

## Partie IV: Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge

### 1. Introduction

La spectroscopie infrarouge est une méthode de détermination de structure qui renseigne sur l'absorption des radiations infrarouges par la molécule. Le rayonnement infrarouge de plus grande longueur d'onde que l'UV ne peut pas provoquer de modifications de l'état énergétique des électrons, il peut par contre modifier l'état vibrationnel et rotationnel des molécules. A chaque groupes d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation selon une fréquence qui lui propre, correspond à une bande d'absorption à une longueur d'onde déterminée. En raison de la facilité de la mise en œuvre, le faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite, la spectroscopie infrarouge est couramment utilisée par le chimiste organicien.

### 2. Utilisation de la méthode

- Pour l'identification de groupements fonctionnels (présence de fonctions alcool, aldéhyde, cétone, etc.) ;
- Détermination de la structure, mais en la couplant avec d'autres méthodes spectroscopiques comme la RMN ;
- Contrôle de la réaction de synthèse ;
- Tester la pureté d'une substance.

### 3. Définition du rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge est divisé en trois domaines :

- Proche infrarouge : 1-2,5  $\mu\text{m}$
- Moyen infrarouge : 2,5-25  $\mu\text{m}$
- Lointain infrarouge : au-delà de 25  $\mu\text{m}$

### 4. Principe

Les molécules qui absorbent le rayonnement infrarouge doivent posséder de liaisons polarisées.

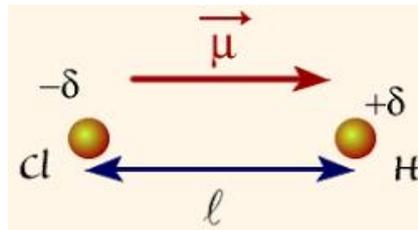
Une radiation infrarouge n'est absorbée par une molécule pour sa mise en vibration que si cette vibration provoque une variation du moment dipolaire. L'intensité d'absorption dépend de cette variation du moment dipolaire.

**Exemple**

HCl (figure 19):

Le moment dipolaire est déterminé par la formule suivante :

$$\mu = q \cdot l$$



**Figure 19:** Moment dipolaire de la molécule de HCl.

Les molécules dipolaires comme le CO ont un moment dipolaire variable selon la distance entre les deux atomes. Les centres des charges des atomes se déplacent l'un par rapport à l'autre.

Les molécules sans moment dipolaire n'absorbent pas le rayonnement IR, c'est le cas des molécules homonucléaires comme O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Ces molécules ne donnent de bandes d'absorption dans l'IR.

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet la vibration des molécules en modifiant les distances inter atomiques (élongation), ou les angles, les liaisons adjacentes entre les angles (déformation angulaire).

La durée de vie des états excités est très courte, elle est de l'ordre de 10<sup>-13</sup> secondes, et l'ensemble des atomes composant la molécule revient rapidement à l'état fondamental en restituant cette énergie sous forme de chaleur (désexcitation non rayonnante).

### 5. Différents modes de vibration en infrarouge

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné. A chacun correspond une fréquence caractéristique mais seul les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique, donne lieu à des bandes d'absorption infrarouge.

On distingue la vibration d'élongation ou d'allongement et la vibration de déformation angulaire (figure 20).

### 5.1. Vibration d'élongation

Cette vibration est appelée aussi vibration de valence ou stretching, elle a lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement (vibration des molécules le long des liaisons).

#### Exemple :

- la liaison C-C absorbe vers  $1100\text{ cm}^{-1}$
- la liaison C=C absorbe vers  $1600\text{ cm}^{-1}$
- la liaison C≡C absorbe vers  $2100\text{ cm}^{-1}$

### 5.2. Vibration de déformation

Elle correspond à la modification de l'angle de liaison (figure 20).

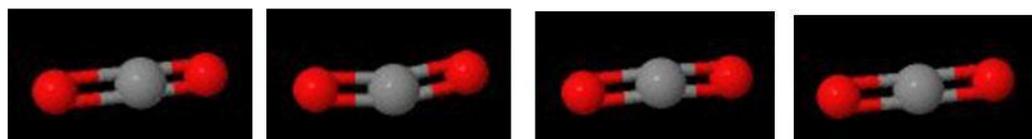
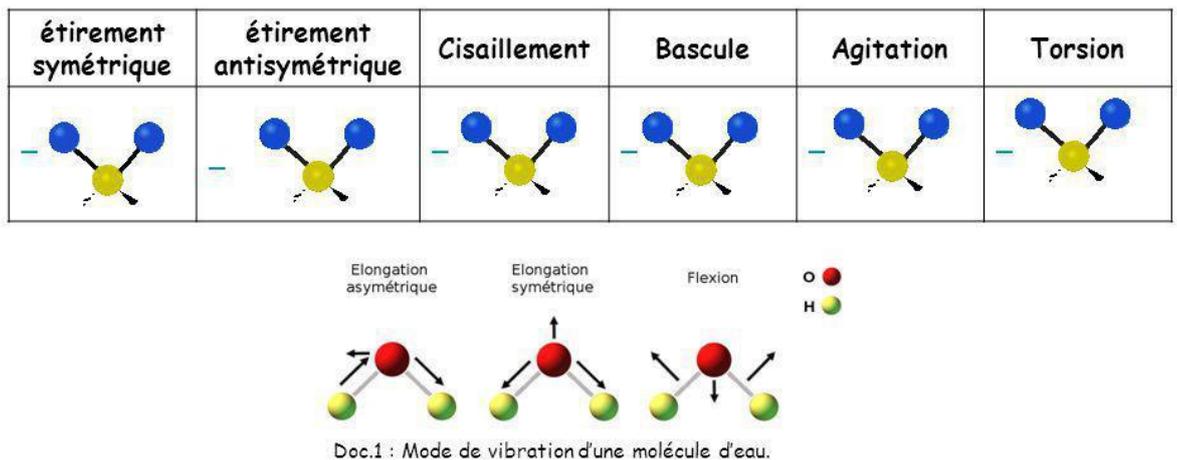


Figure 20 : Différents modes de vibrations des molécules.

## 6. Origine 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  $k$  (figure 21) :



**Figure 21:** Liaison dans une molécule diatomique.

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

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

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

La relation entre la pulsation  $\omega_0$ , 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 chaque pulsation correspondent une fréquence  $\nu_0$  et un nombre d'onde  $\sigma_0$  tels que :

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

## 7. Préparation des échantillons pour une analyse IR

Un composé peut être analysé en IR quelque soit son état physique.

### 7.1. Liquides

Les liquides peuvent être examinés et cela en déposant une goutte sur l'une des deux plaques (ou fenêtres) en NaCl d'une cellule démontable, ainsi il y a formation d'un film d'une épaisseur convenable.

Exemples de solvants couramment utilisés :

- Le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;
- Le trichlorométhane  $\text{CHCl}_3$  (chloroforme) ;
- Le tetrachlorométhane  $\text{CCl}_4$ .

## 7.2. Gaz

Ils sont emprisonnés dans des tubes de KCl.

## 7.3. Solides

Ils peuvent être examinés en suspension dans une paraffine liquide : le nujol. Le pastillage dans du Kbr : on pulvérise finement (broyer) par un broyage dans un mortier en agate (aucun risque d'avoir des granules d'agate mélangées avec l'échantillon, ensuite réaliser un mélange de 3-10 mg de la substance à analyser avec 100 mg de Kbr anhydre.

## Remarque

L'interprétation d'un spectre obtenue sur une solution doit toujours tenir compte des effets du solvant sur la position, la forme et l'intensité des bandes d'absorption.

## 8. Interprétation des spectres

### 8.1. Comment faire l'analyse d'un spectre infrarouge

Il est utile de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre infrarouge. Généralement, vous pouvez diviser le spectre en deux sections. La section de droite ( $<1500\text{ cm}^{-1}$ ) est appelée "empreinte digitale" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux mêmes positions et intensités relatives), vous pouvez conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé. Le nombre important de bandes rend cependant l'analyse de cette section passablement ardue. De plus, la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle peu d'information structurale. Vous pouvez donc, initialement, ignorer le côté droit du spectre et concentrer votre analyse sur le côté gauche (figure 22).

La section de gauche ( $>1500\text{ cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, C C, C N et NO<sub>2</sub> est généralement évidente et procure de l'information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région.

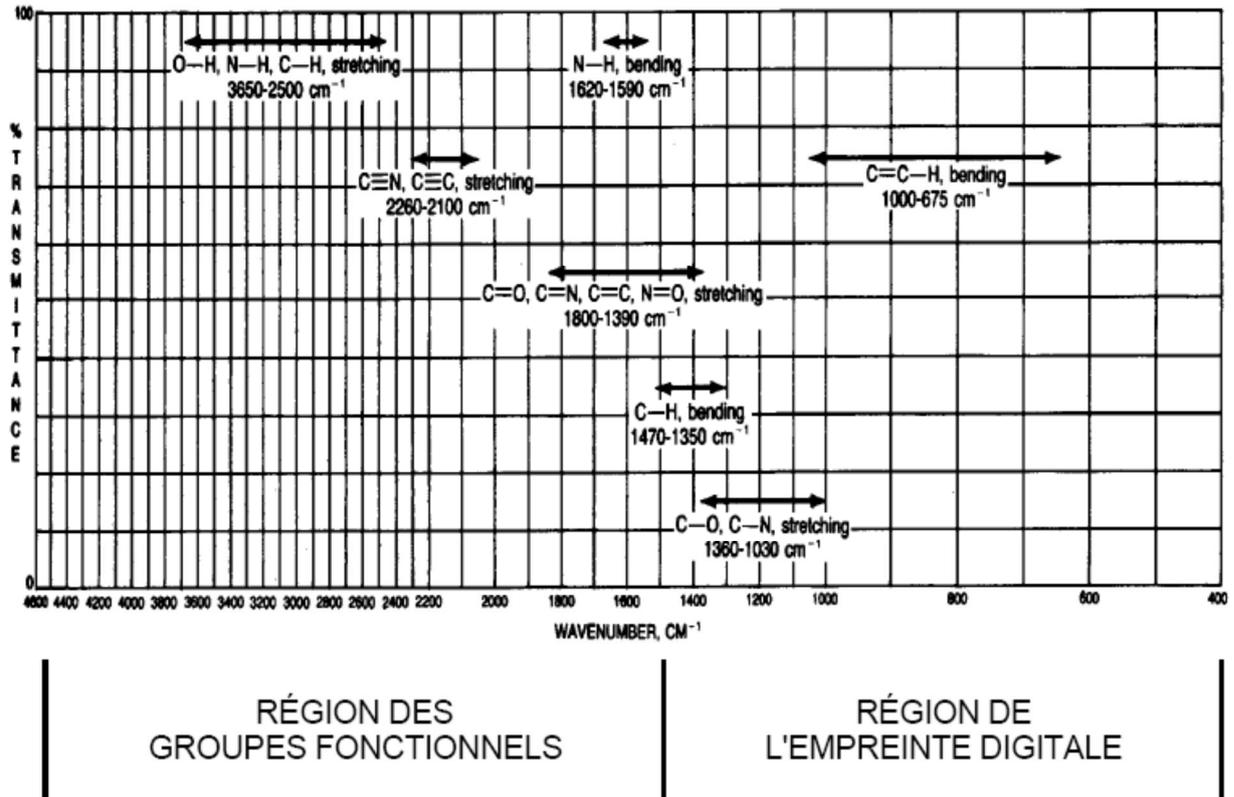


Figure 22 : Interprétation d'un spectre IR.

## 8.2. Protocole à suivre pour déterminer la présence de groupes fonctionnels

### 1. Un groupe **carbonyle** est-il présent?

Le groupe **C=O** génère une bande intense dans la région entre **1820 et 1660  $\text{cm}^{-1}$** .

Cette bande est souvent la plus intense du spectre et de largeur moyenne. Elle est généralement très évidente!

### 2. Si **C=O** est présent, déterminez quel type en recherchant les bandes suivantes:

**Acide** : Un groupe **OH** est-il aussi présent? Recherchez une bande large vers **3400-2400  $\text{cm}^{-1}$** .

**Amide** : Un groupe **NH** est-il aussi présent? Recherchez une bande d'intensité moyenne vers **3500  $\text{cm}^{-1}$** . Si présent, le pic est-il simple (**NH**) ou double (**NH<sub>2</sub>**) ?

**Ester** : Un lien **C-O** est-il présent? Recherchez une bande intense vers **1300-1000  $\text{cm}^{-1}$** .

**Anhydride** : Y-a-t-il deux bandes carbonyles (vers **1810 et 1760  $\text{cm}^{-1}$** ), plutôt qu'une seule?

**Aldéhyde** : Les deux bandes **CH** caractéristique d'un aldéhyde sont-elles présentes vers **2850 et 2750  $\text{cm}^{-1}$**  (i.e. à la droite des autres bandes CH)?

**Cétones** : Vous avez une cétone si les cinq autres options ont été éliminées.

3. Si **C=O** est absent, recherchez la présence des fonctions suivantes:

**Alcool** : Recherchez la large bande **OH** vers **3600-3300 cm<sup>-1</sup>**.

ou Confirmez cela en trouvant la bande **C-O** vers **1300-1000 cm<sup>-1</sup>**.

**Phénol** : Pour les phénols, confirmez aussi la présence d'un cycle aromatique

4. Des **doubles liaisons** ou des **cycles aromatiques** sont-ils présents?

Les liens **C=C** génèrent une bande faible vers **1650 cm<sup>-1</sup>**.

Des bandes moyennes à fortes dans la région de **1650 à 1450 cm<sup>-1</sup>** indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique.

La présence de bandes **CH** à la gauche de **3000 cm<sup>-1</sup>** (**=C-H**) confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

5. Des **triples liaisons** sont-elles présentes?

Les **nitriles** ont une bande fine d'intensité moyenne (**C-N**) vers **2250 cm<sup>-1</sup>**.

Les **alcynes** ont une bande fine de faible intensité (**C-C**) vers **2150 cm<sup>-1</sup>**.

Recherchez aussi la présence de la bande **\_C-H** vers **3300 cm<sup>-1</sup>** afin de déterminer si l'**alcyne** est terminal ou pas.

6. Le groupe **nitro** est-il présent?

Recherchez la présence de deux bandes **NO<sub>2</sub>** intenses vers **1600-1500 cm<sup>-1</sup>** et **1390- 1300 cm<sup>-1</sup>**.

7. Si votre analyse n'a révélé la présence d'aucun de ces groupes fonctionnels, vous avez probablement un **alcane**.

Vous devriez avoir un spectre assez simple avec des bandes **CH** à la droite de **3000 cm<sup>-1</sup>**, ainsi que quelques autres bandes vers **1450 cm<sup>-1</sup>** et **1375 cm<sup>-1</sup>**.

## 9. Appareillage

### 9.1. Spectromètre IR dispersif

Le spectromètre IR dispersif est constitué des éléments principaux suivants (figure 23):

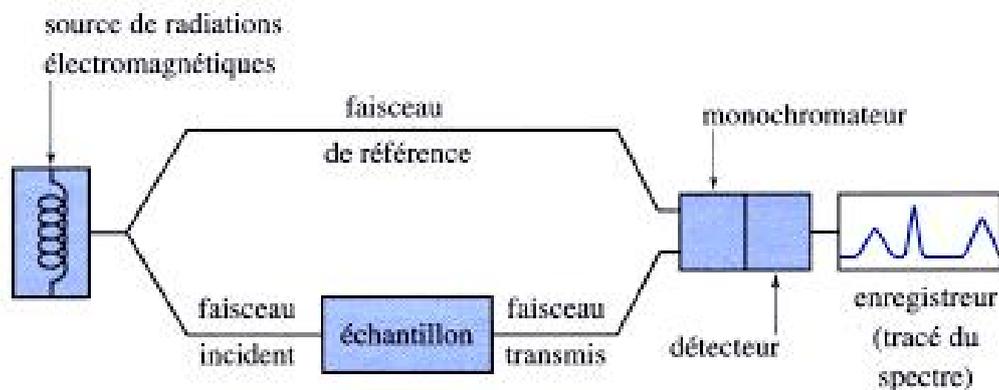
- **Source** : Elle est constituée d'un filament de nichrome dans un tube fin chauffé à 1900°C et la gamme spectrale atteint 7100cm<sup>-1</sup>. Il y a également une autre source qui est constitué d'un globe chauffé à 1300 °C, il va émettre un rayonnement IR de 5300 cm<sup>-1</sup>.

- **Détecteur** : Il permet de convertir un rayonnement Ir en un signal électrique, le plus utilisé est le TGC (phosphate de triglycine dopé d'alanine).

- **Monochromateur** : Même chose que celui de l'UV, permet de produire un rayonnement monochromatique.

**NB :**

- En IR le monochromateur se trouve après l'échantillon, ce qui le contraire pour l'UV.
- Le spectromètre IR dispersif est un spectromètre à double faisceaux.



**Figure 23:** Schéma d'un spectromètre IR dispersif.

## 9.2. Spectromètre IR à transformée de Fourier

Dans ce type d'appareil, on ne trouve pas de monochromateur, mais un interféromètre (interféromètre de Michelson) (figure 24). Ce dispositif permet de mesurer toutes fréquences simultanément.

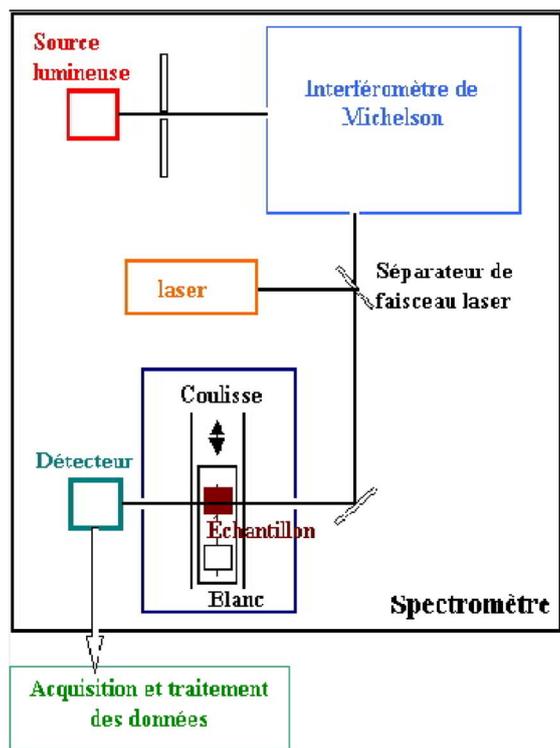
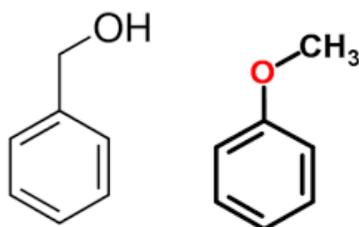


Figure 24: Schéma d'un spectromètre FTIR.

## Exercices

### Exercice 1

A l'aide de la spectroscopie IR, comment pourriez-vous rapidement distinguer les isomères de structure que sont l'alcool benzylique et l'anisole ?



Alcool benzylique

Anisole

### Corrigé

Le spectre IR de l'alcool benzylique montrera une bande dans la région des vibrations d'élongation de O-H (de 3200 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ ), à l'inverse du spectre de l'anisole qui n'aura aucune bande dans cette région, n'ayant pas de fonction alcool, mais plutôt une fonction éther.

**Exercice 2**

En admettant que dans une molécule des liaisons peuvent être considérées localisées et indépendantes, donc assimilables à un petit oscillateur, calculer la constante de force (ou raideur du ressort équivalent) d'une liaison O-H libre, sachant que :

$$\begin{aligned} \text{(alcool) O-H} : 0,096 \text{ nm et } \nu = \nu/c = 3600 \text{ cm}^{-1} \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \\ \text{O} = 16 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{H} = 1 \text{ mol}^{-1} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

**Corrigé**

Les atomes O et H vibrent autour de leur centre de masse G. Le système est équivalent à une masse réduite  $\mu$  oscillante linéairement par rapport à G fixe.

$$\mu \ddot{x} + kx = 0 \text{ avec } (1/\mu) = (1/m_O) + (1/m_H)$$

$$T_0 = 2 \pi \sqrt{\mu/k} = 1/\nu_0$$

La fréquence propre de l'oscillateur  $\nu_0$  est identique à la fréquence infrarouge d'absorption de la liaison OH, soit  $\nu_0 = \nu$  (avec  $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$ ).

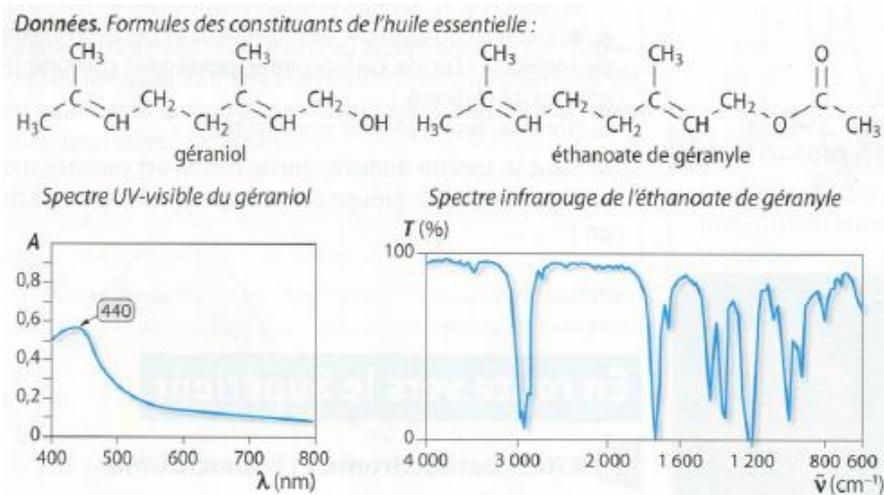
On déduit :  $k = 4 \pi^2 \mu \nu^2 = 4 \pi^2 \nu^2 c^2 (M_O M_H) / N_A (M_O + M_H)$  (loi de Hooke)

$$k = 720 \text{ N m}^{-1}$$

(Cette valeur est assez élevée pour une liaison simple).

**Exercice 3**

Les huiles essentielles ont des effets bénéfiques sur le corps et entrent dans la composition de nombreux parfums, laits pour le corps, gels douche... ce sont des substances odorantes volatiles contenues dans les végétaux. L'huile essentielle de ylang-ylang (fleur des fleurs) (*Carmanga Odorate*) a des propriétés antiseptiques, hydratantes et odorantes. Parmi les composants de l'huile essentielle de cette plante, on trouve le géraniol et l'acétate de géranyle.



1-Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans les molécules de géraniol et d'éthanoate de géranyle.

On peut préparer l'éthanoate de géranyle à partir d'un acide carboxylique.

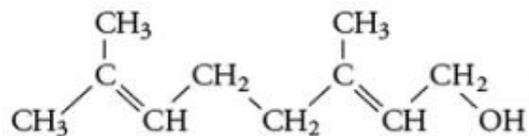
2-Sachant que le mot éthanoate dérive de cet acide, donner son nom et sa formule semi-développée.

-Du spectre d'absorption UV-visible donnée ci-dessus, déduire la couleur d'une solution de géraniol.

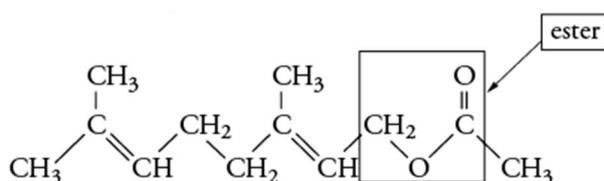
4-sur le spectre infrarouge de la molécule d'éthanoate de géranyle, identifier les deux bandes caractéristiques.

### Corrigé

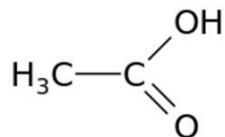
1-Le géraniol contient le groupement hydroxyle.



L'éthanoate de géranyle contient le groupe ester.



2-D'après le nom de l'ester, l'acide carboxylique utilisé pour la synthèse est l'acide éthanoïque de formule semi-développée.



3-Le maximum d'absorption de la solution de géranol se situe à 440 nm, c'est-à-dire dans le bleu. La solution est donc jaune.

4-Les principales bandes sont dues à la liaison C=O, vers 1740 cm<sup>-1</sup>, et la liaison C-O, vers 1230 cm<sup>-1</sup>.