

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

**FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE
ORGANIQUE ET INORGANIQUE**
Portion théorique

CHM-302

Hiver 2013

Jean-Marc Chapuzet

Une « journée » d'un chimiste organicien

Bibliographie

- Banques de données : Reaxis; SciFinder etc.
- Journaux : version électronique, version papier.
Prêt entre campus; prêt entre bibliothèque (PEB-Colombo)

⇒ OBTENTION D'ARTICLES AVEC PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Constantes physiques de **tous** les produits (solvants, réactifs, produits formés) :
sites internet (www.sigmaaldrich.com etc.)
Handbook of Chemistry and Physics; Handbook of Polymers etc.
catalogues (Aldrich etc.)

Préparation de l'expérience

- Mécanisme (formation du produit, de sous-produits) : livres de référence, articles, collègues.
- Tableau des rapports molaires, nombre d'équivalents, modifications au protocole pour tenir compte de votre produit ou de la disponibilité de certains réactifs.
- Réflexion sur le suivi de la réaction et protocole (solvants anhydres ?, atmosphère inerte ?, pH des solutions utilisées ? Pka des produits ?).
- Réflexion sur RMN ^1H , spectre IR du produit attendu, utilisation de CHEMDRAW.

Réalisation de la réaction

- Mise en contact des réactifs, montage.
- Suivi de la réaction : Comment puis-je savoir si la réaction est finie ? La réaction est-elle commencée ?

Work up (parachèvement)

- Récupération du **produit brut**, procédure d'extraction liquide-liquide, lavage, séchage.

Analyse du produit brut

- Calcul du rendement en produit brut. OK ou NON ?
- Analyse par CCM et/ou RMN et/ou CPV et/ou HPLC et/ou IR et/ou température de fusion, etc..

Purification du produit brut

- Traitement au charbon activé.
- Distillation (simple, fractionnée, sous pression réduite).
- Chromatographie (par gravité, éclair) sur gel de silice (autres adsorbants).
- Recristallisation (1 solvant, 2 solvants).

CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

- Calcul du rendement en produit isolé.

Analyse du produit isolé

- RMN ^1H , RMN ^{13}C etc...
- Spectroscopie IR, UV, de masse
- Température de fusion
- CPV, HPLC etc..

LE CAHIER DE LABORATOIRE

- 1) En dessous des produits, vous pouvez indiquer la provenance, certaines données comme les points de fusion, la masse ou la quantité de produit attendu. Vous pouvez aussi les indiquer ailleurs sur votre page.
- 2) À défaut de nommer les produits dans votre tableau, vous pouvez aussi utiliser une notation associée à votre schéma de réaction.
- 3) Vous pouvez utiliser un autre arrangement pour votre tableau mais vous devez, pour chaque produit, inclure la source (Aldrich... pa1-###...), la masse et/ou densité, les quantités, le nombre de moles et le nombre équivalents. Vous devez aussi inclure le produit attendu dans ce tableau.
- 4) Protocole assez détaillé avec observations et commentaires en ordre chronologique. Préciser les temps comme : « overnight », « addition sur 20 minutes », « laisser agiter 3 heures ». Soyez concis et clair. Pas besoin de préciser des manipulations du type : insérer un barreau magnétique...
- 5) Vous pouvez dessiner les CCM au fur et à mesure ou bien les insérer ailleurs dans votre page (y inclure alors le moment où elles ont été prises). Les CCM doivent inclure le solvant, les révélateurs et quels spots y sont révélés, les R_f et à quel moment elle a été prise (si nécessaire). Vous pouvez utiliser une légende pour les révélateurs ou les indiquer par une flèche. Mini work-up s'il y a lieu.
- 6) Préciser le traitement de la réaction (« quench ») avec commentaires utiles. Inscrire la masse du produit brut, l'aspect du produit (couleur, huile/solide) et le rendement en produit brut. Si vous avez pris des RMN, IR ou point de fusion, commentez.
- 7) Nom du spectre IR et/ou RMN (solvant) : commentaires comme la pureté, présence de solvant et/ou produit de départ. Inclure le point de fusion (inscrivez la valeur littéraire s'il y a lieu et la référence s'il y a lieu).

1) Préciser la purification.

- flash (silice ; éluant). Précisez \emptyset colonne et H silice. Dessiner une ccm représentant le mélange initial (crude) avec toutes les fractions recueillies. Donnez un nom à toutes vos fractions (pa1-146-F1 pa1-146-F2)

- recristallisation (solvant). Dessiner une ccm « avant – après ». Commenter au besoin.

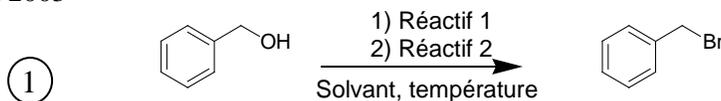
- distillation (sous vide). Préciser les plages d'ébullition des fractions. Discuter brièvement si vous avez des chromatogrammes. Commenter au besoin.

Remarques importantes :

- Tout est écrit à l'encre. Ne jamais utiliser de liquide correcteur. Faites un trait et écrire à côté.
- Soyez toujours clair, propre, précis et concis.
- Tirer un trait et signer chaque page terminée.
- Si l'expérience continue sur une autre page, écrivez le.

9 mai 2003

146



②

Produit	Source	Masse molaire et densité	Quantité	mMole et équivalent
Alcool	pa1-145-2	108.14 / 1.045	0.6 mL	5.79 / 1.00
Réactif 1	Aldrich		500 mg	6.08 / 1.05
③ Réactif 2	Fluka			
Solvant	stille		35 mL	
Bromé			attendue	

Référence : J. Am. Chem. Soc. 34 (2) pp 2236-2239 (2001).

④ Protocole :

- dans un ballon de 250 mL avec réfrigérant sous argon, l'alcool est dilué avec 20 ml de solvant -> température pièce.
- Après 20 minutes, est ajouté goutte à goutte à cette solution, réactif / 15 ml solvant -> maintenir un léger reflux. Solution orangée.
- Laisser la réaction continuer overnight -> température pièce.

10 mai 2003

⑤

1				
2				
3				

10 % EtOAc / hexanes
 UV : Mo/Ce :

1- pa1-145-2 R_f =
 2- co-spot
 3- pa1-146-1 R_f =

- ⑥
- la réaction est terminée (15 hres). Solution jaunâtre homogène.
 - Ajouter 30 ml d'eau -> bain de glace. Très exothermique!
 - Extraire à l'éther 3 x 30 mL
 - Les phases organiques sont regroupées, lavées à la saumure, filtrées et réduites pour donner un solide pâteux légèrement orangé.
 → pa1-146-1 brut : 1.56 g (112%)

⑦ CCM du produit brut
 RMN ¹H 60 MHz (solvant + TMS) pa1-146-1 brut: présence de produit de départ (traces). Contient encore un peu de solvant. Produit désiré majoritaire.
 Point de fusion : 67-78°C

⑧ 1.50 g de pa1-146-1 brut sont recristallisés (Hexanes / EtOAc) pour donner un solide cristallin blanc.
 → pa1-146-1 : 1.45g (93%)
 CCM, CPV etc...pour confirmer l'efficacité de la méthode employée

⑨ RMN ¹H 60 MHz (solvant + TMS) pa1-146-1: pas de produit de départ ni de solvant. Semble correspondre au produit attendu.
 Point de fusion : 69-71°C (lit.: 68-70°C , référence)
 IR : pas d'alcool. Bande correspondante au bla bla bla.
 Le produit pa1-146-1 est suffisamment pur pour être utilisé tel quel.

Patrice Arpin 11 mai 2003

CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

- Page de gauche : oui/non \Rightarrow aucune importance

- Tableau des rapports molaires :

- unités : densité d pas d'unité ($d = \rho/\rho_{\text{eau}}$) Ne confondez pas densité et masse volumique !
- calcul de la quantité attendue \Rightarrow cela servira pour le calcul des rendements; d'un point de vue expérimental cela permet de prévoir l'équipement et de contrôler que la réaction se déroule bien.
- Si pas de réaction \Rightarrow pas de tableau

- Pas de tableau des constantes physiques des réactifs, solvants et produits de la réaction : vous devez les avoir sur une feuille (ou dans votre cahier sur la page de gauche si vous ne l'utilisez pas) pour la journée de l'expérience.

- La référence bibliographique en dessous du tableau des rapports molaires est la référence pour le protocole pas pour les constantes physiques (densité, masse molaire et autres qui y sont indiquées).

- Dans votre cahier de laboratoire, vous devez **commenter** le spectre RMN ^1H 60 MHz que vous avez enregistré, pas le spectre RMN ^1H 300 MHz fourni.

- Sur le spectre RMN ^1H 60 MHz : numéro du spectre (qui correspond à celui reporté dans le cahier de laboratoire); solvant et référence, nom et prénom, structure détaillée de la molécule et analyse complète du spectre (δ , multiplicité, J, assignation).

- Sur le spectre RMN ^1H 300 MHz fourni : PAS DE NUMÉRO; solvant, nom et prénom, structure détaillée de la molécule, analyse complète du spectre (δ , multiplicité, J, assignation) et calcul des déplacements chimiques des protons.

- Sur le spectre IR : numéro du spectre (qui correspond à celui indiqué dans le cahier de laboratoire), conditions d'enregistrement, structure détaillée de la molécule et assignation des bandes principales.

- Précision : Rf (CCM) : ,2 chiffres

δ (RMN) : ,2 chiffres (7.21 ppm)

J(RMN) : ,1 chiffre (7.4 Hz)

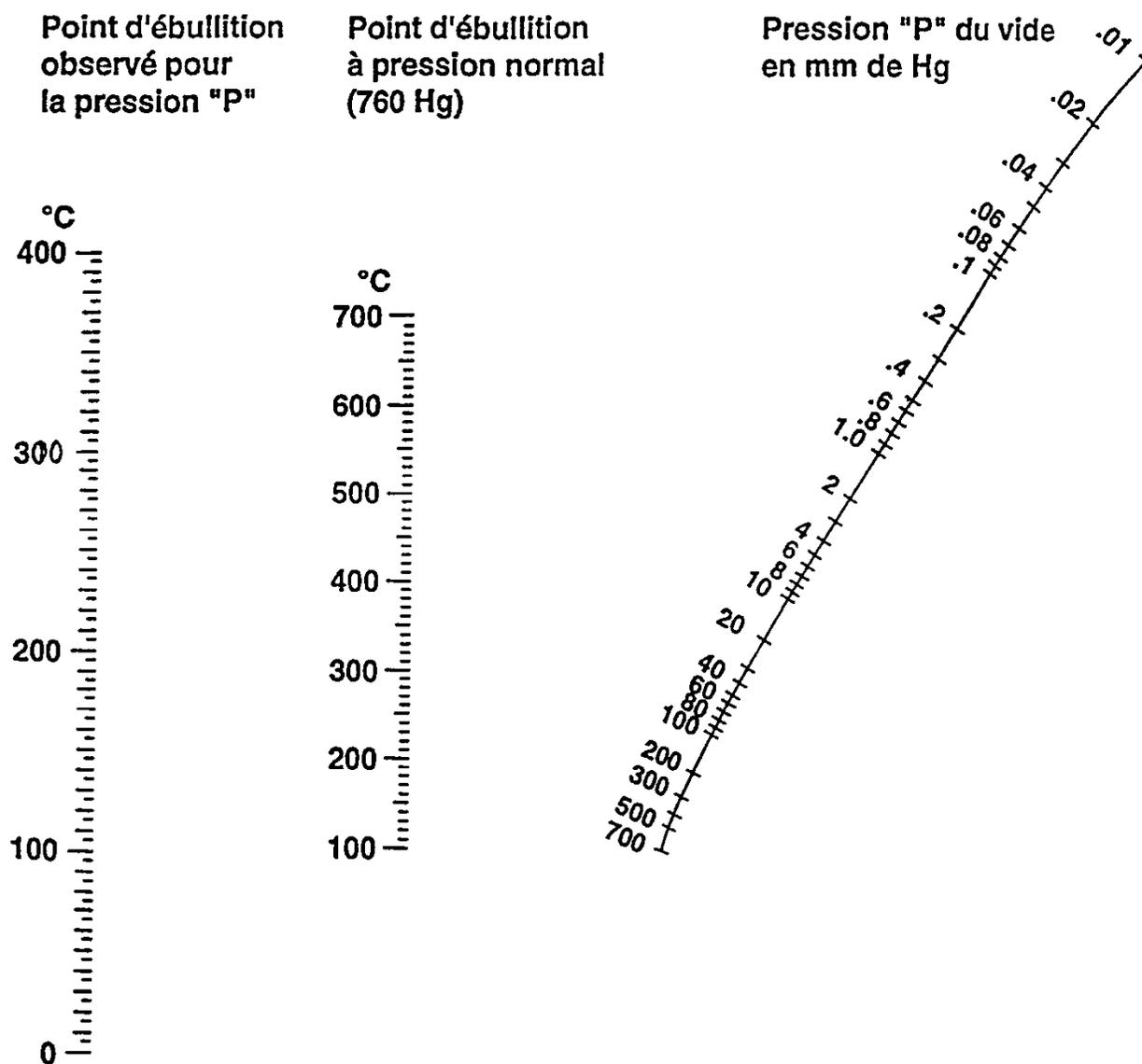
Masse : le nombre de chiffre après la virgule dépend de la quantité de produit pesée et de la masse molaire (voir nombre d'équivalent).

Nombre d'onde (IR) : ,0 chiffre (1724 cm^{-1})

Nombre d'équivalent : ,2 chiffres (1.05 eq)

Nomogramme de température/pression

Correction de température d'ébullition pour la distillations sous vide



TABLES DES BANDES LES PLUS IMPORTANTES
 EN SPECTROSCOPIE IR

 Réf.: Lambert et al, p. 169-177 voir aussi
 Chavanne, p. 353 à 391

 TABLE 7-2 An Alphabetic Listing of Some Functional Groups and Classes of Compounds with Their Absorption Frequencies in the Infrared

Group or Class	Frequency Ranges (cm ⁻¹) and Intensities ^a	Assignment and Remarks
Acid halides $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$		
aliphatic	1810-1790 (s) 965-920 (m)	C=O stretch; fluorides 50 cm ⁻¹ higher C-C stretch
aromatic	440-420 (s) 1785-1765 (s) 890-850 (s)	Cl-C=O in-plane deformation C=O stretch; also a weaker band (1750-1735 cm ⁻¹) due to Fermi resonance C-C stretch (Ar-C) or C-Cl stretch
Alcohols		
primary -CH ₂ OH	3640-3630 (s) 1060-1030 (s)	OH stretch, dil CCl ₄ soln C-OH stretch; lowered by unsaturation
secondary -CHROH	3630-3620 (s) 1120-1080 (s)	OH stretch, dil CCl ₄ soln C-OH stretch; lower when R is a branched chain or cyclic
tertiary -CR ₃ OH	3620-3610 (s) 1160-1120 (s)	OH stretch, dil CCl ₄ soln C-OH stretch; lower when R is branched
general -OH	3350-3250 (s) 1440-1260 (m-s, br) 700-600 (m-s, br)	OH stretch; broad band in pure solids or liquids C-OH in-plane bend C-OH out-of-plane deformation
Aldehydes $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$		
	2830-2810 (m) } 2740-2720 (m) } 1725-1695 (vs) 1440-1320 (s) 695-635 (s) 565-520 (s)	Fermi doublet: CH stretch with overtone of CH bend (see page 164) C=O stretch; slightly higher in CCl ₄ soln H-C=O bend in aliphatic aldehydes C-C-CHO bend C-C=O bend
Alkenes		
monosubst -CH=CH ₂	—	See Vinyl
disubst -CH=CH-	—	See Vinylene
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	—	See Vinylidene
trisubst $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}- \\ \diagdown \end{array}$	3050-3000 (w) 1690-1655 (w-m) 850-790 (m)	CH stretch C=C stretch CH out-of-plane bending
tetrasubst $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1690-1670 (w)	C=C stretch, may be absent for symmetrical compounds
Alkyl	2980-2850 (m) 1470-1450 (m) 1400-1360 (m) 740-720 (w)	CH stretch, several bands CH ₂ deformation CH ₃ deformation CH ₂ rocking
Alkynes RC≡C-H	3300-3250 (m-s) 2250-2100 (w-m) 680-580 (s)	terminal ≡C-H stretch C≡C frequency raised by conjugation -C≡CH bend

TABLE 7-2 (Continued)

Group or Class	Frequency Ranges (cm ⁻¹) and Intensities ^a	Assignment and Remarks	
Amides			
primary —CONH ₂	3540–3520 (m) 3400–3380 (m) 1680–1660 (vs) 1650–1610 (m)	NH ₂ stretch (dil solns): bands shift to 3360–3340 and 3200–3180 in solid C=O stretch (Amide I band) NH ₂ deformation; sometimes appears as a shoulder (Amide II band)	
secondary —CONHR	1420–1400 (m-s) 3440–3420 (m) 1680–1640 (vs) 1560–1530 (vs) 1310–1290 (m) 710–690 (m)	C—N stretch (Amide III band) NH stretch (dil soln); shifts to 3300–3280 in pure liquid or solid C=O stretch (Amide I band) NH bend (Amide II band) C—N stretch	
tertiary —CONR ₂ general —CONR ₂	1670–1640 (vs) 630–570 (s) 615–535 (s) 520–430 (m-s)	assignment uncertain C=O stretch N—C=O bend C=O out-of-plane bend C—C=O bend	
Amines			
primary —NH ₂	3460–3280 (m) 2830–2810 (m) 1650–1590 (s)	NH stretch; broad band, may have some structure CH stretch NH ₂ deformation	
secondary —NHR	3350–3300 (vw) 1190–1130 (m) 740–700 (m) 450–400 (w, br)	NH stretch C—N stretch NH deformation	
tertiary —NR ₂	510–480 (s)	C—N—C bend	
Amine hydrohalides	RNH ₃ ⁺ X ⁻ R'NH ₂ R X ⁻	NH ₃ ⁺ stretch, several peaks NH deformation (one or two bands)	
Amino acids	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{—C—COOH} \\ \\ \text{(or —C}^+\text{NH}_3\text{COO}^-) \end{array}$	H-bonded NH ₂ and OH stretch; v broad band in solid state COO ⁻ antisym stretch —NH ₃ ⁺ deformation COO ⁻ sym stretch COO ⁻ rocking	
Ammonium NH ₄ ⁺	3350–3050 (vs) 1430–1390 (s)	NH stretch; broad band NH ₂ deformation; sharp peak	
Anhydrides	$\begin{array}{c} \text{—CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{—CO} \end{array}$	1850–1780 (variable) 1770–1710 (m-s) 1220–1180 (vs)	antisym C=O stretch sym C=O stretch C—O—C stretch (higher in cyclic anhydrides)
Aromatic compounds	3100–3000 (m) 2000–1660 (w) 1630–1430 (variable) 900–650 (s) 580–420 (m-s)	CH stretch, several peaks overtone and combination bands aromatic ring stretching (four bands) out-of-plane CH deformations (one or two bands depending on substitution) ring deformations (two bands)	
Azides	—N ⁻ =N ⁺ ≡N	2160–2080 (s) N≡N stretch	

TABLE 7-2 (Continued)

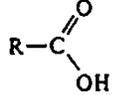
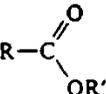
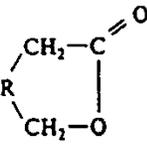
Group or Class	Frequency Ranges (cm ⁻¹) and Intensities ^a	Assignment and Remarks
Bromo —C—Br	650–500 (m)	C—Br stretch
<i>t</i> -Butyl (CH ₃) ₃ C—	2980–2850 (m) 1400–1370 (m) and 1380–1360 (s)	CH stretch; several bands CH ₃ deformations
Carbodiimides —N=C=N—	2150–2100 (vs)	N=C=N antisym stretch
Carbonyl 	1870–1650 (vs, br)	C=O stretch
Carboxylic acids 	3550–3500 (s) 3300–2400 (s, v br) 1800–1740 (s) 1710–1680 (vs) 960–910 (s) 700–590 (s) 550–465 (s)	OH stretch (monomer, dil soln) H-bonded OH stretch (solid & liq states) C=O stretch of monomer (dil soln) C=O stretch of dimer (solid & liq states) C—OH deformation O—C=O bend C—C=O bend
Chloro 	850–550 (m)	C—Cl stretch
Cycloalkanes	580–430 (s)	ring deformation
Diazonium salts —N≡N ⁺	2300–2240 (s)	N≡N stretch
Esters 	1765–1720 (vs) 1290–1180 (vs) 645–575 (s)	C=O stretch C—O—C antisym stretch O—C—O bend
Ethers —C—O—C—	1280–1220 (s) 1140–1110 (vs) 1275–1200 (vs) 1250–1170 (s) 1050–1000 (s)	C—O—C stretch in alkyl aryl ethers C—O—C stretch in dialkyl ethers C—O—C stretch in vinyl ethers C—O—C stretch in cyclic ethers R(alkyl)—C—O stretch in alkyl aryl ethers
Fluoroalkyl —CF ₃ , —CF ₂ —, etc.	1400–1000 (vs)	C—F stretch
Isocyanates —N=C=O	2280–2260 (vs)	N=C=O antisym stretch
Isothiocyanates —N=C=S	2140–2040 (vs, br)	C=N=S antisym stretch
Ketones 	1725–1705 (vs) 1700–1650 (vs) 1705–1665 (s) and 1650–1580 (m)	C=O stretch in saturated aliphatic ketones C=O stretch in aromatic ketones C=O and C=C stretching in α,β-unsaturated ketones
Lactones 	1850–1830 (s) 1780–1770 (s) 1750–1730 (s)	C=O stretch in β-lactones C=O stretch in γ-lactones C=O stretch in δ-lactones
Methyl —CH ₃	2970–2850 (s) 2835–2815 (s) 2820–2780 (s) 1470–1440 (m) 1390–1370 (m–s)	CH stretch in C—CH ₃ compounds CH stretch in methyl ethers (O—CH ₃) CH stretch in N—CH ₃ compounds CH ₃ antisym deformation CH ₃ sym deformation

TABLE 7-2 (Continued)

Group or Class	Frequency Ranges (cm^{-1}) and Intensities ^a	Assignment and Remarks
Methylene —CH ₂ —	2940–2920 (m)	CH stretches in alkanes
	and 2860–2850 (m)	
	3090–3070 (m)	CH stretches in alkenes
	and 3020–2980 (m)	
	1470–1450 (m)	CH ₂ deformation
Naphthalenes	645–615 (m–s)	in-plane ring bending
	and 545–520 (s)	
	490–465 (variable)	out-of-plane ring bending
Nitriles —C≡N	2260–2240 (w)	C≡N stretch in aliphatic nitriles
	2240–2220 (m)	C≡N stretch in aromatic nitriles
	580–530 (m–s)	C—C—CN bend
Nitro —NO ₂	1570–1550 (vs)	NO ₂ stretches in aliphatic nitro compounds
	and 1380–1360 (vs)	
	1480–1460 (vs)	NO ₂ stretches in aromatic nitro compounds
	and 1360–1320 (vs)	
	920–830 (m)	C—N stretch
	650–600 (s)	NO ₂ bend in aliphatic compounds
	580–520 (m)	NO ₂ bend in aromatic compounds
	530–470 (m–s)	NO ₂ rocking
	3600–3590 (vs)	OH stretch (dil soln)
	3260–3240 (vs)	OH stretch (solids)
Oximes =NOH	1680–1620 (w)	C=N stretch; strong in Raman
Phenols Ar—OH	720–600 (s, br)	O—H out-of-plane deformation
	450–375 (w)	C—OH deformation
Phenyl C ₆ H ₅ —	3100–3000 (w–m)	CH stretch
	2000–1700 (w)	four weak bands; overtones and combinations
	1625–1430 (m–s)	aromatic C=C stretches (four bands)
	1250–1025 (m–s)	CH in-plane bending (five bands)
	770–730 (vs)	CH out-of-plane bending
	710–690 (vs)	ring deformation
	560–420 (m–s)	ring deformation
Phosphates (RO) ₃ P=O R = alkyl	1285–1255 (vs)	P=O stretch
	1050–990 (vs)	P—O—C stretch
	R = aryl	
	1315–1290 (vs)	P=O stretch
Phosphines —PH ₂ , —PH	1240–1190 (vs)	P—O—C stretch
	2410–2280 (m)	P—H stretch
	1100–1040 (w–m)	P—H deformation
	700–650 (m–s)	P—C stretch
Pyridyl —C ₅ H ₄ N	3080–3020 (m)	CH stretch
	1620–1580 (vs)	C=C and C=N stretches
	and 1590–1560 (vs)	
	840–720 (s)	CH out-of-plane deformation (one or two bands, depending on substitution)
	635–605 (m–s)	in-plane ring bending
Silanes —SiH ₃ —SiH ₂ —	2160–2110 (m)	Si—H stretch
	950–800 (s)	Si—H deformation

TABLE 7-2 (Continued)

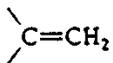
Group or Class	Frequency Ranges (cm ⁻¹) and Intensities ^a	Assignment and Remarks
Silanes (fully substituted)	1280-1250 (m-s) 1110-1050 (vs) 840-800 (m)	Si-C stretch Si-O-C stretch (aliphatic) Si-O-C deformation
Sulfates R-O-SO ₂ -O-R	1140-1350 (s) and 1230-1150 (s)	S=O stretches in covalent sulfates
R-O-SO ₃ ⁻ M ⁺ (M = Na ⁺ , K ⁺ , etc.)	1260-1210 (vs) and 810-770 (s)	S=O stretches in alkyl sulfate salts C-O-S stretch
Sulfides C-S-	710-570 (m)	C-S stretch
Sulfones -SO ₂ -	1360-1290 (vs) 1170-1120 (vs) 610-545 (ms)	SO ₂ antisym stretch SO ₂ sym stretch SO ₂ scissor mode
Sulfonic acids -SO ₂ OH	1250-1150 (vs, br)	S=O stretch
Sulfoxides 	1060-1030 (s, br) 610-545 (m-s)	S=O stretch SO ₂ scissoring
Thiocyanates -S-C≡N	2175-2160 (m) 650-600 (w) 405-400 (s)	C≡N stretch S-CN stretch S-C≡N bend
Thiols -S-H	2590-2560 (w) 700-550 (w)	S-H stretch; strong in Raman C-S stretch; strong in Raman
Triazines C ₃ N ₃ Y ₃ 1,3,5-trisubst	1600-1500 (vs) 1380-1350 (vs) 820-800 (s)	ring stretching ring stretching CH out-of-plane deformation
Vinyl -CH=CH ₂	3095-3080 (m) and 3030-2980 (w-m) 1850-1800 (w-m) 1645-1615 (m-s) 1000-950 (s) 950-900 (vs)	=CH ₂ stretching =CH stretching overtone of CH ₂ out-of-plane wagging C=C stretch CH out-of-plane deformation CH ₂ out-of-plane wagging
Vinylene -CH=CH-	3040-3010 (m) 1665-1635 (w-m) 1675-1665 (w-m) 980-955 (s) 730-665 (s)	=CH ₂ stretching C=C stretch (cis isomer) C=C stretch (trans isomer) CH out-of-plane deformation (cis isomer) CH out-of-plane deformation (trans isomer)
Vinylidene 	3095-3075 (m) 1665-1620 (w-m) 895-885 (s)	=CH ₂ stretching C=C stretch CH ₂ out-of-plane wagging

TABLE 7-3 A Numerical Listing of Wavenumber Ranges in Which Some Functional Groups and Classes of Compounds Absorb in the Infrared

Range (cm ⁻¹) and Intensity ^a	Group and Class	Assignment and Remarks
3700–3600 (s)	—OH in alcohols and phenols	OH stretch (dil soln)
3520–3320 (m–s)	—NH ₂ in aromatic amines, primary amines and amides	NH stretch (dil soln)
3420–3250 (s)	—OH in alcohols and phenols	OH stretch (solids & liquids)
3360–3340 (m)	—NH ₂ in primary amides	NH ₂ antisym stretch (solids)
3320–3250 (m)	—OH in oximes	O—H stretch
3300–3250 (m–s)	≡CH in acetylenes	≡CH—H stretch
3300–3280 (s)	—NH in secondary amides	NH stretch (solids); also in polypeptides and proteins
3200–3180 (s)	—NH ₂ in primary amides	NH ₂ sym stretch (solids)
3200–3000 (v br)	—NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ ⁺ antisym stretch
3100–2400 (v br)	—OH in carboxylic acids	H-bonded OH stretch
3100–3000 (m)	=CH in aromatic and unsaturated hydrocarbons	=C—H stretch
2990–2850 (m–s)	—CH ₃ and —CH ₂ — in aliphatic compounds	CH antisym and sym stretching
2850–2700 (m)	—CH ₃ attached to O or N	CH stretching modes
2750–2650 (w–m)	—CHO in aldehydes	overtone of CH bending (Fermi resonance)
2750–2350 (br)	—NH ₃ ⁺ in amine hydrohalides	NH stretching modes
2720–2560 (m)	—OH in phosphorus oxyacids	associated OH stretching
2600–2540 (w)	—SH in alkyl mercaptans	S—H stretch; strong in Raman
2410–2280 (m)	—PH in phosphines	P—H stretch; sharp peak
2300–2230 (m)	N≡N in diazonium salts	N≡N stretch, aq soln
2285–2250 (s)	N=C=O in isocyanates	N=C=O antisym stretch
2260–2200 (m–s)	C≡N in nitriles	C≡N stretch
2260–2190 (w–m)	C≡C in alkynes (disubst ^f)	C≡C stretch; strong in Raman
2190–2130 (m)	C≡N in thiocyanates	C≡N stretch
2175–2115 (s)	N≡C in isonitriles	N≡C stretch
2160–2080 (m)	N=N=N ⁺ in azides	N=N=N antisym stretch
2140–2100 (w–m)	C≡C in alkynes (monosubst)	C≡C stretch
2000–1650 (w)	substituted benzene rings	several bands from overtone and combination bands
1980–1950 (s)	C=C=C in allenes	C=C=C antisym stretch
1870–1650 (vs)	C=O in carbonyl compounds	C=O stretch
1870–1830 (s)	C=O in β-lactones	C=O stretch
1870–1790 (vs)	C=O in anhydrides	C=O antisym stretch; part of doublet
1820–1800 (s)	C=O in acid halides	C=O stretch; lower for aromatic acid halides
1780–1760 (s)	C=O in γ-lactones	C=O stretch
1765–1725 (vs)	C=O in anhydrides	C=O sym stretch; part of doublet
1760–1740 (vs)	C=O in α-keto esters	C=O stretch; enol form
1750–1730 (s)	C=O in δ-lactones	C=O stretch
1750–1740 (vs)	C=O in esters	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1740–1720 (s)	C=O in aldehydes	C=O stretch; 30 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1720–1700 (s)	C=O in ketones	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1710–1690 (s)	C=O in carboxylic acids	C=O stretch; fairly broad
1690–1640 (s)	C=N in oximes	C=N stretch; also imines
1680–1620 (s)	C=O and NH ₂ in primary amides	two bands from C=O stretch and NH ₂ deformation
1680–1635 (s)	C=O in ureas	C=O stretch; broad band
1680–1630 (m–s)	C=C in alkenes, etc.	C=C stretch
1680–1630 (vs)	C=O in secondary amides	C=O stretch (Amide I band)

^av = very, s = strong, m = medium, w = weak, br = broad.

TABLE 7-3 (Continued)

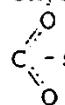
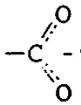
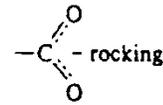
Range (cm ⁻¹) and Intensity ^a	Group and Class	Assignment and Remarks
1670-1640 (s-vs)	C=O in benzophenones	C=O stretch
1670-1650 (vs)	C=O in primary amides	C=O stretch (Amide I band)
1670-1630 (vs)	C=O in tertiary amides	C=O stretch
1655-1635 (vs)	C=O in β-ketone esters	C=O stretch; enol form
1650-1620 (w-m)	N-H in primary amides	NH deformation (Amide II band)
1650-1580 (m-s)	NH ₂ in primary amines	NH ₂ deformation
1640-1580 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ deformation
1640-1580 (vs)	C=O in β-diketones	C=O stretch; enol form
1620-1610 (s)	C=C in vinyl ethers	C=C stretch; doublet due to rotational isomerism
1615-1590 (m)	benzene ring in aromatic compounds	ring stretch; sharp peak
1615-1565 (s)	pyridine derivatives	ring stretch; doublet
1610-1580 (s)	NH ₂ in amino acids	NH ₂ deformation; broad band
1610-1560 (vs)	COO ⁻ in carboxylic acid salts	 -C(=O)- antisym stretch
1590-1580 (m)	NH ₂ primary alkyl amide	NH ₂ deformation (Amide II band)
1575-1545 (vs)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ antisym stretch
1565-1475 (vs)	NH in secondary amides	NH deformation (Amide II band)
1560-1510 (s)	triazine compounds	ring stretch, sharp band
1550-1490 (s)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ antisym stretch
1530-1490 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids or hydrochlorides	NH ₃ ⁺ deformation
1530-1450 (m-s)	N=N-O in azoxy compounds	N=N-O antisym stretch
1515-1485 (m)	benzene ring in aromatic compounds	ring stretch, sharp band
1475-1450 (vs)	CH ₂ in aliphatic compounds	CH ₂ scissors vibration
1465-1440 (vs)	CH ₃ in aliphatic compounds	CH ₃ antisym deformation
1440-1400 (m)	OH in carboxylic acids	in-plane OH bending
1420-1400 (m)	C-N in primary amides	C-N stretch (Amide III band)
1400-1370 (m)	<i>t</i> -butyl group	CH ₃ deformations (two bands)
1400-1310 (s)	COO ⁻ group in carboxylic acid salts	 C(=O)- sym stretch; broad band
1390-1360 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ antisym stretch
1380-1370 (s)	CH ₃ in aliphatic compounds	CH ₃ sym deformation
1380-1360 (m)	isopropyl group	CH ₃ deformations (two bands)
1375-1350 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ sym stretch
1360-1335 (vs)	SO ₂ in sulfonamides	SO ₂ antisym stretch
1360-1320 (vs)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ sym stretch
1350-1280 (m-s)	N=N-O in azoxy compounds	N=N-O sym stretch
1335-1295 (vs)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ antisym stretch
1330-1310 (m-s)	CF ₃ attached to a benzene ring	CF ₃ antisym stretch
1300-1200 (vs)	N ⁺ -O ⁻ in pyridine <i>N</i> -oxides	N-O stretch
1300-1175 (vs)	P=O in phosphorus oxyacids and phosphates	P=O stretch
1300-1000 (vs)	C-F in aliphatic fluoro compounds	C-F stretch
1285-1240 (vs)	Ar-O in alkyl aryl ethers	C-O stretch
1280-1250 (vs)	Si-CH ₃ in silanes	CH ₃ sym deformation
1280-1240 (m-s)	C-O-C in epoxides	C-O stretch
1280-1180 (s)	C-N in aromatic amines	C-N stretch
1280-1150 (vs)	C-O-C in esters, lactones	C-O-C antisym stretch

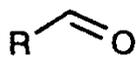
TABLE 7-3 (Continued)

Range (cm ⁻¹) and Intensity ^a	Group and Class	Assignment and Remarks
1255-1240 (m)	<i>t</i> -butyl in hydrocarbons	skeletal vibration; second band near 1200 cm ⁻¹
1245-1155 (vs)	SO ₃ H in sulfonic acids	S=O stretch
1240-1070 (s-vs)	C—O—C in ethers	C—O—C stretch; also in esters
1230-1100 (s)	C—C—N in amines	C—C—N bending
1225-1200 (s)	C—O—C in vinyl ethers	C—O—C antisym stretch
1200-1165 (s)	SO ₂ Cl in sulfonyl chlorides	SO ₂ sym stretch
1200-1015 (vs)	C—OH in alcohols	C—O stretch
1170-1145 (s)	SO ₂ NH ₂ in sulfonamides	SO ₂ sym stretch
1170-1140 (s)	SO ₂ — in sulfones	SO ₂ sym stretch
1160-1100 (m)	C=S in thiocarbonyl compounds	C=S stretch; strong in Raman
1150-1070 (vs)	C—O—C in aliphatic ethers	C—O—C antisym stretch
1120-1080 (s)	C—O—H in secondary or tertiary alcohols	C—O stretch
1120-1030 (s)	C—NH ₂ in primary aliphatic amines	C—N stretch
1100-1000 (vs)	Si—O—Si in siloxanes	Si—O—Si antisym stretch
1080-1040 (s)	SO ₃ H in sulfonic acids	SO ₃ sym stretch
1065-1015 (s)	CH—O—H in cyclic alcohols	C—O stretch
1060-1025 (vs)	CH ₂ —O—H in primary alcohols	C—O stretch
1060-1045 (vs)	S=O in alkyl sulfoxides	S=O stretch
1055-915 (vs)	P—O—C in organophosphorus compounds	P—O—C antisym stretch
1030-950 (w)	carbon ring in cyclic compounds	ring breathing mode; strong in Raman
1000-950 (s)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	=CH out-of-plane deformation
980-960 (vs)	CH=CH— in trans disubstituted alkenes	=CH out-of-plane deformation
950-900 (vs)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	CH ₂ out-of-plane wag
900-865 (vs)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ in vinylidenes	CH ₂ out-of-plane wag
890-805 (vs)	1,2,4-trisubst benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
860-760 (vs, br)	R—NH ₂ primary amines	NH ₂ wag
860-720 (vs)	Si—C in organosilicon compounds	Si—C stretch
850-830 (vs)	1,3,5-trisubst benzenes	CH out-of-plane deformation
850-810 (vs)	Si—CH ₃ in silanes	Si—CH ₃ rocking
850-790 (m)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ in trisubst alkenes	CH out-of-plane deformation
850-550 (m)	C—Cl in chloro compounds	C—Cl stretch
830-810 (vs)	<i>p</i> -disubst benzenes	CH out-of-plane deformation
825-805 (vs)	1,2,4-trisubst benzenes	CH out-of-plane deformation
820-800 (s)	triazines	CH out-of-plane deformation
815-810 (s)	CH=CH ₂ in vinyl ethers	CH ₂ out-of-plane wag
810-790 (vs)	1,2,3,4-tetrasubst benzenes	CH out-of-plane deformation
800-690 (vs)	<i>m</i> -disubst benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
785-680 (vs)	1,2,3-trisubst benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
775-650 (m)	C—S in sulfonyl chlorides	C—S stretch; strong in Raman
770-690 (vs)	monosubst benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
760-740 (s)	<i>o</i> -disubst benzenes	CH out-of-plane deformation
760-510 (s)	C—Cl alkyl chlorides	C—Cl stretch
740-720 (w-m)	—(CH ₂) _{<i>n</i>} — in hydrocarbons	CH ₂ rocking in methylene chains; intensity depends on chain length
730-665 (s)	CH=CH in cis disubst alkenes	CH out-of-plane deformation
720-600 (s, br)	Ar—OH in phenols	OH out-of-plane deformation

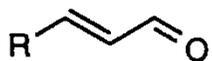
TABLE 7-3 (Continued)

Range (cm ⁻¹) and Intensity ^a	Group and Class	Assignment and Remarks
710-570 (m)	C—S in sulfides	C—S stretch; strong in Raman
700-590 (s)	O—C=O in carboxylic acids	O—C=O bending
695-635 (s)	C—C—CHO in aldehydes	C—C—CHO bending
680-620 (s)	C—OH in alcohols	C—O—H bending
680-580 (s)	C≡C—H in alkynes	C≡C—H bending
650-600 (w)	S—C≡N in thiocyanates	S—C stretch; strong in Raman
650-600 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ deformation
650-500 (s)	Ar—CF ₃ in aromatic trifluoro-methyl compounds	CF ₃ deformation (two or three bands)
650-500 (s)	C—Br in bromo compounds	C—Br stretch
645-615 (m-s)	naphthalenes	in-plane ring deformation
645-575 (s)	O—C—O in esters	O—C—O bend
640-630 (s)	=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting
635-605 (m-s)	pyridines	in-plane ring deformation
630-570 (s)	N—C=O in amides	N—C=O bend
630-565 (s)	C—CO—C in ketones	C—CO—C bend
615-535 (s)	C=O in amides	C=O out-of-plane bend
610-565 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ deformation
610-545 (m-s)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ scissoring
600-465 (s)	C—I in iodo compounds	C—I stretch
580-530 (m-s)	C—C—CN in nitriles	C—C—CN bend
580-520 (m)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ deformation
580-430 (s)	ring in cycloalkanes	ring deformation
580-420 (m-s)	ring in benzene derivatives	in-plane and out-of-plane ring deformations (two bands)
570-530 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ rocking
565-520 (s)	C—C=O in aldehydes	C—C=O bend
565-440 (w-m)	C _n H _{2n-1} in alkyl groups	chain deformation modes (two bands)
560-510 (s)	C—C=O in ketones	C—C=O bend
560-500 (s)	 in amino acids	 rocking
555-545 (s)	=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting
550-465 (s)	C—C=O in carboxylic acids	C—C=O bend
545-520 (s)	naphthalenes	in-plane ring deformation
530-470 (m-s)	NO ₂ in nitro compounds	NO ₂ rocking
520-430 (m-s)	C—O—C in ethers	C—O—C bend
510-400 (s)	C—N—C in amines	C—N—C bend
490-465 (variable)	naphthalenes	out-of-plane ring bending
440-420 (s)	Cl—C=O in acid chlorides	Cl—C=O in-plane deformation
405-400 (s)	S—C≡N in thiocyanates	S—C≡N bend

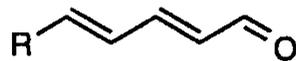
INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA POSITION
DE LA BANDE CARBONYLE -CO- (ν cm^{-1})



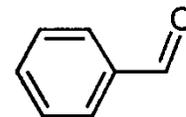
1725



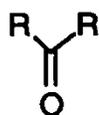
1685



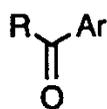
1675



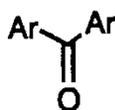
1700



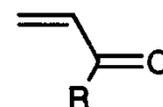
1710



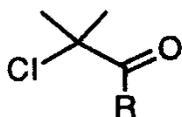
1695



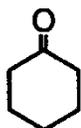
1680



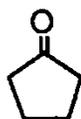
1670 à 1700



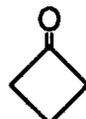
1730



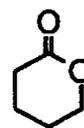
1710



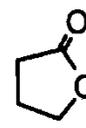
1745



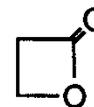
1780



1735



1770



1825

Vibrations de déformation dans les structures alcéniques et benzéniques :

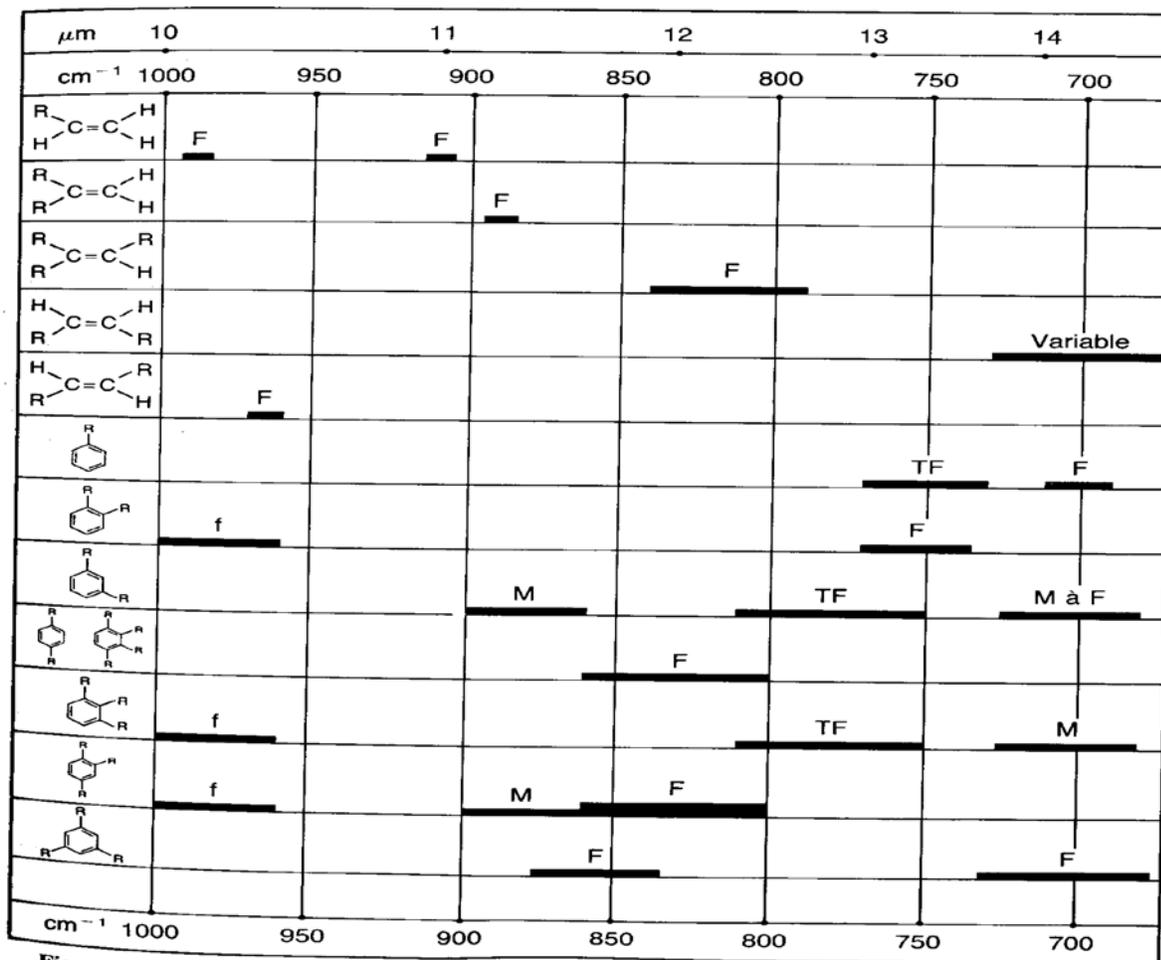


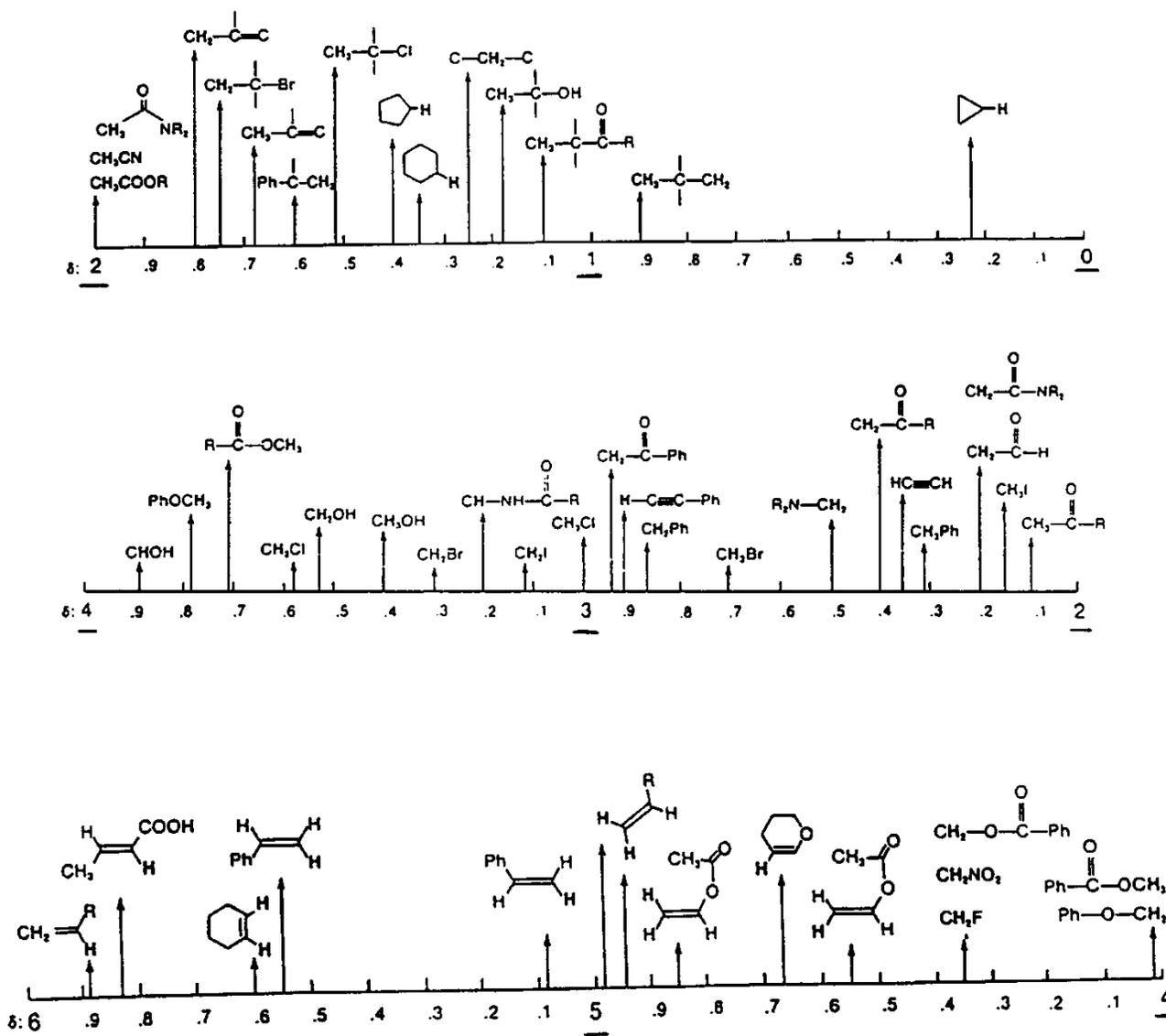
Figure 22.12 Corrélations entre les structures insaturées et les absorptions dans la région 1000 – 650 cm^{-1}

TABLES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

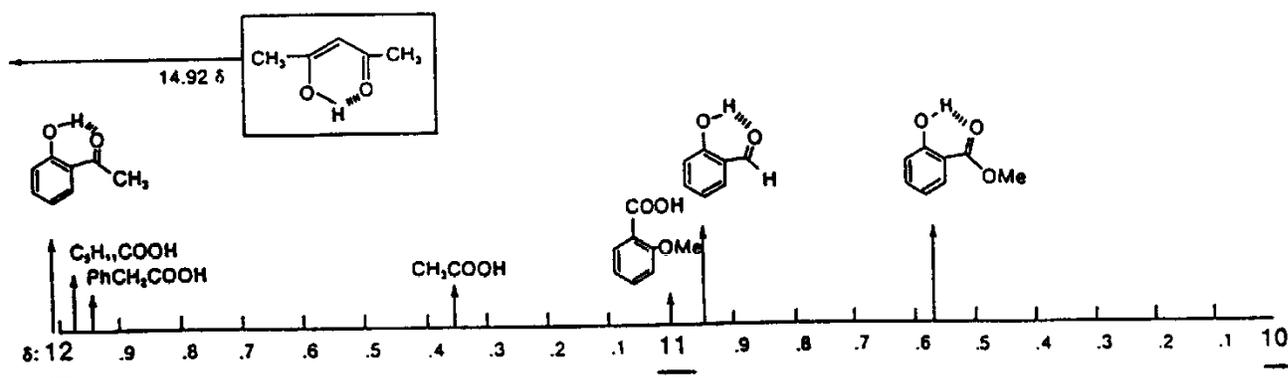
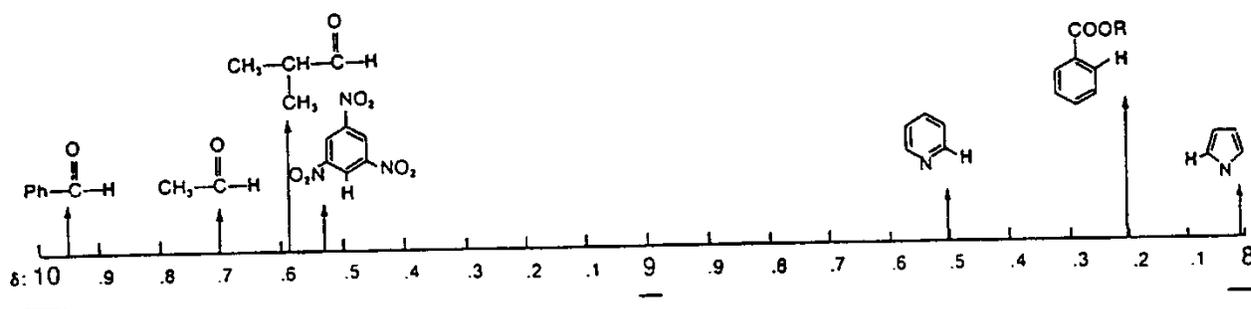
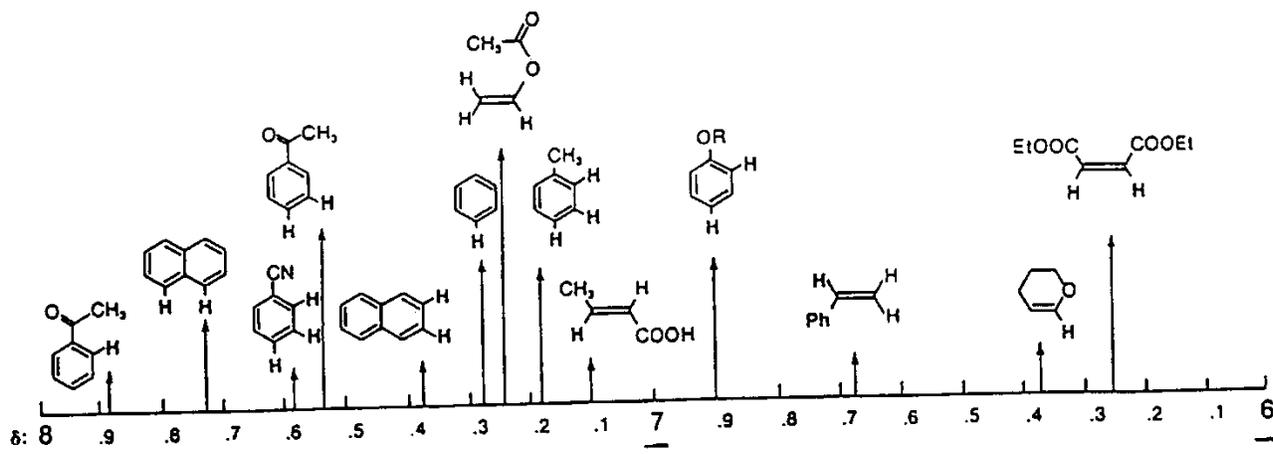
- Réf. Générale: - Chavanne, pages 413 à 460
 - Pavia, Lampman et Kriz, Introduction to Spectroscopy, Saunders, 1979, p.348-50

SOME REPRESENTATIVE CHEMICAL SHIFT VALUES FOR VARIOUS TYPES OF PROTONS

(Chemical shift values refer to the boldface protons H, not to regular H)



TABLES (suite)



TABLES (suite)

Valeurs typiques de certaines constantes de couplage

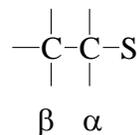
Tableau 23.8 Domaine de valeurs de J selon la structure.

STRUCTURES	DOMAINE DE VALEURS de J (Hz)
	+5 à -30
	0 - 9
	0 - 3
	6 - 12
	11 - 18
	4 - 10
	0.5 - 3.0
	a - e' 2 - 7 a - a' 5 - 14 e - e' 3 - 5
	2 - 4
	1.2 (ortho) 6 - 10
	1.3 (méta) 1 - 4
	1.4 (para) 0 - 2
	1 - 3
	5 - 8

 CALCUL THÉORIQUE DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES CH, CH₂, CH₃

CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

δ calculé = valeur de base + effet du ou des substituants S



valeur de base : CH₃ = 0.87 ppm; CH₂ = 1.20 ppm; CH = 1.55 ppm

VALEURS DES SUBSTITUANTS S POUR LE CALCUL
DES δ DES PROTONS ALIPHATIQUES (en ppm)

Substituants	Type d'hydrogène	Déplacement α	Déplacement β
R-CO ₂ -	-CH ₃	2.88 ± 0.08	0.38 ± 0.08
Ar-CO ₂ -	-CH ₂ -	2.98 ± 0.10	0.43 ± 0.03
RO-CO ₂ -	-CH-	3.43 ± 0.10	---
Ar-O-			
OH	-CH ₃	2.50	0.33 ± 0.05
	-CH ₂ -	2.30 ± 0.03	0.13 ± 0.03
	-CH-	2.20 ± 0.10	---
Cl	-CH ₃	2.43	0.63 ± 0.05
	-CH ₂ -	2.30 ± 0.08	0.53 ± 0.08
	-CH-	2.55 ± 0.10	0.03
Br	-CH ₃	1.80	0.83 ± 0.03
	-CH ₂ -	2.18 ± 0.08	0.60 ± 0.08
	-CH-	2.68 ± 0.10	0.25
I	-CH ₃	1.28	1.23 ± 0.03
	-CH ₂ -	1.95 ± 0.05	0.58 ± 0.03
	-CH-	2.75	---
OR	-CH ₃	2.43 ± 0.03	0.33 ± 0.05
	-CH ₂ -	1.95 ± 0.05	0.15 ± 0.03
	-CH-	2.00	---
Aryle	-CH ₃	1.40 ± 0.03	0.35 ± 0.03
	-CH ₂ -	1.45 ± 0.03	0.53 ± 0.03
	-CH-	1.33	---

VALEURS DES SUBSTITUANTS (suite)

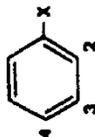
Substituants	Type d'hydrogène	Déplacement α	Déplacement β
-NRR'	-CH ₃	1.30 \pm 0.05	0.13 \pm 0.05
	-CH ₂ -	1.33 \pm 0.13	0.13 \pm 0.13
	-CH- 	1.33	---
-CO-R	-CH ₃	1.23 \pm 0.08	0.18
-CO-Ar			
-CO ₂ H	-CH ₂ -	1.05 \pm 0.10	0.31 \pm 0.05
-CO ₂ R			
-CHO			
-CO-CO-R	-CH- 	1.05	---
-CO-NRR			
> C=C<	-CH ₃	0.78	---
	-CH ₂ -	0.75	0.10
	-CH- 	---	---

¹H-NMR
BENZENE, SUBSTITUENT EFFECTS

Substituent X	δ_2	δ_3	δ_4
-NH ₂	-0.75	-0.25	-0.65
-NHCH ₃	-0.80	-0.22	-0.68
-N(CH ₃) ₂	-0.66	-0.18	-0.67
-N ⁺ (CH ₃) ₃ I ⁻	0.69	0.36	0.31
-NHCOCH ₃	0.12	-0.07	-0.28
-N(CH ₃)COCH ₃	-0.16	0.05	-0.02
-NHNH ₂	-0.60	-0.08	-0.55
-N=N-phenyl	0.67	0.20	0.20
-NO	0.58	0.31	0.37
-NO ₂	0.95	0.26	0.38
-SH	-0.08	-0.16	-0.22
-SCH ₃	-0.08	-0.10	-0.24
-S-phenyl	0.06	-0.09	-0.15
-SO ₃ CH ₃	0.60	0.26	0.33
-SO ₂ Cl	0.76	0.35	0.45
-CHO	0.56	0.22	0.29
-COCH ₃	0.62	0.14	0.21
-COCH ₂ CH ₃	0.63	0.13	0.20
-COC(CH ₃) ₃	0.44	0.05	0.05
-CO-phenyl	0.47	0.13	0.22
-COOH	0.85	0.18	0.27
-COOCH ₃	0.71	0.11	0.21
-COOCH(CH ₃) ₂	0.70	0.09	0.19
-COO-phenyl	0.90	0.17	0.27
-CONH ₂	0.61	0.10	0.17
-COCl	0.84	0.22	0.36
-COBr	0.80	0.21	0.37
-Cl=N-phenyl	~0.6	~0.2	~0.2
-CN	0.36	0.18	0.28
-Si(CH ₃) ₃	0.22	-0.02	-0.02
-PO(OCH ₃) ₂	0.48	0.16	0.24

¹H-NMR
BENZENE, SUBSTITUENT EFFECTS

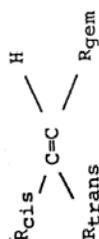
Effect of a Substituent on the Chemical Shift of the Ring-Protons in Benzene (δ in ppm relative to TMS)



$$\delta_{H_i} = 7.26 + \delta_i$$

Substituent X	δ_2	δ_3	δ_4
-H	0	0	0
-CH ₃	-0.20	-0.12	-0.22
-CH ₂ CH ₃	-0.14	-0.06	-0.17
-CH(CH ₃) ₂	-0.13	-0.08	-0.18
-C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21
-CH ₂ Cl	0.00	0.00	0.00
-CF ₃	0.32	0.14	0.20
-CCl ₃	0.64	0.13	0.10
-CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07
-CH=CH ₂	0.06	-0.03	-0.10
-CH=CH-phenyl	0.15	-0.01	-0.16
-C≡CH	0.15	-0.02	-0.01
-C≡C-phenyl	0.19	0.02	0.00
-phenyl	0.37	0.20	0.10
-F	-0.26	0.00	-0.20
-Cl	0.03	-0.02	-0.09
-Br	0.18	-0.08	-0.04
-I	0.39	-0.21	0.00
-OH	-0.56	-0.12	-0.45
-OCH ₃	-0.48	-0.09	-0.44
-OCH ₂ CH ₃	-0.46	-0.10	-0.43
-O-phenyl	-0.29	-0.05	-0.23
-OCOCH ₃	-0.25	0.03	-0.13
-OCO-phenyl	-0.09	0.09	-0.08
-OSO ₂ CH ₃	-0.05	0.07	-0.01

The Chemical Shift of Protons at a Double Bond
(δ in ppm relative to TMS)



$$\delta_{\text{C}=\text{CH}} = 5.25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

Substituent R	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
-H	0	0	0
-alkyl	0.45	-0.22	-0.28
-alkyl ring ¹⁾	0.69	-0.25	-0.28
-CH ₂ -aromatic	1.05	-0.29	-0.32
-CH ₂ X, X: F, Cl, Br	0.70	0.11	-0.04
-CHF ₂	0.66	0.32	0.21
-CF ₃	0.66	0.61	0.32
-CH ₂ O	0.64	-0.01	-0.02
-CH ₂ N	0.58	-0.10	-0.08
-CH ₂ S	0.71	-0.13	-0.22
-CH ₂ CO, CH ₂ CN	0.69	-0.08	-0.06
-C=C isolated	1.00	-0.09	-0.23
-C=C conjugated ²⁾	1.24	0.02	-0.05
-CEC	0.47	0.38	0.12
-aromatic free rotation	1.38	0.36	-0.07
-aromatic fixed ³⁾	1.60	-	-0.05
-aromatic o-substituted	1.65	0.19	0.09
-F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.55
-I	1.14	0.81	0.88

- 1) The increment for "alkyl ring" is to be used if the substituent and the double bond are part of a cyclic structure.
- 2) The increment "C=C conjugated" is to be used if either the double bond or the C=C substituent is conjugated to other substituents.
- 3) The increment "aromatic, fixed" is to be used if the double bond conjugated to an aromatic ring is part of a fused ring (such as in 1,2-dihydronaphthalene).

Substituent R	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
O			
-OR, R aliphatic	1.22	-1.07	-1.21
-OR, R unsaturated	1.21	-0.60	-1.00
-OCOR	2.11	-0.35	-0.64
-NH ₂	0.80	-1.26	-1.21
-NHR, R aliphatic	0.80	-1.26	-1.21
-NR ₂ , R aliphatic	0.80	-1.26	-1.21
-NHR, R unsaturated	1.17	-0.53	-0.99
-NRR', R' any substituent	1.17	-0.53	-0.99
N			
-NCO	2.08	-0.57	-0.72
-N=N-phenyl	2.39	1.11	0.67
-NO ₂	1.87	1.30	0.62
-SR	1.11	-0.29	-0.13
-SOR	1.27	0.67	0.41
-SO ₂ R	1.55	1.16	0.93
-SCOR	1.41	0.06	0.02
-SCN	0.94	0.45	0.41
-SF ₅	1.68	0.61	0.49
-CHO	1.02	0.95	1.17
-CO isolated	1.10	1.12	0.87
-CO conjugated ¹⁾	1.06	0.91	0.74
-COOH isolated	0.97	1.41	0.71
-COOH conjugated ¹⁾	0.80	0.98	0.32
-COOR isolated	0.80	1.18	0.55
-COOR conjugated ¹⁾	0.78	1.01	0.46
-CONR ₂	1.37	0.98	0.46
-COCl	1.11	1.46	1.01
-CN	0.27	0.75	0.55
-PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	0.66	0.88	0.67
-OPO(OCH ₂ CH ₃) ₂	1.33	-0.34	-0.66
S			
O=C			

- 1) The increment "conjugated" is to be used if either the double bond or the substituent is conjugated to additional substituents.

Table 1. ¹H NMR Data

proton	mult	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O
solvent residual peak		7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
H ₂ O		1.56	2.84 ^a	3.33 ^a	0.40	2.13	4.87	
acetic acid	CH ₃	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	2.08
acetone	CH ₃	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.22
acetonitrile	CH ₃	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03
benzene	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33
<i>tert</i> -butyl alcohol	CH ₃	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40
	OH ^c	s			4.19	1.55	2.18	
<i>tert</i> -butyl methyl ether	CCH ₃	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15
	OCH ₃	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20
BHT ^b	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92
	OH ^c	s	5.01		6.65	4.79	5.20	
	ArCH ₃	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21
	ArC(CH ₃) ₃	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40
chloroform	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90
cyclohexane	CH ₂	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45
1,2-dichloroethane	CH ₂	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78
dichloromethane	CH ₂	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49
diethyl ether	CH ₃	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18
	CH ₂	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49
diglyme	CH ₂	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61
	CH ₂	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58
	OCH ₃	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35
	CH ₂	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52
dimethylacetamide	CH ₃ CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07
	NCH ₃	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31
	NCH ₃	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92
dimethylformamide	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97
	CH ₃	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99
	CH ₃	s	2.88	2.78	2.73	1.86	2.77	2.86
dimethyl sulfoxide	CH ₃	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65
dioxane	CH ₂	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66
ethanol	CH ₃	t, 7	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19
	CH ₂	q, 7 ^d	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60
	OH	s ^{c,d}	1.32	3.39	4.63		2.47	
ethyl acetate	CH ₃ CO	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01
	CH ₂ CH ₃	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.14
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24
ethyl methyl ketone	CH ₃ CO	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12
	CH ₂ CH ₃	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01
ethylene glycol	CH	s ^e	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59
"grease" ^f	CH ₃	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88
	CH ₂	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29
<i>n</i> -hexane	CH ₃	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90
	CH ₂	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29
HMPA ^g	CH ₃	d, 9,5	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64
methanol	CH ₃	s ^h	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34
	OH	s ^{c,h}	1.09	3.12	4.01		2.16	
nitromethane	CH ₃	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34
<i>n</i> -pentane	CH ₃	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90
	CH ₂	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29
2-propanol	CH ₃	d, 6	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50
	CH	sep, 6	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92
pyridine	CH(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53
	CH(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44
	CH(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85
silicone grease ⁱ	CH ₃	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10
tetrahydrofuran	CH ₂	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87
	CH ₂ O	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71
toluene	CH ₃	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32
	CH(<i>o/p</i>)	m	7.17	7.1–7.2	7.18	7.02	7.1–7.3	7.16
	CH(<i>m</i>)	m	7.25	7.1–7.2	7.25	7.13	7.1–7.3	7.16
triethylamine	CH ₃	t, 7	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	0.99
	CH ₂	q, 7	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.57

^a In these solvents the intermolecular rate of exchange is slow enough that a peak due to HDO is usually also observed; it appears at 2.81 and 3.30 ppm in acetone and DMSO, respectively. In the former solvent, it is often seen as a 1:1:1 triplet, with ²J_{H,D} = 1 Hz. ^b 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenol. ^c The signals from exchangeable protons were not always identified. ^d In some cases (see note a), the coupling interaction between the CH₂ and the OH protons may be observed (*J* = 5 Hz). ^e In CD₃CN, the OH proton was seen as a multiplet at δ 2.69, and extra coupling was also apparent on the methylene peak. ^f Long-chain, linear aliphatic hydrocarbons. Their solubility in DMSO was too low to give visible peaks. ^g Hexamethylphosphoramide. ^h In some cases (see notes a, d), the coupling interaction between the CH₃ and the OH protons may be observed (*J* = 5.5 Hz). ⁱ Poly(dimethylsiloxane). Its solubility in DMSO was too low to give visible peaks.

show their degree of variability. Occasionally, in order to distinguish between peaks whose assignment was

ambiguous, a further 1–2 μL of a specific substrate were added and the spectra run again.

Table 2. ¹³C NMR Data^a

		CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O
solvent signals		77.16 ± 0.06	29.84 ± 0.01 206.26 ± 0.13	39.52 ± 0.06	128.06 ± 0.02	1.32 ± 0.02 118.26 ± 0.02	49.00 ± 0.01	
acetic acid	CO	175.99	172.31	171.93	175.82	173.21	175.11	177.21
	CH ₃	20.81	20.51	20.95	20.37	20.73	20.56	21.03
acetone	CO	207.07	205.87	206.31	204.43	207.43	209.67	215.94
	CH ₃	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
acetonitrile	CN	116.43	117.60	117.91	116.02	118.26	118.06	119.68
	CH ₃	1.89	1.12	1.03	0.20	1.79	0.85	1.47
benzene	CH	128.37	129.15	128.30	128.62	129.32	129.34	
tert-butyl alcohol	C	69.15	68.13	66.88	68.19	68.74	69.40	70.36
	CH ₃	31.25	30.72	30.38	30.47	30.68	30.91	30.29
tert-butyl methyl ether	OCH ₃	49.45	49.35	48.70	49.19	49.52	49.66	49.37
	C	72.87	72.81	72.04	72.40	73.17	74.32	75.62
	CCH ₃	26.99	27.24	26.79	27.09	27.28	27.22	26.60
BHT	C(1)	151.55	152.51	151.47	152.05	152.42	152.85	
	C(2)	135.87	138.19	139.12	136.08	138.13	139.09	
	CH(3)	125.55	129.05	127.97	128.52	129.61	129.49	
	C(4)	128.27	126.03	124.85	125.83	126.38	126.11	
	CH ₃ Ar	21.20	21.31	20.97	21.40	21.23	21.38	
	CH ₃ C	30.33	31.61	31.25	31.34	31.50	31.15	
	C	34.25	35.00	34.33	34.35	35.05	35.36	
chloroform	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	77.17	79.44	
cyclohexane	CH ₂	26.94	27.51	26.33	27.23	27.63	27.96	
1,2-dichloroethane	CH ₂	43.50	45.25	45.02	43.59	45.54	45.11	
dichloromethane	CH ₂	53.52	54.95	54.84	53.46	55.32	54.78	
diethyl ether	CH ₃	15.20	15.78	15.12	15.46	15.63	15.46	14.77
	CH ₂	65.91	66.12	62.05	65.94	66.32	66.88	66.42
diglyme	CH ₃	59.01	58.77	57.98	58.66	58.90	59.06	58.67
	CH ₂	70.51	71.03	69.54	70.87	70.99	71.33	70.05
	CH ₂	71.90	72.63	71.25	72.35	72.63	72.92	71.63
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	59.08	58.45	58.01	58.68	58.89	59.06	58.67
	CH ₂	71.84	72.47	17.07	72.21	72.47	72.72	71.49
dimethylacetamide	CH ₃	21.53	21.51	21.29	21.16	21.76	21.32	21.09
	CO	171.07	170.61	169.54	169.95	171.31	173.32	174.57
	NCH ₃	35.28	34.89	37.38	34.67	35.17	35.50	35.03
	NCH ₃	38.13	37.92	34.42	37.03	38.26	38.43	38.76
dimethylformamide	CH	162.62	162.79	162.29	162.13	163.31	164.73	165.53
	CH ₃	36.50	36.15	35.73	35.25	36.57	36.89	37.54
	CH ₃	31.45	31.03	30.73	30.72	31.32	31.61	32.03
dimethyl sulfoxide	CH ₃	40.76	41.23	40.45	40.03	41.31	40.45	39.39
dioxane	CH ₂	67.14	67.60	66.36	67.16	67.72	68.11	67.19
ethanol	CH ₃	18.41	18.89	18.51	18.72	18.80	18.40	17.47
	CH ₂	58.28	57.72	56.07	57.86	57.96	58.26	58.05
ethyl acetate	CH ₃ CO	21.04	20.83	20.68	20.56	21.16	20.88	21.15
	CO	171.36	170.96	170.31	170.44	171.68	172.89	175.26
	CH ₂	60.49	60.56	59.74	60.21	60.98	61.50	62.32
	CH ₃	14.19	14.50	14.40	14.19	14.54	14.49	13.92
ethyl methyl ketone	CH ₃ CO	29.49	29.30	29.26	28.56	29.60	29.39	29.49
	CO	209.56	208.30	208.72	206.55	209.88	212.16	218.43
	CH ₂ CH ₃	36.89	36.75	35.83	36.36	37.09	37.34	37.27
	CH ₂ CH ₃	7.86	8.03	7.61	7.91	8.14	8.09	7.87
ethylene glycol	CH ₂	63.79	64.26	62.76	64.34	64.22	64.30	63.17
"grease"	CH ₂	29.76	30.73	29.20	30.21	30.86	31.29	
n-hexane	CH ₃	14.14	14.34	13.88	14.32	14.43	14.45	
	CH ₂ (2)	22.70	23.28	22.05	23.04	23.40	23.68	
	CH ₂ (3)	31.64	32.30	30.95	31.96	32.36	32.73	
HMPA ^b	CH ₃	36.87	37.04	36.42	36.88	37.10	37.00	36.46
methanol	CH ₃	50.41	49.77	48.59	49.97	49.90	49.86	49.50 ^c
nitromethane	CH ₃	62.50	63.21	63.28	61.16	63.66	63.08	63.22
n-pentane	CH ₃	14.08	14.29	13.28	14.25	14.37	14.39	
	CH ₂ (2)	22.38	22.98	21.70	22.72	23.08	23.38	
	CH ₂ (3)	34.16	34.83	33.48	34.45	34.89	35.30	
2-propanol	CH ₃	25.14	25.67	25.43	25.18	25.55	25.27	24.38
	CH	64.50	63.85	64.92	64.23	64.30	64.71	64.88
pyridine	CH(2)	149.90	150.67	149.58	150.27	150.76	150.07	149.18
	CH(3)	123.75	124.57	123.84	123.58	127.76	125.53	125.12
	CH(4)	135.96	136.56	136.05	135.28	136.89	138.35	138.27
silicone grease	CH ₃	1.04	1.40		1.38		2.10	
tetrahydrofuran	CH ₂	25.62	26.15	25.14	25.72	26.27	26.48	25.67
	CH ₂ O	67.97	68.07	67.03	67.80	68.33	68.83	68.68
toluene	CH ₃	21.46	21.46	20.99	21.10	21.50	21.50	
	C(<i>l</i>)	137.89	138.48	137.35	137.91	138.90	138.85	
	CH(<i>o</i>)	129.07	129.76	128.88	129.33	129.94	129.91	
	CH(<i>m</i>)	128.26	129.03	128.18	128.56	129.23	129.20	
	CH(<i>p</i>)	125.33	126.12	125.29	125.68	126.28	126.29	
triethylamine	CH ₃	11.61	12.49	11.74	12.35	12.38	11.09	9.07
	CH ₂	46.25	47.07	45.74	46.77	47.10	46.96	47.19

^a See footnotes for Table 1. ^b ²J_{PC} = 3 Hz. ^c Reference material; see text.

Tableau des pKa

Forme acide	Forme basique	pKa	Forme acide	Forme basique	pKa
		-13			-5
RNO_2H^+	RNO_2	-12	Ar_3NH^+	Ar_3N	-5
ArNO_2H^+	ArNO_2	-11			-4
HClO_4	ClO_4^-	-10		R-C=N	-3.8
HI	I^-	-10			-10
	R-C=N	-10		R-O-R'	-3.5
		-10			-2
		-10			-2
H_2SO_4	HSO_4^-	-9			-2
HBr	Br^-	-9	H_3O^+	H_2O	-1.74
		-9			-1.5
Proton Sponge®		-9	HNO_3	NO_3^-	-1.4
		-7.4			-0.5
		-7			0.8
		-7	Ar_2NH_2^+	Ar_2NH	1
HCl	Cl^-	-7	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.99
RSH_2^+	RSH	-7			2.53
		-7			2.97
ArSO_3H	ArSO_3^-	-6.5	HF	F^-	3.17
		-6.5	HNO_2	NO_2^-	3.29
ArOH_2^+	ArOH	-6.4	ArNH_3^+	ArNH_2	3-5
		-6			3-5
		-6			4.25
	Ar-O-R	-6			

Tableau 1.2 : pKa

Forme acide	Forme basique	pKa	Forme acide	Forme basique	pKa
		4-5			10-11
		5			10-11
		5.29			10.33
		6.3			10.66
		6.35			10-11
		7			11
		7			11
		6-8			11
		8.2			11
		8.30			11.5
		8.36			11.6
		8.82			12
		8.88			12
		9			12.5
		9			13
		9			13.5
		9			14.52
		9.2			15.2
		9.24			15.74
		9.95			16
		8-11			16
		10			16
		10			16.5

Tableau 1.3 : pKa

Forme acide	Forme basique	pKa	Forme acide	Forme basique	pKa
		16.5			31.5
		17			33
		17			33.5
		19-20	H_2	H^-	35
		20	iPr_2NH	iPr_2N^-	36
		23	NH_3	NH_2^-	38
		24.5			40
		25			43
$H-C\equiv C-H$	$H-C\equiv C^-$	25			43
$R-CH_2-CN$	$R-CH(-)-CN$	25			44
		26			46
		31.5	CH_4	CH_3^-	48
			C_2H_6	$C_2H_5^-$	50
					51
					> 51

Détermination de structures organiques

Un chimiste est souvent confronté à des produits de structure inconnue dans le laboratoire.

De nombreux outils sont à sa disposition mais encore faut-il qu'il les connaisse et qu'il sache les exploiter (spectrométrie de masse, IR, RMN etc).

- Technique utilisée : spectrométrie de masse exacte haute résolution
- Principe : déviation de particules ionisées (radicaux cations) dans un champs magnétique B

La déviation est proportionnelle à : **B**;

charge (+, ++);

masse m des molécules donc à la masse molaire **M**

- Basse résolution

44 g/mole CO₂, C₂H₄O, C₃H₈ ? ⇒ **PAS DE DISTINCTION POSSIBLE**

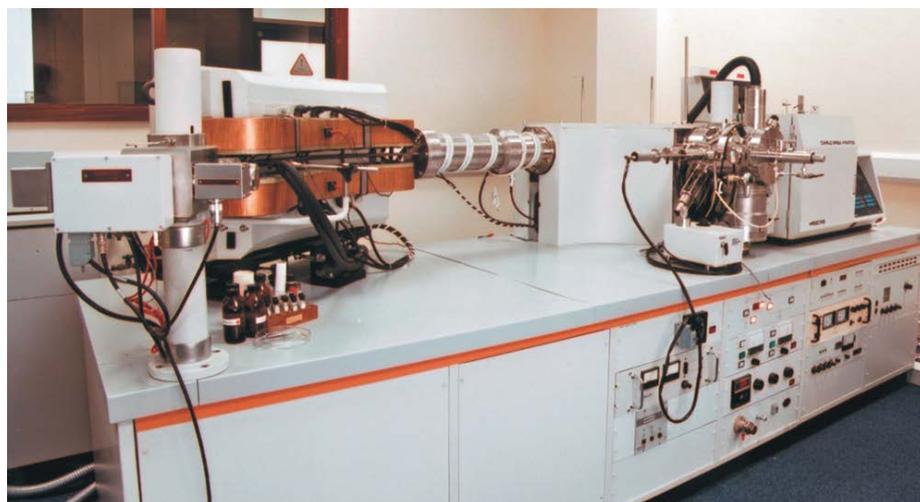
- Haute résolution

La phéromone d'alarme de l'abeille a une masse exacte de 114.104457 g/mole

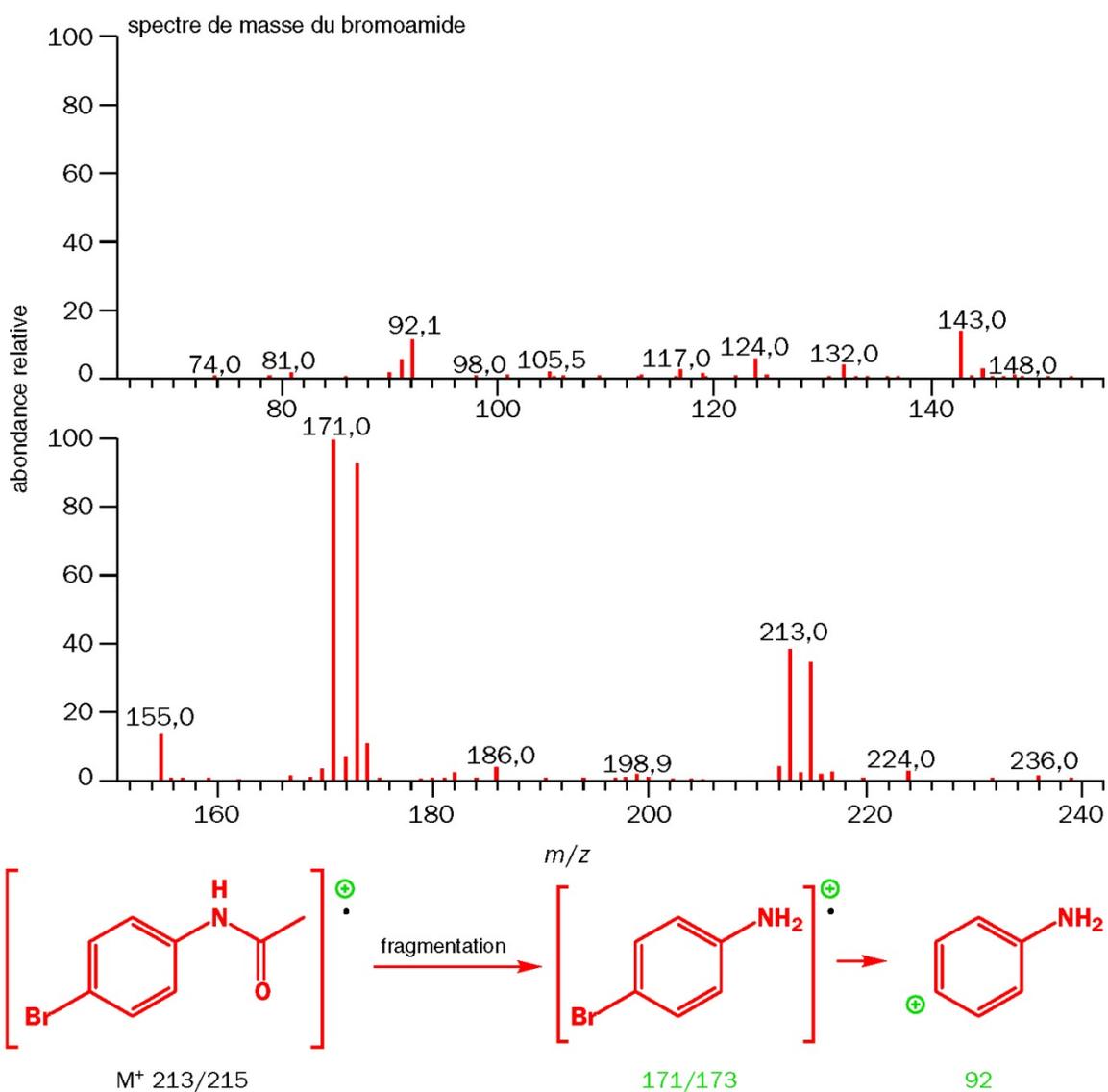
Composition	M ⁺ calculé	M ⁺ observé	Erreur en ppm
C ₆ H ₁₀ O ₂	114.068075	114.1039	358
C ₆ H ₁₄ N ₂	114.115693	114.1039	118
C ₇ H ₁₄ O	114.104457	114.1039	5
C ₈ H ₁₈	114.140844	114.1039	369



Heptan-2-one



Exemple : le spectre de masse de C₈H₈BrNO



Masses exactes des isotopes			
Élément	Poids atomique	Noyau	Masse
Hydrogène	1,00794	¹ H	1,00783
		D (² H)	2,01410
Carbone	12,01115	¹² C	12,00000 (std)
		¹³ C	13,00336
Azote	14,0067	¹⁴ N	14,0031
		¹⁵ N	15,0001
Oxygène	15,9994	¹⁶ O	15,9949
		¹⁷ O	16,9991
		¹⁸ O	17,9992
Fluor	18,9984	¹⁹ F	18,9984
Silicium	28,0855	²⁸ Si	27,9769
		²⁹ Si	28,9765
		³⁰ Si	29,9738
		³¹ P	30,9738
Phosphore	30,9738	³¹ P	30,9738
Soufre	32,066	³² S	31,9721
		³³ S	32,9715
		³⁴ S	33,9679
		³⁵ Cl	34,9689
Chlore	35,4527	³⁷ Cl	36,9659
		⁷⁹ Br	78,9183
Brome	79,9094	⁸¹ Br	80,9163
Iode	126,9045	¹²⁷ I	126,9045

Abondances relatives des isotopes d'éléments courants						
Élément	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative
Carbone	¹² C	100	¹³ C	1,11		
	¹ H	100	² H	0,016		
Hydrogène	¹⁴ N	100	¹⁵ N	0,38		
	¹⁶ O	100	¹⁷ O	0,04	¹⁸ O	0,20
Fluor	¹⁹ F	100				
Silicium	²⁸ Si	100	²⁹ Si	5,10	³⁰ Si	3,35
	³¹ P	100				
Phosphore	³² S	100	³³ S	0,78	³⁴ S	4,40
Soufre	³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	32,5
Chlore	⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	98,0
Brome	¹²⁷ I	100				
Iode						

Soit une molécule de masse observée de 44.0264 g/mole. S'agit-il de CO₂, C₂H₄O ou C₃H₈ ?

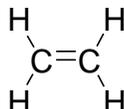
Détermination du degré d'insaturation

• Principe : différence entre le nombre d'hydrogènes dans la molécule saturée par rapport au nombre d'hydrogènes dans la molécule.

• Molécules C, H C_nH_x

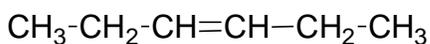
molécule saturée C_nH_{2n+2} (par exemple CH₄, C₂H₆ etc.) ⇒ $DI = [(2n + 2) - x] / 2$

- exemple : C₂H₄ ⇒ $DI = [(2*2+2)-4] / 2 = 1$ insaturation



un alcène, une oléfine

- exemple : C₆H₁₂ ⇒ $DI = [(2*6+2)-12] / 2 = 1$ insaturation



+ isomères

ou



! 1 insaturation = 1 double liaison ou 1 cycle

• Molécules C_nH_xX_z où X = halogène (I, F, Cl, Br)

⇒ $DI = [(2n + 2) - (x + z)] / 2$

1 halogène = 1 hydrogène

- exemple : C₄H₆Cl₂ ⇒ $DI = [(2*4+2)-(6+2)] / 2 = 1$ insaturation ⇒ 1 double liaison ou 1 cycle

- exemple : C₆H₁₃Br ⇒ $DI = [(2*6+2)-(13+1)] / 2 = 0$ insaturation ⇒ molécule saturée

• Molécules C_nH_xO_yS_w

La présence d'oxygène et de soufre ne provoque aucun changement dans la formule du calcul de DI

⇒ $DI = [(2n + 2) - x] / 2$

On ne tient pas compte de O et S

- exemple : C₃H₆O ⇒ $DI = [(2*3+2)-6] / 2 = 1$ insaturation ⇒ 1 double liaison C=O ou C=C

• Molécules C_nH_xNu

Pour chaque atome d'azote présent, un atome d'hydrogène additionnel est requis dans la formule moléculaire

$$\Rightarrow DI = [(2n + 2 + U) - x] / 2$$

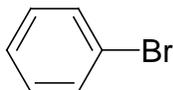
- exemple: $C_6H_{11}N \Rightarrow DI = [(2 \cdot 6 + 2 + 1) - 11] / 2 = 2$ insaturations

\Rightarrow 1 triple liaison ou 2 doubles liaisons ou 1 double, 1 cycle ou 2 cycles

Quelques exemples :

• $C_6H_5Br \Rightarrow DI = [(2 \cdot 6 + 2) - (5 + 1)] / 2 = 4$ insaturations

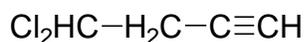
\Rightarrow 3 doubles liaisons et 1 cycle



! 1 cycle aromatique
=
4 insaturations

• $C_4H_4Cl_2 \Rightarrow DI = [(2 \cdot 4 + 2) - (4 + 2)] / 2 = 2$ insaturations

\Rightarrow 1 triple liaison



un alcyne

• $C_4H_4O \Rightarrow DI = [(2 \cdot 4 + 2) - 4] / 2 = 3$ insaturations

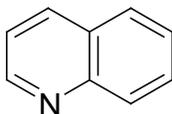
\Rightarrow 2 doubles liaisons et 1 cycle



un éther

• $C_9H_7N \Rightarrow DI = [(2 \cdot 9 + 2 + 1) - 7] / 2 = 7$ insaturations

\Rightarrow 5 doubles liaisons et 2 cycles



une amine

CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

EXERCICE : Calculer le degré d'insaturation pour $C_8H_{13}BrO$

Réponse : $DI = [(2 \cdot 8 + 2) - (13 + 1)] / 2 = 2$ insaturations

O ne compte pas; Br compte pour 1 H

EXERCICE : Trouver le degré d'insaturation de C_4H_4O et proposer au moins 4 structures sur les 6 possibles.

Spectroscopie d'adsorption dans l'infra rouge

• Généralités

Quelle que soit la spectroscopie (UV, IR, RX, RMN etc..)

⇒ Étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique

Caractérisation du rayonnement

- Longueur d'onde λ (mètre) \Rightarrow nm, μm , cm
- Nombre d'onde $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (m^{-1}) \Rightarrow nm^{-1} , μm^{-1} , cm^{-1} (surtout en IR)
- Fréquence ν (Hertz, Hz)

$$\nu = c / \lambda = \tilde{\nu} \cdot c \quad \text{avec } c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

- Énergie E (Joule, J)

$$E = h \cdot \nu \quad \text{avec } h \text{ (constante de Planck)} = 6.626 \times 10^{-24} \text{ J.Hz}^{-1}$$

ON UTILISE LA CARACTÉRISTIQUE QUI NOUS FACILITE LA TACHE !!!!!!!

\Rightarrow En IR : $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})

$$2.5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 15 \mu\text{m}$$

$$8 \text{ kJ/mole} \leq E \leq 48 \text{ kJ/mole}$$

$$666 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$$

- Que se passe-t-il quand la matière est soumise à un rayonnement ?

⇒ Cela dépend du rayonnement

RX -----> électrons des couches internes

UV -----> électrons de valence

IR -----> déformations des liaisons : l'énergie du rayonnement correspond à la différence d'énergie entre 2 états vibrationnels de la liaison covalente

⇒ La molécule absorbe le rayonnement et vibre plus vite

Si I_0 est l'intensité initiale du rayonnement

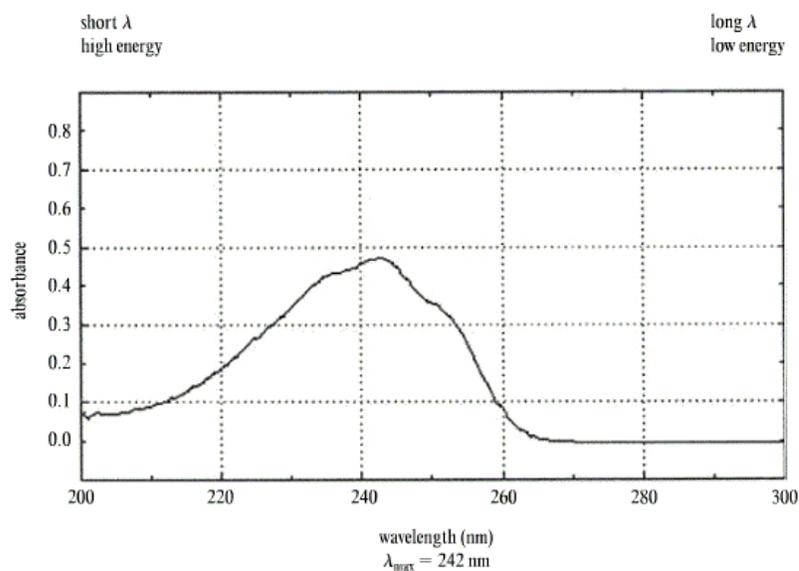
Si I est l'intensité du rayonnement après absorption

⇒ $T = I / I_0$ (%) Transmittance (on parle de spectres en transmission)

⇒ $A = \log (1 / T) = \log (I_0 / I)$ Absorbance

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$ avec ϵ coefficient d'absorbance, d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 l longueur du trajet optique (cm) (épaisseur de la cellule IR)
 c concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

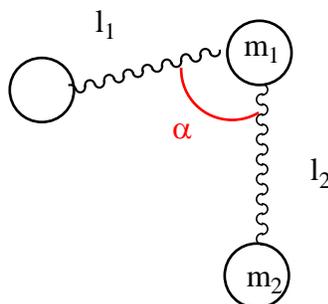
Remarque : ϵ dépend de λ ⇒ si vous donnez un ϵ il faut préciser λ



• Les vibrations dans l'infra rouge

représentations des molécules

ressort (k), boules



Absorption IR \Rightarrow l : distances interatomiques vont changer
 α : angles de liaisons

Modèle de Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

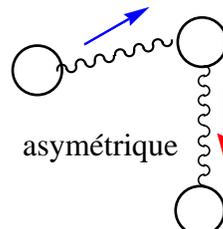
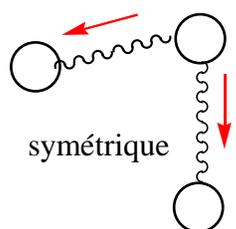
μ : masse réduite

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Modes de vibration

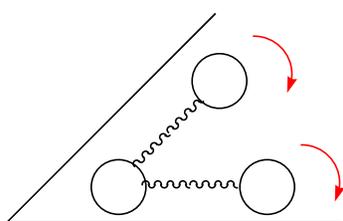
- vibrations d'allongement (stretch)

angle de liaison inchangé, distances interatomiques changées

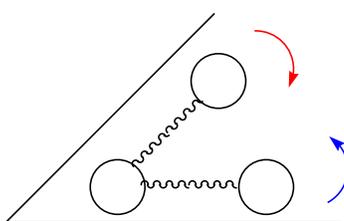


- vibrations de déformation (bending)

distances interatomiques inchangées, angle de liaison changé,

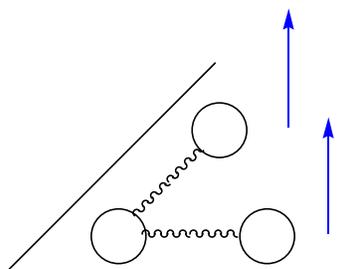


rotation plane (rocking)

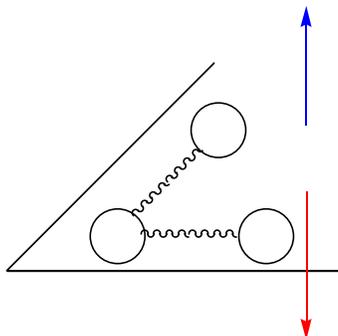


cisaillement (scissoring)

deux dans le plan



balancement (wagging)

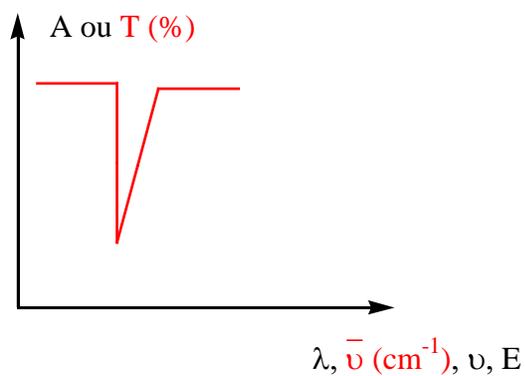


torsion (twisting)

deux hors du plan

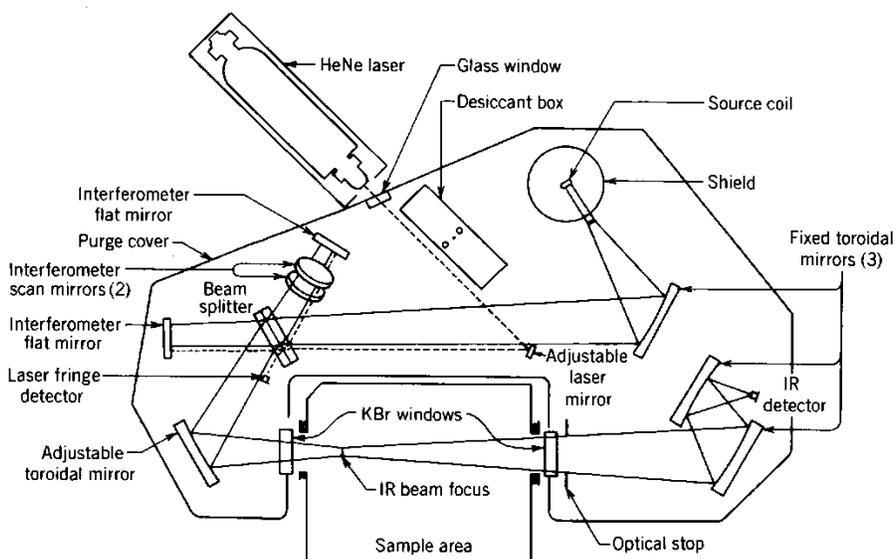
Remarques

- Molécule = plusieurs atomes = nombreuses possibilités de vibrations d'allongement et de vibrations de déformation
 ⇒ nombreux pics
- $\epsilon_{\text{allongement}} > \epsilon_{\text{déformation}} \Rightarrow$ pics plus intenses / pics moins intenses



Appareillage

Appareil à Transformée de Fourier- 1 seul faisceau



Il faut d'abord enregistrer le spectre de référence (solvant, KBr, nujol etc..) et l'appareil effectue la correction.

Dans le laboratoire, Alain Desponts enregistre le spectre du chloroforme (CHCl_3) chaque semaine et pour chacune des cellules (A, B, C, D).

Prendre un spectre IR pour un produit liquide

- **une goutte de produit entre deux pastilles de NaCl**

⇒ ! Sur la machine, la référence à choisir est **AIR**



- **dissolution dans un solvant**

⇒ CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, CS₂



! Sur la machine, la référence à choisir est **A, B, C etc...**
(par défaut, la référence est le CHCl₃)

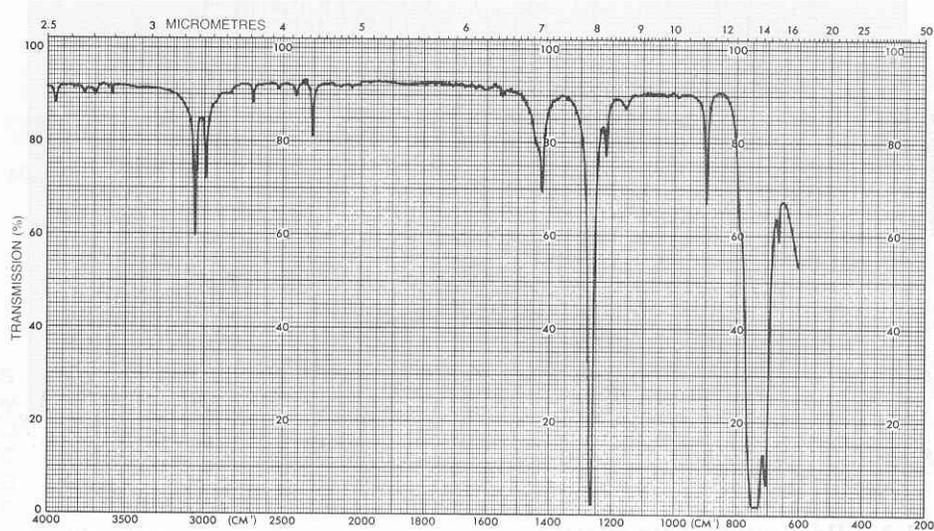
ATTENTION :

- Ces solvants absorbent l'IR
- N'utilisez pas un autre solvant que CHCl₃ sinon problème...

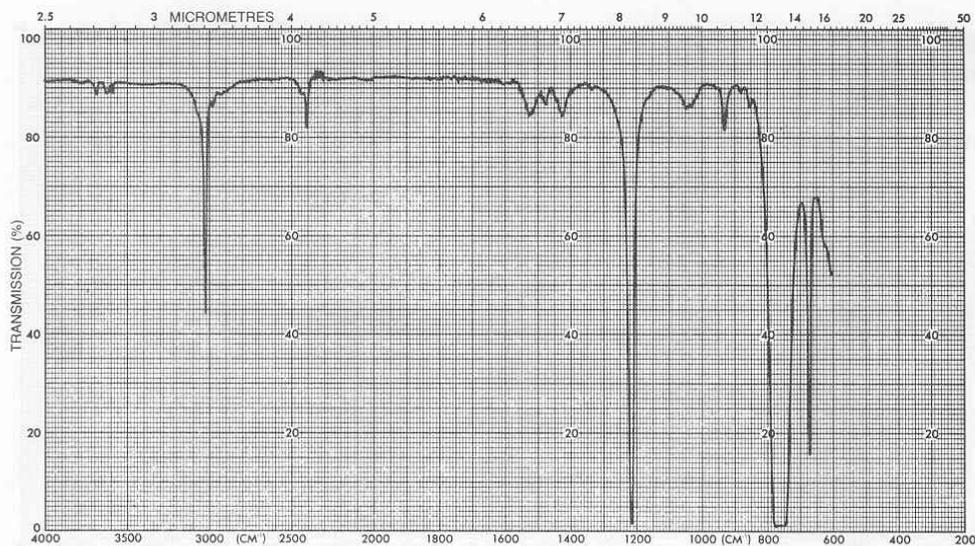
100 mg de produit dans

- ≈5 mL de CHCl₃ si présence d'une fonction carbonyle (C=O) (ε élevé)
- ≈1.5-2 ml de CHCl₃ si pas de fonction carbonyle.

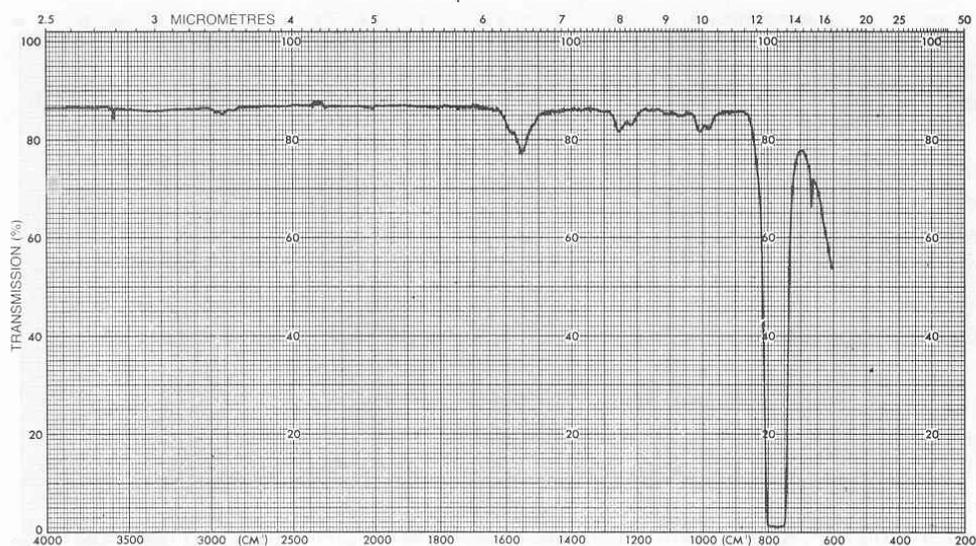
L'important c'est le ratio masse de produit / volume de solvant



Spectre 22.2 Spectre IR du dichlorométhane (liquide pur en film)



Spectre 22.3 Spectre IR du trichlorométhane (chloroforme, liquide pur en film)



Spectre 22.4 Spectre IR du tétrachlorométhane (liquide pur en film)

Prendre un spectre IR pour un produit solide

- dissolution dans un solvant (déjà vu)
- dispersion dans KBr
 - ≈ 10 mg de produit / 100 mg de KBr; formation d'une pastille (Alain Despots)
 - ⇒ ! Sur la machine, la référence à choisir est **KBr**
- dispersion dans le nujol (paraffine liquide) ou dans des hydrocarbures halogénés
 - ⇒ ! Sur la machine, la référence à choisir est **nujol**

ATTENTION : - Ces solvants absorbent l'IR. Voir page 368 (Chavanne)



Spectre 22.6 Spectre IR du nujol (liquide pur en film)

• Les 4 grandes régions du spectre IR

3800-2700 cm^{-1} : région des hydrogènes

2300-2000 cm^{-1} : région des triples liaisons

1900-1500 cm^{-1} : région des doubles liaisons

1500-1000 cm^{-1} : région des simples liaisons

- La région des hydrogènes

Correspond aux vibrations d'allongement des OH, NH, CH

Modèle de Hooke : plus la liaison est forte (k du ressort) \Rightarrow plus $\bar{\nu}$ est élevé

$$\bar{\nu}_{\text{OH}} > \bar{\nu}_{\text{NH}} > \bar{\nu}_{\text{CH}}$$

car

OH > NH > CH force des liaisons

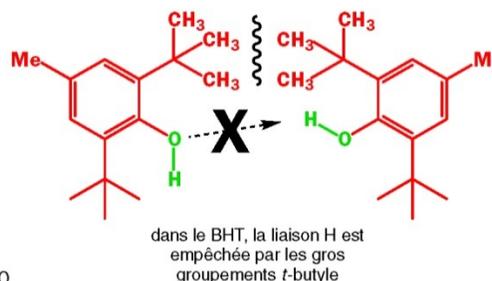
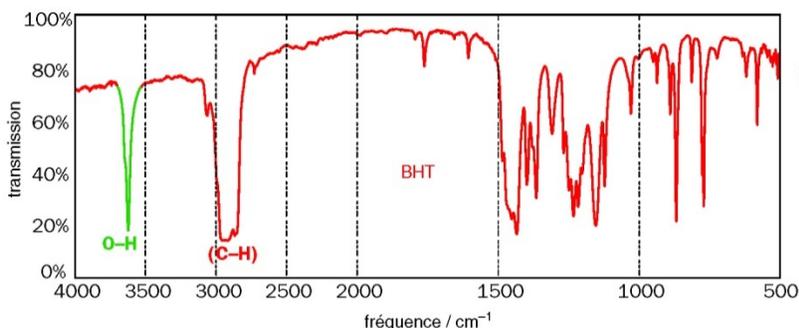
Masse réduite (μ) C-H = 0.92, N-H = 0.93 et O-H = 0.94

Force des liaisons (KJ/mole) : C-H = 440, N-H = 450 et OH = 500

Liaison OH

$$\bar{\nu}_{\text{O-H}} : 3600 \text{ cm}^{-1}$$

◆ En solution diluée ou en phase vapeur c'est à dire lorsque la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires est négligeable (OH libre).



◆ En solution concentrée ou lorsque le spectre du produit est enregistré en absence de solvant (entre 2 pastilles de NaCl)

\Rightarrow existence de liaisons H \Rightarrow affaiblissement de la liaison OH (k ressort plus petite)

$$\Rightarrow \bar{\nu}_{\text{O-H}} : 3550-3200 \text{ cm}^{-1}$$

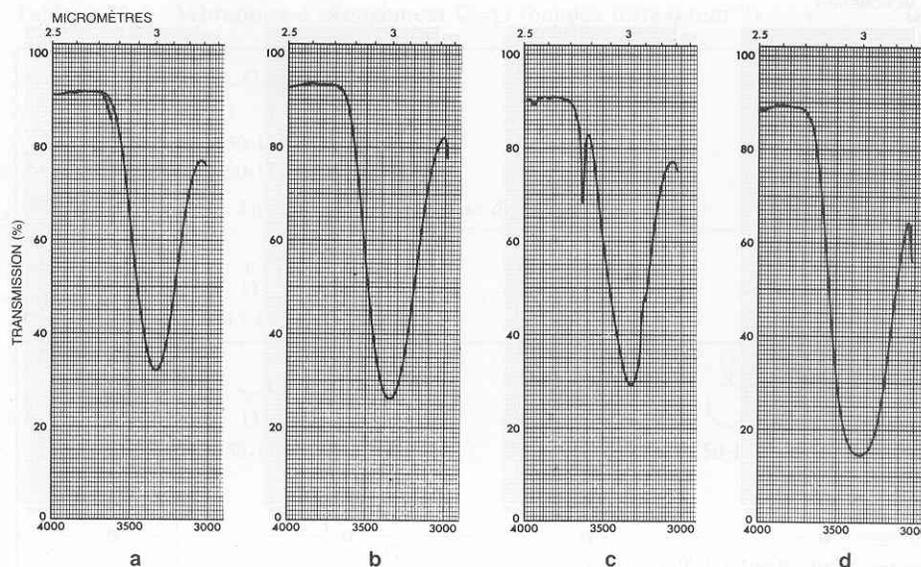
◆ Existence de différentes liaisons hydrogènes (différentes forces donc d'influence différente)

\Rightarrow Existence de différents OH \Rightarrow présence d'un pic large (OH associé)

◆ Le coefficient d'extinction molaire (ϵ) du groupe OH est élevé \Rightarrow le pic est intense

◆ Le problème du OH inter ou intramoléculaire

spectres de CH₃OH et de HOCH₂CH₂OH en solution diluée et pur



Spectre 22.9 Bandes d'allongement du groupement OH

- a) méthanol pur
- b) éthanediol pur
- c) méthanol (3 % dans CCl₄)
- d) éthanediol (3 % dans CHCl₃)

Liaison NH

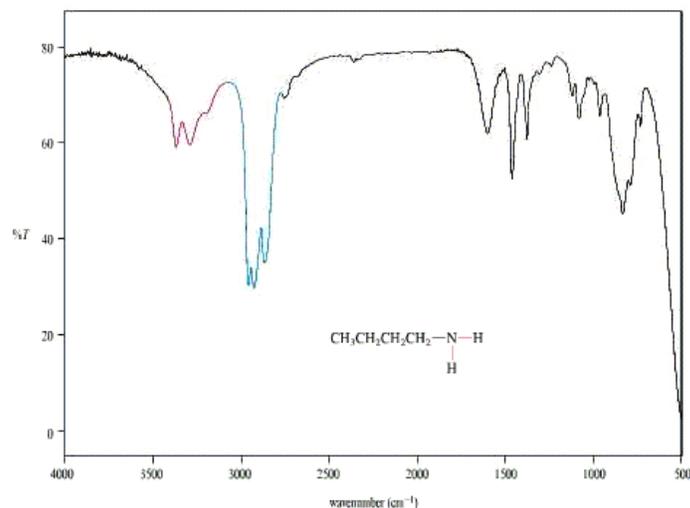
Comme liaison OH : existence de liaisons hydrogènes ⇒ **pic large**

Par contre le coefficient d'extinction molaire, ϵ , du groupe NH (NH₂) est petit ⇒ **pic peu intense**

$$\bar{\nu}_{\text{OH}} > \bar{\nu}_{\text{NH}} > \bar{\nu}_{\text{CH}}$$
$$\Rightarrow \bar{\nu}_{\text{N-H}} : 3400-3250 \text{ cm}^{-1}$$

Si NH₂ ⇒ 2 bandes (symétrique et asymétrique)

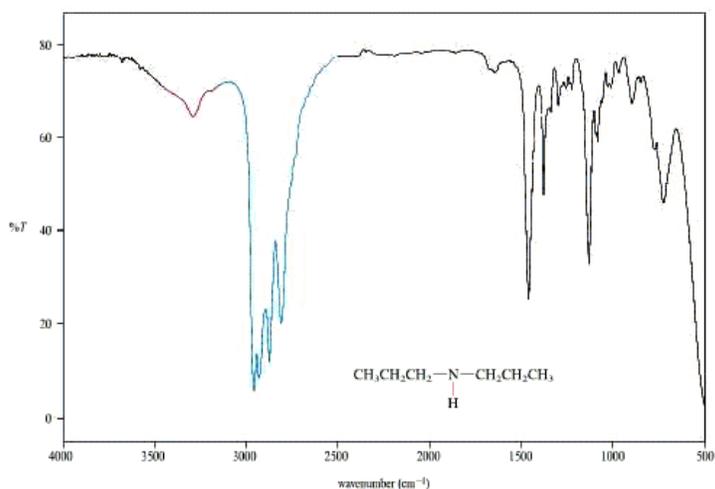
Si NH ⇒ 1 bande



The absorption bands due to the N—H bonds appear at 3360 and 3298 cm^{-1} . Note that these bands are narrower and less intense than the O—H absorption band in Figure 12.9.

The sp^3 -hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

Primary amines: Primary amines are characterized by two absorption bands that appear in the 3400–3250 cm^{-1} region due to the N—H bonds. These absorptions appear in the same region as those due to an O—H group but are narrower and less intense. The absorption due to the C—N bond stretch is very difficult to use because it occurs in the fingerprint region with only weak to moderate intensity.



The absorption band due to the N—H bond appears at 3290 cm^{-1} . It is narrower and less intense than the O—H absorption band in Figure 12.9.

The sp^3 -hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

Secondary amines: Secondary amines are characterized by an absorption band that appears in the 3400–3250 cm^{-1} region due to the N—H bond. In contrast to a primary amine, a secondary amine shows only one absorption in this region. Although it appears in the same region as the absorption due to an O—H group, it is narrower and less intense so that it can be distinguished with some practice. The absorption due to the C—N bond is very difficult to use because it occurs in the fingerprint region with only weak to moderate intensity.

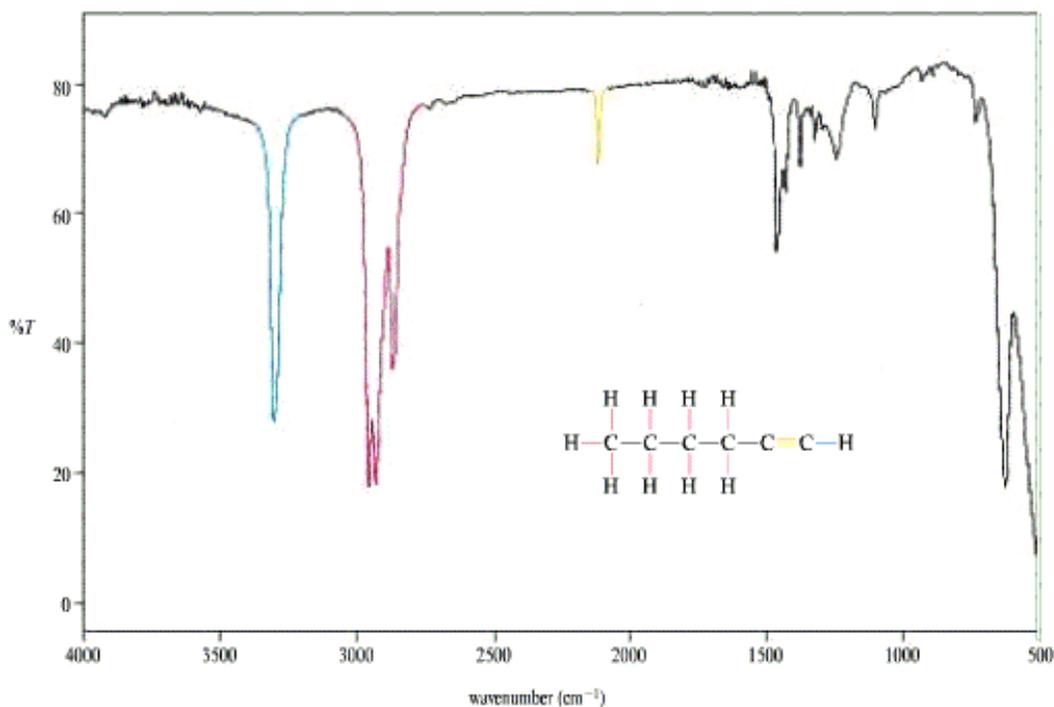
Liaison CH

$$\bar{\nu}_{\text{Csp-H}} > \bar{\nu}_{\text{Csp}^2\text{-H}} > \bar{\nu}_{\text{Csp}^3\text{-H}}$$

car

$$\text{Csp-H} > \text{Csp}^2\text{-H} > \text{Csp}^3\text{-H} \quad \text{force de liaison}$$

$$\bar{\nu}_{\text{C-H}} : 3320\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$$

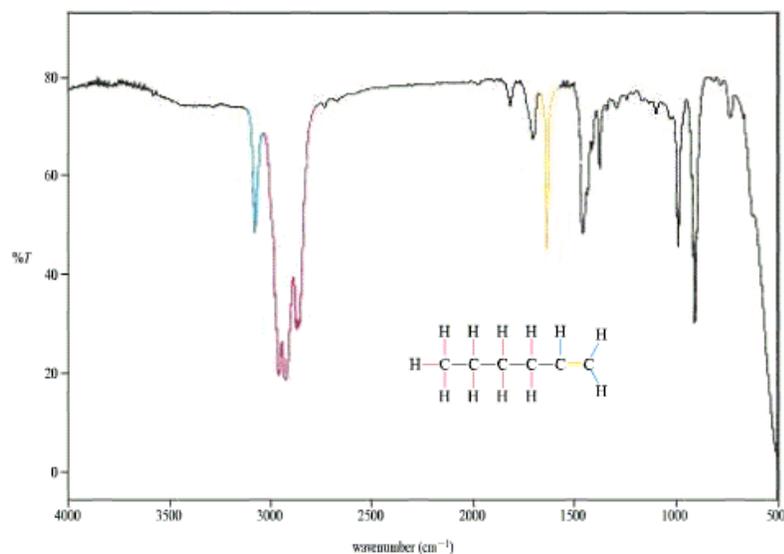


The sp hybridized C—H absorption band appears at 3311 cm^{-1} .

The sp^3 hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

The absorption for the C≡C triple bond appears at 2119 cm^{-1} .

Alkynes: Terminal alkynes, where the triple bond occurs at the end of a carbon chain, are readily identified by a band near 3300 cm^{-1} due to the bond between the hydrogen and the sp hybridized carbon and a band in the region of $2150\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$ due to the C≡C triple bond. Alkynes in which the triple bond is in the middle of a carbon chain are more difficult to recognize because the C—H bond is absent and the band due to the triple bond may be quite weak.



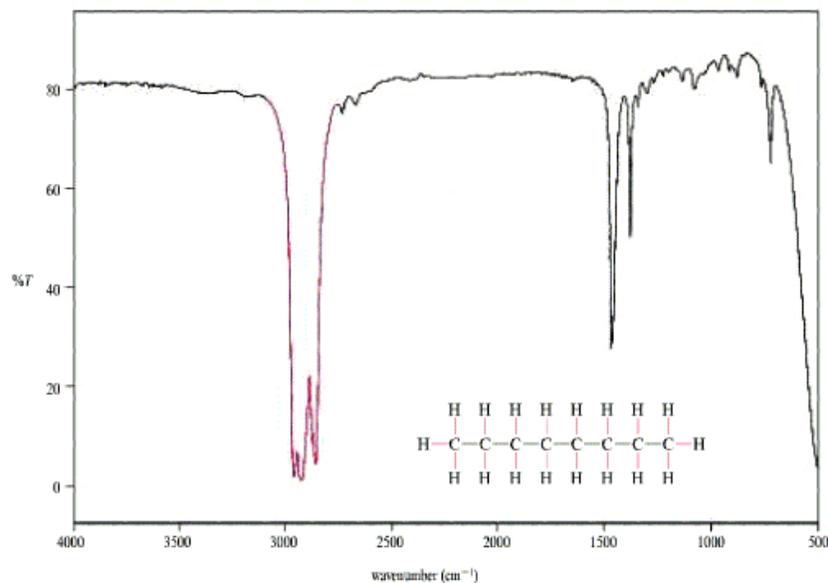
The sp^2 hybridized C—H absorption band appears at 3080 cm^{-1} .

The sp^3 hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

The band for the C=C double bond appears at 1642 cm^{-1} .

Note that the bands for hydrogens bonded to sp^2 hybridized carbons appear at wavenumbers just greater than 3000 cm^{-1} and the bands for hydrogens bonded to sp^3 hybridized carbons appear at wavenumbers just less than 3000 cm^{-1} .

Alkenes: Most alkenes have absorption bands in the $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ region, due to the C—H bonds where the carbon is sp^2 hybridized, and an absorption in the $1660\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ region due to the carbon-carbon double bond. However, the C—H absorption is absent if the double bond is tetrasubstituted. Furthermore, the C=C double-bond absorption is often weak because the bond is not very polar and may be difficult to discern.

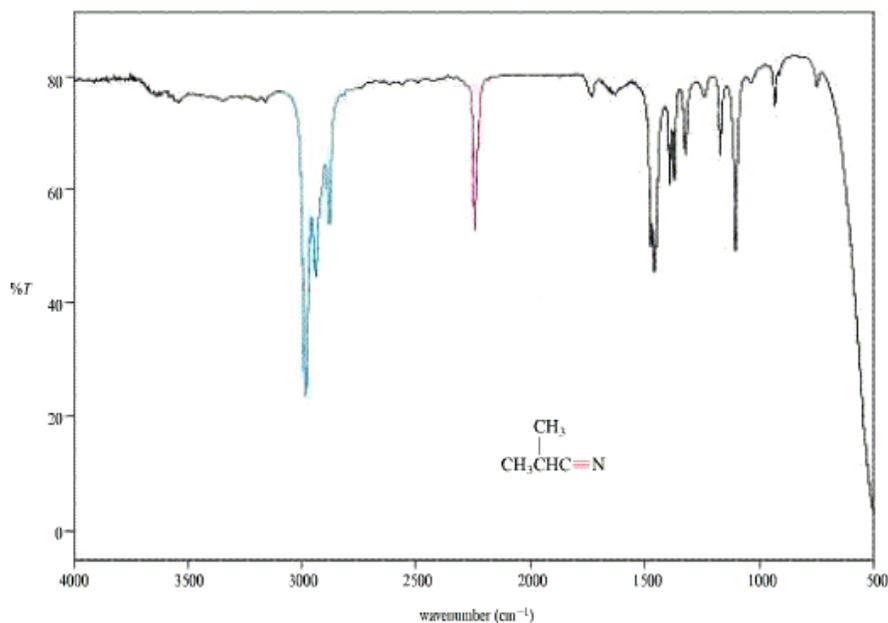
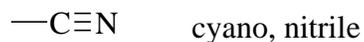


The absorptions in the region of $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ are due to the bonds between hydrogens and sp^3 hybridized carbons.

Alkanes: Most compounds have an alkyl part and therefore have absorption bands in the $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ region due to their C—H bonds. The feature that distinguishes alkanes is the absence of bands for hydroxy groups, carbonyl groups, etc. The spectrum of an alkane usually has many fewer absorptions than those of compounds with other functional groups.

- La région des triples liaisons

2300-2000 cm^{-1} bandes peu intenses (ϵ faible)



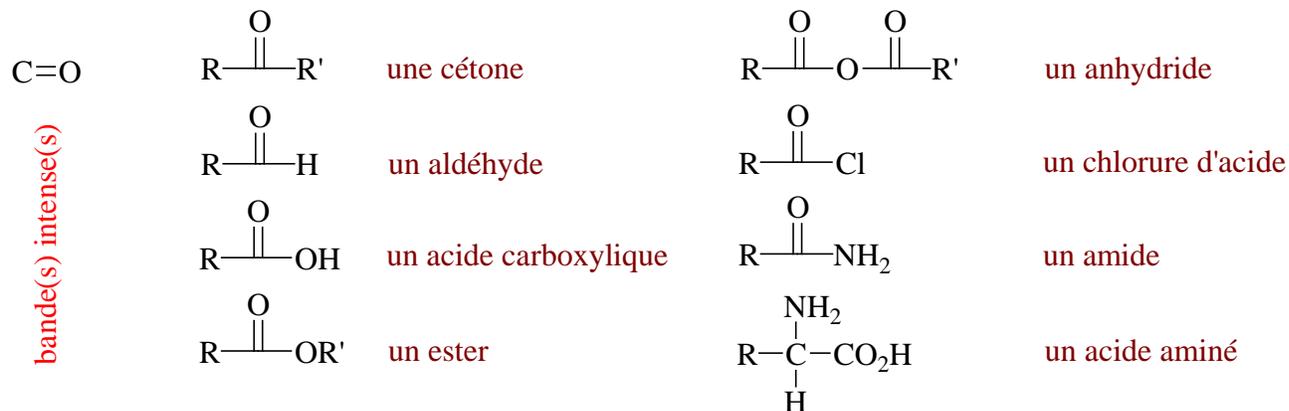
The sp^3 -hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

The C≡N triple-bond stretch occurs at 2245 cm^{-1} .

Nitriles: Nitriles are readily identified by the absorption due to the C≡N triple bond which appears in the region of 2260–2220 cm^{-1} . This band is relatively strong because the bond is polar.

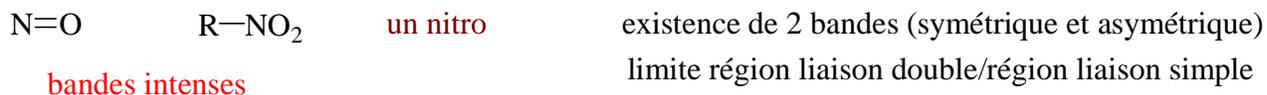
- La région des doubles liaisons

1900-1500 cm^{-1}





bande moyenne/faible



Remarques importantes

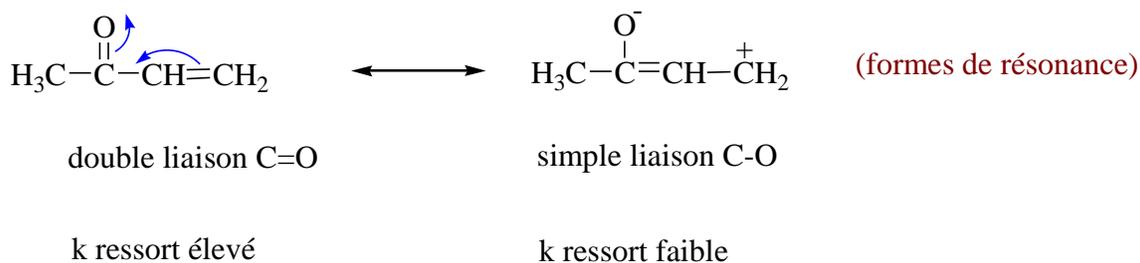
- La conjugaison

$$\bar{\nu}_{CO} = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

Si le carbonyle est conjugué avec une double liaison $C=C$ ou un cycle aromatique \Rightarrow

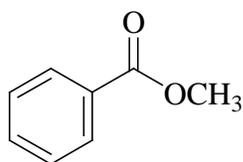
$$\bar{\nu}_{CO} = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

Pourquoi ?

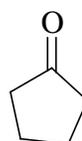


- La tension de cycle

$$\bar{\nu}_{CO} \text{ dans un cycle} = \bar{\nu}_{CO} + 30 \text{ cm}^{-1}$$



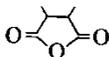
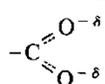
$$\bar{\nu}_{CO} = 1700 - (20 \text{ ou } 40) \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_{CO} = 1700 + 30 \text{ cm}^{-1}$$

- Les différentes bandes carbonyles

Tableau 22.5 Vibrations d'allongement C=O (bandes fortes) (cm^{-1})

Anhydrides	 1850-1800 1790-1740 Une conjugaison abaisse de 20 cm^{-1}	 1870-1820 1800-1750			
Chlorures d'acide	 1815-1770				
Esters Lactones	 1750-1730	 1755-1740	 1730-1720	 1750-1735	
Cétones Quinone	 1725-1705	 1725-1705	 1690-1675	 1670-1660	 1750-1740
	 1690-1680	 1690-1660	 1640-1540		
Amides	 1700-1630 (selon l'état physique)				
Aldéhydes	 1740-1730	 1715-1695	 1705-1680	 1680-1660	
Acides	 1725-1700	 1705-1690	 1700-1680	 1610-1550 et 1420-1300	

- La région des liaisons simples, empreintes digitales

1500-500 cm^{-1} beaucoup de bandes, difficile à interpréter

- 1500-1000 cm^{-1}

C-O alcools aliphatiques et phénols, acides carboxyliques

C-O-C éthers, esters, anhydrides

CH aromatique

CH₂ déformation alkyles et alkyles halogénés

CH₃

C-N amide, amine

- 1000-500 cm^{-1}

Surtout utile pour l'étude structurale des composés éthyléniques et aromatiques

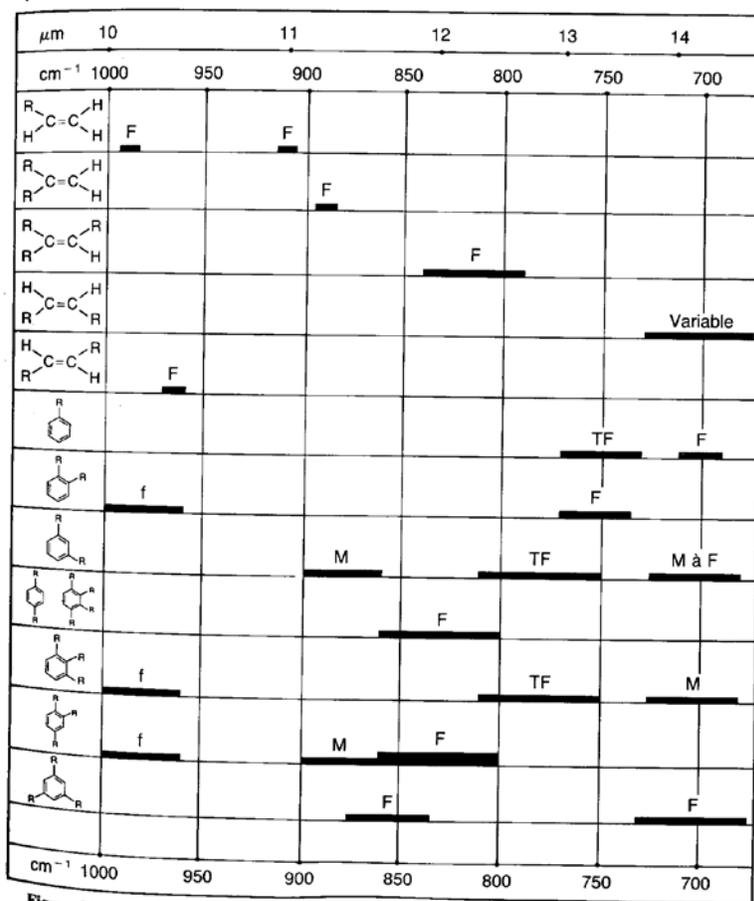
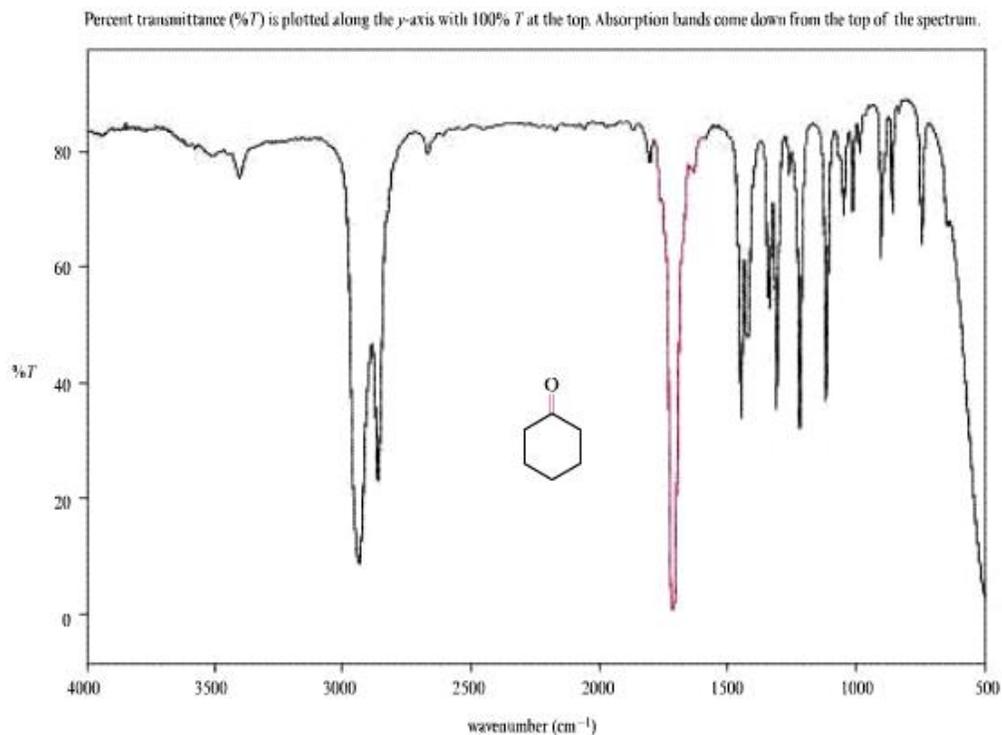


Figure 22.12 Corrélations entre les structures insaturées et les absorptions dans la région 1000 - 650 cm^{-1}

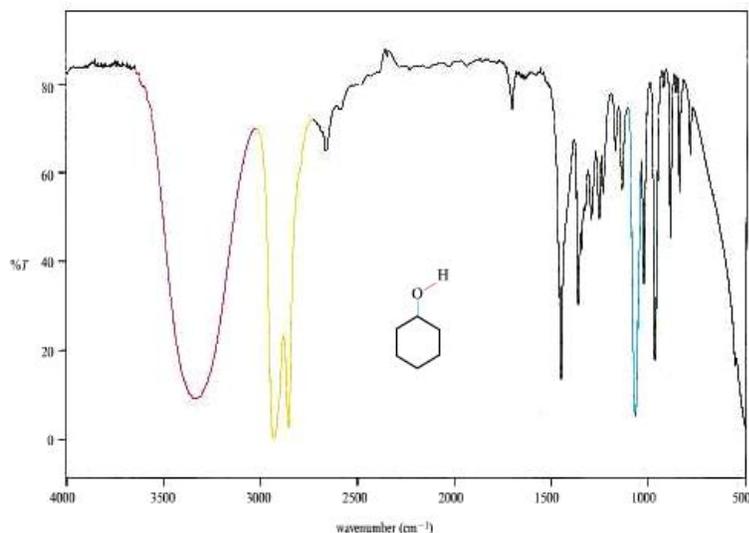
CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

- Quelques spectres IR



The absorption band at 1714 cm^{-1} indicates the presence of a carbonyl group.

Wavenumber, in units of cm^{-1} , is plotted along the x-axis. The IR spectrometer that was used to obtain this spectrum covers the region from 4000 to 500 cm^{-1} .

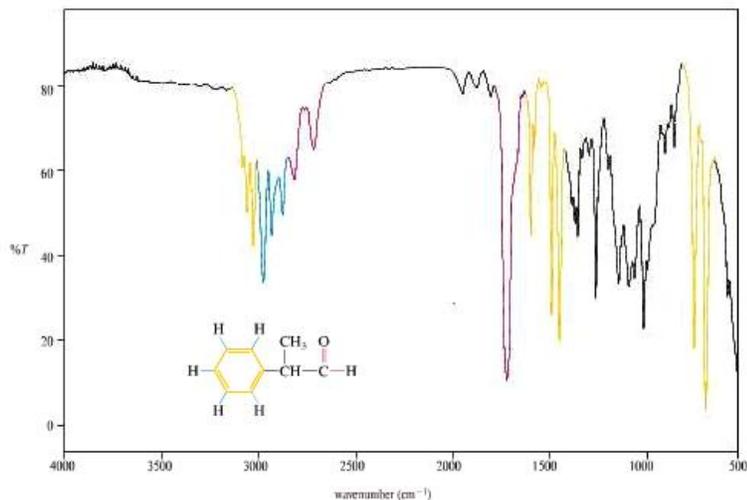


The absorption band for the O—H bond appears at 3332 cm^{-1} . Note how broad this band is compared to other bands in the spectrum.

The sp^3 -hybridized C—H absorption bands appear from 3000 to 2850 cm^{-1} .

The C—O stretching vibration appears at 1067 cm^{-1} .

Alcohols: Alcohols are characterized by a strong and very broad absorption in the $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ region due to the hydrogen bonded O—H group. They also show a strong band for the C—O bond in the $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ region, although this absorption can be difficult to identify because it occurs in the fingerprint region with many other bands.



Three different types of C—H bonds can be detected in this spectrum. They are:

sp^2 -hybridized C—H bonds ($3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$);

sp^3 -hybridized C—H bonds ($3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$);

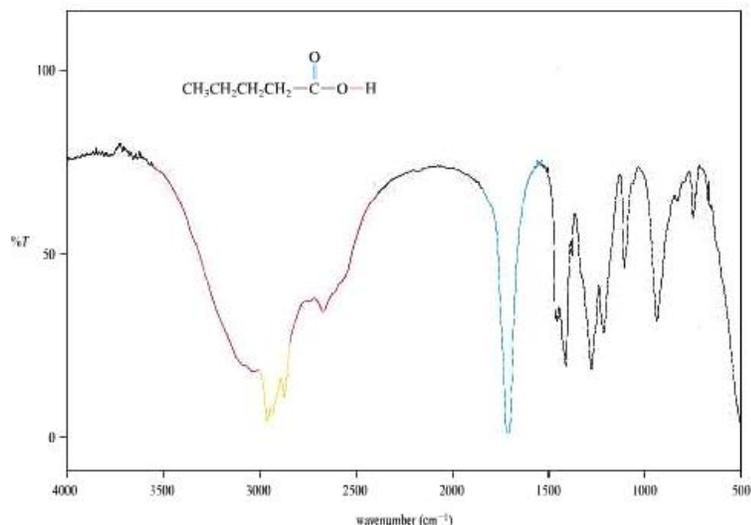
aldehyde C—H bond (two bands at 2820 and 2720 cm^{-1}).

The absorption for the carbonyl group of the aldehyde appears at 1724 cm^{-1} .

The bands due to the aromatic ring skeletal vibrations appear at 1602 , 1584 , 1493 , and 1450 cm^{-1} .

Those due to the C—H bending vibrations appear at 700 and 700 cm^{-1} .

Aldehydes: The appearance of two bands in the region of $2850\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (hydrogen to carbonyl carbon bond) and the presence of an absorption due to a carbonyl group provide evidence for the presence of an aldehyde. The band for the carbonyl of an aldehyde occurs near 1730 cm^{-1} , although it is shifted to lower wavenumbers when conjugated.

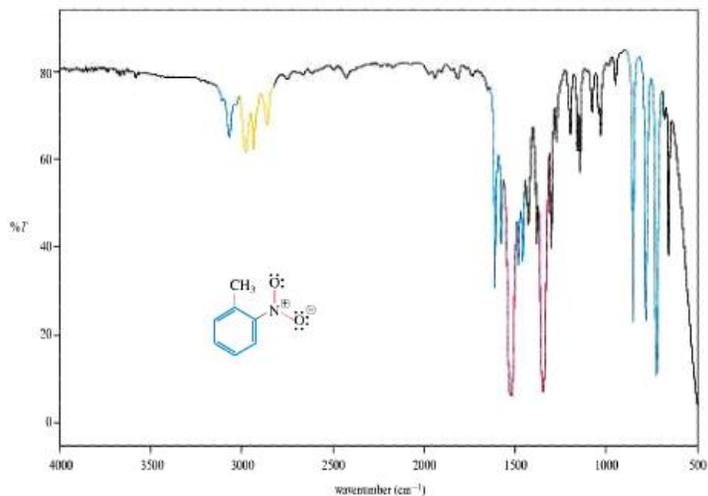


The absorption band due to the O—H group of this carboxylic acid is strong and extremely broad. It is centered near 3000 cm^{-1} .

The absorption band for the carbonyl group appears at 1711 cm^{-1} .

The weaker C—H absorption bands are superimposed on it from 3000 to 2850 cm^{-1} .

Carboxylic acids: A carboxylic acid is readily recognized from its carbonyl absorption, near 1710 cm^{-1} , and its extremely broad O—H band, often centered near 3000 cm^{-1} . This band is much broader and appears at lower wavenumbers than the O—H band of an alcohol. Often, the C—H bands are superimposed on the O—H absorption of a carboxylic acid.



Two types of C—H bonds can be detected in this spectrum. They are:

sp^2 -hybridized C—H bonds (3100–3000 cm^{-1}).

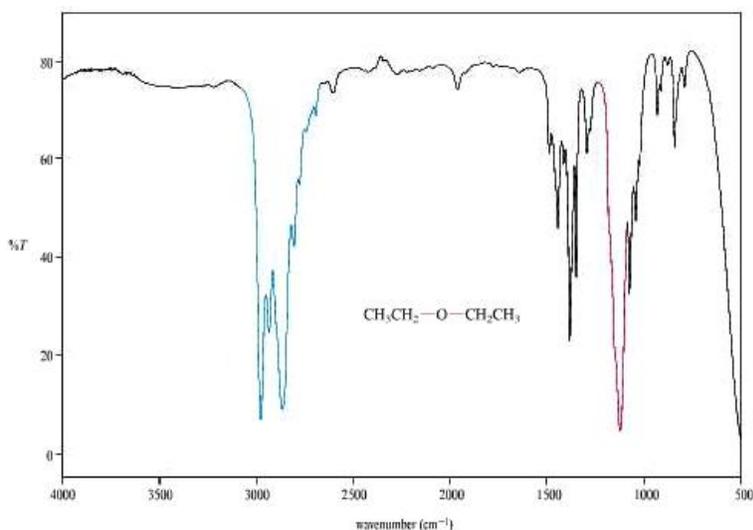
sp^3 -hybridized C—H bonds (3000–2850 cm^{-1}).

The absorption bands due to the nitro group appear at 1523 and 1347 cm^{-1} .

They are at lower wavenumbers than usual because the nitro group is conjugated with the benzene ring.

The aromatic ring is responsible for the absorptions due to the sp^2 C—H stretching vibrations (3100–3000 cm^{-1}), the absorptions due to the ring skeletal vibrations at 1612, 1577, 1500, and 1461 cm^{-1} , and the absorptions due to the C—H bending vibrations at 859, 788, and 728 cm^{-1} .

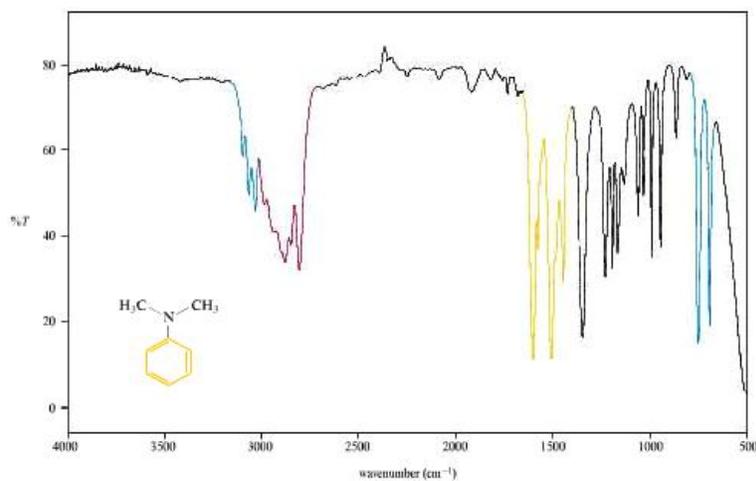
Nitro compounds: Compounds containing nitro groups are identified by the appearance of two strong bands near 1550 and 1380 cm^{-1} . These absorptions appear at lower wavenumbers if the nitro group is conjugated with the benzene ring.



The absorptions due to the sp^3 -hybridized C—H bonds appear at 3000–2850 cm^{-1} .

The absorption due to the C—O bond of the ether appears at 1123 cm^{-1} . This band is comparable in intensity to the C—H bands and may be difficult to identify in a more complicated spectrum.

Ethers: Ethers usually have one or more strong bands in the 1300–1000 cm^{-1} region due to the C—O bond. As was the case with alcohols, this band is often difficult to identify because it occurs in the fingerprint region with many other absorptions. If oxygen is known to be present from the formula of a compound, the presence of an ether can be inferred by the absence of absorptions due to O—H, carbonyl, or other possible oxygen-containing functional groups.

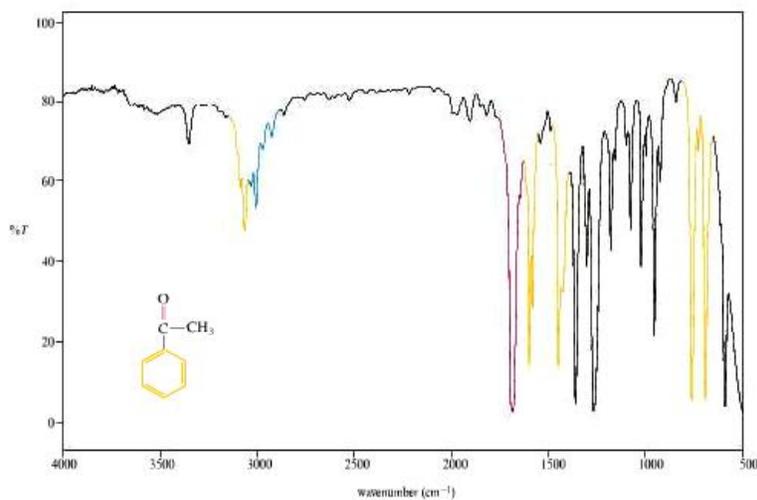


The absorptions due to the C—H bonds of the benzene ring appear at 3100–3000 cm^{-1} . The absorptions due to the C—H bonds of the methyl groups appear at 3000–2800 cm^{-1} .

The absorptions due to the aromatic ring skeletal vibrations appear at 1602, 1570, 1508, and 1444 cm^{-1} . The absorptions due to the bending vibrations of the C—H bonds of the aromatic ring appear at 750 and 691 cm^{-1} .

Only the alkyl groups and the aromatic ring can be detected in the spectrum of this tertiary amine. The absorptions due to the aromatic ring skeletal vibrations are stronger than usual, suggesting that the ring is substituted with a polar substituent.

Tertiary amines: Tertiary amines do not have a N—H bond, so there is no evidence for the amine group in the 3400–3250 cm^{-1} region. Because the C—N bond-stretching vibration is difficult to assign in the fingerprint region, tertiary amines are not readily identified from their IR spectra. Chemical tests are helpful in such cases.

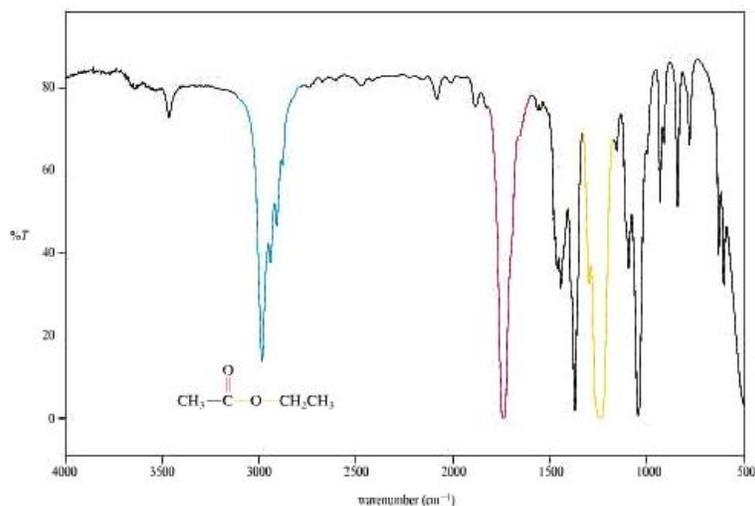


The absorptions due to the C—H bonds of the benzene ring appear at 3100–3000 cm^{-1} and those due to the C—H bonds of the methyl group appear at 3000–2850 cm^{-1} .

The absorption due to the carbonyl group appears at 1685 cm^{-1} . This is the position predicted for a carbonyl group that is conjugated to an aromatic ring, 1715 – 30 = 1685 cm^{-1} .

The aromatic ring vibrations appear at 1500, 1370, 1440, 760, and 691 cm^{-1} . Note that the band around 1500 cm^{-1} is very weak in this spectrum.

Ketones: The carbonyl of a ketone has an absorption band near 1715 cm^{-1} . This band is shifted to lower wavenumbers if the carbonyl group is conjugated, and it is shifted to higher wavenumbers if the carbonyl group is part of a five-membered ring. Ketones have no other characteristic bands and often can only be distinguished from the other carbonyl-containing functional groups by the absence of the bands required for those other groups. Again, chemical tests can be very useful in confirming the presence of a ketone.

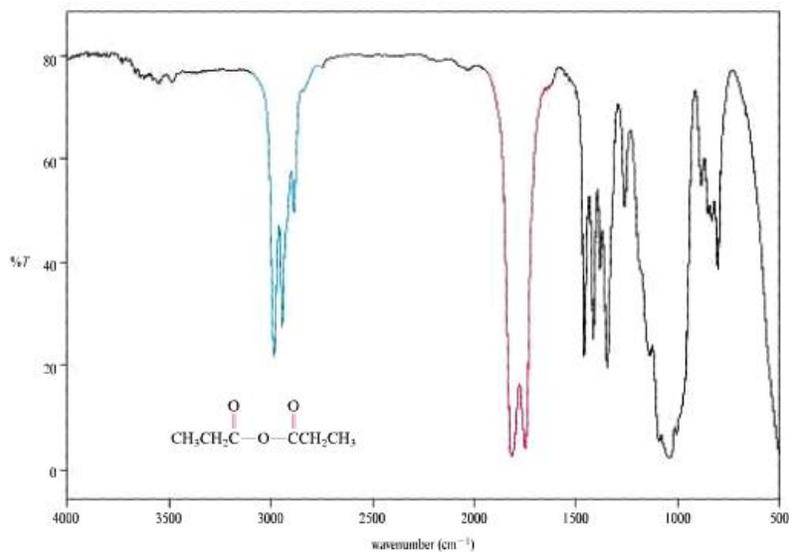


The absorptions due to the sp^3 -hybridized C—H bonds appear at 3000–2850 cm^{-1} .

The strong band at 1742 cm^{-1} is due to the carbonyl group of the ester.

The absorption at 1241 cm^{-1} , comparable in breadth and intensity to that of the carbonyl group, is due to the C—O bond of the ester.

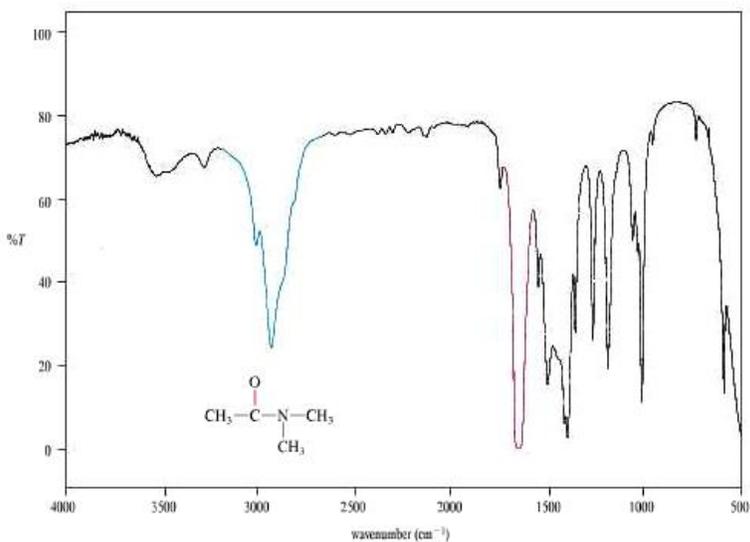
Esters: Esters show a carbonyl band near 1740 cm^{-1} . They also show a strong absorption in the C—O bond region, from 1300 to 1000 cm^{-1} , that can be used to differentiate them from ketones. This band is usually of comparable breadth and intensity to the carbonyl band. (However, note that a compound containing both a ketone and an ether group also has both of these absorptions.) Chemical tests can be very useful in distinguishing a ketone from an ester.



The absorptions due to the sp^3 -hybridized

The two absorption bands in the carbonyl region

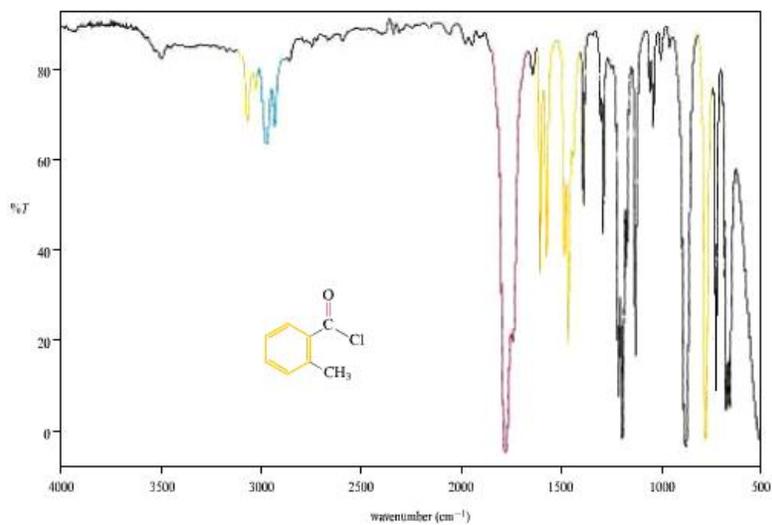
Anhydrides: Anhydrides are characterized by the presence of two bands in the carbonyl region, one near 1820 and one near 1750 cm^{-1} .



The absorptions due to the sp^3 -hybridized
C—H bonds appear at $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$

The absorption for the carbonyl group
appears at 1646 cm^{-1} .

Amides: The absorption for the carbonyl group of an amide appears in the region of $1690\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, lower wavenumbers than most other carbonyl bands. In addition, there are often other relatively strong bands that appear at slightly lower wavenumbers. Amides derived from ammonia or primary amines have bands in the hydrogen region due to their N—H bonds.



The absorptions due to the C—H bonds of the benzene ring appear at 3100–3000 cm^{-1} and those due to the sp^3 -hybridized C—H bonds appear at 3000–2850 cm^{-1} .

The absorption due to the carbonyl group appears at 1773 cm^{-1} .

The absorptions due to the aromatic ring appear at 1601, 1569, 1478, 1458, and 770 cm^{-1} .

Acyl chlorides: The carbonyl group of an acyl chloride appears at unusually high wavenumbers, near 1800 cm^{-1} . Because the carbonyl group is conjugated with the benzene ring in this compound, it is shifted to lower wavenumbers by about 50 cm^{-1} .

Résonance magnétique nucléaire

• RMN : Histoire brève et Généralités

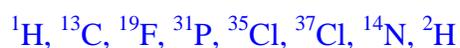
1924 : Pauli Découverte du phénomène d'interactions magnétiques nucléaires

1946 : Purcell, Block : Premières observations directes de RMN

1960 : La RMN est un outil de routine dans les laboratoires de chimie

1980 : La RMN 2D est un outil de routine dans les laboratoires de chimie

On peut faire de la RMN sur différents atomes :

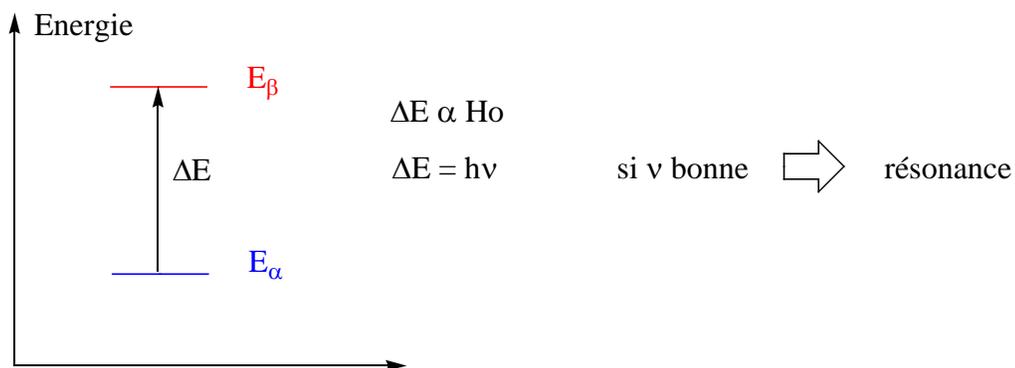
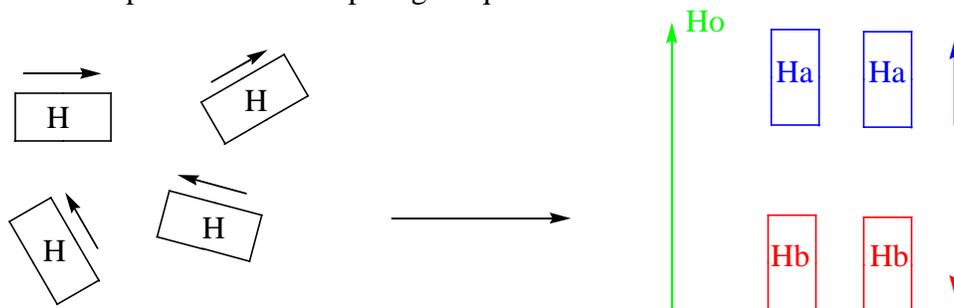


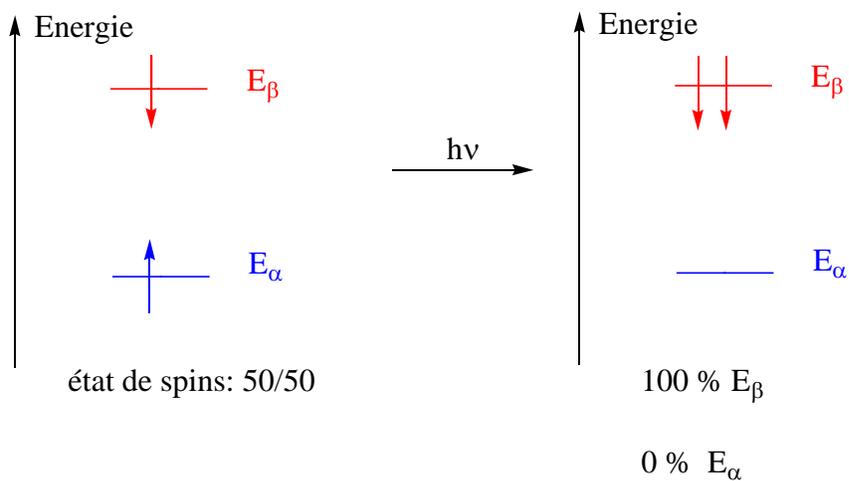
• RMN : Principes de base

- 1) ^1H : particule chargée positivement
- 2) cette particule est en rotation
- 3) création d'un champ magnétique

Tout revient à dire que le proton est un petit barreau aimanté nageant librement dans la solution

- 4) on soumet le proton à un champ magnétique extérieur H_0





+ phénomènes de relaxation

⇒ résonance

Question : Quelle fréquence faut-il pour faire résonner un proton ?

$$\nu_{\text{res}} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

γ : constante magnétogyrique,
dépend de chaque noyau

⇒ $\nu_{\text{res}} \propto H_0$

Champs magnétiques disponibles :

$$H_0 = 14100 \text{ Gauss} \text{-----} 235000 \text{ Gauss}$$

$$\Rightarrow \nu_{\text{res}} = 60 \text{ MHz} \text{-----} 1000 \text{ MHz}$$

(laboratoire U. de S) (Institut de recherche)

ONDES RADIO

N'OUBLIEZ SURTOUT PAS QUE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE DES ATOMES DÉPEND DU CHAMPS MAGNÉTIQUE

Exemple :

Si $H_0 = 21250 \text{ G}$

$$V_{^1\text{H}} = 90 \text{ MHz}$$

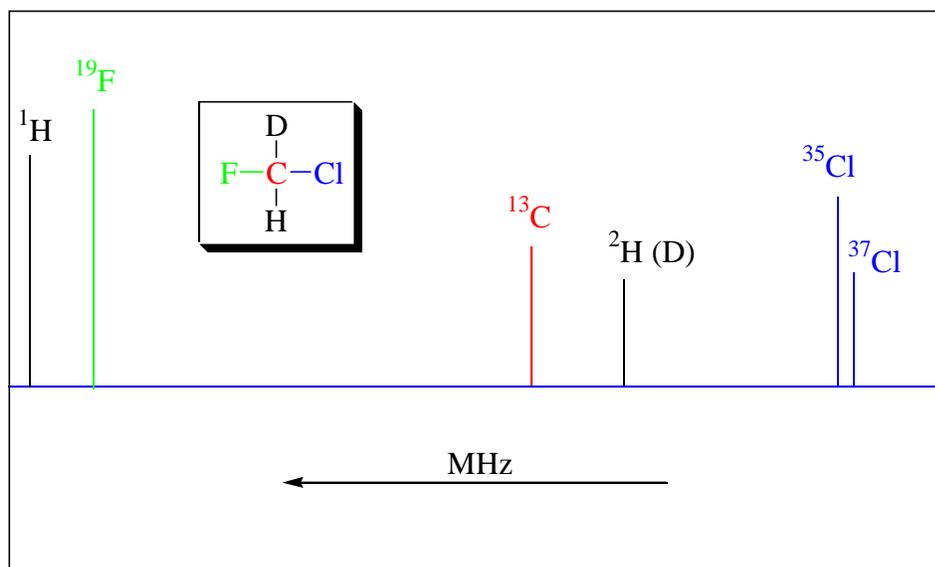
$$V_{^{19}\text{F}} = 84.6 \text{ MHz}$$

$$V_{^{13}\text{C}} = 22.6 \text{ MHz}$$



$$V_{^{35}\text{Cl}} = 8.82 \text{ MHz}$$

$$V_{^{37}\text{Cl}} = 7.34 \text{ MHz}$$

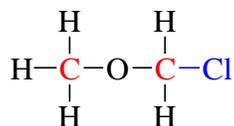


Question : Que puis-je obtenir comme résultats ?

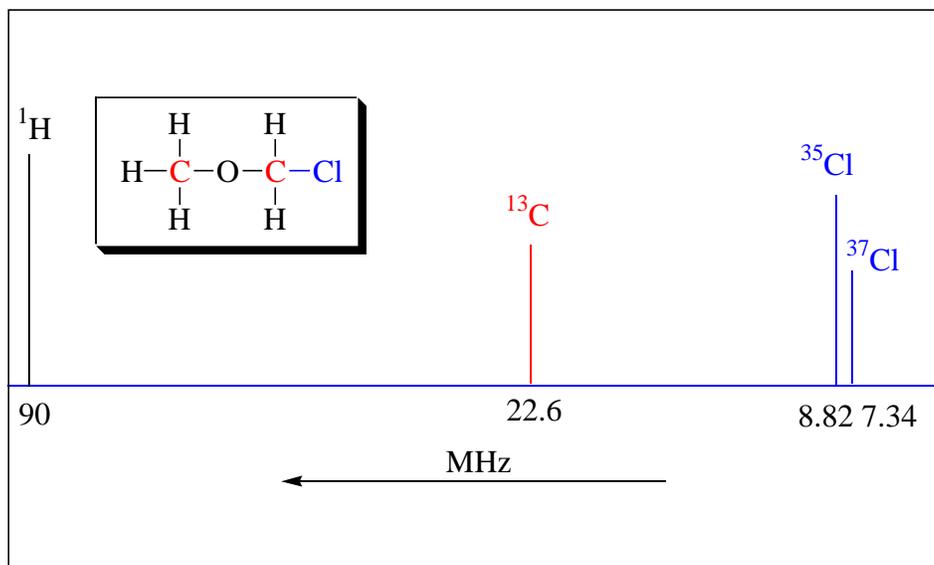
⇒ Cela dépend de ce que je fais comme expérience.

Réalisons deux expériences de RMN différentes avec la même molécule :

La molécule choisie est placée dans un champ magnétique $H_0 = 21250 \text{ G}$

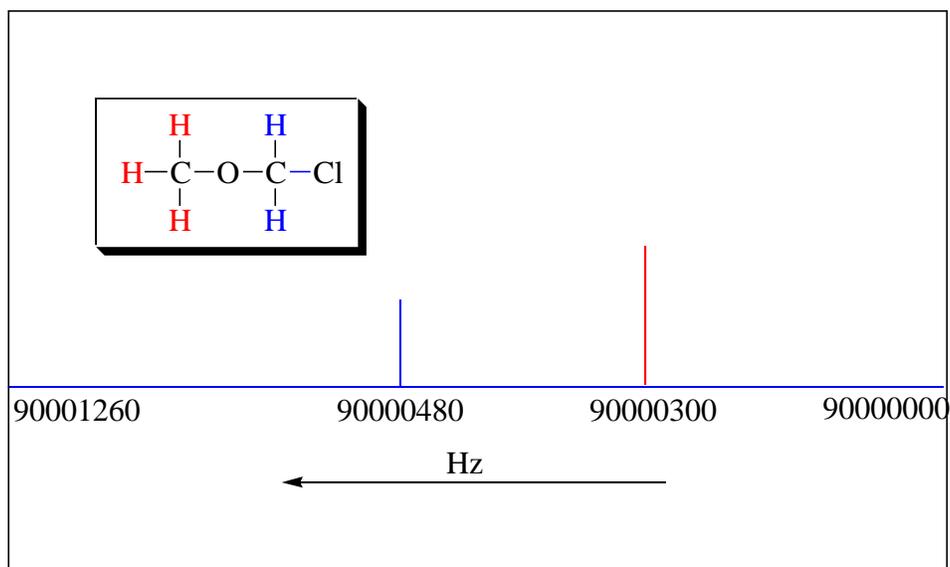


• Première expérience : je construis un appareil qui balaye les fréquences de 0-90 MHz



SUPER MAIS.....

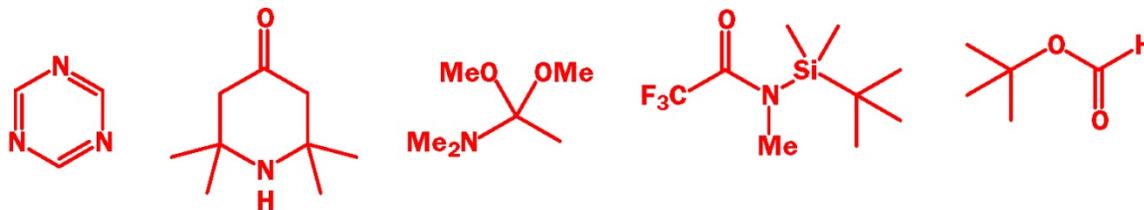
- Deuxième expérience : je construis un appareil qui balaye les fréquences 90000000-90001260 MHz



JE VOIS QU'IL Y A 2 TYPES DE PROTONS

JE FAIS DE LA RMN ^1H HAUTE RÉOLUTION

Combien de signaux différents en RMN ^1H ?



Instrumentation

- Champs magnétique constant \Rightarrow variation de la fréquence (radiofréquence)
ou
- Radiofréquence constante \Rightarrow variation du champ magnétique

Continuous Wave Spectroscopy

1.4 Tesla \rightarrow 21 Tesla
Tesla

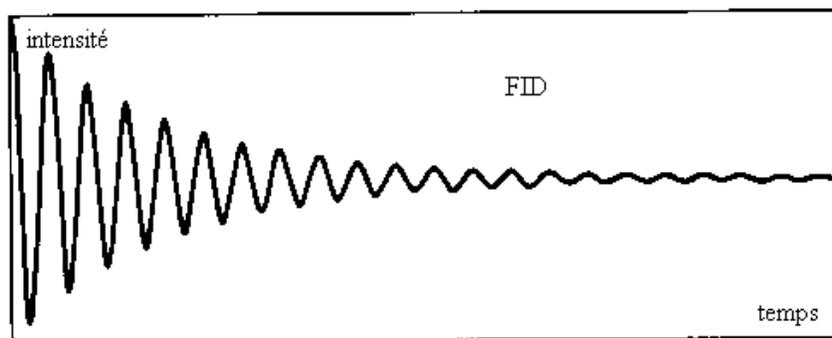
Remarque: le champ magnétique terrestre: 5×10^{-5}

60 MHz \rightarrow 900 MHz

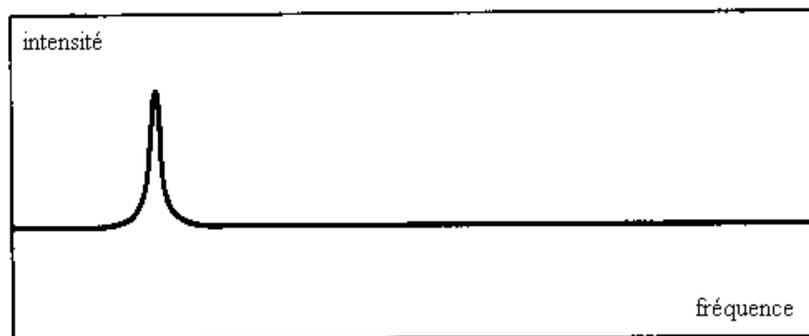
Depuis 25-30 ans, il existe une nouvelle technique: la FT-NMR Spectroscopy

Attention ! Le mode d'acquisition de données est différent: tous les protons de la molécule sont excités en même temps. Utilisation de pulses

Temps d'acquisition beaucoup plus court
Rapport signal / bruit plus élevé



\uparrow TRANSFORMÉE DE FOURIER



Le déplacement chimique

Les électrons sont influencés par le champ magnétique de telle façon qu'ils réduisent le champ magnétique réel observé par les noyaux H_A

$$v_{\text{res}}^0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

(proton nu)

$$v_{\text{res}}^A = \frac{(1-\sigma_A) \gamma H_0}{2\pi}$$

proton H_A avec environnement

σ_A : constante d'écran
(pas d'unités)

Mettons nous dans le cas de la spectroscopie CW

Champs magnétique différent \Rightarrow fréquences de résonance différentes

ou

Radiofréquences différentes \Rightarrow champs magnétiques différents pour avoir résonance

Dans les deux cas, nous avons un même problème à résoudre.

\Rightarrow **Solution:**

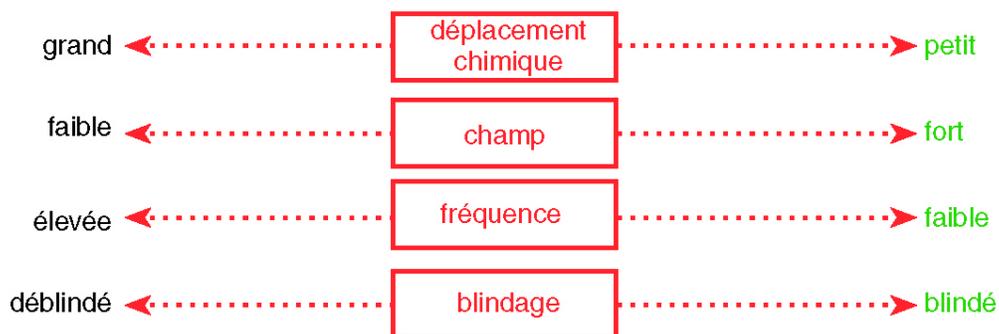
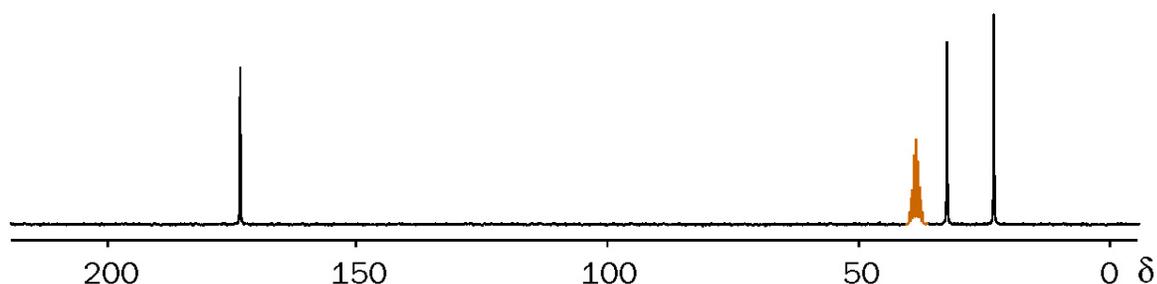
- J'utilise une référence interne (TMS)
- J'utilise le déplacement chimique (δ) pour l'échelle des abscisses

$$\delta = \frac{v_{\text{res}}^A - v_{\text{res}}^{\text{TMS}}}{v_{\text{res}}^0}$$

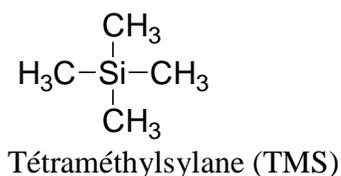
Démonstration mathématique à faire à la maison

- ⇒ Conclusion:
- J'élimine l'influence du champ magnétique
 - Sur une même molécule, le même proton aura le même déplacement chimique, quel que soit l'appareil utilisé.

ATTENTION ! δ très petit $\Rightarrow \cong 10^{-6}$ donc on multiplie par 10^6 et on exprime cela en **ppm**.
CE N'EST PAS UNE UNITÉ.



La référence utilisée:



- 12 H identiques \Rightarrow 1 seule fréquence de résonance donc 1 seul pic
- Très volatil (température d'ébullition $\cong 20^\circ\text{C}$)
- 12 H \Rightarrow on en met très peu dans l'échantillon
- les protons organiques sortent entre 0-14 ppm (même 0-10 ppm) par rapport au TMS
 \Rightarrow côté pratique

ATTENTION ! Sur les spectres 400 MHz fournis au cours de la session, la référence utilisée est le chloroforme CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm).

Préparation d'un échantillon pour la RMN ¹H:

- 10 mg de produit dans environ 1 mL-1.5 mL de solvant (CDCl₃).
- Si présence de particules insolubles, il faut filtrer l'échantillon (pipette pasteur + ouate).

QUESTION:

Je viens de faire le spectre RMN ¹H d'un produit dans CDCl₃. Est-il raisonnable de faire le spectre IR à partir de cet échantillon sans aucun traitement ?

Facteurs qui influencent δ

Plus le carbone qui porte le proton est pauvre en électrons, plus le signal du proton sera déblindé (δ grand)

- Électronégativité

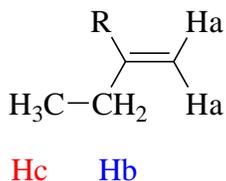


ATTENTION Á L'EFFET CUMULATIF !

◆CH₃Cl δ_{CH₃} = 3.05 ppm ◆CH₂Cl₂ δ_{CH₂} = 5.35 ppm ◆CHCl₃ δ_{CH} = 7.26 ppm (á retenir)

- Facteur d'hybridation

Un carbone hybridé sp² possède une plus grande densité électronique qu'un carbone sp³. Il a un caractère plus électronégatif et par conséquent le proton qu'il porte a un déplacement chimique plus élevé.

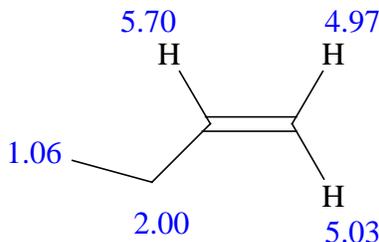
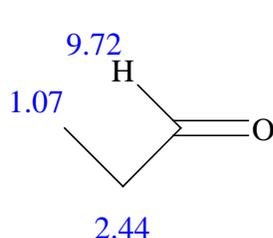


δ_{Ha} = 4 - 8 ppm δ_{Hb} = 2 - 3 ppm δ_{Hc} = 1 ppm

δ_{H_{aromatiques}} = 7 -9 ppm

CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

C'est la même chose pour C=C et C=O



$$\delta_{\text{H aldehyde}} = 9 - 11 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H acide carboxylique}} = 10 - 12 \text{ ppm}$$

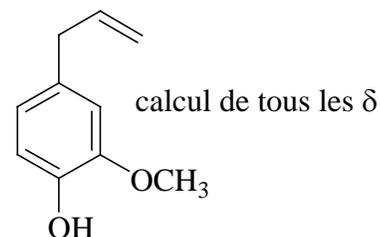
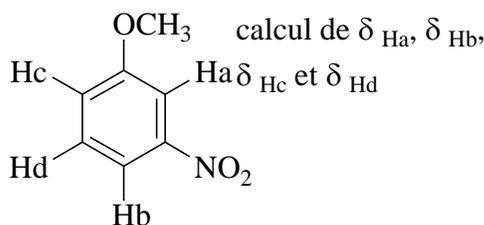
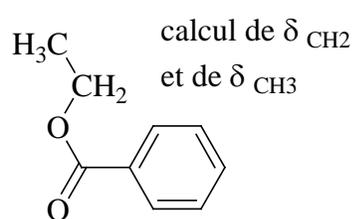
- Tables des déplacements chimiques

Chavanne p.424 et p. 427, Hornback p. 548, tableaux fournis dans ce document.

- Tables de calcul des déplacements chimiques

Tableaux fournis dans ce document **IMPORTANT**

Il existe des tableaux élaborés à partir de données expérimentales permettant d'estimer le déplacement chimique des CH₃, CH₂, CH, H aromatiques et H éthyléniques. **En cours**



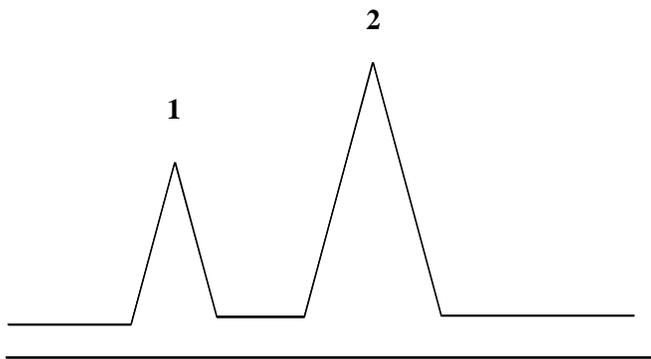
- Le cas particulier des protons liés à un hétéroatome (N,O,S)

Les protons liés à un hétéroatome (N, O, S) ont leurs déplacements chimiques fortement influencés par l'existence de liaisons hydrogènes, **ce qui les rend difficilement prévisibles**. Le déplacement chimique, δ , dépend de la structure du composé, du solvant utilisé pour enregistrer le spectre (remarque: il s'agit toujours d'un solvant deutéré comme CDCl₃, DMSO-d₆, acétone-d₆ etc..), de la concentration de l'échantillon préparé et de la température. Les pics de protons liés à un hétéroatome **sont des pics larges** car il y a possibilité d'échange. On peut lever l'ambiguïté en ajoutant D₂O (de l'eau lourde). Il y a alors disparition du signal à cause des réactions d'échange.



L'intégration

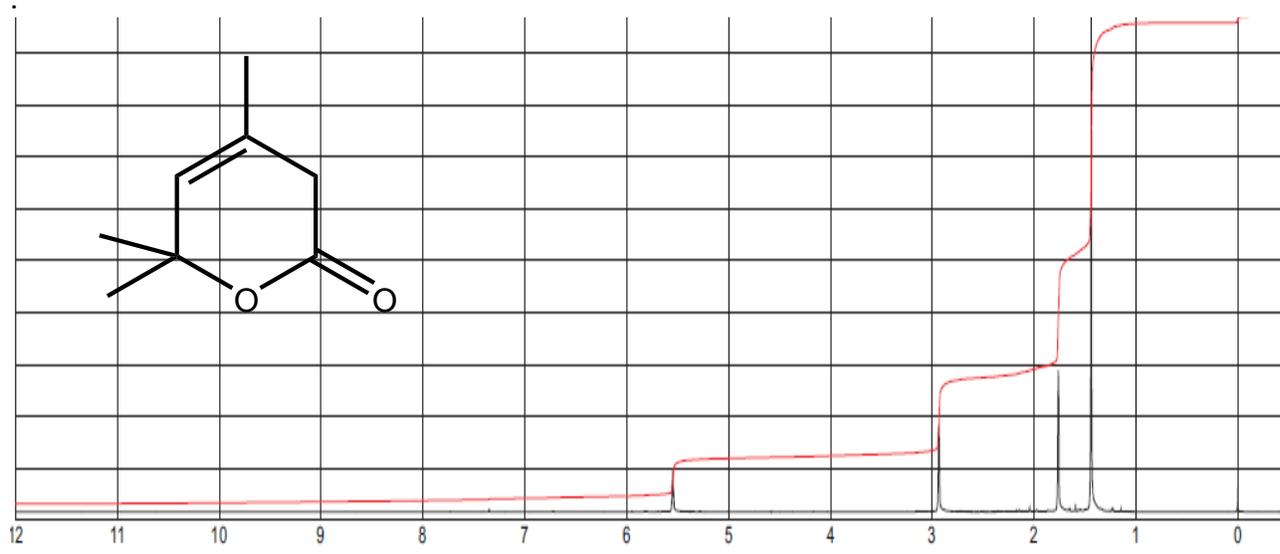
Revenons à $\text{Cl-CH}_2\text{-OCH}_3$ 2 signaux : 2 δ car 2 types de protons différents

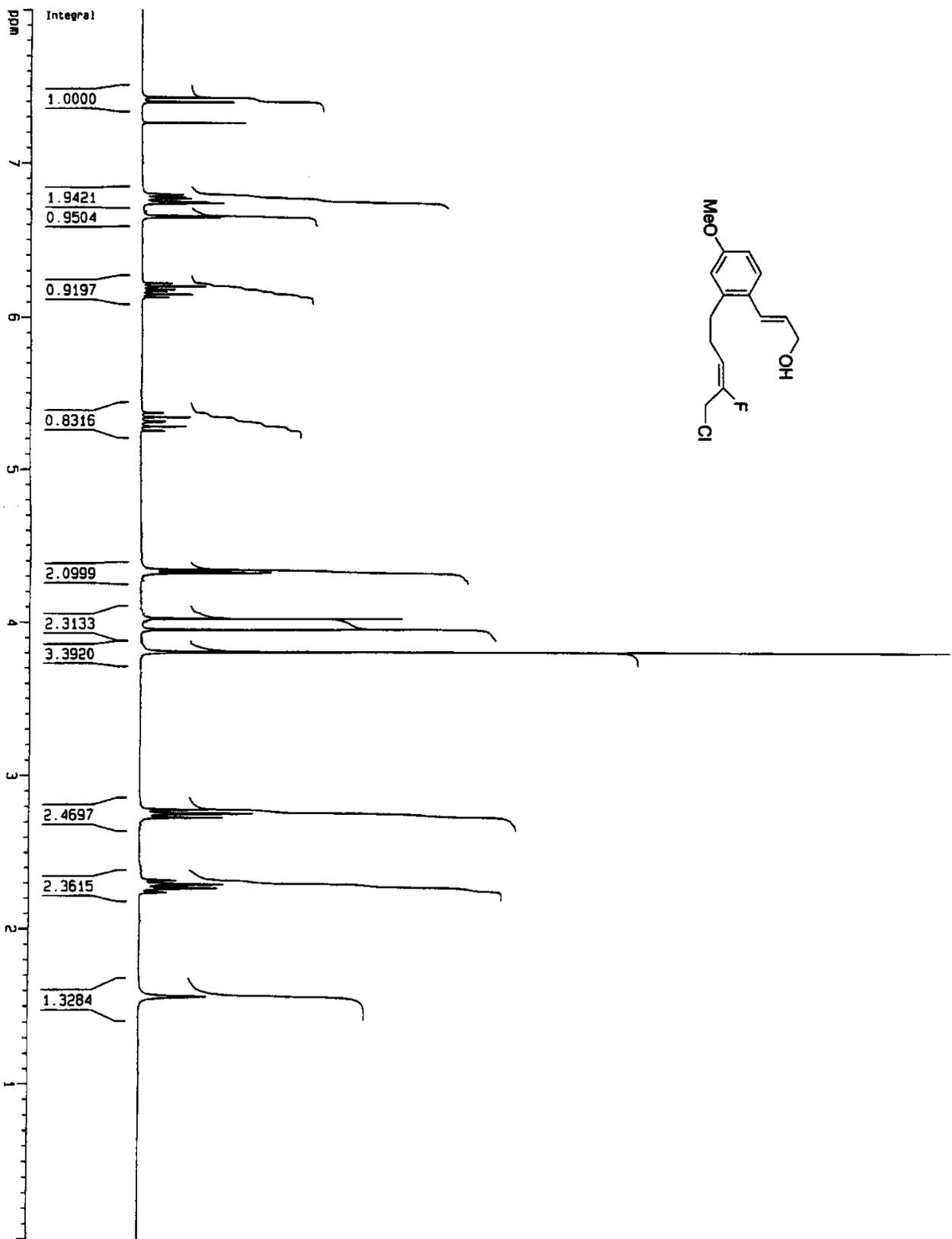


Calcul de la surface sous chacun des 2 pics $\Rightarrow A_1/A_2 = 2/3$ ou $A_2/A_1 = 3/2$

Maintenant, je sais que la molécule contient deux types de protons. Le premier type (le moins déblindé, δ le plus petit) comporte 3 protons et le second type (le plus déblindé, δ le plus élevé) comporte 2 protons

ATTENTION ! Les surfaces sont proportionnelles au nombre d'hydrogène d'un type particulier.





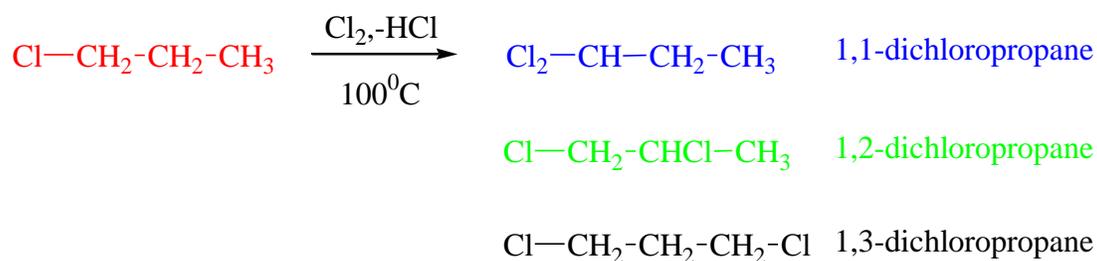
ATTENTION ! L'intégration c'est relatif

Mesures effectuées :	15 mm	20 mm	10 mm	
Nombre d'hydrogène :	1.5 H	2H	1H	IMPOSSIBLE
	3H	4H	2H	POSSIBLE
	4.5H	6H	3H	IMPOSSIBLE
	6H	8H	4H	POSSIBLE

La formule brute de la molécule nous indique le nombre d'hydrogène total.

- Exemple d'utilisation du déplacement chimique et de l'intégration pour résoudre un problème d'identification.

La chloration du 1-chloro-propane



- 1,1-dichloropropane

3 signaux	$\delta = 5.93$ ppm	CHCl ₂	1H
	$\delta = 2.34$ ppm	CH ₂ -CHCl ₂	2H
	$\delta = 1.01$ ppm	CH ₃	3H

- 1,2-dichloropropane

3 signaux	$\delta = 4.17$ ppm	CH	1H
	$\delta = 3.68$ ppm	CH ₂	2H
	$\delta = 1.70$ ppm	CH ₃	3H

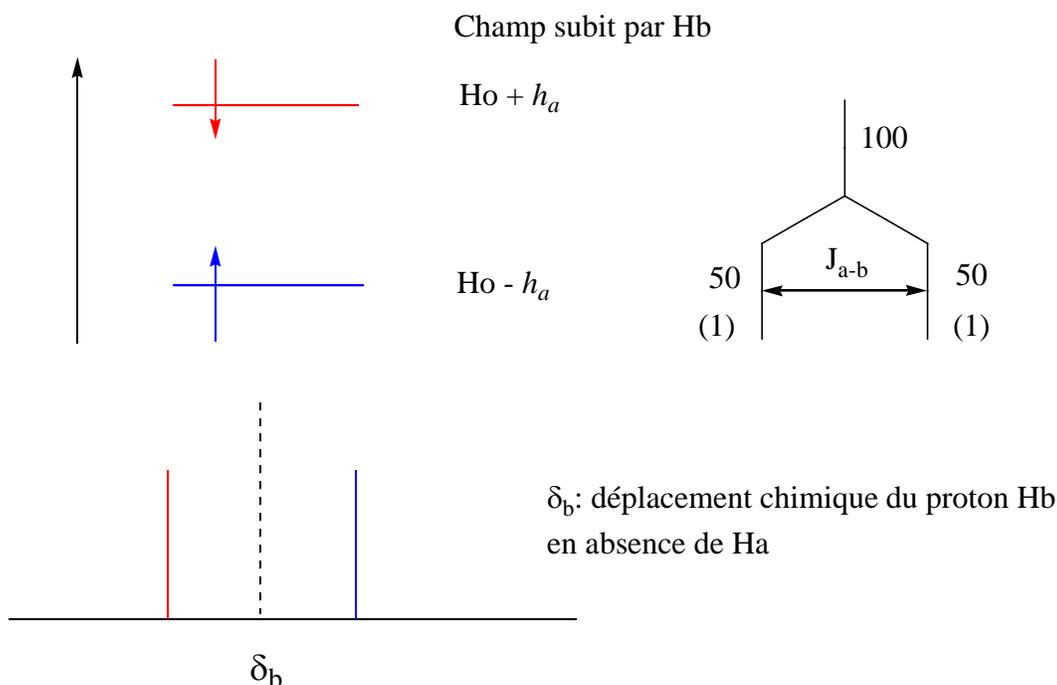
- 1,3-dichloropropane

2 signaux	$\delta = 3.71$ ppm	CH ₂ Cl	4H	attention 2/1 = 4/2
	$\delta = 2.25$ ppm	CH ₂	2H	

Le couplage spin-spin : la multiplicité spectrale



Placé dans le champ magnétique externe H_0 , le proton Ha peut prendre deux orientations possibles, α et β ; ce qui entraîne l'apparition d'un faible champ h_a , qui peut, soit s'ajouter au champ H_0 , soit au contraire, s'opposer à lui. Le champ réel que subit alors le proton Hb (voisin de Ha) correspond donc au champ appliqué, modifié par les effets de blindage ou de déblindage, mais également par le faible champ h_a produit par le proton Ha. Les populations de Ha dans chaque état étant sensiblement identiques, cela se traduit par l'existence de deux pics (doublet) sensiblement égaux, symétriques par rapport à δ_b .



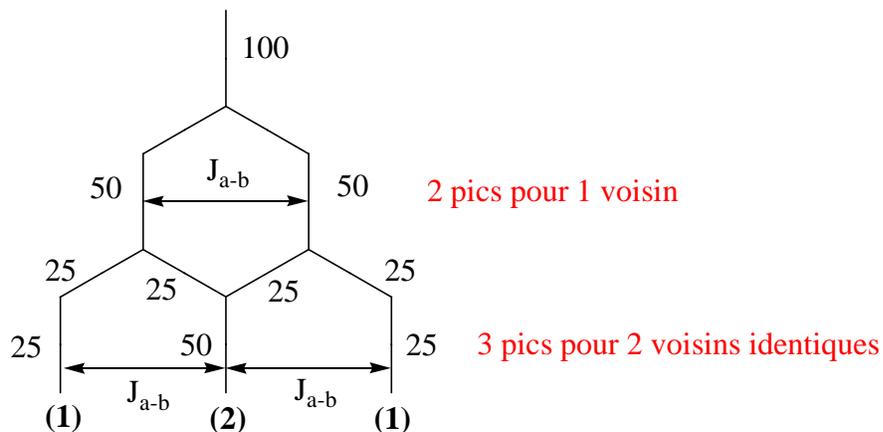
Cet effet est réciproque, c'est-à-dire que l'effet ressenti par Ha de la part de Hb est le même. En l'absence d'autres couplages, à condition d'être assez éloigné de Hb sur le spectre, il présente deux pics dont l'espacement est le même que celui des deux pics de Hb. Cet espacement est nommé constante *de couplage*, J_{a-b} , entre Ha et Hb.

L'espacement entre les deux pics pourrait être exprimé en ppm puisqu'il s'agit de l'espacement entre deux pics donc deux déplacements chimiques. En réalité, il est exprimé en Hertz (Hz) pour un apprentissage plus aisé des valeurs caractéristiques.

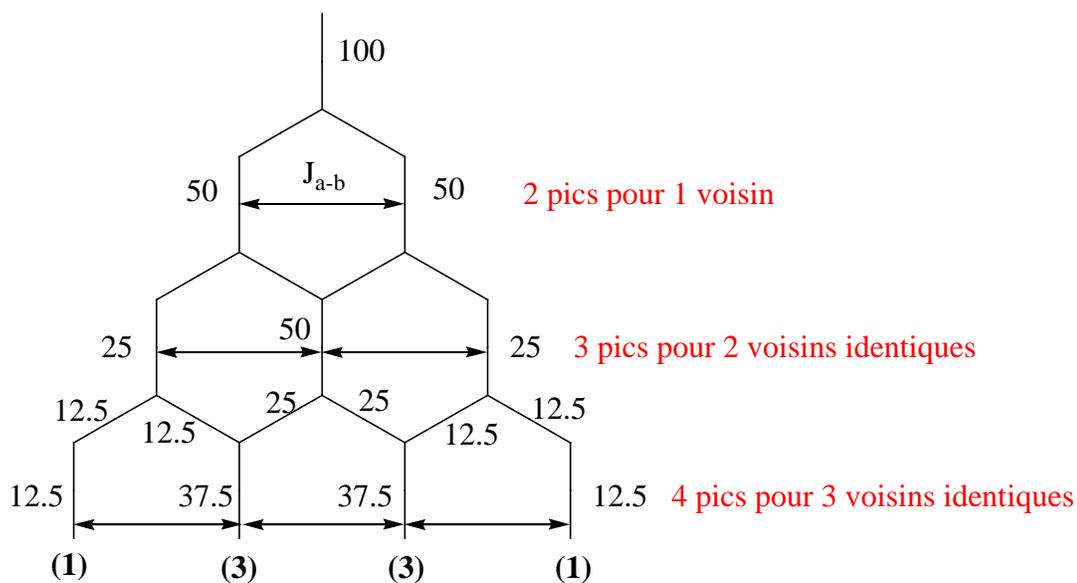
$$0 \text{ Hz} < J_{a-b} < 20 \text{ Hz}$$

• Que se passe-t-il si le nombre de voisins augmente ?

- Le proton H_b a deux voisins H_a identiques



- Le proton H_b a trois voisins H_a identiques



- Généralisation

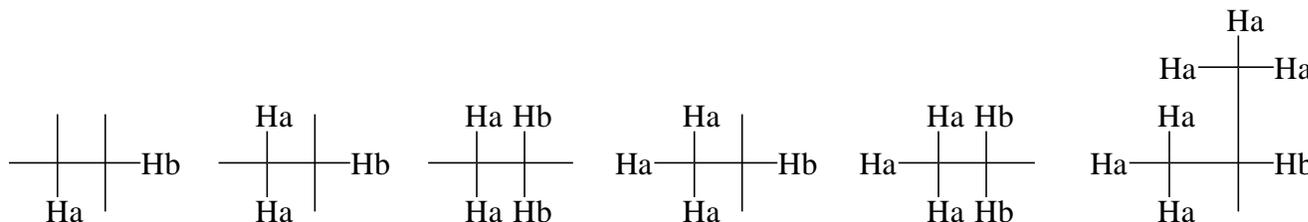
$$n = N + 1$$

n : nombre de pics pour le proton H_b

N : nombre de voisins H_a identiques

• Exercice

Prévoir la multiplicité spectrale pour Ha et Hb dans les cas suivants



• Quelques règles qui caractérisent les couplages spin-spin

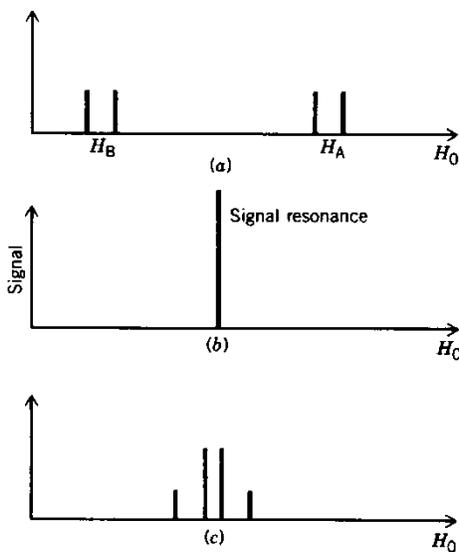
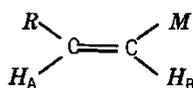
- Un couplage est observé entre des protons de nature chimique différente donc qui possèdent des déplacements chimiques δ différents.

$$J_{a-b} = J_{b-a}$$

$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1 signal 4H singulet

$\text{IH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 2 signaux, 2 triplets, chaque triplet 2H

Remarque : couplage de premier ordre ($\Delta\delta > 10J$) / couplage de deuxième ordre ($\Delta\delta \approx J$) avec $\Delta\delta = \delta_2 - \delta_1$ (δ_2 : déplacement chimique du proton A et δ_1 = déplacement chimique du proton B)

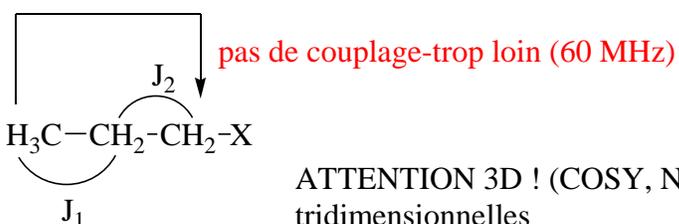


- Le rapport des intensités des pics suit le triangle de Pascal

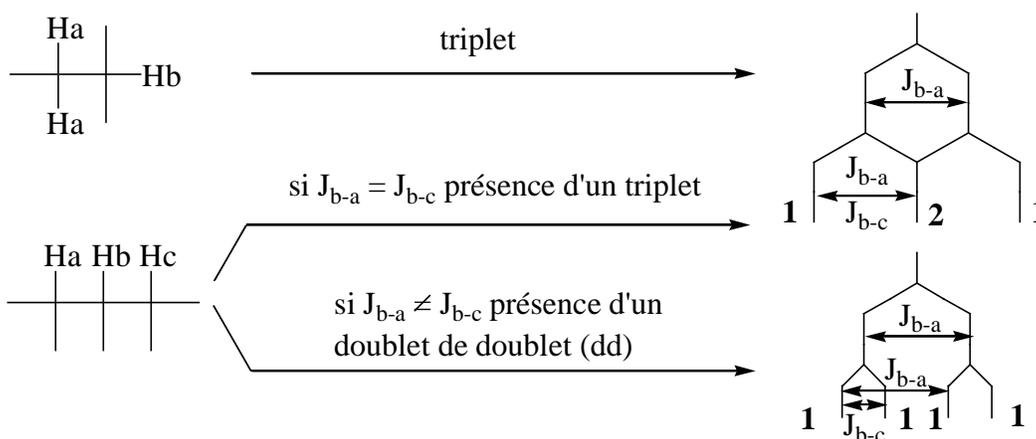
CHM 302 Techniques de chimie organique et inorganique - TP – Hiver 2013

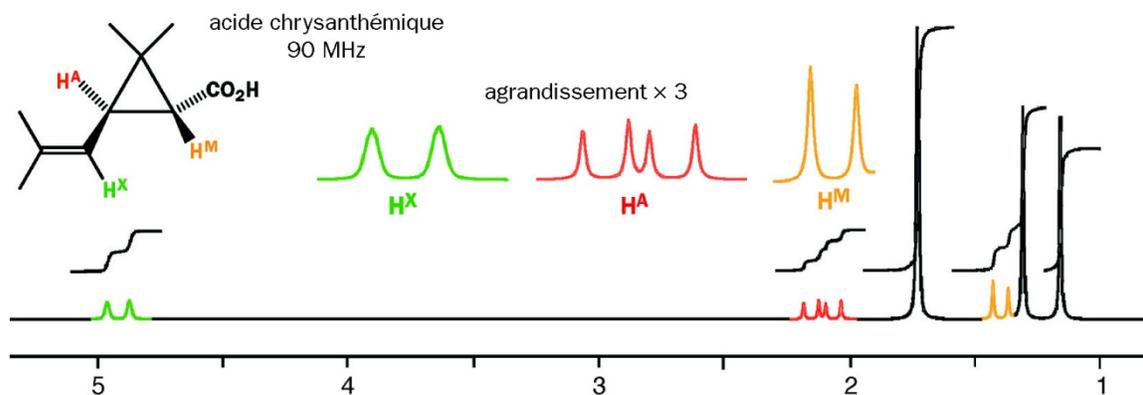
1	s singulet
1 1	d doublet
1 2 1	t triplet
1 3 3 1	q quadruplet
1 4 6 4 1	quint quintuplet
1 5 10 10 5 1	sex sextuplet
1 6 15 20 15 6 1	sep septuplet ou hep heptuplet

- La constante de couplage $J(\text{Hz})$ entre 2 types de protons couplés entre eux est identique pour chaque multiplet.
- La constante de couplage est indépendante de la force du champ magnétique utilisé.
- Le couplage existe entre les protons qui sont proches dans la molécule.

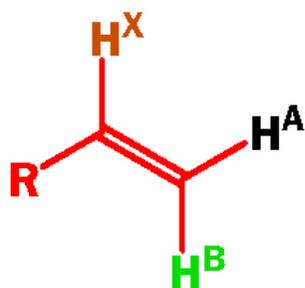


- Le proton Hb a deux voisins différents

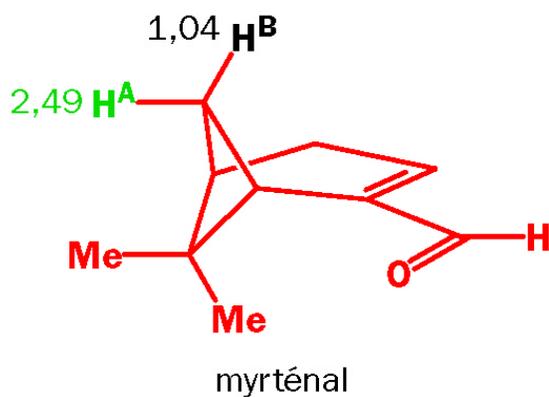




- Des protons sur le même carbone peuvent être non équivalents s'il n'y a pas de libre rotation dans un groupement alkyle ou dans un alcène terminal

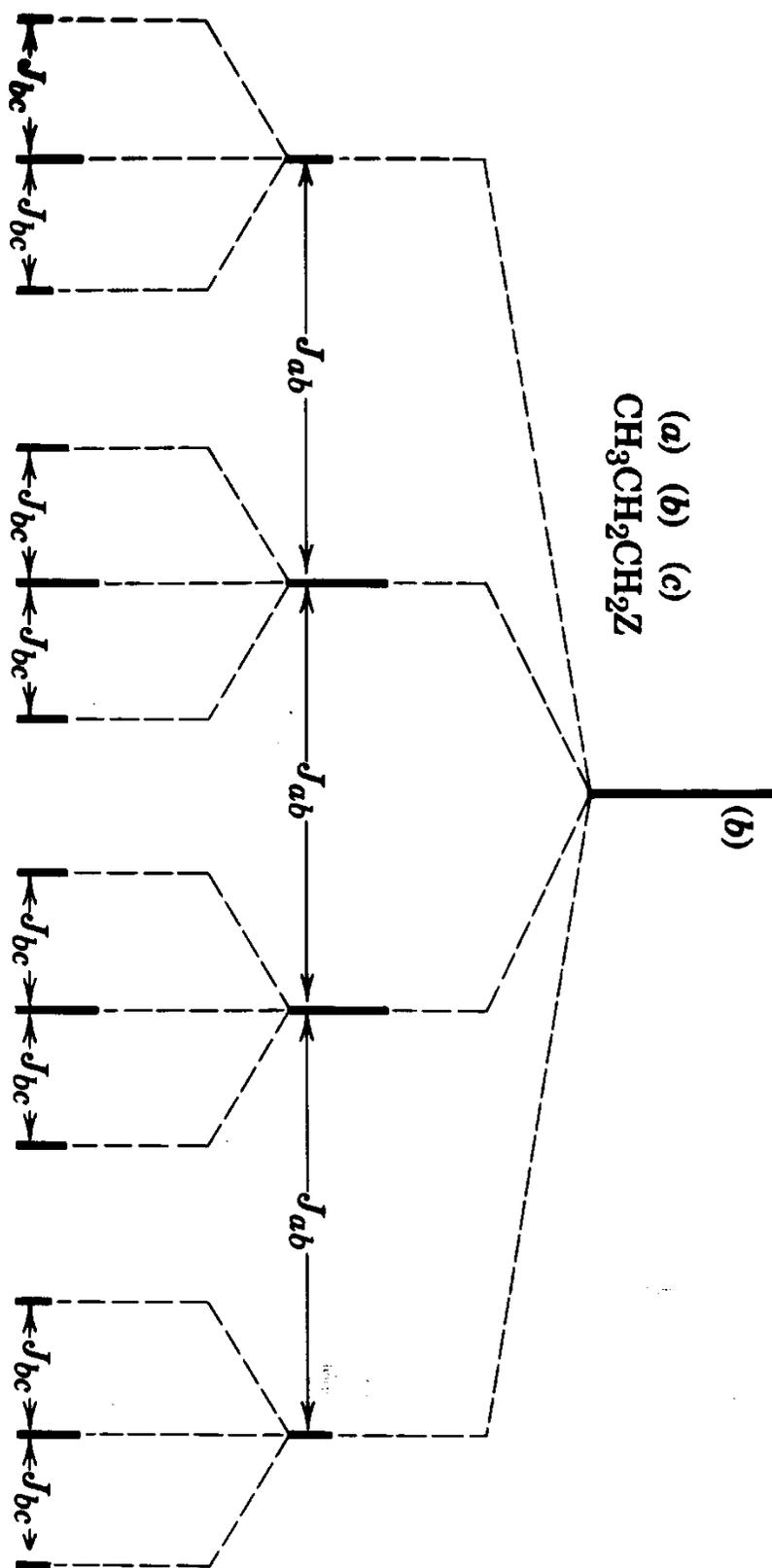


J_{AB} très petit (0–2 Hz)
 J_{AX} (cis) grand (10–13 Hz)
 J_{BX} (trans) très grand (14–18 Hz)



-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

- Le cas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$



- Valeurs typiques de certaines constantes de couplage

Tableau Domaine de valeurs de J selon la structure.

STRUCTURES	DOMAINE DE VALEURS de J (Hz)
	+5 à -30
	0 - 9
	0 - 3
	6 - 12
	11 - 18
	4 - 10
	0.5 - 3.0
	a - e' 2 - 7 a - a' 5 - 14 e - e' 3 - 5
	2 - 4
	1.2 (ortho) 6 - 10
	1.3 (méta) 1 - 4
	1.4 (para) 0 - 2
	1 - 3
	5 - 8

Soyons logiques !

s → 1 δ

t → 1 δ (milieu) + 1 J

m → 2 δ

d → 1 δ (milieu) + 1 J

q → 1 δ (milieu) + 1 J

dd → 1 δ (milieu) + 2 J

Description : δ (200 MHz, CDCl₃) = 10.1-9.2 (s large, 1H), 7.39-7.31 (m, 5H), 4.57 (s, 2H), 3.77 (t, 2H, J=6.3 Hz), 2.67 (t, 2H, J=6.3 Hz).

Quelques spectres RMN ^1H

