

Spectroscopie infrarouge (IR)

ACTIVITES-Chapitre 13

Application de la spectroscopie IR à la détermination de diverses fonctions en chimie organique

Compétence : Savoir exploiter des spectres IR pour extraire l'information

Objectif : Exploiter des spectres infra rouge de différents composés organiques afin de repérer les fréquences de vibration caractéristiques des groupes fonctionnels.

Remarque : La valeur de la constante de force dépend de la nature des deux atomes de la liaison qui vibre. L'environnement électronique de la liaison intervient aussi. Ainsi, chaque groupement fonctionnel aura une fréquence d'élongation et de déformation déterminé.

I- Une méthode pour analyser un spectre IR afin d'extraire l'information.

1-Recherche de groupe carbonyle C=O.

La présence d'un groupe C=O est confirmée par la présence d'une bande intense entre 1700 et 1800cm⁻¹. Dans l'affirmative, on cherche à quel type de fonction appartient le groupe C=O en poursuivant ci-dessous ; si non passer au 2-.

1-1.Chercher d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C=O

-le doublet ν_{C-H} des aldéhydes situé entre 2650 et 2800cm⁻¹.

-La bande large et forte ν_{O-H} des acides entre 2500 et 3300cm⁻¹.

-La bande très forte ν_{C-O} des esters à 1200cm⁻¹.

-la bande attenante au $\nu_{C=O}$ de la fonction amide primaire et secondaire : δ_{N-H} vers 1650cm⁻¹ et bande(s) ν_{N-H} vers 3300 cm⁻¹ (F ; 2 bandes pour les primaires et une pour les secondaires).

1-2.Vérifier la fréquence d'absorption du $\nu_{C=O}$ en fonction des autres bandes trouvées :

1660-1685 cm ⁻¹	Amides
1700 cm ⁻¹	Les acides carboxyliques
1715 cm ⁻¹	Les cétones
1720 à 1725 cm ⁻¹	Les aldéhydes
1740 à 1755 cm ⁻¹	Les esters
1780 à 1850cm ⁻¹	Les lactones
1800 à 1870 cm ⁻¹	Les halogénures d'acide

2-Recherche d'alcools, amines, alcynes vrais

Rechercher la présence de bandes fortes et trop larges vers 3250 à 3500 cm⁻¹. Il s'agit d'élongations ν_{O-H} des alcools (TF ; 3350), ν_{N-H} des amines (mf : 2 bandes pour les primaires et une pour les secondaires), ν_{C-H} des alcynes vrais (F à TF, vers 3250cm⁻¹).

3-Recherche des fonctions particulières

Pour les dérivés halogénés, les dérivés soufrés, les dérivés azotés on se reporte aux valeurs données dans les tables.

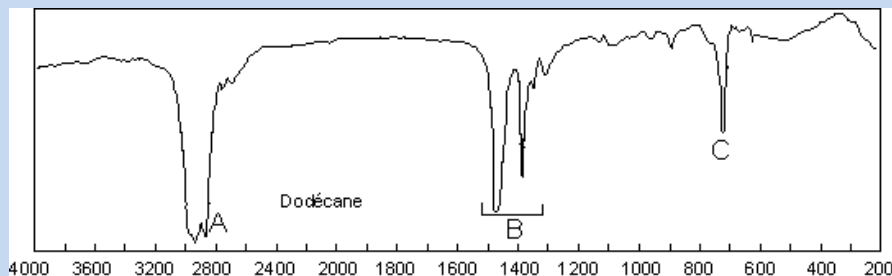
4-Etude des liaisons C-H autres que celles vues auparavant

ν_{C-H} : alcanes	2850 à 2950cm ⁻¹
ν_{C-H} : alcènes	3050 à 3080 cm ⁻¹ avec les $\nu_{C=C}$ à 1640 cm ⁻¹ .
ν_{C-H} : aromatiques	3020 à 3050 cm ⁻¹ , avec les γ_{C-H} caractéristiques de la substitution vers 650-900cm ⁻¹ et les $\nu_{C=C}$ vers 1450 à 1600 cm ⁻¹ .

I-Les hydrocarbures en spectroscopie IR

1-Les alcanes

Etude du spectre IR du dodécane



Interprétation du spectre

- Entre 3000 et 2840 cm^{-1} , on trouve **principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-H**. Plus précisément on attribue les fréquences suivantes aux modes de vibration:

$\nu_{as}(\text{CH}_3): 2960 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{CH}_3): 2872 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{as}(\text{CH}_2): 2926 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{CH}_2): 2853 \text{ cm}^{-1}$

Remarque : la présence d'un pic d'absorption dans ce domaine permet d'envisager fortement la présence de liaisons C-H.

- On trouve également vers 1400cm^{-1} les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H.

$\delta_{as}(\text{CH}_3): 1450 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_s(\text{CH}_3): 1375 \text{ cm}^{-1}$
$\delta_s(\text{CH}_2): 1465 \text{ cm}^{-1}$	

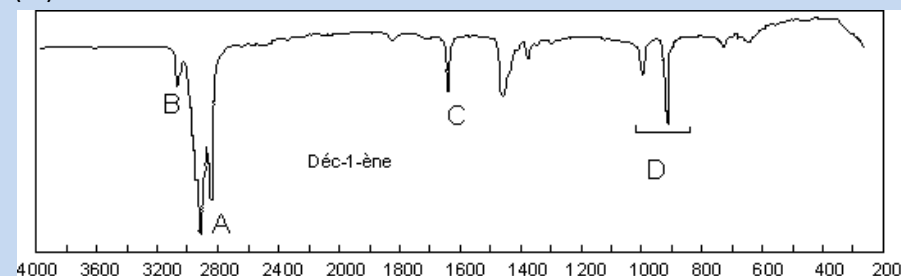
- Une vibration de déformation hors du plan des groupes CH_2 se situe à 722cm^{-1} .

Remarque : Les vibrations $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ se situent entre 1200 et 1800cm^{-1} et sont très faibles.

2- Les alcènes (double liaison carbone-carbone)

Etude du spectre IR du Déc-1-ène

(m)



Remarque : On retrouve les pics d'absorption identifiées dans le spectre de l'alcane précédent. En effet ces mêmes liaisons se trouvent dans la formule de l'alcène.

- On observe deux nouveaux pics B et C :

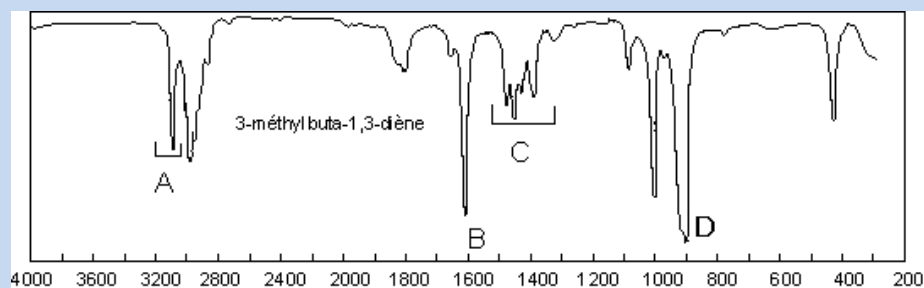
Pic (C) : $\nu_{\text{C}=\text{C}} : 1645 \text{ cm}^{-1}$	Pic (B) : $\nu_{\text{C}=\text{H}} : 3050 \text{ cm}^{-1}$
--	--

- Deux pics (D) à 986 et 907 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}_{\text{trigonale}}\text{-H}$.

Remarque : On exploite l'étude de ces deux pics s'il y a un problème de stéréochimie Z ou E à élucider au niveau de la double liaison.

Etude du spectre d'un diène conjugué : conséquence de la conjugaison sur le spectre IR.

Etude du spectre du 3-méthylbuta-1,3-diène.



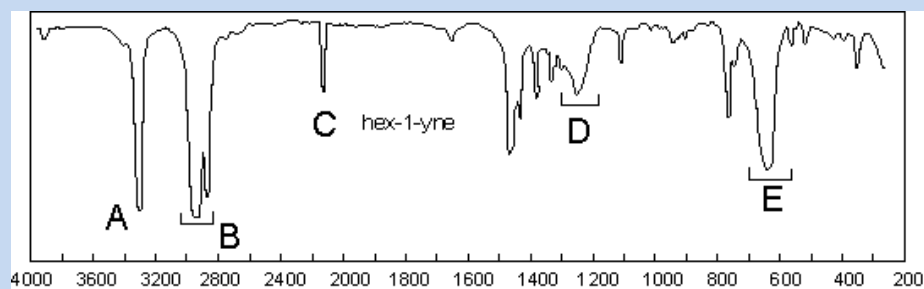
Interprétation du spectre

On retrouve les trois bandes relevées dans le spectre de l'alcène. Par contre on observe que pour les trois, l'absorption est plus importante : **On dit qu'il y a un effet hyperchrome.**

$\nu_{C_{trig-H}}: 3078\text{ cm}^{-1}$	$\lambda \searrow$ donc c'est un effet hypsochrome
$\nu_{C=C-C=C}(\text{sym}): 1640\text{ cm}^{-1}(f)$ $\nu_{C=C-C=C}(\text{asym}): 1598\text{ cm}^{-1}(F)$	$\lambda \nearrow$ donc c'est un effet batochrome
$\gamma_{C_{trig-H}}: 980\text{ cm}^{-1}(m)$ et $880\text{ cm}^{-1}(F)$	Effet batochrome

3-Les alcynes (triple liaison carbone-carbone)

Etude du spectre de l'hex-1-yne



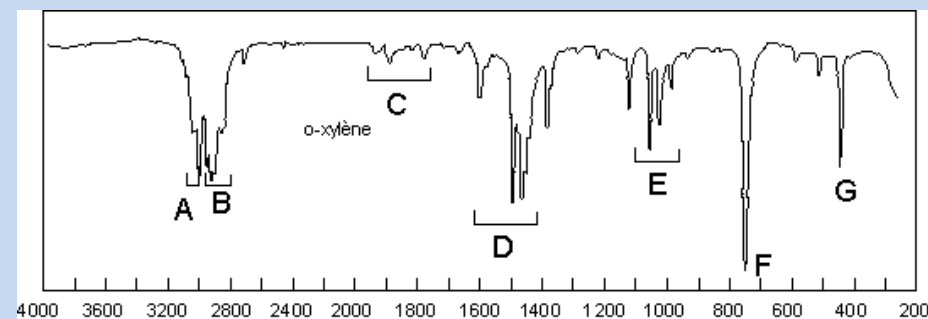
- A 2110 cm^{-1} , on trouve la **bande d'élongation (notée C) de la liaison $C \equiv C$** . C'est une faible bande d'élongation.

Remarque : elle n'est pas toujours visible en particulier quand il s'agit d'alcynes disubstitués.

- A 3268 cm^{-1} on observe la bande **d'élongation de la liaison $\equiv C-H$ des alcynes monosubstitués** (bande A). Elle est toujours intense.
- On peut souligner la bande de déformation de la liaison $\equiv C-H$ à 630 cm^{-1} (bande E) et son premier harmonique à 1247 cm^{-1} (Bande D).

4-Les hydrocarbures aromatiques (avec un noyau benzénique)

Etude du spectre IR de l'ortho xylène.



Sur le spectre IR d'un composé avec noyau benzénique, il y a différentes zones qui apportent des informations sur la structure de la molécule :

- Au dessus de 3000 cm^{-1} , on trouve les bandes de vibration **d'élongation ($\nu_{C_{ar-H}}$) notées (A).**
- On trouve plusieurs modes **d'élongation des liaisons $C=C$ aromatiques**. Ils se trouvent ici à $1605, 1495, 1466\text{ cm}^{-1}$.

Remarque : s'il y a conjugaison du cycle avec un doublet π ou non liant, il peut apparaître une quatrième bande.

- La zone des basses fréquences inférieure à 1000cm^{-1} est très importante pour les aromatiques avec noyau benzénique : c'est la **zone de l'empreinte**. On y trouve des renseignements concernant le nombre de substituant du cycle aromatique ainsi que leur position relative.

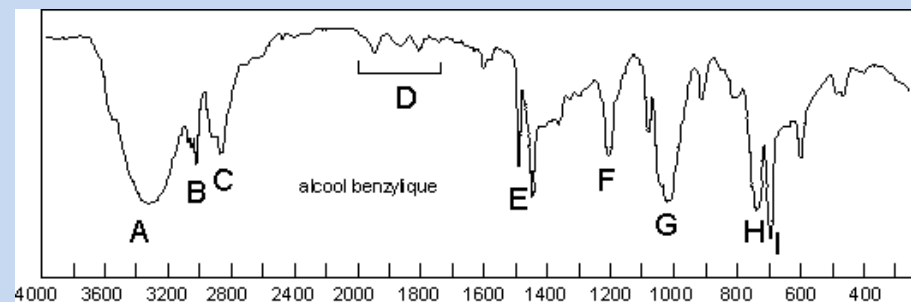
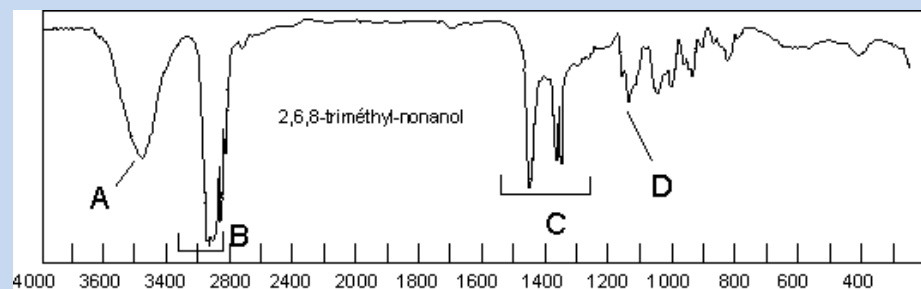
Ici il y a une seule bande de déformation hors du plan de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$, ($\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}}$: 742cm^{-1}). Cette unique bande indique une disubstitution 1,2 (ortho). Cette information est d'autant plus confirmée que la bande est intense.

- La zone comprise entre 2000cm^{-1} et 1667cm^{-1} devient intéressante (en absence de groupe carbonyle) car l'on retrouve les harmoniques des bandes de déformation hors du plan et dans le plan : ils confirment ainsi les informations données par l'empreinte.

II- Les fonctions organiques primaires

1- Les alcools et phénols

Etude comparée du spectre IR du 2,6,8-triméthyl-nonanol et de l'alcool benzylique.



Remarque : Les bandes caractéristiques concernent les liaisons **C-O** et **O-H**.

L'élongation de la liaison O-H d'un alcool donne une bande d'absorption intense. La fréquence d'élongation dépend de l'existence ou non **de liaisons hydrogène** : O.....H-O. En effet dans le cas d'une molécule diluée dans un solvant aprotique apolaire (absence de liaisons H), la fréquence de vibration $\nu_{\text{O-H}}$ se situe entre 3600 et 3584cm^{-1} .

Dans le cas de l'alcool benzylique pur, il y a de nombreuses liaisons hydrogène. On observe que la fréquence de vibration d'élongation de la liaison O-H se situe à 3300cm^{-1} . Dans le cas du 2,6,8-triméthyl-nonan-4-ol, cette vibration se situe à 3355cm^{-1} .

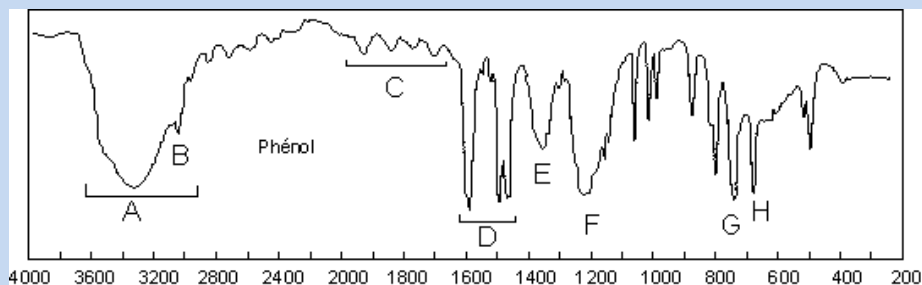
Dans l'empreinte, on trouve pour l'alcool benzylique (noyau benzénique monosubstitué) deux bandes fortes ($\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}}$: 735cm^{-1} et 697cm^{-1}) correspondant aux deux modes privilégiés de déformation hors du plan pour les 5 hydrogènes aromatiques adjacents.

Dans la zone 1300 à 1000cm^{-1} , on trouve les bandes de déformation dans le plan des hydrogènes aromatiques. Ce sont des bandes plutôt faibles.

Remarque : selon la classe de l'alcool (primaire, secondaire, tertiaire) les vibrations de déformation de la liaison O-H ($\delta_{\text{O-H}}$) et d'élongation de la liaison C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) auront des fréquences d'absorption différentes :

	Alcool I	Alcool II	Alcool III	Alcool IV
δ_{O-H} (en cm^{-1})	1208	1355	Vers 1380	1360
ν_{O-H} (en cm^{-1})	1017	1138	Vers 1160	1223

Interprétation du spectre IR du phénol



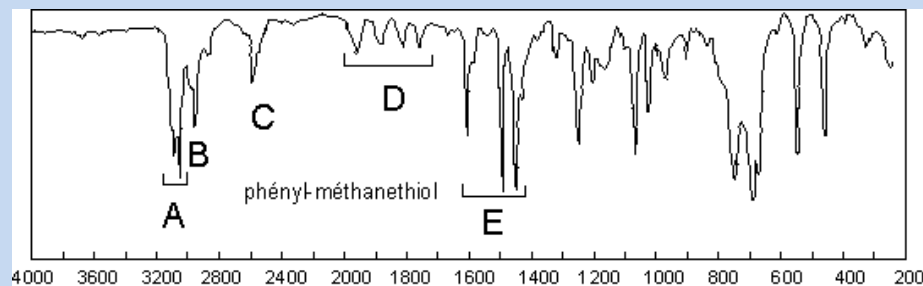
Dans le phénol, il y a une **conjugaison** entre le doublet non liant de l'oxygène et les doublets pi du cycle. On retrouve ainsi les pics évoqués dans les spectrogrammes précédents mais avec l'effet de la conjugaison :

-de manière générale, on observe un effet **hyperchrome**.

ν_{Car-H} : 3045 cm^{-1}	Effet hypsochrome
δ_{O-H} : 1360 cm^{-1}	
ν_{C-O} : 1223 cm^{-1}	Effet bathochrome
$\nu_{Car=Car}$: 1580 cm^{-1}	
γ_{Ca-H} : 745 et 685 cm^{-1} (pics G et H) (monosubstitution)	

Remarque : cas des thiols

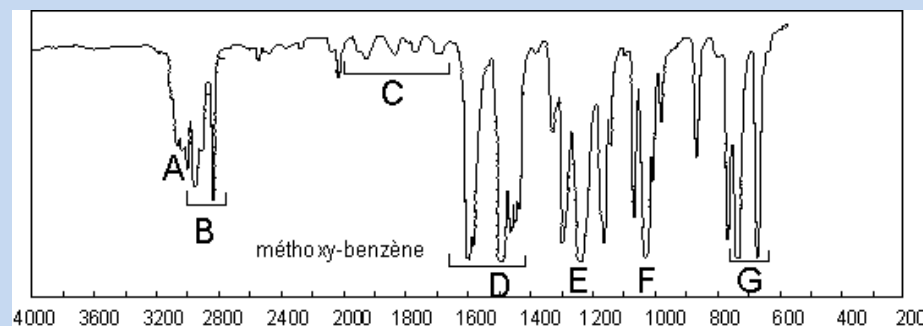
Spectre IR du phényl-méthanethiol



On caractérise les thiols en IR par l'existence d'une bande assez faible vers 2560 cm^{-1} (ici on lit 2665 cm^{-1}).

2-Les éthers

Etude du spectre IR de l'anisole.



Dans le spectre IR des éthers, on trouve deux bandes caractéristiques liées à la vibration d'élongation du système C-O-C.

On trouve

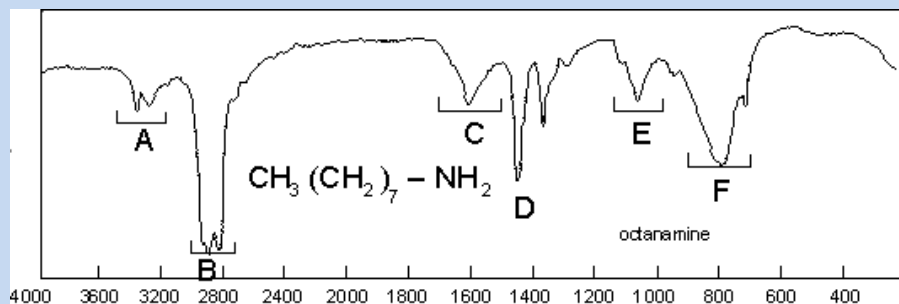
- une bande d'élongation symétrique. Dans le cas de l'anisole elle se situe à 1030 cm^{-1} (pic F).

Remarque : c'est une bande en général faible, sauf si présence de conjugaison.

- Une bande d'élongation asymétrique toujours forte vers 1200cm^{-1} . Dans le cas de l'anisole, on la trouve à 1245cm^{-1} (pic E)

3-Les amines

Etude du spectre IR de l'octanamine



On trouve les bandes suivantes :

ν_{N-H} : deux bandes si amine primaire (ici 3365 et 3290cm^{-1}), une bande pour les amines secondaires et aucune pour les amine tertiaires (car pas de liaison N-H).

ν_{C-N} : 1063cm^{-1} (pas de conjugaison) ;

δ_{N-H} : 1620cm^{-1} et γ_{N-H} : $910 - 660\text{cm}^{-1}$

III-Les fonctions organiques secondaires

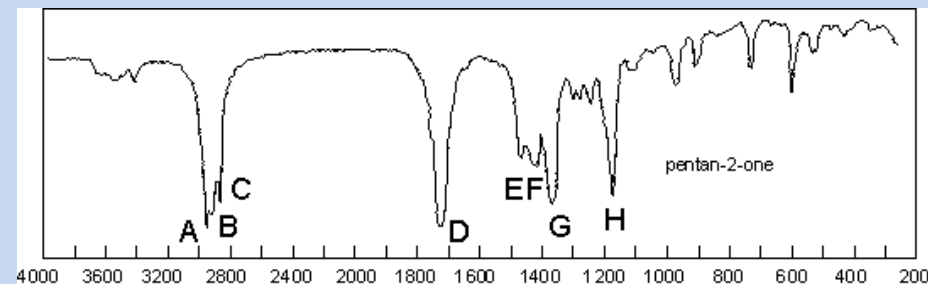
1-Les cétones

Remarque : tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700cm^{-1} . C'est la **bande la plus intense et la plus nette** d'un spectre I.R.

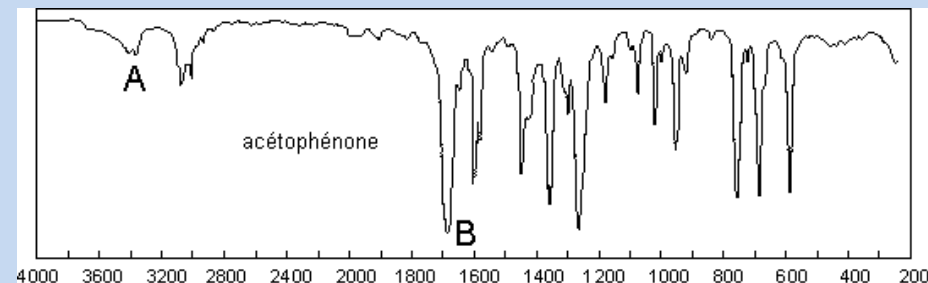
La valeur du nombre d'ondes d'absorption de la liaison C=O dépend de l'état physique (solide, liquide, vapeur ou en solution). Elle dépend aussi des

effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison et la présence éventuelle de liaisons hydrogène.

Etude du spectre IR du pentan-2-one



La vibration de la liaison C=O d'une cétone aliphatique se retrouve vers 1715cm^{-1} (ici 1725cm^{-1}). Le remplacement d'un groupement saturé par un hétéroatome provoque un effet **hypsochrome** si l'effet inducteur attracteur (-I) prédomine (-X, -O d'un ester, acide, anhydride,...) et un effet **bathochrome** si l'effet électrodonneur prédomine (-N, -S....). La conjugaison avec une double liaison C=C diminue la force de la liaison C=O et de la liaison C=C. il y a **effet bathochrome** pour les deux absorptions $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ (entre $1685-1666\text{cm}^{-1}$ pour $\nu_{C=C}$).



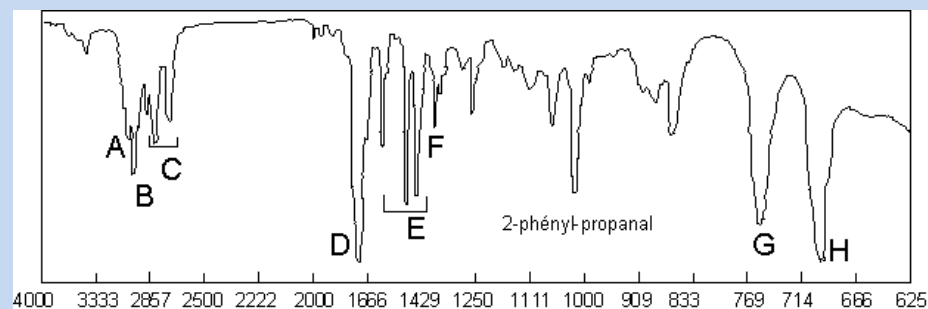
Ici on retrouve $\nu_{C=O}$ à 1683cm^{-1} car la liaison C=O **est conjuguée** .

Remarque : les contraintes dues aux cycles ont un **effet hypsochrome sur le $\nu_{C=O}$** :

cyclohexanone	cyclopentanone	Cyclobutanone
1715 cm^{-1}	1751 cm^{-1}	1775 cm^{-1}

2-Les aldéhydes

Spectre du 2-phényl-propanal



La vibration de la liaison C=O s'effectue à un nombre d'onde plus élevé que pour une cétone (entre 1740 et 1720 cm^{-1}). On retrouve les mêmes conséquences des effets $-I$ et électrodonneur, ainsi que ceux de la conjugaison (Par exemple, le trichloroéthanal absorbe à 1768 cm^{-1}).

On trouve de nouvelles bandes dues à l'absorption $\nu_{\text{Cald-H}}$ sous forme de doublet (noté C) à 2825 et 2717 cm^{-1} et $\delta_{\text{Cald-H}}$ qui se situe ici à 1389 cm^{-1} .

IV-Les fonctions chimiques tertiaires (acide carboxylique et dérivés)

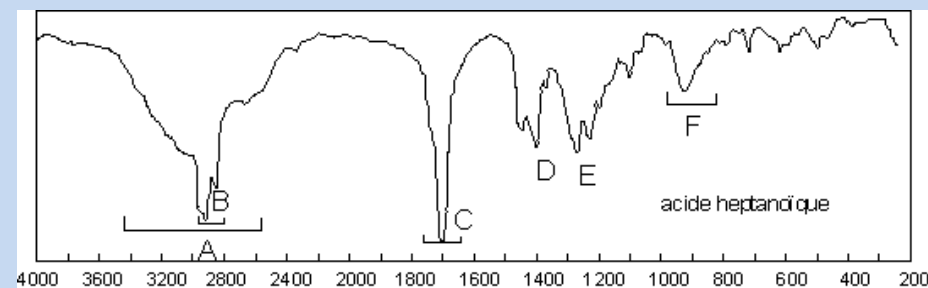
1-Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques se caractérisent en IR par deux bandes importantes : $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{O-H}}$.

Remarque : les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Ainsi on observe fréquemment la vibration de la liaison O-H dimère. En solution très diluée dans un solvant apolaire, $\nu_{\text{O-H}}$ se situe à 3520 cm^{-1} . Lorsque l'acide est sous forme dimère, on trouve une bande très large et très intense entre 3300 et 2500 cm^{-1} . Sur cette bande se superposent les pics de vibration $\nu_{\text{C-H}}$ alkyles (noté B dans l'exemple ci-dessous) et aryles

Spectre IR de l'acide heptanoïque



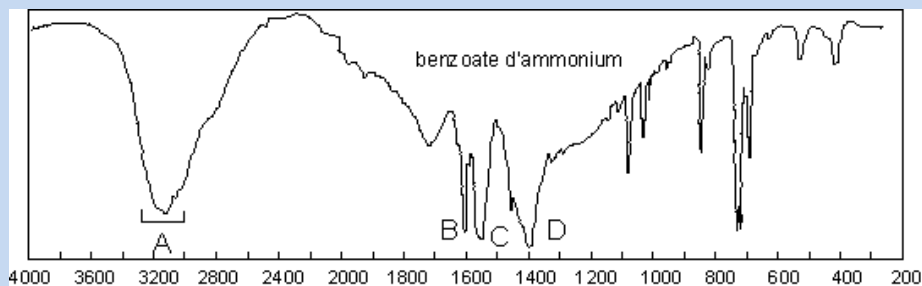
La vibration de la liaison C=O monomère est très intense et se situe vers 1760 cm^{-1} (à cause principalement de l'effet $-I$ de l'oxygène). Dans le dimère, la liaison C=O est affaiblie par la liaison H et la bande d'absorption subit un effet bathochrome important : entre 1720 et 1706 cm^{-1} (ici noté C sur le spectre à 1715 cm^{-1}) ; On tient compte à nouveau des effets électroniques.

On peut également noter les pics de vibration :

A 1408 cm^{-1} on trouve $\delta_{\text{O-H}}$; $\delta_{\text{C-O}}$ à 1280 cm^{-1} et $\gamma_{\text{O-H}}$ à 930 cm^{-1} .

Remarque : cas de l'ion carboxylate

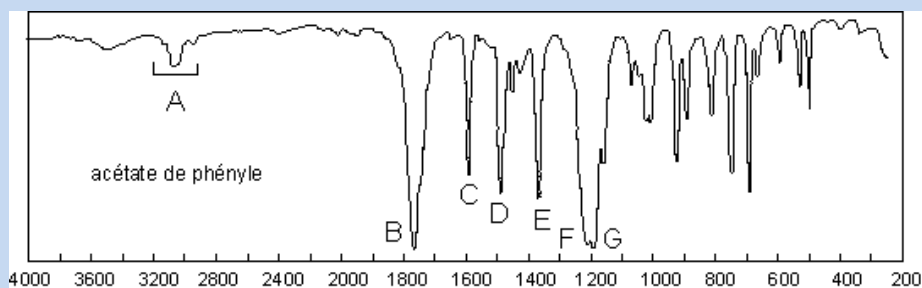
Spectre du benzoate d'ammonium



Il y a deux bandes pour COO⁻. On observe un effet bathochrome par rapport à la bande C=O qui se situe à 1600cm⁻¹ pour la vibration symétrique et 1385 cm⁻¹ pour la vibration asymétrique.

2-Les esters

Spectre de l'éthanoate de phényle



Les esters se caractérisent par deux bandes intenses : $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} .

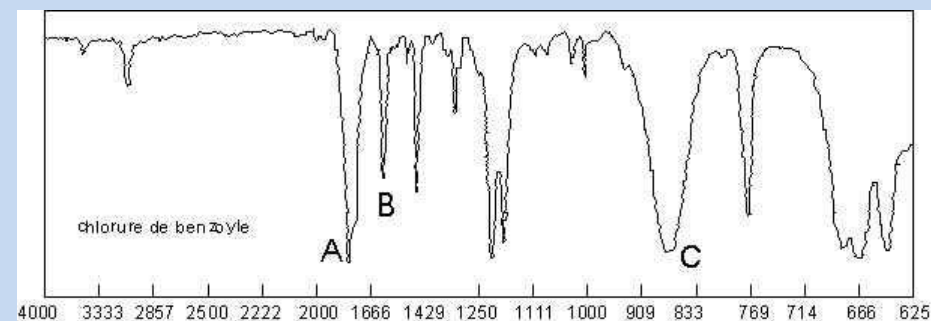
Remarque : à cause des effets -I de O (atténués par les effets +I du groupe alkyle), l'absorption $\nu_{C=O}$ subit un effet hypsochrome : on la trouve entre 1750 et 1735 cm⁻¹. Si le doublet non liant de O est délocalisé par conjugaison, il y apparition d'une charge partielle positive qui a pour conséquence une augmentation de l'effet -I de O et donc une augmentation de la fréquence de vibration de la liaison C=O ($\nu_{C=O}$ se situe ici à 1770 cm⁻¹)

Remarque : dans le cas des esters cycliques (fonction lactone), on retrouve l'effet de cycle évoqué pour les cétones cycliques : il y a un effet hypsochrome, absorption entre 1795 et 1760cm⁻¹.

Dans le cas d'une conjugaison avec la liaison C=O, il y a un effet bathochrome sur $\nu_{C=O}$ (qui se situe entre 1730 et 1715 cm⁻¹ pour les benzoates).

3-Les halogénures d'acides

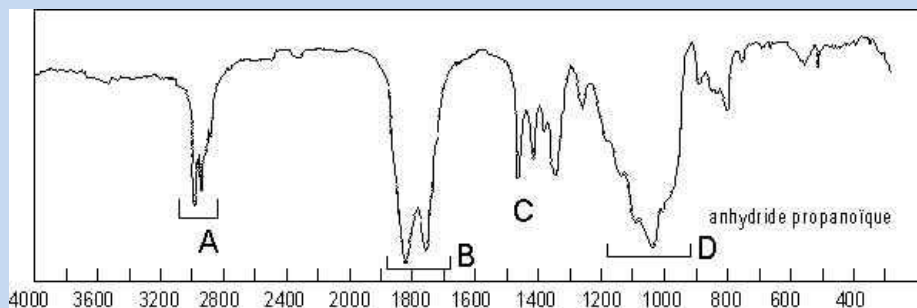
Spectre du chlorure de benzoyle



La vibration de la liaison C=O subit un effet hypsochrome, entre 1815 et 1785 cm⁻¹. Dans le cas du chlorure de benzoyle, il y a conjugaison, la vibration de la liaison C=O se situe à 1790 cm⁻¹ (repéré par A). La liaison C-Cl vibre à 875cm⁻¹ (C) et donne une harmonique en (B).

4-Les anhydrides d'acides

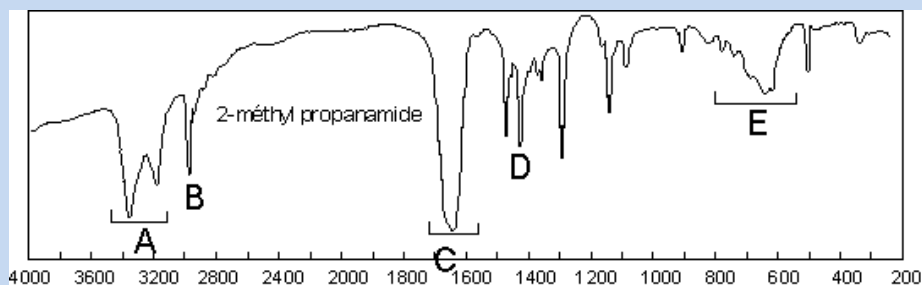
Spectre IR de l'anhydride propanoïque



Les deux carbonyles vibrent de manière couplée : $O=C-O-C=O$. ainsi on observe des fréquences d'élongation asymétrique (1825 cm^{-1} et symétrique (1758 cm^{-1}). A 1040 cm^{-1} , on trouve le pic d'élongation $\nu_{C-CO-O-CO-C}$ symétrique et asymétrique.

5-Les amides

Spectre du 2-méthyl propanamide

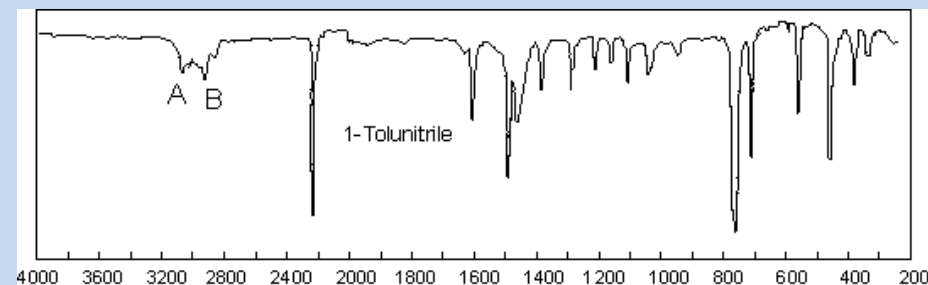


Les amides se caractérisent en IR par les vibrations relatives aux liaisons $C=O$ et $N-H$ essentiellement. La fréquence de vibration de $C=O$ ($\nu_{C=O}$) se situe à une fréquence plus faible que dans le cas des cétones car il y a un effet mésomère donneur de N . ce pic vient recouvrir la bande correspondante à la vibration de la liaison $N-H$ (δ_{N-H}) autour de 1680 cm^{-1} . Les bandes de vibration ν_{N-H} sortent autour de 3250 cm^{-1} dans les produits purs à cause des liaisons hydrogène. Il y a deux bandes pour les amides primaires (élongations symétrique et asymétrique) (pour ce spectre, 3350 et 3170

cm^{-1}). On ne trouve qu'une bande dans cette zone pour les amides secondaires et pas de bande pour les amides tertiaires. Entre 700 et 600 cm^{-1} , on trouve la bande large correspondant à la vibration δ_{N-H} .

6-Les nitriles

Spectre IR du 1-tolunitrile



La bande $\nu_{C\equiv N}$ se trouve comme pour les acétyléniques vers 2200 cm^{-1} (ici 2210 cm^{-1}) mais est plus intense.