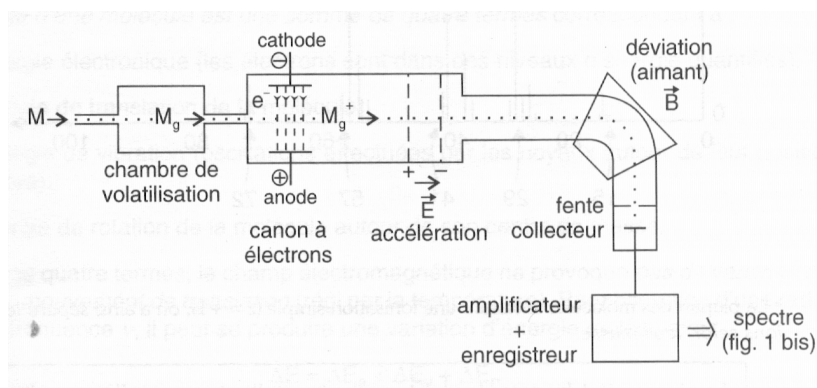


Analyse fonctionnelle

1 Spectrographie de masse

1.1 Théorie

Voici le schéma fonctionnel d'un spectrographe de masse :

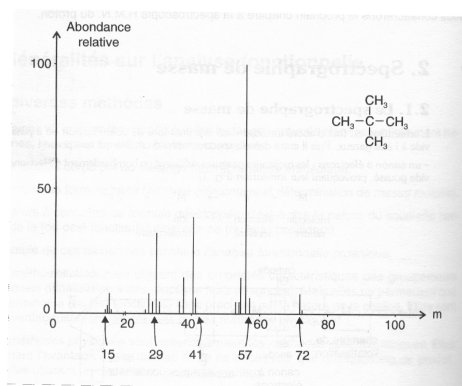


L'échantillon est introduit dans une chambre de volatilisation où il passe sous vide à l'état gazeux ; les molécules gazeuses subissent ensuite un bombardement d'électrons, sous vide poussé, provoquant leur ionisation. Les fragments passent ensuite dans l'analyseur, basé sur l'action de champs électrique (accélération) et magnétique (déviations circulaires $R = \frac{mv_o}{qB}$). On observe la focalisation des ions selon leur rapport $\frac{m}{z}$, puis leur recueillement par un collecteur-enregistreur.

Par un balayage de champ, on obtient un spectre de masse sous forme de pics fins d'abscisse m et de hauteur proportionnelle à l'abondance relative.

Le pic (le plus important) associé à la masse la plus importante est dit *pic parent* : il donne directement la masse molaire recherchée. Les pics de masse supérieure peuvent avoir une explication isotopique.

L'ion parent subit également des fragmentations : la connaissance de ces fragments donne des renseignements précieux sur les types de liaisons et la structure moléculaire. Le pic le plus abondant, dit *pic de base*, est défini comme valeur 100 de l'abondance relative : il correspond à la fragmentation la plus probable. Dans l'exemple précédent, ce pic se situe à $\frac{m}{z} = 57$ et est



associé au carbocation tertiaire assez stable $(\text{CH}_3)_3\text{-C}^+$.
Le nombre d'insaturations de la molécule peut se calculer :

$$nb\ I = (nb_{tetra} + 1) - \frac{nb_{monov} - nb_{triv}}{2} \quad (1)$$

1.2 Exemples

Pour une formule brute donnée, les tables donnent les pourcentages des pics par rapport au pic parent.

1.2.1 Premier exemple : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

On donne

M	abondance relative	abondance
74	0,06	0,28
73	1	4,69
72	21,3	100
57	9,5	
43	23	

et dans la table, on donne pour $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: $M=100$, $(M+1)=4,635$ et $(M+2)=0,285$ ce qui correspond bien au spectre obtenu.

Les différences de masse entre le pic parent et les deux à 57 et 43 indiquent que les fragments principaux ont pour masses (72-57) et (72-43) : ce sont des groupements méthyl et éthyl, ce qui donne des informations sur les groupements fonctionnels portés par la molécule.

1.2.2 Deuxième exemple : C,H,O,N et Cl ou Br ou S

On relève

M	<i>abondancerelative</i>	<i>abondance</i>
122	49,8	100
123	2,42	4,86
124	16,6	33,3
125	0,77	1,55

Le pic parent correspondant à $M = 122$ donne la masse molaire du composé.

On donne les pourcentages de *radicaux* de masse molaire $M = 87$ g/mol

<i>formule</i>	M	$M + 1$
$C_3H_9N_3$	100	4,605
$C_3H_3O_3$	100	3,515
$C_4H_7O_2$	100	4,65

La masse molaire de ces radicaux suggère l'existence d'un atome de chlore (35 g/mol) dans la molécule : $122 - 35 = 87$ g/mol.

Compte tenu des pourcentages, on peut hésiter entre les premier et dernier radicaux donnés : cependant, la masse molaire de la molécule étant paire, elle ne peut pas comporter un nombre impair d'azotes. La formule cherchée est donc $C_4H_7O_2 - Cl$.

2 Spectroscopie moléculaire d'absorption

Une molécule qui absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique peut subir plusieurs types d'excitations, liés aux écarts existant entre les niveaux d'énergie caractéristiques :

- mouvement d'électrons : $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$
- mouvement vibratoire : $\Delta e \approx 0,1 \text{ eV}$
- mouvement rotatoire : $\Delta E \approx 0,001 \text{ eV}$

Les spectres de bandes observés sont dûs à la proximité des niveaux de rotation. Suivant les gammes de longueur d'onde considérées, on s'intéressera donc à des phénomènes différents :

- proches infra-rouges (faible fréquence : entre 2,5 et 15 microns) : excitation des modes de vibration seulement
- ultraviolets (très énergétiques : entre 200 et 400 nm) et visible : excitation des électrons externes, des modes de vibration et de rotation
- radio (de 1 à 5 m) : domaine de la résonance magnétique nucléaire

2.1 Spectroscopie optique

Le dispositif expérimental est simple :

- une source polychromatique, dont le choix est imposé par la longueur d'onde d'étude désirée : lampe à incandescence (IR), lampe à filament de W (visible) ou lampe à hydrogène (UV)
- des cuves, en plastique (visible) ou quartz (IR et UV)
- d'un monochromateur, d'un comparateur et d'un enregistreur

Dans la cuve contenant la solution, le flux lumineux absorbé par une tranche d'épaisseur dx est proportionnel à cette épaisseur, au flux incident I et à la concentration de l'espèce absorbante C :

$$dI = -kIC dx \quad (2)$$

d'où la formule de Beer-Lambert

$$A = \log \frac{I_o}{I_t} = k C l \quad (3)$$

où A est l'absorbance ou densité optique, logarithme décimal de l'inverse de la transmittance.

2.2 Spectroscopie IR

Une molécule diatomique vibrante peut être modélisée par un oscillateur harmonique, de masse réduite μ , obéissant à l'équation

$$\ddot{x} + \frac{k}{\mu} x = 0 \quad (4)$$

où x est l'allongement par rapport à une position d'équilibre et k une constante appelée raideur ou constante de force de la liaison moléculaire. Le mouvement est alors rectiligne sinusoïdal, de fréquence propre

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

L'énergie vibrationnelle est quantifiée, et la mécanique quantique prévoit que $\Delta E = h\nu$, où ν est la fréquence infrarouge d'absorption, est identique à la fréquence propre de l'oscillateur ν_o . La mesure de cette fréquence donne k et ainsi des informations sur la liaison et les groupes fonctionnels qu'elle met en jeu.

L'existence de nombreux types de vibrations (élongations, déformations ...)

implique l'existence de nombreuses fréquences propres : les spectres infra-rouge sont des spectres de bandes. Il a été prouvé empiriquement que les bandes d'absorption relatives à des composés de structures très différentes, mais possédant un groupe commun, se situent presque exactement au même endroit. Ces fréquences de groupe, caractéristiques, peuvent être expliquées en mettant en jeu l'invariabilité des constantes de force.

On peut donc obtenir des renseignements structuraux sur des composés de structure inconnue. En général, un spectre IR est gradué en nombre d'ondes σ (en cm^{-1} , axe gradué de la droite vers la gauche) et comporte trois parties :

- de 4000 à 1300 cm^{-1} , ce sont les vibrations d'élongation des groupes fonctionnels à liaisons multiples, ou de liaisons simples à atomes légers
- de 1300 à 900 cm^{-1} , c'est l'*empreinte digitale*, caractéristique de la molécule, correspondant aux vibrations de valence des liaisons simples
- de 900 à 650 cm^{-1} , ce sont les vibrations de déformation des aromatiques ou de valence des composés à atome lourd

2.3 Spectroscopie UV-visible

Ces types de spectroscopies nécessitent des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprises entre 200 et 400 nm (UV) ou entre 400 et 800 nm (visible). Les spectres produits sont dits *spectres électroniques* car l'événement déclenché par l'utilisation de telles gammes de longueurs d'ondes est l'excitation des longueurs d'onde des orbitales moléculaires liantes et non liantes vers des niveaux moléculaires antiliants vides.

Les spectres obtenus sont des spectres de bandes, compte tenu des niveaux de vibration et de rotation également stimulés par la radiation, et sont gradués en longueur d'onde.

Les transitions électroniques possibles sont du type

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: composés saturés tels que les alcanes
- $\pi \rightarrow \pi^*$: composés insaturés tels que les alcènes
- $n \rightarrow \sigma^*, \pi^*$: composés insaturés à hétéroatomes possédant des doublets libres

Tous groupe insaturé présentant une absorption caractéristique dans l'UV ou le visible est appelé **chromophore**. En l'absence de perturbations telles que des hétéroatomes ou d'autres systèmes insaturés conjugués, tout composé d'une série renfermant le même chromophore absorbera pratiquement à la même longueur d'onde.

La présence sur une liaison double d'un hétéroatome renfermant un doublet non liant (O, N, S, Cl ...) entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde : ces groupements tels que les hydroxydes,

les halogènes, les alkoxyes sont dits *auxochromes*.

Lorsque deux (ou plusieurs) chromophores dans une molécule sont séparés par au moins deux liaisons simples, le spectre UV se présente usuellement comme une simple superposition des spectres des chromophores individuels. En revanche, lorsque deux chromophores sont conjugués, ils se comportent comme un seul chromophore, et le spectre est radicalement différent. On parle alors d'un déplacement *bathochrome*.