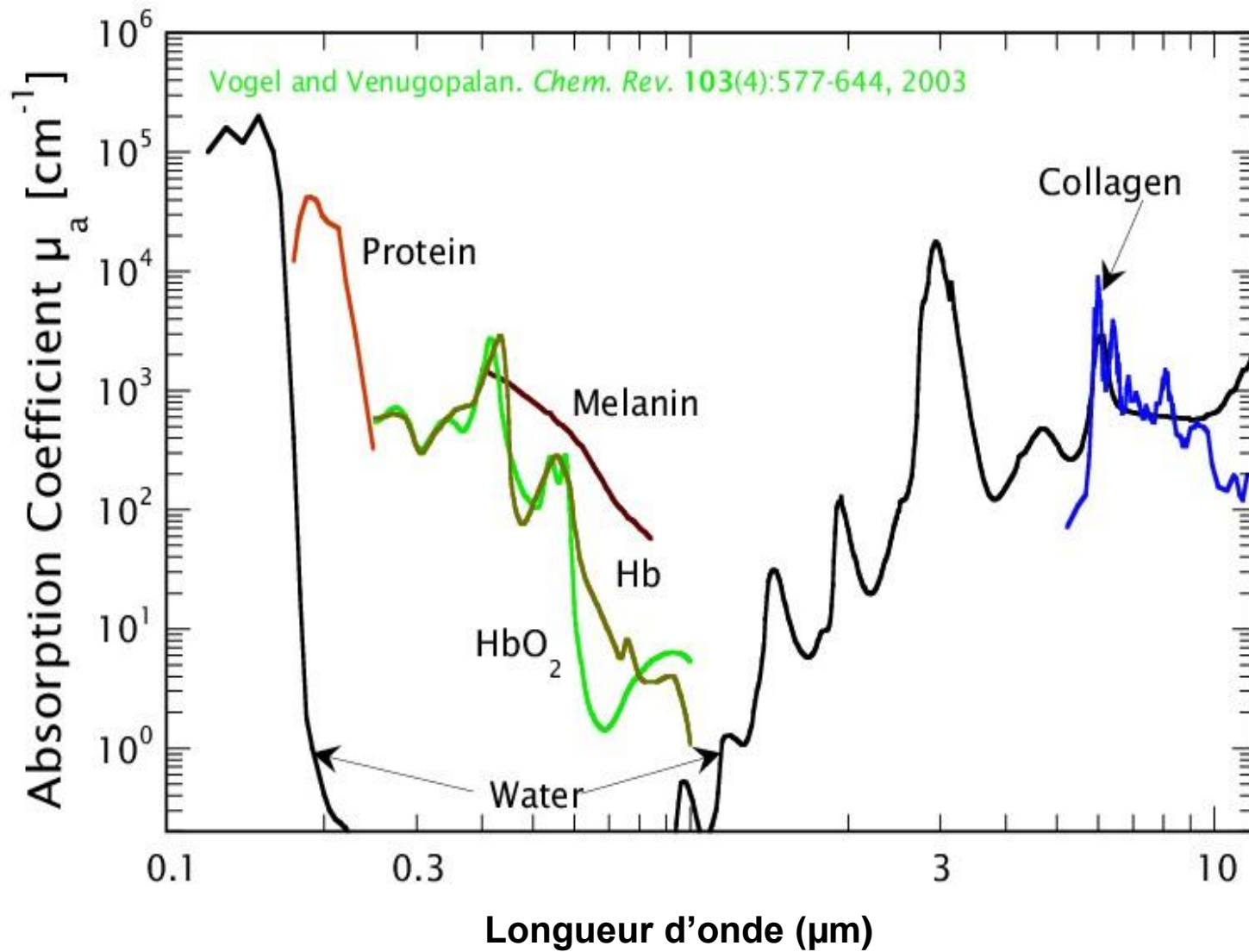


Spectroscopie

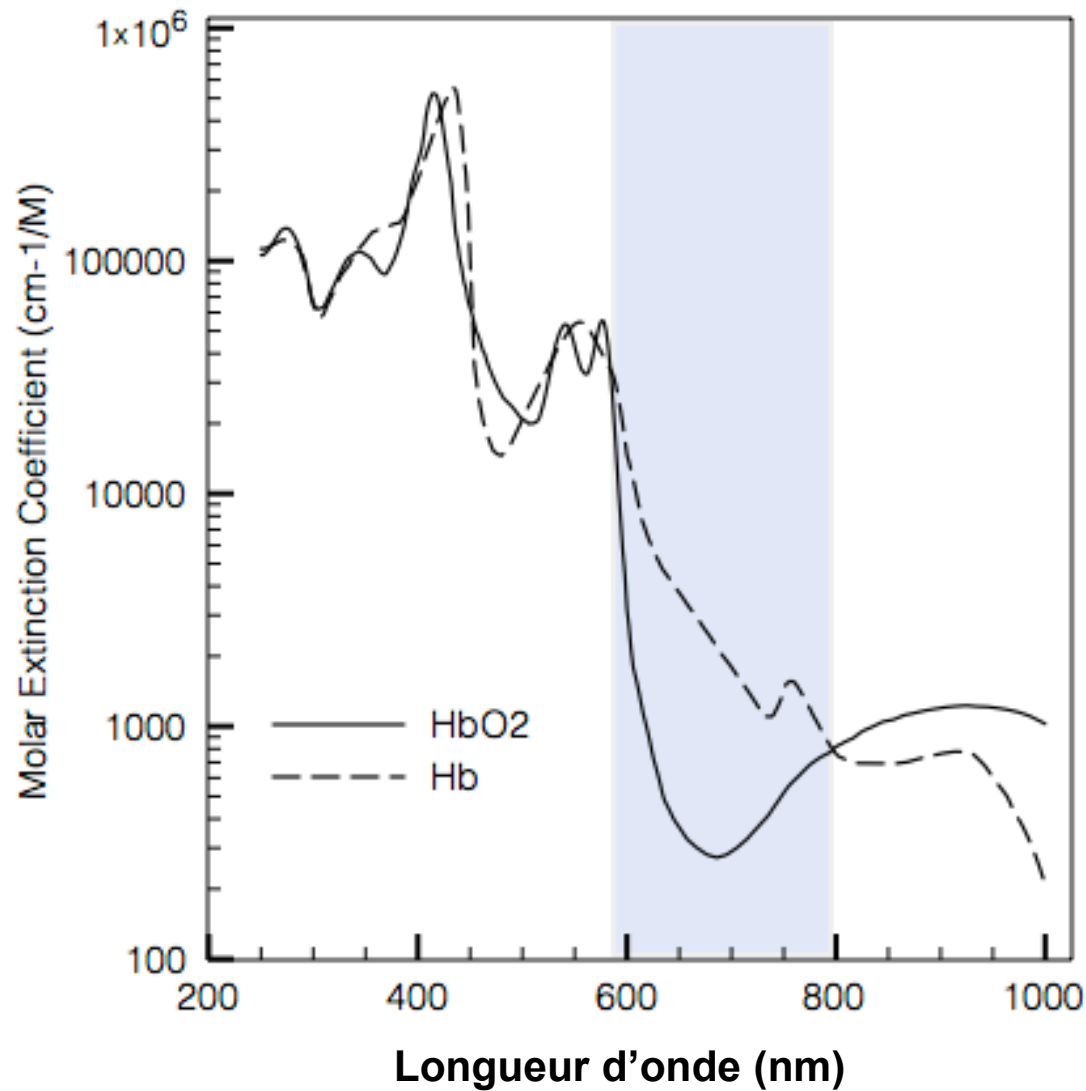
24-10-2023

Lecture 7

Principaux chromophores présents chez l'homme



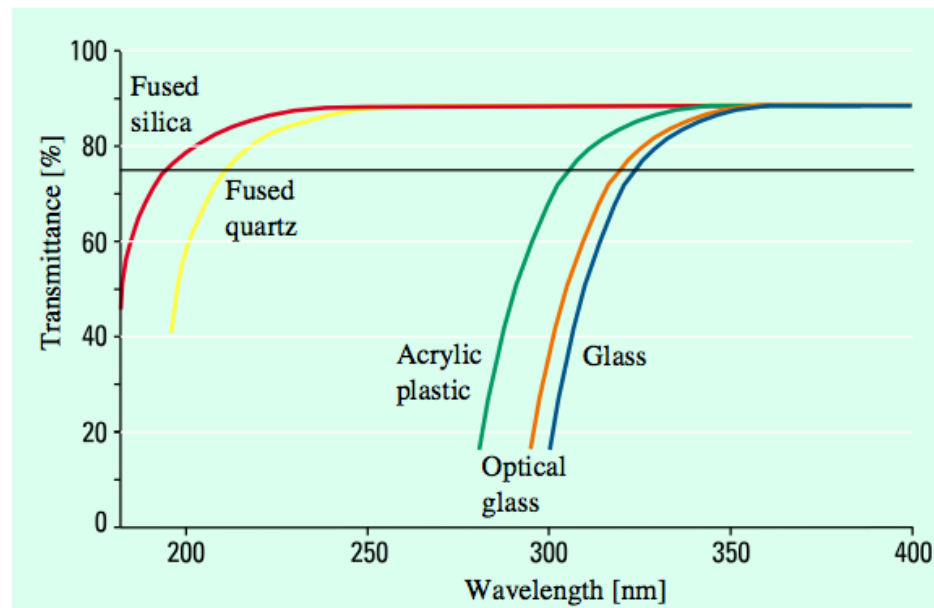
Hémoglobine versus hémoglobine oxygénée



LES CELLULES



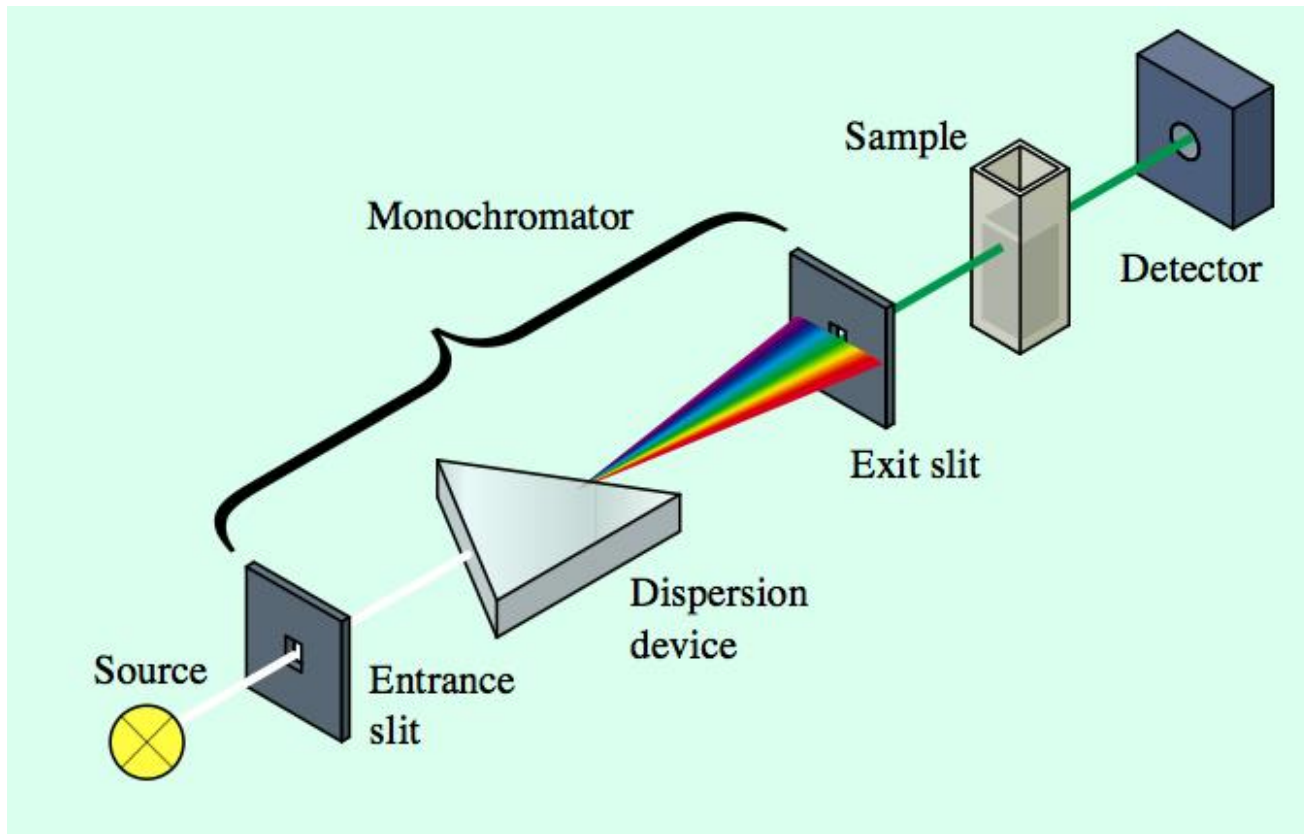
La plupart du temps, on utilise des cellules dont le trajet optique est égal à 1 cm. Les cellules doivent être maintenues très propres, particulièrement les faces polies car elles sont placées sur le trajet lumineux.



APPAREILLAGE

Spectromètres de type séquentiel

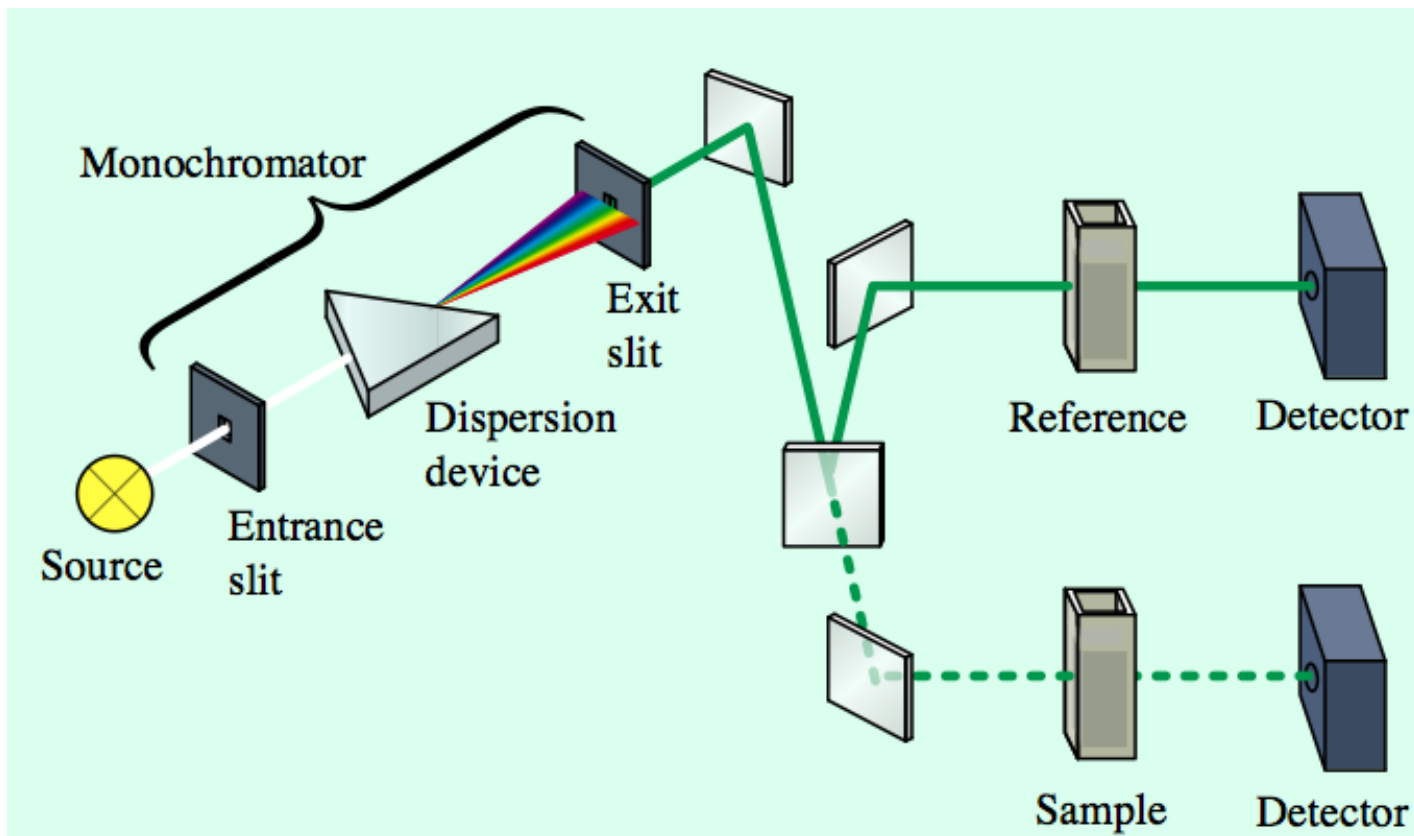
➔ *Monofaisceau*



APPAREILLAGE

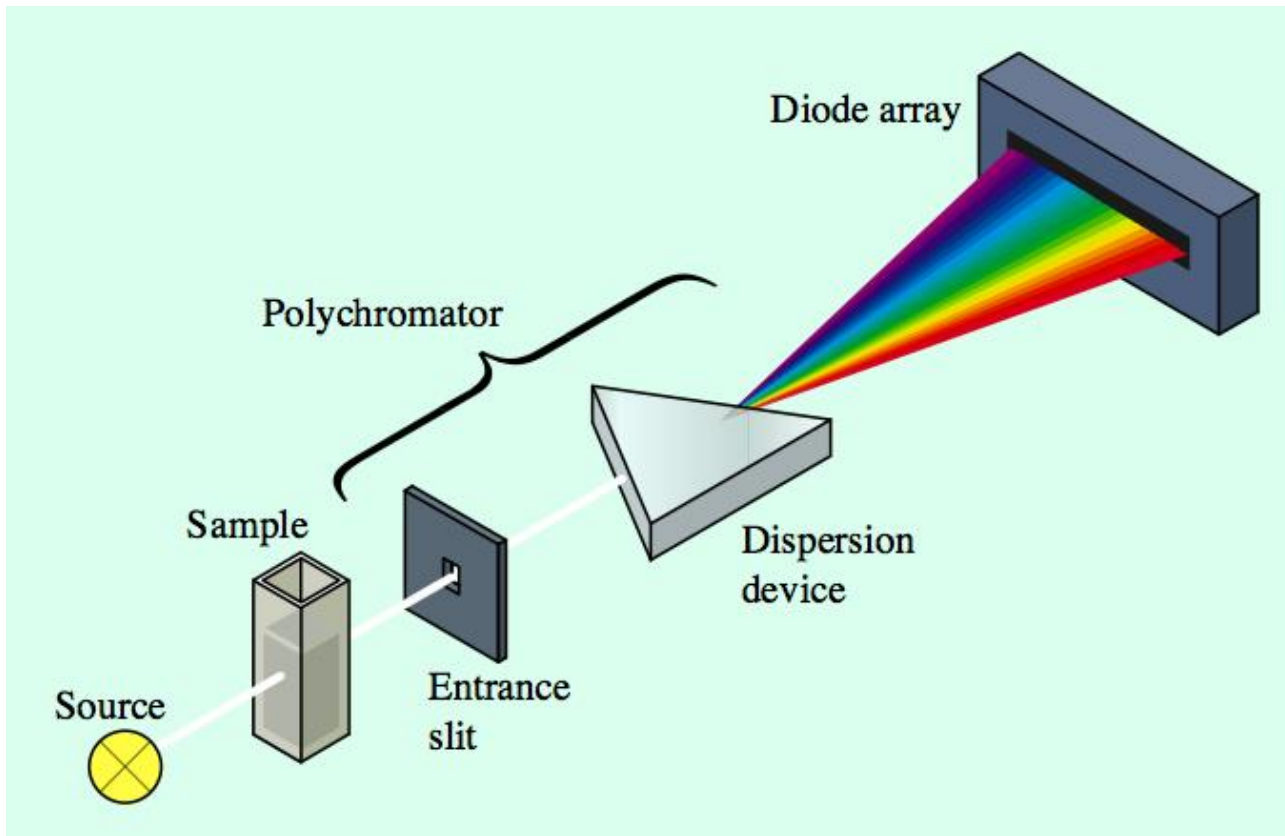
Spectromètres de type séquentiel

➔ *Double faisceau*

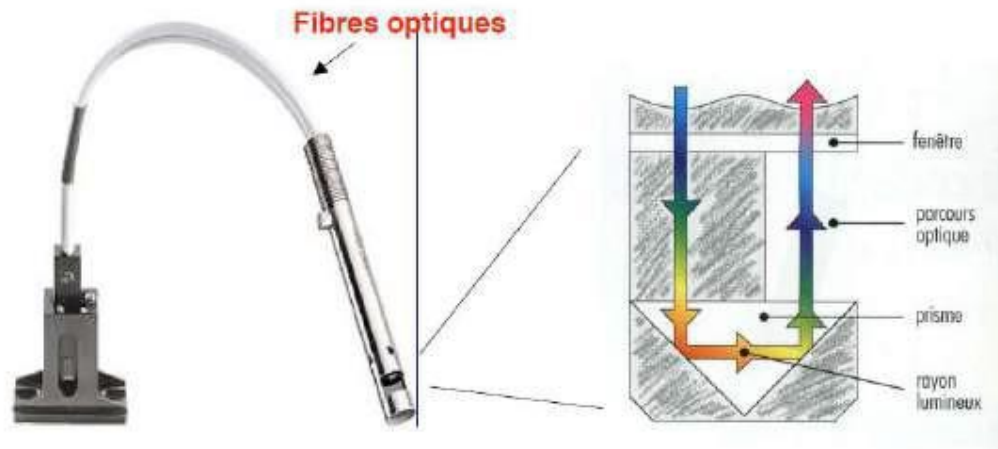


APPAREILLAGE

Spectromètres de type simultané



APPAREILLAGE

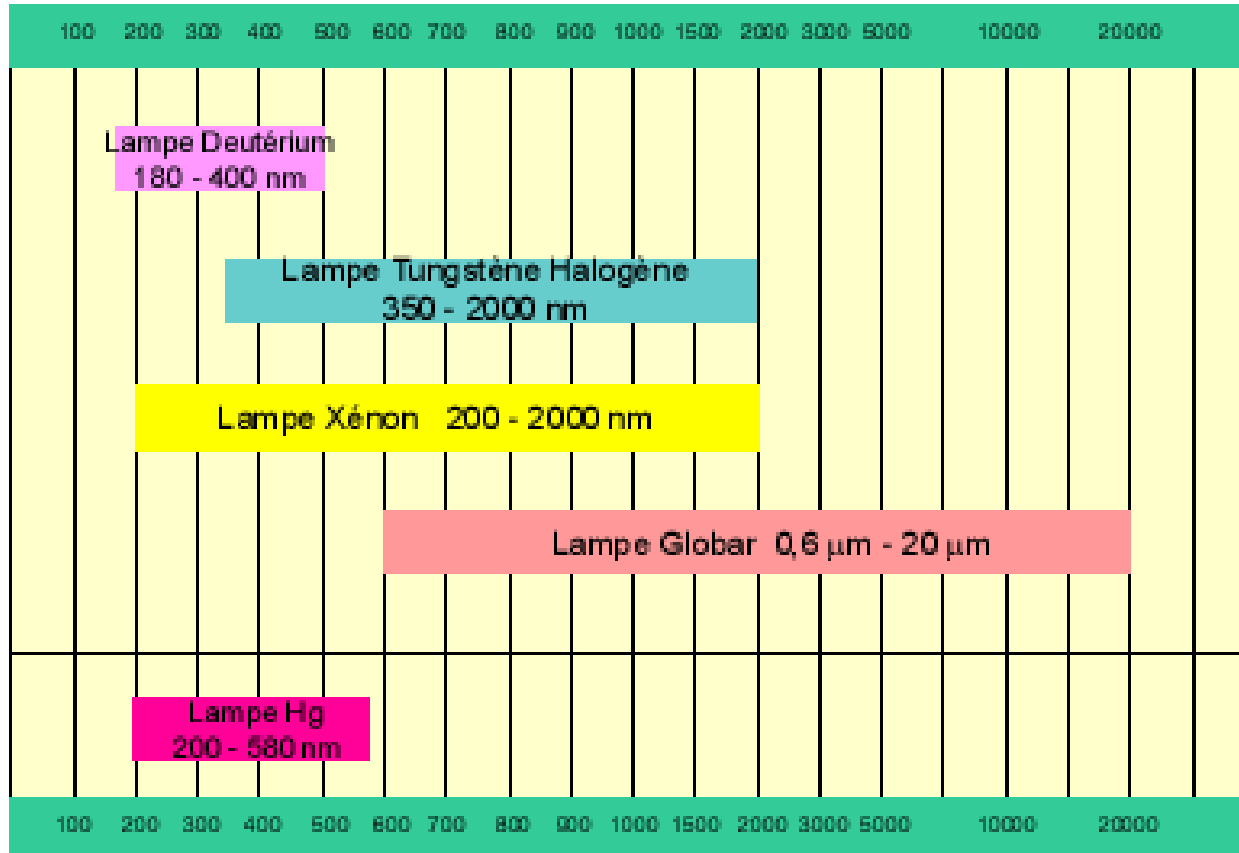


Exemples d'applications:

- mesures en ligne pour le suivi de procédés
- mesures dans des environnements contaminés
- mesures dans des atmosphères explosives ou radioactives
- mesures de cinétiques de réactions

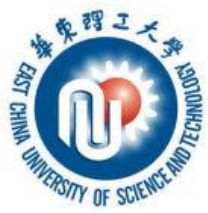
APPAREILLAGE

Source de radiation



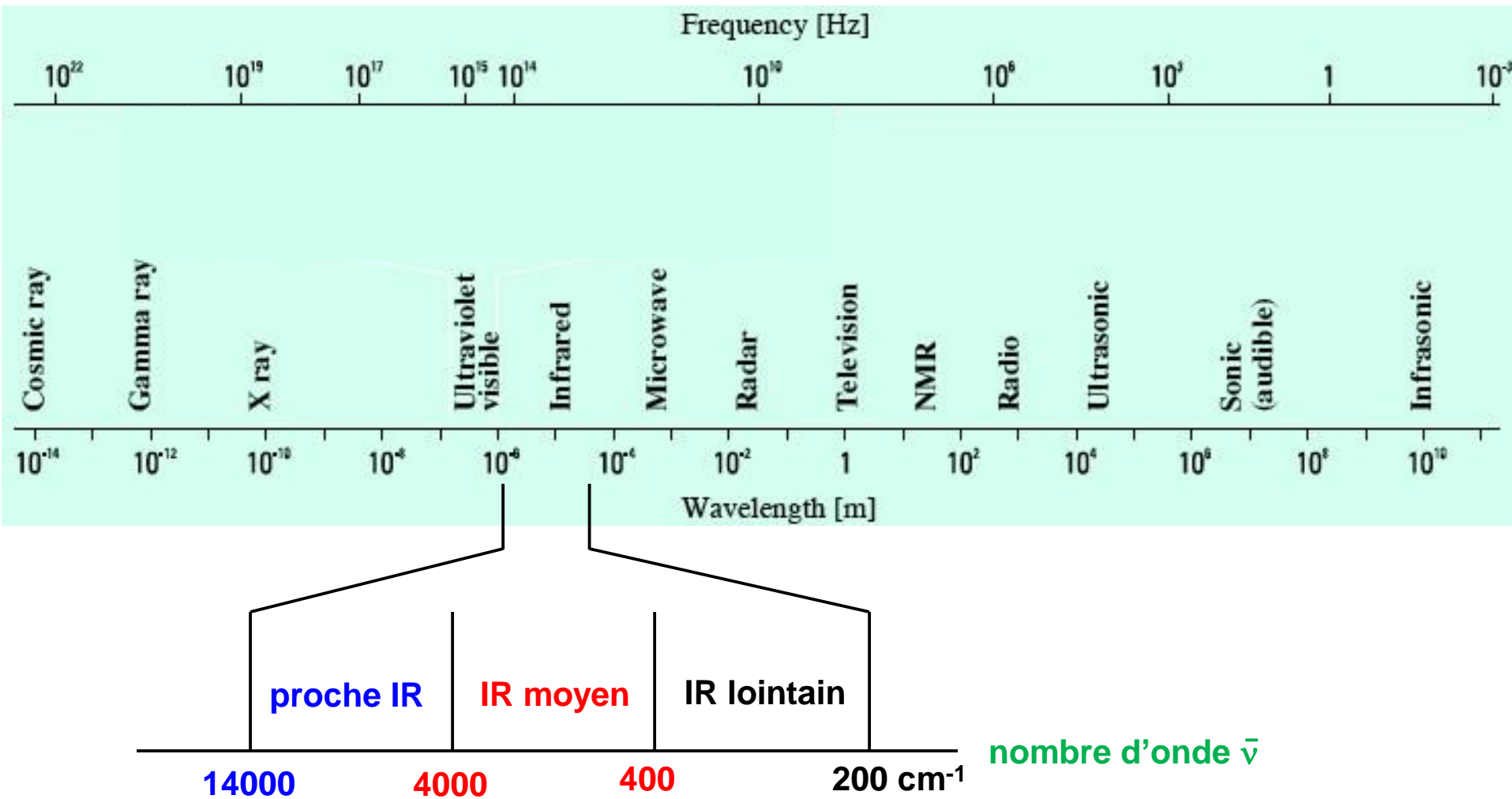
Lampe
à spectre continu

Lampe
à spectre de raies

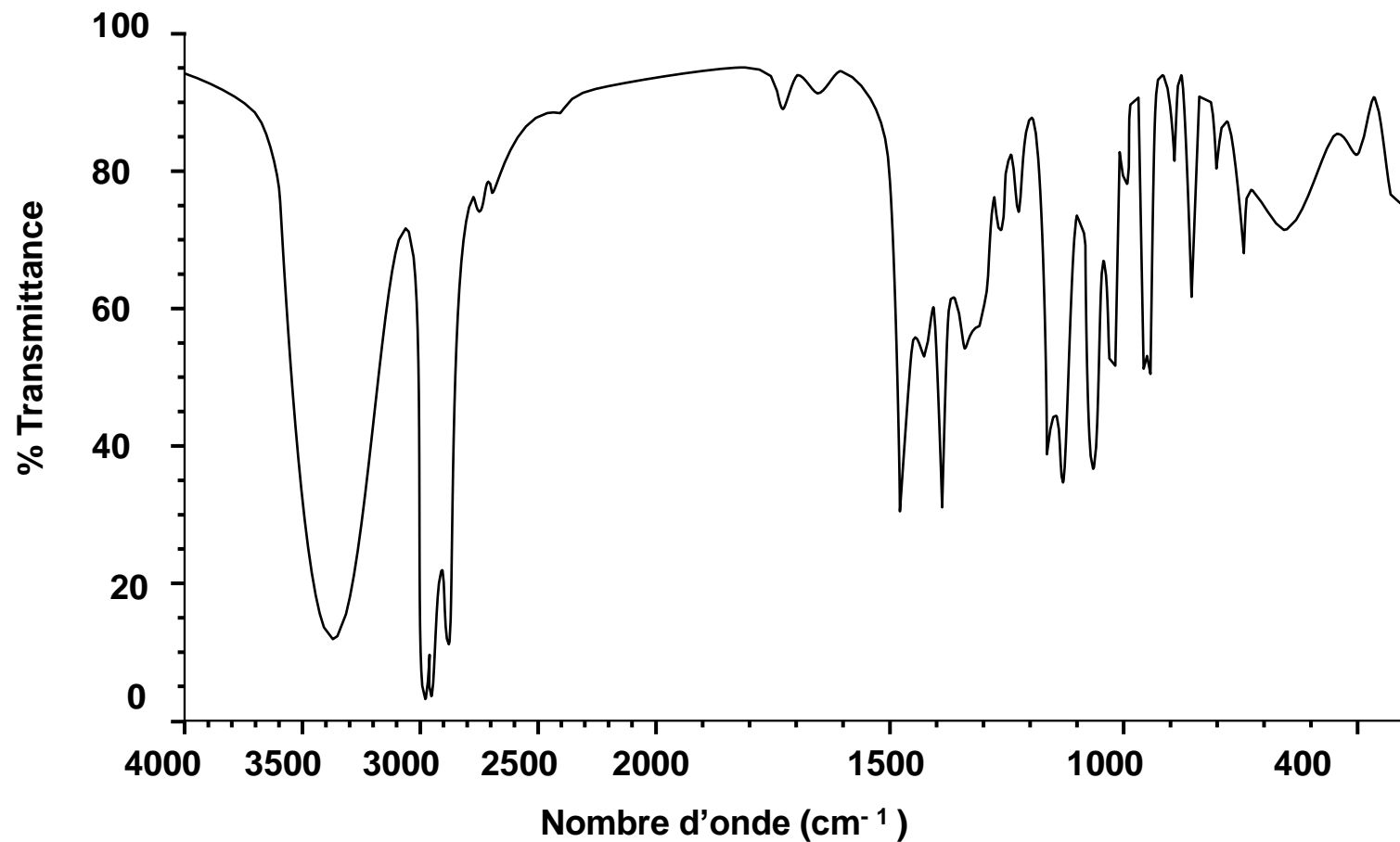


SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

RÉGIONS DE L'INFRAROUGE

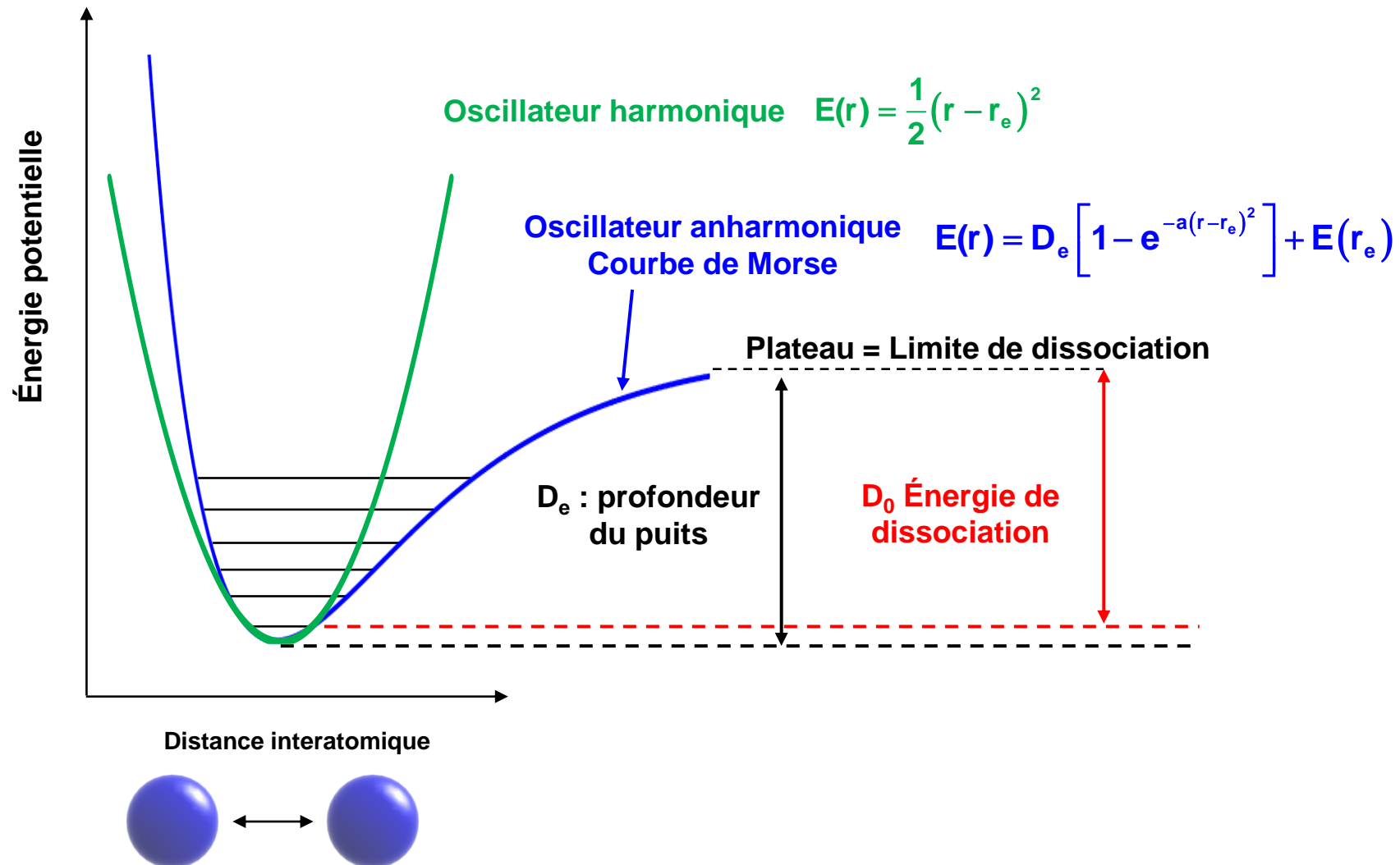


EXEMPLE DE SPECTRE INFRAROUGE



ÉNERGIE

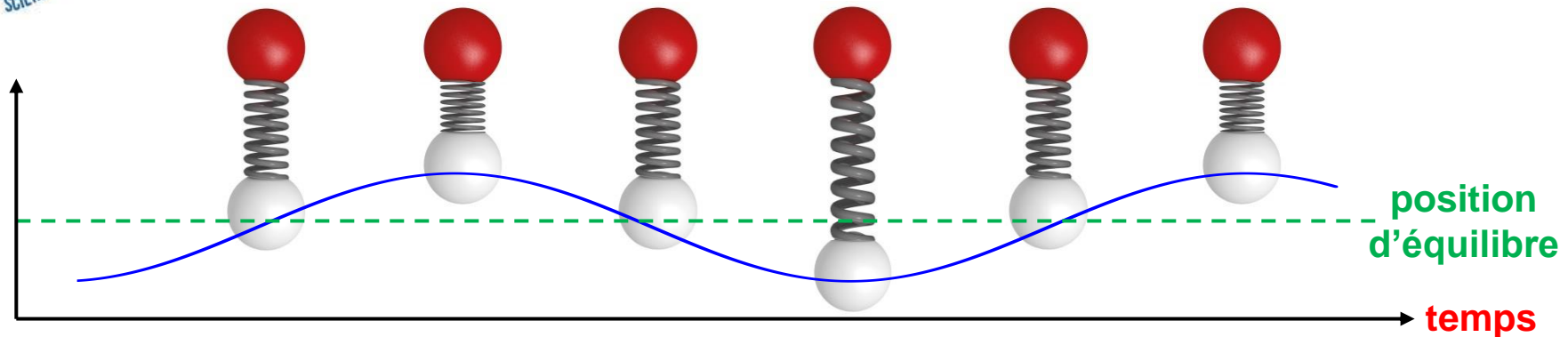
Énergie potentielle de liaison en fonction de la distance internucléaire.



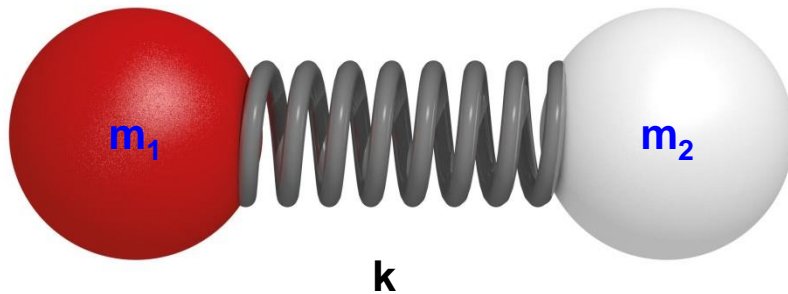
MODÈLE DE L'OSCILLATEUR



MODÈLE DE L'OSCILLATEUR



Le nombre d'oscillations par unité de temps, c'est-à-dire la fréquence (en Hz), est donné par la loi de Hooke :



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Le **nombre d'onde**, $\bar{\nu}$, est donné par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

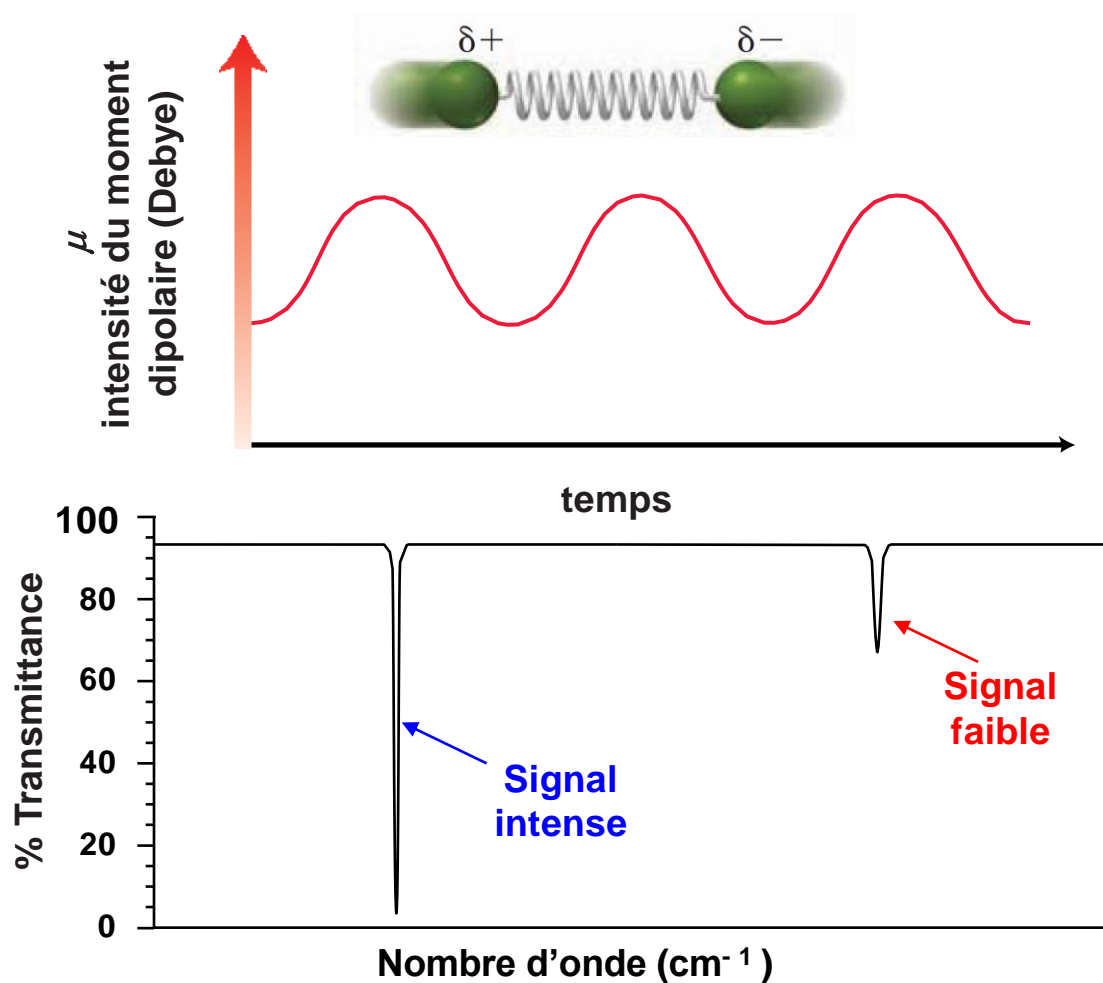
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

k : constante de force de la liaison

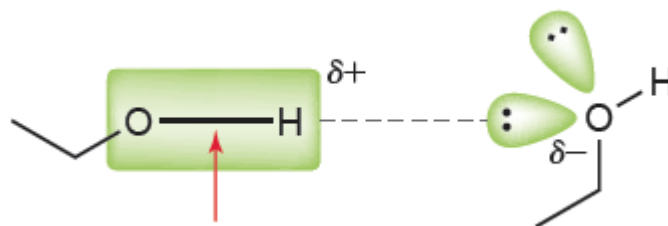
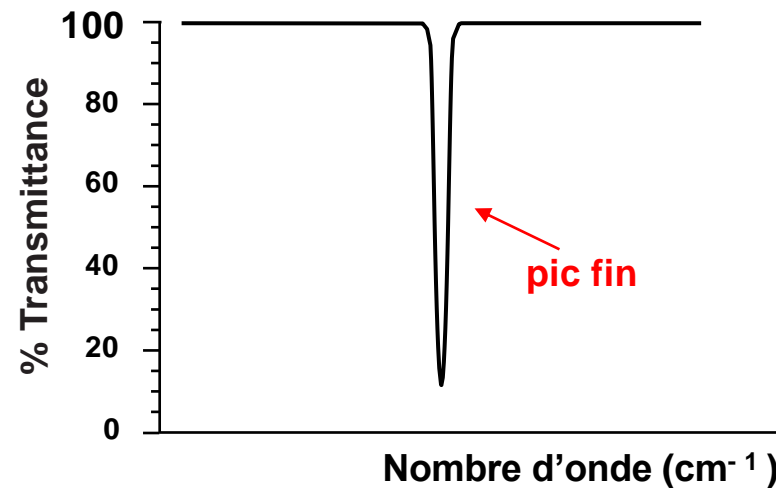
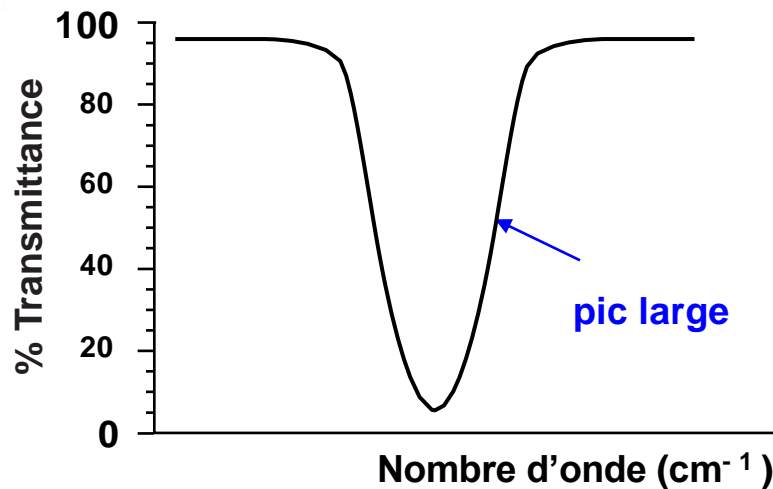
μ : masse réduite

PRINCIPE

Le signal infrarouge dépend de la variation du moment dipolaire de la vibration étudiée. Plus celui-ci est important, plus l'intensité du pic est élevée.

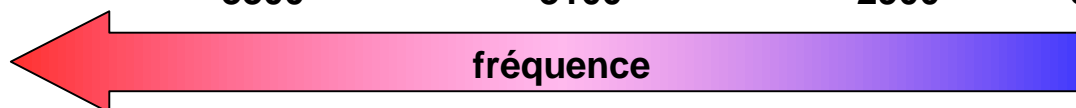
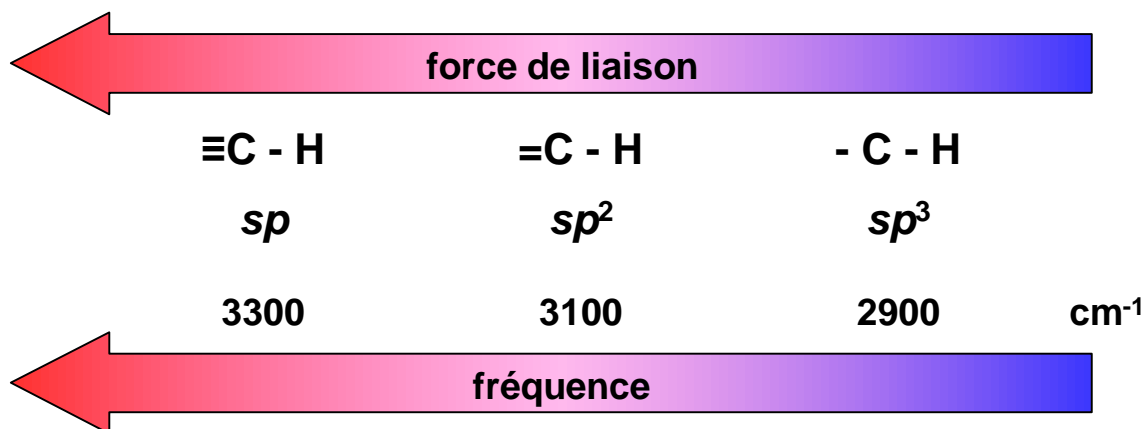
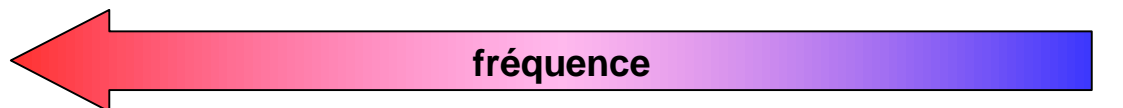
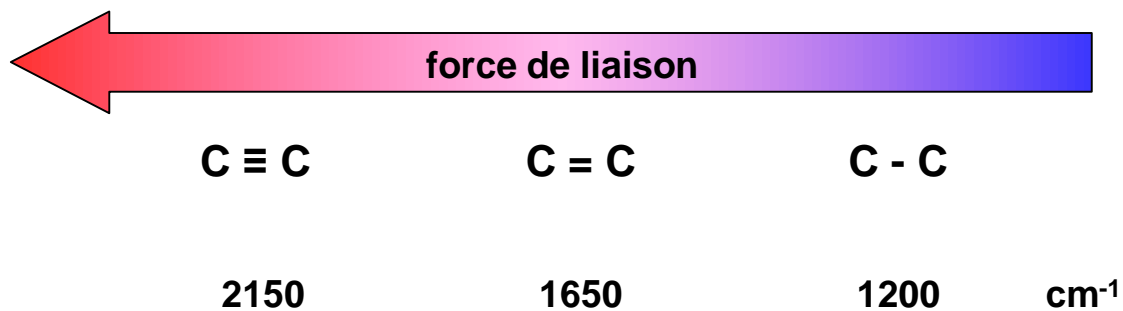


PRINCIPE

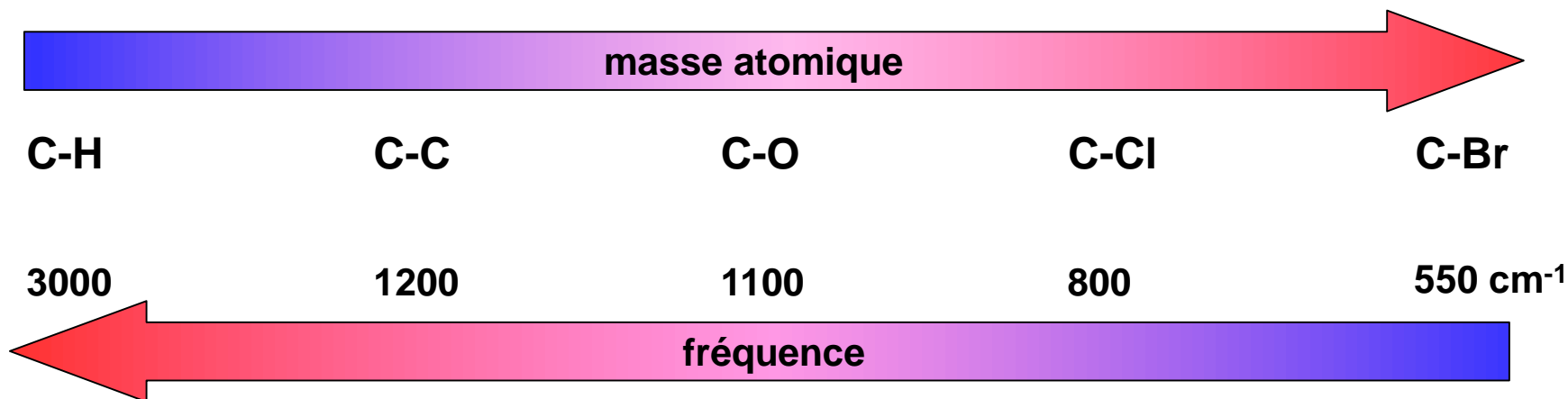


La liaison est affaiblie par la présence d'autre molécules d'alcool, ce qui donne une distribution de vibrations et élargi le pic.

EFFET DE LA FORCE DE LA LIAISON

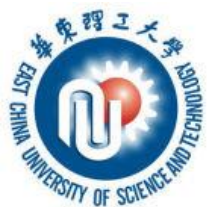


EFFET DE LA MASSE DES ATOMES



Liaison	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
O-H	3500
N-H	3300
C-H	3000

Liaison	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
C-H	3000
C-D	2100
C-Cl	800



Spectrométrie IR

Structure des molécules organiques et vibration des molécules complexes

Molécule à n atomes : $3n$ coordonnées (x, y, z) ou degrés de liberté

Trois degrés de liberté pour la translation

Trois pour la rotation (2 si la molécule est linéaire)

$(3n - 6)$ degrés de liberté pour les vibrations intramoléculaires

$(3n-5)$ pour les molécules linéaires)

Modes de libertés de la molécule	Linéaire exemple : CO_2	non linéaire exemple H_2O
degrés de libertés	$3n$	$3n$
modes de translation	3	3
modes de rotation	2	3
modes de vibration	$3n-5 = 4$	$3n-6 = 3$

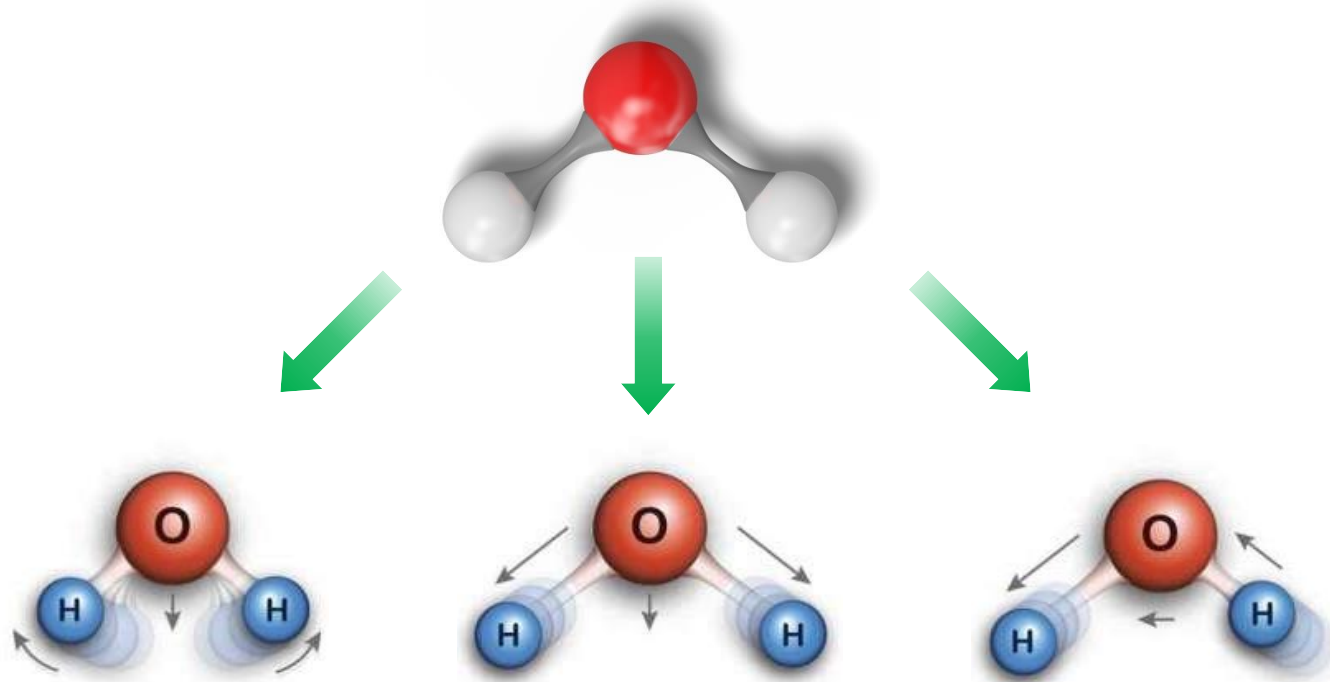
Ex : hexane : $n = 20$.

Cela fait beaucoup, mais certaines vibrations sont heureusement caractéristiques de liaisons covalentes.

Ex : O-H, C-H... On revient au cas des molécules diatomiques

MOLÉCULE NON LINÉAIRE : H₂O

La molécule d'eau (H₂O) est composée de trois atomes et est de géométrie coudée, elle possède 3 modes propres de vibration.



vibrations

de déformation
(cisaillement)
1595 cm⁻¹

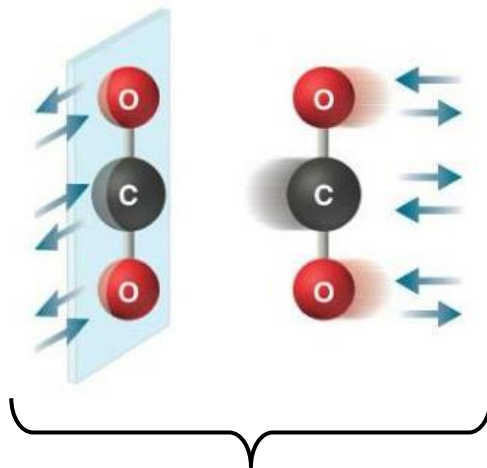
d'élongation
symétrique
3652 cm⁻¹

d'élongation
antisymétrique
3756 cm⁻¹

MOLÉCULE LINÉAIRE : CO₂

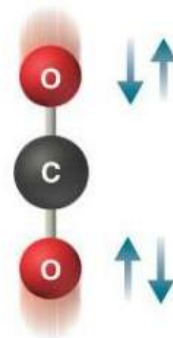
Composée de trois atomes, la molécule de dioxyde de carbone (CO₂) possède 4 mouvements de vibration indépendants.

Les **4 modes propres de vibration** du dioxyde de carbone

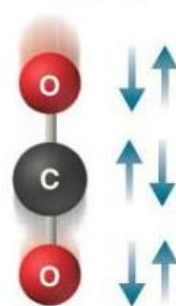


vibrations

de déformation
(dégénérés)
667 cm⁻¹

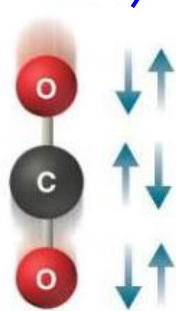
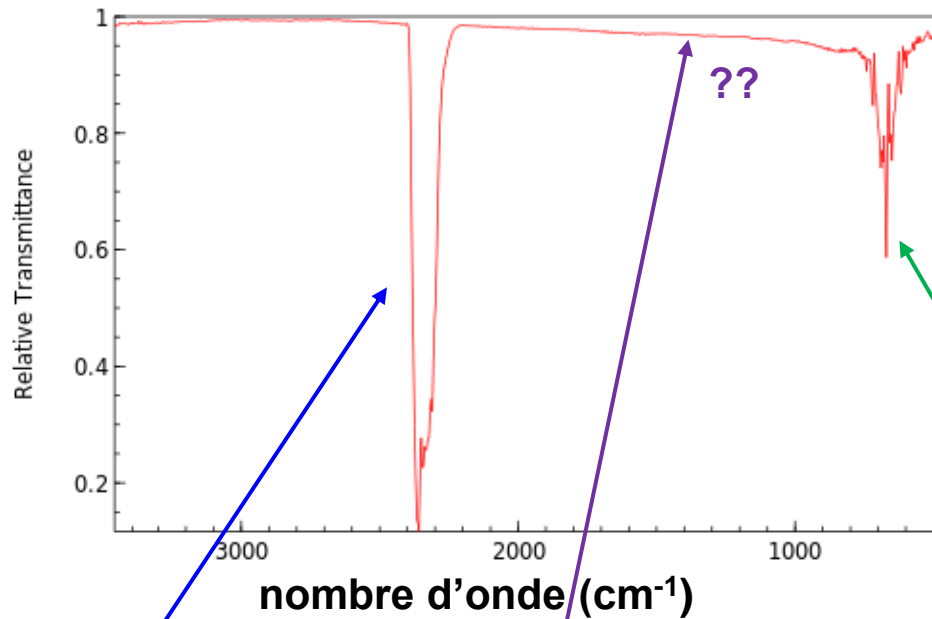


d'élongation
symétrique
1388 cm⁻¹

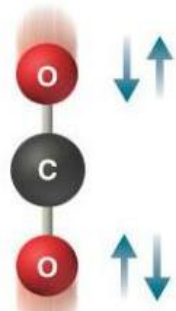


d'élongation
antisymétrique
2349 cm⁻¹

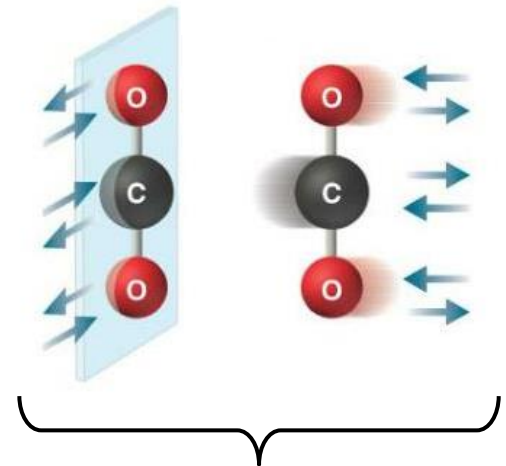
SPECTRE IR VERSUS MODES DE VIBRATION



d'élongation
antisymétrique
 2349 cm^{-1}

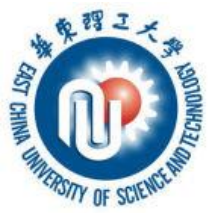


d'élongation
symétrique
 1388 cm^{-1}



de déformation
(dégénérés)
 667 cm^{-1}

vibrations



SPECTRE IR VERSUS MODES DE VIBRATION

Certains mode vibrationnels ne peuvent être observés par infrarouge : **Ils sont inactifs.**

Ce sont des modes vibrationnels qui **n'induisent pas de changement de dipôle**, comme c'est le cas pour le mode d'élongation symétrique du CO_2 (1388 cm^{-1}).



Les molécules diatomiques mononucléaires n'apparaissent pas en infrarouge !!

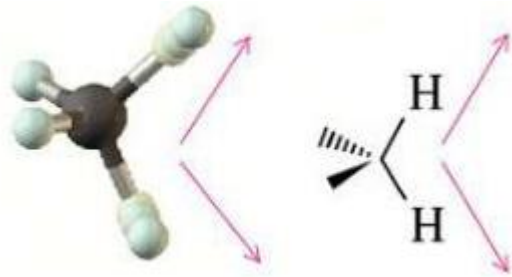
Notez que les molécules **hétéronucléaires** diatomiques sont IR actives : **elles apparaissent en infrarouge !!**

Les autres modes vibrationnels sont actifs.

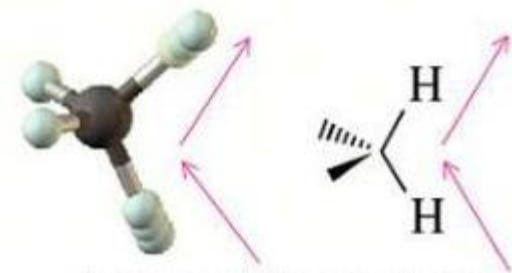
Pour les molécules diatomiques il faut utiliser la **spectroscopie Raman**.

MODES PROPRES DE VIBRATION DU GROUPE CH_2

Élongation

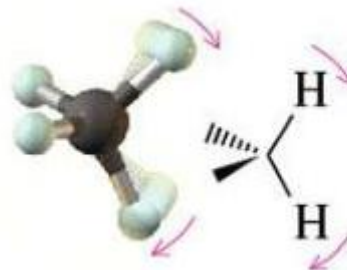


élongation symétrique
~ 2853 cm^{-1}

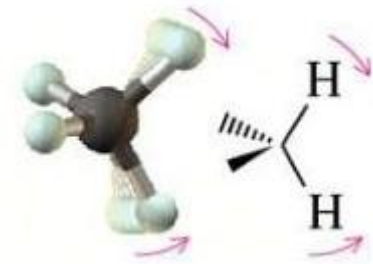


élongation antisymétrique
~ 2926 cm^{-1}

Déformation



déformation dans le
plan (rotation)
~ 720 cm^{-1}



déformation dans le
plan (cisaillement)
~ 1450 cm^{-1}

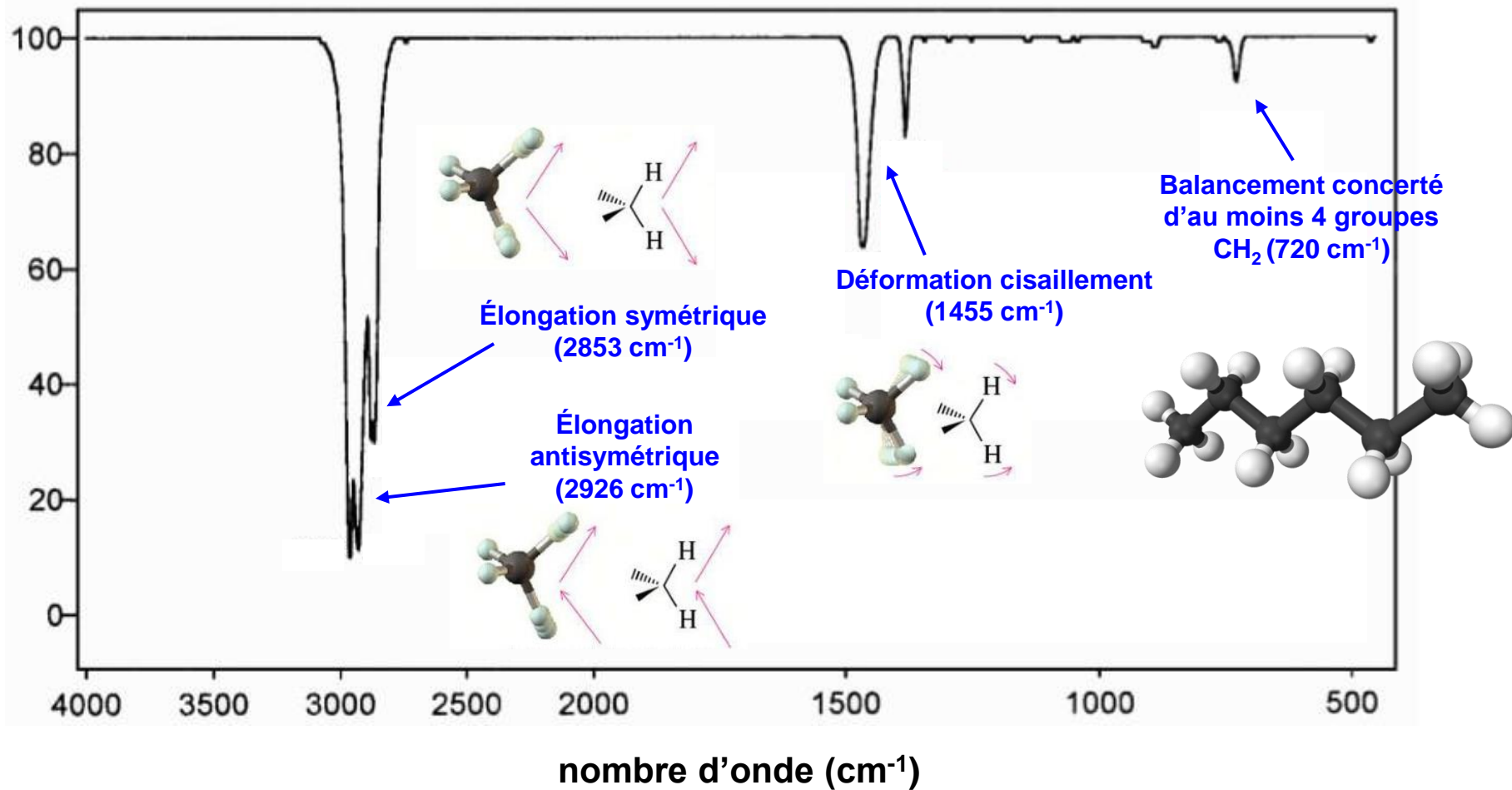


déformation hors du
plan (balancement)
~ 1250 cm^{-1}



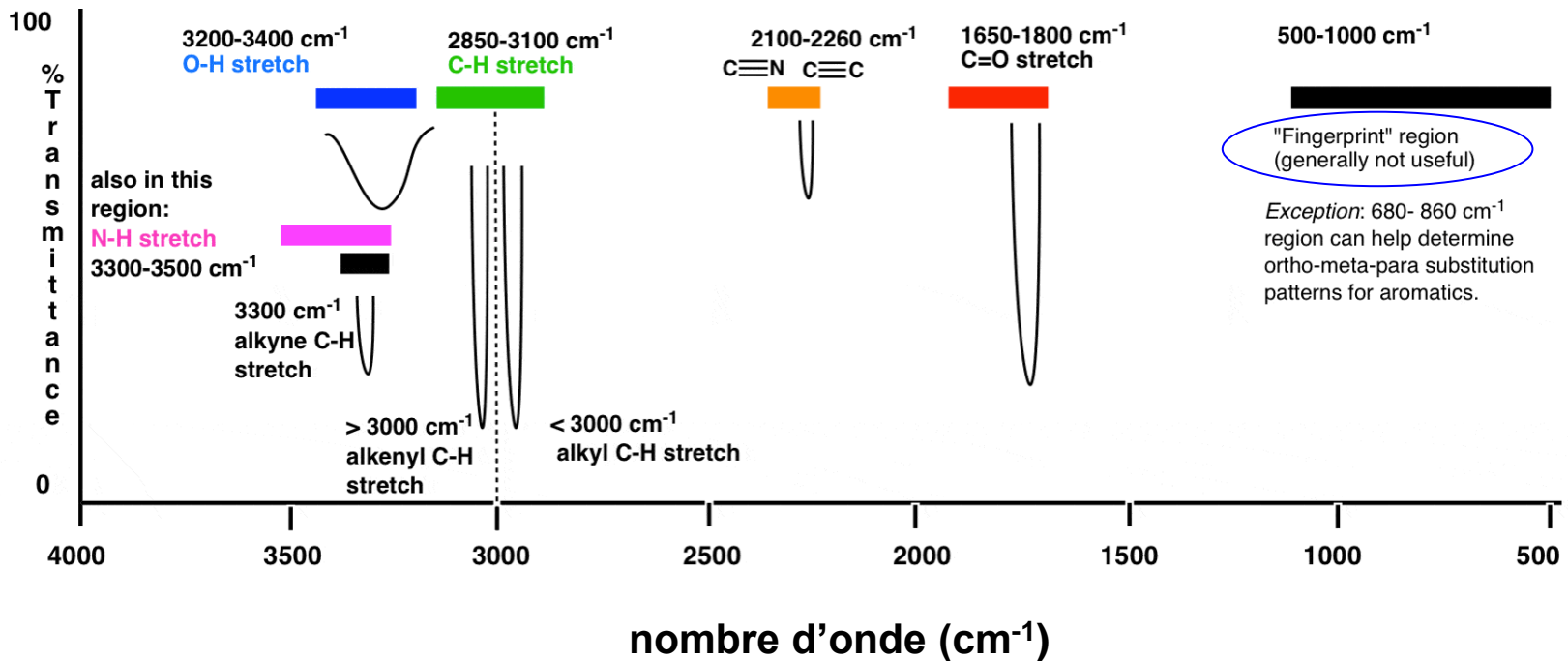
déformation hors du
plan (torsion)
~ 1250 cm^{-1}

MODES PROPRES DE VIBRATION DU GROUPE CH_2



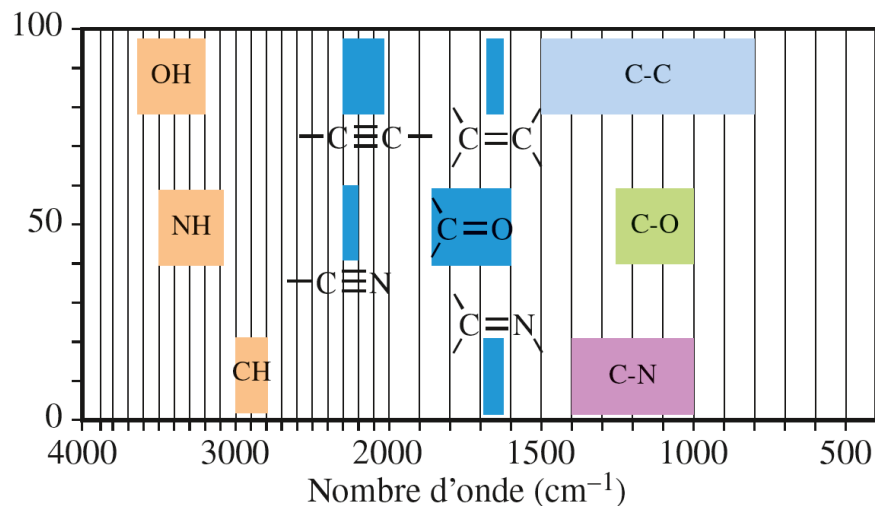
VALEURS TYPIQUES D'ABSORPTIONS

empreinte digitale



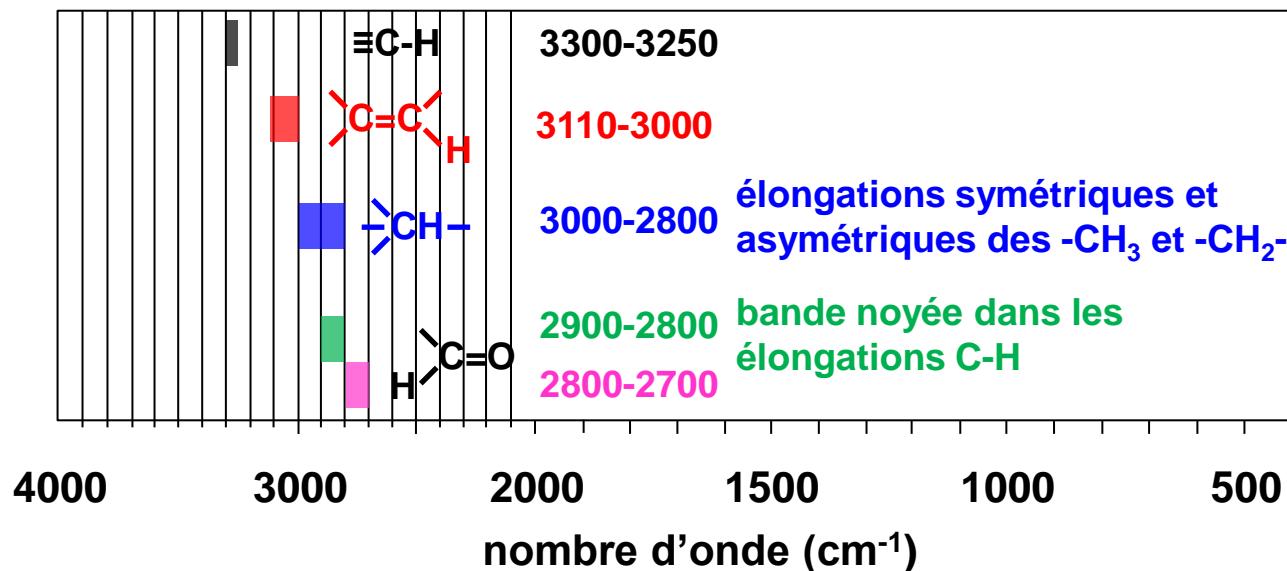
Plages des vibrations des liaisons impliquant l'hydrogène O-H, N-H et C-H et
plages des vibrations des liaisons impliquant le carbone C-C, C-N et C-O

Influence de la nature de la liaison simple, double ou triple



**Ces plages sont données à titre indicatif.
Les effets inductifs et/ou de conjugaison peuvent déplacer les bandes.**

Elongations C-H



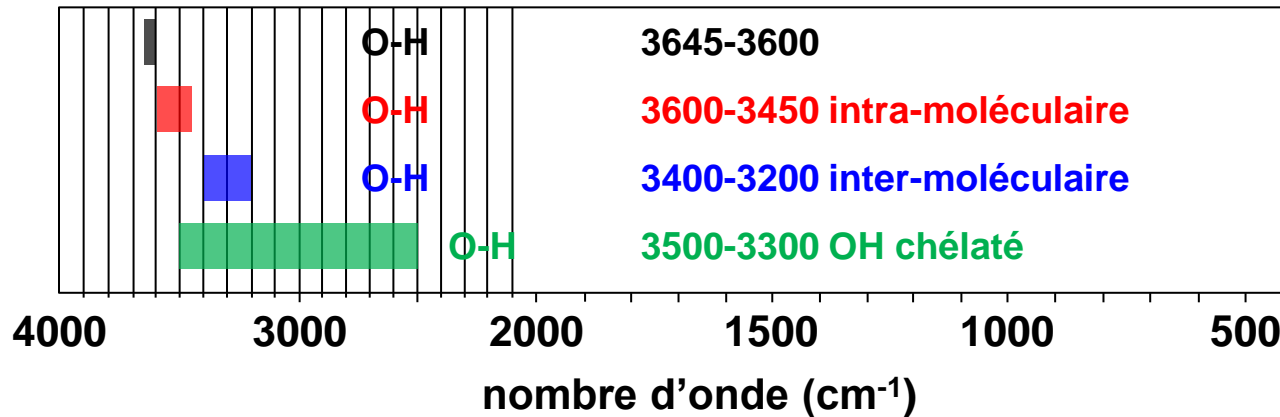
Bande fine et intense très caractéristique des alcynes terminaux

Bande fine parfois peu intense et souvent "collée" à l'enveloppe des élongations C-H.

On observe une enveloppe 3000-2800 cm^{-1} des bandes mais dans certain cas particuliers uniquement 2 bandes pour les $-\text{CH}_2-$ alors que les $-\text{CH}_3$ en donnent 3.

Les deux bandes s'observent dans des cas précis (aldéhydes aromatiques par exemple), la première souvent étant masquée par les C-H aliphatiques

ÉLONGATIONS OH



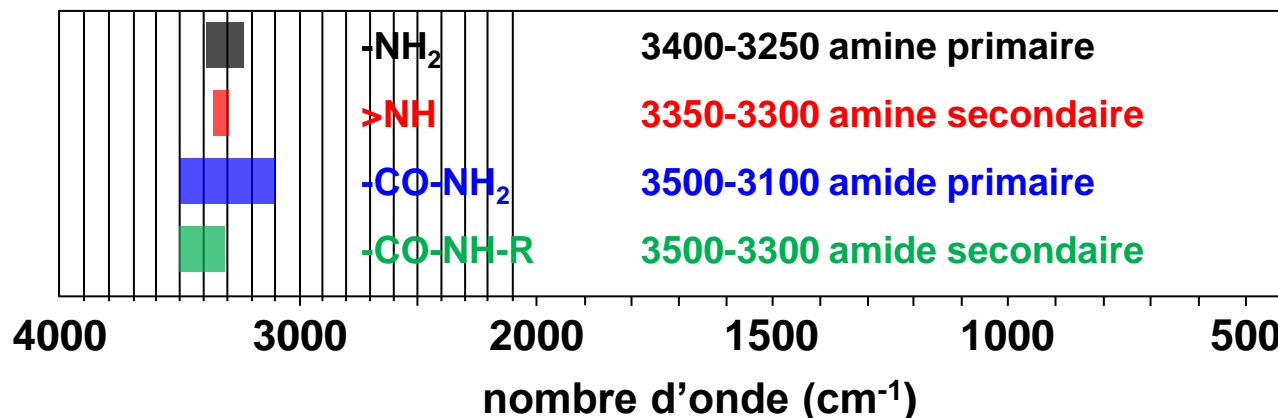
Cette bande fine n'apparaît qu'en cas de dilution de l'alcool

Bande très caractéristique par sa forme : forme gaussienne (symétrique) pour les alcools et forme non symétrique pour les acides. Elle diminue d'intensité en cas de dilution.

Cette bande est très caractéristique par sa forme non symétrique et étalée.

L'intensité des bandes est faible à moyenne

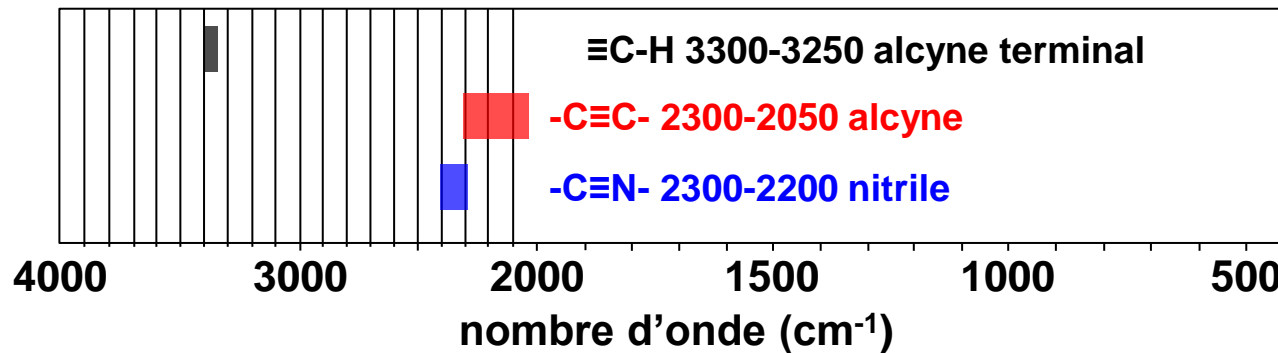
Il est facile de reconnaître une amine (ou **amide**) primaire d'une **amine** (ou **amide**) **secondaire**.



Les amines (ou amides) primaires -NH₂ (ou **-CO-NH₂**) possèdent deux bandes élongation.

Les amines (ou amides) secondaires **>NH** (ou **-CO-NH-R**) possèdent une seule bande élongation.

ÉLONGATIONS $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ET $\text{-C}\equiv\text{N-}$.

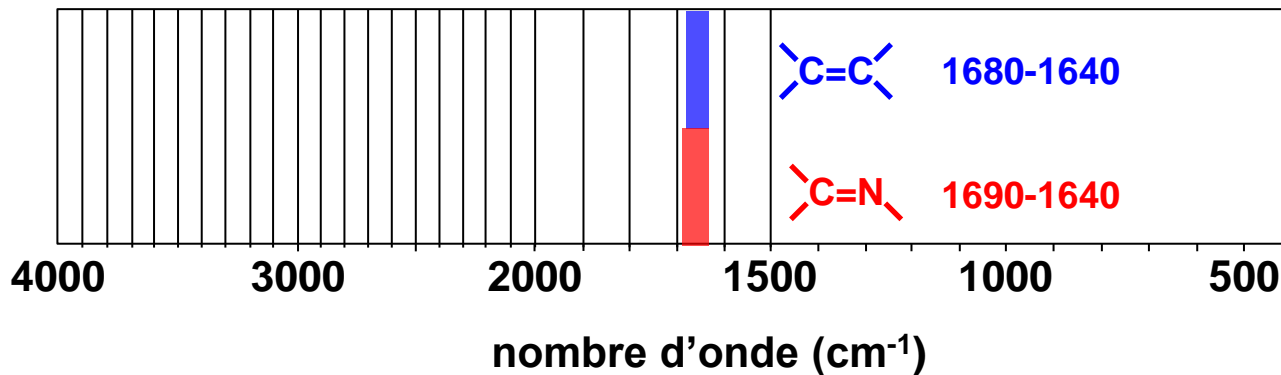


Pour les alcynes terminaux, il faut chercher l'élongation $\equiv\text{C-H}$. La bande $\text{C}\equiv\text{C}$, quant à elle est centrée à 2100 cm^{-1} .

Pour les alcynes, on observe une bande fine et moyenne si l'alcyne n'est pas symétrique, sinon il n'y a pas de bande.

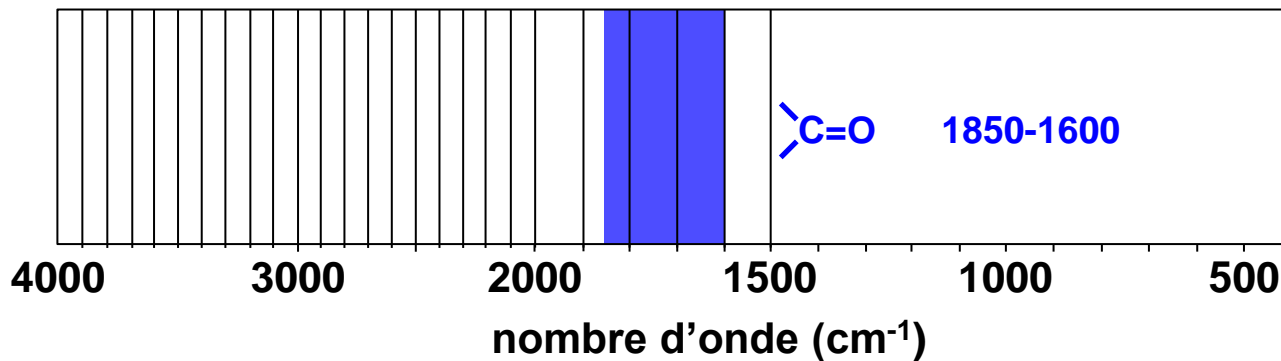
Le moment dipolaire de la liaison $\text{-C}\equiv\text{N}$ étant important, celle-ci a une absorption d'intensité beaucoup plus importante que celle de $\text{-C}\equiv\text{C-}$.

ELONGATIONS $>\text{C}=\text{N}-$



L'élongation $>\text{C}=\text{N}-$ s'observe dans une plage de fréquences analogue à celle des doubles liaisons mais le moment dipolaire étant plus important, cette absorption présentera une intensité plus grande.

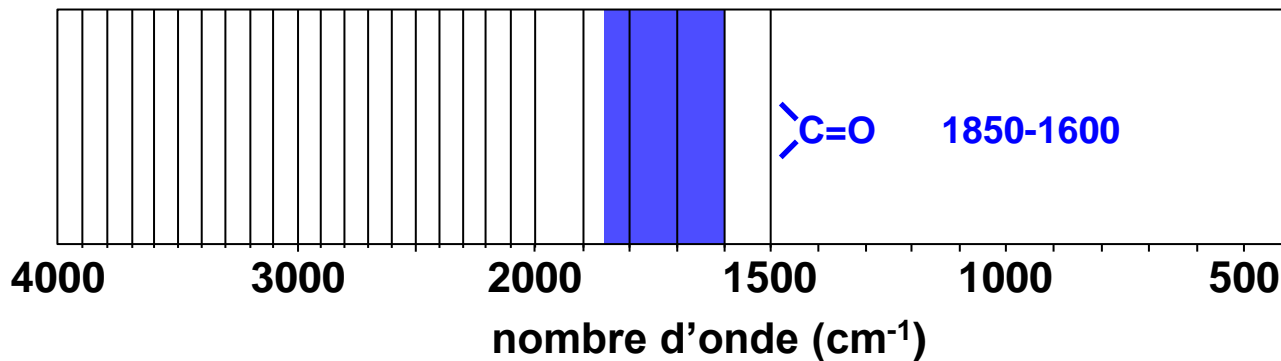
Élongations $>\text{C}=\text{O}$



L'élongation $>\text{C}=\text{O}$ des cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, lactones, halogénures d'acides, anhydrides, amides, lactames apparaît toujours dans cette plage. C'est une bande très intense et facilement reconnaissable.

Sa position dépend des effets d'environnement des deux substituants du $>\text{C}=\text{O}$.

Élongations $>\text{C}=\text{O}$



On observe soit un effet de conjugaison, soit un effet inductif. Selon le **groupement X branché** sur le carbonyle, la position de la bande d'élongation $=\text{C}-\text{X}$ est caractéristique.

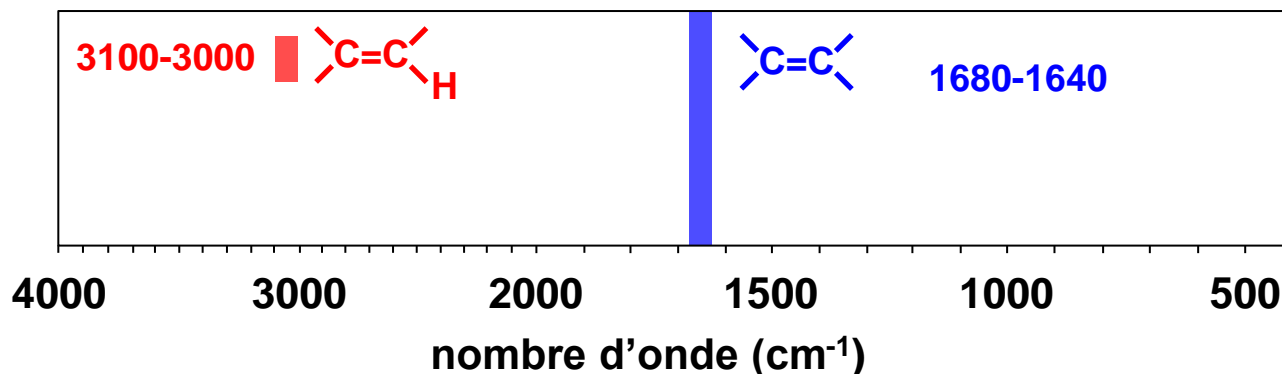
La **conjugaison avec $>\text{C}=\text{C}<$ diminue la fréquence** du $>\text{C}=\text{O}$.

Les **groupements électronégatifs augmentent** la fréquence du $>\text{C}=\text{O}$.

L'azote (cas des amides) diminue la fréquence du $>\text{C}=\text{O}$.

Les **contraintes stériques (cycle) sur le carbone augmentent** la fréquence.

Élongations $>C=C<$

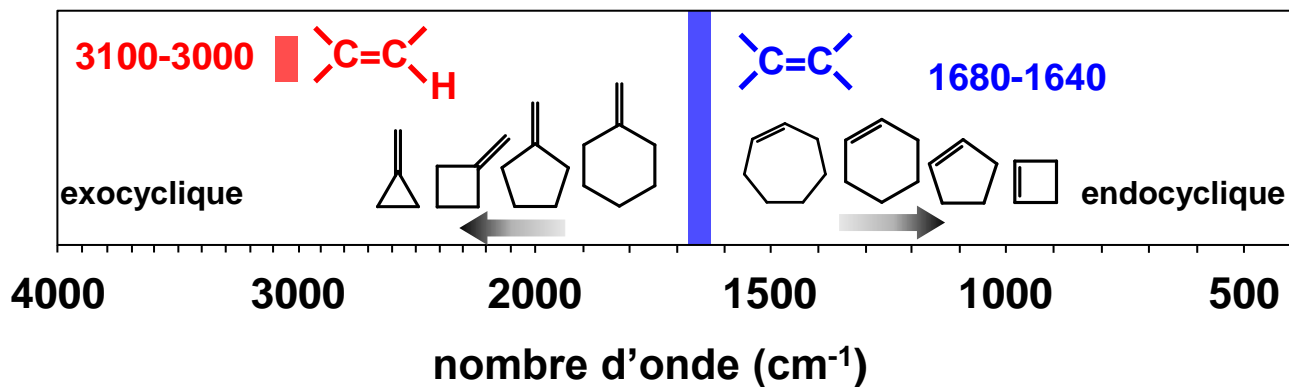


La **conjugaison de la double liaison diminue** sa fréquence d'absorption.

Les **alcènes non-symétriques et non conjugués** donnent une bande d'intensité **faible à moyenne** dans la plage indiquée.

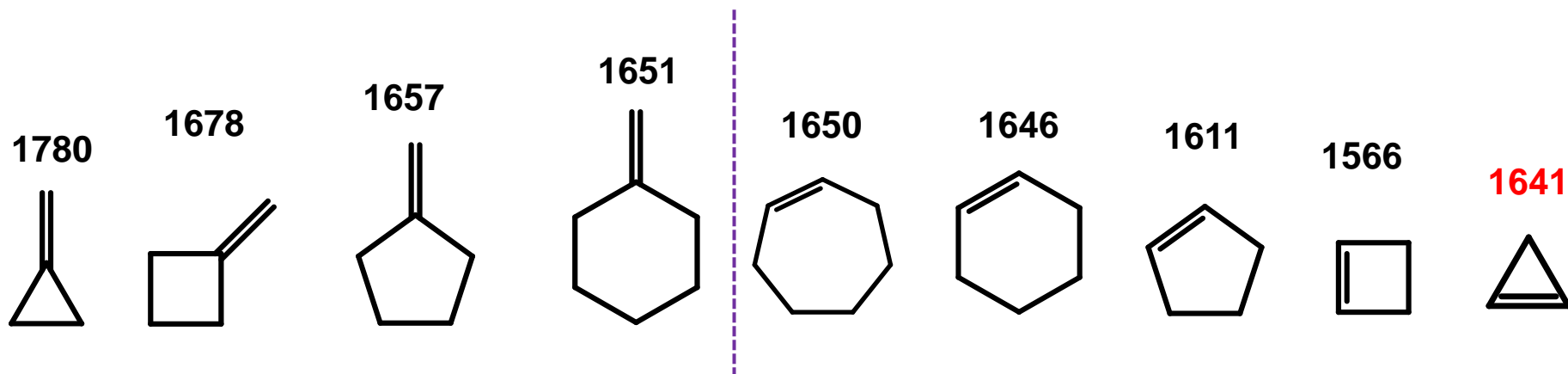
On recherchera l'**élongation $=C-H$** pour voir si l'**alcène est substitué ou non**. Les conséquences des effets inductifs des substituants de la $>C=C<$ sont peu prévisibles surtout quand le groupement possède des doublets libres.

Élongations $>C=C<$

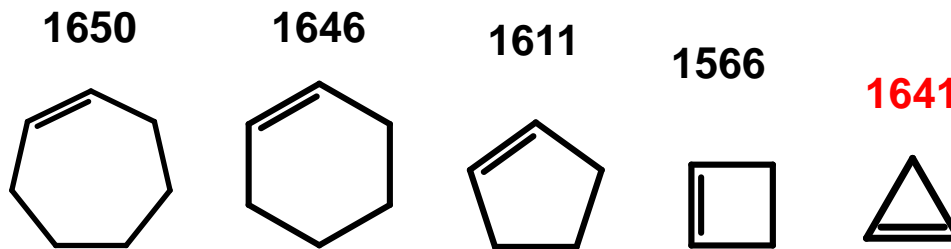


Dans un cycle, selon que la double liaison est **endo** ou **exocyclique**,

la fréquence d'élongation **varie avec la taille du cycle**.

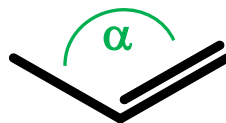


Élongations $>C=C<$



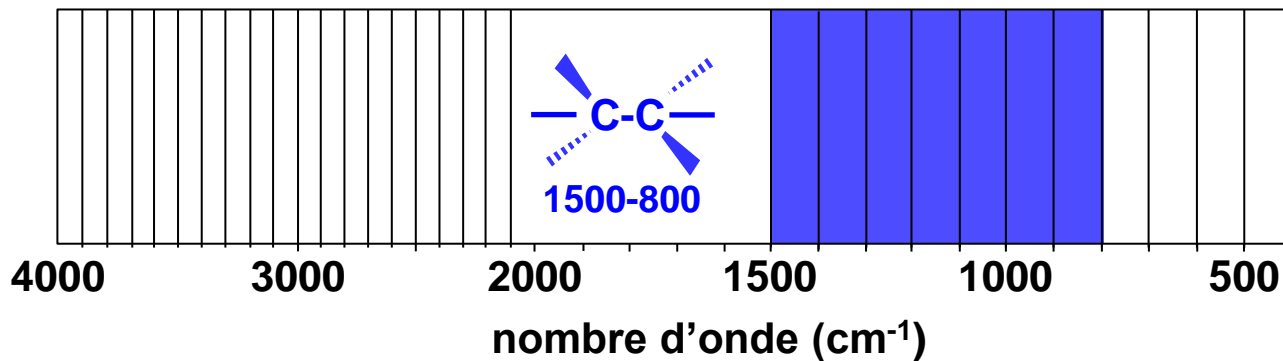
Pourquoi la fréquence du mode d'élongation C=C augmente-t-elle pour le cyclopropène?

Le mode d'élongation C=C est couplé au mode C-C des liaisons adjacentes. Ce couplage dépend de l'angle α :



Lorsque α décroît, le couplage diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale à 90° (cyclobutène). Le couplage augmente de nouveau lorsque $\alpha < 90^\circ$.

ÉLONGATIONS C-C

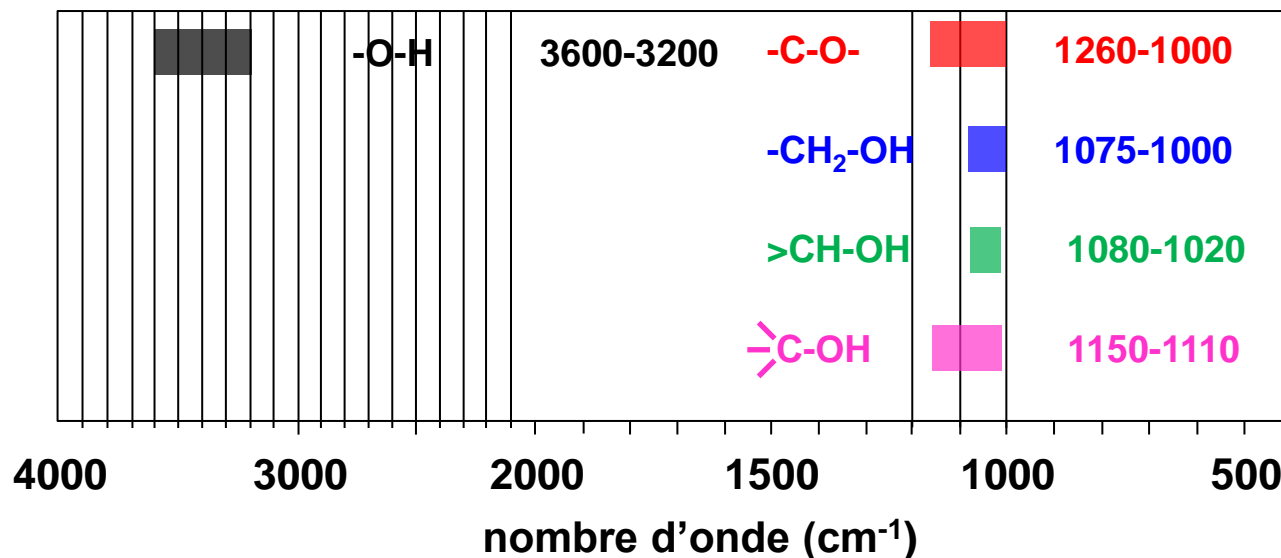


Les bandes d'élongation C-C apparaissent dans une large région.

Le moment **dipolaire de la liaison dépendant de l'effet des substituants**,
l'intensité des bandes d'absorption est difficilement prévisible.

Cette région étant caractéristique d'autres élongations plus significatives qui permettent sans ambiguïté des attributions fonctionnelles précises, **on ne s'intéressera que très rarement à ce type d'élongation.**

Élongations C-O-H

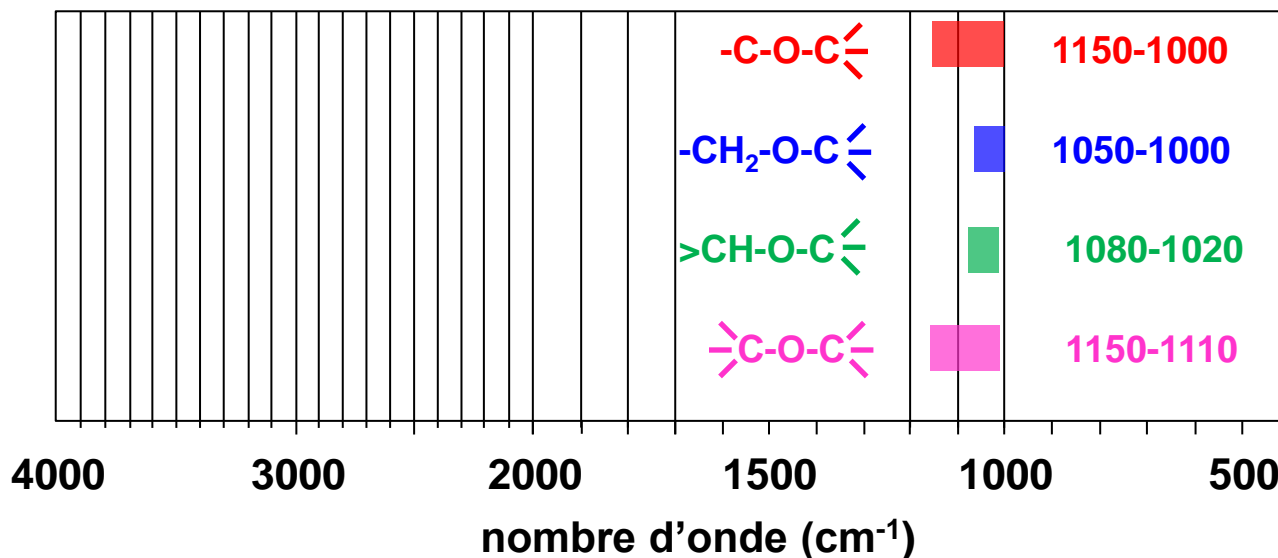


Les alcools sont caractérisés par la bande d'élongation O-H très significative.

La bande d'absorption de **l'élongation C-O des alcools** permet souvent de déterminer la classe de l'alcool grâce à l'effet des substituants.

Un **alcool primaire** présente une élongation C-O à **fréquence plus faible** que celle d'un **alcool secondaire**, elle-même étant à **fréquence plus faible** que la fréquence d'élongation **d'un alcool tertiaire**.

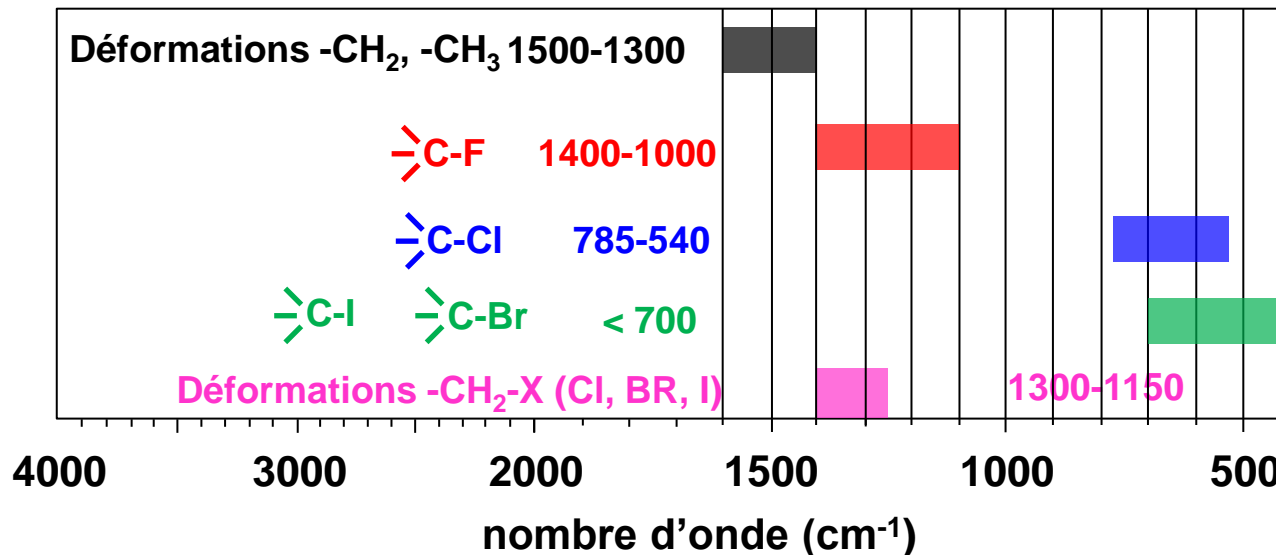
ÉLONGATIONS C-O-C



De même que pour les alcools, la fréquence des bandes d'élongation C-O-C dépend du nombre de substituants attachés au carbone porteur de l'oxygène.

Ces plages sont données à titre indicatif. D'autres effets, tels que les effets inductifs des substituants, les effets de conjugaison, peuvent intervenir et provoquer des déplacements des absorptions vers des fréquences faibles ou élevées. **Attention au couplage pour les éthers symétriques.**

ÉLONGATIONS C-X



Les vibrations d'élongation C-X (F, Cl, Br, I) des **composés halogénés** donnent des bandes dans diverses régions qui **interfèrent avec d'autres plages**.

Sauf cas particuliers, il est mal aisé de reconnaître tel ou tel dérivé halogéné à partir de son spectre Infrarouge.

Pour résumer

