Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (Chim4B)

CC – durée : 1h – Mardi 10 mars 2020

La calculatrice est 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 / RMN ^{1}H

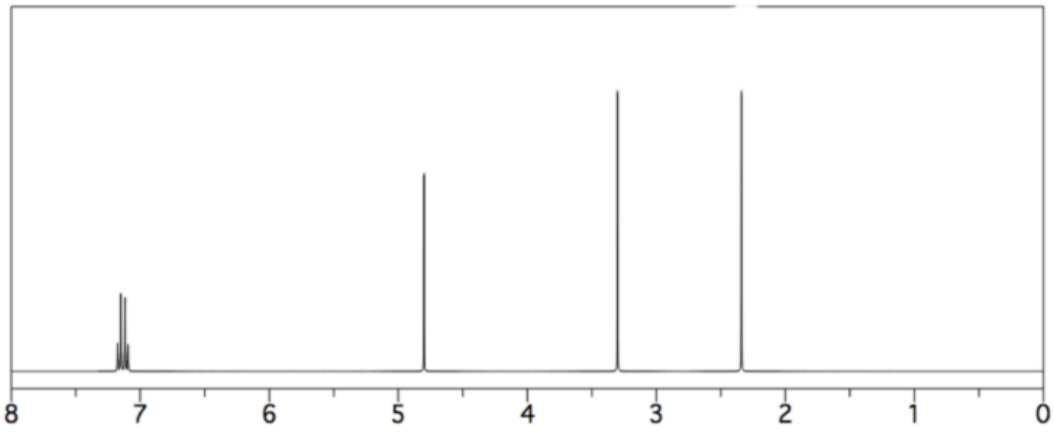
a) Est-il possible de distinguer chaque paire de composés suivants en RMN ^{1}H en regardant **uniquement** 1) l'allure, 2) les déplacements chimiques ou 3) les intégrations des signaux ? Cocher la bonne réponse.

A_1 : CH_3-CH_2-CO-O-CH_3 / **A_2** : CH_3-CO-O-CH_2-CH_3		
L'allure des signaux	OUI □	NON □
Les déplacements chimiques	OUI □	NON □
Les intégrations	OUI □	NON □

B_1 : *p*-CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH_3 / **B_2** : *p*-CH_3-C_6H_4-CH_2-O-CH_3		
L'allure des signaux	OUI ☐	NON ☐
Les déplacements chimiques	OUI ☐	NON ☐
Les intégrations	OUI ☐	NON ☐

b) Attribuer à chaque composé son spectre RMN ^{1}H. Justifier votre réponse (attribution, intensité et multiplicité de tous les signaux dont le déplacement chimique est inférieur à 6,5 ppm).

A₁ : CH_3-CH_2-CO-O-CH_3 / **A₂** : CH_3-CO-O-CH_2-CH_3 / **B₁** : *p*-CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH_3 / **B₂** : *p*-CH_3-C_6H_4-CH_2-O-CH_3

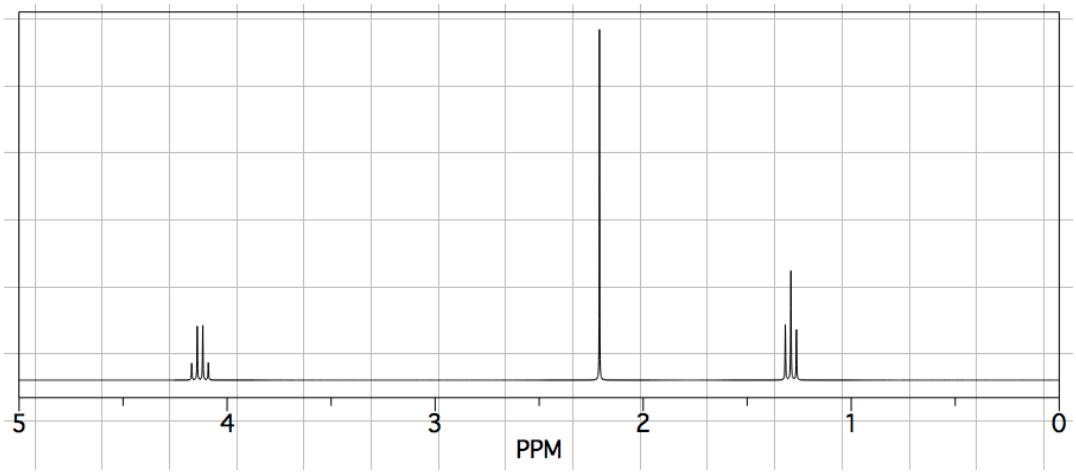


A₁ ☐

A₂ ☐

B₁ ☐

B₂ ☐

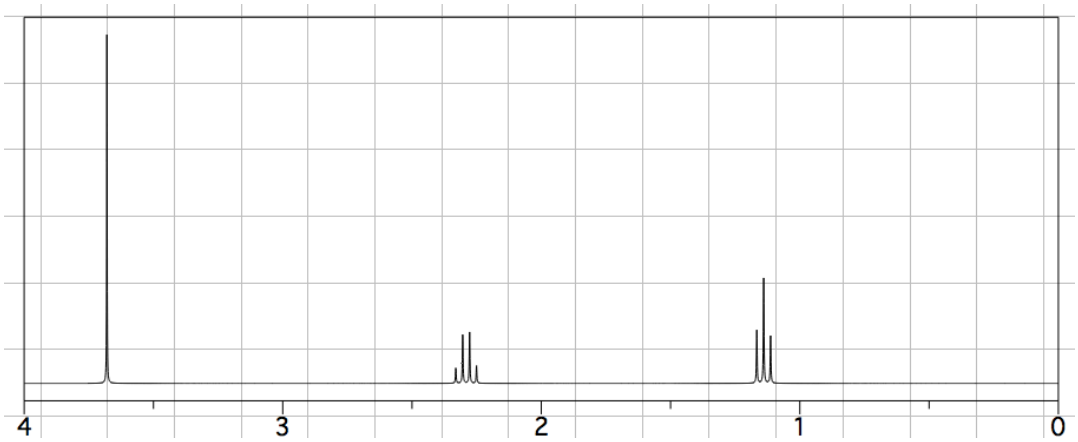


A₁ ☐

A₂ ☐

B₁ ☐

B₂ ☐

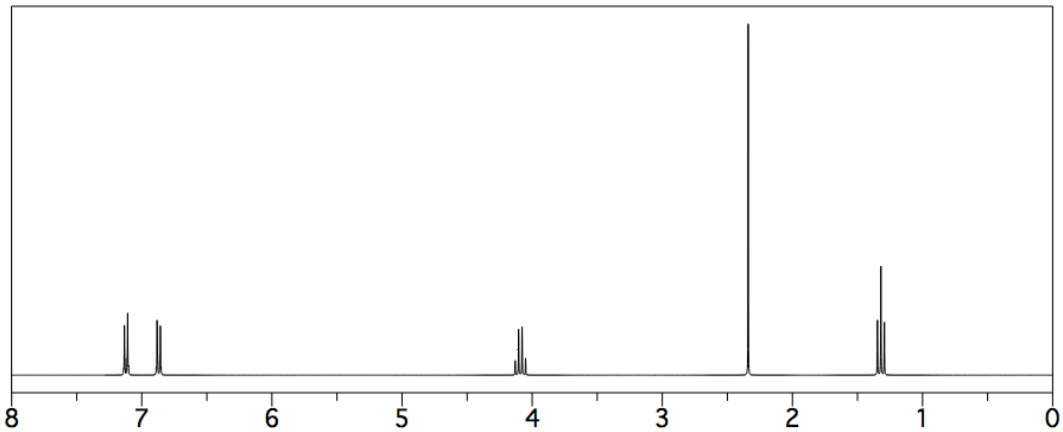


A₁ ☐

A₂ ☐

B₁ ☐

B₂ ☐



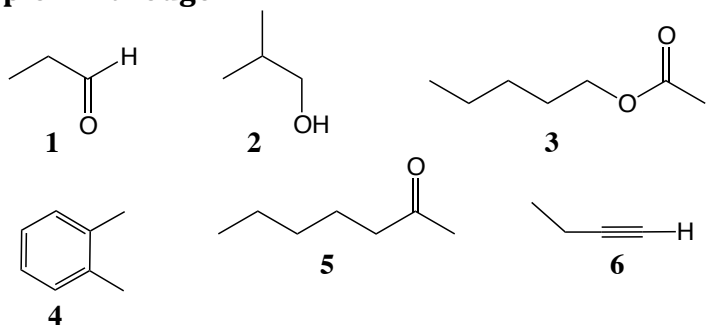
A₁ ☐

A₂ ☐

B₁ ☐

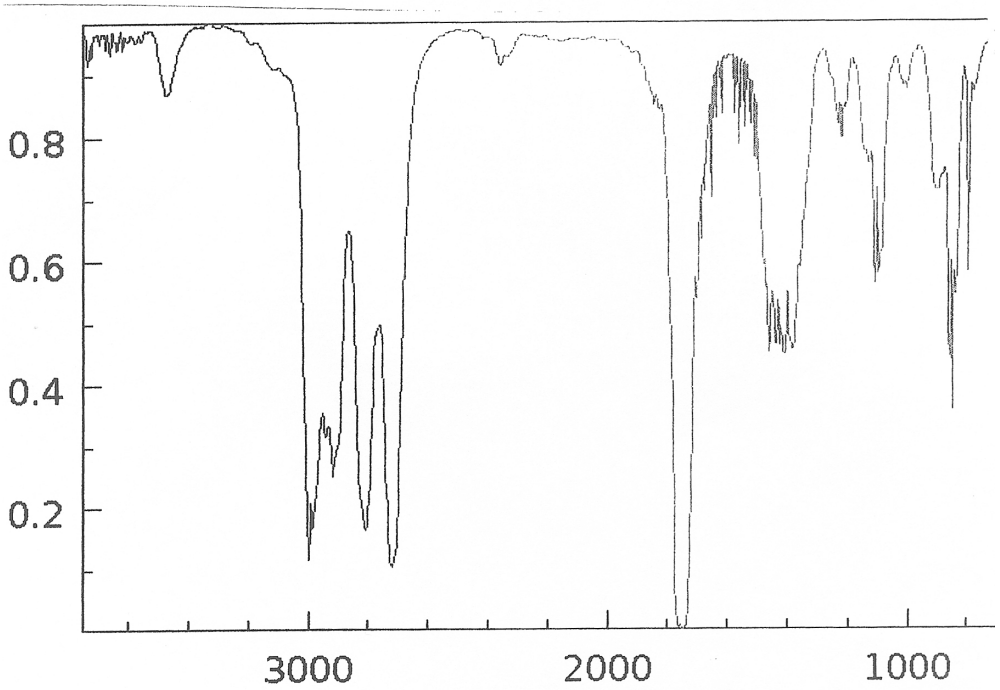
B₂ ☐

<u>Exercice 2</u> / Spectroscopie infrarouge

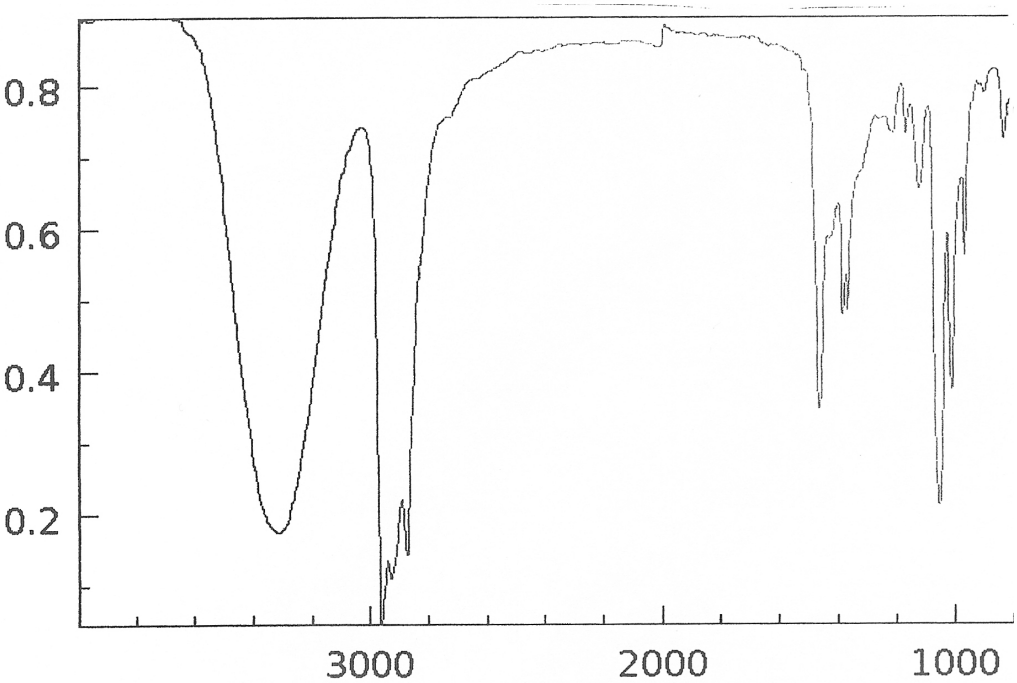


a) **<u>Entourer</u>** pour chacun des six composés **1** à **6** les liaisons dont les vibrations sont caractéristiques.
b) Attribuer les quatre spectres suivants **<u>en indiquant sur les spectres</u>** les bandes caractéristiques données dans la question **a**.
c) Quels sont les deux composés dont le spectre infrarouge est absent ? ☐ **1** ☐ **2** ☐ **3** ☐ **4** ☐ **5** ☐ **6**

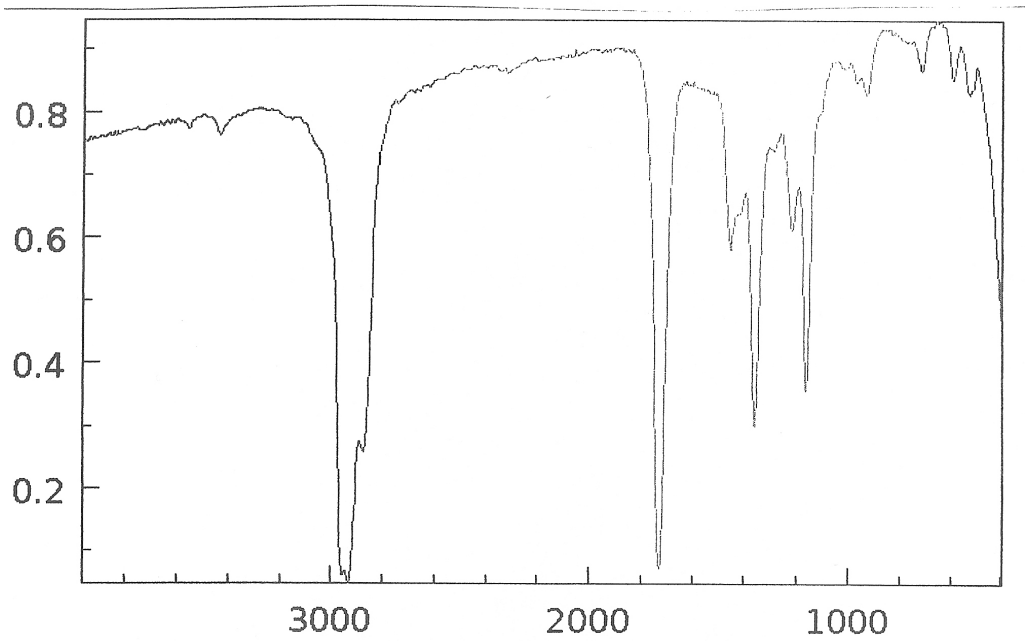
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



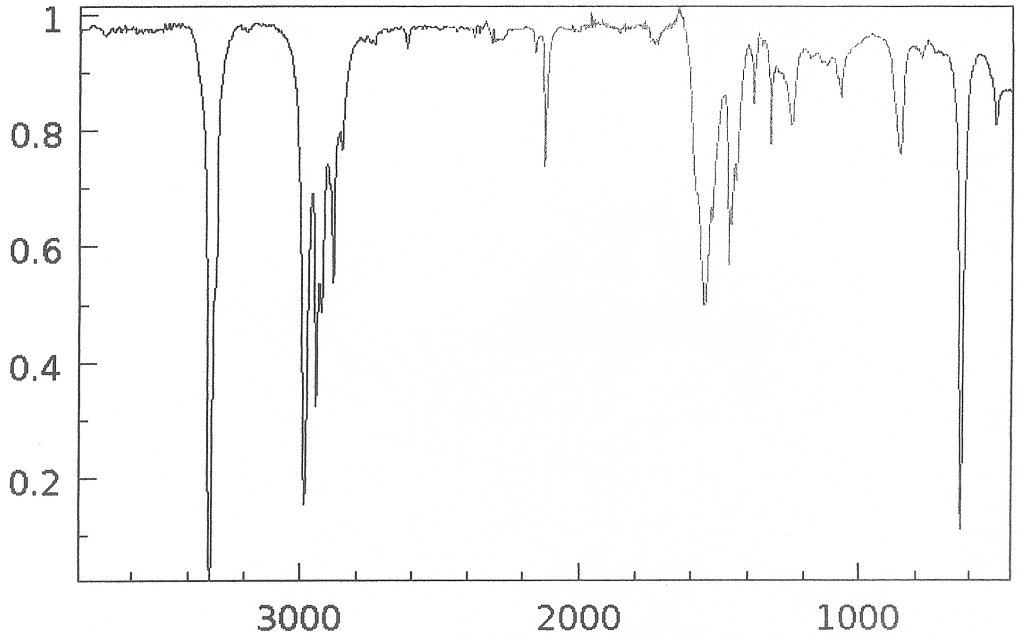
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6



☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6



<u>Exercice 3</u> / Spectrométrie de masse

Le spectre de masse du 2-méthylbutane présente des pics à m/z = 72, 43 et 29.

a) Donner l'équation générale **<u>avec les formules semi-développées</u>** de la réaction d'ionisation ainsi que les 2 équations qui permettent d'expliquer la formation des espèces observées à m/z = 43 et 29.

b) Quelles sont les espèces formées ?

m/z = 72	m/z = 43	m/z = 29

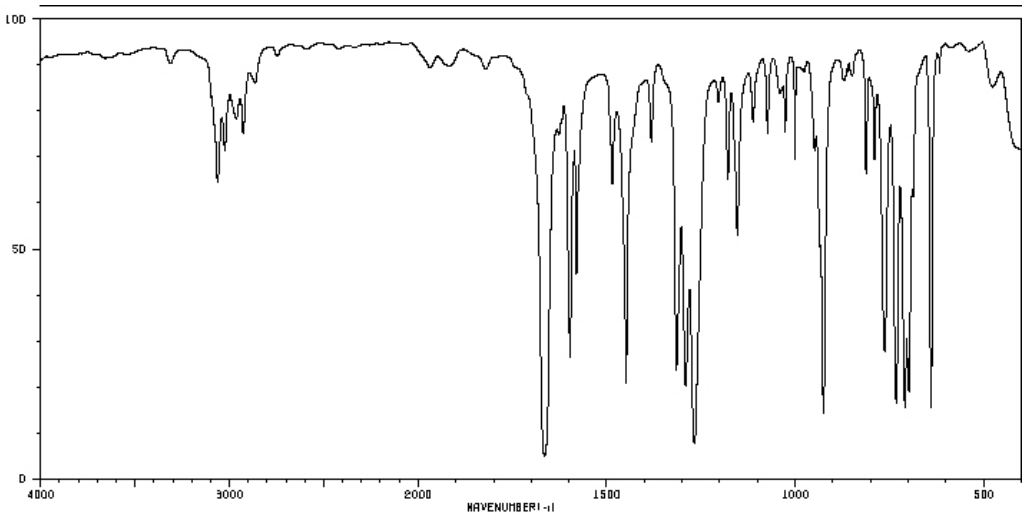
c) Cocher la(les) bonne(s) réponse(s) :

- Le pic à 72 correspond à une espèce ☐ cationique ☐ neutre ☐ radicalaire
- Le pic à 43 correspond à une espèce ☐ cationique ☐ neutre ☐ radicalaire
- Le pic à 29 correspond à une espèce ☐ cationique ☐ neutre ☐ radicalaire

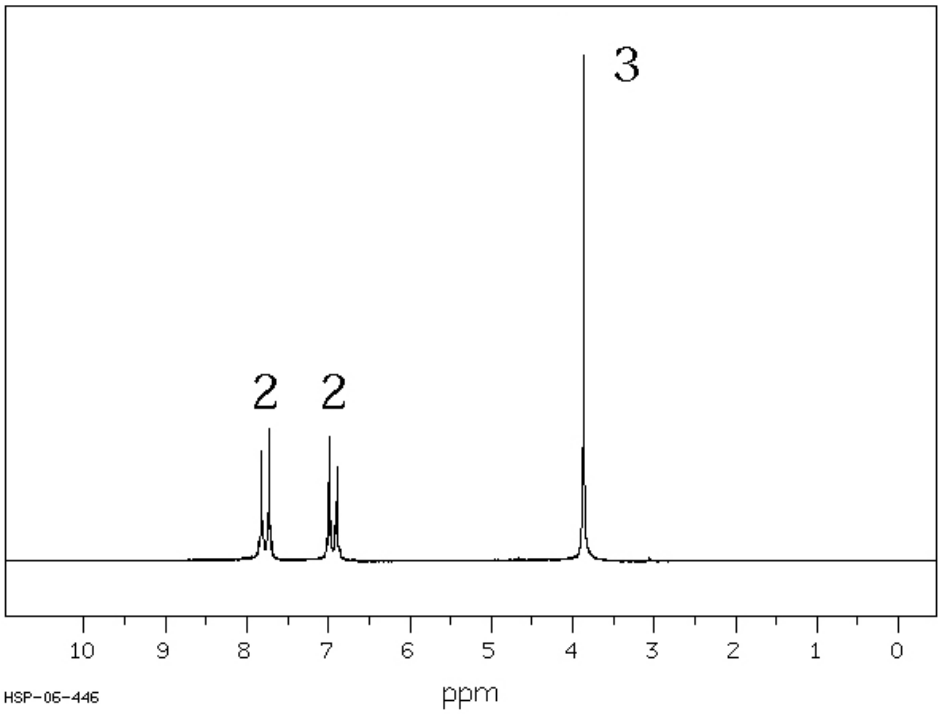
<u>Exercice 4</u>

Un composé **A** contenant uniquement C, H et O fournit l'analyse élémentaire : %C = 74,38 %, %H = 5,79.
En spectrométrie de masse, on observe le pic moléculaire à m/z = 242.

Spectre infrarouge



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



- Déterminer la formule moléculaire de **A** (calculs) :

- Calculer le nombre d'insaturations (DBE) (détail le calcul et donner l'application numérique) :

- Interpréter les données infrarouge :

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

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

Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés.

- Interpréter le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité de **tous** les signaux) :

- A partir de l'ensemble des données, donner la formule semi-développée de **A** :

- **B**, un composé isomère de **A**, présente en RMN ^{1}H un spectre d'allure similaire mais avec un pic à 2,40 ppm au lieu du pic à 3,80 ppm observé pour **A**. Quelle est la formule semi-développée de **B** ?

Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (Chim4B)

CC – durée : 1h – Mardi 10 mars 2020

La calculatrice est 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 / RMN ^{1}H 5,5 pts

1,5 a) Est-il possible de distinguer chaque paire de composés suivants en RMN ^{1}H en regardant **uniquement** 1) l'allure, 2) les déplacements chimiques ou 3) les intégrations des signaux ? Cocher la bonne réponse.

A$_1$: CH_3-CH_2-CO-O-CH_3 / **A$_2$** : CH_3-CO-O-CH_2-CH_3

L'allure des signaux	OUI ☐	NON ☒
Les déplacements chimiques	OUI ☒	NON ☐
Les intégrations	OUI ☐	NON ☒

0,25 pour réponse
0,25 × 3

B$_1$: *p*-CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH_3 / **B$_2$** : *p*-CH_3-C_6H_4-CH_2-O-CH_3

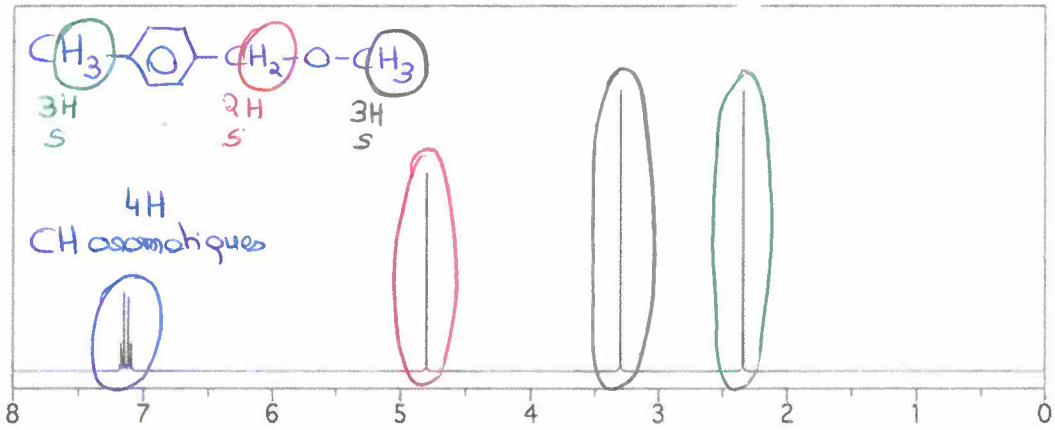
L'allure des signaux	OUI ☒	NON ☐
Les déplacements chimiques	OUI ☒	NON ☐
Les intégrations	OUI ☐	NON ☒

0,25 × 3

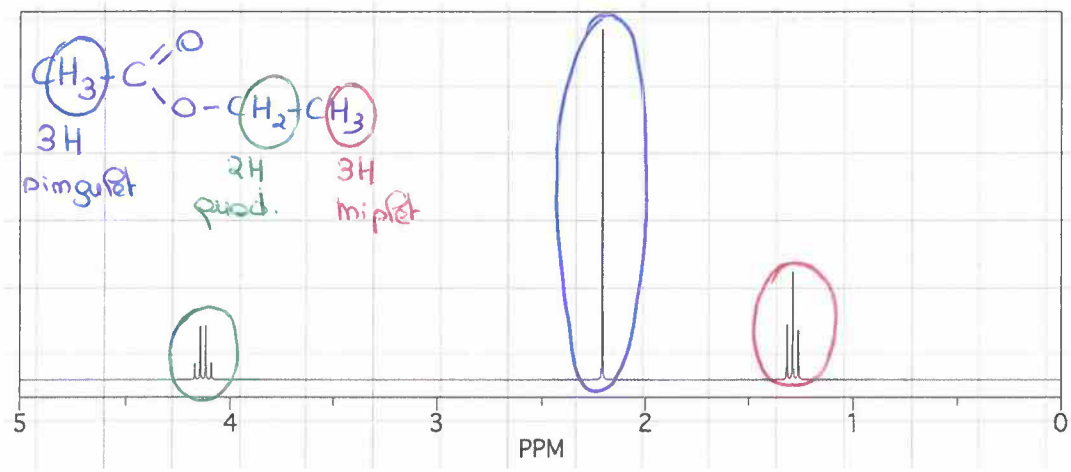
4 b) Attribuer à chaque composé son spectre RMN ^{1}H. Justifier votre réponse (attribution, intensité et multiplicité de tous les signaux dont le déplacement chimique est inférieur à 6,5 ppm).

attribuer = 4 × 0,5 = 2
justifier = 4 × 0,5 = 2

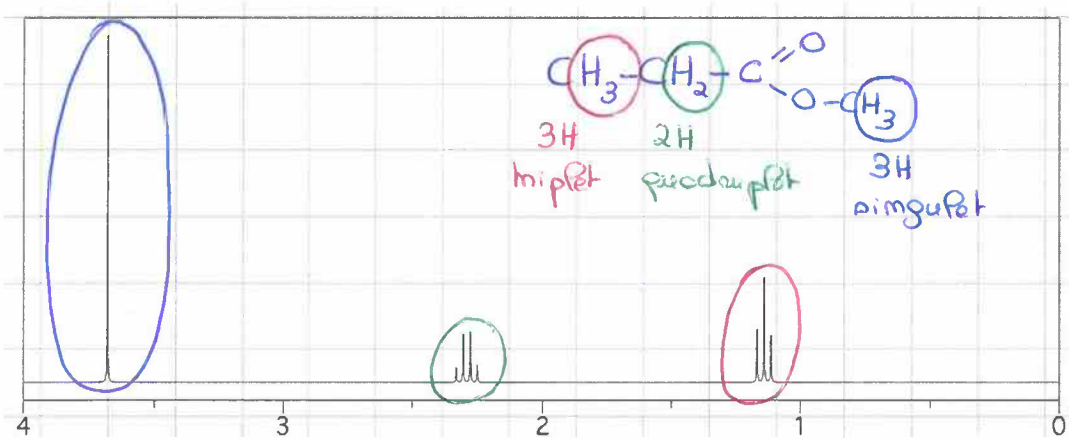
A₁ : CH_3-CH_2-CO-O-CH_3 / **A₂** : CH_3-CO-O-CH_2-CH_3 / **B₁** : *p*-CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH_3 / **B₂** : *p*-CH_3-C_6H_4-CH_2-O-CH_3



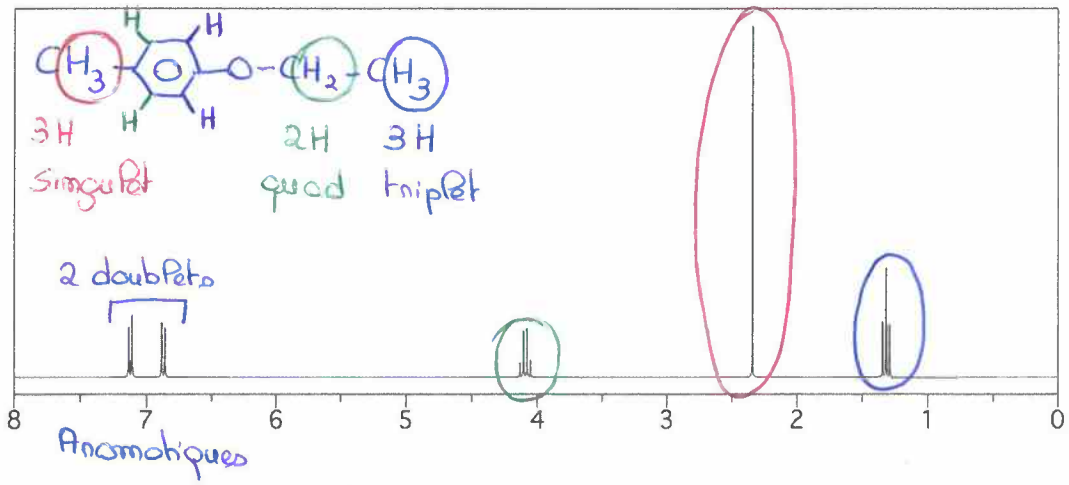
A₁ ☐
A₂ ☐
B₁ ☐
B₂ ☒



A₁ ☐
A₂ ☒
B₁ ☐
B₂ ☐

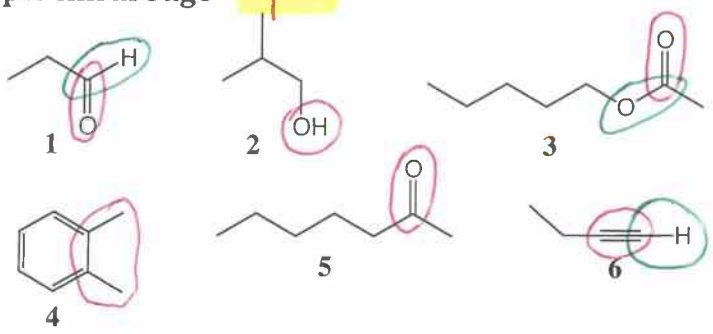


A₁ ☒
A₂ ☐
B₁ ☐
B₂ ☐



A₁ ☐
A₂ ☐
B₁ ☒
B₂ ☐

Exercice 2 / Spectroscopie infrarouge 4 pts



0,25 × 6

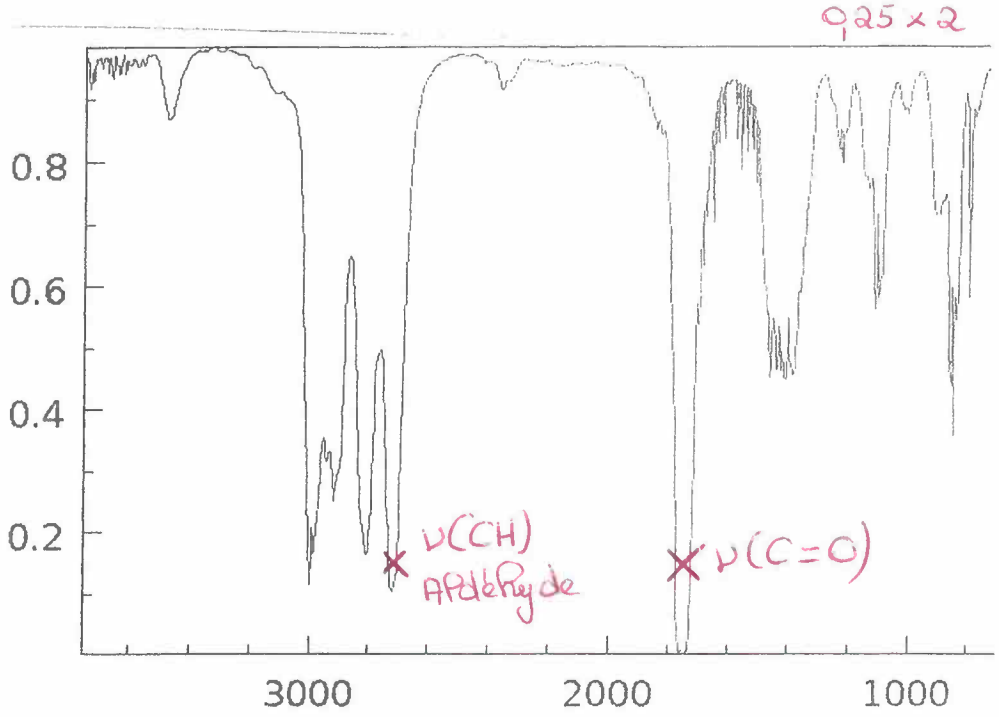
1,5 a) **Entourer** pour chacun des six composés les liaisons dont les vibrations seront caractéristiques.

2 b) Attribuer les quatre spectres suivants **en indiquant sur les spectres** les bandes caractéristiques données dans la question **a**. attribuer = 0,25 × 4 / indiquer = 0,25 × 4

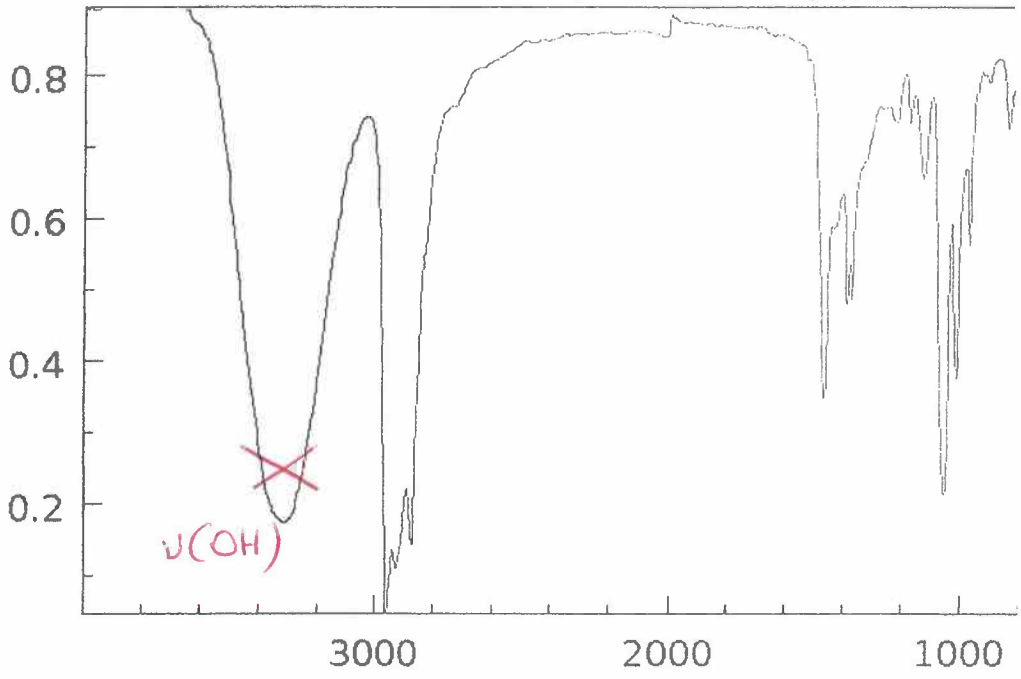
0,5 c) Quels sont les deux composés dont le spectre infrarouge est absent ? ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3 ☒ 4 ☐ 5 ☐ 6

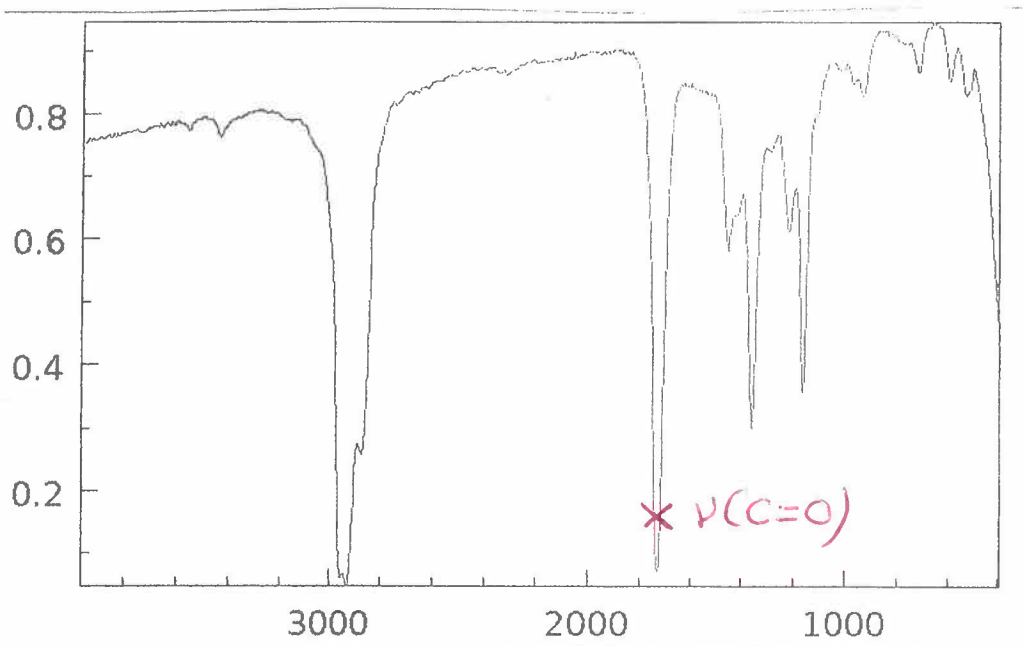
0,25 × 2

☒ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6

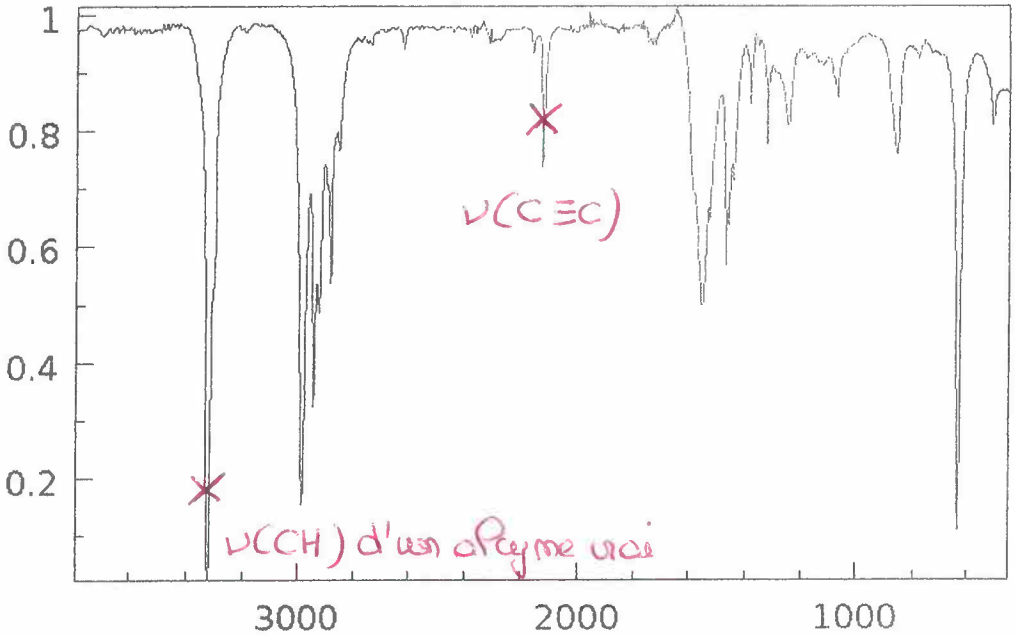


☐ 1
☒ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6





☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☒ 5
☐ 6



☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☒ 6

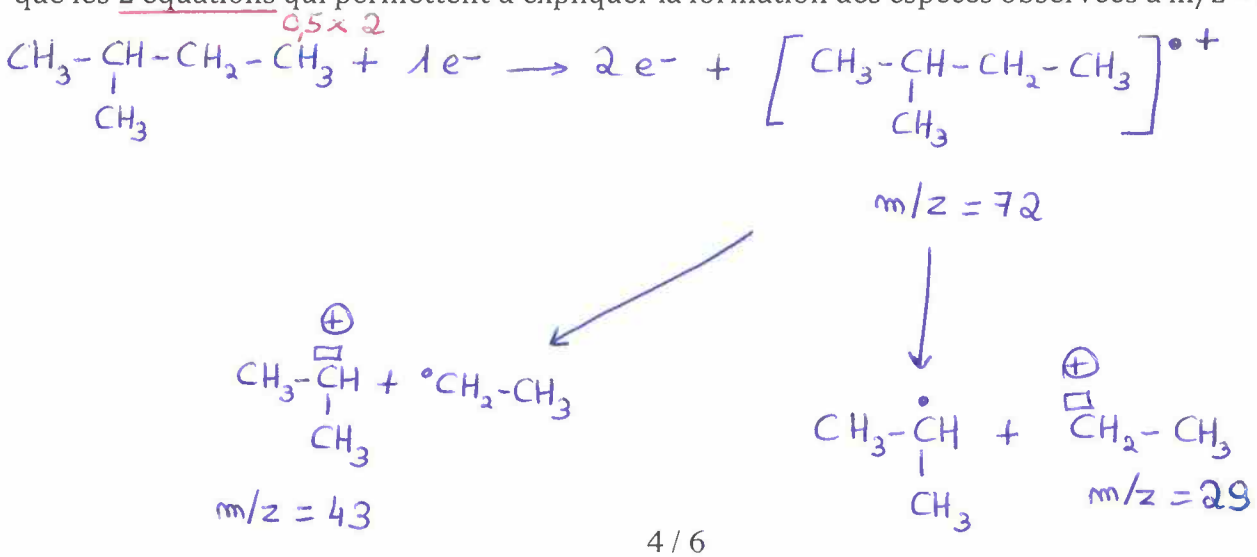
Exercice 3 3,5 points

Le spectre de masse du 2-méthylbutane présente des pics à m/z = 72, 43 et 29.

2 a) Donner l'équation générale **avec les formules semi-développées** de la réaction d'ionisation ainsi que les 2 équations qui permettent d'expliquer la formation des espèces observées à m/z = 43 et 29.

1

0,5 x 2



0,75 b) Quelles sont les espèces formées ? 0,25 × 3

m/z = 72	m/z = 43	m/z = 29
$[CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3]^{\bullet+}$	$CH_3-\overset{\oplus}{\square}CH(CH_3)$	$CH_3-\overset{\oplus}{\square}CH_2$

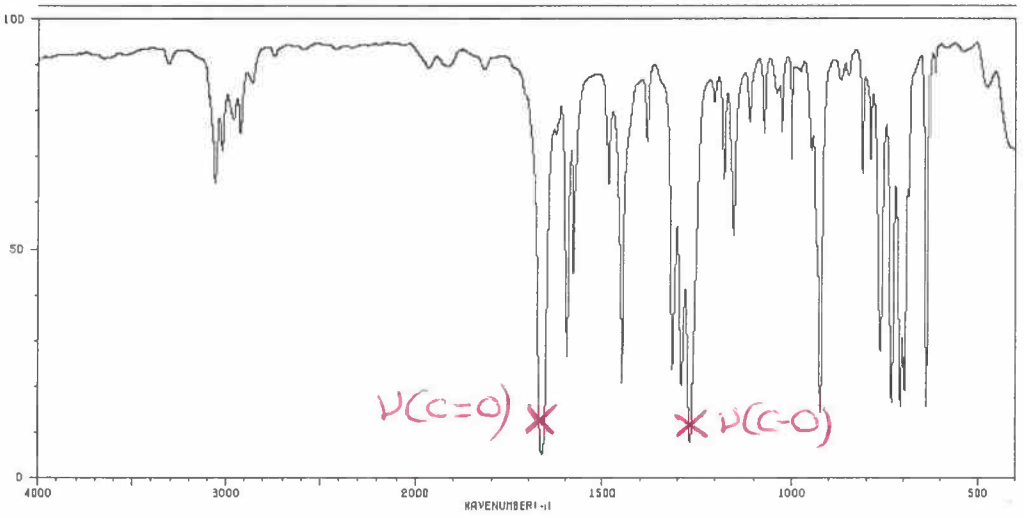
0,75 c) Cocher la(les) bonne(s) réponse(s) : 0,25 × 3

- Le pic à 72 correspond à une espèce ☒ cationique ☐ neutre ☒ radicalaire
- Le pic à 43 correspond à une espèce ☒ cationique ☐ neutre ☐ radicalaire
- Le pic à 29 correspond à une espèce ☒ cationique ☐ neutre ☐ radicalaire

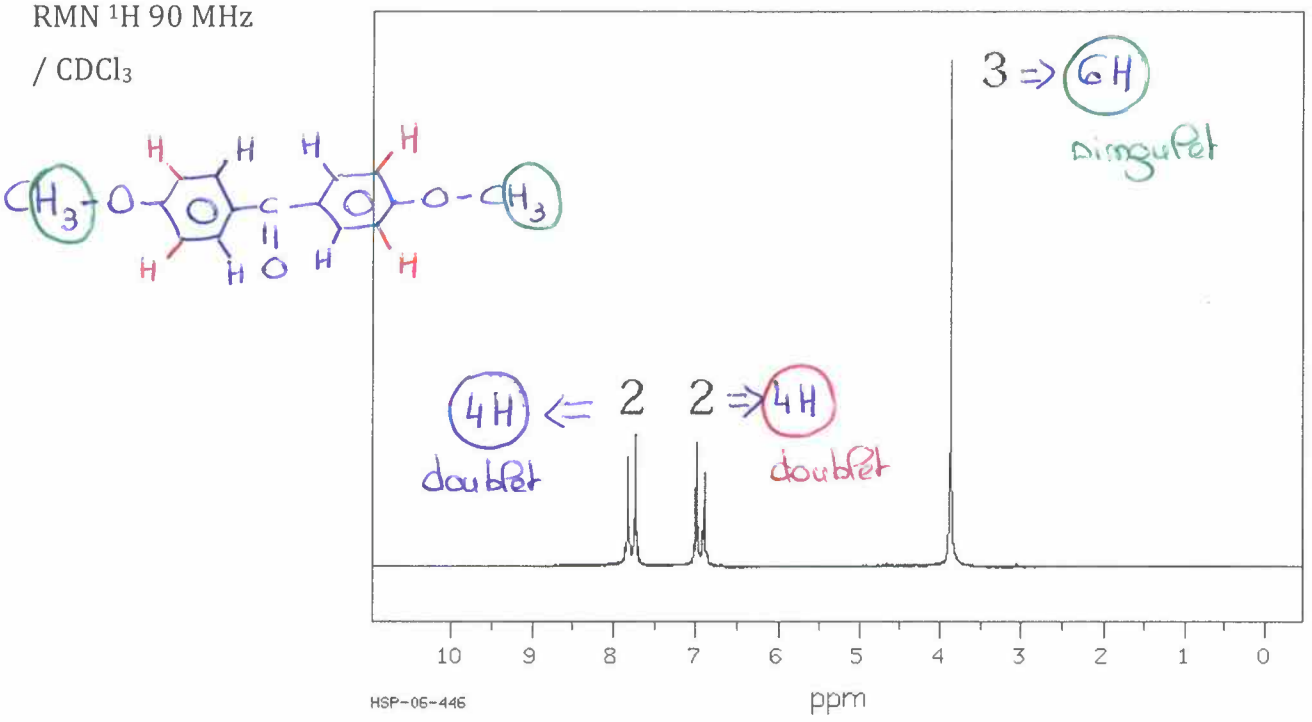
Exercice 4 7 points

Un composé **A** contenant uniquement C, H et O fournit l'analyse élémentaire : %C = 74,38 %, %H = 5,79.
En spectrométrie de masse, on observe le pic moléculaire à m/z = 242.

Spectre infrarouge



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



0,5 - Déterminer la formule moléculaire de **A** (calculs) :

$C_x H_y O_z \Rightarrow C_{15} H_{14} O_3$

$\% C = \frac{12x}{242} \times 100 = 74,38$

$\% H = \frac{y}{242} \times 100 = 5,79$

$\% O = 100 - 74,38 - 5,79 = 19,83$

$\% O = \frac{16z}{242} \times 100 = 19,83$

0,5 - Calculer le nombre d'insaturations (DBE) (détail le calcul et donner l'application numérique) :

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

1 - Interpréter les données infrarouge :

1 bande vers ~ 1680 cm^{-1} pour ν (C=O)

1,5 - En RMN ^{13}C non découplé du proton, on obtient les allures suivantes :

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

Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés.

singulet = $-\overset{|}{C}-$ quadruplet = $-CH_3$

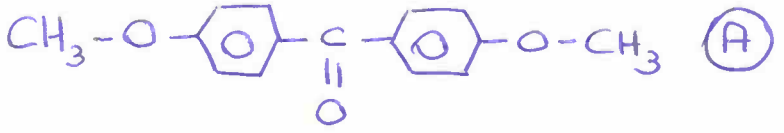
doublet = $-\overset{|}{C}H$

0,5 x 3

2 - Interpréter le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité de **tous** les signaux) :

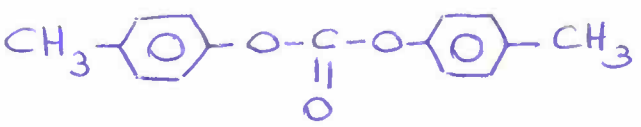
cf spectre RMN page précédente

1 - A partir de l'ensemble des données, donner la formule semi-développée de **A** :



A

0,5 - **B**, un composé isomère de **A**, présente en RMN ^1H un spectre d'allure similaire mais avec un pic à 2,40 ppm au lieu du pic à 3,80 ppm observé pour **A**. Quelle est la formule semi-développée de **B** ?



B