

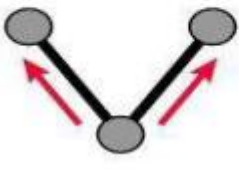
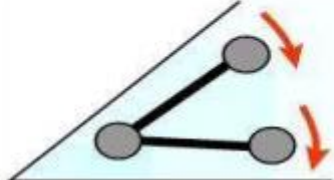
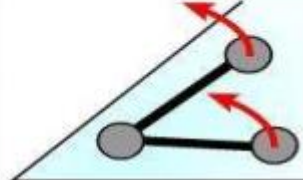
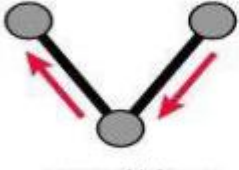
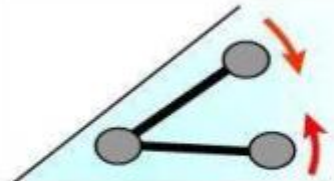
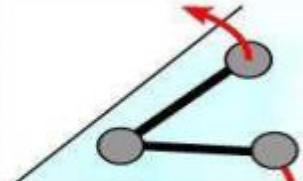
Spectroscopie Infrarouge

Introduction :

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 μm en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25-1000 μm). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

Vibration des liaisons dans l'IR

Le rayonnement infra-rouge produit de la chaleur. Quand on chauffe un échantillon, on produit de l'agitation moléculaire : les atomes constituant les molécules vibrent autour de leurs liaisons. Les liaisons chimiques sont considérées comme des petits ressorts.

vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <i>symétrique</i>	 <i>bascule (rocking)</i>	 <i>balancement (wagging)</i>
 <i>asymétrique</i>	 <i>cisaillement (scissoring)</i>	 <i>torsion (twisting)</i>

Comme dans les autres spectroscopies, les niveaux d'énergie sont quantifiés, les liaisons ne peuvent pas vibrer à n'importe quelle fréquence.

Préparation des échantillons pour analyse IR :

Suivant la nature de l'échantillon, solide ou liquide, les techniques diffèrent. Un solide sera broyé en présence de bromure de potassium (qui est transparent jusqu'à 400 cm^{-1}) puis comprimé sous pression réduite pour former une fine pastille. Une autre technique consiste à

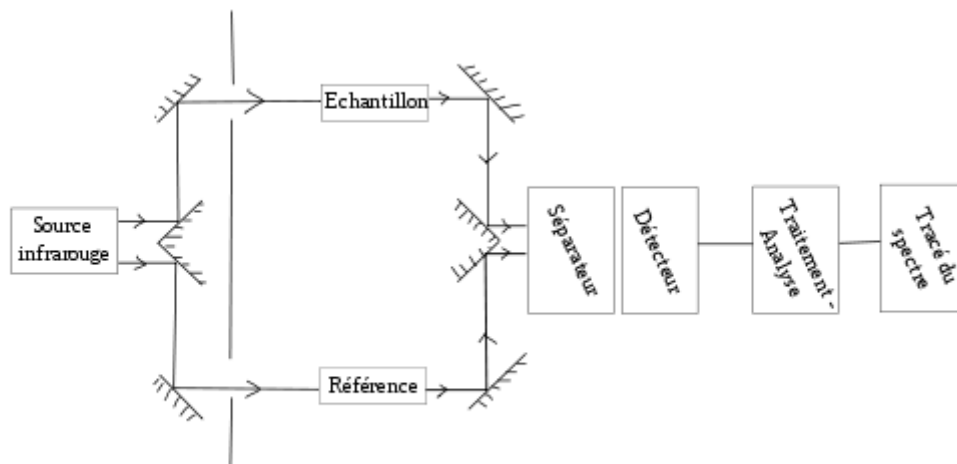
dispenser le solide dans une paraffine (le nujol) et à déposer la suspension sur une pastille de chlorure de sodium monocristallin (transparent jusqu'à 625 cm^{-1}).

Un liquide sera déposé entre deux pastilles de chlorure de sodium monocristallin comprimées, de manière à obtenir un film fin, ou placé dans une cuve dont les fenêtres seront des monocristaux de chlorure de sodium ou de fluorure de calcium (qui a l'avantage de ne pas être altéré par l'eau). Dans le cas des liquides purs, l'épaisseur de la cuve est souvent trop importante pour obtenir un spectre de qualité satisfaisante.

Une autre technique, valable aussi bien pour les liquides que les solides, consiste à préparer une solution diluée du produit dans un solvant, puis à étudier cette solution dans les cuves précédemment décrites. Il faut noter que tous les solvants possèdent des bandes d'absorption en infrarouge et qu'il est nécessaire de compenser ses bandes par une référence. La compensation n'étant pas toujours parfaite, les solvants utilisés pour les solutions sont choisis pour ne pas présenter de bandes d'absorption dans les zones particulièrement intéressante du spectre. Les plus couramment employés sont le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone (CS_2).

Schéma spectromètre IR :

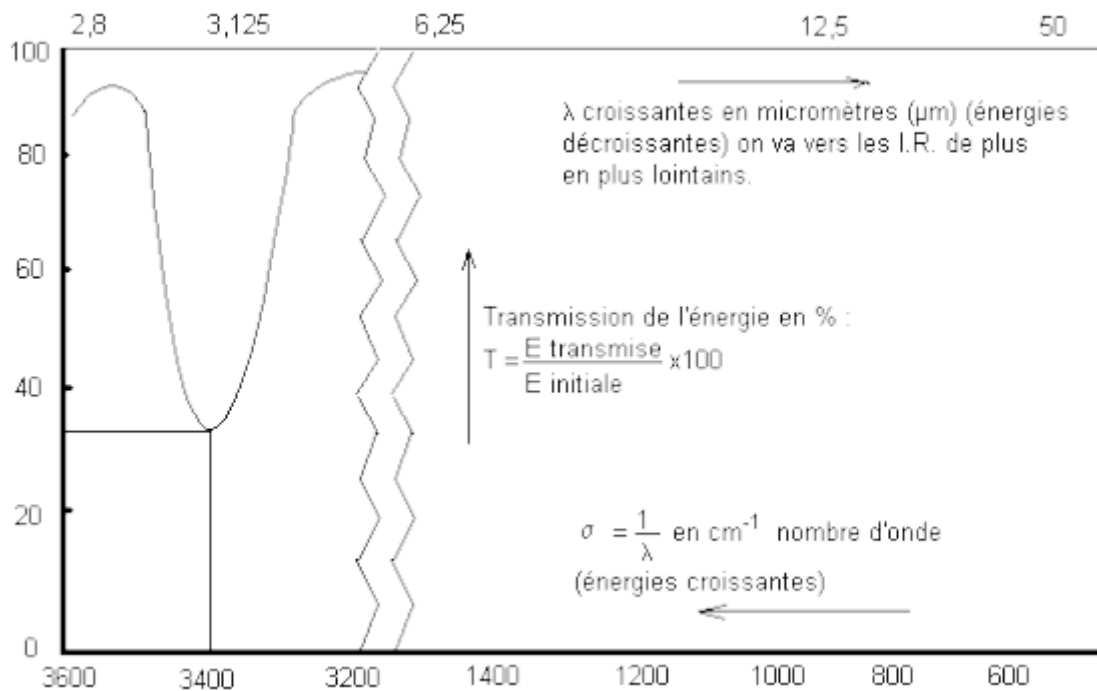
L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5\ \mu\text{m} < \lambda < 50\ \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.



Etude des spectres I.R :

La spectrométrie IR, permet par interprétation des spectres obtenus, de déceler les groupements fonctionnels contenus dans une molécule: alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule)....

Un spectre I.R.:



Lecture: Il y a un "pic" d'absorption (un creux de transmission) vers 3400 cm^{-1} .

* A 3600 cm^{-1} ou à 3200 cm^{-1} toute l'énergie (100%) du rayonnement a été transmise.

* A 3400 cm^{-1} seulement 35% de l'énergie incidente a été transmise.

Remarque : Nous aurions pu porter en ordonnées, l'absorbance A de la solution et non la transmission. $A = \log(1/T)$. La courbe aurait alors été inversée.

Méthode d'étude d'un spectre I.R. :

On utilise une table donnant les nombres d'ondes des vibrations de valence (vibrations se produisant le long des liaisons) ou de déformation des principales fonctions chimiques et l'on essaie:

- D'abord de repérer le ou les groupements fonctionnels de la molécule: alcool, aldéhyde, acide....

- Puis d'autres détails: les carbones sp^3 ou sp^2 , éventuellement aromatiques...

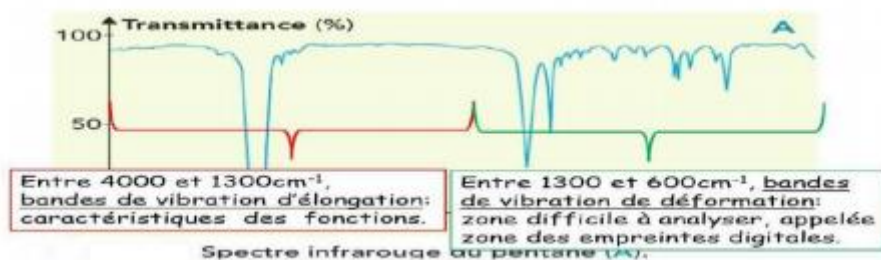
Tables des vibrations en IR:

Groupement	Liaison	Nombre d'onde cm^{-1}	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3410	élongation symétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3400	élongation symétrique	faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
$^{\circ}$ C-H (alcynes)	C-H	3340-3300	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
=CH ₂ (alcènes)	C-H	3080	élongation asymétrique	moyenne
		2975	élongation symétrique	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	2960	élongation asymétrique	forte
		2870	élongation symétrique	moyenne
-CH ₂ -	C-H	2925	élongation asymétrique	forte
		2850	élongation symétrique	forte
-C-H	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720	élongation asymétrique	faible
		2650	élongation symétrique	moyenne
Nitrile	-C $^{\circ}$ N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
C $^{\circ}$ C	C $^{\circ}$ C	2150-2100	élongation	faible
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte

Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
C=C	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	
-CH ₂ -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	1460	déformation asymétrique	moyenne
		1380	déformation symétrique	
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH ₂) _n	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

La région « empreinte digitale » :

La figure en dessous représente le spectre IR du pentane, où on note que la région entre 600 et 1300 cm⁻¹ est difficile à interpréter. Cette zone est appelée région « empreinte digitale ».



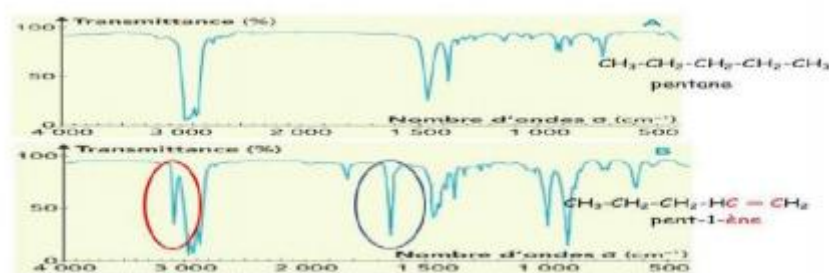
Les principaux groupements fonctionnels:

Les hydrocarbure saturés :

Les absorptions typiques de l'élongation C-H des alcanes se situent dans la fourchette 2840-3000 cm⁻¹ . Trois autres bandes dues à des mouvements de déformation angulaire, apparaissent aux alentours de 1460, 1380 et 730 cm⁻¹ . Tous les hydrocarbures saturés (y compris les cycloalcanes) présentent des absorptions similaires.

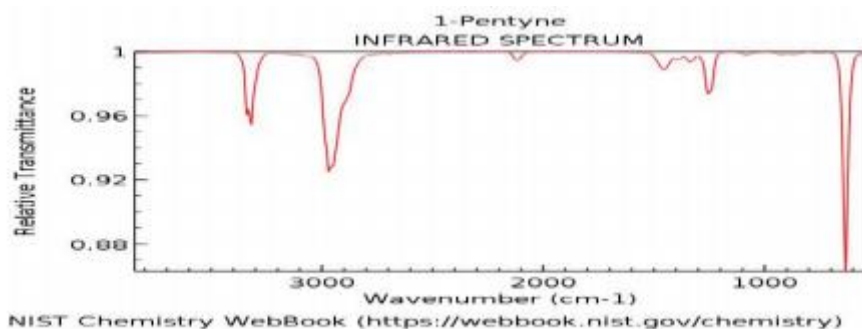
Les alcènes :

Un trait caractéristique des alcènes par comparaison avec les alcanes (figure suivante), est la présence d'une liaison Csp²-H, plus forte qui devrait, dès lors, se traduire par un pic plus énergétique dans le spectre IR. Effectivement, comme la figure l'indique, il y'a un pic pointu à 3080 cm⁻¹ , dû à ce mode d'élongation, situé à un nombre d'onde légèrement supérieur aux autres absorptions d'élongation C-H. D'après le tableau des différentes vibrations IR en dessus, la bande d'élongation C=C devrait apparaître entre 1620 et 1680 cm⁻¹ , le spectre du pentène en dessous, montre une bande relativement intense et aigue à 1640 cm⁻¹ traduisant ce type de vibration. Les autres pics intenses résultent de mouvements de déformation angulaire. Ainsi, les deux signaux à 915 et 995 cm⁻¹ sont typiques d'un alcène terminal.



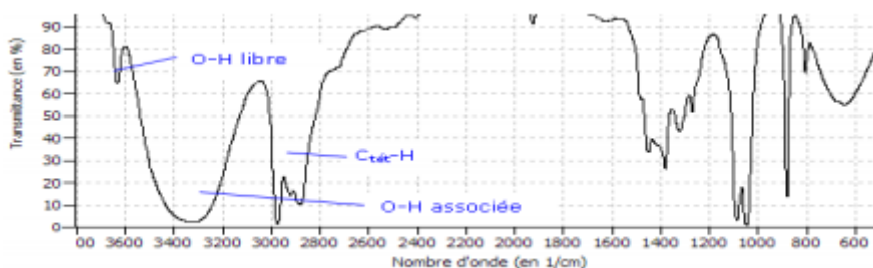
Les alcynes :

Les bandes d'élongation en IR les plus caractéristiques des alcynes sont dues à l'hydrogène alcyne (3260-3330 cm⁻¹) et à la triple liaison C-C (2100-2260 cm⁻¹). Toutes deux apparaissent à des nombres d'ondes supérieurs à ceux des vibrations correspondantes dans les alcènes. Un pic large, dû à la déformation angulaire Csp-H, émerge vers 640 cm⁻¹ .



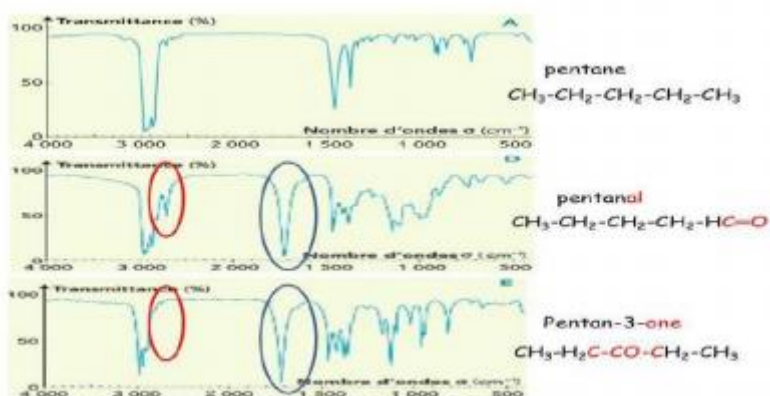
Les alcools :

L'absorption d'élongation O-H est la bande la plus caractéristique dans les spectres IR des alcools, apparaissant sous forme d'un large pic dans une zone assez étendue (3200-3650 cm⁻¹). La largeur de ce pic est due à des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'alcool ou avec de l'eau (O-H associé). Les alcools anhydres et en solution diluée donnent lieu à des bandes plus effilées dans une fourchette plus étroite (3620-3650 cm⁻¹) (O-H libre).



Les aldéhydes et les cétones :

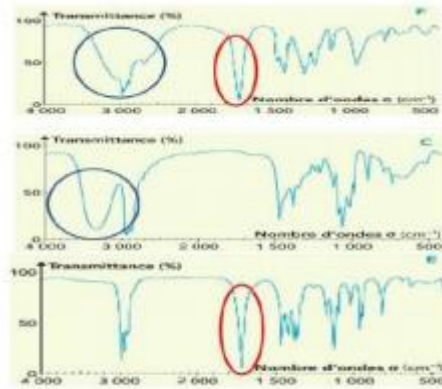
Avant l'avènement de la spectroscopie de RMN du C¹³, la spectroscopie IR constituait la seule manière fiable de détecter directement ce groupe fonctionnel. La fréquence d'élongation du C=O est exceptionnellement intense et apparaît typiquement dans une zone relativement étriquée (1690-1750 cm⁻¹).



Les acides carboxyliques :

Le groupe carboxyle est constitué d'un groupe carbonyle auquel est lié un substituant hydroxyle. Par voie de conséquence, les deux absorptions caractéristiques dues aux vibrations d'élongation de ces deux entités sont observées dans le spectre infrarouge. La liaison O-H

donne lieu à une large bande à un nombre d'ondes moins élevé (2500- 3300 cm^{-1}) que celui qui est observé avec les alcools, à cause des fortes liaisons hydrogène. Le spectre infrarouge de l'acide pentanoïque est présenté dans la figure en dessous ; il est instructif de le comparer avec le spectre du pentanol et de la pentan-3- one, où on relève plus précisément la différence et la ressemblance entre les 3 spectres.



Acide pentanoïque
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$

Pentan-1-ol
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{C-OH}$

Pentan-3-one
 $\text{CH}_3\text{-H}_2\text{C-CO-CH}_2\text{-CH}_3$