

La
Spectroscopie
infrarouge

1. Introduction

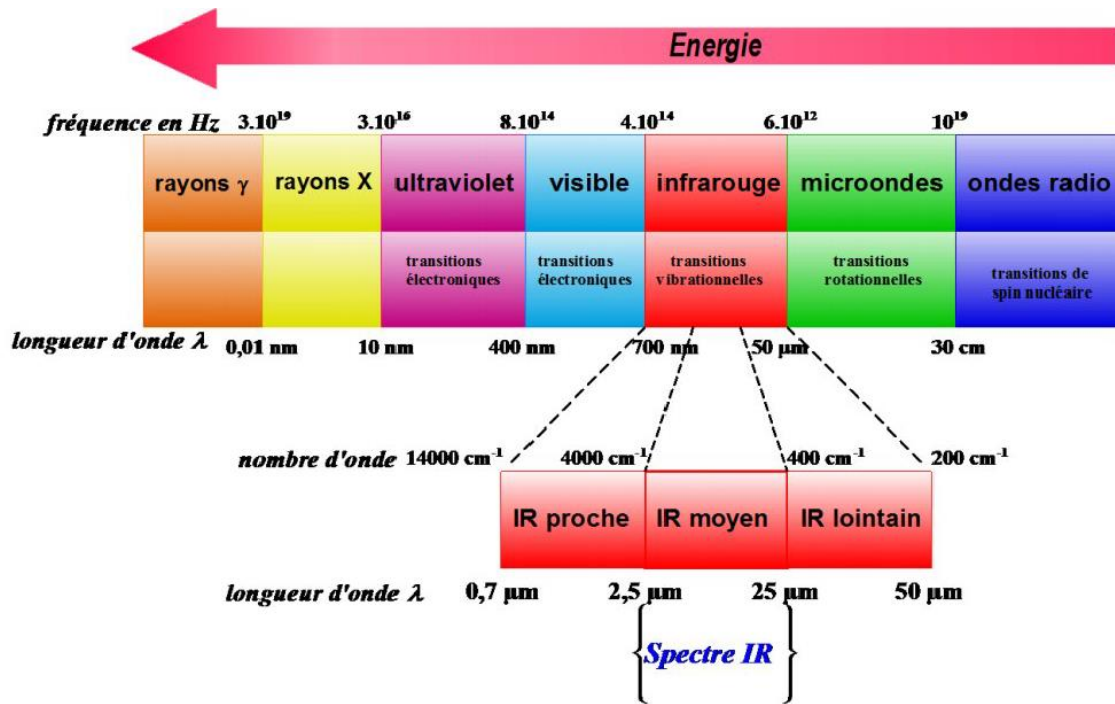
Les atomes qui constituent les molécules ne sont guère fixes. En fait, une liaison chimique covalente considérée comme un ressort, peut se déformer et s'allonger. Autrement les positions des atomes ne sont pas fixes ; ils sont entrain de vibrer incessamment. Chaque couple d'atomes impliqué dans une liaison chimique vibre avec son propre fréquence (fréquence caractéristique).

Si on excite (on irradie) de telles molécules par des photons (du spectre électromagnétique), ayant la même fréquence de vibrations naturelles (fondamentales) des molécules cibles (irradiées), une quantité d'énergie de ces photons sera absorbé et par conséquent l'amplitude des vibrations augmente. En réalité, l'énergie de vibrations naturelles des atomes est compatible (ordre de grandeur) avec l'énergie des photons du spectre infrarouge (infrarouge moyen).

la spectroscopie infrarouge est une méthode physique d'analyse basée sur l'absorption de photons très peu énergétique permettant de modifier l'énergie de vibration fondamentale des molécules. Elle permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leur propriété vibrationnelle. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifique des liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux et voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber rayonnement et enregistrer une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Cette technique idéale pour confirmer la présence de certains groupements fonctionnels dans les molécules.

2. Domaine spectrale

Les molécules organiques sont capables d'absorber un rayonnement infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} qui correspondent à une absorption d'énergie entre 11 kcal/mole et 1 kcal/mole. Cette quantité d'énergie initiée des transitions entre les états de vibration dans les molécules.



3. Fréquence de vibration

Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules.

Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort.

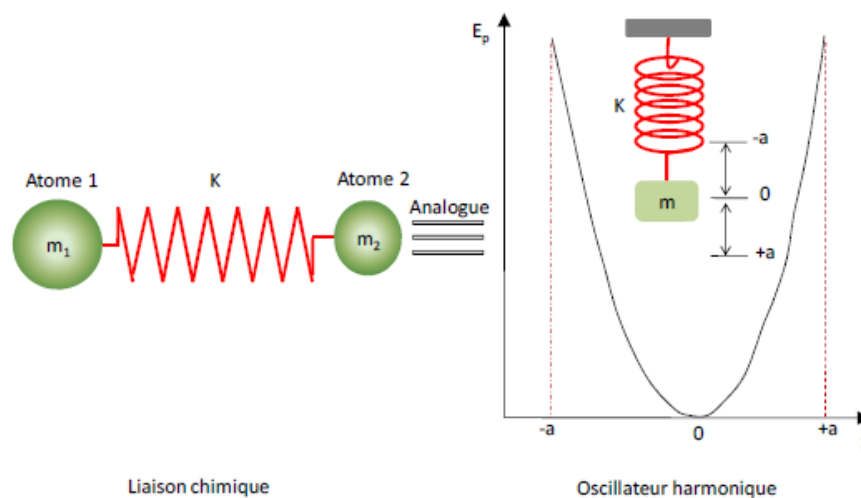


Figure : Modèle de l'oscillateur harmonique-liaison chimique (vibration

Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre r_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k (constante de force) ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) et des deux masses.

La fréquence de vibration ν est donnée par la loi de Hooke :

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

μ : la masse réduite des atomes vibrant

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 sont les masses des atomes vibrants.

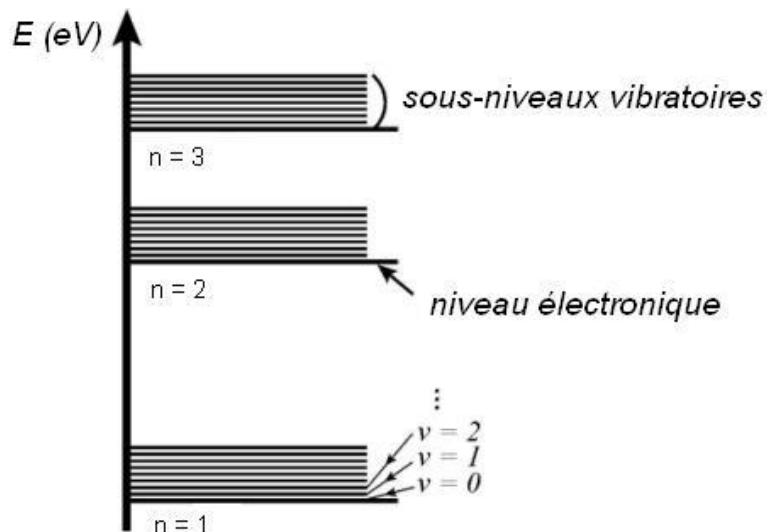
On pratique, il est commode d'utiliser le nombre d'onde au lieu de la fréquence (tout en gardant la fréquence).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

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

4. Energie de vibration (niveaux vibrationnels)

Les niveaux électroniques sont eux-mêmes constitués de plusieurs niveaux vibrationnels. Chaque niveau électronique est constitué de plusieurs niveaux vibrationnels qui à leur tour sont constitués de plusieurs niveaux rotationnels.



$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

V = nombre quantique de vibration ($v = 0, 1, 2, \dots$)

À température ambiante, la plupart des molécules sont à l'état fondamental ($v = 0$). Autrement dit, il vibre à l'état le moins énergétique autorisé par la mécanique quantique :

$$E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

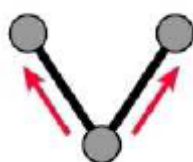
5. Types de vibration

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

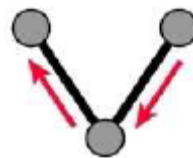
5.1. Vibration d'élongation (Stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

On a deux possibilités de vibration d'élongation : **symétrique** et **asymétrique**.



symétrique



asymétrique

Les vibrations d'élongation asymétrique génèrent des bandes d'absorption d'énergie plus forte que leur homologue symétrique.

5.2. Vibration de déformation (bending)

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles : dans le plan et hors du plan.

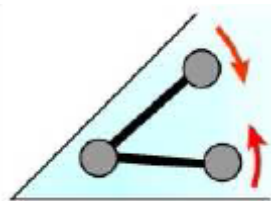
Les vibrations de déformation sont caractérisés par :

- les bandes d'absorption correspondantes sont moins intenses par rapport à l'élongation.
- plus nombreuse.
- plus sensible à leur environnement (gène stérique).
- soit dans le plan ou hors du plan.
- se situent dans la région 1600 à 600 cm^{-1} .
- difficile à attribuer.
- permet de déterminer la position d'un substituant en position ortho, méta aux para d'un aromatique.

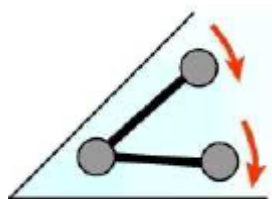
Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques (trois atomes), on peut les modes de déformation suivants :

- **Dans le plan :**

- ✓ **Cisaillement (scissoring)**

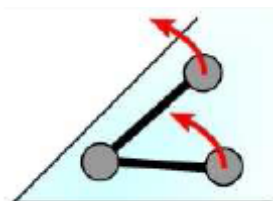


- ✓ **Rotation (rocking)**

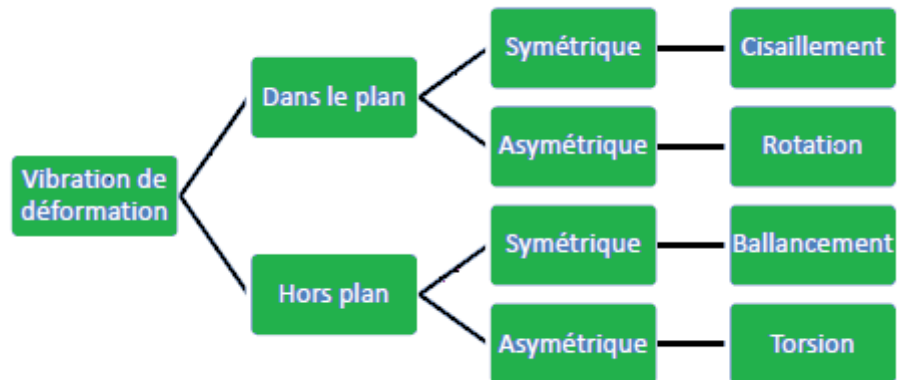
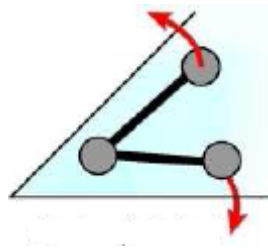


- **Hors du plan :**

- ✓ **Balancement (wagging)**



✓ **Torsion (twisting)**



Les types (modes) de vibration dépendent du nombre de degrés de liberté de la molécule ; plus la molécule est grande plus les types (modes) de vibration augmente :

- molécule diatomique : 1 vibration d'élongation
- molécule linéaire $3n - 5$ mode vibration (comme CO_2)
- molécule non linéaire $3n - 6$ mode de vibration ($n =$ nombre d'atomes dans une molécule)

exemple :

H_2O : $3n - 6 = 9 - 6 = 3$ types de vibrations : 1 élongation symétrique, 1 élongation asymétrique, 1 déformation.

6. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons

Un spectre IR est constitué de quatre grandes régions :

- région d'élongation de l'hydrogène
- région du carbone hybridation SP
- région de la double liaison
- région des empreintes digitales.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	4000-2500	2500-1900	1900-1500	1500-1400
Région	X-H	sp	X=Y	ED (empreinte digitale)
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
Types de vibrations	Elongation	Elongation	Elongation	Elongation Déformation

- En général la région 4000-1800 cm⁻¹ comporte peu de bandes d'absorption. Alors que la région s'étalant de 14800-400 cm⁻¹ comporte de nombreuses bandes d'absorption. Parfois, l'échelle est modifiée de sorte que la première est contractée et la dernière étendue pour mettre en relief certains bandes d'absorption.
- La région des empreintes digitales sert à la différenciation de deux composés similaires.

7. fréquence caractéristique de certains groupements organiques par famille

7.1. Les alcanes

Les spectres **IR** des alcanes présentent les bandes des vibrations d'élongation ν et de déformations δ des liaisons C-H et C-C.

δ (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} < 500$ cm⁻¹, elles ne sont pas toujours observées.

ν (C-C) apparaissent dans le domaine 1200-800 cm⁻¹.

Etant faibles, ces bandes n'aident pas à l'identification.

	CH ₃ (cm ⁻¹)	CH ₂ (cm ⁻¹)
ν_{as}	2962	2926
ν_s	2872	2853
δ_{as}	1450	1465
δ_s	1375	-

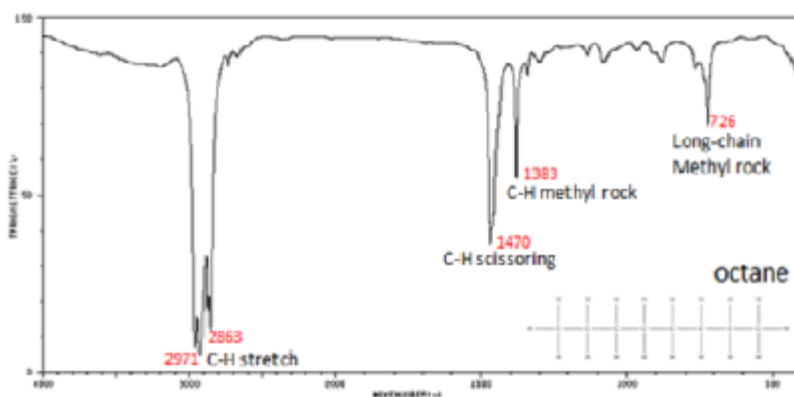


Figure : Spectre IR de l'octane

7.2. Alcanes cycliques

La bande de vibration d'élongation de la liaison C-H, ν (C-H) apparaît dans la zone : $3100-2990\text{ cm}^{-1}$. L'augmentation de la tension dans le cycle augmente la fréquence de vibration. S'il n'y a pas de tension, la bande de vibration d'élongation ν (C-H) apparaît à la même fréquence pour un cycle et un aliphatique.

Dans le cas de δ (C-H), la cyclisation diminue la fréquence de vibration

Exemple :

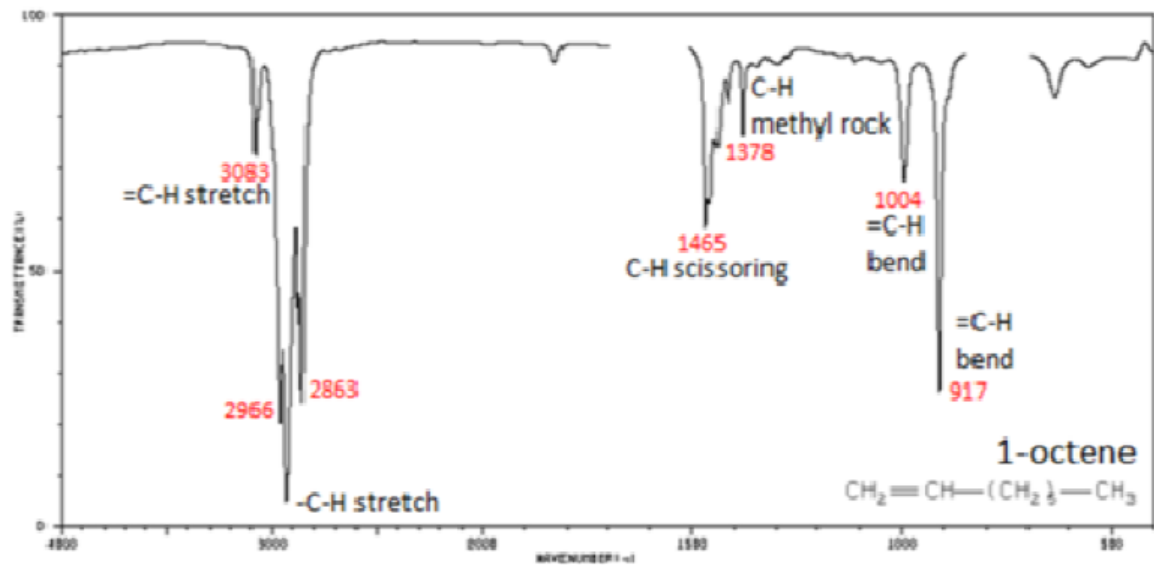
	Cyclohexane	hexane
δ (C-H)	1452 cm^{-1}	1468 cm^{-1}

Trois bandes de vibration sont possibles ν (C=C), ν (C-H), δ (C-H) les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l'alcène, et de la conformation cis et trans).

ν (C=C) : $1680-1610\text{ cm}^{-1}$

ν (C-H) : $3095-3010\text{ cm}^{-1}$

δ (C-H) : $1000-650\text{ cm}^{-1}$



Spectre IR du 1-octène.

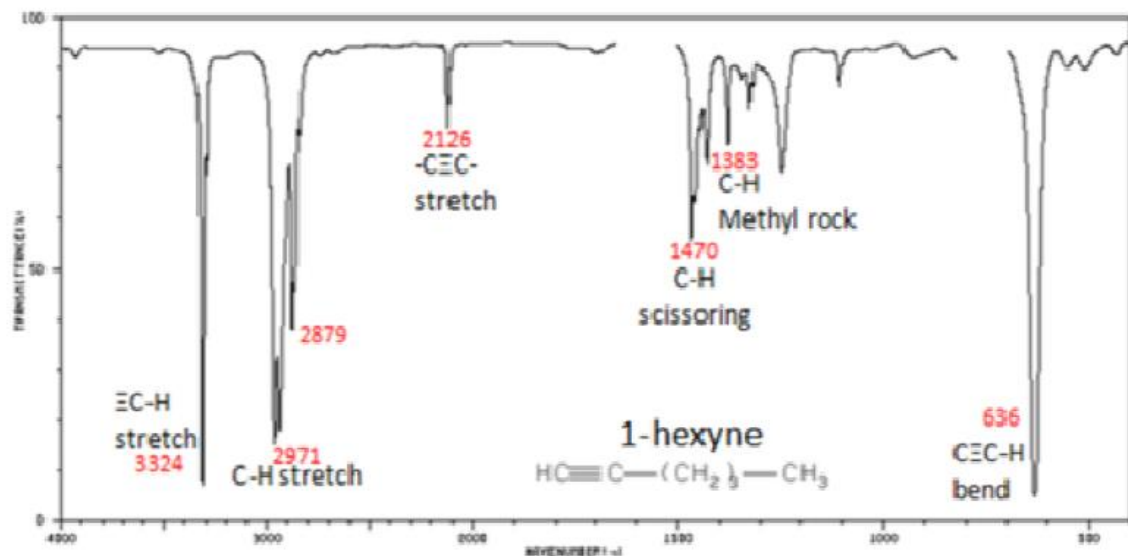
7.4. Les alcynes

Les bandes caractéristiques des alcynes sont :

ν (HC≡CH) : 2100-2260 cm^{-1}

ν (C-H) : 3330-3267 cm^{-1}

δ (C-H) : 700-610 cm^{-1}



Spectre IR du 1-hexyne

7.5. Les aromatiques

Les aromatiques présentent des bandes de vibration avec lesquelles ils peuvent être identifiés facilement :

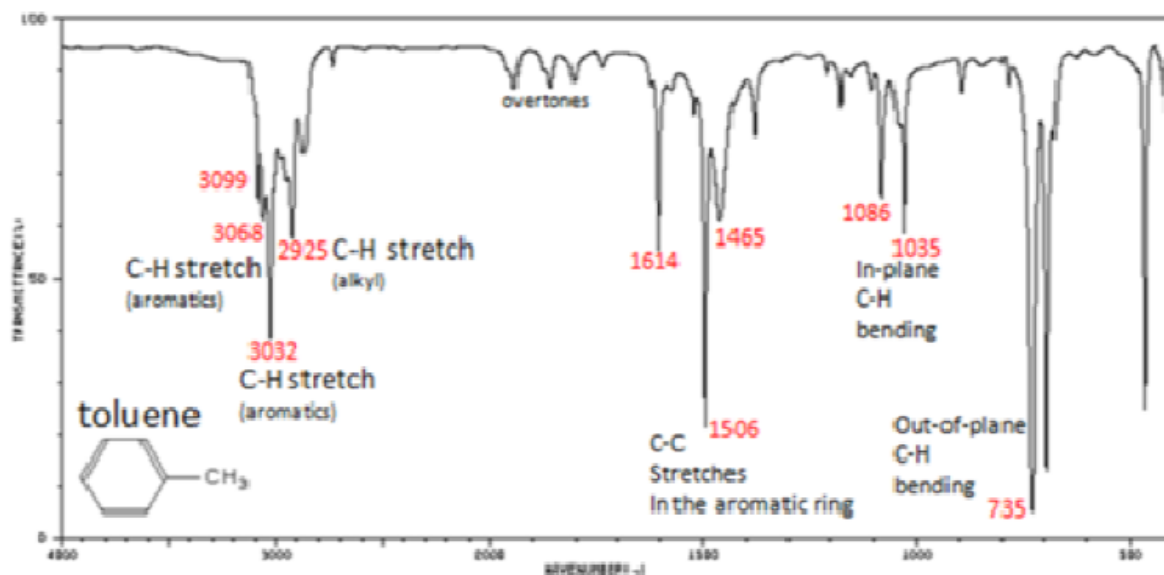
ν (C=C) : 1600-1500 cm^{-1}

ν (C-H) : 3100-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 900-690 cm^{-1}

La position de ces bandes dépend de la substitution du cycle, donc du nombre de H voisins.

Groupement	Bande δ (C-H)	Degré de substitution
5 H voisins	710-685 cm^{-1}	Mono substitution
4 H voisins	760-740 cm^{-1}	1,2 di substitution
3 H voisins	800-770 cm^{-1}	1,2,3 tri substitution 1,3 di substitution
2 H voisins	840- 800 cm^{-1}	tétra substitution 1,3,4 tri substitution 1,4 di substitution
1 H voisins	900-800 cm^{-1}	



Spectre IR du toluène

On peut récapituler pour la liaison C-H par le tableau suivant :

Liaison	Type de composé	Mode de vibration	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensité
C-H	Alcane	ν	2970-2850	Forte
		δ	1470-1340	Forte
C-H	Alcène	ν	3095-3010	Moyenne
		δ	995-675	Forte
C-H	Alcyne	ν	3330-3267	Forte
		δ	700-610	Forte
C-H	aromatique	ν	3100-3010	moyenne
		δ	900-690	Forte

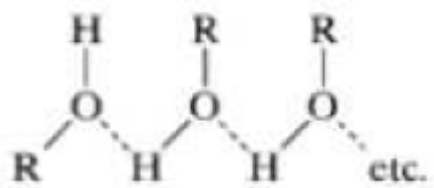
7.6. Les alcools et phénols

Les bandes caractéristiques proviennent des élongations ν (O-H) et ν (C-O) et de la déformation δ (O-H).

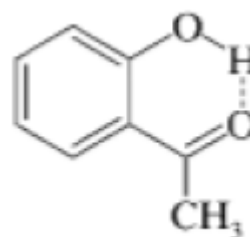
Vibration d'élongation ν (O-H) : ces bandes de vibration sont très larges et caractéristiques de la fonction alcool.

Les OH libres absorbent intensément entre 3700-3584 cm⁻¹.

Les OH sont souvent impliqués dans les liaisons à pont hydrogène, ce qui affecte la fréquence de vibration de ν (O-H).



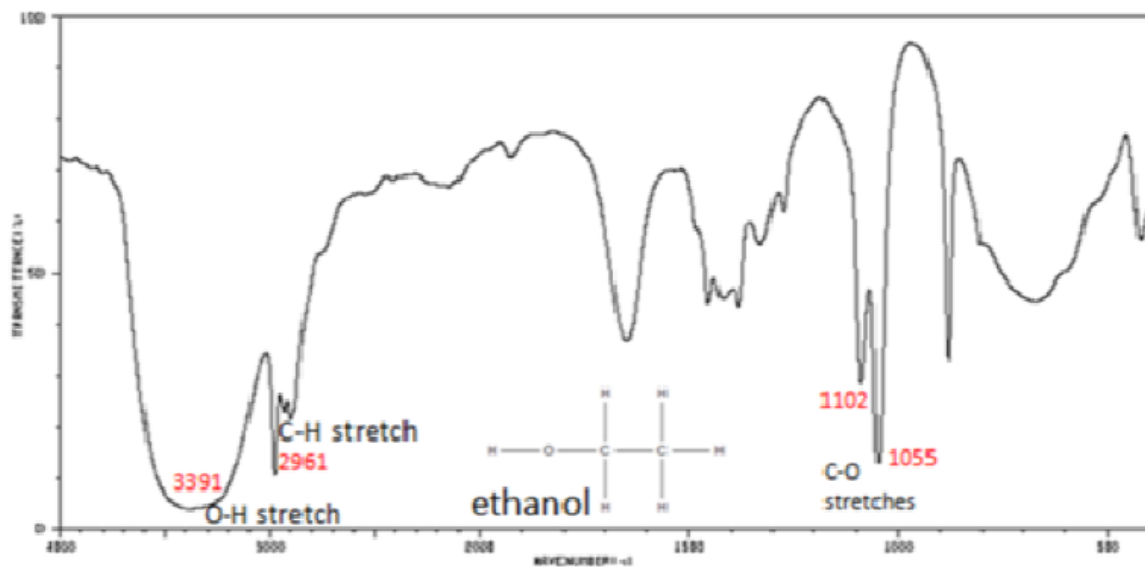
Liaison intramoléculaire



Liaison intermoléculaire

Vibration d'élongation ν (C-O) : 1260-1000 cm⁻¹.

Vibration de déformation δ (O-H): dans le plan: 1420-1330cm⁻¹ et hors du plan: 769-650 cm⁻¹



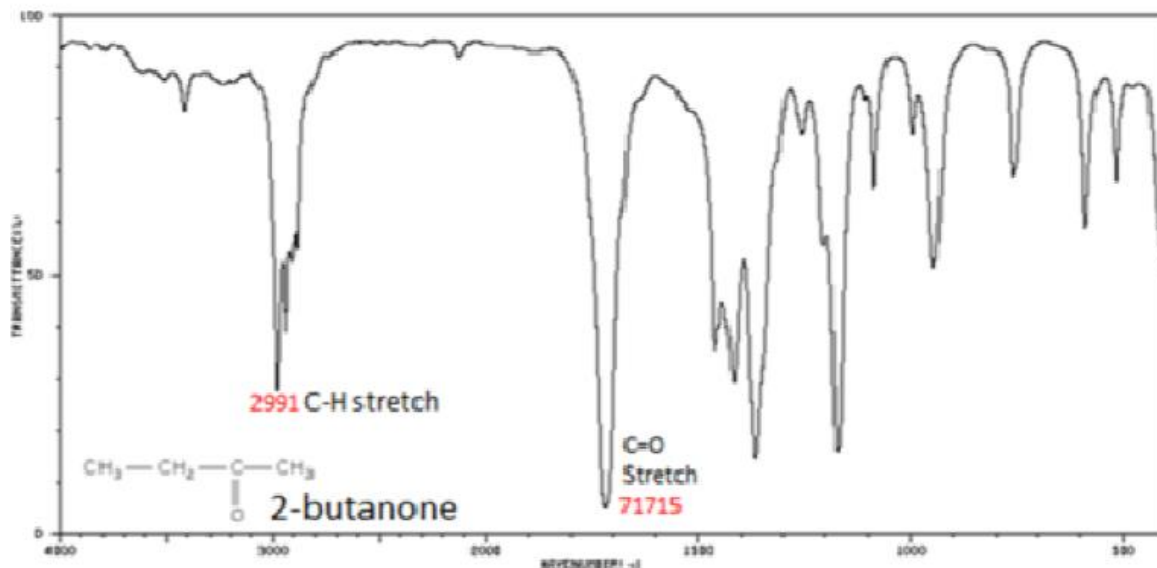
Spectre IR de l'éthanol

7.7. Aldéhydes et cétones

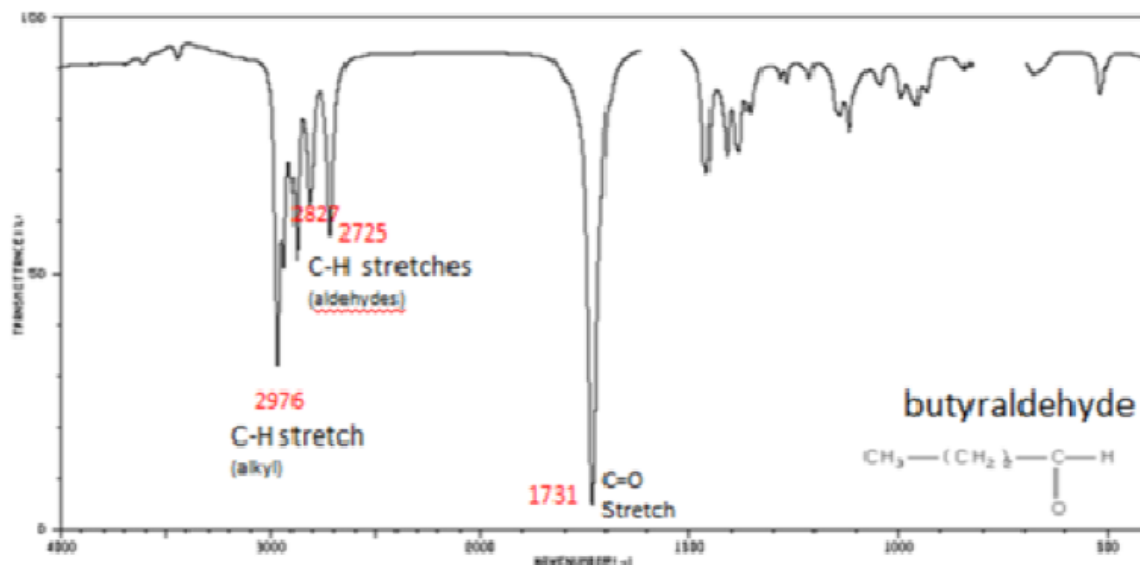
La fonction carbonyle est l'une des fonctions qu'on caractérise très facilement par infrarouge, par la vibration d'élongation C=O qui présente une bande très intense et fine entre 1870-1540 cm^{-1} .

Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et de déformation C-CO-C le domaine 1300-1100 cm^{-1}

Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration d'élongation ν (C-H) : **2830-2695 cm^{-1}**



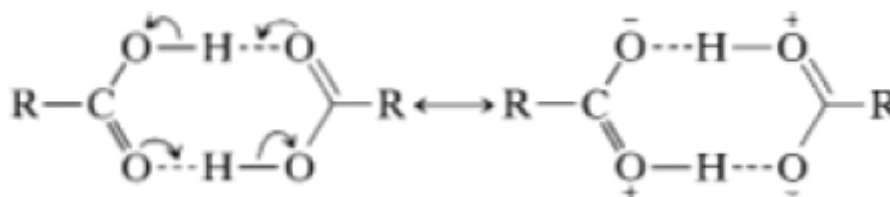
Spectre IR de la butanone



Spectre IR du butylaldéhyde

7.8. Acides carboxyliques COOH

En solution ou à l'état solide, les acides carboxyliques existent sous forme de dimère à cause des fortes liaisons hydrogène.

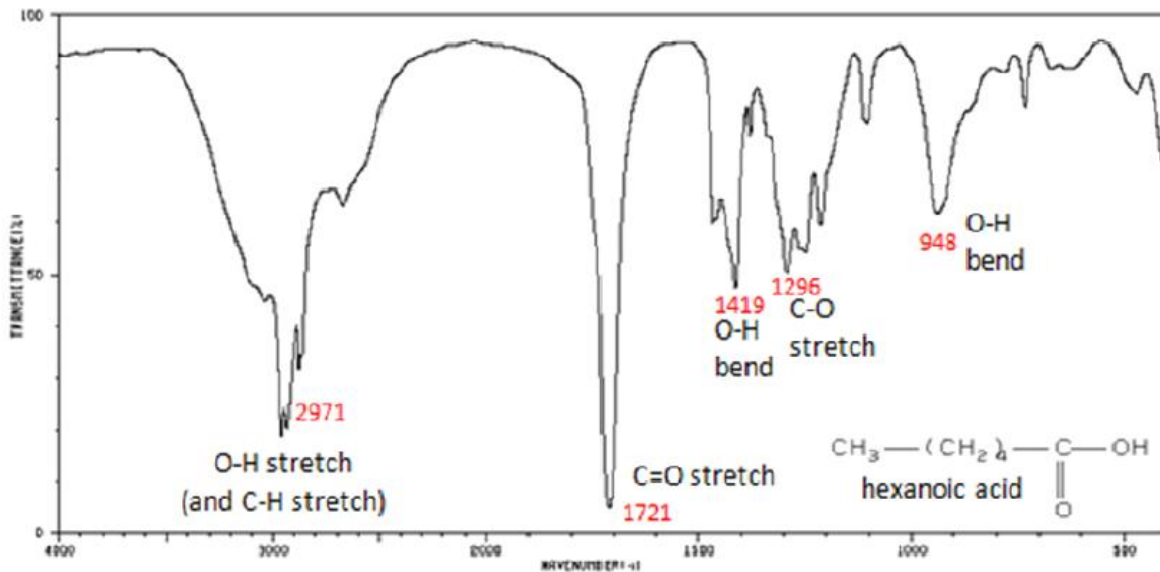


La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H libre apparaît uniquement pour les solutions très diluées vers 3520 cm^{-1} .

Dans le cas des dimères, cette bande apparaît dans le domaine $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ à cause des fortes liaisons hydrogène.

La bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ apparaît dans le domaine $1760\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, elle est plus intense que celles des aldéhydes et cétones, sa position dépend de la présence de liaison H.

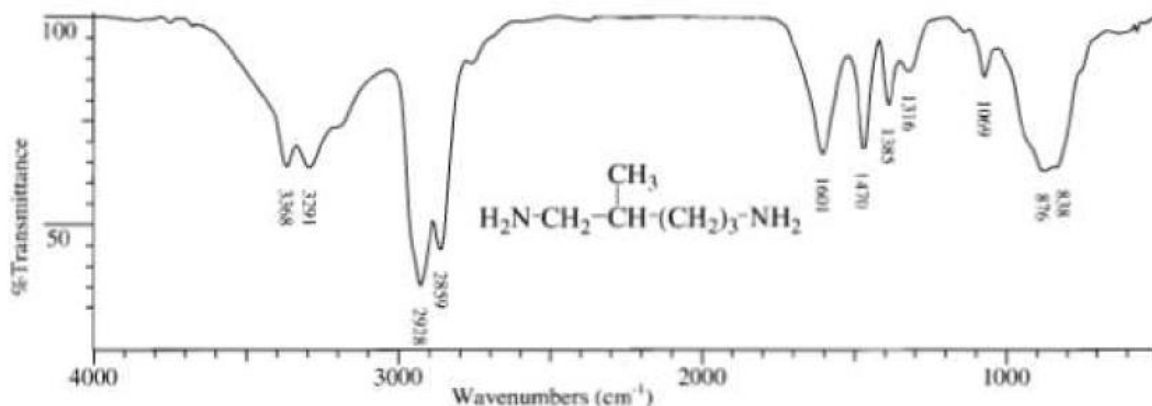
Deux autres bandes sont caractéristiques des acides carboxyliques, celle de la vibration d'élongation $\nu(\text{C}-\text{O})$ qui apparaît dans le domaine $1320\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$, et celle de la déformation $\delta(\text{O}-\text{H})$ dans la zone $1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$.



Spectre IR de l'acide hexanoïque

7.9. Amines

Les amines primaires -NH_2 présentent deux bandes de vibration ν (NH), l'une dans le domaine $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ et l'autre dans le domaine $3330\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$



Spectre IR du 2-méthylpentane1,5-diamine

Les amines secondaires présentent une seule de vibration ν (N-H) dans le domaine $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$.

Ces bandes sont plus fines que celles ν (O-H).

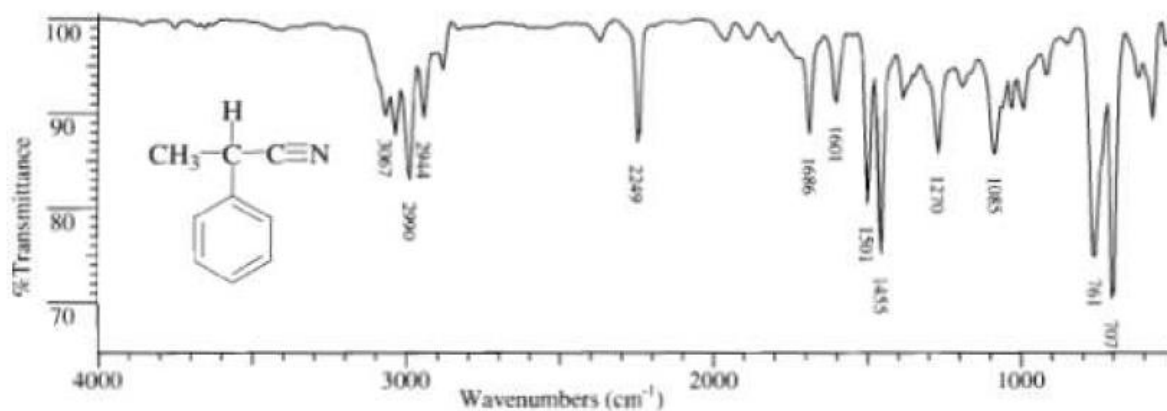
Les amines sont caractérisées aussi par la présence des bandes suivantes :

La bande de déformation δ (N-H) d'intensité moyenne à forte dans le domaine $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ pour les amines primaires, et aux alentours de 1515 cm^{-1} dans le cas des amines secondaires.

La bande d'élongation ν (C-N) d'intensité faible à moyenne dans le domaine $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aliphatiques, et dans le domaine $1342\text{-}1266\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aromatiques.

7.10. Les nitriles

Les nitriles présentent une bande caractéristique de la liaison C≡N dans le domaine 2280-2210 cm⁻¹.



Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile

8. METHODE D'ANALYSE SPECTRALE

On procède en principe de la manière suivante :

1. Déterminer le nombre d'insaturation de la molécule.
2. Examiner le spectre en commençant par les plus grands nombres d'onde.
3. Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables.
4. Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.
5. Ne pas chercher à élucider toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitale (< 1400 cm⁻¹).

Calcul du nombre d'insaturation :

Le nombre d'insaturation pour une molécule est donné par la relation :

$$i = \frac{2n_C - n_H + n_N - n_{Cl} + 2}{2}$$

Où :

n_C : nombre d'atomes de carbone,

n_H : le nombre d'atomes d'hydrogène,

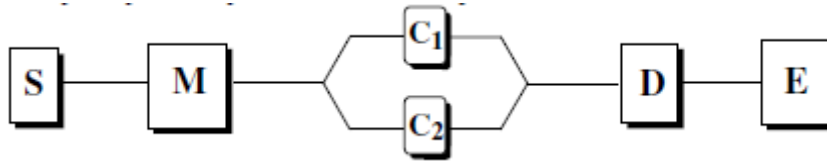
n_N : le nombre d'atomes d'azote (ou d'un autre élément trivalent comme P),

n_O : le nombre d'atomes d'oxygène (ou d'un autre élément divalent comme S),

n_{Cl} : le nombre d'atomes de chlore (ou d'un autre élément divalent comme F, Br ou I),

9. Appareillage

Le schéma de principe d'un spectromètre **IR** est représenté ci-dessous :



S (source) : Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300 °C, énergie maximale vers 5300 cm^{-1}), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900 °C, énergie maximale vers 7100 cm^{-1}).

M : monochromateur (prisme ou réseau).

C₁ et C₂ : cellule de référence et d'analyse respectivement (transparente aux IR : NaCl ou KBr),

D : Détecteur ; transforme l'énergie radiante en énergie calorifique ou thermique

E : enregistrement du spectre.

9.1. Présentation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz.

- Cas des solides

Le solide peut soit être mis en solution dans un solvant, soit mélangé à du Bromure de Potassium (KBr) anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille. Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine liquide (du nujol par exemple).

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,2 à 2%) sous forme de poudre mélangée à du KBr qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène. Le mélange par la suite est pressé dans un moule spécial.

- Cas des liquides

Les liquides sont examinés à l'état pur ou en solution ; les cellules utilisées ont des épaisseurs allant de 0.005 mm à 0.1mm pour les liquides purs et 0.1 à 1 pour les solutions.

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre 2 lames de KBr ou NaCl.

- Cas des gaz

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

9.2. Choix des solvants

En technique IR, il est recommandé d'utiliser des solvants rigoureusement anhydres. En effet, l'utilisation de l'eau risque de dissoudre les cuves, étant donné que ces dernières sont faites en NaCl, KCl... ; donc en halogénure alcalin. En outre, les solvants utilisés doivent avoir une structure la plus simple possible afin de ne pas gêner l'identification du produit à analyser. On utilise alors comme solvant : le chloroforme, le tétrachlorure de carbone CCl_4 , le sulfure de carbone, ...