

*République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique*



*Université Abderrahmane Mira de Bejaia  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département de biologie physico-chimique*

---

# Méthodes d'analyses Spectroscopiques

---

**Document destiné aux étudiants de Master 1 Biochimie  
Appliquée, Biochimie fondamentale et Pharmaco-toxicologie**

**Dr. CHAHER-BAZIZI Nassima  
(Maître de conférences classe B)**

**Année Universitaire: 2018/2019**

## **Abréviation**

**A** : Absorbance

**DEL** : Diodes émettrices de lumières

**ES** : Electrospray

**FT-IR** : Transformée de Fourier

**I.R** : Infrarouge

**IE** : Impact électronique

**m/z** : Masse /Charge

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**SM** : Spectrométrie de masse

**SM-SM** : Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM

**UV-Visible**: Ultraviolet-Visible

## *Liste des figures*

N°	Titre	Page
<b>1</b>	Spectre électromagnétique	<b>03</b>
<b>2</b>	Transitions électroniques permises	<b>04</b>
<b>3</b>	Courbe d'étalonnage	<b>10</b>
<b>4</b>	Schéma optique simplifié d'un spectrophotomètre simple faisceau de mode séquentiel	<b>11</b>
<b>5</b>	Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau	<b>12</b>
<b>6</b>	Schéma optique d'un spectrophotomètre simple faisceau illustrant le mode simultané	<b>13</b>
<b>7</b>	Modèle de l'oscillateur harmonique	<b>17</b>
<b>8</b>	Différents types de vibrations	<b>19</b>
<b>9</b>	Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge classique dispersif	<b>20</b>
<b>10</b>	Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier	<b>22</b>
<b>11</b>	Allure d'un spectre infrarouge	<b>23</b>
<b>12</b>	Spectre I.R. de l'octane	<b>27</b>
<b>13</b>	Spectre IR du 1-octène	<b>28</b>
<b>14</b>	Spectre IR du 1-hexyne	<b>28</b>
<b>15</b>	Spectre d'une cétone acétophénone	<b>30</b>
<b>16</b>	Spectre d'un aldéhyde 2- phényl-propanal	<b>30</b>
<b>17</b>	Spectre IR de l'éthanol	<b>31</b>
<b>18</b>	Spectre d'un phénol	<b>31</b>
<b>19</b>	Spectre de l'acide heptanoïque	<b>32</b>
<b>20</b>	Spectre IR du 2-méthylpentane 1,5-diamine	<b>32</b>
<b>21</b>	Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile	<b>33</b>
<b>22</b>	Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB	<b>37</b>
<b>23</b>	Séquençage des peptides. Séquençage des peptides	<b>37</b>
<b>24</b>	Ionisation-désorption par plasma	<b>38</b>
<b>25</b>	Désorption-ionisation laser	<b>38</b>
<b>26</b>	Présentation du pic moléculaire et différents fragments	<b>40</b>
<b>27</b>	Schéma d'un spectromètre de masse type	<b>49</b>
<b>28</b>	Schéma de fonctionnement d'un spectromètre quadripolaire	<b>50</b>
<b>29</b>	Schéma d'un spectromètre SM-SM	<b>51</b>
<b>30</b>	Schéma de spectrométrie à temps de vol	<b>52</b>
<b>31</b>	Représentation de quelques déplacements chimiques du proton ( $\delta_H$ )	<b>59</b>
<b>32</b>	Déplacements chimiques des principaux types de protons en chimie organique (d'après un document Bruker Biospin)	<b>59</b>
<b>33</b>	Spectre RMN du méthanoate d'éthyle	<b>64</b>
<b>34</b>	Spectre RMN $^1H$ du propanol	<b>67</b>
<b>35</b>	Schéma d'un spectromètre RMN à onde continue	<b>70</b>

## *Liste des tableaux*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>I</b>	Quelques exemples de groupements chromophores	<b>06</b>
<b>II</b>	Nombres d'ondes des vibrations de valence des principales fonctions chimiques.	<b>25</b>
<b>III</b>	Variation des bandes d'absorption infrarouge selon le degré de substitution	<b>29</b>
<b>IV</b>	Résumé des techniques d'ionisation	<b>39</b>
<b>V</b>	Abondances relatives des isotopes des éléments courants	<b>41</b>
<b>VI</b>	Triangle de Pascal et son application à la RMN pour $I = 1/2$	<b>67</b>
<b>VII</b>	Déplacement chimiques de quelques solvants	<b>68</b>

# SOMMAIRE

Préface .....	01
---------------	----

## CHAPITRE I : Spectroscopie UV-Visible

1.1. Introduction .....	02
I.2. Historique .....	02
I.3. Définition .....	02
I.4. Le spectre électromagnétique.....	03
I.5. Principe .....	03
I.6.Types de transitions électroniques .....	03
I.7. Groupements chromophores .....	06
I.8. Facteurs influençant les transitions électroniques.....	06
I.9. Application de la spectrométrie UV-Visible .....	08
I.9.1. Analyse qualitative .....	08
I.9.2. Analyse quantitative .....	08
I.10. Appareillage .....	11
I.11. Exercices d'application .....	15
I.12. Corrigé des exercices .....	16

## CHAPITRE II : Spectroscopie Infrarouge

II.1. Introduction.....	17
II.2. Principe .....	18
II.3. Types de vibration.....	19
II.3.1. Vibration d'élongation (Stretching).....	19
II.3.2. Vibration de déformation (bending) .....	19
II. 4. Appareillage.....	20
II.4.1. Spectromètre dispersif .....	20
II.4.2. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier .....	21
II. 5. Source lumineuse de radiation infrarouge .....	22
II. 5.1. Sources thermiques .....	22

II. 5.2. Diodes émettrices de lumières .....	22
II.6. Etude des spectres I.R .....	23
II.6.1. Préparation de l'échantillon.....	24
II.6.2. Méthode d'étude d'un spectre I.R.....	24
II.7. Les principaux groupements fonctionnels .....	27
II.7.1. Les alcanes .....	27
II.7.2. Les alcanes cycliques.....	27
II.7.3. Les alcènes .....	28
II.7.4. Les alcynes.....	28
II.7.5. Les aromatiques .....	29
II.7.6. Les aldéhydes et cétones.....	29
II.7.7. Les alcools et phénols .....	30
II.7.8. Les acides carboxyliques COOH.....	31
II.7.9. Les amines .....	32
II.7.10. Les nitriles.....	32
II.8. Exercices d'application.....	33
II.9. Corrigé des exercices .....	34

### **CHAPITRE III : Spectroscopie de Masse**

III.1. Définition.....	35
III.2. Principe.....	35
III. 3. Techniques d'ionisation.....	35
III.3.1. Technique d'ionisation en phase gazeuse.....	35
III. 3. 2. Techniques d'ionisation par désorption.....	36
III.3.3. Techniques d'ionisation par évaporation.....	39
III.4. Interprétation d'un spectre de masse par ionisation électronique ( IE) .....	40
III.4.1. Identification du pic de l'ion moléculaire .....	40
III.4.2. Le pic de base .....	40
III.4.3. Détermination d'une formule moléculaire et exploitation des fragments .....	41
III.5. Spectres de masse de quelques classes chimiques .....	43
III .6. Structure d'un spectromètre de masse .....	49
III.7. Utilité de la spectrométrie de masse .....	52
III.8. Exercices d'application .....	53

III.9. Corrigé des exercices.....	55
-----------------------------------	----

## **CHAPITRE IV : Résonance Magnétique Nucléaire RMN**

IV.1. Introduction .....	56
IV.2. Principe.....	57
IV.3. But de la RMN .....	58
IV.4. Applications .....	58
IV.5. Le déplacement chimique.....	58
IV.6. Blindage et déblindage .....	60
IV.7. Facteurs influençant $\delta$ .....	61
IV.8. Hydrogènes équivalents .....	64
IV.9. La courbe d'intégration .....	64
IV.10. Couplage spin-spin.....	65
IV.11. Analyse des spectres RMN à proton .....	67
IV.12. Choix du solvant.....	68
IV. 13. Appareillage .....	69
IV.14. Exercices d'application .....	70
IV.15. Corrigé des exercices .....	71
Références bibliographiques.....	73



*PREFACE*



## **Préface**

Les techniques d'analyses spectroscopiques UV-Visible, Infra-Rouge, Masse et la Résonance Magnétique Nucléaire sont très utilisées dans les laboratoires comme outils d'analyse d'un milieu réactionnel obtenu à l'issue d'une synthèse en chimie organique. Ce polycopié expose les concepts des méthodes d'analyses spectroscopiques physico-chimiques et les illustre par de nombreuses applications.

Le présent document est destiné aux étudiants de Master I des spécialités de Biochimie Appliquée, Biochimie Fondamentale et Pharmaco-toxicologie. Il peut également servir aux étudiants de licence, en biologie ou en chimie et aux étudiants à la préparation au concours de l'école doctorale en Biologie ou en Chimie.

Le programme proposé regroupe les méthodes d'analyse spectroscopiques les plus utilisées pour caractériser, quantifier et identifier les produits de synthèse organiques ou les produits naturels.

Ce polycopié est le résultat des enseignements que j'ai effectué dans le module de Méthodes d'Analyses Biologiques II et Méthodes d'Analyses Biologiques pour les spécialités de Master I Biochimie et Biochimie Appliquée, respectivement.

Les cours sont présentés de façon simplifiée, expose les concepts des méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique et les illustre par de nombreuses applications et présentations soient spectrales, figures et tableaux sont donnés pour faciliter la compréhension. Une série d'exercices d'application plus un corrigé sont donnés à la fin de chaque cours.

Le but de ce polycopié est d'être un support pour mieux comprendre l'intérêt et l'application des méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique et en chimie bio-organique.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : Spectrométrie UV-Visible.

Chapitre II : Spectrométrie Infra rouge.

Chapitre III : Spectrométrie de masse.

Chapitre VI : Résonance magnétique nucléaire.

# ***CHAPITRE I***

## ***SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE***

### **1.1. Introduction**

La spectroscopie est une technique d'analyse qui utilise les propriétés d'absorption des substances inconnues, que ce soit sous formes liquide, solide ou gazeuse pour caractériser, quantifier ou identifier et connaître la composition chimique. Elle a des applications dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie. La spectroscopie est basée sur la décomposition de la lumière, permettant d'observer et de quantifier les longueurs d'onde (fréquences) qui la constituent. La lumière d'une source quelconque peut être décomposée par un spectromètre (ou spectroscopie) en une suite continue ou discontinue de radiations monochromatiques correspondant chacune à une vibration de fréquence  $\nu$  bien déterminée. Une telle vibration se propage dans le vide à la vitesse  $c$  qui est la même pour toutes les radiations. La longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence  $\nu$  d'une telle radiation monochromatique sont liées par la relation  $c = \nu \times \lambda$

$c$  : vitesse de la lumière = 2,998.10<sup>8</sup>m.s<sup>-1</sup>.

$\lambda$  est généralement exprimé en nm. (1 nm = 10<sup>-7</sup>cm)

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h \cdot \nu$$

$h$ : constante de Planck = 6,624.10<sup>-34</sup> j.s<sup>-1</sup>

### **1.2. Historique**

Des expériences optiques mené par Newton (1642-1727) en 1675 a permet de se rend compte que la lumière blanche, lorsqu'elle passe à travers un prisme, est décomposée en différentes couleurs. On appelle cette gamme des sept couleurs de l'arc en ciel un spectre électromagnétique. Huygens (1629-1695), puis Herschel (1738-1822) et enfin Young (1777-1829) découvrent un siècle après la nature ondulatoire de la lumière : la lumière est une onde qui se propage comme une vague à la surface de l'eau et la couleur de la lumière dépend de la taille des vagues. Nous pouvons noter que plus un rayonnement est énergétique, plus il a une petite longueur d'onde, et plus il est pénétrant. Ainsi la spectroscopie est définie comme étant l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

### **1.3. Définition**

La spectroscopie ou spectrométrie est l'étude expérimentale des spectres électromagnétiques par des procédés, d'observation et de mesure avec décomposition des radiations en ondes monochromatiques. La spectroscopie s'intéresse en général au spectre d'absorption ou au spectre d'émission d'un objet.

#### I.4. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue. Pour des raisons tant historiques que physiques, on le divise en plusieurs grandes classes de rayonnement, qui s'étudient par des moyens particuliers à chacune d'entre elles.

Le spectre électromagnétique (figure1) représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie.

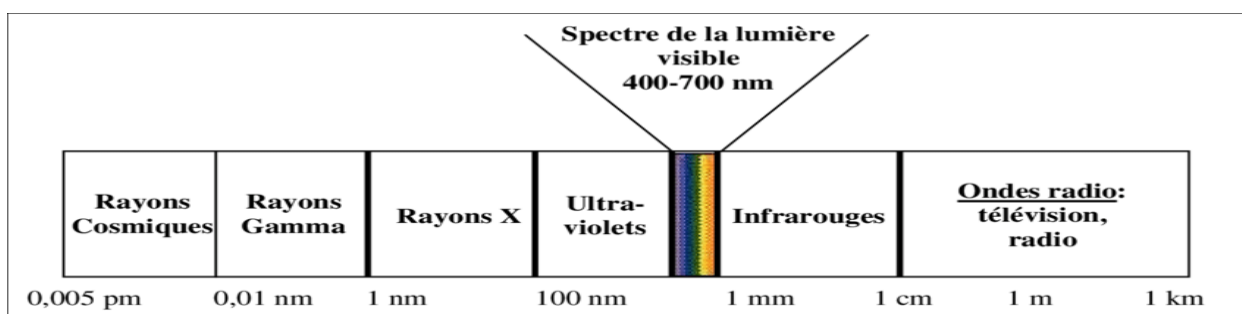


Figure 1 : Spectre électromagnétique.

#### I.5. Principe

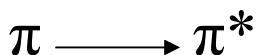
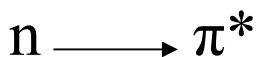
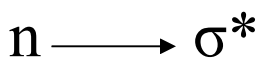
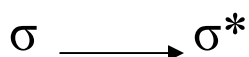
La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible dans le domaine 180-800 nm.

#### I.6. Types de transitions électroniques

La transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

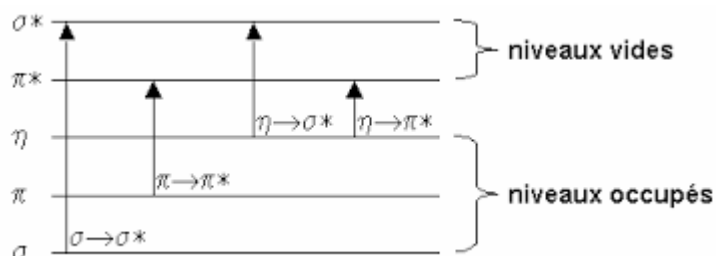
Les transitions électroniques sont permises si  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ , c'est-à-dire qu'il y a transition entre orbitales de même spin et de symétrie différente.

Les transitions permises (figure 2) sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons  $\sigma$  et

$\pi$ . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons  $n$ .



**Figure 2:** Transitions électroniques permises.

- **Transition  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $\sigma$  vers une orbitales moléculaire anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie et la bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'ultraviolet lointain.

**Exemple :** La molécule d'hexane  $C_6H_{14}$ ,  $\lambda_{\max} = 135$  nm, transition de forte intensité.

Les hydrocarbures saturés ne présentent que des liaisons de ce type et ils sont transparents dans le proche UV.

Le cyclohexane et l'heptane sont utilisés comme solvants dans le proche UV. À 200 nm l'absorbance  $A$  d'une épaisseur de 1 cm d'heptane est égale à 1. Malheureusement, le pouvoir de solvation de ces solvants est insuffisant pour dissoudre de nombreux composés Polaires. De même, la transparence de l'eau dans le proche UV ( $A = 0,01$  pour  $l = 1$  cm, à  $\lambda = 190$  nm) est due au fait qu'il ne peut y avoir que des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$ .

- **Transition  $n \longrightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron du doublet  $n$  d'un hétéroatome (O, N, S, Cl,.....) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi pour les dérivés halogènes. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche UV. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ .

**Exemple :** éthylamine  $\lambda_{\max} = 210$  nm, éther  $\lambda_{\max} = 190$  nm, méthanol  $\lambda_{\max} = 183$  nm.

- **Transition  $n \longrightarrow \pi^*$**

Cette transition résulte d'un passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur d'un doublet électronique libre appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible compris entre 10 et 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Exemple :** fonction carbonyle,  $\lambda$  se situe entre 270 et 295 nm.

Ethanal  $\lambda_{\max} = 293$  nm.

- **Transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$**

Les transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée, conduisent à une forte absorption de 165 à 200nm. Le coefficient d'absorption dans ce type de transition varie de 1000 jusqu'à 10000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Exemple :** éthylène  $\lambda_{\max} = 165$  nm.

Un composé transparent dans un domaine spectral, lorsqu'il est pris à l'état isolé, peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (qui devient un cation radicalaire) vers une orbitale vacante de l'accepteur (devenu un anion radicalaire) de niveau énergétique proche. La position de la bande d'absorption sur le spectre est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de  $\xi$  est en général très grande.

- **Transition  $d \longrightarrow d$**

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales  $d$ .

En général ces composés sont colorés et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition d-d où on a passage d'un électron d'une orbitale d occupée vers une orbitale d vacante de plus haute énergie.

Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

### **I.7. Groupements chromophores**

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (tableau I) (cétones, alcènes, amines...etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible. Une espèce formée d'un squelette carboné transparent dans le proche UV et porteur d'un ou de plusieurs chromophores constitue un chromogène.

**Tableau I :** Quelques exemples de groupements chromophores.

Chromophore	Exemple	$\lambda_{\max}$	$\xi$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
C=C	Ethylène	170	15000
C≡C	1-Hexyne	180	10000
C=O	Ethanal	293	1210000
N=O	nitroso	300	100
C-X	Bromure de méthyle	205	200

### **I.8. Facteurs influençant les transitions électroniques**

La transition électronique modifie la répartition de la charge dans le composé en solution, il est évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption vont varier quelque peu avec la nature du solvant employé. Les interactions solvant/soluté sont suffisamment nettes pour reconnaître à quel type de transition électronique on est en présence. Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome quand aux déplacements des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes est appelé effet hypsochrome. L'augmentation de l'intensité d'absorption est appelé effet hyperchrome et la diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

- **Effet bathochrome**

Les composés peu polaires l'effet de solvant est faible. Cependant si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. Un solvant polaire va ainsi stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire. C'est l'effet bathochrome. Il en est ainsi de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est peu polaire.

- **Effet hypsochrome**

Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera surtout la forme avant l'absorption du photon par solvation. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'effet hypsochrome.

- **Effet hyperchrome**

Concerne l'augmentation de l'intensité d'absorption.

- **Effet hypochrome**

Concerne la diminution de l'intensité d'absorption.

- **Effet du pH**

Parmi les composés qui manifestent cet effet de manière spectaculaire, on trouve les indicateurs colorés dont le changement de couleur est mis à profit au cours de dosages acidimétriques. C'est ainsi qu'on peut repérer les points d'équivalence.

- **Effet de la substitution**

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituant sur le groupement chromophore par exemple plus le groupement éthylénique est substitué plus la bande d'absorption due à la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  est déplacé vers le visible (Effet bathochrome). Les substituant à effet mésomère (hypsochrome) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électron non appariés peuvent participer à la résonance augmentant la conjugaison d'une molécule tel que OH ; NH<sub>2</sub>.....d'où l'effet bathochromes et hyperchrome.



- **Effet de la conjugaison**

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons  $\pi$  traduit la facilité de ces électrons à se déplacer le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie.

- **Effet des solvants**

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent des solvants, ces changements traduisent les interactions physiques, entre soluté et solvant qui modifient la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

Exemple :

- ✓ Cas de la transition  $n \longrightarrow \pi$  tel que les groupements carbonyles des fonctions cétones. Avant l'absorption de la liaison C=O est stabilisé par un solvant polaire (eau, méthanol, ..... ) il faut plus d'énergie pour provoquer la transition donc la longueur d'onde  $\lambda$  diminue par augmentation du solvant (effet hypsochrome).
- ✓ Cas de la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  si l'état excité est plus polaire que l'état fondamentale c'est la forme excité qui est stabilisé par un solvant polaire donc la différence d'énergie diminue et  $\lambda$  augmente par augmentation de la polarité du solvant.

## I.9. Application de la spectrométrie UV-Visible

### I.9.1. Analyse qualitative

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement. Dans ce cas les spectres fournissent peu de renseignement sur la structure moléculaire des composés comparés au spectre infrarouge, néanmoins on l'utilise soit pour une confirmation, soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

### I.9.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par les spectromètres UV-Visible est très employée, grâce à l'application de la loi de **Beer Lambert** (dosage de fer dans l'eau ou dans un médicament, dosage des molécules actives dans des préparations pharmaceutiques et dosage du benzène dans le cyclohexane).

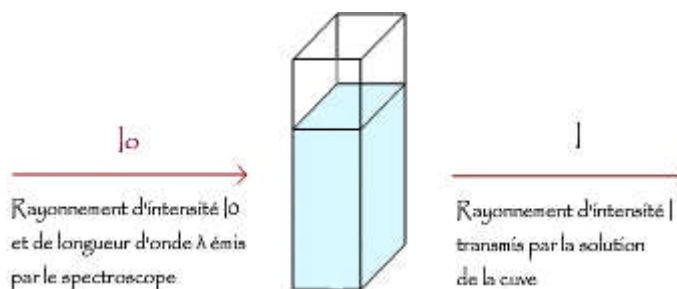
D'autres applications sont connues pour le contrôle qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination de constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation et la détermination d'une masse molaire.

La loi de **Beer Lambert** est :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

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 ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

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

$$A = \log I_0 / I = \log 1 / T$$

$T$  : transmittance,  $T = I / I_0$

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

- **Additivité de l'absorbance**

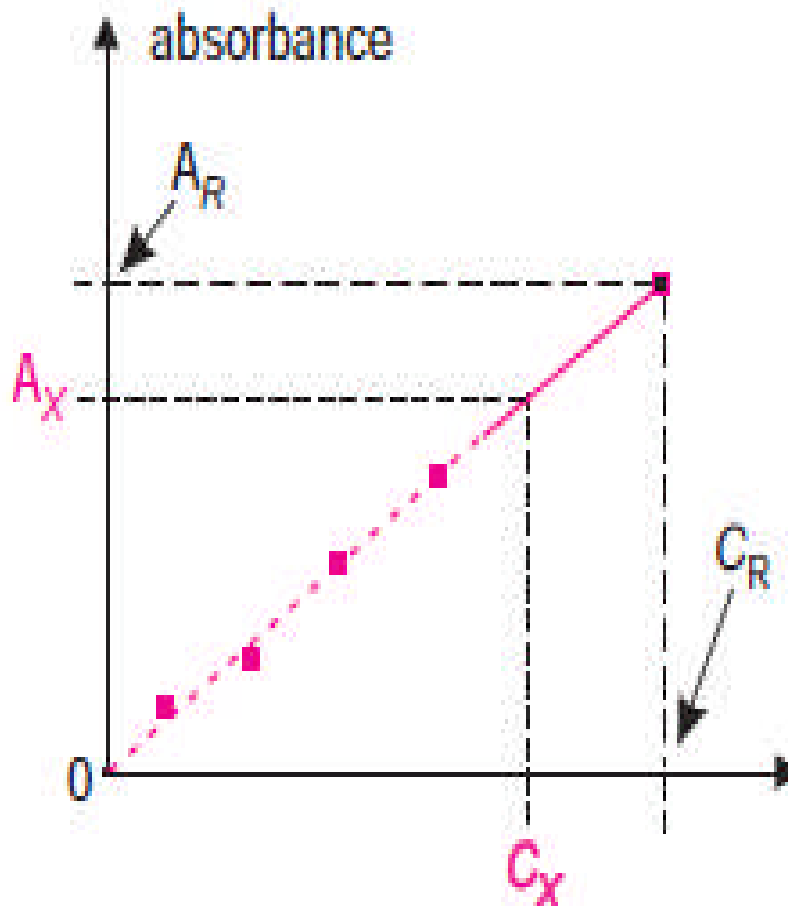
L'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes à une longueur d'onde  $\lambda$  est la somme des absorbances des espèces.

$$A = \sum A_i (\xi_i \times l \times C_i)$$

- **Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage**

Il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance à partir de la loi de Beer Lambert suivant le protocole expérimental ci-dessous :

1. On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$ .
2. On prépare une série de solution à différentes concentrations  $C_i$ , et on mesure l'absorbance  $A_i$  de chacune de ces solutions à  $\lambda_{\max}$  (figure 3).
3. On trace la courbe d'étalonnage  $A_i=f(C_i)$ .
4. On mesure l'absorbance  $A$  de notre solution de concentration inconnue à  $\lambda_{\max}$ .
5. A partir de la courbe on peut lire la concentration  $C$  de notre solution d'absorbance  $A$ .



**Figure 3 :** Courbe d'étalonnage.

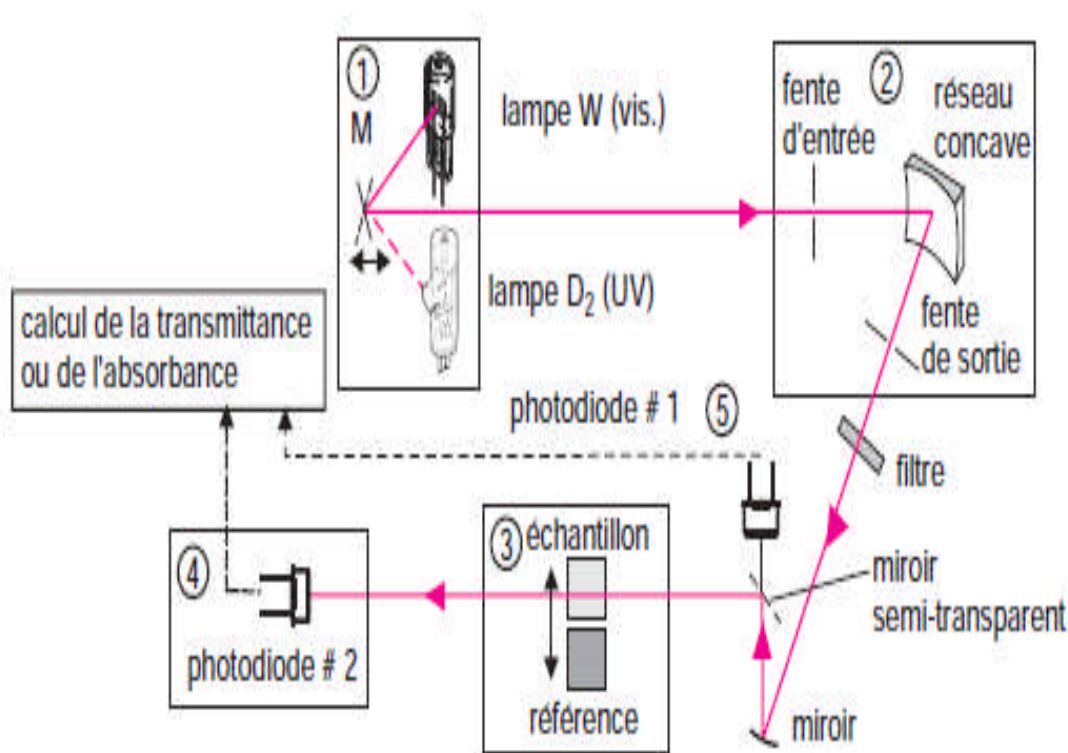
## I.10. Appareillage

Il existe trois types d'appareils :

✓ **Les spectromètres à monofaisceau :** Dans ce type de spectromètre (figure 4) l'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances :

- L'absorbance de la cellule qui peut être soit en quartz, en verre ou en polymère.
- L'absorbance du solvant.
- L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

Il est important dans ce cas de faire un blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.



**Figure 4 :** Schéma optique simplifié d'un spectrophotomètre simple faisceau de mode séquentiel.

1 : Deux sources coexistent mais une seule est choisie en fonction de la mesure. 2 : le monochromateur sélectionne la longueur d'onde de mesure. 3 : compartiment de mesure où une cellule contenant soit l'échantillon soit un blanc est placé sur le trajet optique. 4-5 : diode détectrice et diode de contrôle.

✓ **Les spectrophotomètres à double faisceau :** ce type de spectrophotomètre (figure 5) est caractérisé par un faisceau qui traverse le compartiment échantillon et un autre le compartiment référence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire le blanc car la soustraction est faite automatiquement par le logiciel de calcul.

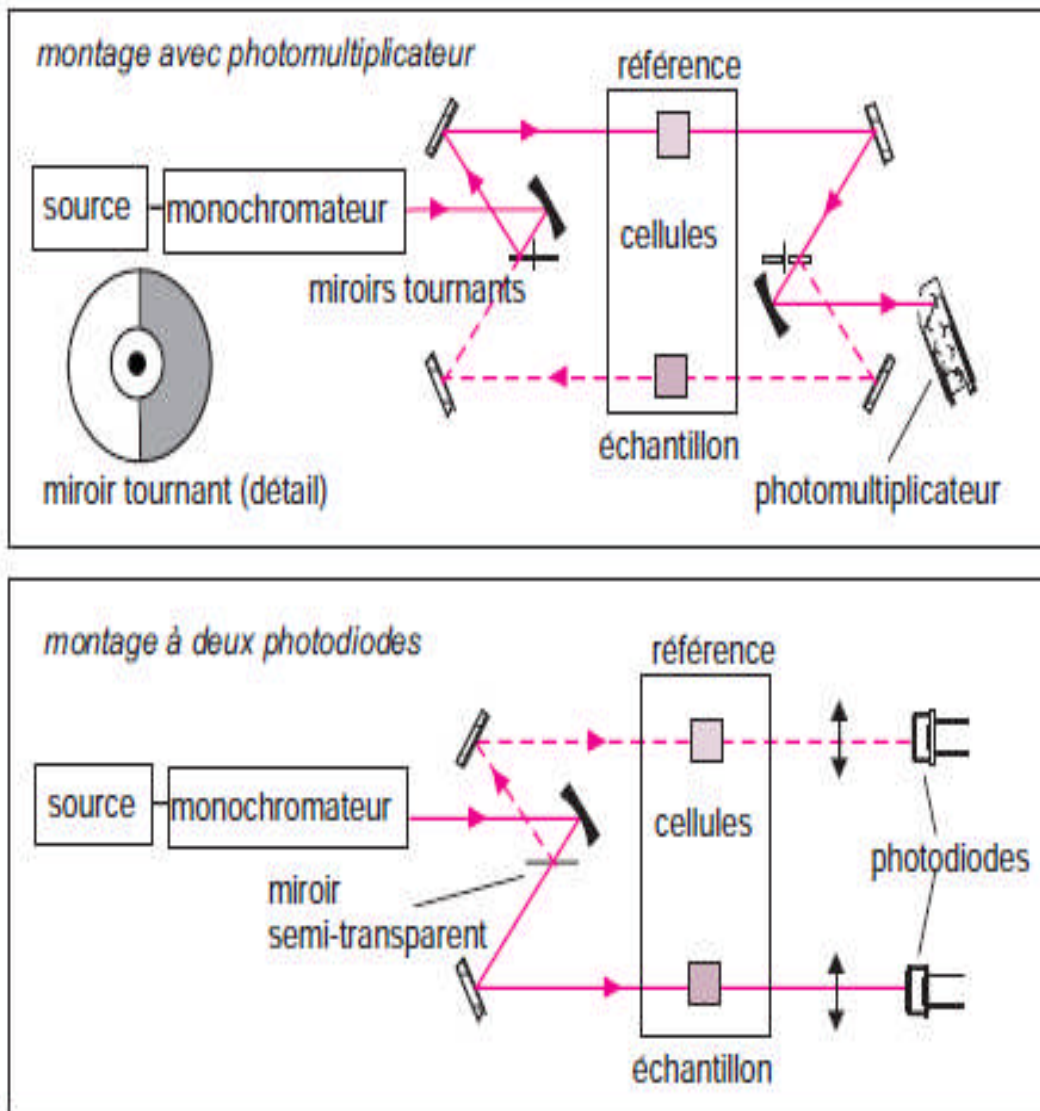
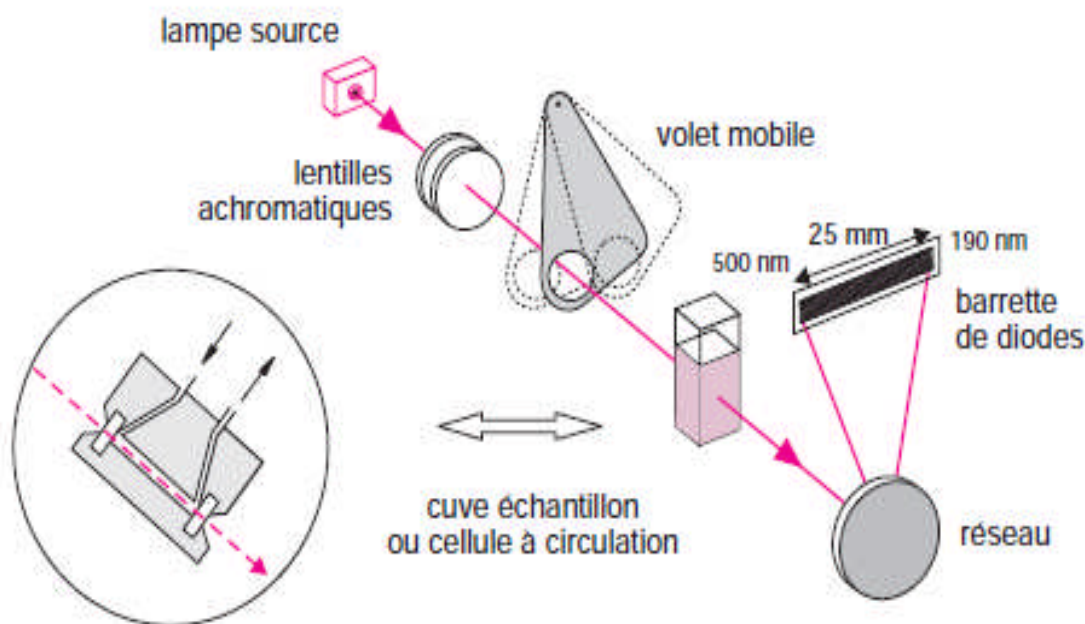


Figure 5 : Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau.

✓ **Spectrophotomètre de type multicanaux (à barrette de diode)**

Ce type d'appareil est apparenté aux spectrographes dans la mesure où il permet l'observation instantanée de toute l'étendue du spectre par emploi d'un détecteur composé d'un alignement de photodiodes miniaturisées, dont le nombre peut atteindre 2 000 (figure 6). Un tel détecteur réalise une exploration séquentielle très rapide, considérée comme quasi simultanée, de toute une gamme spectrale en  $1/10^e$  de seconde, en consultant les signaux envoyés par les diodes dont chacune est dévolue à un petit intervalle de longueur d'onde. Le pouvoir de résolution de ces appareils sans monochromateur (donc plus lumineux) est limité par la taille des diodes.



**Figure 6 :** Schéma optique d'un spectrophotomètre simple faisceau illustrant le mode simultané (spectromètre à barrette de diodes).

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique.

Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage. Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour lesquelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines. Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations.

- **Sources lumineuses**

On ne connaît pas de source lumineuse continue pouvant couvrir efficacement la totalité de la gamme spectrale concernée. C'est la raison pour laquelle beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources, l'une pour la partie du proche UV et l'autre pour la partie s'étendant vers le visible. On trouve généralement réunies :

- Une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (< 350 nm).
- Une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre et au-delà (à partir de 350 nm).

Elle contient une petite quantité d'iode, pour augmenter sa durée (lampe QTH). Cette source est maintenant souvent remplacée par une lampe à arc xénon, plus énergétique et qui de ce fait est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1 100 nm.

La source à deutérium comporte deux électrodes qui baignent dans une atmosphère de ce gaz ( $D_2$  est préféré au dihydrogène  $H_2$ , pour des raisons techniques) entre lesquelles est placé un écran métallique percé d'un trou circulaire d'environ 1 mm. La circulation des électrons vers l'anode crée un courant de décharge qui provoque un arc intense au niveau de l'orifice situé près de l'anode. Soumises à ce bombardement d'électrons, les molécules de di-deutérium  $D_2$  se dissocient avec émission de photons qui forment un continuum d'émission dont les longueurs d'onde s'étendent de 160 à 500 nm.

- **Systèmes dispersifs**

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dispositif permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission.

La longueur d'onde, ou plus exactement la largeur de la bande spectrale qui est fonction de la largeur de fente, varie graduellement au cours du temps par pivotement du réseau. Les meilleures résolutions sont obtenues avec des montages comportant des monochromateurs de grandes distances focales (0,2 à 0,5 m).

- **Détecteurs**

Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium). Pour les appareils dits « simultanés » qui ne possèdent pas de monochromateur mais un système dispersif, on mesure les intensités lumineuses à toutes les longueurs d'onde pratiquement au même instant en alignant un grand nombre de détecteurs quasi ponctuels pour former une barrette de diodes. Le seuil photoélectrique, de l'ordre de 1 eV, permet de prolonger la plage de détection jusqu'à 1,1  $\mu$ m. L'efficacité d'un tube photomultiplicateur-dispositif très sensible dont la linéarité de la réponse s'étend sur 7 décades, dépend du rendement de la photocathode, qui varie avec la longueur d'onde (par ex. 0,1 e<sup>-</sup>/photon à 750 nm), et de l'amplification du signal procuré par la cascade de dynodes (par exemple gain de  $6 \times 10^5$ ).

Avec ces valeurs, l'impact de 10 000 photons/s produit un courant de 0,1 nA. Il est difficile pour un photomultiplicateur comme cela le serait pour l'oeil, de comparer avec précision deux intensités lumineuses, en provenance pour l'une, du faisceau de référence et pour l'autre, du faisceau échantillon, lorsqu'elles sont très différentes. C'est pourquoi il est préférable que l'absorbance des solutions ne dépasse pas 1. Avec un instrument dont la lumière parasite est de 0,01 % (mesurée en % de transmittance), l'augmentation de la concentration de la solution ne produira plus de variations significatives du signal au delà de 4 unités d'absorbance.

### **I.11. Exercices d'application**

#### **Exercice 01**

Le spectre UV de l'acétone présente deux bandes d'absorption à :

$\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$  avec  $\varepsilon_{\max} = 15$  et  $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$  avec  $\varepsilon_{\max} = 100$ .

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

#### **Exercice 02**

1)- Calculez le  $\varepsilon_{\max}$  d'un composé dont l'absorption maximale (A) est de 1,2. La longueur de la cellule  $l$  est 1 cm, la concentration est 1,9 mg par 25 ml de solution et la masse moléculaire du composé est de 100 g/mol.

2)- Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration  $10^{-4} \text{ M}$ , placée dans une cuve de 2 cm, avec  $I_0 = 85,4$  et  $I = 20,3$ .

#### **Exercice 03**

On veut déterminer la concentration de deux sels A ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) et B ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) dans un échantillon inconnu en solution aqueuse. On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris séparément en solution aqueuse, ainsi que la solution échantillon à analyser.

Le trajet optique des cuves utilisées est de 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

510 nm / 575 nm

Composé A (C = 0,15M) A = 0,714 / A = 0,0097

Composé B (C = 0,06M) A = 0,298 / A = 0,757

Solution échantillon A = 0,4 / A = 0,577



- 1)- Calculer les 4 coefficients d'absorption molaires  $\epsilon_A(510)$ ,  $\epsilon_A(575)$ ,  $\epsilon_B(510)$ ,  $\epsilon_B(575)$ .
- 2)- Calculer les concentrations molaires ( $\text{mol}\times\text{L}^{-1}$ ) des deux sels A et de B dans la solution échantillon.

### **I.12. Corrigé des exercices**

#### **Exercice 01**

1)-  $\lambda = 280 \text{ nm} : n \rightarrow \pi^*$

$\lambda = 190 \text{ nm} : \pi \rightarrow \pi^*$

2)- La transition la plus intense est  $\pi \rightarrow \pi^*$

#### **Exercice 02**

1)- On applique la loi de Beer Lambert,  $\epsilon = 1578,94 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

2)-  $\epsilon = 3119,8 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### **Exercice 03**

1)- On applique la loi de Beer Lambert :

Sel A 510 nm / 575 nm

$\epsilon (\text{mol}^{-1}\times\text{l}\times\text{cm}^{-1})$  4,76 / 0,064

Sel B 510 nm / 575 nm

$\epsilon (\text{mol}^{-1}\times\text{l}\times\text{cm}^{-1})$  4,96 / 12,61

2)- On appliqué la loi d'additivité des absorbances :

$C_A = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .

$C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

# ***CHAPITRE II***

## ***SPECTROSCOPIE INFRAROUGE***

### II.1. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par « Frédéric wilhelm herschel ». Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'ondes dans le rouge sont situés entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8 \mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ .

Il est arbitrairement divisé en trois catégories :

Le proche infrarouge ( $0,8 \longrightarrow 2,5 \mu\text{m}$ ).

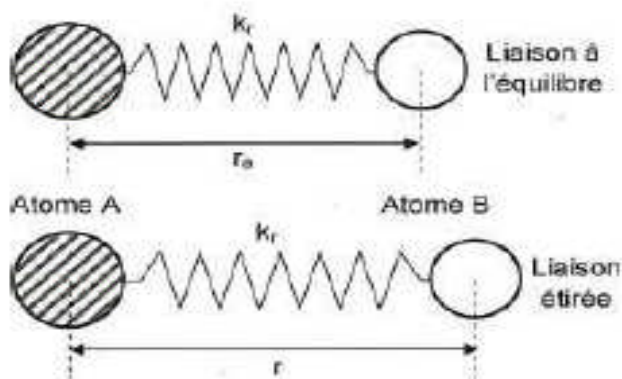
Le moyen infrarouge ( $2,5 \longrightarrow 25 \mu\text{m}$ ).

Le lointain infrarouge ( $25 \longrightarrow 100 \mu\text{m}$ ).

Les radiations infrarouge traversent facilement l'atmosphère, on utilise cette propriété pour prendre des vus panoramiques (photographie aérienne).

L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis, peintures, bois, cuir, papiers, pellicule photographiques, appareils nocturnes (jumelles) et à la déshydratation des fruits et légumes. Il est utilisé dans les applications militaires dont la plus importante concerne l'autoguidage à l'infrarouge des missiles. En thérapie les rayons infrarouges activent les processus cellulaire en particulier la cicatrisation.

En spectroscopie infrarouge, les longueurs d'onde utilisées en analyse sont celles qui vont de  $2,5 \mu\text{m}$  à  $25 \mu\text{m}$ . Cela correspond à une gamme de nombre d'onde généralement utilisée est  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , ou encore à des énergies plus faibles variant de  $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules. Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort (figure 7).



**Figure 7** : Modèle de l'oscillateur harmonique.

On peut dire qu'ici,  $k$ , raideur du ressort, nous renseigne sur la force de la liaison :

$k$  est d'autant plus grande que la liaison entre A et B est forte.

Ce système à deux corps peut être traité comme un système à un corps à condition d'introduire la masse réduite  $\mu$  du système définie par :

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad \text{provenant de : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Cet oscillateur harmonique constituera une bonne approximation pour les vibrations de faibles amplitudes.

La relation entre la pulsation  $\omega$ , les masses des atomes et la force de la liaison est la même

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

que la loi de Hooke pour l'oscillateur harmonique :

A cette pulsation correspondent une fréquence  $\nu$  et un nombre d'onde  $\sigma$  tels que :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

## II.2. Principe

Quelque soit leur état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas immobiles : ils subissent des vibrations d'élongation ou de déformation à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée de lumière IR absorbée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmittance  $T$  (proportion d'énergie transmise par un échantillon) diminue. Un spectre IR renseigne donc sur la nature des liaisons dans une molécule, sur ses groupes caractéristiques. Une transmittance de 100% signifie que l'échantillon n'absorbe rien, d'où des bandes vers le bas en cas d'absorption.

### II.3. Types de vibration

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction. Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une variété d'élongation et de déformations. On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

#### II.3.1. Vibration d'élongation (Stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique (figure 8). Ce type de vibration on l'appelle aussi vibrations de valence et elle se produit à des nombres d'onde élevés.

#### II.3.2. Vibration de déformation (bending)

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles : dans le plan et hors du plan (figure 8). Ce type de vibration est observé vers les faibles nombre d'onde.

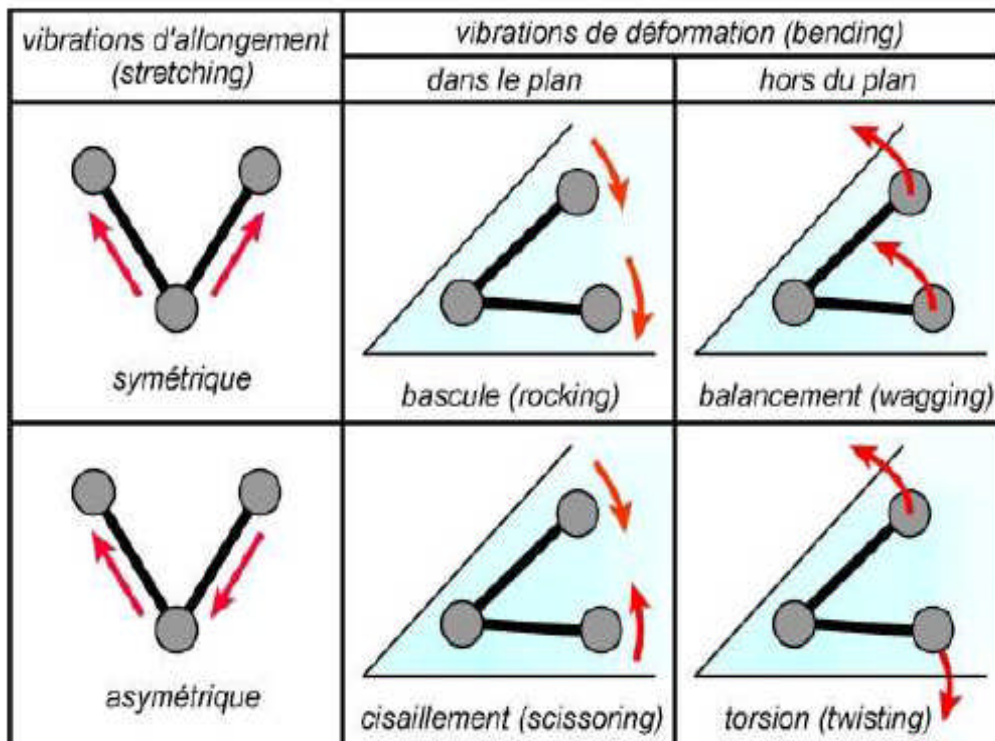


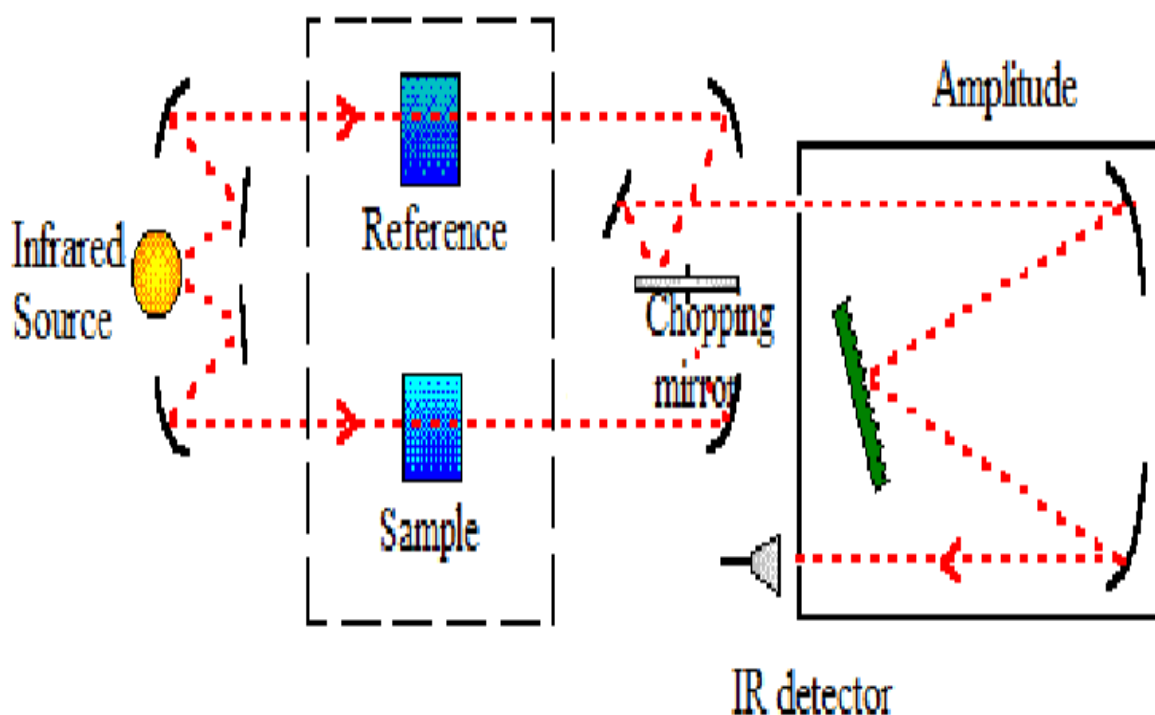
Figure 8 : Différents types de vibrations

## II. 4. Appareillage

Les spectromètres infrarouges sont construits à partir d'éléments principaux avec quelques différences au niveau de matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine infrarouge exploité et selon le type d'interactions entre la matière et le rayonnement. Il existe deux grands types d'appareils, leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'ondes.

### II.4.1. Spectromètre dispersif

Ces instruments (figure 9) séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficace. Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est tracé de l'intensité en fonction du nombre d'ondes. L'inconvénient de ces appareils se situe dans la lenteur des mesures, la complexité mécanique et l'insensibilité.



**Figure 9 :** Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge classique dispersif.

## **II.4.2. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur d'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Le dispositif est l'interféromètre.

### **II.4.2.1. Mode de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier**

Un spectromètre à transformée de Fourier envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Il comporte essentiellement cinq parties (figure 10) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (portes échantillon) dépendant du mode de mesure utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal numérique manipulable par le système informatique.

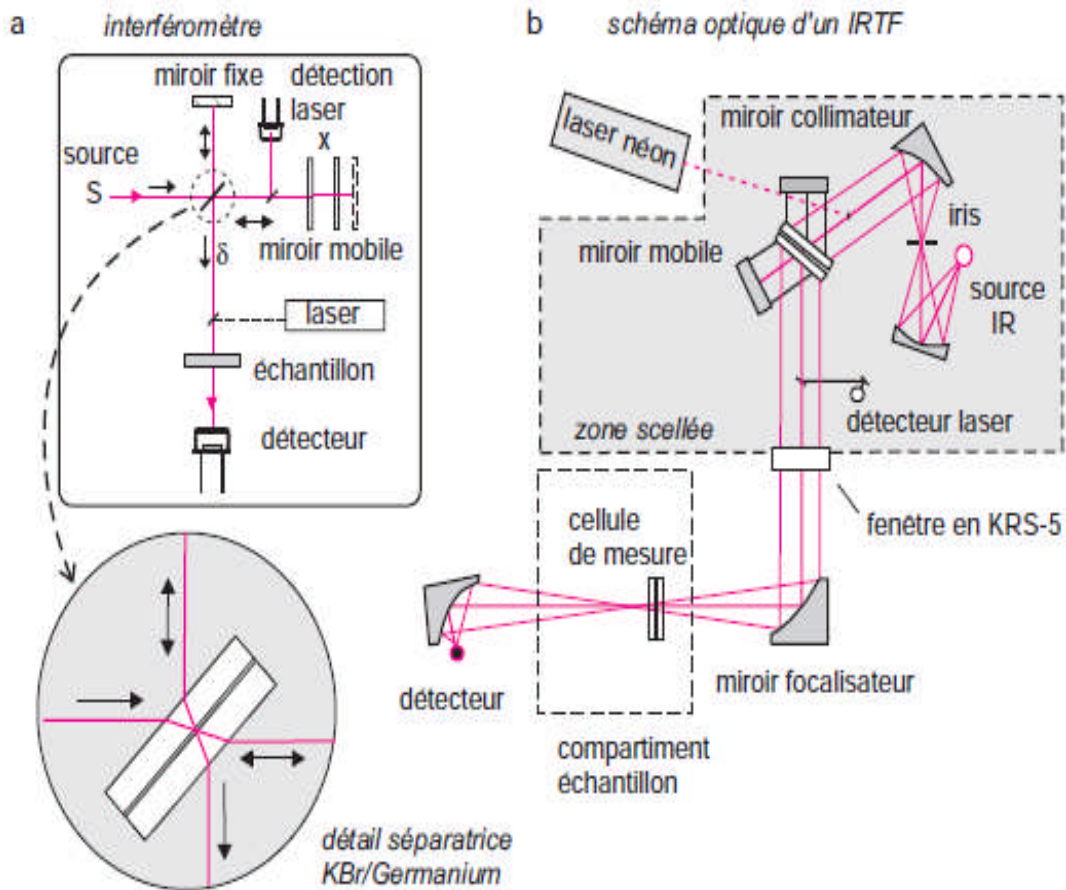


Figure 10 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.

## II. 5. Source lumineuse de radiation infrarouge

### II. 5.1. Sources thermiques

Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique. L'intensité de la source est forte ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal.

**Remarque :** les sources thermiques restent stables pendant de longues périodes.

### II. 5.2. Diodes émettrices de lumières

Les diodes émettrices de lumière (DEL) utilisent un semi-conducteur à base de galium à jonction de type. Un potentiel adéquat amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière dans une bande étroite de longueur d'onde.



Les DEL sont très stables en longueur d'onde et très robustes ; contrairement aux sources thermiques, elles peuvent être allumées et éteintes très rapidement en grand nombre de fois.

## II.6. Etude des spectres I.R

Les spectres I.R se présente comme suit :

- En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.

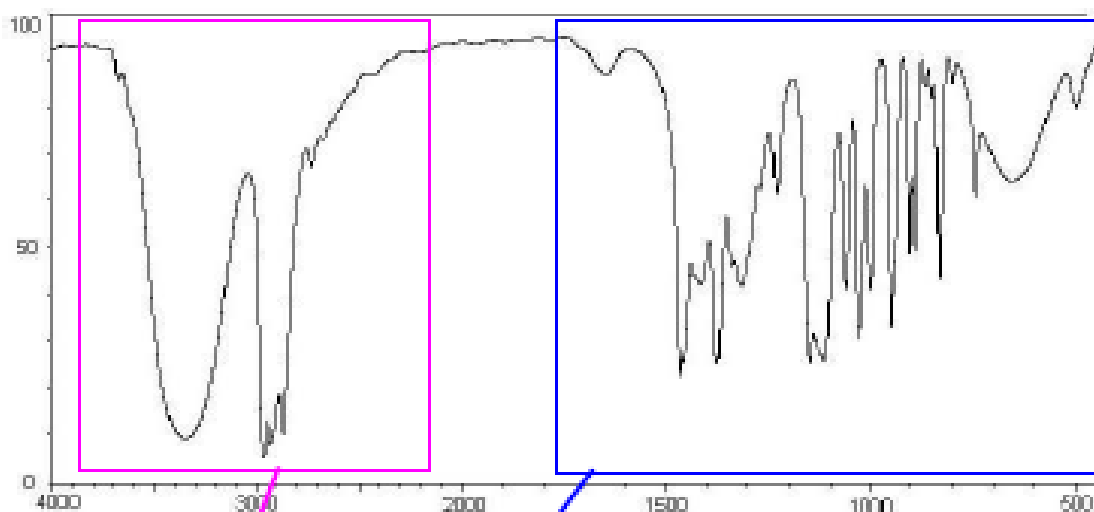
- En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en  $\text{cm}^{-1}$ .

La spectrométrie IR, permet par interprétation des spectres obtenus, de déceler les groupements fonctionnels contenus dans une molécule: alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule).

Il existe deux zones principales (figure 11) dans un spectre IR :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule. On s'intéresse aussi à la position de la bande (indiquée par son nombre d'onde), à sa largeur (bande large ou fine) et à son intensité (valeur minimale de T)

- Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité et n'est exploitable que par comparaison avec un spectre de référence.



**Figure 11** : Allure d'un spectre infrarouge.

### **II.6.1. Préparation de l'échantillon**

- \* **Echantillon liquide** : La méthode la plus usuelle et la plus simple consiste à placer une goutte des liquides entre 2 plaquettes de constitution assez variable, les plus utilisés sont en sels de potassium ou de sodium, bien que les 4 en sels de K (KBr) présentent l'inconvénient d'être **hygroscopique** (retient de l'humidité).

La goutte est étalée de manière à former un film très fin et homogène. Cet arrangement est scellé, et inséré dans le spectrophotomètre dans la direction perpendiculaire de faisceau d'absorption et en absence du solvant.

- \* **Echantillon solide** :

- l'échantillon solide est dissout dans un solvant usuellement on utilise le dichlorobutane, le chloroforme et le tétrachlorure de méthyle. Après cette opération la même goutte est placée dans une cellule. Une autre cellule contient uniquement le solvant utilisé. Les deux cellules sont placées perpendiculairement au 2 faisceau, la seconde servirait essentiellement à extraire l'absorption du solvant pour n'enregistrer que le spectre du produit.

### **II.6.2. Méthode d'étude d'un spectre I.R**

On utilise une table donnant les nombres d'ondes des vibrations de valence (vibrations se produisant le long des liaisons) ou de déformation des principales fonctions chimiques.

Les étapes d'étude du spectre I.R :

- D'abord de repérer le ou les groupements fonctionnels de la molécule dont les plus courants et détectables par spectre IR sont : Les alcools, Les acides carboxyliques, Les aldéhydes, Les cétones, Les esters, Les amines et Les amides.

Au-delà de la détection de ces groupes (tableau II), il est difficile d'obtenir suffisamment d'informations d'un spectre IR pour pouvoir en déduire l'intégralité de la structure de la molécule.

Afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, on dispose de tables suivantes :

**Tableau II :** Nombres d'ondes des vibrations de valence des principales fonctions chimiques.

Groupement	Liaison	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3410	élongation symétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3400	élongation symétrique	faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
$^{\circ}$ C-H (alcynes)	C-H	3340-3300	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
=CH <sub>2</sub> (alcènes)	C-H	3080	élongation asymétrique	moyenne
		2975	élongation symétrique	moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	2960	élongation asymétrique	forte
		2870	élongation symétrique	moyenne
-CH <sub>2</sub> -	C-H	2925	élongation asymétrique	forte
		2850	élongation symétrique	forte
-C-H	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720	élongation asymétrique	faible
		2650	élongation symétrique	moyenne
Nitrile	-C $^{\circ}$ N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
C $^{\circ}$ C	C $^{\circ}$ C	2150-2100	élongation	faible
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte

Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
C=C	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	
-CH <sub>2</sub> -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

## II.7. Les principaux groupements fonctionnels

### II.7.1. Les alcanes

Le nombre d'onde dépend de la nature du carbone. Un alcane (figure 12) présentera deux bandes d'absorption due à la liaison C-H:

- entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité forte
- entre 1415 et 1470  $\text{cm}^{-1}$  (lié à la déformation angulaire des liaisons C-H) d'intensité forte.

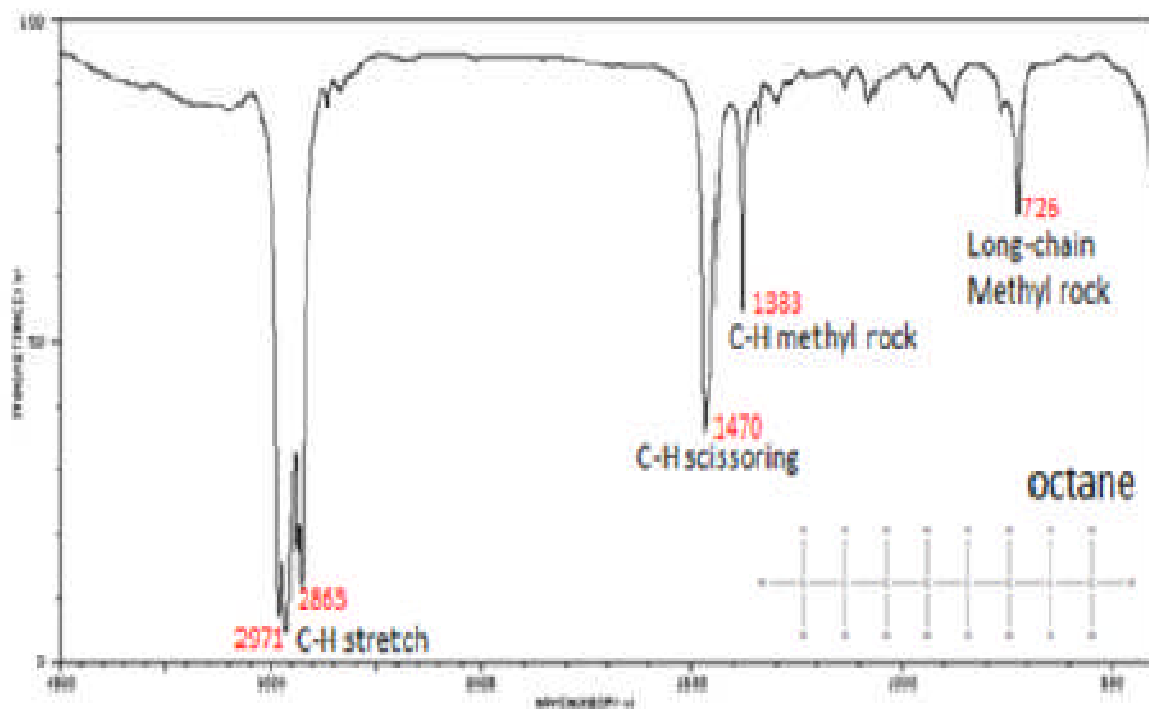


Figure 12 : Spectre I.R. de l'octane.

### II.7.2. Les alcanes cycliques

La bande de vibration d'élongation de la liaison C-H,  $\nu$  (C-H) apparaît dans la zone 3100-2990  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation de la tension dans le cycle augmente la fréquence de vibration. S'il n'y a pas de tension, la bande de vibration d'élongation  $\nu$  (C-H) apparaît à la même fréquence pour un cycle et un aliphatique. La cyclisation diminue la fréquence de vibration  $\delta$  (C-H).

Exemple :

	Cyclohexane	hexane
$\delta$ (C-H)	1452 $\text{cm}^{-1}$	1468 $\text{cm}^{-1}$

### II.7.3. Les alcènes

Un alcène (figure 13) présentera une bande d'absorption de moyenne intensité due à la liaison C-H comprise entre 3000 et 3100. Les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l'alcène, et de la conformation (cis et trans).

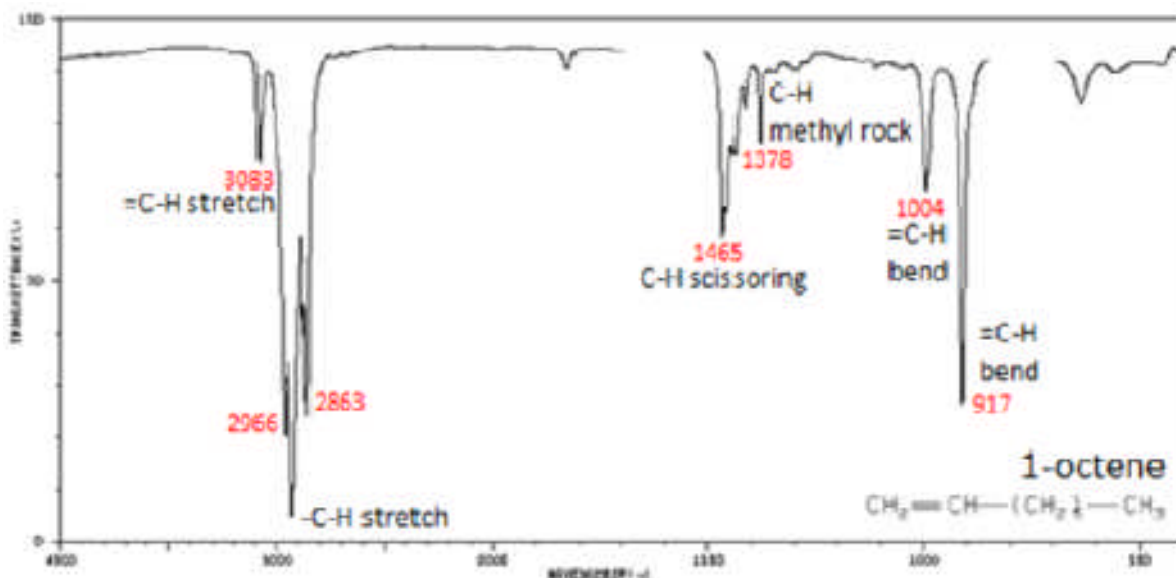


Figure 13 : Spectre IR du 1-octène

### II.7.4. Les alcynes

Les bandes caractéristiques des alcynes (figure 14)

$\nu(\text{HC}\equiv\text{CH})$  : 2100-2260  $\text{cm}^{-1}$

$\nu(\text{C-H})$  : 3330-3267  $\text{cm}^{-1}$

$\delta(\text{C-H})$  : 700-610  $\text{cm}^{-1}$

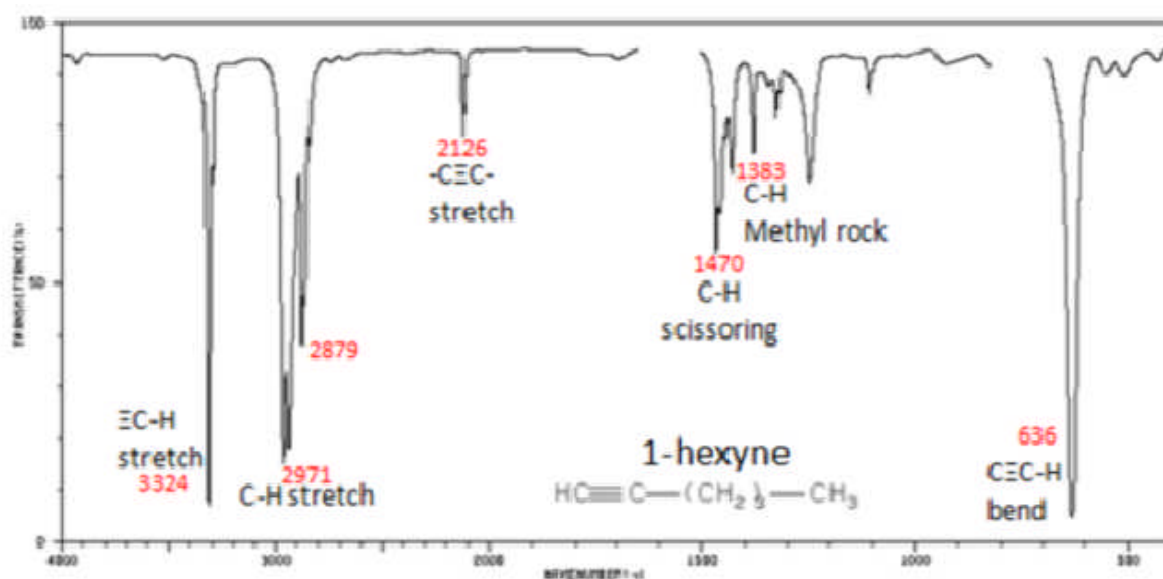


Figure 14 : Spectre IR du 1-hexyne

### II.7.5. Les aromatiques

Les aromatiques présentent des bandes de vibration avec lesquelles ils peuvent être identifiés facilement :

$\nu$  (C=C) : 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$

$\nu$  (C-H) : 3100-3010  $\text{cm}^{-1}$

$\delta$  (C-H) : 900-690  $\text{cm}^{-1}$

La position de ces bandes dépend de la substitution du cycle, donc du nombre de H voisins (tableau III).

**Tableau III** : Variation des bandes d'absorption infrarouge selon le degré de substitution

Groupement	Bande $\delta$ (C-H)	Degré de substitution
5 H voisins	710-685 $\text{cm}^{-1}$	mono substitution
4 H voisins	760-740 $\text{cm}^{-1}$	1,2 di substitution
3H voisins	800-770 $\text{cm}^{-1}$	1,2,3 tri substitution 1,3 di substitution
2H voisins	840-800 $\text{cm}^{-1}$	tétra substitution 1,3,4 tri substitution 1,4 di substitution
1 H	900-800 $\text{cm}^{-1}$	

### II.7.6. Les aldéhydes et cétones

La liaison C=O est présente dans les aldéhydes, cétones, esters, amides etc. La fonction carbonyle est l'une des fonctions qu'on caractérise très facilement par infra rouge, par la vibration d'élongation C=O qui présente une bande très intense et fine entre 1870-1540  $\text{cm}^{-1}$ .

Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et déformation de C-CO-C dans le domaine 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$  (figure 15). Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration  $\nu$  (C-H) : 2830-2695  $\text{cm}^{-1}$  (figure 16).

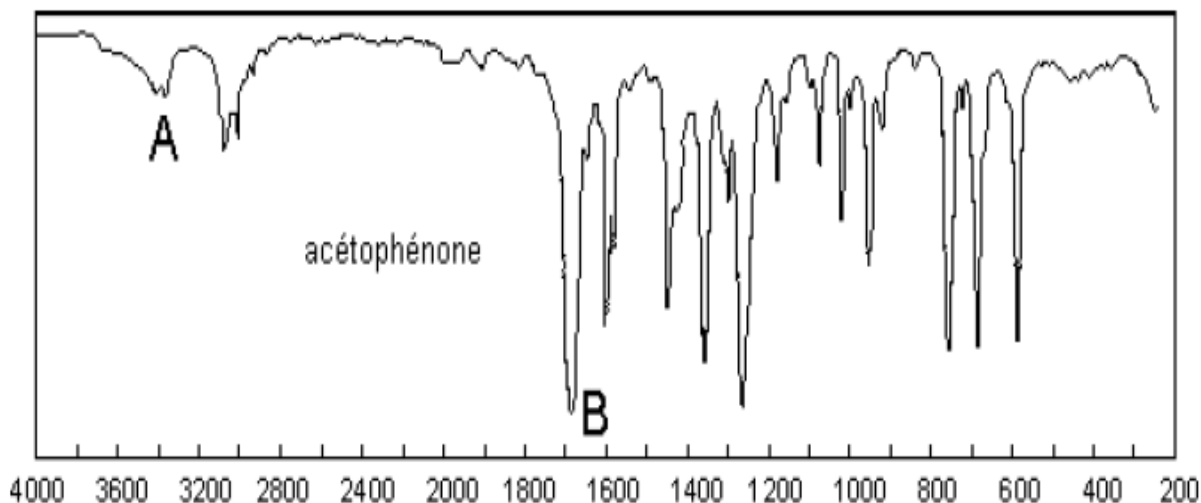


Figure 15 : Spectre d'une cétone acétophénone

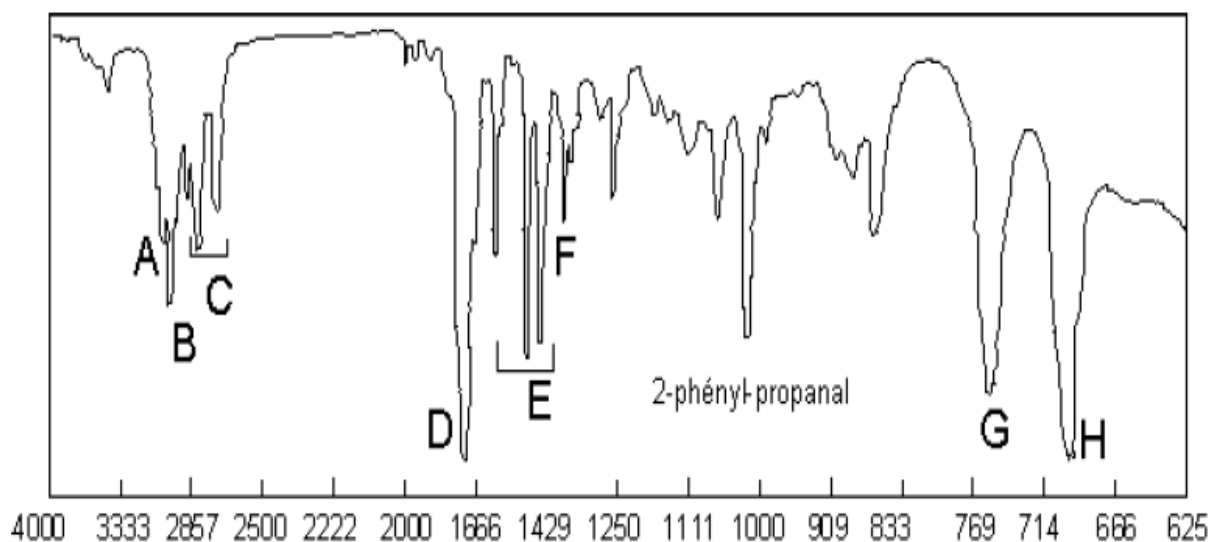


Figure 16 : Spectre d'un aldéhyde 2- phényl-propanal

### II.7.7. Les alcools et phénols

L'absorption d'élongation O-H est la bande la plus caractéristique dans les spectres IR des alcools (figure 17 et 18), apparaissant sous forme d'un large pic dans une zone assez étendue (3200-3650  $\text{cm}^{-1}$ ). La largeur de ce pic est due à des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'alcool ou avec de l'eau (O-H associé). Les alcools anhydres et en solution diluée donnent lieu à des bandes plus effilées dans une fourchette plus étroite (3620-3650  $\text{cm}^{-1}$ ) (O-H libre).



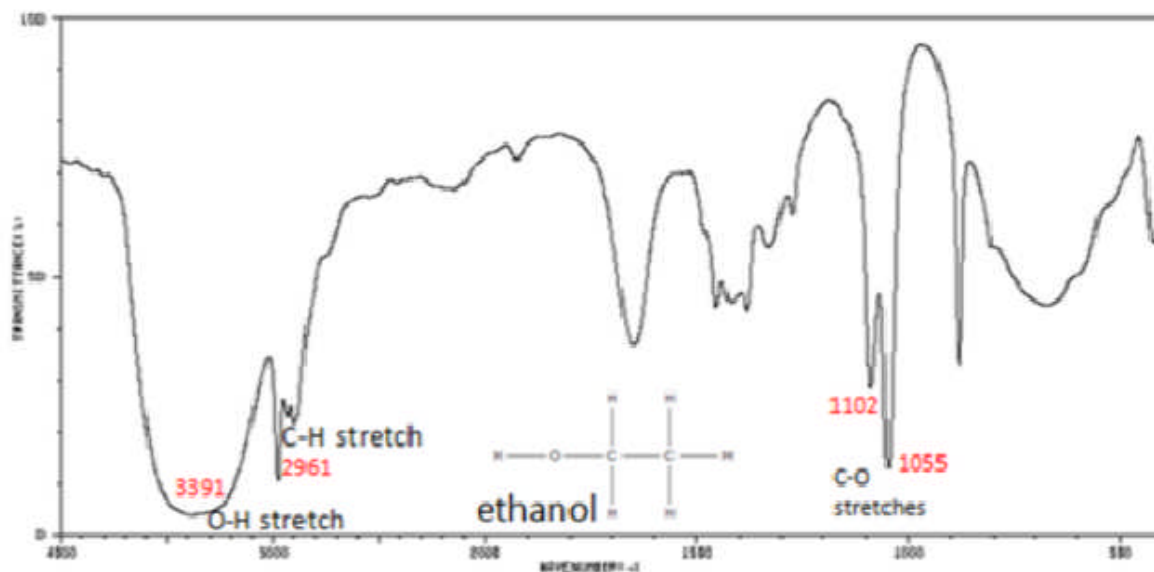


Figure 17 : Spectre IR de l'éthanol.

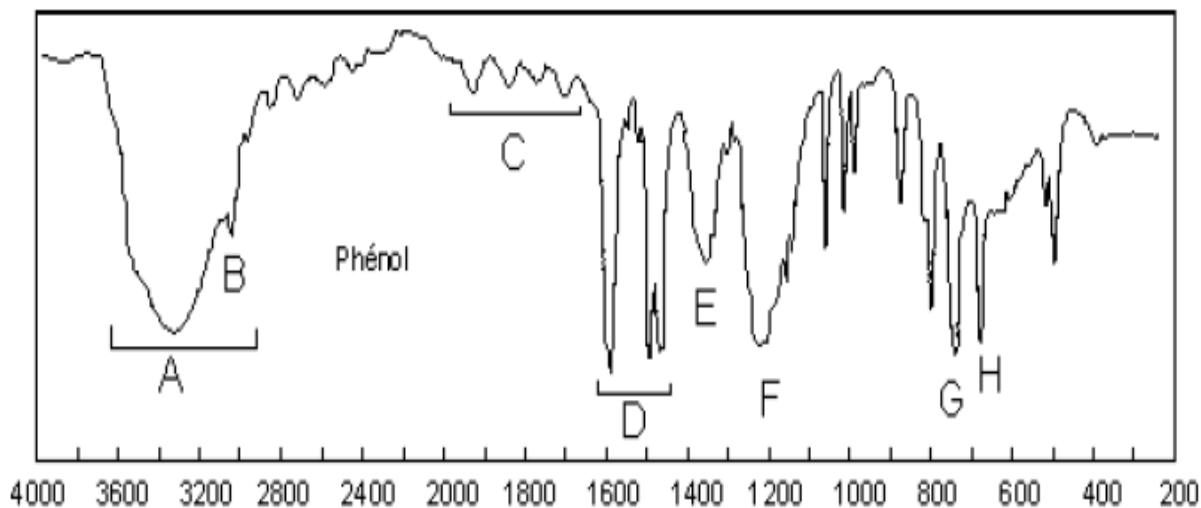


Figure 18 : Spectre d'un phénol.

### II.7.8. Les Acides carboxyliques COOH

Le groupe carboxyle est constitué d'un groupe carbonyle auquel est lié un substituant hydroxyle. Par voie de conséquence, les deux absorptions caractéristiques dues aux vibrations d'élongation de ces deux entités sont observées dans le spectre infrarouge (figure 19). La liaison O-H donne lieu à une large bande à un nombre d'ondes moins élevé (2500-3300 cm<sup>-1</sup>) que celui qui est observé avec les alcools, à cause des fortes liaisons hydrogène.

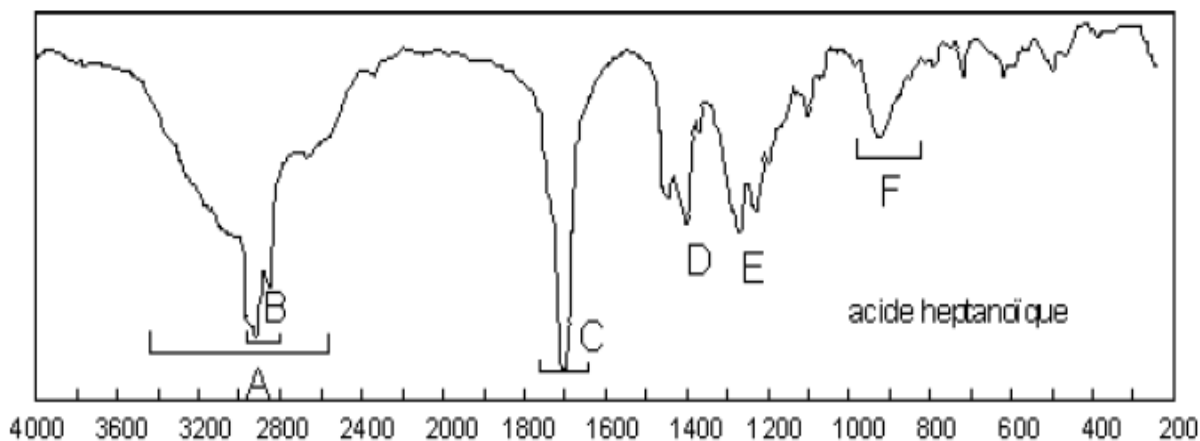


Figure 19 : Spectre de l'acide heptanoïque

### II.7.9. Les Amines

La liaison N-H est présente dans les amines et amides etc. ; La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction. Sa bande (figure 20) se situe entre  $3100$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

**Remarque :** le spectre IR d'une amine  $\text{RNH}_2$  donne 2 bandes alors que celui d'une amine  $\text{RNR}'\text{H}$  ne donne qu'une bande (1 seule liaison N-H).

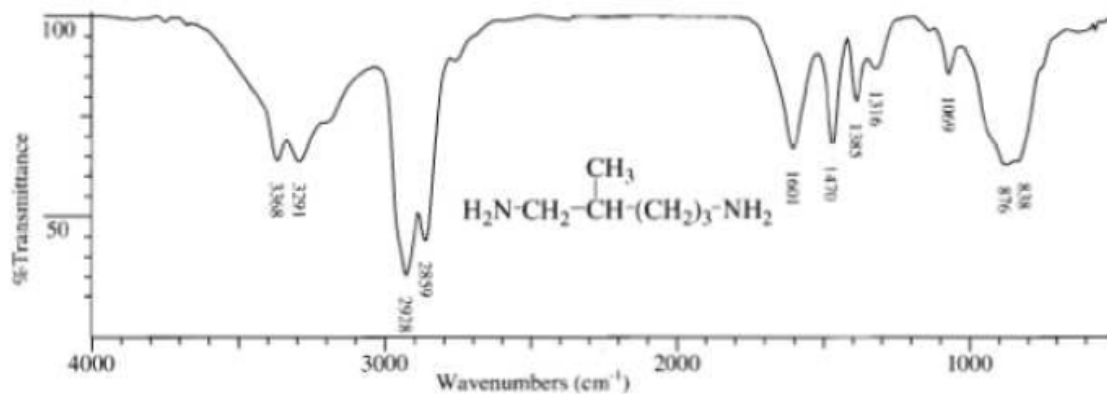


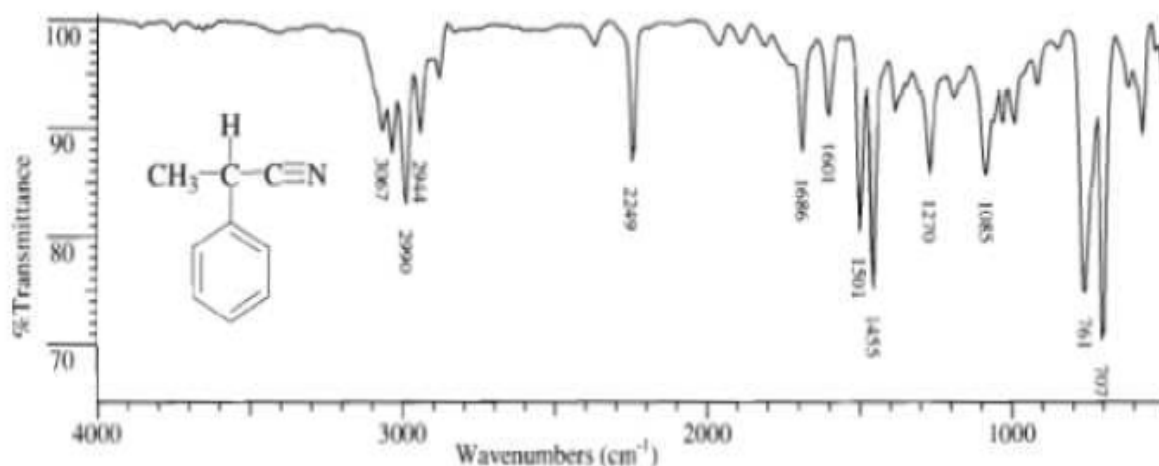
Figure 20 : Spectre IR du 2-méthylpentane 1,5-diamine.

### II.7.10. Les nitriles

Les nitriles (figure 21) présentent une bande caractéristique de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  dans le domaine  $2280$ -

$2210\text{ cm}^{-1}$ . Les amines secondaires présentent une seule  $3350$ - $3310\text{ cm}^{-1}$ .

Ces bandes sont plus fines que celles de spectrométrie présentent deux bandes de vibration  $\nu$  (N-H) dans le domaine  $3330$ - $3250\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont plus fine que celle  $\nu$  (O-H).



**Figure 21** : Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile.

## II.8. Exercices d'application

### Exercice 01

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890  $\text{cm}^{-1}$  dû à la vibration d'élongation de la liaison H-Cl.

- 1)- Calculer la constante de rappel de la liaison H-Cl.
  - 2)- Calculer le nombre d'onde du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl. Conclure.
- 2D : deutérium (isotope de l'hydrogène).

### Exercice 02

Dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux par spectrophotométrie IR (Norme AFNOR T 90 – 114).

Principe : extraction des composés hydrocarbonés par le tétrachlorure de carbone en milieu acide ; séparation des hydrocarbures des autres matières organiques par chromatographie ; détermination spectrophotométrique de la somme des absorbances aux quatre longueurs d'onde dans l'IR : 3 290 nm, 3 380 nm, 3 420 nm et 3 510 nm.

1. Calculer, en  $\text{cm}^{-1}$ , les nombres d'onde correspondant à ces longueurs d'onde.
2. À quelles vibrations correspondent ces nombres d'onde ?
3. Pourquoi utilise-t-on le tétrachlorure de carbone comme solvant ?

**Exercice 03**

1. Quelle est l'énergie transportée par une radiation définie par un nombre d'onde de  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  ?
2. Transformer  $l = 15\text{ mm}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , puis en  $\text{m}^{-1}$ . À quelle longueur d'onde correspond  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  ?

**II.9. Corrigé des exercices**

**Exercice 01**

1)- On applique la loi de Hooke :

$$k = 478,8\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}.$$

2)-  $\bar{\nu} = 2075,2\text{ cm}^{-1}$ .

**Exercice 02**

1-  $3\,040, 2\,959, 2\,924, 2\,849\text{ cm}^{-1}$  ;

2- Il s'agit de vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques pour la première, alcaniques pour les trois autres ;

3-  $\text{CCl}_4$  n'apporte pas de liaisons C-H ;

$$A_{\text{tot}} = 2,21 \times 10^{-2}C - 2,07 \times 10^{-4}, \quad (r = 0,999999) ; \quad C = 0,222\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}.$$

**Exercice 03**

1.  $E = 1,99 \times 10^{-20}\text{ J}$ . Rapporté à une mole on trouvera  $12\,000\text{ J}$  (soit  $2,87\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
2.  $\bar{\nu} = 666,67\text{ cm}^{-1}$  (ou  $66\,667\text{ m}^{-1}$ ) ;  $\lambda = 5,88\text{ mm}$ .

# ***CHAPITRE III***

## ***SPECTROSCOPIE DE MASSE***

### III.1. Définition

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt (composés organiques) par mesure de leur masse mono-isotopique. Soit des composés connus par comparaison du spectre de masse obtenu avec une bibliothèque de spectres. Soit de composés complètement inconnus. De plus la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant.

### III.2. Principe

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans l'échantillon. Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse /charge ( $m/z$ ). Son concept est simple, consiste à bombarder le composé par un faisceau d'électrons, Le nombre d'ions de chaque unité  $m/z$  est enregistré sous forme de pic. Un spectre de masse représente l'intensité des pics en fonction de  $m/z$ .

### III. 3. Techniques d'ionisation

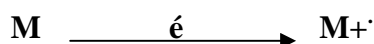
Il existe principalement trois sources d'ionisations. Les ionisations électronique et chimiques sont les seules qui nécessitent un certain niveau de vide ; sont préférentiellement utilisés en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (l'ionisation chimique fonctionnant à partir d'une source d'ionisation électronique). En revanche, les deux sources à pression atmosphérique (electrospray et APCI) dites à « ionisation douce », sont principalement utilisées en couplage avec la chromatographie liquide.

#### III.3.1. Technique d'ionisation en phase gazeuse

Ce sont les techniques les plus utilisées :

##### A. Ionisation par impact électronique IE

Si l'énergie cinétique est suffisante lors de la rencontre des électrons émis par un filament et les molécules d'intérêt au niveau de la source, un électron est arraché de la molécule M, la transformant en un ion radical  $M^+$  (ion moléculaire).



L'ion radical  $M^+$  peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne. L'ionisation électronique conduit ainsi à un spectre assez fourni, avec de nombreux fragments, très riche en informations structurales. Cette technique reste la plus utilisée, son seul inconvénient est que l'impact électronique est si puissant qu'il provoque une fragmentation si importante qu'il est parfois impossible d'observer le pic moléculaire, dans ce cas, on a recours à une technique d'ionisation plus douce.

### **B. Ionisation chimique**

C'est une technique plus douce que l'IE et en plus du dispositif de l'IE. Un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la source et il est ionisé par impact électronique. S'ensuit une série de réactions qui donnent naissance à des ions pouvant réagir avec les molécules d'intérêt arrivant dans la source. Ce type de réactions ions/molécules produit principalement (mode positif) des ions  $[M+H]^+$  permettant ainsi d'accéder à la masse de la molécule.



### **III. 3. 2. Techniques d'ionisation par désorption**

Ce type de techniques est utilisé dans le cas des composés lourds non volatils, car ces derniers passent directement d'une phase condensée à la phase vapeur sous forme d'ions.

#### **A. Ionisation par désorption de champ FD**

Un électron arraché à l'échantillon et un cation est formé dont l'énergie excédentaire est faible pour produire une fragmentation. On observe principalement le pic de l'ion moléculaire. Pour les stéroïdes, c'est une bonne technique qui permet la détermination de leur masse molaire, car en IE et IC aucun pic moléculaire n'est observé pour ces composés.

#### **B. Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB**

Les échantillons sont bombardés par des ions lourds tel que l'argon ou le xénon très énergétiques (figure 22), ce qui permet de produire des ions positifs  $[M+1]^+$  ou négatifs  $[M-1]^-$  par déprotonation. Cette technique est utilisée pour la détermination de M, le reste du spectre est moins utile à cause de la présence d'ions générés par la matrice et qui masquent certains fragments. Grâce à cette technique FAB, on peut analyser des molécules polaires de haut poids moléculaire (peptides, protéines, nucléosides, saccharides, antibiotiques, sels d'acides minéraux) et faire des déterminations de structure ; mais malheureusement on obtient souvent un bruit de fond important dû à la matrice liquide.

La FAB peut être intéressante pour les polysaccharides et les peptides, car les fragmentations se produisent au niveau des liaisons glycosidiques et peptidiques, offrant ainsi une méthode de séquençage de ces composés (figure 23).

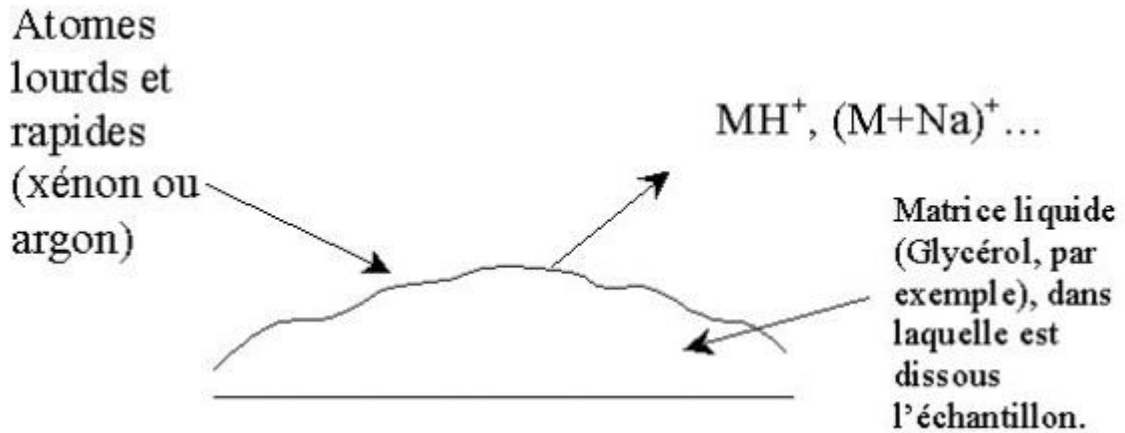


Figure 22 : Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB

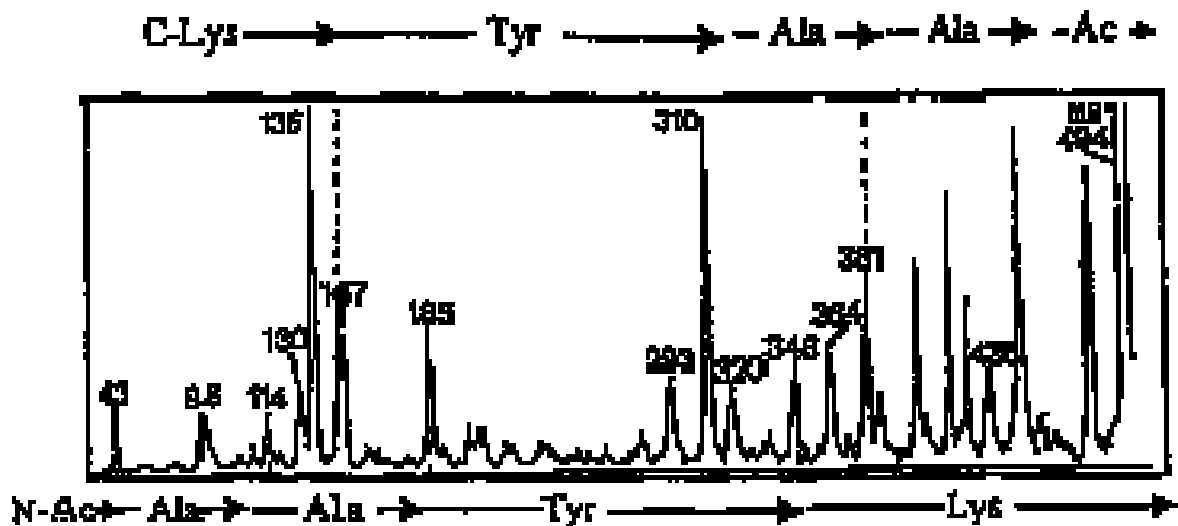


Figure 23 : Séquençage des peptides.

#### A. Ionisation-désorption par plasma (PDMS)

C'est une technique très spécialisée, utilise les produits de fission de l'isotope radioactif  $^{252}\text{Cf}$  pour bombarder une cible sur laquelle est déposé l'échantillon à analyser. Le californium se désintègre en émettant des ions multichargés de très grande énergie cinétique (environ 100 MeV).



Ce principe est illustré sur la figure ci-dessous :

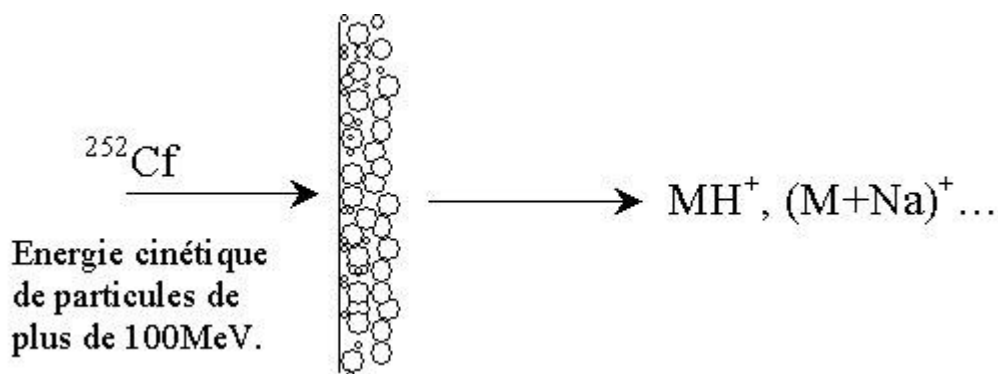


Figure 24 : Ionisation-désorption par plasma.

#### D. Désorption-ionisation laser

Cette méthode est utilisée avec un spectromètre à temps de vol (TOF) ou bien à transformée de Fourier (FT). Un faisceau laser pulsé est utilisé pour l'ionisation de l'échantillon. Deux types de lasers sont employés : un laser à  $\text{CO}_2$  qui émet dans l'IR lointain et un laser néodyme/yttrium-aluminiumgrenat (Nd/YAG) quadruplet en fréquence qui émet dans l'UV à 266 nm (figure 25). La technique est bien plus puissante assistée d'une matrice, l'inconvénient est l'interférence de cette matrice avec les échantillons, ce qui rend l'attribution de l'ion moléculaire d'un composé aléatoire.

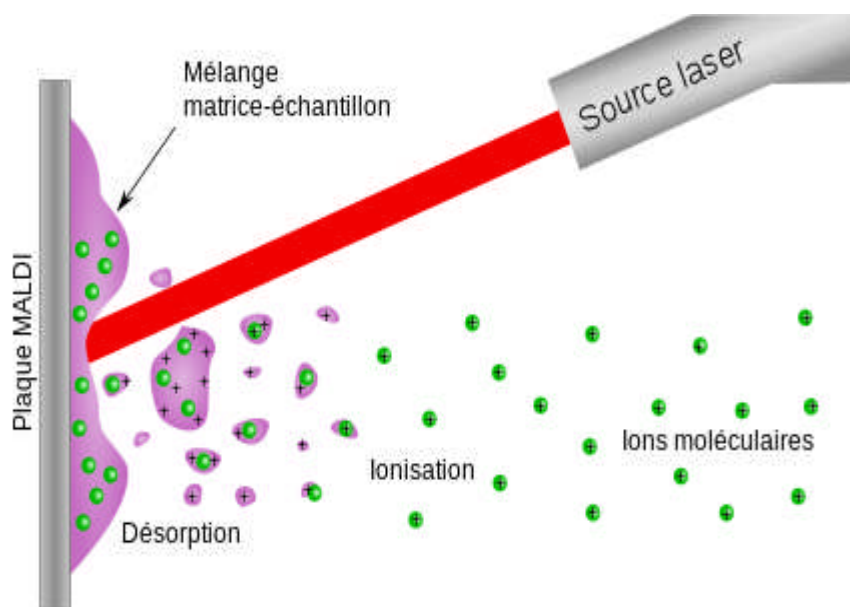


Figure 25 : Désorption-ionisation laser.

### III.3.3. Techniques d'ionisation par évaporation

Les ions ou les composés neutres en solution sont isolés et simultanément ionisé par évaporation du solvant, en libérant les ions pour l'analyse de masse.

#### A. Spectrométrie de masse thermospray

L'échantillon est introduit en solution dans le spectromètre de masse, le solvant est ensuite évaporé et les ions sont analysés. Cette méthode fut une des premières à être couplée à la chromatographie liquide en phase gazeuse. Cette technique a été largement dépassée par l'électrospray.

#### B. Spectrométrie de masse par électrospray (ES)

L'échantillon en solution pénètre la source d'ions via un capillaire de silice, un aérosol de gouttelettes chargées se forme, la taille de ces dernières diminue avec l'évaporation du solvant, en conséquence la concentration en ions augmente. La technique (tableau IV) est très utilisée pour les composés ayant plusieurs sites chargés comme les protéines.

**Tableau IV** : Résumé des techniques d'ionisation.

Technique d'ionisation	Ions formés	Avantages	Inconvénients
Impact Electronique IE	$M^+$	Possibilité de recherche dans les bases de données. Informations structurales	$M^+$ parfois absent
Ionisation chimique IC	$M+1$ , $M+18\dots$	$M^+$ en général présent	Peu d'informations structurales
Désorption de champ FD	$M^+$	Composés non volatils	Equipement spécialisé
Bombardement d'atomes rapides FAB	$M+1$ , $M+cation$ $M+matrice$	Composés non volatils Informations sur le séquençage	Interférences avec la matrice Difficulté d'interprétation
Désorption plasma	$M^+$	Composés non volatils	Interférences avec la matrice
Désorption laser	$M+1$ , $M+matrice$	Composés non volatils	Interférences avec la matrice
Thermospray	$M^+$	Composés non volatils	Dépassée
Electrospray	$M^+$ $M^{++}$ $M^{+++}$	Composés non volatils Couplage possible avec la chromatographie Forme des ions Poly-chargés	Classes de composés limitées Peu d'informations structurales.

### III.4. Interprétation d'un spectre de masse par ionisation électronique (IE)

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

- Selon l'axe des abscisses le rapport  $m/z$  des ions détectés (en impact électronique  $z=1$ ) s'exprime en dalton.
- Selon l'axe des ordonnées, l'absorbance relative de ces ions et celle du pic le plus intense est fixé arbitrairement à 100%.

L'interprétation d'un spectre de masse peut se décomposer en deux étapes :

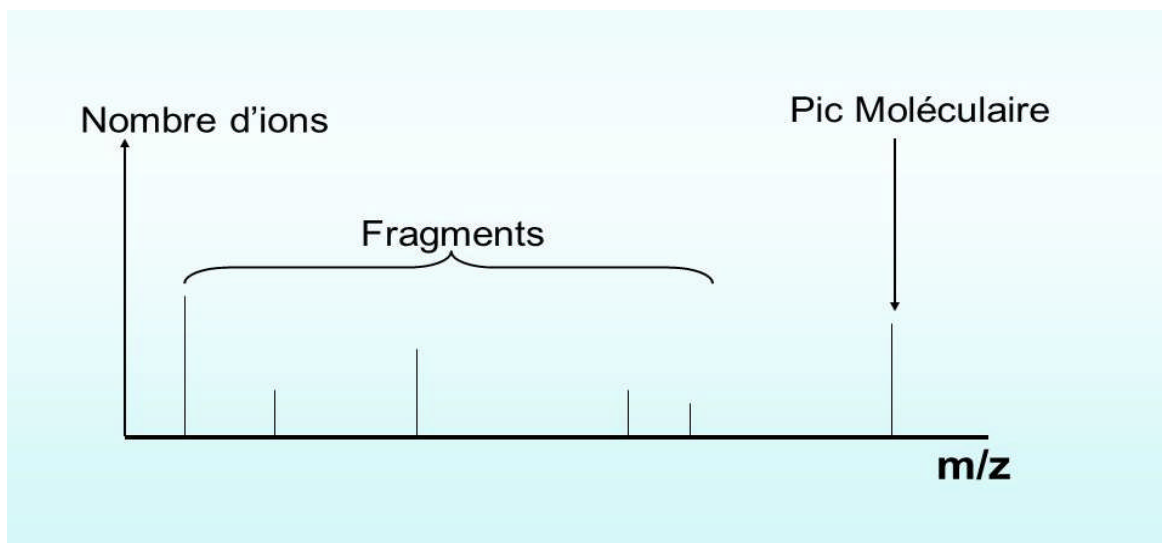
Exploitation de l'ion moléculaire (les masses moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...).

Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

#### III.4.1. Identification du pic de l'ion moléculaire

L'intensité du pic moléculaire (figure 26) ou appelé aussi pic parent dépend de la stabilité de l'ion moléculaire, les ions les plus stables sont ceux des systèmes aromatiques.

Parfois ce pic est très faible ou même inexistant (alcools aliphatiques, les nitrites, les nitrates et les dérivés nitrés), dans ce cas on a recours à l'ionisation chimique pour déterminer M.



**Figure 26** : Présentation du pic moléculaire et différents fragments.

#### III.4.2. Le pic de base

C'est le pic le plus intense du spectre, il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.

### III.4.3. Détermination d'une formule moléculaire et exploitation des fragments

- **Ion moléculaire et pics isotopiques**

La masse de l'ion moléculaire correspond à la somme des masses entières des isotopes les plus abondants.

**Exemple :** La molécule de  $C_7H_7NO$ , son pic moléculaire est à  $m/z$  121.

$$121 = 7(12) + 7(1) + 14(1) + 16(1)$$

Ce pic est parfois entouré de pics à  $M+1$  ou  $M+2$  de faibles intensités, ils correspondent aux contributions isotopiques.

On distingue trois catégories d'éléments :

Les éléments mono isotopiques F, P, I....

Les éléments ayant un isotope très abondant ( $> 98\%$ ) H, C, N, O (tableau V)

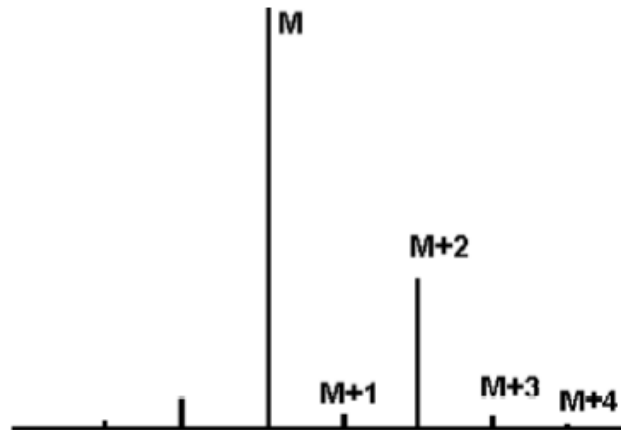
Les éléments possédants deux isotopes abondants S, Cl, Br.

**Tableau V :** Abondances relatives des isotopes des éléments courants.

Elément	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative
Carbone	$^{12}C$	100	$^{13}C$	1,11		
Hydrogène	$^1H$	100	$^2H$	0,016		
Azote	$^{14}N$	100	$^{15}N$	0,38		
Oxygène	$^{16}O$	100	$^{17}O$	0,04	$^{18}O$	0,2
Fluor	$^{19}F$	100				
Silicium	$^{28}Si$	100	$^{29}Si$	5,1	$^{30}Si$	3,35
Phosphore	$^{31}P$	100				
Soufre	$^{32}S$	100	$^{33}S$	0,78	$^{34}S$	4,4
Chlore	$^{35}Cl$	100			$^{37}Cl$	32,5
Brome	$^{79}Br$	100			$^{81}Br$	98
Iode	$^{127}I$	100				

Les atomes F, P et I sont mono isotopiques, donc difficilement détectables sur un spectre de masse. Le chlore et le brome ont des isotopes dont l'abondance est non négligeable, leur présence est facilement détectable en spectrométrie de masse.

✓ Cas d'une molécule contenant un atome de chlore



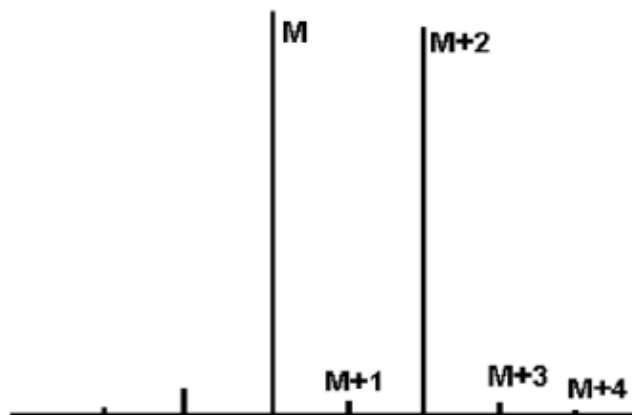
Le pic à M correspond à une molécule qui contient  $^{35}\text{Cl}$  et celui à M+2 à une molécule qui contient  $^{37}\text{Cl}$ , leurs intensités relatives correspondent à 75 et 25 respectivement.

Le pic à M+1 correspond à une molécule qui contient le  $^{35}\text{Cl}$  et un  $^{13}\text{C}$  (ou un 2H).

Le pic à M+3 correspond à une molécule qui contient le  $^{37}\text{Cl}$  et un  $^{13}\text{C}$  (ou un 2H).

Le pic à M+4 correspond à une molécule qui contient le  $^{37}\text{Cl}$  et un  $^{18}\text{O}$  (ou deux  $^{13}\text{C}$  ou un  $^{13}\text{C}$  et un 2H).

✓ Cas d'une molécule contenant un atome de brome



Le pic à M correspond à une molécule contenant du  $^{79}\text{Br}$ , celui à M+2 à une molécule contenant du  $^{81}\text{Br}$ .

Le pic à M+1 correspond à une molécule contenant un  $^{79}\text{Br}$  et un  $^{13}\text{C}$  (ou un 2H).

Le pic à M+3 correspond à une molécule contenant un  $^{81}\text{Br}$  et un  $^{13}\text{C}$  (ou un 2H).

Le pic à M+4 correspond à une molécule contenant un  $^{81}\text{Br}$  et un  $^{18}\text{O}$  (ou deux  $^{13}\text{C}$  ou un  $^{13}\text{C}$  et un 2H).

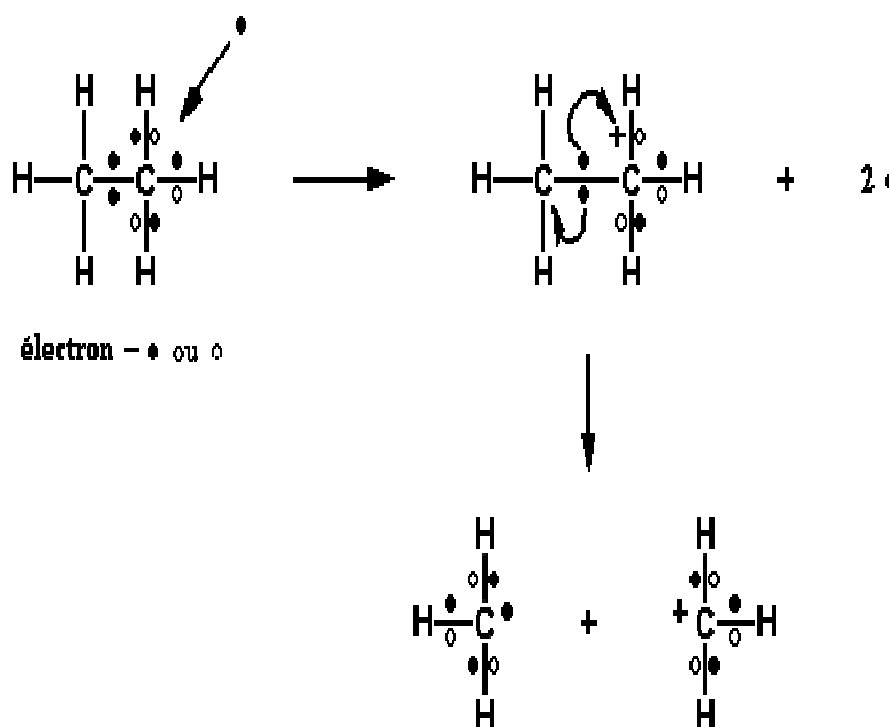
### III.5. Spectres de masse de quelques classes chimiques

✓ Les hydrocarbures aliphatiques

• Les hydrocarbures saturés

Le pic moléculaire est toujours présent, de faible intensité pour les chaînes longues, ainsi que plusieurs pics fragments séparés par 14 unités de masse (CH<sub>2</sub>). La présence du pic M-CH<sub>3</sub> indique une ramification méthyle, ce pic est inexistant pour les chaînes linéaires. Pour les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait aux points de ramification. La fragmentation des hydrocarbures a lieu par clivage homolytique

Cas du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>



Pour tous les hydrocarbonés linéaires les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables

Ion R <sup>+</sup>	CH <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
m/z	15	29	43	57

Dans les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait dans le sens à donner le carbo-cation le plus stable.

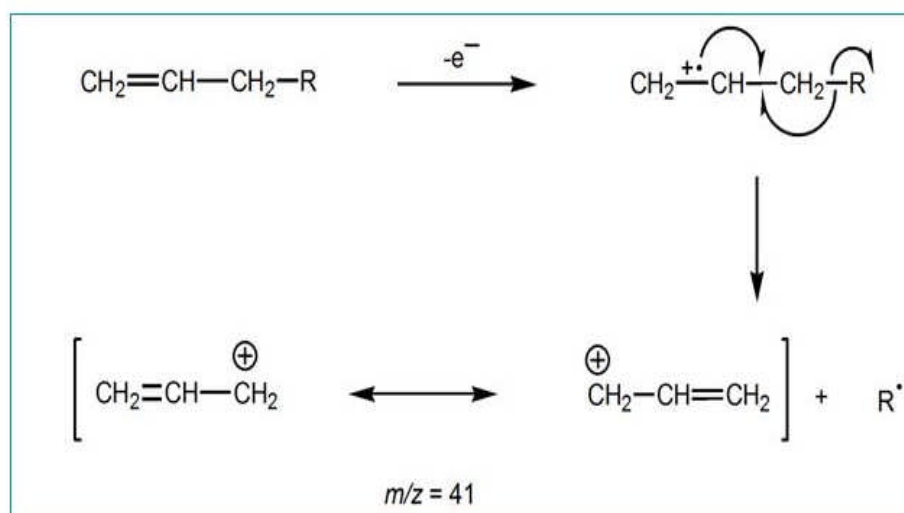
L'ordre de stabilité CH<sub>3</sub><sup>+</sup> < RCH<sub>2</sub><sup>+</sup> < R<sub>2</sub>CH<sup>+</sup> < R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>.

- **Les alcènes**

Les alcènes se fragmentent de façon à générer un cation allénique stabilisé par résonance.

Le pic de l'ion moléculaire est visible. La localisation des liaisons C=C est difficile à cause de la conjugaison. Les pics sont séparés de 14 unités de masse.

**Exemple :**



- ✓ **Les hydrocarbures aromatiques**

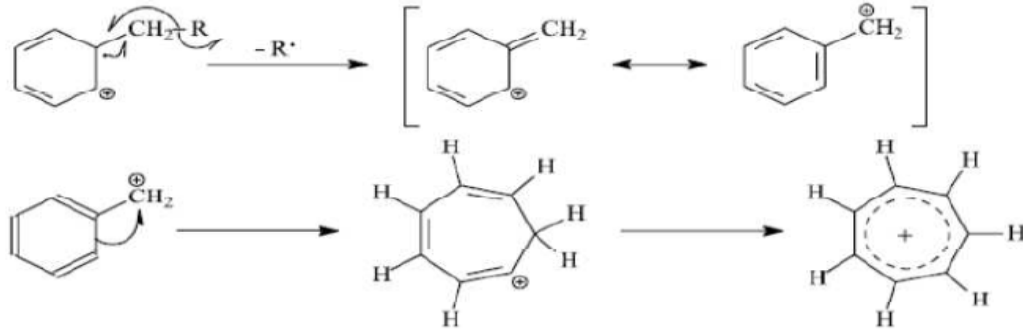
Les composés benzéniques donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

- **Le benzène**

La fragmentation du benzène produit des ions caractéristiques ( $m/z = 77$ ,  $m/z = 51$  et  $m/z = 39$ ).

- **Le benzène monosubstitué**

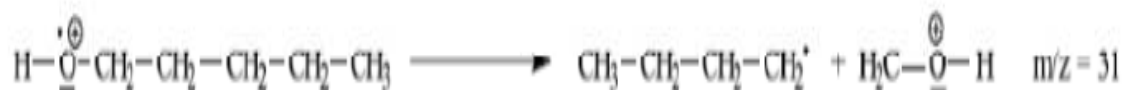
Si le substituant n'est pas un alkyl, les benzènes monosubstitués perdent fréquemment leur substituant pour former le cation phényle. La rupture en du cycle aromatique appelée « rupture benzylique », il perd un H ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique tropylium. Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre. Dans le cas des composés aromatiques substitués par une chaîne alkyle, la fragmentation se fait de sorte à obtenir un ion stabilisé par résonance.



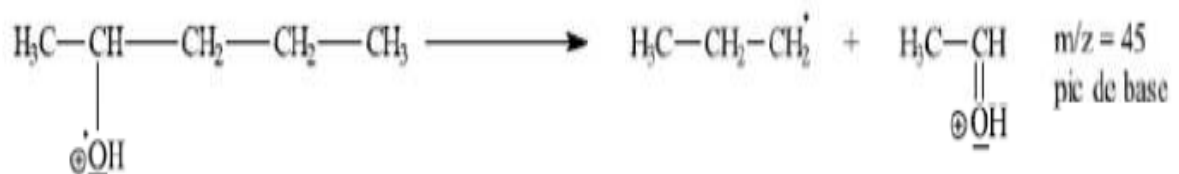
✓ Les composés oxygénés

• Les alcools

La propriété la plus remarquable de cette fonction est la faiblesse, voire même l'absence, du pic parent lors de l'utilisation d'une ionisation à 70eV. Le pic moléculaire est en général faible, même indétectable pour un alcool tertiaire. Le pic P - 17 (correspondant à la perte de OH) est plus fréquent. En général, pour les alcools primaires et secondaires, on trouve un pic important à P - 18, c'est à dire correspondant à la perte d'une molécule d'eau. Quand cette perte a lieu, on retrouve souvent les mêmes fragments que dans le spectre de l'alcène résultant de cette perte d'eau. Il y a clivage de la liaison C-C voisine du groupement OH, les alcools primaires montrent un pic à m/z 31 du à  $+\text{CH}_2\text{-OH}$ . Ce pic est un indicateur d'un alcool primaire.



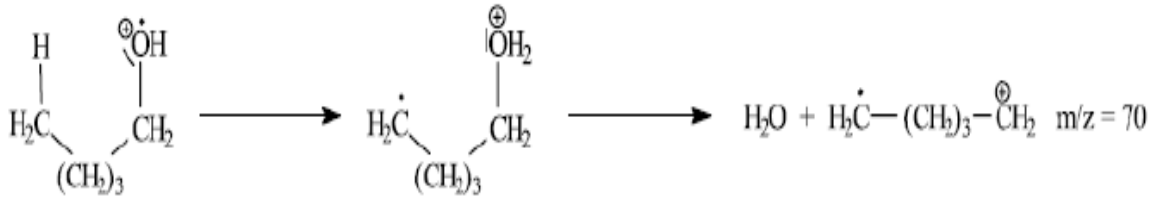
De la même manière, les alcools secondaires et tertiaires donnent respectivement des pics du à  $+\text{CHR-OH}$  (m/z 45, 59, 73 ...) et à  $+\text{CRR}'\text{-OH}$  (m/z 59, 73...).



Plus rarement la liaison C-H en  $\alpha$  est rompue, ça donne un pic à M-1.

Un pic à M-18 est en général observé, il résulte de la perte d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ .





Les alcools cycliques donnent en général un pic à M-1 du à la perte du H en  $\alpha$ .

- **Les phénols**

Le pic moléculaire est très visible, ce qui facilite l'identification des phénols.

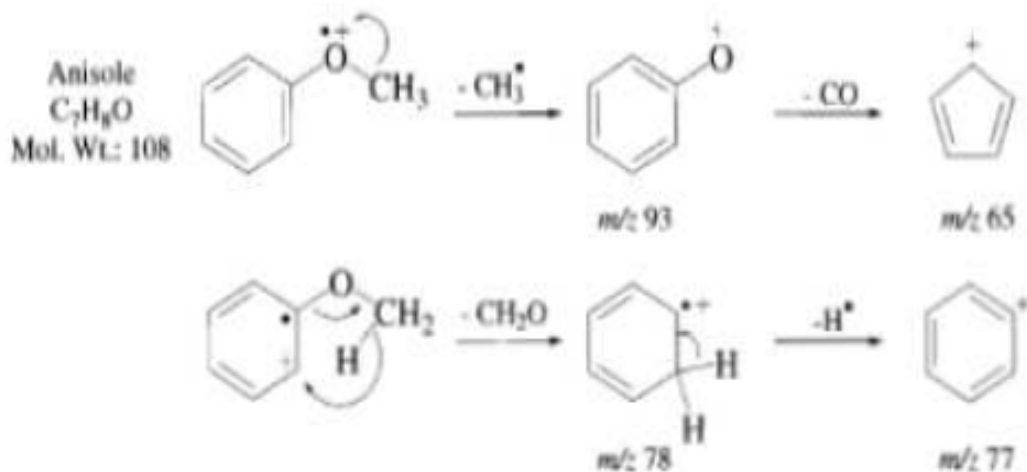
- ✓ **Les éthers**

- **Les éthers aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est visible mais petit. Les éthers présentent en général un pic parent d'intensité faible; les fragments principaux sont les fragments oxygénés : 31, 45, 59, 73... dû aux fragments  $\text{RO}^+$ ,  $\text{ROCH}_2^+$ . On peut avoir rupture de la liaison C-C voisine de l'oxygène ou bien celle de la liaison C-O.

- **Les éthers aromatiques**

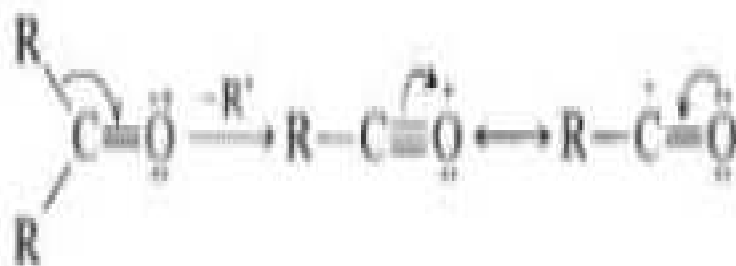
Le pic de l'ion moléculaire prédomine. Un clivage a lieu au niveau de la liaison C-O en  $\beta$  par rapport au cycle, et l'ion formé peut se décomposer :



✓ **Les cétones**

• **Les cétones aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent et assez important. Le clivage principal a lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, car l'ion formé est stabilisé par résonance :



Les clivages donnent naissance à des pics à  $m/z$  43, 57, 71....

• **Les cétones cycliques**

Le pic de l'ion moléculaire est assez prononcé. Le clivage a également lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, mais l'ion formé subit d'autres clivages pour produire un fragment.

• **Les cétones aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent. Le clivage se produit au niveau de la liaison en  $\beta$  par rapport au cycle produisant le fragment  $\text{ArC}\equiv\text{O}^+$ , qui correspond généralement au pic de base. Ce dernier peut perdre un CO et donner l'ion  $\text{Ar}^+$ .

✓ **Les aldéhydes**

• **Les aldéhydes aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est en général présent. Le clivage a lieu sur les liaisons C-H et C-C adjacentes à l'atome d'oxygène, ce qui donne des pics à  $M-1$  et à  $M-R$ . D'autres pics caractéristiques apparaissent à  $M-18$ ,  $M-43$  et  $M-44$  résultant, respectivement de la perte de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-O}\cdot$  et  $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$ .

• **Les aldéhydes aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est très intense. Le pic à  $M-1$  ( $\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$ ) est intense, parfois même plus important que celui de l'ion moléculaire.

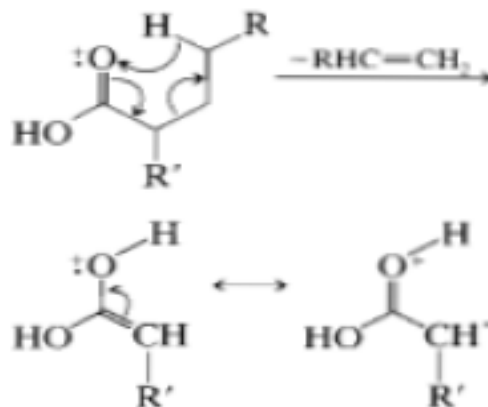
L'ion  $\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$  perd un CO pour donner l'ion  $\text{Ar}^+$  qui élimine un acétylène pour donner l'ion  $\text{C}_4\text{H}_3^+$ .

✓ **Les acides carboxyliques**

• **Les acides aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent mais il est de faible intensité.

Le pic le plus important résulte d'un réarrangement de McLafferty :



D'autres clivages ont lieu sur les liaisons voisines du C=O pour donner des pics à M-OH et à M-CO<sub>2</sub>H. Les acides à longue chaîne donnent aussi lieu à des ruptures sur les liaisons C-C de la chaîne carbonée donnant ainsi des pics séparés par 14 unités comme dans le cas des hydrocarbures.

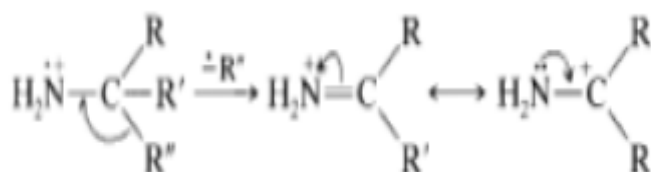
• **Les acides aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est prédominant. D'autres pics sont principalement présents à M-OH et à M-CO<sub>2</sub>H.

✓ **Les amines**

• **Les amines aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est faible et parfois indétectable. Le clivage a souvent lieu sur la liaison C-C en α ou en β de l'atome d'azote :



Les amines primaires à chaîne linéaire donnent plusieurs pics résultant de la rupture des liaisons C-C, ces pics apparaissent à m/z 30, 44, 58....ils sont séparés de 14 unités.

- **Les amines cycliques**

Le pic de l'ion moléculaire est en général intense. Le clivage a lieu sur les liaisons voisines de l'atome d'azote, ce qui conduit à des pics à M-1 ou même à l'ouverture du cycle.

- **Les amines aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est important. Des pics apparaissent à M-1 résultants de la perte d'un H sur l'azote. D'autres pics sont également observés à m/z 66 et 65, ils correspondent à la perte d'une molécule de HCN suivi de la perte d'un H.

### III .6. Structure d'un spectromètre de masse

Il existe actuellement de très nombreux modèles de spectromètres de masse, et l'instrumentation ne cesse de se développer. En général, chaque instrument comporte une technique d'ionisation et une technique de séparation (figure 27).



**Figure 27** : Schéma d'un spectromètre de masse type.

Il existe des instruments à haute résolution et d'autres à basse résolution. Le spectromètre de masse se compose de quatre parties :

1. Système d'introduction de l'échantillon
2. La source ionisation
3. L'analyseur
4. Le détecteur et système de traitement

#### 1. Système d'introduction de l'échantillon

L'échantillon peut être introduit directement dans la source, sous forme liquide (infusion directe, dépôt sur plaque MALDI) ou encore par l'association à une méthode séparative (chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse capillaire, chromatographie liquide....).

## 2. La source d'ionisation

Elle consiste à vaporiser les méthodes et à les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée :

- ✓ Soit en mode positif pour étudier les ions (+).
- ✓ Soit en mode négatif pour étudier les ions (-).

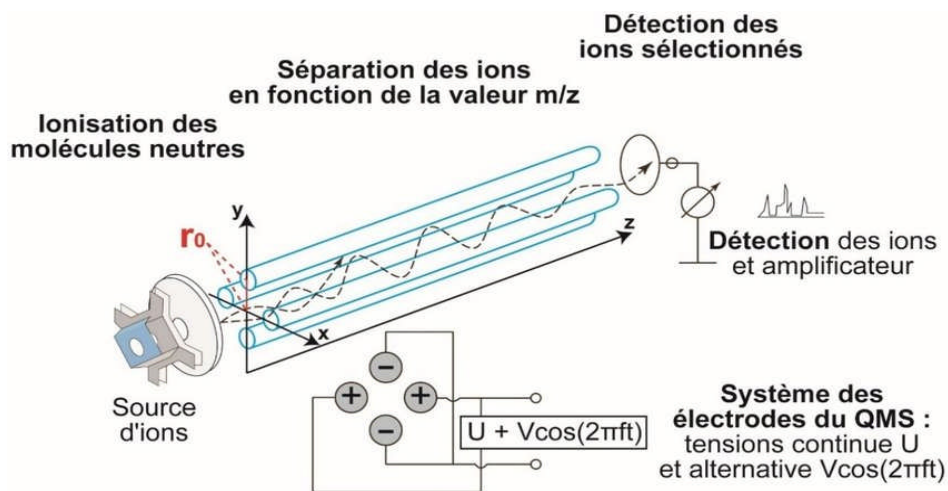
## 3. L'analyseur

L'analyseur est une partie très importante d'un spectromètre de masse. il permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse / charge ( $m/z$ ). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes, le secteur magnétique couplé à un secteur électrique, le temps de vol (TOF), la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'Orbitrap.

- **Spectromètre de masse quadripôle**

Le quadripôle (figure 28) est composé de quatre barreaux cylindriques parallèles entre eux, placés aux sommets d'un carré. Une tension continue est appliquée aux barreaux, celle-ci peut être réglée en fonction de  $m/z$ . Les ions sont introduits à une extrémité du tunnel formé par les barreaux, seuls les ions d'un  $m/z$  donné pourront traverser le tunnel pour atteindre le détecteur, on peut considérer le quadripôle comme un filtre de masse réglable.

En pratique, le réglage est très rapide, on peut balayer l'intégralité de la gamme de masse en moins d'une seconde.



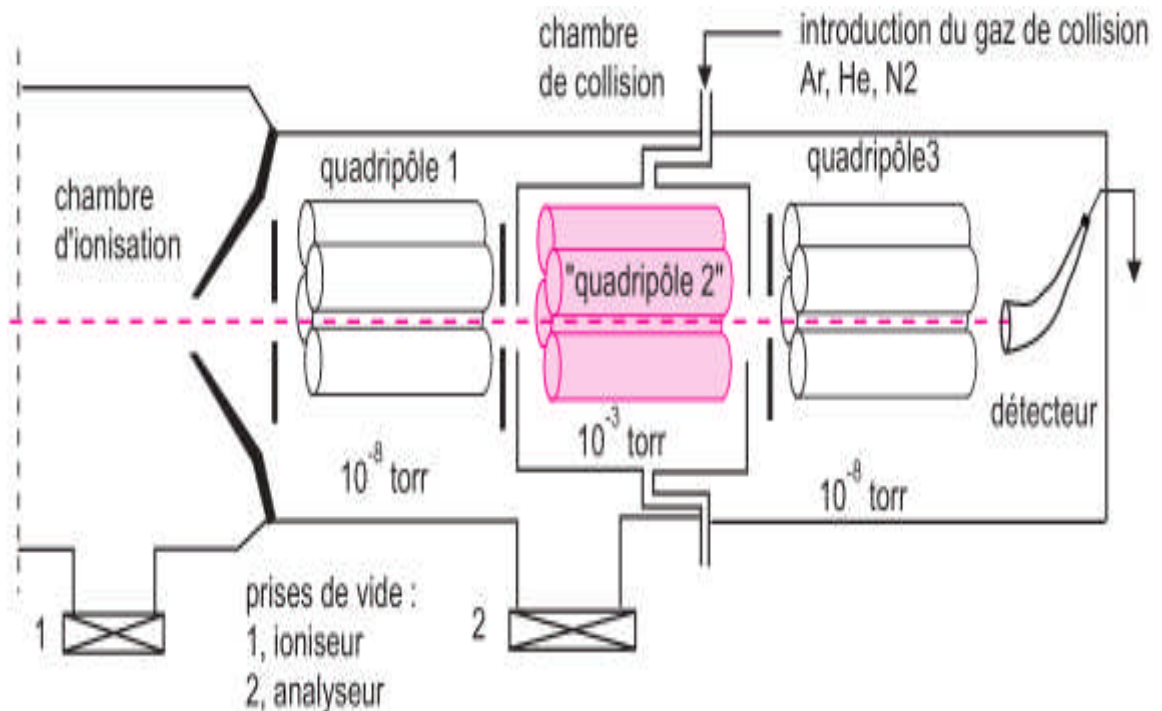
**Figure 28** : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre quadripolaire.

- **Spectromètre de masse à trappe ionique**

La trappe ionique peut être considérée comme une variante du quadripôle. En plus de filtrer les ions par masse, ces derniers sont piégés ensuite éjectés successivement vers un détecteur pour produire un spectre de masse conventionnel.

- **Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM**

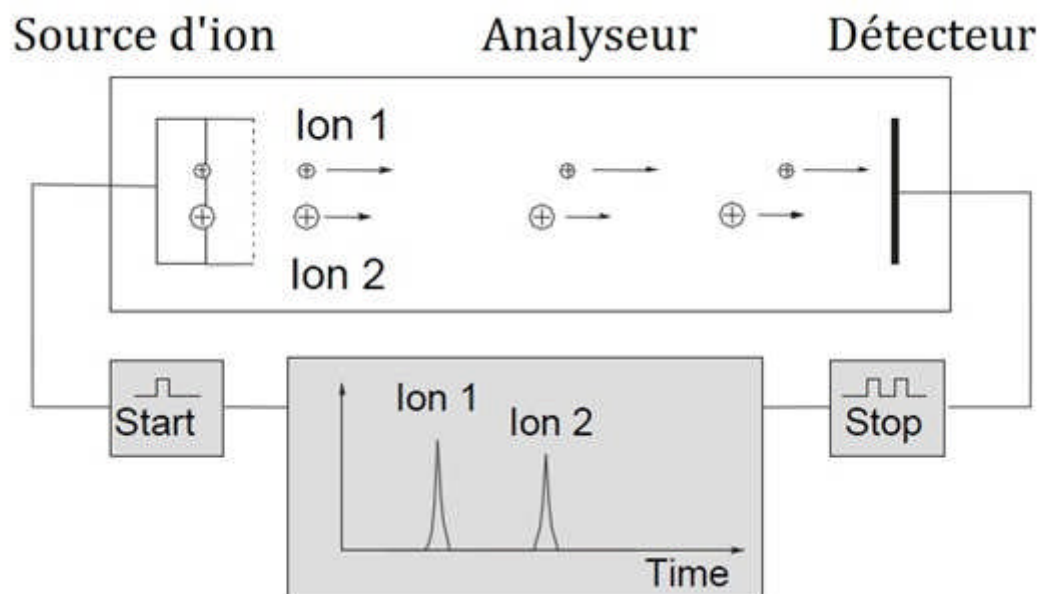
Dans ce spectromètre (figure 29), un champ magnétique dévie circulairement la trajectoire des ions. La séparation des ions est basée sur le rapport  $m/z$ , les ions les plus légers sont les plus déviés. Le champ magnétique est balayé pour focaliser successivement les différents ions.



**Figure 29** : Schéma d'un spectromètre SM-SM.

- **Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)**

La spectrométrie à temps de vol (TOF-MS) (figure 30) est une méthode de spectrométrie de masse dans laquelle les ions sont accélérés par un champ électrique de valeur connue. Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même quantité de mouvement. La vitesse des ions, par contre, dépend du rapport masse sur charge. On mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur situé à une distance connue. Cette technique est adaptée aux grosses biomolécules.



**Figure 30 :** Schéma de spectrométrie à temps de vol.

### III.7. Utilité de la spectrométrie de masse

#### ✓ Identification

Suivant le type d'ionisation utilisé, un spectre de masse peut être caractéristique d'une molécule ainsi on le comparant avec des banques de spectres, il est possible d'identifier la molécule. Lors de l'utilisation d'un analyseur haute résolution (TOF, Secteur magnétique,.....). La spectrométrie de masse permet de mesurer avec précision la masse monoisotopique d'un ion et de déduire sa formule brute.

#### ✓ Analyse structurale

La parité de masse mesurée est fonction de la parité du nombre d'atome d'azote que possède une molécule (règle d'azote). Chaque atome possède un ou plusieurs isotopes qui sont de masses différentes par définition. Ainsi la proportion de chaque isotope observé sur un spectre de masse est caractéristique de la présence de certains atomes et de leur nombre dans l'ion mesuré (en particulier Cl, Br, qui présentent des isotopes M et M+2 en quantité notable). Les ions peuvent se fragmenter dans un spectromètre de masse : dans la source d'ionisation, l'analyseur ou dans une cellule de collision.

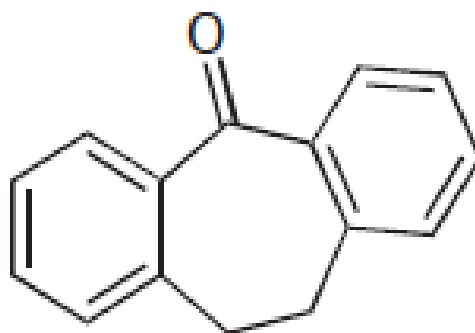
#### ✓ Quantification

Un spectromètre de masse est un détecteur universel est très sensible. Sa gamme linéaire va de trois à sept ordres de grandeurs, d'où la possibilité d'obtenir une quantification fiable sur un domaine large.

**III.8. Exercices d'application****Exercice 01**

Le composé 1 est une cétone dont la formule développée est donnée ci-après.

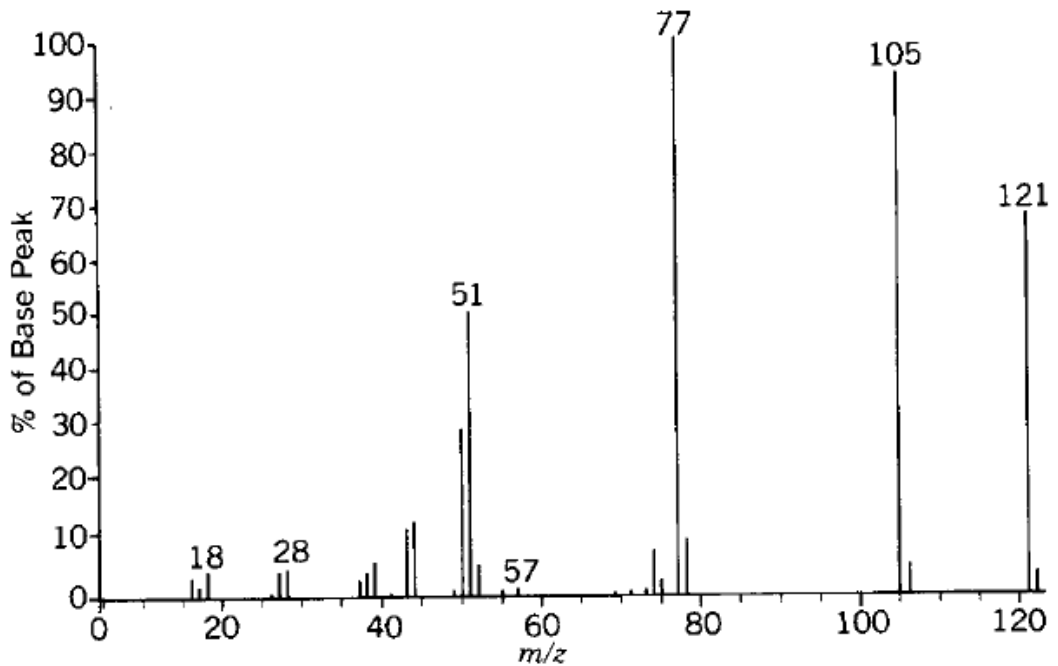
1. Calculer la masse précise du pic moléculaire le plus abondant et écrire les compositions isotopiques des différentes espèces constituant le pic  $M+1$ .
2. Dans le spectre de masse de ce composé on remarque entre autres deux fragments de même masse nominale dont l'un résulte de la perte de CO et l'autre de  $C_2H_4$ .
3. Expliquer uniquement la perte de CO à partir de l'ion parent, et indiquer si par perte de  $C_2H_4$  on doit obtenir un ion positif, un radical ou un cation-radical.
4. Indiquer pour les deux fragments les formules brutes qui leur correspondent.
5. Sachant que le facteur de résolution du spectromètre de masse est de 15 000, est-il possible de distinguer les différentes espèces constituant le pic  $M+1$  ?

**Exercice 02**

Un composé organique contenant un cycle aromatique de formule brute ( $C_7H_7ON$ ) donne le spectre de masse ci-dessous.

1. Repérez le pic de base et le pic moléculaire.
2. Attribuez les principales fragmentations de ce spectre.





### Exercice 03

Le vanadium est constitué de 2 isotopes dont les abondances sont  $^{51}\text{V} = 99,75$  et  $^{50}\text{V} = 0,25$  %. Afin de doser cet élément dans un acier, on prélève 2 g de l'acier que l'on dissout en milieu acide. A la solution ainsi obtenue on ajoute 1 mg de  $^{50}\text{V}$ .

Après mélange, on effectue l'analyse par la méthode ICP/SM qui permet d'obtenir sur le spectre de masse deux pics centrés sur les masses 50 et 51 de même surface.

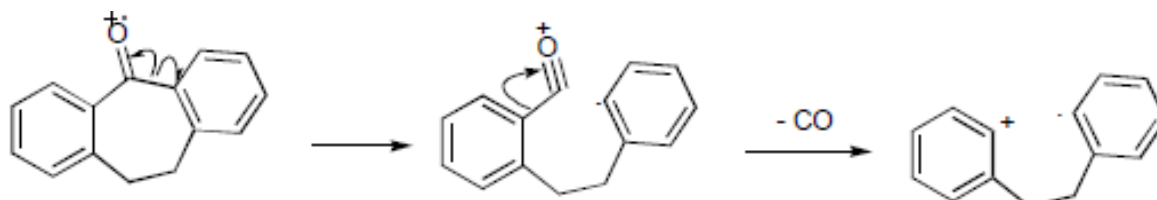
1. Quel est le pourcentage de vanadium dans l'acier étudié en admettant que les rapports des aires des deux pics est le même que celui des masses de ces deux isotopes ?
2. Donner une solution plus rigoureuse sachant que :  
 $^{50}\text{V} = 49,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $^{51}\text{V} = 50,944 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
3. Expliquer pourquoi ce problème deviendrait plus compliqué si l'acier contenait du titane ou du chrome.

## III.9. Corrigé des exercices

## Exercice 01

1. 208,088815 u.

2. Les deux modes de décomposition correspondent à une perte de masse paire (28 u). Les ions formés ( $m/z = 180$ ) sont donc d'après la règle générale pour les composés CHO, des cations radicalaires.



3. Par perte de CO :  $m/z = 180,0939$ . Par perte de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $m = 180,05732$ . Sur un enregistrement en haute résolution, on peut déduire que le pic le plus à droite correspond aux ions formés à partir de l'ion parent par perte de CO.

4. La formule brute de cet ion est donc C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. Le second pic a pour formule C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O.

5. On calcule les masses exactes des 3 isotopomères composant le pic  $M+1$  (formules brutes données dans a),  $a = 209,09217$  ;  $b = 209,095054$  et  $c = 209,09321$  u. Les écarts entre ces valeurs sont très inférieurs à la valeur de  $DM$  calculée d'après la valeur de  $R$  (0,012 u). Dans les conditions de cette expérience, ces trois types de molécules apparaîtraient donc confondus.

## Exercice 02

1. Le pic de base est à  $m/z$  77 et le pic moléculaire est à  $m/z$  121.

2. Il s'agit d'un composé contenant la fonction amide, la fragmentation a lieu autour de la fonction C=O, revoir le cours pour pouvoir attribuer facilement tous les fragments.

## Exercice 03

1. Solution approchée : 0,5 ppm ;

2. Solution plus rigoureuse : 0,513 ppm ;

3. Si Ti ou Cr étaient présents dans cet acier, il y aurait déjà un pic à la masse nominale 51 dû au Cr et l'intensité du pic de masse 50 serait perturbée par la présence du Ti.

# ***CHAPITRE IV***

*RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE*

### IV.1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant d'identifier la structure de composés (liquide ou solide), de caractériser leur enchaînement atomique, et d'obtenir des informations sur l'environnement (nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Cette méthode d'analyse est puissante et très performante, utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Le phénomène de RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par des noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique.

La RMN est devenue aujourd'hui un outil indispensable et incomparable et elle s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

La RMN est aujourd'hui, dans le domaine médical, une méthode d'investigation plus précise que les rayons X. L'imagerie par résonance magnétique d'organes quelconques du corps humain est très efficace pour le diagnostic médical. La RMN en médecine: on regarde les protons de l'eau, en utilisant le fait que la teneur en eau d'une cellule malade est différente de celle d'une cellule saine.

Les noyaux des éléments peuvent être divisés en deux catégories: d'une part qui possèdent un spin et d'autre part ceux qui n'en possèdent pas. Les noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  et de beaucoup d'atomes possèdent un spin parce qu'ils portent une charge +, ils se comportent donc comme de petits barreaux aimantés.

A	Pair	Impair
Z		
Pair	I=0	I est demi-entier
Impair	I est entier	I est demi-entier

Les deux noyaux ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée (99, 98% et 100%, respectivement), ils sont facilement détectable en RMN. Par contre  $^{13}\text{C}$  (A= 13, Z = 6) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone. Le  $^{12}\text{C}$  a un spin nucléaire I=0 ne donne aucun signal en RMN. Dans ce chapitre on va se concentrer sur la spectrométrie RMN du proton  $^1\text{H}$ .

### IV.2. Principe

La RMN est basée sur l'absorption d'ondes radio par certains noyaux atomiques des molécules quand celles-ci sont placées dans un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes d'hydrogène de la molécule.

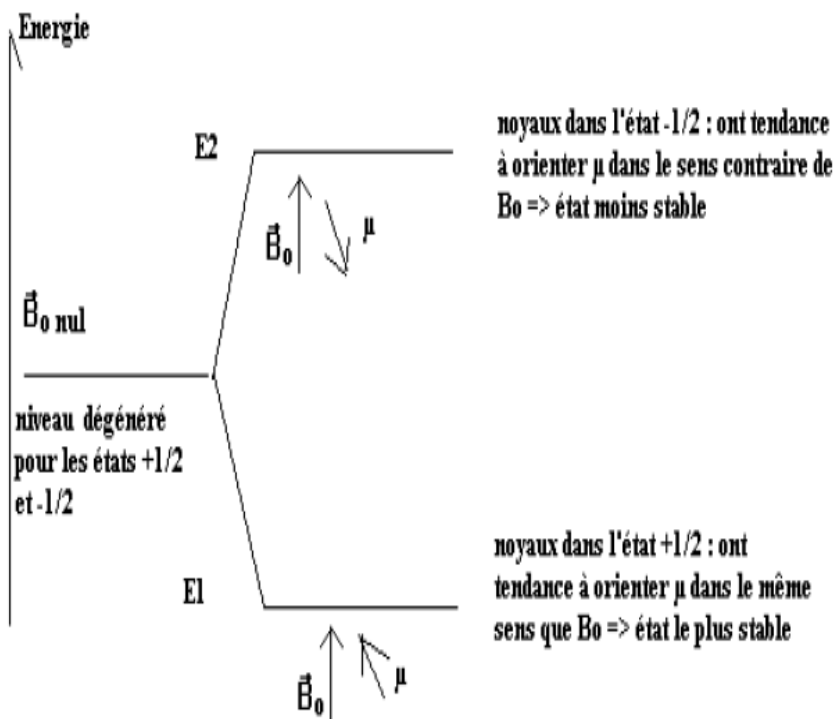
Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule.

En l'absence de champ magnétique appliqué, l'orientation de ces moments est aléatoire.

En présence d'un champ magnétique, les orientations sont soit parallèle soit antiparallèle au champ. L'état de spin parallèle est légèrement plus stable que l'état antiparallèle (500 005 - 500 010 : 499 995 - 499 990).

Lorsqu'une fréquence radio appliquée à une molécule dans ce champ magnétique fait passer le spin d'un noyau de l'état parallèle à antiparallèle, ce noyau est dit en résonance:

La différence d'énergie,  $\Delta E$ , existant entre les deux états de spin dépend de la force du champ extérieur,  $B_0$ . Plus le champ est fort, plus grande sera la  $\Delta E$ :



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

### **IV.3. But de la RMN**

La RMN sert principalement pour la détermination structurale de composés moléculaires chimiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux).

Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...) et a trouvé des applications dans les domaines agro-alimentaire (contrôle de qualité) et pharmaceutique. Enfin, l'imagerie médicale RMN (dite IRM), connue du grand public, ainsi que la RMN in vivo se développent fortement aujourd'hui.

### **IV.4. Applications**

Les domaines d'applications les plus courants sont :

- Analyse de polymères ;
- Analyse de substances organiques, biologiques, biochimiques et pharmaceutiques ;
- Identification des structures moléculaires ;
- Stéréochimie et disposition spatiale des atomes dans une molécule ;
- Caractérisation structurale, qualitative et quantitative des molécules d'intérêt ;
- Contrôle de réactions chimiques et suivi cinétique ;
- Analyse de mélanges ;
- Dosages de produits connus ou inconnus.

### **IV.5. Le déplacement chimique**

Le précède que l'étude des déplacements chimiques des différents protons (figure 31 et 32) d'une molécule fournit de précieuses informations sur leur environnement chimique, c'est-à-dire sur les groupements fonctionnels présents, et donc sur la structure des molécules. Il laisse également entrevoir une modélisation possible, si l'on dispose d'une base de données suffisante sur les déplacements chimiques ; on a alors la possibilité de prédire des spectres par le calcul et de les comparer aux spectres enregistrés. Ceci sera fort utile lorsqu'on cherche à identifier une molécule nouvelle ou inconnue.

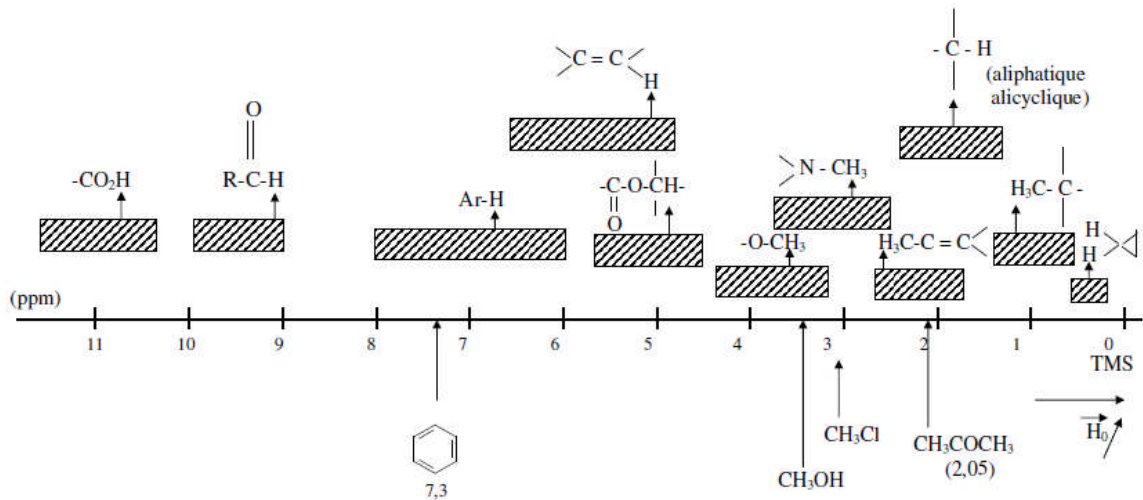


Figure 31 : Représentation de quelques déplacements chimiques du proton ( $\delta_H$ ).

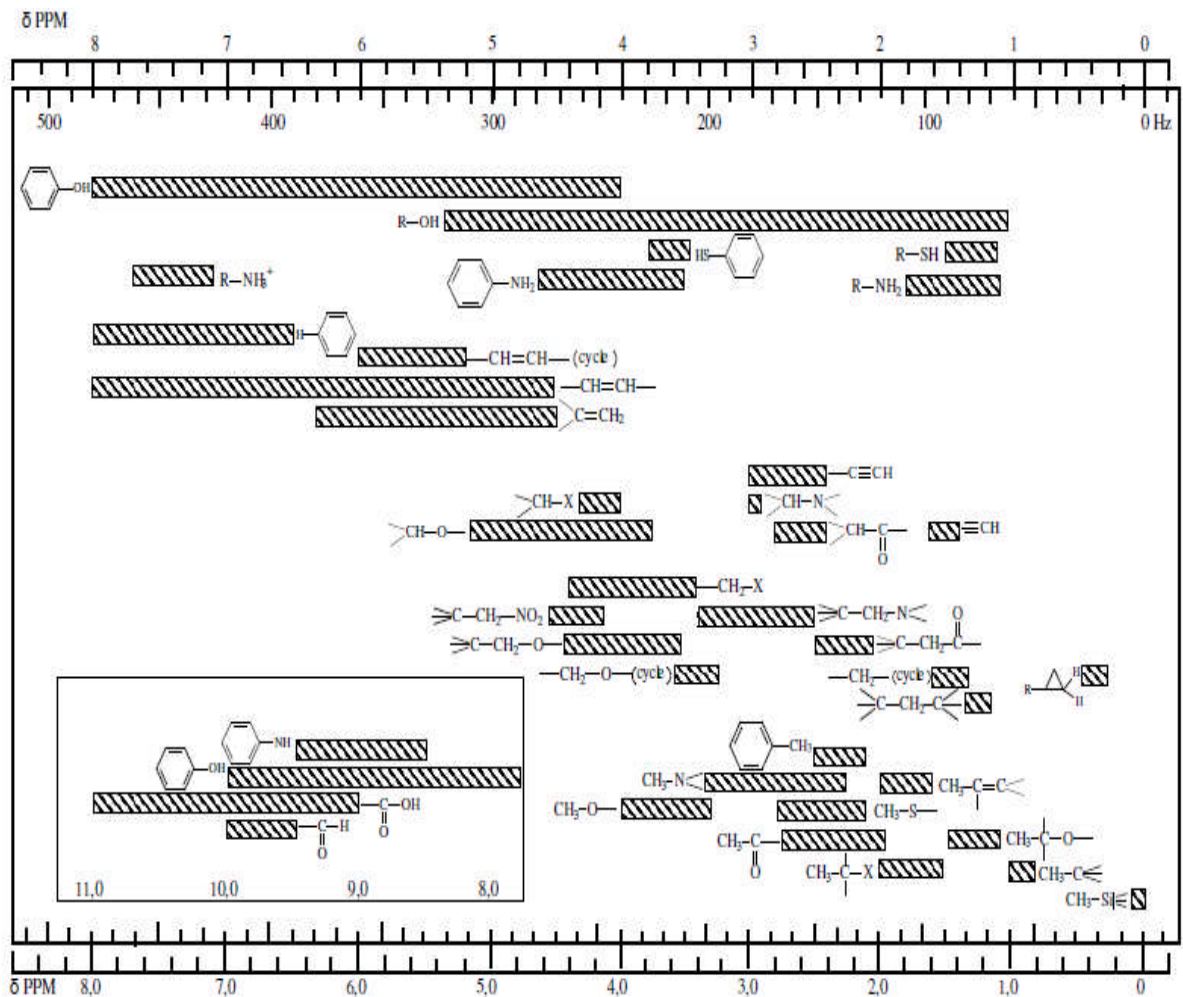
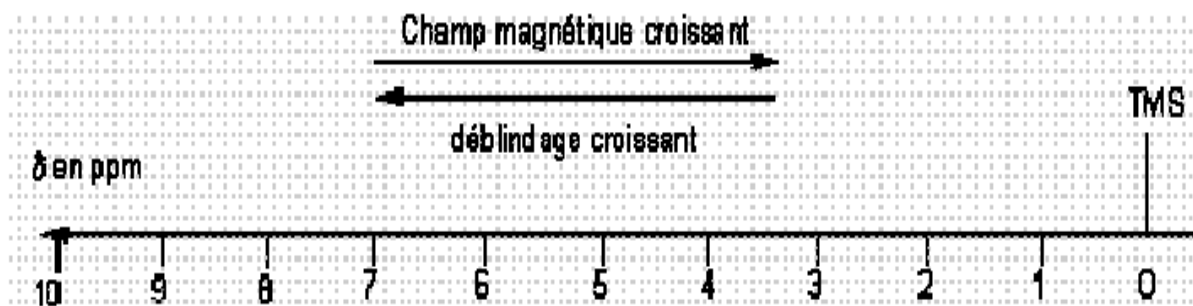


Figure 32 : Déplacements chimiques des principaux types de protons en chimie organique (d'après un document Bruker Biospin)

### IV.6. Blindage et déblindage

Quand une molécule est placée dans le champ magnétique, des courants d'électrons sont induits dans les diverses orbitales moléculaires. Des moments magnétiques sont induits par cette circulation des électrons, lesquels vont s'opposer proportionnellement à l'action du champ magnétique.

Le champ réellement « ressenti » localement par les noyaux n'est donc pas exactement le champ appliqué, mais se trouve réduit. De sorte que les électrons forment en définitive un écran pour les noyaux. Cet effet s'appelle le diamagnétisme en physique (appelé parfois « *blindage* » dans le cas de la RMN). D'autres effets peuvent intervenir qui sont également susceptibles de modifier le champ local, comme le paramagnétisme électronique, lorsqu'il y a des électrons délocalisés (noyaux aromatiques, liaisons chimiques fortement polarisées, électrons non appariés,...) ou non appariés qui vont au contraire augmenter le champ ressenti par les noyaux. C'est alors un effet paramagnétique (appelé parfois « *déblindage* » dans le cas de la RMN).



L'environnement électronique de chaque noyau est alors caractérisé par une constante d'écran pour chaque noyau qui contiendra des contributions des deux effets dia- et paramagnétique :

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

le champ local ressenti est donné par:  $\mathbf{B}_{\text{Local}} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma)$

La fréquence de résonance de chaque noyau dépendra donc directement de la constante d'écran:  $\nu_L = \nu_0(1 - \sigma)$

La différence de fréquence induite par les différents environnements électroniques est généralement appelée déplacement chimique, et il est pratique de la définir par rapport à une référence arbitraire et de l'exprimer en *ppm* en utilisant la relation suivante :  $\delta = (\nu_L - \nu_{\text{ref}}) / \nu_0 \times 10^6$

La référence choisie dépend de l'isotope étudié. Par exemple pour le  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ , le tétraméthylsilane (ou TMS) est choisi en général.



Le TMS représente plusieurs avantages :

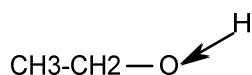
- Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.
- Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.
- Inerte et volatil.

#### IV.7. Facteurs influençant $\delta$

##### ✓ Effets électroniques

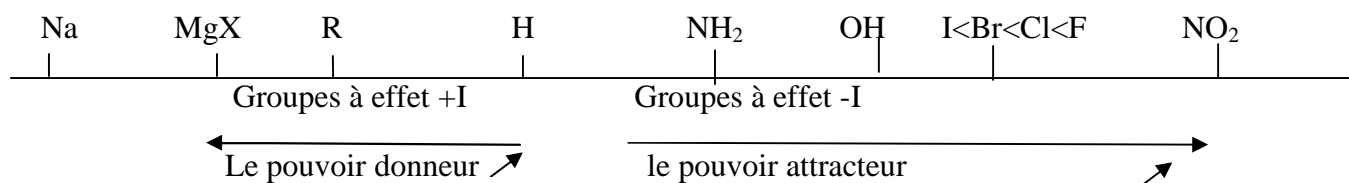
##### A. L'effet inductif

L'effet inductif est le seul effet de polarisation qui intervienne dans les molécules saturées : il se transmet par les électrons des liaisons sigma ( $\sigma$ ). On appelle effet inductif la propagation de la polarisation d'une liaison simple dans la molécule. Il est représenté par des flèches sur les liaisons  $\sigma$  :



L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène, donc les électrons de la liaison sont situés plus près de l'oxygène. L'hydrogène du groupe hydroxyle est donc déblindé. le signal se déplace vers les grands  $\delta$ .

Le classement des groupements à effet inductif par rapport à l'hydrogène :



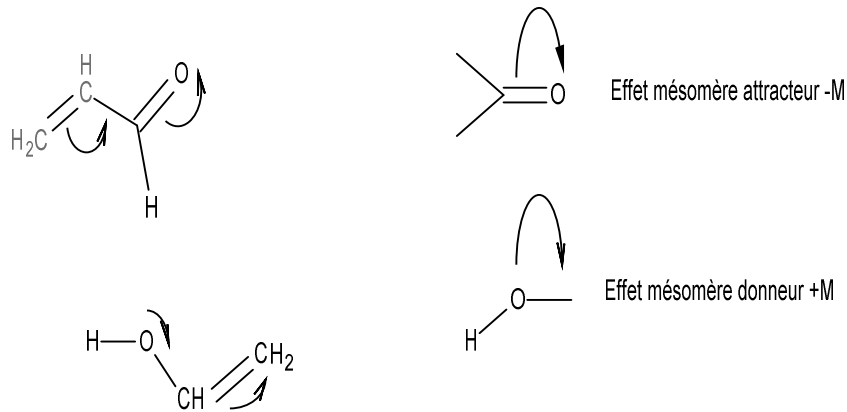
L'effet inductif est additif d'où la séquence :

Tertiobutyle > isopropyle > éthyle > méthyle.

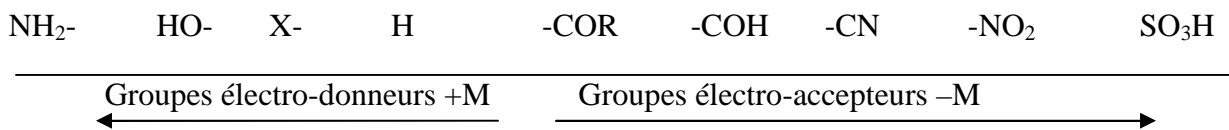
→  
L'effet +I est décroissant.

##### B. L'effet mésomère

L'effet mésomère concerne le déplacement des électrons  $\pi$  intervenant dans les liaisons multiples et des électrons p (doublets non liants) par mésomérie. On appelle effet mésomère d'un substituant son orientation sur le sens du déplacement des électrons  $\pi$ , p par mésomérie. Il peut donneur ou accepteur.



Le classement des substituants par effet mésomère

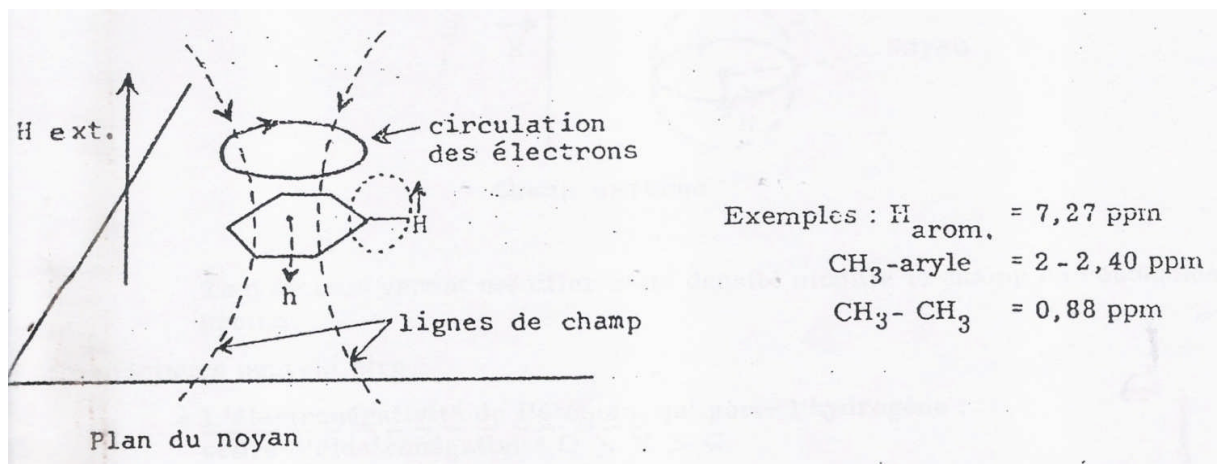


### C. Effet d'anisotropie paramagnétique

Il est dû aux champs induits par les mouvements orbitaux des électrons de valence. Il produit une modification de l'espace magnétique dans leur voisinage.

- Cas du noyau benzénique

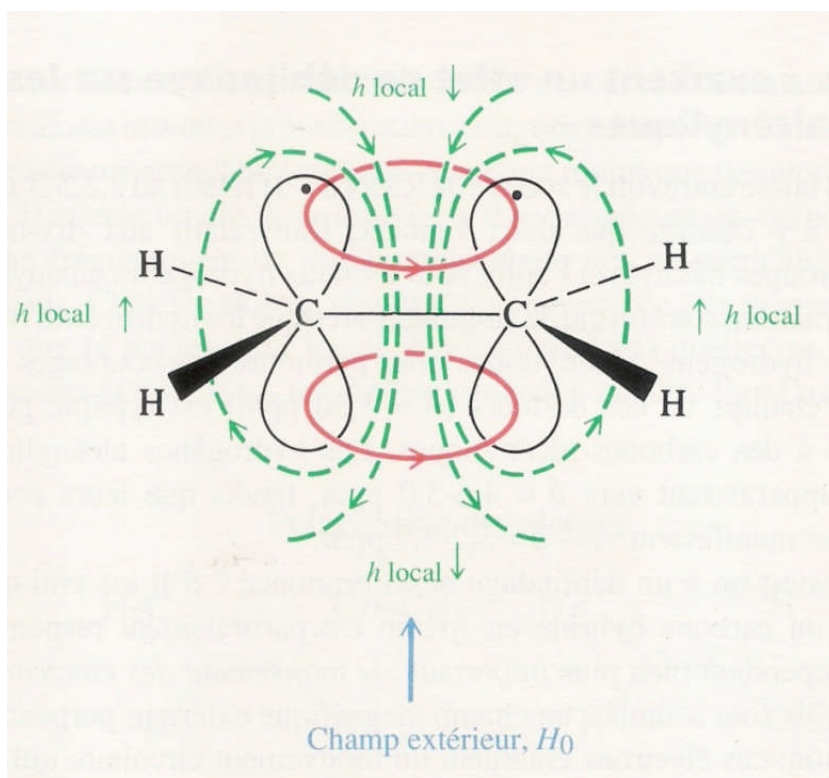
En présence du champ externe, les six électrons  $\pi$  circulent le long du cycle de manière à créer des lignes de champ, de sens opposé à celui-ci, à l'intérieur du cycle.



Les lignes de champ dans le benzène montre que les H<sub>arom</sub> subissent un champ fort, les protons sont alors déblindés et résonnent pour des champs faibles.

- Cas des liaisons multiples

Un phénomène analogue de circulation des électrons  $\pi$  se produit. On peut délimiter l'espace en deux régions séparées par une surface conique. Les protons situés à l'intérieur du cône de blindage sont déplacés vers les champs élevés, les protons situés à l'extérieur vers les champs faibles.



- ✓ La liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de  $\delta$  (OH entre 0,5 et 7,7 ppm). Plus la molécule est entouré de H le déplacement chimique diminue.

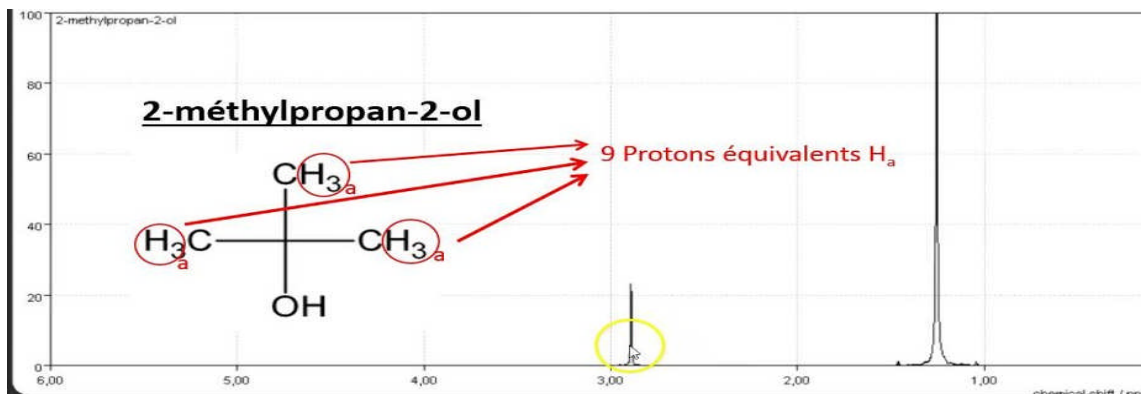
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
$\delta$ (ppm)	0,23	3,05	2,68	2,16

### IV.8. Hydrogènes équivalents

Les protons chimiquement équivalents présentent le même signal au même déplacement chimique.

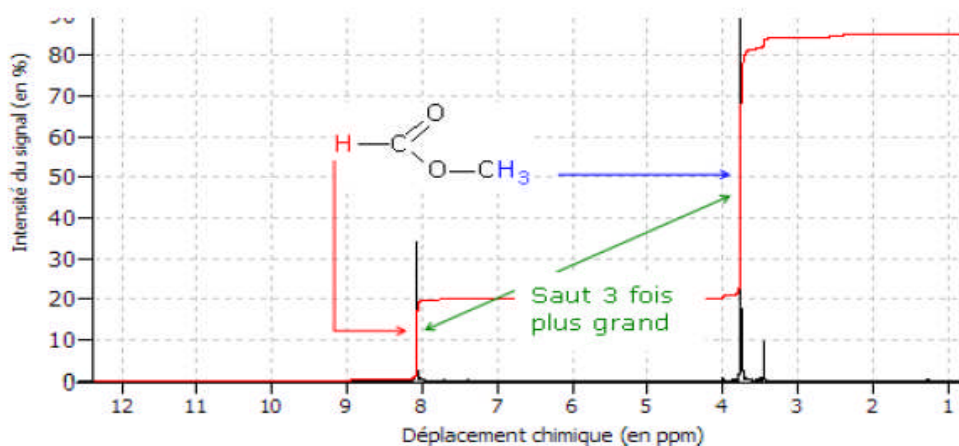
**Exemple :**

CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>            1 seul signal  
 CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>    2 signaux



### IV.9. La courbe d'intégration

Dans un spectre, la grandeur portée en ordonnée est proportionnelle à l'intensité du courant électrique généré par la résonance. L'aire du signal (donnée par intégration) est proportionnelle aux nombres de protons isochrones responsables de ce signal. Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique qui trace une courbe d'intégration au dessus de chaque pic. Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont proportionnelles aux surfaces sous les pics (figure 33).



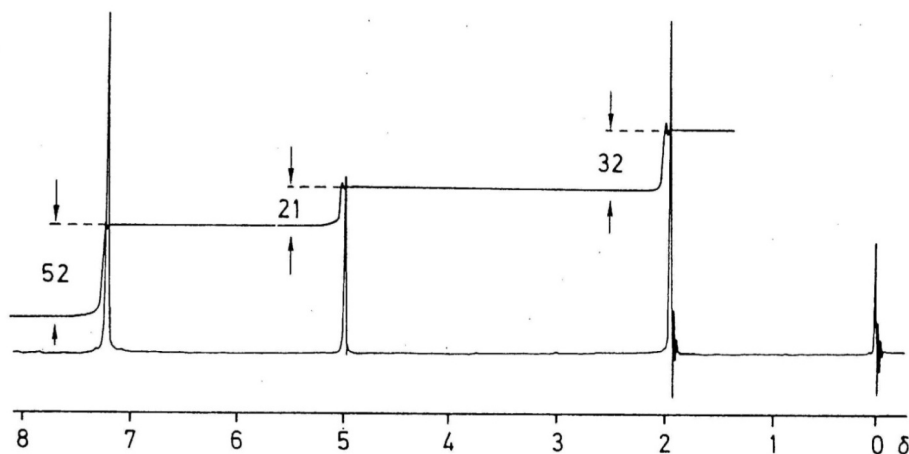
**Figure 33 :** Spectre RMN du méthanoate d'éthyle.

Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{Nombre d'hydrogènes associés à un pic} = \frac{(\text{Valeur de l'intégration du pic}) \times (\Sigma \text{ des hydrogènes})}{\Sigma \text{ des intégrations}}$$

**Exemple :**

Spectre avec courbe d'intégration de  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ .



On appliquant la règle :

$\text{C}_6\text{H}_5$  intégration 52 qui correspond 5H

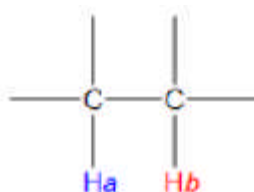
$\text{CH}_3$  intégration 32 qui correspond à 3H

$\text{CH}_2$  intégration 21 qui correspond à 2H

#### IV.10. Couplage spin-spin

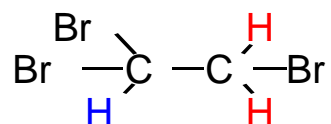
Lorsqu'un noyau de  $^1\text{H}$  possède des noyaux  $^1\text{H}$  dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les  $^1\text{H}$  voisins.

Considérons le cas où  $^1\text{H}_a$  a un voisin non équivalent  $^1\text{H}_b$  :

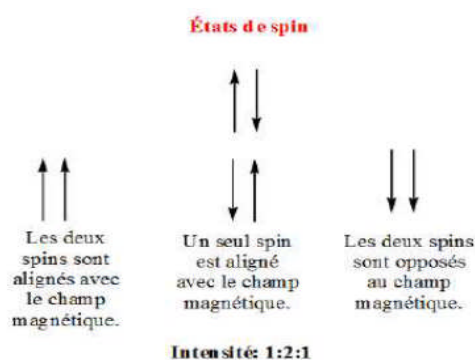


Le proton  $1H_a$  est affecté par le champ magnétique local induit par  $1H_b$  du à ses deux orientations. Le proton  $1H_a$  subit le champ magnétique  $H_0 \pm h_{local}$  : son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.

Considérons le cas où  $1H_a$  a deux voisins équivalents  $1H_b$  : Cas de la molécule

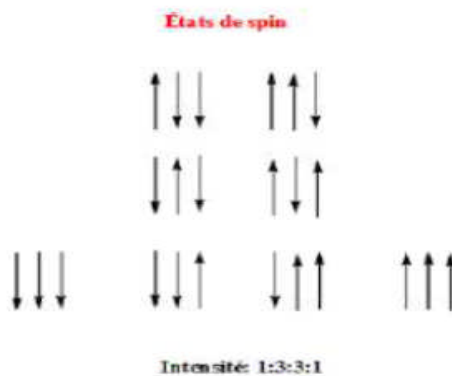


Le  $1H_b$  du groupement  $CH_2Br$  peut présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de  $1H_a$  sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

Considérons le cas où  $1H_a$  ( $CHBr_2$ ) à trois voisins équivalents  $1H_b$  ( $CH_2Br$ ). Dans ce cas les deux noyaux  $H_b$  peuvent avoir les orientations suivantes :



Le signal de  $H_a$  sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un quadruplet.

**Règle n+1:** Lorsqu'un noyau  $1H$  possède  $n1H$  voisins, son signal sera scindé en  $n+1$ (figure 34) pics suivant triangle de Pascal (tableau VI).

Tableau VI : Triangle de Pascal et son application à la RMN pour  $I = 1/2$ .

Hydrogènes voisins	multiplicité	Intensité
0	singulet	1
1	doublet	1 1
2	triplet	1 2 1
3	quadruplet	1 3 3 1
4	quintuplet	1 4 6 4 1
5	sextuplet	1 5 10 10 5 1
6	septuplet	1 6 15 20 15 6 1

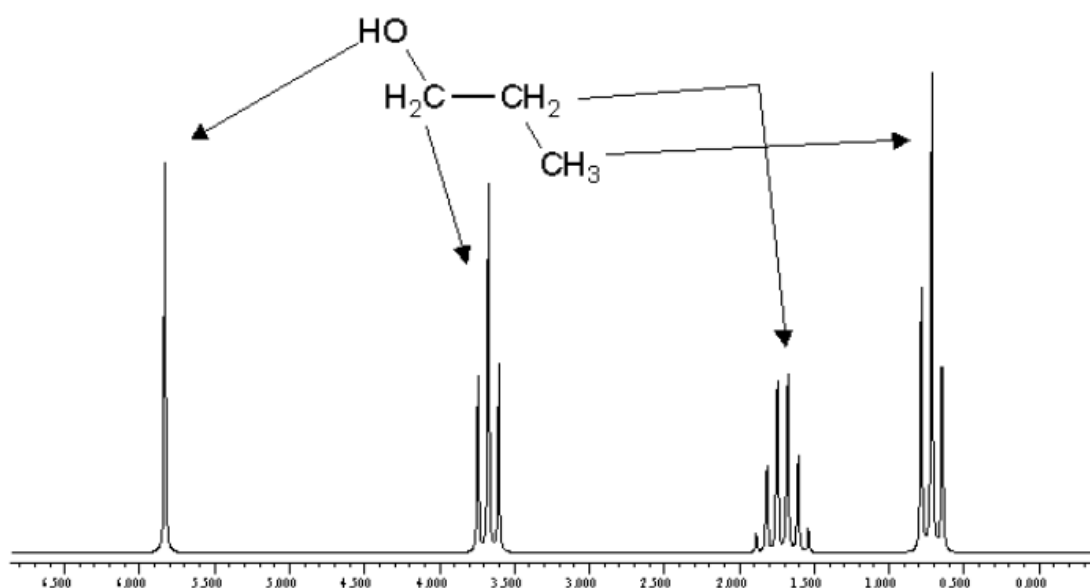


Figure 34 : Spectre RMN 1H du propanol.

L'amplitude du couplage, ou le nombre de hertz par lequel le signal est scindé est appelé constante de couplage, symbolisée  $J$ . Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace. Ainsi le couplage de deux hydrogènes en *cis* sera différent de celui de deux hydrogènes en *trans* par exemple.

#### IV.11. Analyse des spectres RMN à proton

L'analyse des spectres RMN se fait à partir, du déplacement chimique caractéristique de chaque proton et de son environnement proche; la courbe d'intégration proportionnelle aux nombres de protons équivalents et des couplages observés à travers les liaisons carbone-carbone.

✓ **Méthode d'analyse d'un spectre de RMN**

La méthode pour analyser un spectre RMN est la suivante :

- Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.
- Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.
- Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.

**IV.12. Choix du solvant**

La résonance magnétique nucléaire est moins sensible que l'infrarouge et beaucoup moins sensible que l'ultraviolet. Elle exige donc des solutions plus concentrées; de l'ordre de 20% pour le modèle courant. Les solvants les plus utilisés sont ceux qui ne possèdent pas d'hydrogène comme le CCl<sub>4</sub> et les solvants déterrés (dans lesquels les hydrogènes ont été remplacés par des deutériums) (tableau VII). Comme il est impossible d'obtenir des substances déterrées à 100%, il y a toujours sur le spectre les pics des protons résiduels des solvants déterrés.

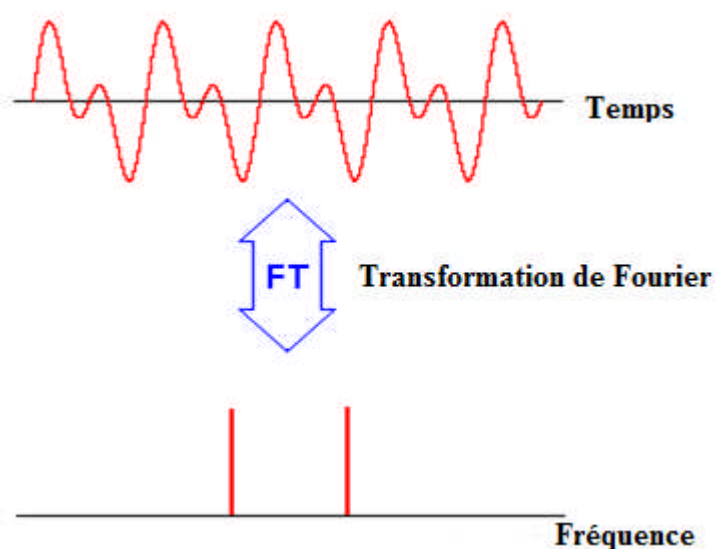
**Tableau VII :** Déplacement chimiques de quelques solvants.

Solvant	Formule	Déplacement(s) chimique(s) des protons résiduels
tétrachlorométhane	CCl <sub>4</sub>	--
disulfure de carbone	CS <sub>2</sub>	--
benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,37
chloroforme	CDCl <sub>3</sub>	7,27
dichlorométhane	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,80
acétone	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2,10
acétonitrile	CD <sub>3</sub> CN	1,97
sulfoxyde de méthyle	CD <sub>3</sub> SOCD <sub>3</sub>	2,52
eau	D <sub>2</sub> O	variable
pyridine	C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N	8,50 7,35 6.98



### IV. 13. Appareillage

Un spectromètre de R.M.N. est constitué d'un électro-aimant à l'origine de  $B_0$ . L'élévation de température nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Un échantillon est placé dans un tube de verre entre les 2 pôles d'un puissant aimant. L'échantillon est exposé à une radiofréquence constante dans un champ magnétique d'intensité variable. Lorsque le champ magnétique atteint une intensité spécifique, certains noyaux absorbent de l'énergie et la résonance se manifeste. Cette absorption induit un très faible courant électrique, qui circule dans la bobine réceptrice entourant l'échantillon et un pic apparaît. L'appareil envoie sur l'échantillon une radiofréquence de très courte durée ( $\sim 10^{-5}$  s) et cette impulsion rf excite tous les noyaux en même temps ensuite un ordinateur procède à un calcul mathématique appelé transformation de Fourier et un spectre RMN est produit.



Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide. Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1,409 ; 2,115 ; 5,872 et 11,743 correspondant respectivement à 60, 90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton. On utilise d'ailleurs très souvent cette grandeur, la fréquence, pour caractériser l'appareil. Dans ces appareils à onde continue (figure 35), la fréquence est fixée par l'émetteur et on fait un balayage en faisant varier très légèrement le champ  $B_0$  à l'aide d'un variateur de champ pour obtenir la résonance.

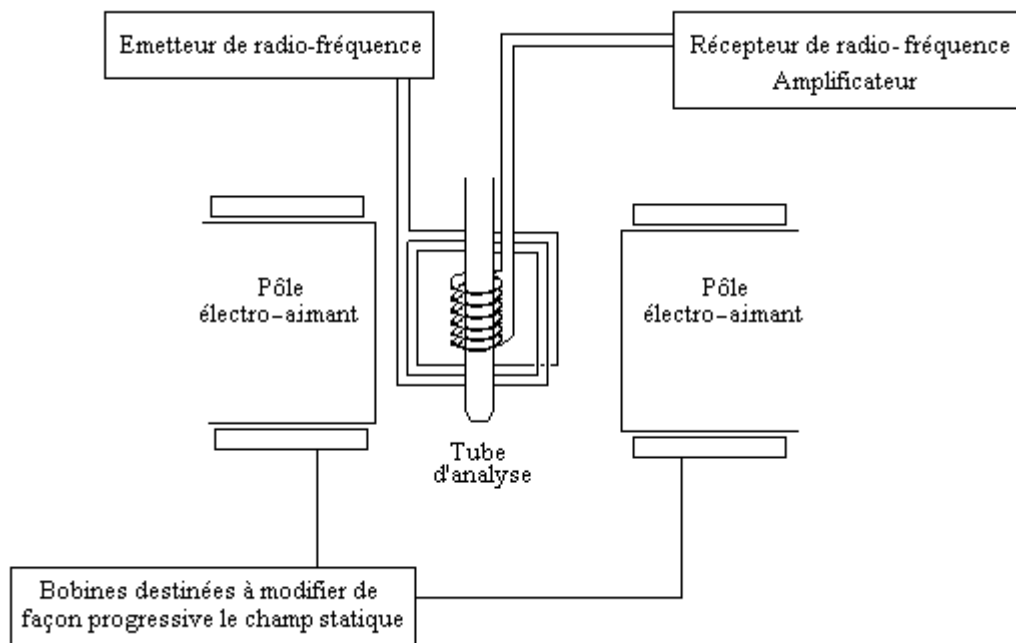


Figure 35 : Schéma d'un spectromètre RMN à onde continue.

#### IV.14. Exercices d'application

##### Exercice 01

1)- Proposez la structure des composés donnant les spectres RMN  $^1\text{H}$  suivants :

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  ; un singulet

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  ; deux singulet

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  ; un doublet et un septuplet

2)- Représenter les spectres RMN des molécules suivantes :

$\text{CH}_3\text{CHO}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

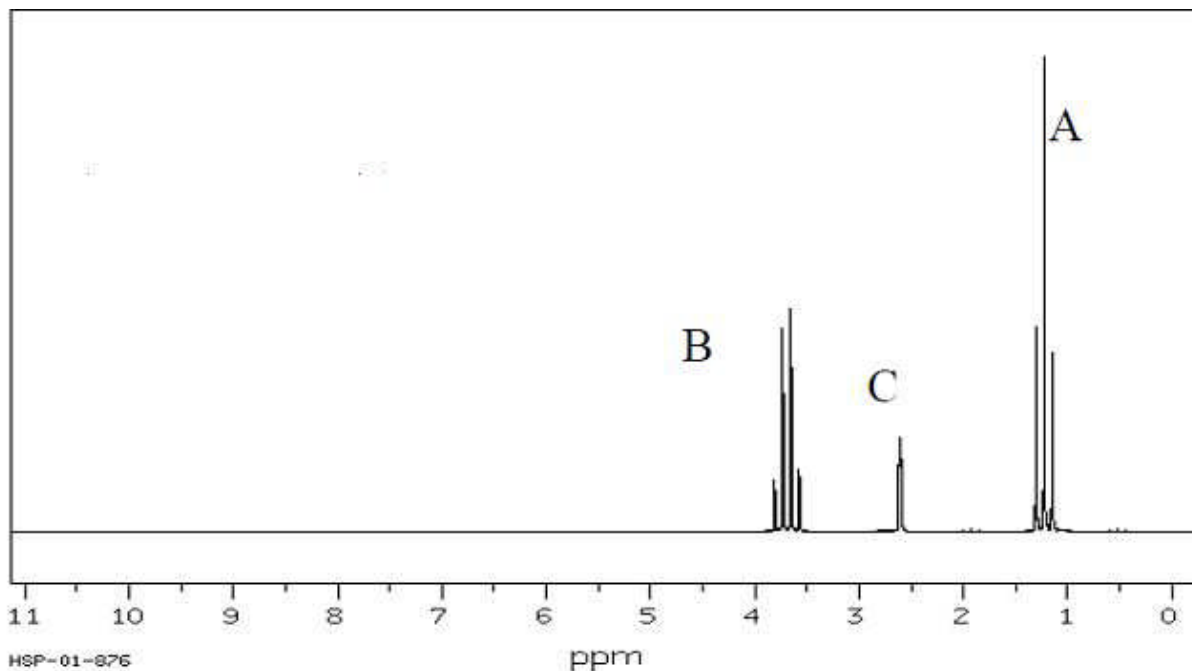
##### Exercice 02

1. Calculer le déplacement chimique  $\delta$  en ppm d'un proton dont le signal de RMN est décalé de 220 Hz par rapport au TMS (le champ d'induction magnétique du spectromètre est de 1,879 T).

2. Le signal de résonance pour un proton est décalé de 90 Hz par rapport au TMS lorsqu'il est mesuré avec un appareil à 60 MHz. Que deviendrait ce décalage avec un appareil à 200 MHz?

**Exercice 03**

I/- On considère une molécule de formule brute  $C_2H_6O$ , son spectre RMN est le suivant :



- 1- Déduire la formule développée ?
- 2- Donner le nom de cette molécule ?

**IV.15. Corrigé des exercices**

**Exercice 01**

1)- Les formules :

$C_2H_6O$  : correspond à l'éther méthylique.

$C_3H_6O_2$  : correspond à l'acétate de méthyle.

$C_3H_7Cl$  : correspond au 2-chloropropane.

2)- Les spectres :

$CH_3CHO$  : un doublet correspondant au  $CH_3$  et un quadruplet correspondant au  $CH$ .

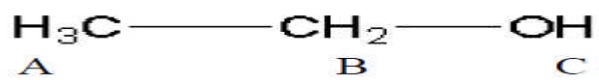
$CH_3CH_2COCH_3$  : un triplet du au  $CH_3$ , un singlet du au  $CH_3$  voisin de  $CO$  et un quadruplet du au  $CH_2$ .

**Exercice 02**

1.  $\delta = 2,75$  ppm ;
2. 300 Hz .

**Exercice 03**

1. la formule développée la molécule est :



2. le nom de la molécule est l'éthanol

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- Bush, K.L. (1995). Desorption Ionization Mass Spectrometry. *J. of Mass Spectrometry*, 30: 233-240.
- Caprioli, R.M. (1990). Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. Wiley, 62 (8) : 477A-485A.
- Constantin E. and Schnell, A. (1986). Spectrométrie de masse, principe et applications. Technique et documentation, Lavoisier.
- Constantin, E. ; Traldi, P. ; Favretto, D. and Schnell, A. (1996). Spectrométrie de Masse : Principes et Applications. Technique et Documentation Lavoisier, 2ème édition.
- De Hoffmann, E. and Strobant, V. (2007). Mass spectroscopy principales and applications, Wiley, 502p.
- Didier, R. ; Grécias, P. (1996). Exercices et problèmes de chimie organique, Lavoisier- Tec and doc, 3ème édition,
- George, W.O. and McIntyre, P.S. (1987). Infrared spectroscopy. Behalf of Acol, London, by Wiley, 537p.
- Hesse, M. ; Meier, H. and Zeeh, B. (1997). Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Masson, 417p.
- Hillenkamps, F., Karas, M.; Beavis, R.C. and Chait, B.T. (1991). Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of biopolymers. *Anal. Chem.*, 63(24):1193A-1203A.
- Owen, T. (1996). Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy: A Primer. Hewlett-Packard® Company, 142p.
- Peter, K.; Vollhardt, C. ; Schore . N. E. (2015). Traité de chimie organique. De boeck, 1418p.
- Roberts, J D. and Caserio, M C. (1968). Chimie organique moderne, Paris, Ediscience, 880 p.
- Rouessac, F. and Rouessac, A. (2004). Analyse Chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, Paris, Dunod. 141-355.
- Silverstein, R. M. ( 2005). Spectrometric identification of organic compounds, 7th Edition, Wiley, 512 p.
- Silverstein, R. M. (1998). Identification spectrométrique de composés organiques, De Boeck, 432 p
- Stuart, B.H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 244p.