

EPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim 4B)

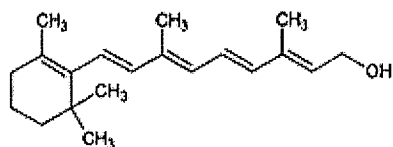
Durée : 1h30 – (documents, calculatrices et téléphones non autorisés ; les tables de spectroscopie vous seront distribuées le cas échéant)

Pour vos réponses pour l'exercice et le problème en 3 parties MERCI de :
***suivre l'ordre des questions**
***indiquer si vous n'apportez pas de réponse par « sans réponse »**

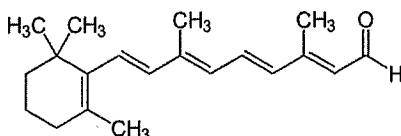
La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie : les justifications demandées sont plus importantes que les propositions de la(des) bonne(s) formule(s) semi-développée(s) attestant de votre compréhension des différentes techniques spectroscopiques

Exercice

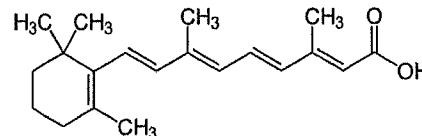
La vitamine A existe dans l'organisme sous forme des 3 molécules liposolubles ci-dessous :



Rétinol 1



Rétinal 2



Acide rétinoïque 3

Quelle spectroscopie permet de caractériser le système conjugué présent dans les molécules **1**, **2** et **3** ? Est-il possible de différencier celles-ci en mélange dans un échantillon de sérum ? Proposer au moins une autre méthode spectrale pour répondre à cette question. Justifier succinctement vos réponses.

NB : extrait tables spectroscopiques distribuées en TD

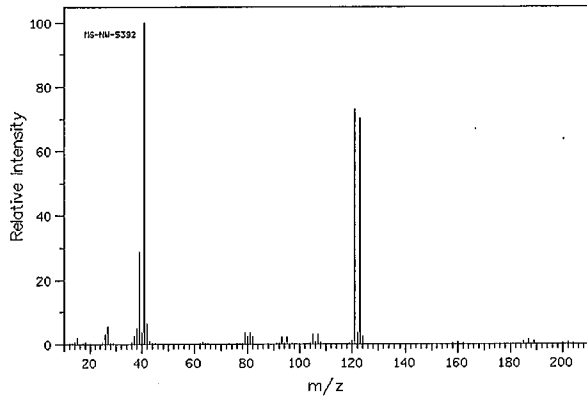
alcène	π to π^*	175	3,0
alcool	n to σ^*	180	2,5
éther	n to σ^*	180	3,5
cétone	π to π^*	180	3,0
	n to π^*	280	1,5
aldéhyde	π to π^*	190	2,0
	n to π^*	290	1,0
amine	n to σ^*	190	3,5
acide	n to π^*	205	1,5
ester	n to π^*	205	1,5
amide	n to π^*	210	1,5

Problème

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

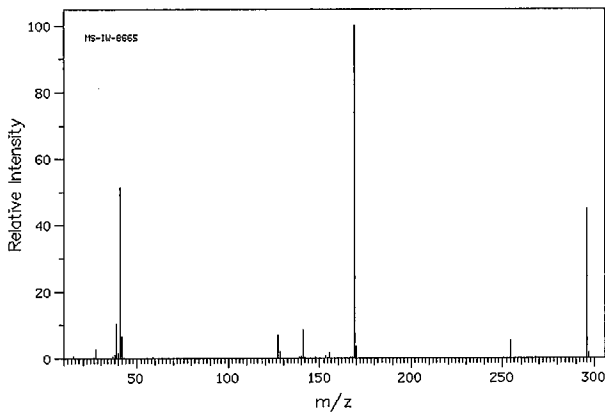
1. Pour chaque spectre de masse **A**, **B** et **C** ci-dessous, repérer le pic moléculaire et le pic de base sans oublier de définir ces deux notions.
2. Faire correspondre les dihalogénoalcane de formule moléculaire $C_3H_6X_2$ (**a-c**) aux spectres de masse **A**, **B** et **C** sans omettre de justifier votre réponse, à savoir expliquer à chaque fois l'allure des deux amas isotopiques caractéristiques c-à-d 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)



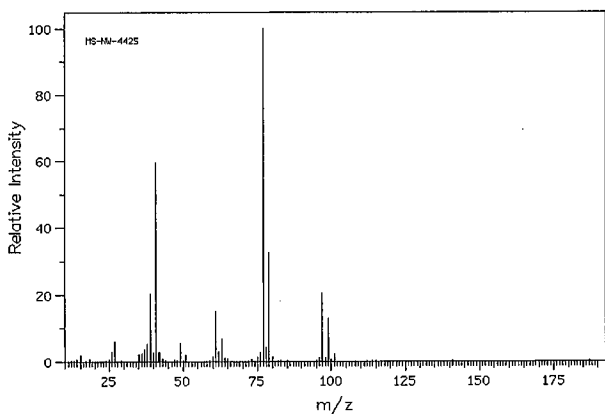
15.0	2.0	42.0	6.2	107.0	3.1		
26.0	2.9	79.0	3.6	120.0	1.0	200.0	0.2
27.0	5.3	80.0	2.4	121.0	72.8	202.0	0.4
37.0	2.5	81.0	3.5	122.0	3.4	204.0	0.2
38.0	5.0	82.0	2.4	123.0	70.1		
39.0	28.6	93.0	2.2	124.0	2.5		
40.0	3.4	95.0	2.1	187.0	1.3		
41.0	100.0	105.0	3.1	189.0	0.7		

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**)

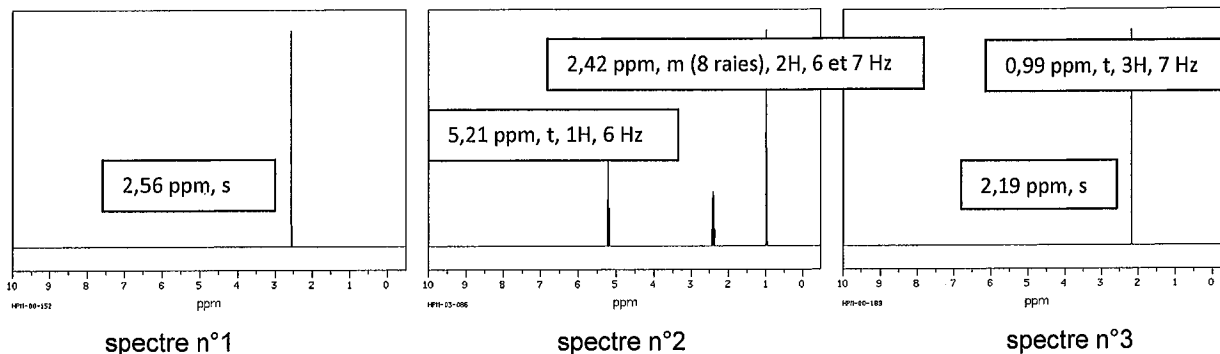


15.0	2.0	40.0	2.7	63.0	6.7	96.0	1.0
26.0	3.1	41.0	59.4	64.0	1.1	97.0	20.5
27.0	6.0	42.0	2.7	75.0	1.2	98.0	1.0
35.0	2.1	49.0	5.4	76.0	2.8	99.0	12.9
36.0	2.3	51.0	1.8	77.0	100.0	101.0	2.1
37.0	3.6	60.0	1.2	78.0	3.3	112.0	0.2
38.0	5.2	61.0	15.0	79.0	32.5	114.0	0.1
39.0	20.1	62.0	3.1	80.0	1.1	116.0	non visible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

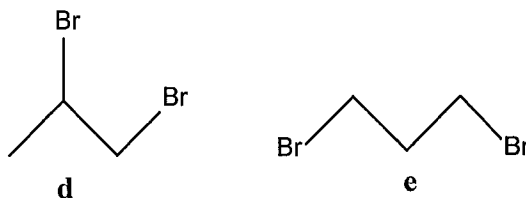
1. Écrire les formules semi-développées possibles pour $C_3H_6X_2$.
2. Faire correspondre les trois composés **a**, **b** et **c** aux spectres de RMN 1H ci-dessous sachant que les spectres de RMN 1H n°1 et 3 correspondent aux molécules dichlorée et dibromée ou l'inverse !, sans oublier bien évidemment 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 ^{13}C et $^{13}C\{^1H\}$ 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)

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



2. Si on remplaçait le brome par du fluor dans la molécule **e** par exemple, est-ce que les spectres de RMN 1H , ^{13}C et $^{13}C\{^1H\}$ en seraient affectés ? Justifier votre réponse.

NB : Abondance isotopique naturelle de noyaux de spin $\frac{1}{2}$: 1H (99,98), ^{13}C (1,11), ^{19}F (100,0), ^{31}P (100,0)