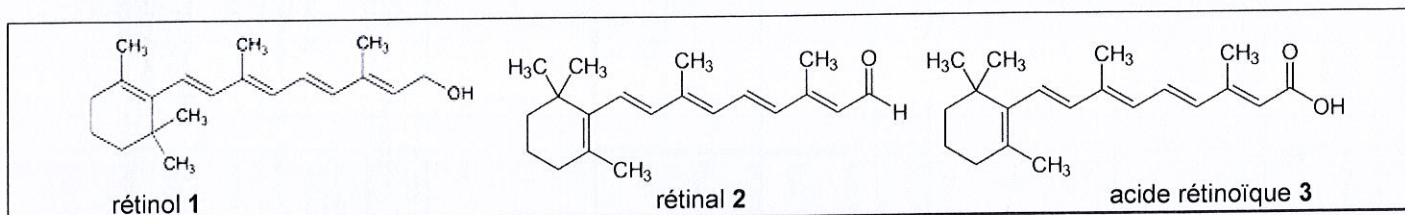


ÉPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim4B)
Durée : 1h30 – (téléphones et calculatrices non programmables autorisées)
La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie.

Exercice 1

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



- 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.
- 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.

Exercice 2

Identification d'un hydrocarbure **4** obtenu par double déshydrohalogénéation d'un dihalogénohexane vicinal **A** (deux carbones adjacents porteur d'un halogène) à l'aide des méthodes spectroscopiques usuelles : spectrométrie de masse, spectroscopie de vibration-rotation, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

- La molécule **4** présente en spectrométrie de masse un pic pour l'ion moléculaire M à $m/z = 82$ uma. Le pic à $M+1$ représente une intensité égale à 6,6% de celle du pic moléculaire.

Proposer une formule moléculaire en justifiant votre réponse.

- Quel est le nombre d'insaturations dans la molécule **4** ?

Compte tenu du mode de synthèse, **4** n'est pas un composé cyclique. Dénombrer les trois formules développées des hydrocarbures insaturés linéaires non ramifiés correspondant à la formule moléculaire trouvée à la question 1. ci-dessus.

- La RMN ^{13}C découplée du proton de **4** ne présente que trois signaux respectivement à δ 12,4, 14,4 et 80,9 ppm. Celle du proton présente deux signaux : un triplet à δ 1,11 ppm et un quadruplet à δ 2,16 ppm d'intensité 3 et 2 respectivement.

Donner la formule développée de l'hydrocarbure **4**. Attribuer chaque signal en RMN ^1H à un groupe de protons de la molécule **4**.

- Entre autres, l'absence de bandes d'absorption entre 2000 et 2500 cm^{-1} dans le spectre infrarouge représenté à la suite de cet exercice **2** (cf **Annexe 1**) devrait vous permettre de confirmer votre proposition de molécule **4**.

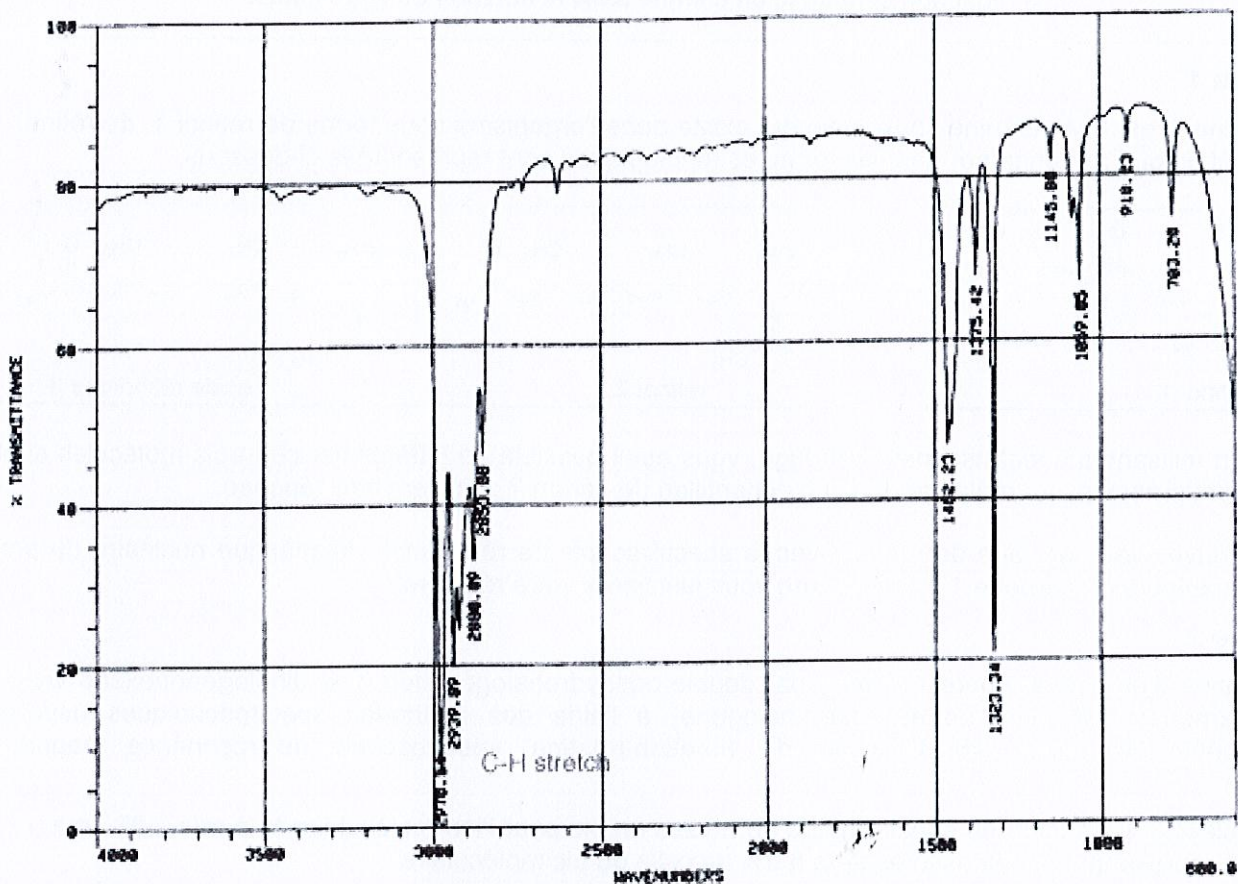
Quelle liaison chimique est présente dans la molécule mais n'est pas active et ne présente donc pas de bande d'absorption dans le cas présent ? Pourquoi ?

- Quelle sera la multiplicité des trois signaux en RMN ^{13}C non découplée du proton de la molécule **4** ?
- Sachant que les spectres ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été réalisés sur un spectromètre BRUKER 100Mhz, calculer les fréquences (Hertz) des signaux en proton et en carbone 13.

Celles-ci seront-elles modifiées sur un spectromètre BRUKER 250MHz ? Justifier votre réponse.

- Quelle est la formule du dihalogénohexane **A** qui permet de préparer l'hydrocarbure **4** ? Ecrire l'équation bilan de cette double déshydrohalogénéation (sans oublier de préciser le réactif que l'on pourrait utiliser).
- Parmi les trois formules développées trouvées dans la question 2, l'isomère **5** présente six signaux en RMN ^{13}C et cinq en RMN ^1H .

Donner la formule développée de l'hydrocarbure **5** en justifiant votre réponse. Comment pourra-t-on différencier ces deux molécules seulement par le spectre IR ?



Annexe 1 en relation avec l'exercice 2

Exercice 3

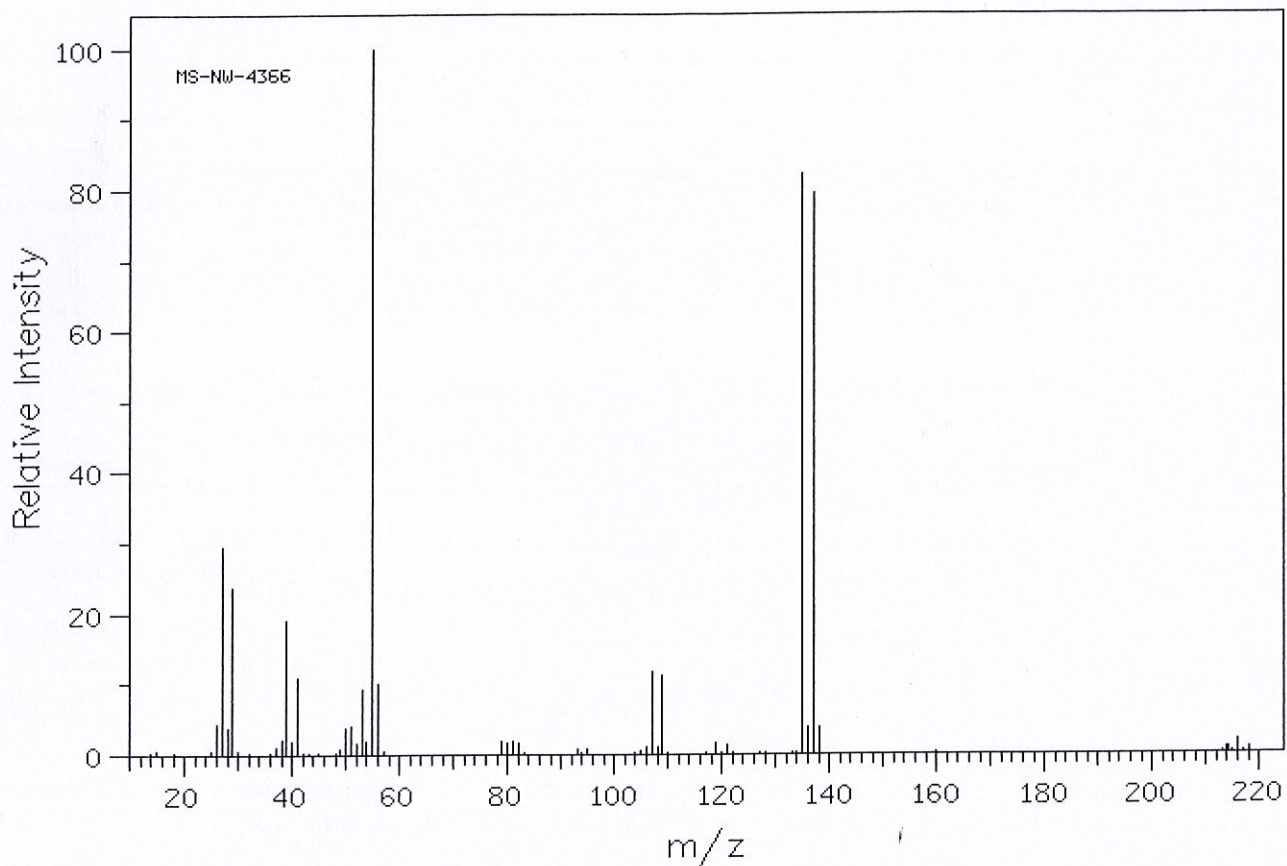
Étude de données spectroscopiques de deux 2,3-dihalogénobutanes **6a-b**

- À l'aide du spectre de masse représenté à la suite de cet exercice 3 (cf Annexe 2):
 - Déterminer la nature de l'halogène dans le composé **6a** sans oublier de justifier votre réponse (utiliser la notation M , $M+1$, $M+2$, $M+3$, $M+4$... le cas échéant)
 - Repérer le pic moléculaire et le pic de base.
 - Proposer une formule pour cette molécule dihalogénée **6a**. Justifier votre réponse
 - Interpréter tous les pics des deux amas isotopiques caractéristiques du dihalogénoalcane **6a**.

Vous proposerez dans chaque cas une formule moléculaire avec la notation adéquate []⁺

- 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 **6a**.
- Si on remplace l'halogène par de l'iode, le massif isotopique de l'ion moléculaire de **6b** est-il différent de celui de **6a** ? Le représenter (rapport m/z et intensité relative justifiés).
- Concernant les données de RMN, quelle(s) différence(s) observera-t-on dans les spectres de RMN proton et carbone 13 de ce dérivé iodé **6b** par rapport à son analogue halogéné **6a** ? Justifier votre réponse.

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



<i>m/z (uma)</i>	<i>Intensité relative</i>	<i>m/z (uma)</i>	<i>Intensité relative</i>
26.0	4.4	27.0	29.6
28.0	3.7	29.0	23.7
37.0	1.1	38.0	2.2
39.0	19.2	40.0	1.9
41.0	10.9	50.0	3.7
51.0	4.0	52.0	1.6
53.0	9.2	54.0	2.0
55.0	100.0	56.0	10.1
79.0	1.8	80.0	1.7
81.0	1.8	82.0	1.7
106.0	1.0	107.0	11.7
108.0	1.1	109.0	11.1
119.0	1.5	121.0	1.2
135.0	82.3	136.0	3.9
137.0	79.4	138.0	3.7
214.0	0.9	216.0	1.8
218.0	0.9		

Annexe 2 en relation avec l'exercice 3

Table IR 1 : Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge de divers composés organiques

Composés	Fonction ou enchaînement	Mode de vibration	Nombre d'onde cm^{-1}	Morphologie des bandes d'absorption
alcanes	$-CH_3, -CH_2$	$\nu C-H$	3000-2850	intenses (plusieurs bandes)
	$\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array}$	δ_{as}, CH_3 δCH_2 δ_s, CH_3	1465-1450	intense
			~ 1375	intense
alcènes	$\begin{array}{c} \diagup C=C \diagdown \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	$\nu C-H$	3100-3000	fines, intensité moyenne (plusieurs bandes)
		$\nu C=C$	1680-1600	variable
	RHC-CH ₂	$\delta, \nu C=C$	990 et 910	intenses (2 bandes)
	$\begin{array}{c} R \\ \\ \nu C=C \\ \\ H \end{array}$	hors du plan	980-960	intense
	$\begin{array}{c} H \\ \\ \nu C=C \\ \\ R \end{array}$		890	intense
	$R_2C=CH_2$		840-790	moyenne
	$R_2C=CHR$		730-665	intense
alcynes	$-C \equiv C-H$	$\nu C-H$	3300	fine, intense
	$-C \equiv C-$	$\nu C \equiv C$	2250-2100	fine, faible
aromatiques	Ar-H	$\nu C-H$	3040-3010	très faible
		$\nu C=C$	1600-1450	variable (1 à 3 bandes)
	C_6H_5-R	$\delta, \nu C=C$	770-730 710-690	intenses (2 bandes)
		hors du plan		
dérivés halogénés	R-C ₆ H ₄ -R' (o)		770-735	intense
	R-C ₆ H ₄ -R' (m)		810-750 710-690	intenses (2 bandes)
	R-C ₆ H ₄ -R' (p)		860-800	intense
alcools phénols	R-OH, Ar-OH	$\nu O-H$ libre	~ 3600	fine, faible
		$\nu O-H$ lié	3500-3200	large, intense

Composés	Fonction ou enchaînement	Mode de vibration	Nombre d'onde cm^{-1}	Morphologie des bandes d'absorption
alcools phénols	Ar-OH	$\nu C-O$	~ 1230	intense
	R ₃ C-OH		~ 1150	"
	R ₂ CH-OH RCH ₂ -OH		~ 1100 ~ 1050	" "
éthers	R-O-R'	$\nu C-O$	1200-1070	intense
	RNH ₂	$\nu N-H$	3400-3280	fines, intensité moyenne (2 bandes)
amines	R ₂ NH	$\nu N-H$	3400-3280	fine, faible (1 bande)
	RNH ₂	δNH_2	1640-1550	intense
		$\nu C-N$	1350-1000	"
aldéhydes	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ H \end{array}$	$\nu C-H$	2800-2700	fine, moyenne
		$\nu C=O$	1735-1700	très intense
cétones	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ R \end{array}$	$\nu C=O$	1720-1680	très intense
acides carboxyliques	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ OH \end{array}$	$\nu O-H$ lié	3300-2600	très large, intense
		$\nu C=O$	1750-1680	très intense
esters	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ OR \end{array}$	$\nu C-O$	1300-1150	intense
		$\nu C=O$	1760-1710	très intense
halogénures d'acide	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ X \end{array}$ (Cl, Br)	$\nu C-O$	1300-1150	intense
		$\nu C=O$	1810-1790	très intense
amides	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ NR_2 \end{array}$	$\nu N-H$	3500-3400	moyenne (1 ou 2 bandes)
		$\nu C=O$	1720-1680	très intense
anhydrides d'acide	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \\ \\ O \\ \\ -C- \\ \\ O \end{array}$	δNH_2	1640-1550	intense
		$\nu C=O$	1820 et 1750	très intenses (2 bandes)
imines	$\begin{array}{c} \diagup C=N \diagdown \\ \quad \end{array}$	$\nu C=N$	1690-1630	moyenne
nitriles	$\begin{array}{c} \diagup C \equiv N \diagdown \end{array}$	$\nu C \equiv N$	2260-2220	fine, moyenne
dérivés nitrés	-NO ₂	$\nu N-O$	1570-1500 1380-1300	intenses (2 bandes)

ν : vibration de valence
 δ : vibration de déformation

Table RMN 1 (Suite)

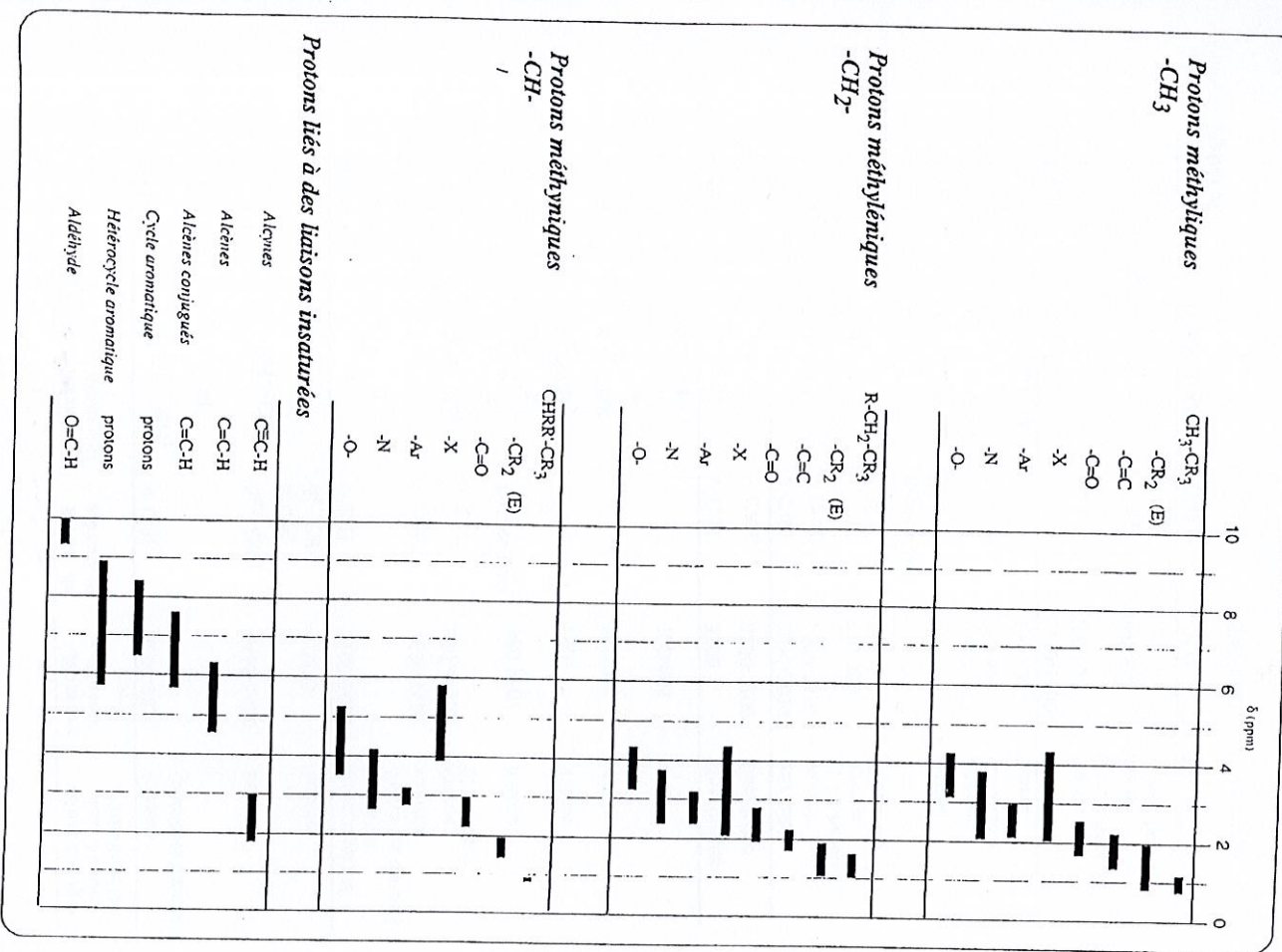
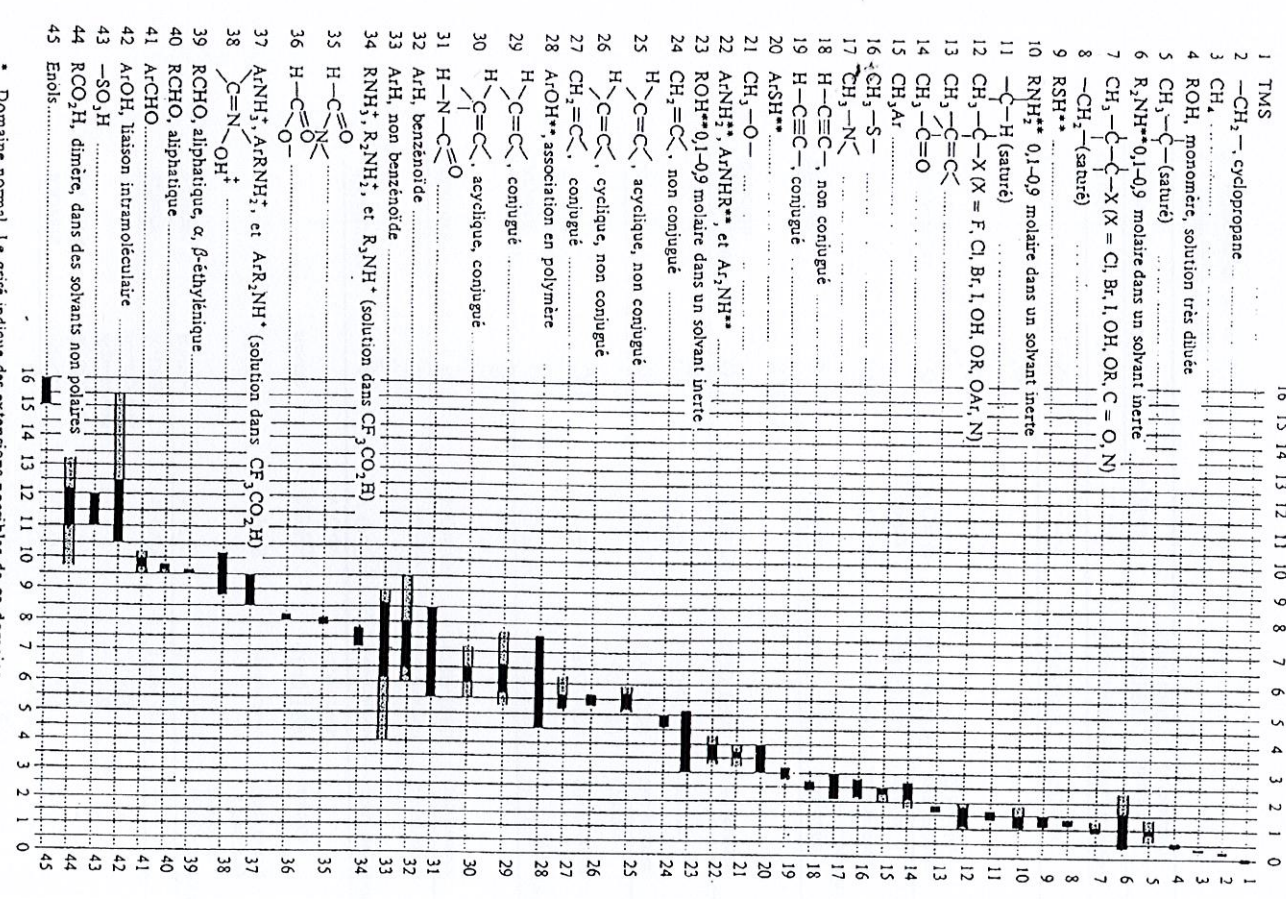


Table RMN 1 : Déplacements chimiques en RMN 1H

Valeurs de δ et variations*



* Domaine normal. Le grisé indique des extensions possibles de ce domaine.
 ** Positions d'absorption dépendant de la concentration et déplacées vers des δ plus faibles par dilution.

Table RMN 8 : Déplacements chimiques en RMN 13C

