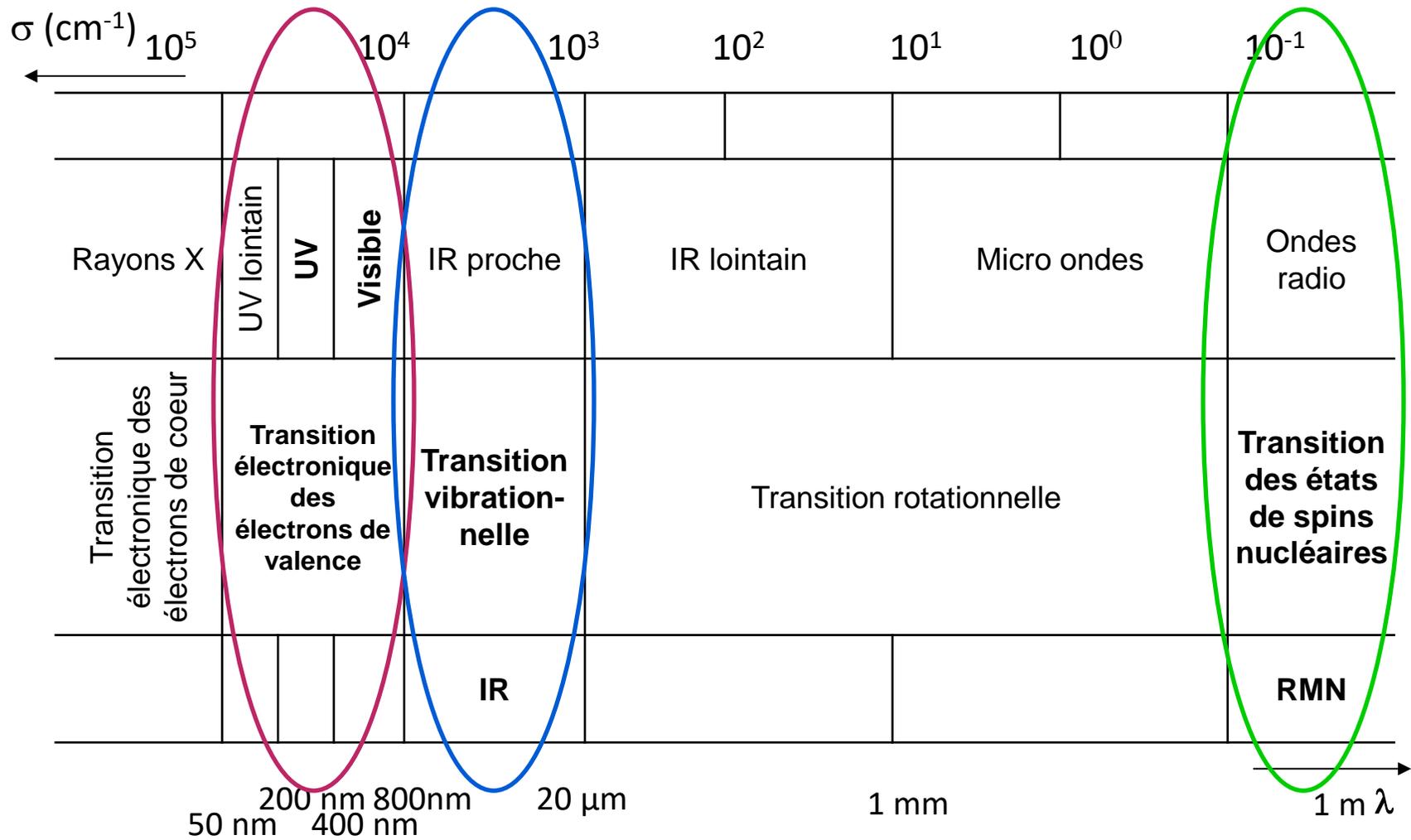
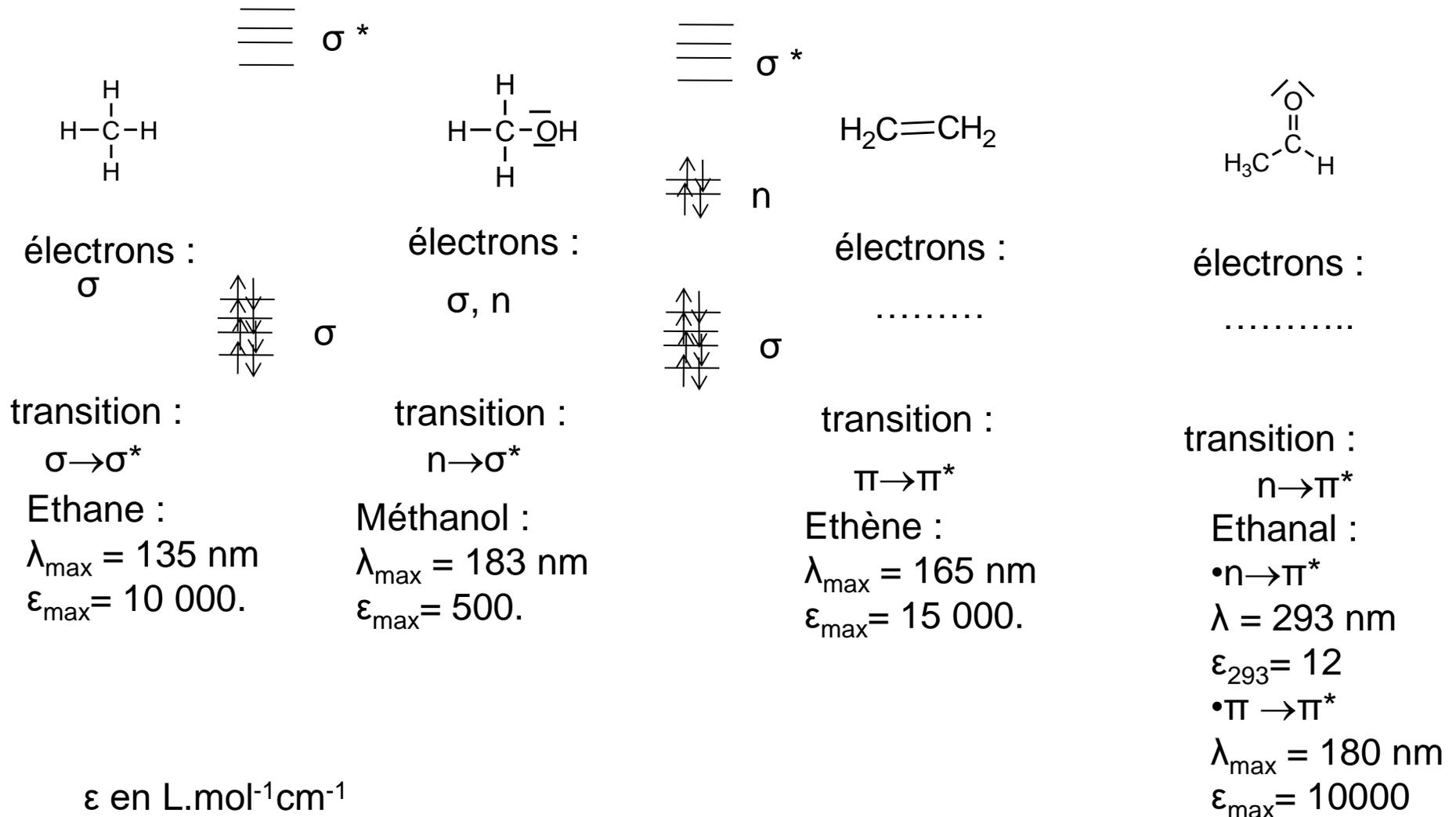


Spectroscopie



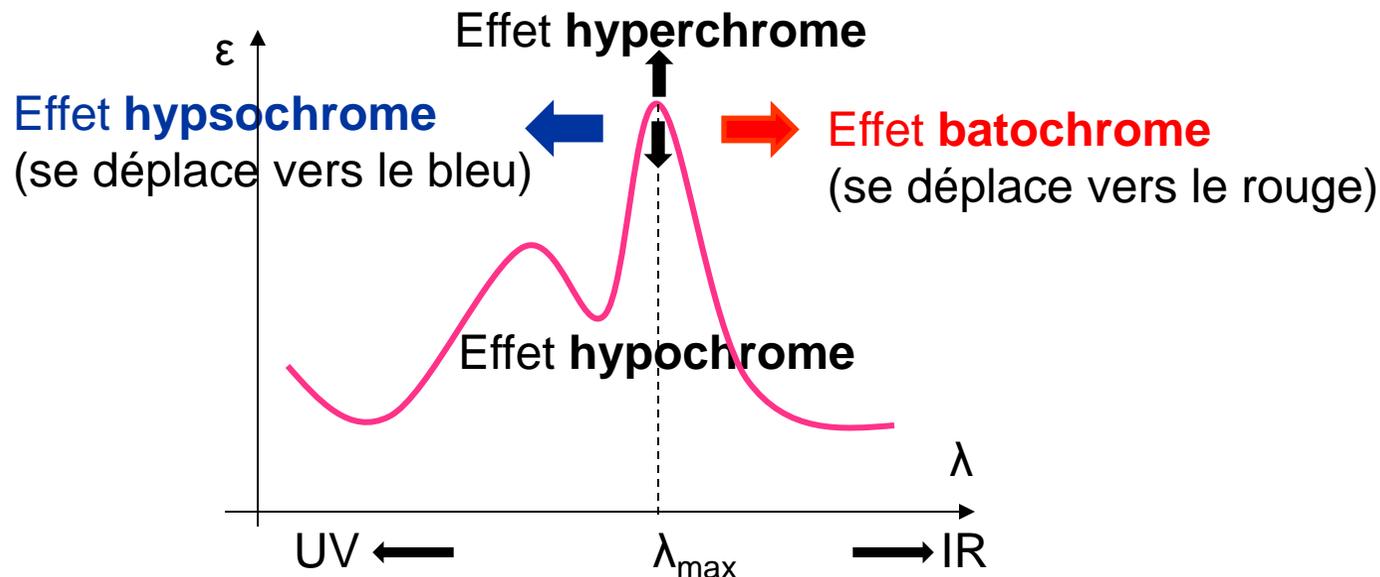
B-Transitions électroniques

1- Les différents types de transition



2- Vocabulaire

- **Groupe chromophore** : groupement responsable de l'absorption.
 - les systèmes à liaisons π conjuguées C=C, C=O, C=N, C \equiv C, C \equiv N...
 - les complexes métalliques autour d'un métal de transition : les orbitales d de l'atome métallique dans le champ des ligands.
- **Groupe auxochrome** : groupement capable de changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ces groupes auxochromes modifient la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'absorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'absorption. Ils jouent parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau. On en distingue 4 types :
 - **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
 - **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
 - **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
 - **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.



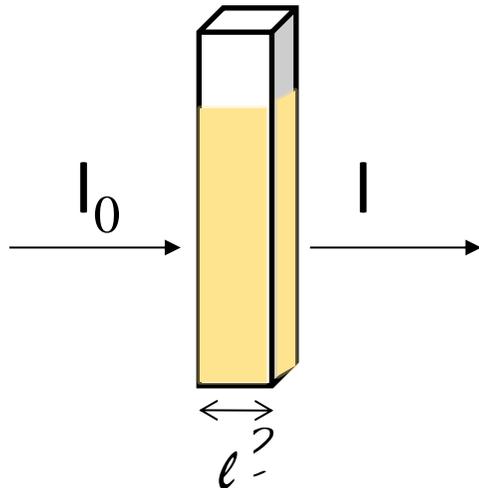
3- Effet de la conjugaison

- La conjugaison au sein d'une molécule augmente le nombre de niveaux π et π^* dans une gamme d'énergie définie. Il en résulte un rapprochement des niveaux d'énergies.

- La conjugaison provoque sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$:
 - un effet bathochrome
 - un effet hyperchrome

	Ethène	Butadiène	Hexatriène	décapentaène
Structure	<chem>H2C=CH2</chem>	<chem>H2C=CH-CH=CH2</chem>	<chem>H2C=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	<chem>H2C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>
Diagramme	π^* — π $\uparrow\downarrow$	π^* — π^* — π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$	π^* — π^* — π^* — π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$	π^* — π^* — π^* — π^* — π^* — π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$ π $\uparrow\downarrow$
λ_{\max} (nm)	163	217	268	328
ϵ_{\max} mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹	15000	21000	35000	120000

C- Applications : Loi de BEER LAMBERT



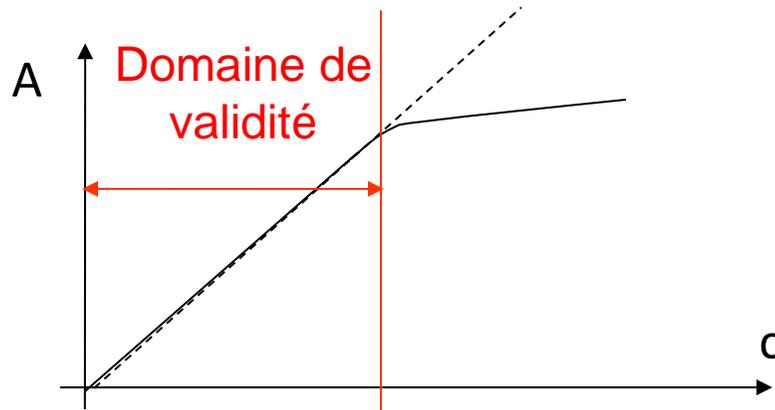
- La spectroscopie UV obéit à la loi de **Beer Lambert** :

$$A = DO = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon_{\lambda} \ell c \quad \text{LOG}$$

- c : concentration de la substance étudiée, mol.L⁻¹.
- A : absorbance ou DO : densité optique.
- I_0 : intensité lumineuse du faisceau incident
- I : intensité lumineuse du faisceau transmis
- T : transmittance $T = \frac{I}{I_0}$
- ℓ : longueur de la cuve (chemin optique)
- ε_{λ} : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹cm⁻¹). ε est fonction de :
 - la nature du corps absorbant
 - la température
 - la longueur d'onde
 - du solvant utilisé

- Cette loi est additive, s'il y a plusieurs espèces en solution : $A = \sum_i A_i = \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} \ell c_i$

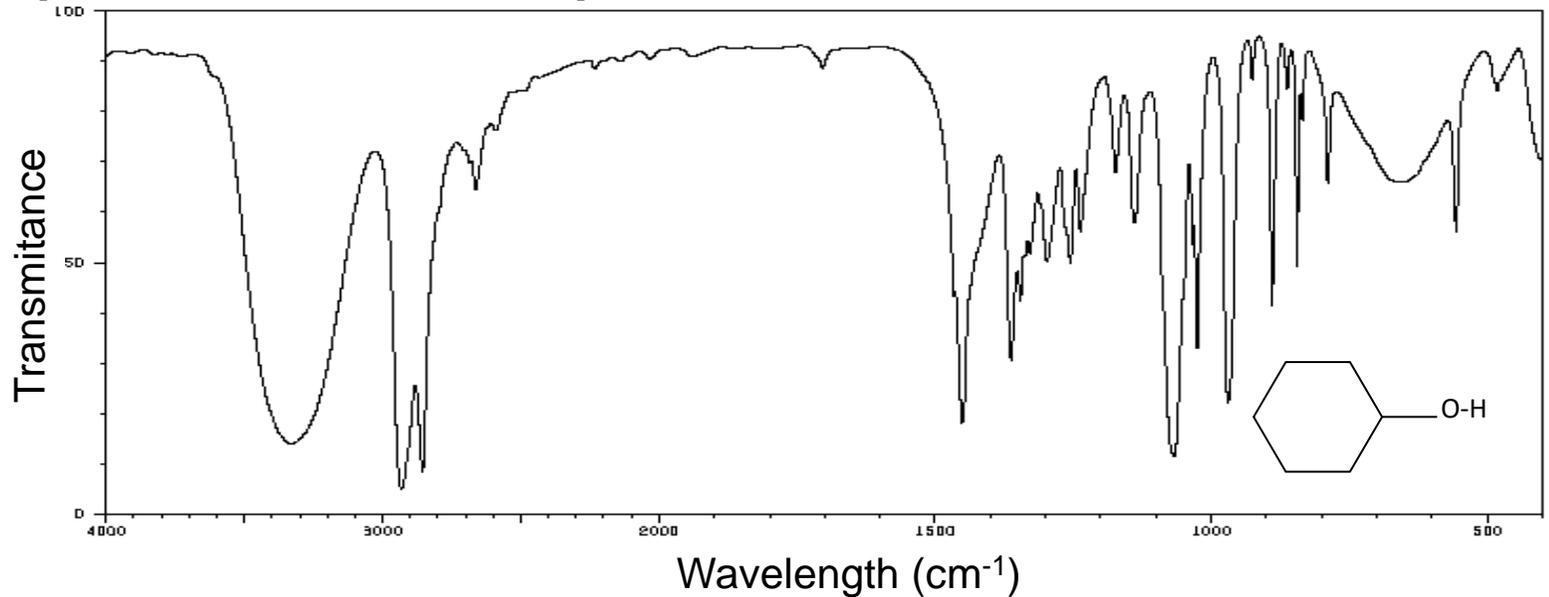
- Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert
 - la lumière utilisée doit être *monochromatique* car ϵ dépend de λ
 - la concentration ne doit pas être trop élevée : $c \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en général pour que les interactions entre molécules soient négligeables.



- la solution ne doit pas être fluorescente ainsi il n'y aura pas de réémission de lumière dans toutes les directions
- la solution ne doit pas être trop concentrée en sels incolores
- la solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière)
- Pour avoir une bonne sensibilité, il faut travailler à la longueur d'onde maximale d'absorption, soit λ_{max} la longueur d'onde où la solution absorbe le plus, soit la longueur d'onde dont la teinte est complémentaire de celle de la solution.

II- Spectroscopie IR

A- Allure d'un spectre et caractéristiques

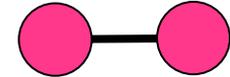


- ❖ Spectre en transmittance $T = f(\sigma)$, σ nombre d'onde en cm^{-1} .
- ❖ domaine $600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$: **transition vibrationnelle**.
- ❖ Pour qualifier une **bande** ou un **pic** :
 - valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance
 - intensité du pic (fort (intense)/moyen/faible)
 - largeur de la bande (étroite/large).
- ❖ La spectroscopie IR comme celle UV suit la **loi de Beer-Lambert**.

B- Transitions vibrationnelles

1- Vibration d'une molécule diatomique

vibration d'élongation ou vibration de valence ou stretching



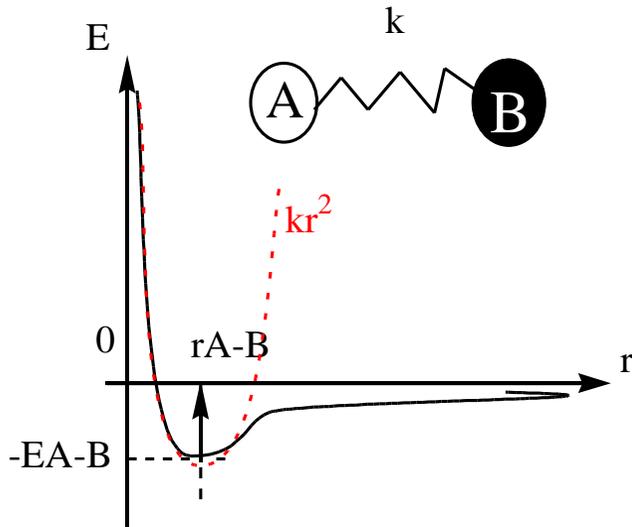
a/ Modèle classique

Dans le référentiel barycentrique

Système : mobile réduit de masse μ (tq $1/\mu = 1/M_A + 1/M_B$)

TRC au mobile réduit : $\mu \ddot{r} = -kr \Leftrightarrow \mu \ddot{r} + kr = 0$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{soit} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



k = constante de raideur

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} : \text{Loi de Hooke}$$

plus une liaison est forte \Rightarrow plus k est grand \Rightarrow plus σ est grand

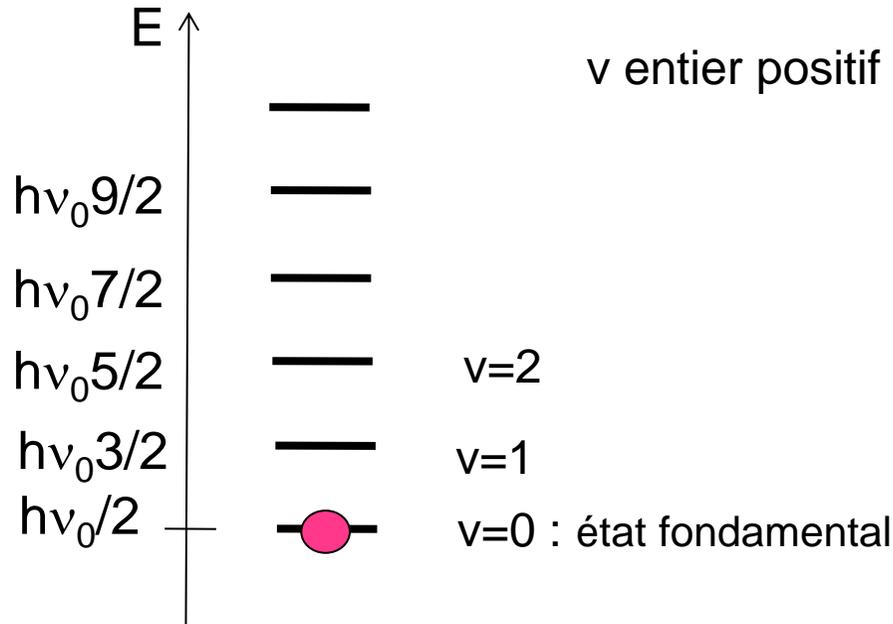
1- plus une liaison est multiple plus σ est grand

2- La conjugaison fait diminuer σ
(cad augmenter λ : effet bathochrome)

b/ Modèle quantique

Quantification de l'énergie

L'énergie entre 2 niveaux de vibrations est quantifiée : $E_v = h\nu_0(v + \frac{1}{2})$



v entier positif ou nul, nombre quantique vibrationnel

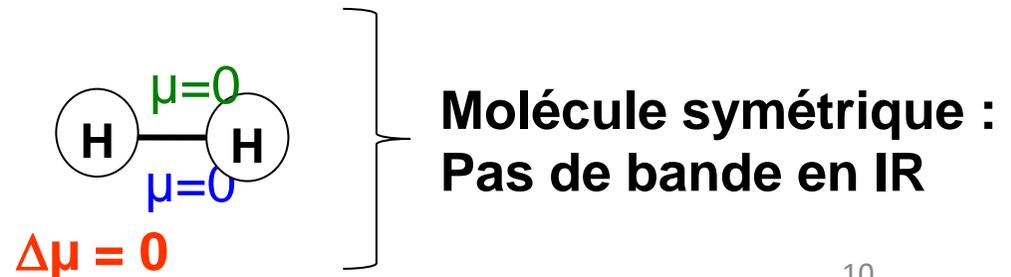
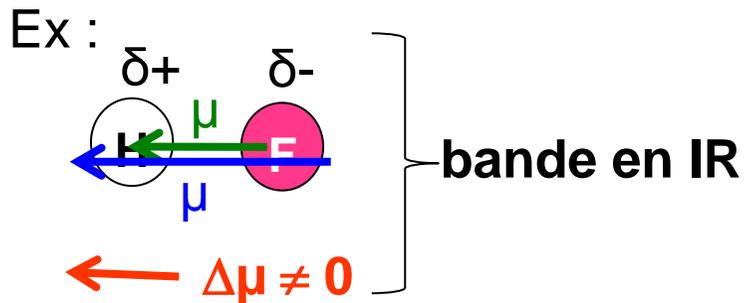
Règles de sélection :

- $\Delta v = \pm 1$

En absorption $\Delta v = +1$

$$\Rightarrow \Delta E = h\nu_0$$

- **modification du moment dipolaire**



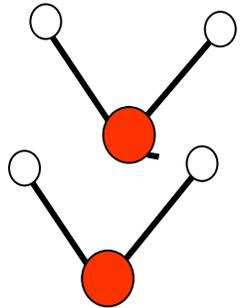
2- molécules polyatomiques

a/ vibration d'élongation

1^{ier} Modèle : Chaque liaison est vibrationnellement indépendante (ressort découplé)

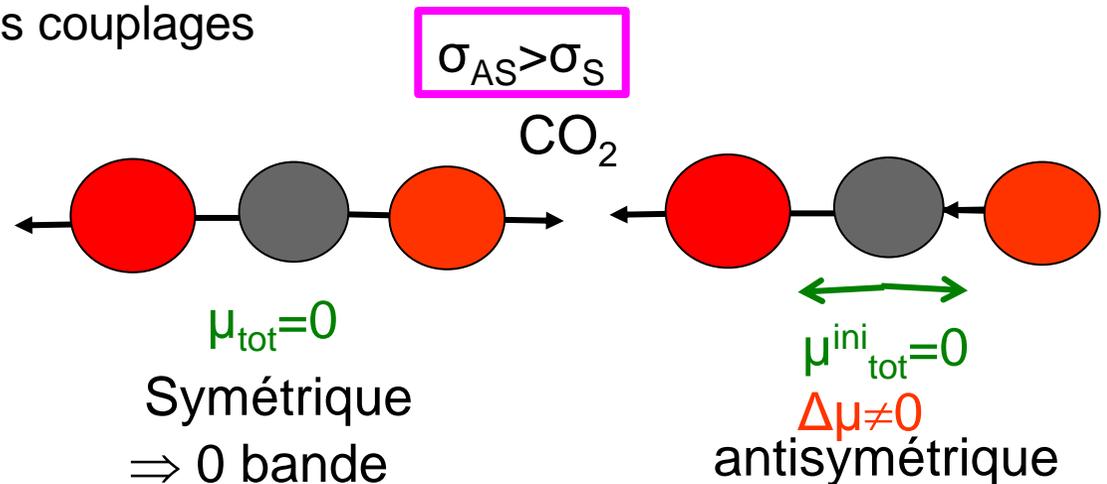
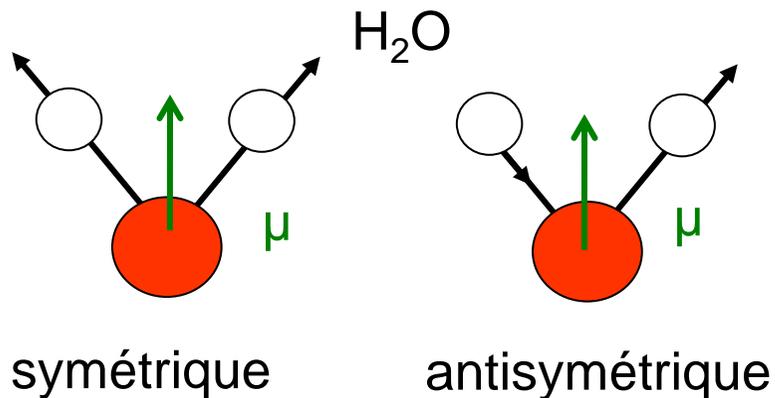
On applique la loi de Hooke

$$\Rightarrow \sigma(\text{C-C}) \approx 1200 \text{ cm}^{-1} < \sigma(\text{C=C}) \approx 1650 \text{ cm}^{-1} < \sigma(\text{C}\equiv\text{C}) \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$$

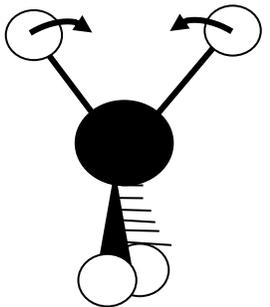
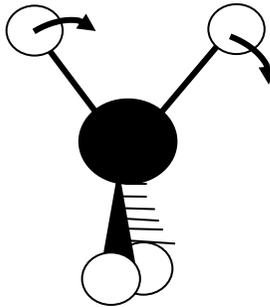
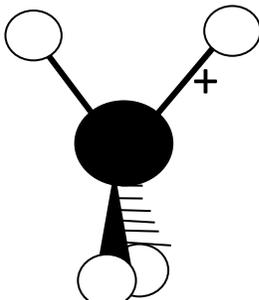
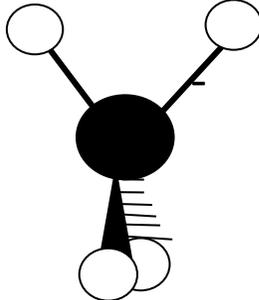


Pb : ne fonctionne pas bien si les oscillateurs sont couplés : lorsqu'ils ont k et μ du même odg, cad pour des liaisons équivalentes

2^{ième} Modèle : en tenant compte des couplages



b/ vibration de déformation angulaire (Bending)

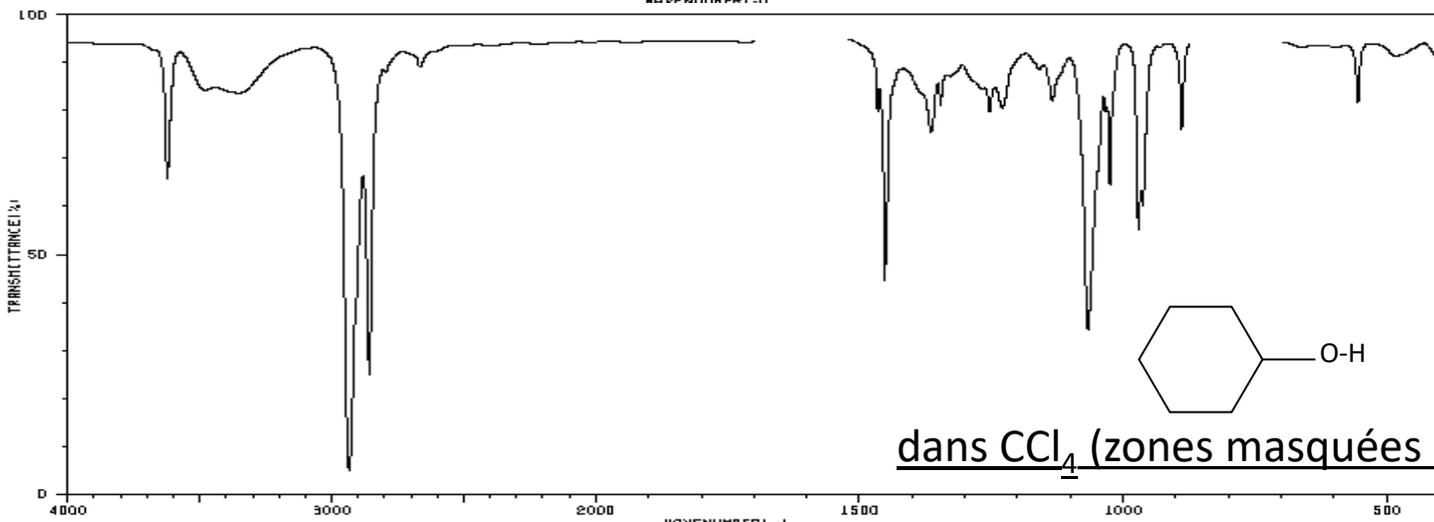
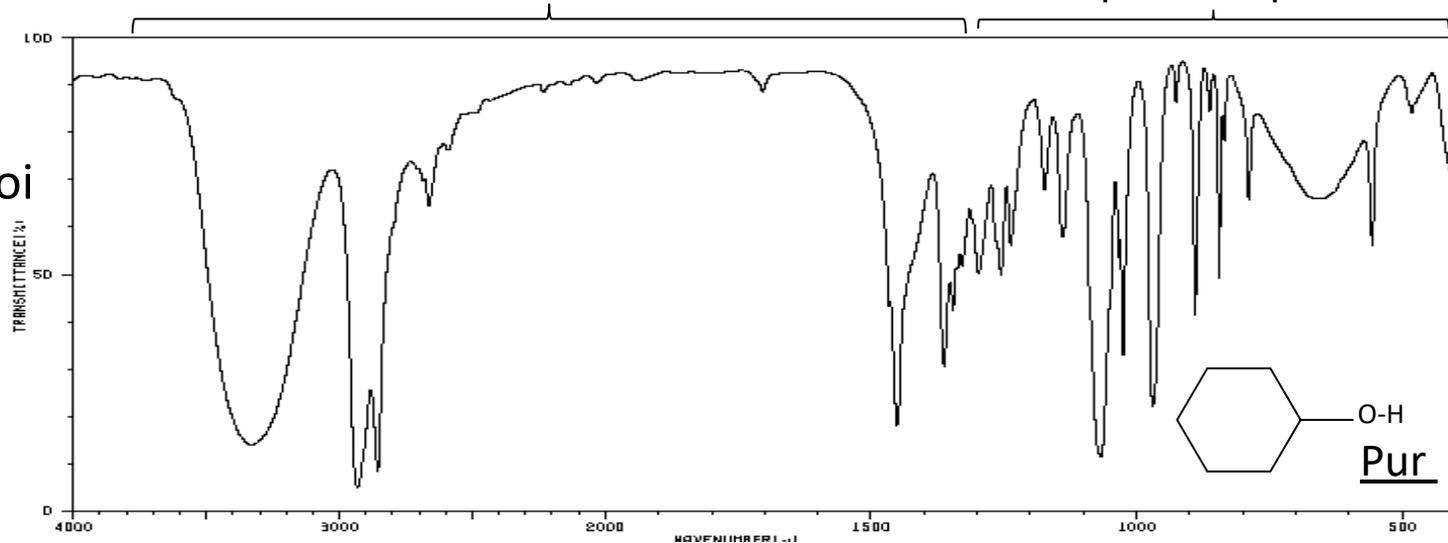
symétrique	antisymétrique	
		Dans le plan
<p>cisaillement $\delta_s (\text{CH}_2) \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$.</p>	<p>rotation plane $\rho (\text{CH}_2) \sim 720 \text{ cm}^{-1}$</p>	
<p>+</p> 	<p>+</p> 	Hors du plan
<p>torsion $\tau (\text{CH}_2) \sim 1350 - 1150 \text{ cm}^{-1}$.</p>	<p>balancement $\omega (\text{CH}_2) \sim 1350 - 1150 \text{ cm}^{-1}$.</p>	

C- Application : analyse de spectres

200-1400 cm^{-1} : empreintes digitales

1400-4000 cm^{-1} : Stretching

(Bending)
Inexploitable pour nous



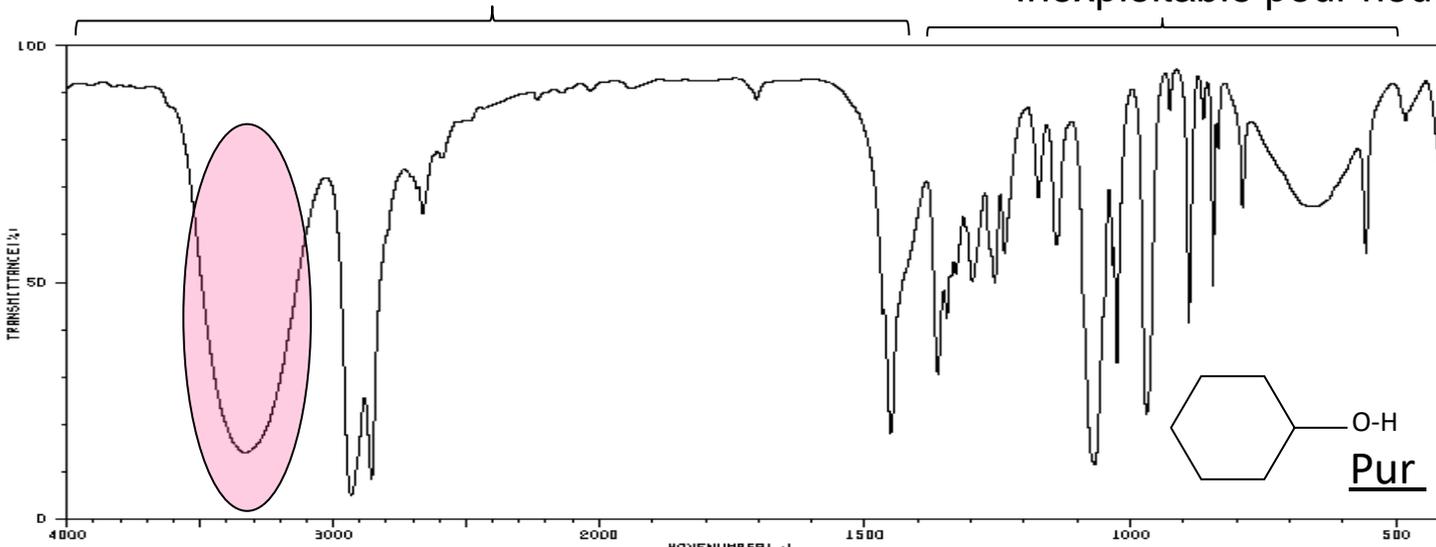
- Quantitativement : loi de Beer Lambert (peu utilisé)

- **Qualitativement : identification des fonctions présentes**

1400-4000 cm^{-1} : Stretching

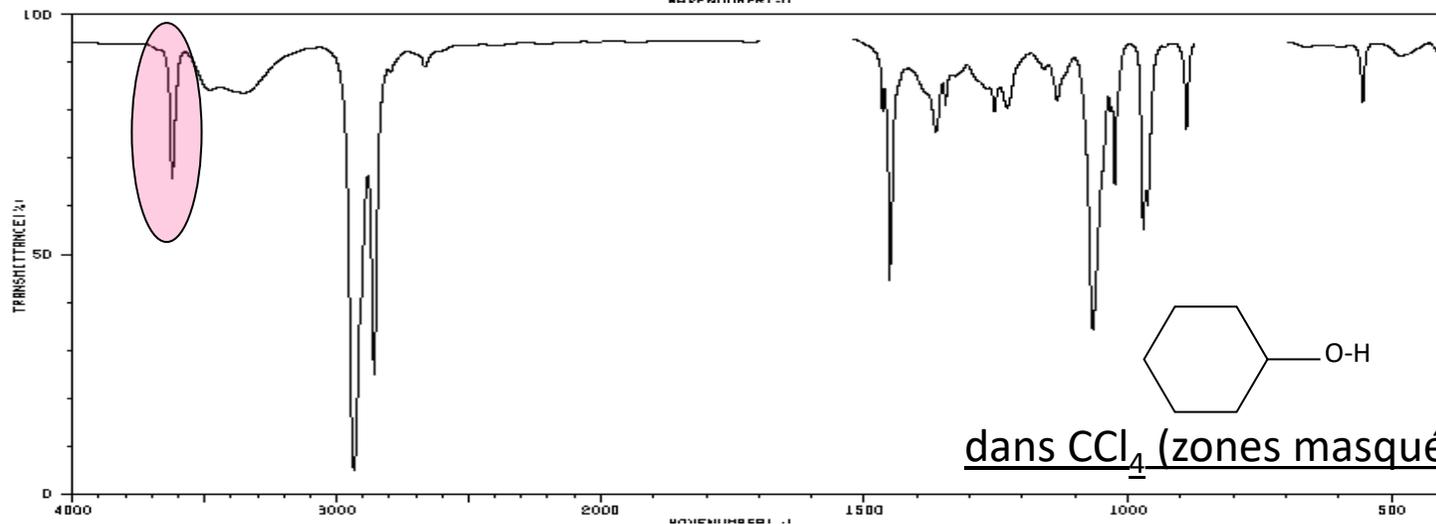
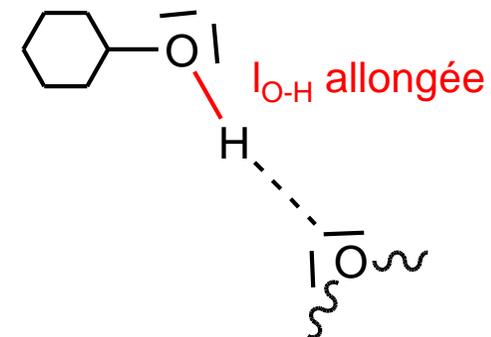
200-1400 cm^{-1} : empreintes digitales (Bending)

Inexploitable pour nous



O-H liée

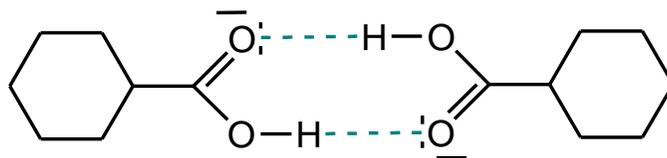
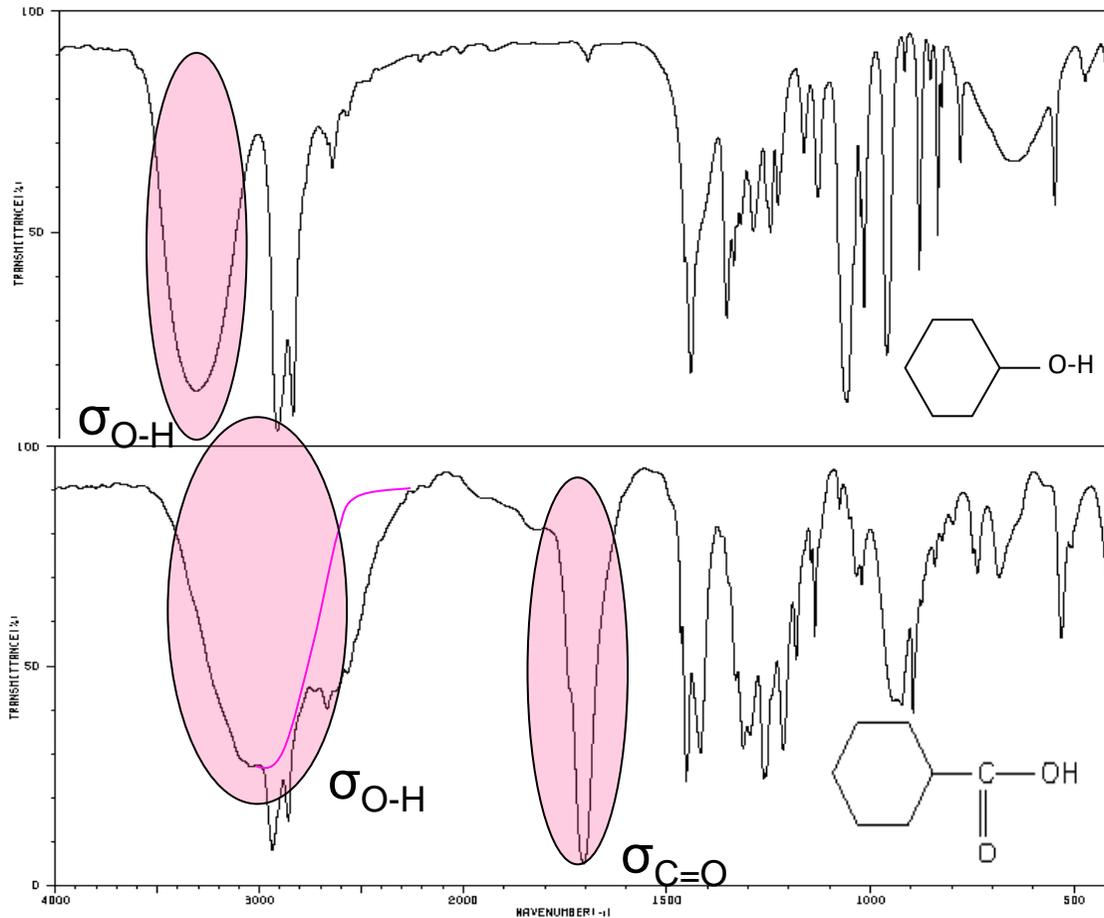
⇒ Bande large et intense autour de 3400 cm^{-1}



O-H libre

⇒ pic fin autour de 3600 cm^{-1}

dans CCl_4 (zones masquées : CCl_4)



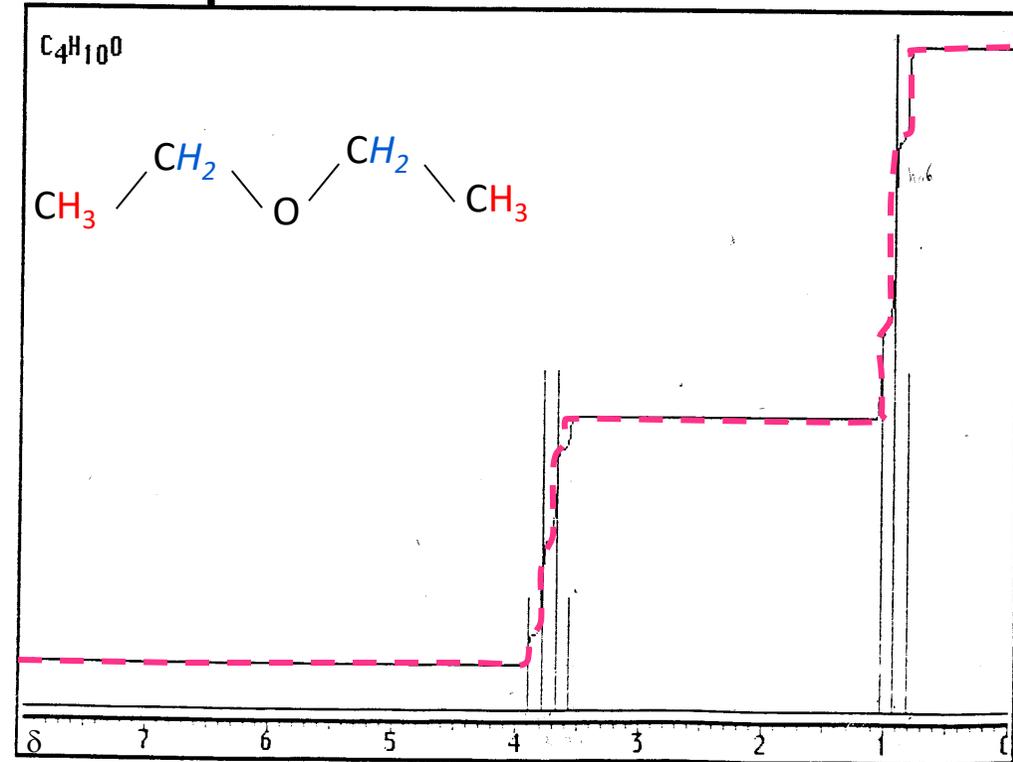
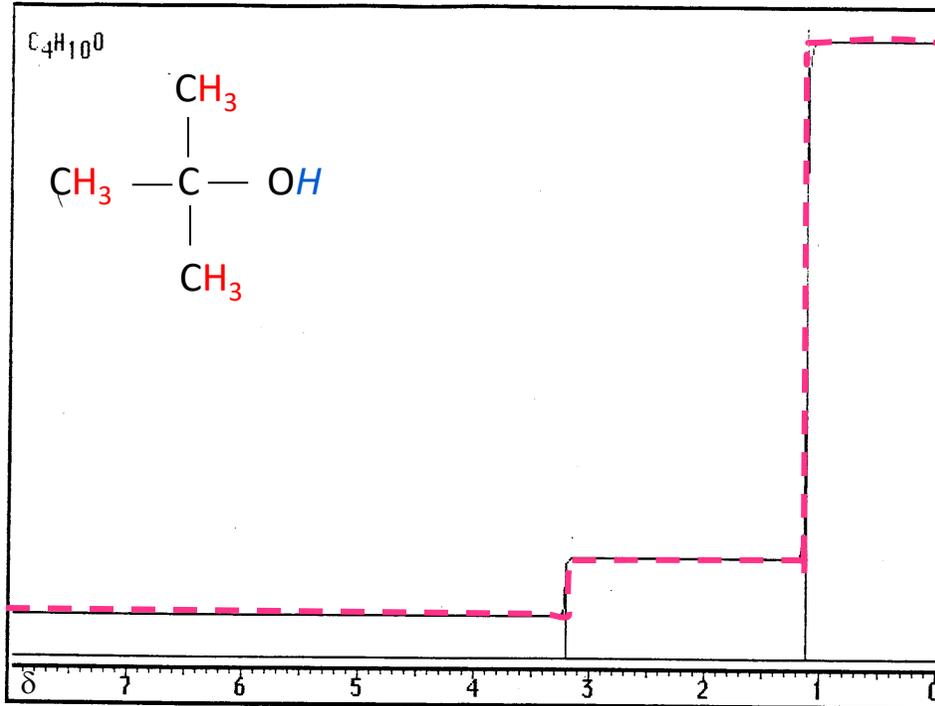
Dimère d'AC

Amines : \exists des I_H

- Amines primaires ($R-NH_2$):
Bande N-H double (σ_{AS} et σ_S)
- Amines secondaire ($RR'-NH$):
Bande N-H simple
- Amines tertiaire ($RR'R''N$):
PAS de Bande N-H

II- Spectroscopie RMN du proton Résonance Magnétique Nucléaire

A- Allure d'un spectre et caractéristiques



Spectre RMN de 2 isomères de constitution de formule brute $C_4H_{10}O$

❖ Spectre : intensité du pic en fonction du déplacement chimique δ

❖ Pour qualifier une bande :

- valeur du déplacement chimique δ en ppm (partie par million)
- courbe d'intégration
- multiplicité (singulet, doublet, triplet, quadruplet...)

B- Déplacement chimique

1- Effet d'écran ou blindage

- On observe que l'absorption de chaque proton varie selon son environnement dans la molécule.
- Ceci est dû aux électrons. En effet d'après la loi de Lenz, les e⁻ qui entourent le H subissent le champ B₀ et créent un champ antagoniste b_i (champ induit par l'e⁻).

– Le champ local ressenti par H est $\vec{B}_i = \vec{B}_0 - \vec{b}_i$

– ou encore $\vec{B}_i = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$ avec $\vec{b}_i = \sigma_i \vec{B}_0$

– $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ fréquence de Larmor

– où σ_i est la constante d'écran ou de blindage. $\nu_i = \nu_0(1 - \sigma_i)$

- La fréquence de résonance de H_i est alors différente de ν_0 :



ν_i (MHz) grande

σ_i petite

H déblindé

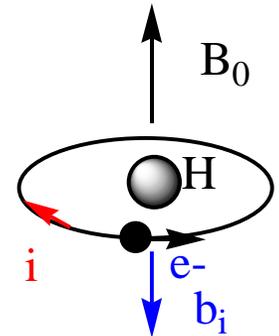
Champ (b_i) faible

ν_i (MHz) petite

σ_i grande

H blindé

Champ (b_i) fort



2- Le déplacement chimique :

- La fréquence de résonance de chaque proton n'est pas une donnée intrinsèque puisqu'elle dépend du champ magnétique appliqué B_0 . Il est alors impossible de tabuler des valeurs de ν_i . On va alors choisir une autre échelle : échelle de **déplacement chimique δ d'unité ppm (partie par million)**.

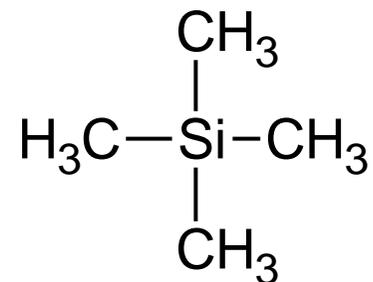
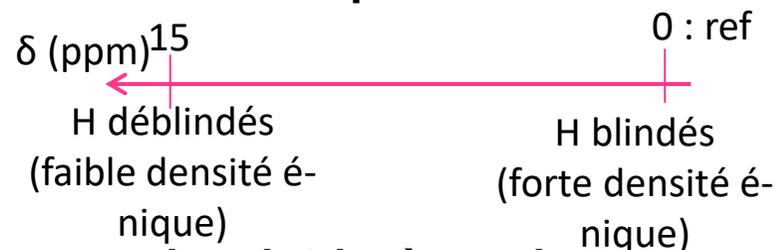
- On pose

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 = (\sigma_{ref} - \sigma_i) 10^6$$

- Alors δ_i devient indépendant de B_0 , c'est donc une **grandeur intrinsèque du proton i**.
- ref** est une **substance de référence** : le tétraméthylsilane (TMS, $\text{Si}(\text{Me})_4$) qui indique l'origine de l'échelle en abscisse du spectre.

Pourquoi le TMS :

- 12 H isochrones
- Les H sont fortement blindés : σ_{TMS} grand
- Souvent $\sigma_i < \sigma_{\text{TMS}}$ donc $\nu_i > \nu_{\text{TMS}}$
- $\delta_i > 0$



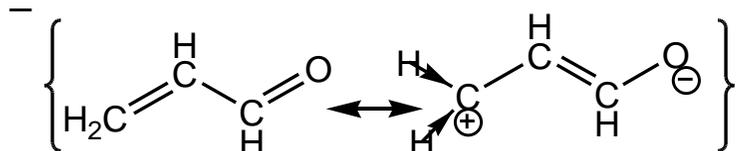
<u>Correspondance ppm/fréquence :</u>	ν_0	60 MHz	200 MHz	400 MHz
	1 ppm représente	60 Hz	200 Hz	400 Hz

3- Effets électroniques

Effet inducteur :

- $\text{O} \leftarrow \text{H}$: donc les e- de la liaison sont situés près de O effet -I : **H déblindé**
- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: Il y a une densité e-nique importante autour de H : effet +I des Me : **H blindé**

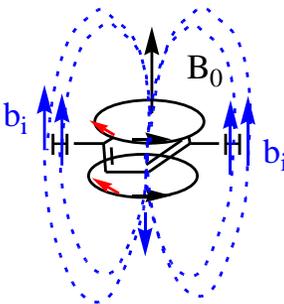
Effet mésomère :



- Le C+ attire les e- donc H est déblindé, par effet -M de C=O

Courant de cycle :

- Les lignes de champ dans le benzène montre que les H_{arom} subissent un champ fort, cad σ_i faible, les protons sont alors déblindés

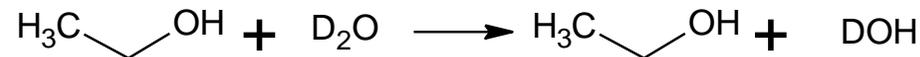


Liaisons H :

- à tendance comme en IR à provoquer **un élargissement de la bande** d'absorption

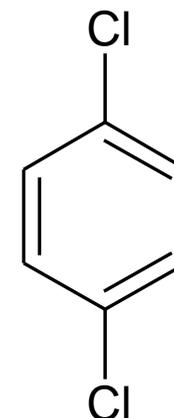
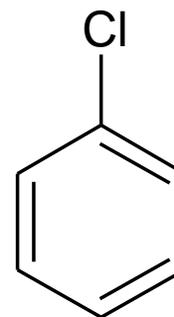
- **Les H acides** (d'alcool ou d'amine) s'échangent rapidement entre molécules.

- Leur signal est souvent élargi par I_{H} .
- leur signal disparaît lorsque de l'eau deutérée D_2O est ajoutée à l'échantillon.



- **Protons isochrones**=protons chimiquement équivalent

- 2 protons sont isochrones s'ils ont exactement la même fréquence d'absorption, ce qui signifie qu'ils ont le même environnement chimique.
- Ex :

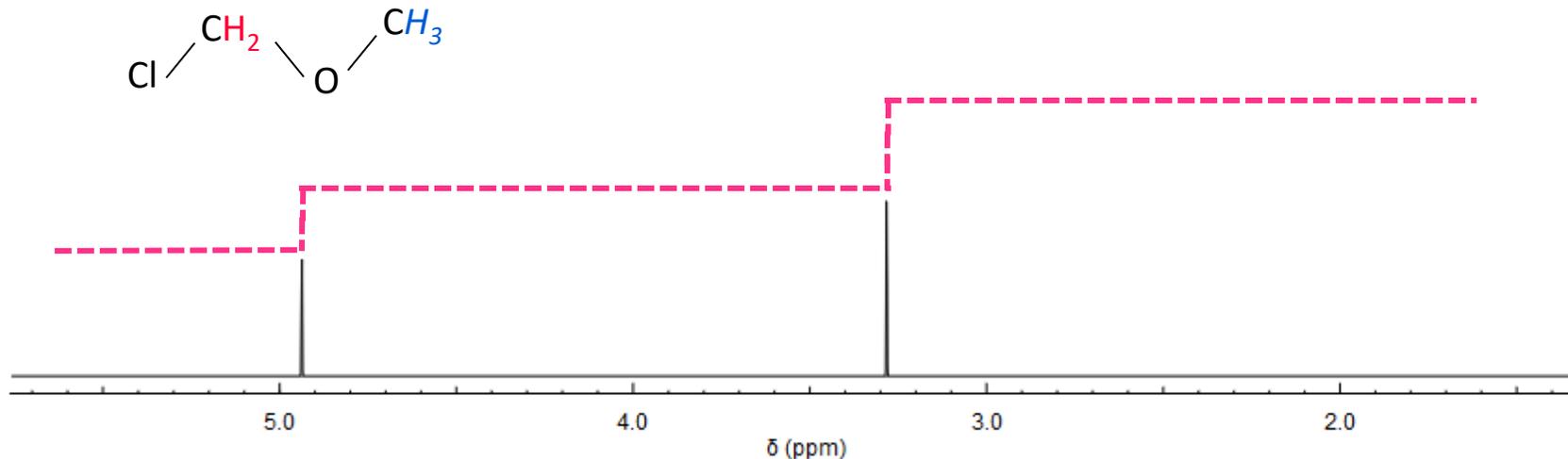


4- Solvant :

- pas de H sinon le signal du solvant écraserait les autres signaux
- solvant deutéré : D_2O , $CDCl_3$, $C_2H_5-O-C_2D_5$...

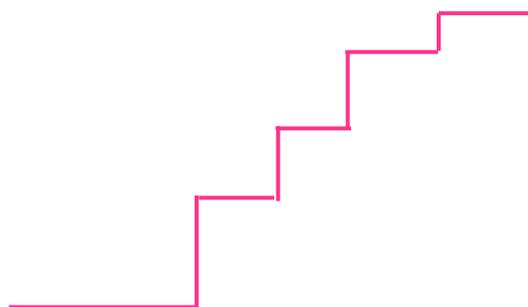
B- La courbe d'intégration :

- L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre de protons isochrones irradiés. La plupart des spectrographes dispose d'un mode d'intégration de l'air des pics. Ce qui permet de superposer à la fois le spectre et la courbe d'intégration.
- **Méthode :**
 - on mesure la hauteur de chaque pic de la courbe d'intégration
 - en connaissant le nombre total d'atomes d'hydrogène au sein de la molécule on remonte au nombre d'atomes d'hydrogène correspondant à chaque pic

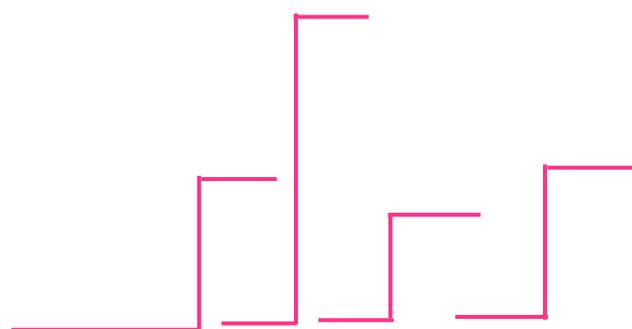


Attribuer le nombre de protons associé aux différents signaux de la courbe d'intégration

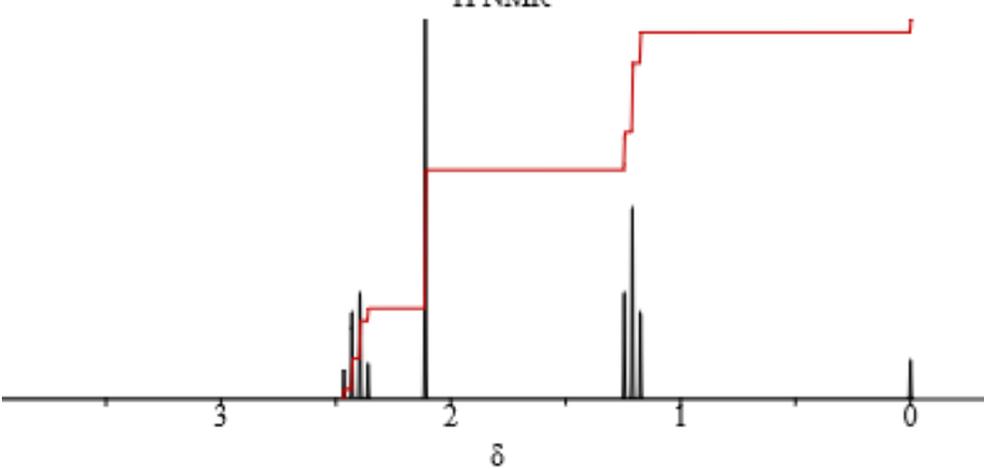
8H



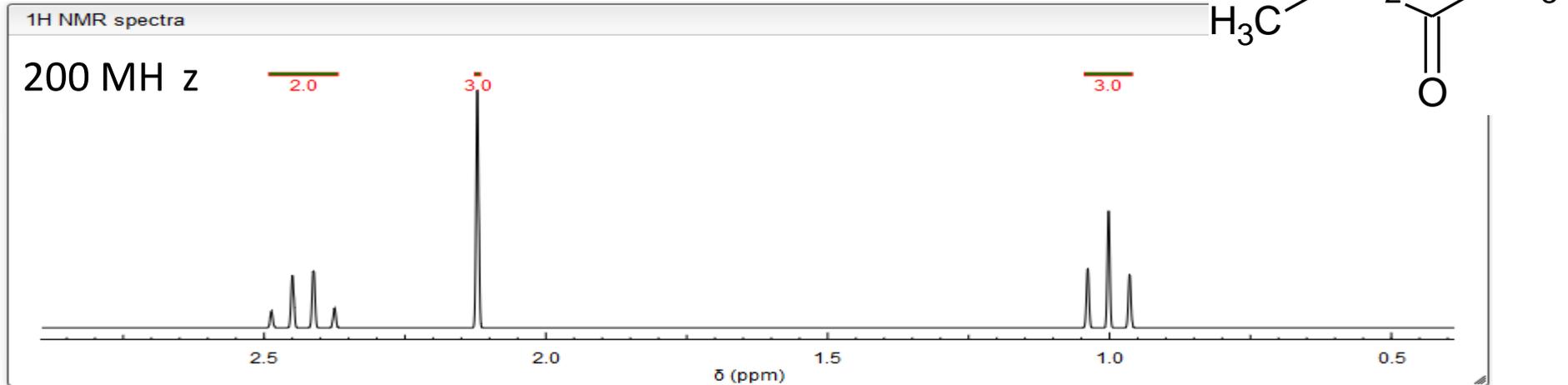
14H



¹H NMR

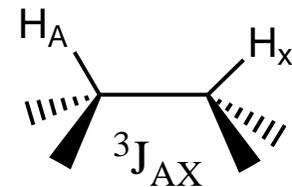


C- Couplage spin-spin : structure fine du spectre



1- Couplage spin-spin

- Les spins nucléaires des protons voisins vont aussi interagir avec le spin du proton en résonance. On parle de couplage spin/spin.
- Soit 2 types de protons H_A et H_X séparés par n liaisons et résonant à deux fréquences différentes. Leur couplage est caractérisé par une **constante de couplage** ${}^nJ_{AX}$ exprimée en Hz (variant de 0 à 20Hz), qui est une constante intrinsèque : **elle ne dépend pas de B_0** .
- La plus courante : ${}^3J_{AX}$: couplage entre 2 H portés par des C voisins



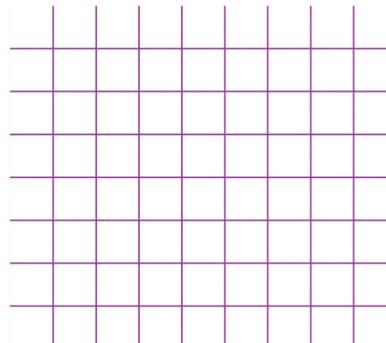
- **Il n'existe pas de couplage spin/spin entre protons isochrones.**

2- Couplage AX_n

nombre de protons voisins non équivalents aux protons considérés : n : nombre de H _x	nombre de pics observés = n + 1	multiplicité	Intensité relative des pics du signal
0	1	singulet	1
1	2	doublet	1 1
2	3	triplet	1 2 1
3	4	quadruplet	1 3 3 1
4	5	quintuplet	1 4 6 4 1
5	6	sextuplet	1 5 10 10 5 1
6	7	heptuplet	1 6 15 20 15 6 1

Les intensités des multiplets suivent la règle du triangle de pascal

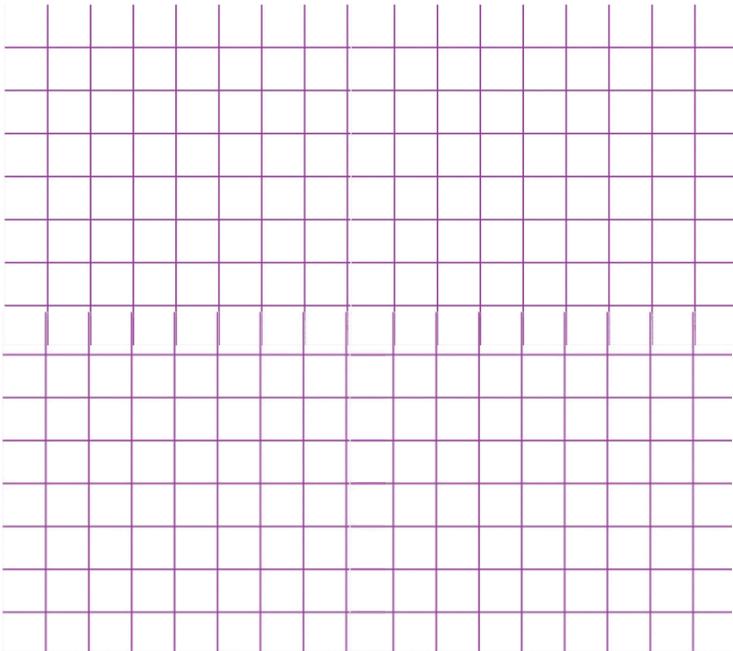
Visualisation graphique :



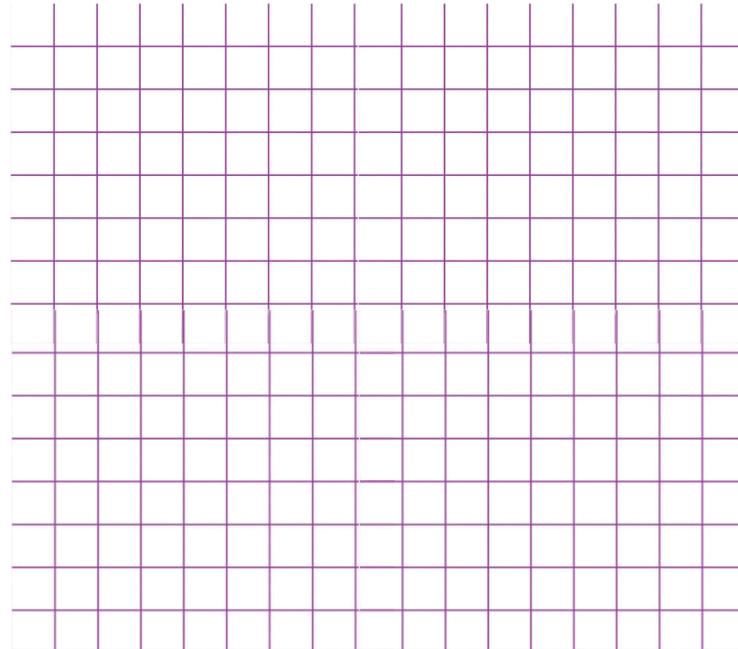
3- Couplage AM_mX_p

- Prenons le cas de $C(H_M)_3-CClH_A-CH_XCl_2$: H_A est couplé à 3 H_M et 1 H_X

1^{ier} cas : $J_{AM} > J_{AX}$



2^{ieme} cas : $J_{AX} > J_{AM}$

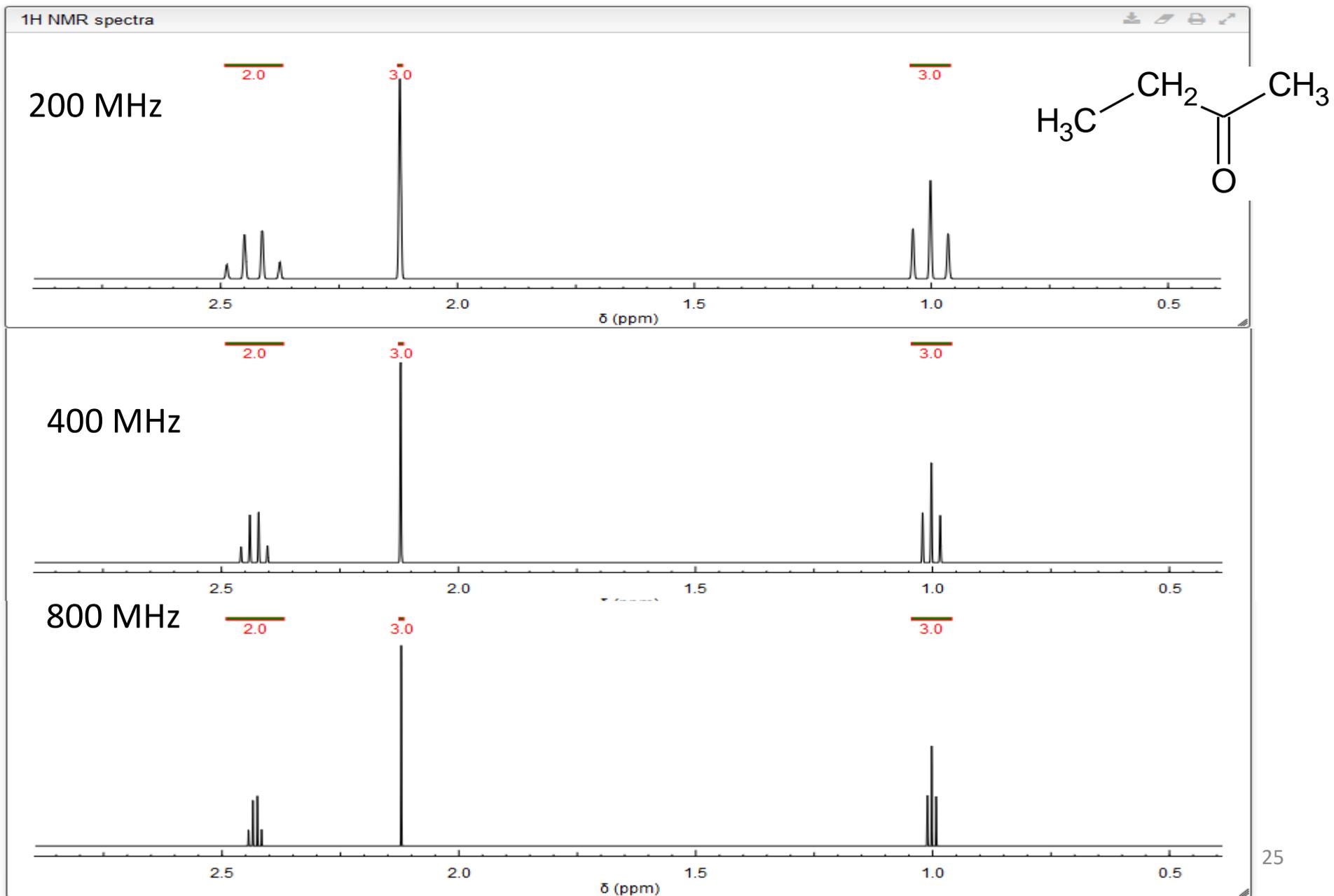


3^{ieme} cas : $J_{AX} \approx J_{AM}$

\Rightarrow H_A est couplé à 4H de constantes J équivalentes

\Rightarrow quintuplet

4- Influence de ν_0 (B_0) et constante de couplage :

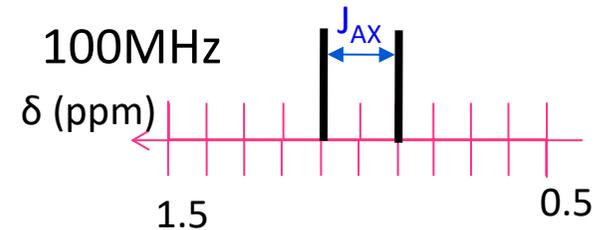


5- Propriété du J

- J est une propriété intrinsèque des 2 spins en interaction : indépendant de B_0 ou ν_0 .
- Unité : Hz
- La constante de couplage est donné en Hertz : on multiplie la distance entre les deux pics (exprimée en ppm) par la fréquence de l'appareil de RMN (en MHz).
 - Déterminer la valeur de la constante de couplage J_{AX}
 - Donner le signal obtenu sur un spectre à 400MHz
- Donc plus B_0 est fort plus le spectre sera bien résolu
- On parle alors de spectre du premier ordre si $|\nu_A - \nu_X|/J_{AX} > 7$. Sinon on a des massifs de pics mal résolus.
- $J_{AX} = J_{XA}$
- Il n'y a pas de couplage entre protons équivalents
- Il n'y a pas de couplage avec un proton porté par un hétéroatome autre que C. O-H : H découplé des autres

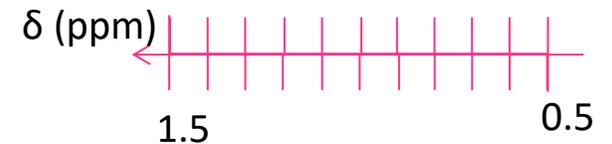
Déterminer la valeur de la constante de couplage J_{AX} :

$J_{AX} = \dots\dots \text{ Hz}$	$\dots\dots \text{ ppm}$
100 Hz	1 ppm



Donner le signal obtenu sur un spectre à 400MHz

$J = \dots\dots \text{ Hz}$	$\dots\dots \text{ ppm}$
400 Hz	1 ppm



$$J = \frac{\Delta\delta \times \nu_0}{10^6}$$