

Polycopié de Cours

Méthodes Spectroscopiques
d'Analyse
Physico-Chimiques

BELAID Sabrina eps BENMERAD

Préface

Le présent polycopié est destiné aux étudiants de Master en Analyse Chimique, et à ceux de Master en Chimie des Matériaux. Il peut également servir aux étudiants de licence, en chimie ou en biologie.

Son programme regroupe les méthodes spectroscopiques d'analyse les plus utilisées pour caractériser les produits de synthèse organiques ou les produits naturels.

Ce polycopié est le résultat des enseignements que j'ai effectué dans le module d'Initiation aux Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse pour le niveau L2 Chimie, ainsi que le module de Méthodes Spectroscopiques d'Analyse pour le niveau M2 Analyse Chimique.

Les cours sont présentés de façon simplifiée, plusieurs exemples de spectres sont donnés pour faciliter la compréhension et pallier à l'absence de travaux pratiques dans ce module. Une série d'exercices d'application est donnée à la fin de chaque cours.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : Spectrométrie UV-Visible.

Chapitre II : Spectrométrie Infra rouge.

Chapitre III : Résonance magnétique nucléaire.

Chapitre VI : Spectrométrie de masse.

SOMMAIRE

Chapitre I : Spectrométrie UV-Visible

I.	Introduction	01
II.	Le spectre électromagnétique	01
III.	Spectrométrie UV-Visible	02
1)	Principe	02
2)	Transitions électroniques	02
3)	Groupements chromophores	04
4)	Facteurs influençant les transitions électroniques	04
5)	Application de la spectrométrie UV-Visible	06
6)	Additivité de l'absorbance	07
7)	Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage	07
VI.	Appareillage	08
	Série d'exercices N°1	10

Chapitre II : Spectrométrie Infra Rouge

I.	Introduction	14
II.	Types de vibration	15
III.	Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons	16
1)	Les alcanes	16
2)	Alcanes cycliques	17
3)	Les alcènes	17
4)	Les alcynes	18
5)	Les aromatiques	19
6)	Les alcools et phénols	20

7) Aldéhydes et cétones	21
8) Acides carboxyliques COOH	22
9) Amines	23
10) Les nitriles	24
IV) Appareillage	24
Série d'exercices N°02	26

Chapitre III : Résonance Magnétique Nucléaire

I. Spectrométrie RMN du proton ^1H	30
1) Introduction	30
2) Principe	30
3) Déplacement chimique	31
4) Blindage et déblindage	32
5) Facteurs influençant δ	32
6) Hydrogènes équivalents	33
7) Intégration	34
8) Couplage spin-spin	35
II. Spectrométrie RMN du carbone ^{13}C	37
1) Théorie	37
2) Interprétation d'un spectre ^{13}C simple	38
3) Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »	41
4) Choix du solvant	42
III. Appareillage	42
Série d'exercice N°03	44

Chapitre IV : Spectrométrie de masse

I.	Introduction	51
II.	Techniques d'ionisation	51
1)	Technique d'ionisation en phase gazeuse	51
2)	Techniques d'ionisation par désorption	53
3)	Techniques d'ionisation par évaporation	55
III.	Interprétation d'un spectre de masse IE	57
1)	Identification du pic de l'ion moléculaire	57
2)	Détermination d'une formule moléculaire	58
IV.	Spectres de masse de quelques classes chimiques	61
1)	Les hydrocarbures	61
2)	Composés hydroxylés	62
3)	Les éthers	62
4)	Les cétones	63
5)	Les aldehydes	63
6)	Les acides carboxyliques	64
7)	Les amines	64
V.	Instrumentation	65
1)	Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM	66
2)	Spectromètre de masse quadripole	66
3)	Spectromètre de masse à trappe ionique	67
4)	Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)	67
	Série d'exercices N°04	68
	Problèmes supplémentaires	72

Chapitre I

Spectrométrie UV-Visible

I. Introduction :

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par la longueur d'onde λ , ou la fréquence ν .

$$\nu = c / \lambda$$

c : vitesse de la lumière = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

λ est généralement exprimé en nm. ($1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$)

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h \cdot \nu$$

h : constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}^{-1}$

II. Le spectre électromagnétique

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

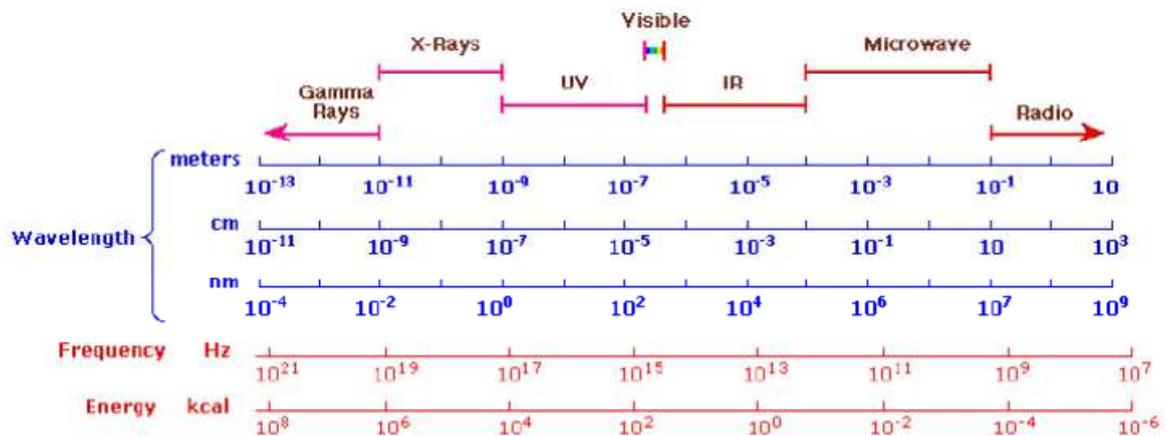


Figure I.1 Spectre électromagnétique.

III. Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

1) Principe :

Une 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.

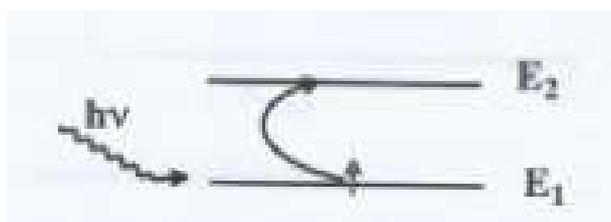
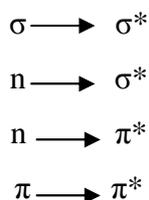


Figure I.2 Transition électronique.

2) Transitions électroniques :

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 sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons σ et π . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons n .

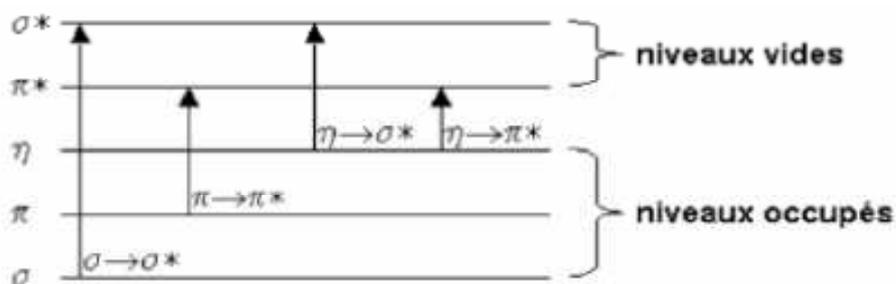


Figure I.3 Transitions électroniques permises

Transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans l'UV lointain, car le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire σ vers une orbitale moléculaire σ^* nécessite beaucoup d'énergie.

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

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

Transition $n \longrightarrow \sigma^*$:

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes porteurs de doublets libres (O, N, S) présentent ce type de transitions. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions $\sigma \longrightarrow \sigma^*$.

Elles correspondent à des longueurs d'onde entre 150 et 250 nm. Le coefficient d'absorption varie de 100 à 5000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Cette transition se situe vers 180 nm pour les alcools, 190 nm pour les éthers et 220 nm pour les amines.

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

Transition $n \longrightarrow \pi^*$:

Ce sont des transitions peu intenses, rencontrées dans le cas de molécules comportant un atome avec un doublet non liant appartenant à un système insaturé.

Le coefficient d'absorption est compris entre 10 et 100 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Exemple : fonction carbonyle, λ se situe entre 270 et 295 nm.

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

Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$:

On la rencontre pour les composés qui possèdent des doubles liaisons. Il y a passage d'un électron d'une OM π vers une OM π^* , ces transitions sont fortes avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à 10000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

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

Transition $d \longrightarrow d$:

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales d sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes 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⁻¹.cm⁻¹.

3) Groupements chromophores :

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (cétones, alcènes, amines....etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible.

Chromophore	exemple	transition	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	solvant
C=C	éthylène	$\pi \longrightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-hexyne	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	ethanal	$n \longrightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	
N=O	nitrométhane	$n \longrightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	200	5000	
C-X	Bromure de méthyle	$n \longrightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

4) Facteurs influençant les transitions électroniques :

Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome.

Le déplacement 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.

La diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

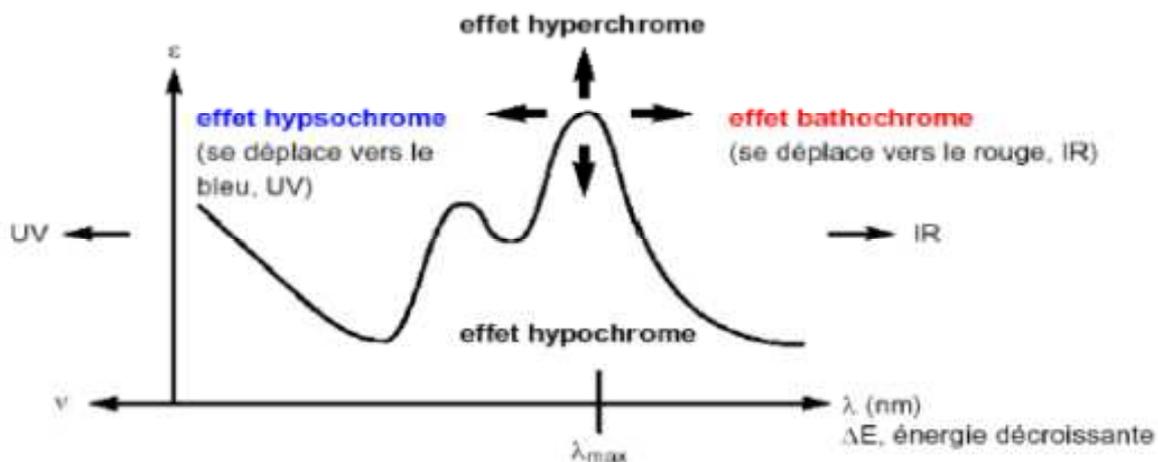


Figure I.4 Variations de l'absorbance.

Effet de la substitution

L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas de la présence des groupements alkyles sur les doubles liaisons.

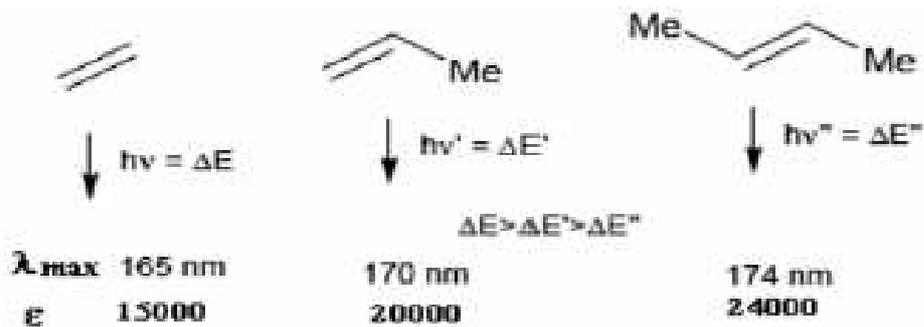


Figure I.5 Effet de la substitution sur l'absorbance.

Effet de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons π 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.

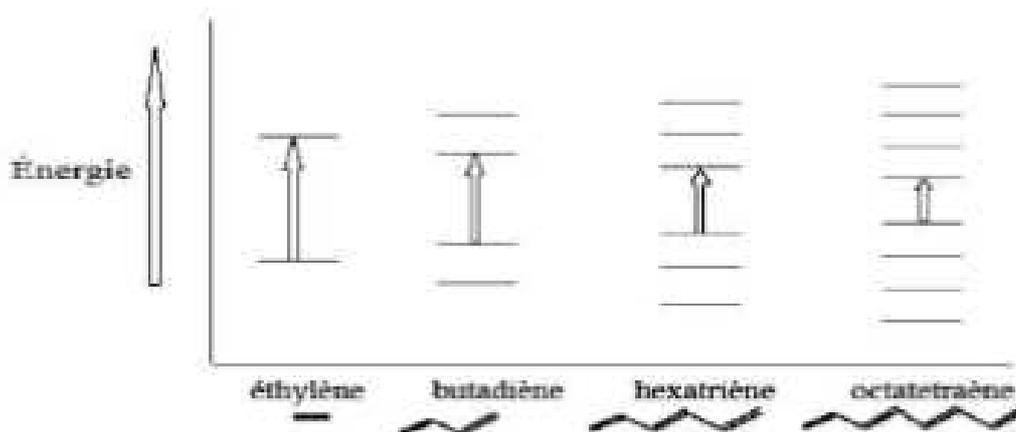


Figure I.6 Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

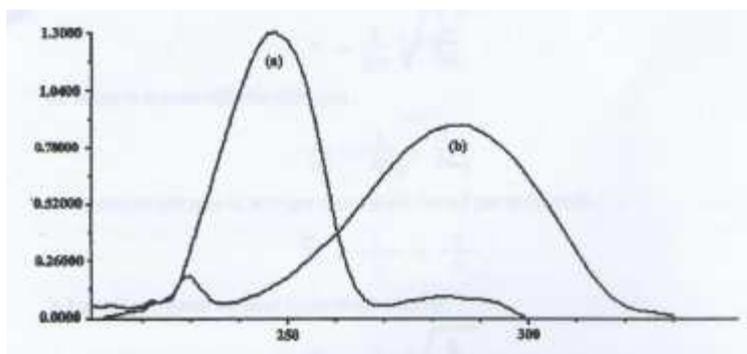


Figure I.7 spectres UV: a) phCHO. B) ph-CH=CH-CHO.

5) Application de la spectrométrie UV-Visible :

Analyse qualitative

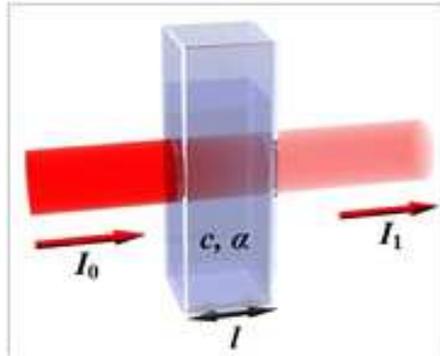
La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement.

Analyse quantitative

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative.

On applique la loi de **Beer Lambert** : $A = \epsilon \cdot C \cdot l$

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



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

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

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

T : transmittance, $T = \frac{I}{I_0}$

6) Additivité de l'absorbance :

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

$$A = \sum_{i=0}^n A_i(\epsilon_i \cdot l \cdot C_i)$$

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

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

Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

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

- On prépare une série de solution à différentes concentrations C_i , et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λ_{\max} .
 - On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(C_i)$.
 - On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{\max} .
- A partir de la courbe on peut lire la concentration C de notre solution d'absorbance A .

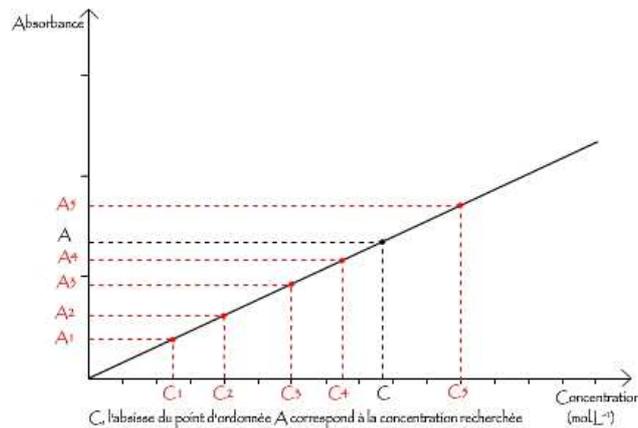


Figure I.8 Courbe d'étalonnage.

8) Appareillage

Il existe deux types d'appareils :

Les spectromètres à monofaisceau dont le schéma représentatif est donné dans la figure I.9.

L'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances:

L'absorbance de la cellule qui peut être en quartz, en verre ou en polymère.

L'absorbance du solvant.

L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

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

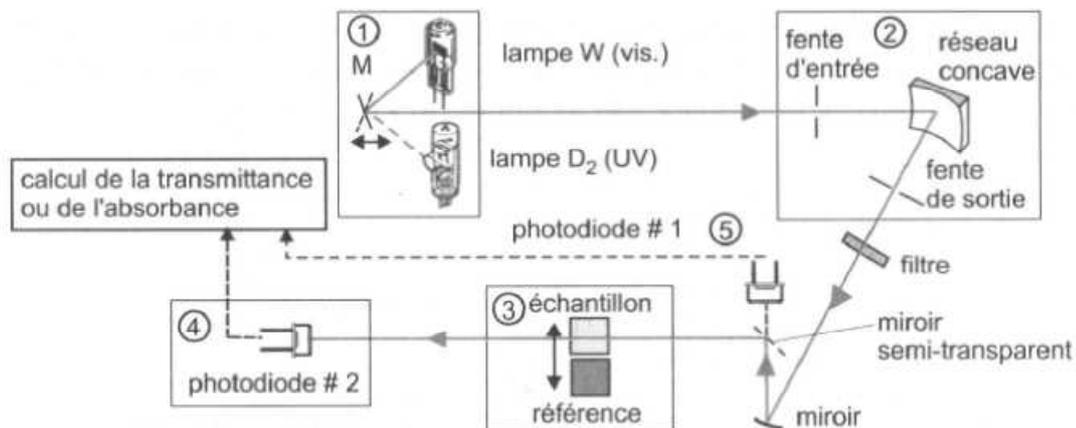


Figure I.9 Schéma d'un spectrophotomètre monofaisceau à monochromateur

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Les spectrophotomètres à double faisceau dont lesquels un faisceau 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.

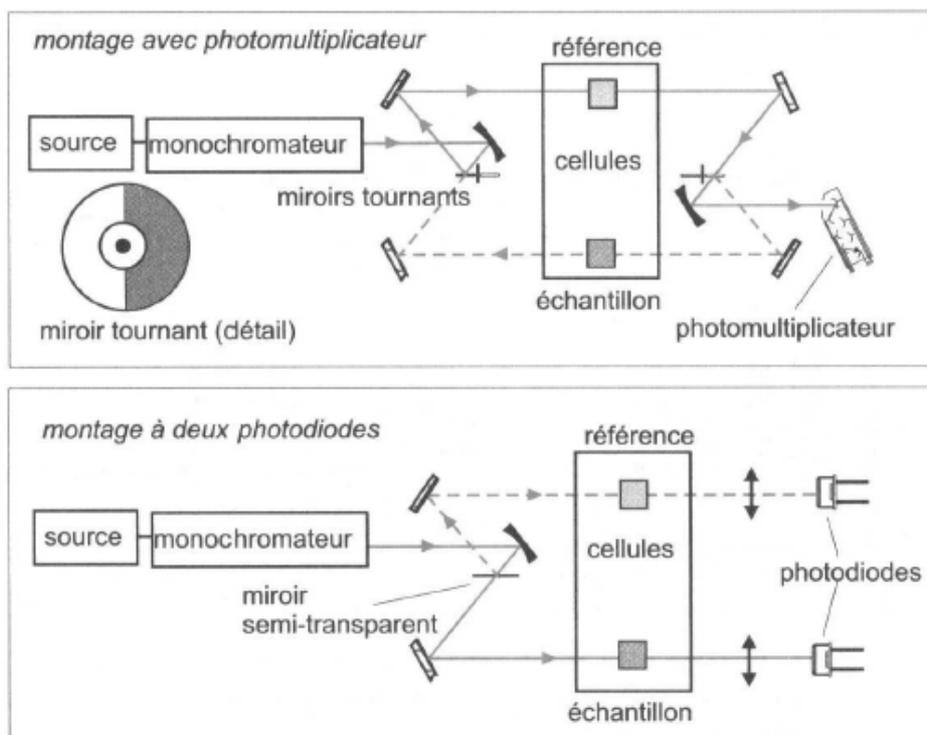


Figure I.10 schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Série d'exercices N°1**Exercice 01**

Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les molécules suivantes :

CH_4 , CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Exercice 02

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

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

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

Exercice 03

1) A partir des valeurs de λ_{max} (en nm) de ces molécules, quelles sont les conclusions que l'on peut tirer concernant la relation entre λ_{max} et la structure de la molécule qui absorbe ?

Éthylène (170) ; Buta-1,3-diène (217) ; 2,3-Diméthylbuta-1,3-diène (226) ;

Cyclohexa-1,3-diène (256) et Hexa-1,3,5-triène (274).

2) Expliquez les variations suivantes dans le λ_{max} (en nm) des composés suivants :

$\text{CH}_3\text{-X}$, quand $\text{X}=\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{max}} = 173$), $\text{X}=\text{Br}$ ($\lambda_{\text{max}} = 204$) et $\text{X}=\text{I}$ ($\lambda_{\text{max}} = 258$).

Exercice 04

1) Calculez le ϵ_{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 molaire du composé est de 100 g/mol.

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

Exercice 05

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.

2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution.

Exercice 06

On veut déterminer la concentration de deux sels A et B 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 de A et de B dans la solution échantillon.

Exercice 07

On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 mol.L⁻¹. On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(\lambda)$ pour une solution de sulfate de cuivre.

La largeur de la cuve est de 1cm.

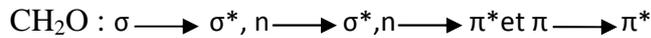
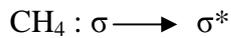
On obtient le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010	0,0050
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

- 1) Faire un schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
- 2) Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde ?
- 3) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- 4) Déterminer le coefficient d'absorbance molaire dans ces conditions.
- 5) Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance est A = 0,200.

Corrigé des exercices**Exercice 01 :**

Les transitions sont :

**Exercice 02 :**

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

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

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

Exercice 03 :

1) On peut conclure que λ augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée et avec l'augmentation de la conjugaison.

Un composé cyclique absorbe à λ supérieur à celui de son homologue aliphatique.

2) Il s'agit de la transition $n \longrightarrow \pi^*$. Plus l'électronégativité diminue, plus la transition est facile et λ augmente.

Exercice 04 :

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

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

Exercice 05 :

1) $\varepsilon = 2351,7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) $A = 0,601$ et $T = 0,25$.

Exercice 06 :

1) On applique la loi de Beer Lambert :

Sel A	510 nm	575 nm
$\varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1})$	4,76	0,064

Sel B	510 nm	575 nm
ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	4,96	12,61

2) On appliqué la d'additivité des absorbances :

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

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

Exercice 07 :

- 1) Voir cours.
- 2) On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.
- 3) On trace la courbe $A = f(C)$, on obtient une droite qui passe par l'origine, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.
- 3) A partir de la courbe, on trouve $\epsilon = 3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 4) A partir de la courbe, on trouve pour $A = 0,2$, $C = 0,067 \text{ M}$.

Chapitre II

Spectrométrie Infra rouge

Spectrométrie Infra Rouge

I. Introduction

Le domaine de l'infra rouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 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.

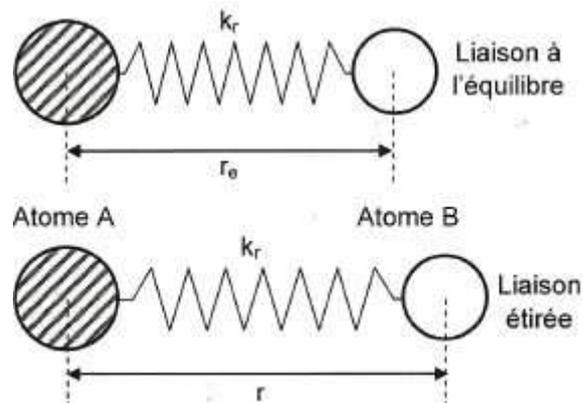


Figure II.1 Modèle de l'oscillateur harmonique.

Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre r_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et des deux masses.

La fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke :

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

μ est la masse réduite du système

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Sachant que :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

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

En spectrométrie IR, une longueur d'onde d'absorption caractérise une fonction (alcool, carbonyle, ester.....)

Une liaison possédant un moment dipolaire nul ne donnera aucun signal en IR.

Exemple : O₂ n'est pas active en IR.

L'éthylène C₂H₄ donne des signaux en IR dus aux liaisons C-H. La liaison C=C est inactive, son moment dipolaire est nul.

II. 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.

On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

1) Vibration d'élongation (Stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique.

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.

Remarque :

Les vibrations d'élongation se produisent à des nombres d'onde élevés.

Les vibrations de déformation sont observées vers les faibles nombre d'onde.

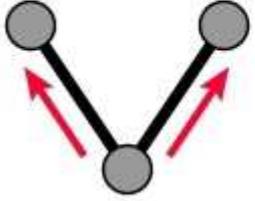
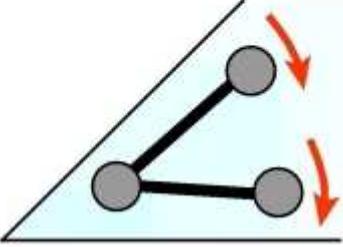
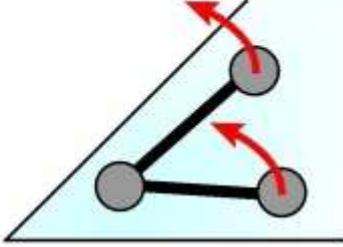
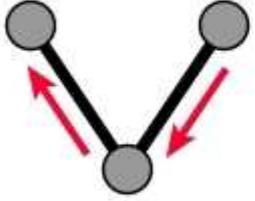
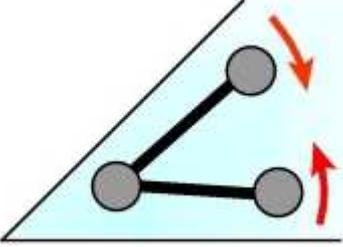
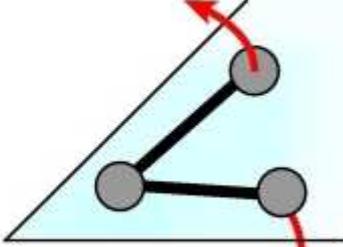
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <p><i>symétrique</i></p>	 <p><i>bascule (rocking)</i></p>	 <p><i>balancement (wagging)</i></p>
 <p><i>asymétrique</i></p>	 <p><i>cisaillement (scissoring)</i></p>	 <p><i>torsion (twisting)</i></p>

Figure II.2 Différents types de vibrations.

III. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

La région 4000-1300 cm^{-1} : appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine : O-H (3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1}).....

La région 900-650 cm^{-1} : cette région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région.

La région intermédiaire 1300-900 cm^{-1} est appelée région de l'empreinte digitale : l'absorption dans cette zone est très complexe avec des bandes issues d'interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire.

1) Les alcanes

Les spectres IR des alcanes présentent les bandes des vibrations d'élongation ν et de déformations δ des liaisons C-H et C-C.

δ (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$, elles ne sont pas toujours observées.

ν (C-C) apparaissent dans le domaine $1200-800 \text{ cm}^{-1}$.

Etant faibles, ces bandes n'aident pas à l'identification.

δ (C-H) apparaissent dans le domaine 1475-1340 cm^{-1} elles sont de forte intensité.

ν (C-H) apparaissent dans le domaine 3000-2840 cm^{-1} elles sont de forte intensité.

	CH ₃	CH ₂
ν_{as}	2962 cm^{-1}	2926 cm^{-1}
ν_{s}	2872 cm^{-1}	2853 cm^{-1}
δ_{as}	1450 cm^{-1}	1465 cm^{-1}
δ_{s}	1375 cm^{-1}	

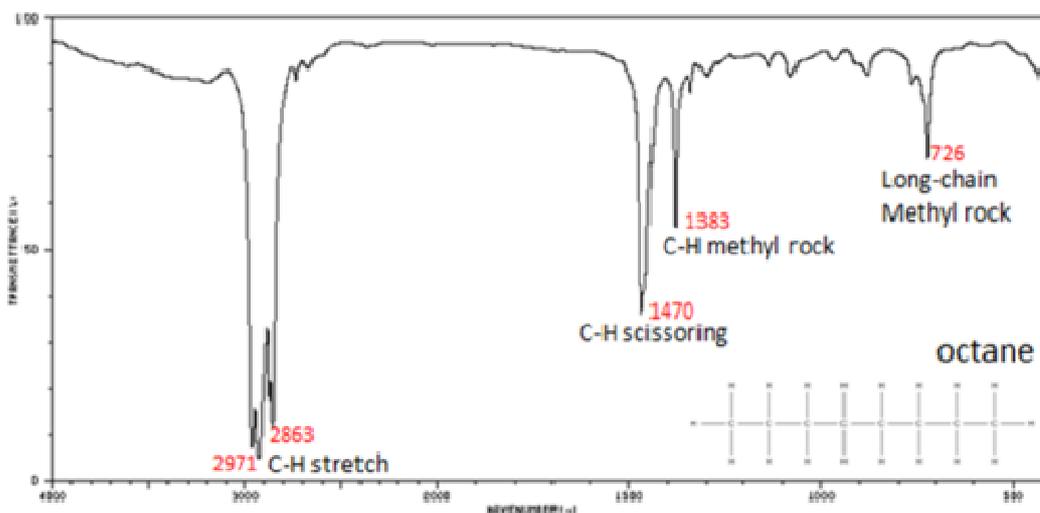


Figure II.3 Spectre IR de l'octane.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

2) Alcanes cycliques

La bande de vibration d'élongation de la liaison C-H, ν (C-H) apparaît dans la zone : 3100-2990 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 ν (C-H) apparaît à la même fréquence pour un cycle et un aliphatique.

Dans le cas de δ (C-H), la cyclisation diminue la fréquence de vibration :

Exemple :

	Cyclohexane	hexane
δ (C-H)	1452 cm^{-1}	1468 cm^{-1}

3) Les alcènes

Trois bandes de vibration sont possibles ν (C=C), ν (C-H) et δ (C-H). Les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l'alcène, et de la conformation (cis et trans).

ν (C=C) : 1680-1610 cm^{-1}

ν (C-H) : 3095-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 1000-650 cm^{-1}

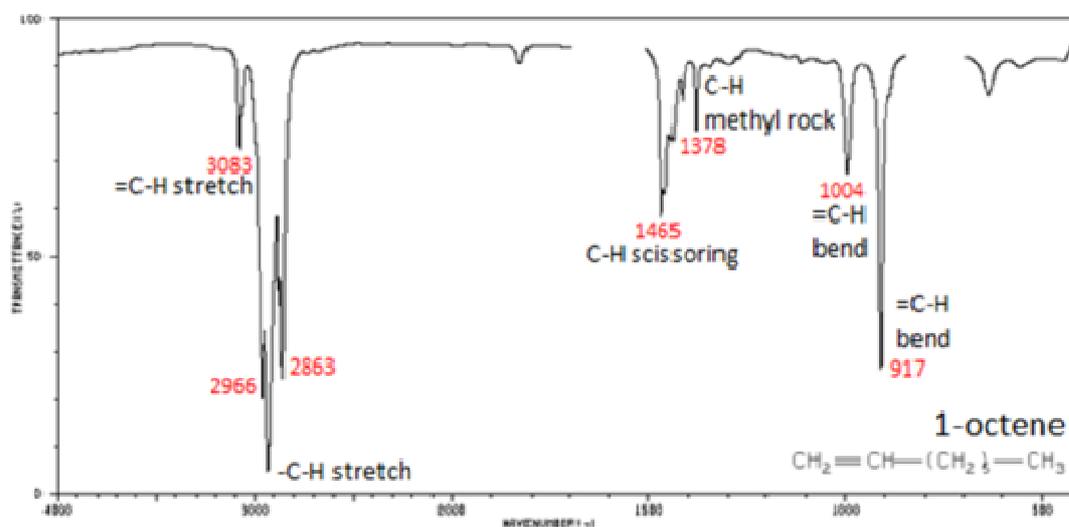


Figure II.4 Spectre IR du 1-octène.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

4) Les alcynes

Les bandes caractéristiques des alcynes sont :

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

ν (C-H) : 3330-3267 cm^{-1}

δ (C-H) : 700-610 cm^{-1}

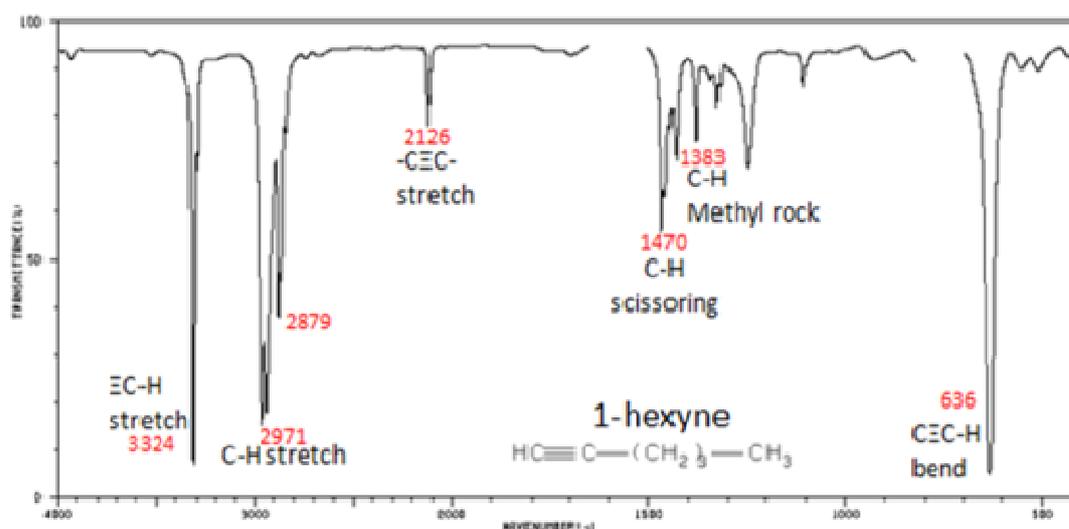


Figure II.5 Spectre IR du 1-hexyne.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

5) Les aromatiques

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

ν (C=C) : 1600-1500 cm^{-1}

ν (C-H) : 3100-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 900-690 cm^{-1}

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

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

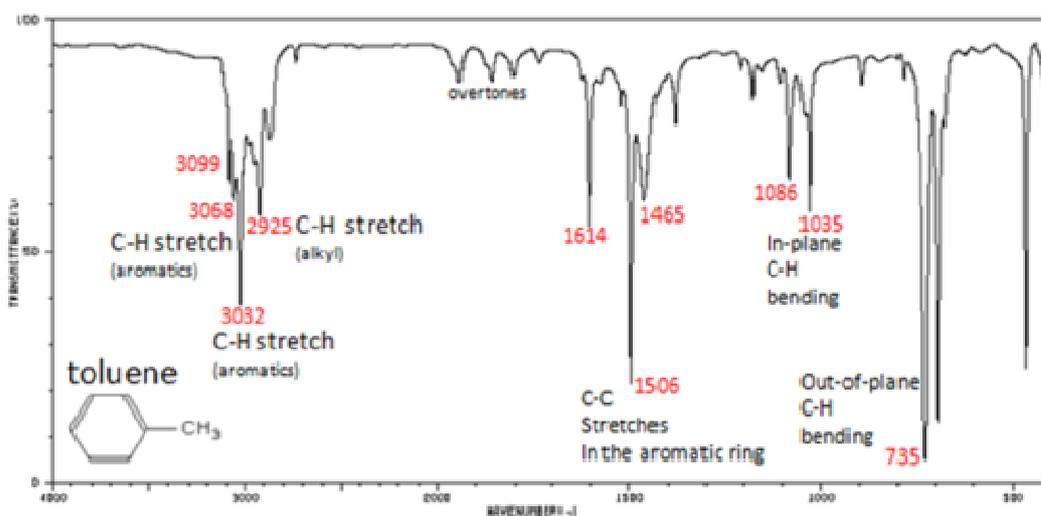


Figure II.6 Spectre IR du toluène.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

On peut récapituler pour la liaison C-H par le tableau suivant :

Liaison	Type de composé	Mode de vibration	$\bar{\nu}$	Intensité
C-H	Alcanes	ν	2970-2850 cm^{-1}	Forte
		δ	1470-1340 cm^{-1}	Forte
C-H	Alcènes	ν	3095-3010 cm^{-1}	Moyenne
		δ	995-675 cm^{-1}	Forte
C-H	Alcynes	ν	3330-3267 cm^{-1}	Forte
		δ	700-610 cm^{-1}	Forte
C-H	aromatiques	ν	3100-3010 cm^{-1}	Moyenne
		δ	900-690 cm^{-1}	Forte

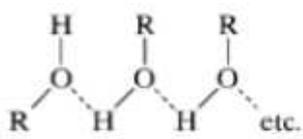
6) Les alcools et phénols

Les bandes caractéristiques proviennent des élongations ν (O-H) et ν (C-O) et de la déformation δ (O-H).

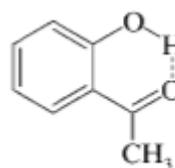
Vibration d'élongation ν (O-H) : ces bandes de vibration sont très larges et caractéristiques de la fonction alcool.

Les OH libres absorbent intensément entre 3700-3584 cm^{-1} .

Les OH sont souvent impliqués dans les liaisons à pont hydrogène, ce qui affecte la fréquence de vibration de ν (O-H).



Liaison H intermoléculaire



Liaison H intramoléculaire

Vibration d'élongation ν (C-O) : 1260-1000 cm^{-1} .

Vibration de déformation δ (O-H) : dans le plan: 1420-1330 cm^{-1} et hors du plan: 769-650 cm^{-1}

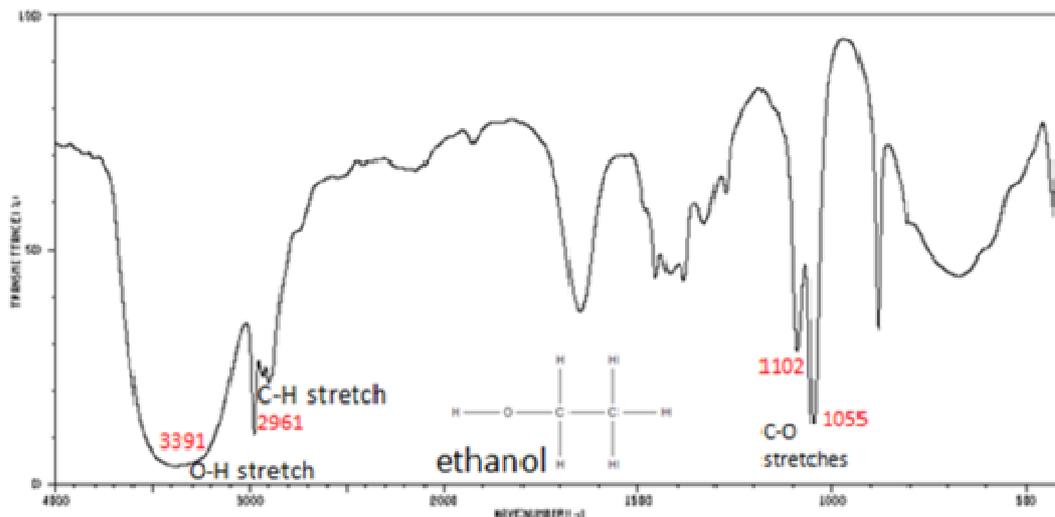


Figure II.7 Spectre IR de l'éthanol.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

7) Aldéhydes et cétones

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 cm^{-1} .

Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et de déformation de C-CO-C dans le domaine 1300-1100 cm^{-1}

Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration d'élongation ν (C-H) : 2830-2695 cm^{-1}

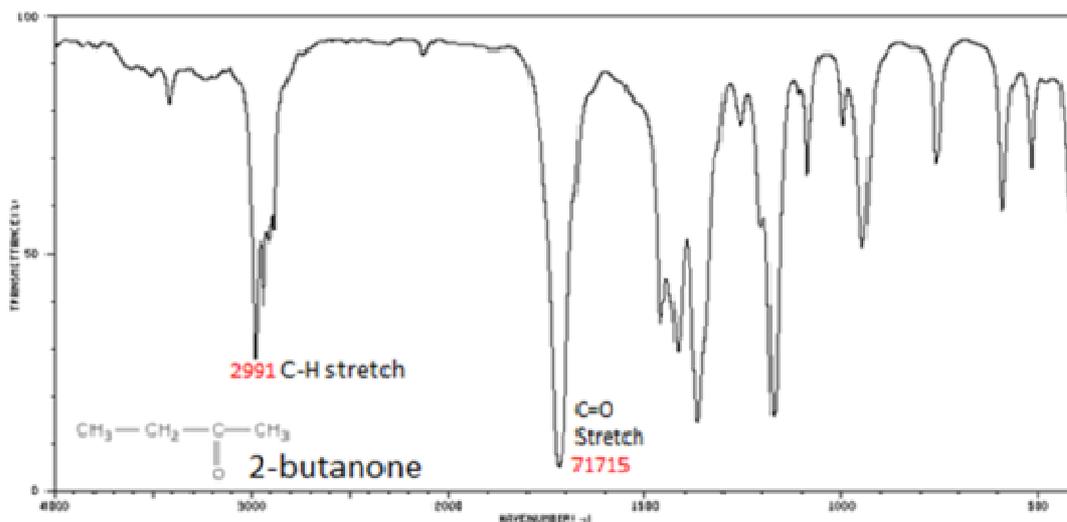


Figure II.8 Spectre IR de la butanone.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

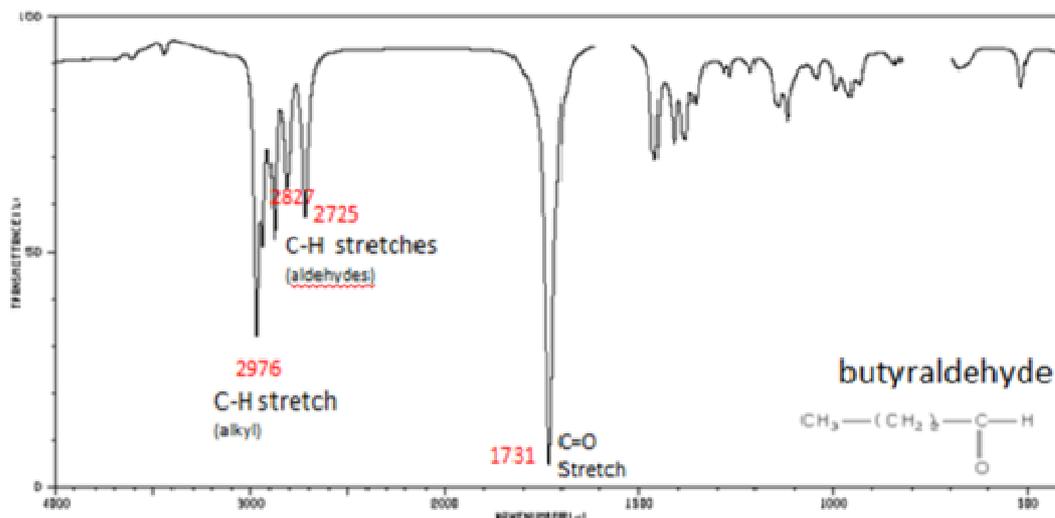
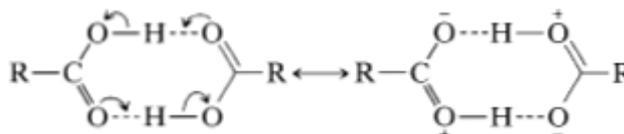


Figure II.9 Spectre IR du butylaldehyde.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

8) Acides carboxyliques COOH

En solution ou à l'état solide, les acides carboxyliques existent sous forme de dimère à cause des fortes liaisons hydrogène.



La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H libre apparaît uniquement pour les solutions très diluées vers 3520 cm^{-1} .

Dans le cas des dimères, cette bande apparaît dans le domaine $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ à cause des fortes liaisons hydrogène.

La bande de vibration ν (C=O) apparaît dans le domaine $1760\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, elle est plus intense que celles des aldéhydes et cétones, sa position dépend de la présence de liaison H.

Deux autres bandes sont caractéristiques des acides carboxyliques, celle de la vibration d'élongation ν (C-O) qui apparaît dans le domaine $1320\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$, et celle de la déformation δ (O-H) dans la zone $1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$

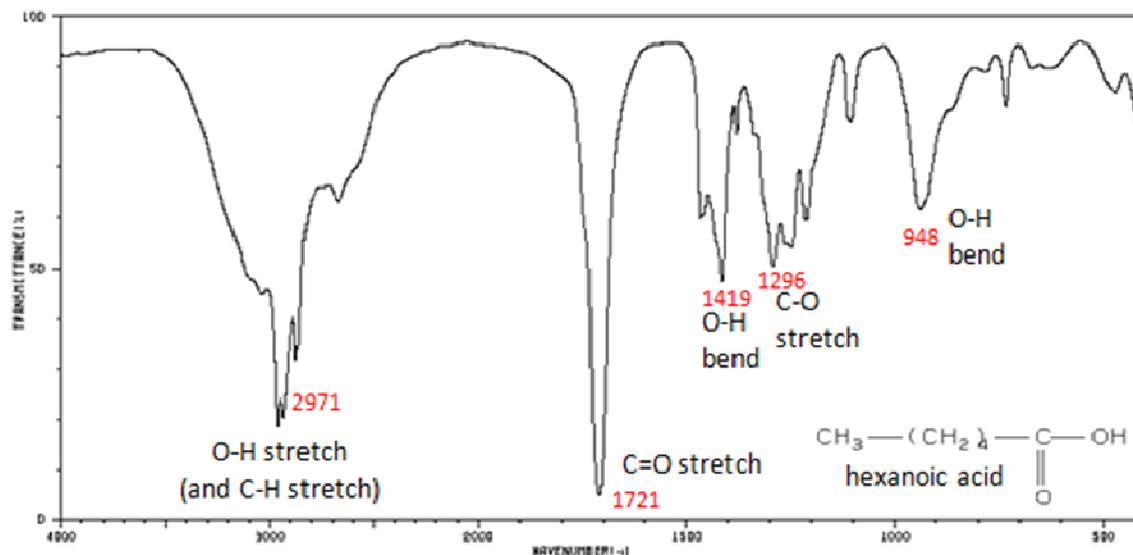


Figure II.10 Spectre IR de l'acide hexanoïque.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

9) Amines

Les amines primaires -NH_2 présentent deux bandes de vibration ν (N-H), l'une dans le domaine $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ et l'autre dans le domaine $3330\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$.

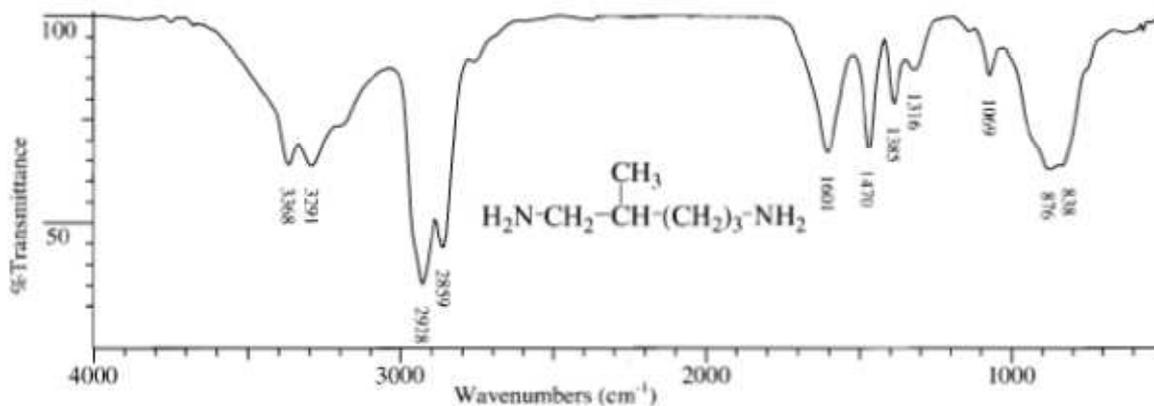


Figure II.11 Spectre IR du 2-méthylpentane 1,5-diamine.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

Les amines secondaires présentent une seule bande de vibration ν (N-H) dans le domaine $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$.

Ces bandes sont plus fines que celles de ν (O-H).

Les amines sont caractérisées aussi par la présence des bandes suivantes :

La bande de déformation δ (N-H) d'intensité moyenne à forte dans le domaine $1650-1580\text{ cm}^{-1}$ pour les amines primaires, et aux alentours de 1515 cm^{-1} dans le cas des amines secondaires.

La bande d'élongation ν (C-N) d'intensité faible à moyenne dans le domaine $1250-1020\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aliphatiques, et dans le domaine $1342-1266\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aromatiques.

10) Les nitriles

Les nitriles présentent une bande caractéristique de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ dans le domaine $2280-2210\text{ cm}^{-1}$.

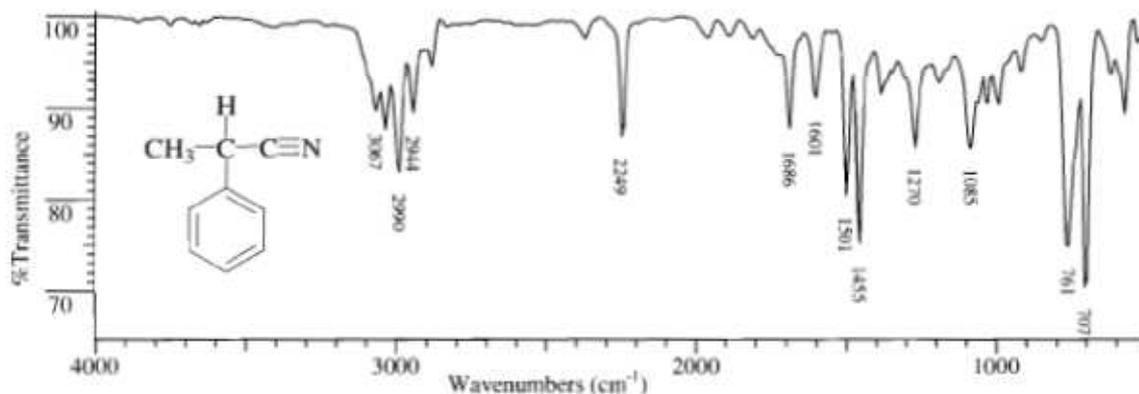


Figure II.12 Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

IV. Appareillage

L'échantillon est incorporé sur un support qui n'absorbe pas dans l'infra rouge, le support utilisé est le KBr.

Un mélange homogène de KBr contenant environ 1% de l'échantillon à analyser est broyé, ensuite placé dans un moule et soumis à une très forte pression. Il est ensuite extrait du moule sous forme d'une pastille très fine.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui 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 recombinaient, 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.

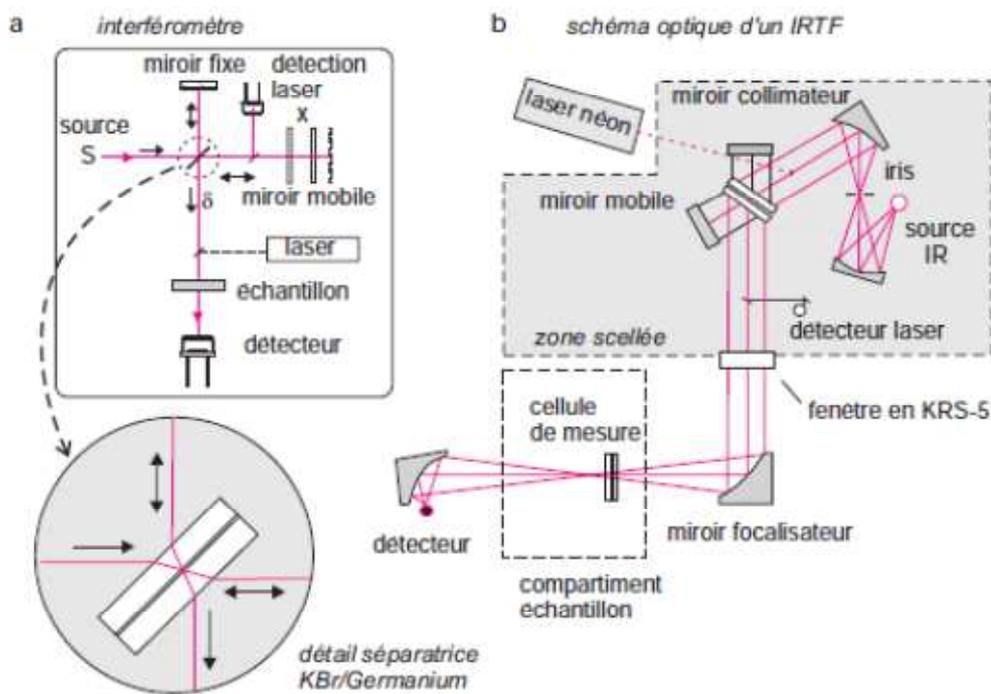


Figure II.13 : Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier.

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Série d'exercices N°02**Exercice 01 :**

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890 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 :

Soit la série de bandes IR (en cm^{-1}) suivante :

- a) 3372 (l,F), 3045 (f), 1595 (m), 1224 (F)
- b) 2962 (F), rien entre 2800-1600 cm^{-1} , 1450 (m), 721 (f).
- c) 3371 (f), 2924 (F), 1617 (f), 1467 (m), 1378 (f).
- d) 3070 (f), 1765 (F), 1594 (m), 1370 (m), 692 (f).

F : forte, f : faible, m : moyenne, l : large

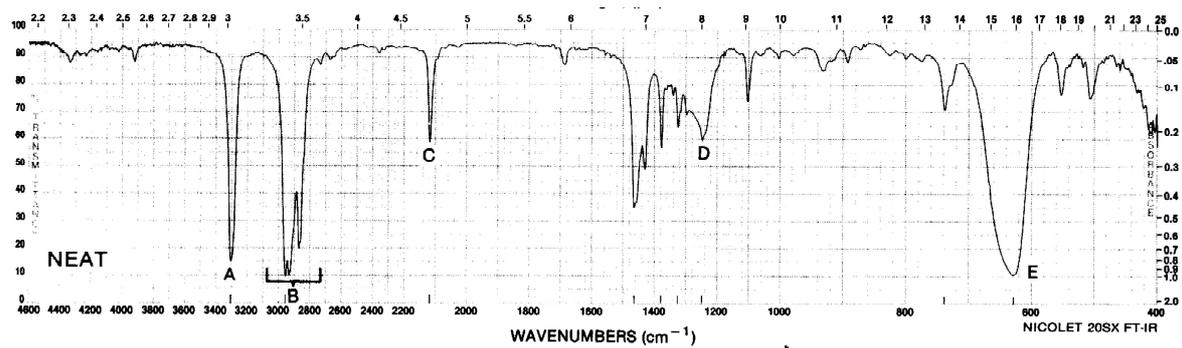
Chaque série correspond à un des composés suivants : acétate de phényle, octylamine, phénol, dodécane.

Attribuer à chaque composé son spectre IR en indexant toutes les bandes.

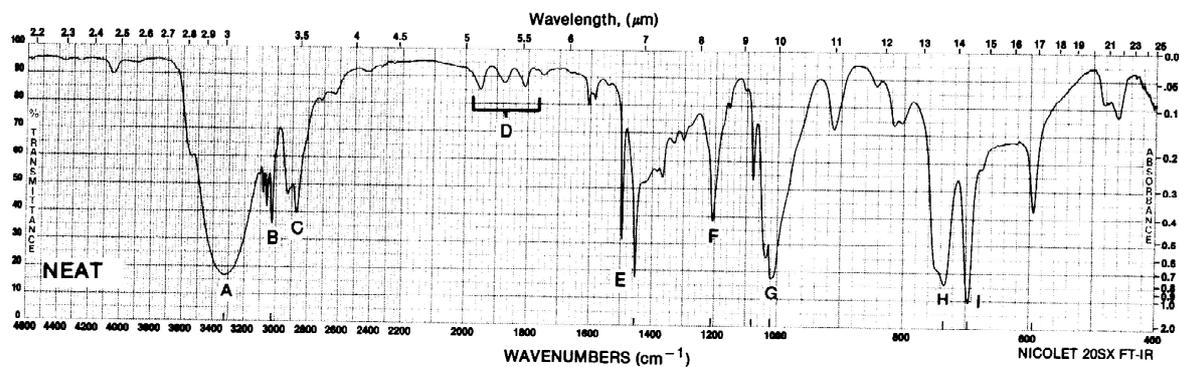
Exercice 03 :

Soient les spectres infra-rouge 1-3 représentés ci-dessous. Ils correspondent chacun à un composé figurant dans la liste suivante : aminobenzène, pentan-2-one, phénylméthanol, méthylbenzène, hex-1-yne, phénol.

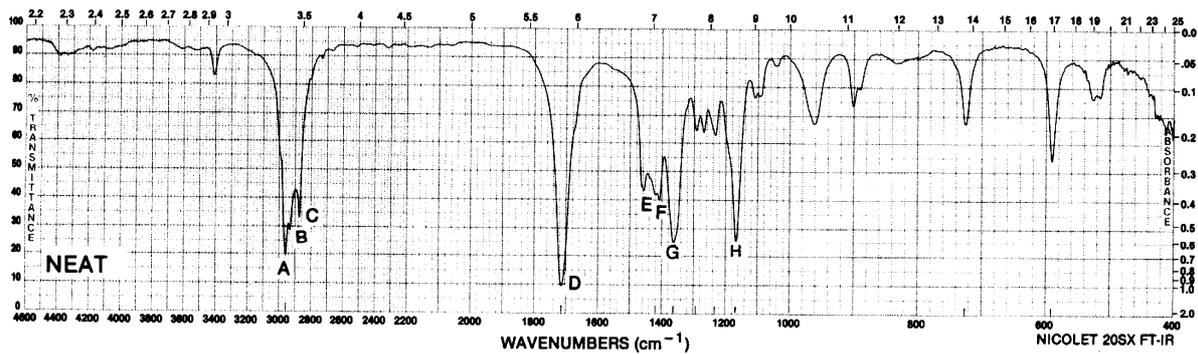
Attribuer à chaque spectre le composé correspondant, en indexant les bandes les plus importantes.



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

Exercice 04 :

On donne quelques bandes IR importantes (en cm^{-1}) caractéristiques pour quatre isomères d'un composé dont la formule brute est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Isomère A : 3000, 1718, 1370 et 1176.

Isomère B : 3300 (b), 2940, 1666 (w), 1075, 1000 et 962 (s).

Isomère C : 2970, 2718 et 1724.

Isomère D : 2950, 1612 (s), 1100, 1030 et 962.

s = strong (fort), w = weak (faible), b = broad (large).

1)- Indiquer l'attribution des bandes de vibration sous forme de tableau, en indiquant la fonction chimique correspondante.

2)- Donner les formules développées de ces isomères ?

Corrigé des exercices**Exercice 01 :**

1) On applique la loi de Hooke :

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

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

Exercice 02 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre a : phénol ($\bar{\nu}(\text{OH}) = 3372 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C-O}) = 1224 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre b : dodécane.

Spectre c : octylamine ($\bar{\nu}(\text{N-H}) = 3371 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C-N}) = 1378 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre d : acétate de phényl ($\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1765 \text{ cm}^{-1}$).

Exercice 03 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre 1: hex 1-yne ($\bar{\nu}(\text{≡C-H}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C≡C}) = 2119 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre 2 : phénylméthanol ($\bar{\nu}(\text{OH}) = 3330 \text{ cm}^{-1}$)

Spectre 3 : pentan 2-one ($\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1717 \text{ cm}^{-1}$)

Exercice 4:

Chapitre III

Résonance magnétique nucléaire

Résonance Magnétique Nucléaire

I. Spectrométrie RMN du proton ^1H

1) Introduction

La résonance magnétique nucléaire RMN est une technique qui permet d'identifier la structure de composé, elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules.

La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

Un nucléide quelconque ^A_ZX a un nombre de spin I non nul si les nombres Z (nombre de protons) et A (nombre de masse) ne sont pas tous les deux pairs.

Exemple :

^1_1H ($A = 1, Z = 1$) abondance isotopique 99,98%

$^{19}_9\text{F}$ ($A = 19, Z = 9$) abondance isotopique 100%

Ces deux noyaux (^1H et ^{19}F) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée, ils sont facilement détectable en RMN.

Par contre $^{13}_6\text{C}$ ($A = 13, Z = 6$) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone.

Le $^{12}_6\text{C}$ a un spin nucléaire $I=0$ ne donne aucun signal en RMN.

2) Principe

Les noyaux possédant un spin se comportent comme des aimants : lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique H_0 , ils peuvent s'orienter parallèlement // à H_0 ou anti // à H_0 .

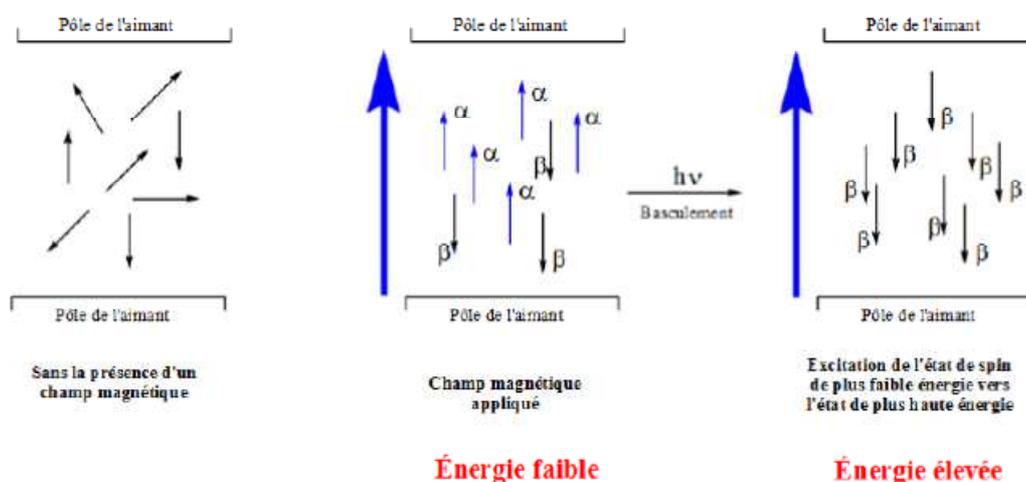


Figure III.1. Orientations des noyaux dans un champ magnétique appliqué et excitation des noyaux d'un état de spin d'énergie faible à celui d'une énergie élevée.

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

Le niveau α de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le niveau β d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.

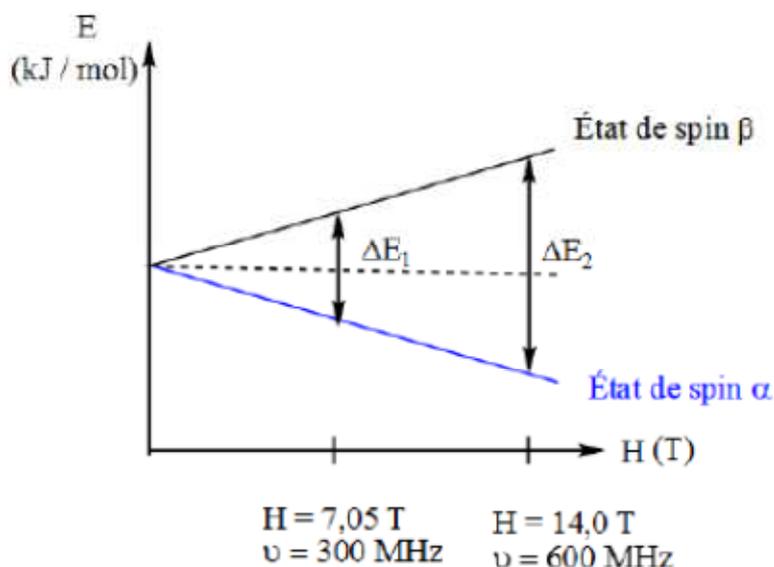


Figure III.2. Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Le niveau α est plus peuplé que le niveau β . Pour observer un signal, il faut peupler le niveau β . Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance.

Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

3) Déplacement chimique

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, on mesure le déplacement chimique.

Pour cela, on utilise une référence par rapport à laquelle les pics sont mesurés. La référence utilisée en RMN est le TMS : tétraméthyle silane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le TMS a 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.

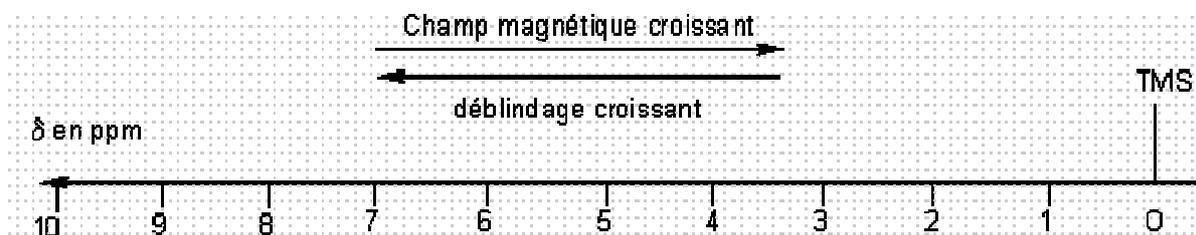
$$\text{Le déplacement chimique } \delta = \frac{(\nu - \nu_{TMS}) \text{ en Hz}}{\nu_{\text{appareil en MHz}}}$$

Son unité est le ppm (partie par million).

4) Blindage et déblindage

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

- S'opposer au champ extérieur : le noyau est blindé, le champ extérieur doit être plus fort pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers la droite du spectre.
- S'ajouter au champ extérieur : le noyau est déblindé, il résonne vers les champs faibles (gauche du spectre).



5) Facteurs influençant δ

- Effets électroniques :

Un effet électronique attracteur déblindé les protons, le signal se déplace vers les grands δ .

Un effet électronique donneur blinde les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple : $R-CH_2-R$ δ (1,2 - 1,4 ppm) R : groupement alkyl donneur.
 $R-CH_2-X$ δ (3,1 - 3,7 ppm) X : halogène attracteur.

- Liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

Exercice d'application :

- 1) On considère la molécule ci-dessous, attribuer à chaque groupement H, le déplacement chimique correspondant : 1,81, 1,6, 3,47 ppm.



- 2) Comparer et expliquer :

	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
δ (ppm)	0,23	3,05	2,68	2,16

6) Hydrogènes équivalents

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

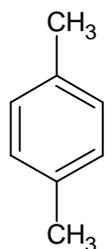
CH₃-CH₃ 1 seul signal

CH₃-O-CH₂-CH₂-O-CH₃ 2 signaux



1 seul signal

CH₃-CH₂-CH₂-Cl 3 signaux



2 signaux

Exemple :

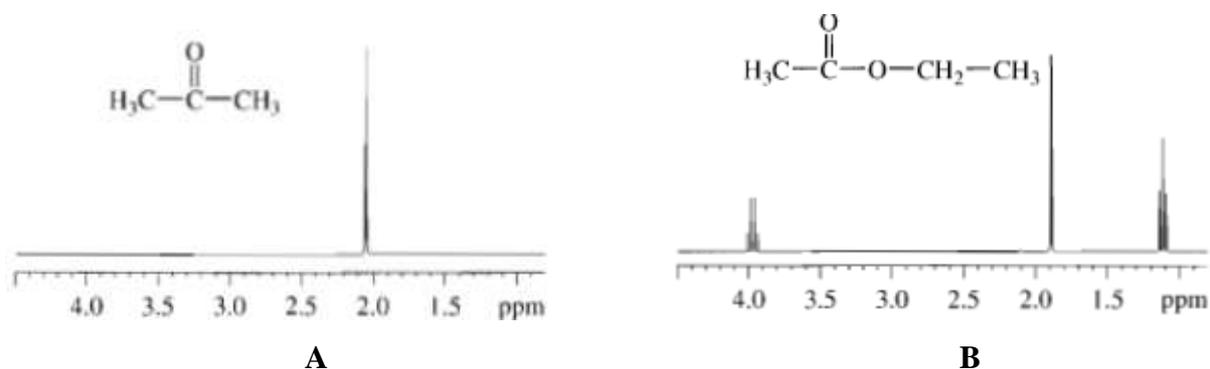


Figure III.3 spectre RMN ¹H: (a) acetone, (b) acetate d'éthyle.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

7) Intégration

L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause. En mesurant la surface sous un pic et en la comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic.

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.

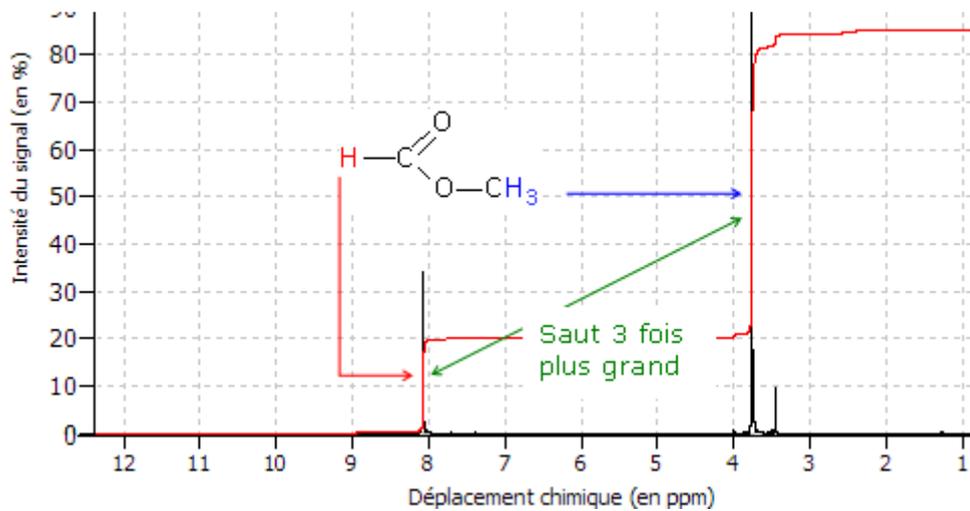


Figure III.4 Spectre RMN du formiate de méthyle.

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

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

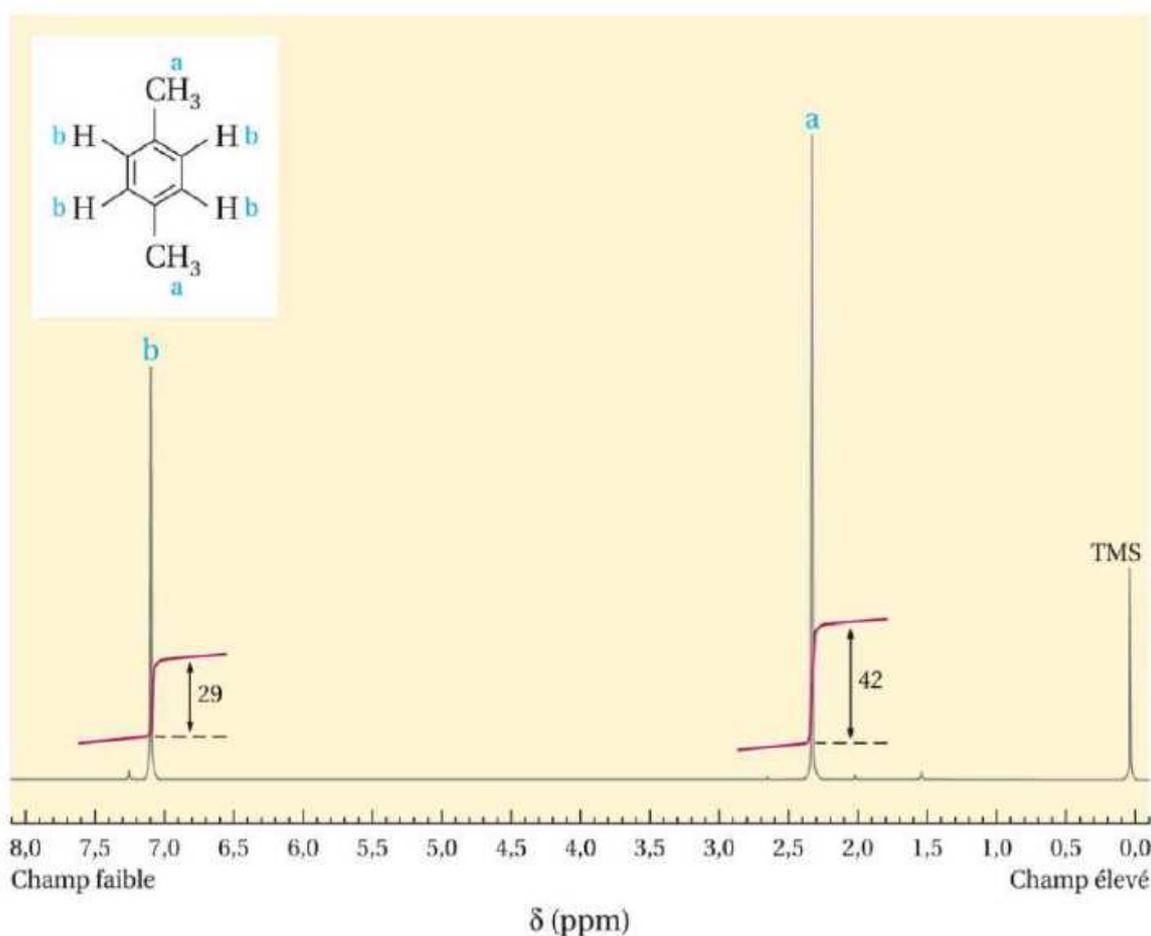
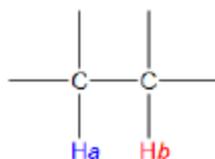


Figure III.5 Spectre RMN du p-xylène.

8) Couplage spin-spin

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

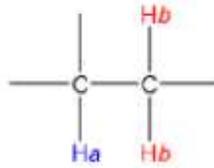
- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a un voisin non équivalent $^1\text{H}_b$:



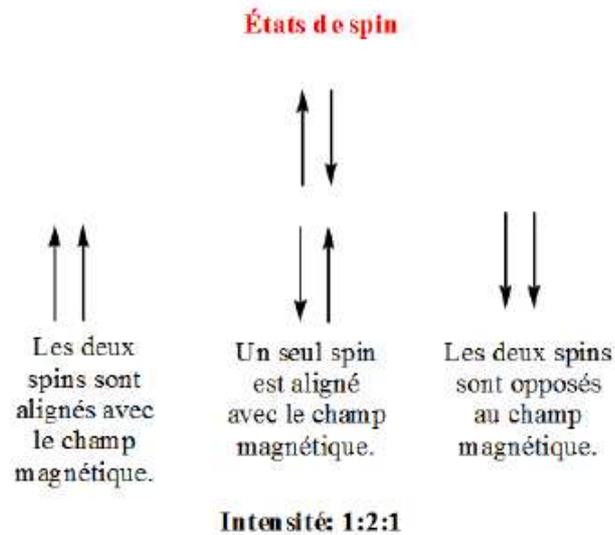
Le proton $^1\text{H}_a$ est affecté par le champ magnétique local induit par $^1\text{H}_b$ du à ses deux orientations.

Le proton $^1\text{H}_a$ subit le champ magnétique $H_0 \pm h_{\text{local}}$: son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a deux voisins équivalents $^1\text{H}_b$:



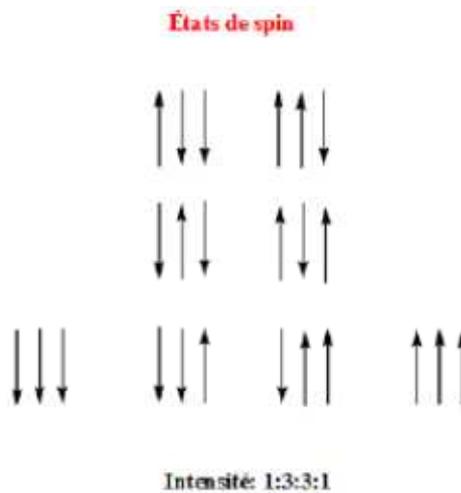
Les deux noyaux H_b peuvent présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de $^1\text{H}_a$ sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a trois voisins équivalents $^1\text{H}_b$:

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 n ^1H voisins, son signal sera scindé en $n+1$ pics.

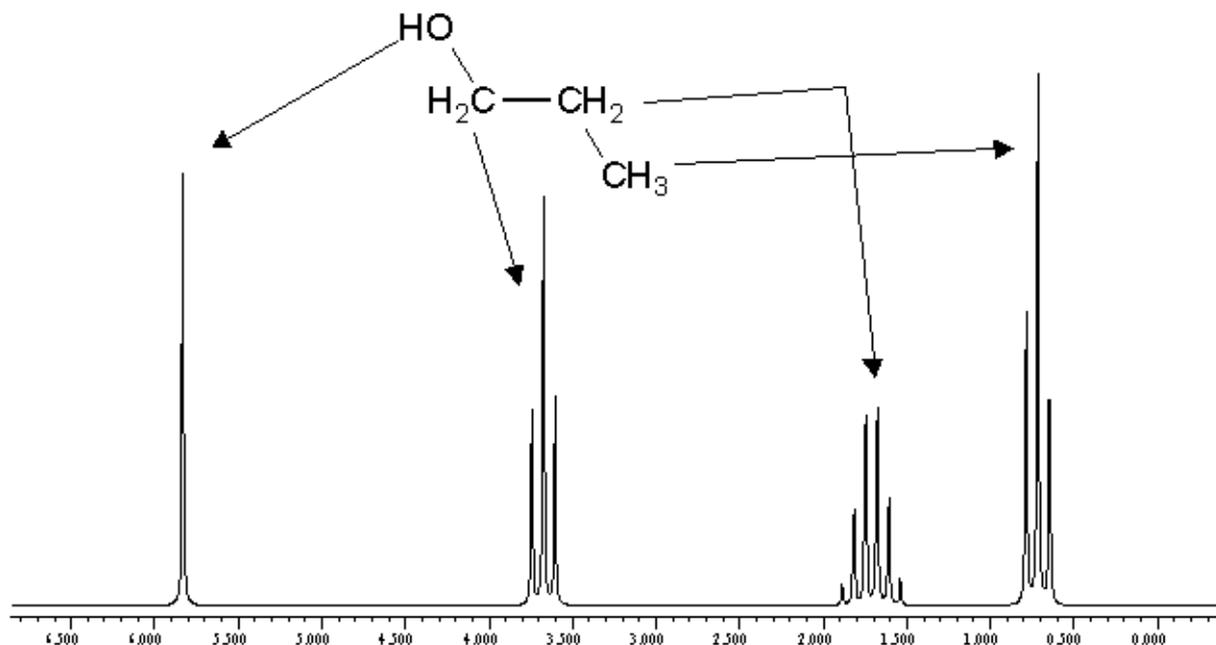


Figure III.6 : Spectre RMN ^1H du propanol.

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.

II. Spectrométrie RMN du carbone ^{13}C

1) Théorie

Le noyau ^{12}C est magnétiquement inactif ($I = 0$), mais le noyau ^{13}C avec $I=1/2$ est actif. Toutefois, comme l'abondance naturelle de ^{13}C n'est que de 1,1% sa sensibilité en RMN est très faible. L'enregistrement des spectres nécessite des quantités de matière importantes et des temps d'acquisition assez longs.

L'avantage de la faible abondance de ^{13}C est l'absence de couplage C-C. En effet, la probabilité pour que deux isotopes ^{13}C se situent l'un près de l'autre est très faible.

Par contre, l'abondance de ^1H (99,98%) fait qu'il y a couplage des ^1H avec les ^{13}C , les spectres ^{13}C présentent ainsi des multiplets qui se chevauchent très difficile à interpréter (voir

exemple du cholestérol). Pour contourner ce problème, des techniques de découplage sont mises au point.

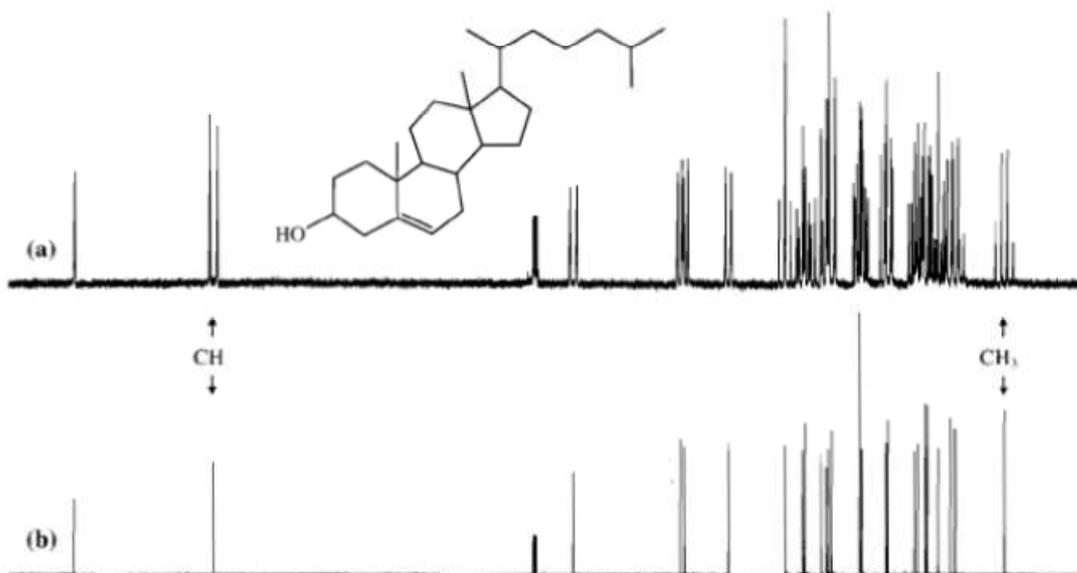


Figure III.7 : (a) Spectre ^{13}C couplé proton du cholestérol, (b) Spectre ^{13}C découplé proton du cholestérol dans CDCl_3 à 150,9 MHz.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

L'irradiation des protons sur une large gamme de fréquence élimine ces couplages, ce qui permet d'obtenir un spectre ^{13}C composé uniquement de singulets (voir spectre du cholestérol découplé).

L'échelle des déplacements chimique est bien plus importante que celle du proton ^1H , elle s'étend sur environ 200 ppm.

Les intensités des pics sur un spectre ^{13}C ne sont pas corrélés au nombre d'atomes de carbone.

2) Interprétation d'un spectre ^{13}C simple :

On considère le spectre du diéthylphthalate $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (figure III.8).

La molécule est symétrique, le spectre ^{13}C découplé consiste en 6 pics. En se basant sur les tables des déplacements chimiques, on peut facilement attribuer les pics comme indiqué sur le spectre.

Le spectre (b) couplé confirme cette attribution, il indique les couplages en ^1J .

Le pic du CH_3 est quadruplet ($n+1 = 4$, $n = 3\text{H}$)

Le pic du CH_2 est triplet ($n+1 = 3$, $n = 2\text{H}$)

Le C=O est singulet (pas de H)

Les C² et C³ sont doublets (1H).

Examinons les agrandissements :

Figure C : chaque pic du quadruplet est triplet, ceci provient du couplage en ²J du ¹³C avec les H du CH₂ voisin.

Figure d : chaque pic du triplet est quadruplet, couplage en ²J du ¹³C avec les H du CH₃ voisin.

Figure e : chaque pic du doublet est divisé par les couplages en ²J et ³J des protons voisins.

Figure f : l'agrandissement du doublet du carbone 3 montre que chaque pic du doublet est doublet par les couplages en ²J et ³J. L'agrandissement du singulet du carbone 1 montre que le singulet n'est pas divisé par un couplage important puisqu'il ne porte pas de H.

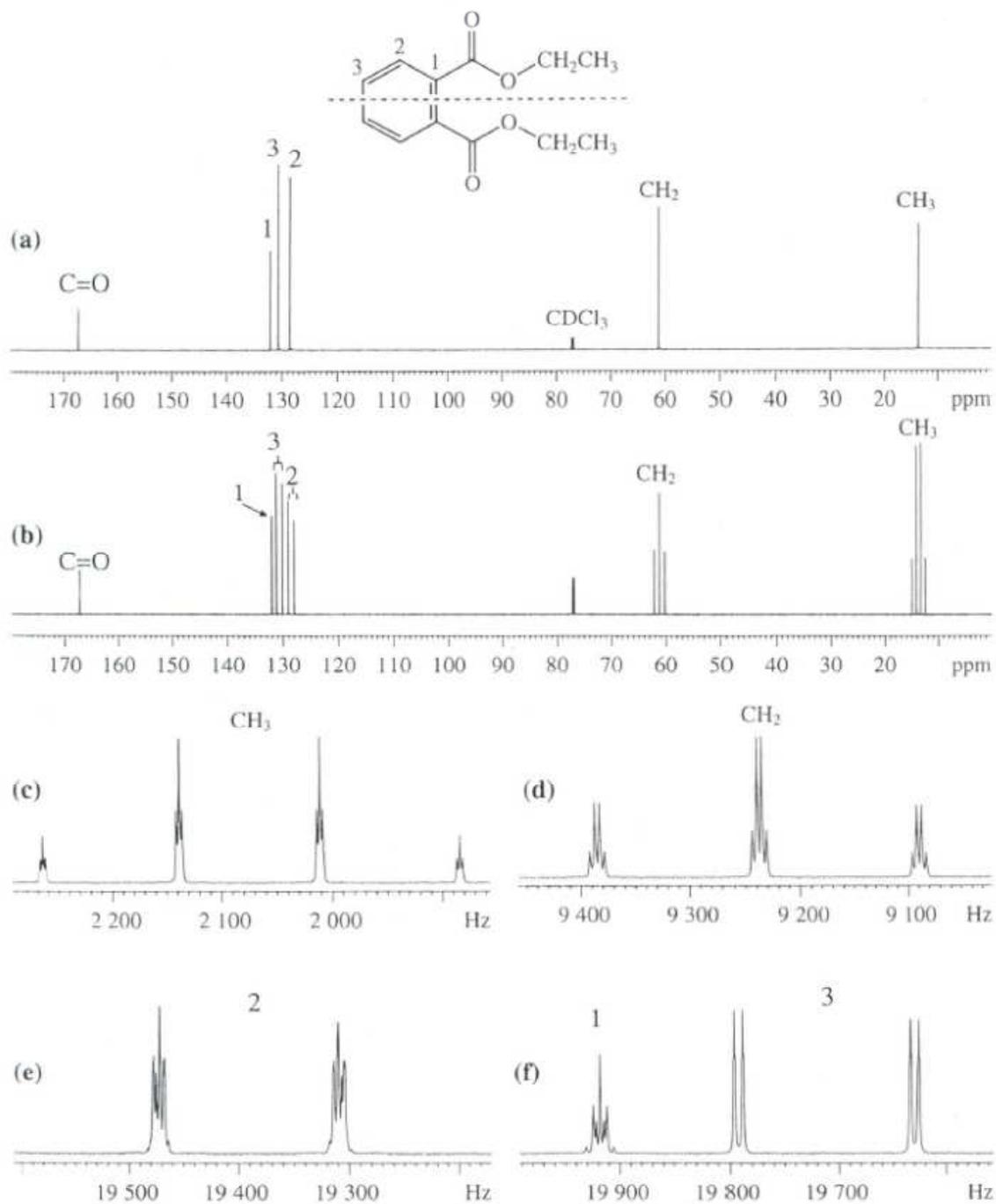


Figure III.8 : (a) Diéthylphthalate, spectre ^{13}C découplé à 150,9 MHz dans CDCl_3 , (b) spectre ^{13}C couplé, (c-f) agrandissements du spectre ^{13}C couplé.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

3) Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »

Le découplage des spectres RMN ^{13}C facilite la lecture du spectre en faisant apparaître uniquement des singulets. Cependant, le couplage ^1H - ^{13}C apporte souvent des informations précieuses à la détermination de la structure.

Plusieurs expériences qui permettent de faciliter l'interprétation des spectres ^{13}C se sont développées, la plus utilisée actuellement est la DEPT :

Elle permet de déterminer le nombre de H lié à un carbone. Elle s'effectue avec un angle d'impulsion θ variable :

$\theta = 135^\circ$ les CH_3 et CH pointent vers le haut et les CH_2 pointent vers le bas.

$\theta = 90^\circ$ seuls les CH sont détectés.

Les ^{13}C quaternaires ne sont pas détectés dans le sous spectre DEPT.

La comparaison du spectre RMN ^{13}C découplé principal avec les sous spectres DEPT (90 et 135°) permet d'indexer facilement tous les pics.

Exemple : Spectre de l'ipsénol.

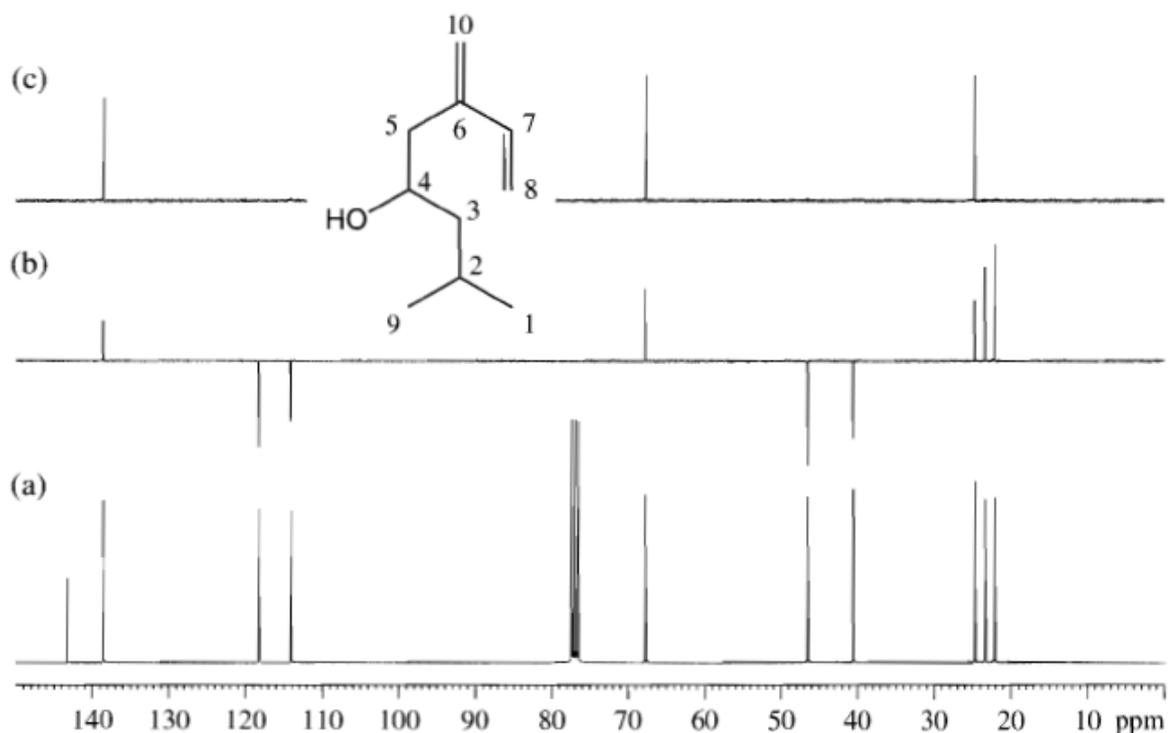


Figure III.9 : (a) Spectre ^{13}C découplé de l'ipsénol dans CDCl_3 à 75,5 MHz, (b) sous spectre DEPT 135° , (c) sous spectre DEPT 90° .

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

4) Choix du solvant

En RMN ^1H , on utilise les solvants deutérés et les appareils sont réglés de sorte à bloquer le signal du deutérium.

Un pic relatif au solvant est quand même observé, il est dû à l'impureté de ^1H présente dans le solvant deutéré. Par exemple dans le cas de CDCl_3 , un pic est observé à 7,26 ppm, il est dû à l'impureté CHCl_3 présente dans CDCl_3 .

En RMN ^{13}C , on utilise en général CDCl_3 qui donne un triplet à 77 ppm. Ce triplet est dû au couplage de ^{13}C avec ^2D :

Pour ^2D : $I = 1$ donc $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$ triplet.

La présence d'impureté de ^1H dans le solvant est sans importance dans ce cas vu que le spectre ^{13}C est découplé.

Dans le cas du diméthylsulfoxyde deutéré $\text{O}=\text{S}(\text{CD}_3)_2$:

En RMN ^{13}C : $2nI + 1 = 2 \times 3 \times 1 + 1 = 7$ septuplet qui apparaît à 39,7 ppm.

En RMN ^1H : l'impureté ^1H présente est couplée avec les 2 noyaux de ^2D :

$2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$ quintuplet qui apparaît à 2,49 ppm.

III. 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. 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, 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.

Mais un besoin de sensibilité et de résolution plus élevées ont conduit à la production d'appareils de fréquence allant de 200 à 500 et même 600 MHz. Pour tous les appareils de fréquence supérieure à 100 MHz, on utilise des cryoaimants.

◆ Le spectromètre est aussi équipé d'un émetteur-récepteur de radiofréquence : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif. Le tube contenant l'échantillon est placé

dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « spinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.

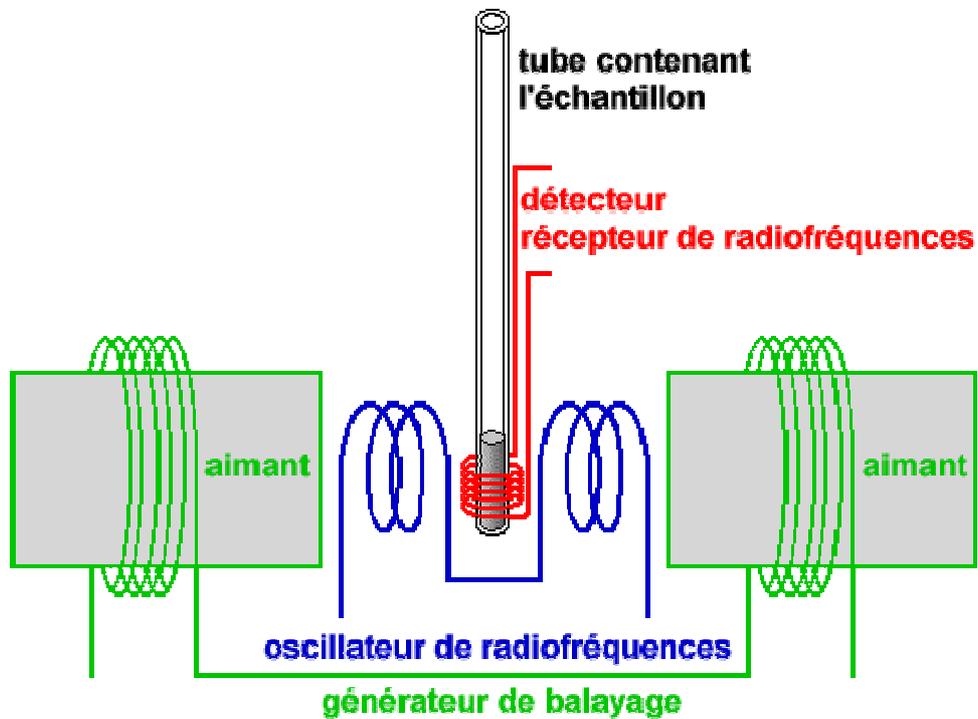


Figure III.10 : Schéma d'un spectromètre RMN.

Série d'exercice N°03**Exercice 01**

A quelles valeurs de $\Delta\nu$ correspondent les déplacements chimiques suivants (TMS = 0) :

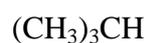
$$\delta = 3,34 \text{ ppm}$$

$$\delta = 2,06 \text{ ppm}$$

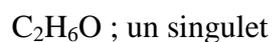
Selon que l'appareil fonctionne à 60 MHz ou 100 MHz.

Exercice 02

Prévoir la multiplicité (singulet, doublet, triplet....) de chaque type d'hydrogènes, en indiquant les hydrogènes équivalents dans les molécules suivantes :

**Exercice 03**

1) Proposez la structure des composés donnant les spectres RMN ^1H suivants :



2) Représenter les spectres RMN des molécules suivantes :

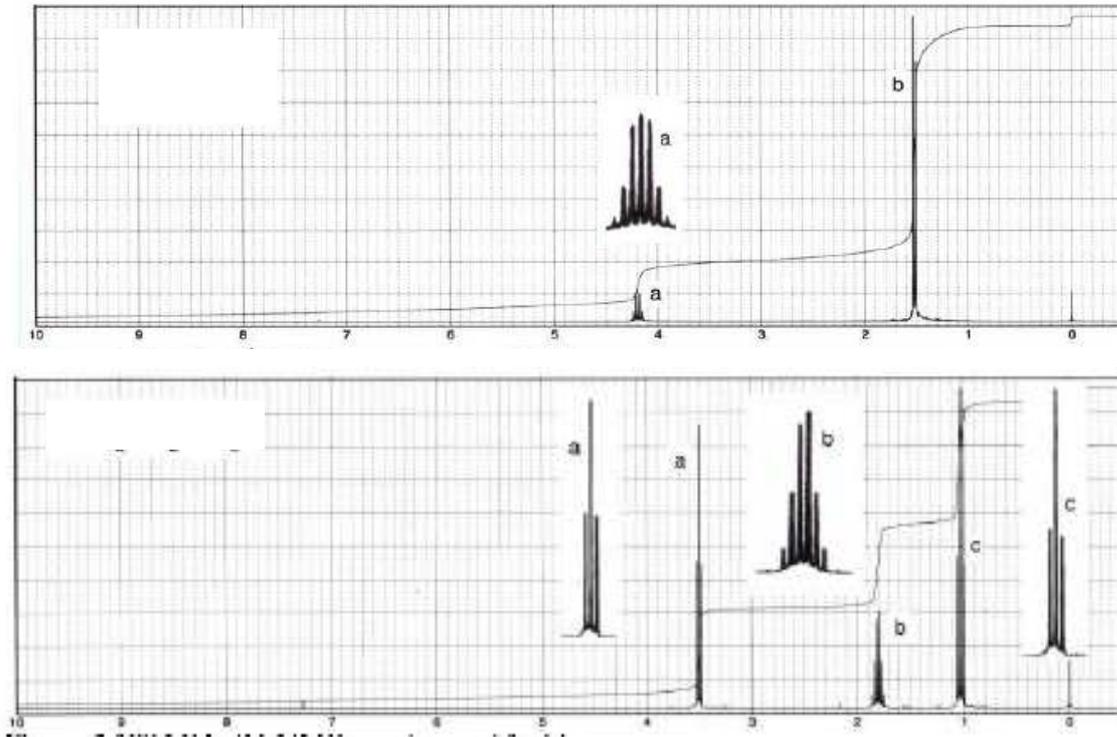


Exercice 04 :

Un dérivé halogéné a pour formule : C_3H_7Cl .

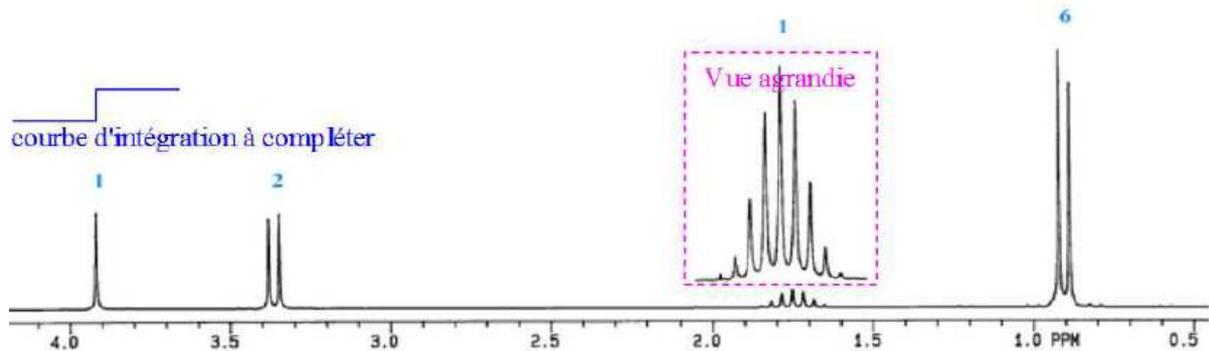
Ecrire les deux isomères possibles pour cette formule brute.

Attribuer à chacun de ces isomères son spectre RMN (voir ci-après).

**Exercice 05**

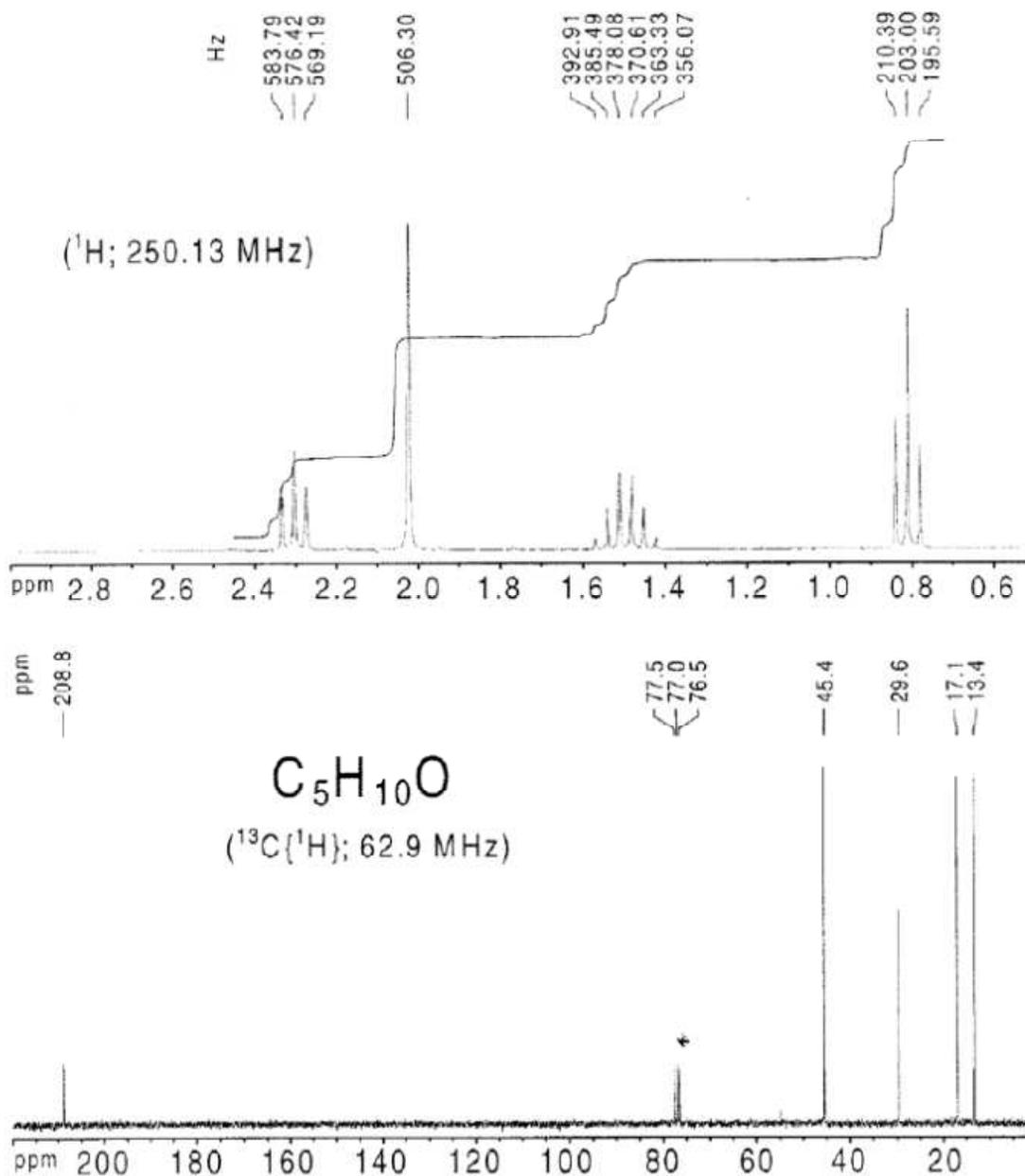
Soit un composé organique A de formule brute $C_4H_{10}O$ dont le spectre RMN est représenté ci-dessous.

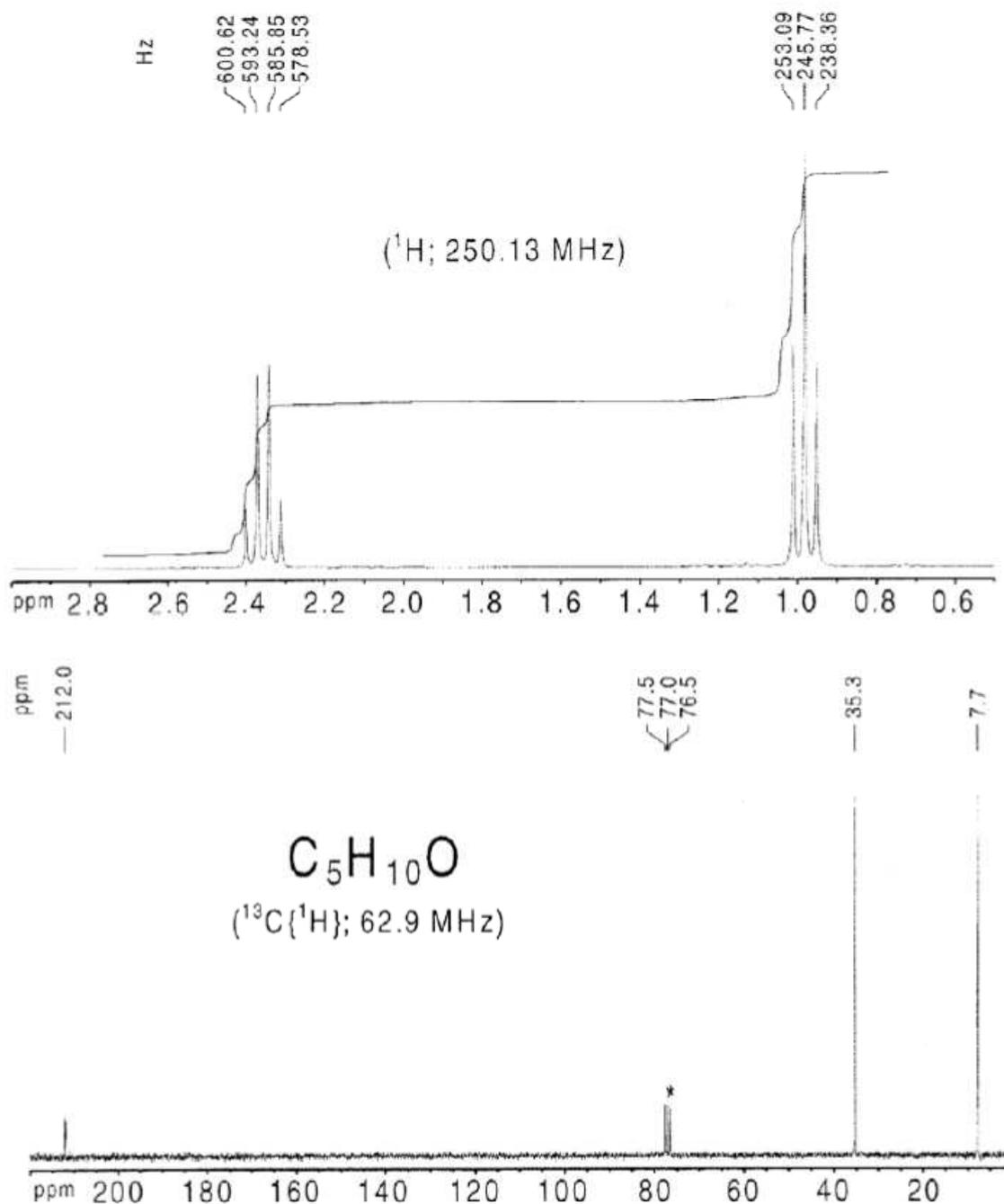
Interpréter le spectre RMN de ce composé et déterminer sa formule développée.



Exercice 06

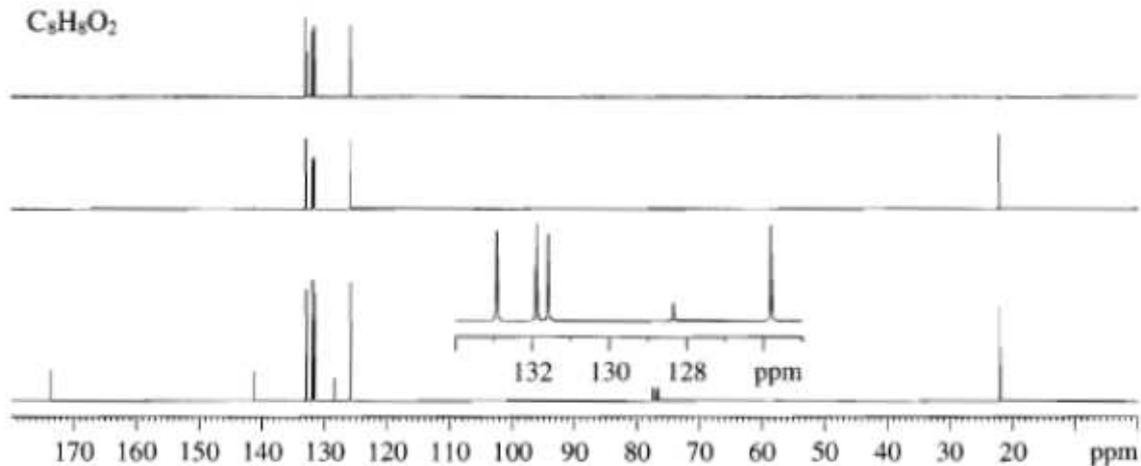
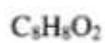
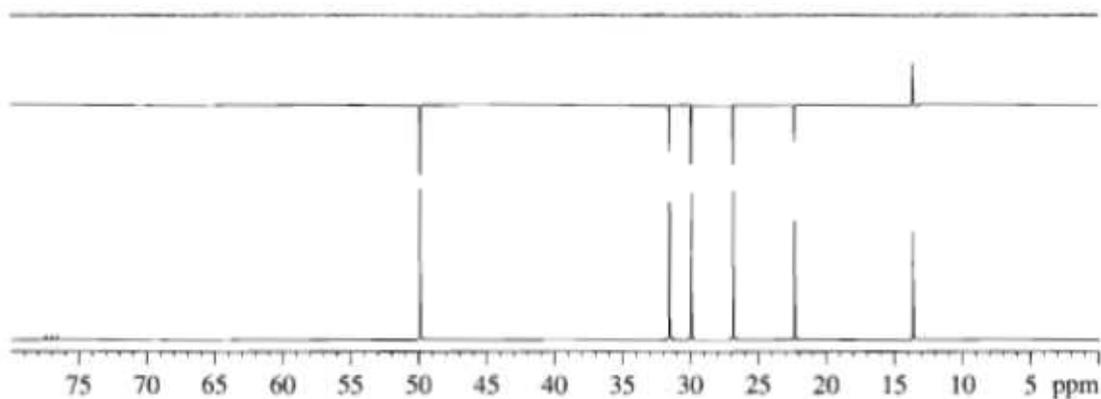
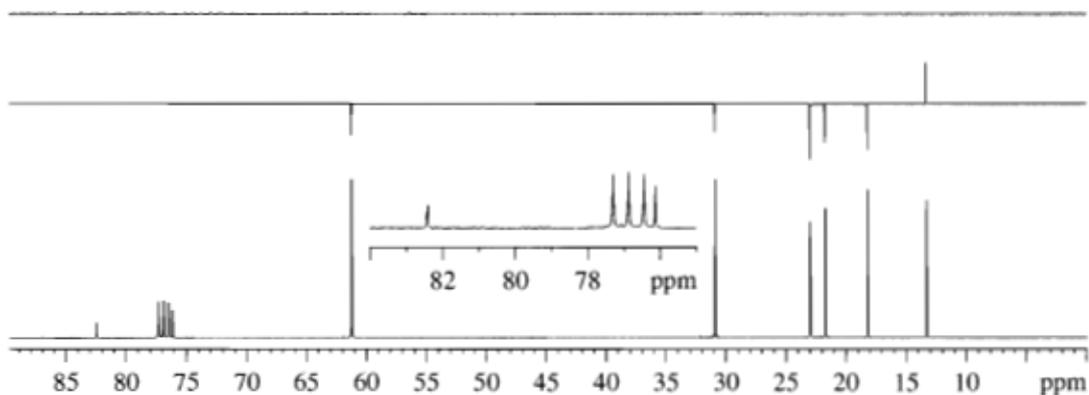
Déterminer les formules développées des deux isomères du $C_5H_{10}O$ dont les spectres RMN 1H et ^{13}C sont représentés ci-dessous :

Isomère 1

Isomère 2

Exercice 7 :

Interpréter les spectres $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ suivants en identifiant les composés organiques et en attribuant toutes les résonances ^{13}C .



Corrigé des exercices**Exercice 1 :**

1) $\nu = 60 \text{ MHz}$

$\delta \text{ (ppm)} \quad 3,34 \quad 2,06$

$\Delta\nu \text{ (Hz)} \quad 200,4 \quad 123,6$

2) $\nu = 100 \text{ MHz}$

$\delta \text{ (ppm)} \quad 3,34 \quad 2,06$

$\Delta\nu \text{ (Hz)} \quad 334 \quad 206$

Exercice 2 :

Ecrire les formules développées de chaque composé, ensuite il faut déterminer les hydrogènes équivalents, la multiplicité et l'intégration, en se basant sur les définitions vues en cours.

Exercice 3 :

1) Les formules :

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: correspond à l'éther méthylique.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: correspond à l'acétate de méthyle.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$: correspond au 2-chloropropane.

2) Les spectres :

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

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$: un triplet du au CH_3 , un singulet du au CH_3 voisin de CO et un quadruplet du au CH_2 .

Exercice 4 :

Les deux isomères sont : 1-chloropropane et 2-chloropropane.

Spectre 1 : 2-chloropropane

Spectre 2 : 1-chloropropane.

Exercice 5 :

Le composé est 2-méthylpropan-1ol.

Exercice 6 :

L'isomère 1 : pentan-2-one

L'isomère 2 : pentan-3-one.

Exercice 7 :

$C_8H_8O_2$: acide ortho toluïque.

$C_{12}H_{27}N$: *N*-hexylhexane1-amine.

Chapitre IV

Spectrométrie de masse

Spectrométrie de masse

I. Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet l'identification de composés organiques. Soit de composés connus par comparaison du spectre de masse obtenu avec une bibliothèque de spectres. Soit de composés complètement inconnus.

Son concept est simple, il consiste à bombarder le composé par un faisceau d'électrons, le composé est ionisé et les ions résultants sont séparés selon leur rapport masse/charge. 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 .

II. Techniques d'ionisation

1) **Technique d'ionisation en phase gazeuse** : ce sont les techniques les plus utilisées :

a) Ionisation par impact électronique IE

Les molécules de l'échantillon en phase vapeur sont bombardées par des électrons très énergétiques (70 eV), ils éjectent un électron d'une molécule de l'échantillon en produisant un radical cation (ion moléculaire) :



L'énergie d'ionisation des composés organiques étant en général < 15 eV, l'excédant d'énergie reçue par la molécule (50 – 15) eV est dissipé par rupture de liaisons covalentes ($E = 3$ à 10 eV) : c'est la fragmentation.

L'étude des différents fragments obtenus nous permet l'élucidation de la structure du composé étudié.

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. Un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la source et il est ionisé.

Les molécules de l'échantillon entrent en collision avec les molécules ionisées du gaz (CH_5^+ , C_4H_9^+), cela conduit à une ionisation secondaire par transfert de proton en produisant un ion $[\text{M}+1]^+$:



Ou par addition électrophile en produisant : $[\text{M}+15]^+$, $[\text{M}+24]^+$, $[\text{M}+43]^+$, $[\text{M}+18]^+$

L'excédent d'énergie est en général $< 5 \text{ eV}$, trop faible pour produire la fragmentation. Ceci implique une forte abondance d'ions moléculaires qui sont ainsi facilement détectés.

Par contre, on a moins d'informations structurales à cause de l'absence ou de la très faible fragmentation.

Exemple 01: Comparer le spectre IE et IC de la 3,4-diméthoxyacétophénone.

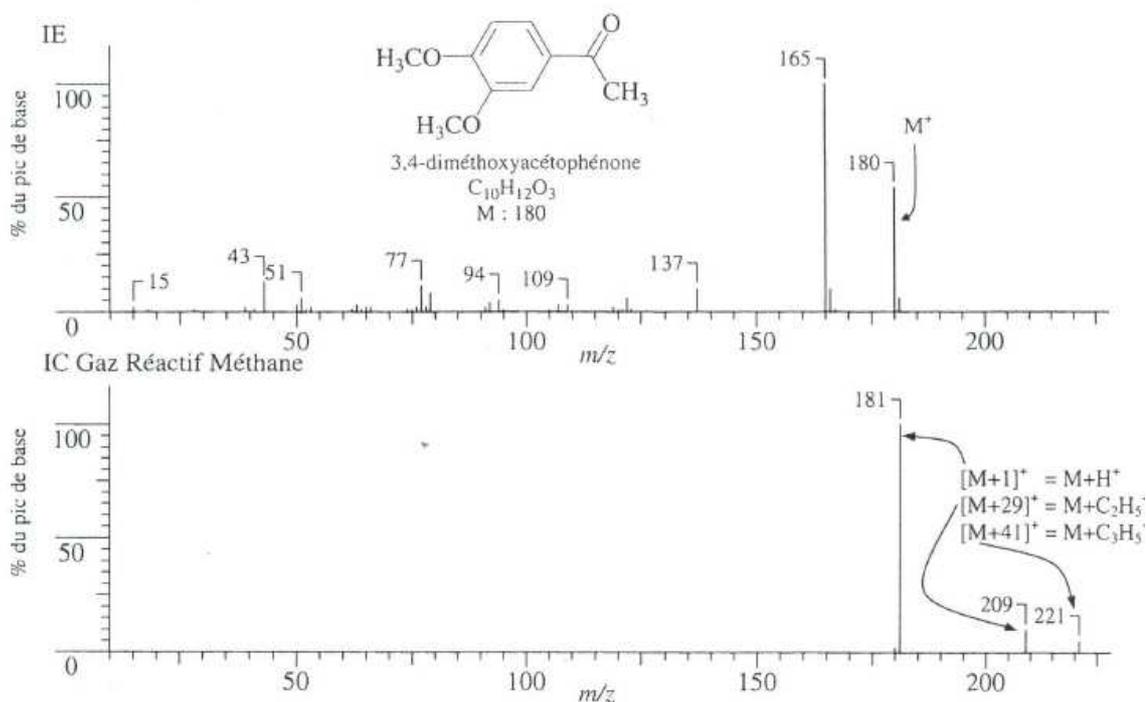


Figure IV.1 : Spectre IE et IC de la 3,4-diméthoxyacétophénone.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

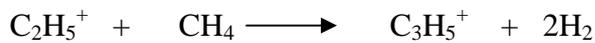
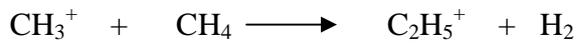
Sur le spectre IE, on retrouve le pic moléculaire à m/z 180 et plusieurs pics de fragments entre 15-167, le pic de base est à m/z 165.

Sur le spectre IC (gaz réactif : CH_4), le pic de base est l'ion quasi-moléculaire $[\text{M}+1]^+$ à m/z 181. D'autres pics de faible intensité :

[M+29] ou $M+C_2H_5^+$ à m/z 209

[M+41] ou $M+C_3H_5^+$ à m/z 221

Le CH_4 est ionisé pour former CH_4^+ ou CH_3^+ qui réagissent avec CH_4 en excès :



La spectrométrie de masse par IC est intéressante uniquement pour l'identification du pic de base donc la masse moléculaire, mais elle ne fournit pas d'informations sur la structure du fait de l'absence de fragments.

2) Techniques d'ionisation par désorption

Ces techniques sont utilisées dans le cas de composés lourds non volatils, 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.

Exemple 02: Spectre du cholest-5-ène-3,16,22,26-tétrol.

b) Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB

Les échantillons sont bombardés par des atomes de Xe ou Ar très énergétiques, 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.

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.

c) Ionisation-désorption par plasma

C'est une technique très spécialisée et presque exclusivement employée avec un spectromètre à temps de vol.

Les ions formés sont simplement, doublement ou triplement chargés, ils sont en général d'énergie faible pour produire une fragmentation, ils ne sont pas riches en information structurales.

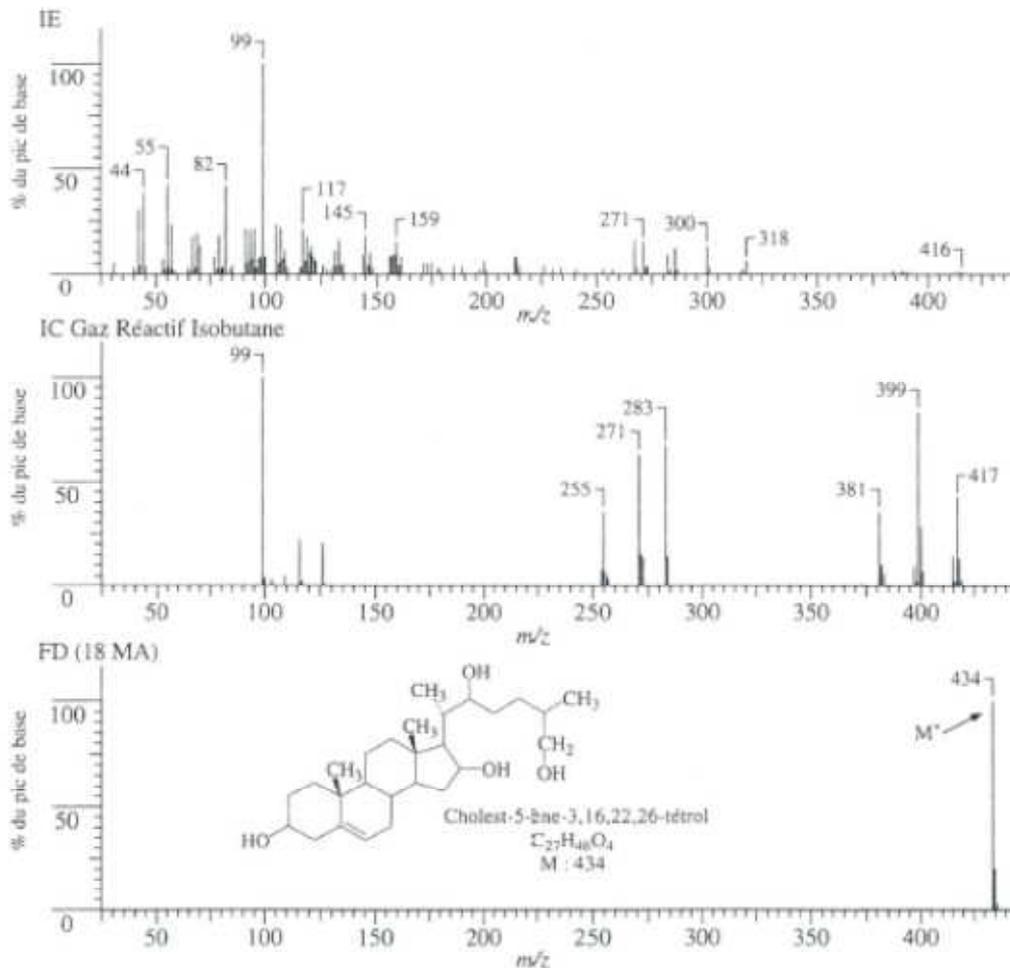


Figure VI.2 : Spectre de masse IE, IC et FD du cholest-5-ène-3,16,22,26-térol.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

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 CO₂ qui émet dans l'IR lointain et un laser néodyme/yttrium-aluminium-grenat (Nd/YAG) quadruplet en fréquence qui émet dans l'UV à 266 nm.

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.

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, 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.

Lorsque la répulsion électrostatique entre les ions atteint un point critique, les gouttelettes subissent une « explosion coulombique » qui libère les ions dans la phase vapeur, ils sont ensuite dirigés vers l'analyseur.

La technique est très utilisée pour les composés ayant plusieurs sites chargés comme les protéines.

Exemple 03: Comparer le spectre de masse IE et ES du lactose.

Le spectre IE est inexploitable car le lactose est peu volatil, le spectre ne montre aucun pic caractéristique.

Le spectre ES montre un pic moléculaire m/z 342 et un pic à $[M+23]^+$ qui correspond à $M+Na$.

Tableau 01 : Résumé des techniques d'ionisations.

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. Interprétation d'un spectre de masse IE

1) Identification du pic de l'ion moléculaire

L'intensité du pic moléculaire 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, dans ce cas on a recours à l'ionisation chimique pour déterminer M .

Les composés suivants donnent en général des pics de l'ion moléculaire avec une facilité décroissante dans l'ordre :

Composés aromatiques > alcènes conjugués > composés cycliques > sulfures organiques > alcanes linéaires courts.

Cétones > amines > esters > éthers > acides carboxyliques > aldéhydes > amides > halogénures.

L'ion moléculaire est souvent indétectable pour les alcools aliphatiques, les nitrites, les nitrates et les dérivés nitrés.

2) Détermination d'une formule moléculaire

Ion moléculaire et pics isotopiques :

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

Exemple 07: C_7H_7NO : pic moléculaire 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

Les éléments possédants deux isotopes abondants S, Cl, Br

Tableau 02: 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				

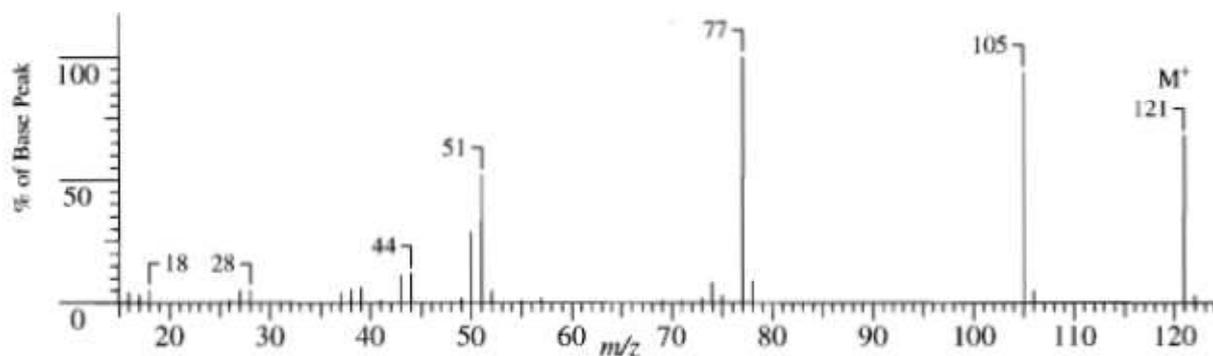


Figure IV.6 Spectre de masse IE de la benzamide.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

On constate la présence d'un pic à M+1 avec une intensité de 8% de l'intensité du pic moléculaire.

Ce pic est dû aux isotopes : ^{13}C , ^2H , ^{15}N , ^{17}O .

$$\% (M+1) = 7(1,11) + 7(0,016) + 0,38 + 0,04 = 8,302.$$

Le seul contributeur au pic M+2 est ^{18}O , l'abondance relative étant très faible le pic n'est pas détecté.

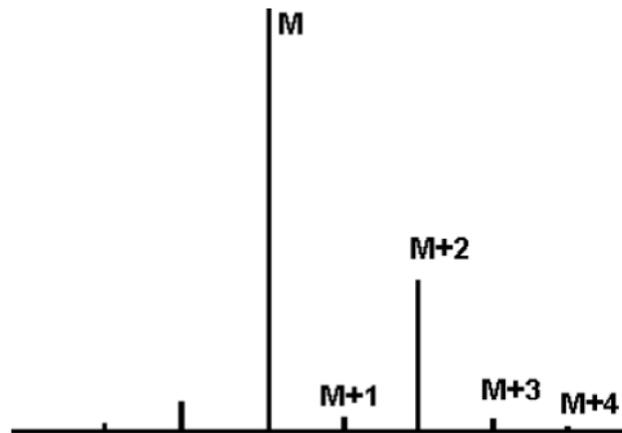
Si le soufre ou le silicium étaient présents, le pic M+2 sera plus intense :

Le ^{34}S contribue de 4,4 % au pic M+2. Et le ^{30}Si contribue de 3,35% au pic M+2.

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



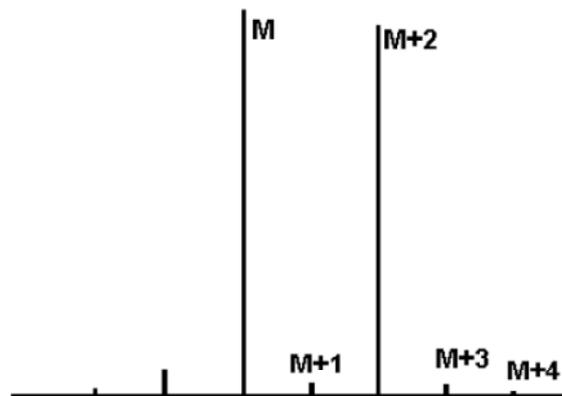
Le pic à M correspond à une molécule qui contient ^{35}Cl et celui à M+2 à une molécule qui contient ^{37}Cl , leurs intensités relatives correspondent à 75 et 25 respectivement.

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

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

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

Cas d'une molécule contenant un atome de brome



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

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

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

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

IV. Spectres de masse de quelques classes chimiques

1) Les hydrocarbures

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_2)

La présence du pic $\text{M}-\text{CH}_3$ indique une ramification méthyle, ce pic est inexistant pour les chaînes linéaires.

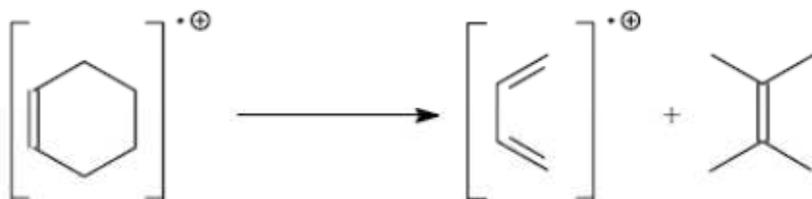
Pour les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait aux points de ramification.

Les alcènes

Le pic de l'ion moléculaire est visible. La localisation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ est difficile à cause de la conjugaison.

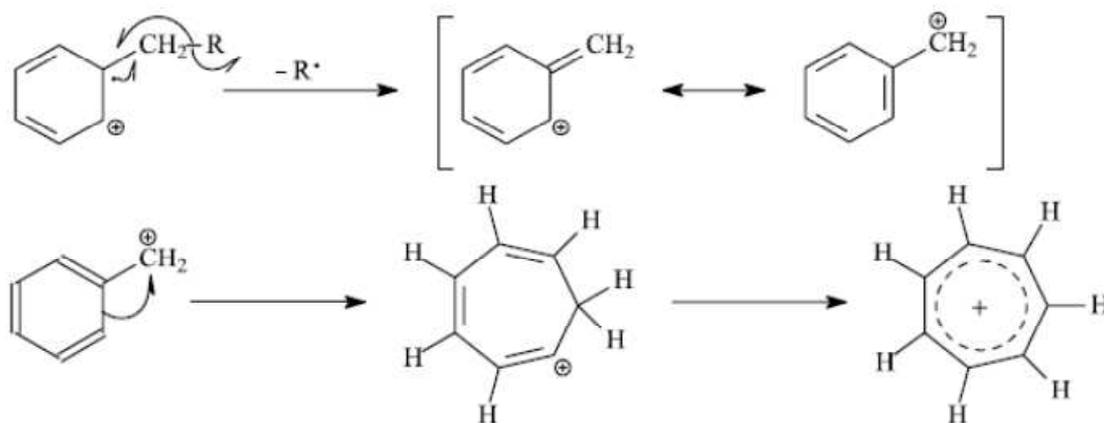
Les pics sont séparés de 14 unités de masse.

Les cycles insaturés peuvent subir une réaction rétro-Diels-Alder :



Les hydrocarbures aromatiques

Dans le cas des composés aromatiques substitués par une chaîne alkyle, la fragmentation se fait de sorte à obtenir un ion stabilisé par résonance.



2) Composés hydroxylés

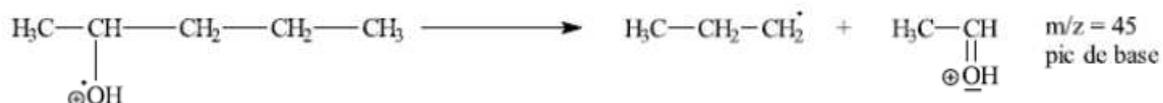
Les alcools

Le pic moléculaire est en général faible, même indétectable pour un alcool tertiaire.

En général, il y a clivage de la liaison C-C voisine du groupement OH, les alcools primaires montrent un pic à m/z 31 dû à $^+\text{CH}_2\text{-OH}$. Ce pic est un indicateur d'un alcool primaire.

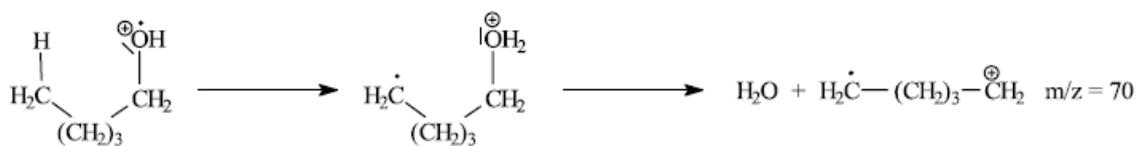


De la même manière, les alcools secondaires et tertiaires donnent respectivement des pics du à $^+\text{CHR-OH}$ (m/z 45, 59, 73 ...) et à $^+\text{CRR}'\text{-OH}$ (m/z 59, 73...).



Plus rarement la liaison C-H en α 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 H₂O.



Les alcools cycliques donnent en général un pic à M-1 dû à la perte du H en α .

Les phénols

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

3) Les éthers

Les éthers aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est visible mais petit.

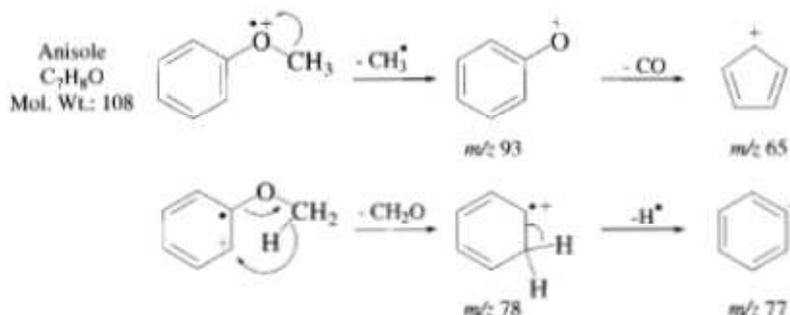
Des pics plus intenses à m/z 31, 45, 59, 73... dû aux fragments RO⁺, ROCH₂⁺.

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 β par rapport au cycle, et l'ion formé peut se décomposer :

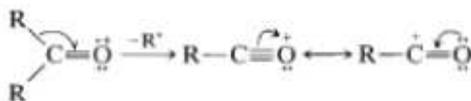


4) Les cétones

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 β 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 Ar^+ .

5) 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 H_2O , $\text{CH}_2=\text{CH-O}^\cdot$ et $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$.

Les aldéhydes aromatiques

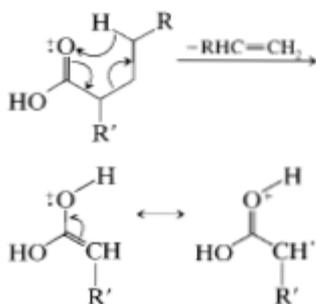
Le pic de l'ion moléculaire est très intense. Le pic à M-1 ($\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$) est intense, parfois même plus important que celui de l'ion moléculaire.

L'ion $\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$ perd un CO pour donner l'ion Ar^+ qui élimine un acétylène pour donner l'ion C_4H_3^+ .

6) Les acides carboxyliquesLes 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-CO₂H.

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.

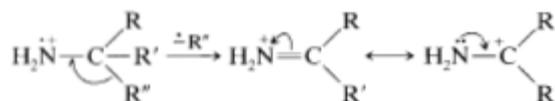
Les acides aromatiques

Le pic de l'ion moléculaire est prédominant. D'autres pics sont principalement présents à M-OH et à M-CO₂H.

7) Les aminesLes amines aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est faible et parfois indetectable.

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 résultant 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.

V. Instrumentation

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.

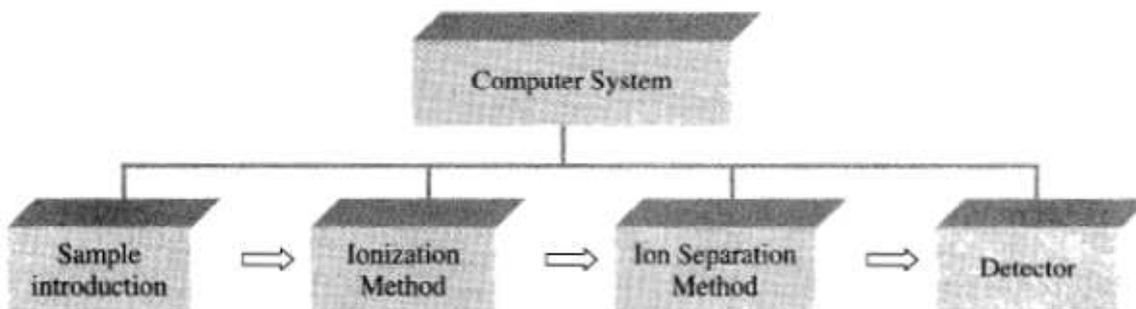


Figure IV.7 Schéma d'un spectromètre de masse type.

Il existe des instruments à haute résolution et d'autres à basse résolution.

Analyseurs :

L'analyseur est une partie très importante d'un spectromètre de masse, il permet de séparer les ions générés à l'étape d'ionisation par ordre de m/z.

Il existe différents types aux caractéristiques différentes.

1) Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM

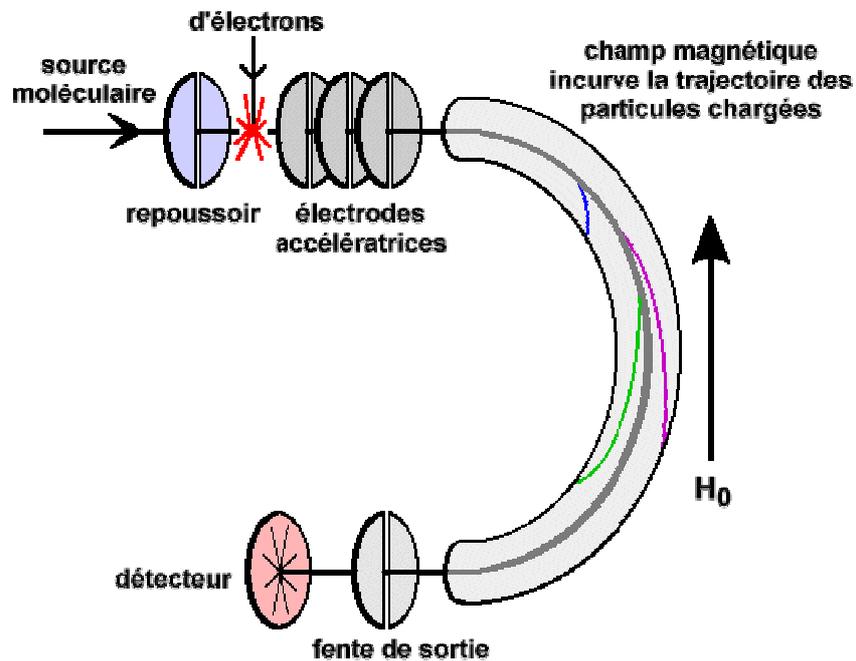


Figure IV.8 Schéma d'un analyseur à secteur magnétique simple.

Dans ce spectromètre, 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.

2) Spectromètre de masse quadripole

Le quadripole 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 quadripole 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.

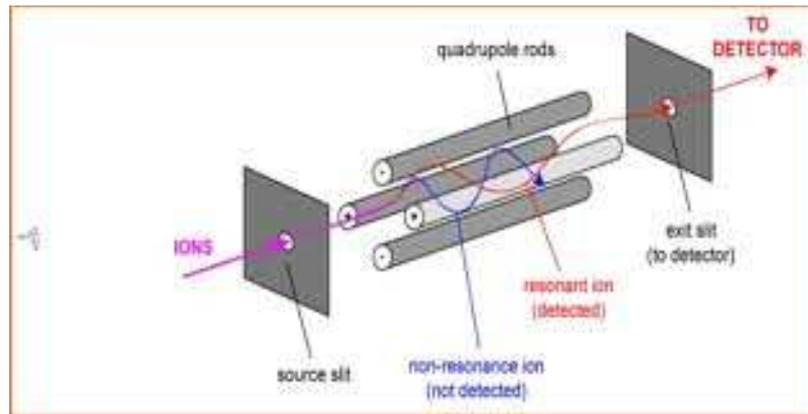


Figure IV.9 Schéma d'un spectromètre de masse à quadripôle.

3) 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.

4) Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)

Les ions sont accélérés par un potentiel V , on les laisse ensuite dériver le long d'un tube jusqu'à un détecteur.

Le temps de vol d'un ion est donné par : $t = (L^2 m / 2zeV)^{1/2}$, L est la longueur du tube.

A partir de t , on peut facilement remonter à m .

Cette technique est adaptée aux grosses biomolécules.

Série d'exercices N°04

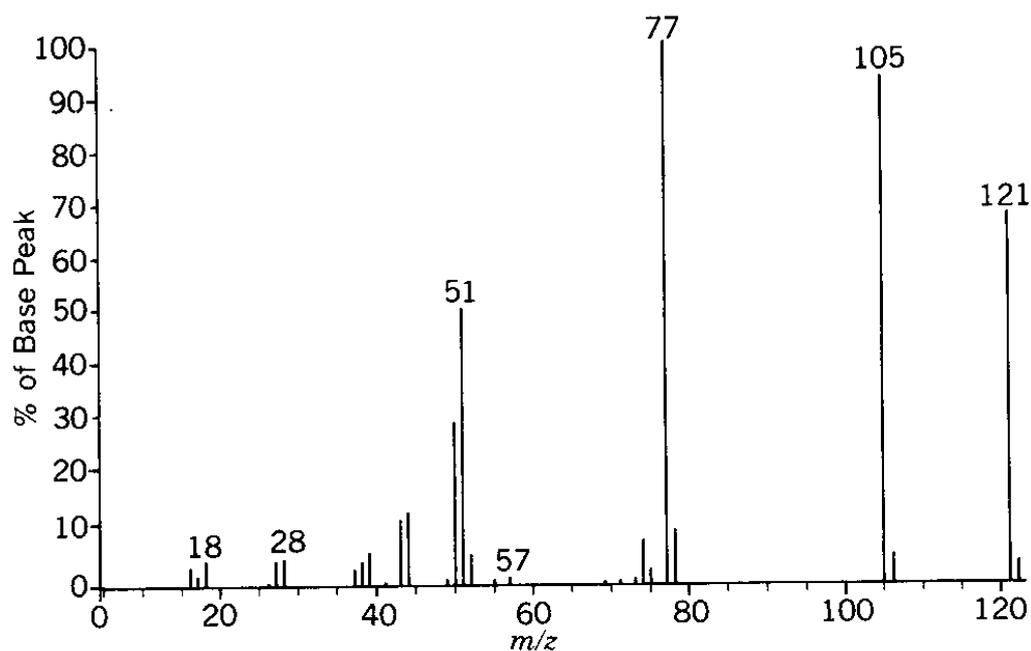
Exercice 1

- 1) Dans le spectre de masse d'un bromoalcane, il y a deux signaux d'intensité égale pour l'ion parent à $m/z = 136$ et 138 . Déduisez sa formule moléculaire.
- 2) Un composé contenant uniquement des atomes de C, H et Cl donne des signaux de l'ion parent à $m/z = 74$ et 76 dans un rapport de 3:1. Proposez les structures possibles pour ce composé.

Exercice 2

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

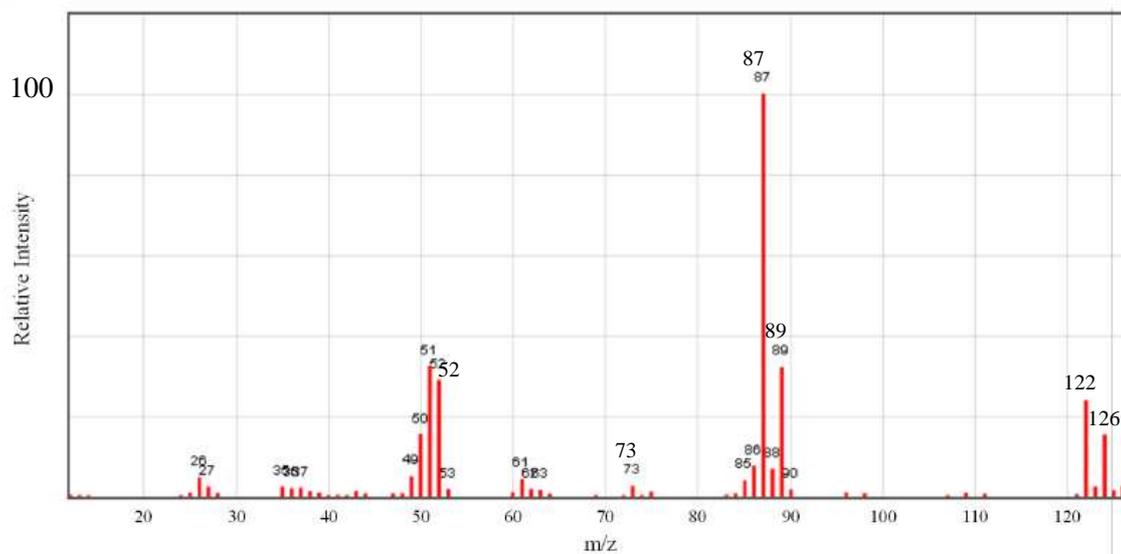
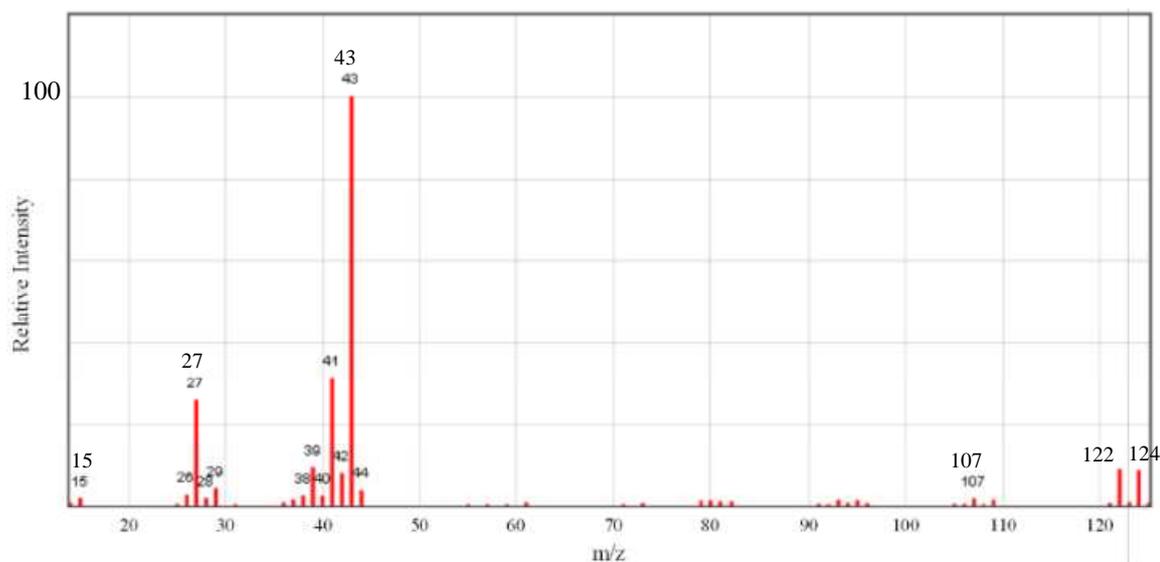
- 1) Repérez le pic de base et le pic moléculaire.
- 2) Attribuez les principales fragmentations de ce spectre.



Exercice 03 :

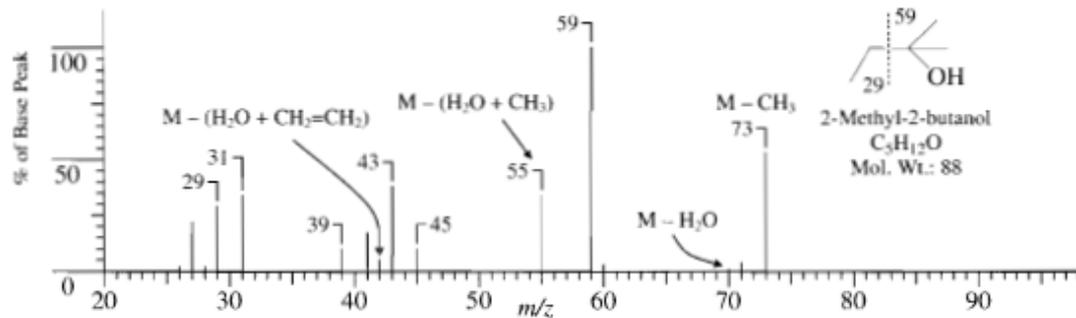
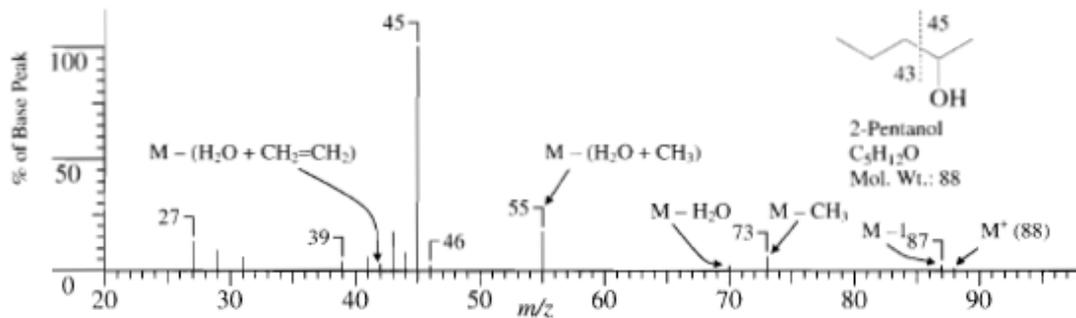
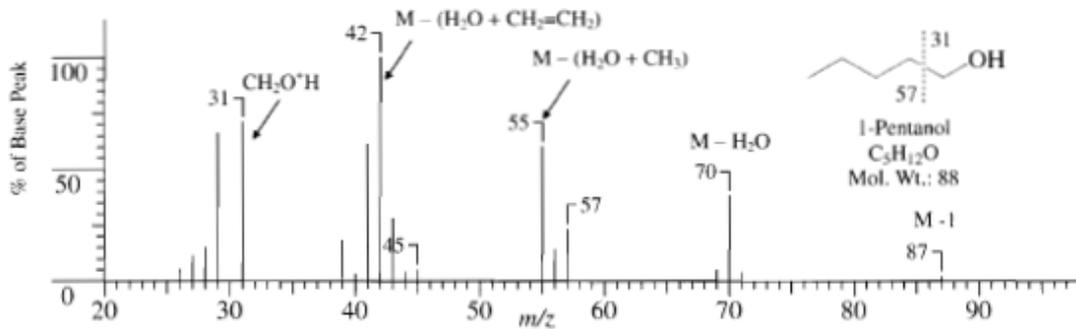
Soient les deux spectres de masse ci-dessous, ils correspondent aux spectres du bromopropane (C_3H_7Br) et du 1,4-dichlorobut-2-yne ClCC#CCC(Cl).

- 1) Attribuer à chacune de ces deux molécules le spectre de masse correspondant en justifiant votre réponse.
- 2) Interpréter ces deux spectres en attribuant tous les pics indexés.

**Spectre 01****Spectre 02**

Exercice 04

Les spectres de masses ci-dessous sont ceux du 2-méthylbutan-2-ol, pentan-1-ol et pentan-2-ol. Attribuer à chacun de ces alcools le spectre de masse correspondant en justifiant votre réponse.



Corrigé des exercices**Exercice 1 :**

- 1) La formule est C_4H_9Br
- 2) Le composé est C_3H_3Cl

Exercice 2 :

- 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 3 :

- 1) Pour attribuer les deux spectres, on se base sur les pics isotopiques à droite :

Spectre 1 : correspond à $Cl-CH_2C\equiv C-CH_2-Cl$, le chlore a deux isotopes stables ^{35}Cl (75%) et ^{37}Cl (25%) :

m/z 122 : $^{35}Cl-CH_2C\equiv C-CH_2-^{35}Cl$

m/z 124 : $^{37}Cl-CH_2C\equiv C-CH_2-^{35}Cl$

Spectre 2: correspond à C_3H_7Br , le brome a deux isotopes ^{79}Br (50,69%) et ^{81}Br (49,3%)

m/z 122 : $C_3H_7^{79}Br$

m/z 124 : $C_3H_7^{81}Br$

- 2) Revoir le cours pour attribuer facilement tous les fragments.

Exercice 4 :

Il s'agit de différencier trois alcools : primaire, secondaire et tertiaire en examinant leur spectre de masse.

Spectre 1 : un pic intense à m/z 31 indique un alcool primaire.

Spectre 2 : un pic intense à m/z 45 indique un alcool secondaire.

Spectre 3 : l'absence de pic moléculaire montre qu'il s'agit d'un alcool tertiaire.

Se baser sur le cours pour indexer tous les pics.

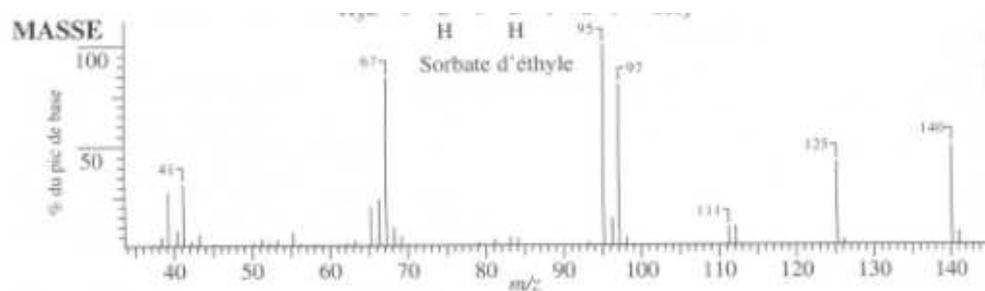
Problèmes supplémentaires

Problème 1

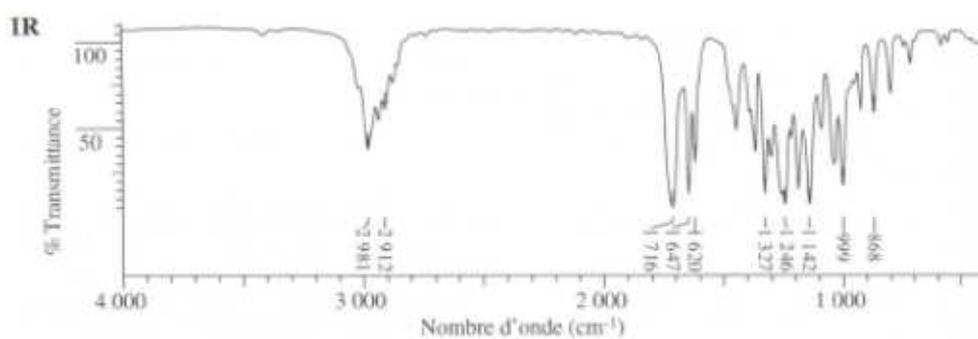
Soit un composé organique contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On souhaite le caractériser par différentes méthodes spectroscopiques dont les spectres sont représentés ci-dessous.

Sachant que ce composé contient 68,57% de carbone et 8,57% d'hydrogène, en exploitant tous les spectres, identifier ce composé.

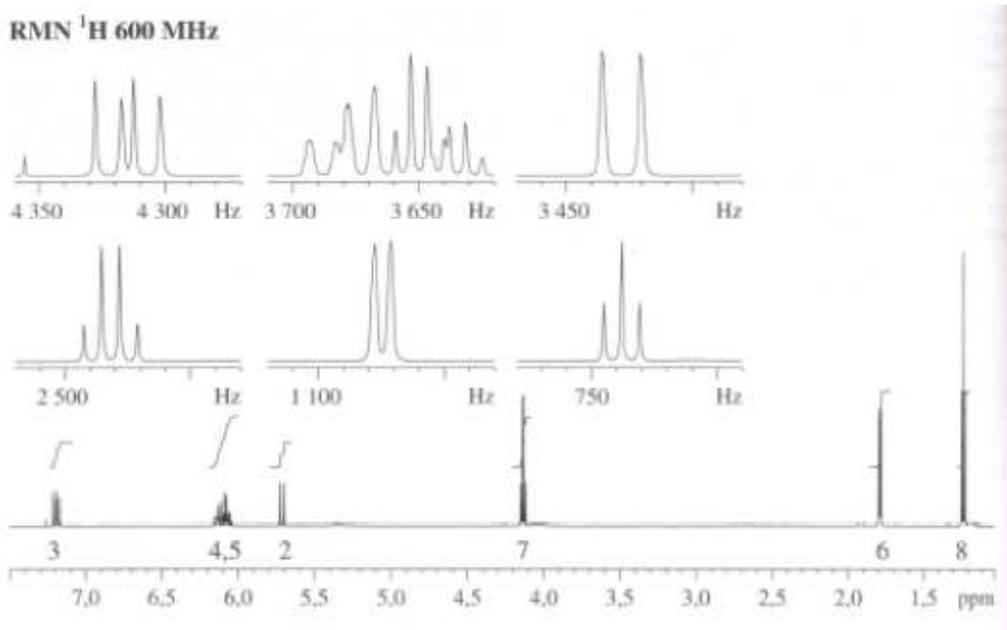
Tous les spectres doivent être interprétés dans le détail, en attribuant les principales bandes IR, les principaux fragments sur le spectre de masse, tous les pics sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C .



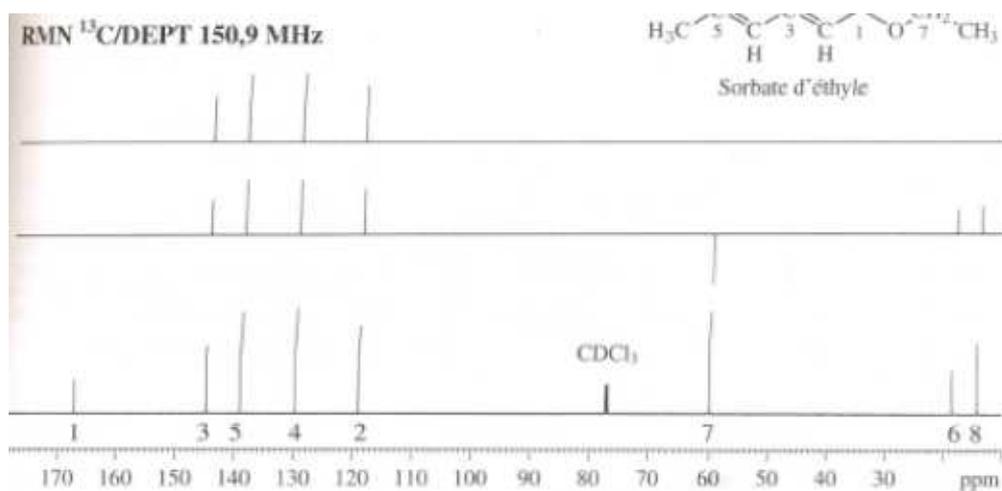
Spectre de masse



Spectre IR



Spectre RMN ^1H



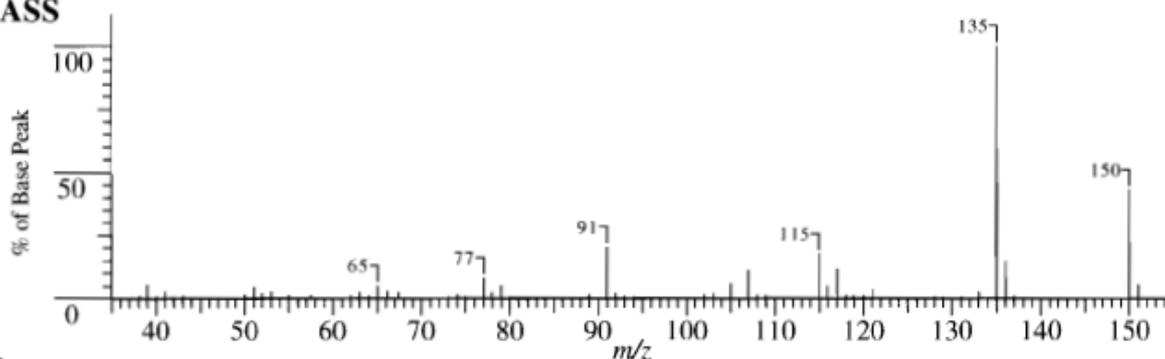
Spectre RMN $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$

Problème 2

On souhaite identifier un composé organique de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, pour cela, on dispose des différents spectres représentés ci-dessous.

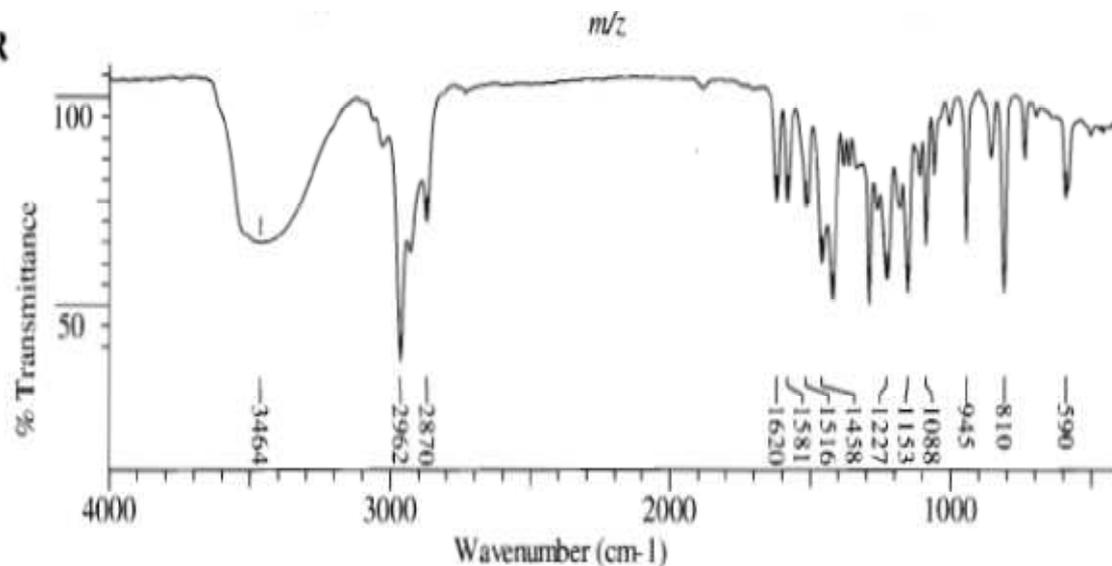
Interprétez tous les spectres et donner la formule développée de ce composé.

MASS

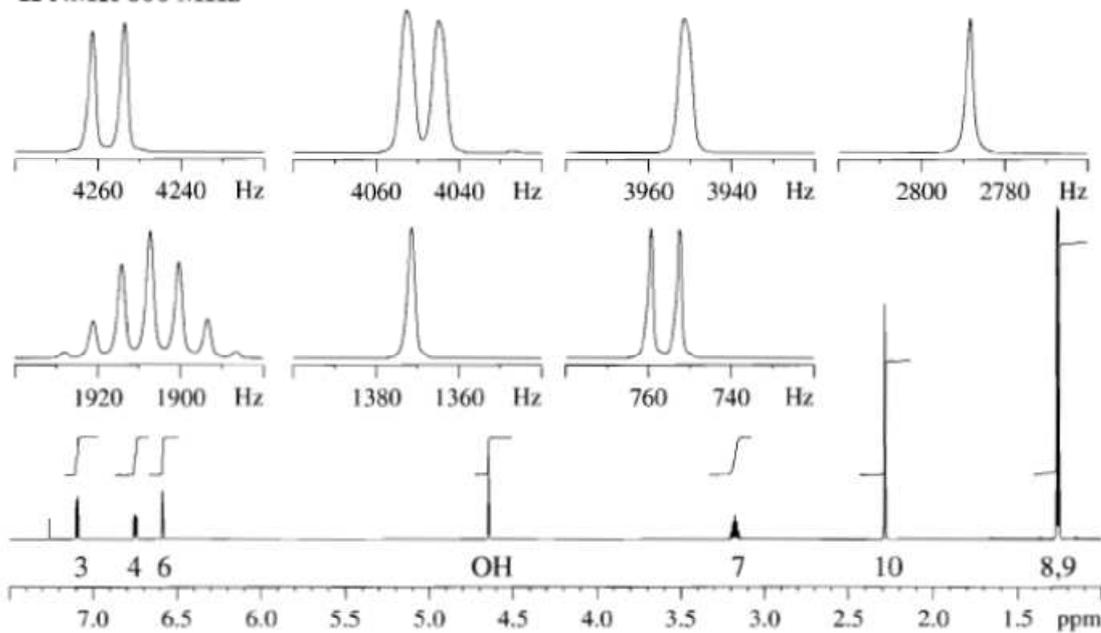


ID

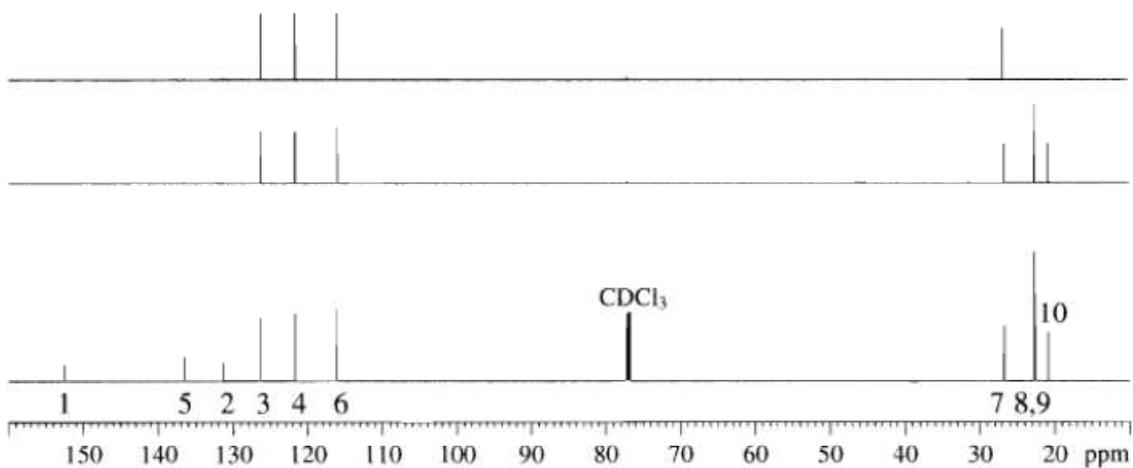
IR



^1H NMR 600 MHz



$^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ NMR 150.9 MHz

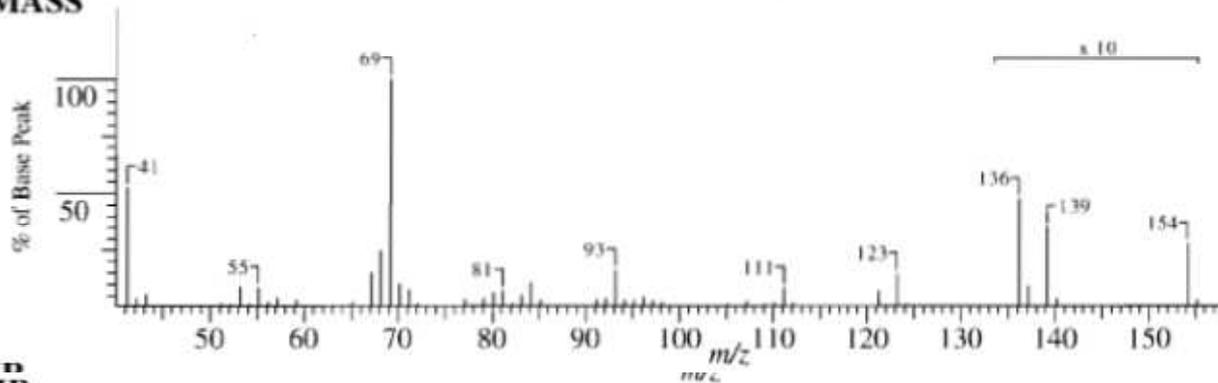


Problème 3

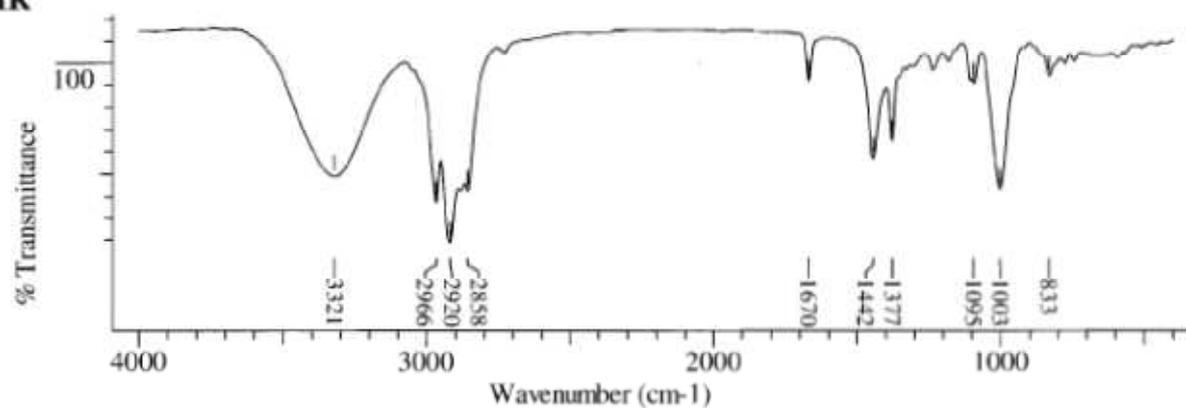
On souhaite identifier un composé organique de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, pour cela, on dispose des différents spectres représentés ci-dessous.

Interprétez tous les spectres et donner la formule développée de ce composé.

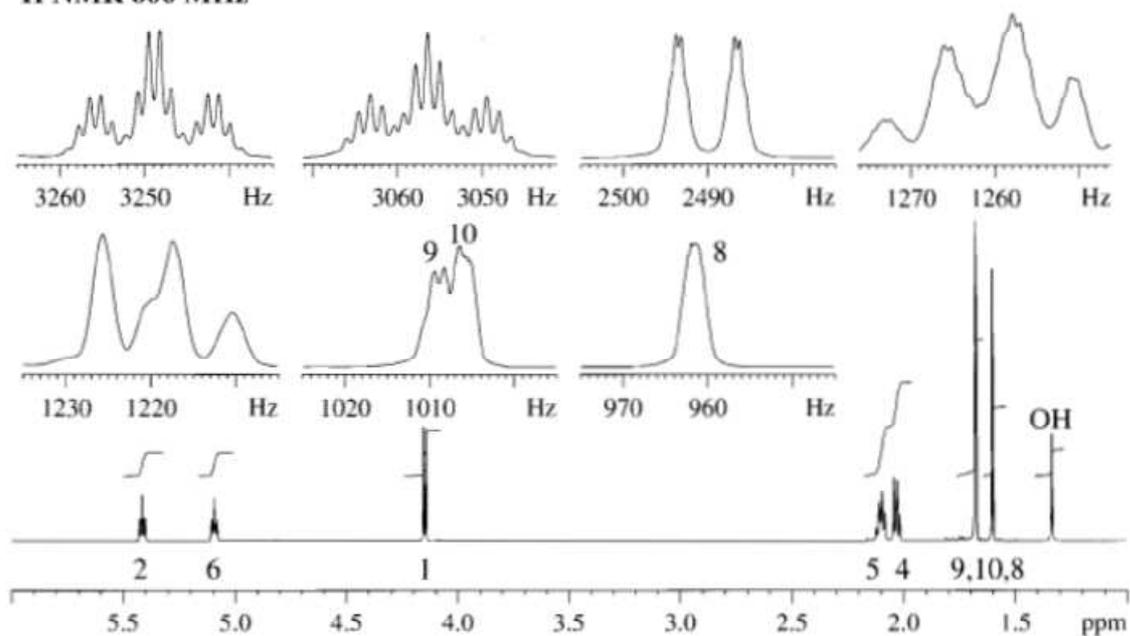
MASS



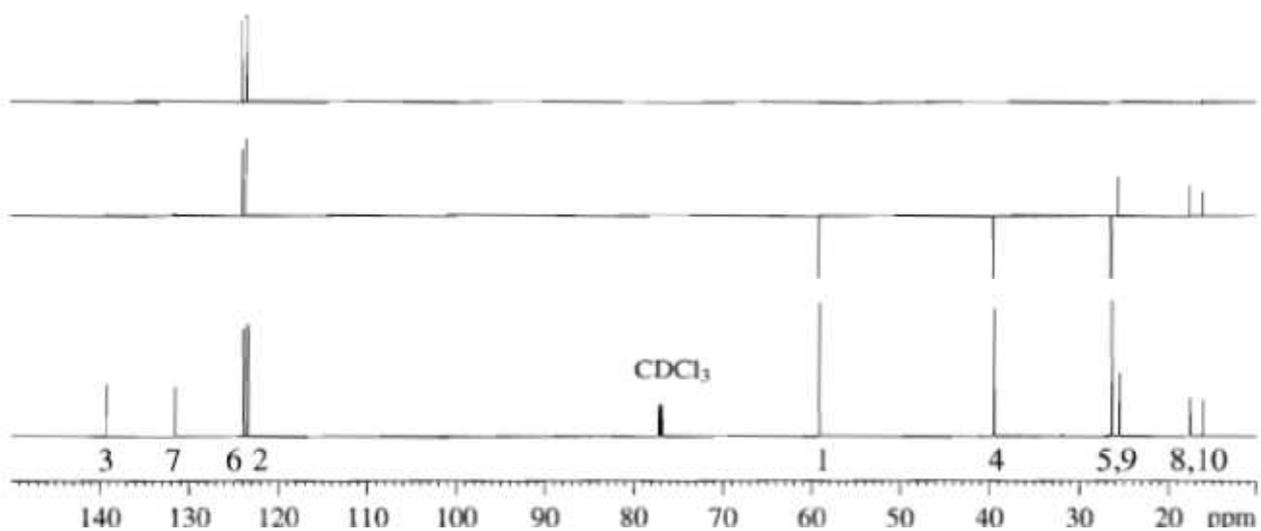
IR



¹H NMR 600 MHz



¹³C/DEPT NMR 150.9 MHz



Corrigés

Problème 1

Le composé contient 68,57% de carbone et 8,57% d'hydrogène.

Sur le spectre de masse apparaît un pic intense à m/z 140, il correspond à l'ion moléculaire, donc $M = 140 \text{ g.mol}^{-1}$.

On déduit donc que la formule brute du composé est $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Sur le spectre IR, on remarque :

Une bande intense à 1716 cm^{-1} , elle indique la présence de la fonction $\text{C}=\text{O}$.

Deux bandes fines à 1647 et 1620 cm^{-1} indiquent la présence de la liaison $\text{C}=\text{C}$.

Sur le spectre RMN ^1H on relève :

Six différents types de protons dans les rapports de gauche à droite : 1 : 2 : 1 : 2 : 3 : 3 ce qui correspond bien à 12H.

Sur le spectre $^{13}\text{C}/\text{Dept}$ on retrouve de gauche à droite :

C qui correspond à $\text{C}=\text{O}$

CH, CH, CH, CH

CH_2

CH_3 , CH_3

Le CH_2 apparaît à 60 ppm et le $\text{C}=\text{O}$ à 168 ppm, ceci indique la présence d'un dérivé d'acide carboxylique $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$

Sur le spectre RMN ^1H , on constate :

Un triplet vers 1 ppm qui correspond à CH_3 lié à CH_2 qui apparaît sous forme de quadruplet déblindé vers 4 ppm.

On peut déjà proposer : $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

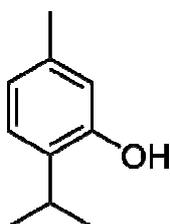
Le 2^{ème} CH_3 apparaît à 1,8 ppm sous forme de doublet, donc il est lié à CH.

Sachant qu'on a 4 CH, on peut proposer :



Problème 2:

On suit le même raisonnement que pour le problème 1, on doit aboutir au composé :



Problème 3:

On suit le même raisonnement que pour le problème 1, on doit aboutir au composé :

