

Chapitre 30

Spectroscopie d'absorption infrarouge : une aide au repérage des groupes caractéristiques

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique. Nous avons déjà utilisé en travaux pratiques la spectroscopie UV-visible qui met en jeu des transitions entre différents niveaux d'énergie électronique au sein des molécules.

La spectroscopie a pratiquement remplacé l'ancestrale étude qualitative des composés chimiques :

- elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles,
- elle met en œuvre des méthodes non destructives,
- il n'y a pas de « faux positifs »
- la précision des déterminations est extrême.

Nous nous limiterons ici à une présentation simplifiée de la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) – souvent appelée par raccourci de langage, spectroscopie IR – en tant qu'outil d'analyse et de détermination des structures moléculaires.

Signalons qu'il existe une autre spectroscopie qui s'intéresse aux vibrations du squelette moléculaire, c'est la spectroscopie de diffusion RAMAN, que nous n'étudions pas ici.

➤ REMARQUE : les spectres présentés sont essentiellement issus des bases en ligne Sigma-Aldrich et SDBS (<http://sdb.sdb.aist.go.jp>).

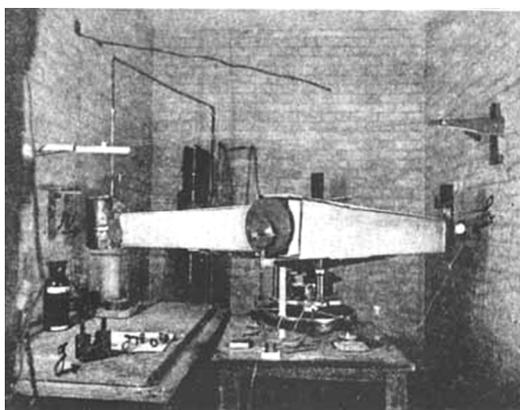
Notions et contenus	Capacités exigibles
Analyses polarimétrique et spectroscopique	
Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR. Spectroscopie de RMN du proton : <ul style="list-style-type: none"> - notion de déplacement chimique et de constante de couplage ; - analyse de spectres du premier ordre de type $A_m X_p, A_m M_p X_q$. 	Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage). Extraire d'un spectre les valeurs de déplacement chimique et les valeurs des constantes de couplage.

SOMMAIRE

1. PRÉLIMINAIRES
2. ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION IR
3. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE
 - 3.1. Modèle harmonique
 - 3.2. Confrontation à l'expérience
 - 3.3. Modèle quantique
4. MOLÉCULES POLYATOMIQUES
 - 4.1. Exemple de la molécule d'eau
 - 4.2. Modes propres de vibration
5. ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION IR
 - 5.1. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation
 - 5.2. Empreinte digitale
6. EXEMPLES DE SPECTRES IR
 - 6.1. Composés carbonylés
 - 6.2. Spectres IR d'esters
 - 6.3. Spectres IR de nitriles
 - 6.4. Spectre IR d'alcynes
 - 6.5. Spectres IR d'alcools
 - 6.6. Spectres IR d'acides carboxyliques
 - 6.7. Spectres IR d'alcènes
 - 6.8. Composés aromatiques
 - 6.9. Composés carbonylés conjugués
7. TABLES SIMPLIFIÉES DE DONNÉES IR



William W. COBLENTZ
1873 –1962



Photograph scanned from Fig. 1A of William W. Coblentz's 1905 publication, *Investigations of Infra-Red Spectra*, facing page 16 (d'après Wikipedia)



Un spectromètre IR moderne

1. PRÉLIMINAIRES

L'interaction matière-radiation se produit lorsqu'un photon d'énergie $E = h\nu$ peut être absorbé par une molécule. Ce phénomène se produit à condition qu'il existe une transition possible entre deux niveaux énergétiques distants de E , peuplés de manière non identique.

Nous distinguerons, conformément à l'habitude, les spectroscopies d'émission (le signal reçu est le signal d'émission de la matière) et les spectroscopies d'absorption (le signal reçu est le signal émis par la source). On peut aussi signaler les spectroscopies de diffusion par la matière.

Le tableau 30.1 rassemble quelques caractéristiques des différentes spectroscopies que le chimiste peut être amené à utiliser.

Tableau 30.1 – Différentes méthodes spectroscopiques

<i>Spectroscopie</i>	λ	ν	<i>type de radiation</i>
RMN sous quelques teslas	0,1 à 100 m	3 à 1500 MHz	ondes radio et micro-ondes
vibrations-rotations	0,2 à 50 mm	6 à 1500 GHz	infrarouge
transitions électroniques	> 10 nm	$< 3 \times 10^{16}$ Hz	UV proche, visible et IR proche
ionisation	0,3 à 30 nm	10^{16} à 10^{18} Hz	rayons X <i>mous</i> pour les niveaux de valence, <i>durs</i> pour les niveaux profonds

L'étude de l'interaction matière-rayonnement ne peut se faire convenablement que dans le cadre de la mécanique quantique. Néanmoins nous fournirons des éléments d'approche en mécanique classique, que nous utiliserons avec circonspection. En effet, il est impossible d'expliquer en mécanique classique pourquoi certaines transitions donneront lieu à des phénomènes observables ou non.

Les premiers spectres d'absorption IR furent obtenus par W. W. COBLENTZ au tout début du XX^{ème} siècle. Il fallait à cette époque plusieurs heures pour balayer l'étendue de la gamme de fréquence usuelle (nombres d'onde compris entre 200 et 4000 cm^{-1}). Malheureusement, le travail de COBLENTZ ne fut pas reconnu à sa juste valeur par les chimistes et il fallut attendre les années 1950 pour assister à l'émergence de cette technique, en particulier chez les organiciens analystes. Cependant, COBLENTZ et ses prédécesseurs avaient déjà compris qu'un spectre IR caractérisait sans ambiguïté une molécule et que les groupes caractéristiques donnaient lieu à des absorbances à des longueurs d'onde assez caractéristiques.

Aujourd'hui, avec les appareils « à transformée de FOURIER », quelques minutes suffisent pour obtenir un spectre d'excellente qualité sur un appareil du commerce, coûtant entre 15 et 30 k€.

2. ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION IR

Ci-après figure 30.1 est présenté le spectre d'absorption IR (ou, plus simplement, le « spectre IR ») de la 4-méthylpent-3-én-2-one.

Nous observons un **spectre de bandes**, plus ou moins bien résolu en **raies** (ce ne sont pas des pics !). En abscisse figure le **nombre d'onde** noté $\bar{\nu}$ ou $\sigma = \lambda^{-1} = \nu/c$. L'unité est le cm^{-1} , σ variant entre 500 (parfois 200) et 4000 cm^{-1} . Les nombres d'onde vont croissant de droite à gauche, pour des raisons historiques liées au mode d'obtention du spectre. En ordonnée figure la **transmittance** $T = f(\sigma)$, nombre sans dimension égal au rapport de l'intensité émergente sur l'intensité incidente.

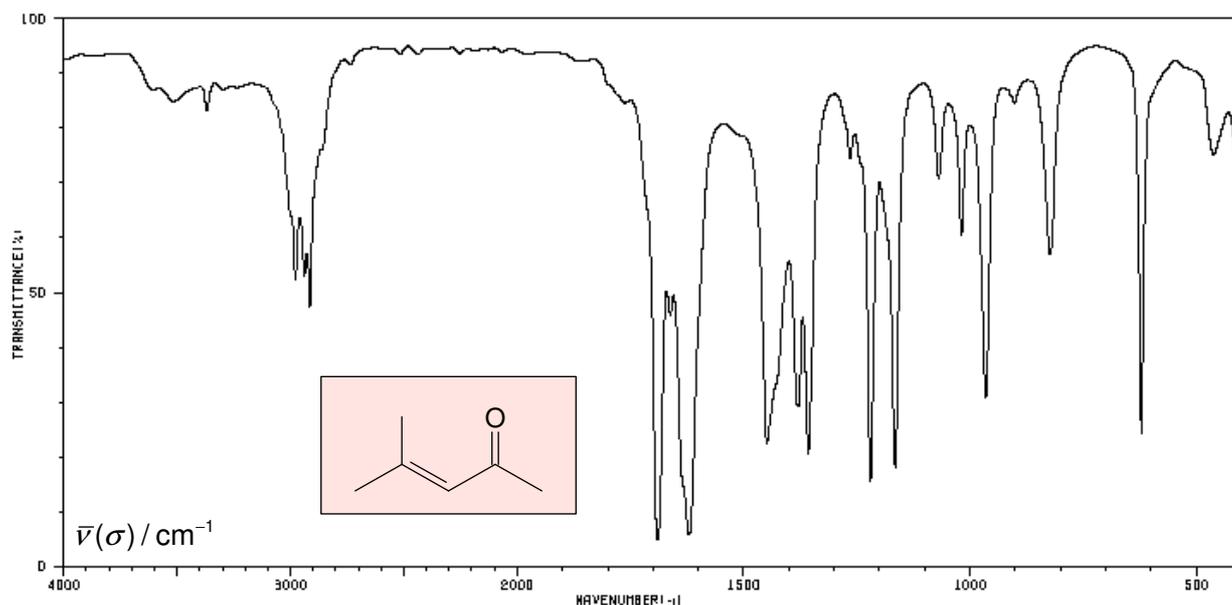


Figure 30.1 – Spectre IR de la 4-méthylpent-3-én-2-one

La position de certaines bandes d'absorption est assez typique de certains groupes caractéristiques, même si nous allons constater qu'il est impossible d'associer, en toute rigueur, une absorption à un phénomène vibratoire simple.

3. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une **spectroscopie d'absorption** dont nous allons étudier le principe sur l'exemple d'une molécule diatomique.

Considérons une molécule diatomique **non symétrique** AB, comme par exemple CO ou HCl, pour laquelle les atomes ont des masses m_A et m_B . Il est raisonnable de négliger le poids des atomes devant l'interaction qui assure la cohésion de la molécule.

Dans le référentiel barycentrique supposé galiléen, l'énergie de la molécule est la somme des énergies de rotation et de vibration, de l'énergie électronique et de l'énergie de cohésion des noyaux. Toutes choses égales par ailleurs, l'énergie de vibration d'élongation est fonction de la distance entre les deux noyaux, selon une expression complexe.

3.1. Modèle harmonique

Utiliser ce modèle revient à effectuer un développement limité au second ordre de l'énergie de vibration de la liaison A-B, de longueur x , au voisinage de la position moyenne. En choisissant l'origine des énergies à la position moyenne x_m de la molécule, il vient alors à l'ordre 2, minimal :

$$\epsilon = \frac{1}{2}k(x - x_m)^2$$

- REMARQUE : l'absence de terme du premier ordre traduit le fait que l'énergie de vibration est minimale pour la position moyenne des noyaux.

Le système est donc, en première approximation, assimilable à un système de deux masses liées par un ressort harmonique de raideur k , situation dont nous connaissons la solution analytique en

mécanique classique : le système possède une fréquence de vibration fondamentale ν_0 , donnée par la relation (dite de HOOKE) :

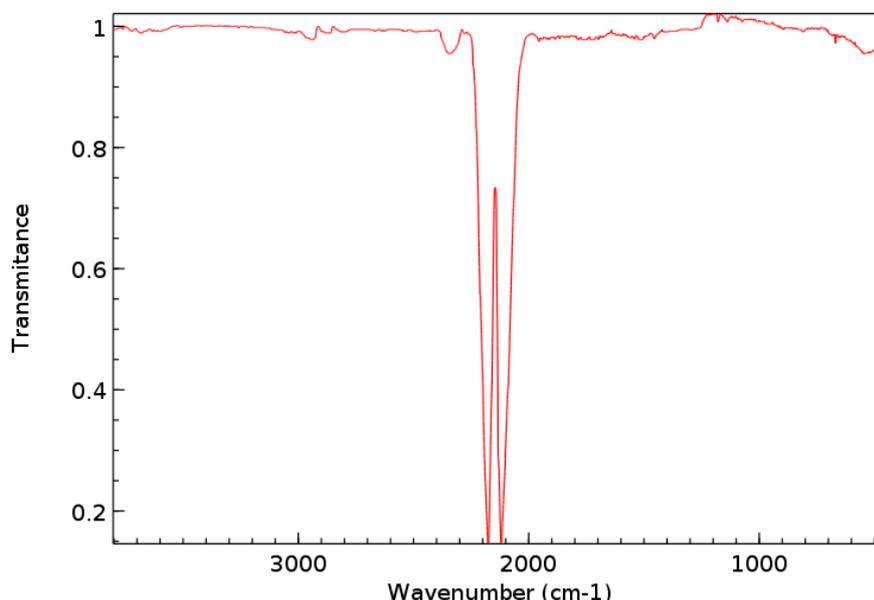
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

☞ T représente la transmittance de l'échantillon, définie page précédente. $\sigma = \lambda^{-1} = \nu/c$

où μ est la masse réduite du système. Il est clair que plus la liaison est forte, plus ν_0 sera élevée. Si maintenant nous envoyons un ensemble de photons d'énergie $h\nu$ sur les molécules AB, nous prévoyons *a priori* une unique absorption pour la fréquence ν_0 . Le spectre d'absorption, c'est-à-dire le graphe $T = f(\sigma)$ ☞, devrait être constitué d'une seule raie.

3.2. Confrontation à l'expérience

En fait, l'expérience montre que les phénomènes sont beaucoup plus complexes...



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figure 30.2 – Spectre IR partiel de CO (basse résolution)

Ainsi, l'examen du spectre d'absorption enregistré par un spectrographe à faible résolution fait non seulement apparaître une bande très large centrée sur le nombre d'onde fondamental [figure 30.2] – avec une absorption nulle pour cette valeur ! – mais encore d'autres bandes au double, au triple (et même au quadruple) de la valeur précédente, d'intensités de plus en plus faible [figure 30.3].

En outre, si le spectre est enregistré par un spectrographe à haute résolution, on observe que chaque bande présente une structure fine résolue en raies [figure 30.4], résultant du couplage entre niveaux vibrationnels et rotationnels (le changement d'état vibrationnel peut s'accompagner d'un changement d'état rotationnel).

Le dédoublement des raies, observable sur la figure 30.4, est dû à la présence des isotopomères de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, nettement moins abondants, essentiellement $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.

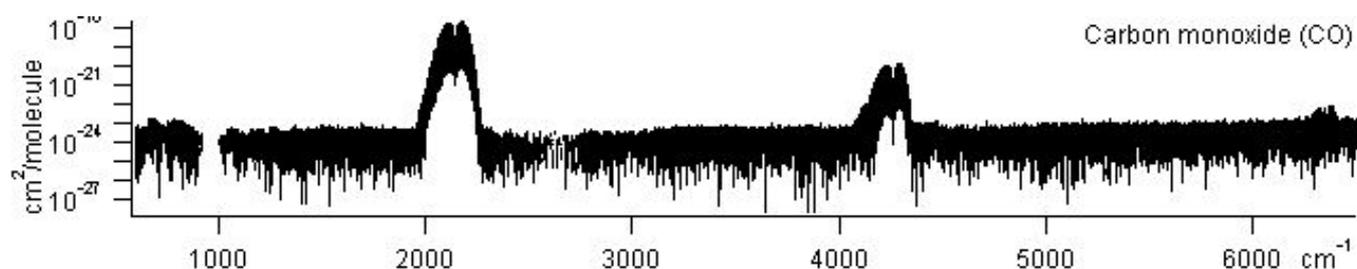


Figure 30.3 – Spectre IR de CO (résolution moyenne, échelle logarithmique en ordonnée) – d'après <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/co.htm>

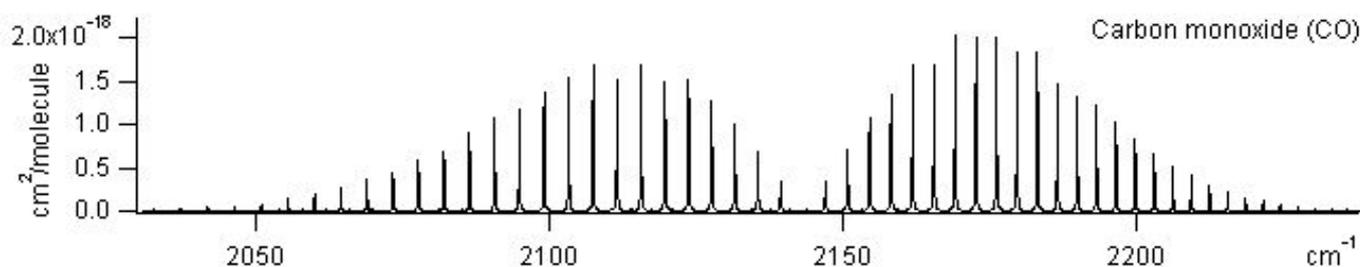


Figure 30.4 – Spectre IR de CO haute résolution) – d'après <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/co.htm>

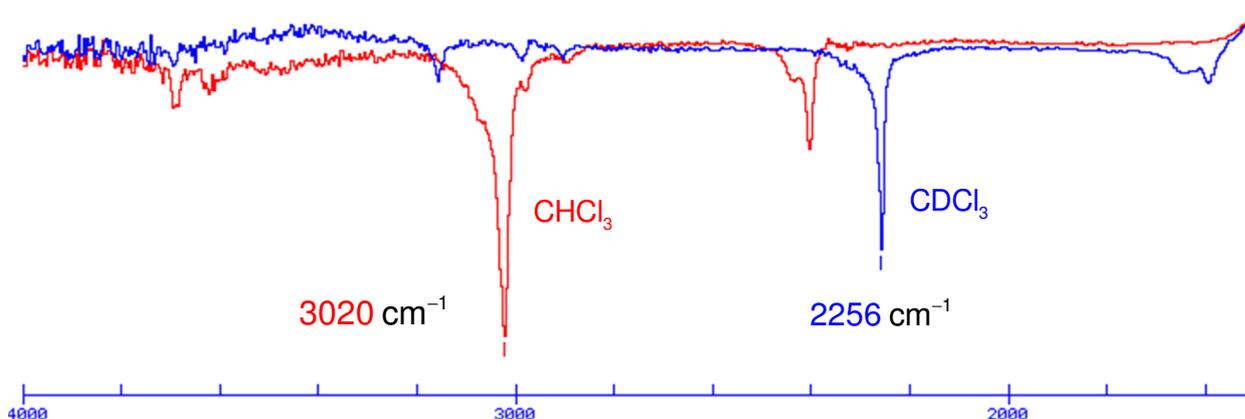


Figure 30.5 – Spectres IR partiel de CDCl_3 et CHCl_3

On peut aussi noter, sur les spectres partiels d'absorption IR de CHCl_3 et de CDCl_3 [figure 30.5], l'influence de la masse réduite sur la valeur du nombre d'onde de la bande de vibration d'élongation de la liaison : en remplaçant H par D dans la molécule, on fait varier la masse réduite du vibreur dans un rapport d'environ **deux**, ce qui correspond approximativement au déplacement observé de la bande d'absorption de 3020 à 2256 cm^{-1} .

3.3. Modèle quantique

Le modèle harmonique est donc très insuffisant. En particulier, il ne peut rendre compte :

- ni de la photodissociation de la molécule quand l'énergie apportée est suffisamment élevée,
- ni de l'absence d'intensité de la bande d'absorption à la fréquence fondamentale,
- ni de l'absence d'absorption des molécules diatomiques symétriques dans l'infrarouge,
- ni de la présence des bandes d'absorption supplémentaires observées, qui sont appelées des *harmoniques*.

Elle est modélisée par la courbe de MORSE. Un modèle classique plus évolué de description de l'énergie de la liaison chimique permet de rendre compte de la présence des harmoniques, mais seule la mécanique quantique permet de rendre compte de l'ensemble des résultats.

Tant que l'énergie reste inférieure à l'énergie de dissociation de la molécule (état lié), le spectre des niveaux d'énergie est discret. Au-delà il est continu (c'est ce que l'on appelle *un état de diffusion*).

Ainsi l'énergie de vibration de la liaison s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0$$

n est le nombre quantique de vibration, \hbar le quantum d'action ($\hbar = h/2\pi$) et ω_0 la pulsation associée à la fréquence fondamentale de vibration.

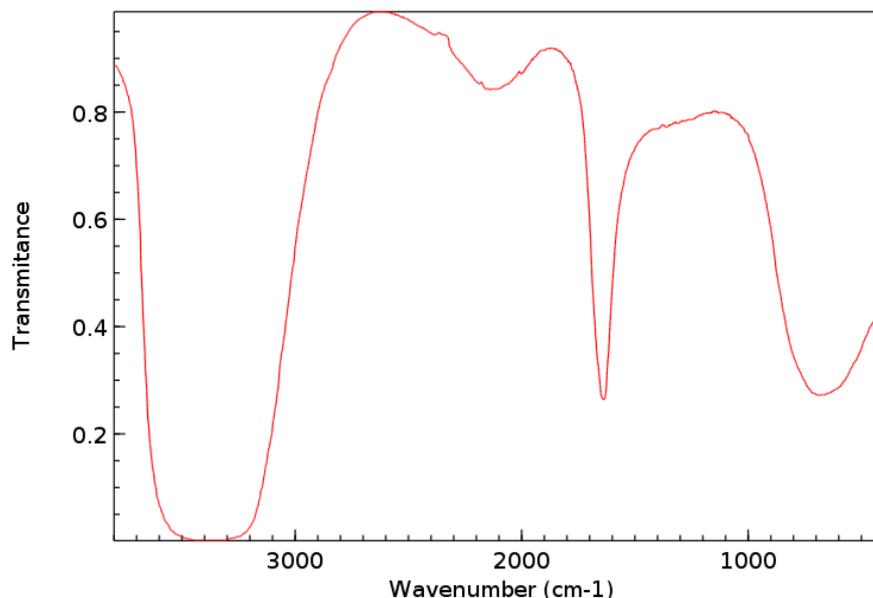
L'intensité de la bande correspondant à une transition interdite est très faible, voire nulle.

D'autre part, le traitement quantique du problème fait apparaître des *règles de sélection* : seules certaines transitions sont « permises », la majorité étant « interdites ». Ne sont notamment permises que les transitions qui se déroulent avec **variation du moment dipolaire de la molécule**, ce qui fait que les molécules diatomiques symétriques ne donnent pas d'absorption. Il faut utiliser la spectroscopie de diffusion RAMAN pour observer les transitions correspondantes.

En particulier, il est intéressant de constater que la raie correspondant à la fréquence fondamentale de vibration est absente du spectre...

4. MOLÉCULES POLYATOMIQUES

4.1. Exemple de la molécule d'eau



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figure 30.6 – Spectre d'absorption IR de la vapeur d'eau (<https://webbook.nist.gov>)

Le spectre IR de l'eau, enregistré avec un spectromètre moyenne résolution, fait apparaître entre autres trois bandes d'absorption assez intenses centrées sur les nombres d'onde $3755,8 \text{ cm}^{-1}$, $3651,7 \text{ cm}^{-1}$ et 1595 cm^{-1} . Mais comme le montre la figure 30.6, le spectre est nettement plus complexe.

4.2. Modes propres de vibration

Une analyse en termes de **modes propres de vibration** permet de rendre compte de la présence de ces trois bandes. Pour cela, la molécule d'eau est assimilée à un ensemble de deux oscillateurs couplés [figure 30.7].

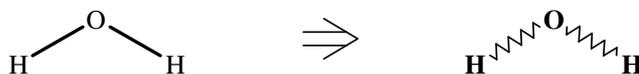


Figure 30.7 – Schématisation d'une molécule d'eau

Dans une molécule polyatomique, les positions des p atomes sont décrites par un jeu de $[3p]$ coordonnées. Par conséquent, dans le repère barycentrique, une molécule non linéaire possède $[3p-6]$ degrés de liberté internes, que nous appelons **modes propres** (ou **modes normaux**) de vibration (les six autres degrés de liberté sont les six mouvements d'ensemble de la molécule qui ne modifient pas sa structure géométrique intrinsèque, à savoir les **rotations** autour des trois axes d'EULER et les **translations** le long des trois axes de coordonnées).

- REMARQUE : une molécule linéaire ne possède que $[3p-5]$ modes propres car la rotation autour de son axe de révolution ne modifie pas sa structure.

Nous distinguons deux types fondamentaux de vibration :

- l'**élongation** ou *stretching*, source de modifications des **longueurs** de liaison,
- la **déformation** ou *bending*, source de modifications des **angles** de liaison :
 - dans le plan : rotation plane (*rocking*) et cisaillement (*scissoring*),
 - hors du plan : balancement (*wagging*) et torsion (*twisting*).

On trouve à cette adresse [https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy] une animation des différents modes propres de vibration de molécules génériques.

Dans le spectre d'absorption d'une molécule non linéaire, nous **devrions observer** en tout $[3p-6]$ raies : $[p-1]$ raies correspondant aux vibrations d'élongation des $[p-1]$ liaisons et $[2p-5]$ raies correspondant aux vibrations de déformation angulaire de la molécule.

Revenons à l'exemple de la molécule d'eau. Cette molécule triatomique non linéaire possède $3 \times 3 - 6 = 3$ modes propres : deux vibrations d'élongation et une vibration de déformation angulaire [figure 30.8].

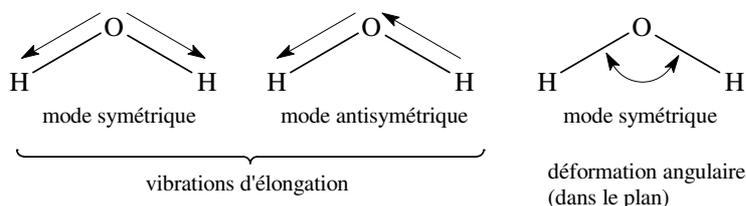


Figure 30.8 – Modes propres de vibration de l'eau

Nous distinguons :

- les vibrations d'élongation symétrique ou antisymétrique, observées pour des énergies relativement fortes, respectivement pour les nombres d'onde de $3651,7 \text{ cm}^{-1}$ et $3755,8 \text{ cm}^{-1}$.
- les vibrations de déformation angulaire, à des niveaux d'énergie plus faibles.

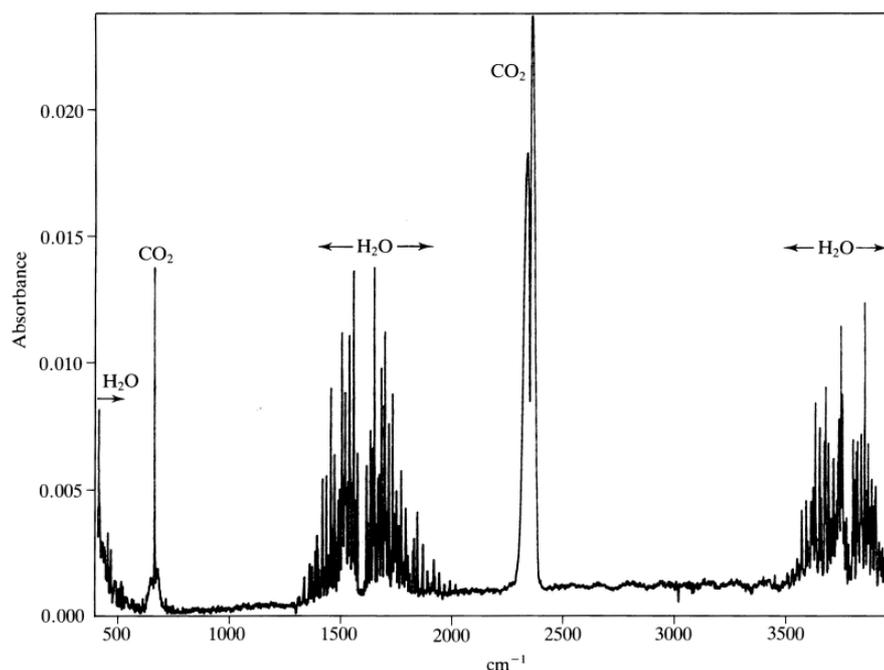


Figure 30.9 – Spectre d'absorption IR de la vapeur d'eau (en présence de CO_2)

⚡ C'est un mode symétrique de vibration.

Pour l'eau, le seul mode normal de vibration angulaire est le cisaillement, avec fermeture ou ouverture de l'angle (H,O,H) ⚡, observé pour un nombre d'onde $\sigma = 1595 \text{ cm}^{-1}$.

- REMARQUE : ces trois raies sont effectivement présentes dans le spectre, puisque les transitions correspondantes se traduisent par une modification du moment dipolaire de la molécule d'eau. Mais le spectre expérimental de l'eau est plus complexe encore : nous y observons des bandes de couplage entre ces différents oscillateurs, une structure fine de transitions rotationnelles et des harmoniques à des fréquences multiples de la fréquence fondamentale. En outre, pour d'autres molécules, certaines bandes sont invisibles, du fait d'une intensité trop faible, d'une superposition fortuite de raies ou de transitions interdites.

Une représentation des modes normaux de vibration de nombreuses molécules simples est disponible dans la base Orbimol (onglet « vibrations moléculaires »). Les fréquences de vibration sont néanmoins calculées à un niveau de calcul qui n'est pas suffisant pour reproduire les valeurs expérimentales...

<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

5. ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION IR

Envisageons quelques exemples mais, dans un premier temps, retenons que

Le spectre IR d'une molécule organique, comportant de nombreuses liaisons, est complexe et ne peut en général être totalement interprété.

Dans la gamme de balayage, l'usage est de distinguer essentiellement deux zones :

- la zone $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ où sont situées les bandes correspondant *approximativement* aux **vibrations d'élongation** des liaisons couramment rencontrées dans les molécules,

- la zone $1400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ où se trouvent les bandes relatives aux vibrations de *déformation* angulaire, les harmoniques et les bandes de couplage entre oscillateurs. Cette partie du spectre est très difficile à analyser compte tenu du nombre de bandes observées. Caractéristique de la molécule, elle est appelée « **empreinte digitale** ».

Une table des absorptions caractéristiques est proposée en annexe de ce chapitre.

Les méthodes de calcul modernes permettent d'assigner à chaque bande d'absorption un mode de vibration d'une molécule. Il est même possible de visualiser sur des animations le mouvement correspondant. On constate que, pour des valeurs de nombres d'onde comprises entre 4000 et 1600 cm^{-1} , l'essentiel de la déformation moléculaire est la vibration d'élongation d'une liaison (ou, au pire) d'un ensemble de liaisons de même nature. Il n'est donc pas déraisonnable, comme l'avaient pressenti les précurseurs de la technique comme William COBLENTZ, d'assigner une bande d'absorption à une liaison, dans cette gamme de valeurs de nombres d'onde.

En revanche, en deçà de 1600 cm^{-1} , les vibrations moléculaires affectent en général l'ensemble du squelette moléculaire, même si l'on trouve quelques vibrations d'élongation de liaisons. **Il est donc très hasardeux de faire la moindre attribution dans cette zone caractéristique de la molécule** (d'où le surnom d'empreinte digitale).

On peut par exemple, se reporter à l'adresse :

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immelmisc/oc-scripts/vibrations.html>

En cliquant sur les raies des spectres on peut observer les différentes vibrations des molécules correspondant aux absorptions IR. Mais il faut avoir activé *Java* dans son navigateur, ce qui pose problème avec les versions d'aujourd'hui des navigateurs classiques...

5.1. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation

Liaison O – H

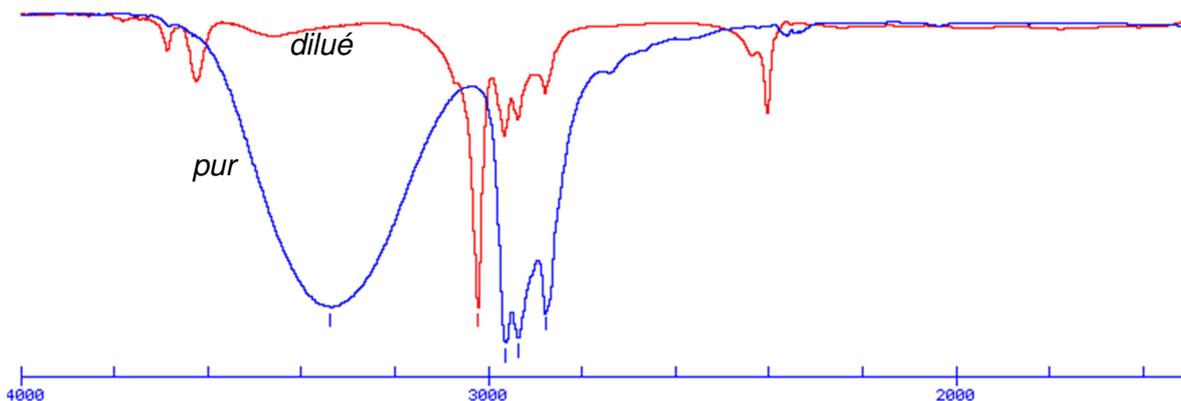


Figure 30.10 – Spectres IR partiels du *tert*-butanol pur et dilué

Présente dans les alcools, les acides carboxyliques et les phénols, la liaison O–H donne une bande large vers 3500 cm^{-1} . La forme et la position de la bande sont **très** sensibles à la dilution et à la nature du solvant, par suite de l'existence de liaisons *hydrogène* qui modifient l'énergie de la liaison O–H.

La figure 30.10 présente les spectres partiels d'absorption IR du *tert*-butanol pur et en solution diluée dans le chloroforme. Lorsque l'alcool est en solution très diluée, les molécules sont pratiquement isolées et on n'observe que la bande d'élongation de la liaison O–H libre, très fine. En revanche, pour l'alcool pur, la présence de liaisons hydrogène élargit la bande, du fait de nombreuses liaisons O–H de natures variées.

Liaison C – H

La liaison C–H donne une bande fine entre 2800 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} , mais cette zone apporte peu d'informations, compte tenu de la généralité de l'existence de ces liaisons dans les molécules organiques ! En particulier, les liaisons de ce type où l'atome de carbone est tétragonal donnent des signaux complexes vers 3000 cm^{-1} [figure 30.11]. Signalons néanmoins deux absorptions caractéristiques :

- la liaison C–H du groupe *formyle* CHO d'un aldéhyde, qui absorbe vers 2800 cm^{-1} et donne un épaulement sur la large bande des autres liaisons C–H ;

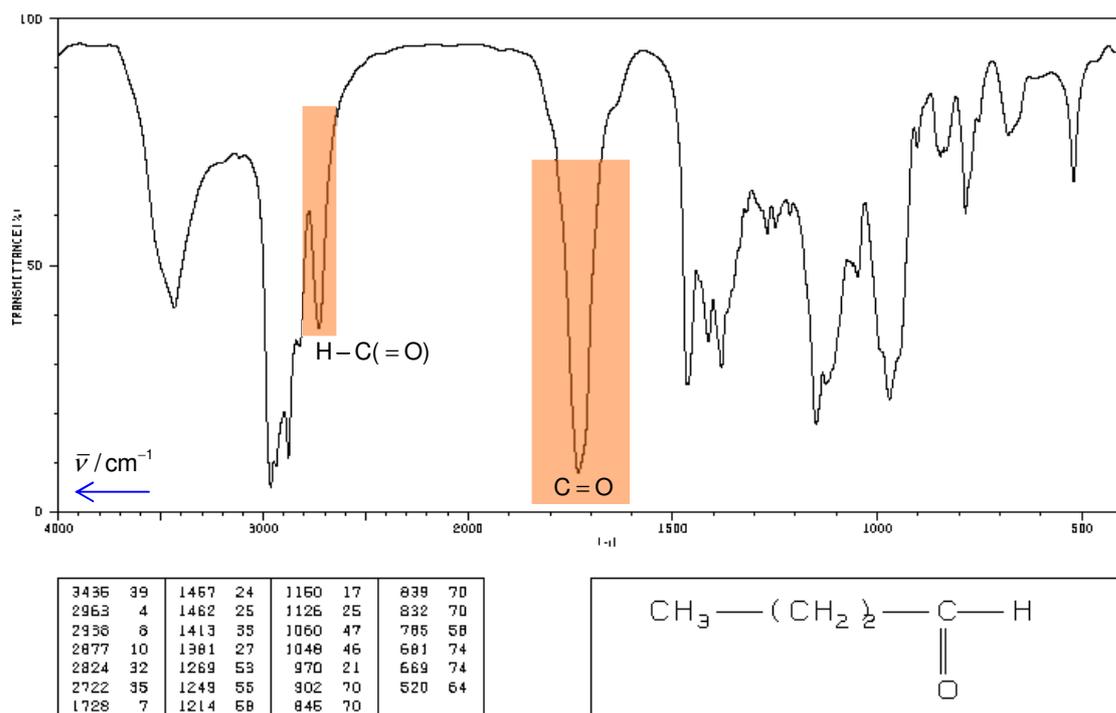


Figure 30.11 – Spectre IR du butanal (trace d'eau ou d'hydrate)

- la liaison $[\text{H}-\text{C}]\equiv\text{C}$ dans un **alcyne terminal** comme le pent-1-yne, qui absorbe vers 3300 cm^{-1} , associée à la présence de la liaison triple $\text{C}\equiv\text{C}$ vers 2150 cm^{-1} . L'ensemble de ces deux absorptions est la **signature spectroscopique d'un alcyne terminal** [figure 30.11 page suivante].

Liaisons triples $\text{C}\equiv\text{N}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$

La liaison triple $\text{C}\equiv\text{N}$, présente dans les nitriles, donne une bande fine vers 2250 cm^{-1} [figure 30.12 page suivante]. Comme déjà signalé, la liaison triple $\text{C}\equiv\text{C}$ **non symétrique**, présente dans les alcynes terminaux, absorbe vers 2150 cm^{-1} [figure 30.11 page suivante].

Liaison $\text{C}=\text{O}$

La liaison double $\text{C}=\text{O}$ du groupe carbonyle donne une bande fine vers 1700 cm^{-1} pour les aldéhydes [figure 30.10], les cétones et les esters, vers 1800 cm^{-1} et au-delà pour les chlorures d'acide et les anhydrides [voir section 6]. Du fait de la diminution de la force de la liaison carbonyle, ce dont il est possible de rendre compte par l'écriture de formules mésomères, la conjugaison diminue le nombre d'onde d'absorption d'environ 30 cm^{-1} .

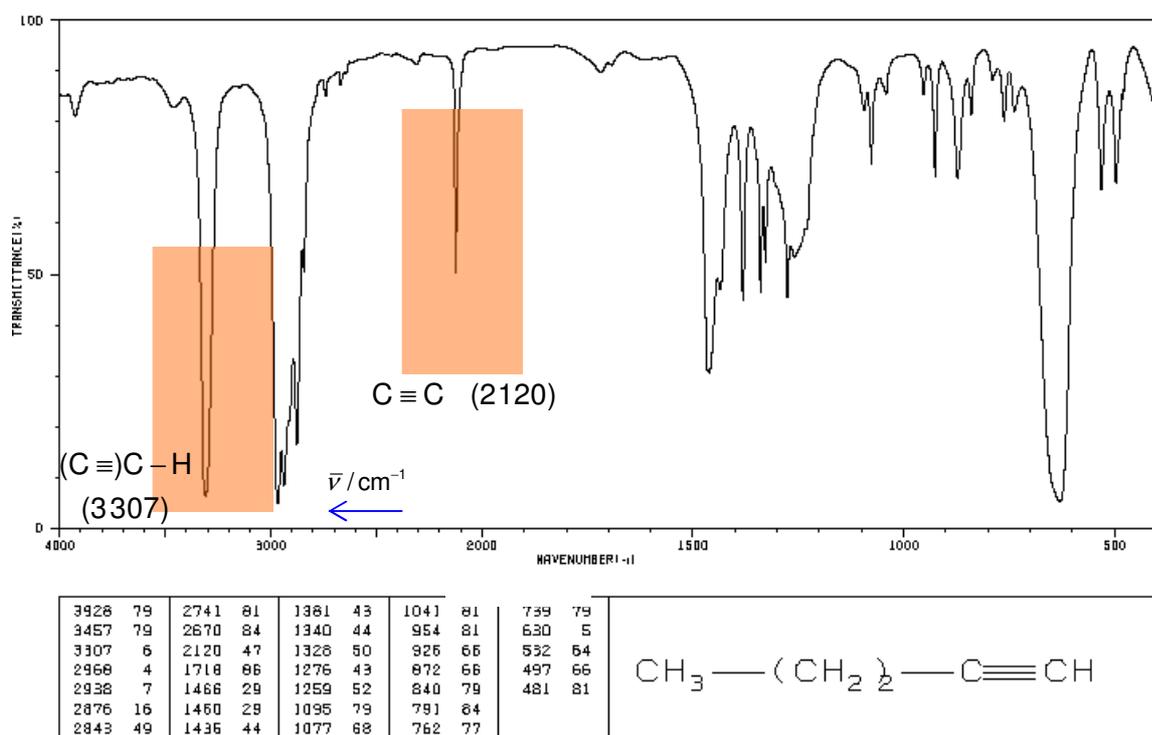


Figure 30.12 – Spectre IR du pent-1-yne

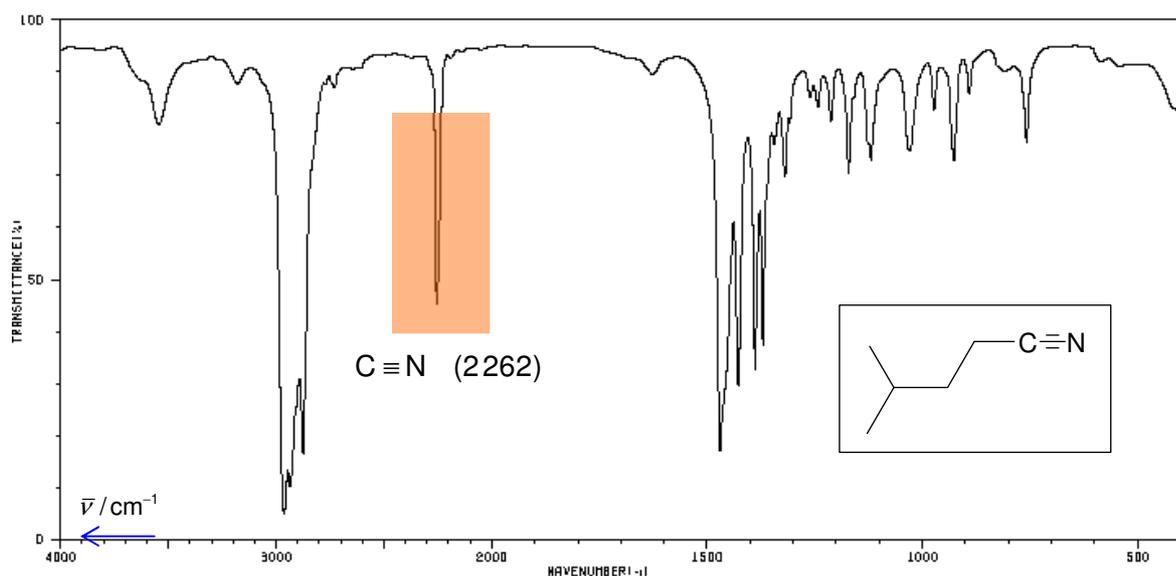


Figure 30.13 – Spectre IR du 4-méthylpentanenitrile

Liaison C = C

Les liaisons doubles C=C dans les cycles aromatiques et les alcènes non symétriques (groupe vinyle) donnent des bandes fines vers 1600 cm^{-1} , qui ne sont pas toujours observables [voir section 6].

Liaison C – O

La liaison simple C–O présente dans les esters, les époxydes, les éthers et les alcools donne une bande fine entre 1000 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , difficilement identifiable avec certitude. À oublier !

5.2. Empreinte digitale

Seule la comparaison avec un spectre de référence permet une identification aisée. Néanmoins se retrouvent dans cette zone certaines vibrations de déformation caractéristique, notamment pour les cycles aromatiques substitués et pour les alcènes *Z* ou *E*.

La lecture d'un spectre infrarouge permet donc de vérifier rapidement l'absence ou la présence de groupes caractéristiques dans une molécule. Mais elle ne permet pas l'identification d'une molécule inconnue, sauf par superposition avec un spectre de référence. Elle permet éventuellement de suivre une cinétique (par le suivi de l'apparition ou de la disparition d'une bande) et de se dispenser des tests qualitatifs.

6. EXEMPLES DE SPECTRES IR

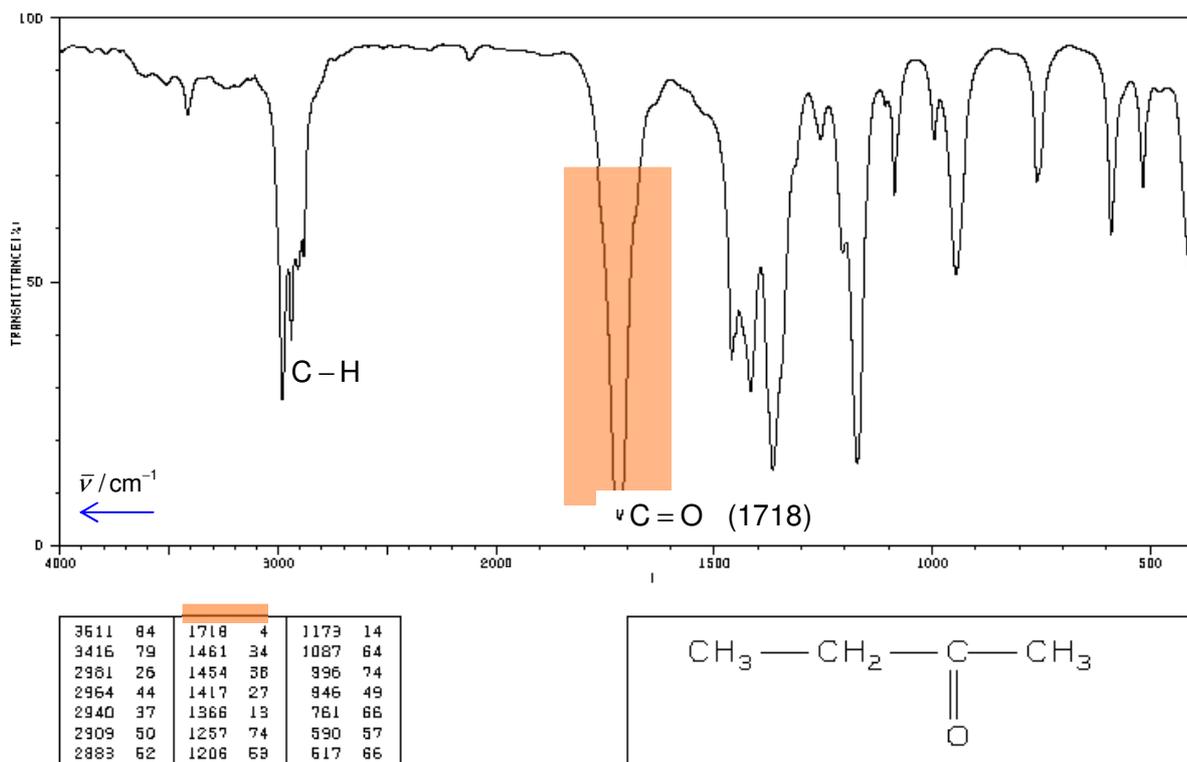
6.1. Composés carbonylés

Spectre IR du butanal

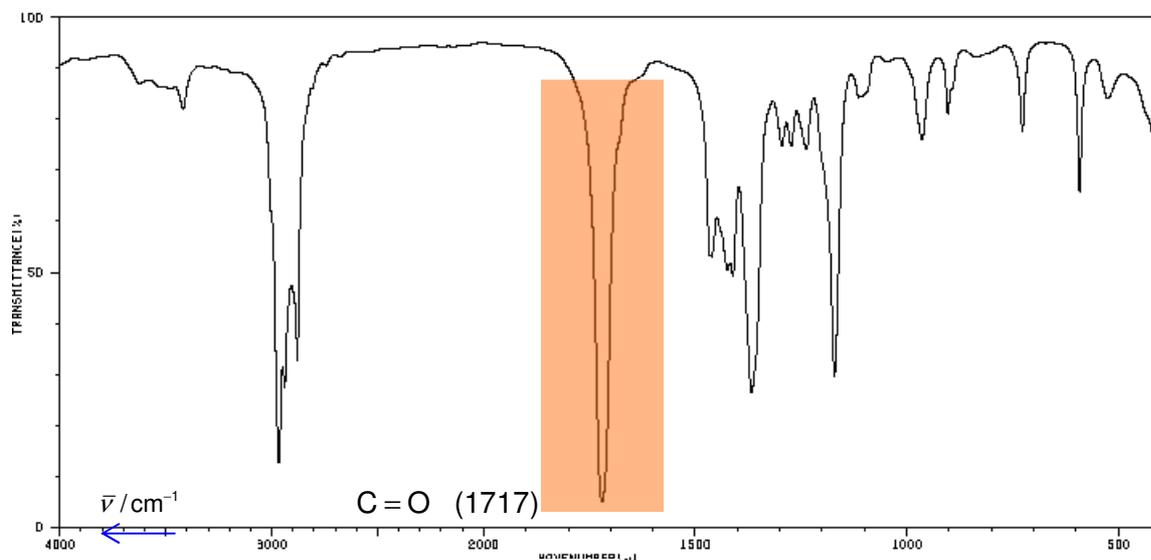
Voir figure 30.10 ; on retiendra les deux bandes pour les vibrations d'élongation des liaisons C = O et C-H.

Spectre IR de la butanone

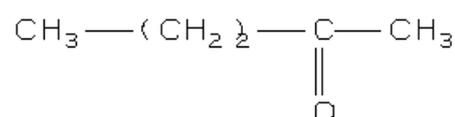
La cétone se différencie aisément de l'aldéhyde (la RMN est encore plus flagrante...)



Spectre IR de la pentan-2-one

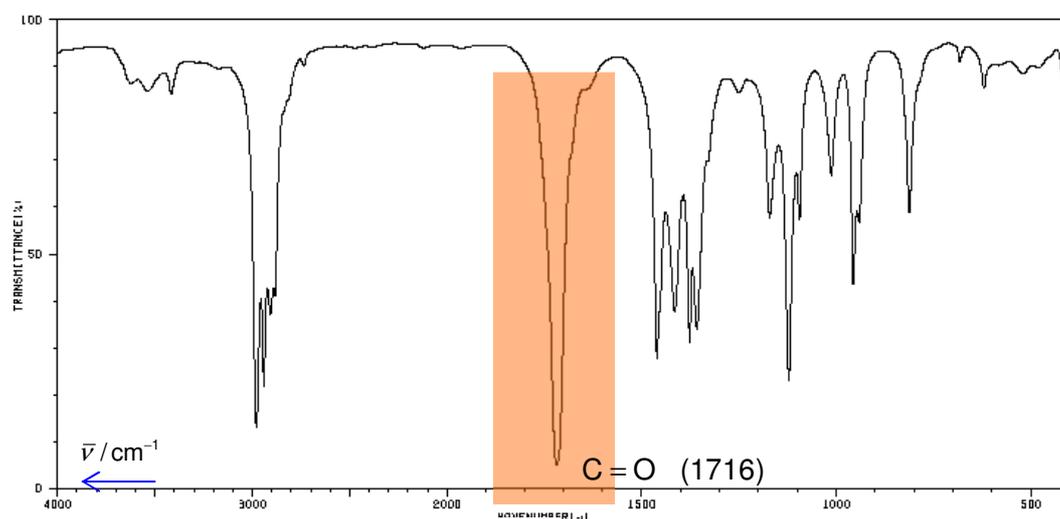


3419	79	1426	49	1114	81	692	64
2966	12	1412	47	1105	81	526	81
2939	26	1367	25	1100	81		
2879	31	1296	72	964	72		
1717	4	1274	72	909	79		
1467	50	1237	72	894	81		
1461	60	1172	28	727	74		

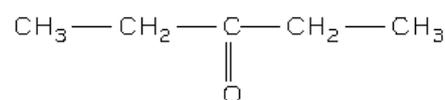


Il est clair que les deux cétones ne peuvent être identifiées à la lecture du spectre ! En revanche, les « empreintes digitales » sont bien différenciées.

Spectre IR de la pentan-3-one



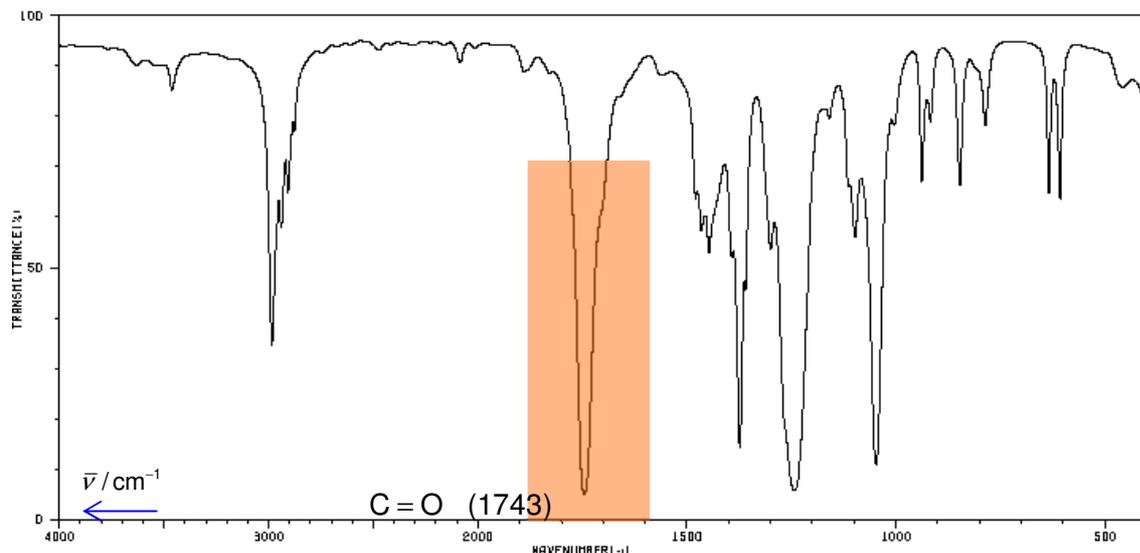
3638	81	1461	26	1096	66
3416	81	1415	36	1013	64
2979	12	1377	30	957	42
2941	21	1369	32	942	66
2908	35	1250	81	813	57
2864	39	1172	55	821	81
1716	4	1122	22	620	84



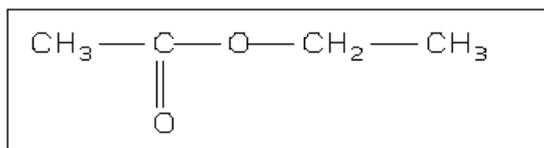
Il est clair que les deux pentanones ne peuvent être identifiées à la lecture du spectre ! En revanche, les « empreintes digitales » sont encore une fois bien différenciées.

6.2. Spectres IR d'esters

Spectre IR de l'acétate d'éthyle

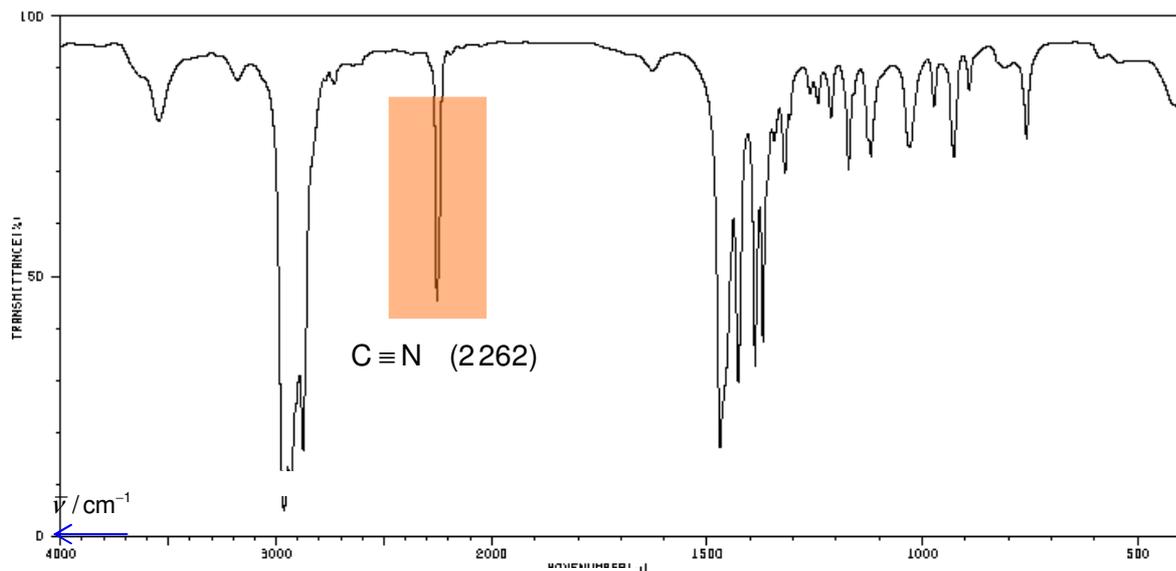


3462	81	1480	60	1243	6	847	64
2983	33	1466	55	1160	77	786	74
2940	55	1448	50	1111	84	634	62
2908	62	1393	60	1098	63	608	60
2877	74	1374	13	1048	10	457	81
1889	86	1360	49	939	84		
1743	4	1301	62	917	77		

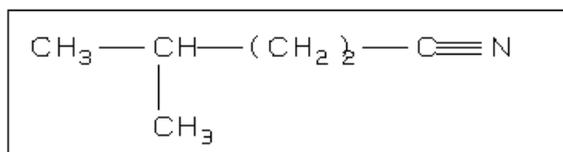


Seule la vibration d'élongation de la liaison carbonyle double (ici 1743 cm⁻¹) est parfaitement attribuable.

6.3. Spectres IR de nitriles



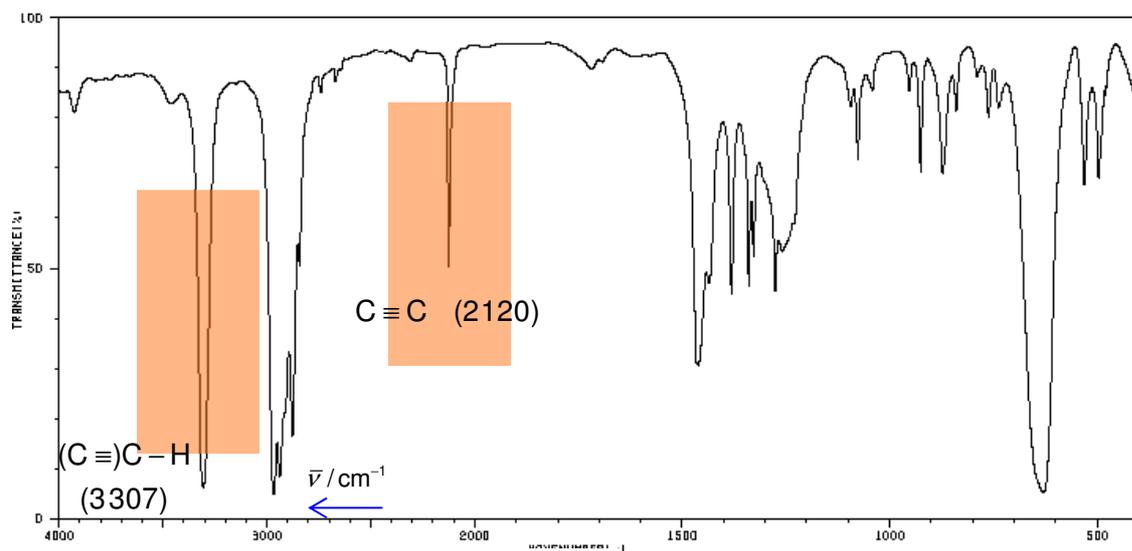
3644	77	2262	49	1320	66	1119	70
3181	84	1625	86	1308	77	1030	72
2963	4	1470	16	1261	81	973	79
2936	10	1428	28	1243	79	927	70
2875	15	1389	31	1213	77	892	81
2740	84	1371	36	1172	88	769	72
2727	84	1346	72	1169	81		



6.4. Spectres IR d'alcynes

Un alcyne terminal est identifié par l'ensemble des deux liaisons $C \equiv C$ et $\equiv C-H$.

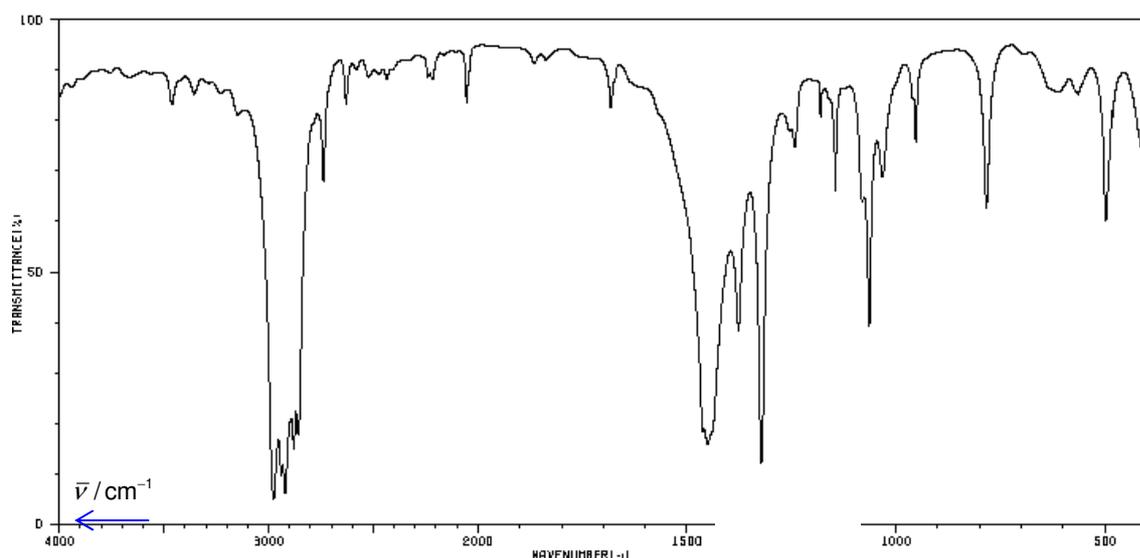
Spectre IR du pent-1-yne



3928	79	2741	81	1381	43	1041	81	739	79
3457	79	2670	84	1340	44	954	81	630	5
3307	6	2120	47	1328	50	926	66	532	64
2968	4	1718	86	1276	43	872	66	497	66
2938	7	1466	29	1259	52	840	79	481	81
2876	16	1460	28	1095	79	791	64		
2843	49	1436	44	1077	68	762	77		

$$CH_3 - (CH_2)_2 - C \equiv CH$$

Spectre IR du pent-2-yne

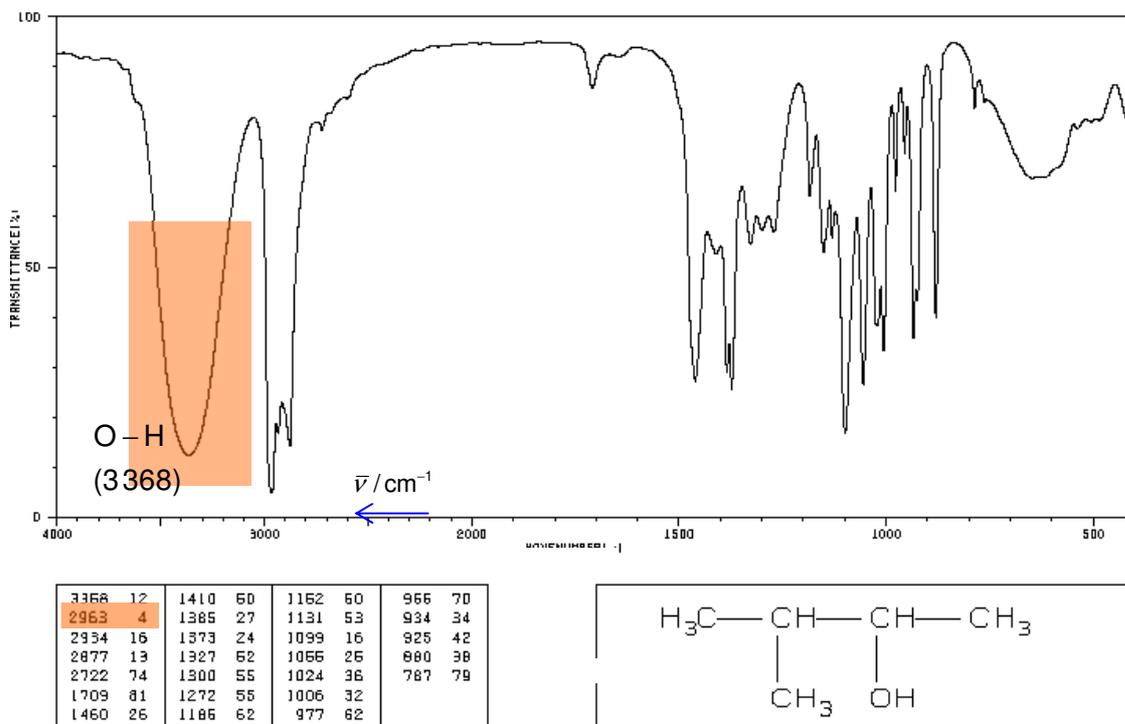


3669	84	2860	17	1682	79	1181	77	963	72
3463	79	2739	66	1463	17	1158	81	784	60
3354	81	2629	79	1451	15	1145	64	619	61
2976	4	2436	84	1377	37	1081	62	613	81
2940	9	2239	84	1322	11	1064	37	563	81
2922	6	2218	84	1256	74	1032	66	499	57
2879	14	2063	81	1243	72	960	81	481	77

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$$

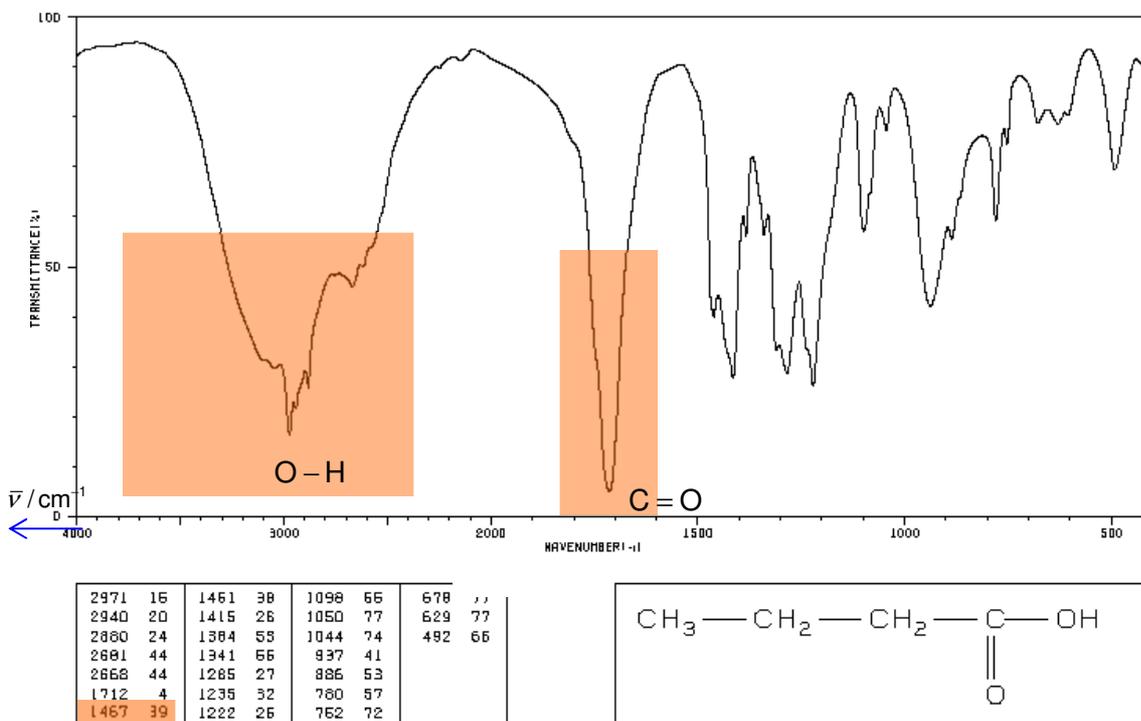
Il n'y a aucune bande caractéristique pour ce type de molécule (la liaison $C \equiv C$ est ici pratiquement symétrique) !

6.5. Spectres IR d'alcools



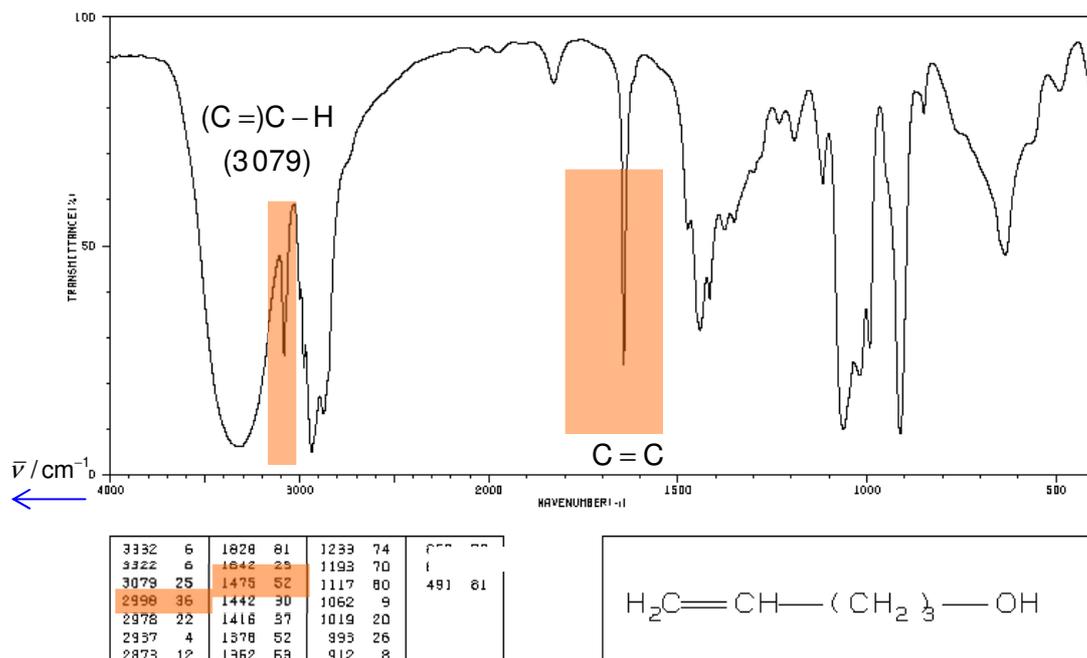
On observe ici la bande large correspondant à l'élongation de la liaison O—H, élargie par l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires.

6.6. Spectres IR d'acides carboxyliques



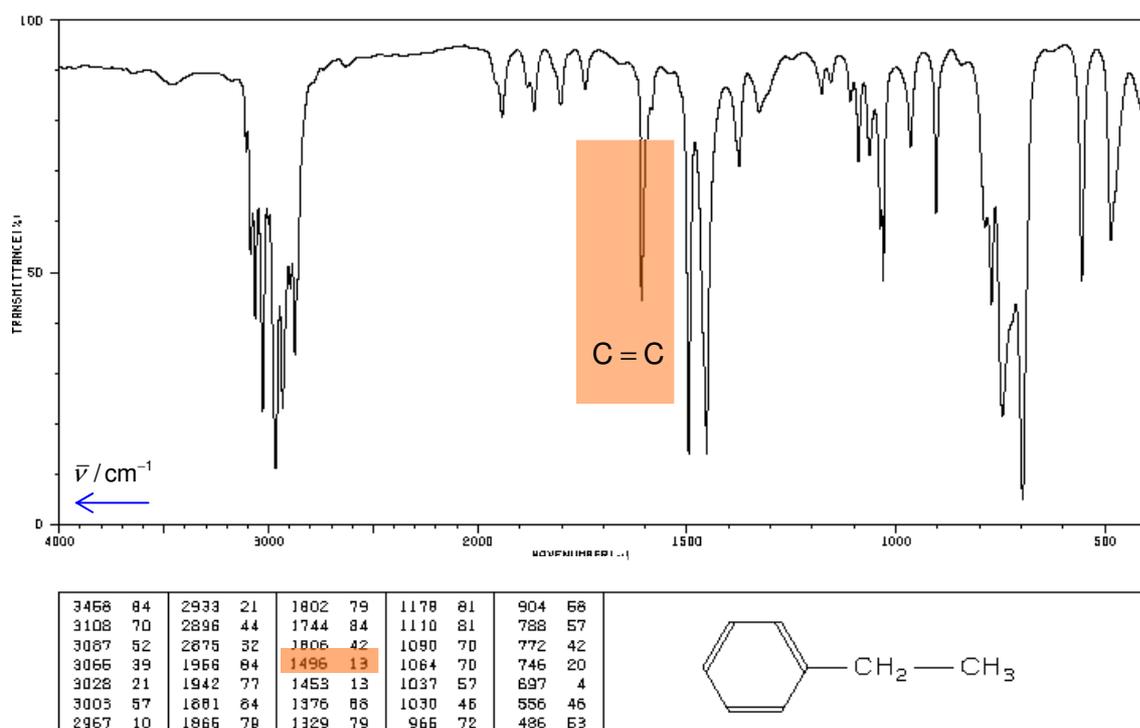
La signature spectroscopique d'un acide carboxylique est constituée de la bande d'élongation de la liaison OH très large, associée à la bande assez fine d'élongation de la liaison CO.

6.7. Spectres IR d'alcènes



Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C=C ne sont pas toujours visibles. Noter la liaison [H-C]=C qui absorbe vers 3080 cm⁻¹

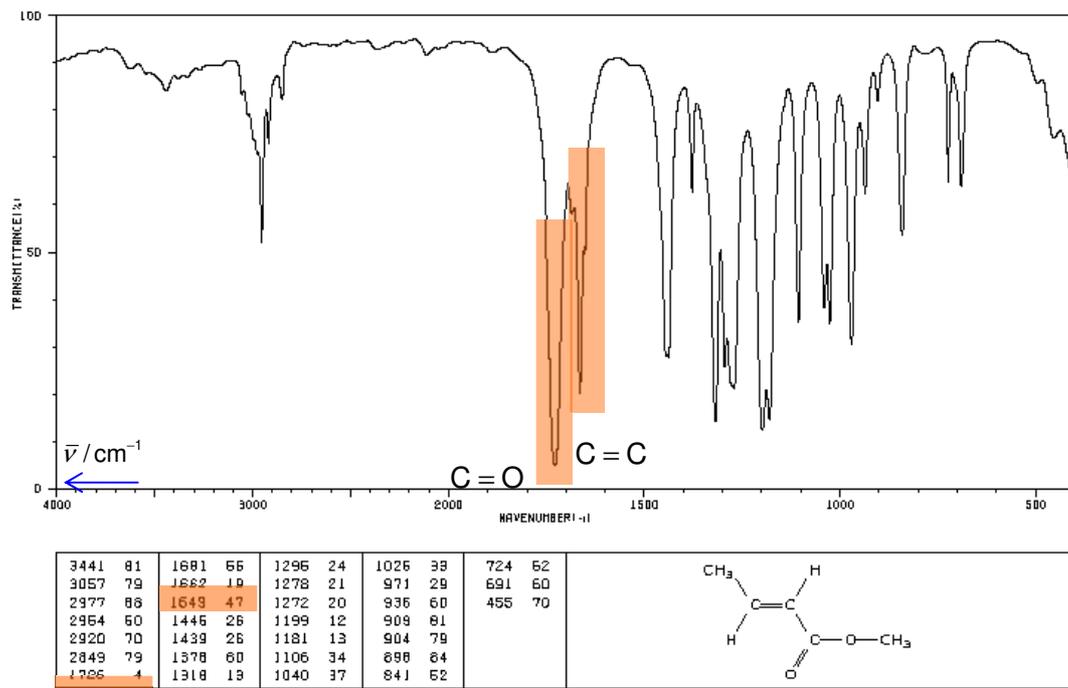
6.8. Composés aromatiques



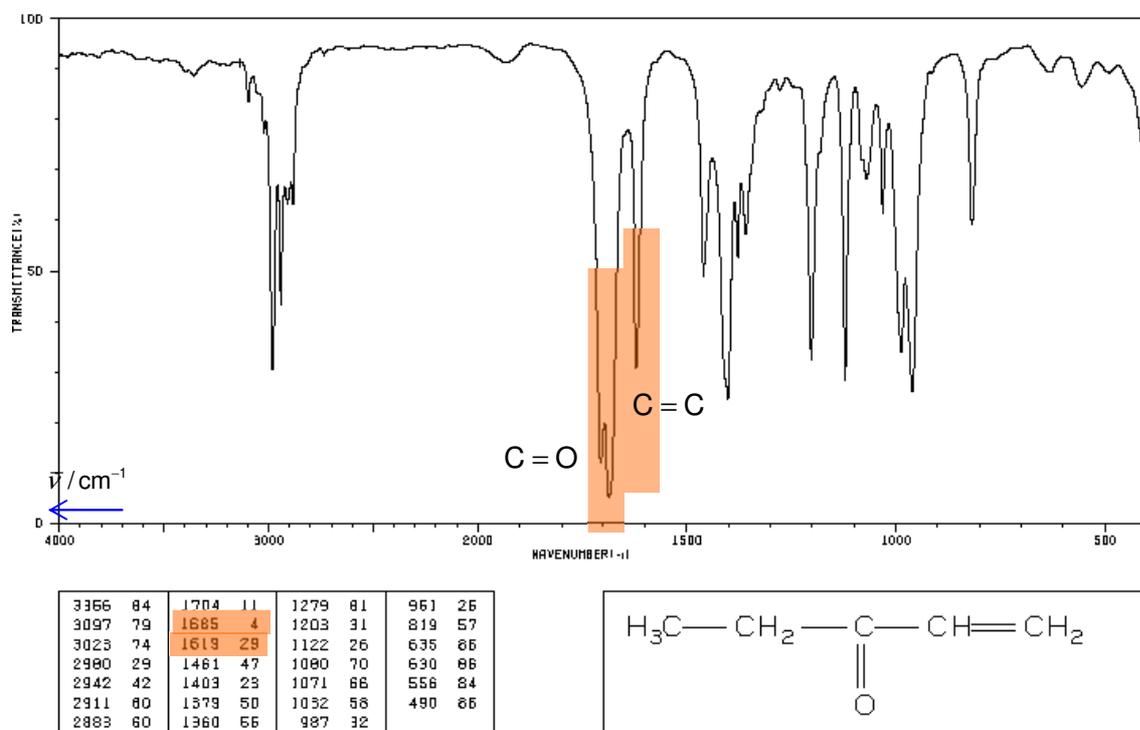
Les bandes de vibration des liaisons C=C ne sont pas toujours visibles. La vibration d'élongation de la liaison {H-C}=C est souvent très visible vers 3050 cm⁻¹.

6.9. Composés carbonylés conjugués

Ester conjugué

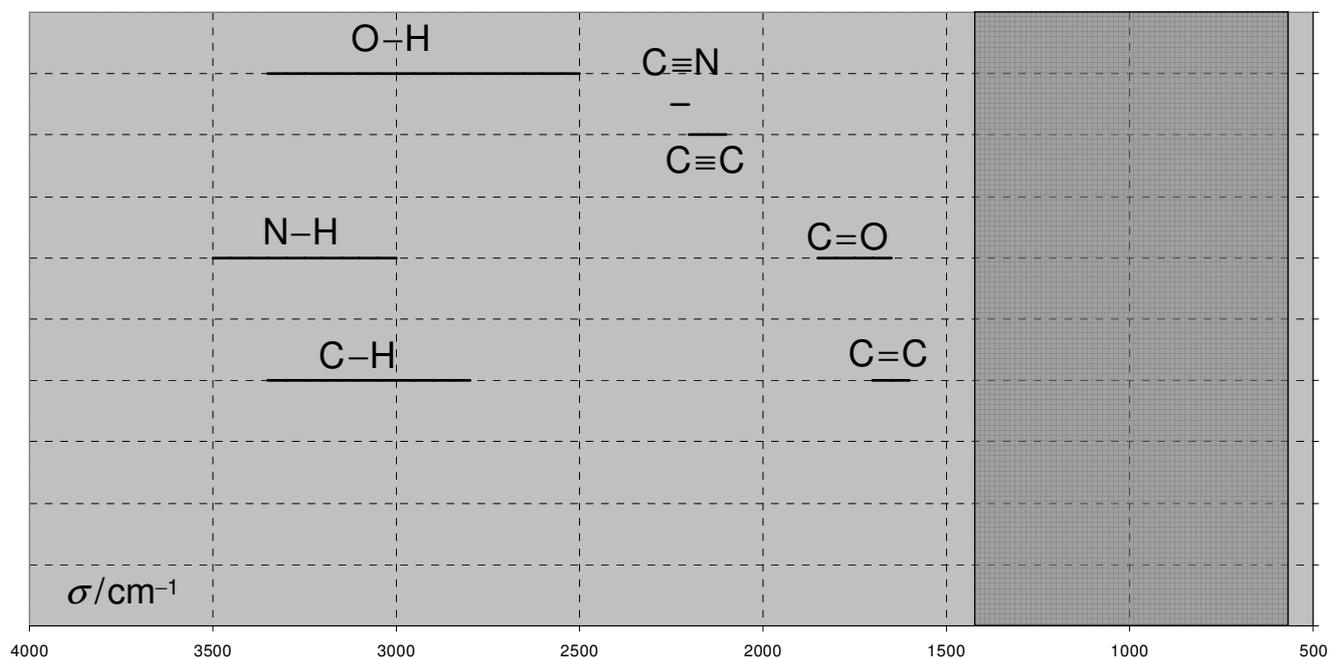


Cétone conjuguée



Les valeurs des nombres d'onde sont abaissées d'environ 25 à 30 cm⁻¹ par rapport aux vibrations analogues dans les composés non conjugués.

7. TABLES SIMPLIFIÉES DE DONNÉES IR



Carbonyl group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
Ketones	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	1700 - 1725
Aldehydes	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	1720 - 1740
Aryl aldehydes or ketones, α , β -unsaturated aldehydes or ketones	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ $\text{R}' = \text{alkyl, aryl, or H}$	1660 - 1715
Cyclopentanones		1740 - 1750
Cyclobutanones		1760 - 1780
Carboxylic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	1700 - 1725
Esters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	1735 - 1750
Phenolic Esters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OAr}$	1770 - 1800
Aryl or α , β -unsaturated Esters	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	1715 - 1730
δ -Lactones		1735 - 1750
γ -Lactones		1760 - 1780
Amides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}'\text{R}''$	1630 - 1690
Acid chlorides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	1785 - 1815
Acid anhydrides (two bands)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	1740 - 1850

Functional group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensity
Amine		3300 - 3500	
Imine		1480 - 1690	
Nitro		1500 - 1650	strong
		1250 - 1400	medium
Sulfoxide		1010 - 1070	strong
Sulfone		1300 - 1350	strong
		1100 - 1150	strong
Sulfonamides and Sulfonate esters		1140 - 1180	strong
		1300 - 1370	strong
Alkyl fluorides		1000 - 1400	strong
Alkyl chlorides		580 - 780	strong
Alkyl bromides		560 - 800	strong
Alkyl iodides		500 - 600	strong

Functional group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
Alkyne		2100 - 2300
Nitrile		~ 2250
Cyanate		~ 2270
Thiocyanate		~ 2150 (broad)
Allene		~ 1950