

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 $n^I = 6$

$$n_i = 1$$

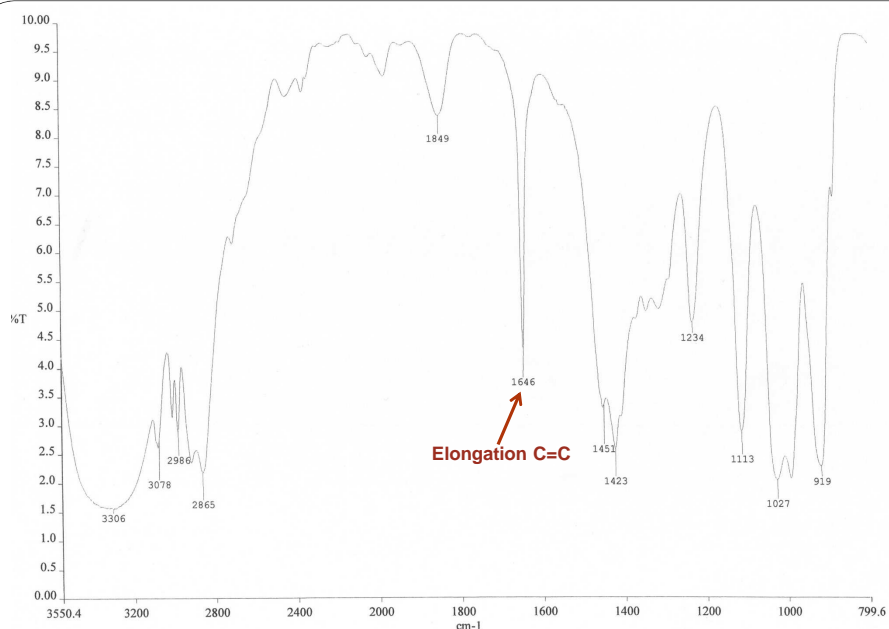
Exemple détaillé : C₃H₆O

- 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

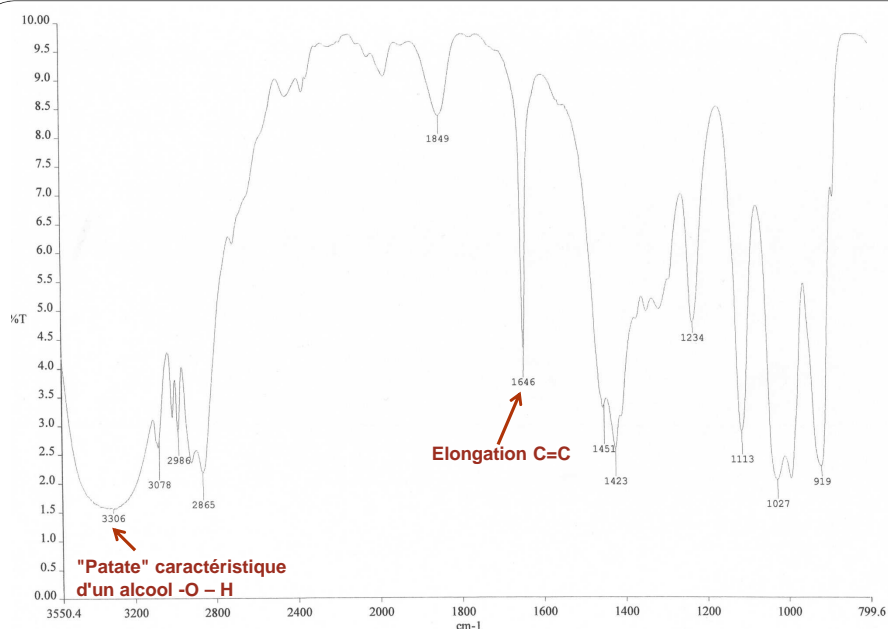
Exemple détaillé : C₃H₆O

- 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
- 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

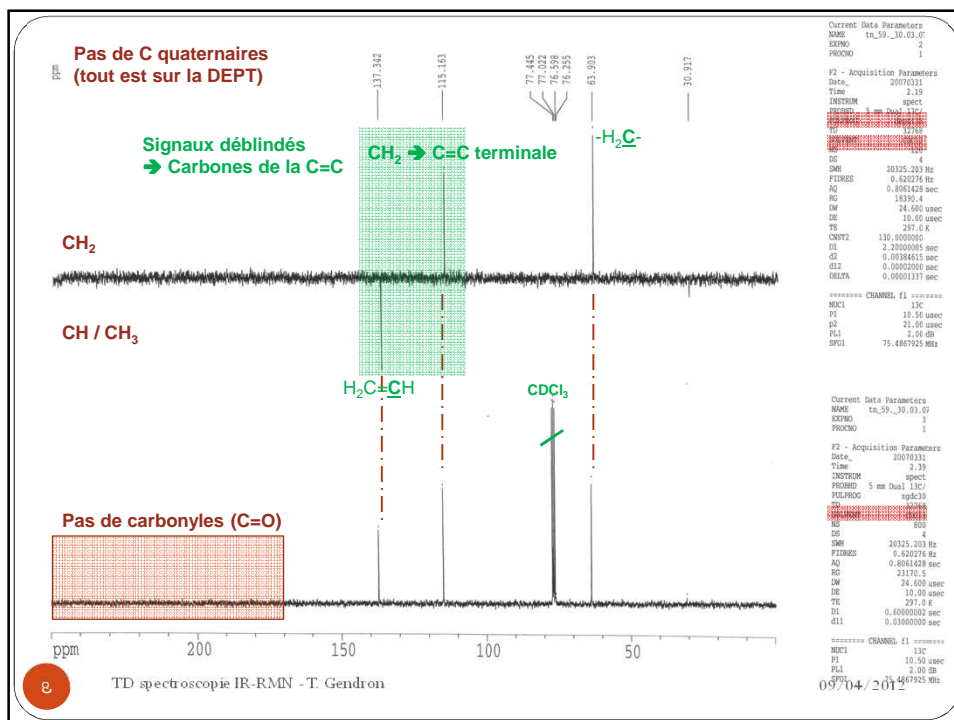
- Faisons le point, grâce à l'IR on sait que :
 - La molécule présente une double liaison C=C
 - Une fonction alcool -O - H est présente

- Passons à la RMN
 - ¹³C

7

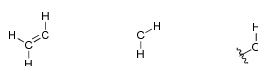
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

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
- Nous avons maintenant :



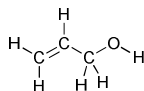
9

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple détaillé : C₃H₆O

- Pas beaucoup de possibilités... en fait une unique

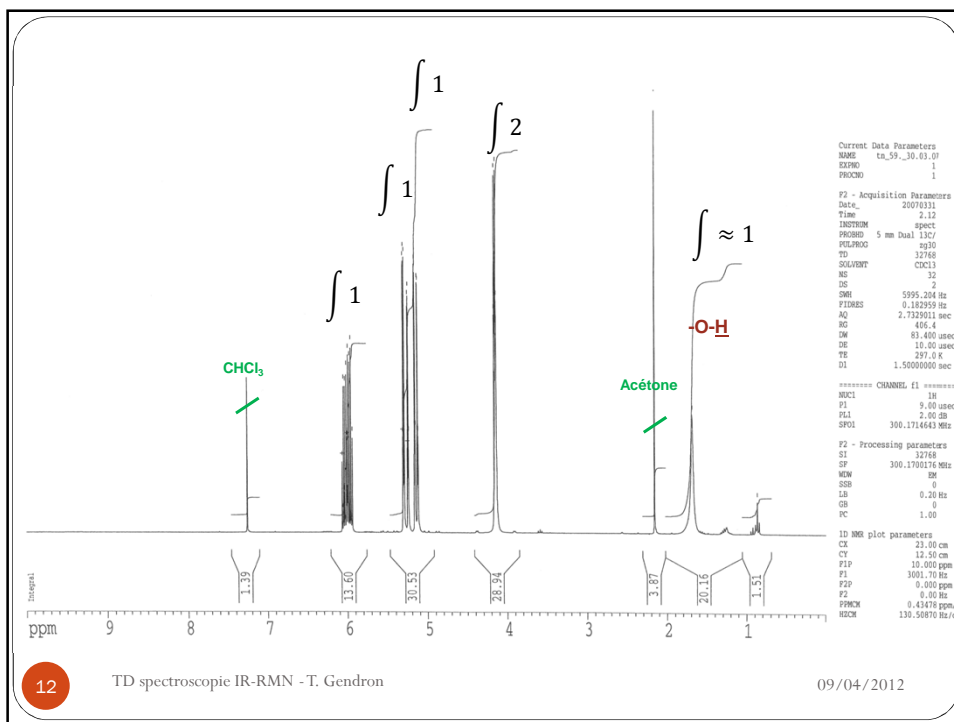
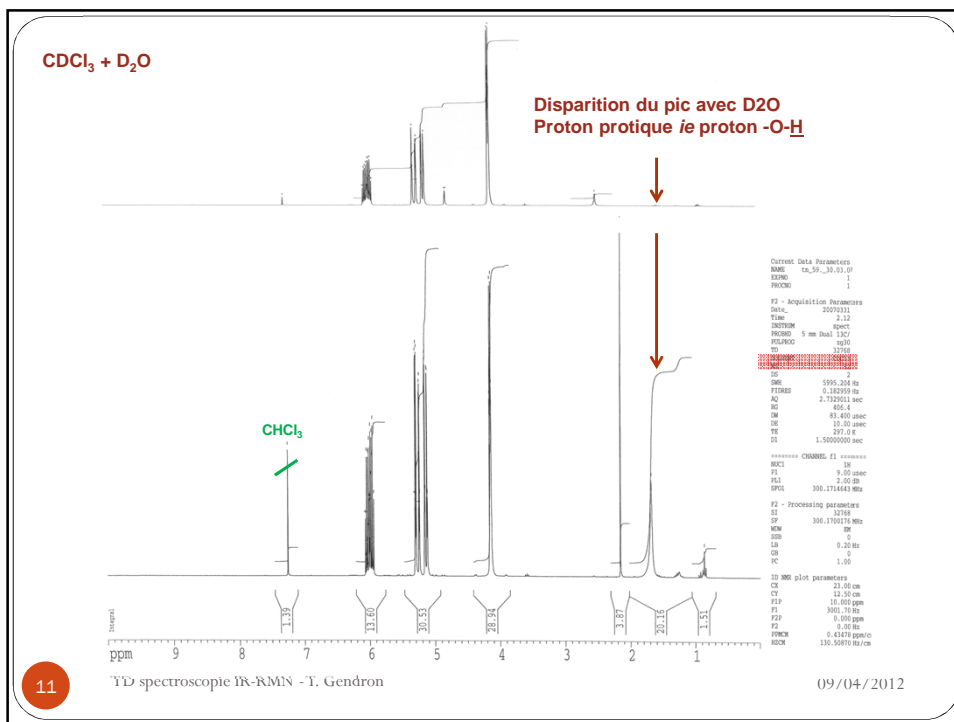


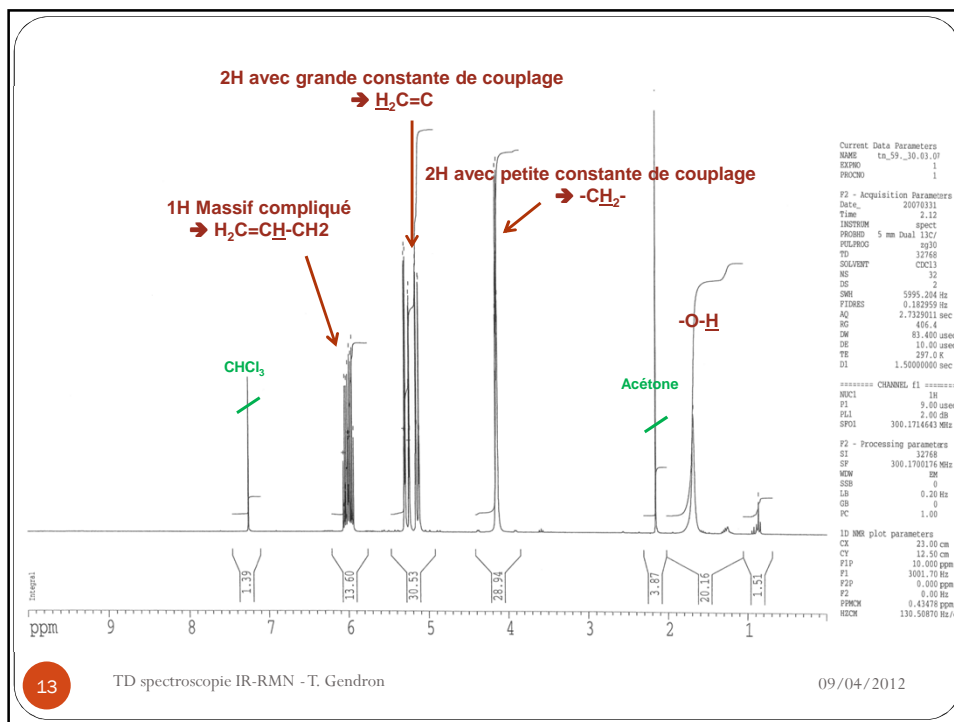
- Utilisons la RMN ¹H pour confirmer cette structure

10

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

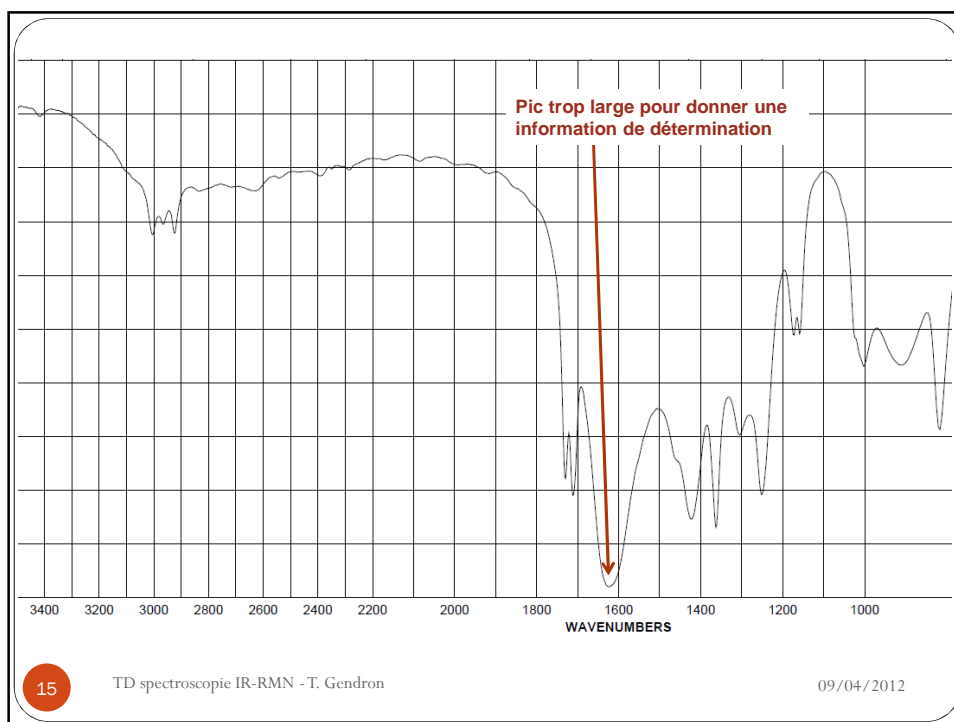
09/04/2012





Exemple : $C_5H_8O_2$

- Nombre d'insaturation : 2
- IR :



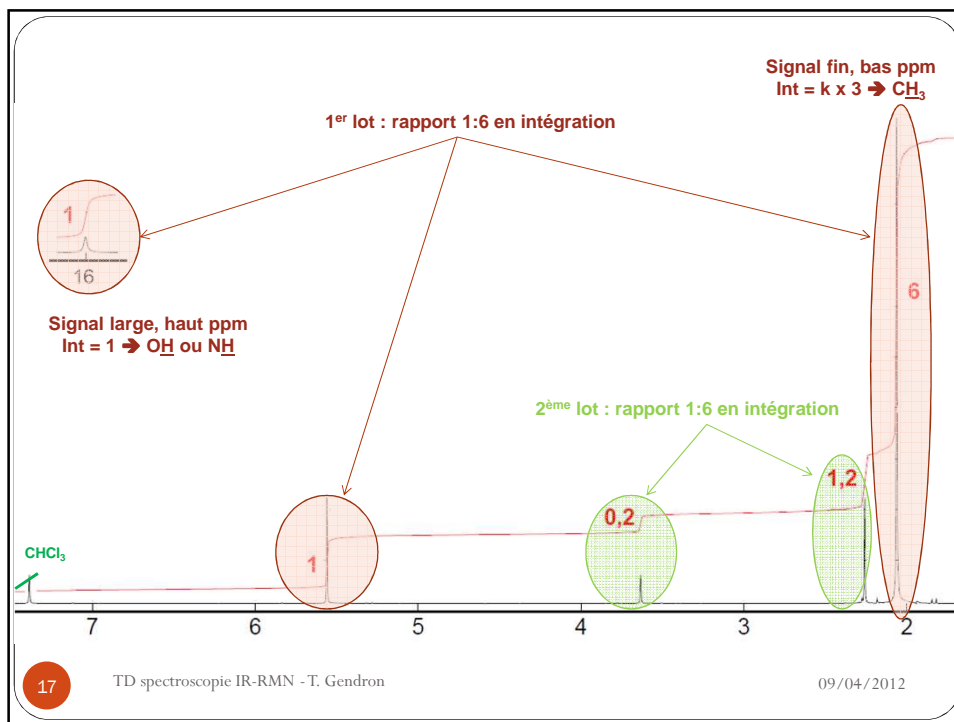
Exemple : $C_5H_8O_2$

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

16

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

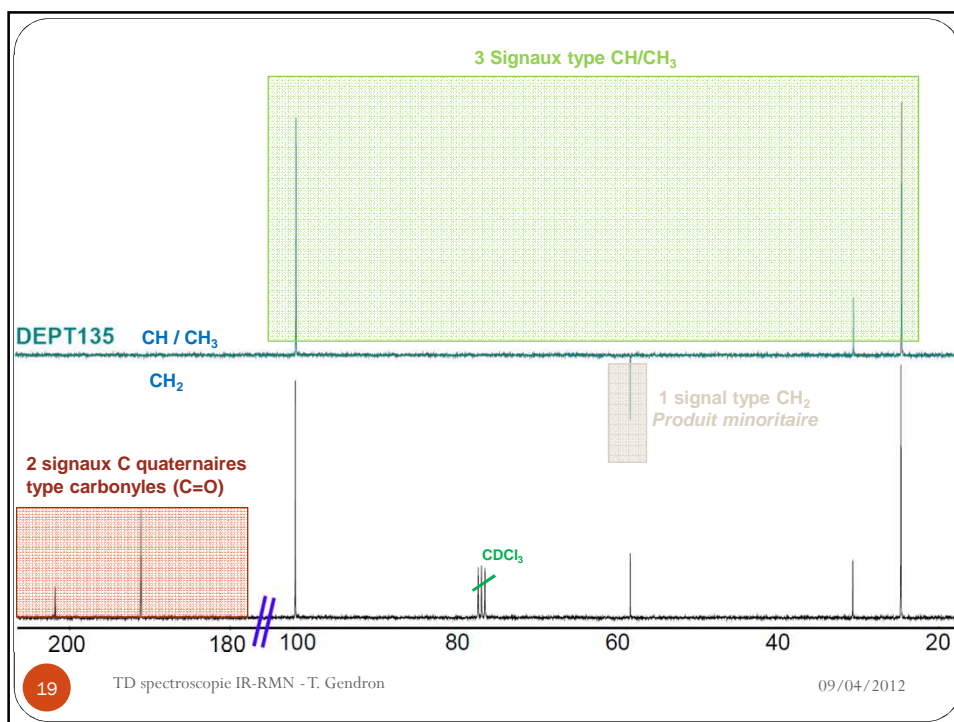
09/04/2012



Exemple : $C_5H_8O_2$

- Nombre d'insaturation : 2
- IR : Non concluant
- RMN
 - 1H : intégrations différentes \rightarrow deux produits en solution
- ^{13}C



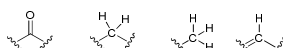


Exemple : C₅H₈O₂

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



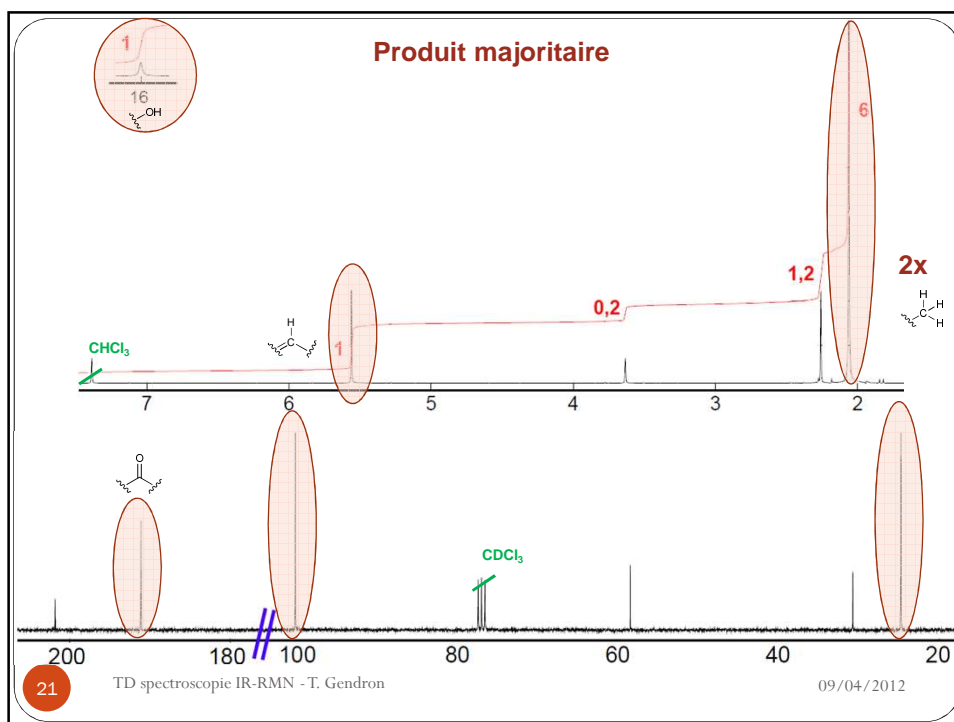
- ¹³C



20

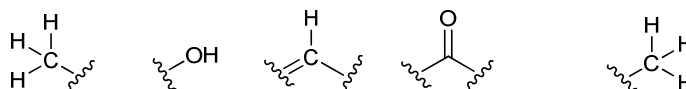
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

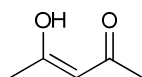


Exemple : $C_5H_8O_2$ – Pdt Majoritaire

- Fragments :



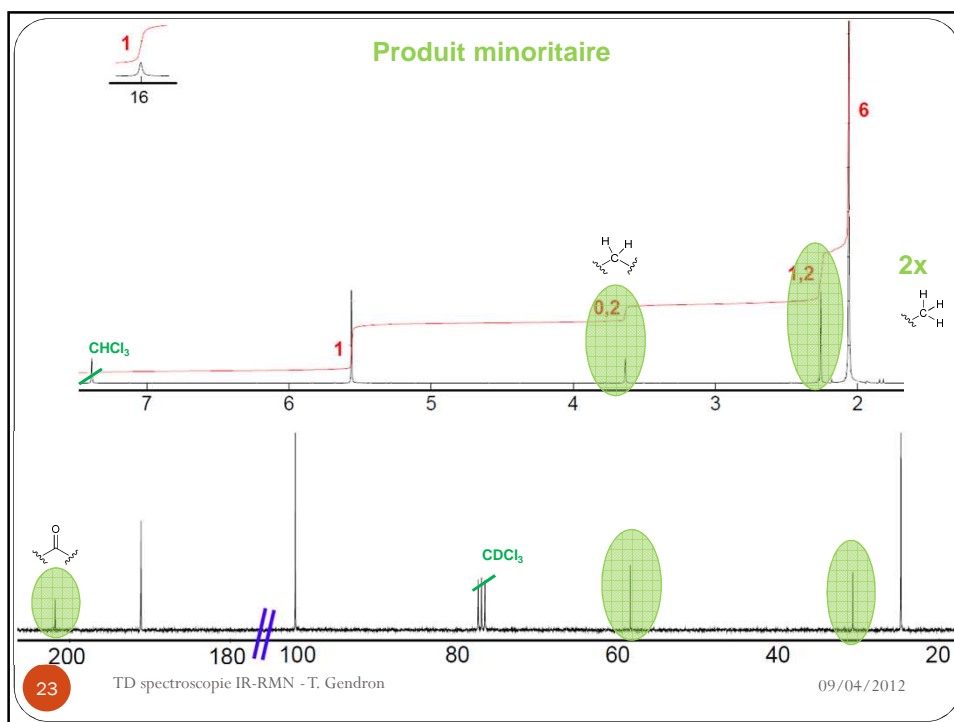
- Solution :



22

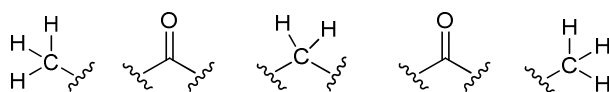
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

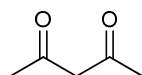


Exemple : $C_5H_8O_2$ – Pdt Minoritaire

- Fragments :



- Solution :



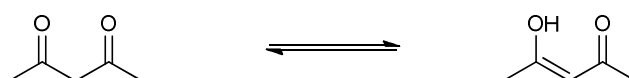
24

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : $C_5H_8O_2$

- Acétylacétone → deux tautomères



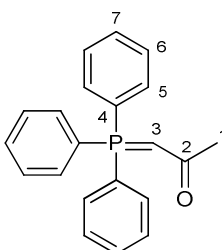
25

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : $C_{21}H_{19}OP$

- Confirmation de structure



- Objectif : attribuer tous les signaux présents sur les spectres

26

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : $C_{21}H_{19}OP$

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

27

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

Exemple : $C_{21}H_{19}OP$

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

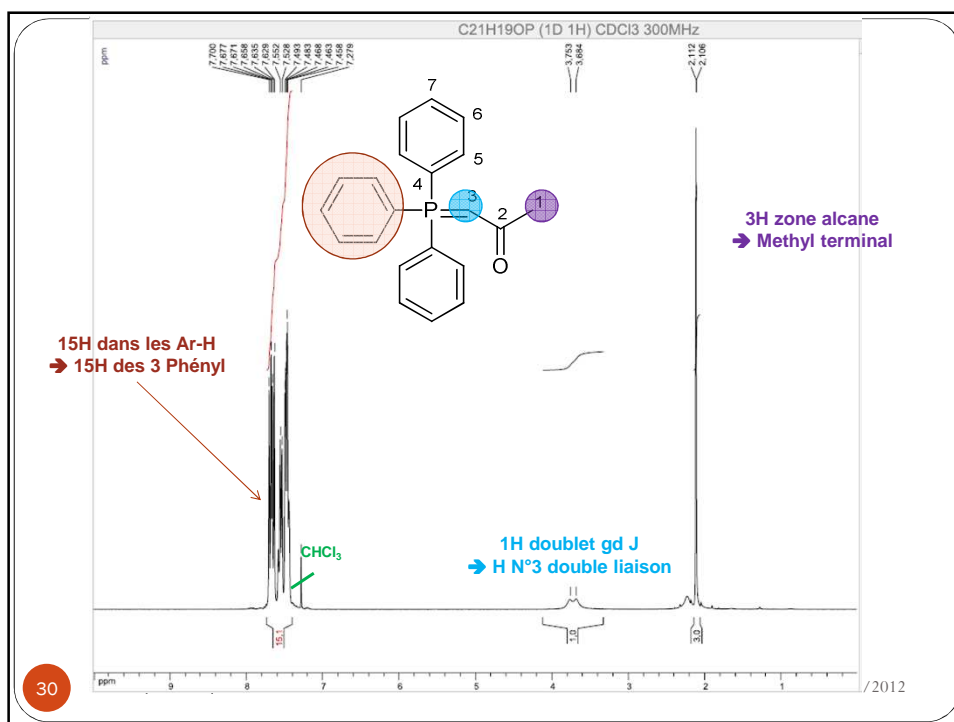
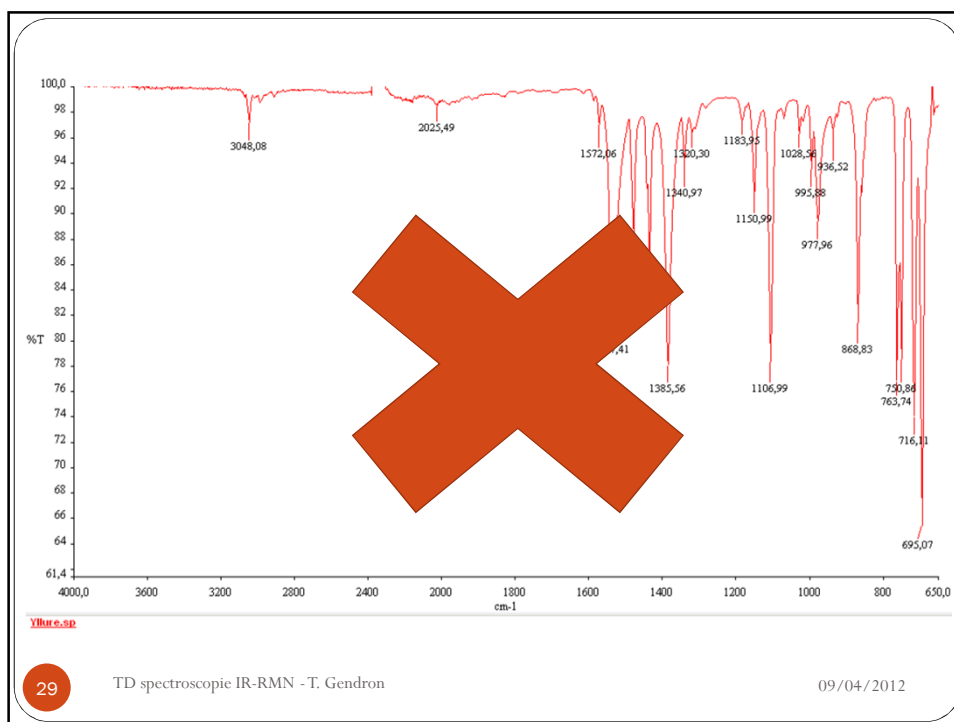
$$Nb\ Pics = 2 \times n \times I + 1$$

- Où n est le nombre d'atome qui couplent
- I est le spin de l'élément considéré (ici $\frac{1}{2}$)
- *ie* si un proton voit un phosphore \rightarrow 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)

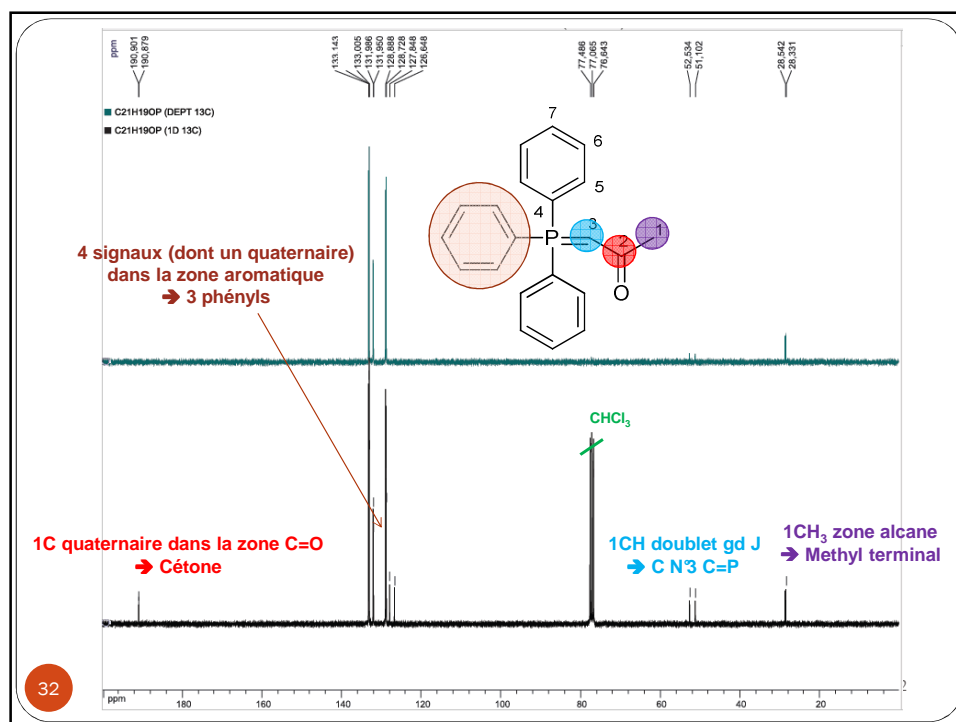
3.72 (bd, ²J_{H-P} = 20.7 Hz, 1H, P=CH₂),

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)

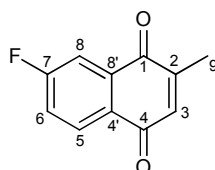
33

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 découplées :
 - ^{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*

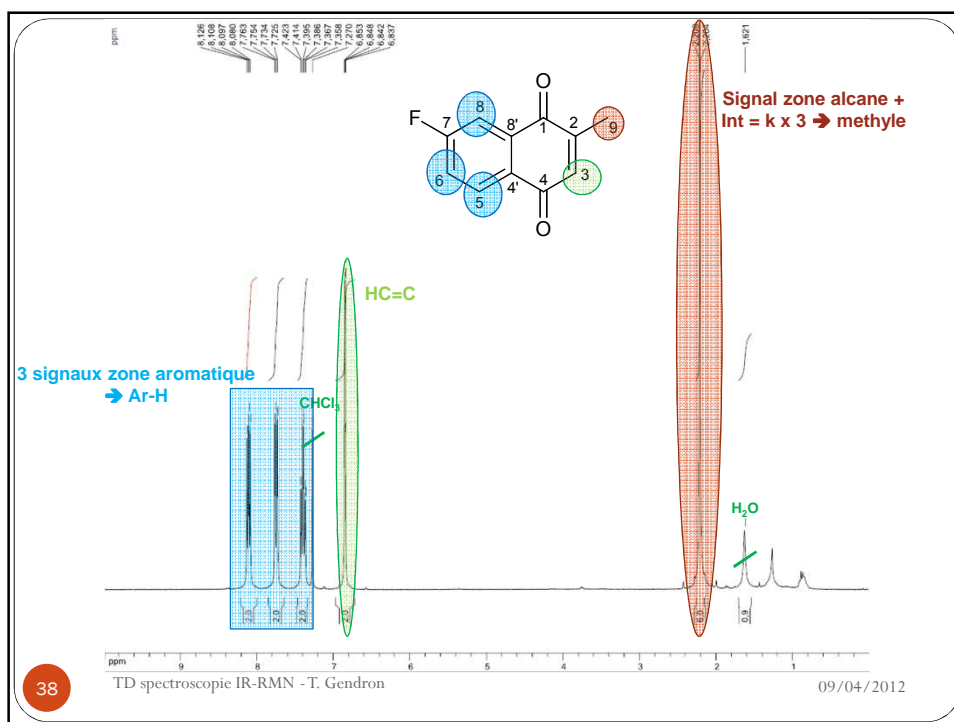
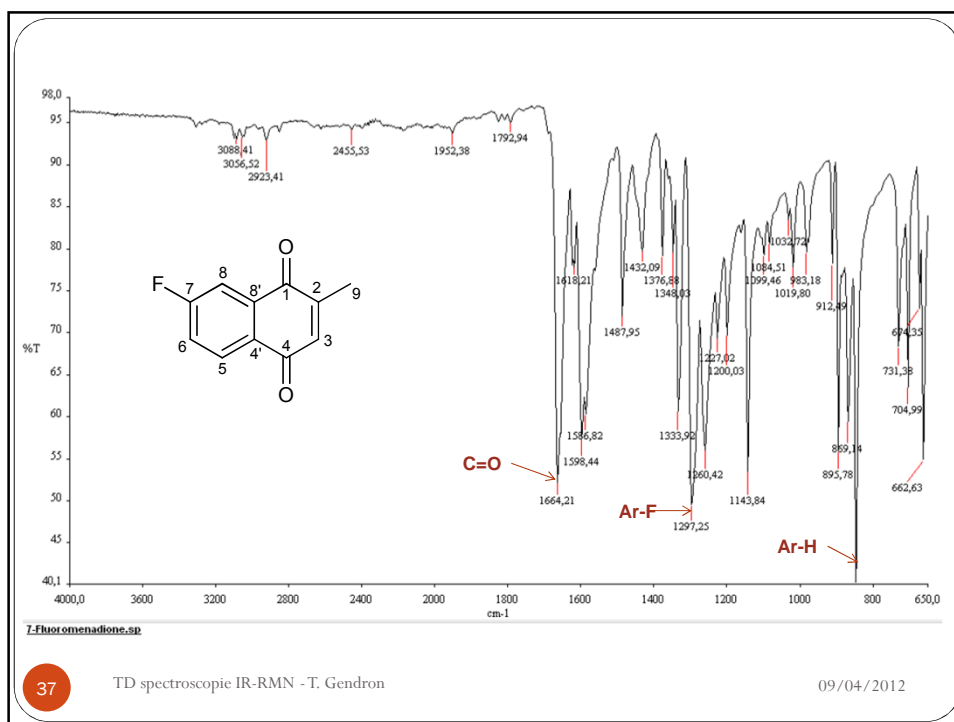
	H- ^{19}F (Hz)			C- ^{19}F (Hz)
	<i>Alcane</i>	<i>Aromatique</i>	1J	150-250
2J	45-80	-	2J	15-25
3J	10-20	6-9	3J	5-8
4J	1-5	4-8	4J	0-3
5J	0	0-3	5J	0

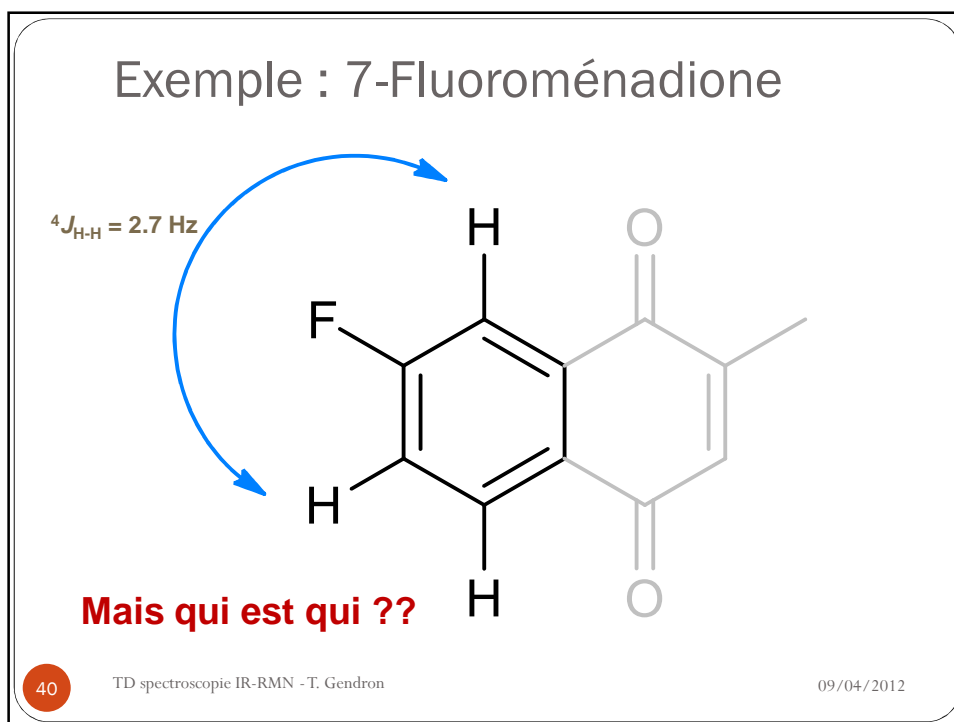
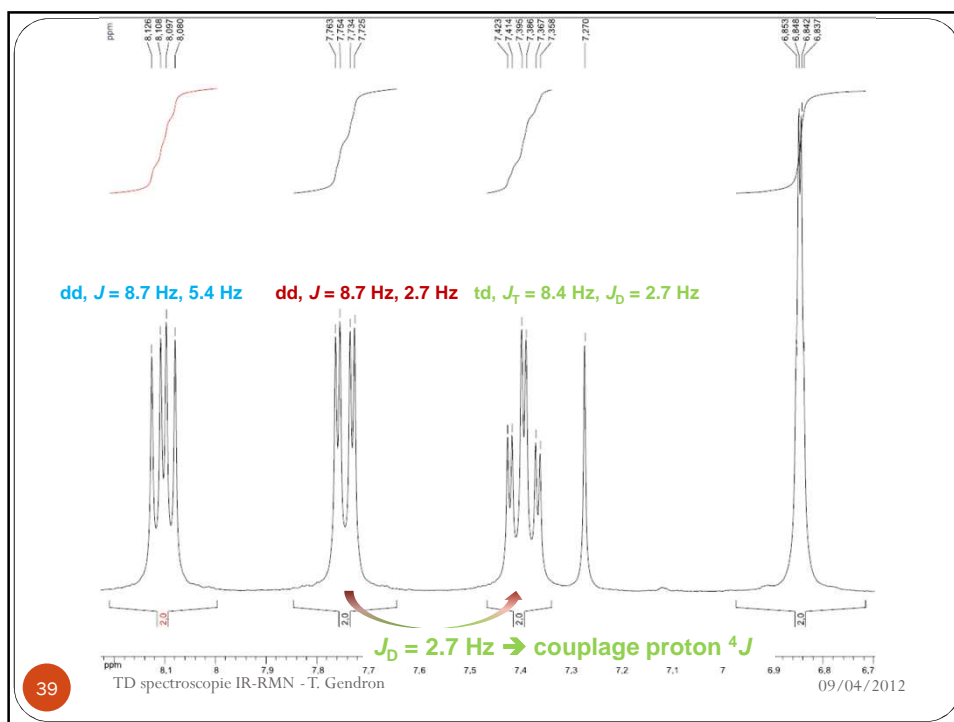
1 : Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Aölter, C. *Structure determination of organic compounds : tables of spectral data.*; Springer: Berlin; New York, 2000
 2 : I.Ning, Y.-C. *Interpretation of organic spectra*; Wiley (Asia): Singapore, 2011

36

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

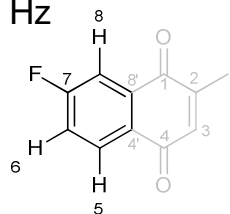




Exemple : 7-Fluoroménadione

- 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

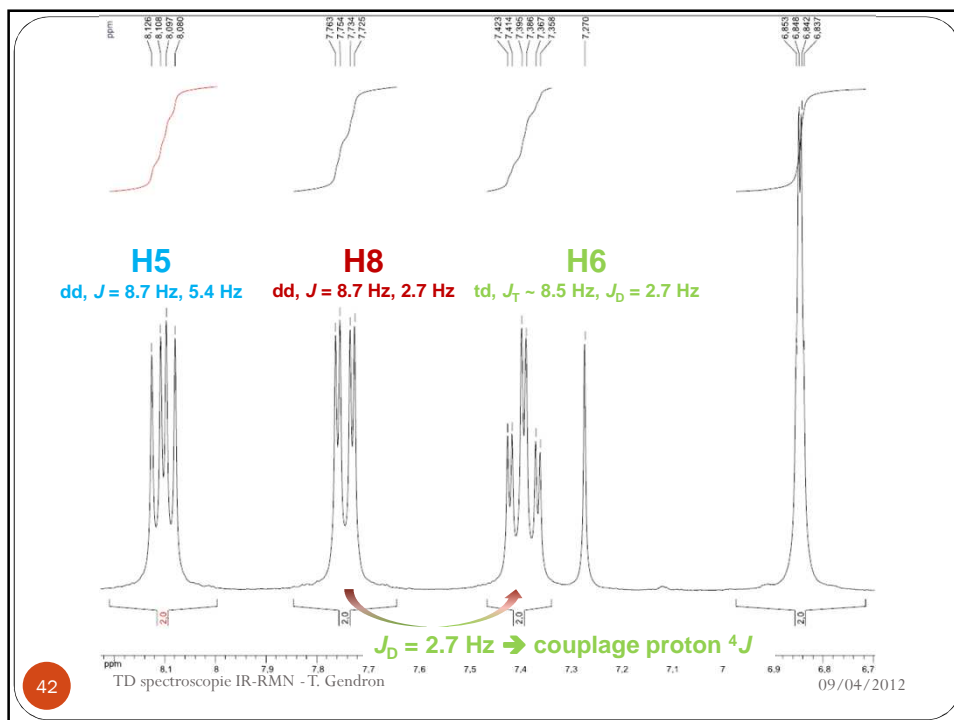
- Une ${}^3J_{H-F}$ ne peut pas être égale à une ${}^4J_{H-H}$

- En revanche une ${}^3J_{H-F}$ peut être égale à une ${}^3J_{H-H}$
 → H6 peut donner un triplet

41

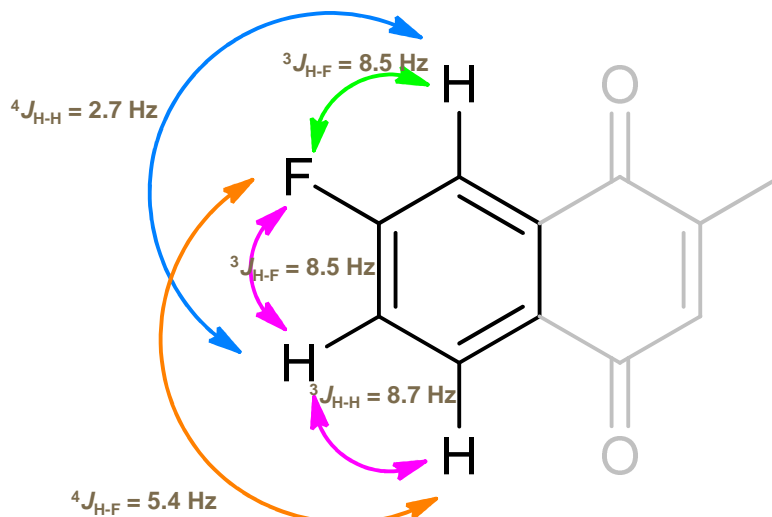
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012



42

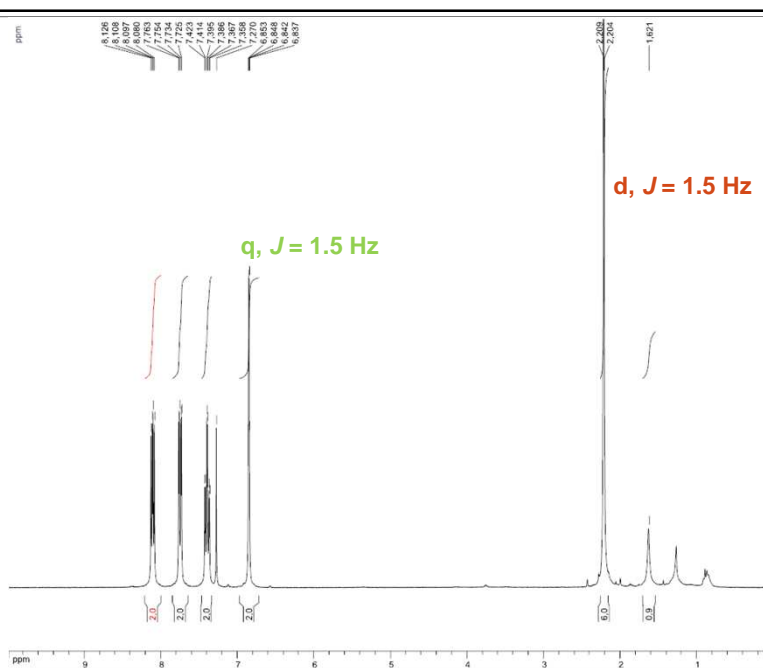
Exemple : 7-Fluoroménadione



43

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

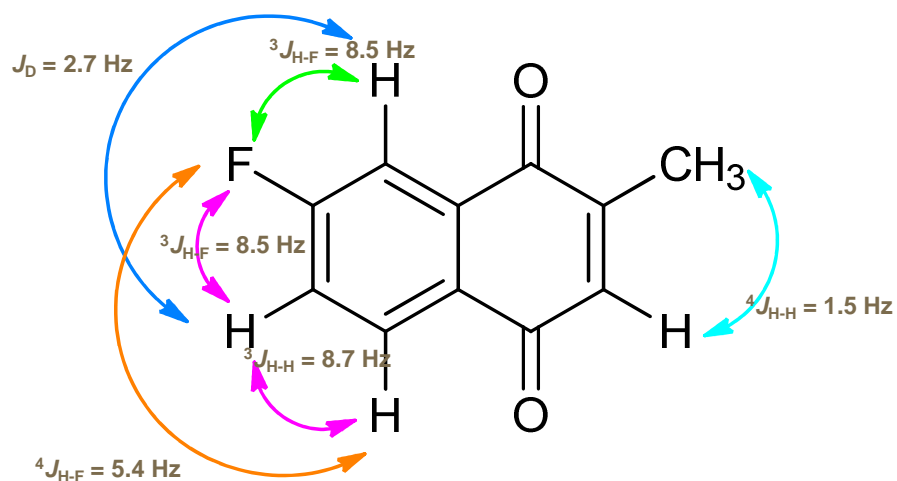


44

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

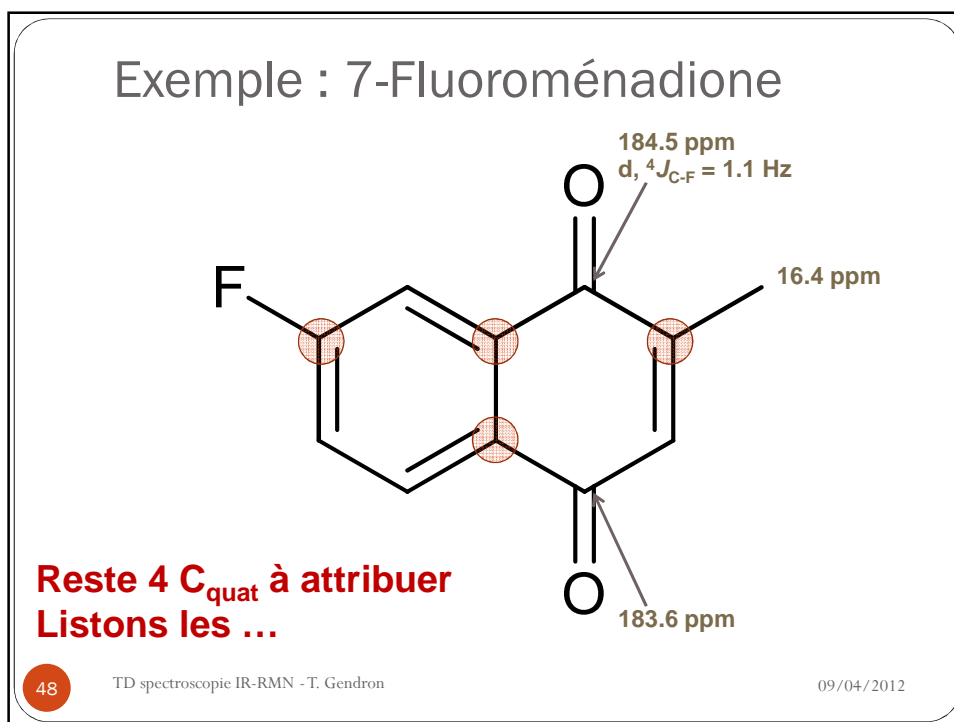
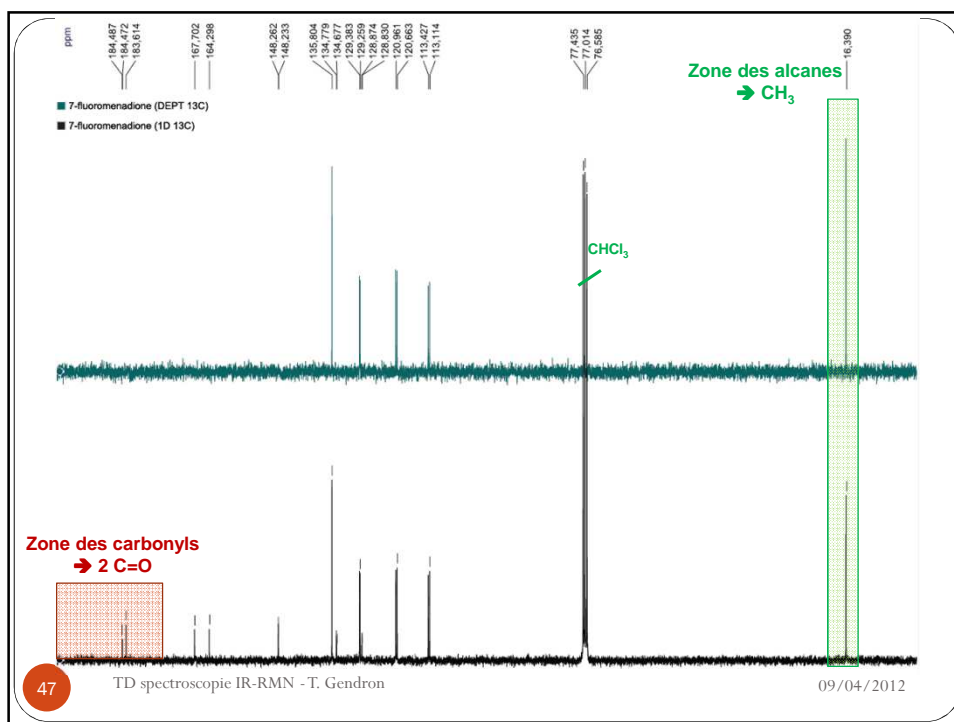
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

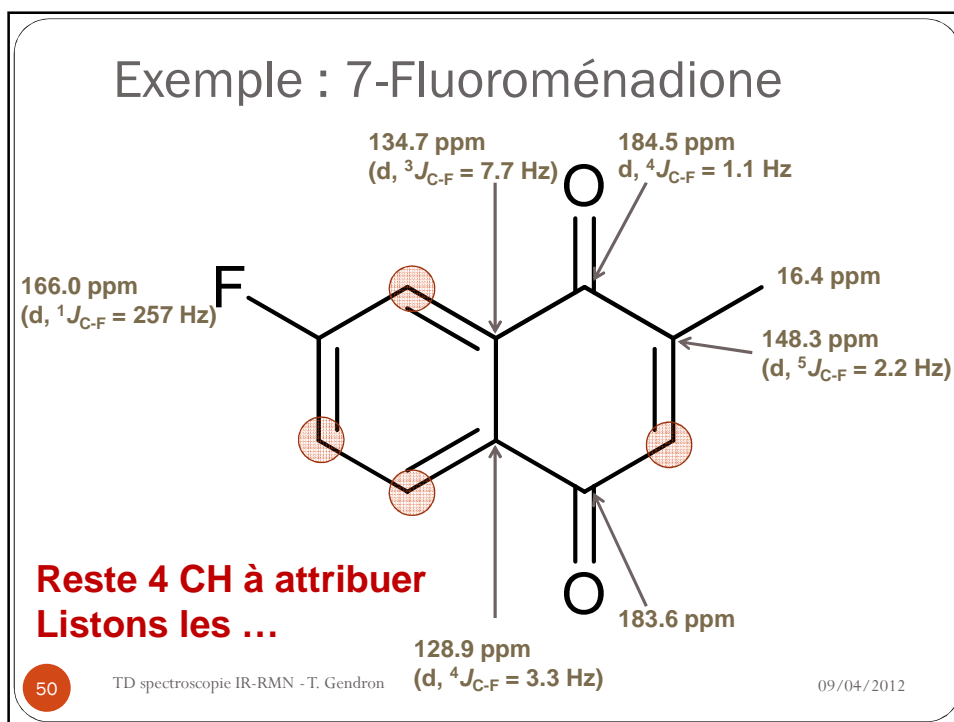
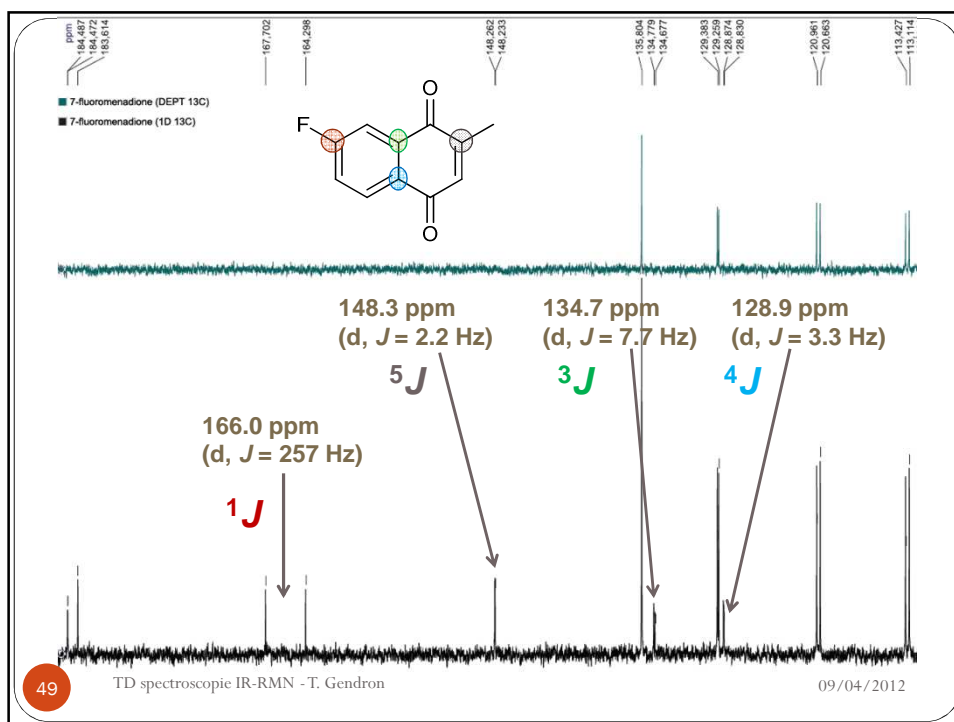
- 8.03 (dd, ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{H-F}} = 5.4 \text{ Hz}$, 1H, H N⁵)
- 7.67 (dd, ${}^3J_{\text{H-F}} = 8.5 \text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{H-H}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, H N⁸)
- 7.31 (td, $J_{\text{Triplet}} \sim 8.5 \text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{H-H}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, H N⁶)
- 6.77 (q, ${}^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H N³)
- 2.13 (d, ${}^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$, 3H, CH₃)

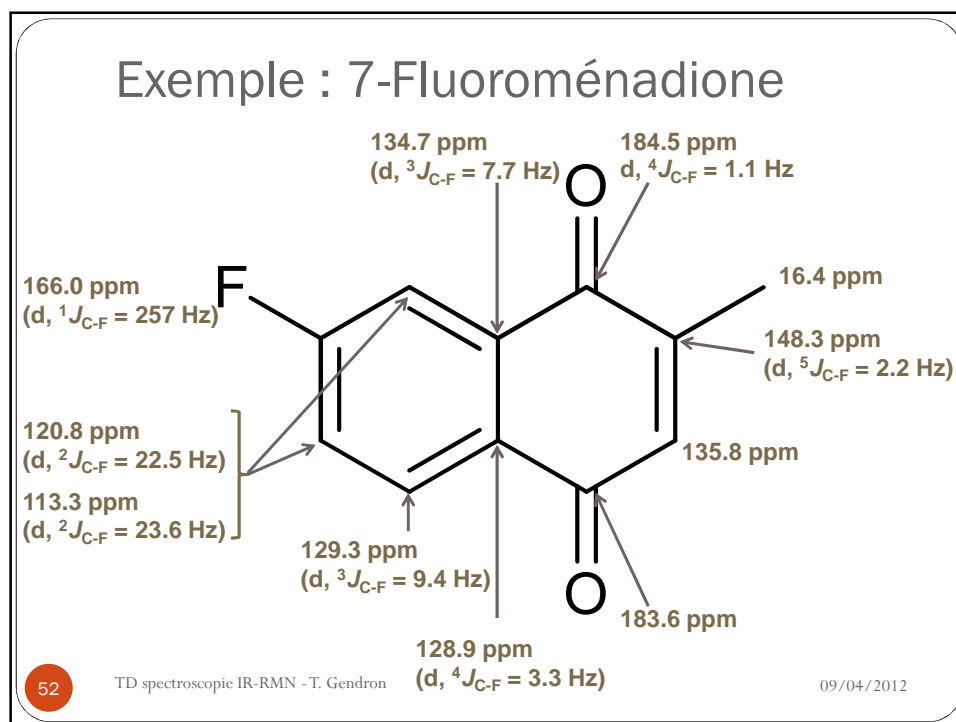
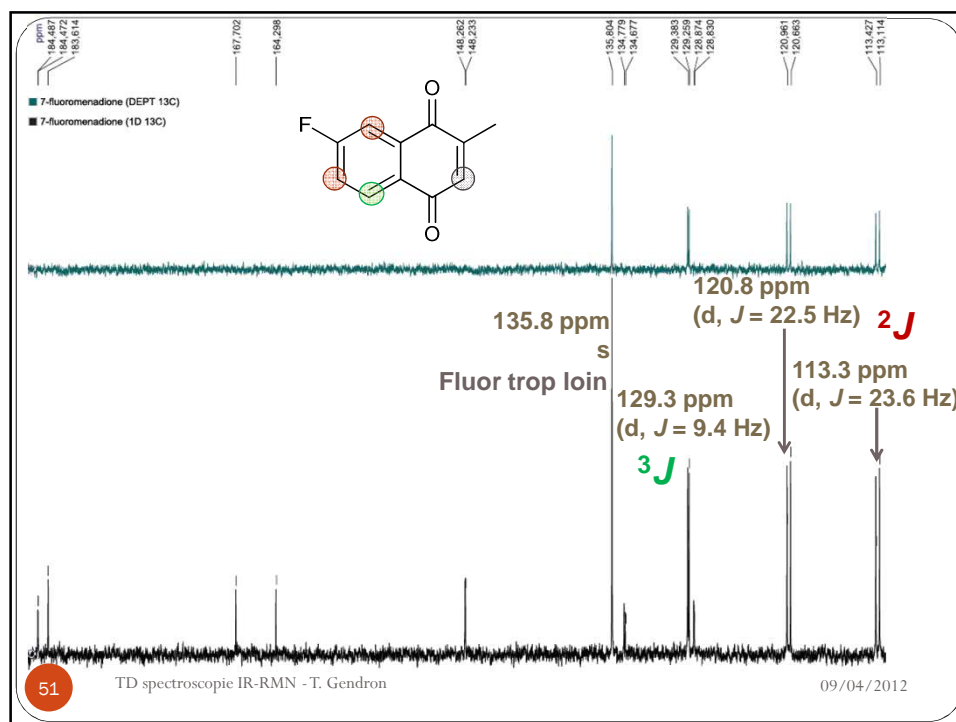
46

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

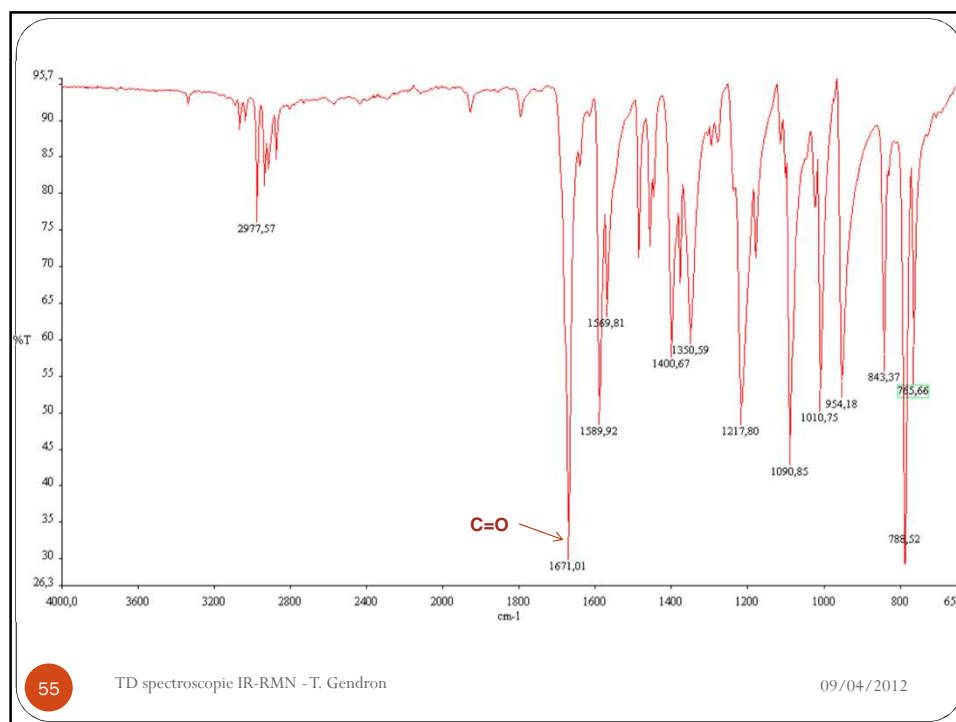
Exemple : $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}$

- 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

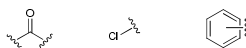
09/04/2012



Exemple : C_9H_9ClO

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

- IR :



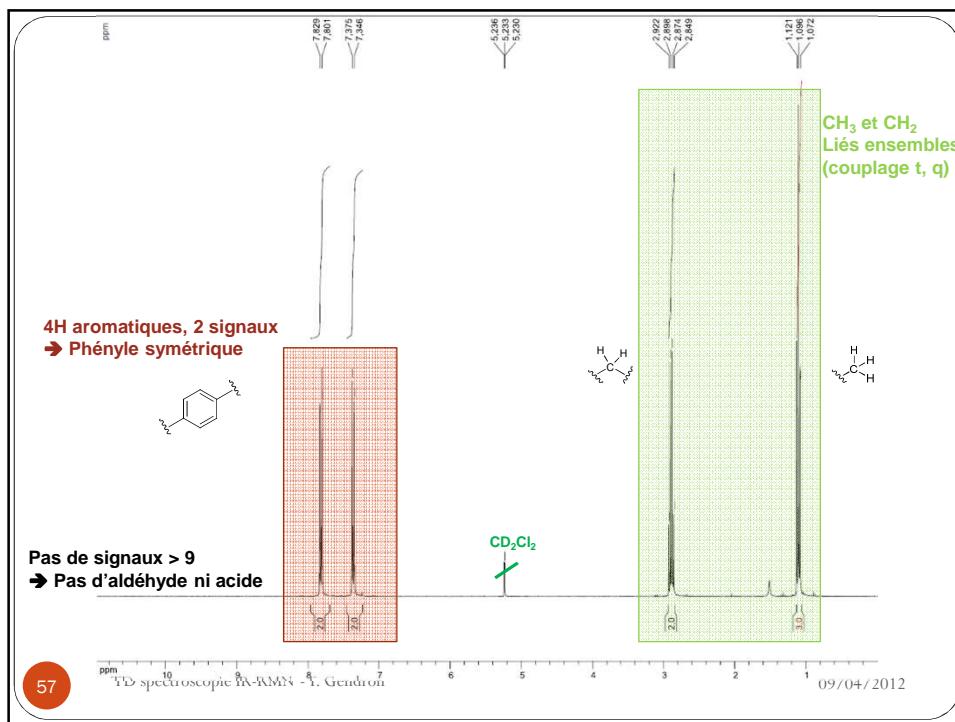
- RMN

- 1H

56

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

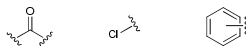
09/04/2012



Exemple : C₉H₉ClO

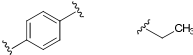
- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique

- IR :

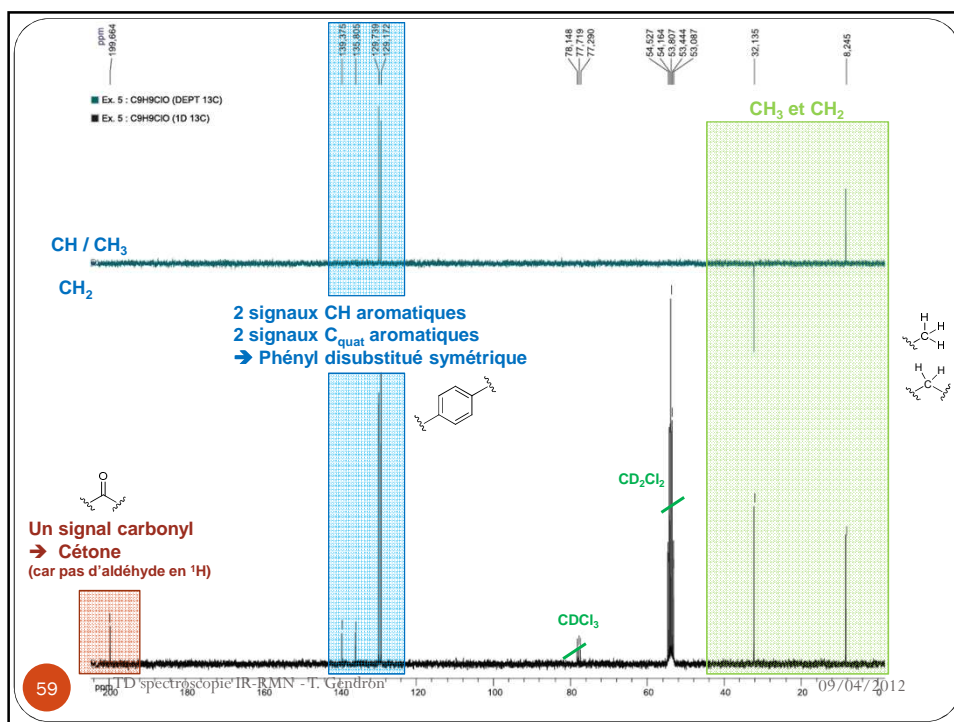


- RMN

- ¹H



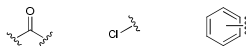
- ¹³C



Exemple : C₉H₉ClO

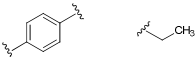
- Nombre d'insaturation : 5 (attention à ne pas oublier Cl)
 - On suspecte la présence d'un cycle aromatique

- IR :

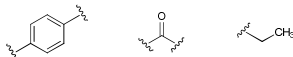


- RMN

- ¹H

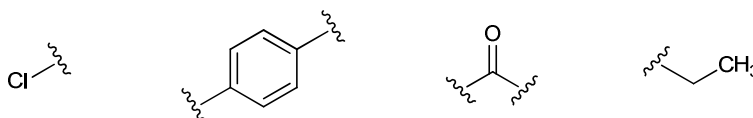


- ¹³C

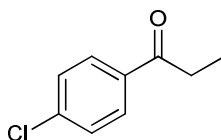


Exemple : C₉H₉ClO

- 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

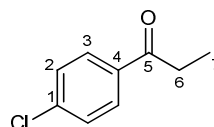
TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

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 :
 - Pic à 3500 cm^{-1} → alcool
 - Pic fin $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ → carbonyl
 - Bandes caractéristiques C-halogène, C=C, Aromatique

- Si on 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 : $0\text{-}3\text{ ppm}$, \int multiples de 3 (CH_3) ou 2 (CH_2)
 - ^{13}C : $0\text{-}60\text{ ppm}$, aide à orienter la DEPT

- Carbonyles (aldéhydes, cétones etc...)
 - ^1H : $>9\text{ ppm}$, pic fin (Aldéhyde / Acides carboxyliques)
 - ^{13}C : $>170\text{ ppm}$ 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 ...

67

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

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

68

TD spectroscopie IR-RMN - T. Gendron

09/04/2012

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*)