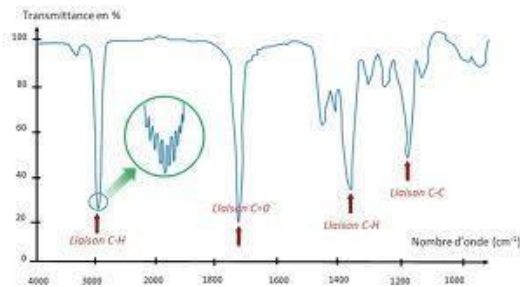


Méthodes physico-chimiques d'analyse

Chapitre .1 : spectroscopie infrarouge



Cours de Master I Chimie pharmaceutique



I Domaine spectral de la spectroscopie infrarouge

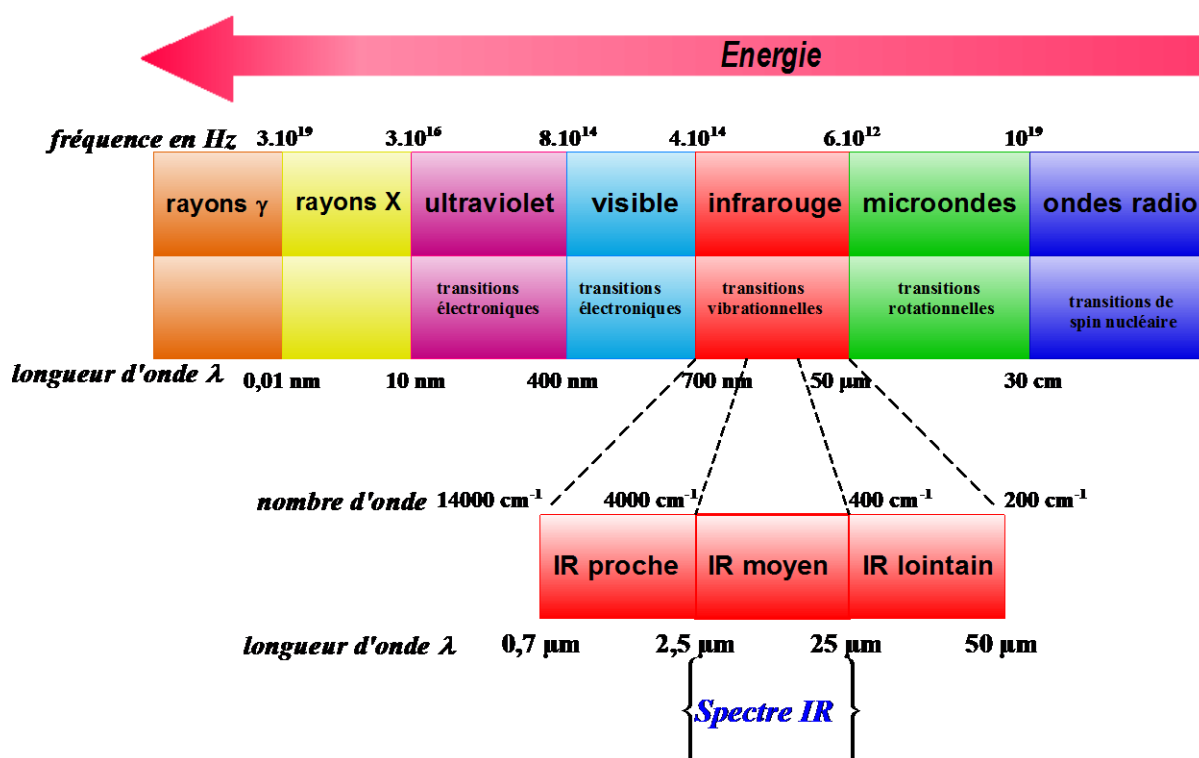
1. Niveaux d'énergie et énergie mise en jeu lors des transitions

Le principe de la **spectroscopie infrarouge** est tout à fait semblable à celui de la spectroscopie dans le visible que nous avons déjà étudiée en TP.

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 donc 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 bien évidemment 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les règles de conversion sont les suivantes :

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \sigma$$

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 $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (soit des longueurs d'onde de 2, 5 m à 50 m).

Rem : $\sigma = 400 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une énergie voisine de $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = (6,63 \cdot 10^{-34} / \text{J}\cdot\text{s}) \times (3 \cdot 10^8 / \text{m}) \times (40000 / \text{m}^{-1}) \times (6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = 4789 \text{ J} \text{ soit environ } 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

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. 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 :

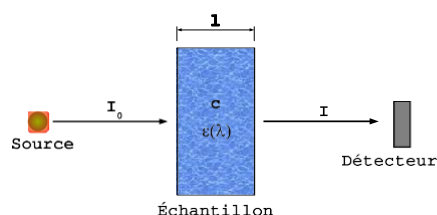
On rappelle que la transmittance est égale au rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

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

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.

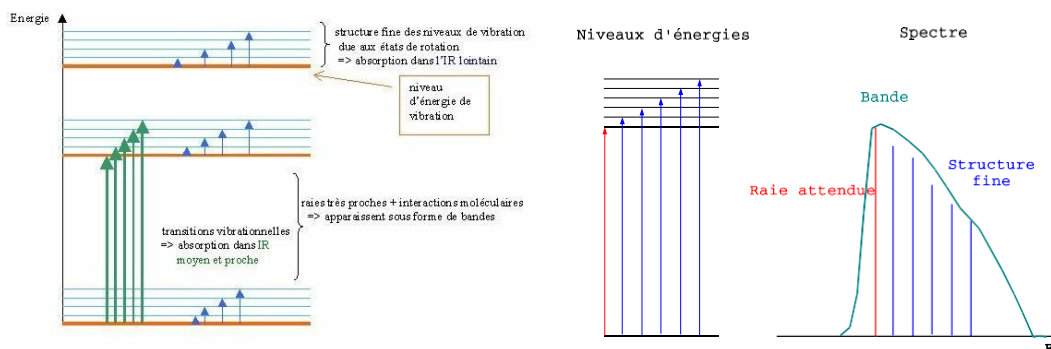
Une transmittance égale à 100 correspond à une radiation qui n'est pas absorbée. A l'inverse, une bande se traduisant par $T \approx 0$ correspond à une radiation absorbée par la molécule.

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 elongations 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.

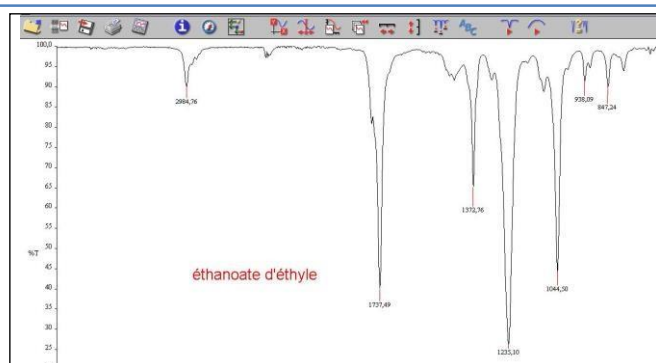
II Les bandes de vibration du moyen infrarouge

En principe, 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. En fait, 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.



III 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 :

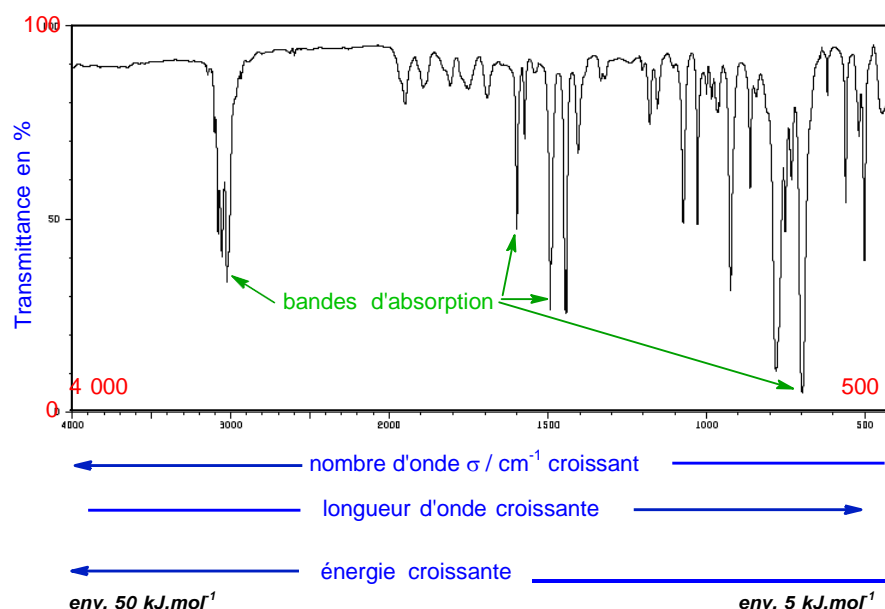
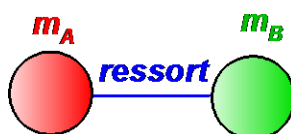


Figure 1 : allure d'un spectre infrarouge

IV Origines des bandes d'absorption dans le moyen infrarouge

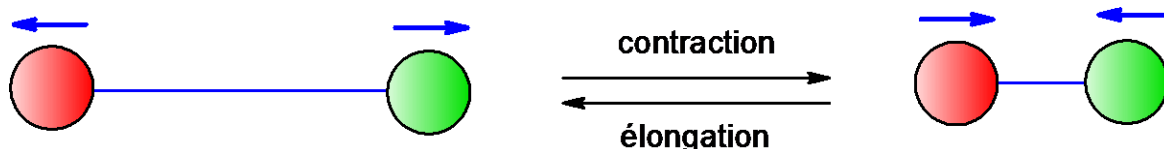
L'absorption correspond à des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule.

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.



Ce système à deux corps peut être traité comme un système à un corps à condition d'introduire la masse réduite μ 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 ω , 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 cette pulsation correspondent une fréquence ν et un nombre d'onde σ tels que :

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

On peut remarquer que :

✚ Les liaisons qui vibrent le plus vite sont les liaisons fortes (k grande)

✚ Les liaisons qui vibrent le plus vite sont celles mettant en jeu des atomes légers (car dans ce cas μ est faible).

- Exemple : Atomes C et C : $\mu = 12 \times 12 / (12 + 12) = 6$.
Atomes C et H : $\mu' = 12 \times 1 / (12 + 1) = 0,923$.

Les résultats de l'étude de l'oscillateur harmonique sont utilisables à l'échelle moléculaire, à condition de faire intervenir l'aspect quantique, c'est à dire la quantification des niveaux d'énergie.

V 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.

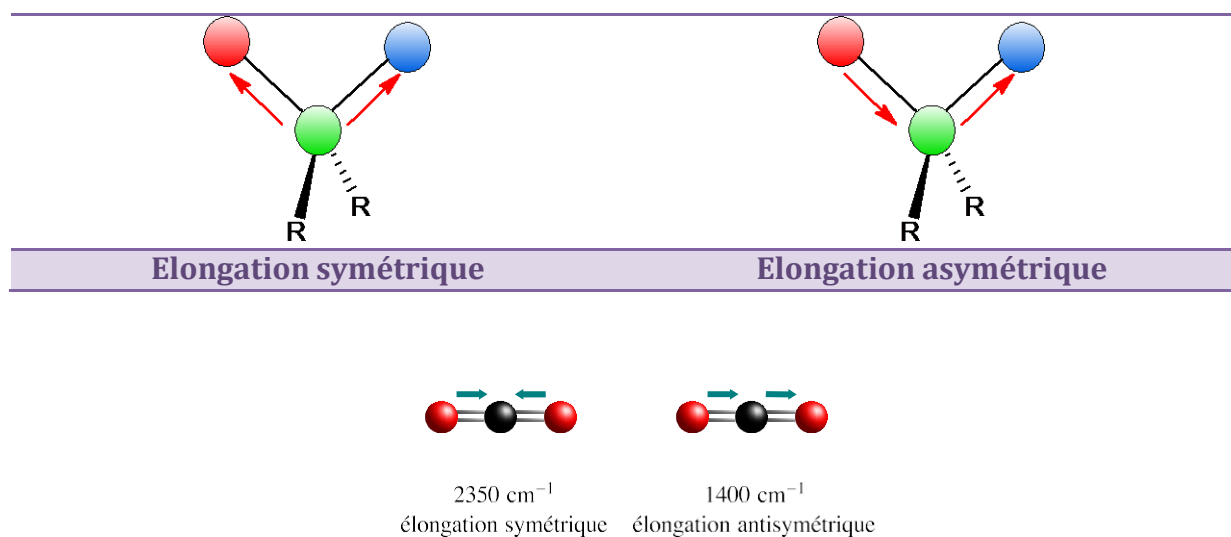
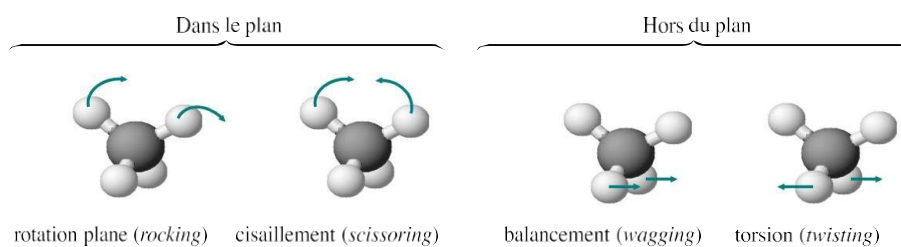
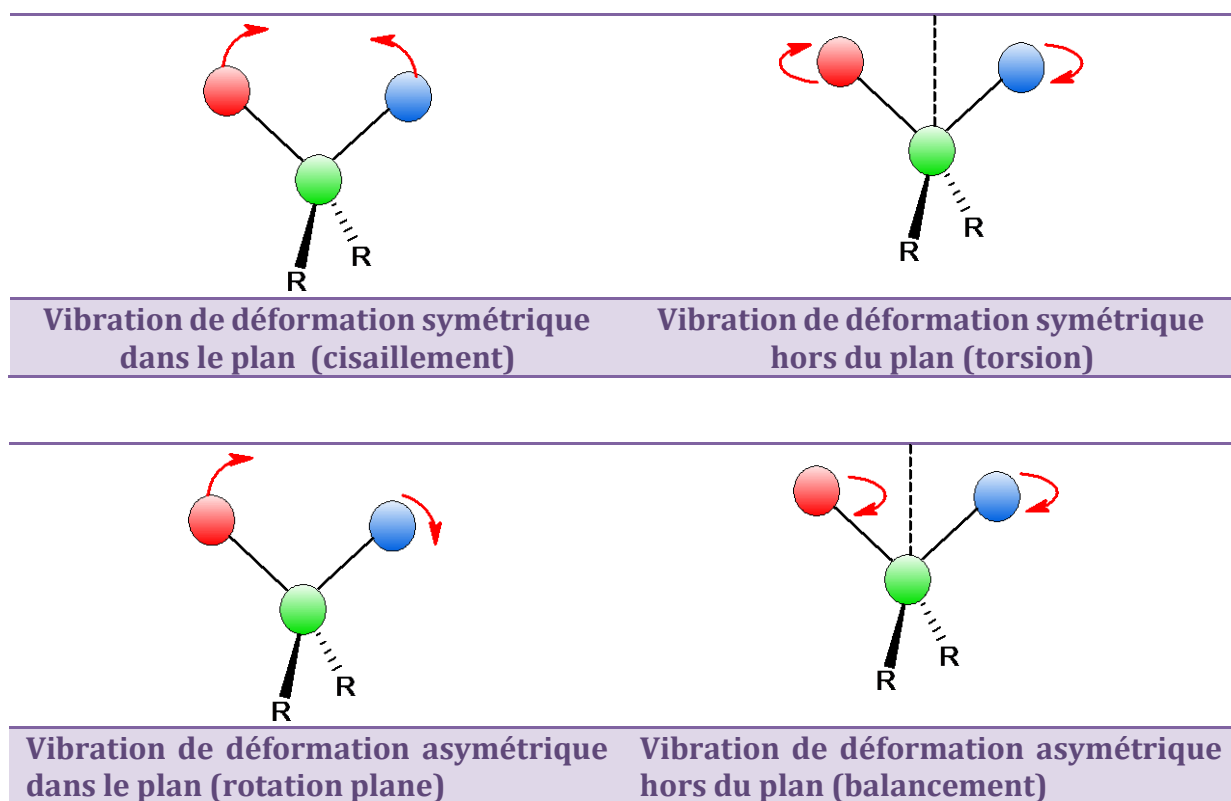


Figure 2 : cas de la molécule CO₂

✚ **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.



Enfin, il faut noter qu'un mode de vibration est actif en infrarouge si le moment dipolaire de la molécule varie durant la vibration.

Ex : CO_2 est une molécule linéaire : durant l'élongation symétrique de CO_2 , il n'y a pas de variation du moment dipolaire : ce mode est donc inactif en infrarouge.

Pour ces mêmes raisons, une liaison double $\text{C}=\text{C}$ symétrique absorbera très peu vers 1640 cm^{-1} .

VI Interprétation d'un spectre infrarouge

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 :

- ① Environ **4 000** – environ **2 500** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H
- ② Environ **2 500** – **2 000** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$
- ③ Environ **2 000** – **1 500** cm^{-1} : régions d'étirement des liaisons doubles $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$
- ④ En deçà de **1 500** cm^{-1} : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl...

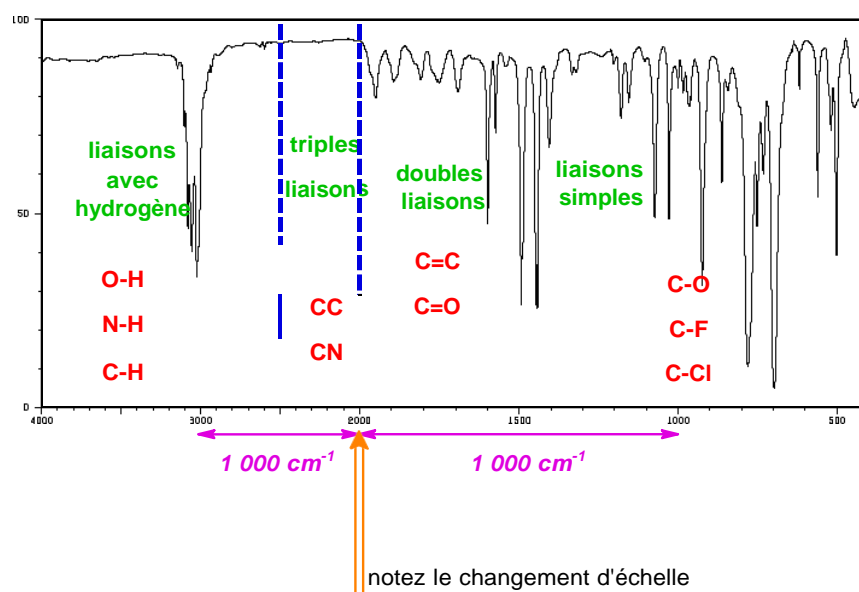
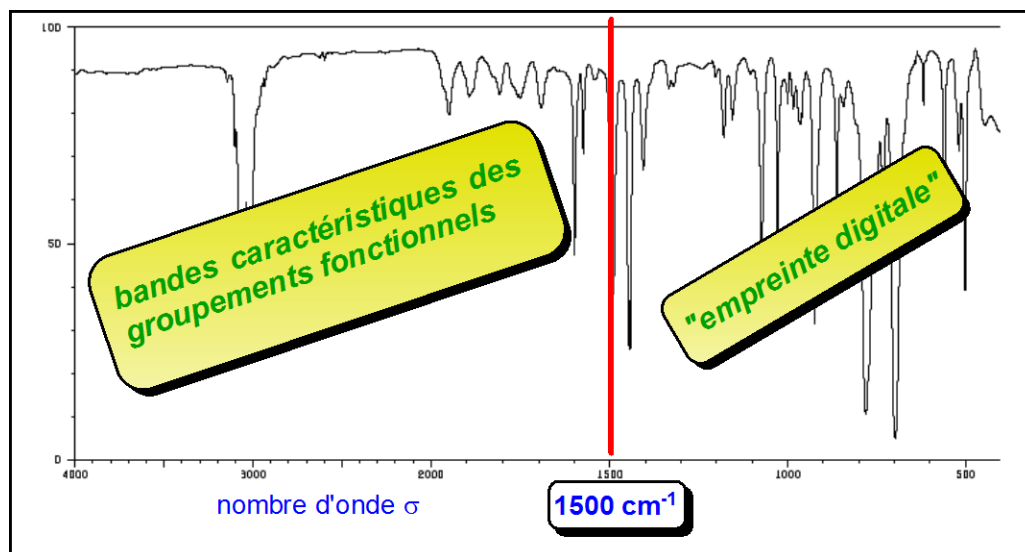
2. Localisation des bandes d'absorption des types de liaisons

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

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, comme l'est une empreinte digitale pour un être humain particulier. C'est la **région des empreintes digitales**.

En résumé :



4. Utilisation de tables infrarouges

Des tables de données infrarouges sont toujours disponibles. Dans un exercice sur feuille, ces tables sont autorisés.

Par exemple, la présence d'un système conjugué affaiblit une double liaison C=O et déplace la valeur du nombre d'onde vers des valeurs plus faibles : la conjugaison affaiblit la double liaison, et lui confère un caractère plus marqué de liaison simple. Voir table : « abaissement de 10 à 30 cm^{-1} si conjugaison ».

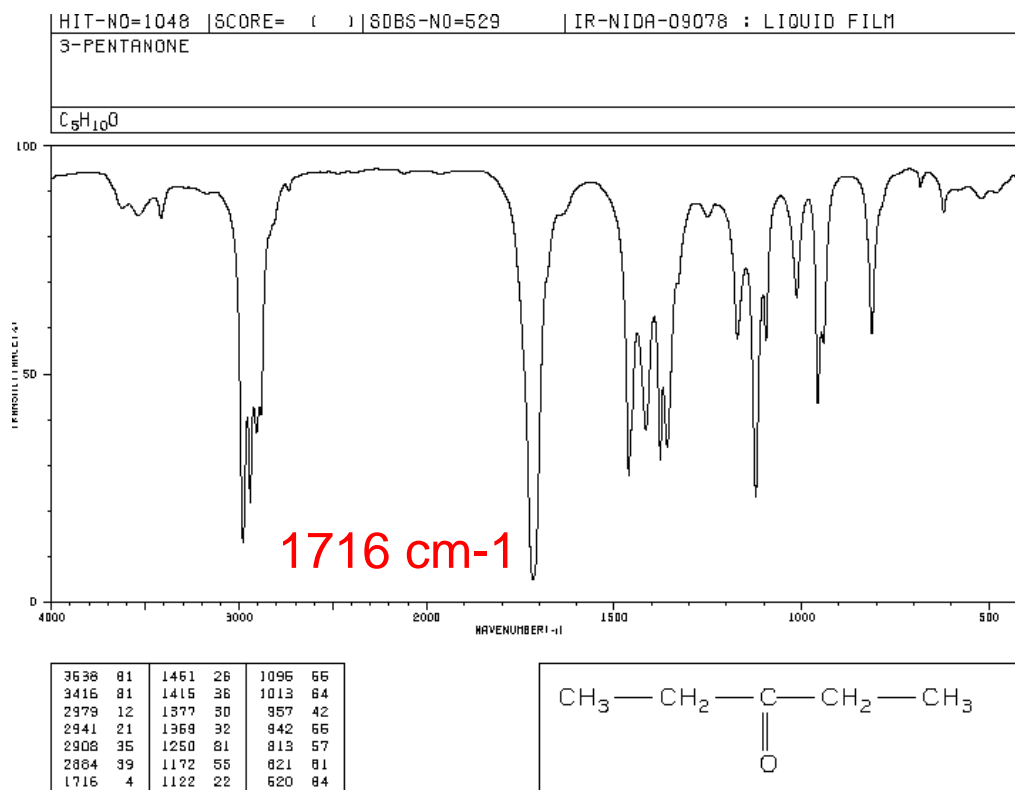
En effet, une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1} . La conjugaison avec une double

liaison C=C diminue la force de la liaison C=O et de la liaison C=C. Il y a effet ***bathochrome*** pour les deux absorptions $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ ($1685 - 1619 \text{ cm}^{-1}$ pour le $\nu_{C=O}$).

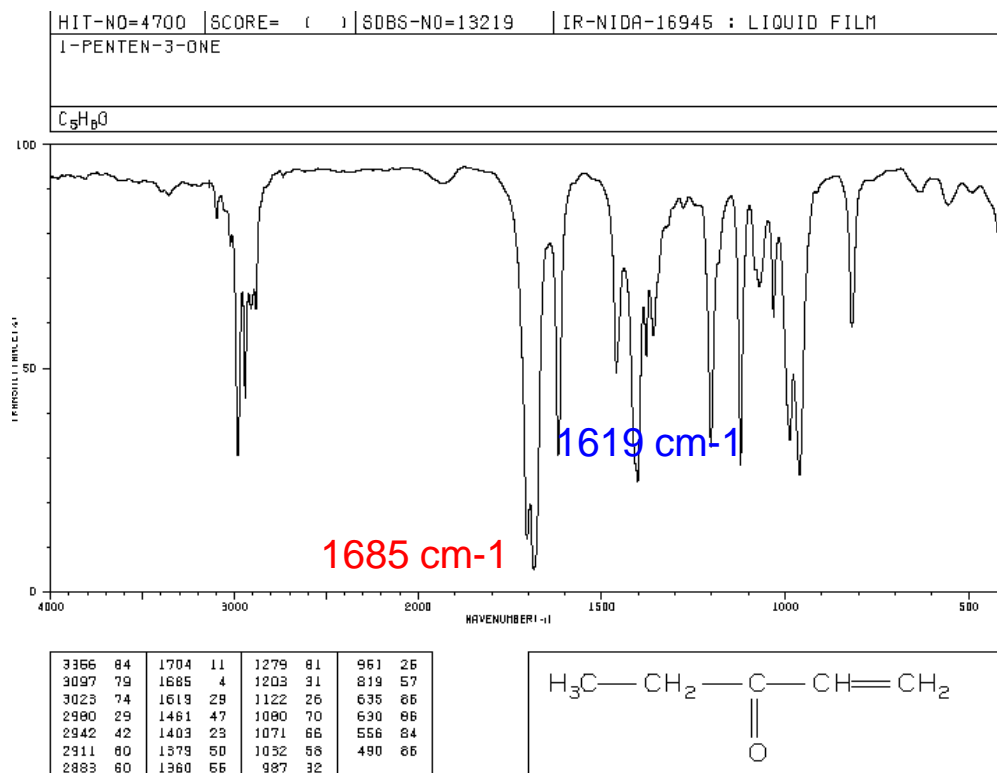
Illustration :

Sur les deux spectres de cétones proposés, on va retrouver $\nu_{C=O}$ les respectivement à 1716 cm^{-1} (non conjugué) et 1685 cm^{-1} (conjugué).

Spectre de la pentan-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$



Spectre de la pent-1-én-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{=CH}_2$



VII Résumé

Absorptions dans les spectres IR

La position des bandes dépend	de la masse réduite des atomes	Les atomes légers donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés
	de la force de la liaison	Les liaisons fortes donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés
L' intensité de la bande dépend	de la variation du moment dipolaire	Un grand moment dipolaire donne une absorption intense
La largeur de la bande dépend	des liaisons hydrogène	Une liaison H forte donne une bande large

Enfin, sachons que cette spectroscopie, couplée à la R.M.N, à la spectrométrie de masse permet de déterminer avec une grande certitude et une grande vitesse les structures réelles des molécules.

Les techniques spectroscopiques (avec en premier lieu la R.M.N) ont réellement révolutionné toute la chimie organique.

5. Instrumentation et échantillonnage

1. Appareillage

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

- **La première, et la plus ancienne, est dite à balayage**
- **La seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT)**

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une **source de rayonnement infrarouge**, un **système de séparation des rayonnements** ou système dispersif (monochromateur), un **détecteur du signal** et un **enregistreur**.

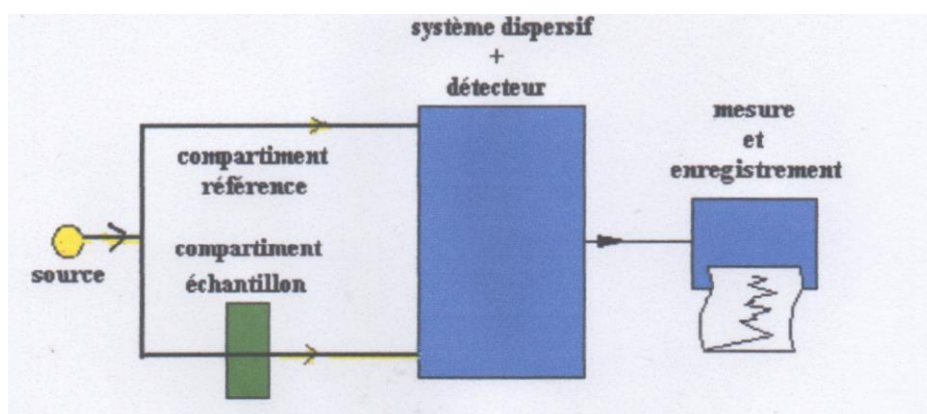
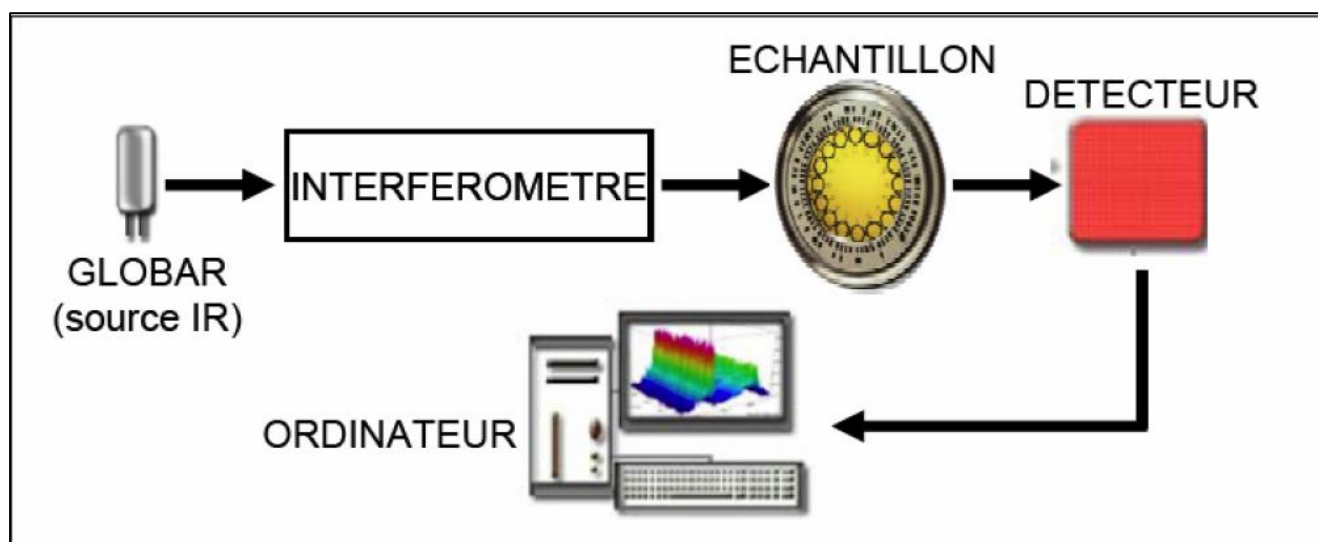


Figure 2 : schéma de principe d'un spectromètre IR

La source : Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source **Globar** à base de carbure de silicium.

Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : L'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique.

Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction.

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson).

Le détecteur : La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Remarque : La spectroscopie IR à balayage, relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de la FTIR sont un gain de temps important et une grande précision sur la fréquence. Supérieure à 0.01 cm^{-1} due à l'utilisation d'un signal de référence (Laser He-Ne).

- Très rapide (< 60 sec/spectre).
- Traitement informatique des données.

Éléments principaux d'un spectromètre IRTF :

Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est composé des éléments suivants :

Source de rayonnement IR polychromatique :

La source elle est constituée d'un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C).

Interféromètre de Michelson (monochromateur) :

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceaux, un miroir fixe et un miroir mobile. La lumière IR émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceaux qui divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie (le diviseur est un miroir semi-transparent).

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinent 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 la somme des énergies 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 une transformée de FOURIER. Contrairement aux appareils à balayage à double faisceaux 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).

Échantillon

L'échantillon liquide peut être analysé dans une cellule à IR, entre deux plaques de NaCl (pur ou dans le nujol). L'échantillon solide peut être analysé dans une pastille de KBr pressée ou dans le nujol.

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.

Porte échantillon

Détecteur (DTGS : Deuterated Tri Glycine Sulfate)

Système informatique d'acquisition et de traitement de données

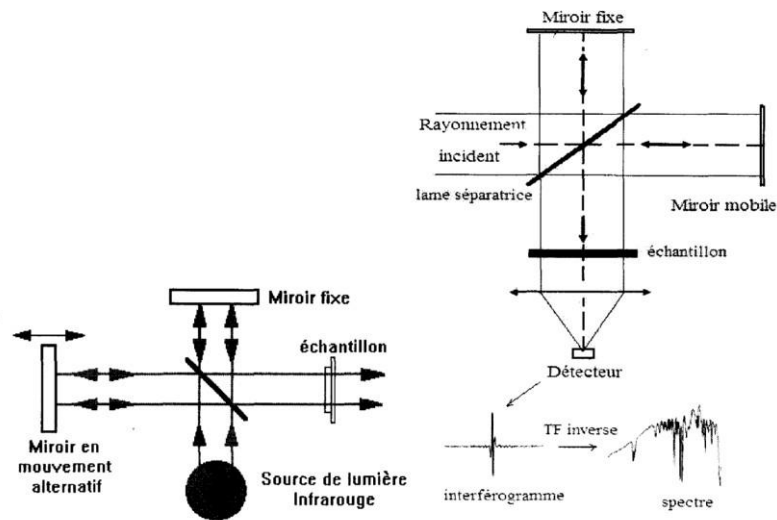


Figure 3: Interféromètre de Michelson

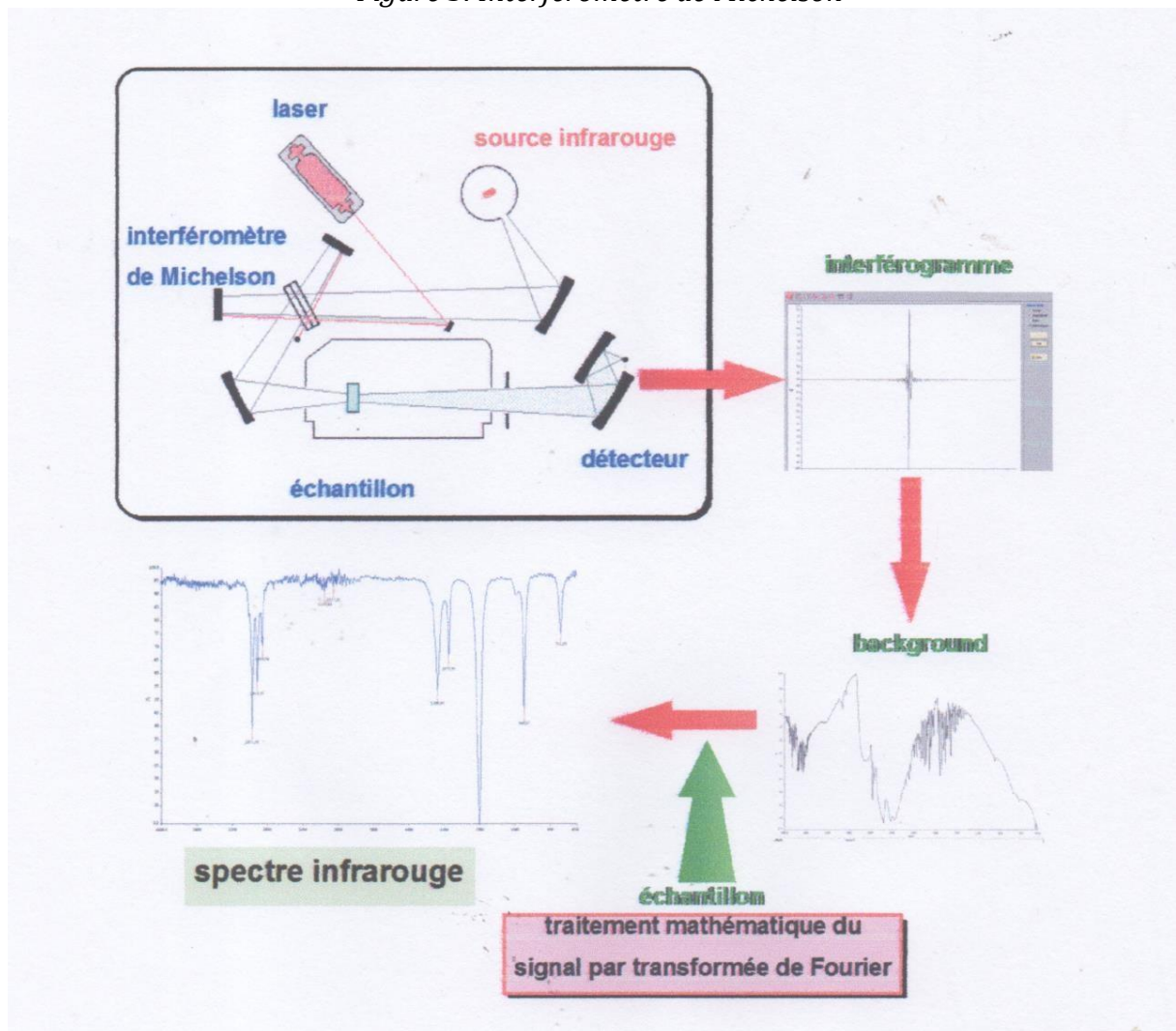


Figure 4 : Schéma de principe d'un spectromètre IR

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
imine			
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550	F ; 2 bandes
		1290-1360	
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F:fort ; m:moyen ; f: faible

