

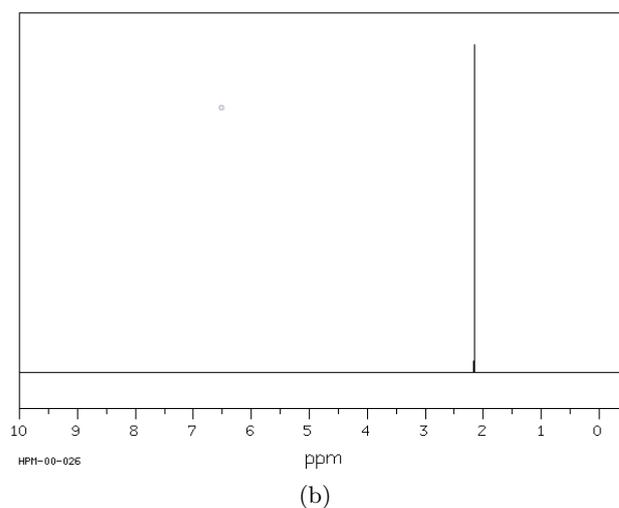
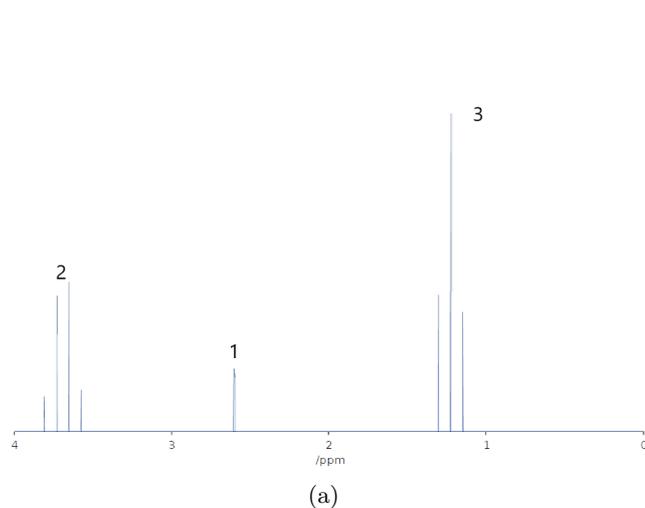
TD M3 – Spectroscopies et applications à la détermination de structures de molécules organiques

Application directe du cours

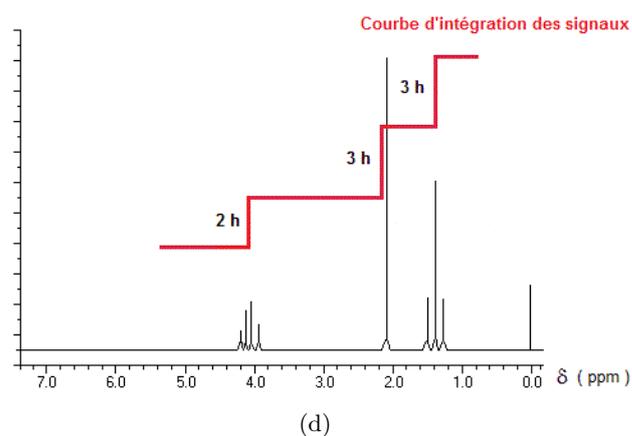
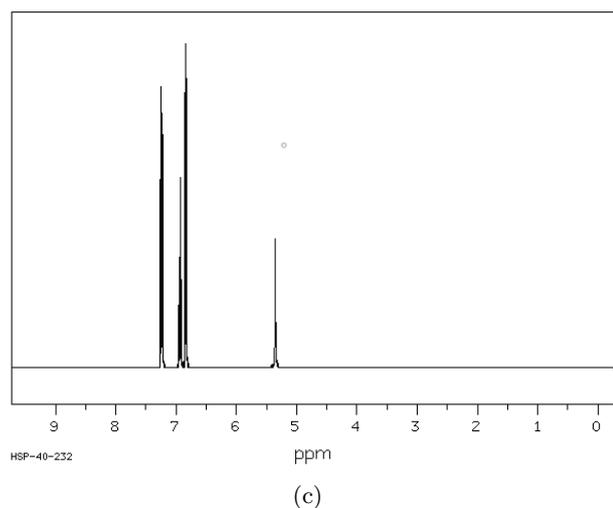
Exercice 1: Qui est qui ?



Attribuer les spectres ci-dessous aux propositions suivantes : Hydroxybenzene, Propanone, Ethanol et Ethanoate d'éthyle. Dans chaque cas préciser les signaux attendus sur le spectre IR.



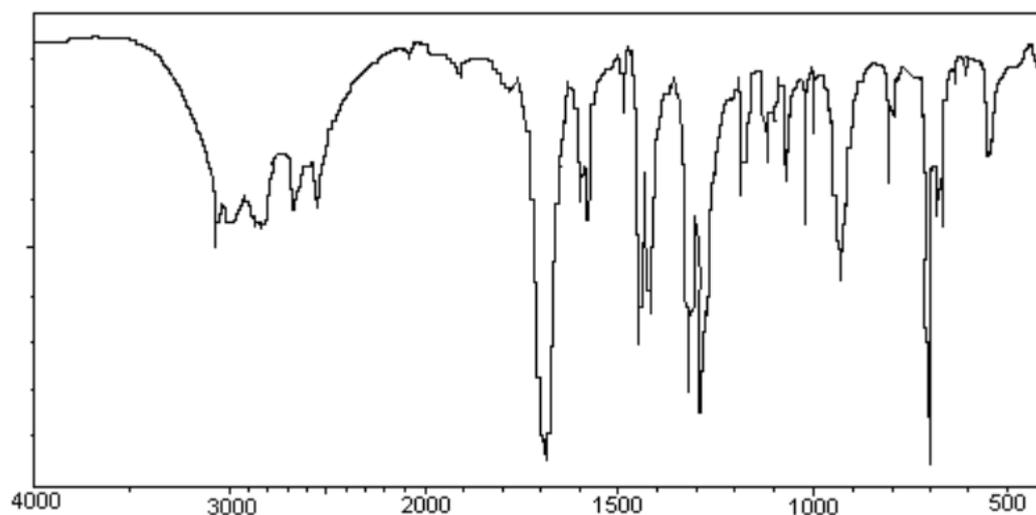
399.65 MHz
15.6 mg : 0.5 ml CDCl₃



Exercice 2: Quel est ce composé ?



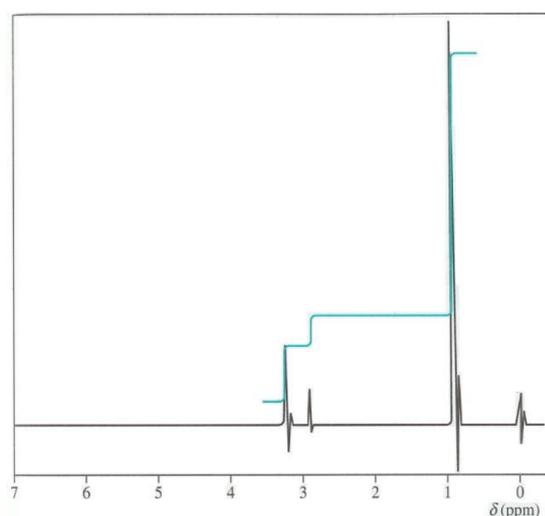
Le spectre IR ci-dessous appartient à l'acide benzoïque, le phénylméthanol, la 1-phényléthanol ou l'acide propanoïque. Identifier la molécule et justifier.



Exercice 3: Spectre du dimethylpropanol



On donne ci-contre le spectre RMN du 2,2-diméthylpropanol. Attribuer les signaux observés. Quels signaux observerait-on sur un spectre IR ? On notera que le signal à 0 ppm est la référence du spectre RMN et n'est donc pas à attribuer.



Pour réfléchir un peu plus

Exercice 4: Etude d'un acide aminé



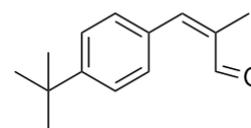
On considère un acide aminé dont le nom en nomenclature officielle est l'acide 2-amino-2-phényléthanoïque. Son spectre RMN présente les signaux suivants :

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
4,90	singulet	1H
5,10	singulet large	2H
7,25	triplet	1H
7,35	doublet de doublets	2H
7,60	doublet	2H

Attribuer les signaux RMN aux protons associés.

Exercice 5: Etude d'un intermédiaire du lilial

On considère le composé ci-dessous, utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du lilial, représenté ci-contre. Son spectre RMN présente les signaux ci-dessous.

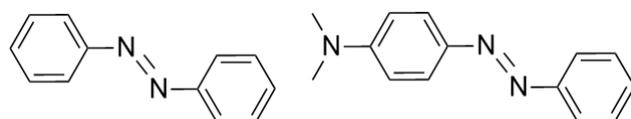


δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
1,45	singulet	9H
2,05	doublet	3H
7,15	doublet	2H
7,45	doublet	2H
7,60	multiplet	1H
9,80	singulet	1H

- 1) Préciser les groupes fonctionnels observables par spectroscopie infrarouge et indiquer l'allure et le nombre de signaux attendus.
- 2) Attribuer les signaux du spectre RMN.
- 3) Préciser la forme attendue du signal à 7,60 ppm.

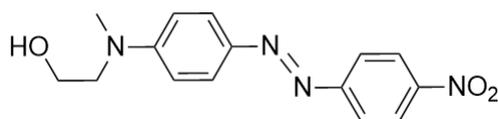
Exercice 6: Spectroscopie UV-visible des azobenzènes

Les azobenzènes possèdent une bande très connue en spectroscopie UV-visible. Associer chaque bande à l'azobenzène correspondant à une structure ci-dessous :

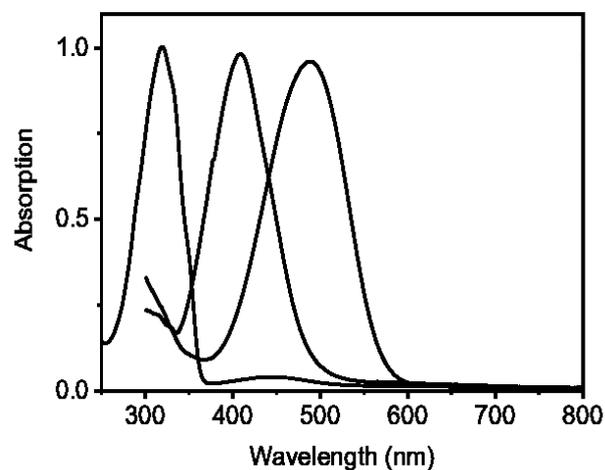


(a) Azobenzene 1

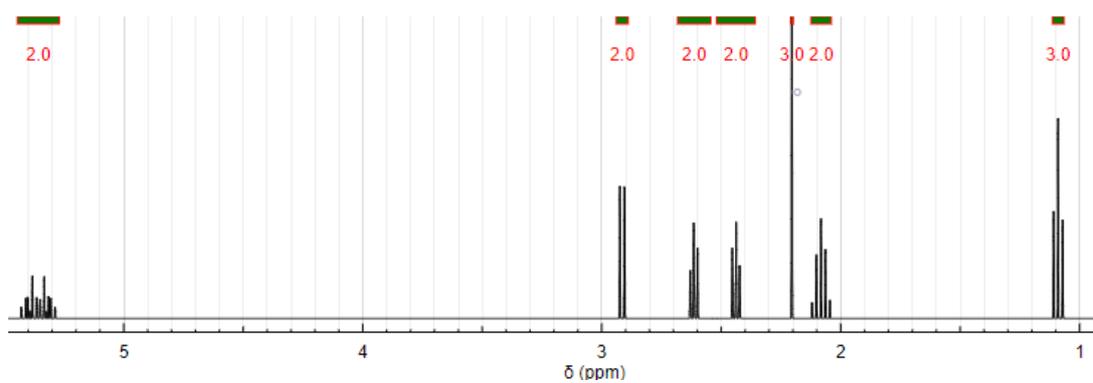
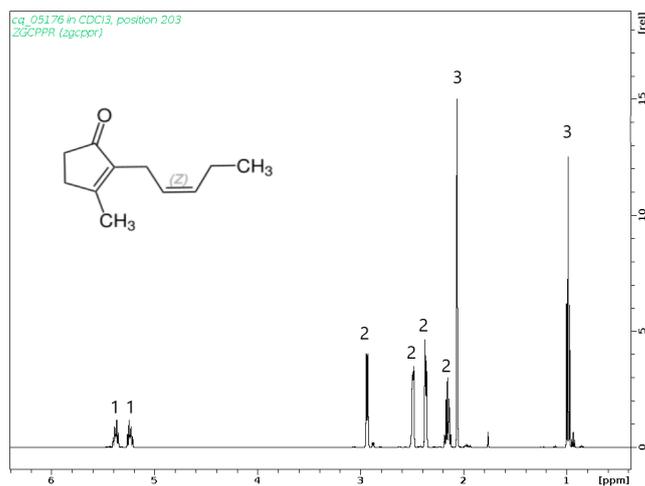
(b) Azobenzene 2



(c) Azobenzene 3

**Exercice 7: Spectre de la jasmone**

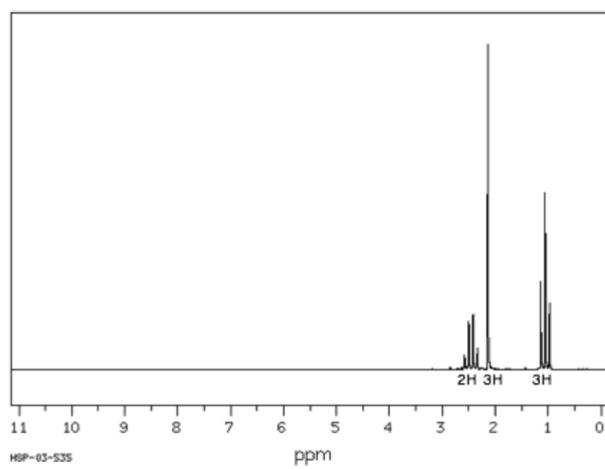
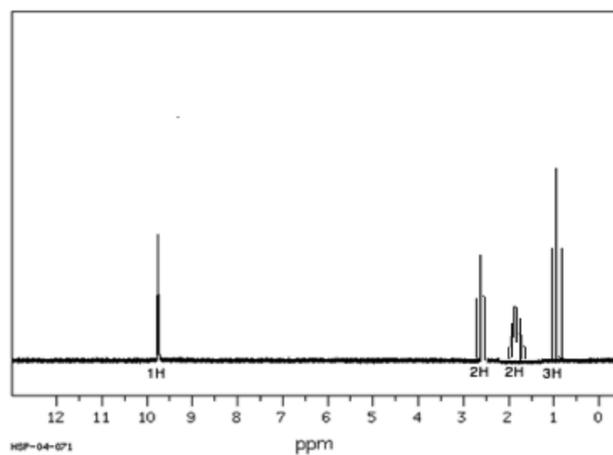
Attribuez les signaux sur le spectre RMN proposé. Préciser les signaux attendus sur un spectre IR.



Exercice 8: Oxydation de butanol



On donne ci-dessous les spectres RMN du produit de l'oxydation du butan-1-ol et du butan-2-ol. Identifier les produits et les associer au réactif correspondant.



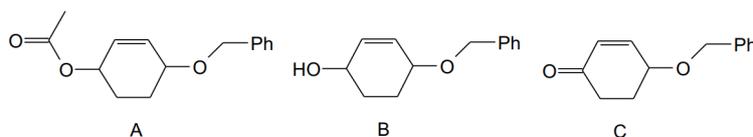
Exercice 9: Prédiction de spectres



Prédire le spectre RMN de l'acide 2-phénylpropanoïque et préciser les principaux signaux attendus en IR.

Exercice 10: Analyse spectroscopique

On considère les trois composés suivants :

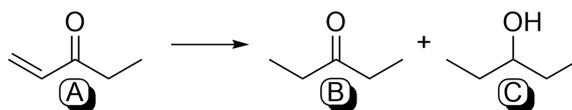


- 1) A est traité par de la soude et donne B. Écrire l'équation de la réaction. Comment peut-on suivre cette réaction ? Quelles analyses spectroscopiques peut-on faire pour valider la réaction ?
- 2) B est oxydé en C par un mélange de trioxyde de chrome dans la pyridine. Quelle évolution sur le spectre IR de C doit-on observer ?
- 3) Attribuez les signaux du spectre RMN de C (tous les signaux ne sont pas indiqués) :

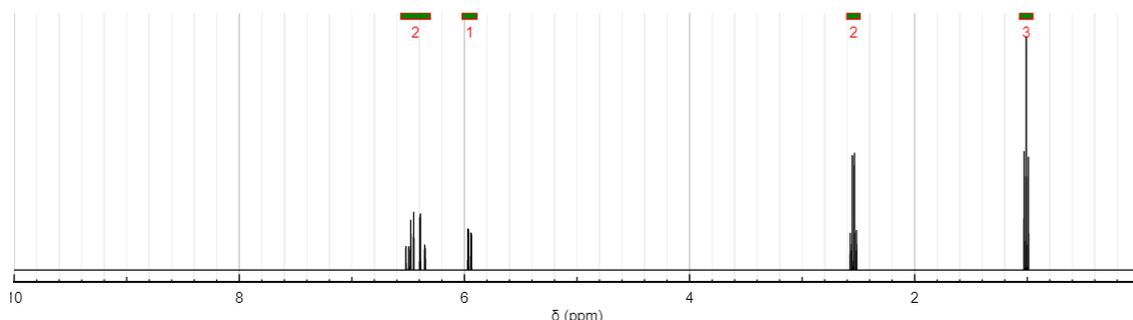
	a	b	c	d	e	f
δ (ppm)	2,00	2,50	4,53	5,92	6,83	6,9 à 7,2
Intégration	2H	2H	1H	1H	1H	5H
Couplage	multiplet	triplet	multiplet	multiplet	doublet	massif non résolu

Exercice 11: Suivi de réaction

On considère la séquence réactionnelle suivante :



B est le produit voulu alors que C est indésirable. On donne ci-dessous le spectre RMN de A.

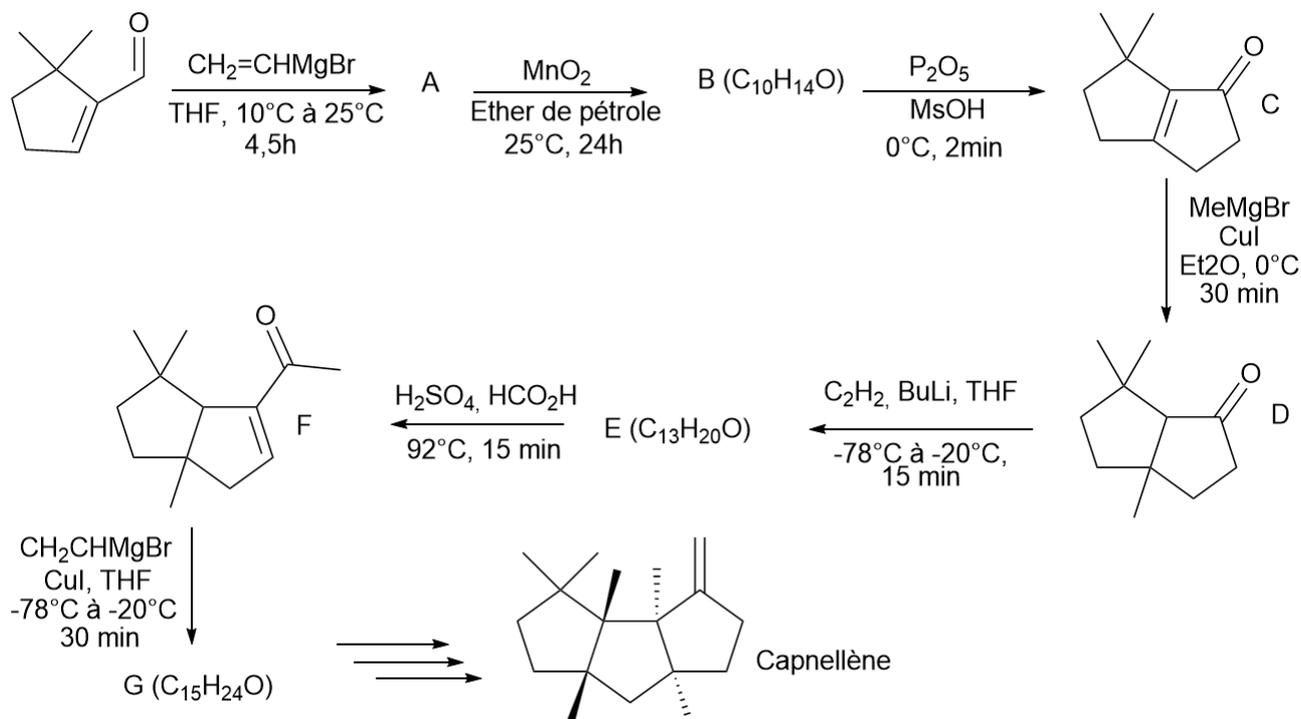


- 1) Nommer les composés A, B et C.
- 2) Attribuer les signaux du spectre RMN de A.
- 3) Déterminer les signaux attendus sur le spectre IR de A.
- 4) Préciser les changements attendus sur chacun des deux spectres lors de la transformation de A en B.
- 5) On veut savoir si le produit indésirable C a été obtenu ou non. Proposer méthode d'analyse pour déterminer s'il a été obtenu et détailler les résultats attendus.
 - a) De manière quantitative (trois méthodes).
 - b) De manière qualitative (deux méthodes).

Exercice 12: Synthèse du Capnellène



On considère la synthèse du capnellène, décrite ci-dessous :

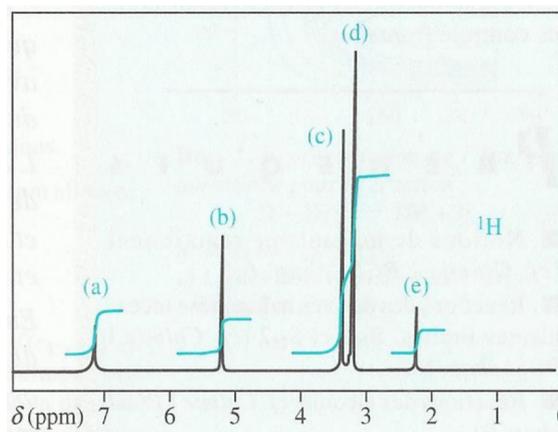


- 1) Identifier le produit A. Proposer un mécanisme pour son obtention. On précise qu'une hydrolyse acide a été réalisée suite aux conditions indiquées.
- 2) Identifier B à partir des données spectroscopiques suivantes :
 - Spectre IR : bandes à 1650, 1715 cm^{-1} , aucune bande au dessus de 3000 cm^{-1} .
 - Spectre RMN : 1,16 ppm (s, 6H) ; 1,77 ppm (t, 2H), 2,49 ppm (dt, 2H) ; 6,20 ppm (m, 2H), 6,46 ppm (dd, 1H) ; 6,62 ppm (t, 1H)
- 3) Montrer que C possède deux sites électrophiles. En déduire un mécanisme pour l'obtention de D. Quelle est le type de sélectivité observée ?
- 4) Donner la structure de l'acétylène C_2H_2 ainsi que son produit de réaction avec le butyllithium.
- 5) Identifier la réactivité de l'intermédiaire ainsi observé. En déduire la structure de E.
- 6) Discuter des sites électrophiles de F. En déduire la structure de G par analogie avec l'étape similaire précédente.

Exercice 13: Composition d'un mélange



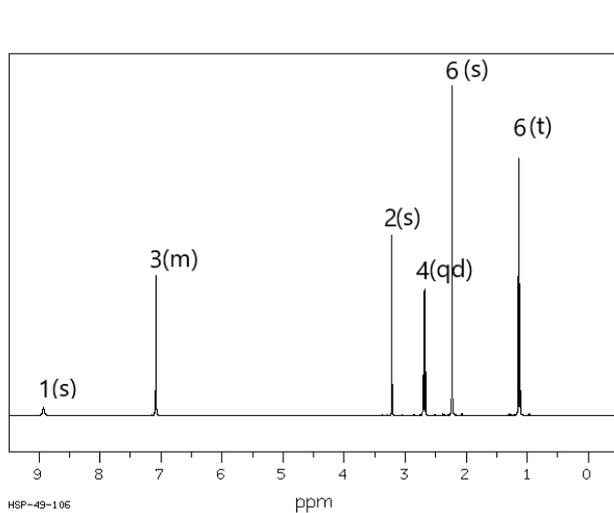
Le spectre RMN ci-contre est le spectre d'un mélange de toluène (méthylbenzène), 1,2-diméthoxyéthane et de dichlorométhane. Attribuer les signaux et déterminer la composition du mélange.



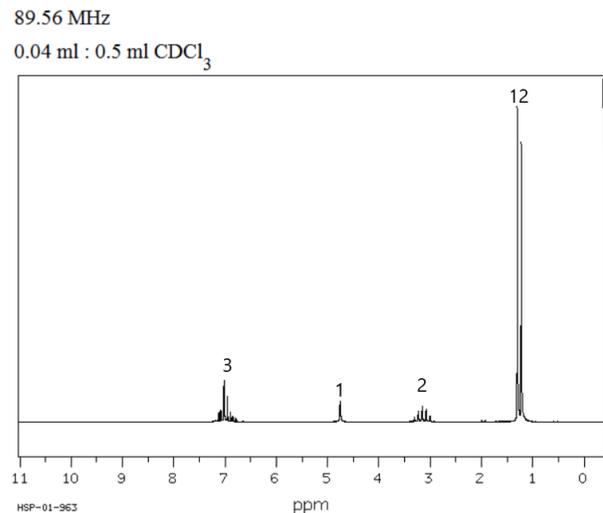
Exercice 14: Mélange lidocaïne/propofol



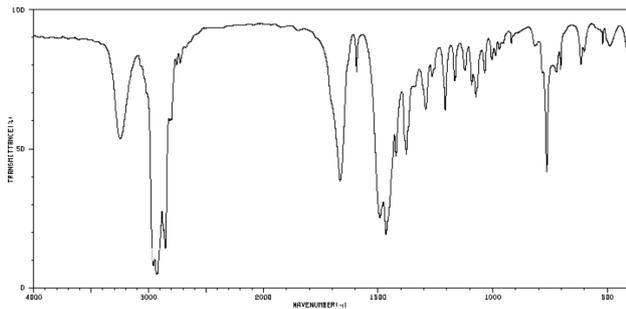
Le propofol est un anesthésique injecté en intraveineuse ce qui peut provoquer des douleurs. Par conséquent, il est souvent associé à la lidocaïne pour réduire ces dernières. On donne ci-dessous les spectres RMN et IR de la lidocaïne et du propofol.



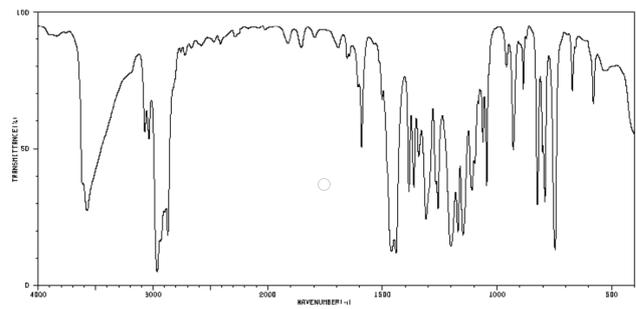
(a) Spectre RMN de la lidocaïne



(b) Spectre RMN du propofol

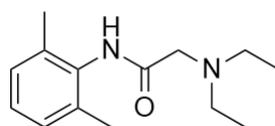


(c) Spectre IR de la lidocaïne

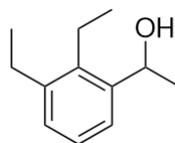


(d) Spectre IR du propofol

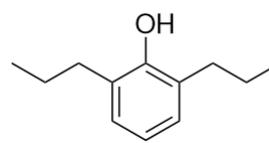
La structure de la lidocaïne est donnée ci-dessous, ainsi que quatre possibilités pour le propofol :



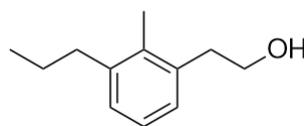
(e) La lidocaïne



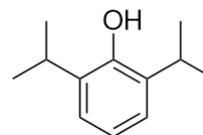
(f) Possibilité 1



(g) Possibilité 2



(h) Possibilité 3



(i) Possibilité 4

- 1) Exploiter les spectres IR de la lidocaïne et du propofol.
- 2) Attribuer les signaux du spectre RMN de la lidocaïne.
- 3) Identifier la structure du propofol à l'aide du spectre RMN.
- 4) On analyse un flacon de médicament contenant du propofol et de la lidocaïne. On cherche à déterminer les proportions de chaque constituant. On donne les signaux du spectre RMN et les hauteurs associées :

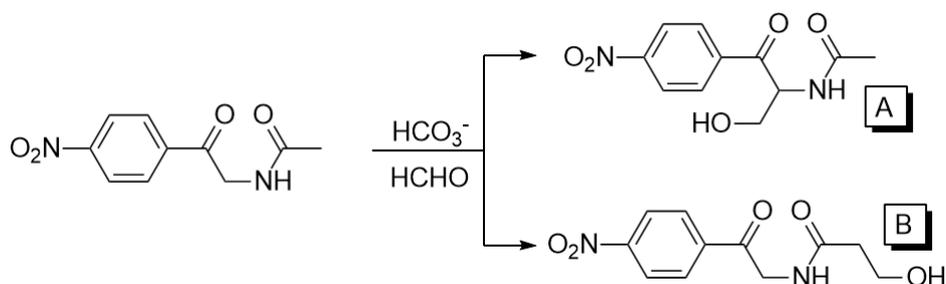
δ (ppm)	Forme	Hauteur	δ (ppm)	Forme	Hauteur
8,9	Singulet	2 mm	2,7	Quadruplet	8 mm
7	Multiplet	18 mm	2,2	Singulet	12 mm
4,75	Singulet	4 mm	1,15	Multiplet	60 mm
3,2	Multiplet	18 mm			

- Identifier les signaux de chaque molécule.
- En déduire les proportions relatives des deux médicaments.

Exercice 15: Sélectivité d'une synthèse



On considère la réaction de synthèse décrite ci-dessous :



Le brut réactionnel est traité et purifié. On obtient un mélange des deux produits. On réalise les analyses de routine : CCM, IR et RMN. On obtient les signaux suivants sur le spectre RMN (tous ne sont pas précisés) :

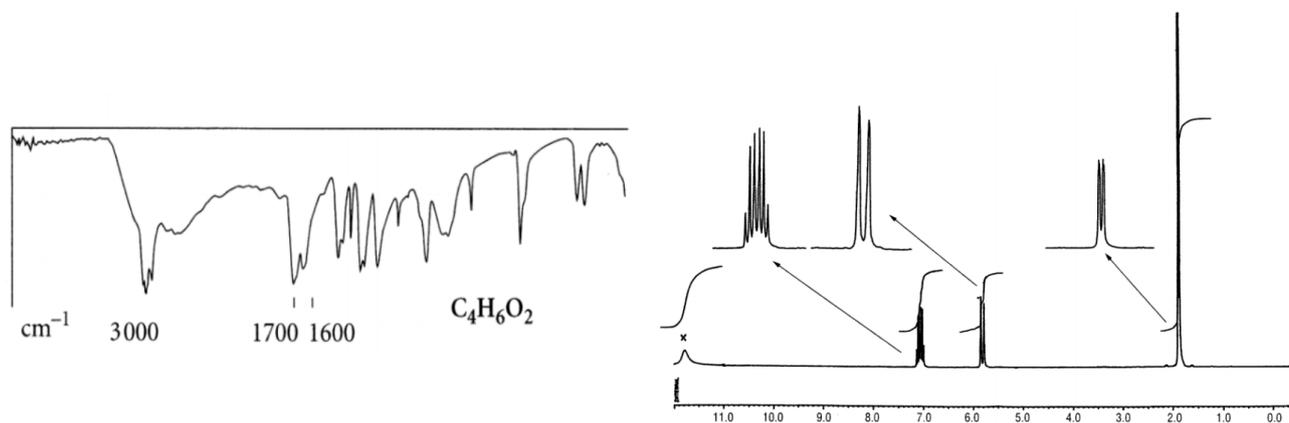
δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
1,9	singulet	1
2,4	triplet	1,3
4,5	singulet	1,3
4,8	triplet	1
8,3	multiplet	2,6
8,4	multiplet	4

- Préciser la CCM à effectuer et le résultat attendu. Préciser également les conclusions que l'on peut en attendre.
- Préciser les signaux attendus sur le spectre IR. Peut-on différencier les produits A et B ?
- Attribuer les signaux du spectre RMN aux produits A et B mélangés et plus précisément aux hydrogènes de A et B respectivement. Préciser les signaux manquants, leur forme et leur intégration attendue.
- Préciser et quantifier la sélectivité de la réaction.

Exercice 16: Détermination de structure



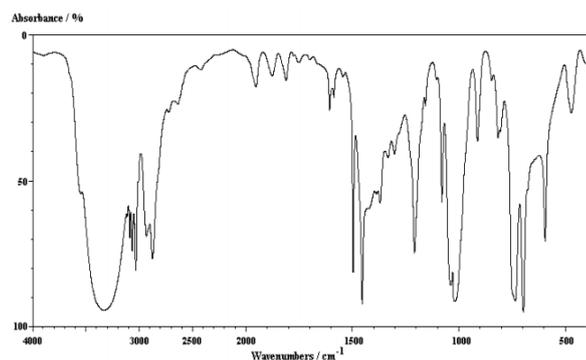
On cherche le composé de formule brute $C_4H_6O_2$. Pour ce faire, on donne les spectres IR et RMN de ce composé. On indique que sur le spectre RMN, les intégrales tracées en noir représentent les courbes d'intégration.



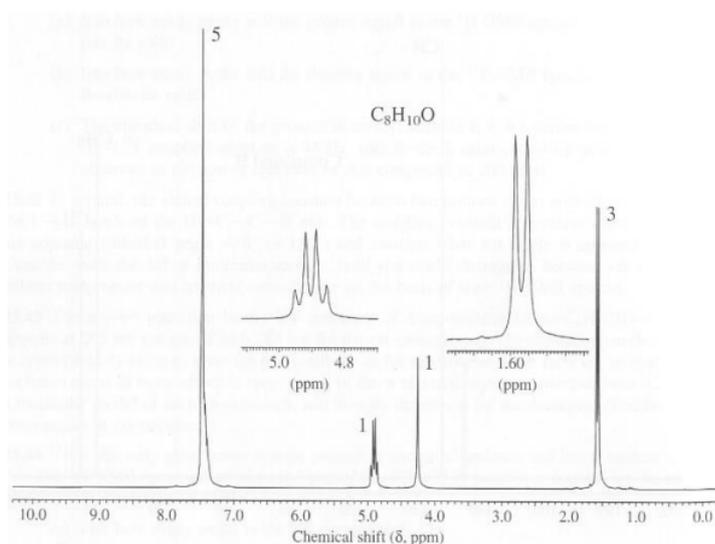
Exercice 17: Détermination de structure 2



On cherche le composé cyclique de formule brute $C_8H_{10}O$. Pour ce faire, on donne les spectres IR et RMN de ce composé.



(a) Spectre IR

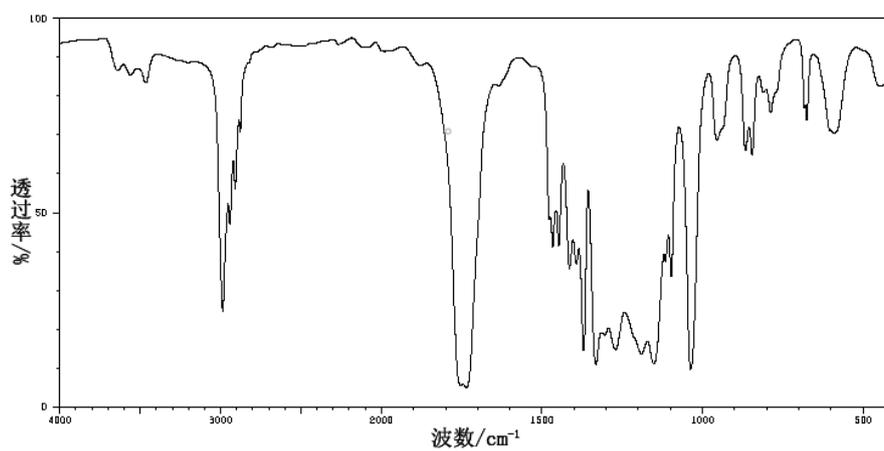


(b) Spectre RMN

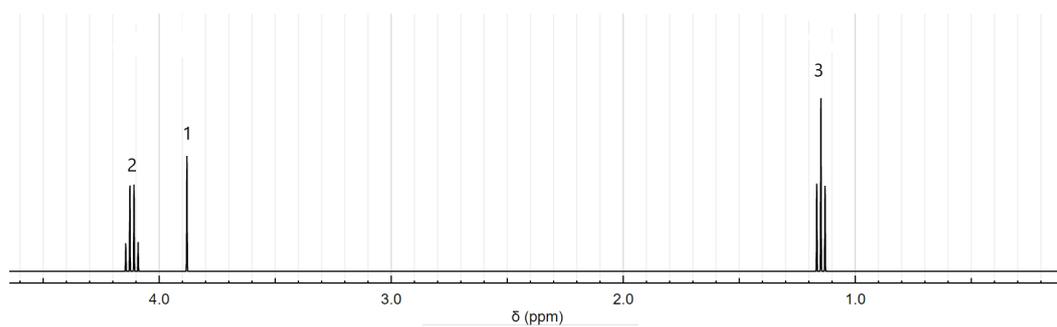
Exercice 18: Détermination de structure 3



Identifier la structure du composé dont la formule brute est $C_7O_4H_{12}$.



(c) Spectre IR

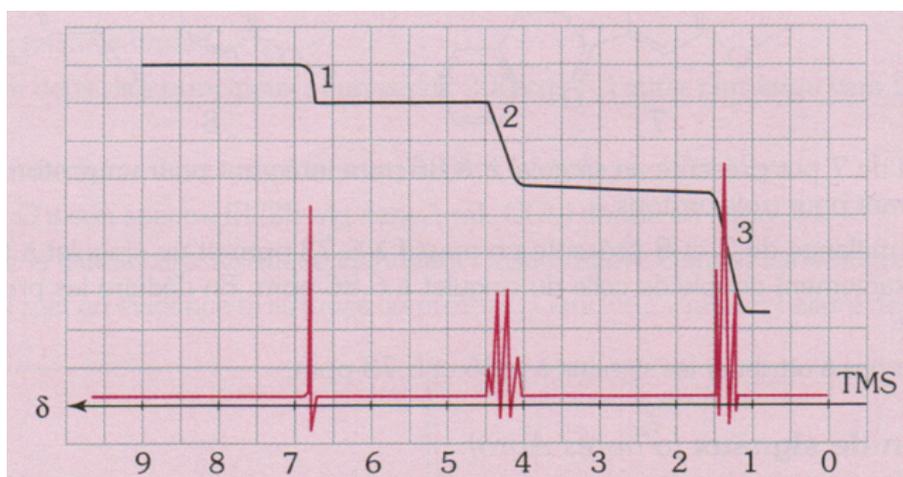
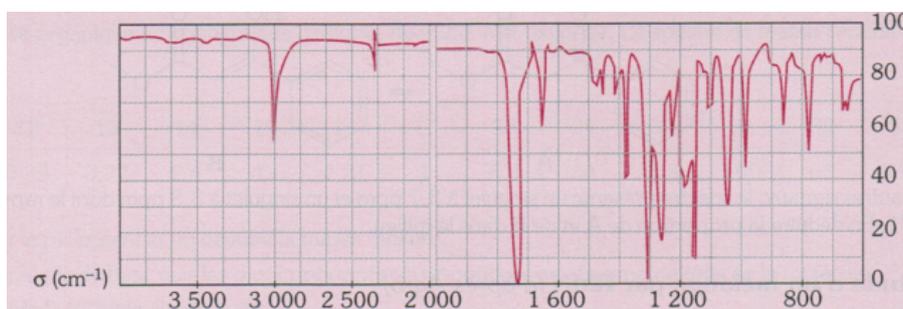


(d) Spectre RMN

Exercice 19: Détermination de structure 4



Identifier la structure du composé dont la formule brute est $C_8O_4H_{12}$. On précise de plus que le composé absorbe les rayonnements à 227 nm.

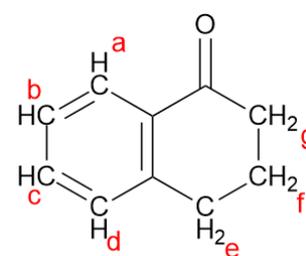


Exercice 20: Etude de la tétralone



On considère la tétralone dont la structure est donnée ci-dessous. On indique de plus les signaux RMN, enregistré à 300 MHz, associé à leur multiplicité, leur intégration et le cas échéant à leur constante de couplage.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	J (Hz)
2,08-2,20	multiplet	2H	
2,65	triplet	2H	7
2,94	triplet	2H	7
7,25	douplet de doublets	1H	8 et 1
7,28	douplet de doublets dédoublés	1H	8,8 et 1
7,45	douplet de doublets dédoublés	1H	8,8 et 1
8,02	douplet de doublet	1H	8 et 1



La tétralone

- 1) Indiquer en ppm l'écart entre deux signaux séparés par un couplage de 8 Hz dans ce spectre.
- 2) Discuter de l'influence de la fréquence de fonctionnement du spectromètre RMN sur les déplacements chimiques des signaux et sur le spectre dans sa globalité.
- 3) Attribuer les signaux du spectre de la tétralone. Justifier les couplages sachant qu'on envisagera des couplages d'hydrogène non directement voisins dans le noyau aromatique.
- 4) On indique que le signal associé au proton noté b est celui à 7,28 ppm alors que celui associé au proton c est à 7,45 ppm. Justifier.

Exercice 21: Composition d'un désherbant



Le métocrop, ou acide 2-(2'-methyl-4'-chloro)phenoxypropanoïque et le 2,4 D, ou 2-(2',4'-dichloro)-phenoxyethanoïque, sont deux composés organochlorés utilisés dans certains désherbants. On cherche à analyser la composition d'un produit commercial. Pour cela le spectre ^1H RMN à 300 MHz de chaque composé a été réalisé. On obtient les résultats dans les deux tableaux ci-dessous :

Spectre 1 :

δ (ppm)	1,49	2,14	4,44	6,57	7,02	7,06
Forme du signal	d	s	qd	d	d.d	d
3J (Hz)	x	x	x	8,6	8,6; 2,6	2,6

Spectre 2 :

δ (ppm)	4,38	6,72	7,12	7,31
Forme du signal	s	d	d.d.	d
3J (Hz)	x	8,8	8,8; 2,4	2,4

- 1) Attribuer chaque signal aux protons associés pour les deux spectres.
- 2) Déterminer précisément les abscisses, en fréquence (Hz), de tous les pics du 2e spectre.
- 3) On réalise une solution aqueuse de désherbant et on l'analyse par RMN. En particulier, on remarque que l'intégration du pic à 2,14 ppm est dix fois plus grande que l'intégration du pic à 4,38 ppm. En déduire les proportions relatives des deux molécules actives.

Données : Constante de couplage 3J sur un cycle phenyl :

$$^3J_{1-2} = 8 - 10 \text{ Hz} \quad ^3J_{1-3} = 2 - 4 \text{ Hz} \quad ^3J_{1-4} = 0 - 1 \text{ Hz}$$