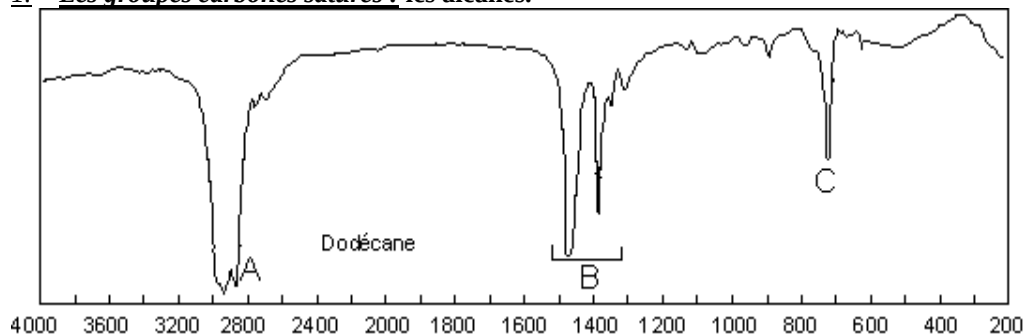


Application de l'I.R. à la détermination des diverses fonctions d'un composé organique.

Non seulement la nature des deux atomes vibrants intervient dans la valeur de la constante de force, mais aussi l'environnement électronique. Aussi chaque groupe fonctionnel aura-t-il des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation. Nous allons passer en revue les diverses fonctions grâce à l'étude de quelques spectres (transmittance en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} : le balayage se fait suivant les valeurs décroissantes du nombre d'onde) :

1. Les groupes carbonés saturés : les alcanes.



Pas de bandes au-dessus de 3000 cm^{-1} , cette région correspondant aux bandes d'allongement des liaisons C-H insaturées.

On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-H entre 3000 et 2840 cm^{-1} . Nous retrouvons ici les quatre pics (mal résolus) suivants :

2962 cm^{-1} : allongement asymétrique (ν_{as}) des liaisons C-H des groupes CH_3 ($2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

2926 cm^{-1} : allongement asymétrique (ν_{as}) des liaisons C-H des groupes CH_2 ($2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

2872 cm^{-1} : allongement symétrique (ν_s) des liaisons C-H des groupes CH_3 ($2872 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

2853 cm^{-1} : allongement symétrique (ν_s) des liaisons C-H des groupes CH_2 ($2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

Il suffira de repérer une absorption dans ce domaine pour suspecter fortement la présence de liaisons $\text{C}_{\text{tétraédrique}}-\text{H}$.

Vers 1400 cm^{-1} se situent les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H :

1465 cm^{-1} : déformation (δ) des liaisons C-H des groupes CH_2

1450 cm^{-1} : déformation (δ) des liaisons C-H des groupes CH_3

1375 cm^{-1} : déformation du groupe CH_3

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

Les vibrations de valence $\text{C}_{\text{tétraédrique}}-\text{C}_{\text{tétraédrique}}$ ($\text{C}-\text{C}$) sont très faibles et se situent entre 1800 et 1200 cm^{-1} .

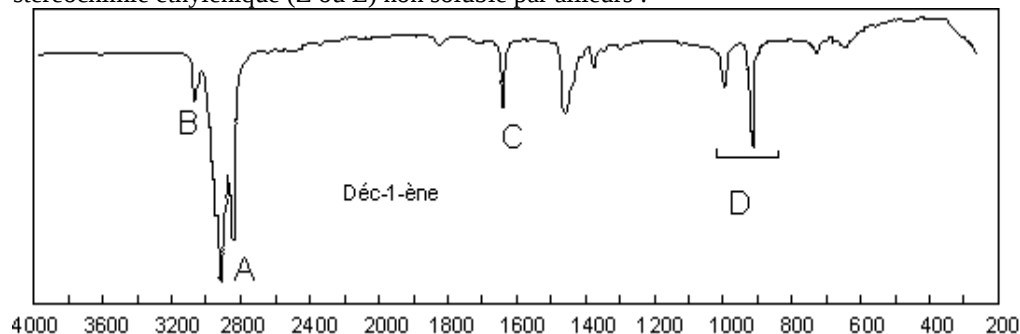
2. Doubles liaisons carbone - carbone.

Par rapport à l'exemple précédent, il apparaît deux bandes nouvelles :

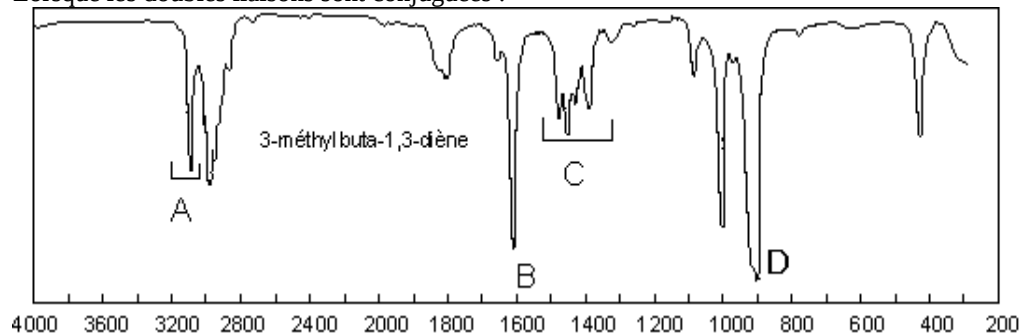
- à 3050 cm^{-1} , il s'agit de la vibration de valence $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$.

- à 1645 cm^{-1} , il s'agit de la vibration de valence $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{C}_{\text{trigonal}}$ ($\text{C}=\text{C}$).

Les vibrations des groupes saturés apparaissent toujours. Il faut encore remarquer les deux bandes à 986 cm^{-1} (torsion hors du plan du groupe $=\text{CH}_2$) et 907 cm^{-1} (déformation hors du plan du groupe $=\text{CH}_2$). Ces bandes ne sont à étudier que s'il y a un problème de stéréochimie éthylénique (Z ou E) non soluble par ailleurs.



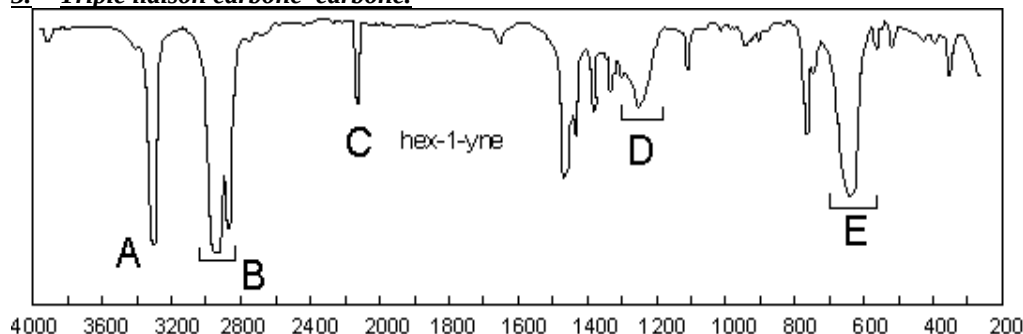
Lorsque les doubles liaisons sont conjuguées :



Les trois bandes précédentes subissent un effet hyperchrome ; la vibration de valence $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$ subit en outre un effet hypsochrome tandis que les vibrations de valence $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{C}_{\text{trigonal}}$ et les vibrations de déformation $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$ subissent un effet bathochrome :

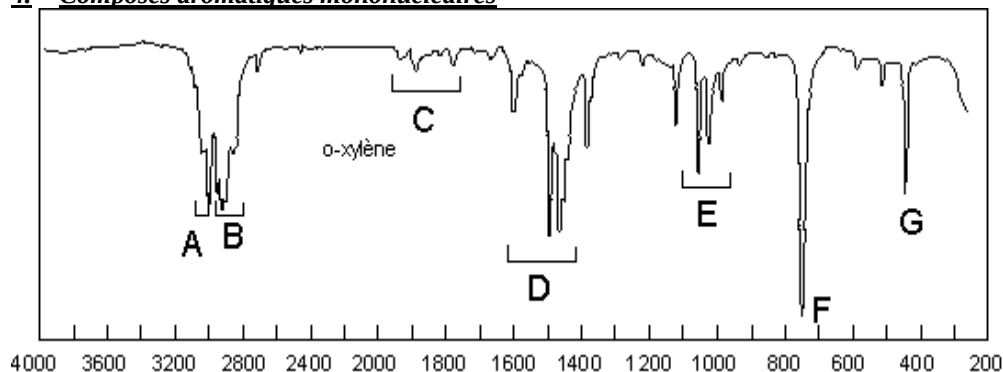
- la vibration de valence $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$ est à 3078 cm^{-1} .
- les vibrations de valence du système $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{C}_{\text{trigonal}}$ conjugué à $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{C}_{\text{trigonal}}$ sont à 1640 (f) et 1598 (F) cm^{-1} .
- les vibrations de déformation $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$ sont à 980 (m) et 880 (F) cm^{-1} .

3. Triple liaison carbone-carbone.



Il faut remarquer la faible vibration de valence $C_{\text{digonal}} - C_{\text{digonal}}$ ($C \equiv C$) à 2110 cm^{-1} . On ne la voit pas toujours, surtout lorsqu'il s'agit d'alcynes disubstitués. Par contre, la vibration de valence $C_{\text{digonal}} - H$ des alcynes vrais est toujours intense et sort ici à 3268 cm^{-1} . Moins importante à signaler est la bande de déformation $C_{\text{digonal}} - H$ (630 cm^{-1}), ainsi que son premier harmonique (1247 cm^{-1}).

4. Composés aromatiques mononucléaires



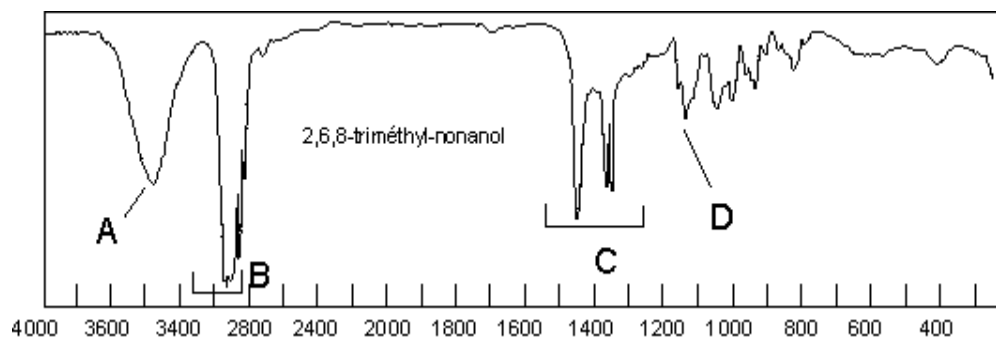
Il faut toujours s'intéresser aux bandes de nombres d'onde faibles : de 900 à 650 cm^{-1} . C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre. Sur notre exemple, l'unique bande de déformation hors du plan de la liaison $C_{\text{Ar}} - H$ à 742 cm^{-1} montre l'existence d'une disubstitution $-1,2$; et ce d'autant plus sûrement qu'il s'agit d'une bande intense. Dans l'exemple suivant (alcool benzylique avec cycle monosubstitué), on trouve deux bandes fortes à 735 et 697 cm^{-1} , correspondant aux deux modes privilégiés de déformation hors du plan pour 5 hydrogènes aromatiques adjacents. Pour les autres cas de substitution, consulter la table. On trouve, dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1} les bandes de déformation dans le plan des liaisons $C_{\text{Ar}} - H$. Elles sont plutôt faibles et nous ne nous en serviront pas pour la détermination fonctionnelle. Intéressante aussi est la zone comprise entre 2000 et 1667 cm^{-1} (lorsqu'il n'y a pas de carbonyle dans la molécule) où l'on retrouve les harmoniques des

bandes de déformation hors du plan et dans le plan : c'est la signature de la molécule aromatique, qui peut confirmer, si nécessaire, les informations obtenues grâce aux vibrations de déformation hors du plan. Il faut aussi noter les vibrations de valence liaison $C_{\text{Ar}} - H$ (un peu au dessus de 3000 , ici 3008 cm^{-1}), avec un plus grand nombre de bandes pour l'alcool benzylique, entre 3100 et 3000 cm^{-1} (B). Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons $C = C$ aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à 1605 , 1495 , 1466 cm^{-1} (vibrations de valence $C_{\text{Ar}} - C_{\text{Ar}}$). S'il y a conjugaison du cycle avec un doublet π ou n non liant, il peut apparaître une quatrième bande.

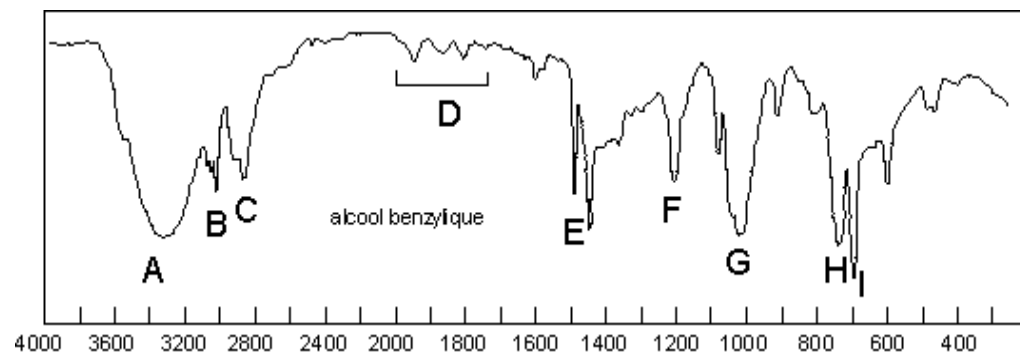
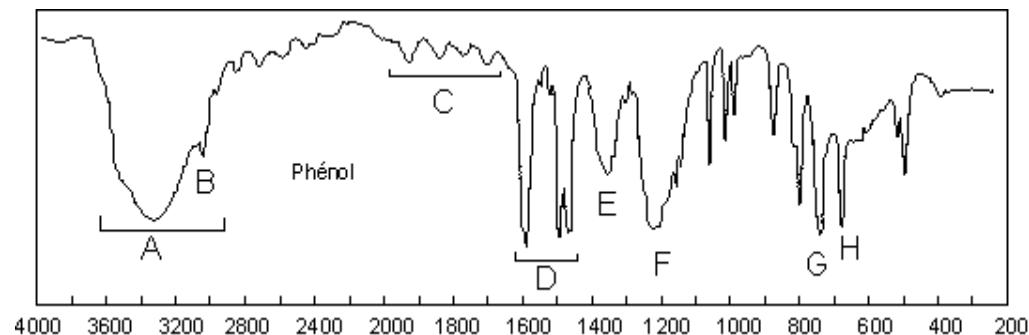
5. Alcools et phénols.

Les bandes caractéristiques concernent les liaisons $C-O$ et $O-H$. L'élongation de $O-H$ d'un alcool donne une absorption intense dont la fréquence dépend de l'existence ou non de liaisons hydrogène $O \cdots H - O$. Pour un composé dilué dans un solvant aprotique apolaire, il n'y a pas de liaisons H (sauf s'il existe une liaison H intramoléculaire), le nombre d'onde se situe entre 3600 et 3584 cm^{-1} (vibration de valence $O - H$ libre ; la bande est fine). Par contre pour l'alcool benzylique pur, avec de fortes et nombreuses liaisons H , ce nombre d'onde descend à 3300 cm^{-1} (vibration de valence $O - H$ lié ; la bande est large). L'alcool secondaire suivant (2,6,8-triméthyl-nonan-4-ol) a sa vibration de valence $O - H$ lié à 3355 cm^{-1} . Selon le type d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire), les vibrations de déformation $O - H$ et les vibrations de valence $C - O$ auront des nombres d'onde différents :

	I	II	III	phénol
$\delta_{O-H} (\text{cm}^{-1})$	vers 1050	vers 1100	vers 1150	1400 - 1300
$\nu_{C-O} (\text{cm}^{-1})$	1075 - 1000	1150 - 1075	1200 - 1100	1260 - 1180



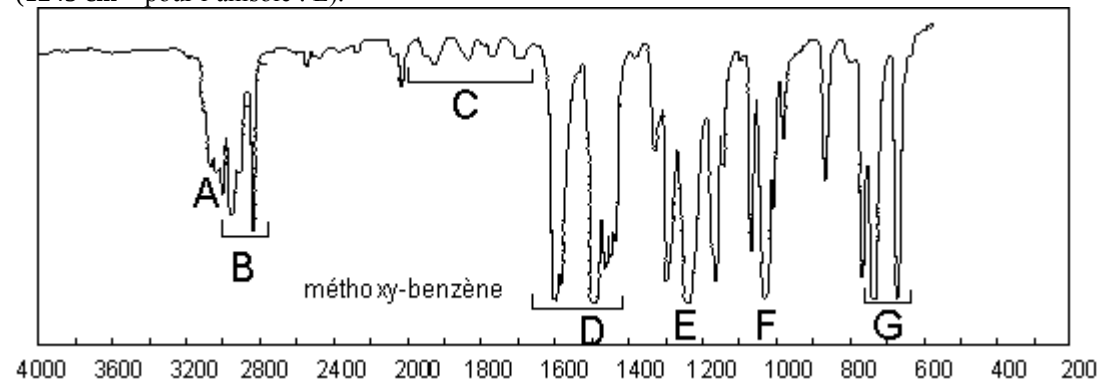
Le phénol montre tous les pics précédents, avec les effets de la conjugaison entre les électrons π du cycle et le doublet non liant de O : hyperchrome en général, hypsochrome pour la vibration de valence $C_{\text{Ar}} - H$ (3045 cm^{-1}), pour δ_{O-H} (1360 cm^{-1}) et pour ν_{C-O} (1223 cm^{-1}) et bathochrome pour les vibrations de valence $C_{\text{Ar}} - C_{\text{Ar}}$ (1580 cm^{-1} en particulier). Les deux bandes de déformation $C_{\text{Ar}} - H$ pour la monosubstitution se retrouvent à 685 et 745 cm^{-1} (G et H).



6. Éthers.

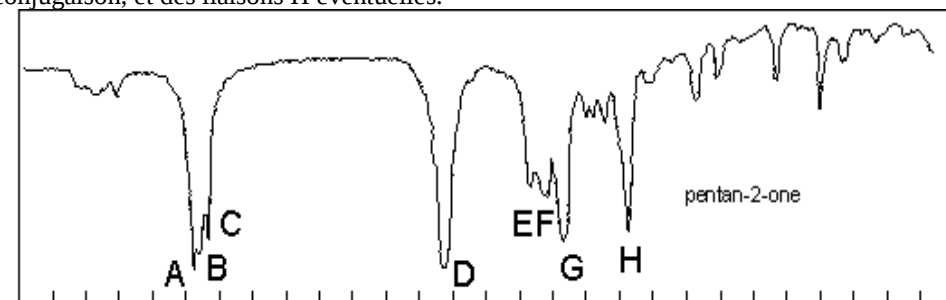
La réponse caractéristique des éthers est associée à l'élongation du système C-O-C.

Il y a une bande d'élongation symétrique (faible en général, sauf s'il y a conjugaison) : 1030 cm^{-1} pour l'anisole ; et une bande d'élongation asymétrique, toujours forte, vers 1200 cm^{-1} (1245 cm^{-1} pour l'anisole : E).

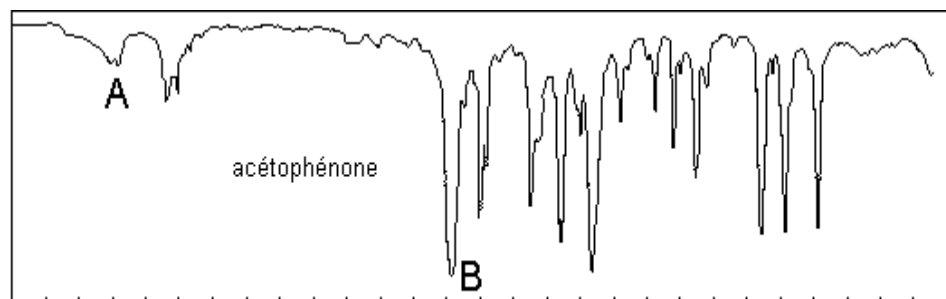


7. Cétones.

Tous les composés organiques comportant un groupe carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 cm^{-1} (vibration de valence C = O): c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. La valeur de l'absorption du C=O dépend de l'état physique (solide, liquide, vapeur, en solution), des effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison, et des liaisons H éventuelles.

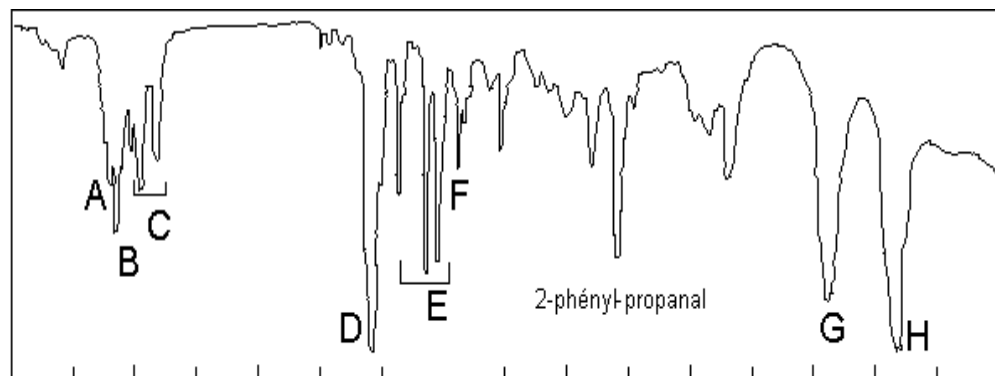


Une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1} . Le remplacement d'un groupe saturé par un hétéroatome provoque un effet hypsochrome si l'effet -I l'emporte (-X, mais aussi -O d'un ester, acide, anhydride,...) et un effet bathochrome si l'effet +M l'emporte (-N, -S,...). La conjugaison avec une double 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 $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ (1685-1666 cm^{-1} pour $\nu_{\text{C=O}}$). La conjugaison ne se fait pas sentir pour les α -dicétones R-CO-CO-R. Sur les deux spectres de cétones proposés, on va retrouver les $\nu_{\text{C=O}}$ respectivement à 1725 cm^{-1} (non conjugué) et 1683 cm^{-1} (conjugué). Il faut remarquer l'existence d'une bande d'élongation C-CO-C, de faible intensité, à 1172 cm^{-1} pour le premier composé, à 1255 cm^{-1} , plus forte, pour la cétone aromatique. Cette bande est à distinguer de celle des esters et des acides (beaucoup plus forte, dans la même zone de nombre d'onde).



La cyclohexanone absorbe à 1715 cm^{-1} , la cyclopentanone à 1751 cm^{-1} et la cyclobutanone à 1775 cm^{-1} ; les contraintes dues aux cycles ont un effet hypsochrome sur le $\nu_{\text{C=O}}$.

8. Aldéhydes.

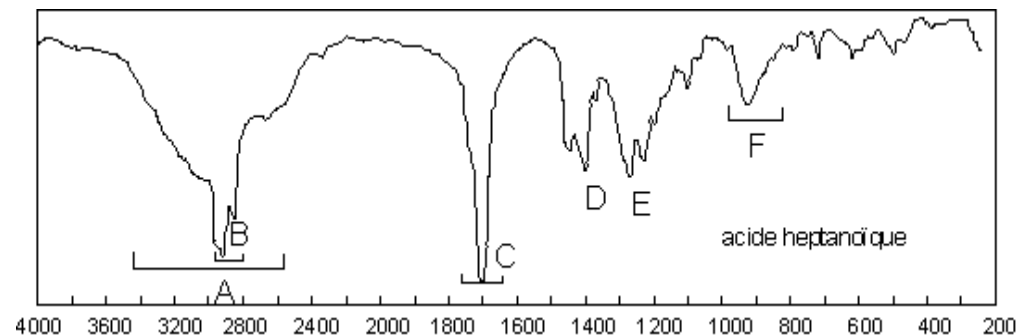


4000 3333 2857 2500 2222 2000 1666 1429 1250 1111 1000 909 833 769 714 666 625

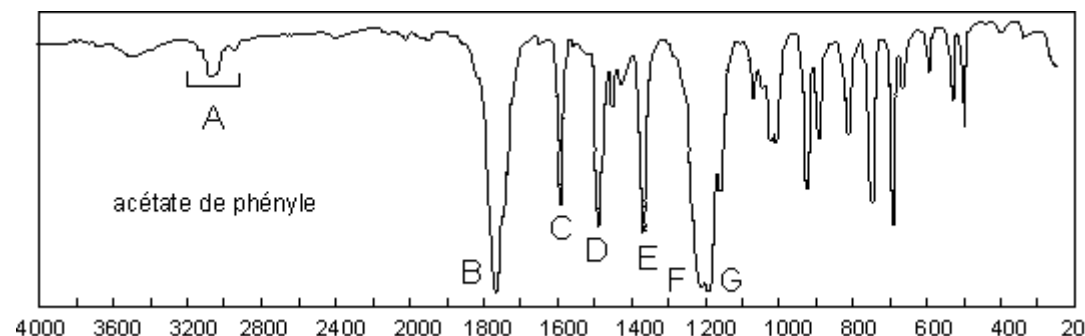
L'absorption se fait pour un nombre d'onde un peu plus élevé que pour une cétone ($1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$). On retrouve l'influence des effets $-I$ et $+M$, ainsi que celle de la conjugaison. Le trichloroéthanal absorbe ainsi à 1768 cm^{-1} . De nouvelles bandes apparaissent, celles dues à l'absorption aldéhydique. **Le premier sort sous forme d'un ensemble de 2 bandes (C) (ici 2825 et 2717 cm^{-1}) au-dessous des aliphatiques ; il s'agit des vibrations de valence $C_{\text{trigonal}} - H$ (aldéhyde).** Le second sort à 1389 cm^{-1} (F : repère de la bande) (peu important) : vibration de déformation de $C_{\text{trigonal}} - H$ (aldéhyde).

9. Acides carboxyliques.

Deux bandes importantes : ν_{O-H} et $\nu_{C=O}$, et deux bandes mineures : δ_{O-H} et γ_{O-H} . Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H existant entre $O-H$ et $C=O$. Ainsi observe-t-on la plupart du temps le ν_{O-H} du dimère. En solution très diluée dans un solvant apolaire, ν_{O-H} vaut 3520 cm^{-1} . Lorsque le dimère existe, on a au contraire une bande très large et très intense entre 3300 et 2500 cm^{-1} , sur laquelle se superposent les ν_{C-H} alkyles et aryles (B sur le spectre de l'acide heptanoïque). La vibration $\nu_{C=O}$ du monomère est intense et se situe vers 1760 cm^{-1} (effet $-I$ de O qui prime ici). Dans le dimère (qui est la structure habituelle), 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 1715 cm^{-1}). Les effets électroniques sont toujours à prendre en compte. A 1408 cm^{-1} , on trouve δ_{O-H} ; à 1280 cm^{-1} , ν_{C-O} ; à 930 cm^{-1} , γ_{O-H} .

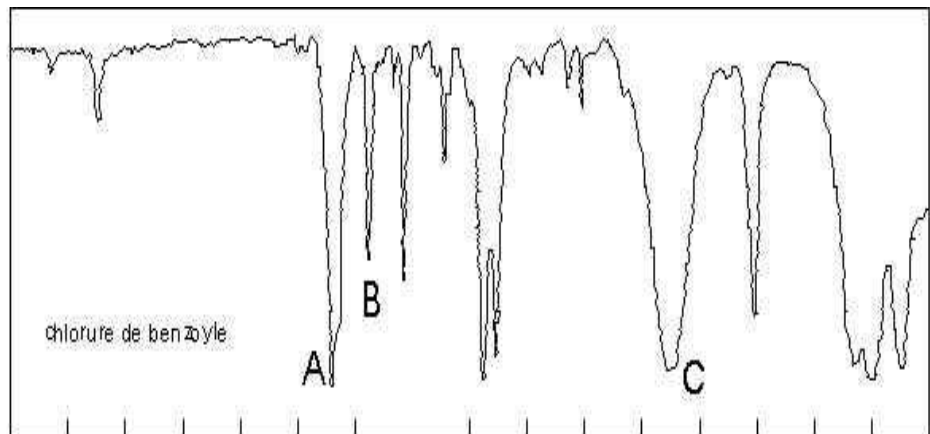


10. Esters et lactones.



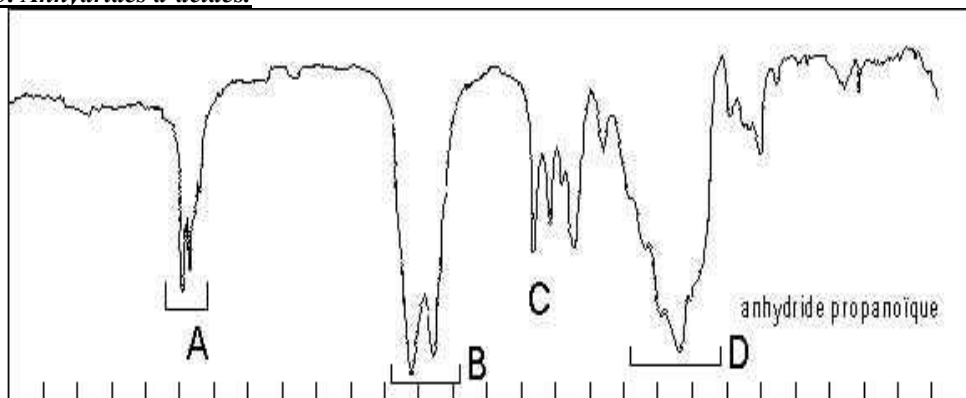
Ceux-ci ont deux bandes intenses qui permettent de bien les identifier : les $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} . À cause des effets $-I$ de O (tempérés ici par les effets $+I$ du groupe alkyle), l'absorption subit un effet hypsochrome : $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$. Si le groupe lié à O est insaturé (comme c'est le cas ici), la conjugaison du doublet non-liant de O avec la double liaison dégarrit l'oxygène de quelques pour-cent d'électron ; ceci va augmenter l'effet $-I$ de O et donc la fréquence d'absorption du $\nu_{C=O}$: 1770 cm^{-1} pour l'éthanoate de phényle. L'effet de cycle (lactones) joue comme pour les cétones cycliques : les γ -lactones absorbent à $1795\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$. La conjugaison avec le $C=O$ a comme prévu un effet bathochrome sur $\nu_{C=O}$ ($1730\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ pour les benzoates). Il y a deux elongations couplées qui font intervenir la liaison $C-O$: $C-C(=O)-O-O$ et $O-C-C$. La première est très intense : $1210\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ (ici 1205 cm^{-1}). La seconde l'est surtout pour les esters de phénol : $1030\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$ (ici 1183 cm^{-1}).

12. Halogénures d'acyles

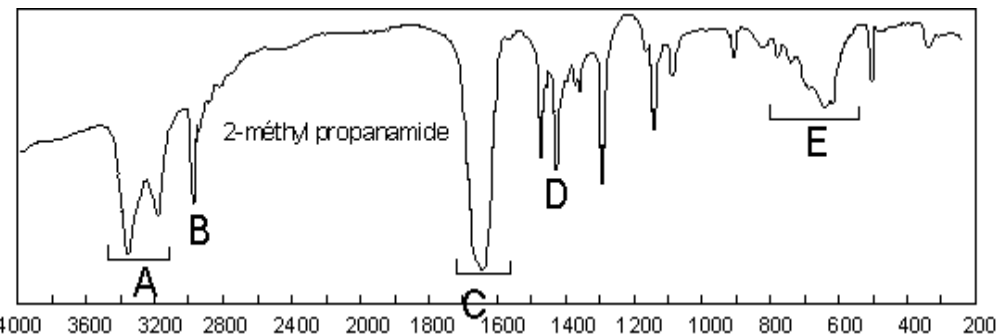


Le C=O subit un effet hypsochrome, entre 1815 cm^{-1} et 1785 cm^{-1} (1870 cm^{-1} pour les fluorures). Ici, l'absorption se fait à 1790 cm^{-1} à cause de la conjugaison (A). La liaison C-Cl vibre à 875 cm^{-1} (C), et donne un harmonique assez net à 1745 cm^{-1} (B).

13. Anhydrides d'acides.



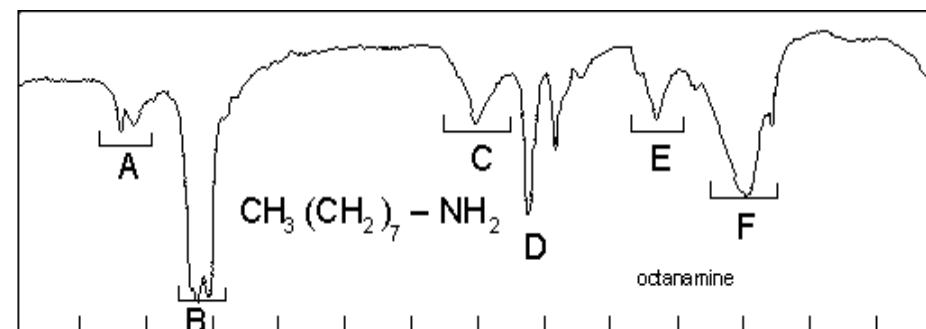
Les deux C = O vibrent de manière couplée : $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$. Aussi observe-t-on des nombres d'onde d'élongation asymétrique (1825 cm^{-1}) et symétrique (1758 cm^{-1}). A 1040 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation $\nu_{\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}}$ symétrique et asymétrique.



14. Amides.

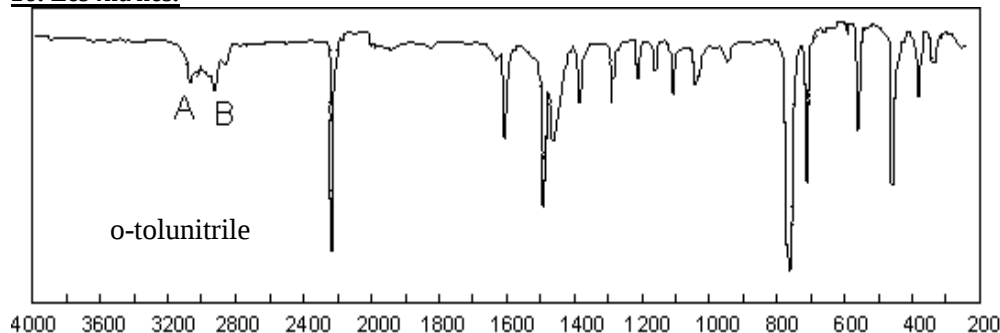
Les amides sont caractérisées par les vibrations relatives à C=O et N-H essentiellement, C-N accessoirement ($\nu_{\text{C}-\text{N}} = 1425\text{ cm}^{-1}$). Le $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ sort pour un nombre d'onde plus bas que dans le cas des cétones (effets +M de N) et recouvre la bande correspondante au $\delta_{\text{N}-\text{H}}$ (1640 cm^{-1} pour ces bandes). Dans le cas de la N,N-diméthyl-méthanamide, seul le $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ existe (1680 cm^{-1}). Les bandes de vibration $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ sortent aux alentours de 3250 cm^{-1} dans les produits purs à cause des liaisons H. Il y a deux bandes pour les amides primaires (élongations symétrique et asymétrique) (ici 3350 et 3170 cm^{-1}), l'asymétrique étant la plus intense. On ne trouve qu'une bande dans cette zone pour les amides N-substitués (3210 cm^{-1} pour la N-éthylpropanamide), et pas de bande du tout pour les amides N,N-disubstitués. A remarquer encore la bande large $\gamma_{\text{N}-\text{H}}$ à $700-600\text{ cm}^{-1}$.

15. Amines.



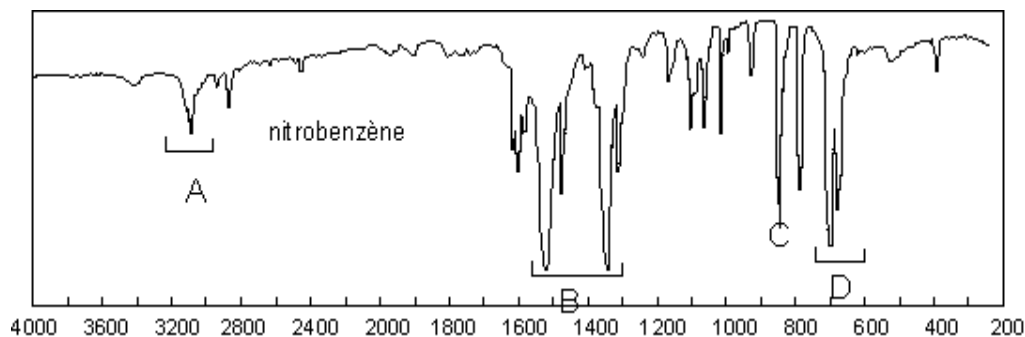
Comme pour les amides, on retrouve, mais en moins intense, les bandes suivantes :
 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: deux pour les amines I (3365 cm^{-1} et 3290 cm^{-1} ici), une pour les amines II et zéro pour les amines III ;
 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$: 1063 cm^{-1} (pas de conjugaison) ;
 $\delta_{\text{N}-\text{H}}$: 1620 cm^{-1} et $\gamma_{\text{N}-\text{H}}$: $910-660\text{ cm}^{-1}$.

16. Les nitriles.



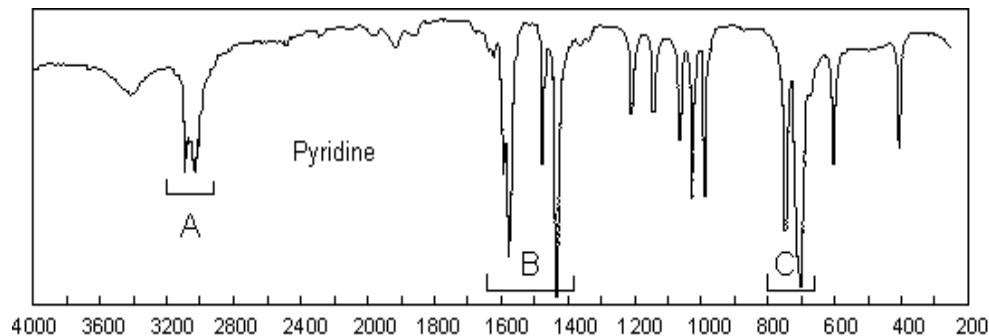
La bande $\nu_{C \equiv N}$ sort, comme pour les acétyléniques, vers 2200 cm^{-1} (2210 ici), mais elle est plus intense. Remarque : d'autres groupes absorbent intensément dans cette zone : les isocyanates $-N=C=O$, les isothiocyanates $-N=C=S$, les diimides $-N=C=N-$ et les isonitriles.

17. Dérivés nitrés.



Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétrique (1520 cm^{-1}) et symétrique (1345 cm^{-1}) du groupe- NO_2 ressortent très nettement du spectre.

18. Hétérocycles aromatiques.



On retrouve les mêmes modes de vibration que pour les aromatiques :

* $\nu_{\text{CAr}-\text{H}}$, entre 3077 et 3003 cm^{-1} , comme pour les aromatiques (il y a ici un grand nombre de modes d'élongation).

* $\nu_{\text{N}-\text{H}}$; lorsqu'elle existe, cette liaison fait apparaître une bande entre 3500 et 3220 cm^{-1} (cf. amides). C'est le cas pour le pyrrole, l'imidazole, l'indole,...

* $\gamma_{\text{CAr}-\text{H}}$; comme dans le cas des benzènes substitués, on compte le nombre d'atomes d'hydrogène adjacents pouvant se déformer de manière couplée. Ainsi, pour la pyridine, il y a 5 H adjacents, ce qui correspond à un benzène monosubstitué, et donc à deux modes de déformation hors du plan à 748 et 703 cm^{-1} . Il y a 4 bandes de squelette (B) pour la pyridine, moins pour les cycles à 5 chaînons.