

Exercice 1 (6 pts)

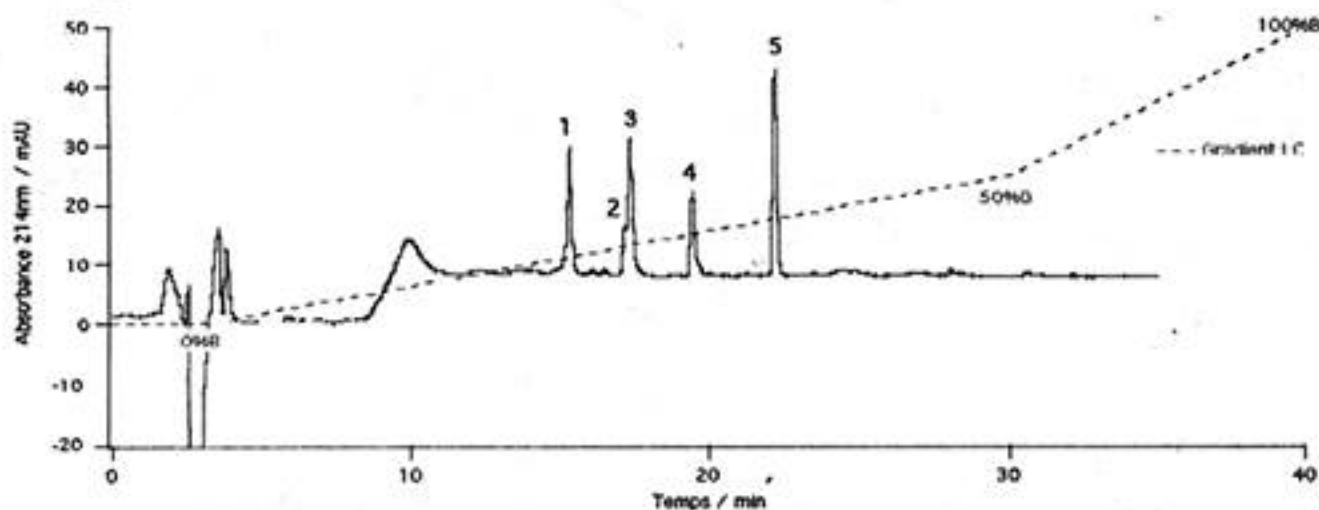
Dans une solution on veut doser une substance A par spectrophotométrie selon le protocole suivant :

Substance	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4
Solution de A à doser	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Solution étalon (ml)de A à 0,1g/l	0	0,05	0,1	0,2
Après agitation on ajoute les réactifs de coloration				
Réactif de coloration	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Absorbance mesurée	0,134	0,251	0,359	0,546

1. calculer la concentration de A de la solution à doser ; exprimer cette concentration en mg/l
2. quelles sont les conditions nécessaires à l'utilisation de la méthode des ajouts dosés
3. pouvez-vous affirmer que l'une de ces conditions est ici respectée. Justifiez votre réponse.

Exercice 2 (8 pts)

Un mélange de 5 peptides est analysé par chromatographie liquide. L'échantillon (1 μ l) est injecté dans une HPLC avec une colonne capillaire de phase inverse C18 de 15 cm de longueur. Le gradient d'élution est composé de 2 solvants A (H_2O :acétonitrile, 98:2) et B (H_2O :acétonitrile, 80:20). Le gradient appliqué est représenté en pointillés sur le chromatogramme suivant.



Les espèces non retenues sortent à 3 minutes après l'injection. Les temps de rétention et largeur de pic de chaque peptide sont les suivants :

Peptide	Temps de rétention (min)	Largeur de pic (min)
1	15,242	0,273
2	17,084	-
3	17,300	-
4	19,434	0,296
5	22,167	0,249

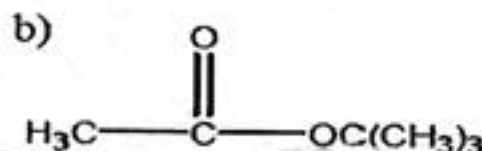
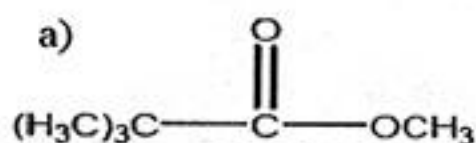
1. Déterminer le facteur de rétention k' de chaque peptide ainsi que le facteur de séparation α pour les couples de peptides 1/2 ; 2/3 ; 3/4 ; 4/5.
2. A partir des facteurs de rétention et de séparation des peptides 4 et 5, déterminer la résolution de la colonne.
3. Calculer le nombre de plateaux théoriques et la hauteur équivalente de plateaux théoriques de la colonne HPLC utilisée.
4. A votre avis, est ce suffisant pour avoir une séparation convenable ?

Exercices 3

Questions 1 (3 pts)

1-a Le spectre RMN du proton d'un composé $C_5H_3Cl_5$ présente un triplet à 4,5 ppm et un doublet à 6,0 ppm ($J = 7$ Hz) d'aires relatives 1 : 2. Quelle est sa structure ?

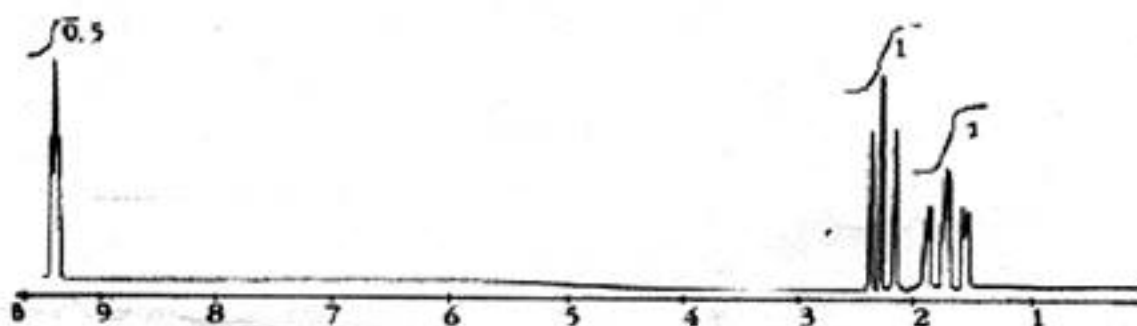
1-b. Deux structures sont possibles pour un ester inconnu. Elles sont présentées en a) et en b). Le spectre RMN 1H de l'ester inconnu présente deux signaux à $\delta = 0,9$ ppm et à $\delta = 3,6$ ppm. Le rapport des aires est de 3:1. De quel composé s'agit-il ? Décrivez son spectre



Questions 2 (3 pts)

2-a Le spectre IR d'un composé C_3H_6O ne présente pas de bande large vers 3500 cm^{-1} ni de bande intense vers 1720 cm^{-1} . Quelles structures peut-on éliminer ?

2-b. Le spectre IR d'un composé A de formule brute C_3H_5BrO présente une bande intense à 1740 cm^{-1} ; son spectre de RMN est le suivant



- 1) Quelle est la liaison responsable de l'absorption IR indiquée ? 2) Représenter la formule développée de A. Interpréter complètement le spectre RMN.

Bonne réussite

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Elongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Elongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Elongation	3300-3500	m
N-H amide	Elongation	3100-3500	F
C _{sp} -H	Elongation	~ 3300	m ou f
C _{sp} -H	Elongation	3030-3100	m
C _{ar} -H aromatique	Elongation	3000-3100	m
C _{ar} -H	Elongation	2850-2970	F
C _{ar} -H aldéhyde	Elongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Elongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Elongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Elongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Elongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Elongation	1790-1815	F
C=O ester	Elongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Elongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Elongation	1700-1725	F
C=O amide	Elongation	1650-1700	F
C=C	Elongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Elongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Elongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Elongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Elongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{ar} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{ar} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Elongation	1250-1310	F
C _{ar} -O-C _{ar} (étheroxydes)	Elongation	1070-1150	F
C _{ar} -OH (alcools)	Elongation	1010-1200	
C _{ar} -O-C _{ar} (esters) C _{ar} -O-C _{ar} (anhydrides)	Elongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Elongation	1020-1220	m
C-C	Elongation	1000-1250	F
C-F	Elongation	1000-1040	F
C _{ar} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{ar} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{ar} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{ar} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C _{ar} -Cl	Elongation	600-800	F
C _{ar} -Br	Elongation	500-750	F
C _{ar} -I	Elongation	~ 500	F

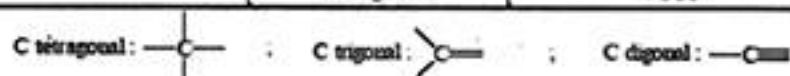


Tableau 15.5 Déplacement chimique des principaux types de protons des molécules organiques en RMN.
(reproduit avec l'autorisation de la société Spectrométrie Spin et techniques).

