

III- Spectrométrie Infra Rouge

III-1-Domaine spectral de la spectroscopie Infra Rouge

Rappelons que Le rayonnement infrarouge (IR), invisible à l'œil nu, s'étend d'environ:

0,78 et 1000 μm (ou de nombre d'onde de 12 800 à 10 cm^{-1}). Il est utile, tant sur le plan des applications que sur le plan de l'instrumentation, de diviser cette zone du spectre en trois régions :

- L'infrarouge proche : 12 800 à 4000 cm^{-1}
- L'infrarouge moyen : 4000 à 400 cm^{-1}
- L'infrarouge lointain : 400 à 10 cm^{-1}

Notons également dès à présent que la zone la plus intéressante sur le plan analytique se situe entre 4000 et 670 cm^{-1} . (fig.III-1).

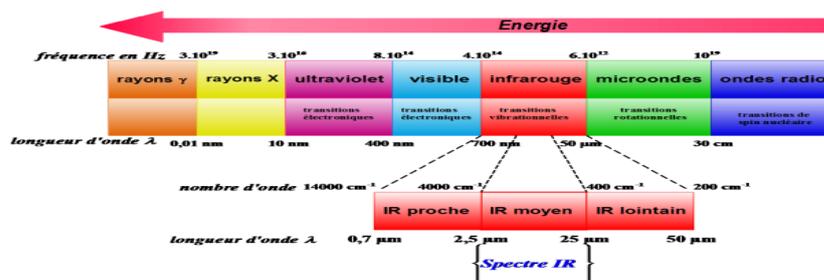


Figure III-1 domaine spectral de la spectroscopie infrarouge

III-2-Spectre d'absorption IR

L'ordonnée est donnée en transmission %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon. En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm^{-1} . On peut utiliser plusieurs échelles (liées bien évidemment entre elles) : La fréquence ν en hertz (Hz), La longueur d'onde λ en mètre (m mais surtout nm) On peut également s'intéresser à l'énergie du rayonnement (exprimée souvent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Fig. III-2

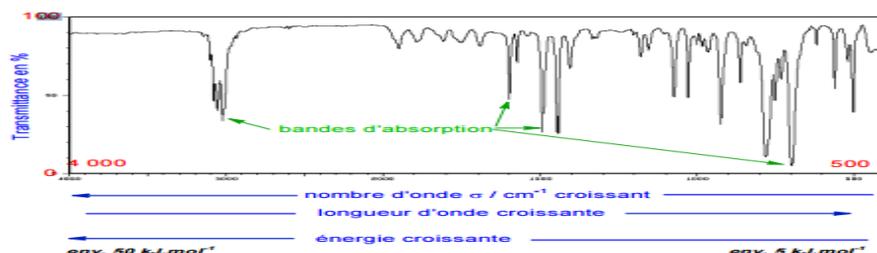


Figure III-2 allure d'un spectre infrarouge

III-3-Aspect théorique

Pour qu'une molécule puisse absorber une radiation IR, elle doit posséder un moment dipolaire (molécule telle que HCl), et elle doit subir une modification de son moment dipolaire, lors de son mouvement vibrationnel ou rotationnel.

Sous cette condition, le champ alternatif du rayonnement interagira avec la molécule et provoquera un changement d'amplitude du mouvement considéré.

L'oscillateur harmonique constituera une bonne approximation pour les vibrations de faibles amplitudes.

La relation entre la pulsation ω , les masses des atomes et la force de la liaison est la même que la loi de Hooke pour l'oscillateur harmonique $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

La fréquence de l'onde électromagnétique qui induit la vibration d'élongation est donnée par la relation:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique sont :

$$E = h \cdot \nu \cdot (\nu + \frac{1}{2}) \text{ où } \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Notons que:

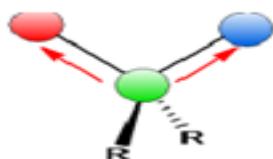
les molécules homopolaires telles que O_2 , N_2 , Cl_2 , etc. ne subissent pas de variation de moment dipolaire lors de leur vibration ou de leur rotation. Elles ne peuvent pas absorber dans l'IR.

III-4-Les différents modes vibrationnels

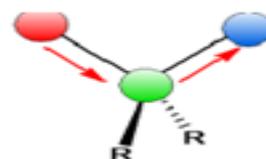
Il y a deux types généraux de vibration :

III-4-1-Vibration d'élongation ou de valence (stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. On distinguera le mode symétrique et le mode asymétrique.



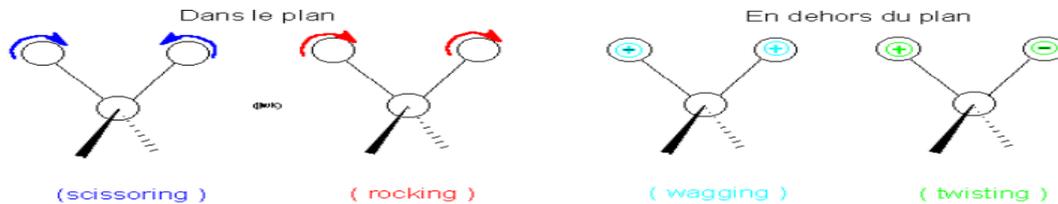
élongation symétrique



élongation asymétrique

III-4-1 - Vibration de déformations (bending)

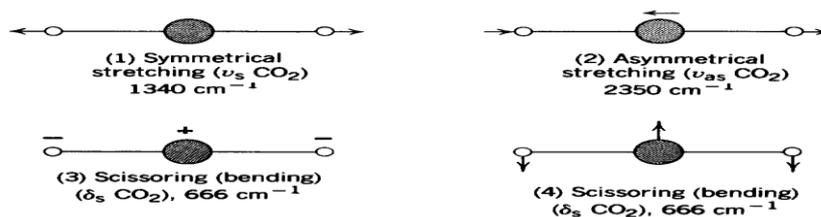
Déformations dans et hors du plan consiste en la variation d'un angle entre deux liaisons.



la molécule a plusieurs degrés de liberté, selon les degrés totaux de liberté de ses atomes individuels. chaque atome a trois degrés de liberté. une molécule de n atomes a donc $3n$ degrés de liberté.

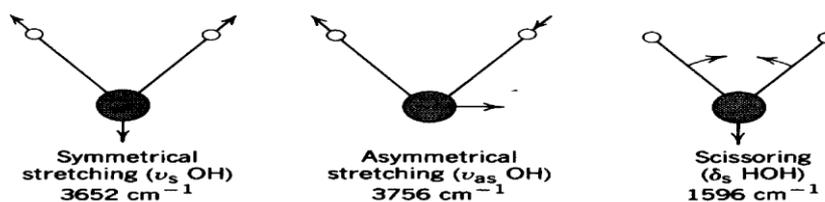
Exemple-1- molécule linéaire CO_2

La molécule CO_2 est une molécule linéaire qui contient trois atomes, elle possède quatre vibrations fondamentales: $[(3 \times 3) - 5]$



Exemple-2- molécules non linéaire H_2O

La molécule H_2O est une molécule non linéaire qui contient trois atomes, elle possède trois vibrations fondamentales: $[(3 \times 3) - 6]$



III-5- Interprétation d'un Spectre Infra Rouge

il n'y a pas de règles rigides pour interpréter un spectre infrarouge. une certaine exigence, cependant, elle doit être remplie avant de tenter d'interpréter un spectre:

- 1- Environ $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ C'est généralement la région de vibration de déformation hors du plan, les aromatiques donnent des bandes intenses dans cette région.

- 2- Environ $900 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ elle est très complexe, une absorption peut être une expression de plusieurs vibrations.
- 3- Environ $1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vibration d'élongation ou de valence (stretching) des liaisons $\text{C-H}_{\text{str.}}$, $\text{O-H}_{\text{str.}}$, $\text{N-H}_{\text{str.}}$, $\text{C=O}_{\text{str.}}$, $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{str.}}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{str.}}$,...etc.
Les deux premières régions sont dites régions des empreintes digitales

III-6- Application de l'I.R. à la Détermination des Diverses Fonctions d'un Composé Organique.

III-6- 1- Les Alcanes

- Dans les spectres Infra Rouge des alcanes on observe principalement les vibrations d'élongation $\text{C-H}_{\text{str.}}$ symétriques (ν_s) et asymétriques (ν_{as}) de la liaison C-H entre 3000 et 2840 cm^{-1} , elles sont de forte intensité (s). Nous retrouvons ce domaine les fréquences suivantes:
- Vers 1400 cm^{-1} , se situent les bandes de vibrations de déformation dans le plan des liaisons $\text{C-H}_{\text{def.}}$ elles sont de forte intensité (s)

$$\delta_{as}(\text{CH}_3): 1450 \text{ cm}^{-1} (\text{C-H}_{\text{def.antisym}});$$

Environ $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ C'est généralement la région de vibration de déformation hors du plan, les aromatiques donnent des bandes intenses

$$\delta_s(\text{CH}_3): 1375 \text{ cm}^{-1} (\text{C-H}_{\text{def.sym.}}); \quad \delta_s(\text{CH}_2): 1465 \text{ cm}^{-1} (\text{C-H}_{\text{def.sym.}})$$

Une vibration de déformation hors du plan des CH_2 apparaît à 720 cm^{-1} .fig.III-3

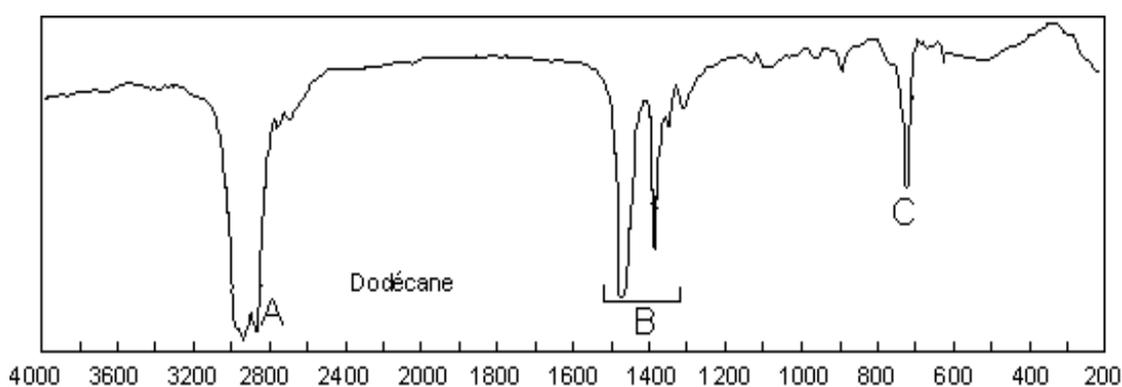


Figure-III-3-spectre infra rouge de Dodécane

Pour les alcanes cycliques, l'augmentation de la tension dans le cycle provoque une augmentation des fréquence de vibration, dans ce cas les bandes de vibration d'élongation de la liaison $\text{C-H}_{\text{str.}}$ apparaît dans la zone $2950 - 3100 \text{ cm}^{-1}$

Pour les cycles de plus de C_6 ; $\text{C-H}_{\text{str.}}$ apparaît dans la même zone que les composés aliphatique.

III- 6- 2- Doubles Liaisons Carbone - Carbone. (Les Alcènes)

Les bandes de vibration d'élongation de la liaison C=C-H_{str.} sont faible dans la région 3000-3100cm⁻¹ ; Les bandes de vibration de déformation C=C-H_{def} sont généralement forte dans la région 700-1000cm⁻¹; Les alcènes non conjugués donnent généralement une absorption moyen ou faible (C=C_{str.}) dans l'intervalle de 1620-1680 cm⁻¹, pour les alcènes monosubstitués (les groupes vinyle), , absorbent près de 1640 cm⁻¹, fig. III-4.

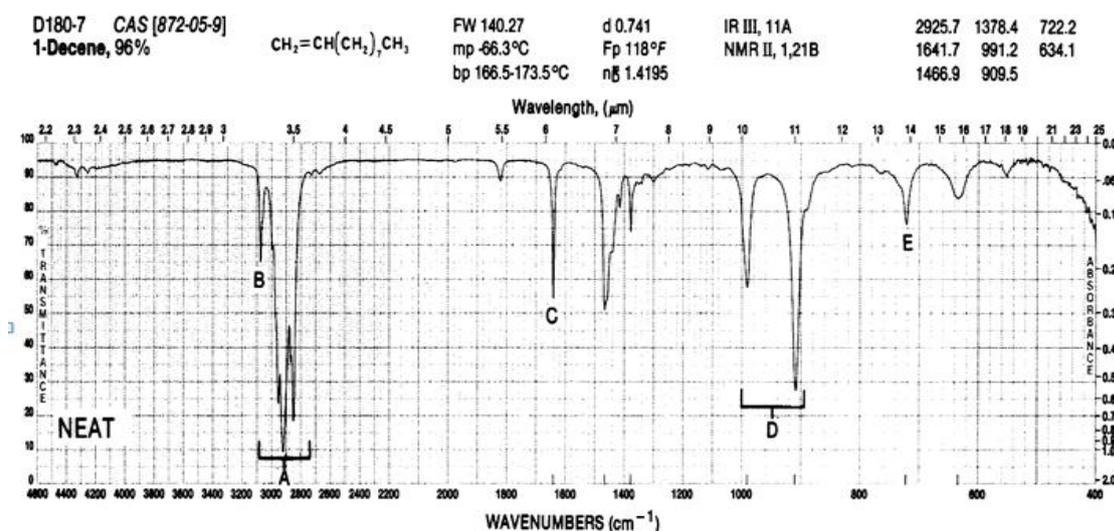


Figure-III-4-spectre infra rouge de 1-Decene

A. C-H_{str.}-sp³ (voir fig.5); B. C=C-H_{str.}. 3095cm⁻¹; C. C=C_{str.}.1640 cm⁻¹; D. C-H_{def.} Alcane sym et anti910 et990cm⁻¹; E. C-H_{def} méthylène 722cm⁻¹

III- 6- 3- Triple Liaison Carbone–Carbone.(Les Alcyne)

- la bande d'élongation \equiv C-H_{str.}-sp des alcyne monosubstitués est toujours intense et sort ici dans la région 3200-3300cm⁻¹ . Moins importante à signaler est la bande de déformation de \equiv C-H_{def.} acétylénique (630 cm⁻¹), ainsi que son premier harmonique (1247 cm⁻¹).
- Les triples liaisons sont faciles à reconnaître car elles se situent dans un région ou il n'y a aucune bandes, autres que celles liées à la vibration de valence des triples liaisons (alcyne, nitrile), c'est-à-dire entre 2000-2500 cm⁻¹.

Vibration	C \equiv C _{str.}	C-H str.	C-H _{str.}
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	alcyne internes 2190-2260 (f) alcyne terminaux 2140-2100 (f)	----- 3330-3267	----- 700-610

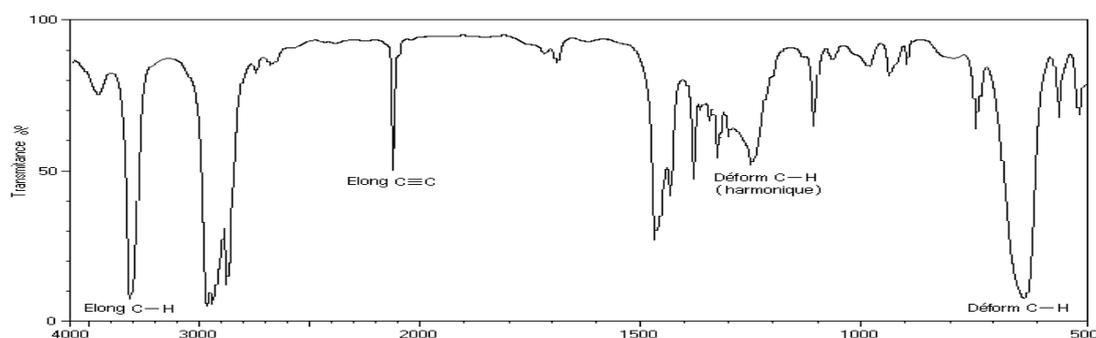


Figure-III-5-spectre infra rouge d'ethyne

III- 6- 4- Les composés aromatiques

Il faut toujours s'intéresser aux bandes des basses fréquences (bandes de déformation hors du plan de la liaison C-H_{def.} aromatique): de 900 à 650 cm⁻¹ . C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre. On peut récapituler pour la liaison C-H_{def.} par le tableau suivant:

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Mono-subst	Ortho-disubst..	Méta-disubst.	Para-disub.	1,2,3-trisub.	1,3,5-trisubs.
C-H_{def}	730-770	960-1000	860-900	800-860	960-1000	835-875
	690-710	740-770	750-810		750-820	660-735
			730-730		680-730	

- Dans la zone allant de 1300 à 1000 cm⁻¹ les bandes de déformation dans le plan des C-H aromatiques. Elles sont plutôt faibles et nous ne nous en serviront pas pour la détermination fonctionnelle.
- Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons C \equiv C_{str.} aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à 1605, 1495, 1466 cm⁻¹ .
- Modes d'élongation des liaisons C-H_{str.} Donne des bandes entre 3100 et 3000 cm⁻¹

Exemple spectre IR de *o*-xylène

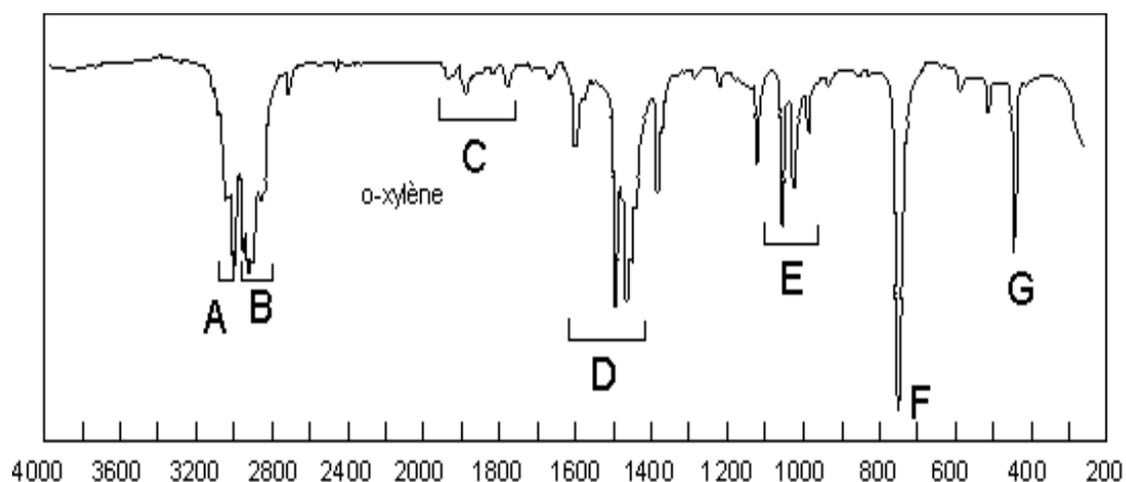


Figure-III-6-spectre infra rouge de *o*-xylene

Source: http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf_chimie/spectro_IR.pdf

A . vibration d'élongation de la liaison C[≡]C-H_{str, sp²} ≈ 3030cm⁻¹ ; **B**. C-H_{str, sp³}. (radicals-CH₃) entre 2840 et 3000cm⁻¹; **C** . des bandes harmoniques ou combinées 1690-2000 cm⁻¹; **D**. C=C_{str} aromatique 1466; 1495; 1605 cm⁻¹; **E**. C-H_{def} dans le plan 900-1100cm⁻¹; **F**. C[≡]C -H_{def} hors du plan à 741cm⁻¹ caractéristique au ortho substitution dans les cycle aromatiques.