

## Partie I : Spectroscopie et notions fondamentales

### 1. Introduction

Avec l'essor de l'industrie chimique et la synthèse de nombreux composés destinés à la fabrication de médicaments, cosmétiques, peintures, polymères, etc., il est devenu essentiel de pouvoir rapidement caractériser une substance.

Tout au début de la chimie organique, déterminer la structure d'un nouveau composé était souvent une tâche fastidieuse. La détermination consiste à prendre une série de mesures spectroscopiques et d'autres mesures (les points de fusion et d'ébullition, le pouvoir rotatoire, l'analyse élémentaire, etc.) qui permettent aux scientifiques de confirmer la nature d'un composé.

Les méthodes spectrométriques englobent les nombreuses méthodes analytiques basées sur la spectroscopie atomique et moléculaire. La spectroscopie est un terme général qui se rapporte aux interactions entre différents types de rayonnement et la matière. Les méthodes spectrométriques les plus fréquentes utilisent le rayonnement électromagnétique. Ce type d'énergie peut se présenter sous différentes formes, dont les plus connues sont la lumière et la chaleur rayonnante. Les rayons X, gamma et ultraviolets, les micro-ondes et les ondes radio en sont des formes moins évidentes.

Ce cours aborde en premier des généralités sur le rayonnement électromagnétique et ses propriétés, puis les cinq parties qui suivent décrivent les différentes méthodes spectrométriques utilisées pour identifier et/ou doser les éléments présents dans les échantillons de matière (UV-visible, fluorimétrie, infrarouge, spectrométrie de masse, RMN  $H^1$ ) avec quelques applications pour chaque technique.

### 2. Historique

Les molécules organiques étaient analysées en les brûlant. En examinant les quantités relatives de gaz qui étaient produites, on pouvait obtenir les ratios de carbone, oxygène, azote et hydrogène contenus. Ces analyses élémentaires sont encore utilisées aujourd'hui, mais cette méthode simple ne nous donne aucune information sur la façon dont les atomes sont liés entre eux.

Avant l'arrivée de la spectroscopie, les chimistes utilisaient divers tests chimiques afin de déterminer les groupements fonctionnels tels les tests au permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et au brome ( $\text{Br}_2$ ) pour vérifier la présence d'insaturations et le test du miroir d'argent de Tollens ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ), pour voir celle d'un groupement aldéhyde.

À la suite de l'identification des groupements fonctionnels, on tentait de déterminer la structure exacte du composé étudié à l'aide d'une série de réactions chimiques connues. En fait, par ces réactions, on transformait le composé inconnu en un composé dont la structure était déjà bien établie. Une fois la transformation réalisée, on procédait à l'analyse des propriétés physiques (notamment le point d'ébullition, le point de fusion,  $\dots$ ) et chimiques du produit final. Si les analyses concordait, on pouvait confirmer que la molécule initiale (avant la transformation) était la bonne. Si elles ne correspondaient pas, on devait repenser la nature du composé inconnu et, par le fait même, la synthèse en entier. C'est ainsi que la liste des composés connus s'est allongée au fil des ans.

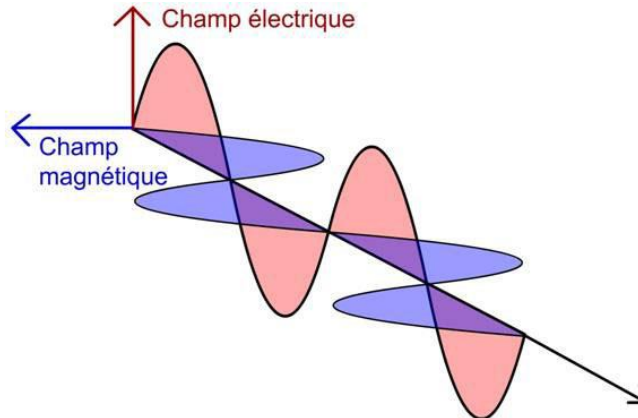
Ces techniques de l'époque, qui requièrent souvent des semaines, des mois, voire des années de travail, sont toujours mises à profit dans certaines situations. Toutefois, depuis les années 1940, plusieurs techniques spectroscopiques ont été simplifiées, de sorte qu'aujourd'hui, la détermination de la structure des composés est beaucoup plus rapide. Des instruments automatisés ont été développés, qui permettent de mesurer les propriétés spectroscopiques dans un délai très court en utilisant de très petits échantillons. Les spectres obtenus, s'ils sont adéquatement interprétés, fournissent une quantité considérable d'informations sur la structure moléculaire.

### 3. Propriétés générales du rayonnement électromagnétique

De nombreuses propriétés du rayonnement électromagnétique peuvent être décrites par la théorie ondulatoire classique sur la base de paramètres tels que la longueur d'onde, la fréquence, la vitesse et l'amplitude. Contrairement à d'autres phénomènes ondulatoires tels que le son, un rayonnement électromagnétique n'a pas besoin de support matériel pour se transmettre ; il peut se propager dans le vide.

Le modèle ondulatoire ne peut cependant pas expliquer les phénomènes associés à l'absorption ou à l'émission d'énergie rayonnante. Pour expliquer ces processus, il faut faire appel au modèle particulaire dans lequel le rayonnement électromagnétique est traité comme un flux de paquets d'onde assimilés à des corpuscules distincts appelés photons dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence du rayonnement.

Le rayonnement électromagnétique peut être représenté par un champ électrique et un champ magnétique qui oscillent perpendiculairement l'un à l'autre et à la direction de propagation, en phase et selon une loi sinusoïdale (figure 1).



**Figure 1:** Représentation schématique du rayonnement électromagnétique.

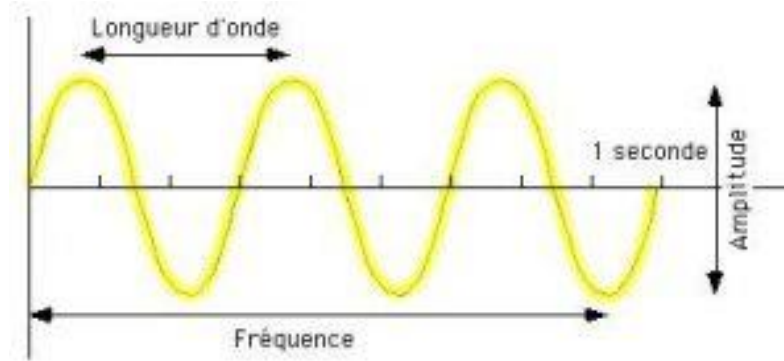
#### 4. Paramètres de l'onde

Une onde électromagnétique est caractérisée entre autres par sa longueur d'onde, son amplitude, sa fréquence, sa vitesse de propagation, son nombre d'onde et sa période (figure 2).

- **La longueur d'onde, notée  $\lambda$** , est la distance entre deux maxima ou minima successifs d'une onde.
- **L'amplitude  $A$**  de l'onde sinusoïdale est représentée par la longueur du vecteur champ électrique au maximum de l'onde.
- **La fréquence, notée  $f$** , est le nombre d'oscillations du champ par seconde et vaut  $1/p$ . Le produit de la fréquence (en  $s^{-1}$ ) par la longueur (en mètre) donne la vitesse de propagation.
- Dans le vide, **la vitesse du rayonnement (notée  $c$ )** est indépendante de la longueur d'onde et possède sa valeur maximale. Cette vitesse a été mesurée et égale à  $3 \times 10^8$  m/s. Notez que la vitesse de propagation dans l'air ne diffère que très peu de  $c$  (environ 0,03% en moins) ; dès lors, que l'on soit dans l'air ou dans le vide, l'équation précédente reste également valable si on se limite à trois chiffres significatifs.

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

- **Le nombre d'onde**  $\tilde{\nu}$ , défini comme l'inverse de la longueur d'onde, est une façon de décrire un rayonnement électromagnétique et est habituellement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Le nombre d'onde est surtout employé en spectroscopie infrarouge.
- **La période  $p$**  du rayonnement est le temps séparant les passages de deux maxima (ou minima) consécutifs en un point donné de l'espace.



**Figure 2:** Principales propriétés de l'onde électromagnétique.

## 5. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique couvre un vaste domaine de longueurs d'onde et de fréquences, et donc d'énergie. En fait, ce domaine est tellement étendu que sa représentation nécessite l'utilisation d'une échelle logarithmique. La figure 3 représente les principales régions du spectre que l'on a délimitées en se basant sur les techniques requises pour émettre et détecter les différents types de rayonnement, ce qui entraîne inévitablement quelques chevauchements. Noter que le domaine visible du spectre auquel l'œil humain est sensible, ne recouvre qu'une infime partie du spectre. Il faut également remarquer que les méthodes spectrochimiques qui exploitent non seulement le rayonnement visible, mais également l'ultraviolet et l'infrarouge, sont souvent appelées des méthodes optiques bien que l'œil humain ne soit sensible à aucun de ces deux rayonnements. Cette terminologie quelque peu ambiguë résulte des nombreuses analogies entre les instruments utilisés dans ces trois régions spectrales et des similitudes d'interactions entre ces types de rayonnement et la matière.

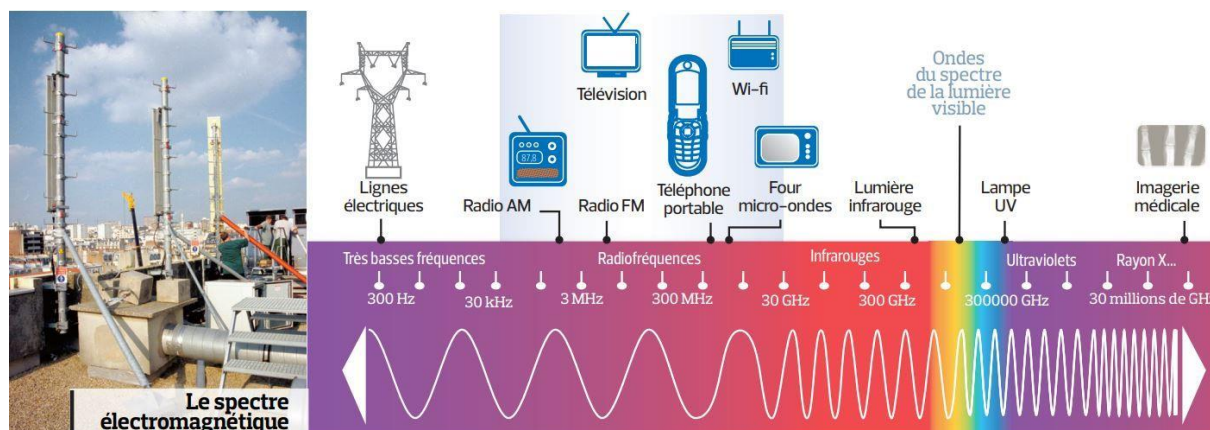


Figure 3 : Spectre électromagnétique.

Le tableau I résume les domaines de longueur d'onde et de nombre d'onde des régions du spectre utilisées à des fins analytiques, ainsi que les noms des diverses méthodes spectroscopiques qui y sont associées.

Tableau I: Méthodes spectroscopiques usuelles basées sur le rayonnement électromagnétique.

Type de spectroscopie	Domaine usuelle de longueur d'onde	Domaine de nombre d'onde/cm <sup>-1</sup>	Type de transition quantique
Emission de rayons	0,005-1,4 Å	-	Nucléaire
Absorption, émission, fluorescence et diffraction de rayons X	0,1-100 Å	-	Électron interne
Absorption ultraviolet lointain	10-180 nm	1 x 10 <sup>6</sup> à 5 x 10 <sup>4</sup>	Électrons liants
Absorption, émission et fluorescence dans l'ultraviolet et le visible	180-780 nm	5 x 10 <sup>4</sup> à 1,3 x 10 <sup>4</sup>	Électrons liants
Absorption d'infrarouge et diffusion Raman	0,78-300 µm	1,3 x 10 <sup>4</sup> à 3,3 x 10 <sup>1</sup>	Vibration-rotation de molécules
Absorption de micro-ondes	0,75-3,75 mm	13 à 2,7	Rotation de molécules
Résonance paramagnétique électronique	3 cm	0,33	Spin électronique dans un champ magnétique
Résonance magnétique nucléaire	0,6-10 m	2 x 10 <sup>-2</sup> à 1 x 10 <sup>-3</sup>	Spin nucléaire dans un champ magnétique