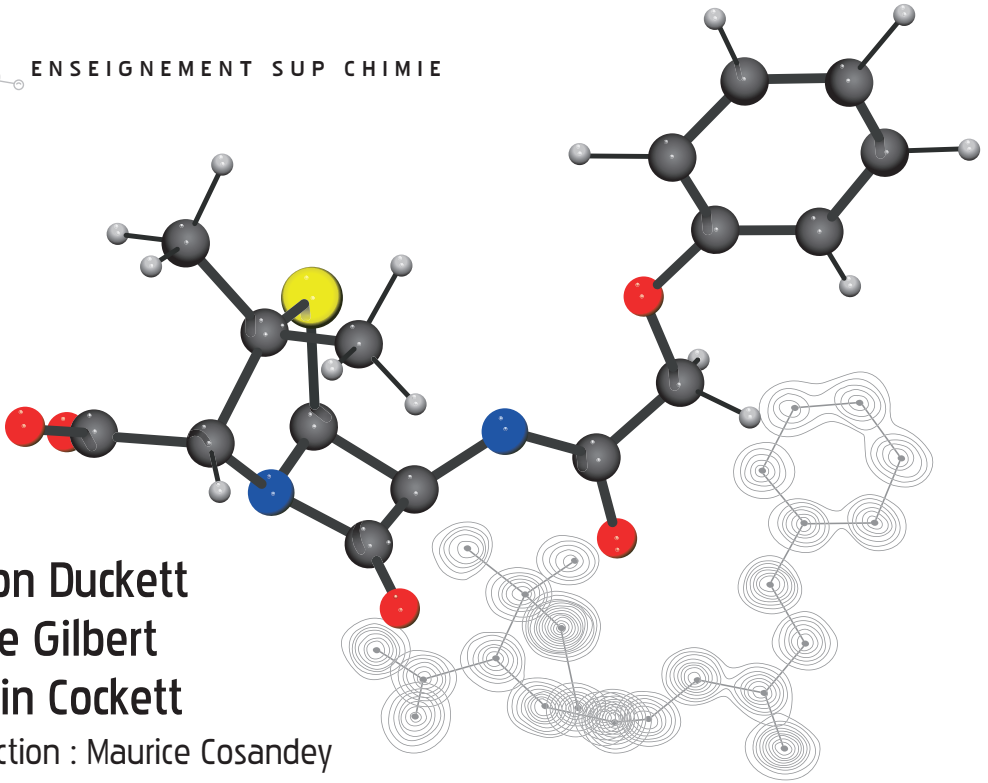




ENSEIGNEMENT SUP CHIMIE



Simon Duckett
Bruce Gilbert
Martin Cockett

Traduction : Maurice Cosandey



LES FONDEMENTS DE LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences



Les fondements de la détermination des structures moléculaires

Simon Duckett

Bruce Gilbert

Martin Cockett

Traduction : Maurice Cosandey

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences

“Foundations of Molecular Structure Determination”, 2nd Edition, was originally published in English in 2015. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© Simon Duckett, Bruce Gilbert and Martin Cockett 2015.
Les auteurs ont fait valoir leurs droits moraux.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2100-6 - ISBN (ebook) : 978-2-7598-2152-5

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2017

Préface de la première édition anglaise

Ce livre est écrit essentiellement pour les étudiants en première année de chimie à l'université, ou ceux qui se préparent à le faire.

Il est conçu de manière à tenir compte des avancées récentes les plus significatives dans l'emploi des méthodes de spectroscopie et de diffraction, ce qui a permis non seulement d'analyser les éléments et les groupes présents dans une molécule, mais aussi d'établir l'arrangement de ses atomes constituants. Ces développements ont entraîné une forte augmentation des connaissances scientifiques en chimie et en biologie moléculaire, et ceci a permis d'élucider la structure et la fonction d'une vaste étendue de composés, incluant les médicaments, les protéines, les enzymes et les acides nucléiques.

Il est important qu'un tel travail trouve sa place dans le programme d'études, et qu'il aide l'étudiant en chimie à maîtriser les principes essentiels et leurs applications les plus variées. Il montre aussi comment se développe l'habileté à résoudre les problèmes et à les appliquer à la recherche et à l'environnement industriel. Nous espérons aussi transmettre tout le plaisir et la satisfaction que procure une analyse spectrale réussie.

Nous avons ajouté la spectrométrie de masse et la diffraction des rayons X aux techniques spectroscopiques traditionnelles. La première de ces techniques constitue la méthode par excellence pour déterminer la masse et la formule d'une molécule. La seconde fournit des détails sur la structure moléculaire, en plus de ceux obtenus par les spectroscopies IR, RMN et UV-visible. Nous introduirons les principes physiques de base pour chaque méthode, à l'aide de plusieurs exemples d'analyse spectrale et de quelques problèmes. Mais nous recommandons d'approfondir ces domaines par davantage de lecture et d'exercices.

Nous avons adopté les unités SI, ainsi que la nomenclature IUPAC ; les noms triviaux sont donnés entre parenthèses. Les données précises de masse sont tirées de *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry* de J. H. Beynon et A. E. Williams, Elsevier, Amsterdam, 1963. Les schémas de fragmentation sont tirés de *Compilation of Mass Spectral Data*, de A. Cornu et R. Massot, Heyden, Londres, 1966.

Nous aimerions remercier tout particulièrement les personnes suivantes, qui nous aidés à enregistrer les spectres : Kin Mya Mya, Anthony Crawshaw, Zygmunt Derewenda, Guy Dodson, Chris Hall, Reuben Girling, Rod Hubbard, Robert Liddington et Ted Parton. Nous remercions la Royal Society pour la permission d'utiliser la figure 6.19. Nous sommes particulièrement reconnaissants pour les avis pertinents émis par les maîtres de niveau lycée que sont David Bevan, Michael Cane, Peter Gradwell, Geoff Liptrot, Bill Pickering et George Walker. Enfin,

Les fondements de la détermination des structures moléculaires

nous remercions tout spécialement David Waddington et Barry Thomas pour leur enthousiasme et leurs encouragements, ainsi que Sue Street et Adrian Whitwood pour leur assistance lors de la rédaction du manuscrit,

S.B.D. et B.C.G.

York 1999

Préface de la deuxième édition anglaise

Lors de la préparation de cette seconde édition, nous avons été très conscients de notre engagement initial à refléter les développements les plus récents de l'emploi des méthodes de spectroscopie et de diffraction X, pas seulement pour analyser les éléments et les groupes présents, mais aussi pour établir l'arrangement des atomes constituants. Ce but reste notre objectif majeur, en mettant l'accent sur la manière dont ces approches fournissent une meilleure compréhension de la structure moléculaire, et aussi, bien sûr, comment leur application aide les étudiants de première année à apprendre et à développer leur habileté en analyse structurale. Comme précédemment, nous avons choisi d'inclure des chapitres sur la spectrométrie de masse et la diffraction (X, neutrons et électrons), aussi bien que sur les méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN) pour illustrer les informations cruciales qu'elles apportent à l'analyse structurale (par exemple sur les masses moléculaires, sur les formules empiriques et structurales, en deux et en trois dimensions).

En révisant ce texte et son contenu, nous nous sommes efforcés de fournir des occasions d'approfondissement, à l'aide d'exercices résolus, de suggestions de travail personnel, et de questions à choix multiples en ligne. Notre but est d'encourager la pratique des manipulations de base, avant de progresser avec des exemples plus avancés.

Nous avons ajouté des nouvelles sections, comme les spectroscopies Raman, micro-onde et infrarouge, la diffraction des neutrons et celle des électrons, à côté de celle des X. Nous avons aussi amélioré notre traitement des méthodologies basées sur l'emploi des technologies informatiques. En particulier, en traitant la spectroscopie IR et Raman, nous avons mis plus de poids sur les populations des états énergétiques, sur les règles de sélection et sur les transitions, sur les paramètres géométriques comme les longueurs de liaison, et sur ceux utilisés dans la reconnaissance d'une structure. Nous avons aussi porté une attention particulière aux effets que la symétrie moléculaire, la taille et la phase jouent en déterminant les sortes d'informations disponibles, et comment employer une méthode spécifique de manière optimale.

Le domaine d'application de ces techniques a été étendu, en particulier vers les systèmes biologiques et médicaux, et par exemple vers le développement de l'imagerie médicale par résonance magnétique. Nous avons aussi tenu compte de la demande de modifier l'instrumentation médicale, jugée trop coûteuse et impossible à opérer dans un cabinet médical ordinaire. Il en est de même des spectromètres haut de gamme ou même de ceux appelés à fonctionner dans un environnement hostile (par exemple sur d'autres planètes). Mais notre principal

souci reste d'aider les étudiants dans leur capacité de comprendre et d'interpréter les signaux que leur apportent les instruments. Nous sommes persuadés que la maîtrise de ces problèmes conduit le lecteur au cœur des méthodes employées, et le stimulera à entreprendre des études et des applications plus avancées.

Nous remercions spécialement ceux qui nous ont aidés en nous fournissant des commentaires utiles, ou des spectres, ou les deux, grâce à l'accès à leurs publications dans la littérature originale. Notre gratitude va également à nos collègues Ian Fairlamb, Brendan Keeley, Jason Lynam et Peter O'Brien, ainsi que John Moore et Derek Wann pour des discussions utiles. Nous sommes aussi reconnaissants envers Adrian Whitwood pour ses commentaires utiles, pour l'accès à ses publications et ses dossiers sur ordinateur, et pour son assistance on line. Nous aimerions encore remercier Lyndsay Muschamp et de Katie Scott, pour le soin et l'expertise qu'elles ont manifestés lors de la production des manuscrits, et à toute l'équipe du OUP, en particulier Alice Roberts, pour son expertise, sa patience et son appui.

S.B.D., B.C.G. et M.C.R.C.

York 2015

Sommaire

Préface de la première édition anglaise	iii
Préface de la deuxième édition anglaise	v
1. Vue d'ensemble des niveaux d'énergie et du spectre électromagnétique	1
1.1. Introduction	1
1.2. Niveaux d'énergie, transitions entre eux et spectre électromagnétique	2
2. Spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle	7
2.1. Introduction	7
2.2. Spectroscopie rotationnelle	7
2.3. Niveaux d'énergie rotationnels	8
2.4. Spectroscopie rotationnelle pure des molécules diatomiques dans le domaine des ondes millimétriques et des micro-ondes	10
2.5. Spectroscopie en micro-ondes et en ondes millimétriques de molécules triatomiques linéaires	14
2.6. Spectroscopie rotationnelle des molécules polyatomiques non linéaires	17
2.7. Méthodes expérimentales en spectroscopie d'onde millimétrique et de micro-onde	19
2.8. Spectroscopie rotationnelle Raman	20
2.9. Méthodes expérimentales en spectroscopie rotationnelle Raman	24
2.10. Spectroscopie vibrationnelle	25
2.11. Spectroscopie infrarouge	27
2.12. Spectroscopie vibrationnelle Raman	31
2.13. Spectroscopie de vibration-rotation	33
2.14. Vibrations de groupe, caractérisation chimique et analyse	41
2.15. Exemples de spectres infrarouges de molécules organiques	46
2.16. Modes des groupes carbonyle dans les complexes métalliques inorganiques	49
2.17. Résumé	50
2.18. Exercices	52
2.19. Lectures supplémentaires	54

3. Spectroscopie d'absorption électronique (ultraviolet-visible)	55
3.1. Introduction	55
3.2. Changements d'énergie électronique	56
3.3. Spectroscopie d'absorption électronique des molécules organiques	57
3.4. La relation entre λ_{max} ou ϵ_{max} et la structure	60
3.5. Quelques applications de la spectroscopie d'absorption UV et visible	65
3.6. Résumé	69
3.7. Exercices	69
3.8. Autres lectures	70
4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	71
4.1. Introduction	71
4.2. L'expérience RMN	71
4.3. Spectre RMN ^1H des molécules organiques	74
4.4. Exemples de spectres montrant un éclatement spin-spin	83
4.5. Autres sortes d'informations structurales données par la RMN	89
4.6. RMN d'autres noyaux	92
4.7. Spectromètres RMN pulsés	93
4.8. Méthodes RMN à deux dimensions	100
4.9. Imagerie de résonance magnétique IRM	103
4.10. Résumé	104
4.11. Exercices	104
4.12. Lectures supplémentaires	106
5. Spectrométrie de masse	107
5.1. Introduction	107
5.2. L'expérience de base en spectrométrie de masse	107
5.3. Mesure des masses atomiques et moléculaires relatives	110
5.4. Spectrométrie de masse des molécules : un exemple détaillé	111
5.5. Analyse d'un spectre de masse	112
5.6. Applications de la spectrométrie de masse	125
5.7. Résumé	133
5.8. Exercices	133
5.9. Lecture supplémentaire	135

6. Diffraction des rayons X et méthodes dérivées	137
6.1. Introduction	137
6.2. Introduction à la méthode de diffraction des rayons X	137
6.3. Cristallographie	143
6.4. Détermination de structures	146
6.5. Détermination de structure pour les molécules	152
6.6. Diffraction des neutrons	156
6.7. Diffraction des électrons – Méthode et détermination de structure	156
6.8. Résumé	159
6.9. Exercices. Analyse des diagrammes de diffraction X des cristaux	160
6.10. Davantage de lecture	161
Glossaire	163



Vue d'ensemble des niveaux d'énergie et du spectre électromagnétique

1.1. Introduction

Les molécules présentent une variété déconcertante de forme et de taille, et varient beaucoup en complexité structurale. Depuis la plus simple molécule homonucléaire diatomique comme H_2 jusqu'aux macromolécules comme l'hémoglobine, qui contiennent des milliers d'atomes, la complexité d'une molécule provient du grand nombre de noyaux dont elle peut être constituée, du type de liaisons qui les relient entre eux, et de la manière qu'adoptent les atomes pour créer des structures symétriques. Bien que l'univers semble avoir été créé pour favoriser le désordre maximum, la nature a pris l'habitude de créer des molécules où règnent la symétrie et un ordre structural considérable. En fait, il semble bien qu'on puisse établir une corrélation entre l'efficacité chimique d'une molécule et la manière avec laquelle elle intègre l'ordre et la symétrie et même la beauté dans sa structure.

La liaison moléculaire est un concept absolument fondamental pour tous les aspects de la chimie. C'est la nature des interactions fortes et faibles qui existent entre les noyaux qui définit le type de structure qui peut être construit à partir des blocs atomiques. Notre compréhension de la structure chimique dérive en grande partie de la théorie de la liaison chimique, et en particulier du développement de la théorie et de la mécanique quantique au début du xx^e siècle. Cependant, elle dépend aussi de notre habileté à déterminer les structures moléculaires par l'expérience.

Ce livre présente un grand nombre de stratégies expérimentales utilisées pour déterminer l'arrangement géométrique des atomes qui forment une molécule particulière. Le choix de la technique à utiliser dépend d'un grand nombre de facteurs, comme la nature solide, liquide et gazeuse de la molécule, ou sa taille, ou sa symétrie, ou si nous avons besoin de connaître les longueurs et les angles de ses liaisons. Dans les cas où nous recherchons une information plus générale sur la structure, nous pourrions nous intéresser seulement à la relation structurale entre les groupes fonctionnels d'une grosse molécule organique et l'arrangement des ligands autour d'un centre métallique dans un complexe d'un métal de transition, ou dans la manière avec laquelle un médicament cardiovasculaire peut se lier avec la cavité protéique de l'hémoglobine.

La plupart des méthodes décrites dans ce livre reposent sur l'interaction d'un photon ou d'un électron avec la molécule d'intérêt. Ceux

Il vaut la peine de noter que la spectrométrie de masse utilise une grande variété de méthodes d'ionisation autres que l'impact électronique. Elles comprennent par exemple le bombardement d'atomes rapides, l'ionisation chimique, l'ionisation par électro-spray, la désorption et ionisation par laser, et les plasmas couplés par induction. De la même manière, les expériences de diffraction ne sont pas limitées aux rayons X, mais peuvent être effectuées avec des neutrons.

qui utilisent les photons exploitent une région particulière du spectre électromagnétique qui est la plus appropriée pour étudier l'un des domaines suivants : les degrés de liberté rotationnel, vibrationnel ou électronique qu'on exploite dans la spectroscopie respectivement rotationnelle, vibrationnelle ou électronique, l'interaction des moments magnétiques nucléaires avec les champs magnétiques externes dans la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ; ou la diffraction des rayons X. Les deux méthodes qui emploient des électrons les utilisent soit pour transférer de l'énergie afin d'ioniser et de fragmenter une molécule, soit pour exploiter la dualité onde-particule et observer leur diffraction dans un gaz ou une phase condensée.

1.2. Niveaux d'énergie, transitions entre eux et spectre électromagnétique

La lumière visible constitue la partie du spectre électromagnétique qui nous est la plus familière, simplement parce que nous sommes équipés d'un détecteur capable de la détecter avec précision. Mais elle ne forme qu'une très petite tranche du spectre complet de la lumière. La lumière visible possède une importance historique particulière dans le développement de la spectroscopie, parce que la lumière solaire nous offre une source pratique de radiations avec lesquelles on peut facilement observer certains phénomènes. Les lignes sombres découvertes dans le spectre de la lumière solaire en 1802 par Wollaston, et redécouvertes 15 ans plus tard par Fraunhofer sont dues à l'absorption de la lumière solaire par les régions externes du Soleil. Quand les scientifiques ont réalisé que le spectre discret des lignes spectrales provient d'états quantiques discrets, ils en ont déduit que la position de ces lignes fournit un moyen d'identifier les atomes qui ont émis cette lumière, ce qui a posé les bases de l'identification spectroscopique des gaz, non seulement dans le Soleil, mais aussi dans l'atmosphère et dans nos laboratoires. De la même façon, mais en utilisant l'émission et non l'absorption, on peut utiliser la couleur pour identifier un élément particulier vaporisé grâce aux tests de flamme. Par exemple, la couleur jaune caractéristique de la flamme du sodium, qu'on observe en plaçant un morceau de sel dans une flamme, correspond précisément à l'une des lignes sombres de Fraunhofer, ce qui prouve qu'il y a du sodium dans le Soleil.

Le développement de la théorie quantique, puis de la mécanique quantique, forme la base de ce que nous savons concernant la relation entre la position des lignes dans le spectre et les différences d'énergie entre les différents états quantiques. La radiation électromagnétique est formée de champs électriques et magnétiques oscillants qui se propagent dans l'espace. Dans le vide, toutes les radiations électromagnétiques se déplacent avec la même vitesse, $2,997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Les oscillations associées avec les différents types de radiations électromagnétiques peuvent être décrites soit par leur *longueur d'onde* (distance entre deux pics successifs dans l'onde) ou par leur *fréquence* (nombre

1. Vue d'ensemble des niveaux d'énergie et du spectre électromagnétique

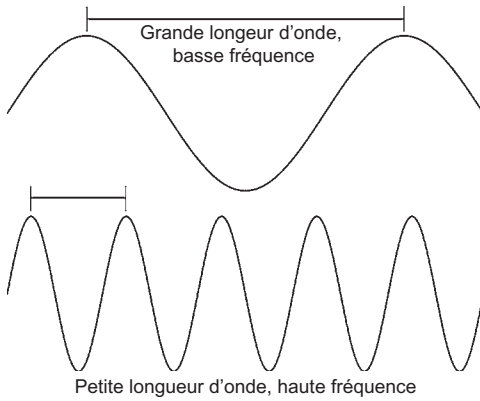


Figure 1.1 La radiation électromagnétique peut être caractérisée par sa longueur d'onde ou par sa fréquence. La longueur d'onde est la distance séparant deux pics ou deux creux de l'onde. La fréquence est le nombre de longueurs d'onde complètes passant à un point donné par seconde. L'énergie de la radiation est proportionnelle à la fréquence.

de longueurs d'onde passant par seconde en un point donné). La relation entre la longueur d'onde λ et la fréquence ν est donnée par

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

où c est la vitesse de la lumière en m s^{-1} . La longueur d'onde λ s'exprime en unités de longueur, m , et la fréquence ν s'exprime en inverse de temps, s^{-1} ou Hz (Hertz). La figure 1.1 montre comment la longueur d'onde et la fréquence sont interreliées.

La relation entre la fréquence de la lumière et sa capacité à changer l'état énergétique de la matière a été établie par Planck au début du xx^{e} siècle, quand il a proposé de relier la fréquence à l'énergie E par la relation

$$E = h \nu \quad (1.2)$$

où h est la constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34}$ J s . Effectivement, l'énergie est délivrée en paquets discrets, $h\nu$, que nous appelons soit des quantas, soit, pour suivre la suggestion de G.N. Lewis, des photons. Ainsi la spectroscopie concerne l'absorption, l'émission ou la dispersion des photons par les atomes et les molécules, et, avec ces procédés, elle fournit des informations directes sur les changements d'état quantique interne. L'énergie E d'un photon est exactement égale à la différence d'énergie entre les deux états impliqués. Voir la figure 1.2.

Les états d'énergie d'un atome isolé sont définis uniquement par l'interaction entre les électrons en orbite et le noyau chargé positivement. La liberté de mouvement d'un atome dans l'espace n'a pas d'états quantiques, parce que les atomes sont libres de se déplacer dans l'espace, sans restrictions. Les états quantiques de l'atome résultent du fait que le mouvement de l'électron est influencé par le noyau. En conséquence, les états excités résultent de la promotion d'un électron d'une orbite vers une autre. En première approximation, le spectre d'absorption d'un atome a une structure simple, formée d'une série de lignes,

La constante de Planck est si petite qu'elle a échappé à l'observation pendant très longtemps. Cela explique pourquoi la quantisation de l'énergie a elle-même échappé à l'observation pendant près d'un siècle.

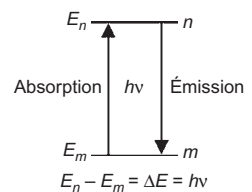


Figure 1.2 La transition entre les états désignés par m et n requiert que la lumière soit absorbée ou émise avec une énergie exactement égale à la différence d'énergie entre les deux états.

En pratique, les spectres atomiques peuvent être très complexes, en particulier dans les atomes polyélectroniques. Cette complexité est le résultat des interactions entre les moments angulaires orbitaux et de spin des électrons, lesquelles s'ajoutent aux interactions entre les moments angulaires des électrons et ceux des noyaux.

dont la séparation décroît rapidement si l'électron devient de moins en moins associé au noyau. Les raies convergent en un continuum au point d'ionisation.

Dans une molécule diatomique, en plus de la contrainte imposée aux électrons, c'est le mouvement de translation des deux noyaux qui est limité par l'espèce de « colle » électronique que crée la liaison chimique. Certes, la molécule peut se déplacer sans contrainte dans l'espace, et ce mouvement, comme celui de l'atome isolé, n'est pas soumis aux restrictions quantiques. Mais le mouvement des deux noyaux l'un par rapport à l'autre, conduit à deux types de mouvements additionnels : la rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire, et le mouvement d'éloignement ou de rapprochement des atomes le long de leur axe internucléaire. Le premier de ces mouvements est connu sous le nom de degré de liberté rotationnel, et le second sous le nom de degré de liberté vibrationnel.

De plus, quand certains noyaux sont placés dans un champ magnétique externe, leurs niveaux d'énergie sont démultipliés d'une manière qui dépend du champ magnétique. Mais cet éclatement est très faible, et requiert des énergies dans la bande des fréquences radio pour être observé. C'est la base de la spectroscopie RMN.

Ces principes s'appliquent aux molécules de toute forme et toute taille. Elles ont toutes un spectre de lignes discrètes, provoqué par les contraintes imposées aux mouvements de leurs noyaux et de leurs électrons, sans parler des champs extérieurs. On peut avoir une idée des relations existant entre l'espacement des niveaux d'énergie rotationnels, vibrationnels et électroniques en les rapportant au spectre électromagnétique, présenté en fonction de la longueur d'onde, du nombre d'ondes ou de la fréquence. Voir la figure 1.3. Examinons donc l'ensemble de ce spectre, afin de nous y orienter, et de repérer quel type de lumière excite tel type particulier de degré de liberté de la molécule.

La lumière *visible* s'étend de 390 à 770 nm, ce qui en termes de fréquence va de $7,7 \times 10^{14}$ à $3,9 \times 10^{14}$ Hz (donc de 770 à 390 THz). Avec des nombres aussi élevés, on comprend que les spectroscopistes préfèrent travailler en unités de nombre d'ondes, donc en cm^{-1} , car la même région va de 26 000 à 13 000 cm^{-1} . La lumière visible sert en général à produire des transitions entre niveaux électroniquement excités, typiquement ceux dans lesquels se meuvent les électrons de valence.

En se déplaçant vers les longueurs d'onde plus élevées, donc les énergies plus basses, nous nous trouvons dans la région de *l'infrarouge*, qui va de 770 nm à 1000 μm . En fréquence, ce domaine va de 390 THz à 300 GHz, ou en nombre d'ondes de 13 000 à 10 cm^{-1} .

La lumière infrarouge est utilisée pour exciter les transitions entre niveaux d'énergie vibrationnels, et entre niveaux d'énergie rotationnels pour les molécules les plus légères. En allant vers les plus grandes longueurs d'onde, nous arrivons d'abord dans la région des ondes *millimétriques* (1 à 10 mm, ou 300 à 30 GHz) et ensuite dans le domaine des micro-ondes (1 à 30 cm, ou 30 à 1 GHz), qui toutes deux sont utilisées en spectroscopie de rotation. Les longueurs d'onde les plus élevées

Le nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ a une unité, le cm^{-1} . Le nombre d'ondes est simplement l'inverse de la longueur d'onde exprimée en cm. Elle est souvent utilisée par les spectroscopistes dans certaines parties du spectre électromagnétique. Le nombre d'ondes est proportionnel à l'énergie d'une transition. L'unité énergétique utilisée pour décrire une transition est parfois exprimée en cm^{-1} . La raison de ce choix est souvent d'origine historique.

1. Vue d'ensemble des niveaux d'énergie et du spectre électromagnétique

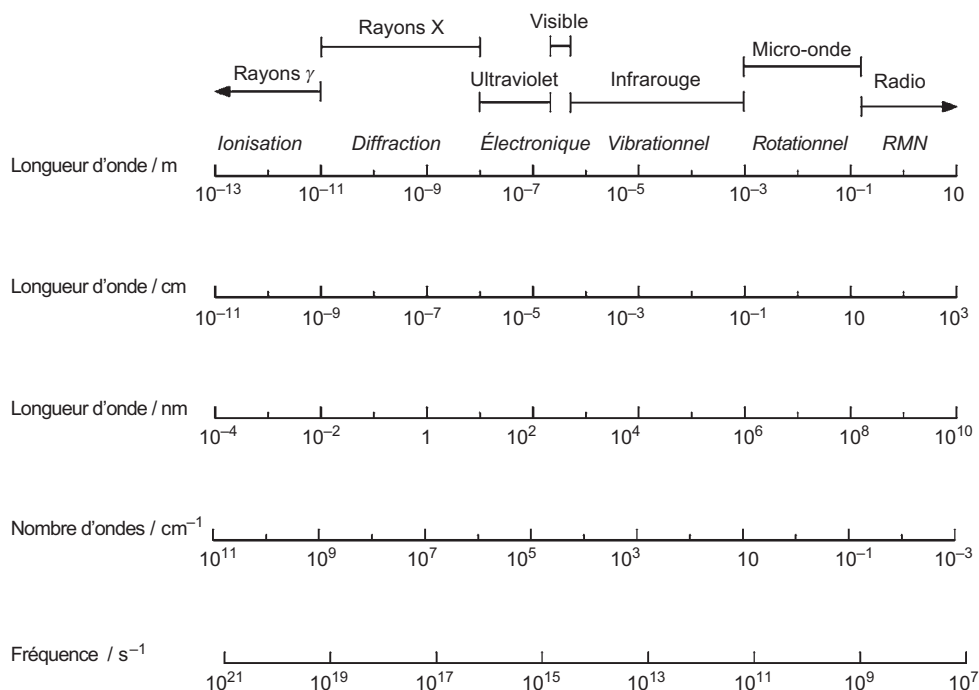


Figure 1.3 Le spectre électromagnétique s'étend depuis les rayons γ et X à l'extrémité des longueurs d'onde les plus courtes et des énergies les plus hautes, jusqu'au micro-ondes et aux ondes radio qui ont les plus grandes longueurs d'onde et les plus petites énergies. La figure montre que la région visible recouvre une très étroite tranche du spectre total.

nous amènent dans la région des ondes radio (30 cm à 10 m, ou 1 GHz à 30 MHz) qui sont utilisées en radioastronomie, pour les transitions de rotation les plus faibles, et en spectroscopie RMN.

Chacun connaît le danger des surexpositions au soleil (coup de soleil). Le fait que les dentistes se protègent par un tablier de plomb lors des radiographies dentaires aux rayons X, aussi brèves soient-elles, montre que les radiations les plus courtes sont les plus énergiques, donc plus pénétrantes et plus susceptibles d'endommager les tissus humains. En parcourant le spectre à partir du visible vers les longueurs d'onde les plus courtes, on trouve d'abord l'*ultraviolet* proche (env. 200 nm ou $50\,000\text{ cm}^{-1}$), puis l'*ultraviolet* lointain, ou *ultraviolet du vide* (qui s'étend jusqu'à 10 nm ou 10^6 cm^{-1}), pour arriver ensuite dans le domaine des *rayons X* et des *rayons γ* . L'*ultraviolet* proche sert à la spectroscopie électronique. L'*ultraviolet* du vide sert à étudier les états électroniques très excités et en spectroscopie photoélectronique. Les rayons X servent surtout à la diffraction X.

La diversité des outils à notre disposition illustre le fait que nous pouvons adopter de nombreuses approches pour obtenir des informations sur la structure moléculaire. En observant un spectre de rotation, on peut imaginer comment les masses sont distribuées dans la molécule.

Un chromophore est un groupe d'atomes présents dans une molécule et qui est responsable de sa couleur.

En observant un spectre vibrationnel, on peut estimer la taille de la molécule et se représenter comment les groupes fonctionnels sont reliés au reste de la molécule. En observant un spectre électronique, on peut comprendre à quel point les liaisons sont affaiblies dans la molécule par l'excitation de ses électrons fixés dans les chromophores. Une molécule peut être brisée en deux ou plusieurs fragments, et nous pouvons mesurer leurs masses pour identifier leur nature. On peut aussi diffracter des rayons X ou des électrons, pour obtenir un aperçu de la structure de la molécule cible. Et finalement nous pouvons utiliser l'interaction des champs magnétiques avec les spins nucléaires pour connaître l'environnement chimique d'un noyau donné. Prise seule, aucune de ces techniques décrites dans ce livre ne fournit une solution universelle pour connaître la structure d'une molécule. Mais utilisées ensemble et de manière complémentaire, elles fournissent des outils essentiels dans l'arsenal du chimiste.

Nous avons choisi d'organiser ce livre en commençant au chapitre 2 par les techniques spectroscopiques de haute résolution. Les spectroscopies micro-ondes, infrarouge et Raman fournissent des déterminations très précises des paramètres moléculaires comme les longueurs de liaisons. Nous verrons ensuite, dans les chapitres 2 et 3, comment les spectroscopies infrarouge et électronique permettent d'identifier des groupes fonctionnels ou des chromophores, et comment elles informent sur les propriétés de symétrie de ces molécules. Dans le chapitre 4, nous discuterons de la RMN et de sa capacité à décrire l'environnement des noyaux magnétiques. Dans le chapitre 5, nous étudierons comment la spectrométrie de masse permet de définir la masse d'une molécule et de comprendre comment ses principaux fragments étaient reliés entre eux avant leur rupture. Tant la spectrométrie de masse que la RMN peuvent donner des informations sur les molécules, des plus petites aux plus grandes. Dans le dernier chapitre, nous verrons comment les méthodes de diffraction permettent d'élucider les structures des molécules les plus complexes. Dans chaque chapitre, nous présenterons des exemples d'application de chaque technique dans des domaines aussi divers que la radioastronomie, l'analyse chimique, la science des matériaux, la biologie et la médecine.



Spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle

2.1. Introduction

Toutes les molécules sont formées d'une collection d'atomes liés entre eux. Pour les molécules les moins soumises à des contraintes comme il en existe dans l'état solide, il n'est pas déraisonnable de penser que nous pouvons apprendre quelque chose en rapport avec l'arrangement de leurs atomes en étudiant comment la molécule se comporte en tournant ou en vibrant. On peut faire une analogie facile dans la vie courante, en considérant un patineur qui tourne toujours plus vite sur lui-même en rapprochant ses bras du corps, ou en comparant le son d'un violon à celui d'un piano. Ces deux concepts peuvent être exploités à l'échelle moléculaire quand la lumière interagit avec les niveaux d'énergie associés aux degrés de liberté de rotation et de vibration.

Ce chapitre va introduire les spectroscopies rotationnelle et vibrationnelle, en commençant par expliquer comment la spectroscopie purement rotationnelle peut servir à déterminer la géométrie moléculaire d'une part, et à décrire la forme des grandes molécules d'autre part. En deuxième partie, nous étudierons comment la spectroscopie vibrationnelle permet de mesurer les paramètres géométriques des molécules en phase gazeuse, et de tirer d'autres informations sur la structure et la forme des molécules en phase condensée. Enfin elle permet de jouer un rôle dans l'analyse et la caractérisation d'une substance organique nouvelle, en collaboration avec la spectrométrie de masse et de RMN.

2.2. Spectroscopie rotationnelle

Tout propriétaire de chien sait qu'un bâton déséquilibré lancé en l'air tourne de manière irrégulière. Si le centre de masse du bâton est éloigné de son centre géométrique, la manière de le jeter dépend de l'extrémité choisie. Il n'effectuera pas la même trajectoire si on le lance par l'extrémité la plus lourde que par celle qui est la plus légère. De la même façon, le premier joueur de tennis venu sait qu'il est facile de faire tourner une raquette en la faisant tourner comme une toupie autour de l'axe du manche, et que c'est beaucoup plus difficile de la faire tourner autour d'un autre axe.

Ces deux exemples illustrent bien le principe de la spectroscopie rotationnelle. La manière avec laquelle une molécule tourne dans l'espace

est caractéristique de sa forme et de sa structure. Au niveau de la mécanique quantique, ce comportement dépend de la structure des niveaux d'énergie rotationnels, que la molécule franchit quand elle passe d'un niveau à un autre. Nous verrons dans les sections qui suivent que, si la molécule est petite et symétrique, on peut calculer très précisément ses paramètres géométriques. Si la molécule est plus grande, on tire moins d'informations générales sur sa forme.

La diffusion de la lumière se produit quand un rayon lumineux dévie de sa trajectoire en ligne droite à travers la matière à cause d'une irrégularité rencontrée lors de sa traversée du milieu. Ce phénomène peut être dû à une collision avec une particule comme un atome ou une molécule. S'il se produit, la diffusion est dite élastique si le rayon conserve la même énergie après le choc. Elle est dite inélastique, si le rayon perd ou gagne un peu d'énergie dans la collision.

L'étude de la structure des niveaux d'énergie rotationnels d'une molécule se base sur deux principes spectroscopiques. L'un emploie la loi usuelle d'absorption optique de la lumière. L'autre se base sur la diffusion inélastique de la lumière.

Les niveaux d'énergie rotationnels sont très rapprochés les uns des autres. Pour produire des transitions entre eux par absorption optique, la radiation doit se situer dans la région du spectre électromagnétique recouvrant les *micro-ondes* et l'*infrarouge lointain* (30 cm à 1000 μm , ou en fréquence de 1 à 300 GHz). Ceci constitue la base de la technique dite *spectroscopie micro-onde* (ou spectroscopie sous ondes millimétriques, si le domaine de travail est de 1 à 10 mm ou 300 à 30 GHz). Cette technique a été développée un peu après la Seconde Guerre mondiale, lorsque les spectroscopistes se sont mis à recycler les klystrons mis au point pendant la guerre pour faire des appareils Radar.

La deuxième approche est un peu contre-intuitive, car elle utilise des photons du visible, dont l'énergie est beaucoup plus grande que ce qu'il faut pour passer d'un état rotationnel à un autre. Cette technique est dite *spectroscopie Raman rotationnelle*. Elle se base non sur l'absorption de la lumière, mais sur des collisions inélastiques, dans lesquelles la molécule cible change d'état rotationnel en cédant ou en absorbant une petite partie de l'énergie du photon. Tant la spectroscopie micro-onde que la spectroscopie Raman rotationnelle fournit de magnifiques spectres détaillés, dont on peut extraire des paramètres structurels de haute précision. Le haut de la figure 2.1 montre à droite un spectre micro-onde, et le bas de cette même figure montre un spectre Raman rotationnel, dont nous pouvons tirer des paramètres géométriques comme la longueur et l'angle de liaison.

2.3. Niveaux d'énergie rotationnels

La présence de lignes discrètes dans un spectre d'absorption (comme en haut et à droite de la figure 2.1) nous donne des informations sur la structure des niveaux d'énergie de la molécule, et sur les transitions entre eux qui sont à l'origine du spectre. Nous allons commencer par traiter le cas le plus simple, celui d'une molécule diatomique.

Le modèle le plus simple d'une molécule diatomique est celui du rotor dans lequel les deux noyaux sont des points de masse m_1 et m_2 , séparés par une distance r . Voir la figure 2.2. Classiquement leur énergie de rotation E est donnée par

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.1)$$

quantique est > 1 . Dans le spectre infrarouge, les harmoniques vers $\nu = 2$ ou 3 sont très faibles.

Indexation. Terme utilisé dans l'analyse des diagrammes de diffraction X des poudres, dans le but de relier les indices de Miller h , k et l à l'identification de la maille élémentaire (type et dimensions de la maille, réseau de Bravais).

Infrarouge. Radiation électromagnétique dont la longueur d'onde va de 770 nm à 100 μm .

Instrument secteur. C'est un instrument créant le champ magnétique qui sépare les ions de m/z différents dans un spectromètre de masse.

Intégration (courbe d'). Courbe obtenue en intégrant la surface contenue sous le spectre RMN, où on voit des sauts brusques dont la hauteur est proportionnelle à l'abondance des atomes responsables de l'absorption.

Ionisation. Procédé permettant de créer les ions par perte d'électron.

IRM. Imagerie de résonance magnétique. Méthode de mesure d'un signal de RMN de ^1H utilisant un champ magnétique pulsé lancé à travers un échantillon macroscopique. La méthode fournit des images à deux dimensions, qui sont des coupes à travers l'échantillon. On les combine ensuite pour former des images 3D, par exemple du cerveau d'un patient.

J. Nombre quantique de rotation, pouvant avoir les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, etc.

J_{HH} . Constante de couplage spin-spin entre deux protons voisins non équivalents dans une expérience de RMN de ^1H .

J_{max} . Nombre quantique rotationnel correspondant au niveau qui a la plus grande population à une température donnée.

Jet supersonique libre. Expansion d'un gaz dans le vide à travers un petit orifice. Si le diamètre de l'orifice est plus grand que le libre parcours moyen des molécules de gaz, les collisions qui se produisent juste avant la sortie produisent un jet dense dont les vitesses moyennes sont presque égales, donc dont la température est très basse.

Klystron. Source de radiation micro-onde.

Liaison hydrogène. Attraction électrostatique entre une molécule contenant un atome H lié à un atome électronégatif et un autre atome électronégatif.

Maille. Motif géométrique qui se répète infiniment dans un cristal à trois dimensions.

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization). Production d'ions positifs par action d'un laser dirigé sur un substrat qu'il vaporise dans un spectromètre de masse.

McLafferty (réarrangement de). Procédé de formation d'ions positifs dans un spectromètre de masse par clivage β des molécules contenant un groupe carbonyle.

Masse atomique (et moléculaire) relative. C'est la masse d'un atome ou d'une molécule exprimée par rapport à la masse de l'isotope ^{12}C fixée à 12 par définition. Cette masse est sans dimension, mais comme

on n'aime pas envisager des masses sans dimension, elle est fréquemment donnée en « unité de masse atomique » ou en « unité Dalton ». Et on en parle souvent en utilisant le terme de « poids atomique » (ou moléculaire).

Masse réduite. Masse d'inertie effective présente dans un système à deux corps. Cette masse peut être considérée comme une masse unique remplaçant un système d'objets reliés pendant un mouvement de vibration ou de rotation.

Masse résiduelle. Masse de la partie centrale d'un acide aminé qui a perdu un H et un OH à ses extrémités, et qui correspond donc au fragment $-\text{HNCHRCO}-$. Cette masse résiduelle est utilisée dans l'analyse de la décomposition des peptides en spectrométrie de masse.

Mécanique quantique. Aussi appelée physique quantique. Théorie qui fournit le cadre mathématique nécessaire pour traiter le concept de la dualité onde-particule qui devient apparent au niveau des atomes et des molécules. Elle intervient dans toutes les formes de spectroscopie impliquant des interactions entre la lumière et la matière.

Micro-onde. Radiation électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 10 mm et 30 cm.

Miller (indices de) (h , k , l). Nomenclature utilisée pour représenter les différents plans d'un cristal. Il y a une correspondance entre la distance d séparant les plans et les valeurs de h , k et l qui décrivent ces plans.

Mode normal. Mode de vibration naturel capable de résonance. Pour les molécules non linéaires de N atomes, il y a $3N-6$ modes normaux. Et $3N-5$ si la molécule est linéaire.

Moment d'inertie. Paramètre permettant de calculer la force à appliquer à un corps rigide pour induire une rotation autour d'un axe donné.

Moment magnétique nucléaire. Moment magnétique résultat du spin du noyau, s'il contient un nombre impair de protons ou de neutrons ou des deux.

Monochromatique. Se dit d'une radiation ayant une seule longueur d'onde, mais peut-être une certaine largeur de bande.

$n \rightarrow \pi^*$. Désigne une transition électronique passant d'une orbitale non liante vers une orbitale antiliante π^* .

ν . Nombre quantique vibrationnel, qui peut prendre des valeurs comme 0, 1, 2, 3, etc.

NOESY. Technique de RMN à deux dimensions pour révéler les couplages de spin entre atomes non liés par des covalences.

Nombre d'ondes vibrationnel, ω_e . Constante spectroscopique approximativement égale à l'espacement entre le niveau du point zéro et le premier niveau vibrationnel excité. Il est souvent incorrectement assimilé à la fréquence de vibration.

Nombre d'ondes, $\tilde{\nu}$. Mesure de l'énergie qu'on utilise dans certaines régions du spectre électromagnétique et dont l'unité est le cm^{-1} .

Ondes millimétriques. Radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 1 et 10 mm.

Ondes radio. Radiation électromagnétique avec des longueurs d'onde situées entre 30 cm et 10 m.

Overhauser. L'effet nucléaire Overhauser est une interférence qui se manifeste en RMN par une interaction magnétique entre protons à travers l'espace, et donc non à travers des liaisons.

Oscillateur d'ondes en retour. Klystron utilisé comme source de radiation micro-onde en spectroscopie rotationnelle.

Pic de base. C'est le pic le plus intense dans un spectre de masse.

Pic M*. Pic de l'ion moléculaire en spectrométrie de masse.

Pic MH*. Pic de l'ion d'une molécule protonée en spectrométrie de masse.

Pic M+1. Pic de l'ion moléculaire contenant un isotope plus lourd d'une unité, qui est dû par exemple à l'atome ^{13}C .

Pic moléculaire M. Pic du spectre de masse correspondant au ion moléculaire intact, avant sa fragmentation.

$\pi \rightarrow \pi^*$. Désigne une transition électronique passant d'une orbitale liante π , en général dans une molécule conjuguée, et menant à une orbitale antiliante π^* .

Quadrupole. Ensemble de quatre barres cylindriques parallèles, sur lesquelles on applique un champ de fréquence radio entre les paires de barres. On l'utilise en spectrométrie de masse pour séparer les ions de masses différentes selon leurs trajectoires à travers le quadrupole.

Rapport masse-charge m/z . Masse d'un ion divisé par sa charge. Si l'ion est chargé $1+$, le rapport m/z est égal à la masse molaire relative de l'ion.

Rayons X. Radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0,01 et 10 nm.

Région de champ nul. Région de l'espace où la trajectoire des ions accélérés en spectrométrie de masse n'est soumise à aucun champ ni électrique ni magnétique, et donc où les ions se déplacent à vitesse constante.

Relaxation. Phénomène qui se produit quand un noyau situé dans un état excité revient dans l'état fondamental avec perte d'énergie.

Réseau. Terme utilisé pour décrire l'arrangement régulier d'ions, d'atomes et de molécules dans un cristal.

Réseau cubique. Structure à maille cubique, dans laquelle tous les côtés de la maille sont de longueur égale, et tous les angles sont droits.

Réseau ionique. Réseau contenant au moins deux sortes d'ions aux points critiques du réseau.

Résolution spectrale. Précision avec laquelle les différents états quantiques peuvent être distingués en spectroscopie. En spectroscopie optique, on obtient une résolution élevée en employant des réseaux

gravés ayant une très grande densité de lignes, ou des sources optiques émettant dans des bandes très étroites. En RMN, on élève la résolution en stabilisant le champ magnétique au maximum. On peut alors observer le couplage spin-spin.

Résolution de masse. Mesure de la précision avec laquelle les ions de masses voisines peuvent être distingués dans un spectromètre de masse.

Résonances de Fermi. Résonance provoquée par la dégénérescence accidentelle du niveau fondamental d'un mode de vibration qui interagit avec une harmonique d'un autre mode de vibration. Le résultat est un doublet dans l'infrarouge avec deux lignes légèrement décalées de leur position originale.

RMN. Résonance magnétique nucléaire.

RMN à deux dimensions, ou 2D. C'est un ensemble de techniques comme COSY et NOESY, dans lesquelles on fait varier le temps entre deux impulsions RMN. Cette méthode permet de séparer des signaux qui normalement se superposent en RMN à 1 dimension.

RMN en onde continue. Méthode pour détecter les signaux RMN dans laquelle la fréquence est maintenue constante et où on varie le champ magnétique.

RMN pulsée. Expérience de RMN dans laquelle on envoie une impulsion très courte de radiation radiofréquence sur le noyau étudié, et où on analyse les diverses fréquences de résonance et leur décroissance dans le temps par transformation de Fourier pour trouver le spectre RMN.

Séquençage. Détermination de l'ordre (ou de la séquence) dans lequel sont placés les monomères d'un polymère, et ici les acides aminés dans un peptide ou une protéine.

Spectre électromagnétique. Domaine recouvrant toutes les longueurs d'onde des radiations électromagnétiques, en partant des ondes radio dans les longueurs d'onde les plus grandes jusqu'aux ondes gamma aux longueurs d'onde les plus courtes.

Spectre de masse. Graphique représentant les intensités des ions positifs en fonction de leurs m/z .

Spectroscopie rotationnelle. Technique spectroscopique basée sur l'absorption ou l'émission d'ondes millimétriques, de micro-ondes ou d'infrarouge lointain pour exciter les transitions entre niveaux rotationnels. La spectroscopie rotationnelle Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière visible.

Spectroscopie vibrationnelle. Spectroscopie basée sur l'absorption ou l'émission de radiations infrarouges et permettant des transitions entre niveaux vibrationnels. La spectroscopie vibrationnelle Raman emploie la diffusion inélastique de la lumière visible.

SRM. Spectroscopie de résonance magnétique. Perfectionnement de l'IRM permettant de faire le spectre RMN de la substance située en un point donné de l'objet examiné (le cerveau humain par exemple).

Stokes. Diffusion inélastique de la lumière dans une expérience Raman, dans laquelle la lumière cède une