

Faculté de médecine Batna2
Département de Pharmacie
Module de chimie analytique
3ème Année Pharmacie

2019/2020

TD N°8 : Méthodes spectroscopiques (Fluorimétrie-IR-RMN-MASSE)

EXERCICE N°1 :

1- identifiez le spectre d'émission, le spectre d'excitation, les axes et leurs unités

2- Déterminez

- La longueur d'onde d'émission
- La longueur d'onde d'excitation
- Le shift de Stokes

3- Calculez le rendement quantique de fluorescence (Φ)

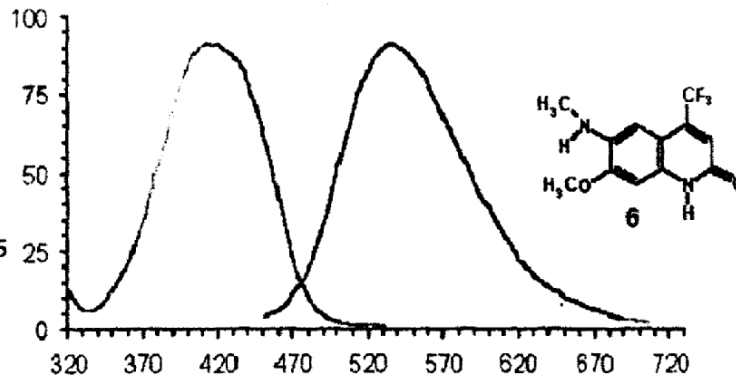
4- Calculez la transmittance, l'absorptivité molaire et dérivez une équation qui le relie

5- Le rendement quantique 3X plus important dans un solvant polaire aprotique tel le DMSO.

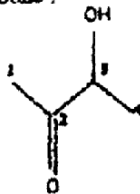
Discutez de deux autres manières d'augmenter le rendement quantique de fluorescence.

Analyse fluorimétrique d'un
carbostyryl dans l'eau:

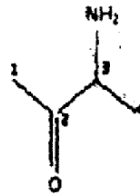
- Concentration = 1×10^{-6} M
- Chemin optique = 10 mm
- Intensité de la radiation
excitatrice = 2476
- Absorbance de la solution = 0,15

**EXERCICE N°2:**

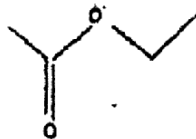
On donne :



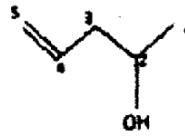
A : 3-hydroxybutanone



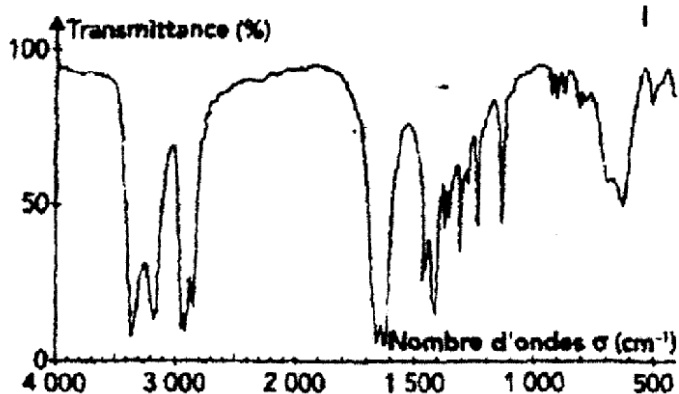
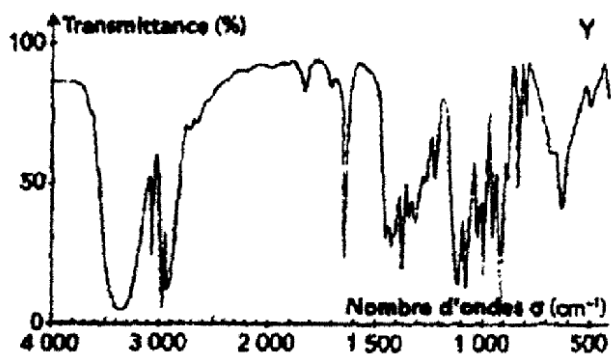
B : 3-aminobutanone



C : éthanoate d'éthyle



D : pent-4-en-2-ol



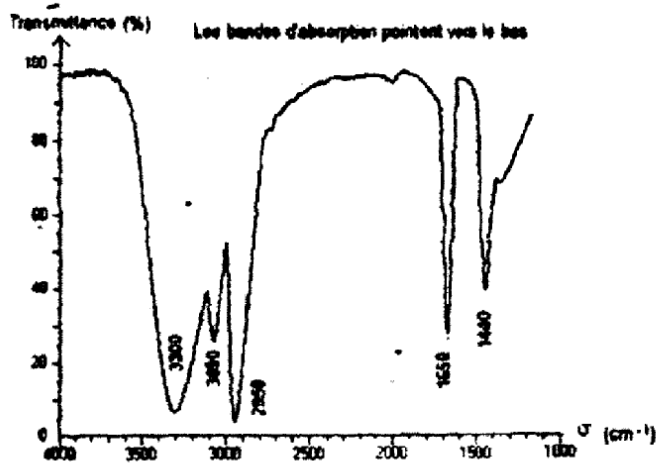
Tables I.R.

Liaisons	Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
C=C	$\nu_{C=C}$	vers 1650	M moyenne
C-H	ν_{C-H}	vers 3050	M moyenne
OH libre	ν_{OH}	entre 3500 et 3700	M (bande fine)
OH lié	ν_{OH}	entre 3100 et 3500	forte, bande large
C=O, cétone, aldéhyde	$\nu_{C=O}$	entre 1650 et 1740	F
C=O, ester	$\nu_{C=O}$	entre 1700 et 1750	F
N-H amine primaire	ν_{N-H}	1 ^{ère} bande : 3300-3500 2 ^{ème} bande : 3200 - 3400	M M
N-H amine primaire	ν_{N-H}	1 ^{ère} bande : 1550 - 1650 2 ^{ème} bande : 650 -900	F M, bande large

- 1- Calculer la longueur d'onde λ associée au nombre d'onde 3000 cm⁻¹.
- 2- Calculer l'énergie correspondante (J et eV).
- 3- Attribuer chaque spectre à l'une des molécules A, B, C ou D en justifiant.

EXERCICE N°3:

La formule brute d'un composé chimique est $C_5H_{10}O$. son spectre infrarouge est donné ci-dessous

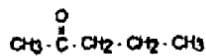


Liaison	O - H libre	O - H avec pont hydrogène	N - H	C _{sp} - H	C _{sp} - H vibration longitudinale	C = O	C = C	C _{sp} - H vibration angle $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$	C - O	C ₁₀₀₀ - C ₁₄₀₀
Nombre d'ondes $\sigma = 1/\lambda$ (cm ⁻¹)	3580 à 3650	3200 à 3400	3100 à 3500	3000 à 3100	2800 à 3000	1650 à 1750	1625 à 1685	1415 à 1470	1050 à 1450	1000 à 1250
Intensité	Forte fine	Forte, large	Moyenne	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Forte	Forte	Forte

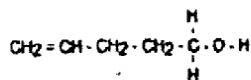
1- Quelles sont les liaisons possibles mises en évidence par le spectre ci-dessus ?

2- La molécule analysée peut-elle être l'une des 2 suivantes :

- Pentan-2-one: $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$

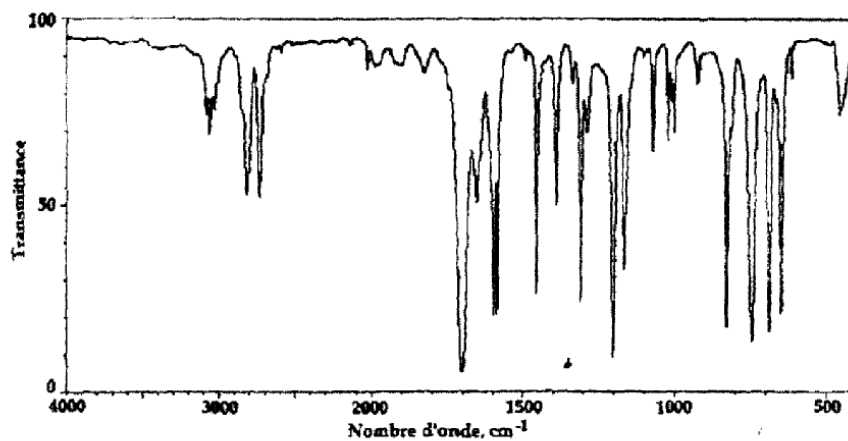


- Pent-4-en-1-ol: $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$

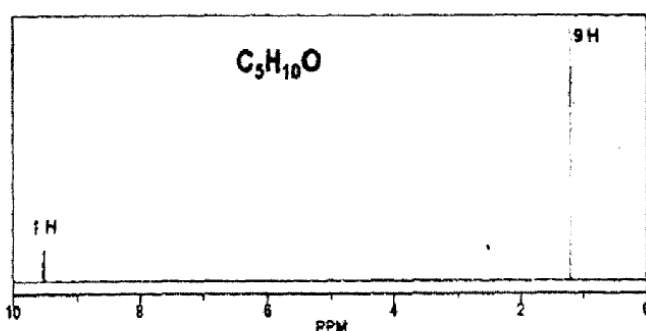


EXERCICE N°4:

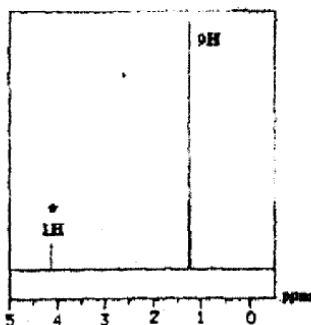
Un produit inconnu est obtenu en fin de réaction, son spectre IR est réalisé. Ne sachant pas si la transformation chimique a bien eu lieu, indiquer en analysant le spectre IR si le produit obtenu est l'alcool benzylique ou le benzaldéhyde.

**EXERCICE N°5:**

Préciser la structure du composé de formule $C_5H_{10}O$ à partir de son spectre

**EXERCICE N°6 :**

On donne le spectre RMN^1H d'un composé B De formule brute $C_4H_{10}O$. Analyser ce spectre et préciser la structure B.



* disparaît par addition de D_2O

EXERCICE N°7 :

Expliquez la formation des pics des différents composés organiques suivantes

1- La butanone ($CH_3C(O)CH_2CH_3$)

$m/z = 29 ; 43 ; 57 ; 72$

2- le bromure- isobutane (C_4H_9Br)

$m/z = 39 ; 41 ; 43 ; 57 ; 136 ; 138$

EXERCICE N° 8 :

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

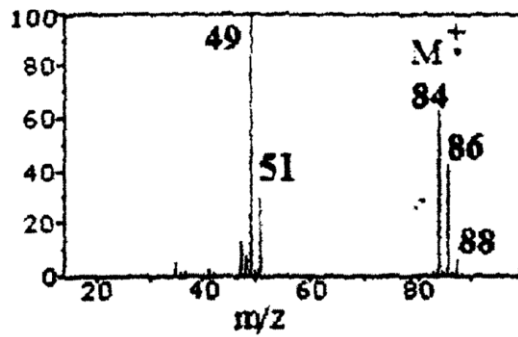
1- Etudier l'aspect générale du spectre

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

Justifier.

3- Déterminer la structure du composé étudié. Justifier

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



ANNEXE**Table des absorptions caractéristiques des liaisons chimiques dans le domaine de l'IR.**

Groupe	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H (alcool lié)	Bandes large 3200- 3400	F
O-H (alcool libre)	Pic fin 3580-3650	m
O-H (acide carboxylique)	Bande très large 2800-3400	m
N-H	Pics fins 3100-3500	m
C-H -chaîne à simples liaisons -carbone doublement lié - carbone aromatique - C aldéhyde	2800 -3000 3000-3100 3000-3100 2750-2900	m à F
C=O - aldéhydes et cétones - acides carboxyliques - esters	1650-1730 1680-1710 1680-1820	F
C=C - alcènes - aromatique	1600-1680 1450-1600 (plusieurs bandes)	v v
CH ₃ déformation	1380-1400 et 1420-1460	m
CH ₂ déformation	1430-1470	m
C-O alcool ester acide carboxylique	1250-1350 et 1000-1100 1100-1300 1200-1320	F TF F

F : forte m : moyenne f : faible v : variable

Figure 2 – Typical features in Raman spectra and their origin.

Frequency Range (in cm ⁻¹)	Band Assignment	Remarks
2700-3100	C-H alkyl free vibrations	Medium intensity in Raman
2230	C≡N stretch	very strong band in Raman, found in most cyanide based compounds
2190-2300	C≡C (triple bond stretch)	very strong in Raman
2100-2140	C≡C (triple bond stretch)	very strong in Raman
1650-1750	C=O stretch	Ketones appear on the lower wavelength side, aldehydes appear on the higher side
1600-1675	C=C stretch	Very strong in Raman
1580-1620	C=C stretch	Very strong in Raman
990-1010	Aromatic ring breathing	Appears at 992 cm ⁻¹ for benzene, around 1004 cm ⁻¹ for toluene.
650-850	C-Cl stretch	Strong in Raman