

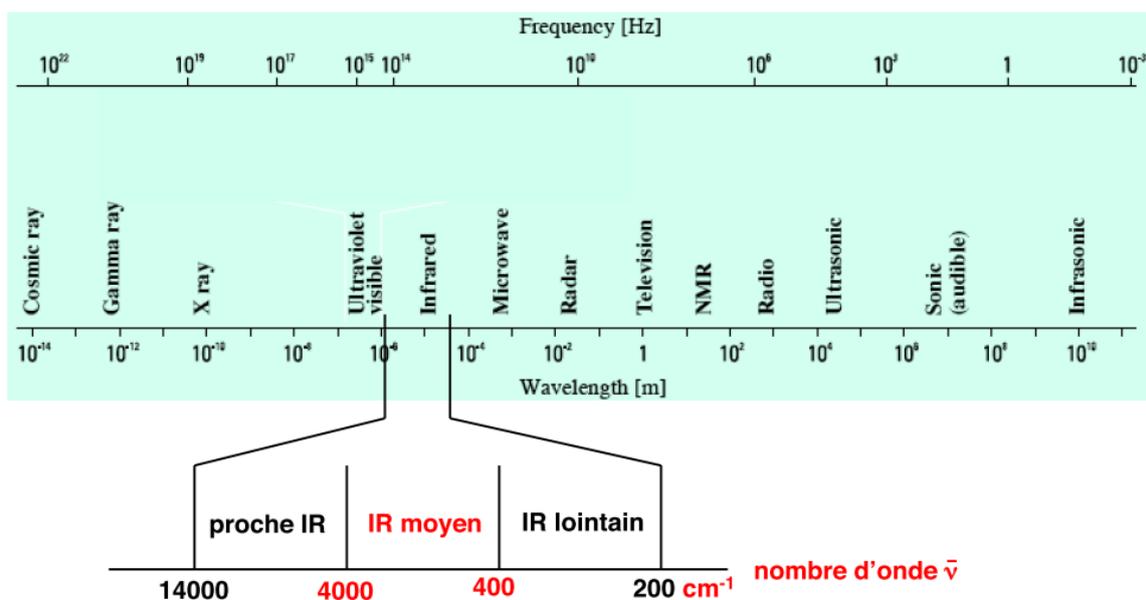
I - INTRODUCTION

La spectroscopie IR est parmi les outils les plus utilisés pour la l'identification des groupements fonctionnels voire la détermination de la structure de certaines molécules.

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques qui correspondent {des longueurs d'onde comprises entre 0,78 et 1000 μm , cette bande spectrale est divisée en trois régions :

- Le proche IR : 0,78-2,5 μm (soit 12500 à 4000 cm^{-1})
- Le moyen IR: 2,5-25 μm (soit de 4000 à 400 cm^{-1})
- L'IR lointain : 25-1000 μm (soit de 400 à 10 cm^{-1})

La région du moyen infrarouge est la plus utile du fait des informations obtenues sur les structures des composés examinés.



II)- ASPECTS THEORIQUES

II.1)- Principe

Les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport l'autre. Ces atomes s'ils sont différents forment un dipôle électrique. Si une telle liaison non symétrique est irradiée par une source lumineuse monochromatique du moyen ou du proche IR dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il se forme une interaction avec le dipôle électrique de la liaison chimique.

II.2)- Transitions énergétiques dans le rayonnement Infra Rouge

Les transitions entre les niveaux énergétiques de rotation apparaissent dans la région de l'IR lointain, et celles des niveaux vibrationnels apparaissent de 2,5 à 25 μ m. Ces dernières nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles et la lumière excitatrice provoque pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, ce qui donne un pic de transition vibrationnelle à l'allure d'une bande d'absorption.

Du point de vue conventionnel, les spectres vibrationnel sont représentés en nombre d'onde à la place de longueur d'onde.

a- Modèles simplifiés des interactions vibrationnelles

- **Modèle classique** : Les masses des atomes A et B peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Où k est la constante de raideur du ressort ou la constante de force de la liaison A-B. Elle dépend de l'énergie de liaison.

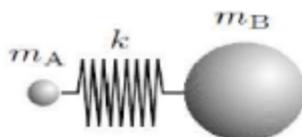


Figure.1 : Schéma d'un oscillateur harmonique.

- **Modèle quantique**: Ce modèle permet de justifier l'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence ν_0 car l'énergie vibrationnelle de la liaison est quantifiée et est donnée par la relation :

$$E_v = h\nu_0 \cdot \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

n est un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel.

b. Types de vibrations

L'absorption d'une radiation dans l'infrarouge a pour effet de vibrer l'assemblage des atomes (molécule) en modifiant la distance interatomique ou l'angle de liaison.

- **Vibrations d'élongation** : Elle est notée ν et appelée vibration de valence. Elle consiste en un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Elles se situent dans l'intervalle

allant de 1000 à 4000 cm^{-1} . Ces vibrations peuvent être symétriques ou asymétriques (plus énergétique).

➤ **Vibrations de déformation** : Il s'agit d'un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (noté δ) ou hors du plan (noté γ ou ρ). Il existe aussi les déformations symétriques et asymétriques. Les vibrations de déformations constituent la zone dite « empreinte digitale ».

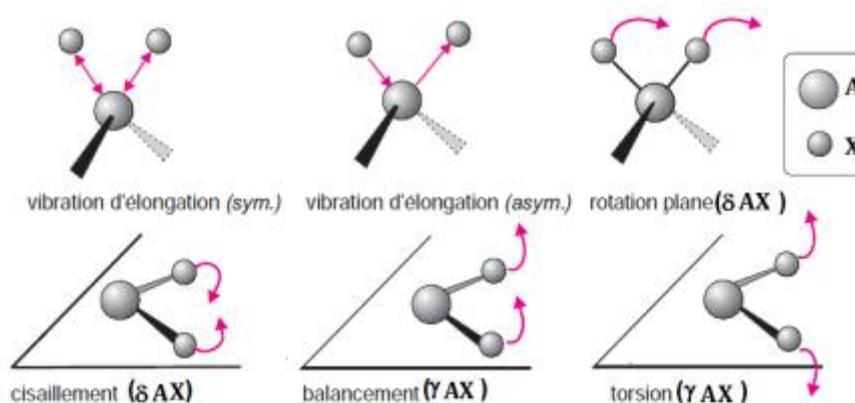


Figure II: Vibrations moléculaires du groupe AX₂

II.3)- Identification des fonctions d'un composé organique

Les spectres d'absorption dans l'IR sont représentés en exprimant la transmittance ou l'absorbance en fonction du nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

Généralement, l'analyse d'un tel spectre se concentre de gauche vers la droite.

- **Région 4000-1500 cm^{-1}** : Elle contient les bandes d'élongation correspondants aux groupes fonctionnels spécifiques tel que : O-H, C=O, N-H et C-H.

Les vibrations de valence de l'atome d'hydrogène (X-H) sont intenses et se situent dans la zone allant de 3700 à 2700 cm^{-1} . Les vibrations O-H et N-H apparaissent entre 3700 à 3100 cm^{-1} tandis que celles des C_{sp}-H et C_{sp}²-H se situent entre 3300 et 3000 cm^{-1} et C-H des alcanes entre 2980 et 2840 cm^{-1} .

Une vibration caractéristique de C_{aldéhyde}-H sort sous forme d'un doublet entre 2830 et 2695 cm^{-1} .

Un nombre limité de groupes absorbe dans la région des liaisons triples : 2700 –1850 cm^{-1} .

Dans cette région sont également situés les pics de vibration X-H, avec X = S, P.

Cependant, tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O

possèdent une absorption caractéristique intense et nette entre 1870 et 1540 cm^{-1} .

Les pics d'absorption des vibrations de valence C=C et C=N sont situés dans la zone 1690–1600 cm^{-1} . La zone 1650 – 1450 cm^{-1} est importante en ce qui concerne les dérivés aromatiques.

- **Région 1500-1000 cm^{-1}** : Dans cette région se situent de nombreuses bandes de déformation et quelques bandes d'élongation. Cependant, l'analyse de cette région conduit à un spectre caractéristique de chaque substance.

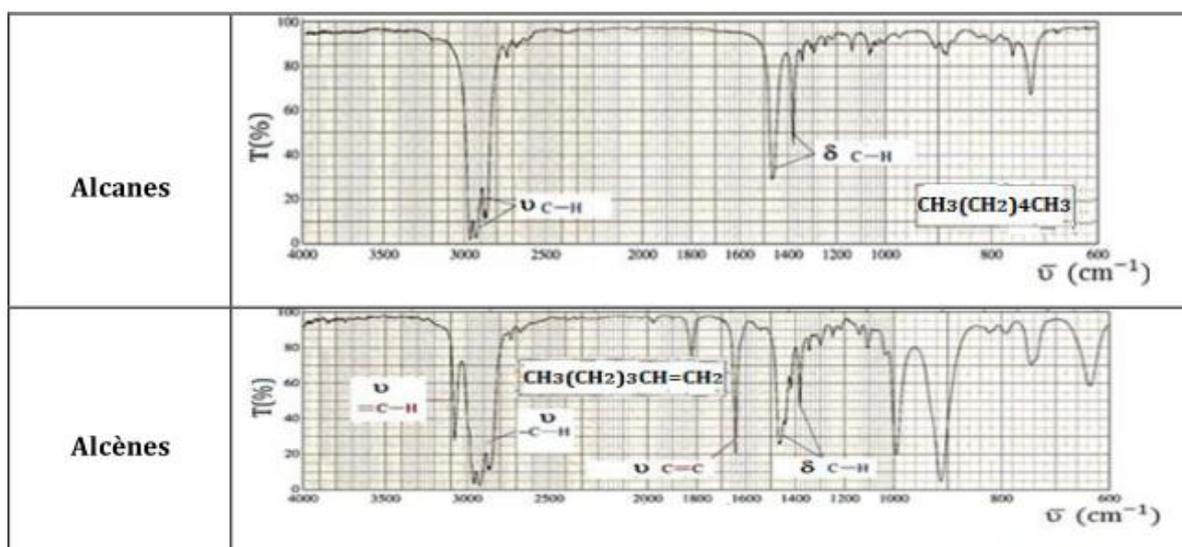
Les vibrations de déformation dans le plan, sont les suivantes :

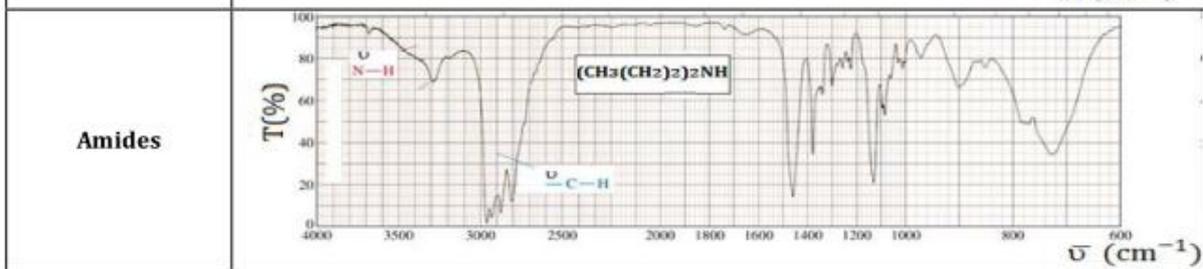
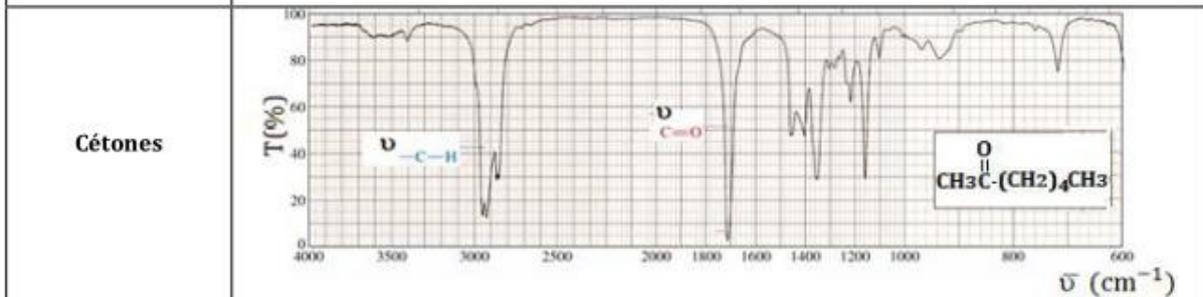
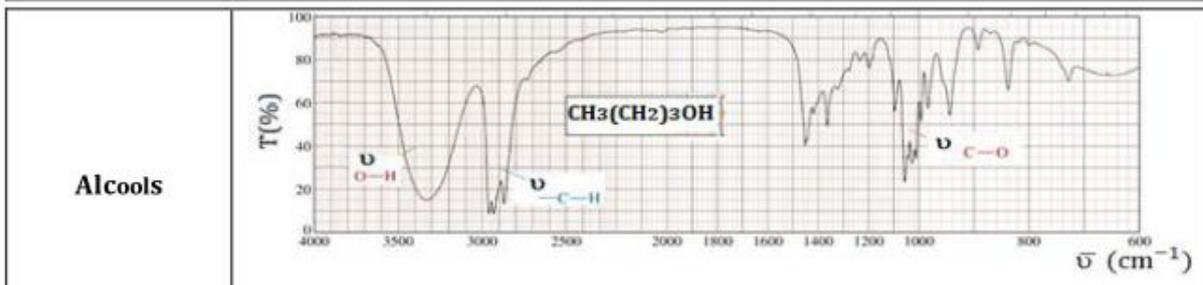
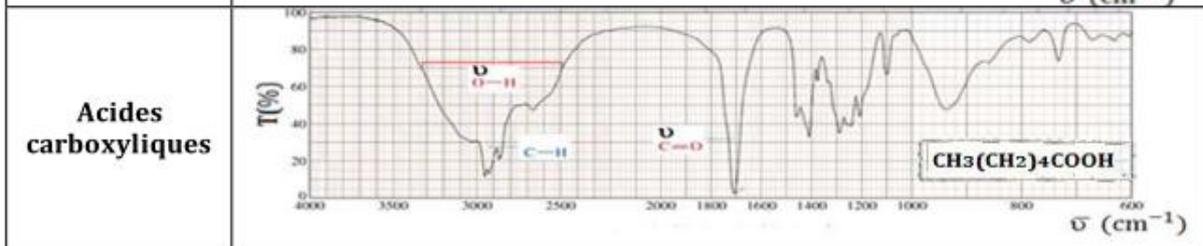
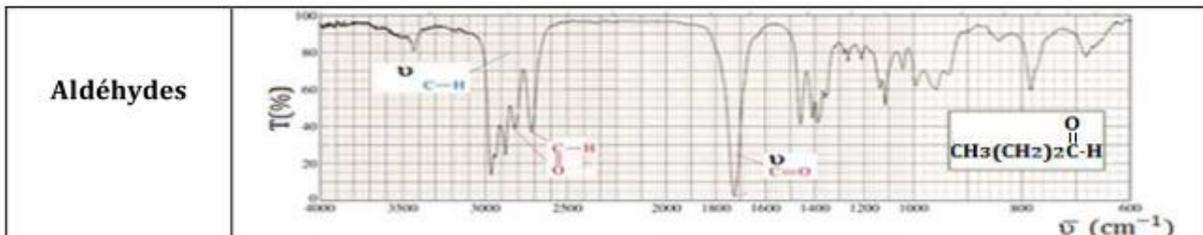
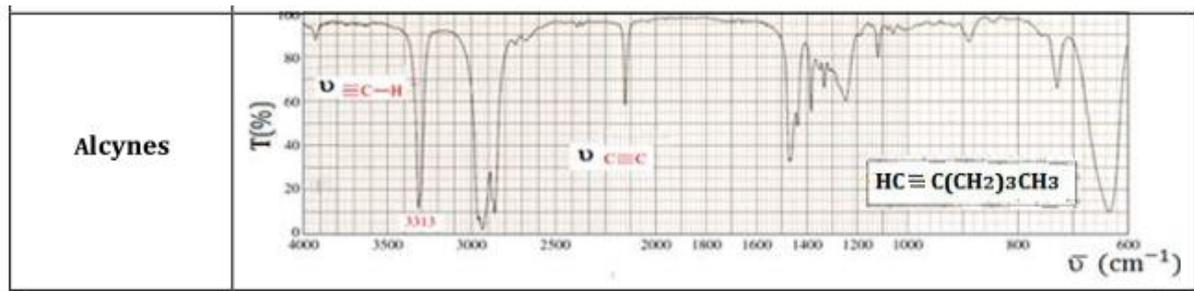
- Déformation CH_3 symétrique (1380 -1370 cm^{-1}) et asymétrique (1470-1430 cm^{-1}),
- Déformation CH_2 , dans le plan entre 1485 et 1445 cm^{-1} ,
- Déformation ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$) angulaires dans le plan se situent dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1} ,
- Déformation (O—H) apparaît entre 1440 et 1330 cm^{-1} ,
- Déformation de la liaison $\text{C}_{\text{ald}}-\text{H}$, se situe entre 1440 et 1320 cm^{-1} .

Les vibrations de valence caractéristiques, dans cette zone, sont celles qui concernent la liaison C-O dans les différentes fonctions organiques et C-N: pour l'alcool. L'intervalle s'étend de 1260 à 1000 cm^{-1} . Et pour l'acide, la bande d'absorption apparaît entre 1300 et 1200 cm^{-1} .

Ainsi, pour l'ester, deux bandes apparaissent : une entre 1210-1260 cm^{-1} et l'autre couplée de la liaison C—O : O—C—C, dépend de l'alcool.

- **Région 1000-600 cm^{-1}** : C'est une région importante pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle.





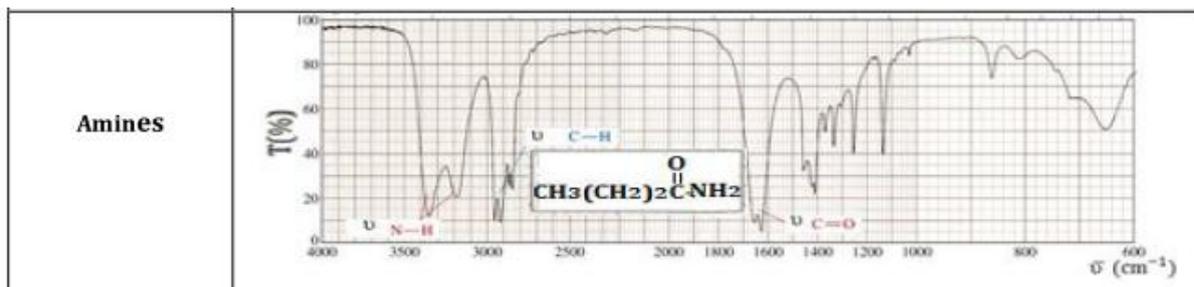


Figure 1 : Quelques exemples de spectres vibration de certaines fonctions

II.4)- Facteurs influençant l'absorption IR

La position, la forme et l'intensité des pics dépendent des facteurs suivants :

- **Force de liaison** : la force augmente avec l'augmentation de nombre de liaisons entre les atomes de carbone, donc le nombre d'onde de C-C augmente.

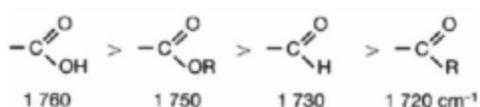
$$\begin{aligned} \nu_{C-C} &= 1159 \text{ cm}^{-1} \text{ (900 - 1200 cm}^{-1}\text{)} ; & \nu_{C=C} &= 1640 \text{ cm}^{-1} ; \\ \nu_{C\equiv C} &= 2008 \text{ cm}^{-1} \text{ (2100 - 2250 cm}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

- **Masses des vibrateurs**, l'effet est inversement proportionnel entre le nombre d'onde et la masse réduite.

- Effet inductif, il entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force,

-Plus le moment dipolaire est important, plus la fréquence est élevée. L'effet $-I$ provoque un effet hypsochrome et hyperchrome.

Pour le carbonyle, le remplacement d'un groupement saturé par un hétéroatome provoque un effet hypsochrome si l'effet $-I$ prédomine et un effet bathochrome si l'effet $+E$ prédomine.



- **Effet mésomère**, la conjugaison avec une double liaison a effet bathochrome.

Exemple: les diènes conjuguées absorbent entre 1450 et 1600 cm^{-1} .

- **Liaisons hydrogène**, les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes. Ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées.

Les bandes d'élongation X-H se déplacent vers des fréquences plus basses et s'accompagnent généralement d'un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

III)- Appareillage

Spectromètre à transformée de Fourier (IRTF):

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre (souvent de type Michelson, figure 2) placé entre la source et l'échantillon. L'interféromètre est un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre IR par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette dernière est calculée à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = \overline{f(\nu)}$.

Le spectromètre IRTF comporte cinq parties:

Source: Les plus utilisées sont celles utilisées en spectroscopie de balayage.

Interféromètre de Michelson : Il est constitué de deux plans miroirs perpendiculaires: fixe et mobile et de deux lames parallèles (séparatrice) inclinées à 45° sur l'axe de propagation.

Le miroir mobile bouge à une vitesse constante le long de son axe.

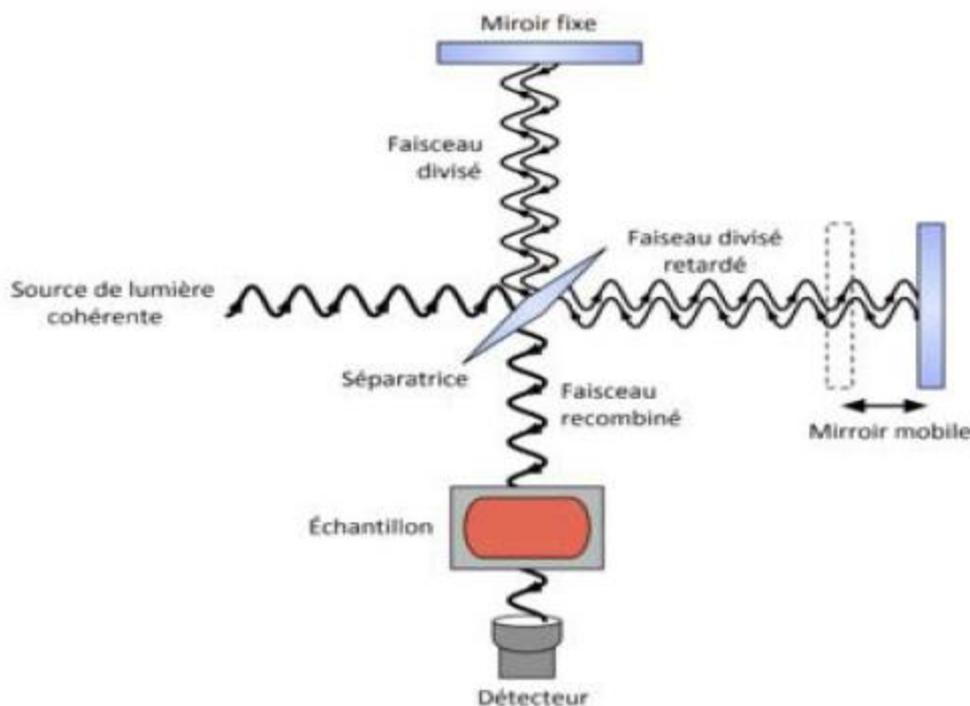


Figure 2: Diagramme schématisé de l'interféromètre de Michelson

Le faisceau lumineux polychromatique arrivant sur la séparatrice est séparé en deux. Une moitié est réfléchi vers le miroir fixe, l'autre passe à travers la séparatrice et est dirigée sur le miroir mobile. La phase des ondes sur les deux trajets optiques (fixe et mobile) est modifiée en déplaçant le miroir mobile.

Les deux faisceaux réfléchis des miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux : deux interférences constructive et destructive sont obtenues selon la différence de chemin optique entre les

faisceaux. Le faisceau résultant de l'interféromètre traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur qui mesure l'intensité globale.

Détecteurs : Comme pour les spectroscopes classiques, ils sont de type thermique. Dans le cas des spectroscopes IRTF, le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.