

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)



Prénom(s) :

Numéro

Inscription :

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen :

Section/S spécialité/Série :

Epreuve :

Matière :

Session :

CONSIGNES

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques

Niveau L1.

Pré requis : RMN ^1H / Spectro de Masse (car pas de temps de

Introduction :

→ Spectroscopie = analyses $\Rightarrow$ sciences médico légales très imp pour savoir ce que contient une substance.

Déjà abordé au lycée avec l'~~IR~~ ^{IR} (OH et C=O)

Tout les spectres sont issus de la SDBS (Spectral Database for organic Compounds)

I) Analyse du squelette

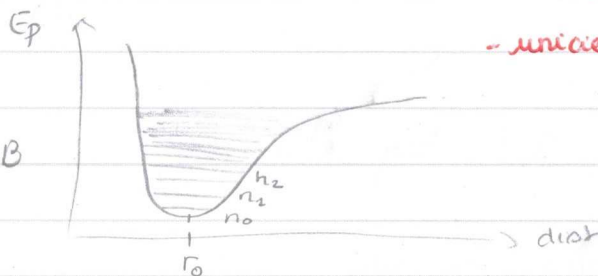
• Webbook Nist.gov

• Silverstein

1) Infrarouge.

dev lim au voisinage de r_0 A-B

$$E_p = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2$$



• univ. fr.

• H piépa

• Fosset PCSI

• Clayden

• Drouin 100

chimie org.

exp
stéréochimie $\rightarrow$ JCE
BUP 1983
1084. vol 60
det stéréochimie
d'un acétal

Ref bayésienne de A-B

$\Rightarrow$ étude d'une seule molécule de masse $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$

$$\text{dc } E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} k r^2$$

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = 0 \Rightarrow (\mu \ddot{r} + k r) \dot{r} = 0 \quad \dot{r} \neq 0$$

$$\mu \ddot{r} + k r = 0$$

$$r = A \cos(\omega t + \varphi)$$

loi de Hooke

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

(expliquer en 2 phrases
et balancer

faire exp
de la cétone
conjugée

.... /

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

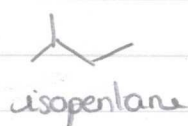
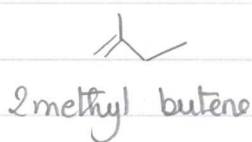
sachant que $\sigma = \frac{v}{c}$ vitesse lumière

$$\sigma = \frac{c}{\lambda} \times 10^{-3}$$

mm

Tableau correspondant

distinguer: $C-C$ et $C=C$ ou $C \equiv C$ ← valeurs.



2 spectres sur même diapo

trouver ⊕ exemple.

2) RMN.

Le RMN nous donne des indications sur la structure du complexe puisque non seulement le nb de pic donne le nb voisin équivalent ac la formule $n+1$ mais aussi la valeur du couplage: i.e la valeur entre 2 pics.

→ diapo splitting

→ diapo CC=CC CC(C)=CC

cyclé vs noyau aromatique.

→ diapo déblindage

→ couplage ortho meta para

RMN du carbone: même principe que le H mais sans le couplage.

3) Spectroscopie de Masse.

pour la masse molaire ⊕ isope Br et Cl

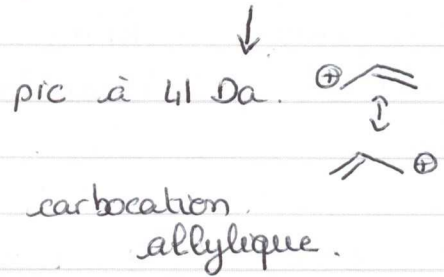
Cas des alcanes: Hs liés $\approx$ eq

→ fragmentation peut survenir

sur toute la longueur ⇒ raies séparées de 14 unités
+ pic moléculaire faible

...../.....

- alcènes: même chose ac 14 Da + deuxième série de pics qui correspondra aux fragments contenant l'insaturat°



- aromatique: gd pic moléculaire
car grand stab de la molécule
puis perte d'éthène

II) Analyse des fonctions.

1) Distinction amine - amide.

→ l'une + intense que l'autre. $\text{C}=\text{O}$

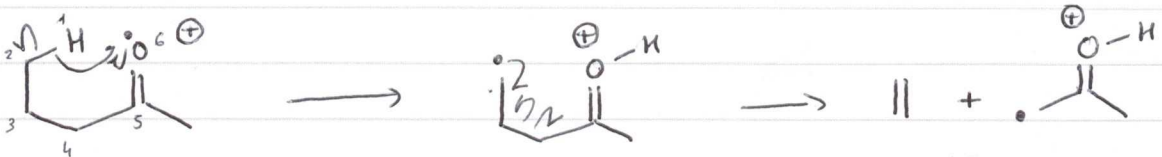
Amine primaire 2 pics sym & anti sym.

2) MS.

Molt réarrangement possibles ici.

→ Réarrangement de McLafferty

besoin de 6 atomes d'affilées avec 1^{er} H et dernier un atome électronég. lié à faire une double ou triple liaison:



petit pic moléculaire.

3) RMN.

& les hétéroatomes débloquent les signaux

→ 1 butanol

→ 2 butanol.

III) Recherche totale

(acide
trans-2-methylcinnamique)

IR, ^1H RMN, ^{13}C RMN, Mass.

↳ spectre découplé

Mass: pic moléculaire 162.

^{13}C : 10 C.

IR: $\text{C}=\text{O}$; OH ; $\text{C}=\text{C}$.

$$10 \times 12 + 2 \times 1 = 152 \Rightarrow \text{H} = 10 \text{ (la puanteur.)}$$

^1H : HC aromatique (OK ac ^{13}C).

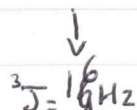
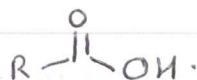
pic $\approx 6,4$ ppm doublet 2H vinylique

pic $\approx 12,2$ ppm 1H singulet

pic 2,3 ppm 3H singulet

morceau possible pour l'instant.

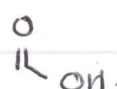
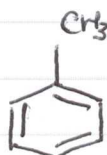
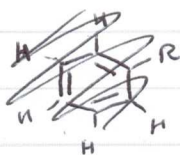
OH en parler + longuem⁺
+ intégrat⁺



donc trans



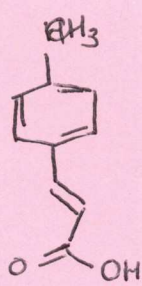
manque un C. et $\text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_3$ comme à 2,3 ppm.
accroché à l'aromatique.



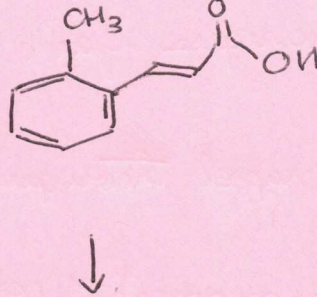
arom & non 3arom.

pour que le nombre de H fonctionne et la multiplicité des
H sur la double liaison il ne nous reste que 3 possibilités

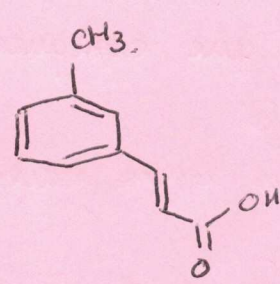
...../.....



impossible car
2 pics de
2H ég.
sur $^1\text{H RMN}$.



acide
trans-2-méthylcinnamique
(spectre pas ouf
en qualité sinon
on aurait pu
exploiter ⊕ les multiplet
et les const de couplage).



impossible
car pas de singulet
aromatique sur
 ^1H .

Pas besoin de toutes les **décorr**quer totalement les spectres pour avoir la structure.

Conclusion:

Spectro très puissante car on peut partir de rien et avoir tout donc si on veut ce qu'on cherche...

D'autre méthode non abordé surtout en RMN: COSY (H, H)
NOESY (CH)
DEPT (C II - C III - C I)

OU encore la RPE.

→ les 4 spectro ne nous donne pas les mêmes info.

UV vis. électronique

IR: vib.

Questions: qu'est-ce que la spectro?

spectroscopie de masse ⚠ pas "spectro" car pas d'interact^o lumière matière
⚠ terme abusif.

Ajouter la sensibilité ds ≠ techniq

uniciél
«piépa»

IR = μg
RMN = mg

Avant: test chimique pu dét les fct
- méthode destructif.

test physique -Teb
- Kofler

- Plutôt que expliquer la théorie faire -

Os les leçons individuelles rappel théorique obligatoire.

IR: il faut variation du moment dipolaire
m'non pas visible

↳ 3N-6

⊕ $\vec{\mu}$ change ⊕ intense

↳ élongat° μ
↳ ~~si~~ déformat° $\neq 0$.

(emprunt digitale
sans bague de coupe

) livre prépar (Belin)

cone anisotropie

champ induit par la délocalisat° des doubles liaisons



→ TMN = 0 réf.

NV vis état élec) pas besoin de le faire
IR vib/rot
RMN: levée de dégénérescence $\nwarrow$ à faire d'abord

Possibilité de paramètre la spectro de masse.

Agreg interne 2008.