

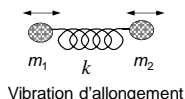
**SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE**

Une radiation Infra Rouge est capable d'induire des transitions entre différents niveaux énergétiques de vibration ou de rotation des atomes autour de leurs positions moyennes.

La spectroscopie Infra Rouge est une spectroscopie d'absorption

**• Vibrations moléculaires**

Dans une molécule, les atomes sont liés par covalence. Un tel système peut être assimilé à un oscillateur harmonique:



8

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

La force de rappel du ressort proportionnelle à "k" est reliée à l'énergie de liaison.

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration  $\nu$  est donnée par la relation:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Hz})$$

Avec  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  (Kg) la masse réduite du système et  $k$  (N m<sup>-1</sup>) la constante de force de la liaison.

Exemple : la liaison  $\text{---C---H}$  en prenant  $k = 500 \text{ N m}^{-1}$ , on aura:

$$\nu_{\text{C-H}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{500}{\frac{12 \times 1}{13} \times \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \times 10^{-3}}} = 9,1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

9

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

En IR, on utilise plutôt le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en cm<sup>-1</sup>

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{9,1 \cdot 10^{13}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 3,3 \mu\text{m}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 303\,333 \text{ m}^{-1} \quad \text{ou encore} \quad \bar{\nu}_{\text{C-H}} = 3\,033 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque : la fréquence de vibration d'une liaison augmente quand l'énergie de la liaison augmente et aussi quand la masse réduite du système diminue.

On peut ainsi prévoir que les fréquences des vibrations d'allongement de C=C et C=O seront plus élevées que celles de C-C et C-O.

10

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**•Modes de vibrations**

Les vibrations existant dans une molécule ne résultent pas toutes d'une absorption d'énergie IR.


*Il est nécessaire que le moment dipolaire de la molécule soit modifié pour qu'il y ait une absorption en Infra Rouge.*

Exemples:


- une vibration d'allongement symétrique de la double liaison C=C dans H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> ne provoque aucune absorption en IR.
- de même pour la triple liaison C≡C dans H-C≡C-H.

Les différents modes de vibration d'un groupe de 3 atomes non linéaires de type AX<sub>2</sub> sont les suivants:

❖ **Vibration de valence ou d'élongation notée ν**



symétrique



antisymétrique

11

---

---

---

---

---

---

---


---

---


---

❖ **Vibrations de déformation notée δ**

dans le plan




Rotation plane




Flexion ou cisaillement

hors du plan



Torsion



Balancement

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

12

---

---

---

---

---

---

---

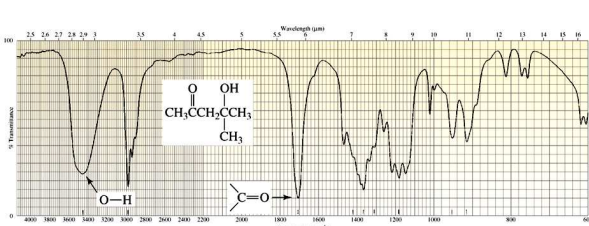
---

---

---

**•Applications**

➤ Exemple de Spectre IR



Les différents signaux sont des bandes d'absorption

13

---

---

---

---

---

---


---

---

---

---

> Fréquences de vibration IR les plus importantes

Type of bond	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Intensity
C≡N	2260-2220	medium
C≡C	2260-2100	medium to weak
C=C	1680-1600	medium
C=N	1650-1550	medium
	~1600 and ~1500-1430	strong to weak
C-O	1780-1650	strong
C-O	1250-1050	strong
C-N	1230-1020	medium
O-H (alcohol)	3650-3200	strong, broad
O-H (carboxylic acid)	3300-2500	strong, very broad
N-H	3500-3300	medium, broad
C-H	3300-2700	medium

---

---

---

---

---

---

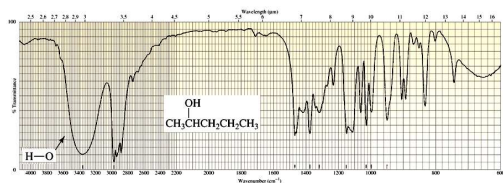
---

---

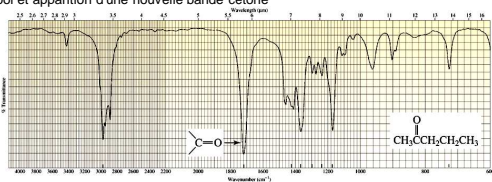
---

---

La largeur de la bande de la fonction alcool est liée aux liaisons hydrogène



Après oxydation: changement de l'allure du spectre, disparition de la bande de la fonction alcool et apparition d'une nouvelle bande cétone




---

---

---

---

---

---

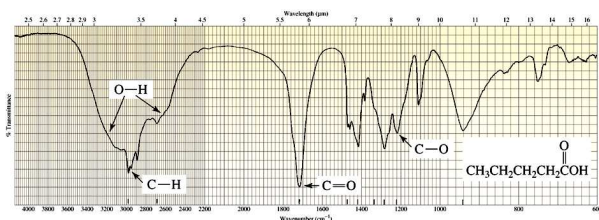
---

---

---

---

Dans le cas des acides : présence simultanée des bandes -OH et C=O de la fonction acide




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

La vibration de la liaison C-H dépend de l'état d'hybridation du carbone

Carbon-Hydrogen Stretching Vibrations	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )
C=C-H	~3300
C-C-H	3100-3020
C-C-H	2960-2850
R-C(=O)-H	~2820 and ~2720

Carbon-Hydrogen Bending Vibrations	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	1450-1420
CH <sub>3</sub> -	1385-1365
trans	980-960
cis	730-675
trisubstituted	840-800
terminal alkene	890
terminal alkene	990 and 910

17

---

---

---

---

---

---

---

---

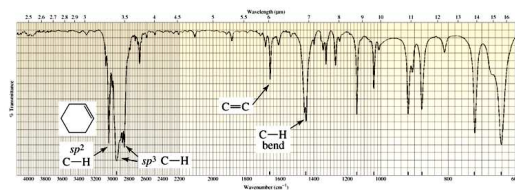
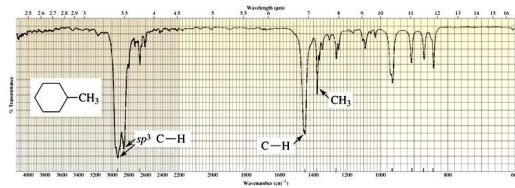
---

---

---

---

Au voisinage de 3.000 cm<sup>-1</sup> les bandes de vibration C-H dépendent de l'hybridation du carbone



18

---

---

---

---

---

---

---

---

---

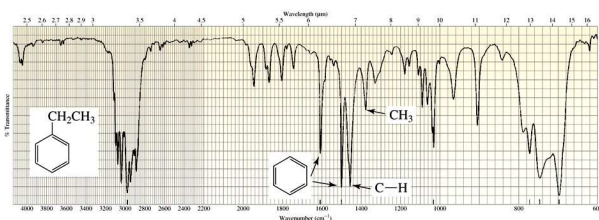
---

---

---

La présence d'une liaison =C-H est accompagnée par:

- la détection des bandes d'absorption nettes vers 1600 cm<sup>-1</sup>
- et entre 1500 -1430 cm<sup>-1</sup> pour le benzène



19

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---