

1-Introduction

La spectroscopie infrarouge est devenue l'outil indispensable de l'organicien. L'IR se situe entre $2\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$ en longueur d'onde, mais on utilise dans ce domaine les nombres d'ondes ou termes spectraux, notés $\tilde{\nu}$, exprimés en cm^{-1} . C'est en fait une simplification car cette grandeur est directement reliée à la différence entre deux niveaux d'énergie.

2-Spectroscopie de vibration moléculaire

L'énergie des rayons infrarouge nettement supérieure va entretenir les vibrations de liaisons polaires. Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose d'une masse en équilibre à une certaine distance r d'un point fixe, toute variation de cette distance x génère une force F de rappel proportionnelle à x . (boule accrochée à un ressort).

$$F = -k x$$

$$F = m \ddot{x} = m d^2x/dt^2$$

$$kx = -m d^2x/dt^2$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en $\cos(t)$, en posant :

$$x = A \cos 2\pi \nu t$$

il vient

$$-k/m A \cos 2\pi \nu t = -4\pi^2 \nu^2 A \cos 2\pi \nu t$$

$$k/m = 4\pi^2 \nu^2 \text{ d'où } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système par k et m . Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système.

Avec deux masses m_1 et m_2 reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{La fréquence propre de vibration est alors: } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec la quantification, l'énergie du vibreur se trouve quantifiée selon $E_v = h\nu (v+1/2)$,

v est le nombre quantique de vibration et ν est la fréquence du vibreur qui reste inchangée.

$$\text{D'où } E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v+1/2)$$

On remarque que le plus faible niveau d'énergie n'est pas nul, mais égal à $\frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Même au zéro absolu, les molécules gardent une énergie de vibration non nulle.

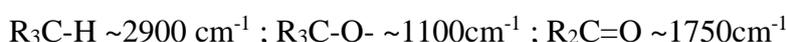
La règle de sélection est $\Delta v = 0, \pm 1$. Il s'en suit que le quantum absorbé ne peut être que égal à 0 ou

à $\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. La transition correspondant à $\Delta v = 2$ est interdite, bien qu'elle puisse être faiblement observée.

Les spectres infrarouges permettent donc de déterminer la solidité d'une liaison et de confirmer les hypothèses structurales

Molécule	Bande absorbée en nombre d'onde	Cte de force. 10^5 dynes.cm ⁻¹	Commentaires
C≡O	2143	18,4	triple liaison plus forte
N≡O	1876	15,3	
H-F	2905	9,7	plus forte car différence
H-Cl	2886	4,8	d'électronégativité
H-Br	2559	4,1	décroissante
H-I	2230	3,2	

La fréquence d'absorption en IR augmente, quand la masse des atomes diminue et que la force de liaison augmente.



3- Modes de vibration

Si pour deux atomes un seul mouvement de vibration est possible, cela est différent quand le nombre d'atomes s'accroît et que la géométrie se complique.

Si on considère n particules isolées, chacune possède 3 degrés de liberté de translation, dans l'espace à 3 dimensions. Mais si les particules sont reliées entre elles, par des liaisons d'angles et de longueurs variables, il faut attribuer à l'ensemble 3 degrés de liberté de translation et 3 degrés de liberté de rotation. Il reste pour les particules $3n-6$ degrés de liberté faisant varier les angles et les longueurs. Ce nombre est ramené à $3n-5$ pour les molécules linéaires du fait de la diminution de 1 d° de liberté du à la rotation selon l'axe de la molécule.

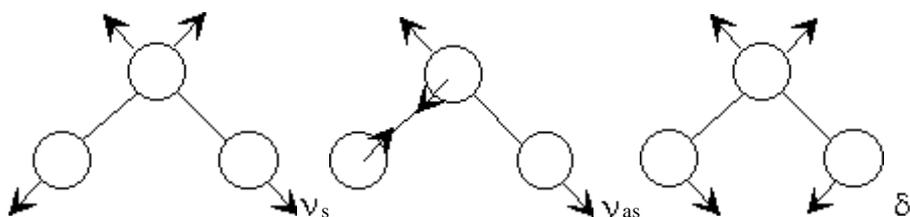
Considérons par exemple une molécule à 3 atomes non linéaire. $3n-6 = 9-6 = 3$

On a trois degrés de liberté de vibration.

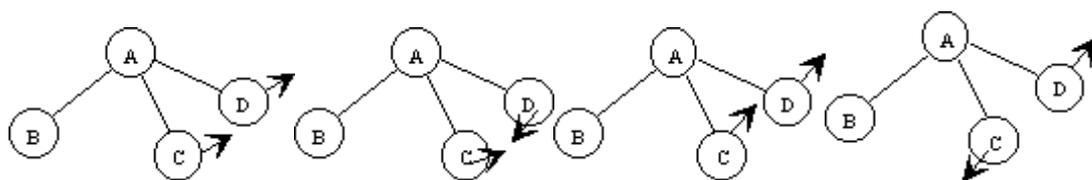
N°1 vibration de valence symétrique, (stretching) notée ν_s

N°2 vibration de valence asymétrique, (stretching) notée ν_{as}

N°3 vibration de déformation dans le plan (bending) notée δ



Avec 4 atomes le nombre de degrés de liberté est égal à 6. La molécule peut alors vibrer hors du plan formé par 3 des 4 atomes.



Rocking

scissoring

wagging

twisting

Rocking : (balancement) vibration simultanée (en phase) de même sens des deux liaisons autour de l'axe AB. **Scissoring** : (cisaillement) vibration de sens contraire (en opposition de phase), des deux liaisons autour de l'axe AB (id δ). Ces deux modes sont dit dans le plan, car le plan de symétrie h est conservé.

Wagging : vibration simultanée de même sens faisant varier les angles BAC et BAD , hors du plan (oop pour out of plane).

Twisting : vibration en sens contraire faisant varier les angles BAC et BAD, (oop)

4-Interprétation des spectres IR: Protocole à suivre pour déterminer la présence des groupes fonctionnels

1. Un groupe carbonyle est-il présent? Le groupe C=O génère une bande intense dans la région entre 1820 et 1660 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 cm^{-1} .

AMIDE Un groupe NH est-il aussi présent? Recherchez une bande d'intensité moyenne vers 3500 cm^{-1} .

Si présent, le pic est-il simple (NH) ou double (NH₂)?

ESTER Un lien C-O est-il présent? Recherchez une bande intense vers 1300-1000 cm^{-1} .

ANHYDRIDE Y-a-t-il deux bandes carbonyles (vers 1810 et 1760 cm^{-1}), plutôt qu'une seule?

ALDÉHYDE Les deux bandes CH caractéristique d'un aldéhyde sont-elles

présentes vers 2850 et 2750 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^{-1} . ou Confirmez cela en trouvant la bande C-O vers 1300-100 cm^{-1} .

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^{-1} .

Des bandes moyennes à fortes dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique.

La présence de bandes CH à la gauche de 3000 cm^{-1} (=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^{-1} .

Les ALCYNES ont une bande fine de faible intensité (C~C) vers 2150 cm^{-1} .

Recherchez aussi la présence de la bande ~C-H vers 3300 cm^{-1} afin de déterminer si l'alcyne est terminal ou pas.

6. Le groupe NITRO est-il présent?

Recherchez la présence de deux bandes NO₂ intenses vers 1600-1500 cm^{-1} et 1390-1300 cm^{-1} .

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 3000cm^{-1} , ainsi que quelques autres bandes vers 1450cm^{-1} et 1375cm^{-1} .

6-Tableau des absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels

Classe	cm^{-1}	Intensité	Assignment
Alcanes			
RH	2850-3000	forte	C-H élongation CH ₂ et CH ₃ déformations
	1450-1470	forte	
	1370-1380	forte	
	720-725	moyenne	
Alcènes			
(a) RCH=CH ₂	3080-3140	moyenne	=C-H élongation harmoniques C=C élongation C-H déformations hors-plan
	1800-1860	moyenne	
	1645	moyenne	
	990	forte	
	910	forte	
(b) R ₂ C=CH ₂	3080-3140	moyenne	=C-H élongation harmoniques C=C élongation C-H déform. hors-plan
	1750-1800	moyenne	
	1650	moyenne	
	890	forte	
(c) <i>cis</i> -RCH=CHR	3020	faible	=C-H élongation C=C élongation C-H déform. hors-plan
	1660	faible	
	675-725	moyenne	
(d) <i>trans</i> -RCH=CHR	3020	faible	=C-H élongation C=C élongation C-H déform. hors-plan
	1675	faible	
	970	forte	
(e) R ₂ C=CHR	3020	faible	=C-H élongation C=C élongation C-H déform. hors-plan
	1670	faible	
	790-840	forte	
(f) R ₂ C=CR ₂	1670	très faible	C=C élongation
Alcynes			
(a) RC = CH	3300	forte	=C-H élongation C=C élongation C=C-H déformation
	2100-2140	moyenne	
	600-700	forte	
(b) RC=CR	2190-2260	très faible	C=C élongation
Nitriles			
R-C=N	2250	faible	C=N élongation
Halogénures			
(a) R-F	1000-1350	forte	C-F élongation
(b) R-Cl	750-850	forte	C-Cl élongation
(c) R-Br	500-680	forte	C-Br élongation
(d) R-I	200-500	forte	C-I élongation
Éthers			
R-O-R	1070-1150	forte	C-O élongation

Amines

RNR ₂	3500-3300 (0 bande pour R ₃ N, 1 pour R ₂ NH et 2 pour RNH ₂)	moyenne	N-H élongation
	1350-1000	faible	C-N élongation
	1640-1560 et 800	faible	N-H déformation

Alcools

(a) RCH ₂ OH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1050	forte	C-O élongation
(b) R ₂ CHOH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1150	forte	C-O élongation
(c) R ₃ COH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1200	forte	C-O élongation
(d) ArOH (phénols)	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1200	forte	C-O élongation

Aldéhydes

R-CHO	1725	forte	C=O élongation
	2720-2820	moyenne	C-H élongation

Cétones

(a) acyclique	1715	forte	C=O élongation
(b) cyclopropanone	1850	forte	C=O élongation
(c) cyclobutanone	1780 forte		C=O élongation
(d) cyclopentanone	1745 forte		C=O élongation
(e) cyclohexanone	1715 forte		C=O élongation
(f) cycloheptanone	1705 forte		C=O élongation

Acides carboxyliques

R-COOH	3300-2500 (large)	forte	O-H élongation
	1730-1700	forte	C=O élongation
	1320-1210	forte	C-O élongation

Esters

RCOOR	1735	forte	C=O élongation
	1300-1000	forte	C-O élongation

Amides

RCONR ₂	3500-3100	forte	N-H élongation
(1 bande pour CONH et 2 pour CONH ₂)	1670-1640	forte	C=O élongation
	1640-1550	moyenne	N-H déformation

Anhydrides

(RCO) ₂ O	1830-1800	forte	C=O élongation
	(2 bandes) 1300-900	forte	C-O élongation