

SMC5 / Méthodes Spectroscopiques d'Analyse
Evaluation 2 / Durée : 1 h 30

Document permis : Tables RMN¹H

Barème : I : 5 pts ; II : 2,5 pts ; III : 2 pts ; IV : 2,5 pts ; V : 8 pts

I- Questions de cours : répondre brièvement.

1- a- Que signifie le sigle RMN¹H ?

RMN¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du Proton

b- Le phénomène de RMN implique-t-il le noyau et/ou les électrons de certains atomes ?

Le phénomène de RMN implique uniquement le noyau atomique.

c- Quel est le rôle du champ magnétique statique H₀ ?

Le champ magnétique statique H₀ a pour rôle de séparer les niveaux d'énergie relatifs aux différentes orientations du spin nucléaire.

d- Dans quelle zone du spectre électromagnétique se trouve la fréquence qui provoque le phénomène de RMN ?

Cette fréquence se situe dans le domaine des ondes radio.

e- Le couplage entre les hydrogènes –CH-CH- est appelé couplage ³J. Expliquer pourquoi ?

On appelle couplage ⁿJ un couplage entre des protons séparés par n liaisons. Ici, 3 liaisons séparent les protons pouvant coupler entre eux : H-C-C-H.

2- a- Quel est le principe d'ionisation utilisé pour l'étude des structures moléculaires en spectrométrie de masse ?

Il s'agit de l'ionisation par impact électronique.

b- Quel est le rôle de la source dans un spectromètre de masse ?

Le rôle de la source est de produire les ions ou les ions radicaux : les molécules subissent l'impact d'un faisceau électronique accéléré sous une grande ddp (e⁻ de très grande énergie), il y a alors formation des ions moléculaires. Ensuite, ces ions se fragmentent et les ions fragments obtenus seront acheminés vers l'analyseur.

c- Indiquer deux règles de fragmentation des molécules en spectrométrie de masse.

Choisir 2 réponses parmi 3 :

Les facteurs influençant le processus de fragmentation sont les suivants

- Les liaisons faibles se coupent plus facilement.
- Les fragments stables ont tendance à se former plus facilement.
- Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état transitoire à 6 centres (Ex. : Réarrangement de McLafferty).

d- A quel ion correspond le pic parent sur un spectre de masse ?

Le pic parent (pic moléculaire) correspond au cation radical de masse égale à la masse moléculaire du composé étudié.

f- A quel ion correspond le pic de base sur un spectre de masse ?

Le pic de base est le pic le plus intense. Il correspond à l'ion le plus stable.

II- Un composé **A** contenant uniquement des atomes de C, H et Cl donne des signaux de l'ion parent à $m/z = 78$ et 80 dans un rapport 3:1. Proposer deux structures possibles pour **A**.

Soit le composé $C_xH_yCl_n$.

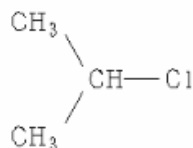
L'amas isotopique peut être déterminé à l'aide de la relation $(a+b)^n$ où a et b sont les intensités relatives de l'isotope le plus léger et de l'isotope le plus lourd respectivement ; n est le nombre d'atomes de cet élément.

Ici, on a Cl d'où $a = 3$ et $b = 1$. Cela correspond à $(a+b)^1$: deux pics à M et $M+2$ d'intensités relatives 3:1. **$n=1$: un seul chlore dans la structure.**

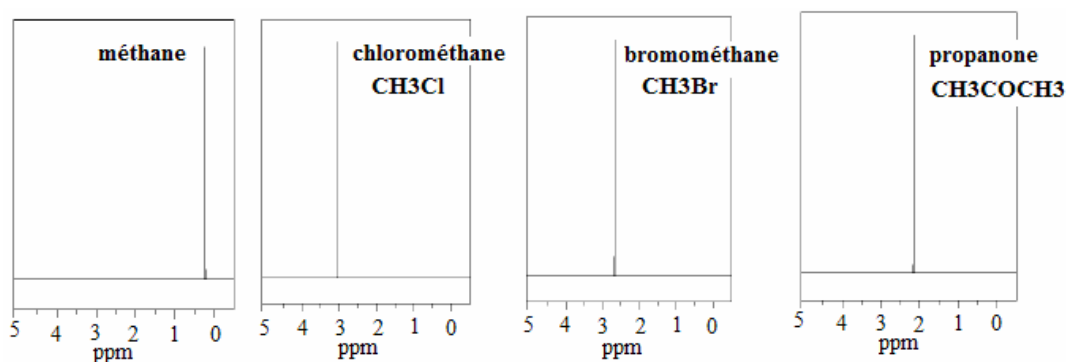
^{35}Cl : $M = 12x+y+35=78$; cela correspond à $x=3$ et $y=7$. ^{37}Cl : $M+2=80$.

Le composé est : **C_3H_7Cl** .

Deux structures sont possibles : **1-chloropropane et 2-chloropropane**



III- Soient les spectres RMN¹H présentés ci-dessous.



1- Combien de pics le spectre RMN¹H du méthane présente-t-il ? Que peut-on en déduire sur les différents protons dans le méthane ?

Le spectre RMN¹H du méthane CH_4 présente un seul signal sous la forme d'un singulet. On peut en déduire que tous les protons du méthane sont magnétiquement équivalents.

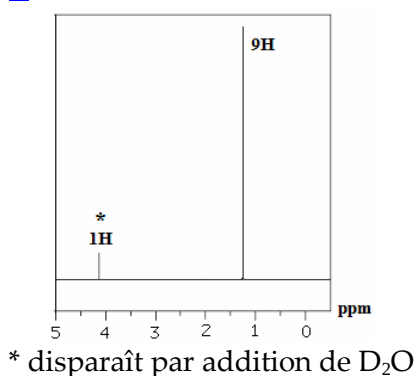
2- Comparer les déplacements chimiques des pics du méthane, du chlorométhane, du bromométhane et de la propanone. Conclure.

Le spectre de chaque molécule présente un seul signal.

CH₄ : $\delta = 0,25$ ppm < CH₃COCH₃ : $\delta = 2,15$ ppm < CH₃Br ; $\delta = 2,65$ ppm < CH₃Cl : $\delta = 3,1$ ppm.
 Dans les trois molécules substituées, CH₃ est adjacent à un groupement attracteur. On constate que le déplacement chimique varie dans le même sens que l'effet électronique attracteur :
 CO < Br < Cl.

Conclusion : plus l'effet électronique attracteur augmente, plus le déblindage de CH₃ est important.

IV- On donne le spectre RMN¹H d'un composé **B** de formule brute C₄H₁₀O. Analyser ce spectre et préciser la structure de **B**.

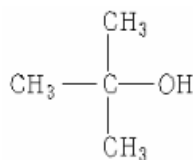


$$C_4H_{10}O : I = 4 - 5 + 1 = 0$$

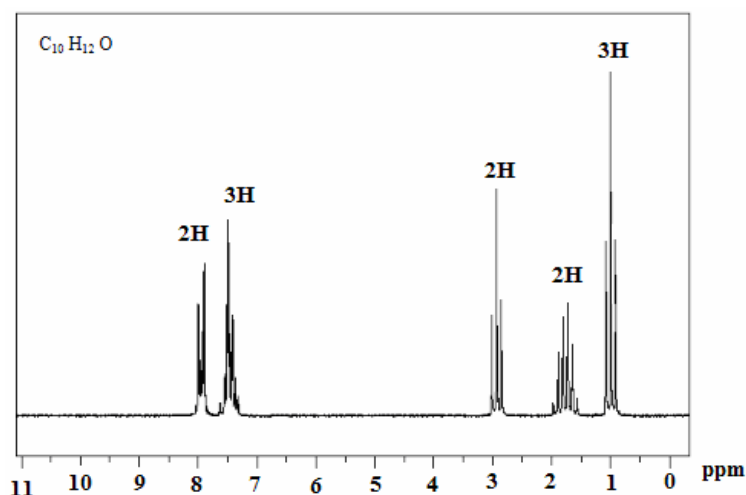
Spectre B

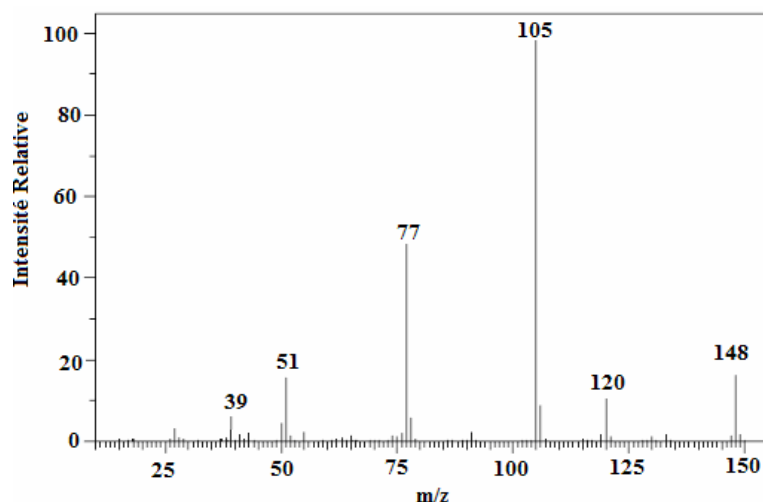
Multiplicité	δ_{ppm}	Nb. H	Attribution
Singulet	1,25	9	3 CH ₃ adjacents à un carbone ne contenant pas d'H (tertiobutyle)
Singulet	4,2	1	OH (H labile)

Structure de B



IV- L'étude spectroscopique d'un composé **C** de formule brute C₁₀H₁₂O donne :





1- Analyser ces spectres. Déterminer la structure du composé étudié.

$C_{10}H_{12}O$: I = 5

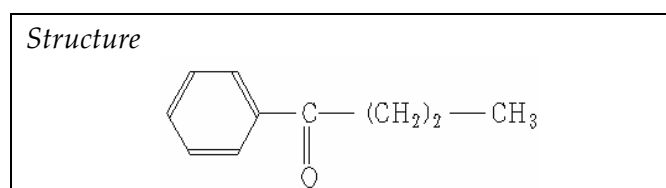
Multiplicité	δ_{ppm}	Nb. de H	Attribution
Triplet	0,95	3	CH_3 adjacents à CH_2
Multiplet	1,8	2	CH_2 adjacent à plusieurs H
Triplet	2,9	2	CH_2 adjacents à CH_2 et à un attracteur
Massif	7,55	3	3H aromatiques
Massif	7,95	2	2H aromatiques

* 5H aromatiques montrent qu'on a un benzène monosubstitué. Les signaux correspondant sont sous forme de massifs ce qui laisse penser que le groupement substituant peut donner lieu à une délocalisation des liaisons π .

* On a aussi un radical $-CH_2-CH_2-CH_3$

* C_6H_5- - C_3H_7

* Il reste $C=O$



2- Donner les mécanismes de fragmentation des pics à $m/z = 77$, 105 et 120.

Pic moléculaire : $m/z = 148$

Pic de base : $m/z = 105$

Fragmentations :

$148-120 = 28$: perte de C_2H_4 (éthylène) selon un réarrangement de Mc Lafferty car pour la molécule proposée, il y a un H en γ d'une insaturation.

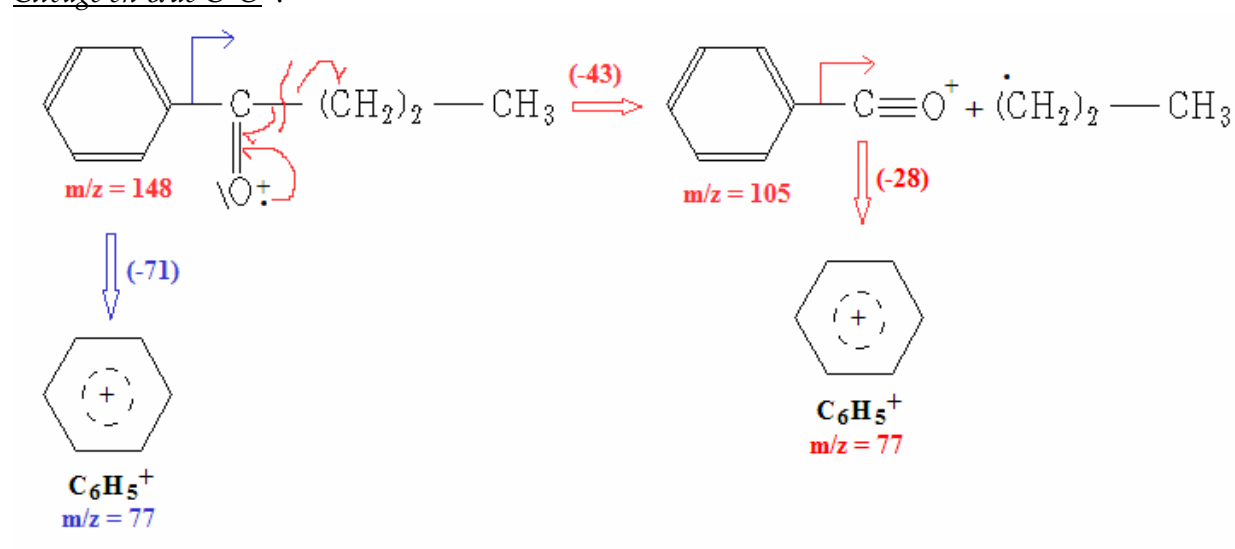
$148-105 = 43$: perte du groupement C_3H_7 selon un clivage en α de $C=O$

77 ; 51 ; 39 : $C_6H_5^+$; $C_4H_3^+$; $C_3H_3^+$: confirment le noyau benzénique monosubstitué

Ces fragmentations sont compatibles avec la structure proposée.

Mécanismes de fragmentation :

Clivage en α de C=O :



Réarrangement de Mc Lafferty :

