

# Méthodes spectroscopiques d'analyse

## La spectroscopie Infrarouge

**Dr. Djani Fayssal**

*Département des Sciences de la Matière, Université de Biskra*

### TABLE DES MATIÈRES

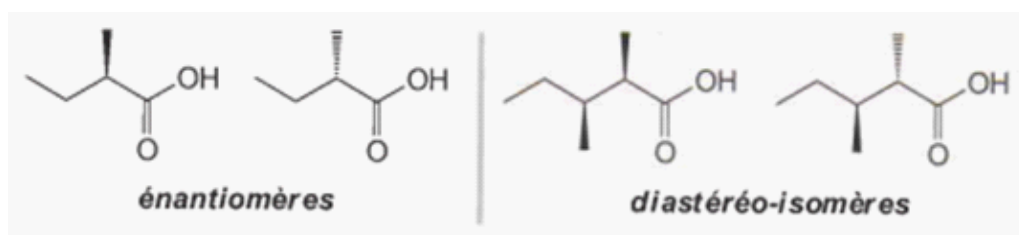
1. Généralités	2
1.1. But	2
1.2. Appareillage	3
1.3. Mode de vibrations	4
1.4. Analyse de spectres	6
1.5. Quelques valeurs à retenir	8
1.6. Lecture des spectres infrarouges	8
2. Les différentes fonctions	10
2.1. Alcanes	10
2.2. Alcènes	11
2.3. Alcynes	12
2.4. Dérivés halogénés	13
2.5. Aromatiques	14
2.6. Alcools et phénols	16
2.7. Aldéhydes	17
2.8. Cétones	18
2.9. Amines	18
2.10. Acides carboxyliques	19
2.11. Anhydrides d'acides	19
2.12. Esters	20
2.13. Nitriles	21
2.14. Amides	21

## 1. GÉNÉRALITÉS

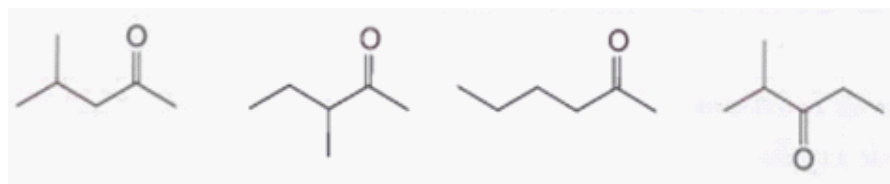
1.1. **But.** L'infrarouge est une méthode spectroscopique simple à mettre en œuvre et qui permet de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. C'est ce qui va, au moins à notre niveau, nous intéresser. Les spécialistes dans ce domaine sont capables de déterminer la structure exacte d'une molécule, mais ce n'est pas ce qui va motiver notre étude. Ici, l'infrarouge va nous permettre de connaître les différents groupes fonctionnels présents dans une molécule (aldéhydes, cétones, nitriles, etc.) puis à l'aide de la RMN il nous sera possible de déterminer la structure exacte des molécules.

Il est à noter que l'infrarouge est une méthode spectroscopique non invasive, elle ne détruit pas l'échantillon utilisé. Une fois l'étude faite il est possible de récupérer le produit analysé pour le réutiliser, ou faire d'autres analyses.

1.1.1. *Limites.* L'infrarouge ne permet pas de faire la différence entre deux énantiomères, ni même entre deux dia stéréo-isomères. Quelle que soit la stéréochimie d'un composé il aura le même spectre infrarouge que son énantiomère ou que l'un de ses diastéréo-isomères. La seule différence que l'on puisse faire se trouve entre deux alcènes de stéréochimie Z ou E.

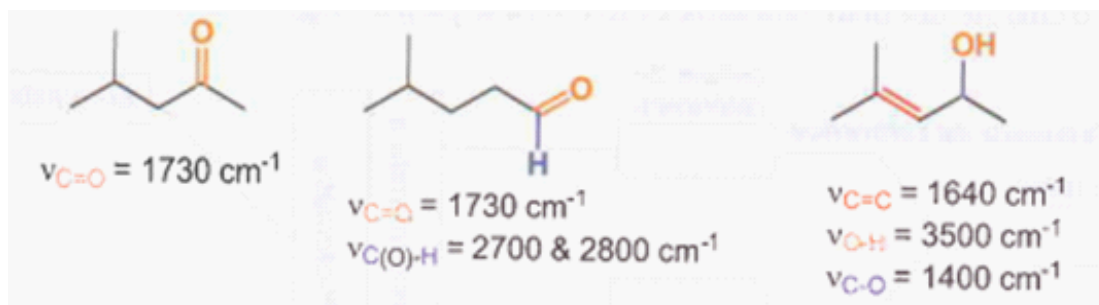


De même, il n'est pas possible de faire la différence entre certains isomères (tout au moins à notre niveau) ; ici les composés ont tous la même formule brute, et pour nous ils auront tous le même spectre infrarouge, ce qui n'est pas vrai, notamment dans la zone de l'empreinte digitale, comme nous le verrons, plus loin.



1.1.2. *Domaine d'application.* En revanche, il est possible de voir différents groupements fonctionnels : les composés ci-après ont tous la même formule brute. Cependant, ils possèdent

des fonctions différentes donc ils auront des spectres infrarouges différents. Nous verrons plus loin la signification des différentes valeurs affichées en dessous de ces molécules.



Attention : l'infrarouge est une méthode fondée sur l'étude des liaisons, alors que la RMN est fondée sur l'étude des noyaux.

## 1.2. Appareillage.

1.2.1. *Etude de la lumière.* La spectroscopie infrarouge date des années 1950, elle est de moins en moins utilisée en recherche, et est remplacée par la RMN qui permet de faire une analyse plus précise des différents composés obtenus. Cependant, ces deux techniques RMN et IR sont basées sur l'effet des ondes électromagnétiques.

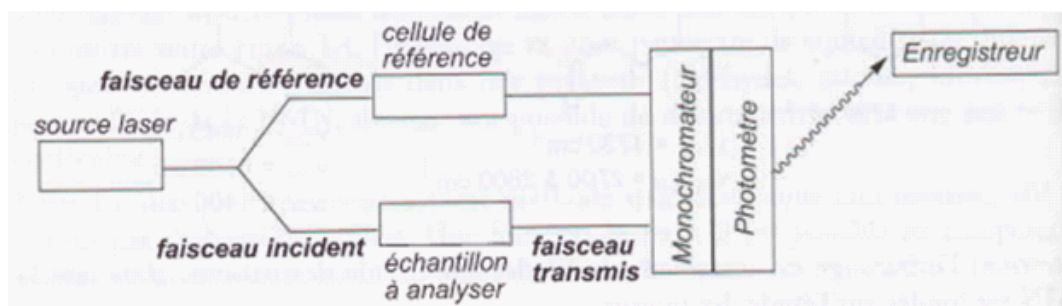
Les ondes électromagnétiques sont présentes partout dans le monde qui nous entoure. En fonction de leur énergie elles, trouvent une application dans un domaine particulier . Ainsi, jusqu'à  $10^{10}$  Hz, on retrouve les ondes radio qui constitue la RMN et les ondes FM (modulation de fréquence). Entre  $10^{10}$  Hz et  $10^{12}$  Hz, ce sont les micro-ondes, entre  $10^{12}$  et  $10^{14}$  Hz ce sont les rayonnements infrarouges. Puis c'est le domaine du visible, avec un spectre de couleur qui s'étude du rouge au violet, arrivent ensuite les ultraviolets.

En infrarouge, la région d'étude est comprise entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Le proche IR est compris entre  $140290$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , et l'infrarouge lointain est quant à lui compris entre  $700$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ .

1.2.2. *Matériel utilisé.* La source est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $5300\text{ cm}^{-1}$ ) ou par filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à  $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $7100\text{ cm}^{-1}$ ).

Le rayonnement provenant de la source est divisé en deux faisceaux, référence et échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et, grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la

fente du monochromateur à réseau. Une bande étroite de longueur d'onde est transmise au détecteur par la fente de sortie. Le détecteur établit électroniquement le rapport d'énergie des deux faisceaux c'est-à-dire le pourcentage de transmission (%T).



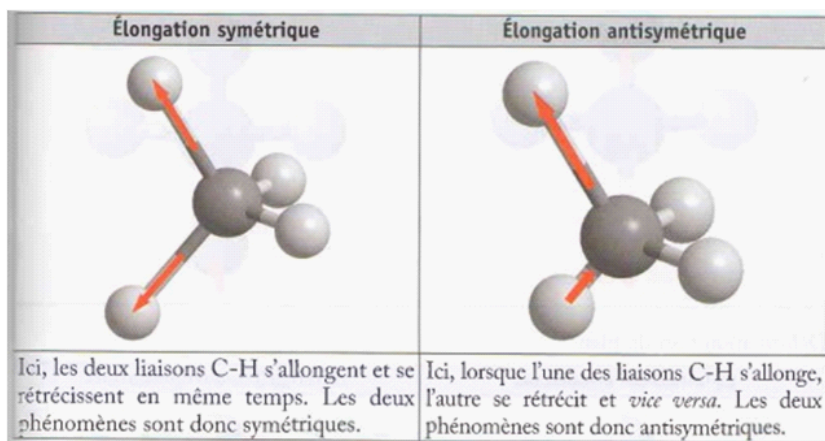
Le principe de l'appareil et de l'étude de l'échantillon est plutôt simple : pour chaque longueur d'ondes, comprise entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , il y a irradiation de l'échantillon. Entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , il y a donc irradiation et analyse pour savoir comment l'échantillon irradié a réagi, c'est-à-dire pour savoir si l'énergie d'irradiation émise a été absorbée ou pas. Lorsque cette énergie est absorbée, cela se traduit concrètement par une bande d'absorption sur le spectre infrarouge. Physiquement, les liaisons ont bougé selon un mode de vibrations particulier, c'est ce que nous allons voir maintenant.

**1.3. Mode de vibrations.** Sous l'action d'une onde électromagnétique, les liaisons présentes dans la molécule que l'on étudie vont vibrer. Nous allons étudier ces vibrations en infrarouge. Celles-ci sont traduites en bandes de vibrations que l'on peut observer sur les spectres. Il existe deux types de vibrations distinctes.

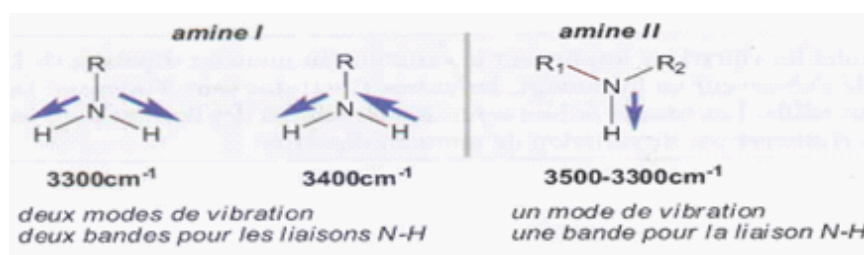
- Les vibrations de valence, qui sont les vibrations que nous étudions plus précisément à notre niveau ; elles se situent, pour la plupart d'entre elles, dans la zone d'étude entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  et sont notées  $\nu$ .
- Les vibrations de déformation, que l'on rencontre le plus souvent dans la zone de l'empreinte digitale entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et sont notées  $\delta$ .

**1.3.1. Vibrations de valence.** En ce qui concerne la vibration de valence, ou élongation (stretching en anglais) : il en existe deux modes, une vibration symétrique et une antisymétrique. Pour un même groupement fonctionnel, il sera alors possible d'observer une vibration de valence symétrique (ce qui conduit à la formation d'une bande sur le spectre IR) et une vibration de valence antisymétrique (ce qui conduit à la formation d'une autre bande sur le spectre IR).

De façon générale, pour chaque composé de trois au quatre atomes, dont deux ou moins sont identiques, il y a deux modes de vibration, le mode symétrique et le mode antisymétrique (ex :  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ , les anhydrides d'acides montrent deux bandes  $\text{C}=\text{O}$ ).

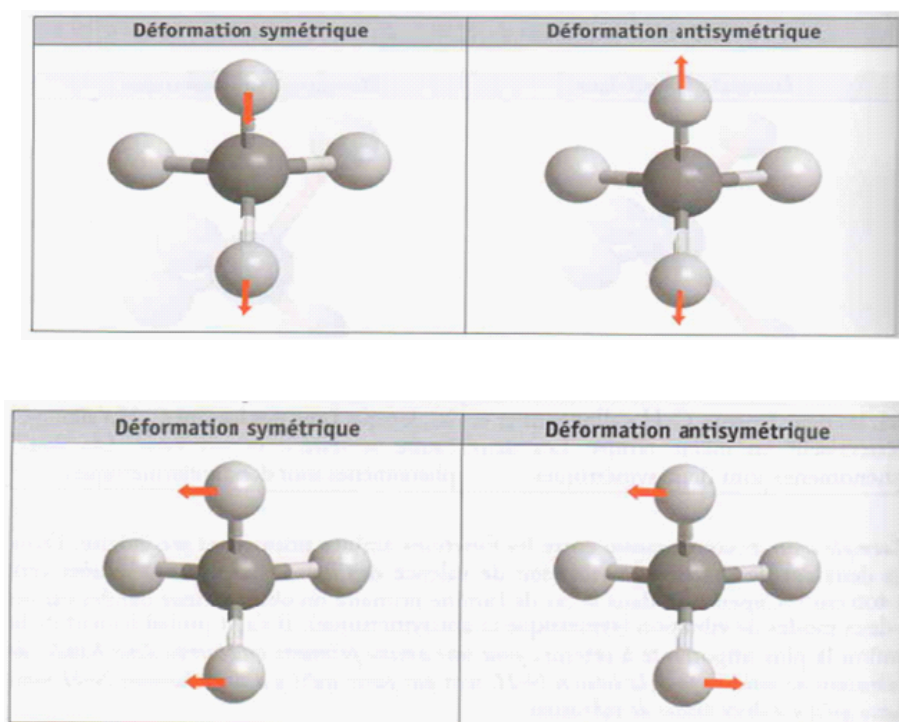


Exemple concert : comparaison entre les fonctions amines primaire et secondaire. Dans les deux cas, les bandes de vibration de valence des liaisons N-H sont situées vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, dans le cas de l'amine primaire on observe deux bandes car on a deux modes de vibration (symétrique et antisymétrique). Il s'agit probablement de la notion la plus importante à retenir : pour une amine primaire on observe deux bandes car on a deux modes de vibrations (symétrique et antisymétrique). C'est probablement la notion la plus importante à retenir : pour une amine primaire on observe deux bandes de vibration de valence pour la liaison N-H, non pas parce qu'il y a deux liaisons N-H mais parce qu'il y a deux modes de vibration.



1.3.2. *Vibrations de déformation*. La vibration de déformation (bending en anglais), s'opère lorsque l'angle formé par deux liaisons varie. Il existe alors quatre modes de vibration. Deux modes de vibration dans le plan (symétrique et antisymétrique) et deux modes de vibration hors du plan (symétrique et antisymétrique).

Déformation dans le plan :



Déformation hors du plan :

STOP :

Seules les vibrations impliquant la variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge, les autres vibrations sont d'intensité beaucoup plus faible. Les bandes faibles sont caractéristiques des liaisons pour lesquelles on n'observe pas de vibration de moment dipolaire.

Bandes intenses	Bandes faibles
$\sigma (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu m)} 10^4$	on a le meme atome
$C - H$	$C - C$
$C = O$	$C = C$
$C \equiv N$	$C \equiv C$

#### 1.4. Analyse de spectres.

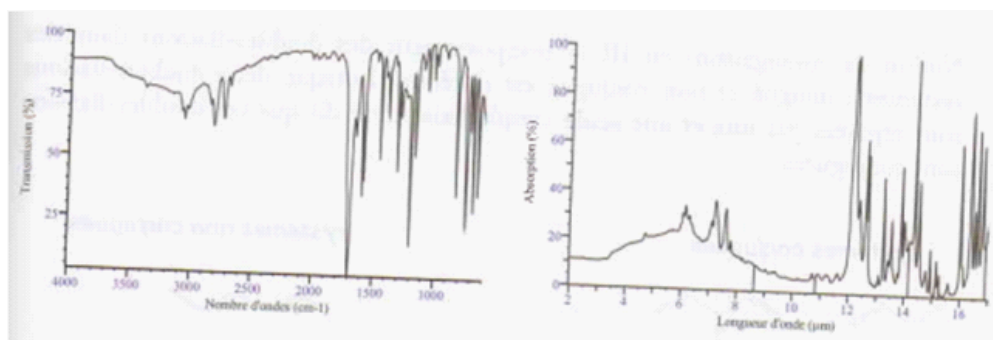
1.4.1. *Définitions.* Un spectre infrarouge se présente donc sous la forme ci-après :

- En abscisse est reporté le nombre d'onde dont la valeur est comprise entre 4000 et 400  $cm^{-1}$ . Parfois, on trouve des spectres qui sont gradués en longueur d'onde, c'est-à-dire  $\mu m$ . Pour passer d'une valeur à l'autre il existe une relation mathématique plutôt simple qui est

donnée ci-dessous.

$$\sigma (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} 10^4 \rightarrow \lambda (\mu\text{m}) = \frac{1}{\sigma (\text{cm}^{-1})} 10^4.$$

- En ordonnée est représenté au choix le pourcentage de transmission, c'est-à-dire par rapport au faisceau émis on regarde ce qui est transmis par la molécule .plus cette valeur est proche de 100% et plus de faisceau est sans effet sur la molécule. Les liaisons ne vibrent pas. En revanche, plus la valeur est faible et plus l'énergie a été absorbée par une molécule. Cette absorption se traduit par la vibration d'une liaison, et donc l'apparition d'une bande sur le spectre infrarouge. Par ailleurs, au lieu de représenter le pourcentage de transmission, on peut décider de porter en ordonnée le pourcentage d'absorption, c'est-à-dire que cette fois-ci on va regarder la différence entre le faisceau émis et le faisceau transmis, afin de savoir ce que la molécule a réellement absorbé.



1.4.2. *Conditions d'enregistrement.* D'un point de vue expérimental, les spectres sont faits avec des composés organiques qui sont soit purs (neat en anglais), soit en solution (film), soit en dispersion dans le nujol (le nujol est une huile dans la quelle on broie les solides pour faire une pate homogène). Pour les solides, il est possible de faire des pastilles très fines contenant le produit à analyser ainsi que du bromure de potassium (KBr) ou du chlorure de sodium, puis la poudre obtenue est pressée sous forte pression pour donner une pastille transparente aux rayons infrarouges. Pour les composés purs, en solution, et en dispersion dans le nujol on utilise des pastilles de KBr ou NaCl (formées sous pression, d'environ 5 mm d'épaisseur), sur lesquelles on dépose le produit à analyser. Ces pastilles sont très sensibles à l'humidité sous l'action de laquelle elles deviennent opaques.

1.5. **Quelques valeurs à retenir.** Lors de l'étude d'un spectre IR, il n'est pas nécessaire de connaître par coeur les tableaux de valeurs. Le plus important est de savoir approximativement dans quelle région du spectre on va observer la vibration de valence de certaines fonctions. Ce que l'on recherche avant tout, ce sont des bandes caractéristiques.

← Fréquence croissante							
<b>C≡C</b>	<b>C=C</b>	<b>C-C</b>	<b>C-H</b>	<b>C-C</b>	<b>C-O</b>	<b>C-Cl</b>	<b>C-Br</b>
2150 cm <sup>-1</sup>	1650 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>	3000- 2840 cm <sup>-1</sup>	1500 - 800 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>	850- 550 cm <sup>-1</sup>	690- 515 cm <sup>-1</sup>
← Force de la liaison croissante			→ Masse atomique croissante				
<b>≡C-H</b>	<b>=C-H</b>	<b>-C-H</b>					
3300 cm <sup>-1</sup>	3100 cm <sup>-1</sup>	2900 cm <sup>-1</sup>					

- Notion de conjugaison : en IR le comportement des doubles-liaisons dans des systèmes conjugué et non conjugué est différent. lorsque deux doubles-liaisons sont séparées par une et une seule simple liaison, on dit que ces doubles-liaisons sont conjuguées.



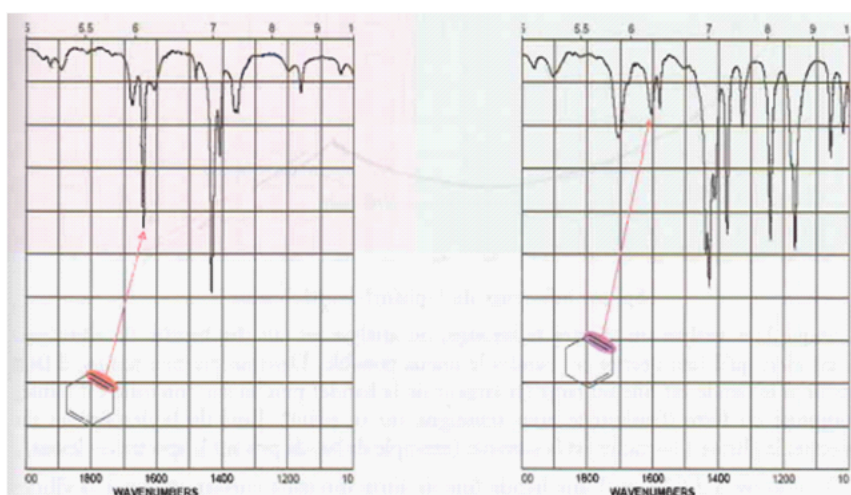
Les doubles-liaisons conjuguées ont des propriétés chimiques et spectroscopiques différentes de celles des doubles liaisons isolées.

En infrarouge, on fait la différence entre composés non conjugué et conjugué car la conjugaison abaisse les bandes de vibration de 20 à 25 cm<sup>-1</sup>.

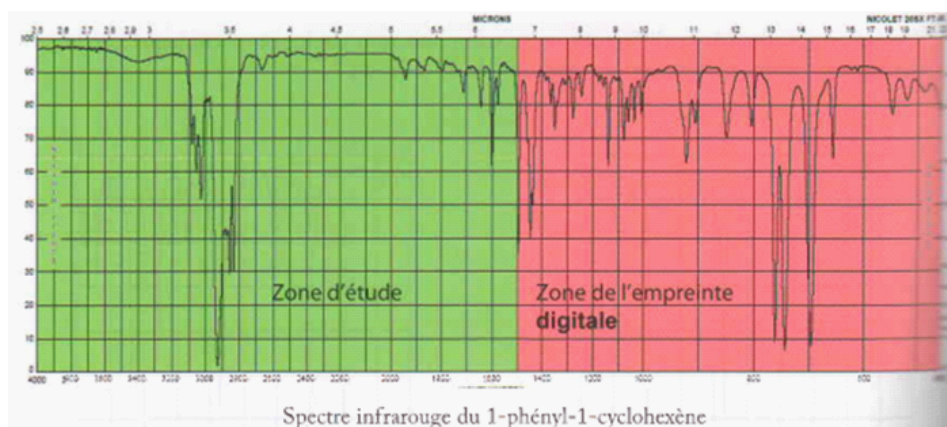
Voilà un exemple de deux cyclohexadiènes dont l'un possède deux doubles-liaisons conjuguées, ce qui abaisse la vibration de valence de la double-liaison C-C d'environ 20 à 25 cm<sup>-1</sup>. La bande pour cette liaison est donc de faible intensité (car pas de variation du moment dipolaire) et situé à 1605 cm<sup>-1</sup>. En revanche, lorsque les deux liaisons ne sont pas conjuguées, on observe une bande fine située à 1630cm<sup>-1</sup>.

1.6. **Lecture des spectres infrarouges.** Un spectre infrarouge se lit de la gauche vers la droite, c'est-à-dire des valeurs les plus élevées de nombre d'ondes vers les moins élevées





(c'est-à-dire de  $4000$  vers  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Cette lecture est tout à fait adaptée au spectre, et notamment parce que les informations qui nous intéressent d'avantage sont situées dans la région de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Au-delà de cette zone, c'est-à-dire entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , on est dans la zone de l'empreinte digitale, une zone où l'on rencontre de nombreuses bandes qu'il est toujours difficile d'analyser lorsque l'on n'est pas un spécialiste. Attention, il est néanmoins nécessaire parfois d'aller regarder les bandes situées dans la zone de l'empreinte digitale, notamment pour les bandes C-O.



Lorsque l'on analyse un spectre infrarouge, on analyse en fait des bandes de vibration. C'est alors qu'il faut décrire ces bandes le mieux possible. Dans un premier temps, il faut savoir si la bande est fine ou large (la largeur de la bande) puis, si son intensité est faible, moyenne ou forte (l'ordonnée nous renseigne sur ce point). Lors de la description du spectre, la phrase à formuler est la suivante (exemple de bande pris, sur le spectre ci-dessus) :

« On observe à  $2920\text{ cm}^{-1}$  une bande fine de forte intensité correspondant à la vibration de valence des liaisons C-H des groupements méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) de la chaîne cyclohexyle. »

## 2. LES DIFFÉRENTES FONCTIONS

Attention, les valeurs de vibrations de valence et déformation présentées dans les pages suivantes sont des valeurs théoriques. Entre les valeurs présentées et la réalité il peut y avoir des différences. Les valeurs proposées doivent être adaptées aux cas étudiés.

**2.1. Alcanes.** Les spectres des alcanes sont très importants à étudier. En effet, les alcanes ne possèdent pas de fonctions caractéristiques, mais les motifs méthyles ( $\text{CH}_3$ ), méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) ainsi que les CH sont présents dans chaque molécule sous la forme de groupes méthyle, éthyle, propyle, etc.

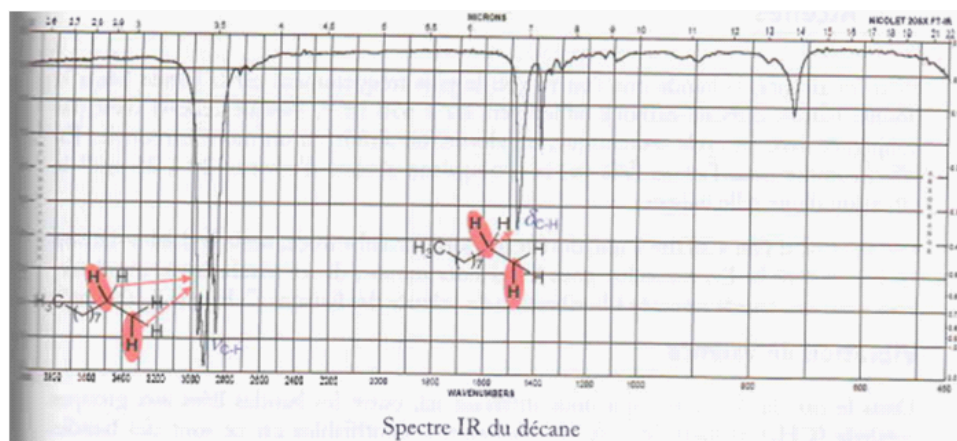
### . Vibration de valence

Les bandes que nous allons voir ici seront toujours visibles dans la mesure où elles se rapportent aux liaisons C-H. Il y a donc pour le décane ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) deux bandes caractéristiques visibles en infrarouge.

Les bandes situées entre  $2980$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence des liaisons C-H des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  présents dans le décane. Ce sont des bandes de forte intensité car il y a beaucoup de liaisons C-H dans le décane.

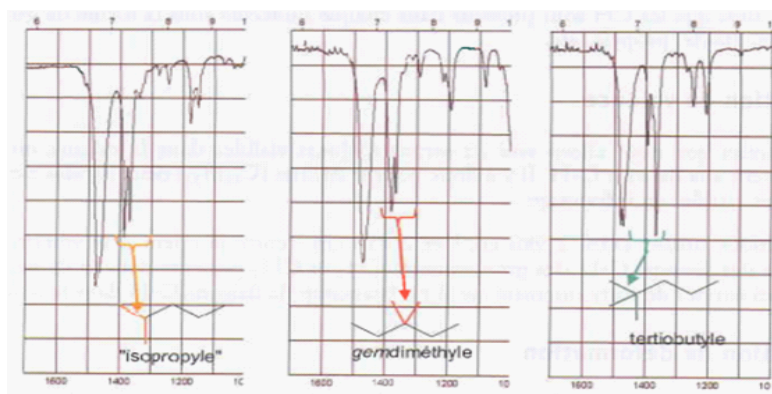
### . Vibration de déformation

Par ailleurs, vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  (ici à  $1480\text{ cm}^{-1}$ ) on observe une bande fine, de moyenne intensité qui correspond à la vibration de déformation des liaisons C-H.



- Bandes caractéristiques :

Il existe à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  deux bandes caractéristiques, des groupements tertibutyle et isopropyle, pour lesquelles il faut regarder l'intensité. Lorsque les deux bandes sont d'intensité égale, on est face à un groupe isopropyle (ou gemdiméthyle). Lorsque les deux bandes sont d'intensité différentes, on est face à un groupe tertibutyle.



**2.2. Alcènes.** Pour les alcènes, la bande que l'on va voir le plus fréquemment est la bande liée à la double-liaison carbone-carbone située vers les  $1650\text{ cm}^{-1}$ , lorsque celle-ci n'est pas conjuguée avec un aromatique, un alcyne, un alcène ou un motif carbonyle. En effet, comme nous l'avons déjà vu, la conjugaison abaisse d'environ  $20\text{ à }25\text{ cm}^{-1}$  la vibration d'une telle liaison.

Par ailleurs, si l'on a affaire à une double-liaison tétrasubstituée, seule la double-liaison  $\text{C}=\text{C}$  sera visible. En revanche, pour les alcènes mono-, di- et trisubstitués, on observera aussi une bande associée à la vibration de valence des liaisons  $\text{C-H}$  vers  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

#### Vibration de valence

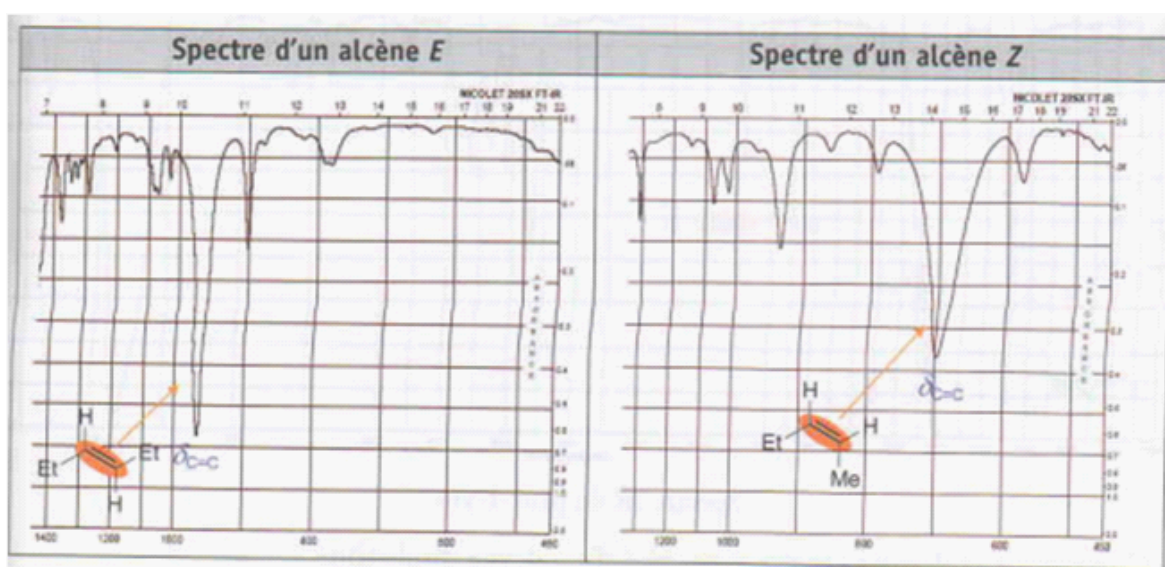
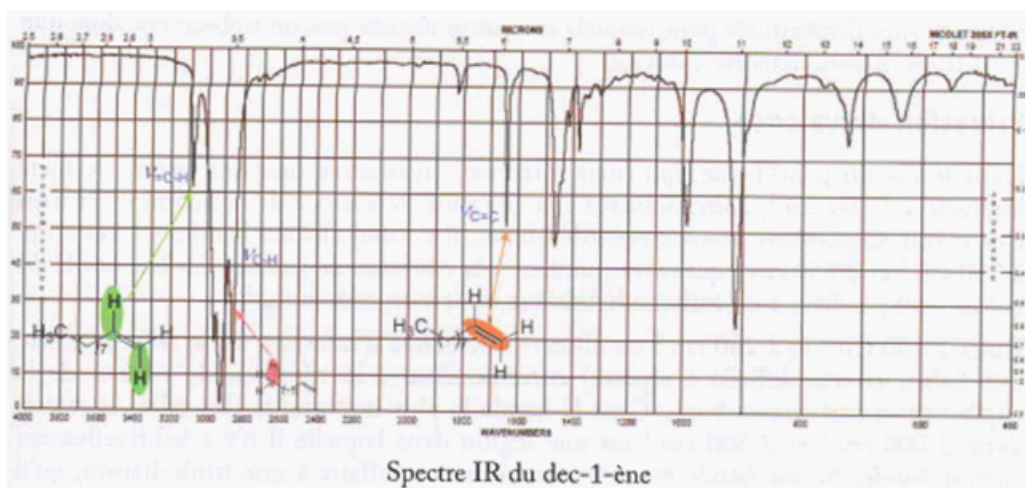
Dans le cas du dec-1-ène qui nous intéresse ici, outre les bandes liées aux groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et méthylène ( $\text{CH}_2$ ) facilement identifiables car ce sont des bandes qu'on retrouve pour les alcanes, nous observons d'autres bandes caractéristiques.

A  $3080\text{ cm}^{-1}$  (traditionnellement entre  $3000$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ ), on observe une bande fine de moyenne intensité correspondant à la vibration de la liaison  $\text{C-H}$  des protons vinyliques. La présence de cette bande montre que l'on a obligatoirement un alcène mono-, di-, ou trisubstitué.

A  $1650\text{ cm}^{-1}$ , on observe une fine bande d'intensité moyenne correspondant à la vibration de valence de la double-liaison carbone-carbone d'un alcène.

#### . Vibration de déformation

C'est l'étude des bandes de déformation qui va nous permettre de déterminer la stéréochimie d'un alcène pour savoir si celui-ci est E ou Z. Pour cela, on regarde dans une région caractéristique. Pour les alcènes di substitués E, si on observe une bande de déformation à  $970\text{ cm}^{-1}$  alors on a affaire à un alcène E. Pour les alcènes Z, la même bande est située à  $675$  et  $730\text{ cm}^{-1}$ .



2.3. **Alcyne.** Comme nous l'avons vu, il en existe deux formes :

- Les alcyne vrais qui possèdent un proton acétylénique, c'est-à-dire un proton directement lié à la triple liaison ;
- Les alcyne disubstitués pour lesquels ce proton n'existe pas, on n'observera alors que la triple liaison carbone-carbone.

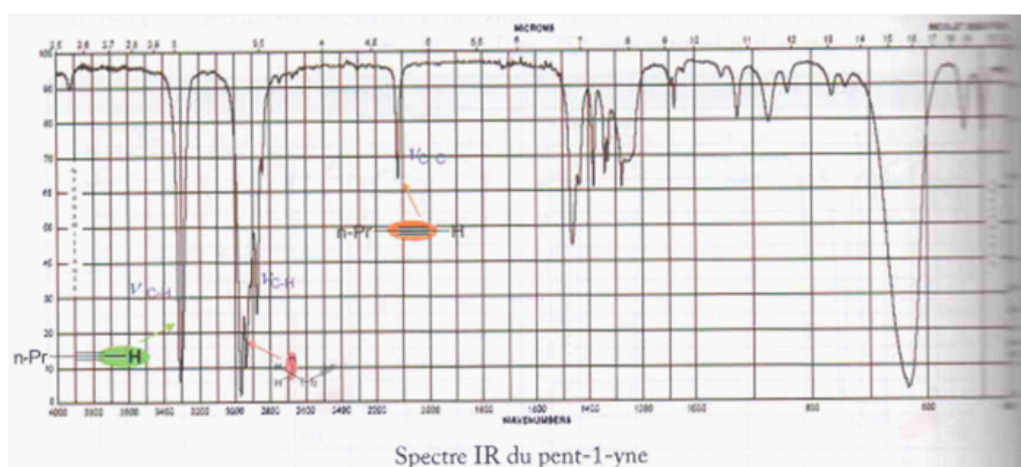
• **Vibration de valence**

Dans le cas du pent-1-yne, qui nous intéresse, on observe une fine bande de forte intensité à  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de valence de la liaison C-H d'un alcyne vrai. Cependant, comme précédemment il y a toujours des bandes situés entre  $2980$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration de valence des liaisons C-H qui ne sont pas liées à un carbone hybridé sp mais à un carbone sp<sup>3</sup>.

Entre  $2100$  et  $2260\text{ cm}^{-1}$  on observe une bande d'intensité faible (elle peut être très faible, voire très difficile à repérer) correspondant à la vibration de valence de la triple liaison carbone-carbone. C'est la bande la plus importante. En effet, la région entre  $2000$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  est une région dans laquelle il n'y a habituellement aucune bande. Si une bande est présente, c'est que l'on a affaire à une triple liaison que ce soit un alcyne ou un nitrile (voir plus loin).

- **Vibration de déformation**

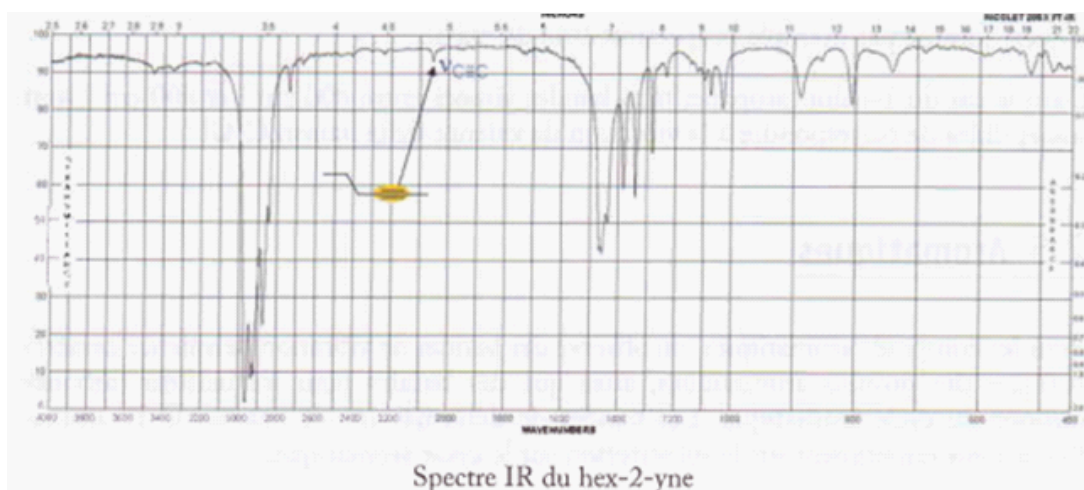
Il n'y a pas de vibration de déformation caractéristique dans le cas des alcynes qu'ils soient vrais ou disubstitués.



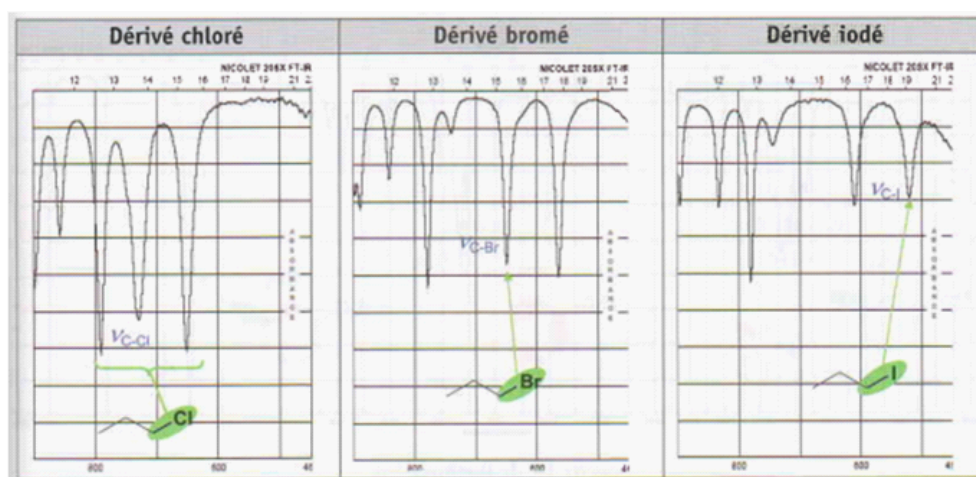
Comparons ce dernier spectre avec celui d'un alcyne disubstitué.

Étudions maintenant le spectre avec celui du hex-2-yne. Deux différences majeures sont à noter par rapport au pent-1-yne : i. il y a un atome de carbone de plus par rapport au pent-1-yne, ce qui ne change rien, en termes de bande, sur le spectre IR ; ii. on passe d'un alcyne vrai à un disubstitué. C'est ce dernier point qui va faire toute la différence. En effet, il y a disparition de la bande de vibration de valence à  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-H de l'alcyne vrai. De plus, la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  est de très faible intensité, pratiquement invisible. C'est tout à fait normal car, dans ce cas, il n'y a pas de variation intense du moment dipolaire sur cette liaison (voir paragraphe 1.3). Dans le cas de cet alcyne, la bande  $\text{C}\equiv\text{C}$  est la seule qui soit caractéristique de ce composé.

**2.4. Dérivés halogénés.** Pour les dérivés halogénés, seuls les vibrations de valence de la liaison C-X sont importantes. Pour un dérivé chloré on aura une bande située entre  $600$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , pour un dérivé bromé on aura une bande située entre  $600$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  et pour un



dérivé iodé on aura une bande à  $500\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques sont donc situées dans la zone de l’empreinte digitale que nous avons définie précédemment.



Cependant, une étude plus approfondie de ce spectre nous montre que l’infrarouge ne nous est pas vraiment d’une très grande utilité pour déterminer avec certitude si un dérivé halogéné est chloré, iodé ou bromé. En effet, la zone entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  présente de nombreuses bandes et il est difficile de dire laquelle appartient à tel ou tel halogène. Le mieux dans ce cas est d’avoir recours à d’autres méthodes spectroscopiques, comme par exemple la spectrométrie de masse.

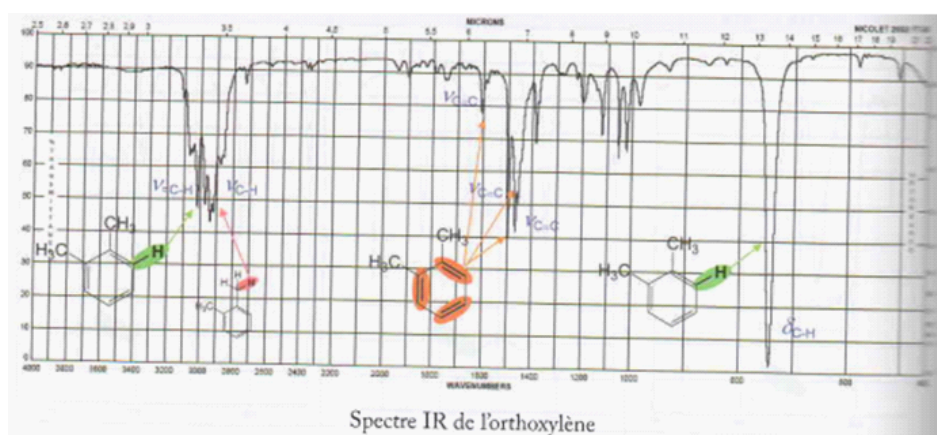
Dans le cas du 1-chloropropane, trois bandes situées entre  $600$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  sont susceptibles de correspondre à la vibration de valence de la liaison C-Cl.

**2.5. Aromatiques.** Pour les composés aromatiques on observe des bandes de vibration de valence caractéristiques des protons aromatiques, ainsi que des bandes pour les liaisons

carbone-carbone du cycle aromatique. Les bandes de déformations de liaisons C-H aromatiques nous renseignent sur la substitution et sur le cycle aromatique.

- **Vibration de valence**

Dans le cas de l'orthoxyène ici étudié, aussi appelé 1,2-diméthylbenzène, on observe une bande fine de moyenne intensité à  $3030\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de la valence de la (ou des) liaisons (s) C-H du cycle aromatique. Par ailleurs, et c'est ce qui est caractéristique dans le cas d'un cycle aromatique, on observe trois bandes de vibration de valence d'intensité moyenne, voir faible, à  $1600$ ,  $1500$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond aux liaisons C=C présentes dans le cycle aromatique.



- **Vibration de déformation**

Les bandes de déformation nous renseignent sur les substitutions du cycle aromatique, et permettent de déterminer si un composé aromatique est ortho, méta ou parasubstitué. Pour cela, on regrade le nombre de H adjacent sur le cycle aromatique et on recherche les bandes caractéristiques.

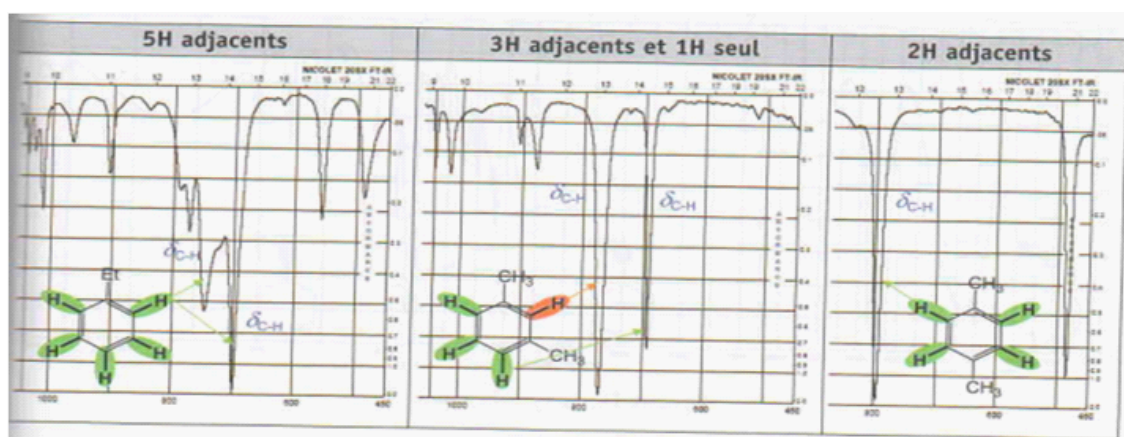
Comme on l'a vu sur le spectre de l'orthoxyène, lorsque l'on a quatre protons adjacents sur le cycle aromatique, on observe alors une bande entre  $770\text{ cm}^{-1}$  et  $735\text{ cm}^{-1}$ ; dans notre cas cette bande est située à  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsqu'on a cinq protons aromatiques adjacents, c'est-à-dire un composé aromatique monosubstitué, on observe deux bandes de déformation de liaison C-H. L'une d'entre elles est entre  $770\text{ cm}^{-1}$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  et l'autre entre  $710\text{ cm}^{-1}$  et  $690\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsqu'on a trois protons aromatiques adjacents, c'est-à-dire un composé aromatique trisubstitué ou disubstitué en méta, on observe une bande de déformation de liaison C-H entre  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsqu'on a deux protons aromatiques adjacents, c'est-à-dire un composé aromatique tétrasubstitué ou disubstitué en para, on observe une bande de déformation de liaison C-H entre 860 et 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Lorsqu'on a un proton aromatique seul c'est-à-dire sans autre proton aromatique adjacent, on observe une bande de déformation de liaison C-H entre 900 et 860  $\text{cm}^{-1}$ .



**2.6. Alcools et phénols.** Concernant les alcools et phénols, la bande d'absorption la plus caractéristique est celle liée à la liaison O-H. Par ailleurs, on observe aussi la bande liée à la liaison C-O, mais elle se situe dans la zone de l'empreinte digitale.

- **Vibration de valence :** ( dans notre cas, on étudie le cyclohexanol )

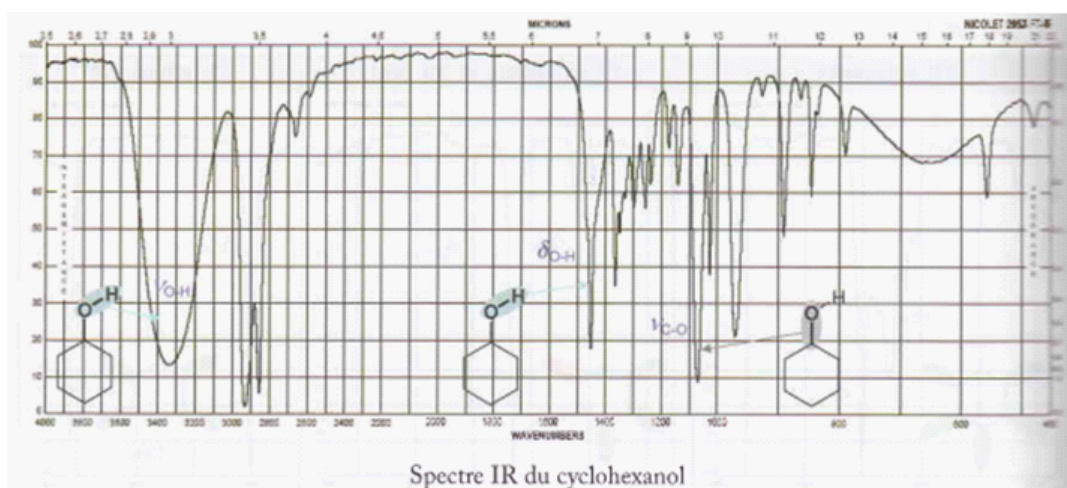
A 3350  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une large bande de forte intensité correspondant à la vibration de valence de la liaison O-H d'un alcool. De façon générale, lorsqu'on a, comme sur notre spectre, une large bande entre 3300 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  cela correspond à la présence d'une fonction alcool ou phénol.

Entre 1000 et 1270  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une fine bande de forte intensité correspondant à la vibration de valence de la liaison C-O de l'alcool.

- **Vibration de déformation**

La vibration de déformation la plus caractéristique pour un alcool se situe entre 1200 et 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Dans notre cas à 1450  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une bande fine de forte intensité correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H de l'alcool.



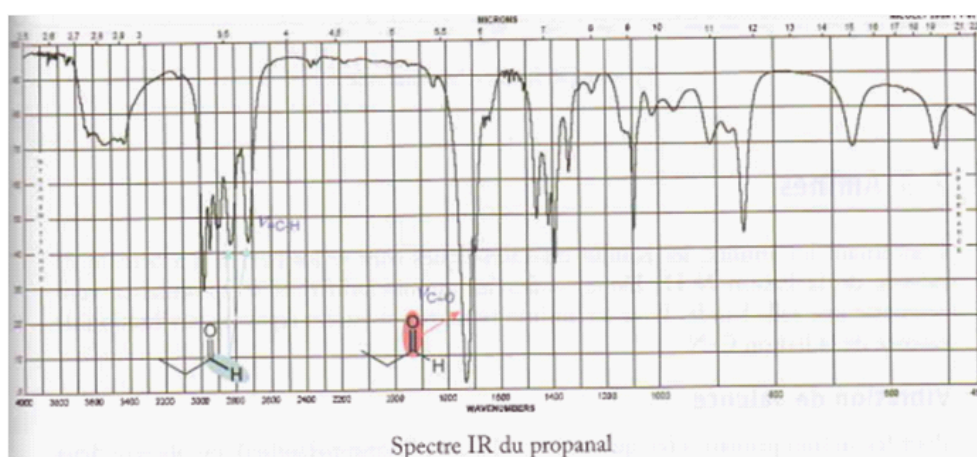


**2.7. Aldéhydes.** Pour les aldéhydes, les bandes caractéristiques sont celles liées à la vibration de valence de la liaison C-H de l'aldéhyde. Cesont deux bandes typiques se situent à  $2700$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  et se voient très nettement sur le spectre.

Sur notre spectre on observe à  $2710$  et  $2810\text{ cm}^{-1}$  deux bandes fines de moyenne intensité qui correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H de l'aldéhyde.

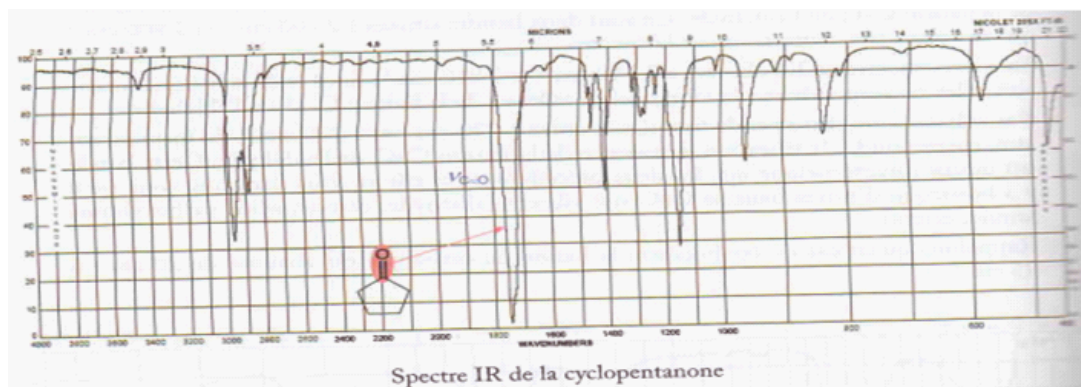
Par ailleurs, une autre bande fine située entre  $1720$  et  $1730\text{ cm}^{-1}$  de forte intensité correspond à la vibration de valence de la liaison C=O de l'aldéhyde. Cette bande est moins caractéristiques que les deux précédents car elle se situe dans une zone où il y a beaucoup d'autres liaisons C=O qui vibrent (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, amide, esters).

Rappelons aussi que s'il y a conjugaison alors la bande du carbonyle est abaissée de  $20\text{ cm}^{-1}$  à  $25\text{ cm}^{-1}$ .



2.8. **Cétones.** Concernant les cétones, il n'y a pas beaucoup de bandes caractéristiques. Seule la bande de vibration de valence de la liaison C=O qui se situe entre  $1705\text{ cm}^{-1}$  et  $1725\text{ cm}^{-1}$  est très caractéristique.

Par ailleurs, pour faire la différence entre un aldéhyde et une cétone, il est préférable de chercher la présence de bandes C-H de l'aldéhyde vers  $2700$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  pour conclure à la présence d'un aldéhyde ou à défaut d'une cétone.



2.9. **Amines.** Concernant les amines, les bandes caractéristiques sont celles liées à la vibration de valence de la liaison N-H. Donc seules les amines primaires et secondaires vont présenter une telle bande. Pour les amines tertiaires, il faudra regarder la vibration de valence de la liaison C-N.

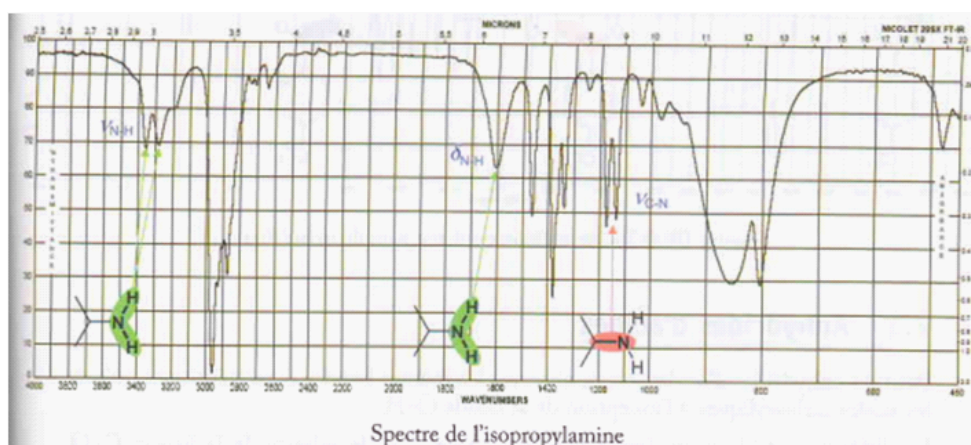
- Vibration de valence

Pour les amines primaires (ce qui est le cas ici avec l'isopropylamine), on observe deux bandes de vibration de valence (une symétrique et l'autre antisymétrique), pour la liaison N-H à  $3290$  et  $3380\text{ cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, entre  $1020$  et  $1220\text{ cm}^{-1}$  ( $1250$  et  $1360\text{ cm}^{-1}$  pour les amines aromatiques) on observe la bande associée à la vibration de valence de la liaison C-N de l'amine (qu'elle soit primaire, secondaire ou tertiaire).

- Vibration de déformation (seulement pour les amines primaires et secondaires)

On observe à  $1600\text{ cm}^{-1}$  une bande large de moyenne intensité qui correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H de l'amine primaire. Typiquement, cette bande se situe entre  $1590$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

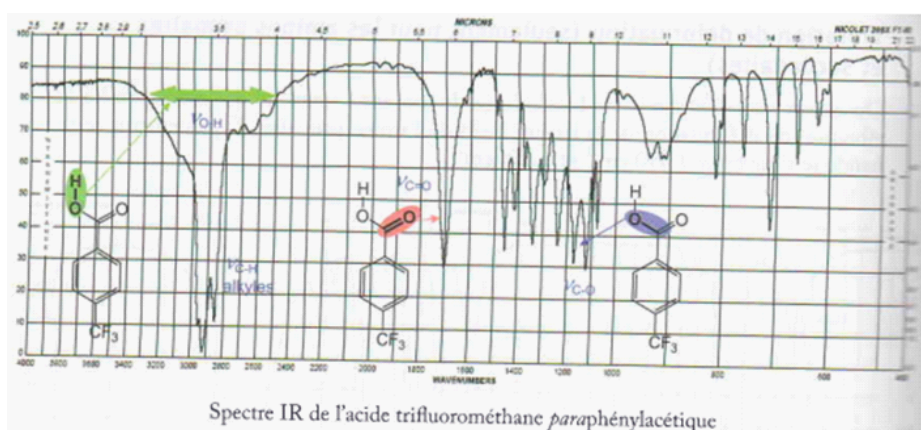


**2.10. Acides carboxyliques.** L'acide carboxylique est sans aucun doute le composé le plus facile à reconnaître lorsqu'on voit son spectre infrarouge.

Cependant, il ne faut pas perdre de vue que bien souvent ces acides sont des solides, les spectres sont donc enregistrés en dispersion dans le nujol, ce qui introduit de fortes bandes de vibration de valence des liaisons C-H du nujol entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande ne doit pas occulter la large bande entre  $3200$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison O-H de l'acide carboxylique.

De plus, on retrouve une à nouveau la bande de vibration de valence de la liaison C=O située vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

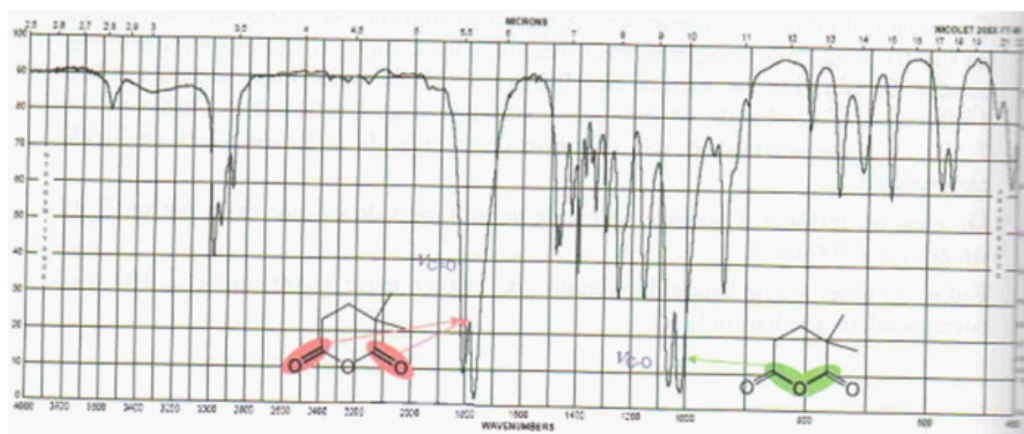
Enfin, on observe une bande de vibration de valence entre  $1200$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-O.



**2.11. Anhydrides d'acides.** Pour les anhydrides d'acides, on va observer les memes bandes caractéristiques qu'avec les acides carboxyliques à l'exception de la bande O-H.

La différence réside aussi dans la bande de vibration de valence de la liaison C=O. En effet, pour cette liaison on observe deux bandes et non plus une seule. Comme nous l'avons vu plus haut (§1.3.a) pour la liaison C=O il existe deux modes de vibration de valence, un mode symétrique et un mode antisymétrique. La première de ces bandes située entre 1740 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  alors que la seconde se situe entre 1800 et 1870  $\text{cm}^{-1}$ .

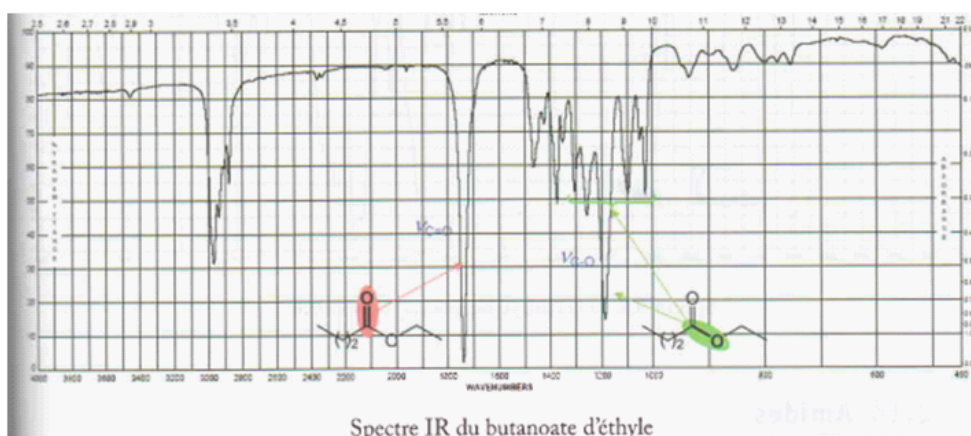
De nouveau, on observe une de vibration de valence de la liaison C-O qui se situe entre 1050 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



2.12. **Esters.** A nouveau, pour la fonction ester, deux bandes de vibration de valence sont importantes :

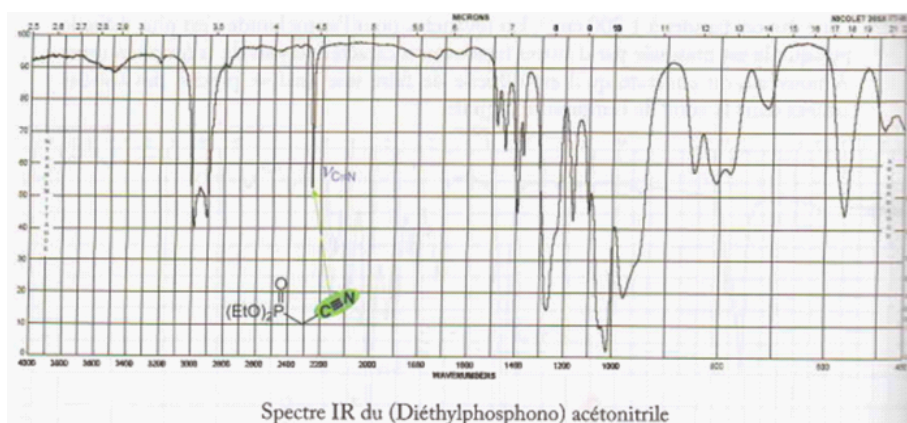
- une fine bande de forte intensité située entre 1735 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration de valence de la liaison C=O de l'ester ;
- de même, on observe deux bandes de vibration de valence de la liaison C-O, entre 1050 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Sur le spectre du butanoate d'éthyle on voit très bien l'une de ces bandes à 1200  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, pour l'autre bande c'est plus difficile puisqu'elle est masquée par d'autres bandes non caractéristiques de la fonction ester.

A nouveau, on constate qu'il est difficile de faire une analyse précise des bandes situées dans la zone de l'empreinte digitale.



**2.13. Nitriles.** Comme pour la fonction alcyne, le nitrile possède une bande caractéristique entre  $2215$  et  $2260\text{ cm}^{-1}$ . C'est une bande fine d'intensité variable, parfois cette bande est très difficile à voir sur le spectre.

Dans notre cas, on observe une fine bande d'intensité moyenne située à  $2250\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence de la liaison  $C \equiv N$ .



**2.14. Amides.** Les amides sont des composés plutôt simples à analyser puisqu'on va retrouver une bande de vibration de valence de la liaison  $C=O$  vers  $1620-1680\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de notre amide, on observe bien la bande de valence de liaison  $C=O$  de l'amide à  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

Comme pour les amines, primaire et secondaire, on observe les bandes de vibration de valence de la liaison  $N-H$  entre  $3100$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  et les bandes de vibration de déformation de la liaison  $N-H$  entre  $1510$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

A noter donc que concernant les amides primaires, on observe deux bandes (une symétrique, et une antisymétrique) de vibration de valence de la liaison  $N-H$ . En revanche, pour les amides secondaires on observe une seule bande de vibration de valence de la liaison  $N-H$ .

