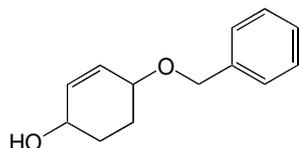


**TD n°8**  
**ORGA1 – ANALYSE SPECTROSCOPIQUE**

**Exercice ORGA1-1 : Nombre d'insaturations**

1. Représenter la molécules suivantes, déterminer leur formule brute, calculer leur nombre d'insaturations et vérifier la cohérence.  
2-méthylcyclopentanone ; chloroéthène ; méthylbenzène ; acide 2-aminobutanedioïque.

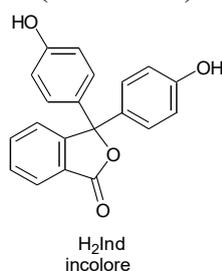
2. Soit la molécule suivante :



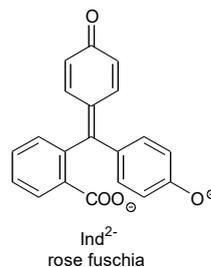
- 2.1. Donner sa formule brute.
- 2.2. En déduire son nombre d'insaturations.
- 2.3. Le retrouver grâce à la formule topologique.

**Exercice ORGA1-2 : Spectrophotométrie UV-visible**

La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique. Sa zone de virage se situe pour un pH compris entre 8 et 10. Pour un pH inférieur à 8, sa forme acide (notée  $H_2Ind$ ) est incolore et pour un pH supérieur à 10, sa forme basique (notée  $Ind^{2-}$ ) est rose fuschia.

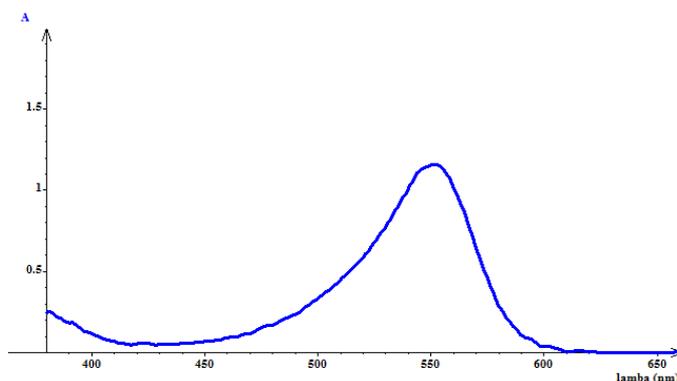


$H_2Ind$   
incolore



$Ind^{2-}$   
rose fuschia

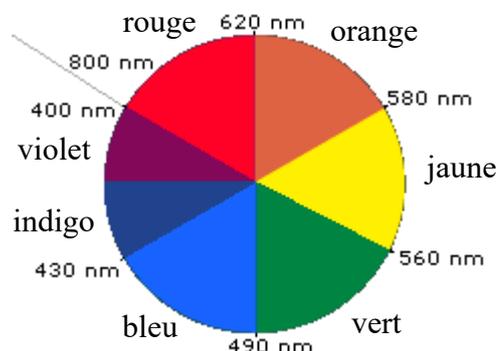
Voici le spectre d'absorption visible d'une solution de phénolphtaléine à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ .



1. Expliquer pourquoi la forme acide est incolore et la forme basique colorée.
2. Quelles sont les valeurs de la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et de l'absorbance  $A_{\max}$  au maximum d'absorbance ?
3. Justifier la couleur rose fuschia de la forme basique de la phénolphtaléine.

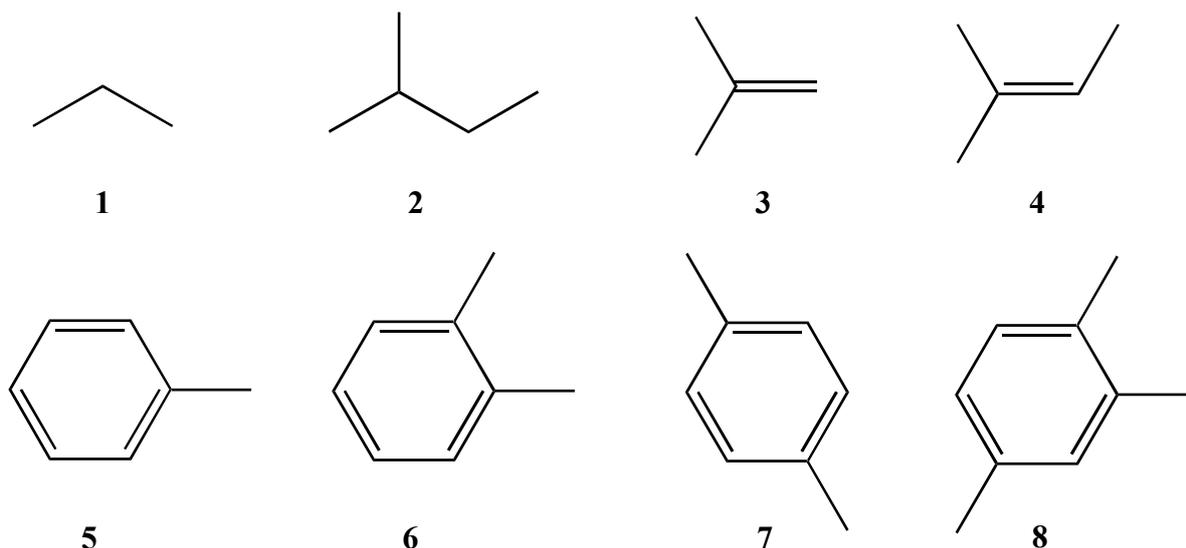
- Calculer le coefficient d'extinction molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) de la phénolphtaléine à  $\lambda_{max}$  (la cuve utilisée faisant 1 cm d'épaisseur).
- Quel est le pourcentage de transmittance  $T_{max}$  au maximum d'absorbance ?
- Pourquoi se place-t-on toujours à la longueur d'onde du maximum d'absorbance pour un dosage ou le suivi d'une cinétique.

Données :  
 masse molaire de la phénolphtaléine :  $M = 318 \text{ g} \cdot mol^{-1}$  ;  
 cercle chromatique :



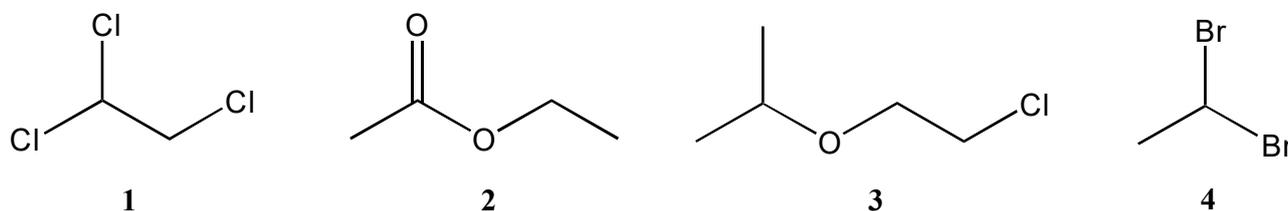
### Exercice ORGA1-3 : Protons chimiquement équivalents

Combien de signaux présente le spectre RMN des composés suivants (indiquer clairement les protons chimiquement équivalents).



### Exercice ORGA1-4 : Couplage spin-spin

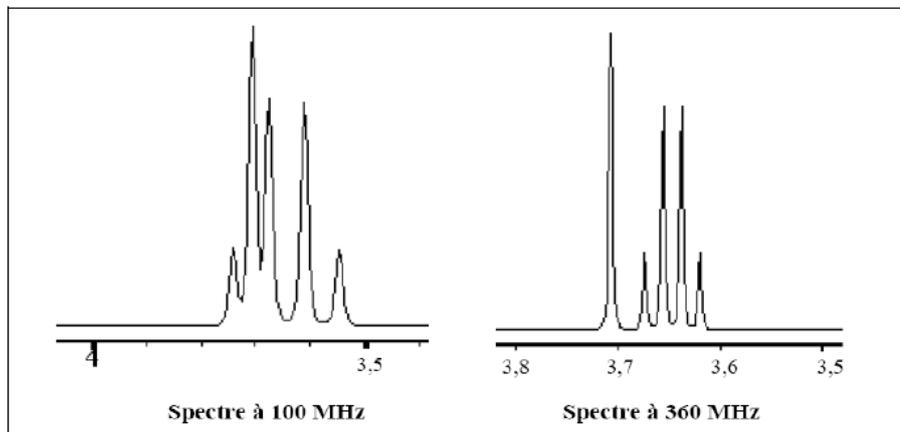
Pour chacune des molécules suivantes, préciser la multiplicité et l'intégration attendues pour chaque signal et schématiser l'allure des différents signaux.



### Exercice ORGA1-5: Influence de la fréquence du spectromètre sur le spectre RMN

On enregistre le spectre RMN du proton de l'éthanol en solution dans  $\text{CDCl}_3$  à 100 MHz. On repère nettement un triplet vers  $\delta = 1,2$  ppm. Le signal repéré vers  $\delta = 3,7$  ppm est plus complexe. On décide alors d'effectuer un spectre à 360 MHz.

Les zones [3,4 ppm – 4,0 ppm] des deux spectres sont représentées ci-dessous :



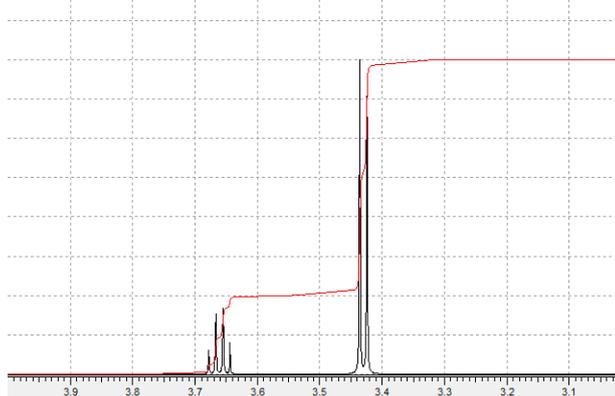
1. Le déplacement chimique d'un proton dépend-t-il de la fréquence du spectromètre ?
2. La constante de couplage dépend-t-elle de la fréquence du spectrophotomètre ?

Dans le cas d'un doublet centré à  $\delta$  ppm avec une constante de couplage  $J$ , la différence entre les déplacements chimiques des deux pics vaut  $\Delta\delta = J/\nu_0$  avec  $\nu_0$  la fréquence du spectromètre en MHz.

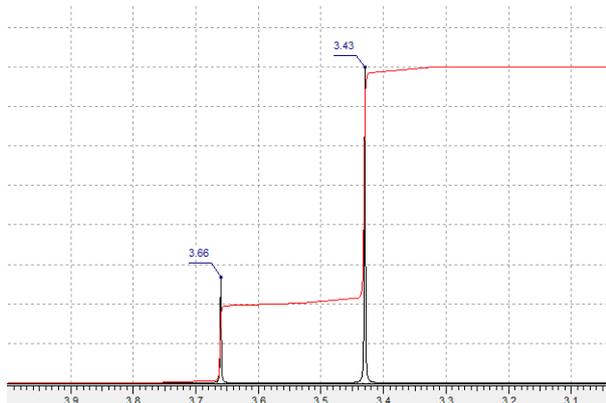
3. Quelle est l'influence de la fréquence du spectromètre sur le signal d'un multiplet ? Quel est alors l'intérêt de fabriquer des spectromètres avec des fréquences toujours de plus en plus élevées.
4. Attribuer les signaux visualisés autour de 3,7 ppm.
5. Calculer la valeur de la constante de couplage.

### Exercice ORGA1-6 : RMN et échelle de temps

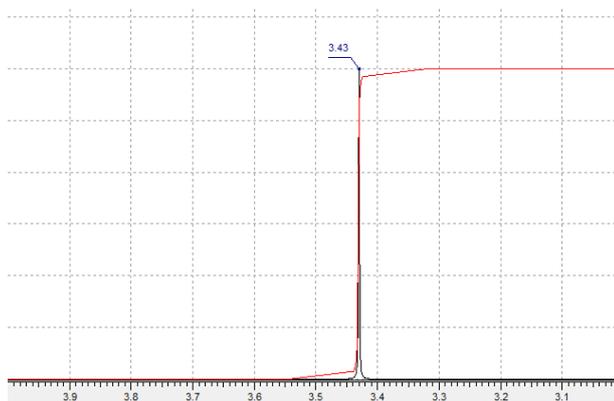
Voici les spectres RMN  $^1\text{H}$  du méthanol réalisés dans trois conditions différentes :



spectre du méthanol à  $-65^\circ\text{C}$



spectre du méthanol à  $+40^\circ\text{C}$

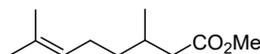


spectre du méthanol à  $25^\circ\text{C}$   
 en présence d'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$

Attribuer les signaux et interpréter les phénomènes observés.

### Exercice ORGA1-7 : Spectre RMN $^1\text{H}$ du citronellol

Le citronellol est la molécule suivante :



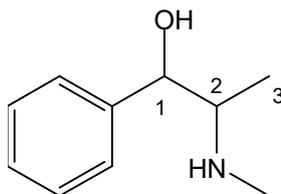
Son spectre RMN  $^1\text{H}$  présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
$\text{H}_a$	1,1	doublet	3 H
$\text{H}_b$	1,0 - 1,2	multiplet	3 H
$\text{H}_c$	1,6	singulet	6 H
$\text{H}_d$	2,2	doublet	2 H
$\text{H}_e$	2,3	multiplet	2 H
$\text{H}_f$	3,3	singulet	3 H
$\text{H}_i$	5,1	triplet	1 H

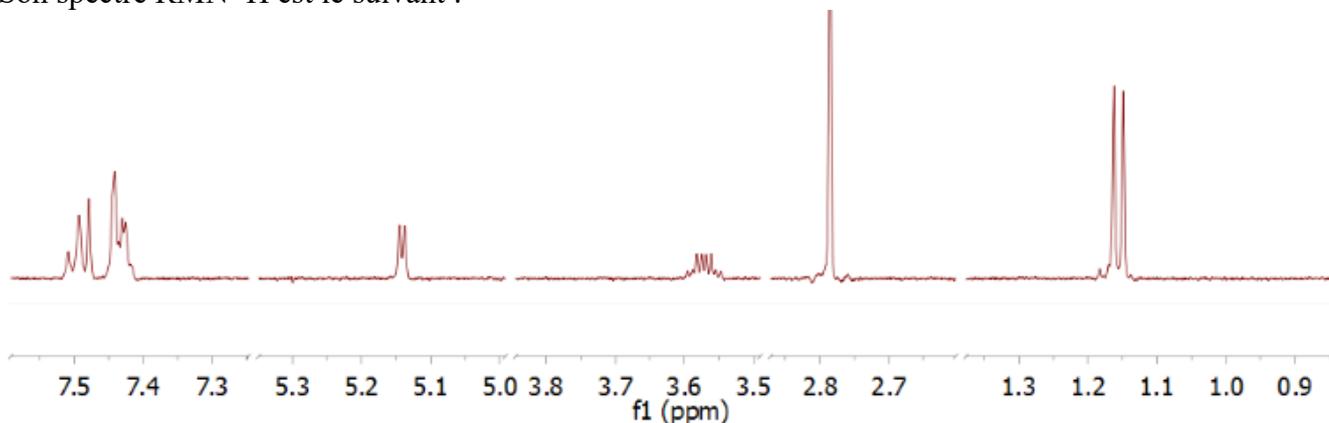
- Attribuer les signaux observés en RMN pour les différents protons notés  $\text{H}_a$  -  $\text{H}_i$ .
- Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.

### Exercice ORGA1-8 : Spectre RMN $^1\text{H}$ de la pseudo-éphédrine

La pseudo-éphédrine est la molécule suivante :



Son spectre RMN  $^1\text{H}$  est le suivant :



Il présente les signaux suivants :

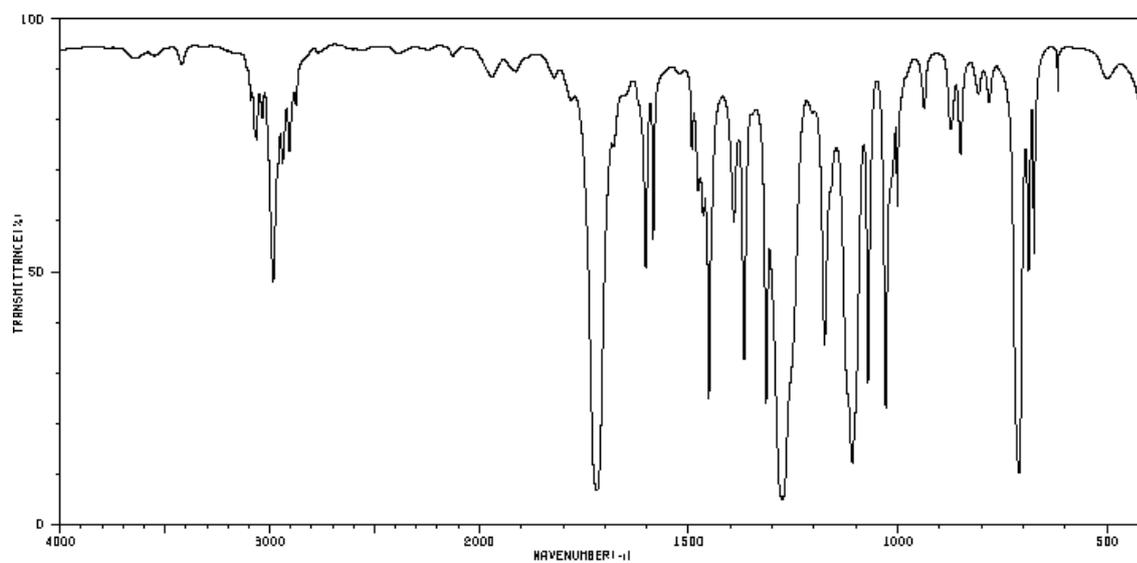
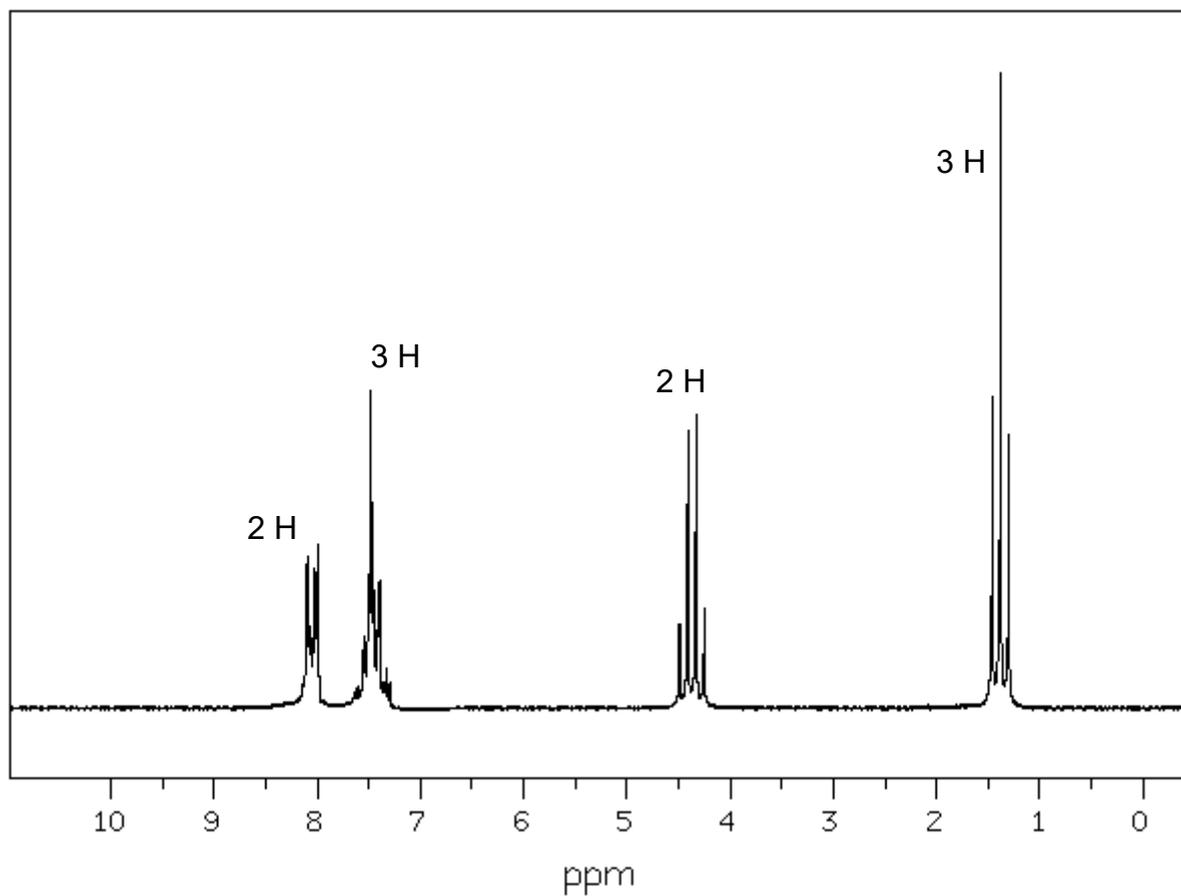
signal	déplacement chimique (ppm)	intégration	multiplicité	Constante de couplage (Hz)
a	7,4 à 7,6	5 H	massif	
b	5,14	1 H	doublet	3,6
c	3,57	1 H	multiplet	
d	2,78	3 H	singulet	
e	1,16	3 H	doublet	6,8

On rappelle que les H protiques ne sont pas toujours visibles en RMN et qu'ils couplent très rarement.

1. Attribuer les différents signaux.
2. Donner l'allure du multiplet à 3,57 ppm.

**Exercice ORGA1-9 : Détermination d'une structure à l'aide des spectres infrarouge et RMN  $^1\text{H}$**

À l'aide des données spectroscopiques, déterminer la structure du composé de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ .



### Exercice ORGA1-10 : Détermination d'une structure à l'aide des spectres infrarouge et RMN $^1\text{H}$

À l'aide des données spectroscopiques, déterminer la structure du composé de formule brute  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

