

CHAPITRE 4 : ANALYSE SPECTRALE

I. Spectroscopie UV-visible

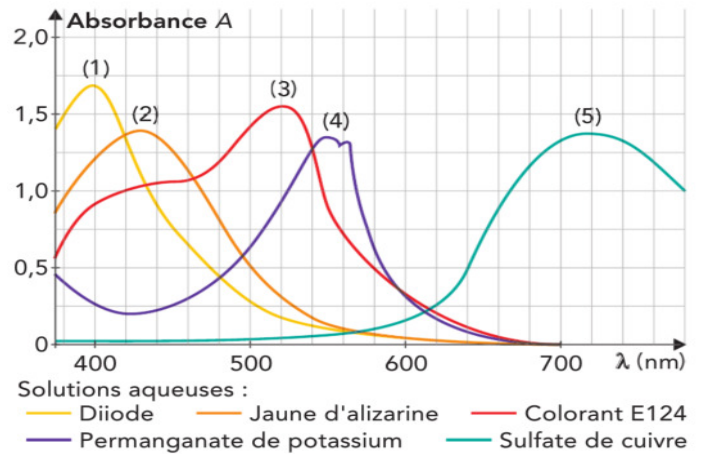
1. Présentation des spectres UV-visible

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie **absorbée** et en partie transmise par diffusion et réflexion.

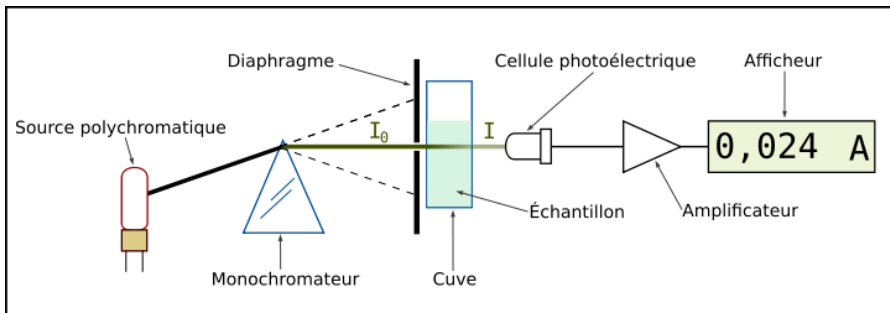
Dans tous les spectres UV-visible, la longueur d'onde λ des radiations est portée en **abscisse**. L'absorbance **A**, grandeur liée à la proportion de lumière absorbée, figure en **ordonnée**.

La région visible du spectre correspond à des longueurs d'onde, dans le vide ou l'air, comprises entre 400 et 800 nm et la région ultraviolette entre 200 et 400 nm.

L'absorbance est définie par $A = \log(I/I_0)$



Principe d'un spectrophotomètre :



Pour une espèce donnée en solution, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times c$$

où l est l'épaisseur de solution traversée (cm), c sa concentration (mol/L) et ϵ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce pour la longueur d'onde considérée ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

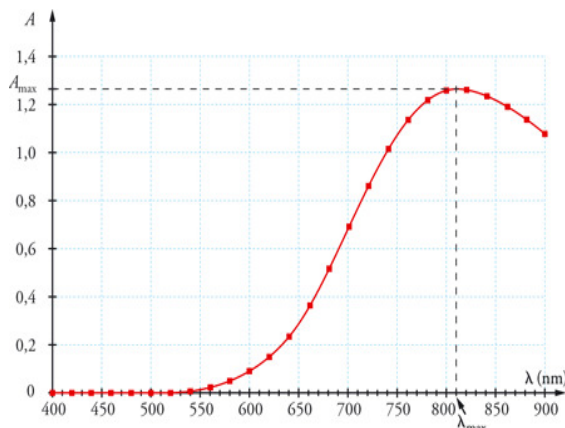
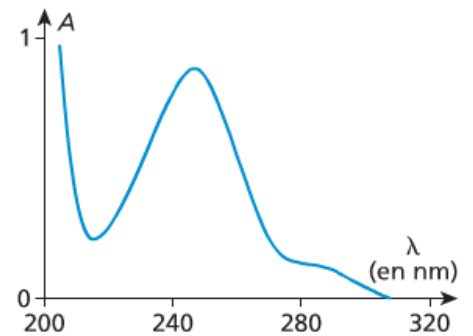
Cette loi reste valable si la concentration n'est pas trop élevée ($> 0,1$ mol/L en général).

2. Couleur perçue et λ_{max}

Le spectre du paracétamol indique que cette molécule n'absorbe que dans l'ultraviolet : elle est incolore. Ce résultat est général : une **espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible**.

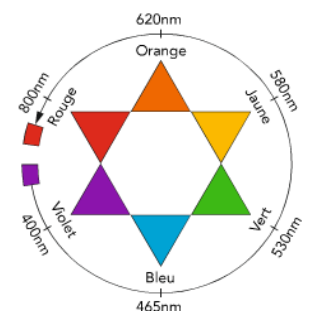
Pour ce spectre, $l = 1$ cm ; $c = 6,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Lorsqu'une espèce chimique n'**absorbe** qu'un seul domaine de **longueurs d'onde du visible**, sa **couleur est la couleur complémentaire** de celles des radiations absorbées.



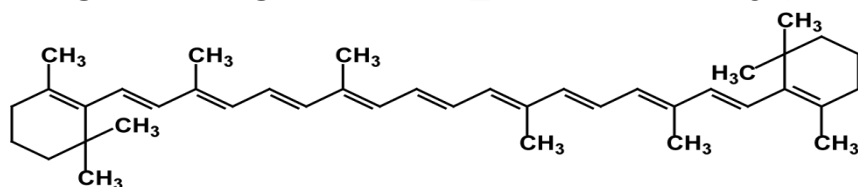
Les ions cuivre(II), Cu^{2+} , absorbent dans le rouge-orangé ($\lambda_{max} = 800$ nm) : ils donnent des solutions de couleur bleu-vert.

Remarque : Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la **synthèse additive** des couleurs complémentaires des radiations absorbées.



3. Lien entre couleur perçue et structure chimique

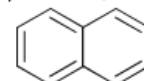
Le β -carotène (carotte) et le lycopène (tomate) sont colorés ; tous deux possèdent de très nombreuses liaisons conjuguées. Ci-contre, plusieurs dérivés du benzène et les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption λ_{\max} : on constate que **plus le nombre de liaisons doubles conjuguées est élevé, plus λ_{\max} est élevée** (plus les radiations absorbées ont une **grande longueur d'onde** donc vers le rouge).



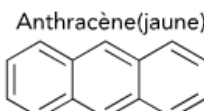
Benzène(incolore) Naphtalène(incolore)



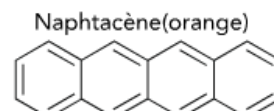
$\lambda_{\max}=254\text{nm}$



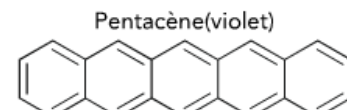
$\lambda_{\max}=314\text{nm}$



$\lambda_{\max}=380\text{nm}$



$\lambda_{\max}=480\text{nm}$



$\lambda_{\max}=580\text{nm}$

C

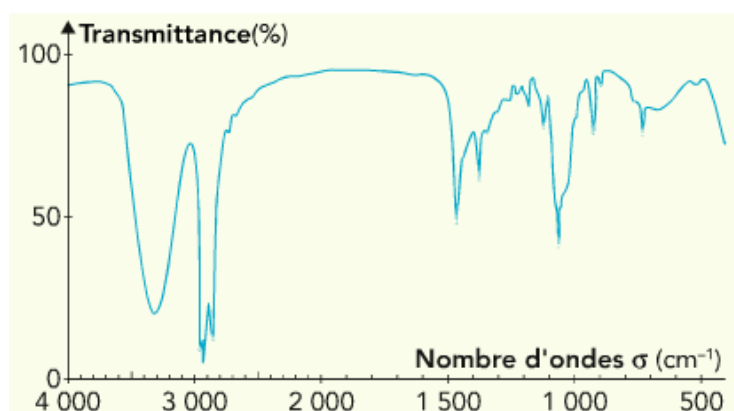
Ci-contre le β -carotène (orange)

II. Spectroscopie IR

1. Présentation des spectres IR

En ordonnée figure la **transmittance T** ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon, exprimée en pourcentages : une transmittance de 100 % indique qu'il n'y a pas d'absorption. De ce fait, les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.

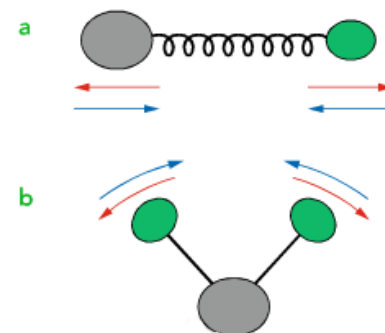
Sur un axe orienté de droite à gauche est porté en **abscisse** le nombre d'onde σ , grandeur inverse de la longueur d'onde λ , généralement exprimé en cm^{-1} : $\sigma = 1/\lambda$



Spectre IR de l'hexan-1-ol, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$.

2. Origine des spectres IR

Quel que soit l'état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas fixes : ils vibrent. Les vibrations correspondent à une élongation longitudinale (a) ou à une déformation angulaire (b). Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre infrarouge.



Un spectre infrarouge renseigne ainsi sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et donc sur ses groupes caractéristiques.

Les bandes d'absorption associées à chacun des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes σ bien précis.

Pour chacune de ces liaisons, les nombres d'ondes correspondant au maximum d'absorption sont donnés dans des tableaux.

3. Bandes d'absorption caractéristiques

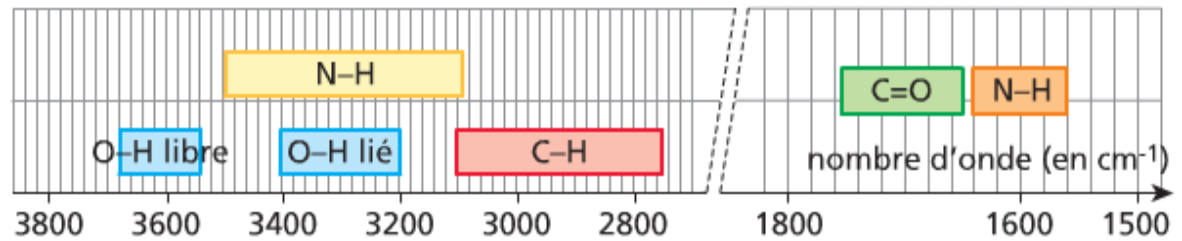
Hormis à de rares exceptions, seules les bandes d'absorption correspondant à des nombres d'onde supérieurs à $1\,400\text{ cm}^{-1}$ sont utilisées pour identifier les liaisons et les groupes caractéristiques. L'analyse de ces spectres montre que plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption d'élongation est élevé. *Exemples* : liaisons C-H, C=C, C=O, C-O, N-H, ...

Un peu de méthode : Pour analyser un spectre IR, il faut :

- Repérer les liaisons chimiques grâce à leurs nombres d'onde σ .
- Recherche les groupes caractéristiques possédant ces liaisons ; certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes.
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus sont sur le spectre.
- Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager deux groupes.

Groupe caractéristiques	Formule	Fonction	Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)
hydroxyle	—OH	alcool	O—H alcool libre : 3 580 – 3 670 O—H alcool lié : 3 200 – 3 400
carbonyle (fin de chaîne)		aldéhyde	C=O : 1 650 – 1 730 C _{ald} —H : 2 750 – 2 900 (deux bandes)
carbonyle (milieu de chaîne)		cétone	C=O : 1 650 – 1 730
carboxyle (fin de chaîne)		acide carboxylique	O—H : 3 200 – 3 400 C=O : 1 680 – 1 710
		ester	C=O : 1 700 – 1 740
amino	—NH ₂ ou —NH—	amine	N—H : 3 100 – 3 500 (souvent deux bandes) et 1 560 – 1 640 (large)
amide		amide	N—H : 3 100 – 3 500 et 1 560 – 1 640 C=O : 1 640 – 1 690

Soit, en résumé :



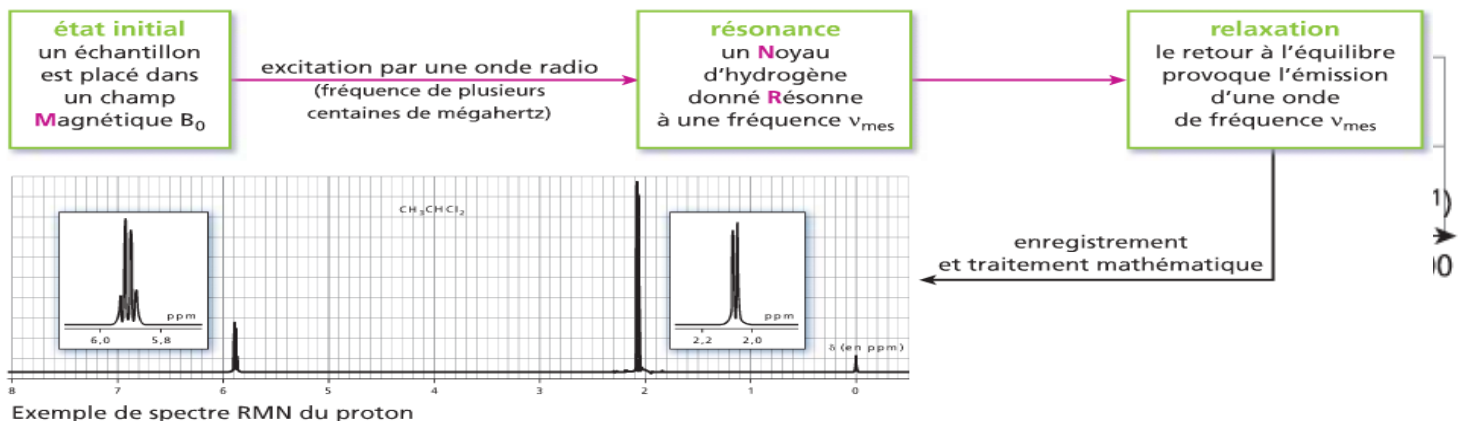
III. Spectroscopie RMN

1. Origine du spectre

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est basée sur l'énergie que possèdent certains **noyaux** lorsqu'ils sont placés dans un **champ magnétique** et soumis à un rayonnement électromagnétique.

Bien que de très nombreux noyaux puissent être étudiés en RMN, l'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène ¹H appelée **RMN du proton**.

L'énergie des protons d'une molécule dépendant de leur environnement électronique, la RMN permet, par exemple, de distinguer, dans la molécule d'éthanol (CH₃-CH₂-OH), les protons du groupe méthyle CH₃ de ceux du groupe méthylène CH₂ ou encore de celui du groupe hydroxyle OH.



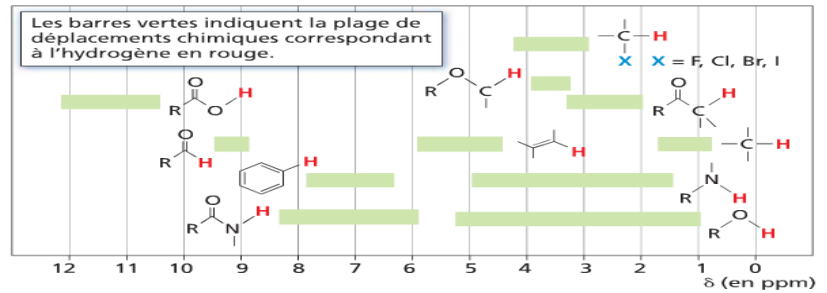
2. Présentation des spectres RMN. Notion de déplacement chimique

Prenons par exemple le spectre de l'éthanol situant l'énergie des protons par rapport à une référence choisie comme origine. Chaque signal, constitué d'un ou plusieurs pics, traduit une absorption d'énergie par les protons : on dit qu'il y a **résonance**.

Dans le spectre RMN, **chaque signal**, quasi symétrique, est caractérisé par sa **position sur un axe gradué** de droite à gauche en **déplacement chimique δ** exprimé en parties par million (ppm) et calculé de cette manière :

$$\delta = \frac{f - f_{réf}}{f_{travail}} \times 10^6$$

, où f est la fréquence de résonance du noyau sondé, $f_{réf}$ celle d'un noyau de référence et $f_{travail}$ la fréquence de travail.



Ainsi, dans l'éthanol, les protons du groupe méthyle CH_3 résonnent vers 1,2 ppm; ceux du groupe méthylène CH_2 vers 3,6 ppm et ceux du groupe hydroxyle OH vers 4,7 ppm.

Rq: Les valeurs des déplacements chimiques sont le plus souvent comprises entre 0 et 14 ppm.

3. Protons équivalents

Dans l'éthanoate de méthyle, les trois protons du groupe méthyle CH_3 résonnent tous les trois pour $\delta (\text{CH}_3) \sim 2$ ppm : on dit qu'ils sont équivalents. Il en est de même pour ceux du groupe méthyle CH_3 : $\delta (\text{CH}_3) \sim 3,7$ ppm.

Des **protons équivalents** ont la **même valeur de déplacement chimique δ** : c'est le cas de protons qui ont le **même environnement chimique** dans une molécule.

4. Multiplicité du signal : Règle des (n+1)-uplets

Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, le signal du groupe **méthyle** présente 3 pics : c'est un **triplet**. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, chaque groupe méthyle **CH_3** apparaît sous forme d'un seul pic : c'est un singulet.

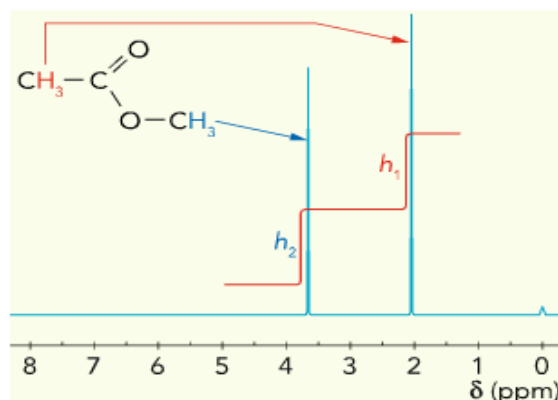
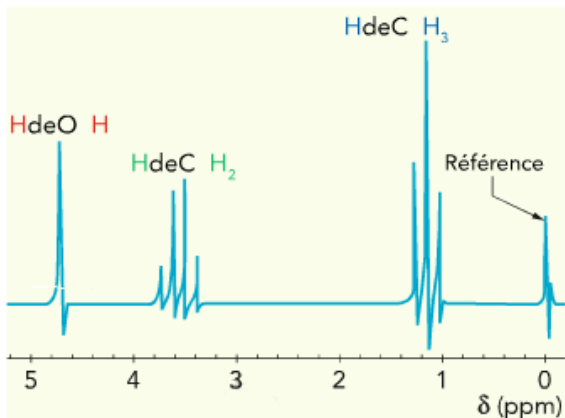
A quoi est due cette différence ?

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone **interagissent** avec les **protons portés par les atomes de carbone voisins (voisins)** : on dit qu'il y a **couplage** entre protons.

Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, **voisins de 2 atomes d'hydrogène** du groupe méthylène CH_2 , donnent **(2+1) pics**, soit 3 pics.

Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, les atomes d'hydrogène de chacun des deux groupes méthyle ont 0 atome d'hydrogène voisin, ils donnent (0+1) pic, soit 1 pic.

Dans les cas simples, ces résultats peuvent être généralisés et conduisent à la règle des **(n+1)-uplets**. Un proton donne un signal constitué de (n+1) pics appelé **multiplet**.



Spectres de l'éthanol (a) et de l'éthanoate de méthyle (b).

Remarque : L'aire (hauteur+largeur) des groupes de pics est proportionnelle au nombre de protons équivalents résonnants au déplacement chimique δ correspondant (= **intégration**).