**Chapitre 2 : Méthodes spectrométriques**

# Spectrométrie infrarouge

## Généralités

Les molécules organiques sont assimilables à un ensemble de sphères (=atomes) qui sont liées par des ressorts de forces variables (=liaisons chimiques).

Chaque système diatomique est un oscillateur harmonique de fréquence propre.

Si une molécule est soumise à une radiation IR : la structure moléculaire vibre :

-modification des distances interatomiques (vibrations de valence ou d’élongation)

-modification des angles de valence (vibrations de déformation)

Si la fréquence de la radiation IR est égale à la fréquence de résonance de l’oscillateur harmonique on a le phénomène de résonance : amplification des vibrations et l’absorption d’énergie lumineuse.

## Principe

L’échantillon va être soumis à des radiations IR (infra rouge) (entre 4000cm-1 et 600cm-1) et après on détecte les radiations absorbées par l’échantillon.

Les liaisons interatomiques sont caractérisées par des régions d’adsorption bien déterminées, c’est l’identification des molécules.

(cf figure 1)

*Remarque : le nombre de vibrations possibles est trop grand pour permettre une étude mathématique. L’identification est souvent empirique (utilisation de la zone « empreinte digitale »).*

## Appareillage

On a 5 éléments. (cf figure 2)

Le réseau en bougeant va permettre d’envoyer des couleurs différentes. On obtient un spectre infrarouge sur l’enregistreur et un chromatogramme. Ils sont égaux à 0 quand il n’y a pas de molécules (Pic négatif pour le spectre infrarouge signifie que l’on a adsorbé).

### Source

Elle émet des radiations infrarouges. C’est un filament (L = 3 à 4cm ; D = 2 à 3 mm) chauffé par l’effet joule (1500°C). Sa composition est particulière pour émettre des infrarouges.

### Réseau

Il disperse le rayonnement polychromatique de la source pour pouvoir en sélectionner une partie à la fois. Les réseaux sont associés à des filtres interférentiels pour envoyer en direction de l’échantillon.

*Remarque : Un réseau est une surface réfléchissante sur laquelle est gravée plusieurs milliers de sillons parallèles ou une série de fentes parallèles (cf CD).*

La lumière est diffractée (=phénomène CD).

### Cellule d’échantillonnage

Dans la zone des fréquences IR le verre n’est pas transparent. On a donc utilisé d’autres matériaux :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Pour les Echantillons liquides  Monocristaux de sel (NaCl, KBr ou CsI) | Pour les échantillons solides | |
| Dissolution dans un solvant et idem que pour les échantillons liquides | Fabrication de pastille par pressage à 1000 N = mélange de poudre sèche de KBr + échantillon |

### Détecteur

Le faisceau IR est divisé en deux par un jeu de miroirs :

* Une partie traverse le soluté plus le solvant
* Une partie traverse le solvant

Si le soluté absorbe la longueur d’onde, le faisceau mesuré est plus obscur que le faisceau de référence. Le détecteur mesure la différence d’énergie entre les 2 faisceaux et émet un signal proportionnel par rapport à cette différente vers l’enregistreur.

*Remarque : Les deux faisceaux suivent un chemin optique parfaitement équivalent, afin qu’il y a la possibilité d’éliminé les absorptions dues à l’eau et au CO2 présents dans l’atmosphère.*

### L’enregistreur

C’est un ordinateur. On a l’obtention d’un « spectre d’infrarouge » (≠chromatogramme). C’est un graphique où l’on a en ordonné l’absorbance de l’échantillon et en abscisse la longueur d’onde. On a une succession de « creux » (=bande d’absorption d’une liaison chimique d’un soluté).

*Remarque : Le seuil de détection est ng/g (nano gramme par gramme).*

### Exemple d’appareillage

(cf figure 3) Pour avoir des fréquences variables le miroir mobil va osciller.

## Etude d’un spectre infrarouge

Il y a 4 étapes.

On va s’intéresser à une fonction particulière : la liaison C = O caractérisé par une bande intense vers 1660 – 1870 cm-1. Si oui on recherche les autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C = O (aldéhydes entre 2650 – 2800 cm-1, acide entre 2500 – 3300 cm-1, esters à 1200 cm-1).

Après on va s’intéresser à la présence de bandes fortes et pas trop larges vers 3250-3500 cm-1 (moins fréquente que celles du haut), caractéristiques des alcools, des amines, ou des alcynes vrais.

En troisième étape on va rechercher la présence de fonctions particulières (encore moins fréquentes) (dérivés halogénés, dérivés soufrés, dérivés azotés) en consultant les tables.

En dernier on va rechercher la présence de liaisons C-H (C-H alcanes entre 2850 et 2950 cm-1, C-H alcènes entre 3050 à 3080cm-1, C-H composés aromatiques entre 3020 et 3050cm-1).

(Ne pas apprendre les fréquences d’absorption)

## Exemple du dodécane

Il a des liaisons simples (C-H, C-C). Les liaisons C-C simples on ne les voit pas en IR. Il y a donc juste un seul creux d’absorption qui correspond à la liaison C-H de type alcane, dans le domaine 3000 et 2840 cm-1. Comment savoir que c’est le dodécane et pas le propane, méthane ?

On le sait grâce à la masse molaire.

# Spectrométrie de masse

## Principe

C’est la fragmentation en ions des molécules organiques préalablement vaporisées, puis on sépare les ions, et on les quantifie.

Une molécule va donner une seule formule des ions fragments. Une formule est caractéristique d’une molécule organique : identification.

## Appareillage

Il y a 4 éléments (cf figure 4). Les solutés arrivent à gauche de la source et rentrent en collision avec des élections, ce qui permet de casser la molécule, on envoie le tout vers l’analyseur de masse. Ce dernier sépare les différents ions, qui sortent avec des vitesses différentes. Le détecteur compte les ions selon leur taille et leur poids.

### Source

C’est un cube d’environ 1cm3. On a dans la source :

-volatilisation sous l’effet d’un vide très poussé

- ionisation et fragmentation

Il y différentes techniques d’ionisation :

-impact électronique

-ionisation chimique

*Remarque : le vide est très poussé pour que l’air ne perturbe pas l’ionisation (10-6 mbar).*

#### Impact électronique

C’est le bombardement par un faisceau d’électrons de haute énergie (70eV) pour former des ions positifs (électrons émis par un filament de Thénium ou Tungstène portés à 1000°C et accélérés par une différence de potentiel).

(cf schéma 1)

L’analyseur ne peut détecter que les éléments chargés, mais cela est suffisant pour identifier la molécule. Il y a plusieurs fragmentations possibles. Les éléments obtenus peuvent être à nouveau défragmentés.

*Remarque : La technique d’ionisation est très énergétique produisant de nombreuses fragmentations, donnant de nombreuses informations structurales (carte d’identité moléculaire).*

Cette technique d’ionisation est la plus ancienne et la plus courante.

#### Ionisation chimique

C’est l’ionisation d’une molécule simple (méthane) par bombardement d’électrons qui va s’additionner sur elle-même pour former un cation.

(cf schéma 2)

Le cation est un super acide pouvant ioniser une molécule organique par collision.

(cf schéma 3)

*Remarque : elle est beaucoup moins énergétique que l’impact électronique. Il y a peu de fragments et obtention de l’ion moléculaire (=molécule organique moins 1 électron).*

Mais on a accès à la masse moléculaire.

### Analyseur de masse

Son objectif est de séparer les ions fragments obtenus en fonction du rapport de masse sur charge (m/z). Le plus simple et le plus ancien est l’analyseur magnétique. Le champs magnétique déviant plus ou moins la trajectoire des ions fragments préalablement accélérés par un champs électrique.

On a une loi : l’énergie cinétique de l’ion (masse m, charge z), accéléré par un potentiel électrique V :

(v = vitesse ; V = potentiel électrique

L’ion soumis à un champ magnétique perpendiculaire décrit une trajectoire circulaire de rayon r si la force magnétique (Fm = BzV) qui correspond à la force centrifuge (Fc = mv²/r)

De (1) et (2) on obtient :

(Démonstration sur ecampus)

Le rayon r est dépendant de la masse, de la charge de l’ion mais aussi de la force électrique qui a permis d’accélérer l’ion, et du champ magnétique.

Si V est fixe, le balayage de B permet la collecte successive des ions (m/z≠)

(cf figure 5)

Il y a 3 grandeurs fondamentales qui caractérisent les performances :

* Domaine de masse : intervalle pouvant être analysé (-> 3500u.m.a.)
* Résolution : capacité à distinguer deux ions de masse voisine (->150000) = m/Δm
* Transmission : nombre d’ions frappant le détecteur / nombre d’ions issus de la source (du détecteur)

### Le détecteur

Il effectue le comptage des ions et la conversion de l’information en signal électronique. Le plus courant est l’électromultiplicateur. Il y a une collision des ions avec une cathode de conversion (souvent alliage Cu/Be), il y a une émission d’électrons dirigés vers une seconde cathode de conversion… Cela permet l’amplification du phénomène.

### L’enregistreur

C’est un ordinateur. On a l’obtention d’un spectre de masse (graphique avec en abscisse : rapport m/z et en ordonnée l’abondance relative des ions).

Un spectre de masse est donc une succession de pics (un pic correspond à un type d’ion).

*Remarque : les spectres peuvent également être présentés sous forme d’un tableau.*

Cette technique permet de descendre jusqu’au pictogramme (pg/g).

C‘est en changeant les polarités des différentes électrodes on va envoyer

Transmission de 100%

## Etude d’un spectre de masse

On a un repérage de certains pics caractéristiques. Un pic de base correspond au pic le plus intense (= ion le plus stable) (le pic le plus grand, de base 100). On peut avoir un pic ion moléculaire, ce qui correspond à la molécule ionisé (masse d’un électron est négligeable devant celle de la molécule).Cela nous donne sa masse moléculaire (avec le rapport m/z).

On peut aussi avoir des pics isotopiques ce qui correspond aux isotopes de la molécule (on peut en déduire la composition de la molécule en atome, on peut en déduire les pics iso et inversement).

Il y a entre 1 et 3 pics isotopiques.

Les autres pics sont des pics ions fragments (=fragment de la molécule).

*Remarque : le nombre de fragment peut être très important pour les grosses molécules organiques : l’identification par SM fait le plus souvent appel à des bibliothèques de spectres.*

## Exemple

(Cf figure 8)

(Avec un CH3) les pics isotopiques sont situés à droite du pic moléculaire.

Après identification du pic de base, les autres pics sont mesurés en % de ce pic de base (on attribue 100% aux autres pics).

(Cf tableau)

Lors du bombardement électronique (cf figure ionisation du toluène) :

* Arrachement d’un électron cela donne l’ion moléculaire (un électron vient heurter la molécule ce qui arrache un électron, on en trouve donc deux après)
* Fragment moléculaire : pic de base (rupture de liaisons H)

*Remarque : le pic de l’ion moléculaire est plus petit que le pic de base car il est moins stable.*

Pics isotopiques sont les pics M+1 et M+2 (M correspond à moléculaire).

Si l’abondance des pics isotopiques est rapportée en % à l’abondance de l’ion moléculaire, on a l’obtention de l’abondance isotopique.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| m/z | 92 (M) | 93 (M+1) | 94 (M+2) |
| % du pic moléculaire | 100 | 7,23 | 0,29 |

On a ainsi l’interprétation par comparaison aux tables d’abondance isotopique naturelle.

Les liaisons les plus fragiles se coupent pour donner des fragments plus petits, on a l’apparition de pics de masse inférieure (= pics ions fragment).

(cf figure 10)

# Résonance magnétique nucléaire (RMN)

## Généralités

Un atome est un noyau chargé électriquement en rotation (spin nucléaire) autour d’un axe tel que des petits aimants ou « dipôle magnétique ».

S’ils sont soumis à un champ magnétique intense on obtient deux états de spin nucléaire possible (α et β) :

* Etat α (parallèle au champ magnétique)(possède le moins d’énergie)
* Etat β (antiparallèle au champ magnétique)

Les énergies (des deux états) diffèrent et pour effectuer la transition entre ces deux niveaux énergétiques, il faut l’application d’une radiation électromagnétique (l’énergie demandée sera différente selon les atomes).

## Principe

On va appliquer sur l’échantillon des radiations électromagnétiques de fréquence différente grâce à une bobine, on a un basculement des H de l’état α vers l’état β. On va déduire la composition de la molécule en fonction de ses hydrogènes.

Si l’H est engagé dans une liaison on a un environnement chimique qui modifie (« déplace ») la fréquence d’absorption des H.

La seconde bobine est enroulée autour de l’échantillon et détecte les absorptions d’énergie (à quel moment) correspondant à chacun des H présents.

On analyse des « déplacements chimiques » (noté δ) des fréquences d’absorption permet l’élucidation de la structure des molécules organiques.

On va mesurer le déplacement chimique (exprimer en ppm) par rapport à une référence (=tétraméthylsilane) : (cf poly)

## Appareillage

(cf poly)

## Exemple

(cf poly)