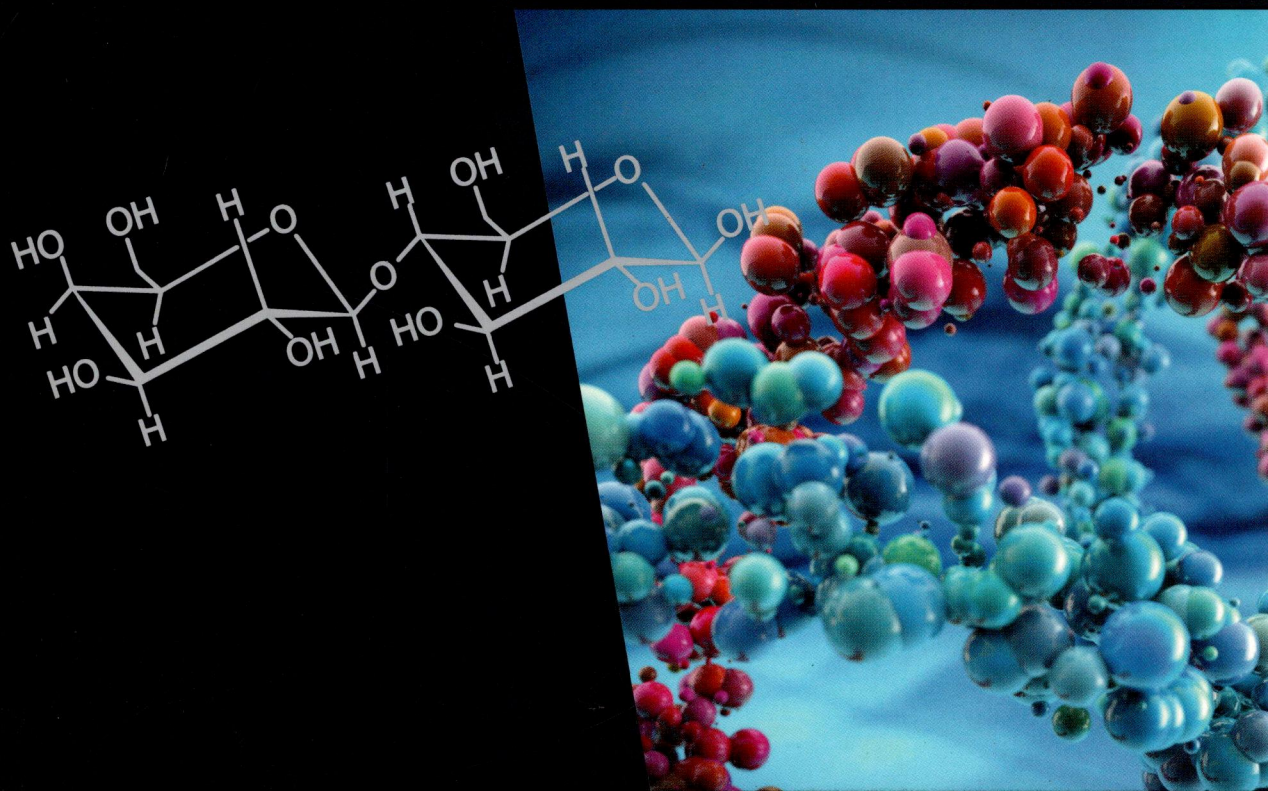


Silverstein | Webster | Kiemle | Bryce

Identification spectrométrique de composés organiques

Traduction de Vincent Lafond

3^e édition



de boeck
supérieur

NOTO
VERSION NUMÉRIQUE

Silverstein | Webster | Kiemle | Bryce

Identification spectrométrique de composés organiques

Une référence internationale

Publié pour la première fois il y a 40 ans, en anglais, et aujourd'hui référence internationale, cet ouvrage est une excellente introduction aux méthodes spectroscopiques : infrarouge, spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire.

L'ouvrage présente une approche unifiée de la détermination de la structure des composés organiques reposant essentiellement sur la spectrométrie de masse (SM), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) multinucléaire et multinoyaux.

Enrichissement de la 3^e édition française

Rédigée dans un style accessible aux étudiants, cette nouvelle édition a été actualisée pour refléter les usages et les méthodes modernes. Elle a également été enrichie d'informations sur les polymères et les groupes fonctionnels phosphorés. Après une étude systématique des différentes spectroscopies, ce livre montre comment les combiner pour déterminer la structure complète d'une molécule. Un chapitre entier est consacré à des exercices. Ce volume est complété par de nombreux tableaux de référence pour chaque technique.

Une méthode fondée sur la pratique et les exercices

L'ouvrage aborde avec méthode les aspects pratiques indispensables au choix de la technique la plus adaptée à la résolution de problèmes concrets :

- ▶ les derniers développements en spectrométrie de masse et l'étude systématique des différentes classes de composés ;
- ▶ les facteurs expérimentaux en spectrométrie infrarouge et l'étude systématique des différentes classes de composés ;
- ▶ la RMN du proton ;
- ▶ la RMN du carbone ;
- ▶ la RMN d'autres noyaux courants ;
- ▶ la RMN de corrélation et ses nombreuses applications à l'étude de composés complexes.

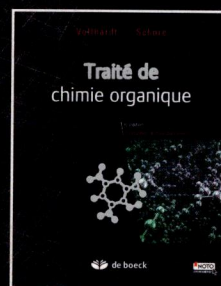
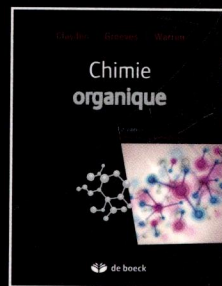
Enfin, il offre aux étudiants un recueil d'exercices corrigés et abondamment discutés, de difficulté croissante.

Traduction de la 8^e édition américaine

Vincent Lafond est Docteur en chimie des matériaux et est traducteur professionnel pour S-Trad.fr

- Ouvrage international de référence
- Nouveaux graphiques
- Nombreux exercices corrigés
- Nombreuses tables de référence pour chaque type de spectrométrie

Chez le même éditeur



 **de boeck**
supérieur

ISBN : 978-2-8073-0293-8



SILV

<http://noto.deboecksuperieur.com> : la version numérique de votre ouvrage

- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online
- Sur PC et tablette
- Personnalisation



SNV-CH 12246

boecksuperieur.com

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 SPECTROMÉTRIE DE MASSE 1

1.1 Introduction 1

1.2 Instrumentation 2

1.3 Techniques d'ionisation 3

1.3.1 Techniques d'ionisation en phase gazeuse 3

1.3.1.1 Ionisation par impact électronique 3

1.3.1.2 Ionisation chimique 3

1.3.2 Techniques d'ionisation par désorption 4

1.3.2.1 Ionisation par désorption de champ 4

1.3.2.2 Ionisation par bombardement d'atomes rapides 4

1.3.2.3 Désorption-ionisation par plasma 5

1.3.2.4 Désorption-ionisation laser 6

1.3.3 Techniques d'ionisation par évaporation 6

1.3.3.1 Spectrométrie de masse thermospray 6

1.3.3.2 Spectrométrie de masse par électrospray 6

1.4 Analyseurs de masse 8

1.4.1 Spectromètres de masse à secteur magnétique 8

1.4.2 Spectromètres de masse quadripolaires 9

1.4.3 Spectromètre de masse à piège ionique 10

1.4.4 Spectromètres de masse à temps de vol 11

1.4.5 Spectromètre de masse à transformée de Fourier 12

1.4.6 Spectrométrie de masse tandem 12

1.5 Interprétation des spectres de masse IE 12

1.5.1 Identification du pic de l'ion moléculaire 13

1.5.2 Détermination d'une formule moléculaire 14

1.5.2.1 Ion moléculaire de masse entière et pics isotopiques 14

1.5.2.2 Ion moléculaire à haute résolution 15

1.5.3 Utilisation de la formule moléculaire. Indice de déficience en hydrogène 15

1.5.4 Fragmentation 16

1.5.5 Réarrangements 18

1.6 Spectres de masse de quelques classes chimiques 18

1.6.1 Hydrocarbures 18

1.6.1.1 Hydrocarbures saturés 18

1.6.1.2 Alcènes (Oléfines) 19

1.6.1.3 Hydrocarbures aromatiques et aralkyles 21

1.6.2 Composés hydroxylés 22

1.6.2.1 Alcools 22

1.6.2.2 Phénols 24

1.6.3 Éthers 24

1.6.3.1 Éthers (et acétals) aliphatiques 24

1.6.3.2 Éthers aromatiques 25

1.6.4 Cétones 25

1.6.4.1 Cétones aliphatiques 25

1.6.4.2 Cétones cycliques 26

1.6.4.3 Cétones aromatiques 26

1.6.5 Aldéhydes 27

1.6.5.1 Aldéhydes aliphatiques 27

1.6.5.2 Aldéhydes aromatiques 27

1.6.6 Acides carboxyliques 27

1.6.6.1 Acides aliphatiques 27

1.6.6.2 Acides aromatiques 28

1.6.7 Esters carboxyliques 29

1.6.7.1 Esters aliphatiques 29

1.6.7.2 Esters benzyliques et phényles 30

1.6.7.3 Esters d'acides aromatiques 30

1.6.8 Lactones 31

1.6.9 Amines 31

1.6.9.1 Amines aliphatiques 31

1.6.9.2 Amines cycliques 32

1.6.9.3 Amines aromatiques (anilines) 32

1.6.10 Amides 32

1.6.10.1 Amides aliphatiques 32

1.6.10.2 Amides aromatiques 32

1.6.11 Nitriles aliphatiques 32

1.6.12 Composés nitrés 33

1.6.12.1 Composés nitrés aliphatiques 33

1.6.12.2 Composés nitrés aromatiques 33

1.6.13 Nitrites aliphatiques 33

1.6.14 Nitrates aliphatiques 33

1.6.15 Composés soufrés 33

1.6.15.1 Mercaptans aliphatiques (thiols) 33

1.6.15.2 Sulfures aliphatiques 34

1.6.15.3 Disulfures aliphatiques 35

1.6.16 Composés halogénés 35

1.6.16.1 Aliphatiques chlorés 36

1.6.16.2 Aliphatiques bromés 36

1.6.16.3 Aliphatiques iodés 36

1.6.16.4 Aliphatiques fluorés 36

1.6.16.5 Benzyles halogénés 37

1.6.16.6 Halogénures aromatiques 37

1.6.17 Composés hétéroaromatiques 37

Références 37

Exercices 37

Annexes 46

A Masses formulaires (M) pour diverses combinaisons de carbone, hydrogène, azote et oxygène 46

B Fragments ioniques courants 67

C Fragments couramment perdus 69

Références **110**

Exercices **110**

Annexes **120**

- A** Domaine de transparence des solvants et huiles pour pâte **120**
- B** Absorption des groupes caractéristiques **121**
- C** Absorptions pour les alcènes **126**
- D** Absorptions pour les composés phosphorés **127**
- E** Absorption pour les hétéroaromatiques **127**

CHAPITRE 3 SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON (RMN¹H) 128

3.1 Introduction **128**

3.2 Théorie **128**

- 3.2.1** Propriétés magnétiques des noyaux **128**
- 3.2.2** Excitation de noyaux de spin $\frac{1}{2}$ **129**
- 3.2.3** Relaxation **130**

3.3 Instrumentation et manipulation de l'échantillon **131**

- 3.3.1** Instrumentation **131**
- 3.3.2** Sensibilité des expériences RMN **133**
- 3.3.3** Choix du solvant et manipulation de l'échantillon **133**

3.4 Déplacement chimique **134**

3.5 Couplage spin-spin, multiplets, et systèmes de spins **140**

- 3.5.1** Multiplets du Premier Ordre Simples et Complexes **140**
- 3.5.2** Systèmes de spins du premier ordre **143**
- 3.5.3** Notation de Pople **144**
- 3.5.4** Autres exemples de systèmes de spins du premier ordre simple **144**
- 3.5.5** Analyse des multiplets du premier ordre **145**

3.6 Protons sur des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre : protons labiles **147**

- 3.6.1** Protons sur un atome d'oxygène **147**
 - 3.6.1.1** Alcools **147**
 - 3.6.1.2** Eau **149**
 - 3.6.1.3** Phénols **149**
 - 3.6.1.4** Énols **150**
 - 3.6.1.5** Acides Carboxyliques **150**
- 3.6.2** Protons sur l'azote **150**
- 3.6.3** Protons sur le soufre **151**
- 3.6.4** Protons sur ou voisins de noyaux chlore, brome ou iode **152**

3.7 Couplage des protons à d'autres noyaux importants (¹⁹F, D (²H), ³¹P, ²⁹Si et ¹³C) **152**

- 3.7.1** Couplage des protons à ¹⁹F **152**
- 3.7.2** Couplage des protons à D (²H) **152**
- 3.7.3** Couplage des protons à ³¹P **153**
- 3.7.4** Couplage des protons à ²⁹Si **153**
- 3.7.5** Couplage des protons à ¹³C **153**

3.8 Équivalence chimique **153**

- 3.8.1** Détermination de l'équivalence chimique par échange via des opérations de symétrie **154**
- 3.8.2** Détermination de l'équivalence chimique par marquage (ou substitution) **154**
- 3.8.3** Équivalence de déplacement chimique par interconversion rapide de structures **155**
 - 3.8.3.1** Interconversion céto-énolique **155**
 - 3.8.3.2** Interconversion autour d'une double liaison partielle (rotation restreinte) **155**
 - 3.8.3.3** Interconversion autour des liaisons simples des cycles **155**
 - 3.8.3.4** Interconversion autour des liaisons simples des chaînes **156**

3.9 Équivalence magnétique **157**

3.10 Systèmes rigides AMX, ABX et ABC avec trois constantes de couplage **158**

3.11 Systèmes faiblement et fortement couplés : couplage virtuel **160**

- 3.11.1** Systèmes faiblement couplés **160**
 - 3.11.1.1** 1-Nitropropane **160**
- 3.11.2** Systèmes fortement couplés **160**
 - 3.11.2.1** Hexan-1-ol **160**
 - 3.11.2.2** Acide 3-méthylglutarique **161**

3.12 Chiralité **162**

3.13 Valeurs des constantes de couplage vicinal et géminale **164**

3.14 Couplage à longue distance **165**

3.15 Découplage sélectif de spin : double résonance **165**

3.16 Effet overhauser nucléaire **166**

3.17 Conclusion **167**

Références **168**

Exercices **168**

Annexes **179**

- A** Diagramme A.1 Déplacements chimiques des protons portés par un atome de carbone adjacent (position α) à un groupe fonctionnel dans des composés aliphatiques (M—Y) **179**
Diagramme A.2 Déplacements chimiques des protons portés par un atome de carbone en position β par rapport à un groupe fonctionnel dans des composés aliphatiques (M—C—Y) **181**
- B** Effet sur le déplacement chimique de deux ou trois groupes fonctionnels directement liés **182**
- C** Déplacements chimiques dans les composés alicycliques et hétérocycliques **184**
- D** Déplacements chimiques dans les systèmes insaturés et aromatiques **185**
Déplacements chimiques des protons sur des cycles aromatiques monosubstitués **187**
- E** Protons susceptibles de former des liaisons hydrogène (protons sur des hétéroatomes) **188**

**CHAPITRE 6 SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE
MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE MULTINOYAUX 305**

- 6.1** Introduction et considérations générales **305**
6.2 Résonance magnétique nucléaire du ^{15}N **307**
6.3 Résonance magnétique nucléaire du ^{19}F **311**
6.4 Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si **316**
6.5 Résonance magnétique nucléaire du ^{31}P **317**
6.6 Conclusions **320**

Références **323**Exercices **323**Annexe **328**

- A** Propriétés des noyaux magnétiquement actifs **328**

CHAPITRE 7 EXERCICES RÉSOLUS 331

7.1 Introduction **331**Exercice 7.1 discussion **335**Exercice 7.2 discussion **339**Exercice 7.3 discussion **343**Exercice 7.4 discussion **350**Exercice 7.5 discussion **356**Exercice 7.6 discussion **362**EXERCICES **363****CHAPITRE 8 CAS RÉELS 370**

8.1 Introduction 370

INDEX 459
