

# Exercice 1A

1. Calcul du n.i.:

$$|NI = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

Analyse du spectre:

$\delta$	Multiplicité	Voisins	Couplage	Intensité
1.09	t	2	7.5	6
1.22	d	1	6.9	6
2.61	q	3	7.5	4
2.96	sept	6	6.9	1
6.68	d	1	1.6	2

Signaux à 2.96 et 1.22 ppm sont couplés et présentent respectivement 1 et 6 protons équivalents. Déplacement à 1.22 est caractéristique d'un alcane.  
On identifie

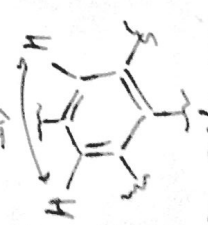


Signaux à 1.09 et 2.61 ppm sont couplés et présentent respectivement 6 et 4 protons équivalents. Or le couplage indique 2 et 3 voisins respectivement. Ce fragment est donc propan-2-ol 2 fois dans la molécule. Le 1.09 ppm est caractéristique d'un alcane.  
On identifie



Signaux à 6.68 ppm sont formés de doublets et faiblement couplés. Ce couplage est caractéristique d'un couplage 45

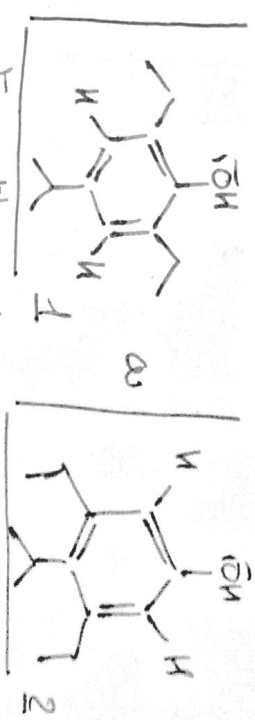
On a à faire à un cycle aromatique



Il manque un proton dans l'intégration totale du spectre. Il y a donc un proton d'hydrogène mobile

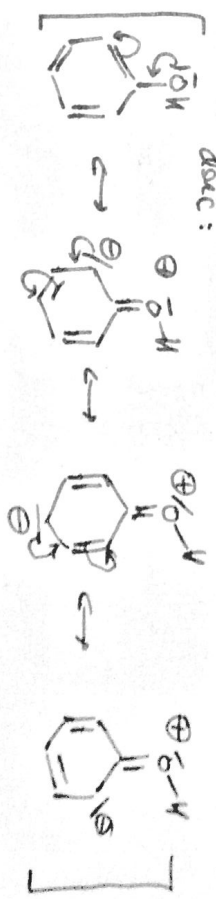


Sachant que les signaux des fragments d'hydrogène sont équivalents, on peut proposer

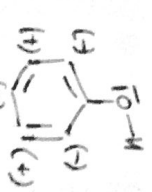


En fait, l'hydrogène est mesuré comme 1 et il contribue davantage que les chaînes alkyles, on a

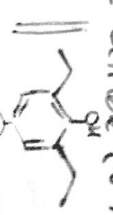
donc:



Soit une négation des charges comme suit:



Sachant que les protons du cycle sont moins déblindés que dans le benzène (~7 ppm), on s'attend donc au cycle:



## 2. Calcul du n.i.

$$[n] = \frac{2n_c + 2 - n_H + n_N}{2} = 2$$

Analyse du spectre:

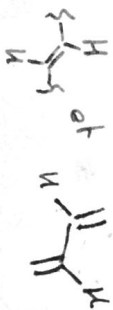
$\delta$	Multiplicité	Voisins	Couplage	Intensité
1.27	s	0	—	3
4.81	s	0	16.2	1
4.97	d	1	10.4	1
5.25	d	1	16.2 et 10.4	1
5.98	dd	1 et 1	16.2 et 10.4	1

Singlet à 1.27 ppm intégral pour 3 protons. On peut lui faire correspondre un groupement:

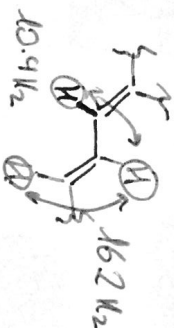


Ce signal est légèrement déblindé par rapport à la valeur attendue (~0.9 ppm)

Trois signaux couplés autour de 5-6 ppm caractéristique des alcènes avec des couplages trans



On peut proposer



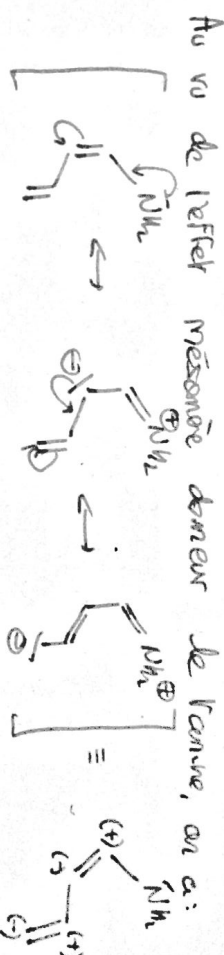
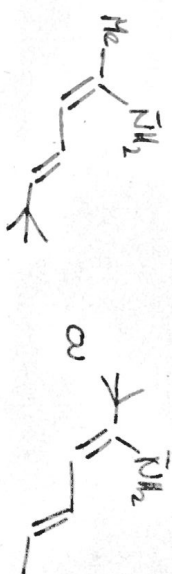
Un singlet caractéristique d'un fragment méthyl déblindé par les alcènes.



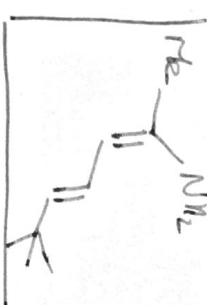
Il manque 2 protons sur le spectre attendu et aucune insaturation n'est présente. On a donc



Au bilan, on peut proposer:



Le groupement le plus déblindé est le méthyl, la structure la plus probable est donc:



Rq: Sachant que le distorsion alcène-proton n'est pas la même, \* il est difficile de cocher avec certitude \* par les 2 fragments.

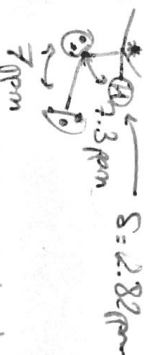
## Exercice 1B:

1. Calcul du  $n$ :  $1H = \frac{2n+2-1H}{2} = 3$

Analyse spectre:

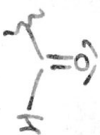
$\delta$	Multiplicité	Voisins	Couplage	Intensité
0.93	t	2	7	3
1.74	dg	1et3	7.3, 7	1
1.79	dg	1et3	7.3, 7	1
2.82	s	0	7.3, 6.6	1
3.56	td	2et1	6.6	1
9.67	d	1		1

Signaux à 0.93 et 1.79 sont couplés. On a les deux protons à 1.79 magnétiquement non équivalents ils sont diastéréotopiques. Signal 0.93 est caractéristique d'un méthyle. On a donc ce fragment

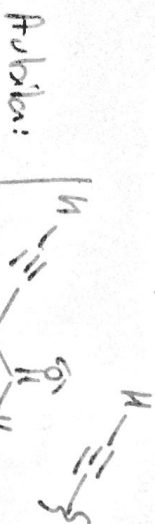


Signal à 9.67 ppm est très finement déblindé. De plus, pas les protons apparaissent sur l'intégrale du spectre.

On a donc:



Sachant que le signal à 2.7 ppm n'est pas couplé à celui à 3.56 ppm et qu'il reste 1H et 2C, on ne peut que proposer



2. Calcul du  $n$ :  $1H = 1$

Analyse du spectre:

$\delta$	Multiplicité	Voisins	Couplage	Intensité
0.84	t	2	7.1	6
6.94	d	1	6.8	6
1.43	qd	3et1	7.1 et 6.7	2
1.43	qd	3et1	7.1 et 6.7	2
1.89	hd	Set1	6.7 et 3.9	2
4.53	dd	1et1	3.9 et 1.7	2
6.09	dd	1et1	6.4 et 1.7	2

Signal à 0.84 ppm est couplé à 2 protons magnétiquement non équivalents à 1.43 ppm. Les voisins nous indiquent que le signal est double.

On a donc 2 fragments:

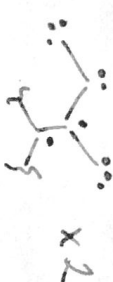


Ce fragment est couplé au signal à 1.89 ppm, lui-même couplé au signal finement déblindé à 4.53 ppm. Ce signal est double comme précédemment

On a



Or, il manque 3 voisins (protons) qui correspondent au  $S=7.1$  du méthyle à 0.84 ppm.



Le signal à 4.53 ppm est couplé à un signal à 6.09 ppm finement déblindé caractéristique par un couplage à 6.4 Hz caractéristique des couplages cis des alcènes. Sachant que la molécule possède un plan de symétrie, un O et encore 1 insaturation, on obtient:





# Exercice 1C

1. Calcul du N.I.:  $|OI = 1$

Analyse du spectre:

$\delta$	Multiplicité	Voisins	Carbones	Intensité
0.89	d	1	6.6	6
1.48	dd	1er 1	8, 5.4	
1.48	dd	1er 1	8, 5.9	
1.54	c.spt	2er 6	8, 6.6	
3.08	dd	1er 1	7.7, 4.2	
3.09	dd	1er 1	8.1, 7.9, 5.4	
3.09	dd	1er 1	8.1, 4.2	

Signal à 0.89 est caractéristique d'un proton  $\alpha$  à 1.54 ppm



Signal à 3.08' soit 2 protons magnétiquement non équivalents (diastéréotopiques), déblindé car  $\alpha$  de l'oxygène. Or ils sont reliés au signal à 3.04, lui-même déblindé. On ne peut présenter qu'un seul fragment.



(Stéréodominie des diastéréotopiques)

Il ne nous reste que le motif associé aux signaux à 1.48 ppm pour un fragment alkyl avec 2 protons diastéréotopiques liés aux 2 fragments précédents. On a:



2. Calcul du N.I.:  $|OI = 5$

Analyse du spectre:

$\delta$	Multiplicité	Voisins	Carbones	Intensité
1.30	t	2	7.0	3
2.24	s	0	7.0	2
4.15	q	3	8.3, 1.4, 0.4	2
7.05	ddd	1er 1	8.3, 1.6, 0.4	2
7.97	ddd	1er 1		

Signal à 2.24 est caractéristique d'un méthyle lié à un atome de carbone, on a



Signaux à 1.30 et 4.15 ppm sont caractéristiques d'un fragment éthyle lié à un atome de carbone



On retrouve deux signaux associés à un cycle aromatique avec deux constantes 7.97 et 7.05. On a donc le fragment (seul possible)



Sachant qu'il reste 3 O et 1 insaturation, on peut proposer:



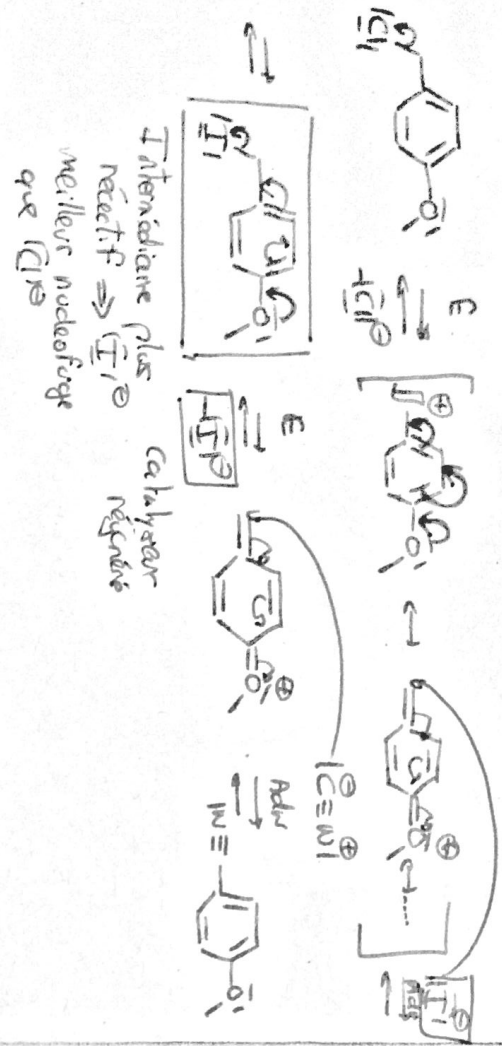
Or un éther déblindé plus qu'un carbonyle, on a donc



Exercice 2A:

1. II s'agit d'un catalyseur.

Proposition de mécanisme:

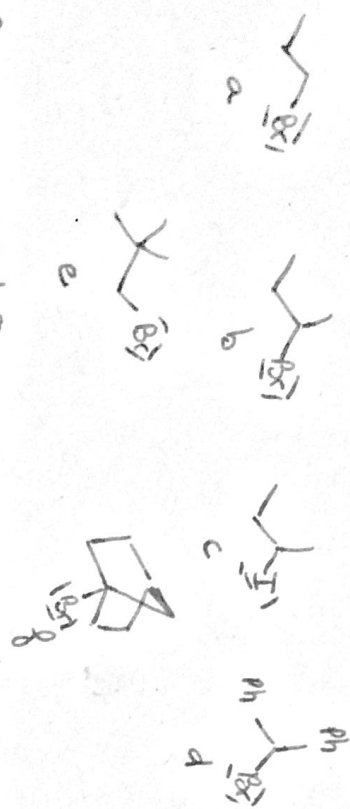


2. Phase organique:  $\text{H}_2\text{O} = \text{C} - \text{C} - \text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{C} - \text{C} - \text{O}^-$  (restat)

Phase aqueuse:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{ICl}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{N}^+$

3. Emploi de  $\text{HgSO}_4$  ou  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ . II permettrait de protéger les nucléoles d'eau.

Exercice 2B:



On rajoute ici l'effet de la structure. Si on prend que:  
1 - les effets mésomères donnent l'impact sur les effets inductifs

2 - plus le carbone est substitué, plus il est stabilisé par des effets inductifs.

3 - iodure est un meilleur groupe partant

4 - réaction de carbocation équilibrée



Exercice 2C:

1. En solution aqueuse, le nitrate d'argent se dissout (un peu de déshydratation forte)



L'argent a beaucoup d'affinité pour l'iode et forme facilement des complexes  $\text{AgI}(s)$  même en solution aqueuse (c'est-à-dire que  $\text{AgI}$  est peu soluble)



(la pule de déshydratation faible).

On peut donc facilement réaliser une substitution double et obtenir

2. Proposition de mécanisme:

