

A - METHODES SPECTROSCOPIQUES ET STRUCTURES MOLECULAIRES

CONTENU

<i>A – Méthodes Spectroscopiques et structures moléculaires :</i>	<i>(p. 3)</i>
- <i>Spectroscopie UV-VISIBLE</i>	<i>(p.9)</i>
- <i>Spectroscopie Infra-Rouge :</i>	<i>(p.28)</i>
- <i>Spectroscopie RMN- ¹H :</i>	<i>(p.48)</i>
- <i>Spectroscopie RMN-¹³C :</i>	<i>(p.72)</i>
- <i>Spectroscopie de masse (I.E) :</i>	<i>(p.78)</i>

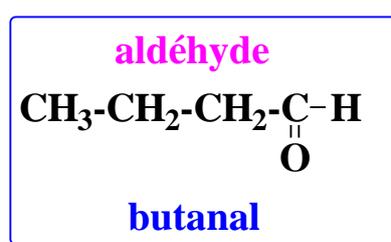
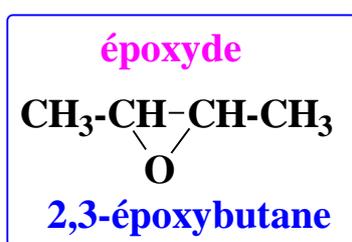
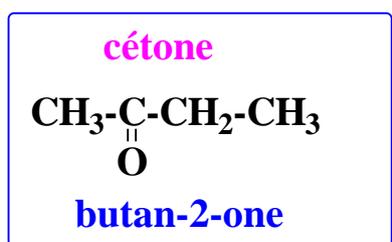
A - METHODES SPECTROSCOPIQUES ET STRUCTURES MOLECULAIRES

1 - Généralités.

La structure et l'identité d'une molécule sont aujourd'hui déterminées par les méthodes spectroscopiques essentiellement :

- la spectroscopie Ultra-Violette / Visible : UV / Vis
- la spectroscopie Infra-Rouge : IR
- la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire : RMN
- la spectrométrie de masse : SM

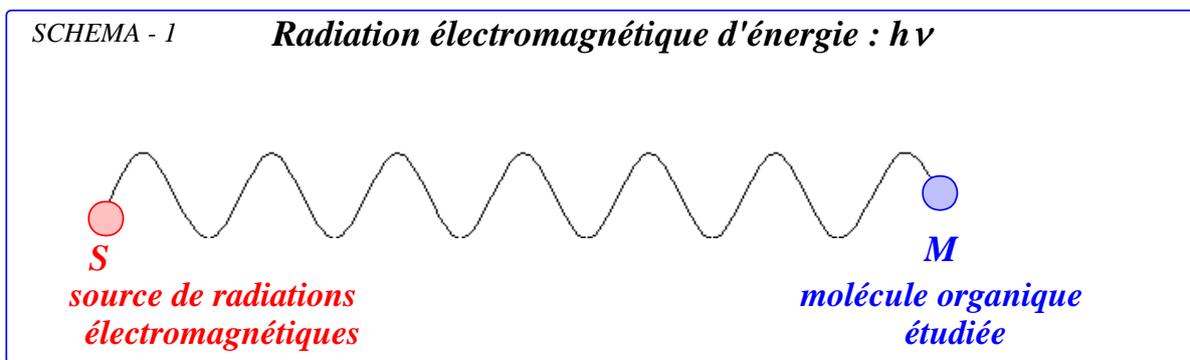
Ces méthodes permettent par exemple de déterminer sans ambiguïté si le composé de formule brute C_4H_8O correspond à la cétone, l'époxyde ou l'aldéhyde suivants :



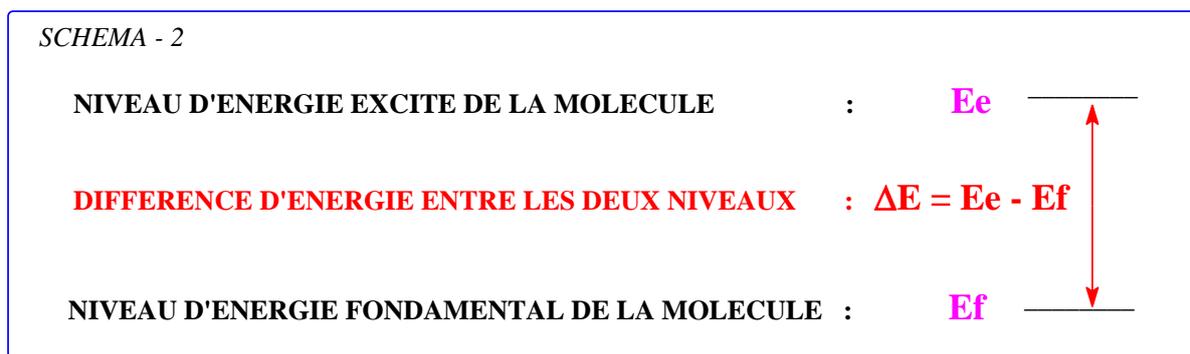
- Notons que ces méthodes spectroscopiques sont pour la plupart des spectroscopies **d'ABSORPTION**

A - Spectroscopie d'absorption : principe.

- Il est basé sur l'irradiation par une radiation électromagnétique de la molécule organique (cf schéma 1) :



- La molécule irradiée absorbe l'énergie ($h\nu$) de la radiation et passe alors d'un état d'énergie fondamental E_f à un état d'énergie excité E_e (schéma 2)



- Cette absorption (et donc cette excitation) n'a lieu que lorsque la différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux d'énergie de la molécule (E_f et E_e) est égale à l'énergie $h\nu$ de la radiation comme le stipule la **relation de BOHR** :

$$\Delta E = h\nu$$

(RELATION DE BOHR)

B - Energie interne d'une molécule et niveaux d'énergie

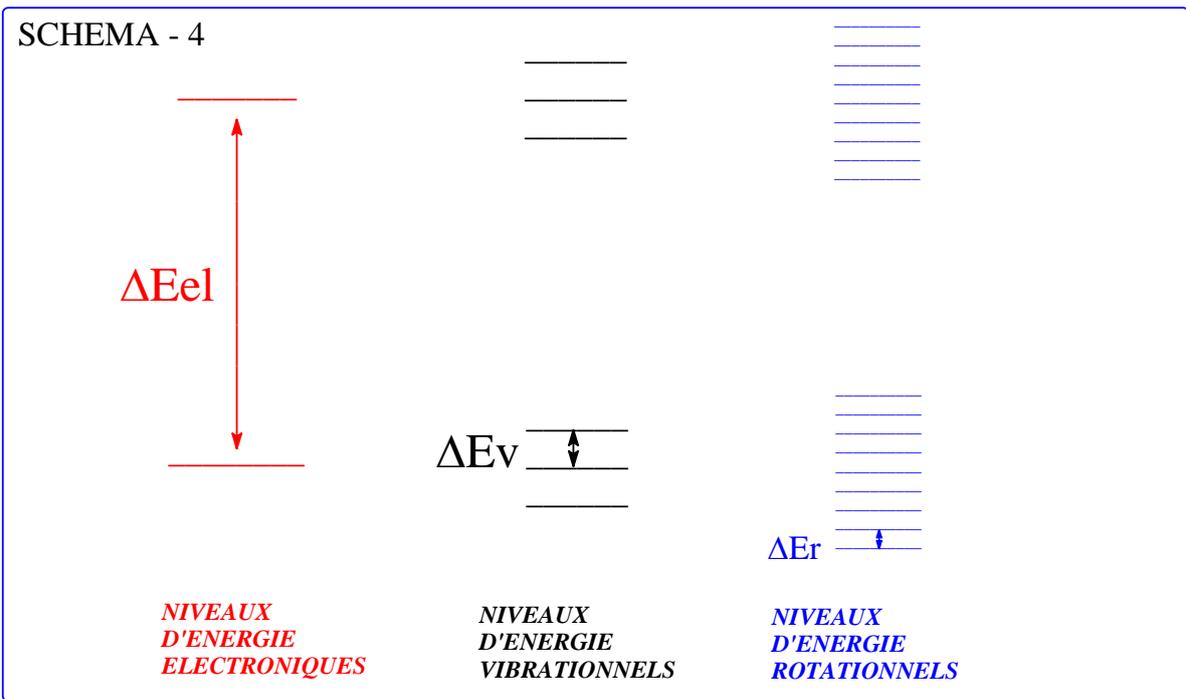
- l'énergie interne (**E_i**) d'une molécule est essentiellement composée de trois termes de valeurs différentes :

ENERGIE INTERNE DE LA MOLECULE = SOMME DE 3 TERMES

$$\mathbf{E_i} = \mathbf{E_{el}} + \mathbf{E_v} + \mathbf{E_r} \quad \text{où : } \begin{cases} \mathbf{E_{el}} = \text{énergie électronique} \\ \mathbf{E_v} = \text{énergie vibrationnelle} \\ \mathbf{E_r} = \text{énergie rotationnelle} \end{cases}$$

avec : $\mathbf{E_{el}} \gg \mathbf{E_v} > \mathbf{E_r}$

- Ces énergies correspondent à des niveaux dont les écarts sont très différents les uns des autres (schéma 4)



- Il en résulte que l'énergie $h\nu$ des radiations nécessaire pour exciter des niveaux rotationnels, vibrationnels ou électroniques (relation de Bohr) de la molécule est très différente.

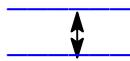
NIVEAUX , ENERGIES et DOMAINES SPECTROSCOPIQUES

- L'excitation ΔE_r des niveaux **rotationnels** de la molécule

nécessite de faibles énergies $h\nu$ de la radiation

situées dans le domaine spectroscopique des

MICRO-ONDES



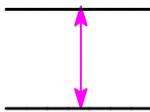
$$\Delta E_r = h\nu \text{ (domaine des micro-ondes)}$$

- L'excitation ΔE_v des niveaux **vibrationnels** de la molécule

nécessite des énergies $h\nu$ de la radiation plus grande

situées dans le domaine spectroscopique de l'

INFRA-ROUGE



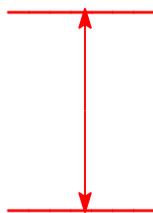
$$\Delta E_v = h\nu \text{ (domaine de l' infra-rouge)}$$

- L'excitation ΔE_{el} des niveaux **électroniques** de la molécule

nécessite des énergies $h\nu$ de la radiation beaucoup plus grandes

situées dans le domaine spectroscopique de l'

ULTRA VIOLET-VISIBLE



$$\Delta E_{el} = h\nu \text{ (domaine de l'ultra violet- visible)}$$

C - Expressions de l'énergie d'une radiation électromagnétique.

- Rappelons la nature ondulatoire des radiations électromagnétiques dont la vitesse de propagation dans le vide est :

$$c = 3.10^{10} \text{ cm/s}$$

- Rappelons également les grandeurs qui caractérisent une radiation électromagnétique :

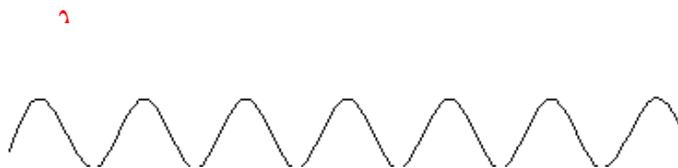
- * sa *fréquence* : ν (s^{-1})
- * sa *longueur d'onde* : λ (*cm* notamment)
- * son *nombre d'onde* : $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).

- Rappelons enfin (schéma 5) que :
 - la longueur d'onde de la radiation est la longueur d'une ondulation
 - la fréquence est le nombre de ces longueurs parcourues par unité de temps.

SCHEMA - 5

Radiation électromagnétique : nature ondulatoire

$\lambda =$ *longueur d'onde* (en cm par exemple)



En fonction de ces grandeurs et de l'unité énergétique utilisées, il existe plusieurs expressions de l'énergie de la radiation :

EXPRESSIONS DE L'ENERGIE D'UNE RADIATION

(1) - Expressions de l'énergie ΔE en Joule (Relation de Bohr).

a - en fonction de la fréquence ν de la radiation :

$$\Delta E = h \times \nu$$

avec : h = constante de PLANCK = $6,62 \cdot 10^{-34}$ (Joule x s)

et : ν (fréquence de la radiation en S^{-1}).

b - en fonction de la longueur d'onde λ de la radiation :

$$\Delta E = h \times \frac{c}{\lambda}$$

avec : h = constante de PLANCK = $6,62 \cdot 10^{-34}$ (Joule x s)

: c = vitesse de la lumière dans le vide = $3 \cdot 10^{10}$ (cm x s⁻¹)

: λ = longueur d'onde de la radiation en cm.

Remarque : d'autres unités, sous multiples du cm, peuvent être utilisées pour λ : le micromètre, le nanomètre, et l'Angström) :

$$\mu m = 10^{-4} cm, nm = 10^{-7} cm \text{ et } \text{Å} = 10^{-8} cm.$$

c - en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$ de la radiation :

$$\Delta E = h \times c \times \tilde{\nu}$$

avec : h = constante de PLANCK = $6,62 \cdot 10^{-34}$ (Joule x s)

: c = vitesse de la lumière dans le vide = $3 \cdot 10^{10}$ (cm x s⁻¹)

: $\tilde{\nu}$ = (nombre d'onde de la radiation = $1/\lambda$ en cm⁻¹).

(2) - Expression de l'énergie ΔE en Kilocalorie / mole.

$$\Delta E_{(Kcal/mol.)} = \frac{\Delta E_{(Joule)} \times 10^{-3} \times N}{4,18}$$

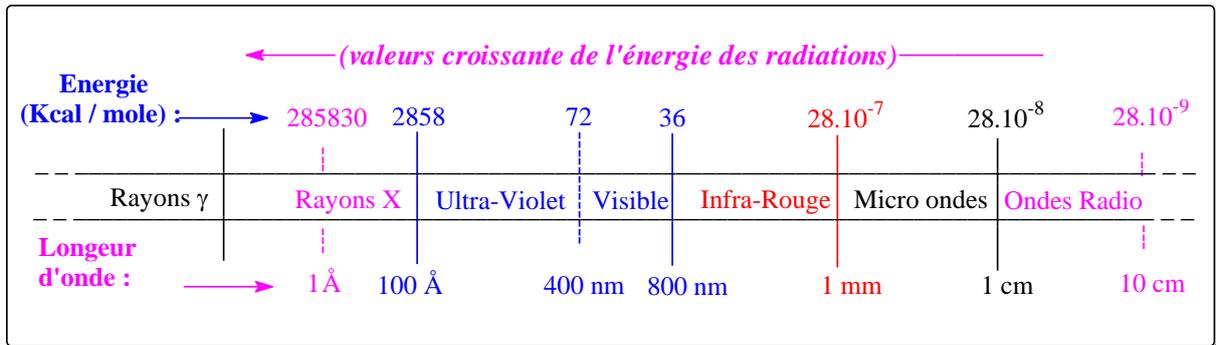
avec : N = Nombre d'AVOGADRO = $6,03 \cdot 10^{23}$
= nombre de molécules dans une mole

sachant : qu'une calorie (cal.) = 10^{-3} Kilocalorie (Kcal.)

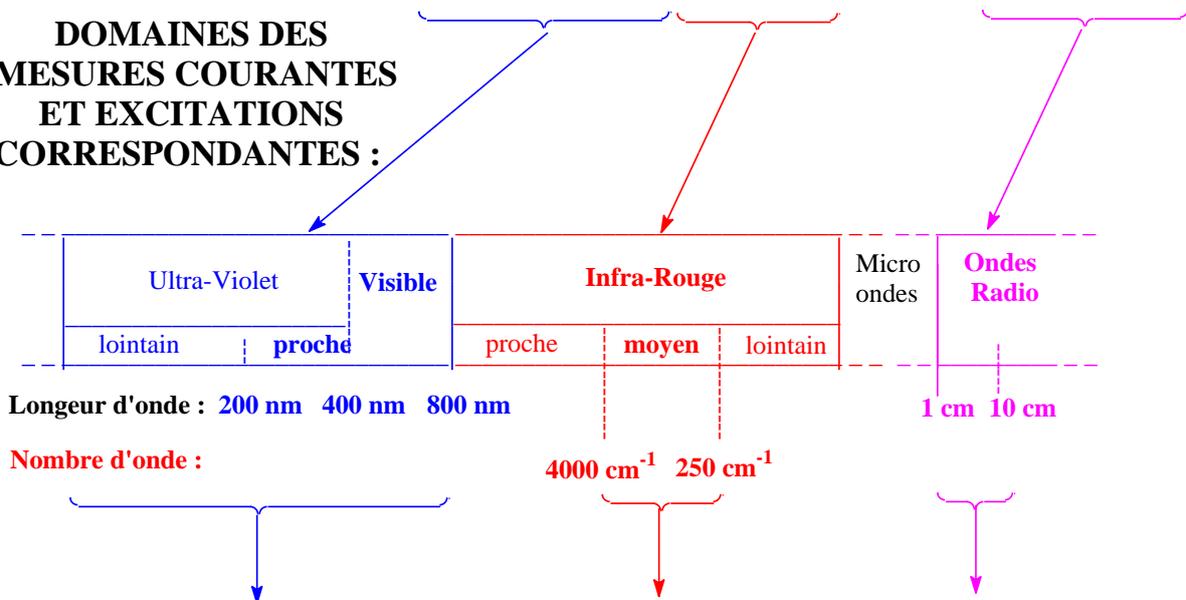
et : qu'une calorie (cal.) = 4,18 Joule (J).

D - Présentation des différents domaines spectroscopiques

- Le domaine continu des fréquences des radiations constitue le **spectre électromagnétique** qui se divise en **domaines caractéristiques d'énergie décroissante** (de gauche à droite) qui correspondent à un type donné de spectroscopie : ... **UV / Visible**, **Infra-Rouge**, **Ondes Radio (RMN)**.



DOMAINES DES MESURES COURANTES ET EXCITATIONS CORRESPONDANTES :



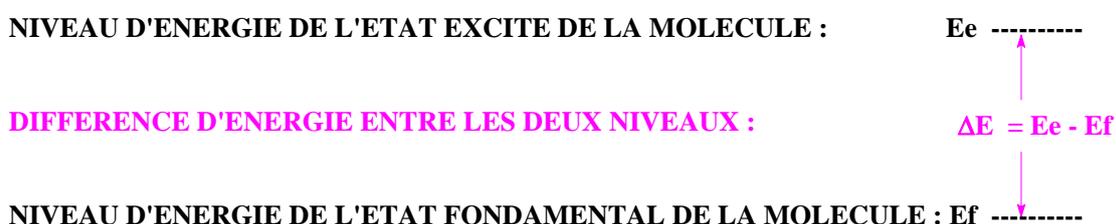
Domaine des excitations électroniques de la molécule	Domaine des excitations vibrationnelles (et rotationnelles de la molécule)	Domaine des excitations des spins nucléaires
concerne les électrons de valence de la molécule	concerne les longueurs et les angles liaisons de la molécule	concerne les noyaux des atomes de la molécule

UV-VISIBLE

2 - Spectroscopie UV-Visible

a - Principe

Ce principe est basé sur l'absorption par la molécule de l'énergie (hc/λ) d'une radiation électromagnétique du **domaine UV-Visible** nécessaire (ΔE) à l'excitation des électrons de valence de la molécule ce qui provoque leur **transiton** d'un niveau électronique fondamental (E_f) à un niveau excité (E_e) conformément à la **relation de Bohr**.

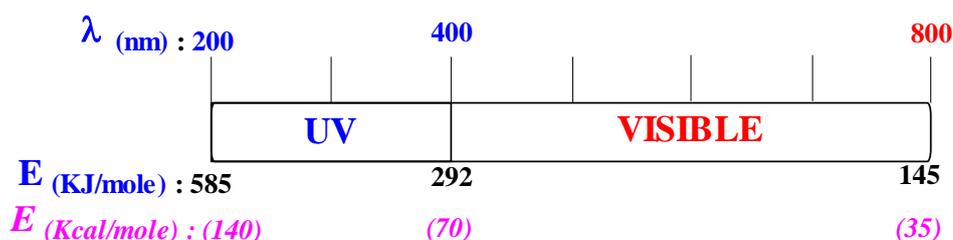


RELATION DE BOHR

$$\Delta E = h \times c / \lambda$$

*avec : h = constante de Planck
 c = vitesse de la lumière dans le vide
 λ_{nm} = longueur d'onde de la radiation*

L'énergie des radiations UV-Visibles qui permettent ces transitions électroniques sont situées entre : **145 et 585 KJ/mole** soit **35 et 140 Kcal/mole**



ii - Allure et caractéristiques du spectre UV-Visible.

La bande d'absorption UV-Visible, liée à une excitation électronique d'une molécule, a l'allure d'une courbe en cloche décrite par la relation :

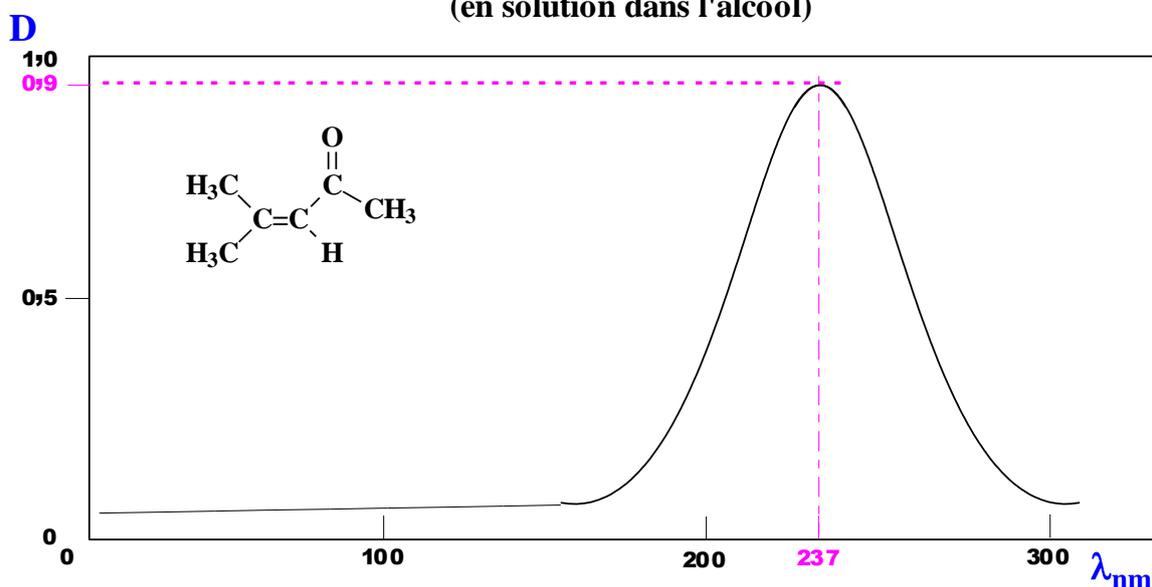
$$D = f(\lambda)$$

où :

D (en ordonnée sur le spectre) est appelée la **Densité optique** ou **Absorbance**

λ (en abscisse sur le spectre) est la **longueur d'onde de la radiation absorbée**

EXEMPLE : SPECTRE UV-VISIBLE DE L'OXYDE DE MESITYLE
(en solution dans l'alcool)



On observe ici une bande d'absorption UV-VISIBLE à :
 $\lambda_{max} = 237 \text{ nm}$ pour une densité optique **$D = 0,9$**

iii - Définition et expression de la densité optique (D).

- *Définition* :

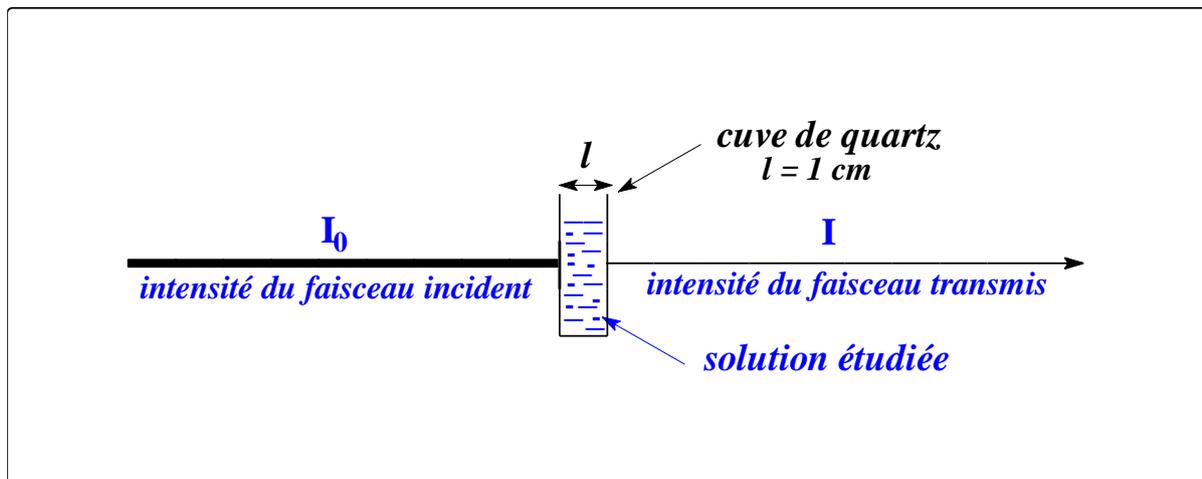
On définit la densité optique ou absorbance (**D**) comme le logarithme décimal du rapport des intensités (I_0/I) des faisceaux UV-VIS incident et transmis respectivement.

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

où :

- I_0 est l'intensité du faisceau incident de la radiation électromagnétique
- I est l'intensité du faisceau transmis de la radiation électromagnétique après que celle-ci ait traversé une épaisseur d'1 cm de la solution étudiée (cf schéma)

$$\text{avec } I_0 > I$$



REMARQUE : on peut également utiliser la transmittance qui correspond à :

Transmittance (T) :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Les lois qui régissent l'absorption d'un faisceau lumineux et qui définissent la densité optique sont les lois de Lambert (corps pur) et de Beer (solution)

* Absorption d'un faisceaux lumineux par un corps pur : **loi de LAMBERT**
définition

L'absorption ou variation d'intensité d'un faisceau lumineux qui traverse un corps pur est proportionnelle à l'épaisseur de substance traversée.

ce qui décrit : (1)

$$D = k \times l$$

- où : - k est le coefficient d'absorption pour un λ_{\max} donné.
- l est l'épaisseur de substance pure traversée par le faisceau.

* Absorption d'un faisceaux lumineux par une solution diluée : **loi de BEER**
définition

Le coefficient d'absorption k d'une substance diluée est proportionnel à la concentration molaire de cette substance.

ce qui décrit : (2)

$$k = \epsilon \times c$$

- où : - k est le coefficient d'absorption pour un λ_{\max} donné.
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- c est la concentration molaire de la substance (mole.l^{-1}).

ce qui conduit pour D en combinant les équations (1) et (2) :

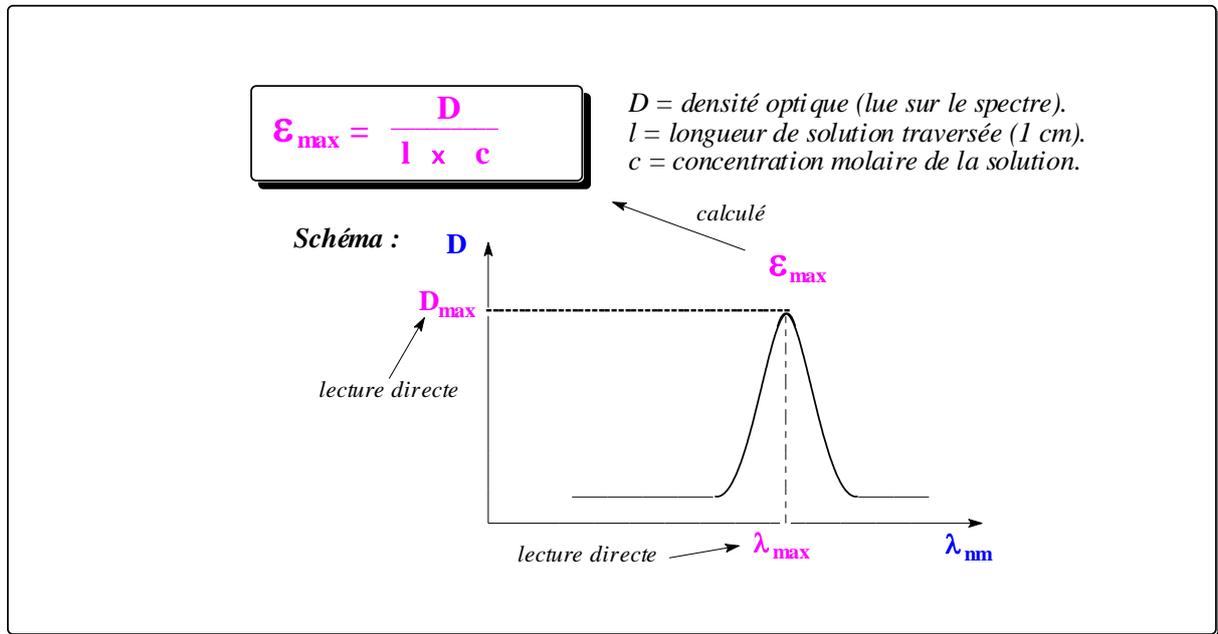
Loi de **Beer-Lambert** : expression de la *densité optique* relative à l'absorption d'un faisceau lumineux par une substance en solution diluée

$$(3) \quad D = \epsilon \times l \times c$$

- où : - D est la densité optique ou absorbance pour une λ donnée.
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- l est l'épaisseur de la solution traversée par le faisceau (1cm).
- c est la concentration molaire de la substance (mole.l^{-1}).

CARACTERISATION D'UNE BANDE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Comme l'illustre le schéma présenté ci-dessous :



Une bande d'absorption UV- Vis. est caractérisée par deux données :

- le λ_{\max} (lu sur l'axe des abscisses) lié à l'énergie de la radiation absorbée ($\Delta E = hc/\lambda$) et qui donne la position du maximum de la bande d'absorption sur le spectre
- et l' ϵ_{\max} (lu sur l'axe des ordonnées) qui est le coefficient d'extinction molaire de la solution et qui est, contrairement à la densité optique D (lue sur le spectre), indépendant de la concentration de la solution

ϵ_{\max} (ou son log) est calculé par la loi de Beer-Lambert :

$$\epsilon_{\max} = \frac{D}{l \times c}$$

*D = densité optique (lue sur le spectre).
l = longueur de solution traversée (1 cm).
c = concentration molaire de la solution.*

iv - Excitations électroniques et orbitales moléculaires.

Comme le rappelle le schéma ci-dessous :

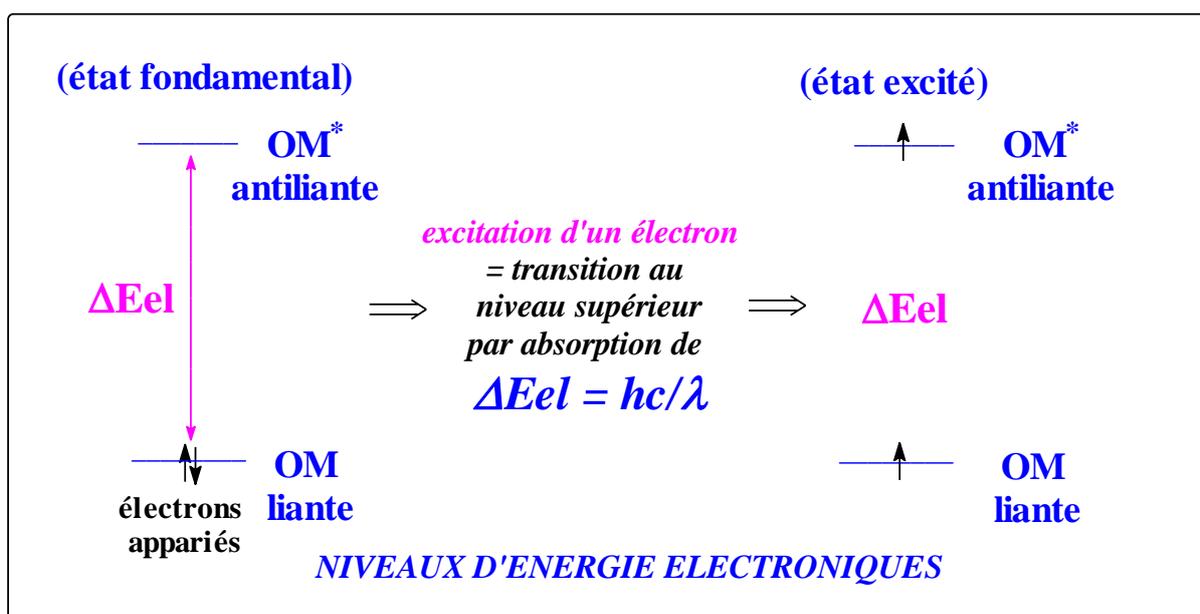
- à l'état fondamental

les électrons d'une molécule se trouvent dans des orbitales moléculaires liantes (σ ou π : électrons de liaisons) ou non liante (n : doublets libres)

- à l'état excité

après absorption UV, conformément à la relation de Bohr : $\Delta E = hc/\lambda$, l'électron excité transite dans des orbitales liantes (σ^* ou π^*) ce qui donne une bande d'absorption (λ_{max}) sur le spectre UV-Visible correspondant

SCHEMA D'EXCITATION ELECTRONIQUE PAR IRRADIATION UV-VISIBLE



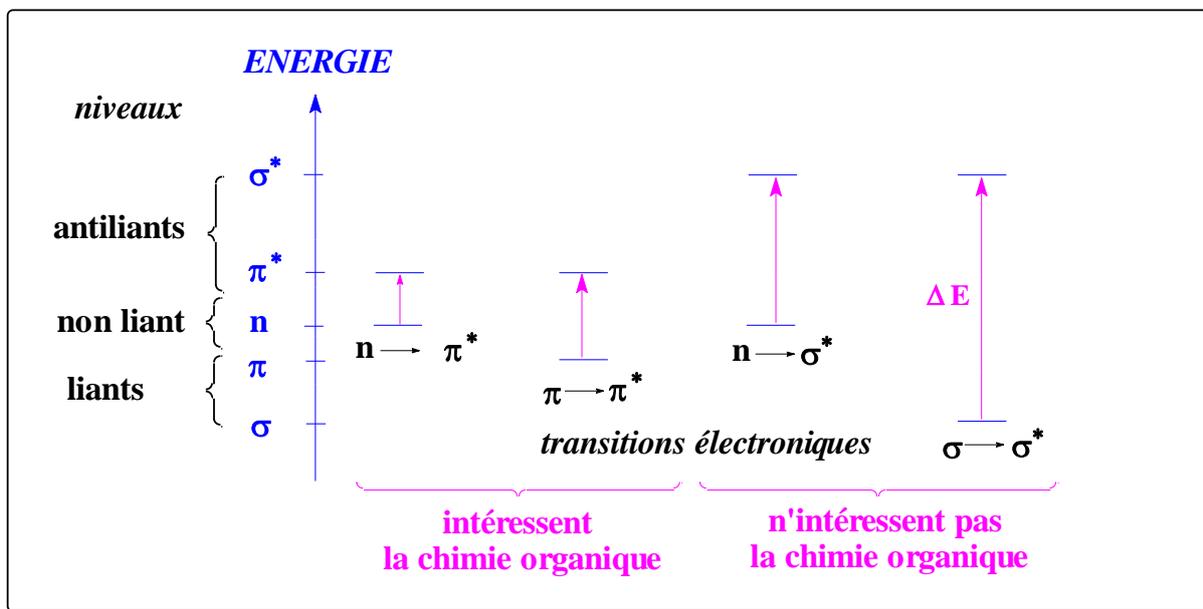
REMARQUE :

La valeur de λ_{max} (= position de la bande sur le spectre) diffère selon la nature des électrons excités (et de leur environnement : cf plus loin)

v - Divers types de transitions électroniques.

- On observe quatre types de transitions électroniques fondamentales

SCHEMA DES DIVERS TYPES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES



- Comme le résume le tableau ci-dessous, ces différentes transitions électroniques nécessitent des énergies (et donc des λ_{\max}) différentes
- Selon leur nature on les rencontre dans des composés saturés, insaturés et / ou fonctionnalisés.

Tableau récapitulatif des divers types de transitions électroniques

transitions électroniques	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
longueur d'onde de la radiation d'excitation	$\lambda < 160 \text{ nm}$	$\lambda = 180 \text{ nm}$	$\lambda = 180-220 \text{ nm}$	$\lambda = 280 \text{ nm}$
exemples de composés	ALCANES $\text{C} \div \text{C}$ $e^- \sigma$	ALCOOLS $\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $e^- n$	ALCENES $\text{C} \div \text{C}$ $e^- \pi$	CETONES $\text{C}=\ddot{\text{O}}$ $e^- n$
énergie décroissante de la radiation UV-Vis.				

b - Applications de la spectroscopie UV-Visible à la détermination des structures moléculaires en chimie organique.

i - définitions de termes spectroscopiques

● **(1) - CHROMOPHORE**

Un **chromophore** est un groupement qui dans une molécule est responsable de l'absorption d'une radiation électromagnétique

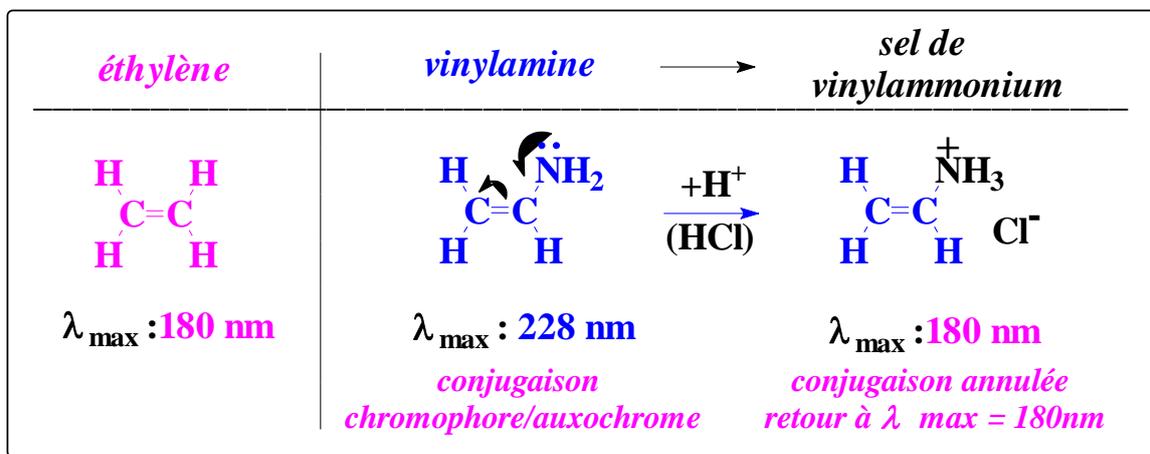
EXEMPLES DE CHROMOPHORES (TABLES)

<i>chromophore</i>	<i>transition</i>	<i>absorption (nm)</i>	<i>exemple</i>	<i>transition</i>	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	Hex-3-ène	$\pi \rightarrow \pi^*$	185	7940
C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	propanone	$\pi \rightarrow \pi^*$	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 280		$n \rightarrow \pi^*$	273	14
NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	nitrométhane	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	10 ⁴
	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 280		$n \rightarrow \pi^*$	278	10

● **(2) - AUXOCHROME**

Un **auxochrome** est un groupement qui par lui même est transparent (ici en UV-Visible) mais qui **modifie l'absorption d'un chromophore**

Illustration : absorption UV-Visible modifiée par un auxochrome : cas de la vinylamine (en solution dans l'heptane).



● (3) - Effets bathochrome, hypsochrome; hyperchrome, hypochrome.

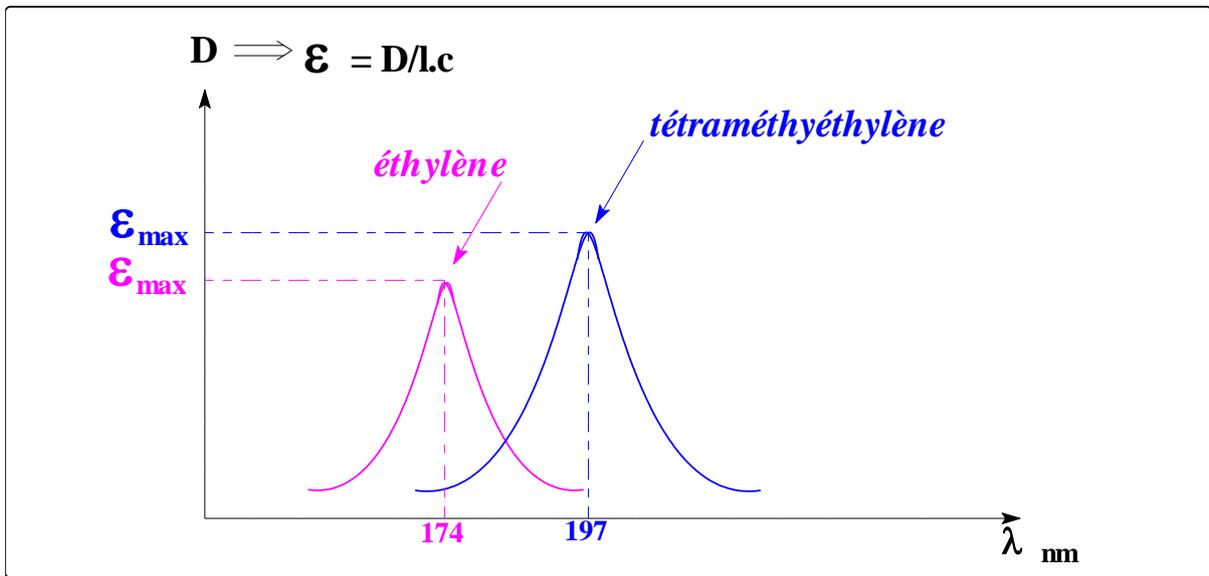
L'effet bathochrome est un déplacement du maximum d'absorption (λ_{\max}) vers les plus grandes valeurs (déplacement vers le rouge).

L'effet hypsochrome est un déplacement du maximum d'absorption (λ_{\max}) vers les plus petites valeurs (déplacement vers le violet).

L'effet hyperchrome est 1 augmentation du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{\max}).

L'effet hypochrome est une diminution du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{\max}).

Exemples : transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore $C=C$ dans l'éthylène et le tétraméthyléthylène (= influence de l'environnement du chromophore).



Récapitulatif :

<i>éthylène</i>		<i>tétraméthyléthylène</i>
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array}$
$\lambda_{\max} : 174$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{—} \text{ effet bathochrome \text{---} } \longrightarrow \\ \longleftarrow \text{ effet hypsochrome \text{---} } \end{array} \right.$	197
$\epsilon_{\max} : 5500$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{—} \text{ effet hyperchrome \text{---} } \longrightarrow \\ \longleftarrow \text{ effet hypochrome \text{---} } \end{array} \right.$	10 500

ii - Application : étude UV-Visible des diènes conjugués

En chimie organique la spectroscopie UV-Visible est essentiellement utilisée pour caractériser les systèmes moléculaires conjugués

● REGLES DE WOODWARD-FIESER : CAS DES DIENES CONJUGUES

valeur de base pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un diène conjugué

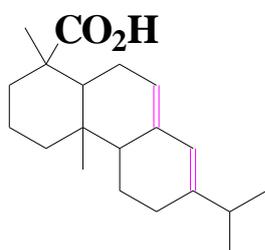
STRUCTURE MERE DU DIENE	VALEUR DE BASE (pour le calcul de λ_{nm})
Aliphatique \Rightarrow	} 217 nm
Hétéroannulaire \Rightarrow	
Homoannulaire (homocyclique) \Rightarrow	253 nm

incréments pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un diène conjugué

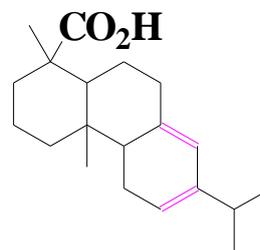
ENVIRONNEMENT STRUCTURAL DU DIENE	VALEURS ADDITIONNELLES (pour le calcul de λ_{nm})
substituant R (exemple) \Rightarrow	{ R = Acétyle : + 0 nm R = Alkyle : + 5 nm R = O-alkyle : + 6 nm R = S-alkyle : + 30 nm R = N-alkyle : + 60 nm
double liaison exocyclique \Rightarrow	(C=C)/A : + 5 nm
Extension de la conjugaison (par C=C supplément) \Rightarrow	C=C suppl. : + 30 nm

Application : On utilise la spectroscopie UV-Visible pour déterminer la structure d'un diène conjugué qui donne une bande d'absorption à $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ et dont la synthèse a pu conduire à l'un ou l'autre des régioisomères (I) (acide abiétique) ou (II) (acide lévopimarique).

**STRUCTURE DU
REGIOISOMERE (I)
(acide abiétique)**



**STRUCTURE DU
REGIOISOMERE (II)
(acide lévopimarique)**



● Calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (règles de Woodward-Fieser)

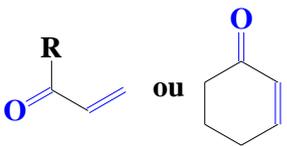
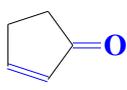
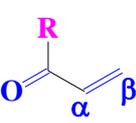
	Structure (I) (hétéroannulaire)	Structure (II) (homoannulaire)
valeur de base :	217 nm	253 nm
incréments :	+ (4 x 5 nm)	+ (4 x 5 nm)
	+ 5 (C=C exocycl)	+ 5 (C=C exocycl)
Total :	242 nm	278 nm

Conclusion : Il apparaît clairement que la valeur de $\lambda_{\max} \text{ (calculé)} = 278 \text{ nm}$ correspond à 2 nm près à celle trouvée expérimentalement pour le diène synthétisé ($\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$) qui est donc l'acide lévopimarique (structure II).

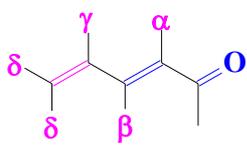
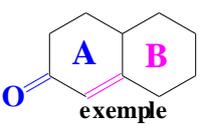
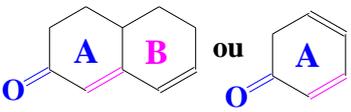
iii - Application : étude UV-Visible des énones conjuguées.

REGLES DE WOODWARD-FIESER : CAS DES ENONES CONJUGUEES

VALEURS DE BASE pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'une énone conjuguée

STRUCTURE MERE DE L'ENONE CONJUGUEE	VALEUR DE BASE (pour le calcul de λ_{\max})
<p>Enone Acyclique ou cyclique en C₆</p> 	215 nm
<p>Enone cyclique en C₅</p> 	202 nm
<p>Aldéhyde (ou acide/ester) α, β-éthylénique</p> 	<p>R = H ou (R = OH/OR) } \Rightarrow { 207 nm (193 nm)</p>

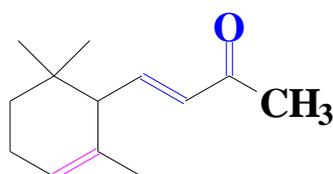
REGLES DE WOODWARD - FIESER : **VALEURS ADDITIONNELLES**
pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'une énone conjuguée

ENVIRONNEMENT STRUCTURAL DE L'ENONE					VALEURS ADDITIONNELLES (pour le calcul de λ_{\max})
<i>substituant</i>	α	β	γ	δ	
Alkyle ou reste de cycle	10 nm	12 nm	18 nm	18 nm	
O-COCH ₃ O-COC ₆ H ₅	6 nm	6 nm	6 nm	6 nm	
O-Alkyle	35 nm	30 nm	17 nm	31 nm	
O-H	35 nm	30 nm	----	50 nm	
Br	25 nm	30 nm	----	----	
double liaison C=C exocyclique					(C=C)/B : + 5 nm
Extension de la conjugaison (par C=C supplément)					(1) : + 30 nm (2) : + 68 nm
	(1) extérieure/A (2) intérieure/A				

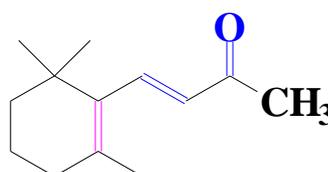
iii - Application : étude UV-Visible des énones conjugués

Application : Un chimiste a séparé dans deux flacons (1) et (2) les deux isomères α et β de l'ionone et a enregistré leur spectre UV-Visible. L'isomère du flacon (1) présente une bande d'absorption à $\lambda_{\max(1)} = 228 \text{ nm}$ et celui du flacon (2) une bande à $\lambda_{\max(2)} = 296 \text{ nm}$.

Il lui faut déterminer quel isomère α ou β est contenu dans chacun des flacons (1) et (2).



α -ionone



β -ionone

Calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (règles de Woodward-Fieser)

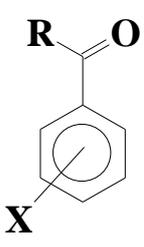
	α -ionone	β -ionone
valeur de base : (énone acyclique)	215 nm	215 nm
incréments : + 12 nm (alkyle β)		+ (3 x 18 nm) : 54 nm (3 alkyles β/γ)
		+ 30 (extension conjug.)
Total :	227 nm	299 nm

Conclusion : Il apparaît que la valeur de $\lambda_{\max(1)} = 228 \text{ nm}$ (produit du flacon 1) correspond à celle calculée pour l' α -ionone ($\lambda_{\max(\text{calculé})} = 227 \text{ nm}$) et que celle observée à $\lambda_{\max(2)} = 296 \text{ nm}$ (produit du flacon 2) correspond à la β -ionone ($\lambda_{\max(\text{calculé})} = 299 \text{ nm}$).

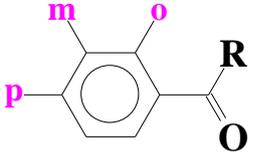
iv - Application : étude UV-Visible des cétones, aldéhydes, acides et esters aromatiques.

● REGLES DE SCOTT : COMPOSES AROMATIQUES

Valeurs de base pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de cétones, aldéhydes, acides et esters aromatiques.

<i>STRUCTURE MERE</i> <i>du dérivé carbonylé aromatique</i>	<i>VALEUR DE BASE</i> <i>(pour le calcul de λ_{nm})</i>
	Aldéhyde : R = H \implies 250 nm
	Cétone : R = Alkyle \implies 246 nm
	Acide /Ester : R = OH/OR \implies 230 nm

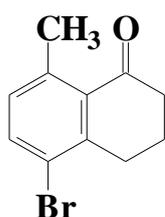
Incréments pour le calcul du λ_{\max} de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de cétones, aldéhydes, acides et esters aromatiques.

<i>ENVIRONNEMENT</i> <i>STRUCTURAL</i> <i>DU CHROMOPHORE</i>				<i>VALEURS</i> <i>ADDITIONNELLES</i> <i>(pour le calcul de λ_{nm})</i>
<i>substituant</i>	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	
<i>Alkyle ou</i> <i>reste de cycle</i>	3 nm	3 nm	10 nm	
O-H/O-Alkyle	7 nm	7 nm	25 nm	
O ⁻	11 nm	20 nm	78 nm	
Cl	0 nm	0 nm	10 nm	
Br	2 nm	2 nm	15 nm	
NH ₂	15 nm	15 nm	58 nm	
NHCOCH ₃	20 nm	20 nm	45 nm	
NR ₂ (R : Alkyle)	20 nm	20 nm	85 nm	

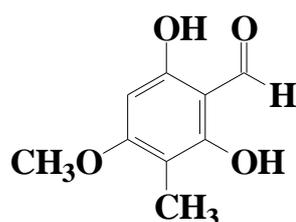
Application

Un chimiste cherche à attribuer à chacune des deux structures (I) et (II) reportées ci-après le spectre UV-Visible (a) et (b) qui lui correspond. Ceci sachant que ces spectres donnent respectivement des bandes d'absorption à $\lambda_{\max(a)} = 255 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max(b)} = 295 \text{ nm}$

Structure (I)



Structure (II)



La solution est obtenue en comparant les valeurs expérimentales $\lambda_{\max(a)} = 255 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max(b)} = 295 \text{ nm}$ des spectres a et b enregistrés à celles calculées à partir des règles de Scott pour les pour les structures (I) et (II) (cf schéma).

Calcul du λ_{\max} de la bande UV-Vis. des composés (I) et (II) (règle de Scott)

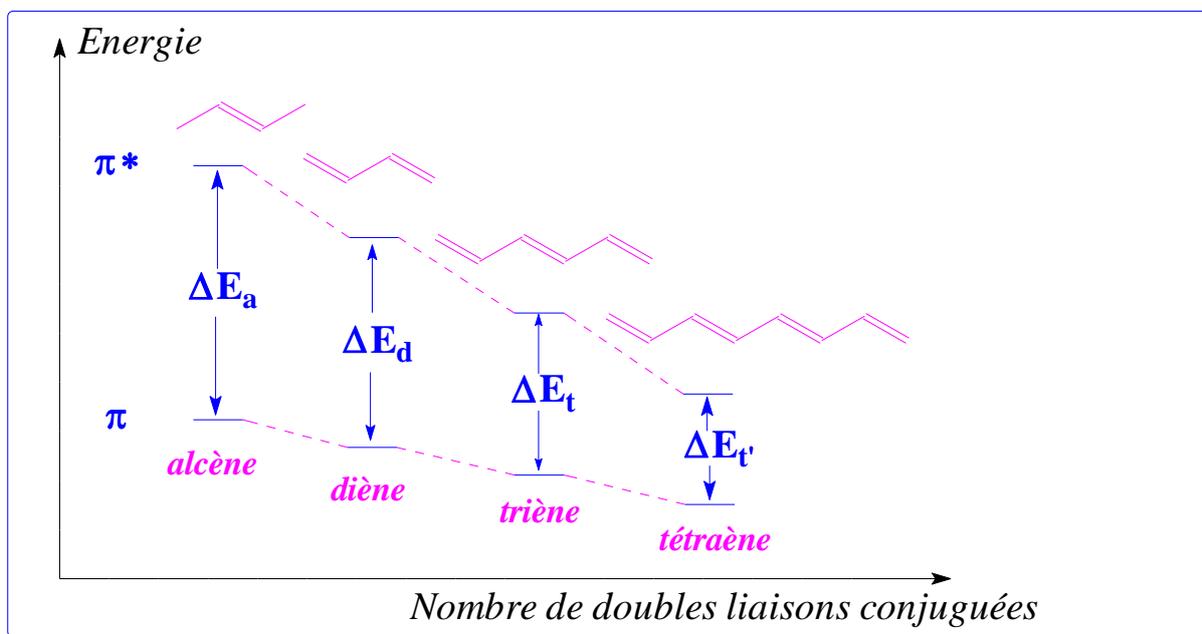
	Structure (I) (cétone)	Structure (II) (aldéhyde)
valeur de base :	246 nm	250 nm
incréments :	+ (2 x 3 nm) (2alkyles/o) + 2 nm (Br/m)	+ 3 nm (1alkyle/m) + (2 x 7 nm) (2OH/o) + 25 (1OCH ₃ /p)
Total :	254 nm	292 nm

Conclusion : le résultat des calculs montrent que :

- la structure (I) de $\lambda_{\max(\text{calculé})} = 254 \text{ nm}$ correspond au spectre a de $\lambda_{\max(a)} = 255 \text{ nm}$
- la structure (II) de $\lambda_{\max(\text{calculé})} = 292 \text{ nm}$ correspond au spectre b de $\lambda_{\max(b)} = 295 \text{ nm}$.

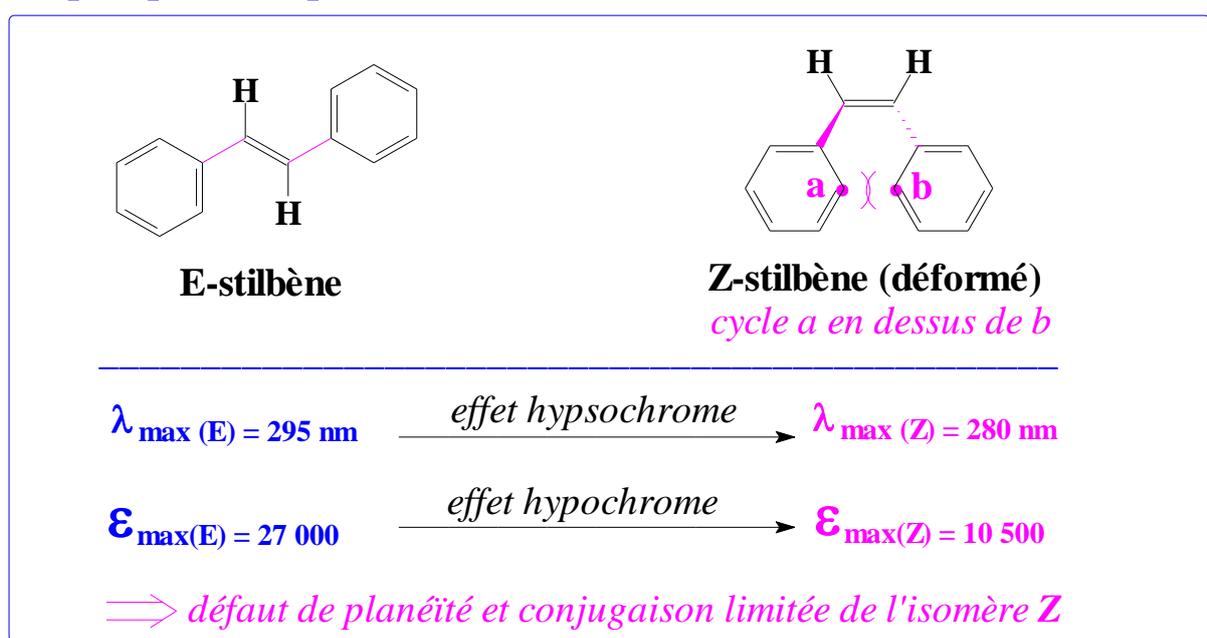
v - Application de l'UV-Visible à l'étude des effets stériques.

- L'augmentation de la conjugaison d'un polyène stabilise davantage l'état fondamental que l'état excité ce qui se traduit par un effet bathochrome de l'absorption UV-Visible correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du polyène. Un effet hyperchrome est également observé (augmentation de ϵ_{\max}).



- Lorsqu'à l'inverse la conjugaison diminue, des effets hypsochrome et hypochrome (diminution de λ_{\max} et ϵ_{\max} respectivement) sont observés.

Application : Mise en évidence d'effets stériques d'un système conjugué par spectroscopie UV-Visible. Cas des isomères E et Z du stilbène



vi - Spectres UV-Visible du benzène et des dérivés aromatiques.

Pour le benzène en solution dans l'hexane on note 3 bandes d'absorption.

λ_{\max} =	184 nm	203 nm	255 nm
ϵ_{\max} =	60 000	7 400	200

Ce sont des bandes dites *d'excitations locales*. Celle située à 255 nm et de faible ϵ_{\max} est appelée : *bande B* ou *benzénoïde*.

La conjugaison du noyau benzénique avec des groupes fonctionnels induit pour ces bandes d'excitation locale (dont la bande B) :

- un effet bathochrome (augmentation de λ_{\max}).
- un effet hyperchrome (augmentation de ϵ_{\max}).

EXEMPLE (1) : conjugaison $p \rightarrow \pi$ dans l'aniline entre le doublet libre du groupe amino (NH_2) et le système π aromatique

sous irradiation ($h\nu$) UV-Visible



RESULTATS : nouvelle bande (TE) et bande B déplacée.

⇒ UV-Vis de Ph-NH₂ (aniline) :

(1) - une nouvelle bande = TE à λ_{\max} : 230 nm

ϵ_{\max} : 8600

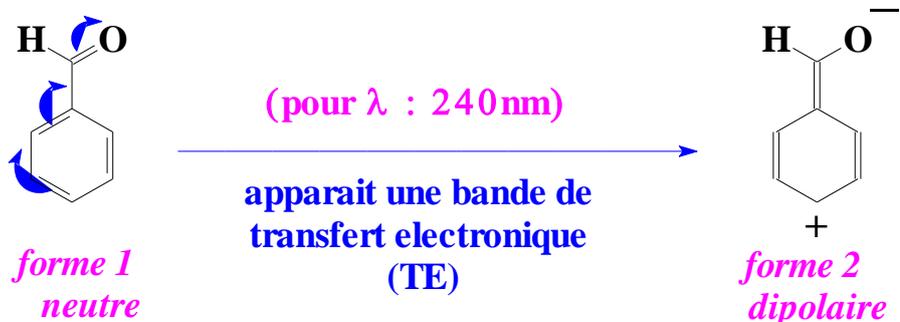
(2) - la bande B (effet bathochrome) à λ_{\max} : 280 nm

(effet hyperchrome) à ϵ_{\max} : 1400

(Rappel : bande B du benzène est à λ_{\max} : 255 nm et ϵ_{\max} : 200)

EXEMPLE (2) : conjugaison $\pi \rightarrow \pi$ du benzaldéhyde entre le doublet libre du groupe formyle (CHO) et le système π aromatique

sous irradiation ($h\nu$) UV-Visible



RESULTATS : nouvelle bande (TE) et bande B déplacée.

\Rightarrow UV-Vis de Ph-CHO (benzaldéhyde) :

(1) - une nouvelle bande = TE à λ_{\max} : 240 nm
 ϵ_{\max} : 15000

(2) - la bande B (effet bathochrome) à λ_{\max} : 280 nm
(effet hyperchrome) à ϵ_{\max} : 1500

(Rappel : bande B du benzène à λ_{\max} : 255 nm et ϵ_{\max} : 200)

(3) - la bande due à C=O = transition $\pi-\pi^*$:
(effet bathochrome) à λ_{\max} : 320 nm
(effet hyperchrome) à ϵ_{\max} : 20

(Rappel : bande d'1 C=O isolé à λ_{\max} : 280 nm et ϵ_{\max} : 10-15)

VII) Analyse quantitative

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative. On applique la loi de **Beer Lambert** : $A = \epsilon.C.l$

On considère une cuve de longueur l , traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration C . S'il y a absorption, le rayon sortira avec une intensité I ($I < I_0$).

La loi de Beer Lambert établit un lien de proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration C :

ϵ : coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$)

L'absorbance A est aussi appelée densité optique ($D.o$)

Additivité de l'absorbance :

1- A une longueur d'onde λ , l'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes est la somme des absorbances des espèces.

2-) Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage :

A partir de la loi de Beer Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance.

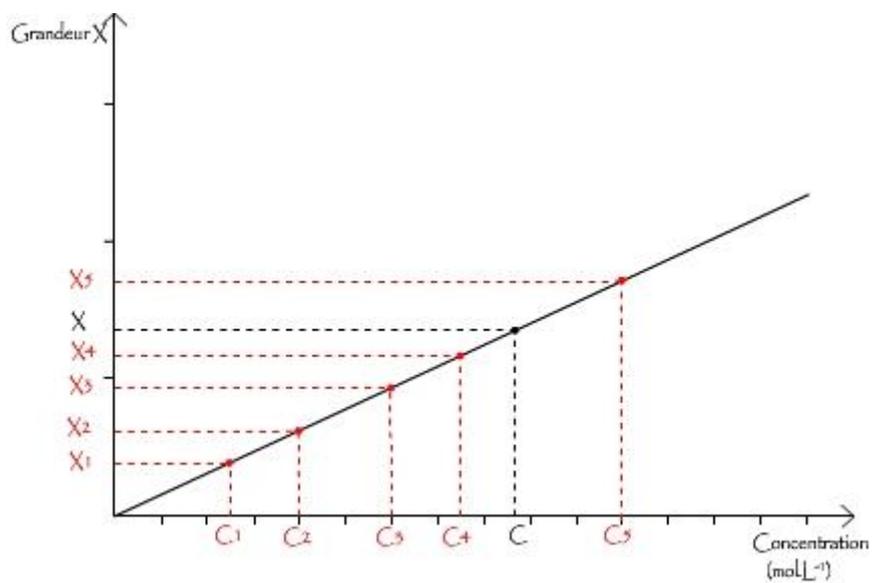
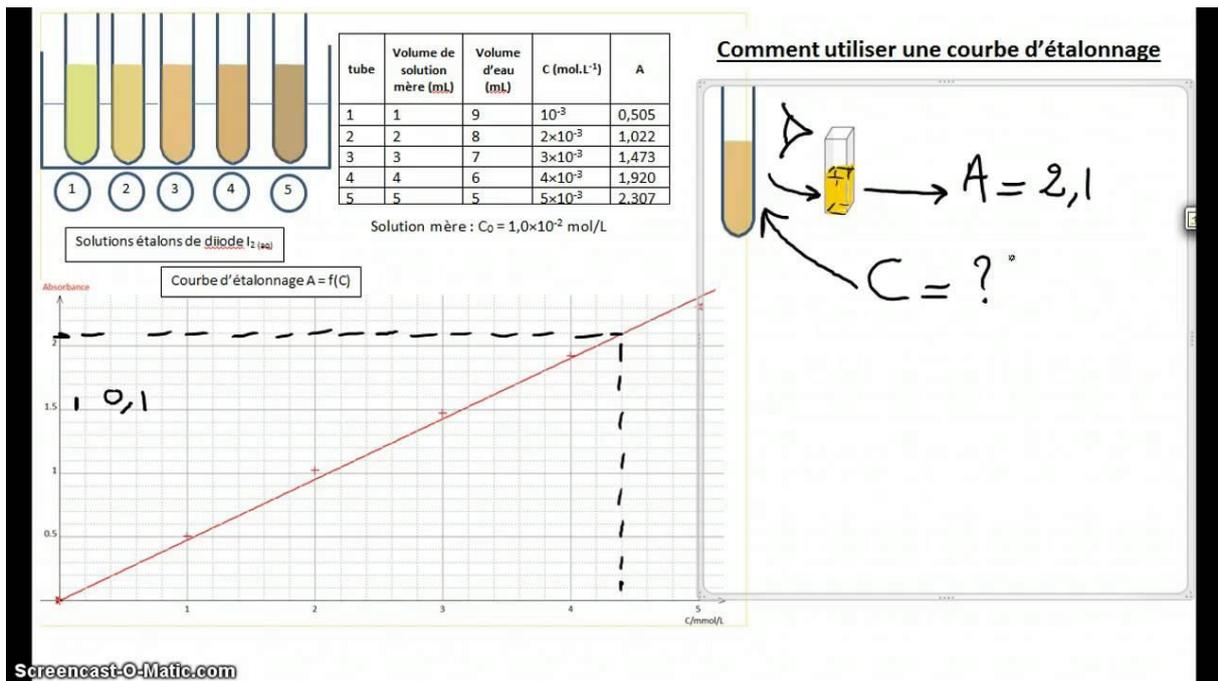
Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

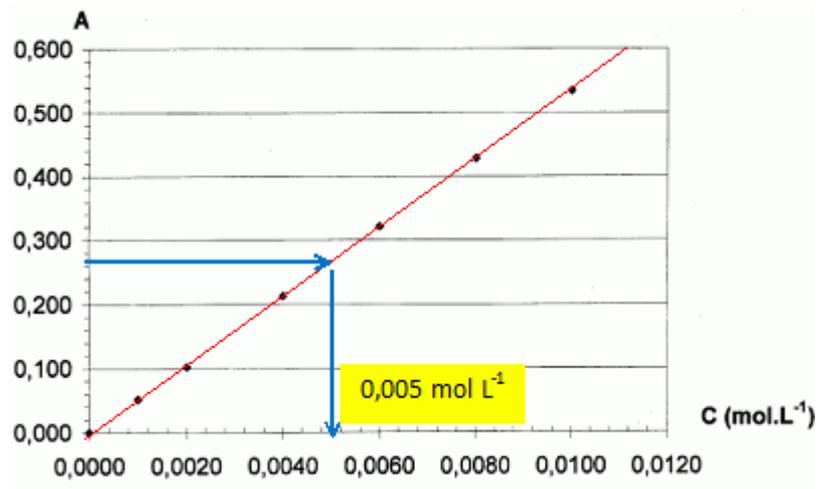
- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_{max} .

Méthodes Spectroscopiques d'Analyse Spectrométrie d'absorption UV-Visible

- On prépare une série de solution à différentes concentrations C_i , et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λ_{max} .

- On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(C_i)$.
- On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{max} . A partir de la courbe on peut lire la concentration C de notre solution d'absorbance A .





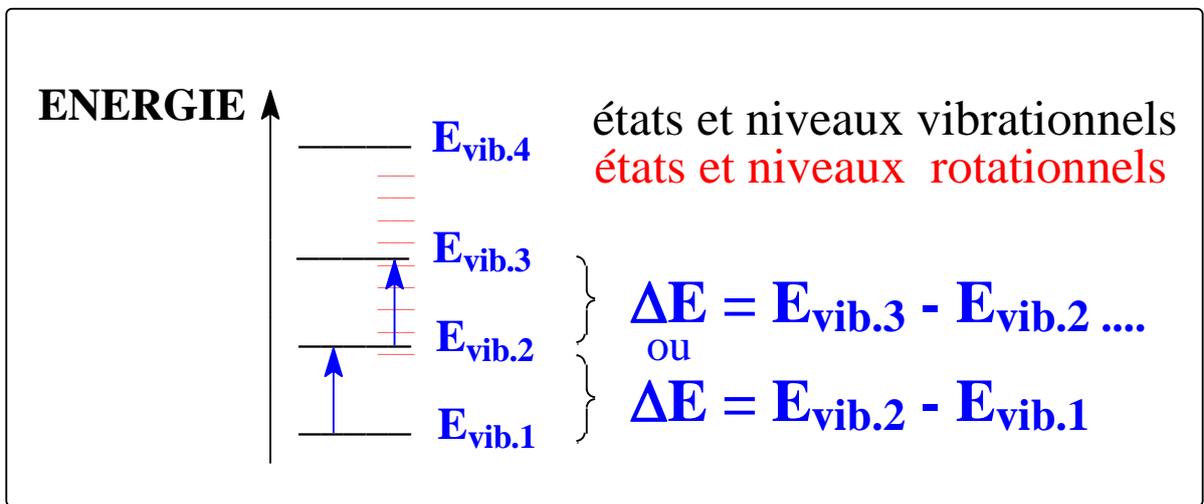
2 - Spectroscopie Infra-Rouge : IR .

A - Principe.

- - Il est basé sur l'absorption par la molécule de l'énergie d'une radiation électromagnétique située dans l'Infra-Rouge.

i - Niveaux énergétiques vibrationnels (et rotationnels).

- - Dans une molécule les atomes sont animés de **mouvements de vibration** les uns par rapport aux autres.
- - Il en résulte un **changement constant** des **longueurs de liaison** et des **angles de liaison**.
- - La fréquence de ces vibrations ne varie pas de façon continue. Ces mouvements sont quantifiés.
- - A chaque fréquence ou état de vibration correspond un niveau d'énergie vibrationnel et une différence d'énergie vibrationnelle ΔE_{vib} (cf schéma) :

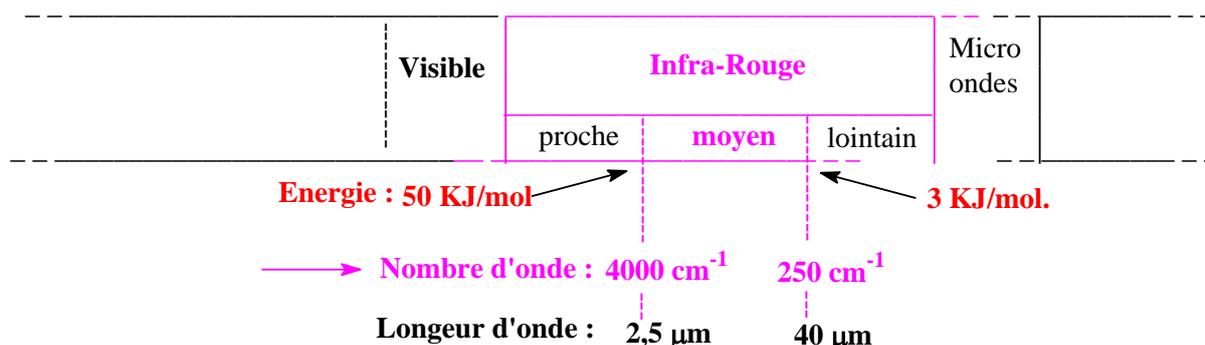


REMARQUE :

Pour passer d'un état vibrationnel (1) à un niveau vibrationnel supérieur (2), la molécule absorbe l'énergie correspondante d'une radiation électromagnétique située dans l'Infra-Rouge moyen.

- - L'énergie de ces radiations est comprise entre : **3 et 50 KJ** (soit **1 et 12 Kcal / mole**) (cf schéma) :

Domaine des excitations vibrationnelles (et rotationnelles de la molécule).
Concerne les longueurs et les angles de liaisons de la molécule



REMARQUE :

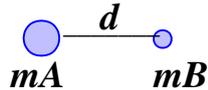
- - En spectroscopie IR pour caractériser une radiation, on utilise le nombre d'onde (en cm⁻¹) plutôt que l'énergie.

A NOTER QUE :

- - Les spectres de routine sont enregistrés entre 4000 et 250 cm⁻¹ et très souvent entre 4000 et 600 cm⁻¹.

ii - Fréquence de vibration (nombre d'onde) et constante de force loi de Hooke.

- La fréquence de vibration de deux atomes dans une liaison est donnée de façon approchée par la loi de Hooke comme l'illustre l'exemple d'une molécule diatomique A-B :

MOLECULE DIATOMIQUE A---B : 

m_A = masse de l'atome A
 m_B = masse de l'atome B
 d = distance séparent A et B = longueur de la liaison A-B

LOI DE HOOKE :

nombre d'onde $\tilde{\nu}$ = $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ou fréquence ν = $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

avec : $\tilde{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1})
 lié à la fréquence ν de vibration de valence de la molécule A-B : $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$
 c = vitesse (célérité) de la lumière dans le vide :
 (3.10^{10} cm/s)

$$\mu = \frac{m_A + m_B}{m_A \times m_B} = \text{masse réduite du système A-B}$$

k = constante de force (dynes / cm) : assimilable à la force de rappel du ressort (liaison) qui lierait A-B.

- On observe que la fréquence de vibration de valence de A-B est proportionnelle à la racine carrée de k la constante de force de A-B

pour une simple liaison C-C : $k = 5.10^5 \text{ dynes / cm}$
 pour une double liaison C=C : $k = 10.10^5 \text{ dynes / cm}$
 pour une triple liaison C≡C : $k = 15.10^5 \text{ dynes / cm}$

- - Cette fréquence de vibration $\tilde{\nu}$ augmente donc lorsque k la constante de force de la liaison augmente comme l'indique ci-dessous les fréquences de vibration des liaisons

Carbone-Carbone :

VIBRATION DE VALENCE des LIAISONS C---C

on note : $\nu(\text{C--C}) = x \text{ cm}^{-1}$

Sachant que :

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

On observe :

pour une simple liaison C-C : 700 - 1200 cm⁻¹
pour une double liaison C=C : 1620 - 1680 cm⁻¹
pour une triple liaison C≡C : 2100 - 2250 cm⁻¹

- - Ces valeurs des vibrations de valence(cm⁻¹) de toutes les liaisons rencontrées dans les molécules organiques, sont données dans des

TABLES

TABLE DE DONNEES INFRA-ROUGE (EXEMPLE)

Fréquences d'absorption caractéristiques de quelques groupes fonctionnels.

<i>Groupe</i>	<i>Fonction</i>	<i>Région, cm⁻¹</i>	<i>Intensité</i>
C—H	Alcane	2965–2850 (val)	forte
	—CH ₃	1450 (ciseau)	moyenne
		1380 (ciseau)	moyenne
	—CH ₂ —	1465	moyenne
	Alcène	3095–3010 (val)	moyenne
		700–1000 (torsion)	forte
	Alcyne	3300 (approx.)	forte
	Aldéhyde	2900–2820	faible
		2775–2700	faible
C—C	Alcane	700–1200 (peu utilisable)	faible
	Alcène ^(a)	1680–1620	variable
	Alcyne ^(a)	2260–2100	variable
C=O ^a	Cétone	1725–1705	forte
	Aldéhyde	1740–1720	forte
	Acide carboxylique	1725–1700	forte
	Ester	1750–1730	forte
	Amide	1700–1630	forte
	Anhydride	1850–1800	forte
C—O	Alcool, ester, Acide carboxylique, éther	1300–1000	forte
—O—H	Alcool		
	Monomère	3650–3590	variable et fine
	Associé	3400–3200	forte et large
	Acide carboxylique associé	3300–2500	variable et large
—N—H	Amine primaire et amide	3500 (approx.), Valence ^(b)	moyenne
	Amine secondaire et amide	3500, Valence ^(b)	moyenne
C≡N	Nitrile ^(a)	2260–2240	moyenne
C—X	Fluorure	1400–1000	forte
	Chlorure	800–600	forte
	Bromure	600–500	forte
	Iodure	500 (approx.)	forte

(a) Non conjugué. La conjugaison avec une liaison multiple abaisse la fréquence d'environ 30 cm⁻¹.

(b) Valeur abaissée par liaison hydrogène

iii - Modes de vibration d'une molécule n-atomique.

● - Une molécule constituée de **n atomes** possède en général **$3n - 6$** modes de vibration propres qui se décomposent en :

$2n - 5$ modes de **vibration de valence** notés : **ν**

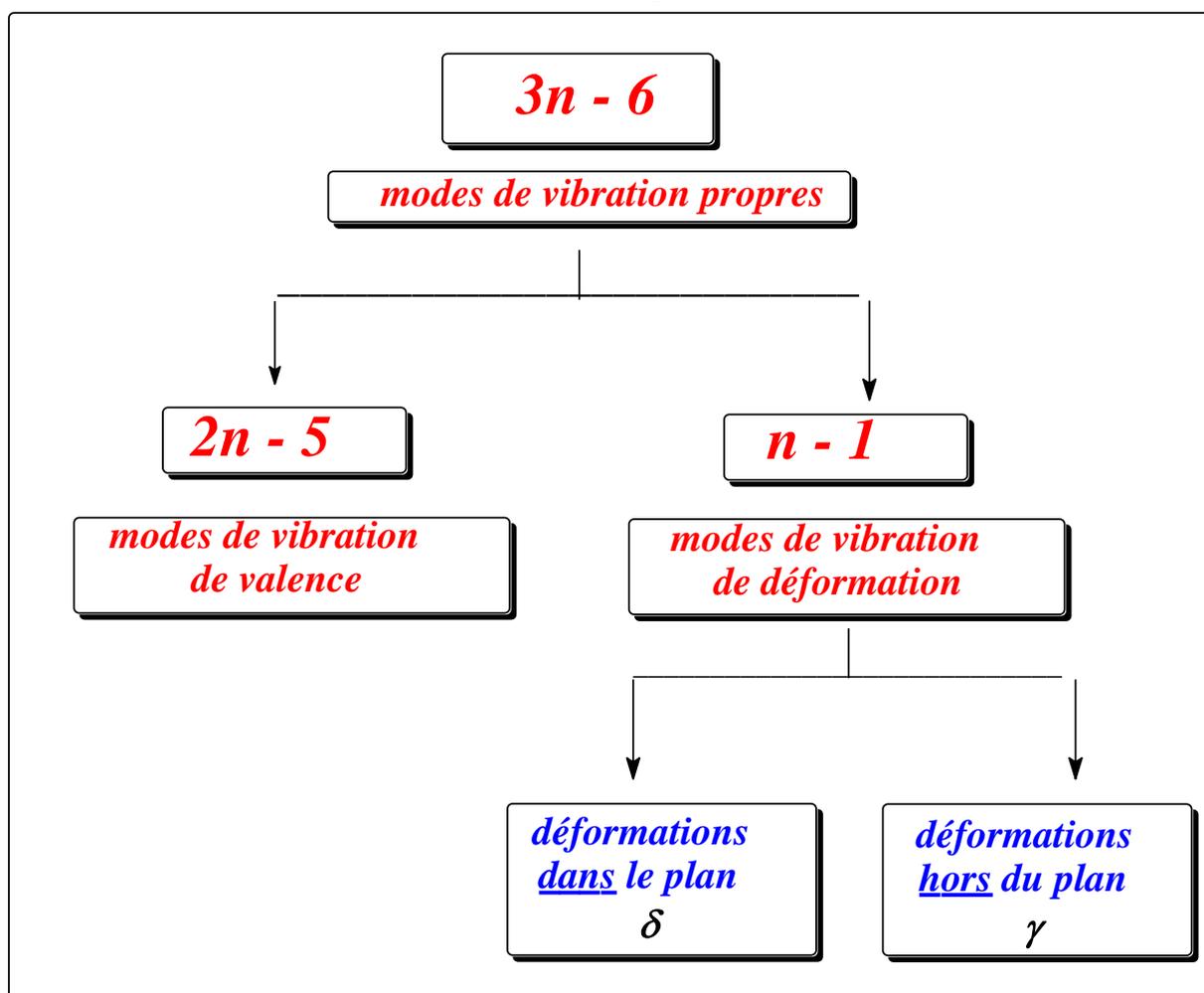
$n - 1$ modes de vibration de **déformation angulaire** de deux types

- **déformation dans le plan** des atomes considérés et notée : **δ**

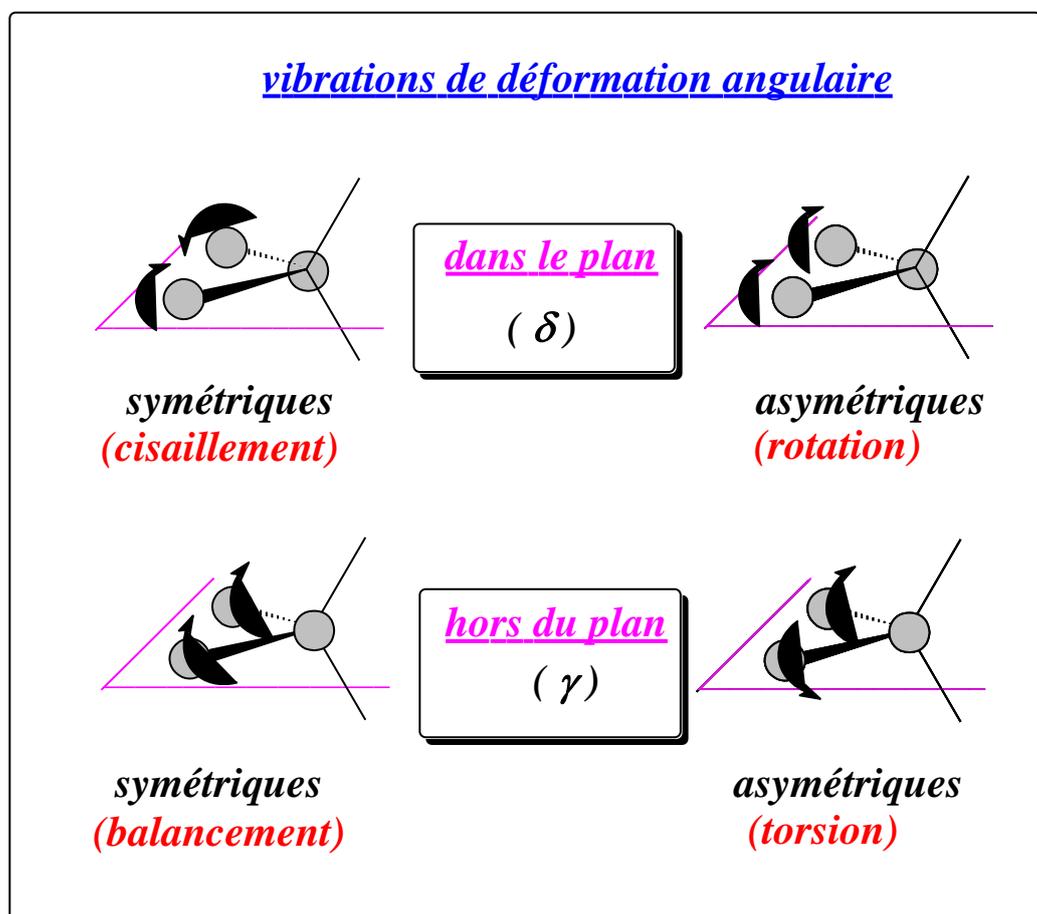
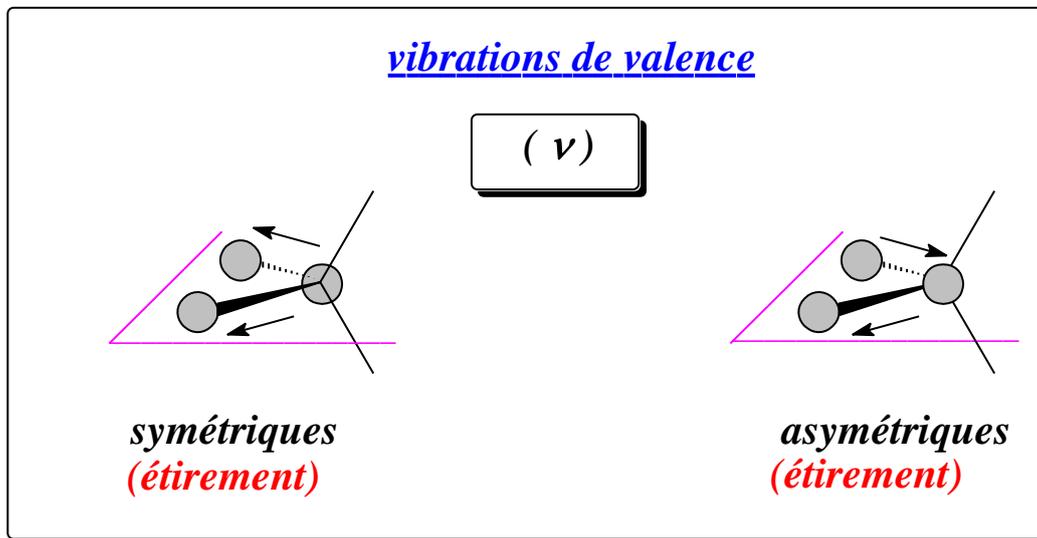
- **déformation hors du plan** des atomes considérés et notée : **γ**

- Soit en résumé :

MODES DE VIBRATION D'UNE MOLECULE *n- ATOMIQUE*



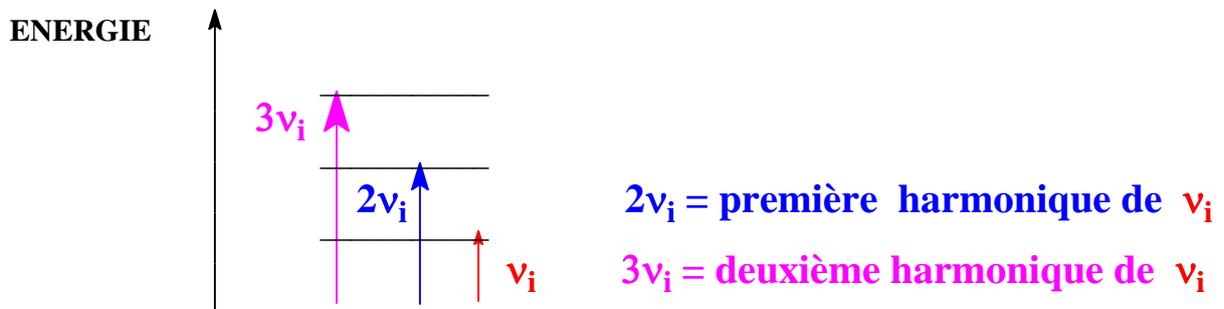
- - La représentation graphique de ces divers modes de vibration est donnée ci-dessous :



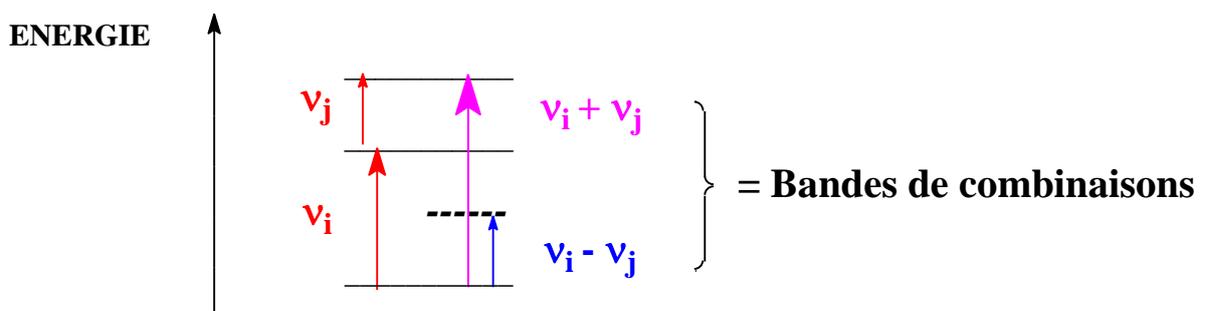
REMARQUE :

- A côté des bandes d'absorption dues aux vibrations fondamentales apparaissent sur le spectre IR des bandes supplémentaires :

BANDES HARMONIQUES (overtone)
= multiple d'une fréquence de vibration fondamentale
 ν_i



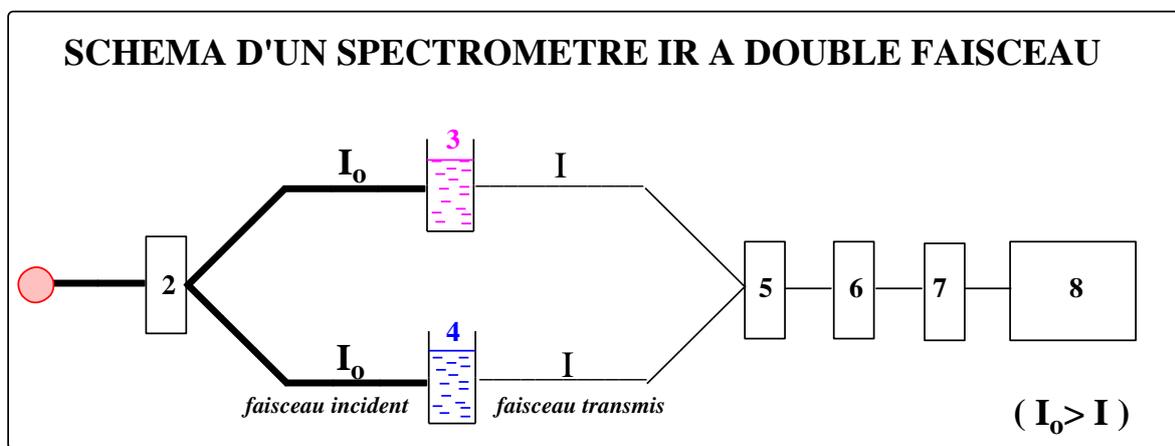
BANDES DE COMBINAISONS
= somme et différence de fréquences de vibrations
fondamentales ν_i et ν_j



- Les spectres IR qui présentent de nombreuses bandes d'absorption dues aux diverses vibrations fondamentales, aux harmoniques et combinaisons sont (en routine) enregistrés avec des appareils à double faisceau.

B - Caractéristiques du spectromètre et allure d'un spectre Infra-Rouge

i - Schéma d'un spectromètre Infra-Rouge.



- 1 - *Filament de Nernst chauffé* = Source de radiations Infra-Rouge
- 2 - *Monochromateur* : dispense un *faisceau incident* IR monochromatique d'intensité I_0
- 3 - *Cuve de référence* en NaCl par exemple, contient un solvant pur
- 4 - *Cuve de mesure* en NaCl par exemple, contient la solution organique à analyser
la solution organique est constituée du produit organique (soluté) dissous dans le solvant.
- 5 - *Comparateur électronique* : filtre le spectre du solvant ne laissant passer que le spectre de la substance organique.
- 6 - *Détecteur de signal* (détecte le spectre de la substance).
- 7 - *Amplificateur de signal* (amplifie le spectre de la substance).
- 8 - *Enregistreur* (le spectre IR de la substance apparaît sur l'enregistreur).

ii - Caractéristiques et allure d'un spectre Infra-Rouge.

- Caractéristiques du spectre :

- - Les spectres courants sont des spectres de **TRANSMISSION** qui expriment le **pourcentage de transmission** (ou *transmittance*) en fonction du **nombre d'onde** de la radiation absorbée.

Soit :

$$\% T = f(\tilde{\nu})$$

- - Le % de transmission (%T), porté en ordonné, correspond à :

$$\% T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

avec :

I_0 = intensité du faisceau infra-rouge incident (entrée de cuve)

I = intensité du faisceau transmis (sortie de cuve)

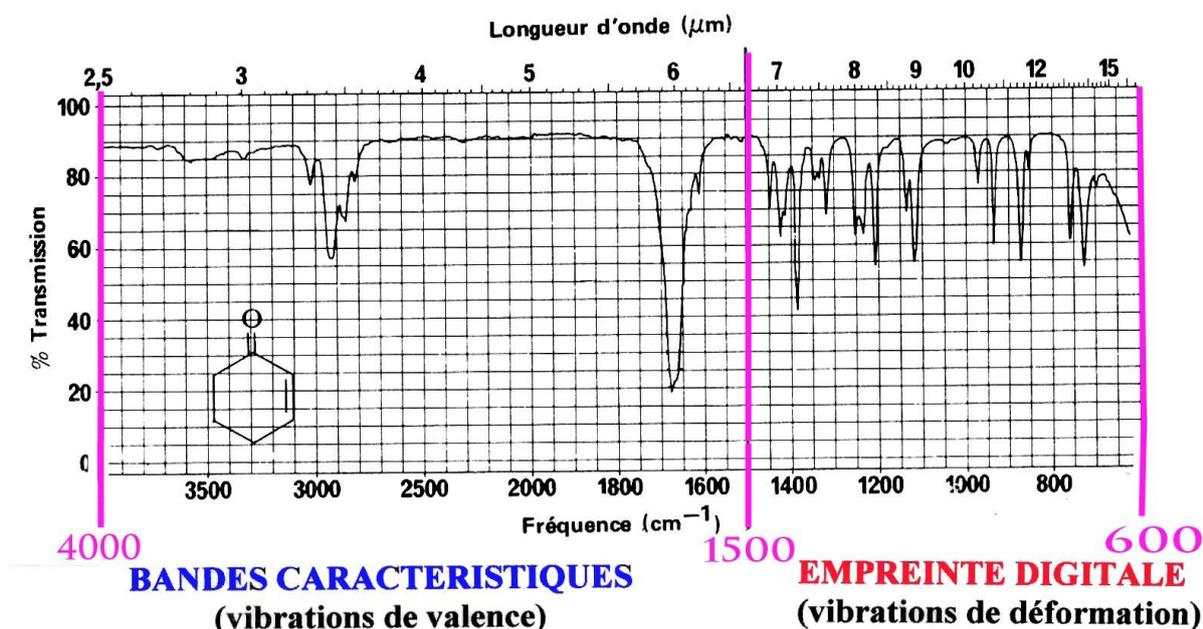
Rappel :

- - Le nombre d'onde de la radiation est lié (relation de Bohr) à l'énergie de la radiation et à celle qui sépare deux niveaux vibrationnels excités lors de l'absorption :

$$\tilde{\nu} \times hc = \Delta E_{\text{vib.}}$$

(relation de Bohr)

-Allure du spectre (exemple de la cyclohexénone) :



● - Sur tout spectre IR on observe deux zones :

- La zone située entre **4000 - 1500 cm⁻¹** (la plus intéressante)
= **bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de valence**
: des **INSATURATIONS** et des **GROUPES FONCTIONNELS**
(données dans DES TABLES)
- La zone située entre **1500 - 600 (250) cm⁻¹** (la plus complexe)
= **bandes d'absorption des vibrations de déformation angulaire**
: Zone dite **EMPREINTE DIGITALE** du composé étudié.

● -Ceci montre qu'en chimie organique **l'Infra-Rouge** est utilisé pour la détection et l'identification des **groupes insaturés et fonctionnels** présents dans les molécules.

C - Applications de l'Infra-Rouge en chimie organique.

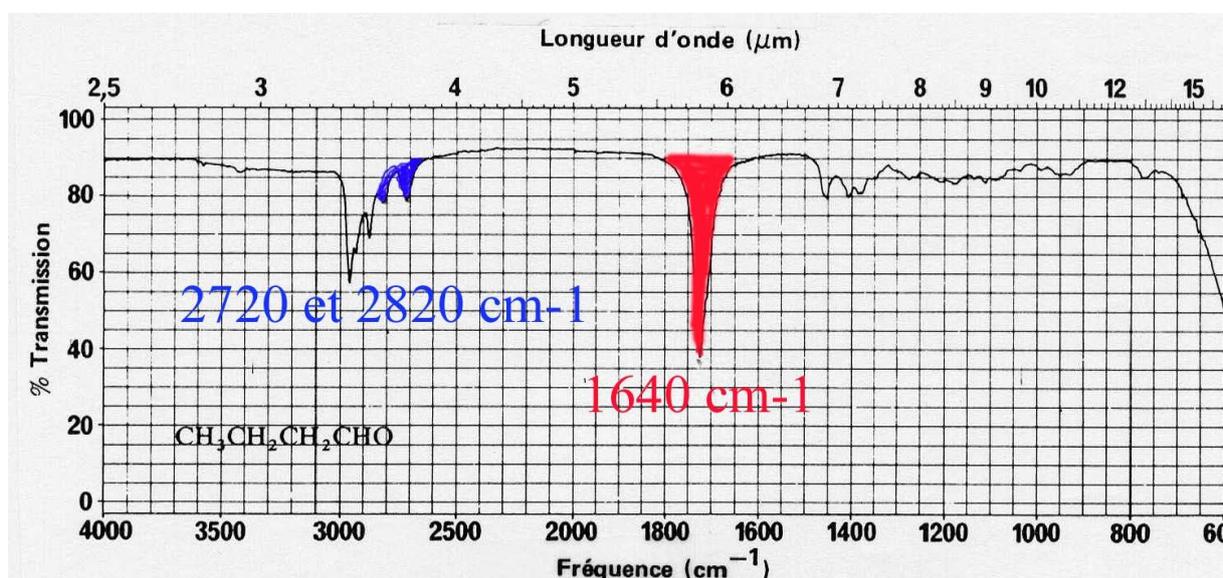
i - Emploi de l'IR dans la recherche des chromophores isolés dans la molécule.

Définition d'un chromophore.

Un chromophore est un groupe qui par absorption de l'énergie d'une radiation électromagnétique donne une bande sur le spectre.

Exemple du spectre IR du butanal.

Analyse des bandes d'absorption caractéristiques (zone 1) et Tables IR.



- On note sur le spectre (zone 1) :

(a) - *une bande forte et intense* à environ 1740 cm^{-1}

(b) - *deux bandes faiblement intenses* à 2850 et 2750 cm^{-1}

- D'après les Tables :

(a) - est du à la vibration de valence du *chromophore (C=O)*
: $1740-1720\text{ cm}^{-1}$.

(b) - est du à la vibration de valence du *chromophore (C-H)*
de la fonction CHO : (*deux bandes à 2850 et 2750 cm^{-1}*)

Conclusion : La molécule (ici le butanal) est un ALDEHYDE

ii - L'infra-Rouge des chromophores conjugués.

Lorsqu'un **chromophore est conjugué**, on observe un **déplacement** de la bande d'absorption Infra-Rouge **vers des valeurs plus petites du nombre d'onde** ou plus grandes de la longueur d'onde. Ceci est appelé un **DEPLACEMENT BATHOCHROME**.

EXEMPLE :

(1) – Avec la PENTAN-3-ONE : cétone saturée : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

on observe une bande d'absorption due à la vibration de valence du chromophore C=O à : $\nu(\text{C=O}) = 1718 \text{ cm}^{-1}$

(2) – Avec la PENTEN-3-ONE : cétone insaturée conjuguée :

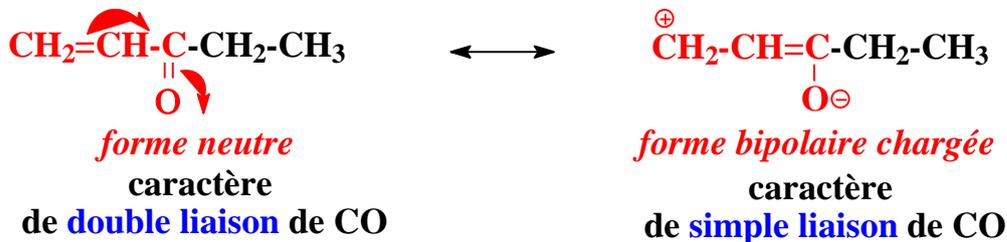


on observe une bande d'absorption due à la vibration de valence du chromophore C=O à : $\nu(\text{C=O}) = 1688 \text{ cm}^{-1}$

RESULTAT. On note un effet **BATHOCHROME** de 30 cm^{-1} en passant de la PENTANONE à la PENTENONE c'est à dire une **DIMINUTION** du nombre d'onde $\tilde{\nu}$.

EXPLICATION :

Deux formes de résonance représentent la **PENTENONE** :



Ceci montre :

- pour la **PENTANONE** une **DOUBLE LIAISON** C=O pour le chromophore de la fonction cétone avec une constante de force $k_{\text{C=O}}$
- pour la **PENTENONE** une liaison C \cdots O **intermédiaire** entre **DOUBLE** et **SIMPLE LIAISON** d'où une constante de force $k_{\text{C}\cdots\text{O}}$ plus faible

$$k_{\text{C=O}} > k_{\text{C}\cdots\text{O}}$$

d'où, conformément à la **loi de HOOKE** :

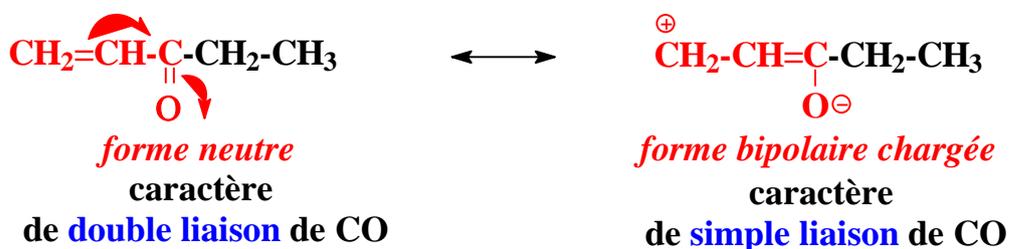
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

on observe une valeur plus faible (de 30 cm^{-1}) pour la fréquence de vibration (ou nombre d'onde) du chromophore CO dans la **PENTENONE** :

$$\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1718 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu}(\text{C}\cdots\text{O}) = 1688 \text{ cm}^{-1}$$

EXPLICATION :

Deux formes de résonance représentent la **PENTENONE** :



Ceci montre :

- pour la **PENTANONE** une **DOUBLE LIAISON** C=O pour le chromophore de la fonction cétone avec une constante de force $k_{\text{C=O}}$

- pour la **PENTENONE** une liaison C \cdots O **intermédiaire** entre **DOUBLE** et **SIMPLE LIAISON** d'où une constante de force $k_{\text{C}\cdots\text{O}}$ plus faible

$$k_{\text{C=O}} > k_{\text{C}\cdots\text{O}}$$

d'où, conformément à la **loi de HOOKE** :

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

on observe une valeur plus faible (de 30 cm^{-1}) pour la fréquence de vibration (ou nombre d'onde) du chromophore CO dans la **PENTENONE** :

$$\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1718 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu}(\text{C}\cdots\text{O}) = 1688 \text{ cm}^{-1}$$

iii - Liaison hydrogène et Infra-Rouge.

- -Les **liaisons hydrogène** sont détectables en IR. Elle conduisent à un effet **BATHOCHROME** = diminution du nombre d'onde
- -Exemple : Etude de la bande d'absorption IR du chromophore **O-H** des Alcools.

(1) – Cas des **LIAISONS HYDROGENES INTERMOLECULAIRES** dépendance avec la dilution (concentration).

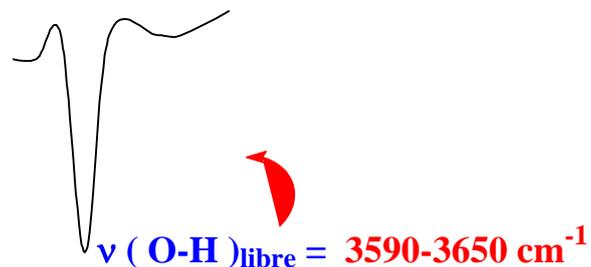
- *En solution très diluée :*

- *Dans ce cas, chaque molécule d'alcool (ROH) est indépendante car éloignée de sa voisine par le solvant :*



- *Aucune liaison HYDROGENE INTERMOLECULAIRE n'est alors possible (pas d'interaction entre les molécules).*

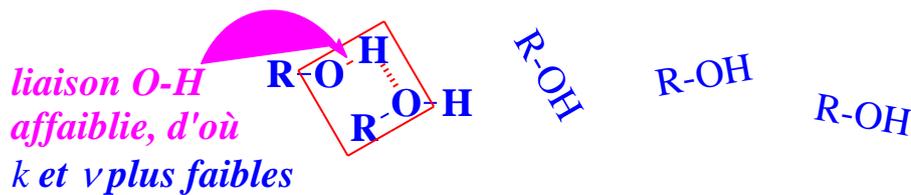
- *On observe donc sur le spectre Infra-Rouge la BANDE de VIBRATION DE VALENCE du **CHROMOPHORE O-H** que l'on qualifie de **LIBRE**, soit conformément aux données des TABLES IR :*



- En solution moins diluée (plus concentrée) :

- A côté des molécules libres, d'autres sont suffisamment proches de leur voisine pour inter-réagir en s'associant par

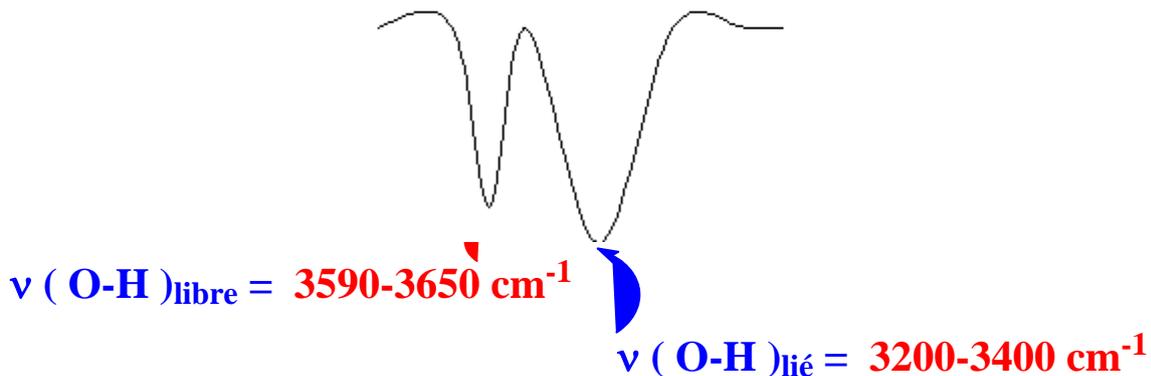
liaison hydrogène intermoléculaire :



- On observe donc sur le spectre IR deux bandes de VIBRATION DE VALENCE pour le CHROMOPHORE O-H.

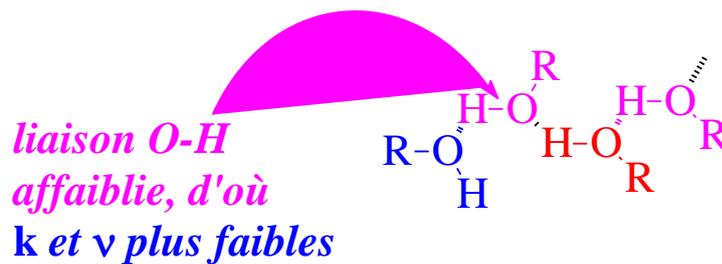
Celle due aux O-H libres à $\nu(\text{O-H})_{\text{libre}} = 3590-3650 \text{ cm}^{-1}$ et celle plus large due aux O-H liés par liaison hydrogène intermoléculaire et abaissée à : $\nu(\text{O-H})_{\text{lié}} = 3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ à cause de l'affaiblissement de la liaison O-H pour laquelle k et ν sont par conséquent plus faibles

(EFFET BATHOCHROME).



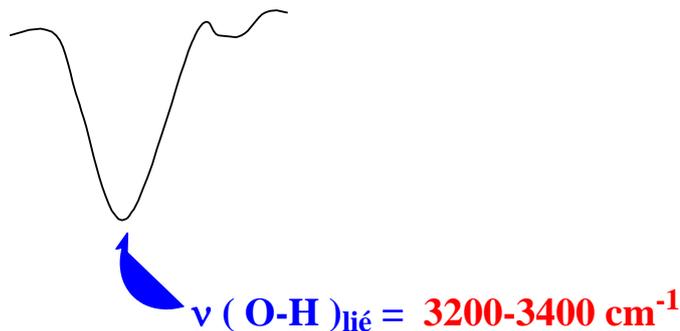
- En solution très peu diluée (très concentrée) :

Les molécules au contact les unes des autres sont toutes associées par **liaison hydrogène intermoléculaire** :



- Dans ce cas on observe plus sur le spectre IR, **qu'une seule bande large** de VIBRATION DE VALENCE pour le **CHROMOPHORE O-H lié** à $\nu(O-H)_{lié} = 3200-3400\text{ cm}^{-1}$

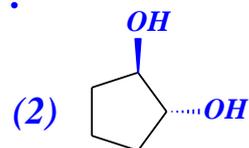
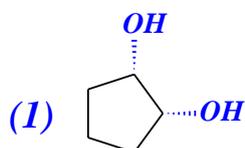
ce qui confirme **l'EFFET BATHOCHROME** du à l'affaiblissement de ces liaisons O-H impliquées dans des liens hydrogènes intermoléculaires



(2) - Cas des liaisons intramoléculaires indépendantes de la dilution

ETUDE DES CYCLOPENTANE-1,2-DIOL

CIS (1) et TRANS (2) :



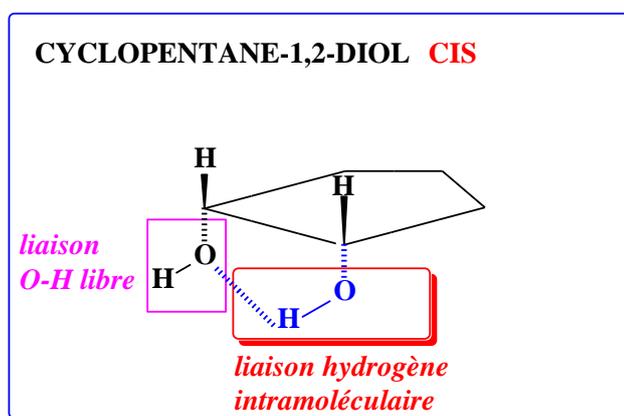
- LE COMPOSE CIS donne en IR deux bandes à :

$$\nu (\text{O-H})_{\text{libre}} = 3633 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu (\text{O-H})_{\text{lié}} = 3372 \text{ cm}^{-1}$$

- EXPLICATION :

la géométrie CIS permet aux deux OH proches de former une liaison hydrogène intramoléculaire

d'où les deux bandes, l'une due à un OH libre, l'autre à un OH lié.



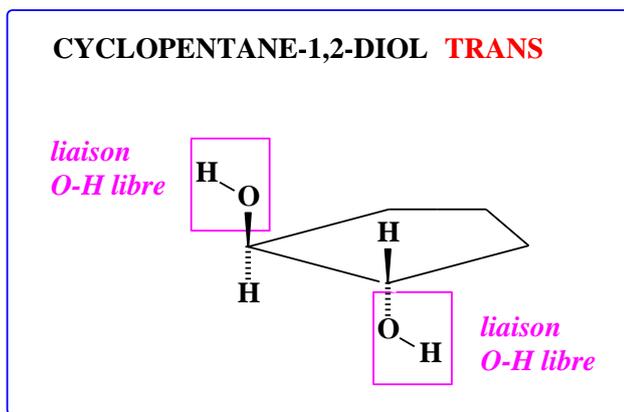
- LE COMPOSE TRANS donne en IR une seule bande à :

$$\nu (\text{O-H})_{\text{libre}} = 3620 \text{ cm}^{-1}$$

- EXPLICATION :

la géométrie TRANS empêche les deux OH éloignés de former une liaison hydrogène intramoléculaire

d'où une seule bande due à des OH libres



3 - Résonance magnétique nucléaire (RMN)

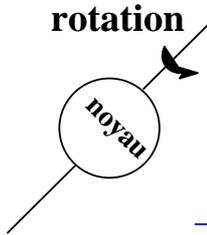
3a - Résonance magnétique nucléaire du proton (^1H)

- - La RMN est la **technique la plus utilisée** pour identifier les molécules et déterminer leur structure.
- - Elle est basée sur les propriétés magnétiques de noyaux atomiques d'éléments tels que l'**Hydrogène** (ou Proton) et le **Carbone treize** dont le **nombre quantique de spin est différent de zéro**.

a - Principe de la RMN.

- Pour donner le phénomène de RMN une fois placés dans des conditions données, ces **noyaux** doivent présenter les **caractéristiques** suivantes
 - 1 - Rotation du noyau sur lui même autour d'un axe (spinning)
 - 2 - Création d'un champ magnétique au centre du noyau (spin)

1 - Rotation ou spinning = moment angulaire :

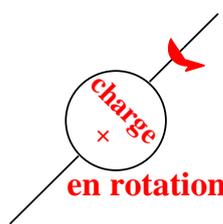


équation (1)

moment angulaire : $\vec{p} = I \times \frac{h}{2\pi}$

avec : \vec{p} = moment angulaire h = constante de Planck
 I = nombre quantique de spin = 1/2 pour ^1H et ^{13}C

2 - aimant nucléaire microscopique : spin = moment magnétique :



équation (2)

moment magnétique : $\vec{\mu} = \gamma \times \vec{p}$

d'où : $\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{p}}$

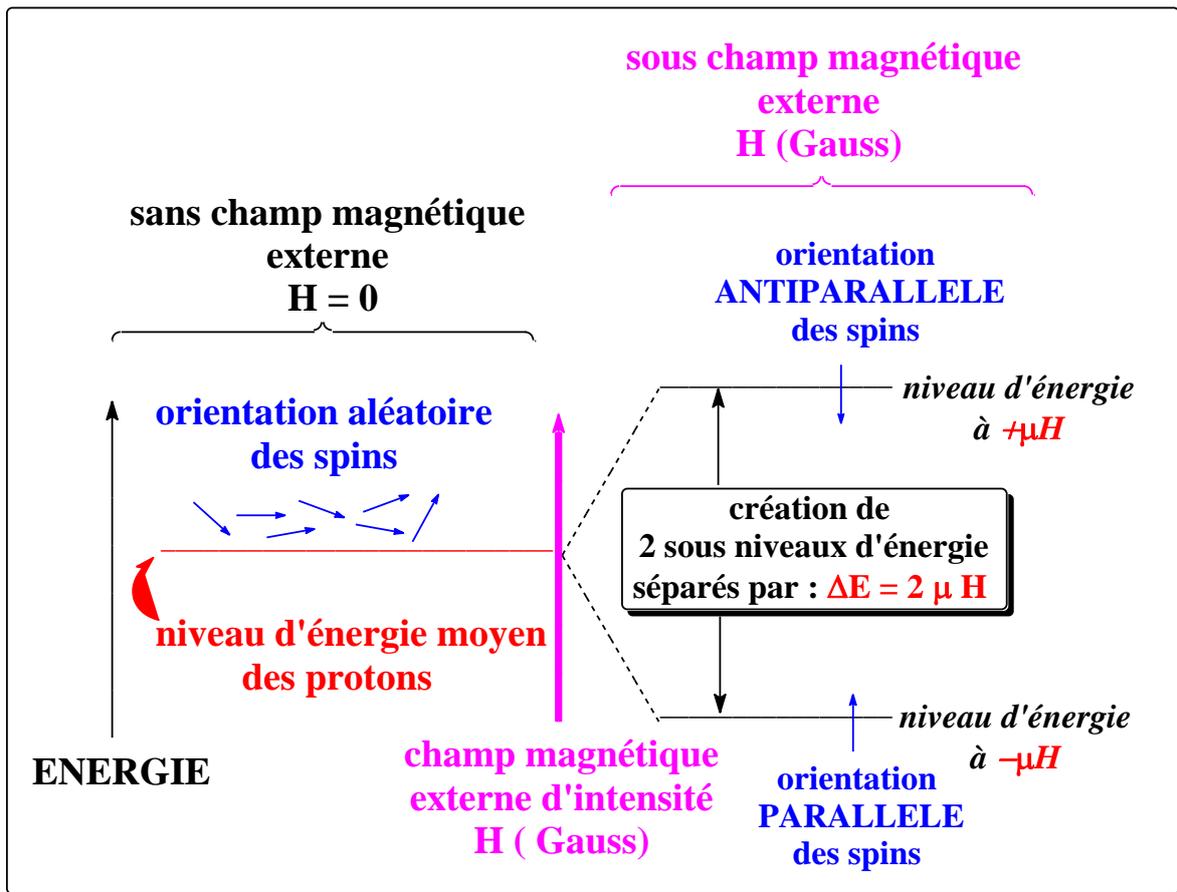
avec : $\vec{\mu}$ = moment magnétique ;
 \vec{p} = moment angulaire ;
 γ = constante = rapport giromagnétique

CONCLUSION : Un noyau comme le *proton* à nombre quantique I non nul, est assimilable à un *aimant microscopique* appelé *spin nucléaire*.

- **Remarque** : Pour induire le phénomène de résonance, le proton doit être placé dans des conditions appropriées :

i - Application d'un champ magnétique externe (H).

- - En l'absence de champ magnétique, les spins nucléaires des protons d'une molécule sont orientés aléatoirement et se situent à un niveau d'énergie moyen (cf schéma) :



- En présence d'un champ magnétique externe (H), les spins des protons s'orientent dans la direction du champ appliqué, soit :

- Parallèlement créant un sous niveau d'énergie plus faible ($-\mu H$)
- Antiparallèlement créant un sous niveau d'énergie plus forte ($+\mu H$)

La différence d'énergie ($\Delta E = \mu H / I$) séparant ces $(2I+1)$ sous niveaux est dans le cas du proton de spin $1/2$ égale à $2\mu H$. Soit pour le proton une énergie très faible de l'ordre de 10^{-6} Kcal/mole.

ii - Application d'une radiofréquence.

○ - Pour générer le phénomène de résonance il faut provoquer une transition entre ces 2 sous niveaux magnétiques en **excitant** les spins du niveau inférieur vers le niveau supérieur

○ - Ceci est réalisé en **soumettant** l'échantillon à **des radiations électromagnétiques** dans le domaine de faible énergie des **Ondes Radio (ou Radio fréquences)**

○ - Lorsque selon la **Relation de Bohr** l'énergie (**hν**) de la radiation est égale à l'énergie (**ΔE**) qui sépare les deux sous niveaux d'énergie magnétiques créés par **H**, la transition de spin a lieu. Elle se fait avec inversion du spin excité

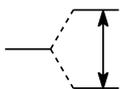
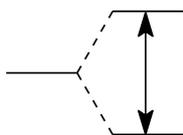
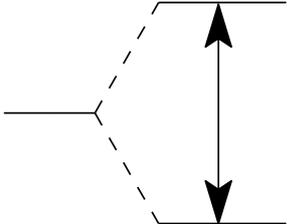
$$\Delta E = h\nu = 2\mu H$$

○ - Ainsi, lorsqu'un excès notable de spins apparaît au niveau supérieur, le retour à l'équilibre des populations des spins sur les deux niveaux s'effectue. Cet échange des spins d'un niveau à l'autre définit **LE PHENOMENE DE RESONANCE**

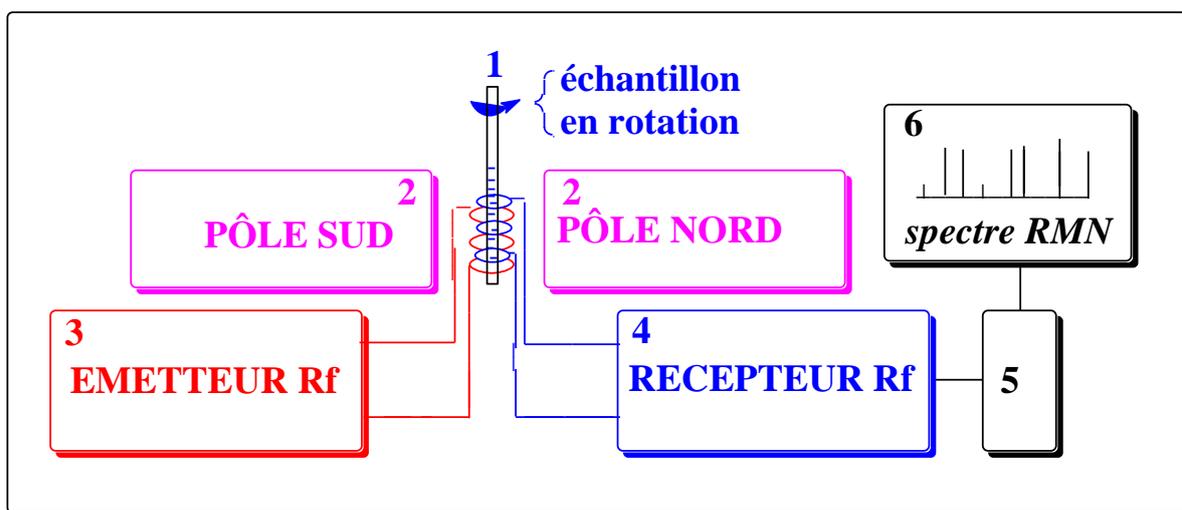
○ - On notera de plus la dépendance de **ΔE** avec l'intensité du champ appliqué **H**, c'est à dire avec la puissance de l'appareil utilisé

(cf schéma)

Relation Champ - fréquence pour l'établissement de la résonance du proton

	APPAREIL : (1)	APPAREIL : (2)	APPAREIL : (3)
- INTENSITE : H :	14.100 Gauss	23.500 Gauss	47.000 Gauss
	du champ produit		
- SEPARATION : $\Delta E = 2 \mu H = h \nu$ des sous niveaux			
- FREQUENCE : ν :	60 MHz	100 MHz	200MHz
	nécessaire fournie		

iii - Schéma d'un spectromètre de RMN, principe de fonctionnement.



1 - tube RMN contenant l'échantillon à analyser en solution dans CDCl_3 par exemple. (usage d'un solvant deutéré ne contenant pas de proton).

2 - Pôles Sud et Nord d'un aimant ou électroaimant créant un CHAMP MAGNETIQUE de plusieurs milliers de Gauss (exemple : 47000 Gauss) au sein de l'échantillon générant des sous niveaux magnétiques.

3 - Emetteur de Radiofréquence prolongé par une bobine permettant d'irradier l'échantillon lui fournissant l'énergie $h\nu$ nécessaire à l'excitation des spins.

4 - Récepteur de Radiofréquence : permet de détecter l'établissement de la résonance.

5 - Amplificateur de signal

6 - Enregistreur : permet la lecture du spectre RMN de la molécule. Spectre constitué de signaux ou pics de résonance.

(La position des pics apparait pour la valeur correspondante de ν ou H)

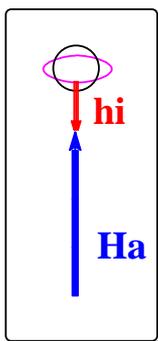
b - Déplacement Chimique.

La position du *signal (ou pic) de résonance* d'un proton, que l'on appelle *Déplacement Chimique* , dépend de son environnement électronique et atomique dans la molécule.

i - influence de l'environnement électronique des noyaux.

CAS (1) : LE NOYAU NE RESONNE PAS

- noyau étudié
= proton



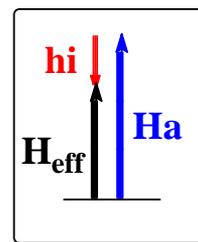
- nuage électronique
du proton

- champ magnétique
externe appliqué : Ha

-champ magnétique
local induit d'opposition : hi

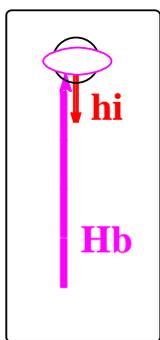
car **BLINDE** par **hi** il reçoit un champ effectif H_{eff} trop faible par rapport à **Ha** nécessaire à sa résonance :

$$H_{\text{eff}} = Ha - hi$$



CAS (2) : LE NOYAU RESONNE

- noyau étudié
= proton



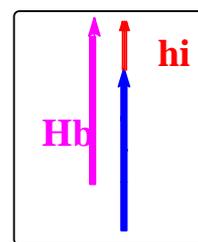
- nuage électronique
du proton

- champ magnétique
externe appliqué : Hb
tel que : $Hb = Ha + hi$

-champ magnétique
local induit d'opposition : hi

car le **blindage hi** est compensé ici par l'emploi d'un champ appliqué approprié **Hb** plus fort

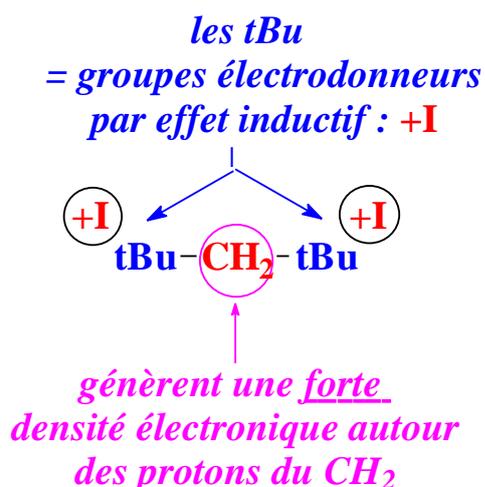
$$\text{tel que : } Hb = Ha + hi$$



DENSITE ELECTRONIQUE , BLINDAGE et POSITION du SIGNAL de RESONANCE

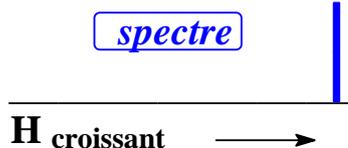
EXEMPLE - 1 :

Cas d'un environnement chimique **ELECTRODONNEUR** pour les protons d'un groupe **méthylène** d'une molécule :



Conséquences :

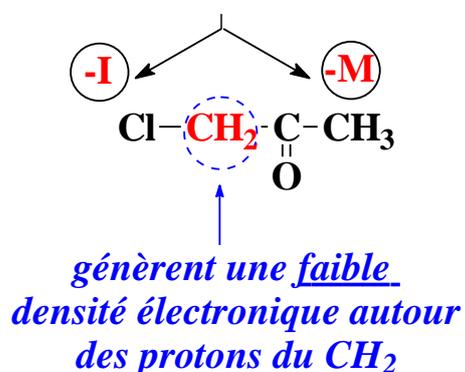
- les **PROTONS** du CH₂ sont **BLINDES**
- et apparition d'un **SIGNAL** à **CHAMP FORT** :



EXEMPLE - 2 :

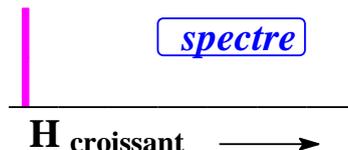
Cas d'un environnement chimique **ELECTROATTRACTEUR** pour les protons d'un groupe **méthylène** d'une molécule :

Cl et C=O
= groupes électroattracteurs
par effet inductif et mésomère:



Conséquences :

- les **PROTONS** du CH₂ sont **DEBLINDES**
- et apparition d'un **SIGNAL** à **CHAMP FAIBLE**:



iii - Expression du déplacement chimique

- **RAPPEL** : En fonction de son environnement dans la molécule, le proton résonne à **champ faible (déblindé)** ou à **champ fort (blindé)** et donne donc un signal à **champ (ou fréquence) faible** ou fort :

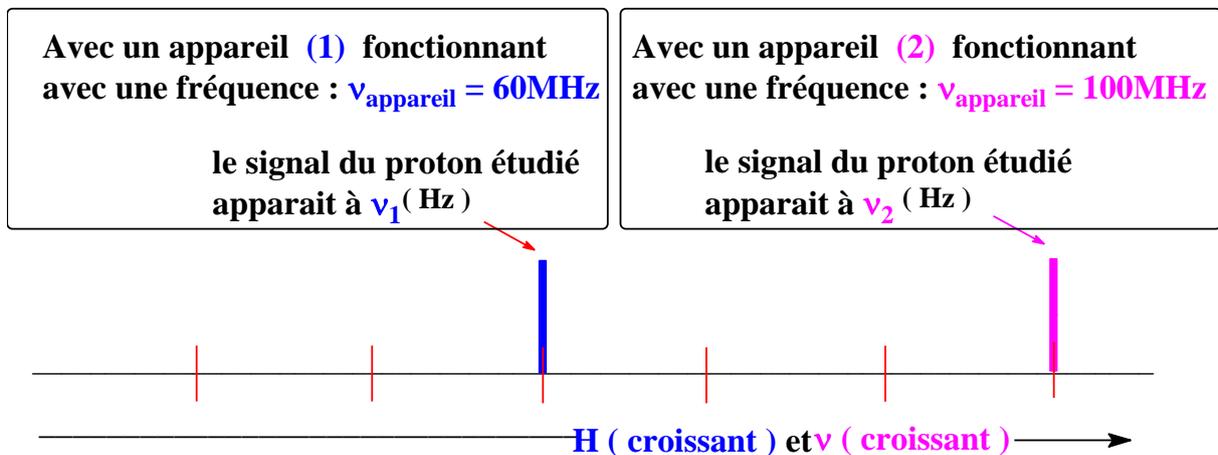
SIGNAL à CHAMP FAIBLE
ou à **FREQUENCE FAIBLE**

SIGNAL à CHAMP FORT
ou à **FREQUENCE FORTE**



(sachant que : $h \nu = 2 \mu H$)

- Si le **Déplacement Chimique** (= position du signal) est donné par rapport au **Champ Magnétique (H)** ou à la **Fréquence (ν)**,
cette position est dépendante de la puissance de l'appareil :



- Comme on le voit, selon l'appareil utilisé le proton ne résonne pas à la même valeur de la **fréquence (ou du champ)** : ν_1 ou ν_2 différents

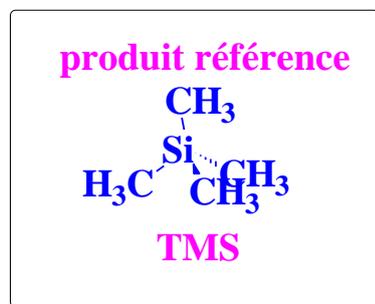
Inconvénient qui est évité en repérant le signal sur une échelle dite δ

- - Si le **déplacement chimique (= position du signal)** est donné par rapport à l'échelle δ (en ppm) (référence = TMS) :

- Cette position est **indépendante** de la puissance de l'appareil :

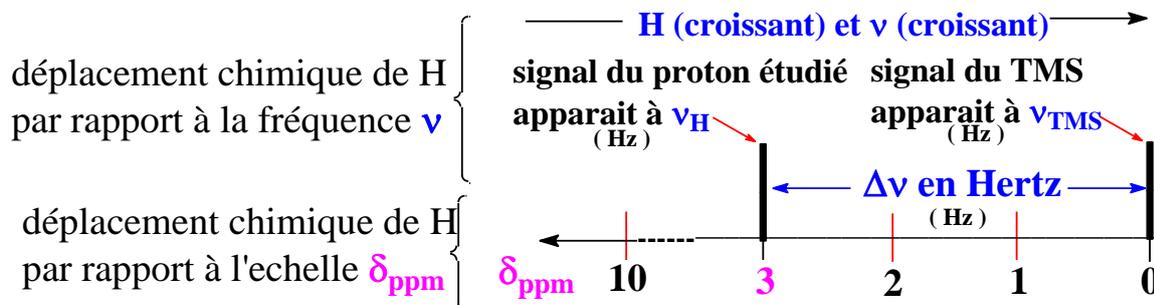
-Equation donnant la valeur de $\delta(\text{ppm})$

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\Delta v(\text{Hz}) \times 10^6}{v_{\text{appareil}}(\text{Hz})}$$



Le TMS = référence interne qui donne un signal de résonance au zéro de l'échelle δ .

- Soit schématiquement :



ppm = partie par million de la fréquence de fonctionnement de l'appareil.

● Ainsi :

* Avec un appareil (1) de fréquence de fonctionnement : $\nu = 60 \text{ MHz}$ ($60 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) on observe le signal du proton étudié à $\nu_1 = 180 \text{ Hz}$ du signal du TMS, soit :

$\Delta \nu_1 = 180 \text{ Hz}$

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_{\text{appareil}}} \times 10^6 = \frac{180}{60 \cdot 10^6} \times 10^6 = 3 \text{ ppm}$$

* Avec un appareil (2) de fréquence de fonctionnement : $\nu = 100 \text{ MHz}$ ($100 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) on observe le signal du proton étudié à $\nu_2 = 300 \text{ Hz}$ du signal du TMS, soit :

$\Delta \nu_1 = 300 \text{ Hz}$

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_{\text{appareil}}} \times 10^6 = \frac{300}{100 \cdot 10^6} \times 10^6 = 3 \text{ ppm}$$

Conclusion :

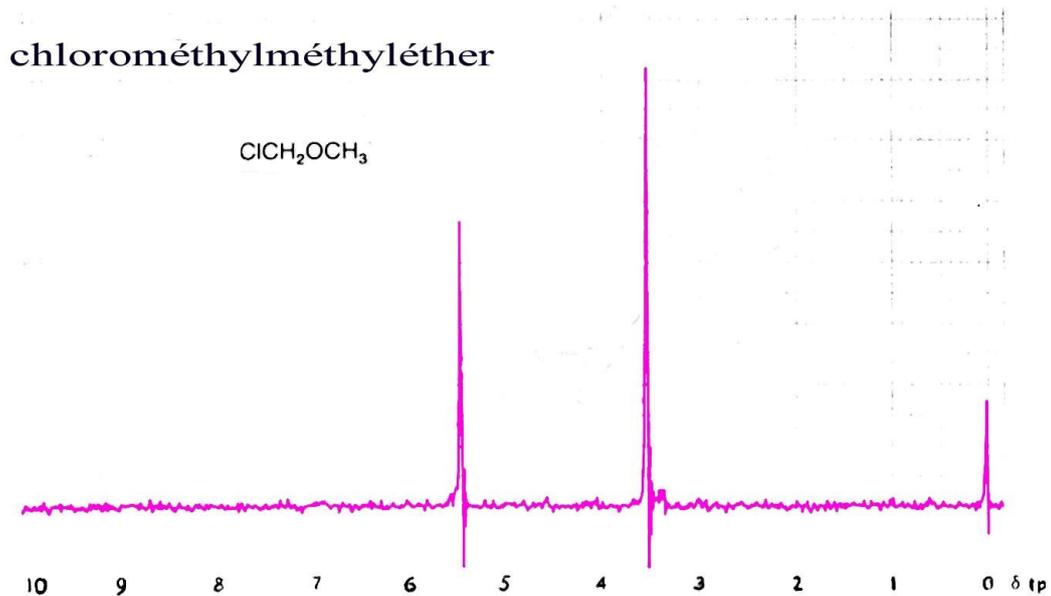
Comme le montrent ces deux cas, le déplacement chimique du proton étudié apparaît sur l'échelle δ à la même valeur de **3 ppm**

UTILISATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXEMPLE DU SPECTRE RMN DU CHLOROMETHYLMETHYLETHER



La molécule présente deux groupes de protons identiques entre eux par symétrie (= protons isochrones de même déplacement chimique) :

- les deux protons du groupe CH_2 d'une part,
- les trois protons du groupe CH_3 d'autre part.



Le spectre est composé de deux signaux à **3,5** et **5,5 ppm** respectivement

Les protons du groupe **METHYLENE (CH₂)** sont dans l'environnement **ELECTROATTRACTEUR** à la fois du **CHLORE** et de **L'OXYGENE** ce qui **DEBLINDE** ces noyaux .

Les protons du groupe **METHYLE (CH₃)** sont eux dans l'environnement **ELECTROATTRACTEUR** de **L'OXYGENE** seulement. Ils sont moins **DEBLINDES**.

L'ATTRIBUTION qui en résulte est donc :

- au signal à **5,5 ppm** correspondent les **2 protons du méthylène** les plus déblindés .
- au signal à **3,5 ppm** correspondent les **3 protons du méthyle** les moins déblindés à **3,5 ppm**.

**TABLE DE DONNEES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES
EN RMN DU PROTON (en ppm +/- 0,2 ppm).**

A . Protons liés à un carbone sp³.

1 -Protons d'un groupe méthyle (-CH₃). (R = alkyle , Ar = aryle) :

Si(CH ₃) ₄	0,00	CH ₃ -N-R	2,30
CH ₃ -C	0,90	CH ₃ Br	2,62
CH ₃ -C-O	1,30	CH ₃ Cl	3,00
CH ₃ COOR	2,00	CH ₃ OR	3,30
CH ₃ COCH ₃	2,10	CH ₃ OCOR	3,70
CH ₃ -S	2,20	CH ₃ OAr	3,80
CH ₃ -Ar	2,30	CH ₃ F	4,30

2 -Protons d'un groupe méthylène (-CH₂-) :

-C-CH ₂ -C	1,30	-C-CH ₂ -Br	3,40
-C-CH ₂ -COR	2,40	-C-CH ₂ -OR	3,40
-C-CH ₂ -S	2,40	-C-CH ₂ -Cl	3,50
-C-CH ₂ -N	2,50	-C-CH ₂ -OH	3,60
-C-CH ₂ -Ar	2,70	-O-CH ₂ -O-	5,90

3 -Protons d'un groupe méthine (-CH-) = (protons 3^{aires}):

-C-CH-C	1,60	-C-CH-Cl	4,00
-C-CH-N	2,90	-C-CH-Br	4,20
-C-CH-OR	3,70	-C-CH-OCOR	4,80
-C-CH-OH	3,70	CHCl ₃	7,25

A . Protons liés à des carbones sp² et sp (insaturations).

-C-CH=CH-C	5,2-6,0	acétylénique	2,5
-C=CH ₂	4,6-5,2	Aldéhydique: CHO	9,8
-O-CH=CH-	6,5	formiate: HCOOR	4,5-7,0
-O-CH=CH-	4,5		
O=C-CH=CH-	5,9	<i>Aromatiques :</i>	
O=C-C-CH=CH-	6,9	benzène	7,25
Ar-CH=CH-	7,0	toluène	7,10

C . Protons liés à des atomes autres que les carbones (val. approx)

OH : acide CO ₂ H	9,1-13,1	OH : H ₂ O	5,9
OH : phénols	8,1-9,5	NH : alkylamines	2,5
OH : alcools	5,5	NH : arylamines	9,8
OH : énols	4,5	NH : amides	4,5-7,0

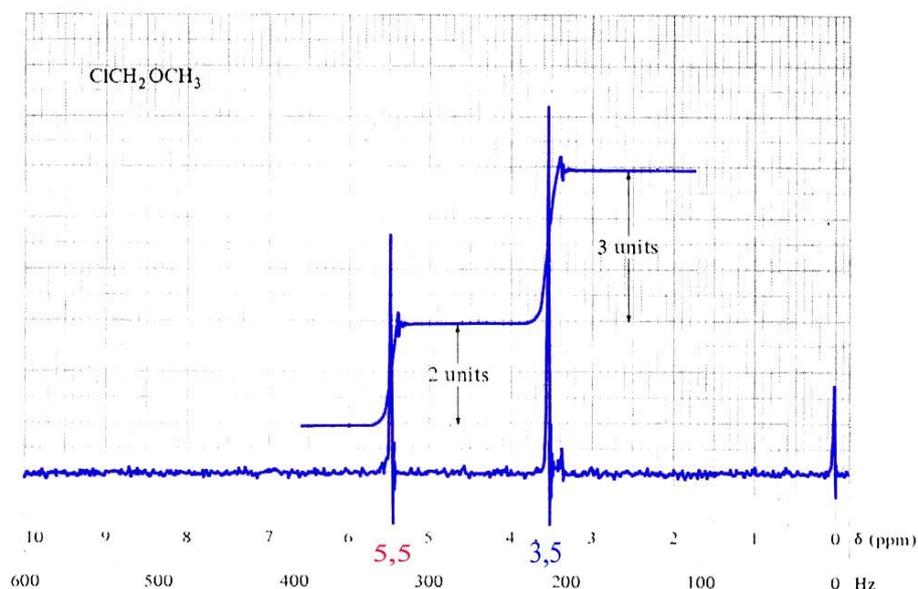
c - Intégration des signaux de résonance : étude du nombre de proton par signal

● - A côté de l'examen du déplacement chimique qui est une première source d'information fournie par le spectre RMN dans la recherche de l'identification d'une molécule, l'étude de la **courbe d'intégration des signaux** en est une deuxième.

● - Il s'agit de **courbes en palier** portées par le spectre et qui rendent compte du **nombre de proton(s)** à attribuer à chaque signal observé.

EXEMPLE :

cas du chlorométhylméthylether = courbe d'intégration à deux paliers



- hauteur totale (deux paliers) de la courbe d'intégration : $h_t = 35 \text{ mm}$

- nombre total de proton de la molécule : $n_t = 5 \text{ protons}$

- hauteur calculée pour un proton : $h_H = h_t/n_t$. Soit $35/5 = 7 \text{ mm/proton}$

- hauteur du palier d'intégration du signal à 3,5 ppm : $h_{3,5} = 21 \text{ mm}$

- nombre de protons correspondant au signal à 3,5 ppm : $h_{3,5}/h_H : 21/3 = 3$

Ce qui confirme la présence d'un CH₃ pour le pic de résonance à 3,5 ppm.

- hauteur du palier d'intégration du signal à 5,5 ppm : $h_{5,5} = 14 \text{ mm}$

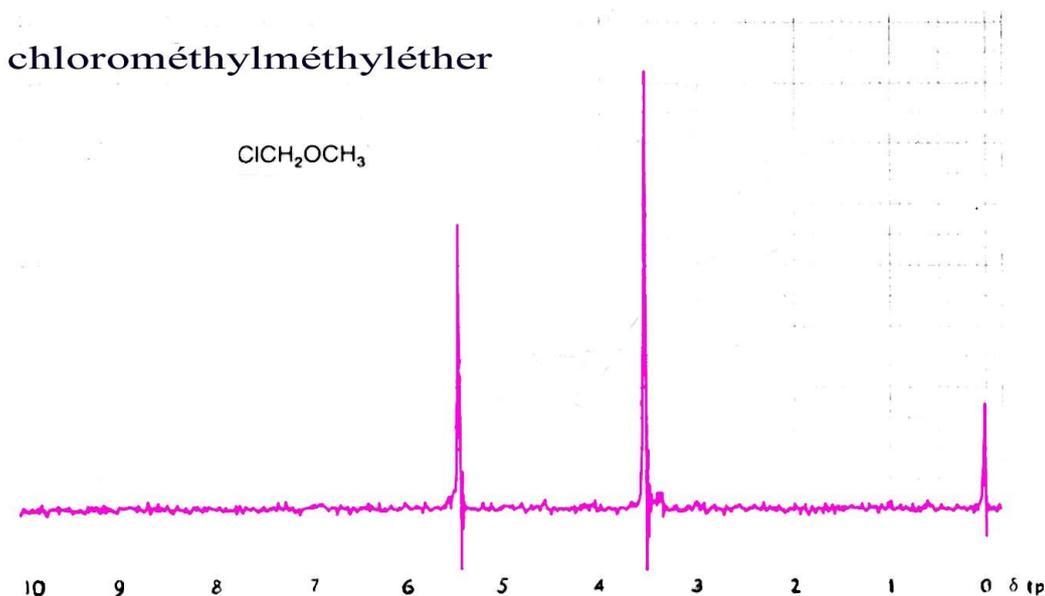
- nombre de protons correspondant au signal à 5,5 ppm : $h_{5,5}/h_H : 14/3 = 2$

Ce qui confirme la présence d'un CH₂ pour le pic de résonance à 5,5 ppm.

d – Démultiplication des signaux de résonance : couplage spin-spin

- - A côté des **déplacements chimiques** et des **courbes d'intégration**, la **multiplicité des signaux** de résonance est une 3^{ème} source d'information fournie par le spectre RMN dans l'identification des molécules.
- - Cette **démultiplication** de certains signaux en **plusieurs pics** est due à ce que l'on appelle le **couplage spin-spin**. Elle renseigne sur le nombre d'atomes d'hydrogène voisins du proton qui produit le signal démultiplié.
- - Bien sûr s'il n'y a **pas de couplage** entre les spins des protons d'une molécule, alors il n'y a **pas de démultiplication des signaux de résonance** comme l'illustre le cas du spectre du **chlorométhylméthyléther** déjà vu :

EXEMPLE (1) : Cas du Chlorométhylméthylether : $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$
Absence de couplage et de démultiplication des signaux = 2 singulets

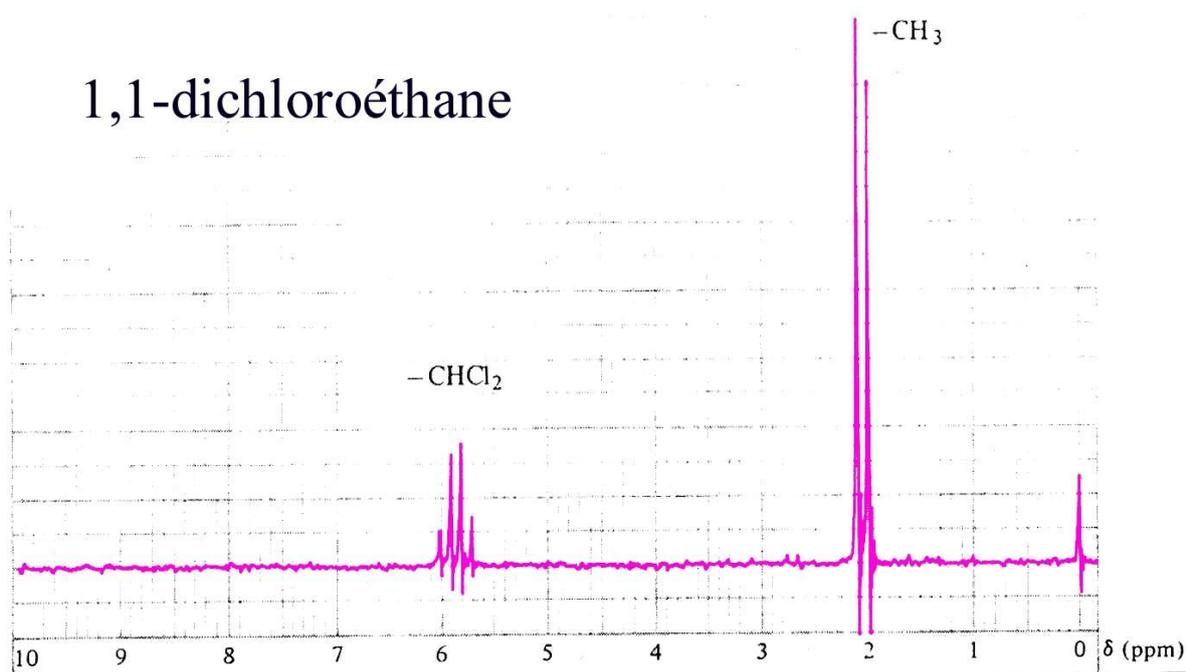


Démultiplication des signaux de résonance : couplage spin-spin

(suite)

- - Par contre dans le cas du 1,1-dichloroéthane, la présence d'un couplage spin-spin entre les protons du groupe CH et ceux du groupe voisin CH₃, entraîne une **démultiplication des signaux** de résonance correspondant comme le montre le spectre ci-dessous :

EXEMPLE (2) : Cas du 1,1-Dichloroéthane : Cl_2CHCH_3
PRESENCE DE COUPLAGE = 1 DOUBLET + 1 QUADRUPLET



- (1). Interprétation de la FORMATION du DOUBLET du au CH₃-
- (2). Interprétation de la FORMATION du QUADRUPLET du au Cl₂CH-

DEDOUBLEMENT D'UN SIGNAL DU A UN COUPLAGE SPIN-SPIN

1)- DECALAGE DU SIGNAL VERS LES CHAMPS FAIBLES :

(pour la moitié des molécules de l'échantillon étudié)

orientation **anti - //**
au champ appliqué **H**
du spin du proton **²H**

champ induit **h_p** en
¹H par le spin de **²H**

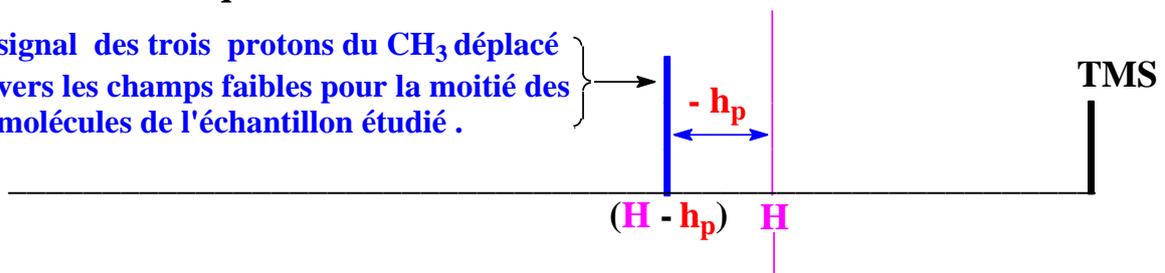
champ magnétique
externe **H** appliqué

A cause de cette contribution magnétique **h_p** due au couplage spin-spin **²H/¹H**, le champ effectif vu par **¹H** ($H_{\text{eff}} = H + h_p$) est trop fort pour la résonance de **¹H**.

Pour retrouver cette résonance de **¹H**, on doit diminuer le champ appliqué **H** à ce proton de la même valeur **h_p**, soit : **H - h_p**. Il en résulte un déplacement du signal à champ plus faible de **h_p**.

soit schématiquement :

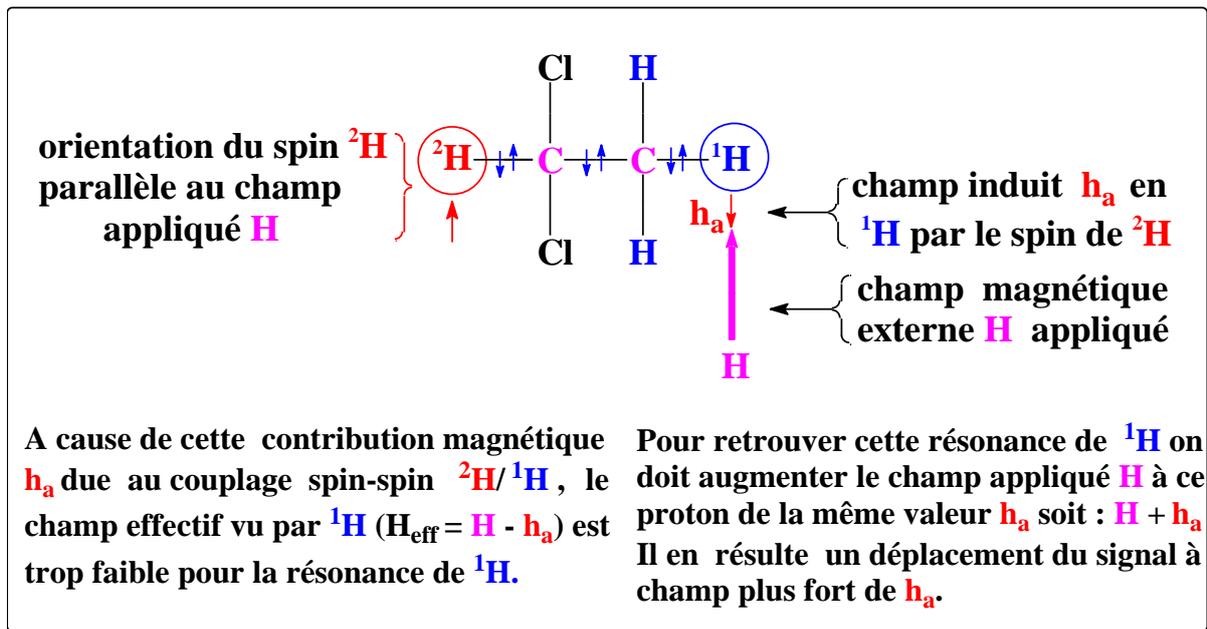
signal des trois protons du CH₃ déplacé vers les champs faibles pour la moitié des molécules de l'échantillon étudié .



DEDOUBLEMENT D'UN SIGNAL DU A UN COUPLAGE SPIN-SPIN

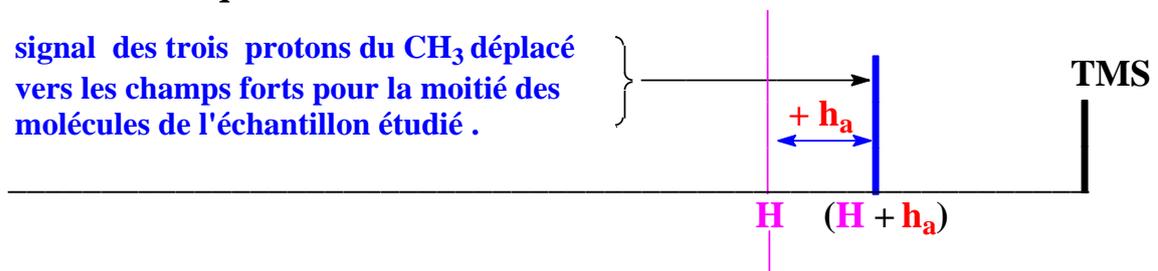
2)- DECALAGE DU SIGNAL VERS LES CHAMPS FORTS :

(pour l'autre moitié des molécules de l'échantillon étudié)



soit schématiquement :

signal des trois protons du CH_3 déplacé vers les champs forts pour la moitié des molécules de l'échantillon étudié .



SPECTRE RMN DU 1,1-DICHLOROETHANE

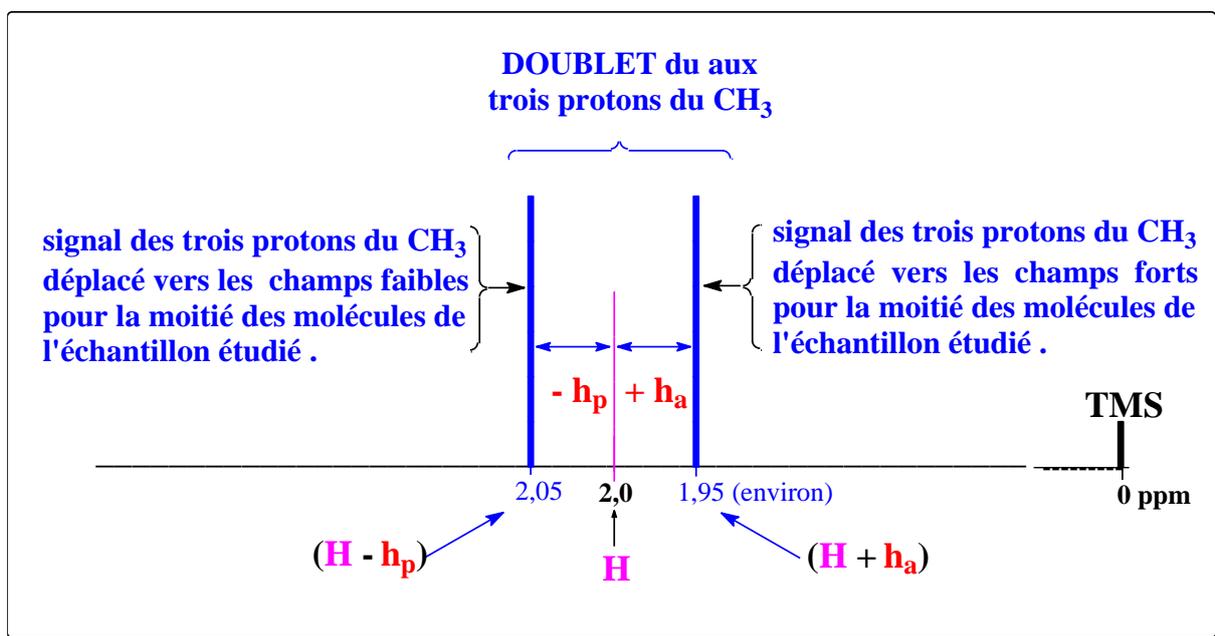
CONCLUSION

LE COUPLAGE SPIN-SPIN $^1\text{H} / ^2\text{H}$ SE TRADUIT PAR LA FORMATION D'UN

DOUBLET

POUR LE SIGNAL DE RESONANCE

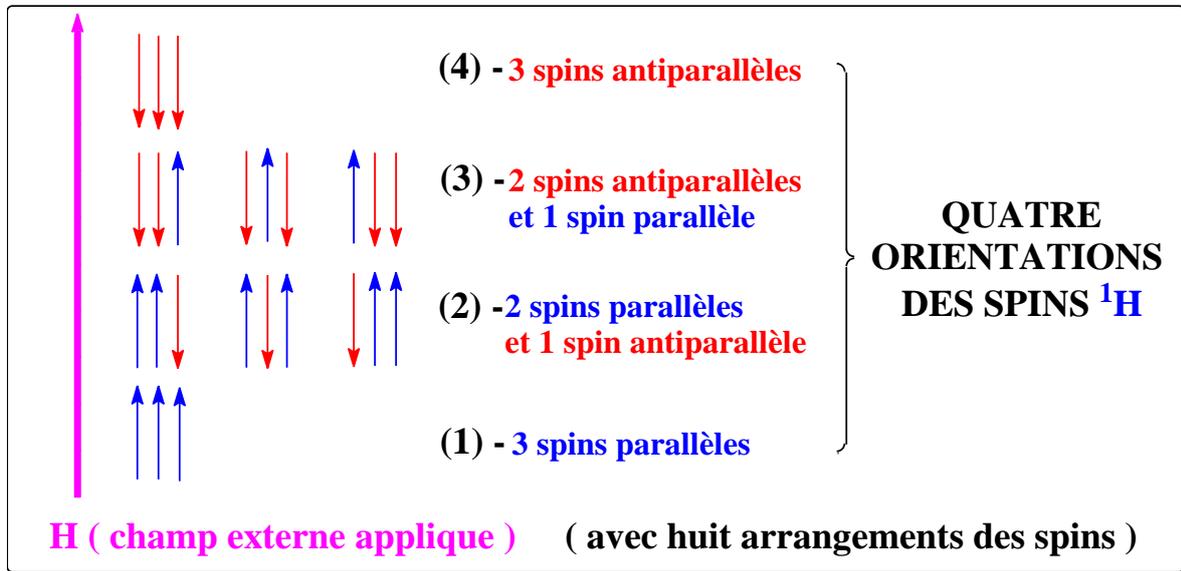
DES TROIS PROTONS ISOCHRONES DU METHYLE



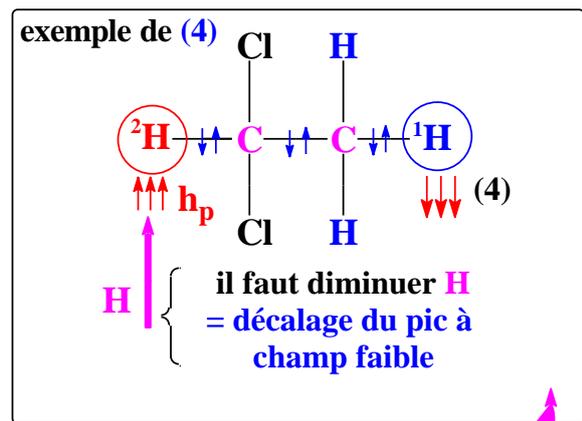
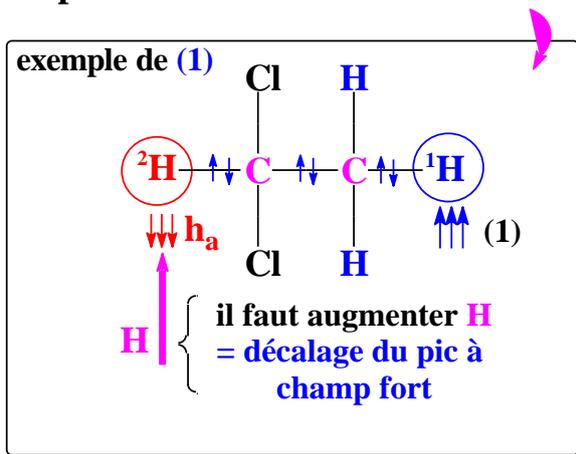
- - Le couplage spin-spin étant réciproque, l'interaction magnétique entre les protons ^1H du méthyle et le proton ^2H du groupe $\text{Cl}_2\text{CH}-$ via les électrons de liaison, génère selon le même principe le **quadruplet** observé pour le proton ^2H (cf explication) .

ETUDE DU QUADRUPLLET DU GROUPE $\text{Cl}_2\text{CH-}$

- - Sous l'influence du champ magnétique externe H , les 3 protons ^1H du méthyle prennent quatre types d'orientation (cf schéma) correspondant à huit arrangements des spins.



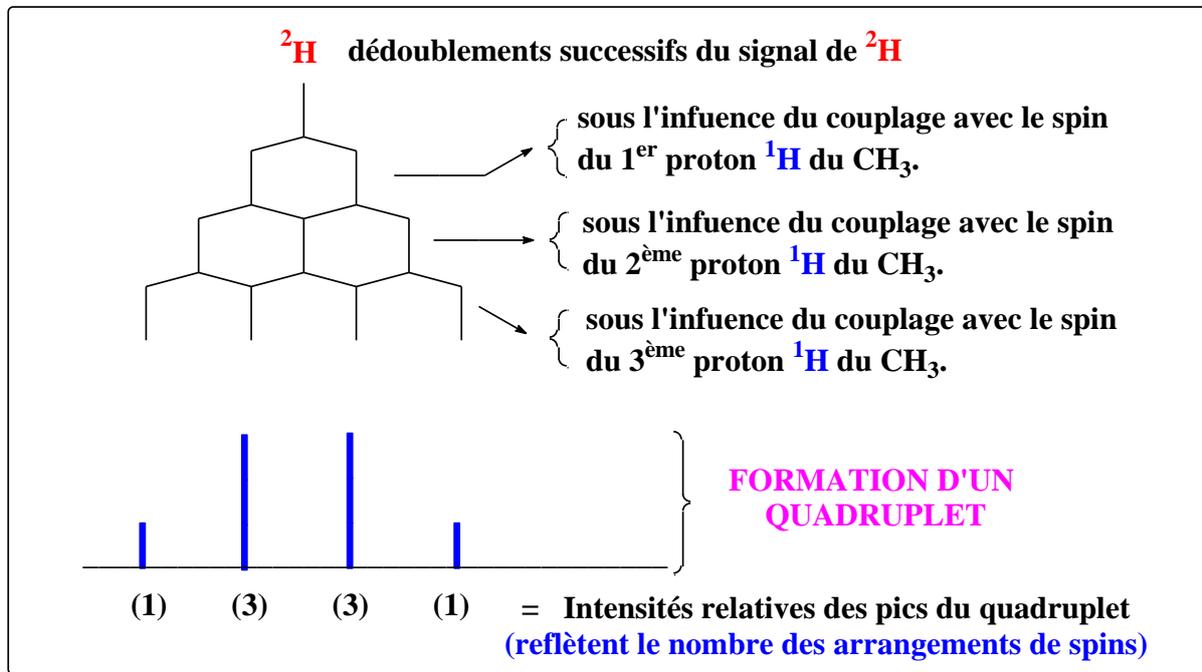
- - Par couplage magnétique avec ^2H de $\text{Cl}_2\text{CH-}$, chacun de ces quatre états de spins des ^1H du CH_3 va influencer la résonance du proton ^2H .
 - les orientations // (1) et (2) de ^1H induisant 1 contribution magnétique **ha d'opposition à H** au niveau de $\text{Cl}_2\text{CH-}$, génèrent sur le spectre deux pics différemment décalés vers les champs forts.



- par contre les orientations anti // (3) et (4) de ^1H qui induisent au niveau de $\text{Cl}_2\text{CH-}$ un champ **hp parallèle à H**, génèrent sur le spectre deux pics décalés différemment vers les champs faibles.

- - Cette démultiplication en 4 pics ou **QUADRUPLET** du signal de résonance du proton ^2H du groupe $\text{Cl}_2\text{CH-}$ du 1,1-dichloroéthane peut être déduite graphiquement comme indiqué ci-dessous (cf schéma) :

Déduction graphique de la formation du quadruplet du proton du groupe Cl_2CH



- - On note que les **intensités relatives des pics** du quadruplet : (1), (3), (3), (1) reflètent le nombre des arrangements de spins.
- - Les intensités relatives des pics d'un multiplet peuvent être déduites du **TRIANGLE de PASCAL** pour des spectres du 1^{er} ordre (cf schéma).

Intensités relatives de multiplets : Triangle de Pascal :

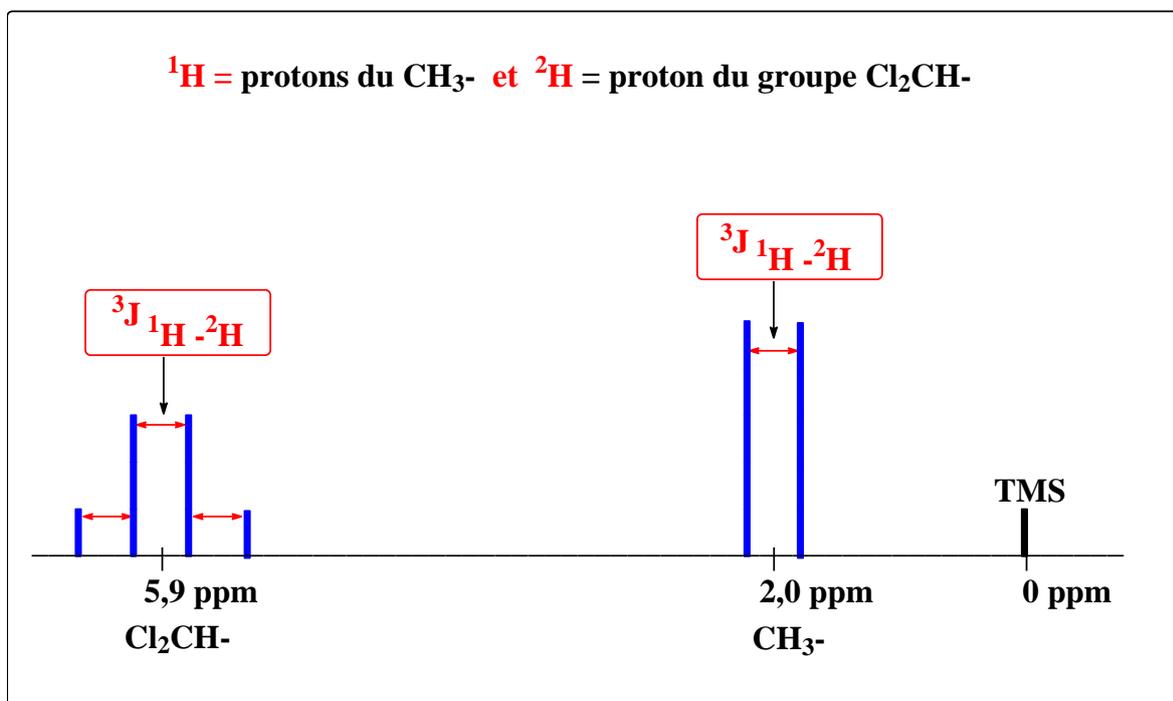
			1			← SINGULET
		1		1		← DOUBLET
		1	2	1		← TRIPLET
	1	3	3	1		← QUADRUPLET
	1	4	6	4	1	← QUINTUPLET
1	5	10	10	5	1	← SEXTUPLET

ii - Constante de couplage

CONSTANTE DE COUPLAGE DES PROTONS : J_{1H-2H} en HERTZ (Hz)

- - Selon la position relative (distance, géométrie) des protons impliqués dans un couplage spin-spin , l'intensité du couplage est plus ou moins forte ce qui se traduit par une séparation plus ou moins grande des pics qui constituent le multiplet.
- - La grandeur (en Hz) qui représente cette intensité du couplage entre 2 protons **a** et **b** est appelée **constante de couplage** et se note : ${}^nJ_{a,b}$ ou **n** représente le nombre de liaisons qui séparent les protons **a** et **b** couplés.

EXEMPLE : CAS DU 1,1-DICHLOROETHANE



EFFET DE LA DISTANCE ET DE LA GEOMETRIE DE PROTONS

Ha et Hb

COUPLES SUR LA VALEUR DE LA **CONSTANTE DE COUPLAGE** :

- EFFET DE LA DISTANCE SUR J (Hz) :

* *cas de trois liaisons séparant Ha et Hb*

= couplage vicinal :

(exemple : cas d'un ETHYLE , CH₃-CH₂-)



* *cas de quatre liaisons (ou plus) séparant Ha et Hb*

= couplage longue distance :

(valeurs données dans les tables)

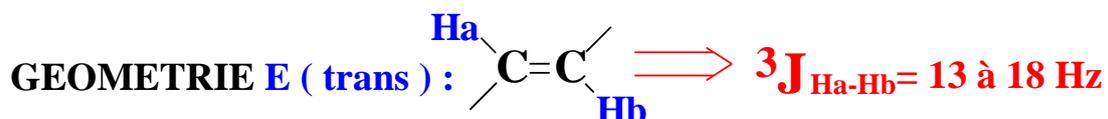
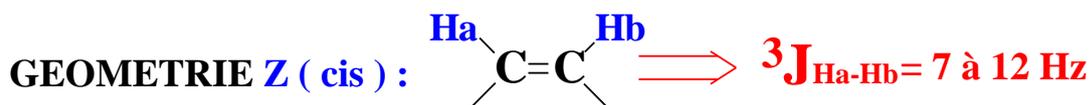


(valeur quasiment nulle pour cinq liaisons)

- EFFET DE LA DISPOSITION GEOMETRIQUE SUR J (Hz) :

* *cas des stéréoisomères Z et E d'un alcène*

(*J élevée grâce au relai des électrons π mobiles*).



- - Comme pour les déplacements chimiques, il existe pour les valeurs typiques des constantes de couplage des Tables :

EXEMPLE :

TABLEAU
Constantes de couplage spin-spin.

Type	-, Hz	Type	-, Hz
H ₂ (l)	280		9-13
CH ₄ (l)	12,4	H-C≡C-H (l)	9,1
	12-15	CH-C≡C-H	2-3
	2-9		1-3
	≈ 0		2-4
CH ₃ -CH ₂ -X	6,5-7,5		<i>o</i> - 6-9 <i>m</i> - 1-3 <i>p</i> - 0-1
	5,5-7,0		$\alpha\beta$ -1,6-2,0 $\alpha\beta'$ -0,6-1,0 $\alpha\alpha'$ -1,3-1,8 $\beta\beta'$ -3,2-3,8
	<i>a,a</i> -5-8 <i>a,e</i> -2-4 <i>e,e</i> -2-4		$\alpha\beta$ -2,0-2,6 $\alpha\beta'$ -1,5-2,2 $\alpha\alpha'$ -1,8-2,3 $\beta\beta'$ -2,8-4,0
	0,5-3		$\alpha\beta$ -4,6-5,8 $\alpha\beta'$ -1,0-1,8 $\alpha\alpha'$ -2,1-3,3 $\beta\beta'$ -3,0-4,2
	7-12		$\alpha\beta$ -4,9-5,7 $\alpha\gamma$ -1,6-2,6 $\alpha\beta'$ -0,7-1,1 $\alpha\alpha'$ -0,2-0,5 $\beta\gamma$ -7,2-8,5 $\beta\beta'$ -1,4-1,9
	13-18		
	4-10		
	0,5-2,5		
	≈ 0		

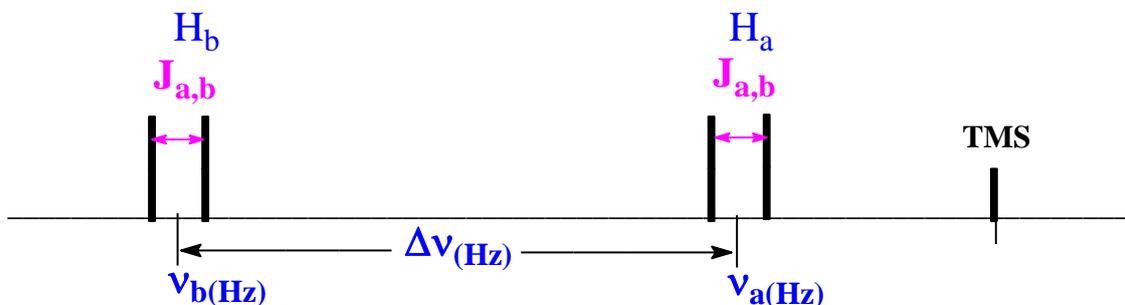
(1) La constante de couplage de ces molécules qui contiennent seulement des protons équivalents a été déterminée à partir du spectre du deutérium des substances partiellement deutérées.

iii - Règles de multiplicité.

1- Ces règles concernent en général les spectres du 1^{er} ordre qui correspondent à un rapport :

$$\boxed{\frac{\Delta\nu_{(\text{Hz})}}{J_{(\text{Hz})}} > 10} \quad \text{où : } \begin{cases} \Delta\nu_{(\text{Hz})} = \text{différence de déplacement chimique des protons couplés.} \\ J_{(\text{Hz})} = \text{constante de couplage des H} \end{cases}$$

Illustration spectre du 1^{er} ordre : $H_b\text{-}CCl_2\text{-}CR_2\text{-}H_a$

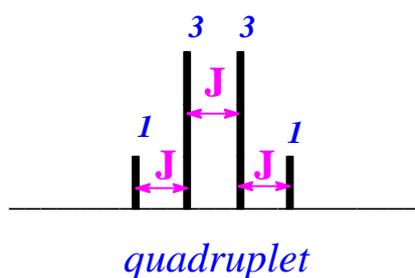


2- Ces règles sont néanmoins applicables à des spectres différents du 1^{er} ordre tant que les valeurs de $\Delta\nu_{(\text{Hz})}$ et de $J_{(\text{Hz})}$ sont encore suffisamment différentes.

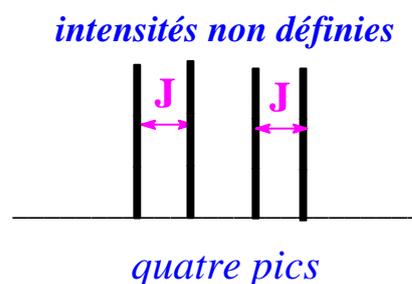
Cependant dans ce cas il est notamment impossible de déterminer précisément les intensités relatives des pics d'un multiplet.

Exemples : intensités relatives des pics d'un multiplet :

a- le spectre est du 1^{er} ordre



b- le spectre n'est pas du 1^{er} ordre



*** REGLE SIMPLIFIEE**

(couplage de deux groupes de protons équivalents)

équation : $M = n + 1$ $M =$ multiplicité du signal étudié
 $n =$ nombre de proton(s) couplé(s) au(x) H étudié(s) responsable(s) du signal examiné.

Exemple : $\text{Cl}_2\text{-CH}^{\text{a}}\text{-CH}_3^{\text{b}}$ (1,1-dichloroéthane)

$M_{\text{Cl}_2\text{CH}} = n + 1 = 3 + 1 = \underline{4}$

$M_{\text{CH}_3} = n + 1 = 1 + 1 = \underline{2}$

D'où **UN QUADRUPLET** pour le signal du au proton de Cl_2CH couplé aux 3 protons équivalents du CH_3 D'où **UN DOUBLET** pour le signal du aux protons de CH_3 couplés au proton du Cl_2CH



*** REGLE ETENDUE**

(couplages d'intensité différente entre plusieurs groupes de protons)

équation : $M = (n + 1)(n' + 1) \text{ etc...}$

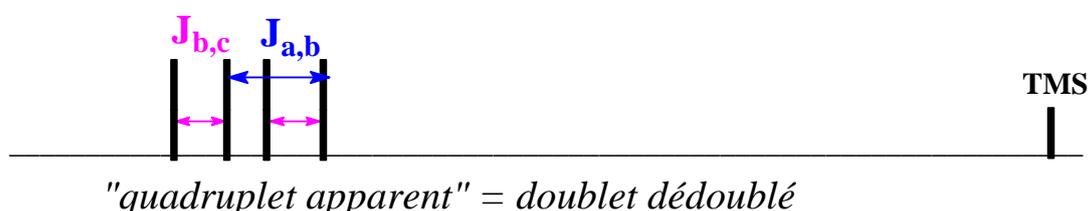
$M =$ multiplicité du signal étudié; $n =$ nombre de proton(s) couplé(s) au(x) proton(s) étudié(s) responsable(s) du signal examiné.

Exemple : de la multiplicité M_{H_b} du signal du proton H_b couplé aux protons H_a et H_c non équivalents de la molécule de **(E) - cinnamaldehyde**.

$M_{\text{H}_b} = (n + 1)(n' + 1) = (1 + 1)(1 + 1) = \underline{4}$

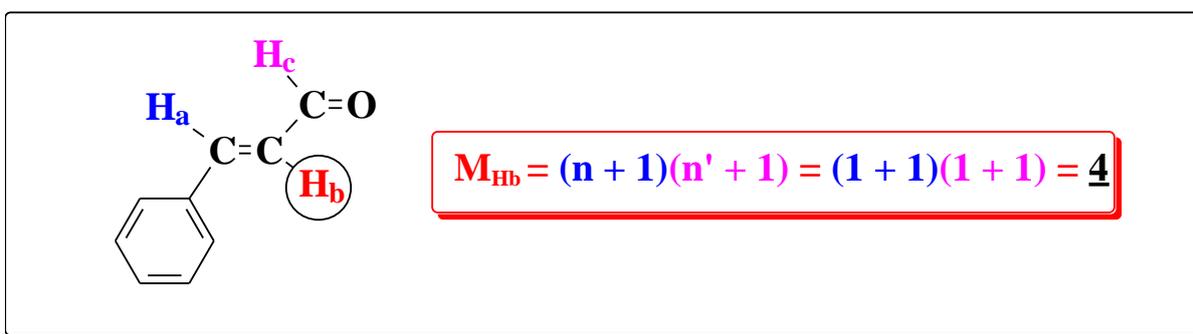
D'où **UN "QUADRUPLET APPARENT"** pour le signal du au proton H_b qui est en fait : **DOUBLET DEDOUBLE**

Attention :
ici les intensités relatives des pics ne sont plus celles d'un quadruplet. le spectre n'est plus du 1er ordre



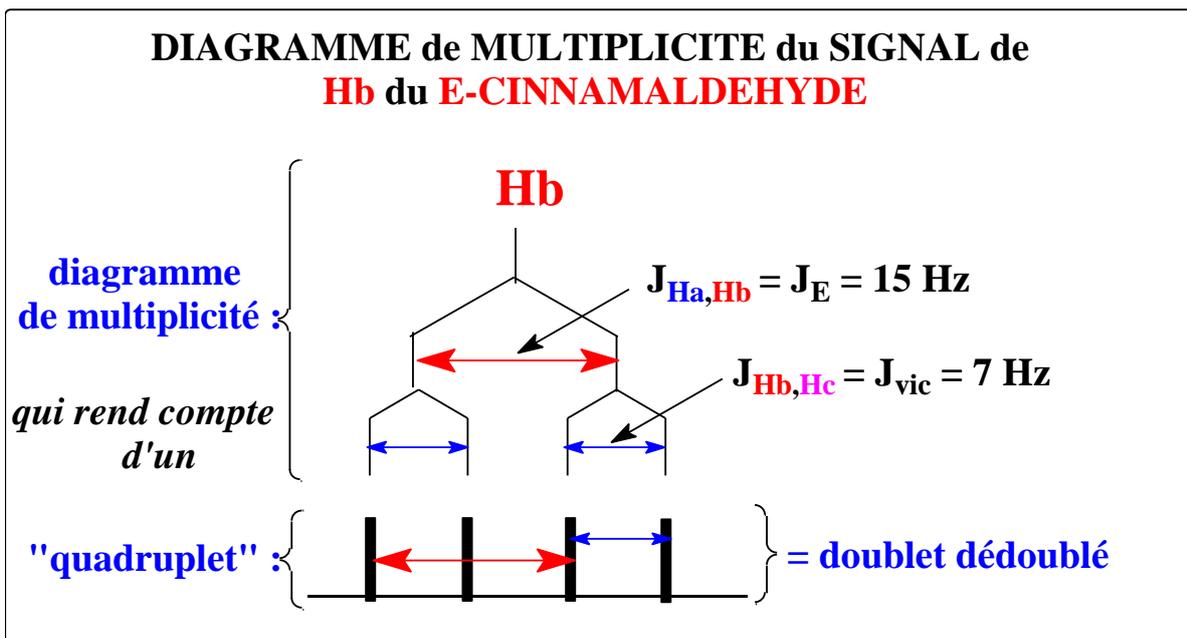
REMARQUE :

- - Il est là encore possible avec l'exemple du *cinnamaldéhyde* de déduire la multiplicité, notamment du signal de **H_b**, à partir d'un diagramme (cf schéma) :
- - Rappelons que la multiplicité **M_{H_b}** du signal du proton **H_b** couplé aux protons **H_a** et **H_c** (non équivalents) du (*E*) - *cinnamaldehyde* est un **DOUBLET DEDOUBLE** qui a l'apparence d'un "QUADRUPLET"



- - Rappelons également qu'ici les intensités relatives des pics ne sont plus celles d'un quadruplet.

D'où le DIAGRAMME :



3b - RMN du Carbone treize : ^{13}C

a - généralités

- le carbone possède deux isotopes stables :

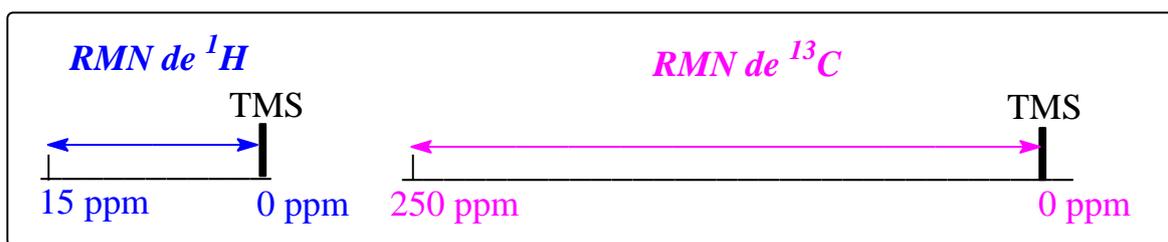
- le ^{12}C le plus abondant : 98,9%
- le ^{13}C de faible abondance naturelle : 1,1%

- seul le ^{13}C possède un moment magnétique (faible) et donc un spin nucléaire ($I = 1/2$) ce qui permet le phénomène RMN
- les données exploitables en RMN du ^{13}C sont :
 - le déplacement chimique (δ_{ppm})
 - le couplage spin-spin (J_{Hz}) dans certaines circonstances.
 - l'intégration des signaux n'est pas disponible
(intensité du signal et nombre de noyaux non proportionnels).

b - déplacement chimique

i - domaine de résonance et échelle δ_{ppm}

- Comme pour ^1H , en RMN du ^{13}C , la position d'un pic de résonance (déplacement chimique) est donnée en ppm de l'échelle δ par rapport au signal de référence des carbones du TMS (à $\delta = 0$ ppm).
- Mais en RMN du ^{13}C , le domaine des déplacements chimiques est plus large qu'en RMN du proton ce qui simplifie par conséquent l'allure du spectre :



ii - déplacement chimique et environnement chimique

- Comme pour ^1H , le déplacement chimique en RMN du ^{13}C est lié à l'environnement chimique de chaque Carbone.
- En fonction de cet environnement, les valeurs approchées du déplacement chimique des ^{13}C sont données dans des TABLES :

dérivés halogénés :	C-I C-Br C-Cl	$\delta = 0-40$ $\delta = 25-65$ $\delta = 35-80$
hydrocarbures saturés :	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$ $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$	$\delta = 8-30$ $\delta = 15-55$ $\delta = 20-60$
ether alcool :	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{O}$	$\delta = 40-80$
hydrocarbures insaturés :	$-\text{C}=\text{C}-$ $-\text{C}=\text{C}-$	$\delta = 65-85$ $\delta = 100-150$
aromatiques :	$-\text{C}=\text{C}-$	$\delta = 110-160$
acides et esters :	$-\text{C}=\text{O}$	$\delta = 160-180$
cétones aldéhydes :	$-\text{C}=\text{O}$	$\delta = 190-210$

EXEMPLES :

- le CH_3 blindé d'une chaîne alkylée résonne à **8-30 ppm**.
- le C_{sp^2} déblindé d'un aromatique résonne à **110-160 ppm**.
- le C_{sp^2} très déblindé d'un $\text{C}=\text{O}$ (cétone) résonne à **190-210 ppm**.

c -couplage spin-spin

i - spectre normal découplé

- Ce type de spectre résulte de :

① *l'absence de couplage $^{13}\text{C} / ^{13}\text{C}$*

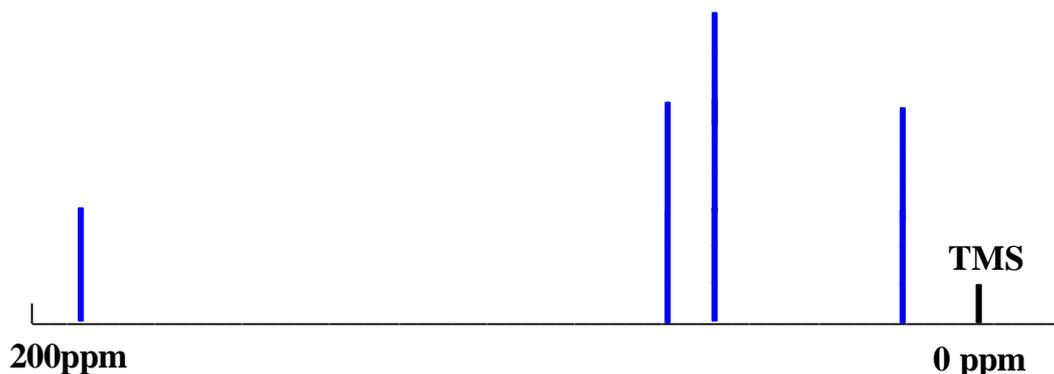
car la faible abondance naturelle (1,1%) du ^{13}C rend quasi-nulle la probabilité de trouver dans une même molécule deux ^{13}C liés

② *l'absence de couplage $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$*

du fait de l'irradiation spécifique des ^1H ce qui annule leur couplage avec les ^{13}C présents dans la molécule étudiée.

- Il en résulte un spectre simplifié
constitué uniquement de singulets

EXEMPLE :

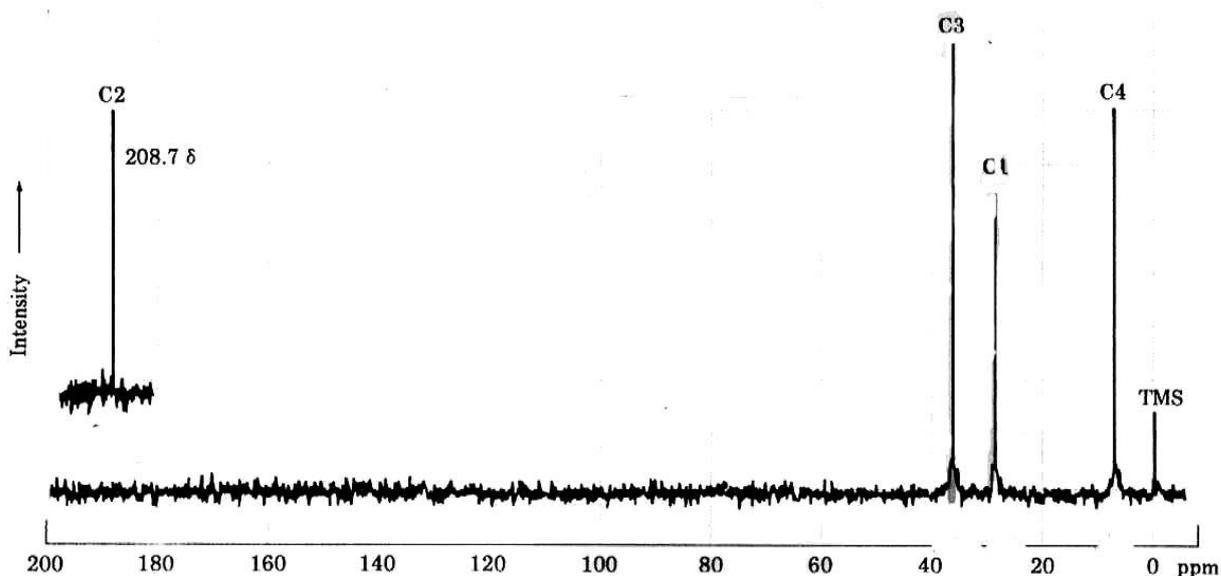


● - **CAS D'UNE MOLECULE NON SYMETRIQUE :**

Dans le cas d'une **molécule non symétrique** le **nombre de ^{13}C** présents est déduit du **nombre de singulets** observés sur le spectre.



on note **4 singulets** pour **4 atomes de carbone**

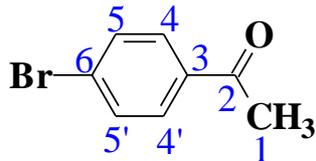


- le CH_3 (4)	blindé (chaîne alkyle)	apparaît à environ	8 ppm
- le CH_3 (1)	déblindé par le $\text{C}=\text{O}$	apparaît à environ	28 ppm
- le CH_2 (3)	déblindé par le $\text{C}=\text{O}$	apparaît à environ	38 ppm
- le $\text{C}=\text{O}$ (2)	déblindé par l'O (CO)	apparaît à environ	209 ppm

○ - CAS D'UNE MOLECULE SYMETRIQUE :

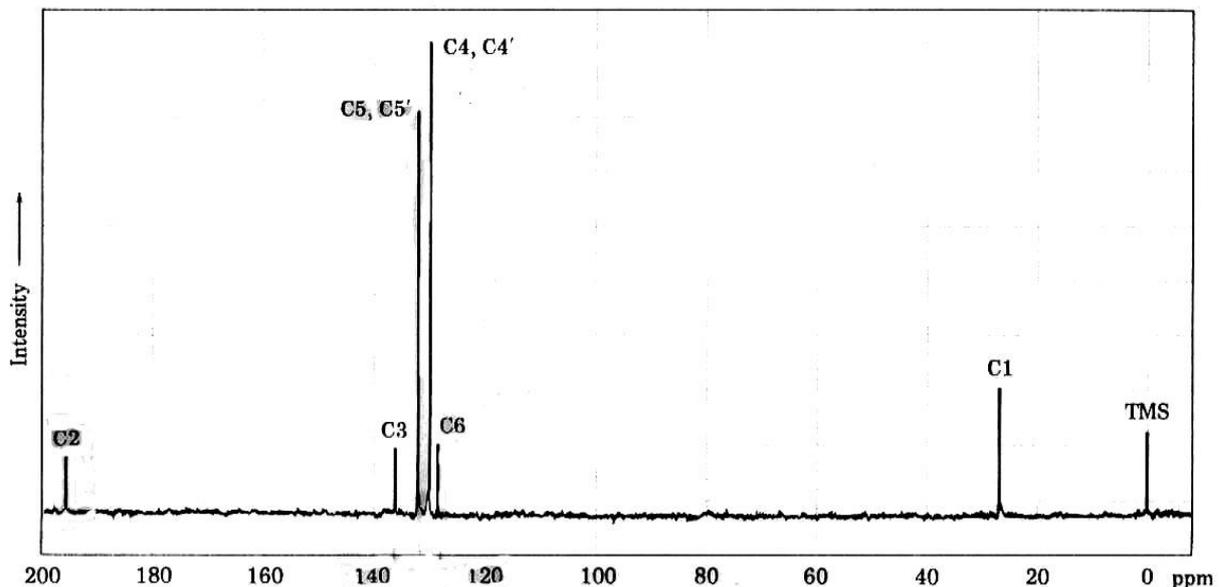
Dans le cas d'une **molécule symétrique** le **nombre de ^{13}C** présents n'est plus déductible du **nombre de singlets** observés sur le spectre.

○ EXEMPLE : CAS DE LA *p*-BROMOACETOPHENONE :



on note ici seulement **6 singlets** pour **8 ^{13}C** .

la raison en est l'équivalence par symétrie des Carbones **4-4'** et **5-5'** qui sont donc **isochrones** (soit de même déplacement chimique).
(plan de symétrie prependicularaire au phényle et incluant **Br, C₆, C₃ COCH₃**)



- le CH₃ (1) **déblindé par le C=O** apparait à environ **18 ppm**
- le C=O (2) **très déblindé par l'O** apparait à environ **195 ppm**
- l'ensemble des ^{13}C aromatiques (**déblindés**) résonnent entre : **110-160 ppm**

ii - Spectre couplé (mode off - resonance)

- Ce type de spectre résulte de :

○ la présence du couplage : $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

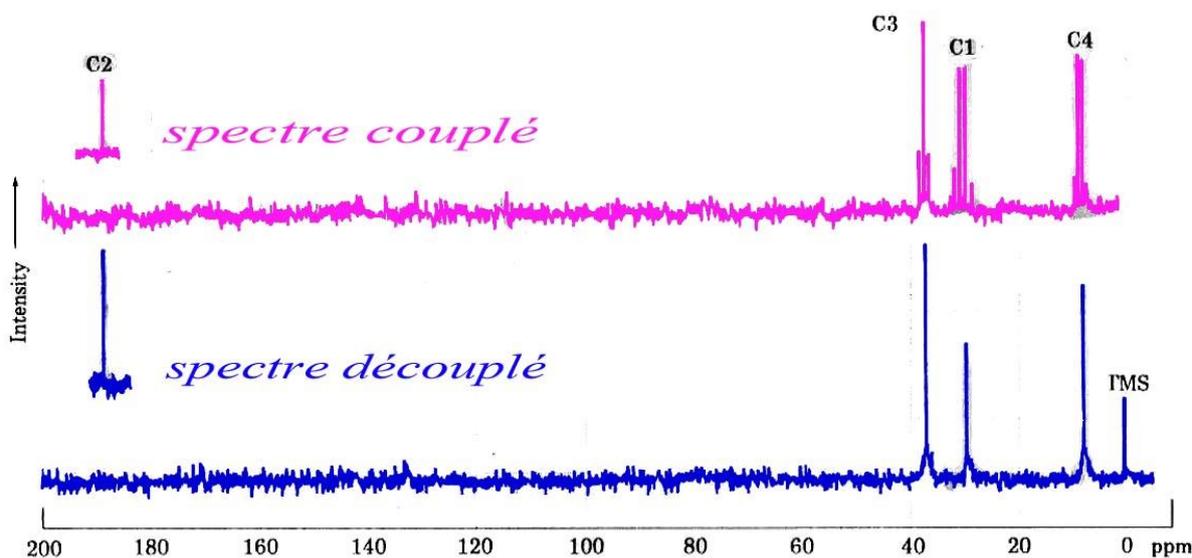
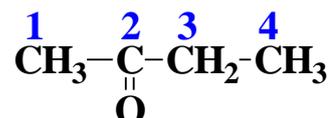
En effet ce couplage est ici restauré par annulation de l'irradiation spécifique des ^1H présents sur les ^{13}C de la molécule étudiée.

REMARQUE : ce couplage a lieu entre le ^{13}C et les ^1H qu'il porte

- Il en résulte un spectre où les signaux sont démultipliés et pour lesquels la régle de multiplicité (des spectres de 1^{er} ordre) s'applique

$$M_c = n + 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Avec : } M_c = \text{multiplicité du } ^{13}\text{C} \text{ et} \\ n = \text{nombre de H portés par le } ^{13}\text{C}. \end{array} \right.$$

EXEMPLE : CAS DE LA BUTAN-2-ONE :
(spectre couplé et rappel du spectre découplé)



- le ^{13}C du CH_3 (4) couplé à 3H donne un quadruplet ($M = 3 + 1 = 4$)
- le ^{13}C du CH_3 (1) couplé à 3H donne un quadruplet ($M = 3 + 1 = 4$)
- le ^{13}C du CH_2 (3) couplé à 2H donne un triplet ($M = 2 + 1 = 3$)
- le ^{13}C du $\text{C}=\text{O}$ (2) couplé à 0H donne un singulet ($M = 0 + 1 = 1$)

4 - Spectrométrie de masse (SM).

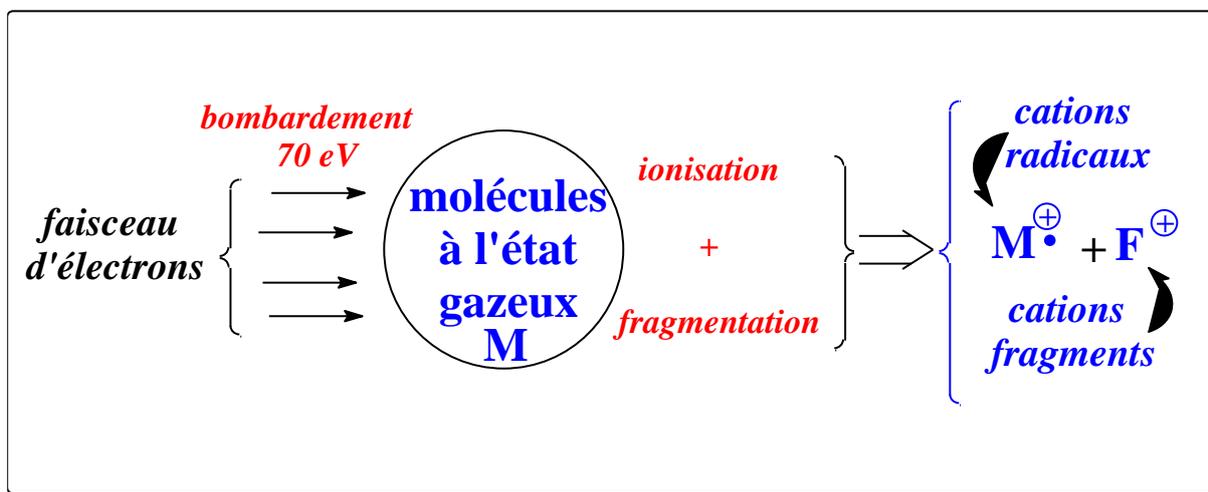
plusieurs techniques dont l'impact électronique : IE

a - principe

Technique d'analyse des molécules basée sur :

- - L'IONISATION DE LA MOLECULE (ETAT GAZEUX)
- - FRAGMENTATION DE LA MOLECULE EN CATION

ceci suite au "bombardement" de la molécule par un faisceau d'électrons de haute énergie : **10 à 70 eV** ou **230 à 1610 Kcal**.



On rencontre trois situations selon l'énergie du faisceau (E_f)

et le potentiel d'ionisation (P_i) de la molécule :

EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR LA MOLECULE

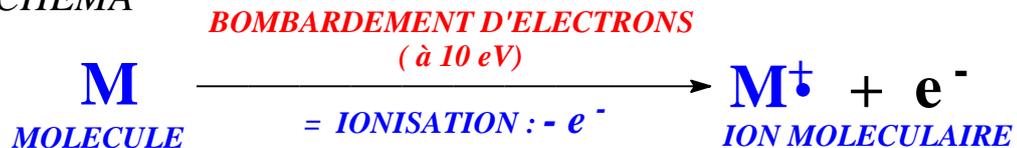
Selon l'énergie du faisceau d'électrons (E_f)
et le potentiel d'ionisation (P_i) de la molécule

On rencontre trois situations :

① - Si : $E_f < P_i$
 \implies collisions électrons / molécules élastiques = sans effets

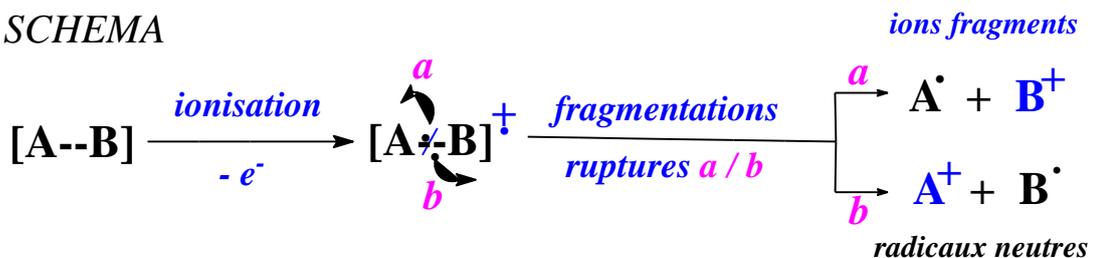
② - Si : $E_f > P_i$, soit 10 eV (230 Kcal.)
 \implies collisions électrons / molécules
 = ionisation de la molécule par perte d'un électron induisant
 la formation d'un cation radical = ION MOLECULAIRE

SCHEMA



③ - Si : $E_f \gg P_i$, soit 70 eV (1610 Kcal.)
 \implies collisions électrons / molécules
 = ionisation de la molécule et fragmentation par rupture de
 liaisons faibles par accumulation d'excès d'énergie induisant
 la formation de cations = IONS FRAGMENTS

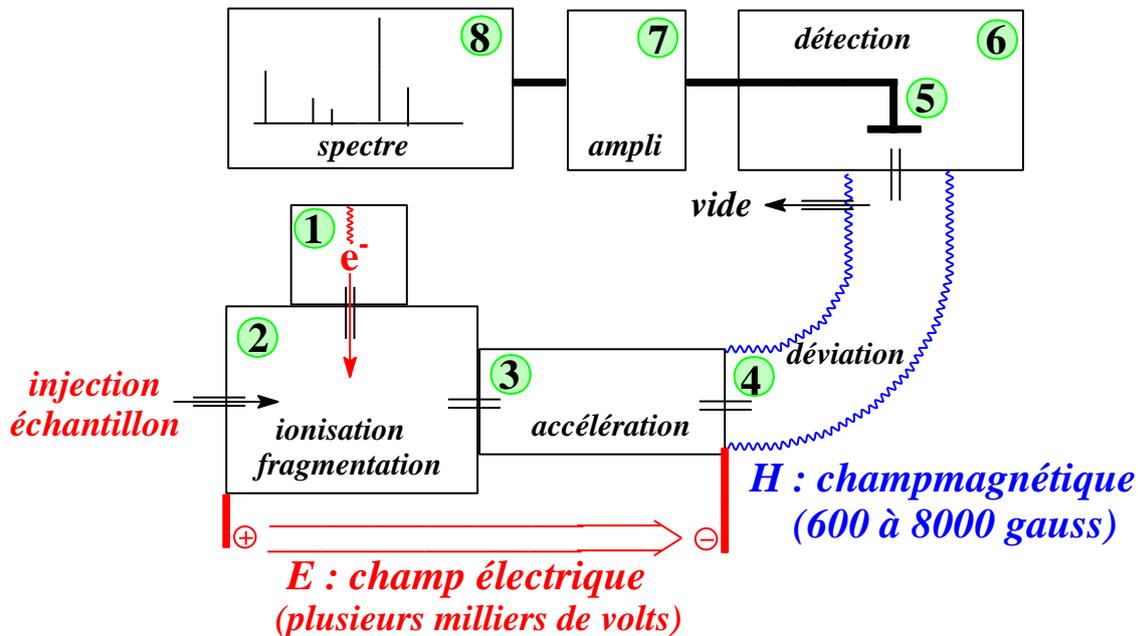
SCHEMA



b - description et fonctionnement d'un spectromètre de masse (IE).

i - description de l'appareil.

SCHEMA SIMPLIFIE DU SPECTROMETRE :



1 - canon à électron (énergie 10 à 70 eV)

2 - chambre d'ionisation :

les molécules portées à l'état gazeux sous vide (10^{-7} mm Hg) et à (200 à 300°C) **sont ionisées et fragmentées** par impact avec les électrons du faisceau d'énergie élevée : (10 à 70 eV).

3 - chambre d'accélération :

les ions positifs formés sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique de **plusieurs milliers de Volts** = **trajectoire rectiligne**.

4 - chambre de déviation :

les ions accélérés sont déviés par un **fort champ magnétique** ($H = 600$ à 8000 Gauss) = **trajectoire curviligne**.

5- collecteur d'ions.

6 - détecteur d'ions (détecte un signal).

7 - amplificateur de signal.

8 - enregistreur (donne le spectre de masse)

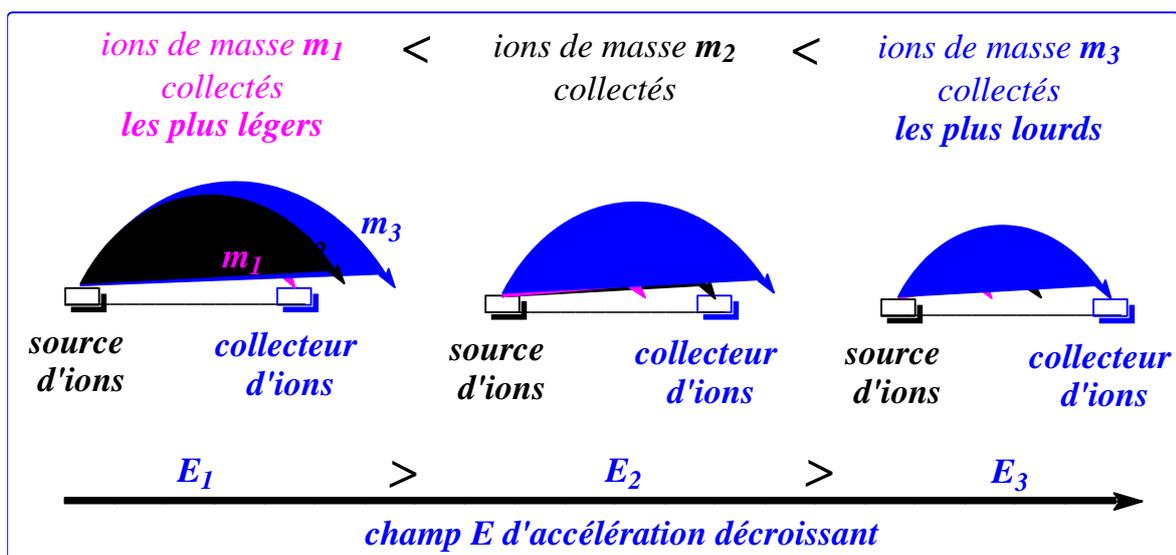
ii - fonctionnement de l'appareil : enregistrement du spectre de masse

- Dans la chambre d'accélération du au champ électrique E :
- les ions positifs de masse m différente acquièrent des vitesses différentes et suivent des **trajectoires rectilignes**.
- Dans la chambre de déviation du au champ magnétique H :
- les ions positifs accélérés et de masse m différente sont déviés et suivent des **trajectoires curvilignes** dont le rayon de courbure r dépend de la vitesse de l'ion et de sa masse m :

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{m}{z} \times 2E} \quad \text{ou} \quad r^2 = \frac{m}{z} \times \frac{2E}{H^2}$$

r = rayon de courbure de la trajectoire curviligne de l'ion
 H = intensité du champ magnétique de déviation de l'ion
 E = intensité du champ électrique d'accélération de l'ion
 m = masse de l'ion positif accéléré et dévié
 z = charge de l'ion positif (cas général $z = 1$)

- Il en résulte que tous les ions de même valeur m/z (soit de même masse m) ont même trajectoire pour E et H constant et sont collectés en donnant un **PIC de MASSE** pour la valeur m/z (ou m) sur le spectre.
- En faisant varier le champ E (ou H) et donc le rayon de courbure r de leur trajectoire, tous les autres ions de masse différente sont à leur tour collectés (voir schéma ci-dessous) en donnant les pics correspondant ce qui constitue le **SPECTRE DE MASSE** du produit étudié.



iii – allure du spectre.

- Sur l'axe des ordonnées est porté l'intensité des pics (hauteur)

- Exprimée en **% D'ABONDANCE RELATIVE** : **%AR**

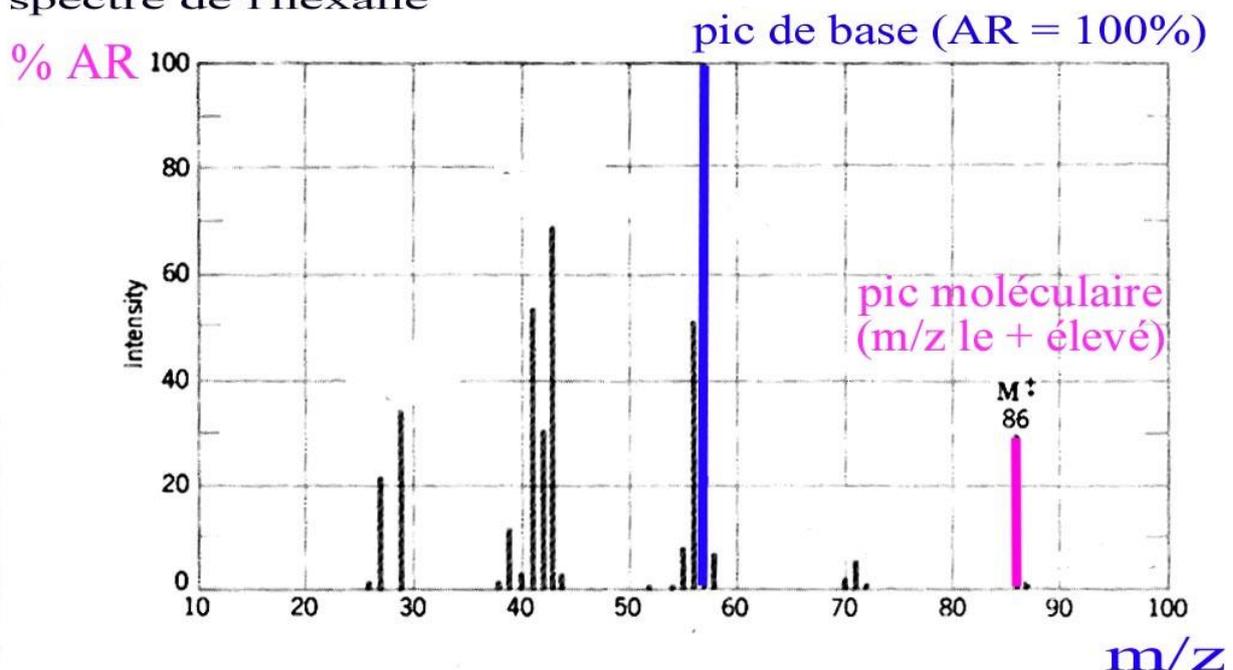
*l'intensité de chaque pic est mesurée par rapport à celle du pic le plus intense appelé **PIC DE BASE** et auquel on affecte une **abondance relative de 100%**.*

- Sur l'axe des abscisses est portée la valeur du **rapport m/z (= m)**

*Généralement le pic de plus forte masse (m/z le plus élevé) correspond à l'ion moléculaire et est appelé **PIC MOLECULAIRE** : **M⁺**.*

EXEMPLE DE SPECTRE :

spectre de l'hexane



d - applications à la chimie organique

i - détermination des masses moléculaires

- - elles sont données par le pic de l'ion moléculaire (m/z le plus élevé à partir du spectre de masse haute résolution du produit



M = molécule du composé étudié.

M[†] = pic moléculaire de masse m/z précise (4 décimales)

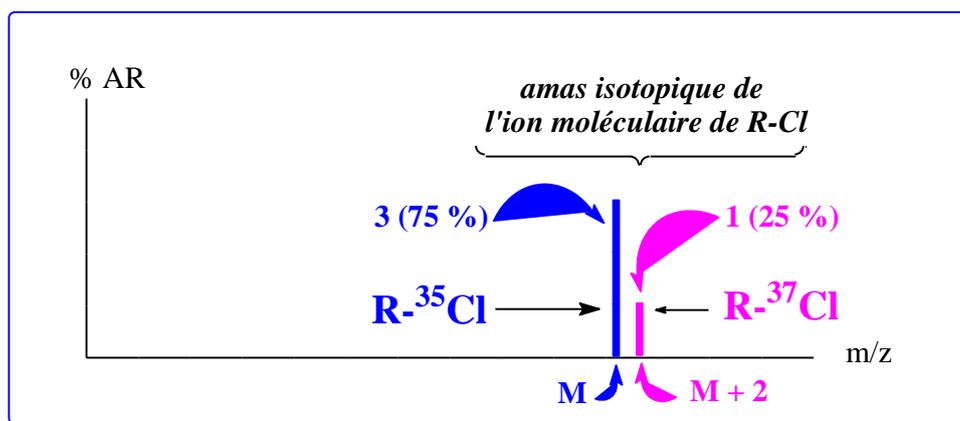
- - la masse moléculaire du produit **M** est donnée à la masse d'un **électron** près qui est négligeable.
- - la spectrométrie de masse haute résolution est capable de distinguer aisément des molécules de masse très voisines comme le méthanol et l'hydrazine :

$$\text{CH}_3\text{-OH} : (\text{CH}_4\text{O}) = 12,0000 + 4(1,0078) + 15,9949 = 32,0262$$

$$\text{H}_2\text{N-NH}_2 : (\text{N}_2\text{H}_4) = 2(14,0031) + 4(1,0078) = 32,0375$$

ii - amas isotopique.

- le pic moléculaire et d'autres pics du spectre sont souvent accompagnés de pics satellites de masse $M + 1$, $M + 2$ etc.. dus à la présence dans la molécule d'isotopes des éléments C, H, N, O etc...
- Exemple : cas des deux isotopes du chlore :
 - ^{35}Cl d'abondance naturelle = environ 75 %
 - ^{37}Cl d'abondance naturelle = environ 25 %
 - et d'écart de masse de deux unités
- Interêts : (1) - détection facile du chlore par exemple dans un chloroalcane R-Cl. Le pic de l'ion moléculaire donne alors :
 - deux pics dans le rapport d'intensité 3 : 1 (Ab. Nat. 75 : 25%)
 - à M et $M + 2$ et dus à $\text{R-}^{35}\text{Cl}$ et $\text{R-}^{37}\text{Cl}$ respectivement



(2) - détermination pour des cas simples de la formule brute d'un composé à l'aide des équations suivantes utilisant les intensités des pics à M , $M+1$ et $M+2$:

$$(1) - \frac{M+1}{M} \times 100 = (nC \times 1,1) + (nN \times 0,36)$$

$$(2) - \frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{(nC \times 1,1)^2}{200} + (nO \times 0,20)$$

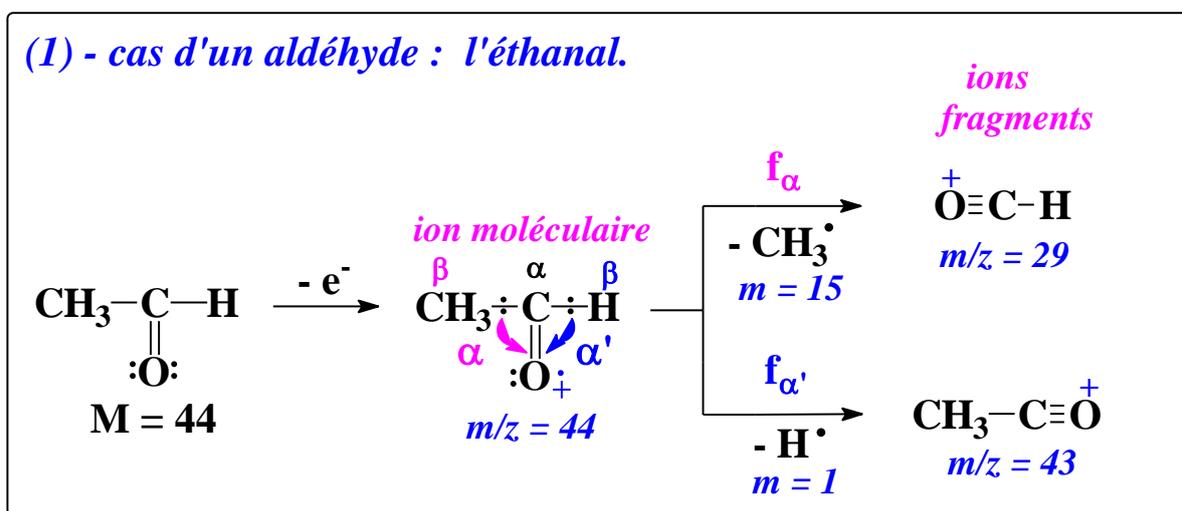
nC , nN et nO = nombre d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène

iii - modes de fragmentation.

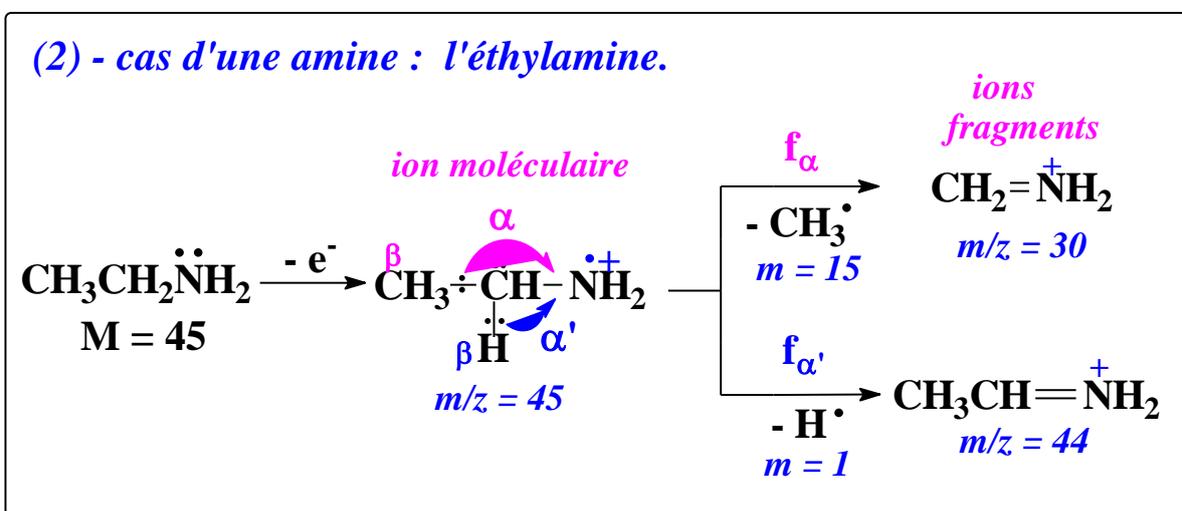
iii₁ - fragmentation- α .

- Elle se produit en général sur l'ion moléculaire de **composé organiques fonctionnalisés** comme les cétones, les aldéhydes, les alcools, les amines etc..
- Elle correspond à la **rupture homolytique** des liaisons en α - β des hétéroatomes constituant la fonction de la molécule.

EXEMPLES :



Remarque : la perte du radical méthyle de plus forte masse est ici la plus probable et donne donc un pic à $m/z = 29$ de plus forte intensité.

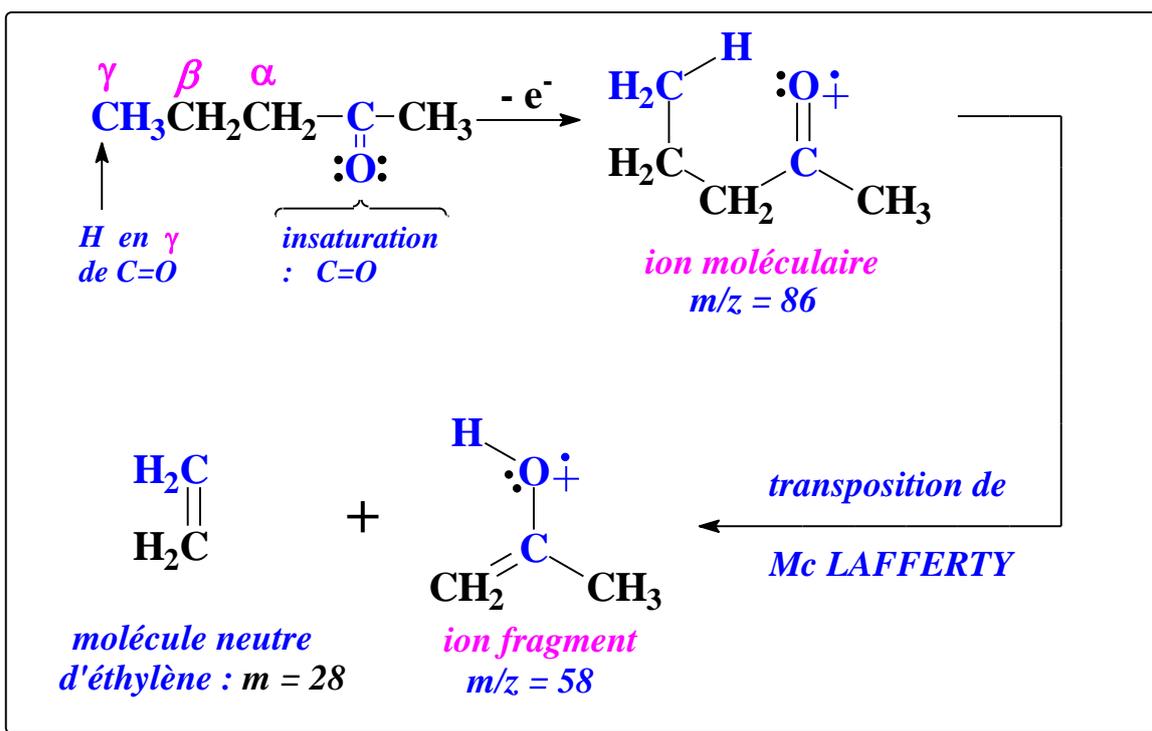


iii₂ - transposition de Mc Lafferty.

- Elle se produit sur l'ion moléculaire et les ions fragments de composés organiques qui contiennent une insaturation et au moins un atome d'hydrogène en γ de l'insaturation.
- L'insaturation peut être une double ou une triple liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatome.

EXEMPLES :

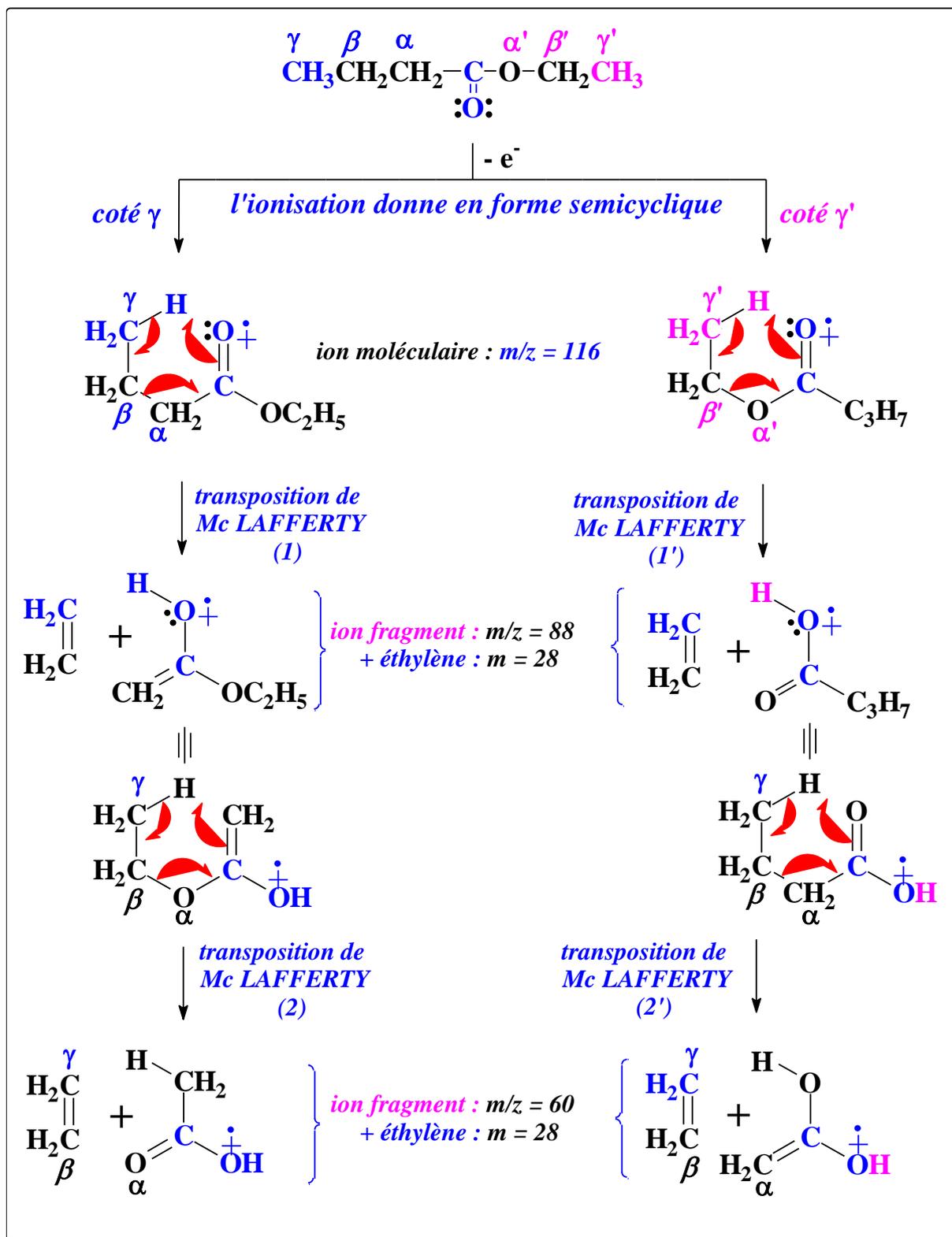
(1) - cas d'une cétone insaturée conjuguée : la pentan-2-one.



Remarque : la molécule d'éthylène éliminée dans ce processus n'est pas détectée sur le spectre car elle est non chargée.

(2) - cas d'un ester insaturé conjugué : le butanoate d'éthyle.

(= double transposition de Mc Lafferty).



iv - transfert de doublet.

EXEMPLE : *cas de l'ion fragment isopentylique.*

