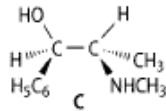
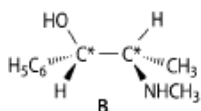
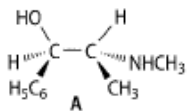


Exercice n°1 : Stéréochimie de l'éphédrine, molécule naturelle.

L'éphédrine A est une molécule naturelle qui peut être extraite de petits arbustes appelés éphédras. Elle a des activités thérapeutiques (décongestionnant, broncho-dilatateur), mais accroît les risques d'hypertension. Une représentation de cette molécule est donnée par la figure A ci-dessous.



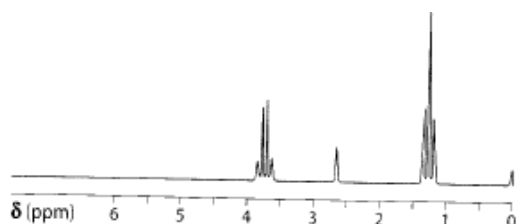
1. L'éphédrine est-elle une molécule chirale ? Justifier la réponse **en utilisant la définition d'une molécule chirale**.
2. Combien l'éphédrine comporte-t-elle d'atomes de carbone asymétriques ? Les identifier par un astérisque sur la figure A (à rendre avec la copie).
3. Parmi les molécules B et C représentées ci-dessus :
 - a. laquelle est énantiomère de la molécule A ?
 - b. laquelle est diastéréoisomère ?
4. La molécule B a-t-elle :
 - a. la même température de fusion que celle de la figure A ?
 - b. la même activité thérapeutique ?
5. Mêmes questions pour la molécule C.
6. Comment appelle-t-on le type de représentation donné pour la molécule A ?
7. Quels groupes d'atomes caractéristiques reconnaissez-vous dans la molécule A ? **Entourez-les sur la figure A**.

Exercice n°2 : Autour des alcools.

Les alcools possèdent le groupe hydroxyle, où un proton est lié à un atome d'oxygène très électronégatif. Ce proton établit des liaisons hydrogène avec les molécules d'alcool voisines et peut, dans certaines conditions, se déplacer entre ces molécules. Le déplacement du proton étant très rapide, il n'interagit pas avec les éventuels protons voisins, **et ne peut ainsi, établir des relations de couplage en RMN**. Ainsi, un tel proton sera souvent révélé sur un spectre RMN par un singulet, au lieu d'un multiplet.

1. Liaison hydrogène

- a. Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène.
- b. Dans le cas étudié, quels sont les deux atomes intervenant dans la liaison hydrogène ?
- c. Faire un schéma de deux molécules d'alcool reliées par une liaison hydrogène.

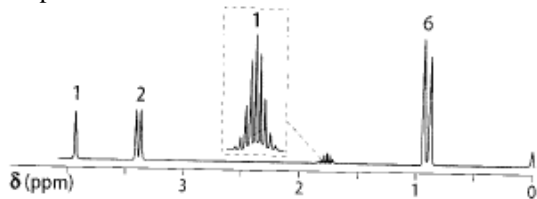
2. Cas de l'éthanol

Le spectre RMN de l'éthanol, de formule brute C_2H_6O , est le suivant :

- a. Donner la formule développée de l'éthanol.
- b. Justifier le nombre de signaux présents en indiquant les protons équivalents et non équivalent(s).
- c. identifier le singulet du proton de la fonction alcool.
- d. interpréter la multiplicité des pics présents. **Indiquer également le déplacement chimique correspondant à chaque signal.**
- d. **Quelle relation y-aurait-il entre les paliers représentant la courbe d'intégration sur chaque signal du spectre ?**
- e. Quelle serait l'allure du spectre si le proton de la fonction alcool ne se déplaçait pas sous l'effet de la liaison hydrogène ?

3. Une autre molécule oxygénée

Le spectre RMN d'une molécule de formule brute $C_4H_{10}O$ est le suivant :



- a. En considérant les valeurs de déplacements chimiques du spectre **et la table RMN fournie**, déterminer la nature des liaisons dans lesquelles l'atome d'oxygène peut être impliqué.
- b. En utilisant **l'introduction de l'exercice**, identifier de quelle fonction oxygénée il s'agit.
- c. En exploitant la multiplicité des signaux et la hauteur **indiquée** des paliers de la courbe d'intégration, **déterminer si la molécule peut-être la butanone, le butan-1-ol ou le 2-méthylpropan-1-ol.**

Exercice n°3 : suivi d'une réaction par spectroscopie IR.

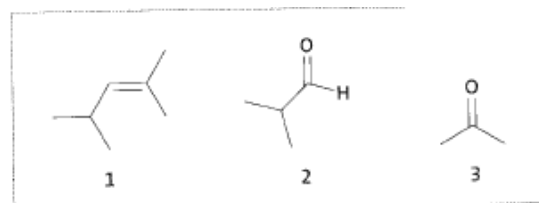
Bande correspondant à la double liaison C=C :

1625-1685 cm^{-1} (1450-1600 cm^{-1} pour des composés aromatiques)

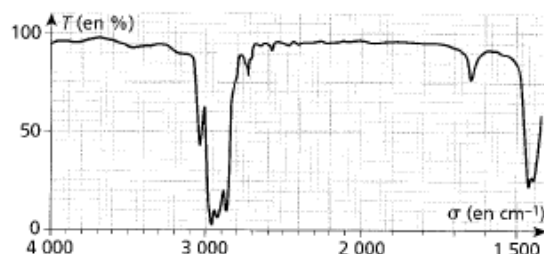
. Bande correspondant à la liaison C-H, notée C_{én}-H pour un alcène :

3000-3100 cm^{-1} .

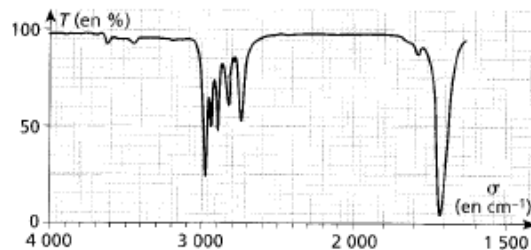
La séparation des espèces chimiques 2 et 3, produites lors d'une réaction chimique à partir de 1, a conduit à deux fractions A et B, que cet exercice cherche à identifier.



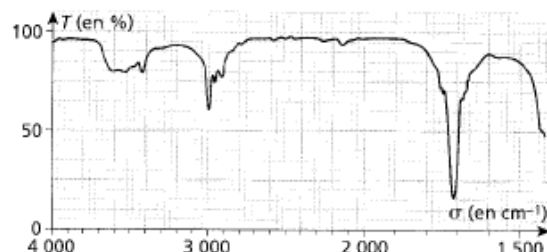
Réactif 1 :



Fraction B :



Fraction A :

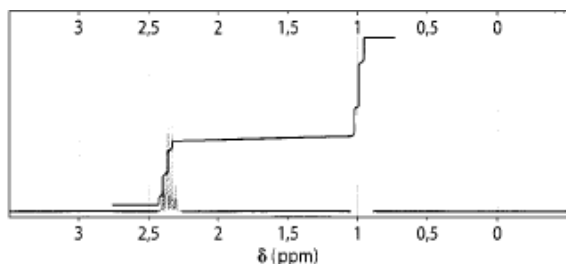


- Nommer la molécule 1.
- Nommer les molécules 2 et 3. Quel est le groupe caractéristique de la molécule 2 caractérisable à l'aide de la spectroscopie IR ?
Même question pour la molécule 3.
- Quelles sont les bandes d'absorption caractéristiques d'un alcène ? Sont-elles présentes sur le spectre du produit 1 ?
- Quelles sont les bandes d'absorption caractéristiques d'un aldéhyde d'une part et d'une cétone d'autre part ?
- Ê. Rechercher ces absorptions sur les spectres des fractions A et B.
- En déduire la composition des fractions A et B.

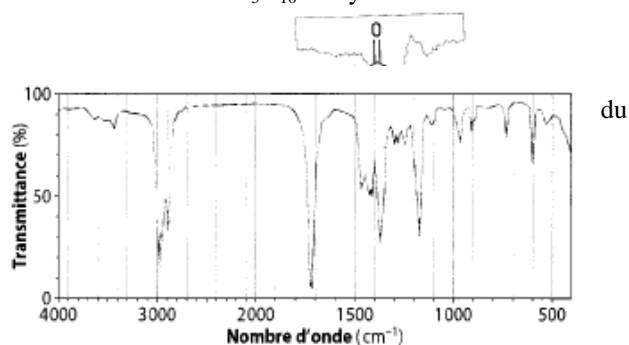
Exercice n°4 : Etiquette déchirée.

Le technicien d'un laboratoire de chimie réputé fait l'inventaire des produits disponibles en rayon. Un flacon dont l'aspect est vieilli attire son attention : sur l'étiquette en partie déchirée, on peut lire la formule brute C₅H₁₀O et y voir un morceau de la molécule. Aidons ce technicien à compléter son inventaire.

On réalise le spectre infrarouge et le spectre de RMN du contenu flacon :



2. Spectre de RMN de l'espèce contenue dans le flacon.



1. Spectre infrarouge de l'espèce contenue dans le flacon.

- Exploiter le spectre I.R et préciser le groupe fonctionnel à associer à cette molécule. À quelle(s) famille(s) chimique(s) est-elle susceptible d'appartenir ?
- Combien de groupes de protons équivalents contient cette molécule ?
- Donner la structure de la molécule contenue dans le flacon en interprétant le plus complètement possible le spectre de RMN et le spectre IR.
- Aider le technicien en nommant la molécule selon les règles de nomenclature usuelles.

Résonance magnétique nucléaire

- Déplacements chimiques δ des groupes méthyle $-\text{CH}_3$, méthylène $-\text{CH}_2-$ et méthine $-\text{CH}$

| $-\text{CH}_3$ | | $-\text{CH}_2-$ | | $-\text{CH}$ | |
|---|----------------|--|----------------|--|----------------|
| proton | δ (ppm) | proton | δ (ppm) | proton | δ (ppm) |
| CH_3-C | 0,9 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ | 1,3 | $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ | 1,5 |
| $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ | 1,1 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ | 1,7 | $\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}$ | 2,0 |
| $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-$ | 1,4 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-$ | 1,9 | $\text{C}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ | 2,7 |
| $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ | 1,6 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ | 2,3 | $\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ | 3,7 |
| $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$ | 2,2 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ | 2,4 | $\text{C}-\text{CH}-\text{OH}$ | 3,9 |
| $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ | 2,0 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ | 2,2 | $\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ | 4,8 |
| $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-\text{R}$ | 2,0 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ | 3,4 | $\text{C}-\text{CH}-\text{N}$ | 2,8 |
| $\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$ | 3,3 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | 3,6 | $\text{C}-\text{CH}-\text{Cl}$ | 4,0 |
| CH_3-OH | 3,4 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ | 4,1 | | |
| $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ | 3,7 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$ | 2,5 | | |
| CH_3-N | 2,3 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ | 2,4 | | |
| CH_3-Cl | 3,0 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ | 3,4 | | |
| $\text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl}$ | 1,5 | $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl}$ | 1,7 | | |

- Déplacements chimiques δ de groupes divers

| proton | δ (ppm) | proton | δ (ppm) | proton | δ (ppm) |
|--|----------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| $\text{C}=\text{CH}_2$ | 5,3 | $\text{R}-\text{CHO}$ | 9,9 | $\text{R}-\text{OH}$ | 0,5-5,5 |
| $\text{C}=\text{CH}-$ | 5,1 | $\text{H}-\text{CO}-\text{O}-$ | 8,0 | $\text{R}-\text{NH}-$ | 0,6-5 |
| $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | 3,1 | $\text{H}-\text{CO}-\text{N}$ | 8,0 | $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-$ | 5-8,5 |
| $\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$ | 5,9 | $\text{CO}-\text{OH}$ | 8,5-13 | $\text{CH C}\ell_3$ | 7,2 |
| $\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$ | 6,8 | $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ | 11-17 | H_2O | 5 |

Remarque : R représente une chaîne carbonée.

Spectroscopie infrarouge

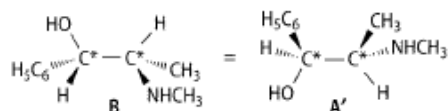
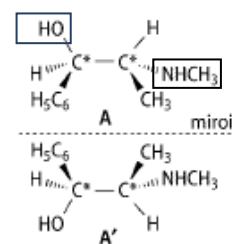
| Liaison | Nombre d'onde en cm^{-1} | Intensité F : forte ; m : moyenne ; f : faible |
|--|-----------------------------------|--|
| O-H (sans liaison hydrogène) | 3 580-3 670 | f ; fine |
| O-H (avec liaison hydrogène) | 3 200-3 400 | F ; large |
| N-H amine | 3 100-3 500 | m |
| N-H amide | 3 100-3 500 | F |
| $\text{C}_{\text{di}}-\text{H}$ | 3 300-3 310 | m ou F |
| $\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$ | 3 000-3 100 | m |
| $\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$ | 2 800-3 000 | F |
| $\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$ aldéhyde | 2 750-2 900 | m |
| O-H acide carboxylique | 2 500-3 200 | F à m ; large |
| $\text{C}\equiv\text{C}$ | 2 100-2 250 | f |
| $\text{C}=\text{O}$ anhydride | 1 700-1 840 | F ; 2 bandes |
| $\text{C}=\text{O}$ ester | 1 700-1 740 | F |
| $\text{C}=\text{O}$ aldéhyde et cétone | 1 650-1 730 | F |
| $\text{C}=\text{O}$ acide carboxylique | 1 680-1 710 | F |
| $\text{C}=\text{O}$ amide | 1 650-1 700 | F |
| $\text{C}=\text{C}$ | 1 625-1 685 | m |
| $\text{C}=\text{C}$ aromatique | 1 450-1 600 | variable ; 3 ou 4 bandes |
| N-H amine ou amide | 1 560-1 640 | F ou m |
| $\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$ | 1 415-1 470 | F |
| $\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$ (CH_3) | 1 365-1 385 | F ; 2 bandes |
| $\text{C}-\text{O}$ | 1 050-1 450 | F |
| $\text{C}-\text{N}$ | 1 000-1 400 | F |
| $\text{C}-\text{C}$ | 1 000-1 250 | F |

Remarque : on note les atomes de carbone C_{tet} pour un carbone tétraédrique (4 liaisons simples), C_{tri} pour un carbone trigonal (1 liaison double) et C_{di} pour un carbone digonal (1 liaison triple ou deux liaisons doubles).

Correction.

Exercice n°1 : Stéréochimie de l'éphédrine, molécule naturelle.

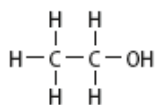
1. L'éphédrine est une molécule chirale puisqu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, comme le montre le schéma ci-dessous A', image de A dans un miroir est une molécule non superposable à A.
2. L'éphédrine comporte deux atomes de carbone asymétriques, repérés par un astérisque sur le schéma de la molécule A.
- 3.a. La molécule B est énantiomère de la molécule A puisque par rotation autour de la liaison C*-C*, B est identique à l'image dans un miroir de A représentée par A'.



- b. La molécule C est un diastéréoisomère de A puisqu'elles ont même formule semi-développée, mais des dispositions d'atomes dans l'espace différentes. On ne peut pas passer de l'une à l'autre par rotation autour d'une liaison simple et elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.
4. B est énantiomère de A, or deux énantiomères ont les mêmes propriétés vis-à-vis de phénomènes ou réactifs non chiraux : elles ont donc la même température de fusion mais peuvent avoir des propriétés thérapeutiques différentes car les processus biologiques mettent souvent en jeu des espèces chirales.
5. C est diastéréoisomère de A, donc elle a a priori des propriétés physiques (température de fusion) et biologiques différentes.
6. Il s'agit de la représentation de Cram.
7. On reconnaît un groupe hydroxyle et un groupe amine (voir encadrés sur la formule A).

Exercice n°2 : Autour des alcools.

1. a. Une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (oxygène, azote ou fluor) et un autre atome électronégatif (oxygène, azote ou fluor).
- b. Les deux atomes intervenant dans la liaison hydrogène sont le proton de la fonction alcool d'une molécule avec l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'alcool.
- c. La liaison hydrogène se schématise comme suit :



2. a. L'éthanol a pour formule développée :

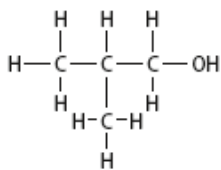
b. Les protons du groupe méthyle -CH₃ sont équivalents ; ceux du groupe méthylène -CH₂ sont équivalents ; -H du groupe hydroxyle est seul. Donc 3 signaux présents sur le spectre RMN.

- c. Le proton de la fonction alcool est représenté par le singulet à 2,8 ppm.
- d. Les deux protons équivalents voisins de l'atome d'oxygène sont plus déblindés que les autres (l'oxygène est un élément très électronégatif), et ils ont 3 protons voisins car ils ne « voient » pas le proton de la fonction alcool. Ils sont donc représentés par un quadruplet à déplacement chimique plus élevé que les autres, ici à 3,7 ppm environ. Les trois derniers protons sont équivalents et ont 2 protons voisins, ils sont donc représentés par un triplet à faible déplacement chimique, ici à 1,3 ppm environ.
- e. Le spectre d'intégration comporte 3 paliers : un de hauteur 2 à 3,7 ppm pour les deux protons du carbone portant la fonction alcool, un palier de hauteur 1 à 3,7 ppm pour le proton de la fonction alcool, et un palier de hauteur 3 pour les trois protons restants.
- f. Si le proton de la fonction alcool ne se déplaçait pas sous l'effet de liaison hydrogène, on aurait un quintuplet au lieu du quadruplet et un triplet au lieu du singulet.
3. a. D'après les valeurs de déplacements chimiques, l'atome d'oxygène peut être impliqué soit dans un enchaînement C-O-R, soit dans une fonction alcool.
- b. Si la molécule contenait la fonction cétone, il y aurait seulement 9 atomes d'hydrogène dans la molécule, ce qui contredit la formule brute. S'il s'agissait d'un enchaînement C-O-C, tous les protons auraient des protons voisins, il n'y aurait que des pics de

multiplicité supérieure ou égale à 2. Le proton de la fonction alcool peut être mis en évidence par **un singlet** d'amplitude 1, ce qu'on trouve bien sur le spectre. Il s'agit donc d'un alcool.

c. Le groupe de 9 pics et de hauteur 1 montre l'existence d'un groupe de protons contenant un unique proton et voisin de 8 protons. C'est un proton impliqué dans une structure de la forme $-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}(\text{-CH}_3)_2$.

La molécule a donc pour formule développée :



Cette molécule est le 2-méthylpropan-1-ol.

Exercice n°3 : suivi d'une réaction par spectroscopie IR.

a. 2,4-diméthylpent-2-ène.

b.

| Molécule | Nom | Groupe caractéristique détectable en IR |
|----------|-------------------------|--|
| 2 | 2-méthylpropanal | Carbonyle (fin de chaîne) $\text{C}=\text{O}$: $1\ 650 - 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ $\text{C}_{\text{ald}}-\text{H}$: $2\ 700 - 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ (deux bandes) |
| 3 | Propanone ou acétone | Carbonyle (milieu de chaîne) $\text{C}=\text{O}$: $1\ 650 - 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ |

c. Bandes d'absorption caractéristiques d'un alcène : $\text{C}=\text{C}$: $1\ 625-1\ 685\ \text{cm}^{-1}$; $\text{C}_{\text{ène}}-\text{H}$: $3\ 000 - 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$.

Ces bandes sont bien présentes sur le spectre du réactif 1 à $3\ 040\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{ène}}-\text{H}$) et à $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$).

d. Bandes d'absorption caractéristiques d'un aldéhyde : $\text{C}=\text{O}$: $1\ 650 - 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ et $\text{C}_{\text{ald}}-\text{H}$: $2\ 750 - 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ (deux bandes).

Bande d'absorption caractéristique d'une cétone : $\text{C}=\text{O}$ ($1\ 650 - 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$).

e.

| Fraction | Absorptions repérées sur le spectre |
|----------|---|
| A | $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ |
| B | $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$; $2\ 750$ et $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$ |

f. On repère pour la fraction B les deux bandes caractéristiques de $\text{C}_{\text{ald}}-\text{H}$. La fraction B contient donc la molécule 2. Le spectre IR de la fraction A présentant une absorption caractéristique de la fonction carbonyle, il s'agit de la molécule 3.

Exercice n°4 : Etiquette déchirée.

1. Le spectre IR fait apparaître plusieurs bandes ou pics d'absorption, mais le pic situé à environ $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ confirme la présence du **groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ caractérisant la famille des cétones**. (bande $1\ 650-1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ pour $\text{C}=\text{O}$ cétone d'après la table IR fournie)

2. Le spectre ne semble laisser apparaître qu'un seul signal mais la présence de la courbe d'intégration en indique deux : donc **deux groupes de protons équivalents**.

3. Faisons l'hypothèse de cette molécule :

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Cela confirmerait la présence de deux signaux (dont un non visible) dans le spectre RMN car les deux groupements méthyle $-\text{CH}_3$ sont équivalents et les groupements méthylène $-\text{CH}_2$ également.

La présence d'un quadruplet (visible) montre le couplage de CH_2 avec CH_3 voisin.

Le triplet correspondant au couplage de CH_3 avec CH_2 voisin ne se devine que par la présence de la

courbe d'intégration.

Nous devons alors confirmer notre hypothèse avec le spectre IR qui fait apparaître :

- le pic situé à environ $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ (bande $1\ 650-1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ pour $\text{C}=\text{O}$ cétone)

- Une bande d'absorption à $2\ 990-3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ montrant la présence $\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$.

- Un pic d'absorption à $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ montrant la présence $\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$ (CH_3) bande $1\ 365-1\ 385\ \text{cm}^{-1}$.

- Un pic d'absorption à $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ montrant la présence $\text{C}-\text{C}$ (bande $1\ 000-1\ 250\ \text{cm}^{-1}$).

4. Ce serait donc **la propan-3-one**.