

EPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim4B)

Durée : 1h30 – (documents, calculatrices programmables et téléphones non autorisés)

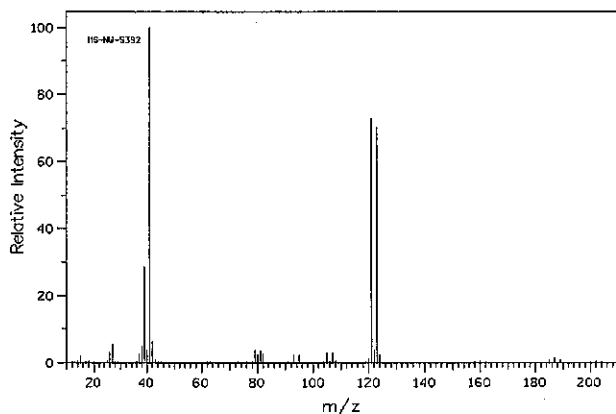
La rédaction (style, orthographe et grammaire) sera prise en compte dans la notation de votre copie

Problème (en 3 parties que l'on peut traiter de manière indépendante)

1^{ère} partie : étude des spectres de Spectrométrie de Masse de trois dihalogénoalcane linéaires (a, b et c)

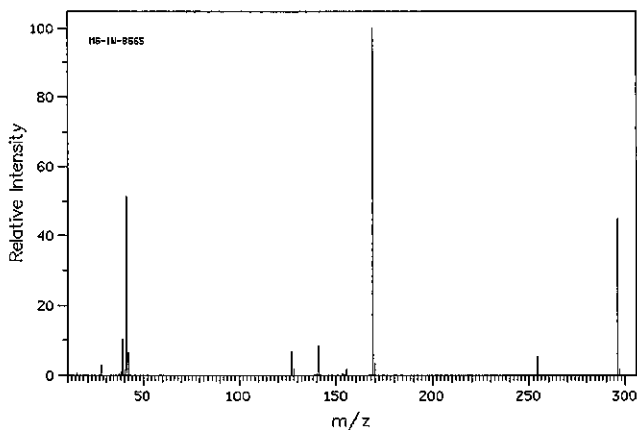
1. Pour chaque spectre de masse **A**, **B** et **C** ci-dessous, repérer le pic moléculaire et le pic de base sans oublier de définir ces deux notions.
2. Faire correspondre les dihalogénoalcane de formule moléculaire $C_3H_6X_2$ (**a-c**) aux spectres de masse **A**, **B** et **C** sans omettre de justifier votre réponse, à savoir expliquer à chaque fois l'allure des deux amas isotopiques caractéristiques càd comportant un et deux atomes d'halogène (nombre de pics, rapports m/z , intensité relative, espèces chimiques concernées).

NB : Abondance naturelle des isotopes stables des halogènes : ^{19}F (100), ^{35}Cl et ^{37}Cl (100/32,5), ^{79}Br et ^{81}Br (100/98), ^{127}I (100)



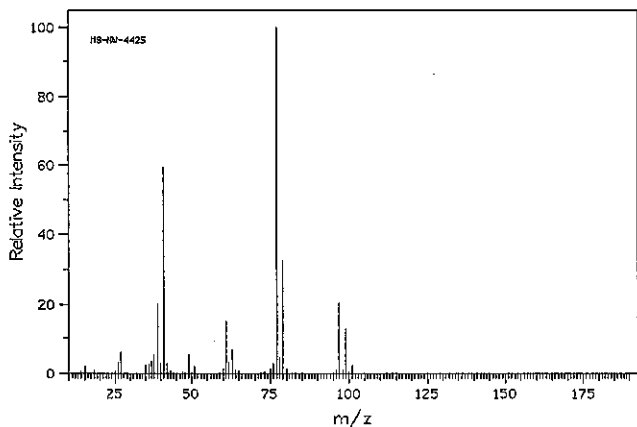
15.0	2.0	42.0	6.2	107.0	3.1		
26.0	2.9	79.0	3.6	120.0	1.0	200.0	0.2
27.0	5.3	80.0	2.4	121.0	72.8	202.0	0.4
37.0	2.5	81.0	3.5	122.0	3.4	204.0	0.2
38.0	5.0	82.0	2.4	123.0	70.1		
39.0	28.6	93.0	2.2	124.0	2.5		
40.0	3.4	95.0	2.1	187.0	1.3		
41.0	100.0	105.0	3.1	189.0	0.7		

Spectre de masse A (dihalogénoalcane a)



15.0	0.5	127.0	6.7
26.0	0.3	128.0	1.9
27.0	2.8	141.0	8.5
38.0	1.1	155.0	1.5
39.0	10.3	169.0	100.0
40.0	1.5	170.0	3.4
41.0	51.4	254.0	5.2
42.0	6.5	296.0	44.9
43.0	0.2	297.0	1.5

Spectre de masse B (dihalogénoalcane b)

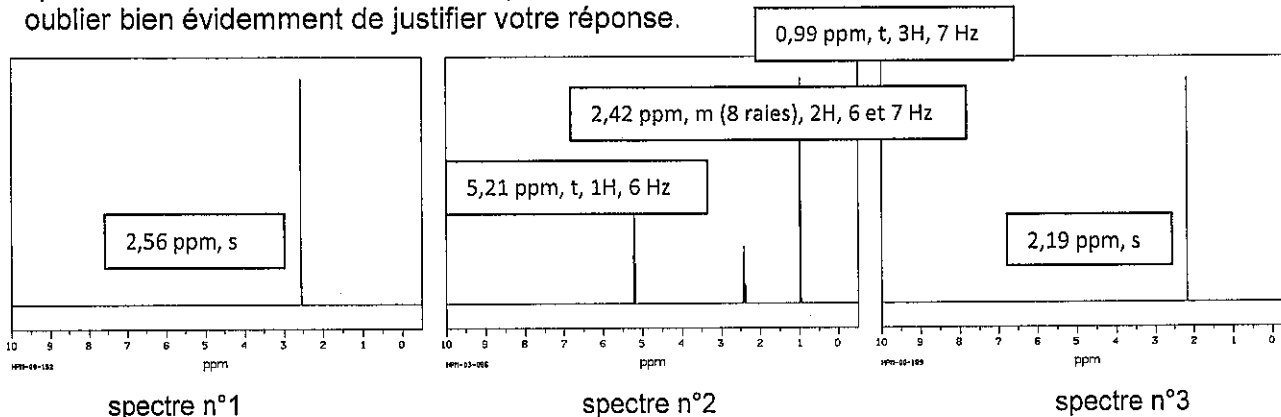


15.0	2.0	40.0	2.7	63.0	6.7	96.0	1.0
26.0	3.1	41.0	59.4	64.0	1.1	97.0	20.5
27.0	6.0	42.0	2.7	75.0	1.2	98.0	1.0
35.0	2.1	49.0	5.4	76.0	2.8	99.0	12.9
36.0	2.3	51.0	1.8	77.0	100.0	101.0	2.1
37.0	3.6	60.0	1.2	78.0	3.3	112.0	0.2
38.0	5.2	61.0	15.0	79.0	32.5	114.0	0.1
39.0	20.1	62.0	3.1	80.0	1.1	116.0	non visible car <0.1

Spectre de masse C (dihalogénoalcane c)

2^{ème} partie : étude des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone 13 des trois gem-dihalogénoalcanes linéaires (a, b et c)

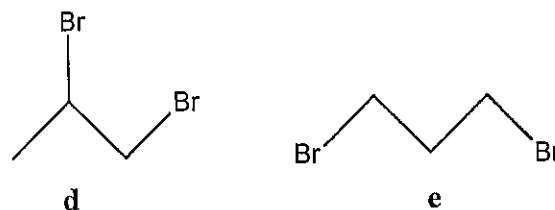
1. Écrire toutes les formules semi-développées possibles pour $C_3H_6X_2$.
2. Faire correspondre les trois composés a, b et c aux spectres de RMN¹H ci-dessous sachant que les spectres de RMN ¹H n°1 et 3 correspondent aux molécules dichlorée et dibromée ou l'inverse !, sans oublier bien évidemment de justifier votre réponse.



3. Connaissant la structure moléculaire de la molécule b, expliquer également pourquoi on obtient un multiplet à 8 raies dans le spectre n°2 ?
4. Indiquer quels seront les spectres de RMN ¹³C et ¹³C{¹H} attendus (nombre de signaux, multiplicité, intensité relative) pour ces trois molécules.
5. Est-ce que ces trois molécules seront actives en UV-vis ? Que la réponse soit positive ou négative, justifier votre réponse en indiquant la(les) transition(s) concerné(e)s.

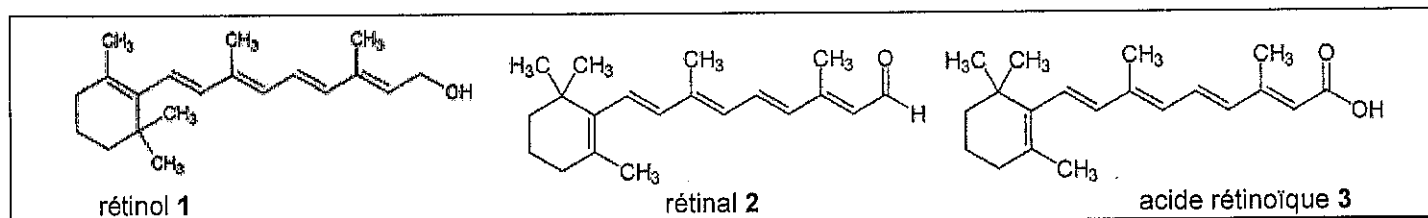
3^{ème} partie : étude des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton du vic-dibromoalcane (d) et du dibromoalcane (e)

Indiquer quels seront les spectres de RMN ¹H, ¹³C et ¹³C{¹H} attendus (nombre de signaux, multiplicité, intensité relative) pour ces deux molécules



Exercice

La vitamine A est une vitamine liposoluble qui existe dans l'organisme sous forme de rétinol 1, de rétinol 2 et d'acide rétinolique 3 (trétinoïne) dont les formules topologiques sont représentées ci-dessous.



- a. En utilisant la spectroscopie infrarouge, vous est-il possible de différencier ces trois molécules si elles sont présentes en mélange dans un échantillon de sérum ? Justifier votre réponse.
- b. Pouvez-vous en faire de même avec la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton ou encore du carbone 13 ? Là encore vous justifierez votre réponse.
- c. Pouvez-vous en faire de même avec la spectroscopie UV visible ? Là encore vous justifierez votre réponse.