

Analyse spectrale

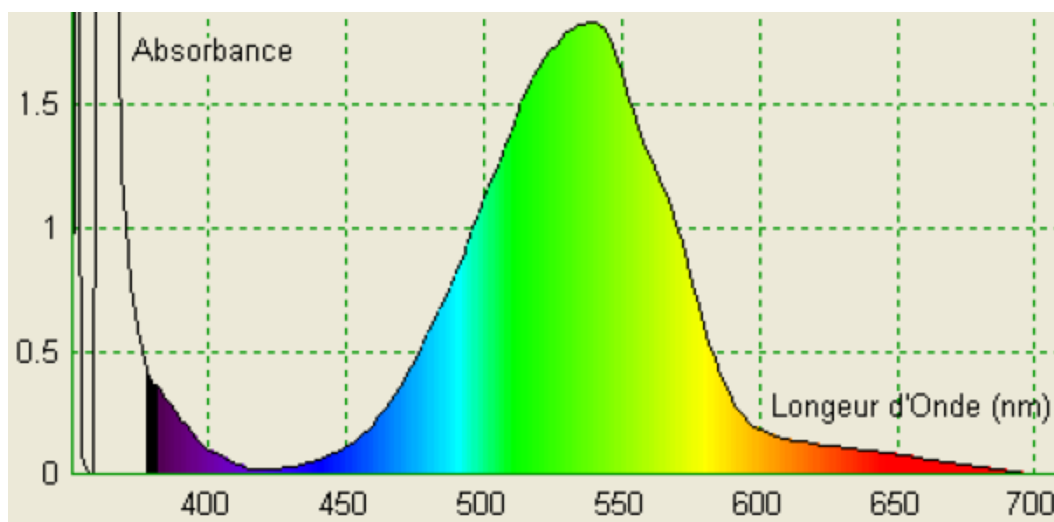
Méthodes basées sur l'absorption d'énergie par une espèce chimique et dont l'étude de la réponse permet de déterminer la structure des composés synthétiques ou naturels.

I Spectre UV-visible

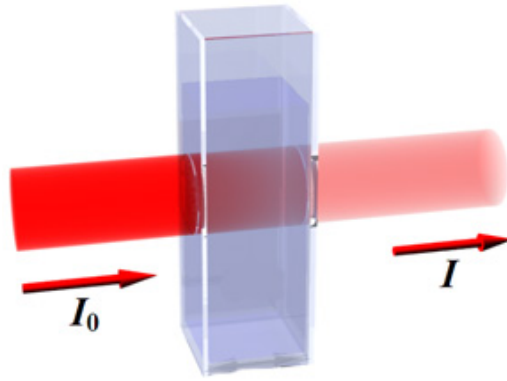
La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).

Voici la courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).



Absorbance :

Absorbance

$$A = 10 \cdot \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Intensité lumineuse à la sortie $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$

Intensité lumineuse à l'entrée $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

où

- ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée

- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée

- C est la concentration molaire de la solution

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire est connu.

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = \epsilon l C = kC$$

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

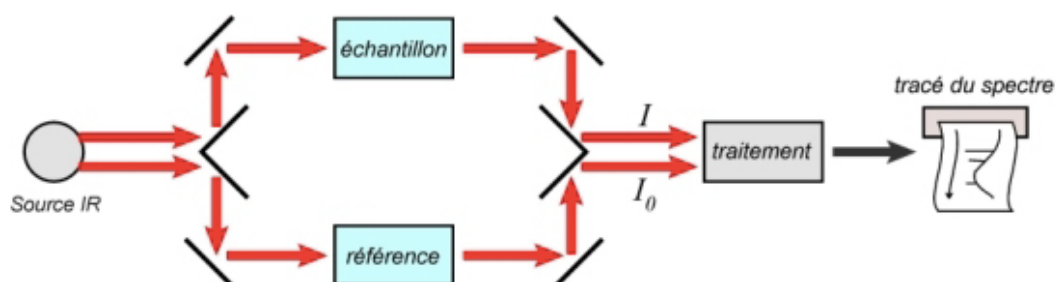
II Spectre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 16 μm . La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). L'absorption de ces radiations correspond à des transitions vibrationnelles : élongation ou déformation. Les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions

Les spectrophotomètres sont le plus souvent à transformée de Fourier car l'intensité lumineuse reçue est améliorée ainsi que le rapport signal/bruit de fond.

Ils comportent 5 parties :

- la source IR
- l'interféromètre
- le compartiment à échantillon
- le détecteur
- l'enregistreur



Un spectre IR est constitué par la représentation en pourcentage de la transmission en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} (inverse de la longueur d'onde) sur un axe orienté sur la gauche. Les bandes d'absorption sont dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions.

La région $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ contient les bandes de vibration des principaux groupes caractéristiques. Ces bandes ou ces pics sont caractérisés par leur position, leur forme et leur largeur. Des tables fournissent le nombre d'onde correspondant aux différentes fonctions et permettent leur identification. La région $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ est plus complexe et difficile à interpréter dite des "empreintes digitales". Il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Elle ne sera pas prise en compte par la suite avec les élèves de terminale.

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres.

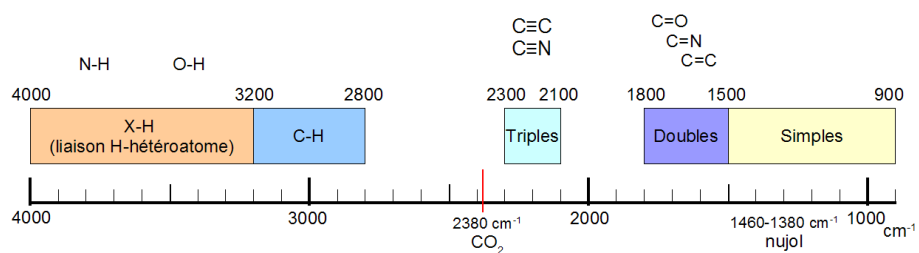


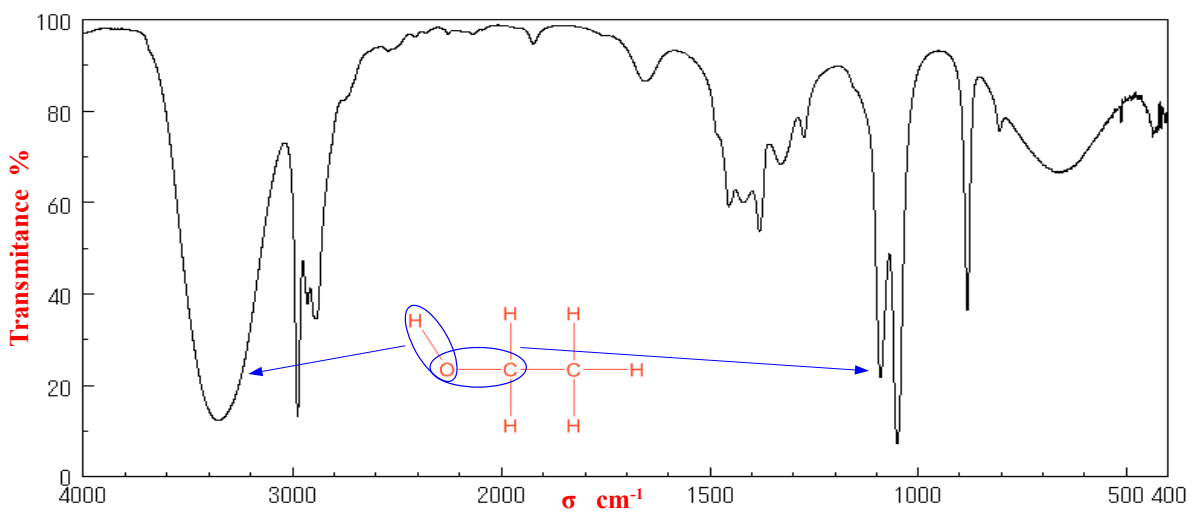
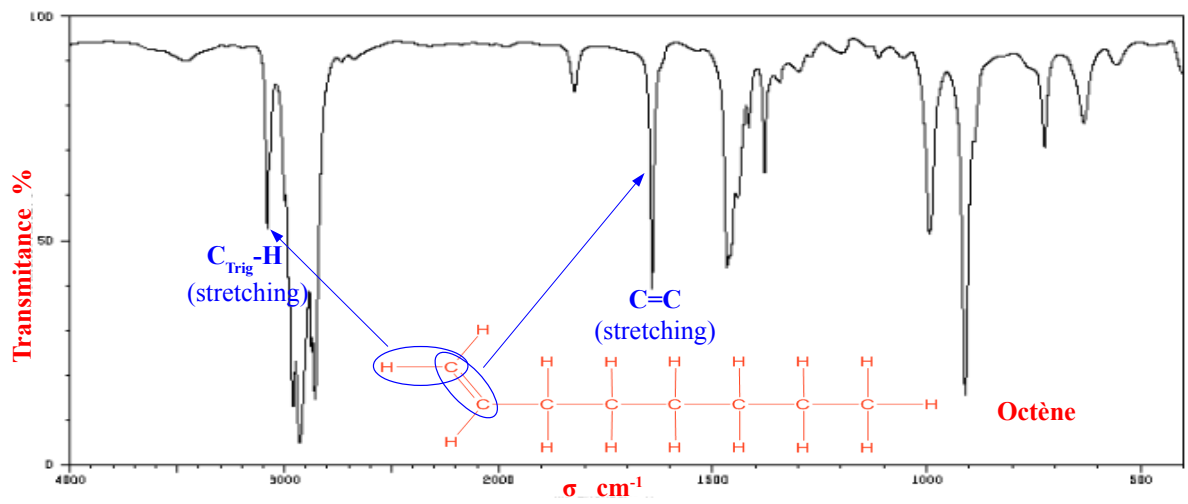
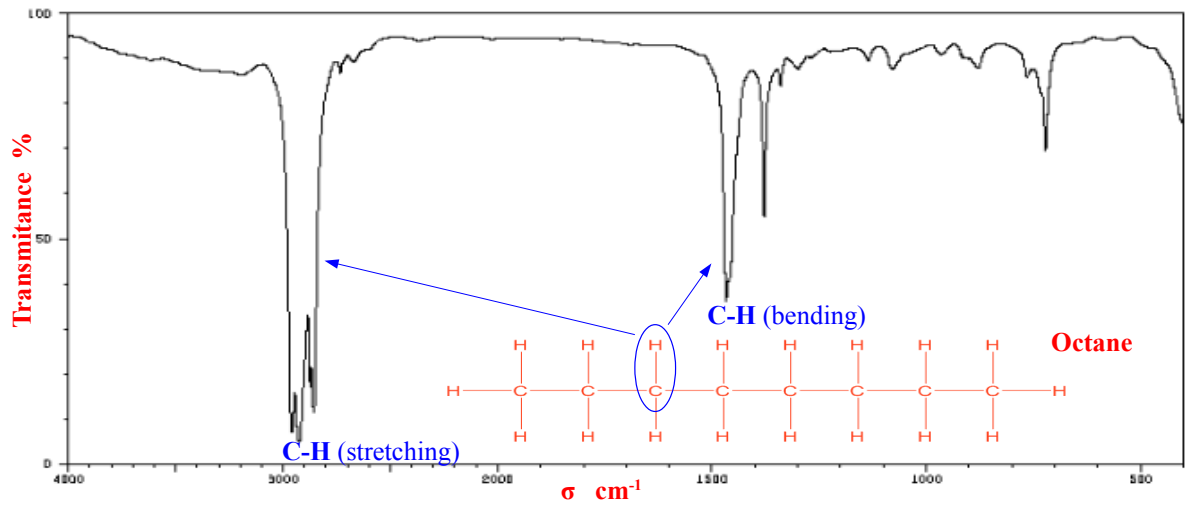
Table spectroscopique IR simplifiée :

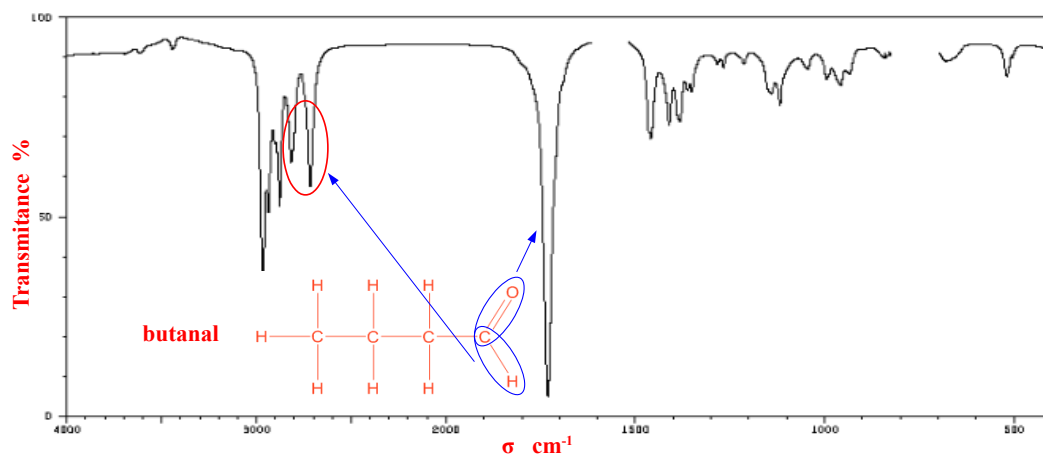
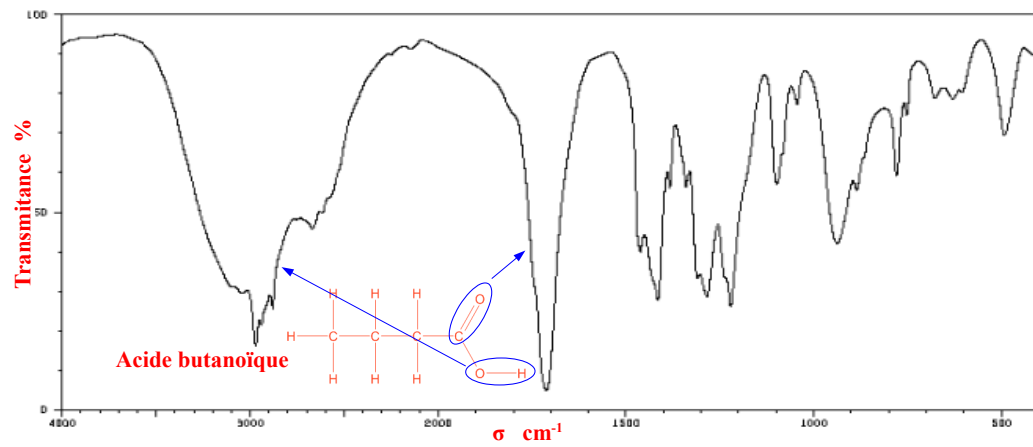
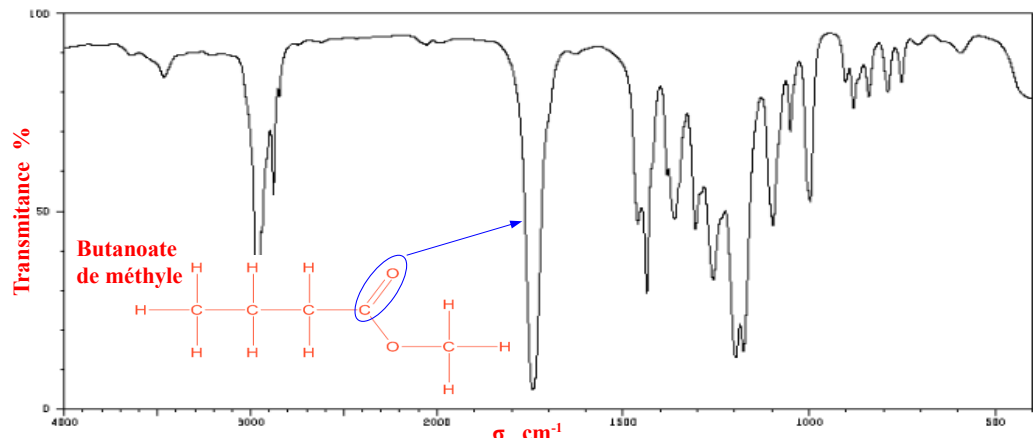
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

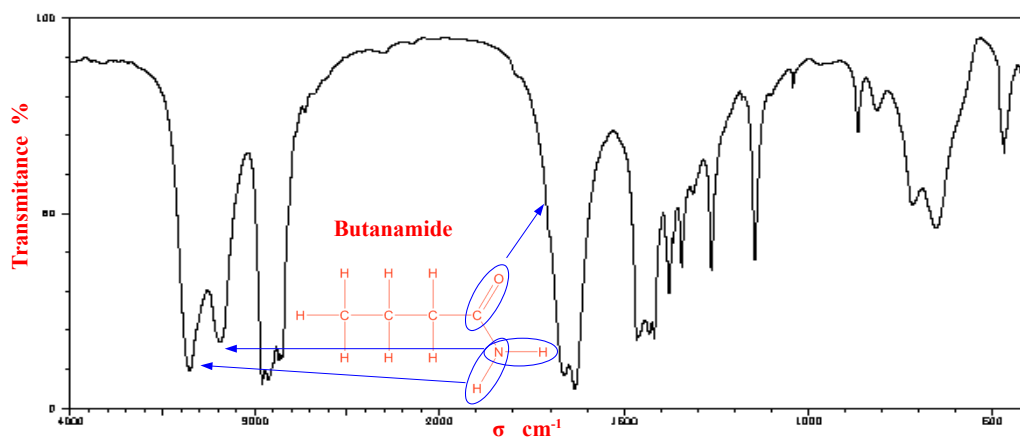
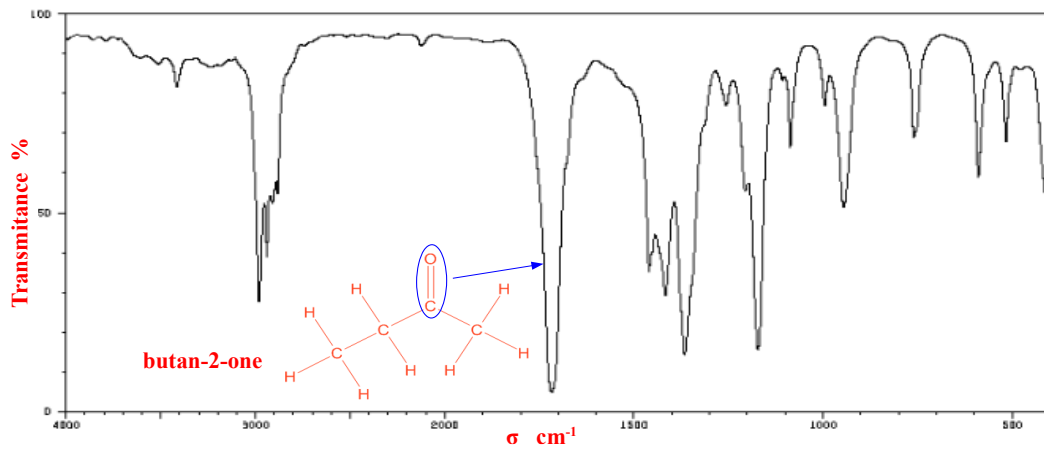
Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

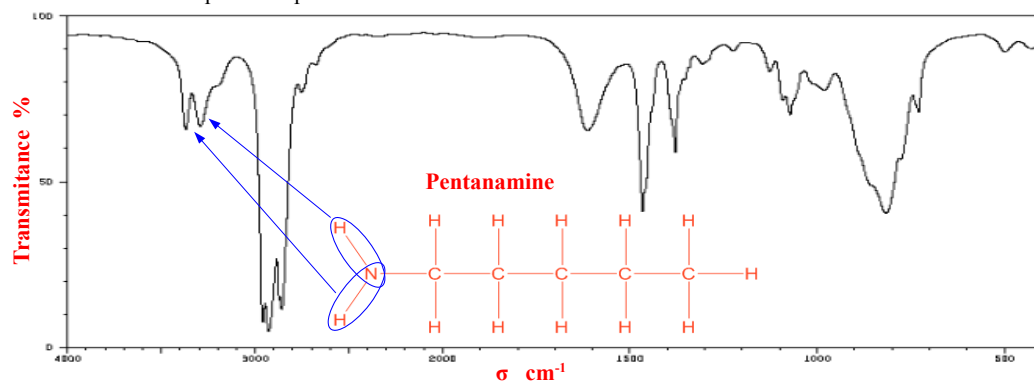
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.







Voici ci-dessous le spectre de pentanamine.



III RMN

Les noyaux d'hydrogène appelés protons peuvent être assimilés à de petits aimants : placés dans un champ magnétique, ils peuvent s'orienter selon deux directions correspondant à deux niveaux d'énergie différents. La RMN du proton exploite les transitions énergétiques des noyaux d'hydrogène placés dans un champ électromagnétique et soumis à un rayonnement appartenant au domaine des radiofréquences de longueur d'onde comprises entre 10^{-1} et 10^3 m. L'absorption conduit à une transition niveau le plus bas vers le niveau le plus haut : ce phénomène est appelé résonance.

L'environnement électronique de chaque noyau est alors caractérisé par une constante d'écran pour chaque noyau qui contiendra des contributions des deux effets dia- et paramagnétique et le champ local ressenti est donné par

$$B_{Local} = B_0(1 - \sigma)$$

La fréquence de résonance de chaque noyau dépendra donc directement de la constante d'écran :

$$\nu_L = \nu_0(1 - \sigma)$$

Une transformée de Fourier de ce signal oscillant (qui est une analyse fréquentielle de ce signal oscillant) donne le spectre RMN. Si tous les noyaux d'hydrogène de la molécule étaient strictement équivalents, la résonance se produirait pour tous à la même fréquence et la méthode n'aurait aucun intérêt. Mais tous les protons ne se comportent pas de la même manière, suivant leur environnement dans la molécule : la fréquence de résonance ne se produit pas exactement à la même valeur. On fait donc varier la fréquence ν du champ "perturbateur" de sorte que l'on provoque la résonance successive de tous les protons "équivalents".

On obtient un spectre de raies où sont positionnées, pour les différentes fréquences de résonance observées, les énergies absorbées lors des transitions provoquées pour chaque ensemble de protons équivalents.

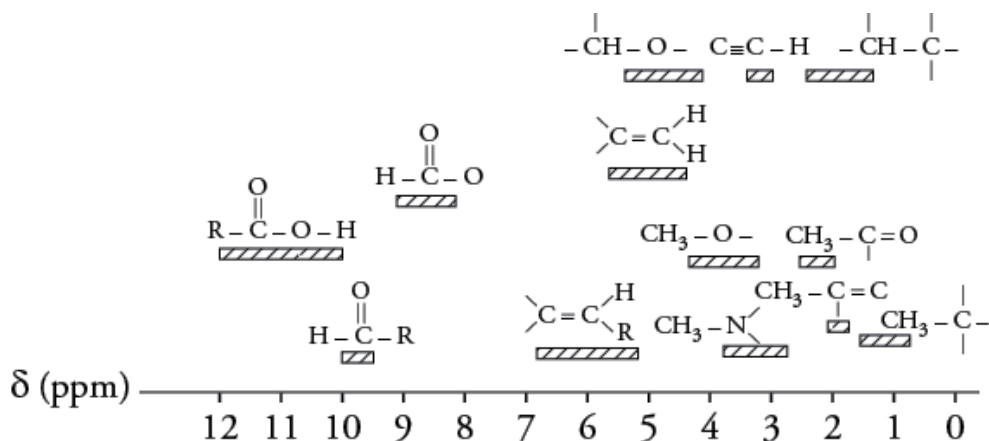
1 Le déplacement chimique

La différence de fréquence δ induite par les différents environnements électroniques est généralement appelée déplacement chimique, et il est pratique de la définir par rapport à une référence arbitraire et de l'exprimer en "ppm" en utilisant la relation suivante :

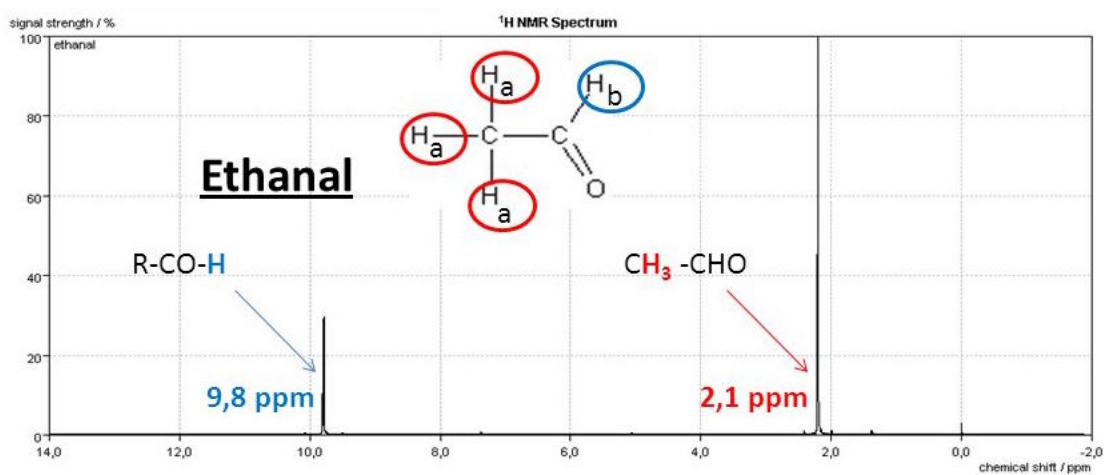
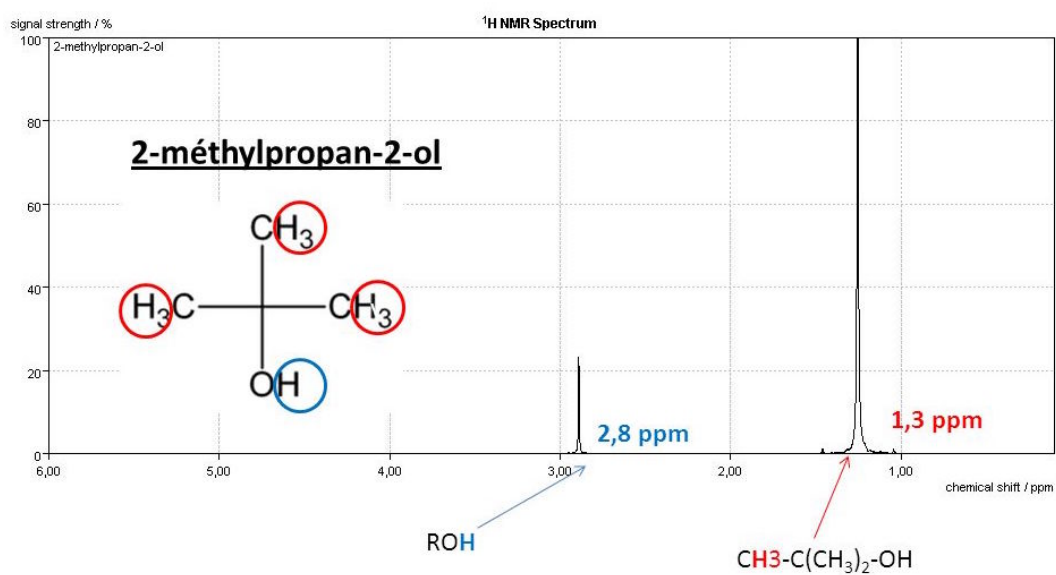
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

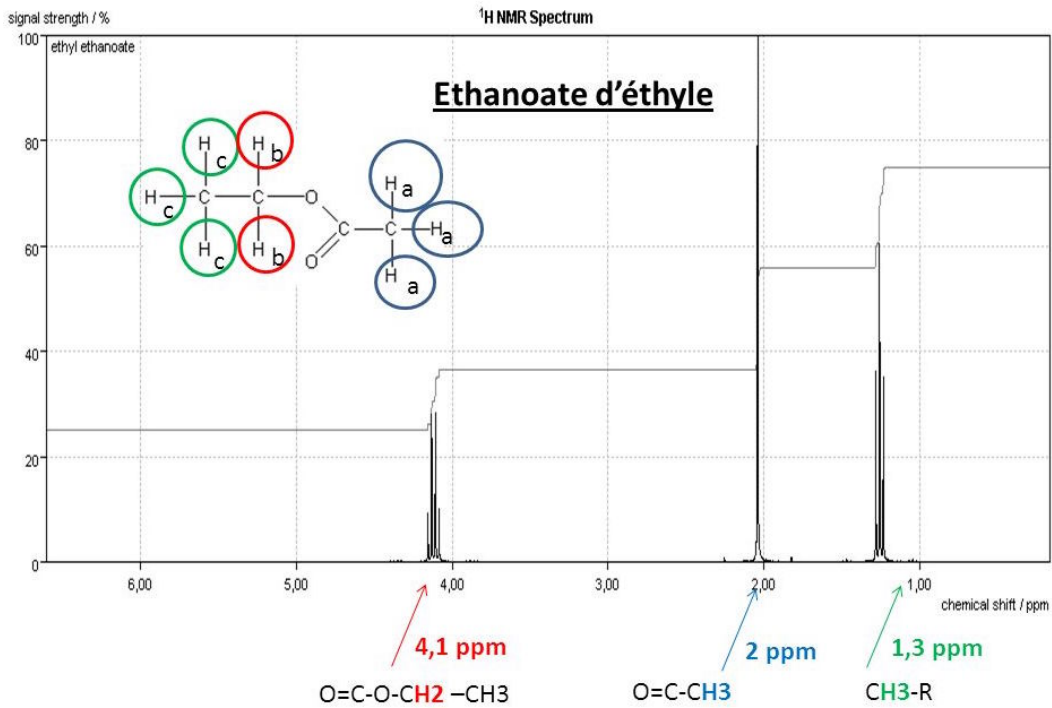
La référence choisie dépend de l'isotope étudié. Le tétraméthylsilane (ou TMS) est choisi en général.

Les gammes de déplacement chimique sont très diverses suivant les isotopes étudiés. Les ordres de grandeur de ces gammes sont donnés dans le tableau ci-dessus.



Exemples :





2 Les protons équivalents

Tous les atomes d'hydrogène ne résonnent pas à la même fréquence. Les protons ayant des environnements différents résonnent à des fréquences différentes, et réciproquement les protons possédant le même environnement chimique résonnent à la même fréquence : ils sont dits **équivalents**.

Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent, le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Règle : En première approximation, on pourra considérer que des atomes d'hydrogène sont équivalents si

- Ils sont liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples.
- Ils sont liés à des atomes différents mais il existe entre eux une relation de symétrie simple.

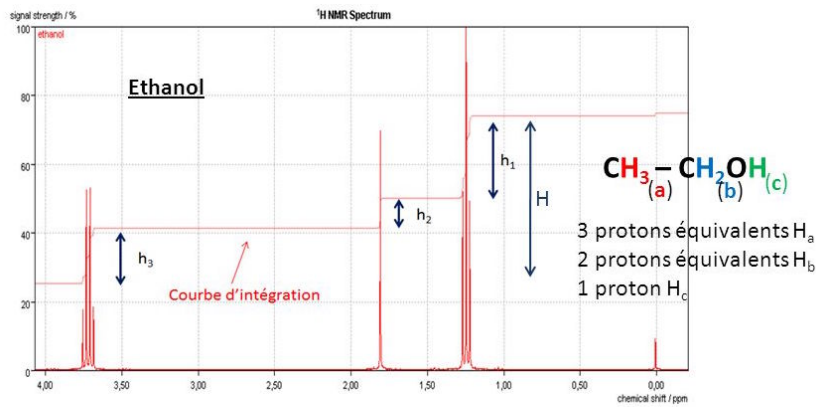
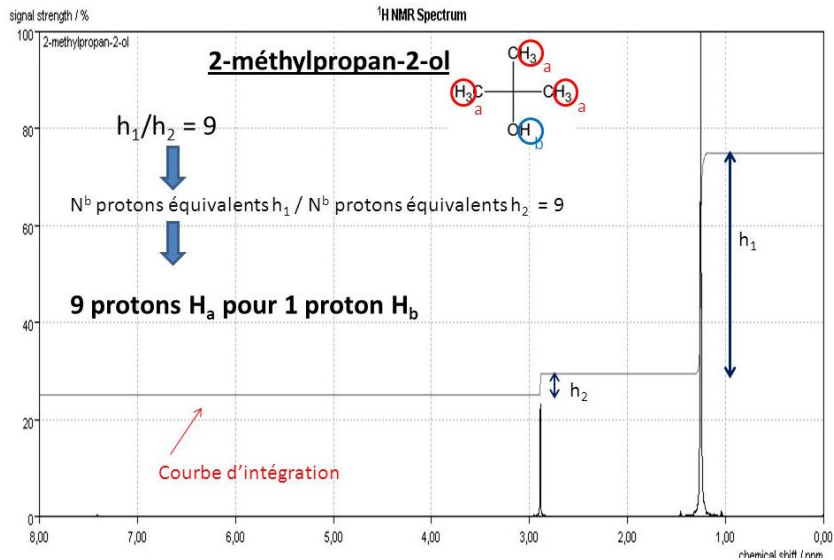
3 La courbe d'intégration

La **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque type.

L'aire sous la courbe d'un signal de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. La courbe d'intégration du spectre est constituée de paliers.

La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

Exemples :



La hauteur H correspond à 6 H.

Par produit en croix, on trouve que :

- h1 correspond à 3 protons, donc : CH₃
- h2 correspond à 1 proton, donc : OH
- h3 correspond à 2 protons, donc : CH₂

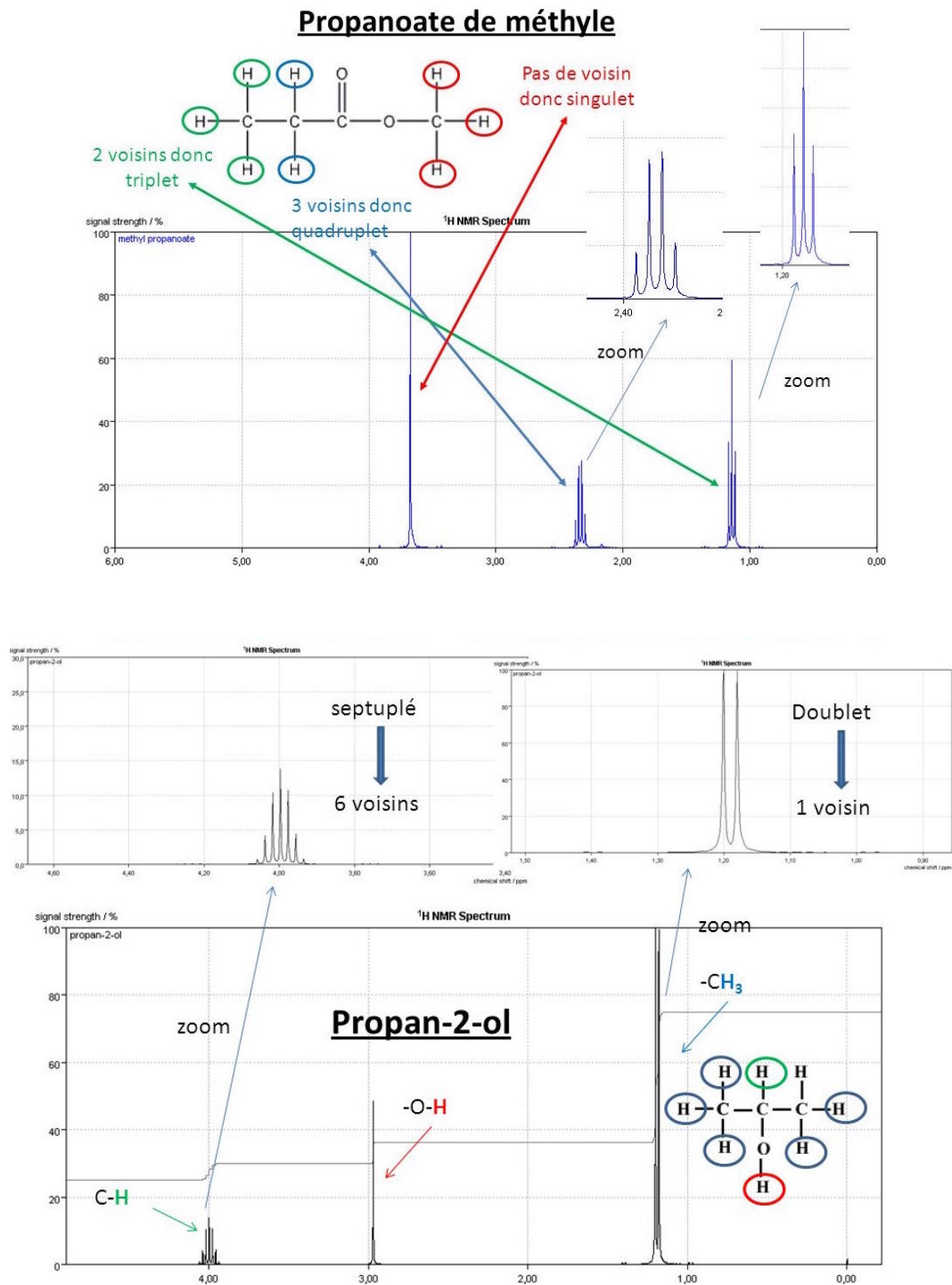
4 La multiplicité

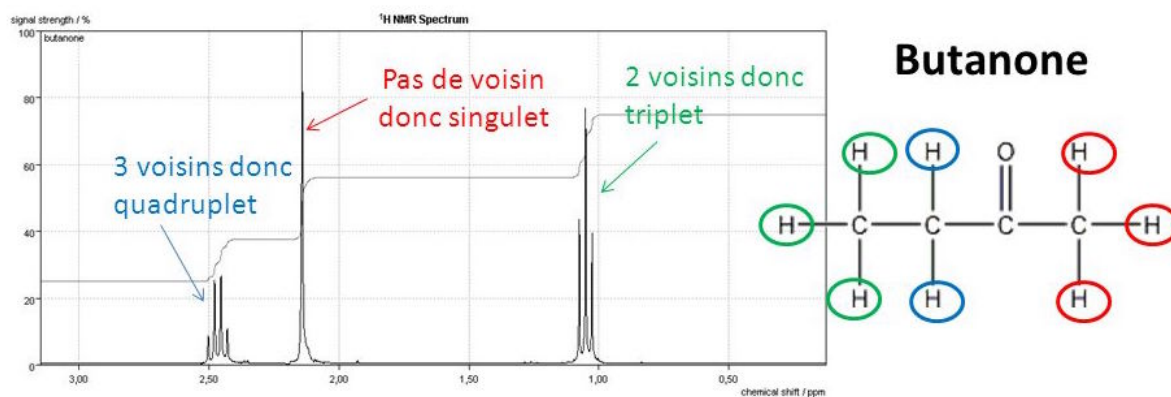
La **multiplicité** renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

Lorsqu'un proton ou un groupe de protons équivalents possèdent n protons voisins équivalents et éloignés de trois liaisons, le signal obtenu est constitué de $(n + 1)$ pics appelés $(n + 1)$ -uplets.

Exemples :





5 Méthode d'analyse des spectres RMN

Pour attribuer son spectre de RMN à une molécule, il faut :

- repérer dans la molécule les groupes de protons équivalents (le nombre de groupes est égale au nombre de signaux),
- déterminer les protons qui sont couplés et en déduire la forme des signaux en appliquant la règle des $(n + 1)$ uplet,
- déterminer le nombre de protons correspondant à chaque signal grâce à la courbe d'intégration,
- attribuer son déplacement chimique à chaque groupe de protons de la molécule,
- vérifier à l'aide de la table de données que les déplacements chimiques correspondent bien aux groupes caractéristiques.

Lorsque des protons sont proches d'un groupe électro-négatif (C=O, -NH-, -NH₂, -OH, -O-), leur déplacement chimique peut-être supérieur à celui indiqué dans les tables de données.