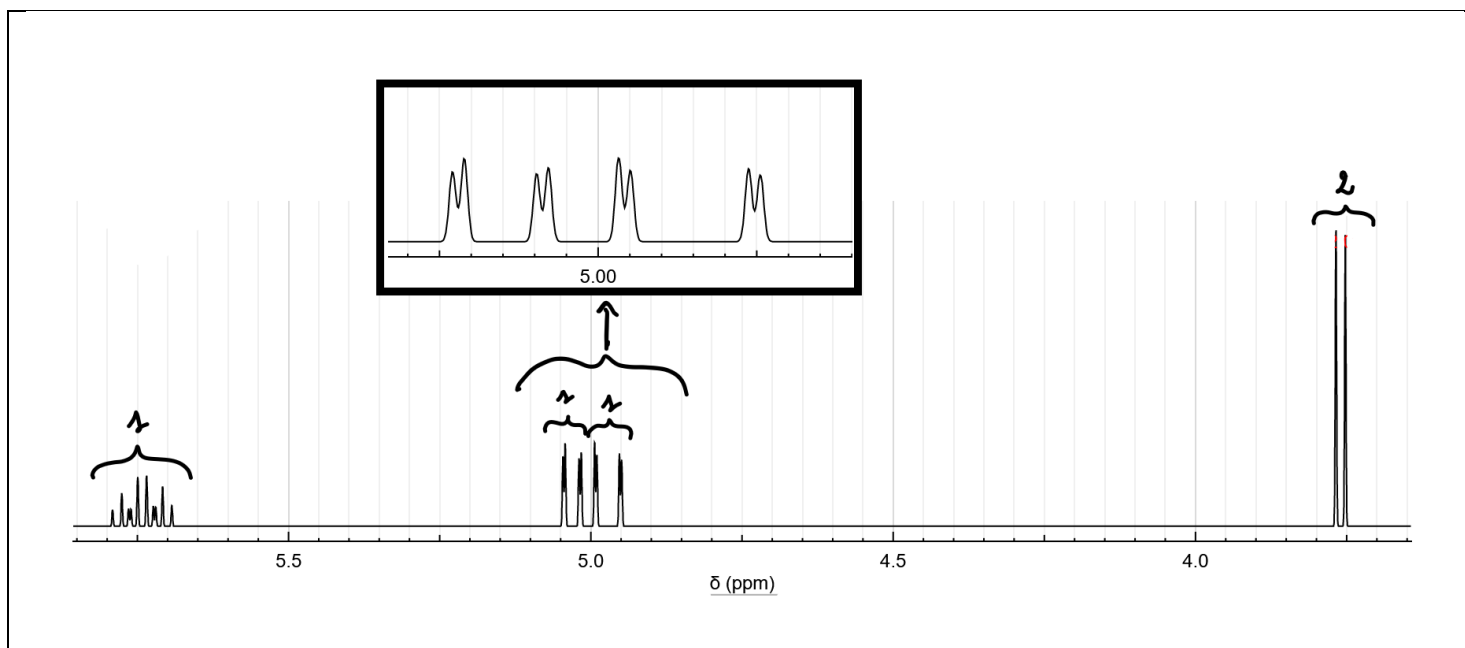


Figure 11 : Spectre RMN du prop-2-èn-1-ol (il n'y a pas d'autres signaux en dehors de ceux-ci sur le spectre, l'intégration est donnée au dessus de chaque accolade et l'ensemble de pics autour de 5ppm a été agrandi)