

## LES FONCTIONS

L'une des idées à mettre en œuvre dans ce chapitre est la complémentarité des informations relatives à une fonction ou à un fragment moléculaire donné. Une bonne lecture de ce chapitre nécessite une bonne connaissance des précédents. Ainsi, l'étude des vibrations des composés oxygénés et azotés nécessite la connaissance des vibrations associées aux groupements aliphatiques qui sont étudiées dans le chapitre précédent consacré aux composés hydrocarbonés.

Ce thème est consacré à l'étude des vibrations associées à des groupements ou à des composés organiques, constitués des principales fonctions de la chimie organique.

\* composés oxygénés : alcools, éthers, aldéhydes, cétones, acides, esters, anhydrides, lactones... avec l'étude des vibrations des groupements -OH, -OR, >C=O.

Un nombre important de composés organiques comporte au moins un oxygène. Les liaisons avec cet atome subissent des vibrations d'élongation et de déformation observables en Infra Rouge. Ce thème est consacré à l'étude de ces vibrations dans les familles suivantes : Alcools, Phénols, Ethers, Esters, Acides, Aldéhydes et Cétones.

La valence de l'oxygène étant 2, seuls deux types de liaison peuvent s'établir entre un oxygène et un autre atome de la molécule : soit une simple liaison : H-O-, soit une double liaison : >C=O.

### I – LES ALCOOLS ET LES PHENOLS

#### I – 1 – Vibration de valence $\nu_{OH}$

Les alcools ou phénols ne sont sous forme non associée qu'à l'état vapeur ou en solution très diluée dans un solvant non polaire. La bande d'absorption correspondante apparaît entre 3650 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

En solution plus concentrée, la bande  $\nu_{OH}$  libre s'affaiblit au profit d'une bande plus large rattachée au mode  $\nu_{OH}$  associé. A l'état solide, liquide ou en solution très concentrée, on

remarque l'absence de la bande associée à  $\nu_{\text{OH}}$  libre et la présence d'une bande généralement très forte et large au environ de 3400 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à  $\nu_{\text{OH}}$  associé. Cet effet est illustré sur la figure ci-dessous dans laquelle les bandes d'absorption dans la région d'élongation des vibreurs O-H sont présentées pour deux concentrations différentes de cyclohexylcarbinol en solution dans le tétrachlorure de carbone.

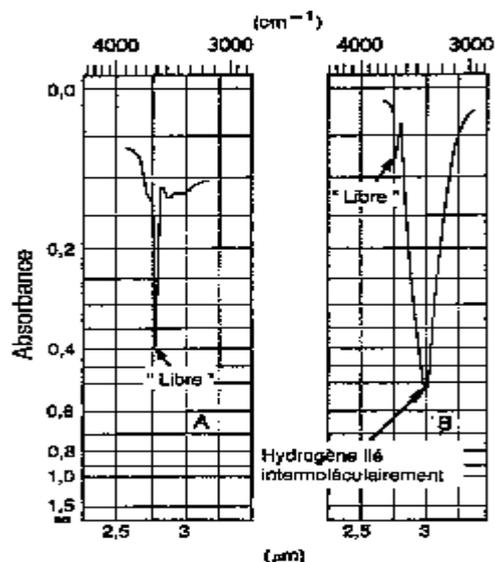
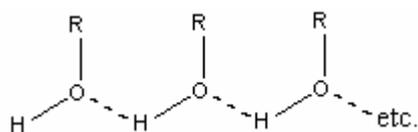


Figure 1 : Spectres IR dans la région d'élongation O-H du cyclohexylcarbinol dans  $\text{CCl}_4$ .

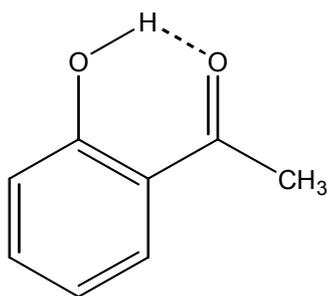
A: 3623  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu_{\text{OH}}$  libre ( $C=0,03\text{M}$ , cellule de 0,046 mm)

B: 3333  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu_{\text{OH}}$  associé ( $C=1\text{M}$ , cellule de 0,014 mm)

La bande à 3623  $\text{cm}^{-1}$  provient du monomère alors que l'absorption large vers 3333  $\text{cm}^{-1}$  provient des structures « polymériques ».

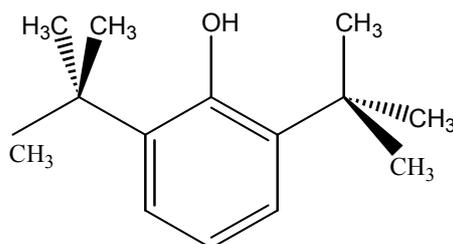


Les ponts hydrogène intramoléculaires importants, apparaissent dans l'o-hydroxyacétophénone. L'absorption résultante à 3077  $\text{cm}^{-1}$  est large et faible, et indépendante de la concentration.



l'o-hydroxyacétophénone

Les liaisons hydrogène des phénols sont affaiblies lorsque l'encombrement stérique augmente. Dans les structures comme le 2,6-di-t-butylphénol, dans lesquelles l'encombrement stérique empêche les ponts hydrogène, aucune bande d'hydroxyle lié n'est observée, même pas pour les spectres d'échantillons purs.



2,6-di-t-butylphénol

On peut éventuellement confondre la bande  $\nu_{OH}$  avec une bande  $\nu_{NH}$  mais cette dernière est moins large (car la liaison hydrogène N...H est moins forte que la liaison O...H) et se présente sous forme d'un doublet (vibration symétrique et asymétrique) quand il s'agit de NH<sub>2</sub>.

## I – 2 - Vibration de valence $\nu_{C-O}$

La fréquence  $\nu_{CO}$  des alcools se situe entre 1260 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Elle donne une bande intense, souvent dédoublée et peu sensible à l'état d'association. Sa position permet souvent de déterminer la classe de l'alcool grâce à l'effet des substituants.

Un alcool primaire présente une élévation C-O entre 1000 et 1075 cm<sup>-1</sup> fréquence

plus faible que celle d'un alcool secondaire, elle-même étant entre  $1090$  et  $1130\text{ cm}^{-1}$  fréquence plus faible que la fréquence d'élongation d'un alcool tertiaire qui apparaît au environ de  $1100$  et  $1210\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, chaque fois qu'une liaison C-C supplémentaire intervient, la résistance au mouvement de vibration C-O s'accroît. Cela a pour effet d'augmenter la fréquence de la vibration d'élongation.

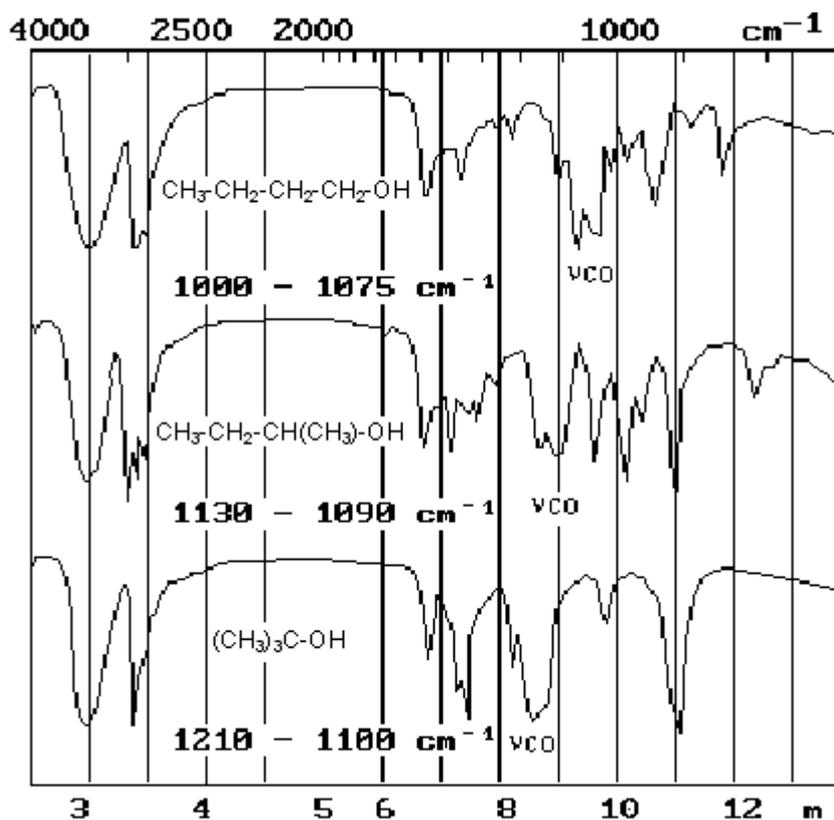


Figure 2 : Spectres IR d'un alcool primaire, d'un alcool secondaire et d'un alcool tertiaire

Ces valeurs sont généralement abaissées lorsqu'il y a des ramifications sur le carbone en  $\alpha$  du groupement COH. La présence d'une double liaison en  $\alpha,\beta$  abaisse également la fréquence  $\nu_{\text{CO}}$  (de l'ordre de  $30$  à  $50\text{ cm}^{-1}$  par double liaison). L'effet est encore plus marqué si la double liaison est dans un cycle aromatique.

### I – 3 – Vibration de déformation angulaire du vibreur O-H

La vibration de déformation dans le plan du vibreur O-H apparaît entre  $1420$  et  $1330\text{ cm}^{-1}$ . Dans les alcools primaires et secondaires, la déformation dans le plan du vibreur O-H

se couple avec les vibrations de balancement hors du plan du vibrateur C-H pour donner deux bandes : la première proche de  $1420\text{ cm}^{-1}$  et la seconde proche de  $1330\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont peu caractéristiques. Les alcools tertiaires, dans lesquels il n'y a aucun couplage, présentent une bande unique dans cette région.

Les spectres des alcools et des phénols pris à l'état liquide, présentent une large bande d'absorption entre  $770$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ , à cause de la déformation hors du plan du groupe O-H lié.

Les spectres ci-dessous présentent des absorptions typiques des alcools.

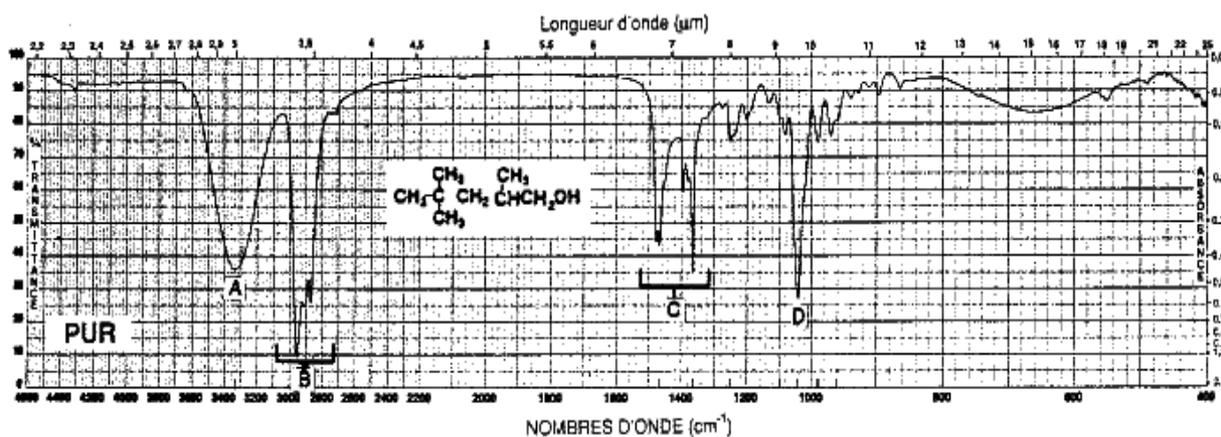


Figure : Spectre IR du 2,4,4-triméthylpentan-1-ol.

**A.** Elongation O-H : pont hydrogène intermoléculaire  $3335\text{ cm}^{-1}$ . **B.** Elongation C-H. **C.** Déformation angulaire C-H. Notez les deux bandes pour le groupe gem-diméthyle à  $1395$  et  $1365\text{ cm}^{-1}$ . **D.** Elongation C-O,  $1040\text{ cm}^{-1}$ .

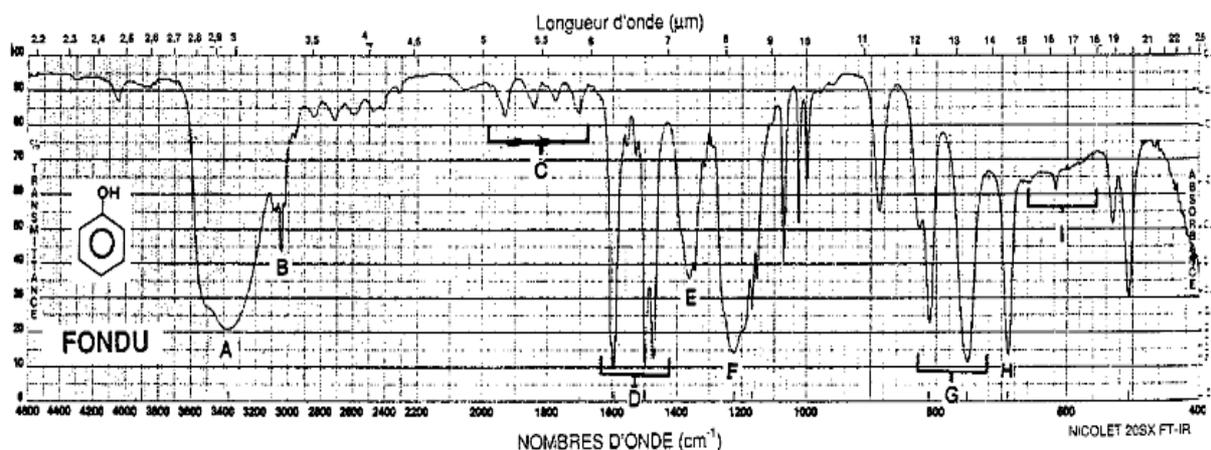


Figure 3 : Spectre IR du phénol.

**A.** Large bande du pont hydrogène intermoléculaire, élongation O-H,  $3373 \text{ cm}^{-1}$ . **B.** Elongation C-H aromatique,  $3045 \text{ cm}^{-1}$ . **C.** Harmoniques ou bandes de combinaison,  $2000\text{-}1667 \text{ cm}^{-1}$ . **D.** Elongations des C=C du cycle,  $1595, 1499 \text{ et } 1470 \text{ cm}^{-1}$ . **E.** Déformation angulaire O-H dans le plan,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ . **F.** Elongation C-O,  $1224 \text{ cm}^{-1}$ . **G.** Déformation angulaire C-H hors du plan,  $810 \text{ et } 752 \text{ cm}^{-1}$ . **H.** Déformation angulaire C=C hors du plan,  $690 \text{ cm}^{-1}$ . **I.** Pont hydrogène (large), déformation angulaire O-H hors du plan,  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

La raie  $\nu_{\text{O-H}}$  est peu intense en Raman ( $\sim 20$  fois moins que le massif  $\nu_{\text{C-H}}$ ). Les bandes  $\nu_{\text{C-O}}$  (F à m) et  $\delta_{\text{CCO}}$  (m à f) étudiées en infrarouge sont utilisables pour distinguer les trois types d'alcool.

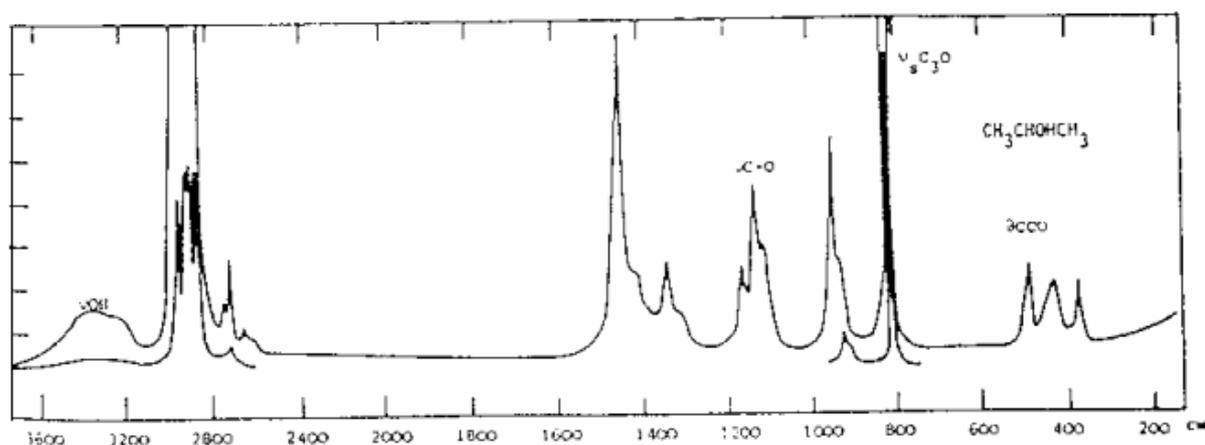


Figure 4 : Spectre Raman du propanol-2 liquide.

## II - LES ETHERS ET LES COMPOSES APPARENTES

La vibration  $\nu_{\text{aC-O-C}}$  des éthers aliphatiques donne une bande intense entre  $1150$  et  $1080 \text{ cm}^{-1}$  (exception oxyde de t-butyle,  $1205 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette bande est souvent large et complexe à cause des isomères de rotation. Elle apparaît en général vers  $1125 \text{ cm}^{-1}$ . La bande d'élongation symétrique est en général plus faible et s'observe fréquemment dans le spectre Raman entre  $1000$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des éthers halogénés, les polyéthers et les éthers cycliques non tendus (tétrahydrofuranne, dioxanne,...) la vibration  $\nu_{\text{aC-O-C}}$  absorbe à peu près dans la même zone

(1150-1070  $\text{cm}^{-1}$ ). Plus la taille diminue et plus la fréquence de cette vibration diminue, alors que la fréquence de la vibration d'élongation symétrique de ce vibrateur augmente.

Les spectres des aryles alkyles éthers présentent une bande d'élongation asymétrique de 1275 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  avec une élongation symétrique proche de 1075 à 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Une forte absorption due à l'élongation asymétrique du groupe C-O-C dans les éthers vinyliques apparaît entre 1225 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  avec une forte bande de 1075 à 1020  $\text{cm}^{-1}$  rattachée à l'élongation symétrique de ce vibrateur.

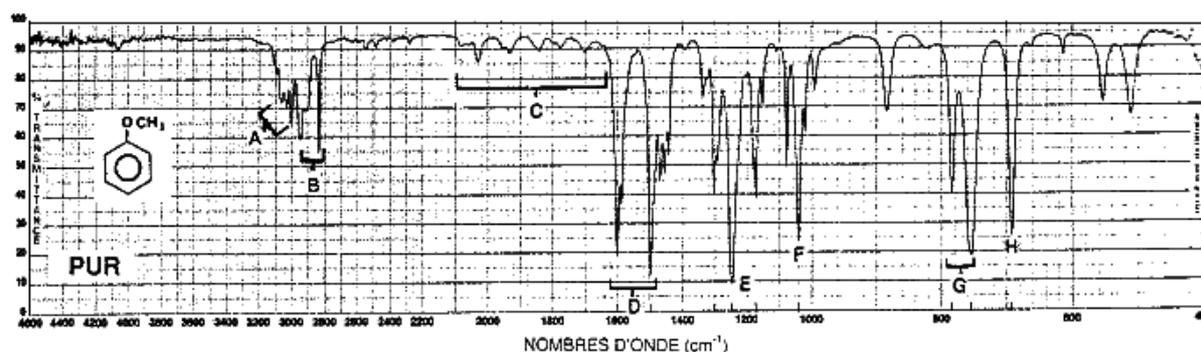


Figure 5 : Spectre IR de l'anisole.

**A.** Elongation C-H aromatique, 3060, 3030 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ . **B.** Elongation C-H du méthyle, 2950 et 2835  $\text{cm}^{-1}$ . **C.** Région des harmoniques et des bandes de combinaison, 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$ . **D.** Elongation C=C du cycle, 1600 et 1498  $\text{cm}^{-1}$ . **E.** Elongation C-O-C asymétrique, 1247  $\text{cm}^{-1}$ . **F.** Elongation C-O-C symétrique, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . **G.** Déformation angulaire C-H hors du plan, 784 et 754  $\text{cm}^{-1}$ . **H.** Déformation angulaire C=C du cycle hors du plan, 692  $\text{cm}^{-1}$ .

### III – LES CETONES

#### III – 1 – Vibration de valence $\nu\text{C}=\text{O}$

Le groupement C=O se rencontre dans plusieurs fonctions organiques importantes : les cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, lactones, halogénures d'acide, anhydrides. La forte polarité de la liaison C=O la rend très intense et donc très reconnaissable. La bande d'absorption correspondante apparaît entre 1850 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

L'attribution exacte de la bande ne peut se faire à partir de la seule valeur de la fréquence qui ne constitue qu'un indice. C'est l'examen des autres bandes associées à la fonction qui permet l'identification ( $\nu_{\text{CH}}$  pour un aldéhyde,  $\nu_{\text{OH}}$  pour un acide,  $\nu_{\text{C-O}}$  pour un ester, etc...). L'examen de la valeur de la fréquence permet ensuite une étude de l'environnement du C=O. On observe soit un effet de conjugaison, soit un effet inductif, soit l'effet de la liaison hydrogène, soit l'effet de la tension du cycle.

Les groupements électronégatifs augmentent la fréquence du  $>\text{C}=\text{O}$ . Ainsi, par rapport à la valeur "normale" de la fréquence du  $>\text{C}=\text{O}$  aux alentours de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , une substitution du carbonyle par un groupe ayant un effet inductif attracteur d'électrons (-OR ou -Cl) entraîne une augmentation de la fréquence. Bien que ces groupements soient porteurs de doublets libres, c'est l'effet inductif qui l'emporte.

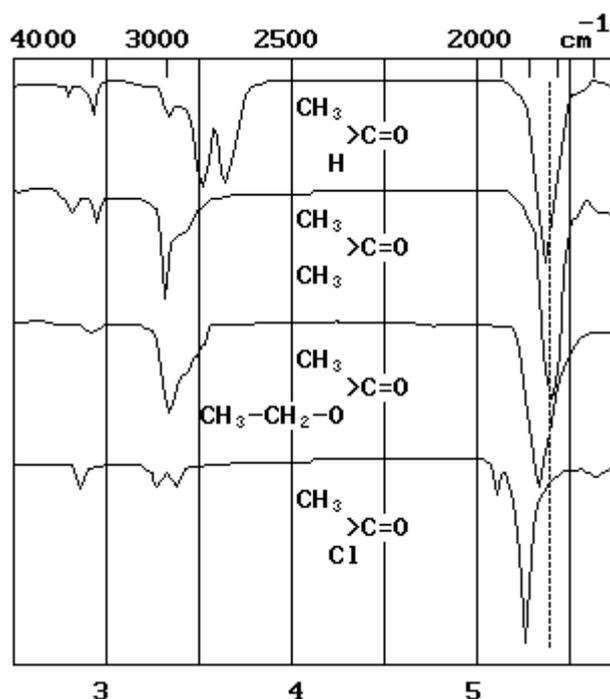


Figure 5 : Effet inductif sur la fréquence de vibration de  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ .

Par contre, dans le cas d'une substitution par un atome d'azote, on observe un effet de conjugaison. Cette dernière provoque la diminution du caractère  $\pi$  du  $>\text{C}=\text{O}$  par conséquent une diminution de la constante de force de la liaison ce qui entraîne la diminution de la fréquence.

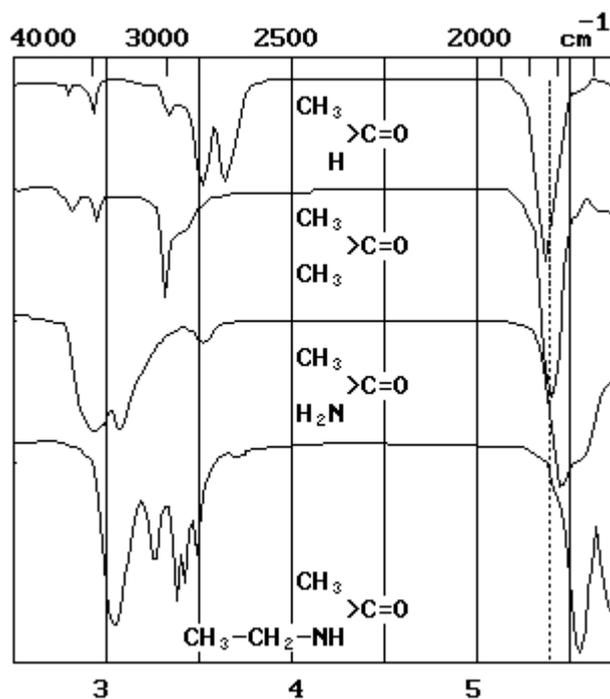


Figure 6 : Effet de la conjugaison sur la fréquence de vibration de  $\nu_{C=O}$ .

De même, la conjugaison du carbonyle avec un groupe alcène ou phényle entraîne le déplacement de  $\nu_{C=O}$  vers les basses fréquences. L'absorption correspondante apparaît entre 1690 et 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Une conjugaison supplémentaire peut provoquer une réduction de fréquence un peu plus forte. Cet effet de la conjugaison est illustré sur la figure ci-dessous.

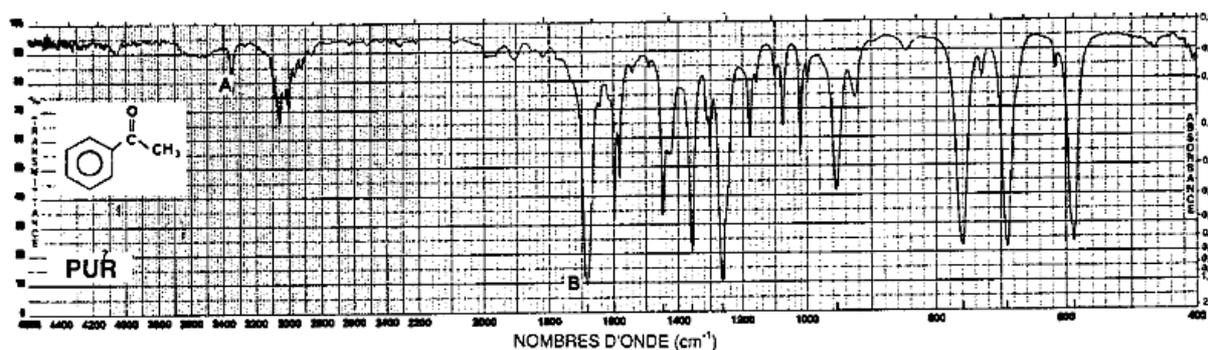
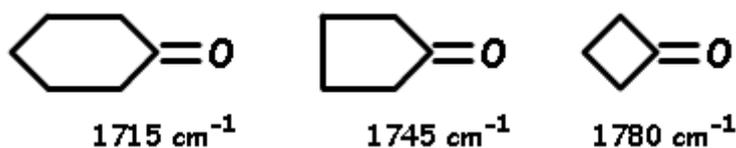


Figure 7: Spectre infrarouge de l'acetophénone

**A.** Harmonique de l'élongation  $C=O$   $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ ; fréquence qui vaut environ le double de celle de l'élongation  $C=O$ . **B.** L'élongation  $C=O$ ,  $1685 \text{ cm}^{-1}$ , fréquence inférieure par rapport à celle observée pour le pentan-2-one (figure 8) à cause de la conjugaison avec le groupe phényle.

Quant aux effets de contrainte stérique, ils s'observent principalement dans les cétones cycliques. Pour les cycles inférieurs à 6 chaînons, on observe une diminution de l'angle de  $120^\circ$ . Cette contrainte stérique se manifeste par une augmentation de la fréquence de vibration de l'élongation  $>C=O$  :



### III – 2 – Les Vibrations de valence et de déformation du groupe C-CO-C

Les cétones présentent une absorption moyenne entre  $1300$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$  due à l'élongation et à la déformation angulaire des vibreurs C-C-C du groupe C-CO-C. L'absorption peut être composée de plusieurs bandes. Les cétones aliphatiques absorbent entre  $1230$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Les cétones aromatiques absorbent à des fréquences supérieures à  $1230 \text{ cm}^{-1}$ .

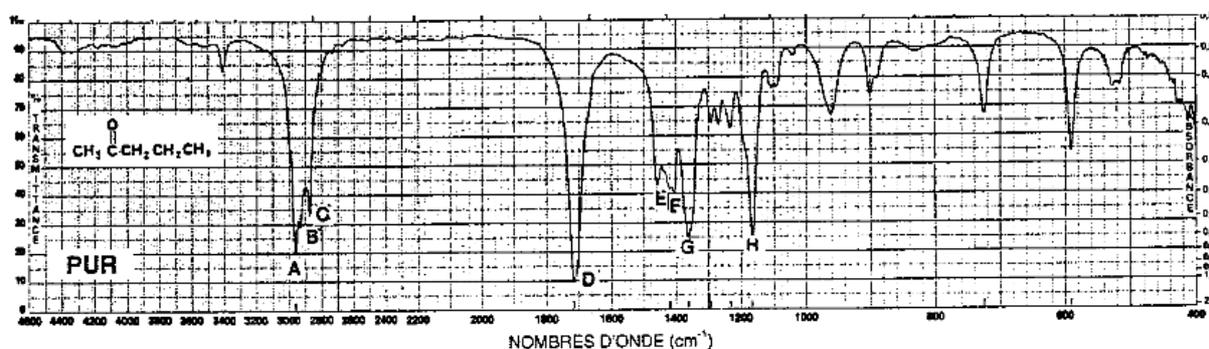


Figure 8 : Spectre IR du pentan-2-one.

**A.**  $\nu_a$  méthyle,  $2964 \text{ cm}^{-1}$ . **B.**  $\nu_a$  méthylène,  $2935 \text{ cm}^{-1}$ . **C.**  $\nu_s$  méthyle,  $2870 \text{ cm}^{-1}$ . **D.** Elongation  $C=O$  normale,  $1717 \text{ cm}^{-1}$ . **E.**  $\delta_a CH_3$ ,  $1423 \text{ cm}^{-1}$ . **F.**  $\delta CH_2$ ,  $1410 \text{ cm}^{-1}$ . **G.**  $\delta_s CH_3$  du groupe  $CH_3CO$ ,  $1366 \text{ cm}^{-1}$ . **H.** Elongation et déformation angulaire C-CO-C,  $1171 \text{ cm}^{-1}$ .

## IV– LES ALDEHYDES

La bande  $\nu_{C=O}$  des aldéhydes est à une fréquence un peu plus élevée que pour les cétones correspondantes ( $15\text{ cm}^{-1}$  environ). La bande  $\nu_{C-H}$  est généralement (exception : le chloral) dédoublée par résonance de Fermi avec  $2\delta_{CH}$ . L'écart entre les composantes du doublet est égal à  $100 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ . La bande  $\delta_{CH}$  apparaît sensiblement à la même fréquence pour les aldéhydes aliphatiques et aromatiques.

Le spectre du 2-phénylpropionaldéhyde, présenté ci-dessous, nous montre les caractéristiques de l'absorption aldéhydique.

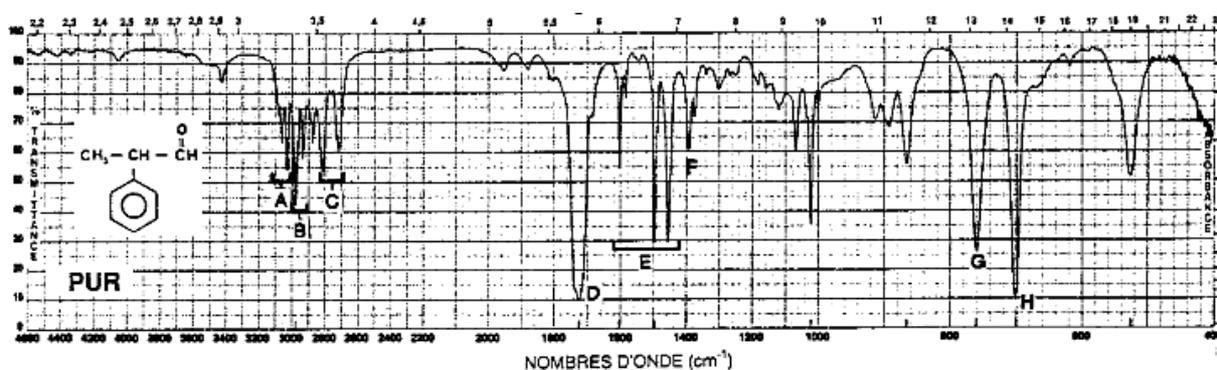


Figure 9 : Spectre IR du 2-phénylpropionaldéhyde.

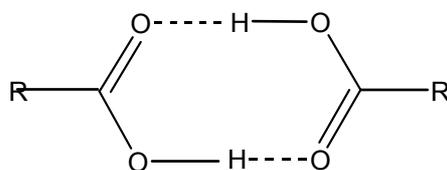
**A.** Aromatique,  $3070$  et  $3040\text{ cm}^{-1}$ . **B.** Aliphatique,  $2978$ ,  $2940$  et  $2875\text{ cm}^{-1}$ . **C.** Aldéhydique, élongation C-H,  $2825$  et  $2720\text{ cm}^{-1}$ . Doublet dû à la résonance de Fermi avec une harmonique de la bande à F. **D.** Élongation normale du C=O aldéhydique,  $1724\text{ cm}^{-1}$ . L'élongation C=O conjuguée devrait être vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Par exemple comme pour le  $C_6H_5CHO$ . **E.** Élongation C=C du cycle,  $1602$ ,  $1493$  et  $1455\text{ cm}^{-1}$ . **F.** Déformation angulaire C-H aldéhydique,  $1390\text{ cm}^{-1}$ . **G.** Déformation angulaire C-H hors du plan,  $760\text{ cm}^{-1}$ . **H.** Déformation angulaire C=C hors du plan,  $700\text{ cm}^{-1}$ .

## V– LES ACIDES CARBOXYLIQUES

### V– 1 – La vibration de valence du vibreur O-H

Le spectre des acides carboxyliques dépend de leur état d'association. A l'état liquide ou en solution très concentrée, ils se trouvent essentiellement sous forme de dimères fermés à

cause d'importants ponts hydrogène. A l'état solide ils sont souvent sous forme de chaîne infinie.



$$\nu_{\text{OH}} : 3300-2500 \text{ cm}^{-1}$$

Ces dimères montrent une absorption large et intense due à la vibration de valence du vibreur O-H entre 3300 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Notons par ailleurs que la forme de la bande d'absorption permet de reconnaître si la vibration d'élongation provient du O-H d'un acide carboxylique ou d'un alcool. Ainsi dans le cas où OH est celui d'un acide carboxylique, la bande est tellement abaissée et élargie qu'elle recouvre les bandes  $\nu_{\text{CH}}$  donnant au spectre un aspect très caractéristique.

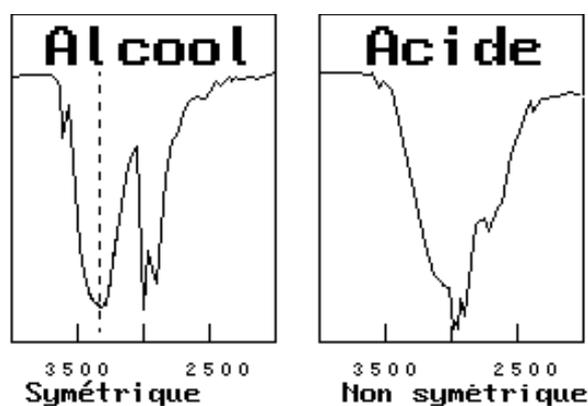


Figure 10 : Spectres IR d'un acide et d'un alcool dans la région  $\nu_{\text{OH}}$ .

Dans le cas d'un alcool, la bande OH possède une forme symétrique centrée vers 3300  $\text{cm}^{-1}$ , alors que dans le cas d'un acide carboxylique  $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}$  la bande d'élongation du OH n'est pas symétrique et peut absorber parfois sur une plage centrée vers 3000  $\text{cm}^{-1}$  et allant jusqu'à 2300  $\text{cm}^{-1}$ . La forme de la bande d'absorption de l'élongation du O-H est un des moyens efficaces et rapides de différenciation entre les fonctions alcool et acide carboxylique.

## V- 2 – La vibration de valence du vibreur C=O

Les bandes d'élongation C=O des acides sont nettement plus intenses que les bandes d'élongation des C=O cétoniques. Les monomères des acides aliphatiques saturés absorbent vers  $1760\text{ cm}^{-1}$ .

Les ponts hydrogène affaiblissent la liaison C=O, ce qui entraîne une absorption à des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe C=O, dans les acides carboxyliques dimérisés, absorbe entre  $1720$  et  $1706\text{ cm}^{-1}$ .

Sur les spectres Raman, les bandes  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{C=O}}$  sont respectivement de faible et de moyenne intensité figure ci-dessous.

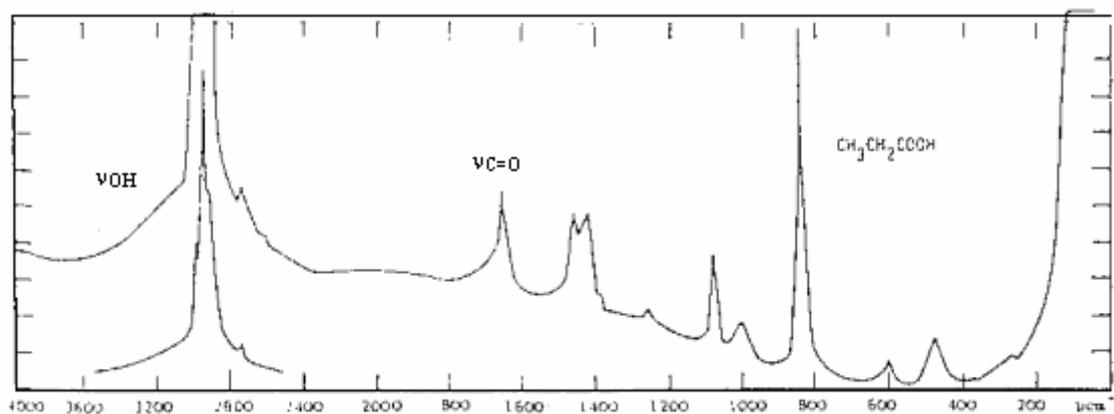


Figure 11: Spectre Raman de l'acide propionique liquide.

La présence d'une raie Raman dans la zone  $1680$ - $1640\text{ cm}^{-1}$  est un critère important pour affirmer la présence de dimère cyclique dans les acides aliphatiques.

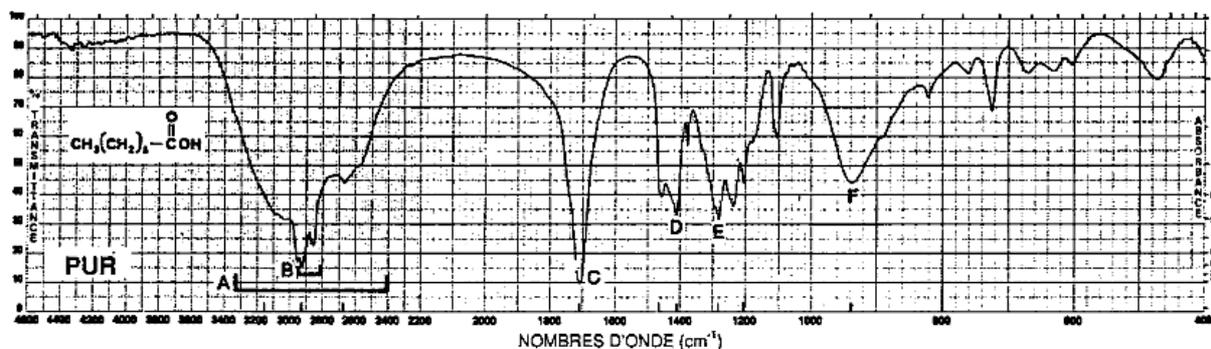


Figure 12 : Spectre IR de l'acide heptanoïque.

**A.** Bande large d'élongation O-H, 3300 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ . **B.** Elongation C-H, 2950, 2932 et 2855  $\text{cm}^{-1}$ . Superposé à l'élongation O-H. **C.** Elongation C=O normale du dimère carboxylique, 1711  $\text{cm}^{-1}$ . **D.** Déformation angulaire dans le plan de C-O-H, 1413  $\text{cm}^{-1}$ . **E.** Elongation C-O, dimère, 1285  $\text{cm}^{-1}$ . **F.** Déformation angulaire hors du plan de O-H, 939  $\text{cm}^{-1}$ .

## VI – LES ESTERS

Les bandes les plus intenses et les plus caractéristiques des esters sont  $\nu_{\text{C=O}}$  et  $\nu_{\text{C-O}}$  dites aussi  $\nu_{\text{aCOC}}$ . La bande d'absorption C=O des esters aliphatiques saturés (sauf les formates  $\nu_{\text{C=O}}$  : 1730-1715  $\text{cm}^{-1}$ ) se situe entre 1750 et 1735  $\text{cm}^{-1}$ . Une conjugaison supplémentaire n'a que peu d'effet sur la fréquence d'absorption du carbonyle. Les vibrations d'élongation C-O des esters consistent en deux vibrations asymétriques couplées : C-C(=O)-O et O-C-C, apparaissant entre 1300 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , la première étant plus importante. Les vibrations symétriques correspondantes, se situant vers 1050  $\text{cm}^{-1}$ , sont de moindre importance.

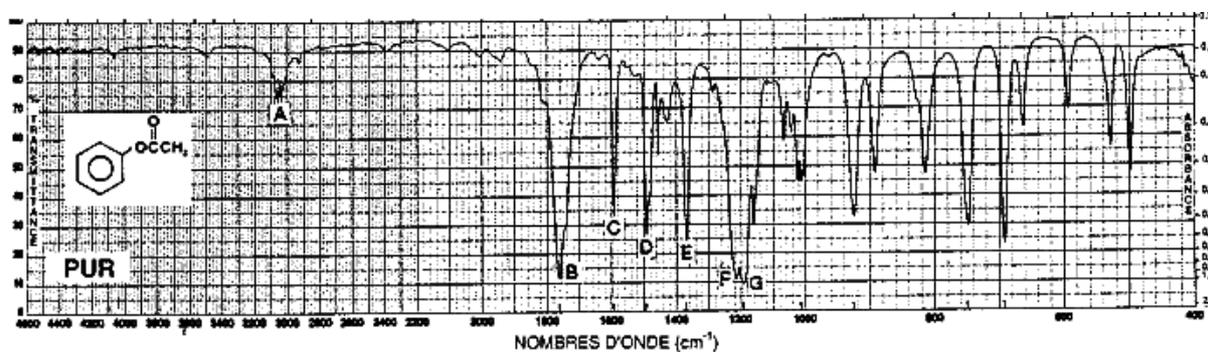


Figure 13: Spectre IR de l'acétate de phényle.

**A.** Elongation C-H aromatique, 3070 et 3040  $\text{cm}^{-1}$ . **B.** Elongation C=O, 1765  $\text{cm}^{-1}$ ; c'est une fréquence plus grande que celle du C=O d'un ester normal ( $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ ), ceci est dû à la conjugaison du phényle avec l'oxygène  $\text{sp}^3$ ; la conjugaison d'un groupe alkyle ou d'autres insaturations avec le groupe carbonyle donne une élongation C=O inférieure à la fréquence normale (par exemple le benzoate absorbe vers 1724  $\text{cm}^{-1}$ ). **C.** Elongation du vibreur C=C cyclique, 1594  $\text{cm}^{-1}$ . **D.**  $\delta_{\text{a}}\text{CH}_3$ , 1493  $\text{cm}^{-1}$ . **E.**  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1371  $\text{cm}^{-1}$ . **F.** Elongation CC(=O)-O, 1215  $\text{cm}^{-1}$ . **G.** Elongation asymétrique de O-C=C, 1193  $\text{cm}^{-1}$ .