

# 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.

$\delta$ 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.**

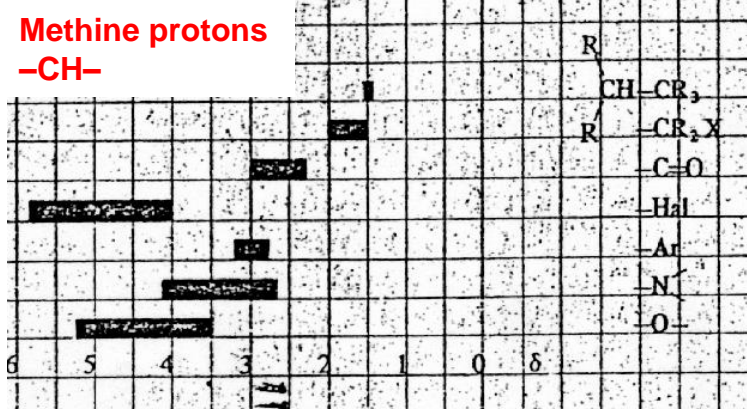
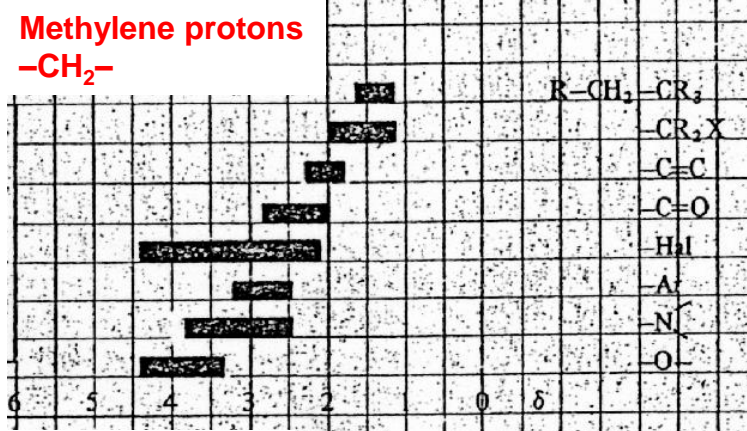
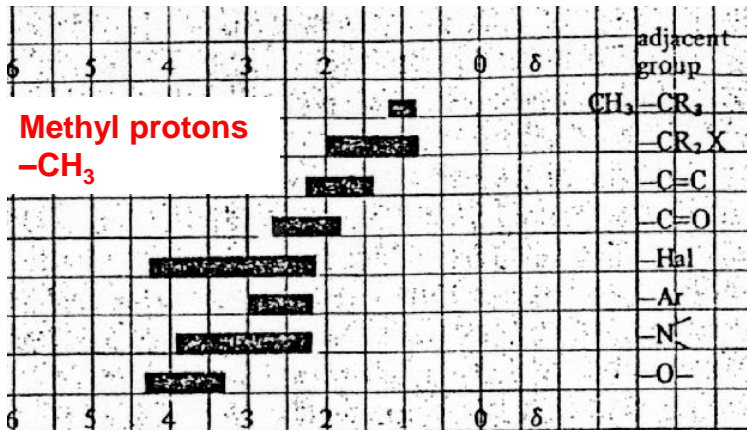
Donnez le rapport  $m/z$  de l'ion moléculaire et sa structure.

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.

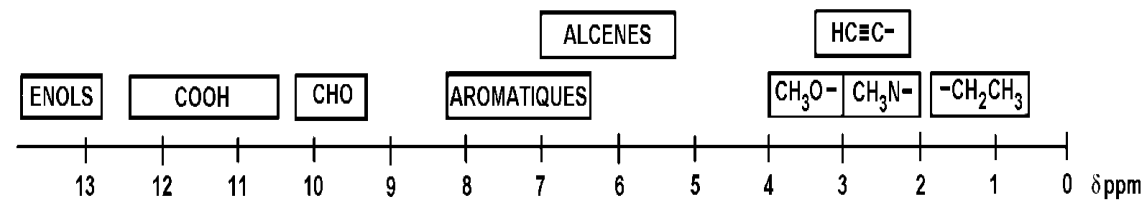
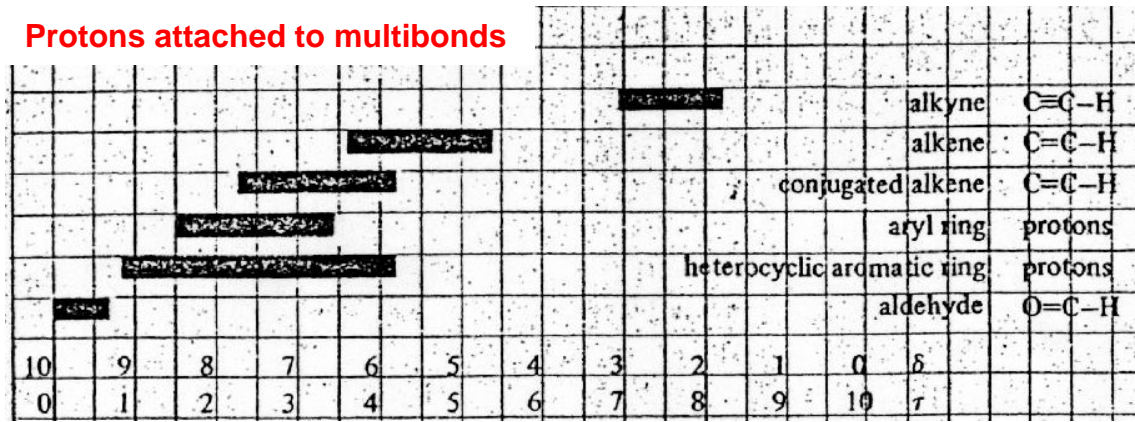
**Donnez la structure du composé d'intérêt**

# 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)

Proton	Class	$\delta$	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
OH	Carboxylic acids						12.5-13.5													
	Sulfonic acids							11.5-12.5												
	Phenols												6.5-7.5							
	Phenols (intramolecular H bond)							11.5-12.5												
	Alcohols														4.5-6.5 (in DMSO)					
	Enols (cyclic $\alpha$ -diketones)													6.5-7.5						
	Enols ( $\beta$ -diketones)			15.5-16.5																
	Enols ( $\beta$ -ketoesters)									10.5-11.5										
	Water <sup>b</sup>														4.5-5.5 (in DMSO)		2.5-3.5 (in acetone)			
	Oximes							11.5-12.5												
NH <sub>2</sub> and NHR	Alkyl and cyclic amines																	2.5-3.5		
	Aryl amines																	2.5-3.5		
	Amides											8.5-9.5								
	Urethanes												6.5-7.5							
	Amines in trifluoroacetic acid											8.5-9.5								
SH	Aliphatic mercaptans																		1.5-2.5	
	Thiophenols																	2.5-3.5		

<sup>a</sup> Solvent CDCl<sub>3</sub>. Chemical shifts within a range are a function of concentration.

<sup>b</sup> See Section 3.6.1.2.



## COMPOSES HOMOCYCLIQUES AROMATIQUES

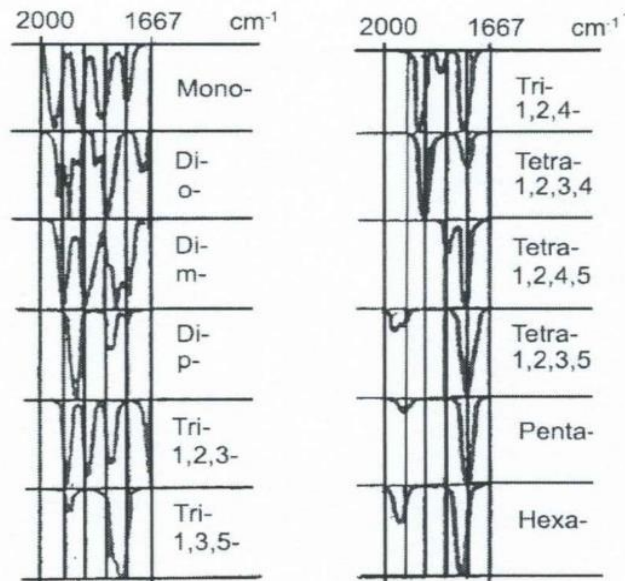
### Valence

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  $\text{cm}^{-1}$ , 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.

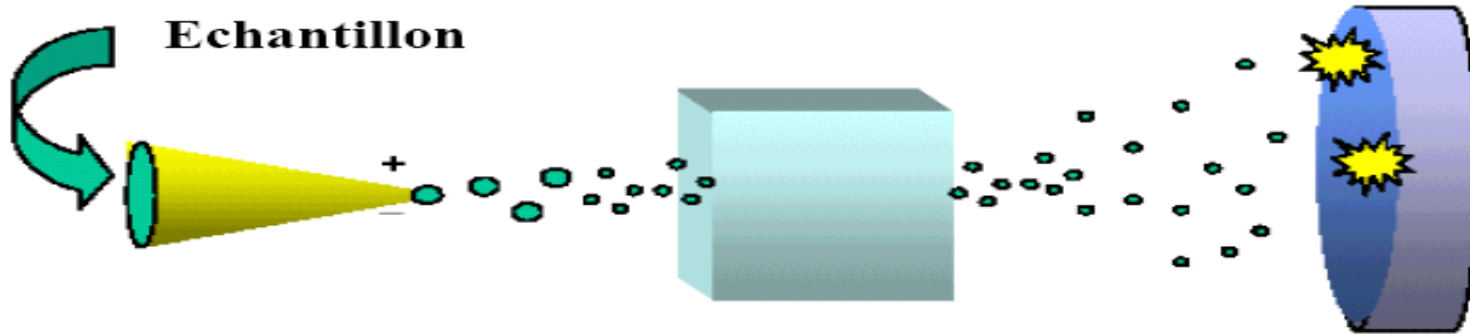




**Mécanismes de fragmentation  
en ionisation électronique (IE)**

**principe général**

# Principe général



**SOURCE**

**Ionisation de l'échantillon**  
**Passage en phase gazeuse**

**ANALYSEUR**

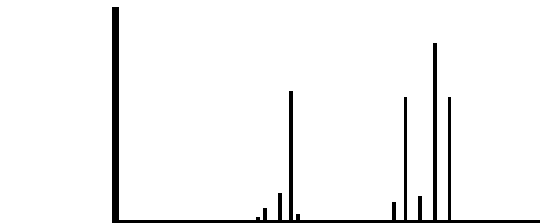
**Tri des ions  $m/z$**   
**en formation**

**DETECTEUR**

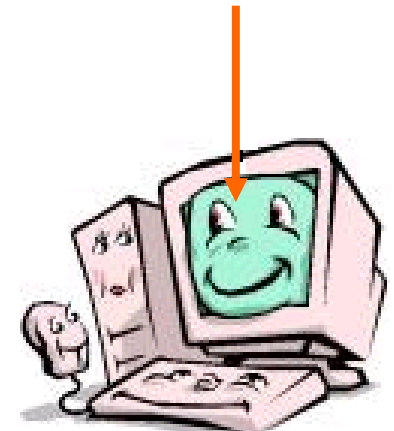
**Comptage des ions**

**SPECTRE DE MASSE**

**nombre d'ions**



**Traitement du signal et**  
**visualisation du spectre**



**ENREGISTREUR**

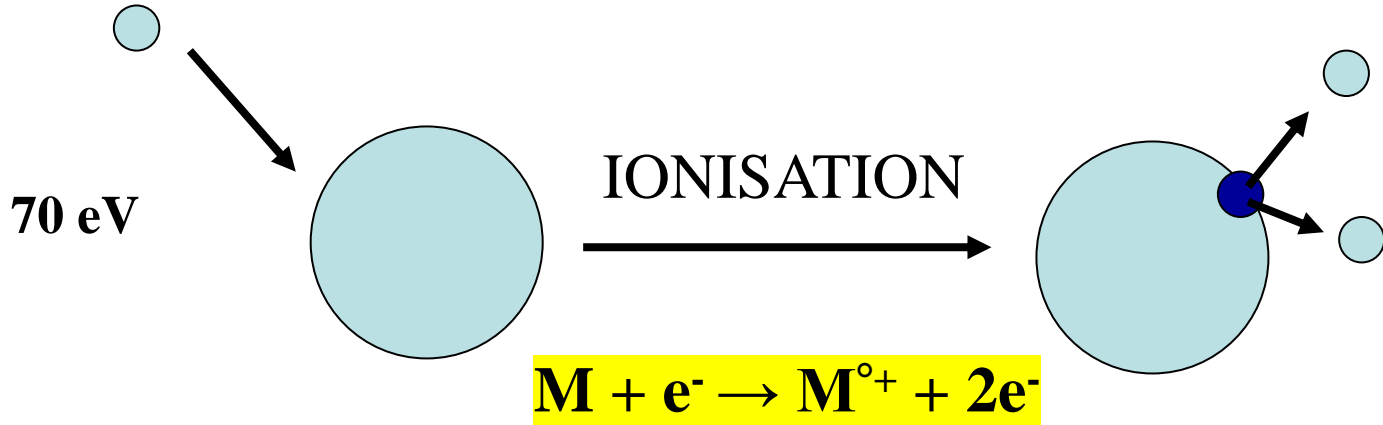
**Carte d'identité**

**m/z**

# Modes d'ionisation adaptés aux molécules volatiles

## Impact Électronique IE

Principe:



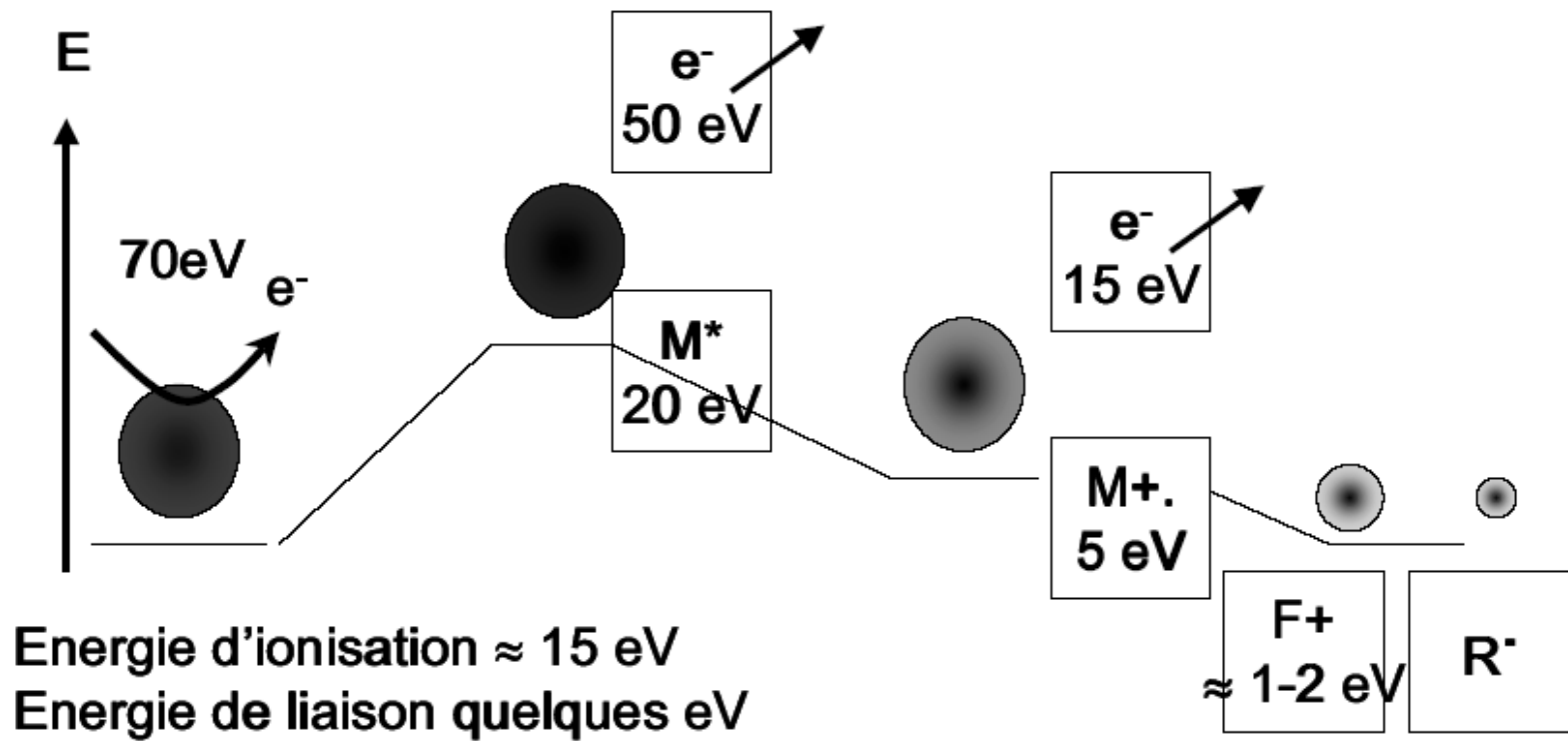
IE entraîne l'augmentation de l'énergie interne de la molécule et la fragmentation: mode d'ionisation très énergétique

⇒ Arrachement d'un électron



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

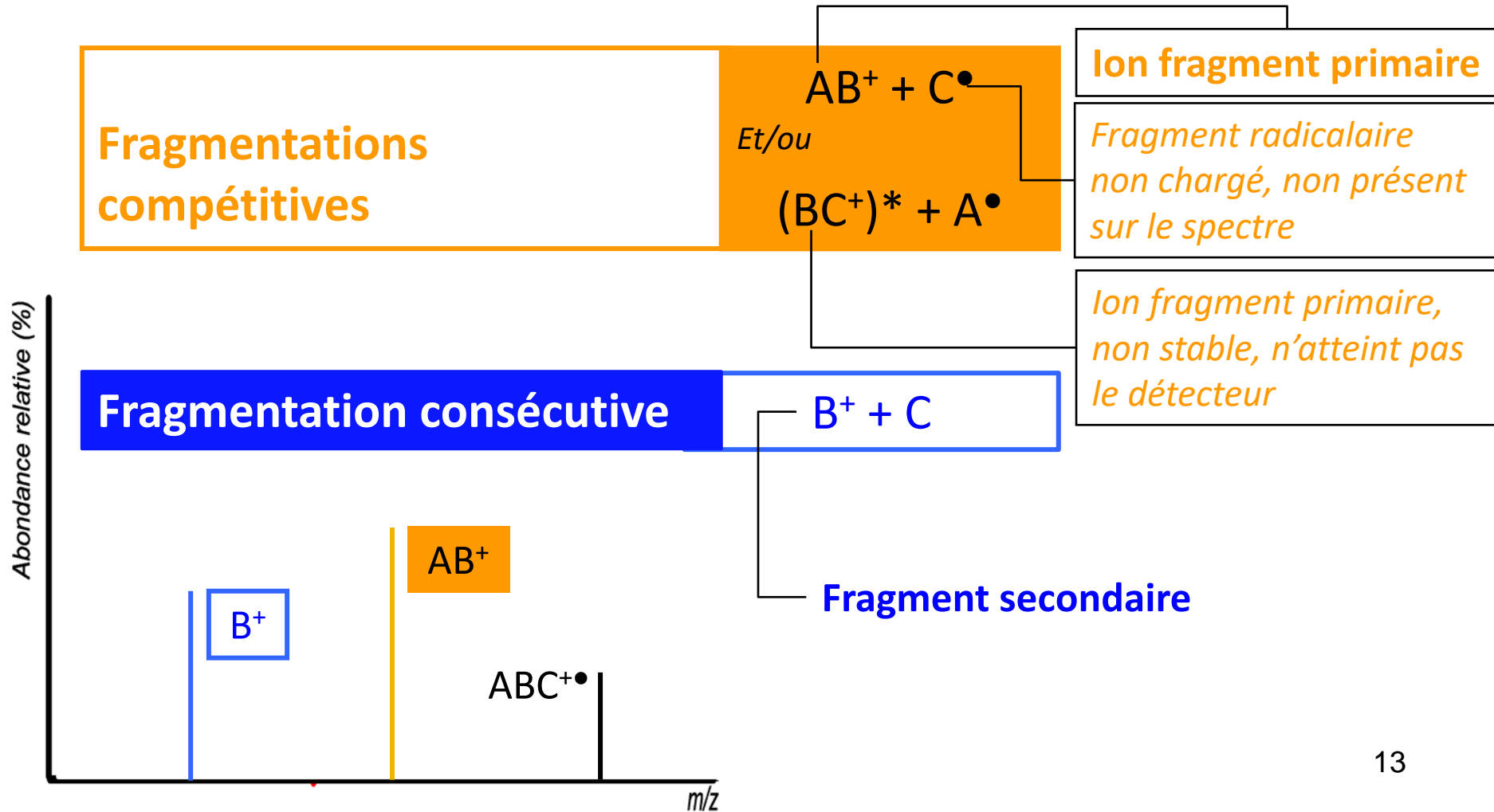
# Principe de la fragmentation



# 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

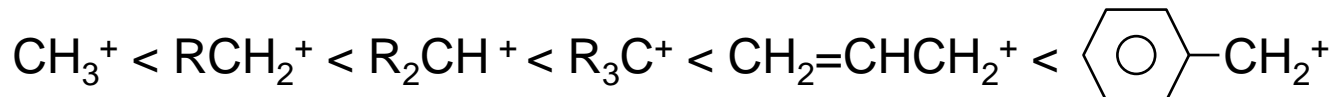
- **Ions moléculaires les plus stables:**

- 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**

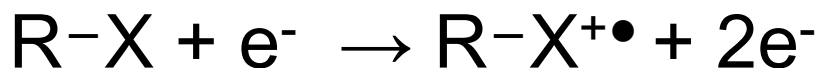
		Ion moléculaire
Alcool	R-CH <sub>2</sub> - <u>O</u> H	R-CH <sub>2</sub> - <u>O</u> H <sup>+</sup>
Cétone	R-C <u>O</u> -R'	R-C <sup>+</sup> <u>O</u> -R'
Aldéhyde	R-C <u>O</u> -H	R-C <sup>+</sup> <u>O</u> -H
Acide carboxylique	R-C <u>O</u> -OH	R-C <sup>+</sup> <u>O</u> -OH
Amine	R- <u>N</u> H-R'	R- <sup>+</sup> <u>N</u> H-R'

- **Ordre croissant de stabilité des cations**



# I-Composés de type R-X (X=halogène, O, N, NO<sub>2</sub>)

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

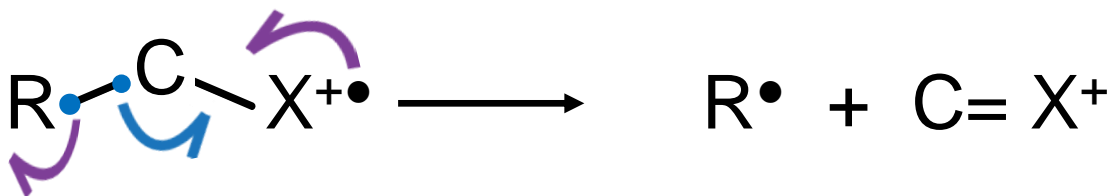


## Fragmentation laire

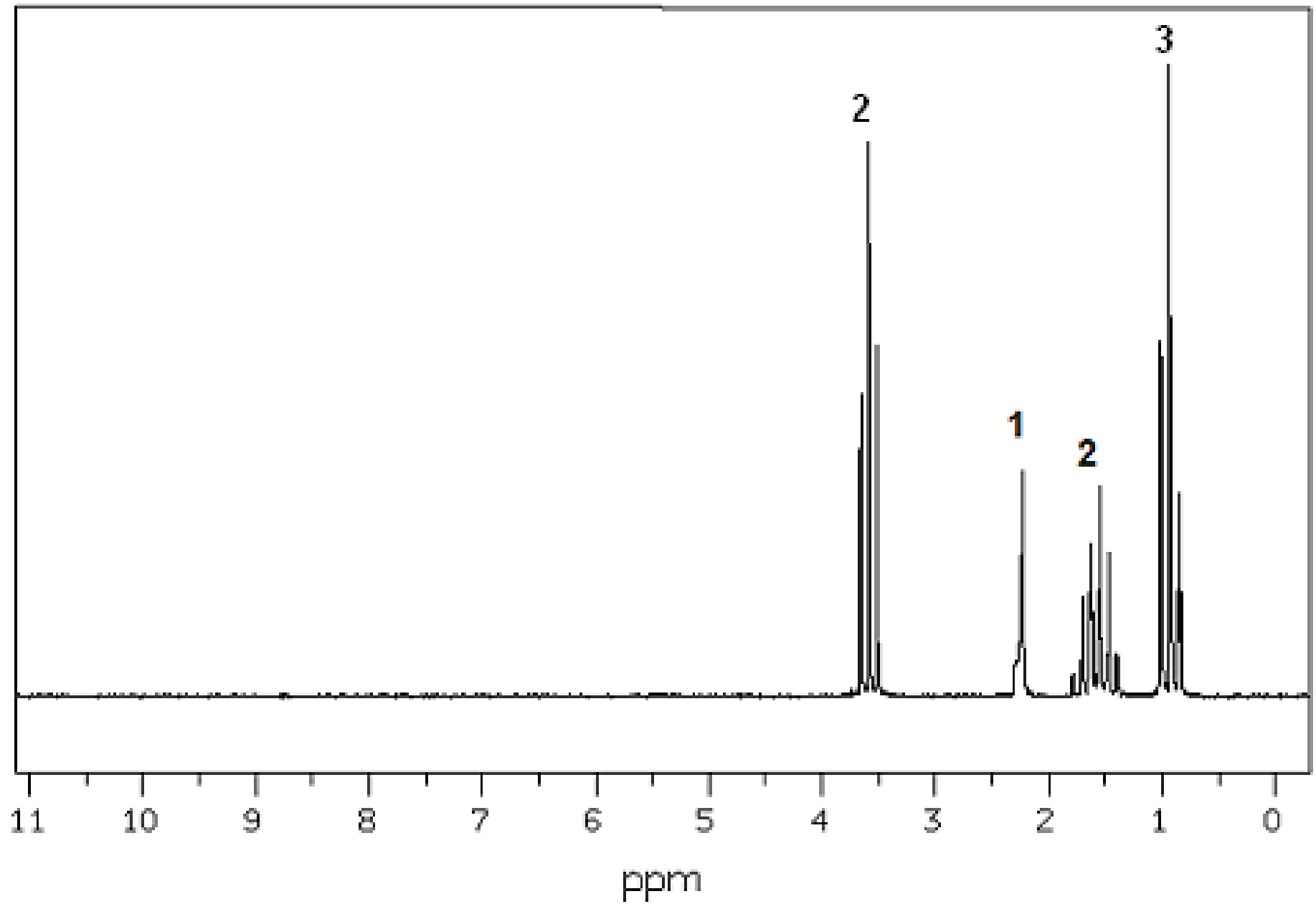
### 1-Coupage hétérolytique de la liaison R-X



### 2-Coupage homolytique de la liaison α



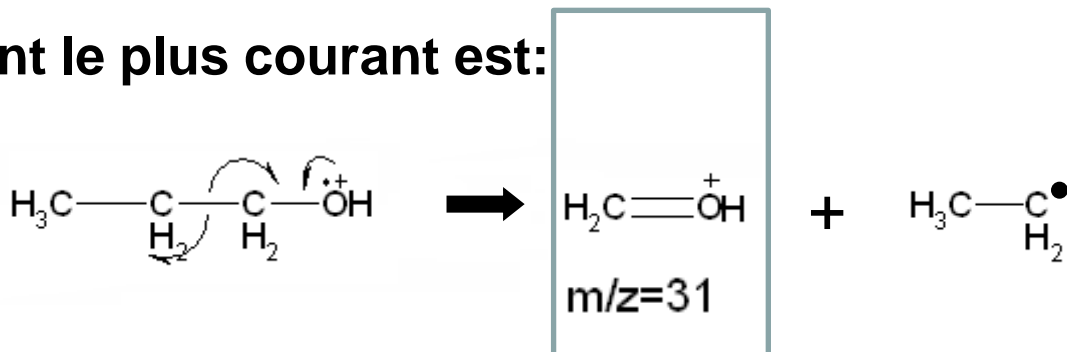
1/ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O





# Alcool

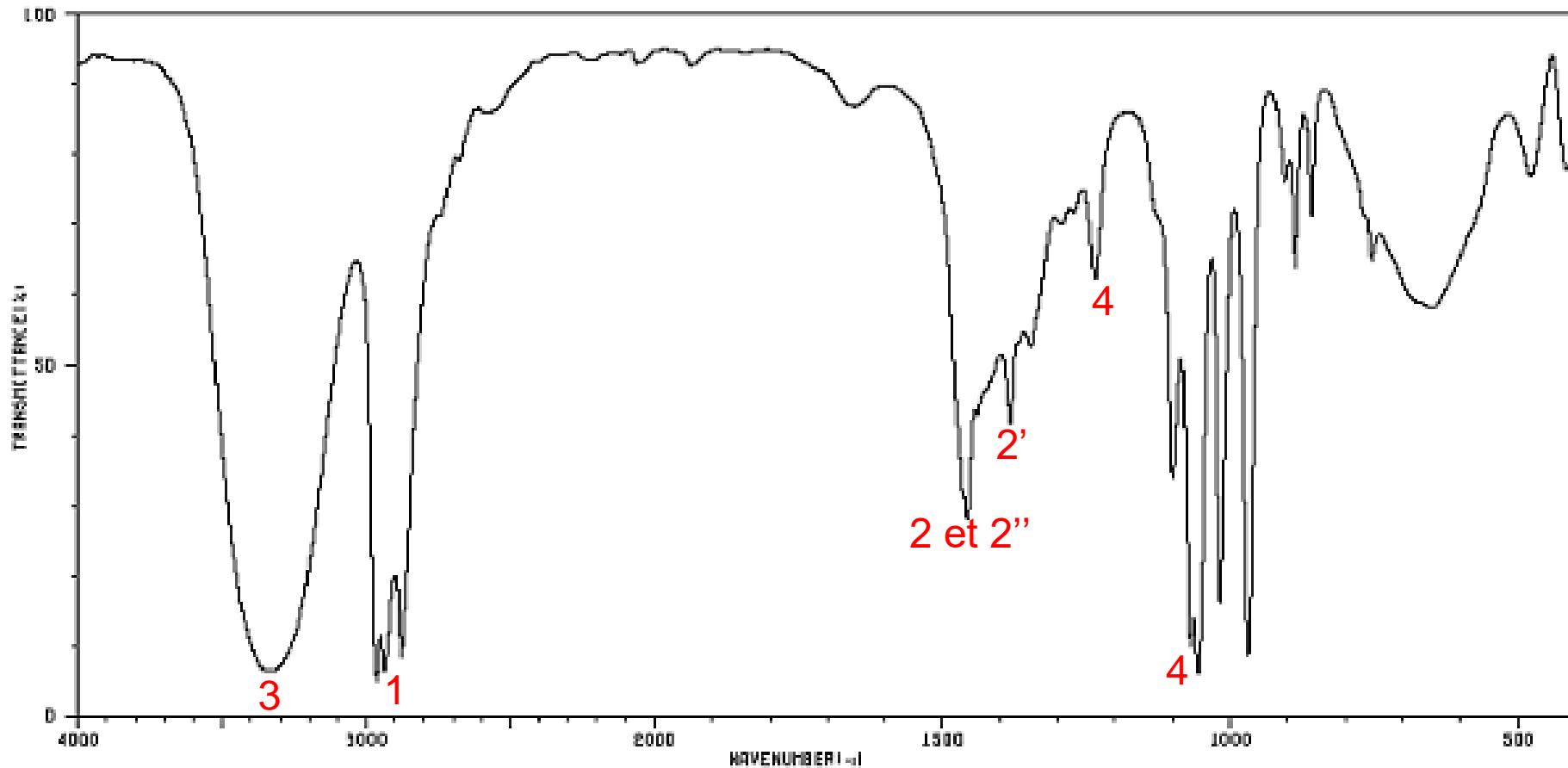
Le fragment le plus courant est:



*Coupure homolytique de la liaison C-C en  $\alpha$*

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
<b>Alcool</b> I: R-CH <sub>2</sub> -OH II: RR'-CH-OH III: RR'R''-C-OH	Coupure homolytique de la liaison C-C en $\alpha$ 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"> <li>♦ 31</li> <li>♦ 45 si R' = CH<sub>3</sub> ou</li> <li>59 si R' = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>...</li> <li>♦ 59 si R' = R'' = CH<sub>3</sub> ou</li> <li>73 si R' = CH<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>...</li> </ul>	R• R• R•
	Transfert d'hydrogène		M-18	H <sub>2</sub> O

# 1/ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O

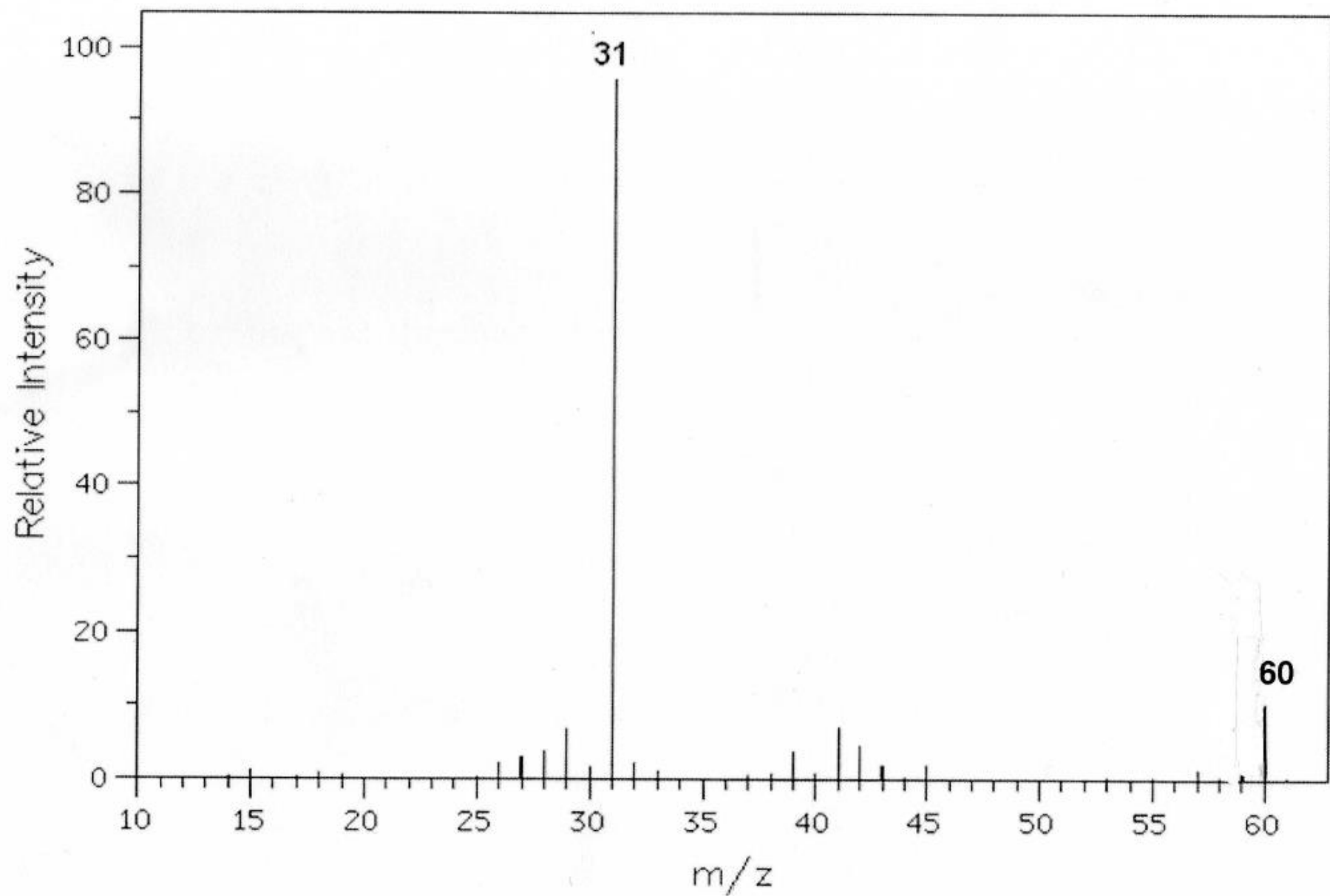


1: 2975-2950  
2885-2860  
  
2940-2915  
2870-2845

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

3: 3550-3450  
3400-3230  
  
4: 1075-1000  
1350-1260

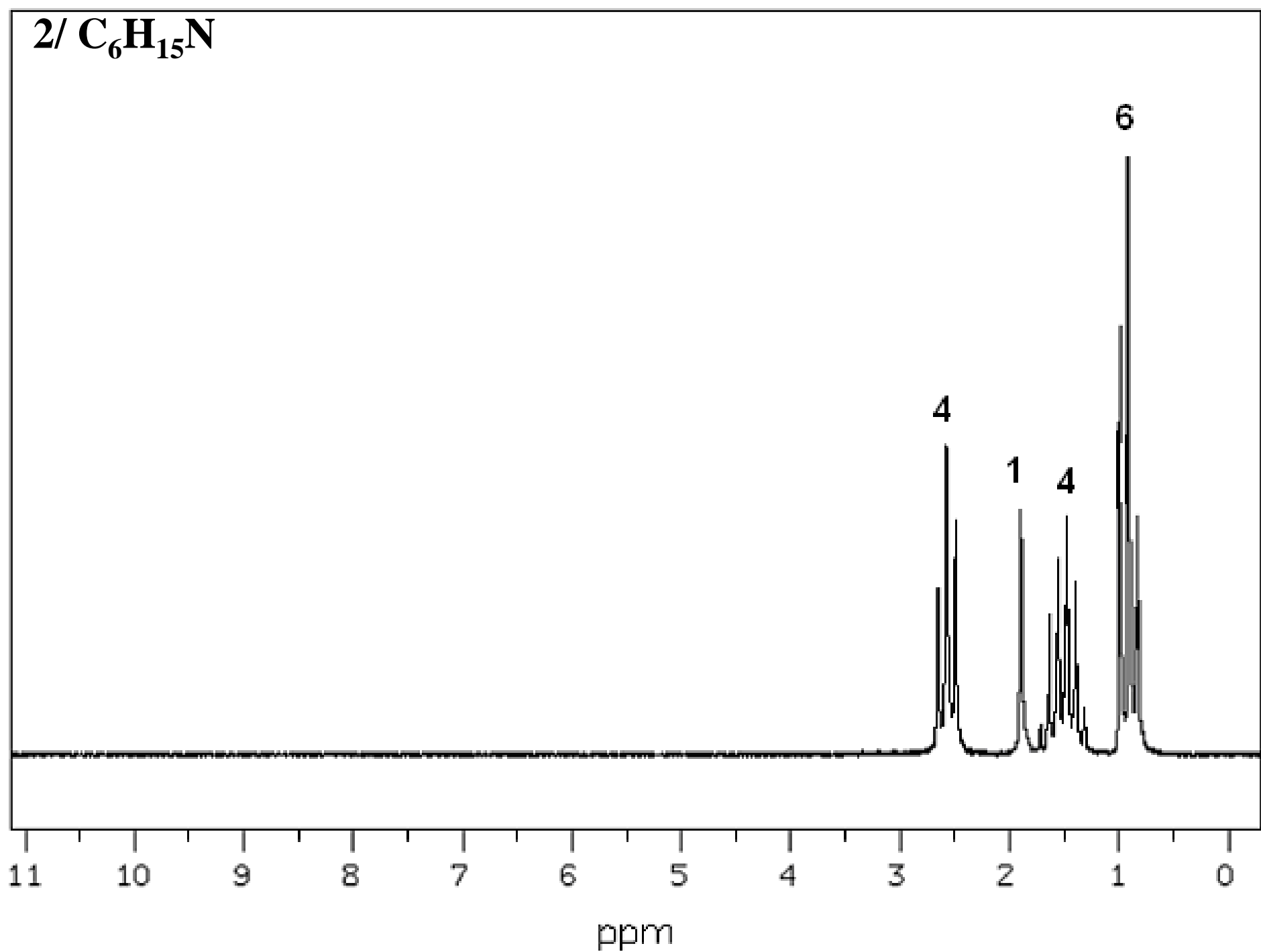
1/ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O

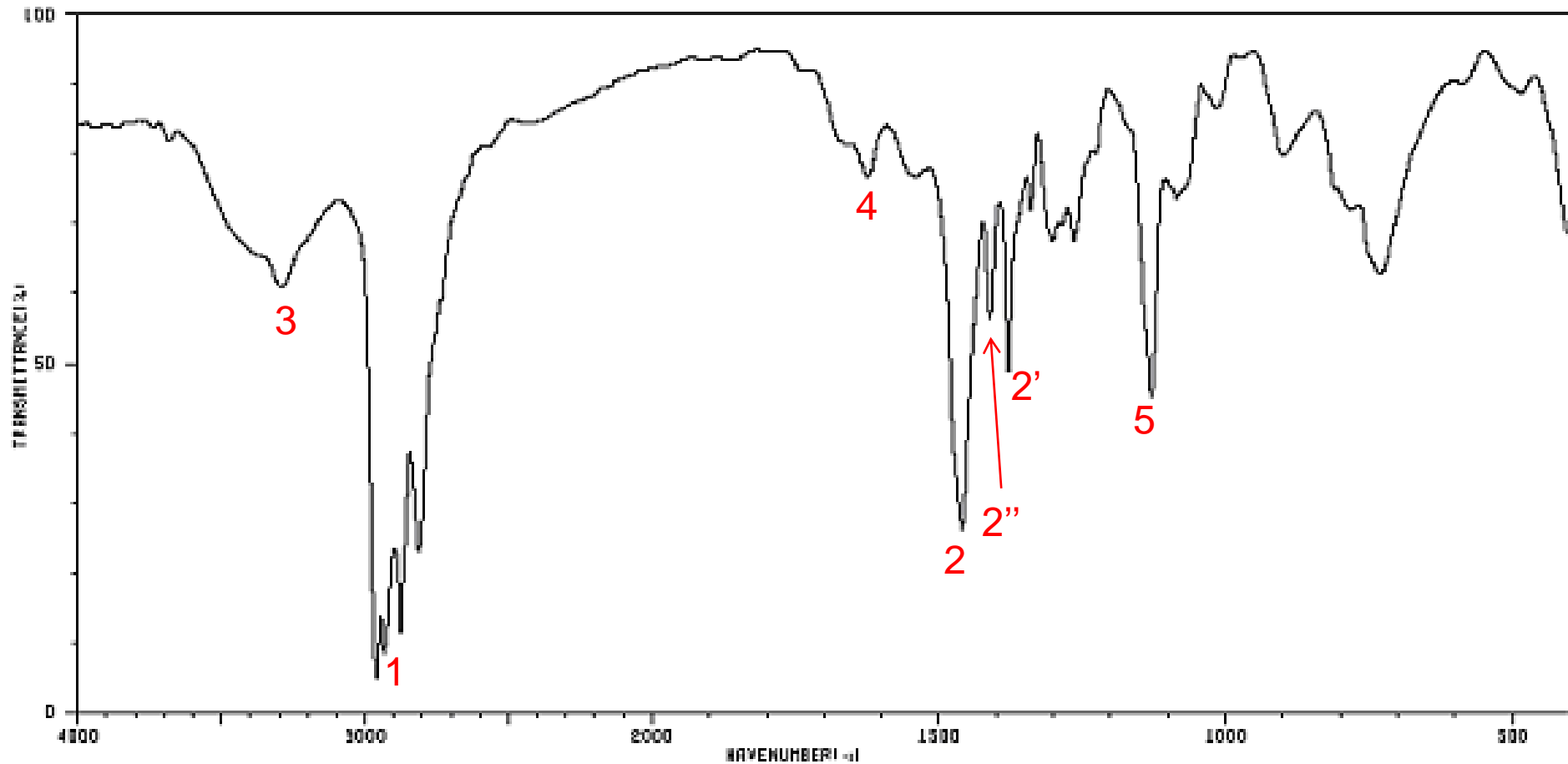


# Amine I / II

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
<b>Amine</b> R-NH-CH <sub>2</sub> -R'	Coupure homolytique de la liaison C-C en α de l'azote	R-NH=CH <sub>2</sub>	M-15 si R'=CH <sub>3</sub>	R'•
R-NH-R'	Coupure hétérolytique de la liaison C-N	R <sup>+</sup> ou R' <sup>+</sup>	15 si R'=CH <sub>3</sub> ou si R=CH <sub>3</sub> ...	H-N-R' ou R-N-H

2/ C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N



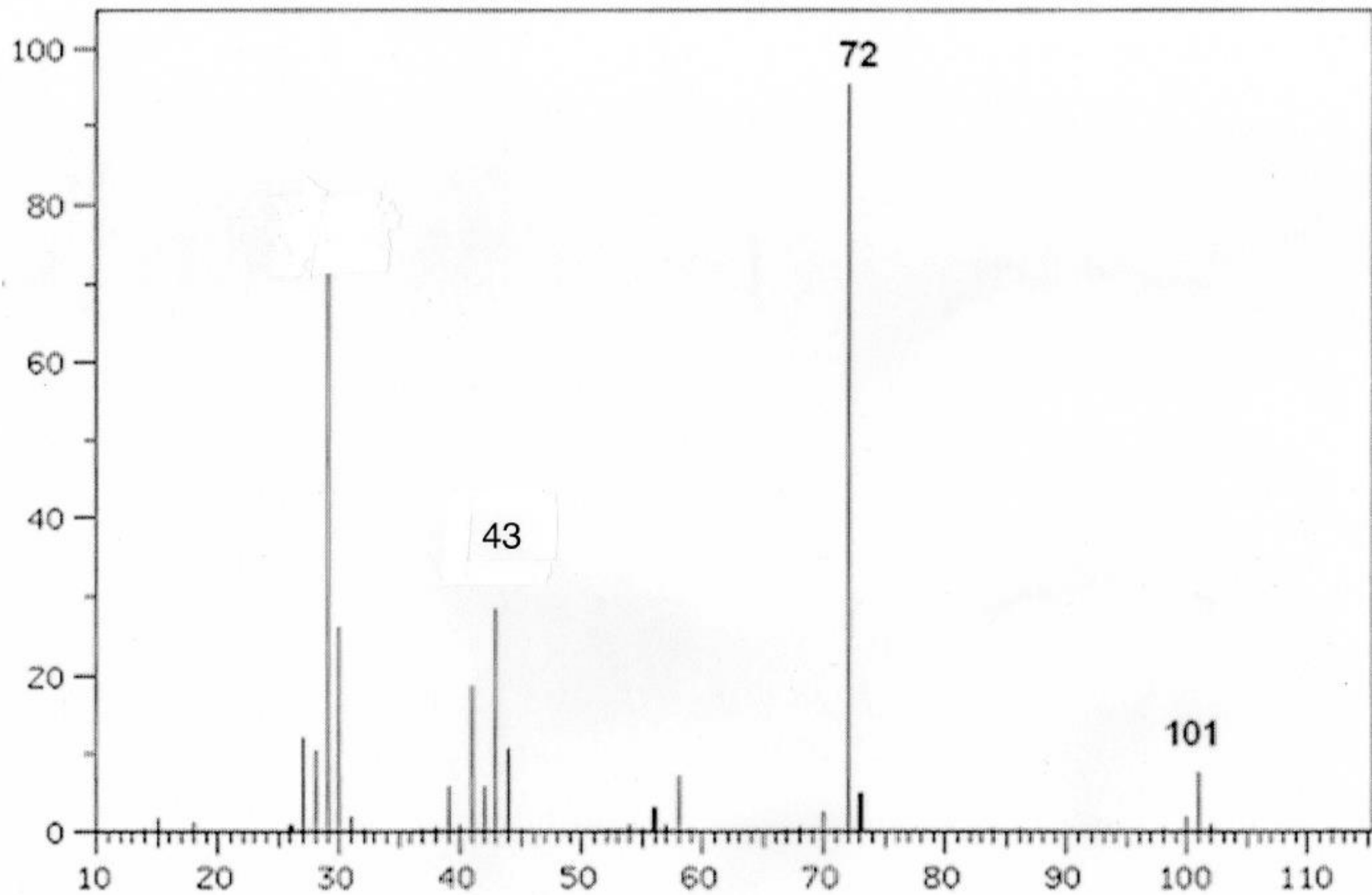


1: 2975-2950  
2885-2860  
  
2940-2915  
2870-2845

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

3: 3500-3300  
1 bande  
  
4: 1650-1550

5: 1220-1020



# SEANCE 2

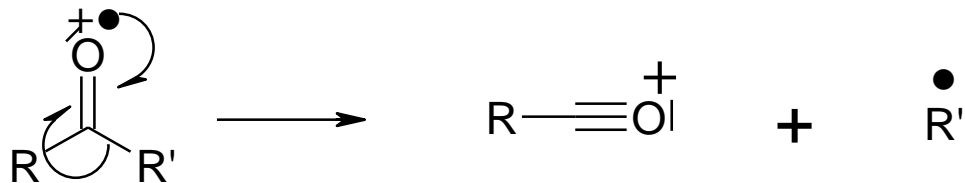


# Impact électronique

## Principaux mécanismes de fragmentation

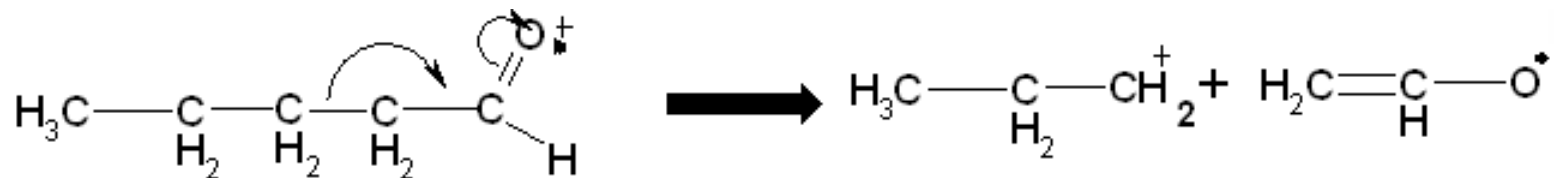
### III- Composés carbonylés (fragmentations 1°)

#### Fragmentation de l'ion en $\alpha$ du carbonyle:



Formation de l'ion acylium qui élimine ensuite une molécule d'oxyde de carbone pour donner l'ion  $\text{R}^+$

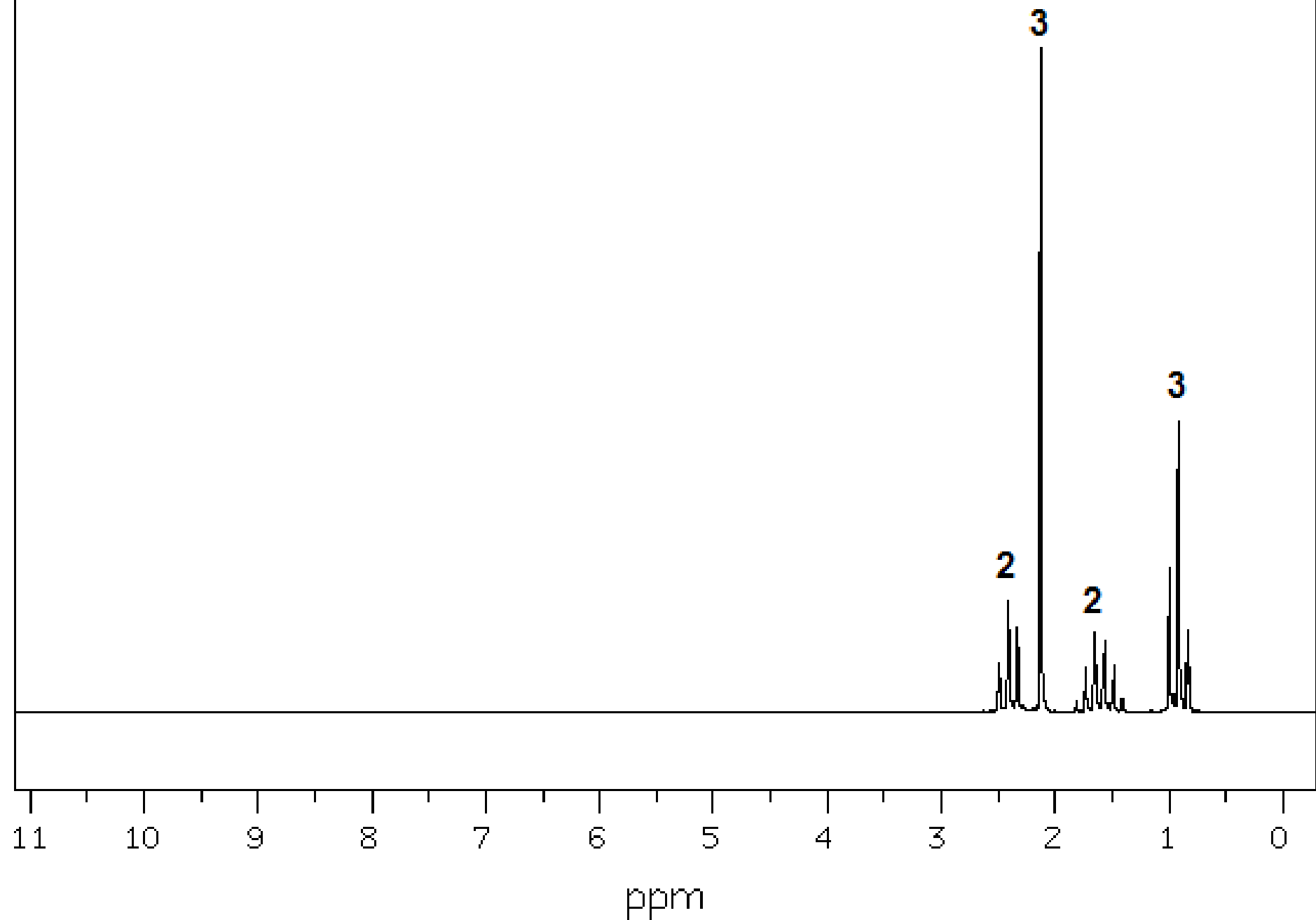
#### Fragmentation de l'ion en $\beta$ du carbonyle



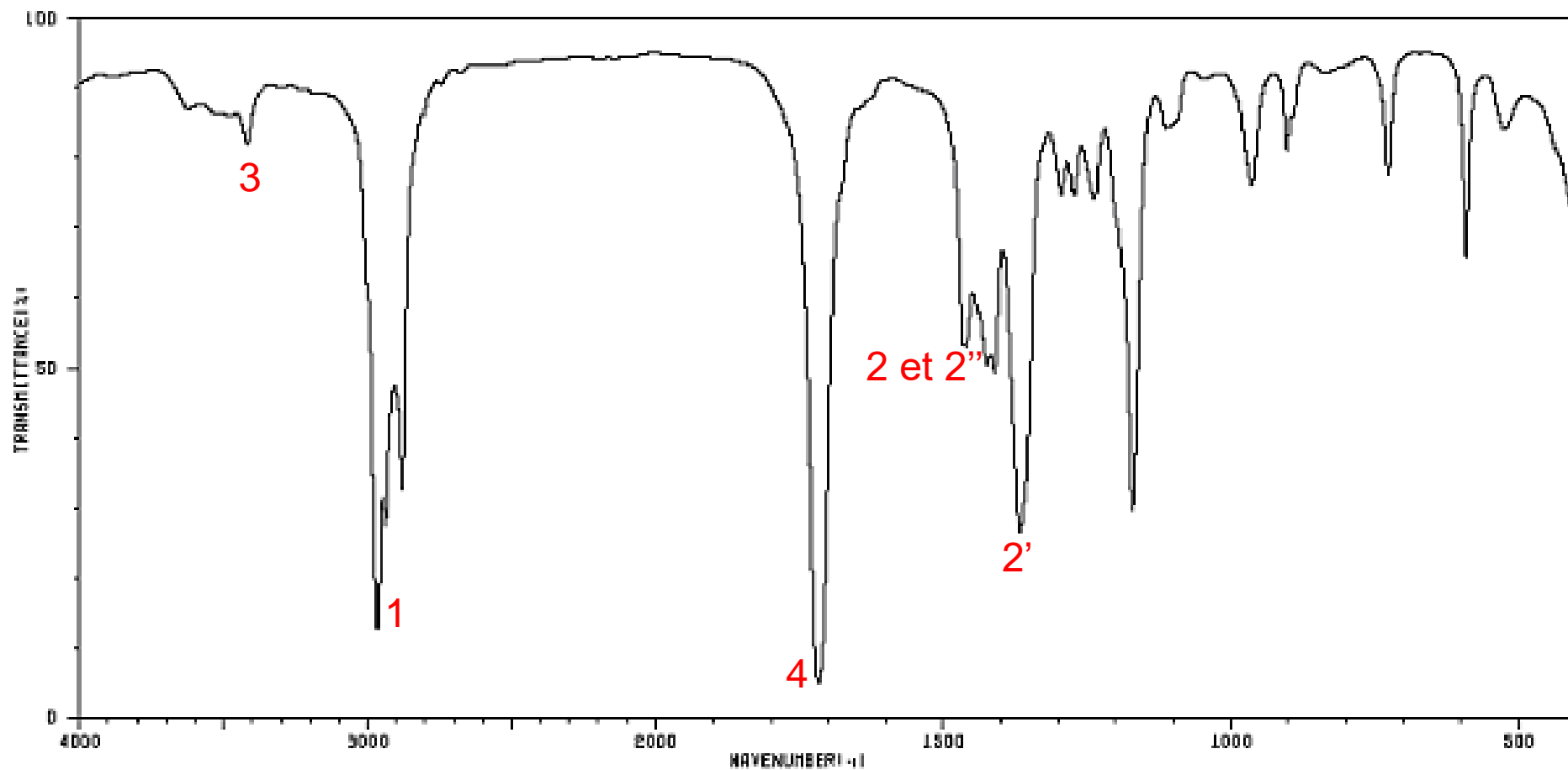
# Cétone / aldéhyde

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
<b>Cétone</b> R-CO-R'	C-C en $\alpha$ du carbonyle	R-C $\equiv$ O <sup>+</sup> ou R'-C $\equiv$ O <sup>+</sup> R <sup>+</sup> ou R' <sup>+</sup>	M-15 si R' = CH <sub>3</sub> ou si R = CH <sub>3</sub> ... M-15-28 si R' = CH <sub>3</sub> ou si R = CH <sub>3</sub> ...	R' <sup>•</sup> ou R <sup>•</sup> C=O
R-CH <sub>2</sub> -CO-R'	C-C en $\beta$ du carbonyle	R <sup>+</sup>	M-42-15 si R' = CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=CR'O <sup>•</sup>
<b>Aldéhyde</b> R-CO-H	C-C en $\alpha$ du carbonyle	O <sup>+</sup> $\equiv$ CH	29	R <sup>•</sup>
	C-H en $\alpha$ du carbonyle	R-C $\equiv$ O <sup>+</sup> R <sup>+</sup>	M-1 M-1-28	H <sup>•</sup> C=O

**3/ C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O**



# 3/ C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O



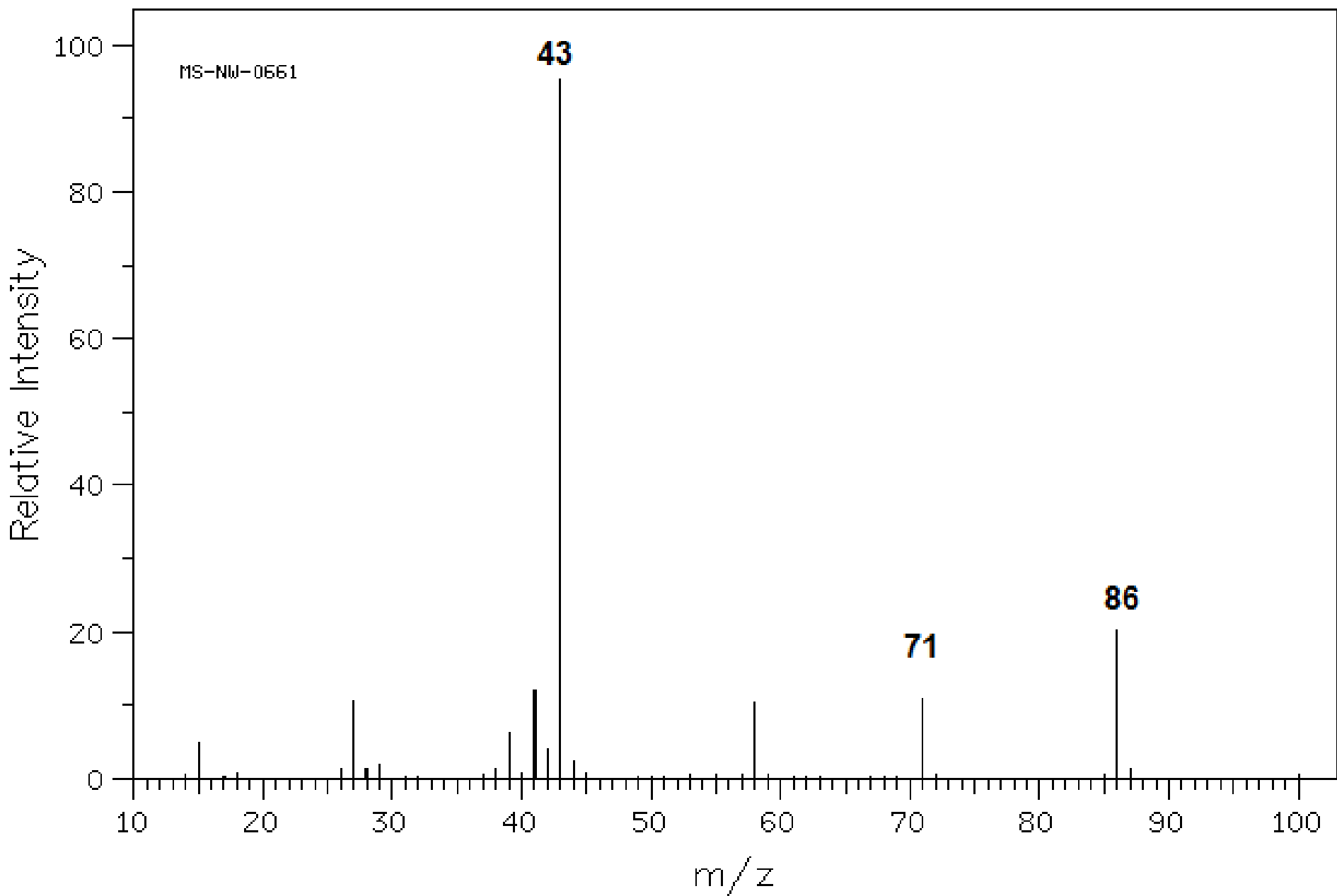
1: 2975-2950  
2885-2860  
2940-2915  
2870-2845

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

3: 3400

4: 1725-1700

# 3/ C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O



# Acide carboxylique

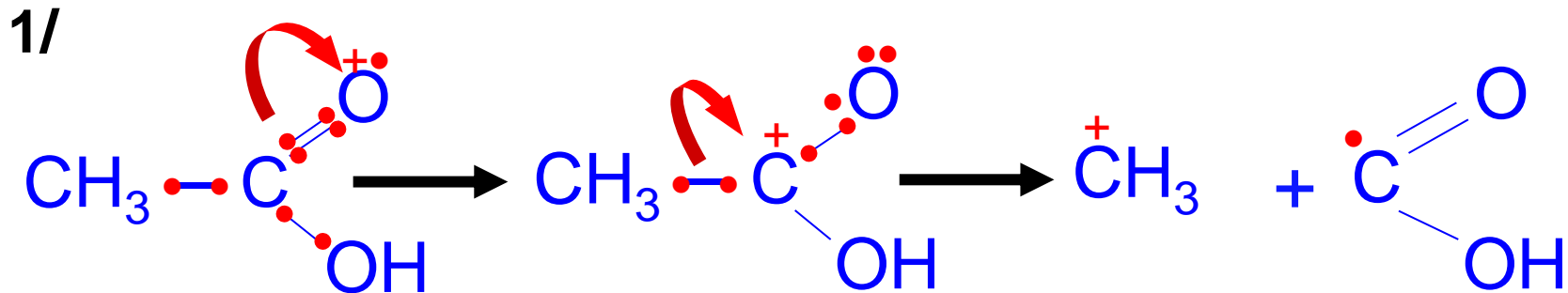
	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
<b>Acide carboxylique</b> R-CO-OH	C-C en $\alpha$ du carbonyle	R <sup>+</sup> O=C-OH	M-45 45	O=C-OH R•

# Impact électronique

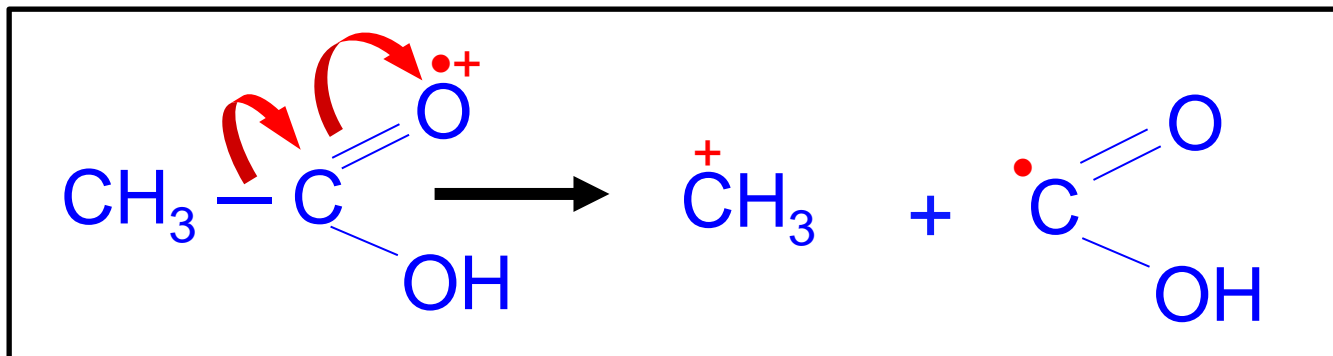
## Principaux mécanismes de fragmentation

### III- Composés carboxylés

Les acides fragmentation de la liaison en  $\alpha$  du carboxyle



Écriture raccourcie



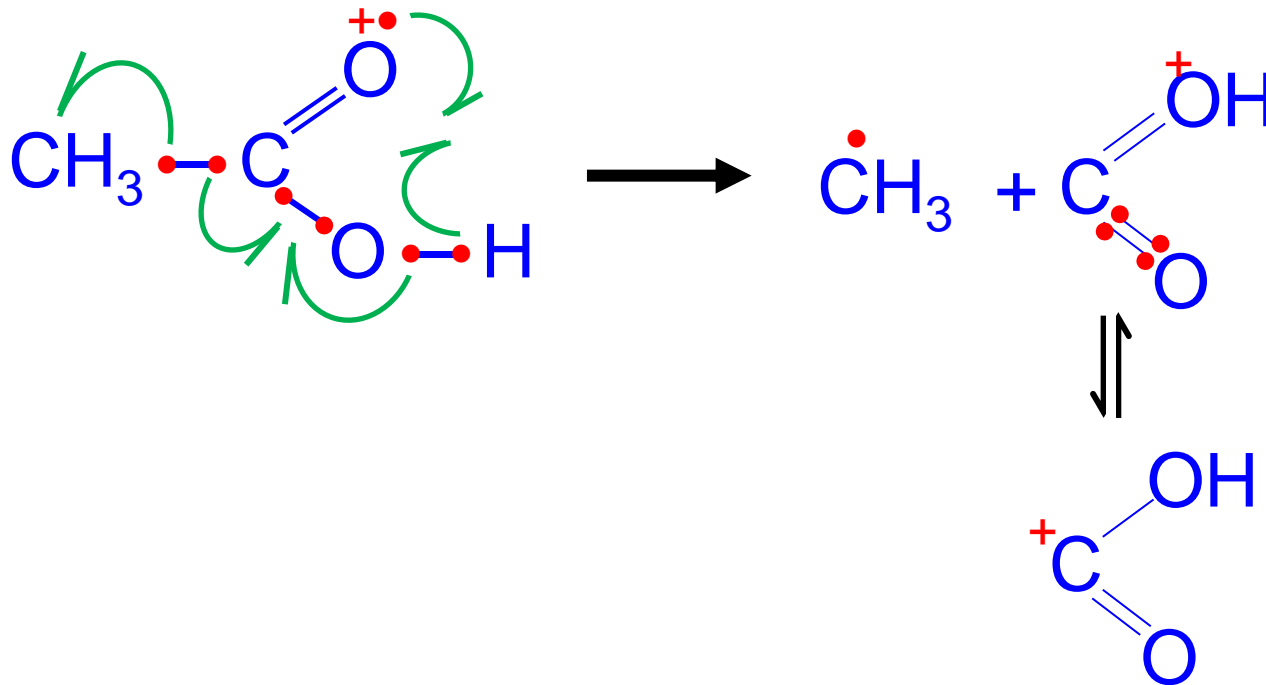
# Impact électronique

## Principaux mécanismes de fragmentation

### III- Composés carboxylés

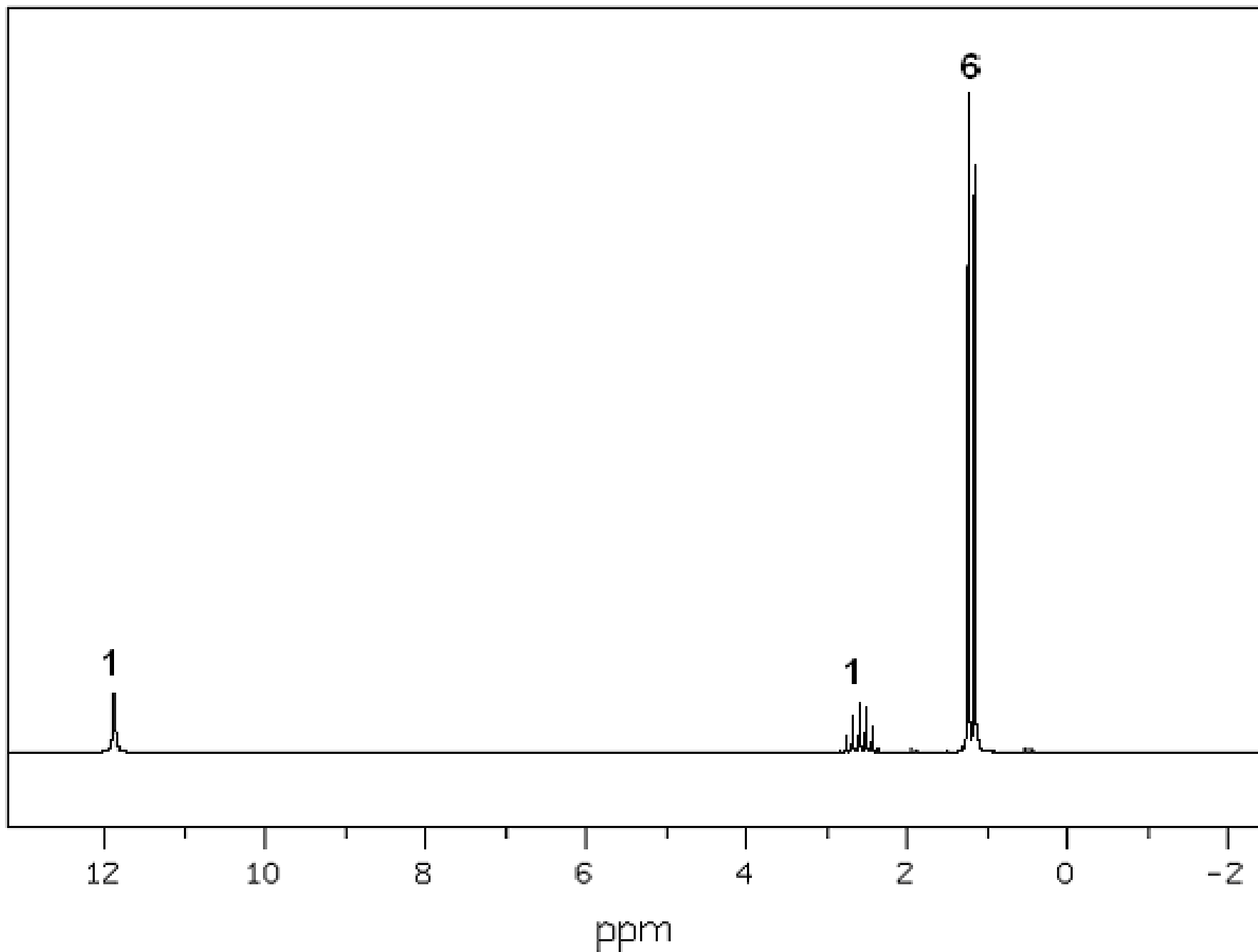
Les acides fragmentation de la liaison en  $\alpha$  du carboxyle

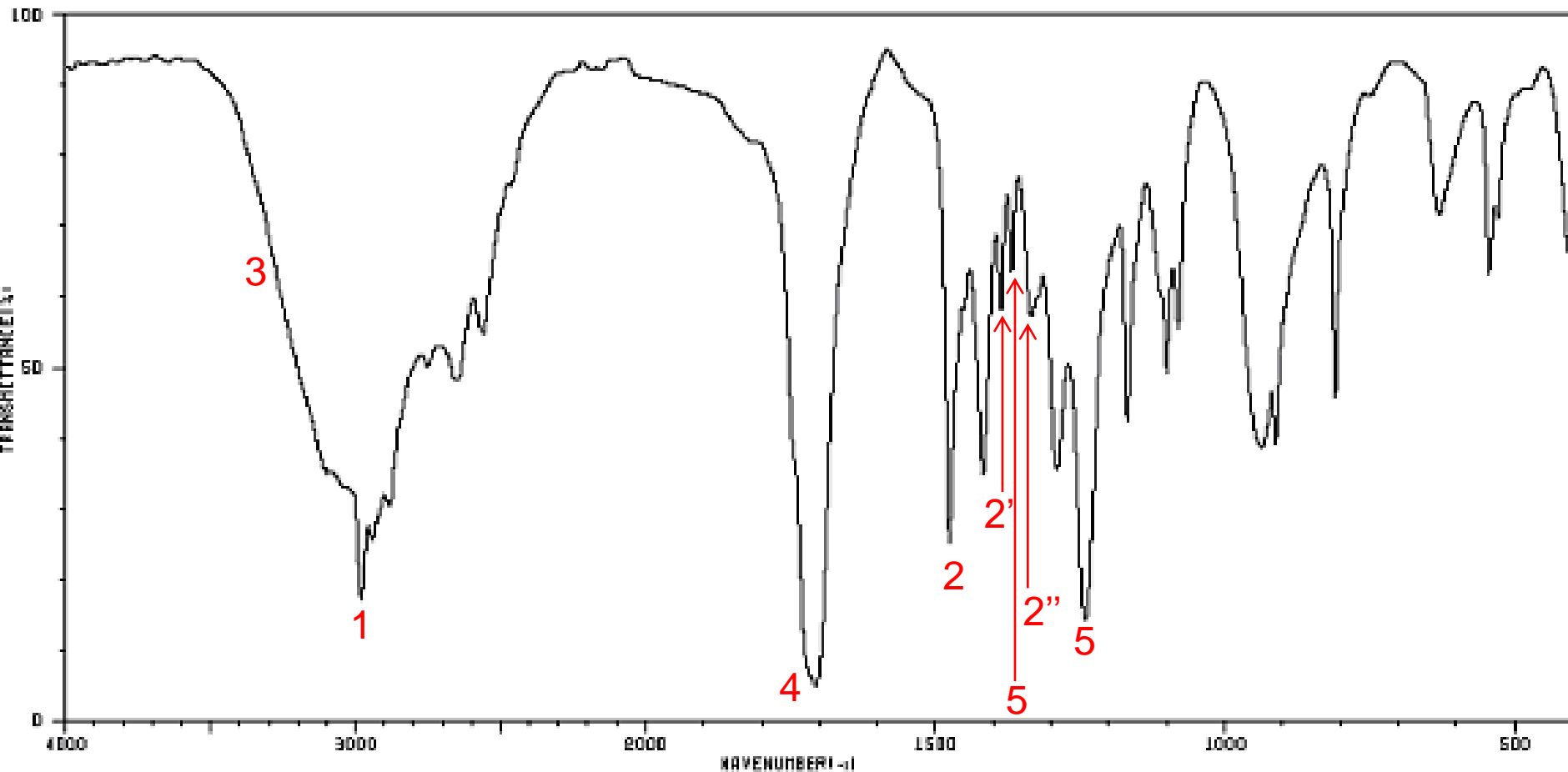
2/





4/ C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>





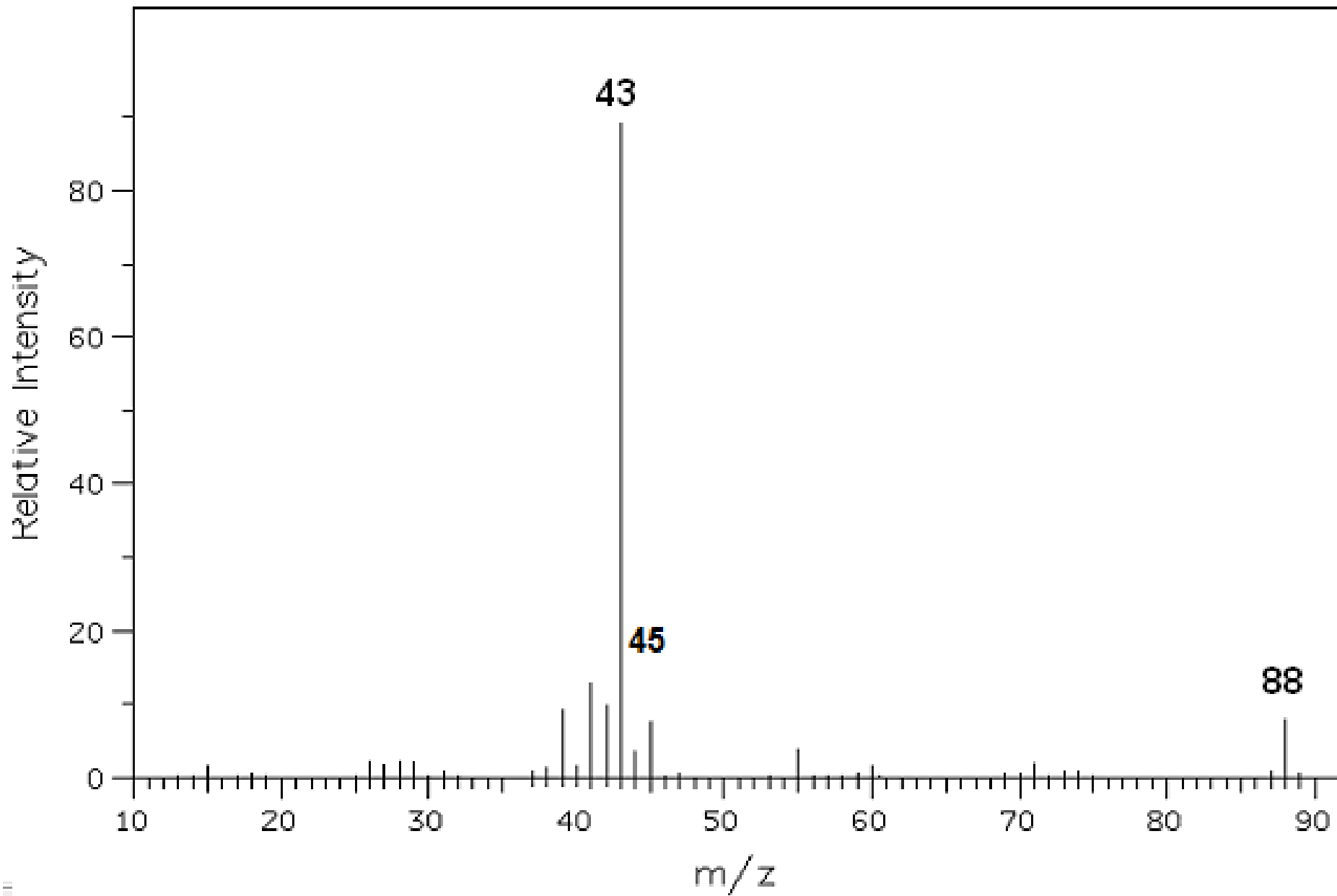
1: 2975-2950  
2885-2860  
2900-2880

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

3: 3300-2500  
4: 1725-1700

5: 1440-1395  
1320-1210

4/  $C_4H_8O_2$



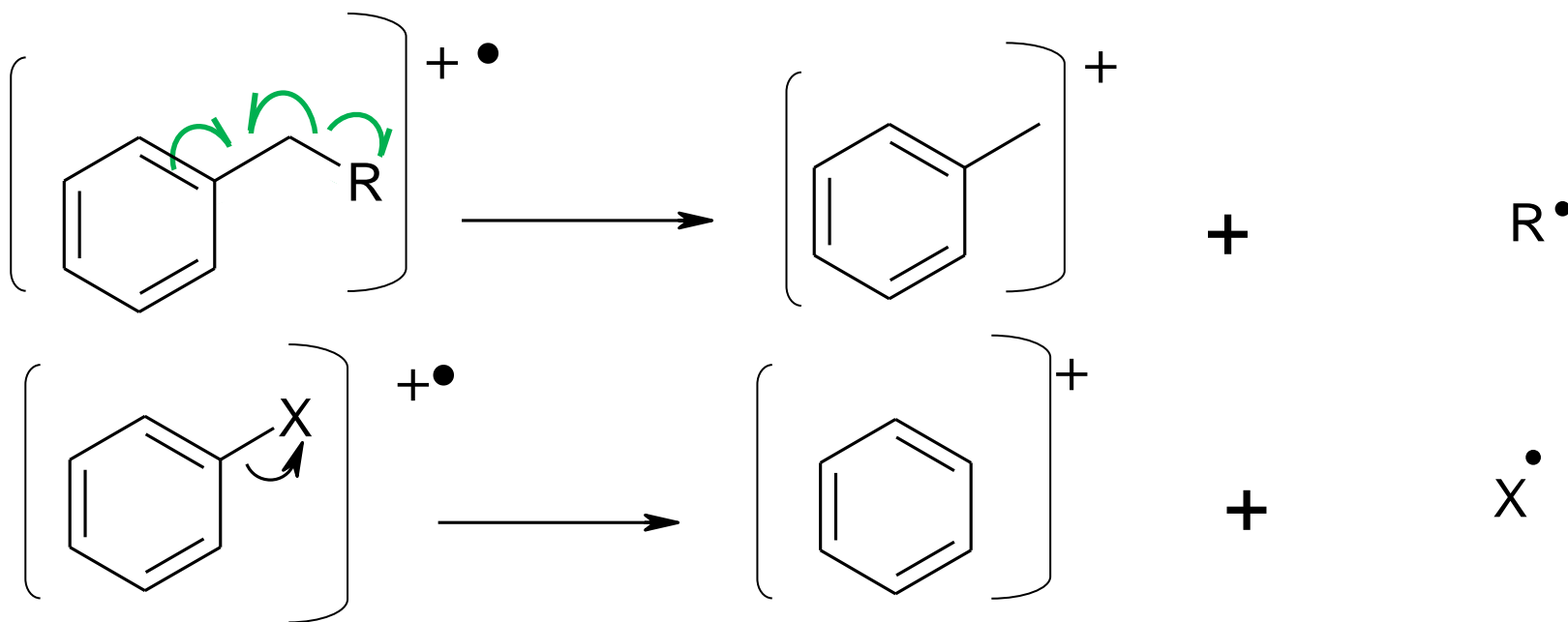
# Impact électronique

## Principaux mécanismes de fragmentation

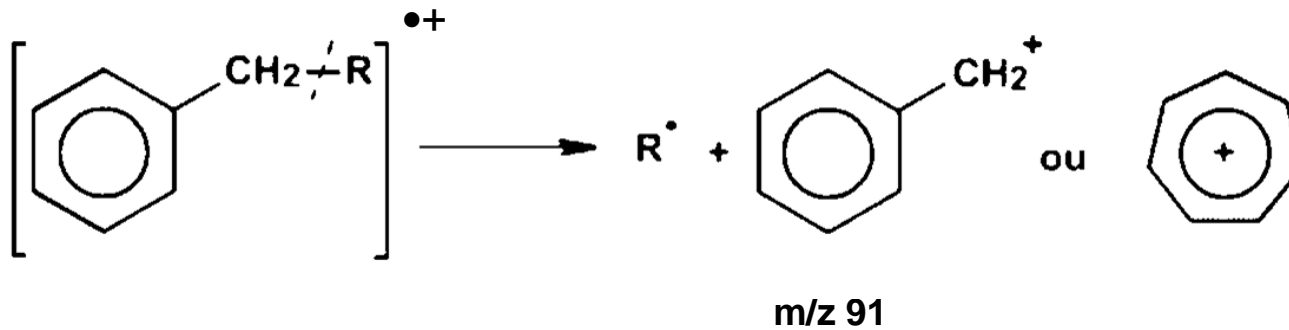
### V- Composés aromatiques

#### 1-Simples transfert de liaisons

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

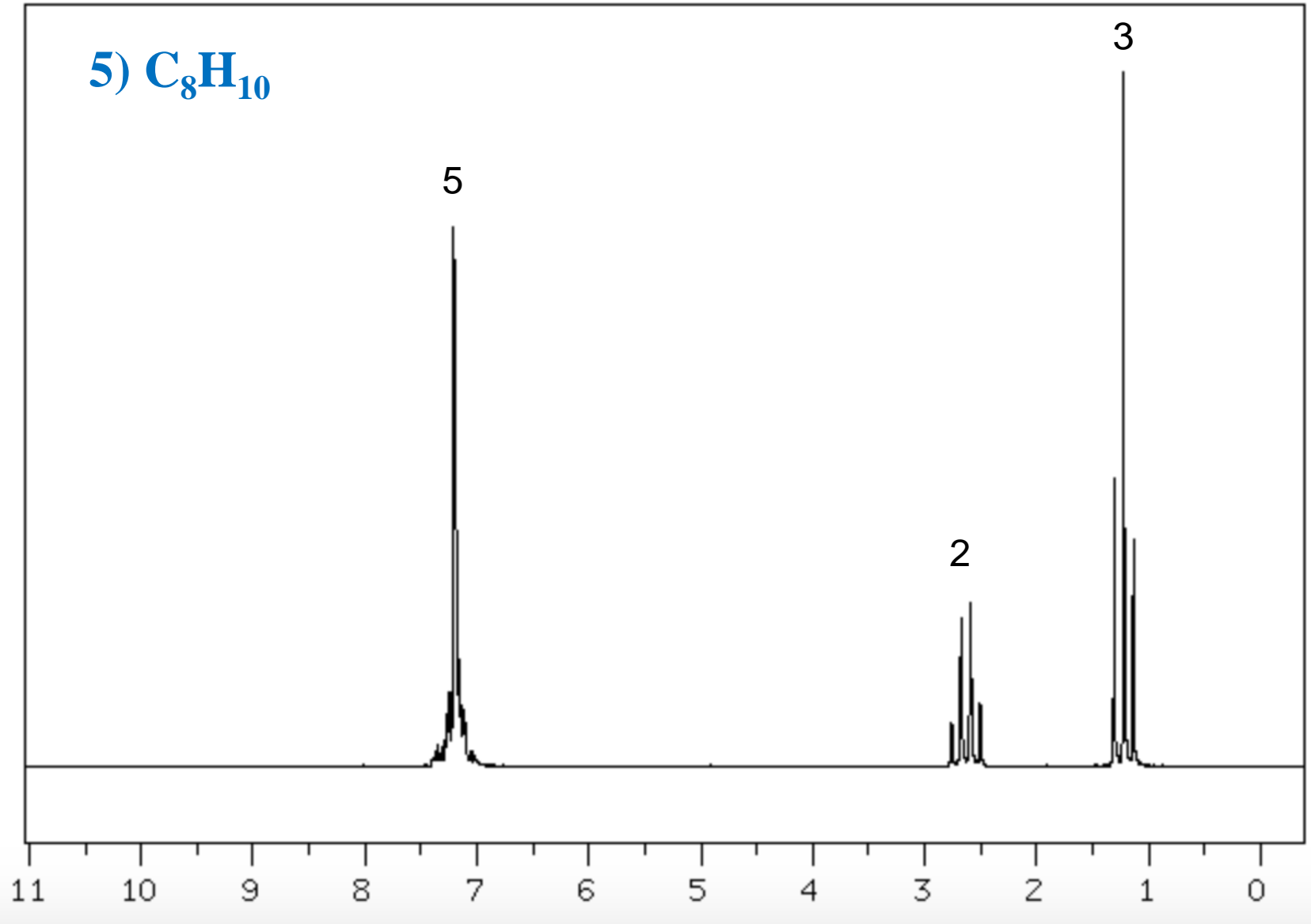


## La fragmentation des composés aromatiques monosubstitués par des alkyles

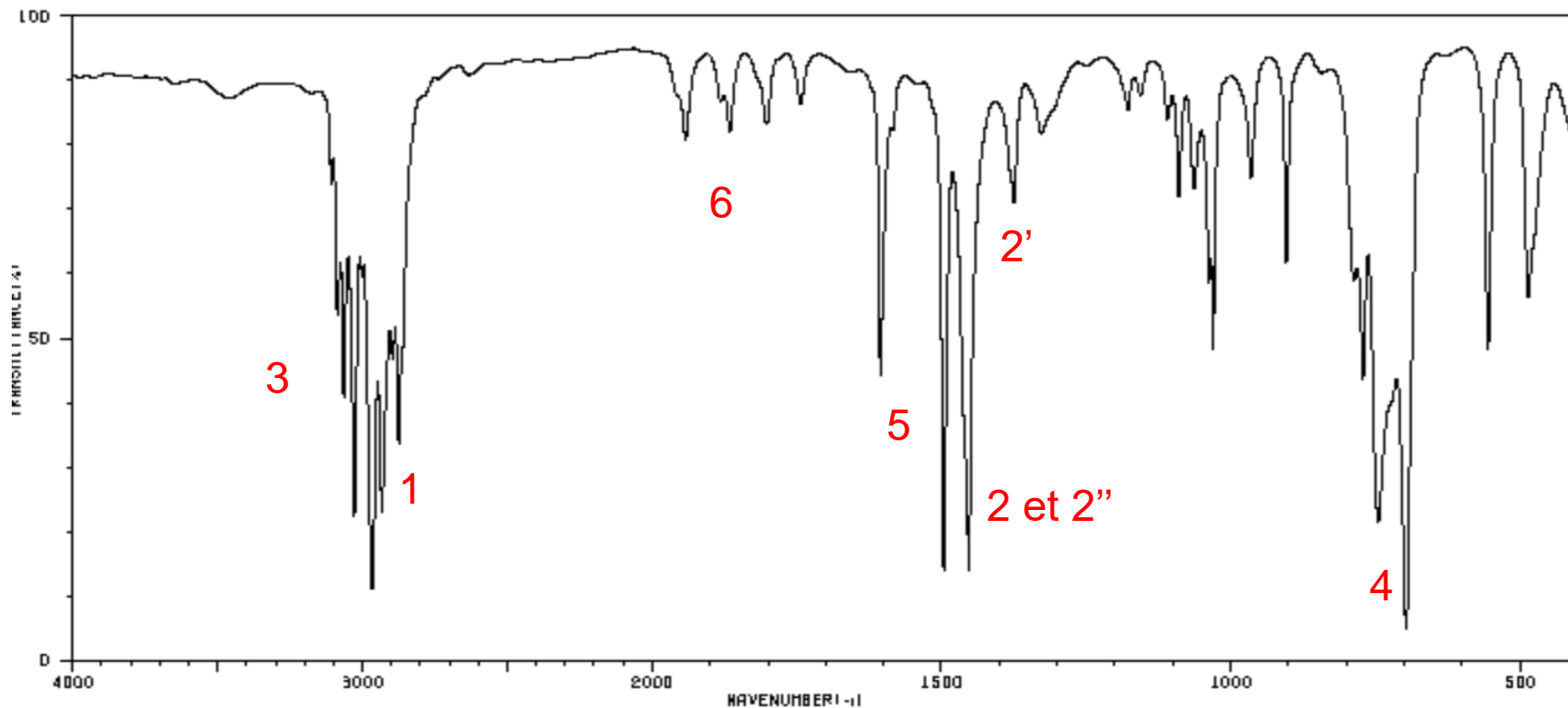


Le clivage est d'abord au niveau de la liaison en  $\beta$  par rapport au cycle aromatique.

# Composés aromatiques



# 5) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>



1: 2975-2950 cm<sup>-1</sup>  
2885-2860 cm<sup>-1</sup>

2940-2915 cm<sup>-1</sup>  
2870-2845 cm<sup>-1</sup>

2: 1470-1435 cm<sup>-1</sup>

2': 1385-1370 cm<sup>-1</sup>

2'': 1480-1440 cm<sup>-1</sup>

3: 3080-3030 cm<sup>-1</sup>

4: 770-730 cm<sup>-1</sup>

5: 1625-1440 cm<sup>-1</sup>  
3 ou 4 bandes

6: 2000-1600 cm<sup>-1</sup>  
monosubstitution  
4 bandes

## 5) $C_8H_{10}$

