

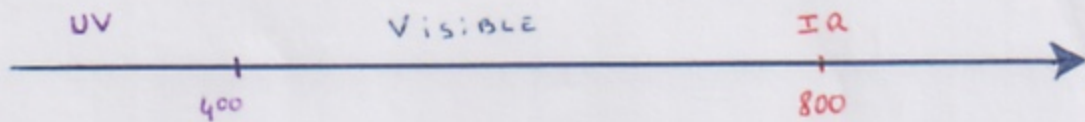
# Spectrophotométrie

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

$\sigma$ : nbr d'onde  
 $\lambda$ : longueur d'onde

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

$h$ : cste  $6,62 \times 10^{-34}$   
 $c$ : célérité de la lumière  $3 \times 10^8$



$$A = \epsilon_l c$$

$A$ : absorbance d'une solution  
 $\epsilon_l$ : coeff d'extinction pour la longueur d'onde  $\lambda$   
 $c$ : concentration

$$A = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad T \text{ Transmittance (\% de photon transmis)}$$

## U.V : TRANSFERT DE TRANSITION ELECTRONIQUE

l'effet mésomère l'empêche sur l'inductif (-M) Mésomère: tendance à donner des e<sup>-</sup>  
 (+I) Inductif: " " capter des e<sup>-</sup>  
 (+M) Mésomère " " " " "

## Influence des chromophores:

chromophore: groupement insaturé responsable de l'absorption



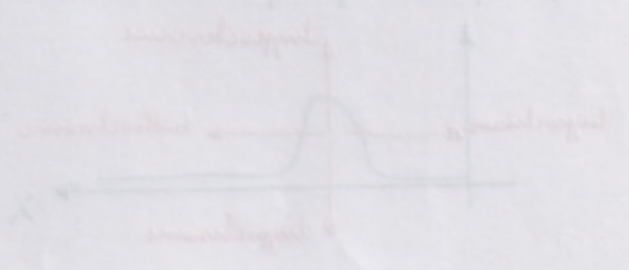
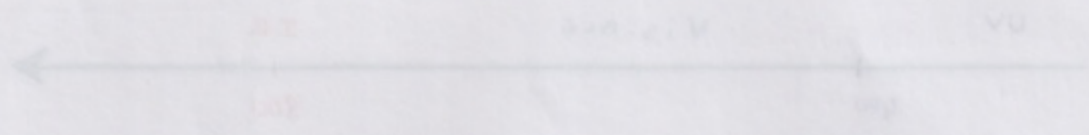
La conjugaison  $\pi \sigma \pi$  effet / Bathochromie sur transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda_{max} \uparrow$ )  
 hyperchromie  $n \rightarrow \pi^*$

$\Delta$   $n \rightarrow \pi^*$   $n \sigma \pi$  idem mettant en jeu le doublet non liant du chromophore.  
 Si  $n \rightarrow \pi^*$  " " " le doublet libre de l'auxochrome alors:

effet hypochromie sur  $n \rightarrow \pi^*$  } quand conjugaison  $n \sigma \pi$   
 bathochromie sur  $\pi \rightarrow \pi^*$  }

Type de Bande:  $\kappa$ : due aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans la conjugaison  $\pi \sigma \pi$   
 R = (Radicalaire)  $n \rightarrow \pi^*$  des chromophores  $C=O, C=N, N=O$

pour les aromatiques { 2E = Ethylenique (on voit que la 2<sup>e</sup>)  
 B = benzénoides



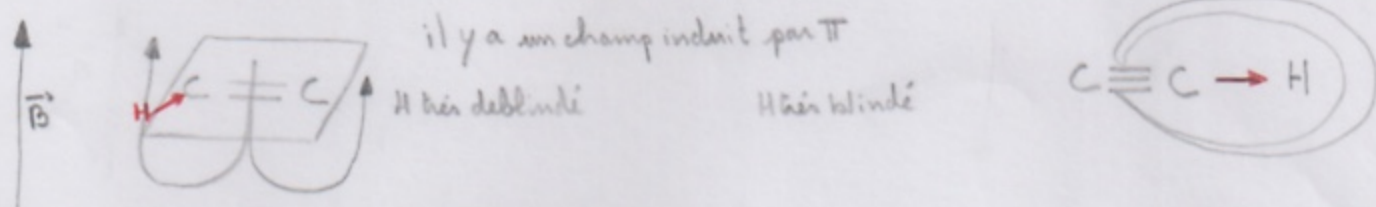
La conjugaison  $\pi \rightarrow \pi^*$  effectue une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (dans  $\pi$ )  
 $\Delta \epsilon$   $\pi \rightarrow \pi^*$  est plus élevée que pour  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  car le  $\pi$  est plus étendu que le  $\sigma$   
 L'effet bathochrome est dû à la conjugaison  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui diminue l'écart énergétique entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$   
 L'effet hypsochrome est dû à la conjugaison  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui augmente l'écart énergétique entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$

# RMN

- En RMN 3 infos :
  - Le déplacement chimique ( $\delta$ )
  - L'intégration (nombre de H)
  - La multiplicité (nombre de voisins)

$$\nu_H = \gamma_H \times \frac{B}{2\pi}$$

- Dans le cas d'un aldéhyde, d'un alcynes plus généralement dans le cas d'une double ou triple liaison : anisotropie magnétique



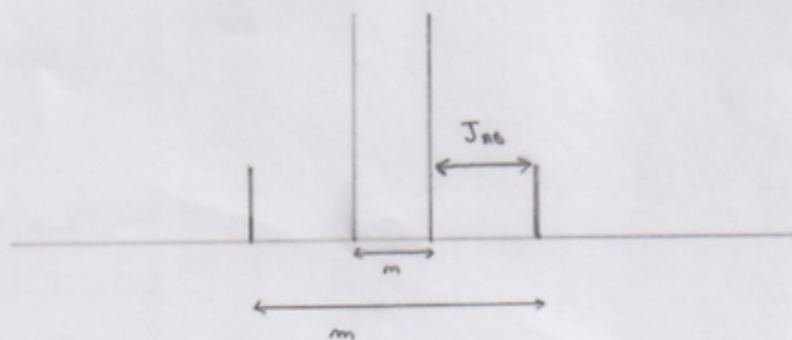
- En  $^{13}\text{C}$  la hauteur des pics dépend de la capacité qu'a le C à relaxer ses  $e^-$   
 Plus le C porte des H plus il relaxera vite plus le pic sera petit. C seul a un grand pic.

- Le F résonne dans une autre gamme de fréquence que les H. On ne les voit donc pas sur un spectre de  $^1\text{H}$  ni de  $^{13}\text{C}$ . Le F couple en  $^2\text{J}$ ,  $^3\text{J}$  et  $^4\text{J}$ .

- Effet de toit :  $\frac{\Delta\nu_{AB}}{J_{AB}} < 10$        $\Delta\nu_{AB} = (\delta_A - \delta_B) \times \nu_{\text{propre}}$  mais attention à l'effet de

toit les  $\delta_A$  et  $\delta_B$  sont faux donc on calcule  $\nu_A = \nu_0 + \frac{\sqrt{m m}}$   $\Rightarrow \delta_A = \frac{\nu_A - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{propre}}}$

$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{m m}$  dans le cas d'un effet de toit



RMN

Fréquence de travail d'un aimant

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

(Relation de Larmor)

$\gamma$  = rapport gyromagnétique  
 $B_0$  = intensité du champ magnétique.

$$\gamma = \frac{\mu_N}{h I}$$

$\mu$  = moment magnétique  
 $I$  = spin  
 $\mu_N$  = magneton nucléaire  
 $h$  = cste Planck

Déplacement chimique:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{travail}}$$

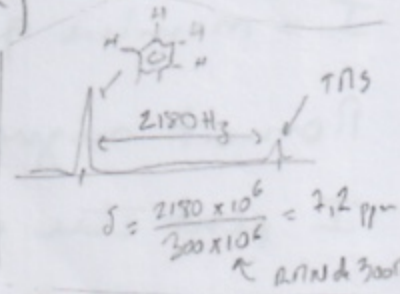
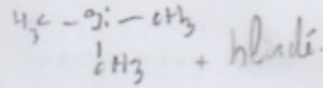
ppm

$\Delta \delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_{ref}}$  = indépendant par de la RMN (travail)

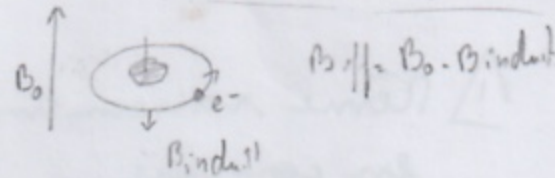
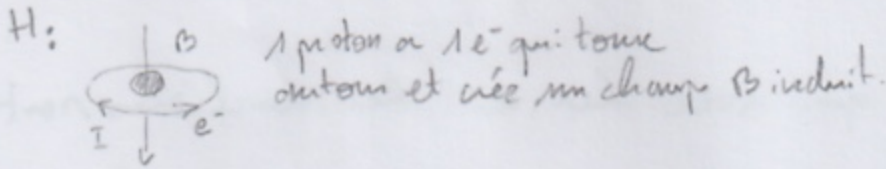
$\nu$  = fréquence de résonance du proton

$\nu_{ref}$  = du moyan de ref (TMS  $\delta = 0$  par convention)

$\nu_{travail}$  = fréquence de travail (2500)

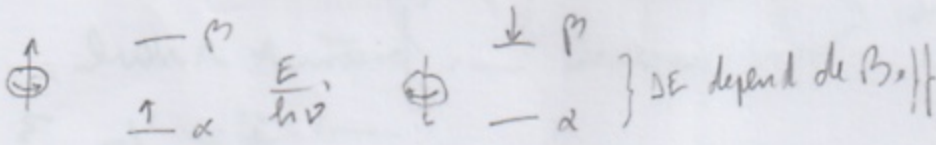


Champs induit:

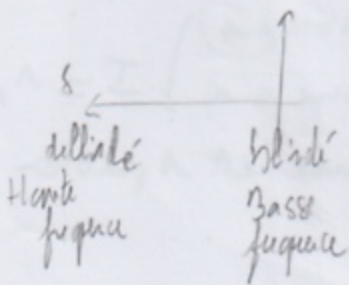


Donc plus e- → plus le moyan est blindé

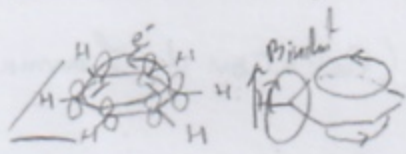
Effet du Blindage:



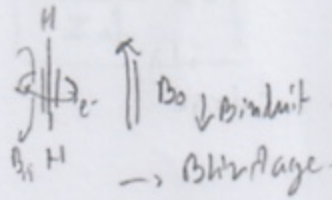
Un proton blindé absorbe à des fréquences + basse qu'un proton déblindé



# Anisotropie magnétique



Dans ce cas la circulation de  $e^- \pi$  entraîne  $B_{eff} = B_0 \pm B_{induit}$



**Agreg.** Pour qu'un noyau soit observable en RMN  
 $I \neq 0$

$I$  = nombre quantique de spin nucléaire

Moment angulaire du noyau:  $\vec{J}$  et  $|\vec{J}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$

$I$  peut être entier ou  $1/2$  entier  $\begin{matrix} \rightarrow 1, 2, 3, \dots \\ \searrow 1/2, 3/2, \dots \end{matrix}$

⚠ Même raisonnement qu'avec les  $e^-$  les nucléons sont en couche

① Si Z et N sont paire :  $6=Z \rightarrow 3$  paires /  $4=N \rightarrow 2$  paires } Tout le monde est apparié  
 RMN Inactif.  $I=0$

② Si A est impaire et vice versa  $\begin{matrix} \rightarrow Z \text{ pair} \rightarrow x \text{ paires} \\ \searrow N \text{ impair} \rightarrow \text{présent 1 seul} \end{matrix}$   
 RMN actif.  $\rightarrow I = 1/2, 3/2, \dots$

③ Si Z et N sont impaires.  $7 \rightarrow 3$  paires (+1) /  $5 \rightarrow 2$  paires (+1) }  $I = 1, 2, 3$   
 1 N seule et 1 proton seul

# FLUORIMETRIE

→ On a des bandes car pour ce desexciter il y a ≠ niveau d'énergie des  $\oplus$  ou  $\ominus$  probable.

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

→ 2 type de diffusion:

x **Rayleigh** = rémission par le solvant

$$\lambda = x \times \lambda_{\text{excitation}}$$

$x = 1, 2, 3.$

ce sont les harmoniques

x **Raman** = énergie vibratoire du photon incident transmis au solvant.

$$E_{\lambda_{\text{RAM}}} = E_{\lambda_{\text{ex}}} - E_{\text{solvant}} \Rightarrow \frac{1}{\lambda_{\text{RAM}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{ex}}} - \sigma_{\text{tableau}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{RAM}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{ex}}} - \sigma_{\text{Tableau}}$$

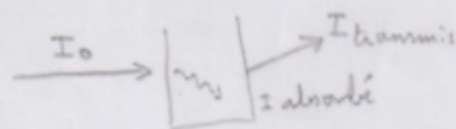
→ L'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'intensité d'absorbance

$$I_f = k \times I_{\text{absorbé}}$$

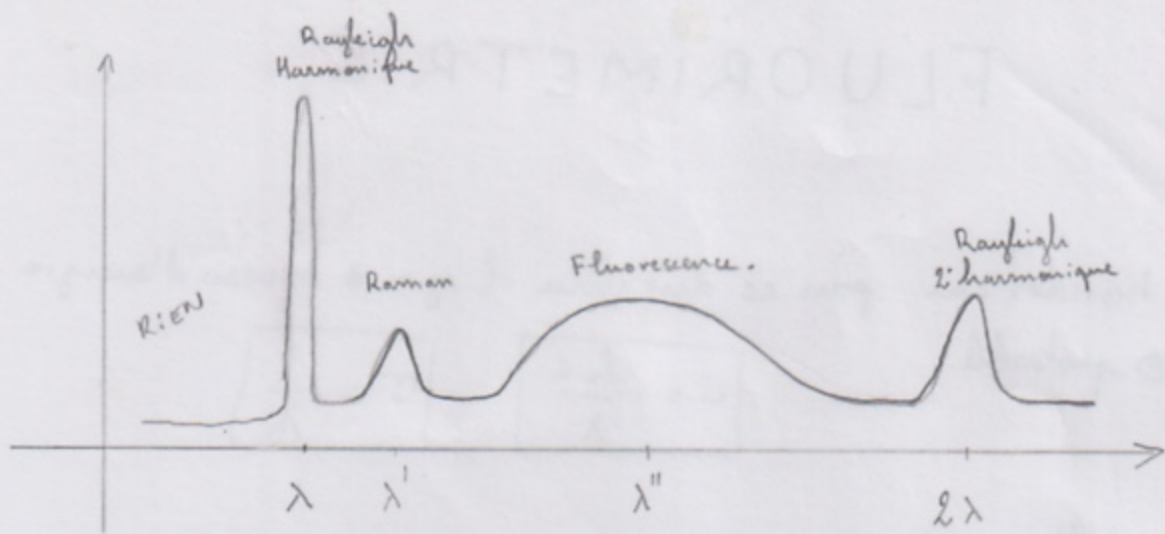
$$\text{Et } I_0 = I_{\text{transmis}} + I_{\text{absorbé}}$$

$$10^x = e^{2,3x}$$

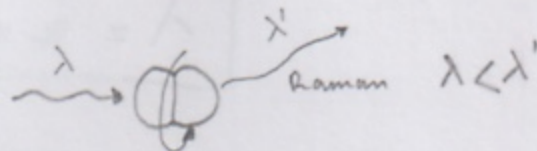
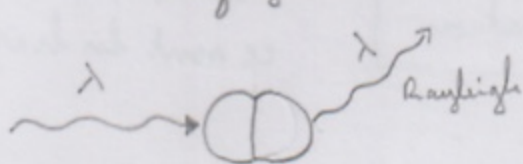
$$e^x = 1 + x \quad \text{si } x < 0,1$$



$$T = \frac{I_{\text{transmis}}}{I_0}$$



La bande de fluorescence est fixe elle est maximum quand  $\lambda_{abs}$  est maximum  
 Raman est l'énergie réémise par le solvant a un  $\lambda$  plus grand E.D  
 Rayleigh est l'énergie réémise sans changement de  $\lambda$  par le solvant



# I R:

## I Principe:

Absorption d'un rayon I.R.

↳ = transition de vibration.

Une vibration I.R. est active que si il y a variation du moment dipolaire de la molécule

4000 cm<sup>-1</sup>

400 cm<sup>-1</sup>

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

## II Oscillateur harmonique

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

k = constante de raideur

$\mu$  = masse réduite:  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

c = vitesse de la lumière

$$\nu_0 = c \bar{\nu}$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu_0$  = fréquence propre fondamentale (s<sup>-1</sup>)  
(Hz)

$\bar{\nu}$  = nombre d'onde (cm<sup>-1</sup> ou m<sup>-1</sup>)

c = vitesse de la lumière: (m s<sup>-1</sup>)

↳: alour + rigide k ↑ donc fréquence propre  $\nu_0$  ↑

Atome + léger  $\mu$  ↓ donc \_\_\_\_\_  $\nu_0$  ↑

⇒ Substitution isotopique H → D diminution de  $\nu_0$

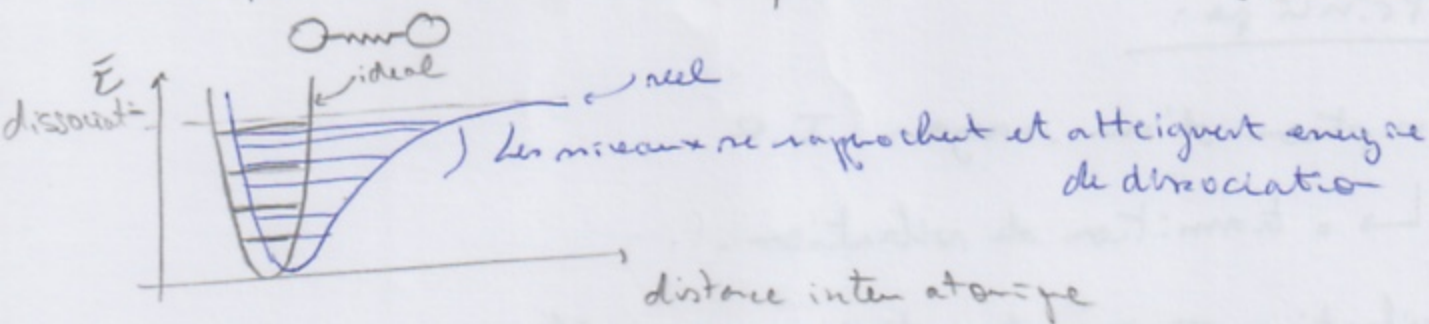
⇒ Dans ce modèle harmonique → rales ou on a des bandes 1

### III Rodile Anharmonique:

$$G_m = w_0 \left(m + \frac{1}{2}\right) - w_0 x_e \left(m + \frac{1}{2}\right)^2$$

Les experiences montrent que :

$x_e = \text{coef d'anharmonicité}$   
(non 0)



\* En harmonique | transition  $\Delta v = \pm 1$  on ne saute pas de niveau de l'echelle  
 $\Delta m$  niveau = quidevant

\* En realite anharmonique : Surtout :  $0 \rightarrow 2$  2v  
 $0 \rightarrow 3$  3v

Rah pas parfaitement multiple

### III Type de vibration + bande:

\* ① Elongation : symetrique / antisymetrique

② Deformation : cisaillement / balance / battement / torsion

\* Nombre de mode normaux :  $3N + 6$   
 (N nombre d'atome)

Δ Dans le cas lineaire  $3N + 5$

\* Intensite des bandes :  $I \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)^2$  moment dipolaire  
 Q coordonées normales

→  $0 \rightarrow 1$ ,  $N \rightarrow N+1$  bande forte

→  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  bande faible

$Q > 0$  allonge

$Q < 0$  raccourcit

peu de variation des moments dipolaires

#### IV Energies.

$$E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 \quad \text{avec } m \text{ le niveau d'energie}$$

$$\rightarrow \text{fondamental: } E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0$$

$$\rightarrow \text{niveau 1} = E_1 = \frac{3}{2} h \nu_0$$

$$\rightarrow \Delta E = E_1 - E_0 = \frac{3}{2} h \nu_0 - \frac{1}{2} h \nu_0 = \boxed{h \nu_0 = \Delta E}$$

$$E = \frac{h c}{\lambda} = h \nu$$