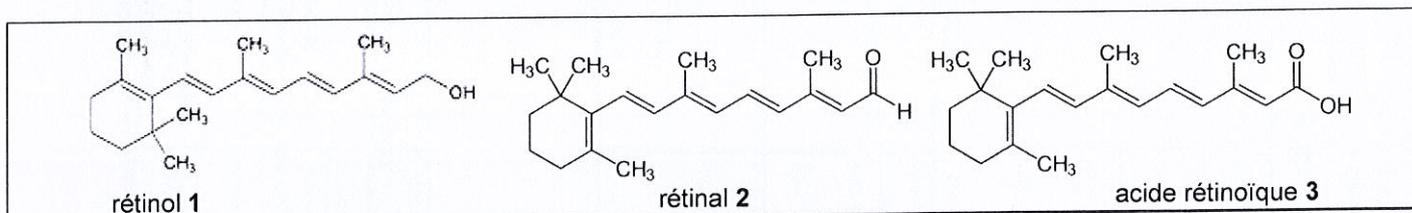


ÉPREUVE : Techniques Spectroscopiques (Chim4B)
Durée : 1h30 – (téléphones et calculatrices non programmables autorisées)
La rédaction sera prise en compte dans la notation de votre copie.

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**.

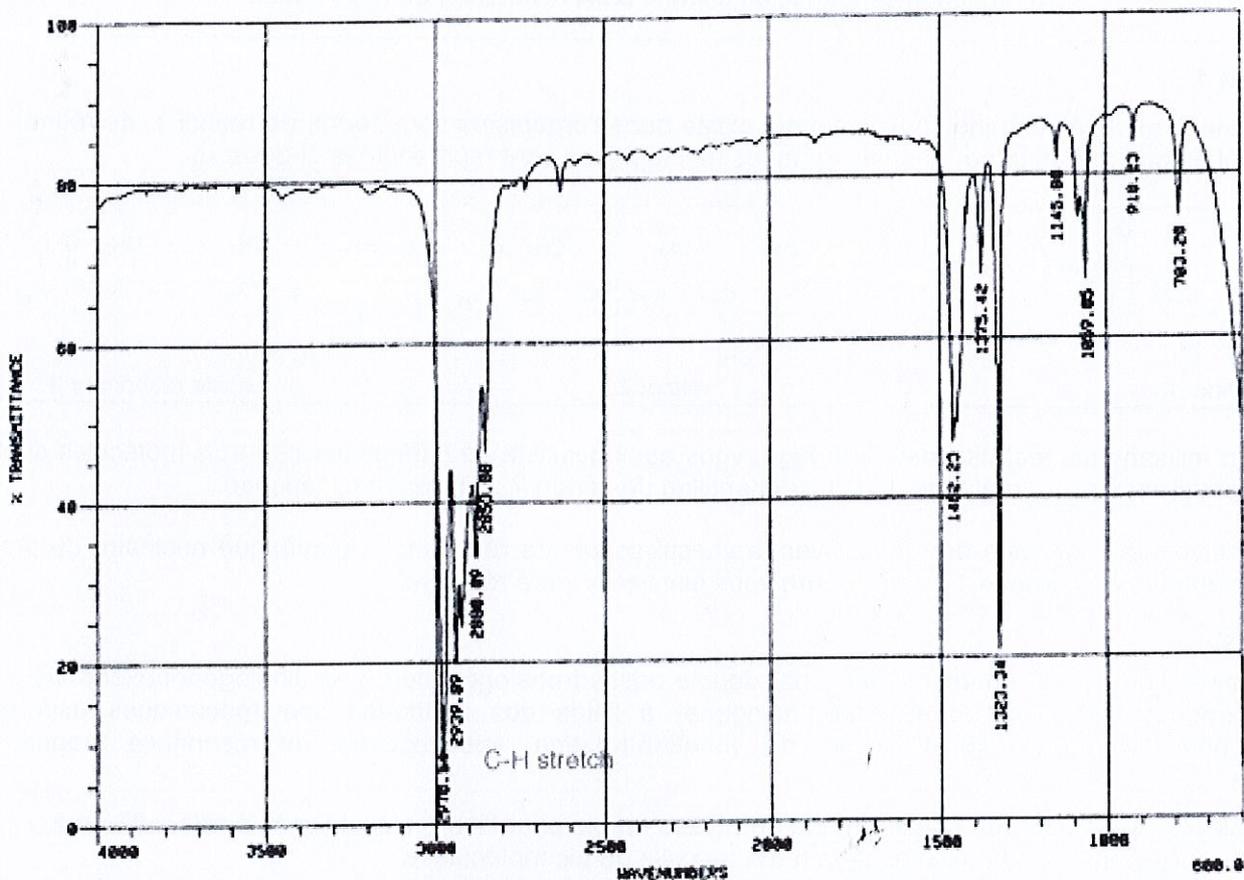
Quelle liaison chimique est présente dans la molécule mais n'est pas active et ne présente donc pas de bande d'absorption dans le cas présent ? Pourquoi ?

- 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

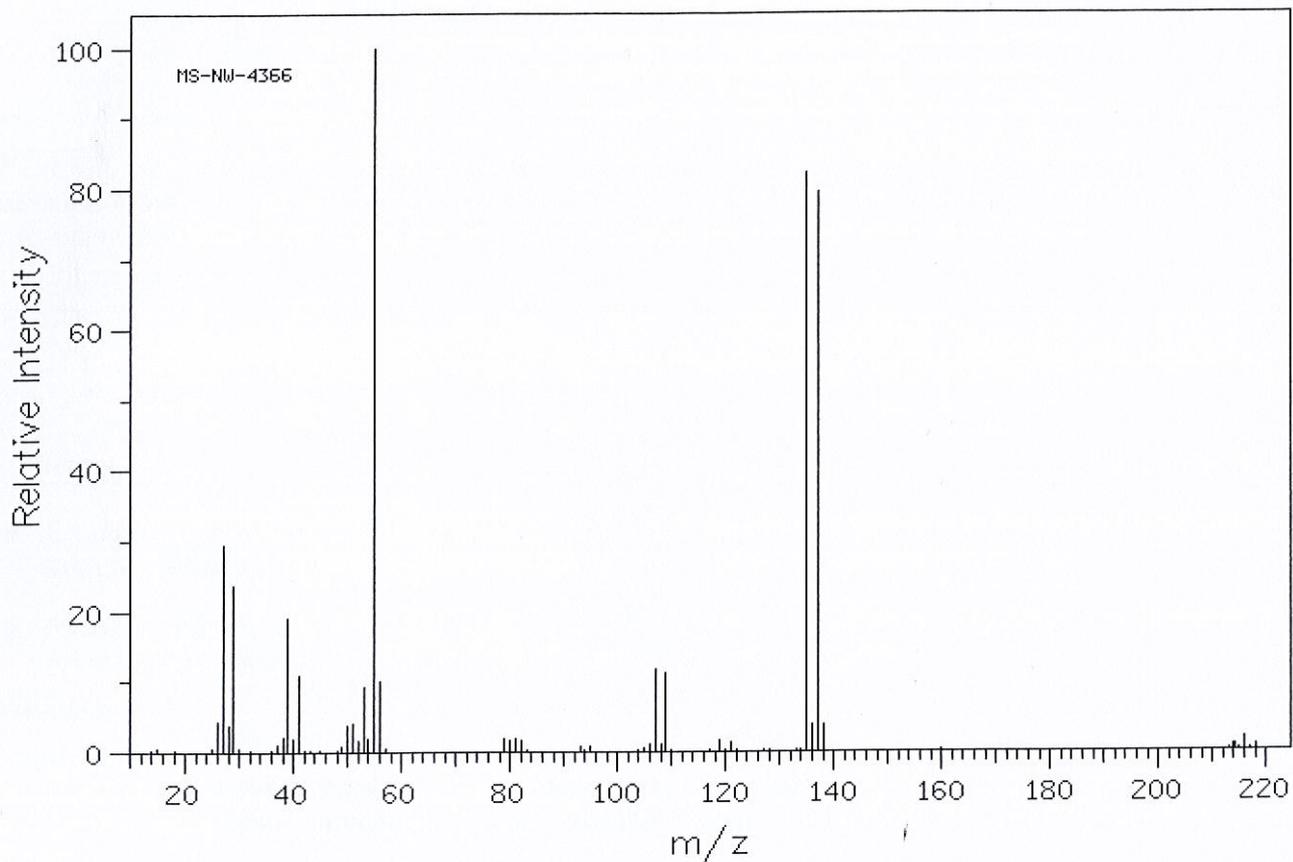
Étude de données spectroscopiques de deux 2,3-dihalogénobutanes **6a-b**

- 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	$-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$	ν C-H	3000-2850	intenses (plusieurs bandes)
		δ_{as} , CH_3	1465-1450	intense
		δ CH_2 , δ_s , CH_3	~ 1375	intense
alcènes	$\begin{array}{c} \diagup C=C \diagdown \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	ν C-H	3100-3000	fines, intensité moyenne (plusieurs bandes)
		ν C=C	1680-1600	variable
		δ $\begin{array}{c} \diagup C=C \diagdown \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	990 et 910	intenses (2 bandes)
		hors du plan	980-960	intense
		$RHC-CH_2$		
		$R_2C=CH_2$		
		$R_2C=CHR$		
alcynes	$-C \equiv C-H$, $-C \equiv C-$	ν C-H	3300	fine, intense
		ν $C \equiv C$	2250-2100	fine, faible
aromatiques	Ar-H	ν C-H	3040-3010	très faible
		ν C=C	1600-1450	variable (1 à 3 bandes)
		δ $\begin{array}{c} \diagup C=C \diagdown \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	770-730	intenses (2 bandes)
		hors du plan	710-690	
dérivés halogénés	$R-C_6H_4-R'$ (o), $R-C_6H_4-R'$ (m), $R-C_6H_4-R'$ (p)	ν C-F	1400-1000	intense
		ν C-Cl	800-600	intense (1 ou 2 bandes)
		ν C-Br	660-550	intense (1 ou 2 bandes)
		ν C-I		
alcools phénols	R-OH, Ar-OH	ν O-H libre	~ 3600	fine, faible
		ν O-H lié	3500-3200	large, intense

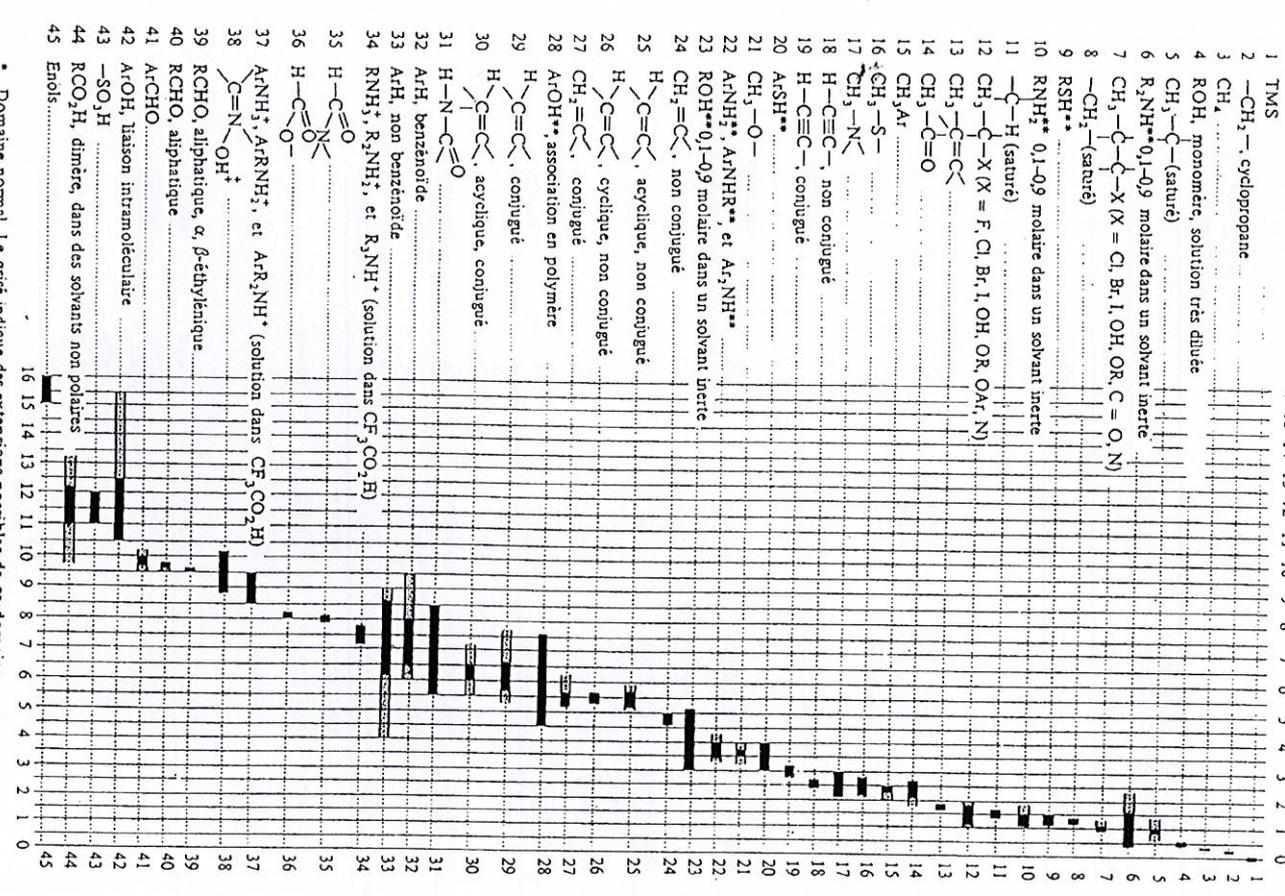
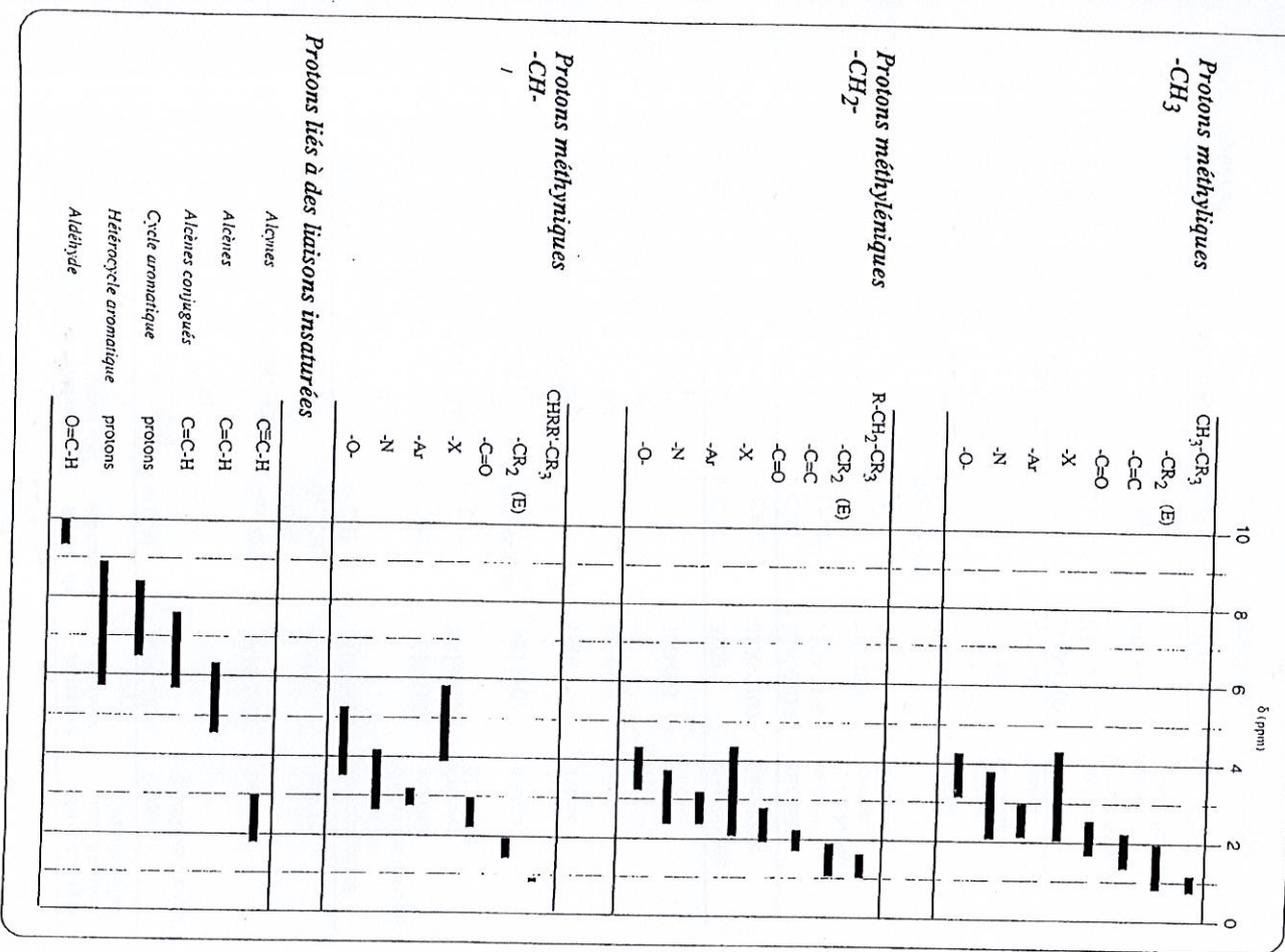
Composés	Fonction ou enchaînement	Mode de vibration	Nombre d'onde cm^{-1}	Morphologie des bandes d'absorption
alcools phénols	Ar-OH, R ₃ C-OH, R ₂ CH-OH, RCH ₂ -OH	ν C-O	~ 1230	intense
			~ 1150	"
			~ 1100	"
éthers	R-O-R'	ν C-O	1200-1070	intense
			~ 1050	"
amines	RNH ₂	ν N-H	3400-3280	fines, intensité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

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

