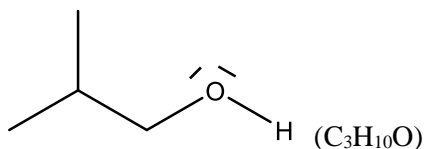


Chimie organique (chapitre 4 parties I et II) correction des exercices

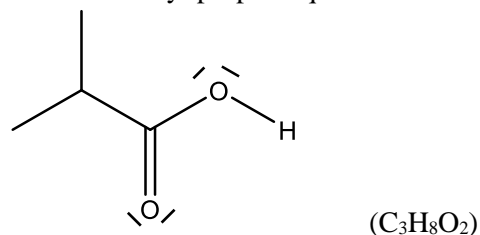
17 p 132

1)

2-méthylpropan-1-ol :



Acide 2-méthyl propanoïque :



2) Le piège !

Que cherche-t-on dans le spectre IR ?

La synthèse envisagée prévoit de partir d'acide 2-méthylpropanoïque et de le transformer en 2-méthylpropan-1-ol.

On veut réduire un acide carboxylique en alcool.

Dans les deux molécules on trouve un groupe O-H. On attend donc sur le spectre IR un signal caractéristique de la vibration d'allongement de cette liaison O-H :

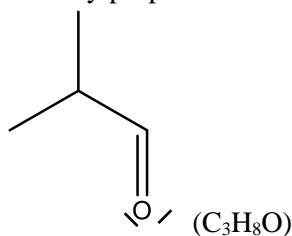
- Très étalé entre 2500 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹ pour l'acide
- Arrondi et plus fort (qui descend plus bas) entre 3200 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ pour l'alcool.

Aucun de ces deux signaux n'est présent sur le spectre proposé !

Par contre on trouve un beau signal vers 1700 cm⁻¹, caractéristique d'un groupe carbonyle.

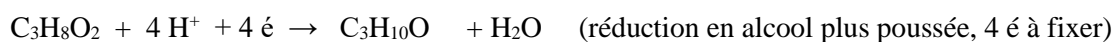
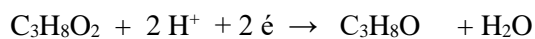
Mais c'est tout ce qu'il y a.

La synthèse n'a pas dû fonctionner et la réduction s'est arrêtée en cours de route : à la formation du 2-méthylpropanal :

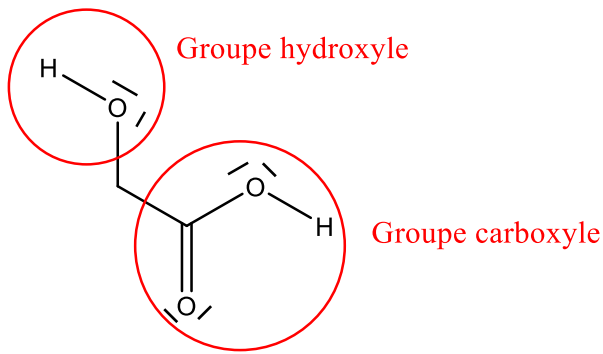


Supplément

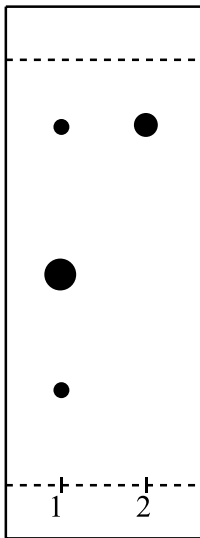
On peut écrire des demi-équations d'oxydoréduction pour bien montrer la réduction de l'acide en aldéhyde, puis celle de l'acide en alcool. On applique les recettes habituelles d'ajustage (Réviser-les !) :



1) :



2)



- Analyse verticale du dépôt de vesou (dépôt 1) : en montant, le dépôt initiale s'est séparé en 3 taches. Trois espèces chimiques différentes sont donc détectées dans le vesou selon cette technique.
- Analyse horizontale : une des 3 espèces évoquées précédemment monte à la même hauteur que le dépôt d'acide glycolique de référence. Il y a donc de l'acide glycolique dans le vesou.

3) On rappelle que l'éluant est le liquide présent au fond de la cuve à chromatographie. Il monte par capillarité dans la plaque sur laquelle on a réalisé les dépôts et entraîne de différentes manières les espèces chimiques déposées (ce qui permet leur séparation et leur identification).

Mais ce n'est pas la question :

(référez-vous aux formules de l'énoncé)

- Acide éthanoïque :
 - acide carboxylique donc présence du groupe carboxyle $-\text{COOH}$
 - « éth » : deux atomes de carbone en tout dans la chaîne.
- Butan-1-ol :
 - « but » : 4 C dans la chaîne
 - « an » : que des simples liaisons C-C dans la chaîne de 4 C.
 - « 1-ol » : groupe hydroxy ($-\text{OH}$) sur le C n°1.

4) D'après la donnée de masse volumique de l'acide glycolique, $V = 100 \text{ mL}$ de cet acide représente une masse $m = \rho V = 1,49 \times 100 = 149 \text{ g}$

Ces 149 g ne représentent que 0,1 % de la masse m_v de vesou : $m = \frac{0,1}{100} \times m_v$

$$m_v = \frac{100}{0,1} \times m = 149000 \text{ g (149 kg)}$$

- 5) Moins couteux
 6) Il y a bien un signal très étalé entre 2500 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison O-H d'un groupe carboxyle.
 On trouve aussi vers 1750 cm^{-1} le signal caractéristique de la vibration d'allongement de la liaison C=O

20 p 133

En se basant sur les mêmes arguments que dans l'exercice précédent, nous identifions le groupe carboxyle dans l'acide oxalique.

$$M = 90\text{ g.mol}^{-1}$$

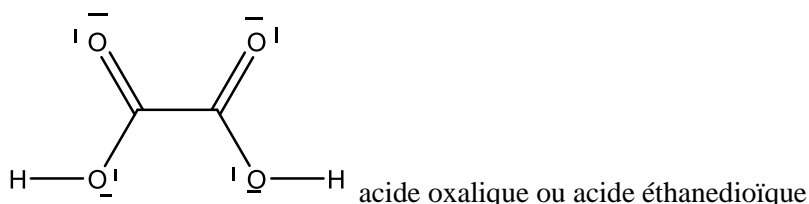
S'il y a 27 % en masse de C, cela représente dans 1 mol d'acide oxalique : $0,27 \times 90 = 24\text{ g}$: 2 atomes de C
 ($M_C = 12\text{ g.mol}^{-1}$)

71 % d'oxygène, dans 1 mol d'acide oxalique : $0,71 \times 90 = 64\text{ g}$: 4 atomes d'O ($M_O = 16\text{ g.mol}^{-1}$)

2 % d'hydrogène, dans 1 mol d'acide oxalique : $0,02 \times 90 = 2\text{ g}$: 2 atomes d'H

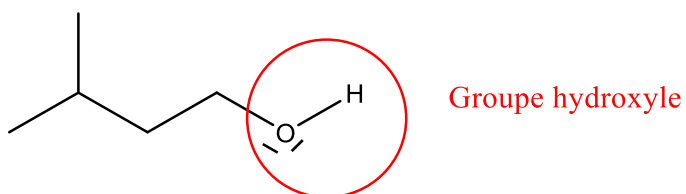
Et, on le répète, il n'y a pas d'autre groupe caractéristique que le groupe carboxyle...

Solution : c'est un diacide carboxylique !



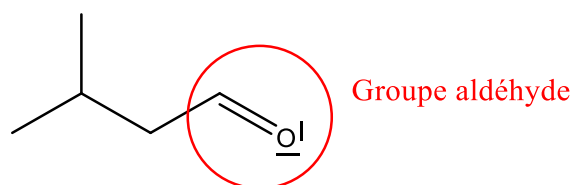
22 p 134

3-méthylbutan-1-ol :



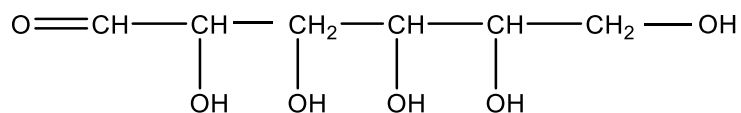
4 C dans la chaîne la plus longue trouvée
 Fonction alcool sur C n° 1
 Substituant méthyl sur C n° 3

3-méthylbutanal :

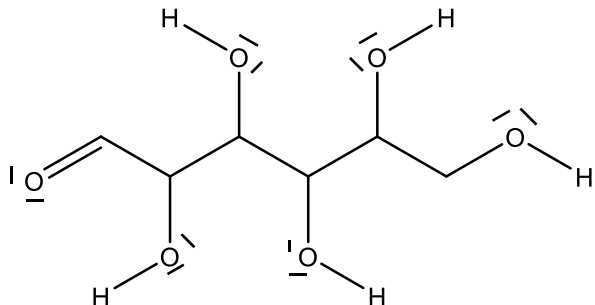


4 C dans la chaîne la plus longue trouvée
 Fonction aldéhyde sur C n° 1
 Substituant méthyl sur C n° 3

- 3) **Au départ de la transformation, l'avancement de la réaction est nul**, on a de l'alcool et on n'a pas du tout formé d'aldéhyde :
- On ne trouve donc pas de signal à 1750 cm^{-1} qui serait caractéristique de la vibration du groupe C=O de l'aldéhyde (signal 1)
 - On trouve vers 3300 cm^{-1} le signal caractéristique de la vibration du groupe O-H d'un alcool (signal 2).
- 4) Au fur et à mesure que la réaction avance :
- La quantité d'aldéhyde augmente, le signal 1 grossit.
 - La quantité d'alcool diminue, le signal 2 diminue.
- 5) Effectivement, lorsque le signal 2 aura totalement disparu, cela signifiera qu'il n'y a plus d'alcool dans le milieu réactionnel, parce qu'il aura été entièrement consommé selon la réaction envisagée (oxydation de cet alcool en aldéhyde) : La transformation sera terminée.
- 6) Un peu plus d'une heure...



C'est tellement plus classe en topologique :



2) Une fonction aldéhyde (groupe carbonyle sur le carbone n°1), 5 groupes hydroxyle sur les carbones n°s 2 à 6 (5 fonctions alcool).

3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

On aime bien présenter cette formule sous la forme : $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ soit une structure organique dans laquelle il y a autant d'atomes de carbone que d'équivalents de molécules d'eau, on peut ainsi la rattacher à la famille des carbohydrates.

4) Le fructose a la même formule brute ! Mais dans sa structure cyclique, on ne trouve plus de groupe carbonyle. Il n'y aura donc pas de signal caractéristique de $\text{C}=\text{O}$, vers 1700 cm^{-1} sur le spectre IR du fructose alors que ce signal sera présent sur le spectre du glucose ouvert.

5) Oui puisque nous n'observons aucun signal dans la zone $1700\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$. C'est conforme avec le très faible pourcentage (0,01 %) de forme ouverte présente (et qui la forme possédant un groupe carbonyle).