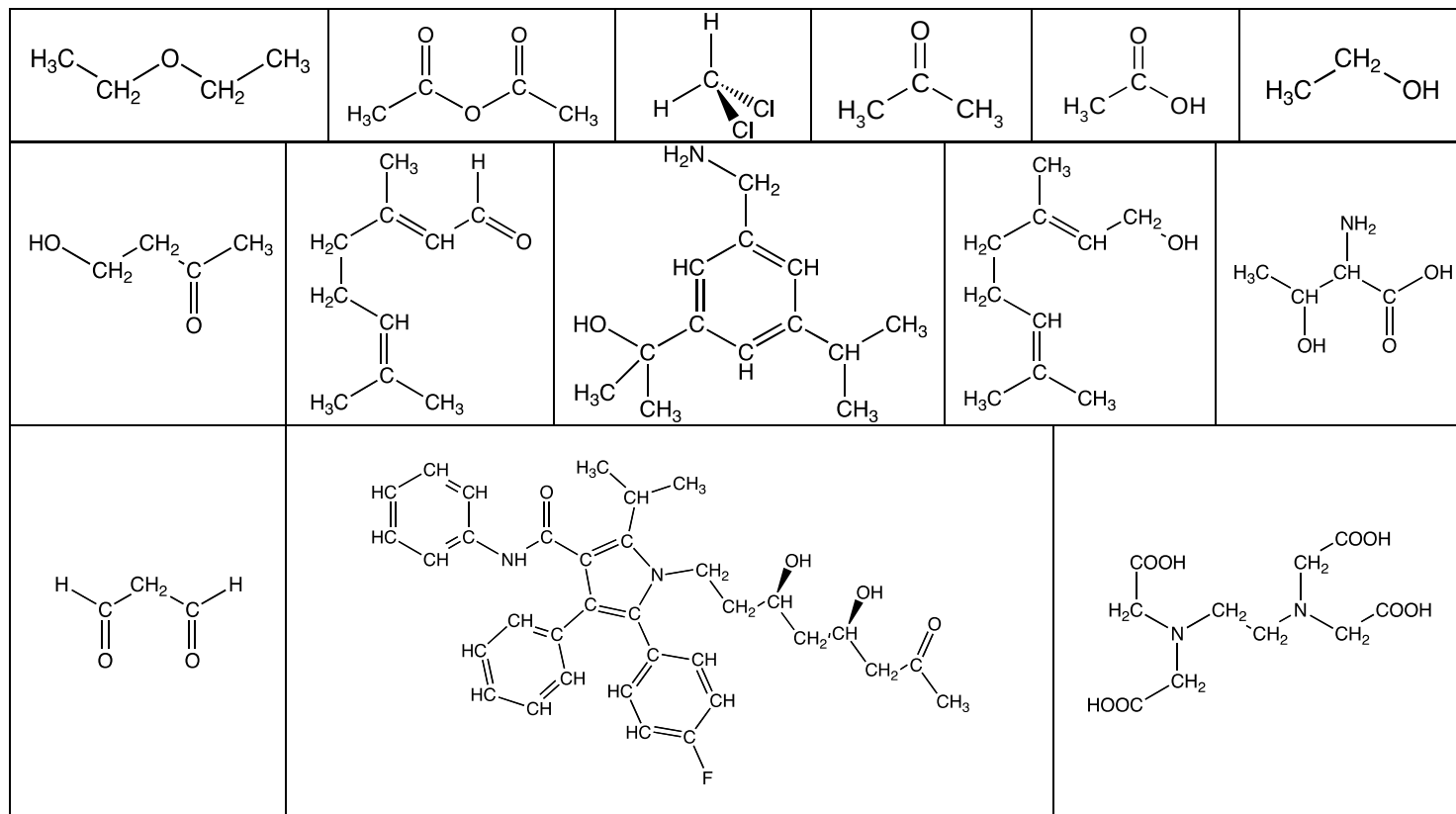


TD – CO2 bis
Reconnaître des fonctions chimiques et des aménagements lors d'une synthèse,
utiliser la spectroscopie IR

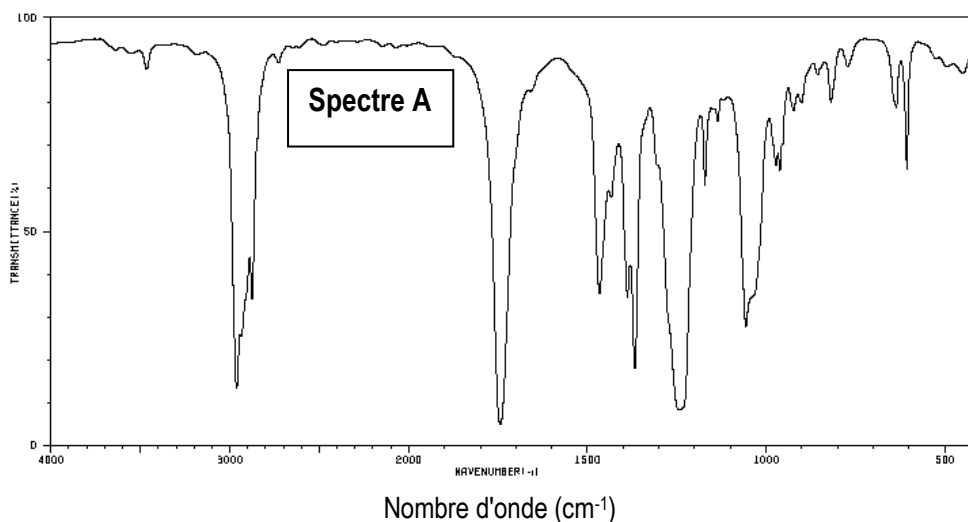
S'approprier

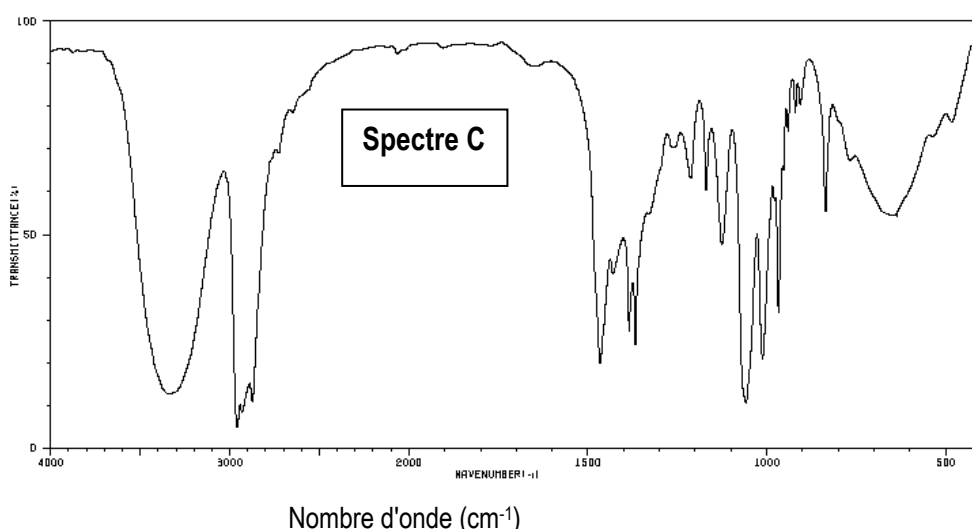
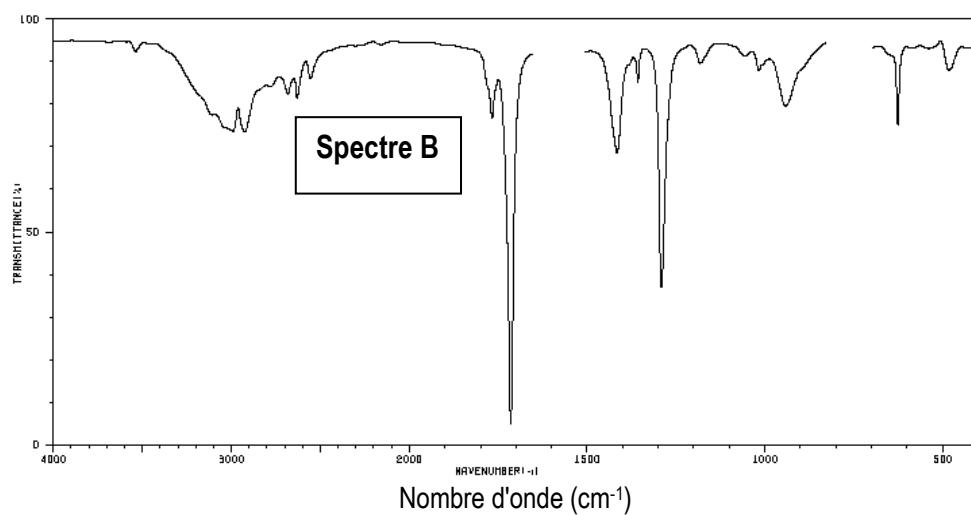
1. Parmi les molécules suivantes, repérer le ou les groupes caractéristiques et les nommer. Dans quelle(s) famille(s) de molécules peut-on les classer ?



2. Un chercheur peu soigneux a disposé dans deux flacons, A et B, du butan-1-ol et de l'acide butanoïque, sans les étiqueter. Ces deux liquides sont incolores, il est donc impossible de les distinguer visuellement. Proposer une méthode permettant de distinguer très rapidement ces deux molécules l'une de l'autre.

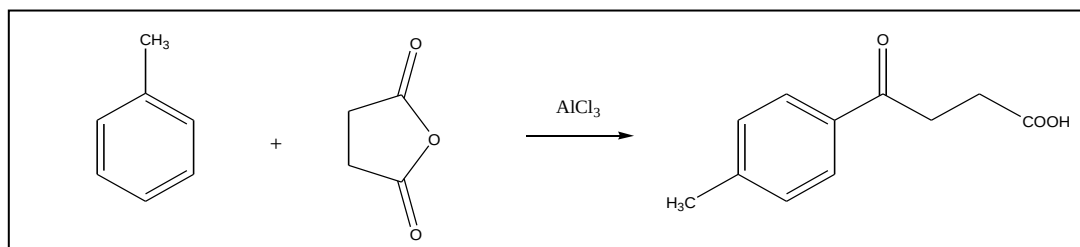
3. Identifier les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Justifier la réponse.





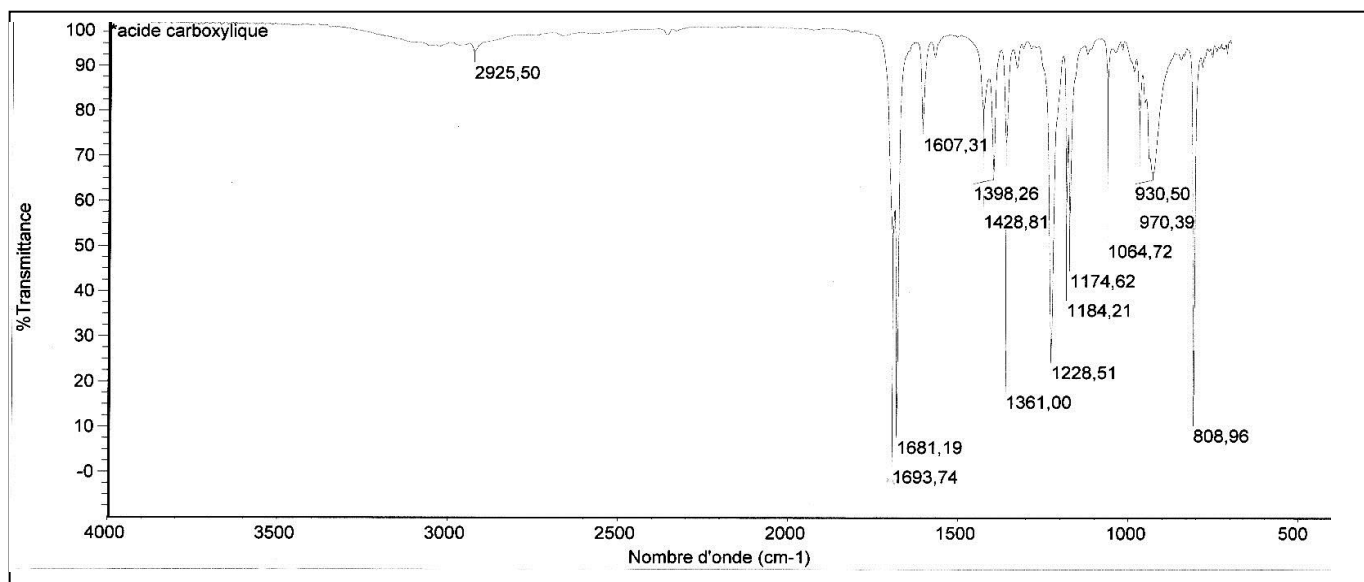
Les exercices qui suivent sont des extraits des annales de TP de chimie organique du BTS. Pour chaque exercice, la réaction est indiquée, et seule la question relative à l'infrarouge est demandée.

4. Synthèse de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque (EFC 2009_3)



Q. Identifier les bandes principales du spectre IR de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque.

Spectre IR de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque :



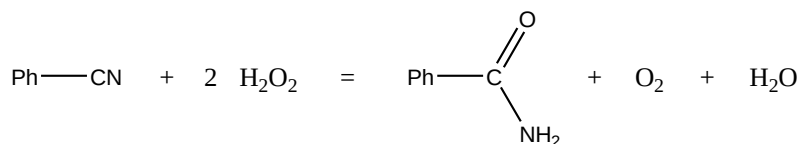
5. Addition d'eau sur les triples liaisons (EFC 2008_1)

1°) - Hydratation de l'hex-1-yne en hexan-2-one

Q1. Indiquer l'équation de réaction de la transformation. (les formules semi-développées des produits organiques sont indiquées sous les spectres IR.)

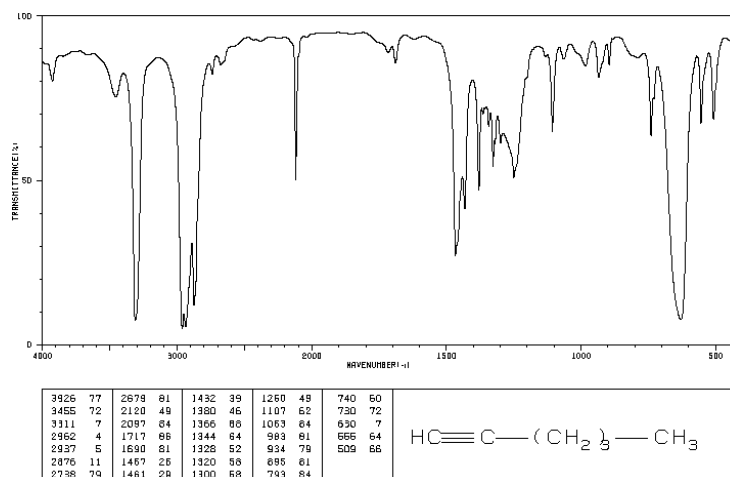
Q2. A l'aide des spectres IR de l'hex-1-yne et de l'hexan-2-one, expliquer comment l'avancement de la réaction pourrait être suivi en utilisant la spectroscopie IR.

2°) - Hydratation du benzonitrile en benzamide

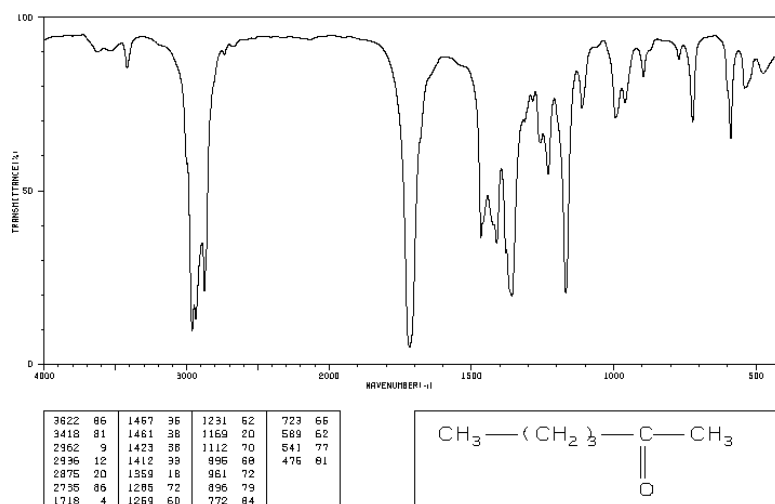


Q3. Dans le spectre IR de la benzamide, repérer les bandes qui permettent d'affirmer que la réaction a bien eu lieu et a donné le produit attendu.

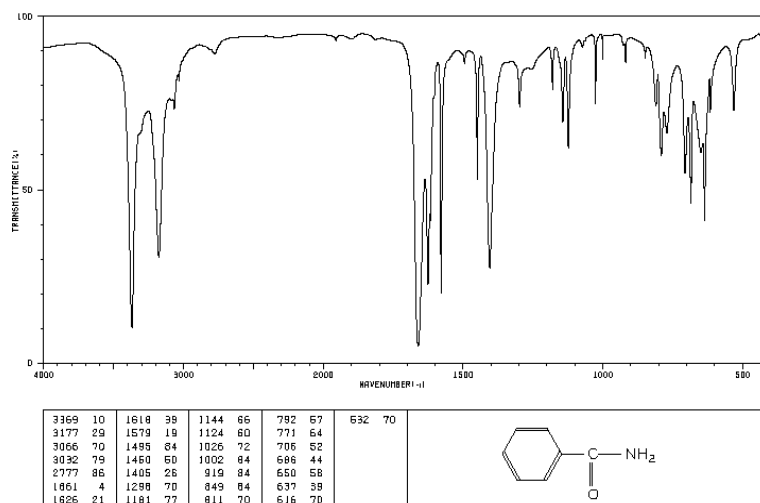
Spectre IR de l'hex-1-yne :



Spectre IR de l'hexan-2-one :

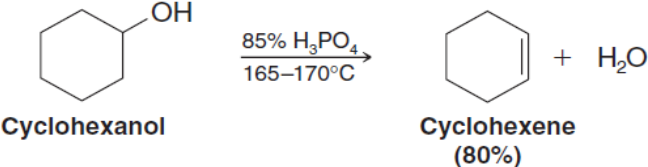
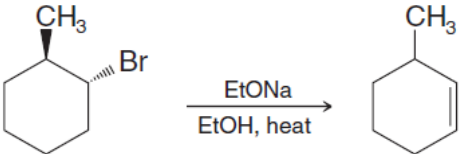
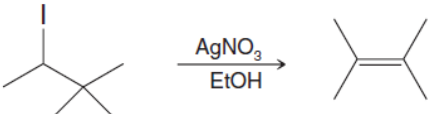
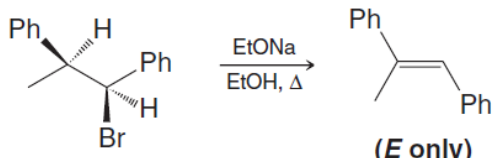
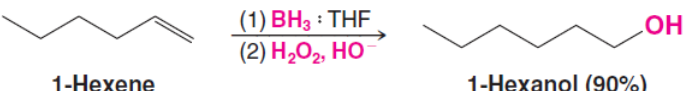
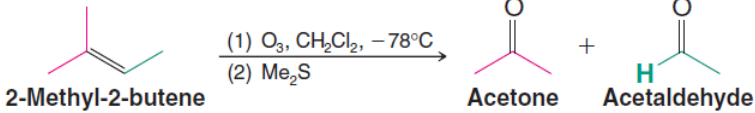
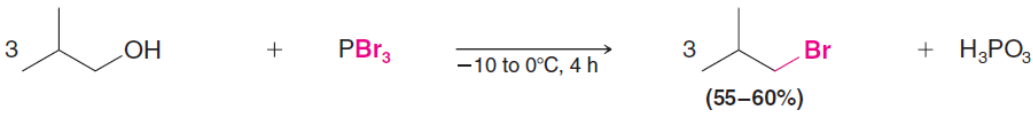


Spectre IR de la benzamide :

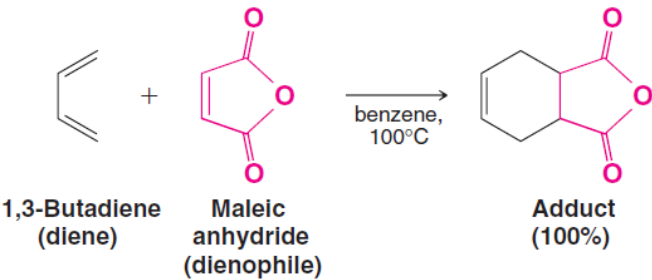
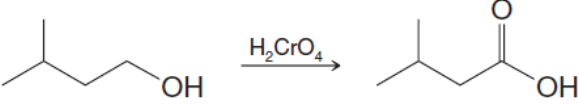
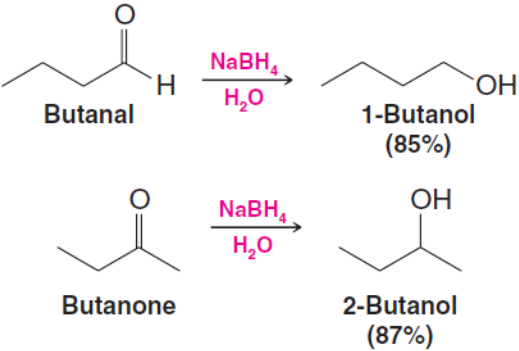
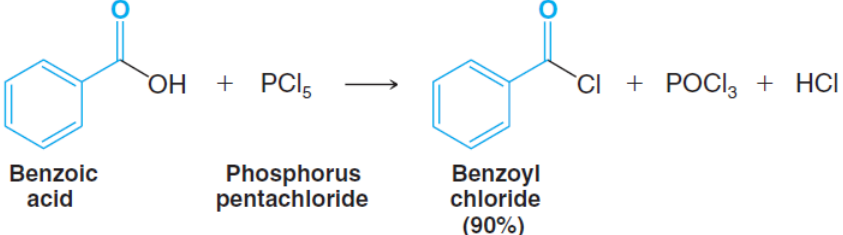
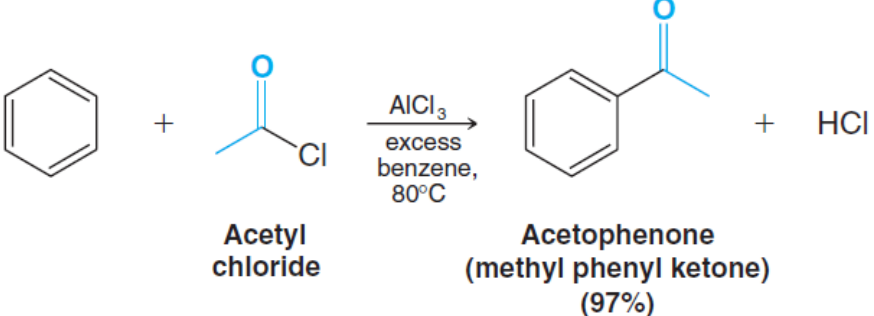
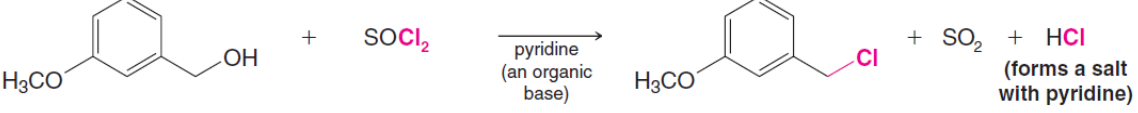
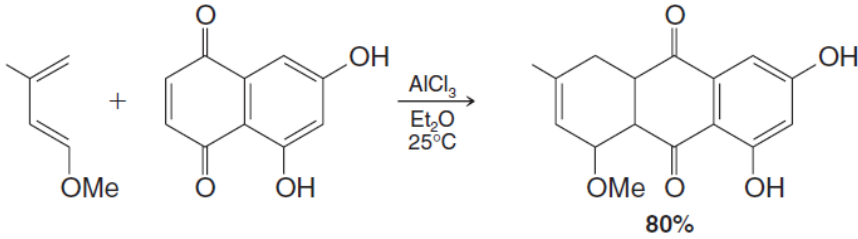
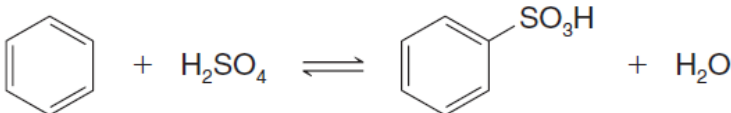


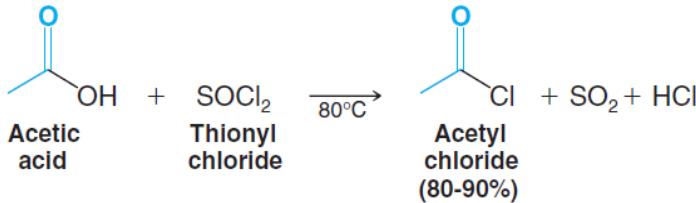
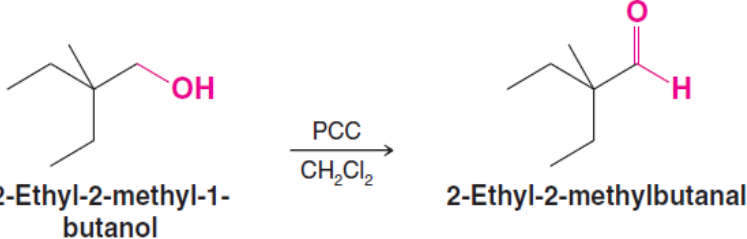
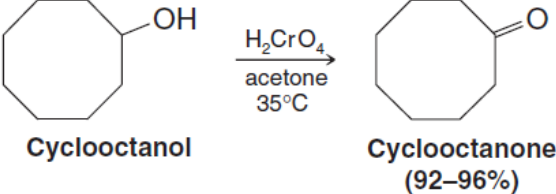
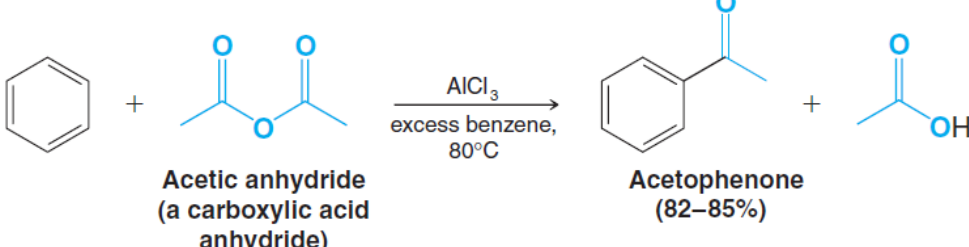
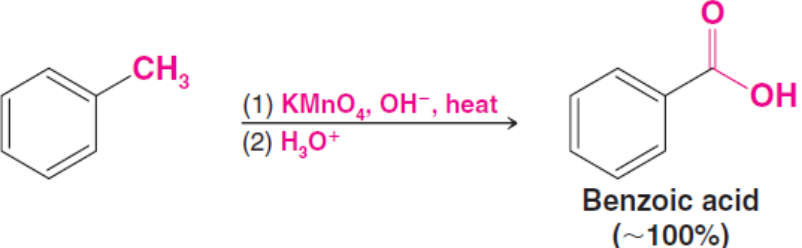
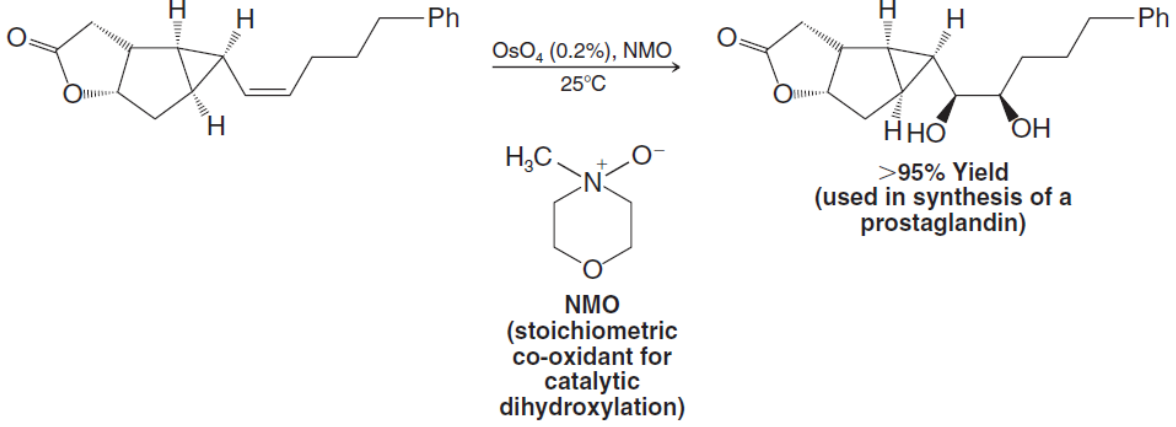
Analyser

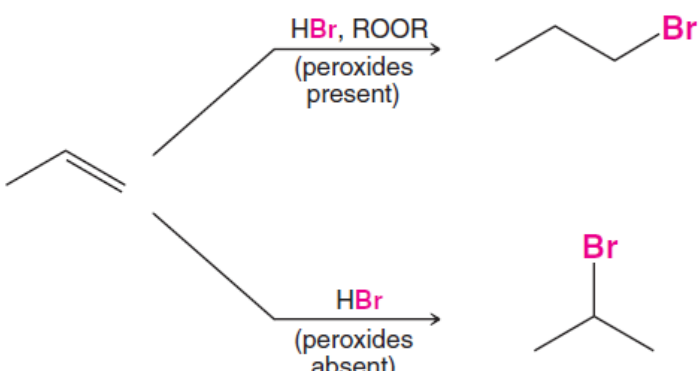
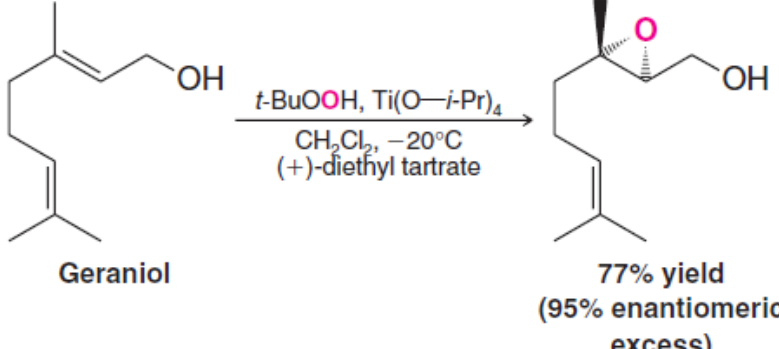
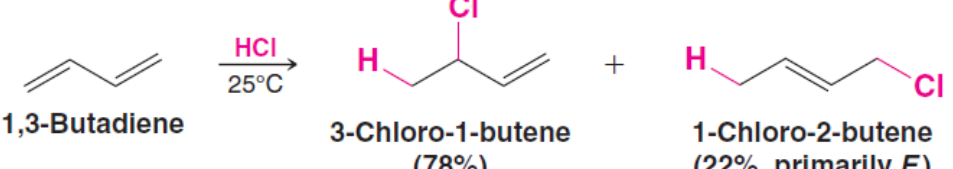
6. Analyser les transformations ci-dessous¹, en remplissant le tableau fourni dans l'annexe à la fin de ce TD. La dernière colonne sera remplie à l'aide du vocabulaire utilisé en terminale : addition, substitution, élimination, *insertion* (*synthèse 28*), oxydation, réduction, réaction acide-base.

1	 Cyclohexanol Cyclohexene (80%)
2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{Ni, Pd, or Pt}} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$
3	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{NaNH}_2 \xrightarrow{\text{liq. NH}_3} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}:\text{Na}^+ + \text{NH}_3$
4	 EtONa EtOH, heat
5	 AgNO₃ EtOH (major product)
6	 EtONa EtOH, Δ (E only)
7	 (1) BH₃ : THF (2) H₂O₂, HO⁻ 1-Hexene 1-Hexanol (90%)
8	 (1) O₃, CH₂Cl₂, -78°C (2) Me₂S 2-Methyl-2-butene Acetone + Acetaldehyde
9	 + PBr₃ -10 to 0°C, 4 h + H₃PO₃ 3-methyl-2-butanol 2-bromo-3-methylbutane (55-60%)

¹ Toutes les images de ce document sont extraites du Solomons et Fryle, 10^{ème} éd, Wiley, 2009.

10	 1,3-Butadiene (diene) + Maleic anhydride (dienophile) $\xrightarrow{\text{benzene, } 100^{\circ}\text{C}}$ Adduct (100%)
11	 Isobutanol $\xrightarrow{\text{H}_2\text{CrO}_4}$ Isobutyric acid
12	 Butanal $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaBH}_4}$ 1-Butanol (85%) Butanone $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaBH}_4}$ 2-Butanol (87%)
13	 Benzoic acid + Phosphorus pentachloride $\longrightarrow$ Benzoyl chloride (90%) + POCl_3 + HCl
14	 Benzene + Acetyl chloride $\xrightarrow[\text{excess benzene, } 80^{\circ}\text{C}]{\text{AlCl}_3}$ Acetophenone (methyl phenyl ketone) (97%) + HCl
15	 4-Methoxybenzyl alcohol + SOCl_2 $\xrightarrow[\text{(an organic base)}]{\text{pyridine}}$ 4-Methoxybenzyl chloride + SO_2 + HCl (forms a salt with pyridine)
16	 4-Methoxy-3-methyl-2-penten-2-one + 1,2,3,4,5,6-Hexahydroxycyclohexa-2,5-dien-1-one $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O, } 25^{\circ}\text{C}]{\text{AlCl}_3}$ Product (80%)
17	 Benzene + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$ Benzenesulfonic acid + H_2O

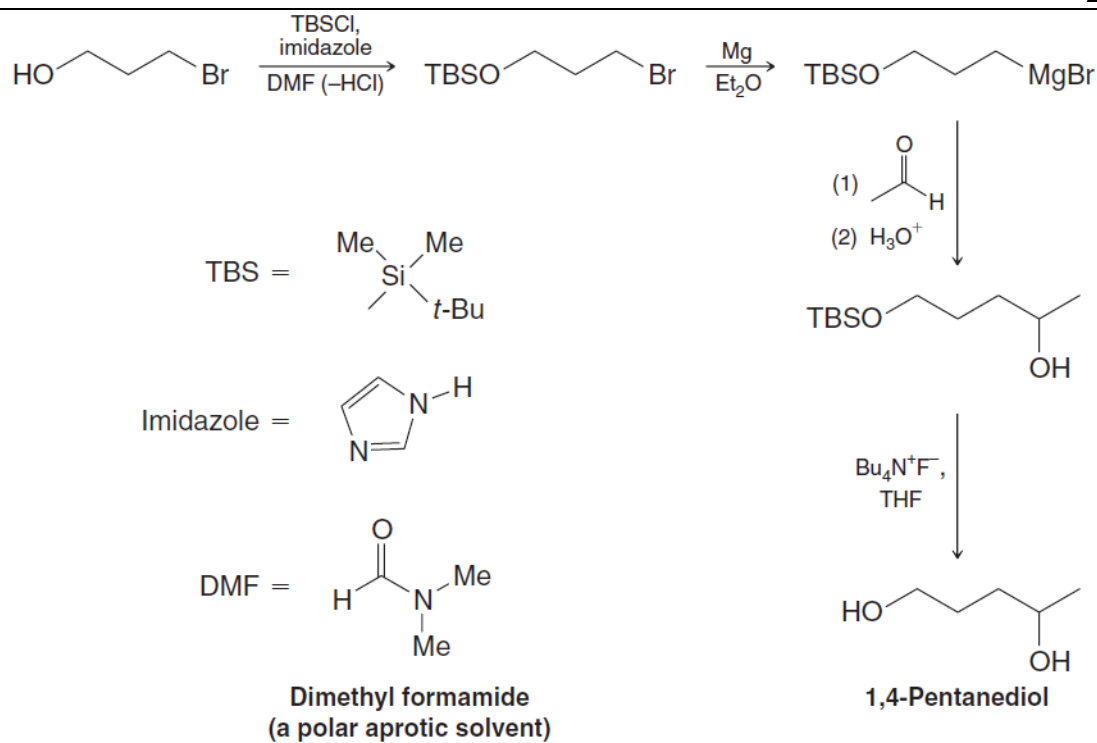
18	 Acetic acid + SOCl₂ (Thionyl chloride) $\xrightarrow{80^\circ\text{C}}$ Acetyl chloride (80-90%) + SO₂ + HCl
19	 2-Ethyl-2-methyl-1-butanol $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{PCC}}$ 2-Ethyl-2-methylbutanal
20	 Cyclooctanol $\xrightarrow[35^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{CrO}_4, \text{acetone}}$ Cyclooctanone (92-96%)
21	 Benzene + Acetic anhydride (a carboxylic acid anhydride) $\xrightarrow[80^\circ\text{C}]{\text{AlCl}_3, \text{excess benzene}}$ Acetophenone (82-85%) + Acetic acid
22	 Toluene $\xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{KMnO}_4, \text{OH}^-, \text{heat}}$ Benzoic acid (~100%)
23	 Alkene + OsO₄ (0.2%), NMO $\xrightarrow{25^\circ\text{C}}$ Diol (>95% Yield, used in synthesis of a prostaglandin) NMO (stoichiometric co-oxidant for catalytic dihydroxylation)

24	 Reaction scheme for 1-butene with HBr: - Top path: HBr, ROOR (peroxides present) → 1-bromobutane - Bottom path: HBr (peroxides absent) → 2-bromobutane
25	 Reaction scheme for Geraniol: Geraniol $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, -20^\circ\text{C}, (+)\text{-diethyl tartrate}]{t\text{-BuOOH, Ti(O-}i\text{-Pr)}_4}$ Product 77% yield (95% enantiomeric excess)
26	 Reaction scheme for 1,3-Butadiene: 1,3-Butadiene $\xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{HCl}}$ 3-Chloro-1-butene (78%) + 1-Chloro-2-butene (22%, primarily <i>E</i>)

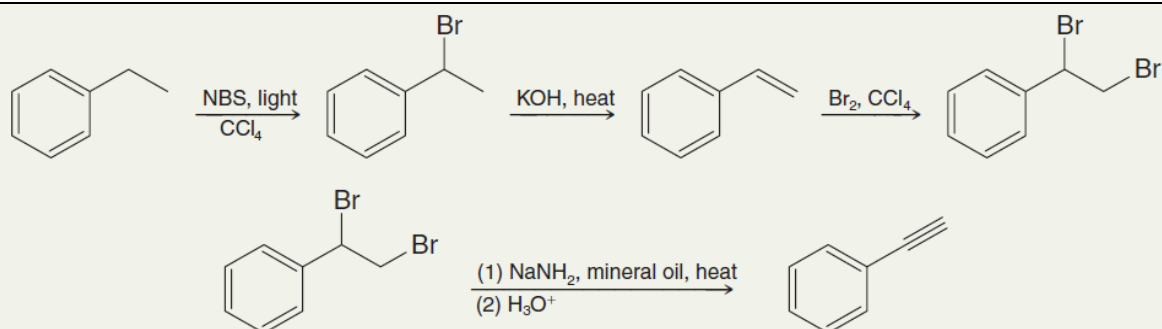
7. Analyser les transformations ci-dessous², en remplissant le tableau fourni dans l'annexe à la fin de ce TD. La dernière colonne sera remplie à l'aide du vocabulaire utilisé en terminale : addition, substitution, élimination, insertion, oxydation, réduction, réaction acide-base.

² Toutes les images de ce document sont extraites du Solomons et Fryle, 10^{ème} éd, Wiley, 2009.

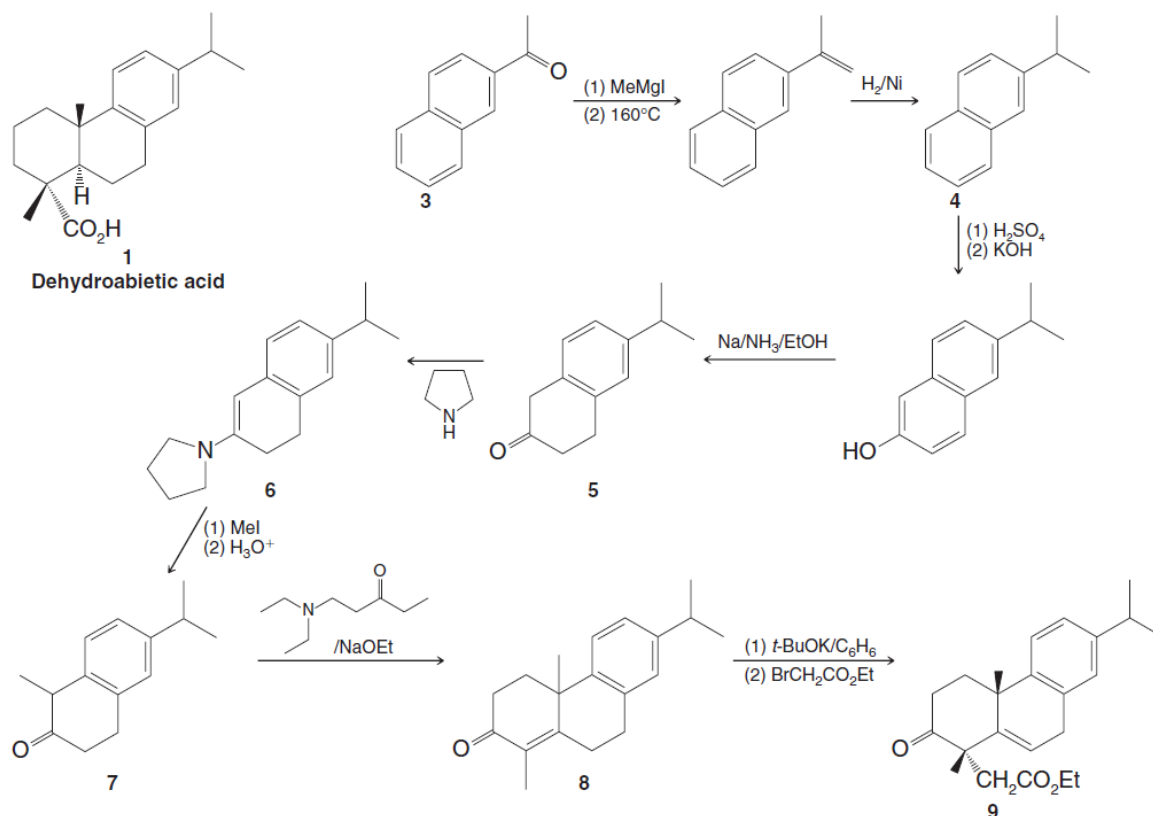
27

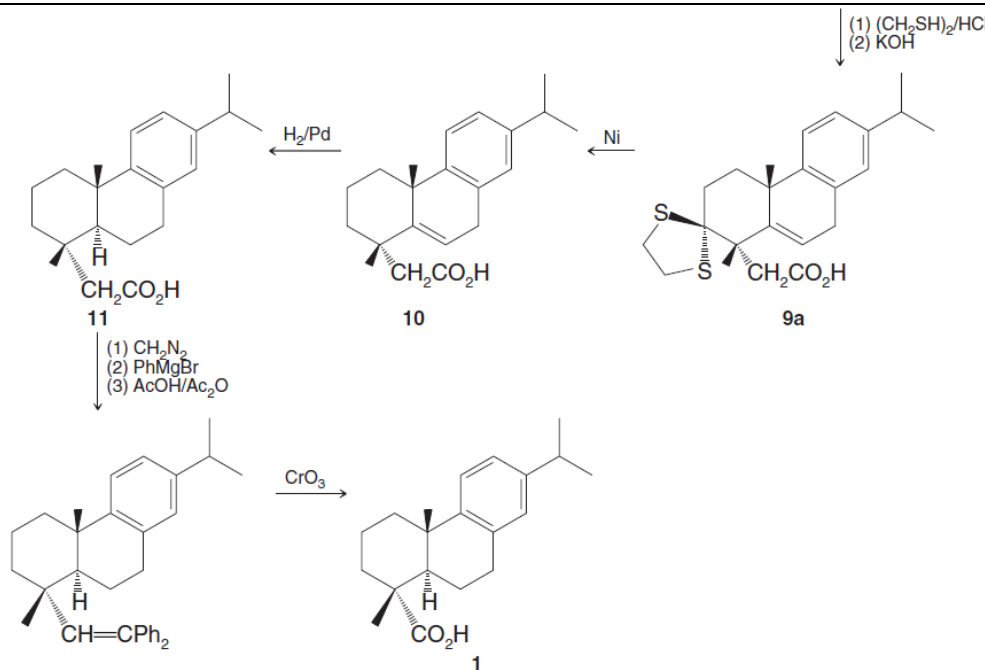


28



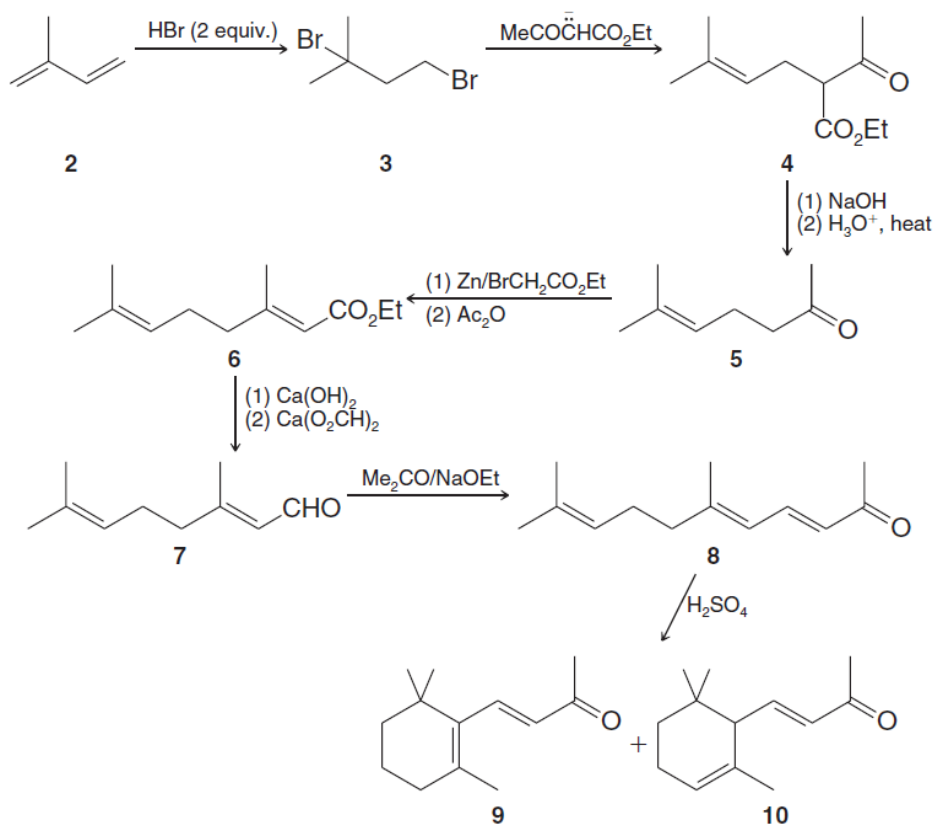
29





(Structures from Fleming, I., *Selected Organic Synthesis*, p. 76. Copyright John Wiley & Sons, Limited. Reproduced with permission.)

30



ANNEXE : tableaux réponses de l'exercice 6 et de l'exercice 7

n°	Modification du squelette carboné		Modification de fonction		catégories de réaction
	disparition liaison CC ?	apparition liaison CC ?	famille/groupe fonctionnel du réactif principal	famille/groupe fonctionnel du produit principal	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

	Modification du squelette carboné		Modification de fonction		
	disparition liaison C-C ?	apparition liaison C-C ?	famille/groupe fonctionnel du réactif principal	famille/groupe fonctionnel du produit principal	catégories de réaction
SYNTHESE 27					
Etape 1					
Etape 2					
Etape 3					
Etape 4					
SYNTHESE 28					
Etape 1					
Etape 2					
Etape 3					
Etape 4					
SYNTHESE 29					
Etape 1					
Etape 2					
Etape 3					
Etape 4					
Etape 5					
Etape 6					
Etape 7					
Etape 8					
Etape 9					
Etape 10					
Etape 11					
Etape 12					
Etape 13					
SYNTHESE 30					
Etape 1					
Etape 2					
Etape 3					
Etape 4					
Etape 5					
Etape 6					
Etape 7					

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

 C_{tet} : C tétragonal C_{tre} : C trigonal $>C=$ C_{di} : C digonal $-C\equiv$

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
$C_{di}-H$	Élongation	~ 3300	M ou f
$C_{tri}-H$	Élongation	3030-3100	M
$C_{tri}-H$ aromatique	Élongation	3000-3100	M
$C_{tet}-H$	Élongation	2850-2970	F
$C_{tri}-H$ aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
$C\equiv C$	Élongation	2100-2260	F
$C\equiv N$ nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
$C=O$ anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
$C=O$ chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
$C=O$ ester	Élongation	1735-1750	F
$C=O$ aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
$C=O$ acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
$C=O$ amide	Élongation	1650-1700	F
$C=C$	Élongation	1620-1690	M
$C=C$ aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
$N=O$ (de $-NO_2$) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
$N=N$	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
$C=N$	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
$C_{tet}-H$	Déformation	1430-1470	F
$C_{tet}-H$ (CH_3)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
$C_{tet}-O-C_{tet}$ (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
$C_{tet}-OH$ (alcools)	Élongation	1010-1200	
$C_{tet}-O-C_{tri}$ (esters) $C_{tri}-O-C_{tri}$ (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
$C_{tri}-H$ de $-HC=CH-$ (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
$C_{tri}-H$ aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{tri}-H$ aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
$C_{tri}-H$ aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
$C_{tet}-Cl$	Élongation	600-800	F
$C_{tet}-Br$	Élongation	500-750	F
$C_{tet}-I$	Élongation	~ 500	F