

SMC5 / Parcours SAQE & SMM / Spectroscopie

Durée : 1 h 30

Document permis : Tables IR, Raman, RMN¹H

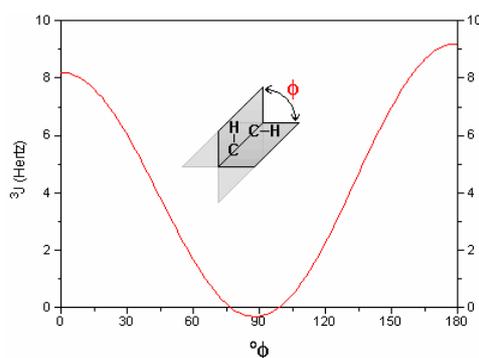
Barème : I : 5 pts ; II : 2 pts ; III : 3 pts ; IV : 10 pts

I-1- Qu'appelle-t-on vibration fondamentale en spectroscopie infrarouge ?

C'est une vibration qui correspond au passage, pour la molécule, du niveau d'énergie fondamental $v = 0$ au premier niveau de vibration excité $v = 1$.

2- En spectroscopie de RMNH, dans le cas des systèmes saturés, quel est le paramètre qui détermine la grandeur du couplage 3J ? Comment évolue J en fonction de ce paramètre ?

C'est l'angle dièdre noté Φ . L'évolution de J en fonction de Φ est présentée sur la courbe suivante :



La valeur de J est maximale pour $\Phi = 0$ ou 180° et tend vers 0 pour $\Phi = 90^\circ$.

3- En spectroscopie de RMNH, donner la relation qui relie la fréquence de résonance au champ magnétique externe.

$$h\nu = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

ν : fréquence de résonance

γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau

h : constante de Planck

H_0 : champ magnétique externe

4- En spectrométrie de masse, que représentent le pic parent et le pic de base ?

- Pic parent : pic qui correspond à la masse moléculaire ($m/z = M$)

- Pic de base : pic qui correspond au fragment cationique le plus abondant (intensité relative du pic = 100)

5- En spectrométrie de masse, quel renseignement apporte un pic parent de masse impaire ?

Il indique que le composé étudié contient un nombre impair d'atomes trivalents.

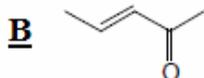
II- Le spectre IR de l'acétone **A** présente une absorption forte à 1715 cm^{-1} .



A quelle vibration de l'acétone correspond cette transition ?

Elle correspond à la vibration de valence du groupe carbonyle C=O.

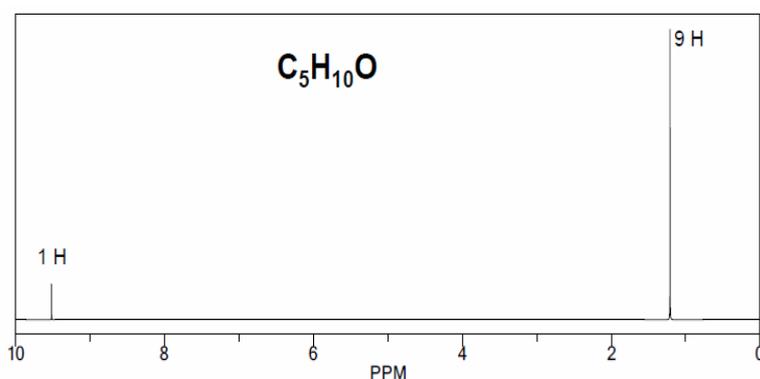
2- Le nombre d'onde associée à la même vibration dans la molécule **B** est égal à 1670 cm^{-1} .



Quelle est l'explication de ce déplacement ?

La diminution du nombre d'onde de la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ de la molécule **B** est due à la conjugaison de C=O avec C=C.

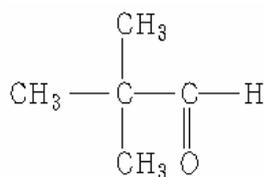
III- Préciser la structure du composé de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ à partir de son spectre RMNH.



$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$: I = 1

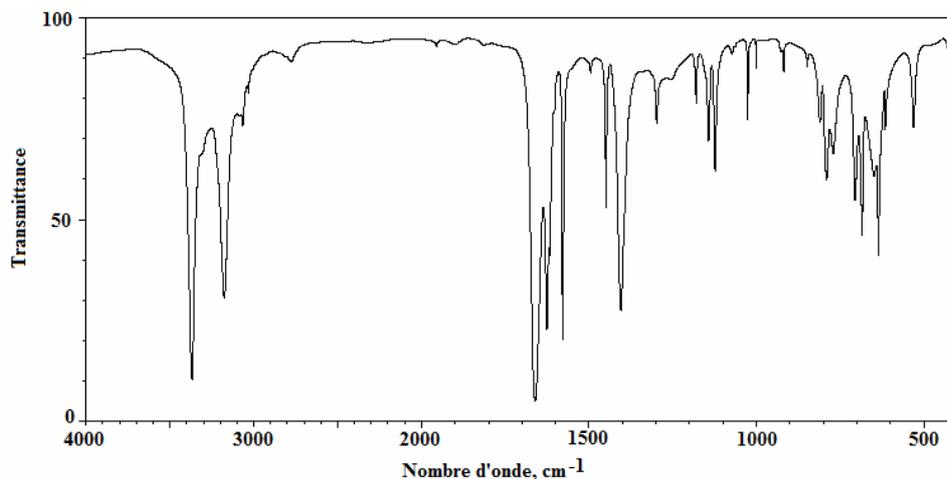
Multiplicité	δ_{ppm}	Nombre de H	Attribution
Singulet	$\approx 1,2$	9	9 H équivalents : 3 CH_3 équivalents (Groupe tertiobutyle). Déblindé car voisin d'un groupe attracteur
Singulet	$\approx 9,6$	1	H déblindé : aldéhyde CHO

Structure :



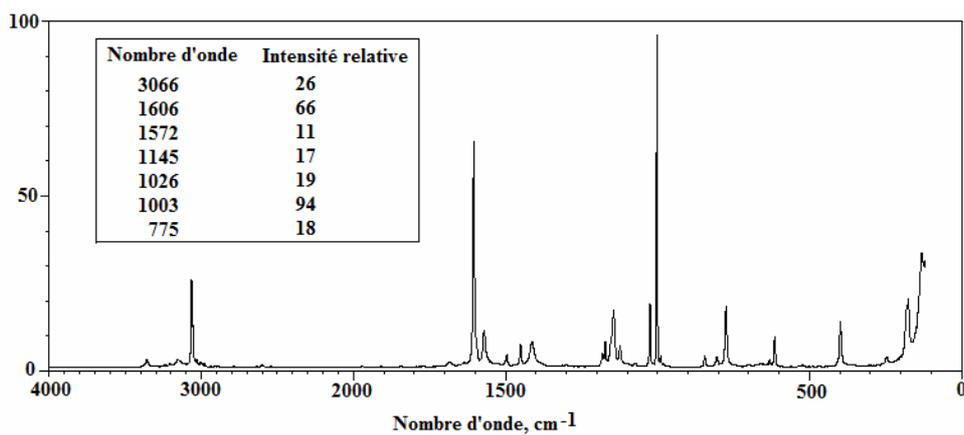
IV- On étudie les spectres d'un composé de formule brute $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$. Analyser le plus complètement possible ces spectres et préciser la structure du composé étudié.

IR



3369	10	1626	21	1405	26	1026	72	792	57	637	39
3177	29	1618	39	1298	70	1002	64	771	64		
3066	70	1579	19	1181	77	919	84	705	52		
3032	79	1495	64	1144	66	849	84	686	44		
1661	4	1450	50	1124	60	811	70	650	58		

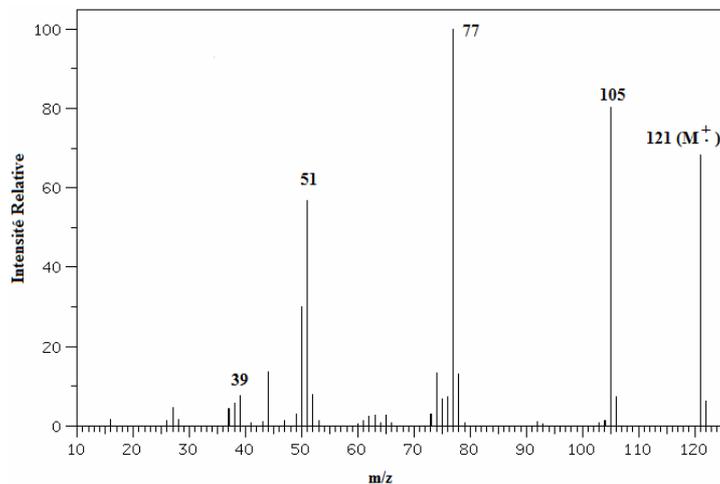
Raman



RMNH

- Singulet large à 5,5 ppm, 2H
- Massif entre 7,4 et 7,8 ppm, 5H

Masse

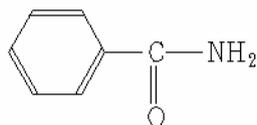


C_7H_7NO : I = 5

RMNH

Multiplicité	δ ppm	Nombre de H	Attribution
Singulet, large	5,5	2	2H labile (NH_2)
Massif	7,4-7,8	5	5H aromatiques (Benzène monosubstitué)

A partir du spectre RMN, on peut proposer la structure :



Il reste à la confirmer par les autres techniques spectroscopiques.

IR

Région 4000 - 2000 cm^{-1}

Nombre d'onde, cm^{-1}	Attribution
3369 } 3177 }	νNH_2
3066	$\nu =CH$
3032	$\nu =CH$

Région 2000 - 400 cm^{-1}

Nombre d'onde, cm^{-1}	Attribution
1661	$\nu C=O$
1626	δNH_2
1618 } 1579 } 1495 } 1450 }	$\nu C=C$ (noyau benzénique)
1298	$\nu C-NH_2$ (Aromatique)
771 } 705 ou 686 }	$\gamma =CH$ (noyau aromatique monosubstitué)

Le spectre IR confirme la structure proposée.

RAMAN

Nombre d'onde, cm^{-1}	Attribution
3066	$\nu =CH$
1606 1572	$\nu C=C$ (Aromatique) et δNH_2

Le spectre Raman est compatible avec la structure proposée.

MASSE

Pic moléculaire : $m/z = 121$

Pic de base : $m/z = 77$

Le pic moléculaire correspond bien à la masse du composé étudié. De plus la masse impaire est compatible avec un nombre impair d'atomes trivalents (un azote).

Fragmentations :

Pic à 77 : correspond au cation $C_6H_5^+$ (fragmentation en α d'un noyau benzénique monosubstitué)

Pic à 51 : $C_4H_3^+$ (perte de C_2H_2 à partir de l'ion $C_6H_5^+$)

Pic à 39 : $C_3H_3^+$ (perte de C à partir de l'ion $C_4H_3^+$)

Toutes ces fragmentations sont compatibles avec le noyau benzénique monosubstitué.

Mécanismes de fragmentation :

