الجمهوريةالجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
—
Université
Yahia FARES de MEDEA

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
—
جامعةيحي فارس بالمدية

Faculté des Sciences

كليــة العلــوم

N°:……/CSF/2018

POLYCOPIE DE COURS

«METHODES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE»

Auteur :

Boucherit Nabila

Destiné aux étudiants de

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Niveau : 3ème année licence

Année : 2017-2018

Approuvé par le Conseil Scientifique de la Faculté en date du :

Préambule

Le présent polycopié est le fruit de l'enseignement et de la préparation du cours : « Méthodes Spectroscopiques d'Analyse » destiné aux étudiants L3 Chimie Pharmaceutique.

Ce polycopié traite des principales méthodes d'analyse et de caractérisation des composés organiques naturels ou synthétiques appliquées dans différents domaines.

Le contenu de ce polycopié se subdivise en quatre chapitres qui sont présentés d'une manière simple et faciles à concevoir et enrichis par des exemples de spectres interprétés. Il est à noter cependant que les principes de fonctionnement et les composants des spectromètres y sont également traités et ce, afin de palier le manque des travaux pratiques sur les méthodes spectroscopiques d'analyse.

Les quatre volets essentiels structurant ce document sont:

I. *Généralités sur les méthodes spectrales d'analyse* : Ce chapitre traite le résultat de l'interaction onde-matière et des principales méthodes d'analyse générées.

II. *Spectroscopie moléculaire : UV-visible et infra-rouge* : Dans cette partie sont détaillés les aspects théoriques en termes de principes et d'interprétation des spectres mais aussi l'aspect pratique de chaque méthode spectrale.

III. *Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire* : Ce chapitre donne les différents principes d'interprétation des spectres en RMN du proton et du carbone (^{13}C).

IV. *Spectroscopie de masse* : Ce dernier volet détaille l'aspect théorique de la spectroscopie de masse, l'analyse des spectres et l'appareillage utilisé.

Sommaire

Chapitre 1 : Généralités sur les méthodes spectrales d'analyse

I. Introduction 1
II. Rayonnement électromagnétique 1
III. Interaction onde-matière 2
IV. Niveaux d'énergie 4
V. Types de spectres 4
VI. Notion d'un spectre électromagnétique 5

Chapitre 2 : Spectroscopie moléculaire : UV-Visible et Infrarouge

I. Introduction 7
II. Spectroscopie UV-visible 7
II.1. Aspects théoriques 7
II.1.1. Principe 7
II.1.2. Loi d'absorption de la lumière : loi de Beer-Lambert 7
II.1.3. Spectre d'absorption 9
II.1.4. Couleur des espèces chimiques 9
II.1.5. Types de transitions électroniques 9
II.1.6. Notions de chromophore et d'auxochrome 11
II.1.7. Facteurs influençant l'absorption 11
II.1.8. Détermination de λ_{max} par la formule chimique de la molécule 12
II.2. Aspect pratique 15
II.2.1. Sources 16
II.2.2. Monochromateurs 16
II.2.3. Détecteurs 17
II.2.4. Autres composants 17
III.Spectroscopie moléculaire dans l'infrarouge (IR) 18
III.1. Aspects théoriques 18
III.1.1. Principe 18
III.1.2.Transitions énergétiques dans le rayonnement Infra-Rouge 18
III.1.3. Identification des fonctions d'un composé organique 20
III.1.4. Facteurs influençant l'absorption IR 23
III.2. Aspect pratique 24
III.2.1. Spectromètres dispersifs 24
III.2.2. Spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) 24

Chapitre 3 : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

I. Introduction 27
II. Principe 27
III. Moment magnétique nucléaire 27
IV. Spectrométrie nucléaire du proton 28
IV.1. Transition énergétique 28
IV.2. Allure générale d'un spectre RMN du proton 29
IV.3. Déplacement chimique 29
IV.4. Notions de blindage et de déblindage 30
IV.5. Couplage spin-spin 30
IV.6. Courbe d'intégration 31
IV.7. Facteurs influençant le déplacement chimique 32
IV.7.1. Effets électroniques 32
IV.7.2. Présence des électrons π 33
V. Spectrométrie nucléaire du carbone ^{13}C 33
V.1. Interprétation du spectre RMN ^{13}C 34
V.2. Spectre DEPT 35
VI. Aspect pratique 36
VI.1. Choix du solvant 36
VI.2. Appareillage : spectromètre à onde continue (à balayage) 36

Chapitre 4 : Spectroscopie de masse (SM)

I. Introduction 38
II. Aspects théoriques 38
II.1. Principe 38
II.2. Spectre de masse 38
II.3.Modes d'ionisation 39
II.3.1. Ionisation chimique (IC) 39
II.3.2. Ionisation par impact électronique (IE) 39
II.3.3. Bombardement par des atomes neutres (FAB) 40
II.3.4. Spectrométrie de masse par électrospray (ES) 41
III. Aspect pratique 41
III.1. Introduction de l'échantillon 42
III.2. Chambre d'ionisation et accélération des ions 42
III.3. Analyseur de masse 42
III.4. Détecteurs 43
III.4.1. Cylindre de Faraday 43
III.4.2. Multiplicateurs d'électron 44
III.4.3. Multiplicateurs de photon 44
IV. Interprétation d'un spectre de masse 44

IV.1. Pic de l'ion moléculaire 44
IV.2. Fragmentation 45
IV.3. Fragmentations de quelques classes chimiques 46
Références bibliographiques

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METHODES SPECTRALES D'ANALYSE

I. *INTRODUCTION*

La spectroscopie ou la spectrométrie de rayonnement regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière.

De nombreuses méthodes spectroscopiques sont basées sur les interactions entre la matière (atomes et molécules) et une radiation électromagnétique.

Les méthodes spectroscopiques constituent l'ensemble des techniques qui permettent d'analyser la lumière émise par une source lumineuse et la lumière absorbée, diffusée ou réfléchie par un corps.

II. *RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE* [1]

La notion du rayonnement est générale. Ce rayonnement peut être de type électromagnétique ou corpusculaire.

II.1. Dualité du rayonnement électromagnétique : *Théorie ondulatoire*

Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale (Figure 1.1). La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation est égale à $2.998.10^8$ $m.s^{-1}$.

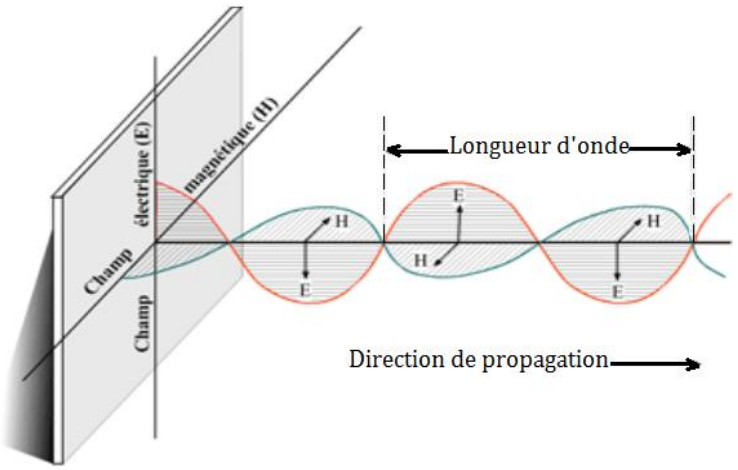


Figure I.1 : Propagation d'une onde électromagnétique [1].

Une onde électromagnétique est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques **:**

- la longueur d'onde (λ) qui est la distance entre deux maxima successifs. Elle est mesurée en mètre ou en l'un de ses sous-multiples,

- la période (T) qui représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité est la seconde.
- la fréquence (υ), inverse de la période, représente le nombre de vibrations par unité de temps. Elle s'exprime en Hertz (Hz) (un Hz équivaut à une oscillation par seconde) ou en multiples du Hertz.

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules : *photons ou quanta,* se déplaçant à la vitesse de la lumière.

Tout photon est porteur d'une énergie exprimée par l'équation de Bohr :

$$E=h\upsilon \qquad (I.1)$$

Avec:

E : Energie de l'onde électromagnétique,

ν : Fréquence de l'onde,

h : Constante de Planck ($6{,}625.10^{-34}$ J.s)

III. *INTERACTION ONDE-MATIERE*

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique irradie la matière : l'atome, la molécule ou l'ion passe d'un niveau énergétique (1) à un niveau énergétique (2). Les processus d'interaction onde-matière à la base des phénomènes spectroscopiques sont donnés sur l'organigramme de la figure I.2. [2].

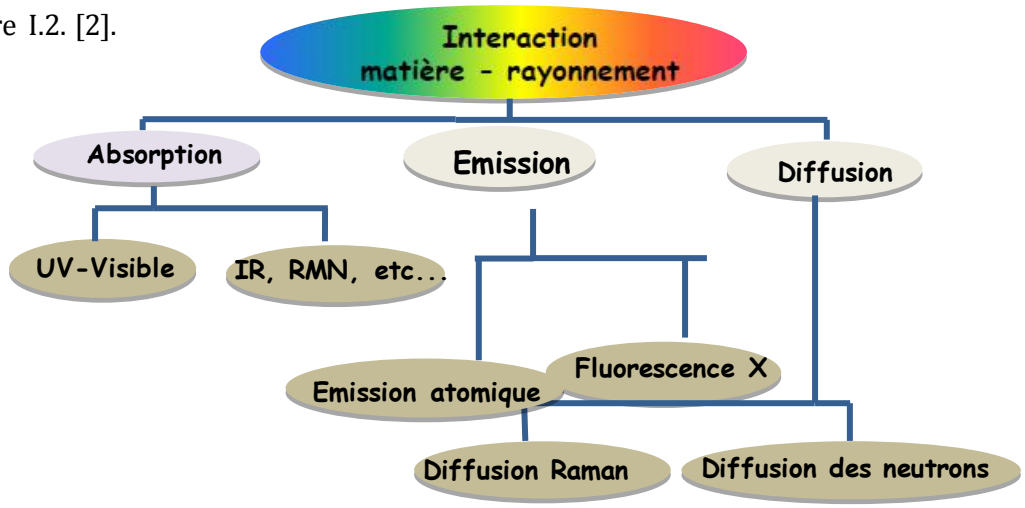


Figure I.2 : Différents processus spectroscopiques [3].

III.1. Absorption : Sous l'action d'une onde électromagnétique, l'atome, initialement dans un état d'énergie électronique *E(1)*, passe alors en un état électronique d'énergie supérieure :*E(2)>E(1)* (Figure I.3 (a)) .

III.2. Emission : Phénomène inverse à l'absorption : un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon et à descendre à un niveau énergétique inférieur (Figure I.3 (b)).



Figure I.3 : Absorption d'énergie (a), Emission d'énergie (b) [3].

III.3. Diffusion : Le photon n'est pas absorbé mais sa direction est modifiée par la particule avec ou sans variation de son énergie (Figure I.4).

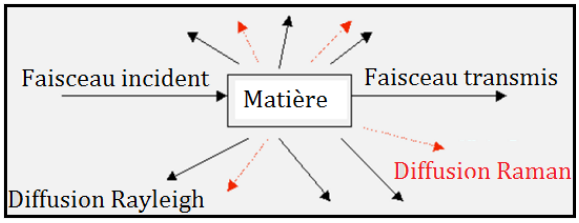


Figure I.4 : Diffusion élastique et inélastique des ondes [3].

IV. NIVEAUX D'ENERGIE [4]

Les molécules peuvent être modélisées comme des systèmes mécaniques classiques, où des mouvements de translation, de rotation et de vibration peuvent être effectués. Les résultats, confirmés par les mesures, montrent que :

Energie $_{translation}$<Energie $_{rotation}$<Energie $_{vibration}$<Energie $_{électrons\ de\ valence}$<Energie $_{électrons\ de\ cœur}$.

Les énergies (sauf l'énergie de translation) sont quantifiées et peuvent être échangées avec un rayonnement. Par absorption d'un quantum d'énergie, la molécule peut accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à l'état d'équilibre, la molécule peut émettre un quantum d'énergie sous forme d'une onde électromagnétique ou alors consommer l'énergie libérée (réaction chimique, élévation de température).

Les énergies typiques de transition sont:

- Transition rotationnelle des grosses molécules: micro-ondes (>0,1 meV),
- Transition vibrationnelle et/ou rotationnelle: infra-rouge (>1 meV),
- Transitions entre niveaux électroniques de valence : UV-Visible (>1,8 eV),

- Ionisation ou transition d'un électron profond sur un niveau de valence : RX/électrons (>100 eV).

Le diagramme de la figure I.5, représente les différentes énergies d'une molécule.

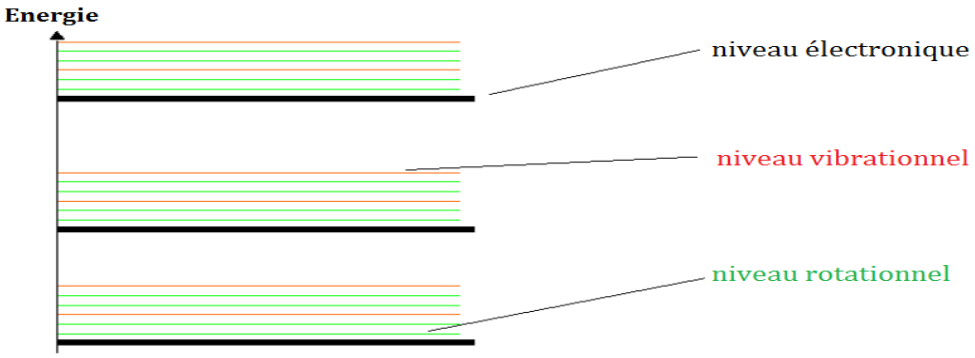


Figure I.5: Niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels d'une molécule [4].

V. TYPES DE SPECTRES

Le spectre est le résultat de l'interaction rayonnement électromagnétique-matière. Il s'agit d'un diagramme à deux dimensions [2, 4] :

- *Longueur d'onde* (λ exprimée en cm, µm ou en nm), le nombre d'onde ($\bar{\upsilon}$ exprimé en cm^{-1}) ou la fréquence (Hz),
- *L'absorbance* (notée A, Abs ou DO) ou la transmittance (notée T).

On distingue deux types de spectres (Figure I.6):

V.1. Spectre de raies : Le passage de l'électron dans un atome d'un état fondamental à un état excité donné donne naissance à une seule raie spectrale : c'est une radiation monochromatique.

V.2. Spectre de bandes : Dans une molécule, l'expérience a démontré que la transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.

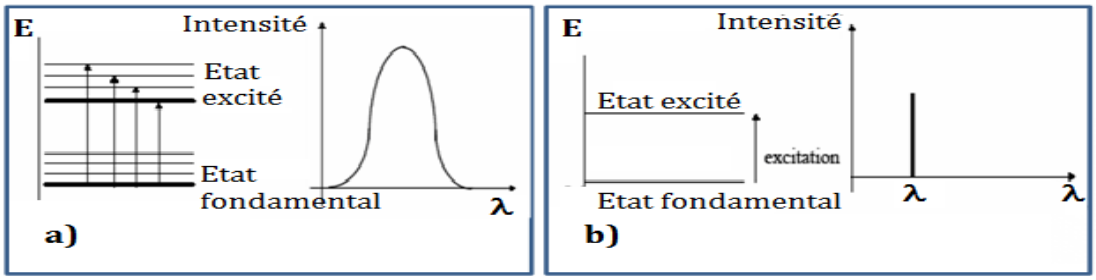


Figure I.6 : a) : Spectre de raies ; b) : Spectre de bandes [2].

VI.NOTION D'UN SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE [1]

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. Il est constitué par les régions électromagnétiques données sur la figure I.7.

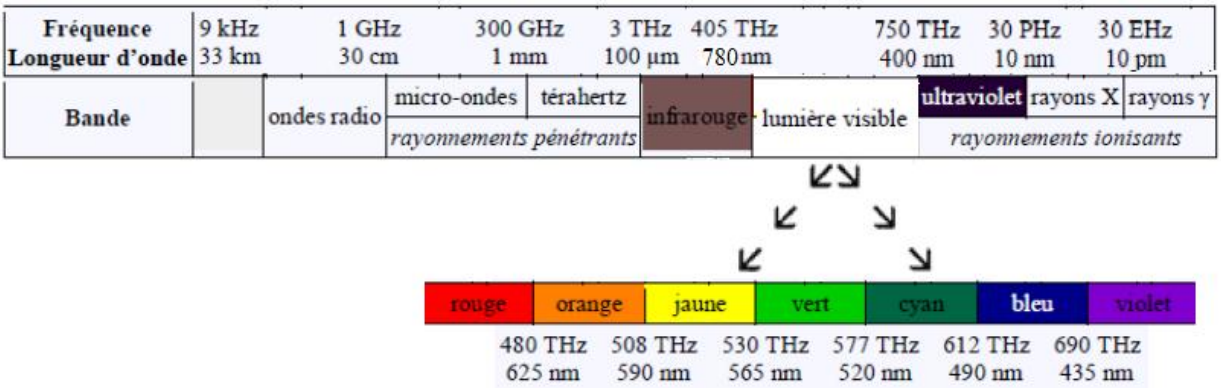


Figure I.7 : Spectre électromagnétique.

IV.1. Rayonnements Gamma (γ): Ils sont en particulier émis par les matériaux radioactifs et les réacteurs nucléaires (produit lors de la désexcitation du noyau). Ils sont dangereux pour les cellules vivantes. Les spectres des rayons γ sont caractéristiques de l'espèce nucléaire. Leurs longueurs d'onde s'étendent d'un centième de milliardième (10^{-14} m) à un milliardième (10^{-12} m) de millimètre.

IV.2. Rayons X : Ce sont des rayonnements très énergétiques traversant plus ou moins facilement les corps matériels et un peu moins nocifs que les rayons gamma. Ils sont utilisés notamment en médecine pour les radiographies, dans l'industrie (contrôle des bagages dans le transport aérien), et dans la recherche pour l'étude de la matière (rayonnement synchrotron). Les rayons X ont des longueurs d'onde comprises entre un milliardième (10^{-12} m) et un cent millième (10^{-8} m) de millimètre.

IV.3. Micro-ondes : Dans cette catégorie, la spectroscopie de rotation en micro-onde est concernée par les mouvements de rotation des molécules.

IV.4. Ondes radio : Ce domaine de longueurs d'onde est le plus vaste du spectre électromagnétique et concerne les ondes qui ont les plus basses fréquences. Il s'étend des longueurs d'onde de quelques cm à plusieurs km. Relativement faciles à émettre et à recevoir, les ondes radio sont utilisées pour la transmission de l'information (radio, télévision et

téléphone). La bande FM des postes de radio correspond à des longueurs d'onde de l'ordre du mètre. Celles utilisées pour les téléphones cellulaires sont de l'ordre de 10 cm environ. Une spectroscopie se rattachant à cette région est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La technique consiste à induire des transitions entre les niveaux énergétiques que peuvent occuper les spins de certains noyaux sous l'action d'un champ magnétique intense.

CHAPITRE II : SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE : UV-VISIBLE ET INFRAROUGE

I. INTRODUCTION

L'interaction de radiation électromagnétique avec la matière dans le domaine s'étendant de l'Ultra-violet lointain à l'Infrarouge a été abondement étudié. Une grande partie du spectre UV est absorbée par l'atmosphère terrestre. Cependant, les radiations visibles apportent certaines informations sur la concentration tandis que l'analyse par IR s'accentue sur la détermination de la structure de la molécule.

II. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Plusieurs techniques instrumentales sont basées sur l'absorption du rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de 10 à 780 nm. Ce domaine (UV-Visible) se divise en :

- ✓ UV lointain : 10 – 200 nm
- ✓ UV proche : 200 - 400 nm
- ✓ Visible : 400 - 780 nm.

II.1. ASPECTS THEORIQUES

II.1.1. Principe [1]

L'absorption des photons par une molécule se traduit par des transitions électroniques. Il s'agit de déplacement des électrons d'une orbitale moléculaire liante (σ et π) ou non liantes (η) remplies de l'état fondamental, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies de l'état excité (σ^* et π^*). La matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à cette transition, soit, la différence d'énergie entre les niveaux : fondamental et excité.

II.1.2. Loi d'absorption de la lumière : *Loi de Beer-Lambert*

Soit une lumière monochromatique traversant une solution de concentration « C » contenue dans une cuvette d'épaisseur « *l* » (Figure II.1).

Lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmit (émergent) présente une intensité I inférieure à I_0. Il y a eu absorption énergétique (=photons) par les molécules en solution.

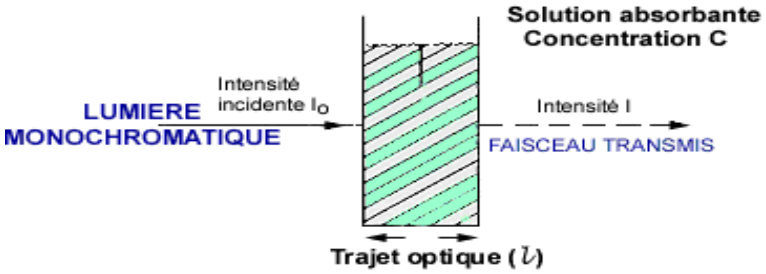


Figure II.1. Absorption d'un faisceau d'intensité I_0.

L'intensité de la lumière transmise décroit selon :

$$I = I_0 .e^{-\alpha(\lambda).C.l} \qquad \text{(II.1)}$$

Cette équation II.1 peut aussi s'écrire sous la forme ci-dessous :

$$log\frac{I}{I_0} = \frac{-\alpha(\lambda).C.l}{\ln(10)=2.302} = -\varepsilon(\lambda).l.C \qquad \text{(II.2)}$$

Avec $I/I_0 = T$ et $A = -\log(T)$; A et T sont respectivement l'absorbance et la transmission.
D'où la loi de Beer-Lambert s'écrira :

$$A = \varepsilon(\lambda).C.l \qquad \text{(II.3)}$$

avec $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction (molaire ou massique) qui est une mesure du pouvoir d'absorption (transition électronique) à une λ donnée ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$).

✓ **Validité de la loi de Beer-Lambert [5]**

La loi de Beer-Lambert est linéaire si:

a. La solution est diluée et de concentration fixe,

b. ε est constant ie Lumière monochromatique (λ constante) (/bande passante),

c. l est constante ie Faisceau perpendiculaire à la cuve,

d. La solution est transparente,

e. La solution est non fluorescente,

f. La solution est stable du point de vue photo chimique.

g. Pas de réaction avec le solvant.

h. Dans les autres cas, la relation A =ε.c.l ne s'applique plus (non proportionnel).

II.1.3. Spectre d'absorption [1]

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données recueillies sont utilisées pour tracer les courbes d'absorbance A (en ordonnée) en fonction de la longueur d'onde λ (en abscisse). Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur est comprise dans l'intervalle 200 -400 nm(domaine des ultraviolets proches) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible). Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible. Un spectre UV-visible (Figure II.2) comporte toujours une longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale A_{max}.

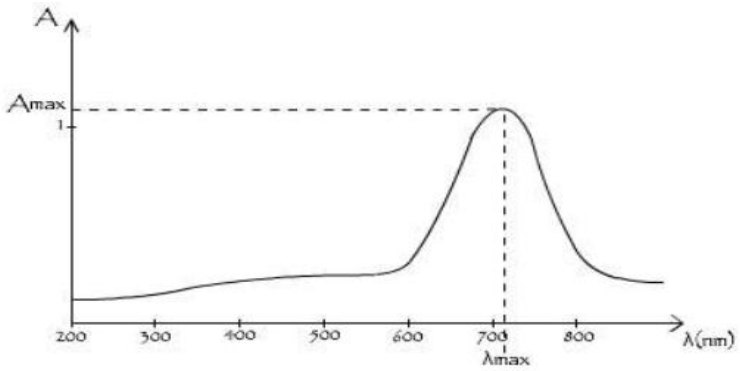


Figure II.2. Représentation d'un spectre UV-Visible.

II.1.4. Couleur des espèces chimiques [1]

- ✓ Si le maximum d'absorbance correspond à une longueur d'onde appartenant au domaine des ultraviolets (200-400 nm), alors celle-ci est incolore,
- ✓ Si λ max appartient au domaine du visible (400-800 nm) alors l'espèce chimique possède la couleur complémentaire de celle correspondant à λ max.

.II.1.5. Types de transitions électroniques [2]: L'absorption de radiation UV-Visible peut conduire à des transitions entre certains niveaux (Figure II.3 et tableau II.1).

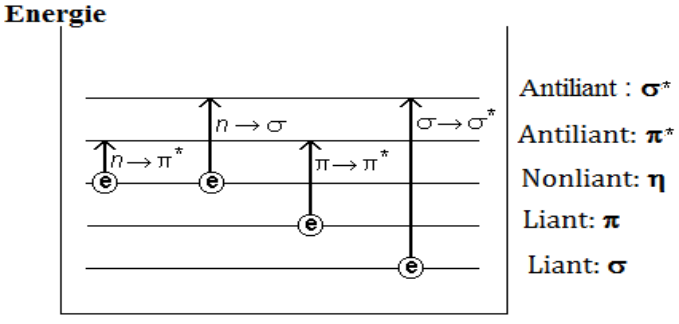


Figure II.3. Niveaux relatifs des différents types d'OM d'une molécule organique non conjuguée.

Tableau II.1: Quelques exemples des transitions électronique [5].

Transition	Intervalle de λ (nm)	Exemples
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C—C, C—H
$n \rightarrow \sigma^*$	160–260	H_2O, CH_3OH, CH_3Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200–500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250–600	C=O, C=N, N=N, N=O

✓ ***Transitions σ→σ* (UV lointain):*** Elles nécessitent des énergies d'excitation élevées à cause de la forte stabilité de la liaison σ. De plus, en raison des conditions expérimentales difficiles concernant le travail dans cette région du spectre, la plupart des études absorptiométriques des composés organiques portent sur la région de λ > 150 nm.

✓ ***Transitions η→σ* :*** Elles requièrent moins d'énergie que les précédentes, elles correspondent à des pics d'absorption compris entre 150 et 250 nm.Ces transitions concernent les molécules comportant des hétéroatomes porteurs des doublets libres η (N, O, S, X).

Ces transitions se situent à la limite du proche UV.

✓ ***Transitions π→π* :*** Les transitions électroniques dans les molécules possédant une double liaison isolée, conduit à une forte bande d'absorption entre 165 nm à 200 nm ($10^3<\varepsilon<10^4$ l/mol.cm). Dans ce cas, l'absorption dépend des substituants sur la double liaison. Ainsi, pour les systèmes fortement conjugués les λ_{max} se déplacent vers les valeurs > 400 nm.

✓ ***Transitions η→π****: Elles sont rencontrées pour les molécules contenant un hétéroatome porteur de doublets libres et appartenant à un système insaturé. Les longueurs d'ondes s'étendent pour des valeurs de λ_{max}> 190 nm avec une intensité faible $10<\varepsilon<100$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Les transitions : $\eta \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ représentent une région spectrale comprise entre 200 et 700 nm.

✓ ***Transitions d →d :*** De nombreux sels inorganiques comportent des électrons engagés dans les orbitales d conduisant à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine Visible ($1<\varepsilon<100$) responsables de coloration.

II.1.6. Notions de chromophore et d'auxochrome [6]

La détermination de λ_{max} et de ε_{max} permet d'identifier les d'atomes responsables de l'absorption de l'énergie. Le chromophore est donc la partie de la molécule qui absorbe un photon à une longueur d'onde spécifique en provoquant une transition électronique.

La littérature a cité quelques groupements chromophores qui absorbent à des longueurs d'onde caractéristiques (Tableau II.2).

Tableau II.2: Données d'absorption pour quelques chromophores isolés.

Groupe chromophore	Système	Exemple	λ_{max}(nm)	ε_{max}(l.mol^{-1}.cm^{-1})	Transition électronique
Ethylénique	RCH=CHR	Ethylène	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Acétylénique	RC≡CR	Acétylène	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carbonyle	RCHC=O	Acétaldéhyde	290	16	$\eta \rightarrow \pi^*$
Carboxyle	RCOOH	Acide acétique	204	60	$\eta \rightarrow \pi^*$
Nitro	-NO_2	Nitrométhane	271	18,5	$\eta \rightarrow \pi^*$
Nitroso	-N=O	Nitrosobutane	300	100	$\eta \rightarrow \pi^*$
Azo	-N=N-	Azométhane	347	4,5	$\eta \rightarrow \pi^*$

II.1.7. Facteurs influençant l'absorption [2, 4]

a)- Terminologie : La position et l'intensité de l'absorption sont influencées par la nature des substituants du chromophore et par l'environnement. Les effets observés sont résumés sur la figure II.3.

- ✓ *Auxochromes* : Groupements saturés liés aux groupements qui modifient de manière notable λ_{max} des chromophores. Ces groupements absorbent dans l'UV lointain. Exemple : les halogènes : Cl, Br, I, F ; CH_3, C_2H_5.. ; NH_2, OH, OR et SH,
- ✓ *Effet bathochrome* : Lorsqu'il y a déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde,
- ✓ *Effet hypsochrome* : Lorsqu'il y a déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde,
- ✓ *Effet hyperchrome* : Lorsqu'il y a augmentation de l'intensité d'absorption,
- ✓ *Effet hypochrome* : Lorsqu'il y a diminution de l'intensité d'absorption.

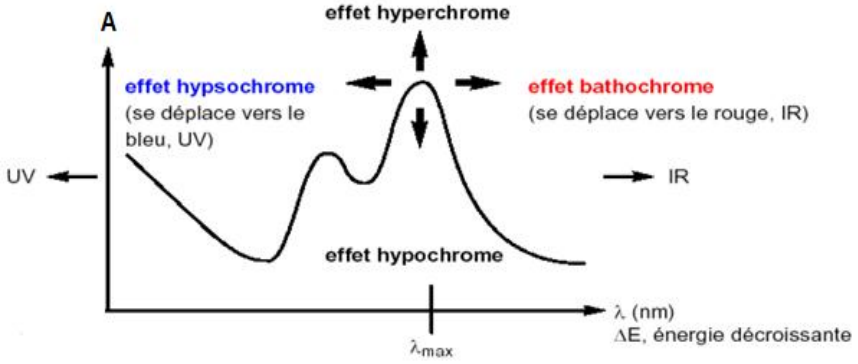


Figure II.3. Représentation des effets : bathocrome, hypsochrome, hypochrome et hyperchrome [3].

b)- Facteurs propres à la molécule

✓ ***Effet mésomère :*** Plusieurs cas se présentent :

-*Enchainement d'insaturations* qui entraine la délocalisation des électrons π. Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies. Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

- *Transfert d'électrons* ($n \rightarrow \pi^*$) : C'est le cas des molécules contenant des groupements carbonyles, carboxyliques. Les deux transitions : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, ont un effet bathochrome associé d'un effet hyperchromique.
- *Composés benzéniques* : l'absorption des composés aromatiques est différente à celle des composés éthyléniques. plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées.

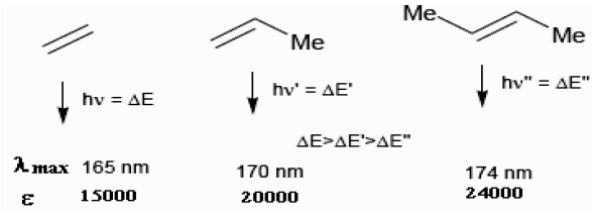
Le benzène possède trois bandes d'absorption caractéristiques :

λ_{max} = 184 nm, ε = 60000 l.mol^{-1}.cm^{-1}; λ_{max} = 203 nm, ε = 7900 l.mol^{-1}.cm^{-1} et λ_{max} = 256 nm, ε = 200l.mol^{-1}.cm^{-1}.

Pour les composés aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible.

✓ ***Effet de substitution :*** La présence ou l'absence des substituants sur le groupement chromophore déplace la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe éthylénique. L'exemple suivant montre que plus ce groupe est substitué, plus la longueur d'onde est déplacée vers le visible.

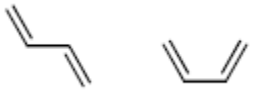
Exemple :



Ainsi, Les substituants à effet mésomère (auxochromes : OH, OR, NH_2, X,…) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

✓ ***Effet de conformation*** : Les diènes acycliques sont sous la forme *trans* plus stable :

Exemple : buta-1,3-diène :

214 nm  253 nm

c)-Effets dus au solvant

✓ ***Cas de transition n→π**** **:** Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera la forme avant absorption du photon par solvatation. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'*effet hypsochrome* (Figure II.4).

✓ ***Cas de transition π→π**** : L'état excité est plus polaire que l'état fondamental et le solvant polaire tends à stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : effet bathochrome(Figure. II.4).

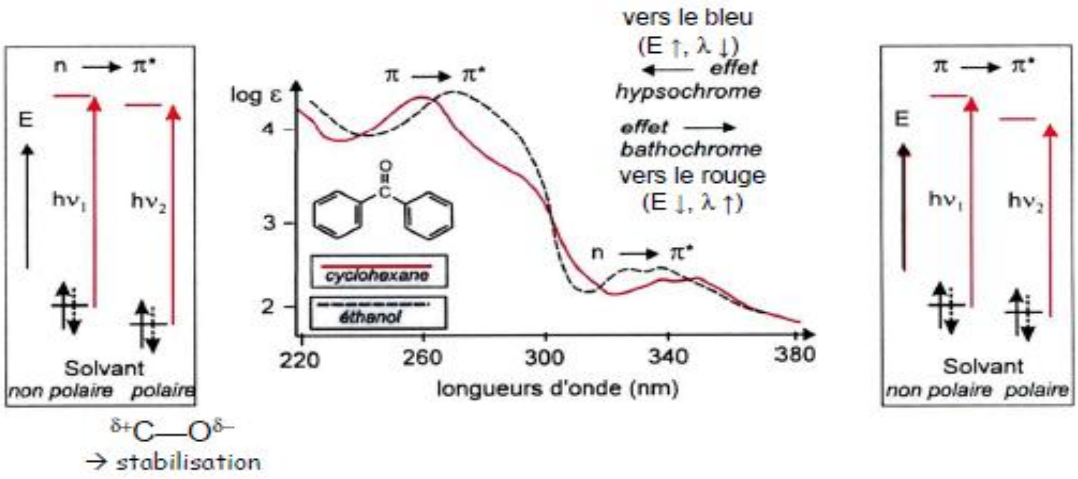


Figure II.4: Représentation de l'effet du solvant sur l'absorption de benzophénone [4].

II.1.8. Détermination de λ_{max} par la formule chimique de la molécule [4]

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres d'un grand nombre de molécules, cela a permis d'établir des corrélations entre les structures et les maximas d'absorption. Les plus connues

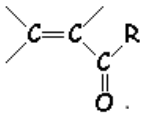
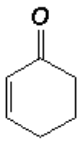
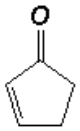
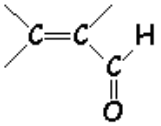
sont les règles de WOODWARD-FIESER concernant en particulier les transitions π–π* de certaines fonctions caractéristiques telles que les diènes et les carbonyles.

Les tableaux (II.3 et II.4) rassemblent, sous forme d'incréments, les divers facteurs et particularités de structure à prendre en compte. La position de bandes d'absorption π –π* de ces systèmes conjugués particuliers peut être prévue.

Tableau II.3: Règles de WOODWARD– FIESER : Prévision de λ_{max} pour les diènes conjugués (dans l'éthanol).

Structure de base	**Parent homoannulaire**	**Parent hétéroannuaire**	**Diène acyclique**
Valeur de base	253 nm	214 nm	217 nm
Double liaison conjuguée supplémentaire	***Incrément à ajouter (nm)***		
Double liaison exocyclique	30		
Alkyle ou reste de cycle	5		
-O-R	5		
-S-R	6		
-Cl, -Br	30		
-NR_2	5		
-O-CO-R	60		

Tableau II.4: Règles de WOODWARD – FIESER : Prévision de λ_{max} pour les composés carbonylés insaturés α, β(dans l'éthanol).

Structure de base				
Valeur de base	215 nm	215 nm	202 nm	207 nm
Incréments à ajouter (en nm)				
Conjugaison supplémentaire				
• Hétéroannulaire • Homoannulaire	30 68			
Double liaison exocyclique	5			
Substituants :	α	β	γ	δ
-R	10	12	18	18
-O-R	35	30	17	31
-O-CO-CH_3 ou O-CO-C_6H_5	6	6	6	6
-OH	35	30		50

II.2. ASPECT PRATIQUE [1, 2, 7]

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure II.5 représente le schéma de principe d'un spectromètre ou spectrophotomètre d'absorption UV- visible double faisceau. La plupart des spectromètres couvrent la gamme de longueur d'onde allant de 185 à 900 nm.

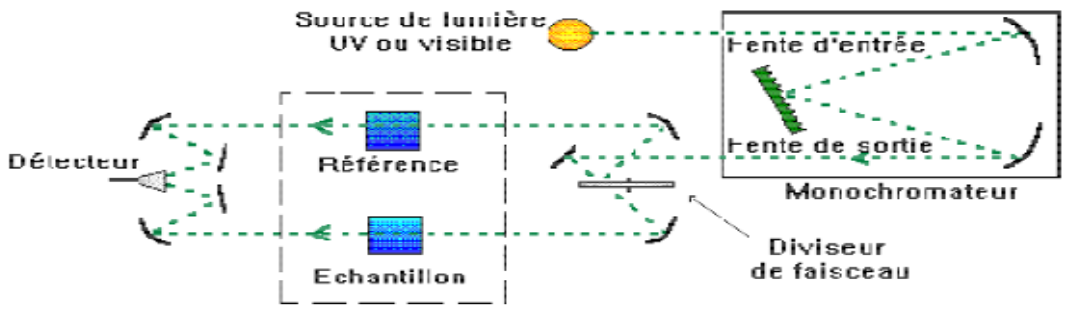


Figure II.5: Spectrophotomètre d'absorption UV- visible double faisceau [7].

Il est constitué des éléments suivants :

II.2.1. Source: Elle doit fournir un spectre continu très intense. On distingue :

- ✓ *Lampes à hydrogène ou à deutérium* : Elles sont utilisées dans le domaine de l'UV (180-375 nm). Le spectre est obtenu par décharge électronique dans le gaz à basse température. La source à deutérium comporte deux électrodes qui baignent dans une atmosphère de ce gaz. La circulation des électrons entre les électrodes crée un courant de décharge qui provoque un arc intense au niveau de l'orifice situé près de l'anode. Soumises à ce bombardement d'électrons, les molécules de dideutérium se dissocient avec émission de photons qui forment un continum d'émission.
- ✓ *Lampes à filament de tungstène* : Elles couvrent l'intervalle de longueur d'onde allant de 350 à 800 nm. Elles contiennent une petite quantité d'iode, pour augmenter sa durée (lampe QTH).

Lorsqu'il est porté à incandescence, les atomes de tungstène se libèrent du filament. Arrivés à la paroi de l'ampoule, plus froide, ces atomes sont capturés par les atomes d'halogène, qui circulent dans l'ampoule. Quand cet assemblage arrive à nouveau à proximité du filament, il se casse et libère les atomes de tungstène qui se redéposent sur le filament. Le principe est donné sur la figure II.6.

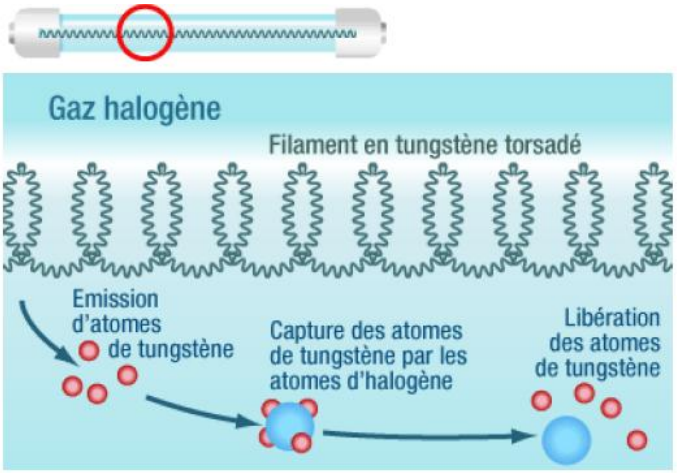


Figure II.6: Schéma de fonctionnement d'une lampe halogène [7].

II.2.2. Monochromateur: Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

II.2.3. Détecteur : Il assure la conversion de l'intensité de la radiation sélectionnée en un signal électrique puis numérique. Le détecteur se caractérise par : une réponse spectrale, une résolution, une sensibilité et une efficacité quantique.

Il existe trois types de détecteurs :

✓ *Photodiodes :* ils sont basés sur la réponse des semi-conducteurs comme le silicium dont la structure électronique sera modifiée par impact des photons,

✓ *Cellules photoélectriques* : C'est un dispositif composé d'un capteur photosensible, dont les propriétés électriques (tension, résistance, etc.) varient en fonction de l'intensité du rayonnementlumineux capté.

✓ *Photomultiplicateur* (Figure II.7) est composé de surfaces photo-émises : « dynodes », dont la première est la cathode (qui reçoit I) et la dernière est l'anode. Chacune est portée à un potentiel élevé. Le principe est basé sur l'arrachement des électrons qui seront accélérés et focalisés sur la suivante d'une manière multiplicatrice jusqu'à l'anode qui les collecte sous forme d'un courant électrique mesurable.

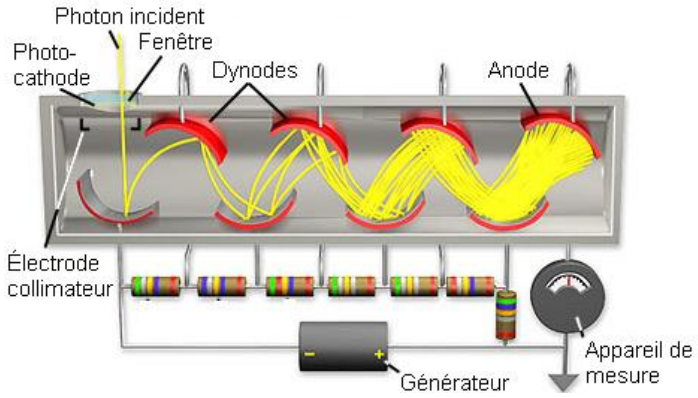


Figure II.7: Schéma de la coupe d'un photomultiplicateur [7].

II.2.4. Autres composants

✓ *Compartiments de cellule de mesure* : Il existe deux types de spectromètres : à un seul ou à double compartiments pour les cellules. Il est placé à la sortie du monochromateur afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

✓ *Cellule de mesure* : Elles sont généralement des tubes parallélépipédiques de 1x1 cm de côté et de 4 à 5 cm de hauteur. Elles sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.

✓ *Dispositif de fourniture et de traitement de données* : Les appareils modernes sont fournis de microprocesseurs incorporés, qui avec un logiciel permettent la commande des opérations, la collecte et le traitement des données.

III. SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE DANS L'INFRAROUGE (IR)

La spectroscopie IR est parmi les outils les plus utilisés pour la l'identification des groupements fonctionnels voire la détermination de la structure de certaines molécules.

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques qui correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 0,78 et 1000 µm, cette bande spectrale est divisée en trois régions :

- Le proche IR : 0,78-2,5 µm (soit 12 500 à 4000 cm^{-1})
- Le moyen IR : 2,5-25 µm (soit de 4000 à 400 cm^{-1})
- L'IR lointain : 25-1000µm (soit de 400 à 10 cm^{-1})

La région du moyen infrarouge est la plus utile du fait des informations obtenues sur les structures des composés examinés.

III.1. ASPECTS THEORIQUES

III.1.1. Principe [3]

Les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre. Ces atomes s'ils sont différents forment un dipôle électrique. Si une telle liaison non symétrique est irradiée par une source lumineuse monochromatique du moyen ou du proche IR dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il se forme une interaction avec le dipôle électrique de la liaison chimique.

III.1.2.Transitions énergétiques dans le rayonnement Infra Rouge

Les transitions entre les niveaux énergétiques de rotation apparaissent dans la région de l'IR lointain, et celles des niveaux vibrationnels apparaissent de 2,5 à 25µm. Ces dernières nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles et la lumière excitatrice provoque pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, ce qui donne un pic de transition vibrationnelle à l'allure d'une bande d'absorption.

Du point de vue conventionnel, les spectres vibrationnel sont représentés en nombre d'onde à la place de longueur d'onde [1].

a- Modèles simplifiés des interactions vibrationnelles [2]

✓ **Modèle classique:** Les masses des atomes A et B peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(II.4)}$$

Où k est la constante de raideur du ressort ou la constante de force de la liaison A-B. Elle dépend de l'énergie de liaison (Figure II.8).

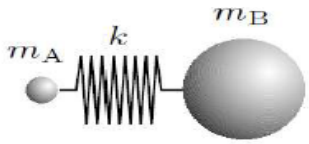


Figure II.8: Schéma d'un oscillateur harmonique.

Lorsqu'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν irradie la molécule, il y a absorption (phénomène de résonance) *si* $\nu = \nu_0$.

✓ **Modèle quantique:** Ce modèle permet de justifier l'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence ν_0 car l'énergie vibrationnelle de la liaison est quantifiée et est donnée par la relation (II.5) :

$$E_v = h\nu_0 \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{(II.5)}$$

n est un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel.

b. Types de vibrations [2, 4]*:* L'absorption d'une radiation dans l'infrarouge a pour effet de vibrer l'assemblage des atomes (molécule) en modifiant la distance interatomique ou l'angle de liaison (Figure II.9).

✓ ***Vibrations d'élongation*** : Elle est notée υ et appelée vibration de valence. Elle consiste en un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Elles se situent dans l'intervalle allant de 1000 à 4000 cm^{-1}. Ces vibrations peuvent êtres symétriques ou asymétriques (plus énergétique).

✓ ***Vibrations de déformation :*** Il s'agit d'un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (noté δ) ou hors du plan (noté γ ou ρ). Il existe aussi les déformations symétriques et asymétriques. Les vibrations de déformations constituent la zone dite « empreinte digitale ».

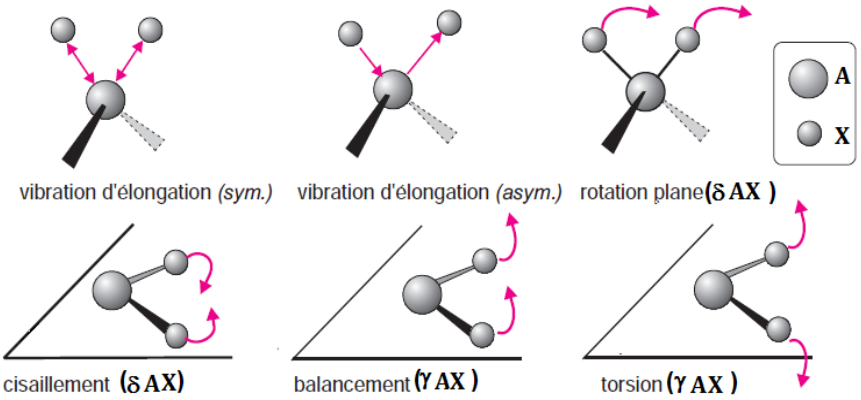


Figure II.9: Vibrations moléculaires du groupe AX_2 [4].

III.1.3. Identification des fonctions d'un composé organique [6,8-10]

Les spectres d'absorption dans l'IR sont représentés en exprimant la transmittance ou l'absorbance en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$) exprimé en cm^{-1}.

Généralement, l'analyse d'un tel spectre se concentre de gauche vers la droite.

- *Région 4000-1500 cm^{-1}*: Elle contient les bandes d'élongation correspondants aux groupes fonctionnels spécifiques tels que : O-H, C=O, N-H et C-H.

Les vibrations de valence de l'atome d'hydrogène (X-H) sont intenses et se situent dans la zone allant de 3700 à 2700 cm^{-1}. Les vibrations O-H et N-H apparaissent entre 3700 à 3100 cm^{-1} tandis que celles des C_{sp}-H et C_{sp2}-H se situent entre 3300 et 3000 cm^{-1} et C-H des alcanes entre 2980 et 2840 cm^{-1}.

Une vibration caractéristique de $C_{aldéhyde}$-H sort sous forme d'un doublet entre 2830 et 2695 cm^{-1}.

Un nombre limité de groupes absorbe dans la région des liaisons triples : 2700 – 1850 cm^{-1}. Dans cette région sont également situés les pics de vibration X-H, avec X = S, P.

Cependant, tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O possèdent une absorption caractéristique intense et nette entre 1870 et 1540 cm^{-1}.

Les pics d'absorption des vibrations de valence C=C et C=N sont situés dans la zone 1690 – 1600 cm^{-1}. La zone 1650 – 1450 cm^{-1} est importante en ce qui concerne les dérivés aromatiques.

- *Région 1500-1000 cm^{-1}:* Dans cette région se situent de nombreuses bandes de déformation et quelques bandes d'élongation. Cependant, l'analyse de cette région conduit à un spectre caractéristique de chaque substance.

Les vibrations de déformation dans le plan, sont les suivantes :

- Déformation CH_3 symétrique (1380 - 1370 cm^{-1})et asymétrique (1470-1430 cm^{-1}),.

- Déformation CH_2, dans le plan : entre 1485 et 1445 cm^{-1},

- Déformation (C_{ar}-H) angulaires dans le plan se situent dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1},

- Déformation (O—H) apparaît entre 1440 et 1330cm^{-1},

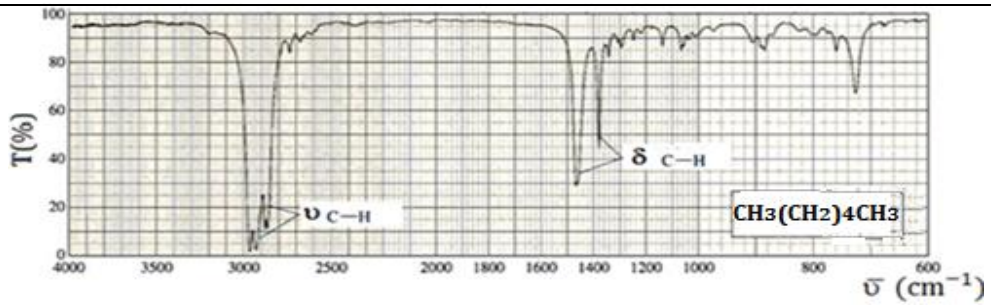
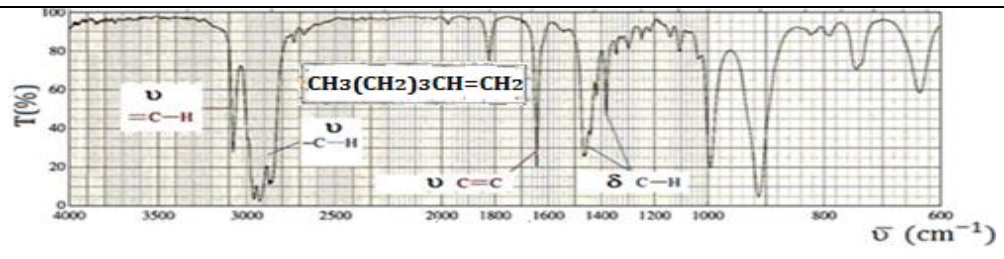
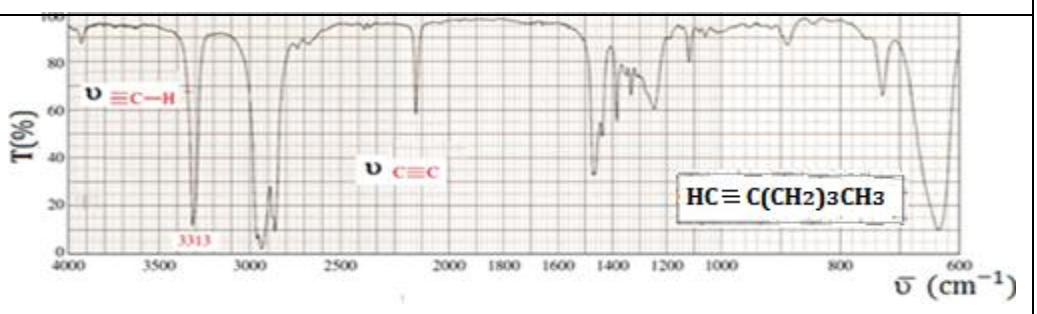
- Déformation de la liaison C_{ald}-H, se situe entre 1440 et 1320 cm^{-1}.

Les vibrations de valence caractéristiques, dans cette zone, sont celles qui concernent la liaison C-O dans les différentes fonctions organiques et C-N: pour l'alcool. L'intervalle s'étend de 1260 à 1000cm^{-1}. Et pour l'acide, la bande d'absorption apparait entre 1300 et 1200 cm^{-1}.

Ainsi, pour l'ester, deux bandes apparaissent : une entre 1210-1260 cm^{-1} et l'autre couplée de la liaison C–O : O-C-C, dépend de l'alcool.

➢ *Région 1000-600 cm^{-1}*: C'est une région importante pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle.

La bibliographie est riche en tables des fréquences d'absorption (Figure II. 10) caractéristiques des différents modes de vibrations des liaisons et précisent même l'effet de l'environnement.

Alcanes	
Alcènes	
Alcynes	

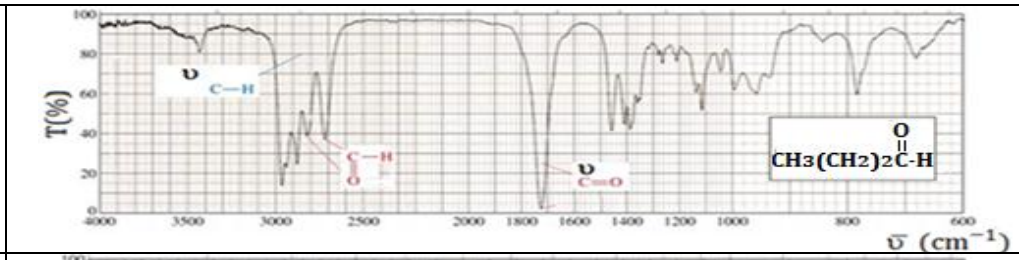
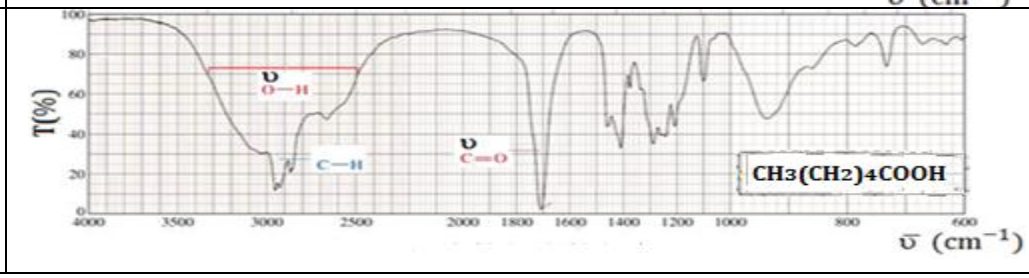
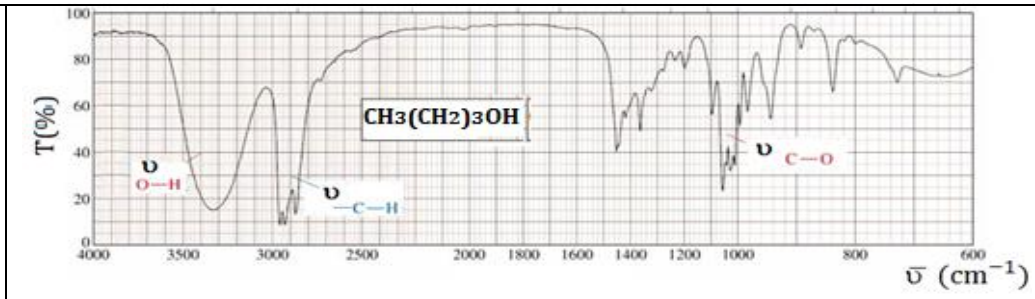
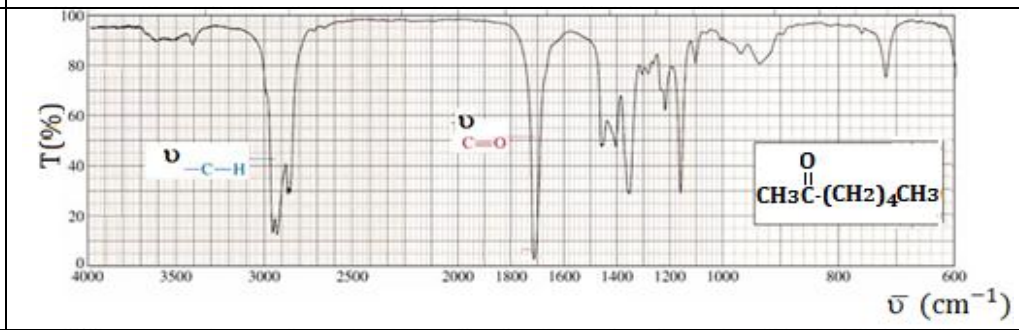
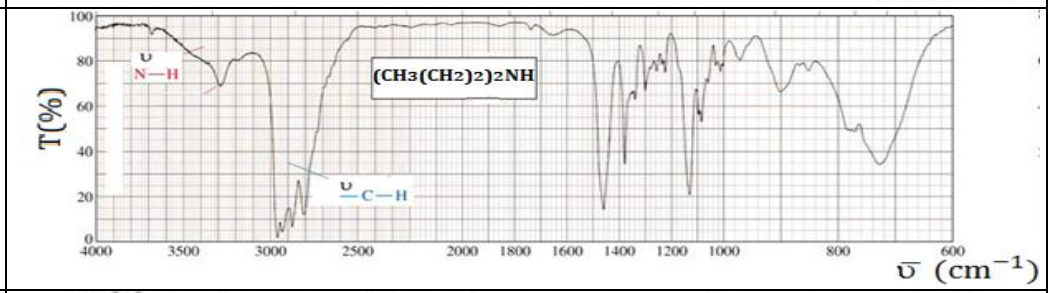
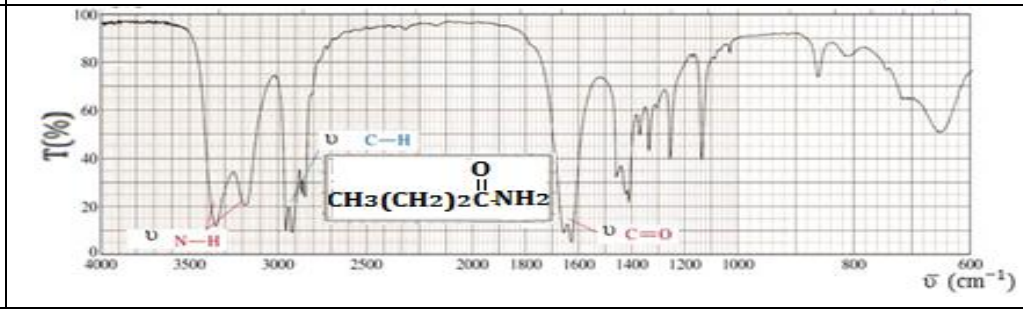
Aldéhydes	
Acides carboxyliques	
Alcools	
Cétones	
Amides	
Amines	

Figure II.10: Quelques exemples de spectres vibration de certaines fonctions [10].

III.1.4.Facteurs influençant l'absorption IR [2]

La position, la forme et l'intensité des pics dépendent des facteurs suivants :

➢ **Force de liaison**, la force augmente avec l'augmentation de nombre de liaisons entre les atomes de carbone, donc le nombre d'onde de C-C augmente.

$\nu_{C-C} = 1159\ cm^{-1}\ (900 - 1200\ cm^{-1})$; $\nu_{C=C} = 1640\ cm^{-1}$;

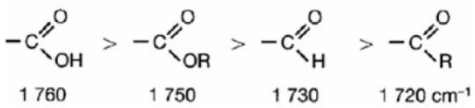
$\nu_{C\equiv C} = 2008\ cm^{-1}\ (2100 - 2250\ cm^{-1})$.

➢ **Masses des vibrateurs,** l'effet est inversement proportionnel entre le nombre d'onde et la masse réduite.

➢ **Effet inductif,** il entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force,

Plus le moment dipolaire est important, plus la fréquence est élevée. L'effet –I provoque un effet hypsochrome et hyperchrome.

Pour le carbonyle, le remplacement d'un groupement saturé par un hétéroatome provoque un effet hypsochrome si l'effet –I prédomine et un effet bathochrome si l'effet +E prédomine.



➢ **Effet mésomère,** la conjugaison avec une double liaison a effet bathochrome.

Exemple : les diènes conjuguéesabsorbent entre 1450 et 1600 cm^{-1}.

➢ **Liaisons hydrogène,** les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes . Ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées.

Les bandes d'élongation X-H se déplacent vers des fréquences plus basses ets'accompagnent généralement d'un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

➢ **Effet solvant,** les solvants polaires affectent fortement l'absorption IR en particulier les porteurs des groupements OH :

- Pour les alcools, effet bathochrome de la liaison O-H est en fonction de la polarité de solvant.
- Pour les acides, deux cas se présentent :

• La bande d'élongation de la liaison O-Hlibre est symétrique et supérieure que celle du O-H lié qui sort sous forme d'une bande très large et très intense entre 3300 et 2500 cm^{-1}, sur laquelle se superposent les fréquences d'élongation C-Hdes alkyles et aryles.

- La fréquence d'élongation de la liaison C=O du monomère est intense et absorbe vers 1760cm^{-1}.

III.2. ASPECT PRATIQUE

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention d'un spectre IR, leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

III.2.1. Spectromètres dispersifs [7] : Les spectromètres IR classiques sont semblables aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

- **Sources :** Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique (spectre d'émission continu). Les sources couramment utilisées sont :

- *Globar* : Il est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un cylindre en carbure de silicium (SiC) et est chauffé électriquement à des températures de l'ordre de 1500°C. Il rayonne un spectre continu entre 10^4 et 250 cm^{-1}.

- *Filament de Nernst* : C'est un fil constitué d'un mélange d'oxyde de terre rare chauffé à une température allant de 1500 à 2000 °C.

- *Filament de Nichrome* : Il est constitué de nickel et de chrome avec une faible quantité de fer et de manganèse. Son émission couvre l'intervalle allant de 2 à 15 µm.

- **Compartiment de l'échantillon :** L'échantillon est placé à proximité de la source de lumière polychromatique. Ce compartiment permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (portes-échantillon) : selon l'état physique de l'échantillon.

- **Monochromateur** : En général, c'est un monochromateur à réseau. Il est constitué d'un réseau ou d'un prisme (système dispersif), d'un miroir collimateur et de fentes d'entrée et de sortie réglables.

- **Détecteurs :** Ils mesurent la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon, d'où un spectre. Les détecteurs les plus utilisés sont les thermocouples.

III.2.2. Spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) [11]:

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre (souvent de type Michelson, figure II.11) placé entre la source et l'échantillon. L'interféromètre est un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre IR par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette dernière est calculée à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\bar{\upsilon})$.

Le spectromètre IRTF comporte cinq parties :

- **Source :** Les plus utilisées sont celles utilisées en spectroscopie de balayage.
- **Interféromètre de Michelson** : Il est constitué de deux plans miroirs perpendiculaires: fixe et mobile et de deux lames parallèles (séparatrice) inclinées à 45° sur l'axe de propagation.

Le miroir mobile bouge à une vitesse constante le long de son axe.

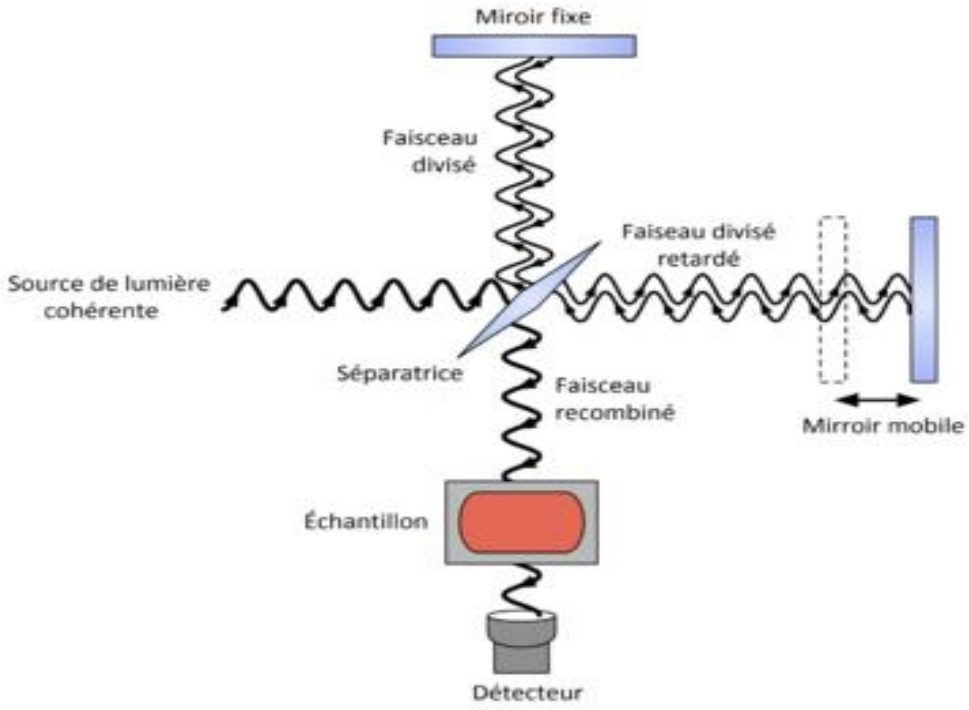


Figure II.11: Diagramme schématique de l'interféromètre de Michelson [11].

Le faisceau lumineux polychromatique arrivant sur la séparatrice est séparé en deux. Une moitié est réfléchie vers le miroir fixe, l'autre passe à travers la séparatrice et est dirigée sur le miroir mobile. La phase des ondes sur les deux trajets optiques (fixe et mobile) est modifiée en déplaçant le miroir mobile.

Les deux faisceaux réfléchis des miroirs se recombinent au niveau de la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux : deux interférences constructive et destructive sont obtenues selon la différence de chemin optique entre les faisceaux. Le faisceau résultant de l'interféromètre traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur qui mesure l'intensité globale.

- **Détecteurs :** Comme pour les spectroscopes classiques, ils sont de type thermique. Dans le cas des spectroscopes IRTF, le signal du détecteur apparaît comme un

interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

EXERCICES D'APPLICATION :

I. Spectrométrie UV-visible

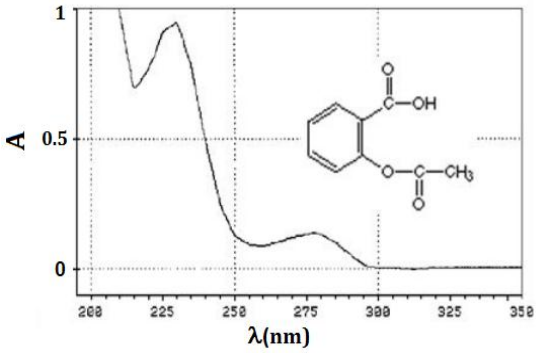
Exercice 1 :

1. Calculer le coefficient d'extinction massique du $KMnO_4$ dont l'absorbance est de 1,4 et la concentration est de 0,237 mg par 50 ml de solution.

2. Calculer la transmittance maximale pour une solution de $KMnO_4$ (7,9 mg/l) à 525 nm si ε = 4800 l/cm.mol.

Exercice 2 :

L'analyse spectrale de l'acide acétylsalicylique a donné le spectre ci-contre :



1. Donner un exemple de solvant pouvant être utilisé pour l'analyse de l'acide acétylsalicylique. Quels sont les groupements chromophore et auxochromes de l'acide acétylsalicylique ?

2. Calculez les valeurs du coefficient d'extinction massique aux longueurs d'onde maximales.

Données **:** *[aspirine] = 81,2μ M ; épaisseur de la cuve = 1cm.*

II. Spectrométrie IR

Exercice 1 :

I. Déterminer les constantes de forces des liaisons entre le carbone et l'azote, pour lesquelles les nombres d'onde sont:

$\bar{\nu}_{C-N}$ = 1200 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{C=N}$ = 1650 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{C\equiv N}$ = 2220 cm^{-1}. Commenter.

II.1. Compléter le tableau ci-dessous.

Liaison	C-H	Cl-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masse réduite (.10^{26} kg)	0.93	0.980	6	7.358	8.971	10.441	10.972
k(N/m)							
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	3030	2886	1100	1000	750	600	450

II.2. Calculer le nombre d'onde d'absorption de la liaison D-Cl si la constante de force est égale à celle de la liaison H-Cl.

Exercice 2 : La synthèse du paracétamol ($C_8H_9NO_2$) se fait par acétylation du para-aminophénol C_6H_7NO.

1. Le spectre IR du para-aminophénol a donné les pics d'absorption présentés sur le tableau ci-contre. Attribuer les valeurs des $\bar{\upsilon}$ aux liaisons de la molécule et écrire sa structure.

	Liaison	**Nombre d'onde (cm^{-1})**
1	O-H	3200- 3670
2	N-H	3100-3500 deux bandes
3	(C-H)	800-860 une bande
4	(C=C)	1480

2. Le spectre IR du paracétamol a donné les bandes d'absorption : **1, 3** et **4** et les bandes correspondantes aux absorptions : NH et C=O. Ecrire la structure du paracétamol.

CHAPITRE III : SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE : RMN

I. *INTRODUCTION*

La RMN est parmi les techniques analytiques les plus utilisées dans la détermination structurale des composés aussi bien organiques que minéraux. Les applications de la RMN ne sont cependant pas limitées à la biologie, puisque cette technique est aussi bien appliquée à la chimie des matériaux (zéolites, polymères, cristaux liquides) qu'à la recherche en cosmétique. Elle est aussi utilisée de manière standard comme outil de diagnostic médical (IRM: Imagerie par Résonance Magnétique) et trouve même des applications dans la recherche de nouvelles sources de pétrole.

II. *PRINCIPE*

La RMN permet de sonder la structure moléculaire en faisant interagir l'aimantation naturelle des noyaux avec un champ magnétique. En RMN, l'interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique est quantifiée et seule une fréquence particulière (appelée fréquence de Larmor) permet cette interaction. Cette fréquence dépend du type de noyau observé (proton, carbone, azote, etc.), mais aussi de l'environnement chimique de ce noyau, c'est-à-dire des autres noyaux présents autour, et des électrons impliqués dans la liaison chimique, ce qui signifie par exemple qu'un proton porté par un groupement méthyle ne résonnera pas à la même fréquence qu'un proton d'aldéhyde. La fréquence de résonance permet donc de remonter à la structure de la molécule .

III. MOMENT MAGNETIQUE NUCLEAIRE [2,12]

Pour qu'un noyau absorbe une radiation il faut qu'il possède un moment de spin non nul.

En règle générale, le moment de spin « P » d'un élément dépend de son nombre de masse et de son numéro atomique. Les nucléons sont équivalents à de petits aimants créant un moment magnétique tels que :

$$\vec{\mu} = \gamma . \vec{P} \qquad \text{(III.1)}$$

avec:

P: Moment de spin ($kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$),

μ : Moment magnétique nucléaire($N \cdot m/T$),

γ: Constante gyromagnétique caractéristique de noyau($C \cdot kg^{-1}$).

La composante P_z de P selon l'axe Oz est quantifiée, elle est donnée par l'équation III.2 :

$$P_z = I.\frac{h}{2.\pi} \qquad \text{(III.2)}$$

Avec:

h : Constante de Planck (j.s),

I : Nombre de spin nucléaire.

Pour le noyau d'hydrogène (^1_1H) et de carbone $(^{13}_6C)$, le nombre de spin I égal à $\pm\frac{1}{2}$.

Les valeurs de P peuvent être prévues empiriquement à partir du nombre de protons et du nombre de neutrons constituant le noyau. Donc, si tous les protons et neutrons sont appariés : I=0 (le noyau est inactif en RMN) sinon le noyau est actif.

A cet effet, la RMN s'applique à de nombreux éléments du tableau périodique y compris leurs isotopes dotés d'un spin non nul dont le signal RMN dépend de l'abondance massique de l'isotope. Les noyaux qui possèdent un nombre de spin égalent à ½ sont les plus intéressants en RMN.

IV. SPECTROMETRIE NUCLEAIRE DU PROTON [2, 8, 10]

IV.1. TRANSITION ENERGETIQUE

En absence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard, par contre le noyau magnétiquement actif se comporte comme un aimant qui est influencé par l'induction.

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur «B_0» (dont la fréquence est comprise entre 60 et 700 MHz), l'orientation du noyau est soit parallèle ou antiparallèle. L'interaction entre ce champ et le moment magnétique du noyau est caractérisée par une énergie de couplage E donnée par l'équation III.4.

$$E = -\mu.B_0 \qquad \text{(III.4)}$$

Une onde électromagnétique de fréquence υ_0 permet d'effectuer une transition de spin : retournement de moment magnétique (Figure III.1).

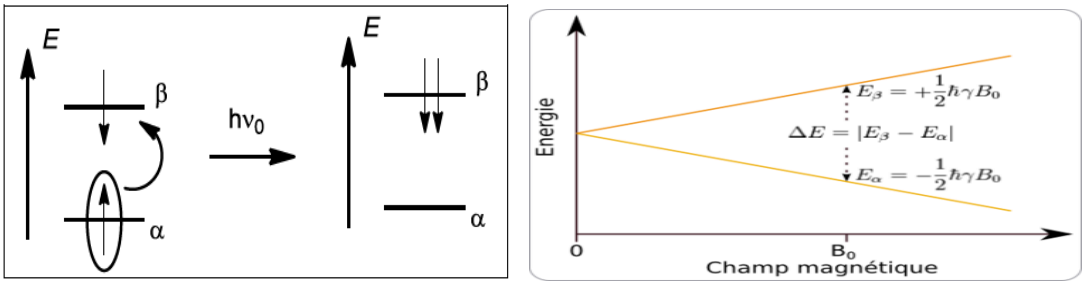


Figure III.1: Absorption d'une onde électromagnétique et retournement de spin.

Etant donné que la RMN consiste à provoquer des transitions entre deux niveaux d'énergie quantifiés du noyau : niveau fondamental (spin α : $E_1 = -\mu.B_0$) et niveau excité (spin β : $E_2 = \mu.B_0$) séparés par ΔE exprimée par l'équation III.5 .

$$\Delta E = E2-E1 = 2.\mu.B_0 = \gamma.\frac{h}{2.\pi}.B_0 \qquad \text{(III.5)}$$

Cette transition est provoquée par une radiation de fréquence ν_0 telle que :

$$\Delta E = h.\nu_0 \qquad \text{(III.6)}$$

Il y a une absorption en RMN si l'onde absorbée correspond à une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux soit :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2.\pi}.B_0 \qquad \text{(III.7)}$$

IV.2. ALLURE GENERALE D'UN SPECTRE RMN DU PROTON

Le résultat d'une analyse par spectroscopie RMN est un diagramme comportant des signaux ou des pics émis par un noyau ou groupement de noyaux absorbants d'une molécule.

L'environnement du noyau ou du groupe d'hydrogène influe sur :

-*la position du signal*, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique (δ) à la place de la fréquence de résonance car cette fréquence dépend du champ magnétique appliqué qui est fonction de l'appareil utilisé.

- *la multiplicité du signal* soit sur le nombre de pics composant le signal.

IV.3. DEPLACEMENT CHIMIQUE

La densité électronique, liée aux atomes présents autour du proton, modifie le champ magnétique ressenti par le proton. Si ce dernier est soumis à une induction magnétique B_0 ,elle sera diminuée d'une induction magnétique σB_0, (σ étant la constante d'écran ou constante de blindage). Cette constante dépend de l'environnement chimique du proton et est indépendante de l'intensité du champ appliquée. La fréquence du noyau (i) devient alors (Equation III.8) :

$$\upsilon_i = \frac{\gamma.(1-\sigma).B_0}{2.\pi} \qquad \text{(III.8)}$$

Le déplacement chimique (δ) est défini par rapport au signal de la référence : tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ noté : TMS, résonnant à la fréquence de référence (υ_{ref}). Le pic de TMS apparait le premier à l'extrême droite du spectre RMN.

Le déplacement chimique , exprimé en ppm, est donné par la relation III.9.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\upsilon_i - \upsilon_{ref}}{\upsilon_0}.10^6 \qquad \text{(III.9)}$$

IV.4. NOTIONS DE BLINDAGE ET DE DEBLINDAGE

La densité électronique, au voisinage du proton, provoque un champ magnétique induit qui peut opposer ou renforcer le champ extérieur .

- *Blindage* : La haute densité électronique provoque une diminution du champ ressenti par le proton, ce qui nécessite un champ extérieur plus fort pour que la résonnance se produise (Figure III.2).

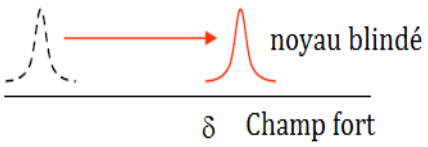


Figure III.2 : Noyau blindé.

- *Délindage* : La résonnance se produit à un champ extérieur plus faible (Figure III.3).

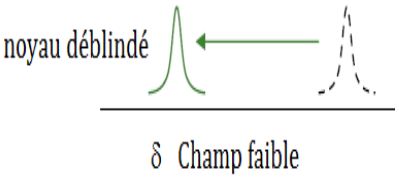


Figure III.3: Noyau déblindé.

IV.5.COUPLAGE SPIN-SPIN

Le signal d'un noyau présent dans un environnement déterminé peut se présenter sous forme de singulet ou de multiplet (Figure III.4). Ce dernier se produit lorsqu'il y a interaction entre protons voisins.

Cette interaction entraîne un couplage spin-spin. Si les protons voisins sont magnétiquement équivalents, ils donnent lieu à un singulet. En général, les couplages sont observés entre protons portés par deux atomes adjacents (couplage vicinal) ou par le même atome (couplage géminé).

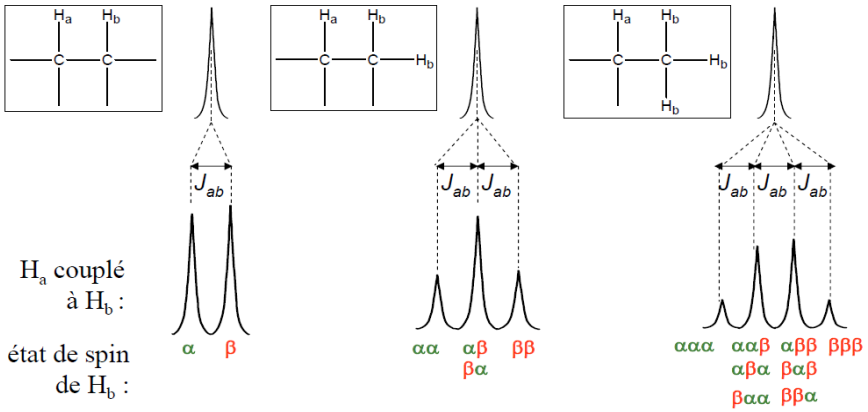


Figure III.4: Exemples de couplage.

La constante de couplage notée ($^{n}J_{ab}$) est l'intensité de couplage entre deux noyaux, c'est une caractéristique du couplage considéré.

Les principaux types de couplage sont :

- *Couplage du premier ordre* (couplage scalaire $^{n}J_{ij}$): Dans ce cas, l'écart entre les fréquences des noyaux couplés est plus grande que la constante de couplage ($\Delta\upsilon/j>10$),

La règle de multiplicité qui détermine le nombre de raies du signal d'un proton ou d'un groupe de protons équivalents couplés à un groupe de n protons équivalents est alors (n+1).

- *Couplage du deuxième ordre* : ($\Delta\upsilon<10$), Les noyaux sont fortement couplés et l'écart entre les fréquences des noyaux couplés est faible devant la constante de couplage.

IV.6. COURBE D'INTEGRATION

L'intensité du signal d'un groupe de protons équivalents est proportionnelle au nombre de noyaux responsables de l'absorption, cette intensité est traduite sous forme de surface. Ainsi, la courbe d'intégration apparait sous forme de série de paliers dont les hauteurs reflètent les différentes valeurs d'intégration. Il est donc possible de prévoir le nombre de protons équivalents (Figure III.5).

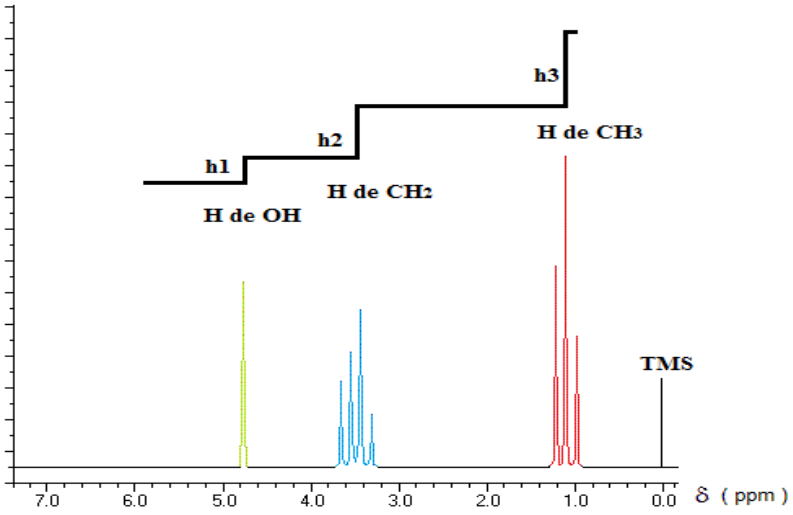


Figure III.5: Spectre et courbe d'intégration de l'éthanol.

IV.7. FACTEURS INFLUENÇANT LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

Les protons absorbent généralement entre 0,5 et 12 ppm.

IV.7.1. Effets électroniques

Les groupements donneurs (+I) provoquent un blindage et les attracteurs (-I) provoquent un déblindage (Tableau III.1).

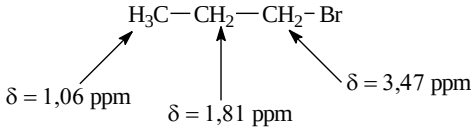
Tableau III.1: Effet des groupements attracteurs et donneurs sur le déplacement chimique.

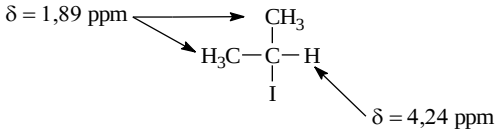
CH_3X	Electronégativité de X	Déplacement chimique δ des H du groupe CH_3
CH_3F	4,0	4,26
CH_3OH	3,4	3,40
CH_3Cl	3,2	3,05
CH_3Br	3,0	2,68
CH_3I	2,7	2,16
CH_3H	2,2	0,25

- Un effet cumulatif est constaté lorsque plusieurs substituants (-I) sont présents :

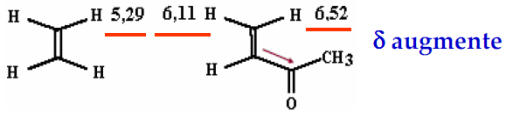
CH_3Cl : δ = 3,05 ppm ; CH_2Cl_2 : δ = 5,30 ppm ; $CHCl_3$: δ = 7,27 ppm

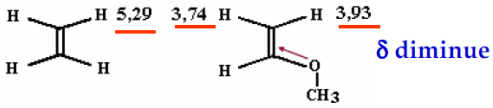
- L'effet déblindant (-I) diminue rapidement lorsque la distance entre le proton et l'atome de carbone portant l'entité électronégative augmente :





- Les groupements accepteurs (-M) réduisent la densité électronique du proton et les groupements donneur (+M) provoquent un blindage.





IV.7.2. Présence des électrons π

Ces électrons provoquent des champs induits par les mouvements orbitaux des électrons de valence. Il se produit une modification de l'espace magnétique dans leur voisinage.

- C*as du noyau aromatique, éthyléniques et aldéhydes* : Les électrons π qui circulent de part et d'autre du plan en réaction au champ magnétique externe B_0 génèrent un champ opposé au centre du cycle et un champ supplémentaire à l'extérieur du cycle. Il s'agit du courant de cycle. Ainsi, au centre du cycle, il y a *blindage* (champ local fort, δ faible) tandis qu'à l'extérieur, il y a *déblindage* (champ local faible, δ forts) (Figure III.6).

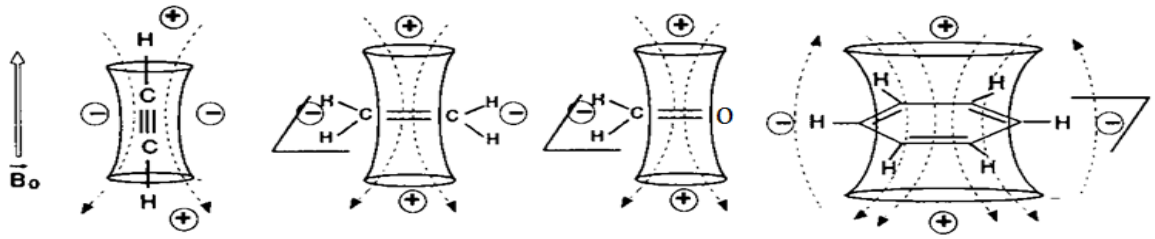


Figure III.6: Anisotropie des systèmes comportant des liaisons insaturées. Les zones (+) sont propices au blindage alors que les zones (-) favorisent un déblindage.

- Cas des composés acétyléniques : Ces protons sont situés dans l'axe de la liaison C≡C, ils sont plongés dans une zone riche en électrons et sont par conséquent blindés (Figure III.6).

V. SPECTROMETRIE NUCLEAIRE DU CARBONE ^{13}C [8, 10]

La faible abondance naturelle de carbone ^{13}C (1,1%) et son rapport gyromagnétique (¼ de moins que celui du proton) rendent sa sensibilité en RMN très faible : un signal de résonance

du ^{13}C est presque 6000 fois plus faible que celui obtenu pour un proton. Malgré ces causes, le carbone ^{13}C est choisi parmi les autres noyaux (que le proton) dans le domaine des analyses des mélanges complexes.

Toutefois, pour enregistrer un spectre en ^{13}C, il est utile d'utiliser un champ H_0 aussi élevé que possible ; ceci permettra d'avoir une meilleure résolution sur le spectre.

Cependant, une caractéristique que présente la résonance du carbone ^{13}C, est l'absence du couplage C-C par contre il y a couplage des ^{1}H avec les ^{13}C qui se traduit par des multiplets enchevêtrés et difficiles à interpréter. Des techniques de découplage sont utilisées afin d'obtenir un spectre plus simple.

V.1. INTERPRETATION DU SPECTRE RMN ^{13}C

Les signaux correspondant aux ^{13}C apparaissent pour des déplacements chimiques couvrant un domaine de fréquence allant de 0 à 250 ppm (Figure III.7). De plus, le spectre enregistré présente une structure fine et complexe contenant un très grand nombre de pics. Ainsi, la constante de couplage va généralement de 100 à 250 Hz.

L'enregistrement d'une absorption RMN du ^{13}C, sans découplage ^{13}C-^{1}H , permet de déterminer le nombre de protons sur le carbone, la règle (n+1) s'applique.

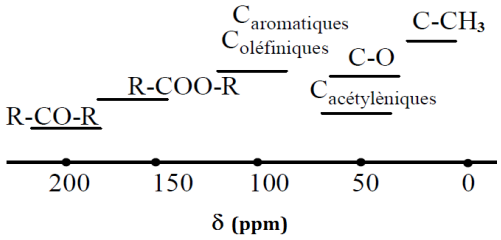


Figure III.7: Domaine de déplacements chimiques du ^{13}C.

Les spectres RMN ^{13}C d'éthanol sont illustrés sur la figure III.8. La contribution des couplages ^{1}JCH est observée. Ils induisent un quadruplet pour le CH_3 et un triplet pour le CH_2 (Figure III.8 b). Une démultiplication supplémentaire est détectée, elle est due aux couplages ^{2}JCH : il s'agit de dé-triplement de chacune des raies du quadruplet (Figure III.8 c) et de dé-quadruplement de chacune des raies du triplet (Figure III.8 d).

Les valeurs des constantes de couplage $^{1}J_{CH}$et $^{2}J_{CH}$ dépendent de l'état d'hybridation du carbone. Elles sont également influencées par l'électronégativité des substituants.

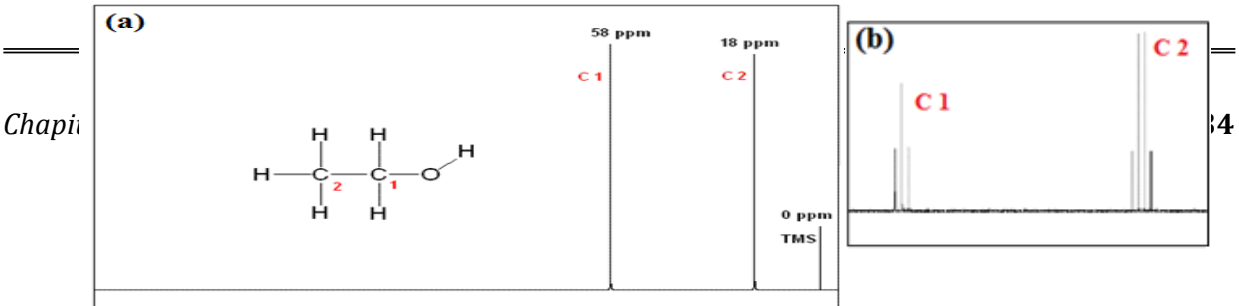


Figure III.8: Spectre RMN ^{13}C d'éthanol (a) avec découplage proton, (b) sans découplage proton, (c) étalement du CH_3, (d) étalement du CH_2.

IV.2. SPECTRE DEPT

Parmi les techniques développées pour faciliter l'interprétation des spectres ^{13}C, nous pouvons citer : le transfert de polarisation (DEPT : Distorsion Enhancement by Polarization Transfert). Cette technique sert à améliorer l'intensité du carbone et à déterminer le nombre de proton liés à un carbone. Cette expérience est basée sur le transfert des propriétés magnétiques des protons aux carbones liés à ces protons.

Elle se réalise par application d'un angle (θ) d'impulsion variable : 45, 90 et 135° :

- En DEPT-90, seul le ^{13}C primaire apparait dans le sens positif,
- En DEPT-135, le ^{13}C secondaire est détecté et dirigé vers le bas et les ^{13}C primaire et ternaire apparaissent dans le sens positif,
- Le ^{13}C quaternaire ne produit aucun signal.

La figure III.9 illustre la comparaison entre le spectre RMN du but-2-énoate d'éthyle avec découplage et les spectres sous DEPT 45, 90 et 135.

RMQ : l'électronégativité du substituant renforce le déplacement chimique du carbone porteur du X vers les champs faibles et n'est plus efficace pour les carbones plus lointains : CH_3X : F (75ppm), Cl : (24,9ppm), Br : (9,8ppm), I : (-20,8ppm).

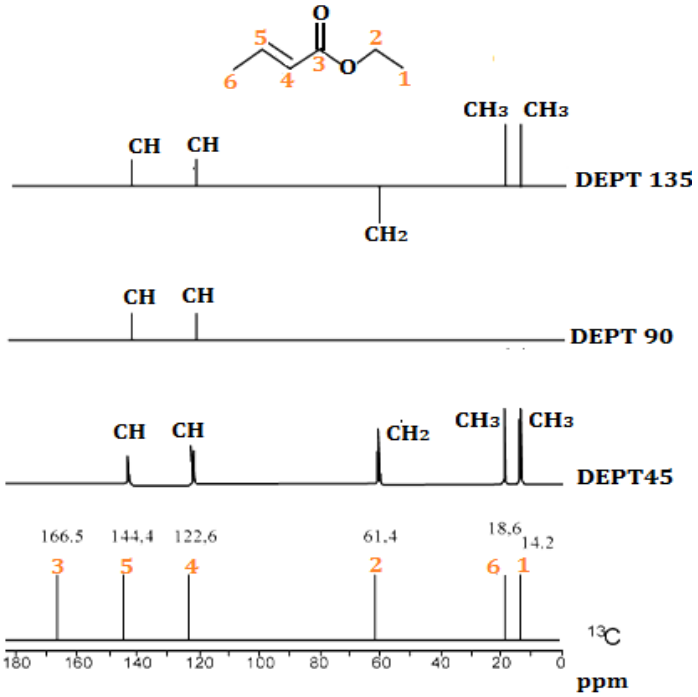


Figure III.9: Spectres RMN ^{13}C du but-2-énoated'éthyle : avec découplage proton et sous DEPT.

VI. ASPECT PRATIQUE **[8, 13]**

VI.1. CHOIX DU SOLVANT

L'échantillon à étudier est dissous dans un solvant deutéré comme le $CDCl_3$, D_2O, DMSO ou dans le CCl_4. En résonance ^{13}C et ^{1}H, les solvants deutérés présentent des absorptions telles que :

- Le $CDCl_3$ qui présente, en RMN ^{13}C, un pic sous forme de triplet à 77ppm, dû au couplage ^{13}C-^{2}D et un pic à 7,26ppm en RMN du proton dû à la présence d'impureté de $CHCl_3$.
- Le diméthylsulfoxyde deutéré $O=S(CD_3)_2$ présente un septuplet en résonance ^{13}C à une valeur de 39,7ppm et un quintuplet à 2,49ppm en RMN du proton.

VI.2. APPAREILLAGE : SPECTROMETRE A ONDE CONTINUE (A BALAYAGE)

Dans la pratique, il existe deux types de spectromètres RMN: le spectromètre à balayage ou à onde continue (fréquence variable) et le spectromètre à transformée Fourier (FT-NMR, à onde pulsée).

Les éléments constituant un spectromètre de balayage sont présentés sur la figure III.10.

Le principe est basé sur l'excitation des noyaux par la variation d'un champ magnétique ou de la fréquence sur un échantillon qui résonne dans la RMN. L'échantillon est placé dans un champ

constant et il est irradié lentement et continuellement avec une fréquence de courant dans la bobine d'émission, ce qui a pour but de faire varier continuellement le champ d'excitation.

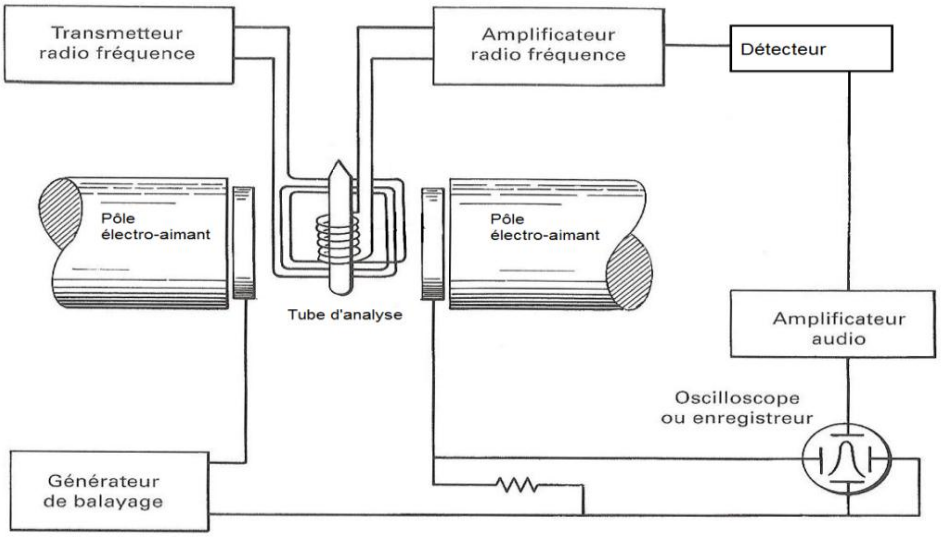


Figure III.10: Spectroscope RMN à balayage [8].

Les protons entrent en résonance et vibrent à cette fréquence. En retournant à leur état initial, ils émettent une onde électromagnétique de même fréquence ν_0 qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

La réception des fréquences est détectée sous forme de voltage qui se présente sous forme de pics (certains spectromètres travaillent à une fréquence fixe de 90MHz).

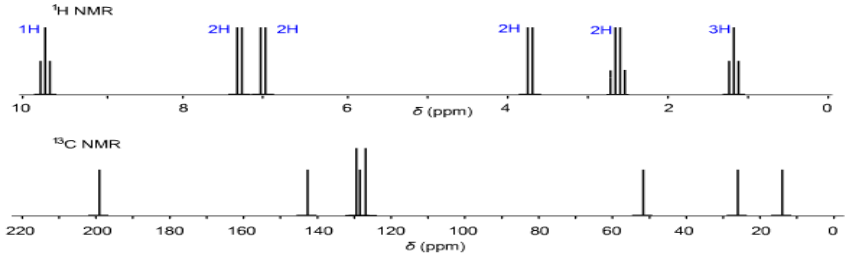
EXERCICES D'APPLICATION :

Exercice1 : Calculer les fréquences de résonnance des noyaux du deutérochlorofluorométhane (CHDClF), dans un champ extérieur B_0 de valeur 2,1150 T. Calculer les énergies correspondantes.

Exercice 2 : ***A)***-Classer les champs de résonance des protons (blindage, déblindage) —C—C—H ; —O—C—H ; —Si—C—H ; —F—C—H ; -COO-H et -C≡C-H.

B)- Identifier trois structures développées de $C_9H_{10}O_2$ dont (A) présente les déplacements chimiques (ppm) des protons aux : 1,38 (triplet), 4,35 (quadruplet), trois singulets aux : 7,41; 7,52 et 8,05 (B) aux : 2,54 (singulet); 3,86 (singulet); 6,93 (doublet) et 7,93 (doublet) (C) aux : 3,89 (singulet); 7,05 (doublet); 7,83 (doublet) et 9,88 (singulet).

Exercices 3 : Ecrire la structure développée de la molécule $C_{10}H_{12}O$ dont les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont présentés ci-contre.



CHAPITRE IV : SPECTROSCOPIE DE MASSE (SM)

I. *INTRODUCTION*

La spectrométrie de masse est une technique permettant de déterminer la masse d'une molécule ou d'une association de molécules. Grâce à sa sensibilité (des limites de détection de l'ordre d'attomole sont souvent atteints), à sa sélectivité et à sa possibilité de faire des analyses quantitatives rapides, la spectrométrie de masse joue un rôle important dans plusieurs domaines, comme l'antidopage, la protéomique, la métabolomique, la médecine… Les spectromètres de masse sont de plus en plus performants, ils offrent une très haute résolution et des précisions en masse <1 ppm, permettant ainsi de proposer la composition élémentaire d'une molécule, d'une séquence peptidique, ou oligonucléotide… De plus la spectrométrie de masse en tandem, est un outil très efficace qui offre la possibilité de sonder la structure d'une molécule et d'expliquer une rupture ou un arrangement d'une liaison en phase gazeuse.

II. *ASPECTS THEORIQUES*

II.1. PRINCIPE [8]

Elle consiste à ioniser puis à fragmenter, en phase gazeuse, une molécule en entités chargées positivement ou négativement. Ces dernières sont triées selon le rapport de la masse sur la charge (*m/z*).

II.2. SPECTRE DE MASSE [14]

C'est un graphe à deux dimensions qui indique les valeurs d'intensité (relatives ou absolues) en fonction des valeurs de *m/z* exprimées en Dalton.

- ✓ ***Spectre continu*** **:** Il correspond à un ensemble de signaux sous forme de pics plus ou moins larges selon la qualité de l'instrument. Ces pics, répartis en fonction de leurs masses ioniques, permettent de déterminer les masses des ions avec une précision qui atteint 10^{-5}Da pour les meilleurs appareils,
- ✓ ***Spectre de fragmentation ou spectre-barres*** : Il correspond à la répartition de tous les ions formés, regroupés sous forme d'histogramme avec en abscisse le rapport m/z (exprimé en Dalton) et en ordonné l'intensité correspondant à l'abondance relative des ions. Celle du pic le plus intense nommé pic de base, est fixée à 100. Les intensités des autres pics s'expriment en pourcentage du pic de base dont les hauteurs sont proportionnelles à leurs abondances.

De tels diagrammes sont faciles à archiver et à comparer en vue de faire des identifications. Les différents types de pics observés sur le spectre de masse sont :

- ✓ *Pic de base* : il correspond au pic de l'ion le plus abondant donc le plus facile à former (100%). Sur ce pic, l'intensité des autres pics est normalisée,
- ✓ *Pic moléculaire* : Il correspond à la masse moléculaire de la substance,
- ✓ *Pics fragments* : Ce sont les pics qui apparaissent avec des intensités variées et qui correspondent aux ions des fragments formés.

II.3. MODES D'IONISATION [2, 8]

L'expérience est basée sur l'introduction d'une petite quantité de la molécule (M) dans une chambre d'ionisation sous vide ou à pression atmosphérique où elle est vaporisée. L'objectif est de transformer les molécules en ions.

II.3.1. Ionisation chimique (IC) : Elle consiste à ioniser un gaz réactif de faible masse moléculaire (méthane, éthane, ammoniac, isobutane) par impact électronique dans la chambre d'ionisation puis à protoner la molécule de l'échantillon par le gaz réactif. Avec l'ammoniac:

$$NH_3 + e^- \rightarrow NH_3^{+\bullet} + 2\ e^- \qquad \text{(IV.1)}$$

$$NH_3^{+\bullet} + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2^- \qquad \text{(IV.2)}$$

$$M + NH_4^+ \rightarrow MH^+ + NH_3 \qquad \text{(IV.3)}$$

$$m/z = 18 \qquad m/z = M+1$$

Ce mode d'ionisation implique une forte abondance d'ion pseudomoléculaire (MH^+) et une faible probabilité de fragmentation ce qui se traduit par une absence d'information structurale de la molécule (M).

II.3.2. Ionisation par impact électronique (IE) : La molécule est bombardée par des électrons de haute énergie (70ev) qui éjectent de la molécule un électron faiblement lié (Figure IV.1).

$$M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2\ e^- \qquad \text{(IV.4)}$$

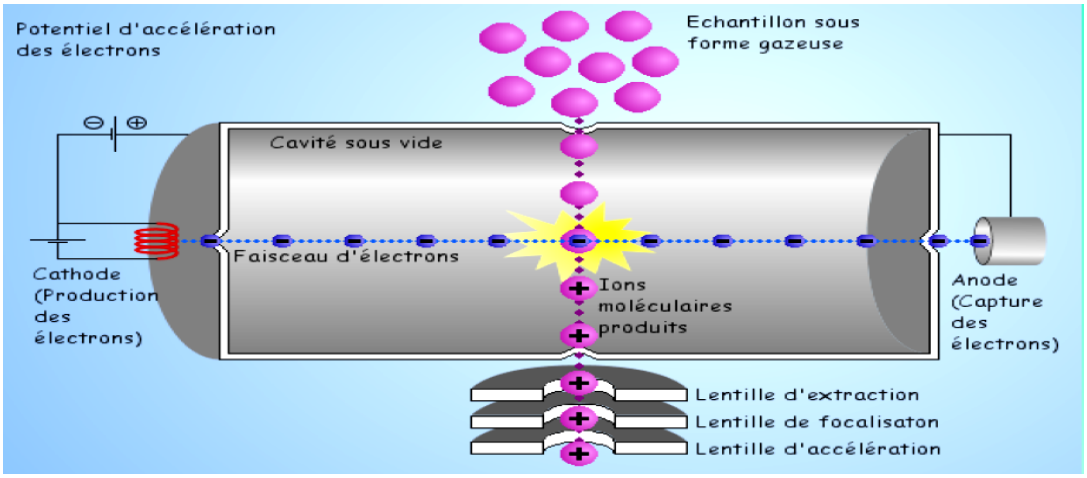


Figure IV.1: Principe d'ionisation par IE.

L'excès de l'énergie d'ionisation permet à l'ion moléculaire de subir une fragmentation en partie en produisant des ions de fragmentation, radicalaires ou moléculaires. Les ions fils fragmentent à leurs tours et ainsi de suite.

L'étude de ces ions fils permet d'élucider la structure de la molécule (M).

II.3.3. Bombardement par des atomes neutres (FAB)

Un ensemble d'atomes neutres et lourds (Ar, Xe) munis d'une haute énergie cinétique sont ionisés par IE puis dirigés pour rentrer en collision avec d'autres atomes du même gaz (Réaction IV.5) qu'ils catapultent vers les molécules (M) (Figure IV.2). Ces dernières passent directement d'une phase condensée à une phase vapeur sous forme d'ions positifs $[M+1]^+$ou négatifs $[M-1]^-$par déprotonation.

$$Ar^{+\bullet}_{(rapide)} + Ar_{(lent)} \rightarrow Ar^{+\bullet}_{(lent)} + Ar_{(rapide)} \qquad (IV.5)$$

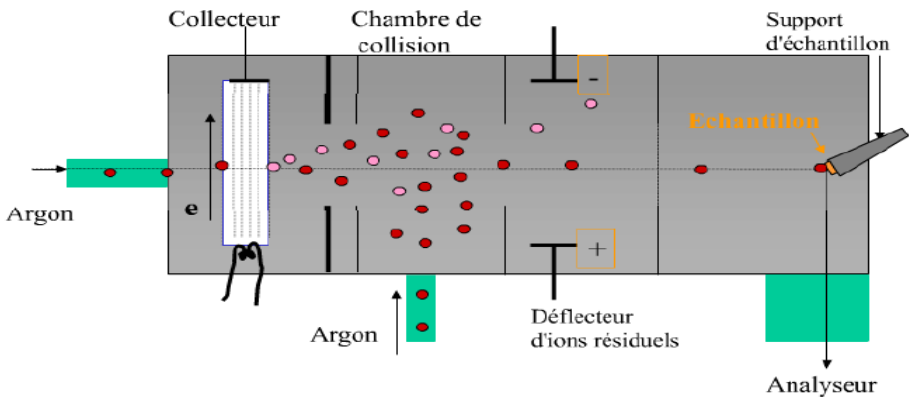


Figure IV.2: Principe d'ionisation par FAB.

La détection des spectres d'ions générés par la matrice masquent certains fragments de la molécule ce qui rend la technique FAB moins utile. Cependant, elle est applicable pour la détermination des séquençages des peptides et des polysaccharides.

II.3.4. Spectrométrie de masse par électrospray (ES)

L'échantillon en solution (le solvant est généralement polaire et volatil) pénètre dans la source d'ions à pression atmosphérique à l'aide d'un spray crée dans un champ électrique où la différence de potentiel produit un gradient de champ (5 kV/cm). L'aérosol des gouttelettes chargées se forme à la sortie du spray et les ions se libèrent dans la phase vapeur à l'issue d'une explosion coulombique qui s'effectue quand la répulsion électrostatique entre les ions atteint un point critique.

Le flux de gaz nébuliseur dirige les ions ensuite vers l'analyseur (Figure IV.3).

Parmi les applications de l'ES, nous citerons :

1. L'analyse des molécules peu volatiles et labiles thermiquement,
2. L'analyse structurale des molécules poly-chargées comme les protéines.

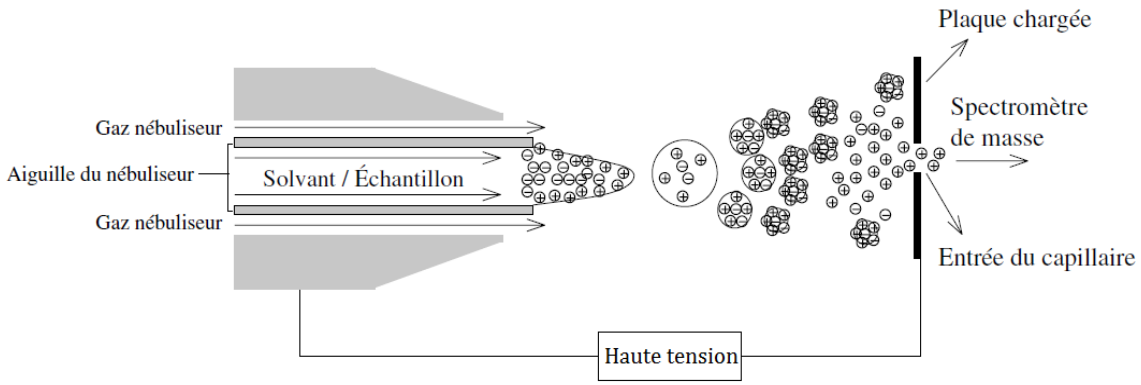


Figure IV.3: Schéma montrant l'évaporation conduisant aux ions isolés dans un appareil à électrospray.

III. *ASPECT PRATIQUE*

Tous les spectromètres de masse partagent les éléments illustrés sur la figure IV.4.

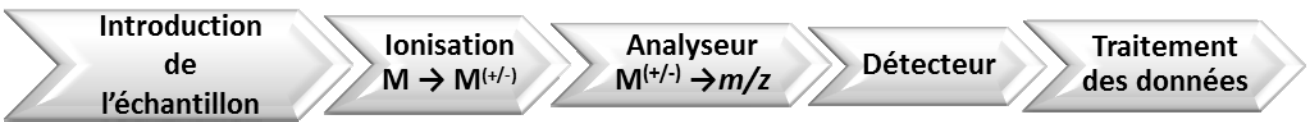


Figure IV.4: Les différents éléments d'un spectromètre de masse type.

III.1. INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON **[8]**

Le mode d'introduction dépend de l'état physique de la substance et de la technique d'ionisation utilisée. Les composés gazeux sont introduits dans un réservoir qui communique avec la chambre d'ionisation (IC et IE). Un composé liquide est directement injecté avec une microseringue à travers un septum, le liquide est vaporisé par effet de vide poussé qui règne dans le réservoir. Les solides peuvent être introduits en les déposants directement ou en solution dans un solvant volatil à l'extrémité d'une canne métallique chauffante pour assurer la sublimation du composé ou l'évaporation du solvant. On utilise un échantillon de masse allant de quelques nanogrammes à quelques milligrammes.

III.2. CHAMBRE D'IONISATION ET ACCELERATION DES IONS

Dans la chambre d'ionisation, il se forme un plasma d'ions dont le plus léger est le H^+ et le plus lourd est $M^{+\bullet}$(IE). Afin d'éviter les collisions entre les ions positifs et négatifs, un potentiel électrique est appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation. Ainsi, au cours de la fragmentation, les fragments neutres formés sont éliminés par un système de pompage. A la sortie de la chambre d'ionisation, tous les ions de même charge ont la même énergie cinétique. Ces ions, de masses différentes et de vitesses différentes, sont accélérés au moyen de plusieurs plaques portées à des potentiels négatifs croissants (cas des ions chargés positivement), la tension totale U étant comprise entre 2 et 10 kV(E_c= z·e·U) et le vide doit être poussé (P <10^{-4}Pa).

III.3. ANALYSEUR DE MASSE **[2, 8]**

L'analyseur sert à séparer les ions formés selon leurs masses. Il existe plusieurs types d'analyseurs de masse : à secteur magnétique, quadripolaire, à piège ionique et à temps de vol.

- ✓ ***Analyseur de masse à secteur magnétique***

C'est un tube métallique courbé dont la partie courbée est soumise à un champ magnétique perpendiculaire. Dans l'analyseur, le faisceau d'ions est soumis à la force magnétique : F= q.V.B, où les trajectoires des ions sont circulaires avec des rayons dépendant de la masse de l'ion. L'expression fondamentale de spectromètre à analyseur magnétique est donnée par l'équation IV.6.

$$\frac{m}{|q|} = \frac{R^2 B^2}{2.|U|} \qquad \text{(IV.6)}$$

Le rayon de la courbure est caractéristique du rapport m/z : comme le montre le schéma de la figure IV.5, le rayon de courbure de l'analyseur est constant ce qui induit une variation de B (ou

U) pour que les différents rapports (m/z) suivent correctement la ligne de courbe du tube analyseur et atteignent successivement la fente du collecteur puis le système de détection.

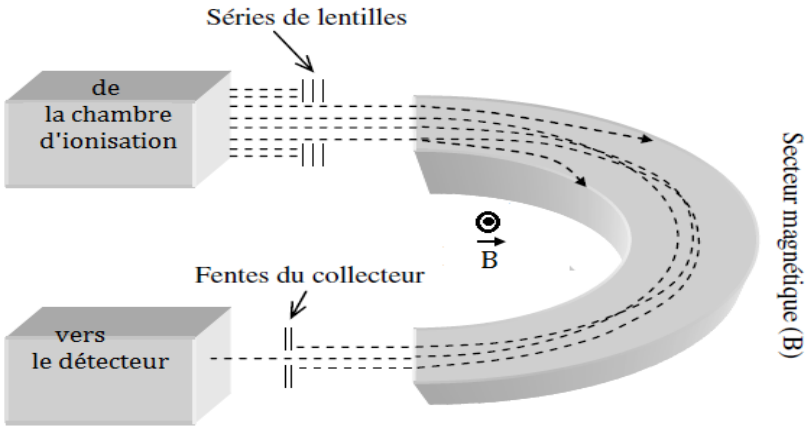


Figure IV.5: Diagramme schématique d'un analyseur à secteur 180° et focalisation simple.

III.4. DETECTEURS **[15]**

Il existe plusieurs types de détecteurs, ils sont basés sur des principes physiques différents mais leur objectif est de dénombrer les ions sous vide (10^{-5}-10^{-7}mmHg).

III.4.1. Cylindre de Faraday

Il consiste à recueillir ou à collecter les charges électriques portées par les ions et donc à mesurer un courant électrique.

Les ions pénétrant à l'intérieur du cylindre par une petite ouverture viennent heurter le fond et lui communiquent leur charge. Ce courant de décharge est ensuite amplifié et mesuré par un électromètre (Figure IV.6).

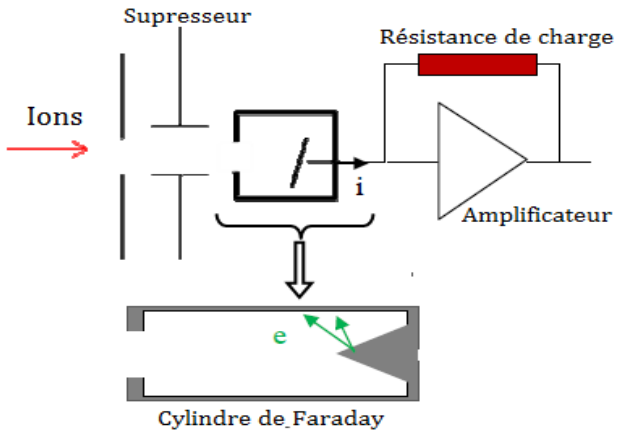


Figure IV.6: Principe de détection d'ions avec un cylindre de Faraday.

III.4.2. Multiplicateurs d'électron

Ils sont de deux types (Figure IV.7):

✓ ***Multiplicateurs d'électrons à dynodes séparées*** (Figure IV.7 (a)) : Les ions positifs arrivent sur une cathode de conversion qui libère des électrons. Ces électrons sont ensuite accélérés et multipliés par une vingtaine de dynodes placées en cascade.

Actuellement, des revêtements à base d'alumine sur les dynodes ont amélioré les performances des matériaux traditionnels (Cu/Be).

✓ ***Multiplicateurs d'électrons à dynode continue*** (Figure IV.7 (b)) *:* Les ions sont déviés vers un collecteur dont l'entrée, en forme de cornet, est constituée d'un verre dopé au plomb (dynode). Les électrons secondaires libérés sont attirés vers une électrode positive. Les chocs successifs des électrons sur les parois provoquent leur multiplication.

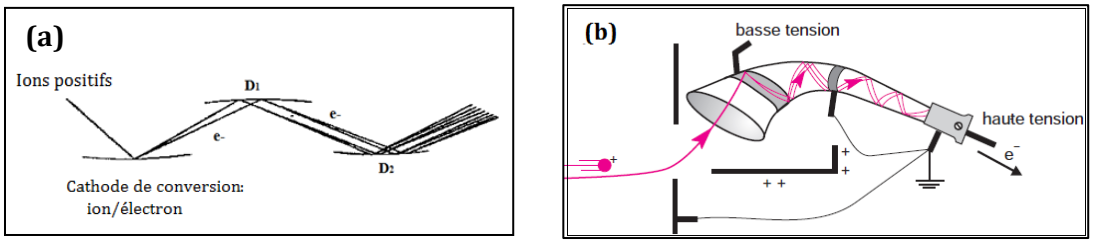


Figure IV.7: Multiplicateurs à électrons : (a) à dynodes séparées, (b) à dynodes continues

III.4.3. Multiplicateur de photons

Le signal est amplifié par la formation d'électrons secondaires (dynode). Ceux–ci sont accélérés vers l'écran phosphorescent où ils sont convertis en photons. Les photons sont ensuite détectés par le photomultiplicateur.

IV. INTERPRETATION D'UN SPECTRE DE MASSE **[2, 8, 14]**

L'interprétation d'un spectre de masse d'une molécule (M) ionisée par impact électronique, se partage en une:

- analyse de l'ion moléculaire, telle que la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...),
- analyse des ions fragments par étude systématique des fragmentations et détermination de la structure de la molécule.

IV.1. PIC DE L'ION MOLECULAIRE

L'identification du pic moléculaire ou du pic parent concerne le cation ($M^{+\bullet}$, il apparait à droite du spectre), son intensité dépend de sa stabilité. Par ailleurs, le pic parent ne

correspond pas toujours à la plus forte valeur du rapport (m/z) en raison de l'existence d'un ou plusieurs pics moléculaires liés à la distribution moléculaire (Figure IV.8).

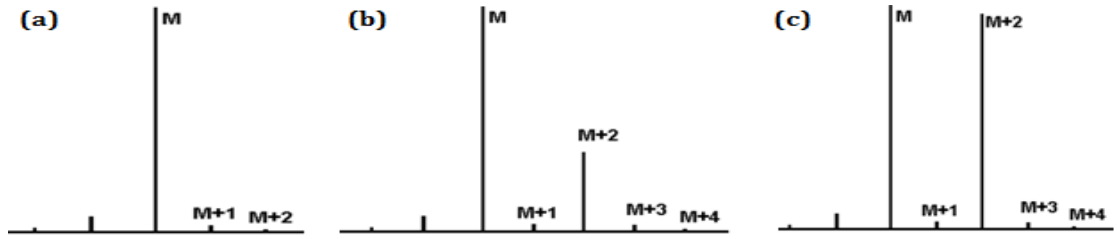


Figure IV.8: Pics parents avec amas isotopes : (a) cas d'une molécule organique ne contenant pas de chlore ou de brome, (b) cas d'une molécule contenant un atome de chlore, (c) cas d'une molécule contenant un atome de brome.

L'intensité du pic parent dépend de la structure de la molécule, elle décroit selon les ordres suivants :

Pour les molécules organiques ne contenant pas un hétéroatome: Composés aromatiques > alcènes conjugués > composés cycliques > sulfures organiques >alcanes linéaires courts.

Pour les composés contenant un hétéroatome : Cétones > amines > esters > éthers > acides carboxyliques ~ aldéhydes ~ amides.

Généralement, pour les alcools aliphatiques, les composés nitrés, les nitriles et les composés fortement ramifiés, l'ion moléculaire n'est pas détecté.

IV.2. FRAGMENTATION

La fragmentation apporte des informations structurales car le mode de fragmentation dépend des groupements fonctionnels présents dans la molécule où la fragmentation peut s'effectuer directement ou avec réarrangement. Elle peut se faire soit par la perte d'une molécule produisant un cation radicalaire, soit par la perte d'un radical neutre en générant un cation, ce type peut être homolytique ou hétérolytique. Les cations fragments subissent des fragmentations secondaires.

Les facteurs qui favorisent le processus de fragmentation sont :

1. Les liaisons faibles qui se coupent facilement,
2. Les fragments (radicaux, ions ou molécules) stables qui se forment préférentiellement,
3. Les fragments avec réarrangement qui sont favorisés par l'aptitude de certaines molécules ionisées à donner un état transitoire à six centres,
4. Les doubles liaisons (éthyléniques) qui favorisent le clivage de la liaison C-C située en β par rapport à la double liaison.

5. Les cycles saturés qui favorisent le clivage de la liaison C-C situé en α du cycle. La charge positive se porte sur le cycle et la chaine se libère sous forme de radical,

6. Les cycles aromatiques substitués avec des chaines alkyles qui subissent un clivage sur la liaison C-C située en α et la charge positive reste sur le cycle et donne le cation tropylium,

7. Lorsque la molécule possède un hétéroatome (O, N, S), la liaison C-C située en α est facilement clivable et la charge positive reste sur le fragment renfermant l'hétéroatome.

IV.3. FRAGMENTATION DE QUELQUES CLASSES CHIMIQUES

IV.3.1. Alcanes *:* Ils présentent tous un pic de l'ion moléculaire et le clivage est homolytique :

$$R\text{-}R' \rightarrow R^+ + R'^{\bullet} \text{ ou } R\text{-}R' \rightarrow R^{\bullet} + R'^+ \qquad \text{(IV.7)}$$

- *Alcanes à chaines linéaires* : Il apparait, sur le spectre, des pics séparées de 14 unités de masse. Ainsi, les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables,

- *Alcanes ramifiés :* Le pic le plus intense correspond au carbocation le plus ramifié, c'est le plus stable.

IV.3.2. Alcènes *:* Les pics observés sont séparés de 14 unités de masse.

- Un pic caractéristique est détecté à 41 Da qui correspond au carbocation allylique stabilisé par résonnance (Réaction IV.8) :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}R \xrightarrow{-e} CH_2{+}{\bullet}CH{-}CH_2{-}R \rightarrow [{}^+CH_2{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{}^+] + R^{\bullet} \qquad \text{(IV.8)}$$

- Les cycloalcènes tels que le cyclohexène se fragmentent avec un réarrangement de rétro-Diels-Alder (Réaction IV.9):



(IV.9)

IV.3.3. Composés aromatiques : Le pic moléculaire est intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

- *Benzène* **:** ses fragmentations produisent les ions caractéristiques (Figure VI.9) :$[M]^+$: pic de base (Réaction IV.10), $[C_4H_3]^+$:[77 -(C_2H_2)], ion cyclique $[C_3H_3]^+$: [39].

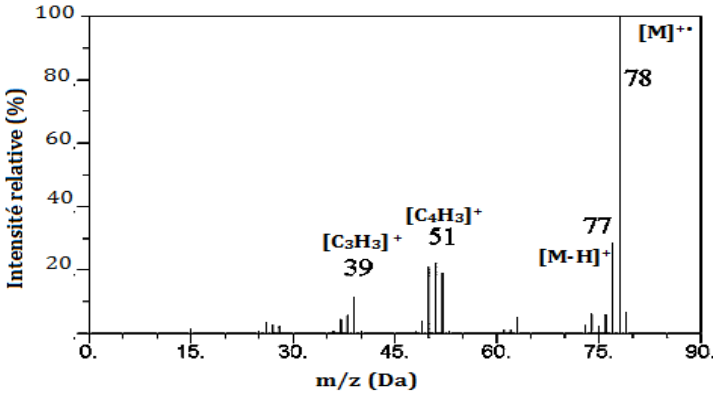
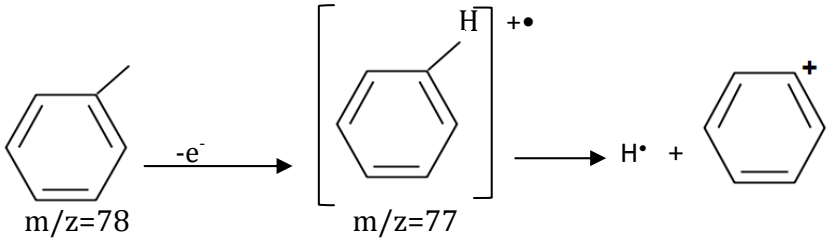
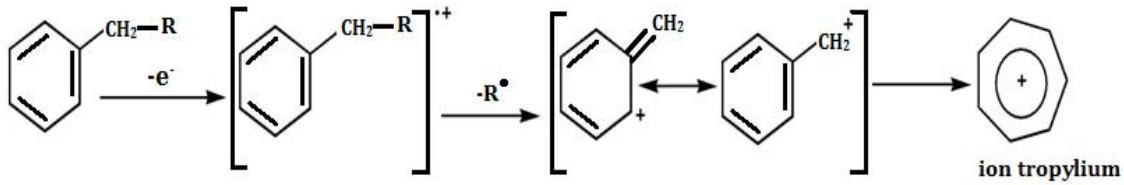


Figure IV.9: Spectre de masse du benzène, M = 78Da.



(IV.10)

- *Benzène monosubstitué* : le clivage α(rupture benzylique) est prépondérant (Réaction IV.11), il donne un ion tropylium (m/z= 91 : pic de base) :

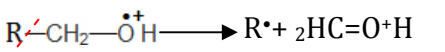


(IV.11)

IV.3.4. Alcools aliphatiques *:* La propriété commune de cette classe est la faiblesse voire l'absence du pic parent lors de l'utilisation de l'IE.

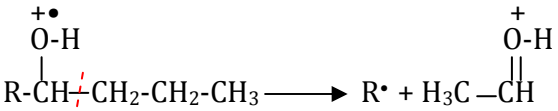
Les principaux ions générés par les alcools sont obtenus par le clivage en α (règle N°7). Le pic associé est spécifique de la classe de l'alcool :

- *Alcool primaire* correspond à la détection de l'ion ion à m/z = 31 ($^{+}CH_2OH$), (Réaction IV.12) :



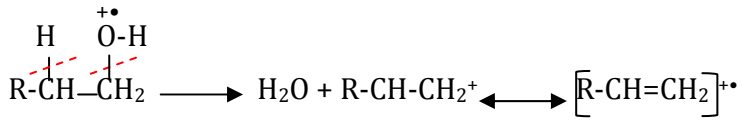
(IV.12)

- *Alcools secondaire et tertiaire*, leurs fragmentations concernent la perte d'un groupe alkyl, préférentiellement le plus volumineux, (Réaction IV.13).



(IV.13)

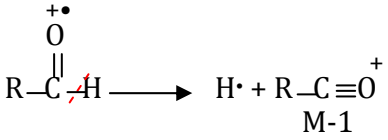
Les alcools présentent un pic à M-18 dû à la perte d'une molécule d'eau (Réaction IV.14) :



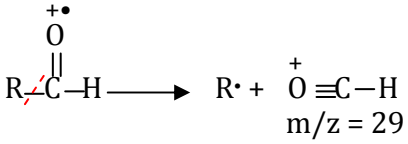
(IV.14)

IV.3.5. Aldéhydes *:* Deux clivages simples et un autre avec réarrangement sont considérés :

- **Clivage α**: il se fait au niveau de l'hydrogène ou du carbone adjacent au carbonyle en générant un acétylium ou formylium respectivement (Réactions IV.15 et IV.16):

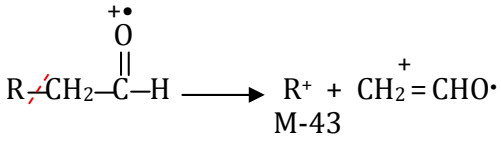


(IV.15)



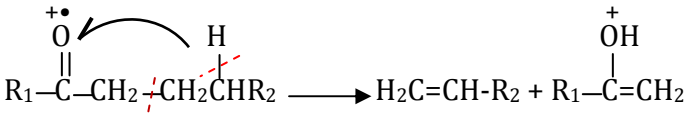
(IV.16)

- **Clivage β** :

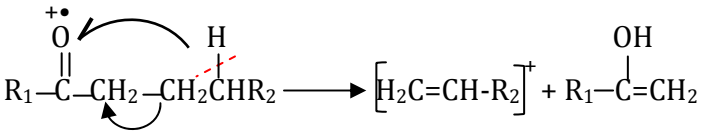


(IV.17)

- **Réarrangements de Mc Lafferty :** Il s'agit d'un transfert à six centres avec la migration d'un hydrogène en position γ d'une double liaison (>C=O, >C=C<, >C=N-, …) comme l'indique les réactions IV.18 et IV.19:



(IV.18)



(IV.19)

La détection d'un pic à m/z = 44 et à M-44, indique la présence de la fonction aldéhyde (Figure IV.10).

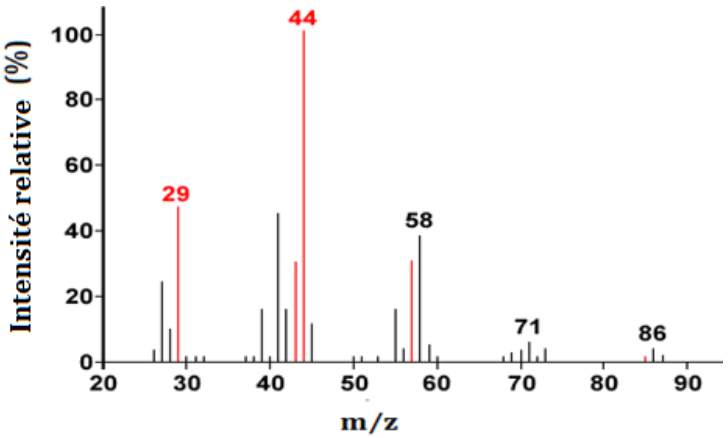


Figure IV.10: Spectre de masse du pentanal, M = 86Da.

IV.3.6. Cétones, esters, acides et amides: Plusieurs fragmentations peuvent être réalisées telle que celles associées au réarrangement de Mc Lafferty (Réactions IV.18 et IV.19). Les autres fragments majoritaires concernent les ruptures radicalaires du carbonyle comme pour les aldéhydes (Réactions IV.15 et IV.16).

- Pour les cétones, les deux premiers clivages donnent un acylium (R_1-C≡O$^+$ ou R_2-C≡O$^+$).

- Pour les acides carboxyliques, les premiers clivages conduisent aux carbocations stables aux : m/z = 45 (O=C$^+$-OH) et m/z = M-45.

Le fragment correspondant à m/z = 60 issu d'un réarrangement de Mc Lafferty apparait si la longueur de la chaîne R le permet (Figure IV.11).

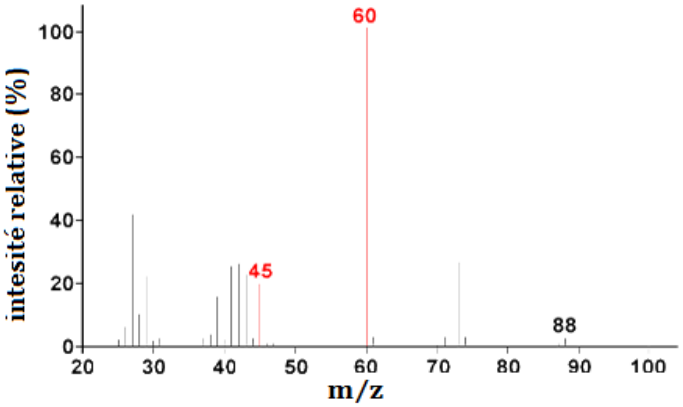


Figure IV.11: Spectre de masse de l'acide butanoique, M = 88Da.

- ***Pour les amides :*** Une importante fragmentation implique la rupture de la liaison adjacente du carbonyle.

- Les fragments importants sont: $_3HC\text{-}_2HC{\equiv}O^+$: m/z = M-16, $_2HN\text{-}C^+{=}O$: m/z = 44, (Figure IV.12).

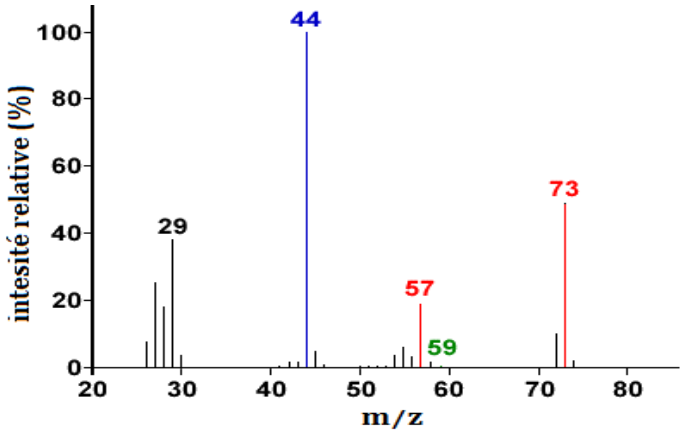
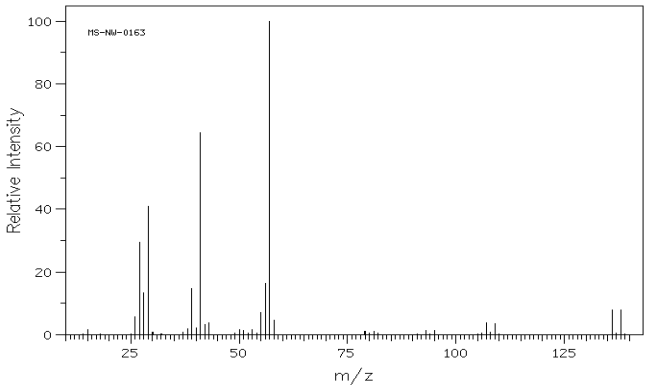


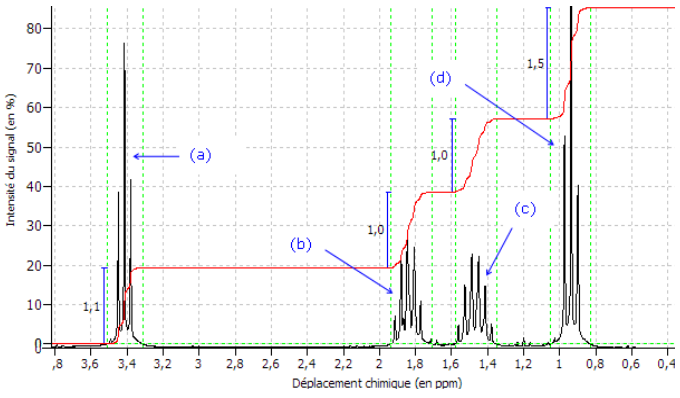
Figure IV.12: Spectre de masse du propanamide, M = 73Da.

EXERCICES D'APPLICATION :

Exercice1 : 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 des structures possibles de ce composé.

Exercice 2 : Soit le spectre de masse d'un composé de formule brute C_xH_yX : Quel est l'halogène présent dans cette molécule ? Justifier.
Ce composé présente le spectre RMN donné ci-après : Déterminer la formule brute de ce composé.





Exercice3 :

I. Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui vérifient le réarrangement de McLafferty : $CH_3CH_2OCH_2H_3C$:**(A)**, $CH_3(CH_2)_2C(C{=}O)CH_3$:**(B)**, $CH_3CH_2OC(C{=}O)CH_2CH_3$:**(C)**.

II. Pour deux des trois molécules (A, B et C), on donne les principaux pics (m/e) : ***spectre (1)*** : 102, 73, 57, 45 et 29. ***Spectre (2)*** : 86, 71, 58 et 43. Attribuer chacun des spectres à la molécule qui convient (Détailler l'attribution de chaque valeur de (m/e) au fragment correspondant).

Références bibliographiques

[1] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, « Chimie Analytique », 7ème édition, De Boek & Larcier, Paris & Bruxelles (1997).

[2] M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahuzier, « Chimie analytique, méthodes spectrales et analyse organique », Tome 3, 2ème Edition, Masson (2002).

[3] A. Lafosse, « Cours de Spectroscopies optiques », Université de Paris Sud-11 (2012).

[4] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, « Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes », 6ème édition, Dunod (2004).

[5] D. Harvey, "Modern Analytical Chemistry", McGraw-Hill Higher Education, (2000).

[6] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, « Mini manuel de chimie organique, cours et exercices », Edition Dunod Paris, (2008).

[7] S. Gillet, « Cours de Chimie Analytique et caractérisation des matériaux », Formation de Master en Sciences de l'Ingénieur Industriel – Packaging, 1ère année, Haute Ecole Charlemagne, (2009-2010).

[8] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, « Identification spectrométrique de composés organiques », 3ème édition De Boeck Supérieur s.a., (2016).

[9] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach", Encyclopedia of Analytical Chemistry, Edition: R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).

[10] Sadtler Spectral Handbooks, Bio-Red Laboratoire, Inc. (2004).

[11] Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. F. Settle, Edition. Prentice Hall, (1997).

[12] D. Canet, J.C. Boudel, E.C. Soulas, « La RMN, concepts, méthodes et applications ». 2ème édition Dunod, (2002).

[13] S.D. Quanquin, « Cours de Résonance Magnétique Nucléaire », École Normale Supérieure de Lyon, (2014).

[14] V. bellosta, « Identification des composés organiques par spectrométrie de masse », Cours. ESPCI, Paris, (2005).

[15] G. Bolbach, « La détection des ions en spectrométrie de masse », XXIème Rencontres Club Jeune de Spectrométrie de Masse, Ecole de Printemps de la Société Française de Spectrométrie de Masse : Moustiers-Ste-Marie, (21-25 Mars 2016).