

# SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

## I. Généralités

### I.1. Méthodes spectroscopiques

Les méthodes utilisées classiquement au laboratoire pour déterminer la structure des molécules sont de deux ordres.

D'une part, on peut essayer de **casser une molécule en fragments plus simples**, donc plus faciles à identifier, et de la nature de ceux-ci essayer de déduire une ou plusieurs structures possibles pour la molécule examinée : principe de la spectrographie de masse.

D'autre part, on peut étudier **l'interaction d'une onde électromagnétique** et des résultats obtenus extraire des renseignements quant à la structure de celle-ci : spectroscopies radiatives. On distingue alors :

- **spectroscopies moléculaires** (IR, visible, UV) → détermination des groupements fonctionnels
- **spectroscopie RMN** (résonance magnétique nucléaire) → localisation des H et détermination du squelette carboné
- **spectroscopie RPE** (résonance paramagnétique électronique) → étude des radicaux libres

Ces méthodes présentent l'avantage d'être rapides, de ne nécessiter que quelques mg de produit, de ne pas détruire l'échantillon étudié. Mais elles utilisent un matériel souvent très coûteux

### I.2. Energie des molécules

Le tableau suivant rassemble quelques caractéristiques des différentes spectroscopies que le chimiste peut être amené à utiliser.

	$\lambda$	$\nu$	<i>type de radiation</i>
RMN sous quelques teslas	0,1 à 100 m	3 à 3000 MHz	ondes radio et micro-ondes
vibrations-rotations	0,2 à 50 mm	6 à 1500 GHz	infrarouge
transitions électroniques	> 10 nm	$< 3 \times 10^{16}$ Hz	UV proche, visible et IR proche
ionisation	0,3 à 30 nm	$10^{16}$ à $10^{18}$ Hz	rayons X ( <i>mous</i> pour les niveaux de valence, <i>durs</i> pour les niveaux profonds)

L'interaction matière-radiation se produit lorsqu'un photon d'énergie  $E = h\nu$  peut être absorbé par une molécule. Ce phénomène se produit à condition qu'il existe une transition possible entre deux niveaux énergétique distants de  $E$ .

## II.Spectroscopie Infrarouge (IR)

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption.

On considère une molécule diatomique non symétrique A-B (comme par exemple CO ou HCl) pour laquelle les atomes ont des masses  $m_A$  et  $m_B$ . On néglige le poids des atomes devant l'interaction qui assure la cohésion de la molécule et on se place dans le référentiel galiléen barycentrique.

Dans ce référentiel, l'énergie de la molécule est la somme des énergies de rotation et de vibration, de l'énergie électronique et de l'énergie de cohésion des noyaux.

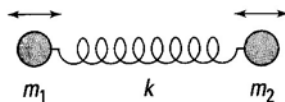
L'énergie de vibration d'élongation est fonction de la distance entre les deux noyaux selon une expression complexe.

### II.1.Modèle harmonique

Dans ce modèle, on effectue un développement limité au second ordre de l'énergie de vibration de la liaison A-B, de longueur  $x$ , au voisinage de la position moyenne. On obtient en choisissant l'origine des énergies à la position moyenne  $x_m$  de la molécule :

$$e = \frac{1}{2}k(x - x_m)^2$$

Le système est donc, en première approximation, assimilable à un système de deux masses liées par un ressort harmonique de raideur  $k$ .



On sait alors que le système possède une fréquence de vibration fondamentale telle que :

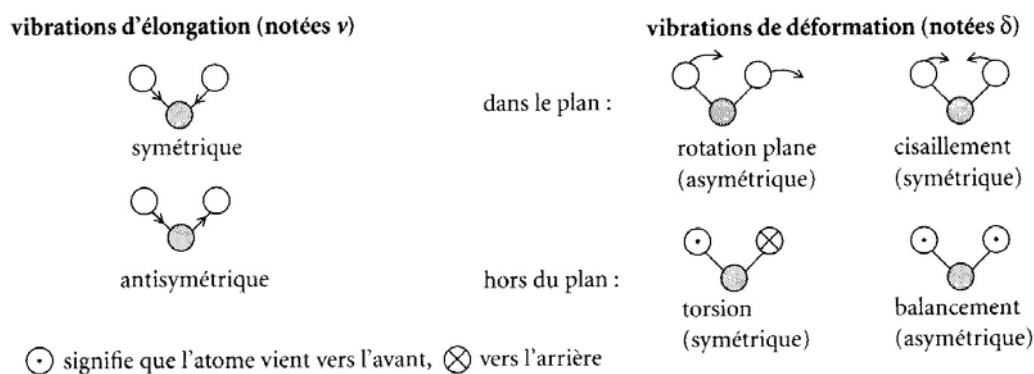
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

On remarque que plus la liaison est forte, plus  $k$  et donc  $\sigma$  sont élevés.

### II.2.Modes de vibrations

Dans les molécules polyatomiques, la situation est à priori plus complexe, les différents oscillateurs constitués par deux atomes liés par une liaison covalente étant couplés; les liaisons subissent non seulement des mouvements d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons:



On peut montrer que pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant  $n$  atomes, il existe  $3n - 6$  (respectivement  $3n - 5$ ) modes de vibration (élongation et/ou déformation), une fréquence  $\nu_n$ , correspondant à chacun d'entre eux.

Toutes ces vibrations n'apparaissent pas en IR : seules les vibrations produisant une **variation du moment dipolaire** provoquent une absorption en IR (par exemple, la vibration d'élongation symétrique de la triple liaison dans l'éthyne n'induit aucune absorption en IR). Néanmoins d'autres bandes d'absorption peuvent apparaître, dues notamment à des couplages mécaniques entre vibrations.

Dans la pratique, on ne cherche pas à identifier toutes les bandes compte tenu de leur grand nombre ; on vérifie seulement la présence ou l'absence d'une bande caractéristique d'un groupement fonctionnel donné.

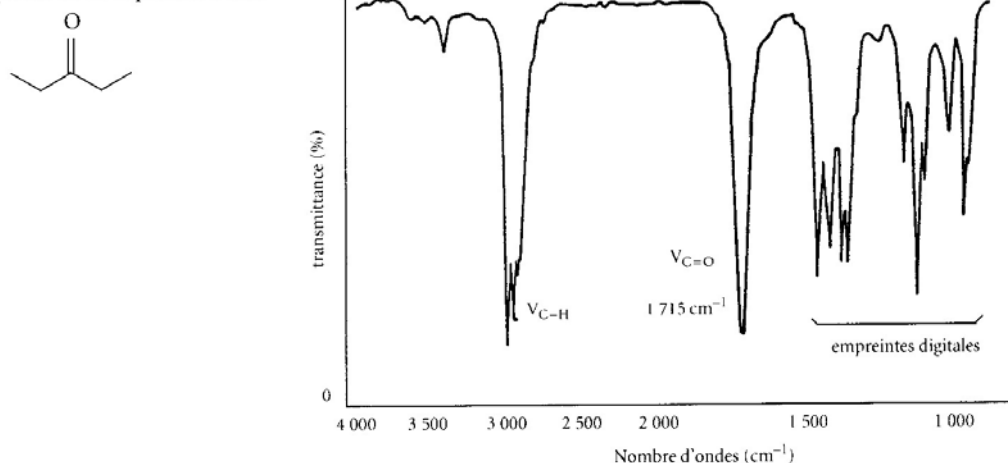
### II.3.Lecture d'un spectre

Un spectre infrarouge est obtenu avec un spectrophotomètre IR. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR ce qui exclut le verre : elles sont le plus souvent en NaCl ou KBr. Si le composé est liquide, on en dépose quelques gouttes entre les fenêtres de la cellule pour constituer un film de liquide. S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille, soit être placé en suspension dans une paraffine liquide (du nujol par exemple). Certains appareils permettent également d'étudier des composés gazeux.

Pour le spectre, on a l'habitude de porter le pourcentage de transmission  $T = 100 \frac{I}{I_0}$

( $T$  est la transmittance) en fonction du nombre d'onde. Habituellement  $4\,000\text{ cm}^{-1} < \sigma < 600\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre IR de la pentan-3-one



Le spectre est formé de bandes plus ou moins larges car à chaque transition de vibration peut être associée diverses transitions d'énergie de rotation. Comme pour toute spectroscopie d'absorption, la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Chaque bande est caractérisée par sa valeur de  $\sigma$  au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible). En dépit de l'apparente complexité des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, le chimiste organicien peut en tirer d'intéressantes informations. Sur un spectre IR, on distingue habituellement :

- la zone des empreintes digitales ( $\sigma < 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ): très complexe et difficilement interprétable, dans laquelle se trouvent de nombreuses vibrations d'élongation ou de déformation, du squelette carboné notamment.
- la région  $1\ 300\ \text{cm}^{-1} - 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , dans laquelle les bandes observées sont en général caractéristiques d'un groupe fonctionnel : on y observe les vibrations d'élongation des liaisons multiples ou des liaisons simples avec un atome léger (C-H, O-H, N-H ...). Ces fréquences caractéristiques sont considérées en première approximation indépendantes de l'environnement du groupe fonctionnel (sauf en cas de résonance ou de liaison hydrogène).

Il faut noter que le spectre infrarouge entier permet l'identification sans ambiguïté d'un composé organique.

#### II.4. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation

-La liaison O-H, présente dans les alcools, les acides carboxyliques et les phénols, donne une bande large vers  $3300\ \text{cm}^{-1}$ . La forme et la position de la bande sont sensibles à la dilution et à la nature du solvant, par suite de l'existence de liaisons hydrogène qui modifient l'énergie de la liaison O-H.

-La liaison C-H donne une bande fine entre  $2800\ \text{cm}^{-1}$  et  $3000\ \text{cm}^{-1}$  mais cette zone apporte peu d'informations compte tenu de la fréquence d'existence de ces liaisons dans les molécules organique

-La liaison triple C=N, présente dans les nitriles, donne un bande fine vers  $2250\ \text{cm}^{-1}$ . De même, la liaison triple C=C non symétrique, présente dans les alcynes, absorbe vers  $2150\ \text{cm}^{-1}$ .

-La liaison double C=O du groupement carbonyle donne une bande fine vers  $1720\text{ cm}^{-1}$  pour les aldéhydes, cétones et esters, vers  $1800\text{ cm}^{-1}$  pour les chlorures d'acide et les anhydrides .

La conjugaison diminue le nombre d'onde d'absorption d'environ  $30\text{ cm}^{-1}$ . En effet, la force de la liaison carbonyle est diminuée en tenant compte de la théorie de la mésomérie

- Les doubles liaisons C=C dans les cycles aromatiques et les alcènes non symétriques (groupe vinyle) donnent des bandes fines vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  (bande peu intense).

-La liaison simple C-O présente dans les esters, les époxydes, les éthers et les alcools donne une bande fine entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , difficilement identifiable avec certitude.