

Chapitre ORG 04

Identification de composés organiques

Enoncés

Entraînement 1

Calculer le nombre d'insaturations pour chacune des formules brutes suivantes, et proposer une structure de molécule organique possible :

1. C_4H_{10}
2. C_4H_8
3. C_3H_4
4. C_3H_6O
5. $C_4H_{11}N$
6. $C_5H_{10}Cl_2$
7. C_6H_5ClO
8. *Bonus* $C_{18}H_{26}ClN_3O$

Entraînement 2

Prévoir l'allure (nombre de signaux, intégration, multiplicité, déplacement chimique approximatif) du spectre de RMN 1H des composés suivants :

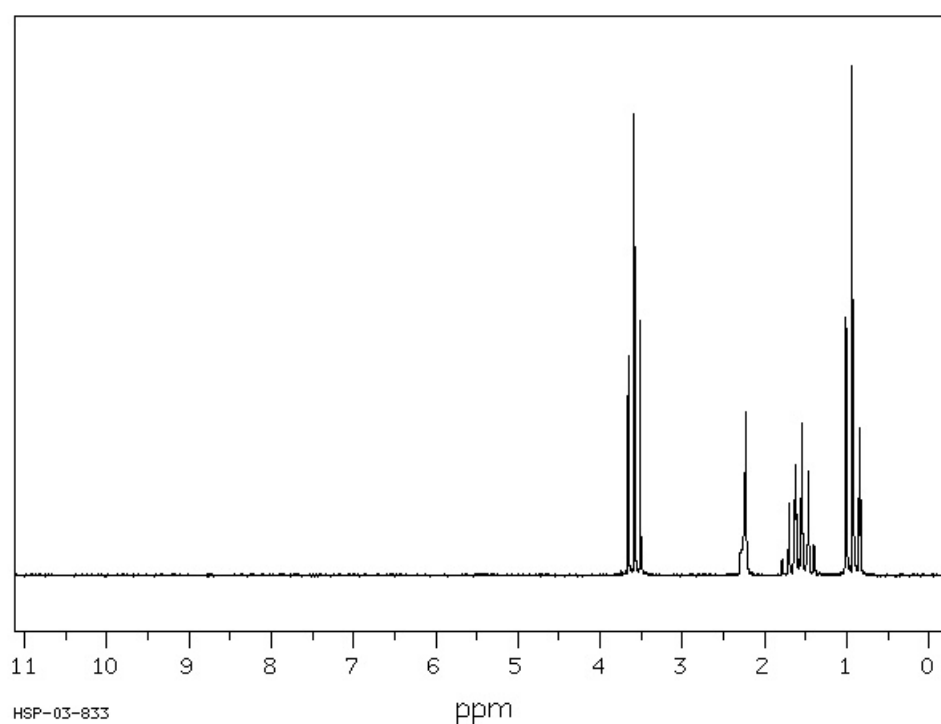
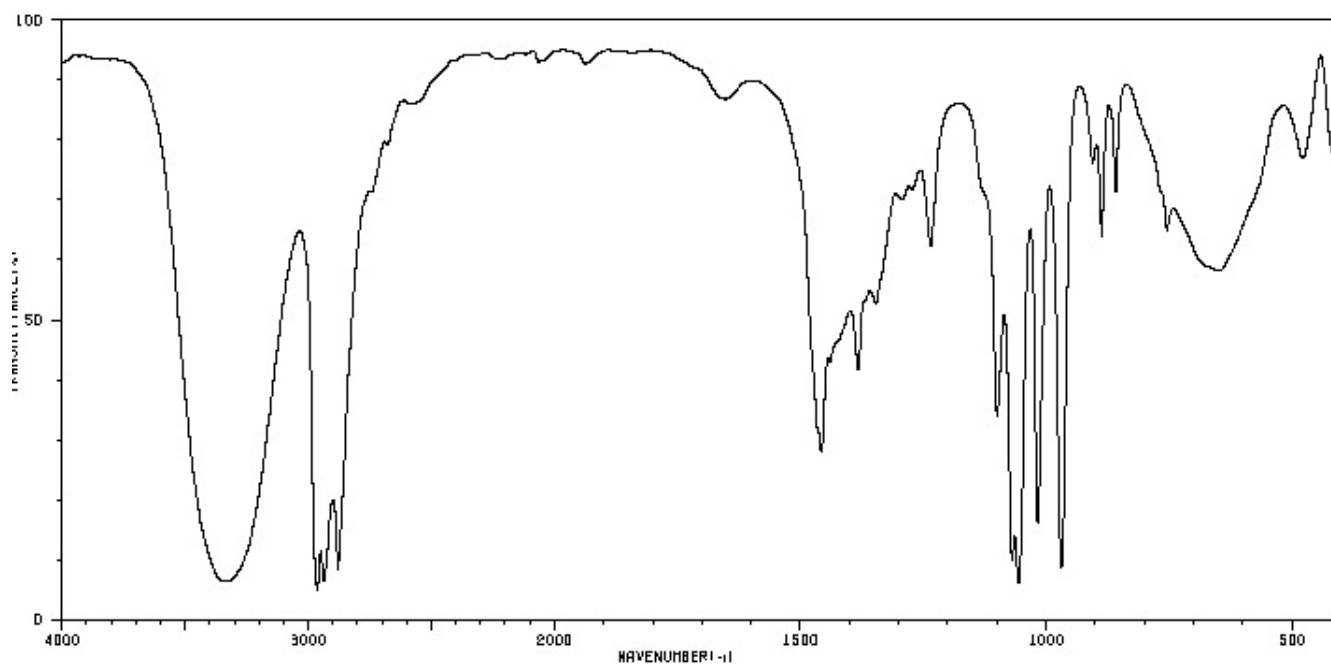
1. 2-bromoéthane,
2. 2-bromopropane,
3. 1-bromopropane

Entraînement 3

On dispose de deux spectres de RMN 1H dont on sait qu'il s'agit des isomères *Z* et *E* du but-2-ène. Sur chaque spectre sont indiquées les constantes de couplage *J*. Des constantes de couplage de l'ordre de 1 Hz et 7 Hz sont observées pour les deux composés, mais pour un seul des deux on observe un couplage de 15 Hz. Lequel ?

Entraînement 4

Proposer une structure pour le composé suivant, de formule brute C_3H_8O .



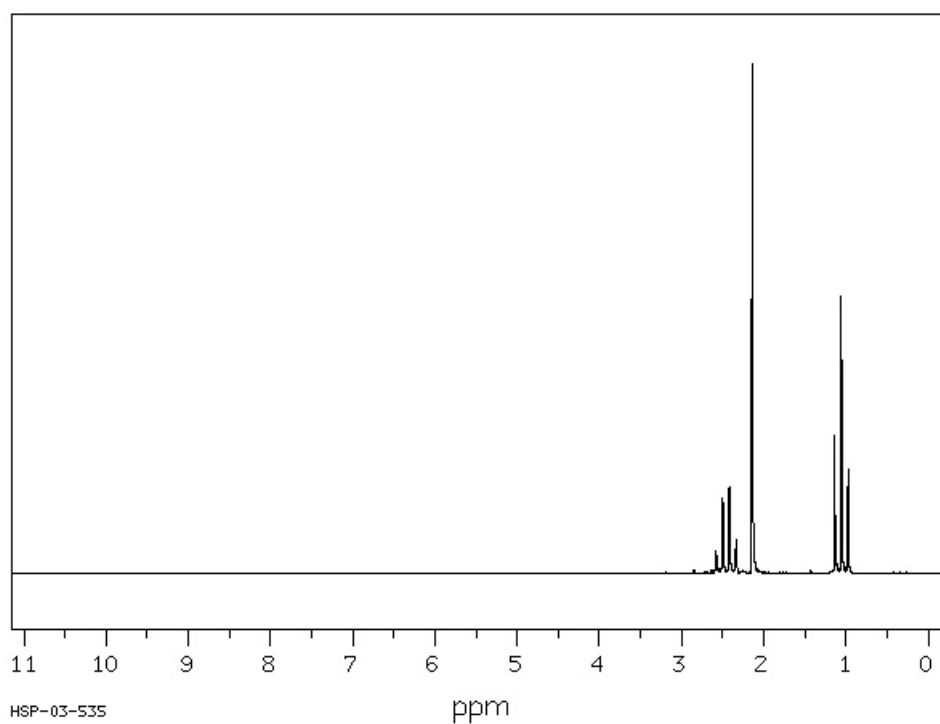
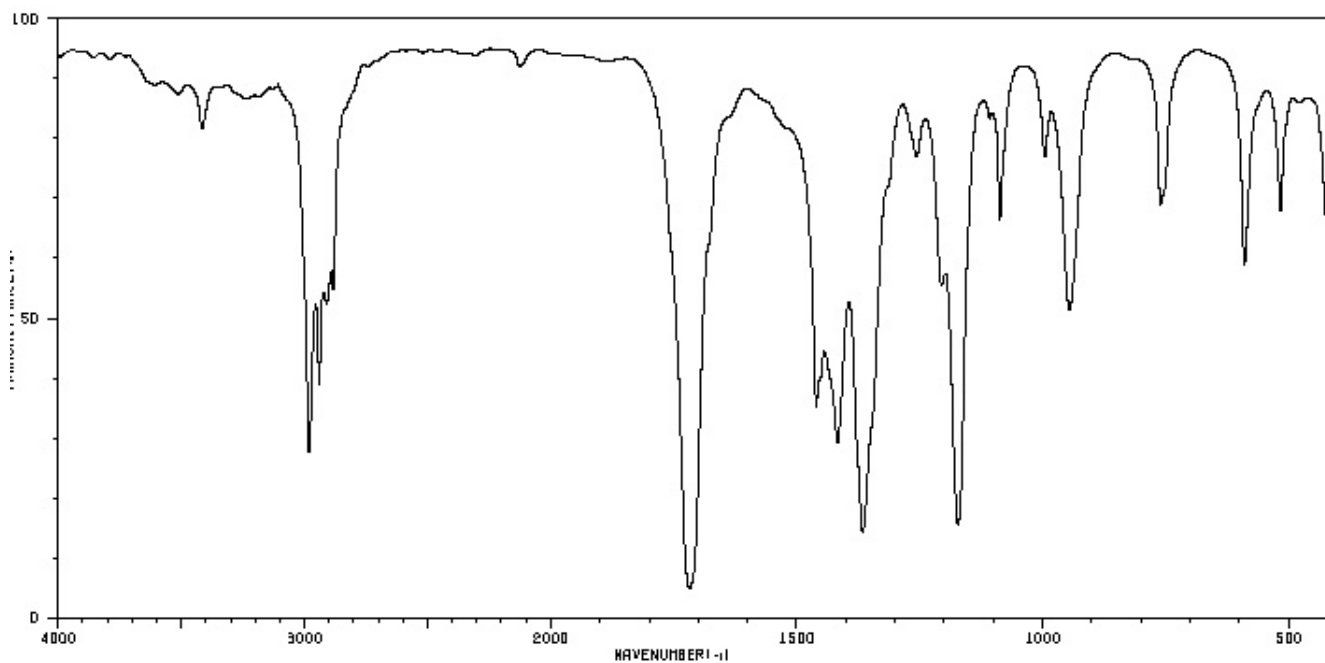
Signal vers 0,9 ppm : 3 H ; signal vers 1,6 ppm : 2 H ; signal vers 2,3 ppm : 1 H ;
signal vers 3,6 ppm : 2 H

Prévoir la multiplicité réelle du signal vers 1,6 ppm.

Prévoir l'allure des spectres IR et de RMN 1H de l'isomère de position du composé recherché.

Entraînement 5

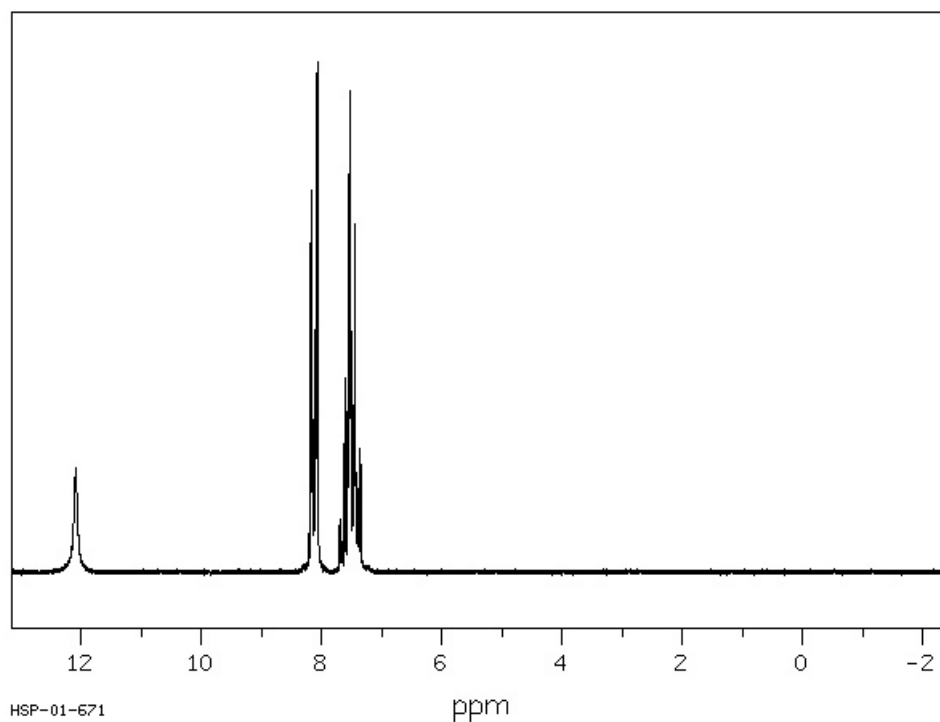
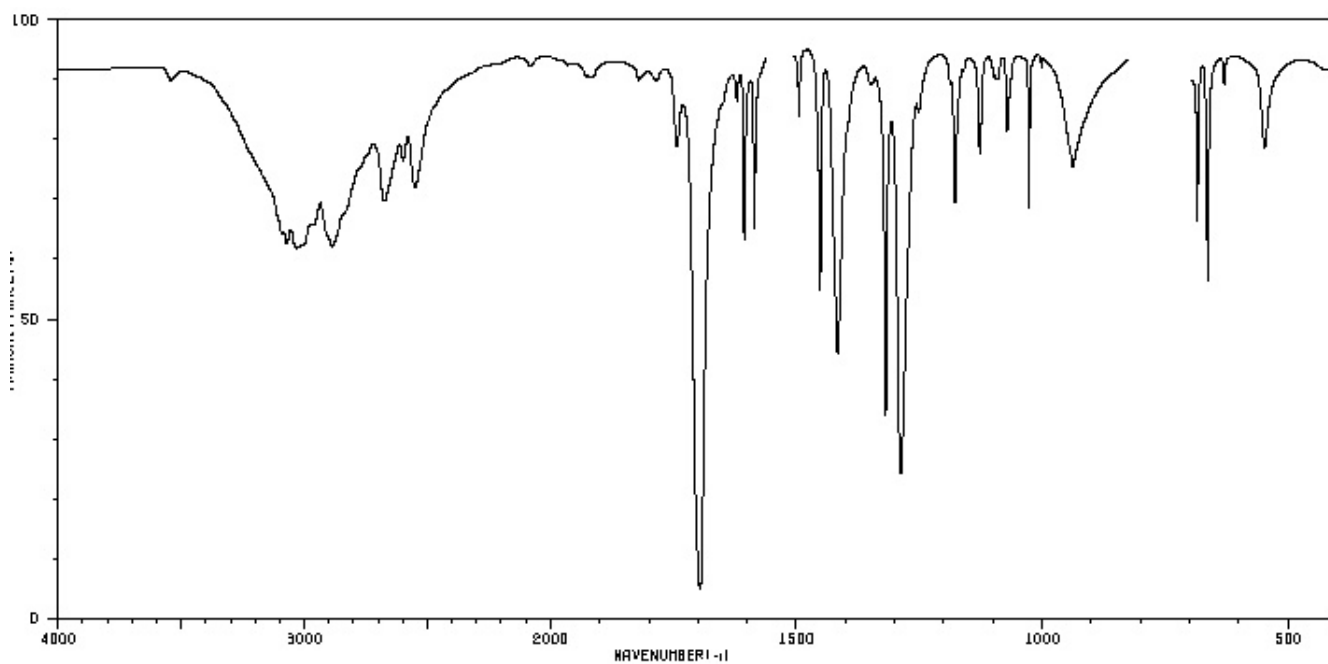
Proposer une structure pour le composé suivant, de formule brute C_4H_8O .



Signal vers 1,1 ppm : 3 H ; signal vers 2,1 ppm : 3 H ; signal vers 2,4 ppm : 2 H .

Entraînement 6

Proposer une structure pour le composé suivant, de formule brute $C_7H_6O_2$.



Signaux vers 7,5 ppm et 8,1 ppm : 5 H ; signal vers 12,1 ppm : 1 H .

Corrections

Entraînement 1 Je propose un nom de molécule plutôt qu'une structure par commodité, révisez la nomenclature si besoin, et n'hésitez pas à me demander en cas de doute.

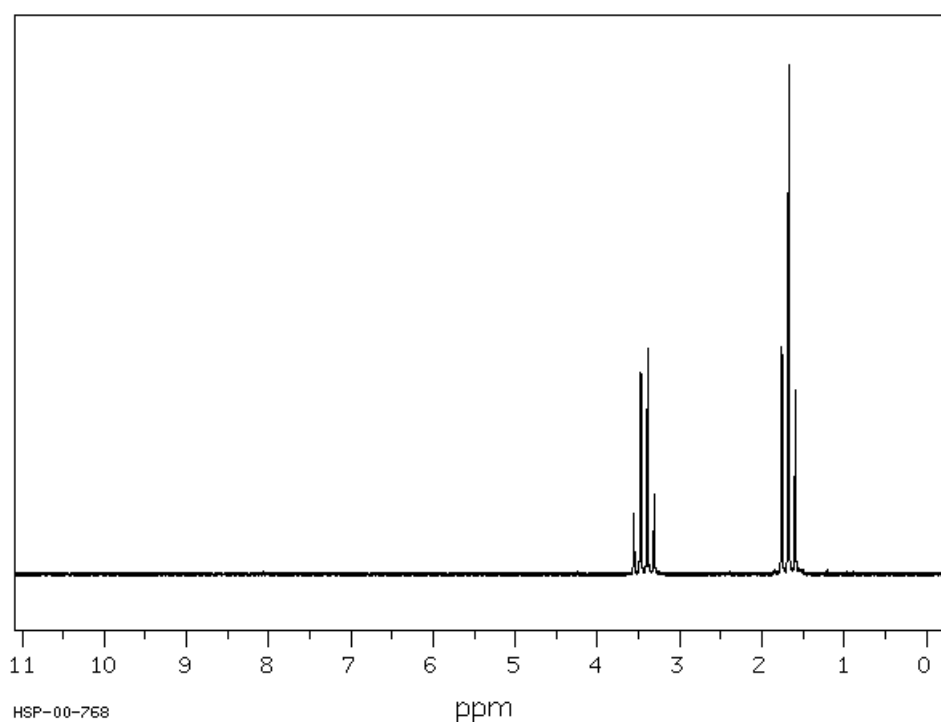
1. C_4H_{10} : $ni = \frac{2 \times 4 + 2 - 10}{2} = 0$, par exemple le butane ou le méthylpropane.
2. C_4H_8 : $ni = \frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1$, par exemple le but-1-ène, le (*Z*)-but-2-ène, le (*E*)-but-2-ène, le cyclobutane.
3. C_3H_4 : $ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 4}{2} = 2$, par exemple le prop-1-yne (propyne).
4. C_3H_6O : $ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1$, par exemple le propanal, la propanone ou le prop-2-èn-1-ol (alcool allylique).
5. $C_4H_{11}N$: $ni = \frac{2 \times 4 + 2 - 11 + 1}{2} = 0$, par exemple la butan-1-amine, la (*R*)-butan-2-amine ou la diéthylamine.
6. $C_5H_{10}Cl_2$: $ni = \frac{2 \times 5 + 2 - 10 - 2}{2} = 0$, par exemple le 1,2-dichloropentane ou le 1,4-dichloro-2-méthylbutane.
7. C_6H_5ClO : $ni = \frac{2 \times 6 + 2 - 5 - 1}{2} = 4$, par exemple le 3-chlorophénol.
8. $C_{18}H_{26}ClN_3O$: $ni = \frac{2 \times 18 + 2 - 26 - 1 + 3}{2} = 7$, cherchez la structure de l'hydroxychloroquine :-).

Entraînement 2

1. 2-bromoéthane :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
3,2	3 H	2 voisins éq. $\Rightarrow t$	CH_3-CH_2-Br
1,2	2 H	3 voisins éq. $\Rightarrow q$	CH_3-CH_2-Br

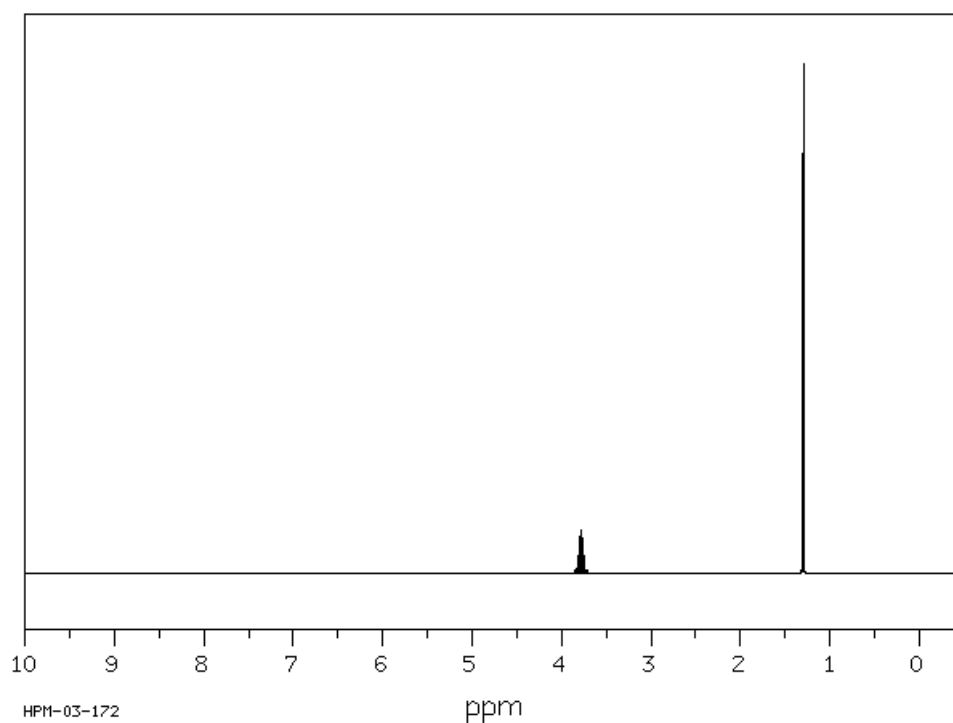
Spectre expérimental (1,7 ppm et 3,4 ppm) :



2. 2-bromopropane :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
1,2	6 H	1 voisin $\Rightarrow d$	$\text{CH}_3\text{-CH-Br}$
3,2	1 H	7 voisins éq. \Rightarrow heptuplet	$\text{CH}_3\text{-CH-Br}$

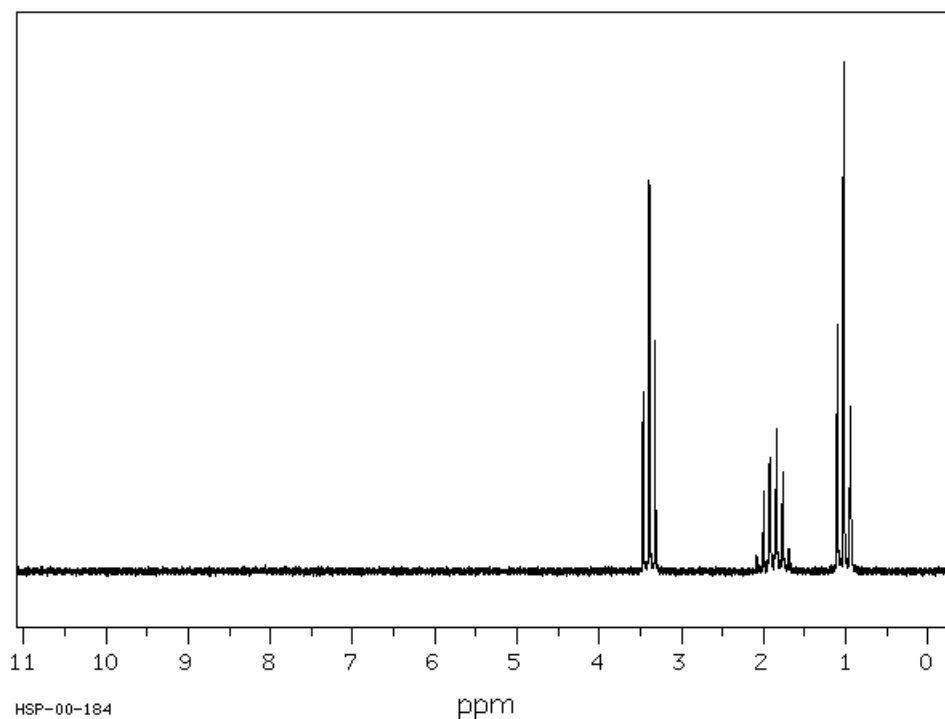
Spectre expérimental (1,3 ppm et 3,8 ppm) :



3. 1-bromopropane :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,9	3 H	2 voisins éq. $\Rightarrow t$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$
1,2	2 H	3 + 2 voisins éq. $\Rightarrow tq$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
3,2	2 H	2 voisins éq. $\Rightarrow t$	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$

Spectre expérimental (1,0 ppm, 1,9 ppm et 3,4 ppm) :



Entraînement 3 D'après la table, la seule constante de couplage dépassant 12 Hz intervient pour deux protons du même côté d'une double liaison C=C. Il s'agit donc du (*Z*)-but-2-ène.

Entraînement 4

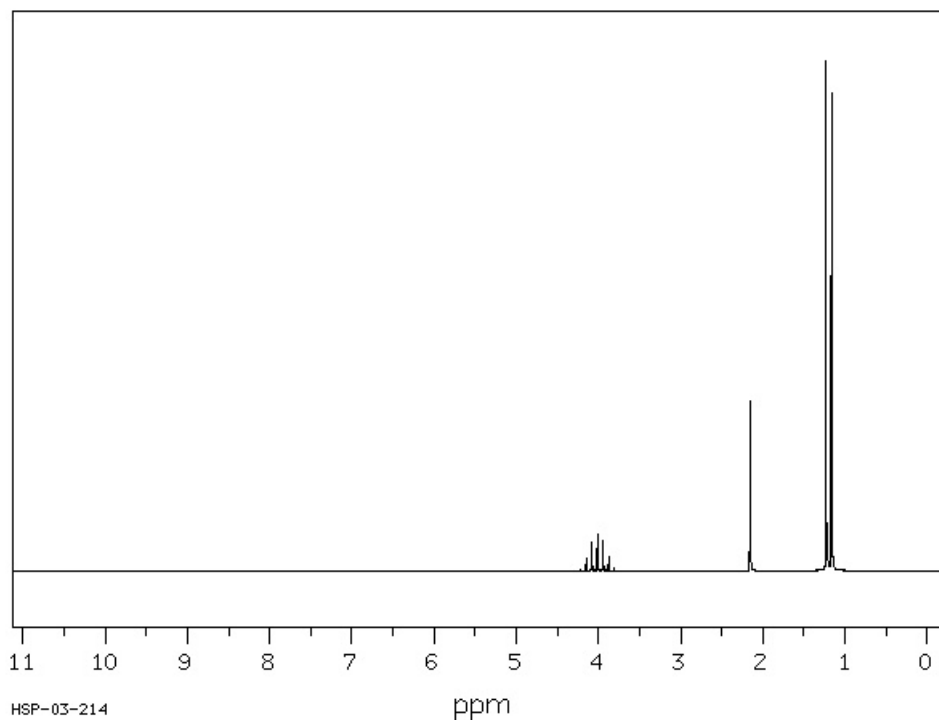
- Nombre d'insaturations : $ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 8}{2} = 0$. Pas de liaison double, liaison triple ou cycle.
- Bande à 3300 cm^{-1} en IR : vibration d'élongation de liaison simple O-H.
- Analyse du spectre de RMN ^1H :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,9 ppm	3 H	$t \Rightarrow 2$ voisins éq.	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$
1,6 ppm	2 H	$m \Rightarrow$ nombreux voisins	$\text{-CH}_2\text{-}$
2,3 ppm	1 H	s large \Rightarrow pas de voisins	-OH
3,6 ppm	2 H	$t \Rightarrow 2$ voisins éq.	$\text{-CH}_2\text{-O}$

- Proposition de composé : propan-1-ol
- Signal vers 1,6 ppm : $\{2 + 3\}$ voisins équivalents $\Rightarrow qt$.
- Isomère de position : propan-2-ol
Mêmes liaisons donc spectre IR quasi-identique

Signaux en RMN ^1H (déplacements chimiques d'après le spectre du propan-1-ol) :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
1,6 ppm	6 H	Un voisin $\Rightarrow d$	$2 \times -\text{CH}-\text{CH}_3$
2,3 ppm	1 H	Pas de voisins $\Rightarrow s$ (large)	$-\text{OH}$
3,6 ppm	1 H	6 voisins éq. \Rightarrow heptuplet	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$



Entraînement 5

- Nombre d'insaturations : $ni = \frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1$. Une liaison double ou un cycle.
- Bande intense vers 1700 cm^{-1} en IR : vibration d'élongation de liaison double $\text{C}=\text{O}$.
- Analyse du spectre de RMN ^1H :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
1,1 ppm	3 H	$t \Rightarrow 2$ voisins éq.	CH_3-CH_2
2,1 ppm	3 H	$s \Rightarrow$ pas de voisins	$\text{C}-\text{CH}_3$
2,4 ppm	2 H	$q \Rightarrow 3$ voisins éq.	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

- Proposition de composé : butanone

Entraînement 6

- Nombre d'insaturations : $ni = \frac{2 \times 7 + 2 - 6}{2} = 5$. Un cycle aromatique et une liaison double.
- Bande intense vers 1700 cm^{-1} en IR : vibration d'élongation de liaison double $\text{C}=\text{O}$.
Bande large vers 3100 cm^{-1} en IR : vibration d'élongation de liaison simple $\text{O}-\text{H}$.
- Analyse du spectre de RMN ^1H :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
7,6/8,1 ppm	5 H	$m \Rightarrow$ nombreux voisins	H aromatique
12,1 ppm	1 H	$s \Rightarrow$ pas de voisins	$\text{O}-\text{H}$ acide carbo.

- Proposition de composé : acide benzoïque PhCO_2H