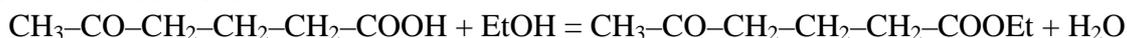


IChO 2015 : corrigé

1. Estérification de Fisher



Spectre IR : 2 bandes d'élongation vers 1720 cm^{-1} représentatives de C=O (cétone et ester).

Spectre de RMN :

quadruplet à 4,1 ppm : famille de 2H déblindée par O couplée à 3H donc O-CH₂-Me ;

triplet à 1,2 ppm : famille de 3H peu déblindée couplée à 2H donc O-CH₂-CH₃ ;

singulet à 2,1 ppm : famille de 3H déblindée par C=O non couplée donc CH₃-CO- ;

2 triplets à 2,3 et 2,5 ppm : 2 familles de 2H déblindées par C=O (l'une par cétone l'autre par ester) et couplées à 2H soit CO-CH₂-CH₂- ; difficile d'attribuer plus précisément ;

quintuplet à 1,9 ppm : famille de 2H peu déblindée couplée à 4 voisins donc CH₂-CH₂-CH₂.

Additif :

Le spectre est enregistré à 300 MHz donc 1 ppm équivaut à 300 Hz donc $^3J = 300 \cdot 0,02 = 6\text{Hz}$, valeur classique pour 3J entre -CH₂-CH₂-.

28. C₄H₆O correspond à un composé **B** avec **2 insaturations**.

Spectre IR :

bande d'élongation vers 3350 cm^{-1} représentative de O-H (OH lié par liaison H pour la bande large) ;

bande d'élongation vers 3350 cm^{-1} représentative de C≡C-H ;

bandes fines et intenses à $\sigma = 2990\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 2950\text{ cm}^{-1}$ représentative de C-H sur C tétraédrique ;

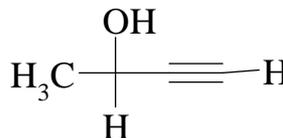
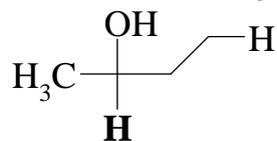
bande fine et peu intense à $\sigma = 2120\text{ cm}^{-1}$ représentative de C≡C ;

aucune bande entre $\sigma = 2100\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1500\text{ cm}^{-1}$ donc pas de C=O.

Spectre de RMN :

doublet d'intégration 3H à $\delta = 1,47\text{ ppm}$ donc on a CH₃-CH- en tenant compte du couplage à 7 Hz ;

quadruplet de doublets d'intégration 1H à $\delta = 4,53\text{ ppm}$; $J = 7\text{ Hz}$; $J_0 = 2\text{ Hz}$: la valeur du couplage 7 Hz nous indique qu'il s'agit du voisin de la famille précédente couplé à un autre voisin assez loin donc CH₃-CH-C-CH et la valeur de $\delta = 4,53\text{ ppm}$ nous indique un fort déblindage donc



A ce stade on a tous les atomes de carbone, tous les H donc

doublet d'intégration 1H à $\delta = 2,47\text{ ppm}$; $J_0 = 2\text{ Hz}$ correspond à C≡C-H ;

singulet large d'intégration 1H à $\delta = 3,00\text{ ppm}$ correspond à O-H.

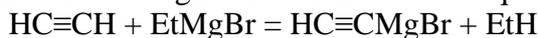
Additif :

On dessine un doublet centré à $\delta = 1,47\text{ ppm}$ constitué de 2 sous-pics de surface identique, espacés de $\Delta\delta = 7/300 = 0,02\text{ ppm}$.

29. **B** est un alcool secondaire propargylique.



Il reste à préciser la formation de $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$: réaction acido-basique



La formation de EtMgBr se fait de façon classique par $\text{EtBr} + \text{Mg} = \text{EtMgBr}$ (addition oxydante) dans le THF.

CCP 2006 remanié par réforme 2014 : corrigé

5. Probabilité de trouver deux atomes de carbone ^{13}C adjacents : $0,011 * 0,011$.

6. Les spectres RMN ^{13}C présentés sont des spectres découplés puisqu'ils ne comportent que des singulets.

7. Il suffit de lire la table fournie :

$\text{CH}_3\text{-CO}$: $\delta = 20$ ppm

-CO- : $\delta = 200$ ppm (on retrouve la notion de déblindage par atome électro-négatif voisin)

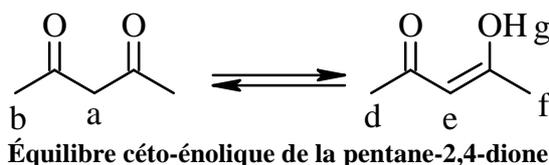
C=C : 2 atomes plans trigonaux, $\delta = 140$ ppm

Le spectre situé à droite est celui du composé **1**.

Un dernier exercice (maison) : corrigé

On repère les signaux attendus à 3,61 ppm pour CH_2 et 2,25 ppm pour deux groupes CH_3 . Leur déplacement chimique est caractéristique des H en α de C=O . Leur intégration relative ($1,44/0,48 = 3$ montre bien la proportion $6\text{H}/2\text{H}$ pour ces deux familles).

Toutefois ces signaux sont minoritaires et des signaux supplémentaires indiquent la présence d'une autre molécule. On peut penser à un énol en équilibre avec la dicétone. En effet, le signal à 5,45 ppm est caractéristique d'un H vinylique H-C=C .



δ en ppm	multiplicité	intégration relative	attribution
3,61	s	0,48	a : CH_2
2,25	s	1,44	b : CH_3
11,5	s	0,76	g : O-H
5,45	s	0,76	e : $=\text{C-H}$
2,27	s	2,28	d ou f : CH_3
2,24	s	2,28	d ou f : CH_3

L'étude des courbes d'intégration permet de calculer la proportion de la forme énol égale à 76 %. Il suffit pour cela de prendre deux signaux et de les ramener au même nombre de H.

signal à 2,25 ppm : $1,44/6 = 0,24$ est la surface correspondant à 1H

signal à 2,27 ppm : $2,28/3 = 0,76$ est la surface correspondant à 1H

On a donc bien 76% d'énol.