Méthodes Spectroscopiques Lic. Pro

Examen du 16 décembre 2003 (durée 2h)

Problème 1 :

L'analyse élémentaire d'un composé A de masse molaire 114 $g.mol^{-1}$, ne contenant que les éléments C, H et O, conduit à des teneurs en carbone et en hydrogène de respectivement 64,3 % et 8,8 %. Les spectres Infra-Rouge, RMN ^{1}H, ^{13}C, et de masse sont donnés ci-après (figures 1 à 4).

1) Déterminer la formule brute de A.
2) Proposer une structure pour A. Justifier votre proposition en interprétant les différents spectres. Analyser en particulier de manière détaillée le spectre RMN ^{1}H (déplacements chimiques, multiplicités, constantes de couplage, intégrations, attribution).
3) Seul le signal à 1,85 ppm du spectre de RMN ^{1}H n'a pas été agrandi. Préciser la morphologie de ce signal (multiplicité, constante(s) de couplage).
4) Expliquer les principales fragmentations observées en spectrométrie de masse.
5) Sur le spectre de RMN ^{13}C découplé ^{1}H apparaît un triplet (intensité 1/1/1) centré à 78 ppm. Expliquer l'origine de ce signal et sa multiplicité.

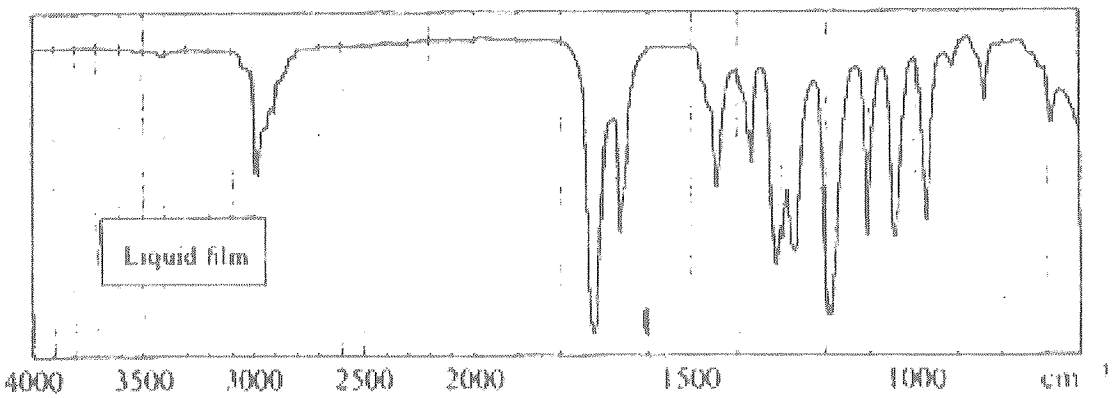


Figure 1 : Spectre Infra-Rouge (liquide pur) du composé A.

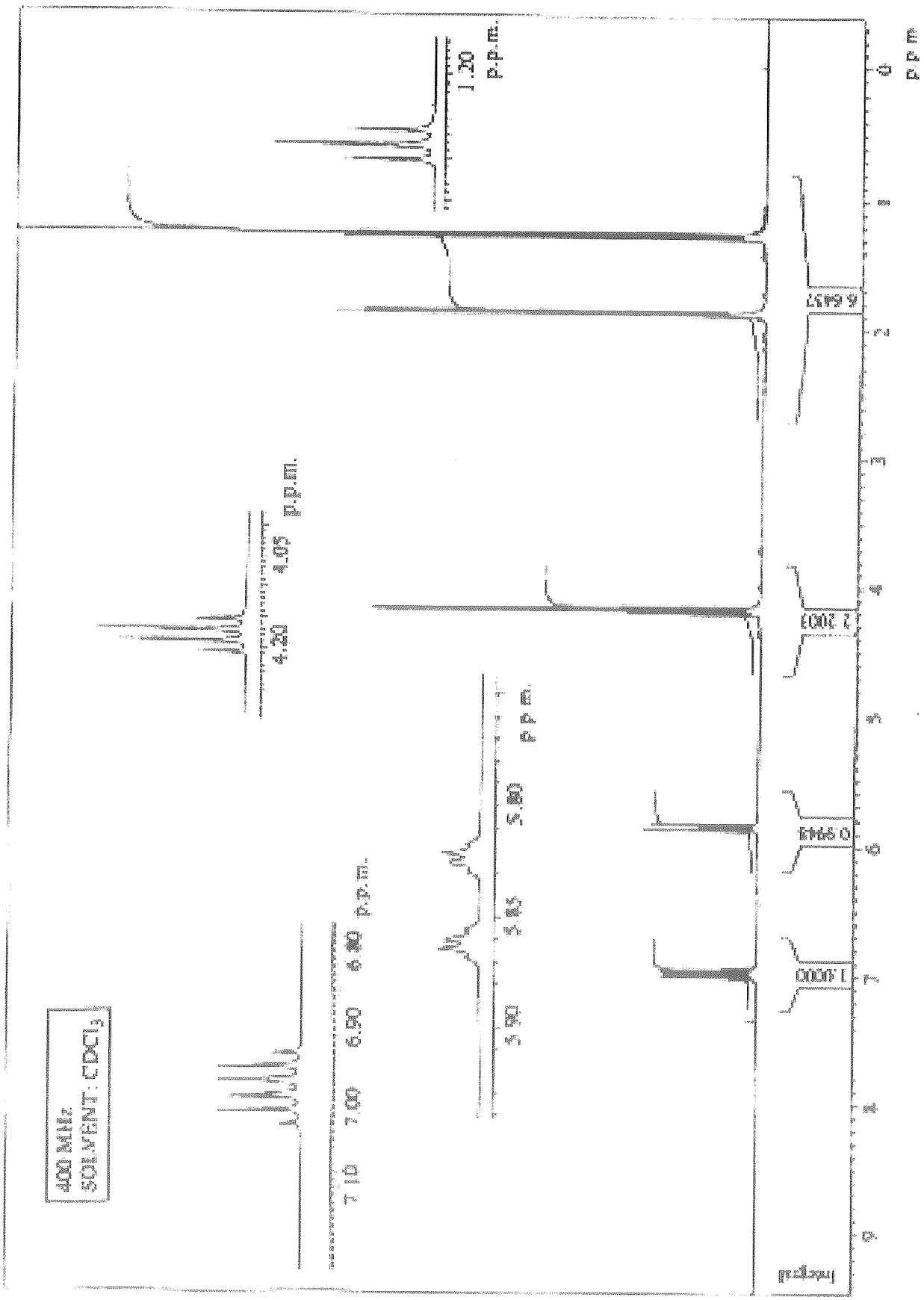


Figure 2 : Spectre RMN ^{1}H du composé A (400 MHz, $CDCl_3$).

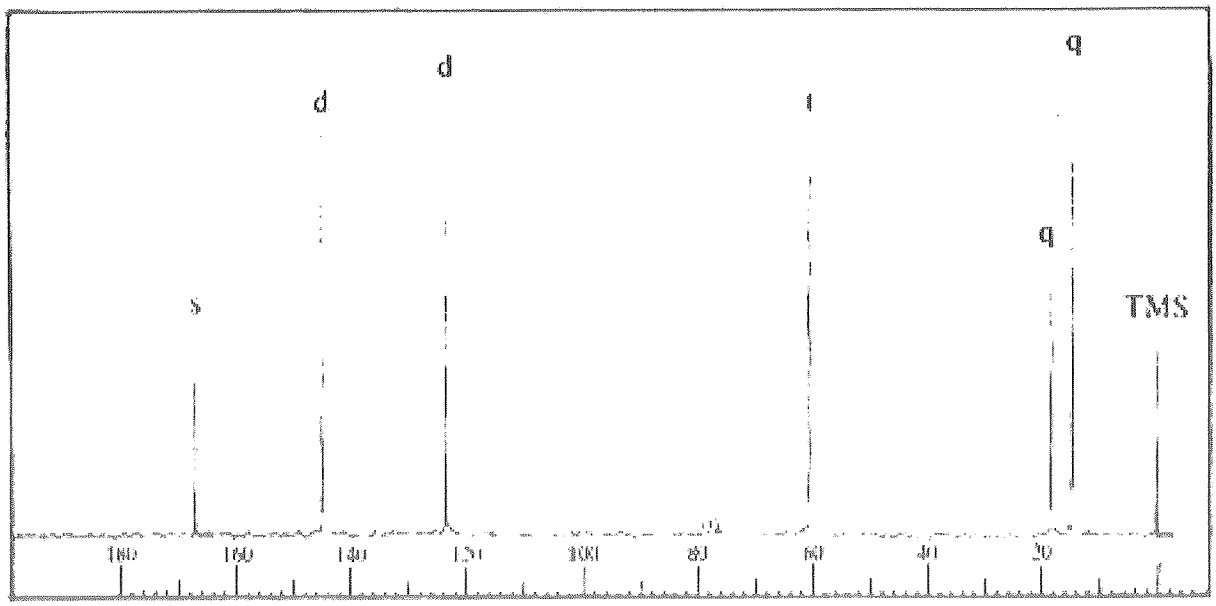


Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C découplé du ^{1}H du composé A ($CDCl_3$)

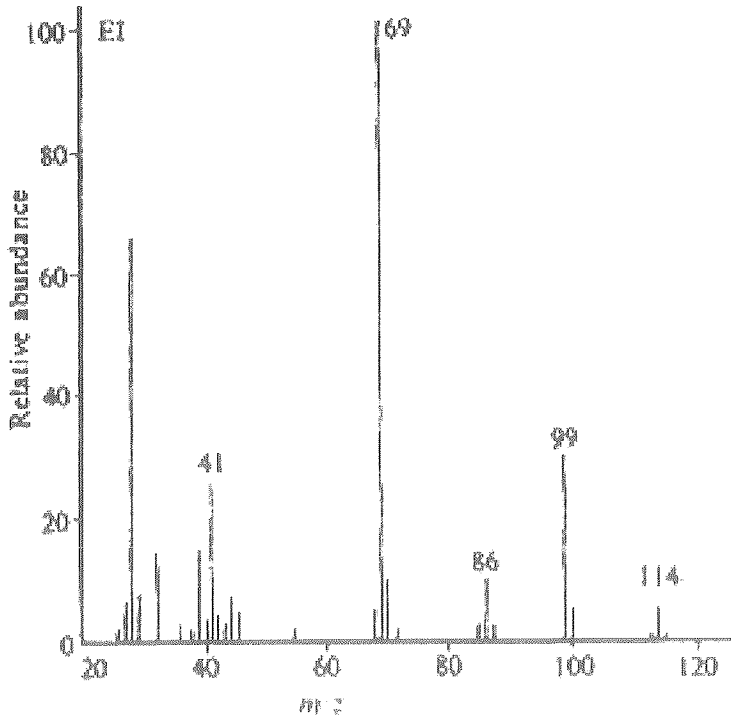
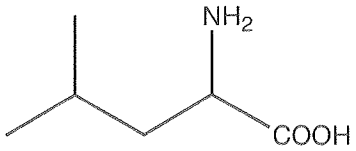
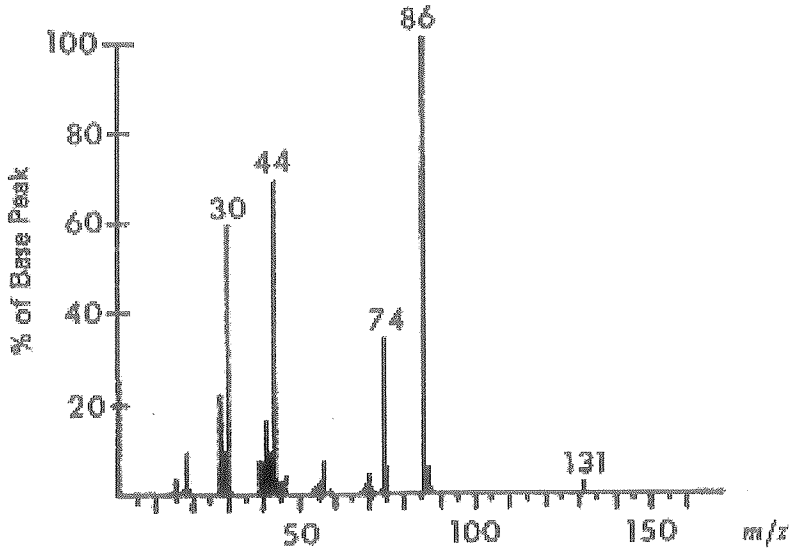


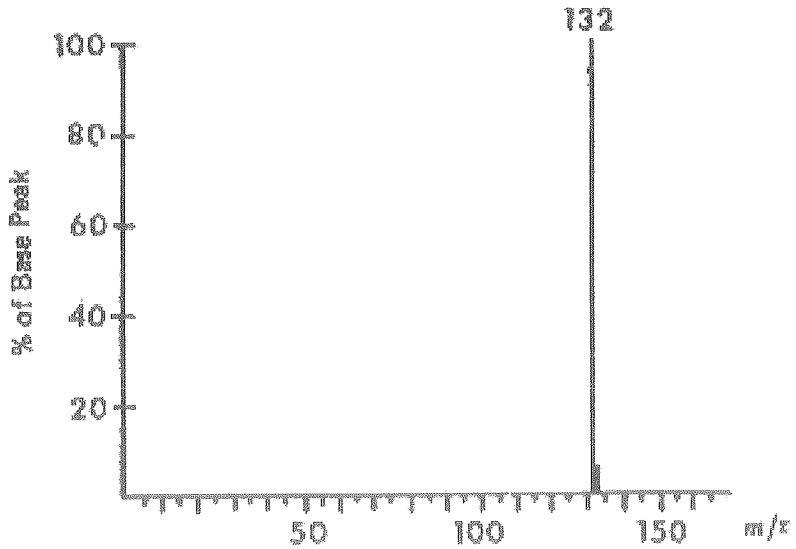
Figure 4 : Spectre de masse (I.E.) du composé A.

Problème 2 :

Le spectre de la leucine, a été enregistré en utilisant deux modes d'ionisation, l'impact électronique (E = 70 eV) et l'ionisation chimique (gaz réactif = isobutane).







1) Attribuer les deux spectres aux deux techniques en justifiant votre choix. Indiquer les principaux avantages et inconvénients des deux méthodes.
2) Donner la formule des ions responsables des pics à m/z = 86 (préciser le mécanisme de formation) dans le premier spectre et m/z = 132 dans le deuxième spectre.

Problème 3 :

Il est possible de doser simultanément par spectroscopie UV-Visible le cobalt et le nickel dans une solution aqueuse en se basant sur l'absorption des complexes de ces métaux avec le quinolinol-8. Les coefficients d'absorption molaire (en $l.cm^{-1}.mol^{-1}$) sont $\varepsilon_{Co} = 3529$ et $\varepsilon_{Ni} = 3228$ à 365 nm, et $\varepsilon_{Co} = 428{,}9$ et $\varepsilon_{Ni} = 0$ à 700 nm.

Calculer la concentration en nickel et en cobalt dans une solution indiquant une absorbance de 0,617 à 365 nm et 0,0235 à 700 nm (cellules de 1 cm).

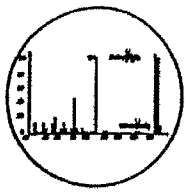
Problème 4 :

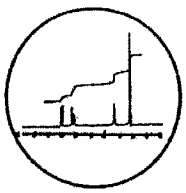
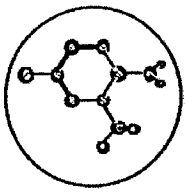
1) Décrire les différences entre un spectromètre UV-Visible conventionnel et un spectromètre à barette de diode. Quels sont les principaux avantages et inconvénients de chacun ?
2) Quelle est la meilleur méthode pour s'affranchir des effets de matrice lors d'une analyse quantitative en UV-Visible ? Expliquer le principe.
3) Une lumière parasite non absorbée de 1 % de la lumière incidente limite l'absorbance d'une solution de concentration infinie à :
   - 1
   - 2
   - ∞

   Expliquer.
4) La spectrométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse :
   - élémentaire
   - quantitative
   - structurale
   - absolue
   - relative

   Indiquer si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse.
5) Décrire les différences fondamentales entre la spectroscopie d'émission atomique et la spectroscopie d'absorption atomique.
6) Définir un plasma.

2003 — *Licence Pro Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF* — 2004



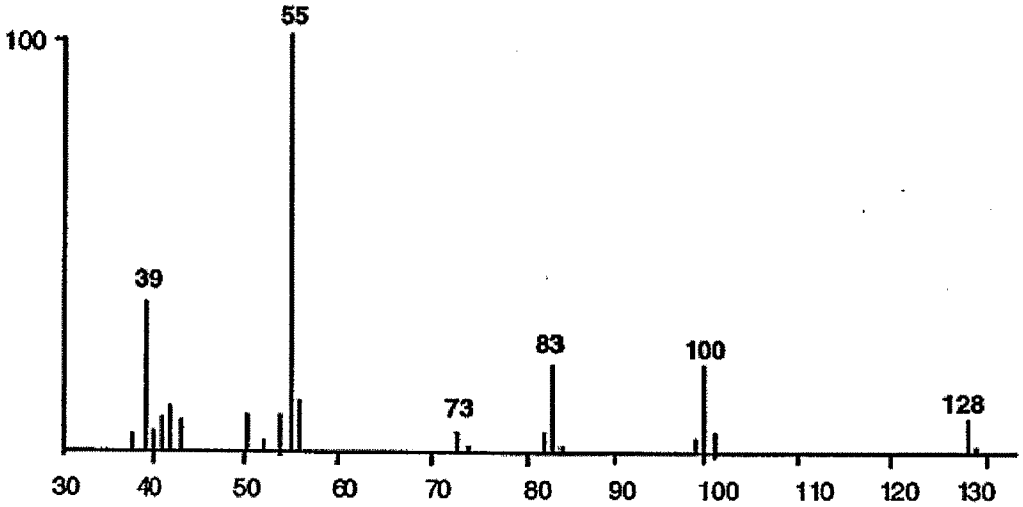



Examen du 02/09/04

Durée : 2 heures

- Exercice 1 -

1) Interpréter le spectre de masse de l'ester éthylique de l'acide cyclobutanecarboxylique représenté ci-après :



2) Quelle technique d'ionisation sera la plus appropriée pour analyser par spectrométrie de masse une molécule organique polaire de haute masse moléculaire ? Décrire le principe de la technique et l'aspect du spectre obtenu.

- Exercice 2 -

Un composé **A** de formule moléculaire $C_6H_{12}O$ présente les caractéristiques spectrales suivantes :

Fig. 2a : Spectre de masse (I.E .)

Fig. 2b : Spectre IR

Fig. 2c : Spectre RMN ^1H ($CDCl_3$) enregistré à 400 MHz

Fig. 2d : Spectre RMN ^1H ($CDCl_3$) (agrandissement de la fenêtre 4,7-5,9 ppm)

Fig. 2e : Spectre RMN ^{13}C ($CDCl_3$) découplé ^1H

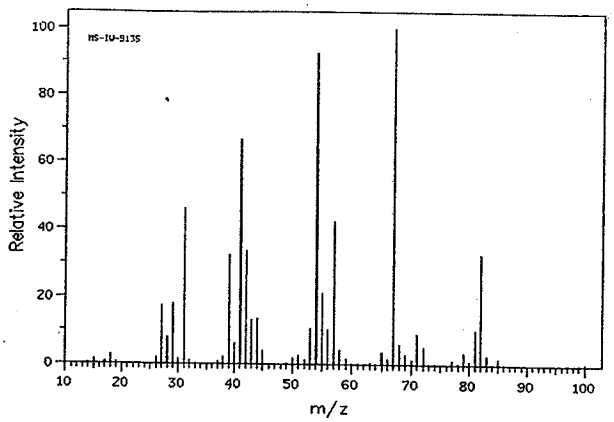


Fig. 2a

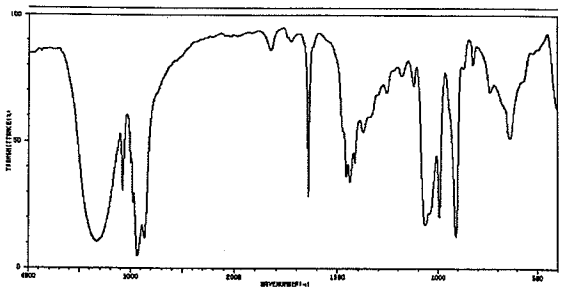


Fig. 2b

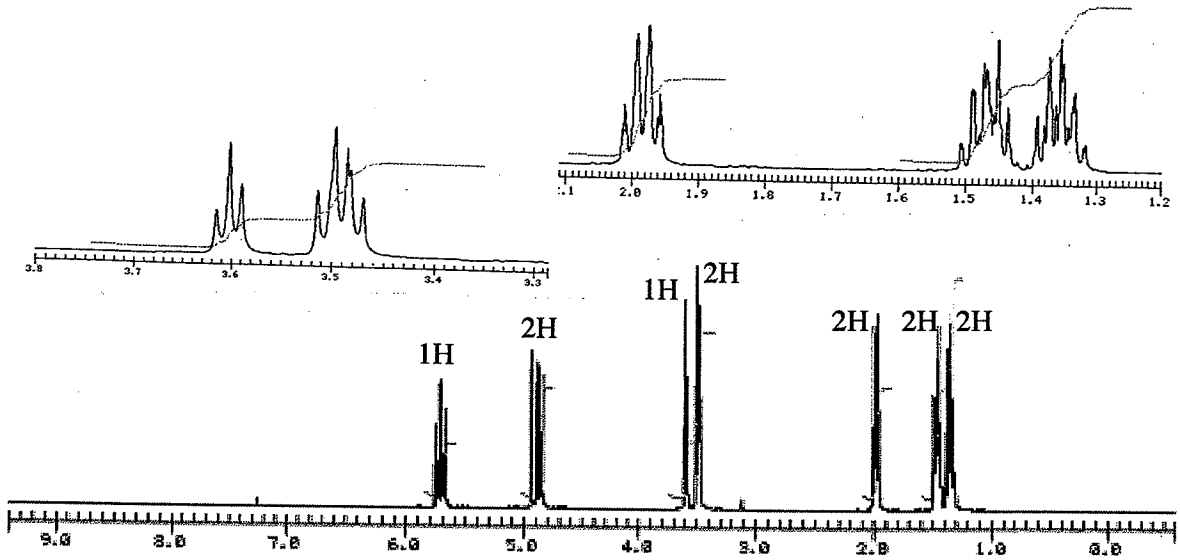


Fig. 2c. Spectre RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) de **A** + agrandissements des fenêtres 1,2-2,2 ppm et 3,3-3,8 ppm

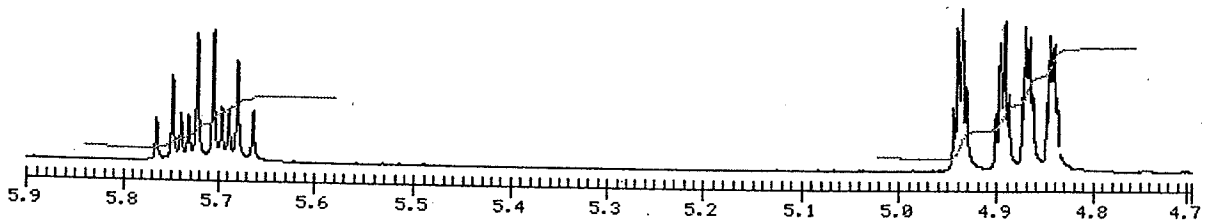


Fig. 2d. Spectre RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) de **A**. Agrandissement de la fenêtre 4,7-5,9 ppm

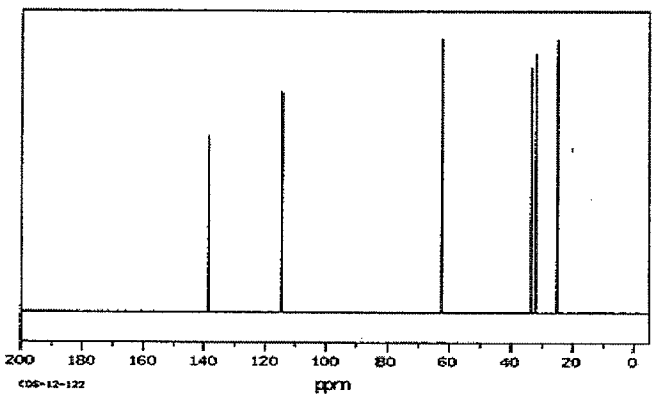


Fig. 2e.

En vous appuyant sur ces données spectroscopiques, proposer une structure pour **A**. Justifier votre proposition en interprétant les différents spectres. Il vous est demandé en particulier de détailler les spectres RMN ^1H : attribuer les signaux aux différents noyaux ^1H de la molécule, étudier précisément la fenêtre 4,7-5,9 ppm... Proposer des mécanismes de fragmentation permettant d'expliquer la présence des principaux pics sur le spectre de masse.

- Questions de cours -

1) *Modèle de l'oscillateur harmonique* :

Si on considère un système diatomique X-H de masse réduite μ et dont la liaison a une constante de force k :

- Donner l'expression du nombre d'onde de la bande d'absorption de ce système en fonction de k et μ.

- Quel sera l'effet de l'échange isotopique de l'hydrogène (H, M = 1 $g.mol^{-1}$) par le deutérium (D, M = 2 $g.mol^{-1}$) sur le nombre d'onde (on considèrera que les constantes de forces des liaisons X-H et X-D sont identiques) ?

2) En RMN, un noyau résonne à une fréquence :

$$\nu_{eff} = \nu_0(1-\sigma)$$

- Comment appelle-t-on la constante σ ?

- Donner, sans les détailler, les différents facteurs susceptibles d'influencer σ, et donc le déplacement chimique δ du noyau considéré.

3) Quelle principale condition doit remplir la source utilisée en spectroscopie d'absorption atomique ?

Examen du 15 décembre 2004 (durée 2h)

Problème 1 :

Les spectres Infra-Rouge, RMN ^{1}H, ^{13}C, et de masse d'un composé **A** de formule brute $C_9H_{10}O$ sont donnés ci-après (figures 1 à 4).

1) Proposer une structure pour **A**. Justifier votre proposition en interprétant les différents spectres. Analyser en particulier de manière détaillée le spectre RMN ^{1}H (déplacements chimiques, multiplicités, constantes de couplage, intégration, attribution des signaux).
2) Est-il possible de déterminer le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C ? Justifier.
3) Les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C ont-ils été enregistrés sur le même appareil ? Justifier.
4) Interpréter le spectre de masse de **A**. Donner en particulier le mécanisme de formation des ions à m/z = 94 et m/z = 41. Expliquer pourquoi ces derniers sont les plus abondants.

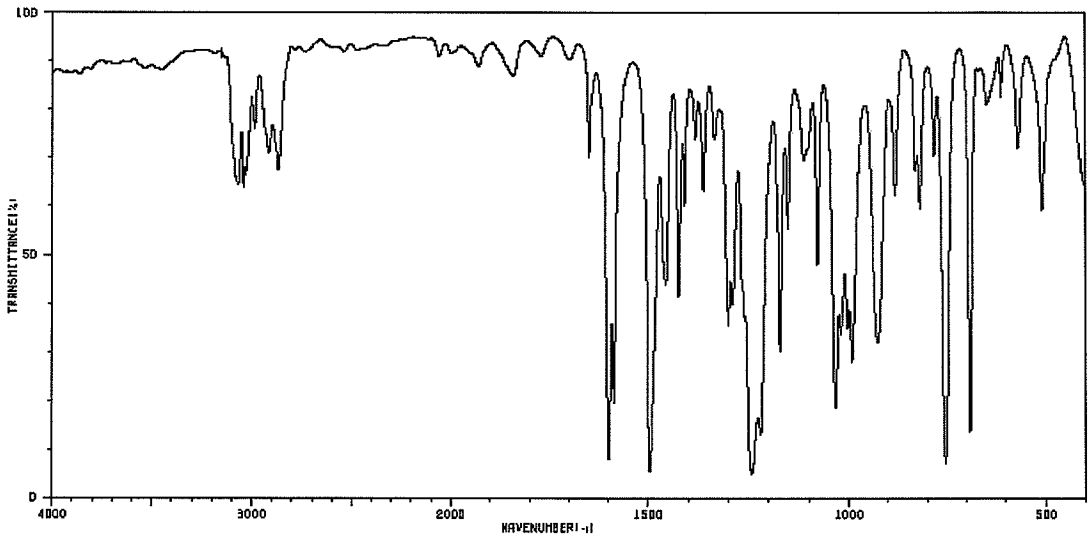


Figure 1 : spectre IR (film liquide) du composé **A**

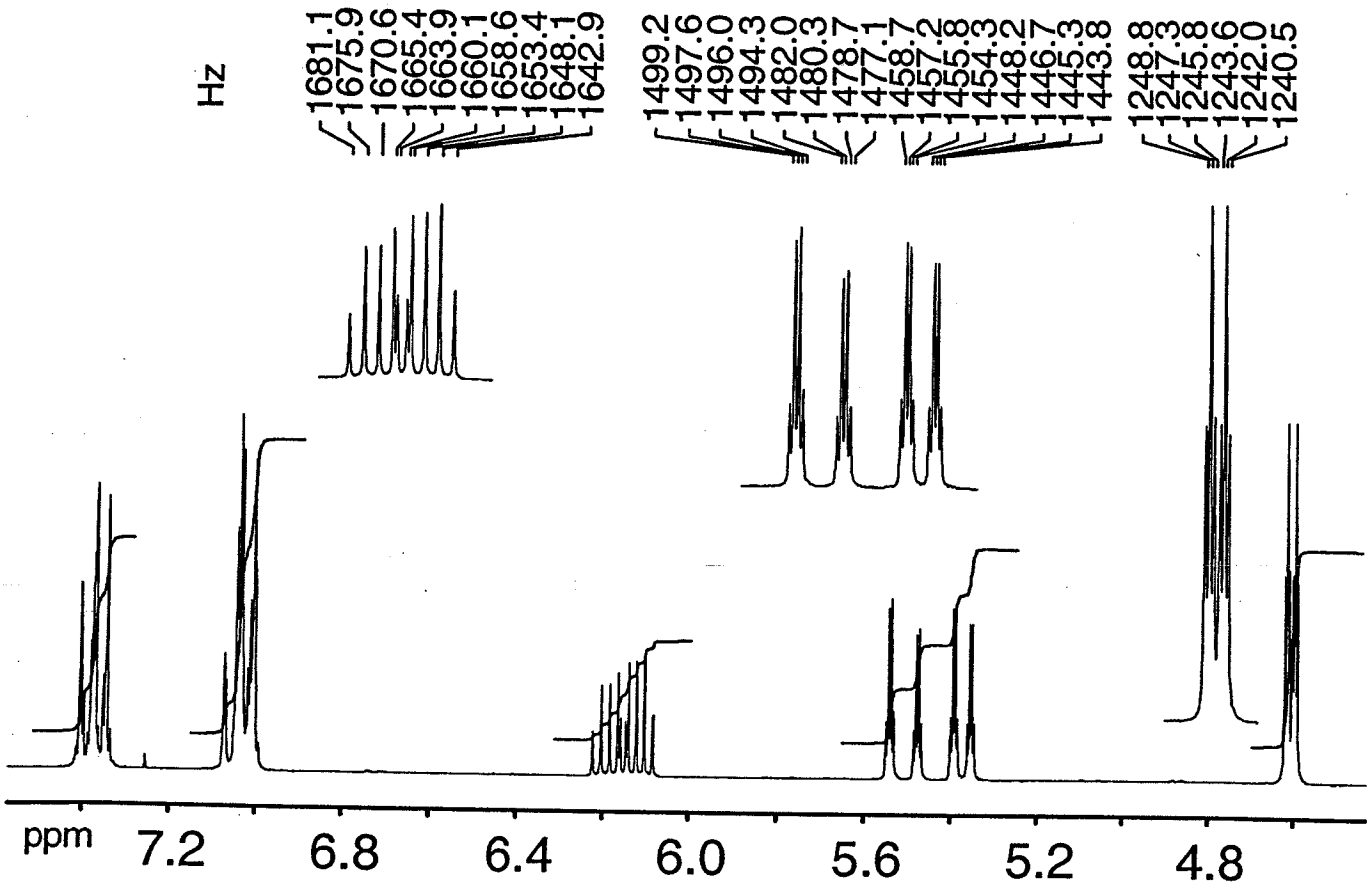


Figure 2 : spectre RMN ^{1}H (270 MHz) du composé **A**

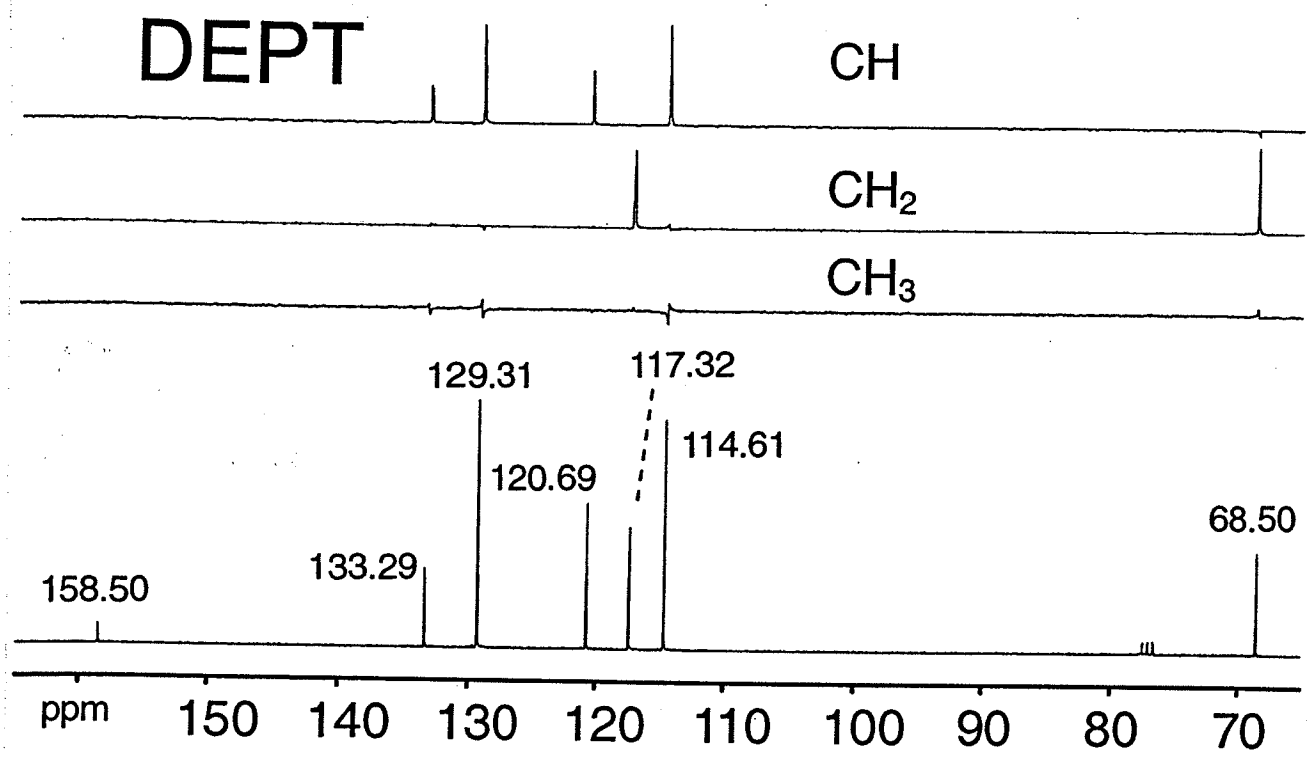


Figure 3 : Spectres RMN ^{13}C {^{1}H} (75 MHz) du composé **A**.

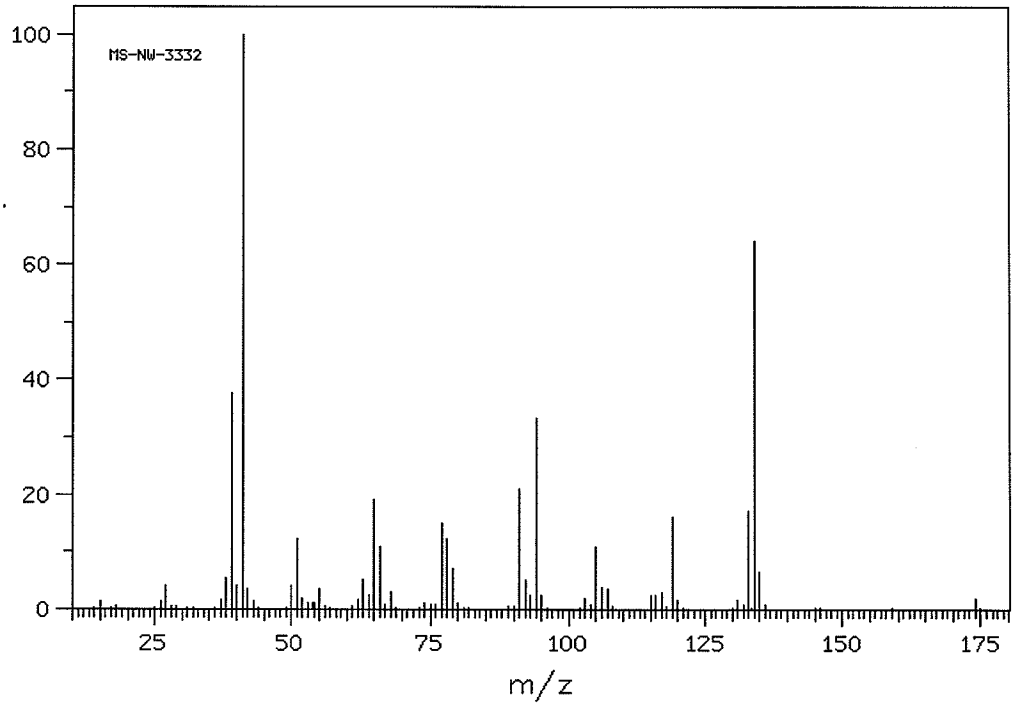


Figure 4 : spectre de masse (EI) du composé **A**

Problème 2 :

Afin de déterminer la teneur en ions phosphates dans des urines, on traite un échantillon de 2 mL par un réactif formant avec PO_4^{3-} un complexe coloré (λ_{max} = 450 nm), et la solution est diluée à 100 mL. L'absorption de cette solution à λ_{max} = 450 nm est mesurée : A = 0,428. Un deuxième échantillon de 2 mL est prélevé,traité par le même réactif, 5 mL d'une solution de phosphate de concentration connue (C = 0,030 $mg.L^{-1}$) sont ajoutés et la solution est diluée à 100 mL. L'absorption de cette nouvelle solution à λ_{max} = 450 nm est égale à 0,538.

Déterminer la concentration en ion phosphates dans l'échantillon.

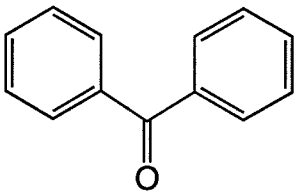
Problème 3 :

1) Donner succintement le principe de la spectrométrie d'absorption atomique.
2) Décrire le type de source utilisé en absorption atomique. Expliquer pourquoi utiliser ce type de source.

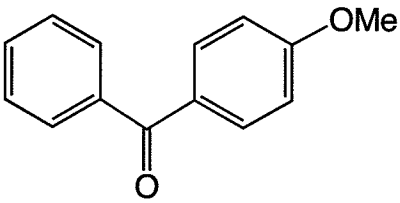
Problème 4 :

1) Indiquer les transitions électroniques observées lors de l'absorption de l'énergie lumineuse par un composé organique dans l'ultra-violet (et le visible). Les classer par valeurs de λ croissantes.

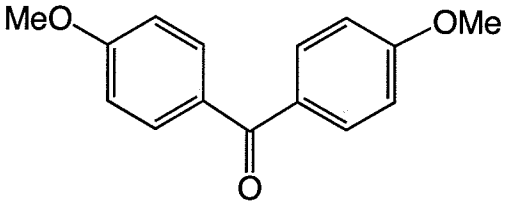
2) Les spectres UV-Visible des trois composés suivants sont enregistrés.



$\lambda_{max} = 248$ nm, $\varepsilon_{max} = 20000$



$\lambda_{max} = 247$ nm, $\varepsilon_{max} = 10500$
$\lambda_{max} = 274$ nm, $\varepsilon_{max} = 17000$



$\lambda_{max} = 278$ nm, $\varepsilon_{max} = 27000$

a) Attribuer les trois spectres aux différents composés. Justifier votre choix en commentant le nombre de bandes, leur position et leur intensité.

b) De quel type de transition s'agit-il ?

c) Comment nomme-t-on l'influence du groupe methoxy sur le chromophore ?

Année universitaire 2005-06

Licence Professionnelle

Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

LPC3 Spectroscopie

Examen du 14 décembre 2005 (durée 2h)

Problème 1 :

Les spectres Infra-Rouge, RMN ^{1}H et $^{13}C\{^{1}H\}$ d'un composé **A** de formule brute C_4H_6O sont donnés ci-après (Figures 1a à 1c).

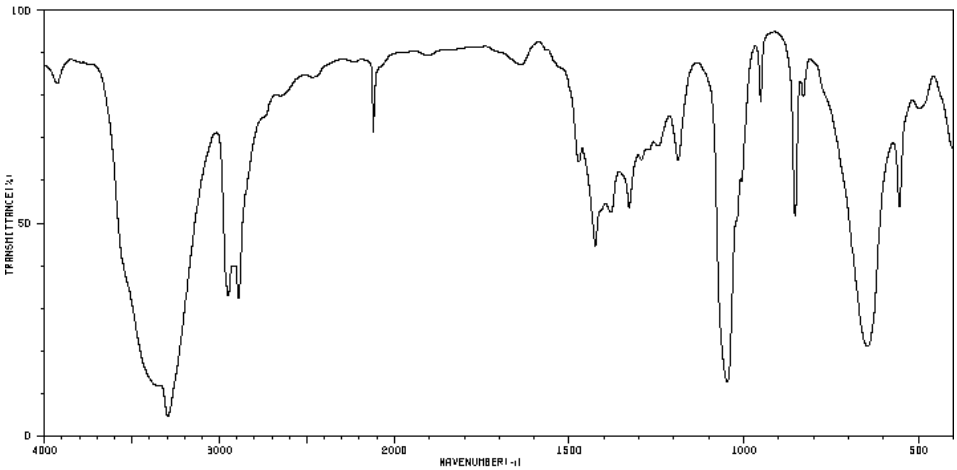


Figure 1a : spectre IR (film liquide) du composé **A**

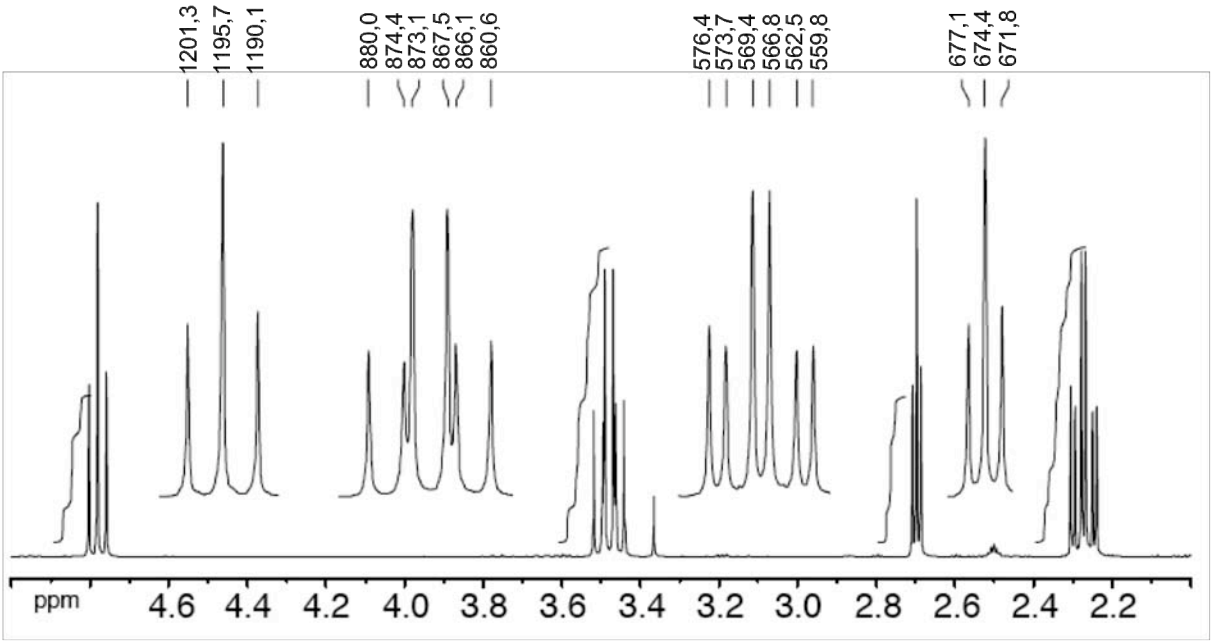


Figure 1b : spectre RMN ^{1}H du composé **A** (DMSO-d_6, 250,13 MHz)
Note : l'ordre dans lequel sont représentés les agrandissements ne respecte pas l'ordre dans lequel les signaux apparaissent sur le spectre.

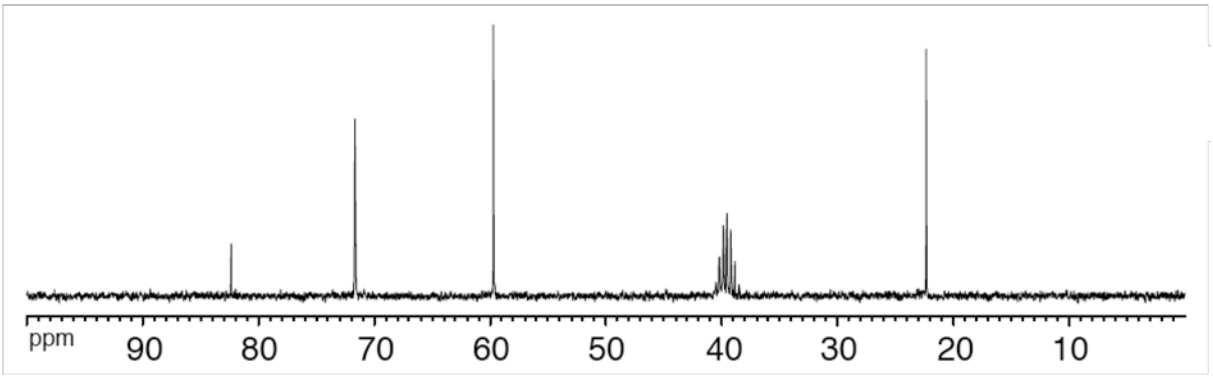


Figure 1c : spectre RMN ^{13}C {^{1}H} du composé **A** (DMSO-d_6, 62,9 MHz)

1) Proposer une structure pour **A**. Justifier votre proposition en interprétant les différents spectres. Analyser en particulier de manière détaillée le spectre RMN ^{1}H (déplacements chimiques, multiplicité, constantes de couplage, intégration, attribution des signaux,…).
2) A quoi correspond le signal à 40 ppm sur le spectre de RMN ^{13}C {^{1}H}. Expliquer.
3) Les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C ont-ils pu être enregistrés sur le même appareil (même aimant) ?
4) L'addition de D_2O aura-t-elle un effet sur le spectre RMN ^{1}H ? Expliquer.
5) Complèter la carte de correlation COSY (page 4) en faisant apparaître les taches de corrélation. Détacher cette page et la remettre avec votre copie.

Problème 2 :

Les spectres de masse de deux isomères, la 3-méthylpentan-2-one et la 4-méthylpentan-2-one sont représentés sur les Figures 2a et 2b.

1) Quelle méthode d'ionisation semble avoir été utilisée pour l'enregistrement de ces spectres ? (justifier)
2) Comment appelle-t-on : le pic à m/z = 100 ? le pic à m/z = 43 ?
3) Justifier la présence d'un pic de faible intensité à m/z = 101. Estimer son intensité relative dans le spectre de la figure 2a sachant que l'intensité relative du pic à m/z = 100 est de 20.
4) Expliquer les mécanismes de fragmentation responsables des principaux pics. Attribuer les spectres des figures 2a et 2b à chacun des deux isomères (justifier).

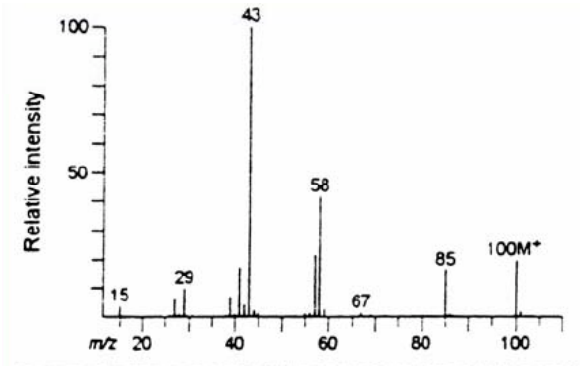


Figure 2a

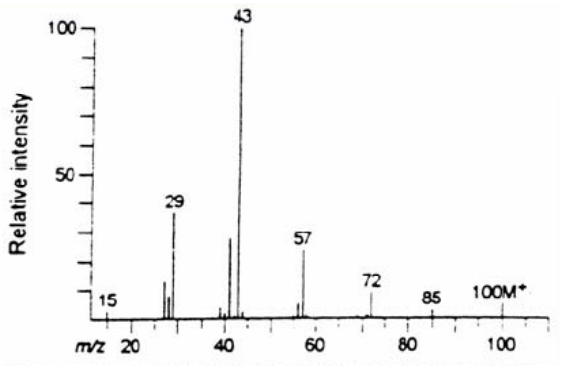


Figure 2b

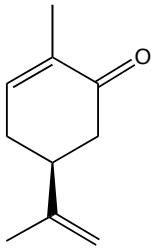
Problème 3 :

On détermine la teneur en calcium dans un échantillon de céréales par absorption atomique.

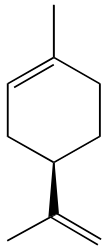
1) Donner le principe de la spectroscopie d'absorption atomique.
2) 5 mL d'une solution de l'échantillon de concentration inconnue sont dilués à 100 mL. L'absorbance mesurée est A_1 = 0,269. 20 mL d'une solution étalon de concentration en calcium C = 19,430 ppm sont ajoutés à un nouveau prelèvement de 5 mL de la solution de concentration inconnue et le tout est dilué à 100 mL. L'absorbance de cette nouvelle solution est A_2 = 0,924.
   Calculer la concentration en calcium dans la solution d'échantillon :
   - en ppm,
   - en $mg.L^{-1}$.

Problème 4 :

1) Lequel des deux terpènes ci-dessous présentera une absorption dans la région 200-350 nm ?

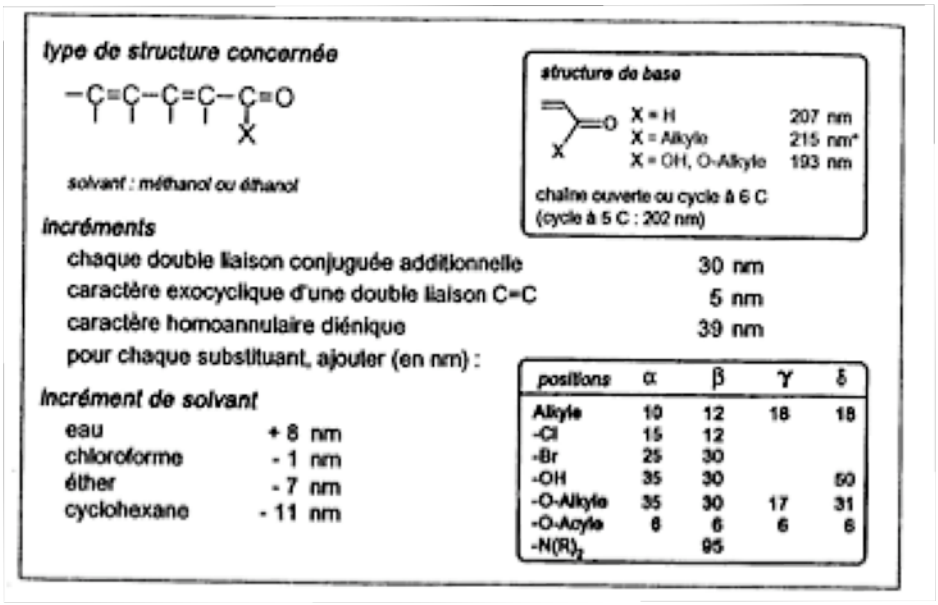


(+)-carvone



(+)-limonène

2) A l'aide du tableau ci-dessous, estimer la position (λ_{max}) de la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.



Type de structure concernée

—C=C—C=C—C(X)=O

solvant : méthanol ou éthanol

structure de base

X = H	207 nm
X = Alkyle	215 nm*
X = OH, O-Alkyle	193 nm

chaîne ouverte ou cycle à 6 C
(cycle à 5 C : 202 nm)

Incréments

chaque double liaison conjuguée additionnelle	30 nm
caractère exocyclique d'une double liaison C=C	5 nm
caractère homoannulaire diénique	39 nm
pour chaque substituant, ajouter (en nm) :	

positions	α	β	γ	δ
Alkyle	10	12	18	18
-Cl	15	12		
-Br	25	30		
-OH	35	30		50
-O-Alkyle	35	30	17	31
-O-Acyle	6	6	6	6
$-N(R)_2$		95		

Incrément de solvant

eau	+ 8 nm
chloroforme	- 1 nm
éther	- 7 nm
cyclohexane	- 11 nm

3) On attend une autre bande d'absorption dans le spectre de ce composé.
   - Est-elle plus ou moins intense que la bande correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$?
   - Son λ_{max} est-il plus ou moins élevé que celui de la bande correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$?

Année universitaire 2005-06

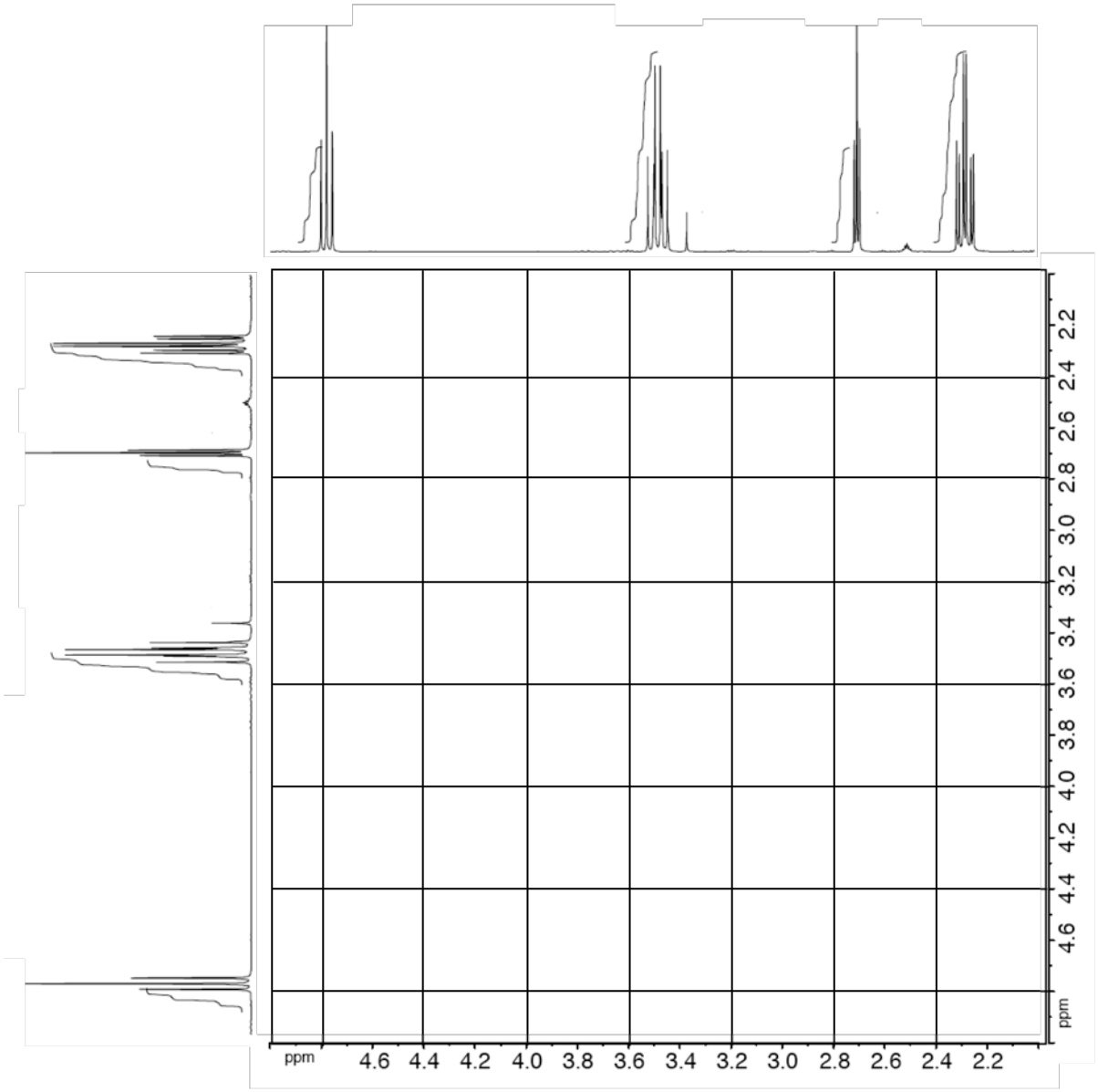
Licence Professionnelle

Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

LPC3 Spectroscopie

Examen du 14 décembre 2005 (durée 2h)

Numéro d'anonymat :



Année universitaire 2006-07

Licence Professionnelle

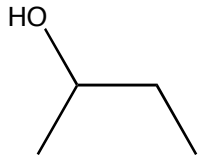
Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

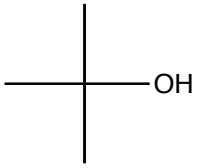
LPC3 Spectroscopie

Examen du 20 décembre 2006 (durée 2h)

Problème 1 :

Les spectres de masse de trois isomères de formule brute $C_4H_{10}O$ sont représentés sur les figures 1a, 1b, 1c. Attribuer à chaque formule développée ci-dessous le spectre correspondant. Justifier votre réponse en expliquant la formation des principaux ions fragments dans chaque spectre.





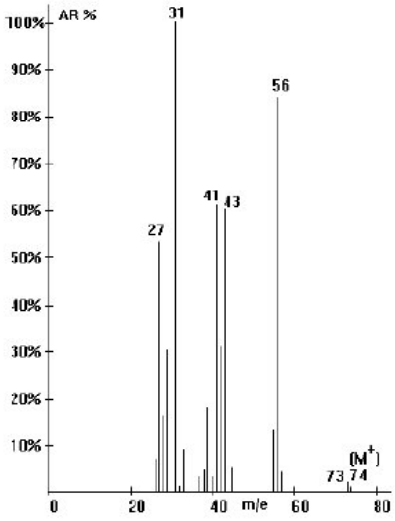


Figure 1a

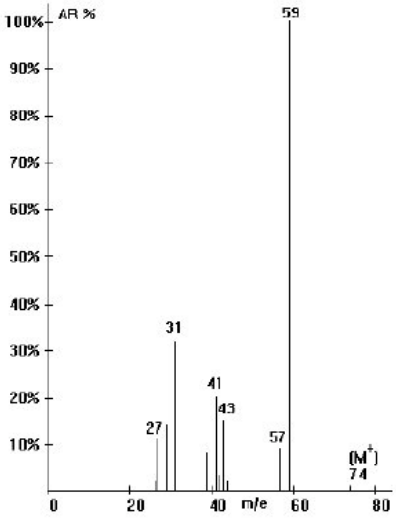


Figure 1b

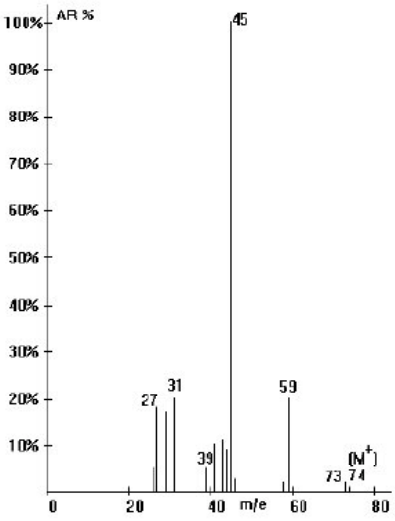


Figure 1c

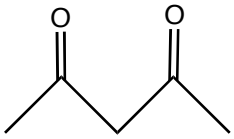
Problème 2 :

Répondre aux questions suivantes en justifiant brièvement.

1) La spectroscopie d'absorption atomique de flamme est-elle une méthode d'analyse quantitative ?
2) Peut-on déterminer en spectroscopie d'absorption atomique comme en spectroscopie d'absorption UV-Visible un coefficient d'absorption molaire ?
3) En spectroscopie d'absorption atomique, quelle est la méthode la plus sensible : atomisation de flamme ou atomisation électrothermique ?
4) Comment s'affranchir d'éventuels effets de matrice lors d'une analyse ?

Problème 3 :

L'acétylacétone en solution dans l'isooctane présente en UV-Visible une bande d'absorption à λ_{max} = 274 nm (ε_{max} = 12000 L mol^{-1} cm^{-1}).



1) Préciser de quel type de transition il s'agit en justifiant votre réponse.
2) Expliquer pourquoi λ_{max} est aussi élevé. On notera par ailleurs que le spectre RMN ^{1}H de l'acétylacétone fait apparaître entre autres un signal à champ faible (zone des H éthyléniques).

Problème 4 :

Les spectres Infra-Rouge, RMN ^{1}H, ^{13}C{^{1}H} et COSY ^{1}H-^{1}H d'un composé **A** de formule C_4H_6O sont représentés sur les Figures 4a à 4d.

1) Proposer une structure pour **A**. Justifier votre réponse en interprétant les différents spectres (une attention particulière sera portée au spectre RMN 1H : déplacements chimiques, constantes de couplage, attribution détaillée des signaux…).
2) Expliquer l'origine et la multiplicité des signaux à 30 ppm et à 205 ppm sur le spectre RMN ^{13}C{^{1}H} (On donne I_D = 1).
3) Expliquer le spectre COSY ^{1}H-^{1}H.

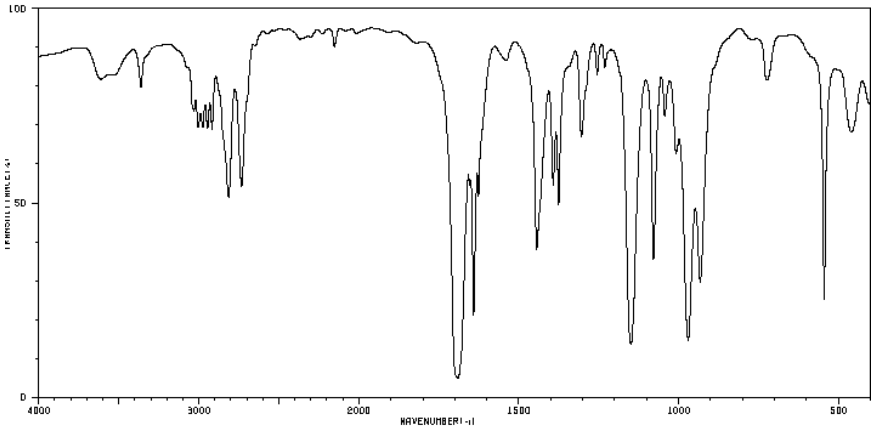


Figure 4a : spectre IR du composé **A**

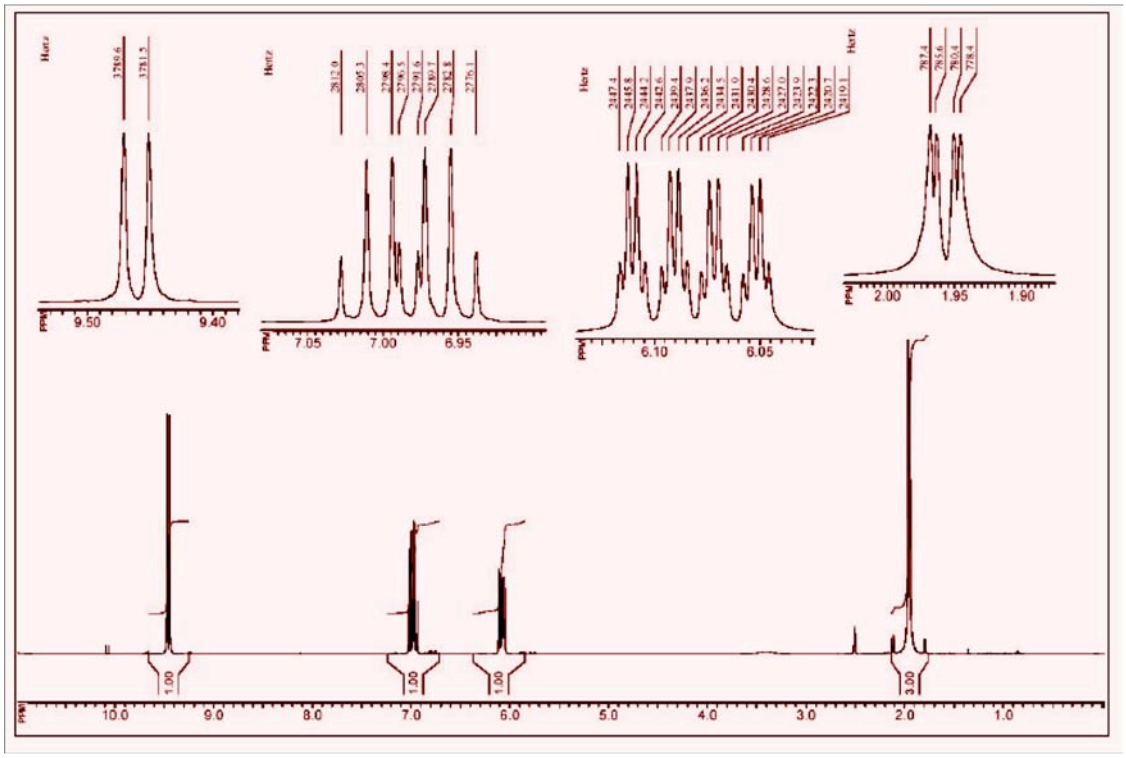


Figure 4b : spectre RMN ^{1}H du composé **A** (acétone-*d6*, 400 MHz)

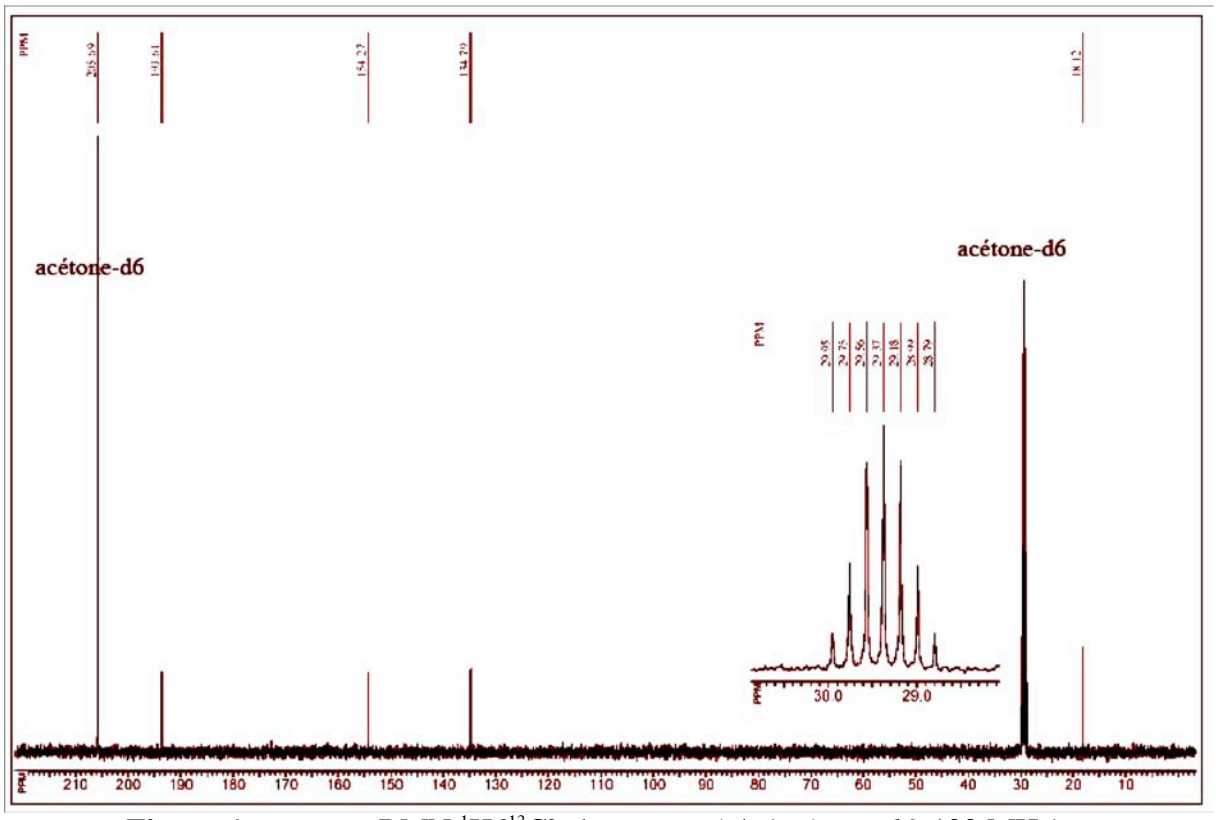


Figure 4c : spectre RMN ^{1}H{^{13}C} du composé **A** (acétone-*d6*, 100 MHz)

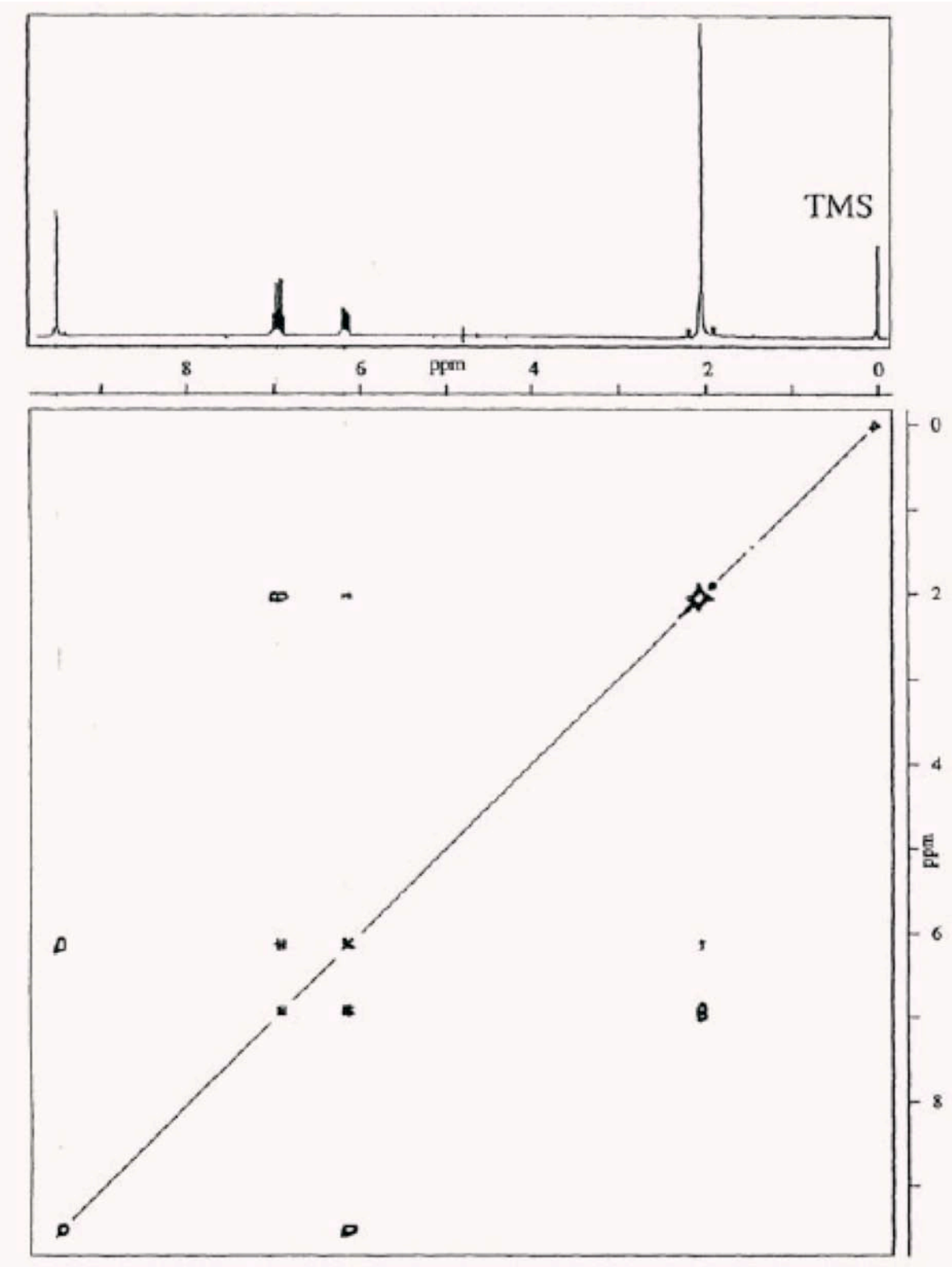


Figure 4d : spectre COSY ^{1}H-^{1}H du composé **A**

Année universitaire 2007-08

Licence Professionnelle
Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

LPC3 Spectroscopie

Examen du 12 décembre 2007 (durée 2h)

Problème 1 :

Un composé **A** de formule C_4H_8O présente les caractéristiques suivantes (Figures 1a-1d).

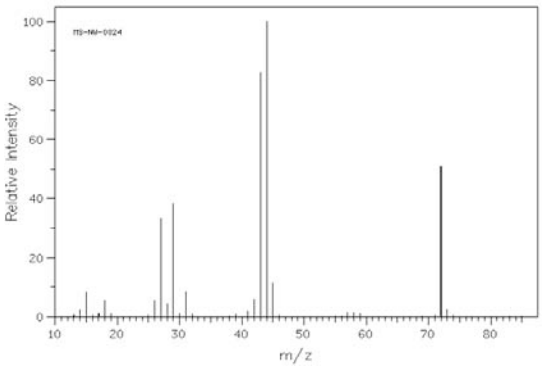


Figure 1a : Spectre de masse (IE, 70 eV) du composé **A**

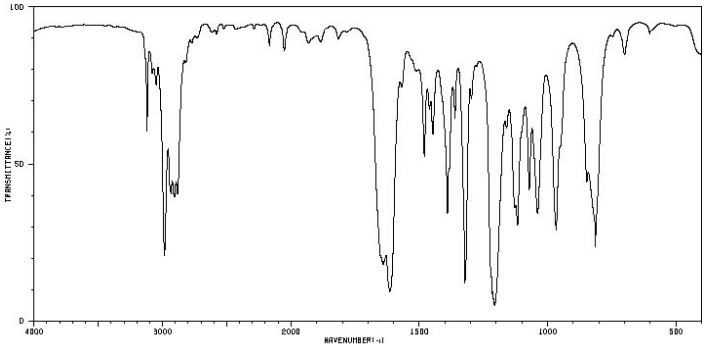


Figure 1b : Spectre infra-rouge (film liquide) du composé **A**

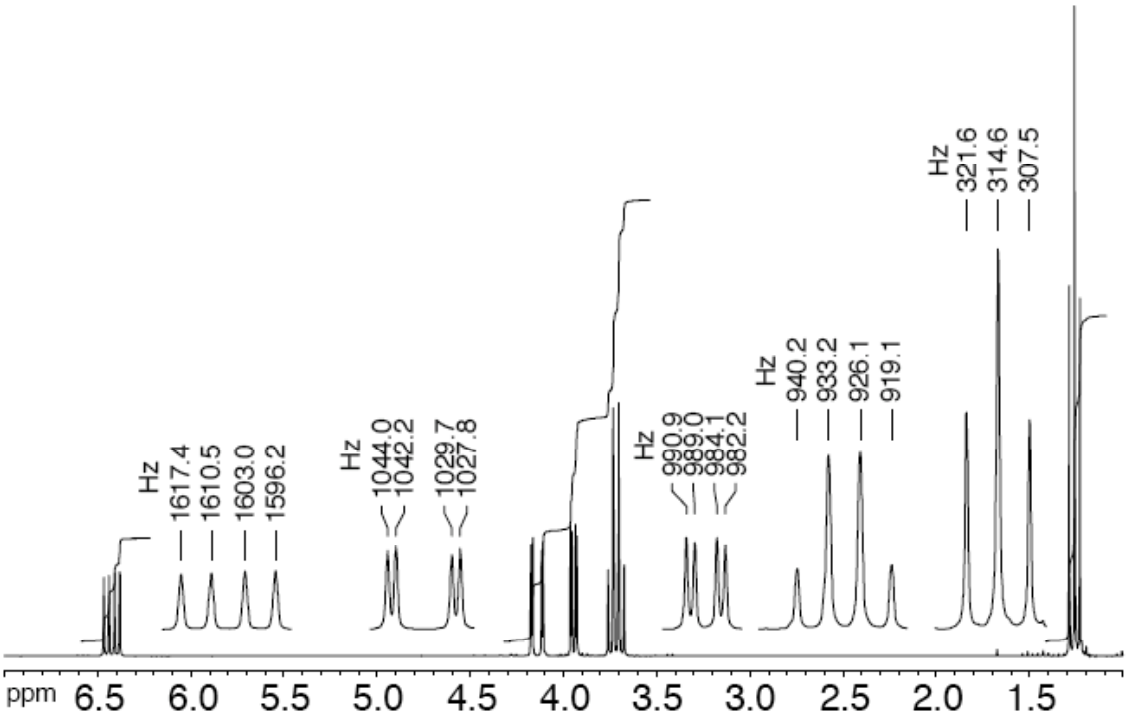


Figure 1c : Spectre RMN ^1H (250,13 MHz, $CDCl_3$) du composé **A**

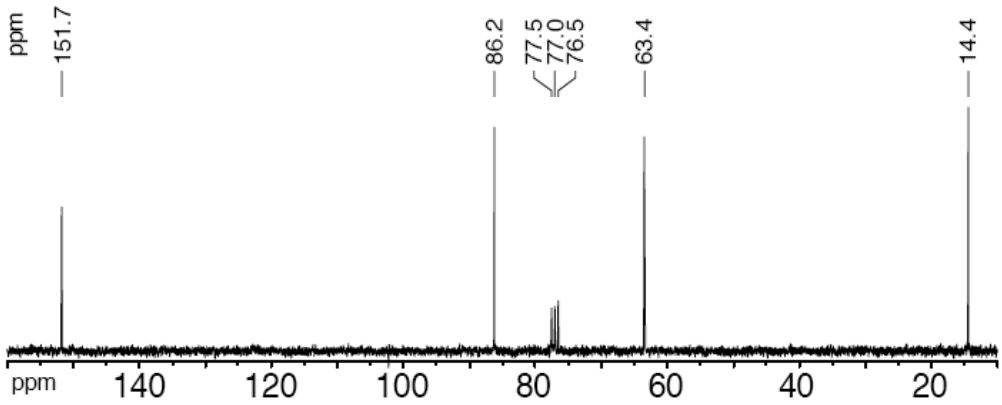


Figure 1d : Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ (62,9 MHz, $CDCl_3$) du composé **A**

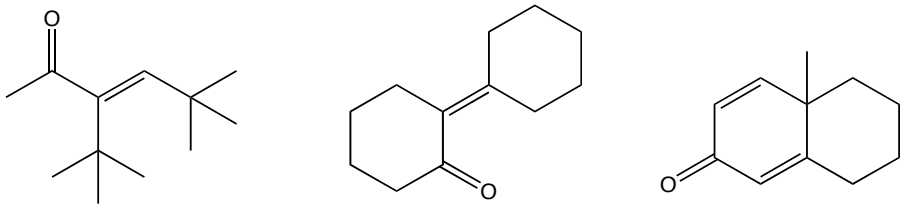
1) Proposer une structure pour le composé **A** en vous basant sur l'interprétation des différents spectres (Figures 1a-1d).
2) Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H (Figure 1c) aux différents noyaux ^1H du composé **A**. Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres (en particulier les constantes de couplage).
3) Proposer un mécanisme de formation des ions les plus abondants sur le spectre de masse (Figure 1a).
4) Expliquer la présence et la multiplicité du signal à 77 ppm sur le spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ (Figure 1d).

Problème 2 :

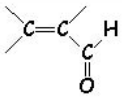
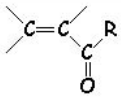
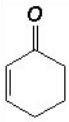
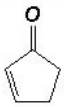
1) Décrire succinctement une lampe à cathode creuse. Expliquer pourquoi utiliser ce type de source en spectroscopie d'absorption atomique.
2) Quelle est environ la température :
   - d'une flamme en absorption atomique ?
   - d'une torche plasma en ICP/AES ?
   Quelle est la conséquence de cette différence ?
3) Donner le principe d'un spectromètre UV-Visible à barrette de diodes. Quels en sont les principaux avantages et inconvénients ?

Problème 3 :

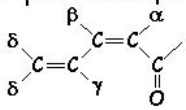
Les spectres UV-Visible de trois cétones **A**, **B** et **C** présentent un maximum d'absorption à λ = 236, 244 et 256 nm. En utilisant les règles de Woodward-Fieser (tableau joint), attribuer les spectres à chacun des composés.



A **B** **C**

Structure de base				
Valeur de base dans l'éthanol	207	215	215	202

Particularités de la structure	Valeur à ajouter (nm)
Nature exocyclique d'une double liaison	5
Conjugaison supplémentaire	30
Composante diénique homoannulaire	39

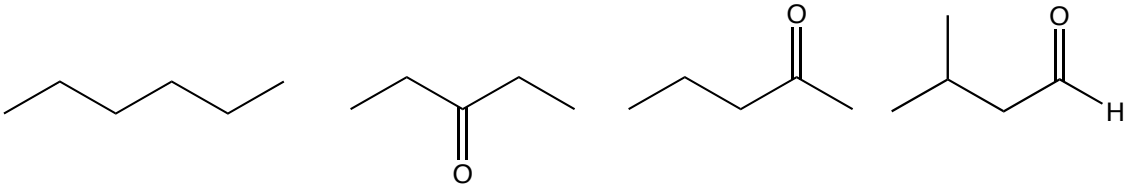


(Chaîne ouverte ou cyclique)

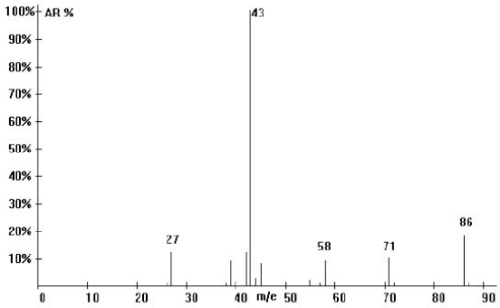
Nature de substituants	Valeur à ajouter (nm)			
	α	β	γ	δ
— R ; — OR ; — O — CO — CH_3 ; — O — CO — C_6H_5	10	12	18	18
— OH	35	30		50
— Br	25	30		

Problème 4 :

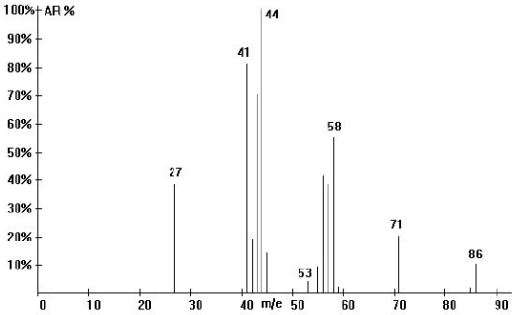
1) Attribuer les spectres de masse ci-dessous (impact électronique) aux composés **1** à **4** en expliquant la formation des principaux fragments.



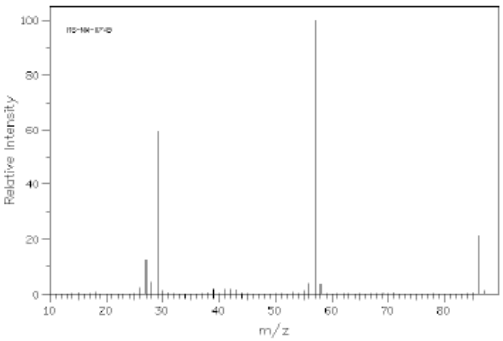
1 **2** **3** **4**



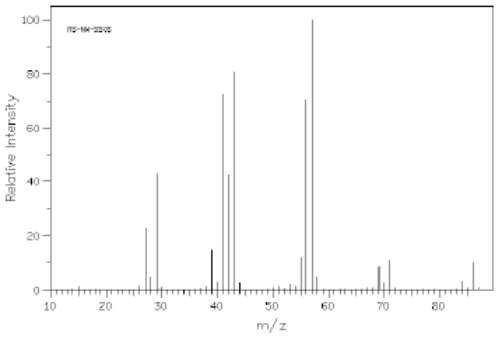
Spectre a



Spectre b



Spectre c



Spectre d

2) Décrire succinctement :
   - le principe de l'ionisation par impact électronique,
   - le principe du quadripôle.

Année universitaire 2008-09

Licence Professionnelle
Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

LPC3 Spectroscopie

Examen du 10 décembre 2008 (durée 2h)

Problème 1 :

Un composé **A** de formule $C_8H_8O_3$ présente les caractéristiques suivantes (Figures 1a-1e).

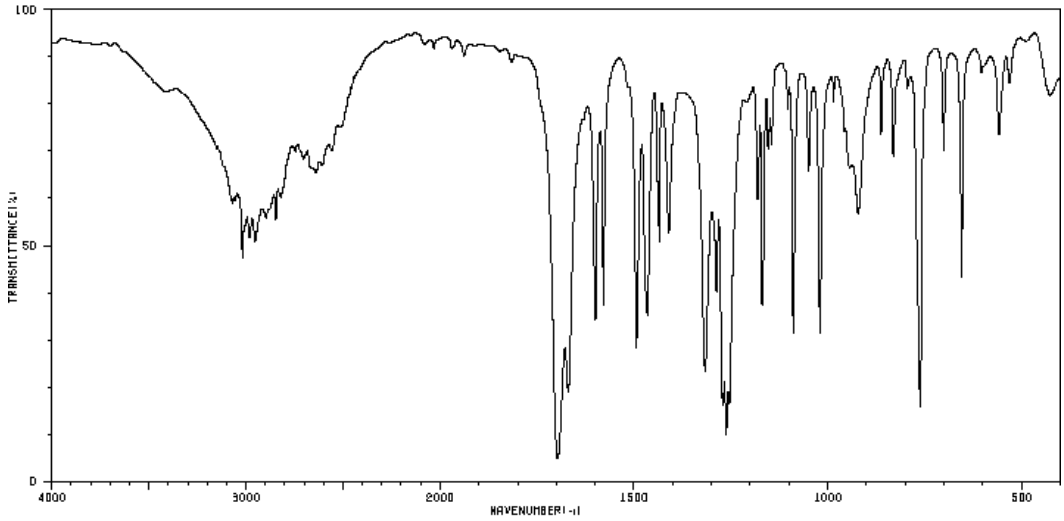


Figure 1a : Spectre infra-rouge (pastille KBr) du composé **A**

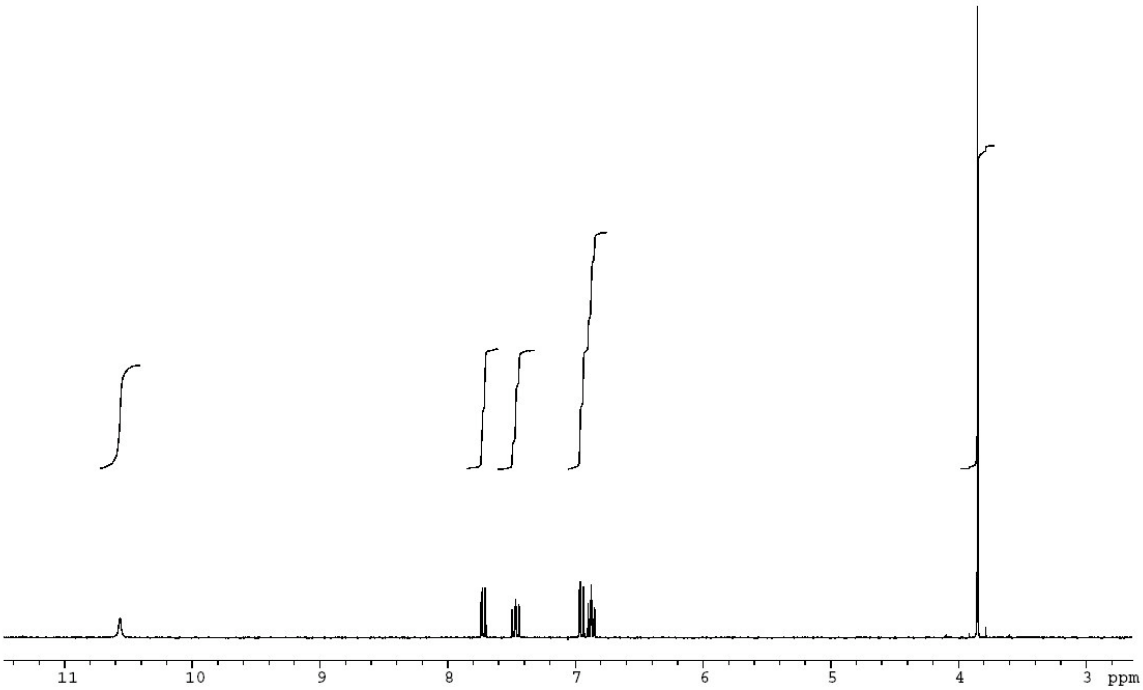


Figure 1b : Spectre RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) du composé **A**

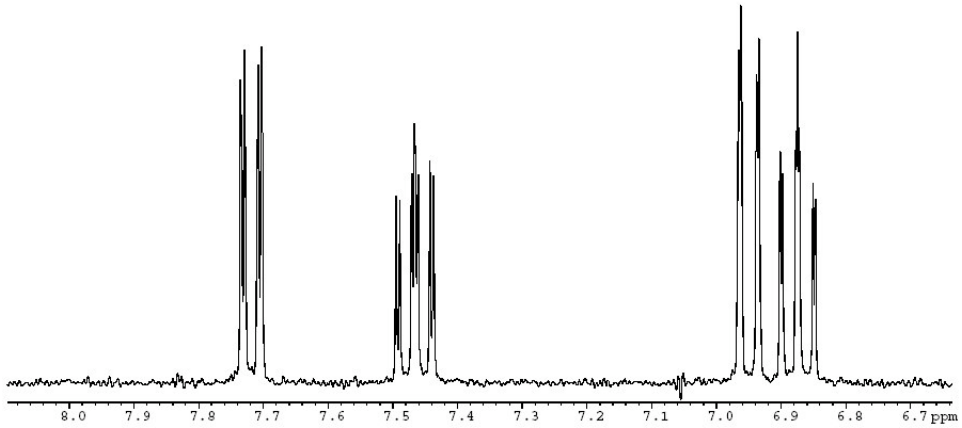


Figure 1c : Agrandissement de la région 6,5-8,0 ppm du spectre RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) du composé **A**

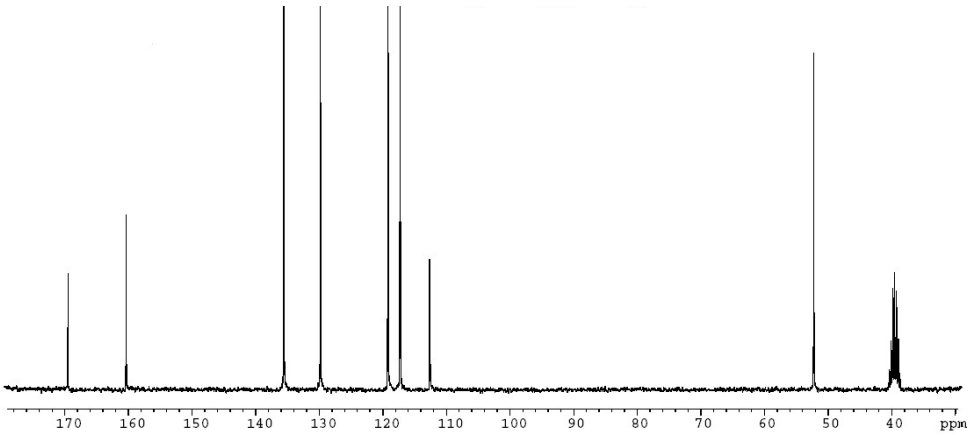


Figure 1d : Spectre RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (75 MHz, DMSO-d_6) du composé **A**

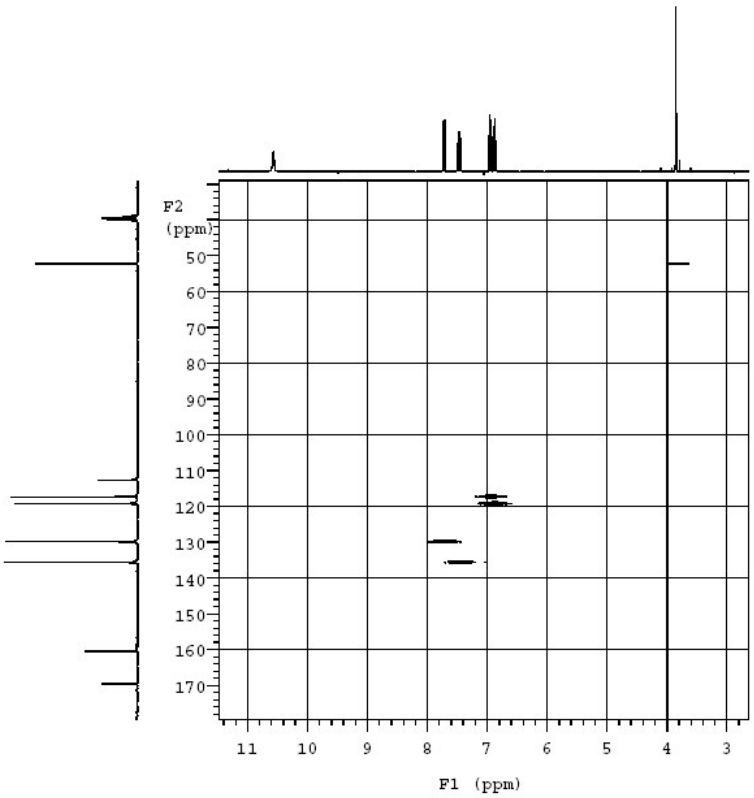
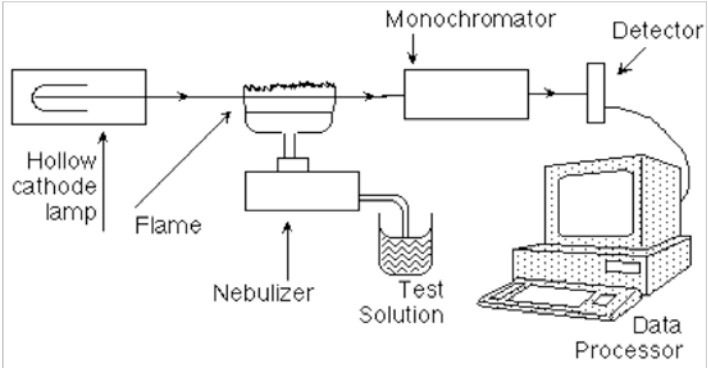


Figure 1e : Carte de corrélation ^{1}H-^{13}C hetcor du composé **A**

1) Proposer une structure pour le composé **A** en vous basant sur l'interprétation des différents spectres (Figures 1a-1e).
2) Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^{1}H (Figures 1b et 1c) aux différents noyaux ^{1}H du composé **A**. Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres.
3) Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^{13}C (Figures 1d) aux différents noyaux ^{13}C du composé **A** en vous basant entre autres sur la carte de corrélation ^{1}H-^{13}C.
4) Expliquer la présence et la multiplicité du signal centré à 40 ppm sur le spectre RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (Figure 1d).

Problème 2 :

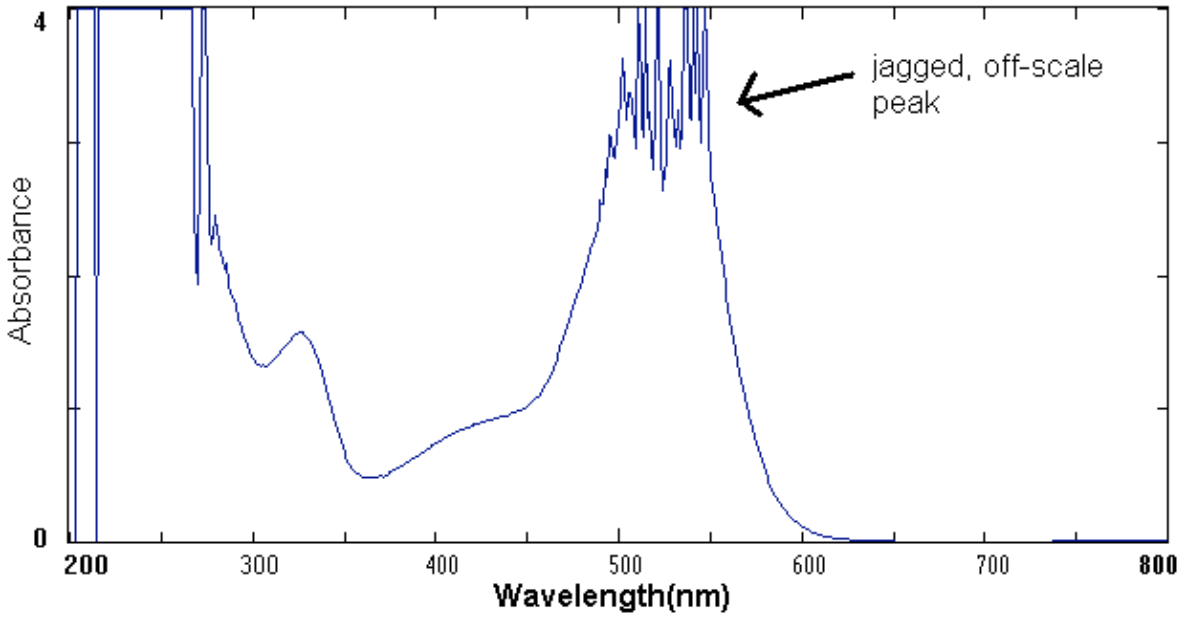


1) Préciser le type d'appareil qui correspond au schéma ci-dessus. Décrire succinctement les différentes parties.
2) Des deux méthodes ICP/AES et AA, laquelle est mieux adaptée à l'analyse simultanée de plusieurs éléments ? Justifier votre réponse.

Problème 3 :

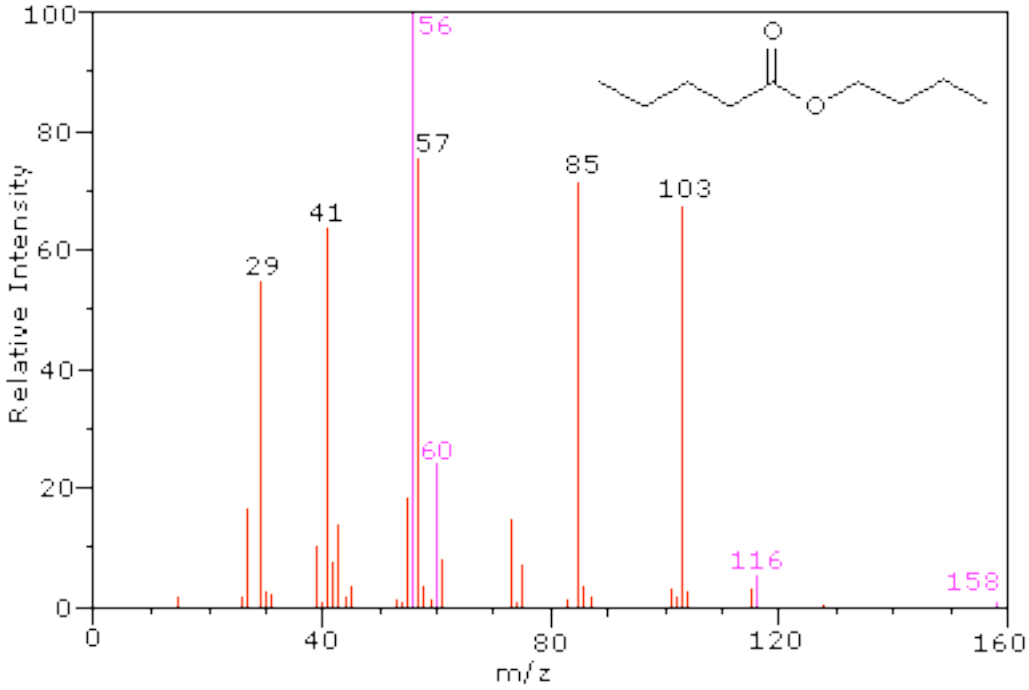
Le spectre UV-Visible d'un composé est représenté ci-dessous.

1) Le composé est-il coloré ? Justifier votre réponse.
2) La bande d'absorption vers λ = 500 nm est-elle exploitable ? Expliquer l'allure de cette bande d'absorption en vous basant sur l'absorbance du composé à cette longueur d'onde.
3) Que doit-on faire pour pouvoir exploiter cette bande d'absorption ?
4) Pour l'étude de cette bande d'aborption, peut-on utiliser une cellule en plastique (oui/non), en verre (oui/non), en quartz (oui/non) ? Justifier vos réponses.



Problème 4 :

1) Expliquer la formation des principaux ions fragments dans le spectre de masse (impact électronique) du pentanoate de butyle ci-dessous (on notera que les ions fragments de m/z = 56 et m/z = 60 sont issus de l'ion fragment de m/z = 116).
2) Comment peut-on savoir sans ambiguité que les ions fragments de m/z = 56 et m/z = 60 sont issus de l'ion fragment de m/z = 116 (expliquer succinctement le principe de la technique) ?



Année universitaire 2009-10

Licence Professionnelle
Industries Chimiques et Pharmaceutiques : BPL-BPF

LPC3 Spectroscopie

Examen du 15 décembre 2009 (durée 2h)

Problème 1 :

Un composé **hétérocyclique A** de formule moléculaire C_7H_7N présente les caractéristiques spectrales suivantes :

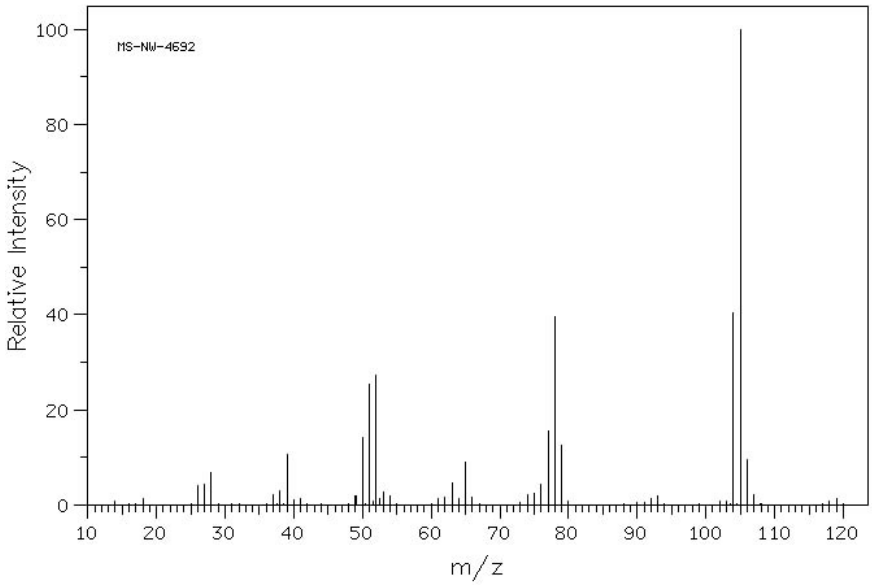


Figure 1a : Spectre de masse (I.E.) du composé **A**

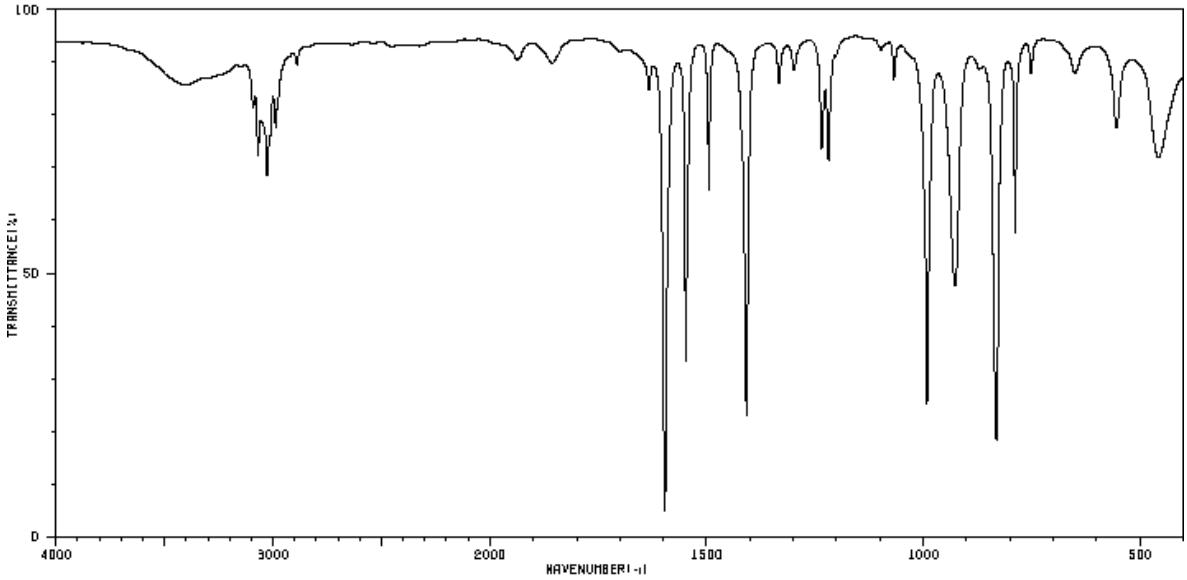


Figure 1b : Spectre I.R. (film liquide) du composé **A**

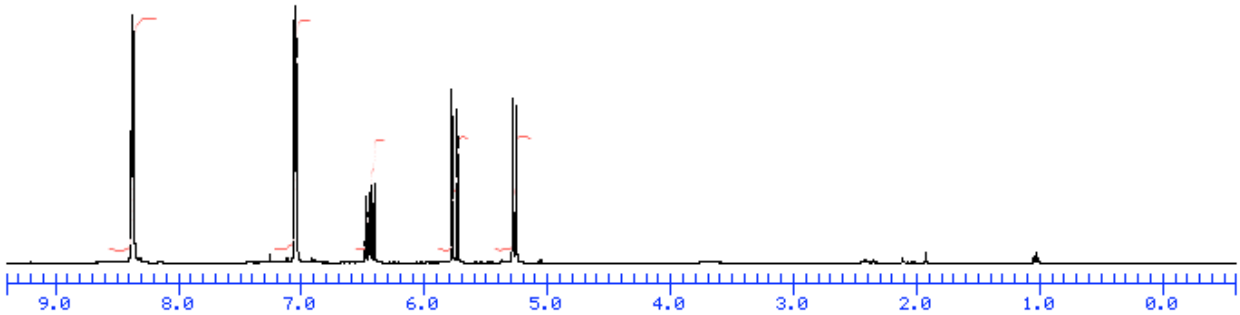
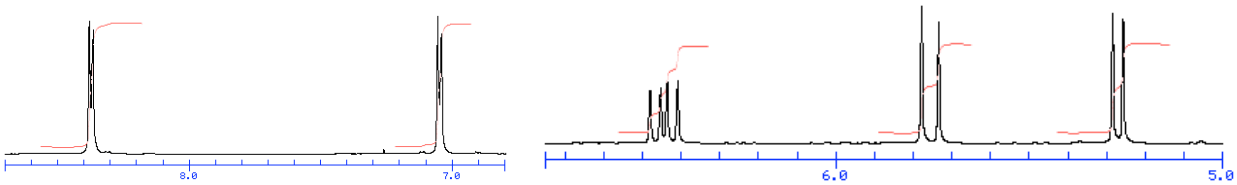


Figure 1c : Spectre RMN ^{1}H du composé **A** (400 MHz, $CDCl_3$)



Figures 1d et 1e : Agrandissements du spectre RMN ^{1}H du composé **A** (400 MHz, $CDCl_3$)

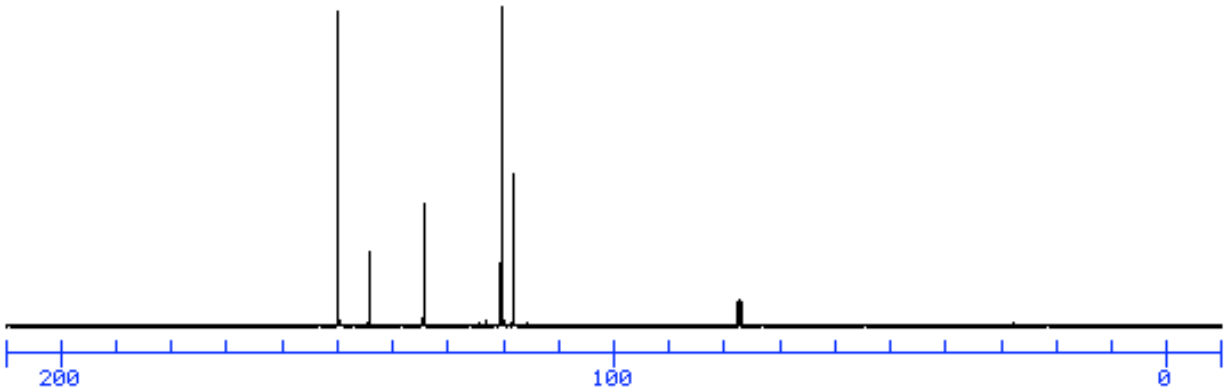


Figure 1f : Spectre RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ du composé **A** (100 MHz, $CDCl_3$)

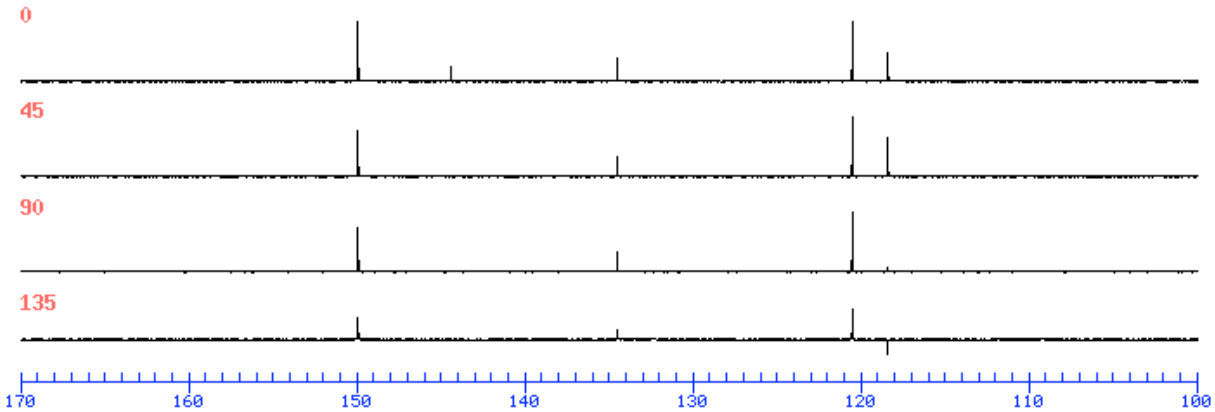


Figure 1g : Spectre RMN DEPT du composé **A** ($CDCl_3$)

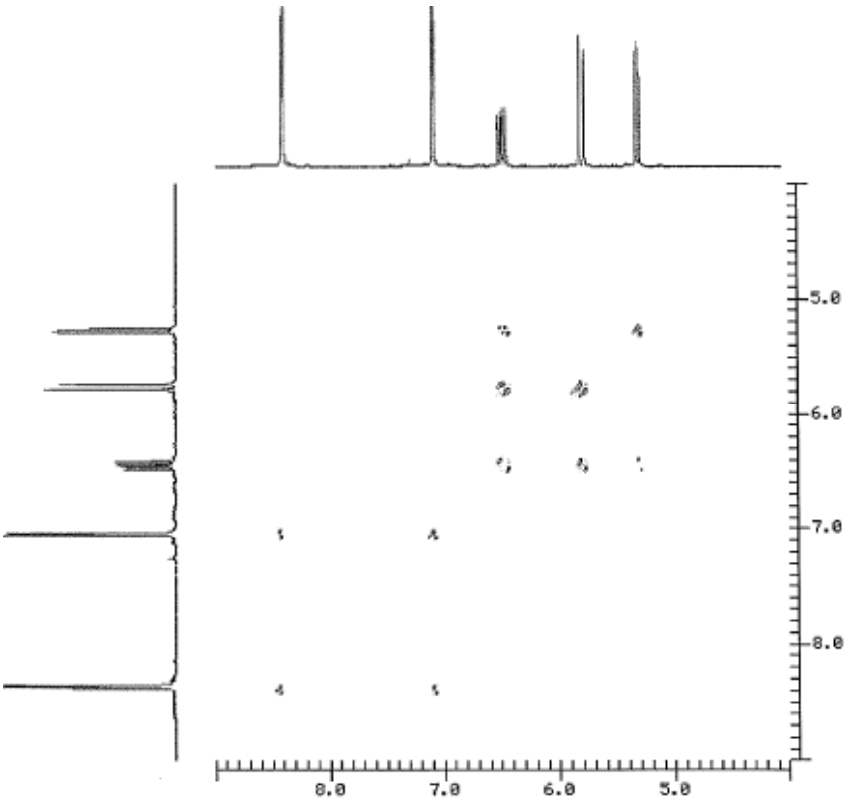


Figure 1h : Spectre COSY ^{1}H-^{1}H du composé **A** ($CDCl_3$)

1) En vous appuyant sur ces données spectroscopiques, proposer une structure pour **A**.
2) Analyser de manière détaillée les différents spectres RMN en attribuant les signaux aux différents noyaux ^{1}H et ^{13}C (les résultats seront présentés de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres).
3) D'après les fréquences indiquées sur les figures 1c à 1f, les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C ont-ils pu être enregistrés sur le même appareil ? Justifier votre réponse.

Problème 2 :

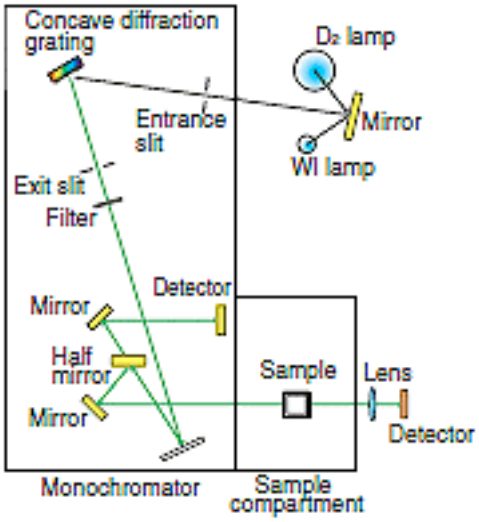


Figure 2a

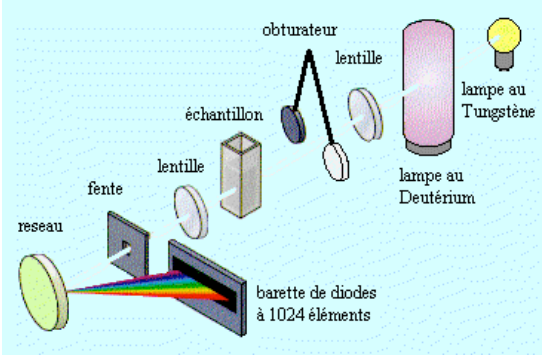


Figure 2b

1) Préciser quels types d'appareils sont représentés sur les figures 2a et 2b. Décrire succinctement les différentes parties.
2) De ces deux appareils, lequel sera le mieux adapté à un couplage avec une chromatographie liquide ? Justifier votre réponse.

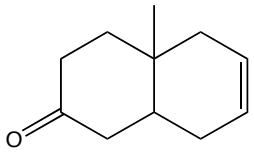
Problème 3 :

On détermine la teneur en calcium dans un échantillon de céréales par absorption atomique.

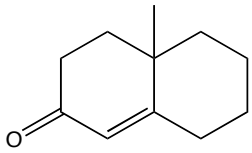
1) Donner le principe de la spectroscopie d'absorption atomique.
2) 5 mL d'une solution de l'échantillon de concentration inconnue sont dilués à 100 mL. L'absorbance mesurée est $A_1 = 0{,}269$. 20 mL d'une solution étalon de concentration en calcium C = 19,430 ppm sont ajoutés à un nouveau prélèvement de 5 mL de la solution de concentration inconnue et le tout est dilué à 100 mL. L'absorbance de cette nouvelle solution est $A_2 = 0{,}924$.
   Calculer la concentration en calcium dans la solution d'échantillon :
   - en ppm,
   - en $mg.L^{-1}$.

Problème 4 :

Les spectres de masse (impact électronique) de deux cétones isomères **I** et **II** dont les structures sont données ci dessous sont représentés sur les figures 4a et 4b.



I



II

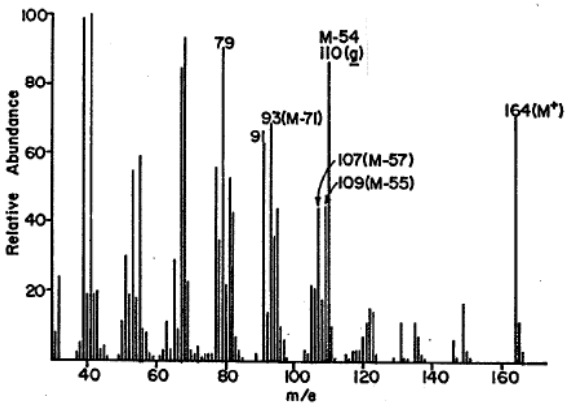


Figure 4a

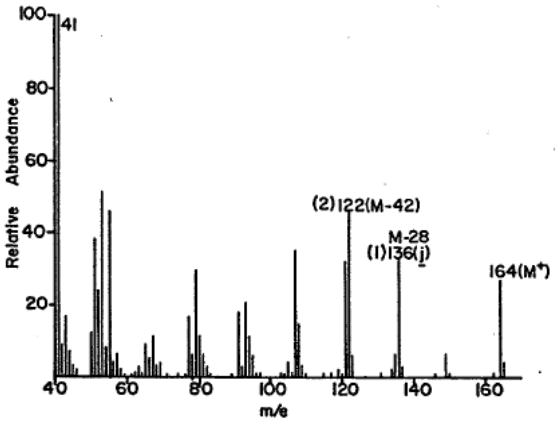


Figure 4b

1) Attribuer à chacune des structures le spectre correspondant. Justifier votre choix en expliquant en particulier la formation des ions fragments à m/z = 110 dans la figure 4a et m/z = 136 dans la figure 4b.
2) Donner succinctement le principe de la méthode d'ionisation utilisée pour enregistrer ces spectres. Quels en sont les principaux avantages et inconvénients ?