

Le composé aromatique halogéné A de formule brute C_7H_5XO est traité en milieu basique par le phosphonate 1 ($C_7H_{15}O_5P$) pour donner, par une réaction d'oléfination, le composé B ($C_{10}H_9XO_2$).

Lorsque le même composé A (C_7H_5XO) est traité en milieu basique par un phosphonate fluoré analogue 2 ($C_7H_9F_6O_5P$), le composé obtenu C ($C_{10}H_9XO_2$) est un isomère de B.

Partie I : Analyse du composé A (C_7H_5XO)

- 1) Calculer le nombre d'insaturations du composé A.
- 2) La figure 1 présente le spectre de RMN 1H du composé A enregistré dans $CDCl_3$ à 300 MHz. Si on réalise la même mesure en présence de D_2O au lieu de $CDCl_3$, aucun signal ne disparaît. Remplir le *tableau I* donné en annexe.
- 3) La figure 2 présente le spectre de RMN ^{13}C du composé A enregistré dans $CDCl_3$ à 75 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) La figure 4 donne le spectre de fragmentation du composé A par spectrométrie de masse par impact électronique.
 - a) En déduire la nature de l'halogène X présent dans A.
 - b) Attribuer les pics à $m/z = 186, 185, 184, 183, 157, 155$ et 105 et remplir le *tableau III*.
- 5) Quelle(s) formule(s) développée(s) pouvez-vous proposer pour le composé A ?

Partie II : Analyse du produit B ($C_{10}H_9XO_2$)

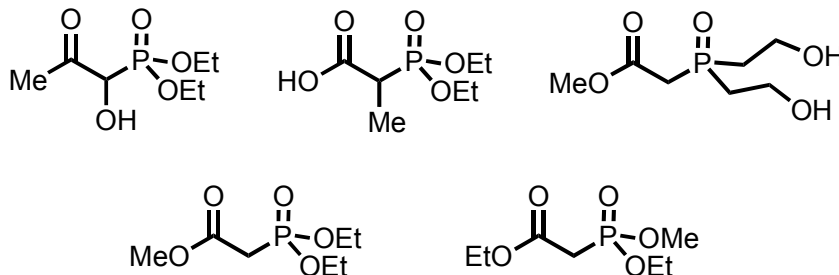
- 1) Calculer le nombre d'insaturations du composé B.
- 2) La figure 5 présente le spectre de RMN 1H du composé B enregistré dans $CDCl_3$ à 300 MHz. Remplir le *tableau IV* donné en annexe en indiquant les constantes de couplage impliquées au niveau des signaux notés (2) et (4) uniquement.
- 3) La figure 6 présente le spectre de RMN ^{13}C du composé B enregistré dans $CDCl_3$ à 75 MHz en imposant un découplage large bande sur les protons. Par ailleurs, la figure 7 présente le spectre DEPT 135 du composé B. Compléter le *tableau V* donné en annexe.

Partie III : Analyse du produit C ($C_{10}H_9XO_2$)

- 1) La figure 8 présente le spectre de RMN 1H du composé C enregistré dans $CDCl_3$ à 300 MHz. Remplir le *tableau VI* donné en annexe en indiquant les constantes de couplage impliquées au niveau des signaux notés (2) et (4) uniquement.
- 2) La figure 9 présente le spectre de RMN ^{13}C du composé C enregistré dans $CDCl_3$ à 75 MHz en imposant un découplage large bande sur les protons. Par ailleurs, la figure 10 présente le spectre DEPT 135 du composé C. Compléter le *tableau VII* donné en annexe.
- 3) En déduire les formules développées possibles pour B et C.

Partie IV : Analyse du phosphonate 1 ($C_7H_{15}O_5P$)

Les spectres RMN 1H , ^{13}C et DEPT 135 du composé 1 dans $CDCl_3$ sont donnés en figures 11, 12 et 13. Les cinq structures ci-après sont proposées pour ce réactif :



- 1) En justifiant votre réponse et en vous appuyant sur les déplacements chimiques, l'allure des signaux et les intégrations, donner la structure de 1.
- 2) Justifier l'allure des signaux marqués (1) et (2) sur la figure 11.
- 3) Directement sur le spectre de la figure 12 redonné en annexe, attribuer les signaux des différents carbones de la structure proposée après les avoir numéroté.

Partie V : Analyse du phosphonate fluoré 2 ($C_7H_9F_6O_5P$)

- 1) La figure 14 présente le spectre de RMN 1H du composé 2 enregistré dans $CDCl_3$ à 300 MHz. Remplir le tableau VIII donné en annexe.
- 2) La figure 15 présente le spectre de RMN ^{13}C du composé 2 enregistré dans $CDCl_3$ à 75 MHz en imposant un découplage large bande sur les protons. Par ailleurs, la figure 16 présente le spectre DEPT 135 du composé 2. Compléter le tableau IX donné en annexe.
- 3) En déduire la formule développée de 2.
- 4) Quel serait l'impact sur l'allure du spectre de RMN ^{13}C du composé 2 si, en même temps qu'un découplage large bande sur les protons, on réalisait une irradiation à $\omega = 282$ MHz ?

Figure 1 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) de **A** ($\text{C}_7\text{H}_5\text{XO}$)

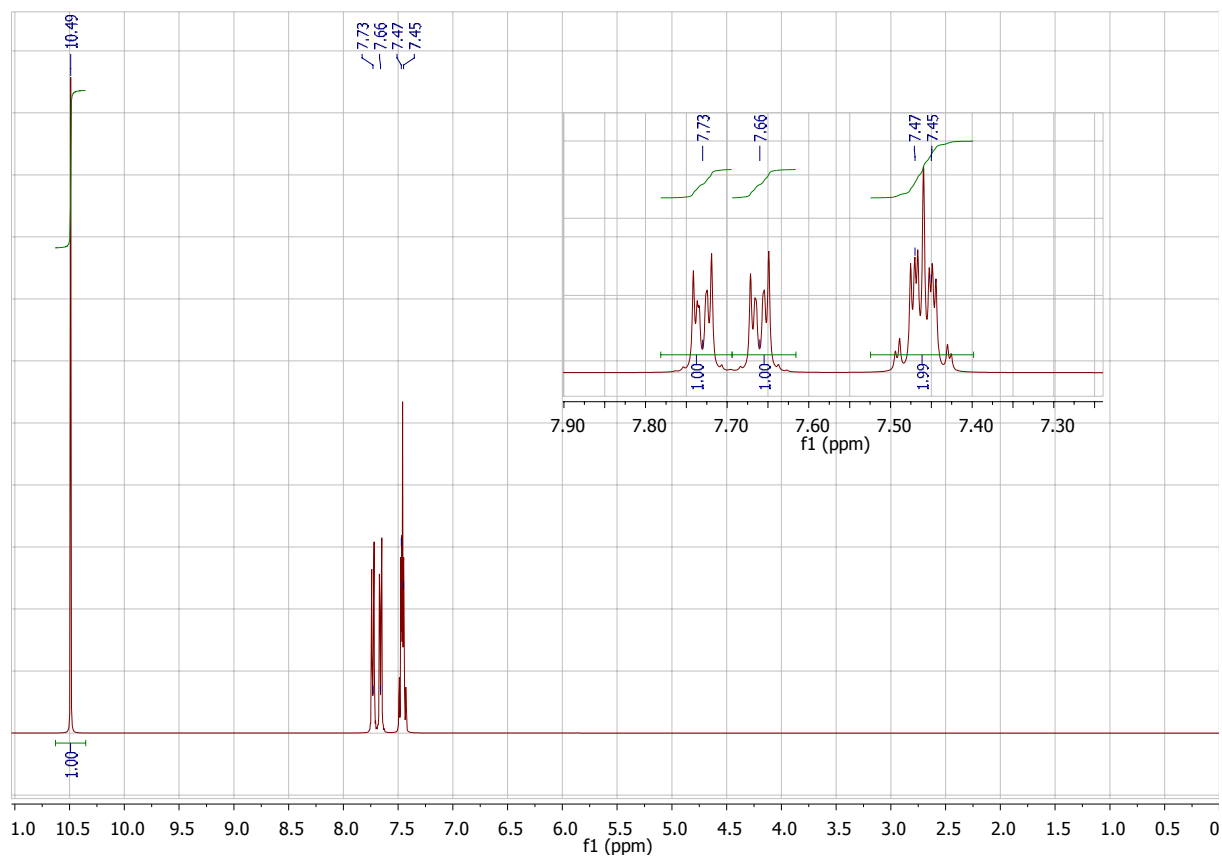


Figure 2 : RMN ^{13}C découplé ^1H (CDCl_3 , 75MHz) de **A** ($\text{C}_7\text{H}_5\text{XO}$)

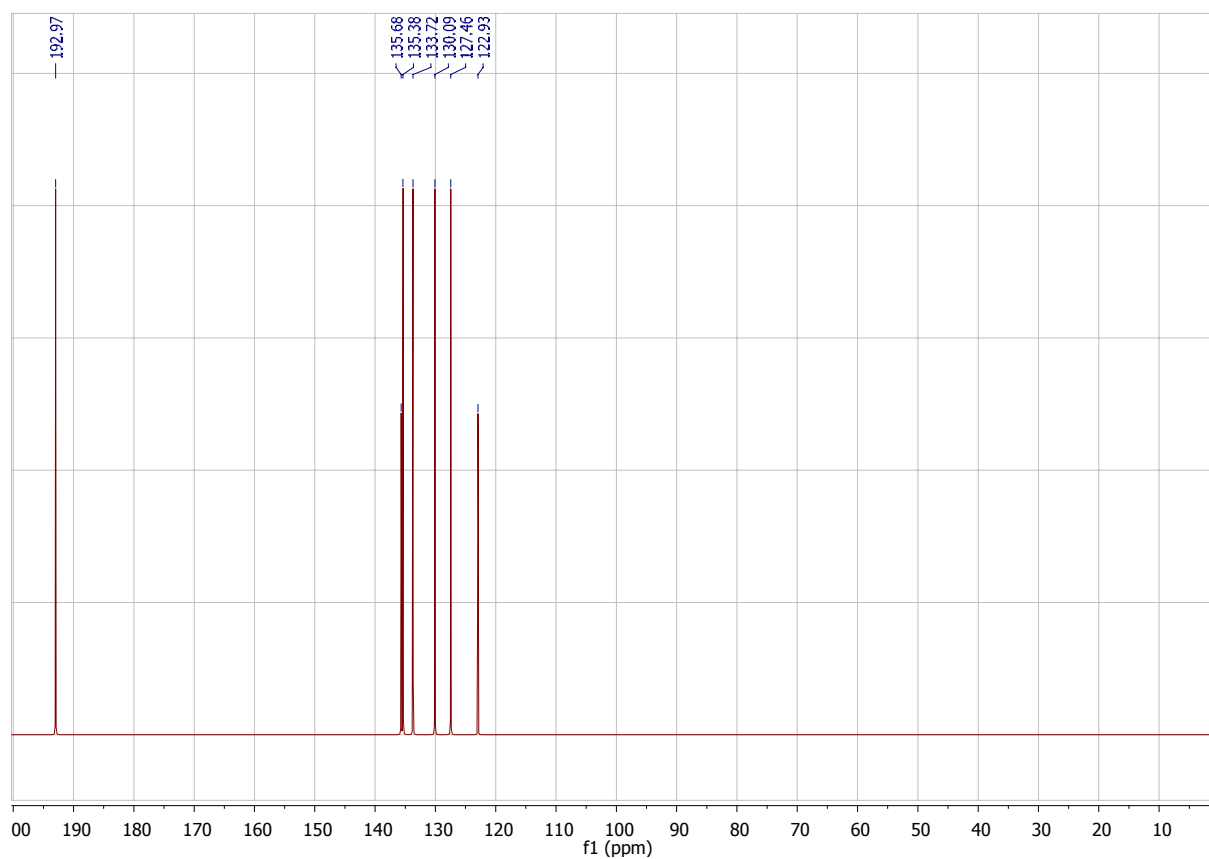


Figure 3 : DEPT135 de A (C_7H_5XO)

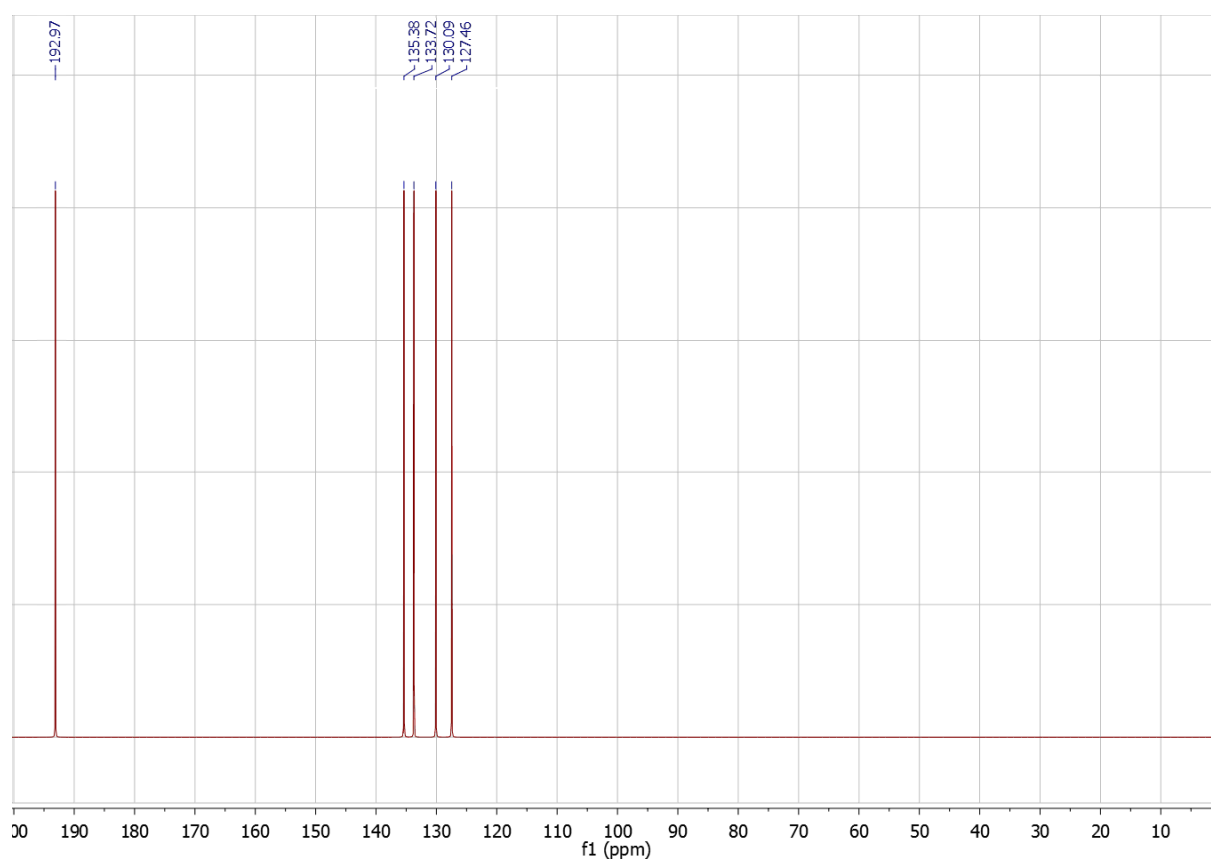


Figure 4 : Spectre de fragmentation de spectrométrie de masse par impact électronique de A (C_7H_5XO)

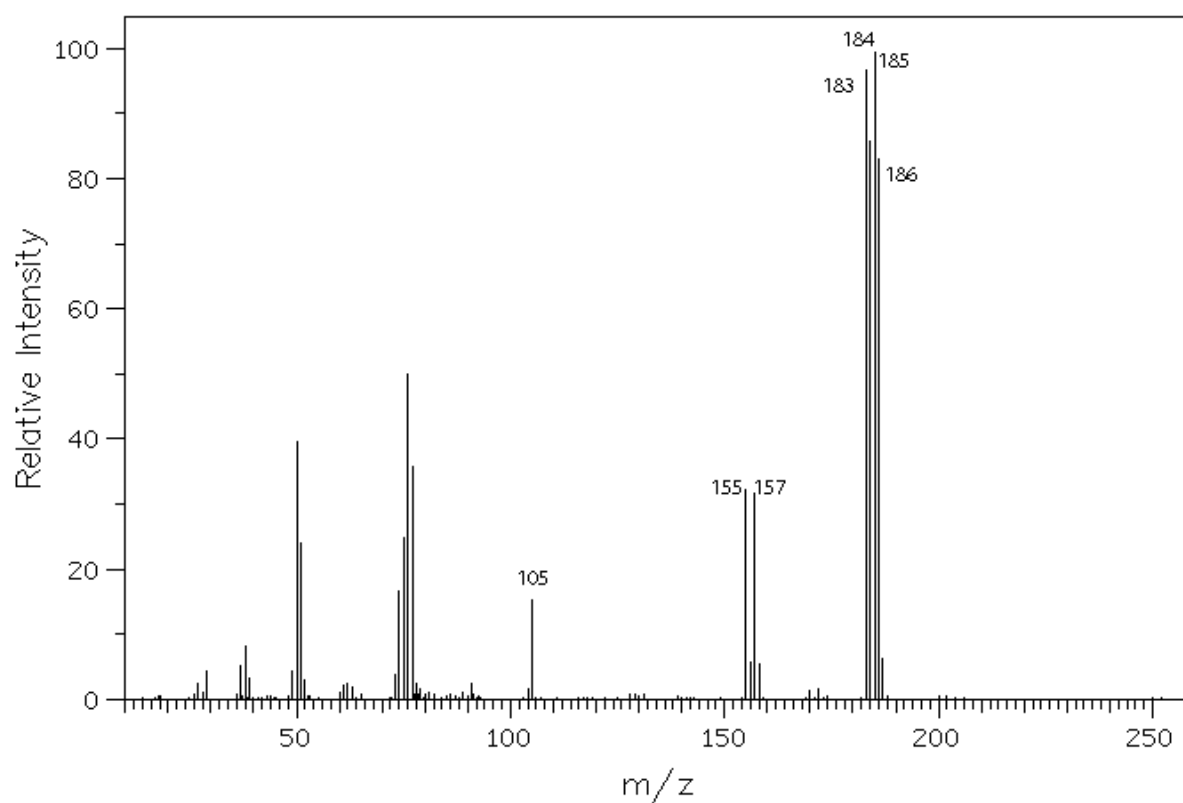


Figure 5 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) de **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{XO}_2$)

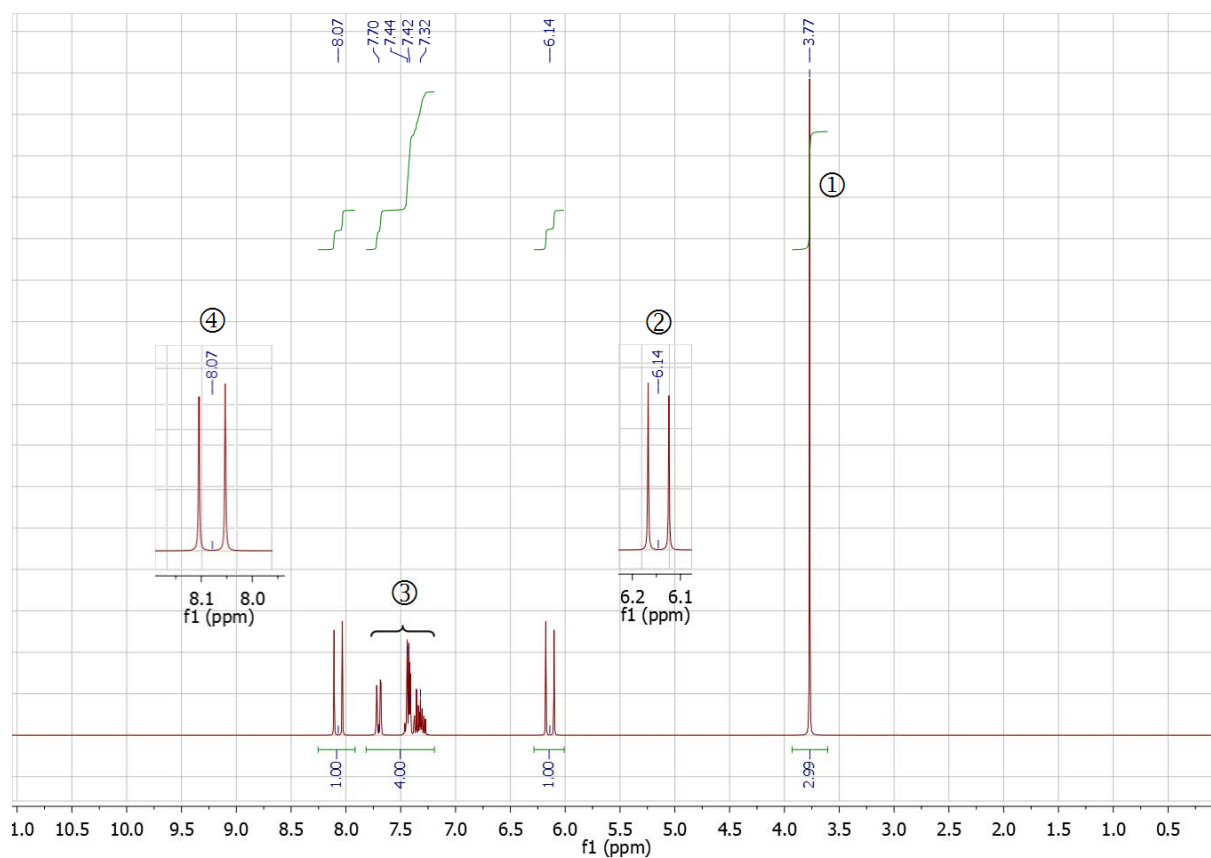


Figure 6 : RMN ^{13}C découplé ^1H (CDCl_3 , 75MHz) de **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{XO}_2$)

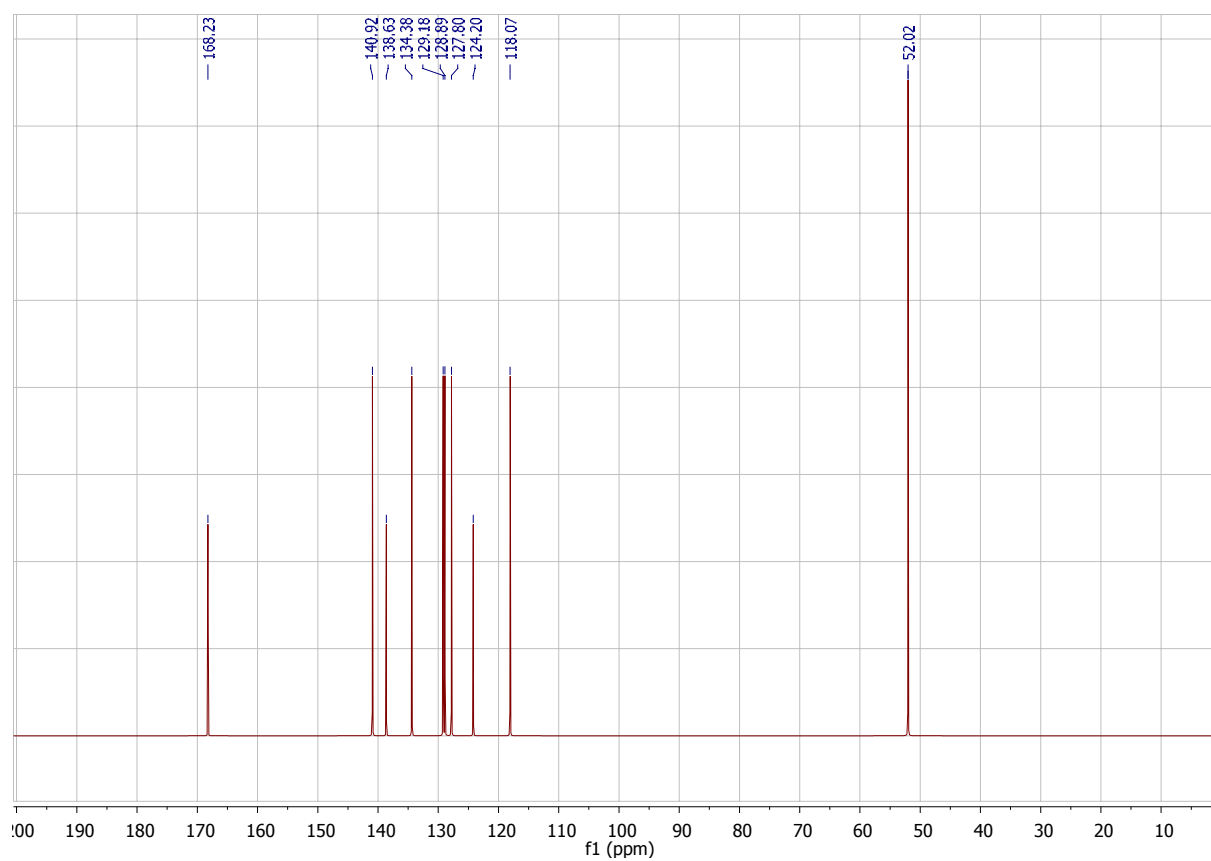


Figure 7 : DEPT135 de **B** ($C_{10}H_9XO_2$)

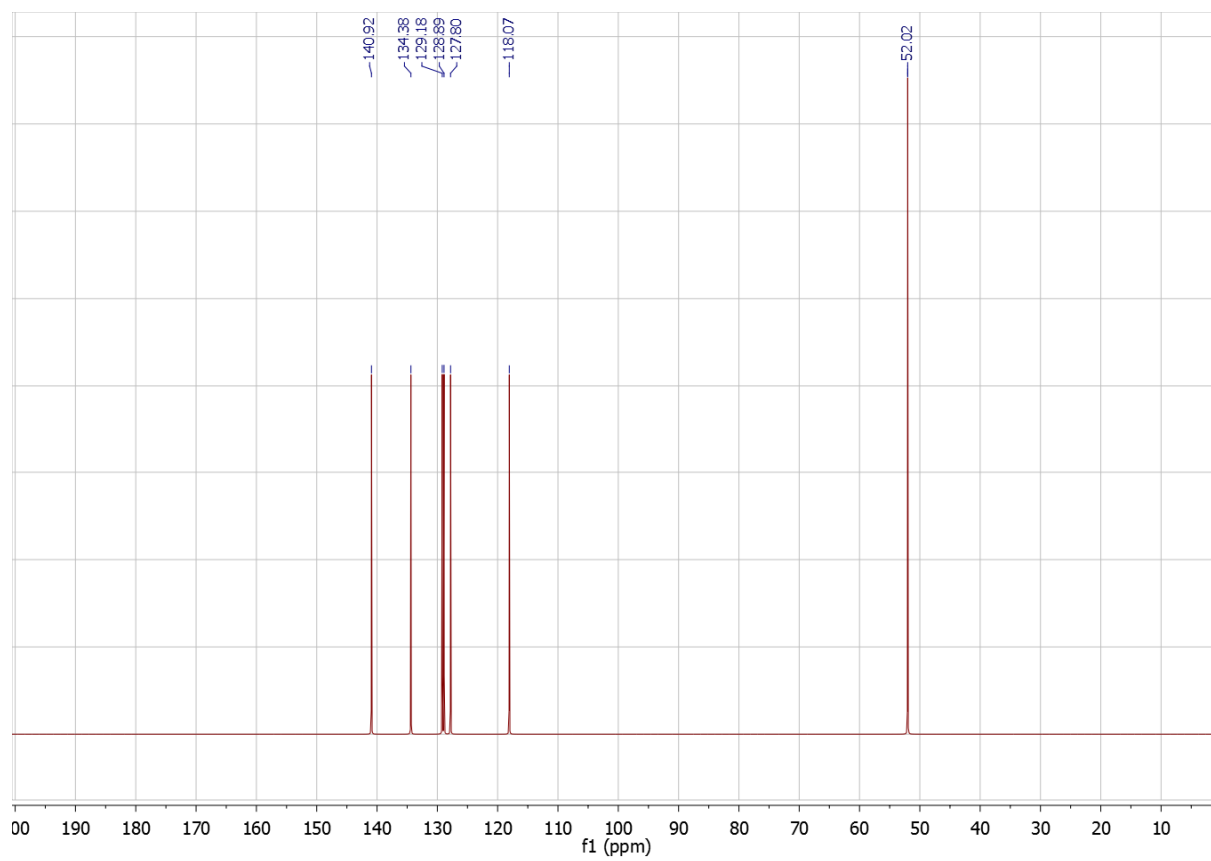


Figure 8 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) de **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{XO}_2$)

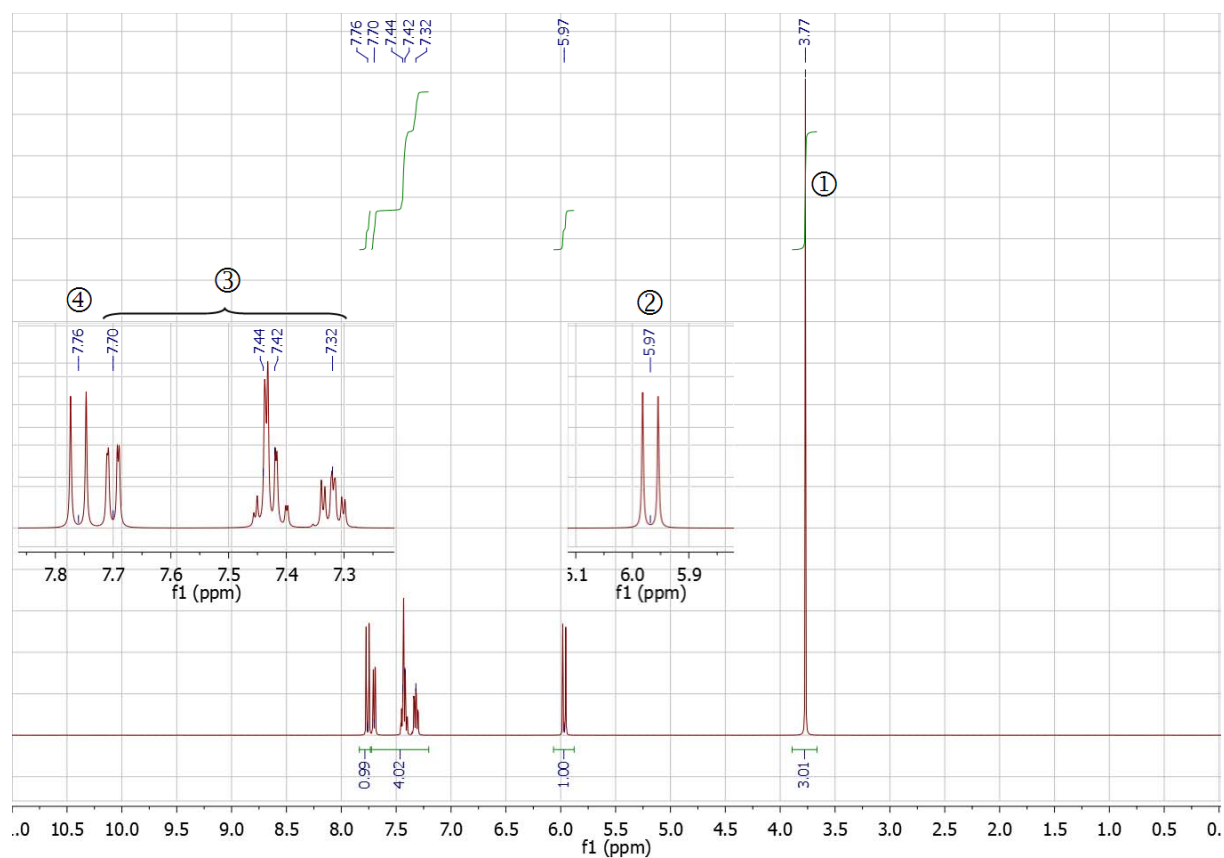


Figure 9 : RMN ^{13}C découplé ^1H (CDCl_3 , 75MHz) de **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{XO}_2$)

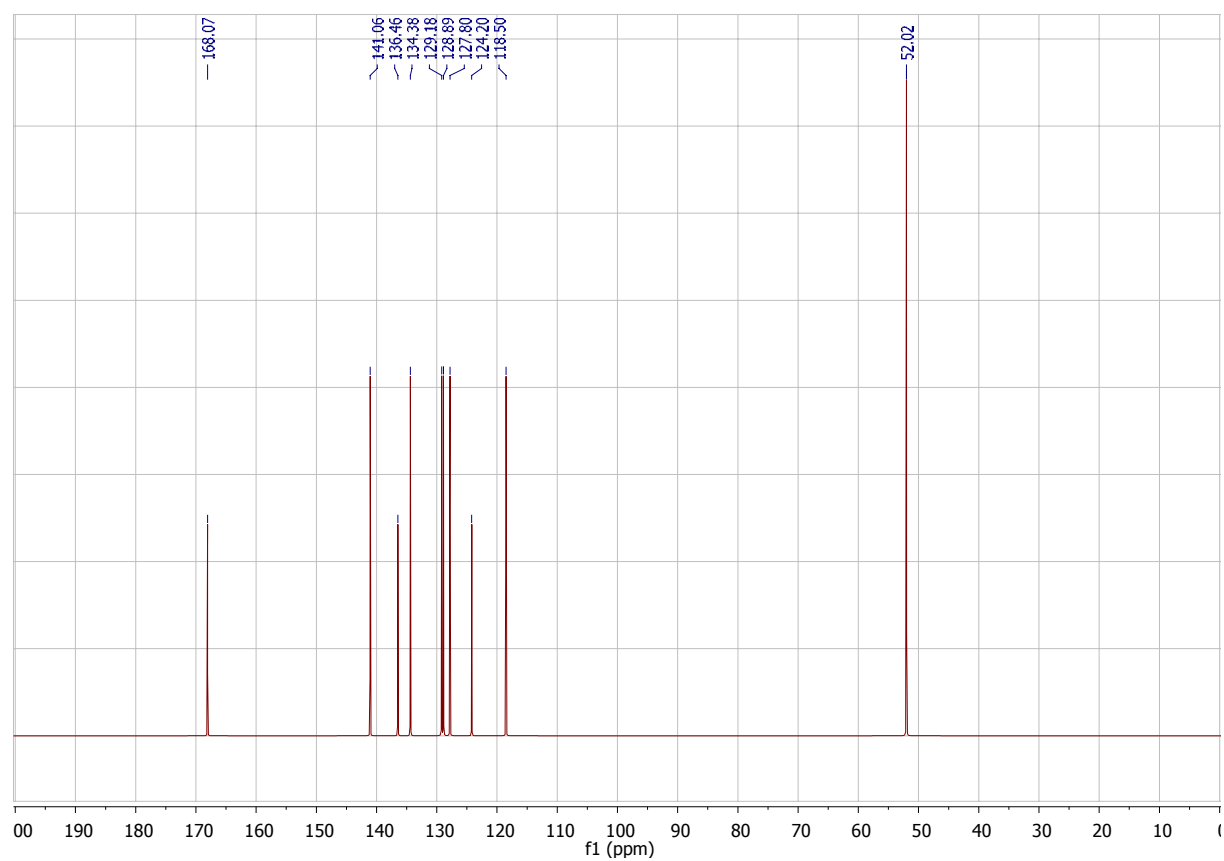


Figure 10 : DEPT135 de **C** ($C_{10}H_9XO_2$)

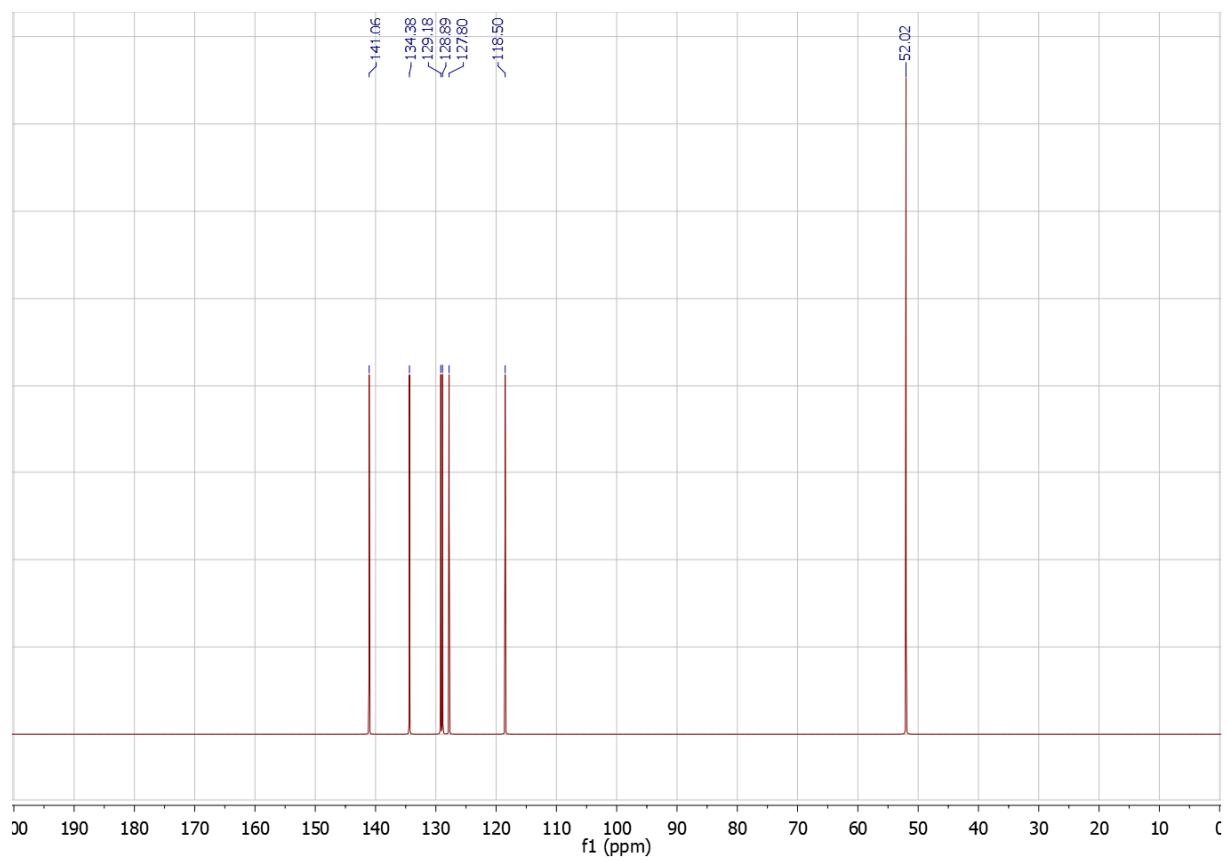


Figure 11 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) de **1** ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissement)

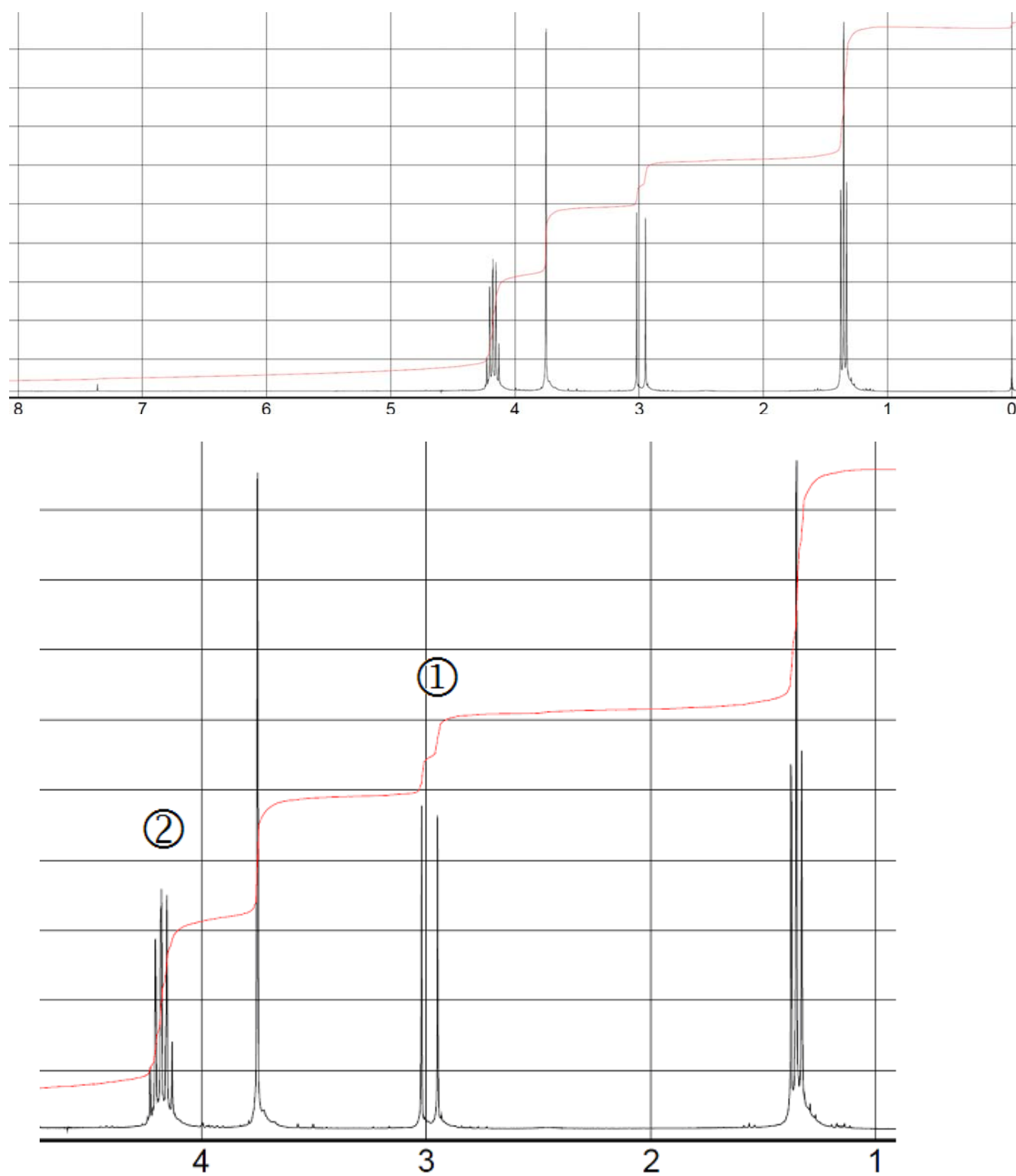


Figure 12 : RMN ^{13}C découplé ^1H (CDCl_3 , 75MHz) de **1** ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissement)

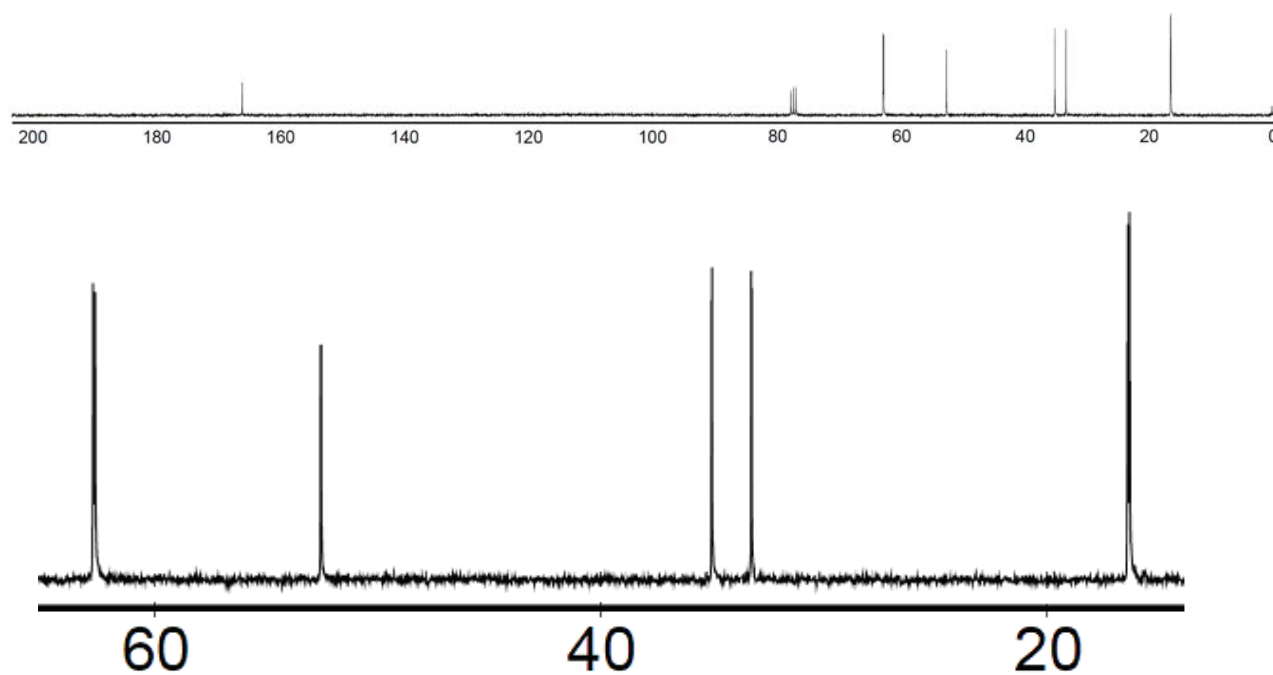


Figure 13 : DEPT135 de **1** ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissement)

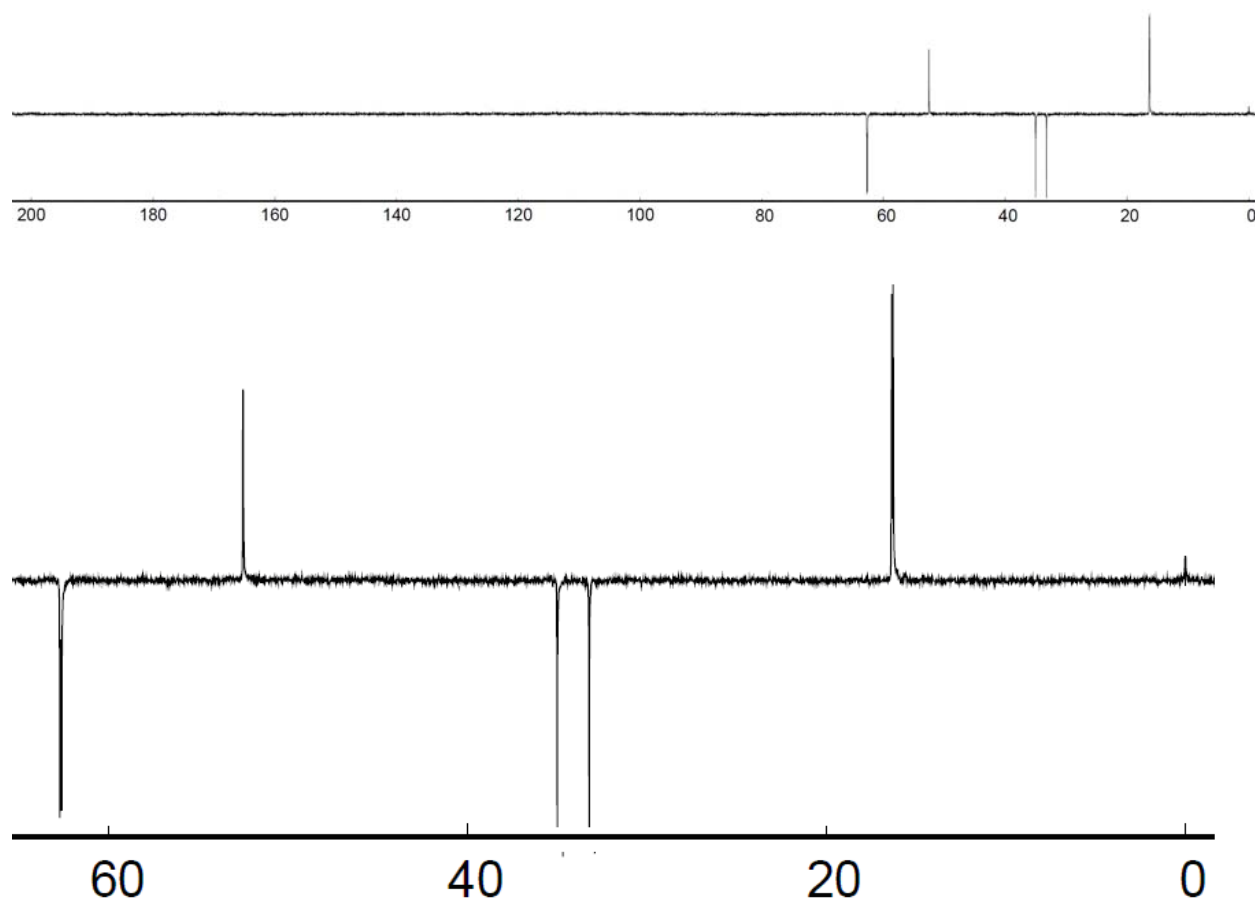


Figure 14 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) de **2** ($\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissement)

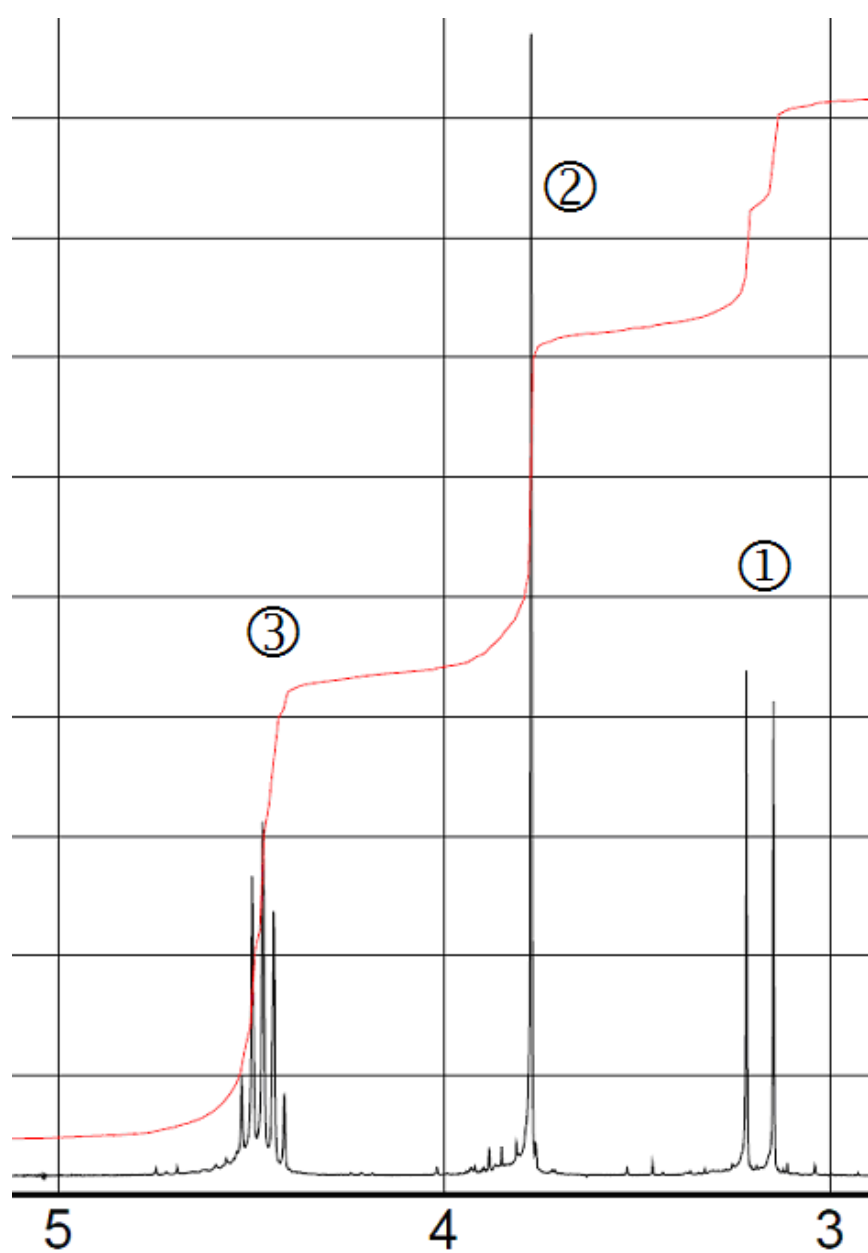
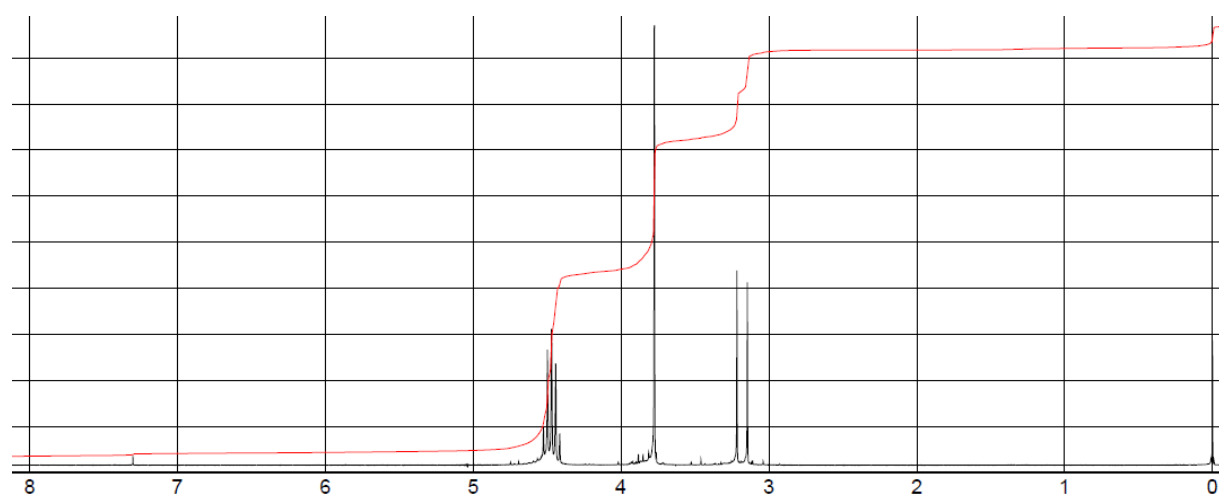


Figure 15 : RMN ^{13}C découplé ^1H (CDCl_3 , 75MHz) de **2** ($\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissements)

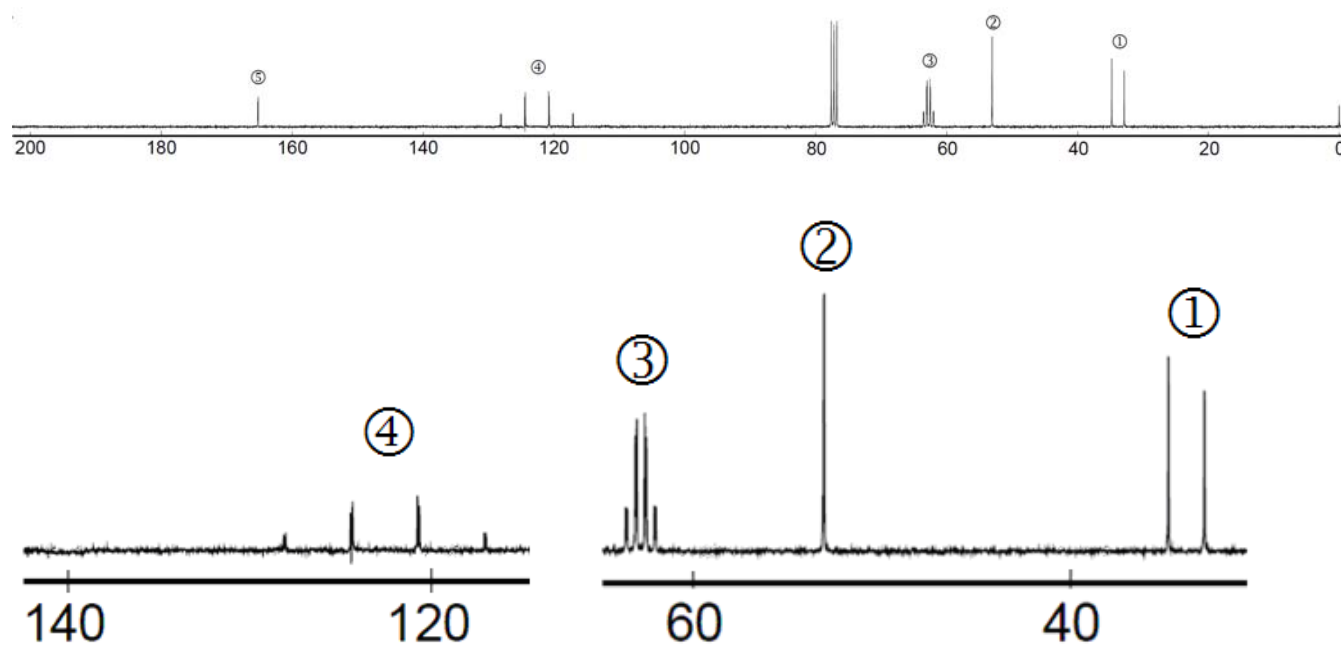
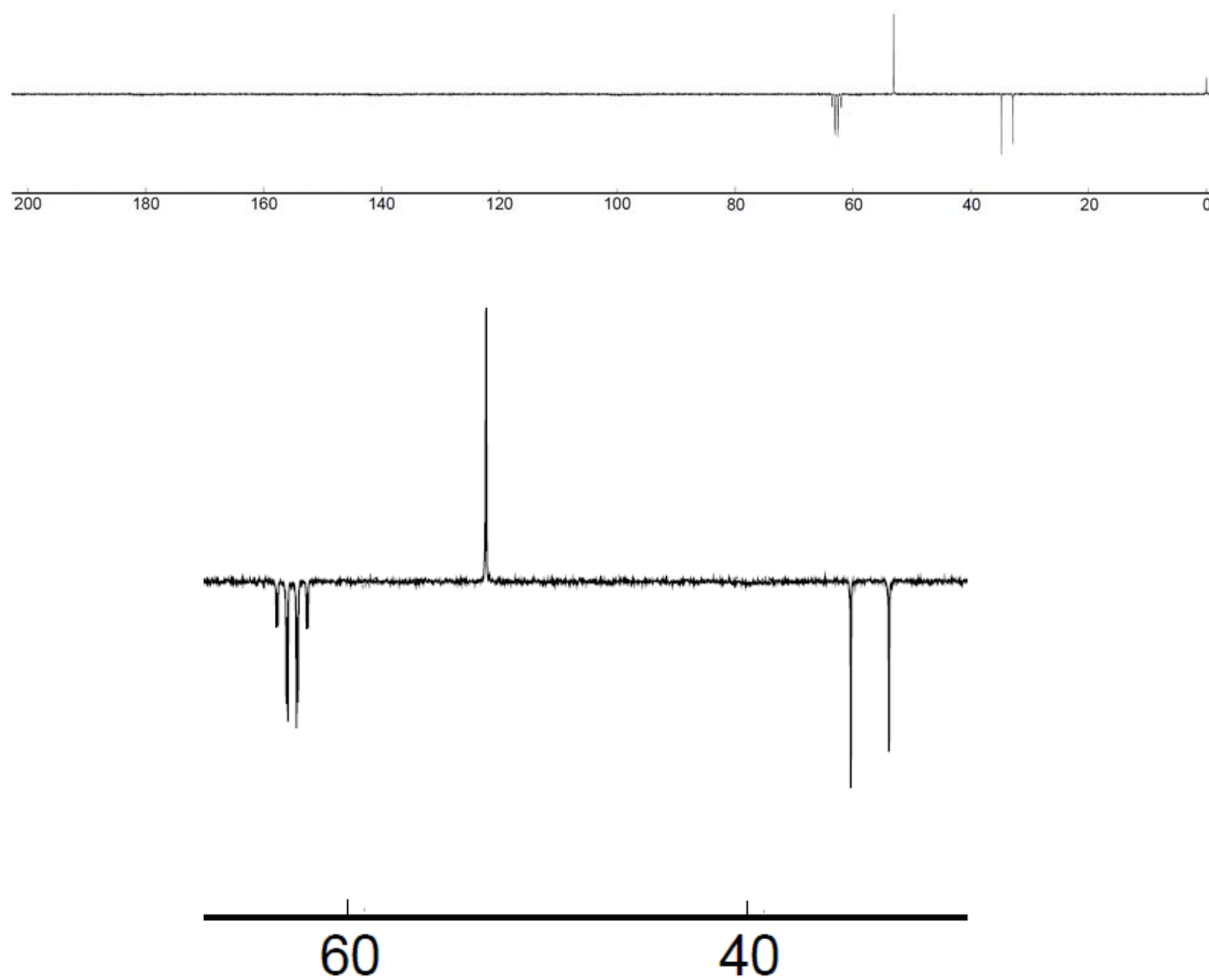


Figure 16 : DEPT135 de **2** ($\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_5\text{P}$) (+ agrandissements)



NOM :

PRENOM :

Examen ICO - 18 février 2011

ANNEXE

Partie I : Analyse du composé A (C_7H_5XO)

1) Calcul du nombre d'insaturations du composé A :

2) **Tableau I** : Interprétation du spectre de la figure 1 (composé **A**)

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Proposition d'attribution

3) **Tableau II** : Interprétation des spectres de la figure 2 et de la figure 3 (composé **A**)

δ (ppm)	Nature (C, CH, CH ₂ , CH ₃)	Proposition d'attribution

4) Interprétation du spectre de fragmentation du composé A par spectrométrie de masse par impact électronique.

4a) Nature de l'halogène X présent dans A :

4b) **Tableau III** : Interprétation du spectre de la figure 4 (composé **A**)

m/z	Attribution
186	
185	
184	
183	
157	
155	
105	

5) Formule(s) développée(s) proposée(s) pour le composé A ?

Partie II : Analyse du produit B ($C_{10}H_9XO_2$)

1) Calcul du nombre d'insaturations du composé B

2) Tableau IV : Interprétation du spectre de la figure 5 (composé B)

Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	J (Hz)	Proposition d'attribution
(1)					
(2)					
(3)					
(4)					

3) Tableau V : Interprétation des spectres de la figure 6 et de la figure 7 (composé B)

δ (ppm)	Nature (C, CH, CH ₂ , CH ₃)	Proposition d'attribution

Partie III : Analyse du produit C ($C_{10}H_9XO_2$)

1) Tableau VI: Interprétation du spectre de la figure 8 (composé C)

Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	J (Hz)	Proposition d'attribution
(1)					
(2)					
(3)					
(4)					

2) Tableau VII : Interprétation des spectres de la figure 9 et de la figure 10 (composé C)

δ (ppm)	Nature (C, CH, CH ₂ , CH ₃)	Proposition d'attribution

3) Formules développées possibles pour B et C.

B :

C :

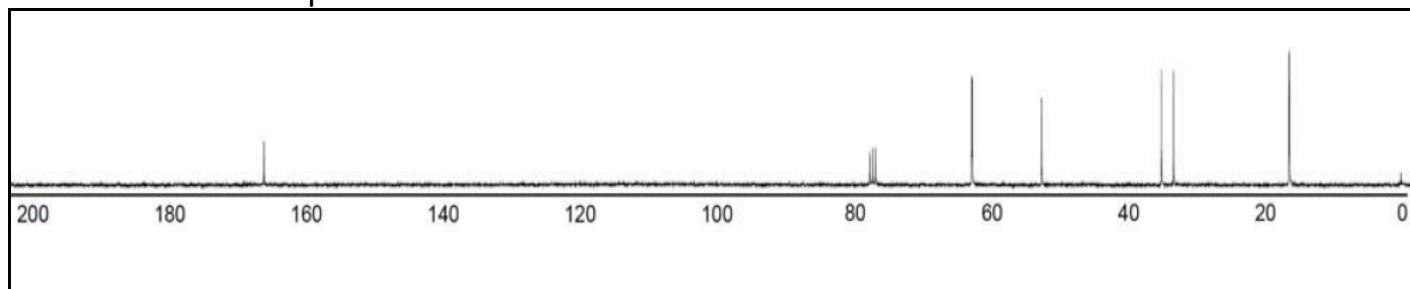
Partie IV : Analyse du phosphonate 1 ($C_7H_{15}O_5P$)

1) Structure proposée pour 1 et justification (numérotez les atomes de carbone) :

2) Justification de l'allure des signaux marqués (1) et (2) sur la figure 11 (composé 1) :

3) **Figure 12** : RMN ^{13}C découplé 1H ($CDCl_3$, 75 MHz) de 1

Attribution sur le spectre :



Partie V : Analyse du phosphonate fluoré 2 ($C_7H_9F_6O_5P$)

1) Tableau VIII: Interprétation du spectre de la figure 14 (composé 2)

Signal	δ (ppm)	Intégration	Allure, Couplage et Proposition d'attribution
(1)			
(2)			
(3)			

NB : Dans la colonne couplage, indiquer la valeur mesurée du couplage et précisez la nature des atomes mis en jeu dans le couplage.

2) Tableau IX : Interprétation des spectres de la figure 15 et de la figure 16 (composé 2)

Signal	δ (ppm)	Nature (C, CH, CH ₂ , CH ₃)	Multiplicité	Proposition d'attribution
(1)				
(2)				
(3)				
(4)				
(5)				

3) Formule développée proposée pour 2 :

4) Quel serait l'impact sur l'allure du spectre de RMN ^{13}C du composé 2 si, en même temps qu'un découplage large bande sur les protons, on réalisait une irradiation à $\omega = 282$ MHz ?