# Licence Sciences et Techniques – L2
# Techniques spectroscopiques (ChOr42)

---

## CC – durée : 1h – Mercredi 1 mars 2017

***La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.***
***Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN $^{1}H$ – Répondre sur le sujet***

| **Nom :** | **Prénom :** |
|---|---|

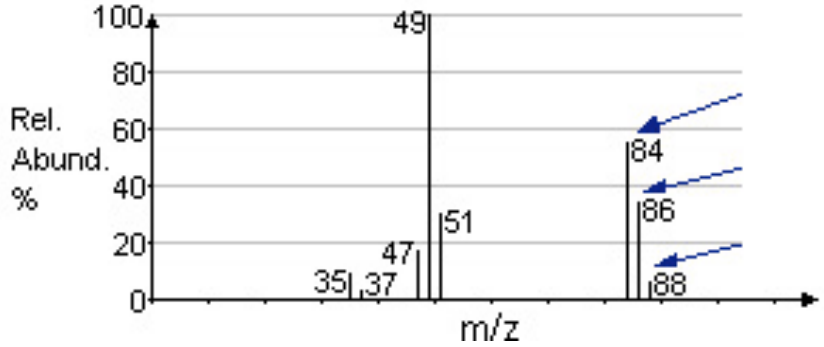
**Exercice 1 (4 points)**

Indiquer par une croix la bonne réponse.

| | VRAI | FAUX |
|---|---|---|
| Le butanal ne présente aucune bande d'absorption en UV-visible. | | |
| La transition n→π* de la propanone est caractérisée par une bande d'absorption à 280 nm. La but-3-èn-2-one a dans son spectre une bande équivalente et qui se situe à la même longueur d'onde. | | |
| La position de 2 susbtituants présents sur un cycle aromatique peut-être déterminé par spectroscopie infrarouge. | | |
| Il est possible d'observer les liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge. | | |
| Le $^{13}C$ est un des 2 isotopes stables du carbone. | | |
| Le spectre RMN $^{13}C$ non découplé du proton du 2-méthyl propane est caractérisé par la présence de 2 singulets. | | |
| En spectrométrie de masse, si l'amas isotopique du pic moléculaire d'un composé halogéné a comme intensités relatives (2-1-2) alors le composé contient deux atomes de chlore. | | |
| En spectrométrie de masse, les espèces observées sont uniquement des espèces chargées. | | |

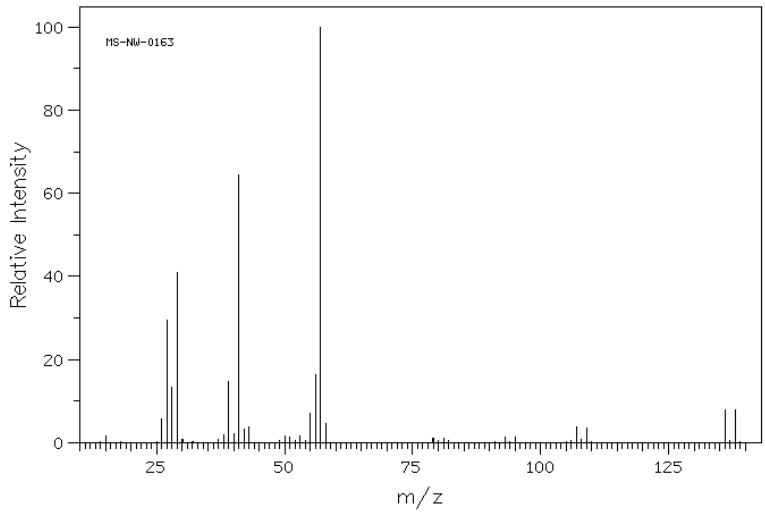
**Exercice 2 (1,5 points)**

Soit le spectre de masse du dichlorométhane.
Préciser à côté de chaque flèche la formule du composé correspondant.



**Exercice 3 (5 points)**

Soit un composé de formule brute $C_xH_yX$.




| m/z | intensité relative |
|---|---|
| 26.0 | 5.7 |
| 27.0 | 29.4 |
| 28.0 | 13.3 |
| 29.0 | 40.9 |
| 38.0 | 2.0 |
| 39.0 | 14.8 |
| 40.0 | 2.2 |
| 41.0 | 64.5 |
| 42.0 | 3.2 |
| 43.0 | 3.9 |
| 50.0 | 1.6 |
| 51.0 | 1.4 |
| 53.0 | 1.5 |
| 55.0 | 7.2 |
| 56.0 | 16.4 |
| 57.0 | 100.0 |
| 58.0 | 4.6 |
| 79.0 | 1.0 |
| 81.0 | 1.0 |
| 93.0 | 1.4 |
| 95.0 | 1.3 |
| 107.0 | 3.7 |
| 109.0 | 3.6 |
| 136.0 | 7.9 |
| 138.0 | 7.8 |

*Masses molaires atomiques en g.mol$^{-1}$ :*
*F : 19 ; Cl : 35,453 (2 isotopes 100/32,5) ; Br : 80 (2 isotopes 100/98) ; I : 127*

Spectrométrie de masse

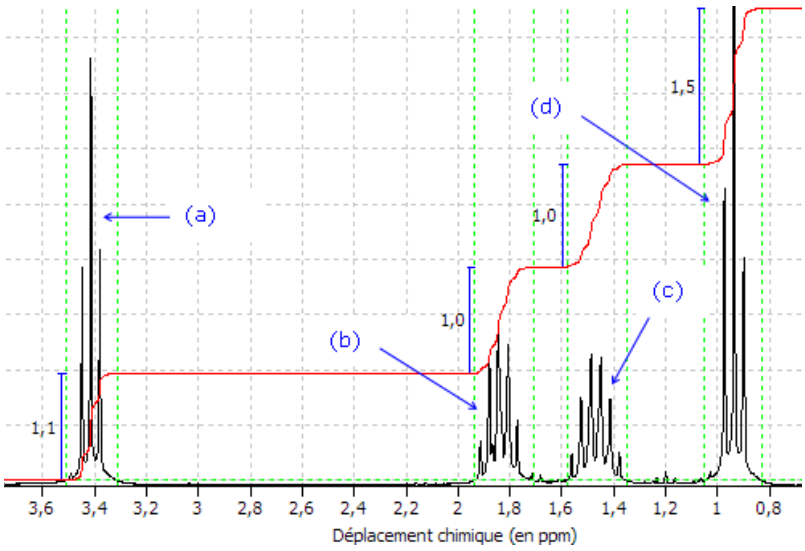
- Equation générale de la réaction d'ionisation :
- Valeur m/z du pic de base :
- Valeur m/z du pic moléculaire M :
- A quelle espèce correspond le pic à M+2 ?
- Au regard du spectre de masse, quel est l'halogène présent dans cette molécule ? ☐ **F** ☐ **Cl** ☐ **Br** ☐ **I**

Spectroscopie RMN $^1$H

A partir de la RMN $^1$H et de la spectrométrie de masse, quelle est la formule semi développée du composé ?

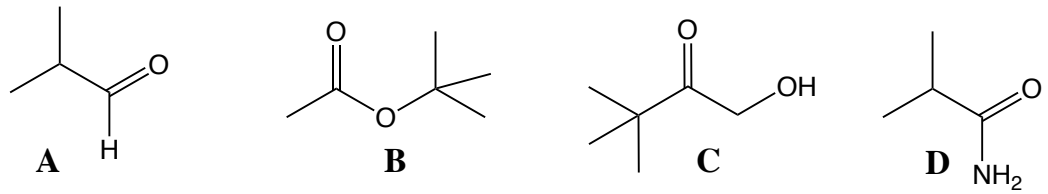
| | | |
|---|---|---|
| $C_xH_yX$ où | x = | y = |

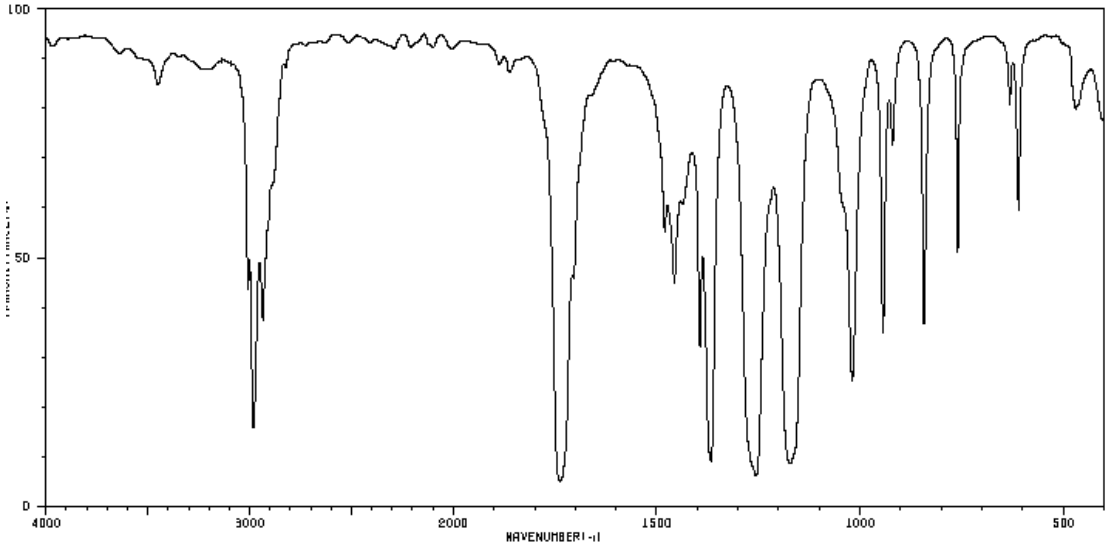
Interpréter le spectre RMN $^1$H (attribution et multiplicité des signaux notés **a**, **b**, **c** et **d** sur le spectre).

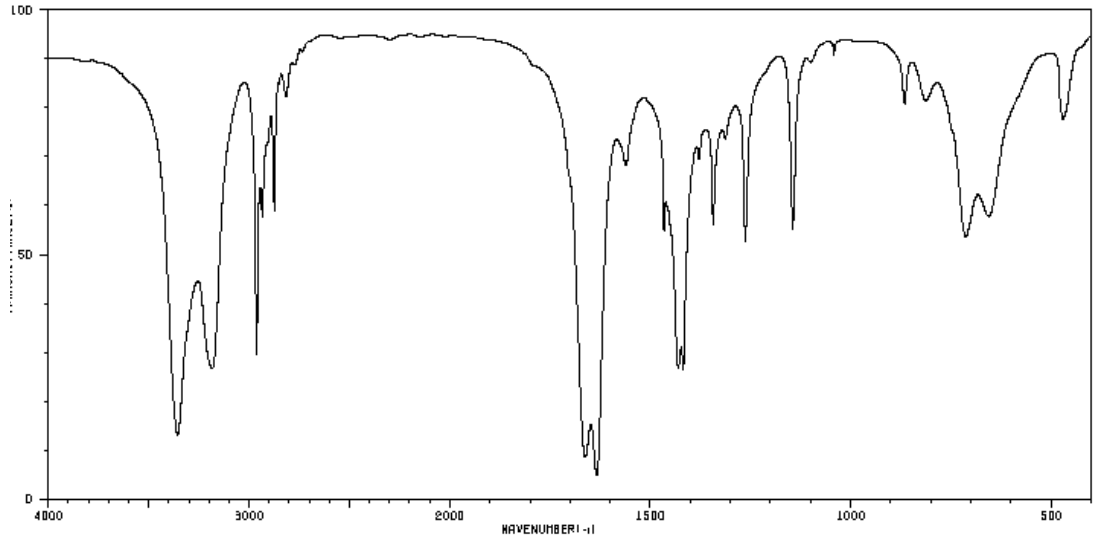


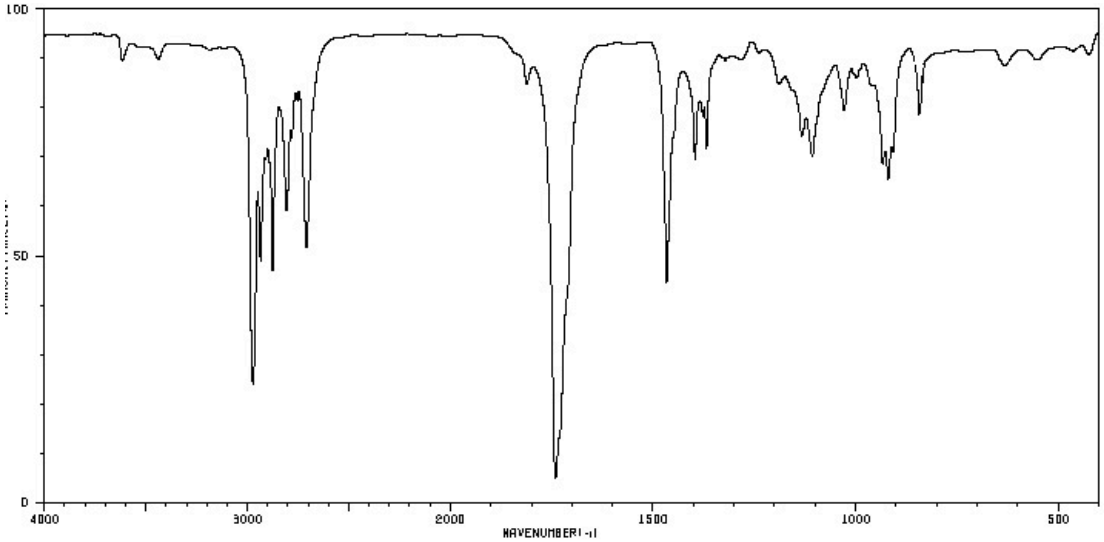
**Exercice 4** (4,5 points)

a) Attribuer à **trois** des quatre composés suivants son spectre infrarouge en indiquant sur chaque spectre la(les) bande(s) caractéristique(s).

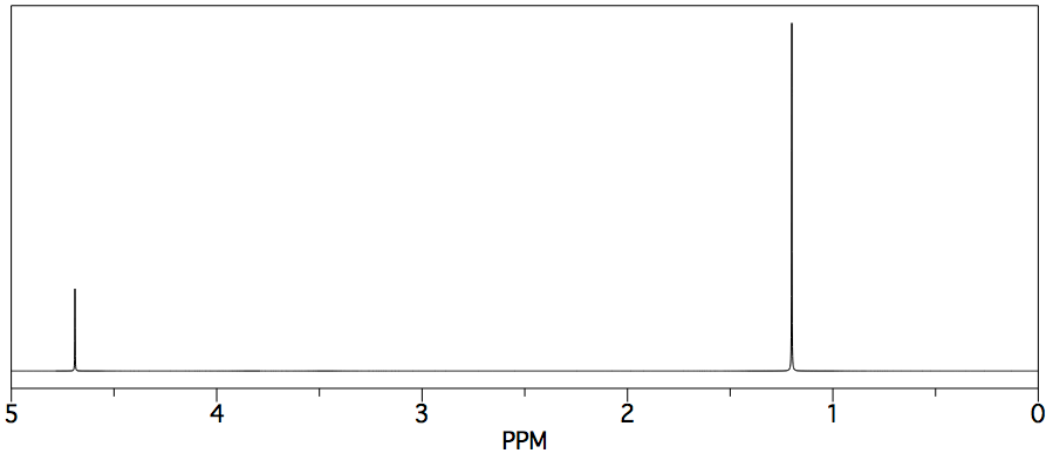


b) Le spectre RMN $^1H$ des composés **A**, **B** et **C** ont été réalisés dans $CDCl_3$. Pour l'un des trois composés, quand on ajoute une goutte d'eau lourde dans le tube RMN, on observe la disparition d'un pic. Le spectre ainsi obtenu est donné ci-dessous.



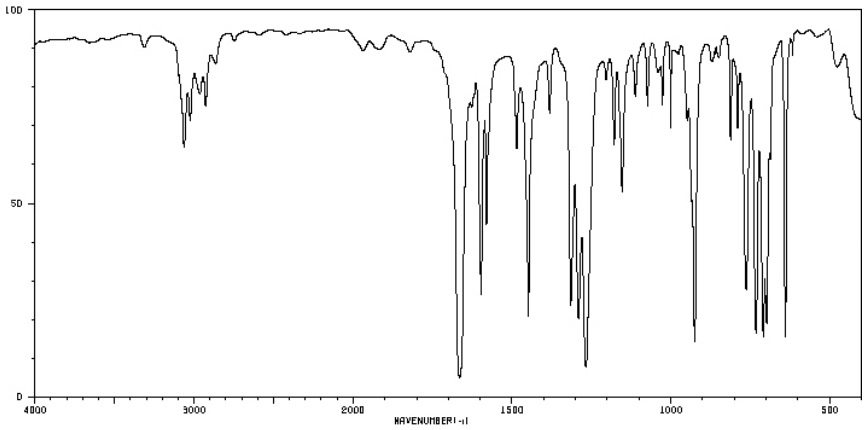

$^1H$ ($CDCl_3$+$D_2O$)

- A quel produit correspond ce spectre ? ☐ **A** ☐ **B** ☐ **C** (cocher la bonne réponse)
- Justifier votre réponse par une équation :

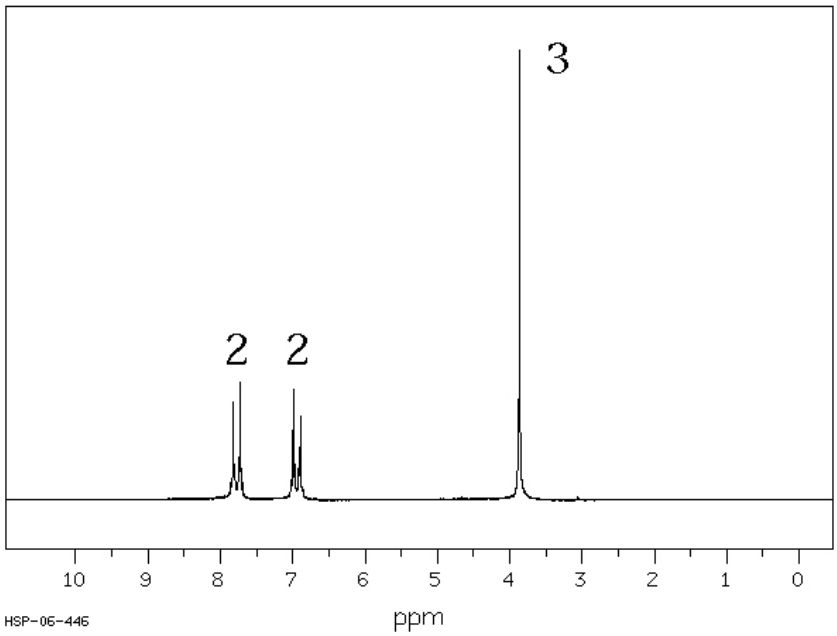
**<u>Exercice 5</u>** (5 points)

Soit un composé **A** de formule brute $\mathbf{C_{15}H_{14}O_3}$.

Spectre infrarouge

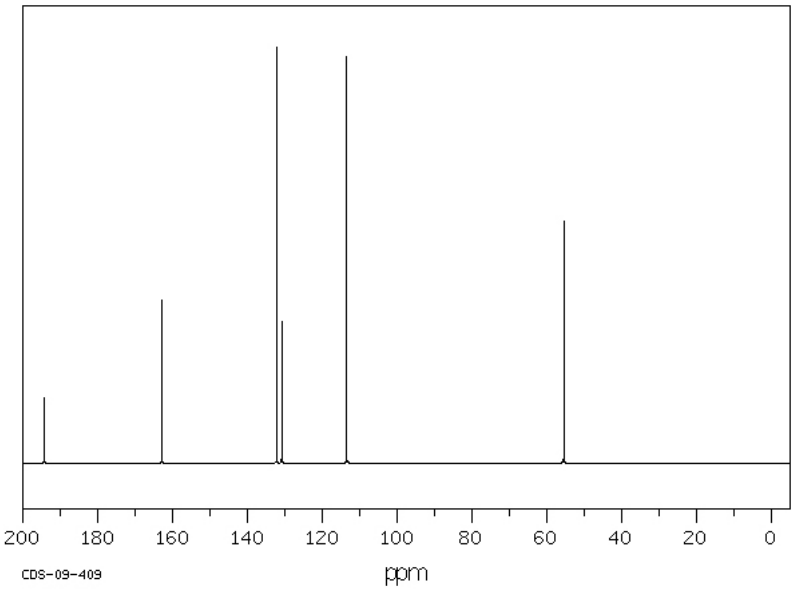



RMN $^1H$ 90 MHz / $CDCl_3$



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

/ $CDCl_3$




- Calculer le nombre d'insaturations (DBE) (calcul) :

- Interpréter les données infrarouge :

- Interpréter le spectre RMN $^{1}H$ (attribution et multiplicité des signaux) et, à partir de l'ensemble des données, donner la formule semi-développée de **A** :

- En RMN $^{13}C$ non découplé du proton, on obtient les allures suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 194 ppm / singulet | 163 ppm / singulet | 132 ppm / doublet |
| 131 ppm / singulet | 114 ppm / doublet | 55 ppm / quadruplet |

Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés.

# Licence Sciences et Techniques – L2
# Techniques spectroscopiques (ChOr42)

---

## CC – durée : 1h – Mercredi 1 mars 2017

*La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.*
*Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN $^{1}H$ – Répondre sur le sujet*

| **Nom :** | **Prénom :** |
|---|---|
| | |

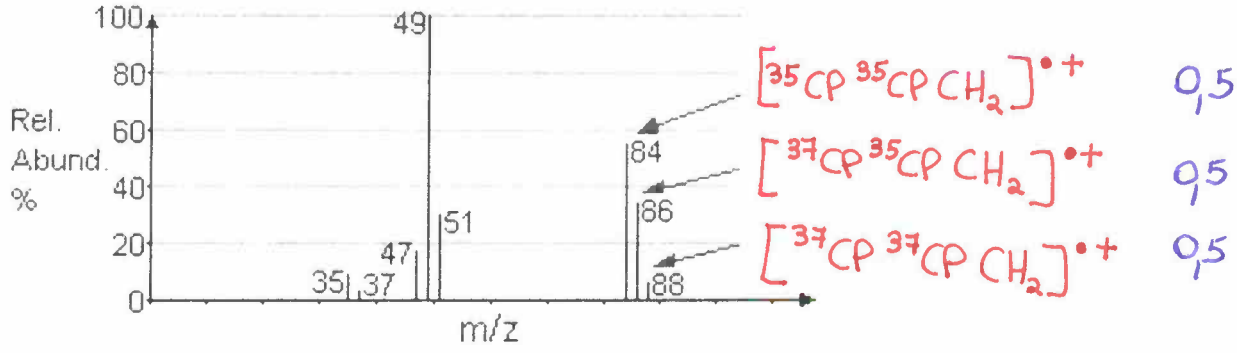
**Exercice 1 (4 points)** 0,5×8

Indiquer par une croix la bonne réponse.

| | VRAI | FAUX |
|---|---|---|
| Le butanal ne présente aucune bande d'absorption en UV-visible. | | X |
| La transition n→π* de la propanone est caractérisée par une bande d'absorption à 280 nm. La but-3-èn-2-one a dans son spectre une bande équivalente et qui se situe à la même longueur d'onde. | | X |
| La position de 2 susbtituants présents sur un cycle aromatique peut-être déterminé par spectroscopie infrarouge. | X | |
| Il est possible d'observer les liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge. | X | |
| Le $^{13}C$ est un des 2 isotopes stables du carbone. | X | |
| Le spectre RMN $^{13}C$ non découplé du proton du 2-méthyl propane est caractérisé par la présence de 2 singulets. | | X |
| En spectrométrie de masse, si l'amas isotopique du pic moléculaire d'un composé halogéné a comme intensités relatives (2-1-2) alors le composé contient deux atomes de chlore. | | X |
| En spectrométrie de masse, les espèces observées sont uniquement des espèces chargées. | X | |

**Exercice 2 (1,5 points)**

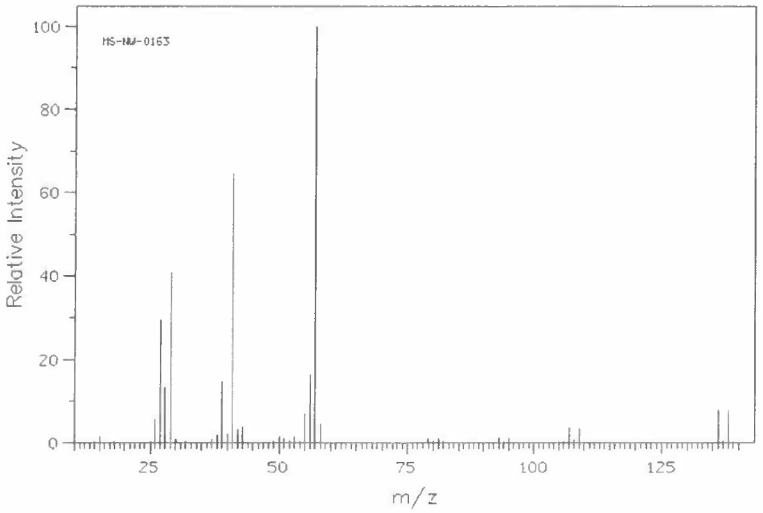
Soit le spectre de masse du dichlorométhane.
Préciser à côté de chaque flèche la formule du composé correspondant.




pas • ou pas + ou pas •+
↓ ↓ ↓
-0,25 -0,25 -0,25

## Exercice 3 (5 points)

Soit un composé de formule brute $C_xH_yX$.




| m/z | intensité relative |
|---|---|
| 26.0 | 5.7 |
| 27.0 | 29.4 |
| 28.0 | 13.3 |
| 29.0 | 40.9 |
| 38.0 | 2.0 |
| 39.0 | 14.8 |
| 40.0 | 2.2 |
| 41.0 | 64.5 |
| 42.0 | 3.2 |
| 43.0 | 3.9 |
| 50.0 | 1.6 |
| 51.0 | 1.4 |
| 53.0 | 1.5 |
| 55.0 | 7.2 |
| 56.0 | 16.4 |
| 57.0 | 100.0 |
| 58.0 | 4.6 |
| 79.0 | 1.0 |
| 81.0 | 1.0 |
| 93.0 | 1.4 |
| 95.0 | 1.3 |
| 107.0 | 3.7 |
| 109.0 | 3.6 |
| 136.0 | 7.9 |
| 138.0 | 7.8 |

*Masses molaires atomiques en g.mol$^{-1}$ :*
*F : 19 ; Cl : 35,453 (2 isotopes 100/32,5) ; Br : 80 (2 isotopes 100/98) ; I : 127*

### Spectrométrie de masse

0,5 - Equation générale de la réaction d'ionisation : $M + 1e^- \longrightarrow M^{\bullet +} + 2e^-$ −0,25 par erreur

0,5 - Valeur m/z du pic de base : 57

0,5 - Valeur m/z du pic moléculaire M : 136

0,5 - A quelle espèce correspond le pic à M+2 ? $[C_2H_yBr]^{\bullet +}$

0,5 - Au regard du spectre de masse, quel est l'halogène présent dans cette molécule ? ☐ **F** ☐ **Cl** ☒ **Br** ☐ **I**

### Spectroscopie RMN $^1$H

A partir de la RMN $^1$H et de la spectrométrie de masse, quelle est la formule semi développée du composé ?

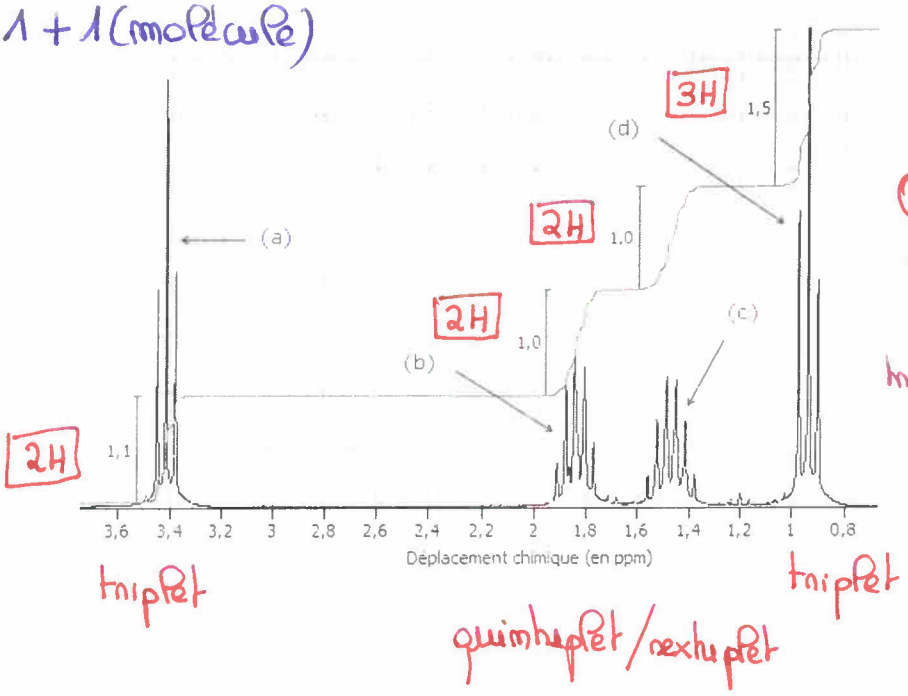
0,5

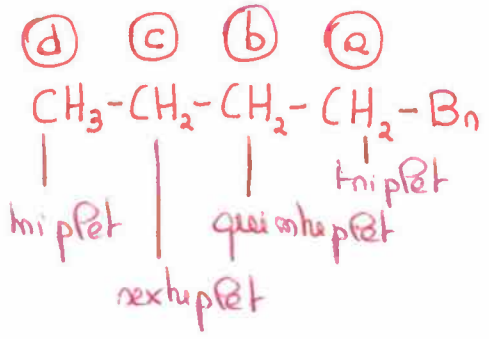
| $C_xH_yX$ où | x = 4 | y = 9 |
|---|---|---|

(2×0,25)

Interpréter le spectre RMN $^1$H (attribution et multiplicité des signaux notés **a**, **b**, **c** et **d** sur le spectre).

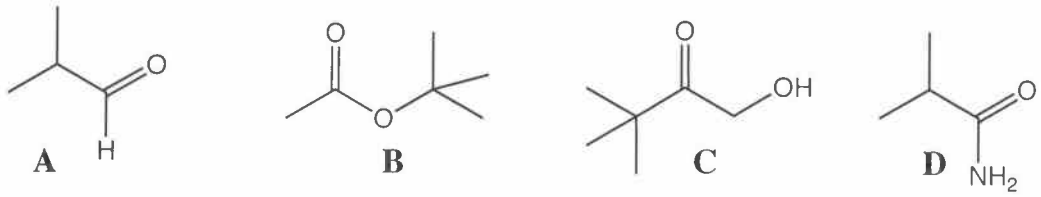
1 + 1 (molécule)



**Exercice 4** (4,5 points)

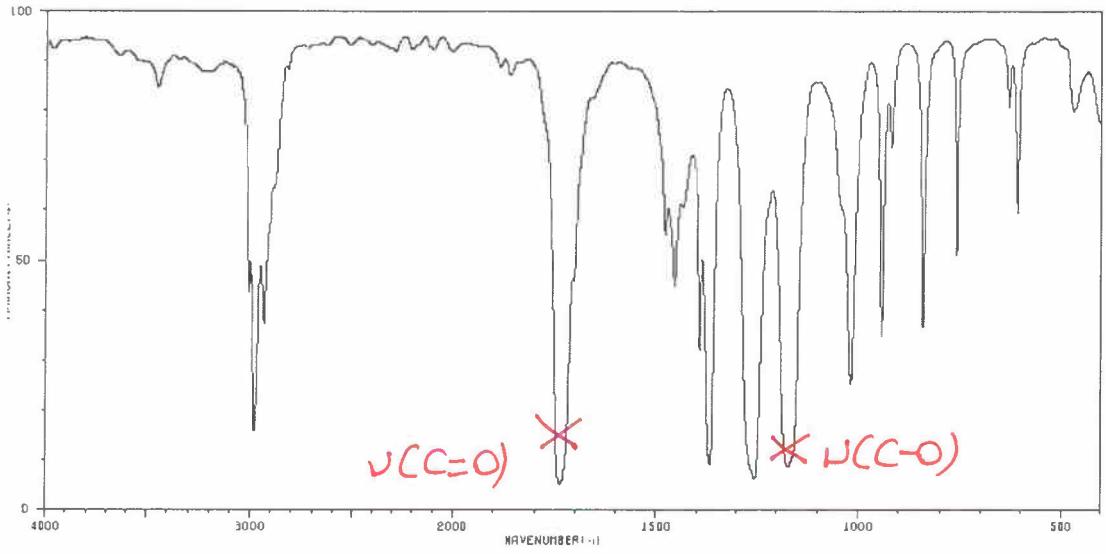
a) Attribuer à **trois** des quatre composés suivants son spectre infrarouge en indiquant sur chaque spectre la(les) bande(s) caractéristique(s).




B

ESTER

$-C(=O)-OR$

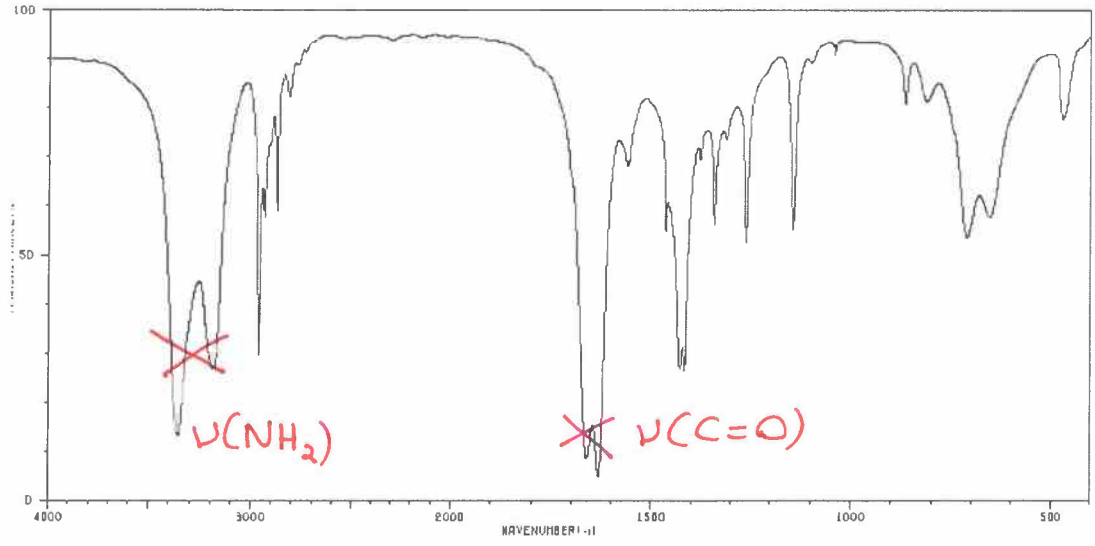



2x0,5

D

AMIDE

$-C(=O)-NH_2$

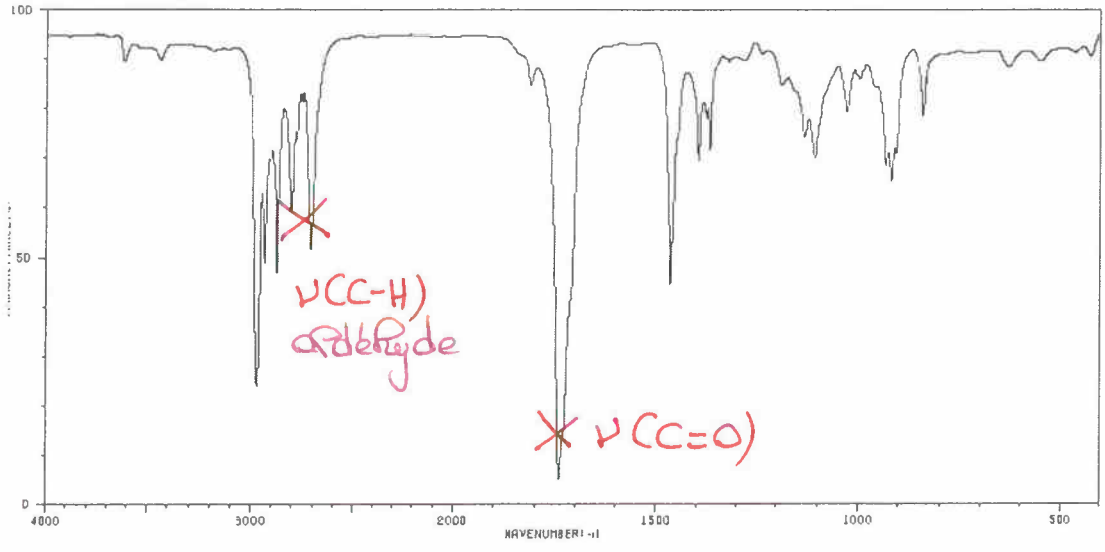



2x0,5

A

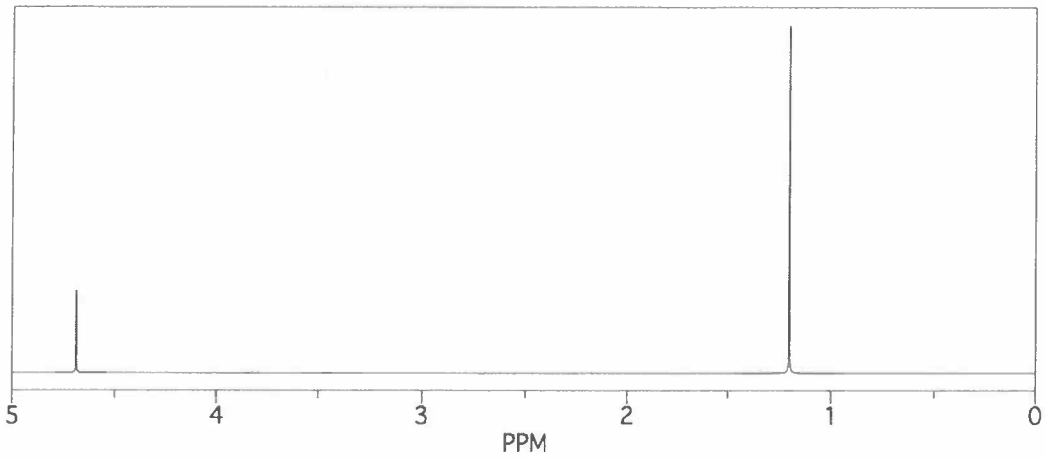
ALDEHYDE

$-C(=O)-H$




2x0,5

b) Le spectre RMN $^1H$ des composés **A**, **B** et **C** ont été réalisés dans $CDCl_3$. Pour l'un des trois composés, quand on ajoute une goutte d'eau lourde dans le tube RMN, on observe la disparition d'un pic. Le spectre ainsi obtenu est donné ci-dessous.




$^1H$ ($CDCl_3$+$D_2O$)

0,5 - A quel produit correspond ce spectre ? ☐ **A** ☐ **B** ☒ **C** (cocher la bonne réponse)

1 - Justifier votre réponse par une équation :

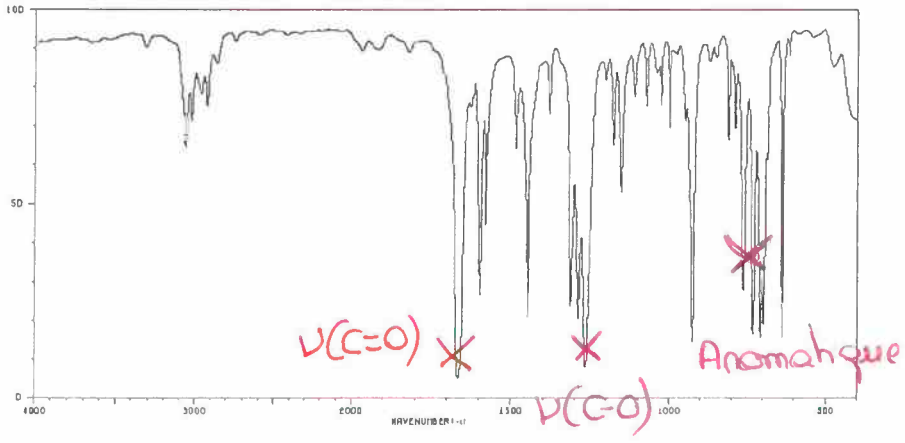
$R\text{-}OH + D_2O \rightarrow R\text{-}OD + HOD$

Disparition du pic de H labile

**Exercice 5** (5 points)

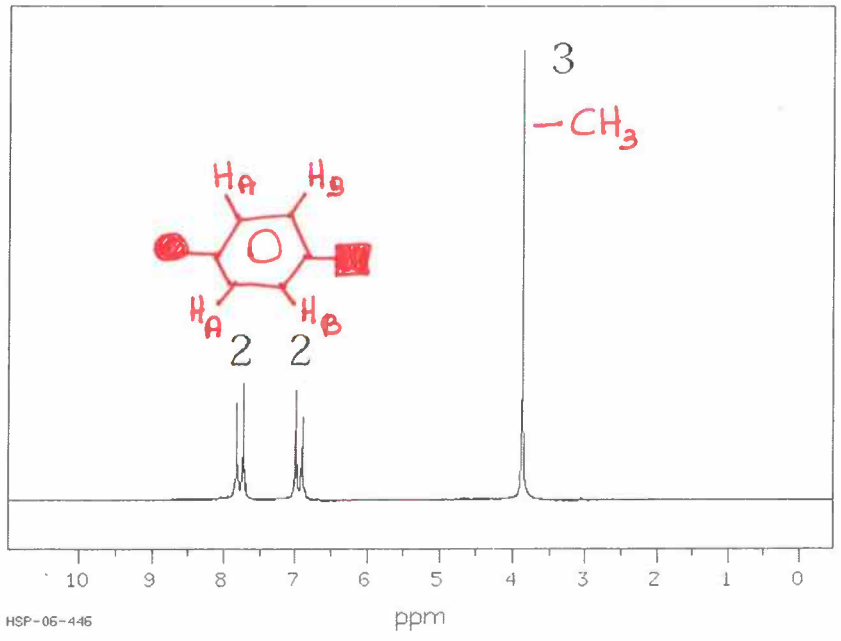
Soit un composé **A** de formule brute $\mathbf{C_{15}H_{14}O_3}$.

Spectre infrarouge



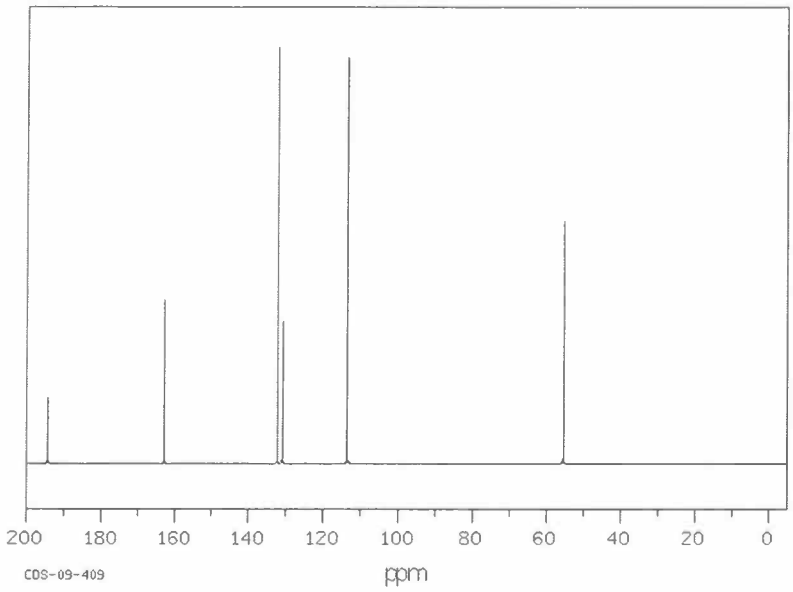

RMN $^1H$ 90 MHz

/ $CDCl_3$



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

/ $CDCl_3$




0,5 - Calculer le nombre d'insaturations (DBE) (calcul) :

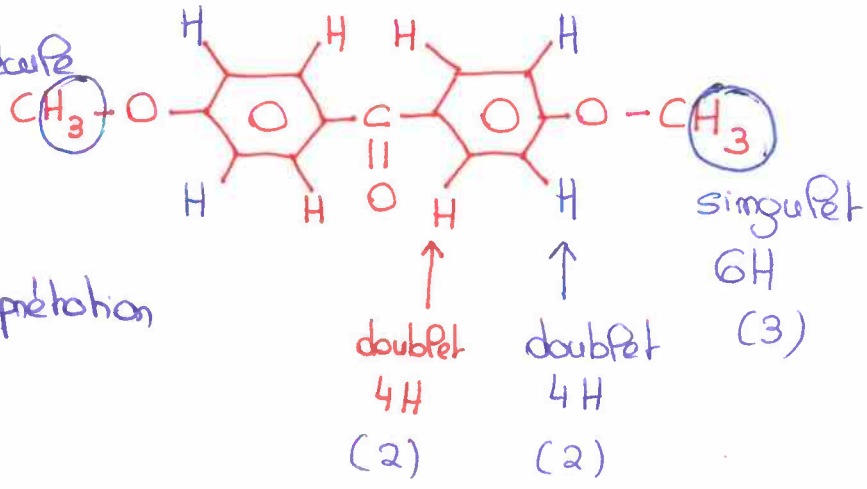
$$DBE = \frac{2 \times 15 - 14 + 2}{2} = 9$$

1 - Interpréter les données infrarouge :

$\nu(C=O) \simeq 1650\ cm^{-1}$ + $\nu(C-O)$ cf spectre + aromatique cf spectre

- Interpréter le spectre RMN $^1H$ (attribution et multiplicité des signaux) et, à partir de l'ensemble des données, donner la formule semi-développée de **A** :

molécule /1




interprétation /1,5

/1 - En RMN $^{13}C$ non découplé du proton, on obtient les allures suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 194 ppm / singulet | 163 ppm / singulet | 132 ppm / doublet |
| 131 ppm / singulet | 114 ppm / doublet | 55 ppm / quadruplet |

Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés.

quadruplet = $-CH_3$ / doublet = $-\underset{|}{C}H-$ / singulet = $-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$