

TD de spectroscopie IR-RMN

Thibault Gendron

Thibault.gendron@etu.unistra.fr

Exemple détaillé : C₃H₆O

- Détermination du nombre d'insaturation

$$n_i = \frac{2n^{IV} + n^{III} - n^I + 2}{2}$$

Où n^{IV} est le nombre d'atomes tétravalents (C, Si...), n^{III} trivalent (N), N^I monovalent (H, Cl, Br, F ...)

- Ici :

- 3 carbones *ie* n^{IV} = 3
- 6 hydrogènes *ie* n^I = 6

$$n_i = 1$$

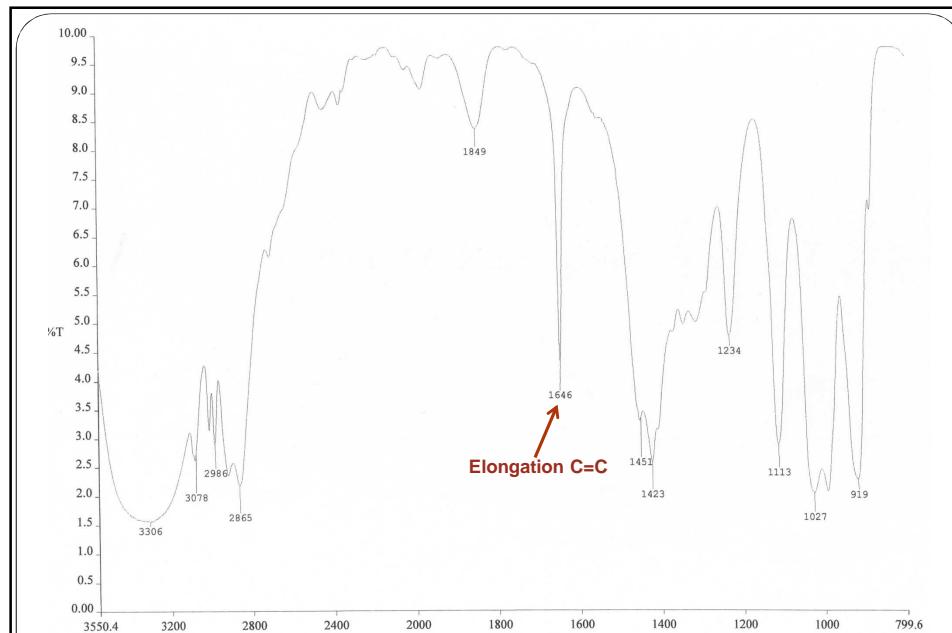
Exemple détaillé : C₃H₆O

- Le calcul prédit la présence d'une double liaison
- Vérification avec le spectre IR
 - La bande caractéristique des C=C est à 1630-1670 cm⁻¹

3

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012



4

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

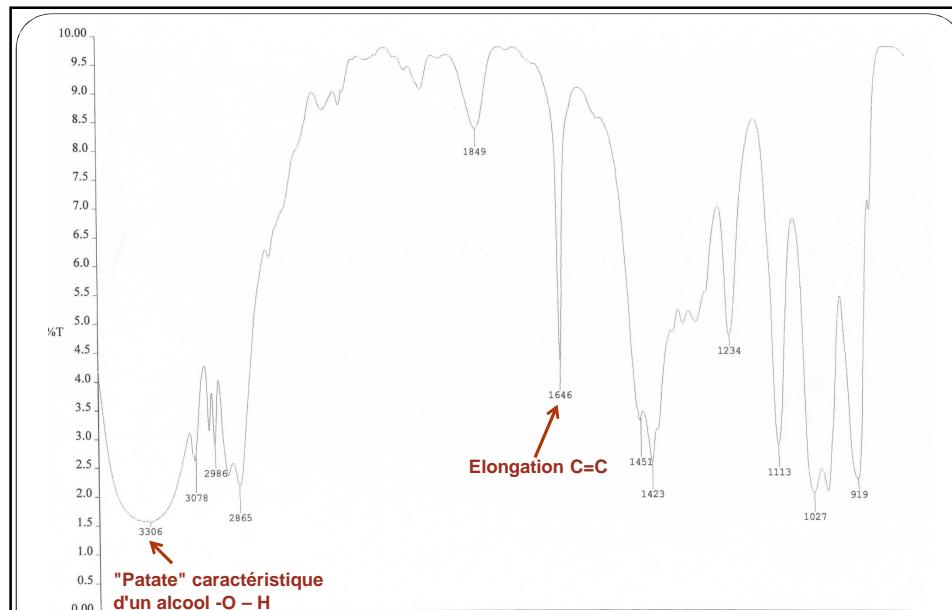
Exemple détaillé : C_3H_6O

- Le calcul prédit la présence d'une double liaison
- Vérification avec le spectre IR
 - La bande caractéristique des C=C est à $1630-1670\text{ cm}^{-1}$
- Le spectre IR confirme la présence d'une C=C

5

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012



6

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

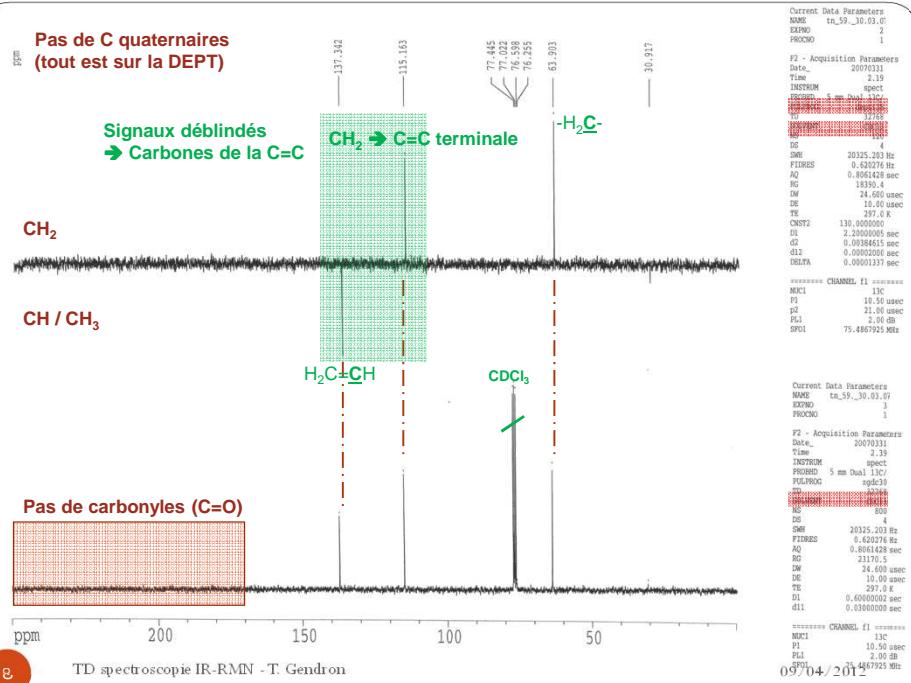
Exemple détaillé : C₃H₆O

- Faisons le point, grâce à l'IR on sait que :
 - La molécule présente une double liaison C=C
 - Une fonction alcool -O – H est présente
- Passons à la RMN
 - ¹³C

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

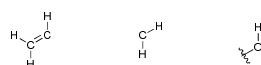
09/04/2012

7



Exemple détaillé : C₃H₆O

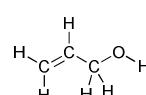
- Faisons le point, grâce à l'IR on sait que :
 - La molécule présente une double liaison C=C
 - Une fonction alcool -O – H est présente
- Passons à la RMN
 - ¹³C
- Nous avons maintenant :



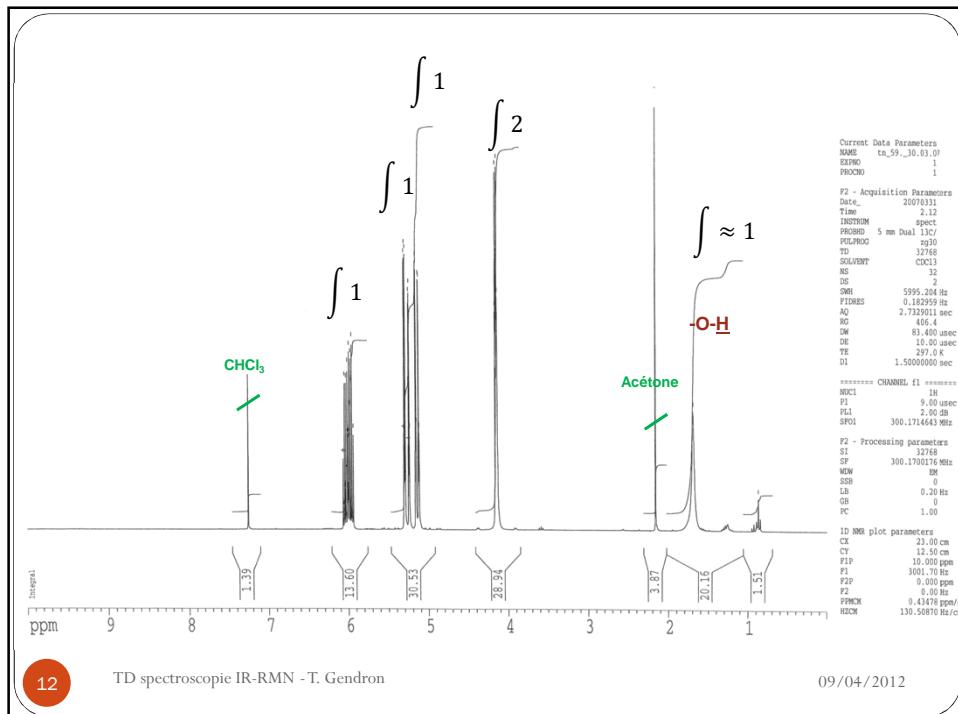
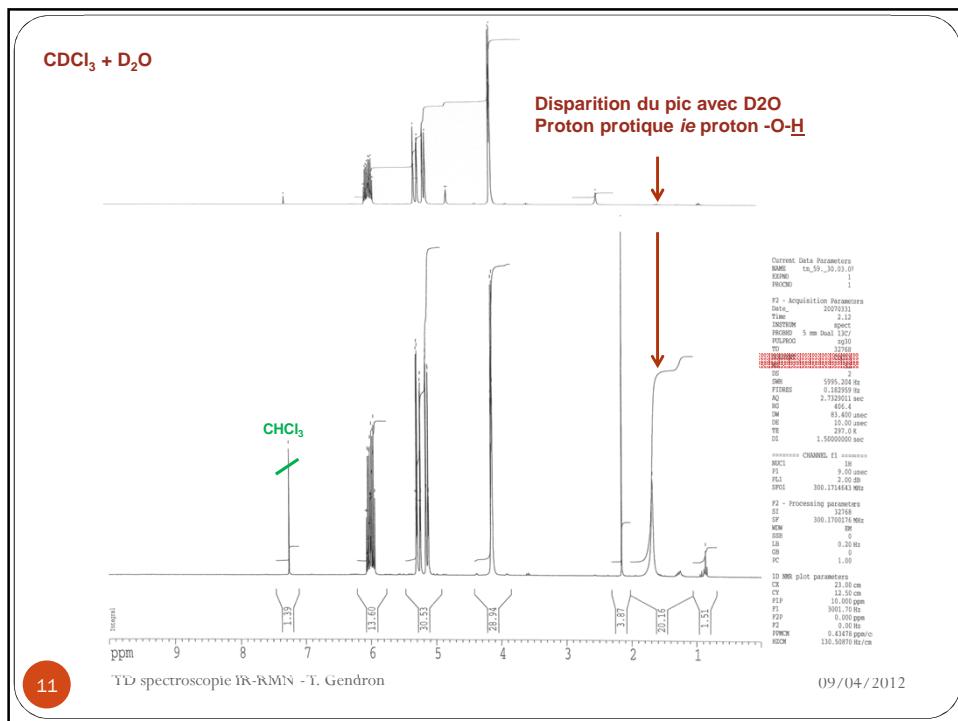
9

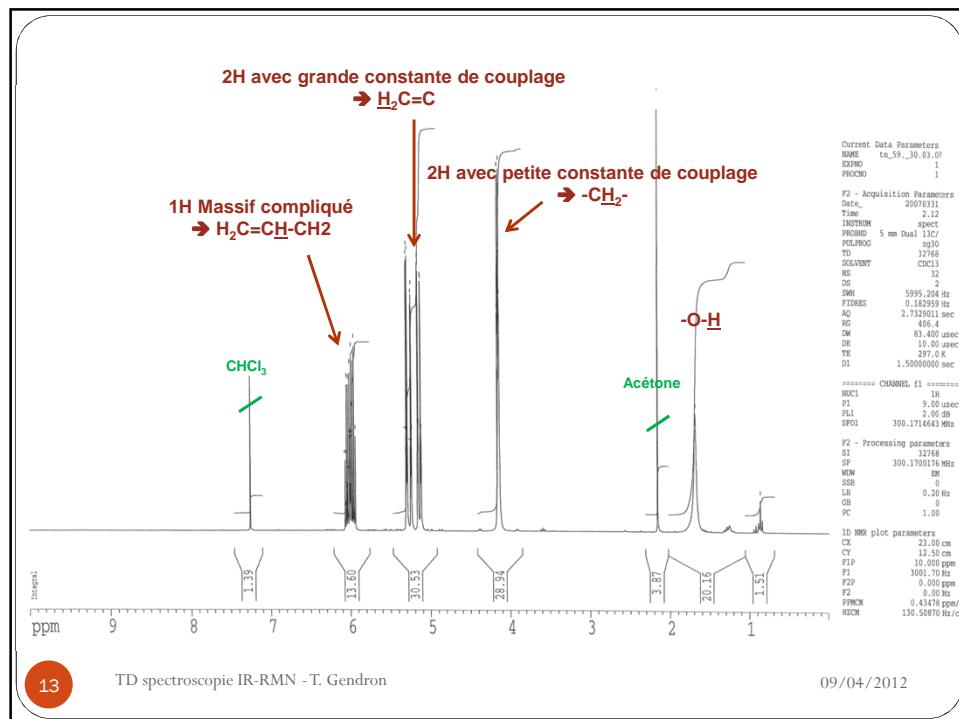
Exemple détaillé : C₃H₆O

- Pas beaucoup de possibilités... en fait une unique
- Utilisons la RMN ¹H pour confirmer cette structure



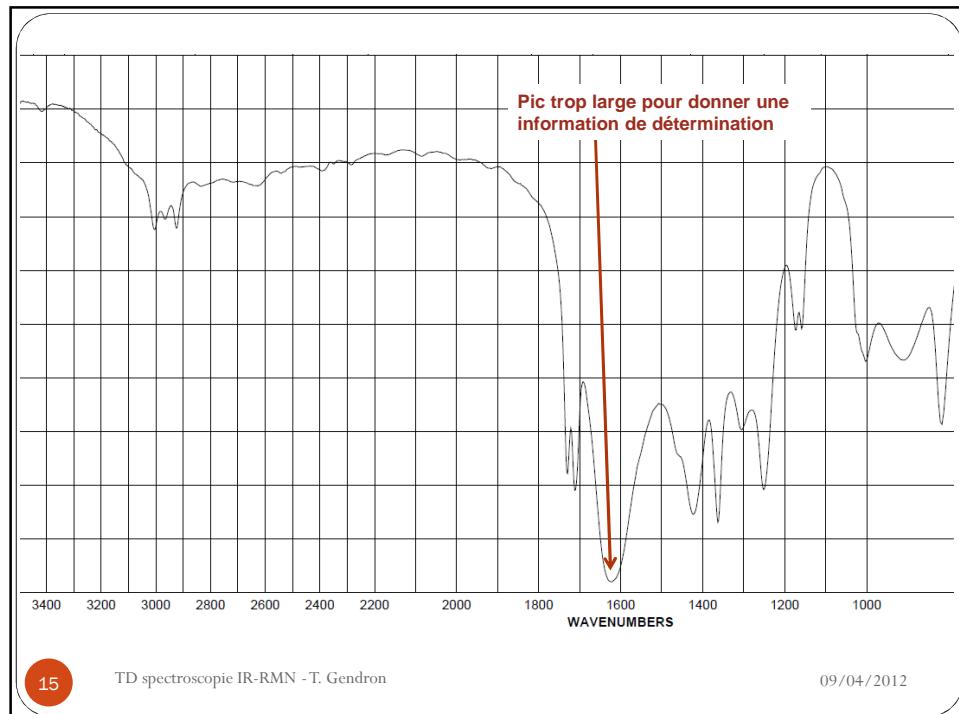
10





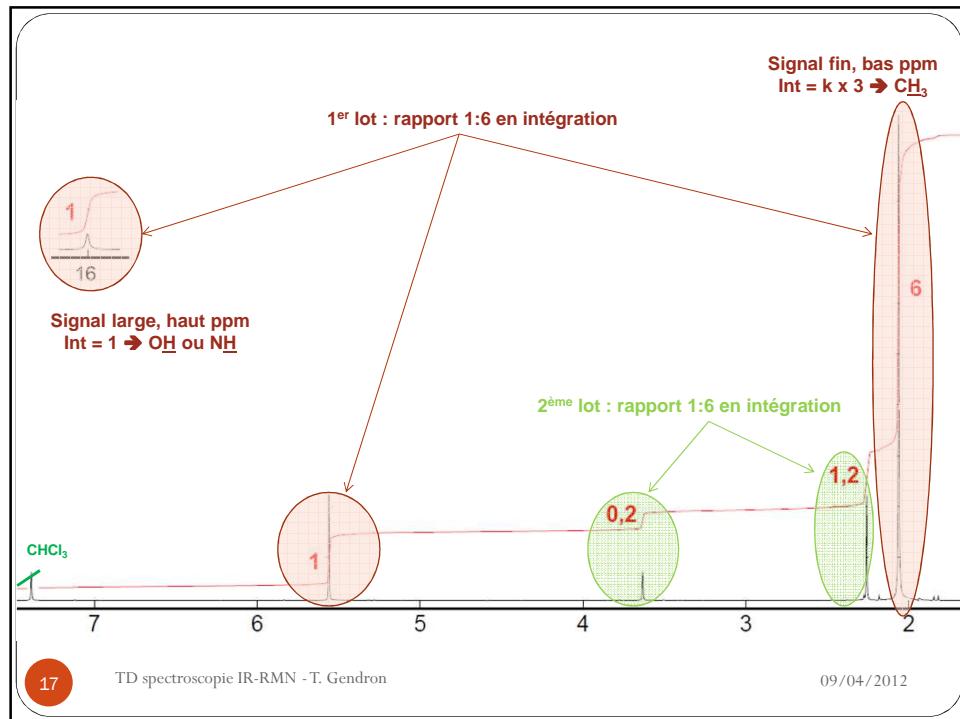
Exemple : C₅H₈O₂

- Nombre d'insaturation : 2
- IR :



Exemple : $C_5H_8O_2$

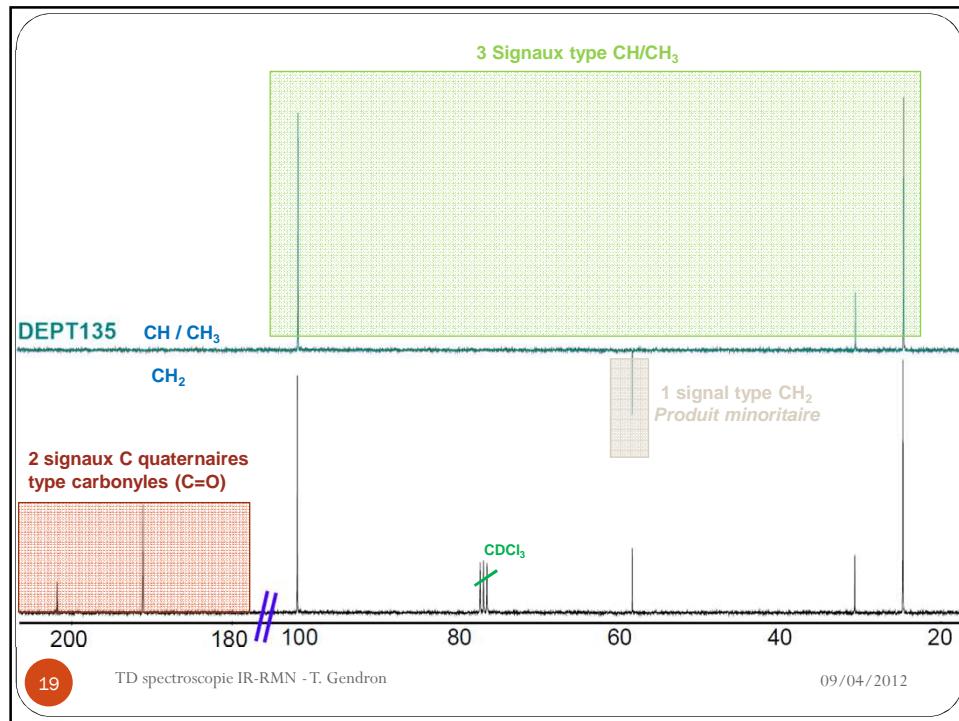
- Nombre d'insaturation : 2
- IR : Non concluant
- RMN
 - 1H



Exemple : C₅H₈O₂

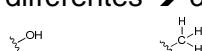
- Nombre d'insaturation : 2
- IR : Non concluant
- RMN
 - ¹H : intégrations différentes → deux produits en solution
 - ¹³C



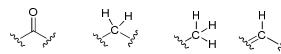


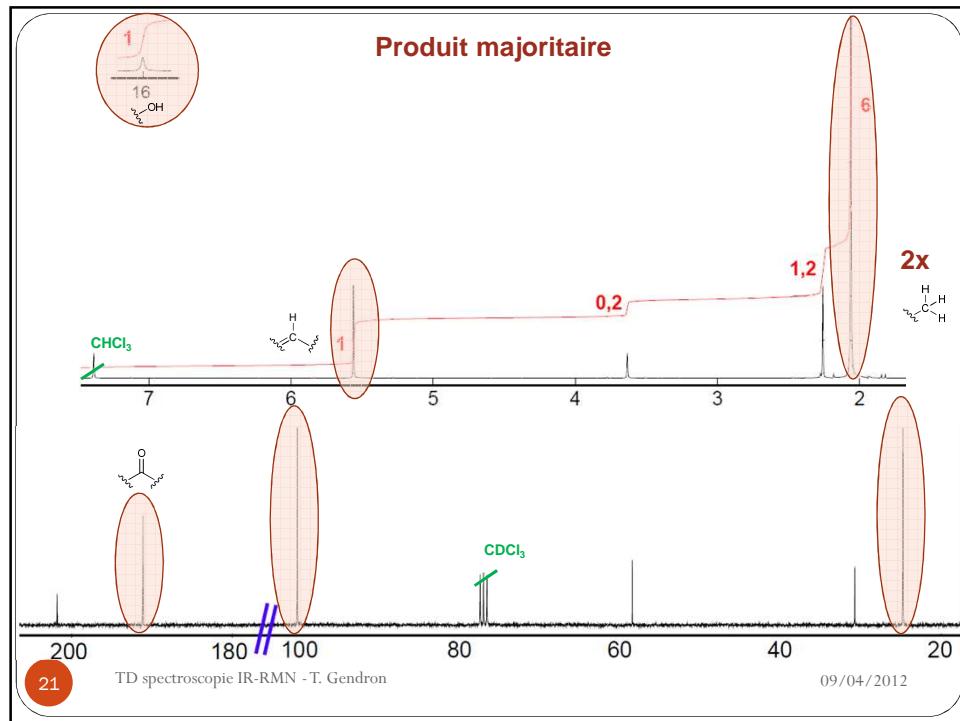
Exemple : C₅H₈O₂

- Nombre d'insaturation : 2
- IR : Non concluant
- RMN
 - ¹H : intégrations différentes → deux produits en solution



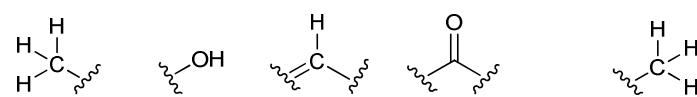
- ¹³C



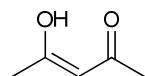


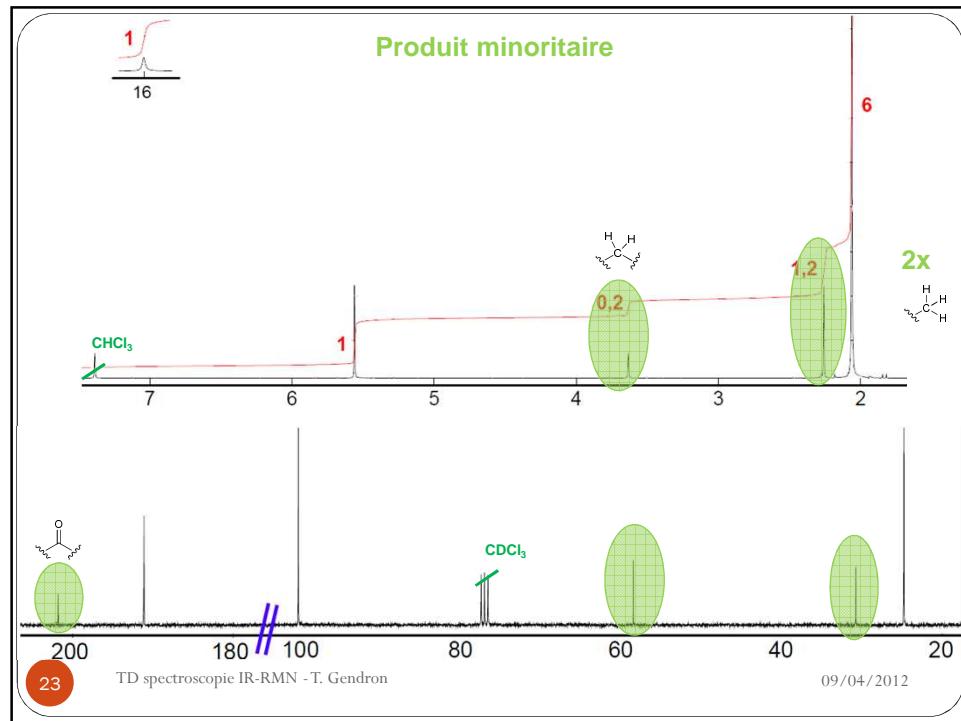
Exemple : C₅H₈O₂ – Pdt Majoritaire

- Fragments :



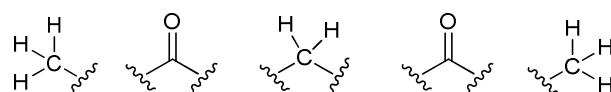
- Solution :



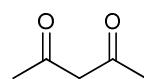


Exemple : $C_5H_8O_2$ – Pdt Minoritaire

- Fragments :

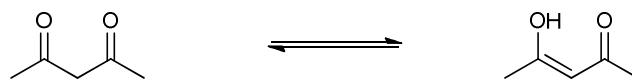


- Solution :



Exemple : C₅H₈O₂

- Acétylacétone → deux tautomères



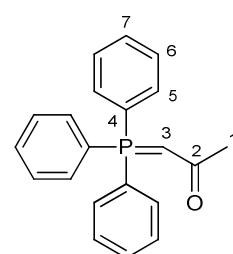
25

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : C₂₁H₁₉OP

- Confirmation de structure



- Objectif : attribuer tous les signaux présents sur les spectres

26

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : C₂₁H₁₉OP

- Spécificité du phosphore
 - Spin demi entier → la RMN du ³¹P est possible
 - Abondance naturelle = 100 % → signaux intenses
 - ¹H, ¹³C et ³¹P ont tous un spin demi-entier, *ie* en l'absence d'expériences découpées :
 - ³¹P couple avec ¹³C
 - ³¹P couple avec ¹H

27

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : C₂₁H₁₉OP

- Rappel, le nb de pic obtenu lors d'un couplage entre atome est égale à :

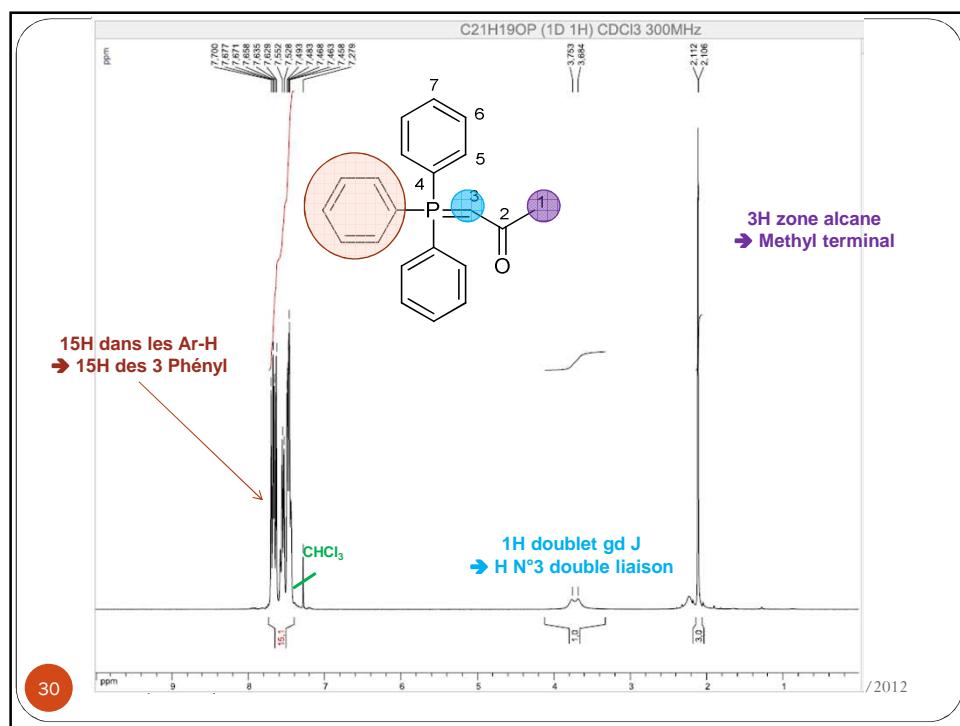
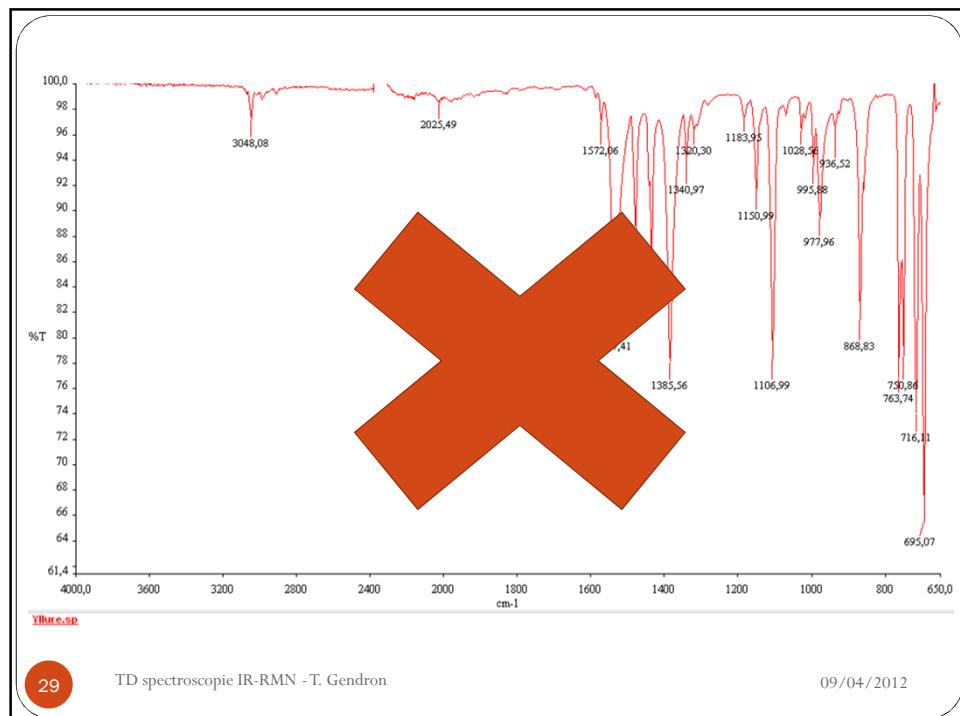
$$Nb\ Pics = 2 \times n \times I + 1$$

- Où n est le nombre d'atome qui couplent
- I est le spin de l'élément considéré (ici ½)
- *ie* si un proton voit un phosphore → doublet

28

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012



Exemple : C₂₁H₁₉OP

- Présentation des données RMN ¹H

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.7-7.4 (m, 15H, Ph)

3.72 (bd, ²J_{H-P} = 20.7 Hz, 1H, P=CH),

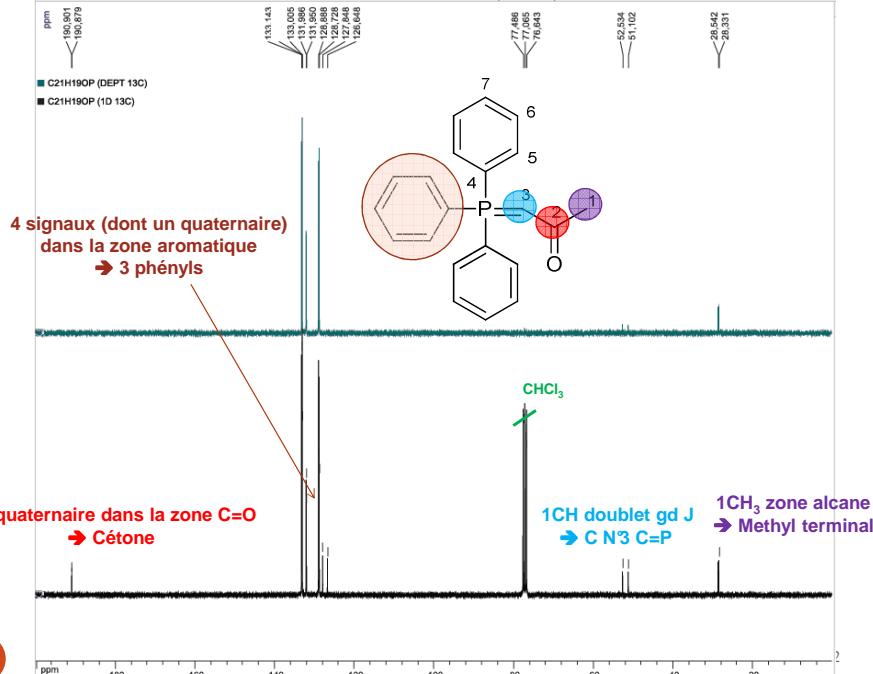
2.11 (d, ⁴J_{H-P} = 1.8 Hz, 3H, CH₃)

31

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

32



Exemple : C₂₁H₁₉OP

- Présentation des données RMN ¹³C

¹³C DEPT135 RMN (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

190.9 (d, ²J_{C-P} = 1.6 Hz, C=O)

133.1 (d, ³J_{C-P} = 10.4 Hz, Ph)

132.0 (d, ⁴J_{C-P} = 2.7 Hz, Ph)

128.8 (d, ²J_{C-P} = 12.1 Hz, Ph)

127.3 (d, ¹J_{C-P} = 90.6 Hz, C_{quat})

51.8 (d, ¹J_{C-P} = 108.1 Hz, P=CH)

28.4 (d, ³J_{C-P} = 15.9 Hz, CH₃)

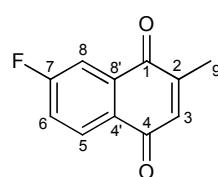
33

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : 7-Fluoroménadione

- Confirmation de structure



- Objectif : attribuer tous les signaux présents sur les spectres

34

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : 7-Fluoroménadione

- Spécificité du fluor
 - Spin demi entier → la RMN du ^{19}F est possible
 - Abondance naturelle = 100 % → signaux intenses
 - ^1H , ^{13}C et ^{19}F ont tous un spin demi-entier, *ie* en l'absence d'expériences découpées :
 - ^{19}F couple avec ^{13}C
 - ^{19}F couple avec ^1H
 - Les constantes de couplage F-C sont proportionnelles à la distance → déduction de l'ordre d'assemblage

35

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Couplages F-H et F-C - addenda

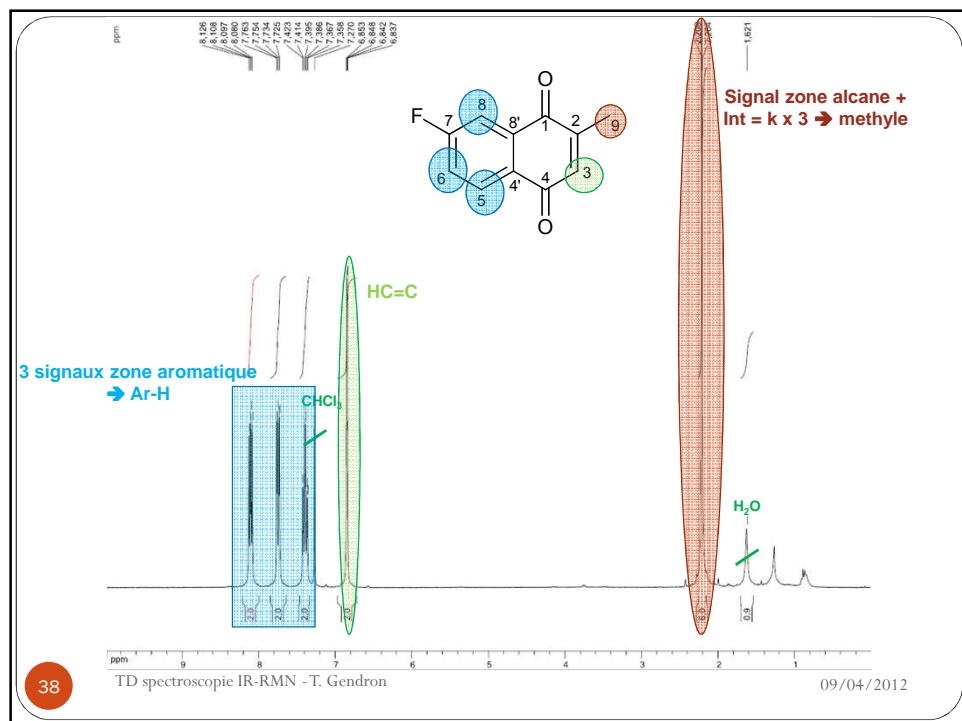
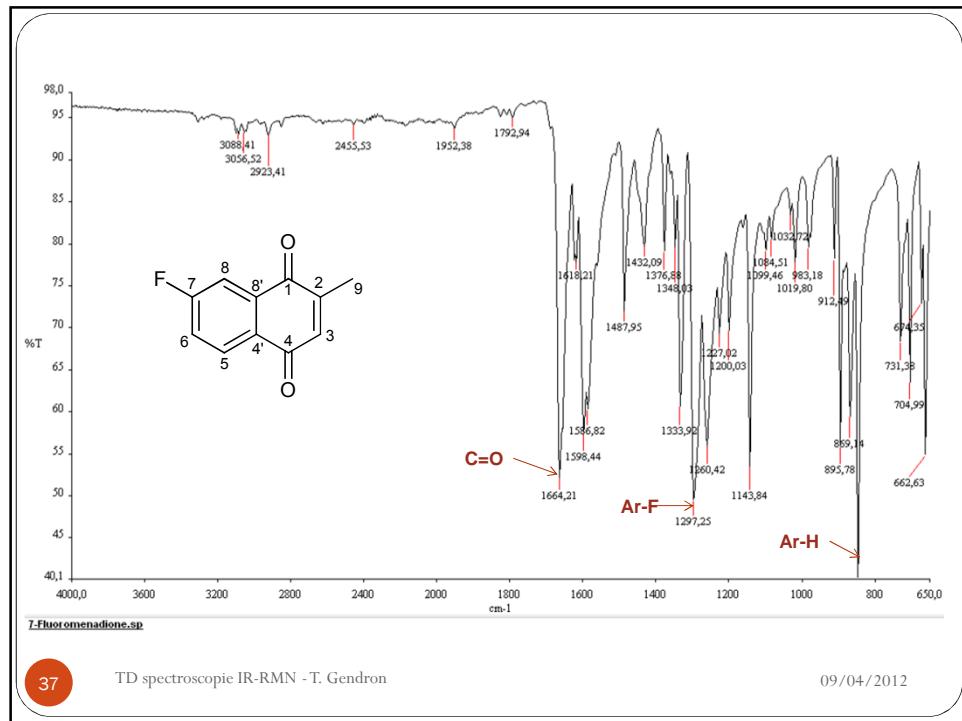
	H- ^{19}F (Hz)		C- ^{19}F (Hz)	
	<i>Alcane</i>	<i>Aromatique</i>	^1J	150-250
^2J	45-80	-	^2J	15-25
^3J	10-20	6-9	^3J	5-8
^4J	1-5	4-8	^4J	0-3
^5J	0	0-3	^5J	0

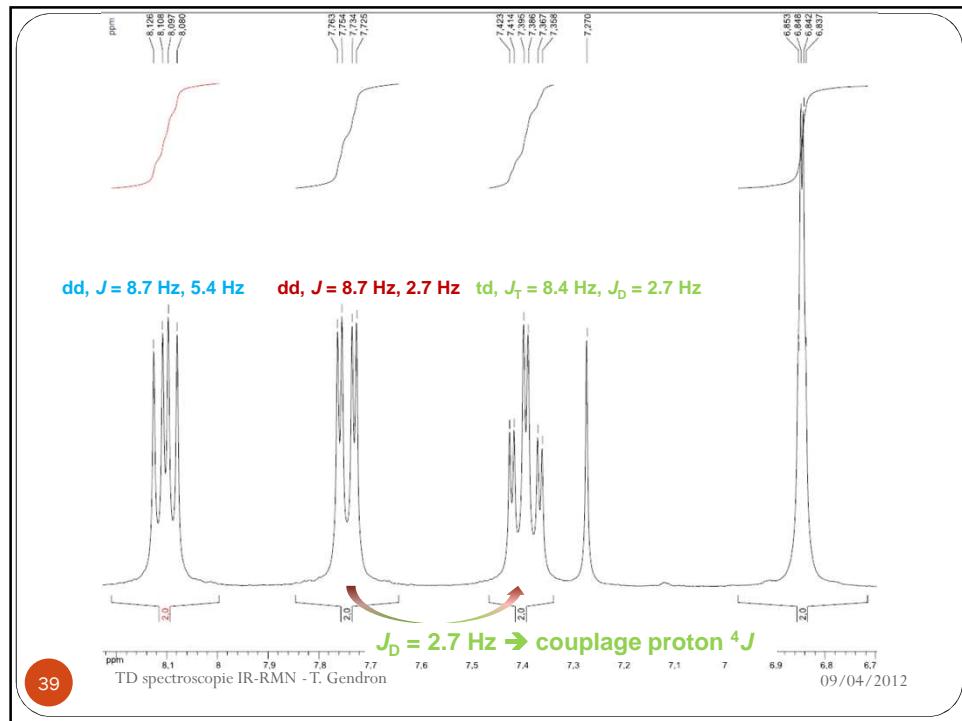
1 : Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Alfolter, C. *Structure determination of organic compounds : tables of spectral data*; Springer: Berlin; New York, 2000
 2 : I.Ning, Y.-C. *Interpretation of organic spectra*; Wiley (Asia); Singapore, 2011

36

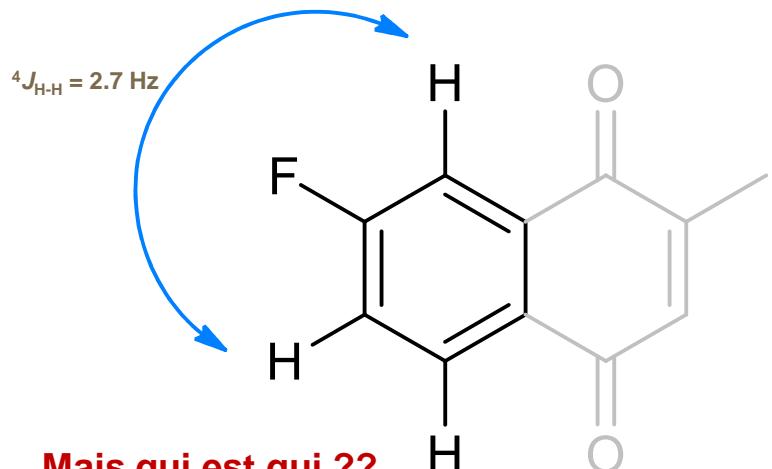
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012



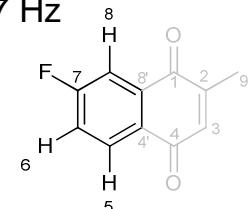


Exemple : 7-Fluoroménadione



Exemple : 7-Fluoroménadione

- Dans les deux signaux avec $J_D = 2,7$ Hz
 - L'un est un doublet de doublet
 - L'autre est un triplet de doublet
- H8 ne peut PAS faire de triplet
 - Une $^3J_{H-F}$ ne peut pas être égale à une $^4J_{H-H}$
- En revanche une $^3J_{H-F}$ peut être égale à une $^3J_{H-H}$
 - ➔ H6 peut donner un triplet



41

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

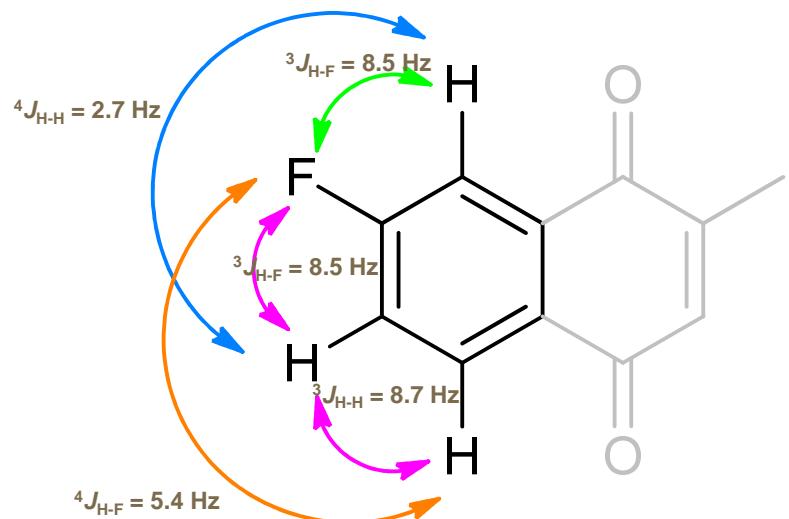
42

H5 dd, $J = 8.7$ Hz, 5.4 Hz **H8** dd, $J = 8.7$ Hz, 2.7 Hz **H6** td, $J_T \sim 8.5$ Hz, $J_D = 2.7$ Hz

42

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

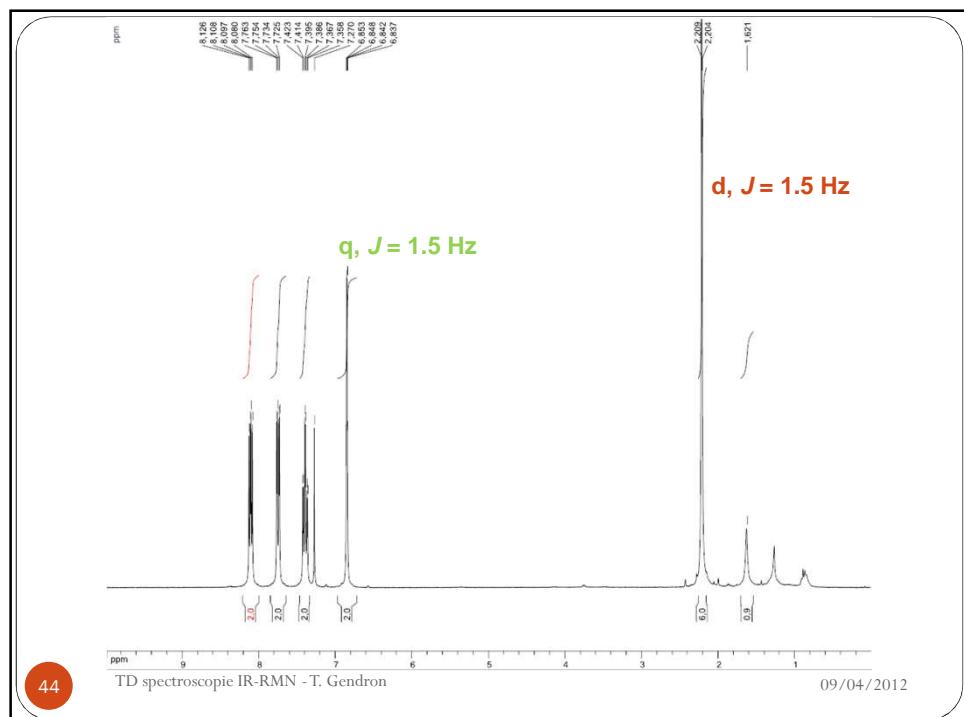
Exemple : 7-Fluoroménadione



43

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

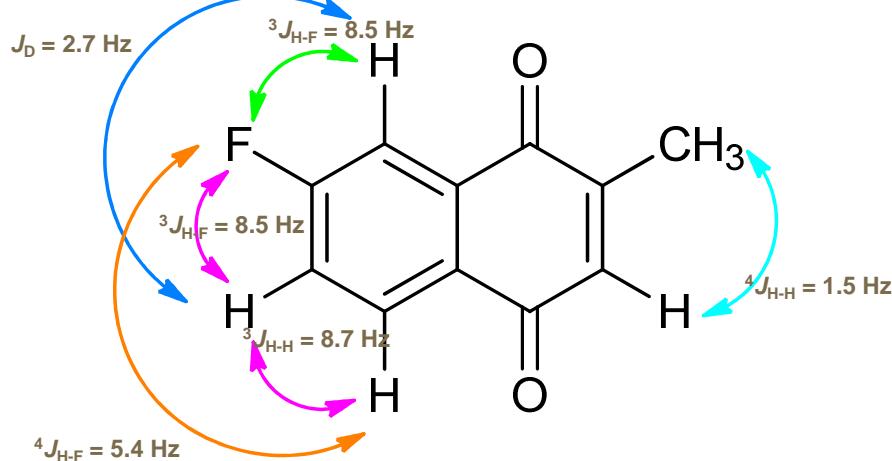


44

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : 7-Fluoroménadione



45

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : 7-Fluoroménadione

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

8.03 (dd, $^3J_{H-H} = 8.7$ Hz, $^4J_{H-F} = 5.4$ Hz, 1H, H N⁵)

7.67 (dd, $^3J_{H-F} = 8.5$ Hz, $^4J_{H-H} = 2.7$ Hz, 1H, H N⁸)

7.31 (td, $J_{Triplet} \sim 8.5$ Hz, $^4J_{H-H} = 2.7$ Hz, 1H, H N⁶)

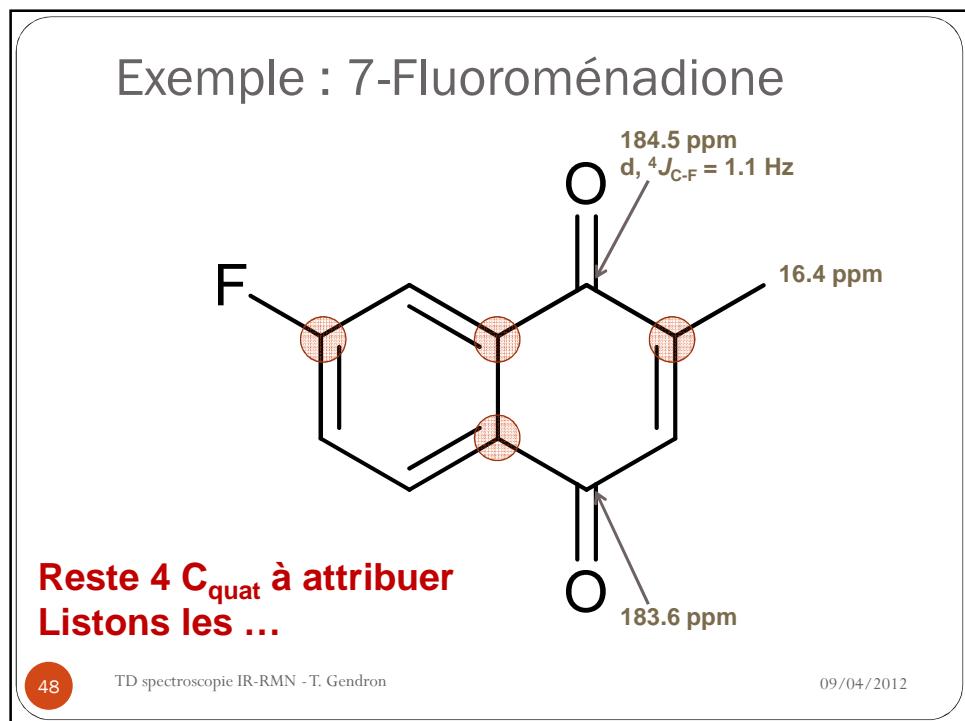
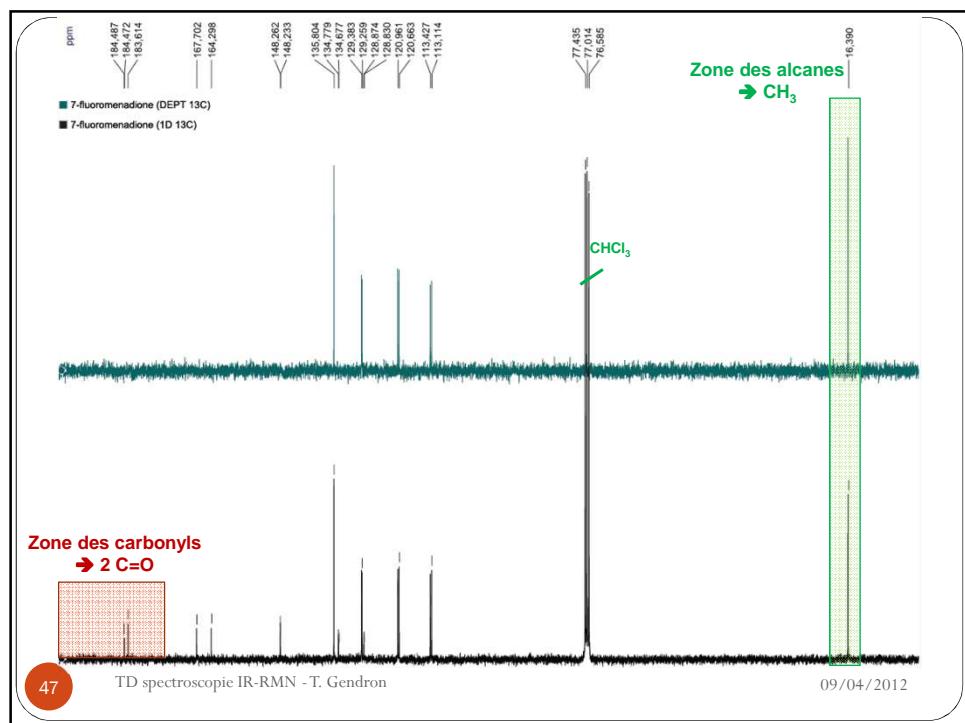
6.77 (q, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz, 1H, H N³)

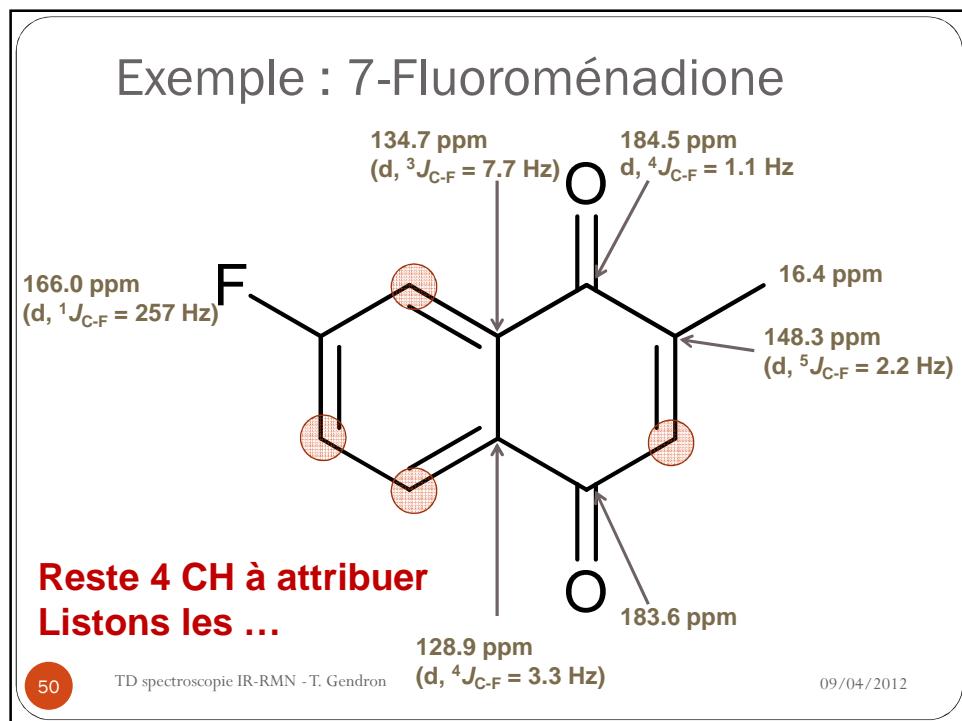
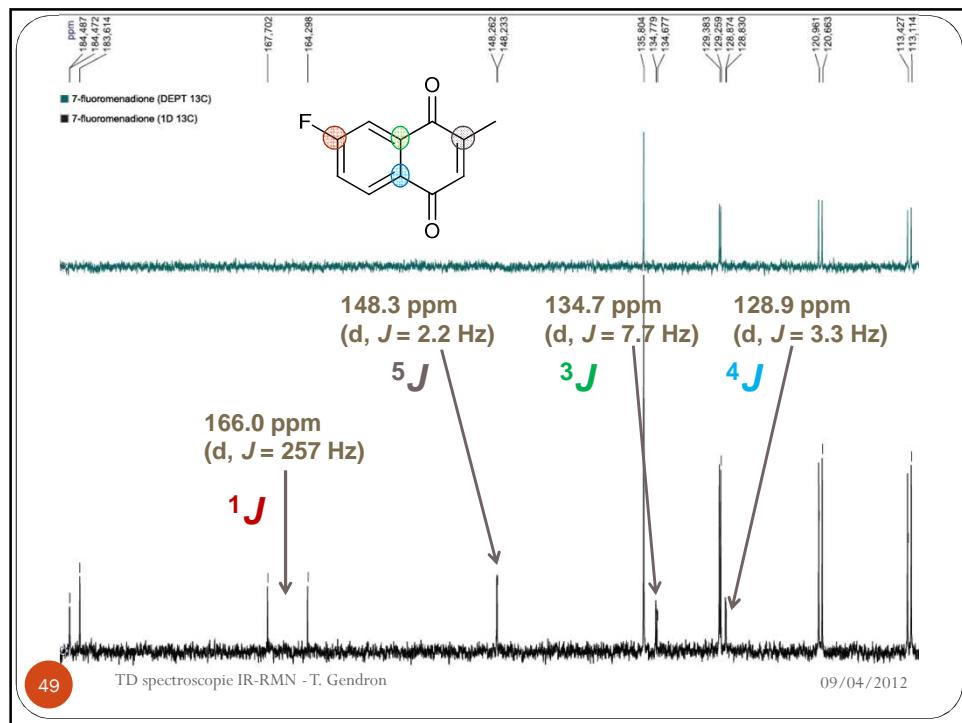
2.13 (d, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz, 3H, CH₃)

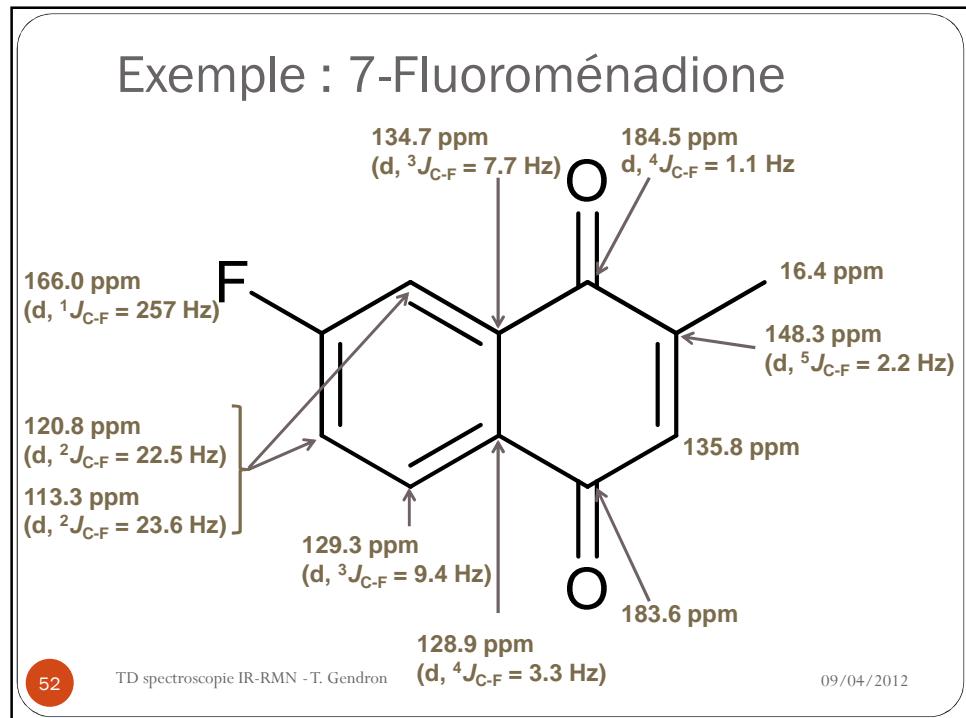
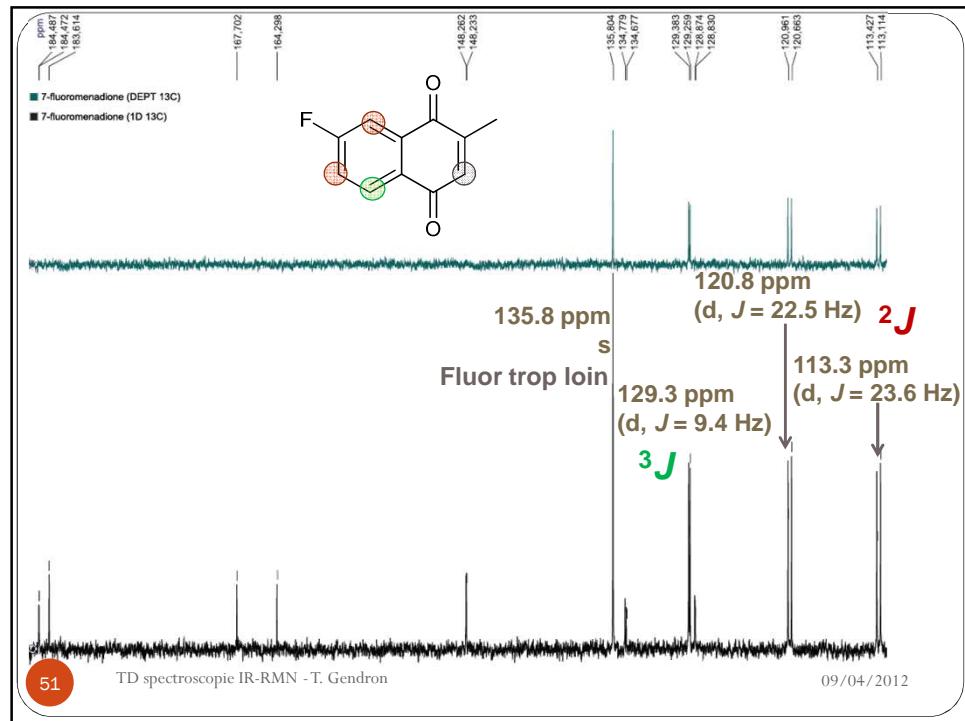
46

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012







Exemple : 7-Fluoroménadione

^{13}C DEPT135 RMN (75.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

184.5 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 1.1$ Hz, C N¹)
 183.6 (s, C N⁴)
 166.0 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 257$ Hz, C N⁷)
 148.3 (d, $^5J_{\text{C-F}} = 2.2$ Hz, C N²)
 135.8 (s, C N³)
 134.7 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 7.7$ Hz, C N^{8'})
 129.3 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 9.4$ Hz, C N⁵)
 128.9 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz, C N^{4'})
 120.8 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 22.5$ Hz, C N⁶ ou 8)
 113.3 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 23.6$ Hz, C N⁶ ou 8)

53

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

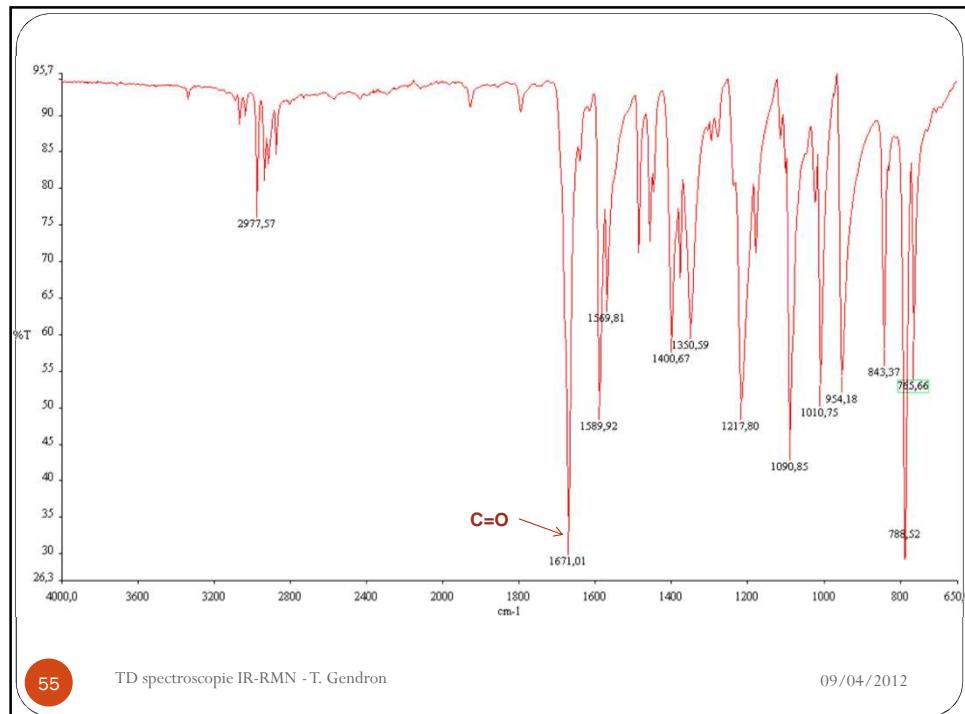
Exemple : $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}$

- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique
- IR :

54

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

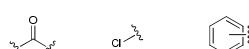
09/04/2012



Exemple : C_9H_9ClO

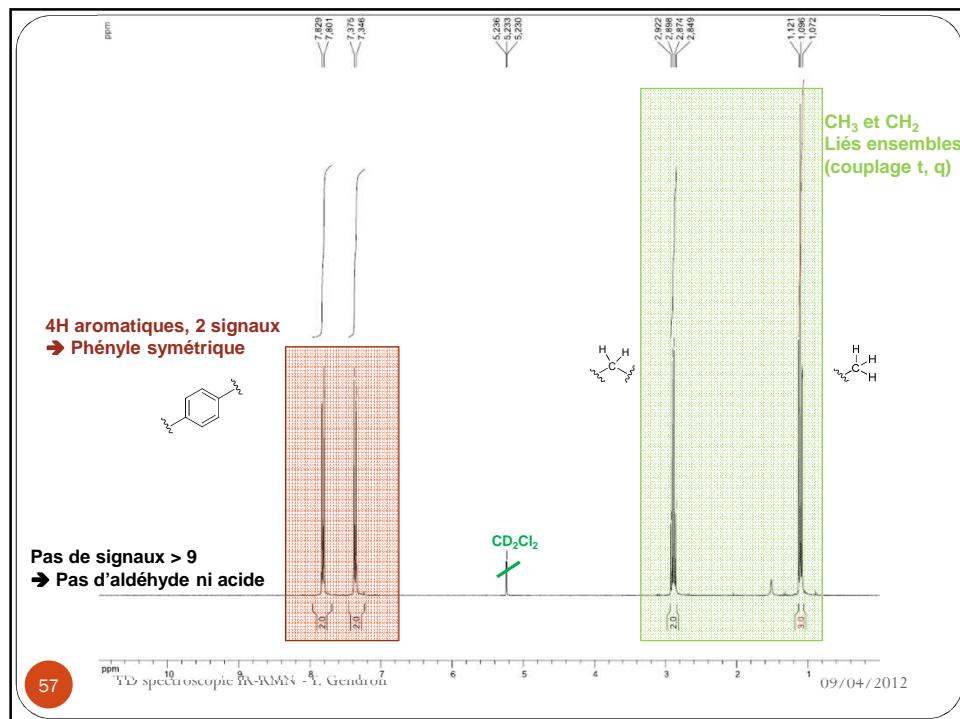
- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique

- IR :



- RMN

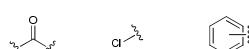
- 1H



Exemple : C₉H₉ClO

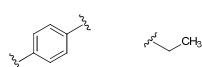
- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique

- IR :

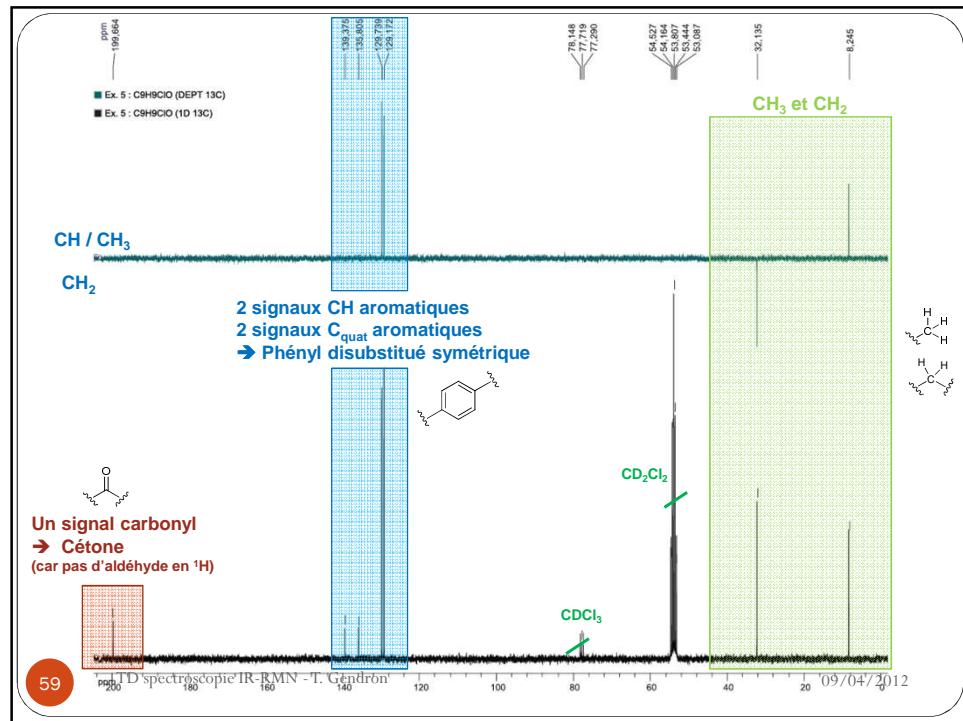


- RMN

- ¹H



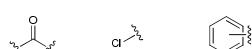
- ¹³C



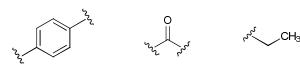
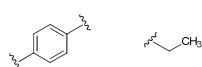
Exemple : C₉H₉ClO

- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique

- IR :



- ¹H

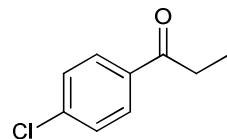


Exemple : C₉H₉ClO

- Fragments :



- Une unique solution :



61

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : C₉H₉ClO

¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) :

7.82 (d, ³J ~ 8.5 Hz, 1H, Ph-H)

7.36 (d, ³J ~ 8.5 Hz, 1H, Ph-H)

2.89 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂)

1.10 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₃)

62

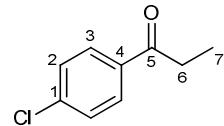
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : C₉H₉ClO

¹³C DEPT135 RMN (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) :

- 199.7 (C_{quat}, C5)
- 139.4 (C_{quat}, C1 ou C4)
- 135.8 (C_{quat}, C1 ou C4)
- 129.7 (CH, C2 ou C3)
- 129.2 (CH, C2 ou C3)
- 32.1 (CH₂, C6)
- 8.2 (CH₃, C7)



63

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Fin du TD

Quelques conseils et rappels pour aborder un exercice ...

64

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Méthodologie générale – Etape 1

- Si on cherche à déterminer une structure :
 - Calcul du nombre d'insaturation (si ≥ 4 , penser aromatique)
 - Etude du spectre IR. On recherche principalement :
 - Patare à 3500 cm^{-1} → alcool
 - Pic fin $1600-1750 \text{ cm}^{-1}$ → carbonyl
 - Bandes caractéristiques C-halogène, C=C, Aromatique
- Si on cherche à confirmer une structure
 - Etude de la molécule et identification des fragments faciles
 - Fonctions présentes sur la molécule → attribution de l'IR

65

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Méthodologie générale – Etape 2

- Sur les RMN on recherche en premier lieu les fragments faciles :
 - Alcanes saturés (CH_3 , CH_2)
 - ^1H : 0-3 ppm, \int multiples de 3 (CH_3) ou 2 (CH_2)
 - ^{13}C : 0-60 ppm, aide à orienter la DEPT
 - Carbonyles (aldéhydes, cétones etc...)
 - ^1H : >9 ppm, pic fin (Aldéhyde / Acides carboxyliques)
 - ^{13}C : >170 ppm quaternaire

66

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Méthodologie générale – Etape 2

- Aromatiques
 - Le nombre et la forme des signaux indique le degré de substitution et la symétrie du cycle aromatique
- C=C
 - Les constantes de couplages ^1H *trans* (ou *cis*) permettent de repérer facilement ces fragments
- C-Halogène
- Le reste ...

Méthodologie générale – Etape 3

- Mettre bout à bout les fragments en respectant l'ordre de connexion imposé par la forme des signaux (^1H) et/ou les valeurs des constantes de couplages ($J_{\text{H-H}}$, $J_{\text{H-F}}$, $J_{\text{C-F}}$, $J_{\text{H-P}}$, $J_{\text{C-P}}$...)
- Expliquer clairement les étapes du raisonnement
- En déduire la structure de la molécule

Méthodologie générale – Etape 4

- Présenter clairement les résultats

^1H RMN (*fréquence* MHz, *solvant*) δ (ppm) :
 δ (*forme, constante(s) de couplage, intégration, attribution*)

^{13}C RMN (*fréquence* MHz, *solvant*) δ (ppm) :
 δ (*forme, constante(s) de couplage, type de carbone, attribution*)