

## TD n°8 : Examen ICO février 2007

Ce TD correspond à l'examen ICO de février 2007. Il fait donc appel à une grande partie des notions présentées en RMN et Spectrométrie de masse dans le cadre d'ICO.

On veut identifier le **composé aromatique** de formule brute  $C_{12}H_{17}NO$  à partir de spectres RMN et de spectrométrie de masse.

### I. Interprétation partielle du spectre RMN $^{13}C$

On mesure le spectre RMN  $^{13}C$  de ce composé sur un spectromètre travaillant à **22.5MHz**.  
On utilise la technique de l'impulsion.

1. Déterminer le nombre d'insaturations du composé.
2. Expliquer **brèvement** en quoi consiste la technique de l'impulsion. Estimer la durée de l'impulsion nécessaire pour mesurer un spectre RMN  $^{13}C$  sur une gamme de déplacement chimique allant de 0 à 200 ppm avec ce spectromètre travaillant à 22.5MHz.

La **figure 1** présente le spectre RMN  $^{13}C$  enregistré à **18°C** à une fréquence de **22.5 MHz** en imposant un découplage large bande sur les protons.

3. Attribuer les raies numérotées (3), (6), (7), (8), (9), (10), (11) et (12). On donne la forme des multiplets observés pour ces raies lorsque l'on fait la mesure sans imposer un découplage large bande sur les protons (couplages à 1 liaison uniquement). **Pour répondre à cette question, on remplira uniquement le tableau I donné en annexe.**

4. En déduire le degré de substitution du noyau aromatique de ce composé.

Pour mieux identifier l'enchaînement des groupes, on réalise un spectre RMN  $^{13}C$  sur un composé marqué à 99% en  $^{15}N$ , c'est-à-dire que toutes les molécules possèdent l'isotope  $^{15}N$  ( $C_{12}H_{17}^{15}N O$ ). La **figure 2** présente le spectre  $^{13}C$  de ce composé marqué, enregistré à **22.5 MHz** à 18°C en imposant toujours un découplage large bande sur les protons.

5. Identifier les modifications induites par le marquage en  $^{15}N$  de la molécule sur les raies précédemment étudiées ((3), (6) à (12)). Pour cela on qualifiera la forme des massifs observés sur le spectre  $^{13}C$  et on calculera les constantes de couplage impliquées. **Pour répondre à cette question, on signalera dans le tableau II donné en annexe uniquement les massifs modifiés par le marquage  $^{15}N$ .**

6. En déduire la nature du groupe auquel appartient l'azote.

### II. Interprétation du spectre RMN $^1H$

La **figure 3** présente le spectre RMN  $^1H$  mesuré à **90MHz** dans du  $CDCl_3$  à **18°C** sur le composé non marqué  $C_{12}H_{17}NO$ .

1. Compléter le tableau III donné en annexe. Identifier les protons impliqués dans les raies (2) et (4).

Une autre mesure réalisée toujours à 18°C dans le  $\text{CDCl}_3$  sur un spectromètre travaillant à 400MHz donne le spectre  $^1\text{H}$  présenté sur la **figure 4**. Par ailleurs on effectue des mesures en RMN  $^1\text{H}$  à différentes températures. La **figure 5** présente les signaux mesurés à différentes températures entre 1-1.4ppm et 3.1-3.7ppm.

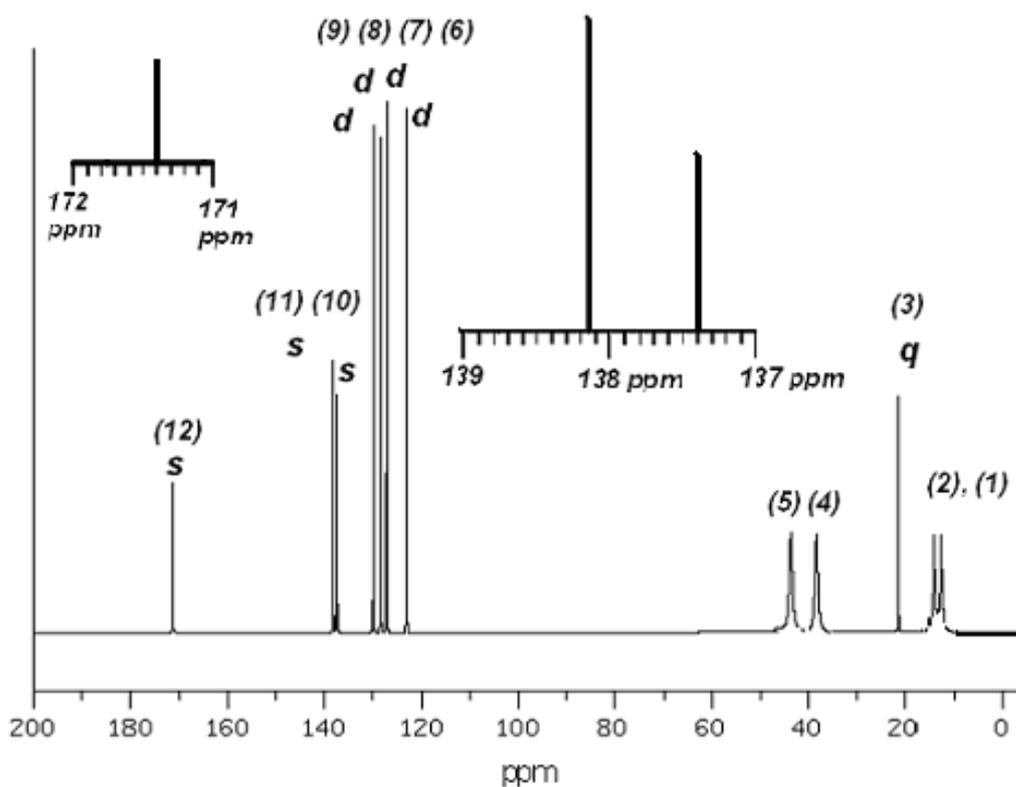
2. Quel phénomène met-on en évidence sur la **figure 5** ? Compléter le tableau III donné en annexe en attribuant des groupes impliqués dans les massifs (1) et (3).
3. Proposer la (les) formule(s) développée(s) de la molécule.
4. En déduire l'origine des différences observées entre les **figures 3** et **4**.
5. En déduire l'origine des raies (1), (2), (4) et (5) du spectre RMN  $^{13}\text{C}$ . Quelle évolution devrait-on observer avec un composé marqué  $^{15}\text{N}$  ?

### III Interprétation du spectre de fragmentation obtenu par spectrométrie de masse

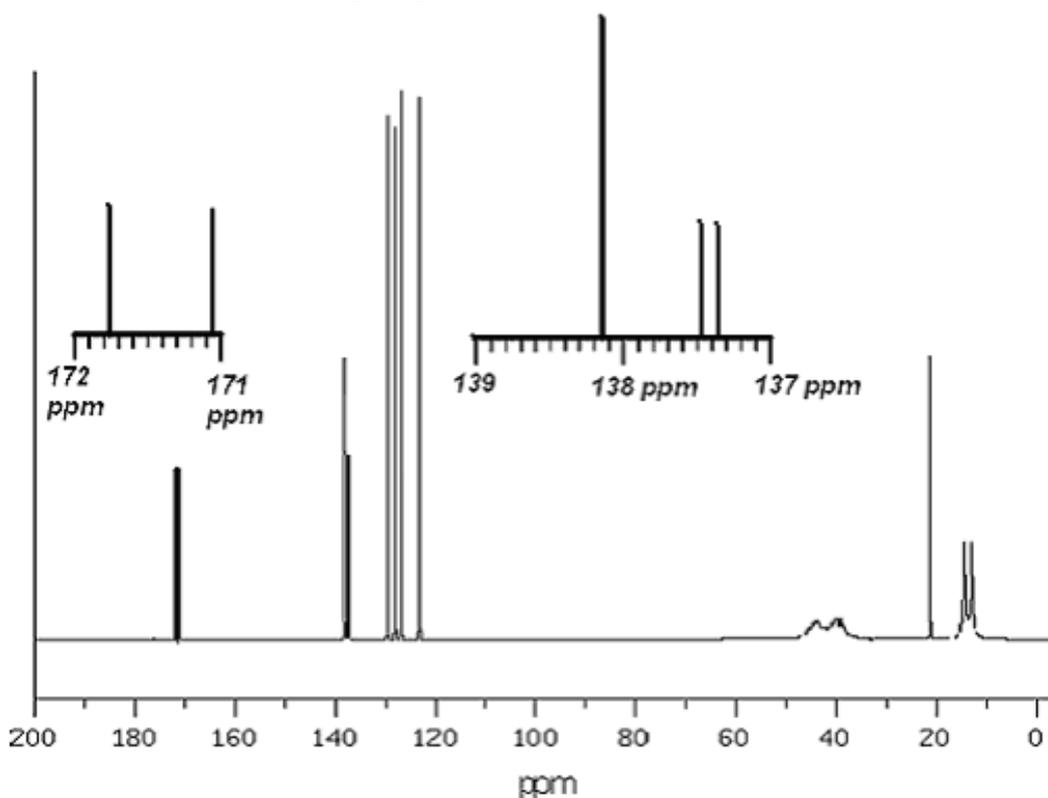
La **figure 6** donne le spectre de fragmentation obtenu par spectrométrie de masse par impact électronique sur ce composé.

A quoi correspond le pic de masse  $m/z=191$  ? A partir des informations obtenues des spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , attribuer les pics principaux notés (II) à (V).

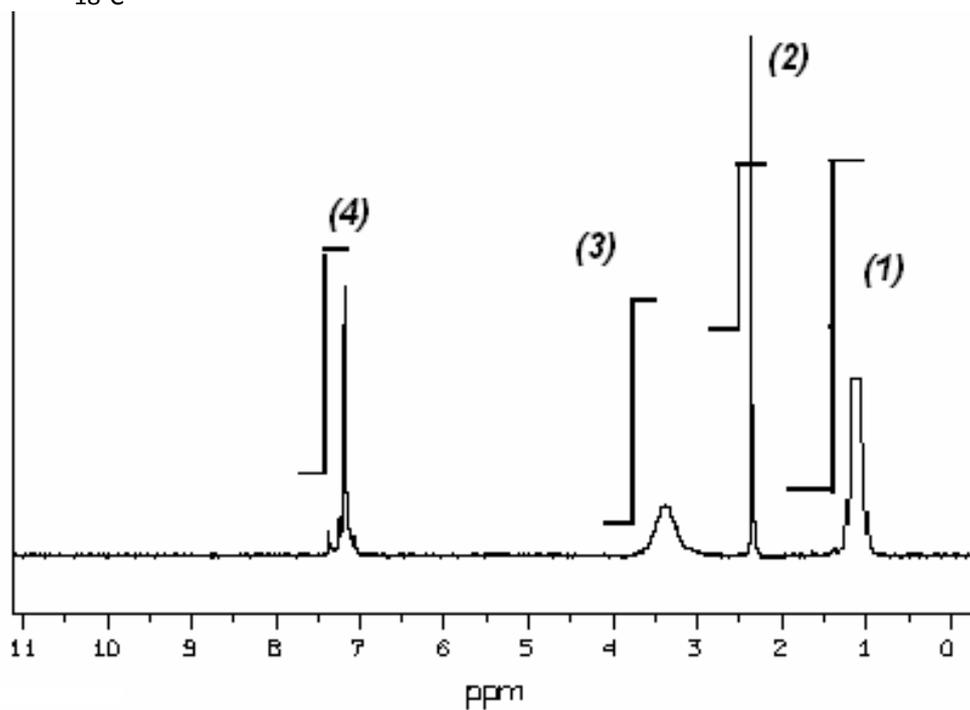
**TD 8 Figure 1 :** spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  dans du  $\text{CDCl}_3$  mesuré à  $18^\circ\text{C}$  à la fréquence de 22.5 MHz. Découplage large bande imposé sur les protons.  
 Pour certains des pics, on indique la structure du multiplet observé lorsque l'on laisse les couplages  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  entre les carbones et les protons.



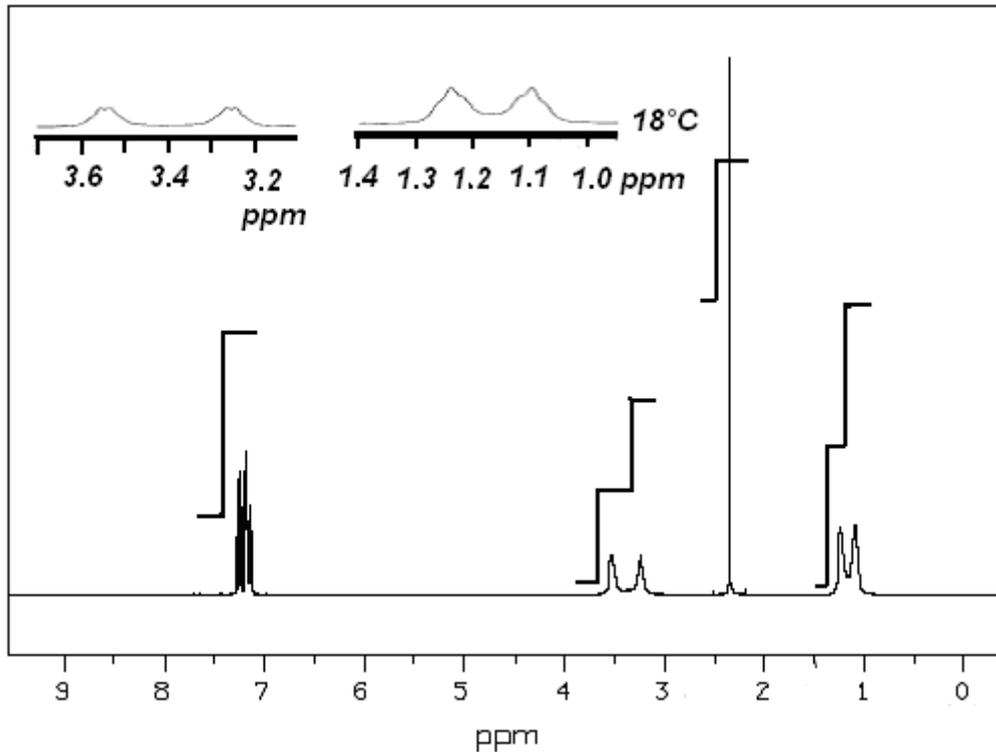
**TD 8 Figure 2 :** spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé marqué  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}^{15}\text{NO}$  dans du  $\text{CDCl}_3$  mesuré à la fréquence de 22.5 MHz. Découplage large bande imposé sur les protons.



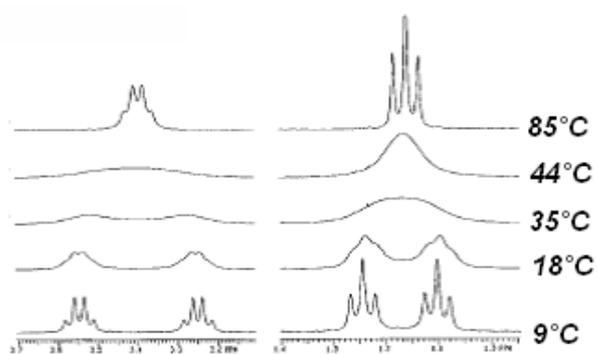
**TD 8 Figure 3** : spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  dans du  $\text{CDCl}_3$  mesuré à la fréquence de **90MHz** à  $18^\circ\text{C}$



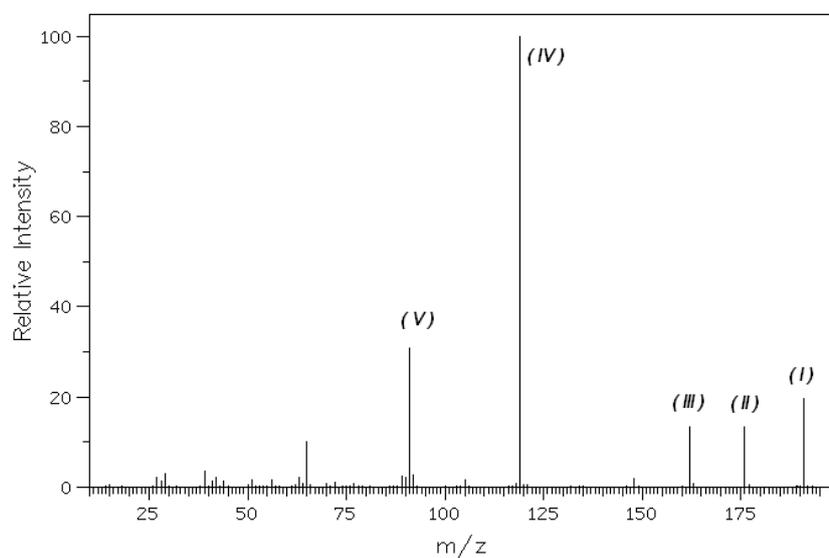
**TD 8 Figure 4** : spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  dans du  $\text{CDCl}_3$  mesuré à la fréquence de **400MHz** à  $18^\circ\text{C}$



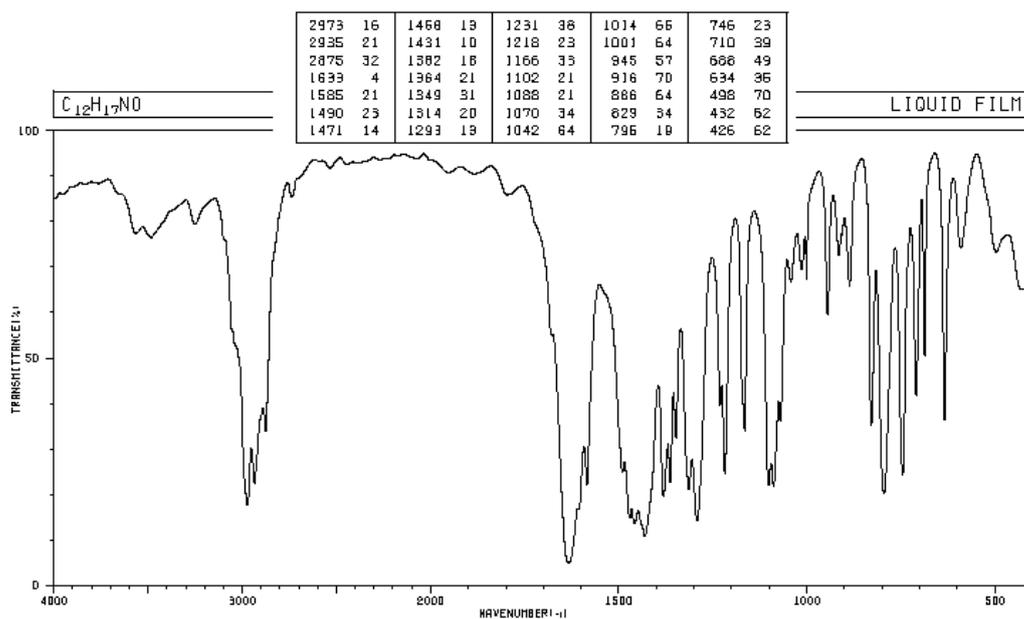
**TD 8 Figure 5 :** évolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  mesuré à 400MHz dans du  $\text{CDCl}_3$  en fonction de la température entre 1ppm et 3.7ppm



**TD 8 Figure 6 :** Spectre par fragmentation de spectrométrie de masse



**TD 8 Figure 7 :** Spectre infrarouge (film liquide)



**Tableau I : spectre RMN <sup>13</sup>C enregistré à 22.5 MHz (figure 1)**

Numéro de la raie	$\delta$ (ppm)	Forme du multiplet	Propositions d'attribution
(3)			
(6)			
(7)			
(8)			
(9)			
(10)			
(11)			
(12)			

**Tableau II : modifications induites par le marquage <sup>15</sup>N sur le spectre RMN <sup>13</sup>C enregistré à 22.5 MHz (figure2). Ne remplir que les lignes correspondant à des massifs modifiés par le marquage <sup>15</sup>N.**

Numéro de la raie	$\delta$ (ppm)	Forme du multiplet	Constantes de couplage
(3)			
(6)			
(7)			
(8)			
(9)			
(10)			
(11)			
(12)			

**Tableau III : spectre RMN  $^1\text{H}$  mesuré à 90MHz (figure 3)**

<b>Numéro de la raie</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Intégration</b>	<b>Forme du multiplet</b>	<b>Propositions d'attribution</b>
<b>(1)</b>				
<b>(2)</b>				
<b>(3)</b>				
<b>(4)</b>				

