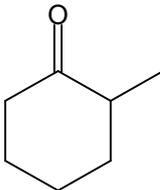
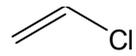
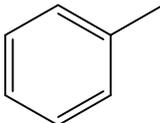
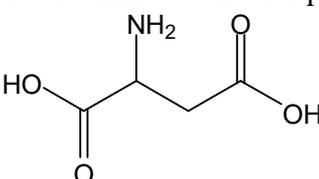
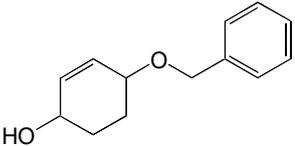


TD n°8 – CORRECTION
ORGA1 – ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

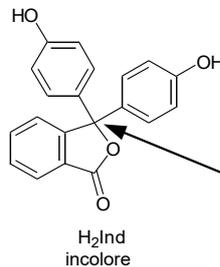
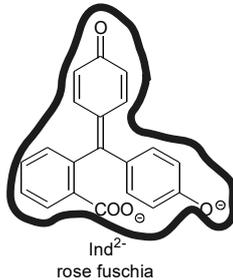
Correction Exercice ORGA1-1 : Nombre d'insaturations

- 1.**
2-méthylcyclopentanone  $C_7H_{12}O$ $n = (2 \times 7 + 2 - 12) / 2 = 2$
cohérent avec 1 double liaison et 1 cycle
- chloroéthène  C_2H_3Cl $n = (2 \times 2 + 2 - 3 - 1) / 2 = 1$
cohérent avec 1 double liaison
- méthylbenzène  C_7H_8 $n = (7 \times 2 + 2 - 8) / 2 = 4$
cohérent avec 3 doubles liaisons et 1 cycle
- acide 2-aminobutanedioïque  $C_4H_7O_4N$ $n = (4 \times 2 + 2 - 7 + 1) / 2 = 2$
cohérent avec 2 doubles liaisons
- 2.1.**
 $C_{13}H_{16}O_2$ 
- 2.2.**
 $n = (13 \times 2 + 2 - 16) / 2$
 $n = 6$
- 2.3.**
4 doubles liaisons et 2 cycles soit 6 insaturations

Correction Exercice ORGA1-2 : Spectrophotométrie UV-visible

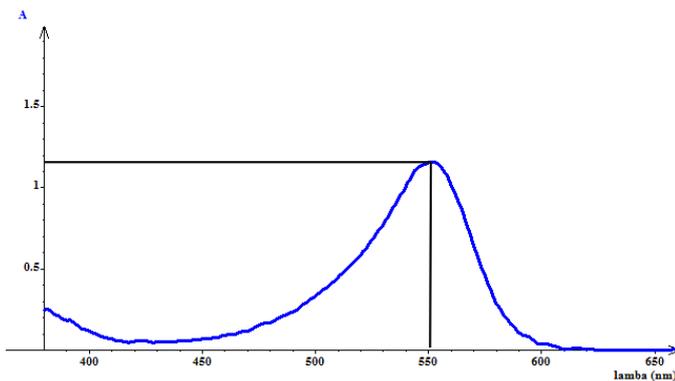
1.
 La forme basique possède **un grand système conjugué** (les trois cycles sont conjugués) ce qui explique qu'elle soit colorée.

La forme acide à cause du C central tétraédrique n'a pas ses trois cycles conjugués.



C tétraédrique empêchant la conjugaison des 3 cycles

2.



graphiquement

$$\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$$

$$A_{\max} = 1,15$$

3.

La forme basique absorbe autour de 550 nm c'est à dire dans le vert-jaune. Elle est donc de la couleur complémentaire c'est à dire violet-rouge.

4.

$$A_{\max} = \varepsilon(\lambda_{\max}) \cdot \ell \cdot c$$

$$A_{\max} = 1,15$$

$$\ell = 1 \text{ cm}$$

$$c = c_m / M = 1,0 \cdot 10^{-2} / 318 = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\varepsilon(\lambda_{\max}) = 36,6 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

5.

$$I = I_0 \cdot 10^{-A}$$

$$T = 100 \cdot I / I_0 = 100 \cdot 10^{-A}$$

$$\text{à } \lambda_{\max} \quad T_{\max} = 7 \%$$

6.

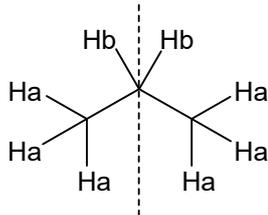
On se place au maximum d'absorption pour avoir une **meilleure sensibilité** (et non pas pour une meilleure précision).

Correction Exercice ORGA1-3 : Protons chimiquement équivalents

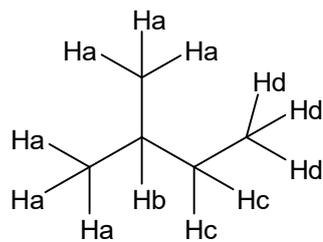
H de CH₃ équivalents, H de CH₂ équivalents

Ensuite on regarde d'éventuels plans de symétrie dans la molécule

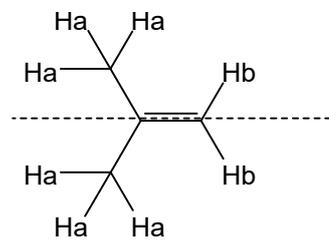
1. 2 signaux



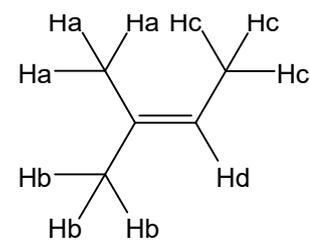
2. 4 signaux



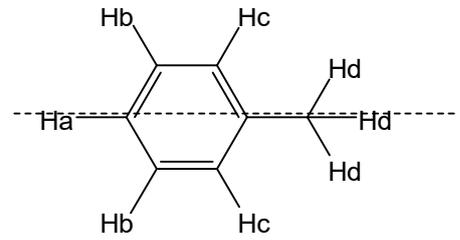
3. 2 signaux



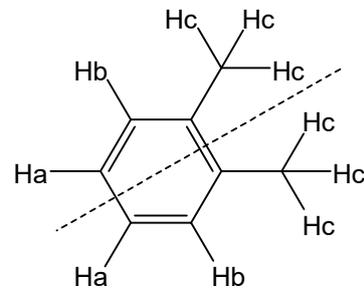
4. 4 signaux



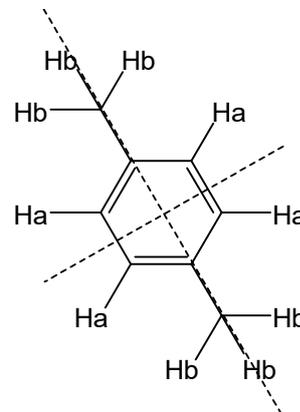
5. 4 signaux



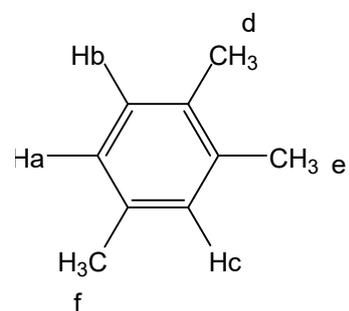
6. 3 signaux



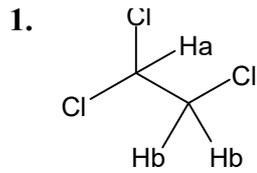
7. 2 signaux



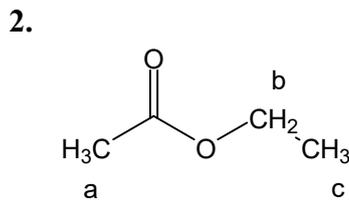
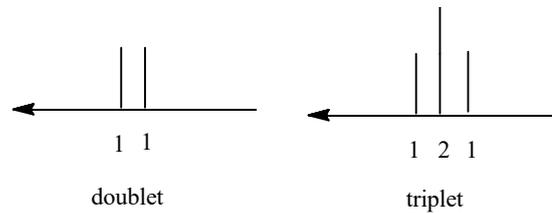
8. 6 signaux



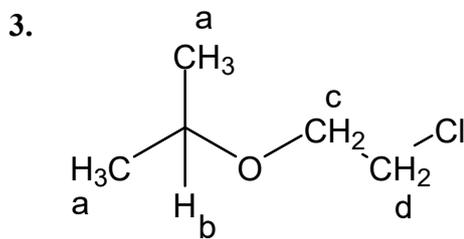
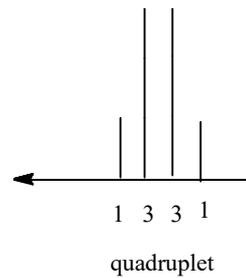
Correction Exercice ORGA1-4 : Couplage spin-spin



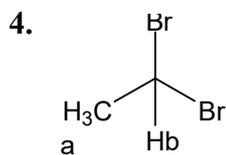
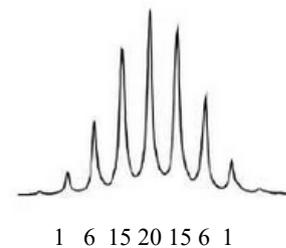
H_a : intégration de 3, couple avec 2 H_b donc triplet
 H_b : intégration de 2, couple avec 1 H_a donc doublet



H_a : intégration de 3, pas de couplage donc singulet
 H_b : intégration de 2, couple avec 3 H_c donc quadruplet
 H_c : intégration de 3, couple avec 2 H_b donc triplet



H_a : intégration de 6, couple avec 1 H_b donc doublet
 H_b : intégration de 1, couple avec 6 H_c donc septuplet
 H_c : intégration de 2, couple avec 2 H_d donc triplet
 H_d : intégration de 2, couple avec 2 H_c donc triplet



H_a : intégration de 3, couple avec 1 H_b donc doublet
 H_b : intégration de 1, couple avec 3 H_c donc quadruplet

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

1.
L'échelle de déplacement chimique d'un proton est justement construite afin qu'elle ne dépende pas de la fréquence du spectromètre.

$$\delta = 10^6 \times (\nu - \nu_{\text{réf}}) / \nu_0$$

ν et $\nu_{\text{réf}}$ étant proportionnelles à ν_0 , en divisant par ν_0 on annule la dépendance avec ν_0 .

2.
La constante de couplage J est intrinsèque aux protons, elle ne dépend pas de la fréquence du spectromètre.

3.
J étant fixé, plus ν_0 est grand, plus $\Delta\delta$ est petit mais δ reste échangé.

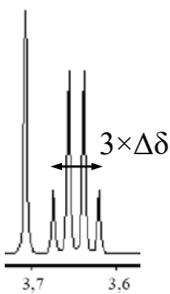
Le signal possède une **meilleure résolution** quand la fréquence du spectromètre augmente.

4.
A 100 MHz, les deux signaux se chevauchent, tandis qu'à 360 MHz, on distingue les deux signaux : un singulet (le H de OH) et un quadruplet (les H de CH₂ qui couplent avec CH₃).

Le singulet sort légèrement au-dessus de 3,7 ppm, le quadruplet est centré à 3,65 ppm quel que soit le spectromètre.

En revanche sur celui à 360 MHz, le quadruplet est moins étendu et devient donc visible.

5.



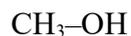
Graphiquement on détermine $3 \times \Delta\delta = 0,056$ ppm

soit $\Delta\delta = 0,0187$ ppm

$J = \nu_0 \cdot \Delta\delta = 360 \times 0,0187 = 6,7$

J = 6,7 Hz

Correction Exercice ORGA1-6 : RMN et échelle de temps



Grâce à la courbe d'intégration :

les H de CH_3 sortent à 3,43 ppm (intégration de 3)

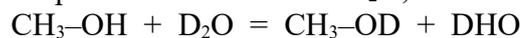
le H de OH sort à 3,66 ppm (intégration de 1)

Le méthanol possède un H protique, cet hydrogène peut facilement s'échanger d'une molécule à l'autre via l'équilibre $\text{CH}_3\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-O}^- + \text{H}^+$

A -65°C , **cet échange est lent** devant la durée de prise du spectre, **les couplages sont visibles**.

A $+40^\circ\text{C}$, **cet échange est rapide**, les couplages ne sont plus visibles. On obtient uniquement un **pic moyen** (singulet).

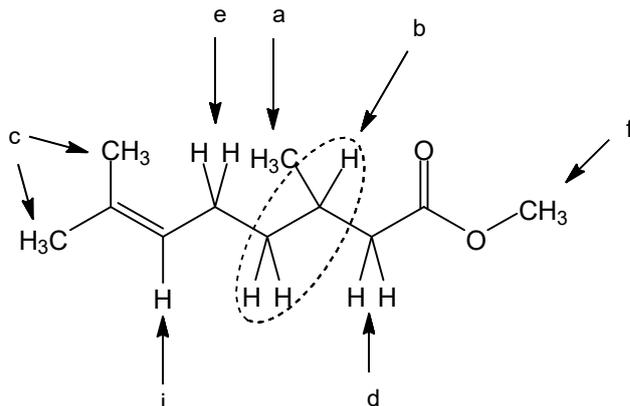
En présence d'eau lourde D_2O , **les H des fonctions alcool s'échangent avec le deutérium** suivant :



Le signal de H de OH n'est alors plus visible. Les CH_3 n'ont plus de voisin d'où le singulet.

Correction Exercice ORGA1-7 : Spectre RMN ^1H du citronellol

1.



c : 6H, s les 2 CH_3 portés par $\text{C}=\text{C}$ quasi-équivalents

f : 3H, s le CH_3 de l'ester, déblindé à 3,3 ppm pour O

a : 3H, d le CH_3 restant

i : 1H, t le H éthylénique à 5,1 ppm

d : 2H, d CH_2 doublet car couplage avec 1 H_b

e : 2H, m CH_2 proche de $\text{C}=\text{C}$

b : 3H, m les 3 H restant non équivalents d'où la plage de déplacement chimique

2.

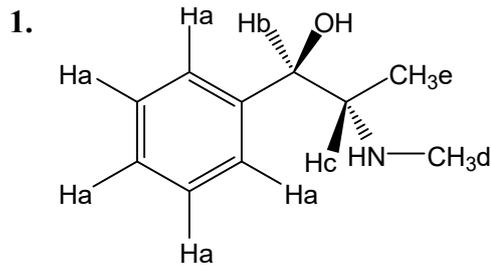
signal à 1,1 ppm

H_a couple avec 1 H_b , d'où le doublet

signal à 5,1 ppm

H_i couple avec 2 H_e d'où le triplet

Correction Exercice ORGA1-8 : Spectre RMN ^1H de la pseudo-éphédrine



L'intégration totale vaut 13H alors qu'il y a 15H dans la molécule.
On ne voit pas les H de OH et NH qui sont protiques.

signal a : 7,4-7,6 ppm et 5H caractéristique des 5H aromatiques

signal d : 3H donc CH_3 , singulet donc CH_3 lié à NH (pas de couplage) d'où singulet. Déblindé par N.

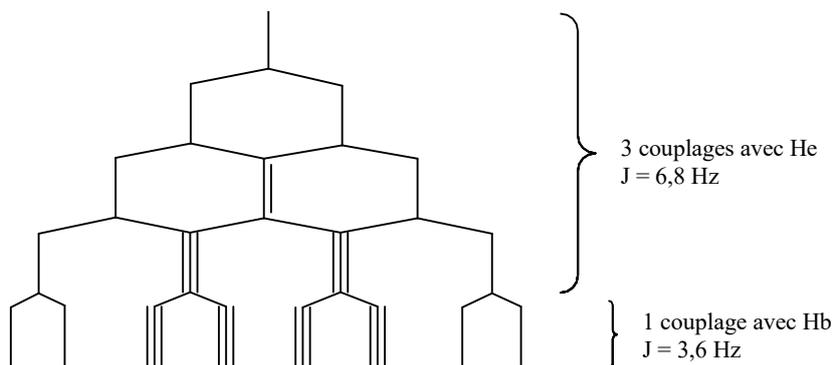
signal e : 3H donc CH_3 , doublet car couplage avec Hc

signal b : 1H, doublet car couplage avec Hc

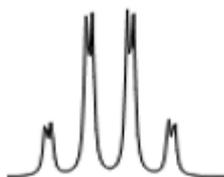
signal c : 1H, couplage avec He et Hb

2.
Hc couple avec 3 He ($J = 6,8 \text{ Hz}$) et 1 Hb ($J = 3,6 \text{ Hz}$)

Allure du signal :



On observe un quadruplet de doublets (qd) avec une aire des pics de 1:3:3:1.



Correction Exercice ORGA1-9 : Détermination d'une structure à l'aide des spectres infrarouge et RMN ¹H

nombre d'insaturations : $n = (2 \times 9 + 2 - 10) / 2 = 5$

on peut soupçonner la présence d'un cycle aromatique (4 insaturations).

Ceci est confirmé par la RMN avec le signal entre 7 et 8,5 ppm qui compte pour 5H, et avec un déplacement chimique caractéristique de H aromatiques.

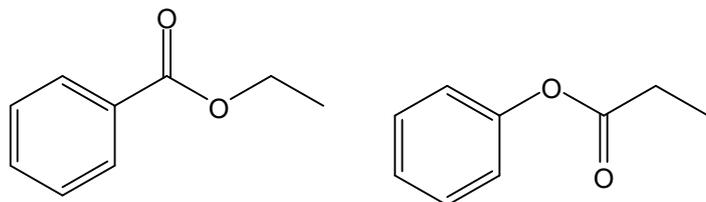
En IR, pic vers 1700 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C=O. On a désormais les 5 insaturations.

En RMN :

2H quadruplet : CH₂ qui couple avec CH₃

3H triplet : CH₃ qui couple avec CH₂

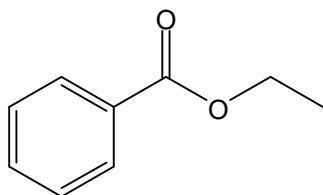
on a donc un groupe éthyle CH₃-CH₂-



Ces deux structures peuvent convenir.

Le signal des CH₂ est fortement déblindé à plus de 4 ppm, cela est dû à la proximité d'un atome électro-négatif (ici O).

La molécule est donc :



Correction Exercice ORGA1-10 : Détermination d'une structure à l'aide des spectres infrarouge et RMN ¹H

nombre d'insaturations : $n = (2 \times 7 + 2 - 12) / 2 = 2$

Sur le spectre IR, les pics à 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont caractéristiques de C=C et C=O.
On a les deux insaturations.

A 1,9 et 2,2 ppm, il y a deux signaux 3H singulets. Ils correspondent à deux groupes CH₃ sans voisin.

A 1,3 ppm, signal 3H triplet. Il correspond à un CH₃ couplé avec CH₂.

A 4,2 ppm, signal 2H quadruplet. Il correspond à un CH₂ couplé avec CH₃. Il est fortement déblindé donc O à proximité.

Cela est caractéristique d'un groupe éthyle CH₃-CH₂-.

A 5,7 ppm, signal 1H singulet caractéristique d'un C=C-H.

D'où la molécule :

