

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

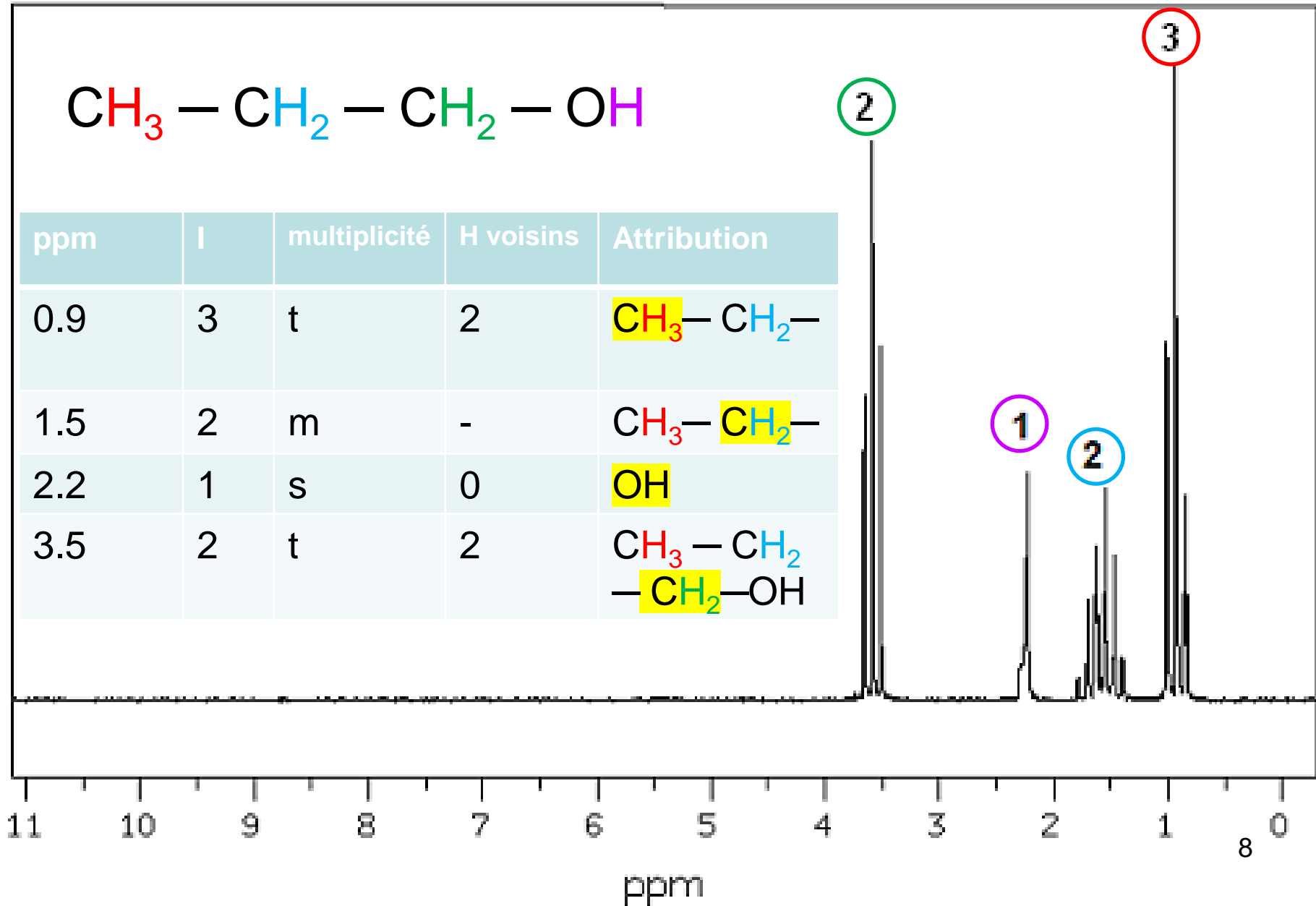
Séance 1

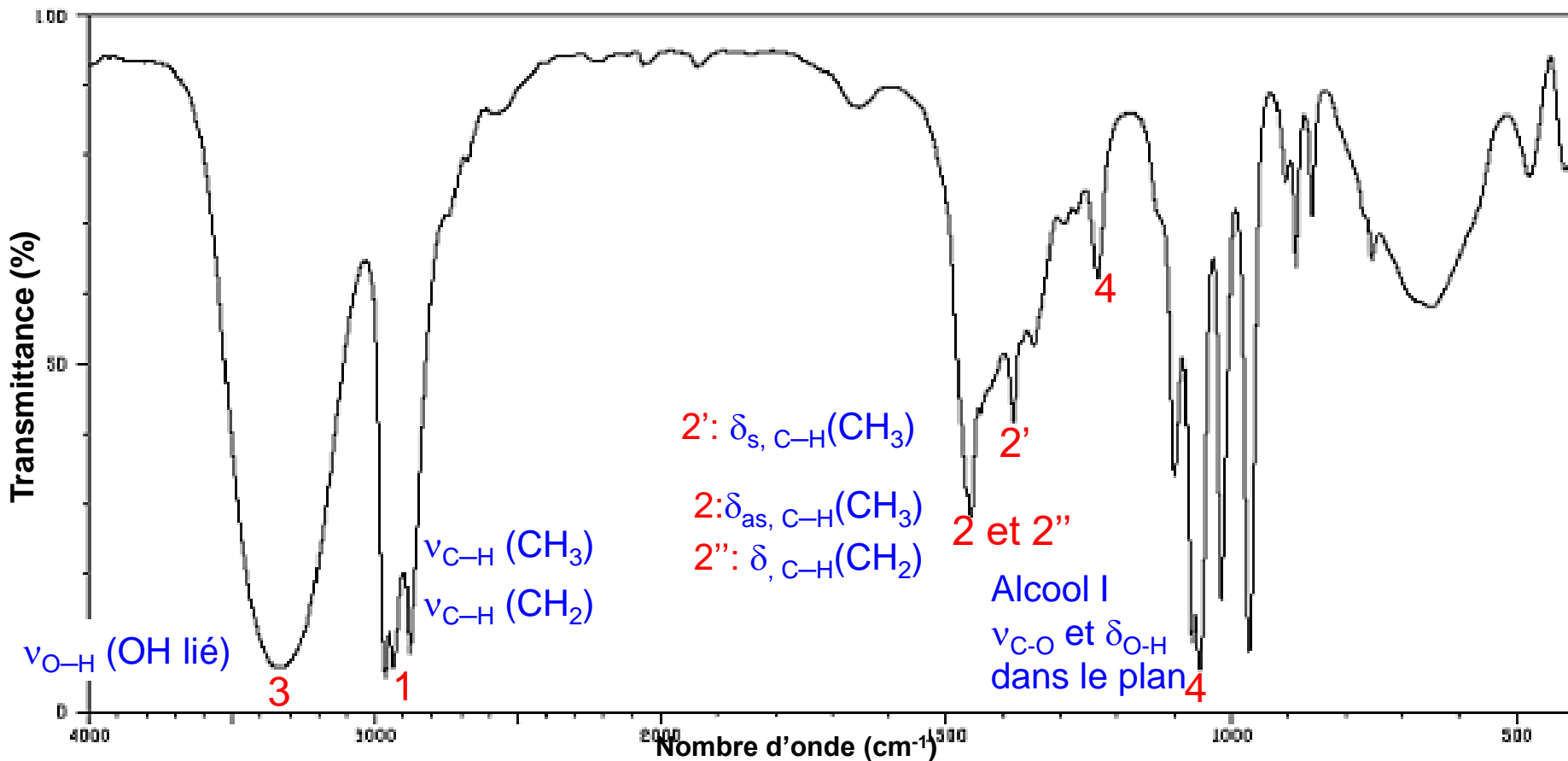
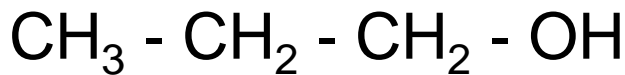
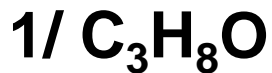
Alcool

1/ C₃H₈O



ppm	I	multiplicité	H voisins	Attribution
0.9	3	t	2	CH ₃ - CH ₂ -
1.5	2	m	-	CH ₃ - CH ₂ -
2.2	1	s	0	OH
3.5	2	t	2	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - OH





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: 3550-3450 cm⁻¹ ou 3400-3230 cm⁻¹

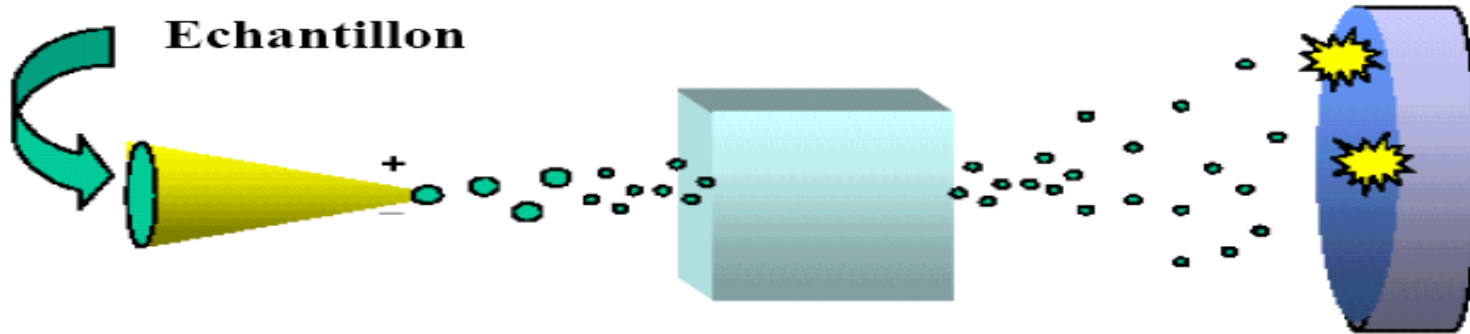
4: 1075-1000 cm⁻¹
1350-1260 cm⁻¹

spectrométrie de Masse

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

principe général

Principe général



SOURCE

Ionisation de l'échantillon
Passage en phase gazeuse

ANALYSEUR

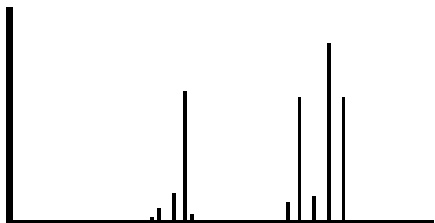
Tri des ions m/z
en formation

DETECTEUR

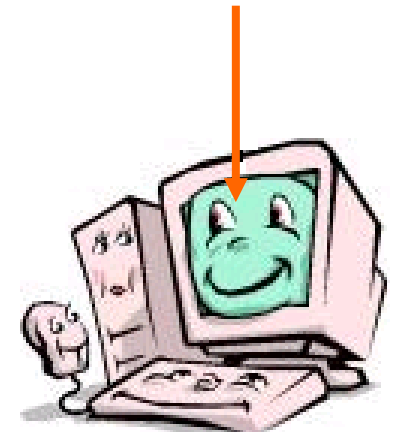
Comptage des ions

SPECTRE DE MASSE

nombre d'ions



Traitement du signal et
visualisation du spectre



ENREGISTREUR

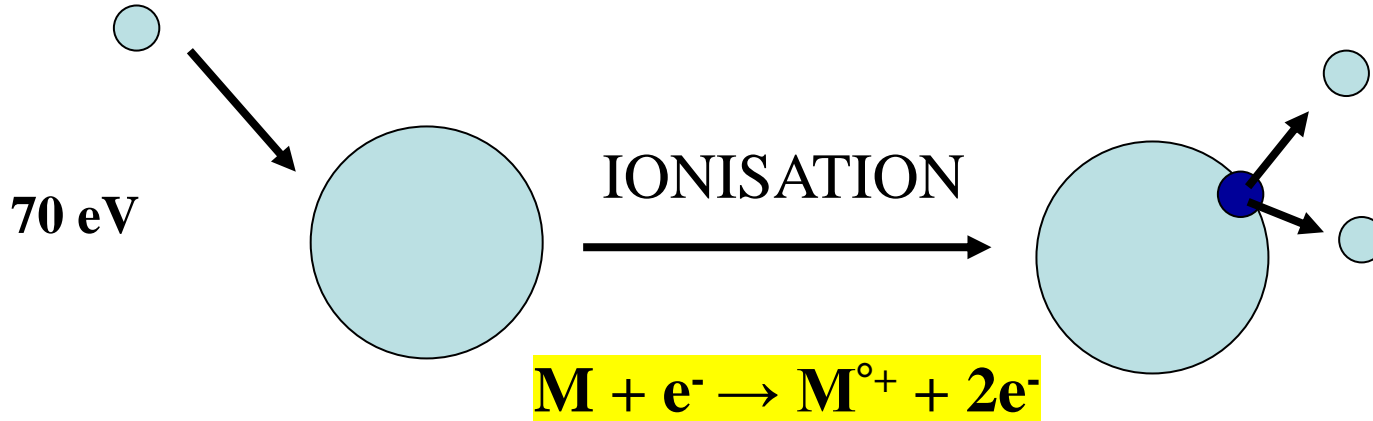
Carte d'identité

m/z

Modes d'ionisation adaptés aux molécules volatiles

Impact Électronique IE

Principe:



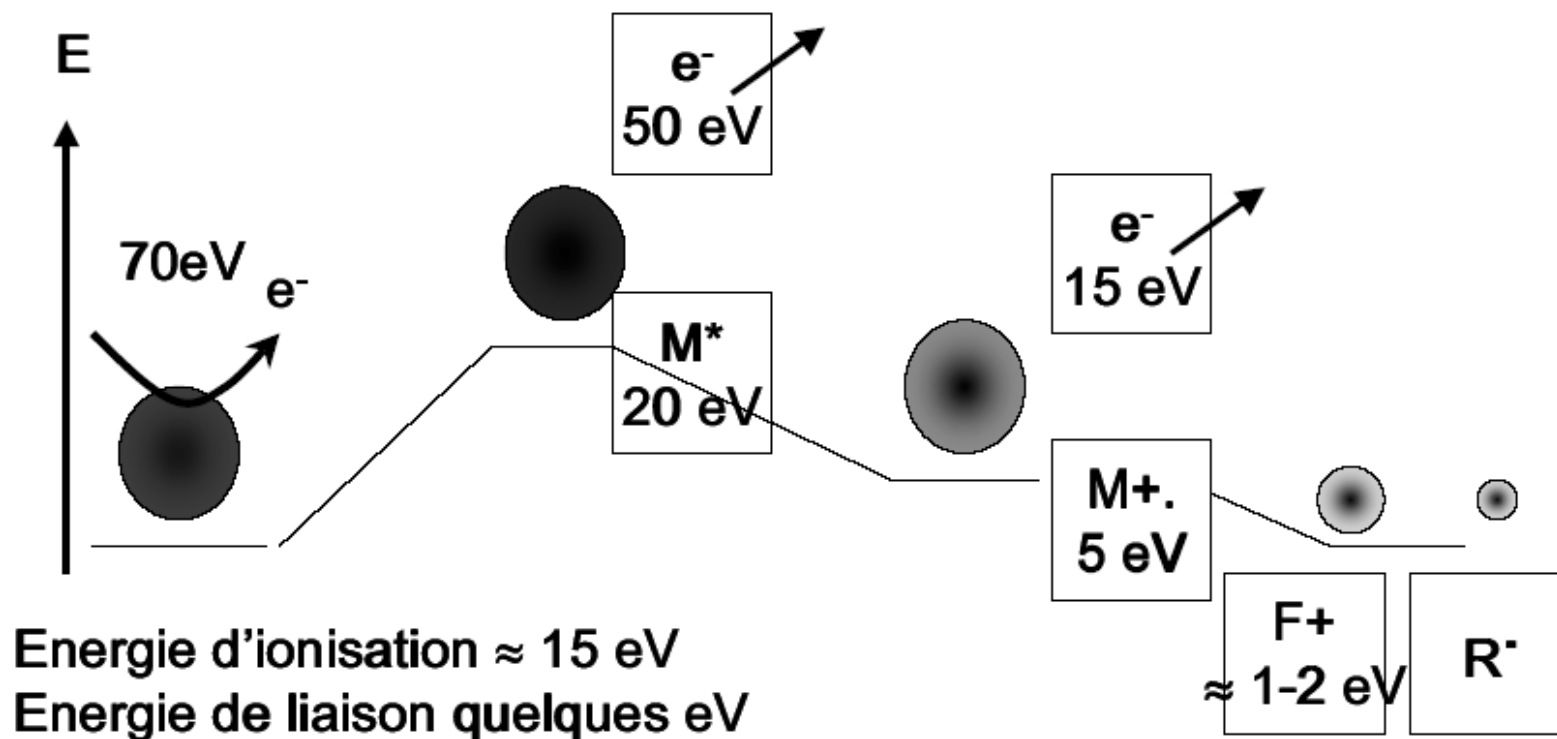
IE entraîne l'augmentation de l'énergie interne de la molécule et la fragmentation: mode d'ionisation très énergétique

⇒ Arrachement d'un électron



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

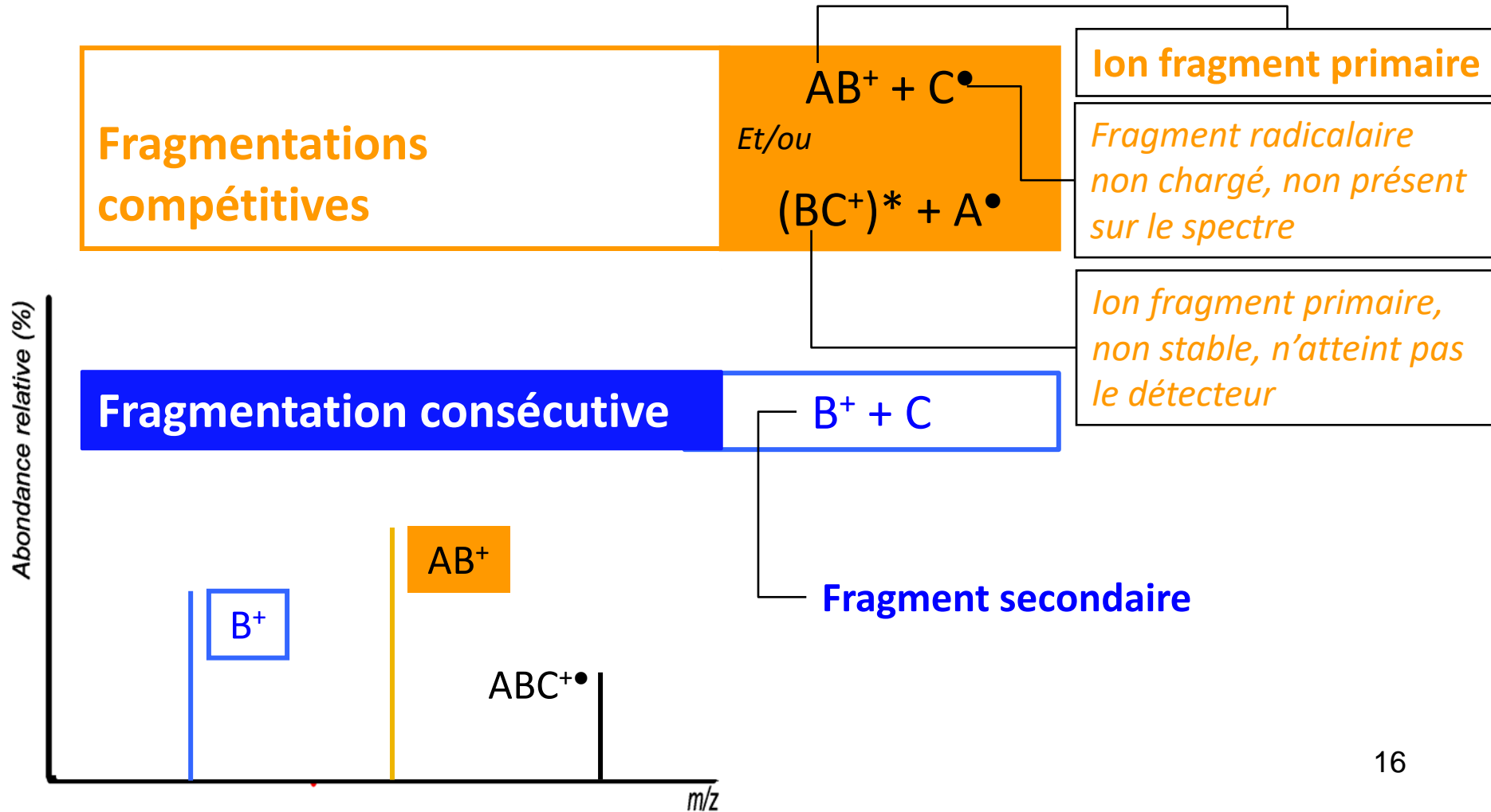
Principe de la fragmentation



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

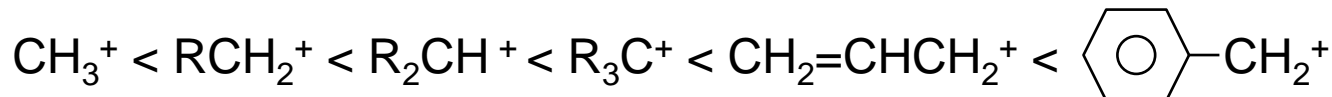
- **Ions moléculaires les plus stables:**

- 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**

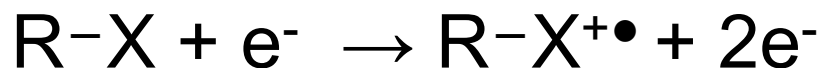
		Ion moléculaire
Alcool	R-CH ₂ - <u>O</u> H	R-CH ₂ - <u>O</u> H ⁺
Cétone	R-C <u>O</u> -R'	R-C <u>O</u> ⁺ -R'
Aldéhyde	R-C <u>O</u> -H	R-C <u>O</u> ⁺ -H
Acide carboxylique	R-C <u>O</u> -OH	R-C <u>O</u> ⁺ -OH
Amine	R- <u>N</u> H-R'	R- <u>N</u> ⁺ H-R'

- **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

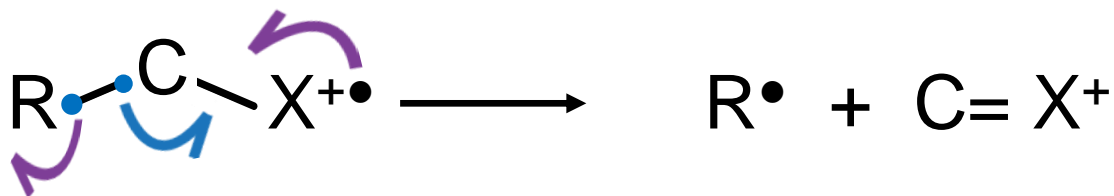


Fragmentation laire

1-Coupe hétérolytique de la liaison R-X

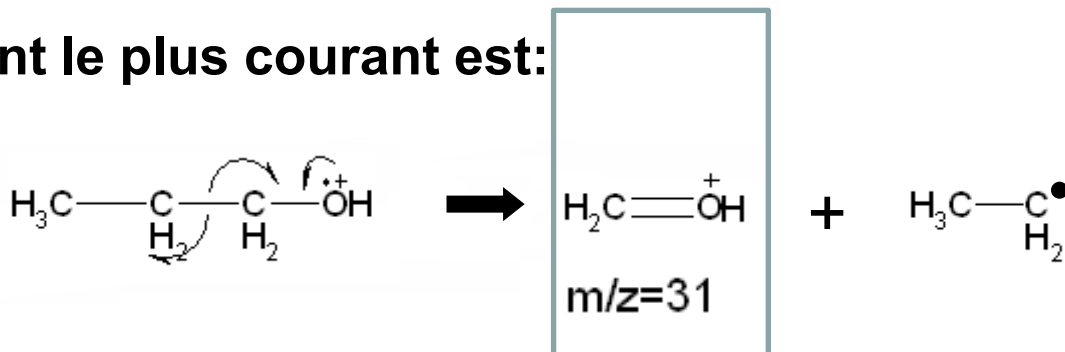


2-Coupe homolytique de la liaison α



Alcool

Le fragment le plus courant est:

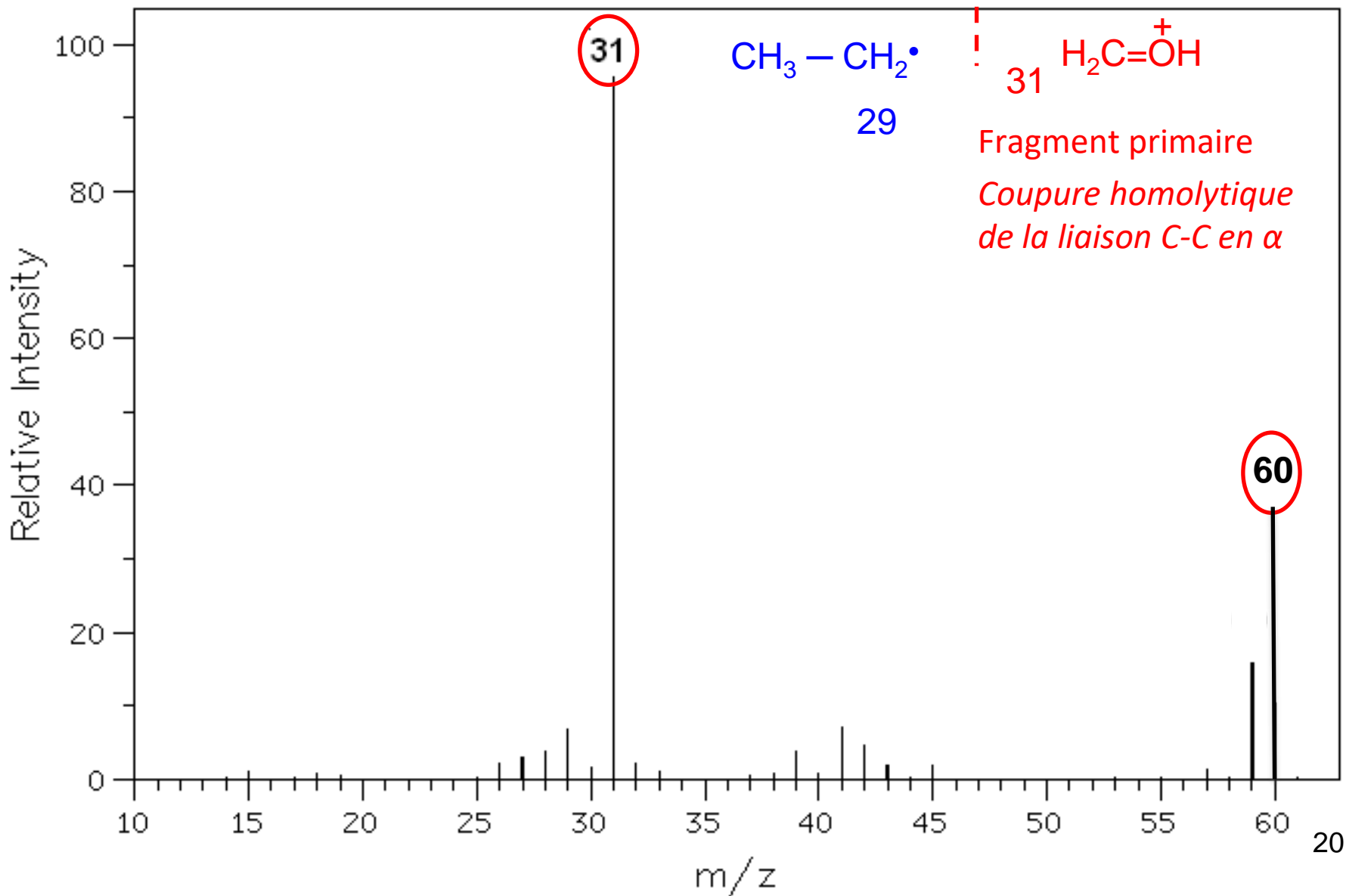


Coupure homolytique de la liaison C-C en α

	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	$^+\text{CH}_2\text{-OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$ $^+\text{CHR}'\text{-OH}$ $^+\text{CR}'\text{R}''\text{-OH}$	<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) C_3H_8O

Ion moléculaire

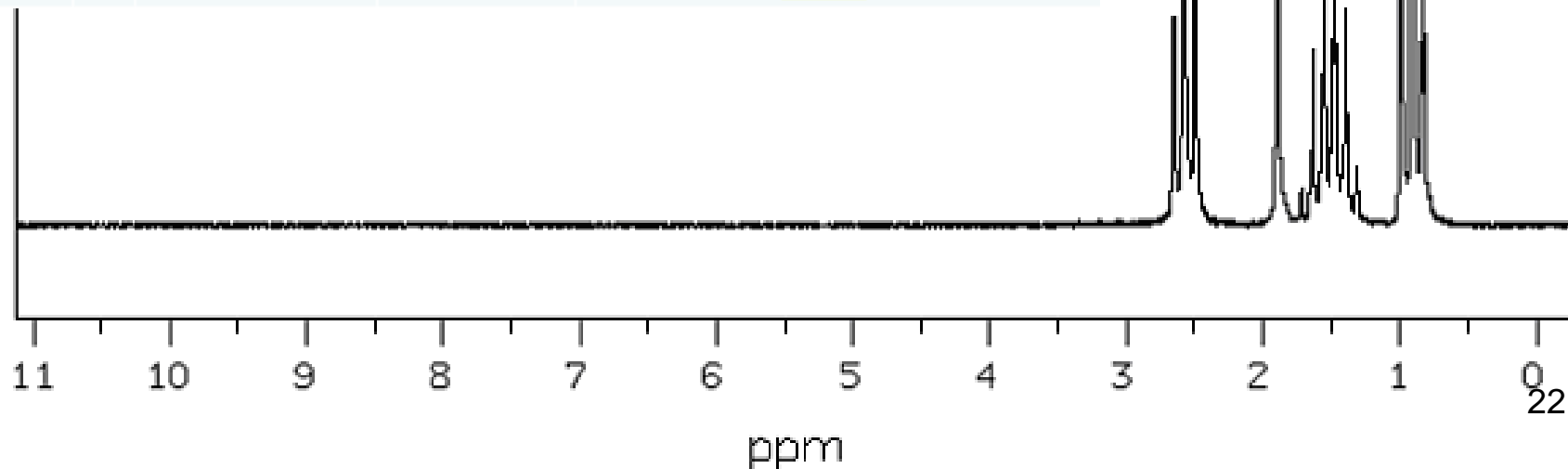


Amine I / II

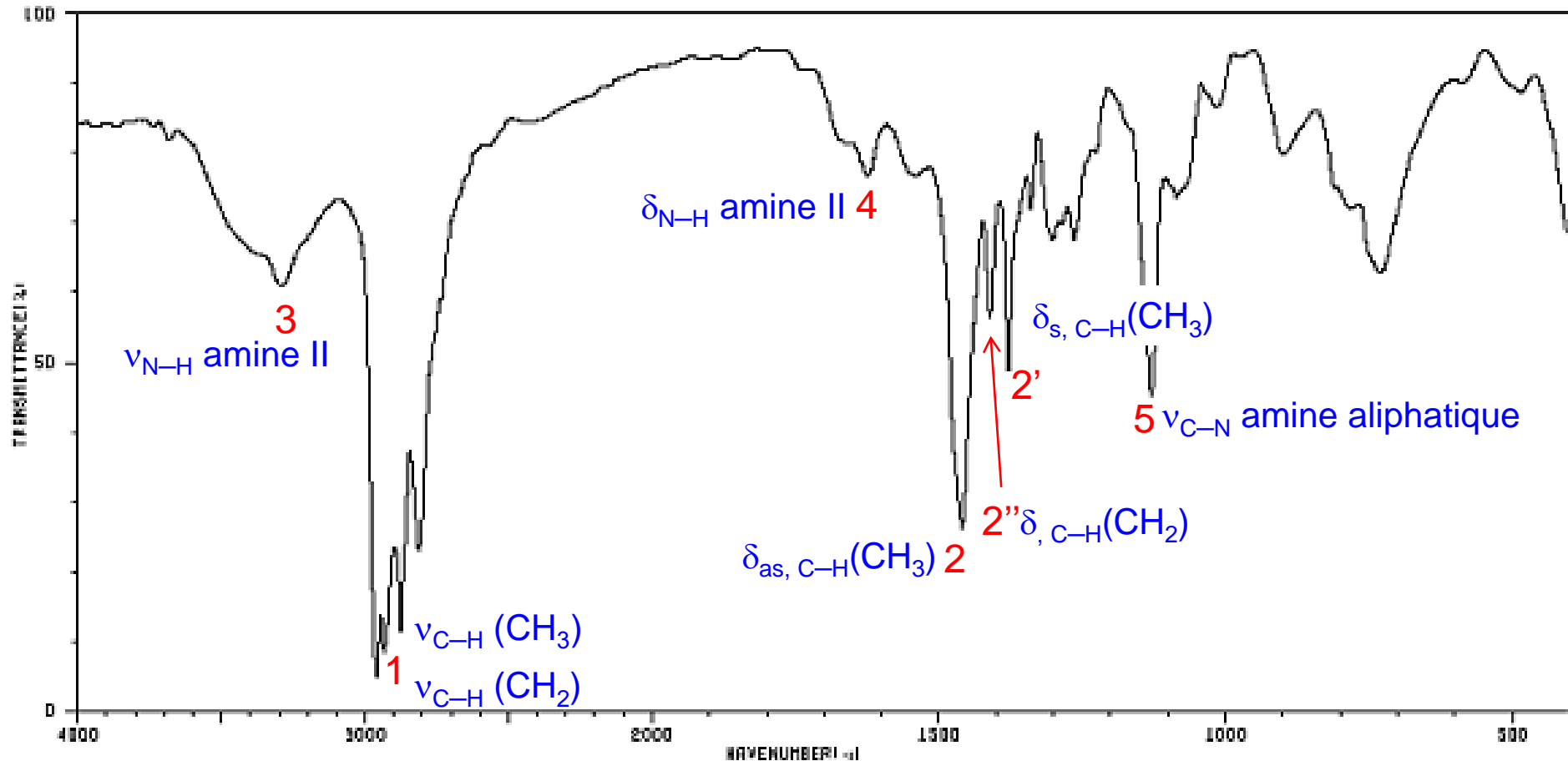
2/ C₆H₁₅N



ppm	I	multiplicité	H voisins	Attribution
0.9	6	t	2	CH ₃ - CH ₂ - (x2)
1.5	4	m	>3	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ (x2)
1.9	1	s	0	-NH
2.6	4	t	2	-CH ₂ - CH ₂ - N (x2)



2/ C₆H₁₅N



1: 2975-2950
2885-2860

2940-2915
2870-2845

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

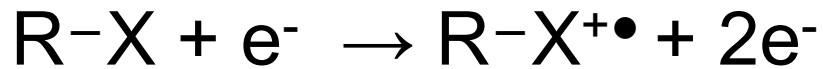
3: 3500-3300
1 bande

4: 1650-1550 faible
5: 1220-1020



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

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

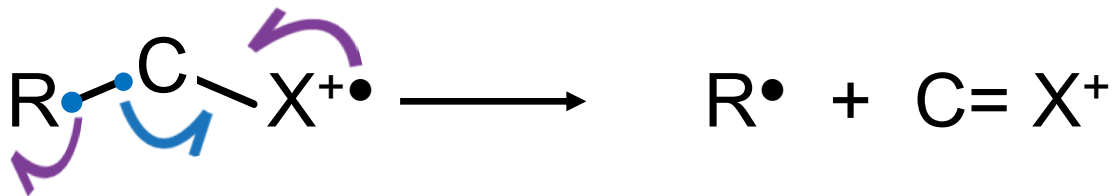


Fragmentation laire

1-Coupe hétérolytique de la liaison R-X



2-Coupe homolytique de la liaison α

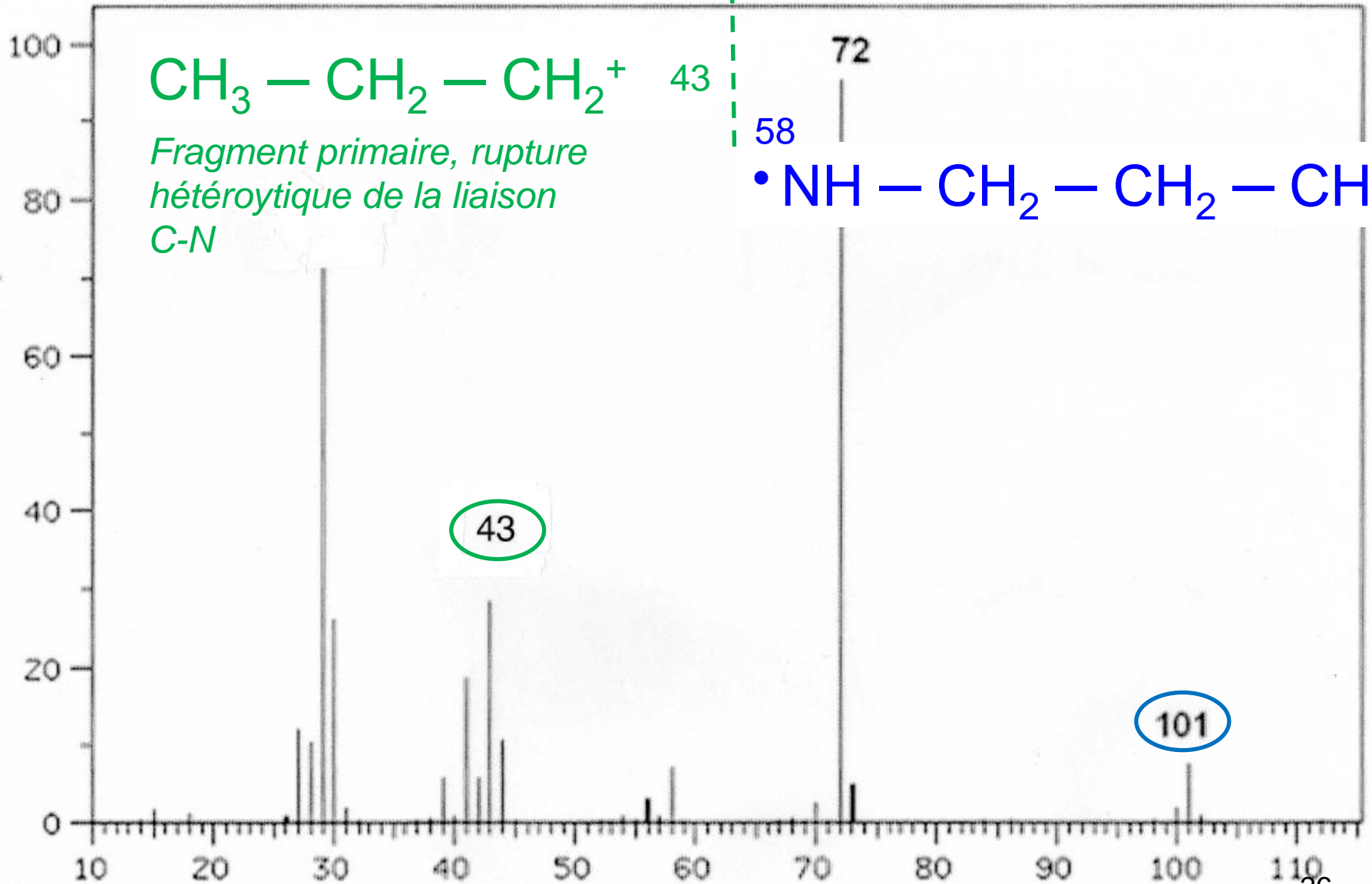


Amine I / II

	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'•
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/ $C_6H_{15}N$

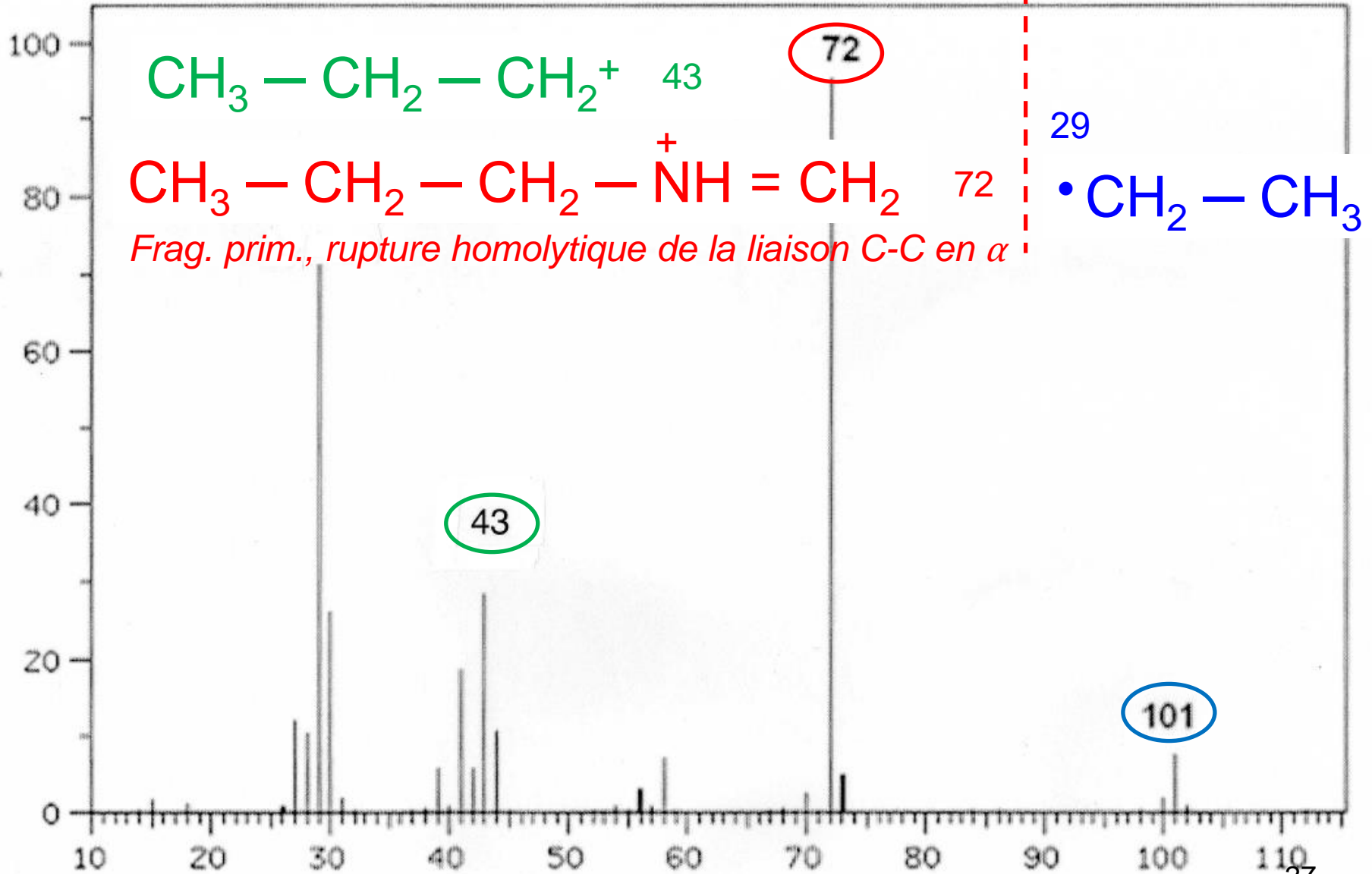
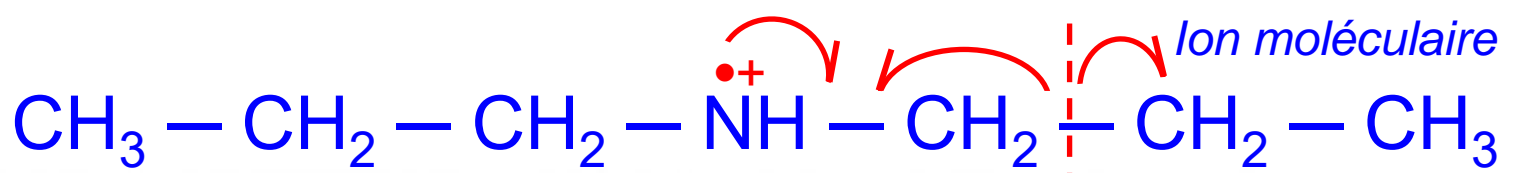
Ion moléculaire



Fragment primaire, rupture hétérotyrique de la liaison C-N

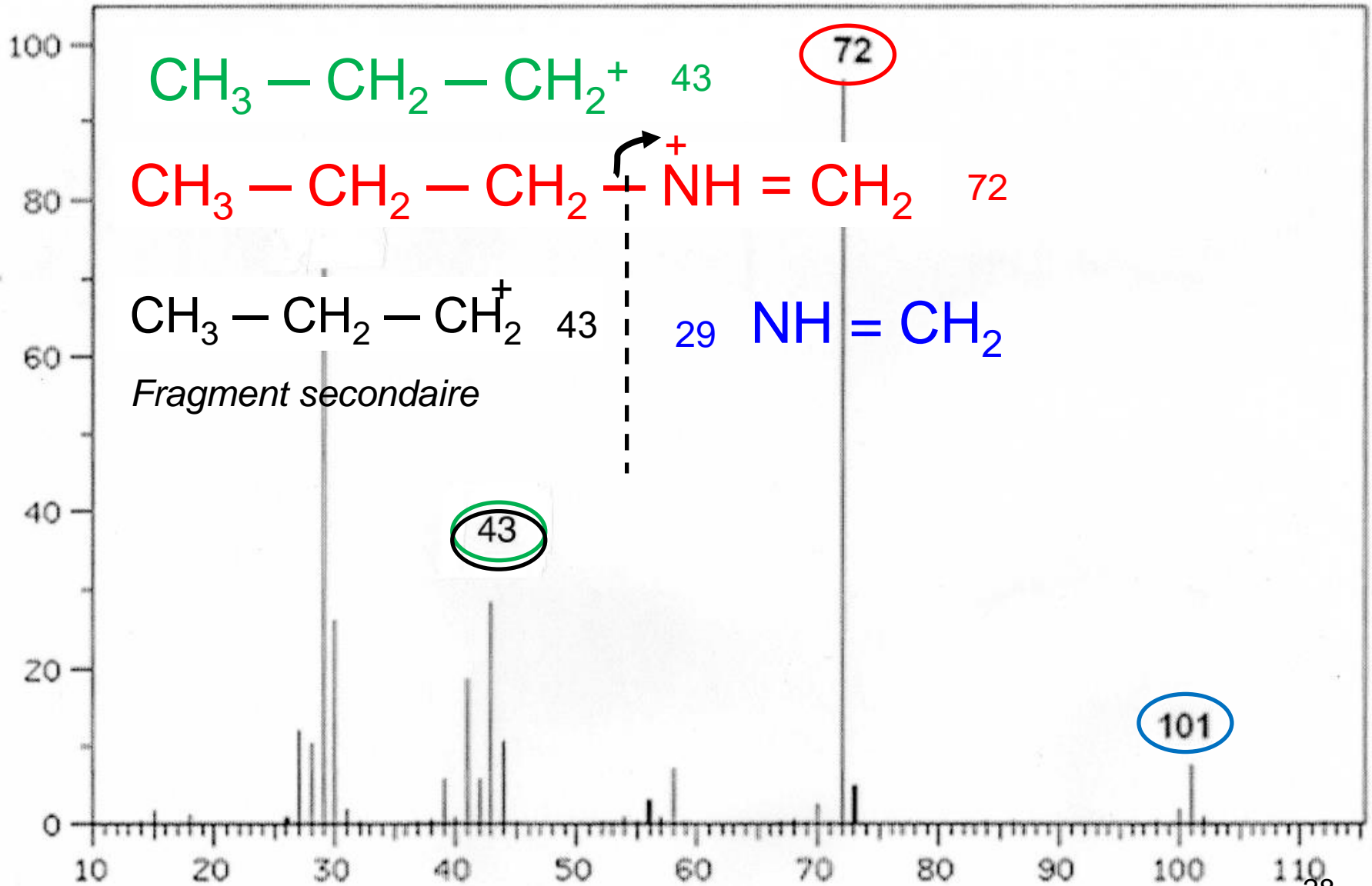


2/ C₆H₁₅N



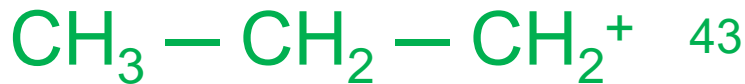
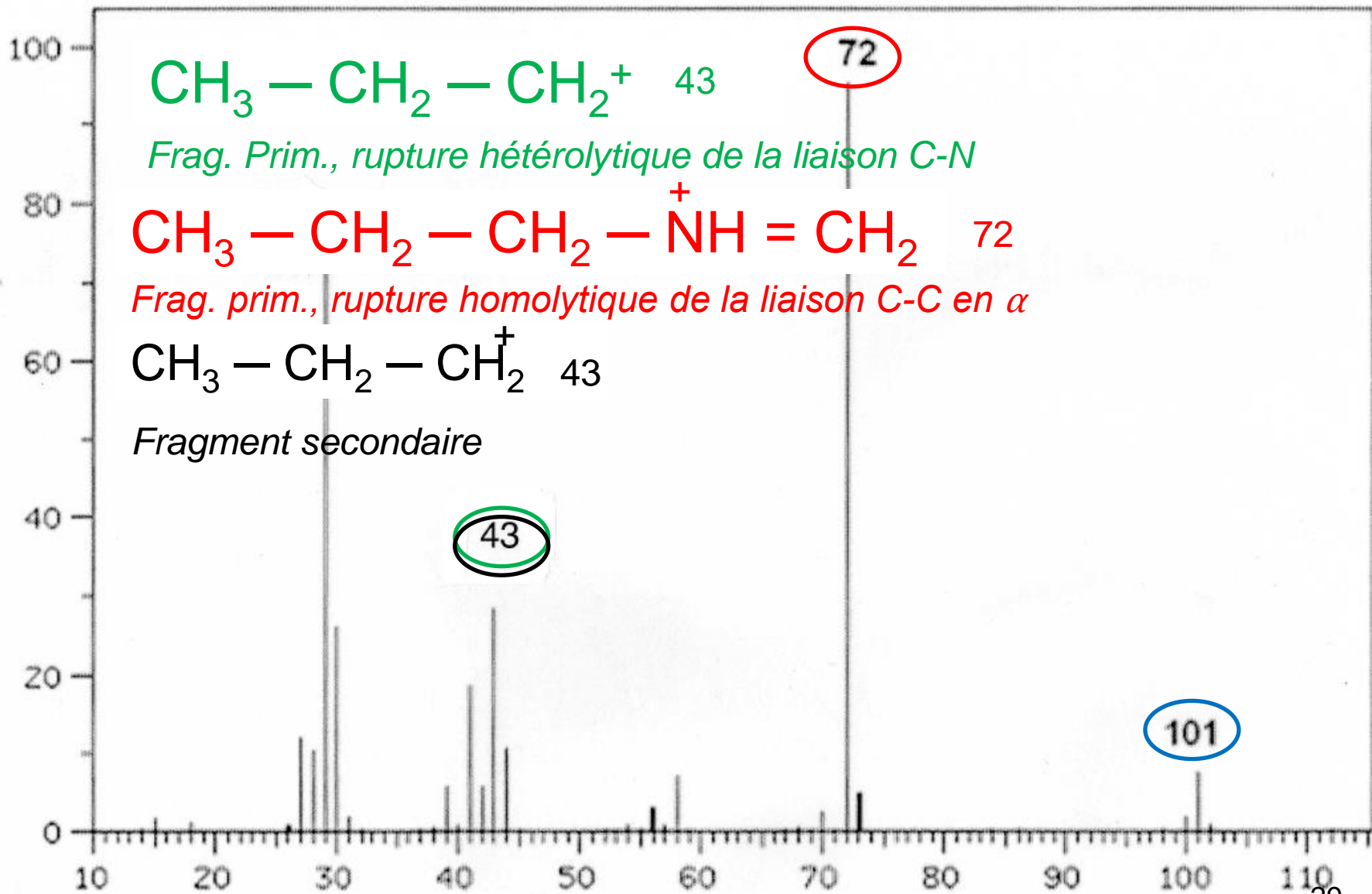
2/ C₆H₁₅N

Ion moléculaire

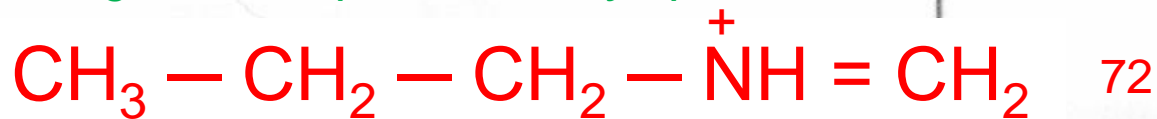


2/ C₆H₁₅N

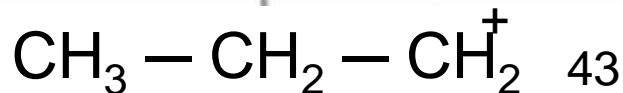
Ion moléculaire



Frag. Prim., rupture hétérolytique de la liaison C-N



Frag. prim., rupture homolytique de la liaison C-C en α

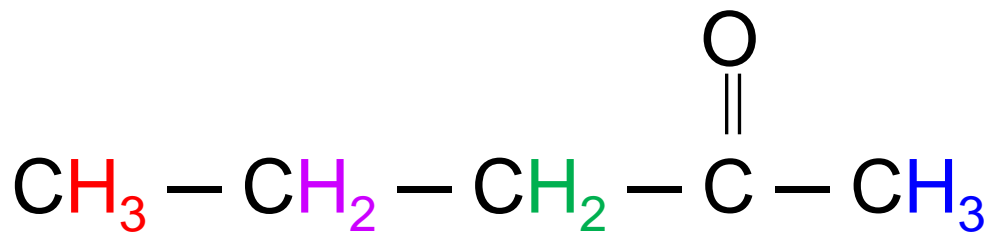


Fragment secondaire

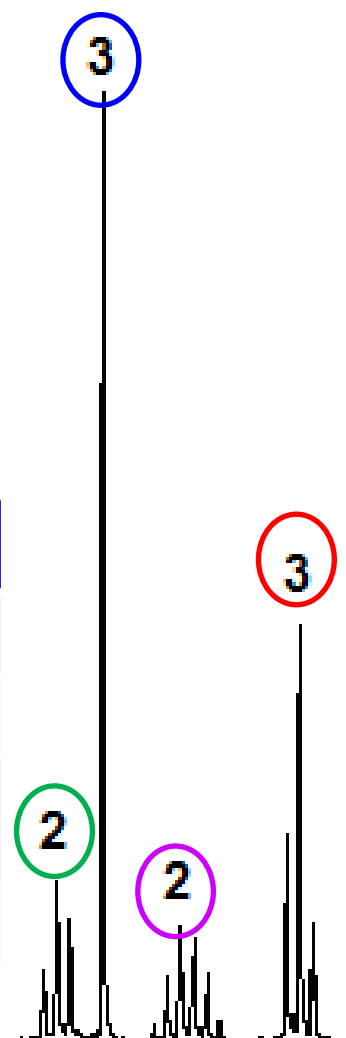
SEANCE 2

Cétone / aldéhyde

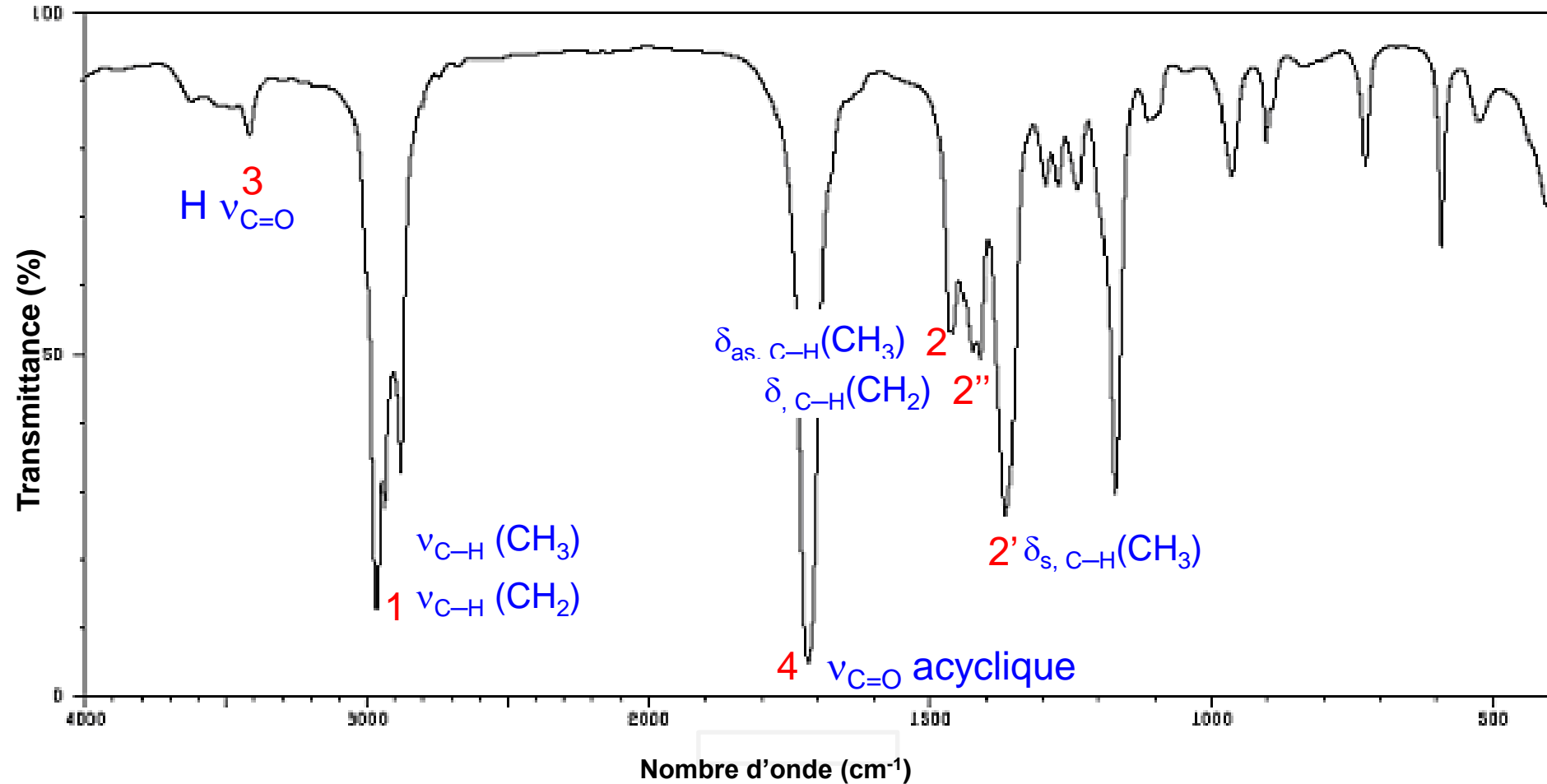
3/ C₅H₁₀O



ppm	I	multiplicité	H voisins	Attribution
0.9	3	T	2	CH ₃ - CH ₂ -
1.6	2	M	-	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -
2.1	3	S	0	-CO-CH ₃
2.4	2	T	2	-CH ₂ - CH ₂ - CO-CH ₃



3/ C₅H₁₀O

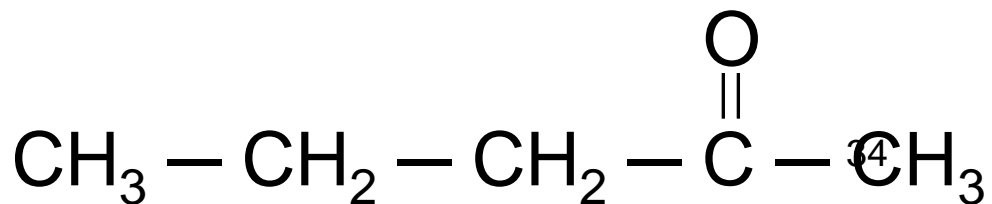


1: 2975-2950 cm⁻¹
 2885-2860 cm⁻¹
 2940-2915 cm⁻¹
 2870-2845 cm⁻¹

2: 1470-1435 cm⁻¹
 2': 1385-1370 cm⁻¹
 2'': 1480-1440 cm⁻¹

3: 3400 cm⁻¹

4: 1725-1700 cm⁻¹

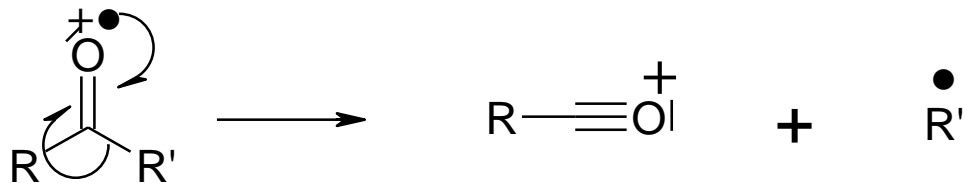


Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

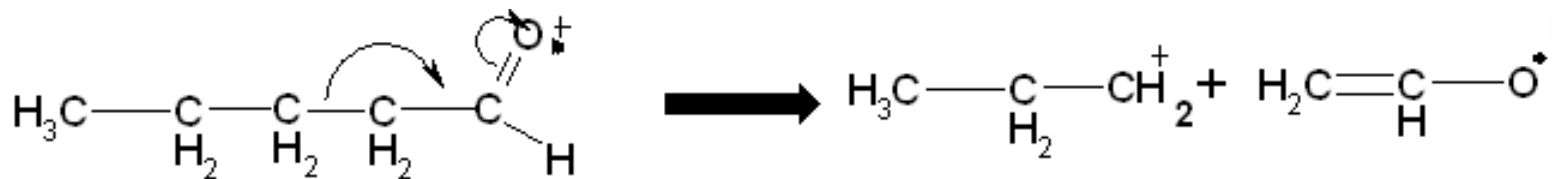
III- Composés carbonylés (fragmentations 1°)

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^+

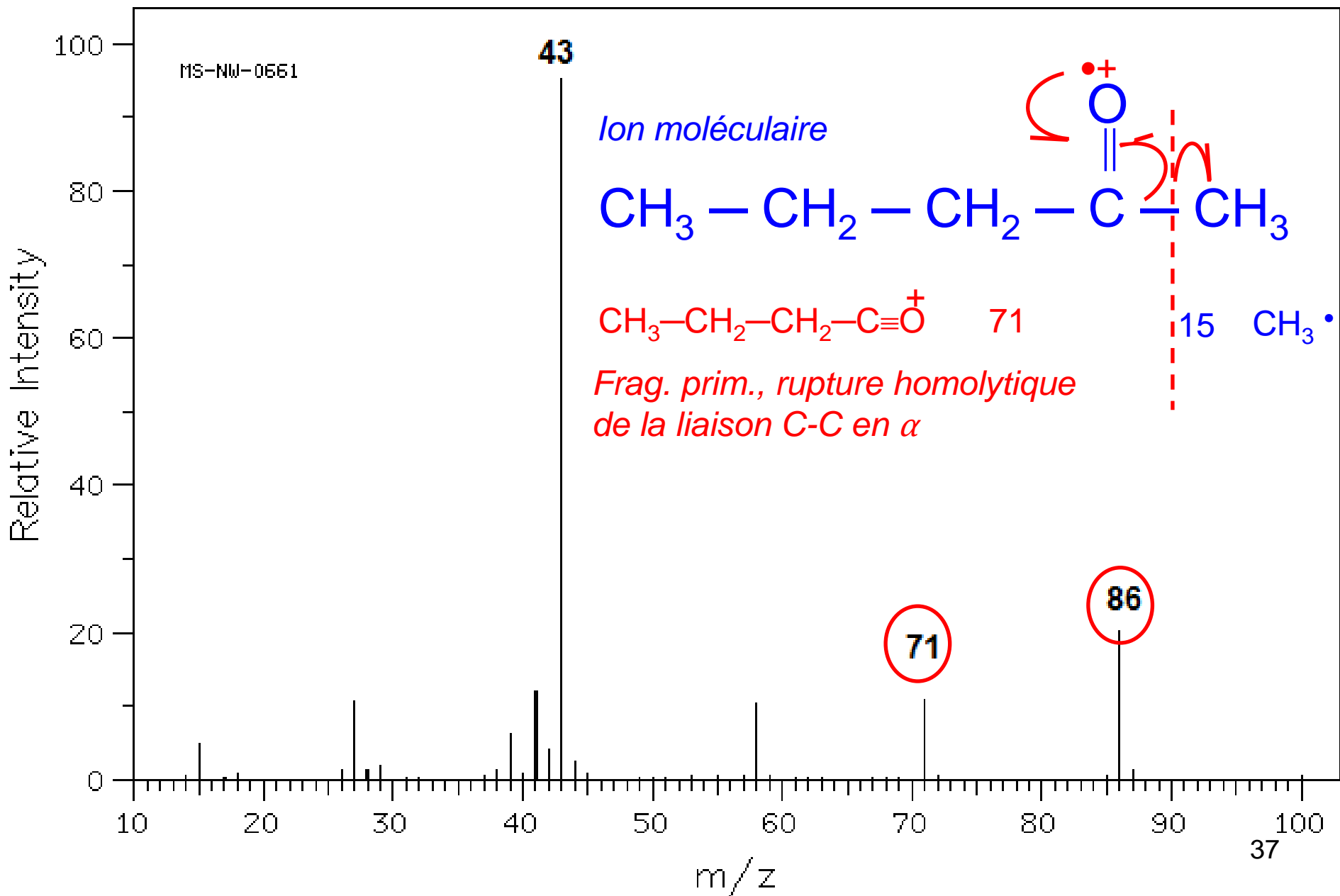
Fragmentation de l'ion en β du carbonyle



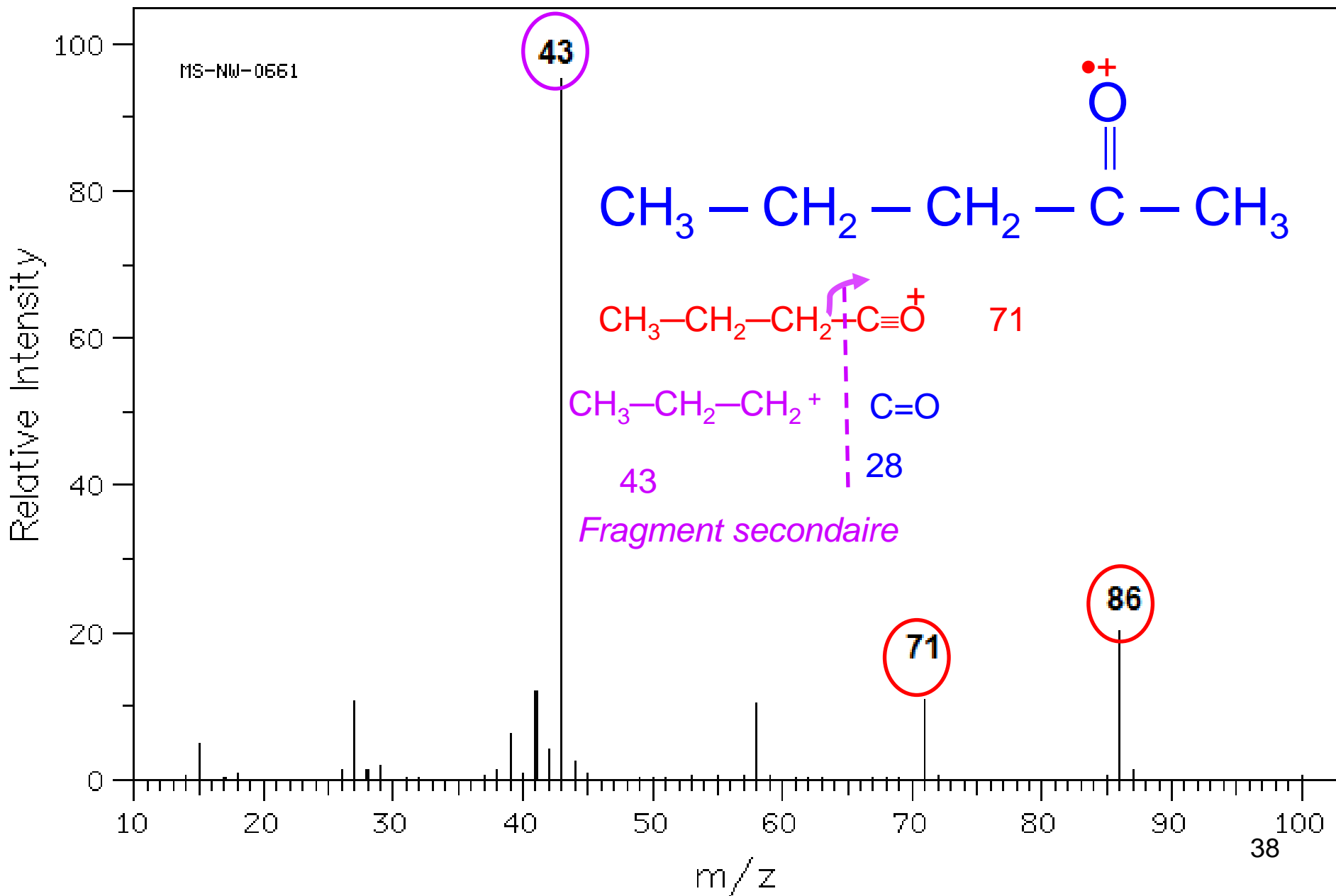
Cétone / aldéhyde

	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Cétone R-CO-R'	C-C en α du carbonyle	$R-C\equiv\overset{+}{O}$ ou $R'-C\equiv\overset{+}{O}$ 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	$\overset{+}{O}\equiv CH$	29	R•
	C-H en α du carbonyle	$R-C\equiv\overset{+}{O}$ R ⁺	M-1 M-1-28	H• C=O

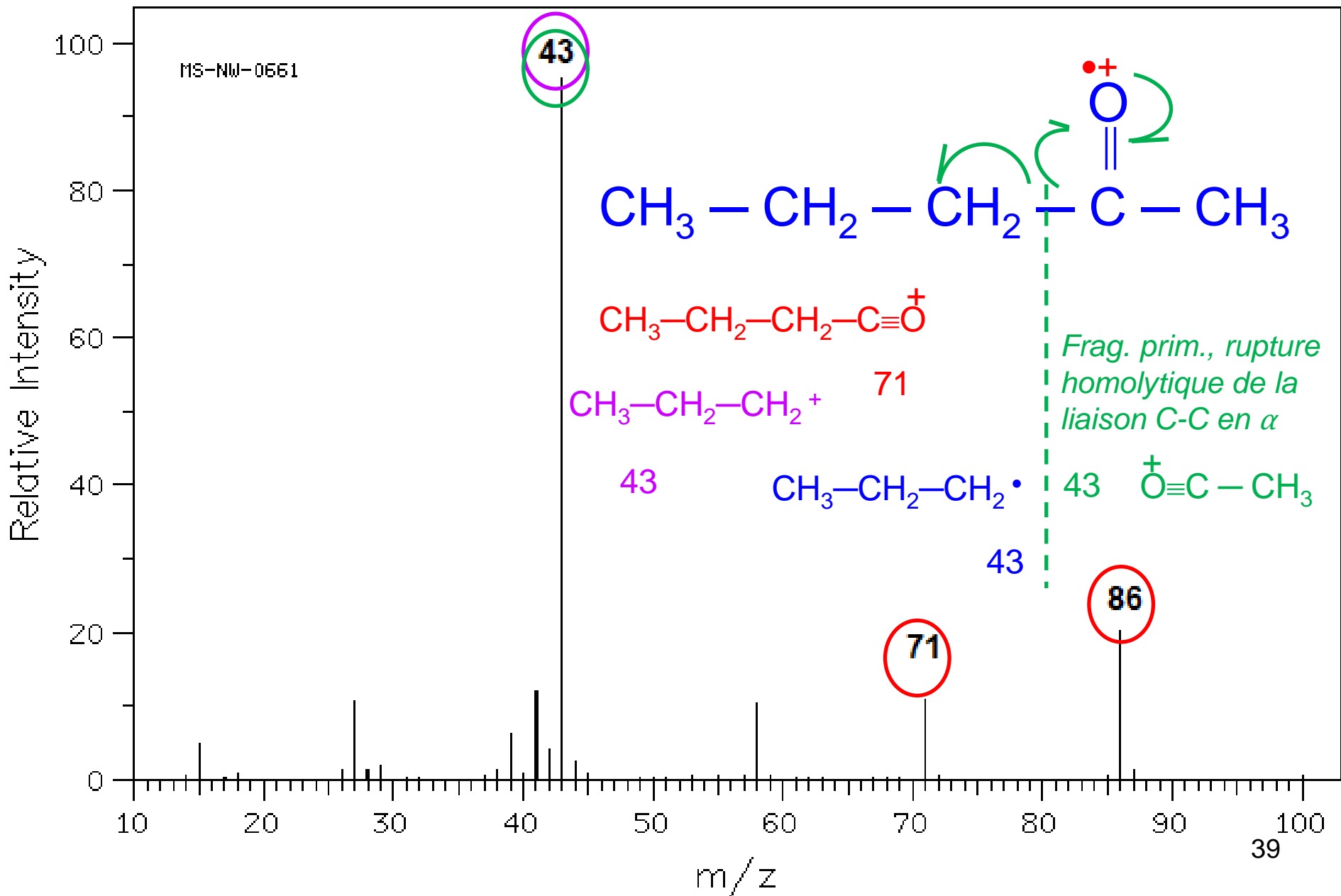
3/ C₅H₁₀O



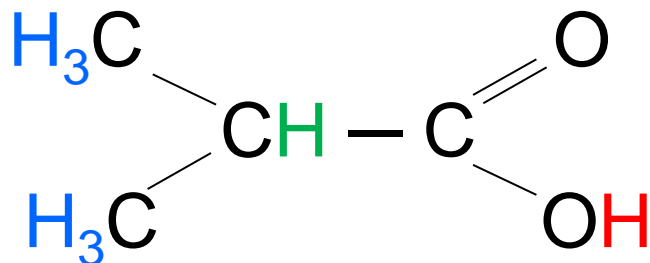
3/ C₅H₁₀O



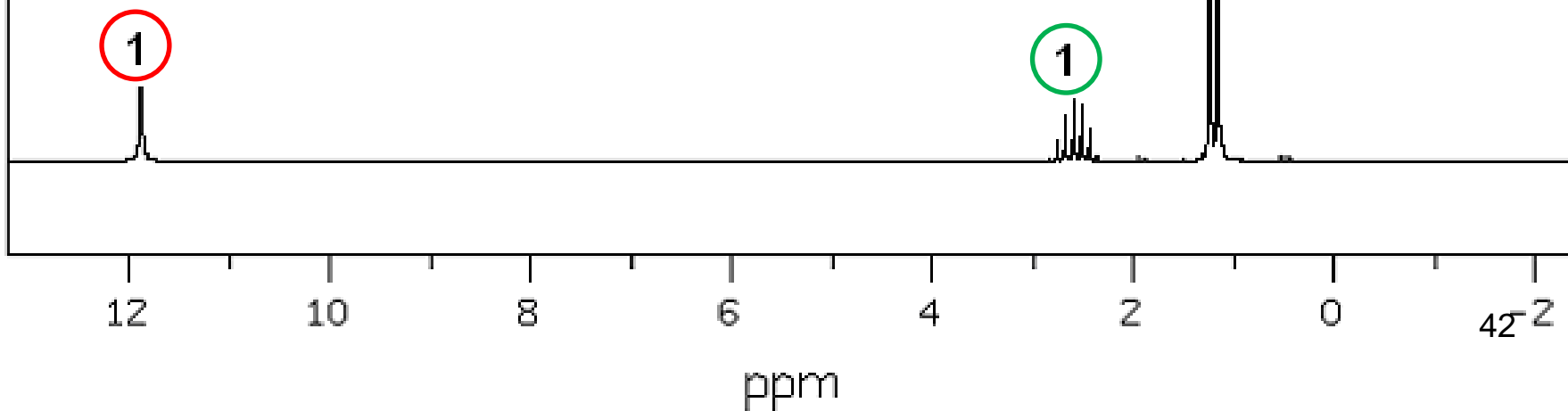
3/ C₅H₁₀O



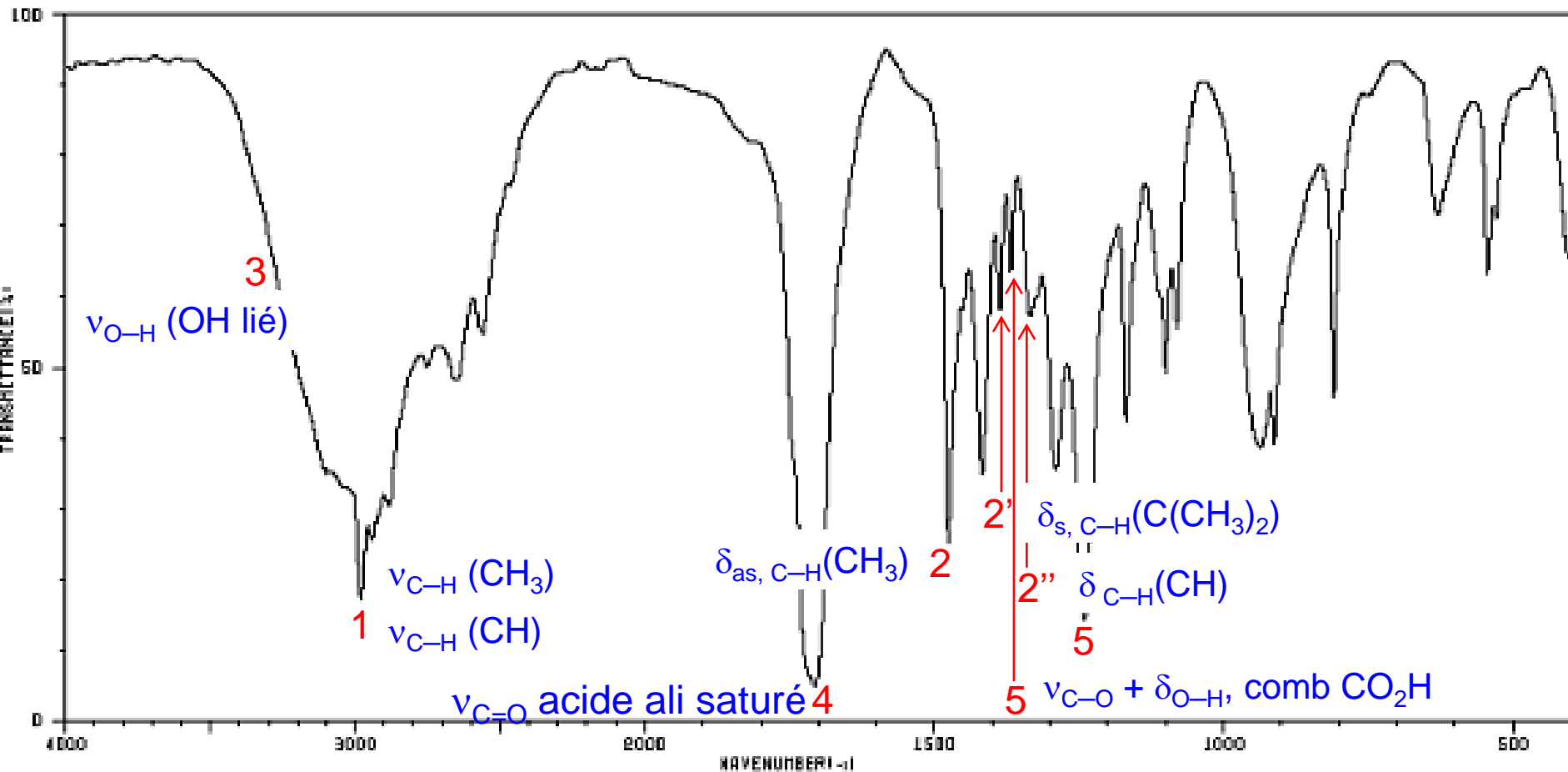
Acide carboxylique

4/ C₄H₈O₂

ppm	I	multiplicité	H voisins	Attribution
1.1	6	D	1	(CH ₃) ₂ -CH-
2.3	1	M	-	(CH ₃) ₂ -CH-COOH
11.9	1	S	0	-COOH



4/ C₄H₈O₂



1: 2975-2950 cm⁻¹

2885-2860 cm⁻¹

2900-2880 cm⁻¹

2: 1470-1435 cm⁻¹

2': 1385-1380 cm⁻¹

1370-1365 cm⁻¹

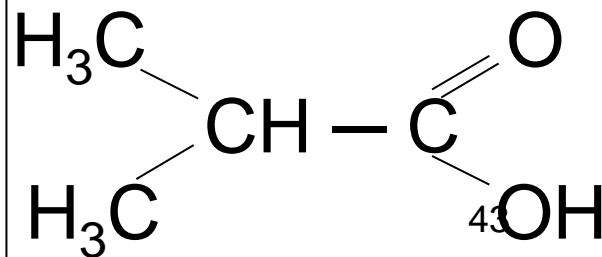
2'': 1340 cm⁻¹

3: 3300-2500 cm⁻¹

4: 1725-1700 cm⁻¹

5: 1440-1395 cm⁻¹

1320-1210 cm⁻¹



Acide carboxylique

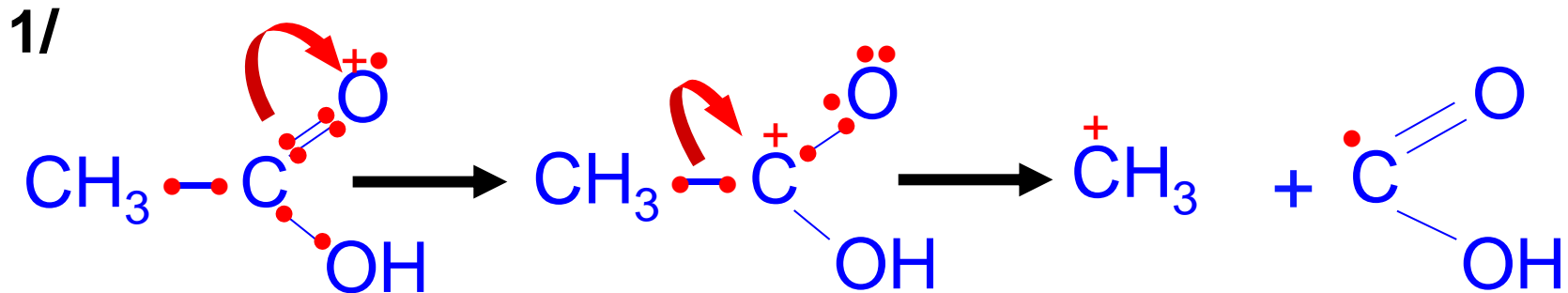
	Clivage	Fragments ioniques courants (charge +1)		Fragments couramment perdus
		Structure	m/z	Structure
Acide carboxylique R-CO-OH	C-C en α du carbonyle	R^+ $O=C^+-OH$	M-45 45	$O=C\cdot-OH$ $R\cdot$

Impact électronique

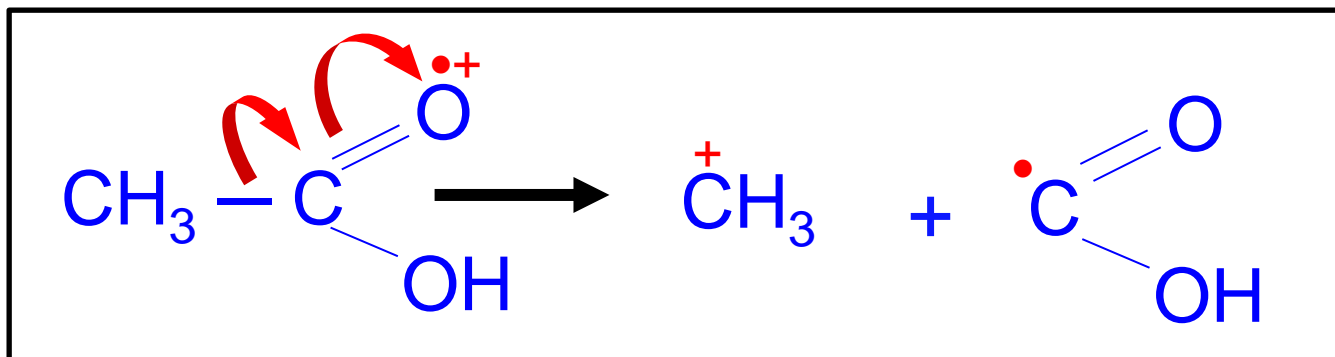
Principaux mécanismes de fragmentation

III- Composés carboxylés

Les acides fragmentation de la liaison en α du carboxyle



Écriture raccourcie



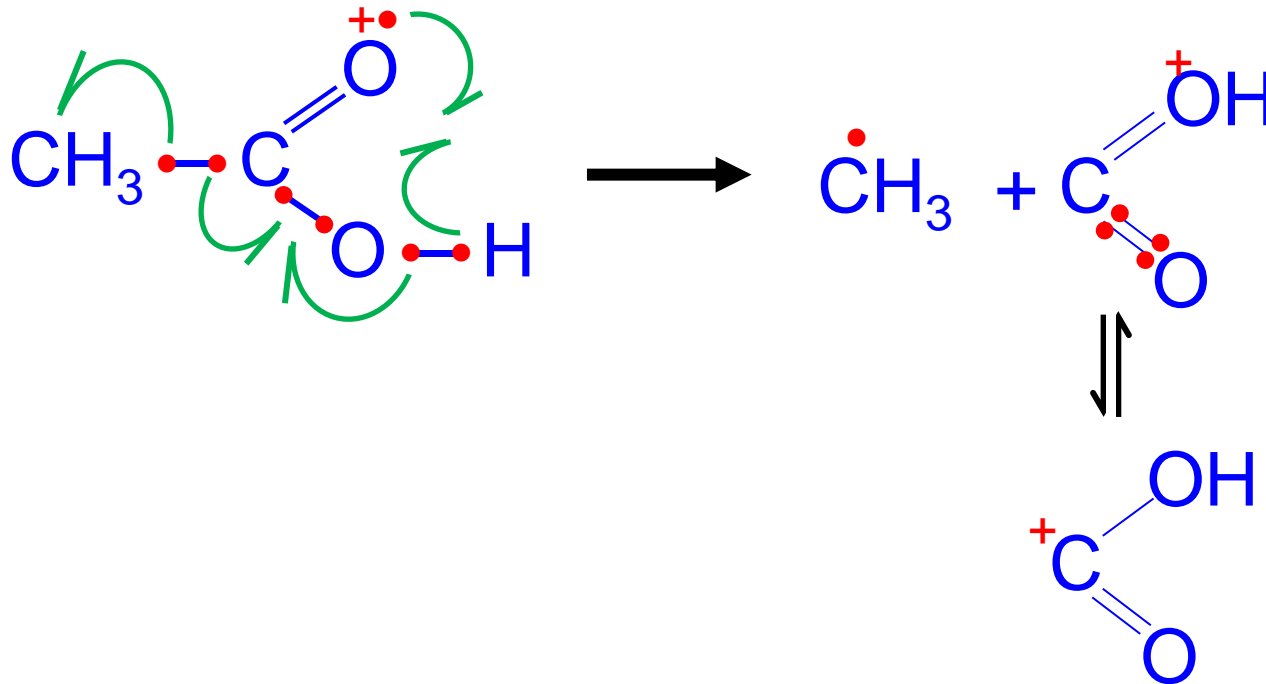
Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

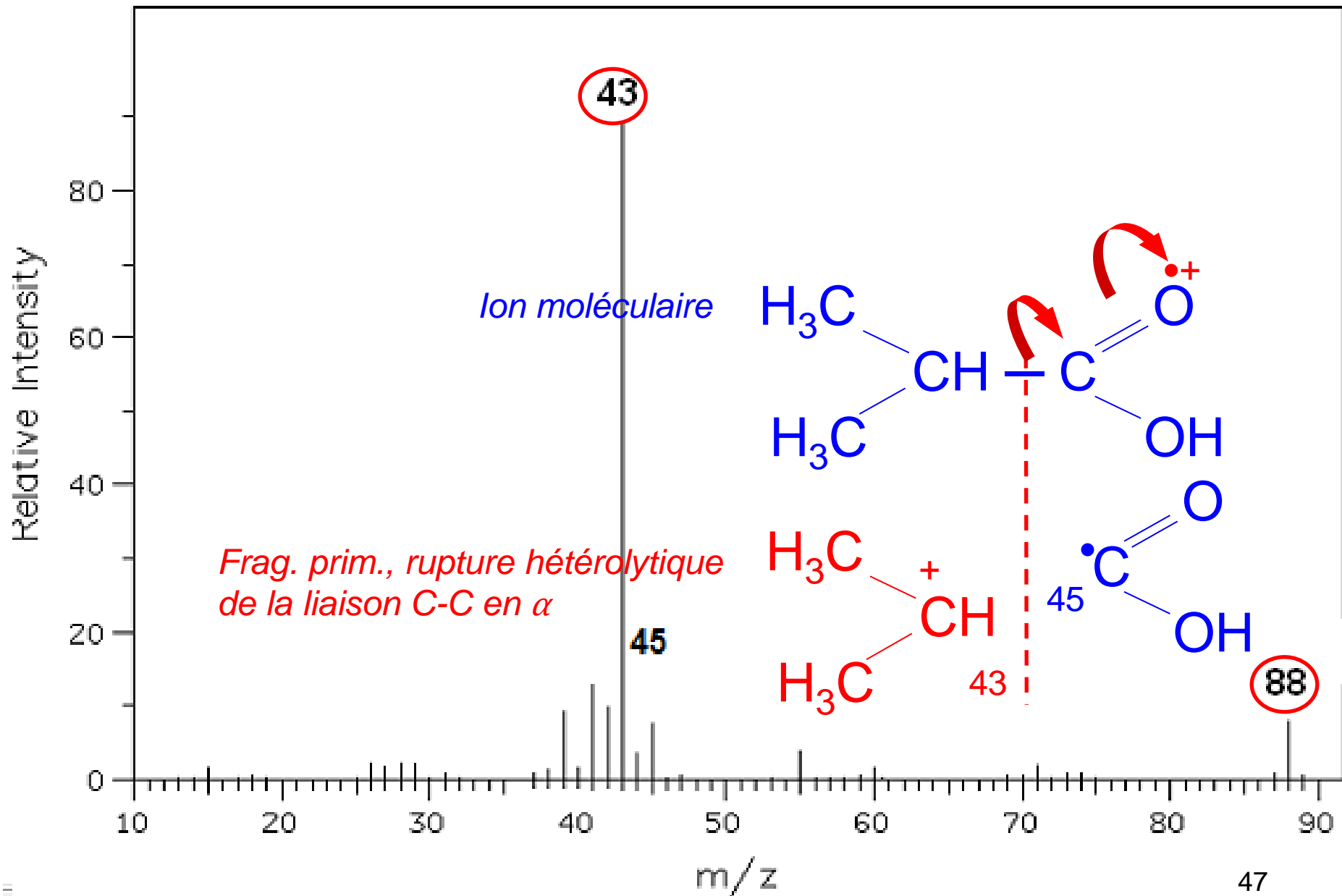
III- Composés carboxylés

Les acides fragmentation de la liaison en α du carboxyle

2/

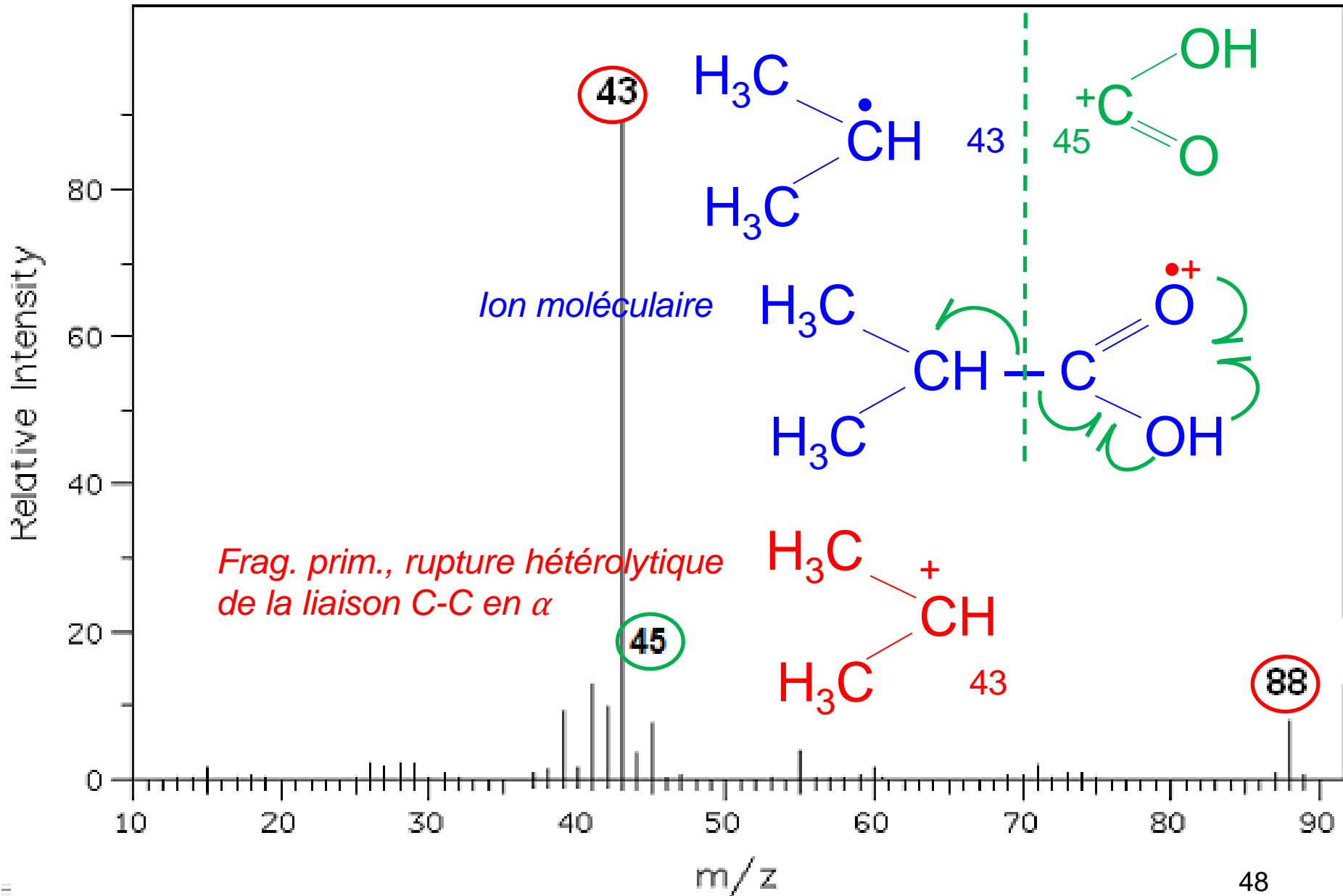


4/ C₄H₈O₂



4/ C₄H₈O₂

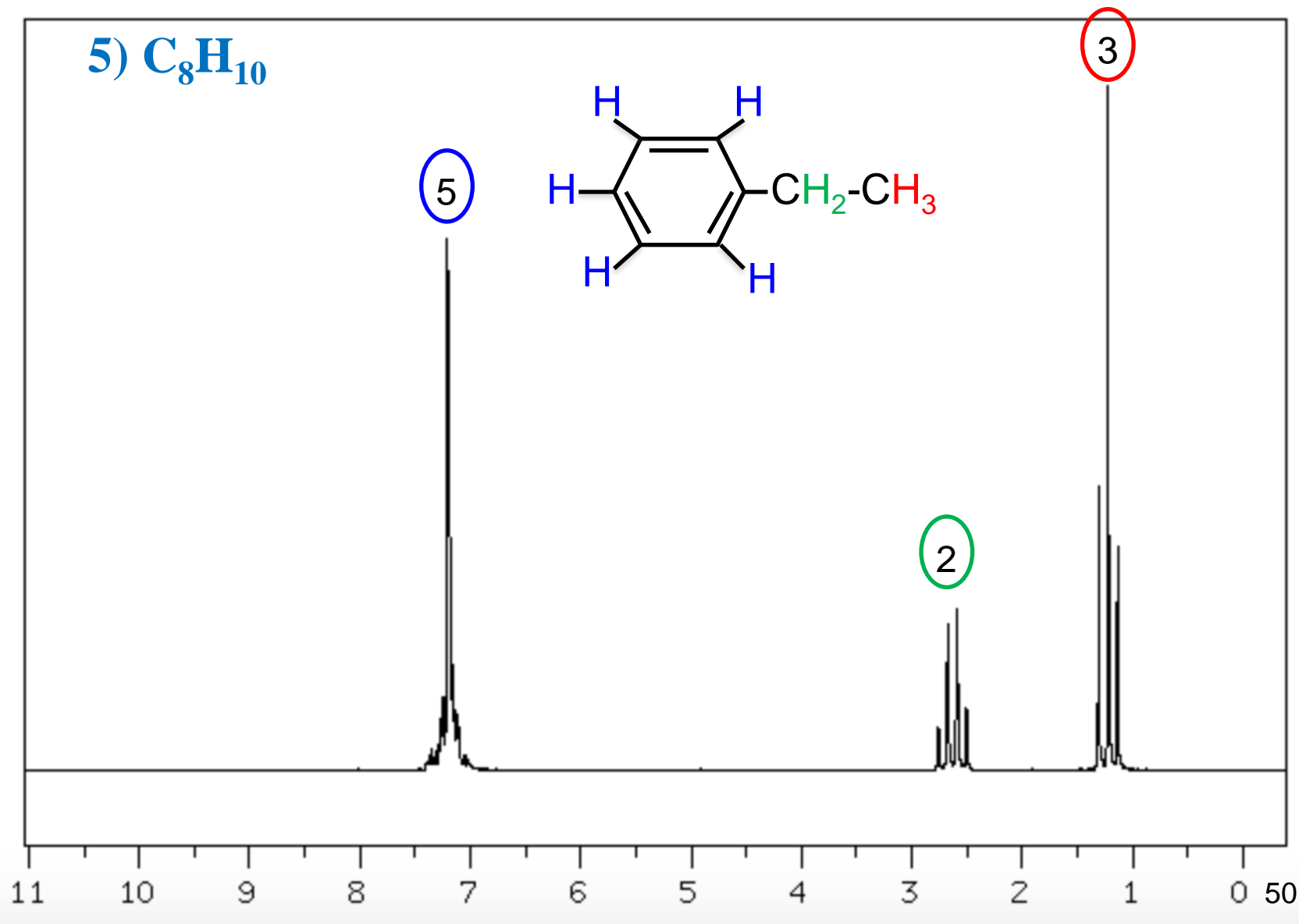
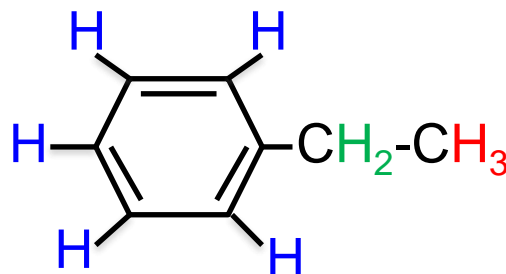
Frag. prim., rupture homolytique de la liaison C-C en α



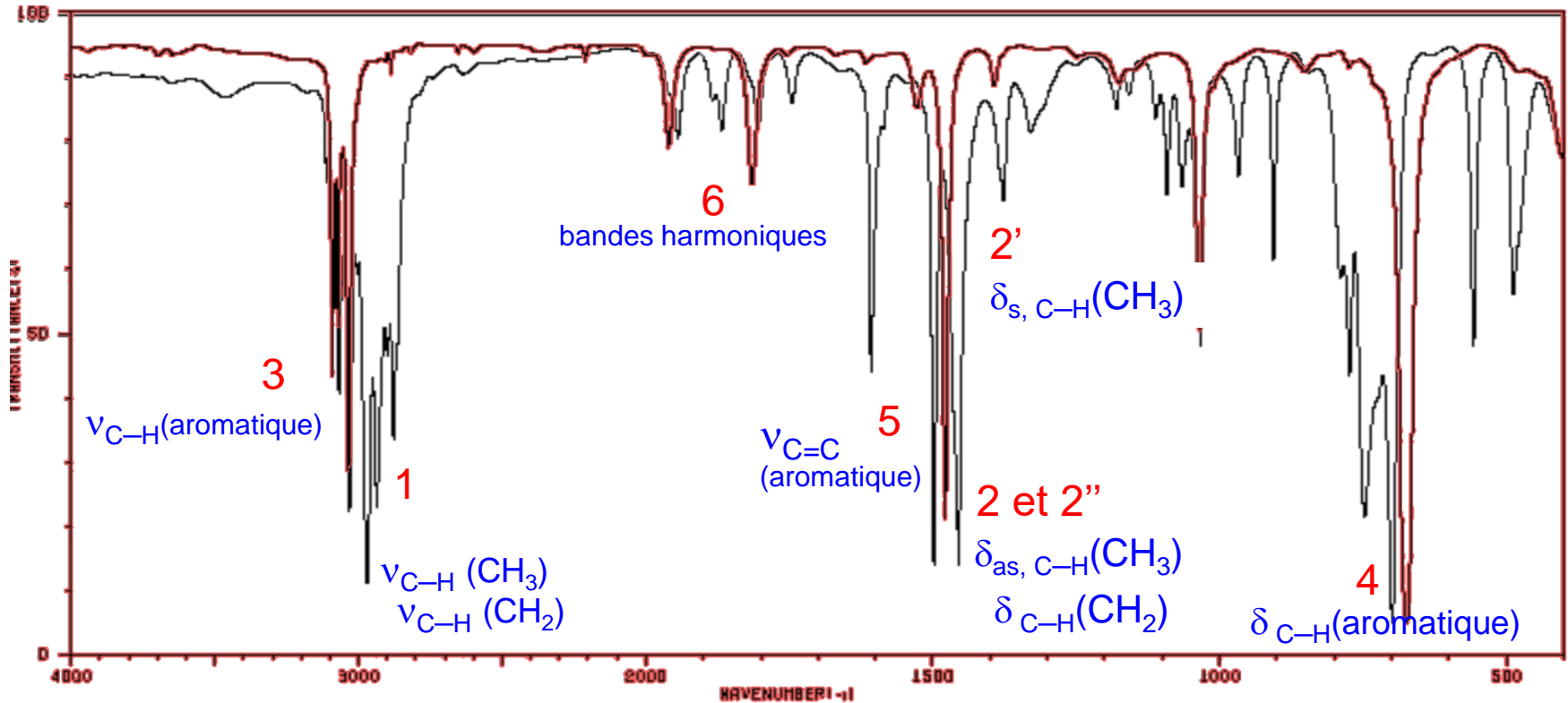
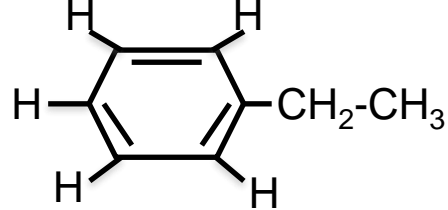
Composés aromatiques

Composés aromatiques

5) C_8H_{10}



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

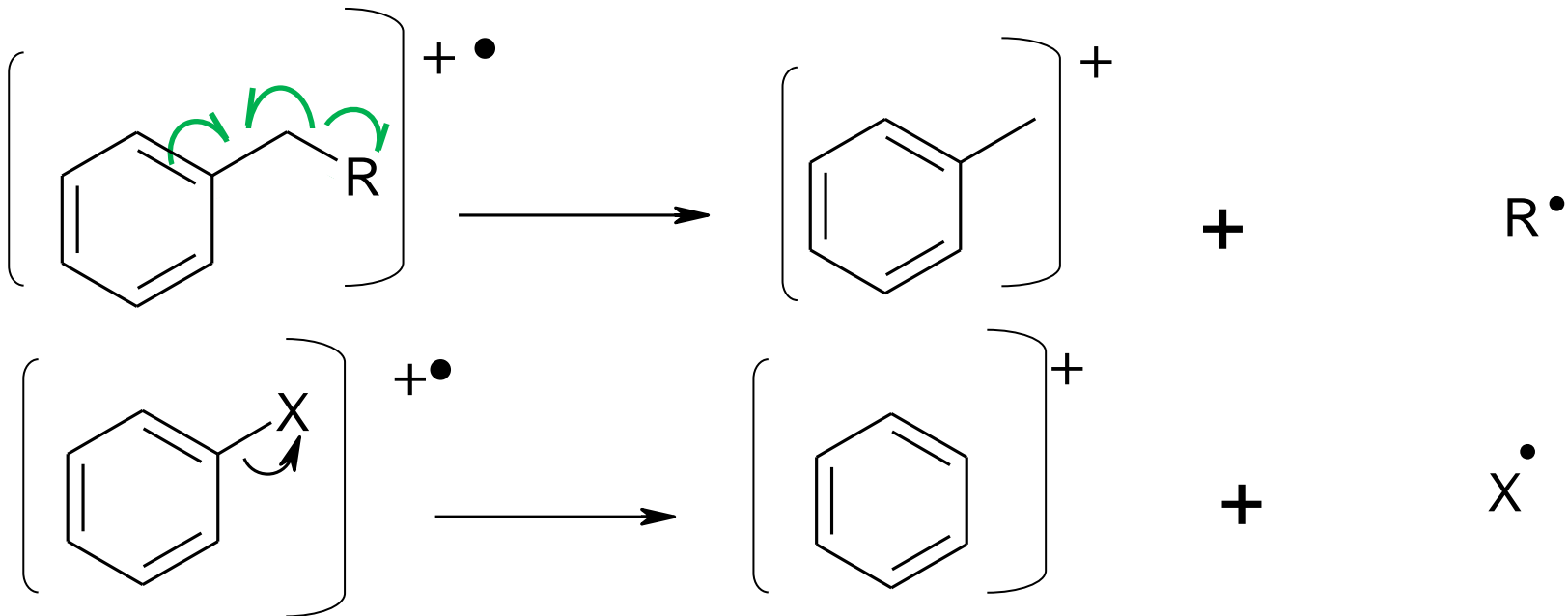
Impact électronique

Principaux mécanismes de fragmentation

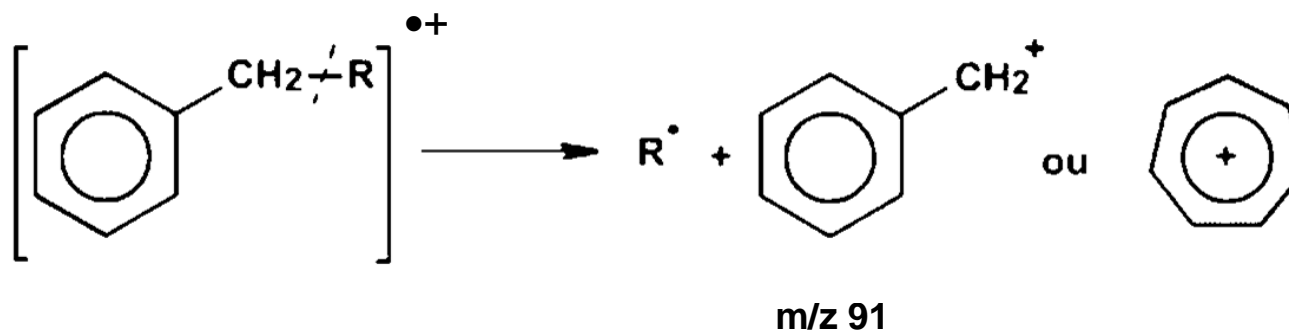
V- Composés aromatiques

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.

5) C₈H₁₀

