



SERVICES CULTURE ÉDITIONS  
RESSOURCES POUR  
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la  
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

**Campagne 2013**

# BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE

## CHIMIE

**SESSION 2013**

**Durée : 4 heures**

**Coefficient : 7**

**Matériel autorisé :**

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1 page 12/15
- Annexe 2 page 13/15

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 15 pages, numérotées de 1/15 à 15/15**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 13-CHCHI-P	Session 2013
CHIMIE		Page 1 sur 15

# CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

## AUTOUR DE L'AMMONIAC

### DONNÉES

#### Atomistique :

Élément	H	N
Numéro atomique Z	1	7
Masse molaire $M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	1,0	14

#### Conductivités ioniques molaires :

Ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
Conductivité ionique molaire, $\lambda^0$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	35,0	19,9	7,34	7,63	5,00

#### Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau  $pK_e = 14,0$

Constante d'acidité du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>  $pK_a = 9,3$

Produit de solubilité de AgCl(s)  $pK_s = 9,8$

Constante de formation globale du complexe [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  $\lg \beta_2 = 7,2$

Pression standard  $P^\circ = 1,0$  bar

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Espèces chimiques	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	0	- 46,3
Entropie molaire standard $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	191,5	130,6	192,3

## 1. STRUCTURE DE L'AMMONIAC NH<sub>3</sub>

- 1.1 Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH<sub>3</sub>.
- 1.2 En déduire, grâce au modèle V.S.E.P.R., la géométrie de cette molécule.
- 1.3 Indiquer si la molécule est polaire. Justifier grâce à la géométrie de la molécule.

## 2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'AMMONIAC NH<sub>3</sub>

2.1 La **figure 1** donne l'évolution des températures d'ébullition des composés NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> et SbH<sub>3</sub>. Y a-t-il une particularité sur ce graphique ? Quelle en est la cause ?

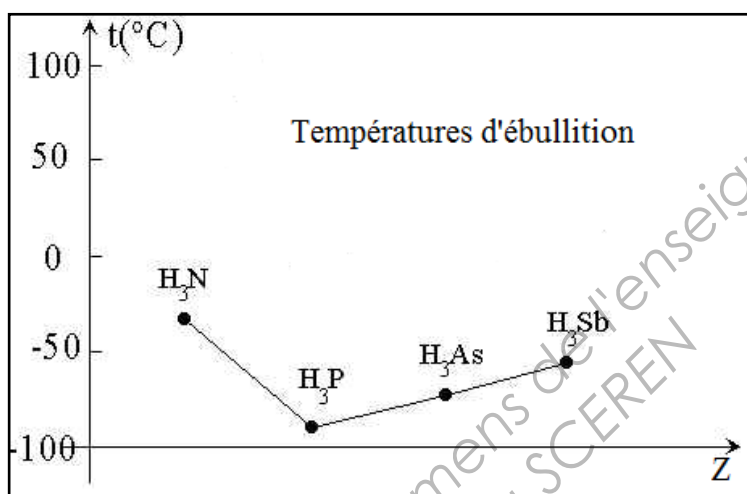


Figure 1

2.2 La solubilité du gaz ammoniac dans l'eau à 20 °C est de 702 L d'ammoniac par litre d'eau. Commenter cette valeur et donner une interprétation.

2.3. Les pictogrammes de sécurité d'une solution concentrée d'ammoniac sont donnés à la **figure 2**. Un élève est amené à utiliser une telle solution. Quelle(s) précaution(s) doit-il prendre ?

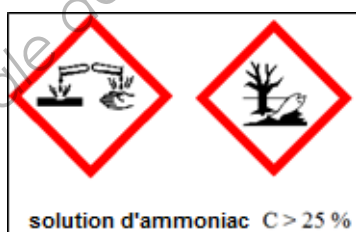


Figure 2

## 3. AMMONIAC ET ACIDO-BASICITÉ

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont des propriétés acido-basiques.

3.1 Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration molaire  $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en justifiant les approximations faites.

**3.2** L'ion ammonium est l'acide conjugué de l'ammoniac.

**3.2.1** On préfère généralement faire le titrage d'une solution de chlorure d'ammonium par une solution d'hydroxyde de sodium en utilisant la conductimétrie plutôt que la pH-métrie. Justifier ce choix.

**3.2.2** En s'aidant des données, prévoir l'allure de la courbe de titrage suivi par conductimétrie obtenue si l'on dose une solution de chlorure d'ammonium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (bêcher) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (burette).

**3.3** On désire fabriquer un « tampon ammoniacal » de pH = 9,3

**3.3.1** Rappeler la définition d'une solution tampon.

**3.3.2** À partir de  $V = 500 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac de concentration molaire  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer le volume  $V_0$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  à ajouter à cette solution pour obtenir une solution tampon de pH = 9,3.

#### **4. AMMONIAC ET COMPLEXATION**

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un ligand et forme des complexes avec les ions métalliques.

**4.1**  $\text{NH}_3$  est un ligand monodentate. Donner la signification de l'adjectif « monodentate ».

**4.2** Lorsqu'on verse progressivement une solution d'ammoniac dans une solution de sulfate de cuivre (II), il se forme successivement les ions complexes suivant :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

**4.2.1** Nommer l'ion complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

**4.2.2** Déduire, des courbes de distributions données **figure 3** en **annexe 1 page 6**, les espèces correspondantes à chacune des courbes 1 à 5 en justifiant sommairement.

**4.2.3** En utilisant les courbes de distributions de la **figure 3** donnée en **annexe 1 page 6**, déterminer la constante de formation  $\beta_1$  de l'ion complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ .

**4.3** Le chlorure d'argent,  $\text{AgCl}$ , est un sel très peu soluble dans l'eau pure.

**4.3.1** Calculer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ .

**4.3.2** Dans une solution d'ammoniac, la solubilité du chlorure d'argent est beaucoup plus grande car il se produit la réaction suivante :



Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer sa valeur à  $25^\circ\text{C}$ .

**4.3.3** Proposer une expérience simple qui permettrait d'illustrer cette augmentation de solubilité en utilisant les solutions suivantes : ammoniac concentrée, nitrate d'argent et chlorure de sodium.

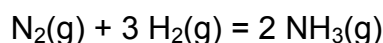
## **5. SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'AMMONIAC**

L'ammoniac est, avec l'acide sulfurique et l'éthylène, l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites.

Il est utilisé à près de 90 % pour la fertilisation des sols.

L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

La réaction de synthèse de l'ammoniac a pour équation :



**5.1** Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de cette réaction à 298 K.

**5.2** Déterminer la valeur de l'entropie molaire standard de cette réaction à 298 K.

**5.3** En déduire alors la valeur de la constante d'équilibre  $K^0$  à 298 K.

**5.4.** En utilisant l'approximation d'Ellingham, calculer la valeur de  $K^0$  à 723 K.

**5.5** Pour favoriser la synthèse de l'ammoniac :

**5.5.1** Faut-il plutôt travailler à haute ou basse température ? Justifier.

**5.5.2** Faut-il plutôt travailler à haute ou basse pression ? Justifier.

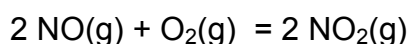
**5.6** En fait, on effectue industriellement la transformation chimique à une température de 723 K sous une pression de 300 bars avec un catalyseur à base de fer.

**5.6.1** Ces conditions sont-elles cohérentes avec les réponses de la question **5.5** ? Justifier les conditions choisies industriellement.

**5.6.2** On fait réagir 1,0 mol de  $\text{N}_2(\text{g})$  avec 3,0 mol de  $\text{H}_2(\text{g})$  à la température de 723 K, sous une pression  $P$  de 300 bars. L'avancement  $x$  de la réaction, lorsque l'équilibre est établi, est  $x_{\text{eq}} = 0,53$  mol. En déduire le rendement de la synthèse de l'ammoniac et conclure.

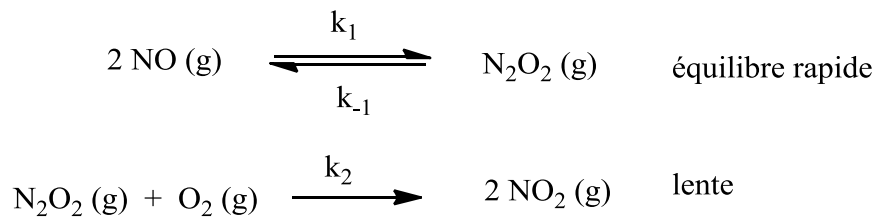
**5.7** La première étape de la synthèse de l'acide nitrique est l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène de l'air. Sachant qu'il se forme du monoxyde d'azote  $\text{NO}(\text{g})$  et de la vapeur d'eau, écrire l'équation de cette réaction d'oxydation.

**5.8** Le monoxyde d'azote obtenu s'oxyde ensuite selon la réaction :



BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 13-CHCHI-P	Session 2013
CHIMIE		Page 5 sur 15

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



**5.8.1** Établir la relation entre  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $[\text{NO}]$  et  $[\text{N}_2\text{O}_2]$ , sachant qu'il s'établit un équilibre rapide entre NO et  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

**5.8.2** Exprimer la vitesse  $v$  de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote NO en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $[\text{NO}]$  et  $[\text{O}_2]$ .

**5.8.3** En déduire l'ordre global de cette réaction.

### ANNEXE 1

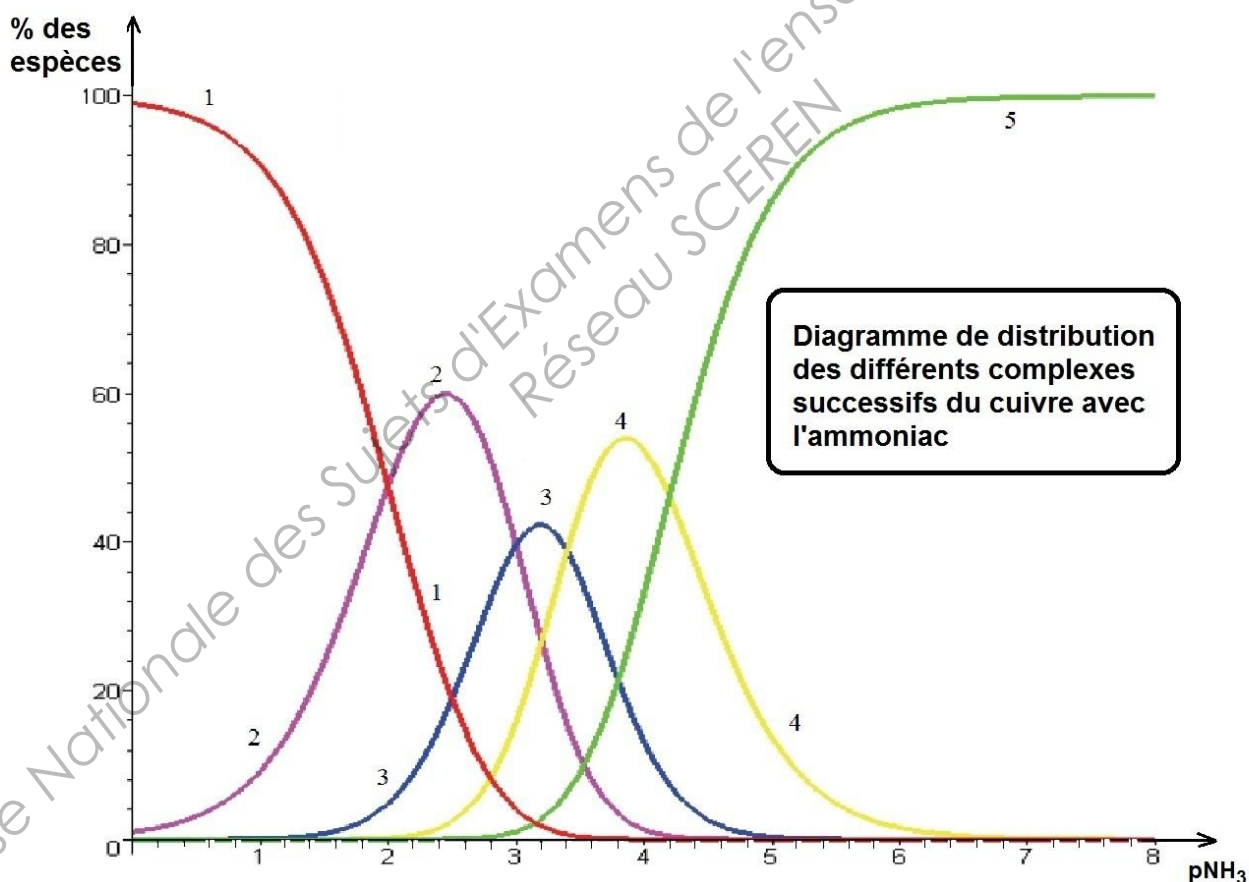
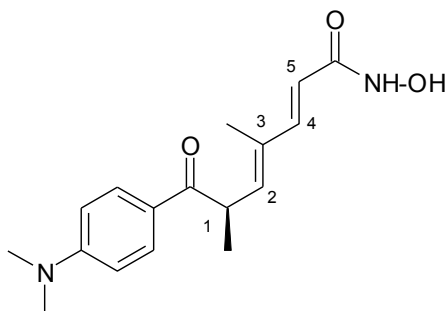


Figure 3

**ÉTUDE DE DEUX VOIES DE SYNTHÈSE DE LA TRICHOSTATINE A**



La **(+)-trichostatine A**, représentée ci-contre, est un antibiotique aux propriétés antifongiques connu dès 1976. En 1987, son aptitude à empêcher la prolifération de certaines cellules cancéreuses est également mise en évidence. Afin d'être utilisée à des fins thérapeutiques, une voie de synthèse de cette molécule avec un rendement et une pureté suffisantes doit pouvoir être proposée. Dans ce sujet, deux voies de synthèse seront étudiées.

Le candidat trouvera en **annexe page 14/15** une table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation en spectroscopie infrarouge et en **annexe page 15/15** les domaines de déplacement chimique des protons en spectroscopie RMN.

**Abréviations utilisées dans toute la partie chimie organique :**

rdt	rendement
T°amb	température ambiante
DMF	diméthylformamide
THF	tétrahydrofurane

**Les trois parties sont indépendantes.**

**PARTIE 1 : LA MOLÉCULE DE TRICHOSTATINE**

**1.** Quel qualificatif est utilisé pour désigner une molécule dont le nom est précédé par le symbole (+), comme la **(+)-trichostatine A** ? Que signifie ce qualificatif ?

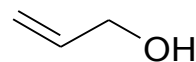
**2.** Indiquer en justifiant succinctement par l'utilisation des règles de Cahn, Ingold et Prelog la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique numéroté 1 de la **trichostatine A**.

**3.** Indiquer la stéréochimie de la double liaison entre les atomes de carbone numérotés ci-dessus 2 et 3 en justifiant brièvement la réponse.



## PARTIE 2 : ÉTUDE D'UNE PREMIÈRE VOIE DE SYNTHÈSE

On indique que le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  utilisé dans cette synthèse est un agent oxydant **sélectif** des alcools **allyliques**, c'est-à-dire porté par le carbone en  $\alpha$  d'une double liaison carbone-carbone. Ce réactif permet d'oxyder les alcools allyliques primaires en aldéhyde.

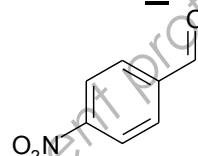


alcool allylique

### Mode opératoire :

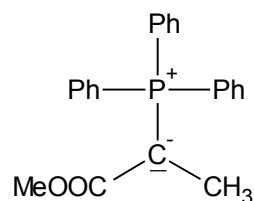
On réalise une réaction d'aldolisation entre le 4-nitrobenzaldéhyde **B** (commercial,  $\approx 60$  € les 100 g) et un excès de propanal dans le DMF (5 h,  $0^\circ\text{C}$ ), en présence d'un catalyseur.

Structure de **B** :



Le composé **C** obtenu est ensuite traité par 1,2 équivalent du réactif **R1**, préparé in situ et représenté ci-contre, et agité dans le dichlorométhane pendant 5 h. On obtient le composé **D** de formule brute  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$  avec un rendement de 93 % à partir de **B**.

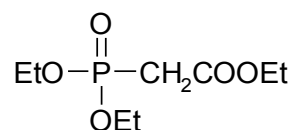
Structure de **R1** :



**D** est réduit par le tétrahydruroborate de lithium  $\text{LiBH}_4$  (réactivité similaire à celle de  $\text{LiAlH}_4$ ) dans un mélange de THF et de toluène (1 h,  $-70^\circ\text{C}$ ), on obtient ainsi le composé **E**, ensuite oxydé en **F** par le dioxyde de manganèse dans le dichlorométhane (1 h,  $T^\circ\text{amb}$ ). Le composé **F** est obtenu avec un rendement de 80 % à partir de **D**.

Le composé **F** est transformé en **G**, dont on indique la formule dans l'**annexe 1 page 12**, par la réaction de Wittig-Horner, analogue à la réaction de Wittig. On utilise pour ce faire le phosphonate **R2** ci-contre et de l'hydruure de sodium  $\text{NaH}$ . Le tout est agité dans le THF à température ambiante pendant 1 h, le rendement de cette étape est de 96 %.

Structure de **R2** :



En présence d'un catalyseur (palladium déposé sur sulfate de baryum et désactivé par empoisonnement à la quinoléine), à température ambiante et sous atmosphère de dihydrogène, **G** est transformé en **H** avec un rendement de 62 %. Le spectre infrarouge de **H** présente entre autres deux pics intenses vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

**H** est transformé en **trichostatine A** en trois étapes avec un rendement de 39 %.

### Questions relatives à la séquence réactionnelle

4. À l'aide du mode opératoire fourni ci-dessus, donner les formules des molécules manquantes dans l'**annexe 1 page 12**, sans tenir compte de la stéréochimie.

5.1. Quel catalyseur est utilisé usuellement pour réaliser une réaction d'aldolisation, comme celle ayant lieu lors de la transformation **B** → **C** ?

5.2. Donner alors le mécanisme de la réaction entre **B** et le propanal, en utilisant le catalyseur proposé à la question 5.1.

5.3. Combien la molécule **C** présente-t-elle *a priori* de stéréoisomères ? Indiquer le raisonnement suivi.

On admettra dans la suite du sujet que grâce à l'utilisation dans cette étape d'un catalyseur énantiosélectif, un seul stéréoisomère est obtenu.

6.1. Comment appelle-t-on un réactif tel que **R1** ?

6.2. Quel est le nom de la réaction de formation de **D** ?

7. Quels seraient les changements observés en spectroscopie infrarouge lors de la transformation **C** → **D** ? On justifiera en indiquant précisément la nature et le nombre d'onde des bandes de vibration dont l'absence ou la présence serait significative.

8. Proposer un mécanisme réactionnel pour la séquence **F** → **G**. On prendra soin de préciser à l'aide de l'écriture de ce mécanisme le rôle de l'hydrure de sodium.

9. À quelle(s) vibration(s) sont dus les deux pics vers  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  observés sur le spectre infrarouge de **H** ?

10. Pourquoi a-t-on utilisé du palladium désactivé lors de la transformation **G** → **H** ?

### Autour de cette première voie de synthèse

11. Calculer le rendement global de cette synthèse multi-étapes dont on précisera le nombre d'étapes.

---

### PARTIE 3 : ÉTUDE D'UNE DEUXIÈME VOIE DE SYNTHÈSE

---

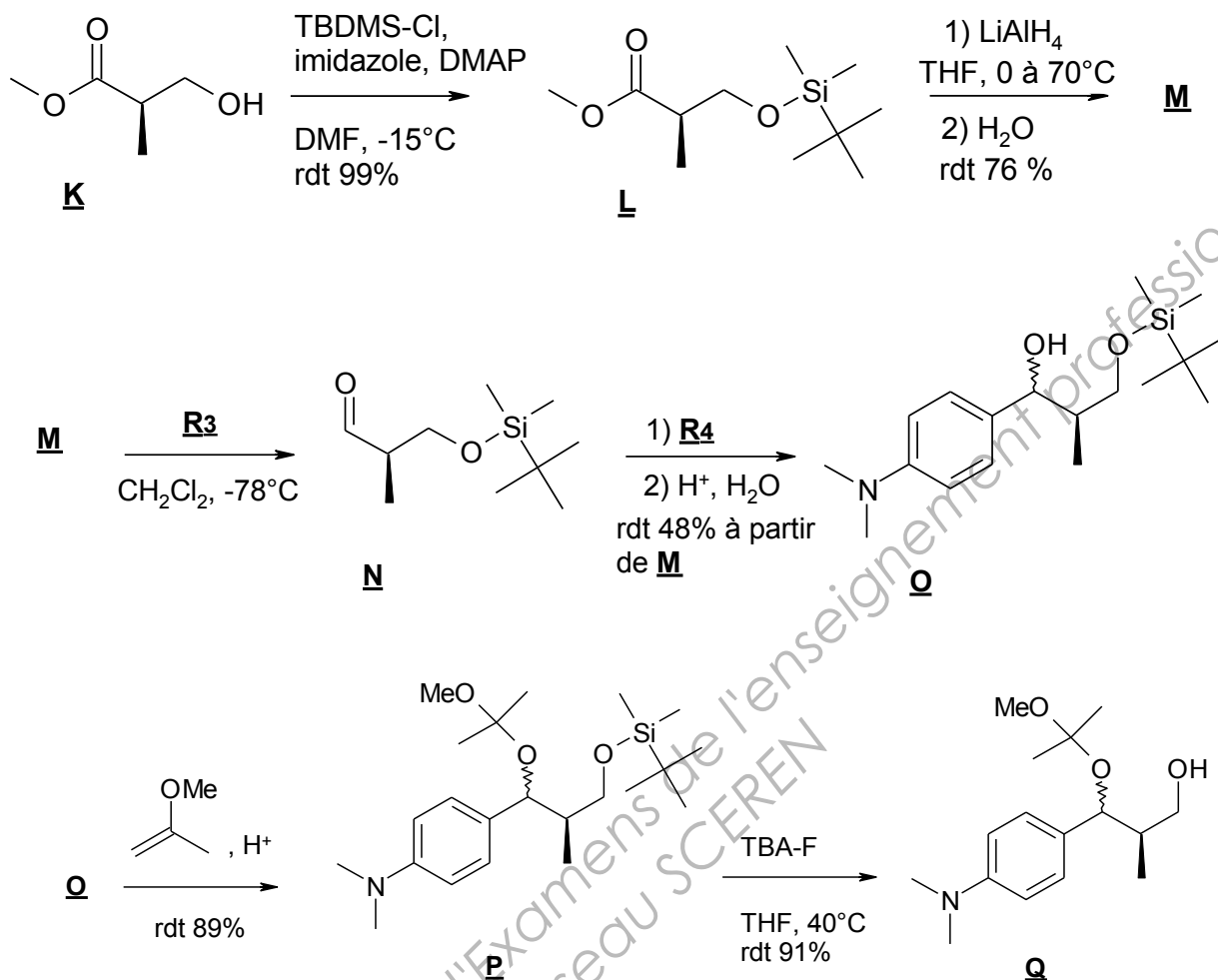
Cette deuxième voie de synthèse permet d'obtenir la **trichostatine A** à partir du réactif commercial noté **K**, le (*R*)-3-hydroxy-2-méthylpropanoate de méthyle ( $\approx 30\ \text{€}$  le gramme).

On précise que l'abréviation TBDMS-Cl désigne le chlorure de tert-butyldiméthylsilyle qui permet de protéger la fonction alcool de **K** sous forme d'éther silylé. La fonction alcool est régénérée par le réactif TBA-F, ou fluorure de tétra-*n*-butylammonium, dans l'étape **P** → **Q**.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 13-CHCHI-P	Session 2013
CHIMIE		Page 9 sur 15

## Synthèse de l'intermédiaire **Q**

Le schéma de synthèse de l'intermédiaire **Q** est fourni ci-dessous :



12. On fournit en **annexe 2 page 13**, les caractéristiques du spectre de RMN du proton de la molécule **L**. Compléter le tableau de cette annexe en utilisant la numérotation des groupes de protons indiquée.

13.1. Donner la structure du produit **M**.

13.2. Indiquer, à l'aide des adjectifs suivants, les caractéristiques requises par le solvant lors de la transformation **L** → **M** : protique, apolaire, aprotique, polaire.

14. Quel type de transformation est effectué pour passer de **M** à **N** ? Indiquer un réactif **R3** susceptible de convenir pour cette transformation.

15.1. La transformation de **N** à **Q** est réalisée à l'aide d'un organomagnésien mixte. Indiquer la structure du magnésien **R4** à choisir.

15.2. Donner le schéma réactionnel de formation de **Q** à partir de ce réactif.

16.1. Au cours de la transformation **Q** → **P**, un intermédiaire réactionnel est formé par réaction entre l'alcène utilisé et les ions H<sup>+</sup>. Indiquer la structure de cet intermédiaire et son mécanisme de formation, en justifiant la régiosélectivité observée.

Proposer alors un mécanisme réactionnel pour la transformation **Q** → **P**.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 13-CHCHI-P	Session 2013
CHIMIE		Page 10 sur 15

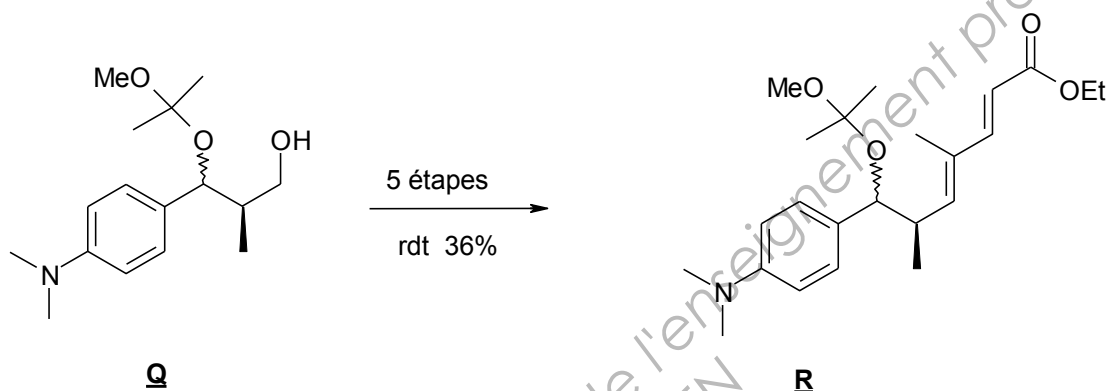
16.2.1. Lors de la synthèse de **P**, la phase organique est lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, puis avec de l'eau distillée. Justifier la nécessité de chacun de ces lavages.

16.2.2. Comment vérifier l'efficacité du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium ?

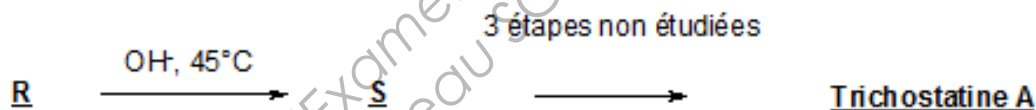
17. Indiquer une étape, en argumentant clairement votre réponse, qui justifie la protection de la fonction alcool de **K**.

### Obtention de la trichostatine A

Par une séquence proche de celle de la première voie de synthèse (partie 2) utilisant notamment successivement deux réactions de Wittig, on obtient le composé **R**.



La trichostatine A est ensuite obtenue comme suit à partir de **R** avec un rendement de 57 % :



18. Indiquer le nom de la transformation ayant lieu lors de l'étape **R**  $\rightarrow$  **S** et donner la structure du composé **S**.

### Autour de cette deuxième voie de synthèse

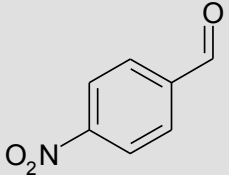
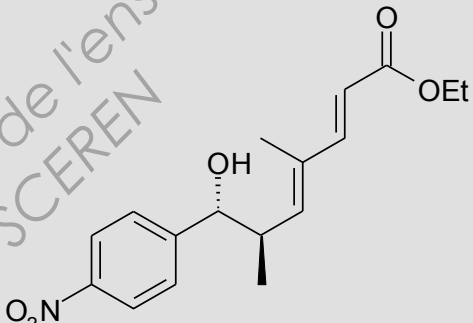
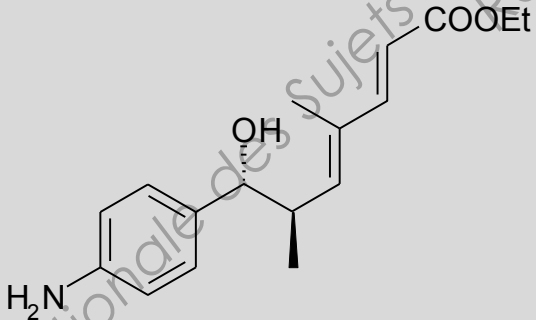
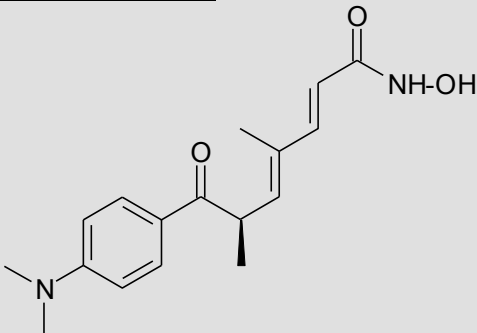
19. Calculer le rendement global de cette synthèse multi-étapes dont on précisera le nombre d'étapes.

### Conclusion générale

20. En tant qu'expérimentateur, laquelle de ces deux voies de synthèse choisiriez-vous d'utiliser ? Étayer la réponse par au moins deux arguments.

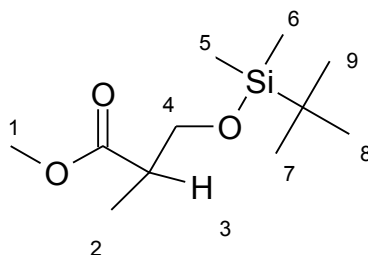
**ANNEXE 1 (À RENDRE AVEC LA COPIE)**

**Feuille de résultats de la partie 1**

<p><b><u>B</u></b></p> 	<p><b><u>C</u></b></p>
<p><b><u>D</u></b></p>	<p><b><u>E</u></b></p>
<p><b><u>F</u></b></p>	<p><b><u>G</u></b></p> 
<p><b><u>H</u></b></p> 	<p><b><u>trichostatine A</u></b></p> 

## ANNEXE 2 (À RENDRE AVEC LA COPIE)

Données relatives au spectre de RMN du proton de la molécule **L** dont la structure est rappelée ci-dessous :



Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	Multiplicité du signal	Intégration (en nombre de proton(s))	Identification des protons du signal	Identification des protons voisins
3,70	doublet	2		
3,07	singulet	3		
2,67	multiplet	1		
1,15	doublet	3		
0,90	singulet	9		
0,08	singulet	6		

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

$C_{tet}$  : C tétragonal

$C_{tri}$  : C trigonal  $>C=$

$C_{di}$  : C digonal  $-C\equiv$

Liaison	Nature	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M (deux bandes si primaire)
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
$C_{di}$ -H	Élongation	~ 3300	M ou f
$C_{tri}$ -H	Élongation	3030-3100	M
$C_{tri}$ -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
$C_{tet}$ -H	Élongation	2850-2970	F
$C_{tri}$ -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	M ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
$C\equiv C$	Élongation	2100-2260	F
$C\equiv N$ nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
$C=O$ anhydride	Élongation	1800-1850	F
		1740-1790	
$C=O$ chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
$C=O$ ester	Élongation	1735-1750	F
		1700-1740	
$C=O$ aldéhyde et cétone	Élongation	abaissement de ~ 20 à 30 $cm^{-1}$ si conjugaison	F
$C=O$ acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
$C=O$ amide	Élongation	1650-1700	F
$C=C$	Élongation	1620-1690	M
$C=C$ aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
$N=O$ (de $-NO_2$ ) Conjugué	Élongation	1500-1550	F
		1290-1360	
$N=N$	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
$C=N$	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
$C_{tet}$ -H	Déformation	1430-1470	F
$C_{tet}$ -H ( $CH_3$ )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
$C_{tet}$ -O- $C_{tet}$ (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
$C_{tet}$ -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
$C_{tet}$ -O- $C_{tri}$ (esters)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
$C_{tri}$ -O- $C_{tri}$ (anhydrides)			
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
$C_{tri}$ -H de $-HC=CH-$ (E) (Z)	Déformation	960-970	F
	Déformation	670-730	M
$C_{tri}$ -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{tri}$ -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation	735-770	F
	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
	Déformation	800-860	F
$C_{tri}$ -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
	Déformation	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
$C_{tet}$ -Cl	Élongation	600-800	F
$C_{tet}$ -Br	Élongation	500-750	F
$C_{tet}$ -I	Élongation	~ 500	F

## SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH) en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
CH <sub>3</sub> -SiR <sub>3</sub>	0,0-1,0	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-F	1,5-2,2
M-F	4,2-4,8	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Br	1,8-1,9
M-Br	3,4-4,1	M-C-I	1,7-2,1
M-I	3,1-4,2	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-OPh	3,8-4,6	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-OH et	1,8-2,6	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,2	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-CO-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	3,0-3,6	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,8	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-NH-CO-R	4,1-4,4	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9
M-NO <sub>2</sub>	2,1-5,1		
M-SH et M-SR			

### Domaines de déplacements chimiques de divers protons

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		