Examen ICO – février 2014

Durée : 1h + 15 min
Cours, TD, TP et TUT non autorisés

On veut identifier une phosphine **A** ($PR^1R^2R^3$) qui possède un noyau aromatique et qui a pour formule **$C_{14}H_{19}O_2P$** à partir de spectres RMN, infrarouge et de spectrométrie de masse.

La ***figure 1*** présente le spectre RMN ^1H de ce composé mesuré sur un spectromètre travaillant à **400 MHz** dans $CDCl_3$ *(pas de signaux au-delà de 8 ppm).* Les ***figures 2*** et ***3*** présentent deux agrandissements, respectivement dans la zone 6.4 – 7.5 ppm et la zone 0 – 2 ppm.

La ***figure 4*** présente le spectre RMN ^{13}C découplé ^1H de ce composé mesuré sur un spectromètre travaillant à **100 MHz** dans $CDCl_3$. La ***figure 5*** présente deux agrandissements dans la zone 20 – 115 ppm. La ***figure 6*** présente le spectre DEPT 135 enregistré dans les mêmes conditions.

La ***figure 7*** présente le spectre COSY C-H (RMN ^1H 400 MHz, $CDCl_3$) de ce composé.

Le spectre FTIR présente, entre autres, des bandes intenses à 1680, 1620, 1600, 1500, 1475, 1260 et 750 cm^{-1}.

Le spectre de masse présente, entre autres, des pics de masse à m/z 250, 235, 207, 121, 115 et 43.

1) Déterminer le nombre d'insaturations du composé. Dans ce calcul, on considérera l'atome de phosphore comme un atome d'azote.
2) ***figure 1***. Faire des propositions d'attribution pour les massifs ③, ④ et ⑤. **Pour répondre à cette question, on remplira uniquement le tableau I donné en annexe.**
3) ***figure 2*, zone 6 – 7.5 ppm**. Indiquer les types de protons attendus dans cette région du spectre.
4) Attribuez le massif ⑥, calculer la constante de couplage (compléter le tableau I). A quel fragment cela correspond-il ? Indiquer la ou les bandes infrarouge qui vous permettent de confirmer/préciser votre réponse.

5) Lorsqu'on irradie sélectivement le massif ⑥, le massif ***11*** apparaît sous la forme d'un doublet de constante de couplage J = 9.2 Hz. Lorsqu'on irradie sélectivement le massif ***11***, seul le massif ⑥ est modifié sur le spectre et apparaît sous la forme d'un singulet. Expliquer brièvement la signification de cette expérience d'irradiation sélective et les moyens de la réaliser.

Conclure sur les résultats de cette expérience et compléter le tableau I.

Suggérer une autre technique de RMN permettant de retrouver une partie des informations obtenues ici par technique d'irradiation.

6) Attribuez les massifs ⑦ à ⑩ (compléter le tableau I). A quel type de fragment(s) cela correspond-il ? Indiquer la ou les bandes infrarouge et le(s) pic(s) de masse qui vous permettent de confirmer/préciser votre réponse. Relier les déplacements chimiques à l'environnement chimique et magnétique de ces protons.

7) ***figures 4, 5 et 6*** : indiquer les types de carbone (CH_3, CH_2, CH, C) et les fragments identifiables. **Pour répondre à cette question, on remplira uniquement le tableau II donné en annexe.**

8) Indiquer la ou les bandes infrarouge et le(s) pic(s) de masse qui vous permettent de confirmer/préciser votre réponse pour le carbone **n**.

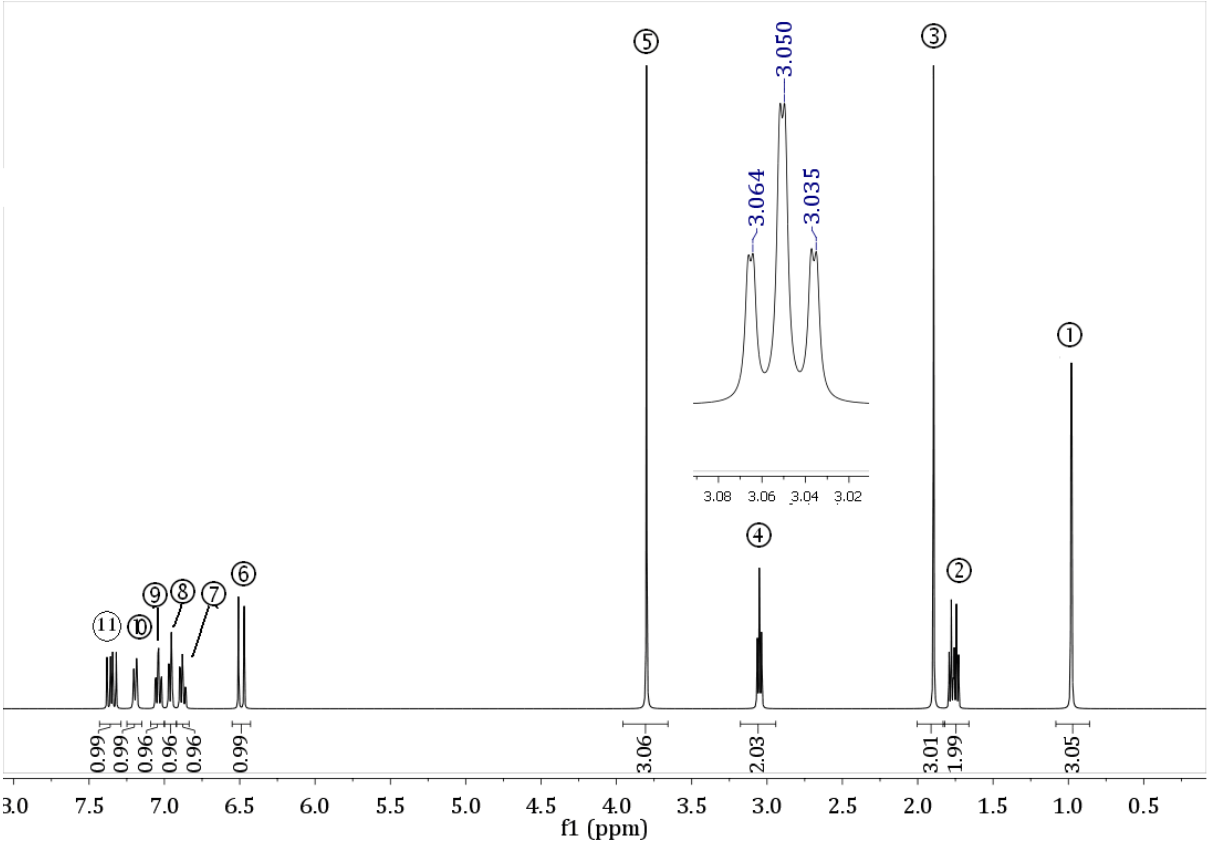
9) ***figure 5*** : Calculer les constantes de couplage et préciser les noyaux impliqués dans le couplage. Proposer un fragment possible.

10) Retrouver les massifs correspondant à ce fragment sur le spectre RMN ^{1}H (*figure 7*). Qu'observe-t-on ? Expliquez. Compléter le tableau I.

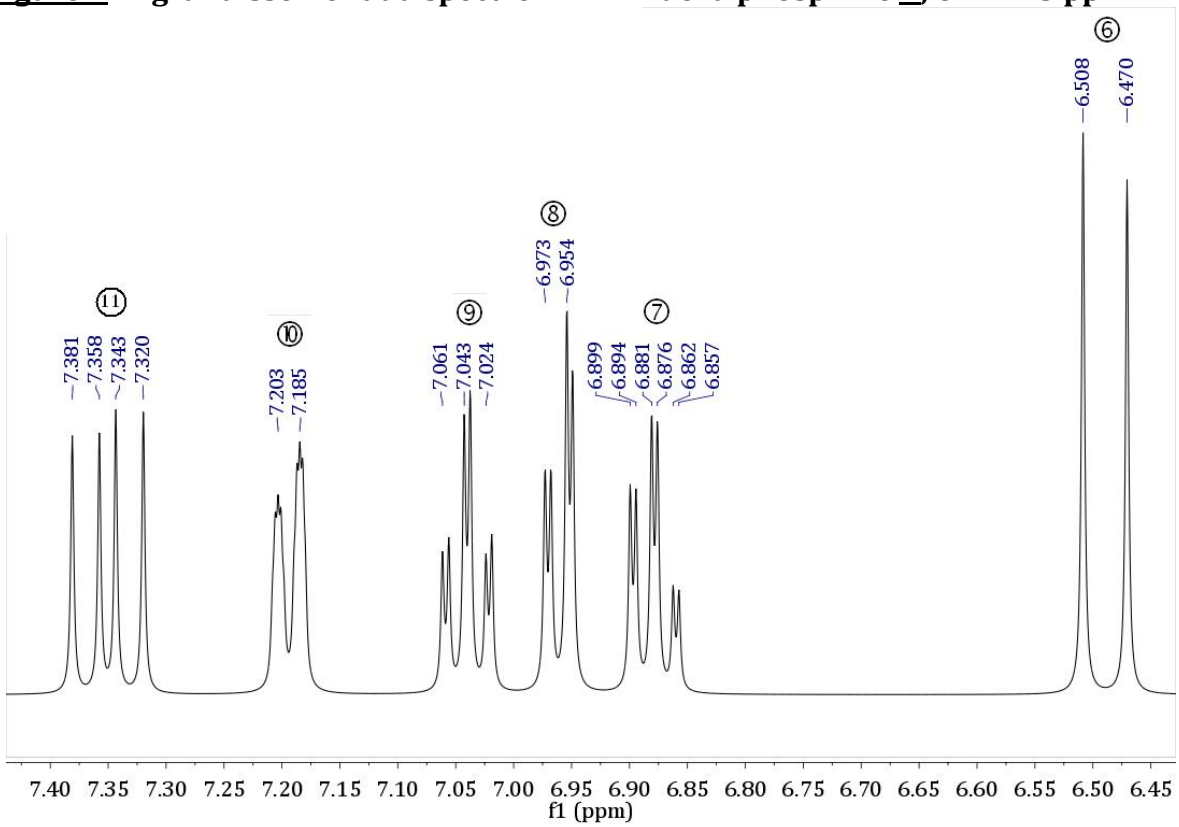
11) Proposer une structure du composé $\mathbf{C_{14}H_{19}O_2P}$.

12) Attribuer les pics du spectre de masse observés à m/z 250, 235, 207 et 121.

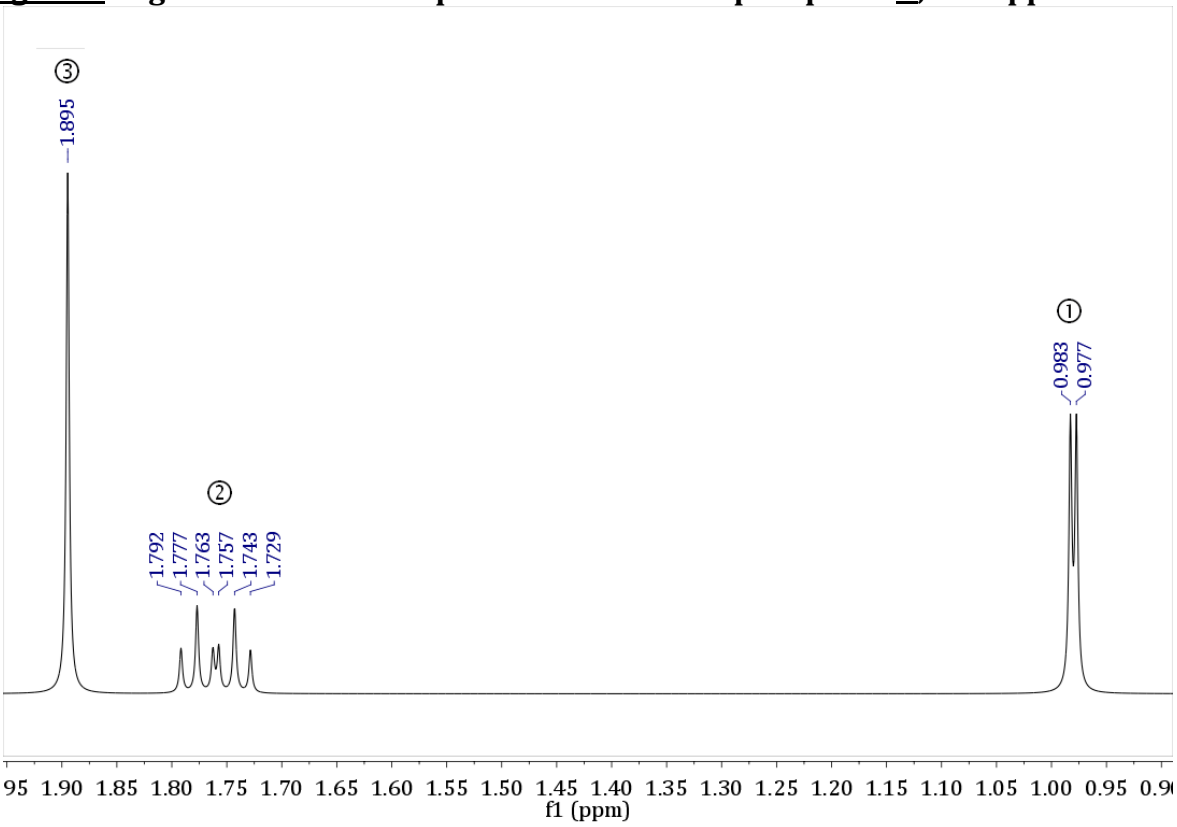
<u>Figure 1</u> : Spectre RMN ^{1}H de la phosphine <u>A</u> ($C_{14}H_{19}O_2P$) à 400 MHz



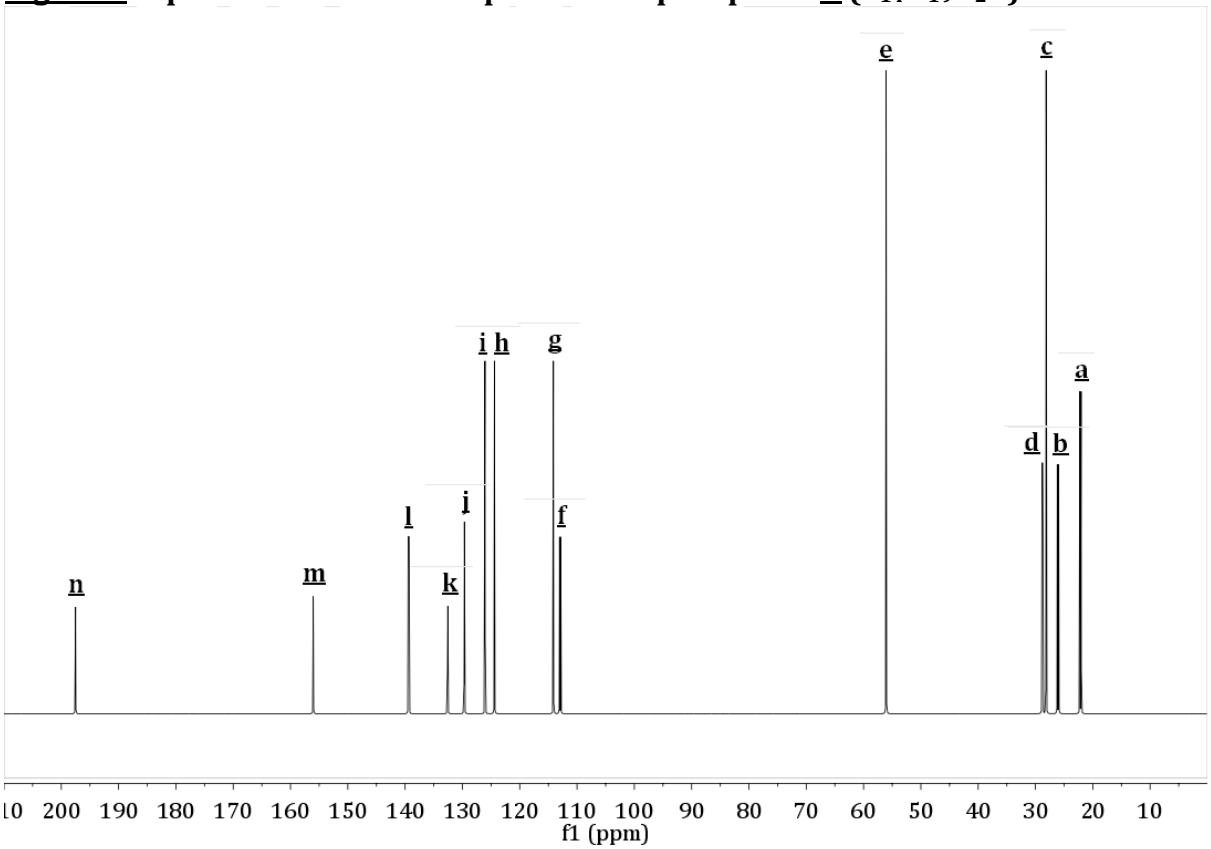
<u>Figure 2</u> : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H de la phosphine <u>A</u>, 6.4 – 7.5 ppm



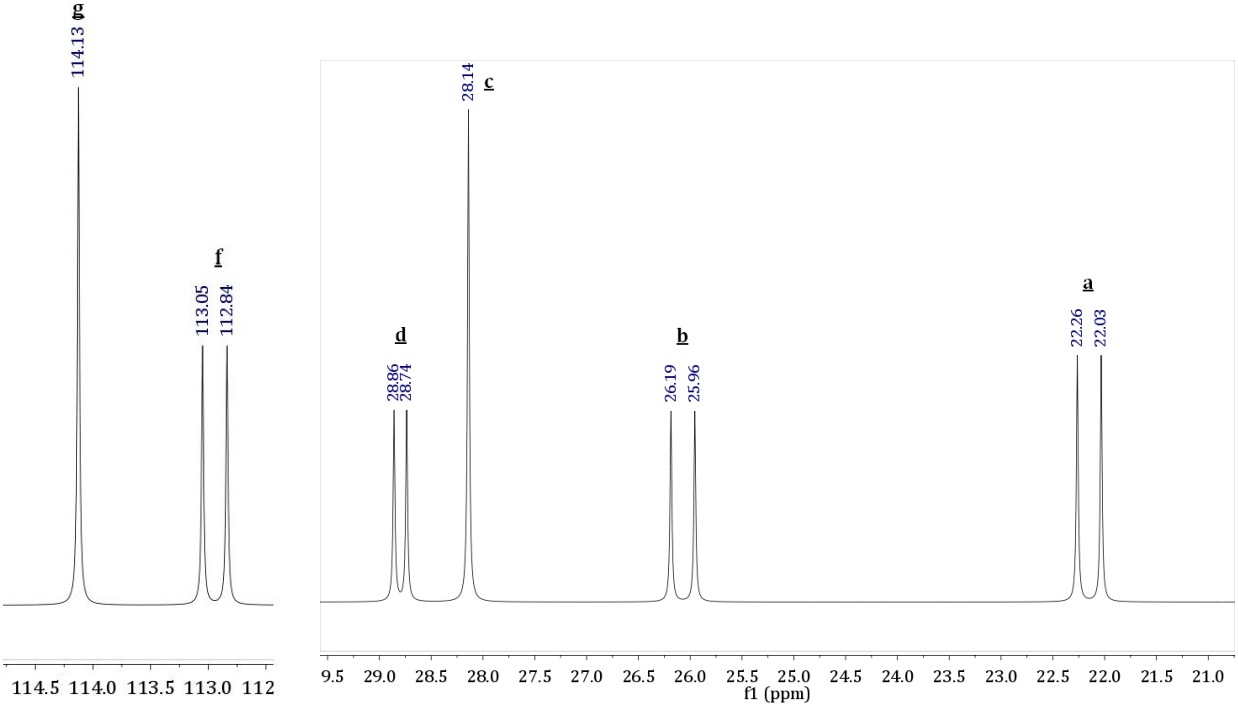
<u>Figure 3</u> : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H de la phosphine <u>A</u>, 0 – 2 ppm



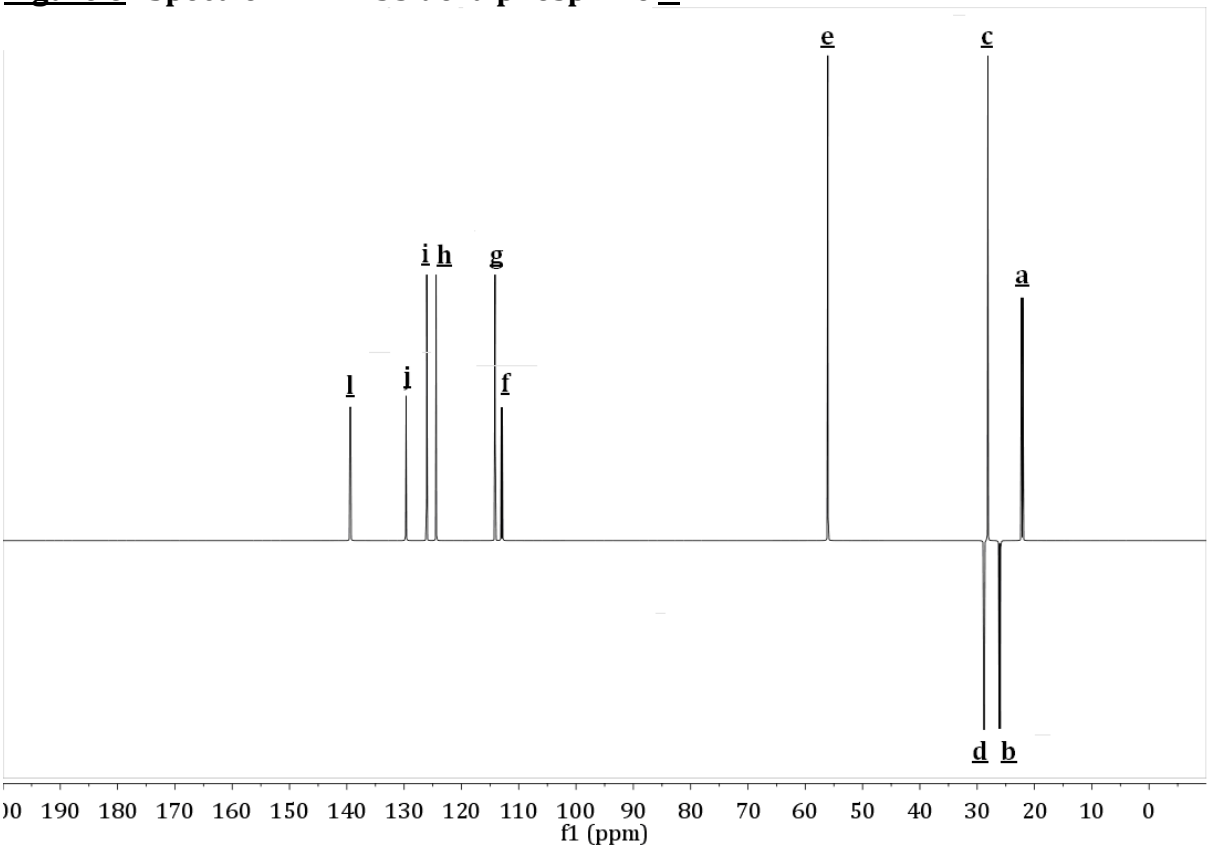
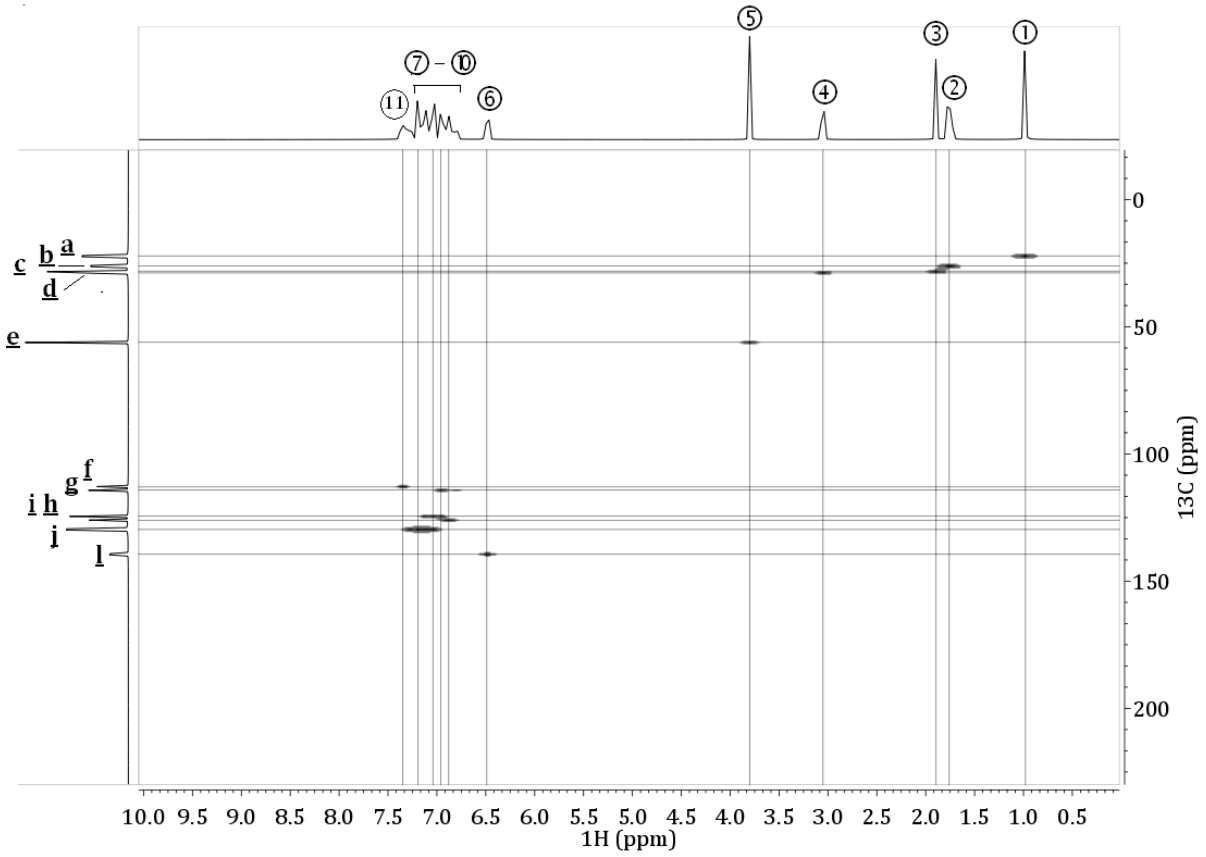
<u>Figure 4</u> : Spectre RMN ^{13}C découplé ^{1}H de la phosphine <u>A</u> ($C_{14}H_{19}O_2P$) à 100 MHz



<u>Figure 5</u> : Agrandissements du spectre RMN ^{13}C découplé ^{1}H de la phosphine <u>A</u>



<u>Figure 6</u> : Spectre DEPT 135 de la phosphine <u>A</u>



<u>Figure 7</u> : Spectre COSY ^{1}H-^{13}C de la phosphine <u>A</u>