

Année universitaire 2008-2009, Licence de Chimie
Epreuve: Symétrie et Spectroscopie (partie RMN) – 5 Juin 2009
Responsables : B. BECHINGER, V. HEITZ, R. LOUIS

Rappel : le numéro d'anonymat est obligatoire.

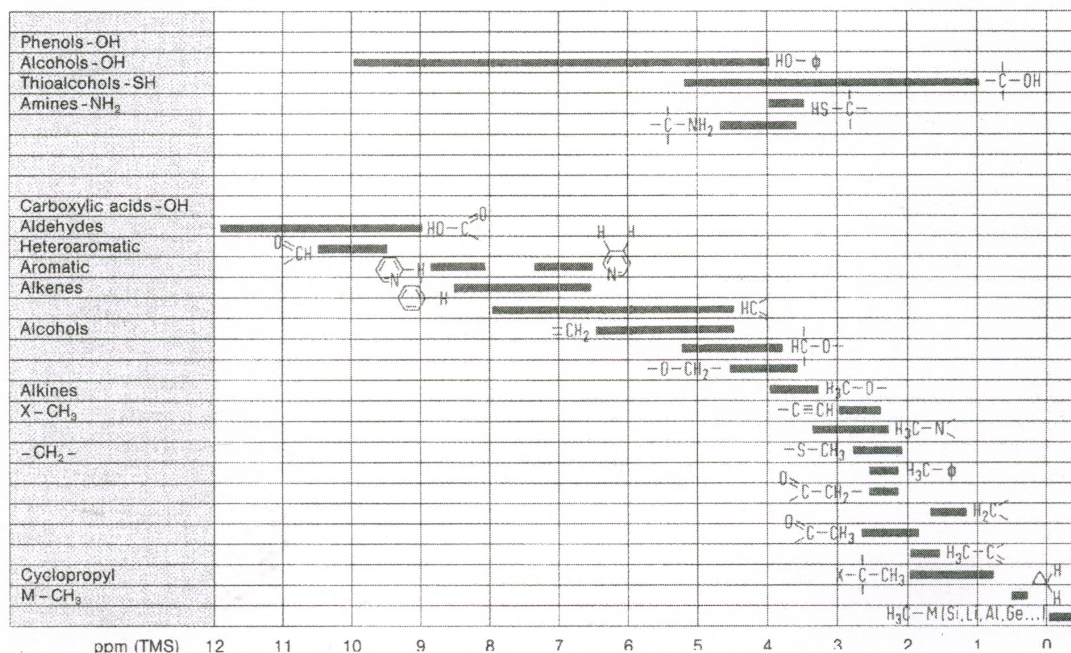
Durée de l'épreuve : en totale 1 h 30. Nombre de pages d'énoncé RMN: 2 pages, recto-verso.

Aucun document supplémentaire autorisé. Calculatrice autorisée.

Spectroscopie RMN

- Expliquez brièvement le fondement physique du couplage spin-spin (modèle de Dirac).
 - Représentez schématiquement le spectre ^1H du 1-nitropropane. Identifiez les noyaux qui montrent un couplage vicinal et expliquez l'allure des signaux.
 - Identifiez les ^1H soumis au déblindage et au blindage les plus forts. Expliquez.
- Expliquez comment naît la deuxième dimension dans un spectre RMN bidimensionnel. Quels sont les avantages de la spectroscopie multidimensionnelle ? Donner un exemple pour un type de spectre en deux dimensions et indiquez quel type d'information on peut obtenir de ce spectre.

^1H Chemical Shifts in Organic Compounds



UNIVERSITE DE STRASBOURG
Faculté de Chimie

Licence ès sciences, 3^{ème} année, mention chimie

5 juin 2009 (2^{ème} session d'examens du 5^{ème} semestre).

Symétrie moléculaire et spectroscopie.

Durée 45 minutes. Tous documents autorisés.

Il sera tenu compte de la présentation.

Il sera tenu compte de la précision, de la rigueur et de la concision des réponses.

La structure du composé polynucléaire antiferromagnétique $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$ déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal est représentée sur la figure 1.

Chaque atome de cuivre (II) est lié à l'atome μ_4 -oxygène, à trois atomes μ_2 -chlore et à un atome donneur du ligand L [L = O de $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, N de la pyridine ou N de NH_3].

1°/ Quels sont les éléments de symétrie de ce composé ? [faire un (ou des) schéma (s) précis].

2°/ Quelles sont les opérations de symétrie générées par ces éléments de symétrie ?

3°/ Quel est le groupe de symétrie de ce composé ?

4°/ Déterminer la représentation réductible Γ_{3n} .

5°/ Réduire la représentation Γ_{3n} en fonction des représentations irréductibles Γ_j du groupe de symétrie.

6°/ Donner les expressions de $\Gamma_{\text{translations}}$, $\Gamma_{\text{rotations}}$ et $\Gamma_{\text{vibrations}}$ en fonction des représentations irréductibles Γ_j du groupe de symétrie.

7°/ Combien ce composé présente-t-il de modes normaux de vibration ? A quels représentations irréductibles Γ_j du groupe de symétrie sont ils liés ? Combien existe-t-il de fréquences fondamentales ? Combien y a-t-il de dégénérescences ?

8°/ Quelles sont les fréquences fondamentales que l'on observe sur un spectre IR de ce composé et pourquoi ? Quelle est la condition pour qu'une fréquence soit « active en IR » ?

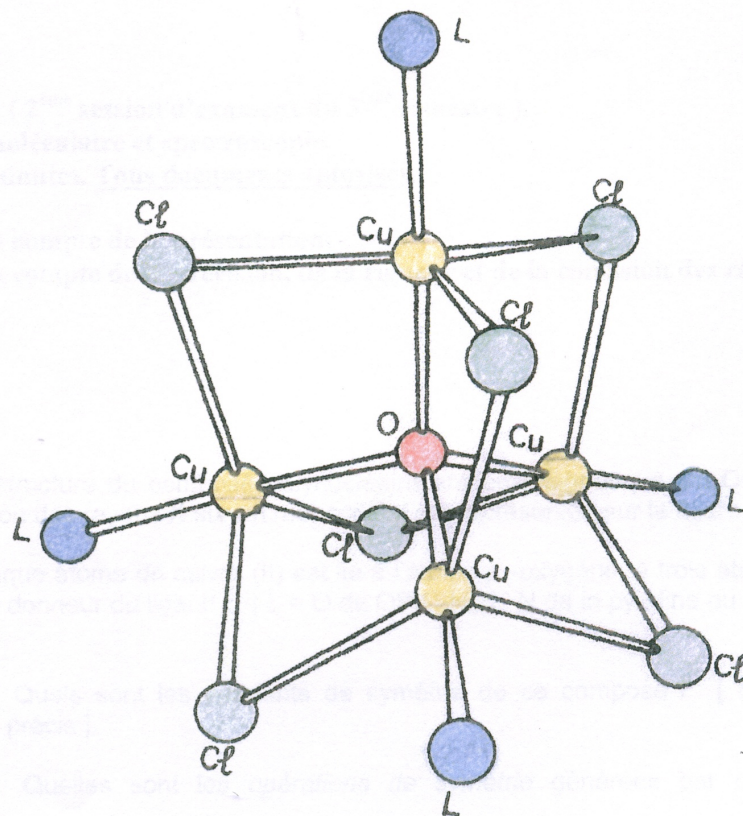


Figure 1

Structure radiocristallographique du composé $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$
 [L = O de $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, N de la pyridine ou N de NH_3].