Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (Chim4B)

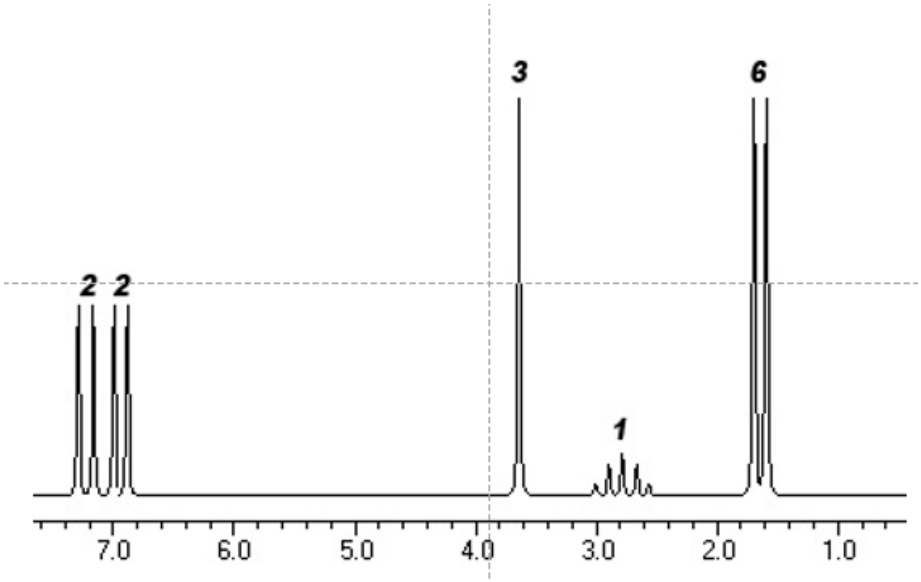
CC – durée : 1h – Mardi 22 mars 2022

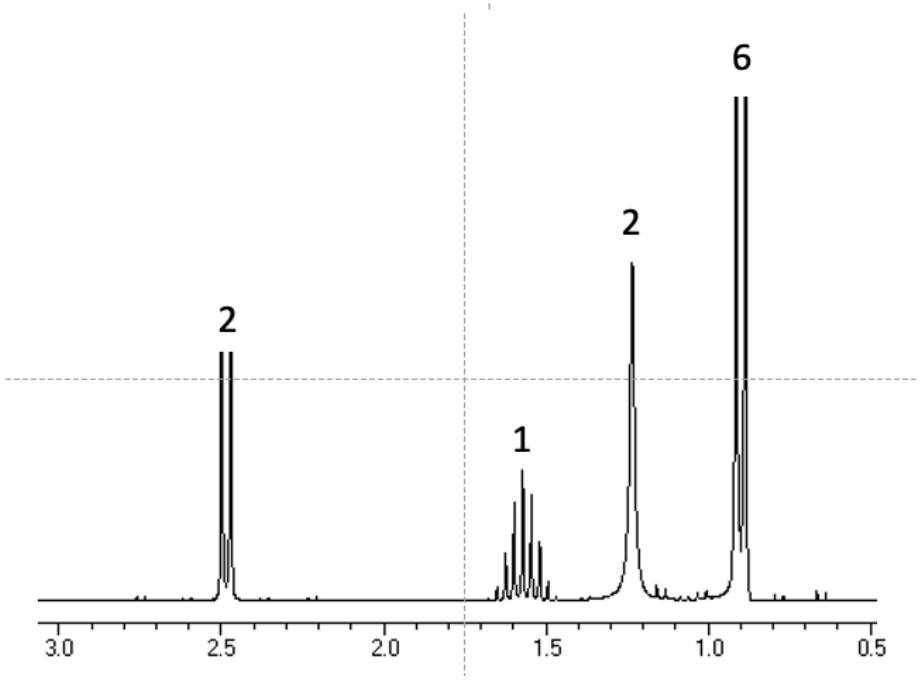
La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN ^{1}H – Répondre sur le sujet

Nom :	**Prénom** :

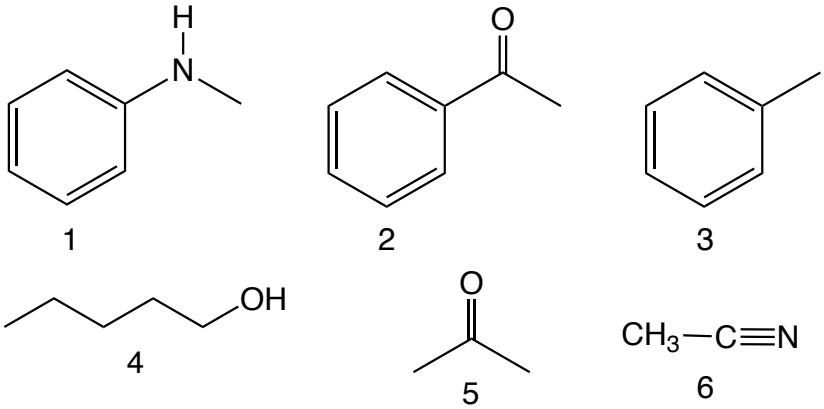
Exercice 1 / RMN ^{1}H

Attribuer aux composés $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ **A** et *para*-$(CH_3)_2CH\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$ **B** son spectre RMN ^{1}H. Justifier votre réponse (attribution, intensité et multiplicité de tous les signaux).
Les pics vers 6,9 ppm sont à attribuer aux protons les plus proches du groupe fonctionnel qui a un effet mésomère donneur +M.



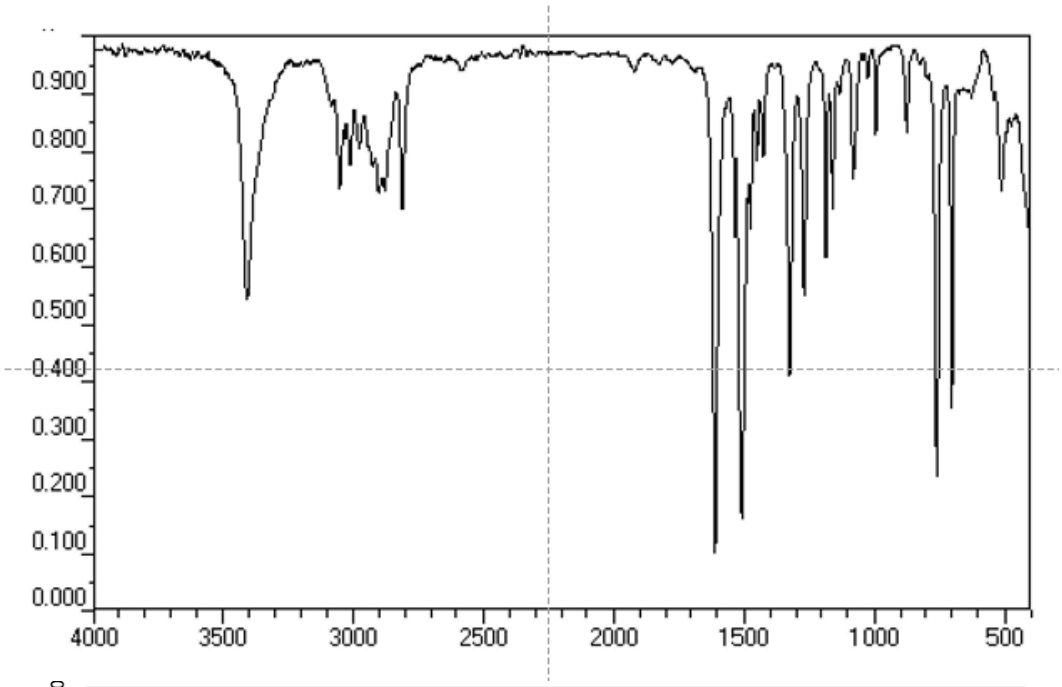


<u>Exercice 2</u> / Spectroscopie infrarouge

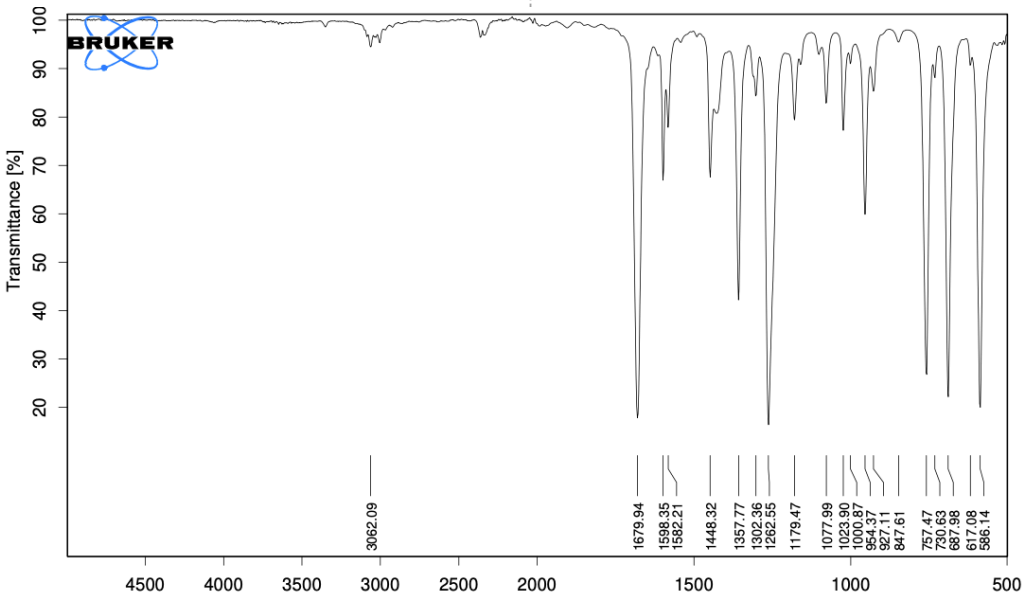


1) **<u>Entourer</u>** pour chacun des six composés **1** à **6** les liaisons dont les vibrations sont caractéristiques.
2) Attribuer les cinq spectres suivants **<u>en indiquant sur les spectres</u>** les bandes caractéristiques données dans la question **a**. **<u>Préciser</u>** s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou de déformation.
3) Quel est le composé dont le spectre infrarouge est absent ? ☐ **1** ☐ **2** ☐ **3** ☐ **4** ☐ **5** ☐ **6**

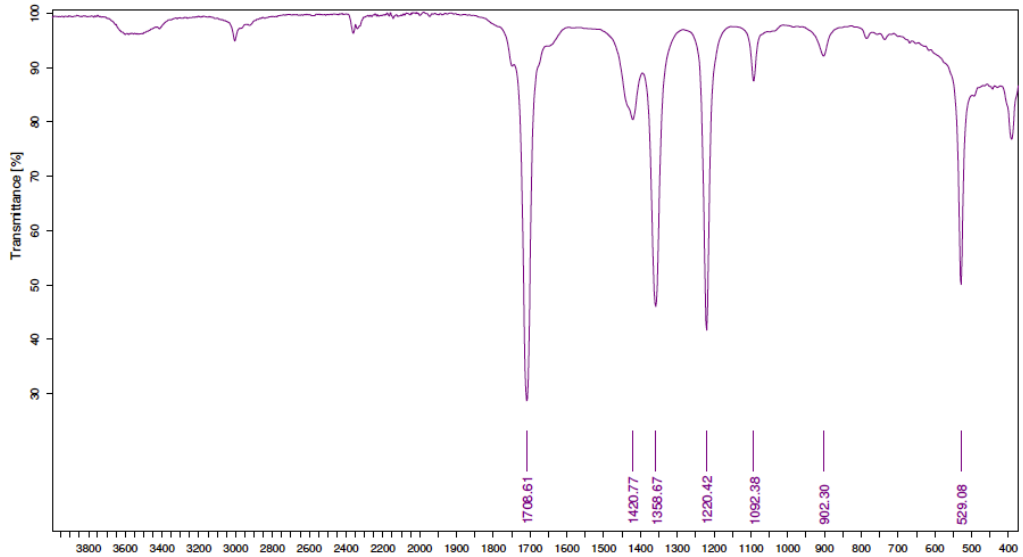
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



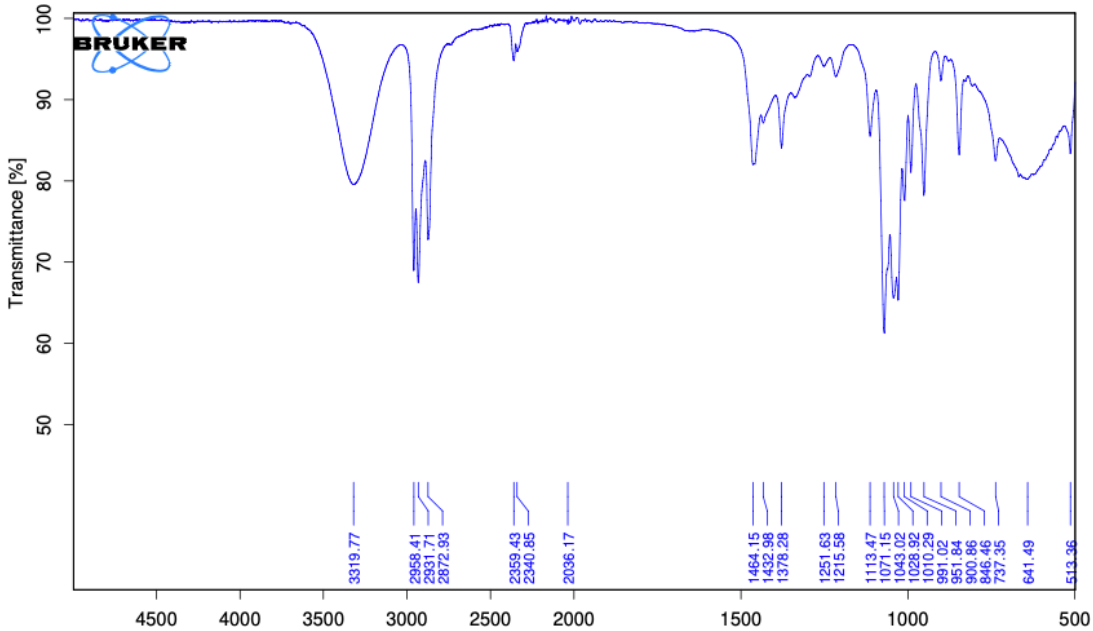
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



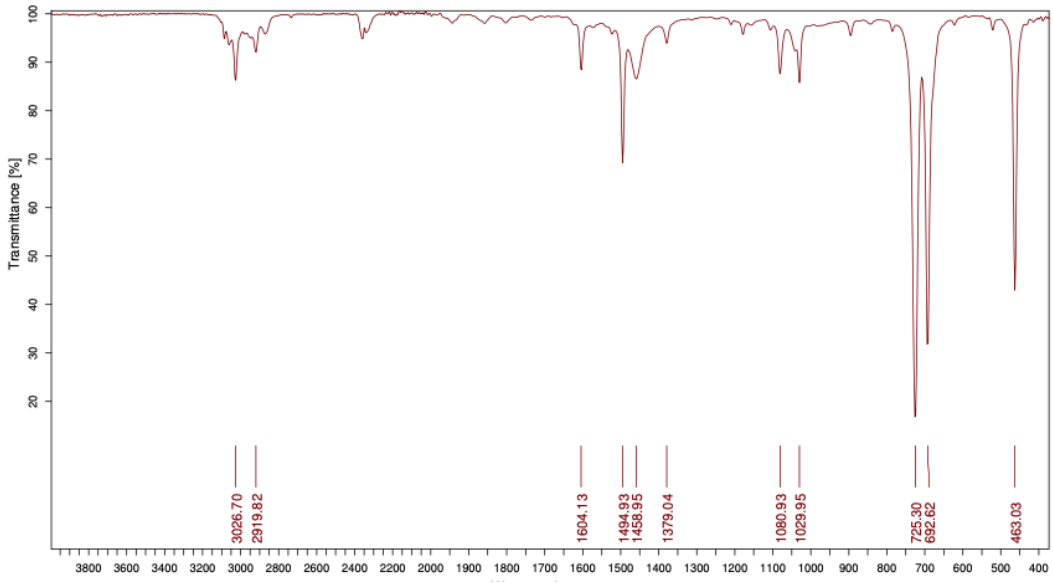
☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6



☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6

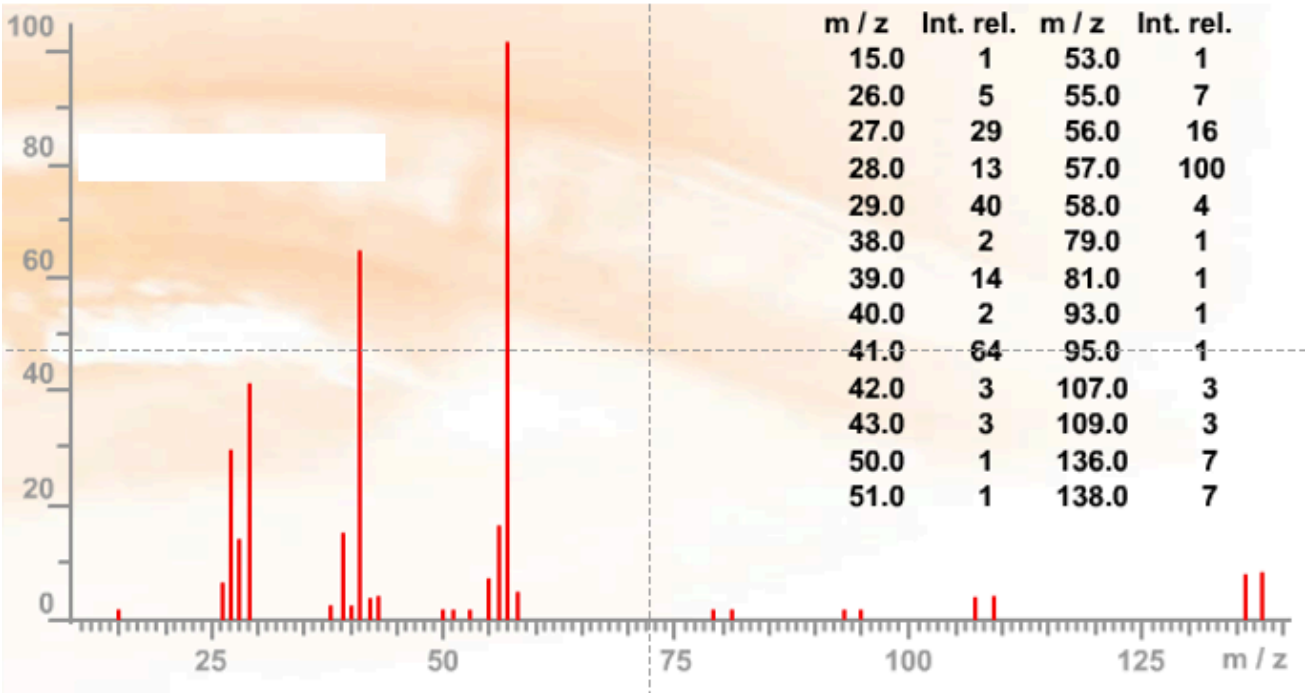


☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6



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

Soit le spectre de masse du bromure de butyle (**A**), $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$.
Masse molaire en $g.mol^{-1}$: Br : 79,90 (2 isotopes 100/98)



m / z	Int. rel.	m / z	Int. rel.
15.0	1	53.0	1
26.0	5	55.0	7
27.0	29	56.0	16
28.0	13	57.0	100
29.0	40	58.0	4
38.0	2	79.0	1
39.0	14	81.0	1
40.0	2	93.0	1
41.0	64	95.0	1
42.0	3	107.0	3
43.0	3	109.0	3
50.0	1	136.0	7
51.0	1	138.0	7

1) Donner l'équation générale de la réaction d'ionisation du bromure de butyle (**A**).

2) Quelle est l'allure de l'amas isotopique de l'ion moléculaire (nombre de pics, rapports m/z, intensité relative, <u>espèces chimiques</u>) ?

3) Donner l'équation qui explique la formation de l'ion caractérisé par le pic à 57 ?

4) Donner l'équation bilan qui explique la formation de l'ion caractérisé par les pics à 107/109 ?

5) Donner la formule des espèces chimiques caractérisées par les pics à :

107	109

6)

Les pics de l'ion moléculaire sont-ils présents sur le spectre de masse : ☐ OUI ☐ NON

Le pic de base correspond à un ion monobromé : ☐ OUI ☐ NON

Le pic de base correspond à un cation non bromé : ☐ OUI ☐ NON

Le pic de base correspond à un anion non bromé : ☐ OUI ☐ NON

Le chlore a deux isotopes stables : ☐ OUI ☐ NON

L'amas isotopique de l'ion moléculaire de l'espèce chlorée correspondante serait identique à celui du composé bromé (**A**) : ☐ OUI ☐ NON

Exercice 4

Quatre composés (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) de même formule brute présentent en spectrométrie de masse un pic moléculaire à m/z = 70 (100%), le pic M+1 présentant une intensité relative de 5,5%.

Les multiplicités des signaux en **RMN ^{13}C non découplé du proton** sont les suivantes :

Composé (**A**) : un triplet
Composé (**B**) : trois triplets, un doublet et un quadruplet
Composé (**C**) : deux doublets, un triplet et deux quadruplets
Composé (**D**) : deux doublets, un triplet et un quadruplet

1) A partir de ces données, quelle est la formule brute des composés :

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

3) Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés en RMN ^{13}C non découplé du proton.

4) Proposer une structure pour chaque composé compatible avec la RMN ^{13}C.

Composé (**A**)	Composé (**B**)
Composé (**C**)	Composé (**D**)

5) Les spectres infrarouge seraient-ils utiles pour confirmer les structures des 4 composés ?

☐ OUI ☐ NON

6) Les spectres UV-visible seraient-ils utiles pour confirmer les structures des 4 composés ?

☐ OUI ☐ NON

Licence Sciences et Techniques – L2
Techniques spectroscopiques (Chim4B)

CC – durée : 1h – Mardi 22 mars 2022

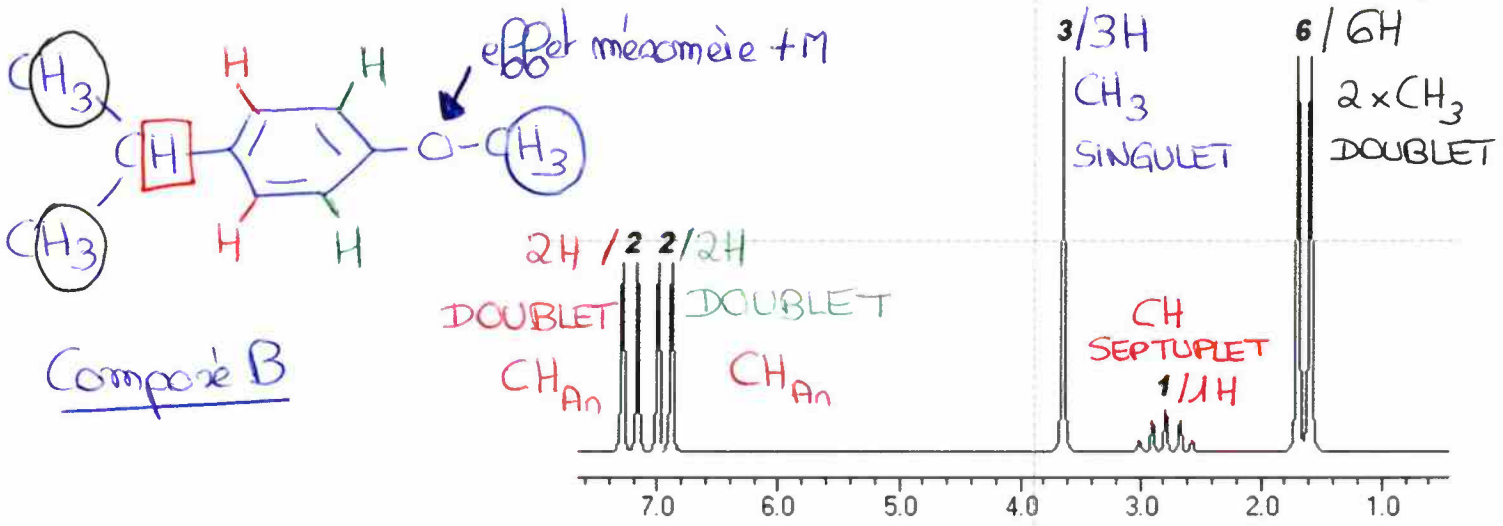
La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN ^{1}H – Répondre sur le sujet

---

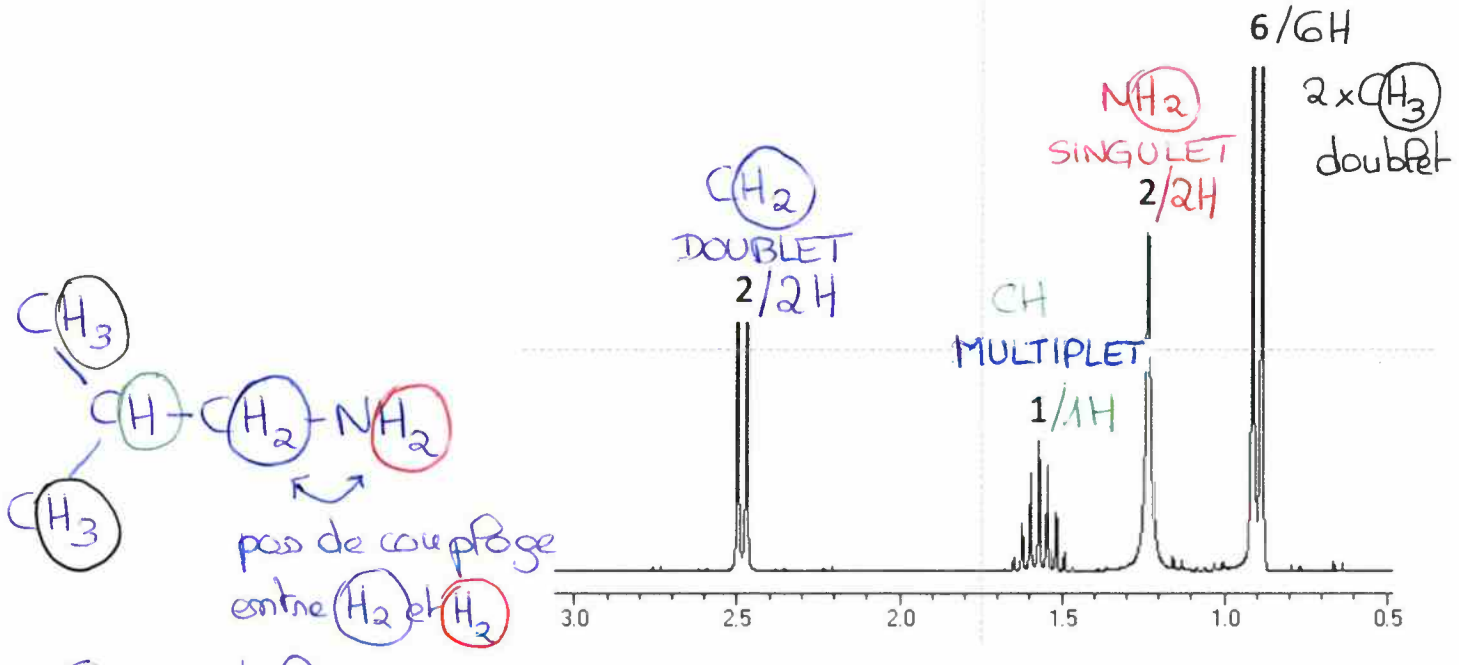
Nom :	**Prénom** :

Exercice 1 / RMN ^{1}H

Attribuer aux composés $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ **A** et *para*-$(CH_3)_2CH\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$ **B** son spectre RMN ^{1}H. Justifier votre réponse (attribution, intensité et multiplicité de tous les signaux). énoncé du sujet

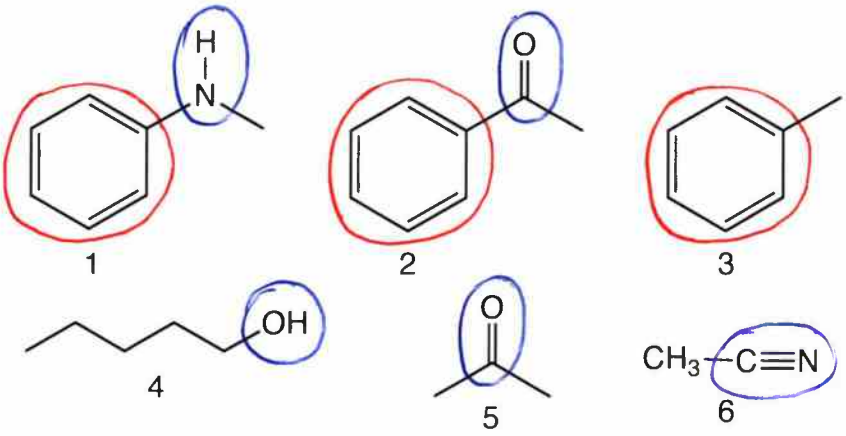


Composé B



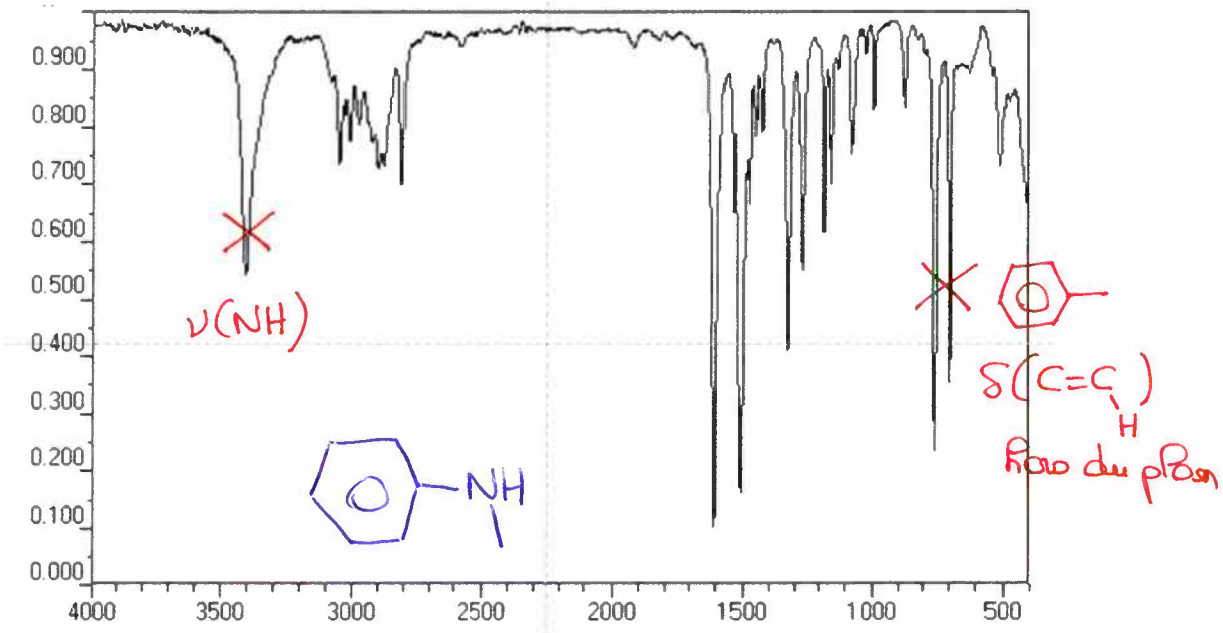
Composé A

Exercice 2 / **Spectroscopie infrarouge**

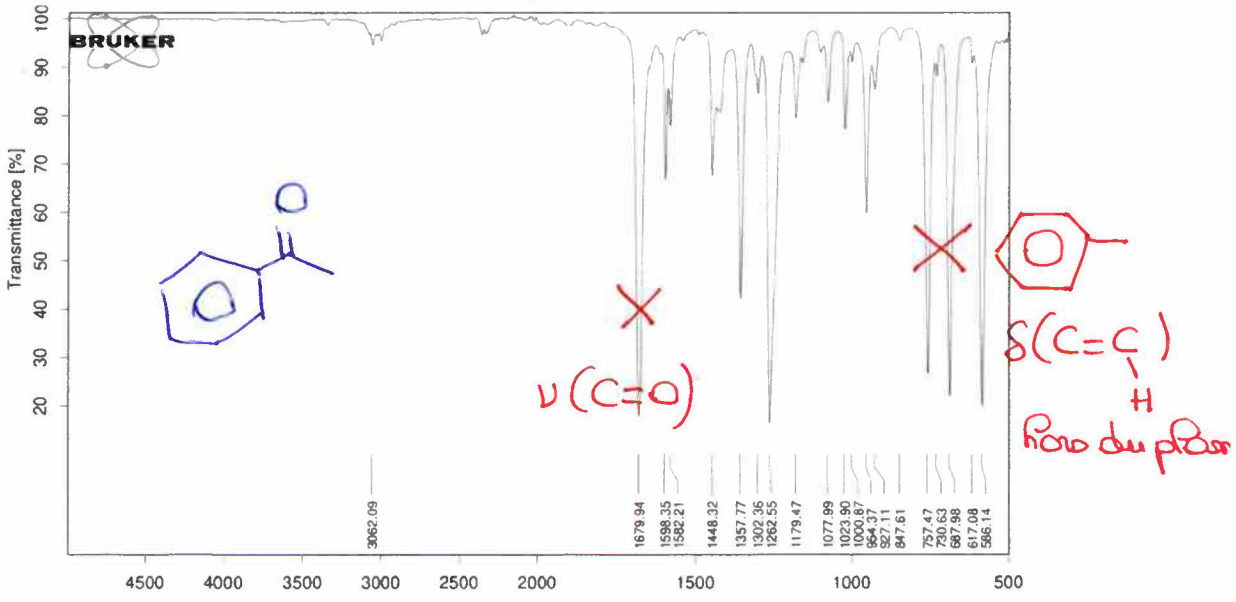


1) **Entourer** pour chacun des six composés **1** à **6** les liaisons dont les vibrations sont caractéristiques.
2) Attribuer les cinq spectres suivants **en indiquant sur les spectres** les bandes caractéristiques données dans la question **a**. **Préciser** s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou de déformation.
3) Quel est le composé dont le spectre infrarouge est absent ? ☐ **1** ☐ **2** ☐ **3** ☐ **4** ☐ **5** ☒ **6**

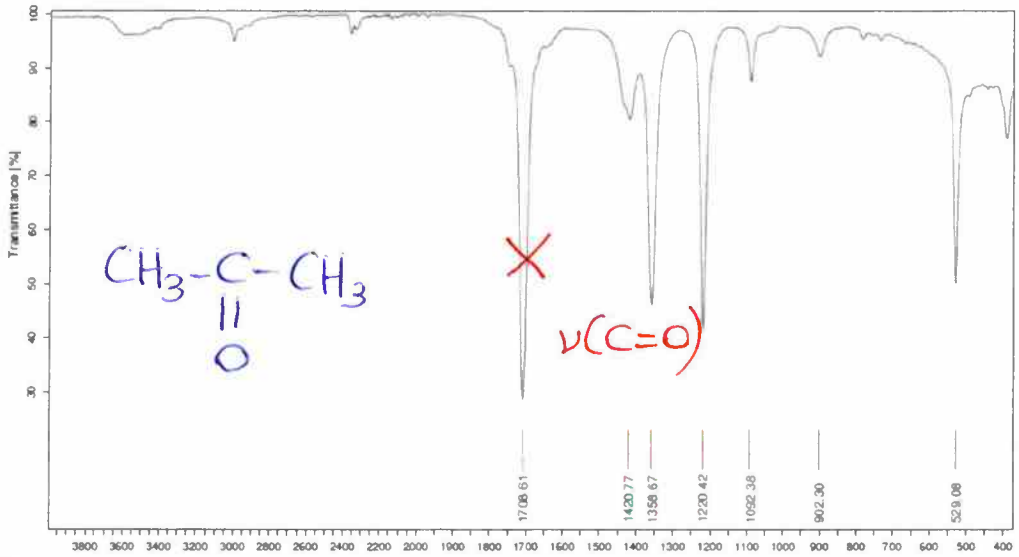
☒ **1**
☐ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



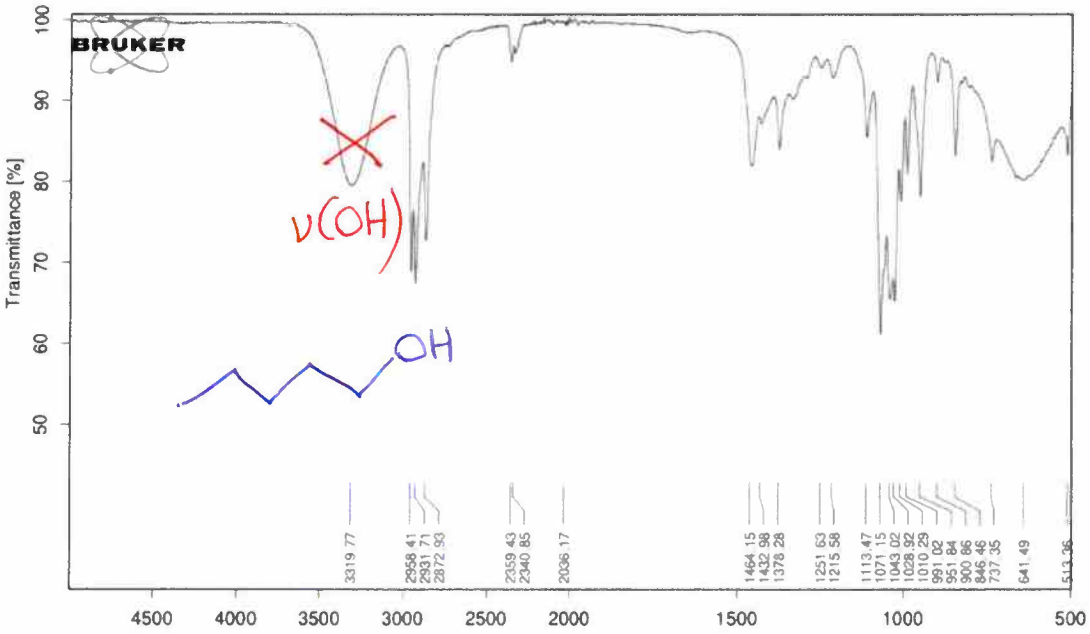
☐ **1**
☒ **2**
☐ **3**
☐ **4**
☐ **5**
☐ **6**



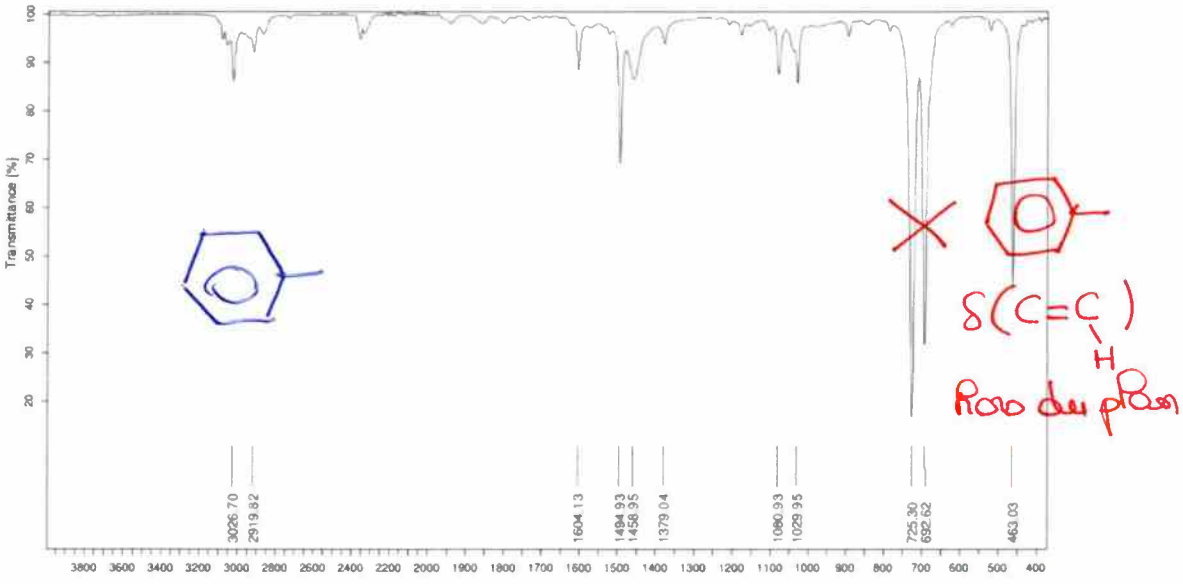
☐ 1
☐ 2
☐ 3
☐ 4
☒ 5
☐ 6



☐ 1
☐ 2
☐ 3
☒ 4
☐ 5
☐ 6

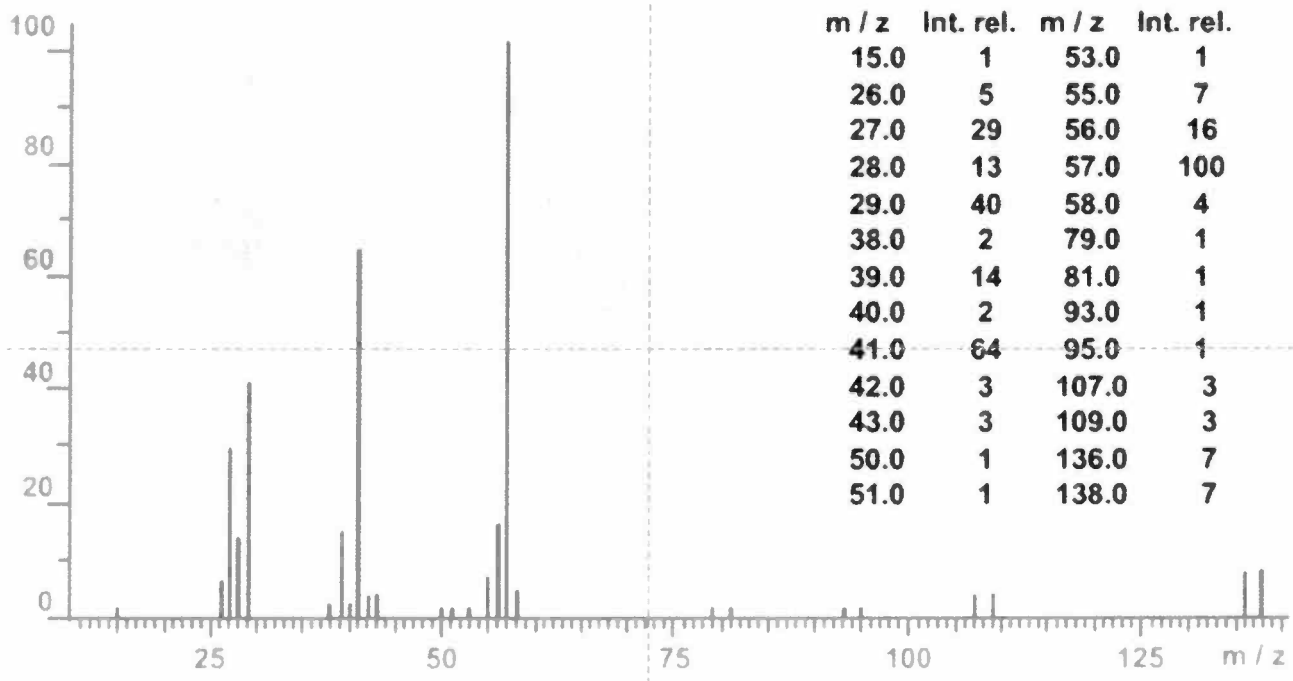


☐ 1
☐ 2
☒ 3
☐ 4
☐ 5
☐ 6



Exercice 3 / **Spectrométrie de masse**

Soit le spectre de masse du bromure de butyle (**A**), $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$.
Masse molaire en $g.mol^{-1}$: Br : 79,90 (2 isotopes 100/98)

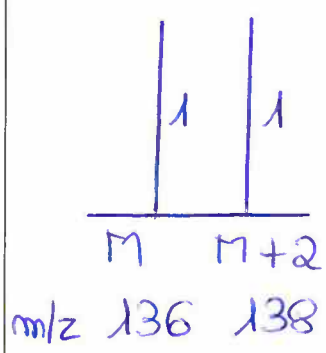


m / z	Int. rel.	m / z	Int. rel.
15.0	1	53.0	1
26.0	5	55.0	7
27.0	29	56.0	16
28.0	13	57.0	100
29.0	40	58.0	4
38.0	2	79.0	1
39.0	14	81.0	1
40.0	2	93.0	1
41.0	64	95.0	1
42.0	3	107.0	3
43.0	3	109.0	3
50.0	1	136.0	7
51.0	1	138.0	7

1) Donner l'équation générale de la réaction d'ionisation du bromure de butyle (**A**).

$$[CH_3CH_2CH_2CH_2Br] + 1e^- \rightarrow 2e^- + [CH_3CH_2CH_2CH_2Br]^{\bullet +}$$

2) Quelle est l'allure de l'amas isotopique de l'ion moléculaire (nombre de pics, rapports m/z, intensité relative, espèces chimiques) ?



$$M = [CH_3CH_2CH_2CH_2{}^{79}Br]^{\bullet +}$$

$$M+2 = [CH_3CH_2CH_2CH_2{}^{81}Br]^{\bullet +}$$

3) Donner l'équation qui explique la formation de l'ion caractérisé par le~~s~~ pic~~s~~ à 57 ?

$$[CH_3CH_2CH_2CH_2Br]^{\bullet +} \longrightarrow [CH_3CH_2CH_2CH_2]^{+} + Br^{\bullet}$$

$\boxed{57}$

⇒ on ne voit que les cations !

4) Donner l'équation bilan qui explique la formation de l'ion caractérisé par les pics à 107/109 ?

$$[CH_3CH_2CH_2CH_2Br]^{\bullet +} \rightarrow CH_3\dot{C}H_2 + \overset{\oplus}{C}H_2CH_2Br$$

5) Donner la formule des espèces chimiques caractérisées par les pics à :

107	109
$\overset{\oplus}{C}H_2CH_2{}^{79}Br$	$\overset{\oplus}{C}H_2CH_2{}^{81}Br$

6)

Les pics de l'ion moléculaire sont-ils présents sur le spectre de masse : ☒ OUI ☐ NON pics 136/138

Le pic de base correspond à un ion monobromé : ☐ OUI ☒ NON

Le pic de base correspond à un cation non bromé : ☒ OUI ☐ NON

Le pic de base correspond à un anion non bromé : ☐ OUI ☒ NON

$CH_3CH_2CH_2CH_2^{\oplus}$

Le chlore a deux isotopes stables : ☒ OUI ☐ NON

L'amas isotopique de l'ion moléculaire de l'espèce chlorée correspondante serait identique à celui du composé bromé (**A**) : ☐ OUI ☒ NON

Exercice 4

Quatre composés (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) de même formule brute présentent en spectrométrie de masse un pic moléculaire à m/z = 70 (100%), le pic M+1 présentant une intensité relative de 5,5%.

Les multiplicités des signaux en **RMN ^{13}C non découplé du proton** sont les suivantes :

Composé (**A**) : un triplet
Composé (**B**) : trois triplets, un doublet et un quadruplet
Composé (**C**) : deux doublets, un triplet et deux quadruplets
Composé (**D**) : deux doublets, un triplet et un quadruplet

1) A partir de ces données, quelle est la formule brute des composés : C_5H_{10}

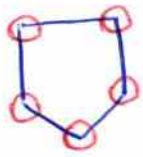
2) Calculer le nombre d'insaturations (DBE) (détailler le calcul et donner l'application numérique) :

$$DBE = \frac{2\times5-10+2}{2} = 1$$ 1 cycle ou C=C

3) Expliquer la signification de la multiplicité des signaux observés en RMN ^{13}C non découplé du proton.

-C- singulet / -CH- doublet / -CH_2- triplet / -CH_3 quadruplet

4) Proposer une structure pour chaque composé compatible avec la RMN ^{13}C.

Composé (**A**)  $\underset{t}{\underline{C}H_2}$	Composé (**B**) $\underset{t}{\underline{C}H_2}=\underset{d}{\underline{C}H}-\underset{t}{\underline{C}H_2}-\underset{t}{\underline{C}H_2}-\underset{q}{\underline{C}H_3}$
Composé (**C**) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ q d d t q	Composé (**D**) $\underline{C}H_3$ q $\underline{C}H_3$ $CH-CH=CH_2$ d d t

5) Les spectres infrarouge seraient-ils utiles pour confirmer les structures des 4 composés ?

☐ OUI ☒ NON

6) Les spectres UV-visible seraient-ils utiles pour confirmer les structures des 4 composés ?

☐ OUI ☒ NON