

Méthodes spectroscopiques d'analyse (M.S.A)

Plan :

1. Le spectre magnétique :
2. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)
3. La spectroscopie infrarouge (IR)
4. La résonance magnétique nucléaire (RMN)
5. La spectrométrie de masse (SM)

Objectifs :

Connaître les quatre méthodes spectroscopiques les plus couramment utilisées :

- l'ultraviolet-visible (UV-Vis.) : permet de mettre en évidence la présence de liaisons π et π conjuguées.
- l'infrarouge (IR) : permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.
- la résonance magnétique nucléaire (RMN) : permet d'appréhender la structure et la géométrie de la molécule.
- la spectrométrie de masse (SM) : mène à la masse molaire d'une molécule, et l'étude des fragmentations donne des informations structurales précieuses.

Introduction :

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques analytiques utilisées en chimie pour l'identification et la quantification des espèces chimiques. L'identification des molécules est une chose importante pour la synthèse organique, l'extraction à partir de plantes ou d'animaux de nouvelles molécules susceptibles d'avoir des propriétés médicinales (principale source de la pharmacopée), mais aussi dans le domaine de l'environnement où, pour contrôler, il faut pouvoir déterminer (et quantifier) les polluants organiques, en archéologie pour déterminer les produits utilisés, dans le contrôle du dopage, dans la médecine (élimination des molécules dans les urines...).

Plusieurs méthodes permettent d'accéder à la structure des molécules complètement ou partiellement. Les plus efficaces sont des méthodes de diffraction : diffraction des neutrons, électronique ou diffraction des rayons X. Mais les spectroscopies infrarouge, ultraviolette, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse sont moins onéreuses.

Le principe des méthodes spectroscopiques est l'absorption d'énergie apportée par une onde électromagnétique, absorption qui conduit à des excitations d'électrons (**spectroscopie électronique : UV**), à des vibrations (**spectroscopie vibrationnelle : IR**), à des changements de l'état de spin des noyaux (**spectroscopie de résonance magnétique nucléaire : RMN**). L'énergie apportée par l'onde électromagnétique permet le passage de la molécule, d'un état stable à un état excité. Lorsque l'énergie apportée correspond à l'énergie nécessaire au passage à l'état excité, la longueur d'onde est absorbée. Seules ces longueurs d'onde sont absorbées, les autres sont transmises ou ne sont pas retenues (quantification).

La **spectrométrie de masse (SM)** est une technique physique d'analyse qui permet d'identifier une molécule par **mesure du rapport masse molaire/charge (m/z)**, mais aussi d'avoir des informations structurales par analyse des différents fragments de la molécule. Elle est utilisée dans un grand nombre de domaines scientifiques comme la chimie organique, la biologie, la médecine, la physique, l'astrophysique...

Détermination de structure :

Si l'IR et l'UV renseignent sur la présence de certains groupes d'atomes et de fonctions chimiques, elles ne permettent pas d'accéder à la structure moléculaire, ce qui n'est pas le cas de la spectrométrie de masse non plus. Par contre, la RMN le permet, en donnant accès à :

- l'environnement électronique d'un noyau (atome) : on pourra savoir si tel H se trouve à proximité d'une double liaison, d'un hétéroatome O, N, P ;
- à son environnement spatial : tel hydrogène se trouve proche dans l'espace de tel autre ou tel hydrogène présente deux hydrogènes voisins (couplage).

Ainsi, on pourra accéder à la stéréochimie de molécules simples (diastéréoisomérisation), à l'organisation spatiale de grosses molécules (repliement des protéines).

Toutes ces méthodes spectroscopiques apportent des informations sur la structure des composés, **de façon complémentaire**.

1. Le spectre magnétique :

Avant de présenter les méthodes spectroscopiques de détermination de structure, il est utile de faire un rappel succinct sur les notions d'énergie, d'onde et de lumière.

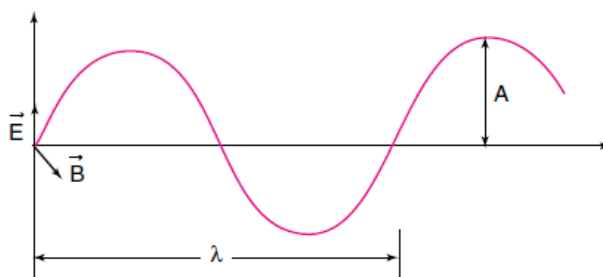


Figure 1 : Onde électromagnétique.

Rappelons qu'à une radiation correspond une fréquence ν liée à son énergie par la relation de Planck : $E = h\nu$ où h est la constante de Planck ($h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$). Par ailleurs sachant qu'une onde électromagnétique (fig. 1) qui se propage à la vitesse de la lumière c ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) voit sa longueur d'onde λ reliée à la fréquence par la relation $\lambda = c/\nu$, on en déduit la relation : $E = hc\bar{\nu}$ ($\bar{\nu}$ est appelé « **nombre d'onde** »). On voit clairement sur cette relation qu'aux **grandes longueurs d'ondes** correspondent de **faibles énergies** et réciproquement. Le spectre électromagnétique décrit le type de radiation en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde) (fig. 2).

	Rayon X	UV	Visible	Infra rouge	Micro-ondes	Ondes radio
λ (nm)	10	400	800	2500	10000	10^9
λ (μ)	0,01	0,4	0,8	2,5	10	10^6
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	10^6	25000	12500	4000	1000	0,01

Figure 2 : Le spectre électromagnétique.

2. La Spectroscopie Ultraviolet-Visible :

2.1. Principe :

La spectroscopie ultra-violette est une méthode analytique utilisée pour identifier et/ou quantifier des fonctions chimiques chromophores de substances. On distingue :

- l'UV lointain ($\lambda < 200$ nm),
- l'UV proche (λ comprises entre 200-400 nm),
- et le visible (λ comprises entre 400-800 nm).

L'organicien utilisera en général le domaine compris entre 175 nm et 800 nm c'est-à-dire le proche ultraviolet et le visible (énergies variant de $630 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $2\,520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Considérons (fig. 3) deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 d'une molécule (par exemple π et π^*).

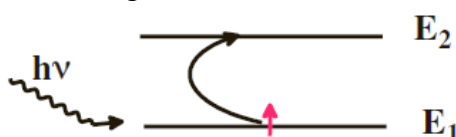


Figure 3 : Principe de la spectroscopie UV-visible.

Supposons un électron dans son état fondamental c'est-à-dire occupant le niveau E_1 de plus basse énergie. Irradiations cette molécule avec un rayonnement d'énergie $E = hv$. Pour une longueur d'onde donnée λ_{1-2} correspondant à une fréquence ν_{1-2} l'énergie envoyée sur cette molécule correspond exactement à la différence $\Delta E = E_2 - E_1$. L'électron passera alors du niveau E_1 au niveau E_2 par absorption d'un photon. On dira que l'on a une transition électronique. On a alors :

$$\Delta E = h\nu_{1-2} \text{ soit } \lambda_{1-2} = hc/\Delta E$$

La théorie montre que les principales transitions autorisées sont :



En fait seules les deux dernières transitions seront observées avec les spectrophotomètres usuels.

2.2. Spectre UV :

Un spectre est une représentation de l'absorption (A) en fonction de la longueur d'onde (ou du nombre d'onde ou de l'énergie). Pour obtenir un spectre, on effectue un balayage de longueur d'onde et on observe l'absorption de l'énergie à une longueur d'onde appelée λ_{max} . Elle est spécifique de la fonction chimique et plus exactement d'une transition :

	λ_{max} (nm)		λ_{max} (nm)
<chem>CH2=CH-CH=CH2</chem>	217		238
	215		184, 203, 256

En fait un spectre UV ou visible dans sa forme la plus simple est une courbe proche d'une gaussienne (fig. 4).

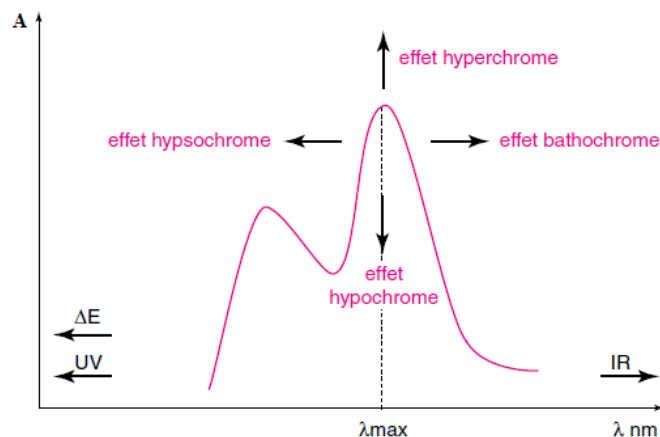


Figure 4 : Spectre U-Vis.

2.3. Dosage :

À cet effet considérons (fig. 5) une cuve en quartz (donc transparente aux rayons ultraviolets) de longueur l traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . Introduisons dans cette cuve un composé en solution. Soit c la valeur de sa concentration.

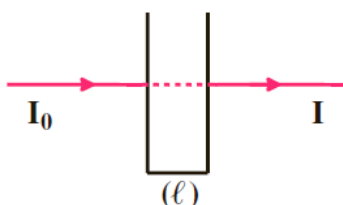


Figure 5 : Principe de l'absorption d'un rayonnement UV ou visible.

S'il n'y a pas absorption à la longueur d'onde considérée, le rayon lumineux sortira de la cuve avec la même intensité. Si par contre il y a absorption, l'intensité du rayonnement transmis sera I avec $I < I_0$. On définit alors la **transmittance** par la relation : $T = I/I_0$ et l'**absorbance** (appelée encore **densité optique**) par la relation : $A = \log I_0/I = \log 1/T$.

L'absorbance obéit à la loi de Beer-Lambert qui indique :

À une longueur d'onde donnée l'absorbance est proportionnelle à la longueur de la cuve et à la concentration en soluté.

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda . l . c$$

où l est la longueur de la cuve en cm, c la concentration en composé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui est un coefficient de proportionnalité caractéristique d'un composé à une longueur d'onde donnée dans un solvant donné.

2.4. Application de la spectroscopie UV-visible en chimie organique :

Comme nous l'avons mentionné, les transitions que l'on observe usuellement sont principalement les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. La spectroscopie UV-visible permettra donc de déceler des nuages π . Un nuage π responsable de l'absorption porte le nom de **chromophore**.

Par ailleurs la conjugaison (donc le nombre de formes limites) diminue l'énergie de transition électronique donc toutes autres choses étant égales par ailleurs plus la molécule est conjuguée, plus les maxima d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'ondes. Ce phénomène porte le nom d'**effet bathochrome**. Sur la figure 6 nous avons représenté quelques spectres qui montrent clairement que l'effet bathochrome est lié à la conjugaison.

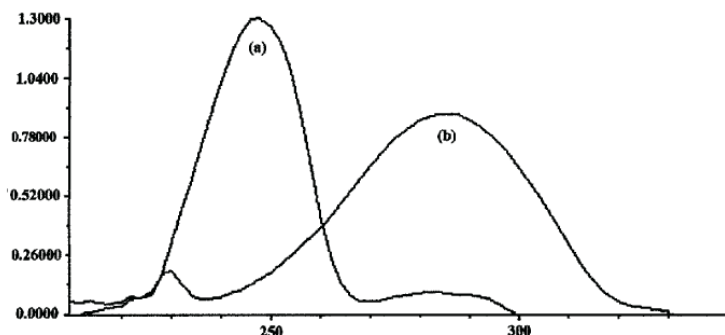


Figure 6 : Exemples de spectres UV. (a) Benzaldéhyde (Ph-CHO), (b) Cinnamaldéhyde (Ph-CH=CH-CHO).

En outre, la spectroscopie UV-visible apporte une aide précieuse pour l'étude **cinétique des réactions** (étude de la disparition ou de l'apparition d'un composé en fonction du temps au cours d'une réaction). En effet l'absorbance étant proportionnelle à la concentration il est aisé en se plaçant à une longueur d'onde fixe de suivre son évolution en fonction du temps au cours d'une réaction même avec de très faibles concentrations en réactifs.

3. La Spectroscopie Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge IR est une méthode analytique utilisée en chimie organique pour l'identification des molécules et plus précisément, de leurs fonctions chimiques.

3.1. Principe :

L'énergie infrarouge (produite, par exemple, par un filament incandescent) se situe pour les spectres utilisés habituellement par les organiciens entre 20 μm et 2,5 μm ou en mesurant en nombre d'onde entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une telle énergie ne sera pas suffisante pour permettre une transition électronique comme en spectroscopie UV-visible, mais un balayage entre ces longueurs d'onde va agir sur la vibration et la rotation des molécules.

Les molécules ne sont pas rigides et les atomes qui les composent peuvent vibrer les uns par rapport aux autres en constituant des vibrateurs. L'image classique est un ressort qui relie les atomes A et B de masse respective m_A et m_B d'une molécule A-B. Si on appelle k la constante de rappel de ce « ressort », la fréquence ν est alors donnée par la loi classique de Hooke démontrée dans les cours de physique élémentaire :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{où } M \text{ est la } \mathbf{masse réduite} \text{ telle que : } \frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

En se souvenant que le nombre d'onde est donné par la formule :

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

la formule précédente peut également s'écrire :

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

Au niveau moléculaire, l'énergie de vibration est également quantifiée selon la relation :

$$\mathbf{E_n = (n+1/2) \cdot h \cdot \nu \text{ (n entier)}}$$

L'excitation des niveaux vibrationnels va consister à irradier une molécule par un rayonnement infrarouge. Pour certaines valeurs de ν (donc de $\bar{\nu}$ ou de λ) la différence d'énergie sera exactement égale à la valeur $E_n - E_{n+1}$, il y aura donc passage du niveau n au niveau $n+1$ avec absorption d'un photon.

Remarques :

En spectroscopie infrarouge une longueur d'onde d'absorption va le plus souvent caractériser une fonction. Il est cependant important de remarquer, et ceci est le résultat de la théorie, qu'une **liaison possédant un moment dipolaire nul ne donnera aucun signal en spectroscopie infrarouge**. Ainsi le dioxygène **O=O** n'aura pas de bandes actives en infrarouge, par contre l'éthène présentera des signaux dus aux liaisons **C-H** mais la double liaison **C=C** ne sera pas active son moment dipolaire étant nul en raison de la symétrie de la molécule.

3.2. Les types de vibration :

Pour une molécule diatomique (CO, HCl...), la seule vibration possible est la **vibration de valence (ou d'élongation)**, c'est-à-dire celle qui a lieu le long de la liaison. Le problème se compliquera dans le cas des molécules polyatomiques (fig. 7) car aux vibrations de valence déjà présentes dans les molécules diatomiques vont s'ajouter des **vibrations de déformation**.

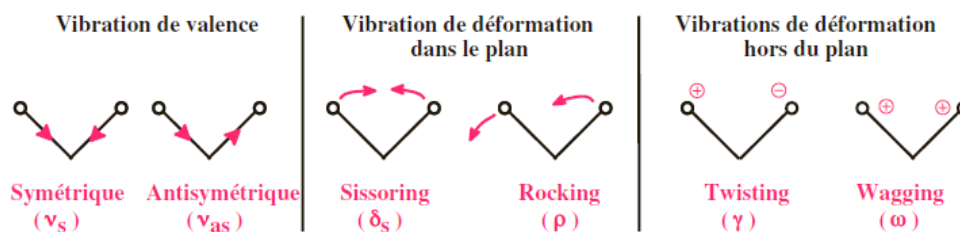












Figure 7 : Différentes vibrations d'une molécule triatomique.

Pour une liaison A-B, on peut observer plusieurs bandes caractéristiques correspondant à des mouvements d'élongation et de déformation. Mais les vibrations de déformation nécessitent moins d'énergie que les vibrations d'élongation.

3.3. Interprétation d'un spectre IR :

Un spectre infrarouge s'obtient en plaçant l'échantillon dans une cuve généralement en NaCl ou en KBr. Le spectre IR indique en général la transmittance en fonction du nombre d'ondes entre 4 000 et 500 cm^{-1} . Dans la pratique on s'intéressera surtout aux vibrations de valence des liaisons **CH, CC, OH, CO, CN** ($> 1100 \text{ cm}^{-1}$) qui permettront d'identifier certains groupes fonctionnels. Le domaine de longueur d'onde inférieur à 1100 cm^{-1} présentant un très grand nombre de bandes d'absorption (déformations, valence avec certains éléments) sera utile pour confirmer des résultats mais il sera hors de question d'identifier tous les signaux. C'est pourquoi cette zone porte le nom d'**empreinte digitale** du spectre. Le tableau 1 montre quelques bandes IR représentant des vibrations de valence significatives.

Tableau 1 : Quelques vibrations de valence importantes.

Liaisons	Domaine de fréquence (cm ⁻¹)	Intensité ^(a)
	2850-2980	m-f
	3010-3040 ~3330	m f
	3550-3450 (OH libre) 3100-3550 (OH lié ^(c))	m-f
	3300-3500	m
	1000-1260	m
	1020-1360	m
	1650-1675	fa-m
	~1660 (amides) 1705-1725(cétone) 1720-1740 (aldéhyde) ~1750 (ester) ~1760 (acide carboxylique)	f f f f
	2100-2260	fa-m
	2200-2400	m

(a) fa = faible, m = moyen, f = forte (b) les énergies (c'est-à-dire les nombres d'ondes) peuvent être abaissées avec des conjugaisons (c) engagé dans une liaison hydrogène.

Nous avons représenté sur la figure 8 quelques spectres typiques. L'examen de ces spectres montre l'intérêt de la spectroscopie infrarouge pour l'identification des fonctions constitutives d'une molécule organique.

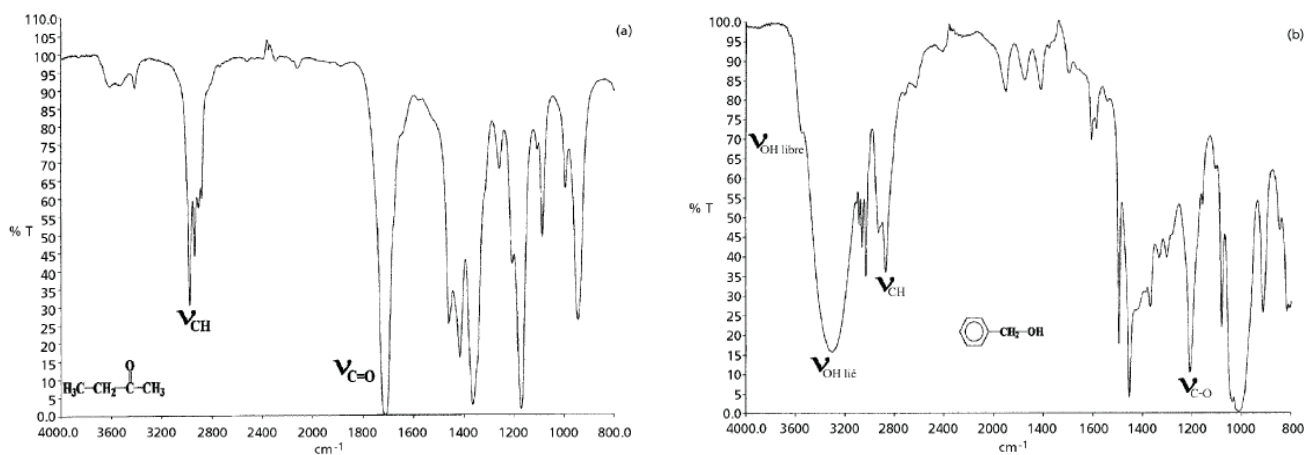


Figure 8 : Exemples de spectres IR (a) d'une cétone, (b) d'un composé hydroxylé.

Pour expliquer un spectre, il faut procéder par l'analyse des zones selon la méthode suivante :

Zone 4 :

Autour de 3000 cm^{-1} : présence des liaisons C–H

Les bandes sont déplacées en fonction de l'hybridation du carbone

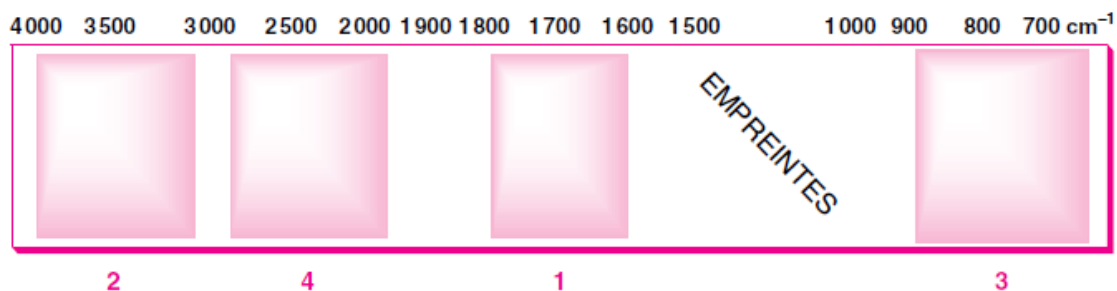
Chercher C=C vers 1650 cm^{-1}

Chercher C≡C et C≡N vers 2200 cm^{-1}

Zone 3 :

$900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$: présence d'aromatique

- 1 bande, disubstitution 1,2
- 2 bandes, monosubstitution ou trisubstitution
- 3 bandes, disubstitution 1,3



Zone 2 :

3500 cm^{-1} : présence d'un O–H

- Si la bande est fine : alcool
- Si la bande est large : acide carboxylique

3400 cm^{-1} : présence de N–H

- Le nombre de bandes correspond à la classe de l'amine

La bande se déplace avec la formation de liaisons hydrogène vers les nombres d'onde plus bas.

Zone 1 :

$1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$: présence d'une bande C=O

- Regarder dans la zone 4 s'il y a 2 petites bandes à 2700 cm^{-1} : R–CHO
- Regarder dans la zone 2 s'il y a une large bande à 3300 cm^{-1} : R–CO–OH
- S'il n'y a rien dans ces deux zones, il s'agit d'un ester $1735\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ou d'une cétone vers 1710 cm^{-1} .

Les bandes se déplacent avec la conjugaison.

4. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de petites molécules. Elle permet d'accéder à des informations sur la structure développée mais aussi sur la stéréochimie de la molécule. Cette technique est aussi utilisée pour des études conformationnelles de plus grosses molécules comme les protéines. Son application la plus courante est l'imagerie par résonance magnétique IRM.

4.1. Principe

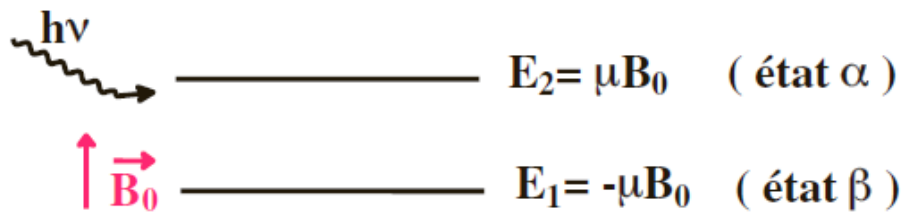
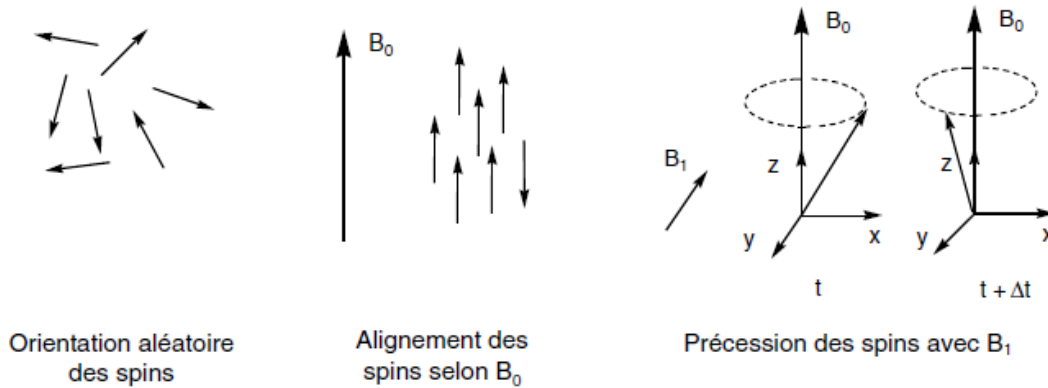
Comme dans toute méthode spectroscopique, le principe réside sur la perturbation (magnétique) d'un système (de noyaux) et l'observation de son retour à l'équilibre. Le signal, caractéristique du noyau observé, est ensuite transformé par une opération mathématique.

Pourtant, tous les noyaux ne sont pas observables. Seuls, les noyaux présentant des propriétés magnétiques le seront. Il s'agit des noyaux présentant un spin I (quatrième nombre quantique) non nul :

soit $I = 1/2$ (A est impair) tels que ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{19}_9\text{F}$

ou $I = 1$ (A pair et Z impair) tels que ^2_1H , $^{32}_{15}\text{P}$

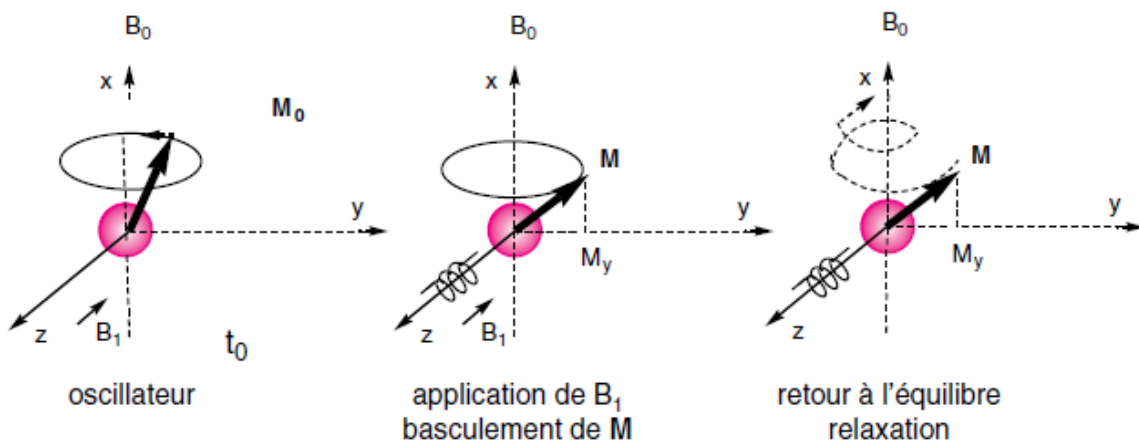
Ces noyaux se comportent comme des aimants, c'est-à-dire que leur moment magnétique présente normalement une direction aléatoire mais alignée si on applique un champ magnétique externe H_0 (B_0). L'alignement se fait très majoritairement dans la direction du champ magnétique appliqué mais aussi dans la direction contraire.



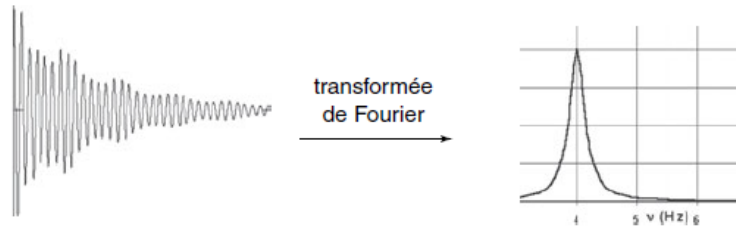
Lorsque l'on applique un champ H_1 (B_1 , de fréquence ν), perpendiculaire à H_0 , dans un temps bref, il s'en suit un basculement et un mouvement de rotation du spin autour de l'axe de H_0 . C'est la précession de Larmor ω_0 telle que :

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

La somme de tous les spins conduit à une aimantation macroscopique M dont le retour à l'équilibre après l'impulsion de H_1 s'appelle la relaxation :



Concrètement, on utilise un champ $H_1(B_1)$ tournant, envoyant une gamme de fréquence. Lorsqu'une fréquence correspond à l'énergie nécessaire pour induire une précession (résonance) d'un noyau, on enregistre l'évolution de la composante M_y en fonction du temps jusqu'à relaxation. Les noyaux résonnent à des fréquences différentes et donnent un signal différent. Le signal subit ensuite une transformée de Fourier :



4.2. Appareillage :



Appareil RMN 250 MHz

L'appareil est constitué d'un aimant créé par une bobine supraconductrice. Elle est donc à très basse température dans l'hélium liquide (-269 °C) puis l'ensemble est contenu dans un vase rempli d'azote liquide (-196 °C). La bobine est pilotée par ordinateur et nécessite des remplissages fréquents en azote liquide et hélium liquide.

Le composé à analyser est solubilisé dans un solvant deutéré et la solution est introduite dans un tube fin placé dans l'aimant.

4.2. Déplacement chimique (δ):

On a vu que la fréquence de Larmor dépend de H_0 (identique pour tous les noyaux qui y sont soumis) et de la constante gyromagnétique g (identique pour tous les noyaux d'hydrogène par exemple). Comment se fait donc la différenciation des noyaux d'atomes d'hydrogène ?

4.2.1. Définition

Elle se fait justement par B_0 car celui-ci se trouve être modifié localement par le nuage électronique. Les électrons sont eux-mêmes des particules chargées en mouvement de rotation et génèrent eux-mêmes un champ magnétique. Celui-ci altère B_0 autour des noyaux. Les atomes d'hydrogène étant dans un environnement électronique différent (liaisons, voisins...), H_0 est différent, ω_0 est différent et la fréquence de H_1 entraînant une résonance différente.

$$\omega_0 = \gamma H_0 (1 - \sigma)$$

$$\delta_i = \sigma_{\text{réf}} - \sigma_i \text{ où } \sigma \text{ est l'écran (blindage).}$$

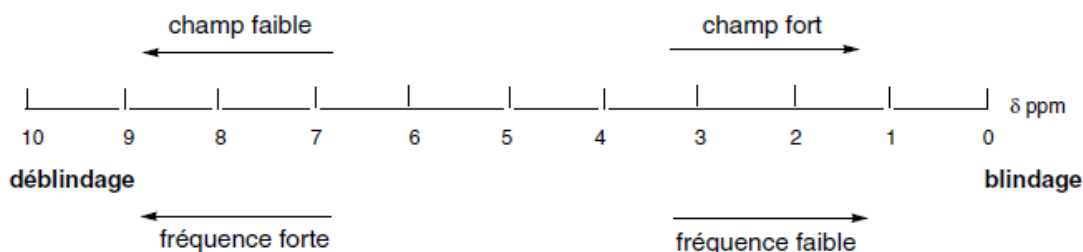
Le blindage (ou le déblindage) rend compte des effets électroniques donneurs (ou accepteurs) d'électrons. Par exemple, si l'on considère un proton à proximité d'un groupe électroattracteur, sa densité électronique est plus faible. On dit qu'il est déblindé (σ important)

Pour simplifier, on définit une grandeur, le déplacement chimique, comme étant :

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

où ν_i est la fréquence du noyau considéré, ν_{TMS} la fréquence du TMS (tétraméthylsilane) référence et ν_0 la fréquence du champ magnétique.

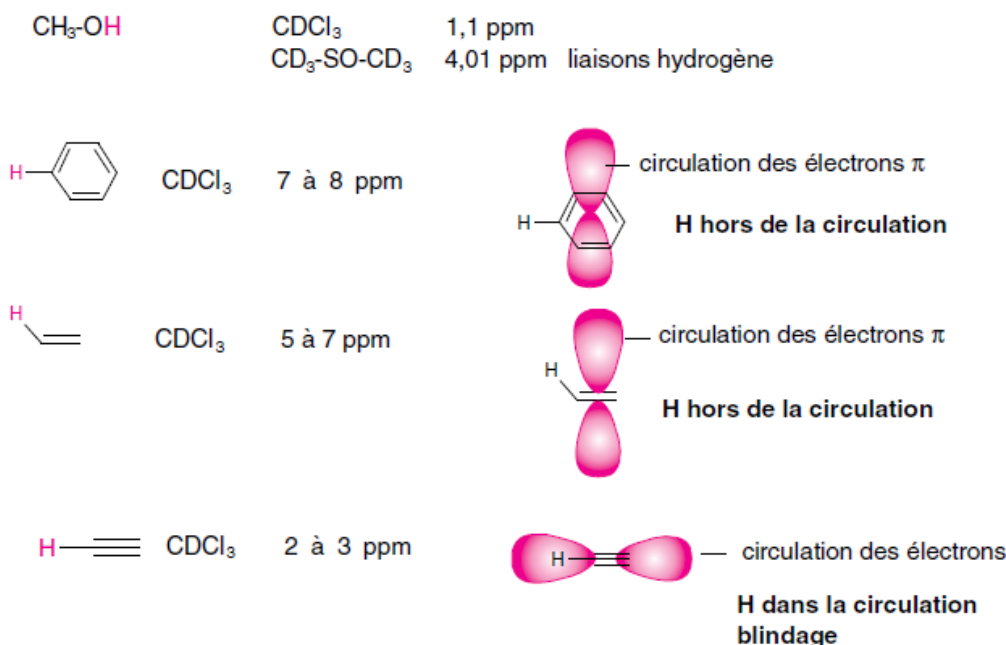
L'intérêt est que cette grandeur est indépendante du champ magnétique, de sorte que le signal d'un proton donné sera toujours le même. Le déplacement chimique est donné en référence à un composé. En l'occurrence, pour la RMN du ^1H , on prend le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Celui-ci présente 4 groupements méthyle identiques dont le déplacement chimique est très déplacé vers le champ fort.



D'après la définition du déplacement chimique, celui-ci varie à l'inverse du champ. De même, le déblindage conduit à un champ faible.

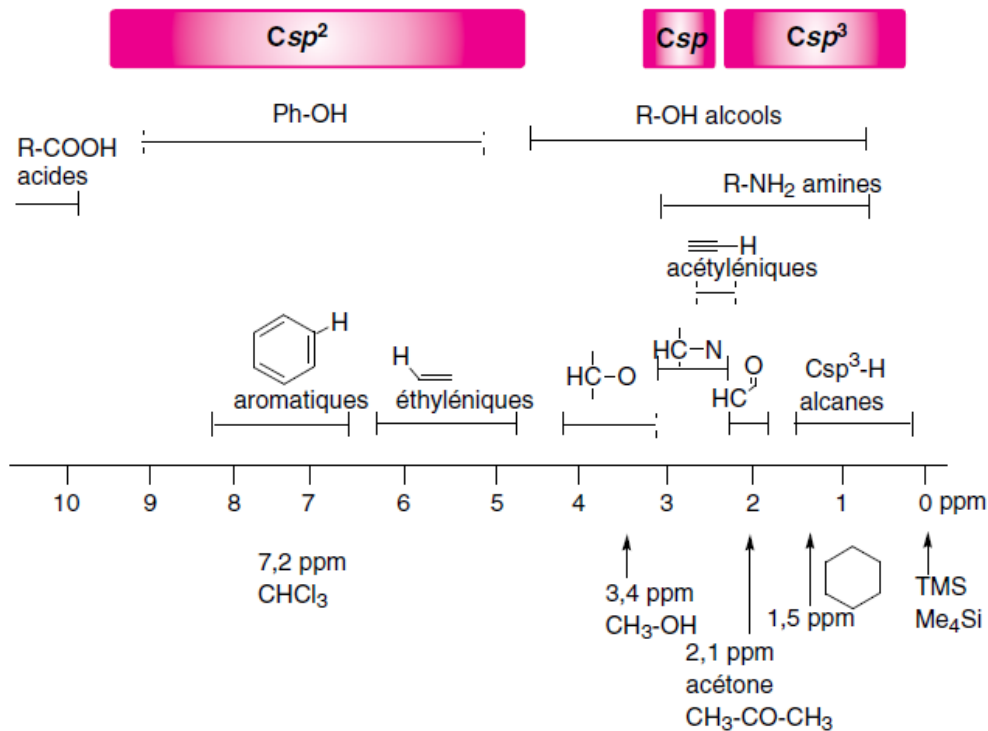
4.2.2. Facteurs influençant le déplacement chimique :

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le déplacement chimique d'un proton, comme la formation de liaison hydrogène ou la présence d'électrons π circulants. Pour exemples :



4.2.3. Table de déplacements chimiques

Voici une table simplifiée des déplacements chimiques de protons caractéristiques :

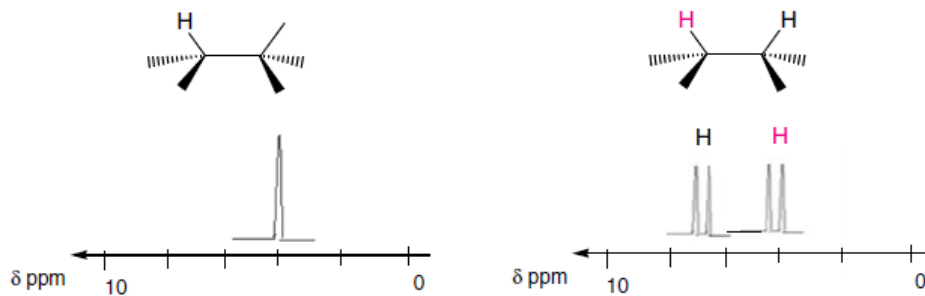


4.3. Multiplicité des signaux (m):

Les signaux se compliquent par le couplage spin-spin. Il s'agit d'interactions qu'un proton donné peut avoir avec d'autres protons voisins, distants de 3 (ou 4 au plus) liaisons.

4.3.1. Définition :

Si l'on considère un proton, il interagit avec chacun des deux états de spin $+1/2$ ou $-1/2$ de tous ses voisins. S'il en a un voisin, son signal sera dédoublé par les deux états de spin de son voisin. En retour, le voisin sera lui aussi dédoublé par le proton considéré :



4.3.2. Triangle de pascal :

On peut ainsi établir cette relation qui permet de calculer la *multiplicité* m d'un signal en fonction du nombre de voisins et de leur nature :

$$m = (2n I + 1) (2n' I' + 1) \dots$$

où $n, n' \dots$ correspondent au nombre de voisins équivalents et $I, I' \dots$ correspondent au spin des voisins considérés.

On voit donc qu'un proton peut être couplé à d'autres noyaux que les protons, comme le fluor par exemple. D'un point de vue pratique, lorsqu'on a affaire à des molécules simples, c'est-à-dire sans asymétrie ou conformation figée et avec seulement des protons, cette formule se simplifie ; le nombre de raies est alors égal à :

$$m = n_v + 1$$

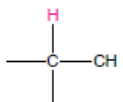

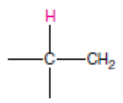
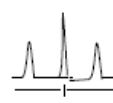
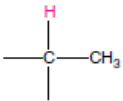
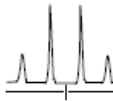
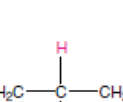

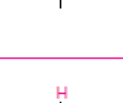
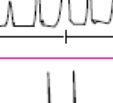
puisque le spin I du proton est de $1/2$. L'intensité des raies dans le signal n'est pas aléatoire ; elle suit le triangle de Pascal :

Nombre de raies	Triangle de Pascal	Nombre de voisins
1	1	0
2	1 1	1
3	1 2 1	2
4	1 3 3 1	3
5	1 4 6 4 1	4
6	1 5 10 10 5 1	5

4.3.3. Les signaux :

La distance entre les pics d'un signal s'appelle le *couplage* et est notée J . On peut calculer la valeur du couplage entre les deux pics, lue en ppm. Elle s'exprime en hertz puisqu'elle correspond à une différence de fréquence. D'une manière générale, les valeurs des constantes de couplages sont de l'ordre de 1 à 15 Hz entre deux protons.

$$\delta \text{ (ppm)} = \nu \text{ (Hz)} \times 10^{-6} / \nu_0$$

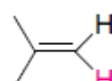
n voisins	Forme du signal	Nom	Intensité des pics
 $n = 1$		doublet	1 1
 $n = 2$		triplet	1 2 1
 $n = 3$		quadruplet	1 3 3 1
 $n = 4$		quintuplet	1 4 6 4 1
 $n = 5$		sextuplet	1 5 10 10 5 1

À titre indicatif, voici l'ordre de grandeur de quelques constantes de couplages :

couplage géminal

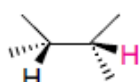


12-15 Hz

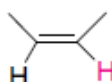


0-3 Hz

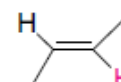
couplage vicinal



6-8 Hz



7-12 Hz



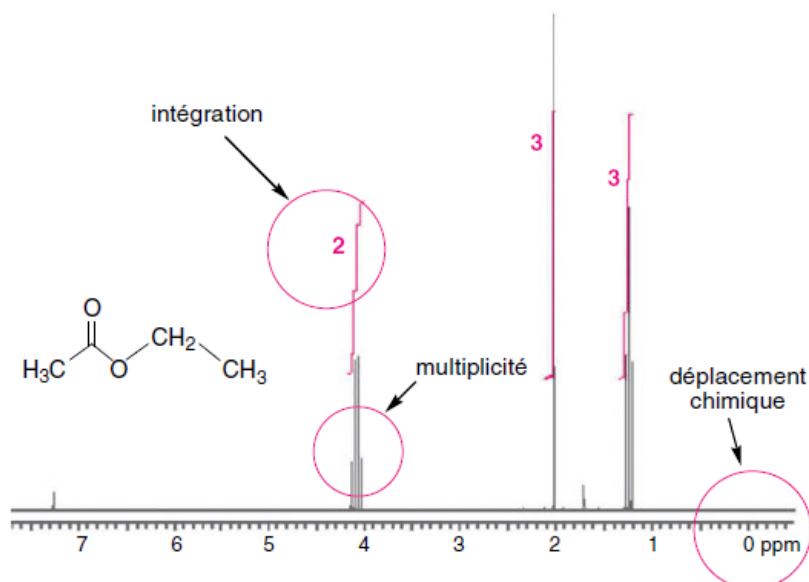
13-18 Hz

4.4. Analyse de spectres RMN :

L'analyse par résonance magnétique nucléaire d'une petite molécule permet au chimiste de confirmer, ou de trouver sa structure, mais aussi d'obtenir des renseignements sur son organisation spatiale (stéréochimie). Comment analyse-t-on un spectre RMN ?

4.4.1. Trois niveaux d'information :

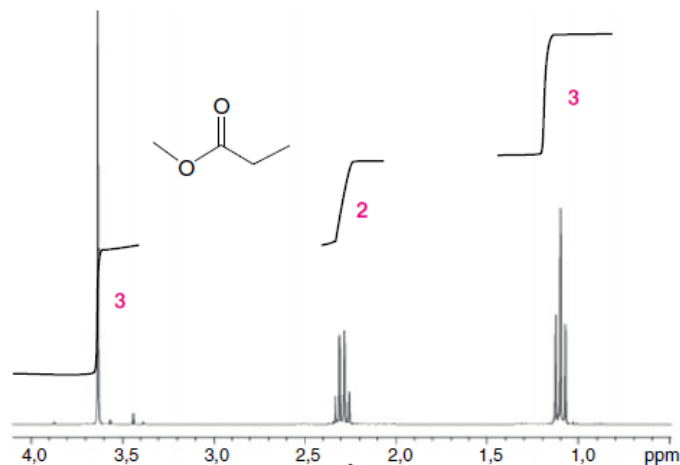
Prenons pour exemple le spectre RMN de l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$:



L'analyse du spectre révèle des signaux (**multiplicité de raies**) localisés sur une échelle de 0 à 10 ppm (**déplacement chimique**), et associés à un chiffre, 2 ou 3 dans le cas de l'acétate d'éthyle, correspondant au nombre de H (protons) équivalents (**intégration**). Ces 3 types d'informations (*i.e.* l'intégration, la multiplicité et le déplacement chimique) permettent l'identification de toutes les molécules simples. Pour l'acétate d'éthyle, on voit :

- un triplet (signal à **m = 3 pics**) qui se trouve à $\delta = 1,2$ ppm et intègre pour **I = 3 protons**. Il s'agit du CH_3 du groupement éthyle ;
- un singulet (signal simple à un **m = 1 pic**) qui se trouve à $\delta = 2$ ppm et compte pour **I = 3 protons**. Il s'agit du CH_3 en α du $\text{C}=\text{O}$;
- un quadruplet (signal à **m = 4 pics**) qui se trouve à $\delta = 4,1$ ppm et intègre pour **I = 2 protons**. Il s'agit du CH_2 .

Prenons l'exemple maintenant du propanoate de méthyle, qui possède la même formule brute que l'acétate d'éthyle et la même fonction chimique. Si la multiplicité et l'intégration sont les mêmes, les déplacements chimiques ont complètement changé.



4.4.2. Équivalence :

Pour comprendre l'intégration, c'est-à-dire le nombre de protons correspondant à un signal, il faut définir l'équivalence. L'équivalence comprend :

- **une équivalence chimique** : les protons doivent se trouver dans le même environnement chimique.
- **une équivalence magnétique** : le signal d'un proton dépend de ses voisins. Pour que deux protons soient magnétiquement équivalents, ils doivent être également « perturbés » par leurs voisins. En général, les protons portés par un même carbone sont équivalents.

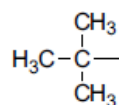
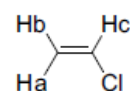
Par contre, l'équivalence disparaît à proximité d'un centre asymétrique.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$: 4 signaux d'intégration 3, 2, 2 et 1

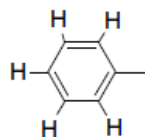
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$: 1 signal intégrant pour 4 protons

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$: 2 signaux d'intégration 4 et 2

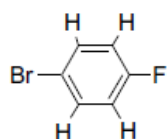
$\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$: 3 signaux d'intégration 1, 1 et 1 : les trois protons éthyléniques sont différents car situés dans des environnements différents



1 signal de 9 protons



1 signal de 5 protons



2 signaux de 2 protons

5. Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse qui permet d'identifier une molécule par mesure du rapport masse molaire/charge, mais aussi d'avoir des informations structurales par analyse des différents fragments de la molécule.

Elle est utilisée dans un grand nombre de domaines scientifiques comme la chimie organique, la biologie, la médecine, la physique, l'astrophysique...

5.1. Le principe

Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Il existe plusieurs techniques adaptées à la taille et aux propriétés physico-chimiques des molécules, mais la technique la plus couramment utilisée est celle de l'impact électronique (EI) dont le principe est présenté dans le paragraphe suivant. Toutes impliquent l'ionisation de la molécule étudiée, puis les ions sont transférés dans un analyseur. Celui-ci permet de les différencier, afin qu'ils soient détectés et identifiés.



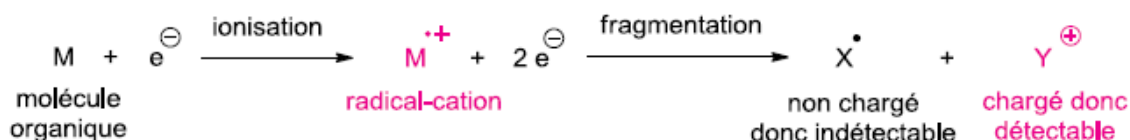
Un des avantages de cette technique d'analyse est qu'elle ne nécessite que des très petites quantités de produit (de l'ordre du microgramme).

5.2. L'impact électronique

Des molécules en phase gazeuse sont bombardées par un faisceau d'électrons de haute énergie (de l'ordre de 70 eV) émis par un filament.

Quand un électron de haute énergie rencontre la molécule M, un électron de la molécule M est arraché pour donner un radical-cation appelé ion moléculaire. On parle alors d'impact, entraînant la formation d'un radical cation. L'électron éjecté sera en général un électron qui n'est pas impliqué dans une liaison, un électron d'un doublet non liant par exemple.

Dans la majorité des cas, l'ion moléculaire se fragmente à son tour en ions plus petits et en radicaux neutres. Les fragments stables, ioniques ou neutres, ont plus tendance à se former.



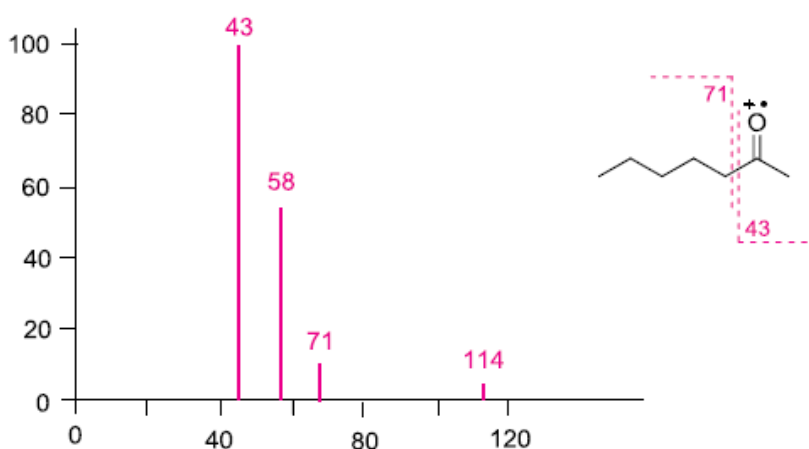
A la sortie de la chambre d'ionisation, tous ces ions sont déviés dans un champ magnétique et séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les fragments neutres ne sont pas déviés par le champ magnétique et ne sont pas détectés. Les ions sont ensuite détectés et le spectre de masse

présente les abondances relatives (intensité verticale du pic) de tous les ions classés en fonction de leur valeur m/z (en général $z = 1$) sous la forme d'un histogramme.

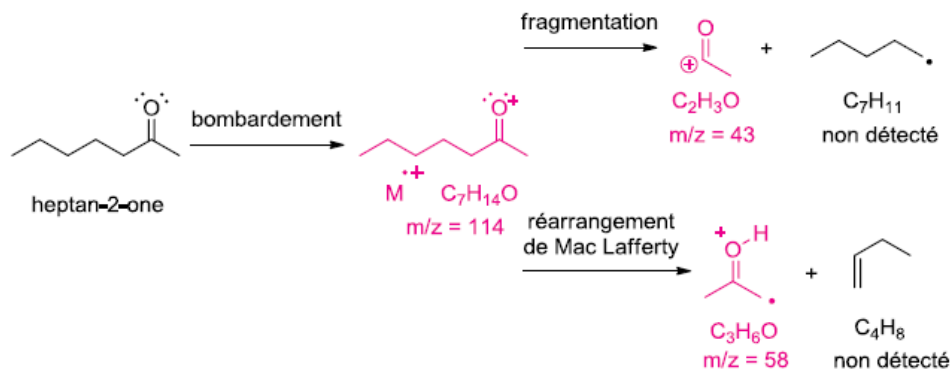
5.2. Analyse d'un spectre :

La technique de l'impact électronique conduit ainsi à un spectre assez fourni, avec de nombreux fragments, très riche en informations structurales. Ces fragments peuvent provenir, soit de simple rupture de liaisons (homolytique ou hétérolytique), soit de réarrangements plus complexes. Sur un spectre de masse classique on porte en abscisse les valeurs des rapports **masse/charge (m/z)** ($z = 1$ pour une entité monochargée). Et en ordonnée les **abondances relatives** des ions présents.

À titre d'exemple, le spectre de masse par impact électronique de la phéromone d'alarme d'abeille (molécule volatile permettant la communication entre les insectes), l'heptan-2-one est représenté ci-dessous :



- On observera en général tout d'abord **la masse M^+ de l'ion moléculaire**. L'examen du spectre montre également des pics de moindre intensité de masse $M + 1$, $M + 2$... Ces résultats sont liés à la contribution des isotopes naturels des atomes composant la molécule à analyser présents en plus ou moins grande abondance (^{13}C 1,11 % ; ^2H 0,015 % ; ^{18}O 0,20 % ; ^{15}N 0,37 % ; ^{37}Cl 32,5 %). Outre la détermination de la masse moléculaire exacte, la connaissance de ces signaux peut à l'aide de tables (tables de Beynon) permettre d'accéder aux formules brutes.
- **La règle de parité ou règle de l'azote** : un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N). Dans ce cas, on a par exemple une formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$ (avec $w = 1, 3, 5$...). Exemple : Ammoniac NH_3 : pic moléculaire à $m/z = 17$.
- La deuxième information accessible par cette méthode est la **masse des ions fragments**. Comme nous l'avons vu précédemment les ions moléculaires se fragmentent et la connaissance des masses des ions résultants permet d'obtenir d'importantes informations structurales. Il arrive même que l'intensité des ions fragments soit plus importante que celle des ions moléculaires.
- Notons que les ions les plus abondants sont les ions les plus stables (**stabilisés par résonance "M"** ou par substitution "I").
- Le pic le plus intense, auquel on attribue une abondance de 100 % s'appelle **pic de base**. Il correspond ici au cation $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z = 43$) dont la fragmentation est représentée ci-dessous:



La fragmentation inverse donne un cation $C_7H_{11}O^+$ ($m/z = 71$) de très faible abondance car très peu stable. Le pic représentant l'ion moléculaire, ou radical cation ($C_7H_{14}O^+$, $m/z = 114$) présente une abondance de seulement 5 %.

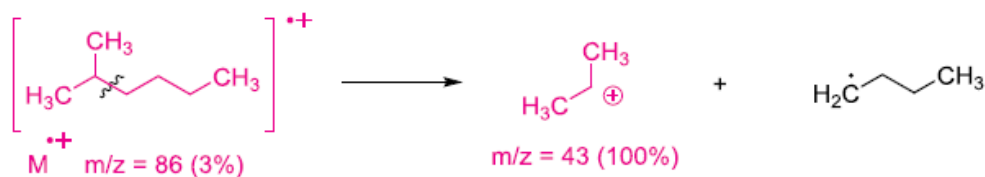
Le deuxième pic le plus intense correspond au cation $C_3H_6O^+$ ($m/z = 58$) qui ne se forme pas par une rupture simple de liaisons, mais par un réarrangement à six centres appelé réarrangement de Mac Lafferty (cf. paragraphe suivant).

5.4. Fragmentation des molécules organiques :

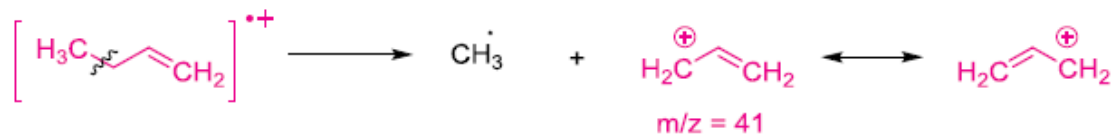
La fragmentation résulte de l'instabilité de l'ion moléculaire initialement formé. Le spectre de masse traduit toutes les possibilités de fragmentation du radical cation avec des intensités proportionnelles aux différentes probabilités.

Les points suivants permettent d'appréhender plus facilement les fragmentations favorisées :

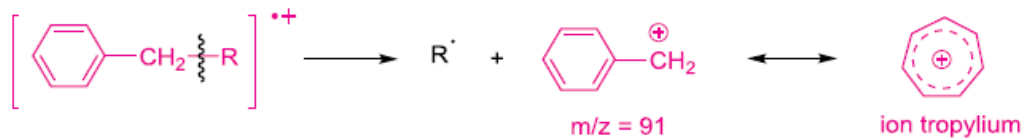
- Au sein d'une série homologue, l'intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente.
- L'intensité relative du pic de l'ion moléculaire est plus grande pour les composés à chaîne carbonée linéaire et diminue avec les ramifications.
- Les ruptures se font préférentiellement au niveau des atomes de carbone substitués par des groupes alkyles, afin d'engendrer un carbocation stabilisé. Pour cette raison, les cycles saturés ont tendance à perdre leurs substituants.



- Les doubles liaisons, les cycles et les hétéroatomes stabilisent l'ion moléculaire et augmentent ainsi son abondance.
- Les doubles liaisons favorisent les ruptures allyliques en générant un carbocation allylique stabilisé par mésomérie.



- Dans les structures de type benzyle ($Ar-CH_2-R$), la coupure se fait en position β par rapport au cycle en générant un carbocation benzylique stabilisé par mésomérie sous forme d'un ion tropylium.



- Les ruptures se font facilement en α d'un hétéroatome, laissant la charge du côté de l'hétéroatome formant ainsi un ion stabilisé.

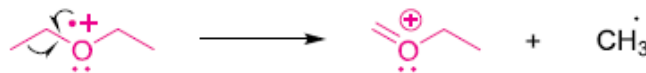
Cas des halogénoalcanes :



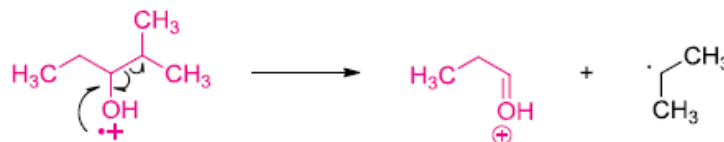
Le chlore et le brome ayant chacun deux isotopes d'abondance naturelle non négligeable, la présence de ^{35}Cl et ^{37}Cl (respectivement 3:1) ou de ^{79}Br et ^{81}Br (respectivement 1:1) dans une molécule, produit dans le spectre de masse des pics isotopiques caractéristiques pour les fragments halogénés (2 pics moléculaires ou plus cf Annexe 2).

- Si un composé contient à la fois n atomes de Cl et m atomes de Br, la relation donnant les intensités des pics est le produit de deux binômes : $I = (a+b)^n(c+d)^m$ / a, c : abondances relatives de l'isotope le plus léger ; b, d : abondances relatives de l'isotope le plus lourd. Et la multiplicité des signaux $m = N_x + 1$.

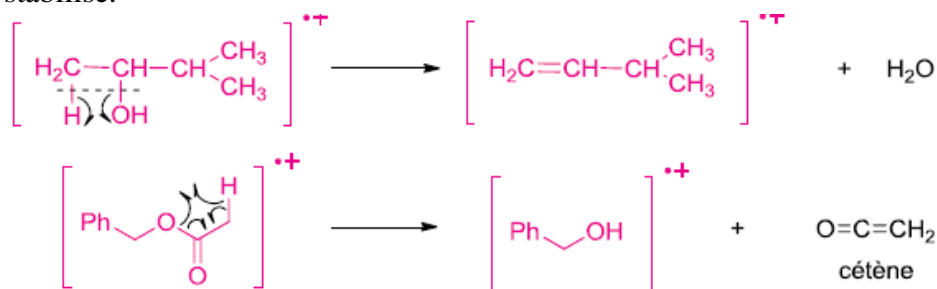
Cas des éther-oxydes :



Cas des alcools :



- Les ruptures d'un dérivé carbonylé se font préférentiellement avec formation d'un ion oxonium stabilisé.



- Un mécanisme de fragmentation souvent rencontré est un réarrangement à six centres appelé réarrangement de **Mac Lafferty** qui permet le départ d'une molécule neutre (par exemple un alcène) et qui implique la position γ :

