

Chapitre 3

Spectroscopie d'absorption en **infrarouge**

IR se divise en 3 régions :

➤ Proche-IR

0,8-2,5 μm

13300-4000 cm^{-1}

➤ IR moyen

2,5-25 μm

4000-400 cm^{-1}

➤ IR-lointain

25-1000 μm

400-10 cm^{-1}

• Gamme spectrale 4000-200 cm^{-1}

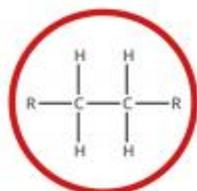
Introduction

- Méthode d'analyse instrumentales (appareil)
- Analyse fonctionnelle
- alcool, aldéhyde, cétone, acide...
- Systèmes organiques et inorganiques
- Très sensible
- Bonne précision

FUNCTIONAL GROUPS IN ORGANIC CHEMISTRY

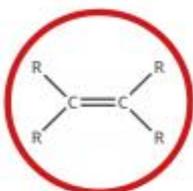
FUNCTIONAL GROUPS ARE GROUPS OF ATOMS IN ORGANIC MOLECULES THAT ARE RESPONSIBLE FOR THE CHARACTERISTIC CHEMICAL REACTIONS OF THOSE MOLECULES. IN THE GENERAL FORMULAE BELOW, 'R' REPRESENTS A HYDROCARBON GROUP OR HYDROGEN, AND 'X' REPRESENTS ANY HALOGEN ATOM.

● HYDROCARBONS ● SIMPLE OXYGEN HETEROATOMICS ● HALOGEN HETEROATOMICS ● CARBONYL COMPOUNDS ● NITROGEN BASED ● SULFUR BASED ● AROMATIC



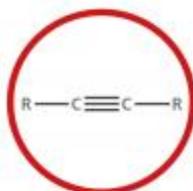
ALKANE

Naming: *-ane*
e.g. ethane



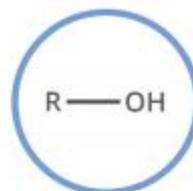
ALKENE

Naming: *-ene*
e.g. ethene



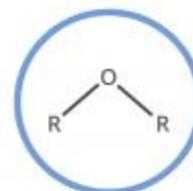
ALKYNE

Naming: *-yne*
e.g. ethyne



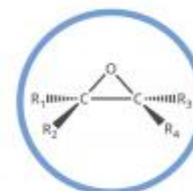
ALCOHOL

Naming: *-ol*
e.g. ethanol



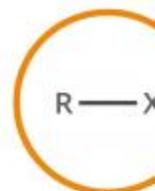
ETHER

Naming: *-oxy-ane*
e.g. methoxyethane



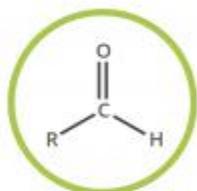
EPOXIDE

Naming: *-ene oxide*
e.g. ethene oxide



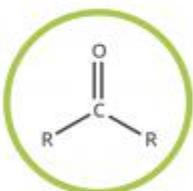
HALOALKANE

Naming: *halo-*
e.g. chloroethane



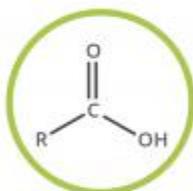
ALDEHYDE

Naming: *-al*
e.g. ethanal



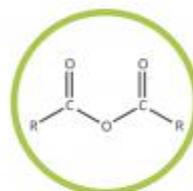
KETONE

Naming: *-one*
e.g. propanone



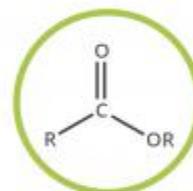
CARBOXYLIC ACID

Naming: *-oic acid*
e.g. ethanoic acid



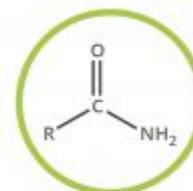
ACID ANHYDRIDE

Naming: *-oic anhydride*
e.g. ethanoic anhydride



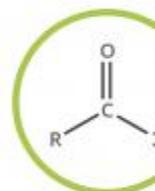
ESTER

Naming: *-yl -oate*
e.g. ethyl ethanoate



AMIDE

Naming: *-amide*
e.g. ethanamide



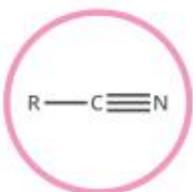
ACYL HALIDE

Naming: *-oyl halide*
e.g. ethanoyl chloride



AMINE

Naming: *-amine*
e.g. ethanamine



NITRILE

Naming: *-nitrile*
e.g. ethanenitrile



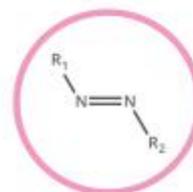
IMINE

Naming: *-imine*
e.g. ethanimine



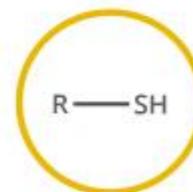
ISOCYANATE

Naming: *-yl isocyanate*
e.g. ethyl isocyanate



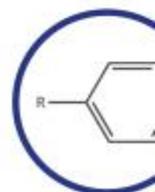
AZO COMPOUND

Naming: *-azo-*
e.g. azoethane



THIOL

Naming: *-thiol*
e.g. methanethiol



ARENE

Naming: *-yl benzene*
e.g. ethyl benzene

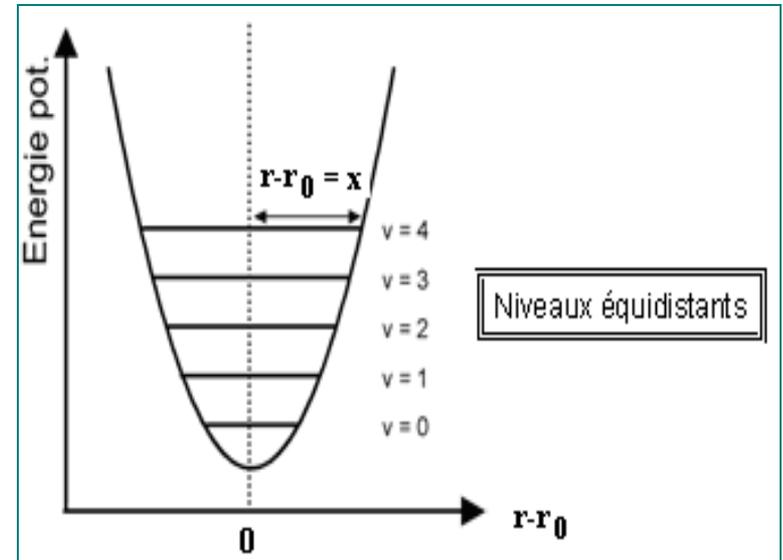
1. Principe

- Etude des vibrations moléculaires lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate (IR).
- **Molécules**=système mécanique
- **Atomes**=boules
- **liaisons chimiques**=ressorts

2. Niveaux énergétiques vibrationnels

$$E_V = h \nu_{vib} \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

$$V = 0, 1, 2, \dots$$



ν : nombre quantique de vibration ($\nu = 0, 1, 2, \dots$)

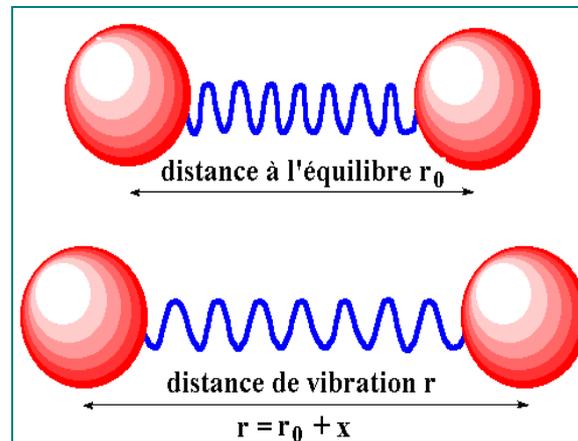
ν : fréquence de vibration

➤ Niveaux de vibration équidistants

$$\Delta E_V = \text{constante} = h\nu$$

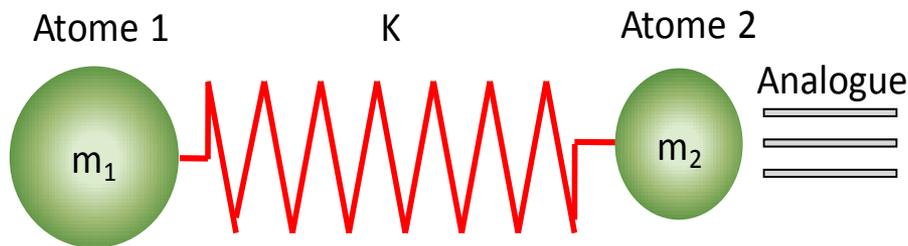
3. Energie de vibration

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique :

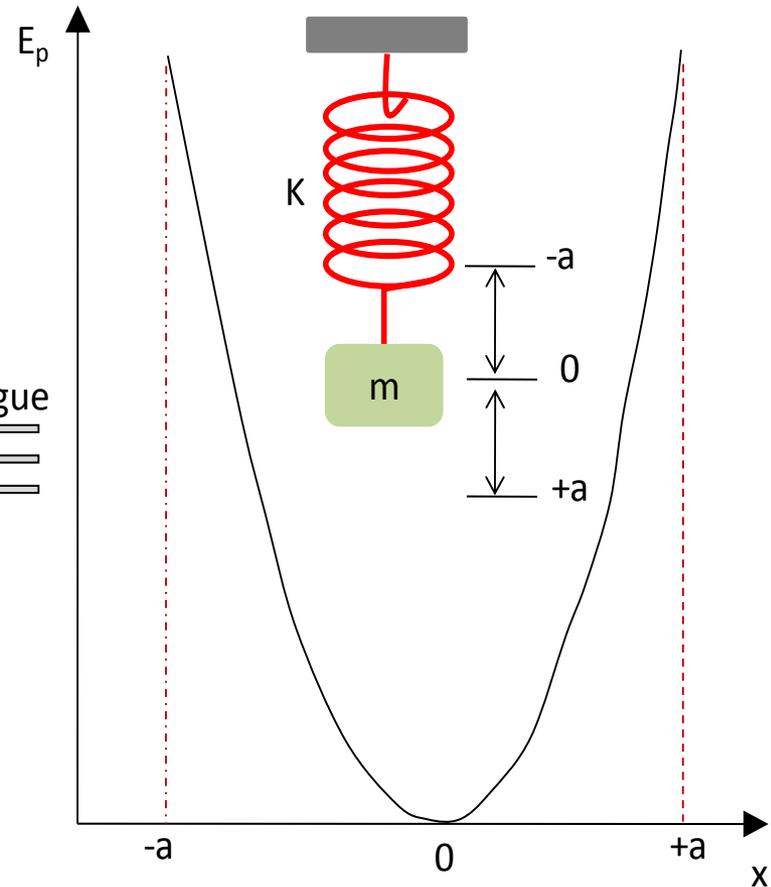


$$E_p = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2$$

4. Fréquence de vibration (Loi de Hooke)



Liaison chimique



Oscillateur harmonique

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

$$\mu = \frac{m^A + m^B}{m^A \times m^B}$$

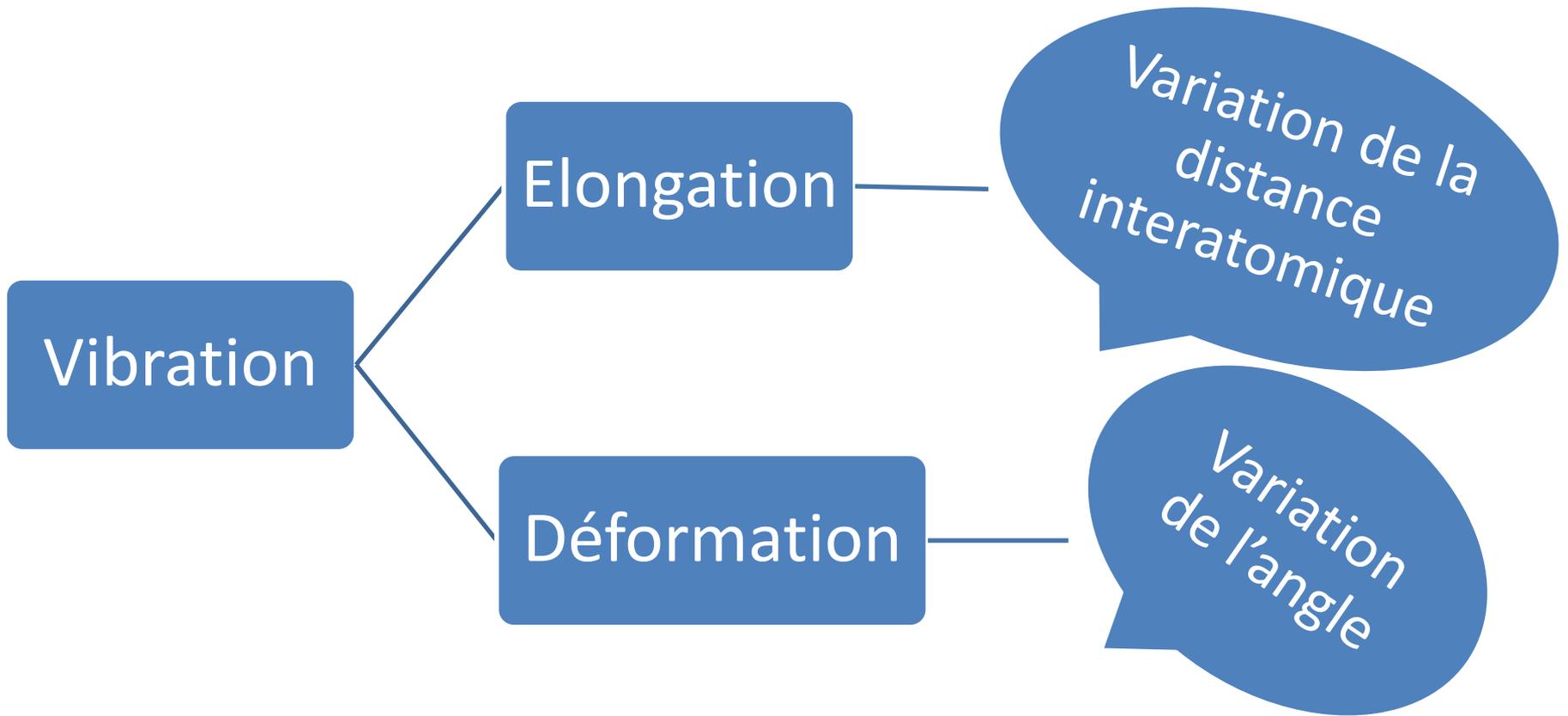
- ν : fréquence vibration
- μ : masse réduite
- k : constante de force de la liaison
- m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement

➤ La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le **nombre d'onde**.

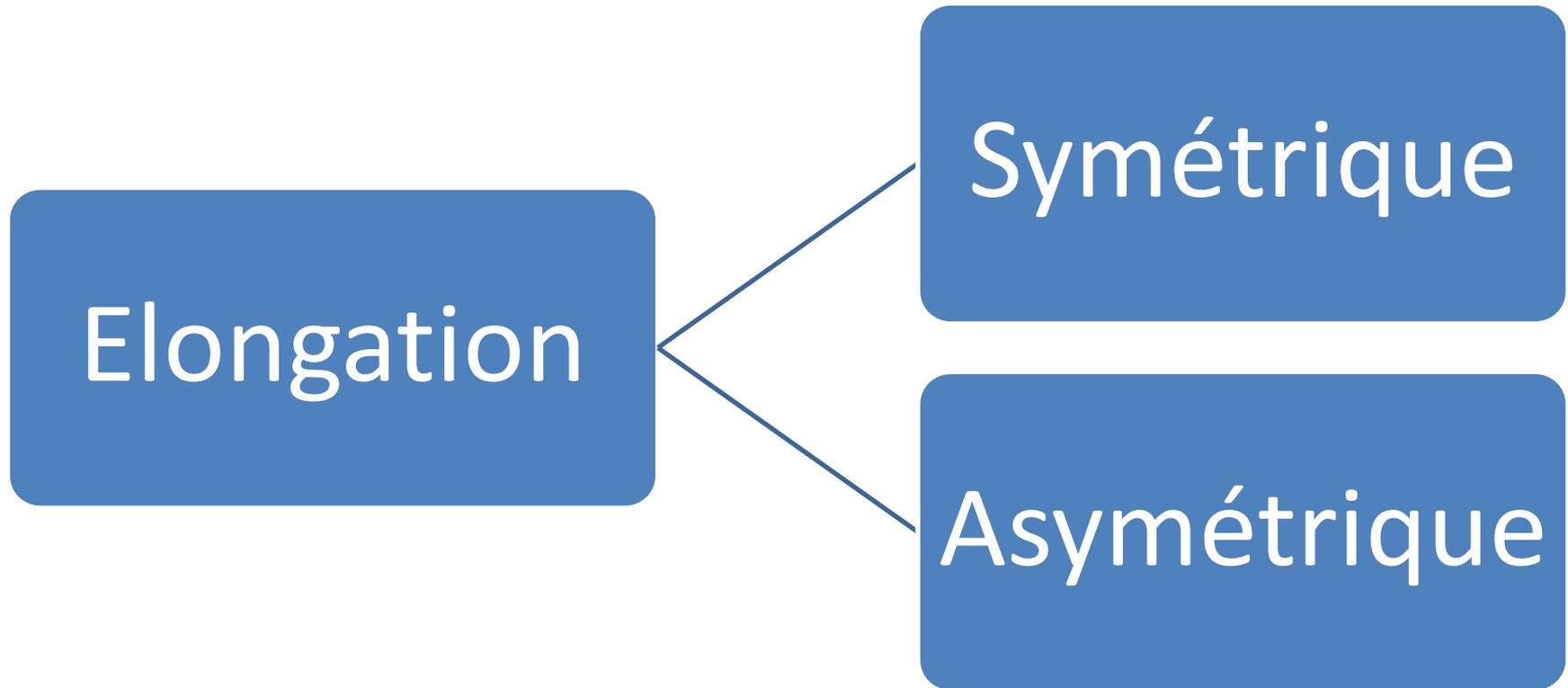
$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{10000}{\lambda(\mu\text{m})}$$

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

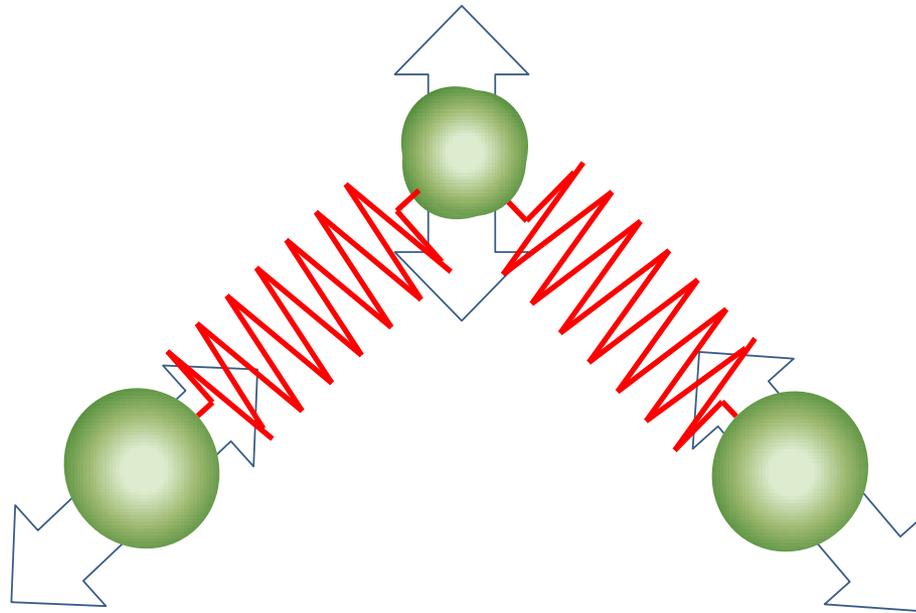
5. Types de vibrations fondamentales



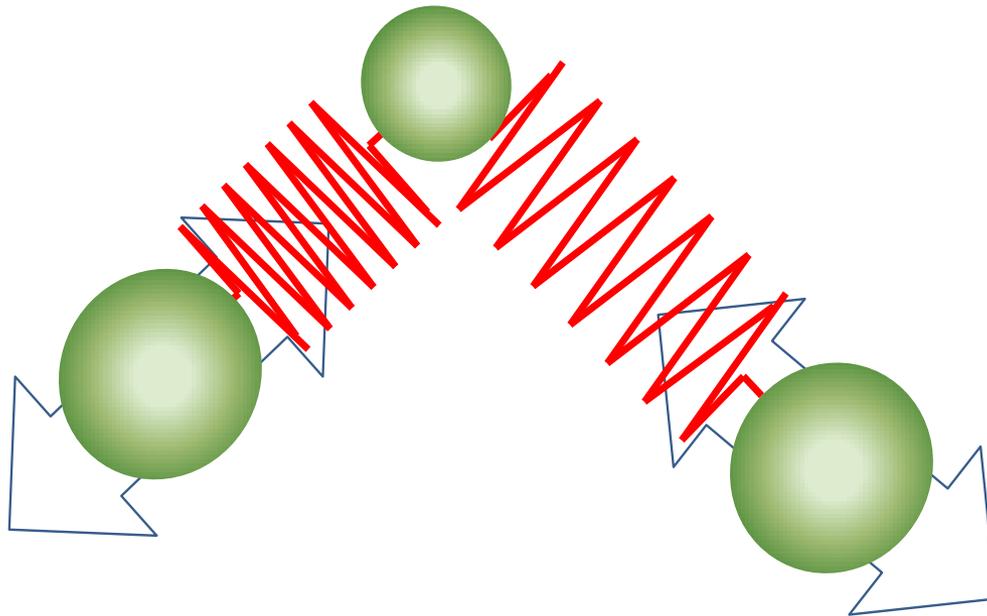
5.1. Vibration d'élongation



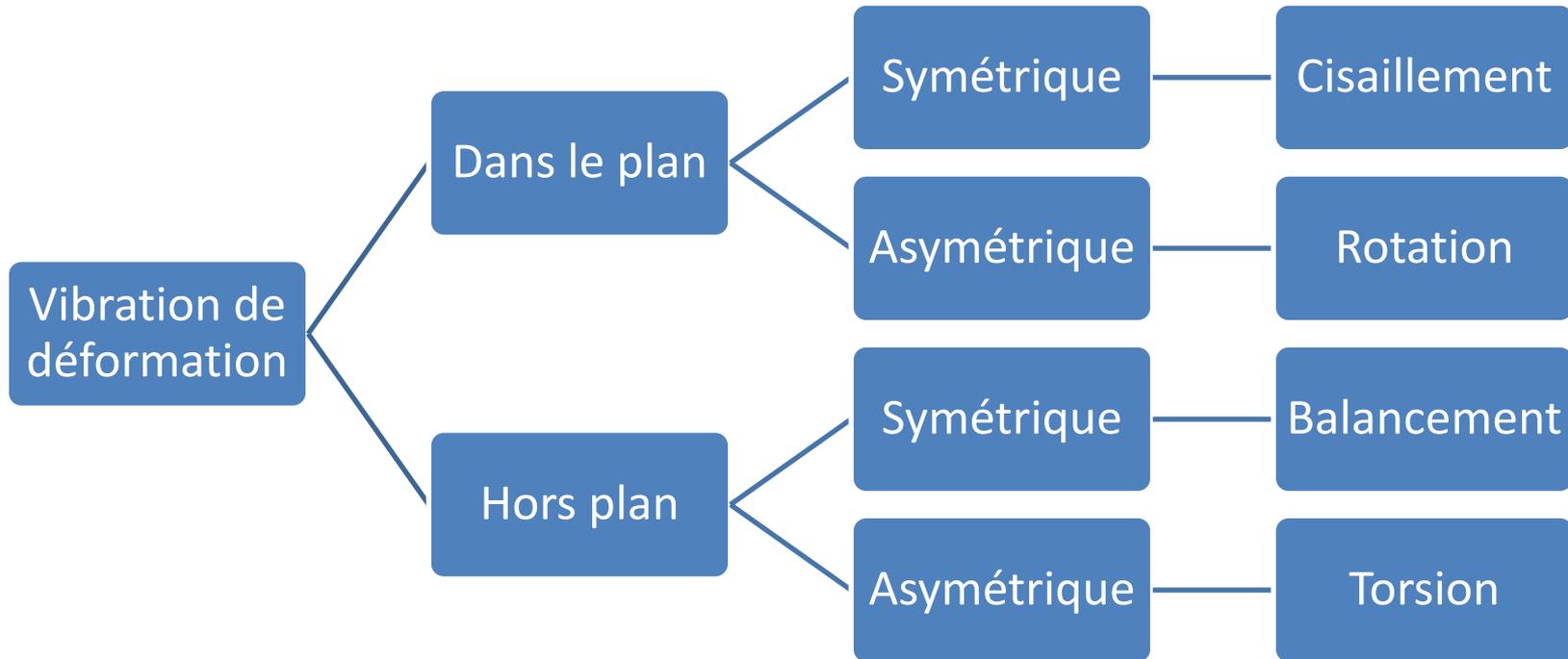
Symétrique



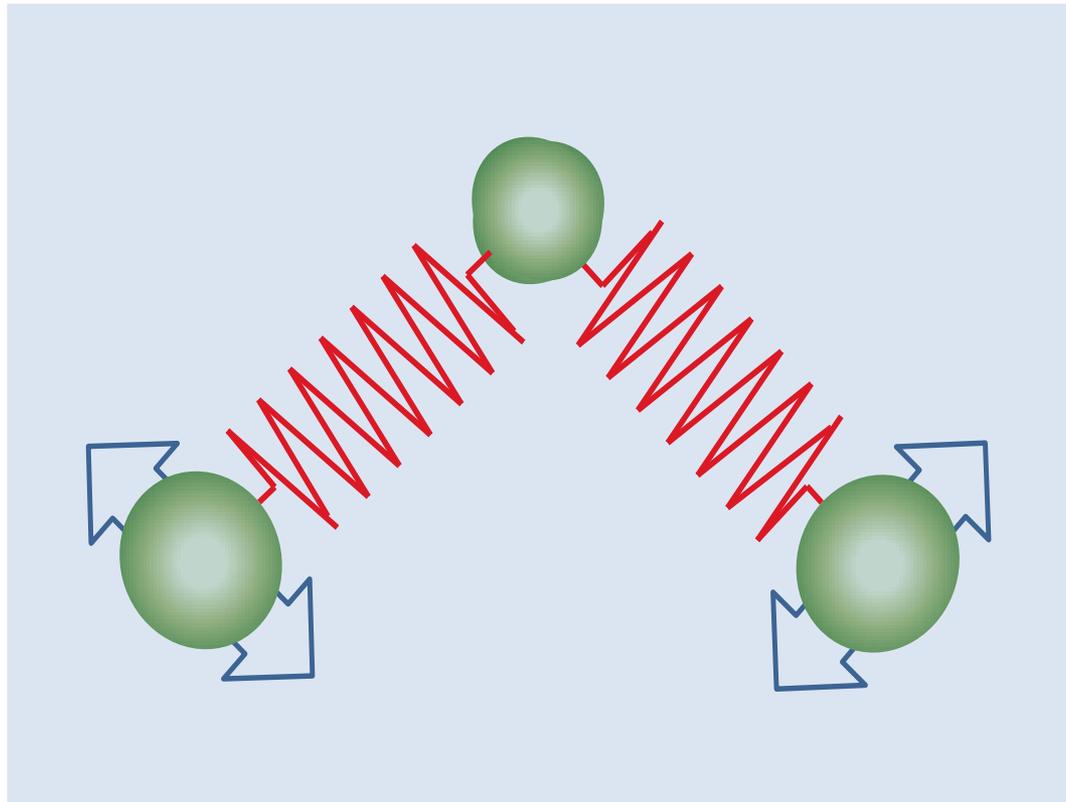
Asymétrique



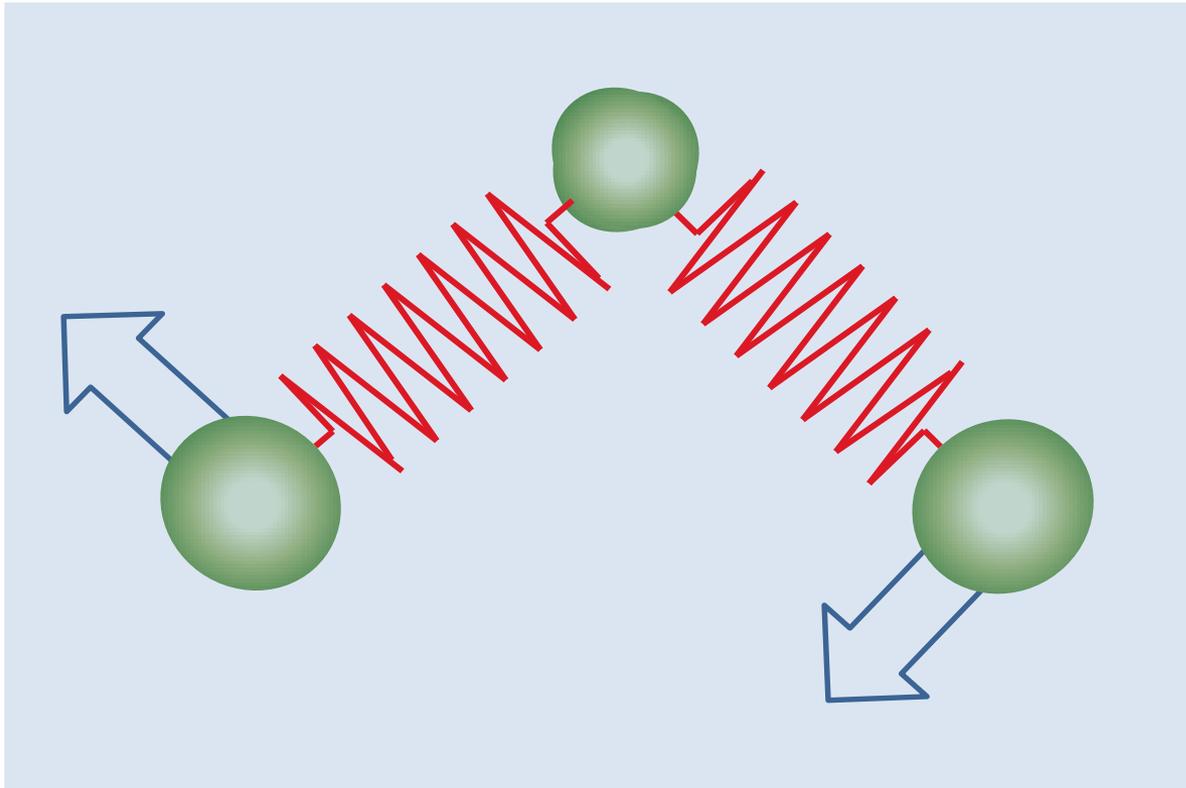
5.2. Vibration de déformation



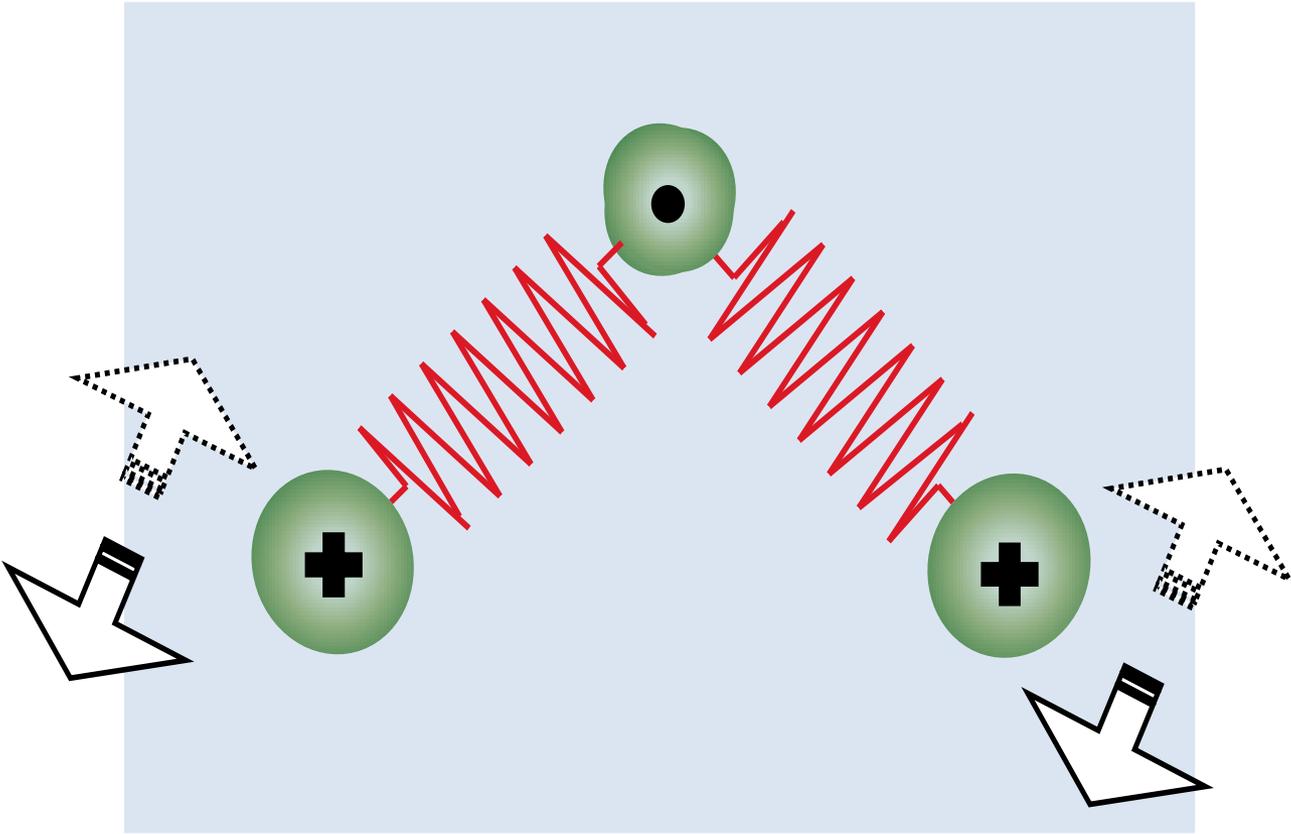
Cisaillement



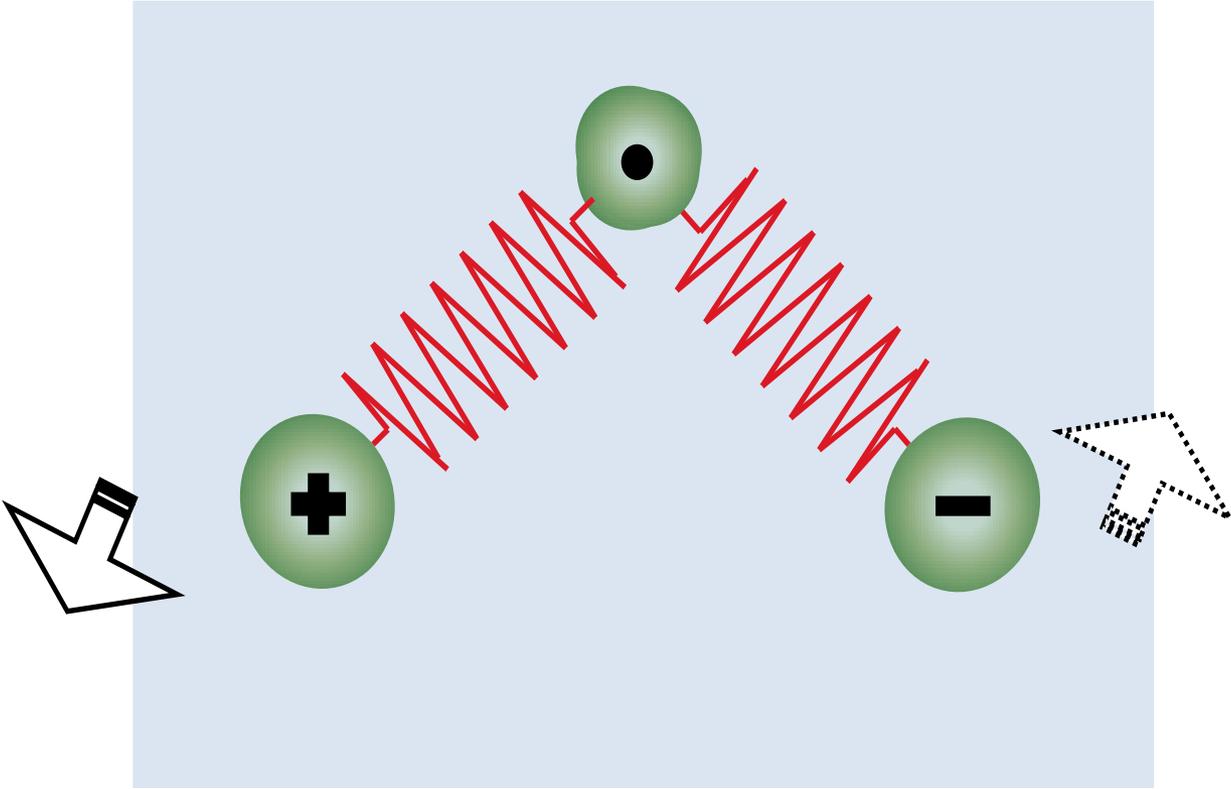
Rotation



Balancement



Torsion



6. Régions vibrationnelles

- Région d'élongation de l'hydrogène ;
- Région du carbone hybridation sp ;
- Région de la double liaison ;
- Région des empreintes digitales

(cm⁻¹)	4000-2500	2500-1900	1900-1500	1500-400
Région	X-H	sp	X=Y	ED
Exemples	C-H, N-H, O-H, S-H	C≡C, C≡N X=C=Y (C, O, N, S)	C=C, C=O, C=N, N=N	Liaison simple C-Cl, C-O, C-N, C-C,... Vibrations polyatomiques
Type de vibration	Elongation	Elongation	Elongation	Elongation Déformation

7. Fréquences caractéristiques de certaines groupements organiques (par famille)

(Bandes d'absorption caractéristiques)

7.1. Alcanes

a) Liaison C-H du groupe méthyle (CH₃)

- 2970-2950 cm⁻¹.....V.E.As
- 2880-2860 cm⁻¹.....V.E.S
- 1470-1430 cm⁻¹.....V.D.S
- 1380-1370 cm⁻¹.....V.D.As

b) Liaison C-H du groupe méthylène (CH₂)

- 2935-2915 cm⁻¹.....V.E.As
- 2865-2845 cm⁻¹.....V.E.S
- 1485-1445 cm⁻¹.....V.D

c) Liaison C-C

- La liaison C-C donne une très faible absorption vers 1150 cm^{-1} généralement non exploitable

7.2. Dérivés halogénés aliphatiques

C-X

- 1150-1000 cm^{-1} V.E du **C-F**
- 800-700 cm^{-1} V.E du **C-Cl**
- 700-600 cm^{-1} V.E du **C-Br**
- 600-500 cm^{-1} V.E du **C-I**

7.3. Alcènes

a) Liaison C=C

- 1680-1640 cm^{-1}V.E (aliphatique)
- 1600, 1580, 1500,1450 cm^{-1}V.E
(aromatiques)

b) Liaison C-H du (-C=CH₂)

- 3100-3080 cm⁻¹.....V.E
- 1420-1410 cm⁻¹.....V.D dans le plan
- 895-885 cm⁻¹.....V.D hors du plan

7.4. Alcynes

a) Liaison $\text{C}\equiv\text{C}$

- 2300-2050 cm^{-1} V.E

b) Liaison C-H ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)

- 3300 cm^{-1} V.E
- 700-600 cm^{-1} V.D

7.5. Alcools et phénols

a) Liaison O-H

- 3650-3600 cm^{-1} V.E(O-H libre)
- 3400-3200 cm^{-1} V.E(O-H lié)
- 1350-1260 cm^{-1} V.D dans le plan
- 720-590 cm^{-1} V.D hors du plan

b) Liaison C-O

- 1260-1000 cm^{-1} V.E (forte)

7.6. Aromatiques

a) Liaison C=C-C

- 1615-1580 cm^{-1}V.E du cycle benzénique
- 1510-1450 cm^{-1}V.E du cycle benzénique

b) Liaison C-H (C-H cycle benzénique)

- 3130-3070 cm^{-1}V.E
- 1225-950 cm^{-1}V.D dans le plan (# bandes)
- 900-670 cm^{-1} V.D hors plan (# bandes)

7.7. Carbonyles

- Tout composé (molécule) présentant un groupement C=O (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, amides...).

a) Liaison C=O

- 1725-1700 cm^{-1} V.E (acide carboxylique)
- 1725-1705 cm^{-1} V.E (cétone)
- 1740-1725 cm^{-1} V.E (aldéhyde)
- 1750-1725 cm^{-1} V.E (ester)
- 1680-1630 cm^{-1} V.E (amide)

7.8. Amines

a) Liaison N-H

- 3400-3380 cm^{-1} vibration d'élongation (amines primaires)
- 3360-3310 cm^{-1} vibration d'élongation (amines secondaires)
- 1650-1590 cm^{-1} vibration de déformation (amines primaires)
- 1650-1550 cm^{-1} vibration de déformation (amines secondaires)

b) Liaison C-N

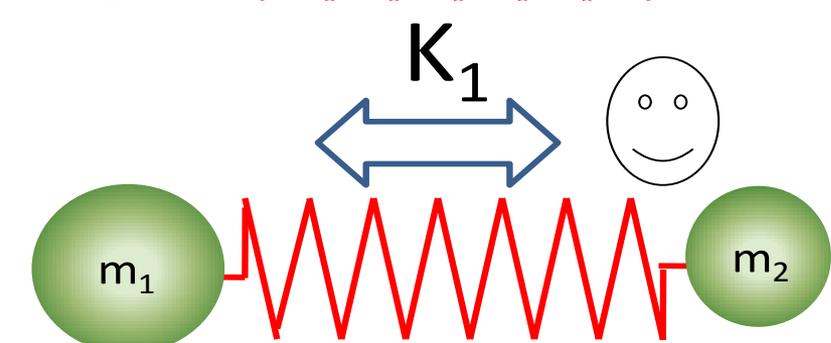
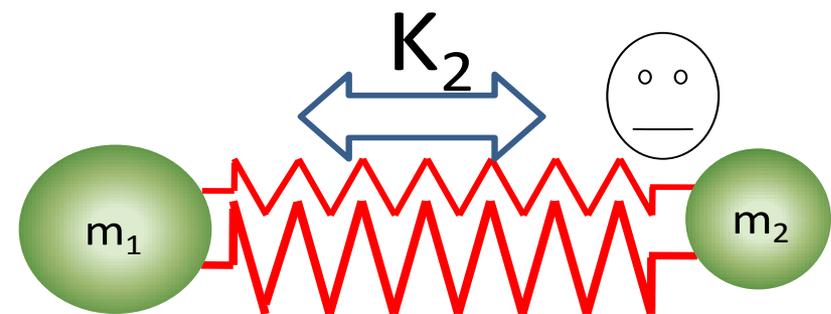
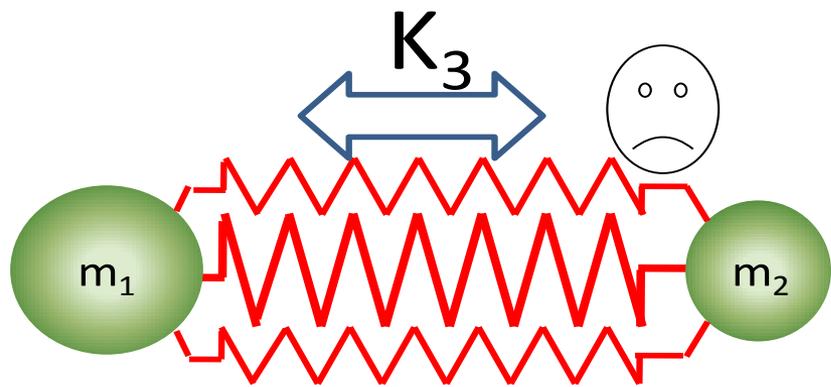
- 1090-1020 cm^{-1} V.E(amines primaires)
- 1190-1130 cm^{-1} V.D(amines secondaires)

8. Rappels (*****)

- Pour une meilleure compréhension et interprétation des spectres IR.

8.1. Constante de force (K)

« Les liaisons faibles vibrent à des fréquences faibles (ν est proportionnelle à k) ».



$K_1 < K_2 < K_3$



Il faut davantage d'énergie
pour étirer une liaison
plus forte

8.2. Masse réduite (μ)

« Les liaisons formées par des atomes lourds vibrent à des fréquences faibles (ν est inversement proportionnelle à μ) ».

8.3. Moment dipolaire (électronégativité)

« Seules les vibrations accompagnées d'un changement du moment dipolaire sont observables ».

8.4. Type de vibration (élongation ou déformation)

« Les vibrations de déformation ont tendance à se produire à des fréquences plus faibles que les vibrations d'élongation pour la même liaison ».

8.5. Mode de vibration (symétrique ou asymétrique)

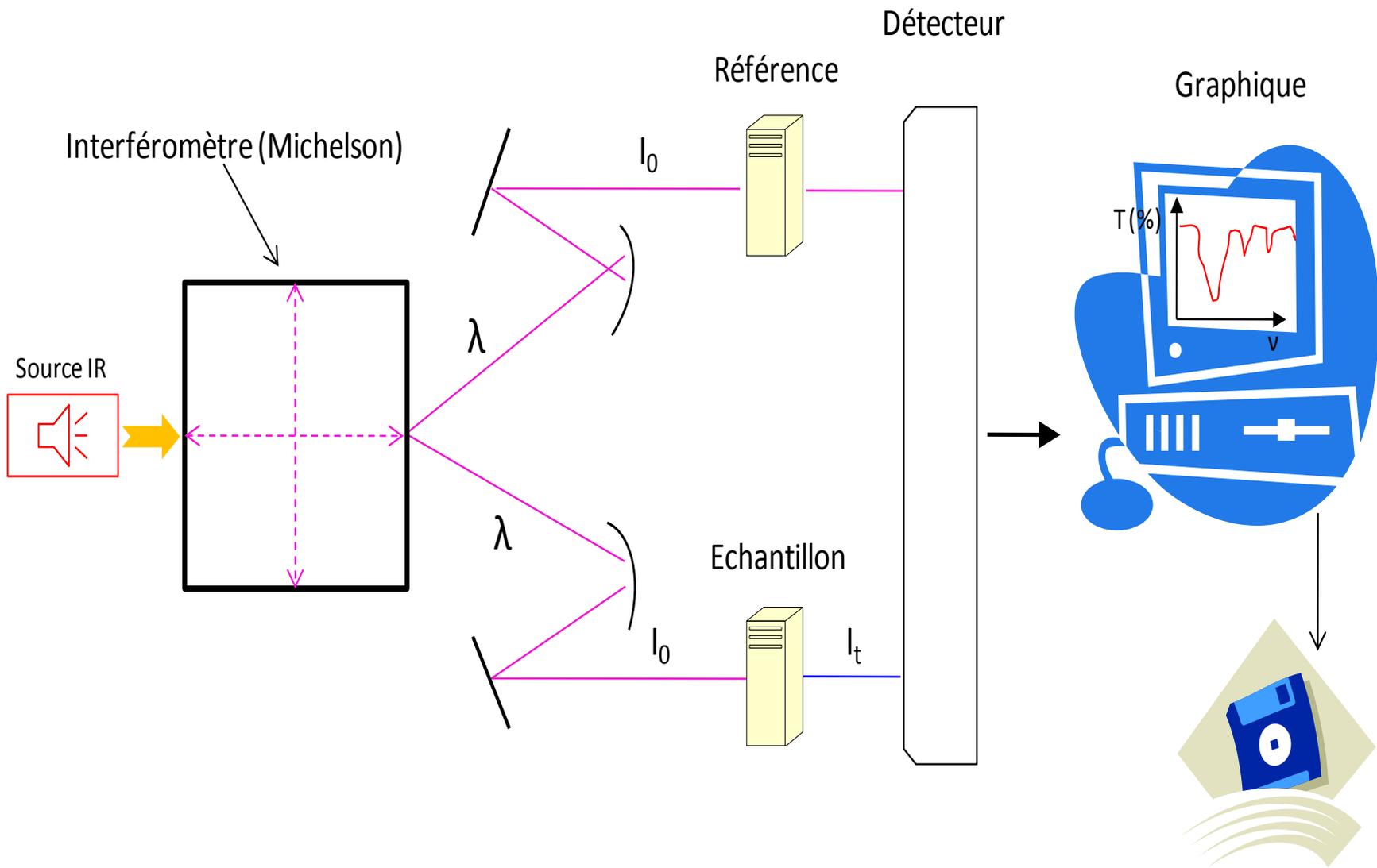
- Les vibrations symétriques sont généralement plus faibles en intensité et en nombre d'onde que les vibrations asymétriques

8.6. Harmoniques (bandes d'absorption harmoniques)

« Les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale ».

9. Expérimental

- **9.1. Appareillage**
- Source de lumière IR
- Interféromètre (Michelson),
- Compartiment d'échantillonnage
- Détecteur
- Système d'enregistrement



9.2. Echantillonnage

a) Solides

- Broyés en présence de bromure de potassium (KBr), puis comprimé en pastille par une presse hydraulique.



b) Liquides

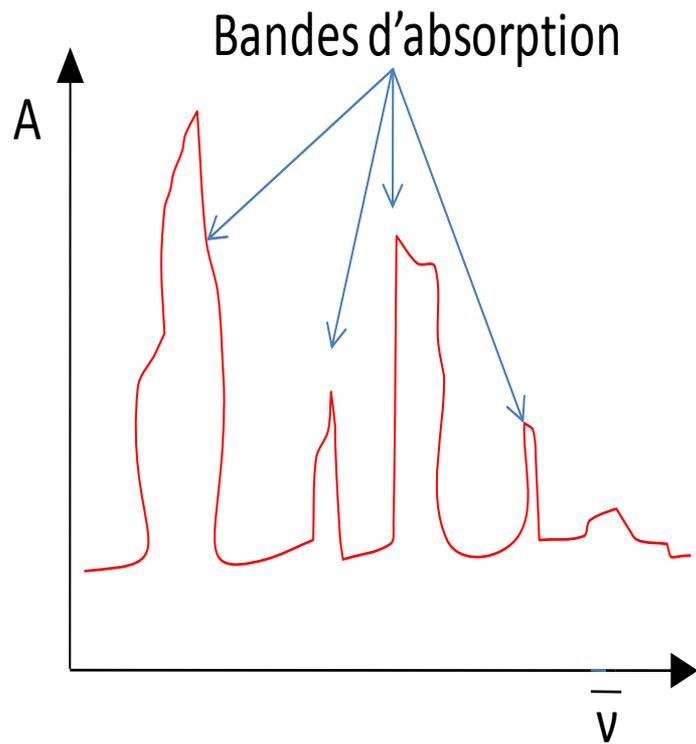
- Déposés entre deux pastilles de KBr ou de NaCl, de manière à obtenir un film mince.
- (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !).

Solvants

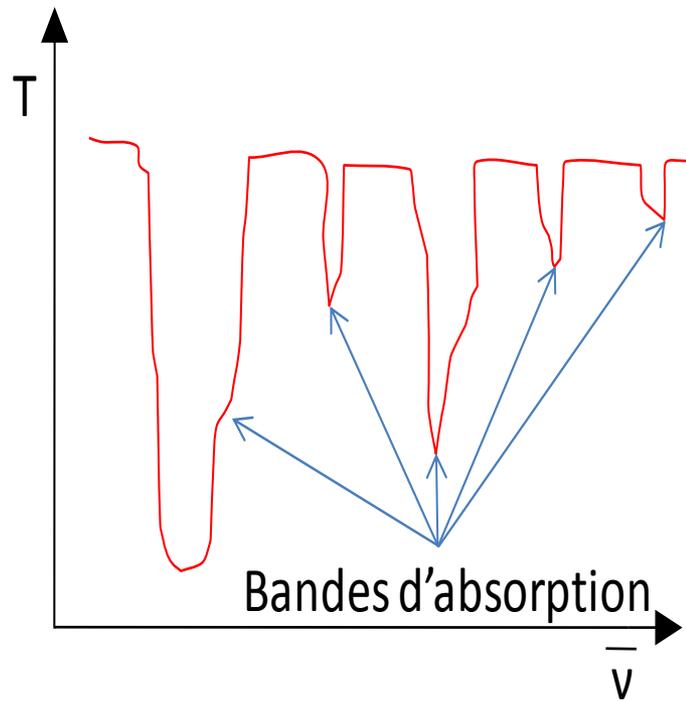
- Tétrachlorure de carbone
- Chloroforme

9.3. Procédure et présentation des spectres

- L'échantillon à analyser est placé dans une cuve et soumis à un rayonnement IR.
- L'appareil compare alors les deux faisceaux d'intensités respectives I_t et I_0 et trace le spectre IR:
- $T=f(\text{nombre d'onde})$.
- $A=f(\text{nombre d'onde})$.



Absorbance



Transmittance

Exemple

