

Matière : TAB

Niveau : L3

Cours: La spectrophotométrie infrarouge (IR)

1. Introduction

Pour déterminer la formule développée d'une molécule, on peut utiliser diverses méthodes :

- **Des méthodes chimiques** : on utilise des réactions tests qui permettent de mettre en évidence la présence de groupements caractéristiques. Cette méthode ne permet toutefois pas de déterminer la place des groupements dans la chaîne carbonée.

- **Des méthodes physiques**, le plus souvent spectroscopiques qui ont l'avantage d'être rapide, de nécessiter que quelques mg de produits. Mais elles nécessitent un appareillage coûteux. Les techniques spectroscopiques permettent de déterminer les structures de molécules.

A part la spectrométrie de masse, elles reposent sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Non destructives, elles permettent a priori la récupération de l'échantillon.

2. Domaine spectral de la spectroscopie infrarouge

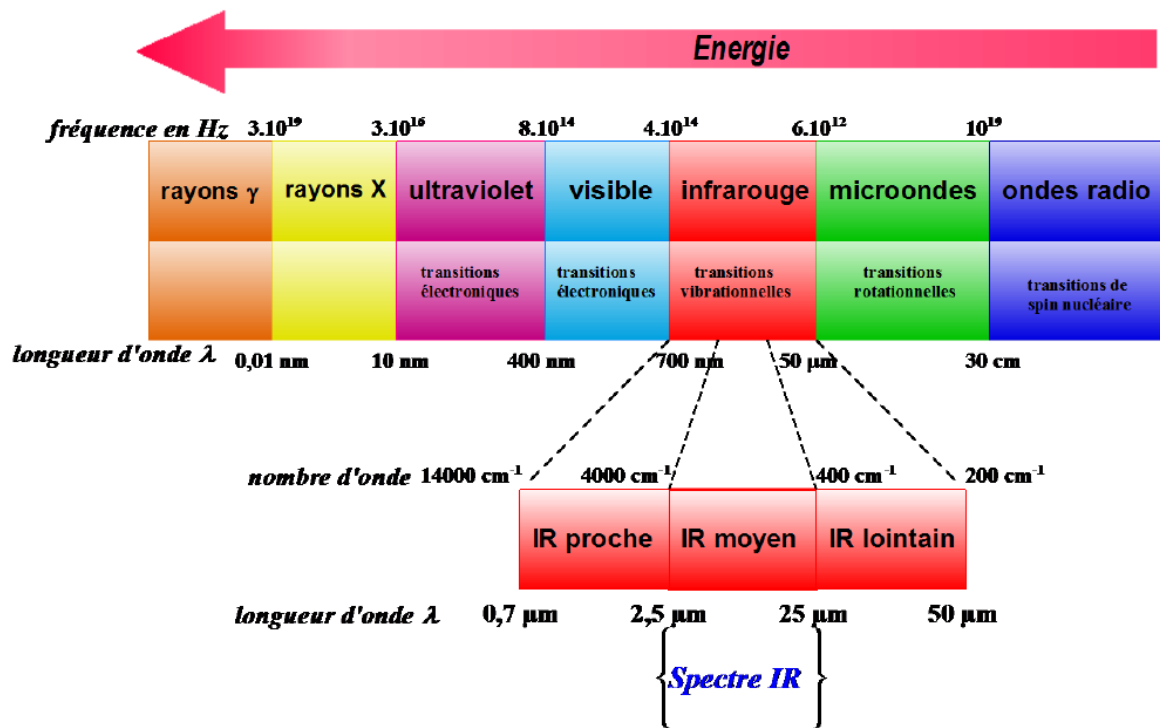
2.1. Niveaux d'énergie et énergie mise en jeu lors des transitions

Le principe de la spectroscopie infrarouge est tout à fait semblable à celui de la spectroscopie dans le visible.

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 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 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·mol⁻¹).

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·mol⁻¹ à 40 kJ·mol⁻¹ (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à 50 μm).

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

2.2. 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 :

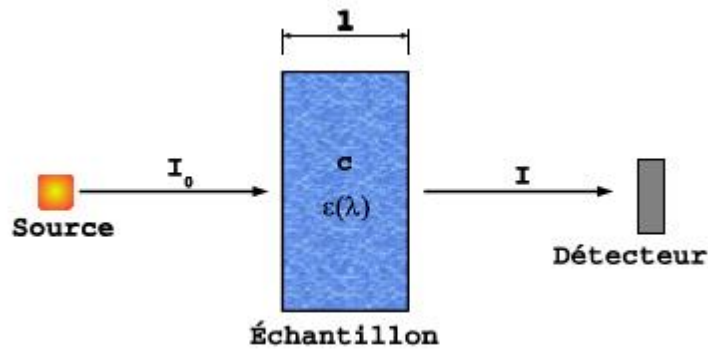
On rappelle que la transmittance est égale au rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

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

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 : $A = \epsilon.l.c$ et $A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = - \text{Log} T$

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
- $T \neq 100$ il y a absorption plus ou moins intense du rayonnement
- $T = 0$ il y a absorption importante du rayonnement.

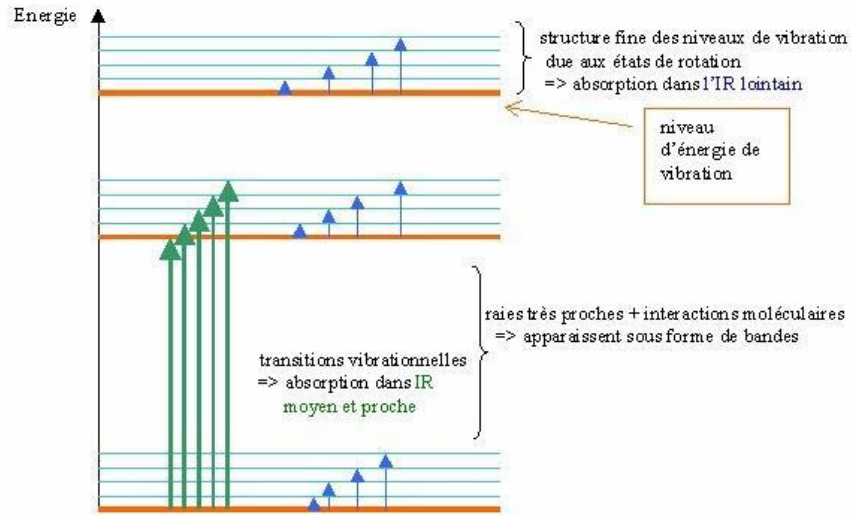
Une transmittance égale à 100 correspond à une radiation qui n'est pas absorbée. À l'inverse, une bande se traduisant par $T \approx 0$ correspond à une radiation absorbée par la molécule.

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

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de détecter **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, NH₂ par exemple.

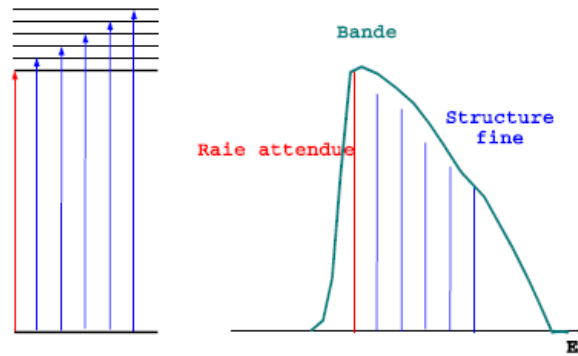
4. Les bandes de vibration du moyen infrarouge

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. 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.



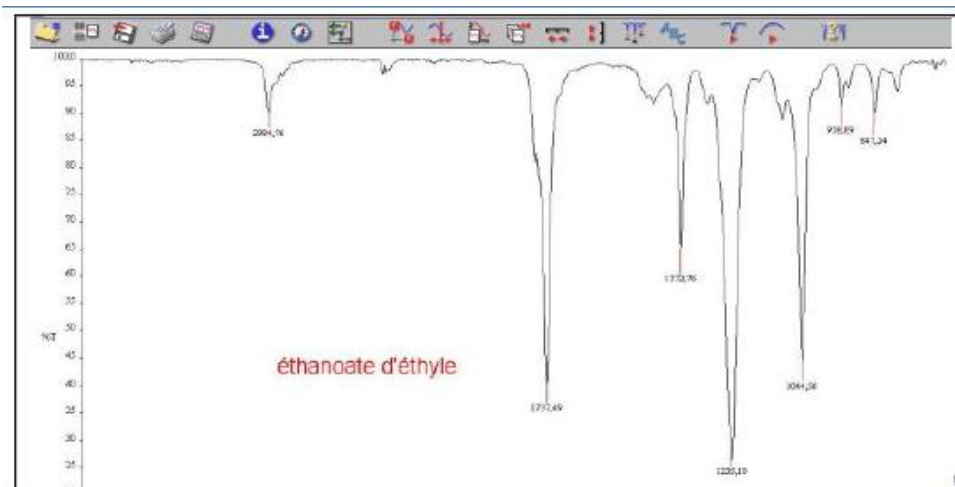
Niveaux d'énergies

Spectre



5. 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 :

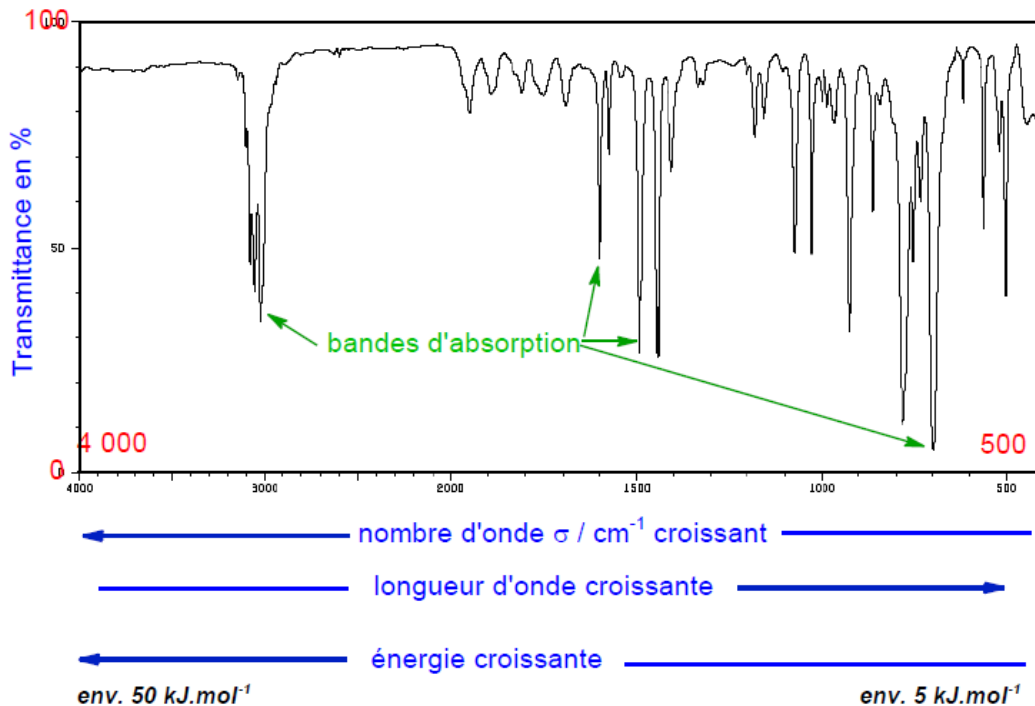


Figure 1 : allure d'un spectre infrarouge

6. 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.

7. 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.

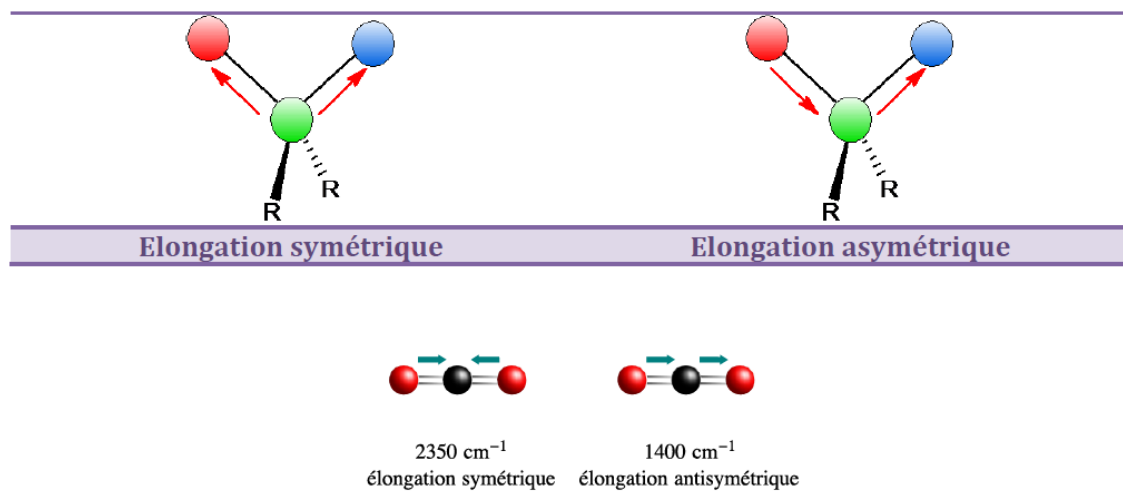
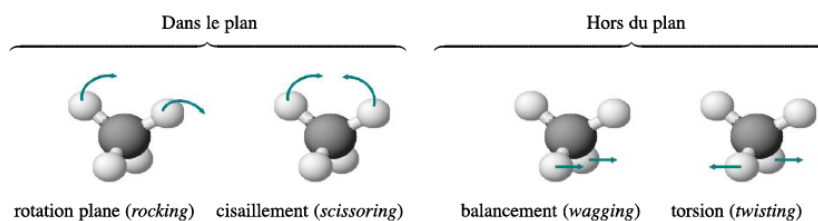
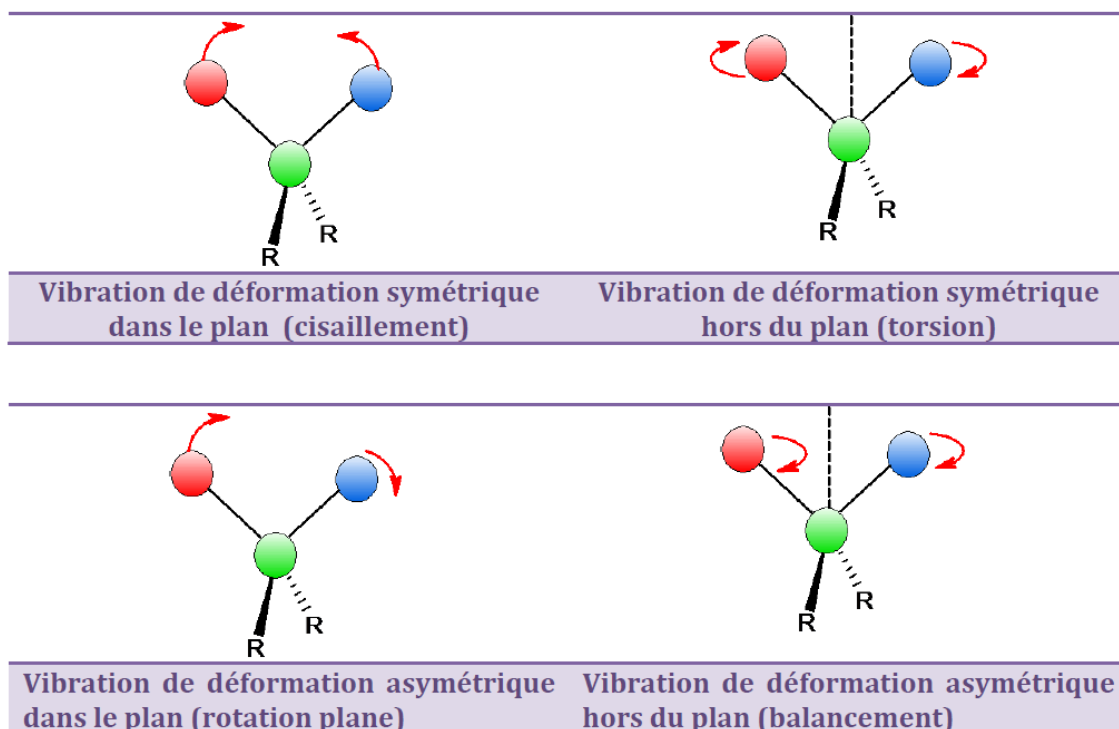
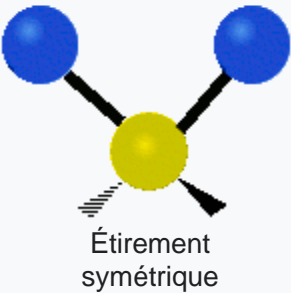
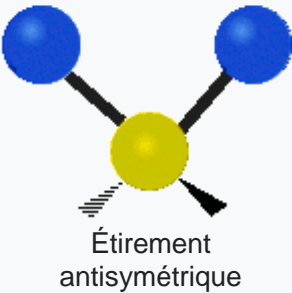
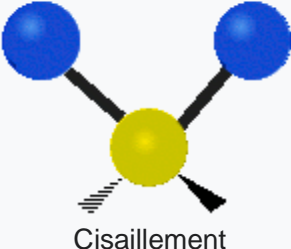
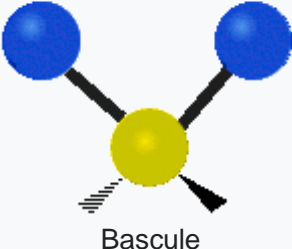
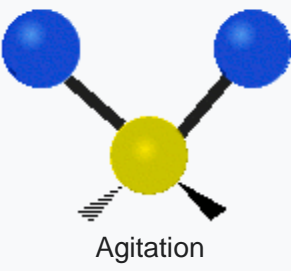
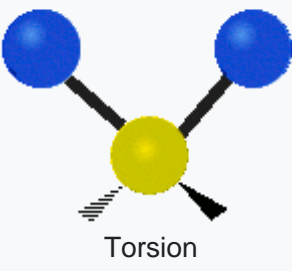


Figure 2 : cas de la molécule CO₂

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.



Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Ainsi par exemple, les atomes d'un groupe CH₂, que l'on trouve communément dans les composés organiques peut vibrer de six manières différentes : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*) :

Symétrie	Symétrique	Antisymétrique
Direction		
Radiale	 <p>Éirement symétrique</p>	 <p>Éirement antisymétrique</p>
Transversale	 <p>Cisaillement</p>	 <p>Bascule</p>
Longitudinale	 <p>Agitation</p>	 <p>Torsion</p>

Ces figures ne représentent pas les vibrations des atomes de carbone, qui, bien que présentes, sont beaucoup moins amples que celles des atomes d'hydrogène qui sont douze fois plus légers.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes.

7. Préparation de l'échantillon

- Les échantillons gazeux ne nécessitent que peu de préparation avant purification, mais par contre requièrent normalement une cellule de mesure avec une longueur de parcours importante (typiquement entre 5 et 10 cm), les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge.
- Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soient aussi utilisés). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être anhydres.
- Les échantillons solides peuvent être préparés en broyant finement une quantité de l'échantillon avec un sel (comme **le bromure de potassium**) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

8. Interprétation d'un spectre infrarouge

8.1. 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 :

- Environ 4 000 – environ 2 500 cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H
- Environ 2 500 – 2 000 cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$
- Environ 2 000 – 1 500 cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons doubles $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$
- En deçà de 1 500 cm^{-1} : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl...

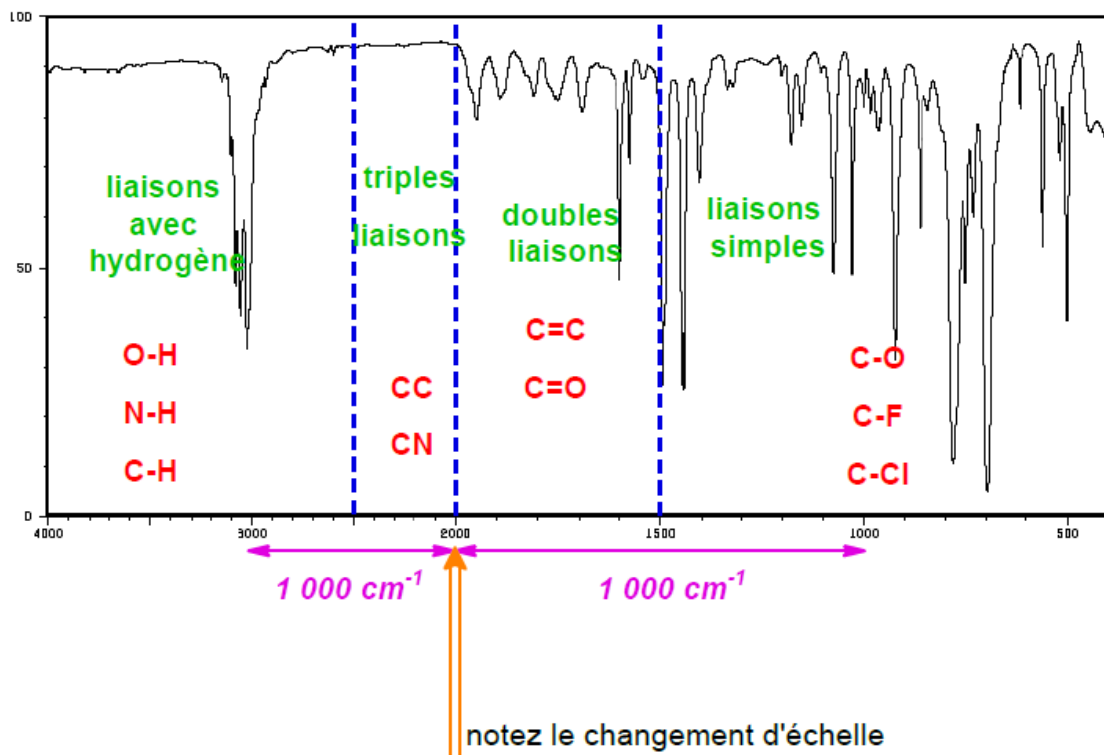
7. 2. Localisation des bandes d'absorption des types de liaisons

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

7. 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.

En résumé :



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...

Les principaux groupements fonctionnels:

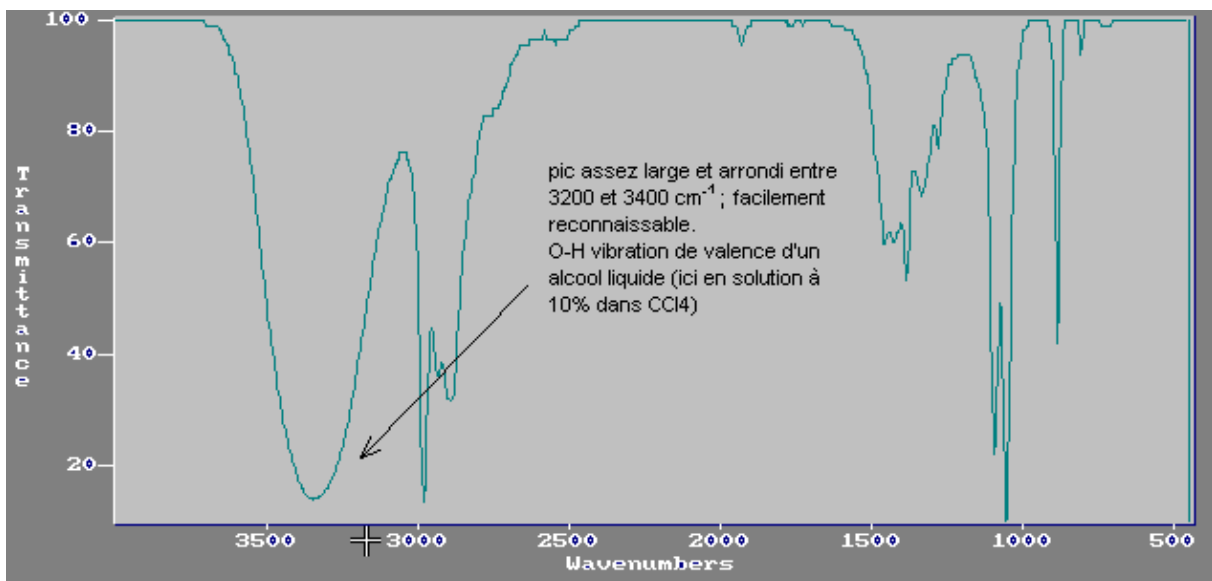
a) Les alcools: plusieurs cas:

* en phase vapeur (pas de liaison hydrogène) : pic vers 3600 cm^{-1}

O-H (vibration de valence)

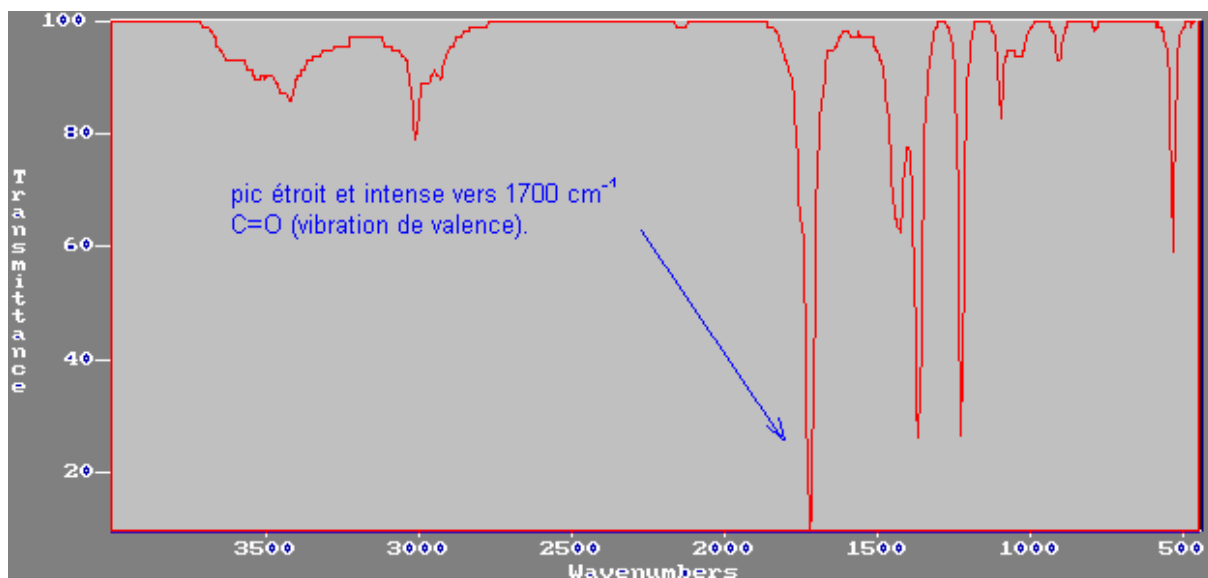
* en phase liquide (liaisons hydrogène): pic assez large et arrondi entre 3200 et 3400 cm^{-1} .

O-H (vibration de valence)



b) cétones:

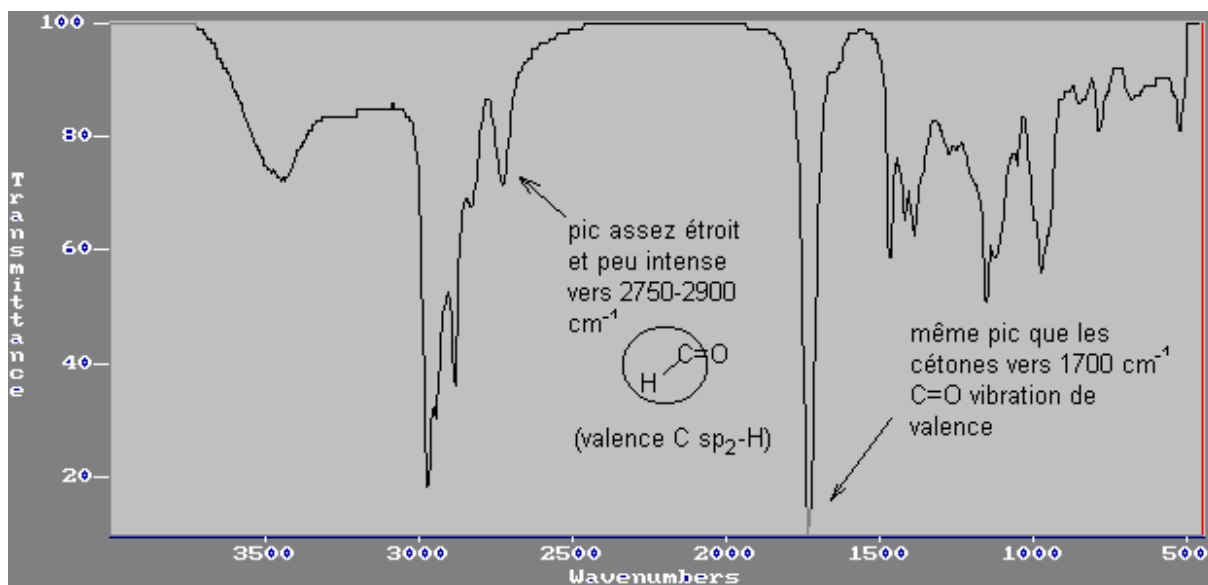
C=O vibration de valence



c) aldéhydes:

C=O vibration de valence

C_(sp²)-H vibration de valence

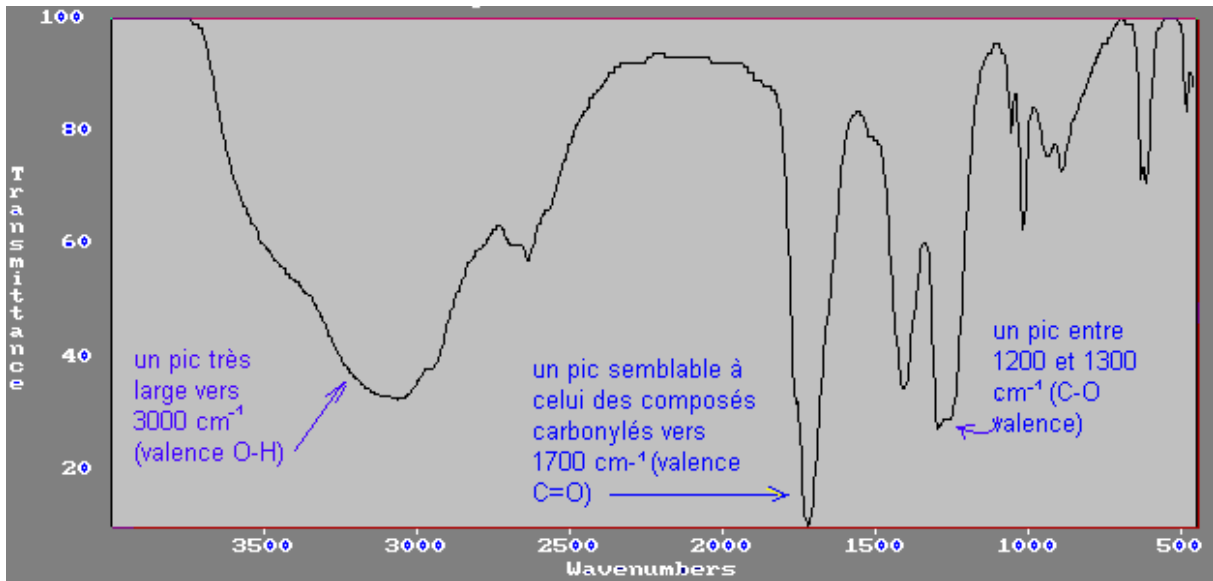


d) acides:

C=O vibration de valence

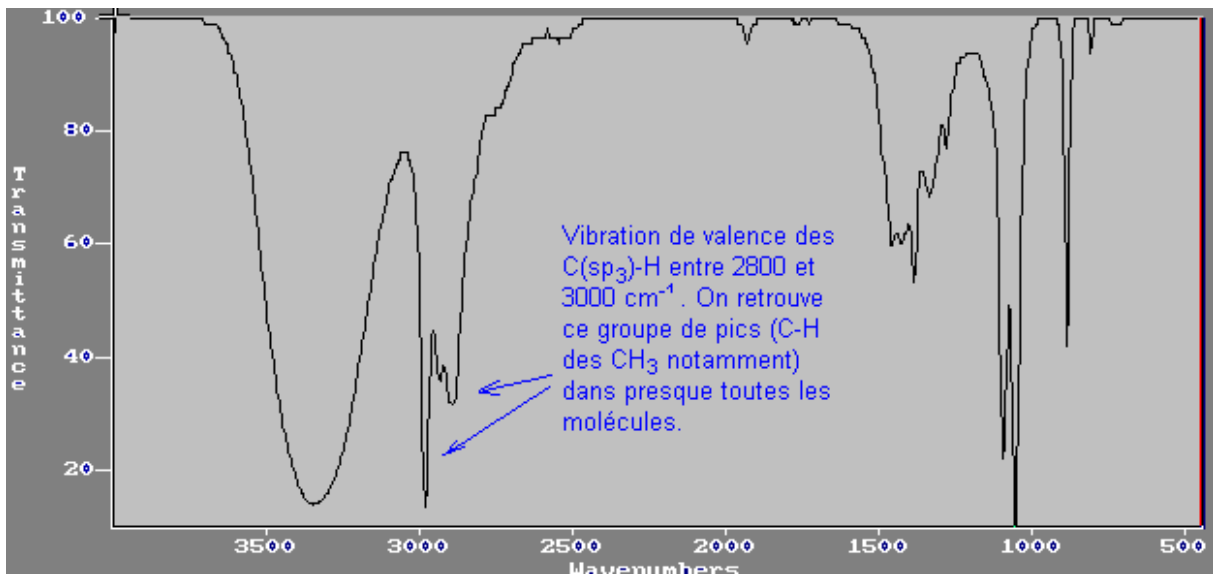
C-O vibration de valence

O-H vibration de valence



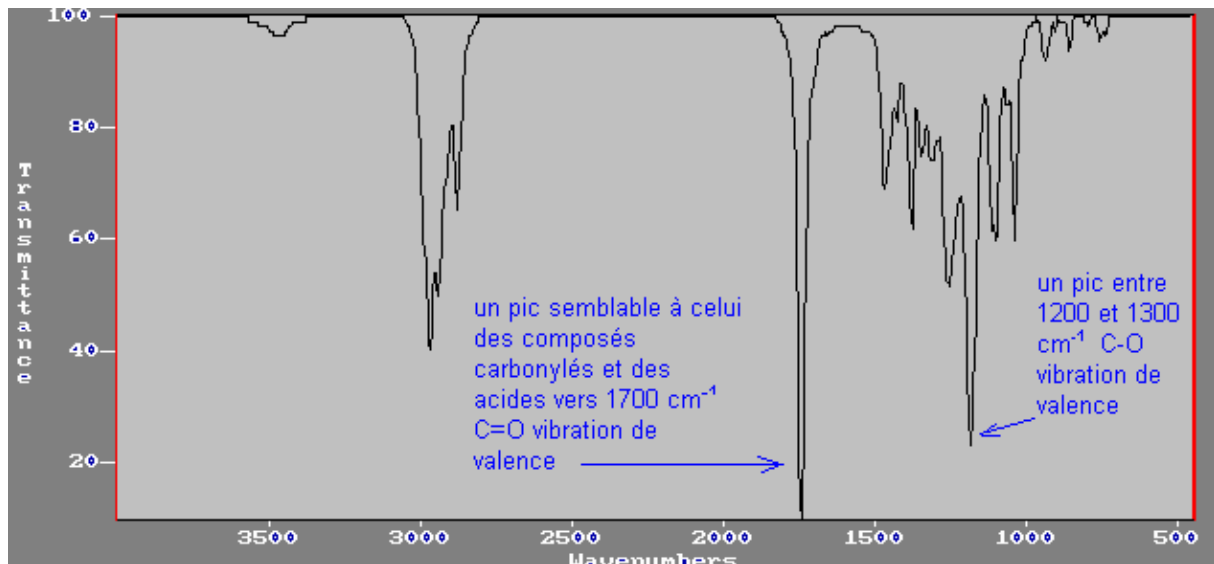
Remarque :

Dans l'ensemble des spectres présentés précédemment, sauf dans les acides (alcools, aldéhydes, cétones), nous avons un groupe de pics entre 2800 et 3000 cm^{-1} . Il s'agissait de la vibration de valence des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ de ces molécules. Souvent pour les acides carboxyliques, ce groupe de pics est englobé dans le pic très large de vibration du O-H et ne se distingue pas.



e) esters:

- C=O vibration de valence
- C-O vibration de valence



8. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

Il existe 2 sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage (classique) et le spectromètre à transformée de Fourier.

8.1. Spectromètre IR dispersif (classique)

Un spectromètre IR classique est composé des éléments suivants :

- une source
- l'échantillon
- un système dispersif
- un détecteur

Dans un spectromètre infrarouge « classique » (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé.

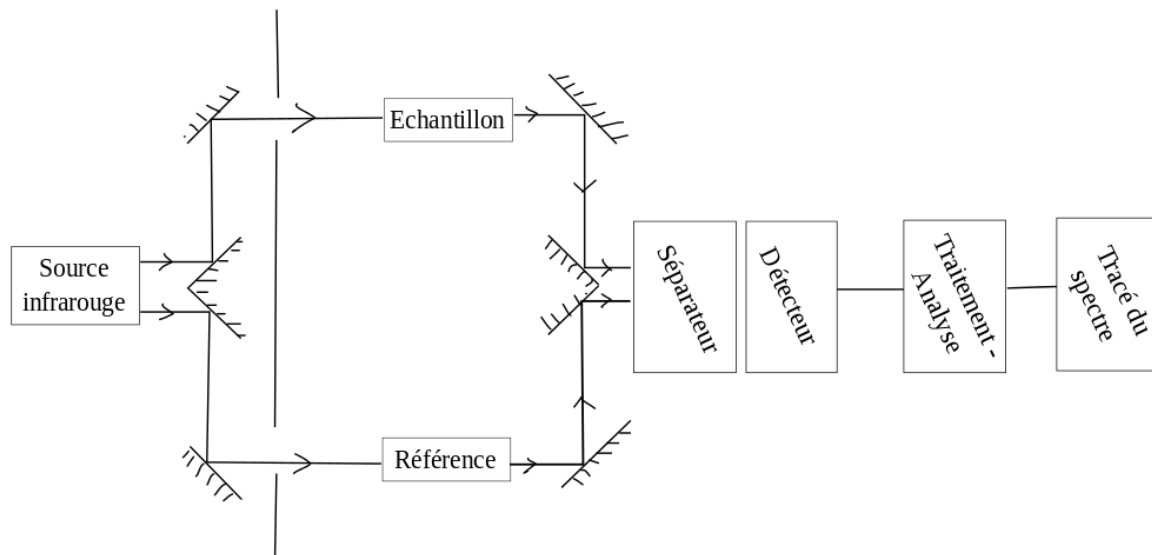


Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique ».

8.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais *Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est composé des éléments suivants :

- une source
- un interféromètre de Michelson
- l'échantillon
- un détecteur

Globalement, pour les 2 types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.

1. Source

Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm⁻¹), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm⁻¹).

2. Détecteur

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de phosphate de triglycine (TGS) dopé avec de la L-alanine. En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le TGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, par exemple sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal.

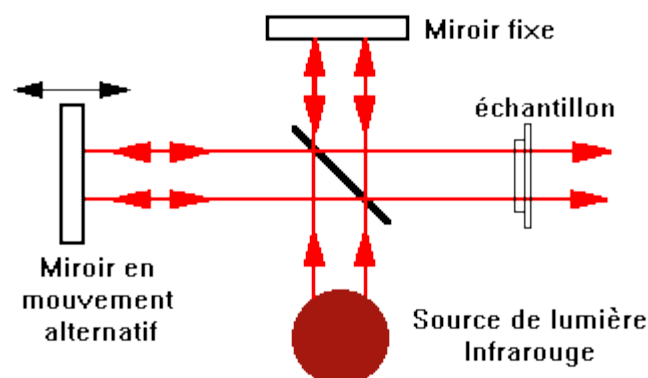
3. Système dispersif utilisé dans un spectromètre IR à balayage

Le rayonnement provenant de la source est divisé en 2 faisceaux (référence et échantillon), ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau. Une bande étroite de longueur d'onde est transmise au détecteur par la fente de sortie. Le détecteur établit électroniquement le rapport d'énergie des deux faisceaux (% T).

4. Interféromètre de Michelson utilisé dans un spectromètre IRFT

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceau (ou séparatrice), un miroir fixe et un miroir mobile.

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau qui comme son nom l'indique divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie (le diviseur est un miroir semi-transparent). La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur.

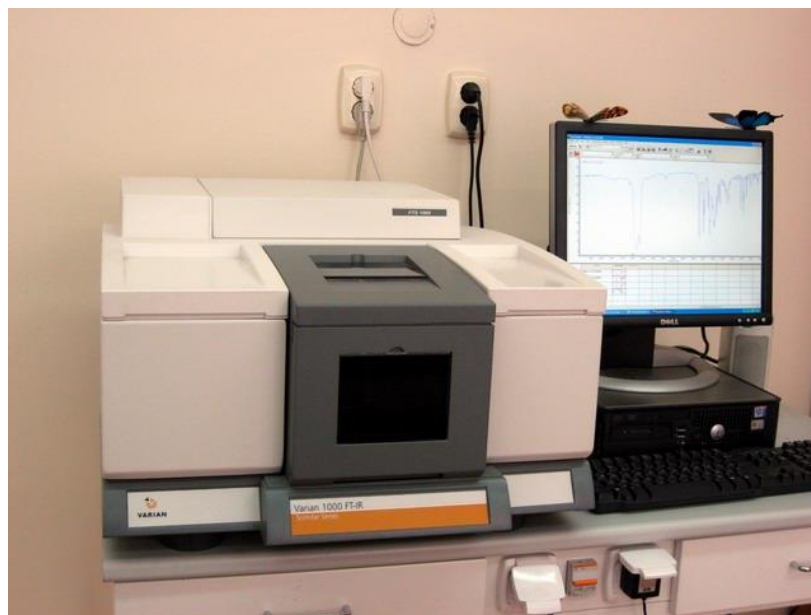


Interféromètre de MICHELSON (schéma de V. DALMEYDA)

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie

des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par **transformée de FOURIER**. C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais **pas forcément périodique**, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc **périodiques**.

Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (*background*).



Spectrophotomètre IR

9. Usages et applications

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique.

La spectroscopie infrarouge est une technique probante à la fois en chimie organique et en chimie inorganique. Ainsi on peut l'utiliser en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique¹ pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le séléniure de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium, *etc.*

Table des vibrations en Infrarouge

Groupement	Liaison	Nombre d'onde	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
° 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° N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
C° C	C° 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 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-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

