

UE5 C : Sciences Analytiques – Techniques spectrales



Pr. A. TFAYLI

Enseignements dirigés

Pr. C. LAUGEL, Dr. I. LE POTIER, Dr. D. LIBONG, Dr. R. MICHAEL-JUBELI, Dr. S. TFAILI, Dr. T. TRAN MAIGNAN, Dr. J. ZHOU

Stratégies analytiques pour l'analyse structurale

Complémentarité des techniques IR, RMN et SM :

- **RMN**
 - Identification structurale
 - Coûteux, mise en solution
 - Dossier AMM (développement)
- **IR**
 - Confirmation structurale d'une fonction chimique après la synthèse
 - Méthode de routine (rapide, pas de préparation d'échantillon, non destructrice, peu coûteux)
 - Ph Eur (identification)
- **SM**
 - Identification structurale
 - Méthode sensible mais destructrice

Pour Chaque molécule

1/ A l'aide de la formule calculez le nombre d'insaturation.

Pour une molécule donnée $C_nH_pX_cN_d$ la formule est la suivante :

$$i = \frac{(2.n + 2) - (p + c - d)}{2}$$

Avec X = halogène, N = azote, H = hydrogène, C = carbone.

A l'aide des spectres Infra Rouge, RMN et Spectrométrie de Masse, donnez la structure du composé d'intérêt.

2/ Analyse du spectre de RMN.

Remplissez le tableau ci-dessous et proposez une structure.

δ ppm	Multiplicité	Intensité	H voisins	Attribution

3/ Analyse du spectre infrarouge.

Attribuez les différentes fonctions et vibrations des liaisons correspondant aux bandes caractéristiques (indiquées en-dessous des spectres) de la molécule d'intérêt.

4/Analyse du spectre de Masse obtenu par impact électronique.

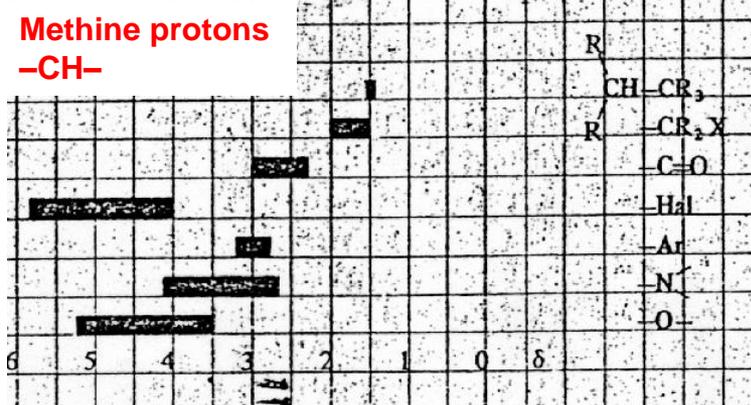
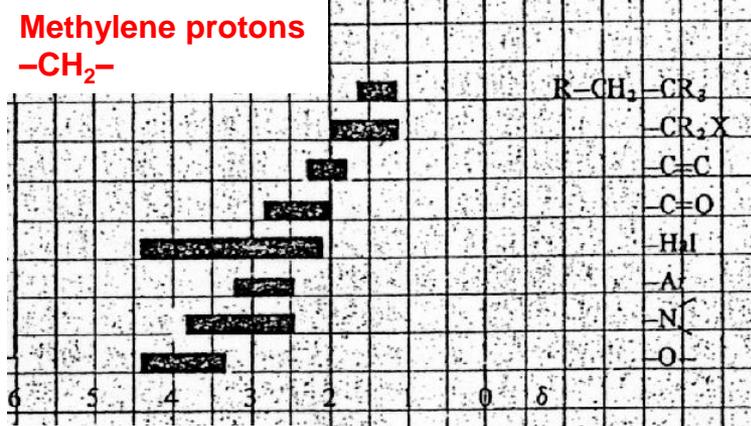
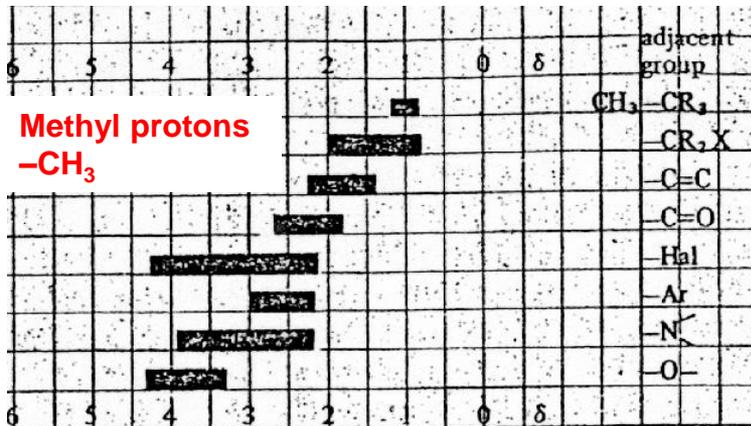
Donnez le rapport m/z de l'ion moléculaire et sa structure.

Donnez la nature des fragmentations et les structures des ions fils dont le rapport m/z est marqué sur les spectres ainsi que la structure des fragments couramment perdus.

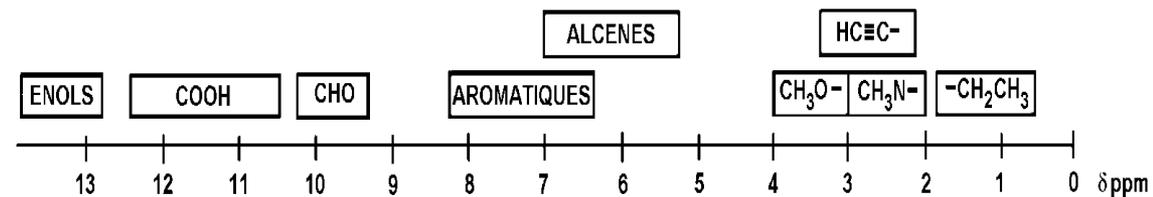
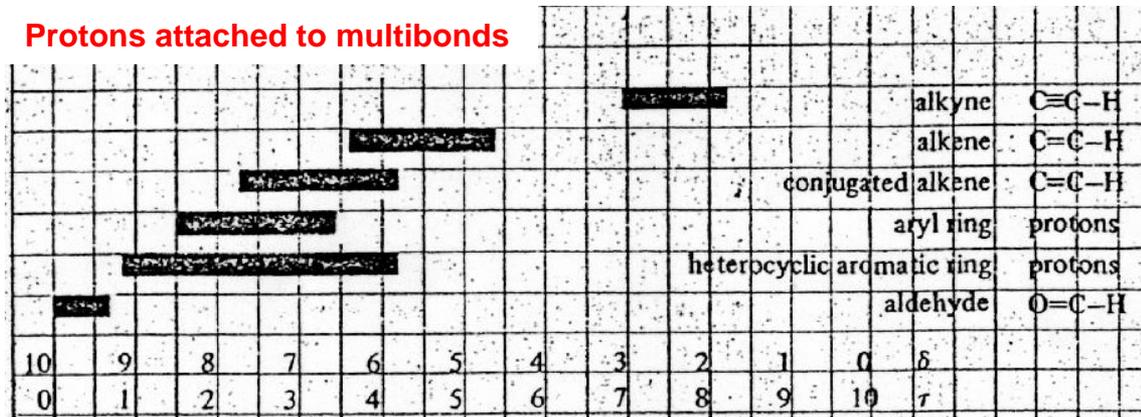
Donnez la structure du composé d'intérêt

Séance 1

Table RMN (I)



Protons attached to multibonds



Key

- R = alkyl or H
- Hal = F, Cl, Br or I
- Ar = aromatic ring
- X = electron-withdrawing atom or group

Table RMN (II)

		δ	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
OH	Carboxylic acids						12.5-11.5													
	Sulfonic acids						11.5-10.5													
	Phenols											7.5-6.5								
	Phenols (intramolecular H bond)						12.5-10.5													
	Alcohols													5.5-4.5						
	Enols (cyclic α-diketones)												7.5-6.5							
	Enols (β-diketones)		16.5-15.5																	
	Enols (β-ketoesters)									10.5-9.5										
	Water ^b													5.0		3.3	2.5			
	Oximes						12.5-11.5													
NH ₂ and NHR	Alkyl and cyclic amines																3.5-2.5			
	Aryl amines																5.5-4.5			
	Amides											8.5-7.5								
	Urethanes												7.5-6.5							
	Amines in trifluoroacetic acid											8.5-7.5								
SH	Aliphatic mercaptans																	2.5-1.5		
	Thiophenols																4.5-3.5			

^a Solvent CDCl₃. Chemical shifts within a range are a function of concentration.

^b See Section 3.6.1.2.

COMPOSES HOMOCYCLIQUES AROMATIQUES

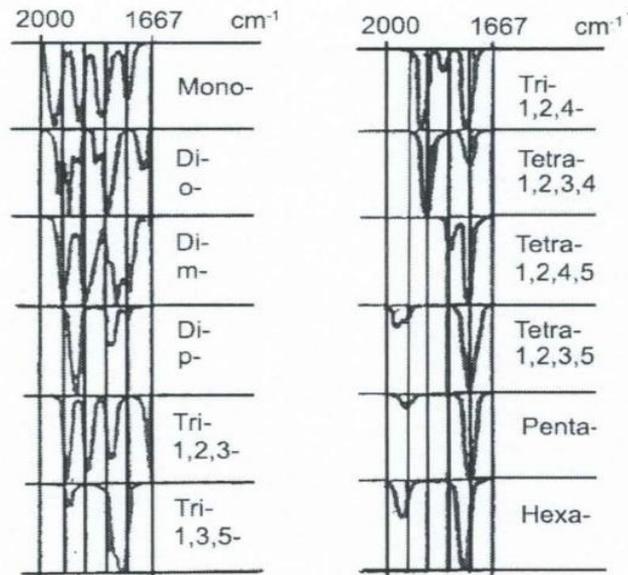
Valence

C-H	3080-3030	m à f
C=C	1625-1575	v
	1590-1575	v
	1525-1475	v
	1465-1440	v

Déformation C-H hors du plan

monosubstitution		770-730	F
5 atomes H adjacents		710-690	F
Disubstitution en 1:2		770-735	F
4 H adjacents			
disubst. 1:3	1 H	900-860	m
	3 H	810-750	F
	3 H	720-685	m
subst. 1:4 et 1:2:3:4		860-800	F
trisubstit. 1:2:3	(3 H)	800-770	F
	(3 H)	720-685	m
trisubstit. 1:2:4	(2 H)	860-800	F
	(1 H)	900-860	m
trisubstit. 1:3:5	(1H)	900-860	m
	(1 H)	865-810	F
	(1 H)	730-675	F
subst. 1:2:3:5, 1:2:4:5			
et 1:2:3:4:5		900-860	m

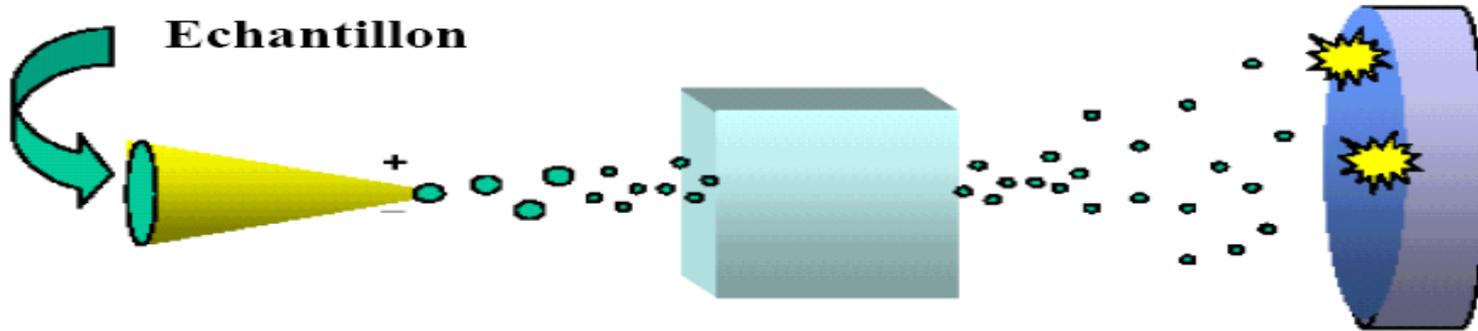
Dans la région de 2000 à 1600 cm^{-1} , on peut observer des harmoniques ou des bandes de combinaison. Leur nombre et leur position et leur intensité relative dépend du type de substitution. Généralement de faible intensité, elles peuvent servir de confirmation de la substitution, mais on doit opérer en solution concentrée et en l'absence d'autres absorptions gênantes dans cette zone.



**Mécanismes de fragmentation
en ionisation électronique (IE)**

principe général

Principe général



SOURCE

Ionisation de l'échantillon
Passage en phase gazeuse

ANALYSEUR

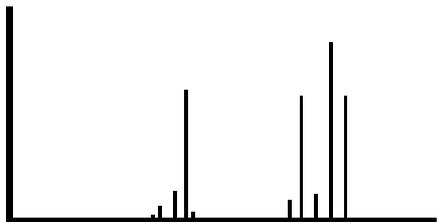
Tri des ions m/z
en formation

DETECTEUR

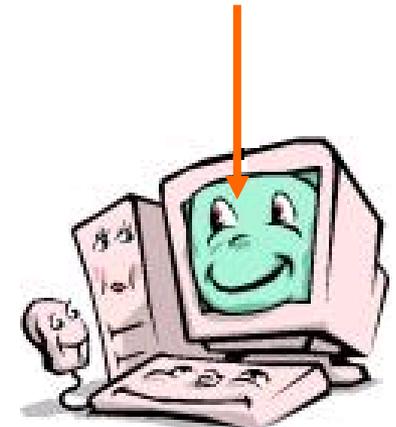
Comptage des ions

SPECTRE DE MASSE

nombre d'ions



Traitement du signal et
visualisation du spectre



ENREGISTREUR

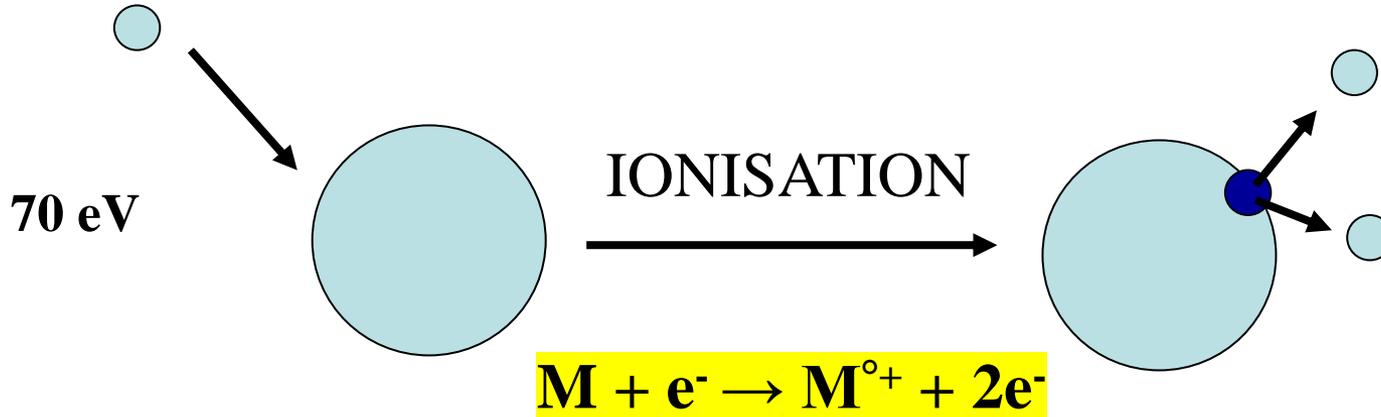
Carte d'identité

m/z

Modes d'ionisation adaptés aux molécules volatiles

Impact Électronique IE

Principe:



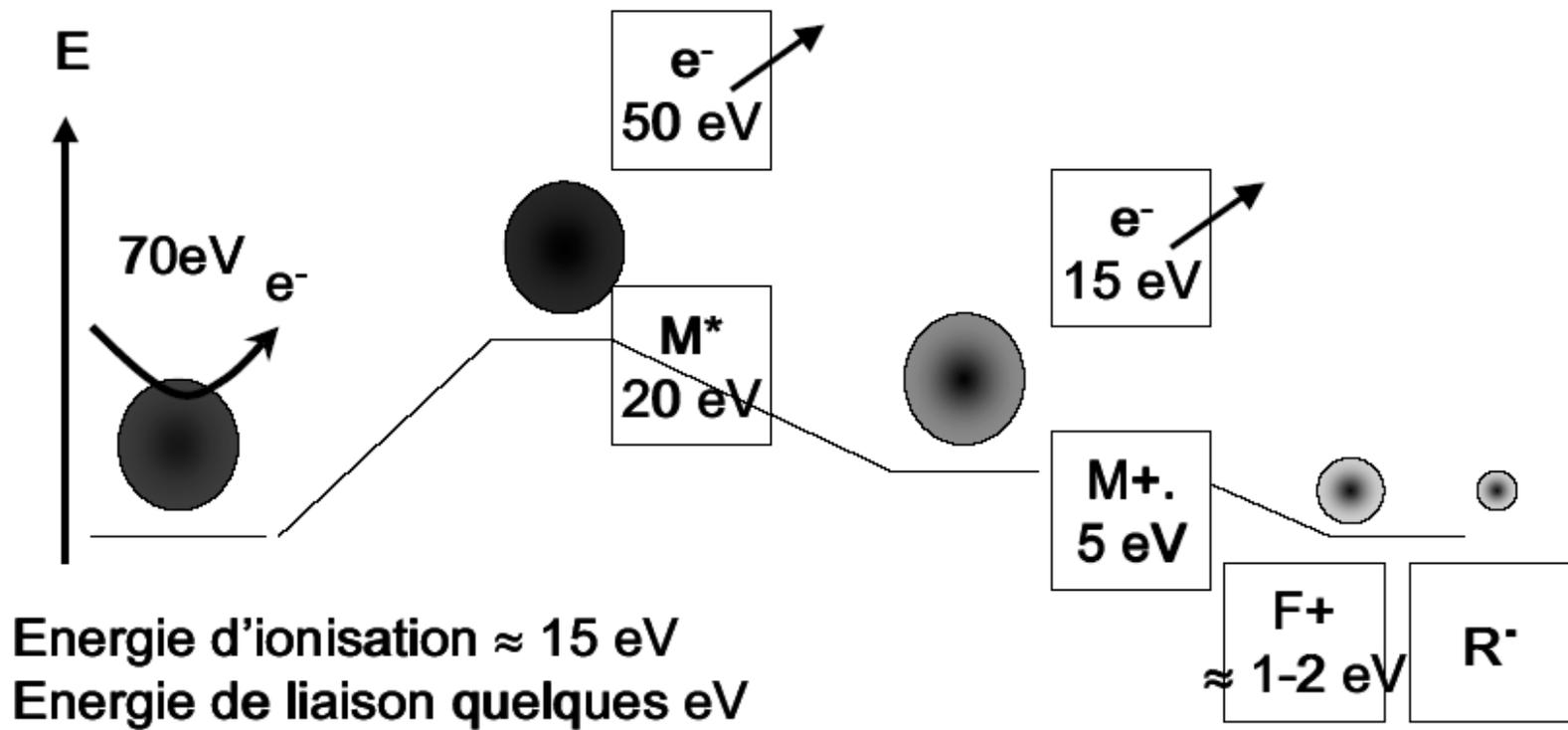
IE entraîne l'augmentation de l'énergie interne de la molécule et la fragmentation: mode d'ionisation très énergétique

⇒ Arrachement d'un électron



- Sensible: rendement d'ionisation 1/1000
- Information structurale
- Pic moléculaire, absent ou en faible quantité

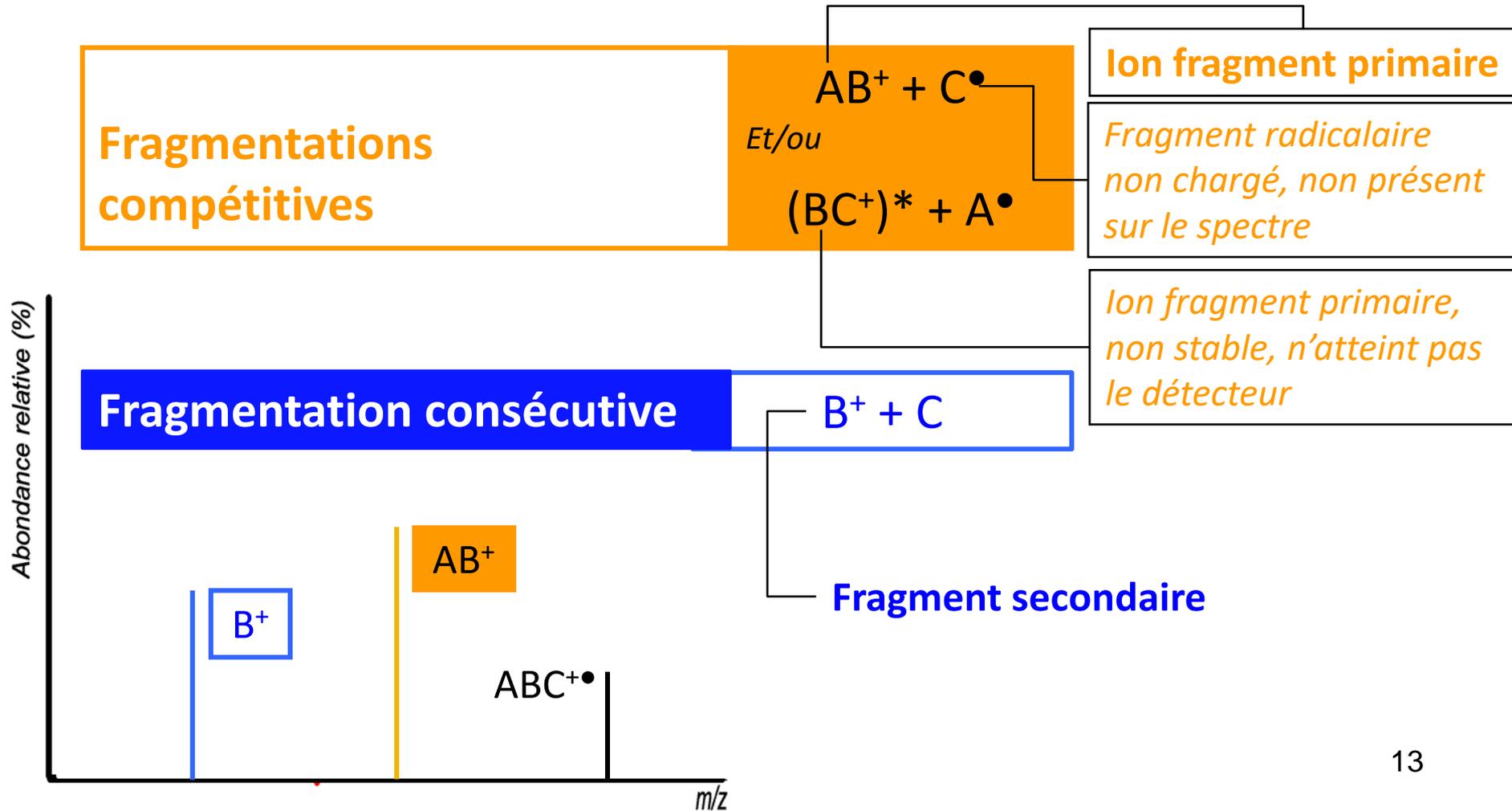
Principe de la fragmentation



Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

- $ABC + e^- (70 \text{ eV}) \longrightarrow ABC^{+\bullet} + 2e^-$ Ionisation simple



Interprétation des spectres de masse en impact électronique

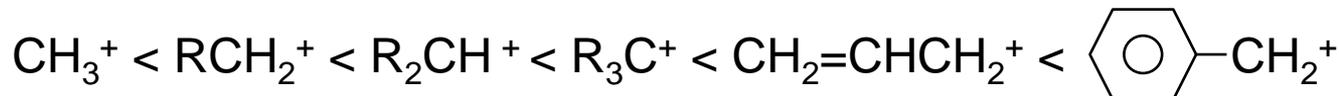
- **Ions moléculaires les plus stables:**

- Cétone > amine > ester > éther > acide carboxylique ~ aldéhyde ~ amide ~ halogénure
- Composé aromatique > alcène conjugué > composé cyclique > sulfure organique > alcane linéaire court

- **Formation de l'ion moléculaire**

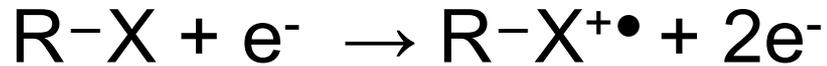
		Ion moléculaire
Alcool	$\text{R-CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H}$	$\text{R-CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H}^{\bullet+}$
Cétone	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O-R}'$	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O}^{\bullet+}\text{-R}'$
Aldéhyde	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O-H}$	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O}^{\bullet+}\text{-H}$
Acide carboxylique	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O-OH}$	$\text{R-}\overline{\text{C}}\text{O}^{\bullet+}\text{-OH}$
Amine	$\text{R-}\overline{\text{N}}\text{H-R}'$	$\text{R-}\overline{\text{N}}\text{H}^{\bullet+}\text{-R}'$

- **Ordre croissant de stabilité des cations**



I-Composés de type R-X (X=halogène, O, N, NO₂)

=> L'ionisation se fait essentiellement sur l'hétéroatome le plus électronégatif

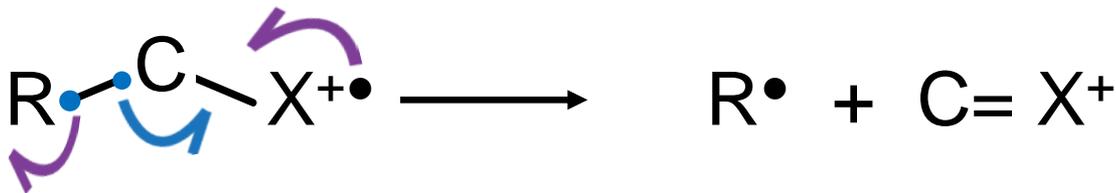


Fragmentation laire

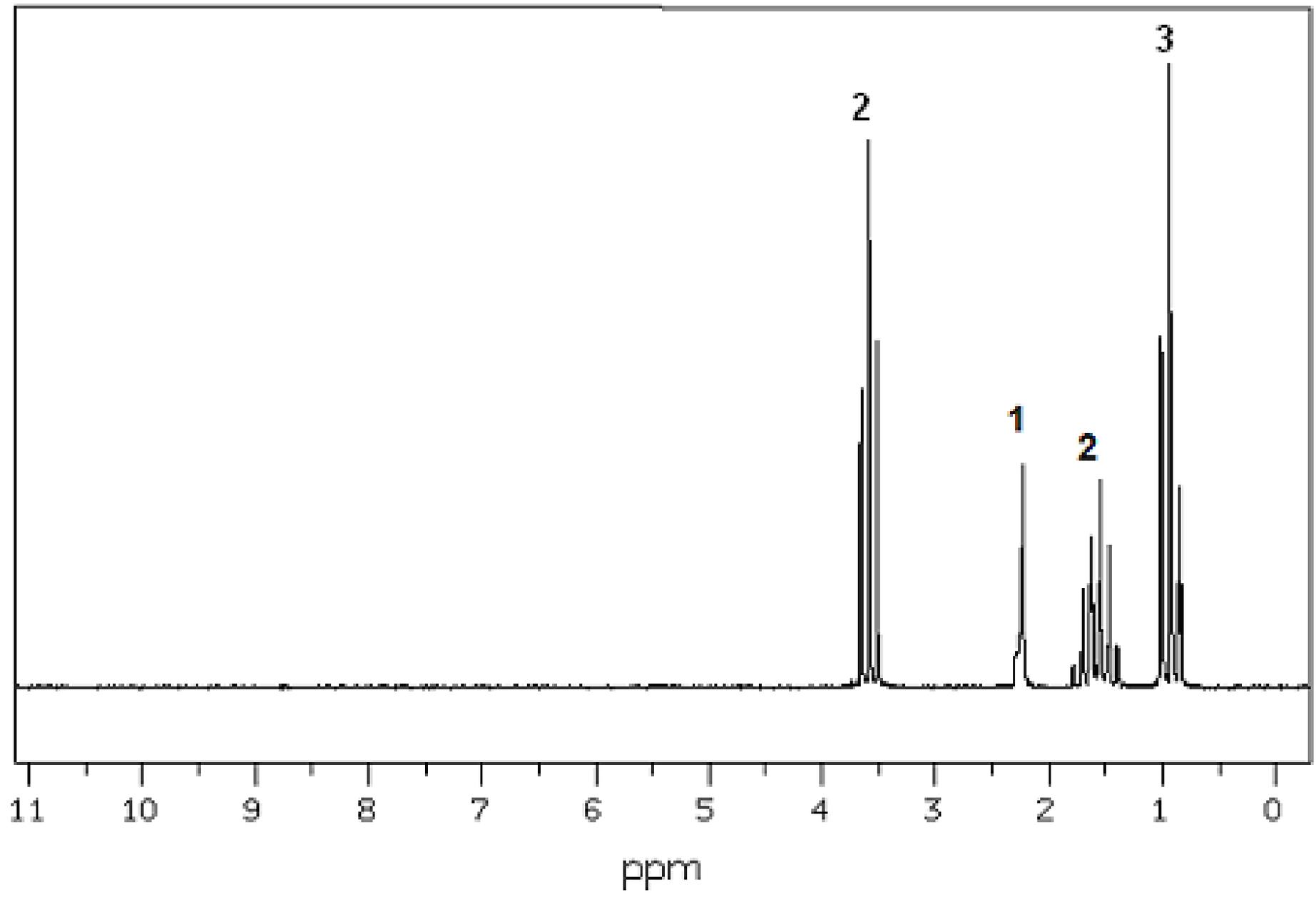
1-Coupe hétérolytique de la liaison R-X



2-Coupe homolytique de la liaison α

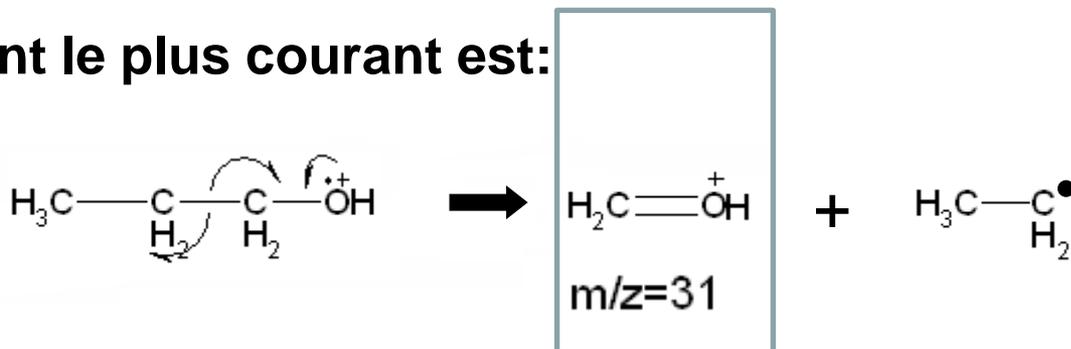


1/ C₃H₈O



Alcool

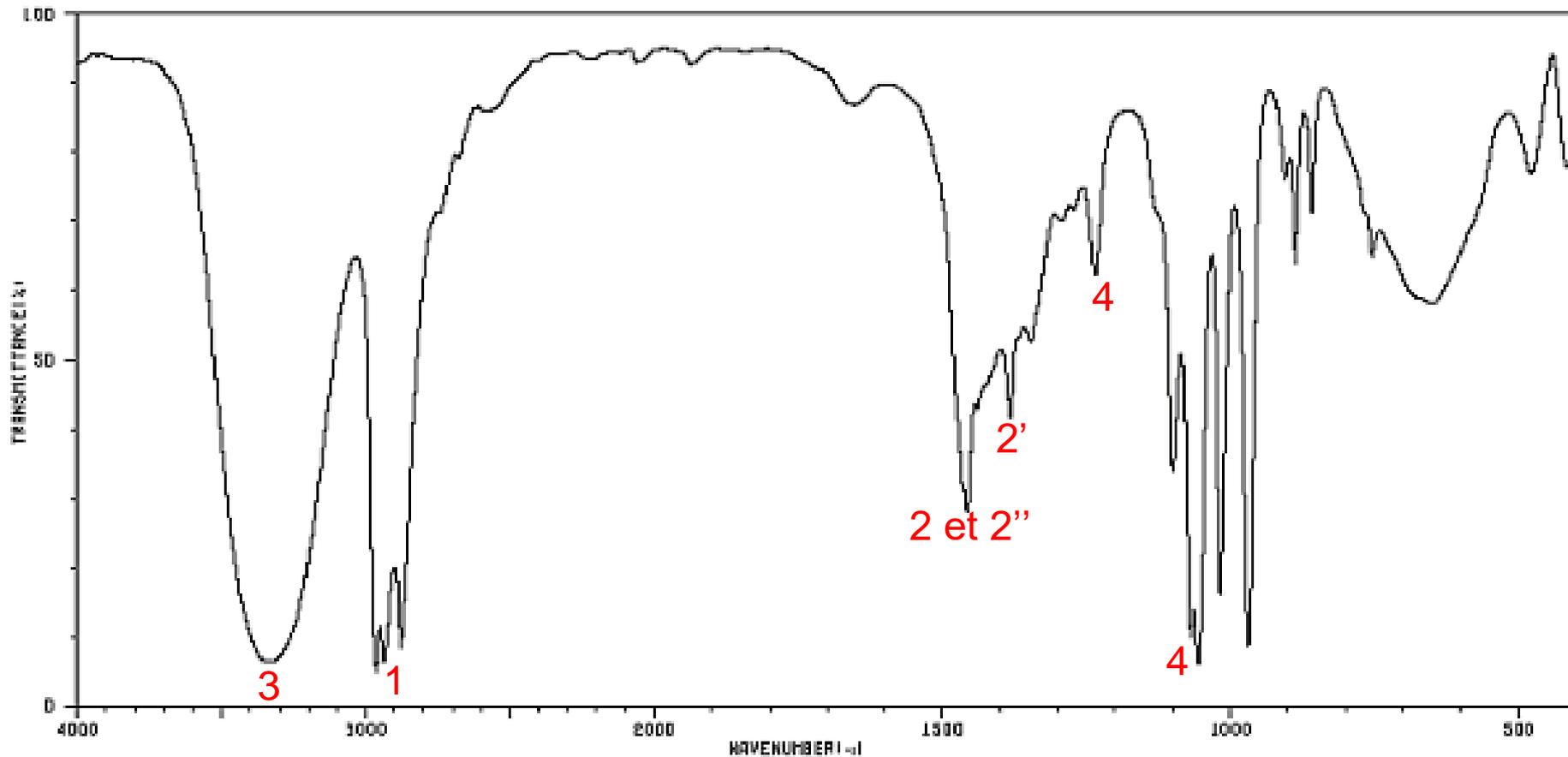
Le fragment le plus courant est:



Coupure homolytique de la liaison C-C en α

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Alcool I: R-CH ₂ -OH II: RR'-CH-OH III: RR'R''-C-OH	Coupure homolytique de la liaison C-C en α de l'oxygène	$^+\text{CH}_2\text{-OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ $^+\text{CHR}'\text{-OH}$ $^+\text{CR}'\text{R}''\text{-OH}$	<ul style="list-style-type: none"> ♦ 31 ♦ 45 si R' = CH₃ ou 59 si R' = CH₃-CH₂... ♦ 59 si R' = R'' = CH₃ ou 73 si R' = CH₃, R'' = CH₃-CH₂... 	R• R• R•
	Transfert d'hydrogène		M-18	H ₂ O

1/ C₃H₈O



1: 2975-2950
2885-2860

2940-2915
2870-2845

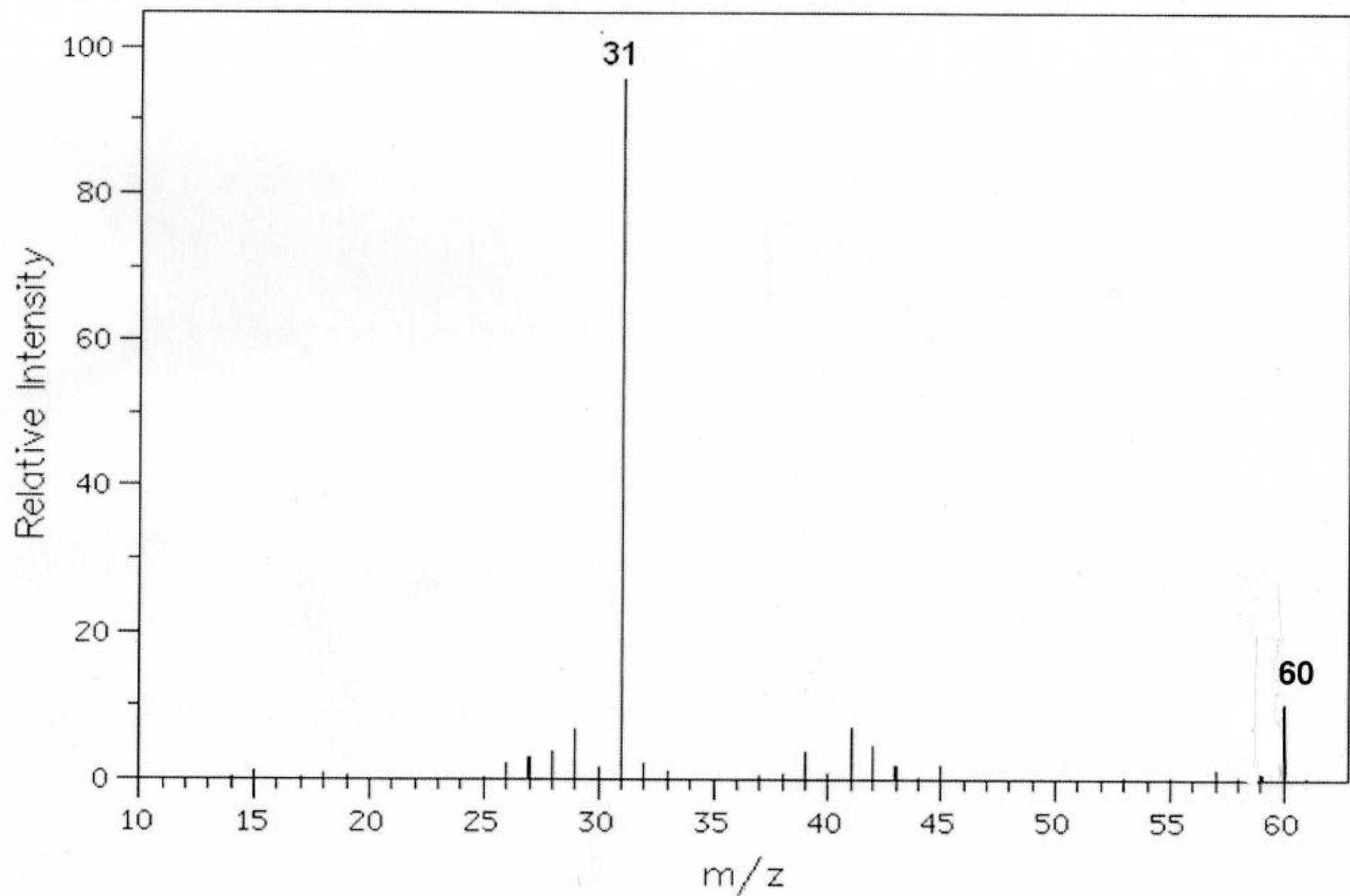
2: 1470-1435

2': 1385-1370
2'': 1480-1440

3: 3550-3450
3400-3230

4: 1075-1000
1350-1260

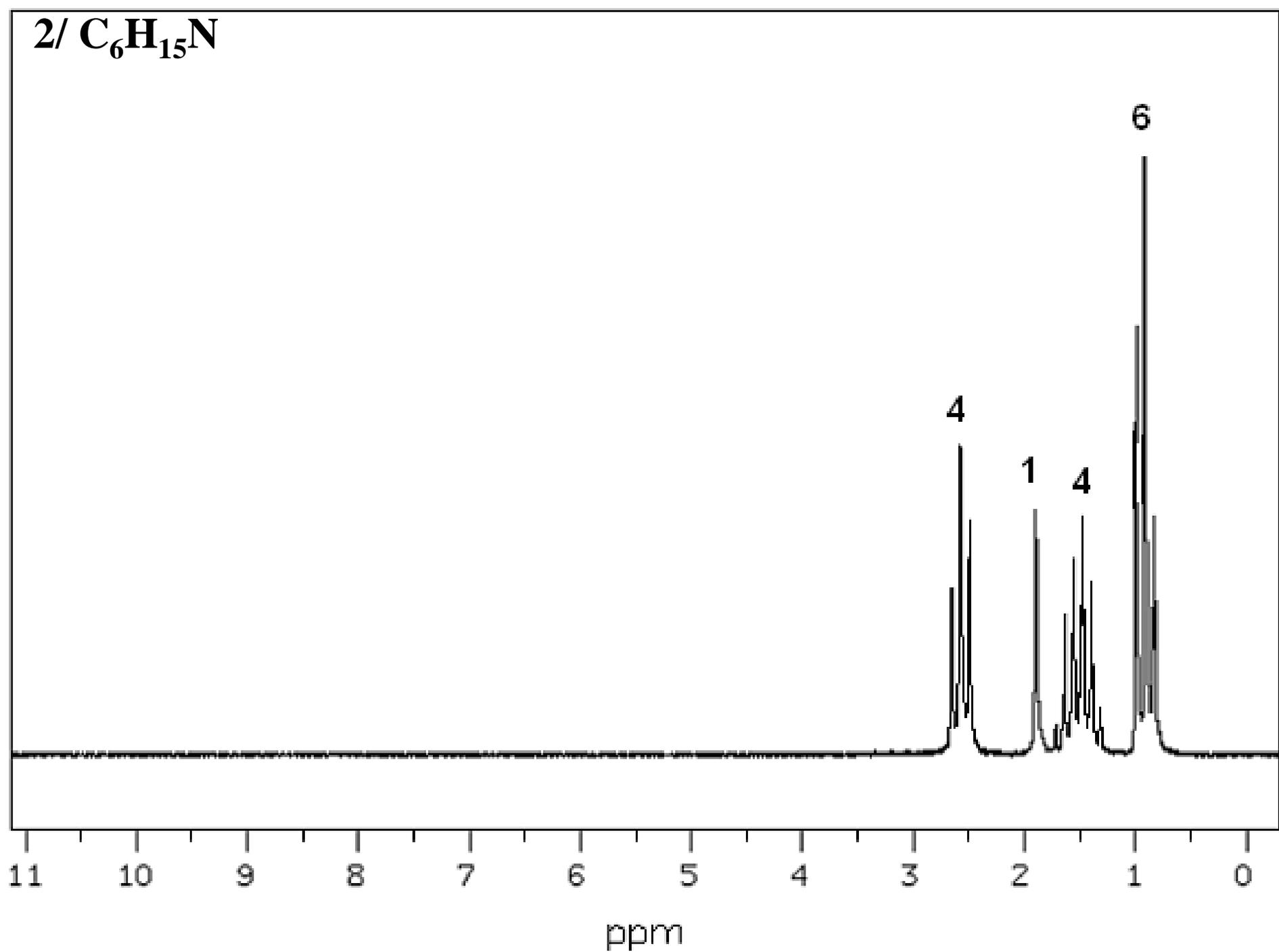
1/ C₃H₈O

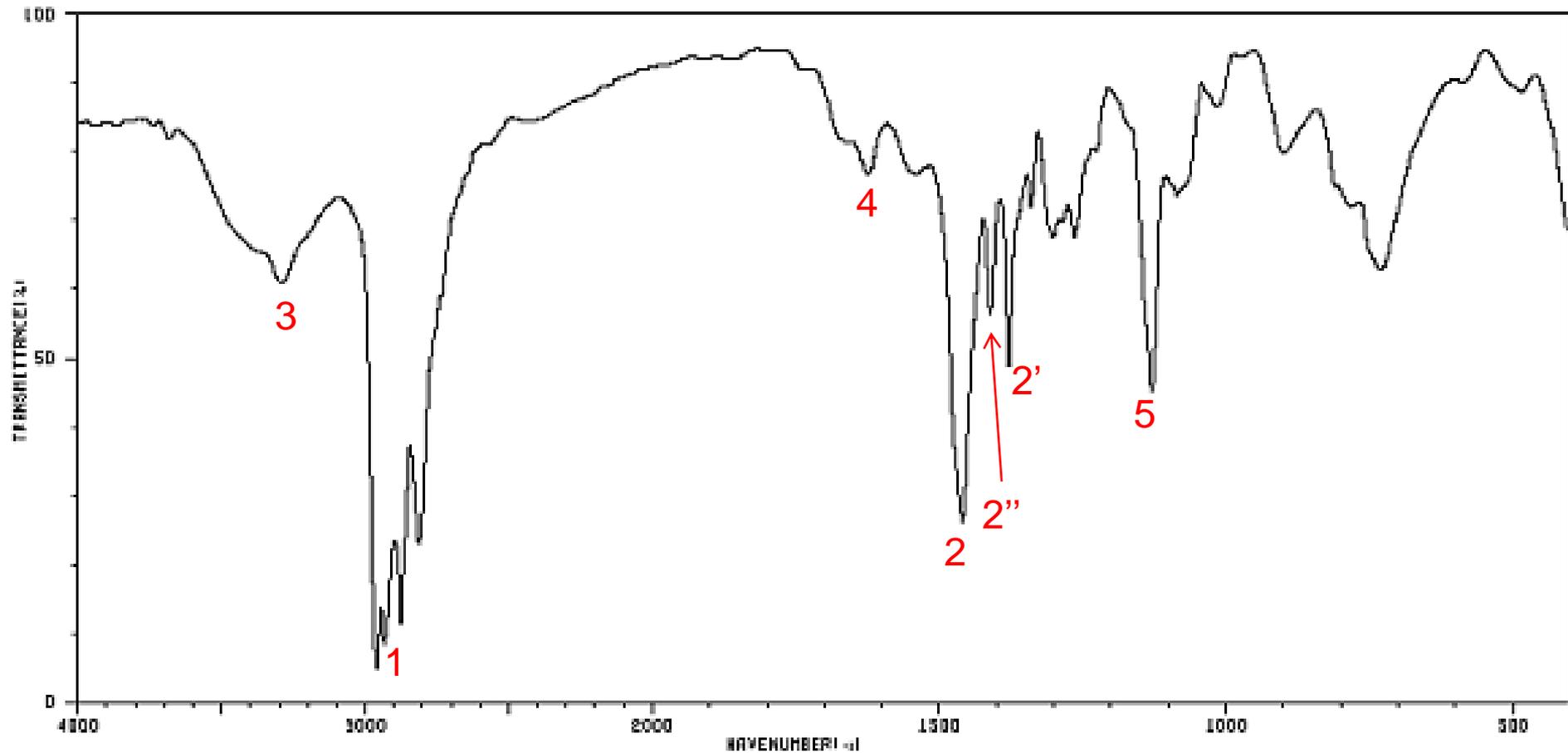


Amine I / II

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Amine $R-NH-CH_2-R'$	Coupure homolytique de la liaison C-C en α de l'azote	$R-NH=CH_2$	M-15 si $R'=CH_3$	$R'\cdot$
$R-NH-R'$	Coupure hétérolytique de la liaison C-N	R^+ ou R'^+	15 si $R'=CH_3$ ou si $R=CH_3...$	$H-N-R'$ ou $R-N-H$

2/ C₆H₁₅N





1: 2975-2950
2885-2860

2940-2915
2870-2845

2: 1470-1435

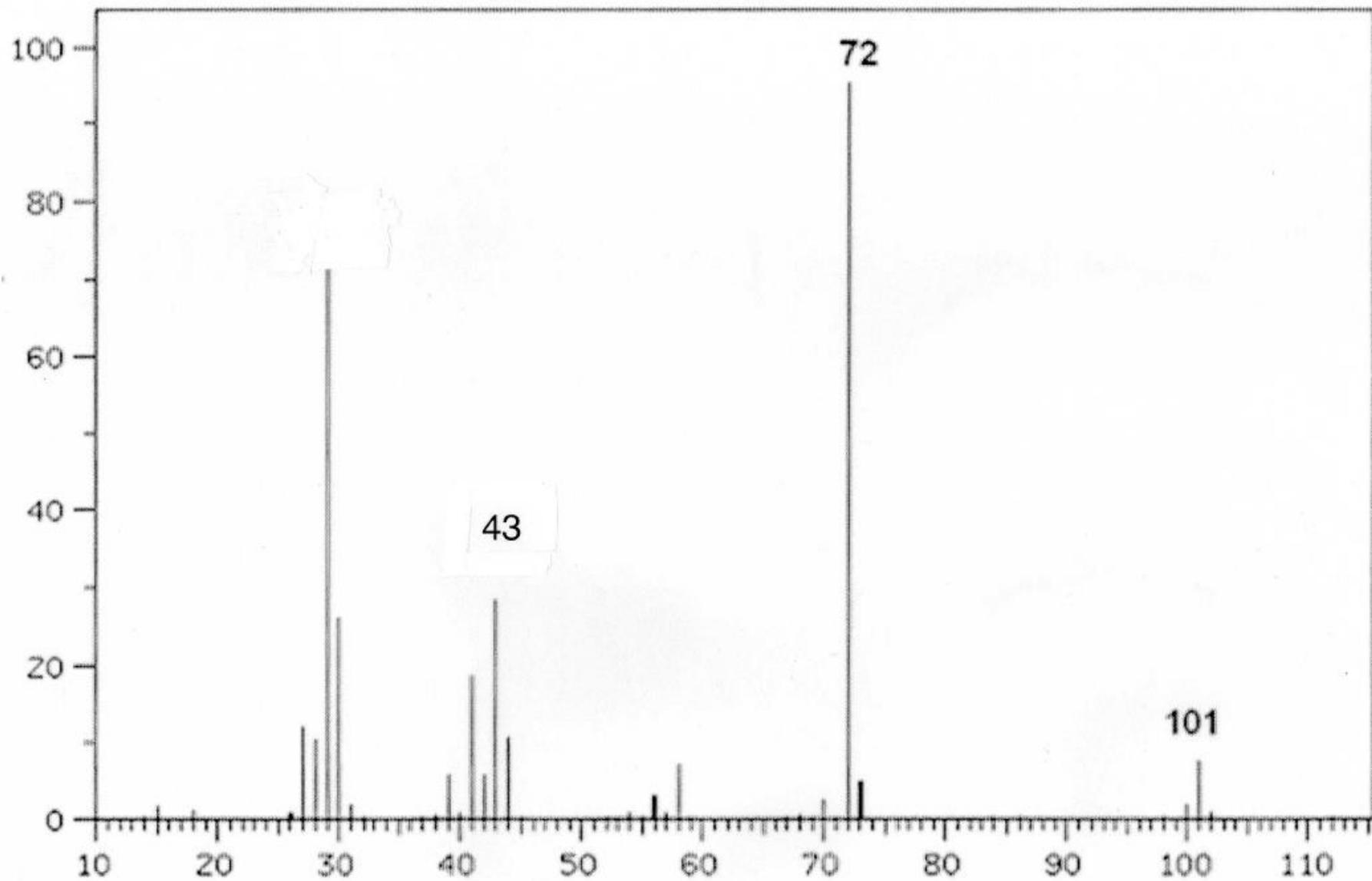
2': 1385-1370

2'': 1480-1440

3: 3500-3300
1 bande

4: 1650-1550

5: 1220-1020



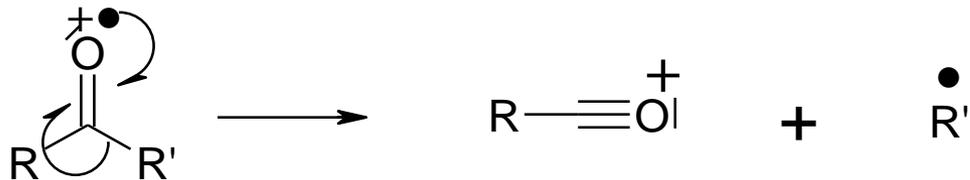
SEANCE 2

Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

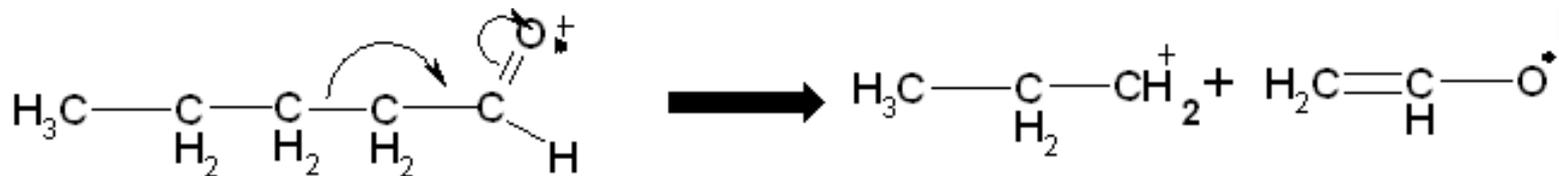
III- Composés carbonylés (fragmentations 1°)

Fragmentation de l'ion en α du carbonyle:



Formation de l'ion acylium qui élimine ensuite une molécule d'oxyde de carbone pour donner l'ion R^+

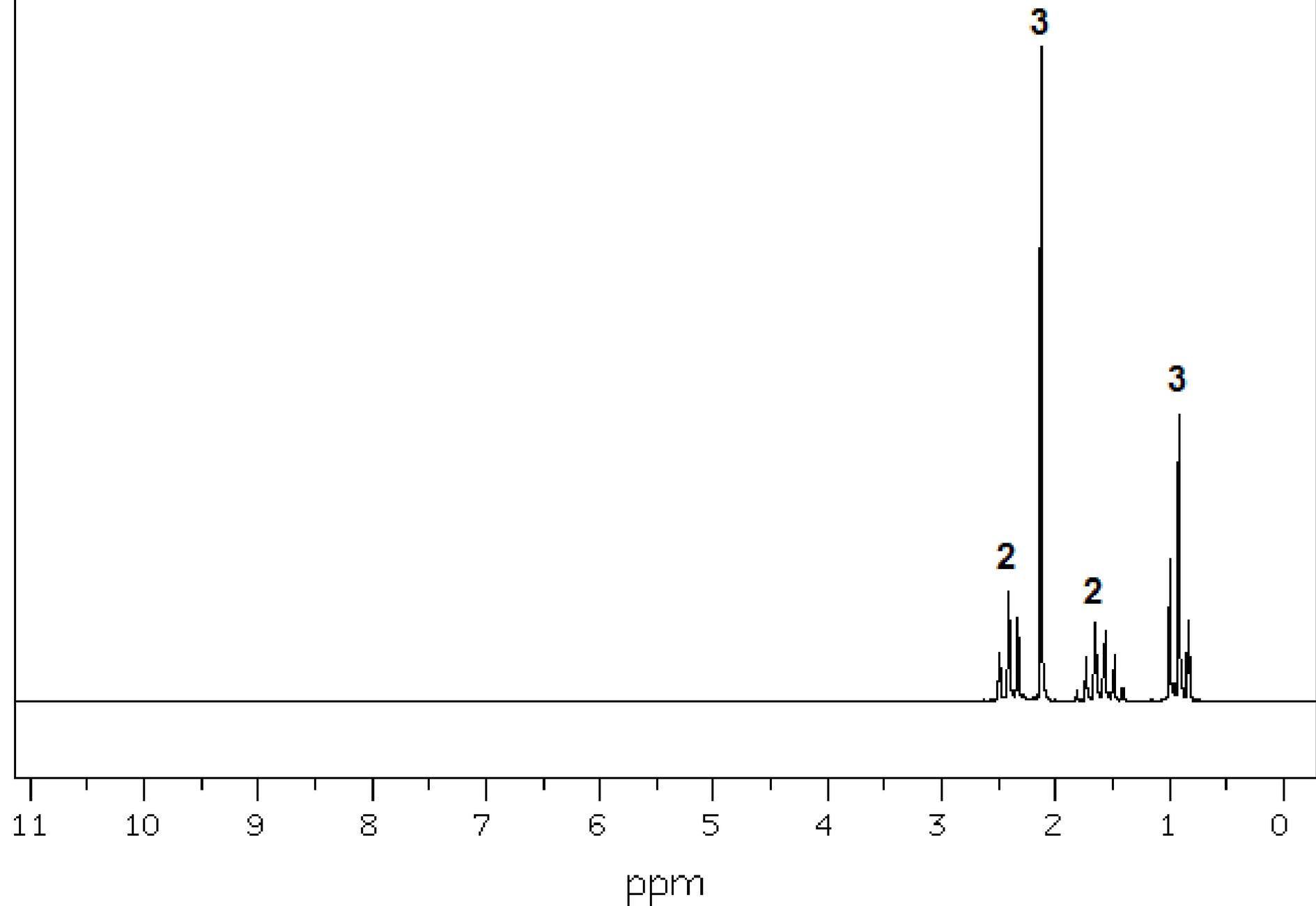
Fragmentation de l'ion en β du carbonyle



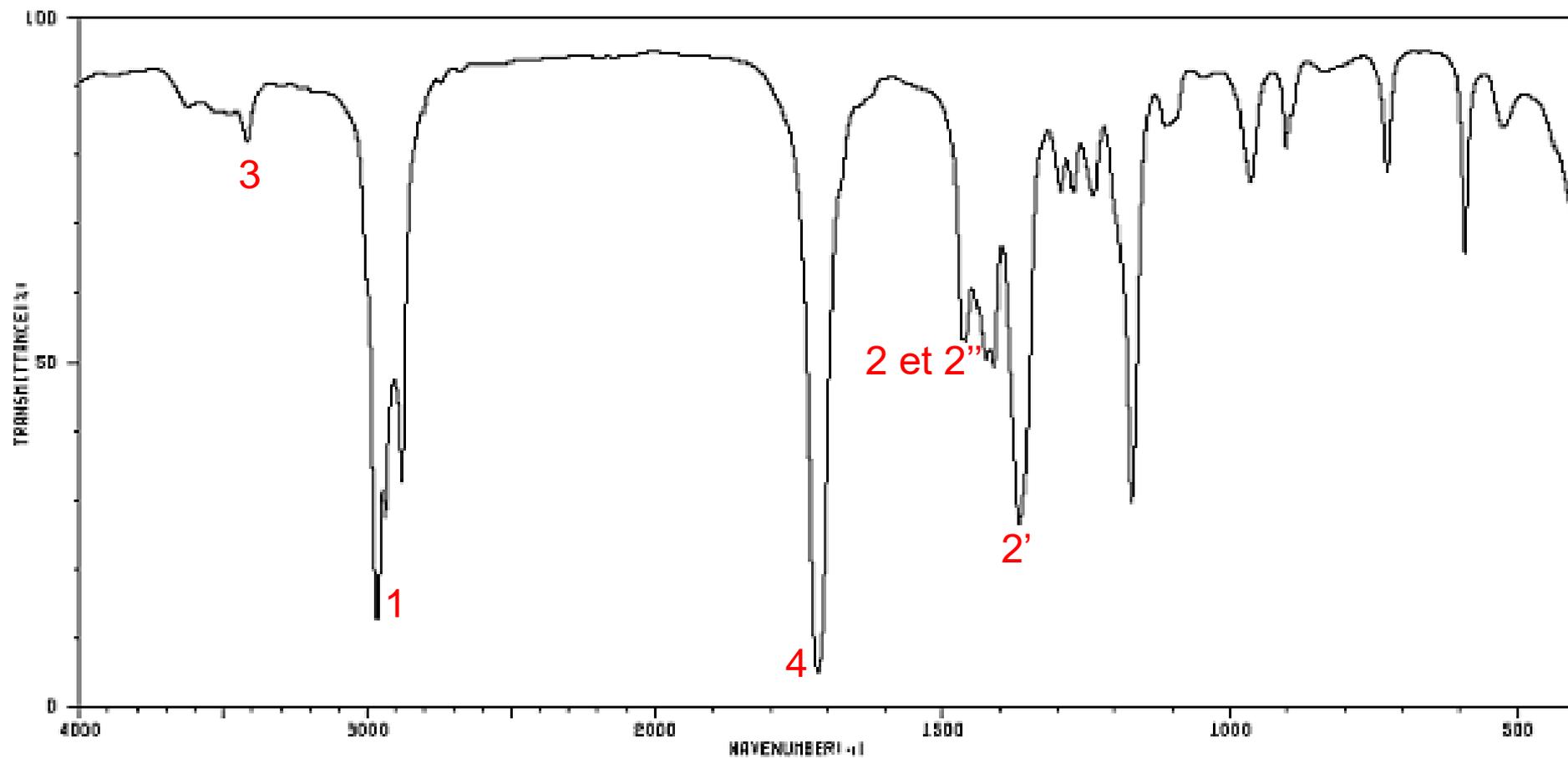
Cétone / aldéhyde

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Cétone R-CO-R'	C-C en α du carbonyle	R-C \equiv O ⁺ ou R'-C \equiv O ⁺ R ⁺ ou R' ⁺	M-15 si R' = CH ₃ ou si R = CH ₃ ... M-15-28 si R' = CH ₃ ou si R = CH ₃ ...	R' [•] ou R [•] C=O
R-CH ₂ -CO-R'	C-C en β du carbonyle	R ⁺	M-42-15 si R' = CH ₃	H ₂ C=CR'O [•]
Aldéhyde R-CO-H	C-C en α du carbonyle	O ⁺ \equiv CH	29	R [•]
	C-H en α du carbonyle	R-C \equiv O ⁺ R ⁺	M-1 M-1-28	H [•] C=O

3/ C₅H₁₀O



3/ C₅H₁₀O



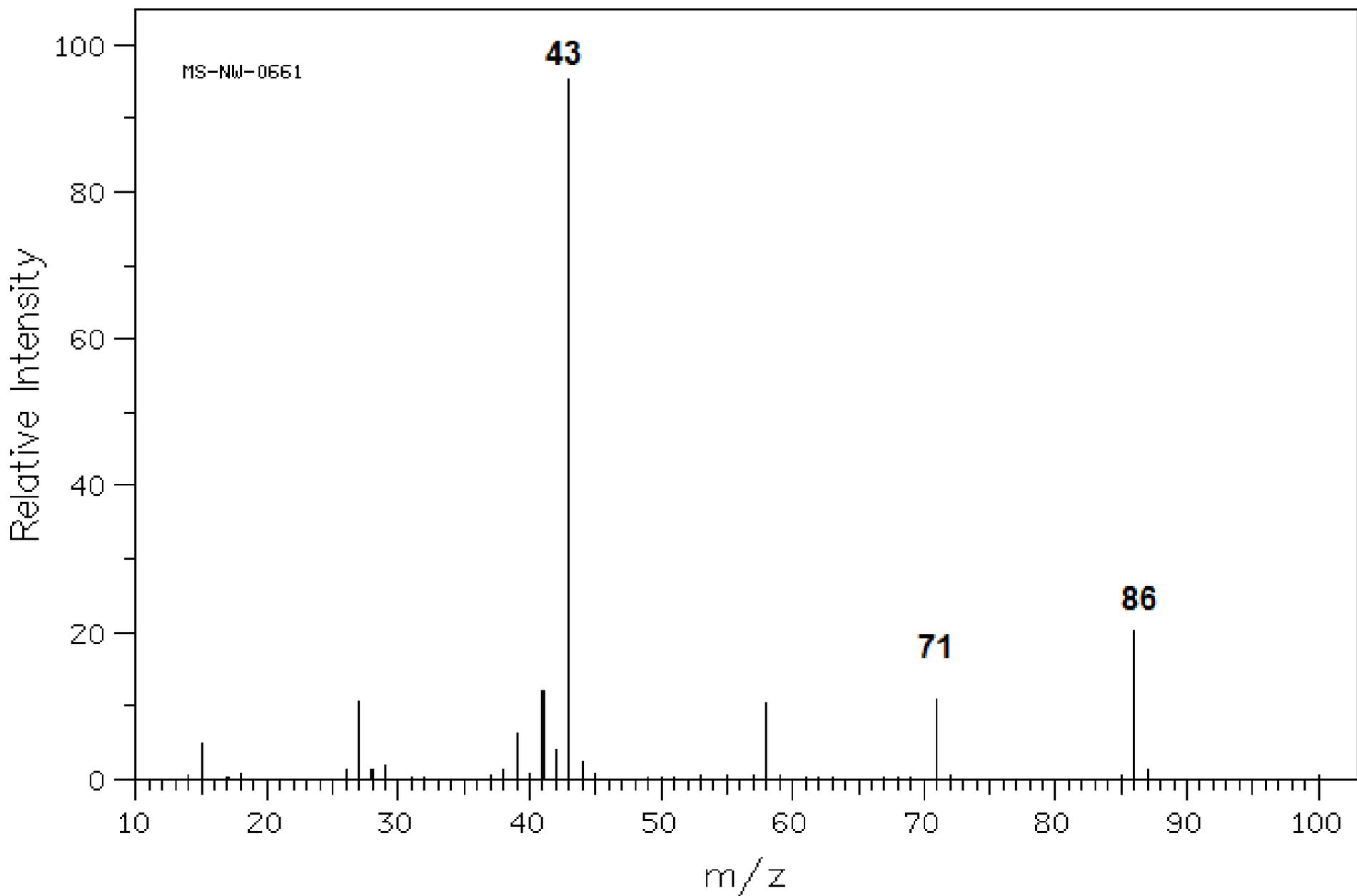
1: 2975-2950
2885-2860
2940-2915
2870-2845

2: 1470-1435
2': 1385-1370
2'': 1480-1440

3: 3400

4: 1725-1700

3/ C₅H₁₀O



Acide carboxylique

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Acide carboxylique R-CO-OH	C-C en α du carbonyle	R ⁺ O=C-OH	M-45 45	O=C-OH R•

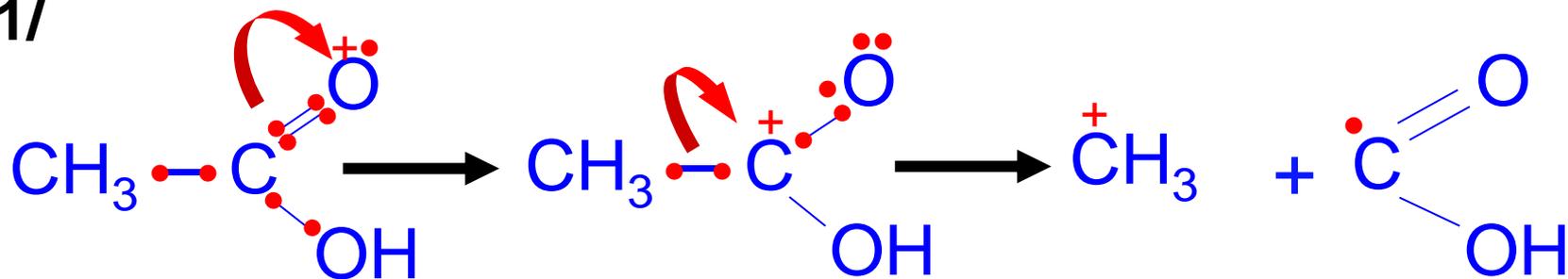
Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

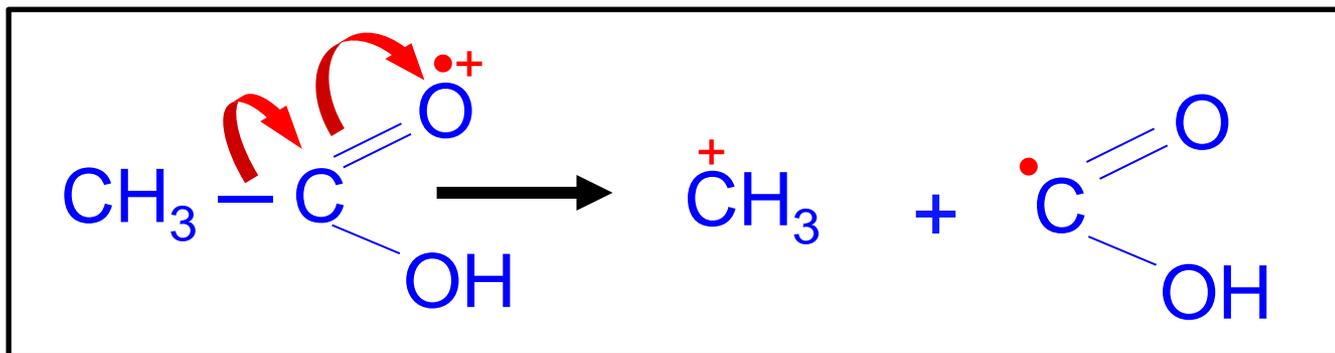
III- Composés carboxylés

Les acides fragmentation de la liaison en α du carboxyle

1/



Écriture raccourcie



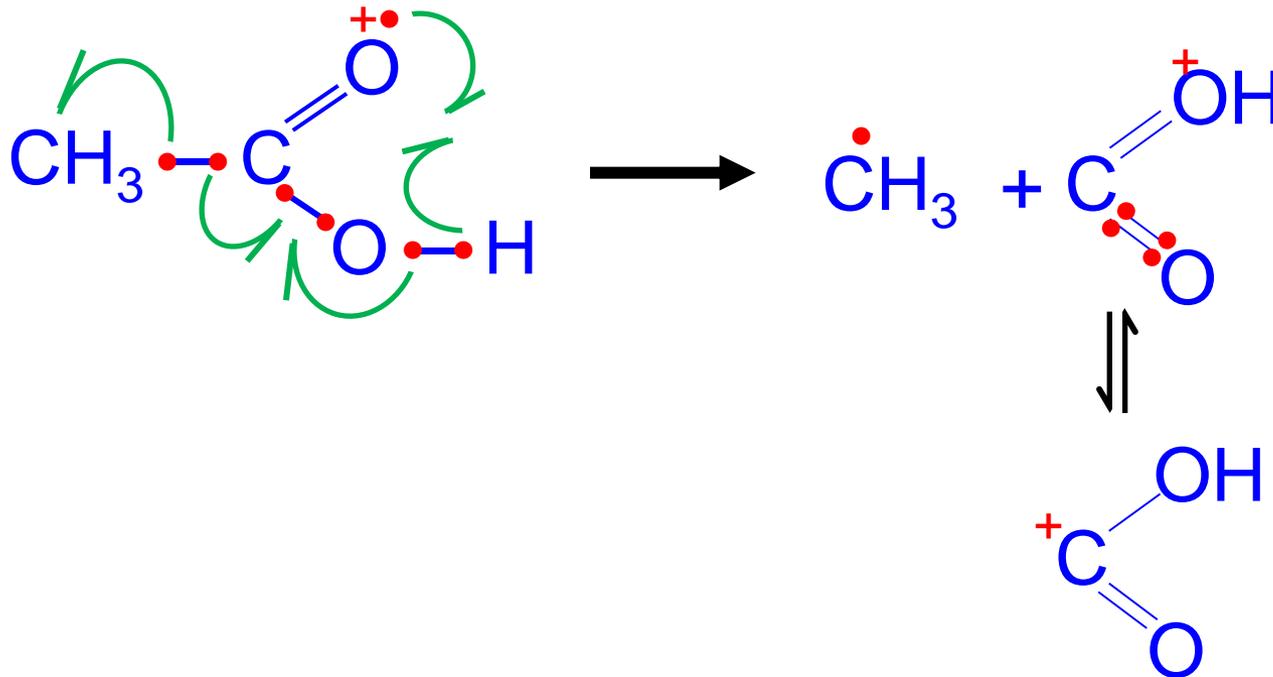
Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

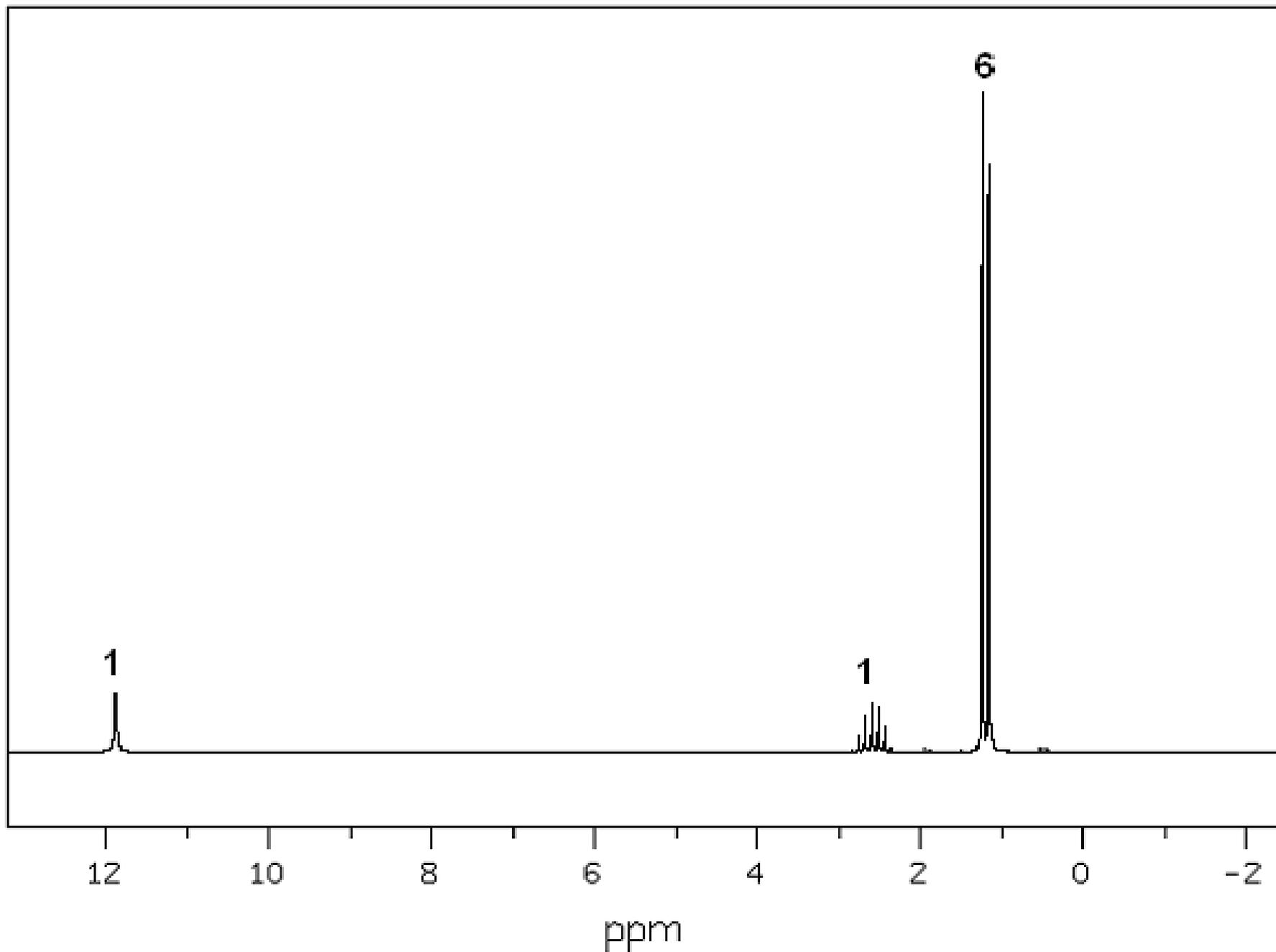
III- Composés carboxylés

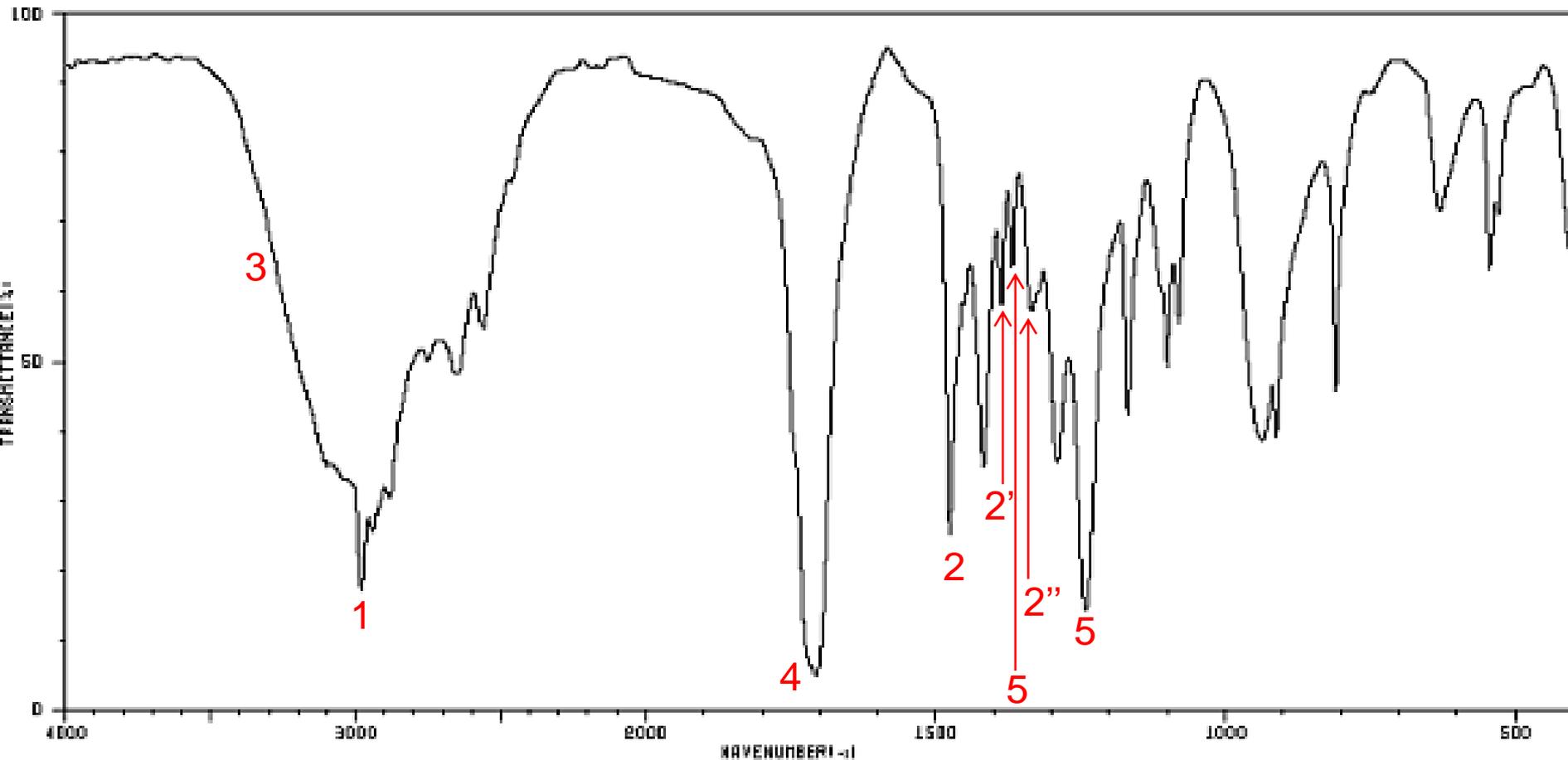
Les acides fragmentation de la liaison en α du carboxyle

2/



4/ C₄H₈O₂





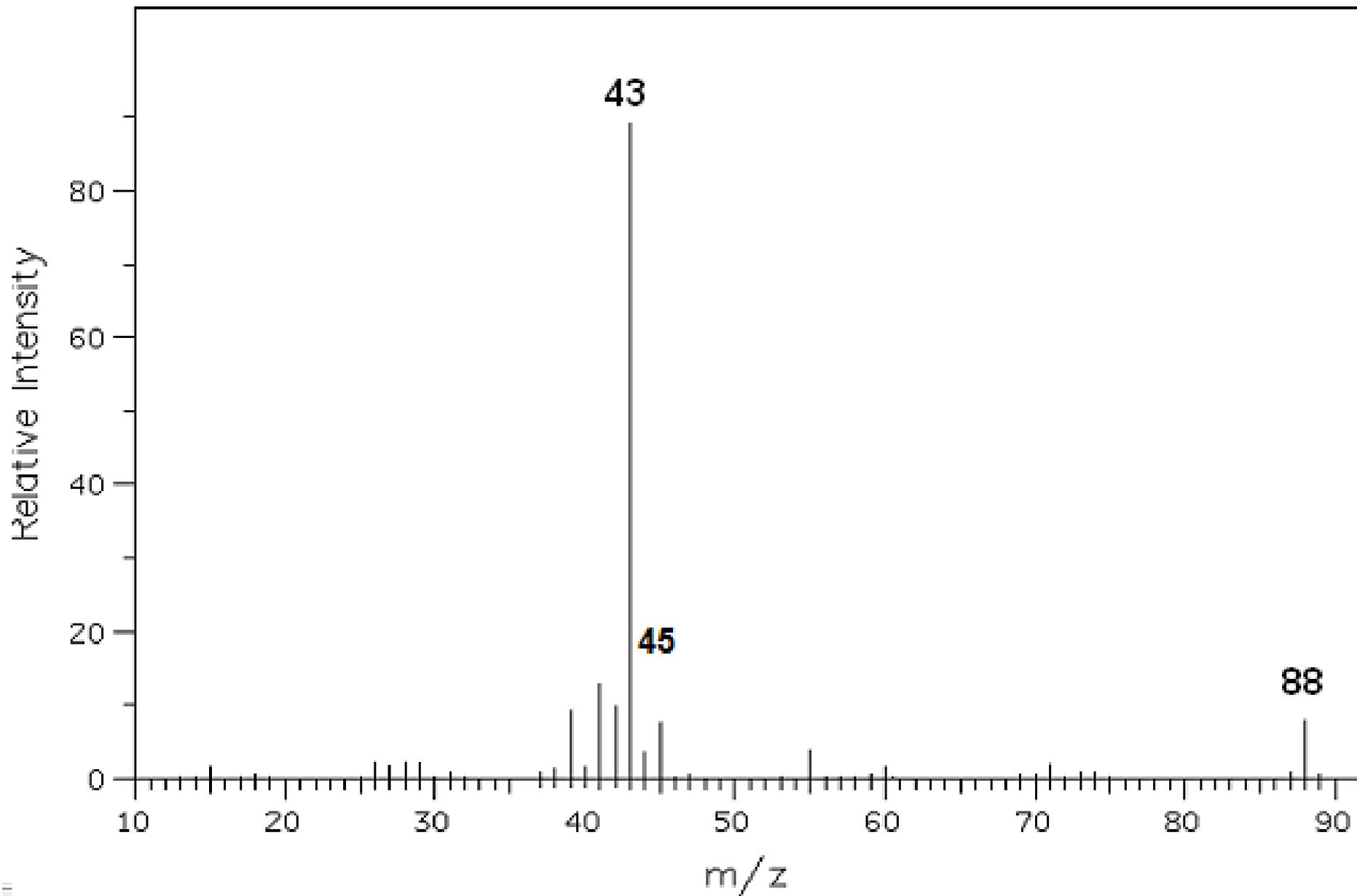
1: 2975-2950
2885-2860
2900-2880

2: 1470-1435
2': 1385-1380
1370-1365
2'': 1340

3: 3300-2500
4: 1725-1700

5: 1440-1395
1320-1210

4/ $C_4H_8O_2$



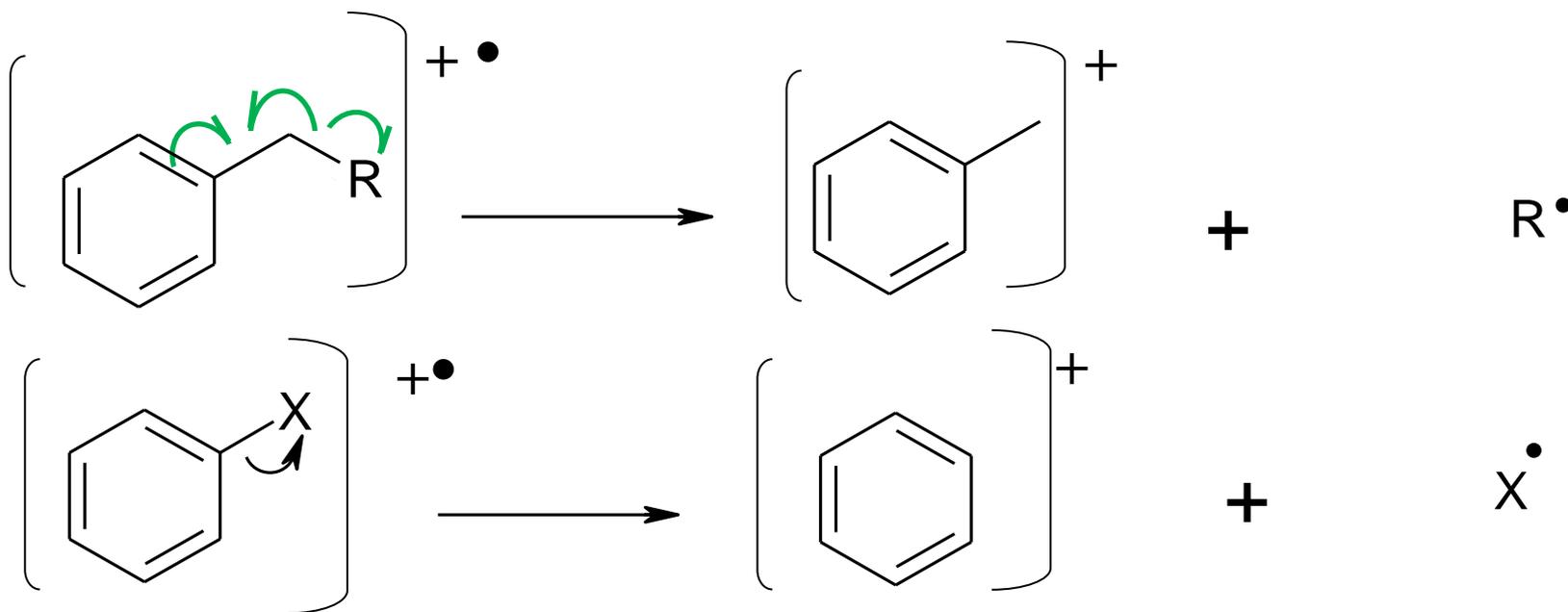
Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

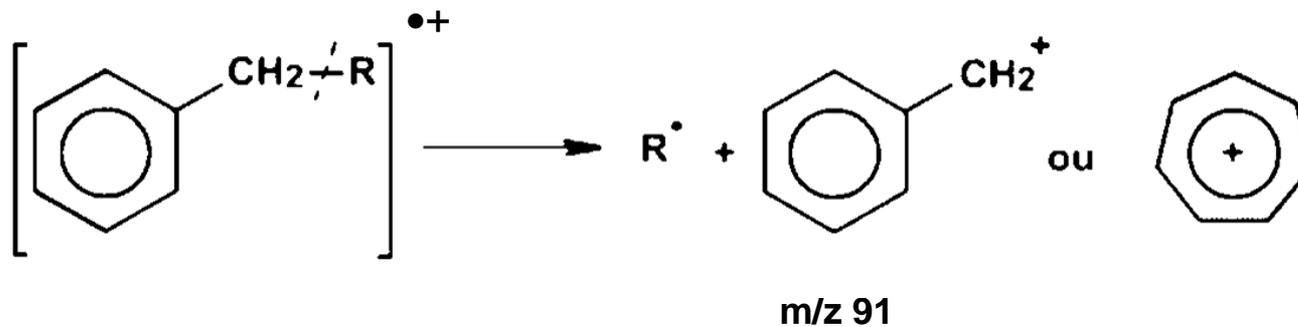
V- Composés aromatiques

1-Simples transfert de liaisons

Ils présentent habituellement un pic moléculaire intense car le noyau aromatique est très stable.

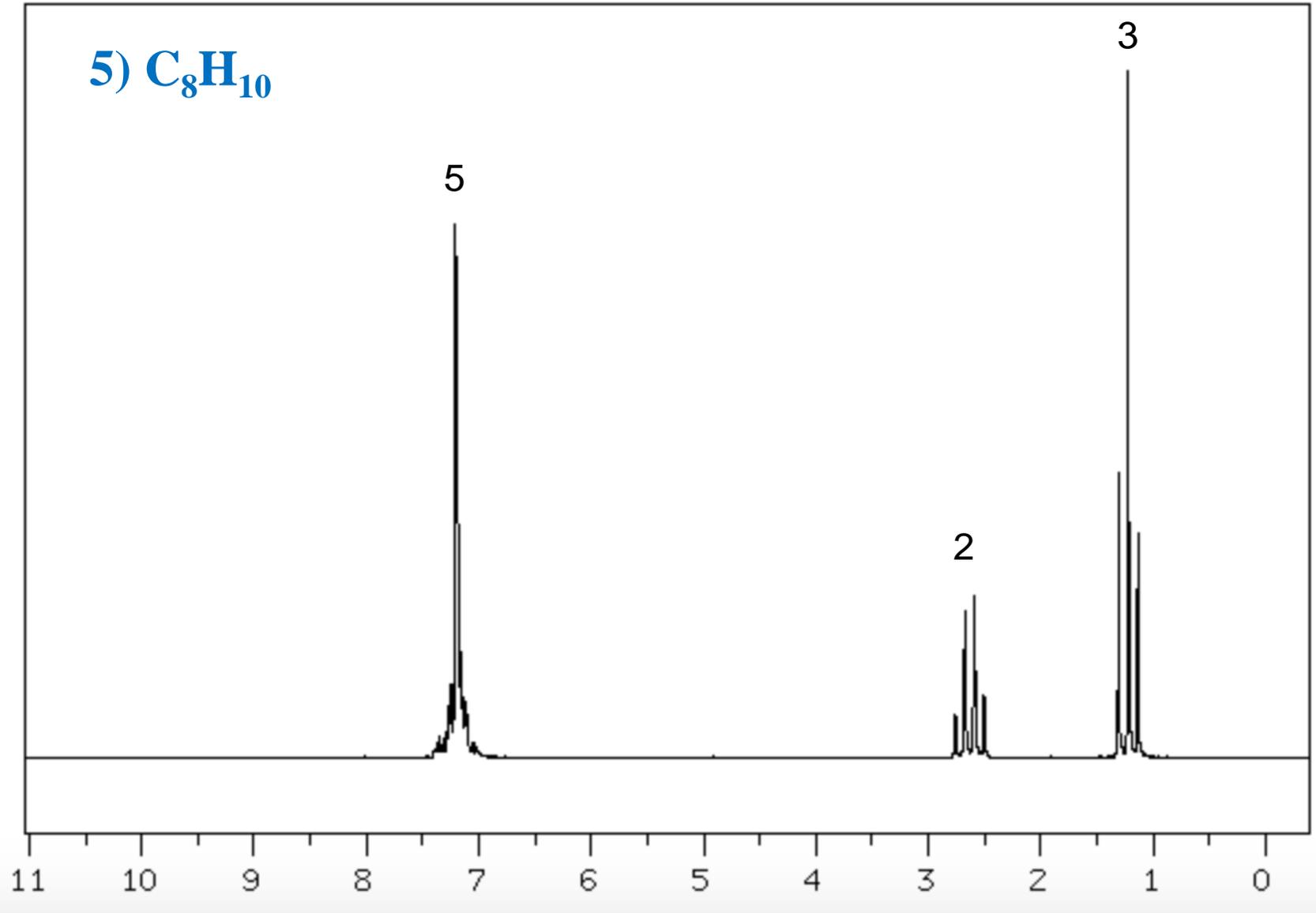


La fragmentation des composés aromatiques monosubstitués par des alkyles

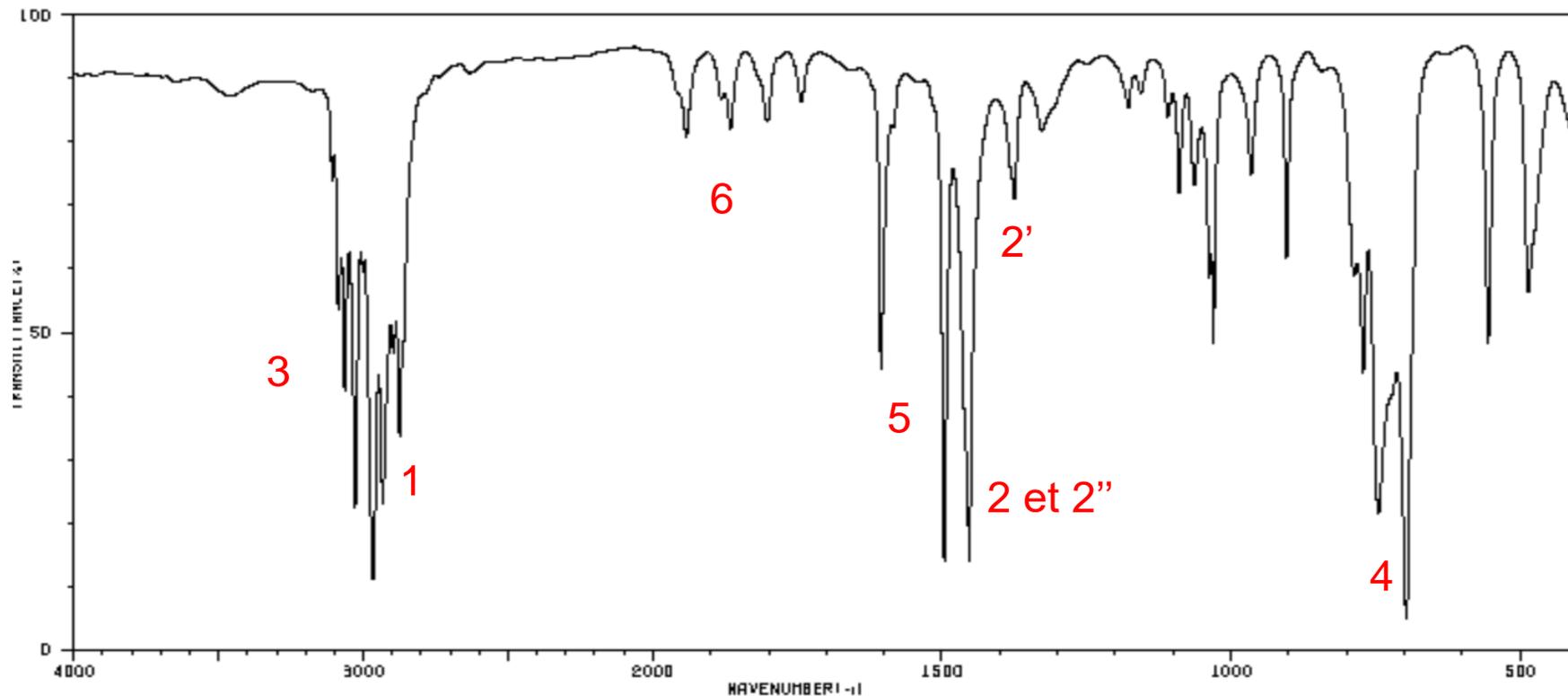


Le clivage est d'abord au niveau de la liaison en β par rapport au cycle aromatique.

Composés aromatiques



5) C₈H₁₀



1: 2975-2950 cm⁻¹
2885-2860 cm⁻¹

2940-2915 cm⁻¹
2870-2845 cm⁻¹

2: 1470-1435 cm⁻¹

2': 1385-1370 cm⁻¹

2'': 1480-1440 cm⁻¹

3: 3080-3030 cm⁻¹

4: 770-730 cm⁻¹

5: 1625-1440 cm⁻¹
3 ou 4 bandes

6: 2000-1600 cm⁻¹
monosubstitution
4 bandes

5) C_8H_{10}

