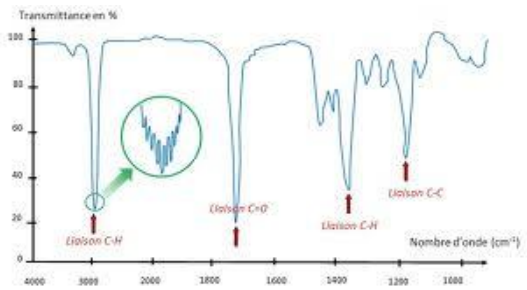
Spectroscopies

Chapitre 11.1 : spectroscopie infrarouge

Chapitre 11.2 : spectroscopie R.M.N



Cours de chimie de première période de PCSI

Aide à l'élucidation des structures des molécules

Le Plan du cours

Chapitre 11

La spectroscopie IR

I DOMAINE SPECTRAL DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 3

1. NIVEAUX D'ENERGIE ET ENERGIE MISE EN JEU LORS DES TRANSITIONS 3
2. L'INFRAROUGE : SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE D'ABSORPTION 4
3. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE REVELE L'EXISTENCE DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS 5

II LES BANDES DE VIBRATION DU MOYEN INFRAROUGE 5

III L'ALLURE DU SPECTRE IR 6

IV ORIGINES DES BANDES D'ABSORPTION DANS LE MOYEN INFRAROUGE 7

V LES VIBRATIONS DANS L'INFRAROUGE 8

VI INTERPRETATION D'UN SPECTRE INFRAROUGE 10

1. DIFFERENTES REGIONS DU SPECTRE INFRAROUGE 10
2. LOCALISATION DES BANDES D'ABOSRPTION DES TYPES DE LIAISONS 10
3. REGION DES EMPREINTES DIGITALES 10
4. UTILISATION DE TABLES INFRAROUGES 11

VII RESUME 13

I Domaine spectral de la spectroscopie infrarouge

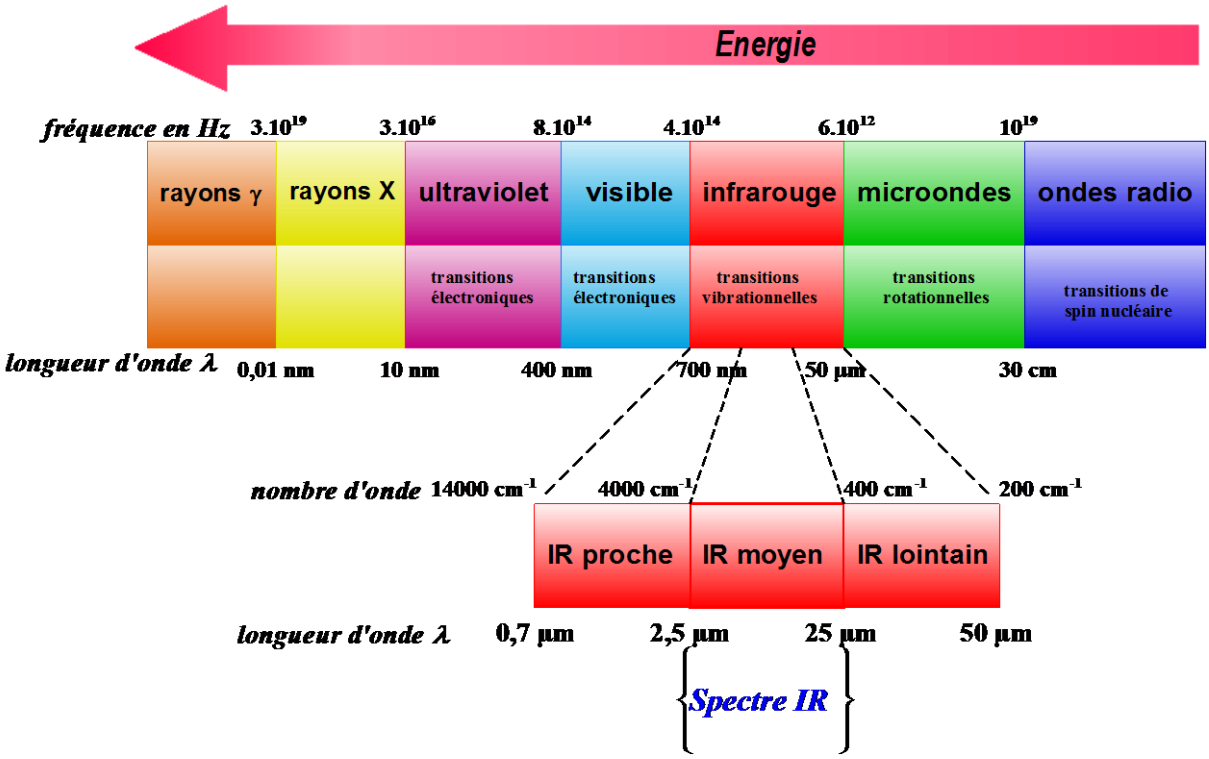
1. Niveaux d'énergie et énergie mise en jeu lors des transitions

Le principe de la **spectroscopie infrarouge** est tout à fait semblable à celui de la spectroscopie dans le visible que nous avons déjà étudiée en TP.

Si la spectroscopie visible met en jeu des transitions entre les niveaux d'énergie électroniques, la spectroscopie infrarouge concerne l'absorption de radiations qui provoquent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule.

Les niveaux d'énergies sollicités par la **spectroscopie infrarouge** sont ceux des énergies de vibration des liaisons moléculaires.

En fait, à chacune des méthodes spectroscopiques correspondent des domaines spectraux distincts. Les radiations absorbées n'appartiennent donc pas à la même région du **spectre électromagnétique** et elles renseignent différemment sur la structure de la molécule étudiée. Les niveaux d'énergie mis en jeu sont très différents.



La représentation du spectre ci-dessus montre qu'il est possible d'utiliser plusieurs grandeurs pour caractériser une onde électromagnétique. On peut utiliser plusieurs échelles (liées bien évidemment entre elles) :

- La **fréquence ν** en hertz (Hz), mais finalement assez peu utilisée
- La **longueur d'onde λ** en mètre (m mais surtout nm) employée surtout pour la gamme UV-visible
- Le **nombre d'onde σ**, utilisé en infrarouge et parfois pour l'UV-visible (σ s'exprime en m^{-1} mais surtout cm^{-1}).

On peut également s'intéresser à l'**énergie** du rayonnement (exprimée souvent en $kJ \cdot mol^{-1}$). Les règles de conversion sont les suivantes :

$$DE = h.n = \frac{h.c}{l} = h.c.s$$

Le domaine de l'IR s'étend d'environ 700 nm à environ 50 µm ; on y distingue trois intervalles : l'IR proche, l'IR moyen et l'IR lointain.

En spectroscopie infrarouge, les longueurs d'onde utilisées en analyse sont celles qui vont **de 2,5 µm à 25 µm**. Cela correspond à une gamme de nombre d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}, ou encore à des énergies plus faibles variant de 2 $kJ \cdot mol^{-1}$ à 40 $kJ \cdot mol^{-1}$ (soit des longueurs d'onde de 2, 5 m à 50 m).

Rem : σ = 400 cm^{-1} correspond à une énergie voisine de 5 $kJ.mol^{-1}$
$(\Delta E/J.mol^{-1}) = (6{,}63.10^{-34}/J.s) x (3.10^{8}/m) x (40000/m^{-1}) x (6{,}02.10^{23}/mol^{-1})$
$(\Delta E/J.mol^{-1}) = 4789$ J soit environ 5 $kJ.mol^{-1}$.

On peut illustrer simplement le principe de la technique en considérant un dipôle (les extrémités de la liaison) soumis à l'influence d'un champ électrique oscillant (l'onde électromagnétique). Le champ imposé va provoquer alternativement l'éloignement puis le rapprochement des extrémités du dipôle c'est-à-dire **une vibration**.

2. L'infrarouge : spectroscopie moléculaire d'absorption

La spectroscopie Infrarouge est une ***spectroscopie moléculaire d'absorption*** : la substance étudiée reçoit un rayonnement électromagnétique. Certaines radiations sont absorbées par la molécule. L'examen des radiations absorbées permet d'en déduire des informations sur la structure de la molécule.

Rappelons les définitions de la transmittance et de l'absorbance :

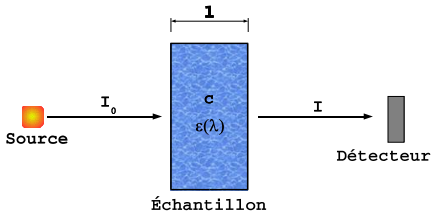
On rappelle que la transmittance est égale au rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I_0 et **I** désigne l'intensité de la radiation respectivement avant et après traversée de la substance étudiée.

D'après la loi de Beer-Lambert : A = ε.l.c et A = $A = \mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\mathrm{Log}(T)$

Le schéma de principe est le suivant :



A est l'absorbance de l'échantillon
ε est le coefficient d'extinction molaire
l est la largeur de la cuve
c est la concentration de la substance

- T = 100 : il n'y a pas d'absorption
- T ≠ 100 il y a absorption plus ou moins intense du rayonnement
- T = 0 il y a absorption importante du rayonnement.

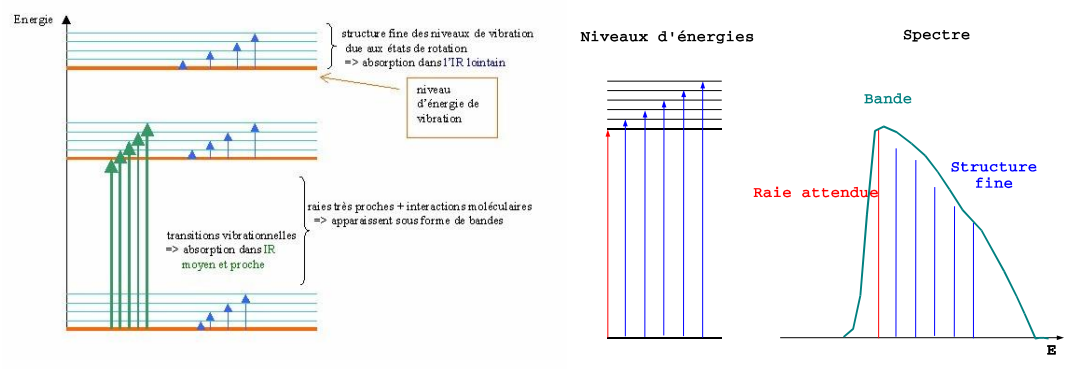
Une transmittance égale à 100 correspond à une radiation qui n'est pas absorbée. A l'inverse, une bande se traduisant par T≈0 correspond à une radiation absorbée par la molécule.

3. La spectroscopie infrarouge révèle l'existence de groupements fonctionnels

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de déceler **les groupements fonctionnels présents dans une molécule** parce qu'elle détecte les élongations et les déformations des liaisons. Elle est particulièrement adaptée pour la détection de liaisons asymétriques qu'on trouve dans les groupes fonctionnels tels O-H, C=O, NH_2 par exemple.

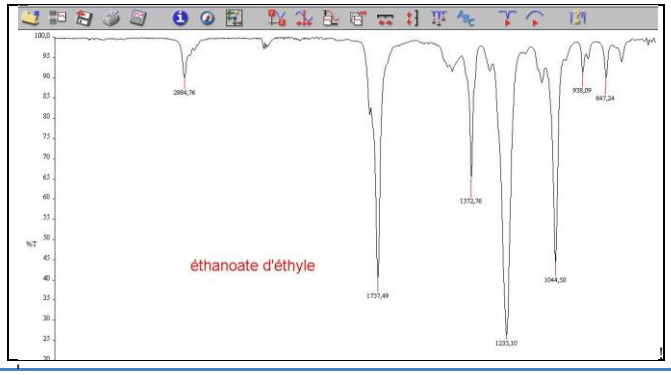
II Les bandes de vibration du moyen infrarouge

En principe, l'énergie absorbée correspondant à une différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques de la molécule, un spectre d'absorption de la molécule devrait se présenter comme une série de raies. En fait, il existe dans la molécule une succession d'états qui sont énergétiquement très proches, et l'on obtient des **bandes d'absorption**, plus ou moins larges.



III L'allure du spectre IR

Un spectrophotomètre IR conduit à un document de base appelé *spectre infrarouge*. **Ainsi, au laboratoire, le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier que l'on possède (modèle Spectrum BX / Perkin-Elmer) fournit les spectres suivants :**



Habituellement, on enregistre les spectres IR en portant en abscisse l'inverse de la longueur d'onde λ exprimée en cm, ou **nombre d'onde σ** ; en ordonnée, est reportée, pour chaque radiation, la **transmittance T**, ou son pourcentage :

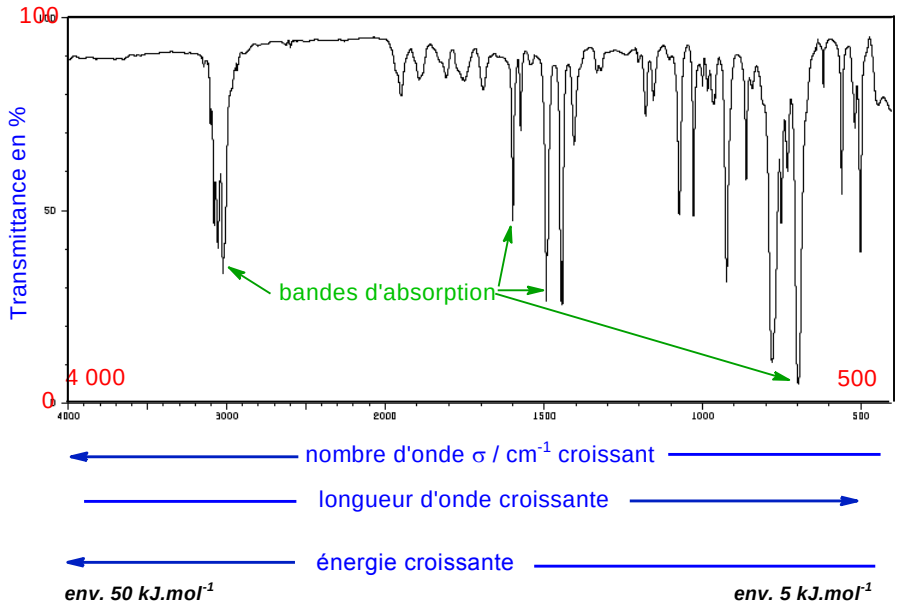
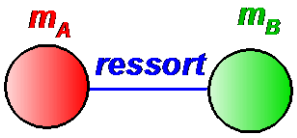


Figure 1 : allure d'un spectre infrarouge

IV Origines des bandes d'absorption dans le moyen infrarouge

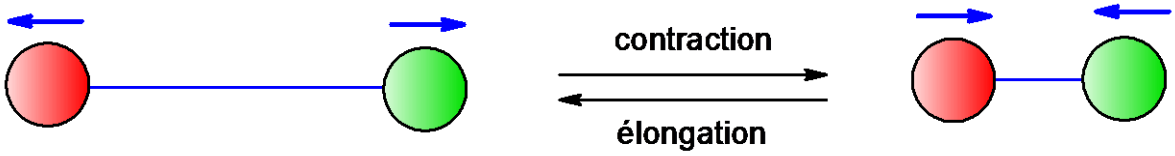
L'absorption correspond à des transitions entre les **niveaux d'énergie vibrationnelle** de la molécule.

Le mouvement de vibration d'une molécule diatomique peut être modélisé par un oscillateur harmonique, étudié en mécanique : la molécule diatomique AB apparaît comme deux masses reliées par un ressort, de raideur k :



On peut dire qu'ici, **k**, raideur du ressort, nous renseigne sur la force de la liaison :

k est d'autant plus grande que la liaison entre A et B est forte.



Ce système a deux corps peut être traité comme un système à un corps à condition d'introduire la masse réduite μ du système définie par :

$$\mu = \frac{m_A . m_B}{m_A + m_B} \quad \text{provenant de : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Cet oscillateur harmonique constituera une bonne approximation pour les vibrations de faibles amplitudes.

La relation entre la pulsation ω, les masses des atomes et la force de la liaison est la même que la **loi de Hooke** pour l'oscillateur harmonique : $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

A cette pulsation correspondent une fréquence ν et un nombre d'onde σ tels que :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \sigma_0 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

On peut remarquer que :

- Les liaisons qui vibrent le plus vite sont les liaisons fortes (k grande)

- Les liaisons qui vibrent le plus vite sont celles mettant en jeu des atomes légers (car dans ce cas μ est faible).
  - Exemple : Atomes C et C : μ = 12x12/(12+12) = **6**.
    Atomes C et H : μ' = 12x1/(12+1) = **0,923**.

Les résultats de l'étude de l'oscillateur harmonique sont utilisables à l'échelle moléculaire, à condition de faire intervenir l'aspect quantique, c'est à dire <u>la quantification des niveaux d'énergie</u>.

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique sont :

$$E = h.\nu_0.(v + ½) \text{ où } v = 0,1,2,3,...$$

Il y a absorption de la radiation de fréquence ν si certaines règles dites règles de sélection sont respectées :

$h.\nu = \Delta E = q.(h.\nu) = E(v_i) - E(v_j)$

A priori $q \in \mathbb{Z}$ mais des règles de sélection montrent que $|q| = +1$

Soit : $h.\nu = E(v_i) - E(v_j) = h.\nu = E(v_1+1) - E(v_1) = h.\nu_0$ .../... $.\nu = \nu_0$

V Les vibrations dans l'infrarouge

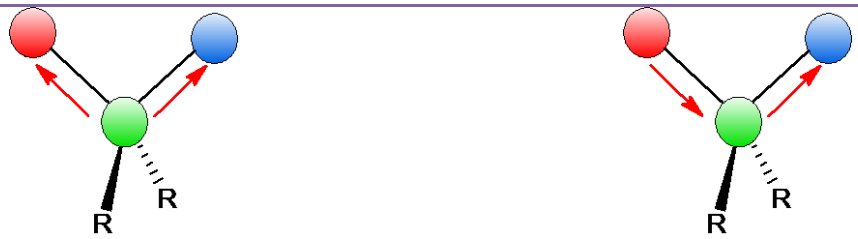
Les liaisons des molécules vibrent de plusieurs manières : elles possèdent divers modes de **vibration**.

Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction.

Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une variété d'élongation et de déformations.

Par exemple, dans le cas de l'environnement tétraédrique de l'atome de carbone, on distingue deux types de vibration :

- **des vibrations d'élongation** (ou *stretching*) : on les appelle aussi **vibrations de valence**. Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. On distinguera le mode symétrique et le mode antisymétrique.

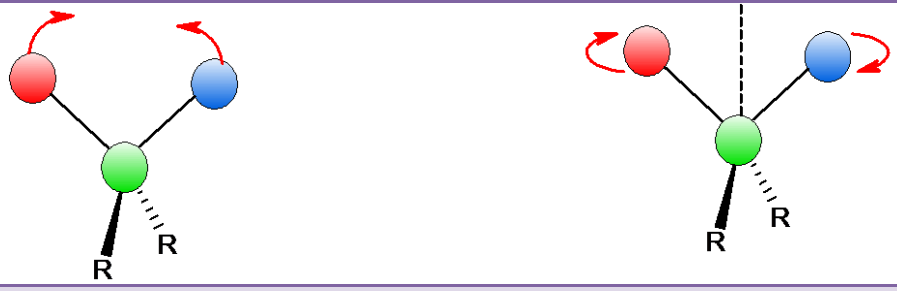


Elongation symétrique	Elongation asymétrique

2350 cm^{-1} élongation symétrique — 1400 cm^{-1} élongation antisymétrique

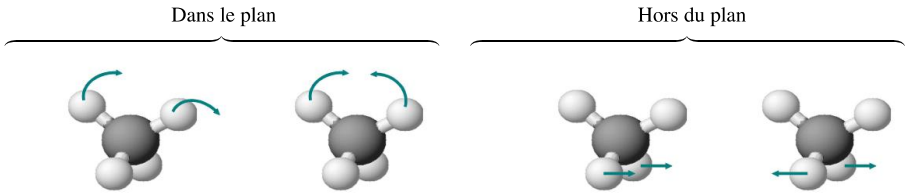
Figure 2 : cas de la molécule CO_2

- **des vibrations de déformation angulaire** (ou *bending*) : elles correspondent à une modification des angles de liaison. Il y a quatre modes de vibration possibles, ils sont représentés ci-dessous.



Vibration de déformation symétrique dans le plan (cisaillement)	Vibration de déformation symétrique hors du plan (torsion)

Vibration de déformation asymétrique dans le plan (rotation plane)	Vibration de déformation asymétrique hors du plan (balancement)



rotation plane (*rocking*) cisaillement (*scissoring*) balancement (*wagging*) torsion (*twisting*)

Enfin, il faut noter qu'un mode de vibration est actif en infrarouge si le moment dipolaire de la molécule varie durant la vibration.

Ex : CO_2 est une molécule linéaire : durant l'élongation symétrique de CO_2, il n'y a pas de variation du moment dipolaire : ce mode est donc inactif en infrarouge.

Pour ces mêmes raisons, une liaison double C=C symétrique absorbera très peu vers 1640 cm^{-1}.

VI Interprétation d'un spectre infrarouge

1. Différentes régions du spectre infrarouge

Dans un spectre infrarouge, il y a beaucoup de **bandes d'absorption**, surtout dans la partie droite.

Un spectre IR comprend 4 régions importantes :

① Environ **4 000** – environ **2 500** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H

② Environ **2 500** – **2 000** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons triples C≡C ou C≡N

③ Environ **2 000** – **1 500** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons doubles C=C ou C=O

④ En deçà de **1 500** cm^{-1} : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl…

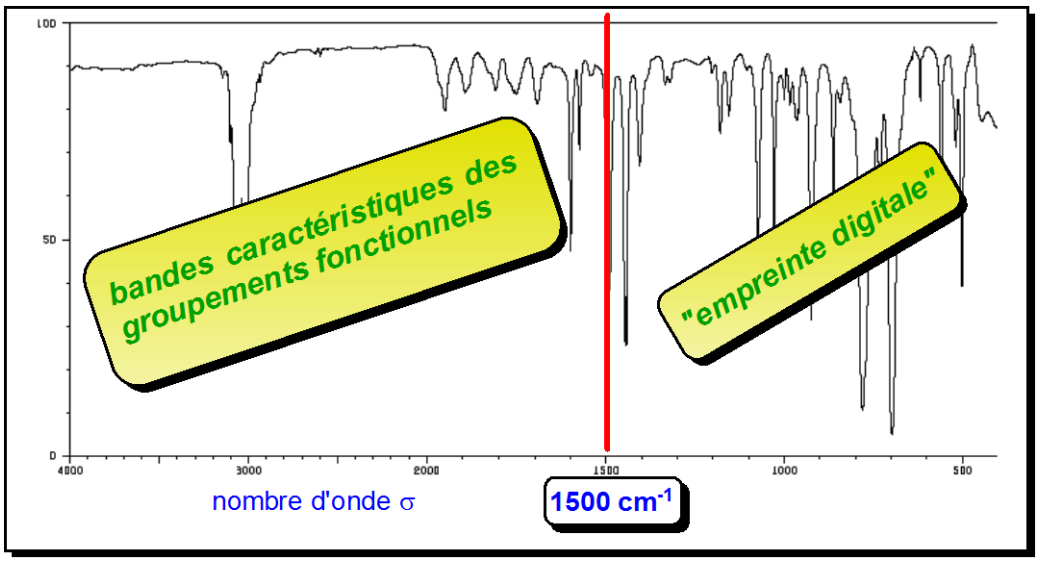
2. Localisation des bandes d'abosrption des types de liaisons

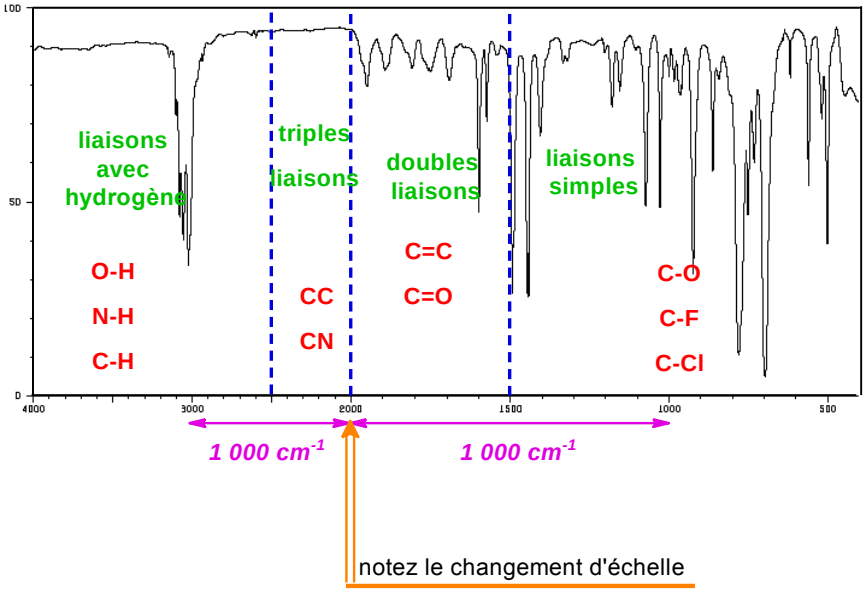
- En général, les 3 premières régions servent à détecter la présence de **groupements fonctionnels** présents dans la molécule.

3. Région des empreintes digitales

- La dernière région n'est en général pas interprétée en détail : elle est complexe, et elle est caractéristique du composé, comme l'est une empreinte digitale pour un être humain particulier. C'est la **région des empreintes digitales**.

En résumé :





4. Utilisation de tables infrarouges

Des tables de données infrarouges sont toujours disponibles au laboratoire, par exemple dans le Handbook. Dans un exercice sur feuille, ces tables sont à vottre disposition. Attention : des tables de données infrarouge permettent de connaître le type de liaison qui correspond à une absorption donnée MAIS plusieurs facteurs structuraux peuvent modifier les valeurs de nombre d'onde attendus.

Par exemple, la présence d'un système conjugué affaiblie une double liaison C=O et déplace la valeur du nombre d'onde vers des valeurs plus faible : la conjugaison affaiblie la double liaison, et lui confère un caractère plus marqué de liaison simple. Voir table : « abaissement de 10 à 30 cm^{-1} si conjugaison ».

En effet, une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1}. 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 $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ (1685 -1619 cm^{-1} pour le $\nu_{C=O}$).

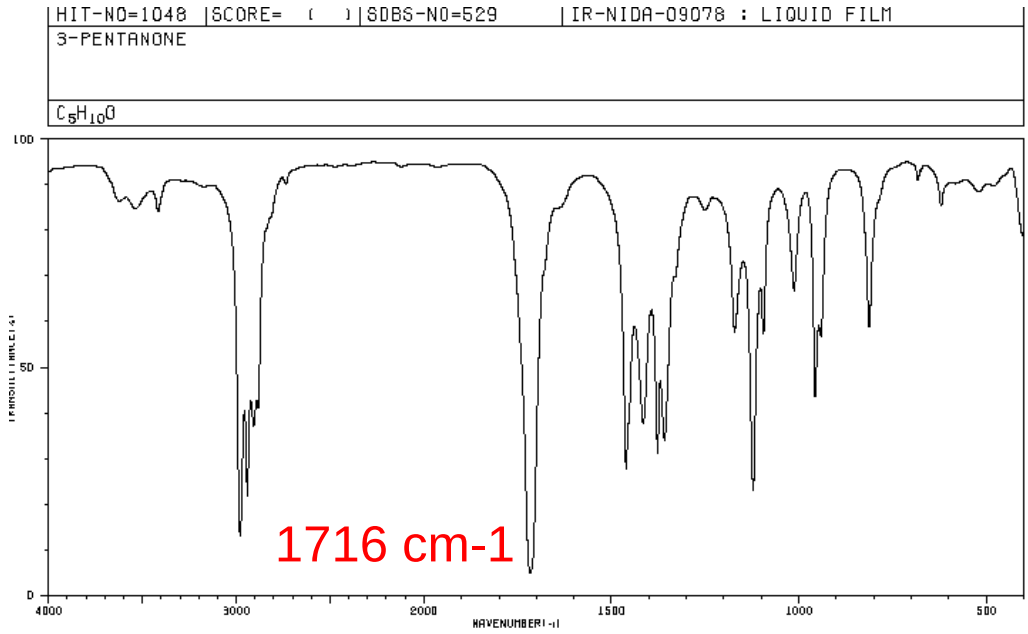
Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C_{sp^3}-H	Valence	≈ 3300	m ou f
C_{sp^2}-H	Valence	3030-3100	m
C_{sp^2}-H aromatique	Valence	3000-3100	m
C_{sp^3}-H	Valence	2850-2970	F
C_{sp^2}-H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C=C	Valence	2100-2260	f
C=N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	[illegible] 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	[illegible]
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740 abaissement de 20à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de NO_2) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	[illegible]	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	*Déformation*	1560-1640	F ou m
C_{sp^2}-H	*Déformation*	1430-1470	F

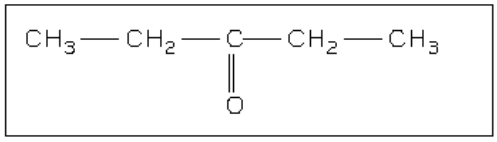
<u>Illustration :</u>

Sur les deux spectres de cétones proposés, on va retrouver $\nu_{C=O}$ les respectivement à 1716 cm^{-1} (non conjugué) et 1685 cm^{-1} (conjugué).

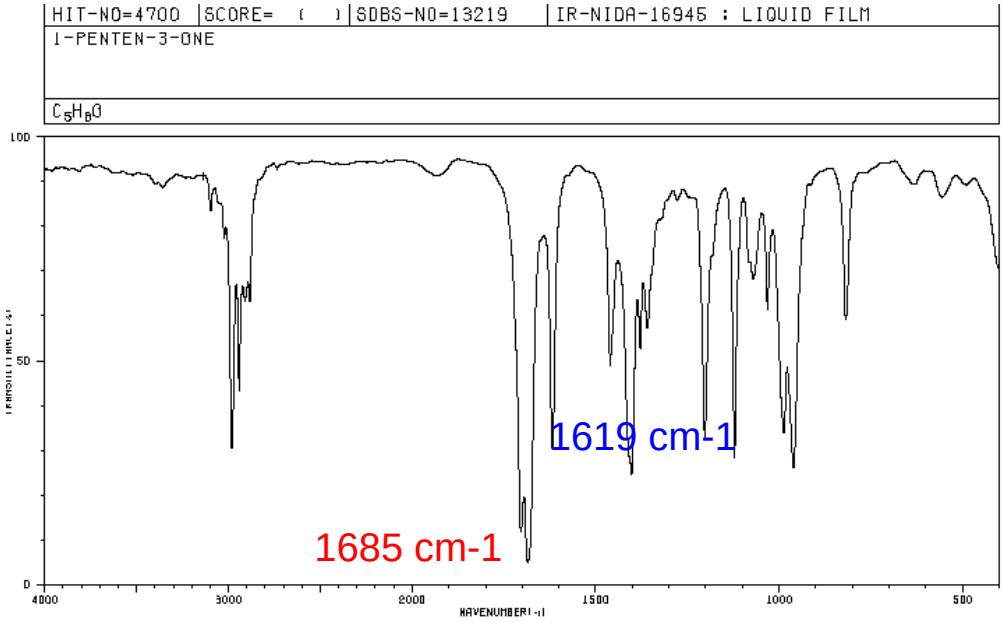
Spectre de la pentan-3-one CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3



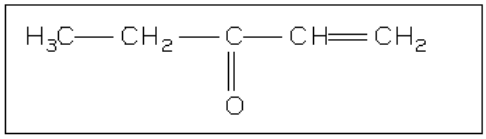
3638	81	1461	26	1096	66
3416	81	1415	36	1013	64
2979	12	1377	30	957	42
2941	21	1369	32	942	66
2908	35	1250	81	813	57
2884	39	1172	55	821	81
1716	4	1122	22	620	84



Spectre de la pent-1-én-3-one CH_3-CH_2-CO-CH_2=CH_2



3366	84	1704	11	1279	81	961	26
3097	79	1685	4	1203	31	819	57
3023	74	1619	29	1122	26	635	66
2980	29	1461	47	1080	70	630	86
2942	42	1403	23	1071	66	556	84
2911	60	1379	50	1032	58	490	86
2883	60	1360	56	987	32		



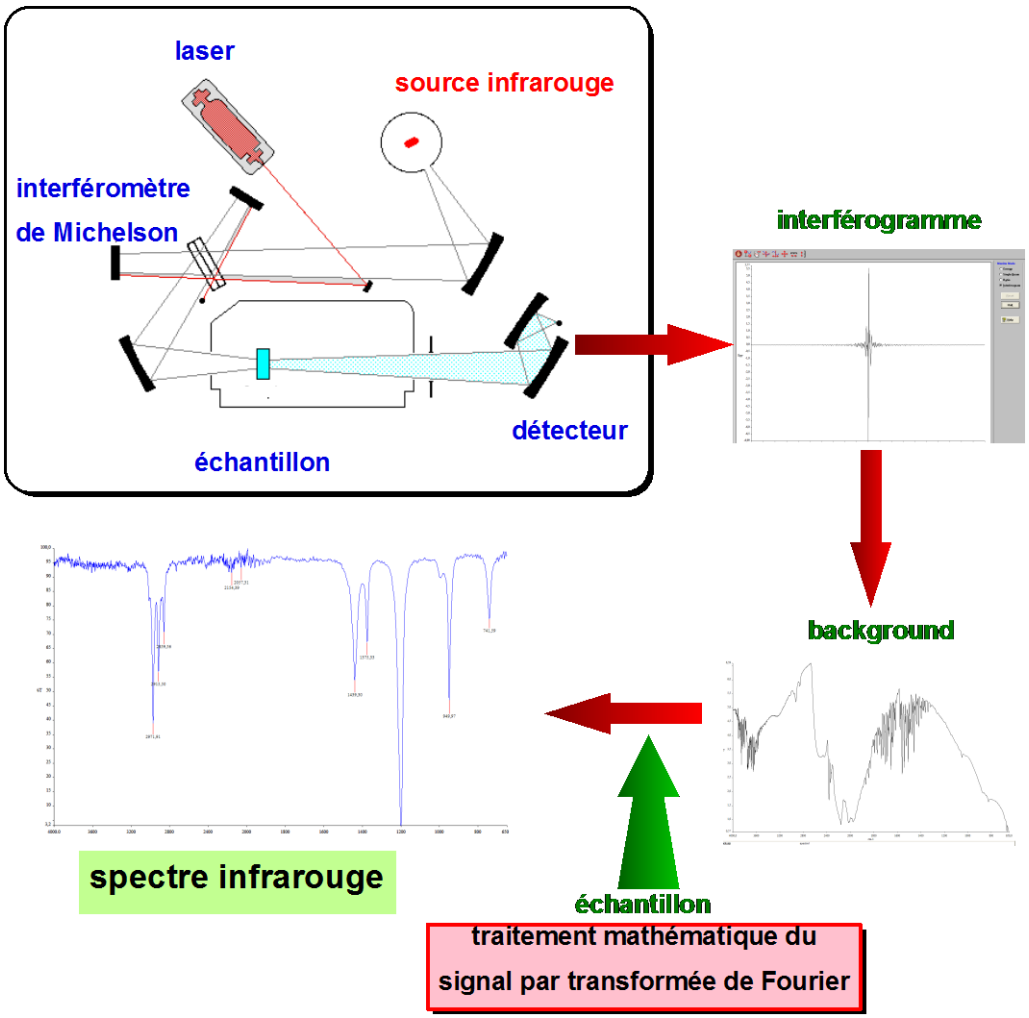
VII Résumé

Absorptions dans les spectres IR

La **position** des bandes dépend	de la masse réduite des atomes	Les atomes **légers** donnent des fréquences et des nombres d'onde **élevés**
	de la force de la liaison	Les liaisons **fortes** donnent des fréquences et des nombres d'onde **élevés**
L'**intensité** de la bande dépend	de la variation du moment dipolaire	Un **grand** moment dipolaire donne une absorption **intense**
La **largeur** de la bande dépend	des liaisons hydrogène	Une **liaison H forte** donne une bande **large**

Enfin, sachons que cette spectroscopie, couplée à la R.M.N, à la spectrométrie de masse permet de déterminer avec une grande certitude et une grande vitesse les structures réelles des molécules.

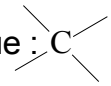
Les techniques spectroscopiques (avec en premier lieu la R.M.N) ont réellement révolutionné toute la chimie organique. Nous étudierons, dans un prochain chapitre, la RMN.

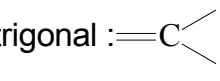
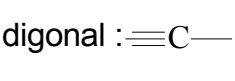


SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C_{di}-H	Valence	≈ 3300	m ou f
C_{tri}-H	Valence	3030-3100	m
C_{tri}-H aromatique	Valence	3000-3100	m
C_{tet}-H	Valence	2850-2970	F
C_{tri}-H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740 abaissement de 20à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de $-NO_2$) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	*Déformation*	1560-1640	F ou m
C_{tet}-H	*Déformation*	1430-1470	F
C_{tet}-H (CH_3)	*Déformation*	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	*Déformation*	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C_{tet}-O-C_{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C_{tet}-OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C_{tet}-O-C_{tri} (esters) C_{tri}-O-C_{tri} (anhydrides)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C_{tri}-H de -HC=CH- (*E*)	*Déformation*	960-970	F
(*Z*)	*Déformation*	670-730	m
C_{tri}-H aromatique monosubstitué	*Déformation*	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C_{tri}-H aromatique			
o-disubstitué	*Déformation*	735-770	F
m-disubstitué	*Déformation*	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	*Déformation*	800-860	F
C_{tet}-Cl	Valence	600-800	F
C_{tet}-Br	Valence	500-750	F
C_{tet}-I	Valence	≈ 500	F F:fort ; m:moyen : ; f: faible

C_{tet} tétraèdrique : 

C_{tri} trigonal : 

C_{di} digonal :