

I- ALUMINE ET CHLORURE D'ALUMINIUM

L'alumine Al_2O_3 et le chlorure d'aluminium AlCl_3 sont deux espèces utilisées en chimie organique. Le premier est utilisé pour déshydrater des alcools en phase gazeuse, le second pour alkyler des dérivés aromatiques. Cette partie étudie la structure cristallochimique de l'alumine, puis la cinétique d'une réaction réalisée en présence de AlCl_3 .

I-A Structure de l'alumine

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse molaire : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,4 \text{ g.cm}^{-3}$

Rayons ioniques :

Ion	Al^{3+}	O^{2-}
Rayon (pm)	53,4	149

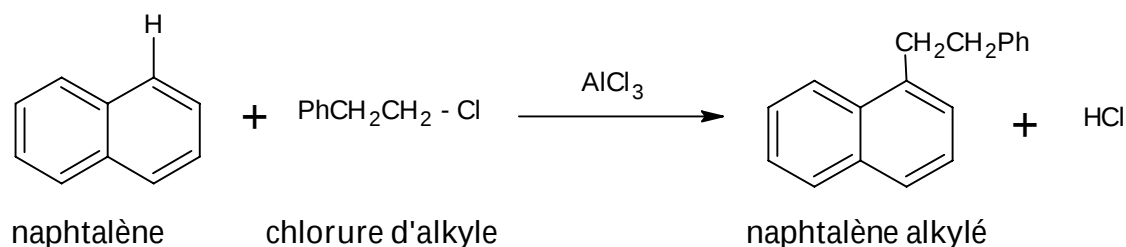
La structure cristallochimique de l'alumine Al_2O_3 est assez complexe, mais peut être, dans un souci de simplification, modélisée par une structure CFC en anions O^{2-} , dont une partie (deux-tiers) des sites octaédriques est occupée par les cations Al^{3+} .

1. Compléter le schéma de la maille cubique proposée sur le **document réponse** à joindre à la copie, en y indiquant la position des anions O^{2-} et la position de l'ensemble des sites octaédriques. Dénombrer les ions oxygène, et les sites octaédriques, présents dans cette maille. Justifier que seulement deux tiers de ces sites soient occupés.
2. Préciser la coordinence des ions Al^{3+} dans cette structure. Les rayons des ions aluminium et oxygène étant fournis, vérifier si cette coordinence est conforme aux règles de construction d'un cristal ionique. Commenter.
3. Déterminer le paramètre de la maille modèle.
4. Retrouver par le calcul, à l'aide de la description de la maille d'alumine modélisée, la valeur de la masse volumique fournie par ailleurs dans les données.

I-B Alkylation en présence de AlCl_3

Cette partie s'intéresse à une réaction de chimie organique qui permet l'alkylation, c'est-à-dire la substitution d'un hydrogène par une chaîne alkyle, sur des composés dits aromatiques, c'est-à-dire contenant au moins une structure cyclique de type benzène. Aucune connaissance préalable sur ce type de réactions n'est nécessaire pour la résolution de ce problème, qui prend en exemple l'alkylation du naphthalène. Cette réaction, quasi inexistante en absence de AlCl_3 , se réalise en quelques heures, et de façon totale, en présence de AlCl_3 , entre un dérivé aromatique, et un halogénure d'alkyle.

Bilan de la réaction (R) d'alkylation du naphthalène :



Mécanisme simplifié (M_1) de la réaction d'alkylation :

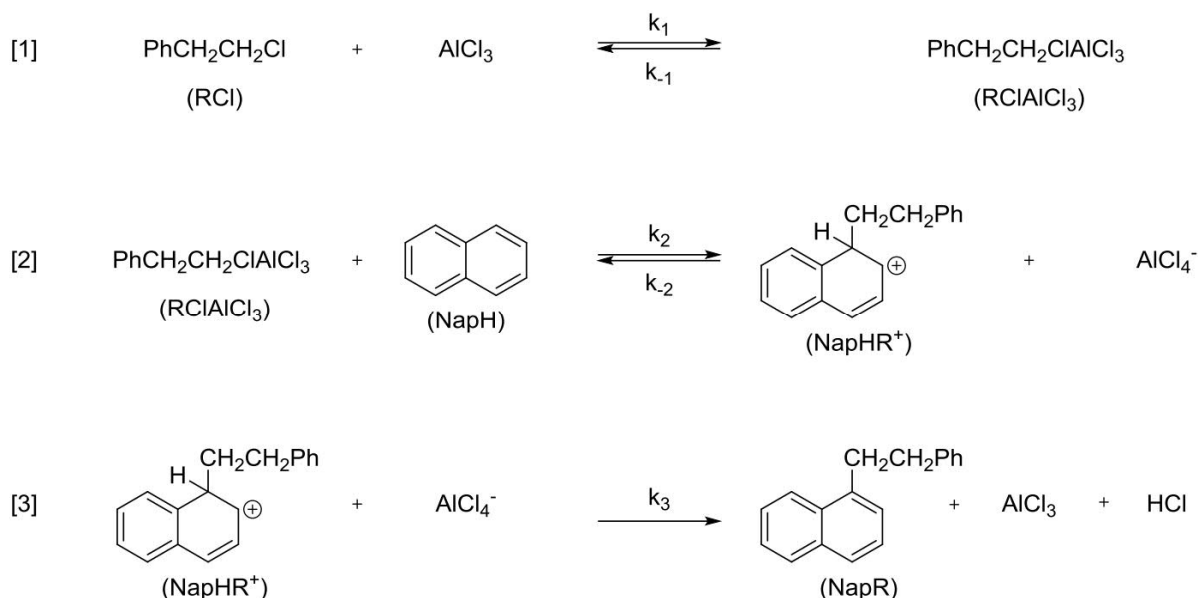


Figure 4 – Bilan et mécanisme (M_1) d'alkylation proposé pour le naphthalène NapH

Nous allons ici chercher à exprimer la loi de vitesse correspondant au mécanisme simplifié présenté figure 4, pour pouvoir le confronter à un ensemble de données expérimentales.

On privilégiera les notations abrégées proposées entre parenthèses afin d'alléger les écritures.

On fera les hypothèses suivantes :

- Les étapes [1] et [-1] sont en équilibre **rapide**.
- On peut appliquer l'**AEQS** à l'intermédiaire cationique NapHR⁺.
- La concentration en espèce AlCl_3 (catalyseur) est **constante** au cours de l'expérience.

On définit la vitesse de la réaction d'alkylation comme la vitesse d'apparition du naphthalène alkylé NapR.

5. Montrer que ce mécanisme conduit à conclure que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs et par rapport au catalyseur. Exprimer la constante de réaction en fonction des constantes k_i des étapes proposées.

Pour confirmer/infirmier ce mécanisme, on réalise une série d'expériences dont les conditions et résultats sont rapportés ci-dessous : On travaille donc dans l'hypothèse d'une vitesse de réaction de la forme :

$$v = k[\text{NapH}]^a \cdot [\text{RCl}]^b \cdot [\text{AlCl}_3]^c$$

Une première série de deux expériences, effectuées à 50 °C, a fourni un suivi temporel de la quantité de réactif limitant, exprimé en pourcentage de sa quantité initiale :

	Conditions initiales (mol.L ⁻¹)			durée de l'expérience (min)						
	NapH	RCl	AlCl ₃	0	30	60	90	120	150	180
Exp. 1	1,0	0,010	1,0	100 %	57 %	32 %	18 %	10 %	5,9 %	3,3 %
Exp. 2	0,010	1,0	1,0	100 %	56 %	32 %	19 %	10 %	6,2 %	3,2 %

Six autres expériences, aussi effectuées à 50 °C, ont permis de mesurer des temps de demi-réaction :

	Conditions initiales (mol.L ⁻¹)			temps de demi-réaction	$\frac{1}{[\text{AlCl}_3]}$	$\frac{1}{[\text{AlCl}_3]^2}$	$\frac{1}{[\text{AlCl}_3]^3}$
	NapH	RCl	AlCl ₃		(L.mol ⁻¹)	(L ² .mol ⁻²)	(L ³ .mol ⁻³)
Exp. 3	2,0	2,0	2,0	6 min	0,50	0,25	0,13
Exp. 4	2,0	2,0	1,5	12 min	0,67	0,44	0,30
Exp. 5	2,0	2,0	1,0	26 min	1,0	1,0	1,0
Exp. 6	2,0	2,0	0,5	100 min	2,0	4,0	8,0
Exp. 7	2,0	2,0	0,2	12 h = 720 min	5,0	25,0	125
Exp. 8	2,0	2,0	0,1	45 h = 2700 min	10	100	1000

6. Quelle méthode expérimentale a été utilisée lors des expériences 1 et 2 ? En déduire, pour chaque expérience 1 et 2, une équation différentielle, ayant pour seules variables la concentration en réactif limitant et le temps.

7. Sachant que le tracé du logarithme népérien du pourcentage du réactif limitant par rapport à sa quantité initiale est affine, dans les 2 expériences 1 et 2, en déduire (**justifier précisément**) les valeurs expérimentales de a et b.

8. Rappeler la définition du temps de demi-réaction. Compte tenu des concentrations initiales égales en NapH et RCl pour toutes les expériences 3 à 8, ainsi que de l'hypothèse iii., montrer que le temps de demi-réaction, défini par rapport à NapH par exemple, s'écrit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{NapH}]_0} * \frac{1}{[\text{AlCl}_3]^c}$$

9. Seul le tracé de $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[\text{AlCl}_3]^2}\right)$ est linéaire. Conclure.

Pour justifier les résultats expérimentaux, il faut tenir compte d'une étape [0] préliminaire, **pré-équilibre rapide** : la dimérisation de AlCl₃. Le mécanisme s'écrit alors de façon plus rigoureuse de la façon suivante:

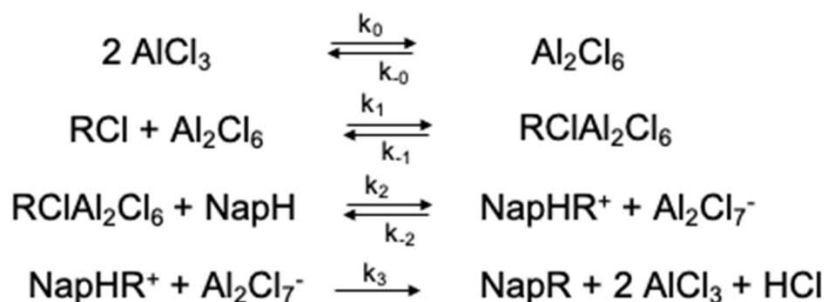


Figure 5 – Mécanisme (M₂) tenant compte de la dimérisation de AlCl₃

10. Montrer que ce nouveau mécanisme est en accord avec le résultat expérimental.

II – THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES

II-A Extraction de l'oxyde de titane TiO_2

Le titane a été découvert en 1791, en Cornouailles, par un pasteur anglican, Grégor, dans un minéral (FeTiO_3) nommé, par la suite, ilménite. Le titane est un métal relativement présent sur Terre et principalement sous la forme d'oxydes : rutile (TiO_2) et ilménite (FeTiO_3). Le titane et ses alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, anti-corrosives et catalytiques particulièrement intéressantes, comme le prouvent les nombreuses applications dans l'industrie.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les données thermodynamiques sont regroupées dans le tableau 1.

	Ti(s)	$\text{O}_2(\text{g})$	Fe(s)	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{FeO}(\text{s})$	C(s)	$\text{CO}(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	0	-944	-272	0	-110,5
Entropie standard absolue S° à 298 K en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	30,7	205	27,3	50,6	66,8	5,74	197,7
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1668		1538	1855	1377	3827	

Tableau 1 – Données thermodynamiques.

- 1- Le numéro atomique de l'élément titane est $Z = 22$. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental. Préciser quels sont les électrons de valence et ceux de cœur. Citer deux ions susceptibles de se former.
- 2- Préciser la position de l'élément dans la classification périodique : ligne et colonne.

Toute la métallurgie du titane se fait à partir du dioxyde de titane, TiO_2 . Il existe différentes méthodes pour transformer l'ilménite en rutile comme la carbothermie et le procédé à l'acide sulfurique. L'ilménite est un mélange de rutile (TiO_2) et d'oxyde de fer (FeO). La carbothermie consiste à réduire l'oxyde de fer en préservant l'oxyde de titane à l'aide de carbone en se plaçant à une température $T = 1300 \text{ K}$. Dans la suite, on se place à la température T .

- 3- Écrire les réactions standard de formation du monoxyde de carbone $\text{CO}(\text{g})$, de l'oxyde de fer $\text{FeO}(\text{s})$ et du dioxyde de titane $\text{TiO}_2(\text{s})$.

On considère la réaction suivante , de réduction de l'oxyde de fer, utilisée en carbothermie :

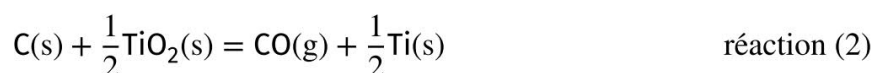


On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Les données permettent de calculer que $\Delta_r G^\circ (1) = 161,5 - 0,1525 T \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K^\circ_1(1300\text{K}) = 29,9$

- 4- Quelle est l'influence de la température sur cette réaction ? (justifier)

Afin de vérifier que le traitement avec le carbone n'altère pas la rutile, on considère aussi la réaction suivante :



- 5- Calculer, à l'aide des données, la valeur de sa constante d'équilibre $K^\circ_2(1300\text{K})$.

Pour procéder à cette carbothermie, on travaille sous une pression totale de 1 bar, à l'air libre, renouvelé lentement, en présence d'un gros excédent de graphite. Dans ces conditions, l'équilibre rapide suivant s'établit :



On rappelle que l'air contient 80% de diazote et 20% de dioxygène.

6. Quelle est l'influence de la pression sur cet équilibre (3) ? Commenter. Quelle est l'influence de la présence du gaz inerte N_2 sur cet équilibre ?.

On donne la valeur de sa constante d'équilibre $K^{\circ}_3(1300K) = 1,72 \cdot 10^{+18}$

7. En supposant cet équilibre (3) réalisé à tout instant, dans les conditions décrites (à partir d'air, sous 1 bar), montrer, moyennant une hypothèse raisonnable, qu'il existe des relations simples entre les pressions partielles des espèces majoritaires gazeuses. En déduire dans un premier temps, les valeurs des pressions partielles en CO et N_2 , puis la pression partielle résiduelle en dioxygène.
8. Grâce à la valeur calculée de $P(CO)$ à la question précédente, et par application du second principe, montrer la pertinence de la méthode de carbothermie, surtout vis à vis de la réaction (1), mais aussi de la réaction (2), en présence de l'équilibre (3) toujours réalisé.

II-B Etude thermodynamique de la synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol est un alcool pouvant être obtenu par fermentation, ce n'est donc qu'assez tardivement qu'on l'obtient par synthèse.

La première synthèse dite "procédé sulfurique" est obtenue par absorption de l'éthène dans l'acide sulfurique suivie de l'hydrolyse des sulfates obtenus. Une alternative consiste à effectuer une hydratation directe de l'éthène. La première unité fut réalisée par la société Shell en 1948 aux Etats-Unis. BP Chemicals fit de même en Ecosse à partir de 1951.

On s'intéresse ici à la thermodynamique de cette alternative. L'équation-bilan de la réaction est :



La réaction est menée industriellement en présence d'un catalyseur acide supporté (ie en phase solide), à température de 530K, et une pression de 70 bar. On se propose ici de justifier le choix de ces conditions expérimentales.

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les données thermodynamiques sont les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ à 298 K et les entropies molaires standard $S^0(298 \text{ K})$ à 298 K :

	$C_2H_{4,gaz}$	H_2O_{gaz}	$C_2H_5OH_{gaz}$
$\Delta_f H^0(298 \text{ K}) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	52,5	-241,8	-235,1
$S^0(298 \text{ K}) \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	219,6	188,8	282,7

Tableau 2

9. Quel est le rôle d'un catalyseur ? Ce catalyseur peut-il améliorer le rendement de la synthèse ?
10. Rappeler, en prenant comme modèle le catalyseur acide sulfurique, le mécanisme de l'hydratation d'un alcène, mettant en évidence le rôle catalytique de l'acide.
11. Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, et en déduire l'expression numérique de la constante de cette réaction en fonction de T. La calculer à 530 K. Commenter.

On suppose dans un premier temps, que la réaction est menée industriellement à partir d'un mélange stœchiométrique d'éthène et de vapeur d'eau, sous une pression totale notée P_{tot} . On appelle α le taux de conversion de l'éthène à l'équilibre.

12. Fournir l'équation (E) qui permet de calculer α à l'équilibre, selon les valeurs de P_{tot} et de T choisies pour mener la réaction.
13. Trouver précisément, par le calcul le taux de conversion de l'éthène dans les conditions industrielles (530K et 70 bar).

Les résultats de cette équation (E) ont été rapportés sous forme graphique (Graphe 1, en annexe). Dans le faisceau de courbes décroissantes, chaque courbe est le tracé de α (axe des ordonnées à gauche) en fonction de T (axe des abscisses), à une pression P_{tot} précisée sur la courbe (valeur encadrée, en bar).

La courbe croissante est le tracé de la pression de vapeur saturante $P^*(\text{H}_2\text{O})$ (axe des ordonnées à droite) en fonction de la température (axe des abscisses commun).

14. Justifier l'allure décroissante que chaque courbe $\alpha = f(T)$, tracée à une pression quelconque P fixée.
15. Justifier que les courbes $\alpha = f(T)$ se décalent vers la droite par augmentation de la pression de travail choisie.

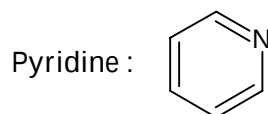
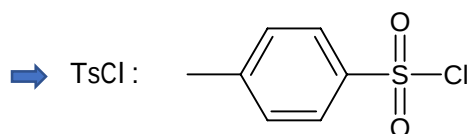
On rappelle que la notion de "pression de vapeur saturante de l'eau", se rapporte à la pression d'équilibre entre l'eau pure liquide et l'eau vapeur, notée $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$. C'est aussi la pression limite au-delà de laquelle l'eau liquide apparaît, et en deçà de laquelle l'eau liquide n'est pas présente, à une température donnée.

16. Reproduire sur votre copie l'allure grossière de la courbe donnant la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de T (voir Graphe 1, en annexe), et y indiquer les domaines de prédominance de l'eau vapeur et de l'eau liquide. Pour une pression de 70 bars, quelle température minimale permet de continuer à travailler en présence d'eau vapeur ? Même question sous 10 bars.
17. Pour travailler en phase gaz lors de la synthèse de l'éthanol, dans quelle partie des courbes les résultats de $\alpha = f(T)$ sont-ils exploitables ? Sur le graphe 1 de l'annexe, à rendre avec la copie, marquer d'une croix sur chaque courbe $\alpha = f(T)$, le point, trouvé graphiquement, qui marque la limite de validité de chacun de ces tracés, pour un travail en phase gaz.
18. Compte tenu des limites trouvées, ces résultats thermodynamiques permettent-ils de justifier les choix industriels de température et de pression ? Commenter précisément sachant que la cinétique de la réaction est d'ordre 1 en éthène.
19. Pour améliorer le rendement, on imagine de travailler en excédent de vapeur d'eau : calculer le taux de conversion de l'éthène dans le cas où on introduirait 10 fois plus d'eau que d'éthène à l'état initial, dans les mêmes conditions de température et de pression.
20. Quel est le point négatif de cette méthode ?

III – CHIMIE ORGANIQUE

III-A Synthèse organique d'un composé bicyclique ramifié

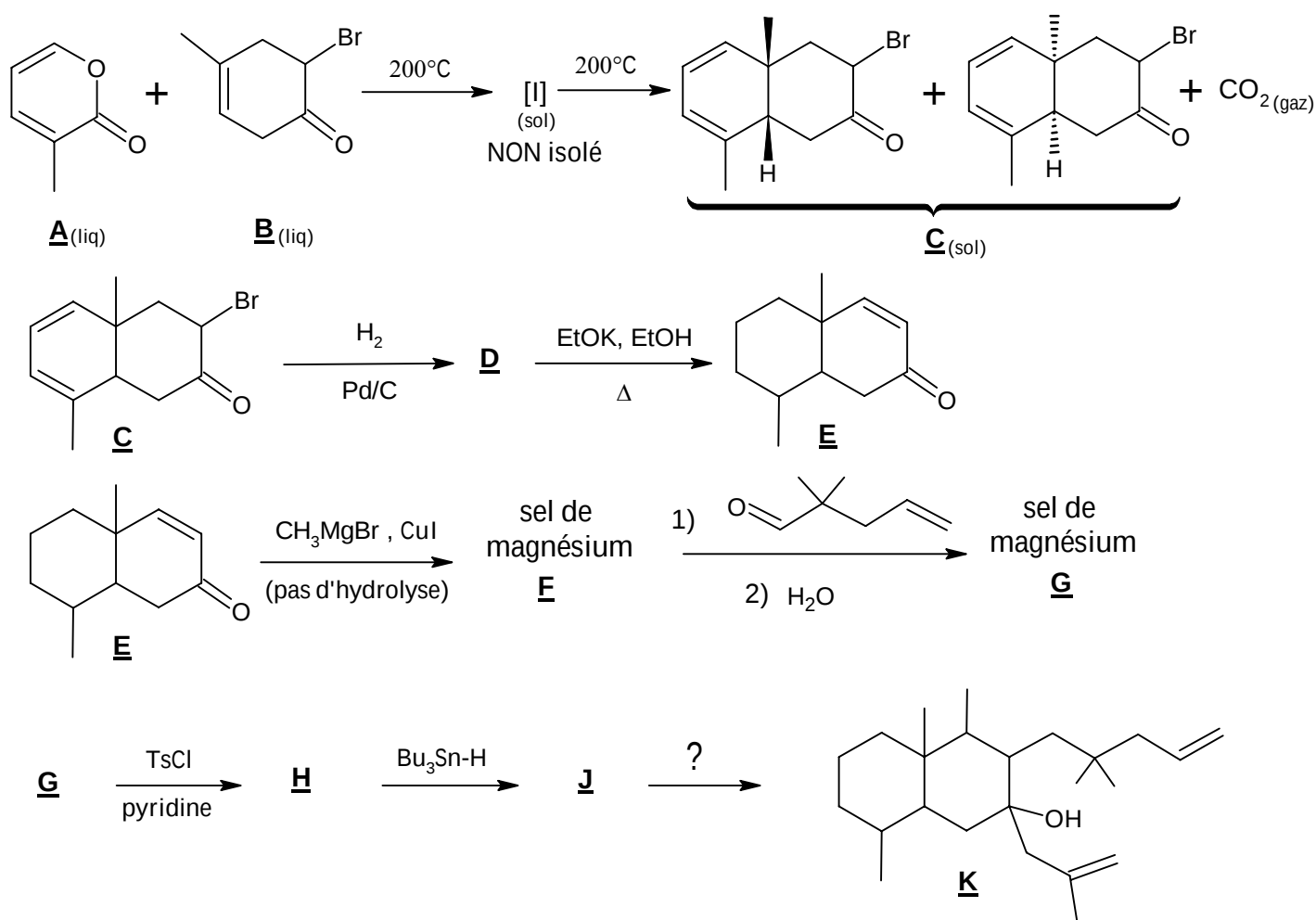
Données de chimie organique :



→ $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ est un donneur d'hydrure H^- nucléophile, inactif sur les carbonyles.

→ La présence d'iodure de cuivre CuI , en présence d'un organomagnésien, donne une régiosélectivité à son action nucléophile sur les α -énones : l'organomagnésien réalise alors systématiquement des additions de Micaël.

La synthèse du composé bicyclique **K** procède selon le schéma suivant :



- Justifier l'obtention du mélange racémique **C**, via l'intermédiaire **[I]**, que l'on précisera, par l'écriture du mécanisme et du nom de chacune des étapes.

On travaillera sans considérations stéréochimiques dans la suite.

- Donner la structure du produit **D** de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{OBr}$, et préciser le rôle de Pd/C . Décrire en 4 mots le mécanisme de cette étape. Préciser les conditions de température et de pression nécessaires pour réaliser cette transformation.
- La transformation **D** $\rightarrow$ **E** se produisant selon un ordre 2, en préciser le mécanisme.

- Montrer, par l'écriture de 2 autres formes mésomères, que le composé **E** présente 2 sites électrophiles.
- Rappeler ce qu'est une addition de Micaël sur l'exemple de l'action de la propanone sur le propenal dans la potasse alcoolique (préciser mécanisme et produit final) .
- En déduire la structure du sel **E**. Montrer que l'anion de ce sel est lui-même stabilisé par résonance.

Les données IR et RMN nécessaires dans les questions 7 et 8 sont fournies en Annexe 3.

- En vous aidant de la structure de **K**, et des données IR et RMN relatives aux produits **G** et **J** fournies en Annexe 2, proposer les structures des espèces **G** à **J**, ainsi que les mécanismes des transformations de **E** à **J**.
- Attribuer les signaux IR et RMN rapportés en Annexe 2, pour les espèces **G** et **J** en écrivant la lettre relative aux groupes d'hydrogène(s), sur la molécule, sans autre justification.
- Proposer un réactif pour finalement obtenir **K**, après hydrolyse finale.

III-B À propos des énamines

Le but de ce problème est d'étudier la structure, la réactivité et une voie de synthèse des énamines et de montrer leur intérêt en synthèse organique.

– Modélisation de structure

L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine **A**, molécule dont la structure est :

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2.$$

- Rappeler la structure d'un émol, et justifier le nom d'énamine donné aux molécules présentant ce groupe fonctionnel caractéristique.

Alors que les émol sont instables, les énamines sont relativement stables.

- Rappeler et nommer l'équilibre très déplacé, qui détruit les émol ; en donner un exemple.
- Rappeler quels sont les 2 sites éventuellement nucléophiles d'un émolate. Quel est le site nucléophile actif ?
- Par analogie, quels sont les 2 sites nucléophiles potentiels d'une énamine ? On prendra **A** en exemple.

On admettra, dans toute la suite du problème, que le site nucléophile actif de l'énamine est identique à celui de l'émolate.

– Synthèse d'énamines

Les énamines sont obtenues par condensation d'une amine secondaire sur un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone).

L'énamine **B** est obtenue par réaction entre la diméthylamine (ou N-méthylméthanamine) et la cyclohexanone ; sa formule topologique est représentée **figure 1**.

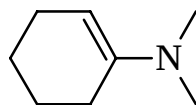


Figure 1 Formule topologique de l'énamine **B**

- Écrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'énamine **B**.
- Sachant que la réaction précédente est catalysée par les acides de Brønsted (fournisseurs de H^+), par accroissement de l'électrophilie du carbone carbonylé, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de l'énamine **B** dans ces conditions.

L'énamine **C** (4-(1-cyclohexényl)morpholine) est synthétisée à partir de cyclohexanone et de morpholine dont la formule est donnée **figure 2**.

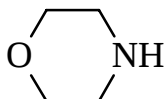


Figure 2 Formule topologique de la morpholine

La préparation s'effectue selon le mode opératoire suivant : une solution préparée par dissolution dans 300 mL de toluène (ou méthylbenzène) de 147 g de cyclohexanone ($M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$), de 157 g de morpholine ($M = 87 \text{ g.mol}^{-1}$) et de 2 g d'acide paratoluènesulfonique, est chauffée pendant 2 heures dans un ballon surmonté par un tube décanteur de Dean et Stark. Après distillation azéotropique, extraction et purification, 200 g d'énamine **C** ($M = 167 \text{ g.mol}^{-1}$) sont isolés.

16. Déterminer le rendement de la synthèse de l'énamine C.
17. Quel est l'intérêt de l'utilisation d'un Dean-Stark dans le cadre de la synthèse de l'énamine C ?
Citer une autre réaction favorisée par l'emploi d'un Dean-Stark.
18. Proposer des conditions opératoires permettant de régénérer la cyclohexanone à partir de l'énamine C.

– Intérêt des énamines en synthèse organique

L'intérêt des énamines en synthèse est illustré sur l'exemple suivant.

On souhaite préparer le 2-méthylpropanal à partir du propanal.

Première méthode envisagée : Le propanal est placé en milieu basique, puis on ajoute un équivalent de bromométhane, à température ambiante.

Malheureusement, on n'obtient pas le 2-méthylpropanal attendu mais un composé **E** de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ce produit **E** est d'ailleurs aussi obtenu sans addition de bromométhane.

19. Donner le mécanisme de la formation et la structure du produit **E**, ainsi que son nom en nomenclature officielle.

Seconde méthode envisagée : On fait d'abord réagir le propanal en présence de pyrrolidine dont la structure est fournie **figure 3** en catalyse acide. L'énamine obtenue est alors opposée à un équivalent de bromométhane. On obtient alors un composé ionisé **F** (il s'agit d'un bromure d'iminium) dont l'hydrolyse en milieu acide conduit au 2-méthylpropanal.

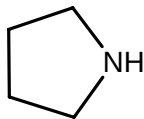
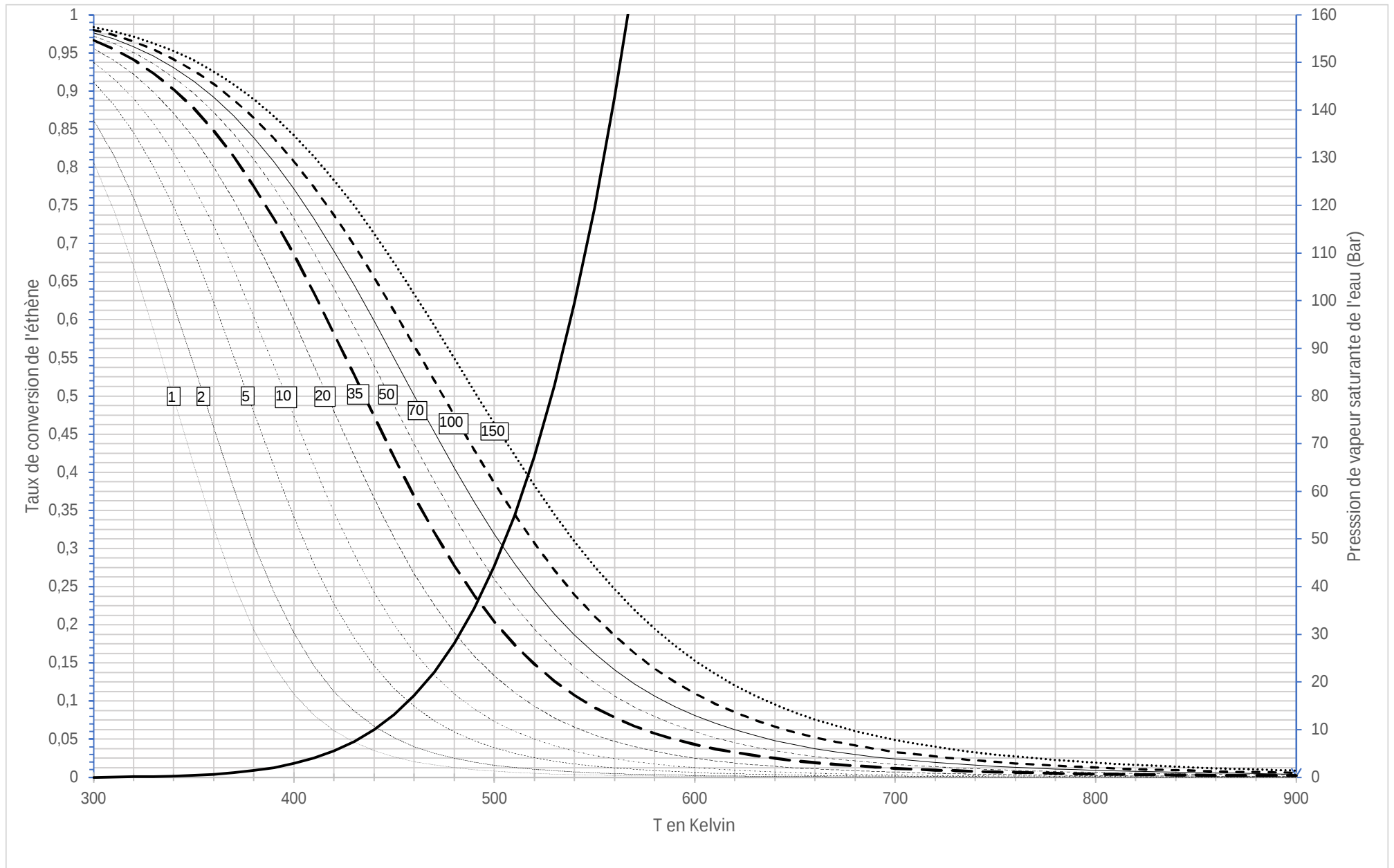


Figure 3 Formule topologique de la pyrrolidine

20. Donner la structure de l'énamine formée par action de la pyrrolidine sur le propanal.
21. En prenant en compte la réactivité des énamines, proposer une structure pour le bromure d'iminium **F**. Quelle est la nature de la réaction se produisant sur le bromométhane ?
22. Montrer, à l'aide d'un mécanisme, que l'hydrolyse de **F** conduit bien au 2-méthylpropanal.

ANNEXE 1 Graphe 1



ANNEXE 2

Résultats spectroscopiques IR et RMN des espèces G et J

Espèce G

IR de G : Seuls les signaux les plus caractéristiques sont rapportés ici.

3612 cm^{-1} : bande large et profonde

1730 cm^{-1} : bande fine et intense

1648 cm^{-1} : bande fine et moyenne

RMN de G :  Seuls les signaux de déplacement chimique $\geq 2\text{ppm}$ sont rapportés ici.

Dénomination des H	Déplacement chimique δ (en ppm)	Intégration	Allure du signal	Constante de couplage J (en Hz)
(a)	2,04	2	d	7,60
(b)	2,38	2	d	10,2
(c)	2,78	1	dd	10,2 ; 7,5
(d)	3,81	1	d	7,5
(e)	4,78	1	dd	10,5 ; 2,5
(f)	4,82	1	dd	17,0 ; 2,5
(g)	5,1	1	s large	
(h)	5,64	1	ddt	17,0 ; 10,5 ; 7,60

Espèce J

IR de J : Seuls les signaux les plus caractéristiques sont rapportés ici.

1732 cm^{-1} : bande fine et intense

1647 cm^{-1} : bande fine et moyenne

RMN de J :  Seuls les signaux de déplacement chimique $\geq 2\text{ppm}$ sont rapportés ici.

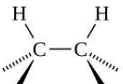
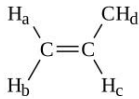
Dénomination des H	Déplacement chimique δ (en ppm)	Intégration	Allure du signal	Constante de couplage J (en Hz)
(a)	2,00	2	d	7,60
(b)	2,39	2	d	10,2
(c)	2,47	1	dt	10,2 ; 8,6
(d)	4,79	1	dd	10,5 ; 2,5
(e)	4,82	1	dd	17,0 ; 2,5
(f)	5,61	1	ddt	17,0 ; 10,5 ; 7,60

ANNEXE 3

Données IR et RMN

RMN

Noyaux CH ₃	δ/ppm	Noyaux CH ₂	δ/ppm	Noyaux CH	δ/ppm
Lié à un C AX₃ H ₃ C-C H ₃ -C-C-OH(ou OR)	0,9 1,15-1,3	Lié à un C AX₃ H ₂ C-C H ₂ C-C-OH(ou OR)	1,3 1,8	Lié à un C AX₃ HC-C HC-C-OH(ou OR)	1,5 1,6-2
En α d'une insaturation H ₃ C-C=C H ₃ C-CO-OR H ₃ C-CO-OH H ₃ C-CO-R H ₃ C-Ar	1,6 2,0 2,1 2,1-2,2 2,3-2,4	En α d'une insaturation H ₂ C-C=C H ₂ C-C≡C H ₂ C-CO-OR H ₂ C-CO-OH H ₂ C-CO-R H ₂ C-Ar	2,1-2,3 2,6 2,2 2,35 2,4 2,7	En α d'une insaturation HC-C=C HC-CO-OH HC-CO-R HC-Ar	2,5 2,6 2,5-2,7 3,0
Lié à un hétéroatome H ₃ C-OR H ₃ C-OH H ₃ C-OCOR H ₃ C-Cl	3,3 3,4 3,7 3,0	Lié à un hétéroatome H ₂ C-OR H ₂ C-OH H ₂ C-OCOR H ₂ C-Cl	3,4 3,6 4,2 3,6	Lié à un hétéroatome HC-OR HC-OH HC-OCOR HC-Cl	3,7 3,9 4,8-5,1 4,0
Lié à un C insaturé -C≡CH -C=CH- Ar-H RCH=O	δ 1,8-3,1 4,5-6,5 6,5-8 9,5-10,0	Portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration. Ils peuvent ne pas être visibles ; ils sont échangeables.			
		OH Alcool (ROH) : 0,7-5,5 Phénol (ArOH) : 4,5-10 Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5		NH Amine R ₂ NH : 0,5-5,0 Amide O=CNH : 6-9	

 $^3J = 6-8 \text{ Hz}$	 $^2J_{ab} = 0-3 \text{ Hz}$ $^3J_{ac} = 12-18 \text{ Hz}$ $^3J_{bc} = 6-12 \text{ Hz}$ $^3J_{cd} = 5-10 \text{ Hz}$
--	---

Notation des signaux : s pour singulet ; d pour doublet ; t pour triplet ; q pour quadruplet

Les signaux multiples sont mentionnés par les lettres juxtaposées .

Exemple : dq signifie doublet de quadruplets.

IR

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
C-H (C _{digonal})	élongation	3300-3310	
C-H (C _{trigonal})	élongation	3000-3100	m ou f
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H (C _{tétraonal})	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
C≡C ; C≡N	élongation	2100-2250	F à m; large
C=O (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
C=O (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F ; 2 bandes
C=O (ester)(*)	élongation	1700-1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)(*)	élongation	1650-1730	F
C=O (acide)(*)	élongation	1680-1710	F
C=C	élongation	1625-1685	F
C=C aromatique	élongation	1450-1600	m (3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m

F: fort, m : moyen; f: faible ;

(*) : abaissement de 20 à 30 cm⁻¹ si conjugaison

Document Réponse (Question 1)

