UNIVERSITE MOHAMMED V — Année 2015 / 2016
FACULTE DES SCIENCES — **Session normale**

SMC5 / Techniques Spectroscopiques d'Analyse

Durée : 1 h 30

CORRIGE

Nom, Prénom :.....Code : .....

Documents permis : Tables IR et RMN^{1}H / Toute communication est interdite.
Barème : I : 3 pts ; II : 3 pts ; III : 3 pts ; IV : 3 pts ; V : 8 pts

I- Questions de cours

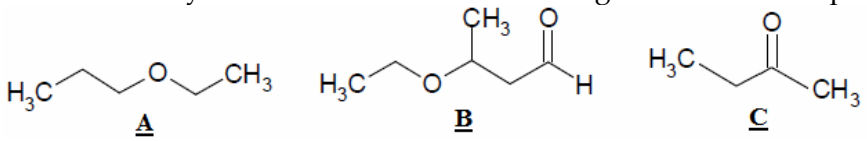
1- Donner l'expression de la fréquence de Larmor en fonction du champ magnétique H_0.

Cette fréquence est donnée par la relation :

$$\nu_0 = \gamma . \frac{1}{2\pi} . H_0$$

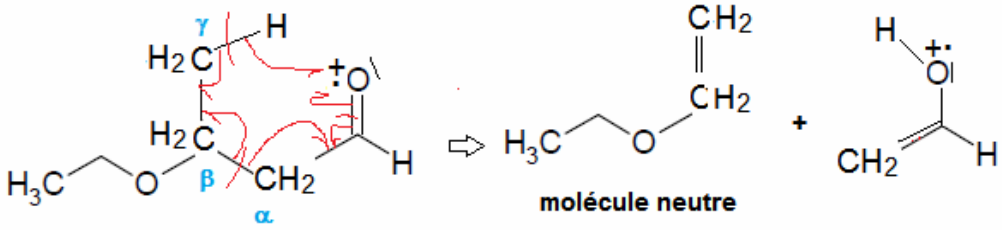
γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau
H_0 : champ magnétique statique

2- Parmi les molécules suivantes, quelle est celle pour laquelle on devrait observer un réarrangement de Mc Lafferty ? Donner le mécanisme de fragmentation correspondant.

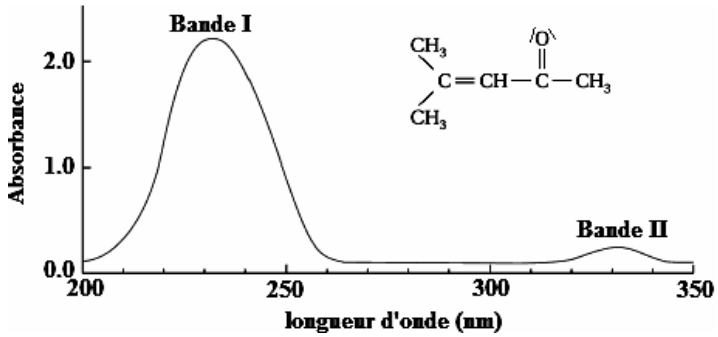


Le réarrangement de Mc Lafferty peut avoir lieu lorsqu'on a un H en γ d'une insaturation. C'est le cas de la molécule B.

Mécanisme de fragmentation :



II- Une solution de $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$ dans l'éthanol de concentration molaire C est placée dans une cuve de largeur 10 mm. Son spectre UV-visible est présenté ci-dessous.



1- Une première bande est observée à λ_1 = 232 nm avec une absorbance A_1 = 2,2 (ε_1 = 12600 L.mol^{-1}.cm^{-1}). Calculer la concentration molaire C de la solution.

Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon\, l\, C$ ⇨

$$\mathbf{C = A / \varepsilon l}$$

A.N. : C = 2,2 / 12600x1 = 1,75.10^{-4}

A : sans unité

ε : L.mol^{-1}.cm^{-1}

l : cm

La concentration molaire est égale à : **C = 1,75.10^{-4} mol.L^{-1}**

2- Une deuxième bande est observée à λ_2 = 330 nm (ε_2 = 78 L.mol^{-1}.cm^{-1}). Attribuer les bandes I et II aux transitions correspondantes. Justifier votre réponse.

Bande I : transition π —> π^* car $\varepsilon_1 > 1000$

Bande II : transition n —> π^* car $\varepsilon_2 < 100$

3- Indiquer sans justifier l'effet qu'on aurait sur la longueur d'onde de chacune de ces bandes si on utilisait le cyclohexane comme solvant au lieu de l'éthanol ?

En passant d'un solvant polaire (Ethanol) à un solvant non polaire (cyclohexane) :

- la bande I correspondant à une transition π —> π^* subit un effet hypsochrome (λ diminue),
- la bande II correspondant à une transition n —> π^* subit un effet bathochrome (λ augmente).

III- La liaison C ≡ N vibre vers 2100 cm^{-1}. On donne : les masses molaires M_C = 12, M_N = 14 ; le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ = 6,02.10^{23} ; la célérité c = 3.10^8 m.s^{-1}

1- Dans quel domaine du spectre électromagnétique cette transition se situe-t-elle ?

Elle se situe dans le domaine de l'infrarouge (IR moyen : 4000-400 cm^{-1}).

2- Déterminer la valeur de la constante de force k en dyn.cm^{-1}.

Le nombre d'onde de vibration est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_A\, m_B}{m_A + m_B}$$

Dans le système C.G.S. :

$\bar{\upsilon}$: nombre d'onde en cm^{-1}

c : célérité en $cm.s^{-1}$

k : constante de force de la liaison en $dyn.cm^{-1}$

μ : masse réduite en gramme

m_A et m_B : masses en gramme des atomes A et B respectivement (Ici, A=C et B=N)

D'où la constante de force $\boxed{k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \mu}$

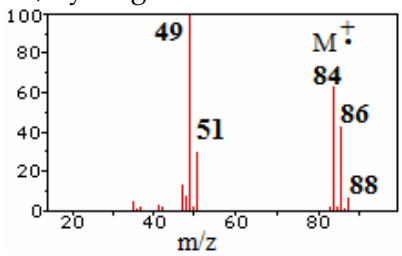
$\boxed{\mu_{C\equiv N} = \frac{1}{N}\frac{M_C\, M_N}{M_C + M_N}}$ avec N : nombre d'Avogadro et M : masse molaire

A.N. : $\mu_{C\equiv N} = \frac{1}{6{,}02.10^{23}}\frac{12x14}{12+14} = 1{,}07.10^{-23}$ g

$k = 4 \times (3{,}14)^2 \times (3.10^{10})^2 \times (2100)^2 \times 1{,}07.10^{-23}$

$$\boxed{\mathbf{k = 1{,}675.10^6\ dyn.cm^{-1}}}$$

IV- Un composé contenant carbone, hydrogène et chlore donne le spectre de masse ci-dessous.



1- Etudier l'aspect général du spectre.

Pic parent : m/z = 84 (correspond au pic de masse = masse moléculaire calculée avec les masses des isotopes les plus abondants : carbone 12, hydrogène 1 et chlore 35)

Pic de base : m/z = 49 (correspond au pic d'intensité relative 100)

2- D'après l'amas isotopique 84/86/88, combien d'atomes de chlore ce composé contient-il ? Justifier.

D'une manière générale, le nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminés à partir de la relation : $\mathbf{(a+b)^n}$

a : abondance relative de l'isotope le plus léger

b : abondance relative de l'isotope le plus lourd prise égale à l'unité

n : nombre d'atomes de l'élément considéré

Comme on a trois pics dans l'amas isotopique de l'ion moléculaire, alors n =2.

En effet : $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ (Cl : a = 3 (chlore 35), b = 1(chlore 37))

d'intensités	9	6	1
et de masses	M	M+2	M+4
	84	86	88

On a donc 2 atomes de chlore dans le composé étudié.

3- Déterminer la structure du composé étudié. Justifier.

Comme ce composé contient deux chlores, il est de type RCl_2.

Masse RCl_2 : $M = 84 = M_R + 2\,M_{Cl}$ ⇨

$M_{Cl} = 35$ ⇨ $M_R = 14$ donc $R = CH_2$

Le composé est donc CH_2Cl_2.

4- Expliquer les pics à m/z = 49 et 51.

84-49 = 35 montre qu'il y a perte d'un chlore à partir de l'ion moléculaire :

$$CH_2Cl_2^{+\cdot} \quad \text{--------->} \quad Cl^{\cdot} + CH_2Cl^{+}$$

m/z= 84 (-35) m/z=49

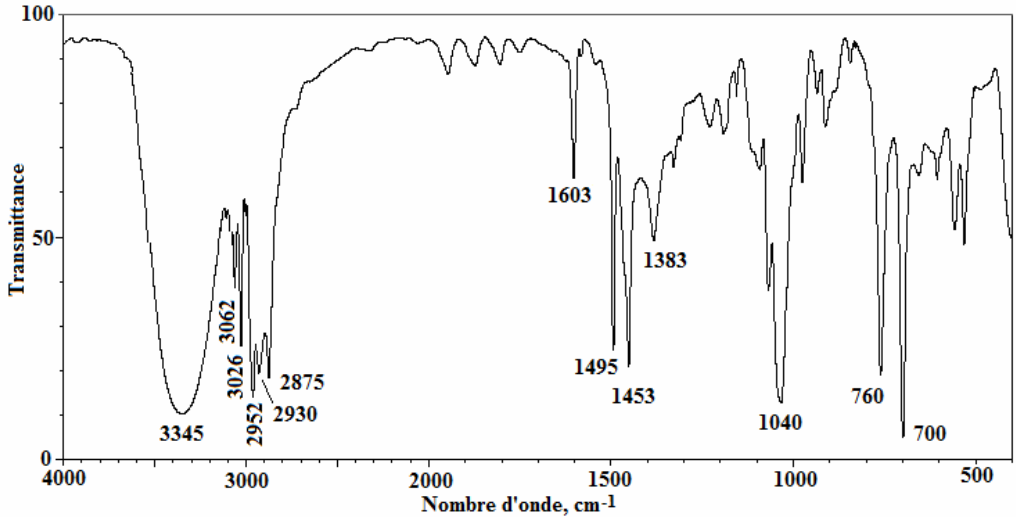
Dans ce cation CH_2Cl^+, il y a un seul chlore (ayant des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl). L'amas isotopique pour un chlore est composé de deux pics d'intensités relatives 3/1 et de masses respectives M et M+2 (**$(a+b)^1$**).

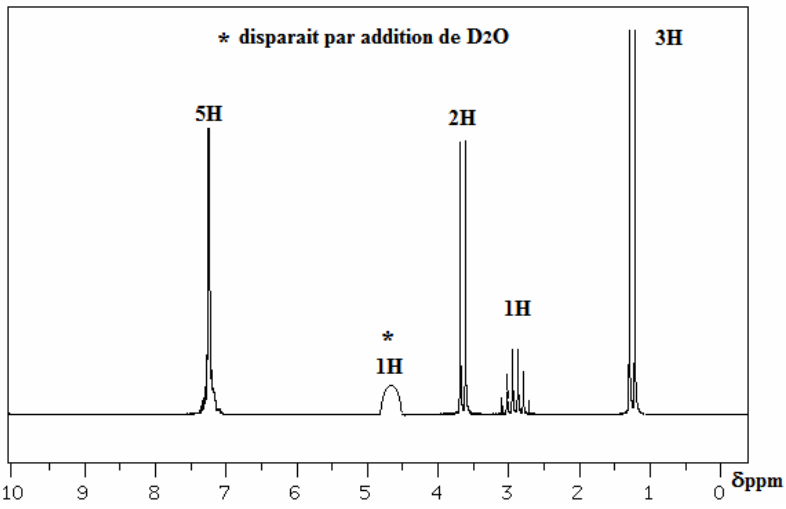
Les deux pics à 49 et 51 ont un rapport d' intensité 3/1 et ont des masses avec un écart = 2.

Donc **m/z = 49 : CH_2Cl^+ pour l'isotope chlore 35**

m/z = 51 : CH_2Cl^+ pour l'isotope chlore 37.

V- Un composé de formule brute $C_9H_{12}O$ donne les spectres ci-dessous. A partir de l'analyse de ces données spectrales, déterminer la structure de ce composé.





Degré d'insaturation **I = 4**, probablement noyau benzénique.

Analyse du spectre IR

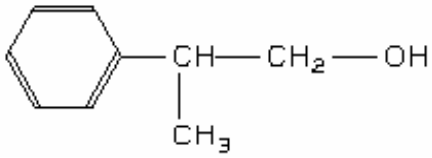
Nb. d'onde, cm-1	**Attribution**
3345	νOH (alcool)
3062	ν=CH (type benzénique car I=4)
3026	ν=CH (type benzénique car I=4)
2952	ν^{a}CH3
2930	ν^{a}CH2
2875	ν^{s}CH3
1603	νC=C (Benzénique)
1495	νC=C (Benzénique)
1453	νC=C (Benzénique) et/ou δCH2 et/ou δ^{a}CH3
1383	δ^{s}CH3
1040	νC-O (Alcool primaire)
760	γ=CH (Benzène monosubstitué : 5H adjacents)
700	γ=CH (Benzène monosubstitué : 5H adjacents)

Analyse du spectre RMN

Signal	δppm	Nb. de H	Attribution
Doublet	1,25	3	CH3 adjacent à CH
Sextuplet	2,9	1	CH adjacent à 5H (donc CH3-CH-CH2)
Doublet	3,6	2	CH2 adjacent à CH (déblindé, donc adjacent aussi à l'oxygène)
Singulet (large)	4,65	1	OH (signal large et disparait par addition de D2O : H labile)
Singulet	7,2	5	5H aromatiques : noyau benzénique monosubstitué

Structure

IR : alcool primaire CH2-OH, CH2 et CH3, benzène monosubtitué

RMN : confirme CH2 et CH3, OH et benzène monosubstitué. De plus, l'analyse montre la présence de CH3-CH-CH2.

Donc, **la structure compatible avec ces résultats est :**