

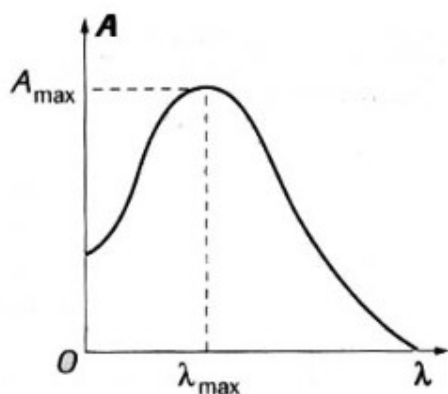
Spectroscopie – Fiche de cours

1. Spectroscopie UV-visible

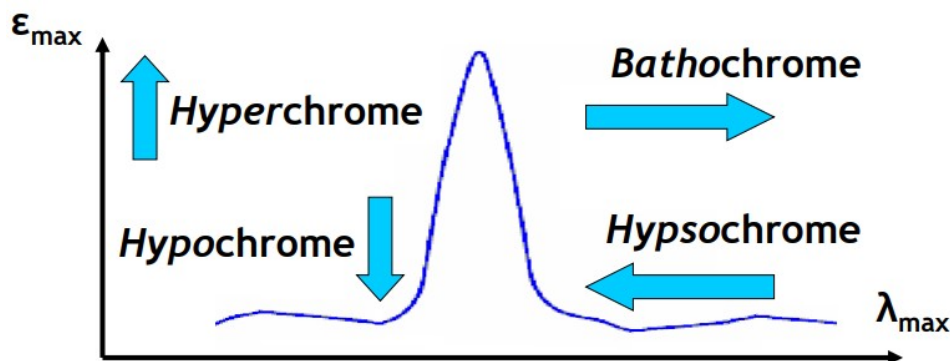
a. Présentation et domaine d'utilisation

L'absorption d'une onde électromagnétique dans l'UV (10nm à 400 nm) et le visible (400nm à 800nm) par une molécule à l'état fondamental provoque un ensemble de transitions (électroniques, de vibration, de rotation) ; la spectroscopie UV-visible s'explique principalement par des transitions électroniques

Le spectre UV-visible est la représentation de $A = f(\lambda)$



Selon la nature de la molécule à étudier (propriétés chimiques), le spectre peut être décalé



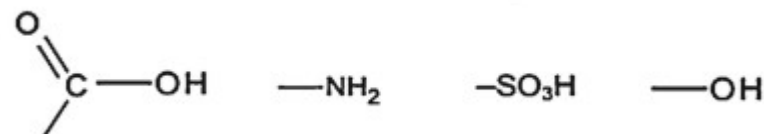
b. Groupements chromophores

Il s'agit des groupes responsables de l'absorption de l'onde électromagnétique et sont caractérisés par λ_{max} et ϵ_{max}

Chromophore	Exemple	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
C=C		165	10000
C≡C		173	6000
C-O		183	500
C=O		188 279	900 15
C _{Ar} =C _{Ar}		200 215	10000 255

c. Groupements auxochromes

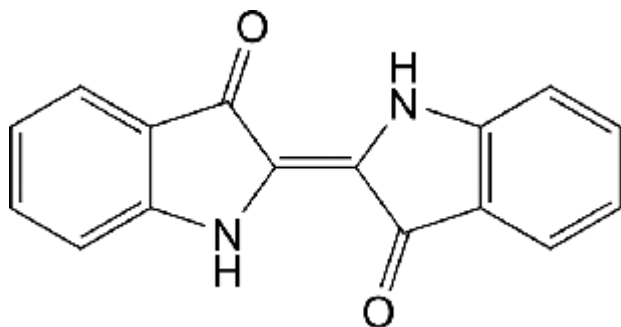
Il s'agit de groupes insaturés qui lorsqu'ils sont liés à un groupe chromophore modifient λ_{max} et ϵ_{max}



d. Pigments et colorants

- pigment :

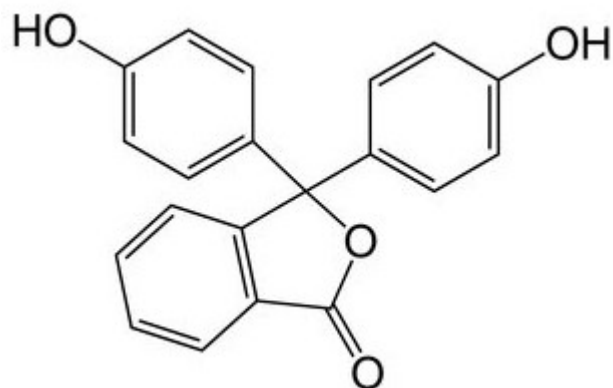
Les pigments sont des substances quasi insolubles dans le milieu dans lequel ils sont placés et leur couleur reste constante (exemple : indigo / β carotène / crocétine)



molécule d'indigo

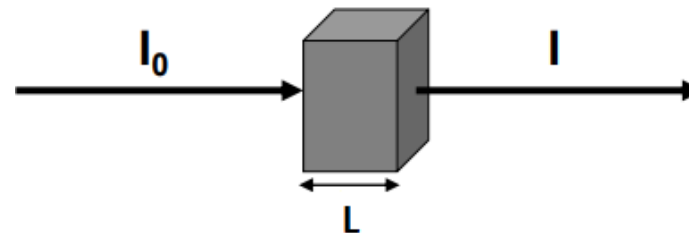
- colorant :

Les colorants sont des substances solubles dont la couleur peut varier (exemple : phénolphtaléine dont la coloration dépend du pH)



molécule de phénolphtaléine

e. Energie - Loi de Beer-Lambert



$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} ; T = \frac{I}{I_0} ; A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) ; A = \epsilon \cdot L \cdot [X]$$

f. Calcul de λ_{max}

- Valeurs de base

cétones acycliques α, β insaturées	215
cétones cycliques α, β insaturées à 6 sommets	215
cétones cycliques α, β insaturées à 5 sommets	202
aldéhydes α, β insaturés	210
acides carboxyliques α, β insaturés	195

- Incrément

	30			
double liaison étendant la conjugaison				
<u>Substituants :</u>	<u>α</u>	<u>β</u>	<u>γ</u>	<u>δ</u>
-R	10	12	18	18
-O-R	35	30	17	31
-O-CO-CH ₃ ou O-CO-C ₆ H ₅	6	6	6	6
-OH	35	30		50
-Br	25	30		

2. Spectroscopie IR

a. Principe

Dans les molécules les liaisons vibrent pour des fréquences particulières
La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupes caractéristiques

On définit le nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ (en } \text{cm}^{-1})$

La spectroscopie infrarouge utilise des nombres d'onde variant de 400cm^{-1} à 4000cm^{-1} par absorption

b. Modes de vibration

- élongation : variation de la distance entre atomes
- déformation : variation de l'angle de liaison
- rotation :

c. Condition de résonance

Un mode vibration est actif lorsque l'on observe une variation du moment dipolaire

d. Polarisation des liaisons

Une liaison polaire donnera lieu à des vibrations intenses alors que les liaisons apolaires seront pas ou peu intenses

e. Acides carboxyliques

- vers 1300cm^{-1} vibration $\text{C}-\text{O}$
- entre 1700 et 1750cm^{-1} vibration $\text{C}=\text{O}$
- entre 3100 et 3600cm^{-1} vibration $-\text{OH}$ et $\text{C}_{\text{tétra}}$

f. Esters

- vers 1000 et 1300cm^{-1} vibration $\text{C}-\text{O}$
- entre 1700 et 1750cm^{-1} vibration $\text{C}=\text{O}$
- vers 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}$ peu intense

g. Aldéhydes

- entre 1700 et 1750cm^{-1} vibration $\text{C}=\text{O}$
- entre 2700 et 2800cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$
- entre 2900 et 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}-\text{H}$

h. Cétones

- vers 1200cm^{-1} vibration $\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}$
- entre 1700 et 1750cm^{-1} vibration $\text{C}=\text{O}$
- entre 2900 et 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}-\text{H}$

i. Amines

- vers 1300cm^{-1} vibration $\text{N}-\text{H}$
- entre 2900 et 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}-\text{H}$
- entre 3200 et 3400cm^{-1} vibration $\text{N}-\text{H}$ peu intense

j. Amides

- vers 1300cm^{-1} et entre 3100 et 3400cm^{-1} vibration $\text{N}-\text{H}$
- entre 1700 et 1750cm^{-1} vibration $\text{C}=\text{O}$
- entre 2900 et 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}-\text{H}$

k. Alcools

- vers 1000cm^{-1} vibration $\text{C}-\text{O}$
- entre 2900 et 3000cm^{-1} vibration $\text{C}_{\text{tétra}}-\text{H}$
- entre 3100 et 3300cm^{-1} vibration $-\text{OH}$

l. Alcènes

- entre 1600 et 1700cm^{-1} vibration liaison multiple

m. Nitriles / Alcynes

- entre 2000 et 2500cm^{-1} vibration liaison multiple

n. Composés aromatiques

- vers 1500cm^{-1} vibration du cycle

3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

a. Principe

La spectroscopie RMN utilise la résonance magnétique nucléaire. Les noyaux des atomes d'hydrogène (assimilés à de petits aimants) soumis à un champ magnétique et à une onde électromagnétique résonnent (le champ magnétique du noyau est amplifié) à des fréquences particulières.

b. Déplacement chimique

On appelle déplacement chimique :

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{f_i - f_{\text{réf}}}{f_0} \quad \text{unité en ppm}$$

f_0 : fréquence de résonance du proton seul

f_i : fréquence de résonance du proton dans la molécule étudiée

$f_{\text{réf}}$: fréquence de résonance du proton dans le TMS

La valeur du déplacement chimique permet d'identifier un groupe caractéristique, une isomérisation de position (exemple : classe d'un alcool) ou plusieurs molécules portant le même groupe caractéristique.

c. Protons isochrones ou équivalents

Deux atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique (il est possible de les échanger).

Le nombre de protons appartenant à chaque famille est représenté par le signal d'intégration.

d. Multiplicité

La multiplicité d'un multiplet RMN est liée au nombre de N protons voisins + le proton résonnant, selon la règle N+1.

Intensités relatives des pics dans un multiplet données par le triangle de Pascal :

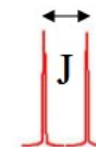
			1					Singlet (s)
			1		1			Doublet (d)
			1		2		1	Triplet (t)
		1		3		3		Quadruplet (q)
	1		4		6		4	Quintuplet
	1		5		10		10	Sextuplet
	1		6		15		20	Heptuplet

e. Tableau récapitulatif

On peut construire le tableau suivant pour étudier une molécule et prévoir le spectre RMN.

Famille proton	a	b	c
Nombre protons équivalents			
Nombre protons voisins			
Multiplicité			
Déplacement chimique			

f. Constante de couplage



La constante de couplage est la différence de fréquence en Hz entre 2 pics consécutifs du même massif du spectre ; $1 \text{ ppm} = f_0 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}$