

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations concernant la présence de groupes caractéristiques et dans certains cas simples de déterminer la structure de molécules.

I- GENERALITES

Fait en cours de chimie générale.

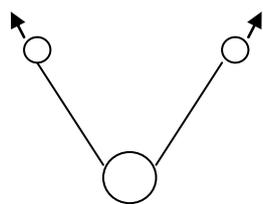
II- SPECTROSCOPIE I.R.

1. Les modes de vibration

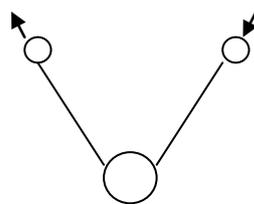
Une molécule n'est pas un assemblage rigide d'atomes mais ressemble à un assemblage de sphères (les atomes) liées par des ressorts de constantes de raideur variables (les liaisons de covalence). L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances interatomiques ou les angles de liaisons (les angles et longueurs de liaisons oscillent autour de valeurs moyennes, qui correspondent au minimum d'énergie potentielle du système, donc à son état d'équilibre ; même à 0 K, il existe un mouvement vibratoire). La durée de vie des états excités est très courte (de l'ordre de 10^{-13} s) et l'ensemble revient à son état fondamental en restituant l'énergie absorbée sous forme de chaleur. On distingue deux types de vibration:

- Vibrations d'allongement (stretching) ou vibrations de valence

Ces vibrations correspondent à une modification des longueurs des liaisons.



symétrique (ν_s)

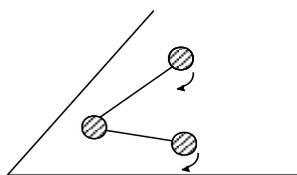


asymétrique (ν_{as})

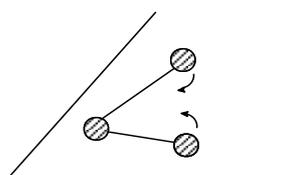
Ces vibrations de valence ν_s et ν_{as} sont observées dans le domaine de plus grande énergie (pour les plus grandes valeurs de ν).

- Vibrations de déformation (bending)

Ces vibrations correspondent à une modification des angles des liaisons. Déformations dans le plan de la molécule:

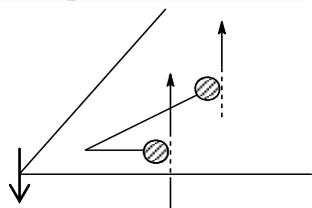


rotation plane (β ; rocking)

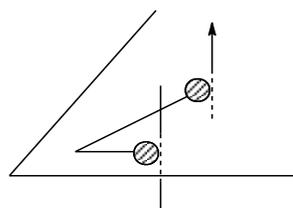


cisaillement (δ ; scissoring)

Déformations hors du plan de la molécule:



balancement (ω ; wagging)

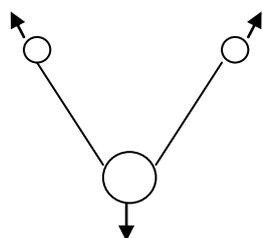


torsion (τ ; twisting)

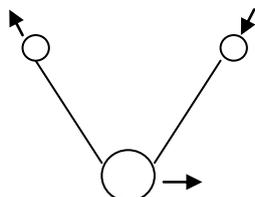
Une molécule peut présenter un très grand nombre de possibilités de vibration (modes de vibration) et, par conséquent, de bandes d'absorption. Un atome possède trois degrés de liberté correspondant aux déplacements selon chacun des trois axes de coordonnées. Une molécule possédant n atomes a donc $3n$ degrés de liberté mais seuls **$3n-6$ de ces degrés de liberté correspondent à de véritables vibrations** ($3n-5$ pour une molécule linéaire) puisque les six autres degrés de

liberté correspondent à des mouvements de la molécule entière, translation (3 degrés de liberté) ou rotation par rapport à chacun des trois axes de coordonnées passant par le centre de gravité de la molécule (donc 3 degrés de liberté pour une molécule non linéaire mais seulement 2 pour une molécule linéaire).

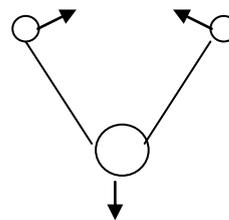
La molécule d'eau est triatomique non linéaire ; elle possède $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrations fondamentales :



Elongation symétrique
 $\nu_{s\ O-H} = 3652\text{ cm}^{-1}$



Elongation asymétrique
 $\nu_{as\ O-H} = 3756\text{ cm}^{-1}$



Cisaillement
 $\delta_{O-H} = 1596\text{ cm}^{-1}$

De ce fait, un spectre infrarouge est toujours complexe. Cette complexité peut être augmentée par l'apparition de bandes supplémentaires dues :

- aux harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption ν , de plus faible intensité qui peuvent être observées à $2\nu, 3\nu, \dots$
- aux bandes de combinaison de fréquence qui correspondent à la somme de deux fréquences fondamentales.

Inversement, des bandes fondamentales peuvent ne pas apparaître dans les cas suivants:

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire de la molécule (cas de composés à structure symétrique comme par exemple l'élongation symétrique de la molécule CO_2 ; $\leftarrow \text{O} = \text{C} = \text{O} \rightarrow$).
- des vibrations se produisent à des fréquences très proches, voire à la même fréquence.
- si l'absorption est trop faible pour que la bande soit visible.

2. Notion de constantes de force de liaisons

Considérons le cas d'une **molécule diatomique** A-B, qui est le plus simple (les résultats peuvent être généralisés). On peut envisager un **mécanisme**, où A-B vibre autour de son centre de masse G.



A



B

Les 2 atomes peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre : vibration de valence.

La mécanique classique¹ donnerait une fréquence de vibration : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}}$ avec $\frac{1}{\mu_m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$

μ_m : masse réduite du système.

k : constante de force de la liaison / N.m^{-1} .

Plus une liaison est forte, plus elle est rigide, plus k est grand, et plus l'énergie de liaison est élevée.

Applications du spectre IR :

En fait, on obtient des bandes (pics) et non des raies ; ceci est dû au fait que sous l'action des IR il y a simultanément modification de l'état de vibration et de l'état de rotation ; c'est un spectre de vibration – rotation.

- La mesure de ν_0 (ou λ_0) permet le calcul de k, par utilisation de la relation précédente.

Exemple : HCl $\nu_0 = 8,67 \cdot 10^{13}$ Hz, calculer la constante de force de la liaison H – Cl.

$$\mu_m = 0,9726 \text{ donc } k = \mu_m 4\pi^2 \nu^2 = 479 \text{ N.m}^{-1}.$$

Constantes de force de quelques vibrations de valence

Molécule	Liaison	k / N.m^{-1}	Liaison	k / N.m^{-1}
HF	F-H	970		
H ₂ O	O-H	840		
NH ₃	N-H	710		

¹ Solution de l'équation différentielle $m\ddot{x} + kx = 0$: $x = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$; $\omega^2 = k/m$, $\omega = 2\pi\nu$.

CH ₄	C-H	580 ; 520		
C ₂ H ₆	-C-H	530 ; 490	-C-C-	460
C ₂ H ₄	=C-H	620 ; 510	-C=C-	1090 ; 930
C ₂ H ₂	≡C-H	630 ; 600	-C≡C-	1630 ; 1590
C ₆ H ₆	C-H	590	-C-C-	770
H ₂ CO	=C-H	520 ; 440	-C=O	1300 ; 1280
CO ₂			=C=O	1730
HCN	≡C-H	620	-C≡N	1880

- De façon plus générale, le spectre d'absorption I.R. est caractéristique du corps absorbant, et donne des renseignements sur la structure, certaines bandes d'absorption sont caractéristiques de certains groupes fonctionnels (voir paragraphe suivant).

3. Applications de la spectroscopie infrarouge à la chimie organique

Buts de la réalisation d'un spectre infrarouge.

- suivre l'évolution d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupe fonctionnel.
- vérifier la pureté d'un composé connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger.
- identifier les fonctions d'un composé inconnu.

Pour cela, on utilise deux techniques:

- comparaison avec un spectre de référence (utilisation d'une spectrothèque).
- repérage et identification de bandes grâce à des tables de valeurs que l'on trouve dans la bibliographie.

Interprétation d'un spectre.

On distingue trois grandes régions dans un spectre infrarouge:

- région 4000-1500 cm⁻¹: elle contient les bandes d'allongement correspondants aux principaux groupes: O-H, C=O; N-H; C-H etc.
- région 1500-1000 cm⁻¹: région complexe appelée souvent « empreinte digitale » du composé étudié dans laquelle se situent de nombreuses bandes de déformation.
- région 1000-600 cm⁻¹: région utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle.

Notations et vocabulaire :

- Vibration de valence : ν
- Vibration de déformation dans le plan : on utilisera abusivement toujours δ
- Vibration de déformation hors plan : on utilisera la notation γ
- Intensité des absorptions : (f) pour faible ; (m) pour moyenne et (F) pour forte.

On rencontre dans certaines publications les termes suivants :

- Effet hypsochrome : il y a diminution de la longueur d'onde d'absorption (augmentation du nombre d'onde).
- Effet bathochrome : il y a augmentation de la longueur d'onde d'absorption (diminution du nombre d'onde).
- Effet hyperchrome : il y a augmentation de l'intensité d'absorption.
- Effet hypochrome : il y a diminution de l'intensité d'absorption.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire: 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3100-3500	m
imine			
N-H amide -NH ₂ 2 bandes -NHR 1 bande	Valence	3100-3500	F
C-H digonal (sp)	Valence	3300-3310	m ou f
C-H trigonal (sp ²)	Valence	3000-3100	m
C-H aromatique	Valence	3030-3080	m
C-H tétragonal (sp ³)	Valence	2800-3000	F
C-H aldéhyde	Valence	2750-2900	m; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable; 2, 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C-H tétragonal (sp ³)	<i>Déformation</i>	1415-1470	F
C-H tétragonal (CH ₃)	<i>Déformation</i>	1365-1385	F ; 2 bandes
S=O sulfones	Valence	1300-1350 1120-1160	F; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-H de -HC=CH- (E)	<i>Déformation</i>	950-1000	F
(Z)	<i>Déformation</i>	650-770	m
C-H trigonal (sp ²)	<i>Déformation</i>	790-960	F
C-H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C-H aromatique			
o-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
m-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F
C-H aromatique trisubstitué			
1,2,3	<i>Déformation</i>	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,4	<i>Déformation</i>	685-720 860-900	F et m ; 2 bandes
1,3,5	<i>Déformation</i>	800-860 810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F

F : fort; m : moyen ; f : faible

Tous les nombres d'onde sont abaissés de 20 à 30 cm⁻¹ par conjugaison.

Absorptions I.R. caractéristiques de certains groupes fonctionnels

Fonction	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité ²
Alcane	ν_{C-H} δ_{C-H}	2850-2962 1380-1385 et 1365-1370	F, m F et F
Alcène	ν_{C-H} $\nu_{C=C}$ $\gamma_{C-H} : R_2C=CH_2$ $RCH=CHR (Z)$ $RCH=CHR (E)$	3010-3095 1630-1670 985-1000 et 905-920 675-730 960-975	m f F et F F F
Alcyne	ν_{C-H} $\nu_{C\equiv C}$	3300 2100-2250	F f
Aromatique	ν_{C-H} $\nu_{C=C}$ $\gamma_{C-H} : \text{monosubstitué}$ o. disubstitué m. disubstitué p. disubstitué	3030 1450-1600 690-710 et 730-770 735-770 680-725 et 750-800 790 et 840	f 3 à 4 bandes, v F et F F F et F F
Alcool-phénol	ν_{O-H} libre ν_{O-H} lié $\nu_{C-O} : \text{alcool I}^{\text{aire}}$ $\text{alcool II}^{\text{aire}}$ $\text{alcool III}^{\text{aire}}$ phénol	3590-3650 3300-3550 1000-1075 1075-1150 1100-1200 1180-1260	fine, F large, F v v v v
Aldéhyde	$\nu_{C=O}$ ν_{C-H}	1720-1740 2695-2700 et 2700-2800	F m et m
Cétone	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=O}$ dans $C=C-C=O$	1650-1730 1670-1700	F F
Ester	$\nu_{C=O}$ ν_{C-O}	1735-1750 1230-1260	F m
Acide	ν_{O-H} $\nu_{C=O}$ ν_{C-O}	2500-3000 1740-1800 1075-1190	très large, F F m
Amine	ν_{N-H} ν_{C-N}	3300-3500 1020-1220	m
Nitrile	$\nu_{C\equiv N}$	2220-2260	m
Divers	ν_{C-Br} ν_{C-Cl} ν_{C-I}	500-600 600-800 ≈ 500	F F F

² F = fort ; m = moyen ; f = faible ; v = variable

