

Spectroscopie UV-visible

Principe

Interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement les électrons π et les paires libres.

On appelle « chromophore » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons.

200 nm – 800nm

Longueur d'onde : **200 - 400 nm (U.V.)** et **400 - 800 (visible)**

✚ Lointain UV 10 - 200nm

✚ Proche UV 200 - 400nm

✚ Visible 400 - 800nm

✚ Très proche IR 800 – 1100 nm

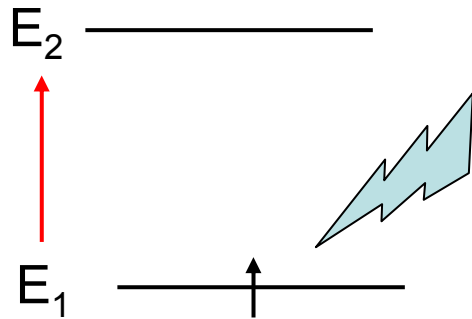
} Energie \approx 100 Kcal

L'absorption d'énergie est quantifiée : passage des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieur.



Transitions entre niveaux électroniques

Il y a transition si $\Delta E = E_2 - E_1$

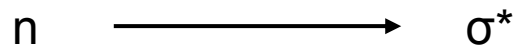


$$h\nu = hc/\lambda$$

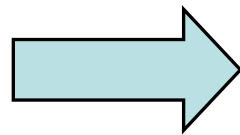
Un photon a été absorbé de longueur d'onde : $\lambda_{12} = hc / \Delta E$

L'électron passe du niveau E_1 au niveau E_2

Transitions autorisées :



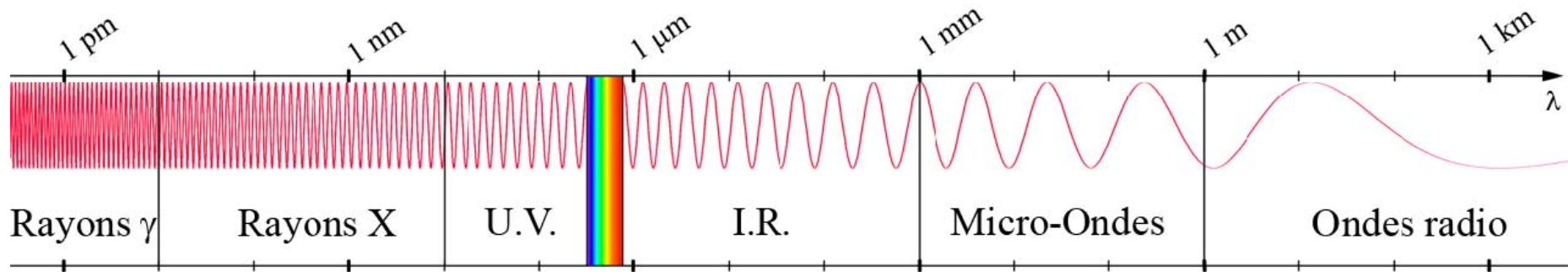
La longueur d'onde λ dépend de la structure de la molécule.



Caractérisation de la molécule

Les longueurs d'onde étant plus faibles qu'en IR, donc les photons incidents sont plus énergétiques, les modifications dans les édifices moléculaires vont être plus importantes

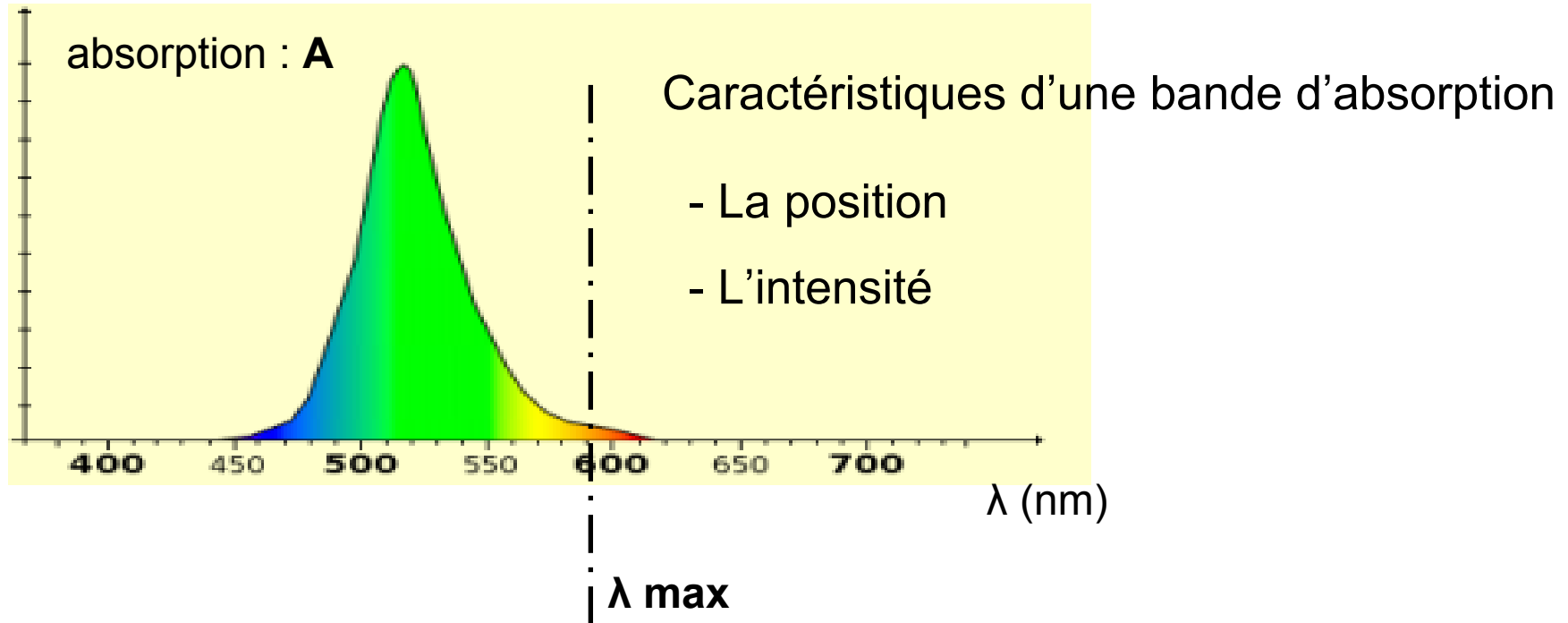
L'absorption moléculaire dans l'UV visible dépend de la structure électronique de la molécule.



- Peu d'informations structurales, mais utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées, et pour mesurer l'étendu de leur insaturation.
- Employée surtout en analyse quantitative, se révèlent très pratiques au niveau des dosages.

Allure des spectres UV-visible

Absorbance en fonction de la longueur d'onde λ .

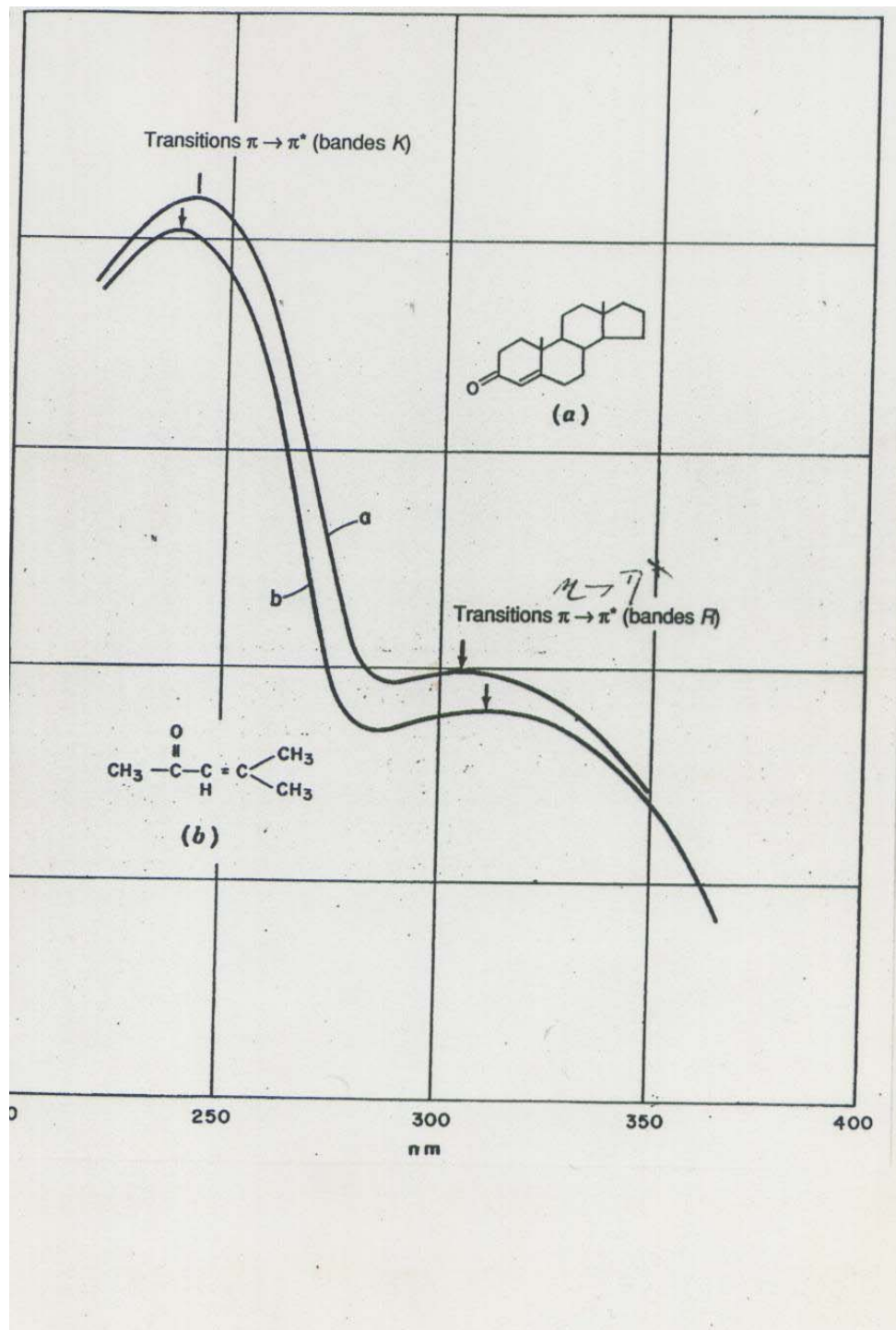


* En phase liquide les bandes d'absorption sont larges

* En phase gazeuse avec un appareil haute résolution les spectres présentent une structure fine de raies.

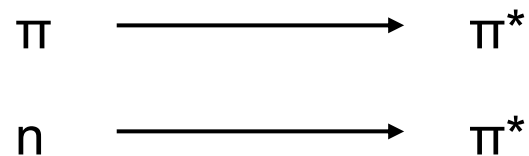
Les spectres UV-visibles sont continus et constitués de bandes larges

Présentent un ou plusieurs maximum(s) d'absorbance, auquel correspond une longueur d'onde notée λ_{max} , caractéristique d'un certain motif de délocalisation des électrons.

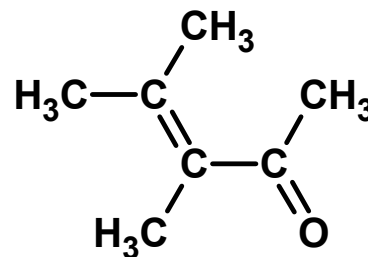
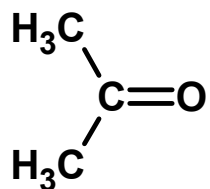
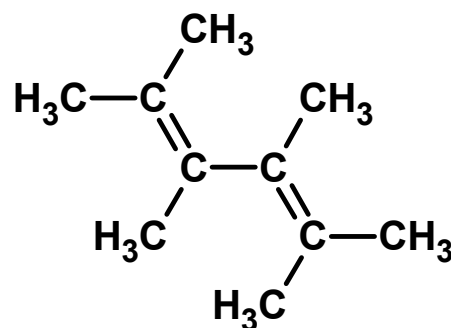
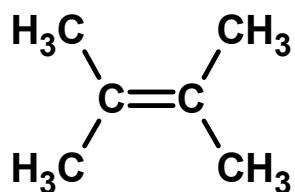


Plusieurs molécules peuvent présenter le même spectre.

Permet d'observer les transitions :



déceler la présence de liaisons π



La spectrophotométrie UV- visible est largement appliquée à l'analyse quantitative.

L'absorbance UV-vis, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

Loi de Beer – Lambert **$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon \cdot l \cdot c$**

Transmission : $T = I/I_0$

Absorbance : $A = \log_{10} 1/T = \log I_0 / I$

ε est le coefficient d'extinction à une longueur d'onde donnée, pour une famille de composés donnée.

l est le trajet optique.

C est la concentration de la solution étudiée)



cuve en verre ou quartz

- * Cuve d'épaisseur l (cm)
- * Concentration : C (mol.L^{-1}) ou (g.L^{-1})
- * Absorptivité ε (en $\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) : C en g.L^{-1}
- * Absorptivité molaire ε (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): C en mol.L^{-1}

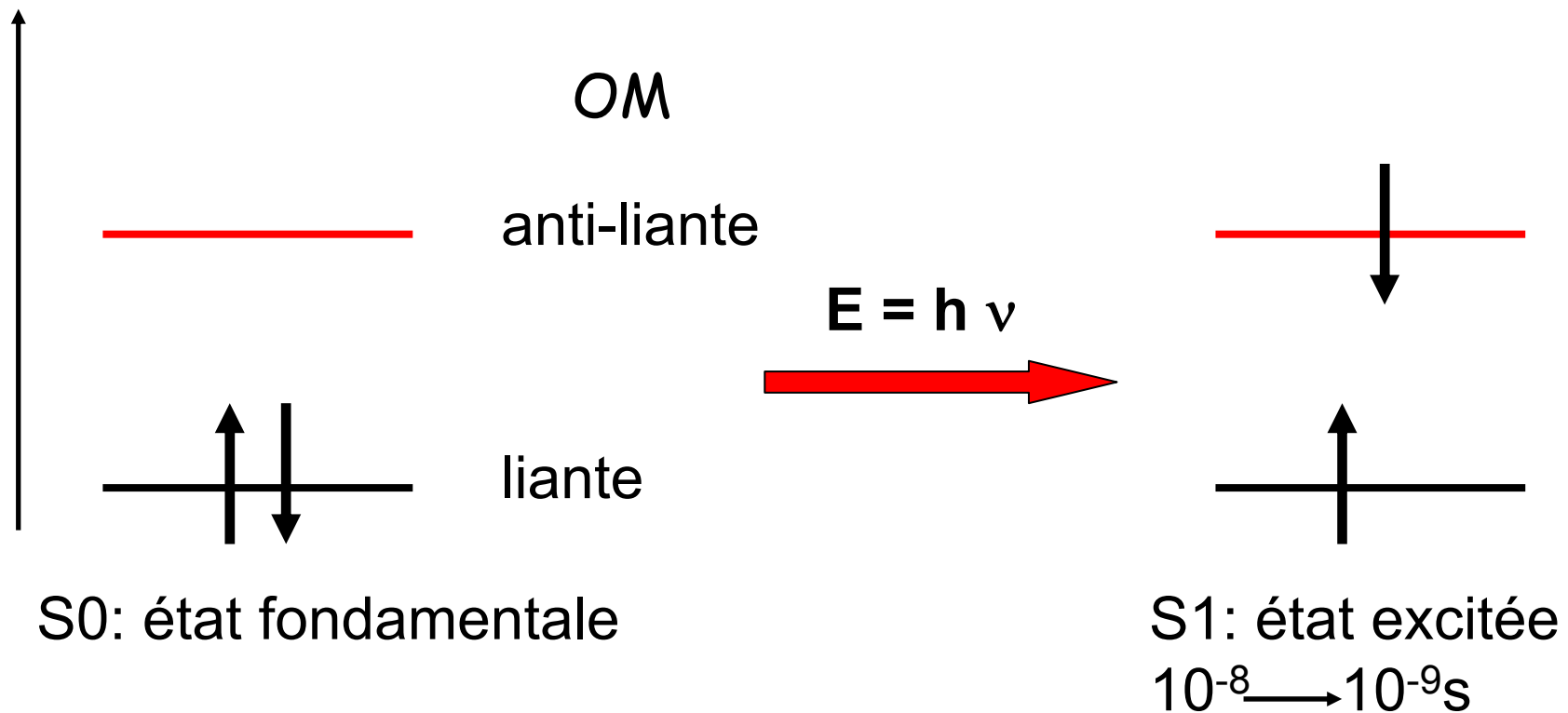
Quand une onde électromagnétique est absorbée par un échantillon, l'intensité de l'onde absorbée est proportionnelle à **l'épaisseur de l'échantillon, au nombre de molécules absorbantes par unité de volume et à un coefficient propre à l'échantillon de matière.**

Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :

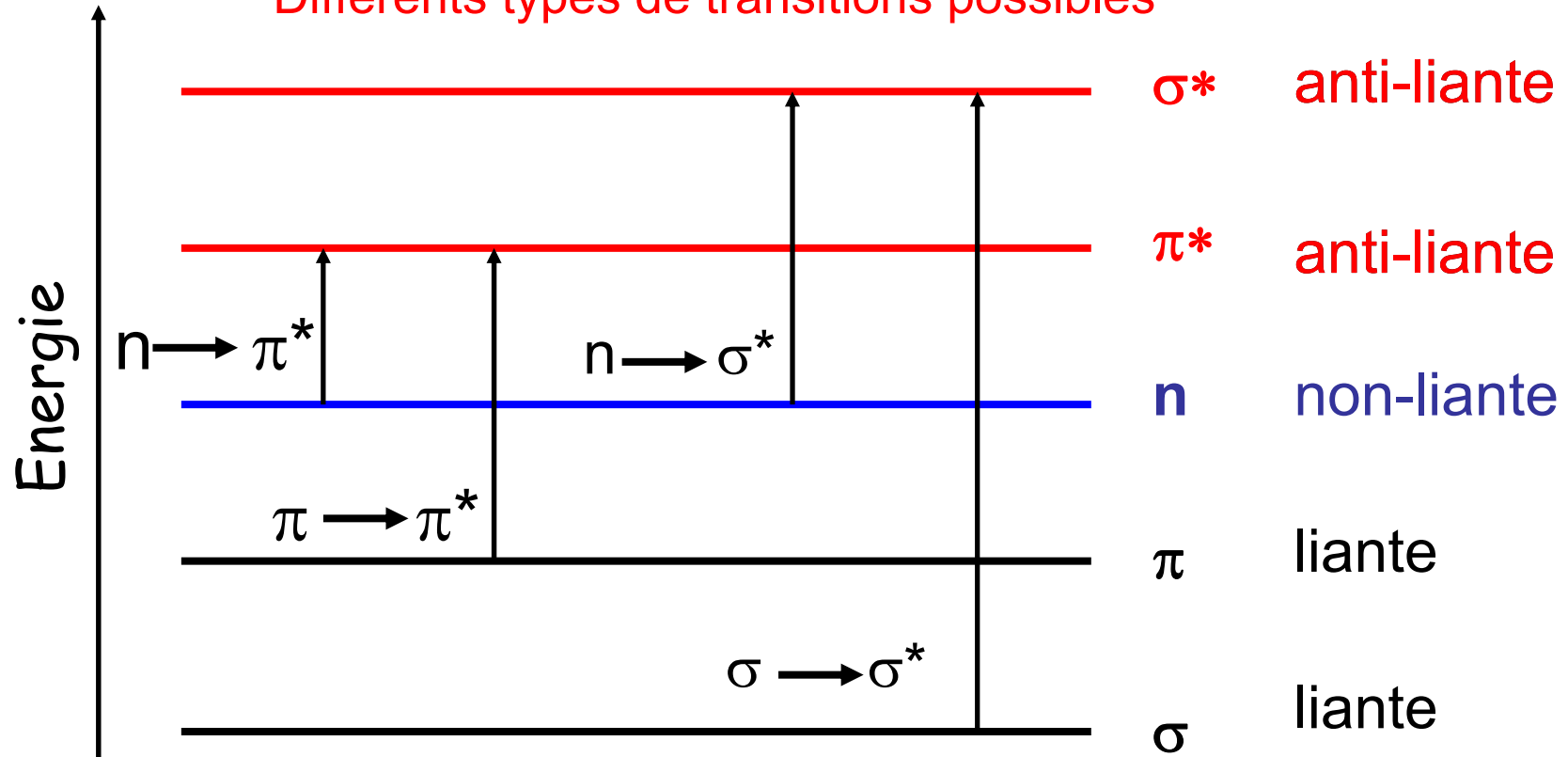
- lumière monochromatique
- concentration pas trop élevée $< 0.01M$
- pas de fluorescence ni d'hétérogénéité
- la substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident
- la substance ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant

Transitions électroniques

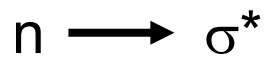
Ce sont des transitions des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies vers des orbitales anti-liantes non remplies.



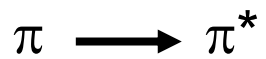
Différents types de transitions possibles



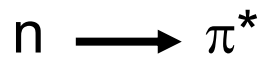
ΔE élevée, il faut exciter à $\lambda < 150\text{nm}$



ΔE moins élevée, excitation possible de 150 à 250nm



$\varepsilon: 1000 - 10000 \text{ cm}^{-1}\text{L mol}^{-1}$



$\varepsilon: 10 - 100 \text{ cm}^{-1}\text{L mol}^{-1}$

ΔE plus faible, λ de 180 à 270 nm

Intensité de l'absorption

Intensité	$\epsilon(\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	transition	chromophore
faible	10-100	$n \longrightarrow \pi^*$	C=O
moyenne	1000-10000	$\pi \longrightarrow \pi^*$	hydrocarbures aromatiques
forte	10000-20000	$n \longrightarrow \pi^*$ $\pi \longrightarrow \pi^*$	Systemes conjugués simples: Diènes, cétone α, β -insaturés, hydrocarbures aromatiques substitués
très forte	> 20000	$n \longrightarrow \pi^*$ $\pi \longrightarrow \pi^*$	Systemes conjugués multiples, hydrocarbures aromatiques substitués

Un **chromophore** est une fonction ou un groupe d'atomes qui modifient la fréquence de l'onde ainsi que l'intensité d'absorption (ϵ).

- Effet **bathochrome** : le chromophore diminue la fréquence d'absorption (augmente le λ max). Déplacement de l'absorption vers des longueurs d'ondes plus grandes dû à une substitution ou à un effet de solvant.

- Effet **hypsochrome** : le chromophore augmente la fréquence d'absorption (diminue le λ max). Déplacement de l'absorption vers des longueurs d'ondes plus courtes dû à une substitution ou à un effet de solvant.

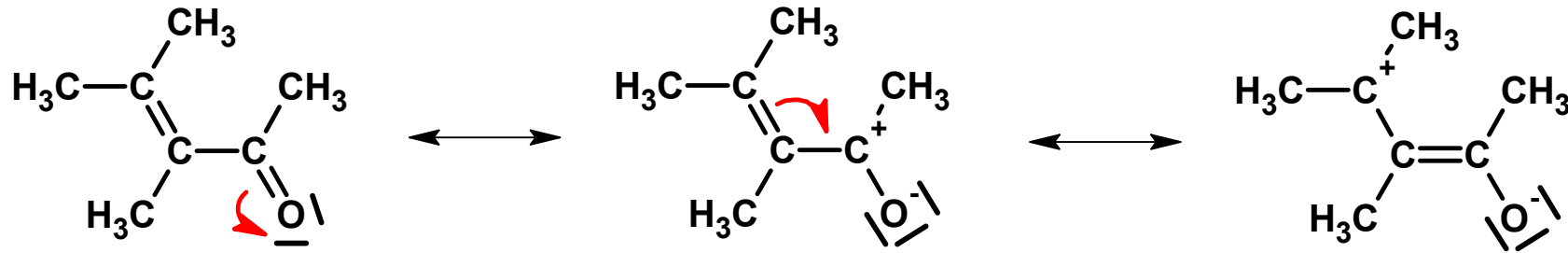
- Effet **hypochrome** : le chromophore diminue l'intensité d'absorption (diminue ϵ).

- Effet **hyperchrome** : le chromophore augmente l'intensité d'absorption (augmente ϵ).

Effet bathochrome :

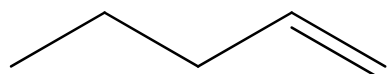
Quand on ajoute une conjugaison, la longueur d'onde d'absorption augmente.

La délocalisation du nuage π va abaisser l'énergie.

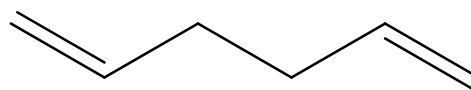


Plus il y a de délocalisations et plus la molécule sera stable.

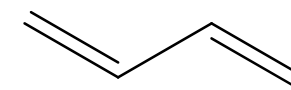
Si on ajoute une délocalisation supplémentaire, on déplace le spectre vers les grandes longueurs d'ondes.



1 C=C



2 C=C non conjuguées



2 C=C conjuguées

ϵ ($l\ cm^{-1}\ mol^{-1}$) 10 000

20 000

21 000

λ_{max} (nm) 184

185

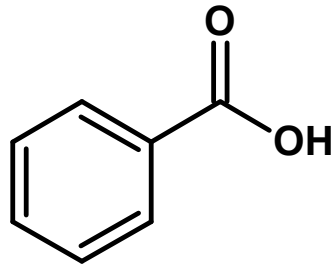
217

Effet hyperchromique : Pour des liaisons non conjuguées, la valeur ϵ est simplement proportionnel au nombre de liaisons doubles, pour des liaisons conjuguées, on observe une augmentation importante d' ϵ .

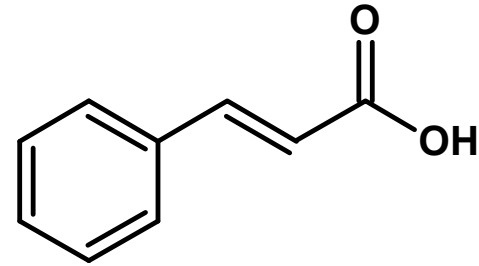
- Effet bathochromique : La conjugaison des Liaisons π déplace le maximum d'absorbance vers des longueurs d'onde plus élevées.

Plus la délocalisation sera importante, plus ϵ et λ_{max} seront importants.



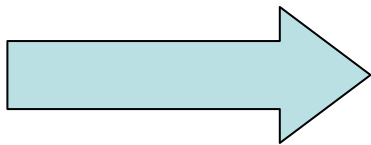


1 : 5 formes limites



2 : 6 formes limites

Effet bathochrome : $E_2 < E_1$ et $\lambda_2 > \lambda_1$



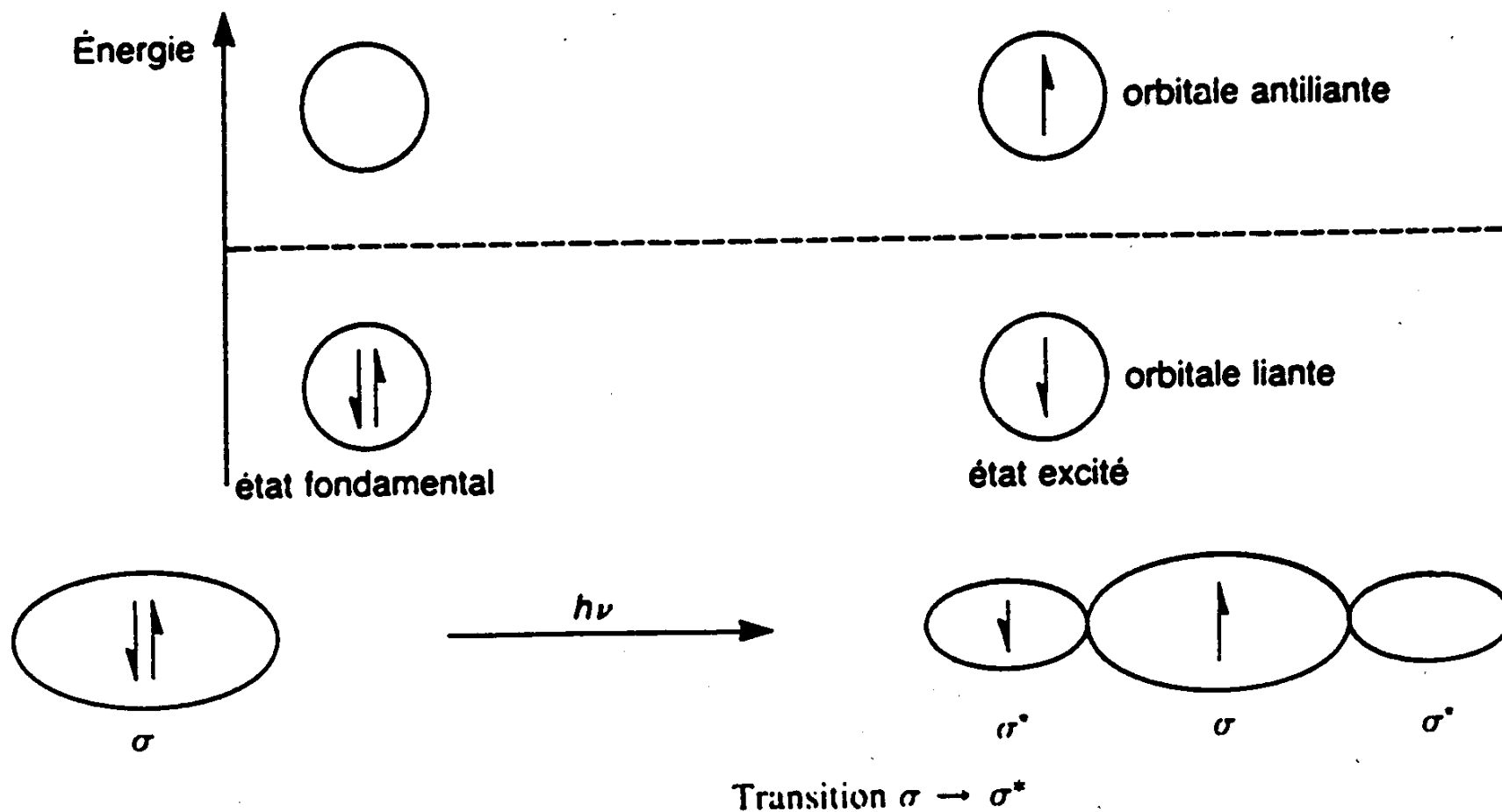
UV-visible va permettre de vérifier la présence de double liaisons et des conjugaisons.



Suivre une réaction ou déterminer une cinétique si les produits absorbent dans l'UV ou le visible.

Caractéristique d'absorption des composés organique

Composés ne contenant que des liaisons σ



Grande stabilité des liaisons σ

L'énergie pour $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ est environ 185 Kcal.mol⁻¹

L'excitation nécessite une énergie correspondant à l'UV lointain < 180 nm

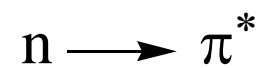
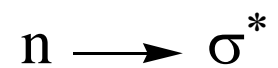
 Les hydrocarbures saturés sont transparents dans la région de l'UV proche

solvants 

Hexane $\lambda_{\max} = 135 \text{ nm}$ $\epsilon = 10000$

Composés contenant des électrons n

Les électrons n ne forment pas de liaison, ils ne leur correspond pas d'orbitale antiliante, ils peuvent subir deux types de transitions.



Composés saturés contenant des électrons n

Composés contenant des hétéroatomes, tel que O, S, N, X

Transition $n \longrightarrow \sigma^*$

La transition requiert moins d'énergie que la transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$



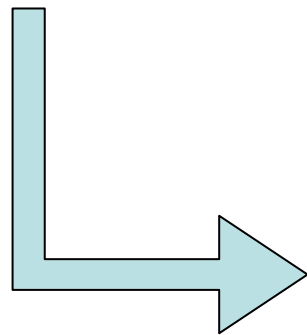
Domaine 170 à 250 nm

Absorption par des composés organiques contenant des hétéroatomes.

Composé	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
CH₃OH	167	1480
(CH₃)₂O	184	2520
CH₃Cl	173	200
CH₃I	258	365
(CH₃)₂S	229	140
CH₃NH₂	215	600
(CH₃)₃N	227	900

Solvants pour l'ultraviolet et le visible

Solvant	Limite inférieure de longueur d'onde/nm	Solvant	Limite inférieure de longueur d'onde/nm
Eau	180	Tétrachlorure de carbone	260
Éthanol	220	Éther diéthylique	210
Hexane	200	Acétone	330
Cyclohexane	200	Dioxane	320
		Cellosolve [®] (éthoxy-2-éthanol)	320

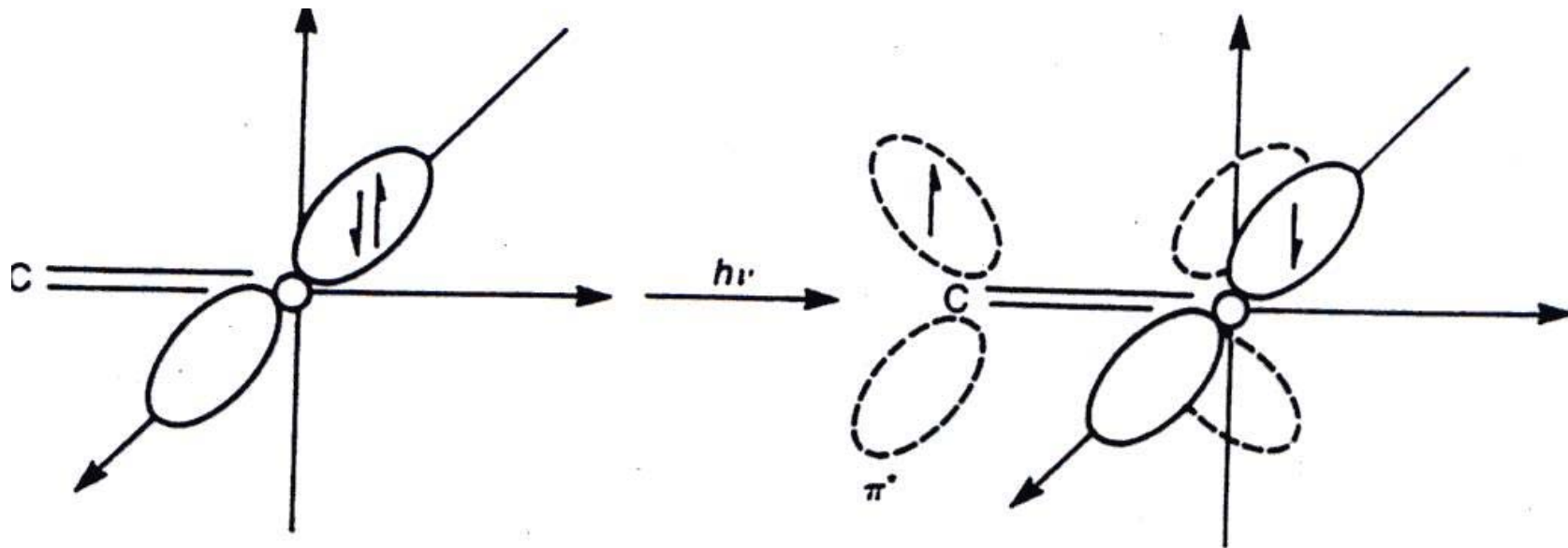


solvants

Composés contenant des chromophores à électrons π

Molécules comportant un hétéroatome porteur d'un doublet libre et appartenant à un système insaturé.

Transition $n \rightarrow \pi^*$



Transition $n \rightarrow \pi^*$

Probabilité faible \longrightarrow peu intense

Intérêt pour les aldéhyde et les cétones \longrightarrow 3 bandes

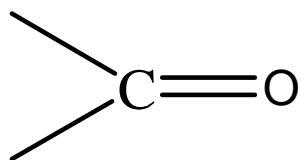
$\pi \longrightarrow \pi^*$ Vers 150 nm intense

$n \longrightarrow \sigma^*$ Vers 190 nm

bande R $n \longrightarrow \pi^*$ faible $\left\{ \begin{array}{l} 270 - 285 \text{ nm cétone} \\ 280 - 300 \text{ nm aldéhyde} \end{array} \right.$

$\epsilon < 30$

Quand la polarité du solvant augmente le λ_{max} de la bande R baisse



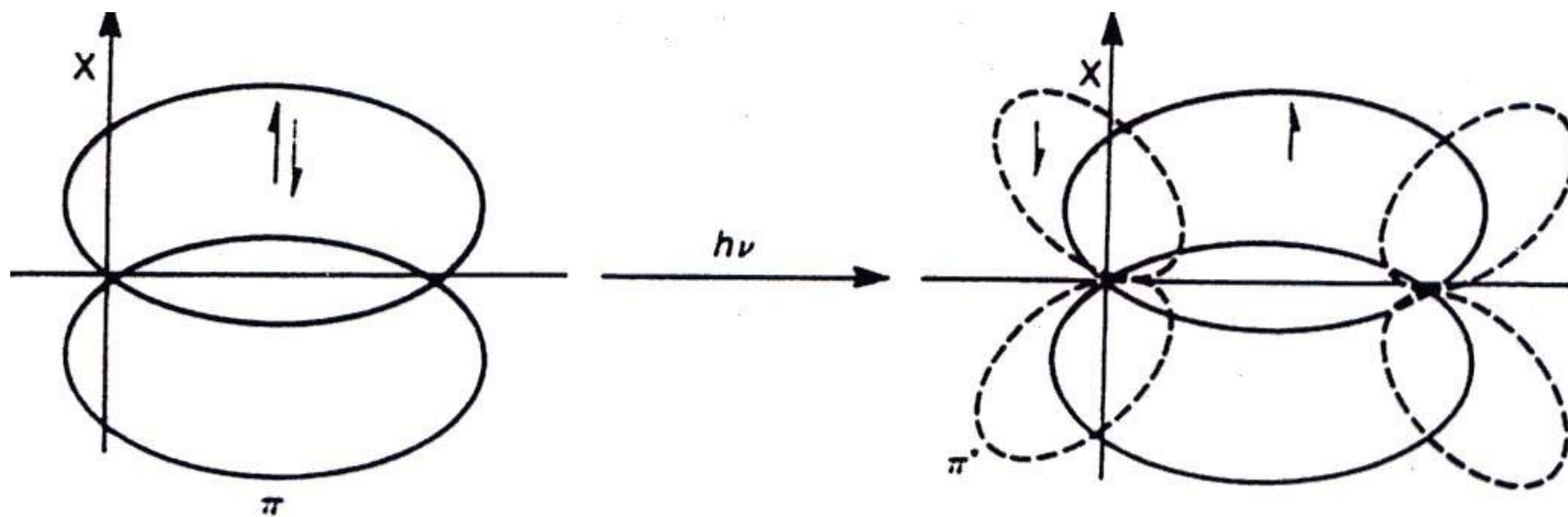
Hexane

279 nm

Eau

264,5 nm

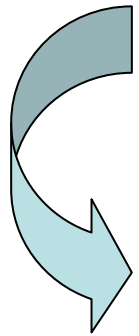
Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$



Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les électrons π sont moins fortement liés et sont donc plus aisément excitable par le rayonnement.

Transitions très sensible à l'environnement



- Conjugaison
- la présence d'hétéroatome

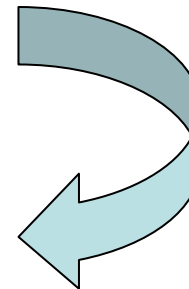
Déplacement des maxima vers les plus grandes longueurs d'ondes

Les absorptions sont intenses mais n'ont lieu dans un système π C=C isolé
Qu'à des longueurs d'onde assez basses (l'UV lointain).

Éthylène $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$ $\varepsilon = 16000$

L'intensité de l'absorption est indépendante du solvant

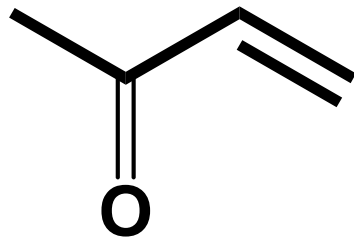
A cause de la nature non polaire de la liaison alcène



Une substitution par un groupement alkyle déplace l'absorption vers des longueurs d'ondes plus grandes

Composés	λ_{\max} (nm)	solvant
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Oct-1-ène	177	heptane
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$ (Z) Oct-2-ène	179	Hexane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \end{array}$ (E) Oct-2-ène	183	Hexane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$ 2-méthylpent-2-ène	192	heptane

La liaison avec un hétéroatome portant une paire d'électron libre conduit à un effet bathochrome.



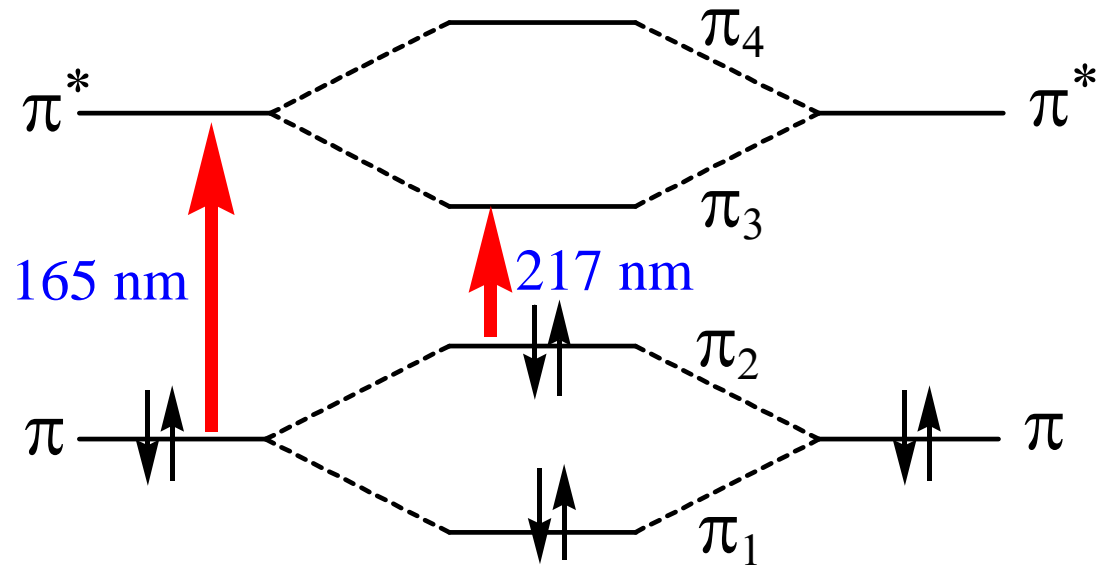
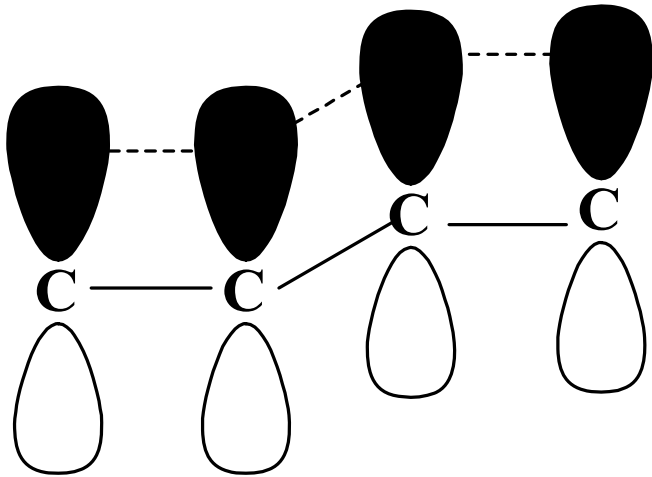
$$\lambda_{\max} = 228 \text{ nm } (\epsilon 8000)$$

Si plusieurs liaisons π isolées, la molécule absorbe à la même fréquence que le chromophore isolé.

L'intensité de l'absorption est proportionnelle au nombre de chromophore isolé



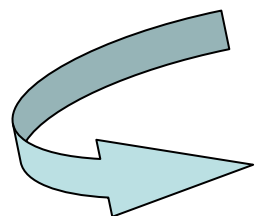
Diènes conjuguées



Le recouvrement crée 2 niveaux énergétiques supplémentaires.

Effet bathochrome

Une conjugaison plus étendue dans les polyènes à chaîne ouverte

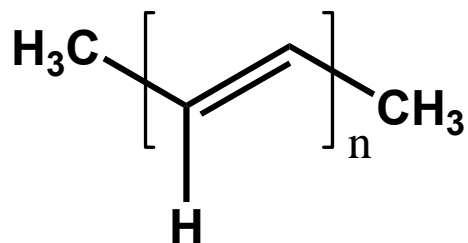


Effet bathochrome

Les spectres des polyènes sont caractérisés par une structure fine, particulièrement en phase gazeuse ou dans des solvants polaires.

But-1,3-diène $\lambda_{\max} = 217\text{nm}$

Hex-1,3,5-triène $\lambda_{\max} = 245\text{nm}$



n = 1

n = 2

n = 3

n = 4

n = 5

n = 6

λ_{max}

ϵ

174

$1,6 \cdot 10^{-4}$

227

$2,4 \cdot 10^{-4}$

275

$3 \cdot 10^{-4}$

310

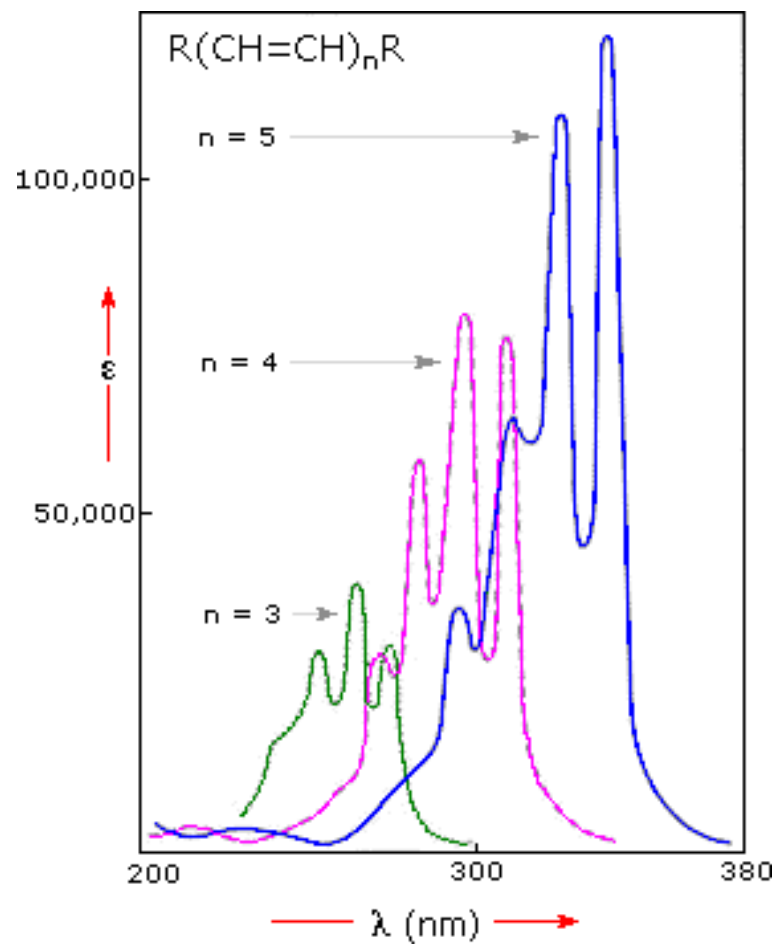
$7,7 \cdot 10^{-4}$

342

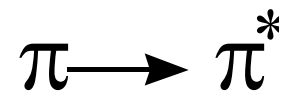
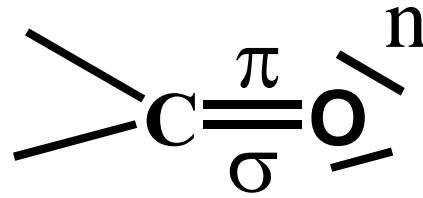
$12,2 \cdot 10^{-4}$

380

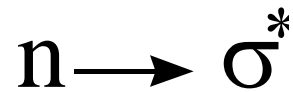
$14,7 \cdot 10^{-4}$



Le chromophore carbonyle



Vers 150 nm intense



Vers 190 nm



faible

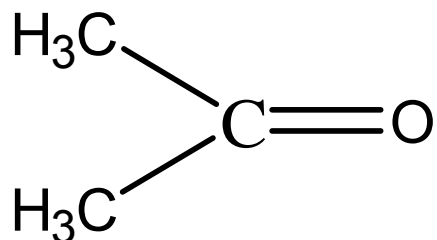
270 - 285 nm cétone

280 - 300 nm aldéhyde

$\epsilon < 30$

La nature du solvant influe sur la position de la bande d'absorption

Quand la polarité du solvant augmente \Longrightarrow effet hypsochrome



Hexane
279 nm

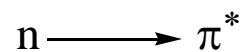
Eau
264,5 nm

L'effet hypsochrome avec l'eau résulte de la liaison hydrogène qui baisse l'énergie de l'orbitale n.

Ce déplacement peut être utilisé pour mesurer la force de la liaison hydrogène.

Valeurs d'absorption pour des cétones et aldéhydes saturée

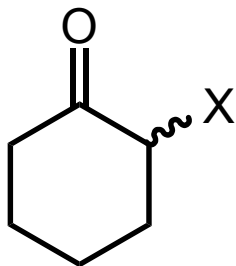
Transition



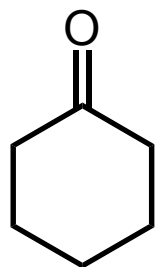
Composés	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	solvant
Acétone	279	13	isooctane
Ethyle méthyle cétone	279	16	isooctane
Diisobutyle cétone	288	24	isooctane
Hexaméthylacétone	295	20	alcool
Cyclopentanone	299	20	hexane
Cyclohexanone	285	14	hexane
Acétaldéhyde	290	17	isooctane
Propionaldéhyde	292	21	isooctane
Isobutyraldéhyde	290	16	hexane

L'introduction d'un halogène en α dans une cétone aliphatique à peu d'effet sur $n \longrightarrow \pi^*$

Par contre



X	eq	ax
Cl	-7	+22
Br	-5	+28
OH	-12	+17
CO ₂ CH ₃	-5	+10



285 nm dans l'hexane



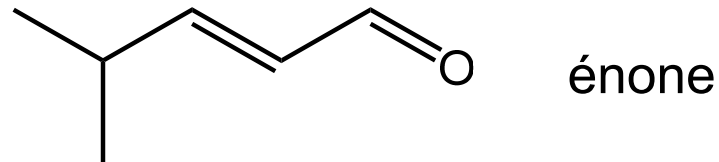
Effet bathochrome

Effet utilisé dans la détermination de la structure des stéroïdes et des terpènes halogénés

Valeurs d'absorption de composés contenant un carbonyle

Composés	$n \longrightarrow \pi^*$	ϵ_{\max}	solvant
	λ_{\max} (nm)		
acétaldéhyde	293	11,8	hexane
acide acétique	204	41	éthanol
acétate d'éthyle	207	69	éther de pétrole
acétamide	220	20	eau
chlorure d'acétyle	235	35	hexane
anhydride acétique	225	47	isooctane
acétone	279	15	hexane

Les aldéhydes et cétone conjugués α,β -insaturés



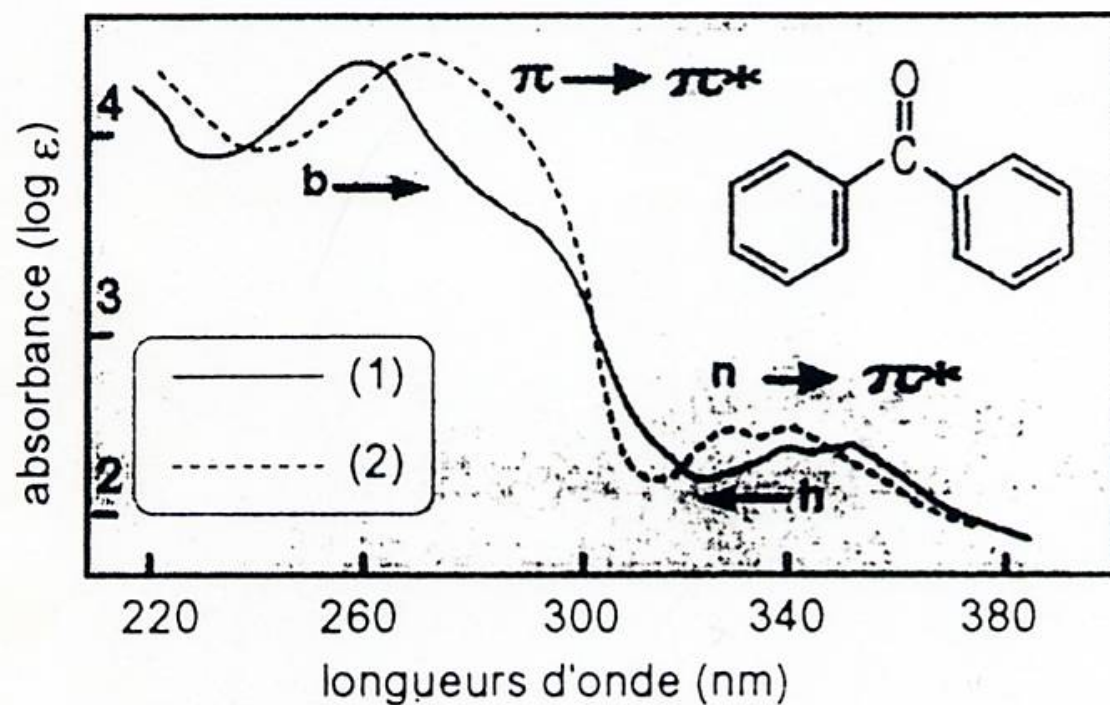
$\pi \longrightarrow \pi^*$ 212 à 215 nm $\epsilon = 10000$ à 20000

$n \longrightarrow \pi^*$ 310 à 350 nm \Longrightarrow Pas tj observable du fait de la
largeur de la bande $\pi \longrightarrow \pi^*$

Surtout dans les solvants polaires

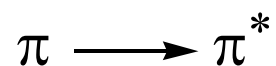
	$\pi \longrightarrow \pi^*$ K	$n \longrightarrow \pi^*$ R
isooctane	230,6	321
chlorofome	237,6	314
eau	242,6	Caché sous la bande K

Figure 11.7 – Spectres d'absorption de la benzophénone dans le cyclohexane (1) et dans l'éthanol (2). Noter les effets bathochrome (b) ou hypsochrome (h), inversés sur les deux types de transitions, suivant la nature du solvant.



Composés aromatiques

Le benzène présente 3 bandes caractéristiques



184 nm $\varepsilon = 60000$ bande E₁

204 nm $\varepsilon = 7900$ bande E₂

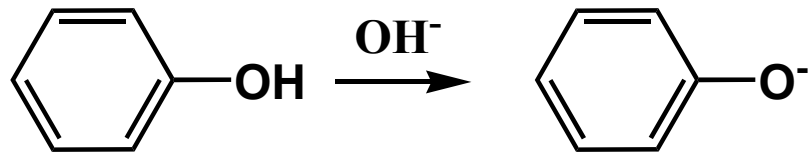
256 nm $\varepsilon = 200$ bande B

Bande B :

- structure fine
- effet bathochrome si substitution par groupement alkyle, ou par groupe auxochrome (OH, NH₂,...)

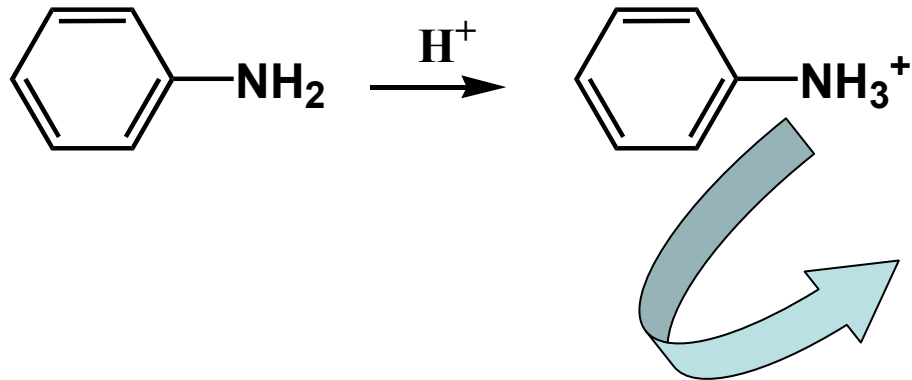
Absorption de quelques dérivés substitués du benzène

composés	λ max	Lg ϵ	solvant
Phénol	271	3,28	Ethanol
Ion phénate	287	3,41	
Éthoxybenzène	271	3,23	Hexane
Aniline	284	3,27	Ethanol
Ion anilinium	254	2,18	
Chlorobenzène	258	2,13	Ethanol



Effet bathochrome sur les bandes E_2 et B

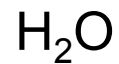
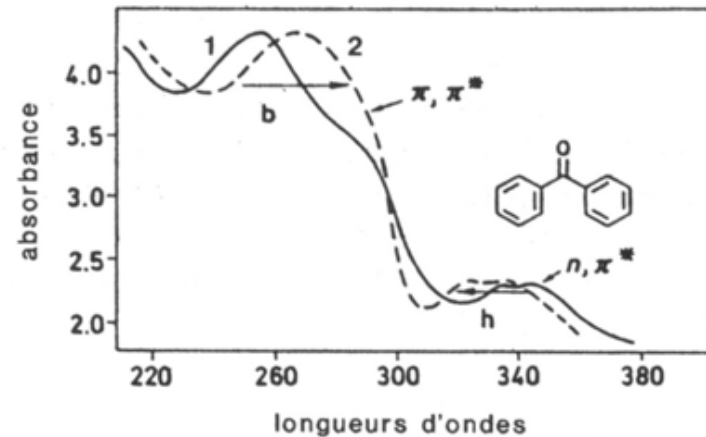
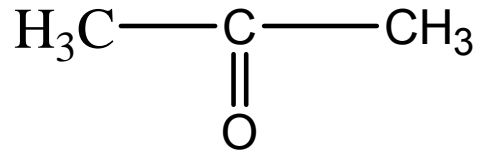
Augmentation de ε a cause des électrons non liants de l'anion, disponibles pour interagir avec le cycle.



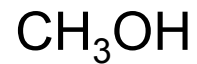
Spectre quai identique à celui du benzène

Effets du aux solvants : solvatochromie

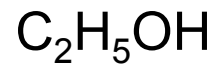
L'augmentation de la polarité du solvant s'accompagne, en général, d'un effet bathochrome pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et d'un effet hypsochrome (déplacement vers des longueurs d'ondes plus faibles) pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$.



264,5



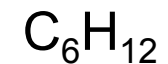
270



272



277



279

L'Interactions soluté/solvant entraîne une modification des niveaux d'énergie

Modification de la position , de l'intensité et de la forme des bandes

Exemple des cétones : Liaisons H avec C=O : n et π^* sont abaissés

Transition $n \longrightarrow \pi^*$: plus énergétique (effet hypsochrome)

Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$: moins énergétique (effet bathochrome)

Influence de l'environnement

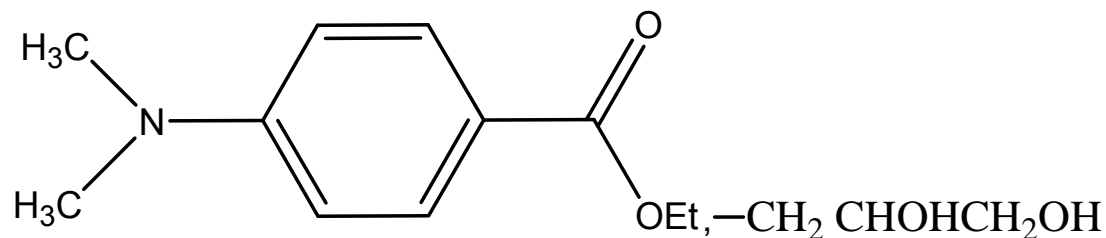
I) Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ et mésomérie

Écrasement progressive de la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ lors de l'augmentation de la conjugaison

Il est possible de moduler le λ_{\max} d'une molécule à sa guise

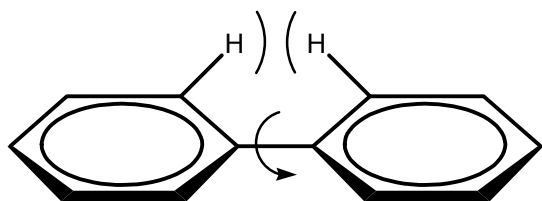
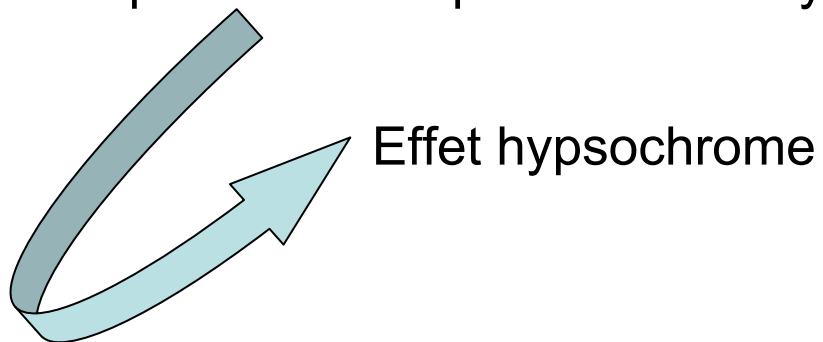
bronzage	UV 320 - 350 nm
Erythem	UV 280 - 320 nm

Écran solaire : chromophore absorbant entre 280 et 320 nm



II) Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ et effet stérique

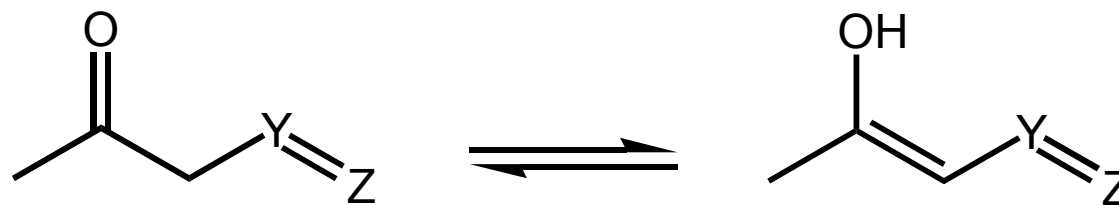
La perte de la coplaneité d'un système conjugué réduit la mésomérie



H	245	
F	234	60°
Cl	230	74°
Br	228	75°
I	absente	79°

Applications aux études d'équilibre

Tautomérie céto-énolique



Si Y=Z a un effet -M \rightleftharpoons équilibre vers l'énol

Dans l'acétone $n \longrightarrow \pi^*$ 290 nm

Dans l'énol (système conjugué) $\pi \longrightarrow \pi^*$ 230 nm

Règles de Woodward-Fieser et Scott



Corrélation entre structure et position des maxima d'absorption

On peut prévoir la position de la bande d'absorption $\pi \longrightarrow \pi^*$ des systèmes conjugués

- carbonyles α,β -insaturés
- diènes conjugués
- carbonyles aromatiques

Basés sur l'addition d'incrément caractéristique à des valeurs de bases

Règles de WOODWARD-FIESER pour les diènes conjugués.

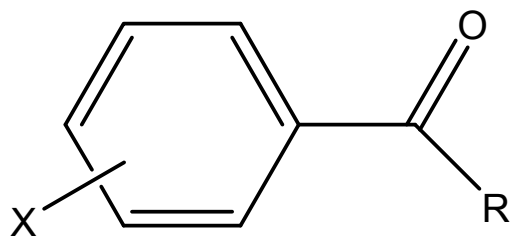
Structure de base	 « s-trans »	 « s-cis »
Valeur de base	214 nm	253 nm
Substituant		Valeur à ajouter pour chaque substituant (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire Double liaison exocyclique Alkyle ou reste de cycle -O-R -S-R -Cl. -Br $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{-N-} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array}$		30 5 5 6 30 5 60 0

Règles de WOODWARD pour les composés carbonyles α - β insaturés

Structures de base					
Valeurs de base dans l'éthanol ¹²	207	215	215	202	
Particularités de structure		Valeur à ajouter (nm)			
Nature exocyclique d'une double liaison		5			
Conjugaison supplémentaire		30			
Composante diénique homoannulaire		39			
<p>(chaîne ouverte ou cyclique)</p>					
Nature des substituants		Valeur à ajouter ¹³ (nm)			
		α	β	γ	δ
$-\text{R}, -\text{OR}, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$		10	12	18	18
Résidu de cycle					
-OH		35	30		50
-Br		25	30		

12. Ces valeurs de base sont augmentées de 11 nm si le solvant est hydrocarboné.

13. Pour les chaînes plus longues, on utilise les valeurs applicables en δ .



R = H

250 nm

R = alkyle ou reste de cycle

246 nm

R = OH, OR

230 nm

Règles de SCOTT

Prévision de λ_{max} des composés carbonylés aromatiques (éthanol)

X =	Valeur à ajouter en nm		
	en 2	en 3	en 4
alkyle (ou reste de cycle)	3	3	10
-O-H. -O-R	7	7	25
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH-C-CH ₃ O	20	20	45
=N-R R	20	20	85
=NH ₂	15	15	58

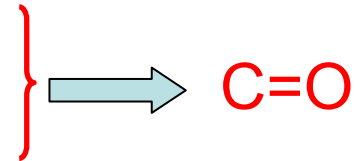
Applications: Analyse qualitative

*Analyse fonctionnelle

 Détection des groupements chromophores

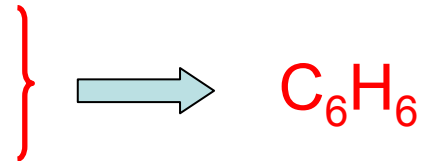
*bande de faible intensité à 280-290nm

*déplacement vers des faibles I dans un solvant polaire

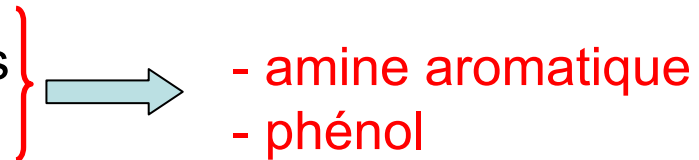


*bande de faible intensité à 260nm

*structure fine



*Comparaison des effets du pH avec les spectres du phénol et de l'aniline



Conclusion

- courtes longueurs d'ondes pour les excitations les plus énergétiques
- plus grandes longueurs d'ondes pour les transitions les plus aisées
- l'absorption augmente en général en intensité lorsqu'on se déplace vers les courtes longueurs d'ondes
- les systèmes conjugués qui absorbent de la lumière dont la longueur d'onde est supérieur à 400 nm sont colorés :

transition de 450 nm molécules **orangées**

transition de 550 nm molécules **violettes**

transition de 650 nm molécules **verdâtres**

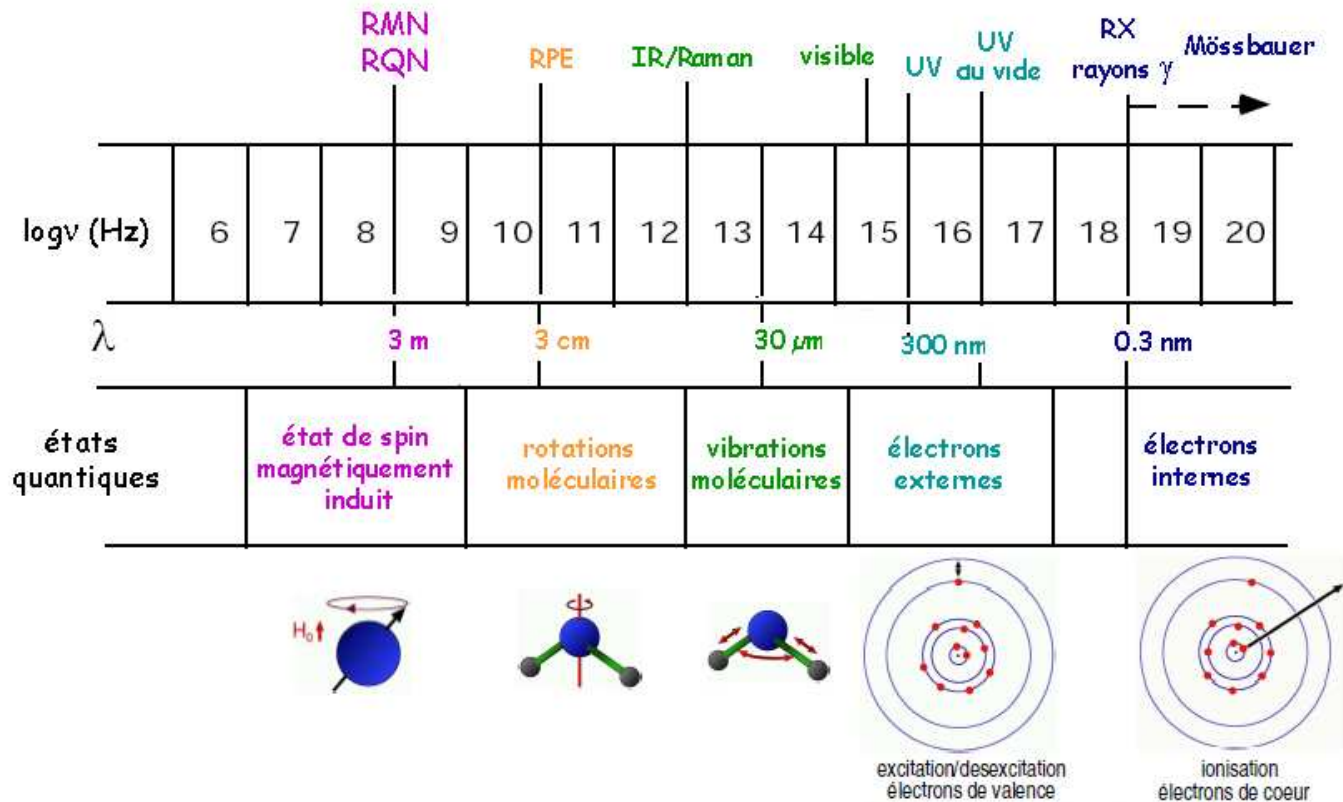
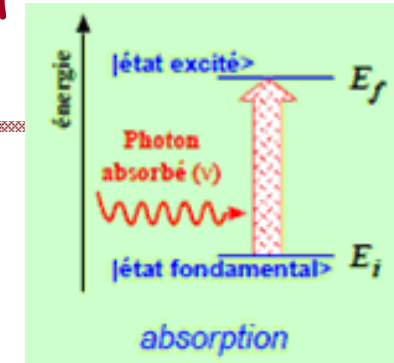
Plus il y a de dl conjuguées plus la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ est facile est intense,
 $\lambda \uparrow$

Spectroscopie infrarouge

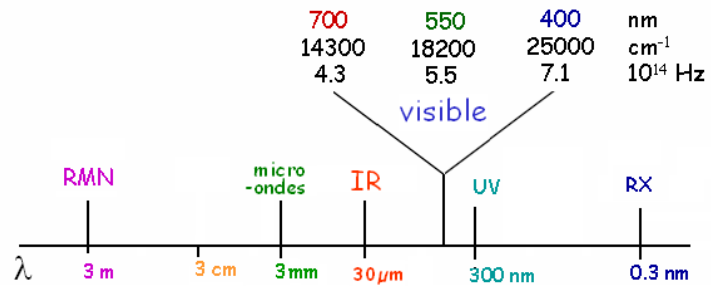
I - Spectroscopies d'absorption

1. Généralités

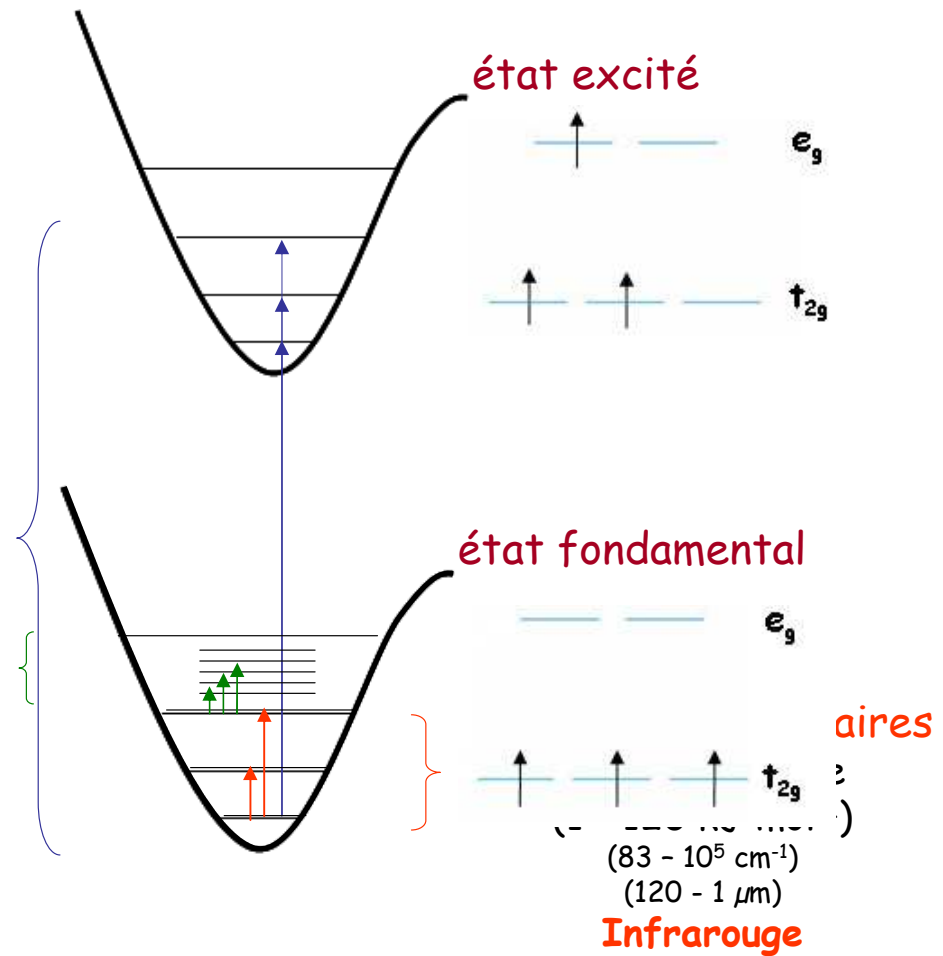
Reposent sur les interactions entre la matière et la lumière
absorption : excitation après absorption d'un quanta d'énergie $h\nu$
 \Rightarrow transitions entre deux niveaux d'énergie



Energies des transitions

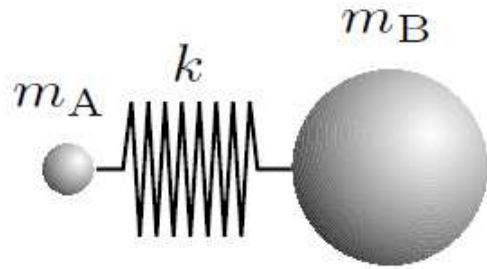


(1200 - 12 nm)
visible et UV
cf. Chapitre 2
rotations moléculaires
 faible énergie
 (0.01 - 1 kJ mol⁻¹)
 (0.83 - 83 cm⁻¹)
 (12 - 0.12 mm)
 micro-ondes



! Absorptions vibrationnelles exprimées en nombre d'onde ν (cm⁻¹)

I - 2. modèle du vibrateur : oscillateur harmonique



Molécule AB

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

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

$\nu_{c=c}$ en cm^{-1}

k en dynes.cm^{-1} ($1\text{N} = 10^5 \text{ dynes}$)

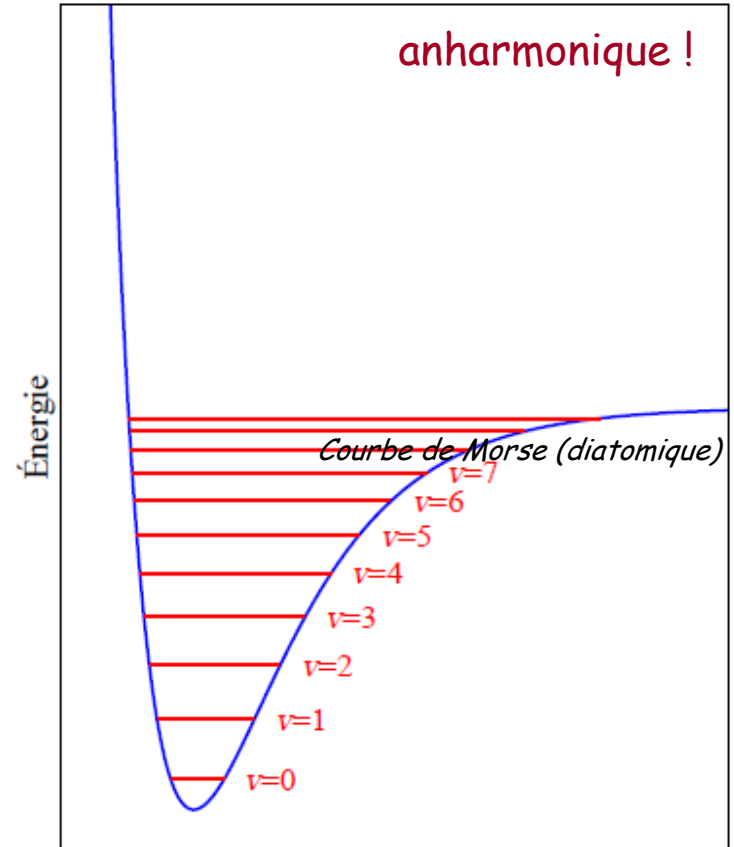
μ en g ($\mu / 6.023 \cdot 10^{23}$)

$C = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$

Absorption : $V = h\nu$

Mécanique classique : infinité de solution

Mécanique quantique : quantification de l'énergie
 \Rightarrow niveaux discrets d'énergie vibrationnelle



Déplacement ($x = R - R_e$)

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h c \bar{\nu} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

où $v = 0, 1, 2, \dots, \infty$

Règles de sélection pour une transition dipolaire électrique

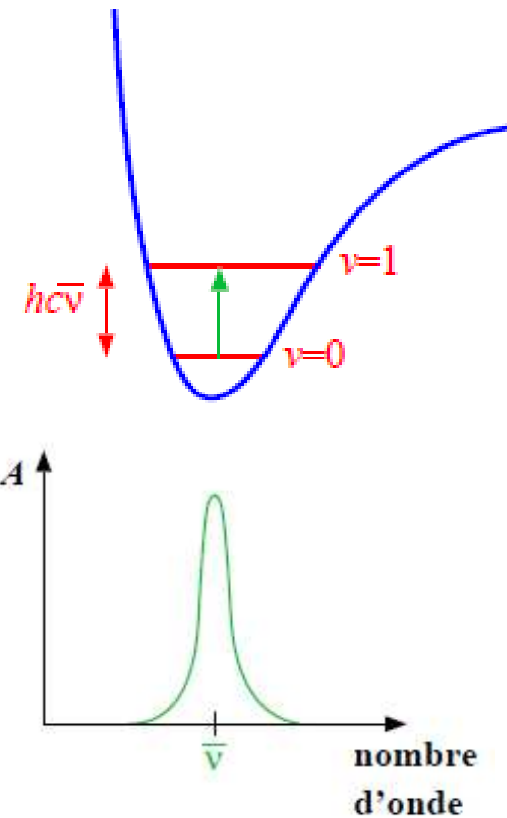
$$transition = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i^{orb} | \mu | \Psi_f^{orb} \rangle \langle \Psi_i^{spin} | \Psi_f^{spin} \rangle \neq 0$$

Le moment dipolaire μ doit varier quand les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres

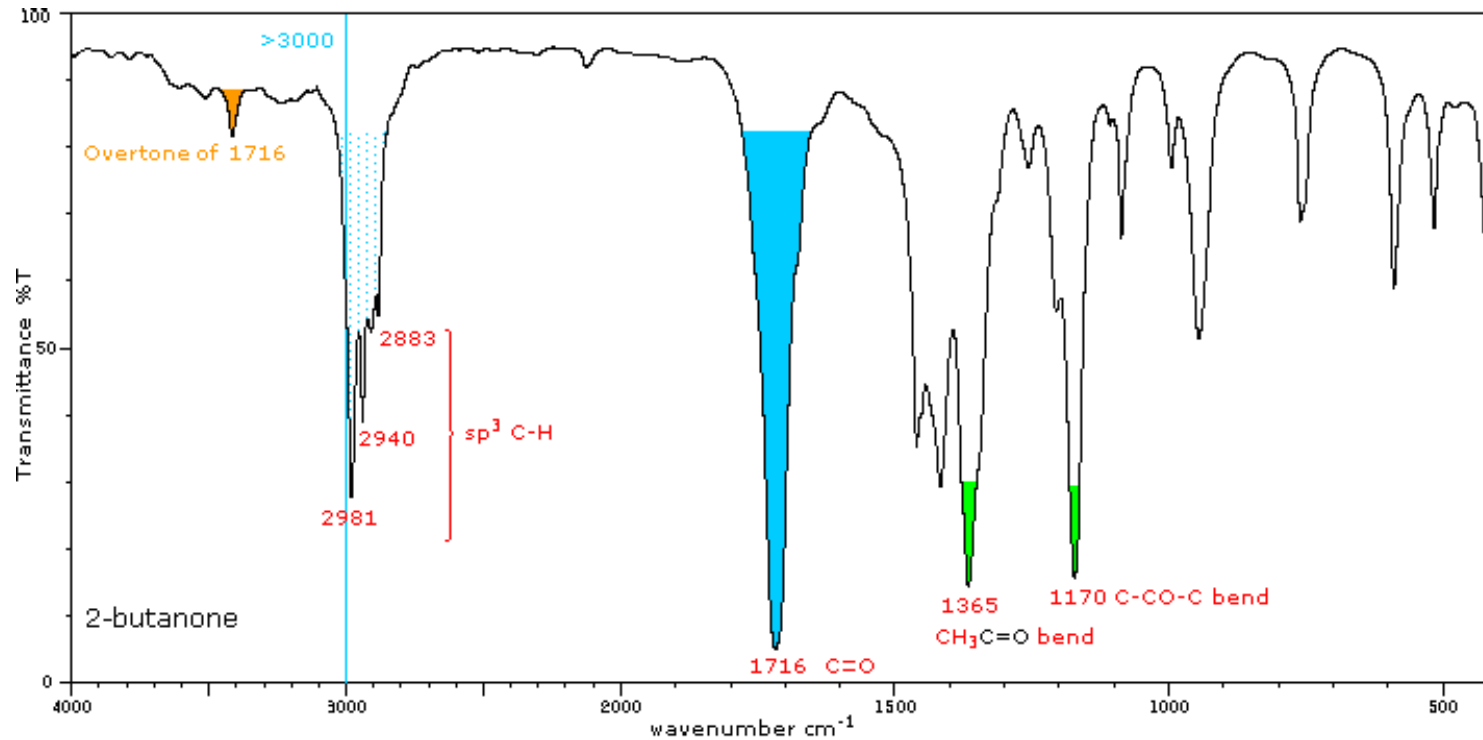
$$\Delta v = \pm 1$$

Conséquences :

- ✓ Le mode normal d'élongation des molécules diatomiques homonucléaires n'est pas observable en IR
⇒ TDG !
- ✓ A RT : la plupart des molécules sont dans leur état fondamental
⇒ transition fondamentale $v = 0 \rightarrow v = 1$



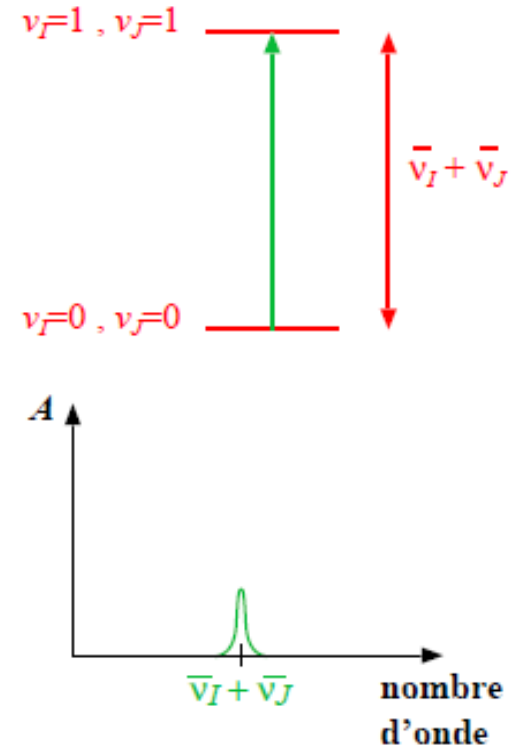
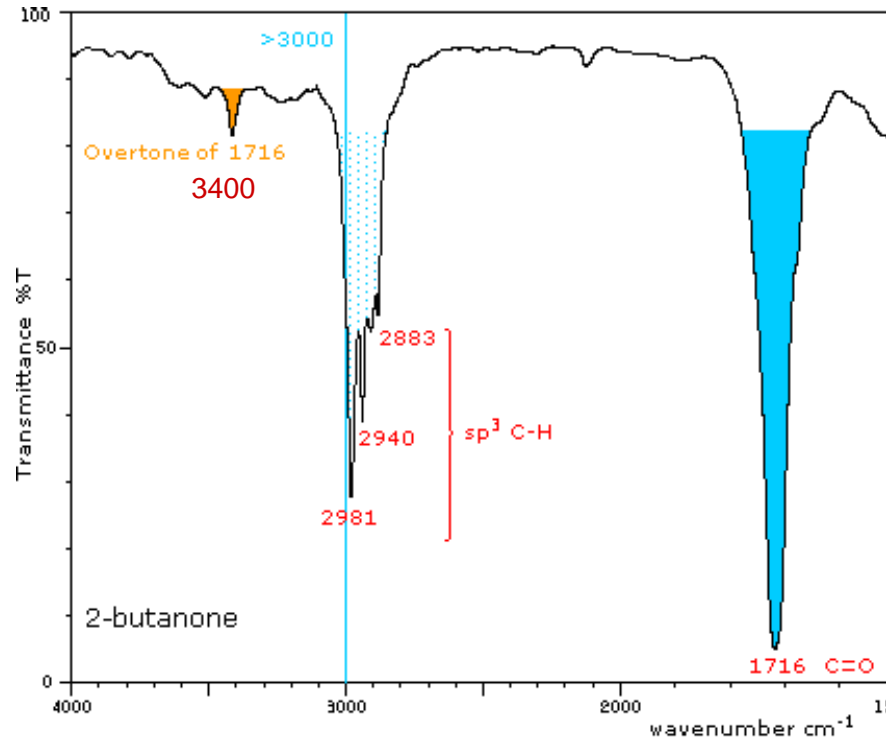
I - 3. Que voit-on sur un spectre IR ?



bandes :

- ✓ fondamentales + autres...
- ✓ différents modes de vibration : élongations + déformations
- ✓ activité dépend de la symétrie (TDG) : varie comme le moment dipolaire

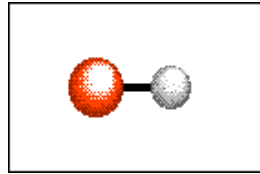
Bandes fondamentales et autres...



- ✓ l'harmonique n'est pas exactement 2 fois la fondamentale : anharmonicité !
- ✓ moins intenses car moins probables...
- ✓ harmoniques visibles dans le PIR : 4000 - 12500 cm^{-1}

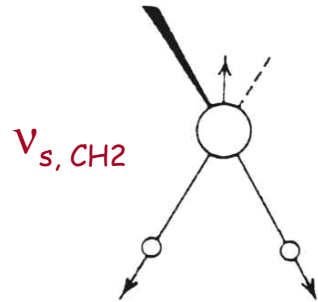
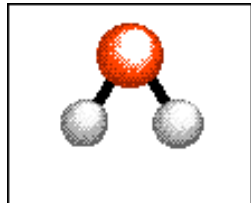
Types de vibrations

① longueurs des liaisons : vibration d'élongation (valence) notée ν_{AB}

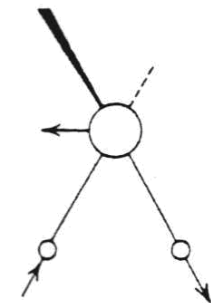
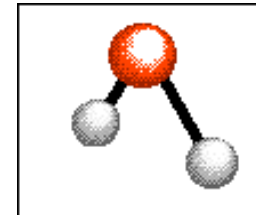


Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

mode symétrique : ν_s



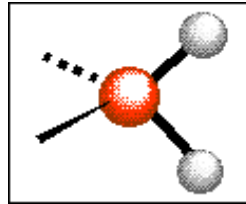
mode antisymétrique : ν_a



$\nu_{a, CH2}$

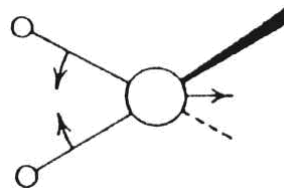
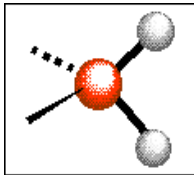
Types de vibrations

② déformation angulaire : vibration de déformation notée δ_{AB}

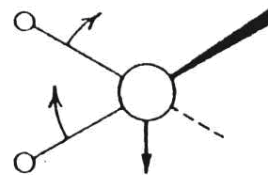
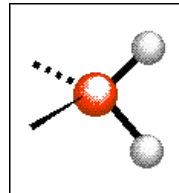


Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

déformation hors du plan : δ_{dp}

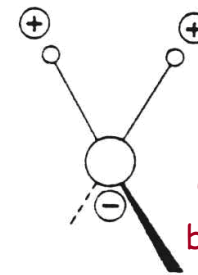
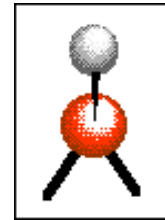


$\delta_{dp, s, CH2}$
cisaillement
(scissoring)

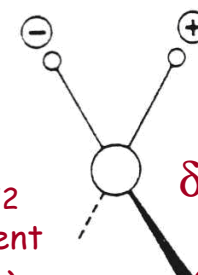
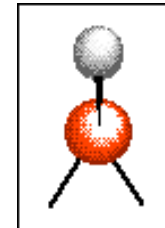


$\delta_{dp, a, CH2}$
rotation plane
(rocking)

déformation hors du plan : δ_{hp} ou γ



$\delta_{hp, s, CH2}$
balancement
(wagging)



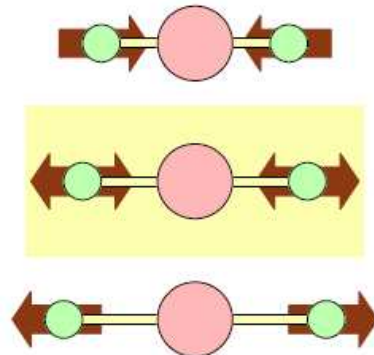
$\delta_{hp, a, CH2}$
torsion
(twisting)

Activité des modes de vibration

mode normal de vibration actif en si le mouvement correspondant s'accompagne d'une variation du moment dipolaire électrique de la molécule

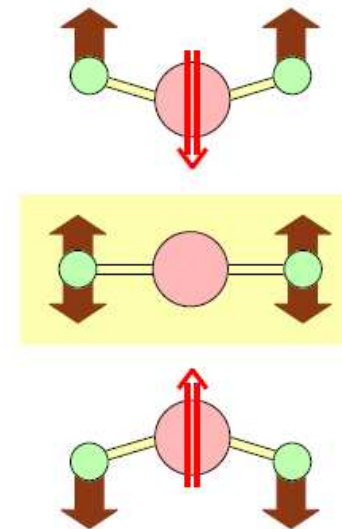
molécule linéaire A-B-A : $\vec{\mu} = 0$

élongation symétrique



$\vec{\mu} = 0 \Rightarrow$ mode **inactif** en IR

déformation angulaire



$\vec{\mu} \neq 0 \Rightarrow$ mode **actif** en IR

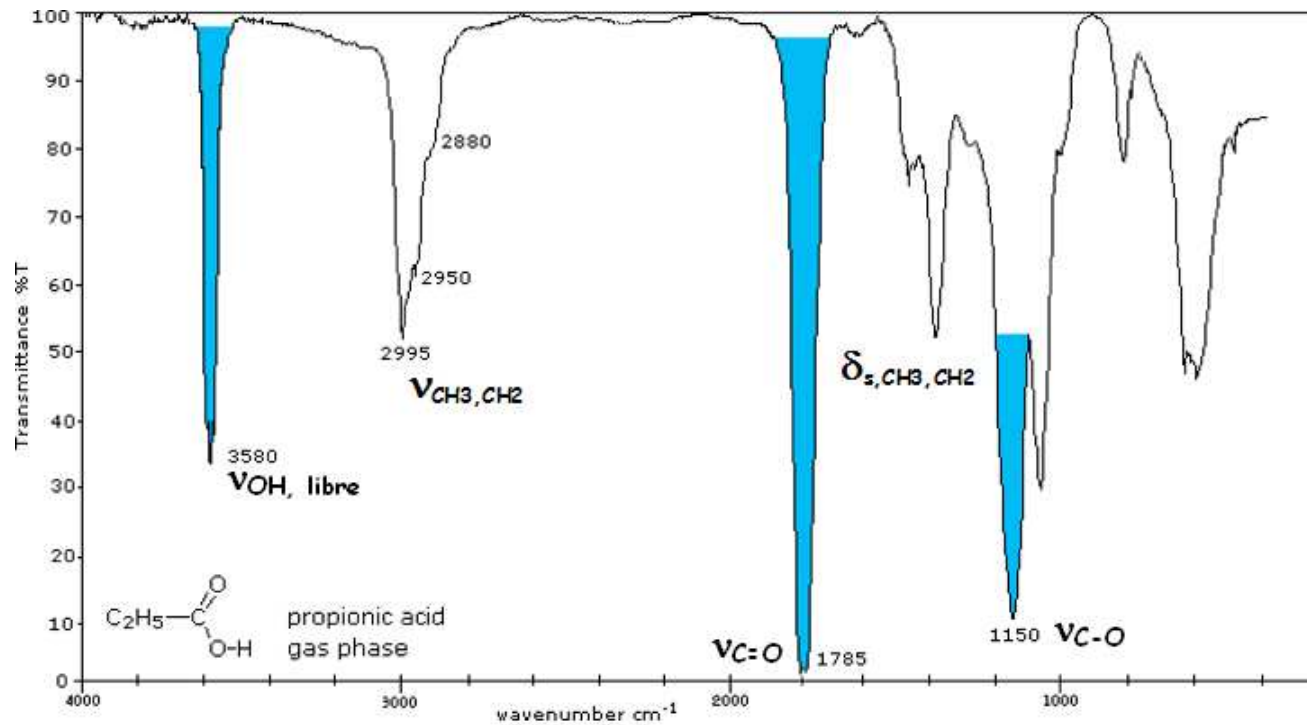
TDG : centre d'inversion !

Principe d'exclusion mutuelle : seuls les modes antisymétriques sont actifs en IR

Intensité des bandes

L'intensité de la bande est liée à la variation du moment dipolaire et à la concentration

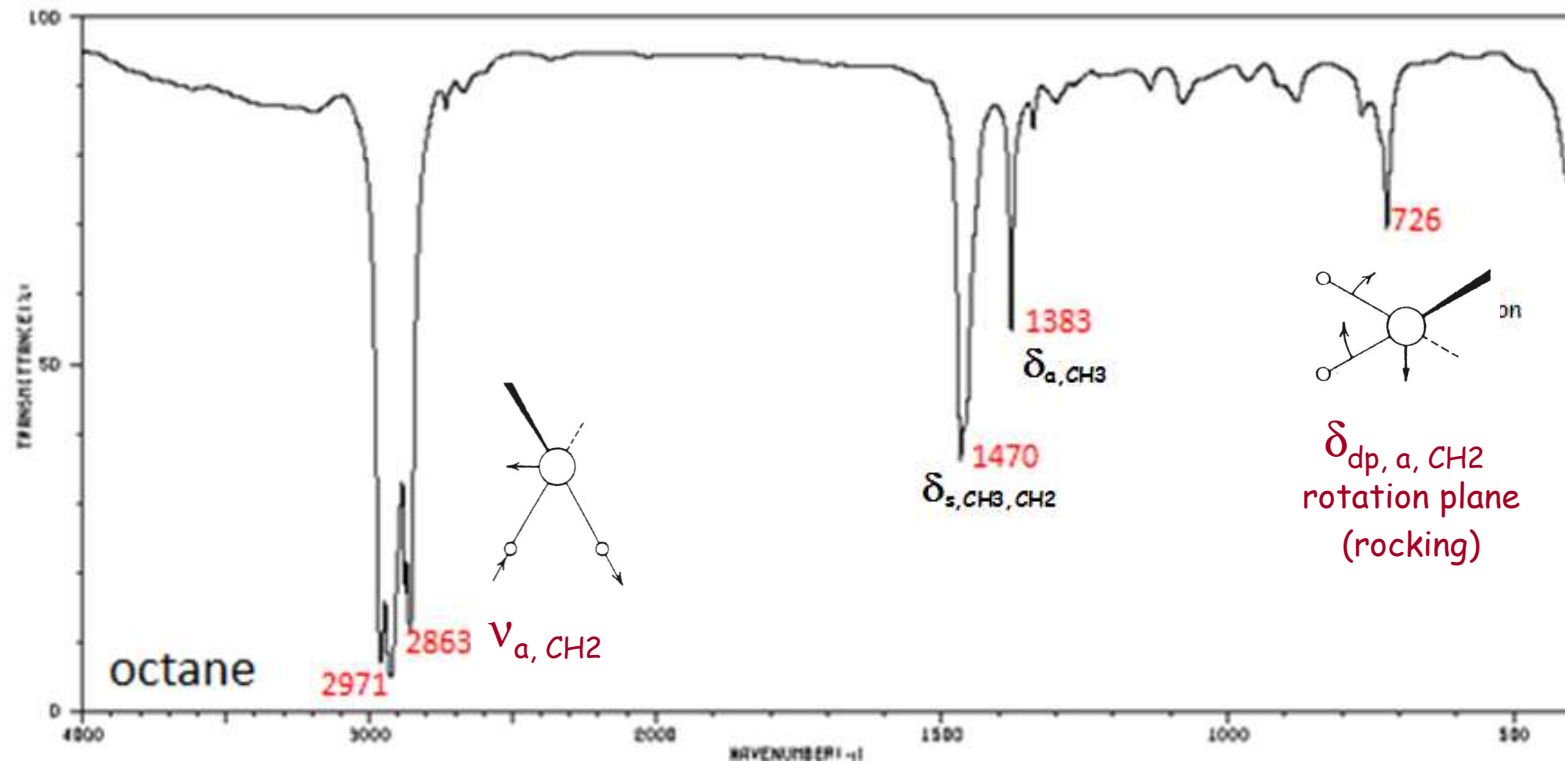
✓ Polarité intrinsèque du vibreur



Intensité des bandes

L'intensité de la bande est liée à la variation du moment dipolaire et à la concentration

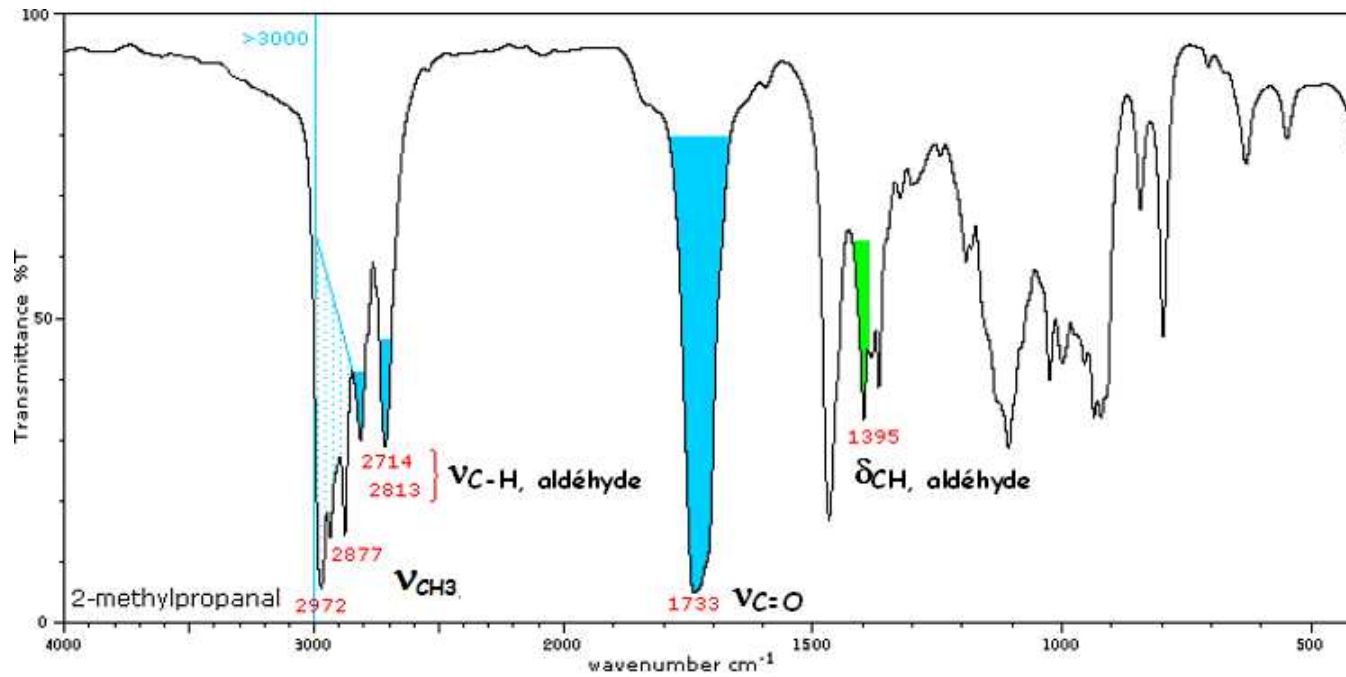
✓ Variation du moment dipolaire pendant la vibration



Intensité des bandes

L'intensité de la bande est liée à la variation du moment dipolaire et à la concentration

✓ « concentration » du vibreur : loi de Beer-Lambert $A = \epsilon lc$



Position des bandes : fréquences de groupe

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

✓ ordre de la liaison $\Rightarrow \nu$ proportionnelle à k

$$\begin{array}{l}
 \nu_{C=C} = 1640 \text{ cm}^{-1} \\
 k_{C\equiv C} = \frac{3}{2} k_{C=C} \quad \Rightarrow \quad \nu_{C\equiv C} = \sqrt{\frac{3}{2}} \nu_{C=C} \quad \nu_{C\equiv C} = 2008 \text{ cm}^{-1} \\
 k_{C-C} = \frac{1}{2} k_{C=C} \quad \Rightarrow \quad \nu_{C-C} = \sqrt{\frac{1}{2}} \nu_{C=C} \quad \nu_{C-C} = 1159 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

2100 - 2250 cm^{-1}
 900 - 1200 cm^{-1}

$$\nu_{C\equiv C} > \nu_{C=C} > \nu_{C-C}$$

\longleftarrow $k \nearrow$

Vibrateurs *indépendants* mais ...

	$\equiv C-H$	$=C-H$	$-C-H$
ν (cm^{-1})	3300	3100	2900
type de C	sp	sp ²	sp ³
Longueur (\AA)	1.08	1.10	1.12
k (N.m^{-1})	593	523	458

Mais même région IR
 \Rightarrow Fréquence de groupe

Position des bandes : fréquences de groupe

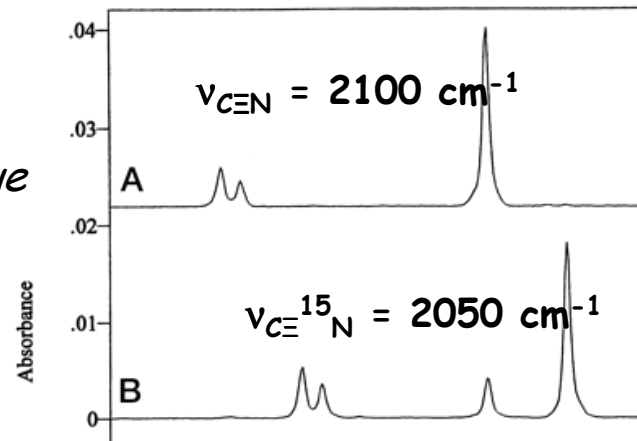
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

✓ la masse du vibrateur $\Rightarrow \nu$ inversement proportionnelle à μ

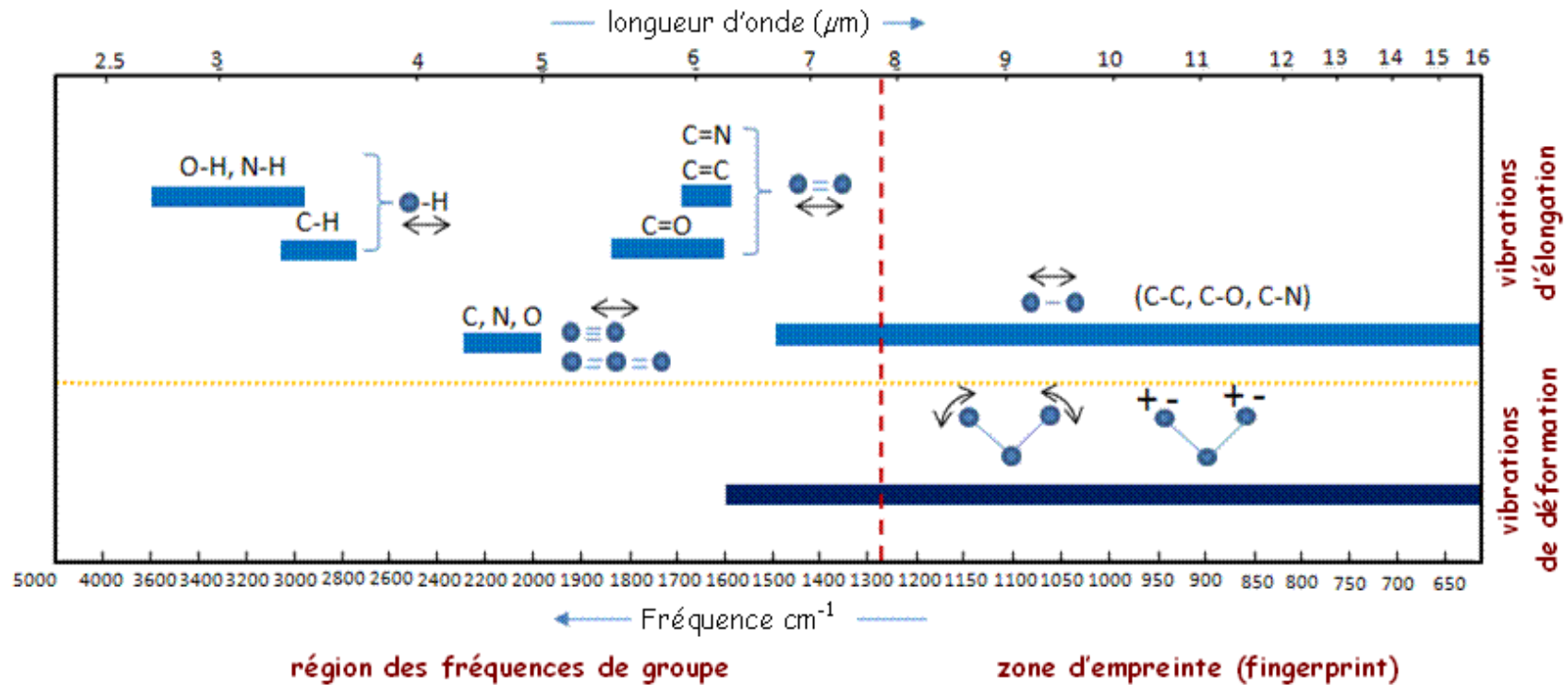
Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en cm^{-1}	3030	1100	1000	750	600	450

$\leftarrow \mu \rightarrow$

effet isotopique



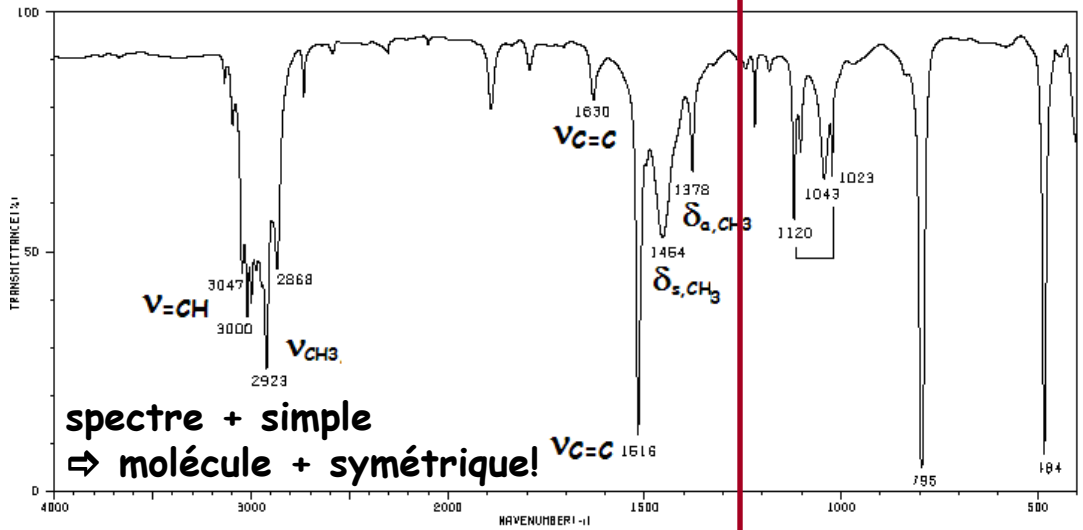
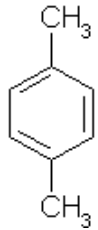
Se repérer dans la gamme infrarouge



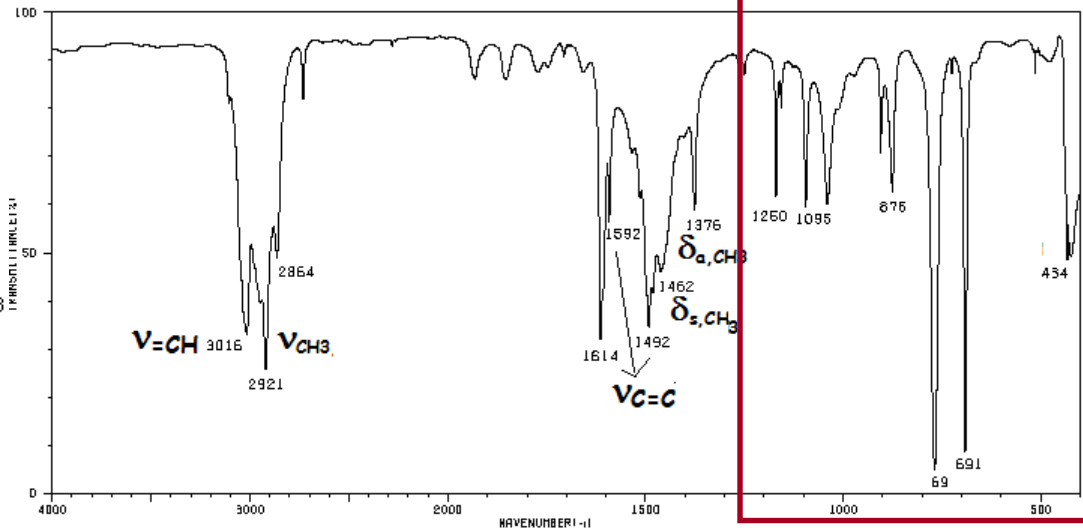
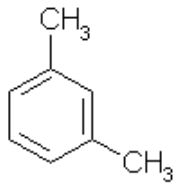
Doit-on apprendre par cœur toutes les fréquences ?

Tables classées par fonctions chimiques

Importante de la zone d'empreinte



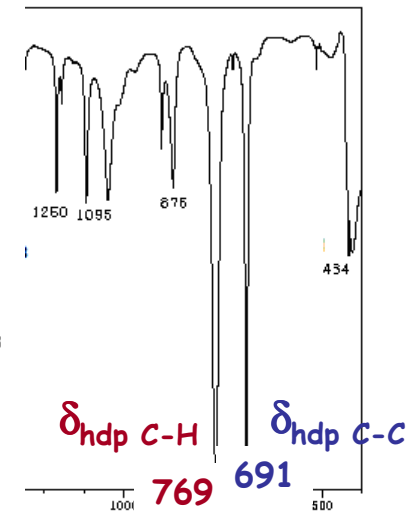
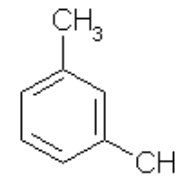
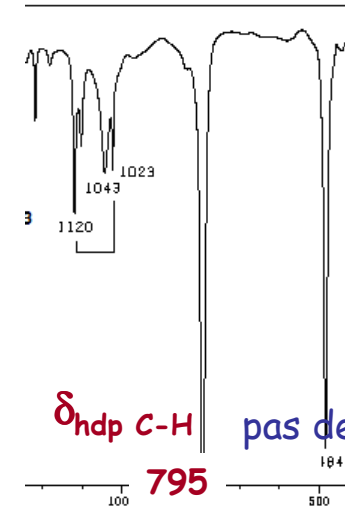
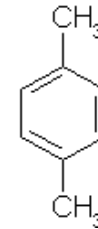
spectre + simple
 ⇒ molécule + symétrique!



Déformations dp et Hdp des C-H et C-C
 ⇒ nombre de bandes différent
 ⇒ caractéristique de la structure des composés

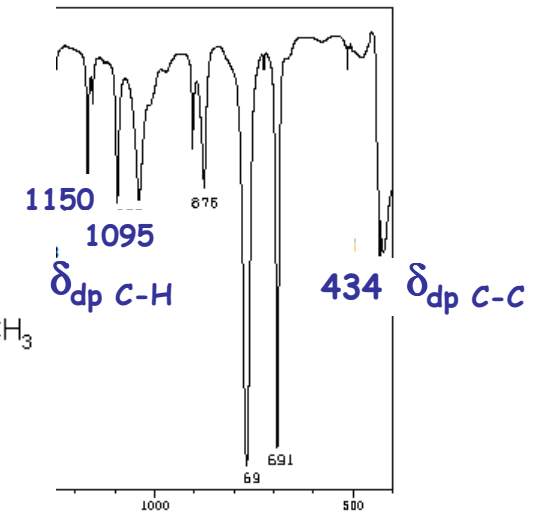
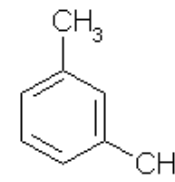
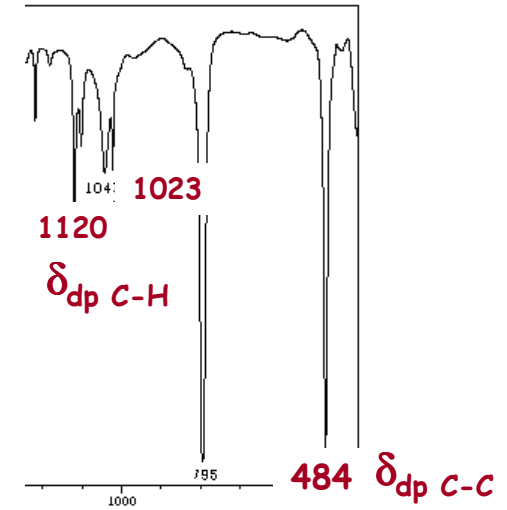
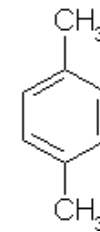
Importante de la zone d'empreinte

Hydrogènes adjacents	Substitution	$\delta_{\text{C-H hdp}}$	$\delta_{\text{C-C hdp}}$
6H 	Néant	ν_{11} 673 ν_5 (995 interdite)	ν_4 (703 interdite)
5H 	1	751 ± 15 (a)	700-675 (F)
4H 	1,2	751 ± 7	inactive (d)
3H 	1,3 meta	782 ± 9	710-665 (F)
	1,2,3	810-750	730-685 (v)
2H 	1,4 para	817 ± 13 (b)	inactive (d)
	1,2,4	860-800	730-685 (v)
	1,2,3,4	860-800	
1H 	1,3,5	865-810	730-665 (F)
	1,2,3,5	$880-840$ (c)	inactive (d)
	1,2,4,5		
	penta		

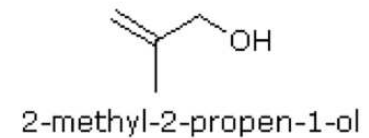
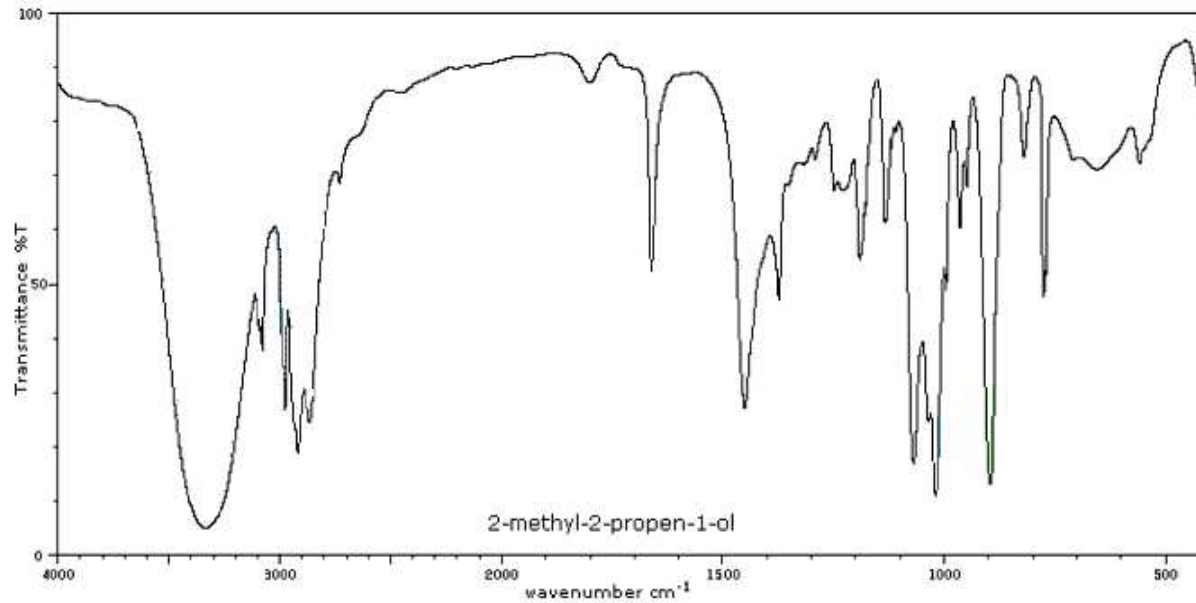


Importante de la zone d'empreinte

	Mono	Ortho	Méta	Para (b)
$\delta_{\text{C-H dp}}$	1000 ± 5	-	1000 ± 5	-
	1027 ± 3 (a)	1033 ± 11 (a)	1076 ± 7	1013 ± 5 (IR)
	1073 ± 4	1125 ± 14	1096 ± 7	1117 ± 7 (IR)
	1156 ± 5	1160 ± 4	1157 ± 5	1175 ± 6 (R)
	1177 ± 7	-	-	-
$\delta_{\text{C-C dp}}$	560-418	470-418	490-415	552-446 ..



I - 4. Analyse d'un spectre IR : mode d'emploi

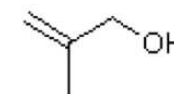


Doit-on attribuer toutes les bandes ?

1. vibrations d'élongation des fonctions chimiques
2. vibrations de déformations des fonctions chimiques

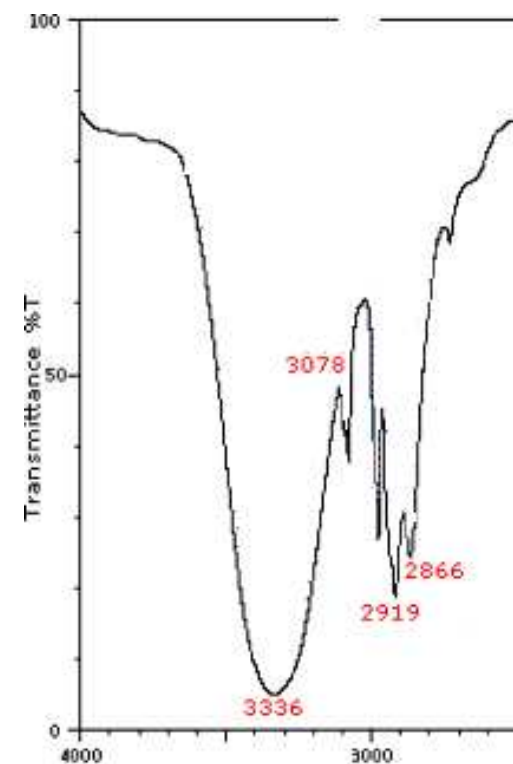
Tables à utiliser : alcools, alcènes, alcanes

(1) repérer les vibrations de valence des fonctions alcools



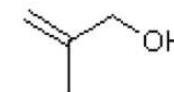
2-methyl-2-propen-1-ol

ALCOHOLS AND PHENOLS				
<i>O—H Stretching Vibrations</i>				
free OH	3,670–3,580	2·73–2·79	v.	sharp band
hydrogen bonded OH				
(a) intermolecular				
dimeric association	3,550–3,450	2·82–2·90	v.	sharp band
polymeric association	3,400–3,230	2·94–3·10	s.	broad band
(b) intramolecular	3,590–3,420	2·79–2·92	v.	sharp band
(c) chelate compounds	3,200–1,700	3·13–5·88	w.	very broad band
tropolones	ca. 3,100	ca. 3·23		
—OD	2,780–2,400	3·60–4·17	v.	O—D str.
<i>C—O Stretching and O—H In-plane Deformations</i>				
primary alcohol	1,075–1,000	9·30–10·00	s.	l.v.
	1,350–1,260	7·40– 7·94	s.	l.v.
secondary alcohol	1,120–1,030	8·93– 9·71	s.	l.v.
	1,350–1,260	7·41– 7·94	s.	l.v.
tertiary alcohol	1,170–1,100	8·55– 9·09	s.	l.v.
	1,410–1,310	7·09– 7·63	s.	l.v.
phenols	1,230–1,140	8·13– 8·77	s.	l.v.
	1,410–1,310	7·09– 7·63	s.	l.v.



ν_{OH} , lié

(2) confirmer avec les vibrations de déformation (empreinte) : alcools

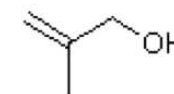


2-methyl-2-propen-1-ol

ALCOHOLS AND PHENOLS				
<i>O—H Stretching Vibrations</i>				
free OH	3,670–3,580	2.73–2.79	v.	sharp band
hydrogen bonded OH				
(a) intermolecular				
dimeric association	3,550–3,450	2.82–2.90	v.	sharp band
polymeric association	3,400–3,230	2.94–3.10	s.	broad band
(b) intramolecular	3,590–3,420	2.79–2.92	v.	sharp band
(c) chelate compounds	3,200–1,700	3.13–5.88	w.	very broad band
tropolones	ca. 3,100	ca. 3.23		
—OD	2,780–2,400	3.60–4.17	v.	O—D str.
<i>C—O Stretching and O—H In-plane Deformations</i>				
primary alcohol	1,075–1,000	9.30–10.00	s.	l.v.
secondary alcohol	1,350–1,260	7.40–7.94	s.	l.v.
tertiary alcohol	1,170–1,100	8.55–9.09	s.	l.v.
phenols	1,230–1,140	8.13–8.77	s.	l.v.
	1,410–1,310	7.09–7.63	s.	l.v.



(1) repérer les vibrations de valence des fonctions alcènes



2-methyl-2-propen-1-ol

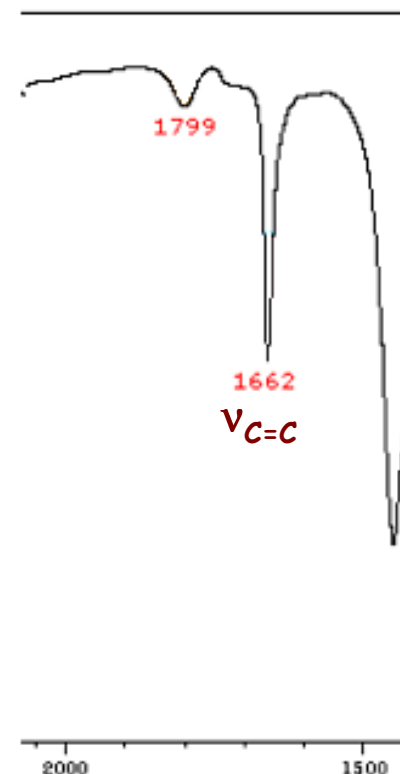
ALKENES

C=C Stretching Vibrations

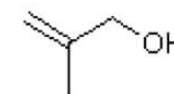
non-conj. C=C	1,680-1,620	5-95-6-17	v.	
CHR=CH ₂	1,645-1,640	6-08-6-10	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,665-1,635	6-01-6-12	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CH ₂	1,660-1,640	6-02-6-10	v.	
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CR ₃ R ₄	1,690-1,670	5-92-5-99	w.	Lv.
phenyl conj. C=C	ca. 1,625	ca. 6-16	s.	enh. int.
C=O or C=C conj. C=C	1,660-1,580	6-02-6-33	s.	cisoid form int. often more enh. than transoid

C-H Stretching and Deformation Vibrations

CHR ₁ =CH ₂	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str. (CHR ₁)
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str. (CH ₂)
	995- 985	10-05-10-15	m.	CH o.o.p. def.
	915- 905	10-93-11-05	s.	CH ₂ o.o.p. def.
	1,850-1,800	5-41- 5-56	m.	overtone
	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,300-1,290	7-69- 7-75	v.	CH i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	1,420-1,400	7-04- 7-14	w.	CH i.p. def.
	> 730- 665	13-70-15-04	s.	CH o.o.p. def.
	3,040-3,010	3-29-3-32	m.	CH str.
CR ₁ R ₂ =CH ₂	> 980- 960	10-20-10-42	s.	CH o.o.p. def.
	1,310-1,290	7-63- 7-75	w.	CH i.p. def.
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str.
	895- 885	11-17-11-30	s.	o.o.p. def.
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,800-1,780	5-56- 5-62	m.	overtone
	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
	850- 790	11-76-12-66	m.	CH o.o.p. def.



(1) repérer les vibrations de valence des fonctions alcènes



2-methyl-2-propen-1-ol

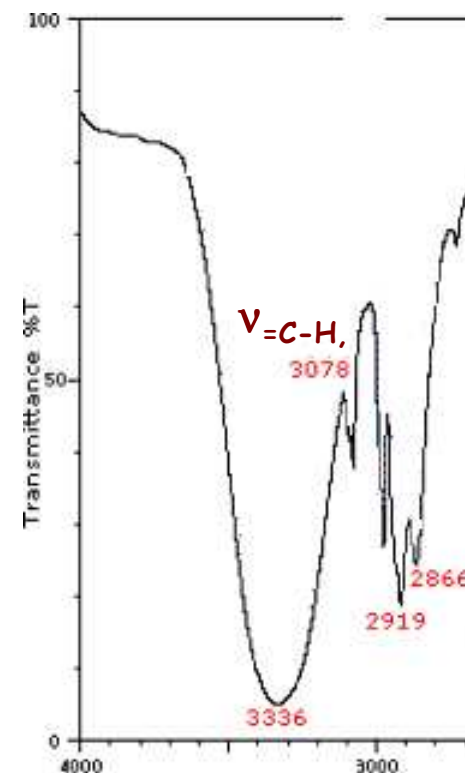
ALKENES

C=C Stretching Vibrations

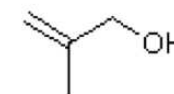
non-conj. C=C	1,680-1,620	5-95-6-17	v.	
CHR=CH ₂	1,645-1,640	6-08-6-10	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,665-1,635	6-01-6-12	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CH ₂	1,660-1,640	6-02-6-10	v.	
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CR ₃ R ₄	1,690-1,670	5-92-5-99	w.	Lv.
phenyl conj. C=C	ca. 1,625	ca. 6-16	s.	enh. int.
C=O or C=C conj. C=C	1,660-1,580	6-02-6-33	s.	cisoid form int. often more enh. than transoid

C-H Stretching and Deformation Vibrations

CHR ₁ =CH ₂	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str. (CHR ₁)
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str. (CH ₂)
	995- 985	10-05-10-15	m.	CH o.o.p. def.
	915- 905	10-93-11-05	s.	CH ₂ o.o.p. def.
	1,850-1,800	5-41- 5-56	m.	overtone
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
	1,300-1,290	7-69- 7-75	v.	CH i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	1,420-1,400	7-04- 7-14	w.	CH i.p. def.
	> 730- 665	13-70-15-04	s.	CH o.o.p. def.
	3,040-3,010	3-29-3-32	m.	CH str.
CR ₁ R ₂ =CH ₂	> 980- 960	10-20-10-42	s.	CH o.o.p. def.
	1,310-1,290	7-63- 7-75	w.	CH i.p. def.
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str.
	895- 885	11-17-11-30	s.	o.o.p. def.
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,800-1,780	5-56- 5-62	m.	overtone
	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
	850- 790	11-76-12-66	m.	CH o.o.p. def.



(2) confirmer avec les vibrations de déformation (empreinte) : alcènes



2-methyl-2-propen-1-ol

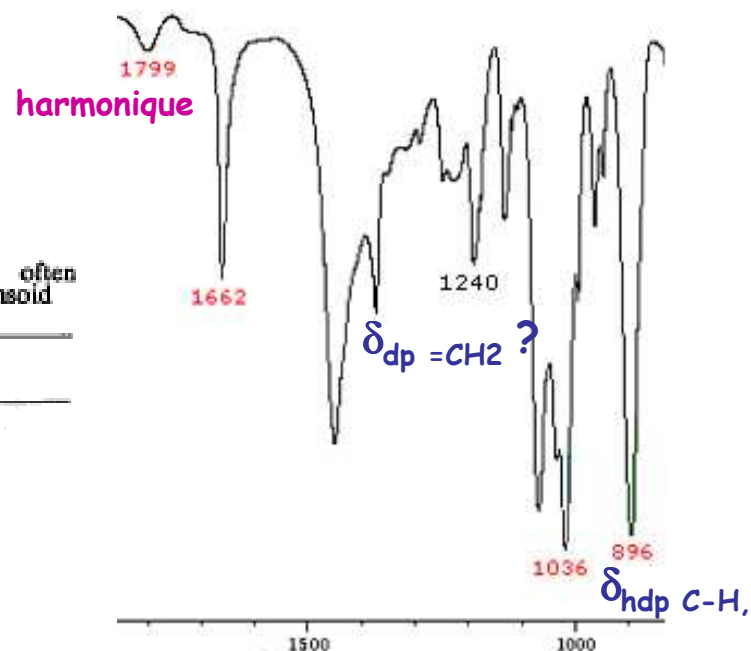
ALKENES

C=C Stretching Vibrations

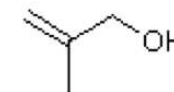
non-conj. C=C	1,680-1,620	5-95-6-17	v.	
CHR=CH ₂	1,645-1,640	6-08-6-10	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,665-1,635	6-01-6-12	v.	
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CH ₂	1,660-1,640	6-02-6-10	v.	
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,675-1,665	5-97-6-00	v.	
CR ₁ R ₂ =CR ₃ R ₄	1,690-1,670	5-92-5-99	w.	Lv.
phenyl conj. C=C	ca. 1,625	ca. 6-16	s.	enh. int.
C=O or C=C conj. C=C	1,660-1,580	6-02-6-33	s.	cisoid form int. often more enh. than transoid

C-H Stretching and Deformation Vibrations

CHR ₁ =CH ₂	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str. (CHR ₁)
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str. (CH ₂)
	995- 985	10-05-10-15	m.	CH o.o.p. def.
	915- 905	10-93-11-05	s.	CH ₂ o.o.p. def.
	1,850-1,800	5-41- 5-56	m.	overtone
CHR ₁ =CHR ₂ (cis)	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
	1,300-1,290	7-69- 7-75	v.	CH i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
	1,420-1,400	7-04- 7-14	w.	CH i.p. def.
CHR ₁ =CHR ₂ (trans)	> 730- 665	13-70-15-04	s.	CH o.o.p. def.
	3,040-3,010	3-29-3-32	m.	CH str.
	> 980- 960	10-20-10-42	s.	CH o.o.p. def.
CR ₁ R ₂ =CH ₂	1,310-1,290	7-63- 7-73	w.	CH i.p. def.
	3,095-3,075	3-23- 3-25	m.	CH str.
	895- 885	11-17-11-30	s.	o.o.p. def.
	1,800-1,780	5-56- 5-62	m.	overtone
CR ₁ R ₂ =CHR ₃	1,420-1,410	7-04- 7-09	w.	CH ₂ i.p. def.
	3,040-3,010	3-29- 3-32	m.	CH str.
	850- 790	11-76-12-66	m.	CH o.o.p. def.



(1) repérer les vibrations de valence des fonctions alcanes



2-methyl-2-propen-1-ol

ALKANES

C—H Stretching Vibrations

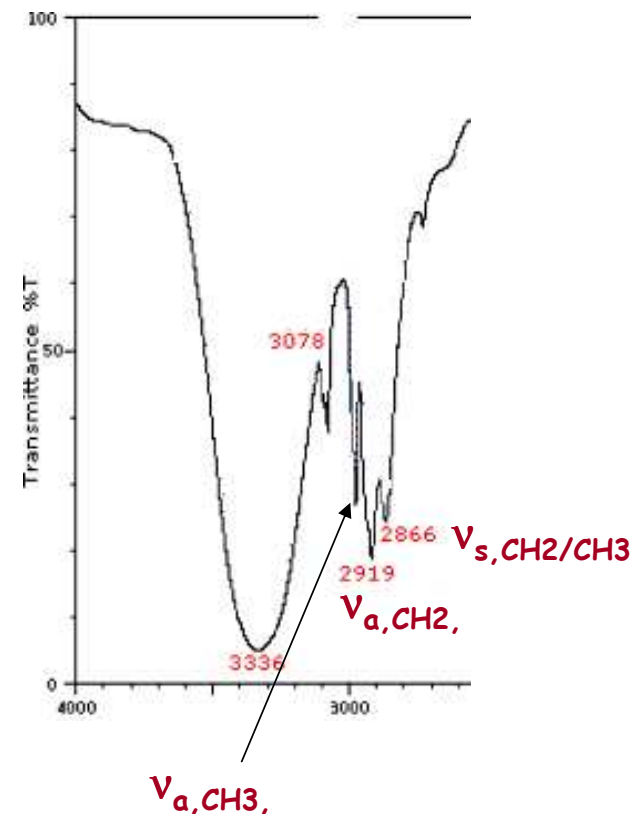
—CH ₃	2,975–2,950	3·36–3·39	m.	} The presence of several of these groups gives strong absorption
	2,885–2,860	3·47–3·50	m.	
—CH ₂ —	2,940–2,915	3·40–3·45	m.	
	2,870–2,845	3·49–3·52	m.	
—CH ₂ — (cyclopropane)	3,080–3,040	3·25–3·29	v.	l.v.
—CH—	2,900–2,880	3·45–3·47	w.	l.v.
OCH ₃ , NCH ₃ etc.				see ethers, amines etc.

C—H Deformation Vibrations

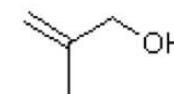
C—CH ₃	1,470–1,435	6·80–6·97	m.	asym. def.
	1,385–1,370	7·22–7·30	s.	sym. def.
C(CH ₃) ₂	1,385–1,380	7·22–7·25	s.	} doublet of approx. equal int.
	1,370–1,365	7·30–7·33	s.	
C(CH ₃) ₃	1,395–1,385	7·17–7·22	m.	doublet
	1,365	7·33	s.	int. ratio ca. 1:2
—CH ₂ —	1,480–1,440	6·76–6·94	m.	CH ₂ scissor
—CH—	ca. 1,340	ca. 7·46	w.	l.v.

Skeletal Vibrations

C(CH ₃) ₂	1,175–1,165	8·51–8·58	s.	
	1,170–1,140	8·55–8·77	s.	
	840–790	11·90–12·66	m.	l.v.
C(CH ₃) ₃	1,255–1,245	7·97–8·03	s.	
	1,250–1,200	8·00–8·33	s.	
—(CH ₂) ₄	750–720	13·33–13·89	s.	
—CH ₂ — (cyclopropane)	1,020–1,000	9·80–10·00	m.	l.v.



(2) confirmer avec les vibrations de déformation (empreinte) : alcanes



2-methyl-2-propen-1-ol

ALKANES

C—H Stretching Vibrations

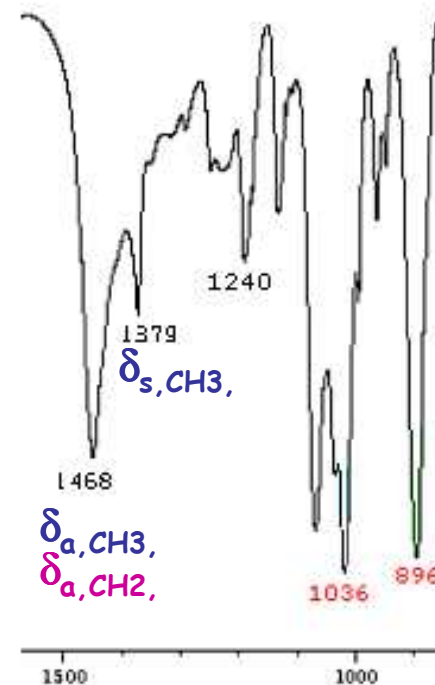
—CH ₃	2,975–2,950	3·36–3·39	m.	} The presence of several of these groups gives strong absorption
	2,885–2,860	3·47–3·50	m.	
—CH ₂ —	2,940–2,915	3·40–3·45	m.	
	2,870–2,845	3·49–3·52	m.	
—CH ₂ — (cyclopropane)	3,080–3,040	3·25–3·29	v.	
—CH—	2,900–2,880	3·45–3·47	w.	l.v.
OCH ₃ , NCH ₃ etc.				l.v. see ethers, amines etc.

C—H Deformation Vibrations

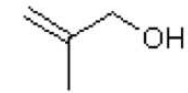
C—CH ₃	1,470–1,435	6·80–6·97	m.	asym. def.
	1,385–1,370	7·22–7·30	s.	sym. def.
C(CH ₃) ₂	1,385–1,380	7·22–7·25	s.	} doublet of approx. equal
	1,370–1,365	7·30–7·33	s.	
C(CH ₃) ₃	1,395–1,385	7·17–7·22	m.	} doublet
	1,265	7·33	s.	
—CH ₂ —	1,480–1,440	6·76–6·94	m.	CH ₂ scissor
—CH—	ca. 1,340	ca. 7·46	w.	l.v.

Skeletal Vibrations

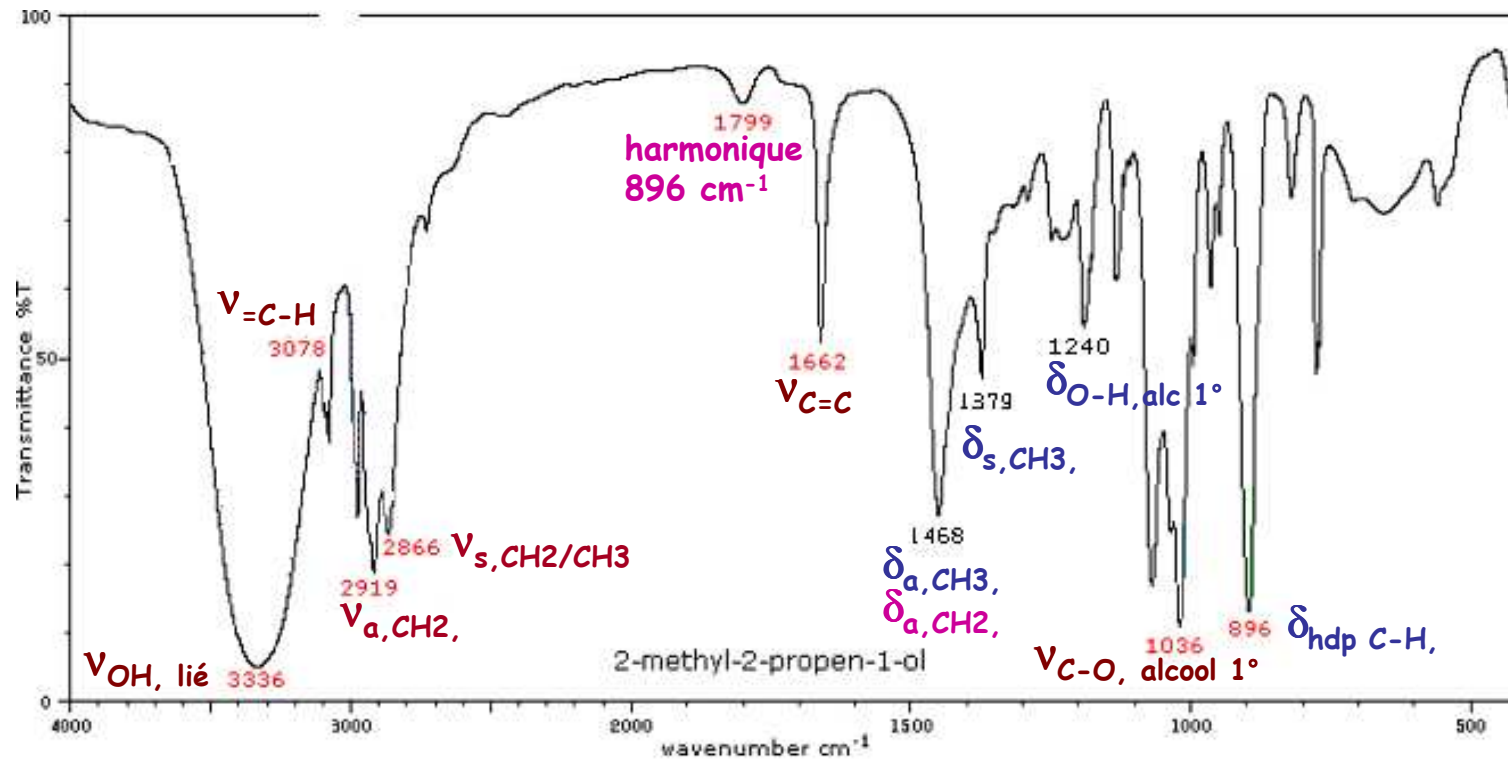
C(CH ₃) ₂	1,175–1,165	8·51–8·58	s.	l.v.
	1,170–1,140	8·55–8·77	s.	
	840–790	11·90–12·66	m.	
C(CH ₃) ₃	1,255–1,245	7·97–8·03	s.	l.v.
	1,250–1,200	8·00–8·33	s.	
	750–720	13·33–13·89	s.	
—(CH ₂) ₄ — (cyclopropane)	1,020–1,000	9·80–10·00	m.	l.v.



Analyse du spectre



2-methyl-2-propen-1-ol

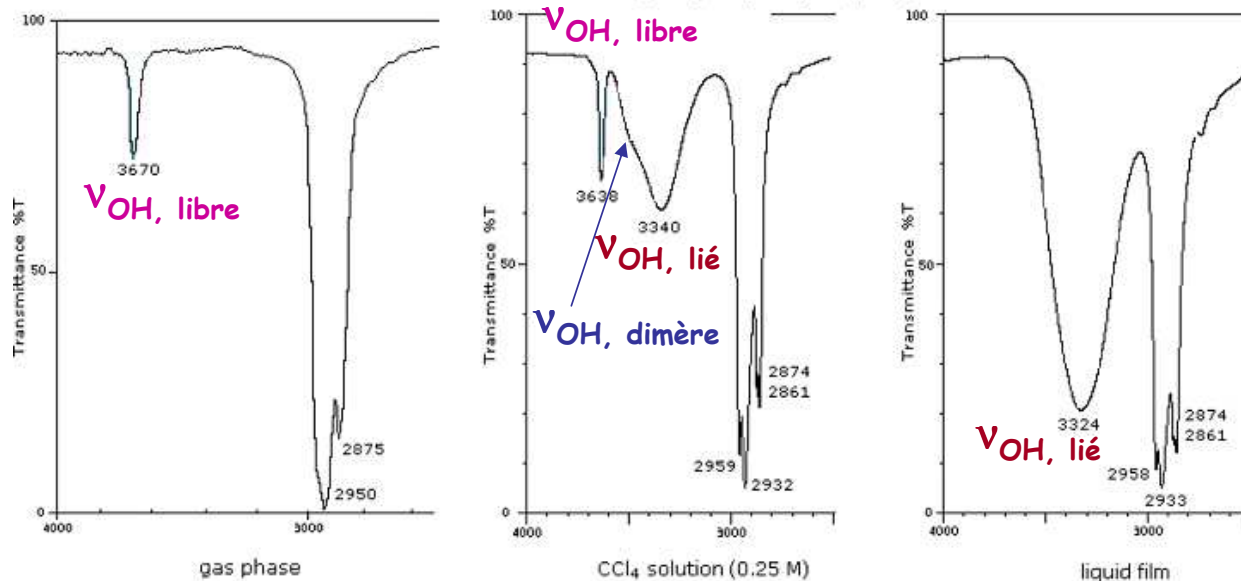


I - 5. Paramètres influant sur les fréquences de groupe

Largeur des bandes : interactions intermoléculaires

La largeur de bande dépend du nombre d'environnements chimiques du vibrateur
 ⇒ la force des liaisons intermoléculaires, comme la liaison hydrogène, influence la force de liaison k du vibrateur, donc sa fréquence de vibration

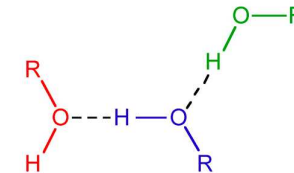
1-hexanol



conditions
 expérimentales !
 T° , [ROH], solvant

O—H Stretching Vibrations				
free OH	3,670–3,580	2·73–2·79	v.	sharp band
hydrogen bonded OH				
(a) intermolecular dimeric association	3,550–3,450	2·82–2·90	v.	sharp band
(a) intermolecular polymeric association	3,400–3,230	2·94–3·10	s.	broad band
(b) intramolecular	3,590–3,420	2·79–2·92	v.	sharp band
(c) chelate compounds	3,200–1,700	3·13–5·88	w.	very broad band

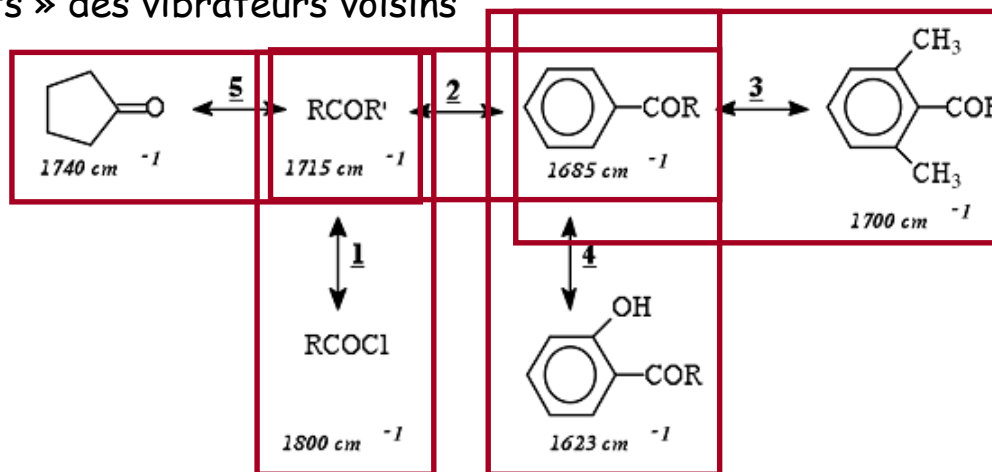
int. changes and frequency shifts on dilution
 unaffected by dilution



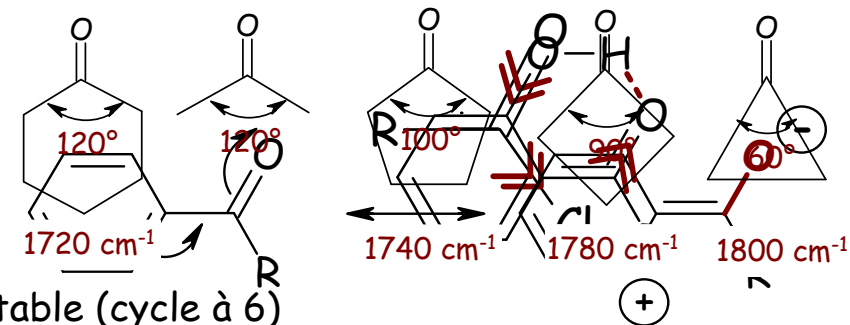
Facteurs moléculaires

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

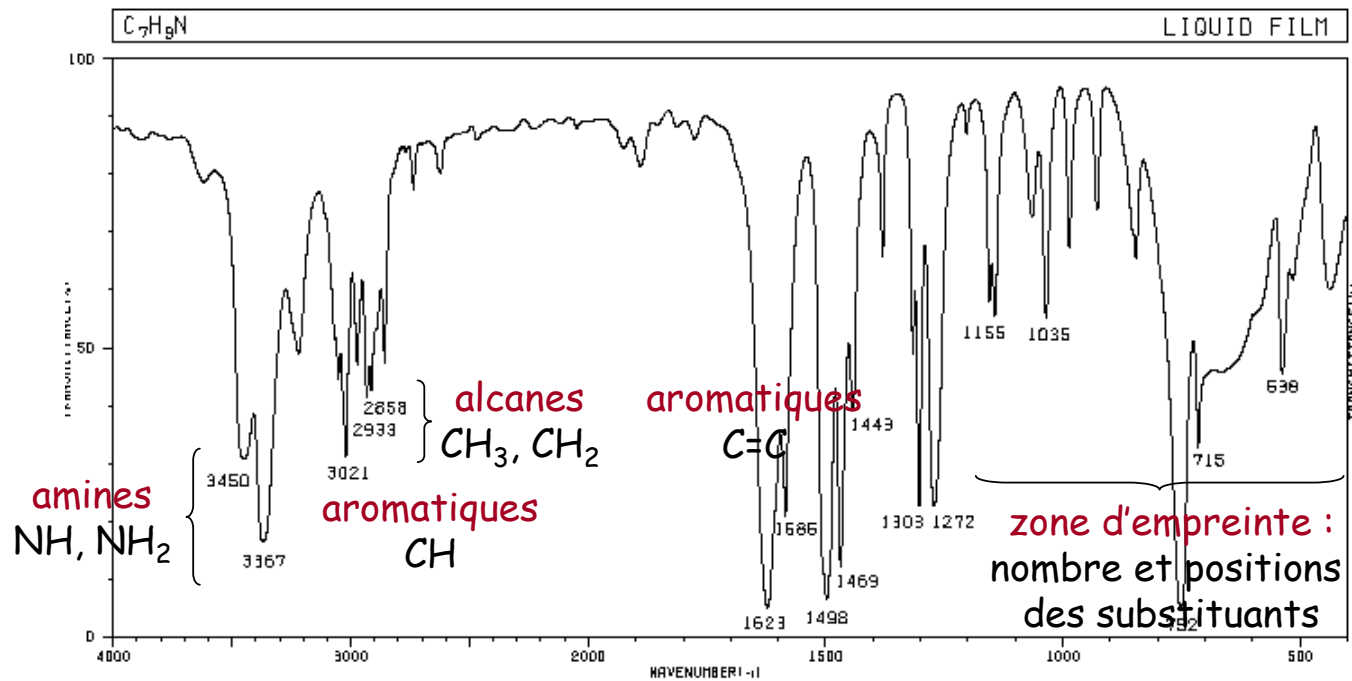
la force de liaison k du vibrateur, donc sa fréquence de vibration, peut être influencée par les « effets » des vibrateurs voisins



1. effet inductif attracteur (-I) du chlore
2. conjugaison avec le cycle aromatique
3. gêne stérique
4. liaison hydrogène intramoléculaire très stable (cycle à 6)
5. effet mécanique du cycle qui provoque la rigidification du vibrateur C=O



I - 6. Analyse d'un composé inconnu : mode d'emploi



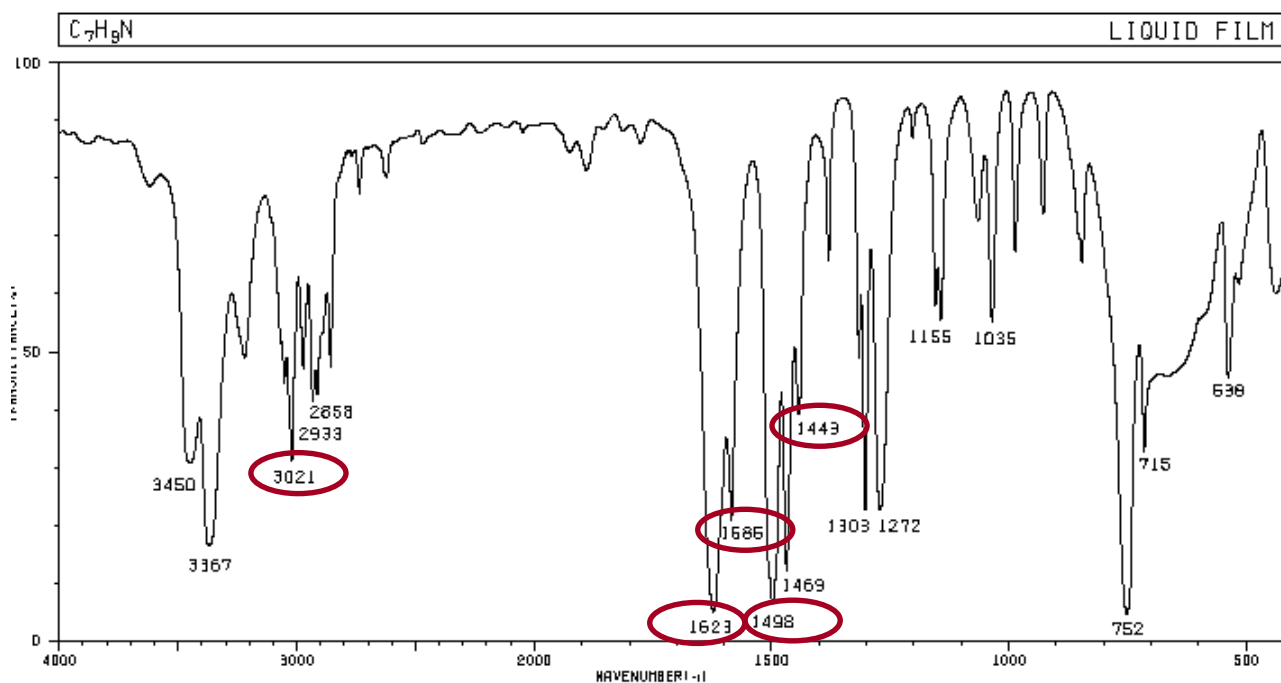
Composé de formule : $C_xH_yN_tO_z$; $2i = 2x + t + 2 - y$

$$i = (2 \cdot 7 + 1 + 2 - 9) / 2 = 4$$

noyau aromatique : 4 insaturations

⇒ reste un C : CH₃ ou CH₂

(1) vérifier les informations structurales (insaturations) obtenues

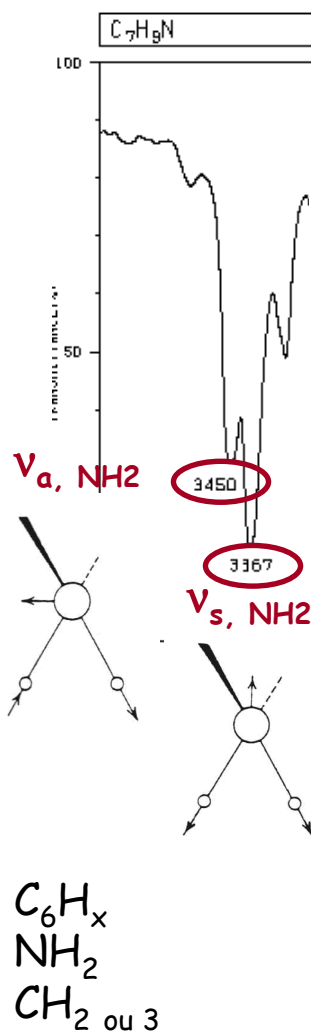


AROMATIC HOMOCYCLIC COMPOUNDS

Stretching Vibrations

=C—H str.	3,080–3,030	3·25–3·30	w.-m.	multiple peaks may appear usually close to 1,600 cm ⁻¹ usually close to 1,500 cm ⁻¹ strong band for conj. rings
C=C i.p. vib.	1,625–1,575	6·16–6·35	v.	
	1,525–1,475	6·56–6·78	v.	
	1,590–1,575	6·29–6·36	v.	
	1,465–1,440	6·38–6·94	v.	

(2) *rechercher les bandes d'élongations caractéristiques des fonctions chimiques envisagées*



AMINES AND IMINES

N—H Stretching Vibrations

primary amines	3,500–3,300	2·86–3·03	v.	2 bands appear in this range
secondary amines	3,500–3,300	2·86–3·03	v.	
imines	3,400–3,300	2·94–3·03	v.	l.v.
associated N—H	3,400–3,100	2·94–3·23	m.	
free N—D	2,600–2,400	3·85–4·15	v.	

N—H Deformation Vibrations

primary amines	1,650–1,580	6·06–6·33	m.-s.	
secondary amines	1,650–1,550	6·06–6·45	w.	

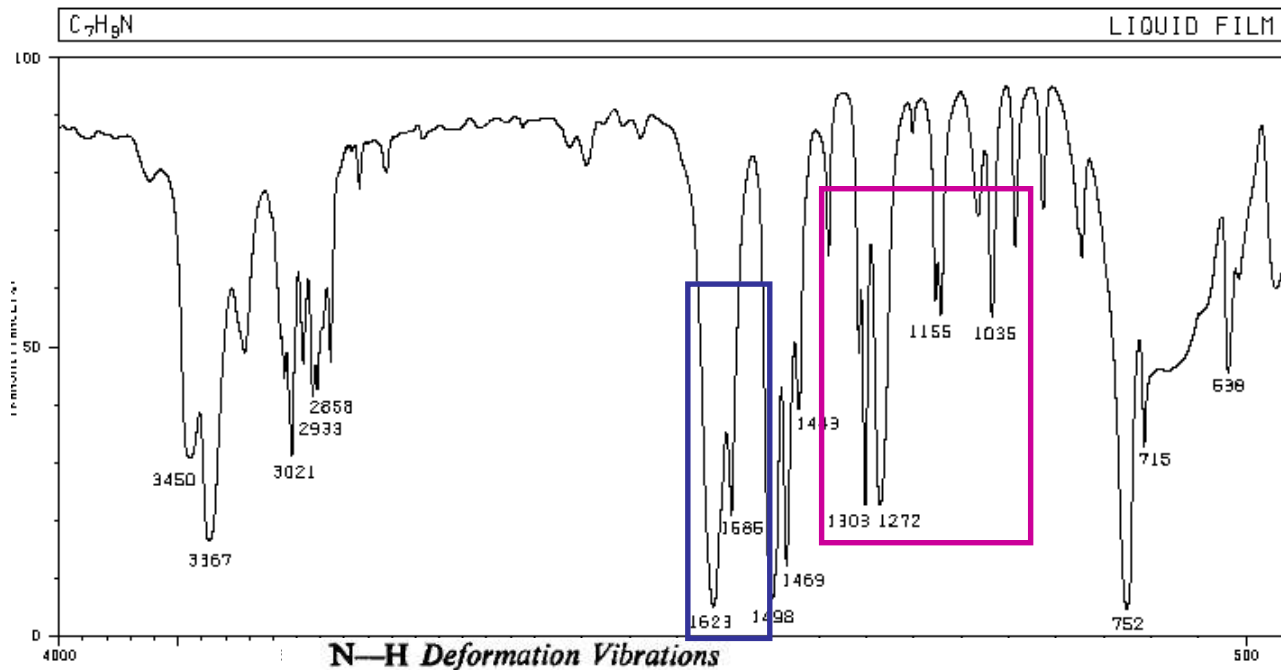
C—N Stretching Vibrations

aliphatic amines	1,220–1,020	8·20–9·80	w.-m.	l.v.
aromatic amines:				
primary	1,340–1,250	7·46–8·00	s.	
secondary	1,350–1,280	7·41–7·81	s.	
tertiary	1,360–1,310	7·35–7·63	s.	

Other Vibrations

N-Methyl	2,820–2,760	3·55–3·62	m.-s.	C—H str.
----------	-------------	-----------	-------	----------

(3) confirmer avec la recherche des bandes de déformation

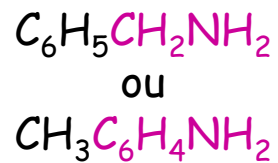


N—H Deformation Vibrations

primary amines	1,650–1,580	6·06–6·33	m.-s.
secondary amines	1,650–1,550	6·06–6·45	w.

C—N Stretching Vibrations

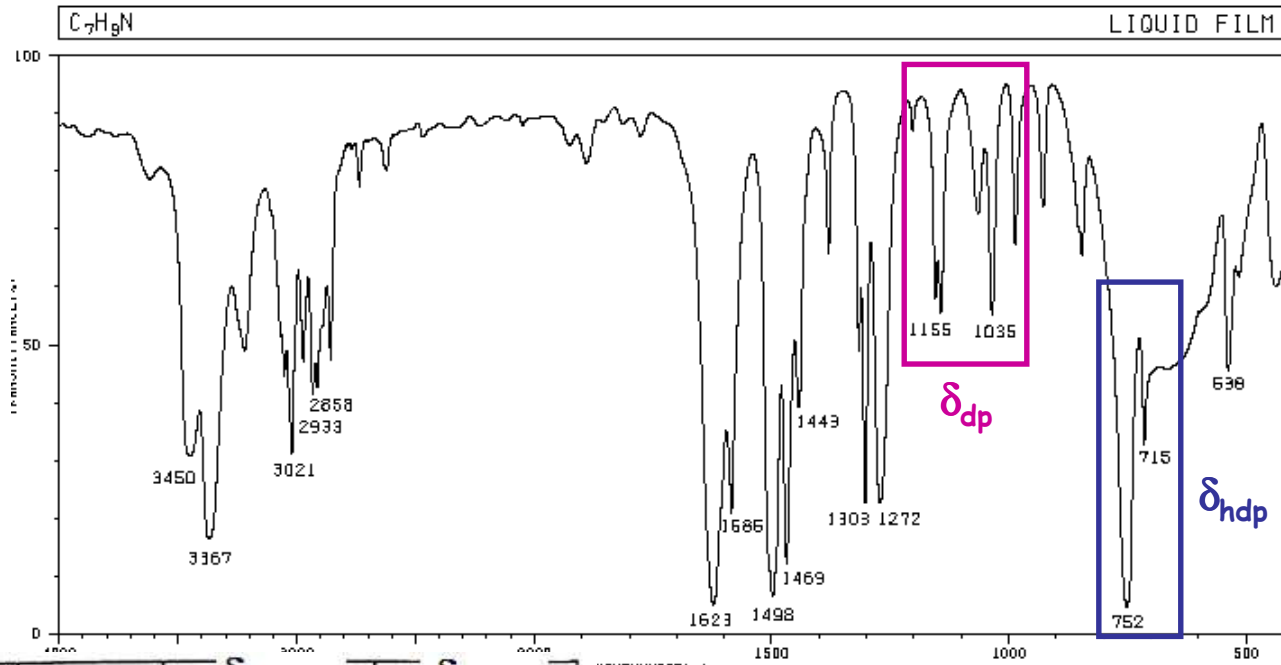
aliphatic amines	1,220–1,020	8·20–9·80	w.-m.
aromatic amines:			
primary	1,340–1,250	7·46–8·00	s.
secondary	1,350–1,280	7·41–7·81	s.
tertiary	1,360–1,310	7·35–7·63	s.



l.v. pas concluant

(3) confirmer avec la recherche des bandes de déformation

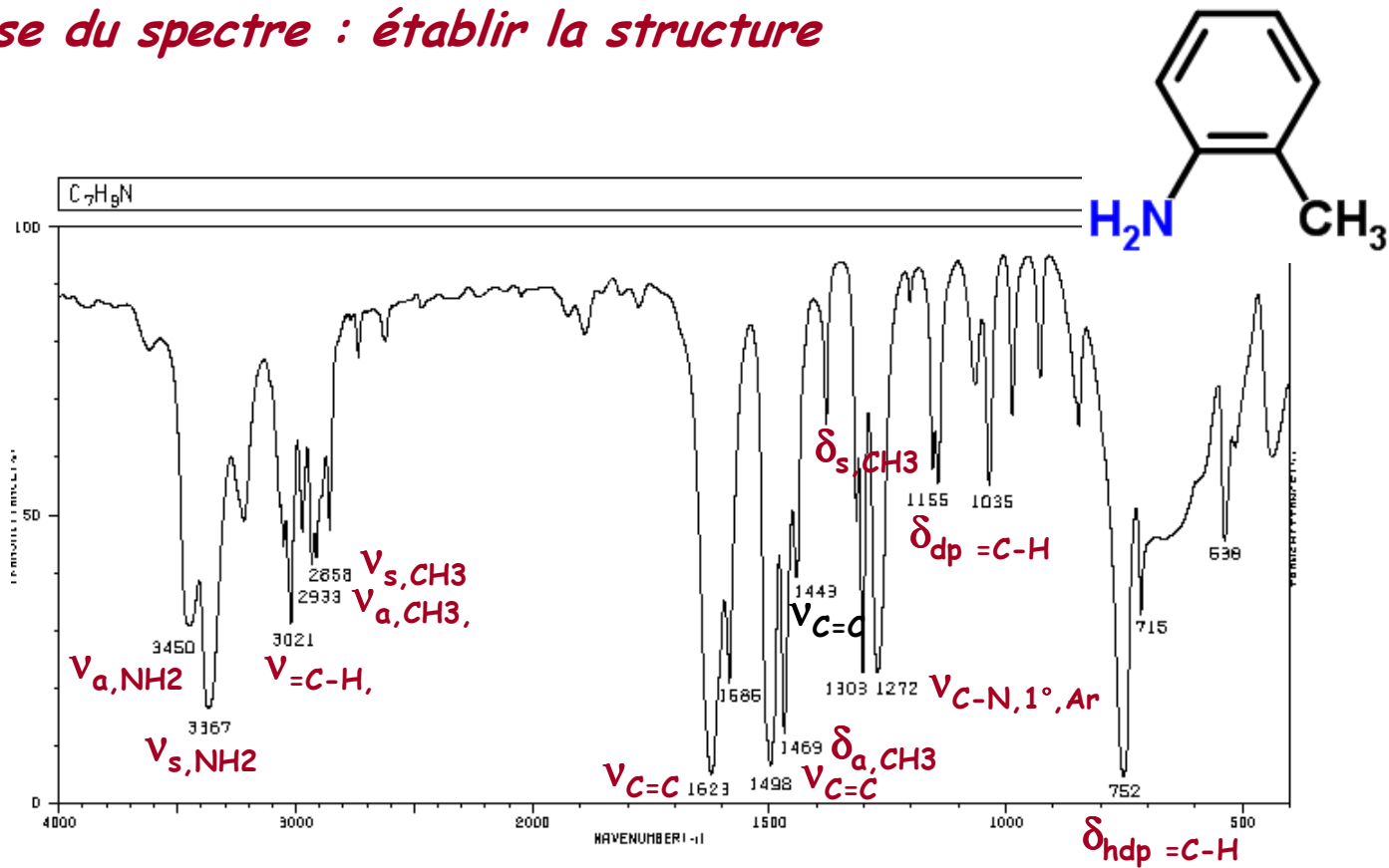
aromatique mono ou disubstitué : zone d'empreinte



Hydrogènes adjacents	Substitution	$\delta_{=CH \text{ hdp}}$	$\delta_{CC \text{ hdp}}$
5H	1	751 ± 15 (a)	700-675 (F)
4H	1,2	751 ± 7	inactive (d)
3H	1,3	782 ± 9	710-665 (F)
2H	1,4	817 ± 13 (b)	inactive (d)

	Mono	Ortho	Méta	Para (b)
$\partial \text{ C-H}$	1000 ± 5	-	1000 ± 5	-
	1027 ± 3 (a)	1033 ± 11 (a)	1076 ± 7	1013 ± 5 (IR)
	1073 ± 4	1125 ± 14	1096 ± 7	1117 ± 7 (IR)
	1156 ± 5	1160 ± 4	1157 ± 5	1175 ± 6 (R)
	1177 ± 7	-	-	-
$\partial \text{ C-C}$	560-418	470-418	490-415	552-446 ..

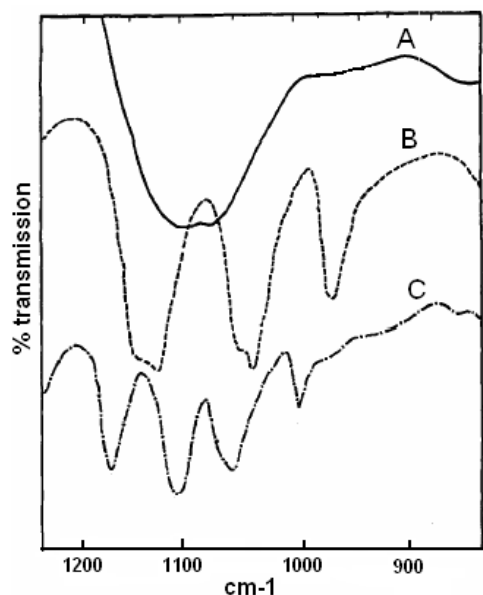
Analyse du spectre : établir la structure



! Toujours confirmer la structure par d'autres analyses spectroscopiques :
RMN, CP-MAS

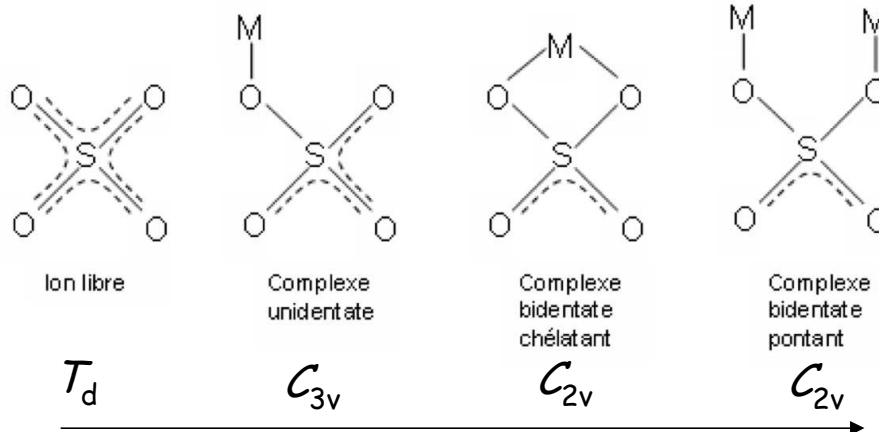
II - Spectroscopie infrarouge des complexes de coordination

1. Information sur le mode de complexation des ligands



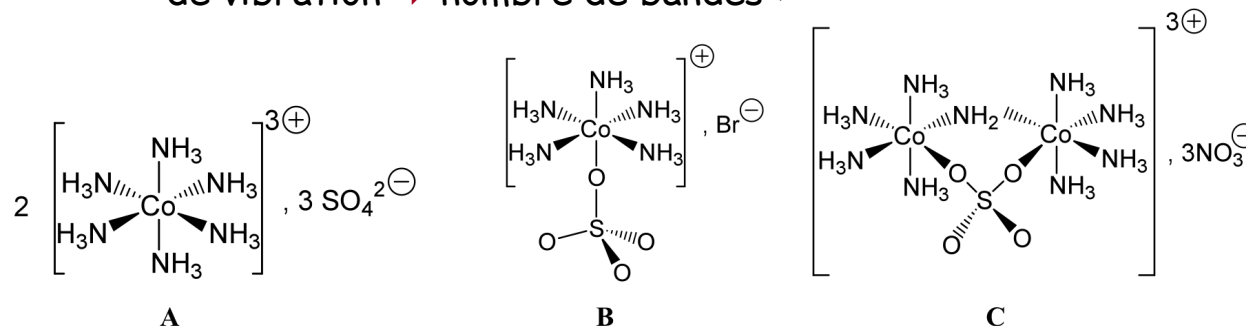
- A** = $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{SO}_4)_3$
B = $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4\text{Br}$
C = $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_9(\text{NH}_2)\text{SO}_4(\text{NO}_3)_3$

$$\nu_{\text{SO}_4^{2-}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$$

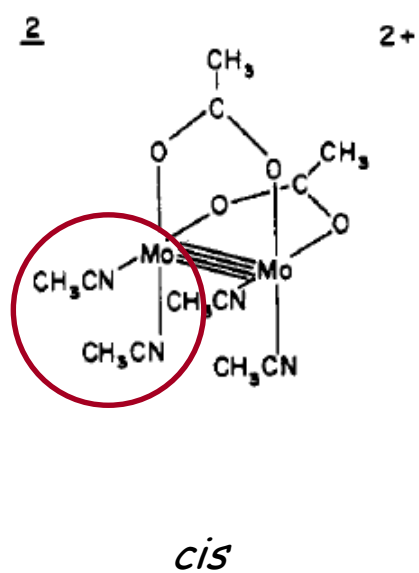
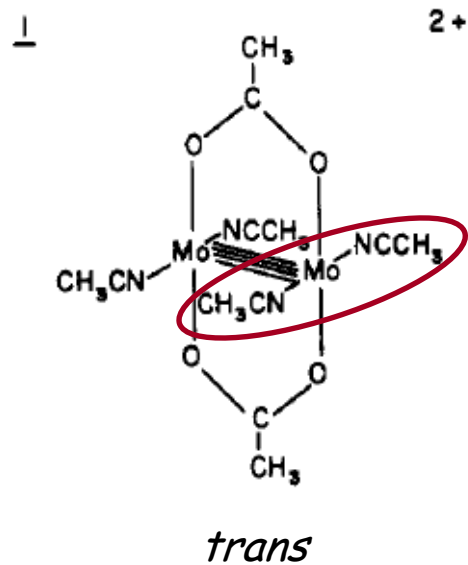


TDG

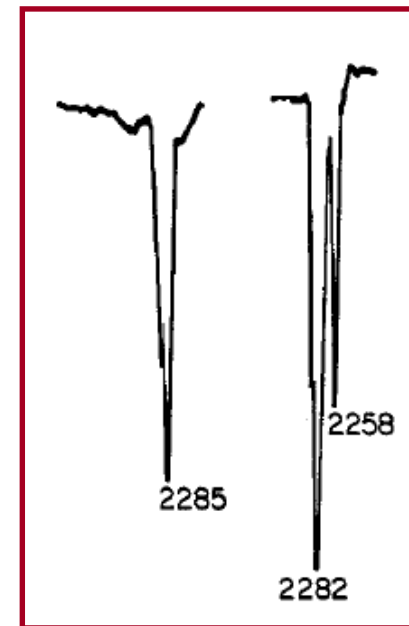
symétrie $\searrow \Rightarrow$ levée de dégénérescence des modes normaux
 de vibration \Rightarrow nombre de bandes \nearrow



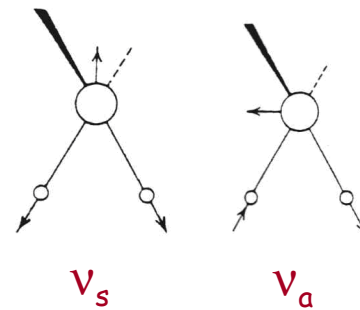
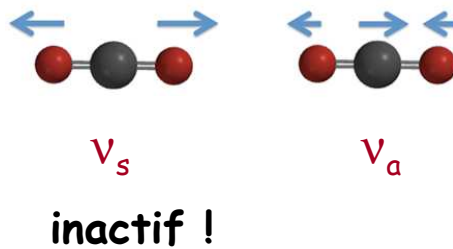
I - 2. Information sur la structure des complexes (isomères)



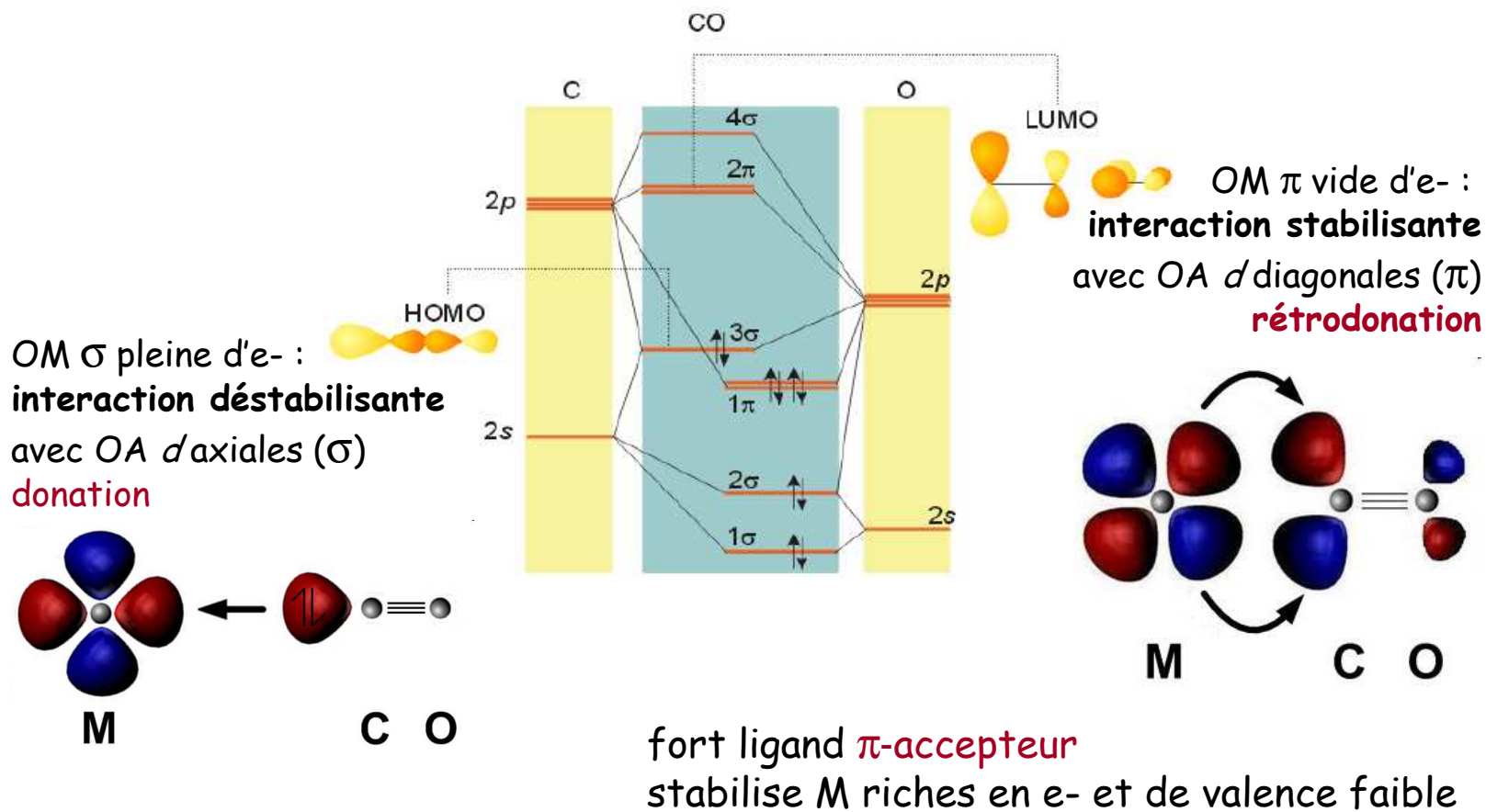
$$\nu_{\text{CN}^-} = 2280 \text{ cm}^{-1}$$



Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

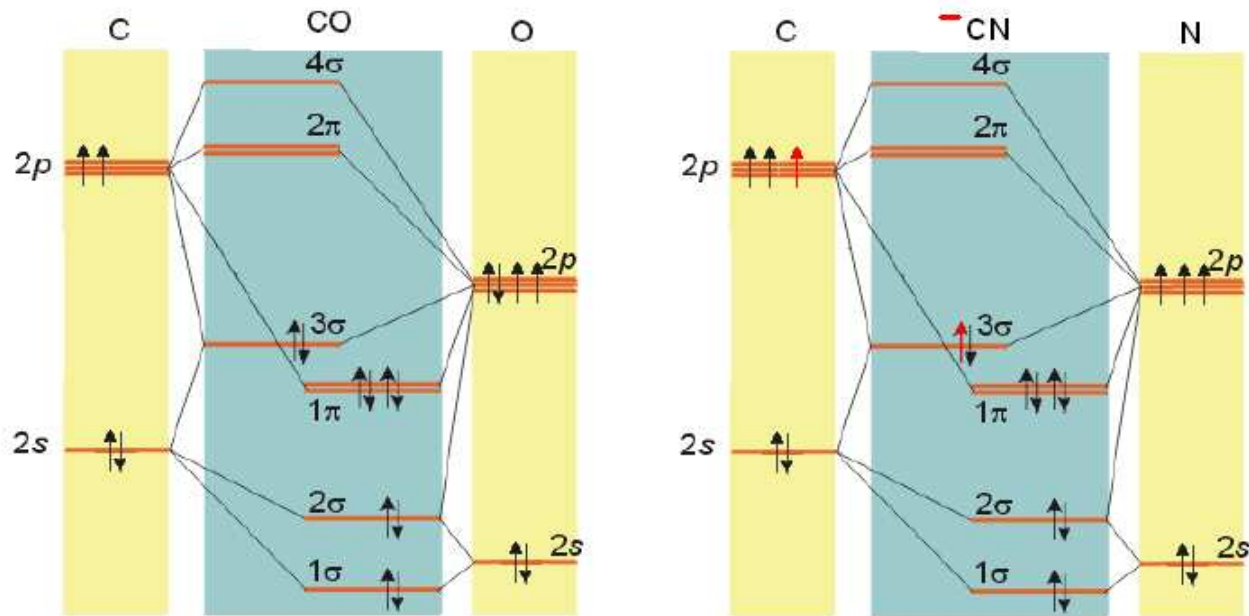


I - 3. Evaluer la rétrodonation : fréquence des ligands π -accepteurs



rétrodonation remplit les OM^* \Rightarrow ordre liaison $\searrow \Rightarrow k \searrow, V_{CO} \searrow$

Evaluer la rétrodonation : CO vs ⁻CN



rétrodonation se fait par les OM côté C
⁻CN : la charge porté par le C limite la rétrodonation

⁻CN est fort σ -donneur, faible π -accepteur : $\nu_{\text{CN, libre}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN, complexe}} = 2150 \text{ cm}^{-1}$

CO est faible σ -donneur, fort π -accepteur : $\nu_{\text{CO, libre}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO, complexe}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$

Evaluer la rétrodonation

Densité de charge du métal

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Scandium 3d ¹ 4s ²	Titane 3d ² 4s ²	Vanadium 3d ³ 4s ²	Chrome 3d ⁴ 4s ²	Manganèse 3d ⁵ 4s ²	Fer 3d ⁶ 4s ²	Cobalt 3d ⁷ 4s ²	Nickel 3d ⁸ 4s ²	Cuivre 3d ⁹ 4s ¹	Zinc 3d ¹⁰ 4s ¹

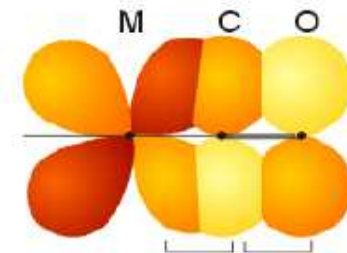
$\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$

CO (g)	2143
[Mn(CO) ₆] ⁺	2090
Cr(CO) ₆	2000
[V(CO) ₆] ⁻	1860
[Ti(CO) ₆] ²⁻	1750
Fe ₂ (CO) ₉	2082, 2019, 1829

$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{CN})_6]$
ν_{CN} 2100 cm ⁻¹	2135 cm ⁻¹

Electronégativité du métal

	χ_M	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
[Ni(CN) ₄] ²⁻	1.91	2130
[Pd(CN) ₄] ²⁻	2.20	2140
[Pt(CN) ₄] ²⁻	2.28	2150



+ forte - forte
 $\nu_{MC} \nearrow$ $\nu_{CO} \searrow$

charge - \nearrow rétrodonation $\nearrow \nu_{CO} \searrow$
 charge + \nearrow donation $\nearrow \nu_{\text{CN}} \nearrow$

électronégativité \nearrow donation $\nearrow \nu_{\text{CN}} \nearrow$

Evaluer la rétrodonation

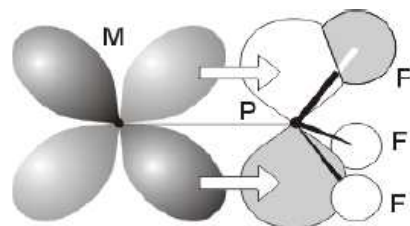
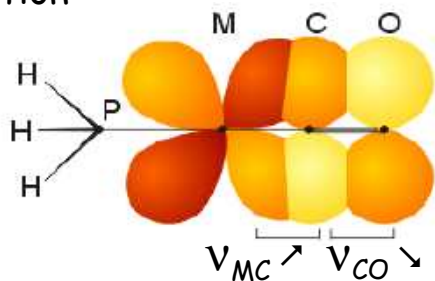
Nature du ligand en *trans*

L *trans* σ -donneur

densité ϵ ique \nearrow

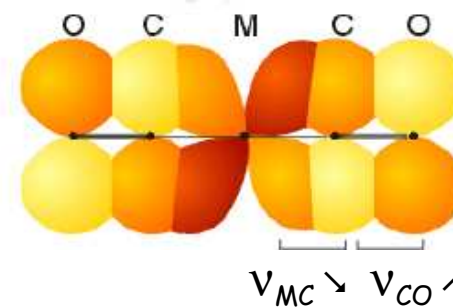
rétrodonation \nearrow

"O=C=M"



PF₃, ligand π -accepteur aussi fort que CO

Complex	ν_{CO} cm ⁻¹
Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃	2090, 2055
Mo(CO) ₃ (PCl ₃) ₃	2040, 1991
Mo(CO) ₃ [P(OMe) ₃] ₃	1977, 1888
Mo(CO) ₃ (PPh ₃) ₃	1934, 1835
Mo(CO) ₃ (NCCH ₃) ₃	1915, 1783
Mo(CO) ₃ (triamine) ₃	1898, 1758
Mo(CO) ₃ (pyridine) ₃	1888, 1746



L *trans* π -accepteur

densité ϵ ique M \searrow

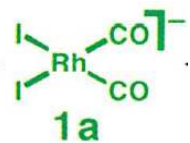
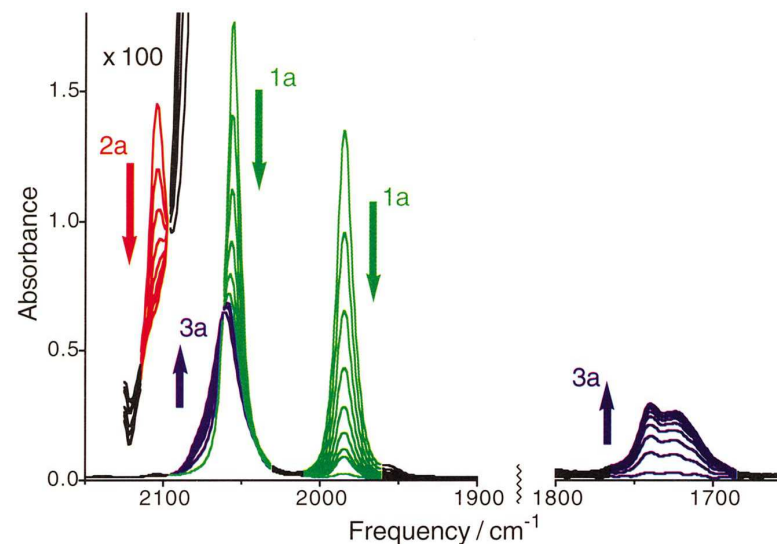
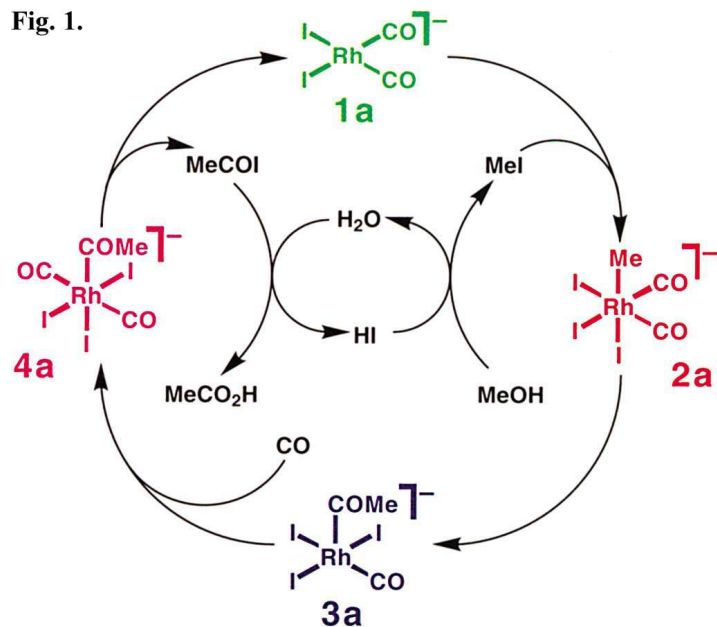
rétrodonation \searrow

O=C \rightarrow M

Spectres infrarouge des complexes de coordination

Etude mécanistique : procédé Monsanto

Fig. 1.



cis: $\nu_{CO} = 2055 \text{ cm}^{-1}$ et 1990 cm^{-1} , bandes bien visibles = consommation lente !

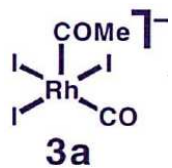
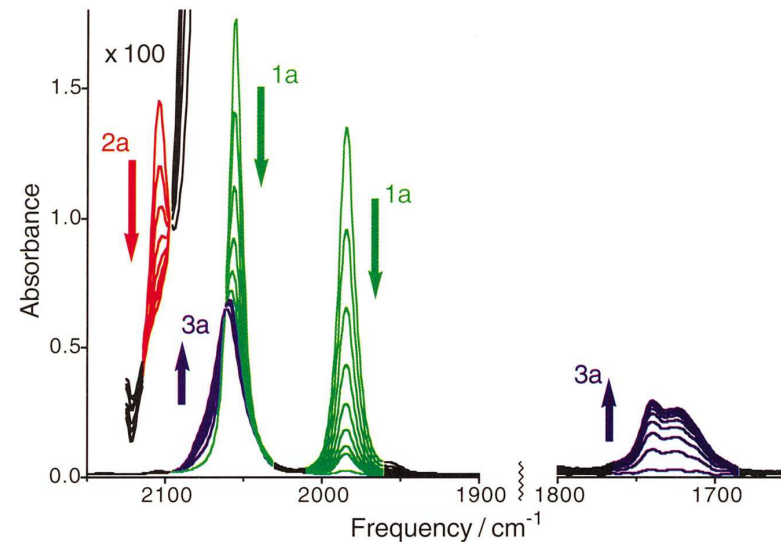
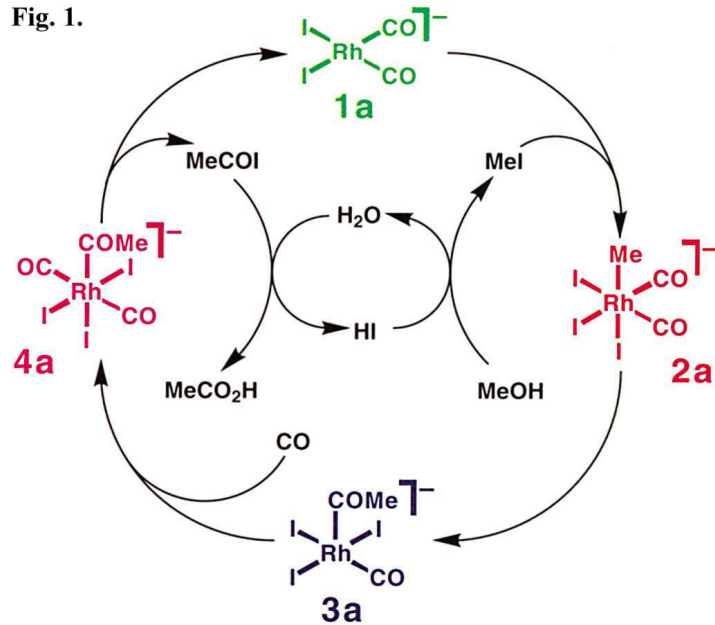


Addition oxydante $\Rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$: $\nu_{CO} = 2104 \text{ cm}^{-1}$ (2065 cm^{-1} non visible)

Spectres infrarouge des complexes de coordination

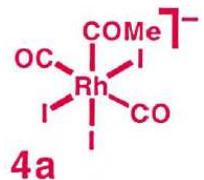
Etude mécanistique : procédé Monsanto

Fig. 1.



insertion-migration : $\nu_{CO} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de C=O

$\nu_{CO} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de C≡O (1 seul vibrateur)

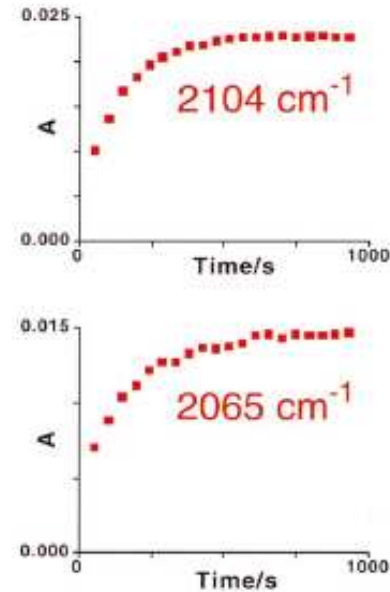
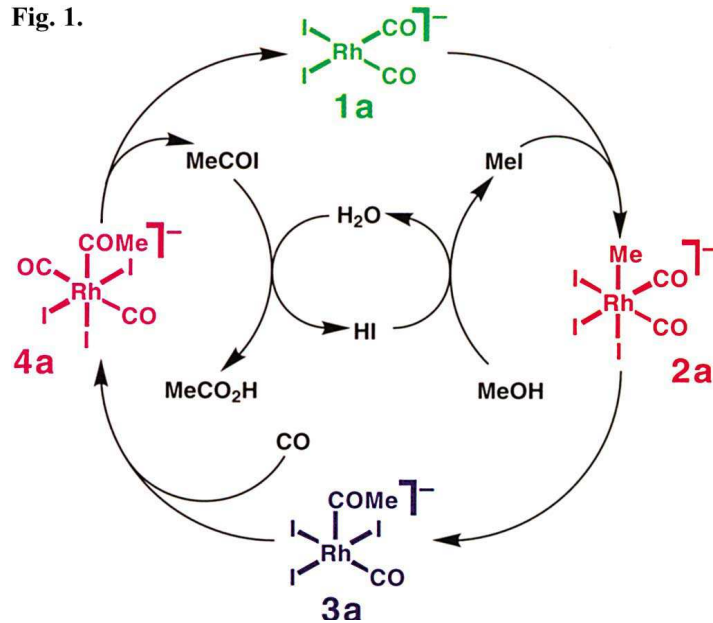


non détectable sur le spectre IR \Rightarrow temps de vie trop court

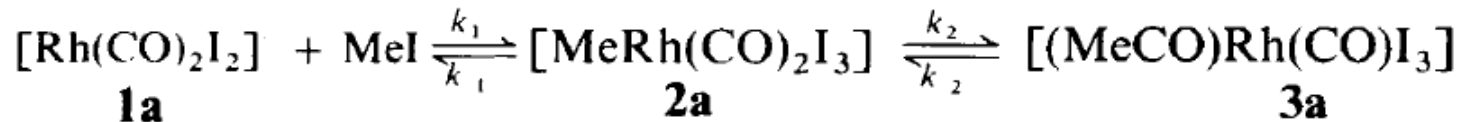
Spectres infrarouge des complexes de coordination

Etude mécanistique : procédé Monsanto

Fig. 1.



Absorption IR proportionnelle à la concentration !



Si $[\text{MeI}]$ très élevée, réaction du pseudo-premier ordre : $k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{MeI}]}{k_{-1} + k_2}$

Or, d'après les réactions : $\frac{[\mathbf{2a}]}{[\mathbf{1a}]} = \frac{k_1 [\text{MeI}]}{k_{-1} + k_2}$ donc : $k_2 = k_{\text{obs}} \frac{[\mathbf{1a}]}{[\mathbf{2a}]}$

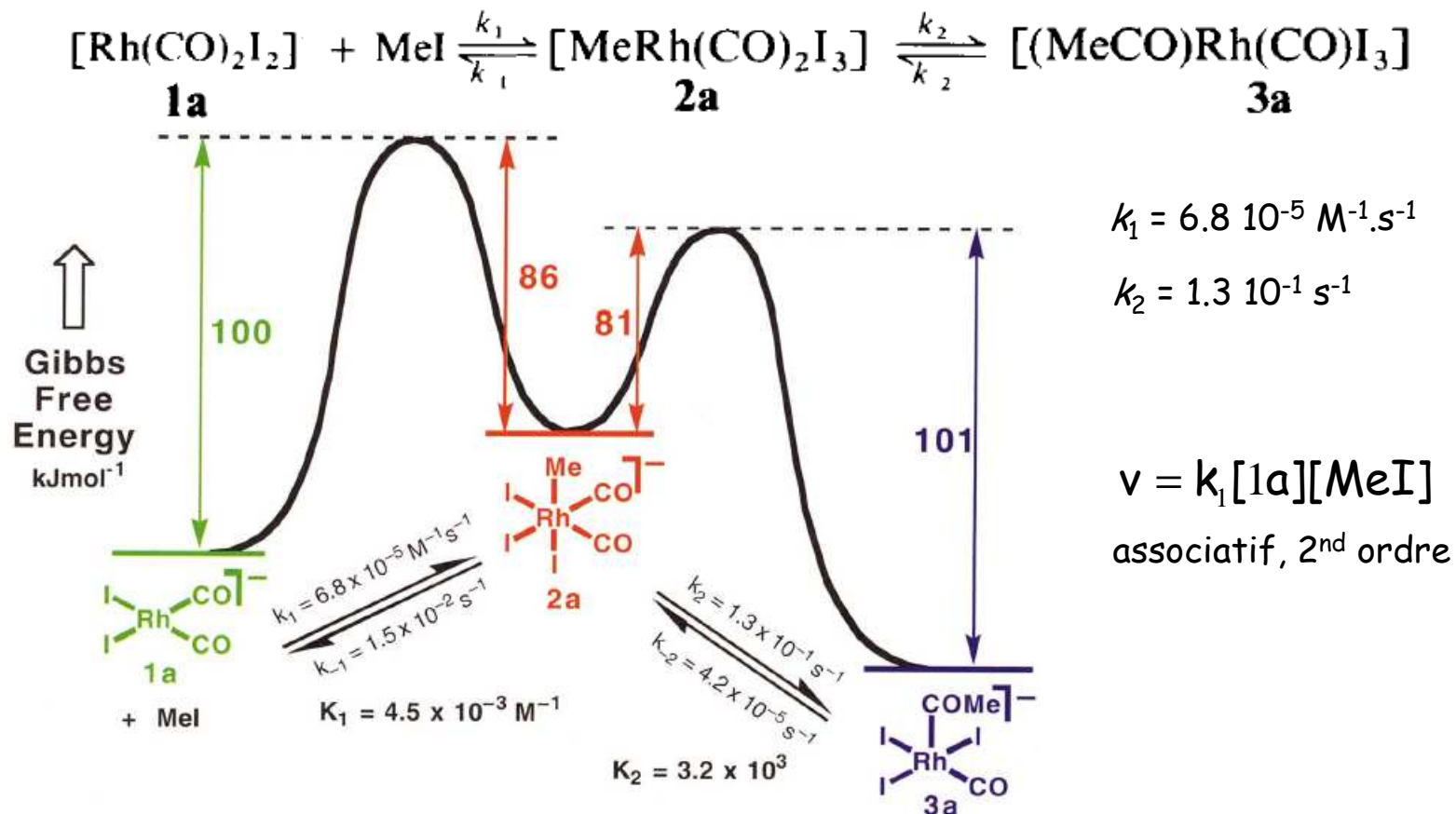
Spectres infrarouge des complexes de coordination

Etude mécanistique : procédé Monsanto

Mesure de k_2 sur l'élimination réductrice de **3a** en **1a** en présence d'un excès de MeI

Mesure de k_2/k_1 sur l'élimination de **3a** en **2a** en l'absence de MeI

Pour mieux suivre les réactions d'élimination, le réactif **3a** est marqué avec ^{13}CO



Chapitre III- Rayons X



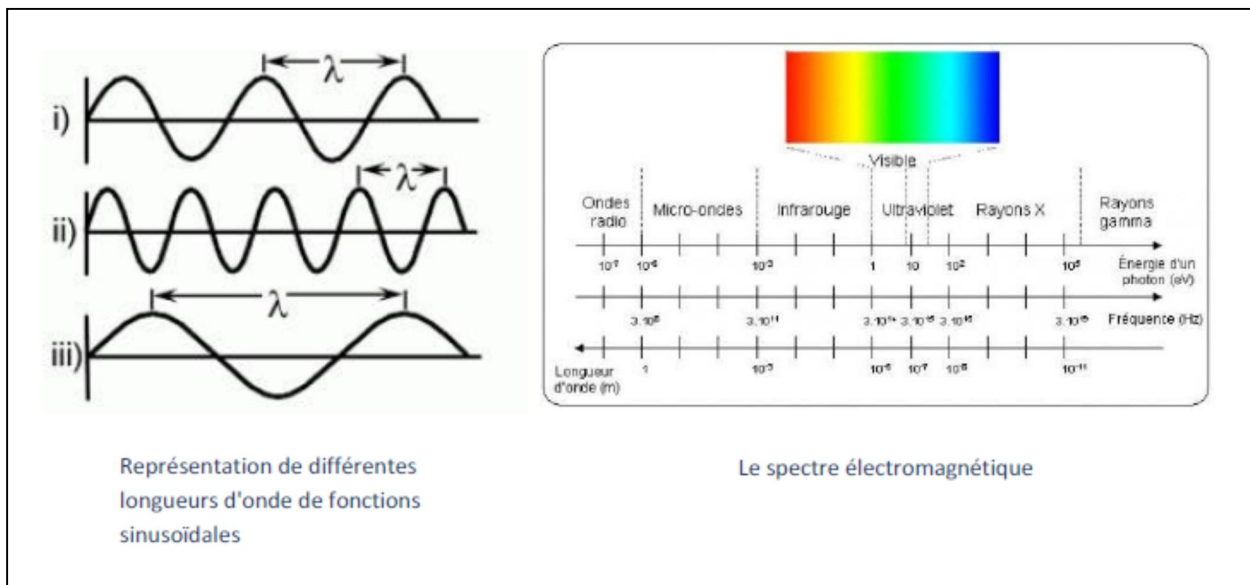
III-1-Introduction

On aura tous à un moment opportun dans notre vie à prendre une ou plusieurs radiographies, que ce soit chez le dentiste ou chez le médecin. Avant tout, il serait très intéressant de comprendre le fonctionnement des rayons X qui sont à l'origine de la radiographie.

III-2- Que sont-ils ?

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques utilisées dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale, que vous connaissez sous le nom de radiographie conventionnelle. Ils font partie du spectre électromagnétique comme la lumière visible. Une onde est comparable aux mouvements que peut faire un ressort, ou ceux qu'effectue une vague.

Les rayons X ont une longueur d'onde très courte se situant entre 0,01 nanomètre et 10 nanomètres. La longueur d'onde est la distance entre deux points d'une onde séparés par un cycle complet. Elle est exprimée par la lettre grecque λ . Notre œil est incapable de percevoir ces rayons, car ils ne font pas partie de la lumière visible.



La fréquence est le nombre de cycle par unité de temps d'une onde. Son unité de mesure est l'Hertz (Hz). Les rayons X ont une haute fréquence, de 3×10^{17} Hz à 3×10^{19} Hz, alors que la lumière visible possède une fréquence de $4,3 \times 10^{14}$ Hz jusqu'à $7,5 \times 10^{14}$ Hz. C'est donc pourquoi les rayons X sont beaucoup plus dangereux. De plus, la fréquence est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Donc, plus la fréquence est grande plus la longueur d'onde sera petite, l'inverse étant aussi vrai.

La relation entre la longueur d'onde et la fréquence

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ où}$$

λ : longueur d'onde de l'onde électromagnétique
 c : vitesse de la lumière (3×10^8 m/s)
 ν : la fréquence de l'onde

III-3- Production des rayons X

-Technologie de la production des rayons X :

La source usuelle des rayons X est le tube de Coolidge. Il s'agit d'un tube où règne un vide poussé et dans lequel se trouvent deux électrodes : l'anode ou l'anticathode et la cathode.

La cathode, constituée d'un filament de tungstène, émet par effet thermoélectronique, des électrons qui sont projetés sur l'anode. Une plaque de tungstène sortie dans une portion inclinée de l'anode reçoit les électrons et génère les rayons X.

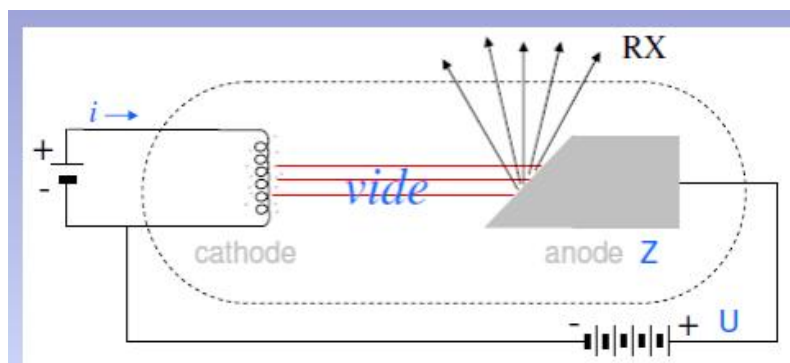


Figure 1. Des rayons X sont générés lorsque des électrons qui s'échappent du filament chauffé (la cathode) sont accélérés par une différence de potentiel U et frappent une cible métallique (l'anode). L'ouverture dans la chambre à vide laisse passer les rayons X.

La puissance du générateur exprimée en watts a pour expression :

$$P \text{ (watts)} = U(\text{kV}) \cdot i \text{ (mA)}$$

U : est la valeur de la tension accélératrice.

i : est l'intensité du courant électronique.

Seule une fraction (1%) de cette puissance consommée au niveau de l'anode est utile à la production des rayons X. Si \emptyset représente le flux rayonné par le tube (énergie transportée par seconde), le rendement énergétique du tube est égale à :

$$R = \emptyset/P = (k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z)/(U \cdot i) = k \cdot U \cdot Z$$

K : est le coefficient de proportionnalité égale à 10^{-10} .

U : est la tension accélératrice exprimée en volts.

Z : est le numéro atomique de la cible.

La tension accélératrice variée selon les besoins de l'utilisation des rayons X :

50 kV en radioscopie.

100 kV en radiographie.

200 kV en radiothérapie.

III-4- Mécanisme de la production des rayons X :

L'étude spectrale du rayonnement X émis montre qu'il est formé de la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies. Ces deux composantes correspondent à deux mécanismes d'émission bien distincts.

- Interaction des électrons accélérés avec les noyaux de la cible (spectre continu ou spectre de **Bremsstrahlung**).
- Ionisation des couches profondes des atomes de la cible (spectre de raies).

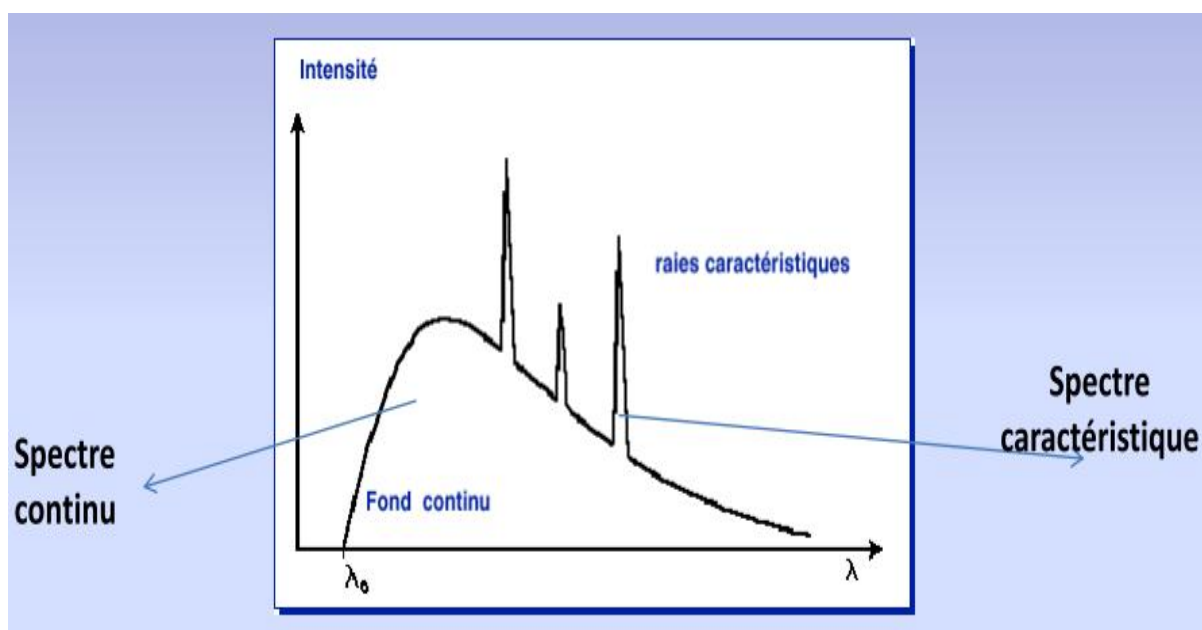


Figure 2 : Un spectre global d'émission des rayons X

Le spectre continu de rayons X

Imaginez un électron ayant une énergie cinétique initiale E_0 qui heurte (interagit avec) un des atomes de la cible, comme l'illustre la figure 3. L'électron peut perdre une énergie ΔE , qui peut se traduire par l'émission d'un photon de rayon X qui rayonne à partir du site de la collision. (Il y a très peu d'énergie transférée au recul de l'atome en raison de la masse relativement élevée de ce dernier, on peut donc la négliger) ce spectre continu de rayons X est appelé le rayonnement de freinage ou (Bremsstrahlung).

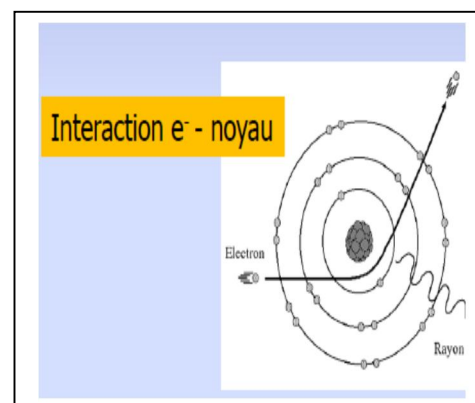
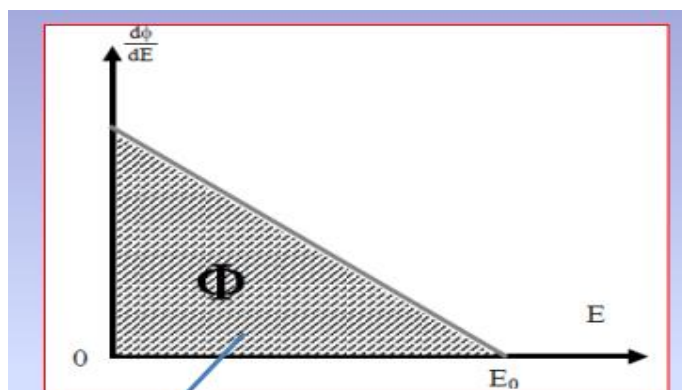


Figure 3 : Le spectre théorique d'énergie du rayonnement de freinage est un spectre continu défini par la fonction $d\Phi/dE$.

L'électron diffusé de la figure 3, ayant maintenant une énergie inférieure à E_0 , peut heurter un autre atome de la cible, générant un deuxième photon, dont l'énergie sera généralement différente de celle du photon produit dans la première collision. Ce processus de diffusion peut continuer jusqu'à ce que l'électron soit presque immobilisé. Chacun des photons générés par ces collisions forme une partie du spectre continu de rayons X.

Dans le spectre dans la figure 2, on voit bien la longueur d'onde de seuil nettement définie λ_{\min} sous laquelle le spectre continu n'existe pas. Cette longueur d'onde minimale correspond à une unique collision frontale avec un atome cible, collision dans laquelle un électron incident perd toute son énergie cinétique initiale E_0 . Pratiquement toute l'énergie de l'électron est transférée d'un photon unique, dont la longueur d'onde associée (la plus petite longueur d'onde possible du rayon X) est déterminée par :

$$E_{\max} \text{ (énergie)} = h \cdot \nu = hc / \lambda_{\min} \Rightarrow \lambda_{\min} = hc / E_{\max}$$

La longueur d'onde de seuil est totalement indépendante du matériau de la cible.

- Le spectre des rayons X caractéristiques.

Ces pics sont générés dans un processus en deux parties. Premièrement, un électron énergétique heurte un atome de la cible et pendant sa diffusion expulse un électron d'une couche profonde (basse valeur de n) de l'atome. Si l'électron de l'atome se trouvait dans la couche définie par $n = 1$ (appelée pour des raisons historiques la couche K) il laisse un trou dans cette couche. Deuxièmement, un électron se trouvant dans une des couches à énergie plus élevée vient alors combler le trou dans la couche K. pendant cette transition, l'atome émet un photon de rayon X caractéristique.

Si l'électron qui comble la vacance de couche K provient de la couche où $n = 2$ (appelée couche L), le rayonnement émis est la raie K_{α} , s'il provient de la couche où $n = 3$ (appelée couche M) il produit la raie K_{β} ...etc. Le trou laissé dans la couche L ou M sera comblé par un électron provenant d'une couche supérieure de l'atome, figure 4.

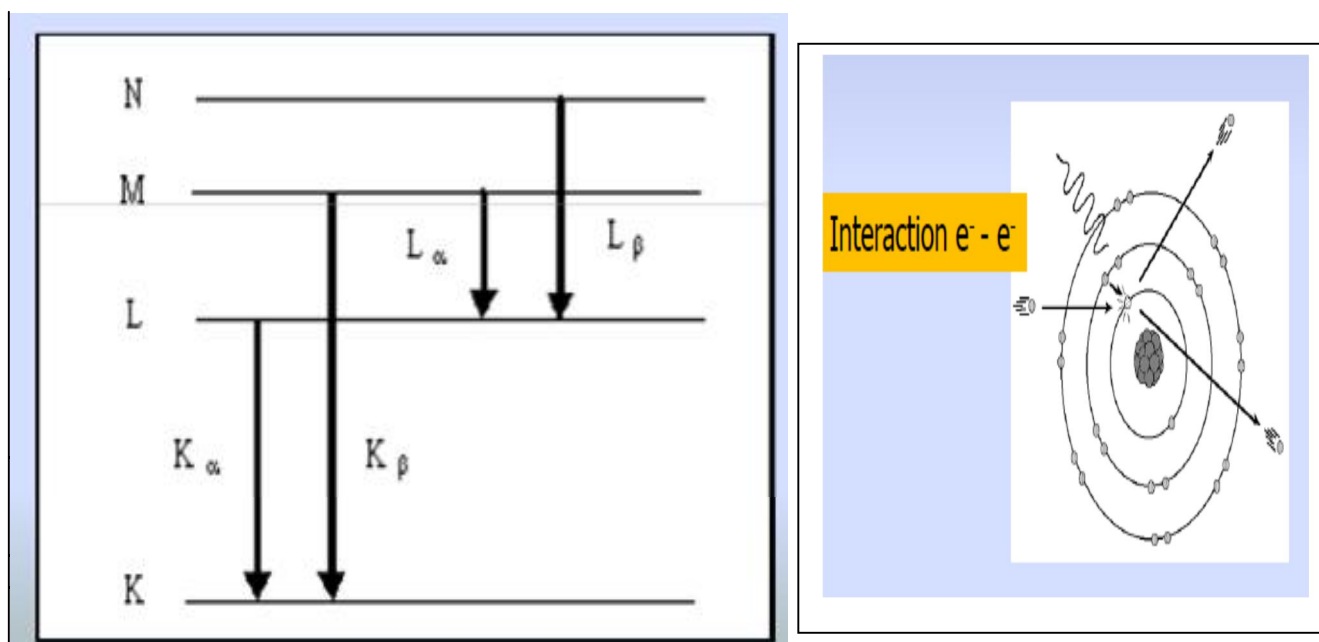


Figure 4 : niveaux d'énergie de l'atome. Les raies émises ont une appellation lettre latine / lettre grecque. Lettre latine : couche d'arrivée de l'électron (K L M N...). Lettre grecque : numérotation relative de la couche de provenance de l'électron α couche immédiatement supérieure β , 2 couches au dessus γ , 3 couches au dessus.

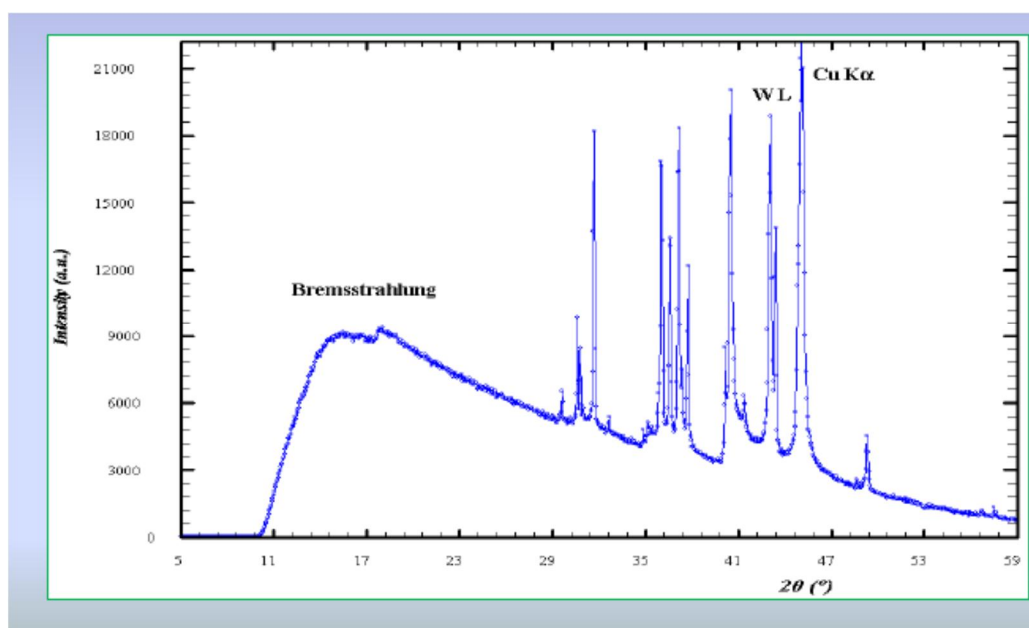


Figure 4 : le spectre global résulte de la superposition du spectre continu du rayonnement de freinage (qui est prédominant) et du spectre de raies.