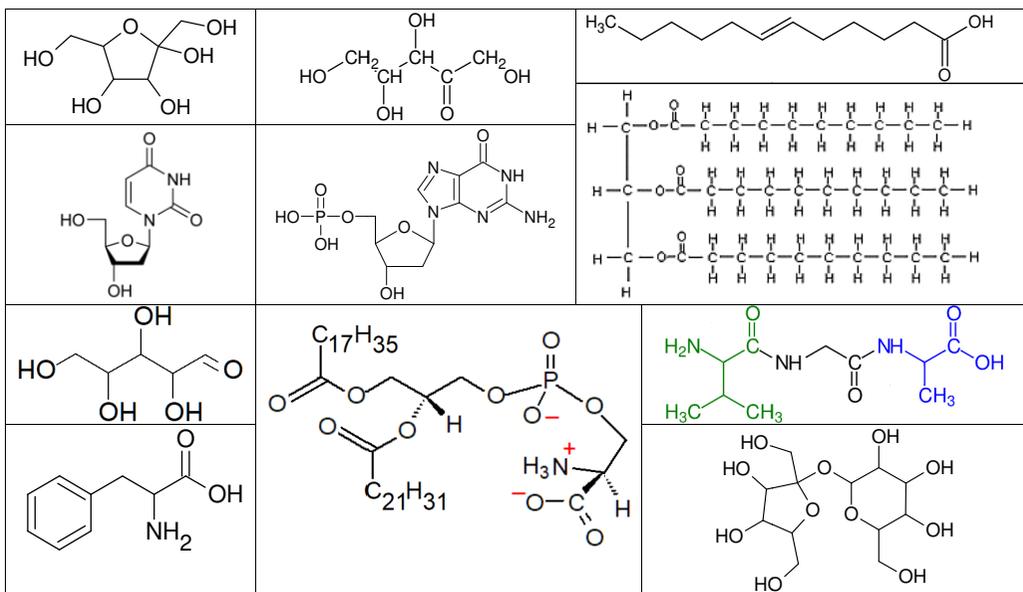


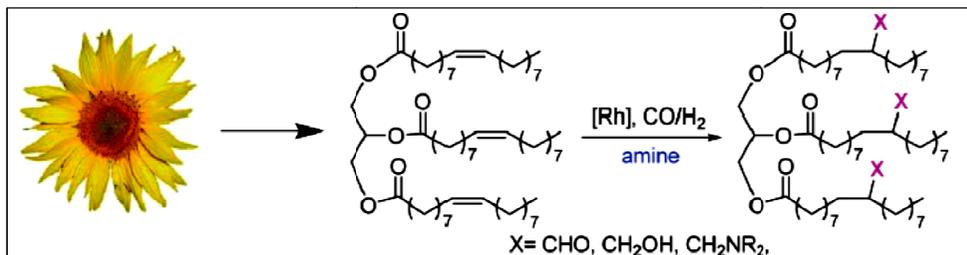
Exercice 01 :

Identifier la famille de la chimie du vivant à laquelle appartient chaque molécule :



Exercice 02 :

Une équipe de recherche en biochimie s'est intéressée à la transformation de produits oléagineux issus du végétal par catalyse au rhodium en exploitant la présence de doubles liaisons dans certaines familles de molécules.



Actualité chimique n°427-428 Mars/Avril 2018 p.35-36

- A quelle famille du vivant appartient la molécule extraite du végétal ?
- À partir de quelles molécules peut être synthétisée cette molécule ?
- Identifier les différents groupes caractéristiques présents dans la molécule extraite et dans les molécules de la question b.
- Le substituant X peut faire intervenir différents groupes caractéristiques : quels sont ces groupes caractéristiques d'après le document ?

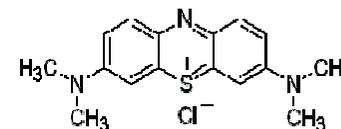
Exercice 3 : Etude d'un collyre

Document 1 : Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique qui fut synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro. Il a des applications très diverses comme par exemple l'utilisation en tant qu'antiseptique.

On en trouve aussi dans le collyre LAITER dont on donne un extrait de la notice :

BLEU DE METHYLENE

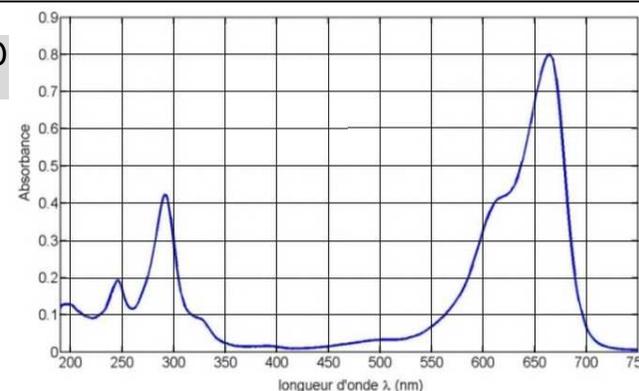


Principes actifs	Pour 100 mL
- Naphazoline nitrate	50 mg
- Méthylthioninium Chlorure	29 mg
Excipients	
- Eau purifiée, Sodium Chlorure	

⇒ Masse molaire du bleu de méthylène : $M(B) = 290 \text{ g.mol}^{-1}$

Document 2 : Spectre A = f(λ) du bleu de méthylène

Le spectre ci-contre a été réalisé à partir d'une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration molaire non précisée



Document 3 : Dosage par étalonnage

1- A partir d'une solution aqueuse S_0 de bleu de méthylène de concentration molaire en soluté apporté égale à $C_0 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer trois solutions filles de concentrations molaires respectives :

$$C_1 = 0,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$C_2 = 0,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$C_3 = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

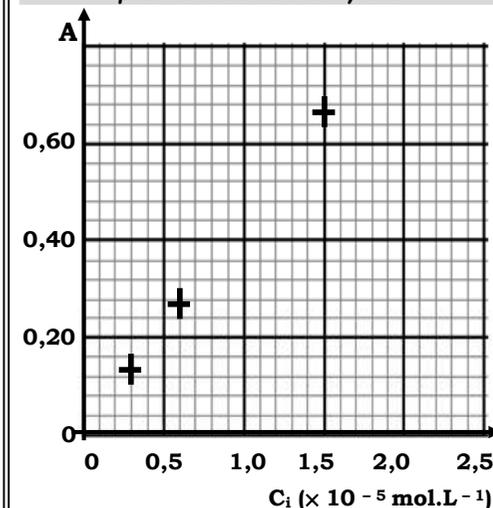
2- Placer ces différentes solutions filles dans des cuves de spectrophotomètre.

3- Mesurer l'absorbance de chacune des solutions précédentes à une longueur d'onde convenablement choisie.

4- Tracer le graphique $A = f(C_i)$.

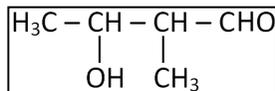
5- Diluer 100 fois le collyre LAITER puis mesurer l'absorbance de la solution S ainsi obtenue dans les mêmes conditions qu'à l'Etape 2-. Noter A_s l'absorbance relevée.

Document 4 : Droite d'étalonnage A = f(Ci) pour le bleu de méthylène

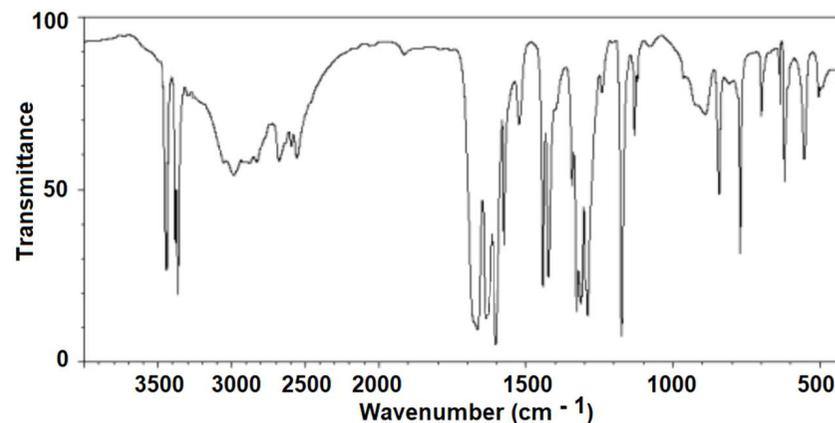
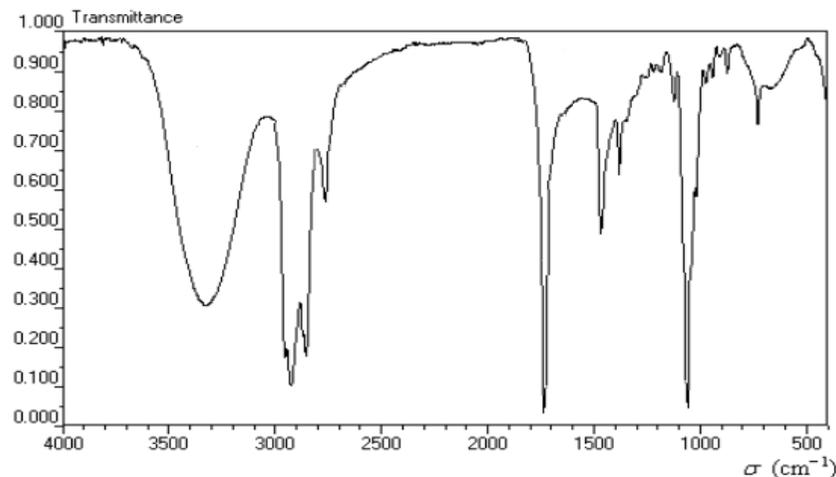


Exercice 6 :

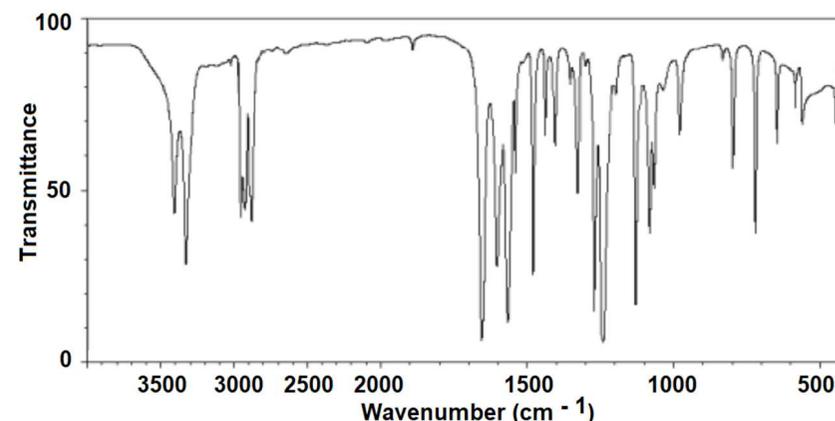
1) La molécule représentée ci-contre est le 3-hydroxy-2-méthylbutanal. Repérer ses groupes caractéristiques et les nommer, puis justifier le nom de cette molécule.



2) Repérer les bandes caractéristiques du spectre infrarouge de cette molécule reproduit ci-dessous.



Spectre 1

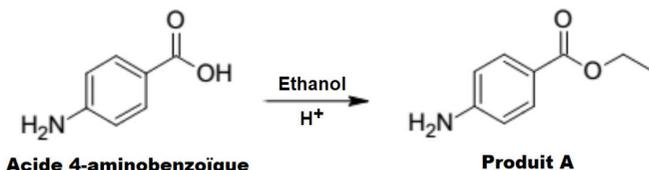


Spectre 2

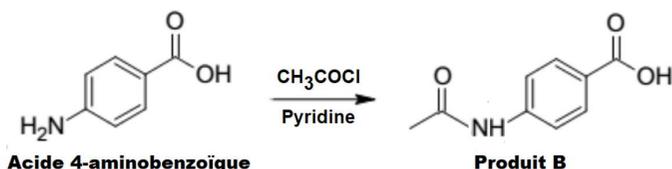
Exercice 7 :

En séance de TP, on a réalisé une des synthèses décrites ci-dessous à partir de l'acide 4-aminobenzoïque. L'une permet d'obtenir le produit A (benzocaïne), l'autre le produit B.

Synthèse A :



Synthèse B :



L'un des spectres page suivante est celui de l'acide 4-aminobenzoïque et l'autre est celui du produit obtenu. Attribuer chaque spectre à une espèce et déterminer la synthèse qui a été réalisée.

Bandes caractéristiques en infrarouge :

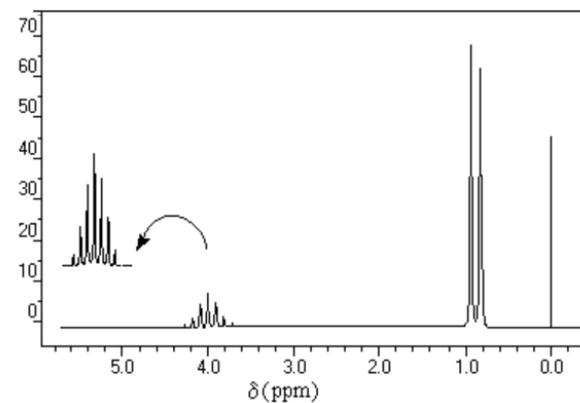
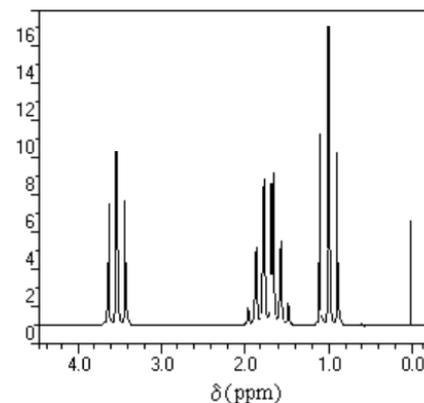
- # O-H Alcool libre : $\sigma \approx 3500$ à 3670 cm^{-1} ; Moyenne et Fine
- # O-H Alcool lié : $\sigma \approx 3200$ à 3400 cm^{-1} ; Forte et Large
- # N-H Amide ou Amine : $\sigma \approx 3100$ à 3500 cm^{-1} ; Moyenne à forte (2 bandes pour NH_2 , 1 bande pour NH)
- # C-H Aromatique : $\sigma \approx 3030$ à 3080 cm^{-1} ; Moyenne
- # C-H Alcane : $\sigma \approx 2800$ à 3000 cm^{-1} ; Forte
- # O-H Acide carboxylique : $\sigma \approx 2500$ à 3200 cm^{-1} ; Moyenne à Forte et Large
- # C=O Ester : $\sigma \approx 1700$ à 1740 cm^{-1} ; Forte
- # C=O Acide carboxylique : $\sigma \approx 1680$ à 1710 cm^{-1} ; Forte
- # C=O Amide : $\sigma \approx 1650$ à 1695 cm^{-1} ; Forte
- # N-H Amide ou Amine : $\sigma \approx 1560$ à 1640 cm^{-1} ; Moyenne à forte

Quand une double liaison est **conjuguée**, le nombre d'onde associé à sa bande caractéristique peut diminuer de 40 cm^{-1} .



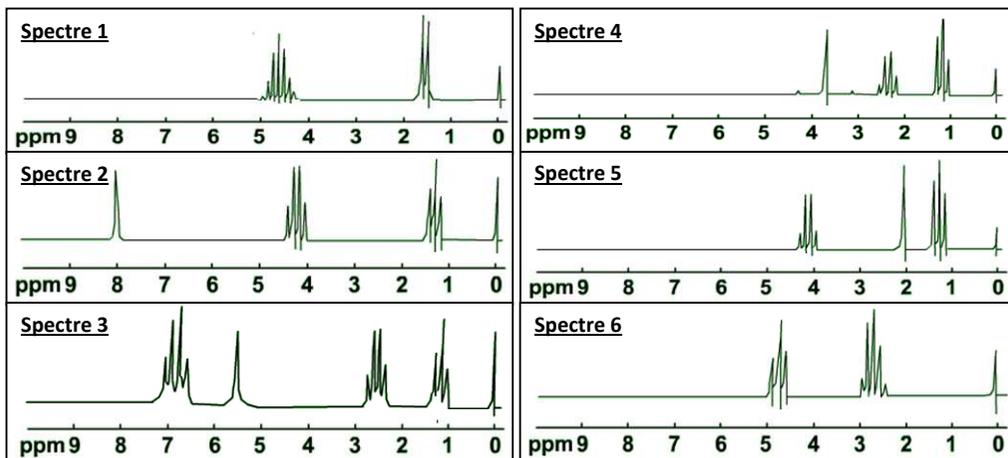
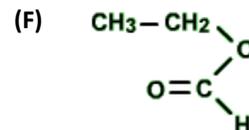
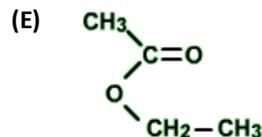
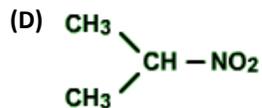
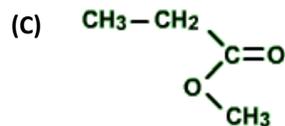
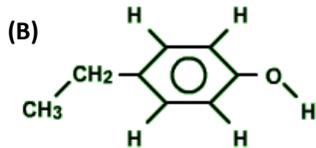
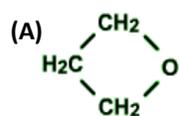
Exercice 8 :

- 1) Dessiner la formule semi-développée des 2 isomères de constitution du bromopropane.
- 2) Attribuer chaque spectre de RMN ^1H ci-dessous à ces isomères.
- 3) Dessiner la courbe d'intégration sur ces deux spectres en prenant comme échelle 5 mm pour 1 H.



Exercice 9 :

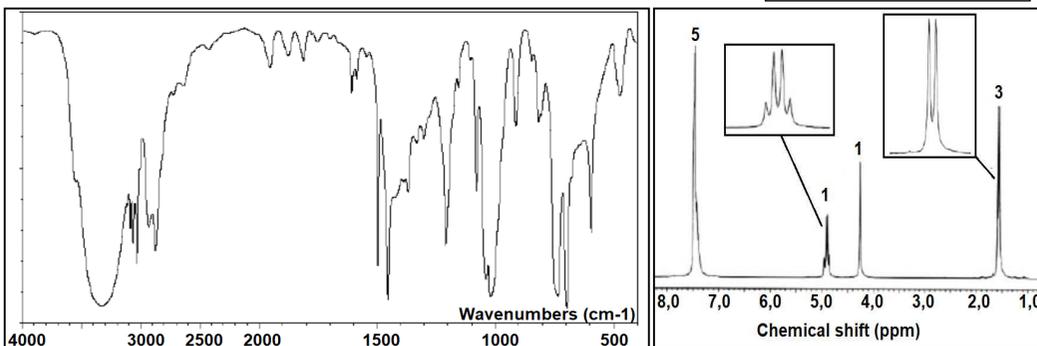
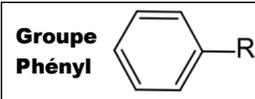
- Sans utiliser de table de données RMN ^1H , attribuer un spectre aux molécules (A), (B) et (D).
- A l'aide des données RMN ^1H ci-dessous, attribuer un spectre aux molécules (C), (E) et (F) :
 $\delta(\text{CH}_3 - \text{C} - \text{OR}) \approx 1,15-1,3 \text{ ppm}$; $\delta(\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{OR}) \approx 2 \text{ ppm}$; $\delta(\text{CH}_3 - \text{OCO} - \text{R}) \approx 3,7 \text{ ppm}$



Exercice 10 :

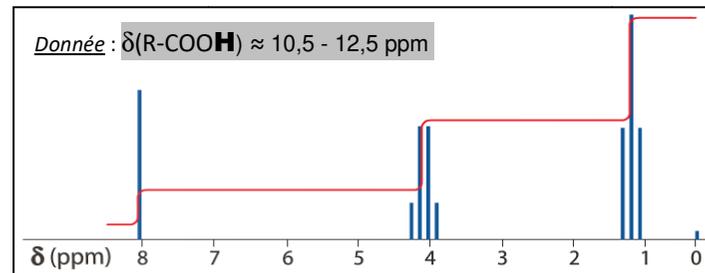
On réalise le spectre infrarouge et le spectre de RMN ^1H du 1-phényléthan-1-ol.

- Ecrire la formule semi-développée de cette molécule.
- A l'aide de l'Annexe 1 du cours, interpréter le spectre infrarouge.
- A l'aide de l'Annexe 2 du cours, interpréter le spectre de RMN ^1H .



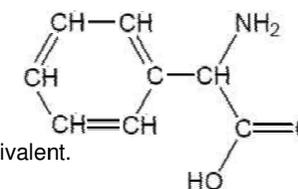
Exercice 11 :

- Ecrire la formule semi-développée de 2 esters et d'un acide carboxylique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.
- A laquelle des molécules précédentes correspond le spectre ci-dessous ?



Exercice 12 :

Les caractéristiques de certains signaux du spectre de RMN ^1H de la molécule ci-dessous sont regroupées dans le tableau ci-dessous



- A quelle famille de molécules du vivant appartient cette molécule ?
- Attribuer chaque déplacement chimique à un groupe de protons équivalent.
- Quelle serait la multiplicité du signal manquant et son intégration ?

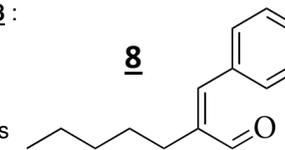
$\delta(\text{ppm})$	4,90	5,10	7,25	7,35	7,60
Intégration	1H	2H	1H	2H	2H
Multiplicité	Singulet	Singulet large	triplet	Doublet de doublets	doublet

Exercice 13 (Agro-Véto 2024) :

Spectre RMN ^1H (400 MHz, dans le solvant CDCl_3) du jasminaldéhyde **8** :

δ_1 (ppm) = 9,53 ppm (singulet, 1H) ; δ_2 (ppm) = 7,53-7,38 (massif, 5H)
 δ_3 (ppm) = 7,21 (singulet, 1H) ; δ_4 (ppm) = 2,52 (triplet, 2H)
 δ_5 (ppm) = 1,55-1,32 (massif, 6H) ; δ_6 (ppm) = 0,91 (triplet, 3H)

Spectre IR du jasminaldéhyde **8** : il présente, entre autres, des bandes remarquables pour : $\sigma_1 = 2710 \text{ cm}^{-1}$; $\sigma_2 = 1680 \text{ cm}^{-1}$; $\sigma_3 = 1620 \text{ cm}^{-1}$.



- Attribuer les signaux du spectre de RMN ^1H du jasminaldéhyde **8** aussi précisément que possible.
- Attribuer les bandes du spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8** et expliquer notamment la valeur plus basse qu'attendue pour la bande à 1680 cm^{-1} .

Données pour la spectroscopie de RMN ^1H
 Gamme de déplacements chimiques pour le noyau d'hydrogène :

Environnement	Déplacement chimique (ppm)
CH_3-C	0,8 - 1,0
$-\text{CH}-\text{C}$	1,2 - 1,7
$-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$	2,1 - 2,5
$-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$	2,1 - 2,5
$-\text{HC}=\text{C}-$	4,5 - 6,0
$-\text{HC}=\text{O}$	9,5 - 10

Données pour la spectroscopie infrarouge
 Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
N-H (amine)	3 300 - 3 500	Moyenne
O-H (alcool)	3 200 - 3 650	Intense et large
C-H (alcène)	3 000 - 3 100	Moyenne
C-H (alcane)	2 850 - 3 000	Moyenne
C-H (aldéhyde)	2 690 - 2 840	Moyenne
C=O (ester)	1 735 - 1 750	Intense
C=O (aldéhyde)	1 700 - 1 740	Intense
C=C	1 620 - 1 690	Intense