
LES HYDROCARBURES

La spectroscopie Infrarouge permet l'étude des vibrations moléculaires. Parmi celles-ci les vibrations d'élongation, que nous venons de développer, sont particulièrement intéressantes lors d'une élucidation structurale. Nous allons à nouveau les évoquer, accompagnées d'autres vibrations, dites de déformations, pour une étude globale des vibrations associées aux différentes fonctions de la chimie organique.

Cette partie traite des spectres Infrarouge des composés hydrocarbonés : alcanes, alcènes, alcynes, et aromatiques et concerne l'étude des vibrations des groupements C-H, -CH₂-, -CH₃, C—C, >C=C< et -C≡C-.

I – LES ALCANES

I – 1 – Les alcanes normaux

Les fréquences caractéristiques des alcanes se retrouvent peu modifiées dans les groupements alkyles.

A l'état solide, les n-alcanes se trouvent sous forme du seul isomère où la chaîne carbonée est plane et en zig-zag. Par contre, à l'état liquide, il existe divers isomères de rotation ou rotamères. Ce problème ne sera pas étudié ici car les fréquences caractéristiques sont pratiquement insensibles à ce type d'isomérisation.

Les spectres d'alcanes peuvent être interprétés en fonction de quatre vibrations, qui sont l'élongation et la déformation angulaire des liens C—H et C—C.

Toutes les fréquences d'absorption possibles d'une des molécules des alcanes normaux ne sont pas d'égale valeur dans l'attribution de la structure. Les vibrations de déformation angulaire du vibreur C—C apparaissent à de très basses fréquences (au-dessous de 500 cm⁻¹). Les bandes attribuées aux vibrations d'élongation du vibreur C—C sont faibles et apparaissent entre 1200 et 800 cm⁻¹. Malheureusement, ces bandes ne sont pas très significatives et ne peuvent pas servir à une identification efficace du squelette carboné.

Les vibrations les plus caractéristiques sont celles provenant des élongations et des déformations angulaires des vibreurs C—H. Les vibrations provenant des torsions et des balancements hors du plan des méthylènes offrent peu d'intérêt pour le diagnostic à cause de

leur faible intensité et de leur instabilité. Cette instabilité est le résultat d'un fort couplage avec le reste de la molécule.

I – 1 – 1 - Vibrations d'élongation des vibrateurs C—H

Les absorptions provenant des élongations des vibrateurs C—H dans les alcanes apparaît entre 3000 et 2840 cm^{-1} .

LES GROUPES METHYLES : L'examen d'un grand nombre d'hydrocarbures saturés contenant des groupes méthyles a montré, dans tous les cas, deux bandes distinctes apparaissant vers 2960 et 2870 cm^{-1} attribuées respectivement au mode d'élongation asymétrique (a) et symétrique (s) du groupement CH_3 . La présence de plusieurs groupes méthyles dans une molécule donne lieu à une forte absorption à ces positions (figure 2).

LES GROUPES METHYLENES : Les vibrations asymétriques et symétriques du groupement CH_2 apparaissent respectivement vers 2925 et 2850 cm^{-1} . La position de ces bandes ne varie pas de plus de 10 cm^{-1} dans les hydrocarbures aliphatiques et cycliques non-tendus. La fréquence d'élongation du méthylène augmente quand ce groupe fait partie d'un cycle tendu.

I – 1 - 2 - Vibrations de déformation angulaire des vibrateurs C-H

Les vibrations de déformation symétrique $\delta_s\text{CH}_3$ et antisymétrique $\delta_a\text{CH}_3$ du groupement méthyle apparaissent respectivement vers 1375 et 1450 cm^{-1} . Dans le cas du groupement méthylène, la vibration de cisaillement δCH_2 apparaît vers 1465 cm^{-1} . L'absorption due à la rotation (rocking) de ce groupement est située vers 720 cm^{-1} . La bande des hydrocarbures, due aux vibrations de torsion et de balancement des méthylènes, s'observe dans la région comprise entre 1350 et 1150 cm^{-1} .

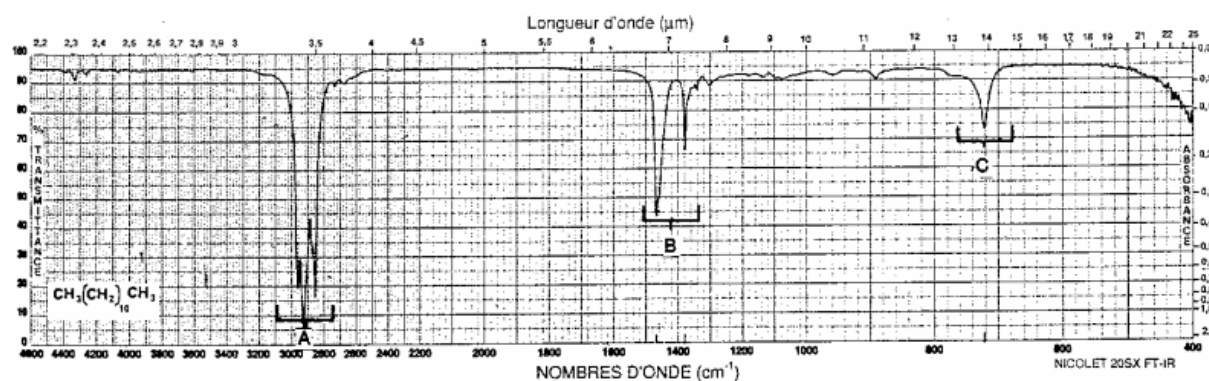


Figure 1 : Spectre IR du dodécane

A. l'élongation C-H : 2962 cm^{-1} ν_a CH₃, 2872 cm^{-1} ν_s CH₃, 2924 cm^{-1} ν_a CH₂, 2853 cm^{-1} ν_s CH₂. B. La déformation angulaire C-H : 1467 cm^{-1} δ CH₂, 1450 cm^{-1} δ_a CH₃, 1378 cm^{-1} δ_s CH₃. C. La rotation de CH₂ : 721 cm^{-1} r CH₂

I – 2 - Les alcanes ramifiés

Les ramifications sont caractérisées par certaines fréquences de vibration du squelette. L'absorption très faible résultant du mode de vibration de valence du groupe C-H tertiaire apparaît vers 2890 cm^{-1} .

La vibration de déformation du vibrateur C-H d'un groupe isopropyle apparaît sous forme de doublet de forte intensité vers 1380 et 1365 cm^{-1} . Le groupe ter-butyle donne lieu à deux bandes de déformation C-H vers 1390 et 1370 cm^{-1} .

De faibles bandes résultent du balancement des méthyles des groupes isopropyle et ter-butyle. Ces vibrations sont moins fiables que les vibrations de déformation des vibreurs C-H.

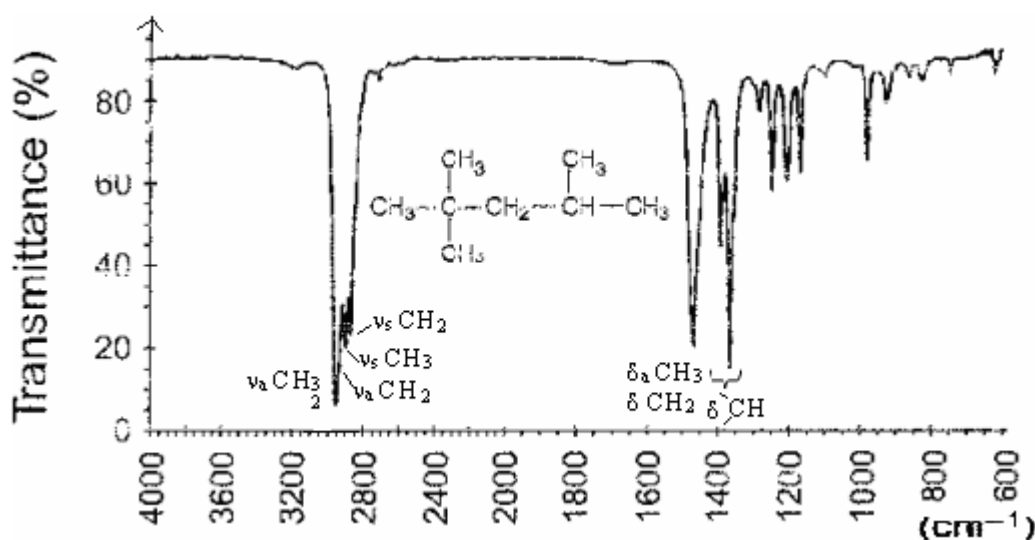


Figure 2 : Spectre IR du 2,2,4- triméthyl-pentane

I – 3 - Les alcanes cycliques

Lorsque le cycle n'est pas tendu, les fréquences des vibrations de valence et de déformation C-H sont sensiblement les mêmes que pour les alcanes.

Dans les petit cycles (tableau 1), on observe une élévation marquée des fréquences ν_{CH} due à l'accroissement de la constante de force. Les fréquences δ_{sCH_2} demeurent dans une zone étroite (1430-1470 cm^{-1}).

Cycle	ν_{aCH_2}	ν_{sCH_2}
C ₃	3100-3075	3035-3000
C ₄	2890-2960	2920-2870
C ₅	2970-2950	2865-2850

Tableau 1 : Fréquences ν_{aCH_2} et ν_{sCH_2} des dérivés des premiers cycloalcanes (cm^{-1})

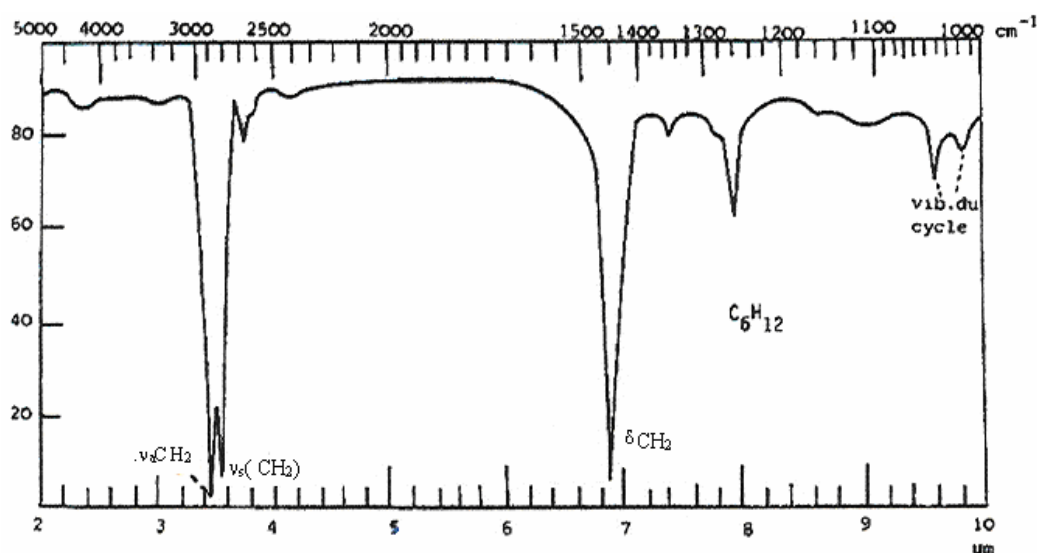


Fig. 3 Spectre d'absorption IR du cyclohexane.

II – LES ALCENES

Dans le cas des alcènes, composés présentant une double liaison $>\text{C}=\text{C}<$ et des groupements alkyles ($>\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), on observera les bandes d'absorption des vibrations dues à ces groupements et les bandes d'absorption dues aux vibrations du $=\text{C}-\text{H}$ ou du $=\text{CH}_2$ s'ils existent dans la molécule.

II – 1 – Les vibrations de valence des vibrateurs C=C

Le mode de vibration du vibrateur C=C des alcènes non conjugués présente habituellement une absorption moyenne à faible de 1667 à 1640 cm^{-1} . L'absorption des alcènes trans disubstitués symétriques et des alcènes tétrasubstitués peut être extrêmement faible ou inexistante. Les alcènes cis, qui ne possèdent pas la symétrie de la structure trans, absorbent plus fortement que les alcènes trans. L'absorption rattachée au mode de vibration de valence du vibrateur C=C dans un cycle non tendu (cycle à 6 chaînons) (figure 4) est essentiellement la même que pour l'isomère cis dans un système acyclique.

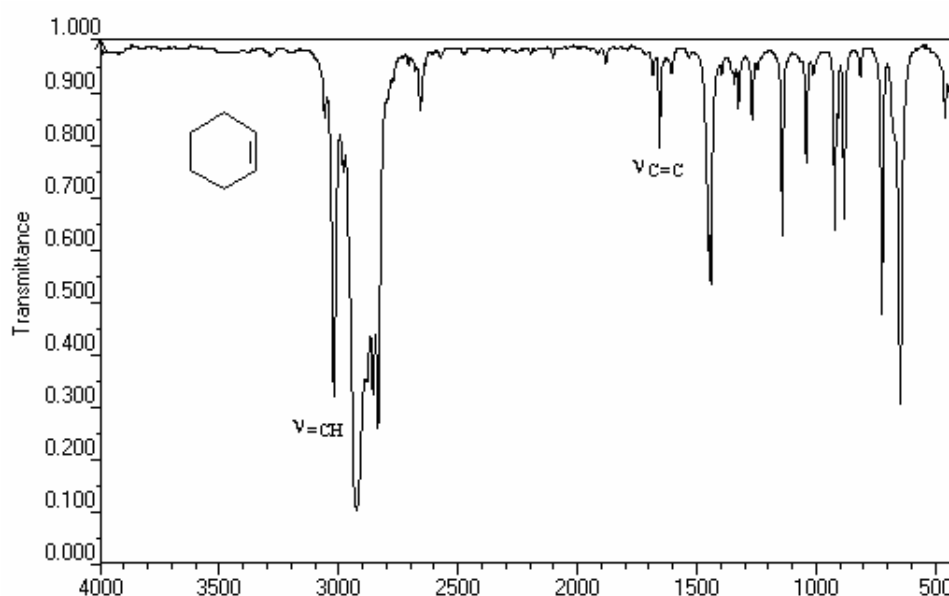
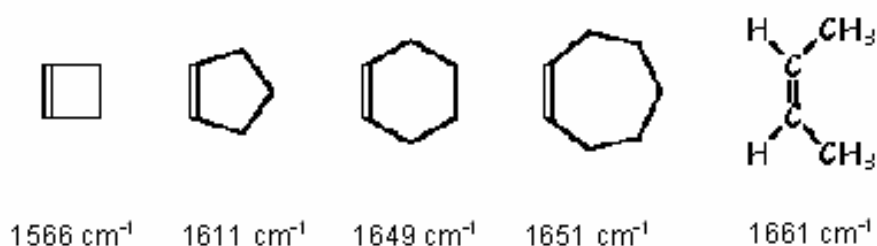


Figure 4: Spectre infrarouge du cyclohexène

La fréquence du mode de vibration du vibrateur C=C diminue au fur et à mesure que la tension du cycle augmente (schéma ci-dessous).



II – 2 - Les vibrations de valence du vibrateur C-H

Quand la double liaison $>C=C<$ porte au moins un hydrogène, on observe d'autres vibrations en plus de l'élongation $>C=C<$: l'élongation $=C-H$ et au minimum, une des deux vibrations de déformation du $=C-H$.

Ainsi, la vibration d'élongation $=C-H$ des alcènes apparaît dans la région $3050-3150\text{ cm}^{-1}$. L'intensité des absorptions des élongations des vibrateurs $=C-H$ d'alcènes, comparée à celles des vibrations d'élongation des C-H saturés est proportionnelle au nombre relatif des deux types de C-H dans la molécule.

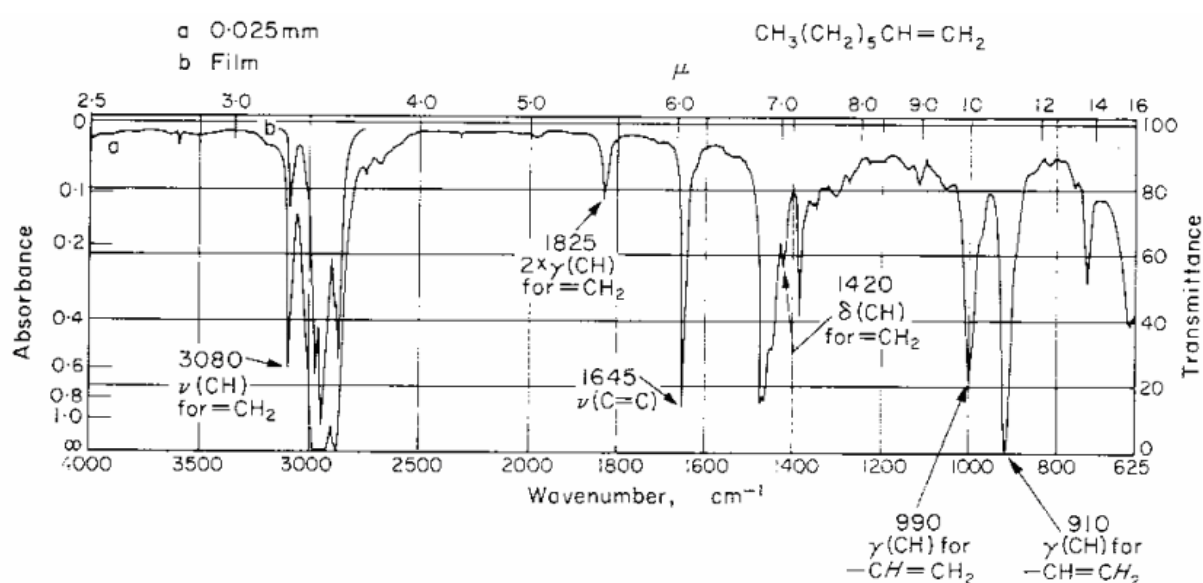


Figure 5: Spectre infrarouge du 1-octène à l'état liquide

II – 3 – Les vibrations de déformation des vibrateurs C-H

Pour les alcènes, on observe deux sortes de vibrations de déformation. L'une est dans le plan de la double liaison, l'autre hors du plan de la double liaison. Le mouvement de déformation angulaire dans le plan est constitué par une ouverture puis une fermeture alternative de l'angle. Cette vibration conduit à une absorption vers 1400 cm^{-1} qui n'est pas exploitable pour l'interprétation des spectres.

Les fréquences d'absorption des vibrations de déformation hors du plan des liaisons CH sont situées entre $1000\text{ et }650\text{ cm}^{-1}$. Ces vibrations conduisent à une ou deux absorptions, les plus intenses dans les spectres des alcènes, qui sont d'un grand intérêt pour l'interprétation des spectres. Quelques absorptions caractéristiques sont données dans le tableau 2.

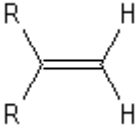
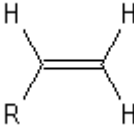
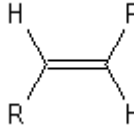
Composé			
$\gamma_{\text{C-H}}$ (cm^{-1})	890	915 & 995	970

Tableau 2 : Fréquences γ (CH) d'alcènes en fonction de la position des substituants

III - LES ALCYNES

Dans le cas des alcynes, composés présentant une triple liaison $\text{-C}\equiv\text{C-}$, et des groupements alkyles (comportant des $>\text{CH-}$, $\text{-CH}_2\text{-}$, et -CH_3), on observera les bandes d'absorptions des vibrations dues à ces derniers; mais également les bandes d'absorption (élongation et déformation) dues aux vibrations du vibreur $\equiv\text{C-H}$ dans le cas des alcynes vrais, et la bande d'absorption due à l'élongation du vibreur $\text{-C}\equiv\text{C-}$.

III – 1 - Les vibrations de valence des vibreurs $\text{C}\equiv\text{C}$

La bande d'intensité moyenne correspondant à la vibration de valence du vibreur $\text{C}\equiv\text{C}$ d'alcyne vrai apparaît dans la région allant de 2140 à 2100 cm^{-1} . A cause de la symétrie, aucune bande $\text{C}\equiv\text{C}$ ne s'observe en IR pour les alcynes substitués de façon symétrique. Les alcynes bisubstitués, dans lesquels les substituants sont différents, absorbent entre $2200\text{-}2260 \text{ cm}^{-1}$. La bande $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ a une intensité moyenne en IR et très forte en Raman .

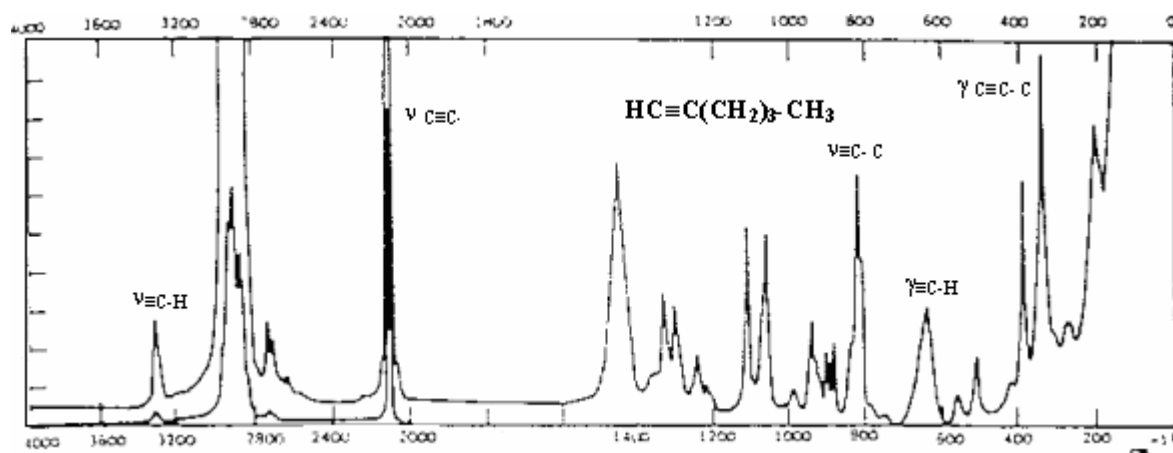


Figure 6: Spectre Raman du 1-hexyne liquide

III – 2 - Les vibrations de valence des vibrateurs $\equiv\text{C-H}$

La vibration de valence du vibrateur $\equiv\text{C-H}$ d'alcyne monosubstituées apparaît entre 3330 et 3260 cm^{-1} . C'est une bande intense plus étroite que celles des OH et NH, impliqués dans des liaisons hydrogène, apparaissant dans la même région.

III – 3 - Les vibrations de déformation des vibrateurs $\equiv\text{C-H}$

Les vibrations de déformation hors du plan $\gamma_{\equiv\text{C-H}}$ des alcynes, ou des alcynes monosubstituées, donnent de larges absorptions intenses entre 700 et 610 cm^{-1} .

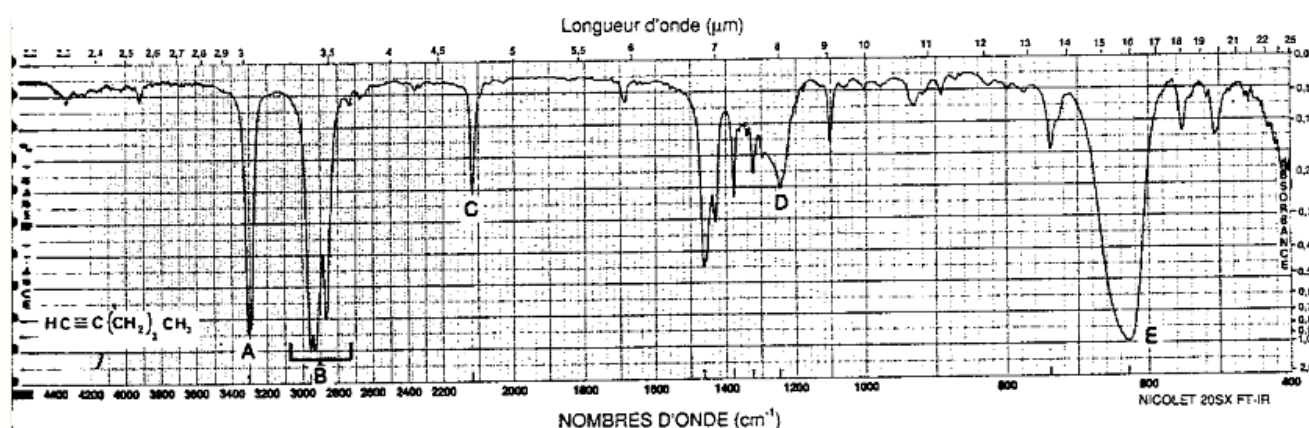


Figure 7: Spectre infrarouge de la 1-hexyne

A : $\nu_{\equiv\text{C-H}}$: 3310 cm^{-1} , **B** : $\nu_{\text{C-H}}$ (alcane) : $2941\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$, **C** : $\nu_{\text{C}\equiv\text{C-H}}$: 2119 cm^{-1} , **D** : $2\gamma_{\equiv\text{C-H}}$: 1250 cm^{-1} , **E** : $\gamma_{\equiv\text{C-H}}$: 630 cm^{-1}

Si la molécule possède un axe supérieur à deux, le mode de déformation $\gamma_{\equiv\text{C-H}}$ est dégénéré. Si la substitution détruit la symétrie axiale, la dégénérescence est levée. Ainsi, le phénylacétylène liquide donne deux bandes pour ce mode à 655 et 621 cm^{-1} .

IV – LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Pour les aromatiques, on a le même type de bande que pour les alcènes. Les bandes de déformation angulaire dans le plan apparaissent entre 1300 et 1000 cm^{-1} . Les vibrations du squelette, impliquant des elongations carbone à l'intérieur du cycle, absorbent entre 1600 et

1585 cm^{-1} et entre 1500 et 1400 cm^{-1} . Les bandes du squelette apparaissent fréquemment comme des doublets, dépendant de la nature des substituants du cycle. Les bandes d'élongation des C-H aromatiques apparaissent entre 3100 et 3000 cm^{-1} .

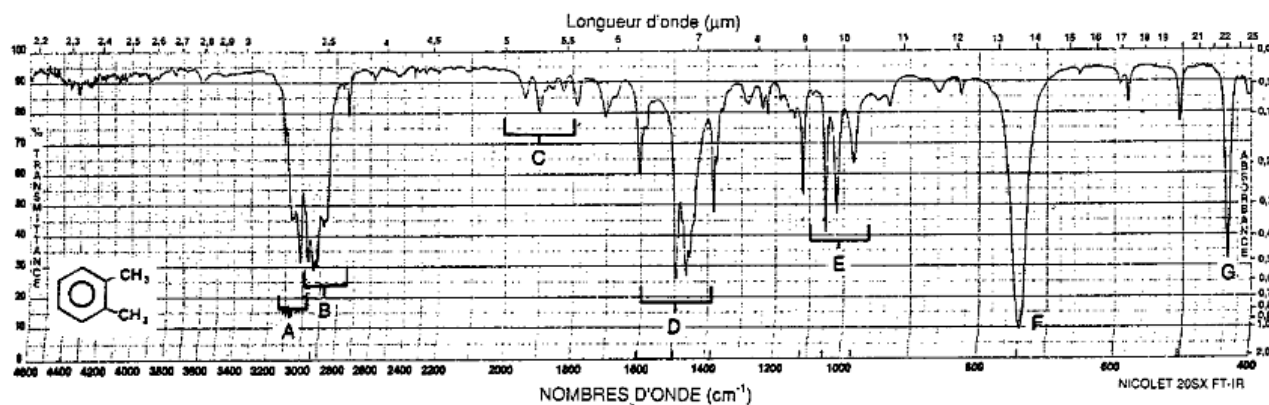


Figure 8: Spectre infrarouge de o-xylène

A : $\nu_{\text{C-H}}$ (aromatique) : 3008 cm^{-1} , B : $\nu_{\text{C-H}}$ (méthyles) : 2965, 2940, 2918 et 2875 cm^{-1} ,
 C :harmoniques ou combinaisons : 2000-1667 cm^{-1} , D : $\nu_{\text{C=C}}$ (cycle) : 1605, 1495, 1466 cm^{-1} ,
 E : $\delta_{\text{C-H}}$: 1052 et 1022 cm^{-1} , F : $\gamma_{\text{C-H}}$: 741 cm^{-1} ,G : $\gamma_{\text{C=C}}$ (cycle)

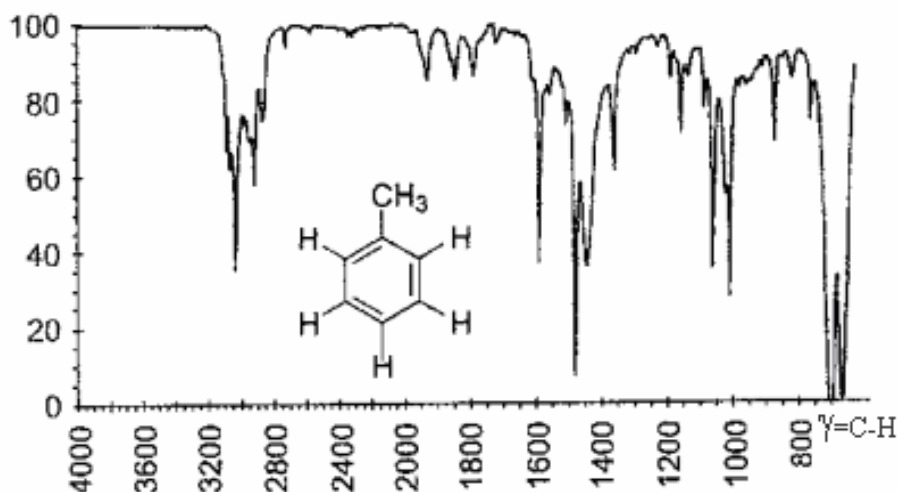
Les bandes les plus importantes, et les plus riches en information, dans les spectres de composés aromatiques apparaissent dans la gamme des basses fréquences entre 900 et 675 cm^{-1} . Ces fortes bandes d'absorption proviennent des déformations angulaires, hors du plan, des vibreurs C-H du cycle. Les déformations hors du plan des hydrogènes du cycle sont couplées de manière importante aux atomes d'hydrogènes adjacents. La position des bandes d'absorption de déformation hors du plan est, dès lors, caractéristique du nombre d'atomes d'hydrogène adjacents sur le cycle. Les bandes sont souvent intenses et peuvent être utilisées pour la détermination quantitative des concentrations relatives des isomères dans des mélanges.

Les attributions pour les bandes de déformation angulaire hors du plan des C-H dans les spectres de benzènes substitués apparaissent dans le tableau 3 :

5H voisins (monosubstitué)	735 à 770 cm^{-1} 685 à 710 cm^{-1} forte intensité
4H voisins (<i>o</i> -disubstitué)	740 à 760 cm^{-1} forte intensité
3H voisins (<i>m</i> -disubstitué, 1,2,3-trisubstitué)	770 à 800 cm^{-1} forte intensité
2H voisins (<i>p</i> -disubstitué...)	800 à 840 cm^{-1} forte intensité
H isolé (<i>m</i> -disubstitué...)	800 à 900 cm^{-1} intensité faible (souvent non visible)

Tableau 3 : Fréquences γ (CH) des dérivés benzéniques en fonction de la position des substituants .

Grâce à cette (ou ces) bande(s), il est possible de dire si le noyau est mono, di, tri, ...substitué et parfois de préciser le positionnement relatif des substituants sur le cycle.



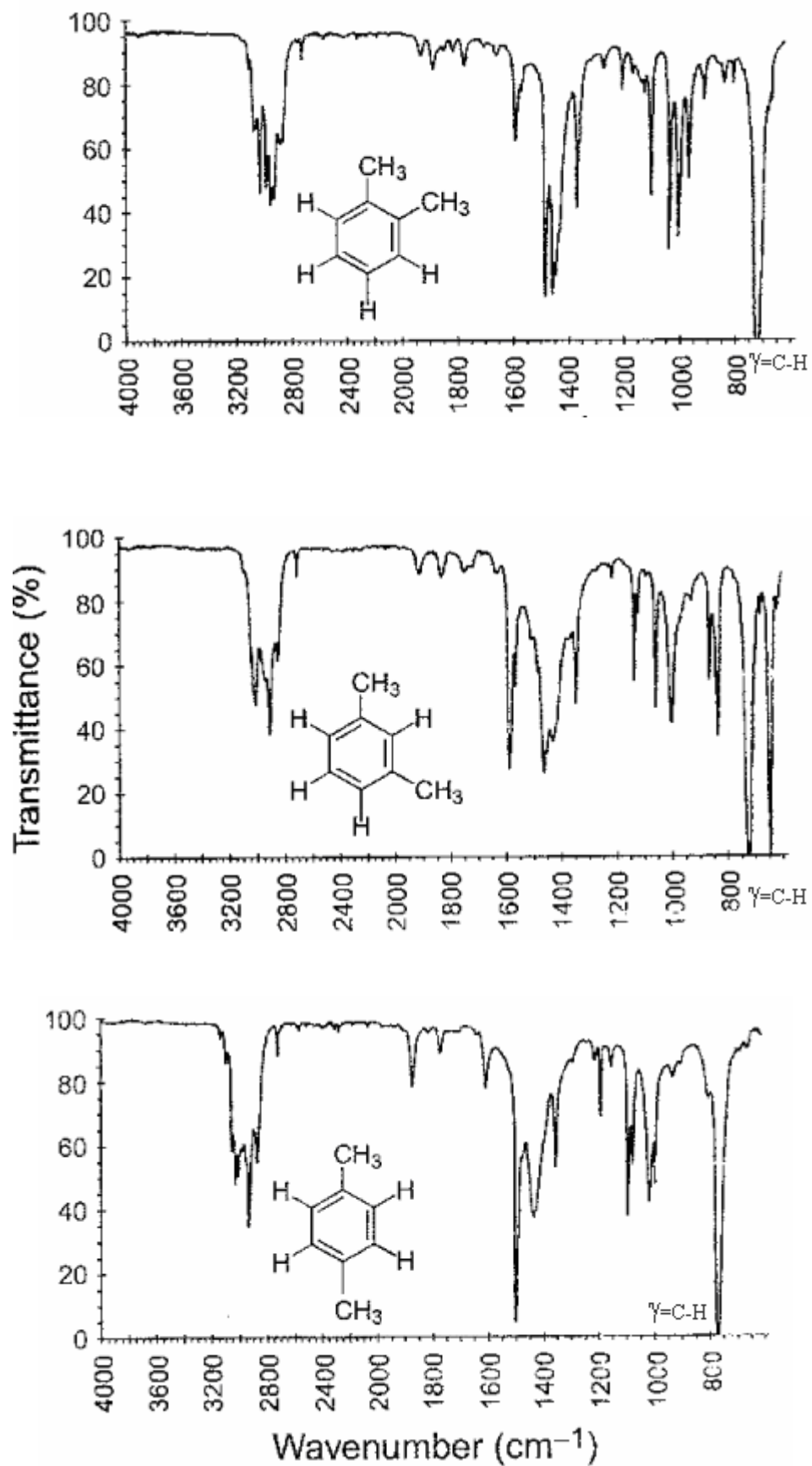


Figure 9: Spectre infrarouge du benzène mono et diméthylé

Ces attributions sont fiables en général pour les alkyl benzènes(figure 9), mais nous devons faire attention dans l'interprétation des spectres quand des groupes polaires sont directement attachés au cycle, par exemple les nitro benzènes(figure 10) et les acides aromatiques ainsi que les esters ou amides dérivés de ces même acides.

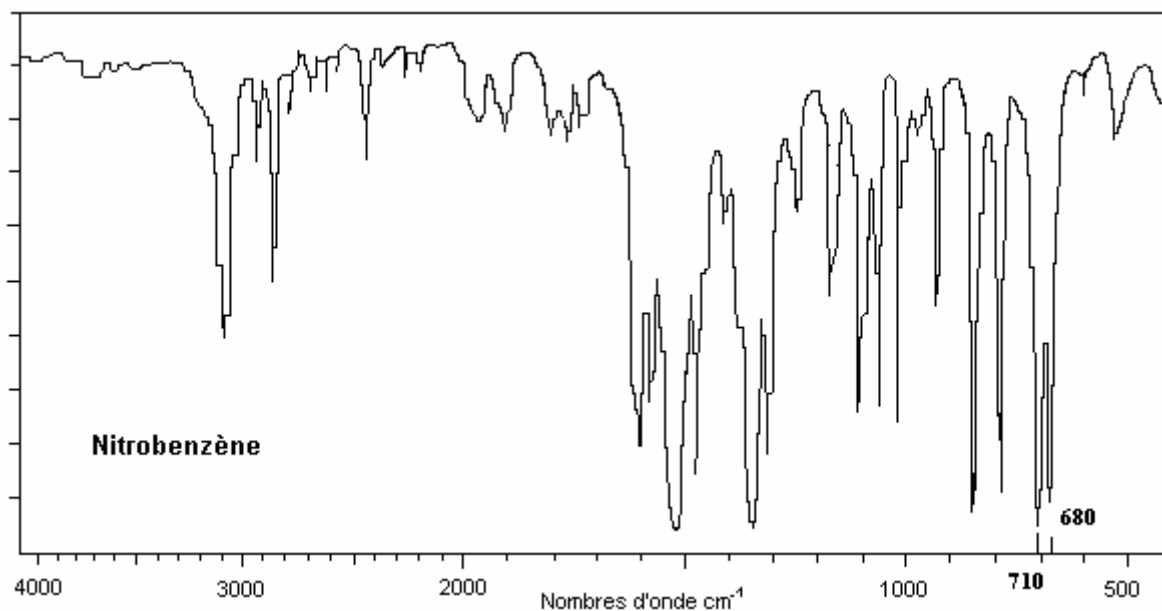


Figure 10: Spectre infrarouge du nitrobenzène