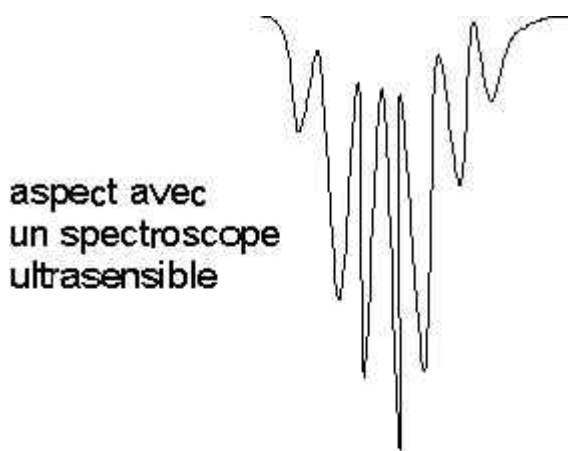


Spectroscopie infrarouge

Les transitions énergétiques se font ici entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules ou entre leurs niveaux d'énergie de vibration.

Les transitions entre niveaux de rotation apparaissent dans l'I.R. lointain (de 20 à 250 μm ou de 500 à 40 cm^{-1}). Les transitions entre niveaux vibrationnels apparaissent de 1 à 20 μm (ou de 10 000 à 500 cm^{-1}). Nous ferons porter notre étude sur les transitions vibrationnelles. On constate qu'elles nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles. Aussi la lumière excitatrice provoquera-t-elle, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une bande d'absorption :



aspect avec
un spectroscopie
ultrasensible

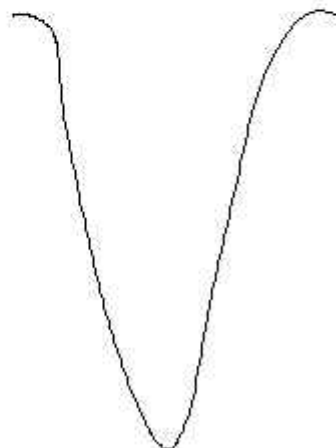
Modes de vibration.

1. Élongation.

Appelé aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode concerne la vibration de la molécule le long des liaisons. La fréquence de l'onde électromagnétique qui induit la vibration d'élongation est donnée par la relation :

$$\nu \text{ (Hz)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

aspect avec
les appareils
courants



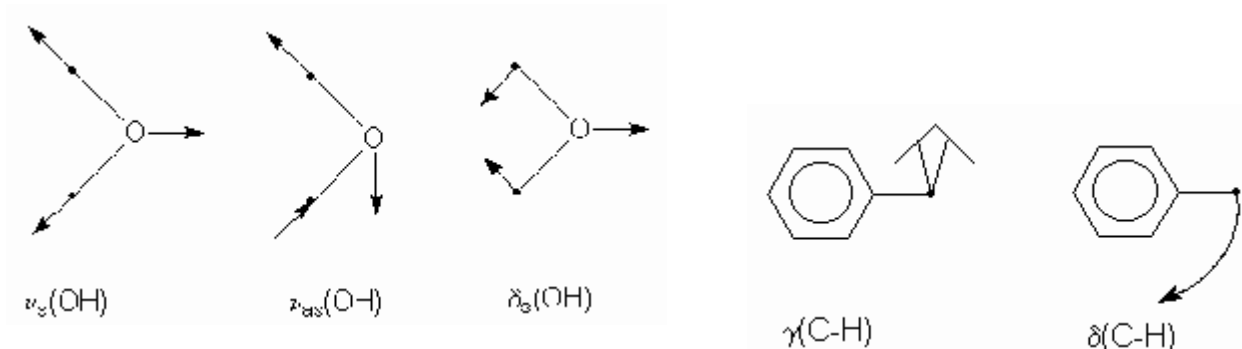
où k est la constante de force de la liaison (considérée ici comme un ressort), proportionnelle à l'énergie de liaison, et m la masse réduite des deux atomes reliés par cette liaison. Ainsi, les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples, auront une constante de force plus élevée, donc une fréquence de vibration (remplacée dans la pratique par le nombre d'onde) plus élevée que

celles des liaisons simples entre atomes identiques : C-C absorbe vers 1100 cm^{-1} , C=C vers 1600 cm^{-1} et C \equiv C vers 2100 cm^{-1} . Par contre, les liaisons X-H, où X est un atome quelconque (C, N, O, ...), auront une fréquence d'élongation plus élevée que celle d'une liaison C-X, car la masse réduite μ y est plus petite : pour C-H, $\mu = 0,92$ u.a. ; pour C-C, $\mu = 6$ u.a.

2. Déformations dans et hors du plan.

Considérons une structure CH_2 . En plus de la vibration de valence, l'angle des liaisons

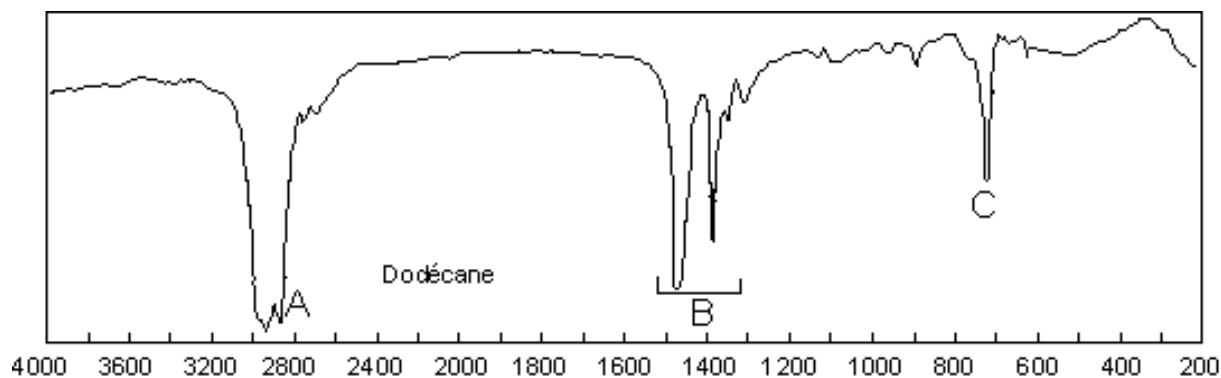
peut varier : il y a flexion ou déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (on les note δ) ou hors du plan (on les note γ ou ρ). Il y a aussi possibilité de déformations symétriques et asymétriques. voici quelques exemples :



Application de l'I.R. à la détermination des diverses fonctions d'un composé organique.

Non seulement la nature des deux atomes vibrants intervient dans la valeur de la constante de force, mais aussi l'environnement électronique. Aussi chaque groupement fonctionnel aura-t-il des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation. Nous allons passer en revue les diverses fonctions grâce à l'étude de quelques spectres :

1. Les groupements carbonés saturés : les alcanes.



On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-H entre 3000 et 2840 cm^{-1} . Nous retrouvons ici les fréquences suivantes :

$$\begin{array}{ll} \nu_{as}(\text{CH}_3) : 2960 \text{ cm}^{-1} & \nu_s(\text{CH}_3) : 2872 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{as}(\text{CH}_2) : 2926 \text{ cm}^{-1} & \nu_s(\text{CH}_2) : 2853 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Il suffira de repérer une absorption dans ce domaine pour suspecter fortement la présence de liaisons C-H.

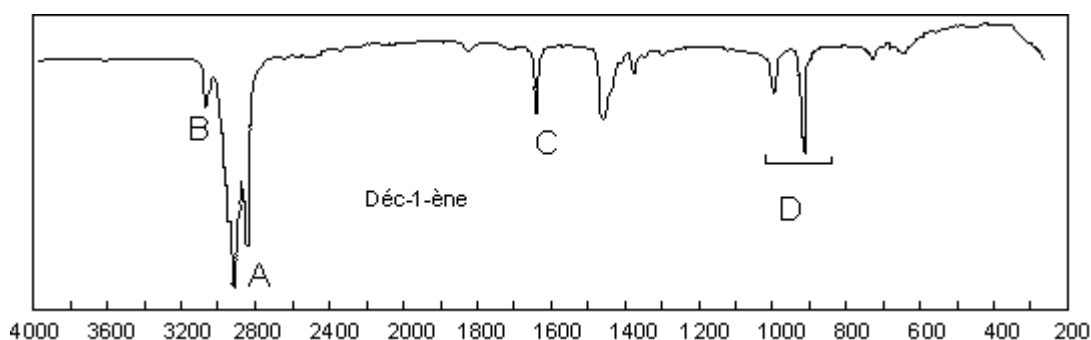
Vers 1400 cm^{-1} se situent les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H :

$$\delta_{as}(\text{CH}_3) : 1450 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_s(\text{CH}_3) : 1375 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_s(\text{CH}_2) : 1465 \text{ cm}^{-1}$$

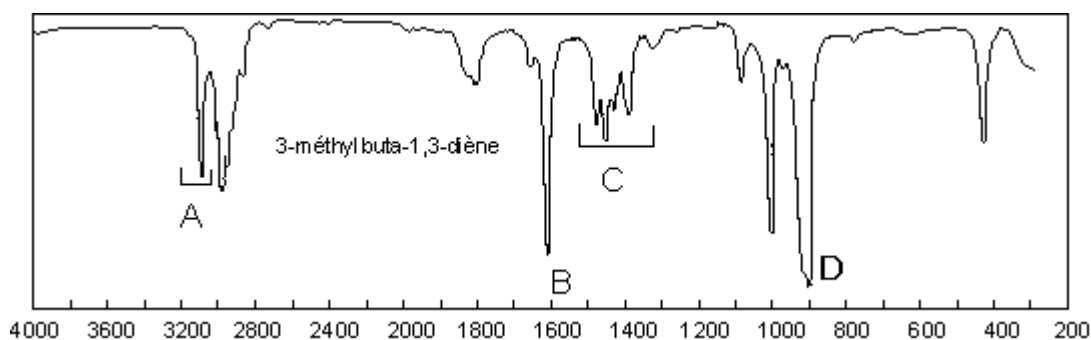
Une vibration de déformation hors du plan des CH_2 apparaît à 722 cm^{-1} . Les $\nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}}$ sont très faibles et se situent entre 1200 et 1800 cm^{-1} .

2. Doubles liaisons carbone - carbone.

Par rapport à l'exemple précédent, il apparaît deux pics nouveaux : à 1645 cm^{-1} , il s'agit de $\nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}}$. À 3050 cm^{-1} , il s'agit de $\nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}}$. Les vibrations des groupements saturés apparaissent toujours, et il faut encore remarquer les deux bandes $\gamma_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}}$ à 986 et 907 cm^{-1} . Ces deux bandes ne sont à étudier que s'il y a un problème de stéréochimie éthylénique (Z ou E) non soluble par ailleurs.



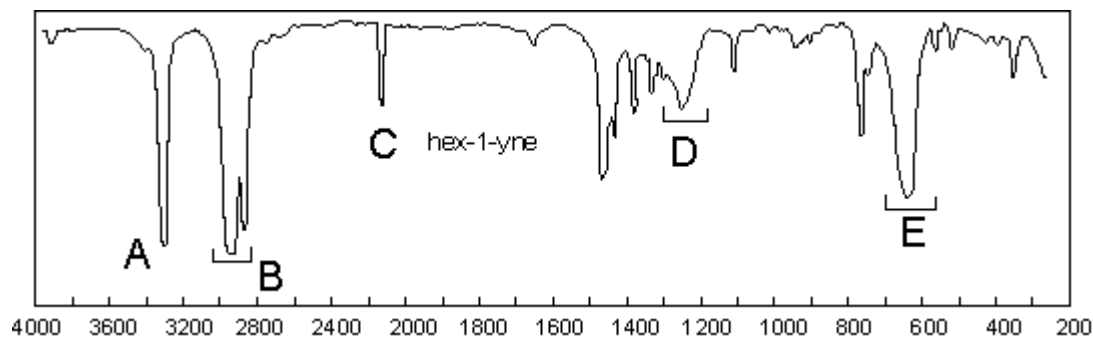
Lorsque les doubles liaisons sont conjuguées :



Les trois bandes précédentes subissent un effet hyperchrome ; le $\gamma_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}}$ subit en outre un effet hypsochrome et les autres ($\nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}}$ et $\gamma_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}}$) un effet bathochrome :

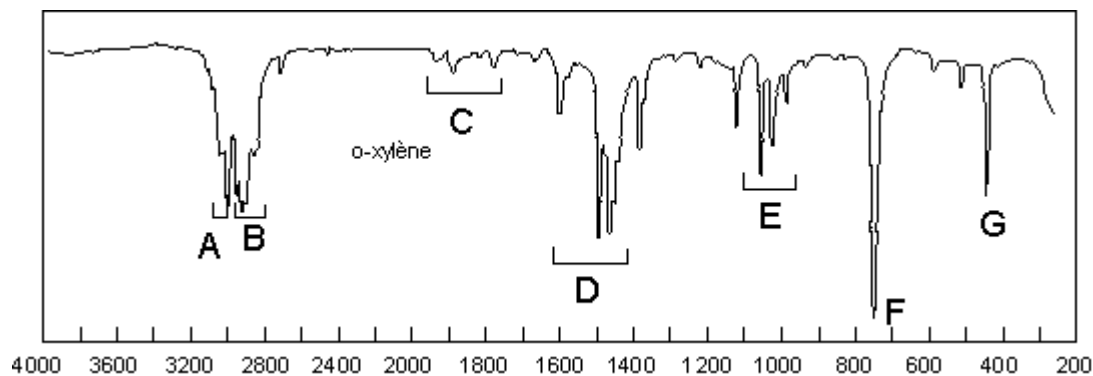
$$\begin{aligned} \nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}} &: 3078 \text{ cm}^{-1} & \nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}}(\text{sym}) &: 1640 \text{ cm}^{-1} \text{ (f)} \\ & & \nu_{\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}}(\text{asym}) &: 1598 \text{ cm}^{-1} \text{ (F)} \\ \gamma_{\text{C}_{sp^2}-\text{H}} &: 980 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)} \text{ et } 880 \text{ cm}^{-1} \text{ (F)} \end{aligned}$$

3. Triple liaison carbone-carbone.



Il faut remarquer la faible bande de l'élongation $\nu_{C_{sp} \equiv C_{sp}}$ à 2110 cm^{-1} . On ne la voit pas toujours, surtout lorsqu'il s'agit d'alcynes disubstitués. Par contre, la bande d'élongation $\nu_{C_{sp} - H}$ des alcynes monosubstitués est toujours intense et sort ici à 3268 cm^{-1} . Moins importante à signaler est la bande de déformation de $\nu_{C_{sp} - H}$ acétylénique (630 cm^{-1}), ainsi que son premier harmonique (1247 cm^{-1}).

4. Composés aromatiques mononucléaires (benzénoides).



Il faut toujours s'intéresser aux bandes des basses fréquences : de 900 à 650 cm^{-1} . C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre. Sur notre exemple, l'unique bande de déformation hors du plan de la liaison $\nu_{C_{Ar} - H}$ aromatique ($\nu_{C_{Ar} - H}$ à 742 cm^{-1}) montre l'existence d'une disubstitution -1,2 ; et ce d'autant plus sûrement qu'il s'agit d'une bande intense.

Dans l'exemple suivant (alcool benzylique avec cycle monosubstitué), on trouve deux bandes fortes $\nu_{C_{Ar} - H}$ à 735 et 697 cm^{-1} , correspondant aux deux modes privilégiés de déformation hors du plan pour 5 hydrogènes aromatiques adjacents. On trouve, dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1} les bandes de déformation dans le plan des H aromatiques. Elles sont plutôt faibles et nous ne nous en servons pas pour la détermination fonctionnelle.

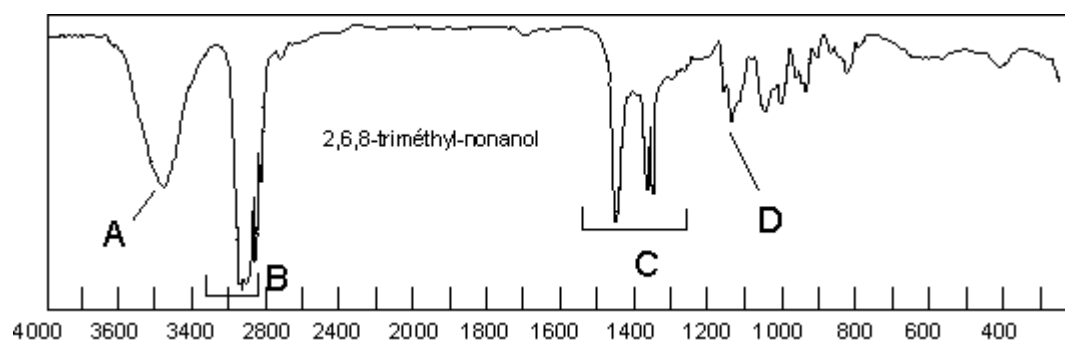
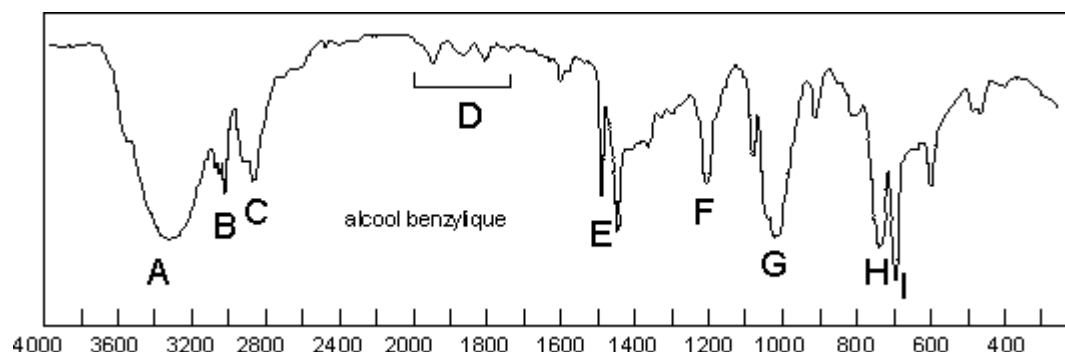
Intéressante aussi est la zone comprise entre 2000 et 1667 cm^{-1} (lorsqu'il n'y a pas de carbonyle dans la molécule) où l'on retrouve les harmoniques des bandes de déformation hors du plan et dans le plan : c'est la signature de la molécule aromatique, qui peut confirmer, si nécessaire, les informations obtenues grâce aux $\nu_{C_{Ar} - H}$. Il faut

aussi rappeler les bandes $\nu_{C_{ar}-H}$ (un peu au dessus de 3000 cm^{-1} , ici 3008 cm^{-1}), avec un plus grand nombre de bandes pour l'alcool benzylique, entre 3100 et 3000 cm^{-1} (B). Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons $C=C$ aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à $1605, 1495, 1466\text{ cm}^{-1}$. S'il y a conjugaison du cycle avec un doublet π ou σ non liant, il peut apparaître une quatrième bande.

5. Alcools et phénols.

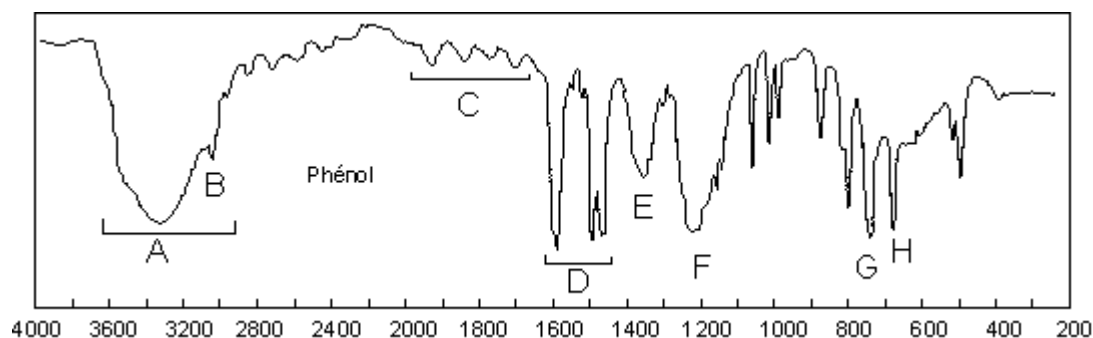
Les bandes caractéristiques concernent les liaisons $C-O$ et $O-H$. L'élongation de $O-H$ d'un alcool donne une absorption intense dont la fréquence dépend de l'existence ou non de liaisons hydrogène : $O \cdots H - O$. Pour une molécule diluée dans un solvant aprotique apolaire, donc lorsqu'il n'y a pas de liaisons H, la fréquence ν_{O-H} se situe entre 3600 et 3584 cm^{-1} . Par contre pour l'alcool benzylique pur, avec de fortes et nombreuses liaisons H, cette fréquence descend à 3300 cm^{-1} . L'alcool secondaire suivant (2,6,8-triméthyl-nonan-4-ol) voit son ν_{O-H} à 3355 cm^{-1} . Laissons de côté les bandes déjà étudiées (ν_{C-H} , δ_{C-H} , γ_{C-H}). Selon le type d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire), les δ_{O-H} et ν_{C-O} auront des absorptions différentes :

	I	II	III	phénol
δ_{O-H} (en cm^{-1})	1208	1355	vers 1380	1360
ν_{C-O} (en cm^{-1})	1017	1138	vers 1160	1223

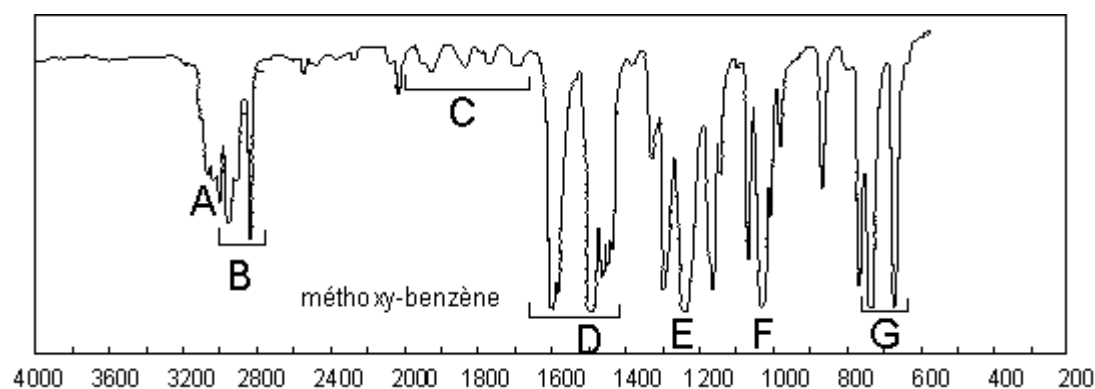


Le phénol montre tous les pics précédents, avec les effets de la conjugaison entre les électrons p du cycle et le doublet non liant de O : hyperchrome en général,

hypsochrome pour $\nu_{\text{C}_s-\text{H}}$ (3045 cm^{-1}), $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ (1360 cm^{-1}) et $\nu_{\text{C}_s-\text{O}}$ (1223 cm^{-1}), et bathochrome pour $\nu_{\text{C}_s-\text{C}_s}$ aromatique (1580 cm^{-1} en particulier). Les deux bandes $\gamma_{\text{C}_s-\text{H}}$ pour la monosubstitution se retrouvent à 685 et 745 cm^{-1} (G et H).



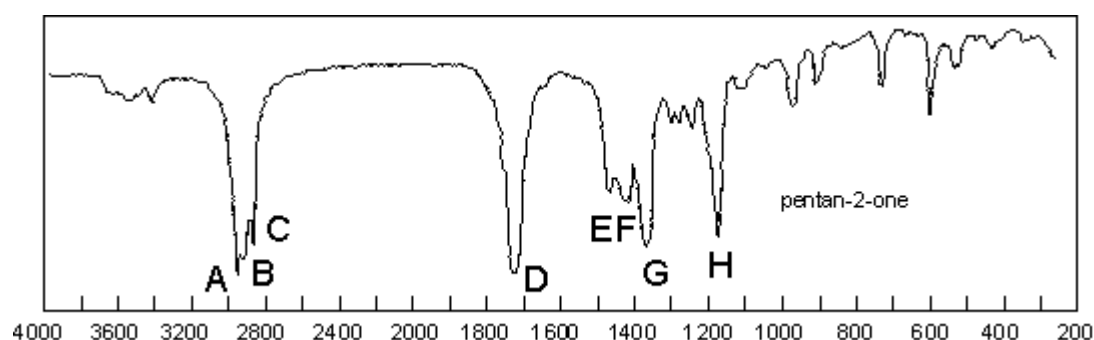
6. Éthers.



La réponse caractéristique des éthers est associée à l'élongation du système C-O-C. Il y a une bande d'élongation symétrique (faible en général, sauf s'il y a conjugaison) : 1030 cm^{-1} pour l'anisole ; et une bande d'élongation asymétrique, toujours forte, vers 1200 cm^{-1} (1245 cm^{-1} pour l'anisole : E)

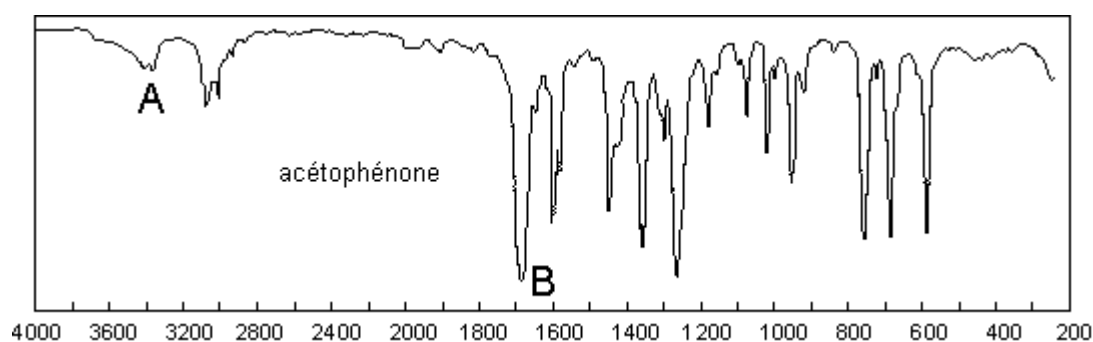
7. Cétones.

Tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 cm^{-1} : c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. La valeur de l'absorption du C=O dépend de l'état physique (solide, liquide, vapeur, en solution), des effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison, et des liaisons H éventuelles.



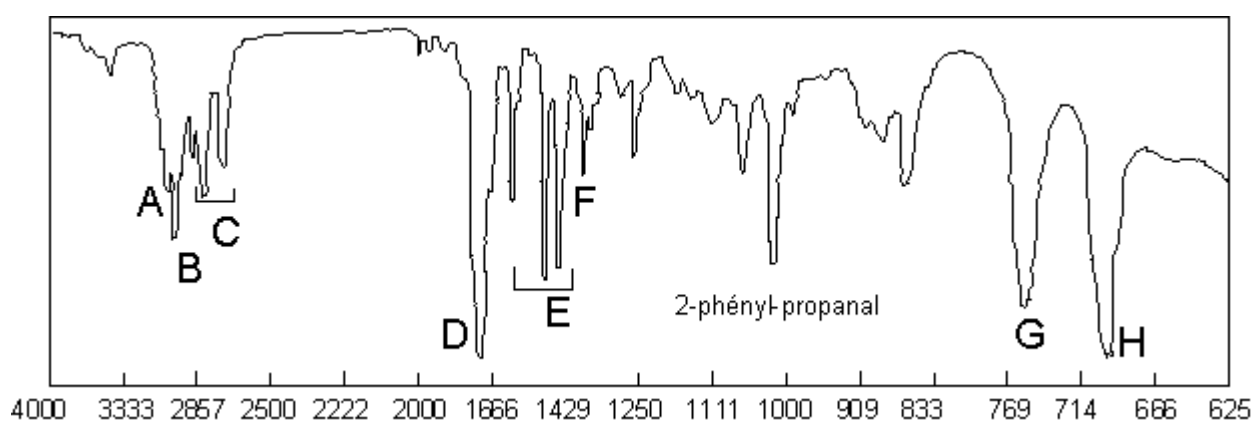
Une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1} . Le remplacement d'un groupement saturé par un hétéroatome provoque un effet hypsochrome si l'effet $-I$ prédomine ($-X$, mais aussi $-O$ d'un ester, acide, anhydride,...) et un effet bathochrome si l'effet $+E$ prédomine ($-N$, $-S$,...). La conjugaison avec une double liaison $C=C$ diminue la force de la liaison $C=O$ et de la liaison $C=C$. Il y a effet bathochrome pour les deux absorptions $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ ($1685 - 1666 \text{ cm}^{-1}$ pour le $\nu_{C=O}$). La conjugaison ne se fait pas sentir pour les α -dicétones $R-CO-CO-R$.

Sur les deux spectres de cétones proposés, on va retrouver les $\nu_{C=O}$ respectivement à 1725 cm^{-1} (non conjugué) et 1683 cm^{-1} (conjugué). Il faut remarquer l'existence d'une bande d'élongation $C-CO-C$, de faible intensité, à 1172 cm^{-1} pour le premier composé, à 1255 cm^{-1} , plus forte, pour la cétone aromatique. Cette bande est à distinguer de celle des esters et des acides (beaucoup plus forte, dans la même zone de nombre d'onde).



Les contraintes dues aux cycles ont un effet hypsochrome sur le $\nu_{C=O}$. Ainsi la cyclohexanone absorbe-t-elle à 1715 cm^{-1} , la cyclopentanone à 1751 cm^{-1} et la cyclobutanone à 1775 cm^{-1} .

8. Aldéhydes.

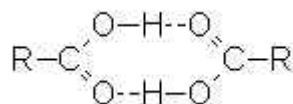


L'absorption de $\nu_{C=O}$ se fait pour une fréquence un peu plus élevée que pour une cétone ($1740-1720 \text{ cm}^{-1}$). On retrouve l'influence des effets $-I$ et $+E$, ainsi que celle de la conjugaison. Le trichloroéthanal absorbe ainsi à 1768 cm^{-1} . De nouvelles bandes apparaissent, celles dues à l'absorption ν_{C-H} et δ_{C-H} aldéhydique. Le premier sort sous forme d'un doublet (C) (ici 2825 et 2717 cm^{-1}) au dessous des ν_{C-H} aliphatiques.

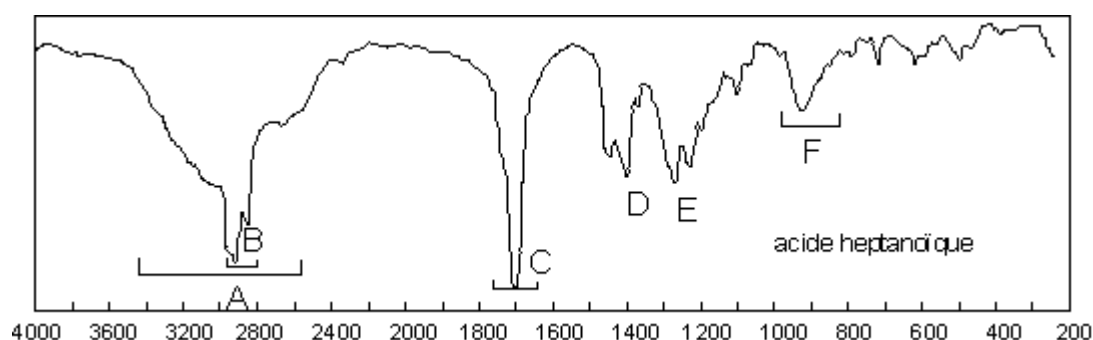
Le second sort à 1389 cm^{-1} (F) (peu important).

9. Acides carboxyliques.

Deux bandes importantes : $\nu_{\text{O-H}}$ et $\nu_{\text{C=O}}$, et deux bandes mineures : $\delta_{\text{O-H}}$ et $\gamma_{\text{O-H}}$. Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H existant entre O-H et C=O :

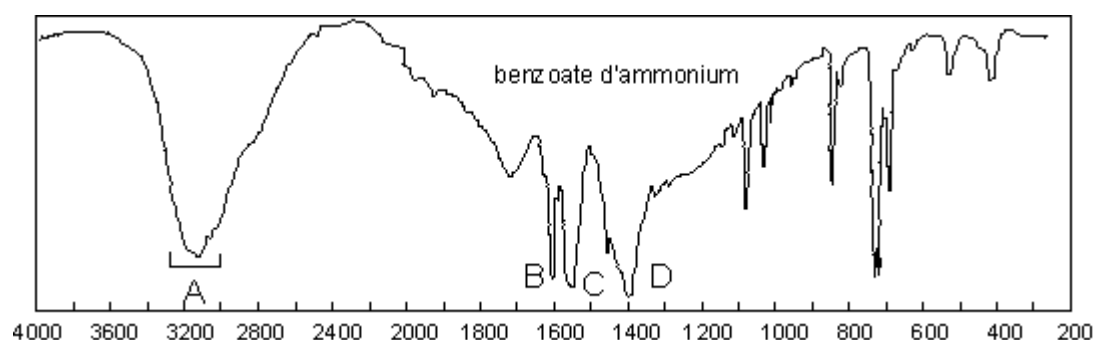


Ainsi observe-t-on la plupart du temps le $\nu_{\text{O-H}}$ du dimère. En solution très diluée dans un solvant apolaire, $\nu_{\text{O-H}}$ vaut 3520 cm^{-1} . Lorsque le dimère existe, on a au contraire une bande très large et très intense entre 3300 et 2500 cm^{-1} , sur laquelle se superposent les $\nu_{\text{C-H}}$ alkyles et aryles (B sur le spectre de l'acide heptanoïque). Le $\nu_{\text{C=O}}$ du monomère est intense et absorbe vers 1760 cm^{-1} (effet -I de O qui prime ici). Dans le dimère (qui est la structure habituelle), la liaison C=O est affaiblie par la liaison H et la bande d'absorption subit un effet bathochrome important : entre 1720 et 1706 cm^{-1} (ici 1715 cm^{-1}). Les effets électroniques sont toujours à prendre en compte. À 1408 cm^{-1} , on trouve $\delta_{\text{O-H}}$, à 1280 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O}}$; à 930 cm^{-1} , $\gamma_{\text{O-H}}$.

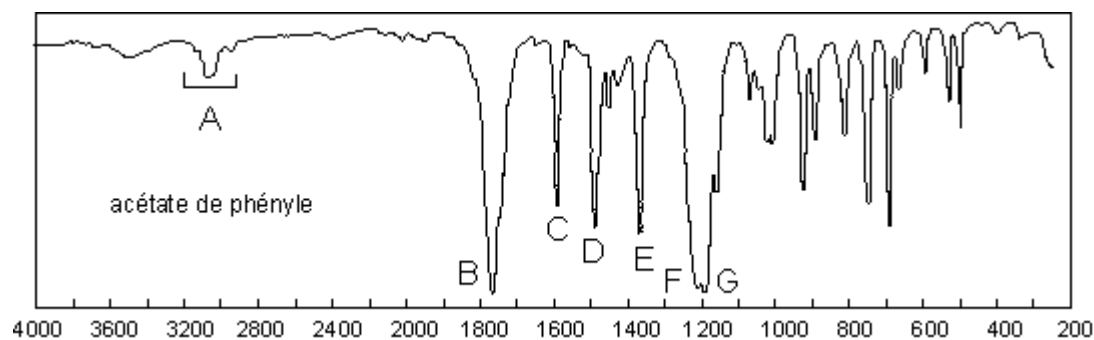


10. Ions carboxylate.

On trouve deux bandes pour COO^- , avec un effet bathochrome par rapport à la bande C=O : 1600 cm^{-1} (symétrique) (m) et 1385 cm^{-1} (asymétrique) (F).



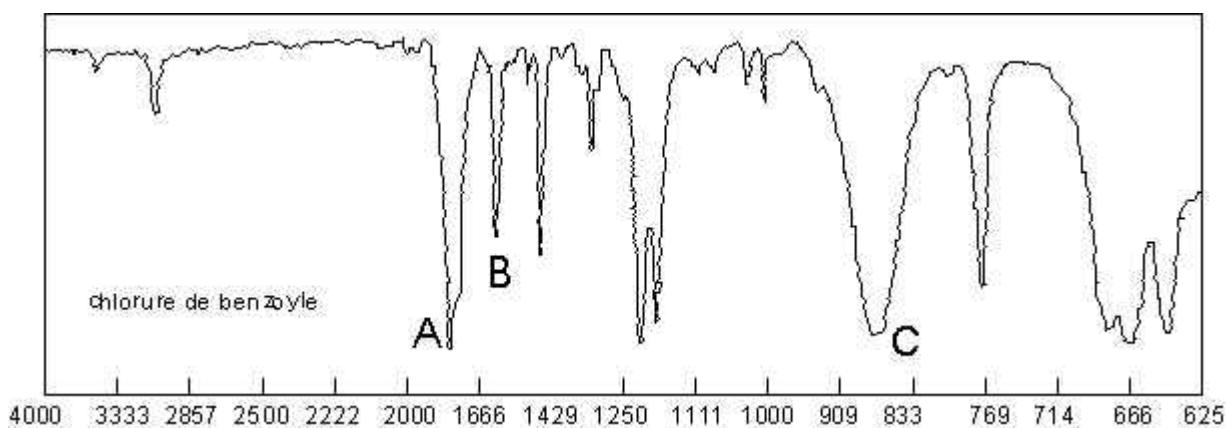
11. Esters et lactones.



Ceux-ci ont deux bandes intenses qui permettent de bien les identifier : les $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$. À cause des effets -I de O (tempérés ici par les effets +I du groupe alkyle), l'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ subit un effet hypsochrome : 1750 - 1735 cm^{-1} . Si le groupement lié à O est insaturé (comme c'est le cas ici), la conjugaison du doublet non-liant de O avec la double liaison dégage l'oxygène de quelques pour-cent d'électron ; ceci va augmenter l'effet -I de O et donc la fréquence d'absorption du $\nu_{\text{C=O}}$: 1770 cm^{-1} pour l'éthanoate de phényle. L'effet de cycle (lactones) joue comme pour les cétones cycliques : les γ -lactones absorbent à 1795 - 1760 cm^{-1} . La conjugaison avec le C=O a comme prévu un effet bathochrome sur $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 - 1715 cm^{-1} pour les benzoates).

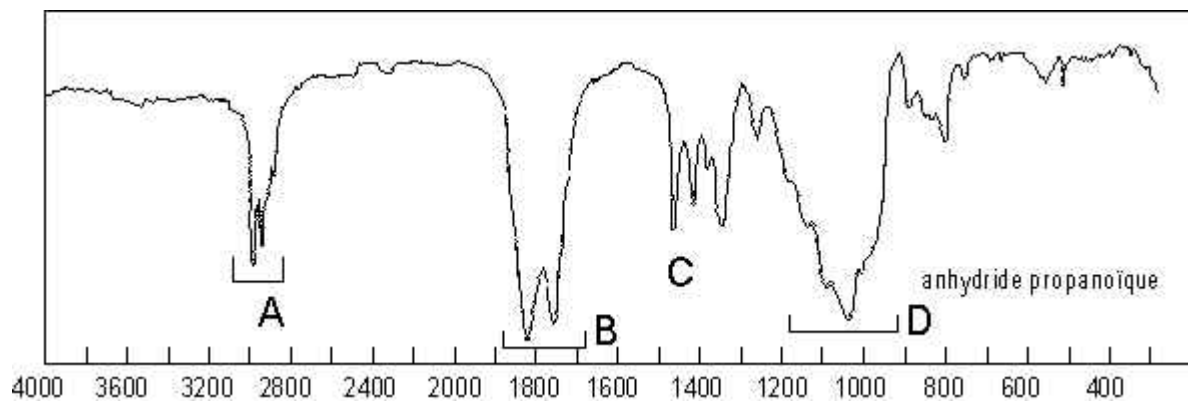
Il y a deux elongations couplées qui font intervenir la liaison C-O : C - CO - O et C - CO - C. La première est très intense : 1210 - 1260 cm^{-1} (ici 1205). La seconde l'est surtout pour les esters de phénol : 1030 - 1190 cm^{-1} (ici 1183).

12. Halogénures d'acides.



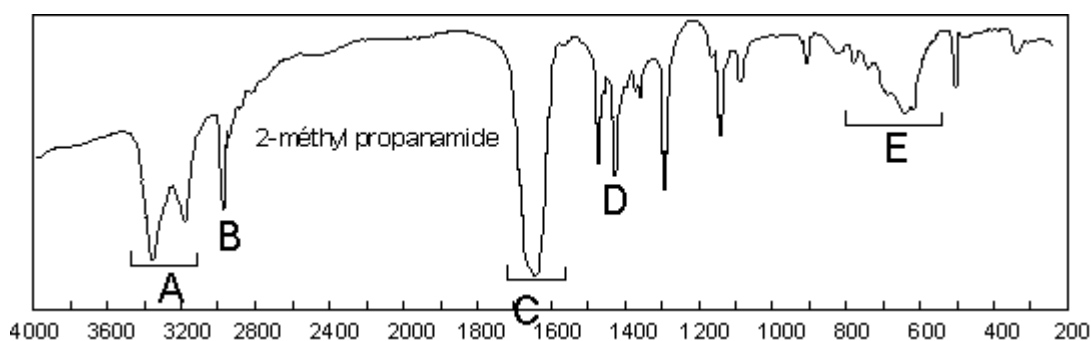
Le C=O subit un effet hypsochrome, entre 1815 et 1785 cm^{-1} (1870 pour les fluorures). Ici, l'absorption se fait à 1790 cm^{-1} à cause de la conjugaison (A). Le C-Cl vibre à 875 cm^{-1} (C), et donne un harmonique assez net à 1745 cm^{-1} (B).

13. Anhydrides d'acides.



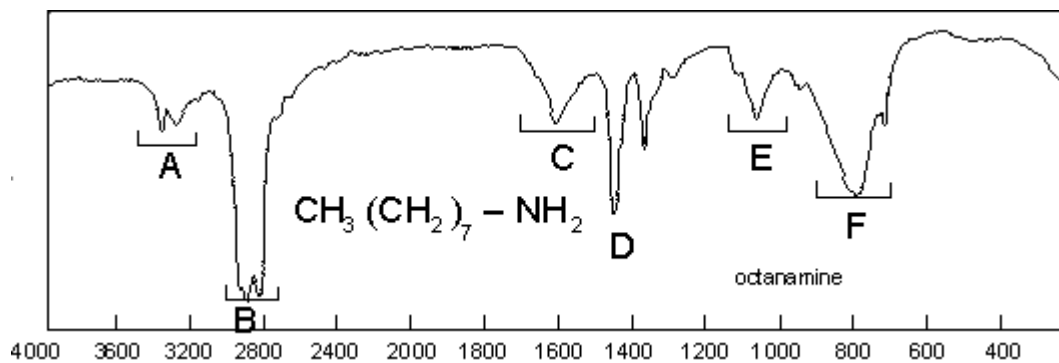
Les deux carbonyles vibrent de manière couplée : $O = C - O - C = O$. Aussi observe-t-on des fréquences d'élongation asymétrique (1825 cm^{-1}) et symétrique (1758 cm^{-1}). À 1040 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation $\nu_{C-O-O-C}$ symétrique et asymétrique.

14. Amides



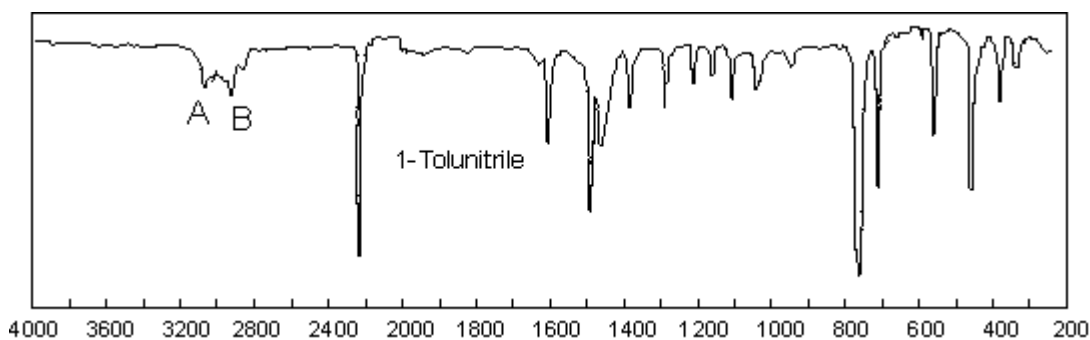
Les amides sont caractérisées par les vibrations relatives à $C=O$, $N-H$ essentiellement, $C-N$ accessoirement ($\nu_{C-N} = 1425 \text{ cm}^{-1}$). Le $\nu_{C=O}$ sort pour une fréquence plus basse que dans le cas des cétones (effets +E de N) et recouvre la bande correspondante au δ_{N-H} (1640 cm^{-1} pour ces bandes). Dans le cas de la N,N-diméthyl-méthanamide, seul le $\nu_{C=O}$ existe (1680 cm^{-1}). Les bandes de vibration ν_{N-H} sortent aux alentours de 3250 cm^{-1} dans les produits purs à cause des liaisons H. Il y a deux bandes pour les amides primaires (élongations symétrique et asymétrique) (ici 3350 et 3170 cm^{-1}), l'asymétrique étant la plus intense. On ne trouve qu'une bande dans cette zone pour les amides secondaires (3210 cm^{-1} pour la N-éthylpropanamide), et pas de bande du tout pour les amides tertiaires. À remarquer encore la bande large γ_{N-H} à $700-600 \text{ cm}^{-1}$.

15. Amines.



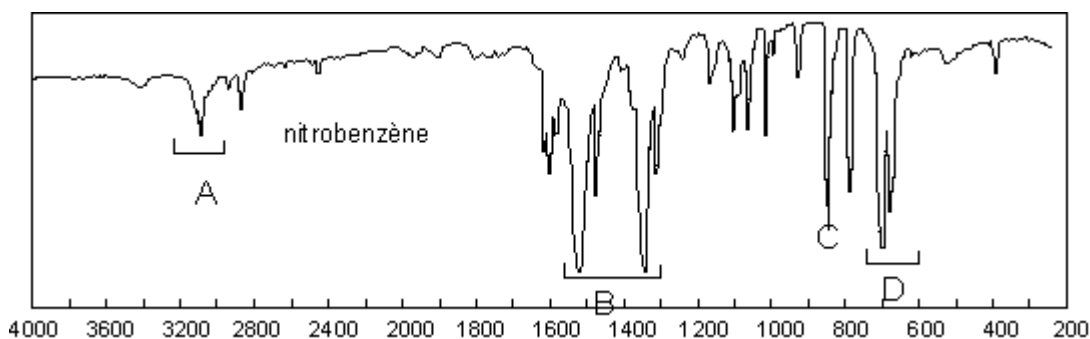
Comme pour les amides, on retrouve, mais en moins intense, les bandes suivantes : $\nu_{\text{N-H}}$: deux pour les amines I (3365 et 3290 cm^{-1} ici), une pour les amines II et zéro pour les amines III ; $\nu_{\text{C-N}}$: 1063 cm^{-1} (pas de conjugaison) ; $\delta_{\text{N-H}}$: 1620 cm^{-1} et $\gamma_{\text{N-H}}$: 910 - 660 cm^{-1} .

16. Les nitriles.



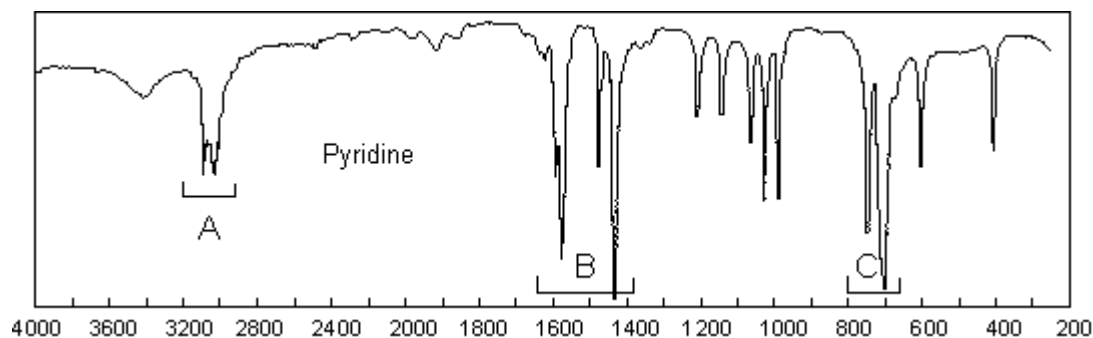
La bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ sort, comme pour les acétyléniques, vers 2200 cm^{-1} (2210 ici), mais elle est plus intense. D'autres groupements absorbent intensément dans cette zone : les isocyanates $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, les isothiocyanates $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, les diimides $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ et les isonitriles $-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$.

17. Dérivés nitrés.



Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétrique (1520 cm^{-1}) et symétrique (1345 cm^{-1}) du groupement $-\text{NO}_2$ ressortent très nettement du spectre. Le $\nu_{\text{C}_\alpha-\text{N}}$ est relativement intense à 850 cm^{-1} .

18. Hétérocycles aromatiques.

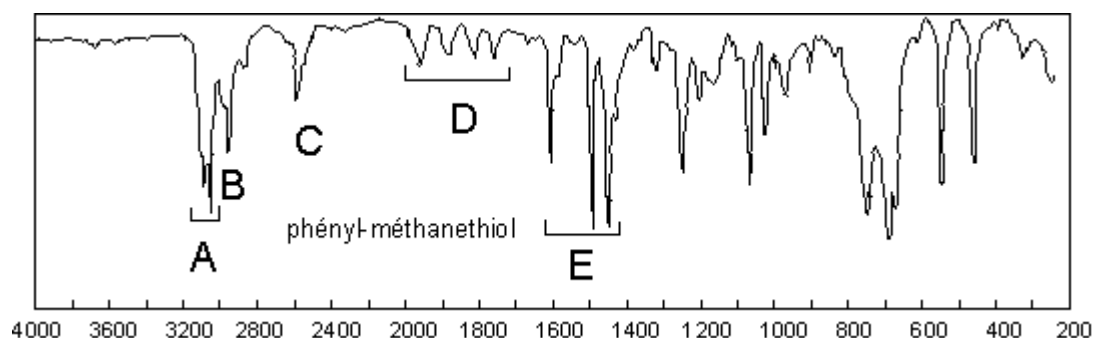


On retrouve les mêmes modes de vibration que pour les aromatiques :

- * ν_{C-H} , entre 3077 et 3003 cm^{-1} , comme pour les aromatiques (il y a ici un grand nombre de modes d'élongation)
- * ν_{N-H} ; lorsqu'elle existe, cette liaison fait apparaître une bande entre 3500 et 3220 cm^{-1} (cf. amides). c'est le cas pour le pyrrole, l'imidazole, l'indole,...
- * γ_{C-H} ; comme dans le cas des benzènes substitués, on compte le nombre d'atomes d'hydrogène adjacents pouvant se déformer de manière couplée. Ainsi, pour la pyridine, il y a 5 H adjacents, ce qui correspond à un benzène monosubstitué, et donc à deux modes de déformation hors du plan à 748 et 703 cm^{-1} . Il y a 4 bandes de squelette (B) pour la pyridine, moins pour les cycles à 5 chaînons.

19. Dérivés soufrés.

Les Thiols sont remarquables par l'existence d'une bande assez faible vers 2560 cm^{-1} (ici C : 2665 cm^{-1}). Comme les dérivés nitrés, les sulfones et autres acides sulfoniques, sulfonates, ..., présentent deux bandes très fortes vers 1350 cm^{-1} (ici 1351 cm^{-1}) et vers 1180 cm^{-1} (ici 1176 cm^{-1}).



20. Méthode d'étude d'un spectre IR :

1. Rechercher la présence d'un groupe C=O : présence d'une bande intense vers 1700

- 1800 cm^{-1} . Si oui, continuer ci-dessous, sinon, passer au §2

1.1. Essayer de trouver d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un $\text{C}=\text{O}$:

- doublet $\nu_{\text{C-H}}$ des aldéhydes entre 2650 et 2800 cm^{-1} .
- bande large et forte $\nu_{\text{O-H}}$ des acides entre 2500 et 3300 cm^{-1}
- bande très forte $\nu_{\text{C-O}}$ des esters à 1200 cm^{-1}
- bande attenante au $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction amide primaire et secondaire : $\delta_{\text{N-H}}$ vers 1650 cm^{-1} et bande(s) $\nu_{\text{N-H}}$ vers 3300 cm^{-1} (F ; 2 bandes pour les primaires et une pour les secondaires)

1.2. vérifier la fréquence d'absorption du $\nu_{\text{C=O}}$ en fonction des autres bandes trouvées :

- 1660-1685 pour les amides
- 1700 pour les acides
- 1715 pour les cétones
- 1720-25 pour les aldéhydes
- 1740-55 pour les esters
- 1780-1850 pour les lactones
- 1800-1870 pour les halogénures d'acide

passer au § suivant

2. Rechercher la présence de bandes fortes et pas trop larges vers 3250 - 3500 cm^{-1}

1. Il s'agit d'élongations $\nu_{\text{O-H}}$ des alcools (TF ; 3350) , $\nu_{\text{N-H}}$ des amines (mf ; 2 bandes pour les primaires et une pour les secondaires) , $\nu_{\text{C-H}}$ des alcynes vrais (F à TF, vers 3250).

3. Il reste les fonctions particulières :

- dérivés halogénés
- dérivés soufrés

- dérivés azotés (nitriles, isocyanates, etc...)

pour tous ceux-là, voir le tableau des valeurs IR

4. Enfin, étude des liaisons C-H autres que celles vues auparavant :

- $\nu_{\text{C-H}}$: alcanes : 2850 à 2950 cm^{-1}
- $\nu_{\text{C-H}}$: alcènes : 3050 à 3080 cm^{-1} , avec les $\nu_{\text{C=C}}$ à 1640 cm^{-1} (v. aussi les $\gamma_{\text{C-H}}$
- $\nu_{\text{C-H}}$: aromatiques : 3020 à 3050 cm^{-1} , avec les $\gamma_{\text{C-H}}$ caractéristiques de la substitution (voir tableau) vers 650 - 900 cm^{-1} , et les $\nu_{\text{C=C}}$ vers 1450 - 1600 .