

# 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- <sup>1</sup>H :</i>                       | <i>(p.48)</i> |
| - <i>Spectroscopie RMN-<sup>13</sup>C :</i>                       | <i>(p.72)</i> |
| - <i>Spectroscopie de masse (I.E) :</i>                           | <i>(p.78)</i> |

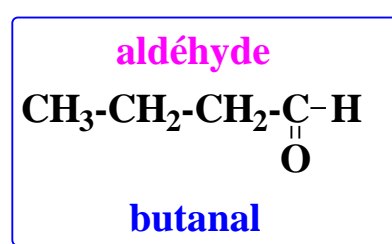
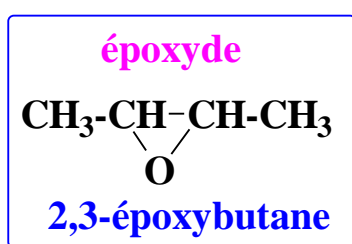
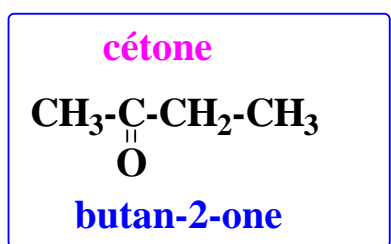
# A - METHODES SPECTROSCOPIQUES ET STRUCTURES MOLECULAIRES

## 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

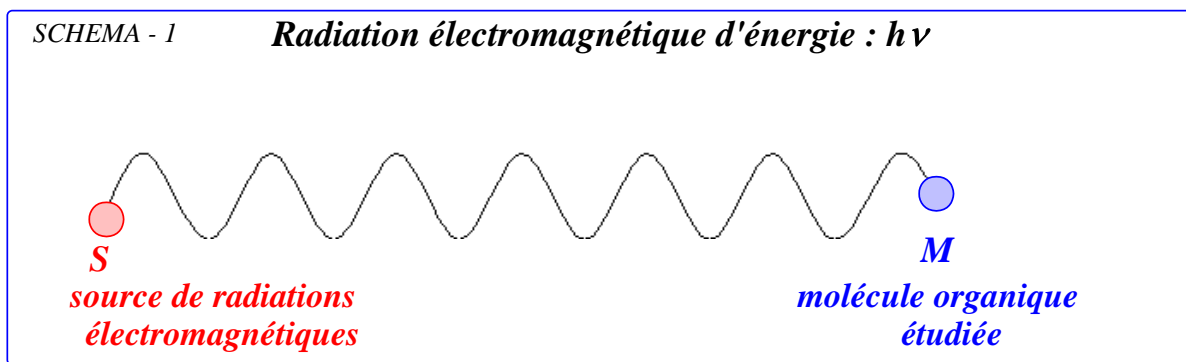
Ces méthodes permettent par exemple de déterminer sans ambiguïté si le composé de formule brute  $C_4H_8O$  correspond à la cétone, l'époxyde ou l'aldéhyde suivants :



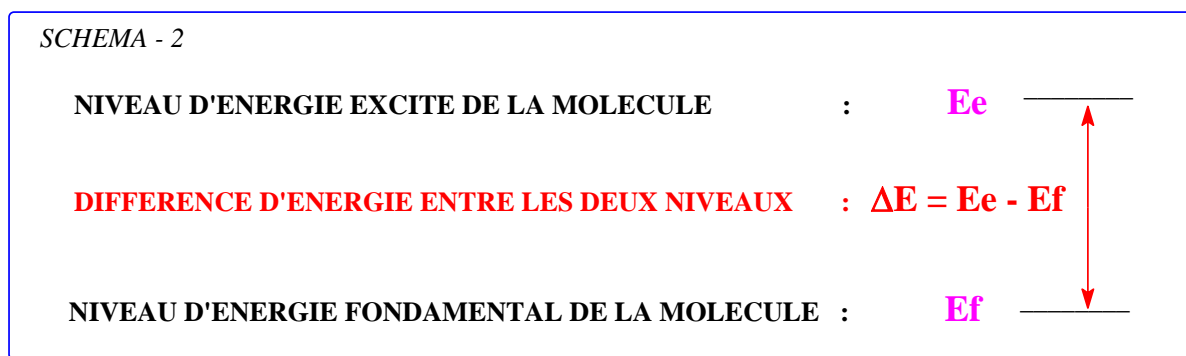
- Notons que ces méthodes spectroscopiques sont pour la plupart des spectroscopies **d'ABSORPTION**

## 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  $\Delta E$  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

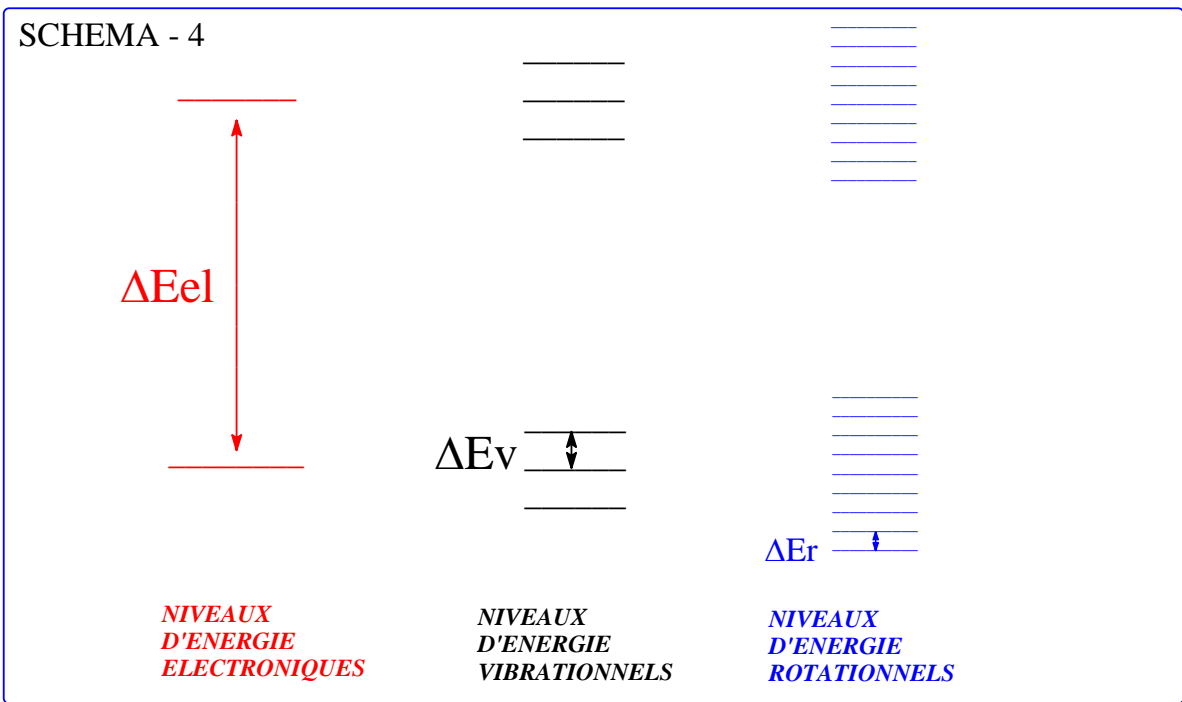
- l'énergie interne ( $E_i$ ) d'une molécule est essentiellement composée de trois termes de valeurs différentes :

ENERGIE INTERNE DE LA MOLECULE = SOMME DE 3 TERMES

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

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

- 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.

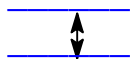
## NIVEAUX , ENERGIES et DOMAINES SPECTROSCOPIQUES

- L'excitation  $\Delta E_r$  des niveaux **rotationnels** de la molécule

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

situées dans le domaine spectroscopique des

**MICRO-ONDES**



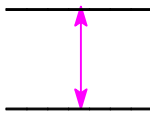
$$\Delta E_r = h\nu \text{ (domaine des micro-ondes)}$$

- L'excitation  $\Delta E_v$  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**



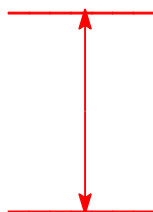
$$\Delta E_v = h\nu \text{ (domaine de l' infra-rouge)}$$

- L'excitation  $\Delta E_{el}$  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 :

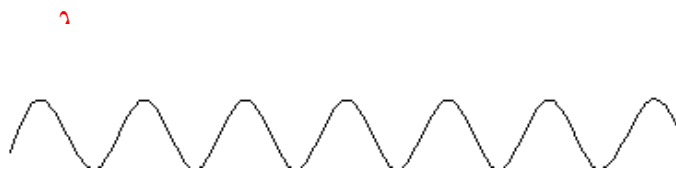
- \* sa *fréquence* :  $\nu$  ( $s^{-1}$ )
- \* sa *longueur d'onde* :  $\lambda$  (*cm* notamment)
- \* son *nombre d'onde* :  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ).

- 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  $\Delta E$  en Joule ( Relation de Bohr).**

**a - en fonction de la fréquence  $\nu$  de la radiation :**

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

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

et :  **$\nu$**  (fréquence de la radiation en  $\text{S}^{-1}$ ).

**b - en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  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 =  $3 \cdot 10^{10}$  ( $\text{cm} \times \text{s}^{-1}$ )

:  **$\lambda$**  = longueur d'onde de la radiation en cm.

Remarque : d'autres unités, sous multiples du cm, peuvent être utilisées pour  **$\lambda$**  : le micromètre, le nanomètre, et l'Angström :

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

**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 =  $3 \cdot 10^{10}$  ( $\text{cm} \times \text{s}^{-1}$ )

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

**(2) - Expression de l'énergie  $\Delta E$  en Kilocalorie / mole.**

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

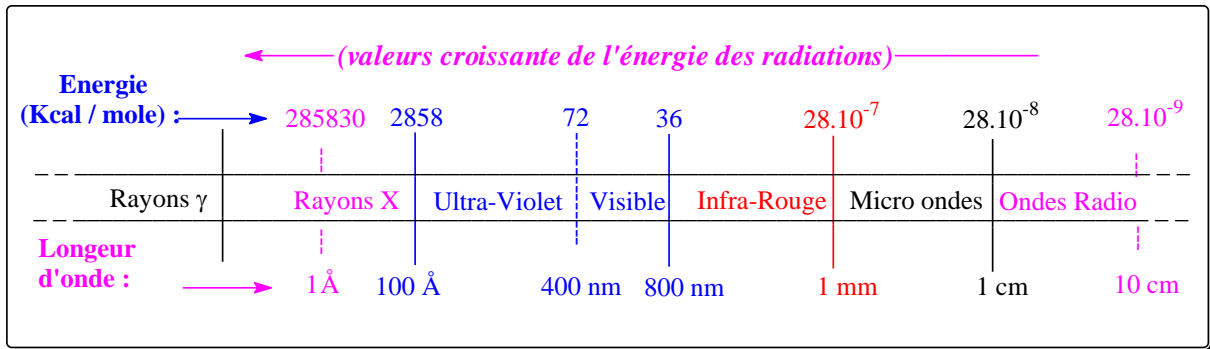
avec : **N** = Nombre d'AVOGADRO =  $6,03 \cdot 10^{23}$   
= nombre de molécules dans une mole

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

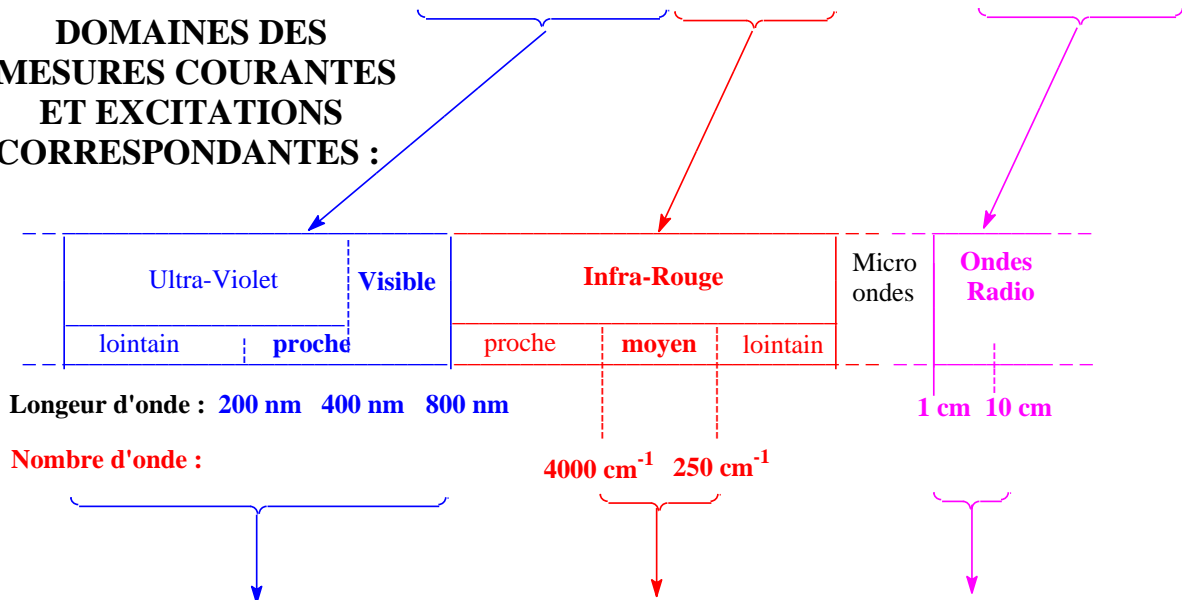
et : qu'une calorie (cal.) = 4,18 Joule ( J ).

## 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 |

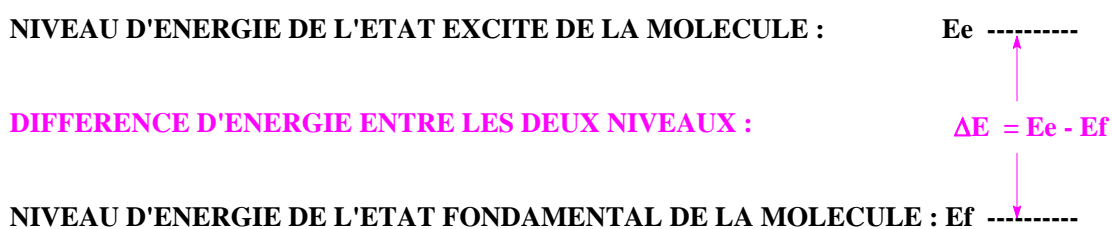


# UV-VISIBLE

## 2 - Spectroscopie UV-Visible

### a - Principe

Ce principe est basé sur l'absorption par la molécule de l'énergie ( $hc/\lambda$ ) d'une radiation électromagnétique du **domaine UV-Visible** nécessaire ( $\Delta E$ ) 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**.

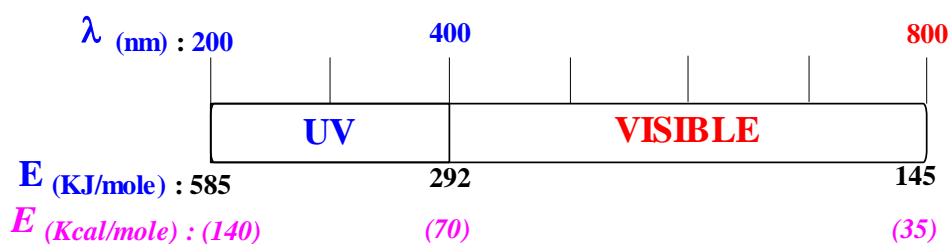


### RELATION DE BOHR

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

*avec : h = constante de Planck  
c = vitesse de la lumière dans le vide  
 $\lambda_{nm}$  = 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 :

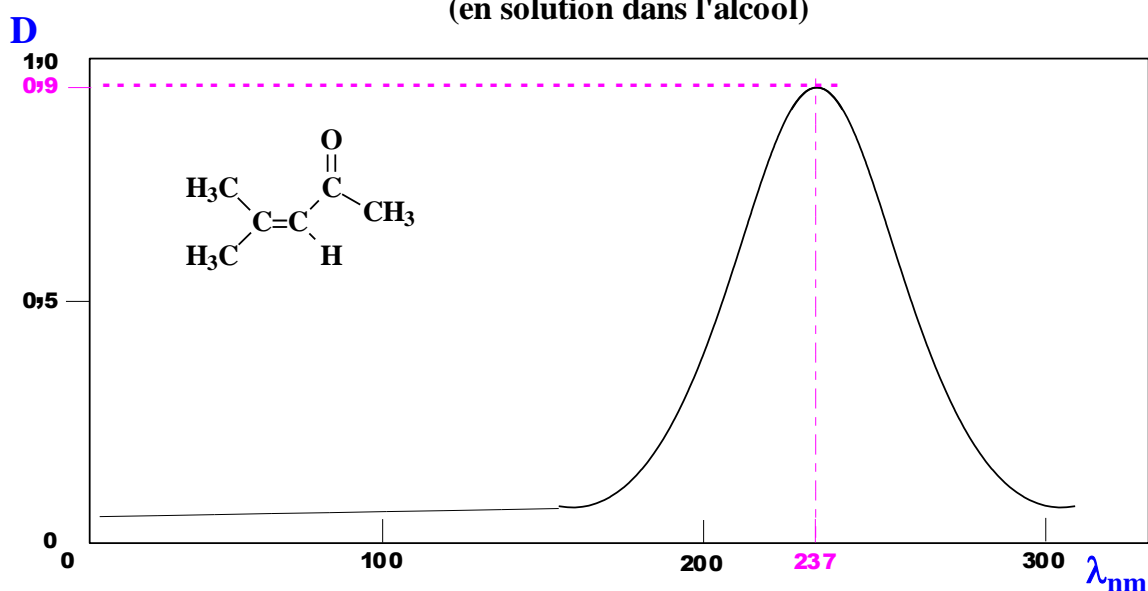
$$D = f(\lambda)$$

où :

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

**$\lambda$**  (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* :

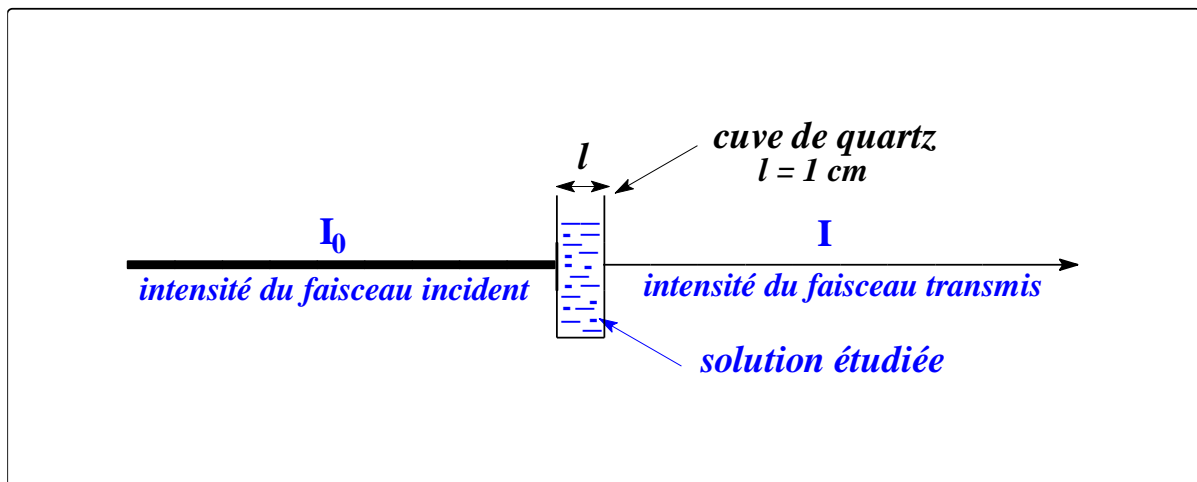
On définit la densité optique ou absorbance (**D**) comme le logarithme décimal du rapport des intensités ( $I_0/I$ ) des faisceaux UV-VIS incident et transmis respectivement.

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

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  $\lambda_{\max}$  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  $\lambda_{\max}$  donné.  
-  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).  
-  $c$  est la concentration molaire de la substance ( $\text{mole.l}^{-1}$ ).

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

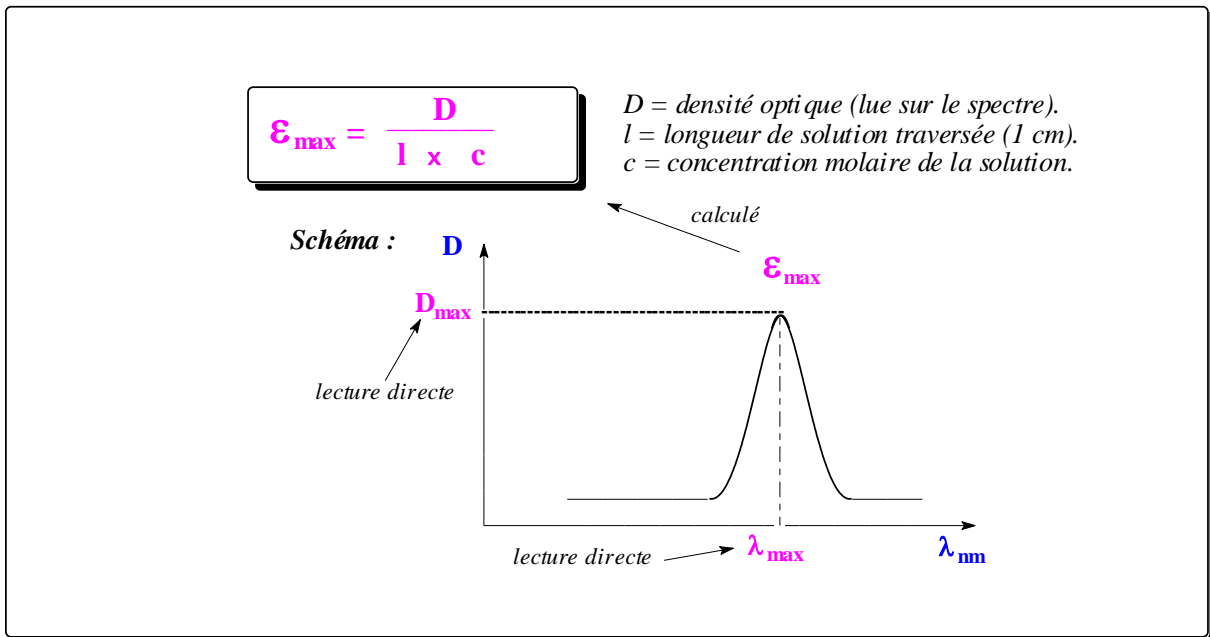
Loi de **Beer-Lambert** : expression de la *densité optique* relative à l'absorption d'un faisceau lumineux par une substance en solution diluée

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

- où : -  $D$  est la densité optique ou absorbance pour une  $\lambda$  donnée.  
-  $\epsilon$  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 ( $\text{mole.l}^{-1}$ ).

## 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  $\lambda_{\max}$  (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'  $\epsilon_{\max}$  (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

$\epsilon_{\max}$  (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 :

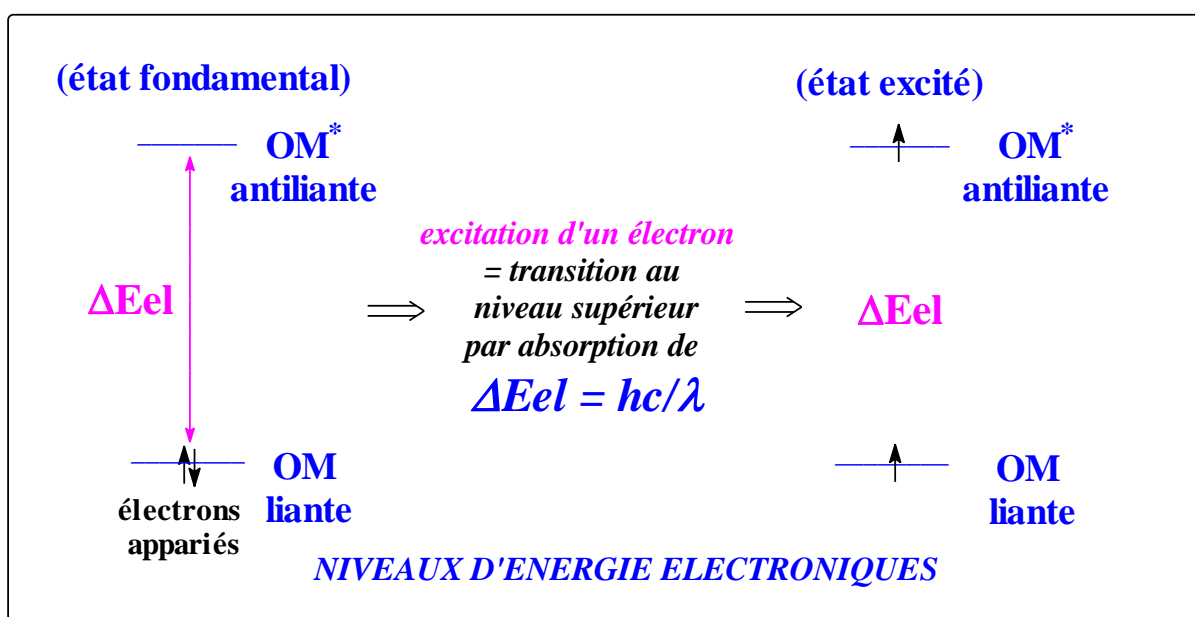
### - à l'état fondamental

les électrons d'une molécule se trouvent dans des orbitales moléculaires liantes ( $\sigma$  ou  $\pi$  : 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 ( $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) ce qui donne une bande d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) sur le spectre UV-Visible correspondant

### SCHEMA D'EXCITATION ELECTRONIQUE PAR IRRADIATION UV-VISIBLE



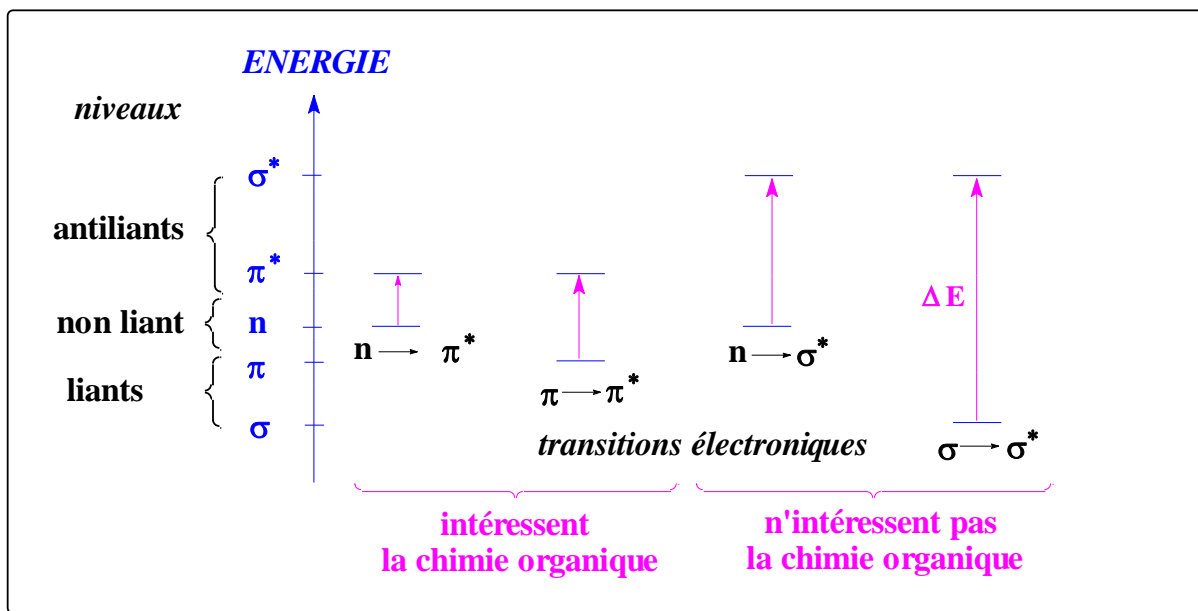
### REMARQUE :

La valeur de  $\lambda_{max}$  (= 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  $\lambda_{\max}$ ) 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<br>$\text{C} \div \text{C}$<br>$e^- \sigma$ | ALCOOLS<br>$\ddot{\text{O}}-\text{H}$<br>$e^- n$ | ALCENES<br>$\text{C} \div \text{C}$<br>$e^- \pi$ | CETONES<br>$\text{C}=\ddot{\text{O}}$<br>$e^- n$ |
| 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

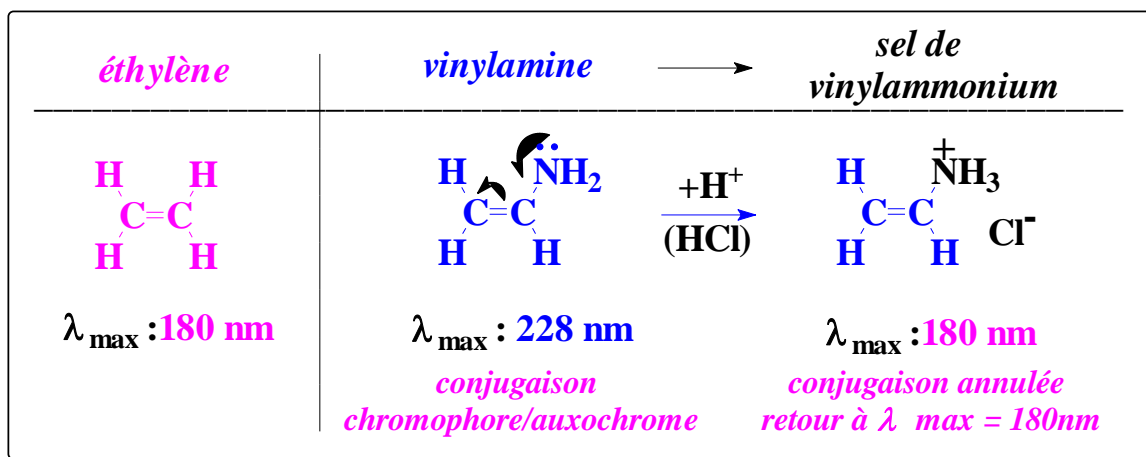
**EXEMPLES DE CHROMOPHORES (TABLES)**

| <i>chromophore</i> | <i>transition</i>       | <i>absorption (nm)</i> | <i>exemple</i> | <i>transition</i>       | $\lambda_{max}$ (nm) | $\epsilon_{max}$ |
|--------------------|-------------------------|------------------------|----------------|-------------------------|----------------------|------------------|
| 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 <sub>2</sub>    | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180-220                | nitrométhane   | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 210                  | 10 <sup>4</sup>  |
|                    | $n \rightarrow \pi^*$   | ≈ 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.

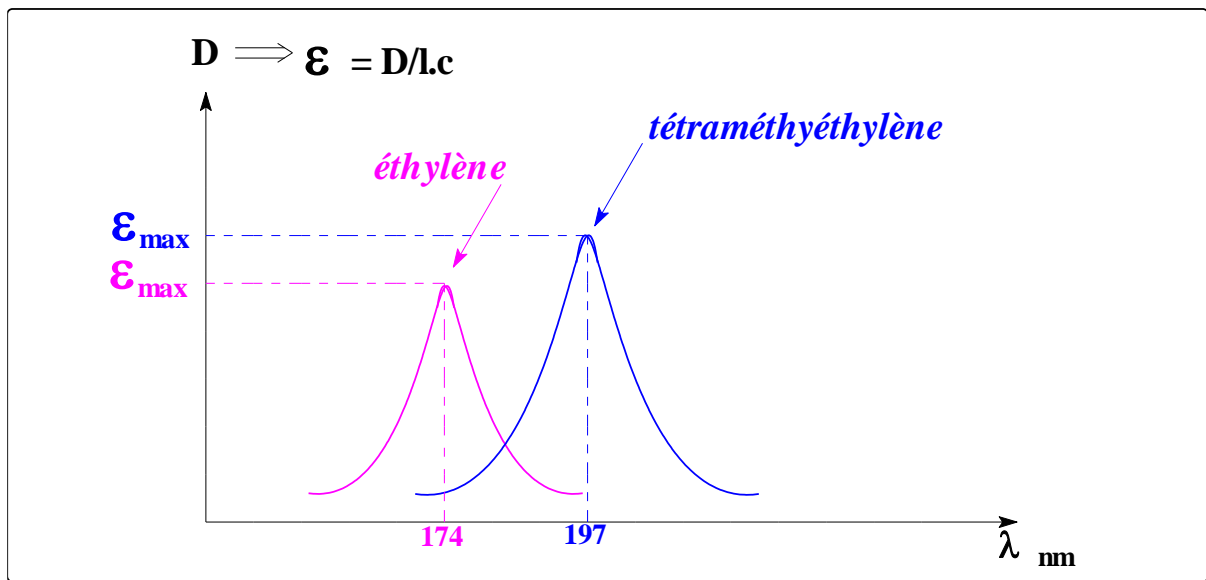
L'effet bathochrome est un déplacement du maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) vers les plus grandes valeurs (déplacement vers le rouge).

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

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

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

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



Récapitulatif :

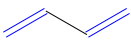
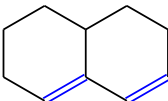
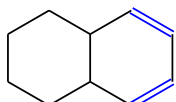
| <i>éthylène</i>  |   | <i>tétraméthyléthylène</i>   |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ |   | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C}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

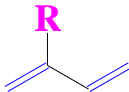
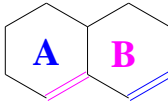
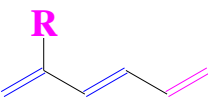
*En chimie organique la spectroscopie UV-Visible est essentiellement utilisée pour caractériser les systèmes moléculaires conjugués*

### ● REGLES DE WOODWARD-FIESER : CAS DES DIENES CONJUGUES

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

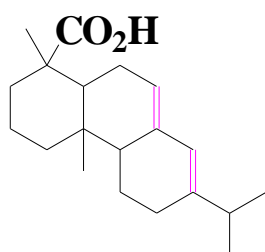
| <b>STRUCTURE MERE<br/>DU DIENE</b>  | <b>VALEUR DE BASE<br/>(pour le calcul de <math>\lambda_{nm}</math>)</b> |
|---|---|
| <b>Aliphatique</b><br>                       | <div style="font-size: 3em;">}</div> <b>217 nm</b>                      |
| <b>Hétéroannulaire</b><br>                   |   |
| <b>Homoannulaire<br/>(homocyclique)</b><br> | <b>253 nm</b>   |

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

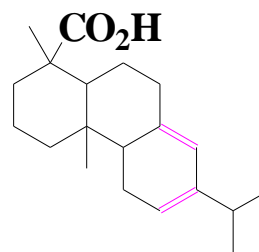
| <b>ENVIRONNEMENT<br/>STRUCTURAL<br/>DU DIENE</b>   | <b>VALEURS<br/>ADDITIONNELLES<br/>(pour le calcul de <math>\lambda_{nm}</math>)</b>  |
|--|--|
| <b>substituant R<br/>(exemple)</b><br>                              | <div style="font-size: 3em;">}</div> <b>R = Acétyle : + 0 nm</b><br><b>R = Alkyle : + 5 nm</b><br><b>R = O-alkyle : + 6 nm</b><br><b>R = S-alkyle : + 30 nm</b><br><b>R = N-alkyle : + 60 nm</b> |
| <b>double liaison<br/>exocyclique</b><br>                           | <b>(C=C)/A : + 5 nm</b>  |
| <b>Extension de<br/>la conjugaison<br/>(par C=C supplément)</b><br> | <b>C=C suppl. : + 30 nm</b>  |

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

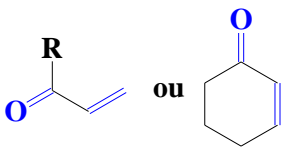
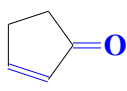
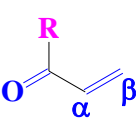
|                  | Structure (I)<br>(hétéroannulaire) | Structure (II)<br>(homoannulaire) |
|------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| valeur de base : | 217 nm                             | 253 nm                            |
| incréments :     | + (4 x 5 nm)                       | + (4 x 5 nm)                      |
|                  | + 5 ( C=C exocycl)                 | + 5 ( C=C exocycl)                |
| <b>Total :</b>   | <b>242 nm</b>                      | <b>278 nm</b>                     |

**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).

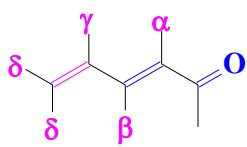
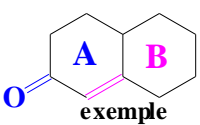
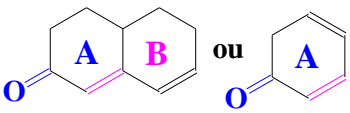
### iii - Application : étude UV-Visible des énones conjuguées.

#### REGLES DE WOODWARD-FIESER : CAS DES ENONES CONJUGUEES

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

| STRUCTURE MERE<br>DE L'ENONE CONJUGUEE  | VALEUR DE BASE<br>(pour le calcul de $\lambda_{nm}$ )                            |
|---|--|
| <p>Enone Acyclique<br/>ou<br/>cyclique en C<sub>6</sub></p>                      | 215 nm   |
| <p>Enone<br/>cyclique en C<sub>5</sub></p>                                       | 202 nm   |
| <p>Aldéhyde<br/>(ou acide/ester)<br/><math>\alpha, \beta</math>-éthylénique</p>  | <p>R = H ou<br/>(R = OH/OR) } <math>\Rightarrow</math> { 207 nm<br/>(193 nm)</p> |

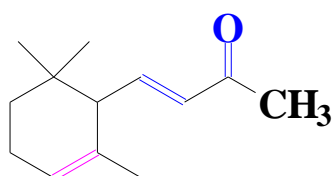
REGLES DE WOODWARD - FIESER : **VALEURS ADDITIONNELLES**  
pour le calcul du  $\lambda_{\max}$  de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'une énone conjuguée

| ENVIRONNEMENT<br>STRUCTURAL<br>DE L'ENONE                |  |         |          |          | VALEURS<br>ADDITIONNELLES<br>(pour le calcul de $\lambda_{nm}$ ) |
|--|---|---------|----------|----------|--|
| <i>substituant</i>                                       | $\alpha$  | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |  |
| Alkyle ou<br>reste de cycle                              | 10 nm   | 12 nm   | 18 nm    | 18 nm    |  |
| O-COCH <sub>3</sub><br>O-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 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<br>C=C exocyclique                        |  |         |          |          | (C=C)/B : + 5 nm   |
| Extension de<br>la conjugaison<br>(par C=C supplément)   |  |         |          |          | (1) : + 30 nm<br>(2) : + 68 nm                                   |
|  | (1) extérieure/A (2) intérieure/A   |         |          |          |  |

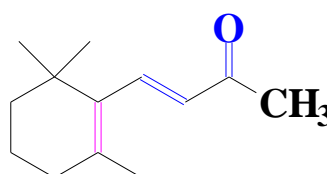
### iii - Application : étude UV-Visible des énones conjugués

**Application :** Un chimiste a séparé dans deux flacons (1) et (2) les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  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  $\alpha$  ou  $\beta$  est contenu dans chacun des flacons (1) et (2).



$\alpha$ -ionone



$\beta$ -ionone

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

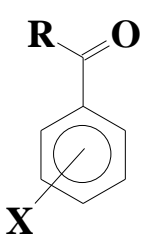
|  | $\alpha$ -ionone | $\beta$ -ionone                                      |
|--|------------------|--|
| valeur de base :<br>(énone acyclique)        | 215 nm           | 215 nm   |
| incréments :<br>+ 12 nm<br>(alkyle $\beta$ ) |                  | + (3 x 18 nm) : 54 nm<br>(3 alkyles $\beta/\gamma$ ) |
|  |                  | + 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' $\alpha$ -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  $\beta$ -ionone ( $\lambda_{\max(\text{calculé})} = 299 \text{ nm}$ ).

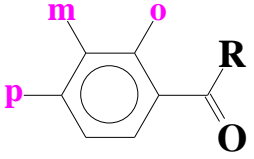
iv - Application : étude UV-Visible des cétones, aldéhydes, acides et esters aromatiques.

● **REGLES DE SCOTT : COMPOSES AROMATIQUES**

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

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

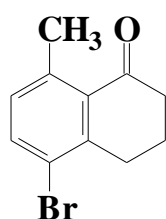
**Incréments** pour le calcul du  $\lambda_{\max}$  de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de cétones, aldéhydes, acides et esters aromatiques.

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

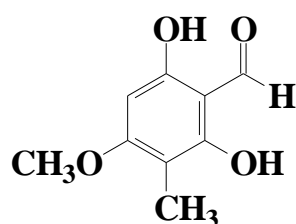
### Application

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

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

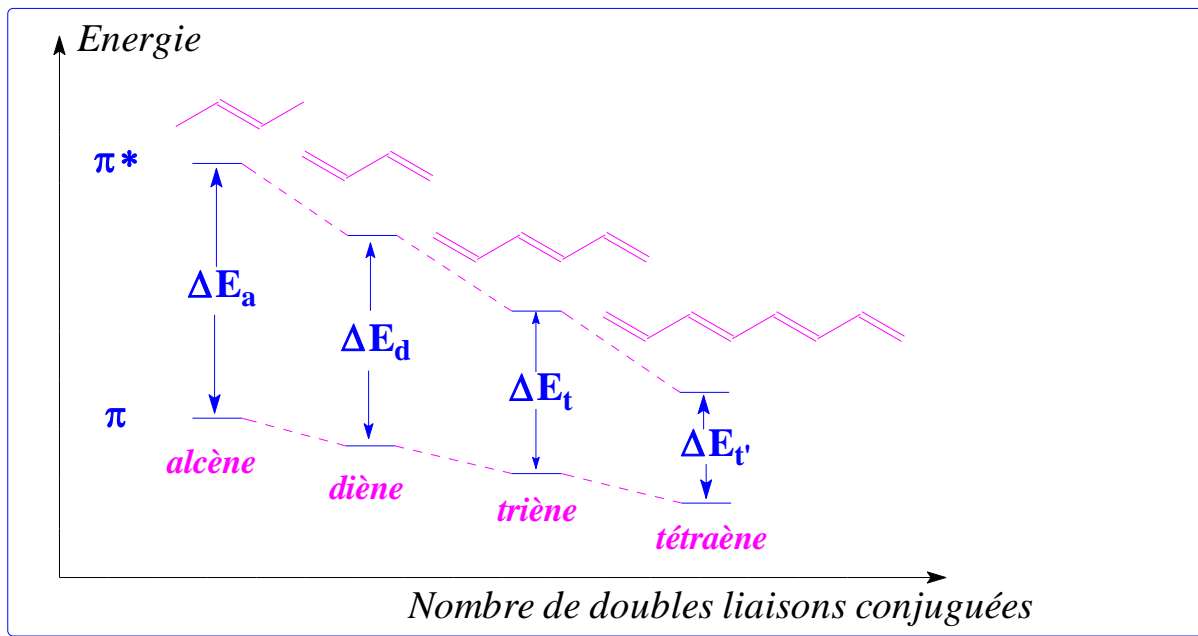
Conclusion : le résultat des calculs montrent que :

- 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  $\lambda_{\max(b)} = 295 \text{ nm}$ .



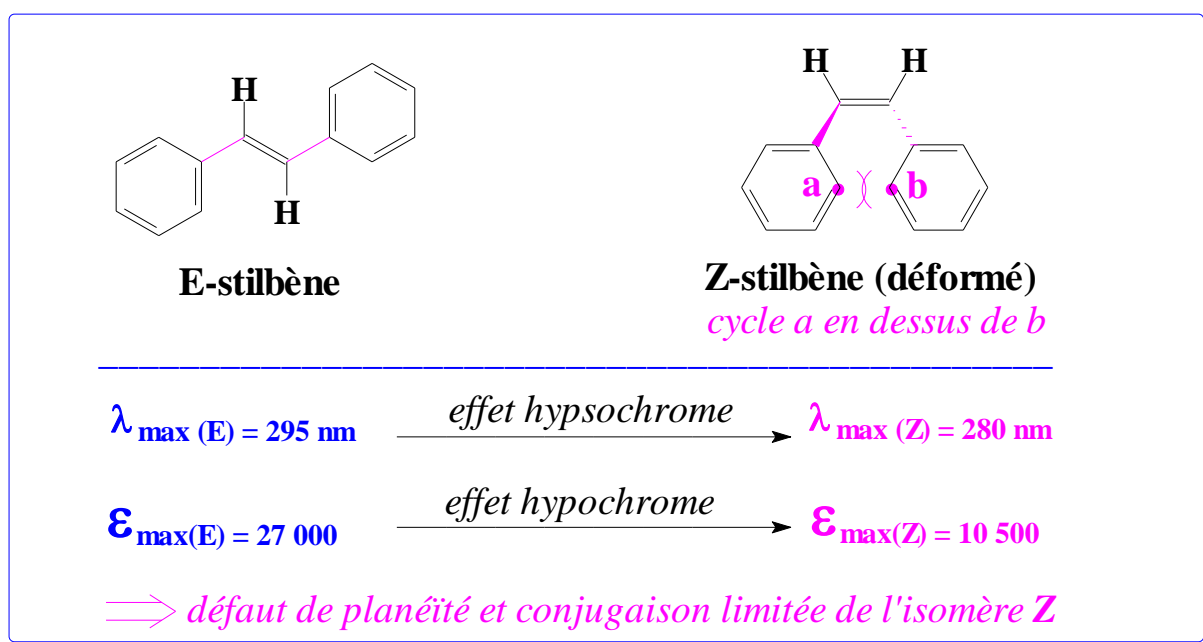
## v - Application de l'UV-Visible à l'étude des effets stériques.

- 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  $\epsilon_{\max}$ ).



- Lorsqu'à l'inverse la conjugaison diminue, des effets hypsochrome et hypochrome (diminution de  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon_{\max}$  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.

|                     |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|
| $\lambda_{\max}$ =  | 184 nm | 203 nm | 255 nm |
| $\epsilon_{\max}$ = | 60 000 | 7 400  | 200    |

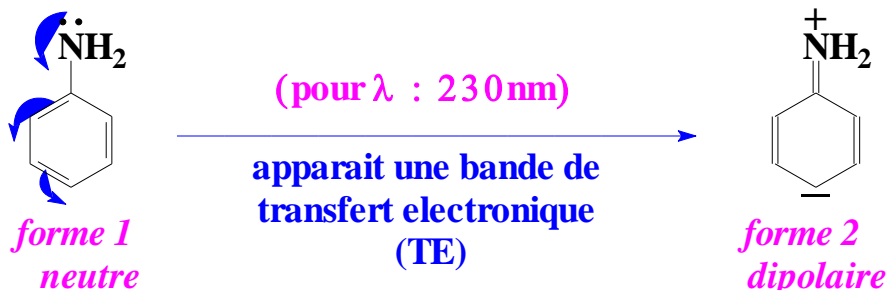
Ce sont des bandes dites *d'excitations locales*. Celle située à 255 nm et de faible  $\epsilon_{\max}$  est appelée : *bande B* ou *benzénoïde*.

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  $\lambda_{\max}$ ).
- un effet hyperchrome (augmentation de  $\epsilon_{\max}$ ).

EXEMPLE (1) : conjugaison  $p \rightarrow \pi$  dans l'aniline entre le doublet libre du groupe amino ( $\text{NH}_2$ ) et le système  $\pi$  aromatique

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



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

⇒ UV-Vis de  $\text{Ph-NH}_2$  (aniline) :

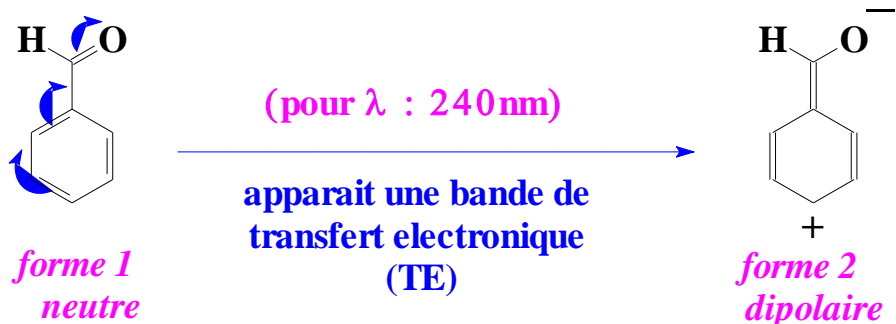
(1) - une nouvelle bande = TE à  $\lambda_{\max}$  : 230 nm  
 $\epsilon_{\max}$  : 8600

(2) - la bande B (effet bathochrome) à  $\lambda_{\max}$  : 280 nm  
(effet hyperchrome) à  $\epsilon_{\max}$  : 1400

(Rappel : bande B du benzène est à  $\lambda_{\max}$  : 255 nm et  $\epsilon_{\max}$  : 200)

**EXEMPLE (2) : conjugaison  $\pi \rightarrow \pi$  du benzaldéhyde entre le doublet libre du groupe formyle (CHO) et le système  $\pi$  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  $\lambda_{\max}$  : 240 nm  
 $\epsilon_{\max}$  : 15000

(2) - la bande B (effet bathochrome) à  $\lambda_{\max}$  : 280 nm  
(effet hyperchrome) à  $\epsilon_{\max}$  : 1500

(Rappel : bande B du benzène à  $\lambda_{\max}$  : 255 nm et  $\epsilon_{\max}$  : 200)

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

(Rappel : bande d'1 C=O isolé à  $\lambda_{\max}$  : 280 nm et  $\epsilon_{\max}$  : 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  $\lambda$  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  $C$  :

$\epsilon$  : 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  $\lambda$ , 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.

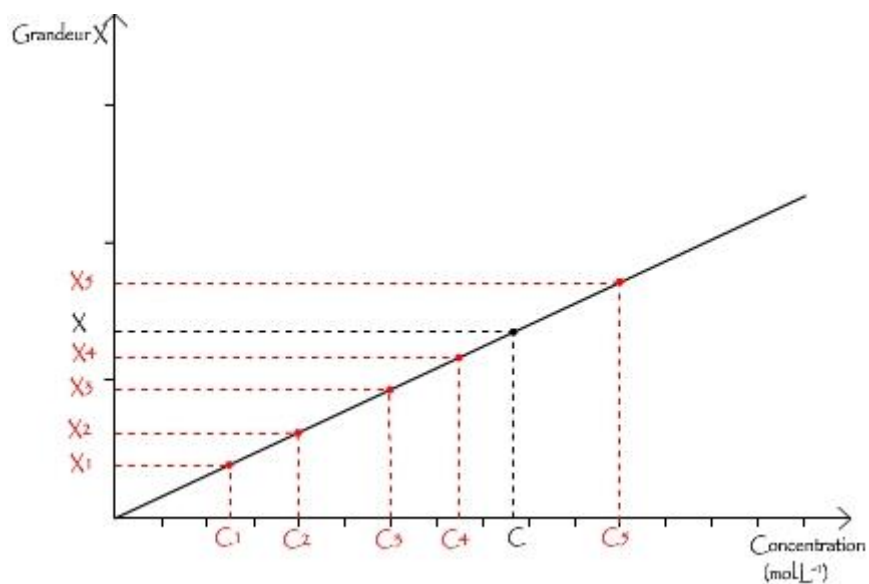
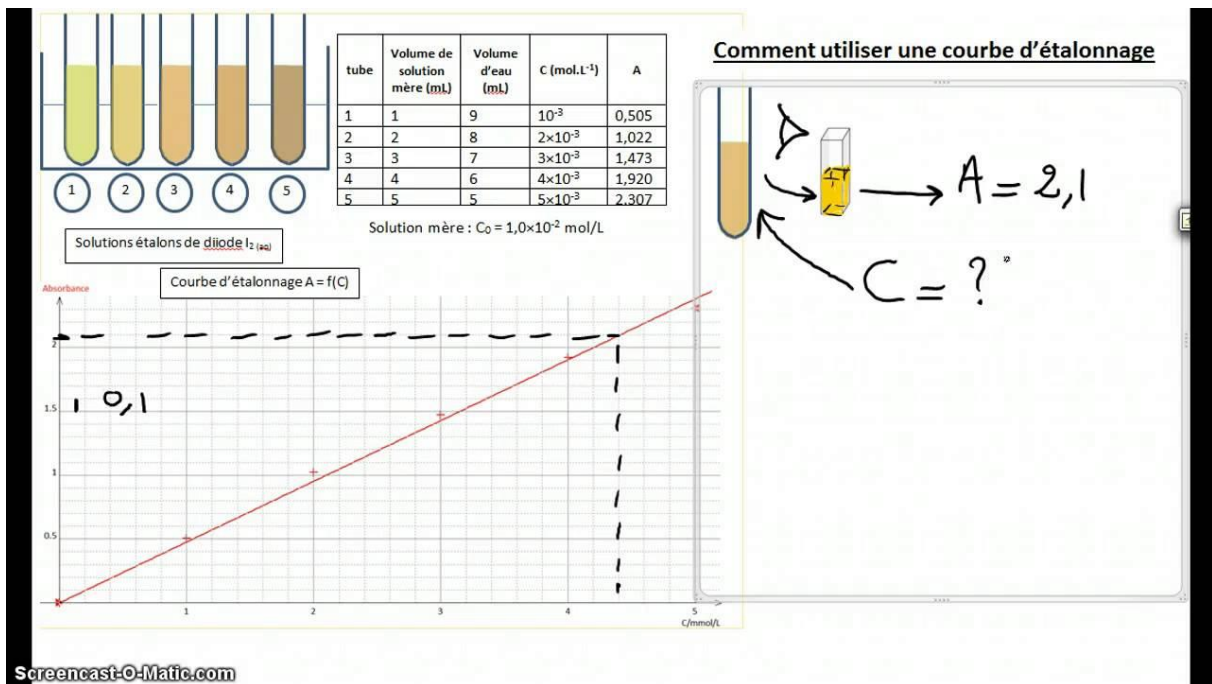
Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

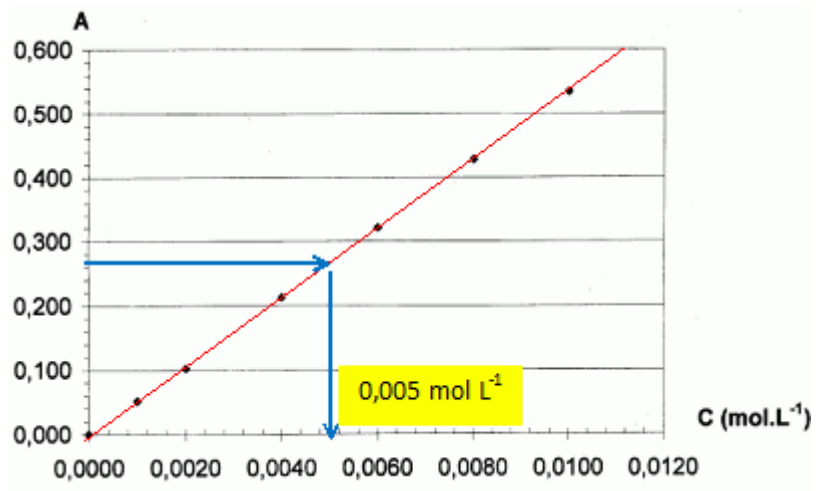
- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$ .

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  $\lambda_{\text{max}}$ .

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





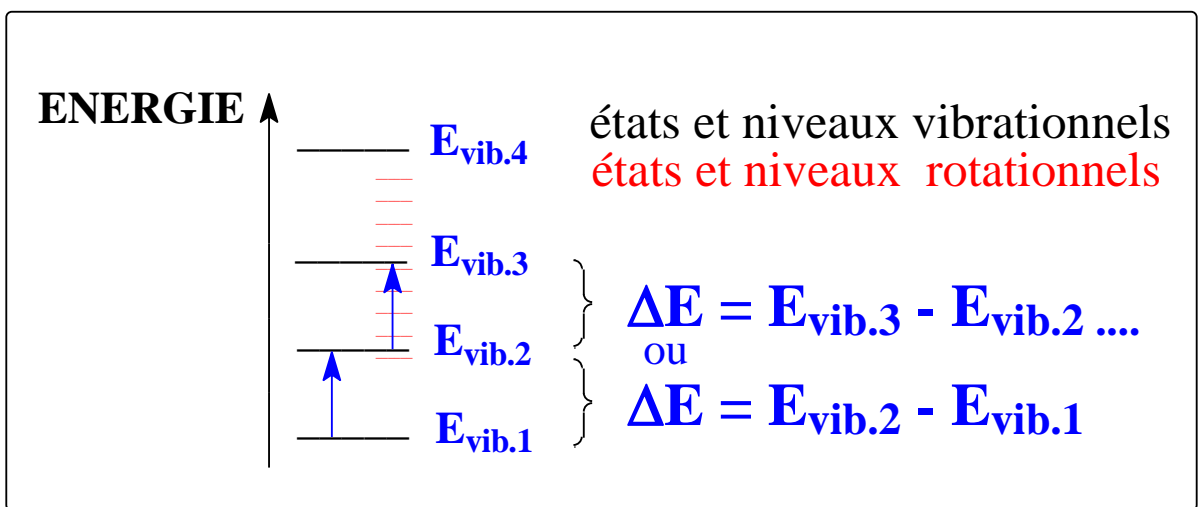
## 2 - Spectroscopie Infra-Rouge : IR .

### 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  $\Delta E_{\text{vib}}$  (cf schéma) :

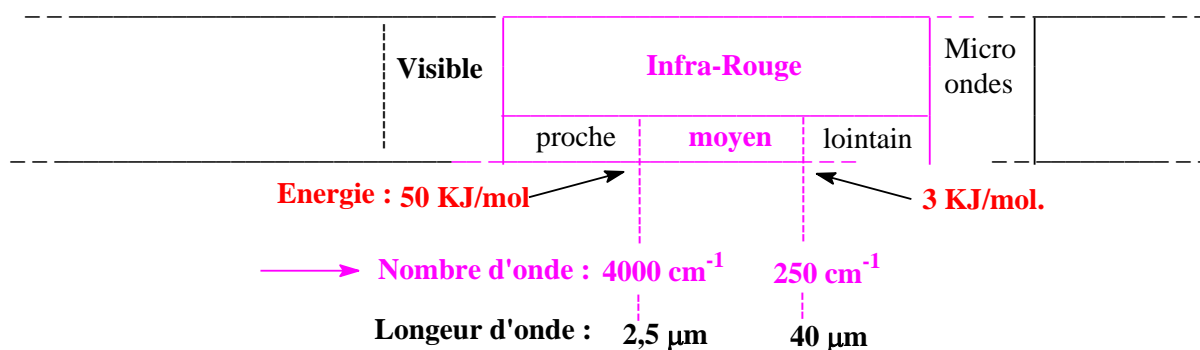


**REMARQUE :**

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<sup>-1</sup>) plutôt que l'énergie.

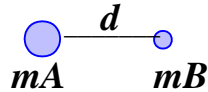
**A NOTER QUE :**

- - Les spectres de routine sont enregistrés entre 4000 et 250 cm<sup>-1</sup> et très souvent entre 4000 et 600 cm<sup>-1</sup>.



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

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

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

$k$  = 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<sup>-1</sup>*  
*pour une double liaison C=C : 1620 - 1680 cm<sup>-1</sup>*  
*pour une triple liaison C≡C : 2100 - 2250 cm<sup>-1</sup>*

- - Ces valeurs des vibrations de valence( cm<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup></i>         | <i>Intensité</i>  |
|------------------|---|--|-------------------|
| C—H              | Alcane                                      | 2965–2850 (val)                        | forte             |
|                  | —CH <sub>3</sub>                            | 1450 (ciseau)                          | moyenne           |
|                  |   | 1380 (ciseau)                          | moyenne           |
|                  | —CH <sub>2</sub> —                          | 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 <sup>(a)</sup>                       | 1680–1620                              | variable          |
|                  | Alcyne <sup>(a)</sup>                       | 2260–2100                              | variable          |
| C=O <sup>a</sup> | 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,<br>Acide carboxylique, éther | 1300–1000                              | forte             |
| —O—H             | Alcool                                      |  |                   |
|                  | Monomère                                    | 3650–3590                              | variable et fine  |
|                  | Associé                                     | 3400–3200                              | forte et large    |
|                  | Acide carboxylique<br>associé               | 3300–2500                              | variable et large |
| —N—H             | Amine primaire et<br>amide                  | 3500 (approx.), Valence <sup>(b)</sup> | moyenne           |
|                  | Amine secondaire et<br>amide                | 3500, Valence <sup>(b)</sup>           | moyenne           |
| C≡N              | Nitrile <sup>(a)</sup>                      | 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<sup>-1</sup>.

(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 :  **$\nu$**

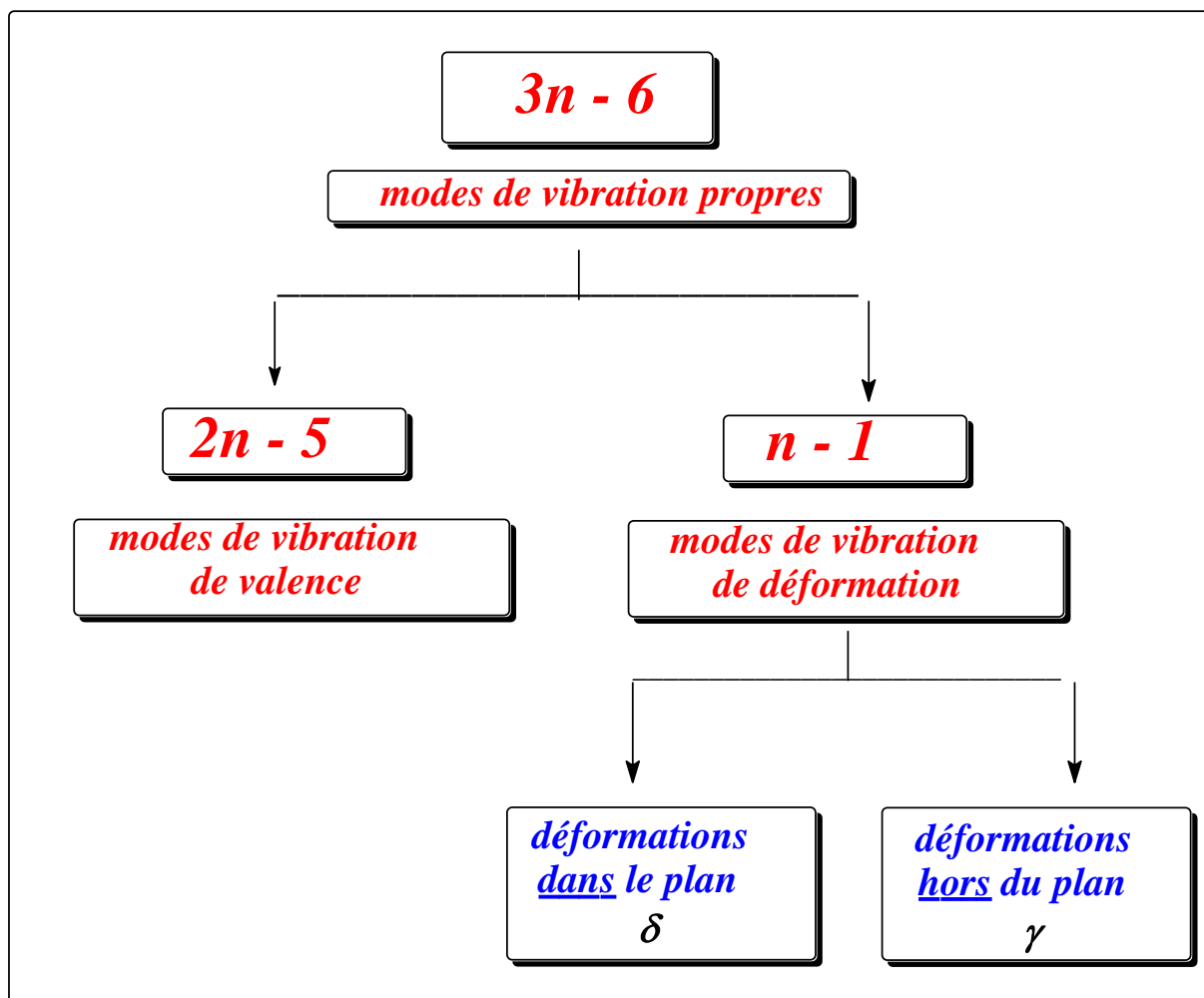
**$n - 1$**  modes de vibration de **déformation angulaire** de deux types

- **déformation dans le plan** des atomes considérés et notée :  **$\delta$**

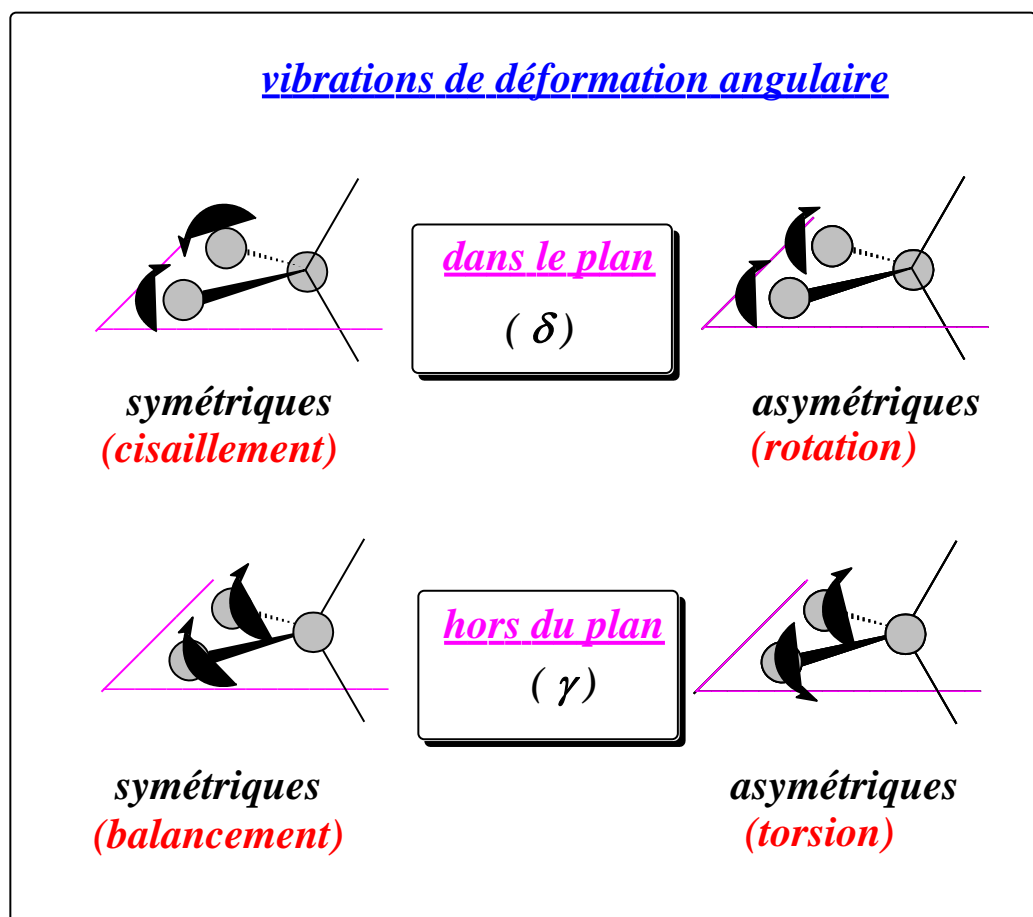
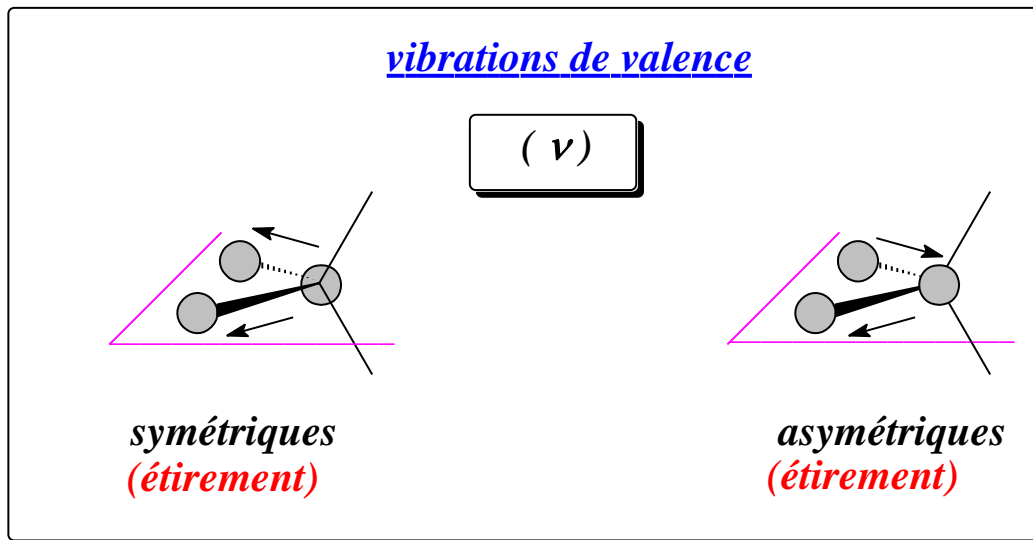
- **déformation hors du plan** des atomes considérés et notée :  **$\gamma$**

- Soit en résumé :

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



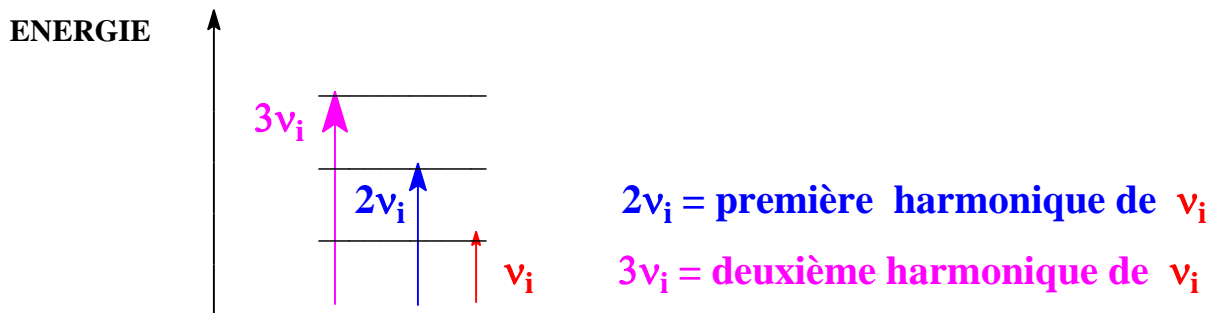
- - La représentation graphique de ces divers modes de vibration est donnée ci-dessous :



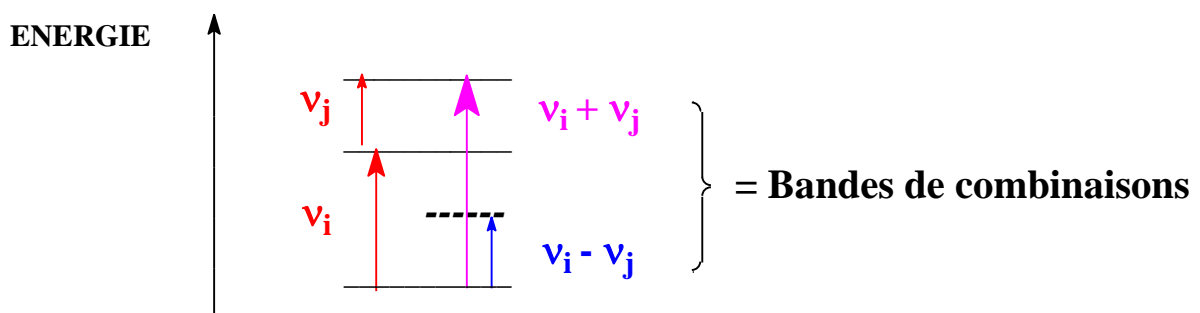
## REMARQUE :

- 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  
 $\nu_i$



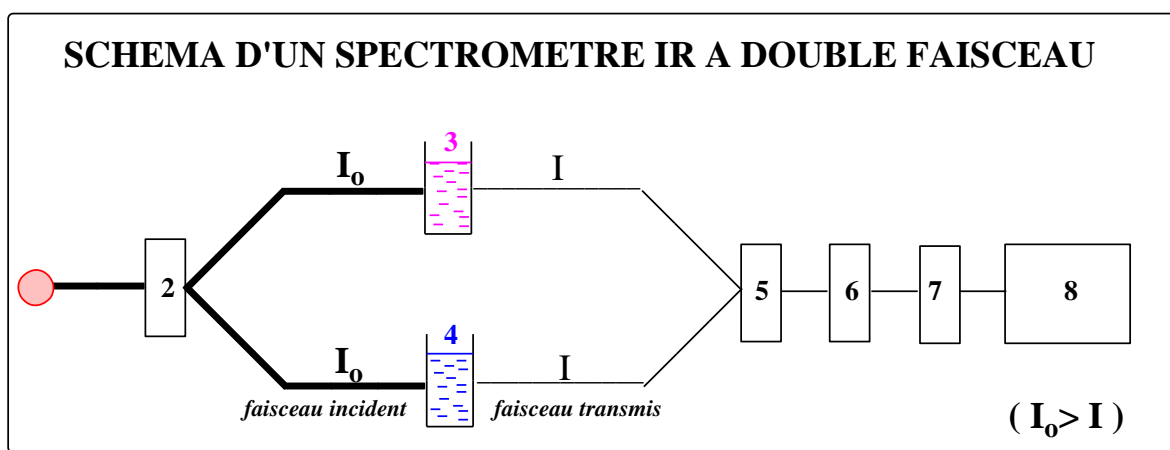
**BANDES DE COMBINAISONS**  
= somme et différence de fréquences de vibrations  
fondamentales  $\nu_i$  et  $\nu_j$



- 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 :

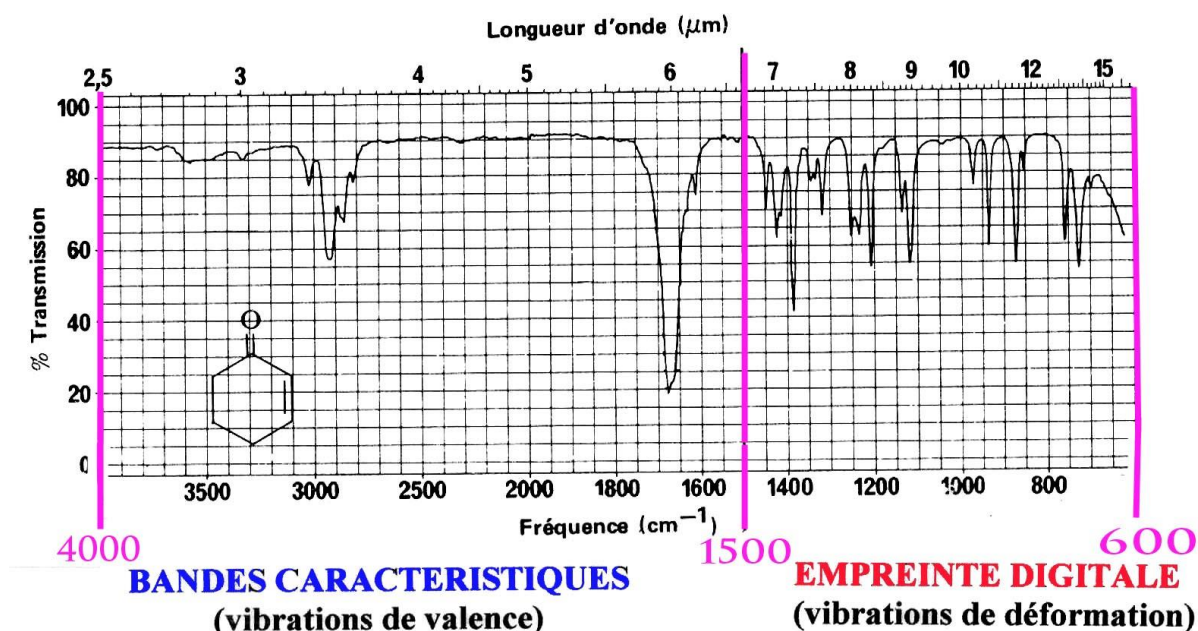
- - Le nombre d'onde de la radiation est lié (relation de Bohr) à l'énergie de la radiation et à celle qui sépare deux niveaux vibrationnels excités lors de l'absorption :

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

(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<sup>-1</sup>** ( 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<sup>-1</sup>** ( 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.

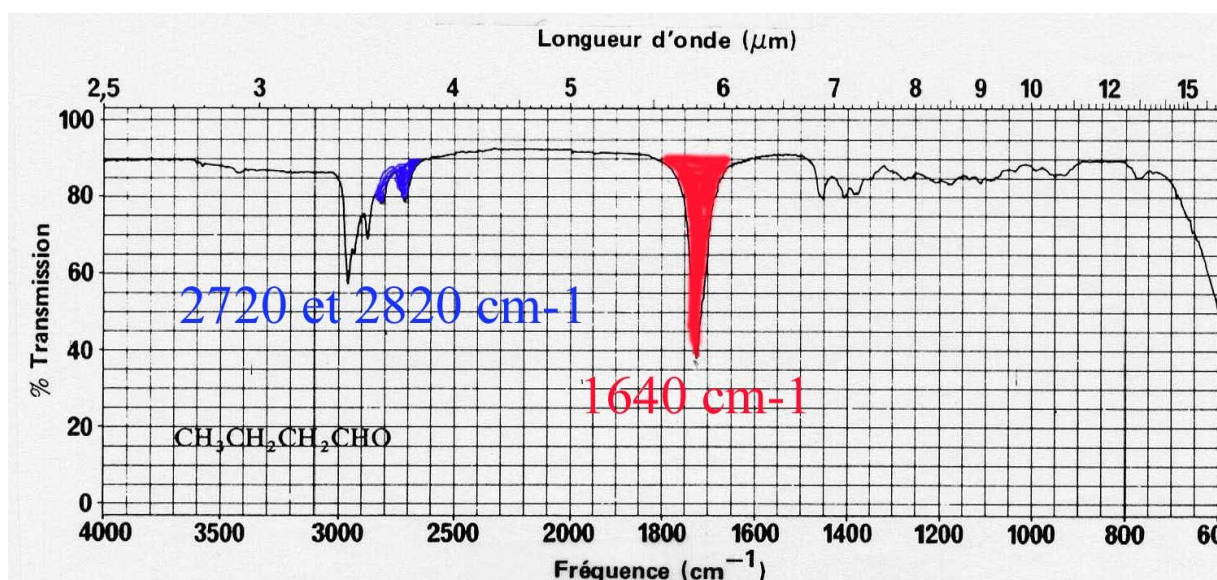
### i - Emploi de l'IR dans la recherche des chromophores isolés dans la molécule.

*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  $1740\text{ cm}^{-1}$

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

- 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  $2750\text{ cm}^{-1}$* )

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

## ii - L'infra-Rouge des chromophores conjugués.

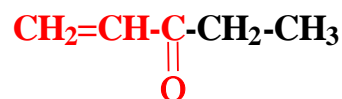
Lorsqu'un **chromophore est conjugué**, on observe un **déplacement** de la bande d'absorption Infra-Rouge **vers des valeurs plus petites du nombre d'onde** ou plus grandes de la longueur d'onde. Ceci est appelé un **DEPLACEMENT BATHOCHROME**.

### 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 :

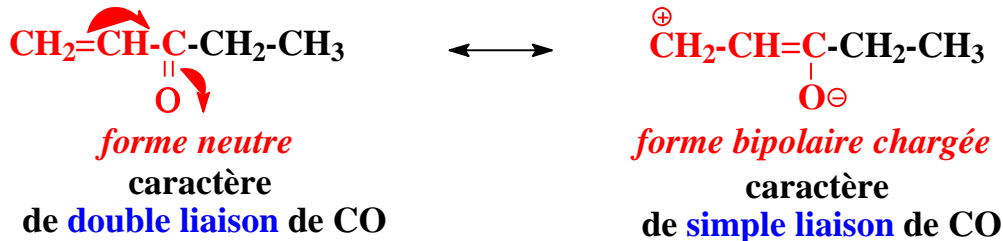


on observe une bande d'absorption due à la vibration de valence du chromophore C=O à :  $\nu(\text{C=O}) = 1688 \text{ cm}^{-1}$

**RESULTAT.** On note un effet **BATHOCHROME** de  $30 \text{ cm}^{-1}$  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** :

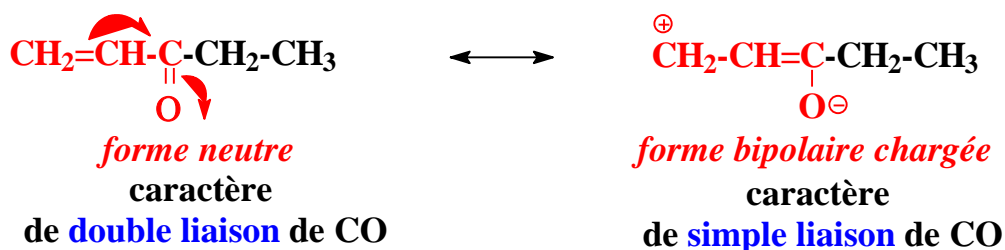
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

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

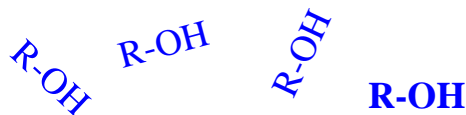
### iii - Liaison hydrogène et Infra-Rouge.

- -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).

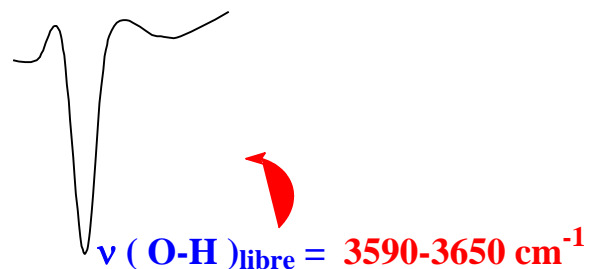
- *En solution très diluée :*

- *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 ).*

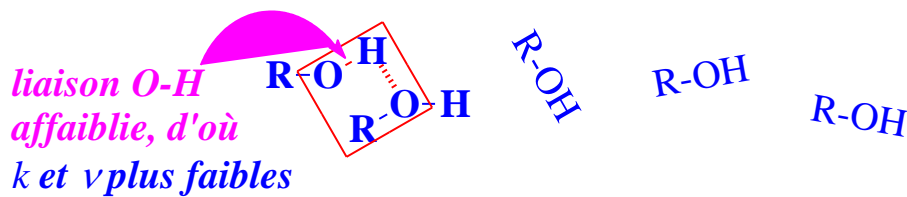
- *On observe donc sur le spectre Infra-Rouge la BANDE de VIBRATION DE VALENCE du CHROMOPHORE O-H que l'on qualifie de LIBRE , soit conformément aux données des TABLES IR :*



- 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

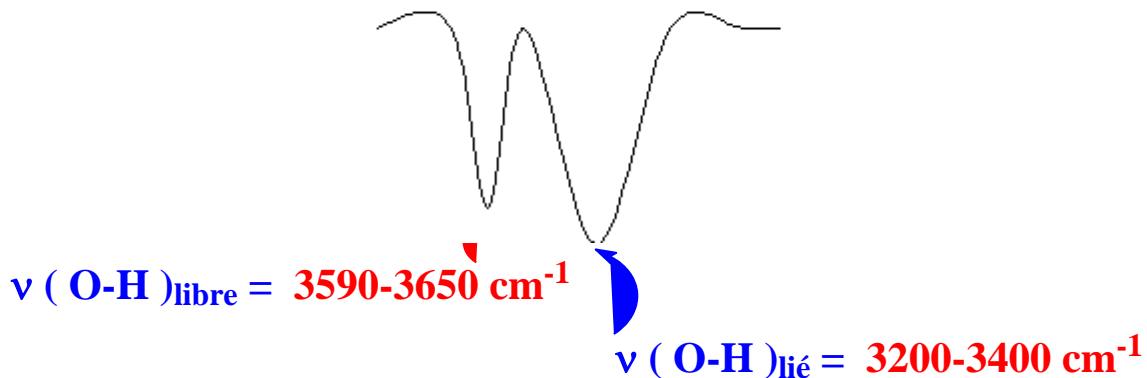
liaison hydrogène intermoléculaire :



- 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  $\nu$  sont par conséquent plus faibles

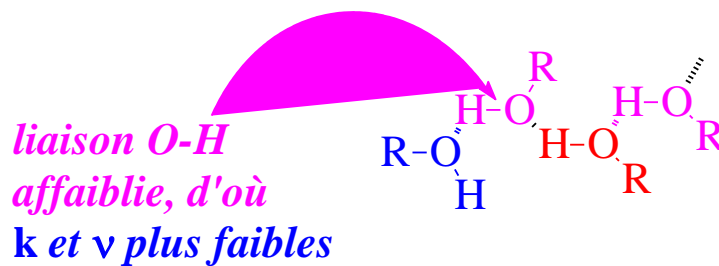
(EFFET BATHOCHROME).





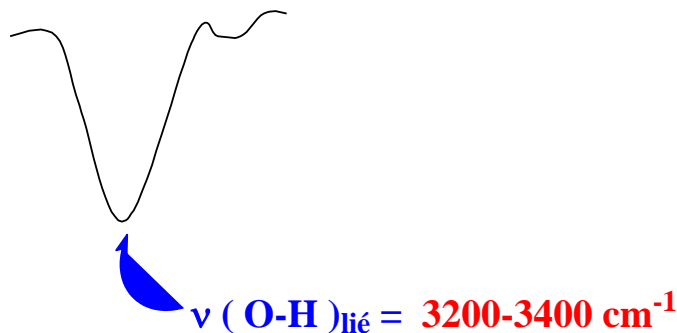
- En solution très peu diluée ( très concentrée ) :

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  $\nu(O-H)_{lié} = 3200-3400\text{ cm}^{-1}$

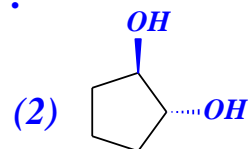
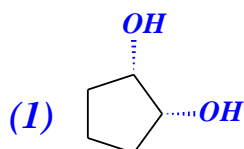
ce qui confirme **l'EFFET BATHOCHROME** du à l'affaiblissement de ces liaisons O-H impliquées dans des liens hydrogènes intermoléculaires



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

### ETUDE DES CYCLOPENTANE-1,2-DIOL

CIS (1) et TRANS (2) :



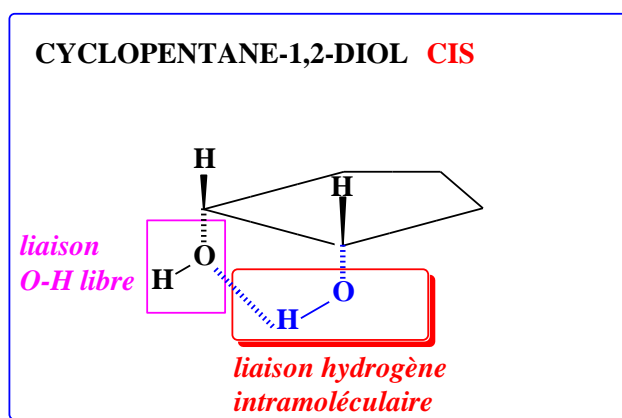
- LE COMPOSE CIS donne en IR deux bandes à :

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

- 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.



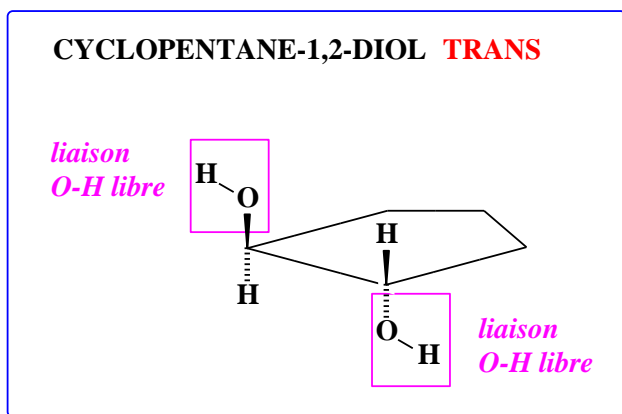
- LE COMPOSE TRANS donne en IR une seule bande à :

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

- 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)

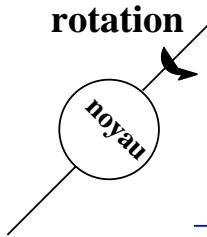
### 3a - Résonance magnétique nucléaire du proton ( $^1\text{H}$ )

- - 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 :

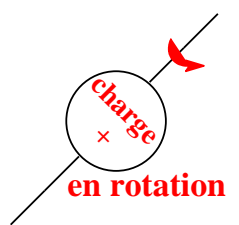


**équation (1)**

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  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$

##### 2 - aimant nucléaire microscopique : spin = moment magnétique :



**équation (2)**

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

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

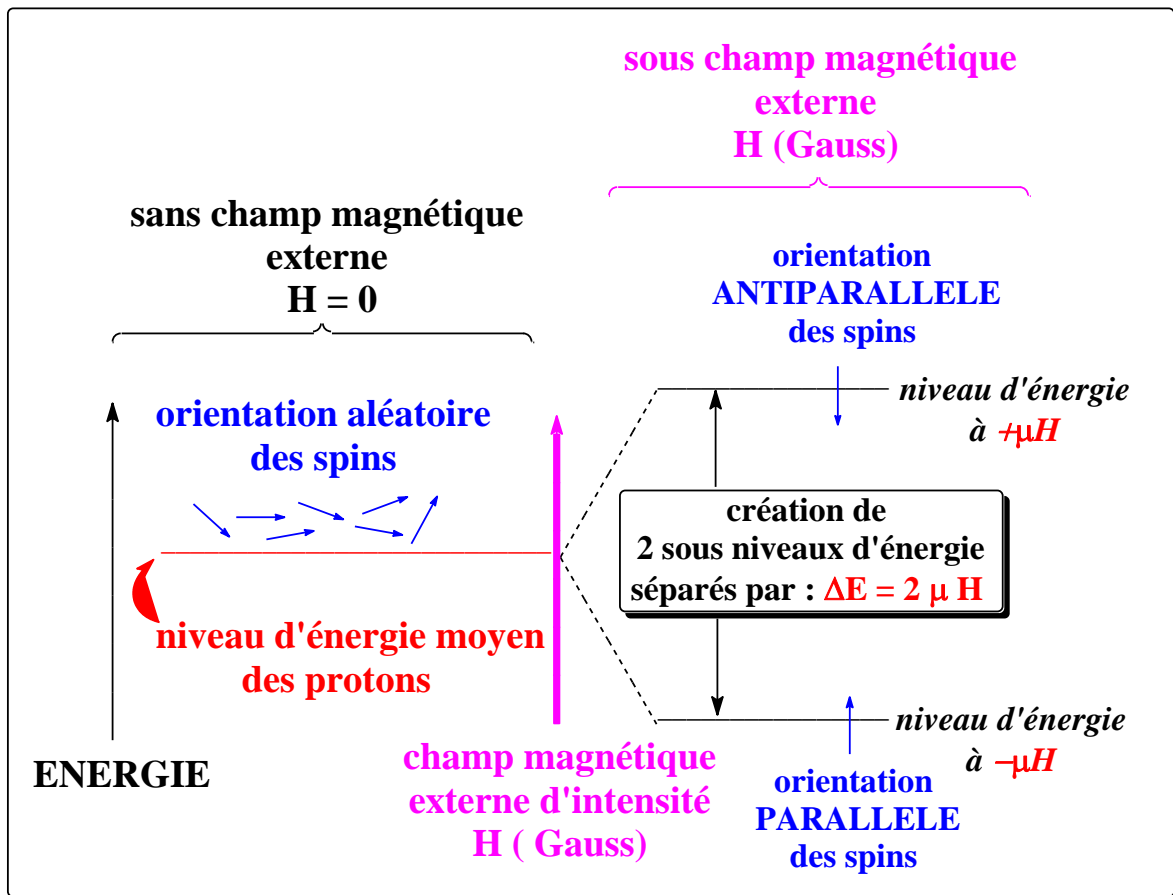
avec :  $\vec{\mu}$  = moment magnétique ;  
 $\vec{p}$  = moment angulaire ;  
 $\gamma$  = constante = rapport giromagnétique

**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 ( $h\nu$ ) de la radiation est égale à l'énergie ( $\Delta E$ ) 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

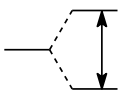
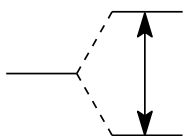
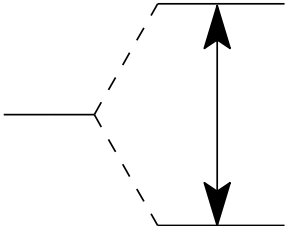
$$\Delta E = h\nu = 2\mu H$$

○ - 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**

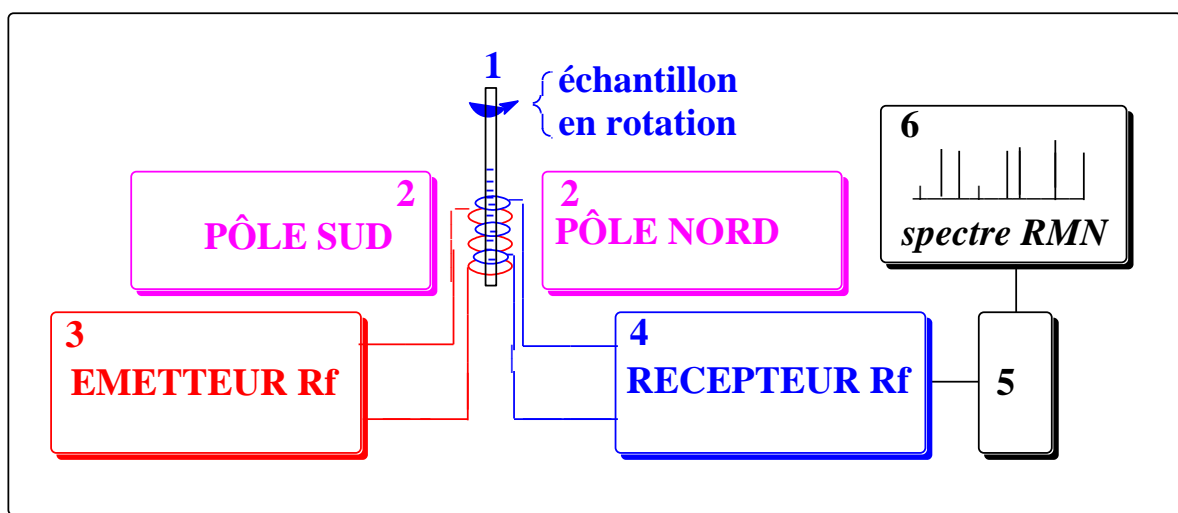
○ - On notera de plus la dépendance de  $\Delta E$  avec l'intensité du champ appliqué **H**, c'est à dire avec la puissance de l'appareil utilisé

(cf schéma)

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

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

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



**1 - tube RMN contenant l'échantillon à analyser en solution dans  $\text{CDCl}_3$  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  $\nu$  ou  $H$ )*

## b - Déplacement Chimique.

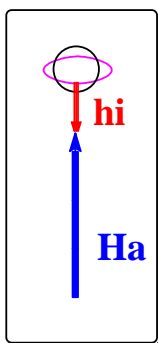
La position du *signal ( ou pic ) de résonance* d'un proton, que l'on appelle *Déplacement Chimique* , dépend de son environnement électronique et atomique dans la molécule.

### i - influence de l'environnement électronique des noyaux.

#### CAS (1) : LE NOYAU NE RESONNE PAS

- noyau étudié  
= proton

- champ magnétique  
externe appliqué :  $H_a$

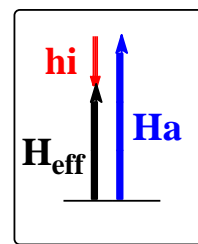


- nuage électronique  
du proton

-champ magnétique  
local induit d'opposition :  $hi$

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

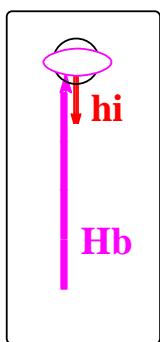
$$H_{eff} = H_a - hi$$



#### CAS (2) : LE NOYAU RESONNE

- noyau étudié  
= proton

- champ magnétique  
externe appliqué :  $H_b$   
tel que :  $H_b = H_a + hi$

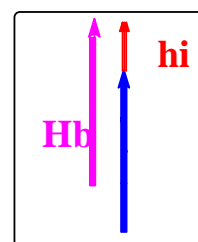


- nuage électronique  
du proton

-champ magnétique  
local induit d'opposition :  $hi$

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

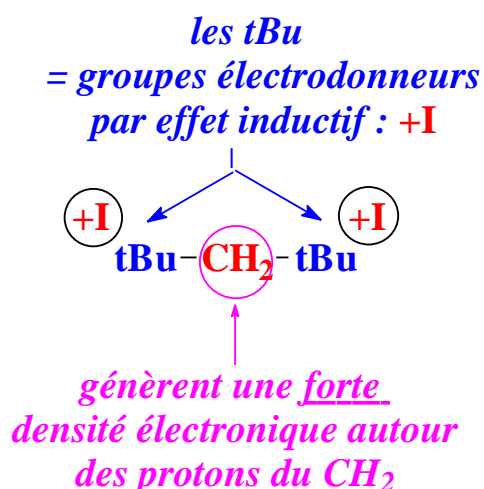
$$\text{tel que : } H_b = H_a + hi$$



# DENSITE ELECTRONIQUE , BLINDAGE et POSITION du SIGNAL de RESONANCE

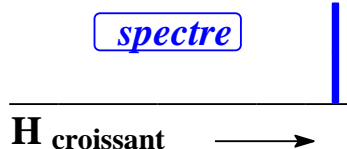
## EXEMPLE - 1 :

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



Conséquences :

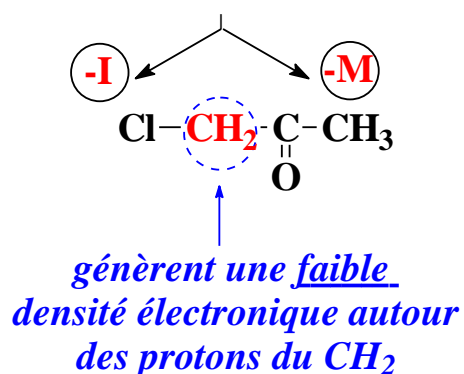
- les **PROTONS** du CH<sub>2</sub> sont **BLINDES**
- et apparition d'un **SIGNAL** à **CHAMP FORT** :



## EXEMPLE - 2 :

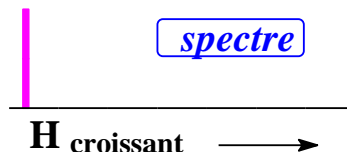
Cas d'un environnement chimique **ELECTROATTRACTEUR** pour les protons d'un groupe **méthylène** d'une molécule :

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



Conséquences :

- les **PROTONS** du CH<sub>2</sub> sont **DEBLINDES**
- et apparition d'un **SIGNAL** à **CHAMP FAIBLE**:



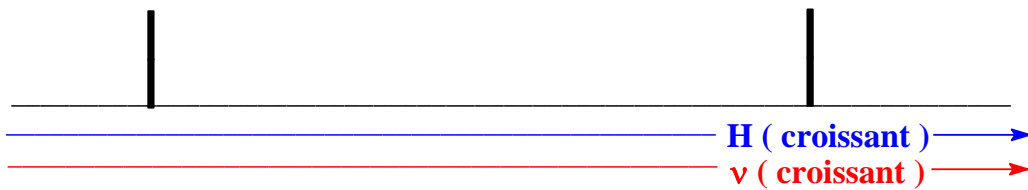


### iii - Expression du déplacement chimique

- **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 :

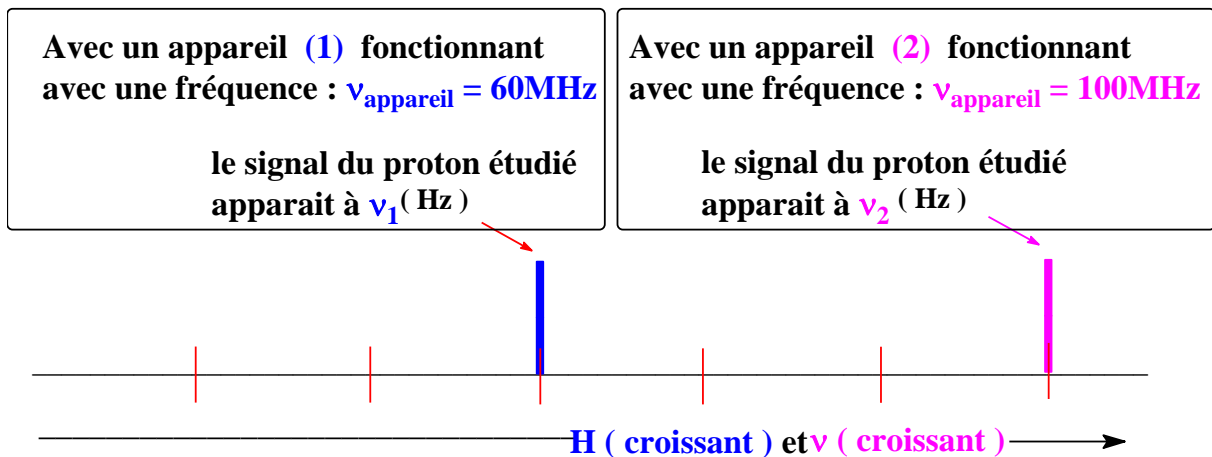
**SIGNAL à CHAMP FAIBLE**  
ou à **FREQUENCE FAIBLE**

**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 ( $\nu$ )**,  
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)** :  $\nu_1$  ou  $\nu_2$  différents

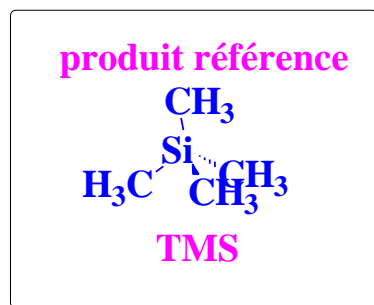
**Inconvénient qui est évité en repérant le signal sur une échelle dite  $\delta$**

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

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

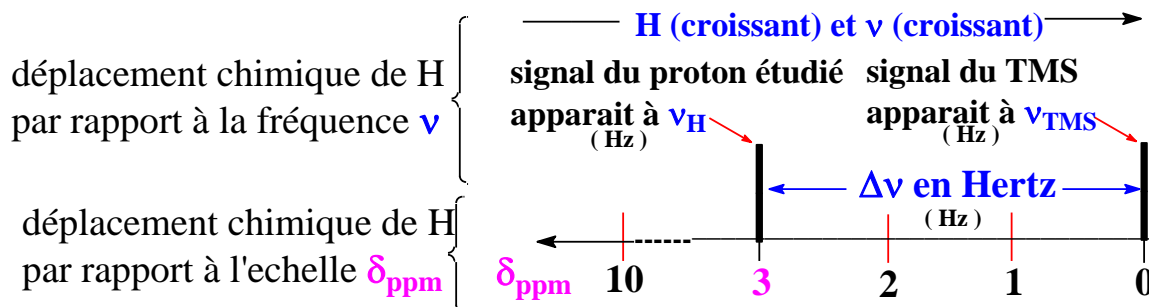
-Equation donnant la valeur de  $\delta(\text{ppm})$

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



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

- 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 :**

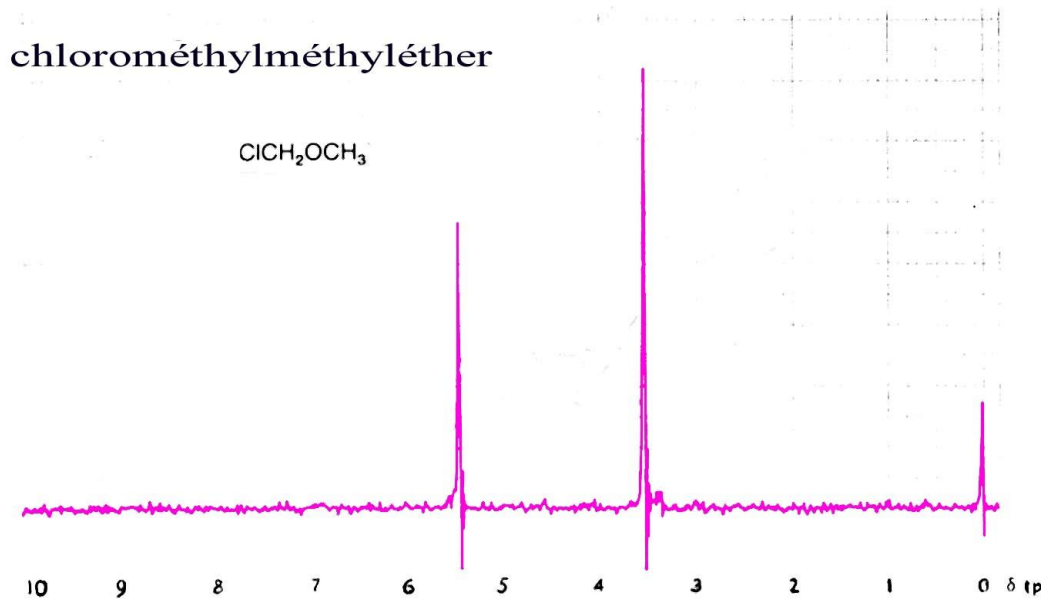
Comme le montrent ces deux cas, le déplacement chimique du proton étudié apparaît sur l'échelle  $\delta$  à la même valeur de **3 ppm**

## 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  $\text{CH}_2$  d'une part,
- les trois protons du groupe  $\text{CH}_3$  d'autre part.



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

Les protons du groupe **METHYLENE (CH<sub>2</sub>)** sont dans l'environnement **ELECTROATTRACTEUR** à la fois du **CHLORE** et de **L'OXYGENE** ce qui **DEBLINDE** ces noyaux .

Les protons du groupe **METHYLE (CH<sub>3</sub>)** 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 sp<sup>3</sup>.**

**1 -Protons d'un groupe méthyle (-CH<sub>3</sub>). (R = alkyle , Ar = aryle) :**

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

**2 -Protons d'un groupe méthylène (-CH<sub>2</sub>-) :**

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

**3 -Protons d'un groupe méthine (-CH-) = (protons 3<sup>aires</sup>):**

|          |      |                   |      |
|----------|------|-------------------|------|
| -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 <sub>3</sub> | 7,25 |

**A . Protons liés à des carbones sp<sup>2</sup> et sp (insaturations).**

|                    |         |                      |         |
|--------------------|---------|----------------------|---------|
| -C-CH=CH-C         | 5,2-6,0 | acétylénique         | 2,5     |
| -C=CH <sub>2</sub> | 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 <sub>2</sub> H | 9,1-13,1 | OH : H <sub>2</sub> 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 |

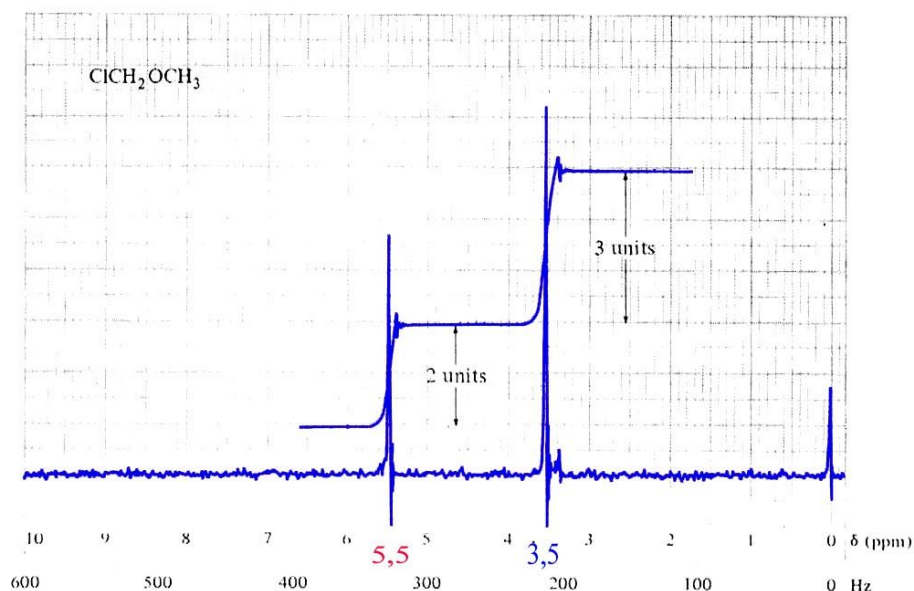
## c - Intégration des signaux de résonance : étude du nombre de proton par signal

● - 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 CH<sub>3</sub> pour le pic de résonance à 3,5 ppm.

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

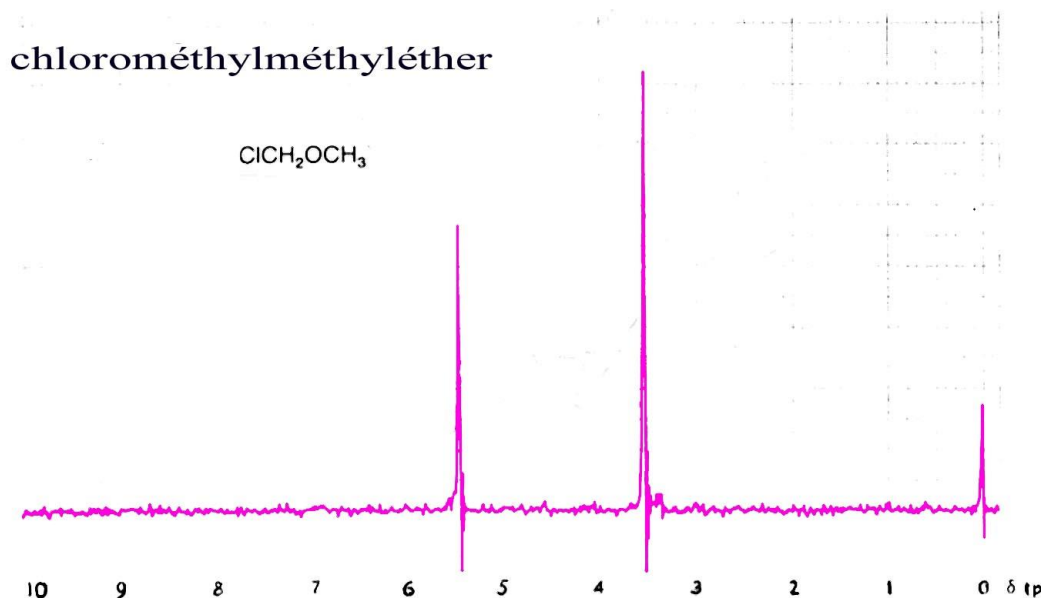
- nombre de protons correspondant au signal à 5,5 ppm :  $h_{5,5}/h_H : 14/3 = 2$

Ce qui confirme la présence d'un CH<sub>2</sub> 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<sup>ème</sup> 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**

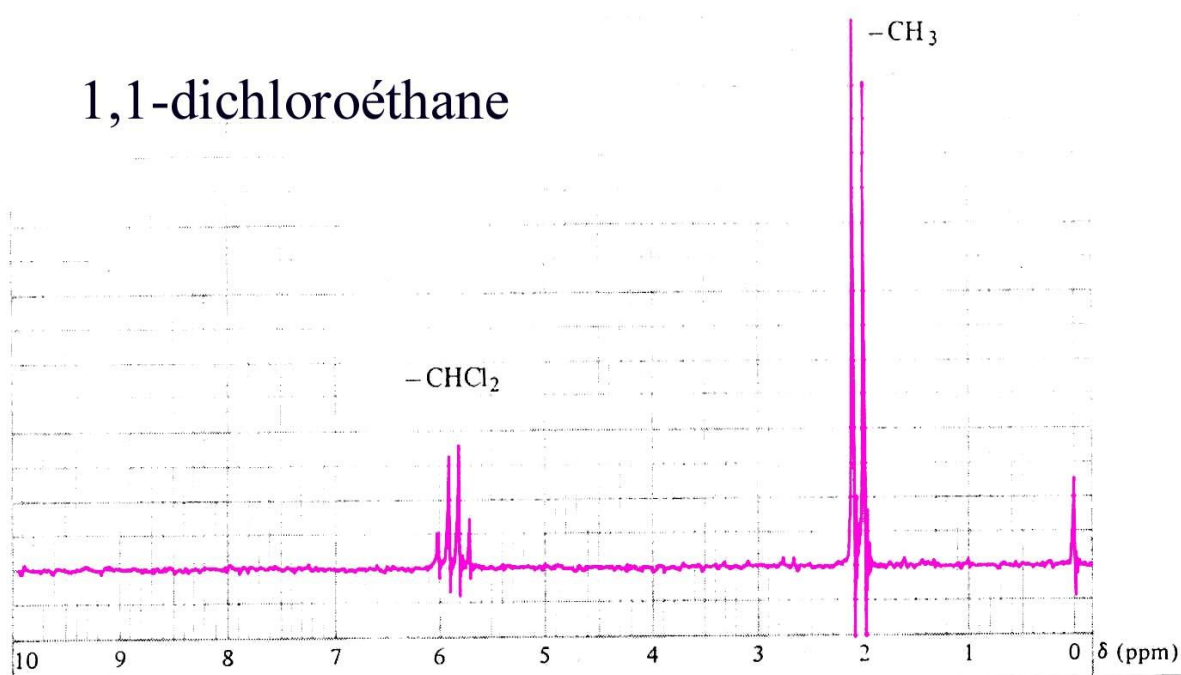


## Démultiplication des signaux de résonance : couplage spin-spin

(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 CH<sub>3</sub>, 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 CH<sub>3</sub>-
- (2). Interprétation de la FORMATION du QUADRUPLET du au Cl<sub>2</sub>CH-

## 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 **<sup>2</sup>H**

champ induit **h<sub>p</sub>** en  
**<sup>1</sup>H** par le spin de **<sup>2</sup>H**

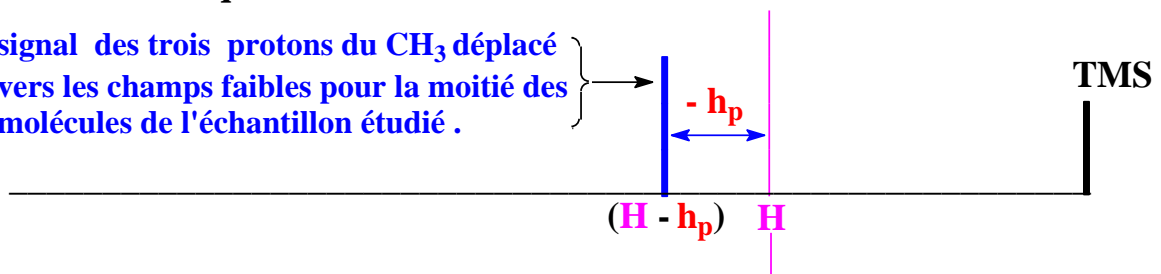
champ magnétique  
externe **H** appliqué

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

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

soit schématiquement :

signal des trois protons du CH<sub>3</sub> 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)

orientation du spin  $^2\text{H}$   
parallèle au champ  
appliqué  $\text{H}$

champ induit  $h_a$  en  
 $^1\text{H}$  par le spin de  $^2\text{H}$

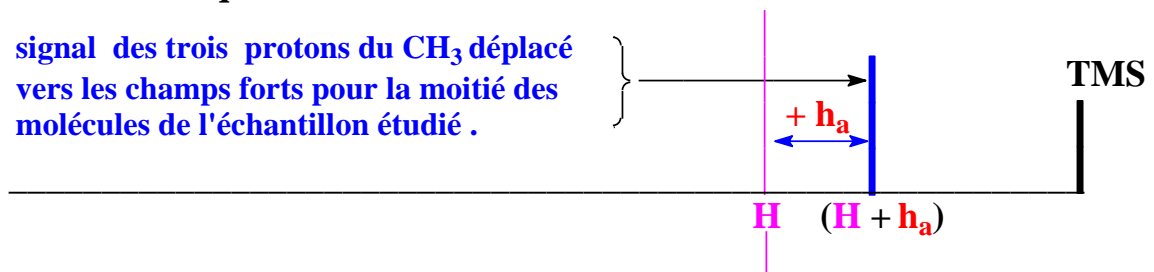
champ magnétique  
externe  $\text{H}$  appliqué

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

Pour retrouver cette résonance de  $^1\text{H}$  on doit augmenter le champ appliqué  $\text{H}$  à ce proton de la même valeur  $h_a$  soit :  $\text{H} + h_a$ . Il en résulte un déplacement du signal à champ plus fort de  $h_a$ .

soit schématiquement :

signal des trois protons du  $\text{CH}_3$  déplacé vers les champs forts pour la moitié des molécules de l'échantillon étudié .



# SPECTRE RMN DU 1,1-DICHLOROETHANE

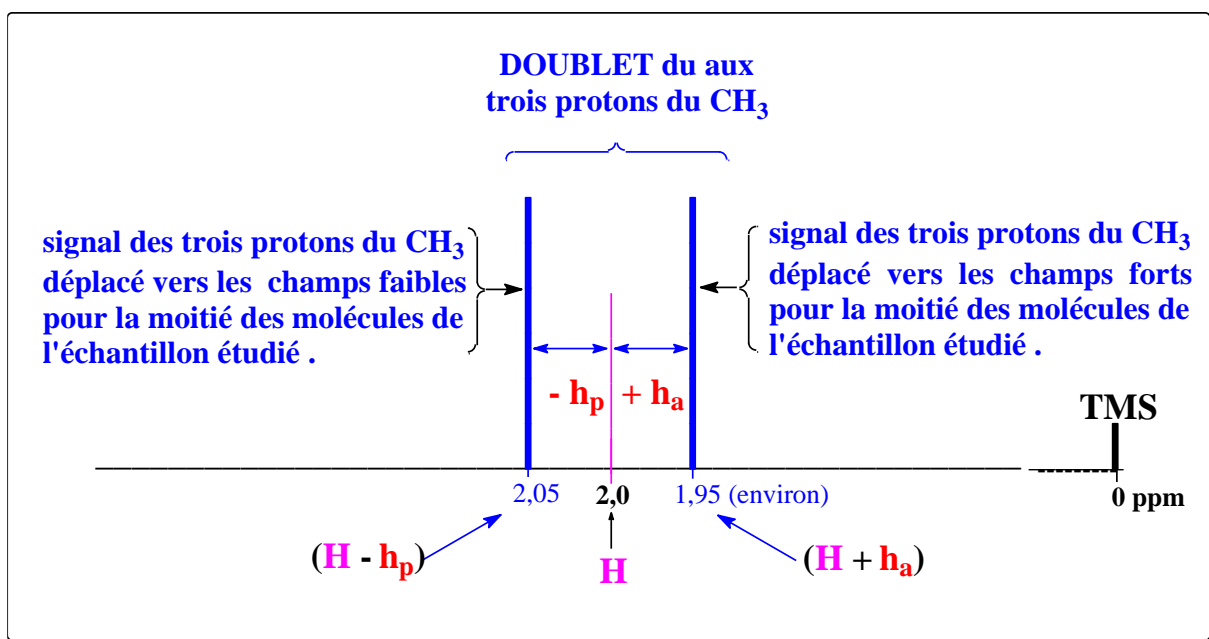
## CONCLUSION

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

DOUBLET

POUR LE SIGNAL DE RESONANCE

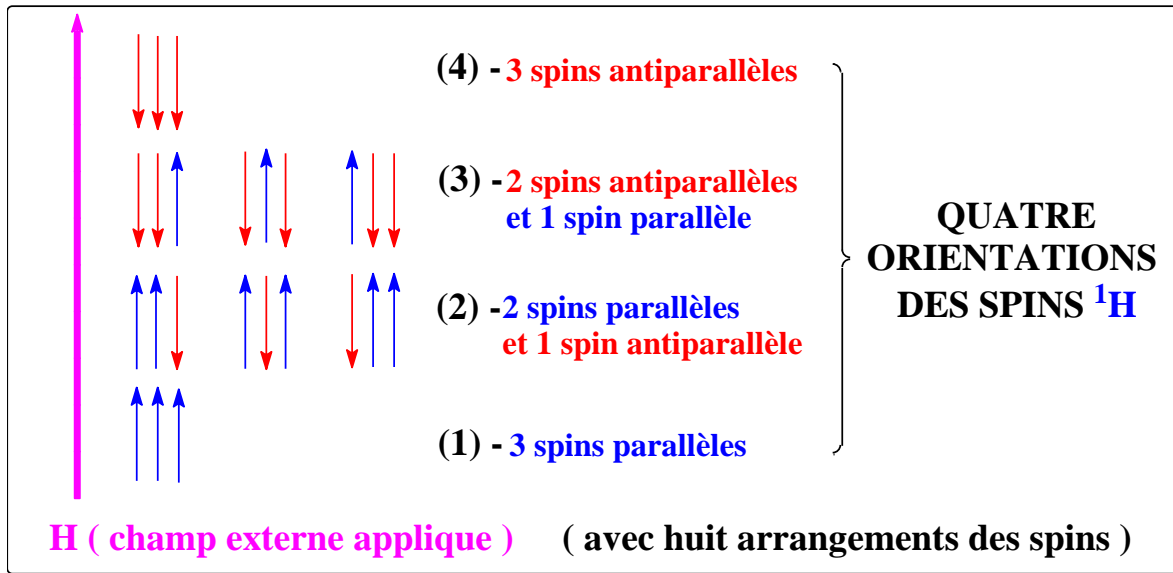
DES TROIS PROTONS ISOCHRONES DU METHYLE



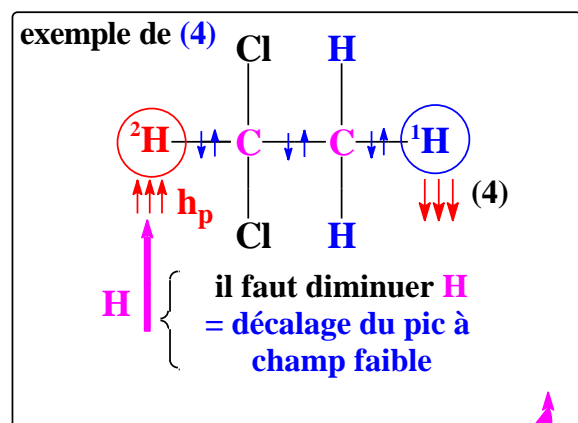
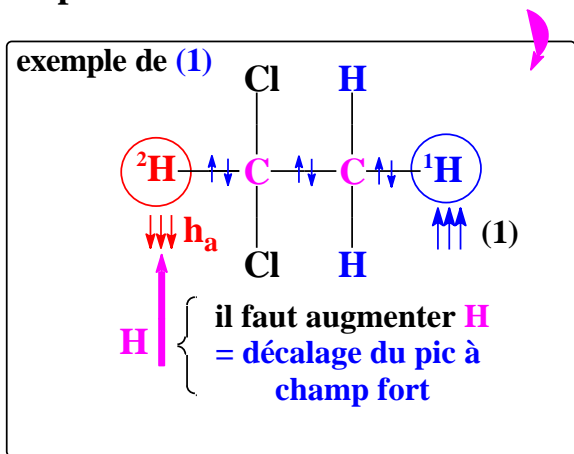
- - Le couplage spin-spin étant réciproque, l'interaction magnétique entre les protons  $^1\text{H}$  du méthyle et le proton  $^2\text{H}$  du groupe  $\text{Cl}_2\text{CH}-$  via les électrons de liaison, génère selon le même principe le **quadruplet** observé pour le proton  $^2\text{H}$  (cf explication)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

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

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



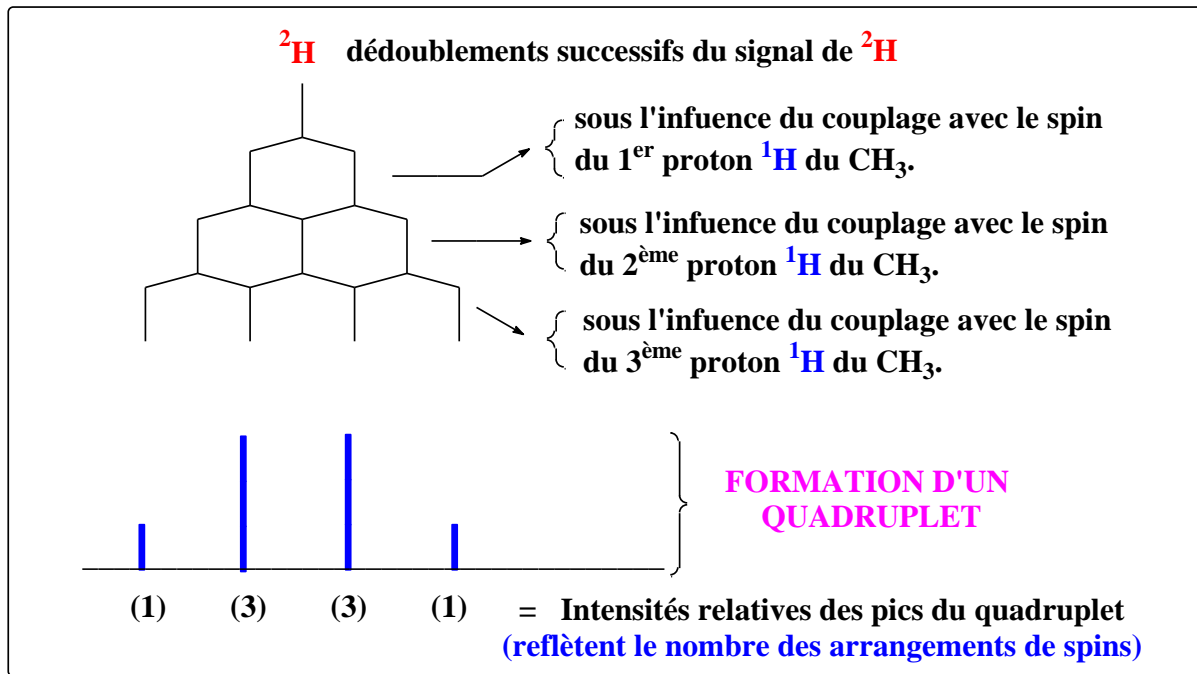
- - Par couplage magnétique avec  $^2\text{H}$  de  $\text{Cl}_2\text{CH-}$ , chacun de ces quatre états de spins des  $^1\text{H}$  du  $\text{CH}_3$  va influencer la résonance du proton  $^2\text{H}$ .
  - les orientations // (1) et (2) de  $^1\text{H}$  induisant 1 contribution magnétique **ha d'opposition 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  $^1\text{H}$  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  $^2\text{H}$  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  $\text{Cl}_2\text{CH}$*



- - 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<sup>er</sup> ordre (cf schéma).

*Intensités relatives de multiplets : Triangle de Pascal :*

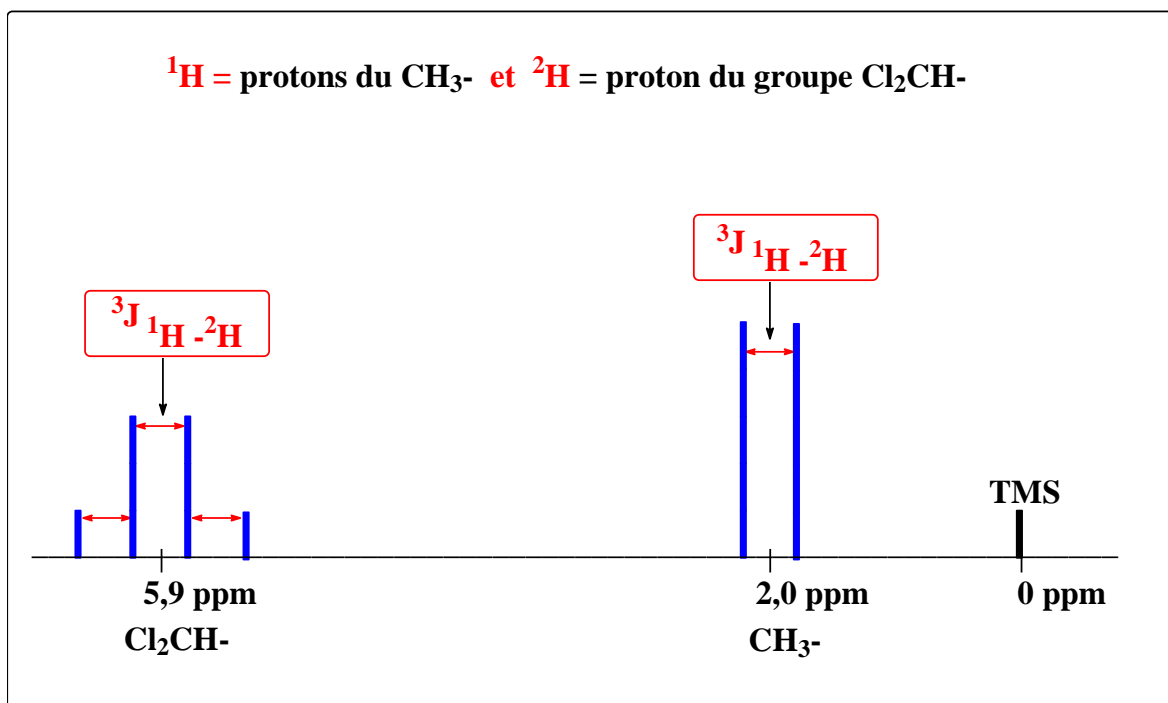
|   |   |    |    |   |          |            |            |
|---|---|----|----|---|----------|------------|------------|
|   |   |    | 1  | ← | SINGULET |            |            |
|   |   | 1  | 1  | ← | DOUBLET  |            |            |
|   | 1 | 2  | 1  | ← | TRIPLET  |            |            |
|   | 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

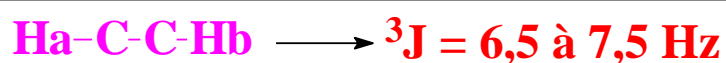
### COUPLES SUR LA VALEUR DE LA **CONSTANTE DE COUPLAGE** :

#### - EFFET DE LA DISTANCE SUR J (Hz) :

\* *cas de trois liaisons séparant Ha et Hb*

= couplage vicinal :

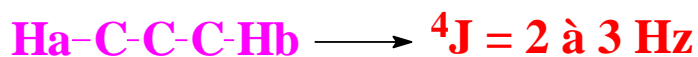
( exemple : cas d'un ETHYLE , CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- )



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

= couplage longue distance :

( valeurs données dans les tables )

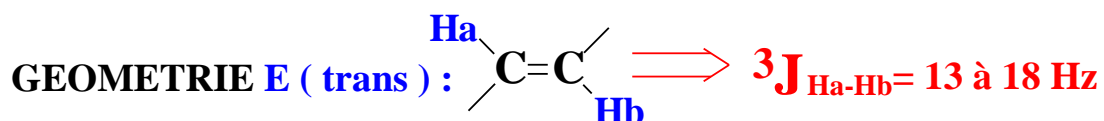
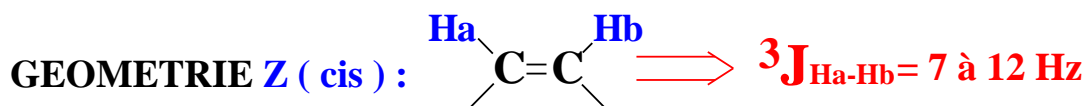


(valeur quasiment nulle pour cinq liaisons)

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

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

( J élevée grâce au relai des électrons  $\pi$  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  | $H-C\equiv C-H$ (l) | 9,1  |
|                          | 12-15   | $CH-C\equiv C-H$    | 2-3  |
|                          | 2-9   |                     | 1-3  |
| $-C(H)-(-C(H)-)_n-C(H)-$ | $\approx 0$   |                     | 2-4  |
| $CH_3-CH_2-X$            | 6,5-7,5   |                     | <i>o</i> - 6-9<br><i>m</i> - 1-3<br><i>p</i> - 0-1   |
|                          | 5,5-7,0   |                     | $\alpha\beta$ -1,6-2,0<br>$\alpha\beta'$ -0,6-1,0<br>$\alpha\alpha'$ -1,3-1,8<br>$\beta\beta'$ -3,2-3,8  |
|                          | <i>a,a</i> -5-8<br><i>a,e</i> -2-4<br><i>e,e</i> -2-4 |                     | $\alpha\beta$ -2,0-2,6<br>$\alpha\beta'$ -1,5-2,2<br>$\alpha\alpha'$ -1,8-2,3<br>$\beta\beta'$ -2,8-4,0  |
|                          | 0,5-3   |                     | $\alpha\beta$ -4,6-5,8<br>$\alpha\beta'$ -1,0-1,8<br>$\alpha\alpha'$ -2,1-3,3<br>$\beta\beta'$ -3,0-4,2  |
|                          | 7-12  |                     | $\alpha\beta$ -4,9-5,7<br>$\alpha\gamma$ -1,6-2,6<br>$\alpha\beta'$ -0,7-1,1<br>$\alpha\alpha'$ -0,2-0,5<br>$\beta\gamma$ -7,2-8,5<br>$\beta\beta'$ -1,4-1,9 |
|                          | 13-18   |                     |  |
|                          | 4-10  |                     |  |
|                          | 0,5-2,5   |                     |  |
|                          | $\approx 0$   |                     |  |

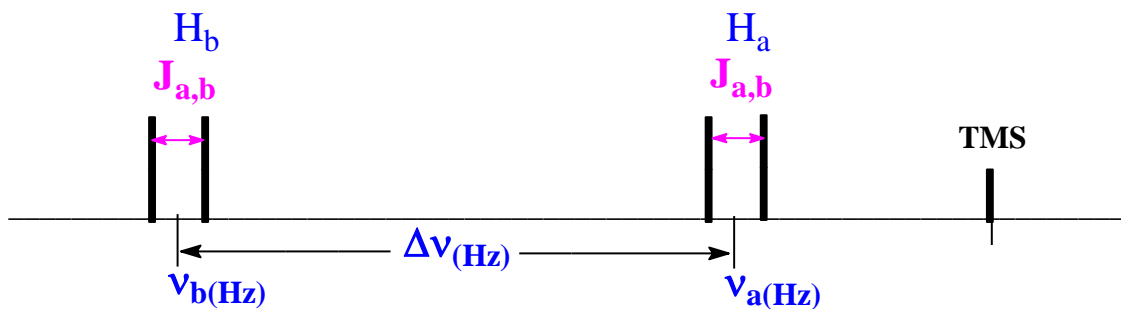
(1) La constante de couplage de ces molécules qui contiennent seulement des protons équivalents a été déterminée à partir du spectre du deutérium des substances partiellement deutérées.

### iii - Règles de multiplicité.

1- Ces règles concernent en général les spectres du 1<sup>er</sup> 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<sup>er</sup> ordre :  $H_b\text{-CCl}_2\text{-CR}_2\text{-H}_a$

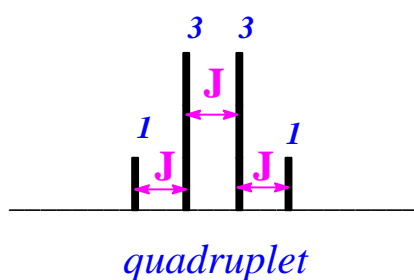


2- Ces règles sont néanmoins applicables à des spectres différents du 1<sup>er</sup> ordre tant que les valeurs de  $\Delta\nu_{(\text{Hz})}$  et de  $J_{(\text{Hz})}$  sont encore suffisamment différentes.

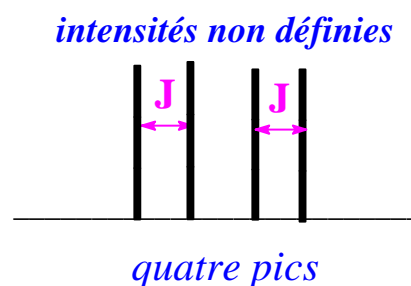
Cependant dans ce cas il est notamment impossible de déterminer précisément les intensités relatives des pics d'un multiplet.

Exemples : intensités relatives des pics d'un multiplet :

a- le spectre est du 1<sup>er</sup> ordre



b- le spectre n'est pas du 1<sup>er</sup> 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 :  $\text{Cl}_2\text{-CH}^a\text{-CH}_3^b$  (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  $\text{Cl}_2\text{CH}$  couplé aux 3 protons équivalents du  $\text{CH}_3$

D'où UN DOUBLET pour le signal du aux protons de  $\text{CH}_3$  couplés au proton du  $\text{Cl}_2\text{CH}$



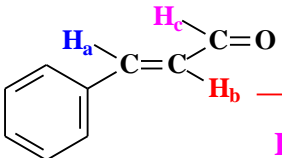
**\* REGLE ETENDUE**

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

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

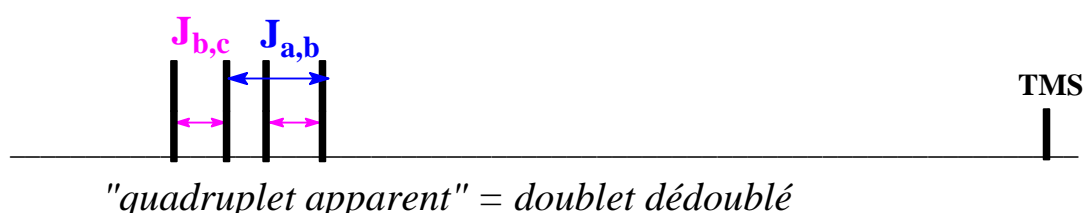
$M =$  multiplicité du signal étudié;  $n =$  nombre de proton(s) couplé(s) au(x) proton(s) étudié(s) responsable(s) du signal examiné.

Exemple : de la multiplicité  $M_{\text{H}_b}$  du signal du proton  $\text{H}_b$  couplé aux protons  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_c$  non équivalents de la molécule de (E) - cinnamaldehyde.

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

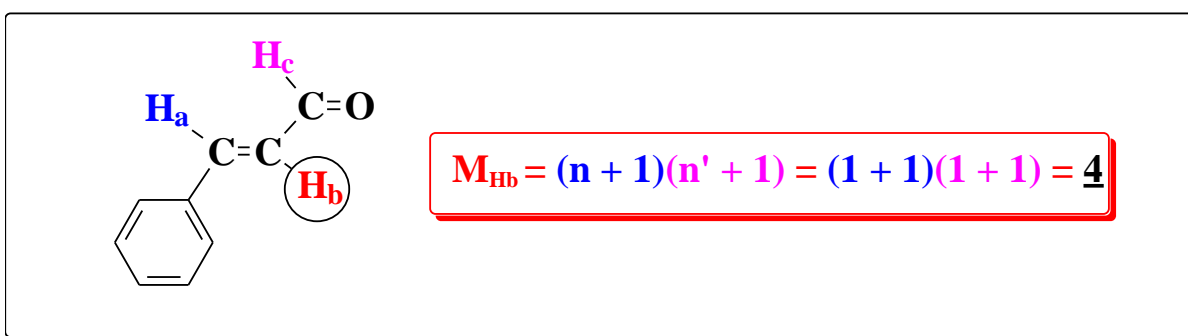
D'où UN "QUADRUPLET APPARENT" pour le signal du au proton  $\text{H}_b$  qui est en fait : DOUBLET DEDOUBLE

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



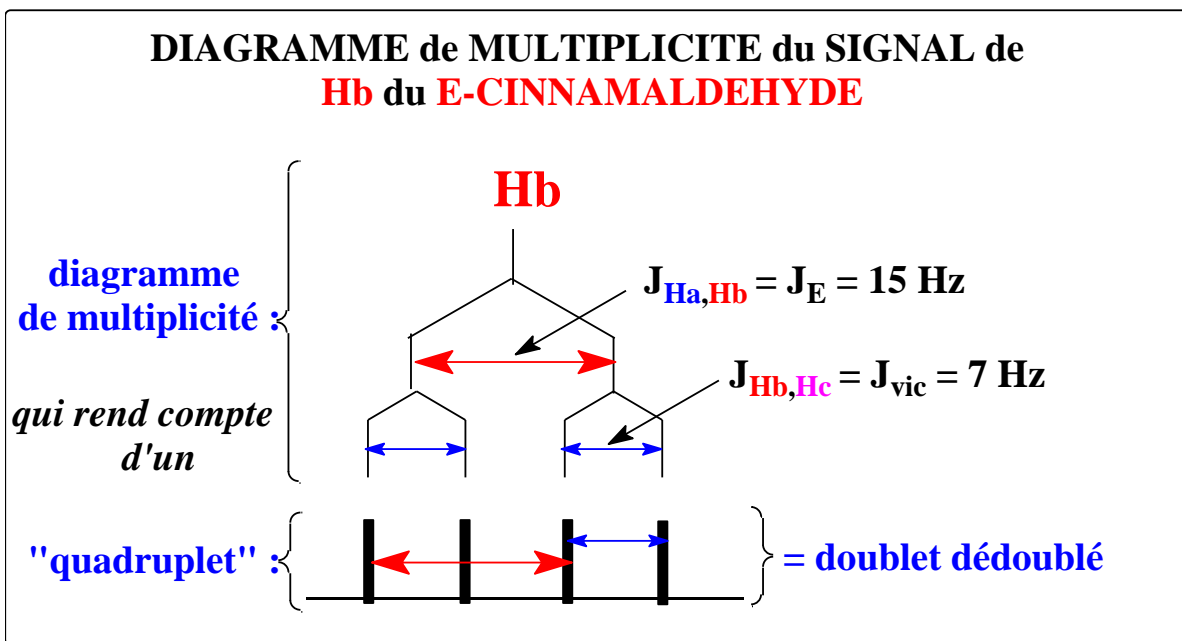
## REMARQUE :

- - Il est là encore possible avec l'exemple du *cinnamaldéhyde* de déduire la multiplicité, notamment du signal de **H<sub>b</sub>**, à partir d'un diagramme (cf schéma) :
- - Rappelons que la multiplicité **M<sub>H<sub>b</sub></sub>** du signal du proton **H<sub>b</sub>** couplé aux protons **H<sub>a</sub>** et **H<sub>c</sub>** (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 : $^{13}\text{C}$

### a - généralités

- le carbone possède deux isotopes stables :

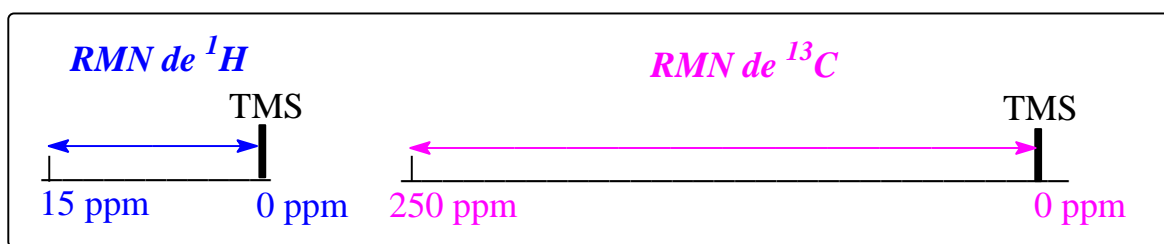
- le  $^{12}\text{C}$  le plus abondant : 98,9%  
- le  $^{13}\text{C}$  de faible abondance naturelle : 1,1%

- seul le  $^{13}\text{C}$  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  $^{13}\text{C}$  sont :
  - le déplacement chimique ( $\delta_{\text{ppm}}$ )
  - le couplage spin-spin ( $J_{\text{Hz}}$ ) 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 $\delta_{\text{ppm}}$

- Comme pour  $^1\text{H}$ , en RMN du  $^{13}\text{C}$ , la position d'un pic de résonance (déplacement chimique) est donnée en ppm de l'échelle  $\delta$  par rapport au signal de référence des carbones du TMS (à  $\delta = 0$  ppm).
- Mais en RMN du  $^{13}\text{C}$ , 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  $^1\text{H}$ , le déplacement chimique en RMN du  $^{13}\text{C}$  est lié à l'environnement chimique de chaque Carbone.
- En fonction de cet environnement, les valeurs approchées du déplacement chimique des  $^{13}\text{C}$  sont données dans des TABLES :

|                           |  |   |
|---------------------------|--|---|
| dérivés halogénés :       | $\text{C-I}$<br>$\text{C-Br}$<br>$\text{C-Cl}$                         | $\delta = 0-40$<br>$\delta = 25-65$<br>$\delta = 35-80$ |
| hydrocarbures saturés :   | $-\text{CH}_3$<br>$-\text{CH}_2-$<br>$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$ | $\delta = 8-30$<br>$\delta = 15-55$<br>$\delta = 20-60$ |
| ether alcool :            | $-\overset{ }{\text{C}}-\text{O}$                                      | $\delta = 40-80$  |
| hydrocarbures insaturés : | $-\text{C}=\text{C}-$<br>$-\text{C}=\text{C}-$                         | $\delta = 65-85$<br>$\delta = 100-150$                  |
| 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  $\text{CH}_3$  blindé d'une chaîne alkylée résonne à **8-30 ppm**.
- le  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  déblindé d'un aromatique résonne à **110-160 ppm**.
- le  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  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  $^{13}\text{C} / ^{13}\text{C}$*

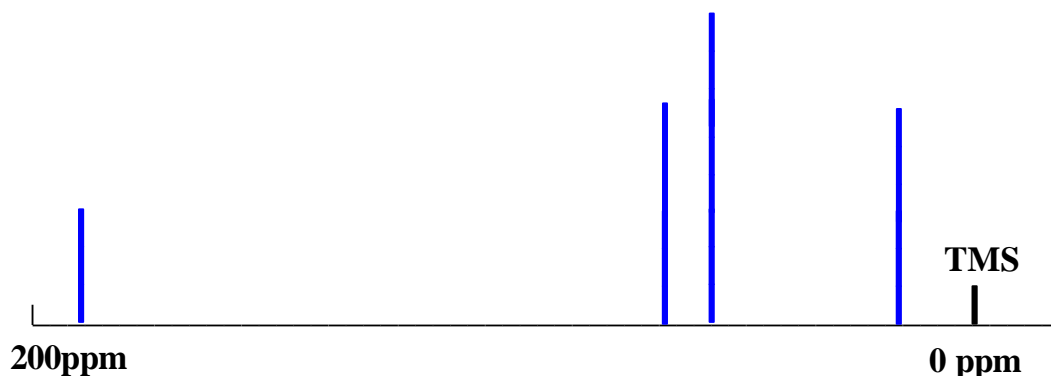
car la faible abondance naturelle (1,1%) du  $^{13}\text{C}$  rend quasi-nulle la probabilité de trouver dans une même molécule deux  $^{13}\text{C}$  liés

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

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

- Il en résulte un spectre simplifié  
constitué uniquement de singulets

### EXEMPLE :

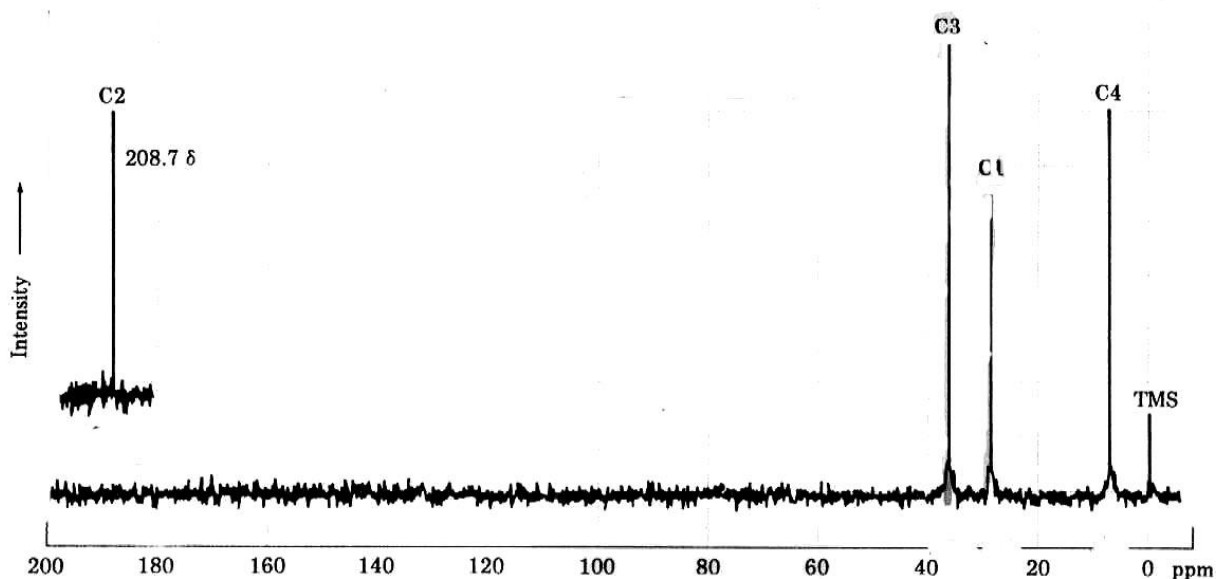


● - **CAS D'UNE MOLECULE NON SYMETRIQUE :**

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



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

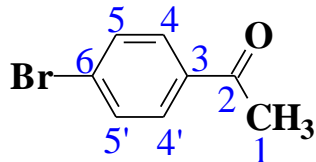


- |                              |                                     |                    |         |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---------|
| - le $\text{CH}_3$ (4)       | blindé (chaîne alkyle)              | apparaît à environ | 8 ppm   |
| - le $\text{CH}_3$ (1)       | déblindé par le $\text{C}=\text{O}$ | apparaît à environ | 28 ppm  |
| - le $\text{CH}_2$ (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 :

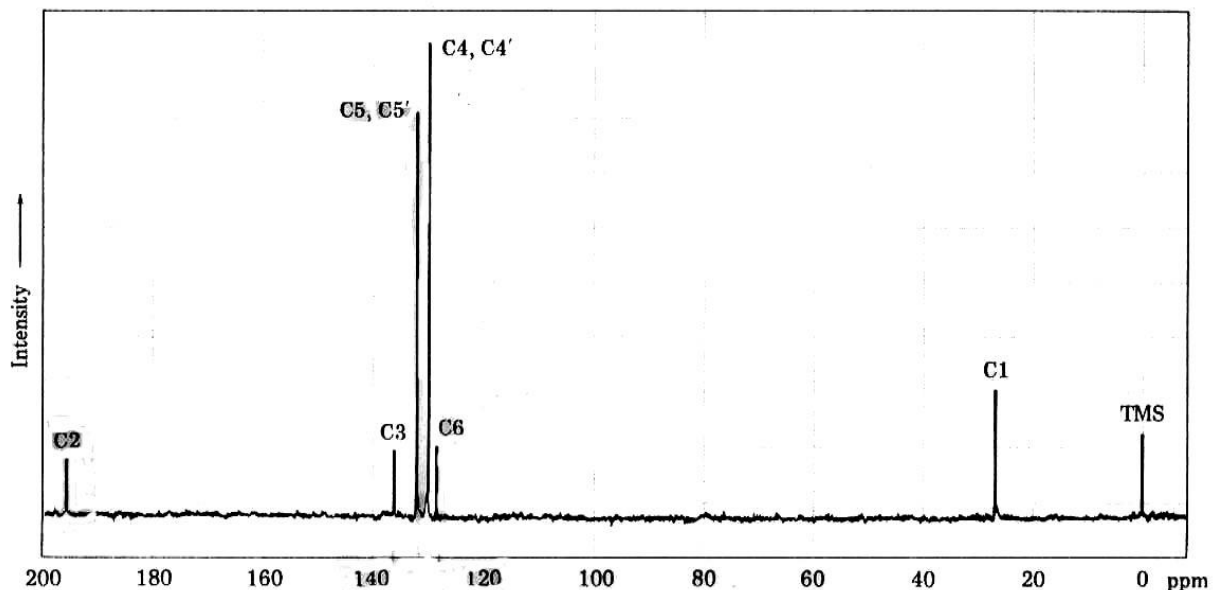
Dans le cas d'une **molécule symétrique** le **nombre de  $^{13}\text{C}$**  présents n'est plus déductible du **nombre de singlets** observés sur le spectre.

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



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

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, C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub> COCH<sub>3</sub>)



- le CH<sub>3</sub> (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  $^{13}\text{C}$  aromatiques (**déblindés**) résonnent entre : **110-160 ppm**

## ii - Spectre couplé (mode off - resonance)

- Ce type de spectre résulte de :

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

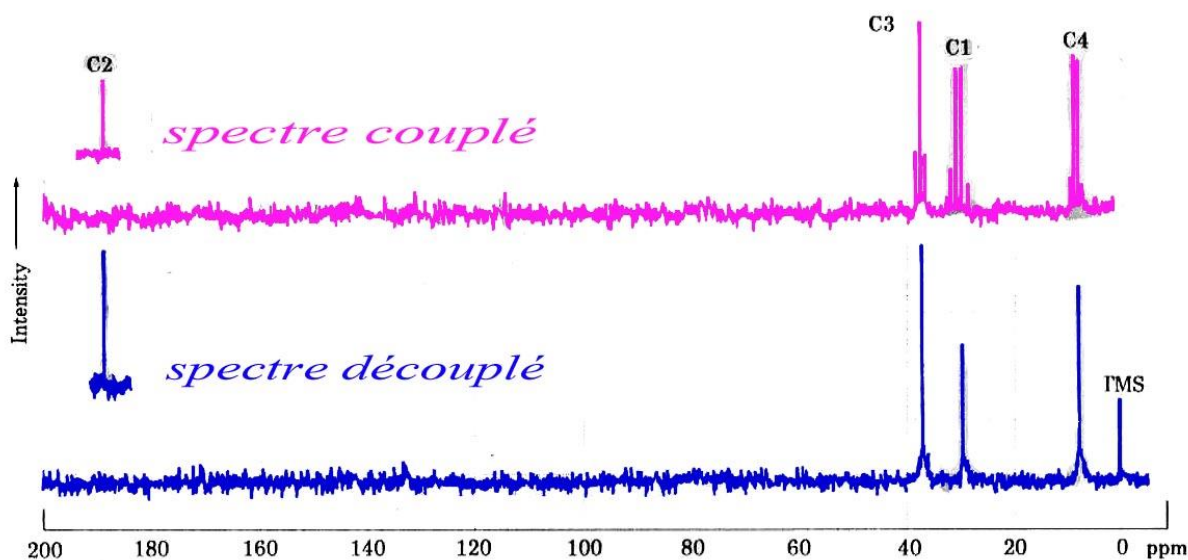
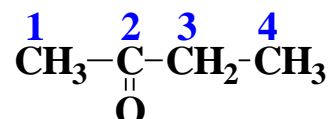
En effet ce couplage est ici restauré par annulation de l'irradiation spécifique des  $^1\text{H}$  présents sur les  $^{13}\text{C}$  de la molécule étudiée.

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

- Il en résulte un spectre où les signaux sont démultipliés et pour lesquels la régle de multiplicité (des spectres de 1<sup>er</sup> 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  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_3$  (4) couplé à 3H donne un quadruplet ( $M = 3 + 1 = 4$ )
- le  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_3$  (1) couplé à 3H donne un quadruplet ( $M = 3 + 1 = 4$ )
- le  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_2$  (3) couplé à 2H donne un triplet ( $M = 2 + 1 = 3$ )
- le  $^{13}\text{C}$  du  $\text{C}=\text{O}$  (2) couplé à 0H donne un singulet ( $M = 0 + 1 = 1$ )



## 4 - Spectrométrie de masse (SM).

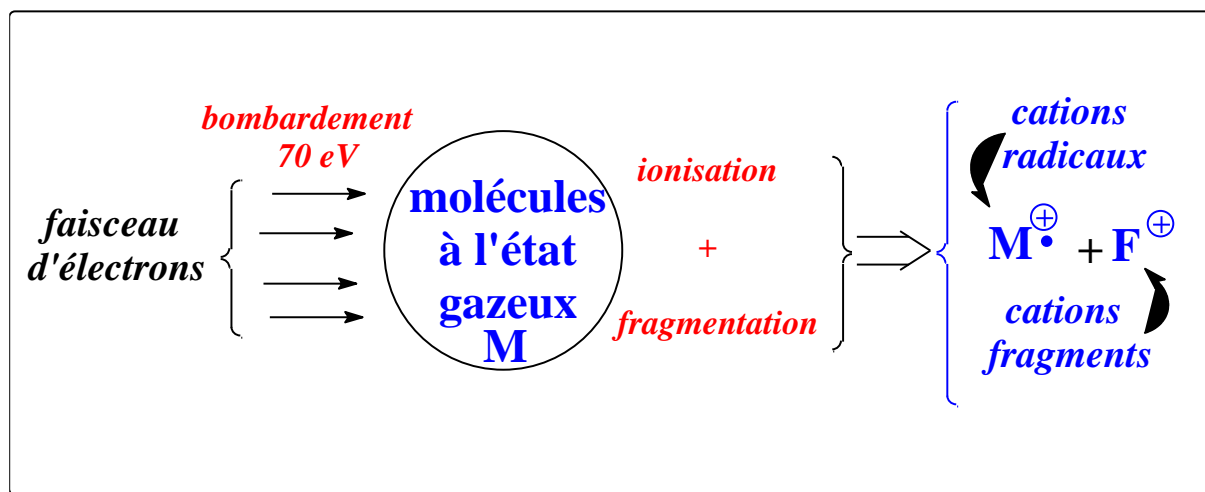
*plusieurs techniques dont l'impact électronique : IE*

### 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

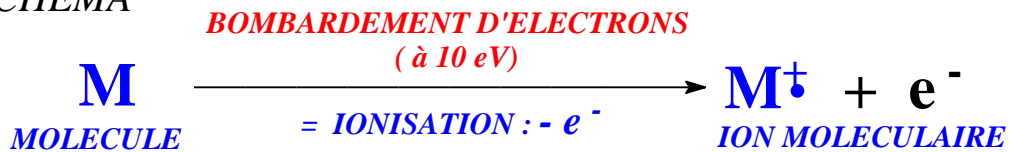
Selon l'énergie du faisceau d'électrons ( $E_f$ )  
et le potentiel d'ionisation ( $P_i$ ) de la molécule

On rencontre trois situations :

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

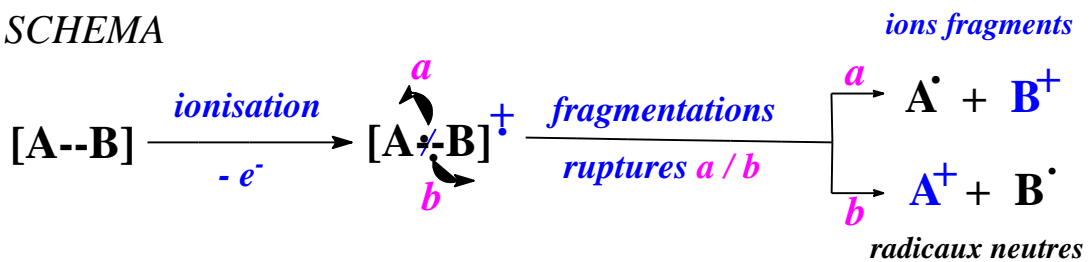
② - Si :  $E_f > P_i$  , soit 10 eV ( 230 Kcal.)  
 $\implies$  collisions électrons / molécules  
 = ionisation de la molécule par perte d'un électron induisant  
 la formation d'un cation radical = ION MOLECULAIRE

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

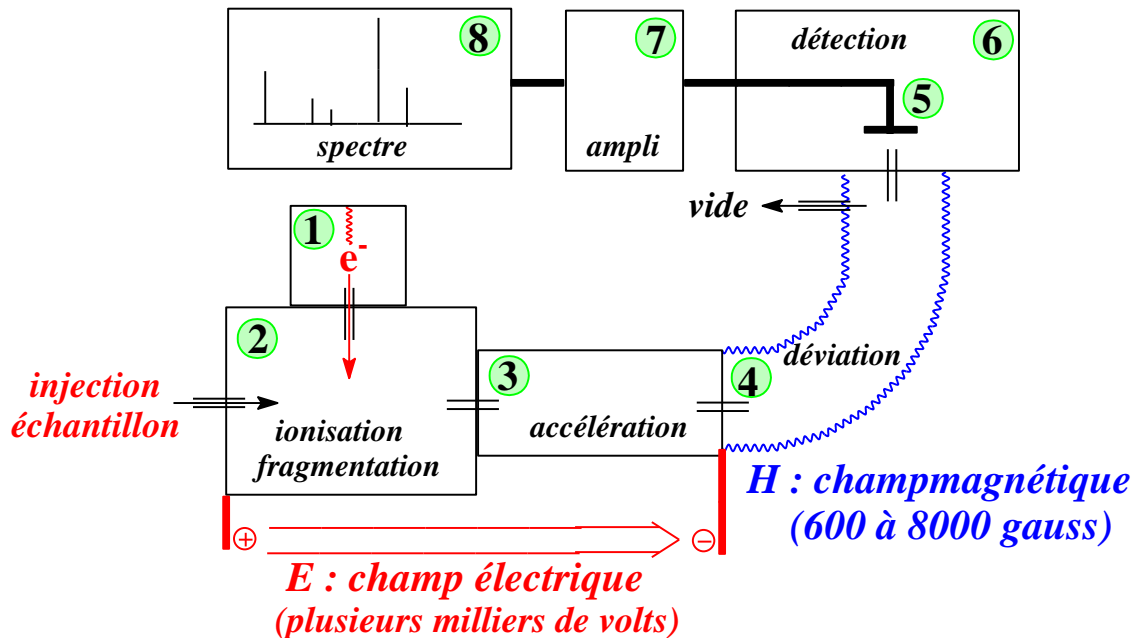
SCHEMA



## 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)

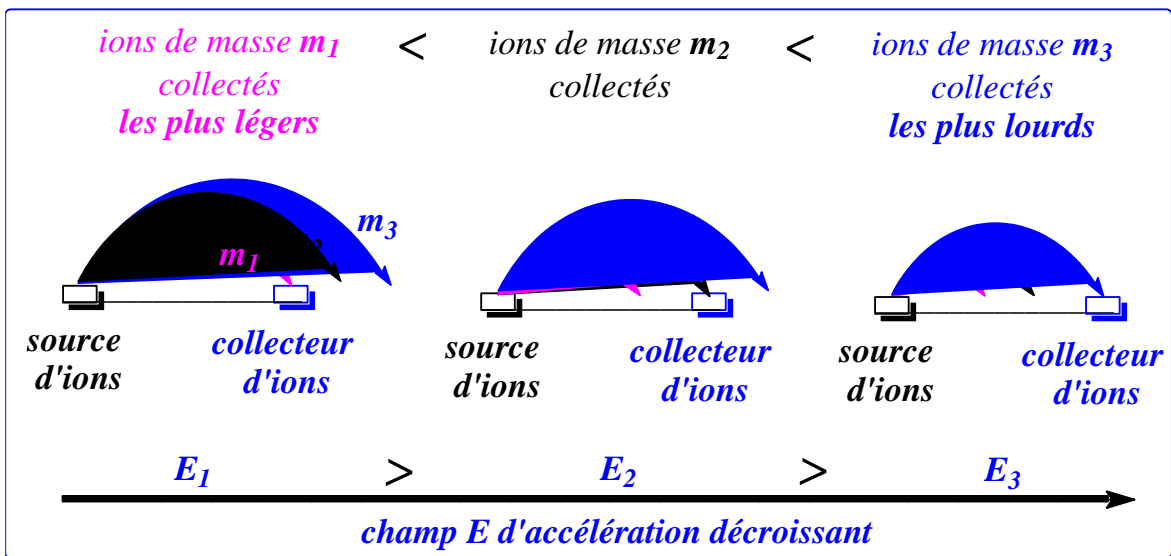
ii - fonctionnement de l'appareil : enregistrement du spectre de masse

- 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**

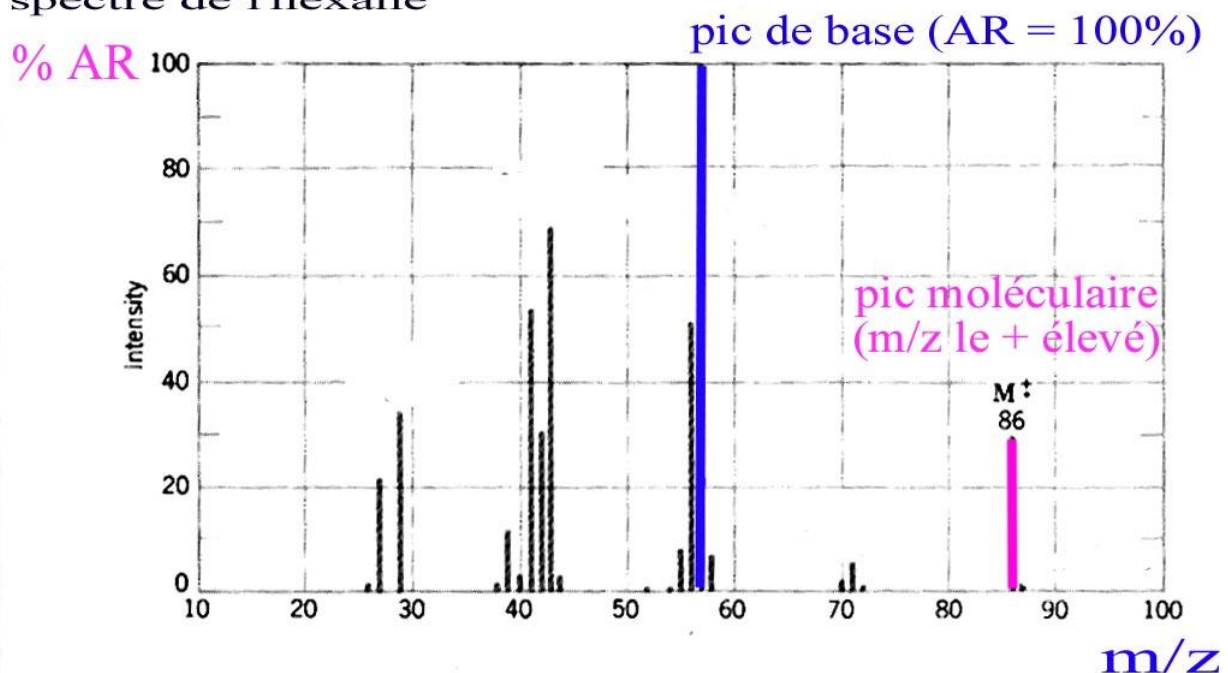
*l'intensité de chaque pic est mesurée par rapport à celle du pic le plus intense appelé **PIC DE BASE** et auquel on affecte une **abondance relative de 100%**.*

- 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<sup>+</sup>**.*

### 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<sup>†</sup>** = pic moléculaire de masse m/z précise (4 décimales)

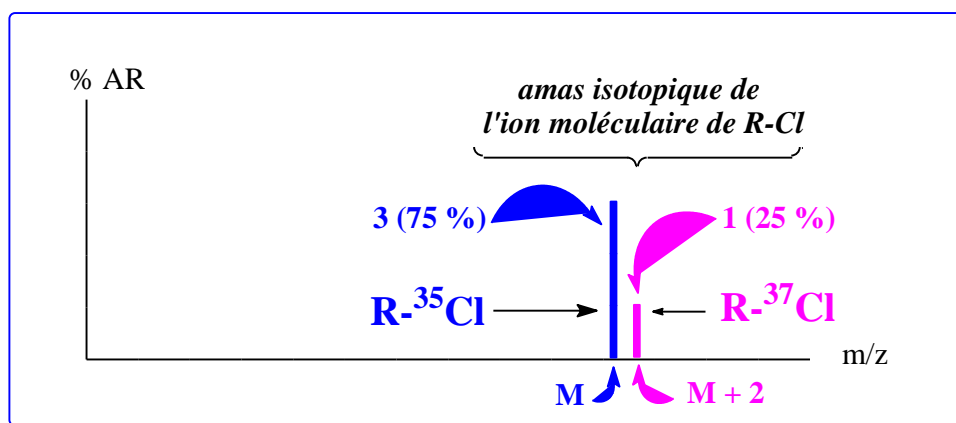
- - la masse moléculaire du produit **M** est donnée à la masse d'un **électron** près qui est négligeable.
- - la spectrométrie de masse haute résolution est capable de distinguer aisément des molécules de masse très voisines comme le méthanol et l'hydrazine :

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

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

## 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 :
  - $^{35}\text{Cl}$  d'abondance naturelle = environ 75 %
  - $^{37}\text{Cl}$  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  $M+2$  :

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

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

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

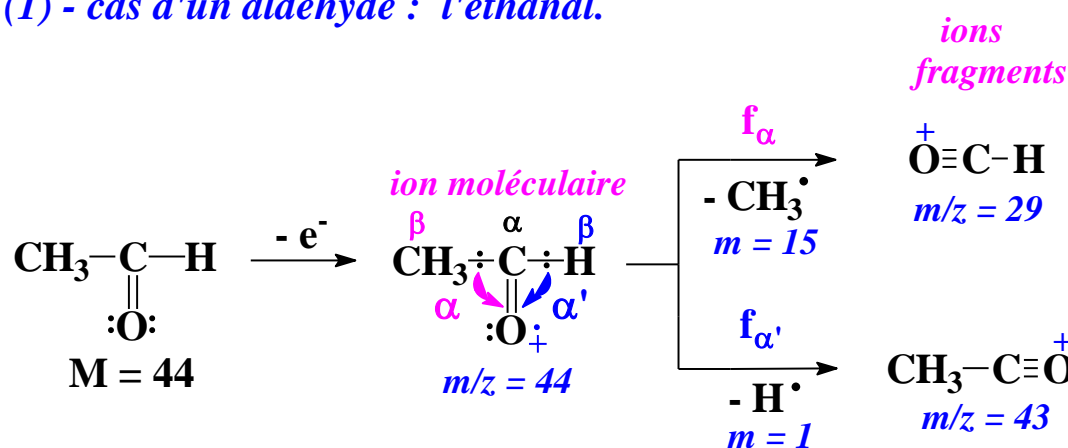
### iii - modes de fragmentation.

#### iii<sub>1</sub> - fragmentation- $\alpha$ .

- 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  $\alpha$ - $\beta$  des hétéroatomes constituant la fonction de la molécule.

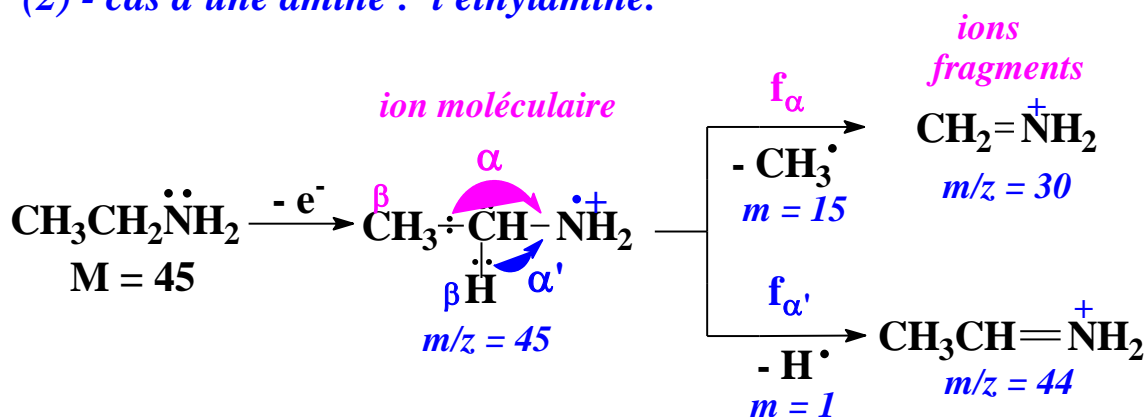
#### EXEMPLES :

(1) - cas d'un aldéhyde : l'éthanal.



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.

(2) - cas d'une amine : l'éthylamine.



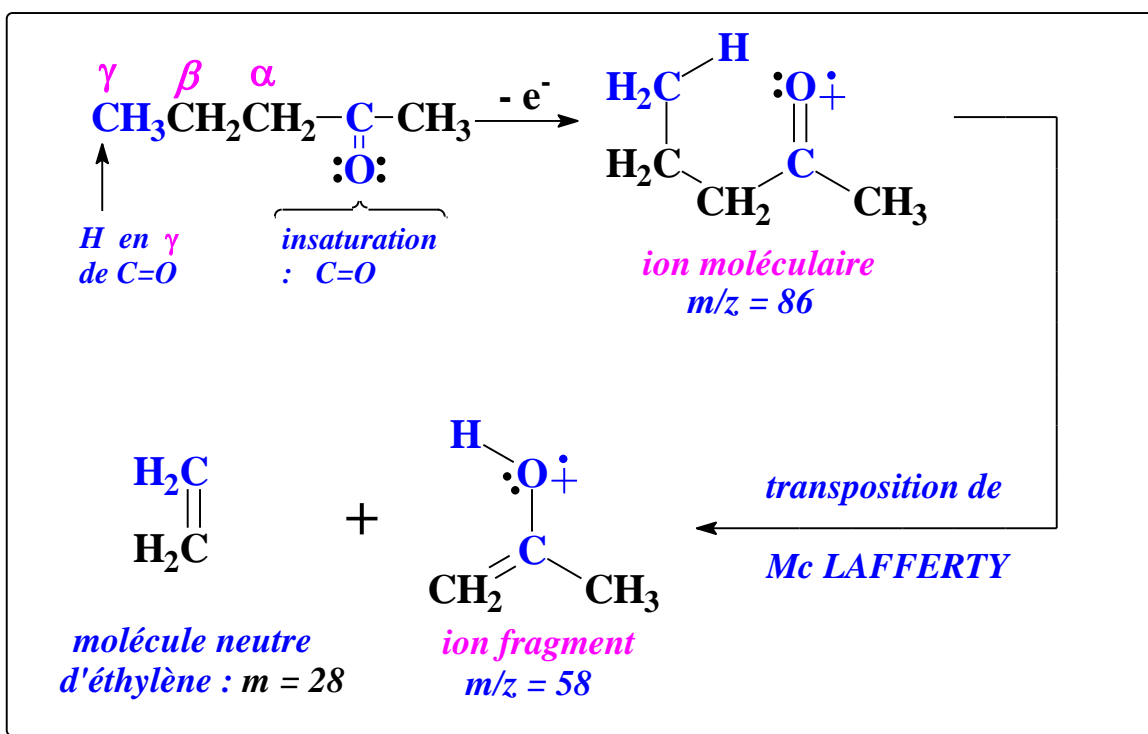


### iii<sub>2</sub> - transposition de Mc Lafferty.

- 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  $\gamma$  de l'insaturation.
- L'insaturation peut être une double ou une triple liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatome.

#### EXEMPLES :

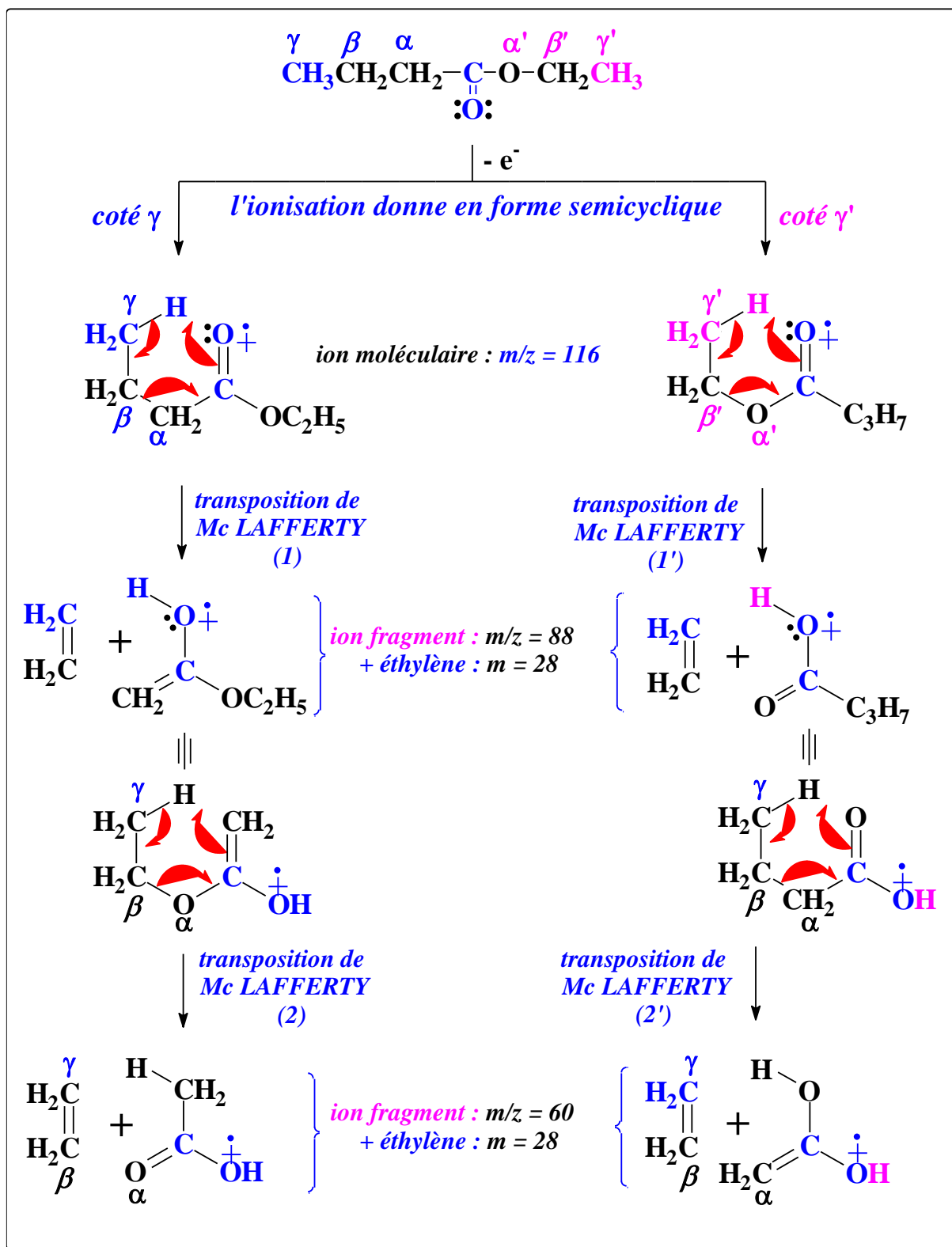
(1) - cas d'une cétone insaturée conjuguée : la pentan-2-one.



**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.*

