

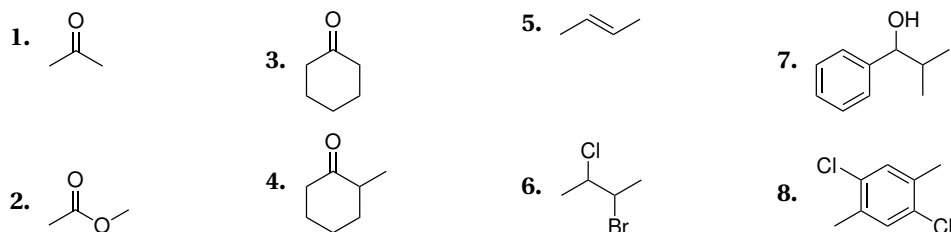
SPECTROSCOPIES

Tester les bases

Exercice ORGA5.1 : protons chimiquement équivalents

☆☆☆

Identifier les groupes de protons chimiquement équivalents sur chaque molécule.

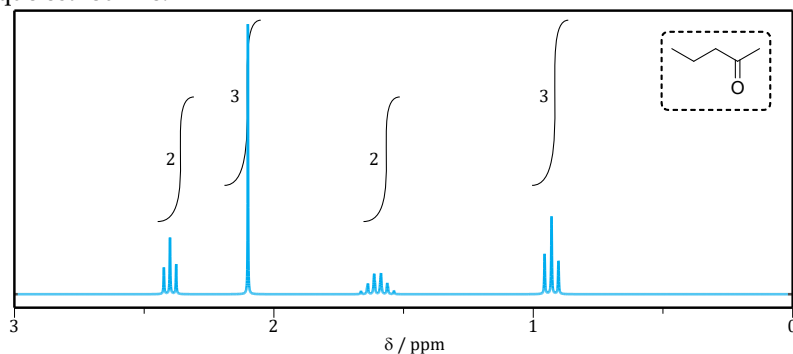


S'entraîner

Exercice ORGA5.2 : interprétation de spectre RMN ¹H

☆☆☆

Le graphique suivant représente le spectre RMN ¹H d'une cétone, dont la représentation topologique est fournie.

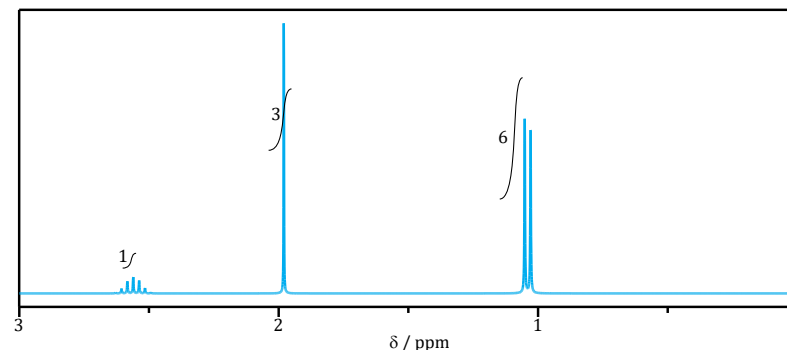


1. Indiquer le nom de cette cétone en nomenclature officielle.
2. Pour chaque signal du spectre RMN ¹H, proposer une attribution justifiée.

Exercice ORGA5.3 : détermination de structure

☆☆☆

Le spectre RMN ¹H suivant est le spectre d'une molécule de formule moléculaire C₅H₁₀O. En spectroscopie infrarouge, cette molécule présente une bande d'élongation à 1715 cm⁻¹ de forte intensité.



À l'aide des informations spectroscopiques, déterminer la structure de la molécule.

Exercice ORGA5.4 : spectroscopie du malonate de diéthyle (CCINP PC)

☆☆☆

Le malonate de diéthyle, de formule moléculaire C₇H₁₂O₄, est utilisé comme réactif dans la première étape de la synthèse du Linderol A qui possède des propriétés inhibitrices de la biosynthèse de mélanine.

Le spectre infrarouge du malonate de diéthyle a été enregistré sur pastilles de KBr anhydre. Il présente, entre autres, des bandes caractéristiques vers 2950 et 1735 cm⁻¹.

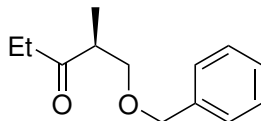
Le spectre RMN ¹H (200 MHz) du malonate de diéthyle réalisé dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) présente différents signaux décrits par le tableau suivant.

signal	δ / ppm	multiplicité	intégration
1	1,3	triplet	3H
2	3,4	singulet	1H
3	4,2	quadruplet	2H

1. Calculer le nombre d'insaturations du malonate de diéthyle.
2. Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.
3. Attribuer les signaux du spectre RMN ¹H. Justifier leur multiplicité ainsi que le nombre de pics obtenus.
4. En déduire la représentation topologique du malonate de diéthyle.

Exercice ORGA5.5 : (IChO 2023)

Le spectre RMN ^1H de la molécule représenté ci-contre présente les signaux rassemblés dans le tableau suivant. Sur le spectre d'absorption IR de la molécule, la présence d'une faible bande fine à $\sigma = 1705\text{ cm}^{-1}$ est relevée.



δ / ppm	multiplicité	intégration
7,37–7,23	multiplet	5H
4,50	singulet	2H
3,62	doublet ($J = 7,9\text{ Hz}$)	2H
2,88	triplet de quadruplet ($J = 7,9\text{ Hz}, J = 7,1\text{ Hz}$)	1H
2,51	quadruplet ($J = 7,3\text{ Hz}$)	2H
1,06	doublet ($J = 7,1\text{ Hz}$)	3H
1,04	triplet ($J = 7,3\text{ Hz}$)	3H

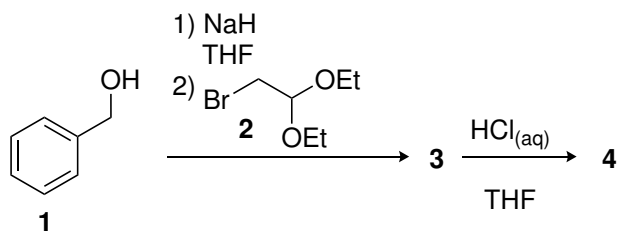
Attribuer les signaux de ce spectre aux protons de la molécule.

Approfondir

Exercice ORGA5.6 : au cours d'une synthèse (IChO 2024)



La synthèse d'un alcool nécessite la préparation de l'espèce **4** à laquelle s'intéresse cet exercice.



À une suspension d'hydrure de sodium (35 mmol) dans du tétrahydrofurane (THF, solvant), on ajoute lentement, sous agitation magnétique, du phénylméthanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{OH}$ (ou alcool benzylique, 34 mmol, 3,66 g), sous atmosphère de diazote. Après cessation du dégagement gazeux, du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane **3** (30 mmol, 5,91 g, voir figure) est ajouté

doucement. Le mélange est porté à reflux du solvant durant 24 heures et, après traitement et purification (par chromatographie sur colonne de gel de silice suivie d'une distillation), l'espèce **3** est isolée (4,90 g, 21,9 mmol) sous forme d'un liquide incolore.

Le spectre de RMN ^1H de la molécule **3**, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 200 MHz, se présente ainsi :

- $\delta = 7,35 - 7,30\text{ ppm}$; multiplet d'intégration 5H;
- $\delta = 4,67\text{ ppm}$; triplet d'intégration 1H, $J = 5,3\text{ Hz}$;
- $\delta = 4,59\text{ ppm}$; singulet d'intégration 2H;
- $\delta = 3,70\text{ ppm}$; quadruplet d'intégration 4H; $J = 7,1\text{ Hz}$;
- $\delta = 3,52\text{ ppm}$; doublet d'intégration 2H; $J = 5,3\text{ Hz}$;
- $\delta = 1,22\text{ ppm}$; triplet d'intégration 6H; $J = 7,1\text{ Hz}$.

1. Proposer une structure pour **3** ainsi qu'un mécanisme pour cette transformation. Préciser le nom de la réaction mise en jeu et le rôle de l'hydrure de sodium NaH.
2. Attribuer les signaux RMN ^1H de la molécule **4**. Présenter le résultat sous forme de tableau.
3. Calculer le rendement de l'étape **1** $\rightarrow$ **3**.

L'acétal **4** est ensuite dissous dans du THF contenant un excès de solution aqueuse concentrée de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique). Après chauffage à reflux du milieu pendant une heure, puis refroidissement, les traitements adéquats permettent d'isoler le produit **4** de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Le spectre de RMN ^1H de la molécule **4**, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 200 MHz, se présente ainsi :

- $\delta = 9,73\text{ ppm}$; triplet très fin d'intégration 1H, $J < 0,5\text{ Hz}$;
- $\delta = 7,38 - 7,34\text{ ppm}$; multiplet d'intégration 5H;
- $\delta = 4,64\text{ ppm}$; singulet d'intégration 2H;
- $\delta = 4,11\text{ ppm}$; singulet d'intégration 2H;
- $\delta = 3,52\text{ ppm}$; doublet d'intégration 2H, $J < 0,5\text{ Hz}$.

4. Préciser la structure de la molécule **4**.
5. Attribuer chaque signal du spectre RMN ^1H .
6. Proposer un mécanisme pour la transformation.