

Manfred HESSE
Herbert MEIER
Bernd ZEEH

Méthodes
spectroscopiques
pour la chimie
organique

MASSON 

Table des matières

1. Spectres UV/Vis	1
1.1. Introduction théorique	1
1.1.1. Transitions électroniques	1
1.1.2. Absorption lumineuse et spectre associé	4
1.2. Préparation des échantillons et obtention des spectres	10
1.3. Chromophores	11
1.3.1. Groupements chromophores particuliers et interactions.....	11
1.3.2. Oléfines, polyènes.....	14
1.3.3. Benzène et substitués dérivés, hydrocarbures aromatiques.....	19
1.3.4. Composés carbonyles.....	23
1.4. Applications de la spectroscopie UV/Vis	26
1.5. Spectroscopie dérivée	29
1.6. Méthodes chiroptiques	31
2. Spectres infrarouges, spectres Raman	37
2.1. Introduction.....	37
2.2. Principes et règles de sélection	38
2.3. Spectromètres IR.....	40
2.3.1. Spectromètres IR classiques (scanning).....	41
2.3.2. Spectromètres IR à transformée de Fourier	42
2.4. Préparation des échantillons	44
2.4.1. Mesures en phase gazeuse	44
2.4.2. Mesures à l'état liquide.....	44
2.4.3. Mesures en solution	45
2.4.4. Mesures à l'état solide	45
2.5. Spectre IR.....	46
2.6. Absorptions caractéristiques. Vue d'ensemble.....	50
2.7. Absorptions IR des liaisons simples avec l'hydrogène	54
2.7.1. Absorptions (C—H).....	54
2.7.2. Absorptions (O—H) et (N—H)	56
2.8. Absorptions IR des triples liaisons et des doubles liaisons cumulées.....	58
2.9. Absorptions IR des doubles liaisons	60
2.10. Absorptions IR caractéristiques des composés aromatiques.....	66
2.11. Absorptions IR dans la région <i>fingerpint</i>	68
2.12. Exemples de spectres IR.....	70
2.13. La technique informatique au service de la spectroscopie IR	80
2.14. Spectroscopie IR quantitative.....	80
2.15. Spectroscopie Raman.....	82
2.15.1. L'effet Raman.....	82
2.15.2. Règles de sélection.....	83
2.15.3. Spectromètres Raman	84
2.15.4. Applications	85

3. Spectres de résonance magnétique nucléaire	87
3.1. Principes physiques de base	87
3.1.1. Phénomène de résonance	87
3.1.2. Déplacement chimique	89
3.1.3. Couplage spin-spin	91
3.1.4. Largeur des pics	100
3.1.5. Intensité	102
3.2. Spectres de RMN et structure moléculaire	104
3.2.1. Molécules ayant des positions nucléaires « fixes »	104
3.2.2. Mobilité intramoléculaire	106
3.2.3. Processus d'échange chimique	114
3.3. Spectroscopie de RMN- ¹ H	122
3.3.1. Préparation des échantillons et obtention des spectres (techniques CW et TF)	122
3.3.2. Déplacements chimiques ¹ H	126
3.3.3. Couplages ¹ H, ¹ H	131
3.3.4. Couplages avec d'autres noyaux	138
3.3.5. Corrélation des déplacements chimiques de ¹ H avec les éléments de structure	139
3.3.6. Systèmes d'incrémentes pour évaluer les déplacements de ¹ H	148
3.3.7. Données de RMN- ¹ H de composés caractéristiques des classes chimiques les plus importantes	148
3.3.8. Méthodes particulières	148
3.4. Spectroscopie de RMN- ¹³ C	172
3.4.1. Préparation des échantillons et enregistrement des spectres	172
3.4.2. Déplacements chimiques de ¹³ C	175
3.4.3. Couplages ¹³ C, ¹ H	180
3.4.4. Couplages de ¹³ C avec d'autres noyaux (D, F, N, P)	184
3.4.5. Couplages ¹³ C, ¹³ C	186
3.4.6. Corrélation des déplacements chimiques de ¹³ C et des éléments de structure	188
3.4.7. Systèmes d'incrémentation pour évaluer les déplacements chimiques de ¹³ C	191
3.4.8. Méthodes particulières	196
3.5. Données de RMN- ¹ H et de RMN- ¹³ C de molécules représentatives des classes de composés les plus importantes	221
3.6. Spectroscopie de RMN d'autres noyaux	237
3.6.1. Spectroscopie de RMN- ¹⁹ F	237
3.6.2. Spectroscopie de RMN- ³¹ P	239
3.6.3. Spectroscopie de RMN- ¹⁵ N	245
3.6.4. Autres noyaux	249
4. Spectres de masse	253
4.1. Introduction	253
4.2. Appareillage et obtention des spectres	254
4.2.1. Principe du spectromètre de masse	254
4.2.2. Introduction de l'échantillon	255
4.2.3. Ionisation	255
4.2.4. Séparation des masses	256
4.2.5. Détection des ions	257
4.3. Fragmentation de composés organiques	257
4.3.1. Ion moléculaire	258
4.3.2. Exposition des plaques photographiques	262
4.3.3. Enregistrement électrique	262
4.3.4. Méthode Peak-matching	263
4.4. Principales réactions de fragmentation des molécules organiques	264
4.4.1. Fragmentation α	264
4.4.2. Fragmentations benzylique et allylique	270
4.4.3. Rupture des liaisons « non activées »	274

4.4.4. Rétro-réaction Diels-Alder	276
4.4.5. Réarrangement de McLafferty	281
4.4.6. Réactions onium	282
4.4.7. Perte de CO	286
4.5. Réactions thermiques dans le spectromètre de masse	288
4.5.1. Les principales sortes de réactions thermiques	289
4.5.2. Reconnaissance des réactions thermiques	293
4.5.3. Prévention des réactions thermiques dans le spectromètre de masse	295
4.6. Spectres de masse des échantillons contaminés et des mélanges	295
4.6.1. Solvants	297
4.6.2. Substances étrangères dans les solvants	297
4.6.3. Substances étrangères dans les réactifs	298
4.6.4. Contamination provenant de l'appareillage du laboratoire	298
4.6.5. Contamination provenant des plaques de chromatographie sur couche mince	298
4.7. Réactions de marquage	299
4.7.1. Réactions d'échange H/D	299
4.7.2. Transformations des groupements fonctionnels dans des conditions de deutériation	301
4.7.3. Détermination du degré de marquage	303
4.8. Autres méthodes et concepts	305
4.8.1. Ionisation chimique (CI)	305
4.8.2. Ionisation chimique directe (DCI)	307
4.8.3. Ionisation Electrospray (ESI)	307
4.8.4. Bombardement d'atomes rapides (FAB)	308
4.8.5. Désorption de champ (FD)	310
4.8.6. Ionisation de champ (FI)	310
4.8.7. Cinétique d'ionisation de champ (FIK)	310
4.8.8. Mesures de masses élevées	310
4.8.9. Méthodes d'ionisation	313
4.8.10. Spectrométrie de cationisation	315
4.8.11. Couplage du spectromètre de masse à d'autres appareils	316
4.8.12. Spectrométrie de masse de désorption/d'ionisation par laser (LDI)	319
4.8.13. Ions multichargés	320
4.8.14. Effet mémoire	321
4.8.15. Réactions impliquant des groupements voisins	321
4.8.16. Photoionisation (PI)	325
4.8.17. Analyseurs de masse à quadripôle	325
4.8.18. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SMIS)	326
4.8.19. Spectrothèques	326
4.8.20. Stéréoisomères	327
4.8.21. Activation par collision (CA)	328
4.8.22. Spectrométrie de masse en tandem	329
4.8.23. Spectrométrie de masse de désorption thermique (TD)	331
4.8.24. La procédure d'ionisation par thermospray (TSI)	331
4.8.25. Signaux métastables	307
4.9. Tableaux de données utiles en spectrométrie de masse	333
4.9.1. Liste des ions intervenant fréquemment et différences de masse caractéristiques dues aux réactions chimiques et aux réactions de spectrométrie de masse	333
4.9.2. Différences de masse entre les réactants et les produits des réactions chimiques fréquemment utilisées	345
4.9.3. Rapports isotopiques dans les composés comportant du chlore ou du brome	347
4.9.4. Spectres de masse des solvants	350
4.9.5. Spectres de masse des contaminants volatils	354
4.9.6. Nombres de masse et abondances isotopiques des éléments naturels	357
5. Exemples combinant les différentes méthodes	361
Bibliographie	385
Index	395