

Etablissement organisateur :



Session : 2011

Concours Externe

**CONCOURS D'ACCES AU CORPS DES
ASSISTANTS INGENIEURS DE
RECHERCHE ET FORMATION**

DU MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

BAP B (Sciences chimiques Sciences des matériaux)

**EMPLOI TYPE : ASSISTANT EN TECHNIQUES
D'ELABORATION DE BIOMOLECULES**

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE

DUREE : 3 HEURES – COEFFICIENT : 4

**DATE DE L'EPREUVE :
MERCREDI 4 MAI 2011 DE 09H00 A 12H00**

LE SUJET COMPORTE 19 PAGES DONT :

- 8 PAGES POUR LE SUJET**
- 11 PAGE POUR D'ANNEXES**

ATTENTION :

L'ANNEXE 1.4 EST A RENDRE AVEC VOTRE COPIE

(VERIFIEZ QUE VOTRE EXEMPLAIRE EST COMPLET)

**SEUL L'USAGE DES CALCULATRICES NON
PROGRAMMABLES EST AUTORISE**

Sujet 1

.I. L'alcool coniférylique (**2a**) est utilisé pour de nombreuses études biochimiques et chimiques des lignanes et de la lignine dont il constitue un des principaux monomères. Cet alcool est disponible sur le marché à un prix assez élevé et pas toujours très pur. Néanmoins, il peut être préparé facilement à l'échelle de plusieurs grammes d'une manière plus économique par réduction de l'aldéhyde correspondant **1a** (*Figure 1.1*).

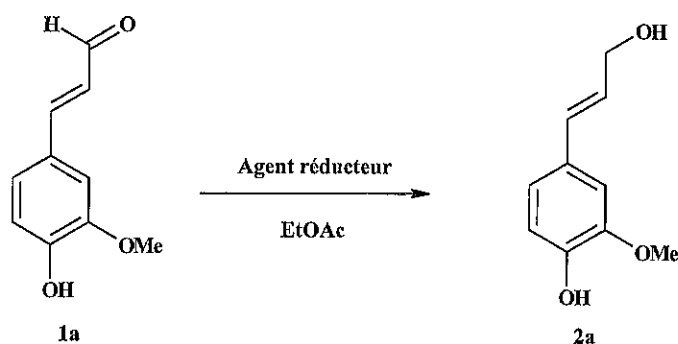


Figure 1.1 : Schéma de synthèse de l'alcool coniférylique.

Question 1 : Recopier la *figure 1.1* et indiquer la fonction aldéhyde.

Question 2 : Reproduire le mode opératoire relevé dans la littérature [1] sous forme d'un schéma.

Coniferyl Alcohol 2a. (*E*)-Coniferaldehyde 1a (134 mg, 0.753 mmol) was added at room temperature to sodium triacetoxyborohydride (3.0 equiv) in ethyl acetate, prepared as above. The reaction was monitored by TLC (5% CH₃OH in CH₂Cl₂). TLC showed that the starting material completely disappeared in 7 h. However, the reaction mixture was kept overnight and then diluted with ethyl acetate and quenched with water (20 mL). The organic phase was separated, and the water fraction was extracted with ethyl acetate (2 × 20 mL). The combined ethyl acetate was washed with water (20 mL) and saturated NH₄Cl (20 mL) and dried over MgSO₄. Evaporation of the solvent gave a light yellow syrup that still contained acetic acid. The residual acetic acid was removed by coevaporation with ethanol. ¹H NMR and GC of this crude 2a (132 mg, 97%) showed no detectable 1,4-reduction product (detectability limit < 0.05%). Crystallization from CH₂Cl₂/petroleum ether gave (*E*)-2a as pale yellow plates (95 mg, 70%), mp 77.2–77.9 °C [lit. (Freudenberg and Hübner, 1952)]

Extrait de [1] : F. Lu, J. Ralph, *J. Agric. Food Chem.* 1998, 46, 1794-1796.

Question 3 : Extrapoler ce protocole pour réduire 5 g d'aldéhyde.

Prévoir 15 mL EtOAc pour 0,5 mmol d'aldéhyde engagé.

Un tableau périodique vous est donné en *annexe 1.1*.

Question 4 : Quelles sont les précautions à prendre au cours de cette expérimentation ?

Question 5 : Quel est l'agent réducteur : NaBH₄ ou NaBH(OAc)₃ ?

Question 6 : Pour réaliser ce mode opératoire, de quel matériel aurez-vous besoin ?

Question 7 : L'étiquette d'un flacon de méthanol et la fiche de données de sécurité et du dichlorométhane vous sont fournies (*annexes 1.2 et 1.3*). Quels sont les risques associés à l'utilisation de ces solvants ?

Question 8 : Comment éliminer ces deux solvants après l'expérimentation ?

Question 9 : Comment révéler produit et réactant sur la plaque de CCM ?

De quels critères dépend l'ordre d'éluion sur une phase de silice ?

Donner une définition du R_f .

Question 10 : Détailler le mode opératoire de la partie recristallisation.

Question 11 : La description du spectre de l'alcool **2a** est donnée *Figure 1.2 ; annexe 1.4*.

Afin de vérifier si le produit cherché est bien obtenu, attribuer chacun des signaux sur le spectre fourni en tenant compte de la numérotation proposée.

Attribuer les signaux correspondants aux déplacements chimiques $\delta = 4,18$ ppm et $\delta = 6,49$ ppm.

Question 12 : Que conclure quant à la pureté du produit analysé ?

Question 13 : Que signifient les abréviations utilisées dans le descriptif du spectre ; s, d, dd, dt... ?

Question 14 : Quel type de solvant faut-il utiliser pour mettre en solution l'échantillon en vue d'une analyse RMN ^1H ?

Question 15 : Que signifie « GC » ? Donner le principe.

Question 16 : Que signifie le descripteur (E) devant le nom de l'alcool **2a** ?

Dessiner l'autre stéréo-isomère possible.

Question 17 : Cet alcool se trouve le plus souvent sous forme glycosylée dans les plantes. Que cela signifie-t-il ?

Question 18 : Suggérer un moyen pour libérer l'alcool de sa partie glycosylée.

Sujet 2

Un mélange de produits issus d'une synthèse de peptides est analysé par HPLC, le chromatogramme obtenu comporte deux pics A et B (*Figure 2.1*). L'analyse est faite sur une colonne en phase inverse. L'élution est suivie par UV à 214 nm.

Question 1 : Rappeler le principe de cette technique séparative.

Question 2 : Qu'appelle-t-on phase inverse ? Donner un exemple.

Question 3 : Quel est le produit le plus apolaire, A ou B ?

Question 4 : Est-il possible de dire lequel des deux produits A ou B est le plus présent (en pourcentage molaire) dans le mélange ? Si non pourquoi, si oui quel est le produit le plus abondant ?

Question 5 : Si la détection était réalisée au moyen d'une barrette de diodes, quelle information supplémentaire cela vous apporterait-il ?

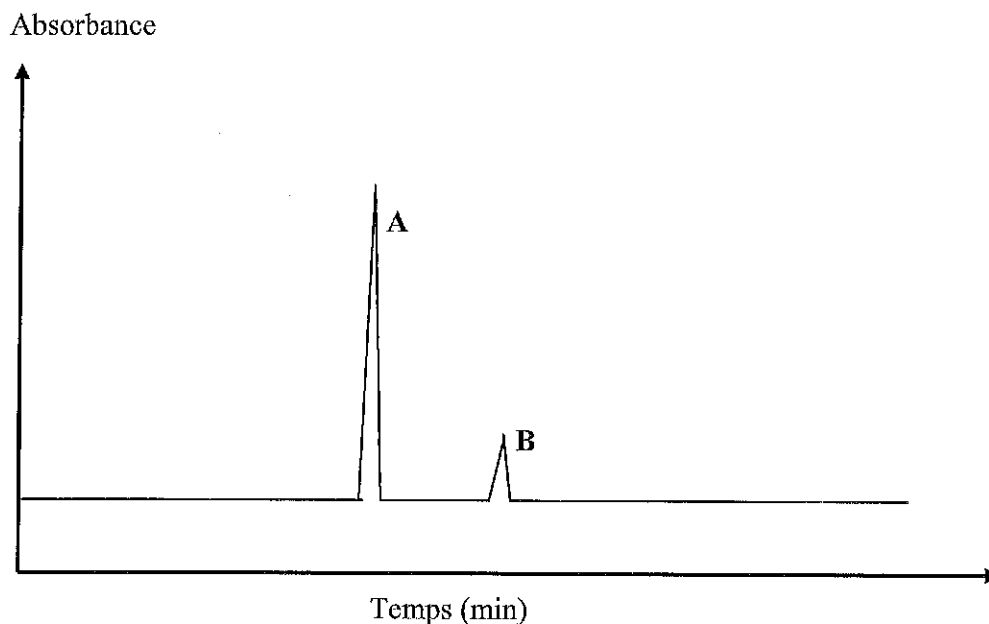


Figure 2.1

Question 6 : La chaîne HPLC comporte, entre autres, une boucle d'injection, une précolonne et une chambre de mélange. Définir ce que sont ces trois éléments et donner leur fonction.

Question 7 : Le dégazeur de cette chaîne HPLC tombe en panne. Quelles conséquences cela a-t-il sur l'aspect du chromatogramme ? Expliquer brièvement le phénomène qui se produit et dessiner l'allure du chromatogramme d'une analyse faite en pareilles conditions.

Question 8 : Le même jour et sur la même chaîne HPLC, un étudiant dont vous avez la responsabilité obtient le chromatogramme de la *Figure 2.2* en ayant injecté le même échantillon.

Quelle erreur a-t-il pu commettre pour obtenir ce profil et que lui conseillez-vous ?

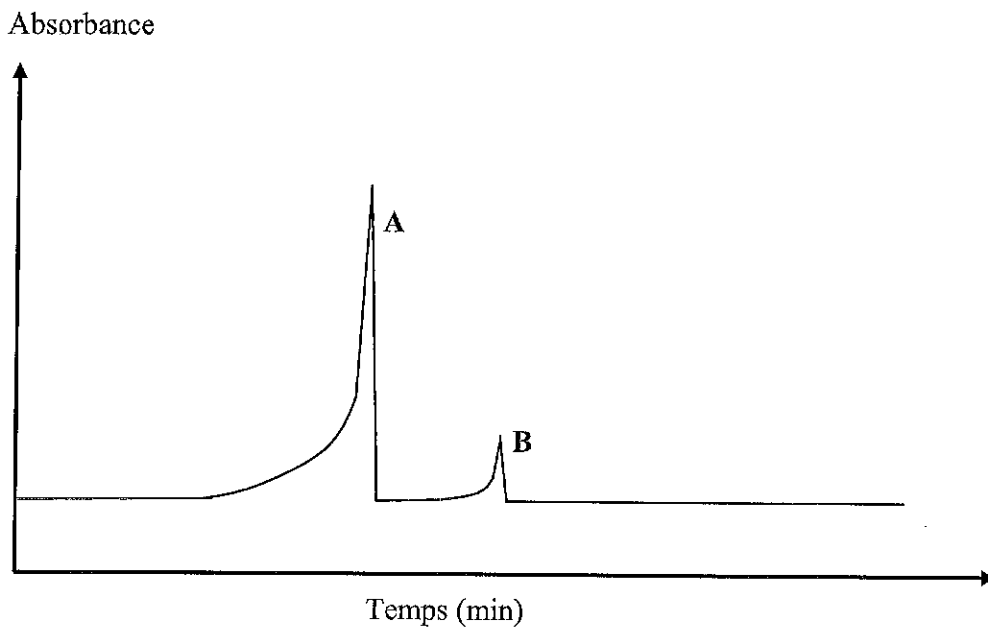


Figure 2.2

Question 9 : Quelques semaines plus tard, le profil de la *Figure 2.3* est obtenu en injectant dans les mêmes conditions qui avaient permis d'obtenir le premier chromatogramme (*Figure 2.1*).

Quelle en est la cause ?

Quelle mesure prendriez-vous pour remédier au problème ?

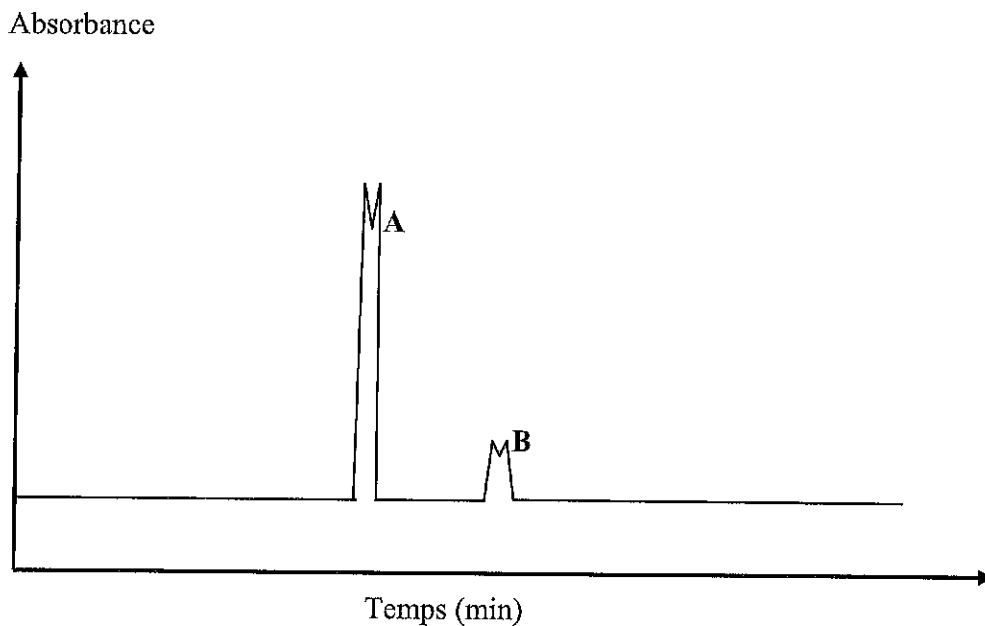
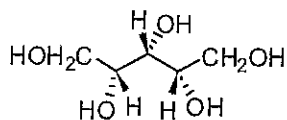


Figure 2.3

Question 10 : D'après l'extrait du catalogue donné en *annexe 2.1*, si votre supérieur hiérarchique vous demande de sélectionner des colonnes en précisant que l'élution doit se faire impérativement à pH 10, quelle(s) serait(ent) la(les) colonne(s) à préconiser ?

Sujet 3



Question 1 : Représenter en projection de Fischer le composé ci-dessus.

Question 2 : Combien possède-t-il de carbone asymétrique ?

Question 3 : Combien de stéréoisomères possède-t-il ?

Question 4 : Ce composé est-il optiquement actif ? Justifier votre réponse.

Sujet 4

La production de biocarburants est l'une des réponses privilégiées par l'Union Européenne aux défis énergétiques des transports. Résumer sous forme d'un schéma simple la production de bioéthanol à partir de la biomasse.

Sujet 5

En 2009, le composé **X** a été isolé pour la première fois d'une source naturelle à partir de 6,2 kg de racines d'*Ardisia virens*, une plante originaire de l'île de Taiwan. Environ 2 mg de ce produit ont été isolés et utilisés pour en déterminer la structure.

Les spectres ^1H et ^{13}C du composé **X** sont fournis (*Figures 5.1 et 5.2*). On sait également que le composé **X** a un pouvoir rotatoire nul. L'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse indiquent que la formule brute du composé **X** est : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Le spectre IR du composé **X** comporte, entre autres, deux pics à 1671 cm^{-1} et 3359 cm^{-1} .

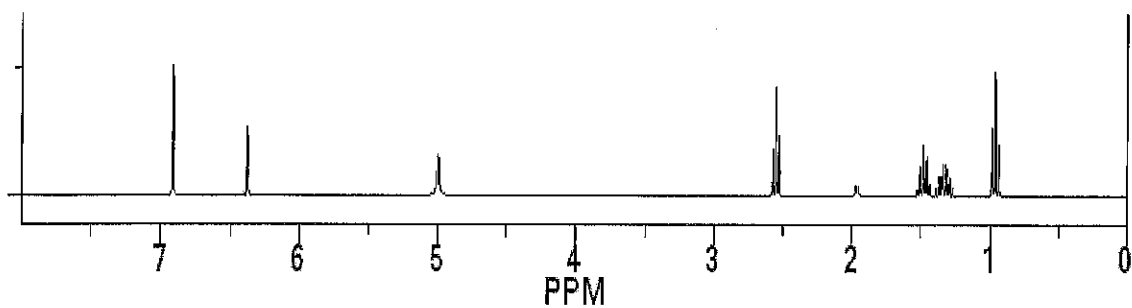
Question 1 : Sachant que le composé **X** est pur, que signifie que son pouvoir rotatoire est nul ?

Question 2 : Déterminer le nombre d'insaturations de ce composé.

Question 3 : Identifier le groupement qui a deux signaux entre 6 et 7 ppm en RMN ^1H et plusieurs signaux entre 100 et 160 ppm en RMN ^{13}C .

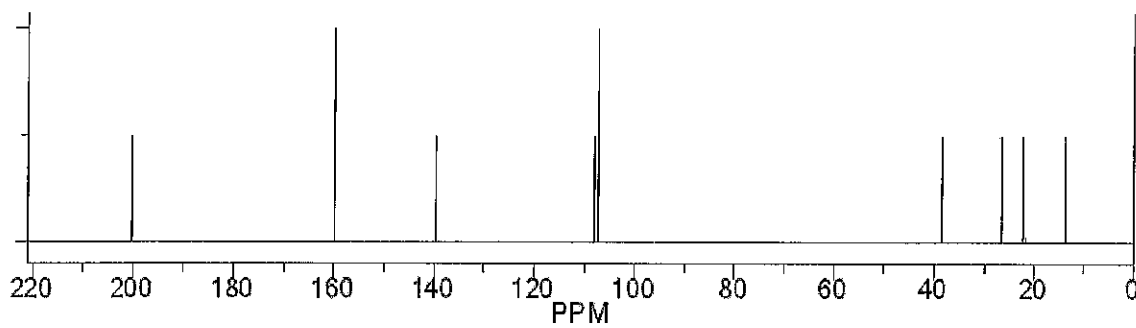
Question 4 : Proposer une structure pour le composé **X** en justifiant vos choix.

Utiliser les *annexes 5.1 à 5.3* qui figurent à la fin du présent document.



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 6.92 (2H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.38 (1H, t, $J = 2.2$ Hz), 5.00 (2H, s, D₂O échangeable), 2.58 (2H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.48 (2H, quin, $J = 7.2$ Hz), 1.33 (2H, sex, $J = 7.2$ Hz), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz).

Figure 5.1



¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): 200.1, 159.8, 139.6, 108.0, 107.2, 38.5, 26.3, 22.3, 13.8.

Figure 5.2

ANNEXE 1.2 : Etiquette du méthanol

LES PRODUITS CHIMIQUES SA - 12 rue Charleux - 75013 Paris

MÉTHANOL



DANGER

| | |
|------|--|
| H228 | Liquides et vapeurs très inflammables |
| H302 | Toxique en cas d'ingestion |
| H311 | Toxique par contact cutané |
| H331 | Toxique par inhalation |
| H373 | Risque avéré d'effets graves pour les organes |
| P210 | Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer |

| | |
|----------|---|
| P403/233 | Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche |
| P280 | Porter des gants de protection/des vêtements/un équipement de protection des yeux/du visage |
| P302/352 | En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau et au savon |
| P301/310 | En cas d'ingestion : appeler immédiatement le centre antipoison ou un médecin |
| P405 | Garder sous clé |

N° CE : 200-659-6 - N° CAS : 67-56-1

ANNEXE 1.3 : extraits de la FDS du dichlorométhane



Fiche de données de sécurité
selon 1907/2006/CE, Article 31

Page : 1/6

Date d'impression : 04.04.2011

Révision: 04.04.2011

1 Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

- **Identificateur de produit**
- **Nom du produit:** dichlorométhane
- **Code du produit:** 1379, 1380, 1381, 1382, 1383
- **No CAS:**
75-09-2
- **No EINECS:**
200-833-9
- **Número index:**
602-004-00-3
- **Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées**
- **Emploi de la substance / de la préparation**
Produits chimiques pour la recherche, le développement, la fabrication et l'analyse

2 Identification des dangers

- **Classification de la substance ou du mélange**
- **Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008**



GHS08 danger pour la santé

Carc. 2 H351 Susceptible de provoquer le cancer.

- **Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE**



Xn, Nocif

R40: Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes.

Carc. Cat. 3

Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement: N/A.

Éléments d'étiquetage

Étiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008

La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.

- **Pictogrammes de danger**



GHS08

· **Mention d'avertissement** Attention

· **Mentions de danger**

H351 Susceptible de provoquer le cancer.

· **Conseils de prudence**

P281 Utiliser l'équipement de protection individuel requis.

P201 Se procurer les instructions avant utilisation.

P202 Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité.

P308+P313 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin.

P403 Garder sous clef.

P501 Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

· **Autres dangers**

· **Résultats des évaluations PBT et vPvB**

· **PBT:** Non applicable.

· **vPvB:** Non applicable.

3 Composition/informations sur les composants

- Caractérisation chimique: Substances
- No CAS Désignation
75-09-2 dichlorométhane
- Code(s) d'identification
- No EINECS: 200-338-0
- Numéro index: 602-004-00-3

4 Premiers secours

- Description des premiers secours
- Après inhalation: Donner de l'air frais, consulter un médecin en cas de troubles.
- Après contact avec la peau: En règle générale, le produit n'irrite pas la peau.
- Après contact avec les yeux:
Rincer les yeux, sous l'eau courante, pendant plusieurs minutes, en écartant bien les paupières.
- Après ingestion: Si les troubles persistent, consulter un médecin.

5 Mesures de lutte contre l'incendie

- Moyens d'extinction
- Moyens d'extinction:
CO₂, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les feux importants avec de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.
- Conseils aux pompiers
- Equipement spécial de sécurité: Aucune mesure particulière n'est requise.

7 Manipulation et stockage

- Manipulation:
Précautions à prendre pour une manipulation sans danger
Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.
Éviter la formation d'aérosols.
- Prévention des incendies et des explosions: Aucune mesure particulière n'est requise.
- Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités
- Stockage:
Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage: Aucune exigence particulière.
- Indications concernant le stockage commun: Pas nécessaire.
- Autres indications sur les conditions de stockage: Néant.

8 Contrôles de l'exposition/protection individuelle

- Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques:

Sans autre indication, voir point 7.

- Paramètres de contrôle

- Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail:

75-09-2 dichlorométhane

| | |
|-----|---|
| VME | Valeur momentanée: 350 mg/m ³ , 100 ppm |
| | Valeur à long terme: 180 mg/m ³ , 50 ppm |
| | C3 |

- Remarques supplémentaires:

Le présent document s'appuie sur les listes en vigueur au moment de son élaboration.

- Contrôles de l'exposition

- Équipement de protection individuel:

- Mesures générales de protection et d'hygiène:

Tenir à l'écart des produits alimentaires, des boissons et de la nourriture pour animaux.

Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.

- Protection respiratoire:

En cas d'exposition faible ou de courte durée, utiliser un filtre respiratoire; en cas d'exposition intense ou durable, utiliser un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant.

- Protection des mains:



Gants de protection

Le matériau des gants doit être imperméable et résistant au produit / à la substance / à la préparation.

À cause du manque de tests, aucune recommandation pour un matériau de gants pour le produit / la préparation / le mélange de produits chimiques ne peut être donnée.

Choix du matériau des gants en fonction des temps de pénétration, du taux de perméabilité et de la dégradation.

- Matériau des gants

Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.

- Temps de pénétration du matériau des gants

Le temps de pénétration exact est à déterminer par le fabricant des gants de protection et à respecter.

- Protection des yeux: Lunettes de protection

9 Propriétés physiques et chimiques

- Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

- Indications générales

- Aspect:

| | |
|----------|-----------|
| Forme: | Liquide |
| Couleur: | Incolore |
| Odeur: | De chlore |

- Changement d'état

Point de fusion: -95,1°C

Point d'ébullition: 40°C

- Point d'inflammation: Non applicable.

- Température d'inflammation: 605°C

- Danger d'explosion: Le produit n'est pas explosif.

- Limites d'explosion:

Inférieure: 13 Vol %

Supérieure: 22 Vol %

- Pression de vapeur à 20°C: 433 hPa

- Densité à 20°C: 1,33 g/cm³

- Solubilité dans/miscibilité avec

l'eau à 20°C: 20 g/l

- Viscosité:

Dynamique à 22°C: 0,43 mPas

10 Stabilité et réactivité

- Réactivité
- Stabilité chimique
- Décomposition thermique/conditions à éviter: Pas de décomposition en cas d'usage conformes.
- Possibilité de réactions dangereuses: Aucune réaction dangereuse connue.
- Produits de décomposition dangereux: Pas de produits de décomposition dangereux connus

11 Informations toxicologiques

- Informations sur les effets toxicologiques
- Toxicité aiguë:

- Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification:

| | | |
|-------------|----------|------------------|
| Oral | LD50 | 1600 mg/kg (rat) |
| Inhalatoire | LC50/4 h | 88 mg/l (rat) |

- Effet primaire d'irritation:
- de la peau: Pas d'effet d'irritation.
- des yeux: Pas d'effet d'irritation.

- Sensibilisation: Aucun effet de sensibilisation connu.
- Effets CMR (cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction)
Carc. Cat. 3

12 Informations écologiques

- Toxicité
- Toxicité aquatique: Pas d'autres informations importantes disponibles.
- Autres indications écologiques:
- Indications générales:
Catégorie de pollution des eaux 2 (D) (classification selon liste): polluant
Ne pas laisser pénétrer dans la nappes phréatiques, les eaux ou les canalisations.
Danger pour l'eau potable des fuites d'une petite quantité dans le sous-sol.
- Résultats des évaluations PBT et VPVB
- PBT: Non applicable.
- vPvB: Non applicable.

13 Considérations relatives à l'élimination

- Méthodes de traitement des déchets
- Recommandation:
Ne doit pas être évacué avec les ordures ménagères. Ne pas laisser pénétrer dans les égouts.
- Emballages non nettoyés:
- Recommandation: Evacuation conformément aux prescriptions légales.

ANNEXE 1.4 (A joindre à votre copie)

¹H NMR : δ 3.78 (1H, t, OH) ; 3.85 (3H, s, OCH₃) ; 4.18 (2H, td) ; 6.22 (1 H, dt, H₈) ; 6.49 (1H, dt) ; 6.76 (1H, d, H₅) ; 6.84 (1H, dd, H₆) ; 7.04 (1H, d, H₂) ; 7.63 (1H, s, ArOH)

Alcool coniferylrique

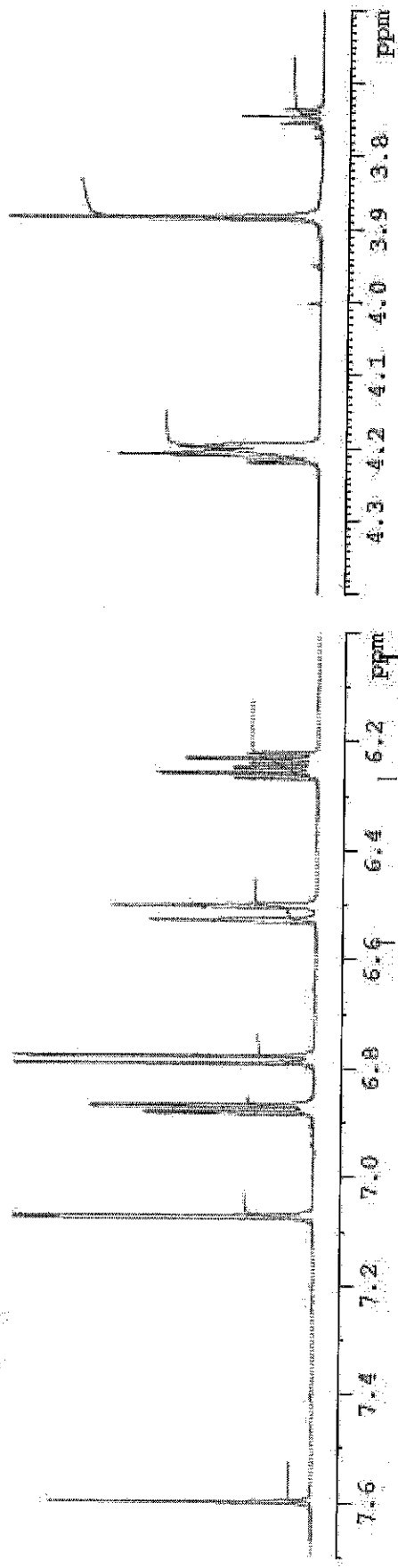
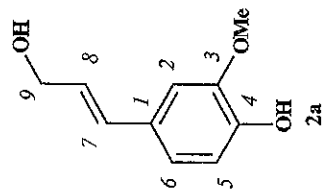


Figure 1.2 : Reproduction en partie du spectre RMN ¹H de l'alcool



ANNEXE 2.1

Colonnes pour la HPLC



Résumé des colonnes MN pour les analyses biochimiques et alimentaires

| | | Page | Page |
|---|--|------------|---|
| Protéines | GFC | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL GFC 300-8 204 * NUCLEOGEL GFC 1000-8 204 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL RP 300-5 200 * NUCLEOGEL RP 4000-8 200 |
| | RP | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL 300-5 C ₄ MPN 197 * NUCLEOSIL 300-5 C ₁₈ MPN 197 |
| | | pH 1 - 9 | * NUCLEOSIL 500-5 C ₁₈ PPN 198 |
| | CEI | pH 2 - 8.5 | * NUCLEOSIL 4000-7 PEI 191 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL SAX 4000-8 194 * NUCLEOGEL SCX 4000-8 195 |
| Peptides | CEI | pH 2 - 8.5 | * NUCLEOSIL 4000-7 PEI 191 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL SAX 1000-8 194 * NUCLEOGEL SCX 1000-8 195 |
| | RP | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ MPN 197 * NUCLEOSIL 300-5 C ₄ MPN 197 |
| | | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL 120-3 C ₁₈ MPN 197 * NUCLEOSIL 300-5 C ₁₈ MPN 197 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ PPN 198 * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ MPN 197 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL RP 100-5 200 |
| Acides aminés | voir aussi "Colonnes pour la séparation d'énantiomères" page 171 | | |
| | RP | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ MPN 197 * NUCLEOSIL 120-3 C ₁₈ MPN 197 |
| Nucléosides | RP | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ MPN 197 * NUCLEOSIL 300-5 C ₁₈ MPN 197 |
| | | pH 1 - 9 | * NUCLEOSIL 100-5 C ₁₈ PPN 198 * NUCLEOSIL 500-5 C ₁₈ PPN 198 |
| Nucléotides, oligonucléotides | CEI | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL RP 100-5 200 * NUCLEOGEL RP 300-5 200 |
| | | pH 2 - 8.5 | * NUCLEOGEN 80-7 DEAE 186 * NUCLEOSIL 4000-7 PEI 191 |
| ADN, ARN, fragments de restriction, plasmides | GFC | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL SAX 1000-8 194 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL GFC 300-8 204 * NUCLEOGEL GFC 1000-8 204 |
| | CEI | pH 2 - 6 | * NUCLEOGEL GFC 4000-8 204 * NUCLEOGEN 4000-7 DEAE 186 * NUCLEOGEN 500-7 DEAE 186 |
| | | pH 1 - 10 | * NUCLEOGEL SAX 4000-8 194 * NUCLEOBOND AX * |
| Polysaccharides | GFC | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL GFC 300-8 204 * NUCLEOGEL GFC 1000-8 204 |
| | | | * NUCLEOGEL GFC 4000-8 204 |
| Mono- and oligosaccharides | | pH 2 - 8 | * NUCLEOSIL Carbohydrate 207 * NUCLEOSIL 100-5 NH ₂ 147 |
| | | pH 1 - 13 | * NUCLEOGEL ION 300 OA 210 * NUCLEOGEL SUGAR 810 H 208 |
| | | | * NUCLEOGEL SUGAR Pb 210 * NUCLEOGEL SUGAR 810 Pb 208 |
| | | | * NUCLEOGEL SUGAR Ca 210 * NUCLEOGEL SUGAR 810 Ca 208 |
| | | | * NUCLEOGEL SUGAR Na 210 |

GFC = chromatographie par gel filtration CEI = chromatographie par échange d'ions
 RP = chromatographie en phase inverse (reversed phase)
 * SVP demandez notre catalogue "Bioanalysis"

ANNEXE 5.1 Quelques absorptions IR des différents groupes fonctionnels

Adapté de <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/BTS-chim/spectres/spectros.htm>

| Liaison + environnement | Nombre d'onde (cm ⁻¹) |
|--|-----------------------------------|
| C _{sp³} - H | 2810 - 3000 |
| C _{sp³} - H (CH ₃) | 1365 - 1385 |
| C _{sp²} - H | 3000 - 3100 |
| C _{sp²} - H | E 1000 - 950 Z 650 - 770 |
| C _{sp²} - H (aromatique) | 3030 - 3080 |
| C _{sp²} - H (aromatique) monosubstitué | 690 - 770 |
| C _{sp²} - H (aromatique) o-disubstitué | 735 - 770 |
| C _{sp²} - H (aromatique) m-disubstitué | 680 - 810 |
| C _{sp²} - H (aromatique) p-disubstitué | 800 - 860 |
| C _{sp²} - H (aromatique) 1,2,3-trisubstitué | 685 - 720 770 - 800 |
| C _{sp²} - H (aromatique) 1,2,4-trisubstitué | 800 - 900 |
| C _{sp²} - H (aromatique) 1,3,5-trisubstitué | 675 - 865 |
| C _{sp²} - H (aldéhyde) | 2700 - 2900 |
| C _{sp} - H | 3300 - 3310 |
| O - H libres | 3580 - 3670 |
| O - H (alcool avec liaison H) | 3200 - 3400 |
| O - H (acide carboxylique) | 2500 - 3200 |
| C - C | 1000 - 1250 |
| C = C | 1625 - 1680 |
| C ° C | 2100 - 2250 |
| C = C (aromatique) | 1600 - 1450 (3 à 4 bandes) |
| C - O | 1050 - 1450 |
| C = O Aldéhydes + cétones | 1650 - 1730 |
| C = O acides | 1680 - 1710 |
| C = O esters | 1700 - 1740 |
| C = O anhydrides | 1780 - 1840 |
| C = O chlorures d'acide | 1770 - 1820 |
| C = O amides | 1650 - 1700 |

ANNEXE 5.2

Déplacements chimiques moyens de quelques types de protons
(δ est exprimé en ppm par rapport au TMS pris comme référence)

R est un groupe aliphatique saturé ; Ar est un groupe aromatique.

| Protons CH ₃ | δ | Protons CH ₂ | δ | Protons CH | δ |
|---|------------------|---|----------|---|----------|
| Lié à un C AX ₃ : | | Lié à un C AX ₂ : | | Lié à un C AX ₁ : | |
| CH ₃ -C | 0,9 | CH ₂ -C | 1,3 | CH-C | 1,5 |
| CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂) | 1,15 | CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂) | 1,3 | CH-C-OH(ou OR) | 1,6-2 |
| CH ₃ -C-Ar | 1,25 | CH ₂ -C-Ar | 1,6 | CH-C-Cl | 1,6 |
| CH ₃ -C-OH(ou OR) | 1,15-1,3 | CH ₂ -C-OH(ou OR) | 1,8 | | |
| En α d'une insaturation: | | En α d'une insaturation: | | En α d'une insaturation: | |
| CH ₃ -C=C | 1,6 | CH ₂ -C=C | 2,1-2,3 | CH-C=C | 2,5 |
| CH ₃ -CO-OR | 2,0 | CH ₂ -C=C | 2,6 | CH-C=N | 2,7 |
| CH ₃ -CO-OH | 2,1 | CH ₂ -CO-OR | 2,2 | CH-CO-OH | 2,6 |
| CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂) | 2-2,1 | CH ₂ -CO-OH | 2,35 | CH-CO-R | 2,5-2,7 |
| CH ₃ -C-C-C-O | | CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂) | 2,1-2,2 | CH-Ar | 3,0 |
| CH ₃ -CO-R | 2,0 | CH ₂ -C-C-C-O | | CH-CO-Ar | 3,3 |
| CH ₃ -Ar | 2,1-2,2 | CH ₂ -CO-R | 2,4 | | |
| CH ₃ -CO-Ar | 2,3-2,4 | CH ₂ -Ar | 2,4 | | |
| | 2,6 | CH ₂ -CO-Ar | 2,7 | | |
| | | | 2,9 | | |
| Lié à un hétéroatome | | Lié à un hétéroatome | | Lié à un hétéroatome | |
| CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂) | 2,1-2,3 | CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂) | 2,5 | CH-NH ₂ (ou NR ₂) | 2,9 |
| CH ₃ -NH-COR | 2,8-2,9 | CH ₂ -NH-COR | 3,3 | CH-NH-COR | 3,8-4,1 |
| CH ₃ -OR | 3,3 | CH ₂ -OR | 3,4 | CH-OR | 3,7 |
| CH ₃ -OH | 3,4 | CH ₂ -OH | 3,6 | CH-OH | 3,9 |
| CH ₃ -OCOR | 3,7 | CH ₂ -OCOR | 4,2 | CH-OCOR | 4,8-5,1 |
| CH ₃ -OAr | 3,8 | CH ₂ -OAr | 4,0 | CH-OAr | 4,0 |
| CH ₃ -NO ₂ | 4,3 | CH ₂ -NO ₂ | 4,4 | CH-NO ₂ | 4,5-4,7 |
| Protons liés à un C insaturé: | | Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration. | | | |
| -C=CH | 1,8-3,1 | OH | | NH | |
| -C=CH- | 4,5-6,0 | Alcool (ROH) : 0,7-5,5 | | Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) : 0,6-5,0 | |
| ArH | 6,2-8,2 | Phénol (ArOH) : 4,5-7,1 | | Amines aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7 | |
| | (benzène : 7,27) | Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-) : 6,0-8,5 | | | |
| RCH=O | 9,5-10,0 | Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5 | | | |
| ArCH=O | 9,7-10,5 | | | | |

