

Chapitre III

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I - INTRODUCTION

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000 μm . Cette zone spectrale est divisée en :

- Proche-IR 0,8-2,5 μ 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen 2,5-25 μ 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain 25-1000 μ 400-10 cm^{-1}

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à 25 μm).

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules.

II - PRINCIPE

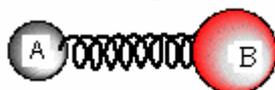
Les principes à la base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire.

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire électrique.

III - VIBRATIONS MOLECULAIRES

III.1 - Molécule diatomique

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k .



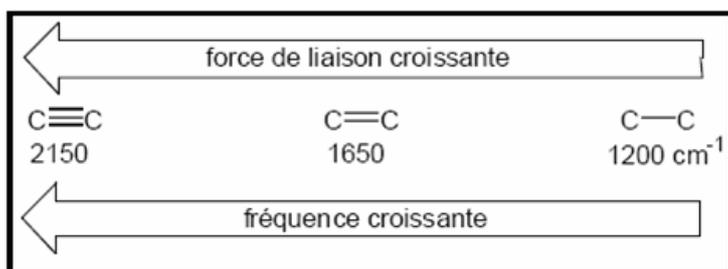
Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

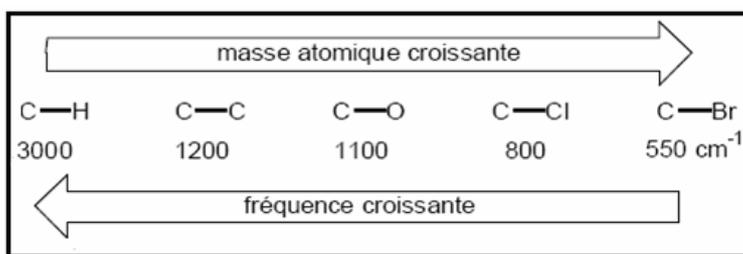
ν : fréquence de la vibration
 μ : masse réduite
 k : constante de force de la liaison
 m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement

Cette fréquence dépend de k et de μ .

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k .



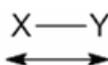
Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ .



III.2 - Mouvements de vibration

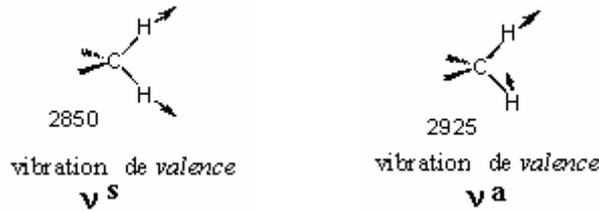
Pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant n atomes, il existe $3n-6$ (respectivement $3n-5$) vibrations dites fondamentales. En première approximation, ces mouvements ou modes de vibration sont classés en fonction de deux paramètres :

- mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons : vibration de valence notée ν .



Elongation (variation de la distance interatomique)

Pour des groupements formés de liaisons identiques (NH₂, CH₃, CH₂..), ces liaisons vibrent simultanément. Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit **symétrique** (indice s). Il est **asymétrique** ou **antisymétrique** s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice a).



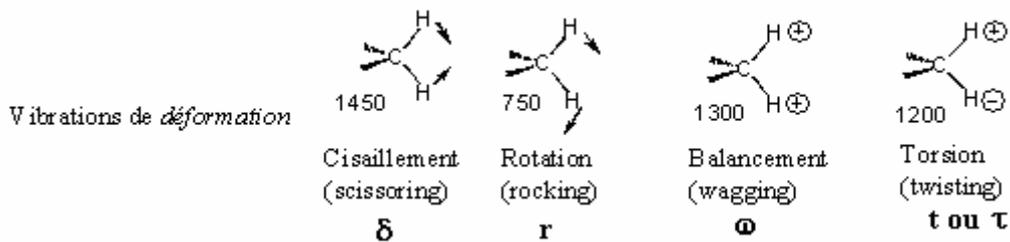
- modes de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons :



Déformation angulaire (Variation de l'angle entre 2 liaisons adjacentes)

Pour un groupement formé d'une seule liaison (O-H, C=O..), on utilise les notations δ et γ pour les déformations **dans le plan et hors du plan** respectivement.

Pour des groupements comme NH₂, CH₃, CH₂., plusieurs notations sont utilisées. On peut illustrer ceci avec l'exemple du méthylène.

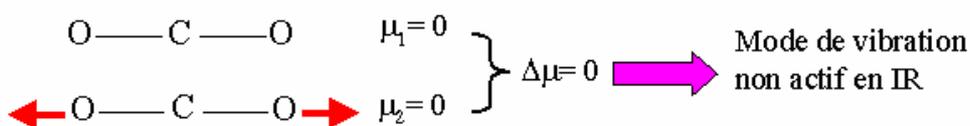


Remarque : Aux $3n-6$ ($3n-5$) vibrations fondamentales s'ajoutent sur le spectre d'autres types de bandes :

- les harmoniques multiples de bandes fondamentales (2ν essentiellement).
- les bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$ par exemple).

III.3 - Règles de sélection

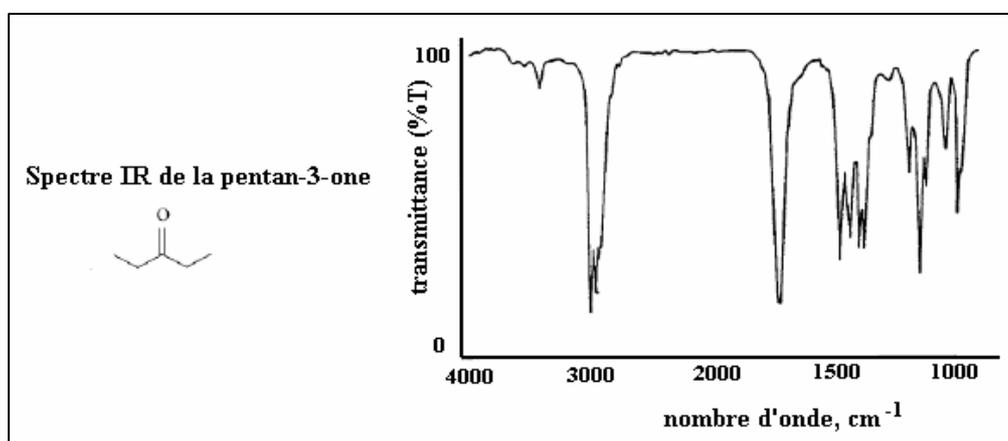
Pour qu'une transition vibrationnelle soit possible, il faut que la loi de Bohr $\Delta E = h\nu$ soit vérifiée. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. Il faut aussi que la vibration fasse varier le moment dipolaire de la molécule.



Pour un oscillateur harmonique, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques ν est : $\Delta\nu = \pm 1$, le signe + correspond à une absorption, le signe - à une émission.

IV - ALLURE DU SPECTRE IR

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible....).

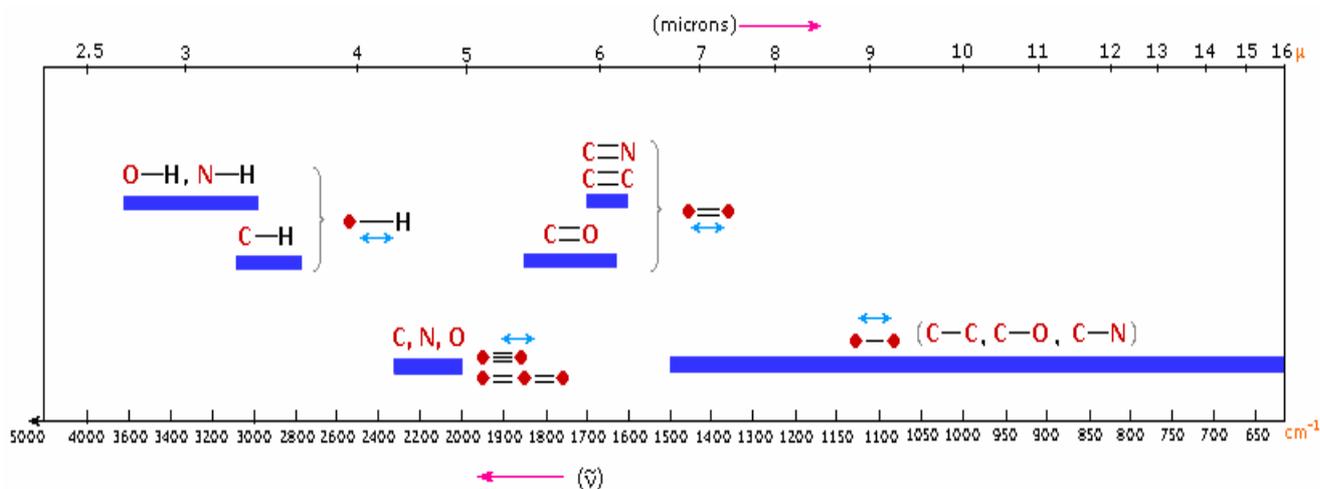


V - FREQUENCES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES

Malgré la complexité apparente des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, il existe des absorptions à des nombres d'onde caractéristiques qui permettent d'identifier les différents groupements d'une molécule.

On peut distinguer quatre régions principales :

- 4000-2500 cm^{-1} : Elongations X-H (O-H , N-H, C-H)
- 2500-1900- cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, isocyanates....)
- 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)
- 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison ($\text{C}-\text{N}$ (NO_2 : forte à $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ; $\text{C}-\text{O}$: forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.



Cf tables des fréquences caractéristiques en IR.

VI - METHODE D'ANALYSE SPECTRALE

On procède en principe de la manière suivante :

1. Examiner le spectre en commençant par les plus grands nombres d'onde.
2. Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables.
3. Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.
4. Ne pas chercher à élucider toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitale ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$).

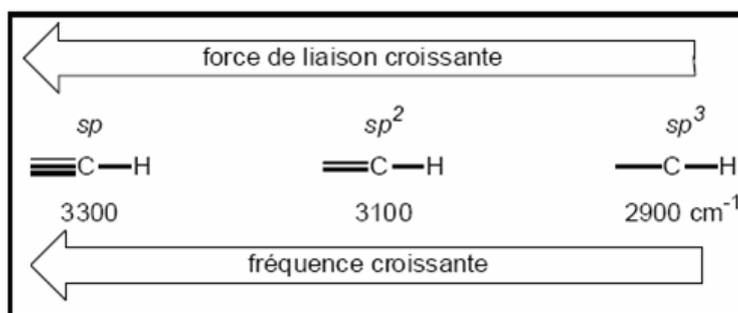
VII - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

VII.1 - Analyse fonctionnelle

La spectroscopie infrarouge permet de faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule c'est-à-dire de décrire précisément l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue. Il reste à assembler les morceaux du puzzle quand cela est possible.

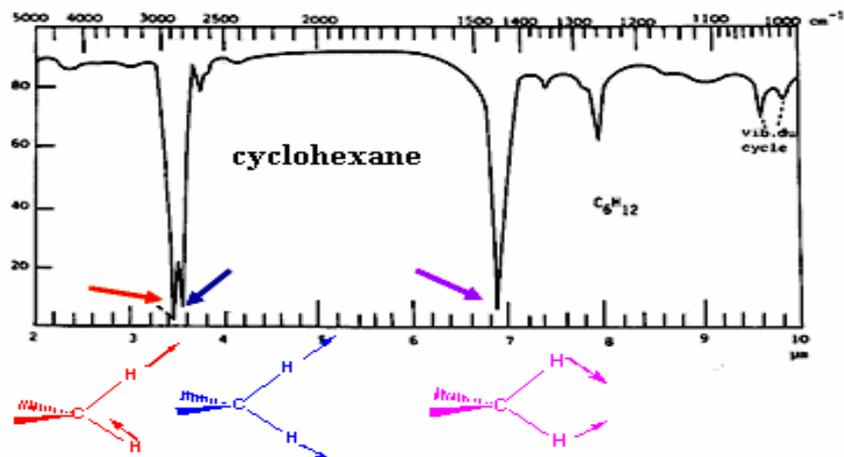
Exemple 1 : Liaisons C-H

Les vibrations des liaisons C-H dépendent de l'hybridation du carbone portant H : les H liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1} , dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1} .

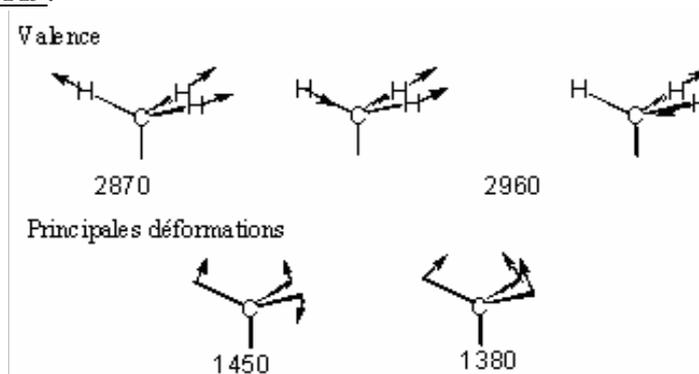


Les liaisons identiques d'un groupement (ex. CH₃ ou CH₂) sont couplées et vibrent simultanément.

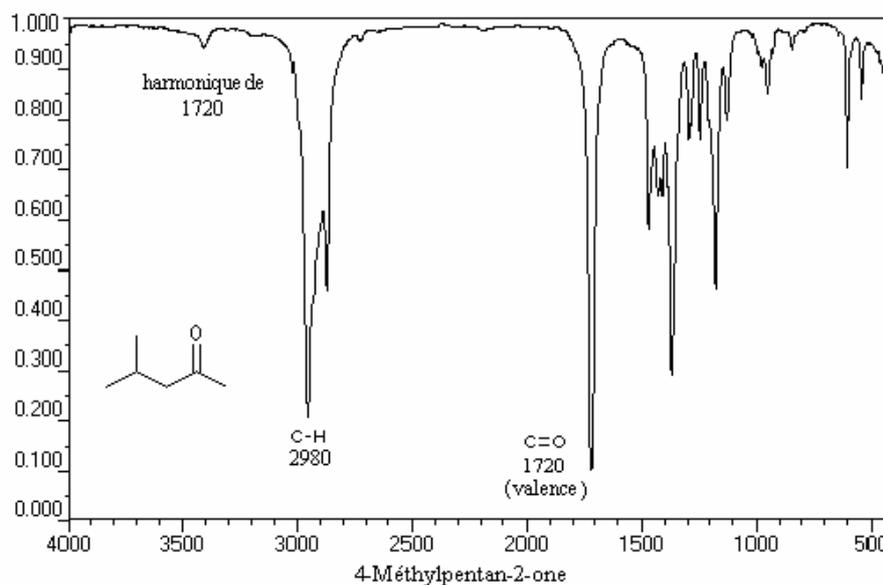
Groupement CH₂



Groupement CH₃

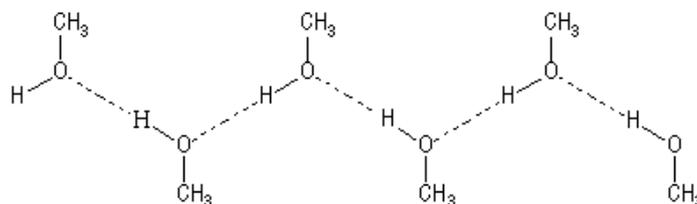


Exemple 2 : Liaison C=O cétonique



VII.2 - La liaison hydrogène

La liaison X-H où X est un hétéroatome (O, N, S) peut intervenir dans des associations moléculaires de type liaison hydrogène.

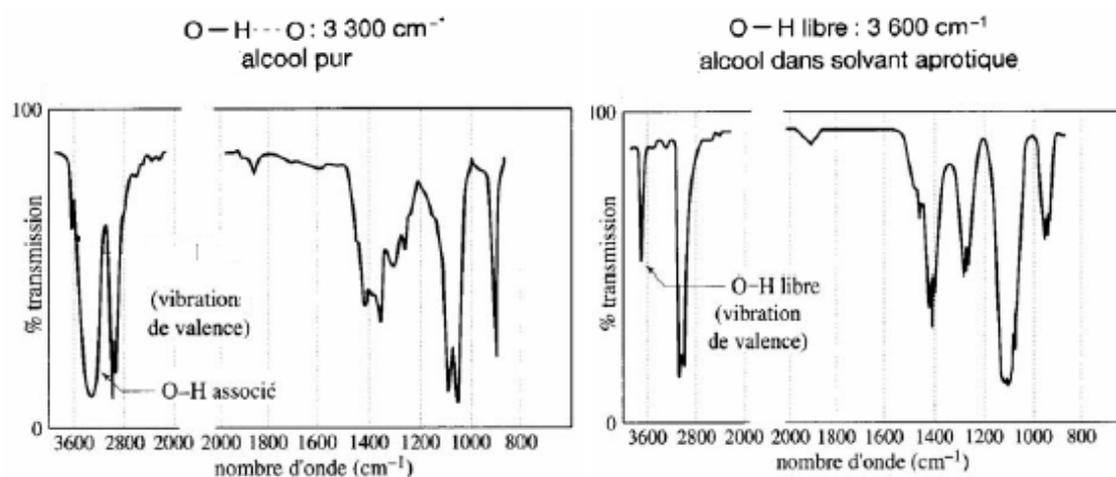


La liaison hydrogène a pour effet :

- d'affaiblir la liaison X-H (**diminution du nombre d'onde de vibration**)
- de provoquer un **élargissement de la bande** due à la vibration ν_{XH} .

Liaison hydrogène intermoléculaire dans les alcools

Considérons le spectre IR de l'hexan-1-ol à l'état liquide pur (1) et en solution diluée dans CCl_4 comme solvant (2).

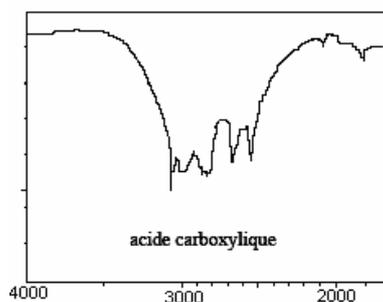


(1) La bande large entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence OH d'un vibreur OH engagé dans une liaison hydrogène.

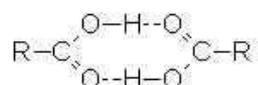
(2) Par dilution dans un solvant aprotique comme CCl_4 , cette bande disparaît au profit de l'apparition d'une bande fine située dans la zone $3590\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$. Ce comportement montre que la nature de la liaison hydrogène dans l'alcool étudié est intermoléculaire.

Liaison hydrogène intermoléculaire dans les acides

Les spectres IR des acides carboxyliques présentent une bande ν_{OH} beaucoup plus large que pour les alcools et à une fréquence plus basse donnant au spectre un aspect très caractéristique.



Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H existant entre O–H et C=O :



- La bande d'absorption ν_{OH} , très large et très intense, est localisée entre 3300 et 2500 cm^{-1} . Sur cette bande se superposent les bandes dues à ν_{CH} . En solution très diluée dans un solvant apolaire, ν_{OH} se déplace vers 3520 cm^{-1} (forme monomérique).

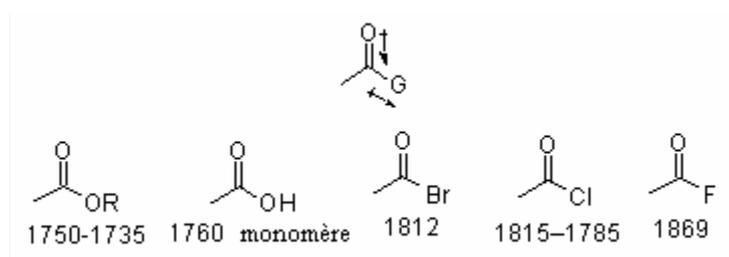
- Pour le carbonyle accepteur de liaison H, dans le dimère, la liaison C=O est affaiblie par la liaison H. Sa fréquence $\nu_{C=O}$ diminue de 40 à 60 cm^{-1} par rapport à la bande $\nu_{C=O}$ du monomère, située vers 1760 cm^{-1} .

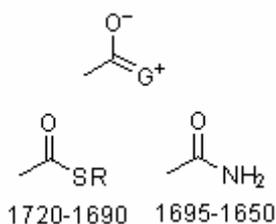
Liaison hydrogène intramoléculaire

Dans certaines molécules comme celles de polyols, on observe des liaisons hydrogène intramoléculaires. Il est facile de distinguer les liaisons intermoléculaires des liaisons intramoléculaires par spectroscopie infrarouge. Par dilution dans un solvant comme CCl_4 , la bande d'absorption due aux premières est déplacée alors que celle due aux secondes est inchangée.

VII.3 - Les effets inductifs et mésomères

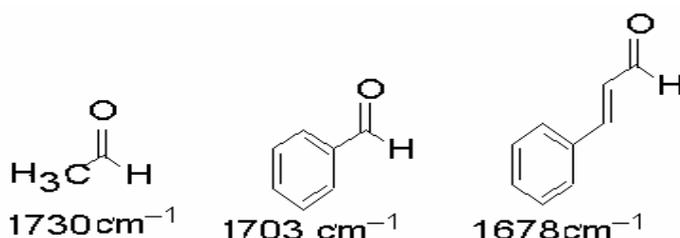
Prenons le cas d'une fonction carbonyle. La vibration de valence $\nu_{C=O}$ pour une cétone aliphatique se situe vers 1715 cm^{-1} . Les effets inductifs attracteurs ont tendance à augmenter cette fréquence. Par contre, les effets mésomères induisant une résonance entraînent une diminution de la fréquence $\nu_{C=O}$.





VII.4 - La conjugaison

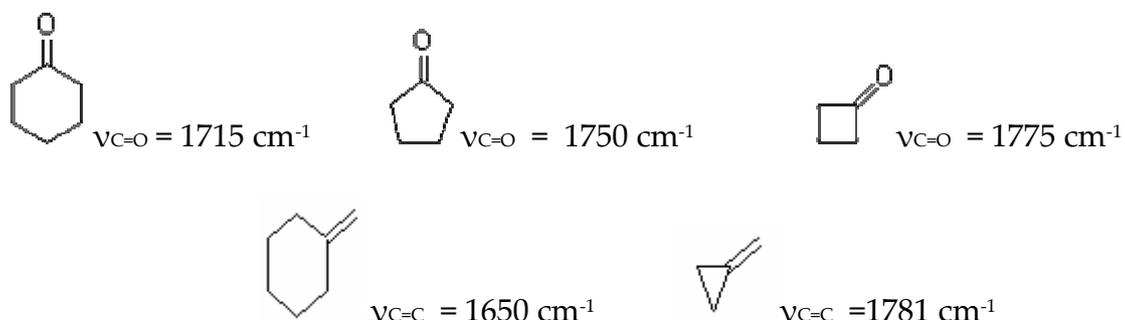
La délocalisation d'une double liaison diminue sa constante de force donc abaisse sa fréquence de vibration. Pour un carbonyle conjugué, $\nu_{\text{C=O}}$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1} .



VII.5 - La tension de cycle

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de vibration est augmentée.

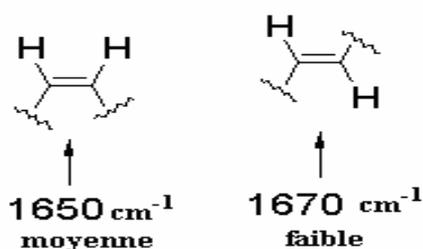
Exemples :



VII.6 - Les isomères

La spectrométrie IR permet de différencier les isomères.

Exemple : les isomères cis et trans des oléfines.



VII.7 - Analyse quantitative

Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert : $A = -\log T = \epsilon l C$. Des appareils spécialisés pour l'analyse quantitative sont capables de dosages précis et rapides.

VIII - INSTRUMENTATION ET ECHANTILLONNAGE

VIII.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.

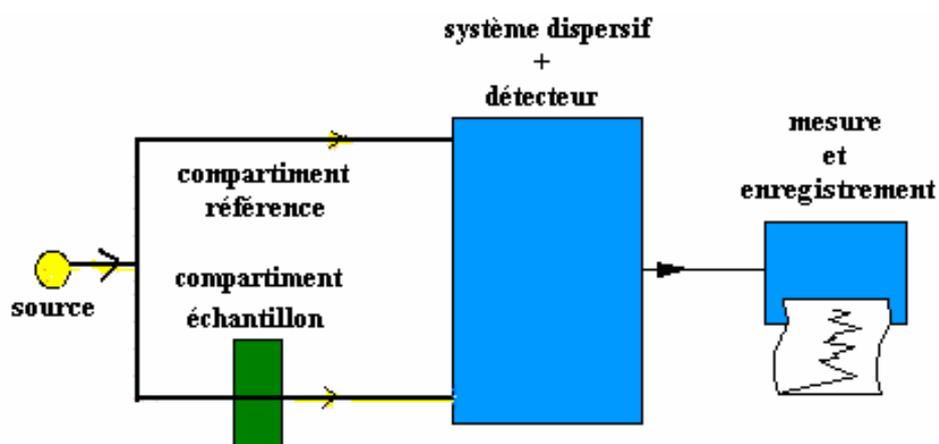


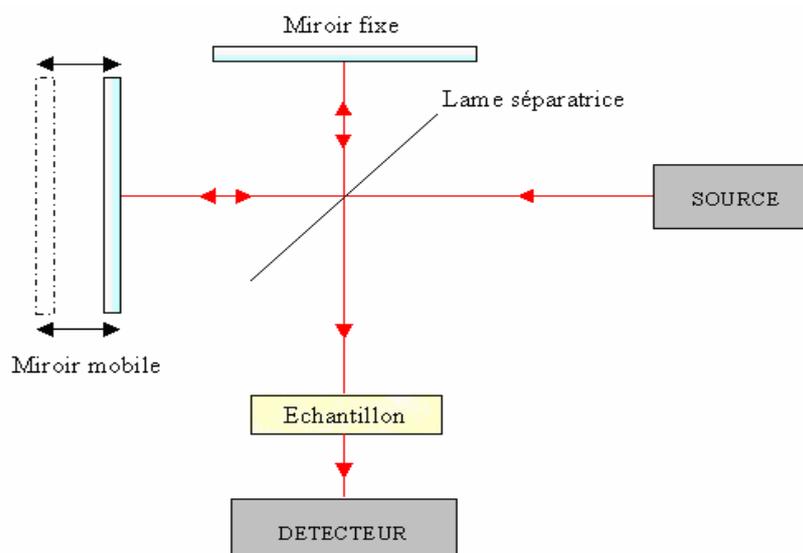
Schéma de principe d'un spectromètre IR à double faisceau

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). L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile (cf polycope de TP).



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.

VIII.2 - Echantillonnage

Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR : souvent NaCl ou KBr.

Si le composé est liquide, on en dépose une goutte entre les fenêtres de la cellule pour constituer un film de liquide.

S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille. Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine liquide (du nujol par exemple).

Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.