

## Examen ICO - 17 février 2012 - 1h15

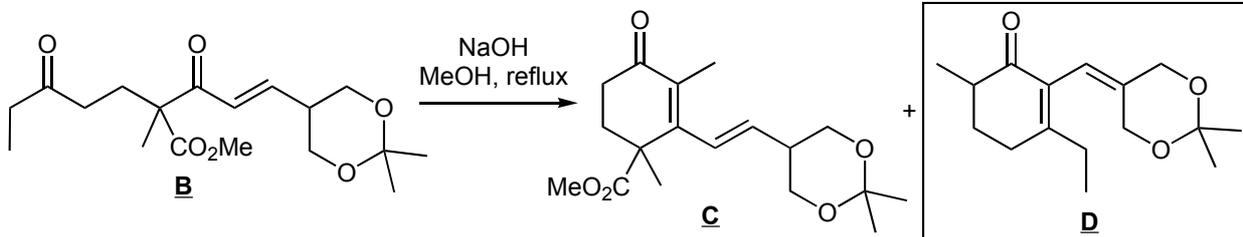
Aucun document autorisé. Cet examen est composé de deux parties indépendantes.

### Partie I : Analyse du composé **A** (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ClFO).

- 1) Calculer le nombre d'insaturations du composé **A**.
- 2) La figure 1 présente le spectre de RMN <sup>1</sup>H du composé **A** enregistré dans CDCl<sub>3</sub> à 500 MHz. Si on réalise la même mesure en présence de D<sub>2</sub>O au lieu de CDCl<sub>3</sub>, aucun signal ne disparaît. Remplir le tableau I donné en annexe.
- 3) La figure 2 présente le spectre de RMN <sup>13</sup>C du composé **A** enregistré dans CDCl<sub>3</sub> à 125 MHz en imposant un découplage large bande sur les protons. Par ailleurs, la figure 3 présente le spectre DEPT 135 du composé **A**. Compléter le tableau II donné en annexe.
- 4) Quelle(s) formule(s) développée(s) pouvez-vous proposer pour le composé **A** ?
- 5) Si l'on réalisait une irradiation à  $\omega = 470.6$  MHz en même temps que la RMN <sup>1</sup>H, quel serait l'impact sur l'allure du spectre de RMN <sup>1</sup>H du composé **A** ?
- 6) Directement sur le spectre IR de **A** (figure 4) redonné en annexe, annoter les bandes caractéristiques de **A**.
- 7) La figure 5 donne le spectre de fragmentation du composé **A** par spectrométrie de masse par impact électronique. Attribuer les pics à  $m/z = 188, 186, 151, 123$  et  $95$  et remplir le tableau III.

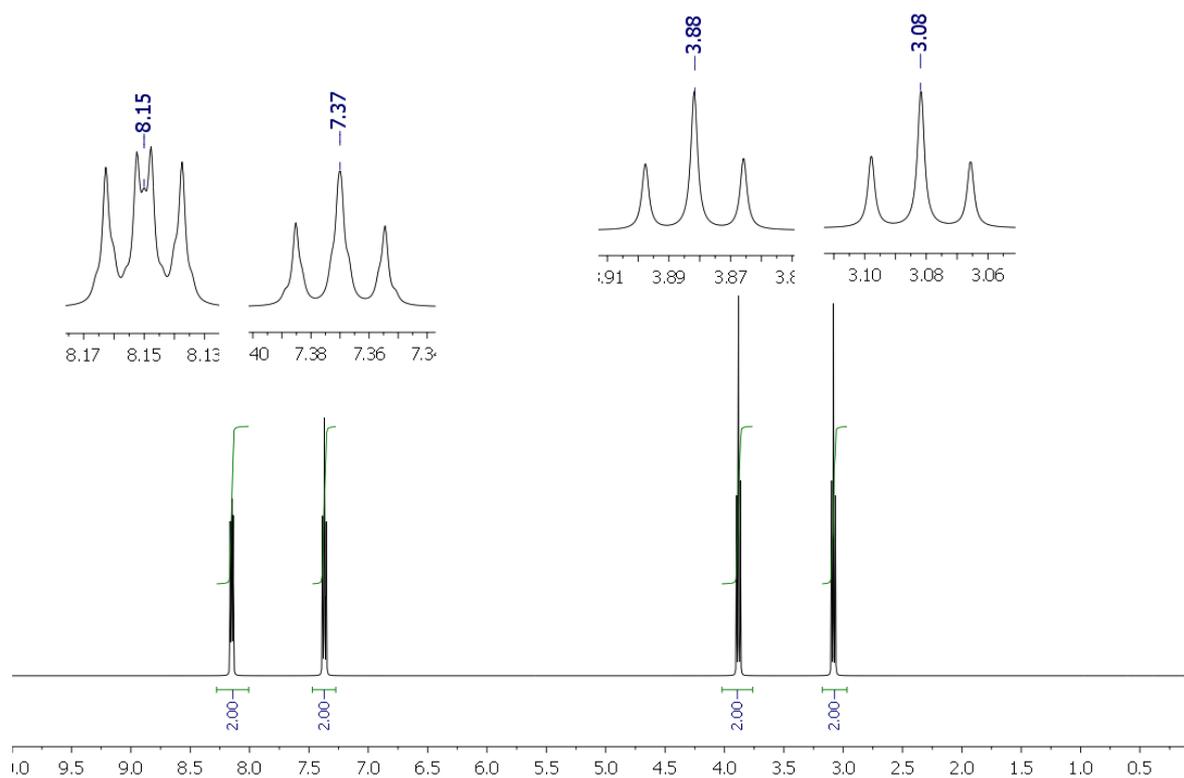
### Partie II : Elucidation structurale à la suite d'une réaction d'aldolisation intramoléculaire.

Cherchant à réaliser la synthèse du cassiol, composé qui montre une activité antiulcéreuse, une équipe de chercheurs argentins a mis en œuvre une réaction d'aldolisation intramoléculaire à partir du composé **B**. Cependant, le produit attendu **C** n'a été obtenu qu'avec un rendement isolé de 9%, tandis que le composé **D** s'est révélé être majoritaire avec un rendement de 56%. On se propose ici de confirmer la structure du produit **D** proposée par les auteurs en s'appuyant sur les données spectrales enregistrées.

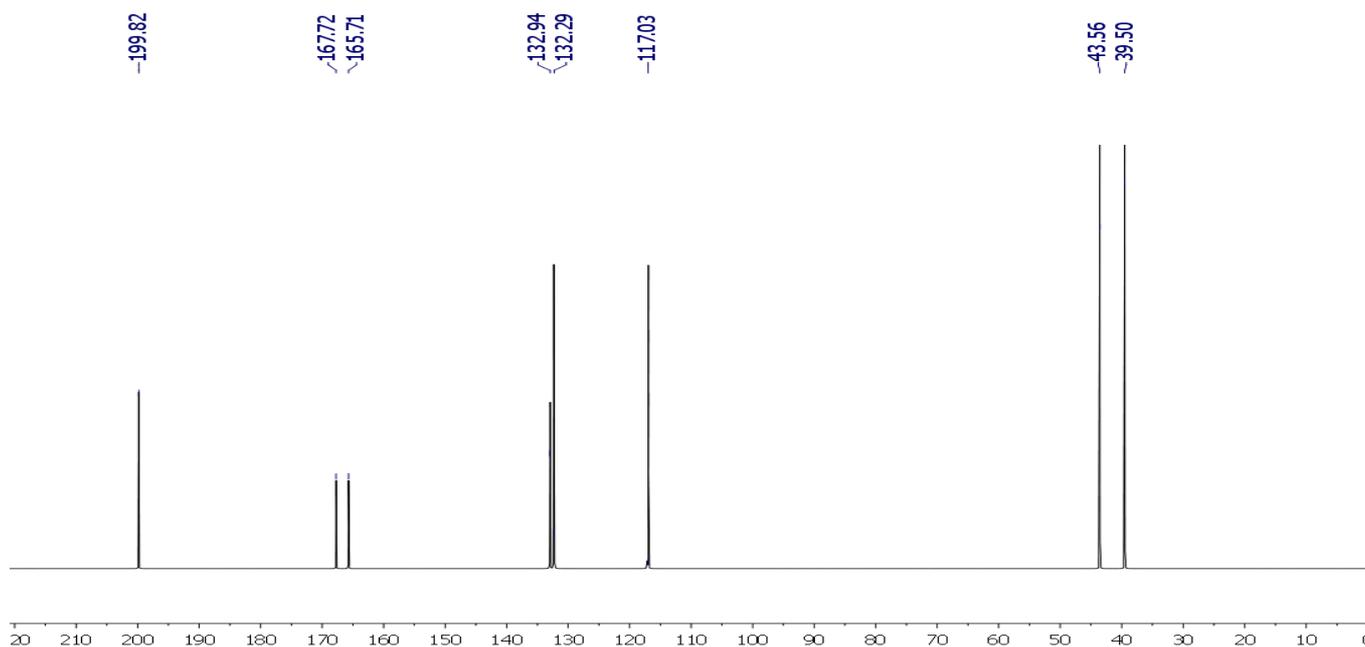


- 1) Dans les tableaux IVa et IVb de l'annexe, préciser la nature des principales bandes IR attendues pour le composé **C** ainsi que les pics attendus en RMN <sup>1</sup>H pour le composé **C**. Justifier que les spectres IR (figure 6) et RMN <sup>1</sup>H (figure 7) ne peuvent pas être ceux de **C**.
- 2) Remplir le tableau V donné en annexe en indiquant ce qui est attendu comme spectre de RMN <sup>1</sup>H pour les protons du composé **D**.
- 3) Directement sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de **D** (figure 7) redonné en annexe, et en vous aidant du tableau V, attribuer les protons qui correspondent aux signaux présents entre 6.0 et 4.0 ppm, et entre 1.5 et 1.0 ppm.
- 4) Directement sur le spectre RMN <sup>13</sup>C de **D** (figure 8) redonné en annexe, et en tenant compte des deux expériences de DEPT (135 et 90) également réalisées, attribuer les carbones de **D** aux différents signaux observés.
- 5) Donner la liste des protons qui sont à attribuer à l'ensemble des signaux présents entre 2.5 et 1.5 ppm sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de **D**.
- 6) *Question bonus.* Pour pouvoir réaliser une attribution plus précise des protons qui correspondent aux signaux présents entre 2.5 et 1.5 ppm sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de **D**, on peut utiliser les spectres de RMN 2D (corrélation <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H et <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C) (figure 9 et figure 10). Directement sur ces spectres de RMN 2D redonnés en annexe, consigner les éléments qui vous permettent de conclure quant à l'attribution des signaux présents entre 2.5 et 1.5 ppm sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de **D**.

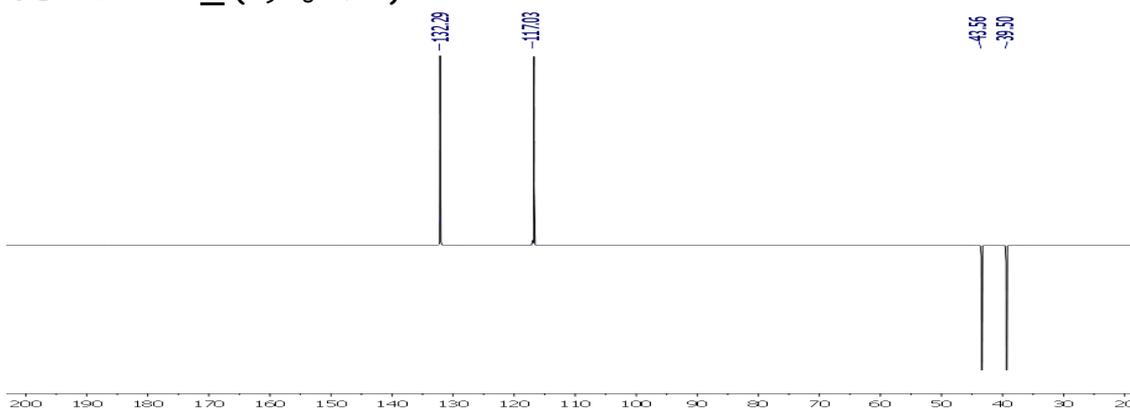
**Figure 1 :** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) de **A** ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClFO}$ )



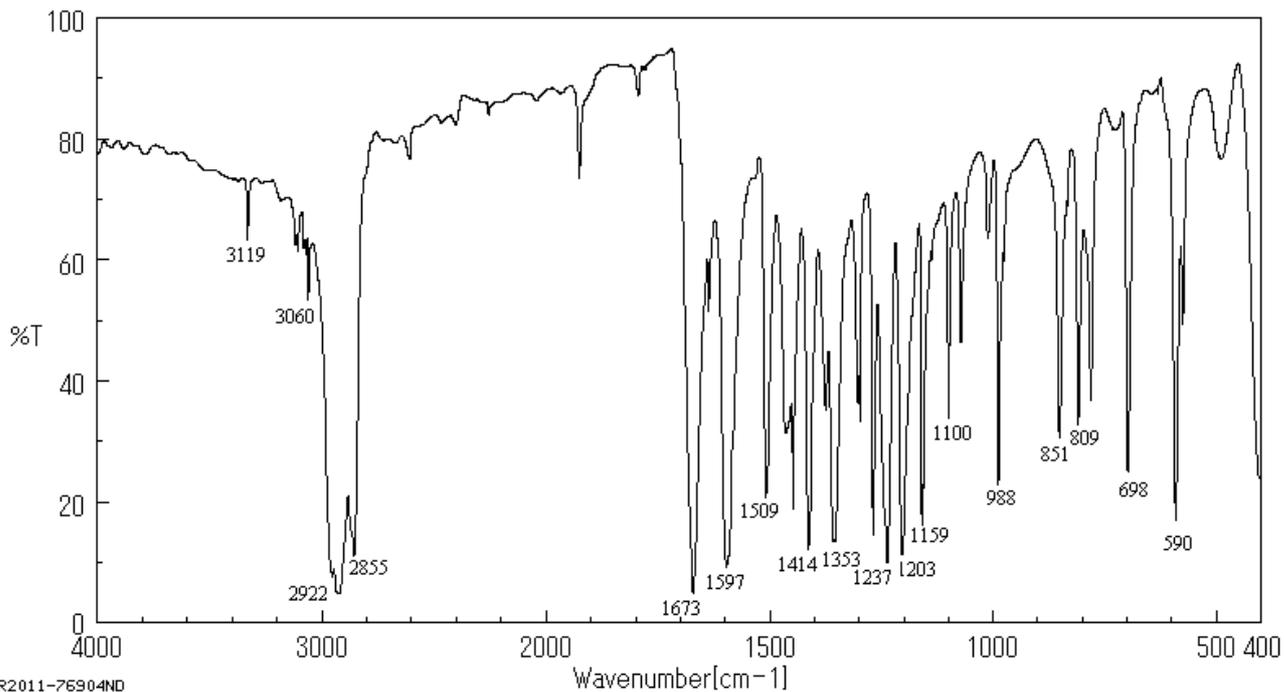
**Figure 2 :** RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz) de **A** ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClFO}$ )



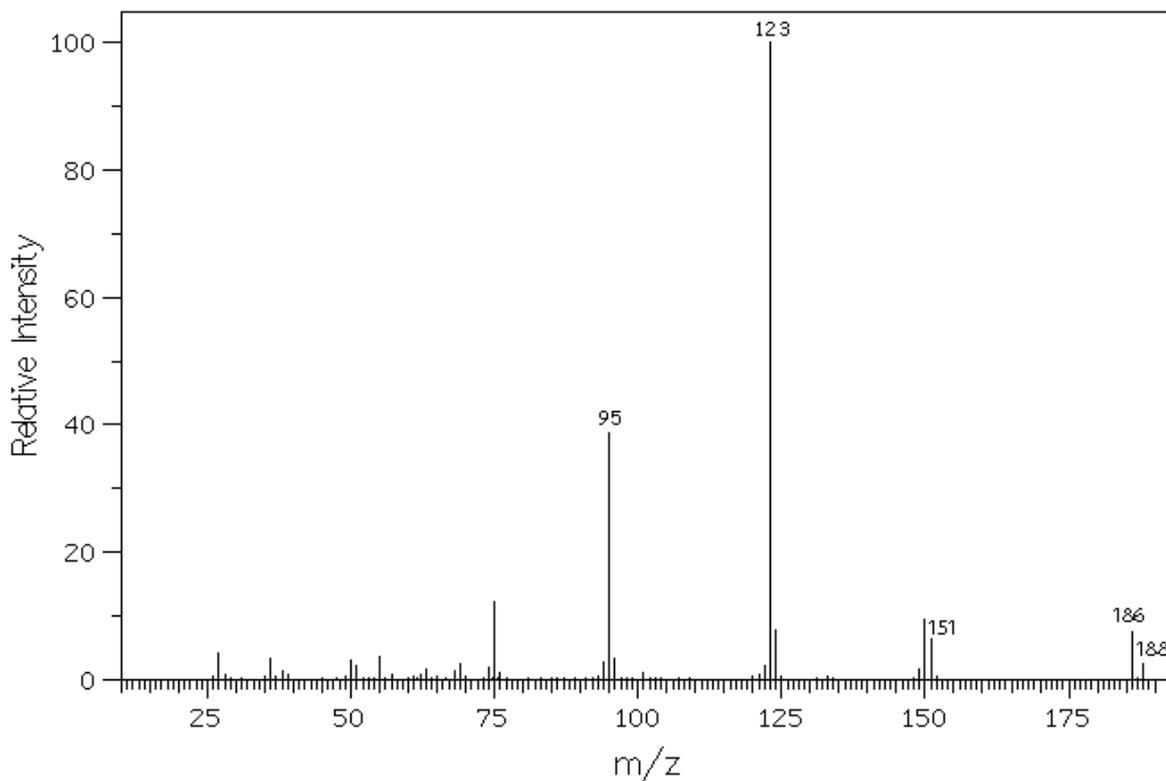
**Figure 3 :** DEPT135 de **A** ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClFO}$ )



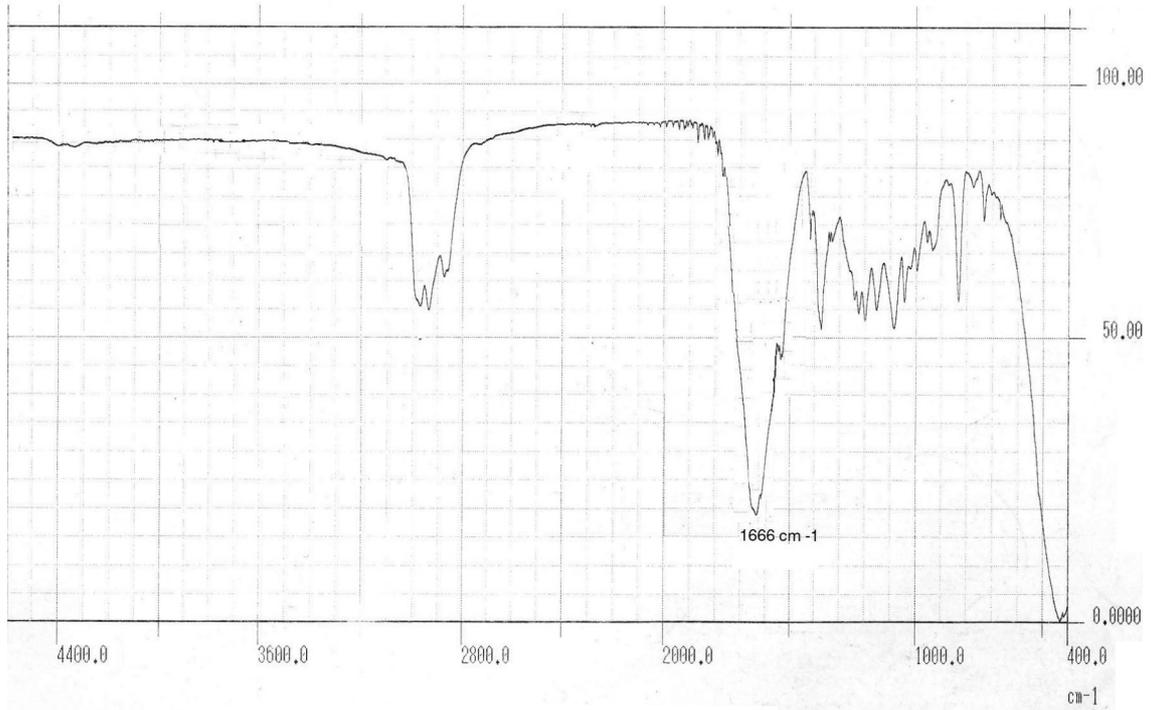
**Figure 4** : Spectre infrarouge de **A** ( $C_9H_8ClFO$ )



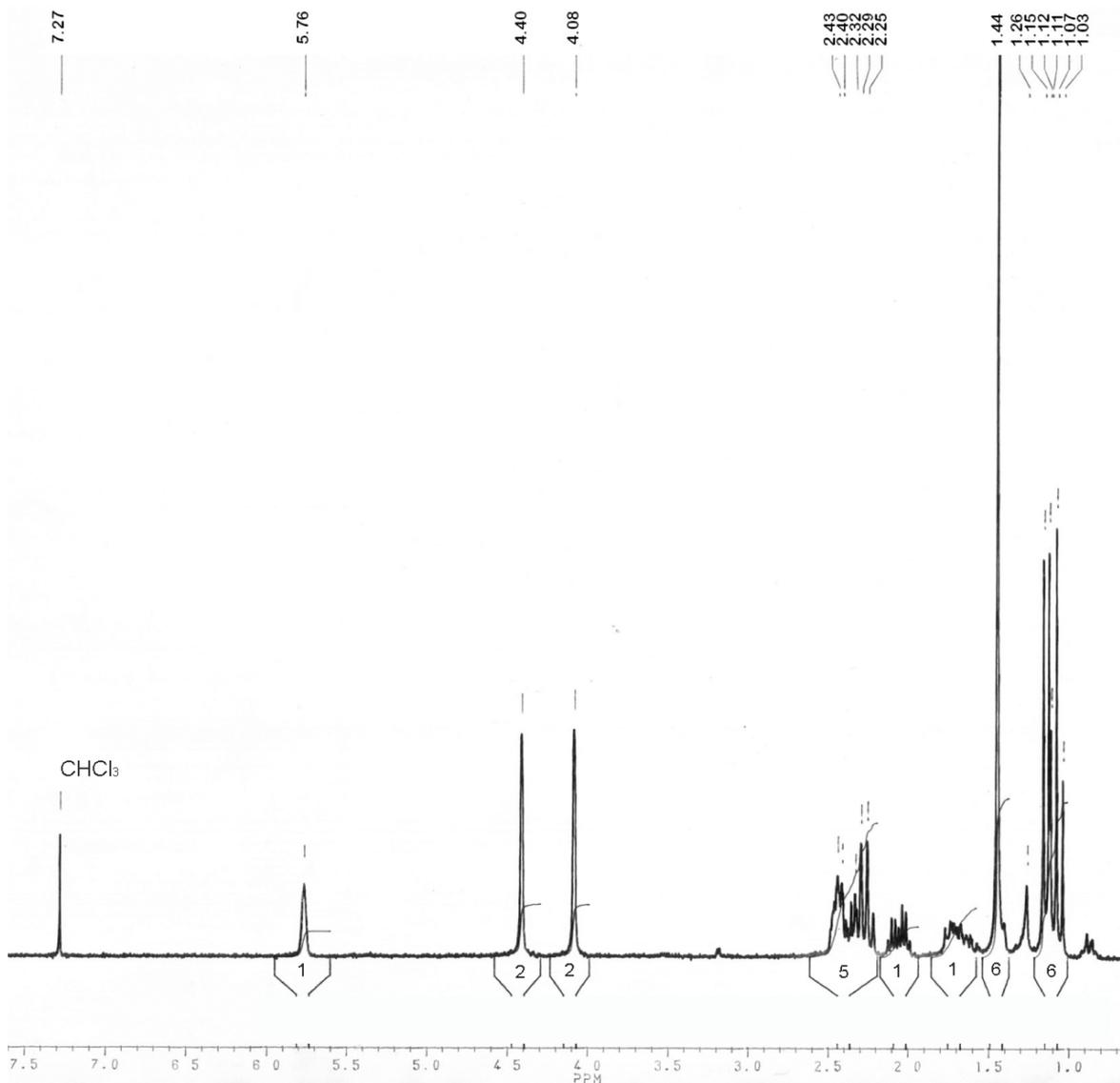
**Figure 5** : Spectre de fragmentation de spectrométrie de masse par impact électronique de **A** ( $C_9H_8ClFO$ )



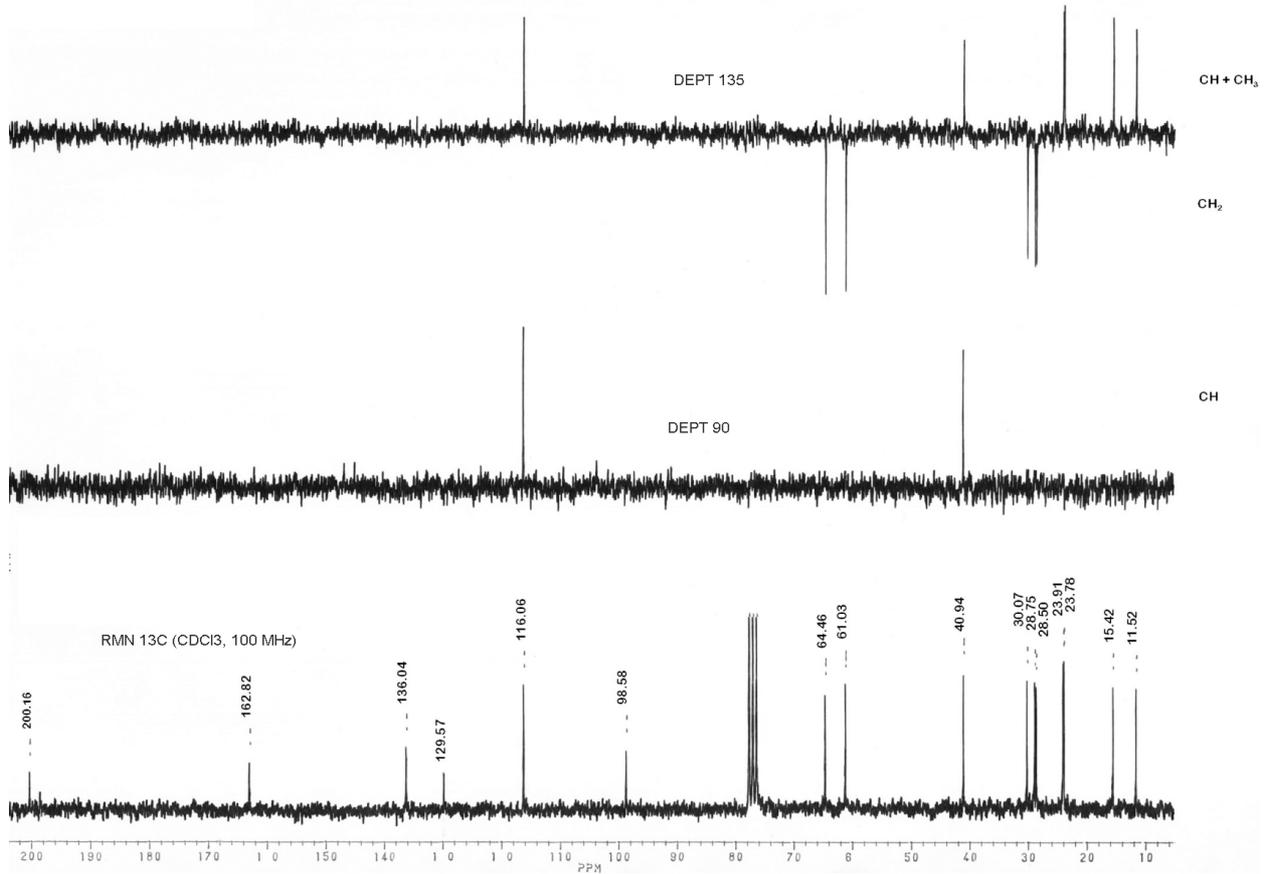
**Figure 6** : Spectre infrarouge de **D**



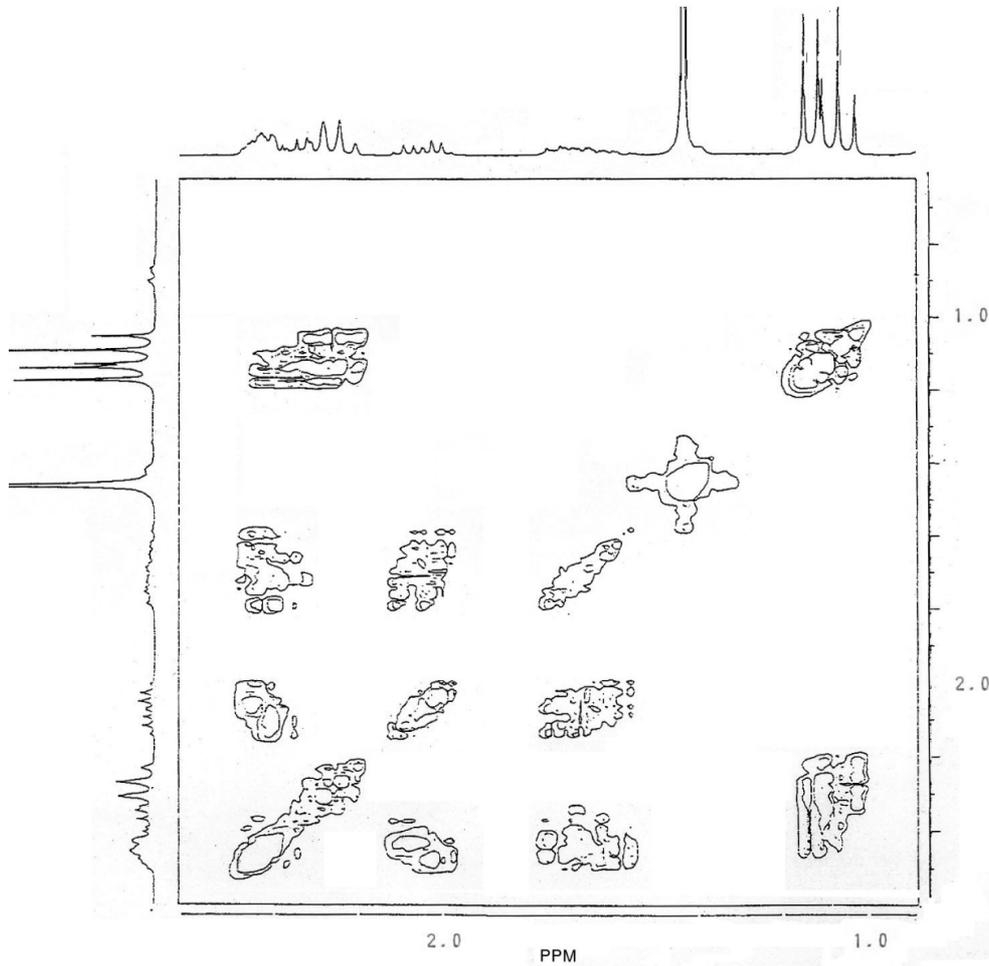
**Figure 7** : RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) de **D**



**Figure 8** : RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz), DEPT 135 et 90 de **D**



**Figure 9** : Corrélation  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (agrandissement sur la zone 1-3 ppm)



**Figure 10** : Corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

