

EPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim 4B)
Durée : 1h30 – (tables de données spectroscopiques et calculatrices non programmables autorisées)

Pour vos réponses pour l'exercice et le problème en 3 parties « quasi » indépendantes MERCI de :
*suivre l'ordre des questions

*indiquer si vous n'apportez pas de réponse par « sans réponse »

La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie : les justifications demandées sont plus importantes que les propositions de la(des) bonne(s) formule(s) semi-développée(s) attestant de votre compréhension des différentes techniques spectroscopiques

Exercice

En utilisant la spectrométrie de masse, il est possible de différencier pas seulement par leur masse molaire les trois composés organiques volatils (COVs) suivants : HCFC-22 **CHClF₂** **a**, CFC-12 **CCl₂F₂** **b** et Halon-1211 **CBrClF₂** **c**.

Discuter cette affirmation en comparant deux à deux (**a** vs **b** et **b** vs **c**) les amas isotopiques des ions moléculaires correspondants et représentés avec précision (rapport m/z, intensité, formules ...).

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

Problème

1^{ère} partie

À la fin de cette première partie, les différentes données spectrales d'une molécule organique dioxycgénée **monofonctionnelle A** vous sont proposées.

1) Spectre de masse (IE 70eV) :

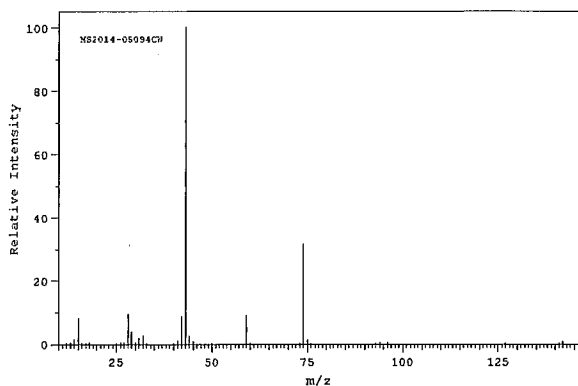
- Après les avoir défini, indiquer les rapports m/z du pic de base et du pic moléculaire M⁺.
- Déterminer le nombre d'atomes de carbone dans la molécule **A**. Justifier votre réponse. En déduire la formule moléculaire de **A**.
- Proposer les cinq formules semi-développées acycliques ou non pouvant correspondre à la molécule **A**.

2) Spectre infrarouge (film liquide) :

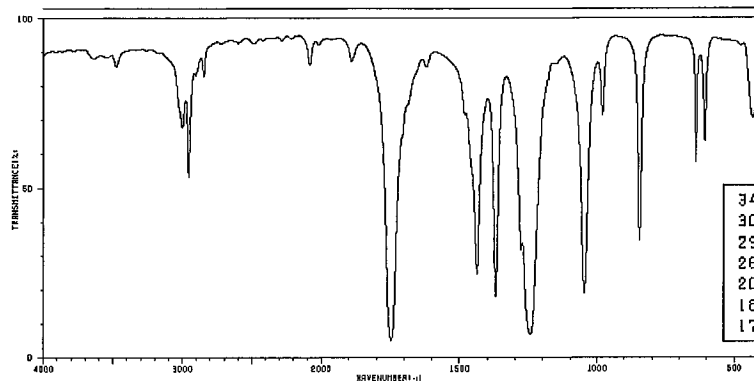
- Quelle fonction est présente dans la molécule **A** ? Justifier votre réponse.
- Proposer les deux formules semi-développées susceptibles de correspondre à la molécule **A**.

3) Spectres RMN ¹H et ¹³C{¹H} dans CDCl₃ (spectromètre Bruker 400 MHz):

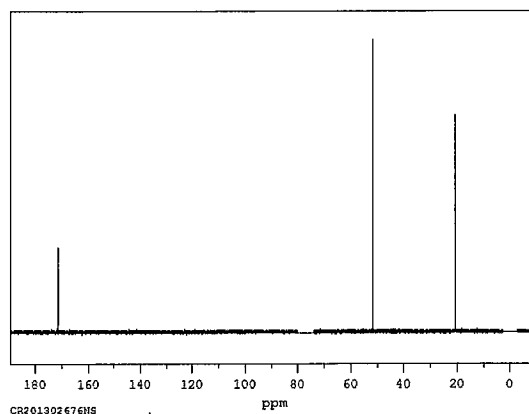
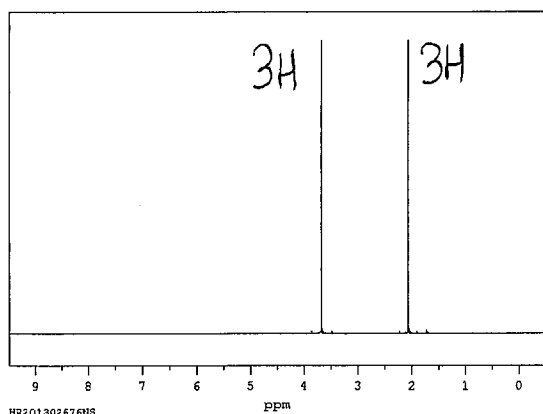
- Compte tenu des spectres de RMN du proton et/ou du carbone 13 découplé du proton, écrire la formule semi-développée de la molécule **A** en justifiant votre réponse.
- Attribuer les signaux des deux spectres sans oublier de justifier les déplacements chimiques observés. Qu'est-ce qui vous permettrait de vérifier votre attribution en carbone 13 ?



m/z (uma)	Intensité relative
14	1
15	8
28	10
29	4
31	2
32	2
42	9
43	100
44	3
59	9
74	31
75	1



3476	81	1620	81	846	33
3002	66	1438	23	640	55
2957	50	1371	17	608	80
2848	79	1280	30	439	68
2082	84	1246	6		
1890	84	1048	18		
1746	4	981	68		



2^{ème} partie

À la fin de cette deuxième partie, les données infrarouges de deux isomères de fonction **B** et **C** de la molécule **A** vous sont également proposées.

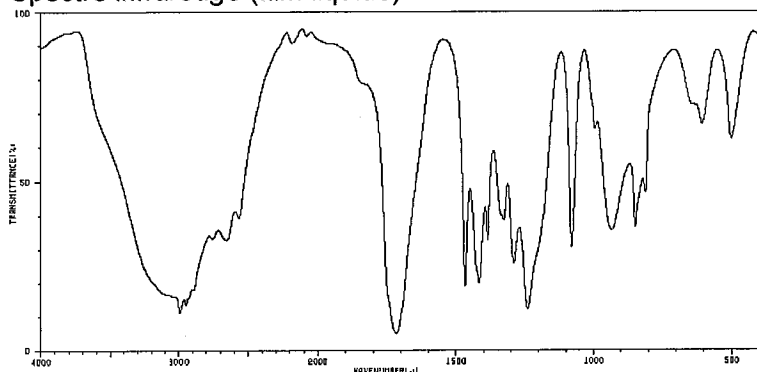
- 4) Ces spectres infrarouges vous permettent d'affirmer quelle fonction est présente dans chaque molécule monofonctionnelle **B** ou **C** laquelle ? Justifier votre réponse.
- 5) Donner la formule semi-développée de la molécule **B** sans oublier de justifier votre réponse sachant qu'elle présente
 - dans son spectre de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, trois signaux singulet dont un au-delà de 180 ppm
 - et dans son spectre de RMN ^1H trois signaux également :
 - un singulet 1H à 11,73 ppm, signal disparaissant par ajout de D_2O
 - un quadruplet 2H à 2,38 ppm
 - un triplet 3H à 1,16 ppm.

6) Donner la formule semi-développée de la molécule **C** sans oublier de justifier votre réponse sachant qu'elle présente

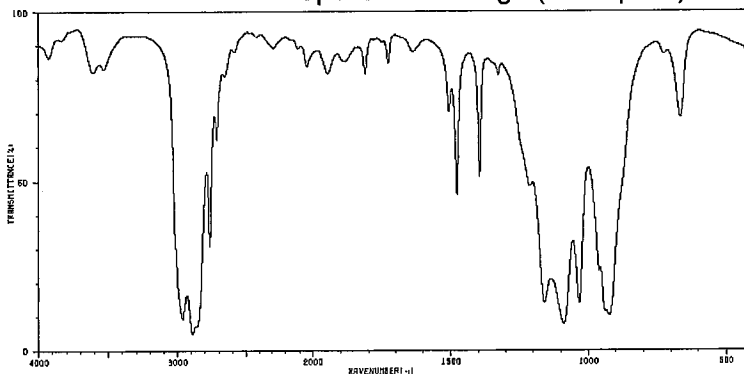
- dans son spectre de **RMN ^{13}C** , deux signaux triplet à 95,1 et 64,6 ppm
- et dans son spectre de **RMN ^1H** deux signaux également :
un singulet 2H à 4,9 ppm
un singulet 4H à 3,9 ppm

7) Attribuer et justifier les déplacements chimiques observés pour les signaux à champ faible dans spectres du proton pour les molécules **B** (11,73 ppm) et **C** (4,9 ppm).

Spectre infrarouge (film liquide) de **B**

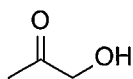


Spectre infrarouge (film liquide) de **C**

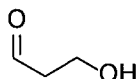


3^{ème} partie

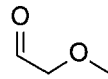
Pour les quatre molécules **difonctionnelles D, E et F** et **monofonctionnelle G** ci-dessous, isomères de fonction ou de position de la molécule **A** :



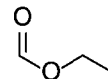
D



E



F



G

8) Quelle(s) donnée(s) (nombre de signaux et/ou déplacements chimiques caractéristiques et/ou multiplicités et/ou ajouts de D_2O) de **RMN ^1H** peut(vent) permettre de distinguer *rapidement* ces quatre molécules entre elles, et également avec la molécule **A**.

9) Même question au départ de la **RMN ^{13}C** .

La **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** permettrait-elle également de choisir une structure ? Justifier votre réponse