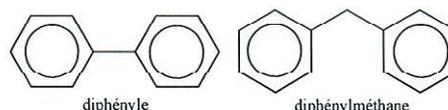


EPREUVE : Techniques Spectroscopiques (ChOr42)  
Durée : 1h30 – (tables de données spectroscopiques et calculatrices non programmables autorisées)

La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie.

### Exercice I

« Le diphenyle absorbe à une plus grande longueur d'onde que le diphenylméthane en UV-visible. »



Donner succinctement le principe de la spectroscopie UV-visible. En quoi cette méthode spectroscopique est-elle différente de la spectroscopie infrarouge ? Quelles sont les caractéristiques d'un spectre UV-visible ?

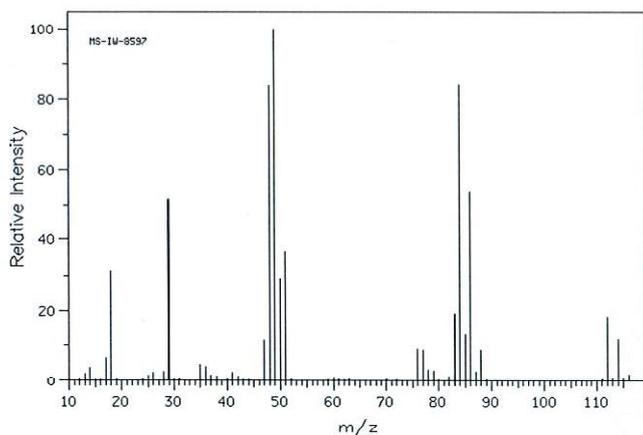
Êtes-vous d'accord avec la phrase énoncée ci-dessus ? Justifier votre réponse.

### Exercice II

1<sup>ère</sup> partie : étude de données spectroscopiques du dichloroacétaldéhyde **A** ( $\text{CHCl}_2\text{CHO}$ )

a) À partir du spectre de masse du composé dihalogéné **A**, donner la valeur du pic de base et de l'ion moléculaire.

Que pouvez-vous dire de l'amas isotopique de l'ion moléculaire (nombre de pics et intensité relative) ? Justifier votre réponse.



$m/z$ (uma)	Intensité relative	$m/z$ (uma)	Intensité relative
13.0	2.1	50.0	28.8
14.0	3.7	51.0	36.6
17.0	6.4	60.0	1.0
18.0	31.3	76.0	9.0
25.0	1.7	77.0	8.7
26.0	2.5	78.0	3.3
28.0	2.6	79.0	2.9
29.0	51.5	82.0	1.4
35.0	4.5	83.0	19.0
36.0	4.0	84.0	84.0
37.0	1.5	85.0	13.0
38.0	1.3	86.0	53.8
41.0	2.3	87.0	2.6
42.0	1.3	88.0	8.6
47.0	11.3	112.0	16.3
48.0	83.8	114.0	11.7
49.0	100.0	116.0	1.9

Abondance naturelle des isotopes stables du chlore et du brome :  
 $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  (100/32,5) -  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  (100/98)

b) Prévoir les spectres de RMN du proton et du carbone 13 découplé et non découplé du proton (nombre de signaux, multiplicité et intensité relative) du composé dihalogéné **A**.

c) Quelle(s) bande(s) d'absorption caractéristique(s) peut-on repérer dans le spectre infrarouge du composé dihalogéné **A** ?

2<sup>ème</sup> partie : comparaison avec les données spectroscopiques du dibromoacétaldéhyde **B** ( $\text{CHBr}_2\text{CHO}$ )

a) Le massif isotopique de l'ion moléculaire du dibromoacétaldéhyde est-il différent de celui du composé dihalogéné **A** ? Dessiner celui-ci avec précision (rapport  $m/z$  et intensité relative justifiées).

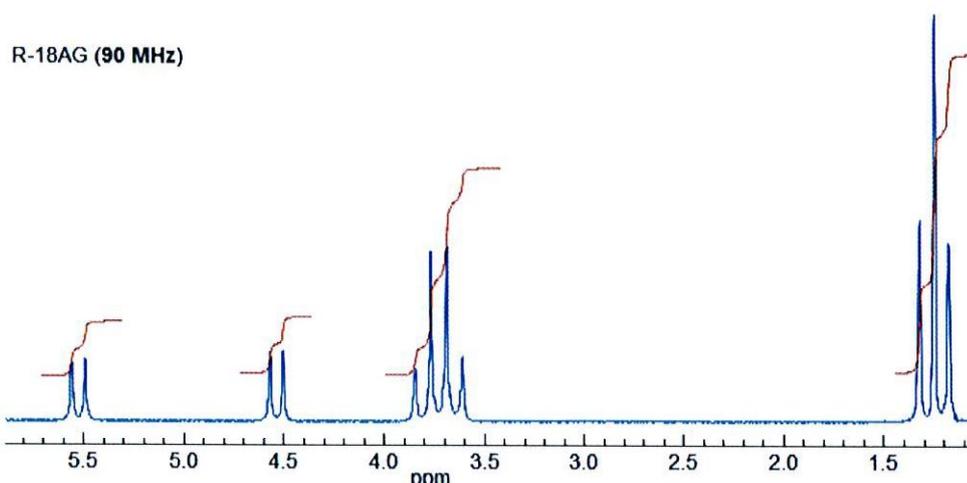
b) Concernant les données de RMN, quelle(s) différence(s) observera-t-on dans les spectres de RMN proton et carbone 13 de ce dérivé bromé **B** par rapport à son analogue chloré **A** ? Justifier votre réponse.

### Exercice III

Identification d'une molécule organique **Z** à l'aide des méthodes spectroscopiques usuelles : spectrométrie de masse, spectroscopie de vibration-rotation, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

- a) **Z** présente en spectrométrie de masse un pic pour l'ion moléculaire M à  $m/z = 186$  uma. Le pic M+1 présente une intensité égale à 6,6% de celle du pic moléculaire. Le squelette de la molécule comporte du carbone, de l'hydrogène (%H = 6,42), de l'oxygène (%O = 17,11) et du chlore. Proposer une formule moléculaire. La molécule **Z** est-elle saturée ?
- b) L'absence de bandes d'absorption au-delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$  devrait vous permettre de progresser dans la connaissance de la molécule **Z**. Quelle fonction chimique n'est pas présente dans la molécule ? De quelle nature peut(vent) être la(les) fonction(s) oxygénée(s) ?
- c) Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  présente quatre signaux singulet. Comment ce nombre de signaux est-il compatible avec la formule moléculaire de **Z** ?

Dans le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$ , on trouve deux doublets, un quadruplet et un triplet. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  ci-dessous présente également quatre signaux. En déduire la formule développée de la molécule **Z**. Attribuer chaque signal à un groupe de protons et à un groupe de carbone de la molécule **Z**.



- d) Expliquer le déplacement chimique des protons à champ faible. Que pouvez-vous prévoir quant aux déplacements chimiques des carbones ? Sachant que ces spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 90 MHz, donner les déplacements chimiques relevés sur des spectres enregistrés sur un spectromètre beaucoup plus sensible VARIAN 400 MHz.
- e) Y-a-t-il un intérêt à enregistrer le spectre UV-visible de cette molécule ? Justifier votre réponse.
- f) Concernant le spectre de masse de cette molécule **Z**, quelle particularité présente le massif isotopique de l'ion moléculaire ?