

14

Spectroscopie

Généralités

Notre cerveau nous joue des tours! Vous ne me croyez pas? Constatez par vous-même : prenez deux pigments, l'un jaune et l'autre cyan. Mélangez-les. Ce mélange, qui absorbe le violet (complémentaire du jaune) et le orange (complémentaire du cyan) sera perçu vert. Prenez un autre pigment, qui n'absorbe que le magenta : vous le voyez vert lui aussi! Et oui, l'habit ne fait pas le moine! Plutôt que d'effectuer une décomposition en longueurs d'onde, votre cerveau effectue leur moyenne. À cet égard, les oreilles sont de bien meilleurs récepteurs spectraux que l'œil, capables de décomposer les fréquences d'un son lorsqu'elles sont bien entraînées.

L'exemple ci-dessus nous apprend que l'œil humain est un piètre détecteur : il ne possède que trois détecteurs grossiers, dont leur bande spectrale est très large (les cônes). De plus ils sont doublés d'un acolyte facétieux, le cerveau... Mais les scientifiques, qui ont plus d'un tour dans leur sac se sont dit "Qu'à cela ne tienne! Si le problème c'est le détecteur dont dame nature nous a pourvus, pourquoi ne pas élaborer des méthodes indirectes pour reconnaître des molécules?"

La *spectroscopie* est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet d'obtenir de façon indirecte des informations microscopiques à partir de l'observation de signaux électromagnétiques.

La spectroscopie permet d'étudier la structure des molécules en chimie organique. En effet, une molécule possède une énergie propre E qui comprend :

- Pour le mouvement des atomes : une énergie de rotation et de vibration E_a .
- Pour les électrons, une énergie d'interaction électrostatique Coulombienne E_c .
- Pour les noyaux : une énergie due à l'interaction entre les champs magnétiques (internes et externes) et des *spins* E_s , qui n'a pas d'équivalent classique (le terme classique s'oppose ici à quantique).

$$E = E_a + E_c + E_s$$

Toutes ces énergies sont *quantifiées* c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que certaines valeurs discrètes, appelées niveaux d'énergie. Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 peut être absorbée par la molécule s'il existe deux états d'énergie E et E' tels que $E - E' = h\nu_0$.

Selon les niveaux d'énergie mis en jeu, l'onde incidente est modifiée et différentes informations sur la structure des molécules sont collectées. Les domaines de fréquence associés aux transitions électroniques, aux transitions vibrationnelles et aux transitions de spin sont d'ordres de grandeurs différents, à ce titre elles requièrent des spectroscopies différentes.

Ce chapitre est dévolu à l'étude de trois types de spectroscopie : la spectroscopie UV-visible en section 14.1, la spectroscopie infrarouge en section 14.2, puis la spectroscopie RMN du proton ^1H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton ^1H) en section 14.3. Le tableau suivant fournit une vue globale de ces dernières.

	Spectroscopie UV-Visible	Spectroscopie Infrarouge	Spectroscopie RMN du proton
Types de radiations mises en jeu	UV-Visible	Proche infrarouge	Ondes radio
Domaines de longueur d'onde	200-800 nm	2500-20 μm	> 1 m
Transitions énergétiques obtenues	Transition des électrons de valence des molécules	Transitions vibrationnelles (élongation/déformation)	Transitions des états de moment magnétique nucléaire (spin)
Informations déduites	Mise en évidence de liaisons doubles conjuguées	Mise en évidence des groupes fonctionnels	Mise en évidence de la structure de la chaîne carbonée de la molécule.

14.1 Spectroscopie UV-Visible

La présence de doubles liaisons conjuguées dans une molécule est responsable de l'absorption de rayonnement dans le domaine UV-visible 200 – 800 nm. Cette absorption est due à des transitions électroniques.

Pour quantifier cette absorption, on mesure l'absorbance A (sans dimension) d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde λ (homogène à une longueur). Le graphe obtenu s'appelle un spectre d'absorption; il condense l'information de l'absorption de l'échantillon. En particulier, on peut y lire la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} : la couleur de l'échantillon est la couleur complémentaire (synthèse soustractive des couleurs), que l'on peut lire sur un cercle chromatique (fig 14.1).

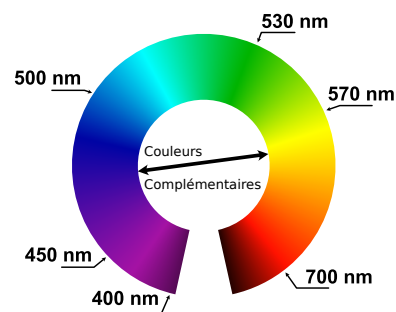
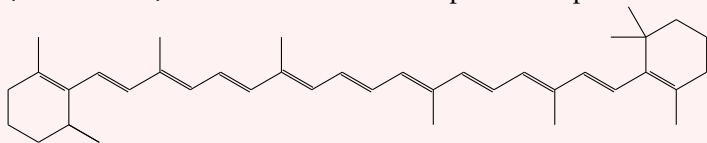


FIGURE 14.1: Sur le cercle chromatique, on lit les couleurs complémentaires qui sont diamétralement opposées.

Propriété

La plupart des substances organiques colorées comportent un grand nombre de liaisons doubles conjuguées successives. Plus ce nombre augmente, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde. Le β -carotène (vitamine A) ci-dessous absorbe par exemple à 500 nm.



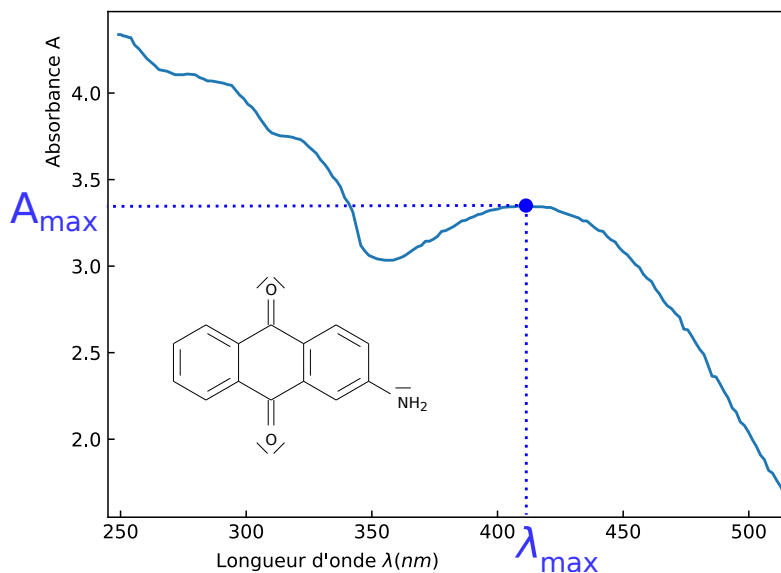


FIGURE 14.2: La molécule de 2-aminoanthraquinone (jaune) absorbe dans le visible grâce à ses liaisons conjuguées. Si on se restreint au domaine visible $\lambda_{max} \approx 400$ nm, En se référant au cercle chromatique, on comprend que la molécule apparaît jaune.

14.2 Spectroscopie Infrarouge

Les molécules possèdent une conformation stable de plus basse énergie potentielle (cf chapitre 12). Autour de cette conformation, les liaisons se comportent comme des oscillateurs dont les niveaux d'énergie sont quantifiés. Une radiation lumineuse peut être absorbée, ce qui induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Les transitions typiquement en jeu correspondent à un $\Delta E \approx \mu eV$ (les fameuses micro-ondes!)¹.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : on irradie un échantillon avec un signal monochromatique, et on mesure l'absorption en sortie d'échantillon. Le rapport de l'intensité de sortie par l'intensité d'entrée est appelé transmittance et se note T , c'est un nombre qui varie entre 0 pour une absorption totale, et 1 pour une transmission totale. La transmittance dépend de l'énergie du signal absorbé.

La spectroscopie infrarouge obéit à une convention particulière : on trace la transmittance en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, homogène à une longueur inverse, sur un *axe croissant de droite à gauche*. Les spectres sont souvent représentés de 300 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Cependant la gamme utile pour identifier des liaisons entre molécules s'étend d'environ 1200 cm^{-1} (Cette limite dépend des molécules) à 4000 cm^{-1} . Le reste du spectre contient l'"empreinte digitale" de la molécule, une zone caractéristique de la molécule, mais difficile à interpréter.

La figure 14.3 montre le spectre de la butanone (Question subsidiaire : pourquoi n'a-t-on pas écrit butan-2-one?). On peut y lire les différentes liaisons contenues dans la molécule à l'aide du tableau 14.4.

1. Le principe du four micro-ondes est d'exciter les liaisons $O-H$ des molécules d'eau par irradiation micro-ondes. Le transport (diffusion + convection) de la chaleur dans l'échantillon contribue alors à chauffer tout l'aliment, et pas seulement l'eau qu'il contient.

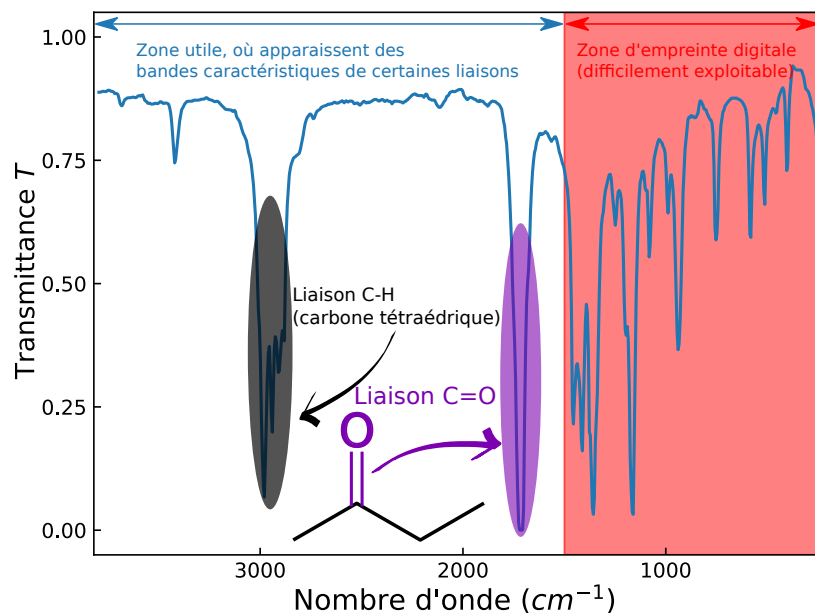
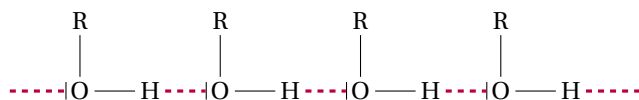


FIGURE 14.3: Lecture du spectre infrarouge de la butan-2-one. Données extraites de la banque NIST

La liaison $O-H$ mérite à elle seule une attention particulière à cause de sa propension à former des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont des *liaisons intermoléculaires* (au contraire des liaisons covalentes) :



Néanmoins ces liaisons sont excitées à des fréquences similaires aux liaisons covalentes. Les pics d'absorption correspondants sont très caractéristiques car ils sont :

- Très larges : ils s'étendent de 2500 à 3300 cm^{-1} . (Pour les acides carboxyliques, le pic d'absorption de la liaison $O-H$ associée est souvent si large qu'il masque le pic de la liaison $O-H$ libre.)
- Très intenses.

Définition 14.1: Liaisons $O-H$ libres et associées

Pour ne pas confondre ces deux types de liaisons on parle de liaison $O-H$ libre pour la liaison covalente $O-H$ intramoléculaire.

Au contraire on parle de liaison $O-H$ associée pour désigner la liaison hydrogène intermoléculaire entre les groupes $O-H$ de deux molécules.

Liaison	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
$\text{---}\bar{\text{O}}\text{---H}$	3200 à 3650	F
H---N	3100 à 3500	M
$\text{H---C}_{\text{tri}}$ alcène	3000 à 3100	M
$\text{H---C}_{\text{tri}}$ aldéhyde	2700 à 2900	M
$\text{H---C}_{\text{tet}}$	2800 à 3000	F
<O=C	1650 à 1750	F
C=C	1625 à 1685	M
$\text{H---C}_{\text{tet}}$	1415 à 1470	F
---C---C---	1050 à 1450	f
$\text{---C---}\bar{\text{O}}\text{---}$	1000 à 1250	F

FIGURE 14.4: Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons. (Intensités F : Forte, M : Moyenne, f : faible)

On n'observe pas les liaisons $O-H$ associées en phase gazeuse. Le spectre

de transmission des alcools s'en trouve altéré, ce que nous illustrons figure 14.5.

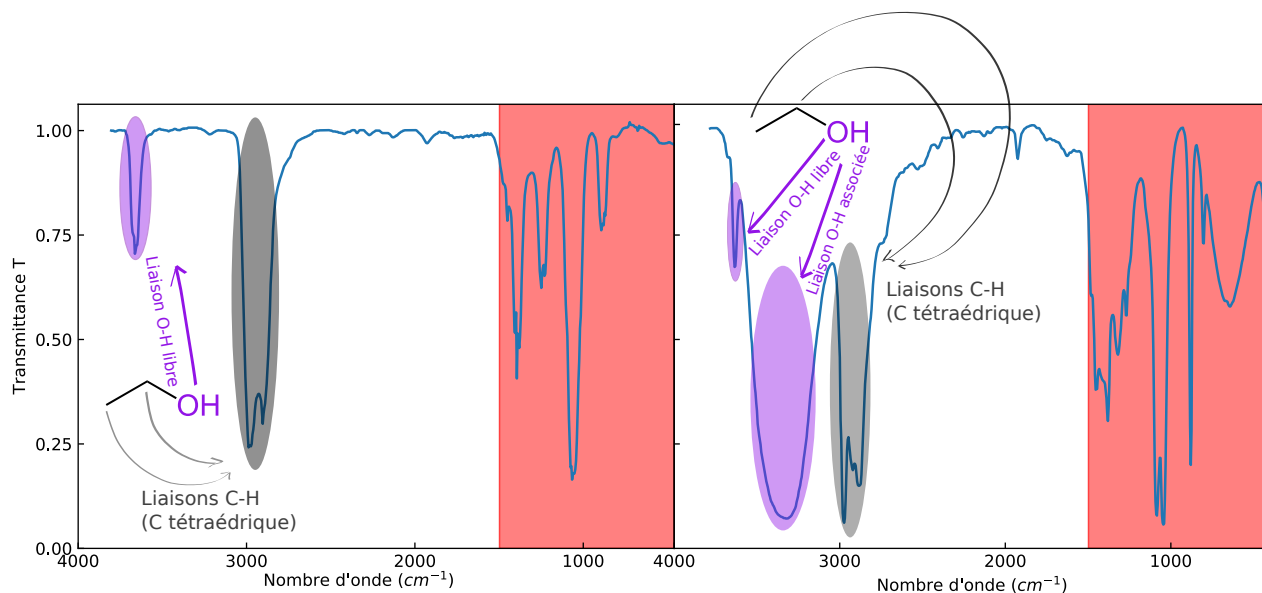


FIGURE 14.5: À gauche : spectre IR de l'éthanol en phase gazeuse. On observe un pic caractéristique de la liaison O-H libre.

À droite : spectre IR de l'éthanol est en phase liquide. On observe un décalage de la liaison O-H libre vers les faibles énergies, et un pic caractéristique de groupes O-H associés.

Données extraites de la banque NIST

14.3 Spectroscopie RMN du proton

Les molécules sont constituées d'atomes, au cœur desquels on trouve un noyau. Placé dans un champ magnétique, ce noyau peut changer d'état de spin en absorbant un quantum d'énergie.

Dans le cas de la résonance magnétique du proton (RMN 1H), les résonances étudiées concernent le proton 1H .

Les protons d'une molécule insérée dans ce champ magnétique vont résonner à différentes fréquences, selon leur environnement. La fréquence de résonance ν d'un proton dépend de son environnement :

- Si la densité électronique autour du proton est importante, l'influence du champ magnétique imposé sera faible. On dit que le proton est *blindé*. Conséquence : la fréquence de résonance est plus faible.
- Si la densité électronique autour du proton est faible, l'importance du champ magnétique imposé sera importante. On dit que le proton est *déblindé*. Conséquence : la fréquence de résonance est importante.

On mesure cette résonance grâce au déplacement chimique :

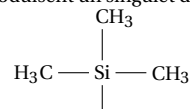
$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

où ν est la fréquence de résonance du proton, ν_0 est la fréquence imposée

par le champ magnétique, et ν_{ref} est la fréquence de résonance du proton dans le TMS (Tétra Méthyl Silane)².

Le déplacement chimique δ s'exprime en ppm (parties par million), et on le représente sur un axe croissant vers la gauche. Pour les protons du TMS, on a donc $\delta = 0$ ppm.

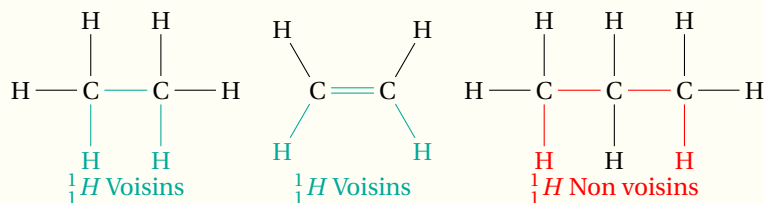
2. Le TMS est un composé de référence dans lequel tous les protons sont équivalents, et produisent un singulet de référence à 0 ppm.



Méthode: Lecture d'un spectre de RMN ^1H

Deux protons sont dits *équivalents* s'ils ont le même environnement chimique. En pratique, on reconnaît deux protons équivalents lorsqu'ils peuvent être intervertis par une opération de rotation ou de symétrie.

Ils sont dits *voisins* s'ils sont séparés par 3 liaisons, simples ou multiples.



Règle des $(n + 1)$ -uplets : n protons équivalents voisins conduisent à un signal constitué de $n + 1$ pics, appelé multiplet.

Attention : En RMN, les protons ^1H liés aux atomes d'azote N , d'oxygène O , et de soufre S sont considérés comme n'ayant pas de voisins. Ils forment toujours un singulet!

Les paliers de la courbe d'intégration sont proportionnels au nombre de protons équivalents responsables du multiplet.

Pour lire un spectre, on remplit le tableau suivant :

δ (ppm)	Hauteur du palier	Nombre de protons équivalents	Allure du signal	Nombre de protons voisins	Groupe de protons équivalents

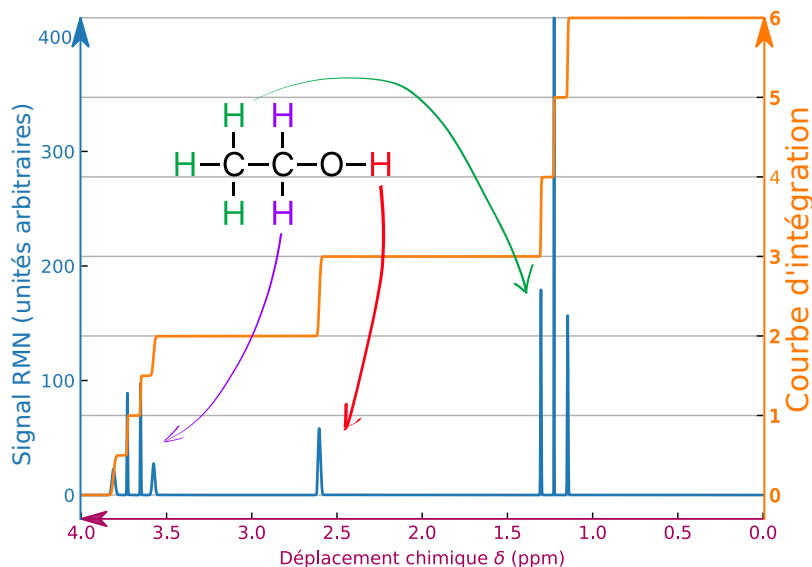


FIGURE 14.6: Spectre RMN du proton de l'éthanol. Données issues de SDBS.

À la fin de ce chapitre, je sais faire (extrait du B.O.) :

- Exploiter des spectres UV-Visible. Associer l'allure du spectre à :
 - la couleur perçue de l'espèce dans un solvant;
 - la concentration de l'espèce (utilisation de la loi de Beer-Lambert);
 - éventuellement à son identification si des données le permettent (longueur d'onde au maximum d'absorbance ou spectre de référence).
- Savoir que la spectroscopie IR permet d'identifier les groupes caractéristiques d'une molécule organique.
- Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Savoir que la spectroscopie RMN du proton permet d'identifier le squelette carboné d'une molécule organique.
- Relier un spectre RMN à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels :
 - Identifier les protons équivalents;
 - Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins;
 - Utiliser la courbe d'intégration.
- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.