Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (ChOr42)

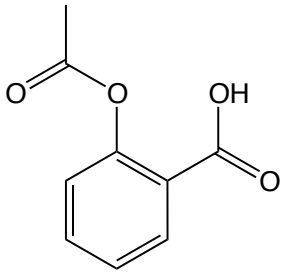
CC – durée : 1h – Vendredi 29 mars 2013

La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge – Exercices 2-3-4 : répondre sur le sujet

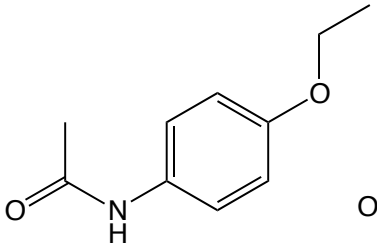
---

<u>Exercice 1</u> (15 min)

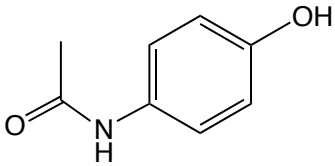
L'aspirine, la phénacétine et le paracétamol sont 3 principes actifs qui présentent des propriétés analgésiques, c'est-à-dire dont l'action est d'éliminer la douleur chez un patient.



aspirine

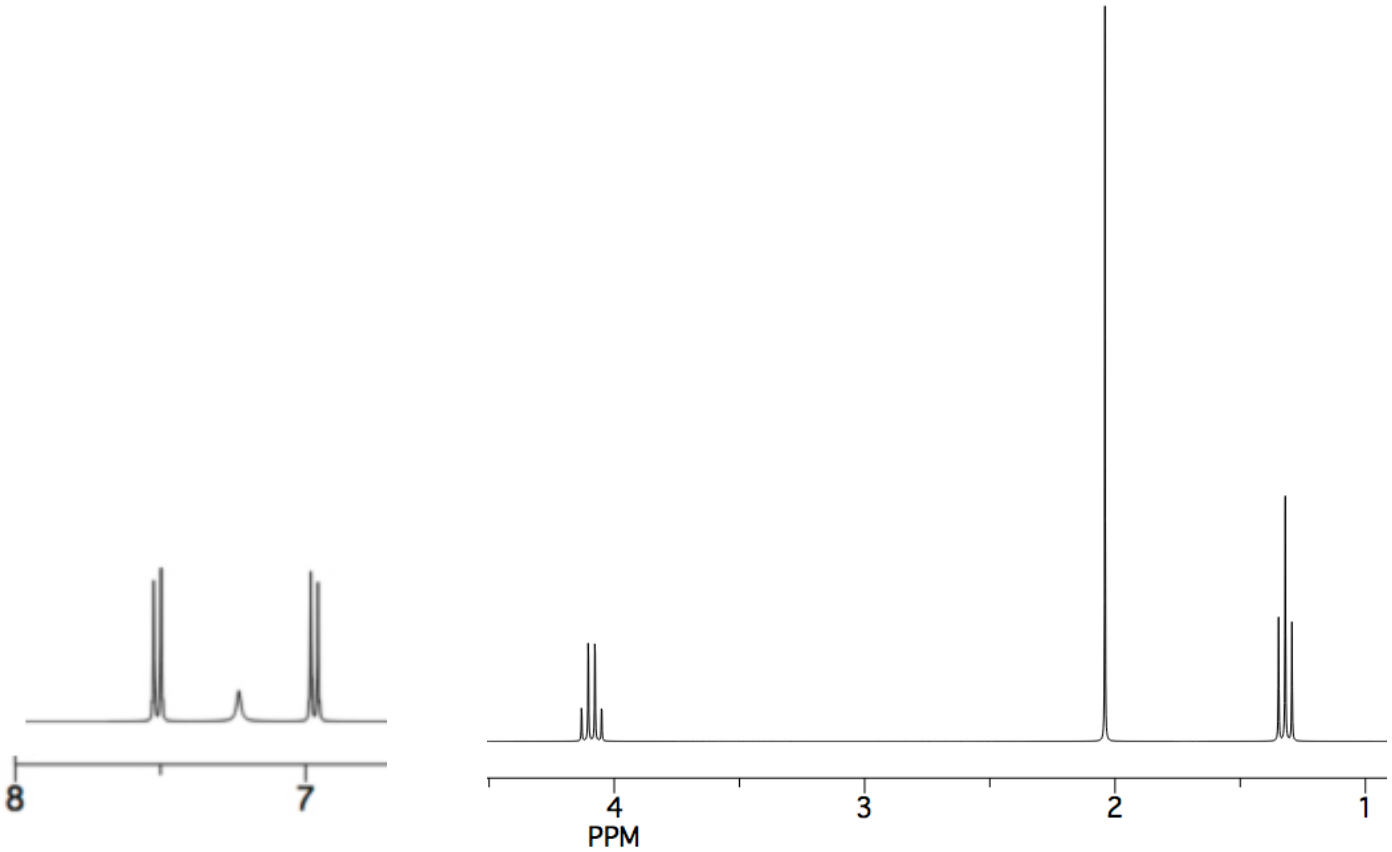


phénacétine



paracétamol

1) Est-il possible de distinguer ces 3 composés par spectroscopie infrarouge ? Justifier.
2) Parmi les trois composés ci-dessus, quel est celui dont le spectre RMN ^{1}H est donné ci-après ? Justifier votre réponse (attribution et multiplicité des signaux).

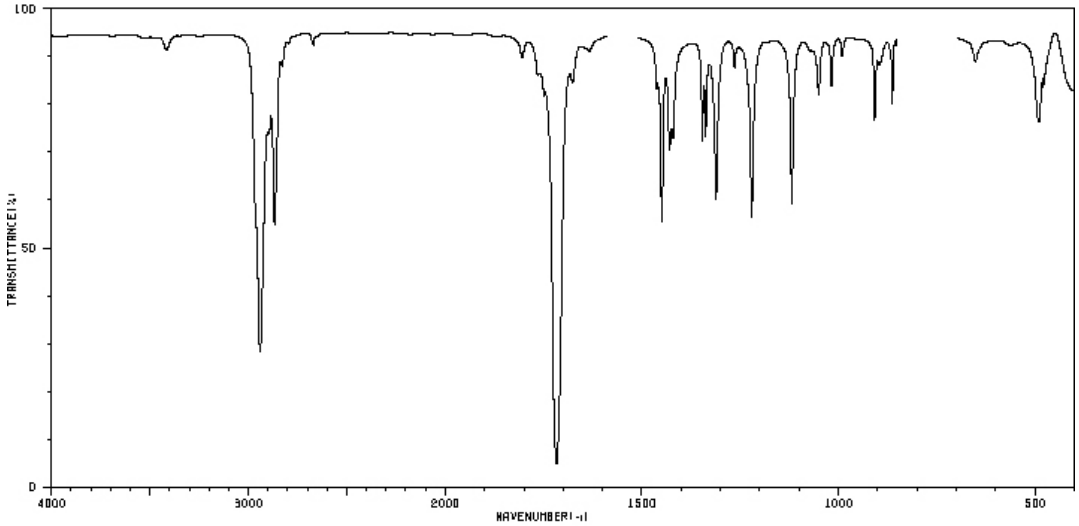


<u>Exercice 2</u> (10 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**

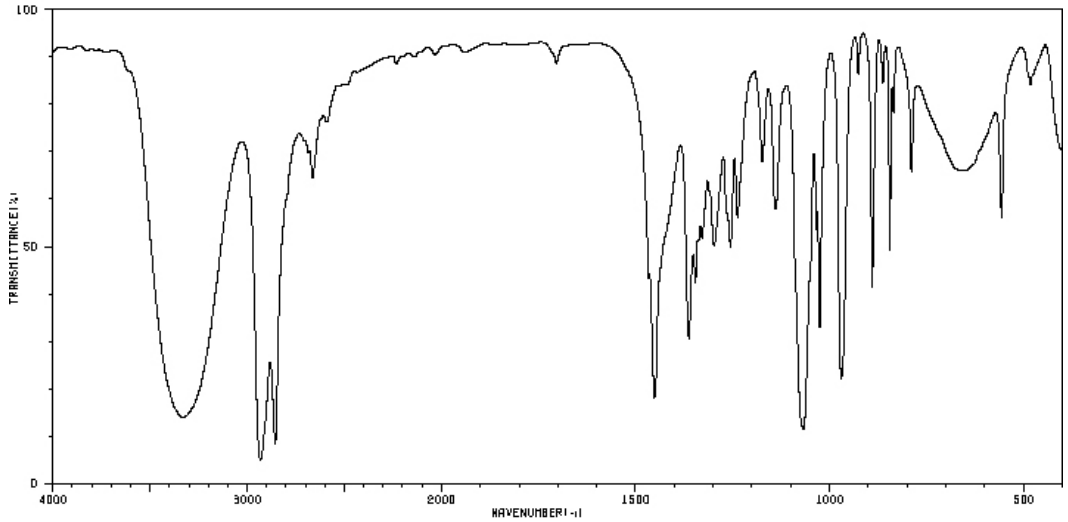
Les spectres infrarouge de l'acide acétique (ou acide éthanoïque), du cyclohexanol et de la cyclohexanone sont reproduits ci-après.

1. Donner la formule semi-développée de chaque composé.
2. Attribuer à chaque composé son spectre en repérant les bandes caractéristiques.

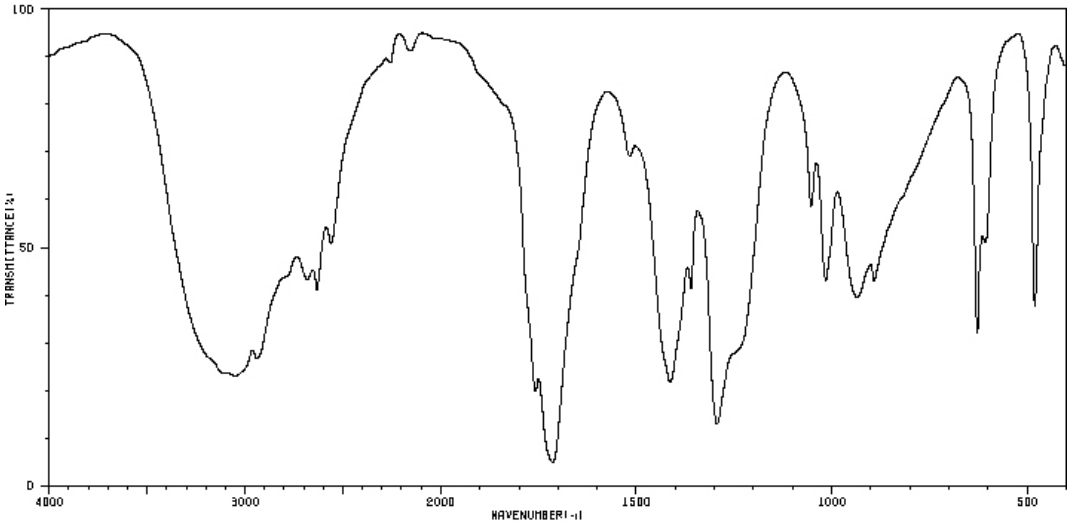
A.



B.



C.



<u>Exercice 3 / Composé A</u> (15 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**

On souhaite identifier un composé **A** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène et chlore. L'étude analytique et spectroscopique de **A** a donné les résultats suivants :

- Analyse élémentaire : % C = 45,07, % H = 6,57, % Cl = 33,33.
- Spectrométrie de masse : l'ion moléculaire apparaît à m/z = 106,5.
- Spectre IR : on observe une bande de vibration très intense à 1724 cm^{-1}.
- Spectre RMN ^1H : δ = 1,61 ppm (doublet, 3H),
  δ = 2,33 ppm (singulet, 3H),
  δ = 4,32 ppm (quadruplet, 1H).

<u>Données</u> : masses atomiques ($g.mole^{-1}$) : C = 12 ; H = 1 ; Cl = 35,5 ; O = 16

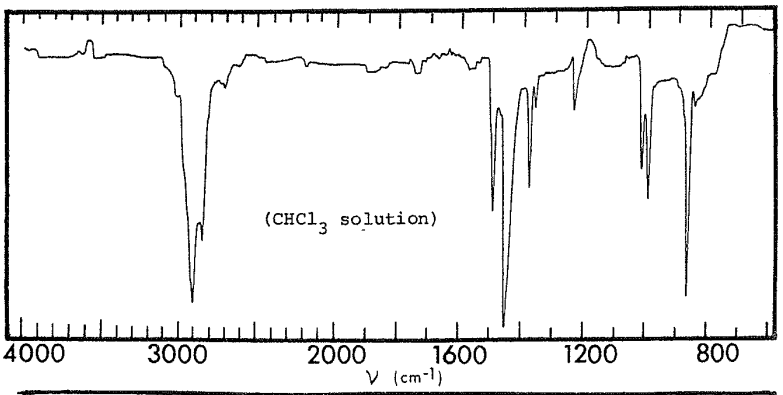
1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) de **A**.

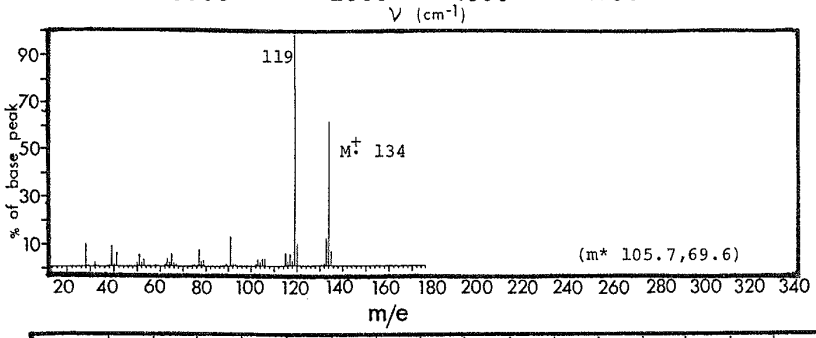
2) Calculer le nombre d'insaturation (DBE).

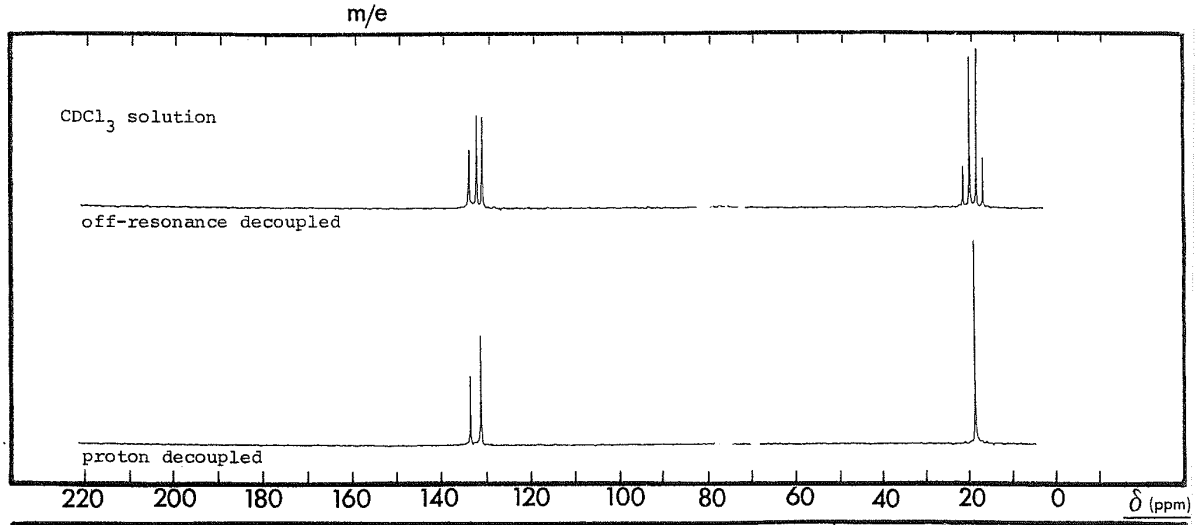
3) A partir des données infrarouge, déduire la(les) fonction(s) possibles pour **A**.

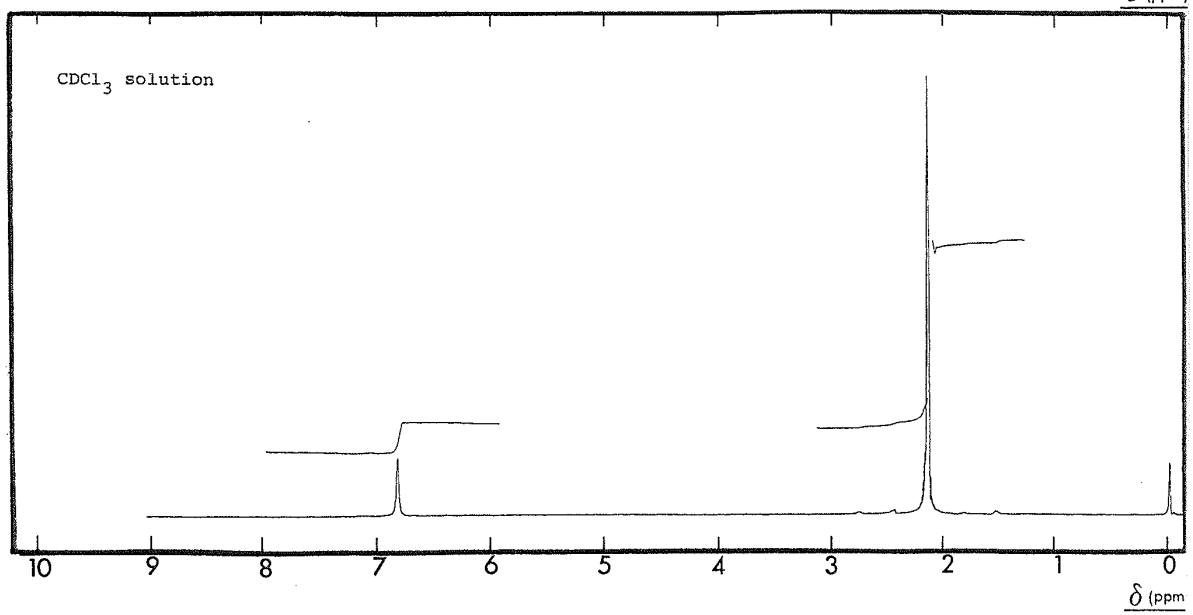
4) Interpréter le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer la formule semi-développée de **A**.

<u>Exercice 4 / Composé B</u> (15 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**









A partir des analyses précédentes :

1. Préciser sur chaque spectre la technique utilisée (analyse élémentaire, spectrométrie de masse, spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge, RMN ^{1}H, RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ ou RMN ^{13}C).

2. Proposer pour le composé **B** de formule brute $C_{10}H_{14}$ une structure en accord avec les analyses réalisées. Justifier votre réponse en détaillant l'information apportée par chaque technique. Pour les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C non découplé du proton, attribuer **chaque** pic et justifier la multiplicité de **tous** les signaux.

3. A quel composé correspond le signal à 0 ppm sur le spectre RMN ^{1}H ? Donner sa formule semi-développée.

Correction

Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (ChOr42)

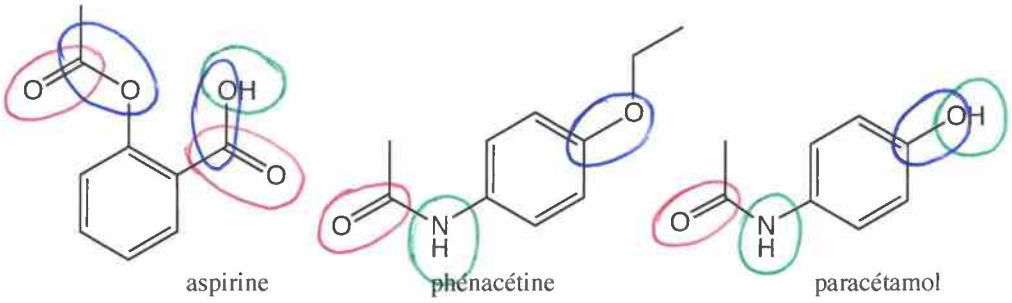
CC – durée : 1h – Vendredi 29 mars 2013

La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge – Exercices 2-3-4 : répondre sur le sujet

---

Exercice 1 (15 min)

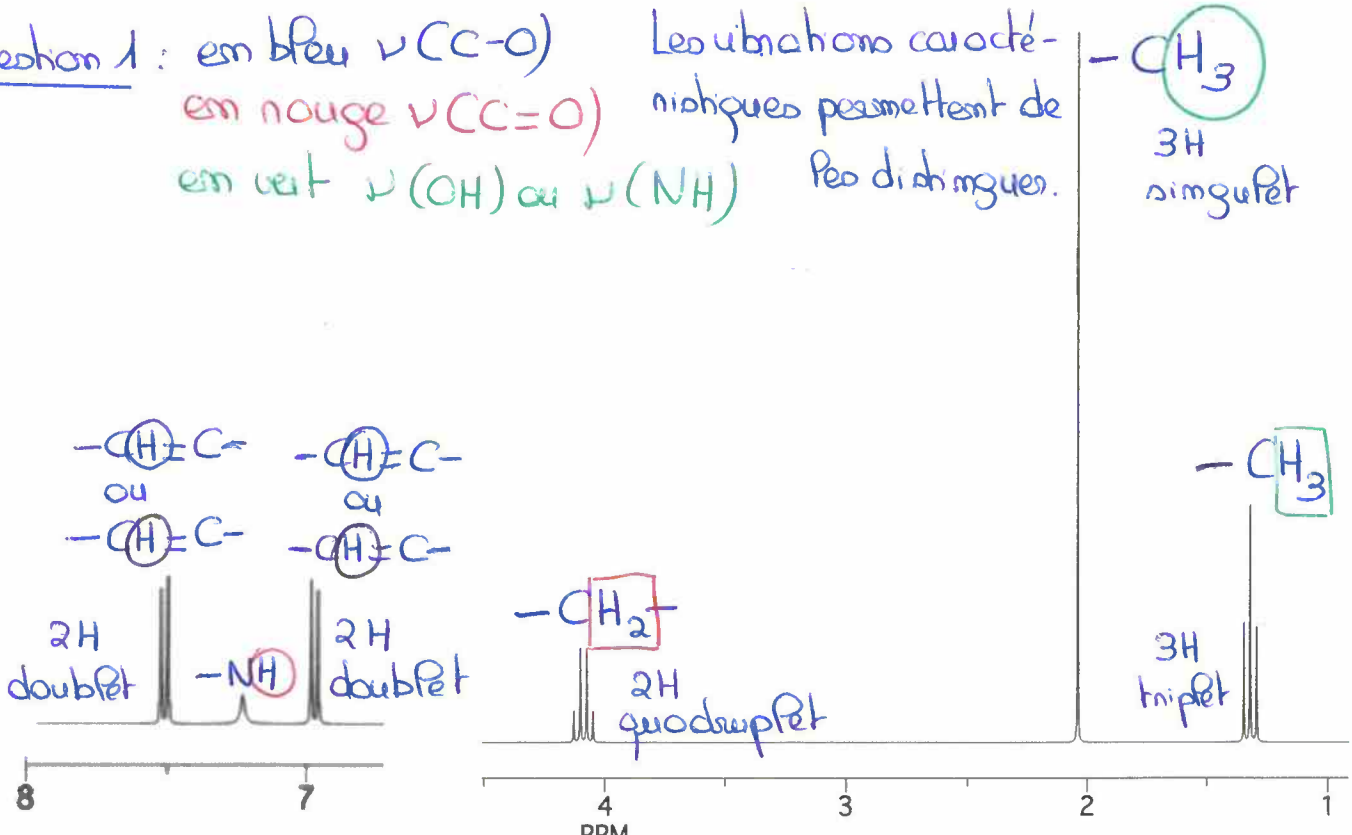
L'aspirine, la phénacétine et le paracétamol sont 3 principes actifs qui présentent des propriétés analgésiques, c'est-à-dire dont l'action est d'éliminer la douleur chez un patient.

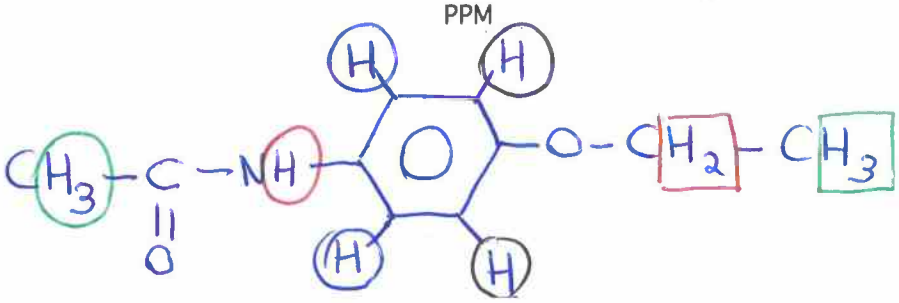


1) Est-il possible de distinguer ces 3 composés par spectroscopie infrarouge ? Justifier. OUI
2) Parmi les trois composés ci-dessus, quel est celui dont le spectre RMN ^1H est donné ci-après ? Justifier votre réponse (attribution et multiplicité des signaux).

Question 1 : en bleu ν(C-O)
en rouge ν(C=O)
en vert ν(OH) ou ν(NH)

Les vibrations caractéristiques permettent de les distinguer.





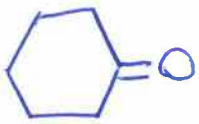
phénacétine

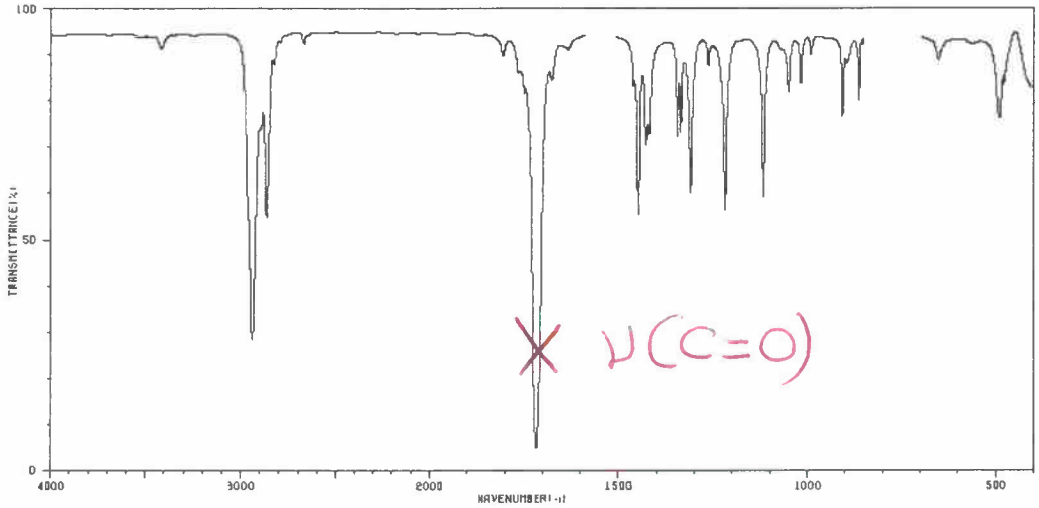
Exercice 2 (10 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**

Les spectres infrarouge de l'acide acétique (ou acide éthanoïque), du cyclohexanol et de la cyclohexanone sont reproduits ci-après.

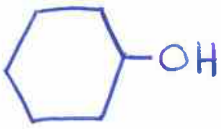
1. Donner la formule semi-développée de chaque composé.
2. Attribuer à chaque composé son spectre en repérant les bandes caractéristiques.

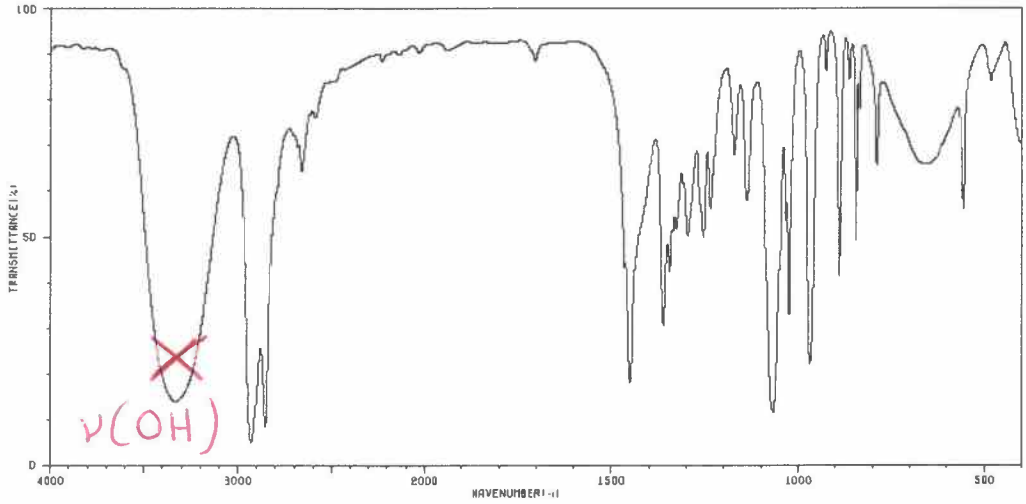
A.



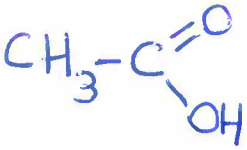


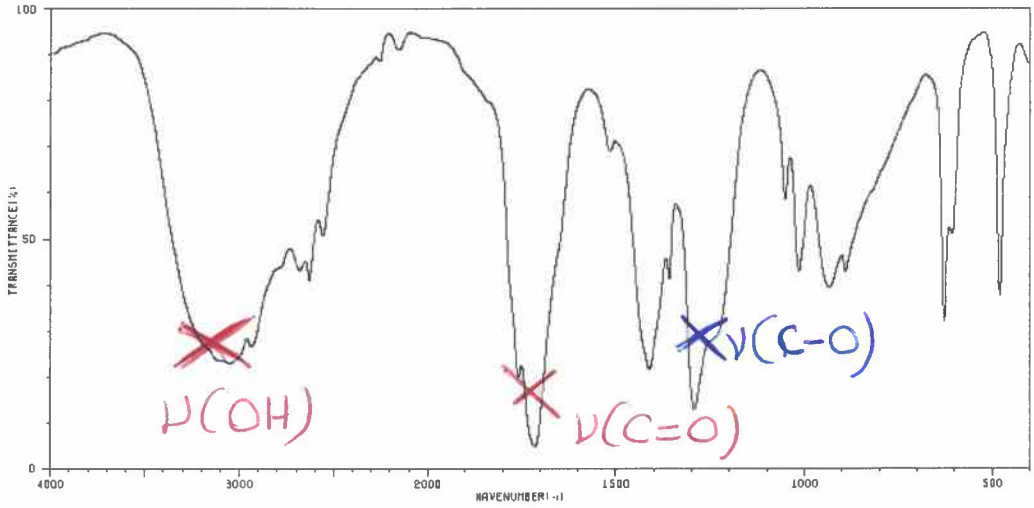
B.





C.





Exercice 3 / Composé A (15 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**

On souhaite identifier un composé **A** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène et chlore. L'étude analytique et spectroscopique de **A** a donné les résultats suivants :

- Analyse élémentaire : % C = 45,07, % H = 6,57, % Cl = 33,33.
- Spectrométrie de masse : l'ion moléculaire apparaît à m/z = 106,5.
- Spectre IR : on observe une bande de vibration très intense à 1724 cm^{-1}.
- Spectre RMN ^1H : δ = 1,61 ppm (doublet, 3H),
  δ = 2,33 ppm (singulet, 3H),
  δ = 4,32 ppm (quadruplet, 1H).

Données : masses atomiques ($g.mole^{-1}$) : C = 12 ; H = 1 ; Cl = 35,5 ; O = 16

1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) de **A**. $C_xH_yO_zCl_w$

$$\%C = \frac{12x}{106,5} \times 100 = 45,07\%$$

$$\%Cl = \frac{35,5w}{106,5} \times 100 = 33,33\%$$

$$\%H = \frac{y}{106,5} \times 100 = 6,57\%$$

$$\%O = 100 - 45,07 - 6,57 - 33,33 = 15,03\%$$

$$\boxed{C_4H_7O_1Cl_1}$$

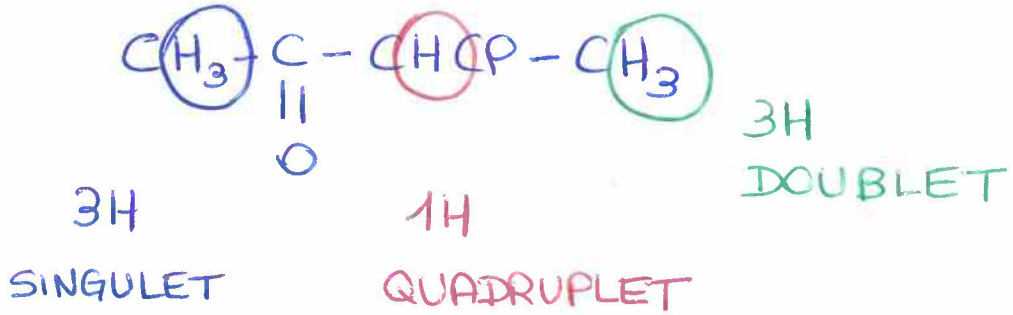
2) Calculer le nombre d'insaturation (DBE).

$$DBE = \frac{2 \times 4 - 7 - 1 + 2}{2} = 1$$

3) A partir des données infrarouge, déduire la(les) fonction(s) possibles pour **A**.

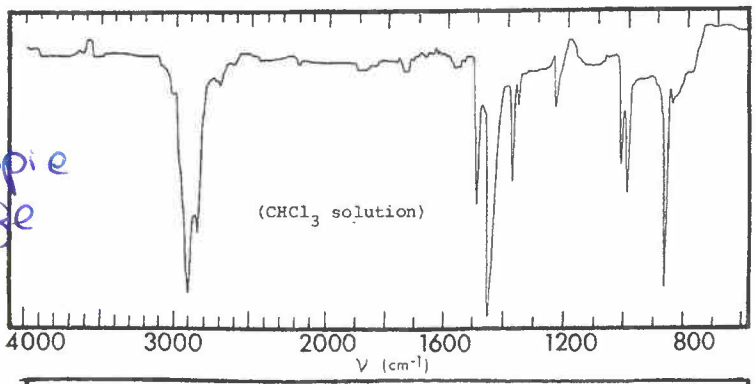
bande à 1724 cm^{-1} = ν(C=O)

4) Interpréter le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer la formule semi-développée de **A**.

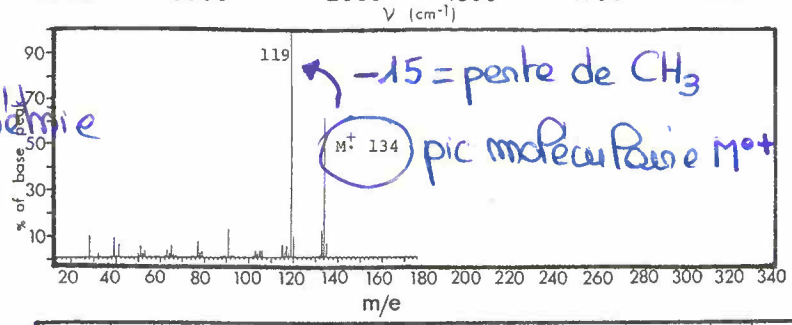


Exercice 4 / Composé B (15 min) **RÉDIGER SUR LE SUJET**

Spectroscopie Infrarouge



Spectrométrie de masse

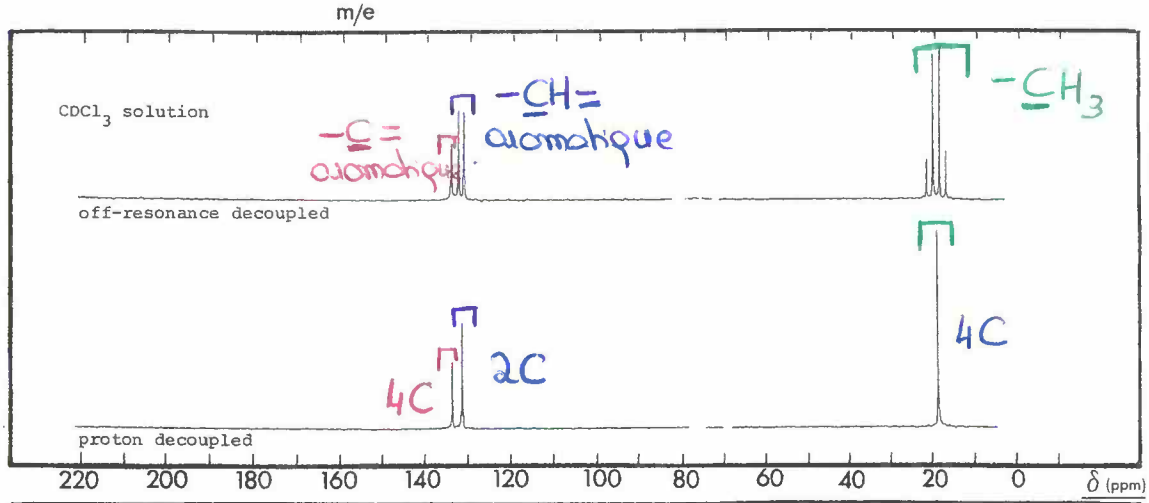


−15 = perte de CH_3

pic moléculaire $M^{\cdot+}$

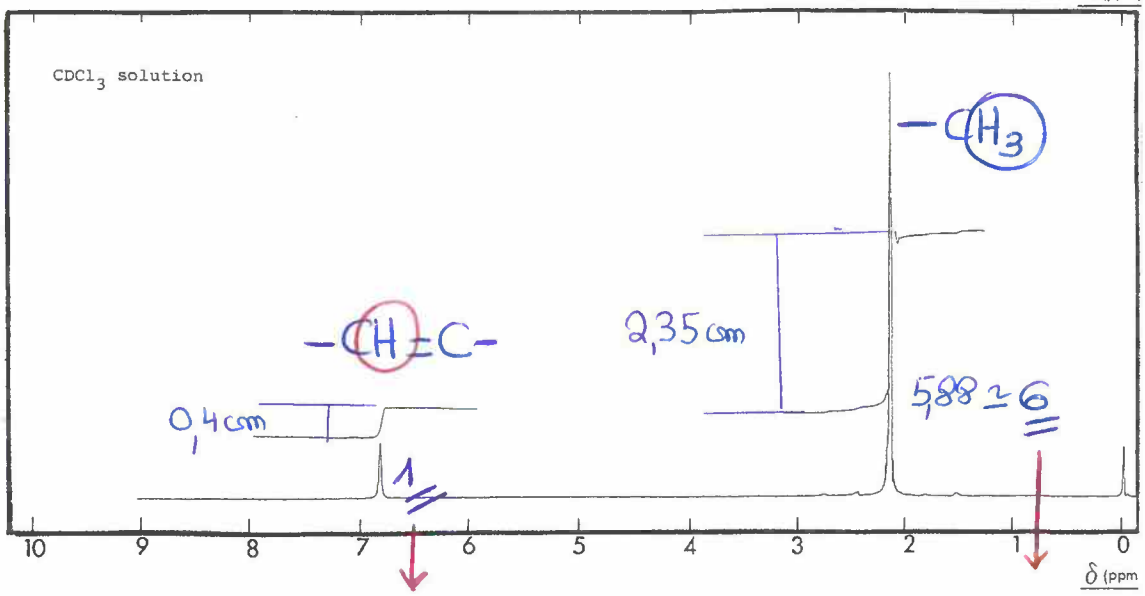
RMN ^{13}C

RMN $^{13}C\{^1H\}$



Remarque en bas de page

RMN ^1H



2H 12H

Remarque: $^{13}C\{^1H\}$: en ^{13}C, l'intensité des C quaternaires (= sans H) est toujours plus faible que prévu.

A partir des analyses précédentes :

1. Préciser sur chaque spectre la technique utilisée (analyse élémentaire, spectrométrie de masse, spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge, RMN ^1H, RMN $^{13}C\{^1H\}$ ou RMN ^{13}C).
2. Proposer pour le composé **B** de formule brute $C_{10}H_{14}$ une structure en accord avec les analyses réalisées. Justifier votre réponse en détaillant l'information apportée par chaque technique. Pour les spectres de RMN ^1H et ^{13}C non découplé du proton, attribuer **chaque** pic et justifier la multiplicité de **tous** les signaux.
3. A quel composé correspond le signal à 0 ppm sur le spectre RMN ^1H ? Donner sa formule semi-développée.

$C_{10}H_{14}$ $\quad DBE = \frac{2 \times 10 - 14 + 2}{2} = 4 \Rightarrow$

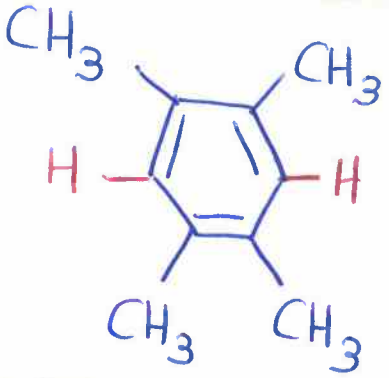
IR $\Rightarrow$ ν(CH) de CH_3 et $CH_{aromatiques} \simeq 2900\ cm^{-1}$

MASSE $\Rightarrow$ $134 - 119 = 15$ = perte de CH_3
donc la molécule contient des méthyles

RMN ^1H $\Rightarrow$ La molécule est symétrique.

RMN ^{13}C $\Rightarrow$ cf spectres page précédente

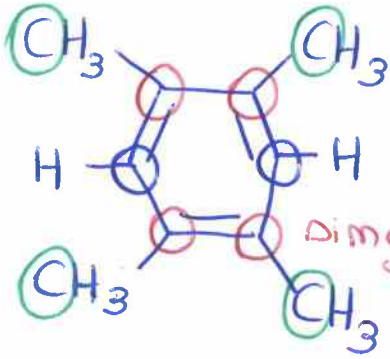
^1H



12H SINGULET

2H SINGULET

^{13}C



quadruplet

doublet

singulet

3 signaux

$^{13}C\{^1H\}$

1 singulet / 4C

1 doublet / 2C

1 singulet / 4C