

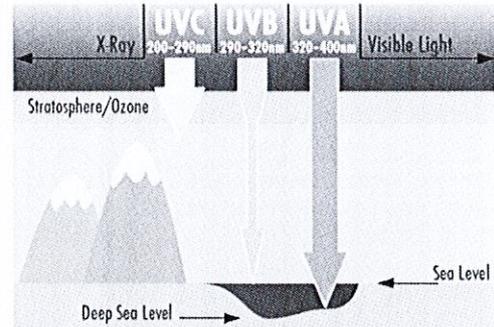
ÉPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim4B)

Durée : 1h30 – (téléphones mobiles et documents interdits - calculatrices non programmables autorisées)

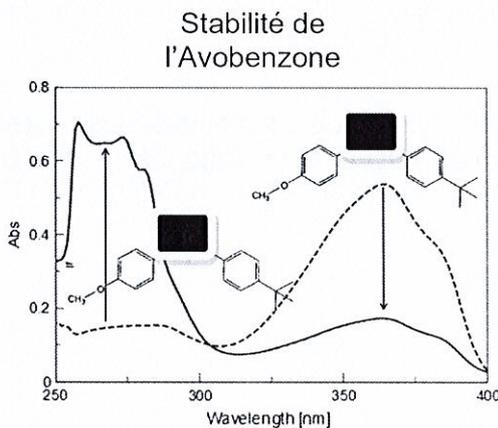
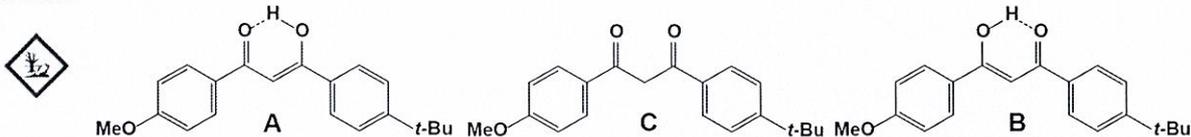
La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie.

Exercice 1

Les **écrans solaires** les plus courants sur le marché contiennent des filtres chimiques (combinaison de 2 à 6 ingrédients). Presque toutes les formulations commercialisées contiennent de l'**avobenzone**, filtre qui présente le moins de problèmes de toxicité : pénétration à travers la peau très limitée, pas d'indication qu'il serait un perturbateur endocrinien MAIS susceptible de causer des allergies de la peau.



L'**avobenzone** peut exister sous plusieurs formes tautomères (formes énoles **A/B** et forme céto **C**) représentées ci-dessous.



Stabilité de l'Avobenzone
Spectres d'absorption UV de l'**avobenzone** dans le DMSO avant (trait hachuré) et après (trait plein) irradiation.
S. Afonso et al., *J. Photochem. Photobiol. B*, **140**, 36-40.

Les modifications du spectre d'absorption UV de l'**avobenzone** après exposition aux rayonnements UV sont bien établies et sont dues à une photoisomérisation dans laquelle la forme  de la molécule est transformée en forme . La forme  absorbe dans la région UVA tandis que la forme  absorbe dans la région UVC.

Il convient de noter que la stabilité de l'**avobenzone** dépend de son solvant. Elle est photostable dans les solvants protiques polaires (méthanol), mais pas dans des solvants aprotiques polaires (DMSO). Des études ont montré que l'huile minérale et le myristate d'isopropyle sont des solvants appropriés pour garantir la photostabilité de l'avobenzone.

Pour les besoins de l'exercice, sous les cadres noirs sont dissimulés les termes énoles et céto (dans le texte à droite) et les formules correspondantes (**A/B** et **C**) dans le spectre UV à gauche.

A partir de vos connaissances en spectroscopie UV, est-ce les formes énoles (**A/B**) ou la forme céto (**C**) de l'**avobenzone** qui filtre les UVA cancérigènes représentant la forme prépondérante utilisée dans les écrans solaires. Justifier votre réponse.

Exercice 2

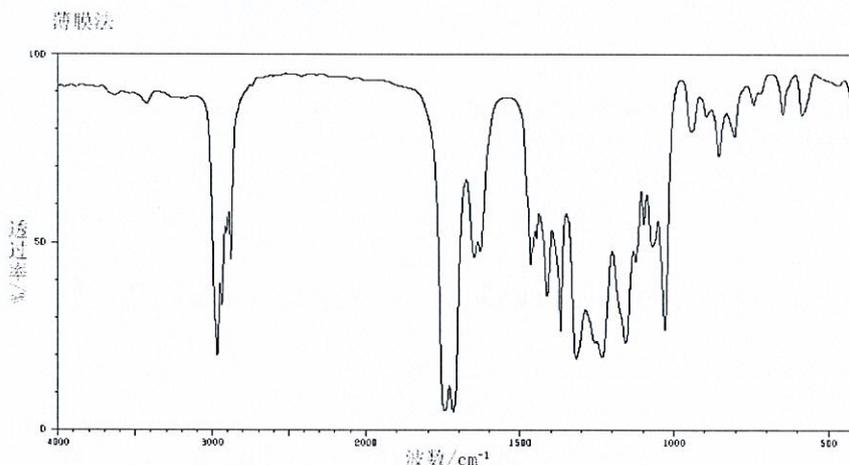
- Donner les principales caractéristiques observables dans les **spectres infra-rouge** [vibrateur(s) caractéristique(s), ν cm^{-1}], **ultra-violet** (chromophore(s) caractéristique(s), λ cm^{-1} et ϵ), de **résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 découplé et non découplé du proton** (tableau avec déplacements chimiques δ ppm, multiplicité J Hz, intensité relative) et de **spectrométrie de masse** – IE 70eV (amas isotopique de l'ion moléculaire uniquement) pour le *2,2-dichlorobutanal* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})_2\text{CHO}$.
- Si on substitue les deux halogènes par de l'iode, quels sont les spectres affectés. Justifier votre réponse.

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

Problème 1

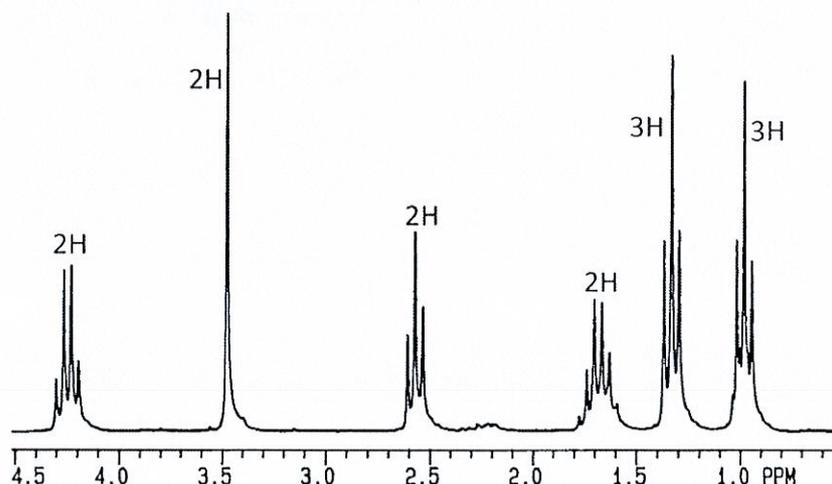
Identification d'une molécule organique non cyclique saponifiable **H** à l'aide des méthodes spectroscopiques usuelles : spectrométrie de masse, spectroscopie de vibration-rotation, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

1. La molécule **H** présente en spectrométrie de masse un pic pour l'ion moléculaire M à $m/z = 158$ uma. Le pic $M+1$ présente une intensité égale à 8,8% de celle du pic moléculaire. Le squelette de la molécule comporte du carbone, de l'hydrogène (%H = 8,86) et de l'oxygène (%O = 30,38). Proposer une formule moléculaire que vous justifierez avec les différentes informations ci-avant. La molécule **H** est-elle saturée ?
2. Le spectre IR en transmittance de la molécule **H** est représenté ci-dessous :



À quelles fonctions peuvent correspondre en particulier l'ensemble de bandes juste avant 3000 cm^{-1} et les deux bandes intenses à 1718 et 1745 cm^{-1} ? Quelle(s) fonction(s) chimique(s) n'est (ne sont) pas présente(s) dans la molécule ? De quelle nature peut(vent) être la(les) fonction(s) oxygénée(s) ? Justifier vos réponses.

3. Le spectre de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ présente huit signaux singulets. Dans le spectre de RMN ^{13}C , on dénombre quatre triplets, deux quadruplets et deux singulets. Le spectre de RMN ^1H reproduit ci-dessous présente six signaux. En déduire les formules développées possibles pour la molécule **H** (il s'agit des 4 isomères de position). Attribuer chaque signal à un groupe de protons et à un groupe de carbone de la molécule **H**.



4. Expliquer le déplacement chimique des protons à champ faible (4,25 ppm). Celui-ci plus particulièrement vous permet de ne conserver qu'une proposition sur les quatre molécules envisagées dans la question 3. Laquelle ? Justifier votre réponse.
5. Quelle réaction chimique avec analyse des produits formés permettrait de justifier votre réponse ci-dessus ?