

INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES
LYON

TRAVAUX DIRIGES
DE
SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

FASCICULE 1

Jean louis BRAZIER
Daniel DERUAZ

Laboratoire d'Etudes Analytiques et Cinétique du
Médicament

1993-1994

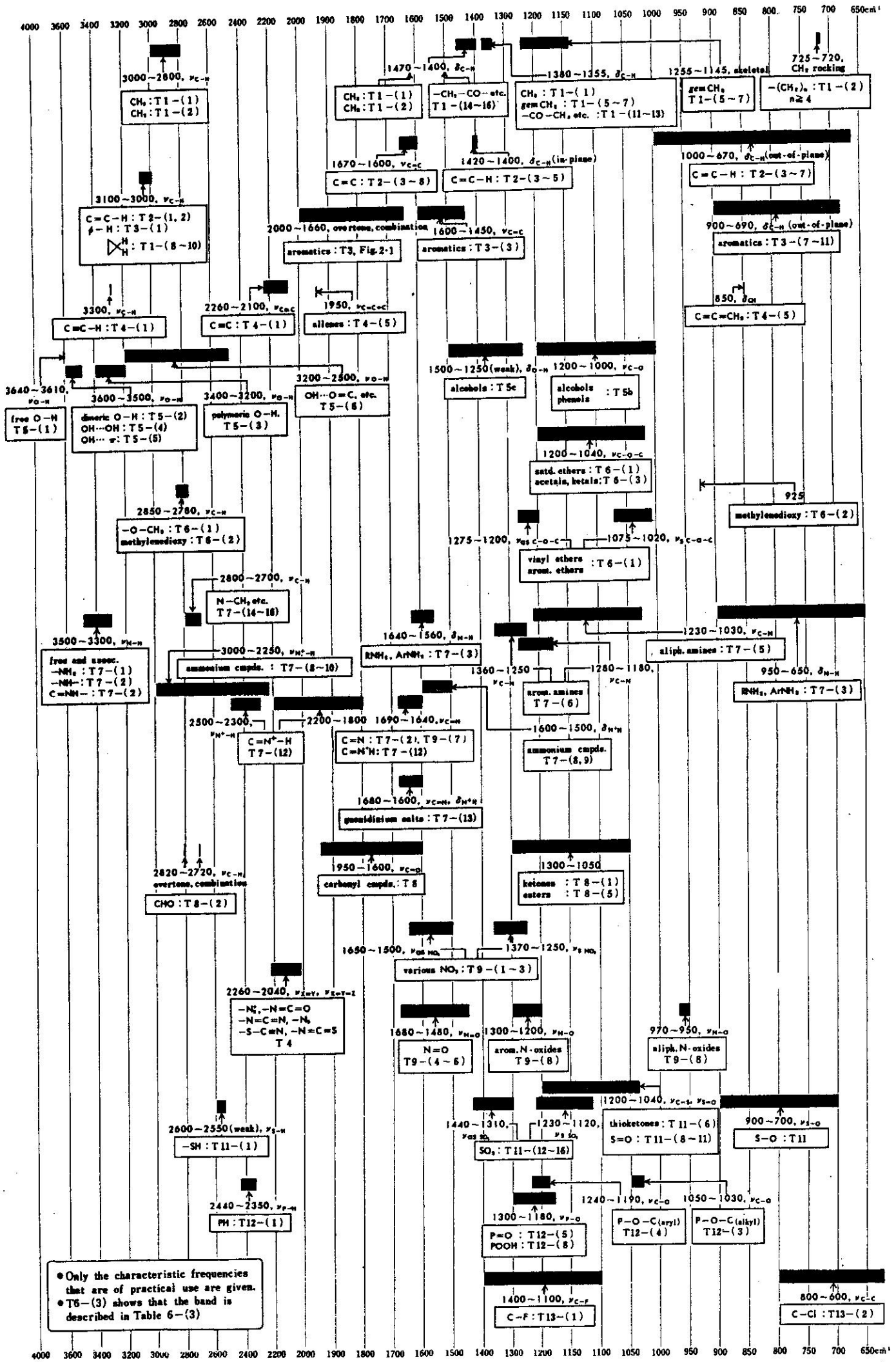
IMPRESSION: AAEPL
Association Amicale des Etudiants en Pharmacie de Lyon.
8 Av. Rockefeller, 69 373 LYON CEDEX 08 Tel: 78/74/40/37.

EXERCICES

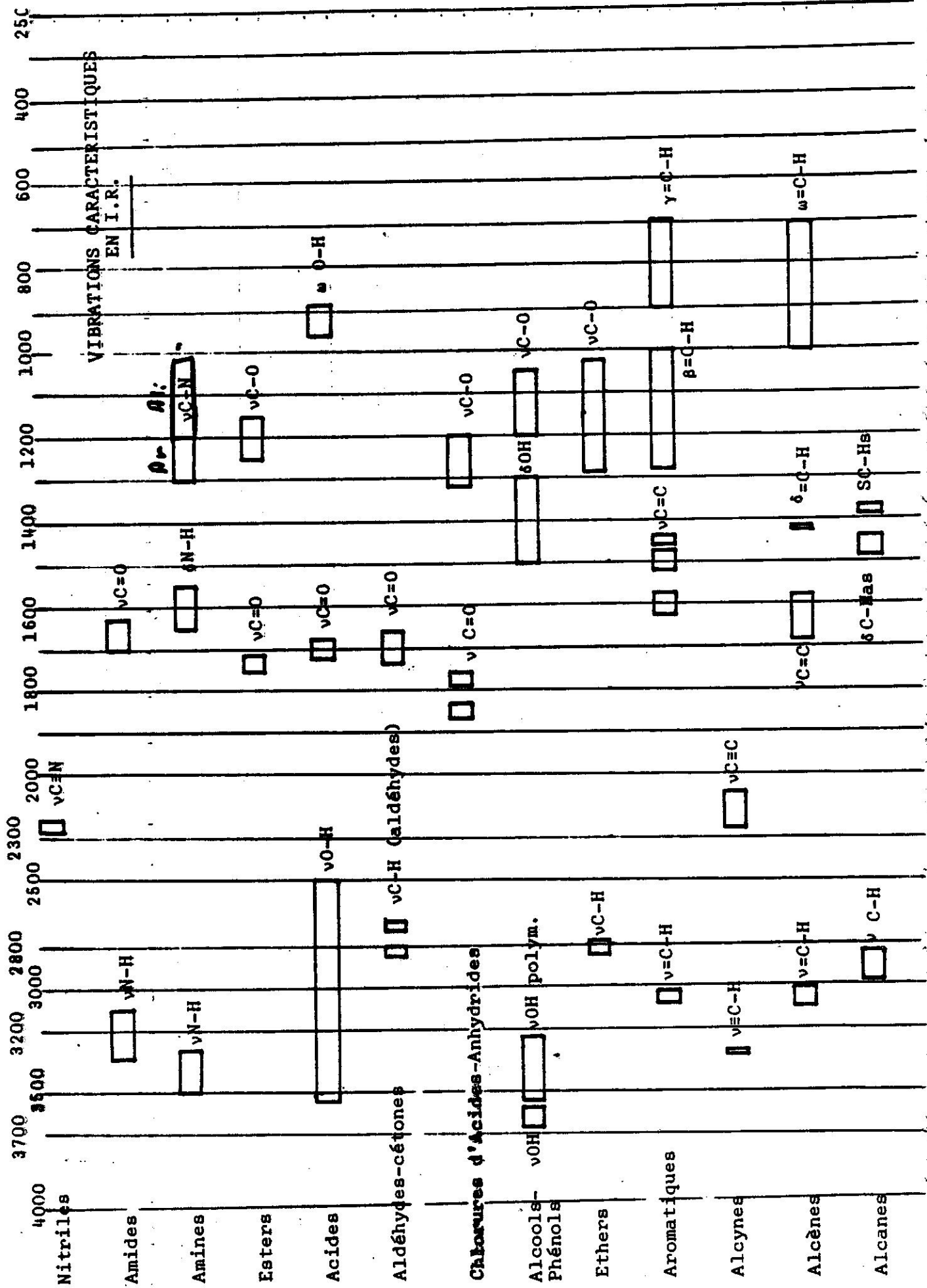
ET

TABLES DES

PRINCIPALES ABSORPTIONS



• Only the characteristic frequencies that are of practical use are given.
 • T6-(3) shows that the band is described in Table 6-(3)



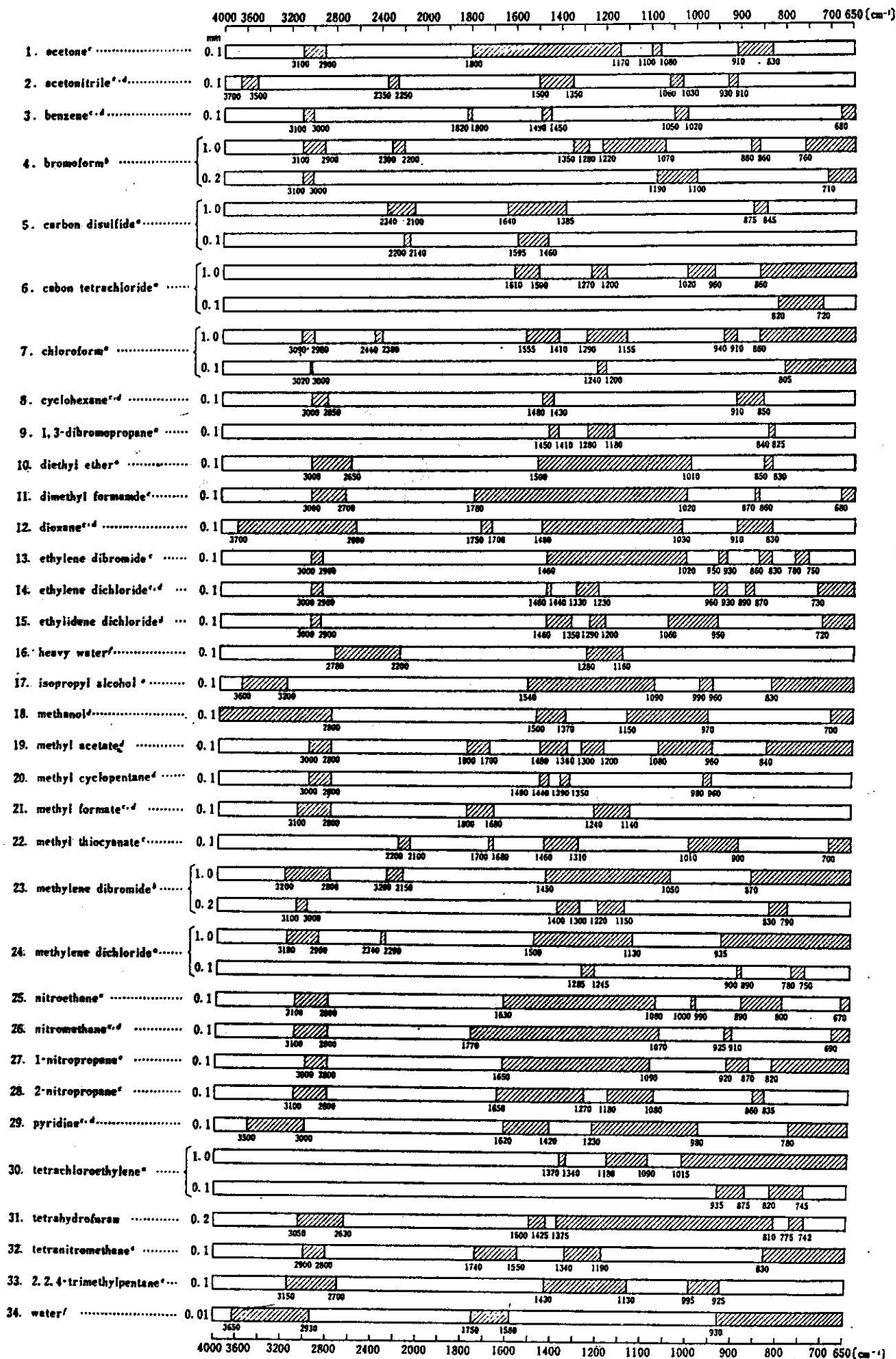
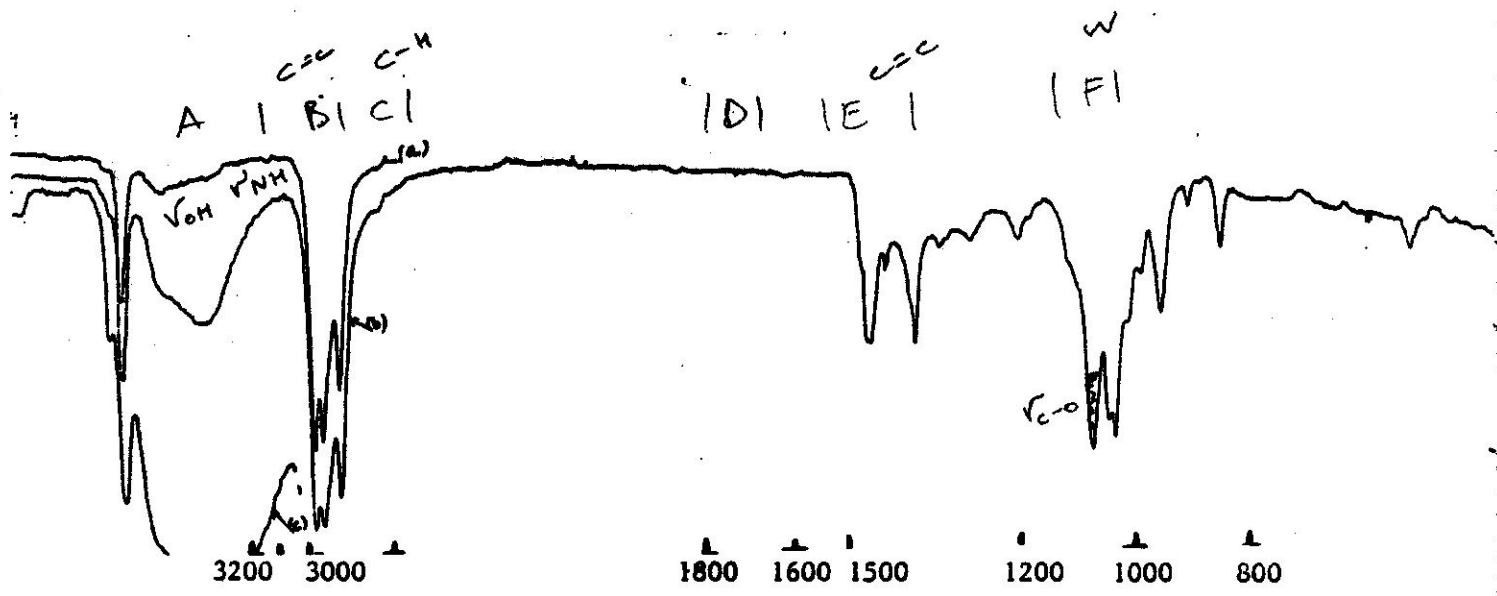


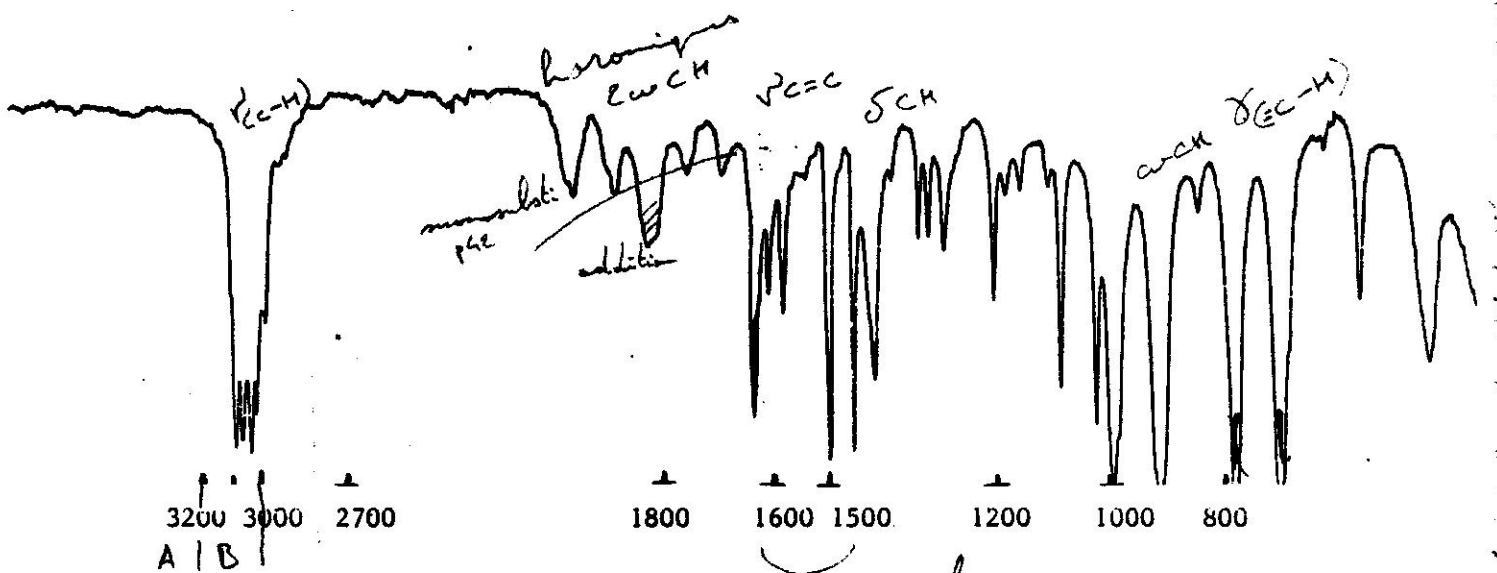
CHART 1.1. SOLVENT ABSORPTIONS

////: The solvents cannot be used in the shaded regions. Figures at left show cell thickness (in mm). The chart has been made mostly from the data given by R. N. Jones and R. Lauzon in *Natl. Research Council Bull.*, No. 3, 3 (1953), which are denoted by (a). The following data are also quoted in this paper (b-f).

- (b) W. Tarpley and C. Vittello, *Anal. Chem.* 24, 315 (1952).
- (c) F. Pristera, *Appl. Spectroscopy*, 6, 29 (1952).
- (d) P. Torkington and H. W. Thompson, *Trans. Far. Soc.* 41, 184 (1945).
- (e) Distillation Products Industries, *Org. Chem. Bull.* 24, No. 4 (1952).
- (f) R. C. Gore, R. B. Barnes and E. Peterson, *Anal. Chem.* 21, 382 (1949); E. R. Blout and H. Lenormant, *J. Opt. Soc. Am.* 43, 1093 (1953).

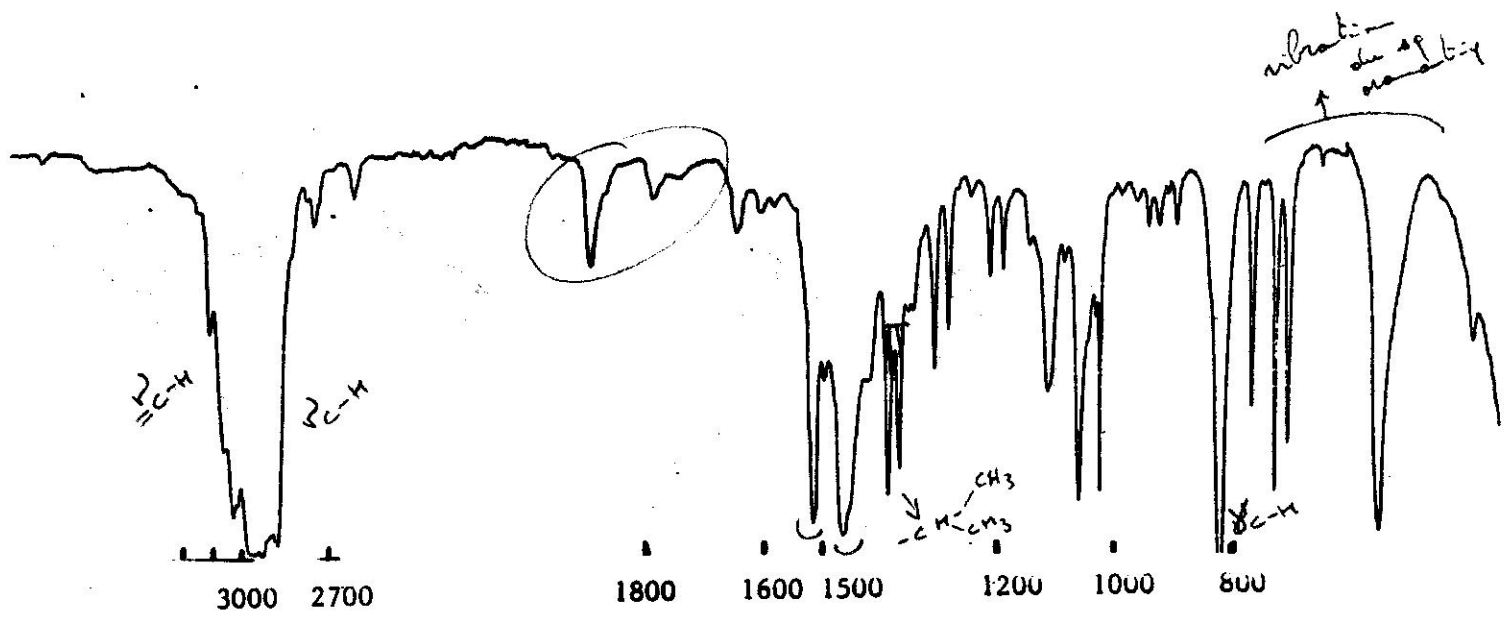


SPECTRE 1 → C₅H₁₀O.

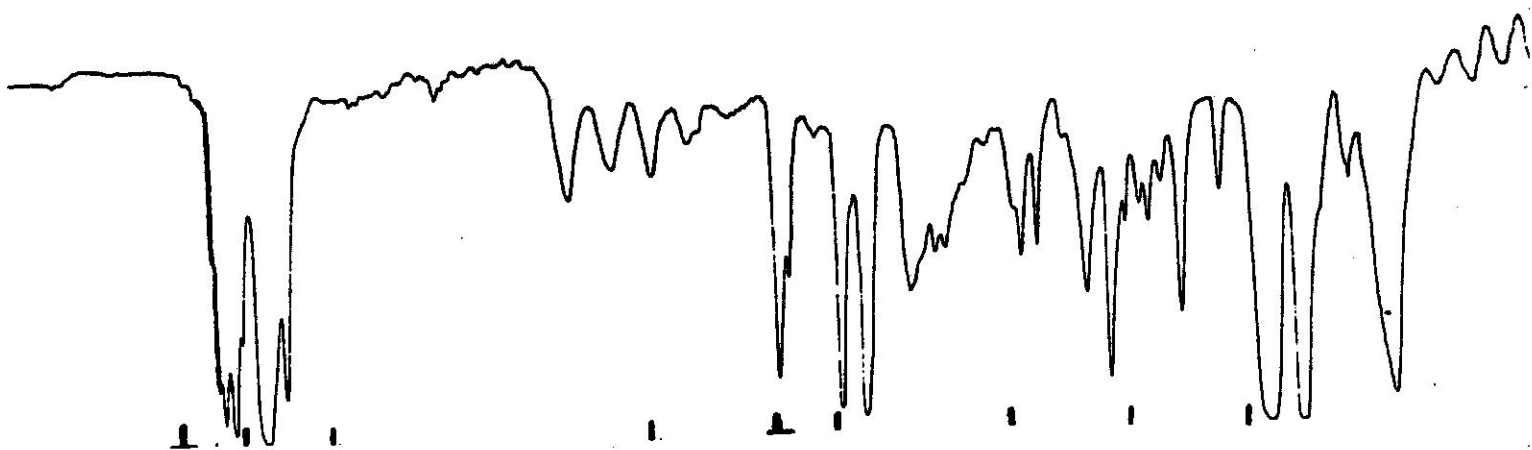


SPECTRE 2 → 3 → cycle caractéristique

↳ rien
↳ groupe
↳ C-insaturé.



SPECTRE 3



SPECTRE 4

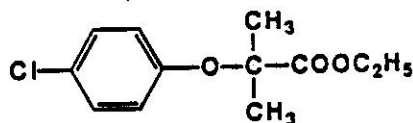
APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE AU CONTRÔLE DE SYNTHÈSE DE MEDICAMENTS

Contrôle des synthèses du Clofibrate et du Dihydan pratiquées en travaux Pratiques de
3^{ème} année de Chimie Thérapeutique

(Contrôle de pureté)

Clofibrate LIPAVLON*

2-(p-chlorophénoxy)-2-méthyl propionate d'éthyle

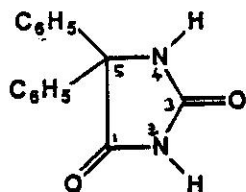


$C_{12}H_{15}ClO_3$

PM = 242,5

Le clofibrate est un normolipémiant, inhibiteur de la synthèse hépatique des lipides.

Phénytoïne - DIHYDAN*



5, 5-diphényl imidazolidine-2,4-dione

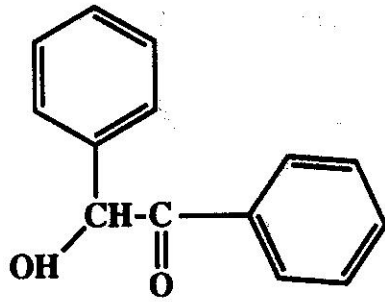
$C_{15}H_{12}O_2N_2$ M = 252

La phénytoïne est un dérivé des hydantoïnes ou uréides cycliques. C'est un composé qui possède des propriétés anticonvulsivantes et surtout anti-épileptiques.

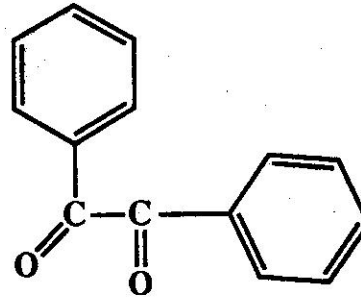
Ce composé est inscrit à la Pharmacopée Française 1965.

LISTE DES MATIERES 1ÈRES UTILISÉES DANS LES TP DE 3ÈME ANNÉE CHIMIE THÉRAPEUTIQUE

Synthèse du dihydane



Benzoïne

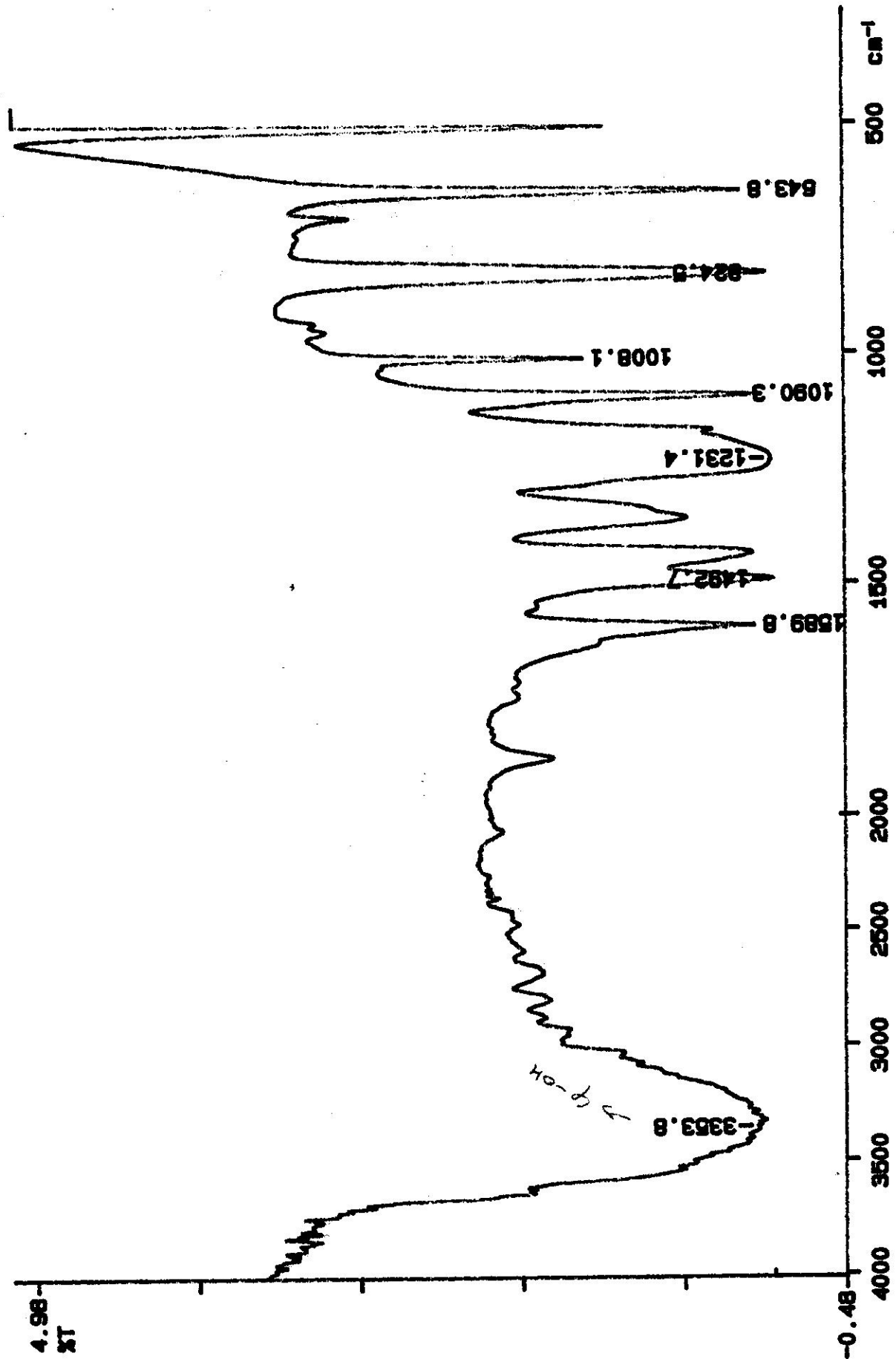


Benzile

Synthèse du clofibrate

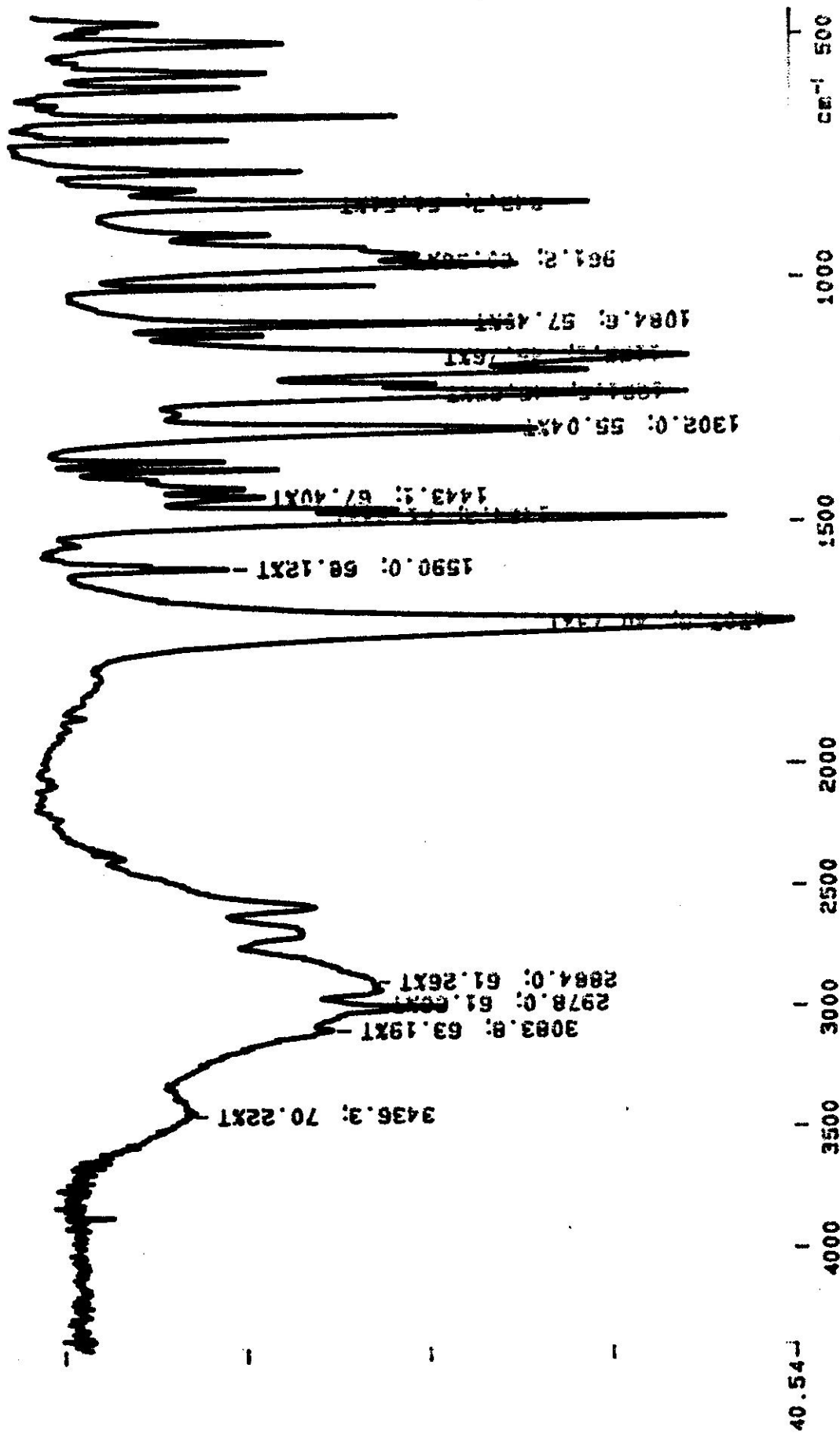


Parachlorophénol



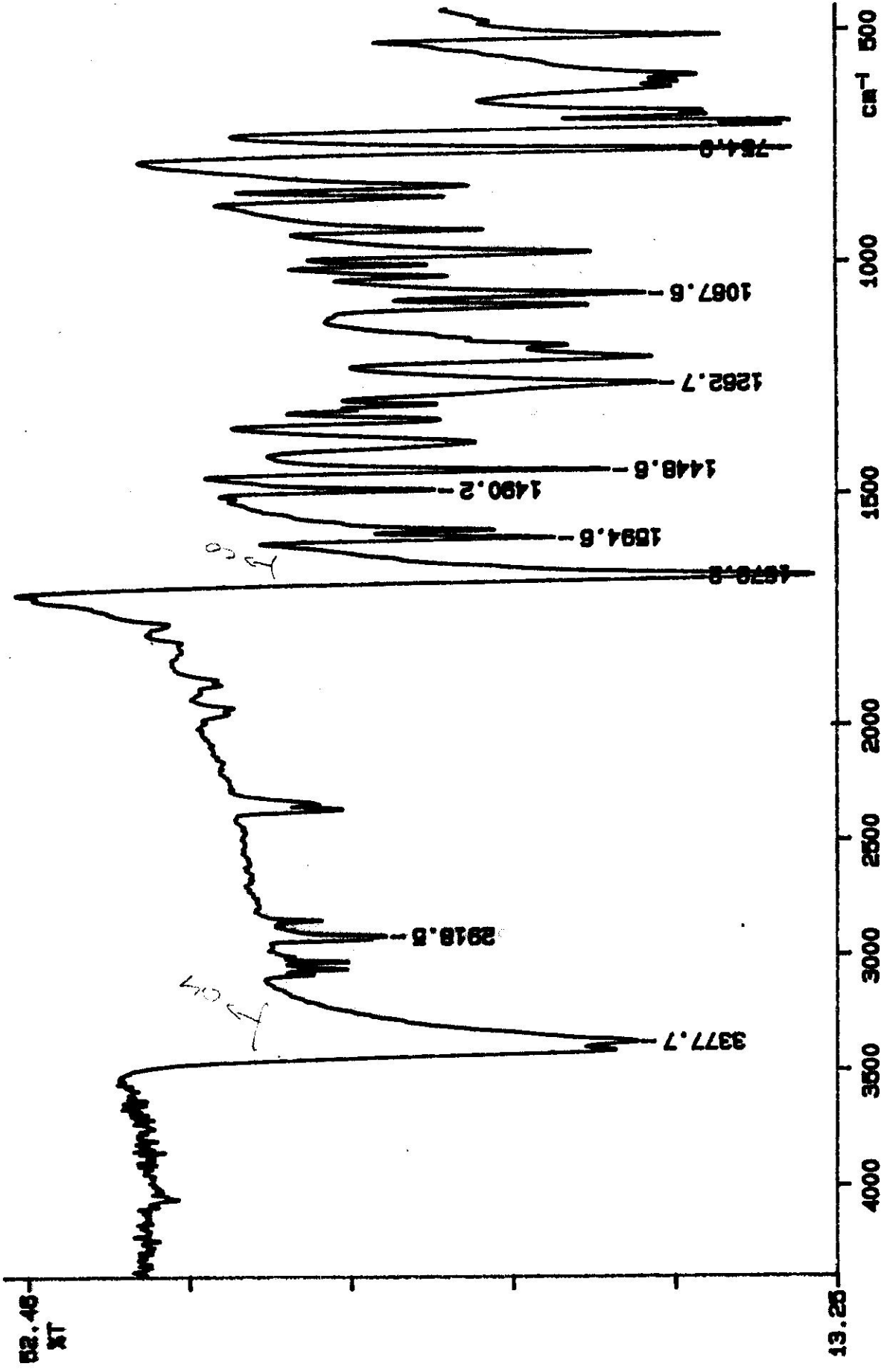
p chlorophénoI
93/10/25 17: 49
Y: 25 scans, 4.0cm-1, flat, smooth

85.32-
XT



92/03/31 10:35
X: 1 scan, 4.0cm-1, flat

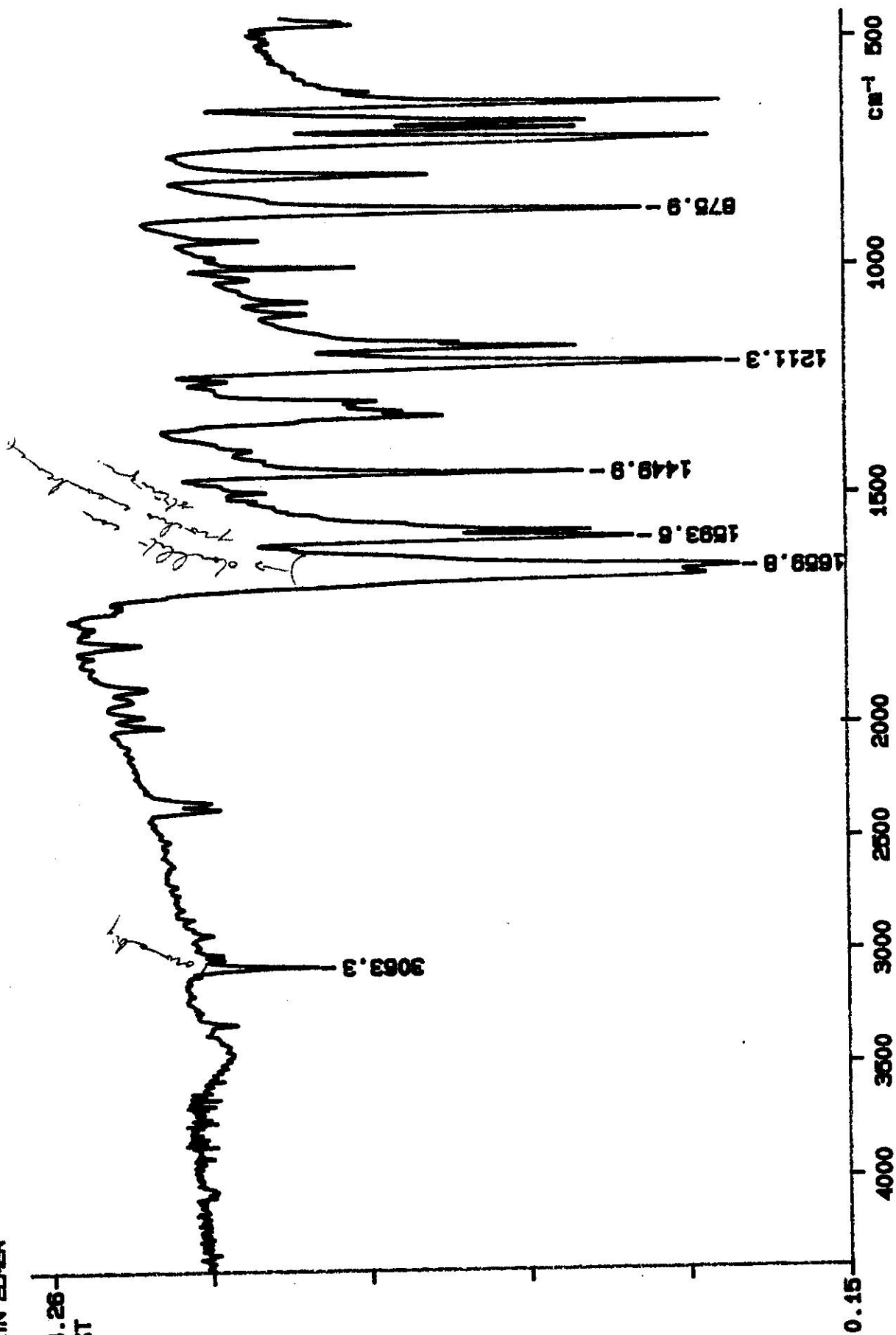
PERKIN ELMER



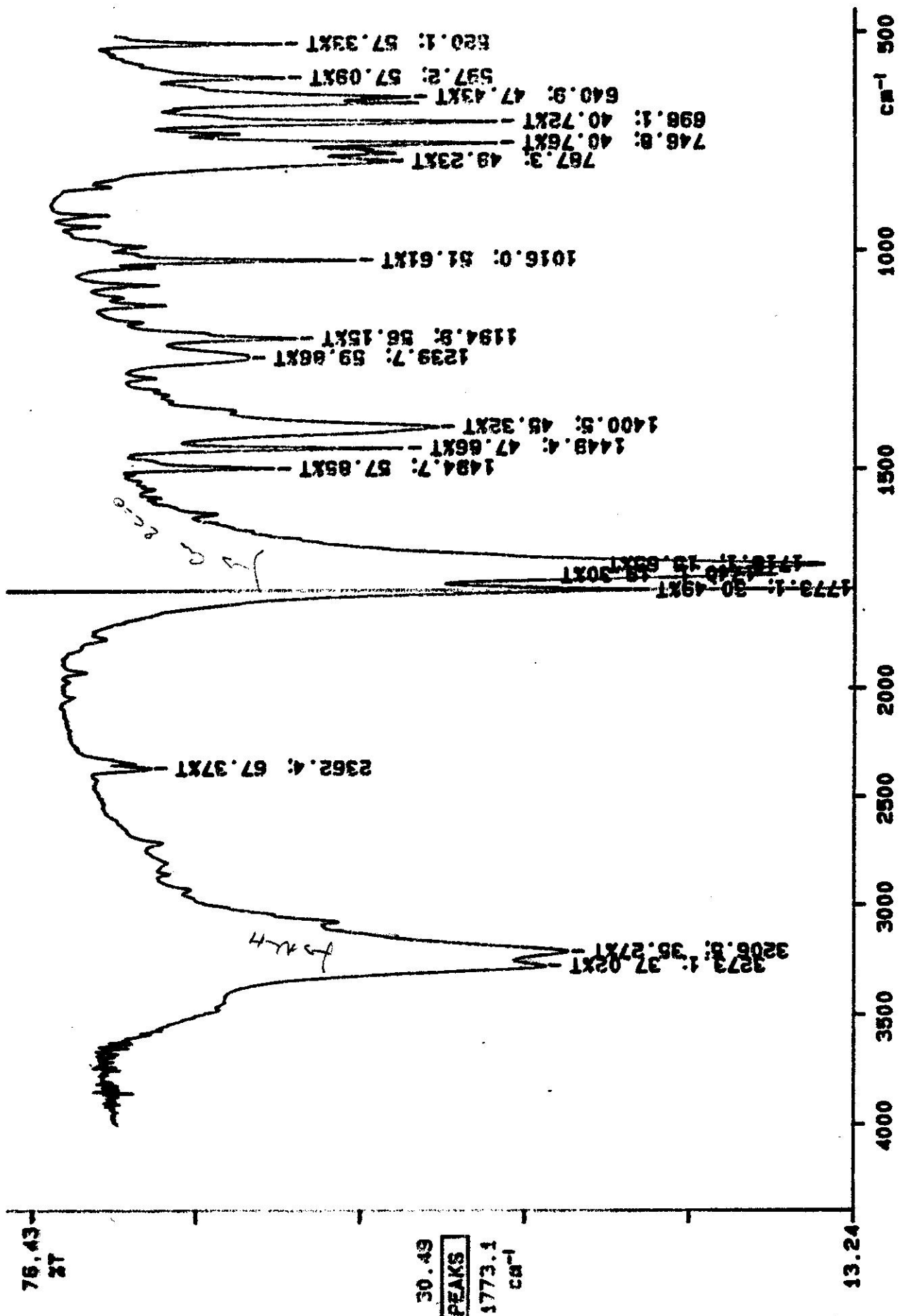
93/02/24 16:39
benzoin: 1 scan, 4.0cm-1, flat, smooth C6H5-CO-CHOH-C6H5

PERKIN ELMER

54.26-
XT

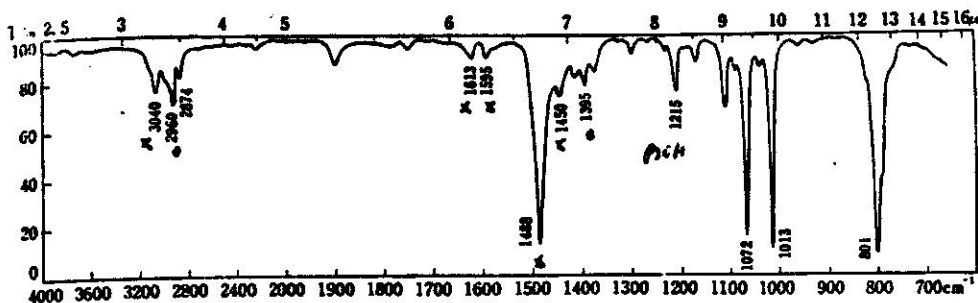
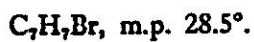
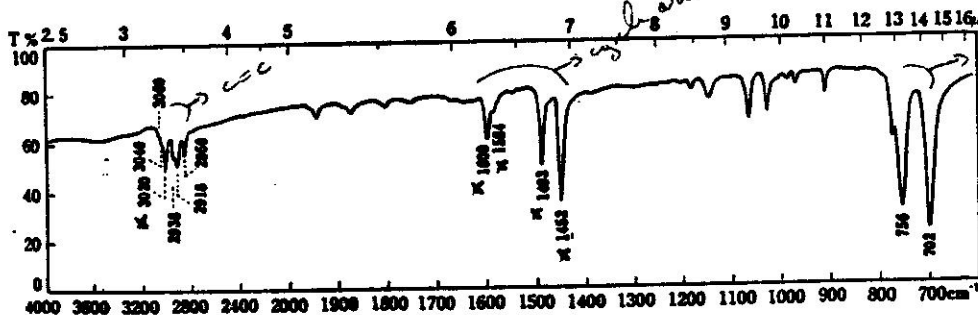
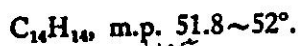
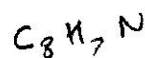
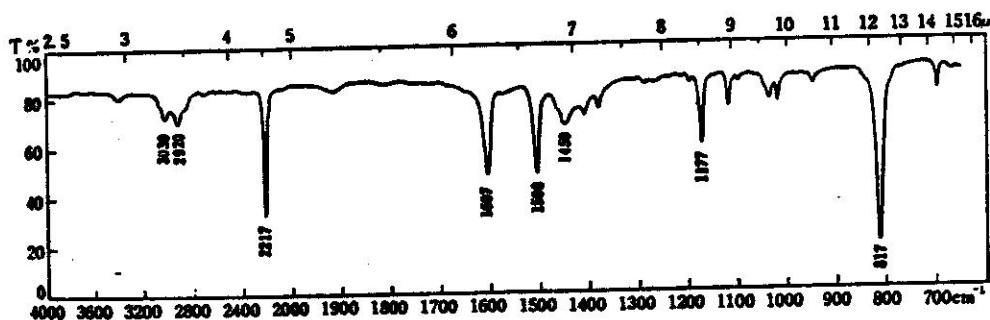
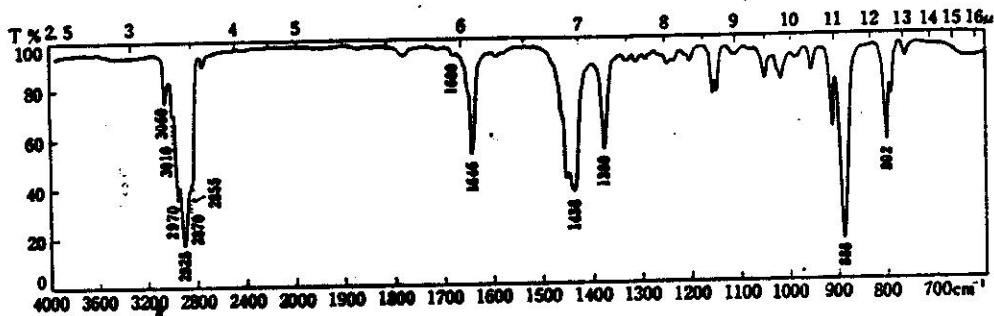


93/02/25 16:11
benzille: 1 scan, 4.0cm-1, flat C6H5-CO-CO-C6H5



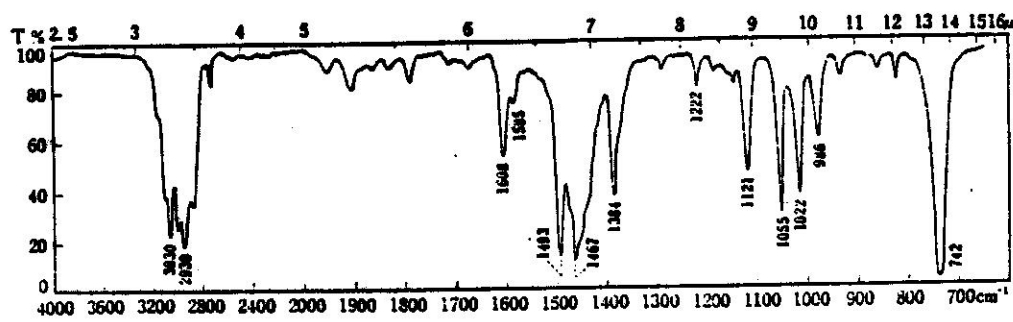
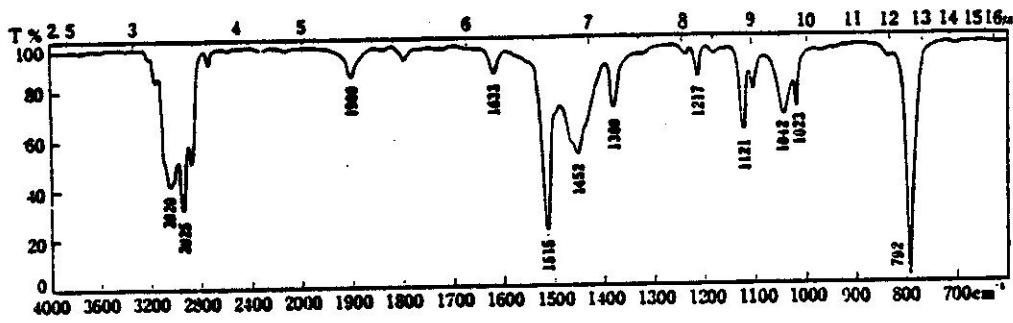
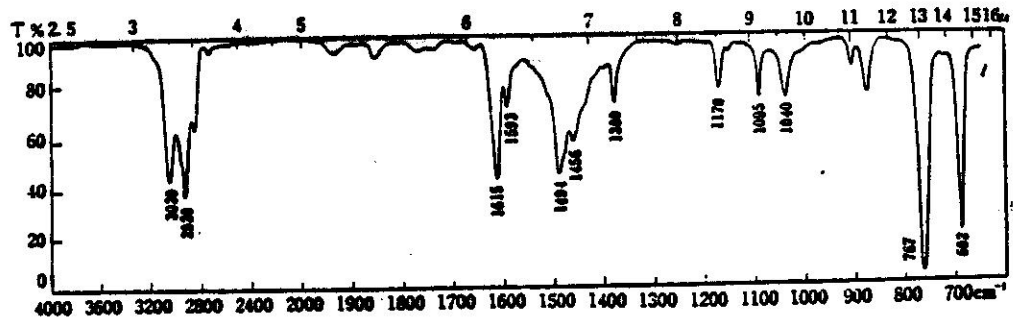
92/03/18 15:19
dihydan: 4 scans, 4.0cm-1, flat
recristal

EXERCICES

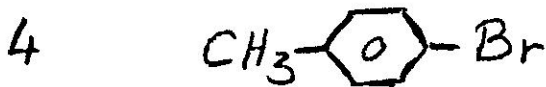
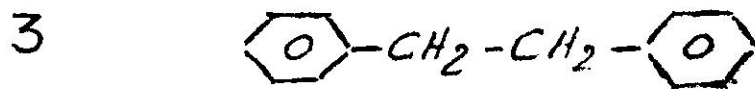
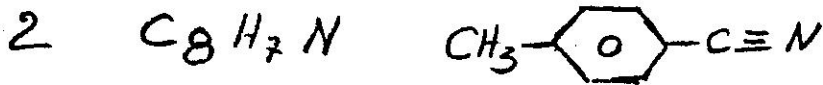
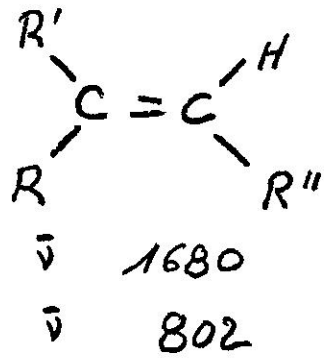
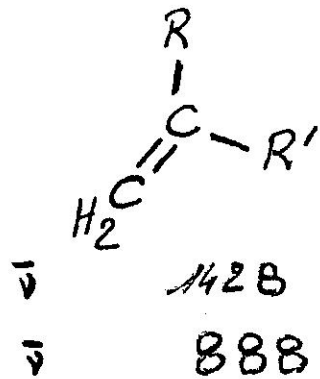


EXERCICE 5

o-, *m*-, and *p*-xylene.



Réponses



- 5 a) *meta*.
b) *para*.
c) *ortho*

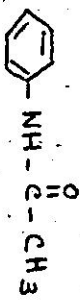
AMENAGEMENT FONCTIONNEL

**Spectres Infra-Rouge des Aménagements Fonctionnels
vus lors des**

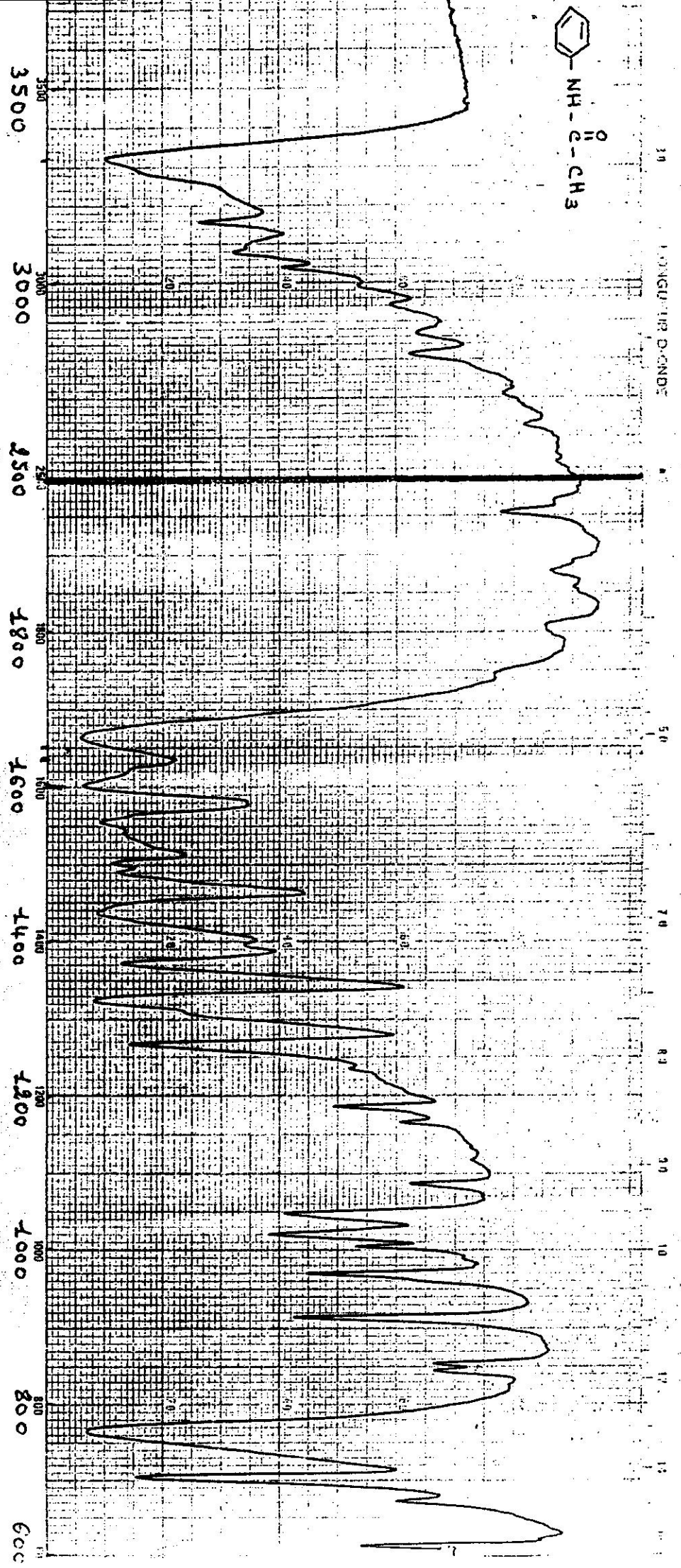
Travaux Pratiques de

CHIMIE ORGANIQUE

Deuxième Année

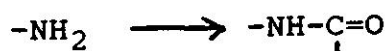


NOMBRE D'ONDE (CM⁻¹)



AMENAGEMENT FONCTIONNEL:

SYNTHESE DE L'ACETANILIDE



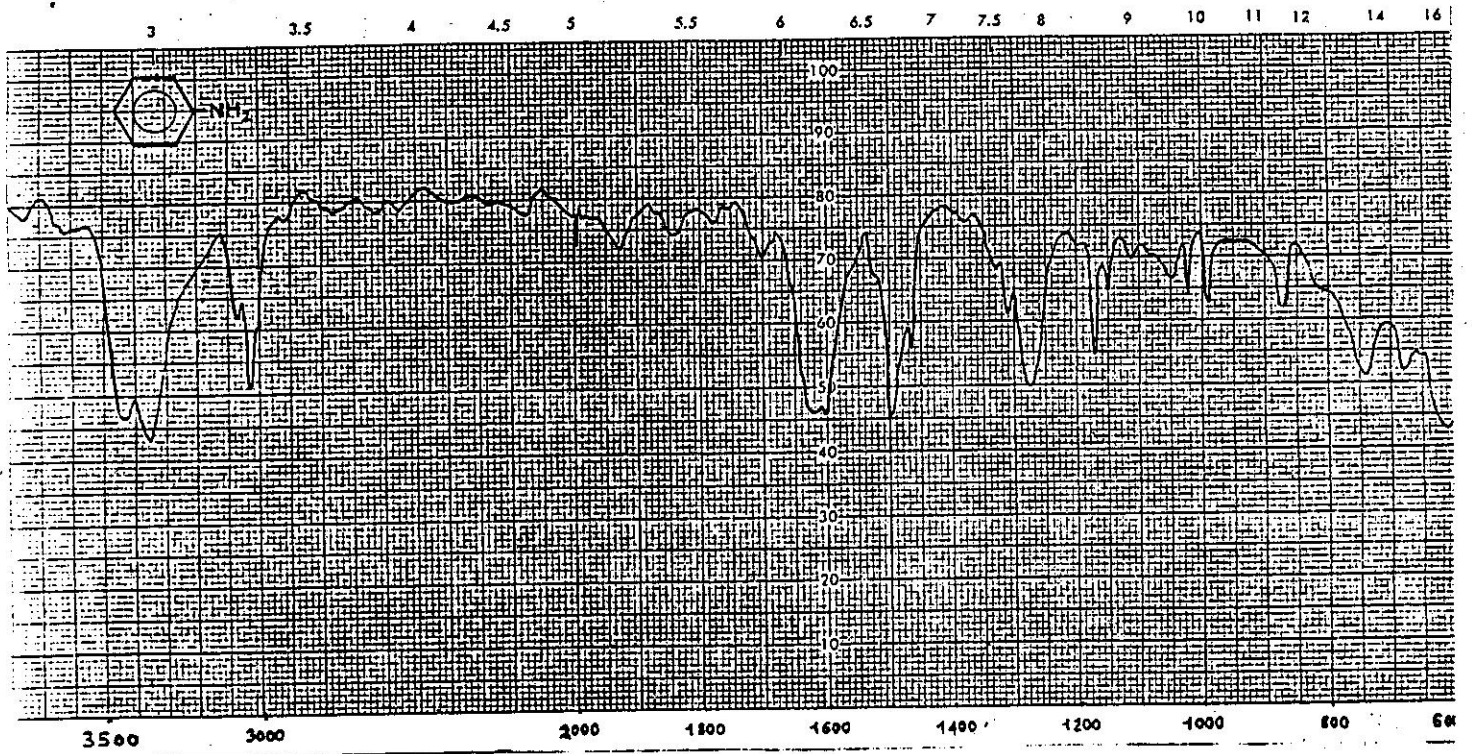
Transformation de l'aniline ($\text{Ph}-\text{NH}_2$) en acétanilide ($\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) par action de l'anhydride acétique $[(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}]$

Caractérisation Infrarouge:

Dans le produit formé il y a:

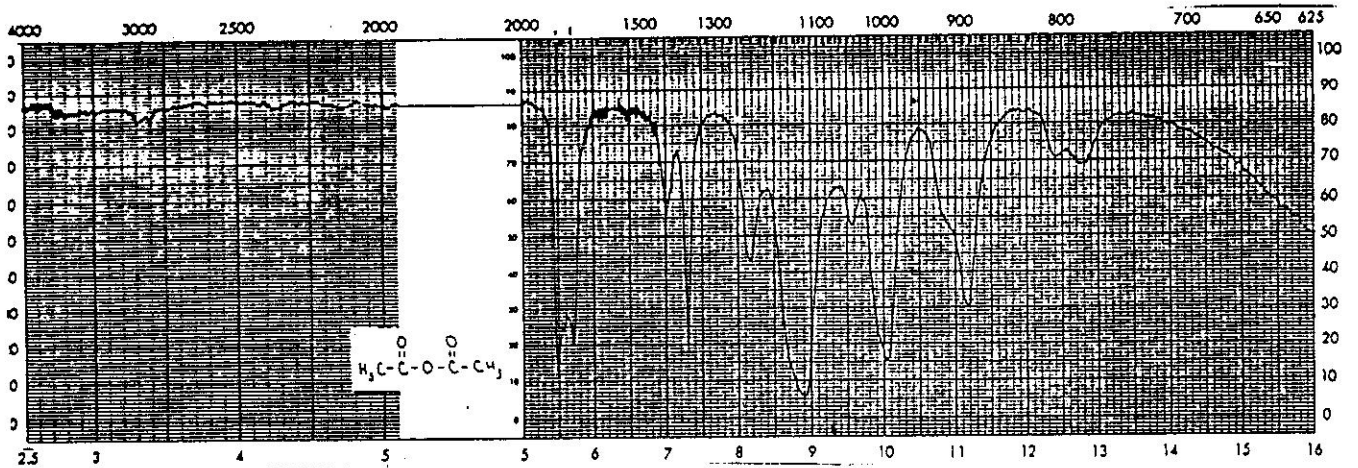
- remplacement de la double bande de vibration NH_2 de l'aniline par une simple bande de vibration NH de l'amide
- remplacement de la double bande $\text{C}=\text{O}$ de l'anhydride par une simple bande $\text{C}=\text{O}$ de l'amide

LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



NOMBRE D'ONDE ($\sigma = \text{cm}^{-1}$)

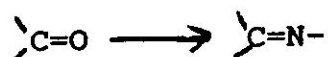
NOMBRE D'ONDE (cm^{-1})



LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)

AMENAGEMENT FONCTIONNEL:

SYNTHESE DE LA BENZYLIDENANILINE



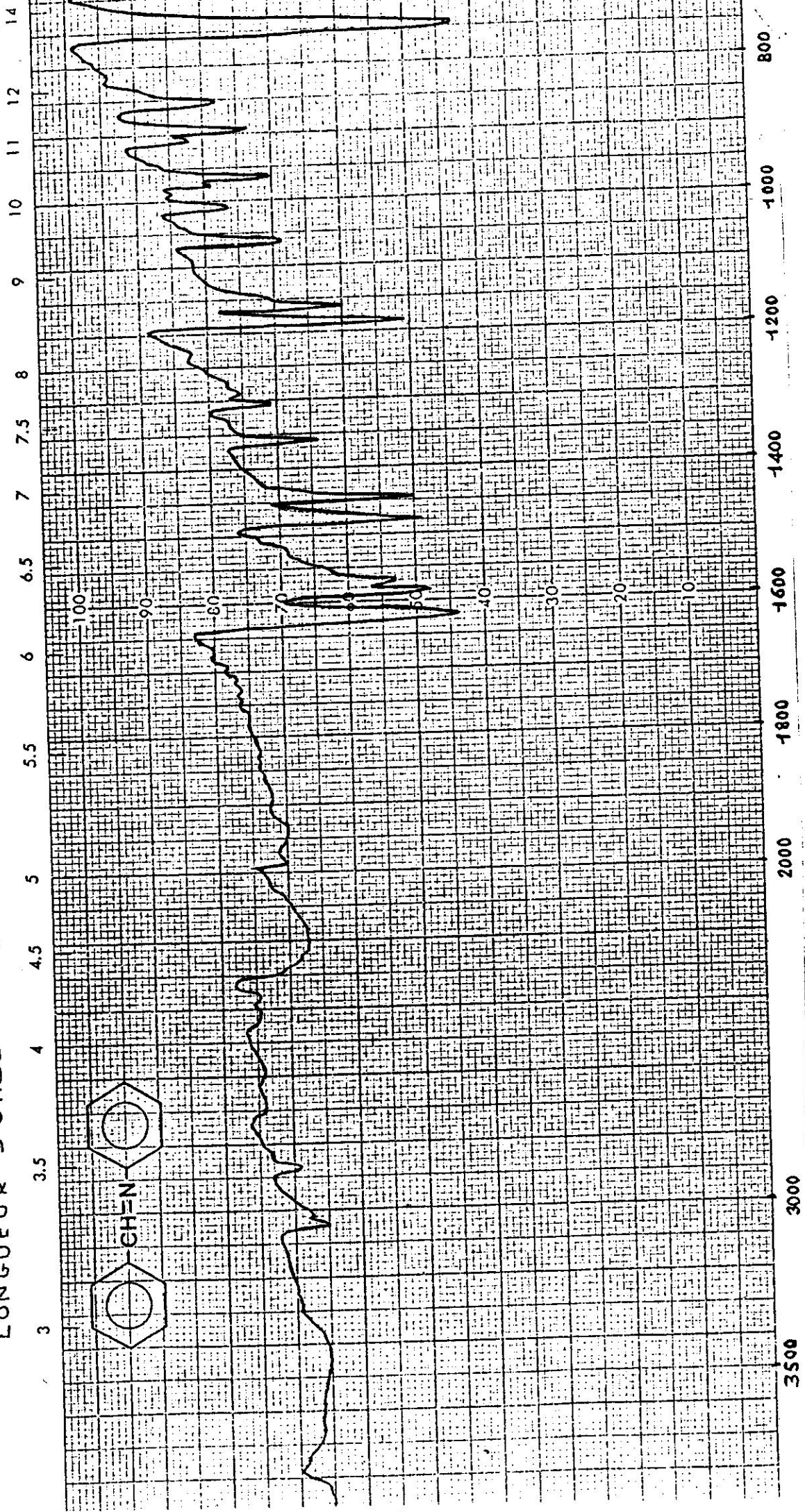
Réaction de l'aniline (Ph-NH₂) sur le benzaldéhyde (Ph-CH=O) pour donner la benzylidèneaniline (Ph-N=CH-Ph) avec élimination d'une molécule d'eau.

Caractérisation Infrarouge:

Dans le produit formé il y a:

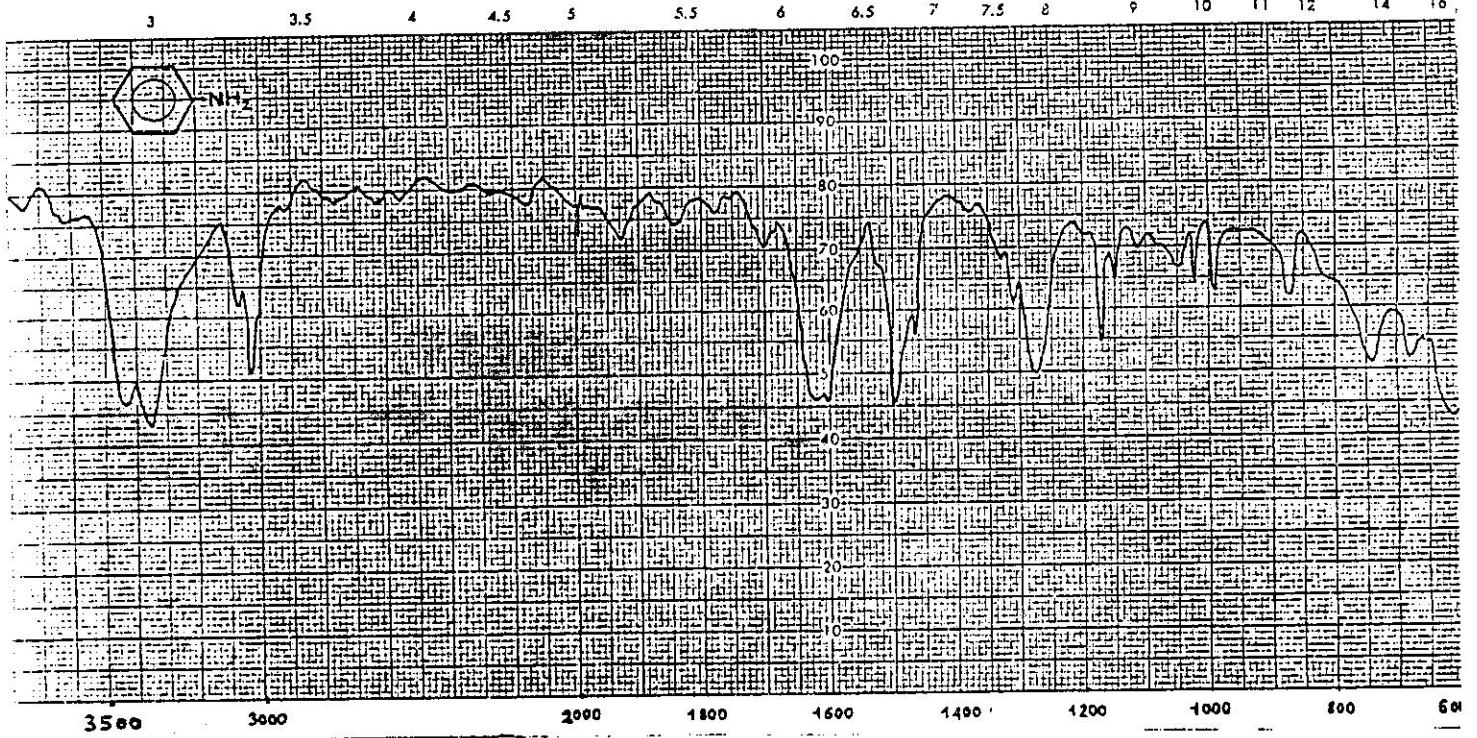
- disparition de double bande de vibration NH de Ph-NH₂ et de la bande de vibration de Ph-CHO
- apparition de la bande de vibration C=N de Ph-N=CH-Ph
-

LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



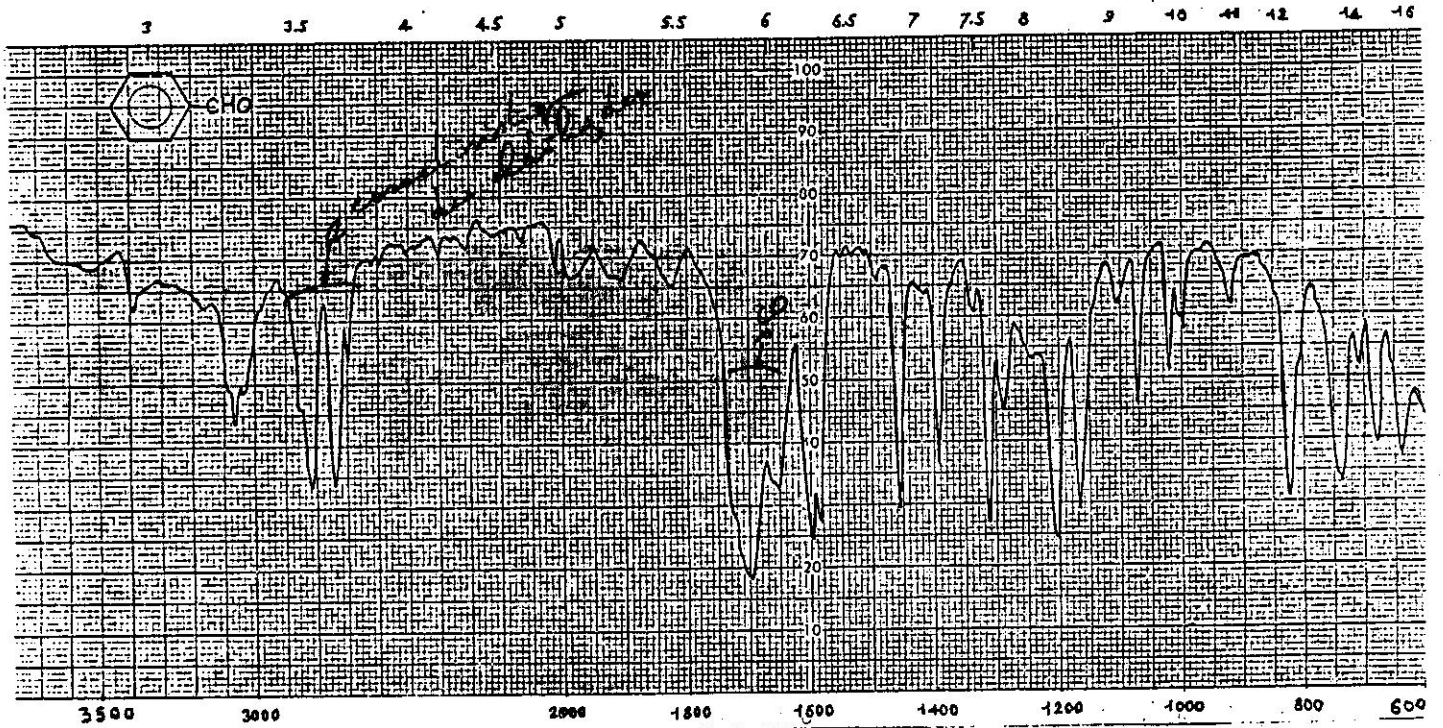
NOMBRE D'ONDE ($\sigma = \text{cm}^{-1}$)

LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



NOMBRE D'ONDE ($\sigma = \text{cm}^{-1}$)

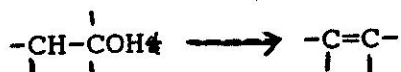
LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



NOMBRE D'ONDE ($\sigma = \text{cm}^{-1}$)

AMENAGEMENT FONCTIONNEL:

SYNTHESE DU 2-METHYLBUT-2-ENE



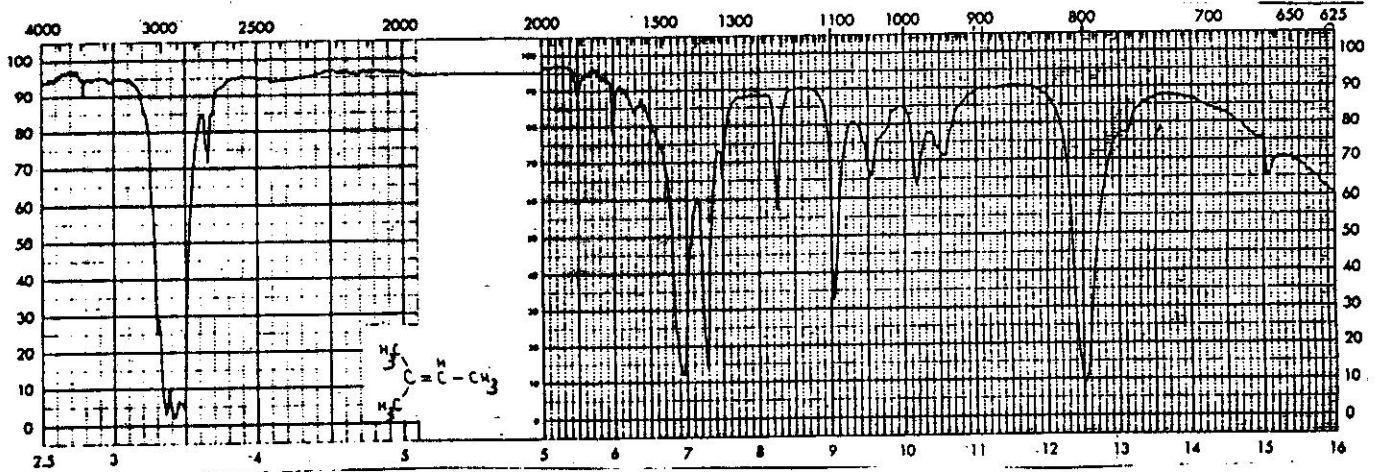
Deshydratation en milieu acide du 2-méthylbutan-2-ol
[CH₃-C(CH₃)OH-CH₂-CH₃] en 2-méthylbut-2-ène [CH₃-C(CH₃)=CH-CH₃]

Caractérisation Infrarouge:

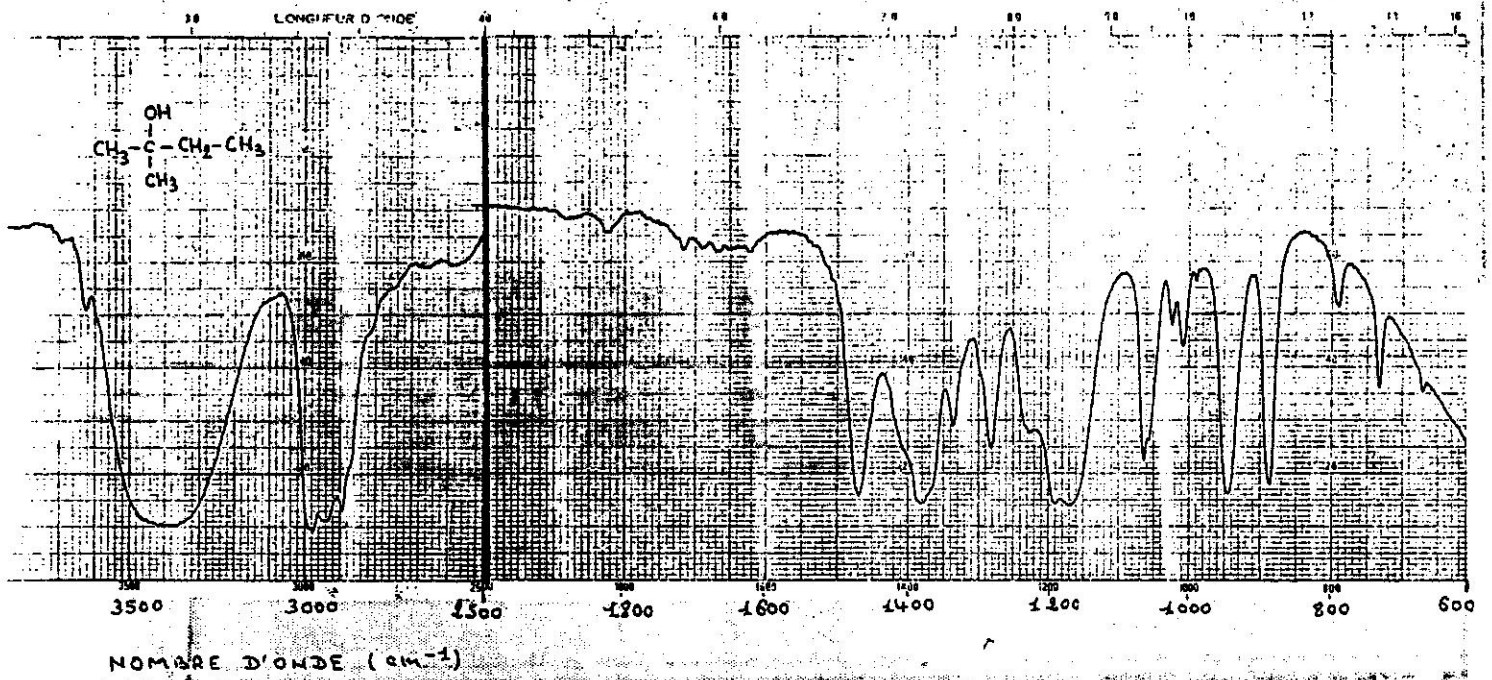
Dans le produit formé il y a:

- disparition de la bande de vibration OH de l'alcool;
- apparition de la bande de vibration (faible) C=C de l'alcène.

NOMBRE D'ONDE (CM⁻¹)



LONGUEUR D'ONDE (λ = μ)



AMENAGEMENT FONCTIONNEL:

SYNTHESE DE L'HYDRAZOBENZENE



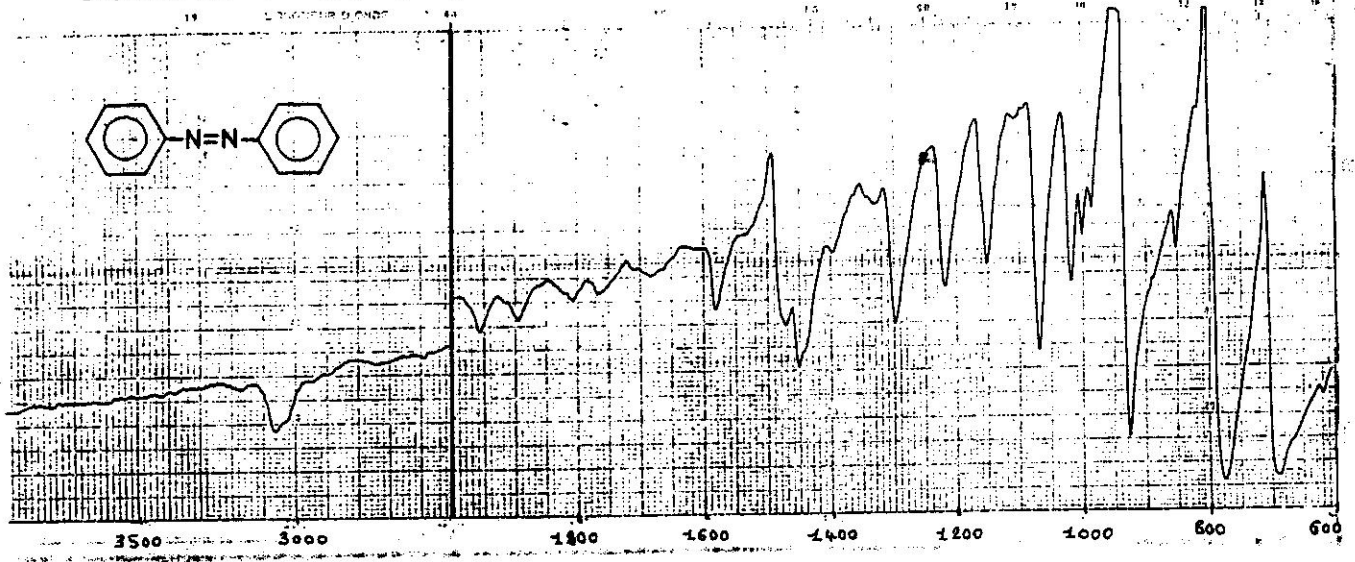
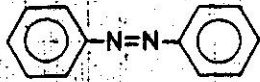
Réduction de l'azobenzène (Ph-N=N-Ph) en hydrazobenzène (Ph-NH-NH-Ph) à l'aide de l'hydrazine et de l'eau oxygénée en présence de Cu^{2+} .

Caractérisation Infrarouge:

Dans le produit obtenu il y a:

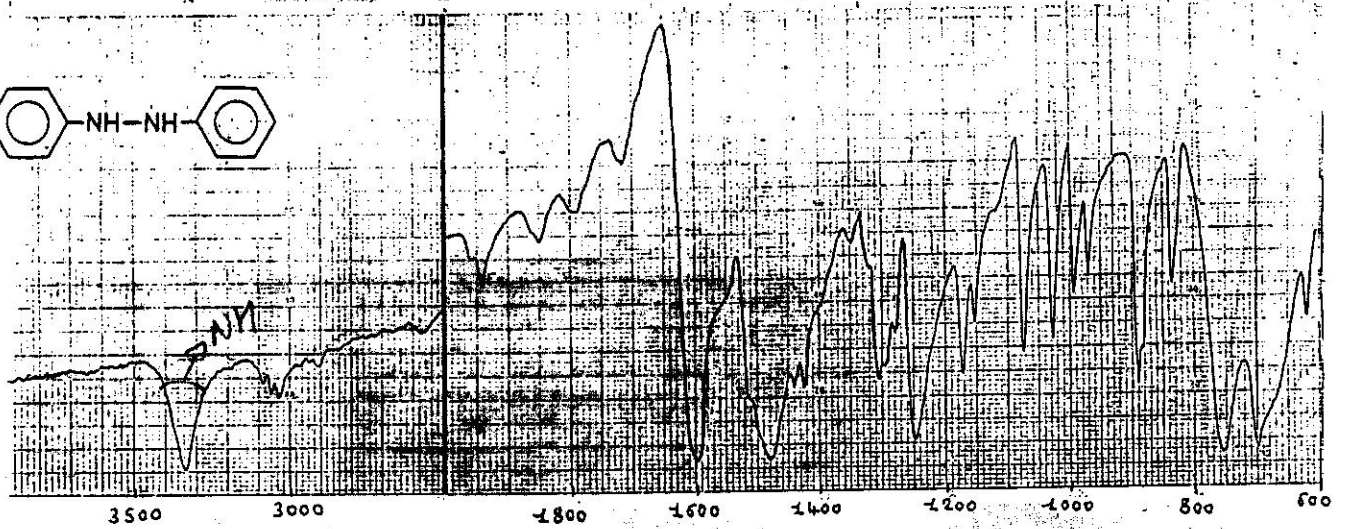
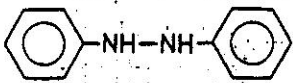
- disparition de la bande de vibration N=N de Ph-N=N-Ph;
- apparition de la bande de vibration N-H de Ph-NH-NH-Ph.

LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

LONGUEUR D'ONDE ($\lambda = \mu$)



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

AMENAGEMENT FONCTIONNEL:

SYNTHESE DE L'HYDROBENZOÏNE

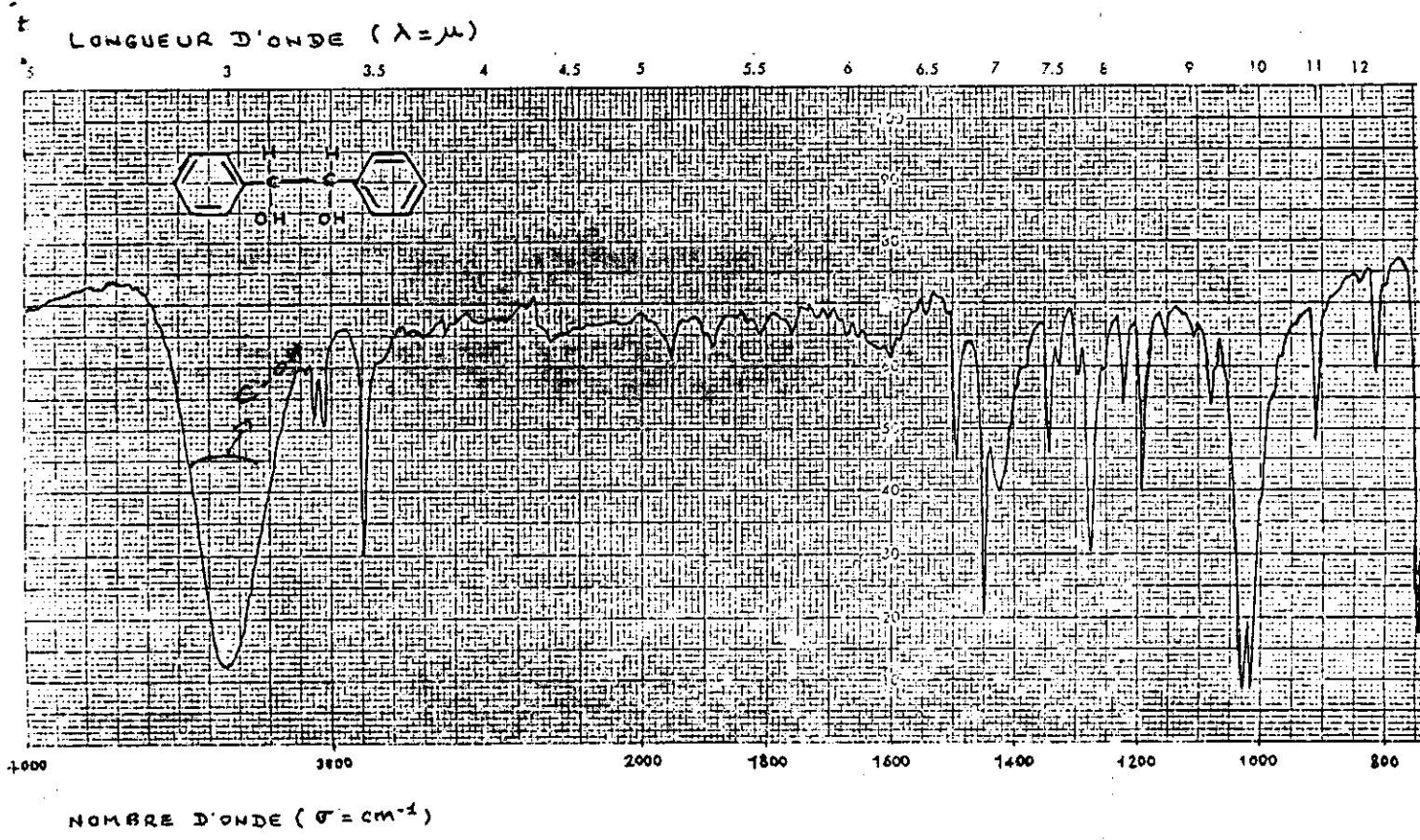
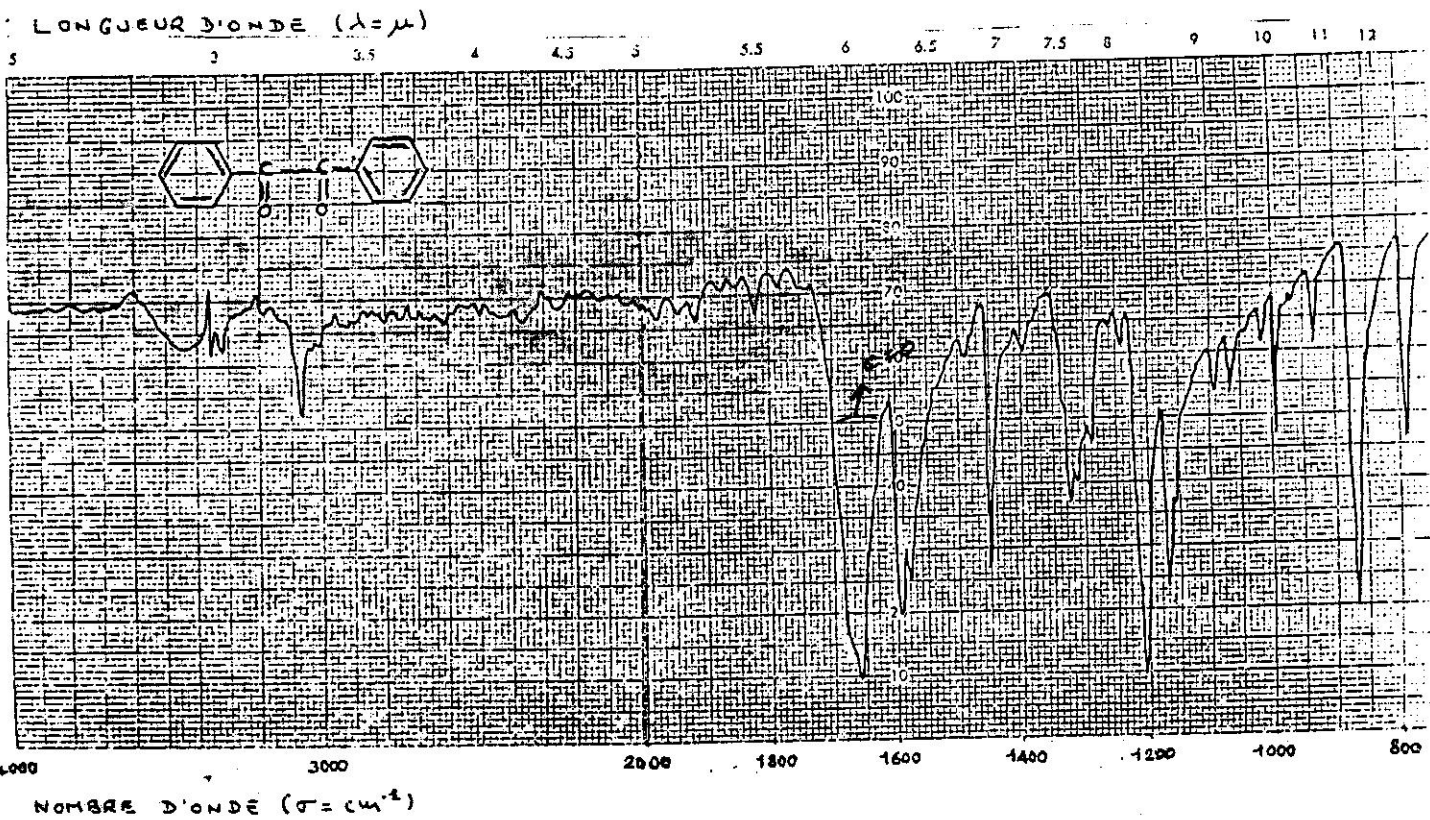


Réduction du benzile (Ph-CO-CO-Ph) en hydrobenzoïne (Ph-CHOH-CHOH-Ph) par le borohydrure de sodium (NaBH₄).

Caractérisation Infrarouge:

Dans le produit formé il y a :

- disparition de la bande de vibration C=O du benzile;
- apparition de la bande de vibration OH de l'hydrobenzoïne.



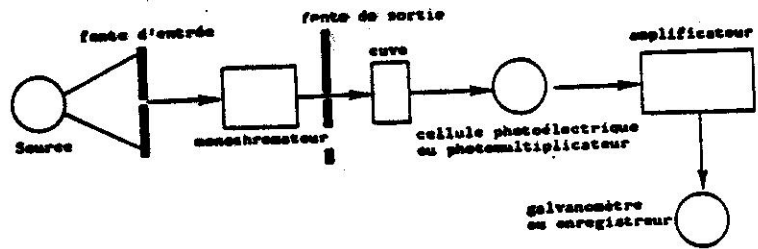


Fig. 19-7.- Schéma d'un photomètre monofaisceau, monocellule

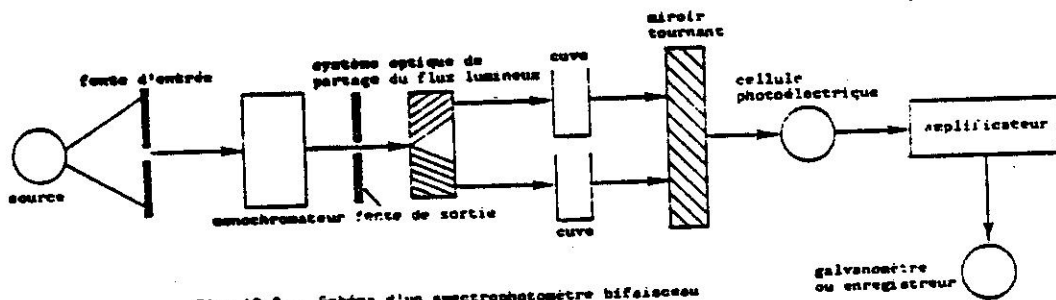


Fig. 19-9.- Schéma d'un spectrophotomètre bifaisceau

**TABLES DES
PRINCIPALES ABSORPTIONS
REGROUPEES
PAR FONCTIONS**

J. L. BRAZIER

L.E.A.C.M.

INTRODUCTION

Le principe des spectroscopies moléculaires optiques, consiste à fournir de l'énergie à une molécule et à analyser la qualité et la quantité de l'énergie absorbée.

L'énergie est fournie par des radiations électromagnétiques en spectre continu, c'est-à-dire possédant toute la gamme des énergies possibles.

Grâce à l'existence de niveaux d'énergie moléculaires, la molécule n'est susceptible d'absorber ou d'émettre que des quanta d'énergie bien particuliers, correspondant à l'espacement des niveaux d'énergie.

Après passage à travers un échantillon de molécules absorbantes le faisceau de radiations électromagnétiques voit son spectre modifié car certaines énergies ont été absorbées. Ce spectre constitue le spectre d'absorption moléculaire.

CONDITIONS D'INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE

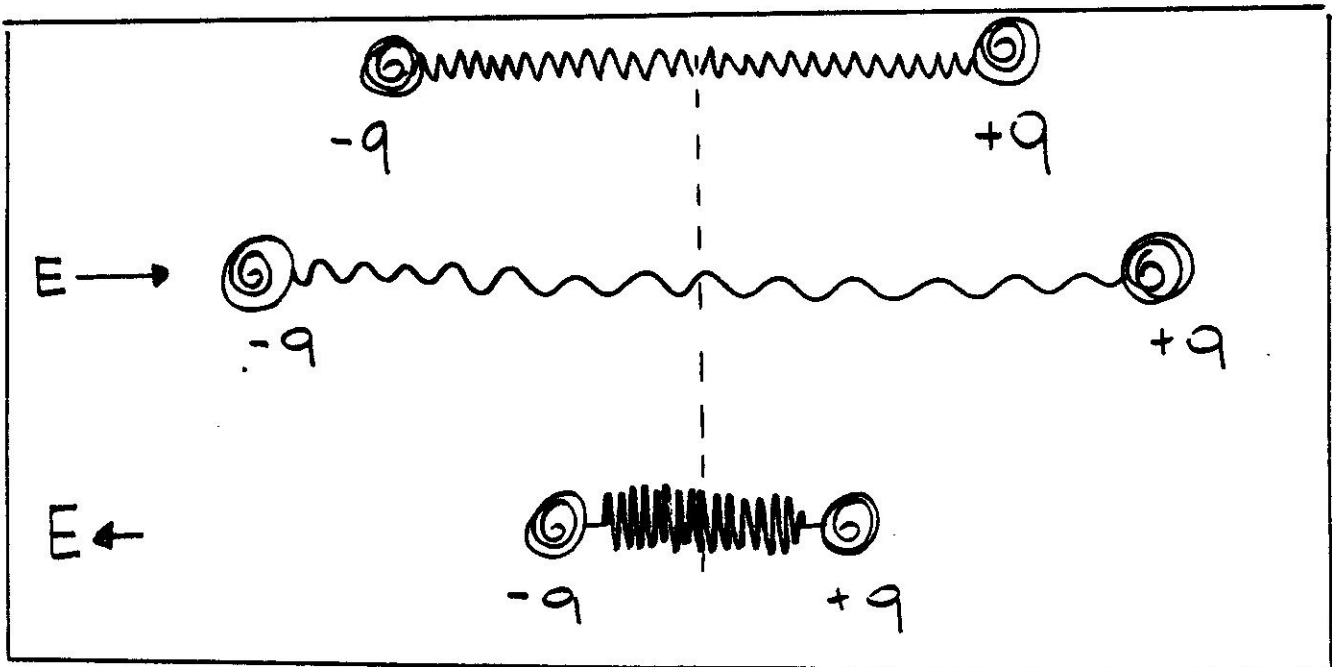
SPECTROMÉTRIE DE VIBRATION

Envisagée avec les points de vue de la mécanique et de l'électrodynamique, l'interaction rayonnement matière peut se comprendre comme l'interaction entre le vecteur champ électrique de la radiation électromagnétique et les charges portées par la matière. Or, les transferts d'énergie pour les phénomènes vibratoires n'ont lieu que si la condition de résonance est remplie.

Dans le cas qui nous intéresse le transfert d'énergie a partir du champ oscillant se fera par son interaction sur les charges. On aura donc interaction, champ électrique-dipole lié à la molécule. Cela explique l'absorption de la radiation et sa transformation en énergie de rotation et/ou de vibration.

ANALOGIE ELECTRODYNAMIQUE

Soit un dipole électrique $qd = \mu$



soumis a un champ électrique .

Si le champ est continu, $+q$ se déplace dans le sens du champ
 $-q$ se déplace en sens inverse.

Si le champ est alternatif, la modification de tension du ressort se fera dans un sens puis dans l'autre mais la vibration ne sera excitée (échange d'énergie) que quand la fréquence du champ correspondra à celle du ressort (ou à ses harmoniques)

Ainsi l'existence d'un moment dipolaire électrique oscillant est indispensable pour que l'absorption ait lieu.

EXEMPLES

1 - La molécule possède un dipole permanent modulé par la vibration moléculaire

Type H — Cl

il existe un dipole modulé par la vibration moléculaire.

- Absorption -

Cas des molécules diatomiques homonucléaires : pas de dipole donc pas d'absorption ($O_2 - N_2$)

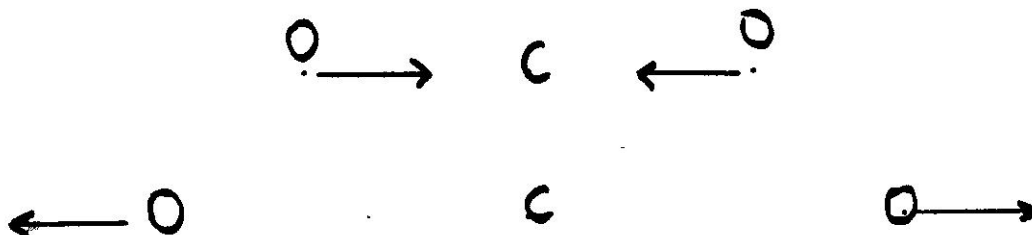
2 - Un dipole lié à la molécule peut être créé par la vibration moléculaire dans une molécule non polaire à l'équilibre

ex : CO_2 il y a $9 - 5 = 4$ modes de vibrations possibles :

- Mode normal de vibration d'allongement symétrique

Carbone Immobilé

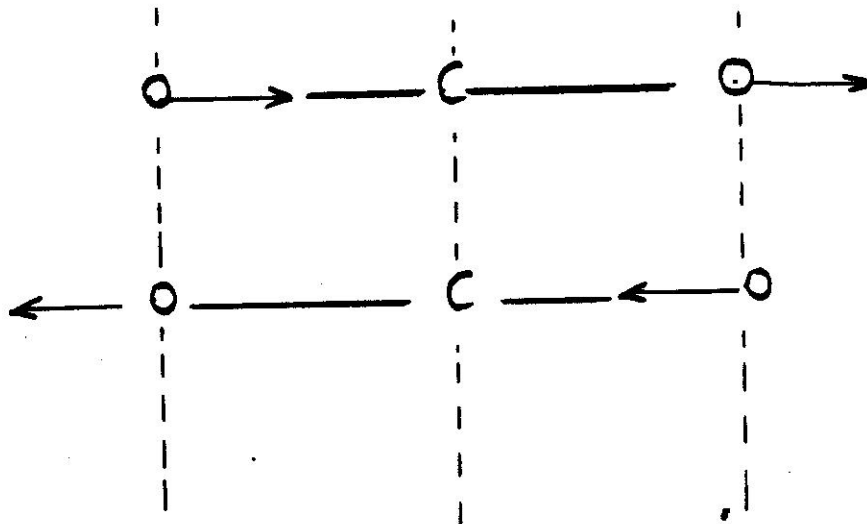
Les oxygènes vibrent de façon symétrique



Le moment dipolaire reste nul. La vibration est inactive en infra Rouge.

- Mode normal de vibration d'allongement antisymétrique

Le carbone oscille par rapport aux oxygènes. Donc les déplacements sont identiques.

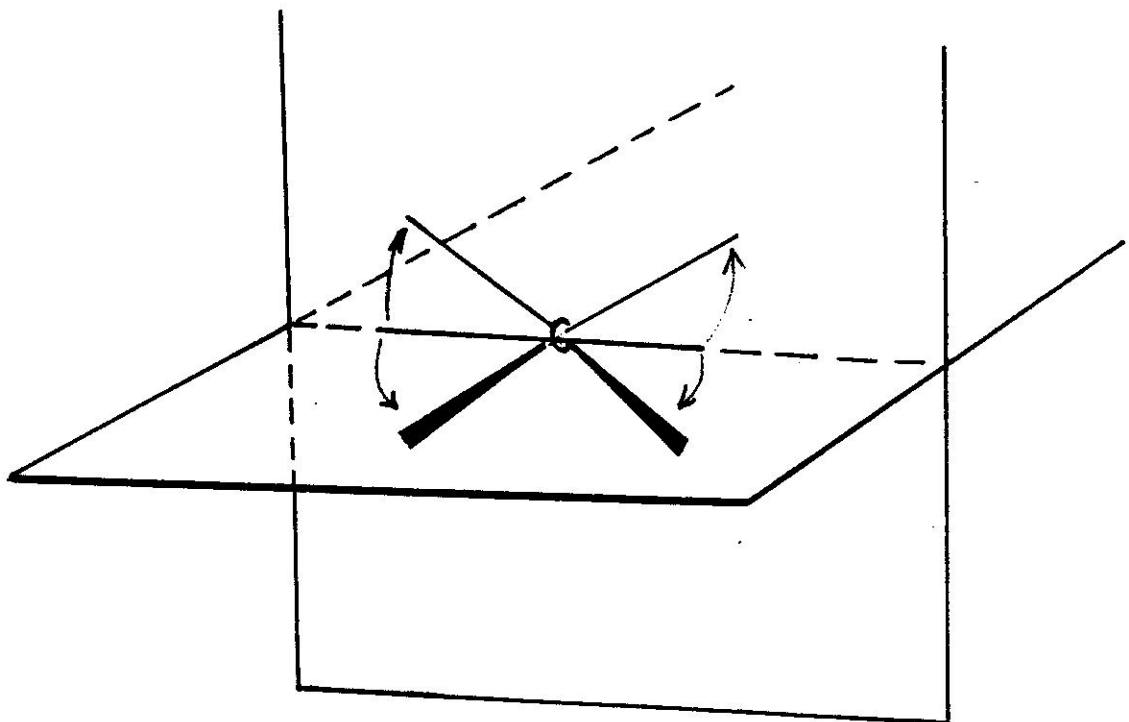


La vibration crée un moment dipolaire par déformation de la molécule.
 Il y a interaction possible.
 Ce mode est actif en infra rouge.

- Mode normal de vibration de déformation

Création d'un dipole . Vibration active

Ce mode de vibration est dégénéré car il existe le même mouvement et donc la même énergie selon 2 plans perpendiculaires.



FACTEURS INTERNES MODIFIANT LA FREQUENCE DE VIBRATION

A - MODIFICATION DE LA MASSÉ DE L'OSCILLATEUR

La fréquence de vibration est donnée par la relation

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

Si la masse de l'un des atomes de l'oscillateur varie, il est évident que (toutes autres choses restant égales) il y aura modification de la fréquence d'absorption, mais également le changement d'atome provoque une variation de la constante de force de la liaison et de la polarité de la liaison.

Si l'on calcul à k égale les variations de ν C-X on obtient :

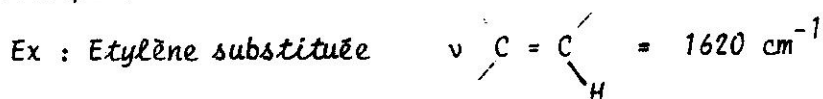
	<u>Calcul</u>	<u>Obs.</u>
HBr	2314	2564
HCl	2333	2886
HF	2360	2968

Il est évident que k est considérablement modifié.

Par contre la modification isotopique donne des variations constantes d'un facteur égal à $\sqrt{2}$ dans le cas de l'échange $H \rightarrow D$ utilisé pour l'étude de la liaison hydrogène.

B - COUPLAGE VIBRATIONNEL

Lorsque des vibrations de fréquences très voisines intéressent des groupements rapprochés d'une même molécule il peut se produire un couplage entre ces vibrations qui donne une bande d'absorption dans laquelle les 2 groupes participent.



60 % de ν C = C

40 % de δ = C - H (déformation = C - H)

Après deutération $\text{C} = \overset{\text{D}}{\text{C}}$ \rightarrow 1520 cm^{-1} , il n'y a plus de couplage.

La bande amide II est un couplage $\begin{matrix} \nu & \text{C} - \text{N} \\ \delta & \text{N} - \text{H} \end{matrix}$

Conditions du couplage vibrationnel

- Les vibrations doivent avoir la même symétrie
- les vibrations doivent avoir la même fréquence
- Il doit y avoir proximité de localisation et possibilité de transfert d'énergie vibrationnelle.

Cas particulier : la résonance de FERMI

C'est l'interaction entre une bande fondamentale et une bande harmonique ou de combinaison.

Ex. : le couplage $\begin{matrix} \text{CH aldéhyde} & 2800 \\ 2\delta \text{ CH aldéhyde} & 2 \times 1400 \end{matrix}$

donne le doublet caractéristique des aldéhydes. 2720 et 2820 cm^{-1}

C - ORDRE DE LIAISON

La force de liaison donc k varie directement avec l'ordre de liaison.

C - C	$4,6 \cdot 10^{-5}$	dyne / cm
	$10 \cdot 10^{-5}$	
	$15 \cdot 10^{-5}$	

Pour la liaison C - N la fréquence de vibration varie linéairement avec la longueur de liaison. Il en est de même pour C = O

Oxyde de carbone	CO	=	2150	cm^{-1}		
Cétone	C = O	=	1715			
Alcools		C - O	=	1050	1100	1150
				I	II	III

D - LES EFFETS ELECTRIQUES

1 - EFFETS INDUCTEURS

L'effet inducteur d'un atome ou d'un groupe d'atomes concerne

l'aptitude à attirer ou repousser les électrons et ainsi modifie le type d'hybridation des liaisons chimiques.

Selon BENT plus la liaison a un caractère S plus elle est courte et plus la vibration se trouve située à une fréquence haute.

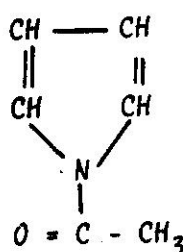
$H_3C - CH_3$	$Sp^3 - Sp^3$	$4,5 \cdot 10^{-5}$ dyne / cm
$H_3C - C \equiv N$	$Sp^3 - Sp$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
$H_3C - C \equiv C - H$	$Sp^3 - Sp$	$5,5 \cdot 10^{-5}$

Dans le cas des acides carboxyliques aliphatiques, il existe une bonne corrélation entre pOH et le pKa .

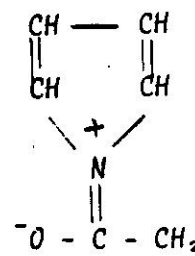
Celui-ci mesure l'aptitude à l'ionisation de H^+ et est une mesure de l'effet inducteur.

2 - MESOMERIE ET RESONANCE

N acétyl Pyrole



I



II

L'apparition de plusieurs formes canoniques peut modifier la position de certaines bandes d'absorption.

Dans le cas de l'exemple ci-dessus

- l'ordre de liaison passe de 2 à moins de 2 il y a donc baisse de fréquence

- le changement d'effet inductif de N^+ et O^- modifie la polarité d'où augmentation de fréquence.

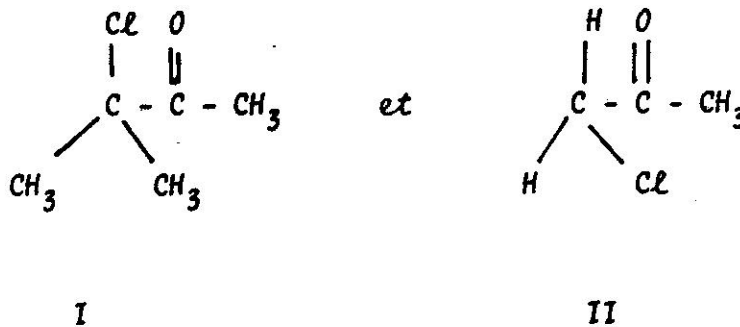
Quand l'énergie de résonance augmente la contribution de la forme II diminue et la fréquence de $\nu_{C=O}$ augmente.

Les conditions de résonance sont les suivantes :

- situation énergétique favorable à la formation de formes de résonance
- disponibilité de paires d'électrons pour former des liaisons multiples (N ; O)
- coplanarité des atomes engagés dans la résonance.

3 - EFFETS DE CHAMPS

Il ont lieu par interactions électrostatiques à courte distance. Ceci explique la double fréquence $\nu_{C=O}$ dans les α chlorocétone.

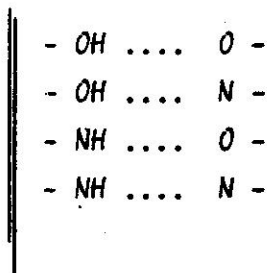


dans I par mutuelle induction le caractère négatif de Cl et O est diminué et $\nu_{C=O}$ augmente de 25 cm^{-1}

E - LES EFFETS D'ASSOCIATIONS

Le type d'association le plus caractéristique est celui de la liaison hydrogène entre une molécule donneur de proton AH et un accepteur.

Les donneurs et accepteurs sont des atomes électronégatifs.



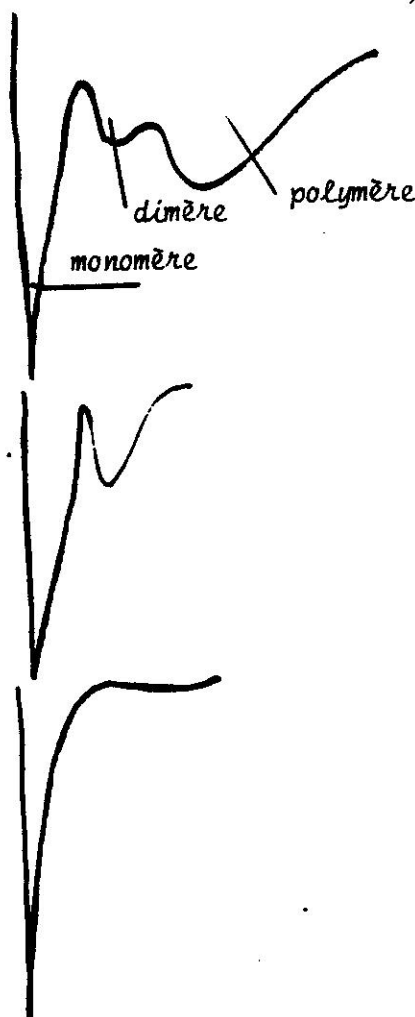
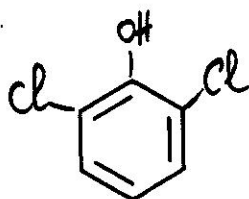
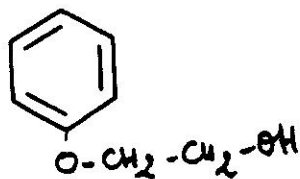
L'effet de la liaison hydrogène en spectroscopie IR est de faire glisser les bandes vers les basses fréquences et de les élargir (cf. le spectre des alcools).

Les conditions nécessaires à une telle interaction sont que :

- la liaison A-H doit avoir un caractère partiellement ionique (naturellement ou induit par polarisation)
- le récepteur doit posséder un doublet non liant dans une orbitale asymétrique
- pour le maximum d'interactions les axes de la liaison A-H et de l'orbitale du doublet doivent être colinéaires.

Il faut remarquer en outre qu'un groupement encombrant situé au voisinage d'un site donneur limite ou empêche l'association par liaison hydrogène.

EX : Alcool normal



Les bandes larges d'associations varient avec la concentration et correspondent au chevauchement de bandes liées aux équilibres.



A côté des liaisons intermoléculaires modifiées par la dilution existent des liaisons intramoléculaires existant même à des dilutions très grandes.

C'est le cas des x-phénols substitués en ortho (x = halogène)

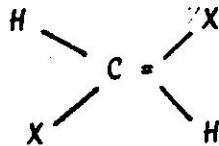
F - SYMÉTRIE

La symétrie de l'oscillateur diminue le moment dipolaire et donc l'intensité de la bande d'absorption.

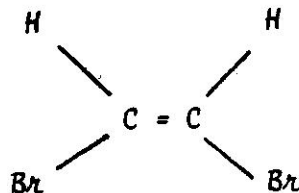
On ne voit pas la bande $\nu \text{C} = \text{C}$

dans $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ $\text{Cl}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{Cl}_2$

et dans les isomères trans



quant à l'isomère cis



Il présente une faible bande $\nu \text{C} = \text{C}$ car un plan de symétrie peut être tracé à travers la liaison $\text{C} = \text{C}$ perpendiculairement au plan de la molécule. Par contre on observe une forte absorption à 1589 cm^{-1} car elle est constituée de 80 % de $\text{C} = \text{C}$ et de 20 % de $\text{C} - \text{H}$ et CBr qui modifient le moment dipolaire de la molécule.

FACTEURS EXTERNES MODIFIANT LES BANDES D'ABSORPTION

A - ÉTAT PHYSIQUE DE L'ÉCHANTILLON

Dans les gaz les molécules ont très peu d'influence les unes sur les autres et elles peuvent tourner. On a donc un spectre de bandes fines (composantes de rotations) de rotation vibration.

Dans les liquides et les solides des associations peuvent avoir lieu et donc des modifications sensibles s'observent dans le spectre IR. Il y a de toute façon perte des structures fines.

En règle générale il y a baisse de fréquence des bandes de vibration entre 40 et 50 cm^{-1} quand on passe de l'état liquide à l'état solide. A l'état cristallin, les bandes deviennent plus fines et sont parfois dédoublées. De nouvelles bandes peuvent apparaître. Chaque unité cristalline agit comme une entité vibrationnelle propre mais ces unités peuvent contenir plusieurs molécules agissant en phase ou en opposition de phase d'où le dédoublement.

D'autre part les champs de force importants à l'intérieur du cristal peuvent modifier la fréquence d'une bande de vibration ou rendre actif en IR des oscillateurs normalement inactifs.

B - SOLVANT

De nombreuses études ont été conduites pour analyser l'influence du solvant sur la position des bandes d'absorption. Les modifications qui peuvent apparaître dépendent et du solvant et du groupe absorbant.

Il existe des interactions spécifiques soluté solvant par exemple

formation de complexes

ex : cétone - chloroforme

et des interactions non spécifiques dues aux effets diélectriques et aux forces de dispersions.

L'intensité du glissement dépend du groupe oscillant étudié.

LES DIFFERENTS MODES DE VIBRATIONS

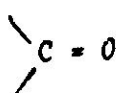
On peut distinguer deux grands types de modes de vibrations fondamentales pour les molécules polyatomiques.

- les vibrations qui n'altèrent pas l'angle de valence, ce sont les vibrations d'allongement
- les vibrations qui déforment l'angle de valence, ce sont des vibrations de déformation.

A - VIBRATIONS D'ALLONGEMENT

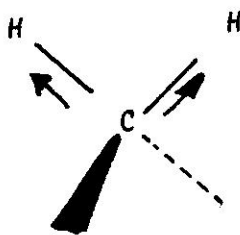
Dans ce mode de vibrations les atomes oscillent en faisant varier la longueur de liaison sans modifier l'angle de valence. Le symbole de cette vibration est ν

Cette vibration peut être isolée.

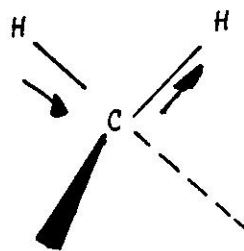


$$\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$

Ces vibrations peuvent être couplées, apparaissent alors les modes symétriques (ν_s) ou antisymétrique (ν_{as})



$$\nu_s = 2926 \text{ cm}^{-1}$$



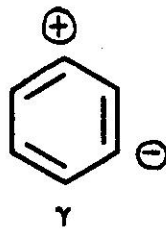
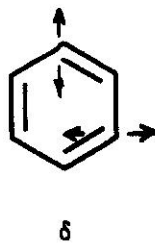
$$\nu_{as} = 2853 \text{ cm}^{-1}$$

Anglais : *Stretching*

B - LES VIBRATIONS DE DEFORMATION

Les vibrations de "Bending" sont caractérisées par la déformation permanente d'un angle entre deux liaisons.

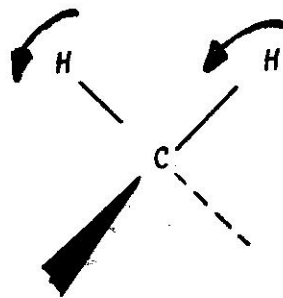
Si elles ont lieu dans le plan des liaisons elles sont symbolisées par (δ) hors du plan par (γ)



Pour les unités structurales non linéaires triatomiques existent encore des vibrations de déformations dans le plan et hors du plan, symétriques et antisymétriques.

DANS LE PLAN

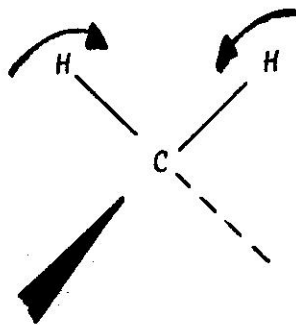
- Rocking



symbole ρ

δ

- Scissoring

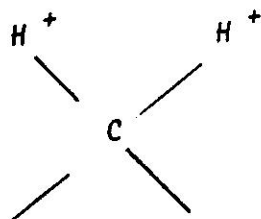


symbole S

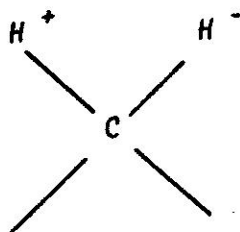
as

HORS DU PLAN

- Wagging

 δ symbole ω

- Twisting

 α_s symbole ϵ

Ainsi une même groupement fonctionnel ayant plusieurs modes de vibrations correspondant à des énergies différentes, absorbera dans plusieurs régions du spectre. Par suite sa présence sera signée par plusieurs bandes d'absorption.

Les vibrations d'allongement nécessitent le plus d'énergie et sont donc situées aux fréquences les plus hautes. Puis viennent les déformations dans le plan, enfin les déformations hors du plan. Enfin quand existe un mode symétrique et antisymétrique, ce dernier absorbe aux fréquences supérieures.

Exemple : - CH₃ groupement méthyl

mode :	ν_{as}	ν_s	δ_{as}	δ_s
cm ⁻¹ :	2962	2872	1450	1365

Enfin à côté des vibrations fondamentales, existent les vibrations harmoniques et les vibrations de combinaisons.

* Les vibrations harmoniques apparaissent à une valeur légèrement inférieure à un nombre entier de fois la fréquence fondamentale. Sur les spectres s'étalant entre 4000 et 250 cm^{-1} seront surtout visibles des premiers harmoniques correspondant à

$$2\nu - \epsilon \quad \text{ou} \quad 2\delta - \epsilon$$

$$\nu = \text{C}=\text{O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{1er harmonique} \quad (2\nu) \text{ C}=\text{O} = 3440 \text{ cm}^{-1}$$

* Les vibrations de combinaison sont composées par la somme ou la différence de deux ou plusieurs fréquences fondamentales.

METHODE D'INTERPRETATION

DES

SPECTRES INFRA ROUGES

1/ COMMENT INTERPRETER UN SPECTRE I R

Chaque bande d'absorption du spectre I R correspond soit à la vibration fondamentale d'un groupement chimique soit à une harmonique soit à une combinaison de vibrations.

En étudiant le spectre I R il faudra pour chaque bande considérer trois aspects de cette bande :

- la fréquence d'absorption
- la forme de la bande
- son intensité.

a) Fréquence d'absorption

La fréquence d'absorption est donnée par la relation : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

où k est la constante de force de la liaison

μ la masse réduite du vibreur.

La fréquence de vibration sera donc caractéristique d'un groupement (μ) et pour le même groupement de la force de la liaison (k).

R - C = O 1700 cm^{-1} ν C = O

R - C - O - R 1150 cm^{-1} ν C = O

Des tableaux vous donneront les zones principales d'absorption

b) La forme de la bande

La forme de la bande donnera souvent des indications importantes.

Certaines bandes sont extrêmement fines :

- vibration ν - CH aliphatiques

ν = CH aromatiques

β, γ CH " "

etc...

et non modifiées par la dilution.

par contre les bandes correspondant aux vibrations de groupements pouvant s'associer par liaisons hydrogène sont relativement larges, et s'élargissent quand la concentration augmente. Ce sera le cas des vibrations mettant en jeu des groupements oxhydryle ou aminé.

c) Position des bandes d'absorption

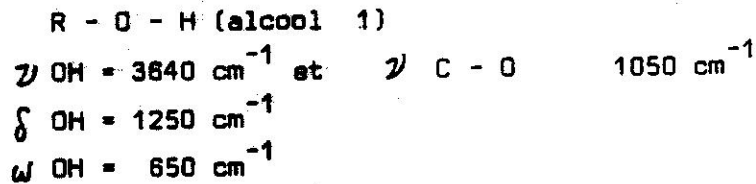
Pour interpréter un spectre Infra Rouge, il faut procéder selon une méthode rationnelle.

Chaque vibration pouvant vibrer en règle générale selon trois modes

- vibration d'allongement, de valence (Stretching)
- vibration déformation dans le plan]
- vibration déformation hors du plan] (Bending)

s'étageant dans cet ordre des hautes aux basses fréquences, il faudra dans la mesure du possible essayer de repérer ces trois types de vibrations.

exemple

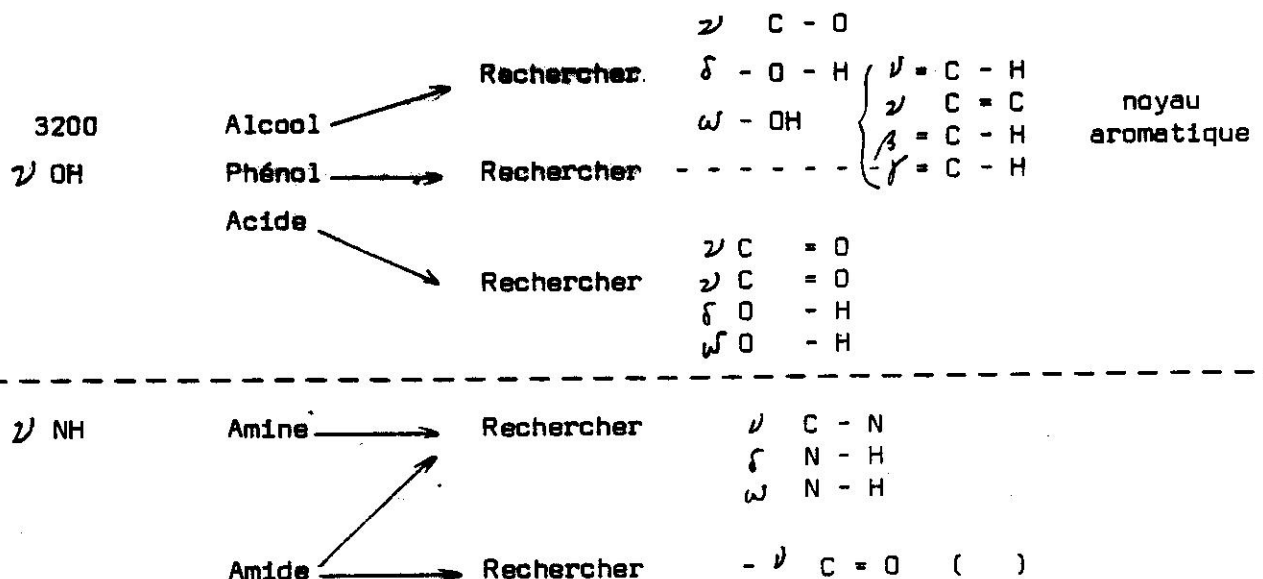


Les premières observations seront celles des bandes caractéristiques (moyennes ou fortes) situées dans 5 régions précises du Spectre.

- 1° Région située au-dessus de 3200 cm^{-1}
- 2 " " entre 3100 et 3000 cm^{-1}
- 3 " " entre 3000 et 2700 cm^{-1}
- 4 " " entre 1800 et 1500 cm^{-1}
- 5 " " entre 1200 et 1000 cm^{-1}

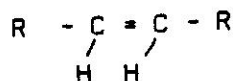
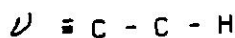
1 - Région supérieure à 3200 cm^{-1}

(°) Dans cette région se situent les vibrations de valence (ν) des groupements oxyhydrile et aminé. Ces groupements pouvant donner lieu à la formation de liaisons hydrogène cette région présentera des bandes larges d'aspect caractéristique.



2 - Région située entre 3100 et 3000 cm^{-1}

Dans cette Région se situent les vibrations de valence (ν) des C - H contenus dans les groupements aromatiques ou aliphatiques insaturés.



Les bandes d'absorption sont fines.

3100 - 3000

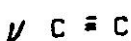
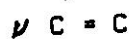
pics aigus

aromatique

Insaturé

Rechercher

Rechercher



déformation - CH (p.)

3 - Région située entre 3000 et 2700

La constance de force de la liaison - C - H étant diminuée du fait du changement d'hybridation du carbone, on trouvera dans cette région les absorptions correspondant aux vibrations de valence (ν C - H) des groupements C - H aliphatiques ou alicycliques. Là encore les pics sont aigus et d'intensité variable.

3000 - 2700 cm^{-1}

ν C - H chercher

(C - H (p.)
si absorption vers 2820 cf { Méthoxy -
" " 2720 cf Aldéhydes
Aldéhydes

4 - Région située entre 1800 et 1500 cm^{-1}

Dans la région 1800 - 1650 cm^{-1} se situe l'absorption forte à très forte des vibrations de valence (ν C = O) des groupements carbonylés selon la fonction chimique en jeu et son environnement, la forme, la position et l'intensité de cette bande peuvent être considérablement modifiés.

Dans le sous intervalle 1600 - 1500 apparaissent les vibrations de valence

ν C = C des composés aromatiques.

1800 - 1600 cm⁻¹

Absorption intense.

ν C = O -- cétones - cf.

-- aldéhydes rechercher ν C - H

-- acides rechercher

ν OH

δ OH

ν C - O (p.)

ω O - H

-- esters rechercher ν C - O - C

-- anhydrides d'acides =

-- chlorures d'acides =

-- Amides Rechercher

ν N - H

ν C - N

δ et ω NH

5 - Région située entre 1200 et 1000 cm⁻¹

Dans cette région parmi de nombreuses autres vibrations apparaissent celles correspondant au ν C - O et ν C - N. Ce sont des bandes en général intenses et bien définies.

Sont impliquées dans cette zone :

éthers - esters - acides - alcools - phénols - amines.

Après l'examen détaillé de ces 5 régions, il faut bien sûr compléter ces corrélations avec les autres régions du spectres à l'aide des tables incluses dans ce fascicule.

I - DÉCOUPER LE SPECTRE EN 6 ZONES

Zone A supérieure à 3200 cm^{-1}	Zone des OH et NH
Zone B de 3100 à 3000 cm^{-1}	Zone des insaturations = C - H
Zone C de 3000 à 2700 cm^{-1}	Zone de CH saturés
Zone D de 1800 à 1600 cm^{-1}	Zone des C = O
Zone E de 1600 à 1450 cm^{-1}	Zone des C = C
Zone F de 1200 à 1000 cm^{-1}	Zone des C - O et C - N

II - ÉTUDIER LES ZONES UNE À UNE

ZONE A	Pas d'absorption	→ pas de NH pas d'OH passer à la zone B
	<u>ABSORPTION</u> (bandes larges) → <u>OH</u> ou <u>NH</u>	
	OH = <u>Alcool</u>	chercher ν C - O pour déterminer Alcool I, II ou III (Zone F)
		chercher ν C - O (vers 1200 cm^{-1}) (Zone F)
	<u>Phénol</u>	chercher les absorptions du noyau aromatique (Zone E)

NH = Amine

- par étude de la zone A ~ Amine I
Amine II
- Rechercher ν C - N → Amine Aliphatique
→ Amine Aromatique
→ Amine Mixte

Amide

- Rechercher δ N - H
- par étude de la Zone A Amide I
Amide II
- Rechercher ν C - O → Amide aliphatique
→ Amide cyclique
→ Amide aromatique
- Rechercher δ N - H

ZONE B

Pas d'absorption → pas d'insaturation C = C ;

Absorption

INSATURATION C = C

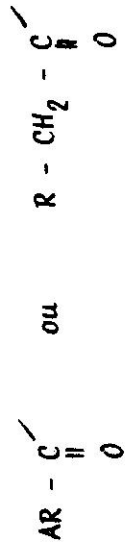
Alcène - Etudier la zone des déformations hors plan = C - H vers 800 - 900 cm^{-1}

INSATURATION C = C

Noyau aromatique : Etudier la Zone E

ZONE C	Pas d'Absorption	pas de groupe - C - H saturé
	<u>Absorption</u>	Molécule possédant des groupes CH ₂ et/ou CH ₃ voir la zone des déformations - CH (1460 ~ 1350)
ZONE D	Pas d'Absorption	+ pas de groupement CARBONYL
	Absorption	+ pic intense + ν C = O
	- <u>Aldéhyde</u>	Chercher ν C - H 2720 - 2820 cm ⁻¹
	- <u>Acide</u>	Chercher ν O - H bande très large 3500 - 2500 cm ⁻¹ (Zone A)
		Chercher ν C - O et - OH
		Chercher ν O - H
	- <u>Ester</u>	Chercher ν C - O Zone F
	- <u>Amide</u>	Voir ZONE A
	- <u>Cétone</u>	Chercher ν C - C - 1200 ~ 1000 cm ⁻¹ O

Rechercher par la position de ν C = O si on a



ZONE E

Dans la ZONE E se rencontre les bandes correspondant à ν C = C
du noyau aromatique.

vers 1600 - 1500 et 1450 cm^{-1}

Si ZONE E positive :

Etudier les substitutions du noyau par la zone des déformations : C - H
hors plan (700 - 900 cm^{-1})

et ensuite la zone des déformations = C - H dans le plan (1150 ~ 900 cm^{-1})

ZONE F

Des bandes intenses dans cette zone peuvent être dues à des vibrations
d'allongement :

C - O (alcools, Ethers, esters etc ...)

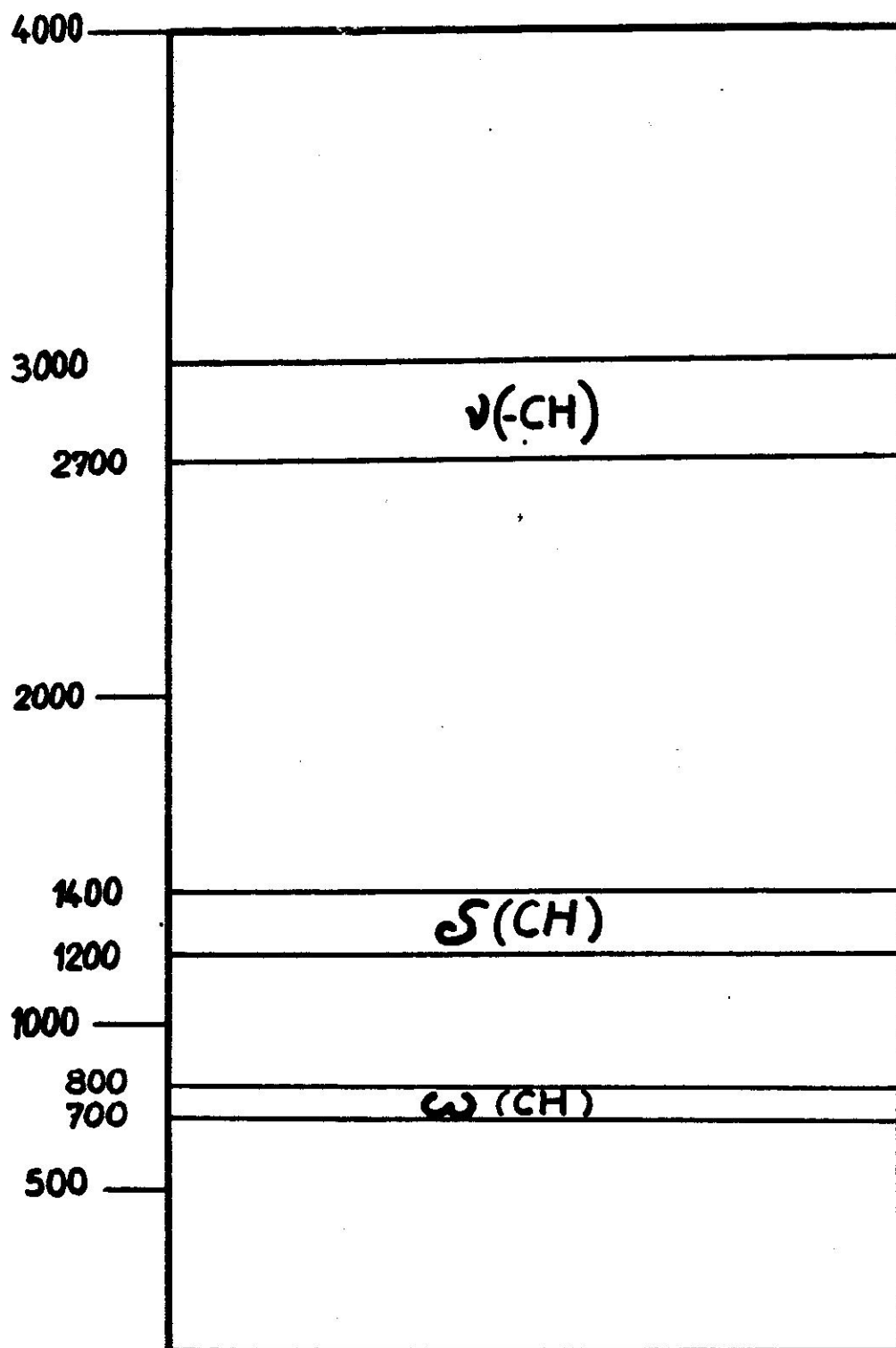
C - N (amines, Amides ...)

S P E C T R O S C O P I E

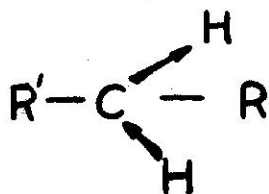
- [REDACTED]
- [REDACTED]

TABLEAU DES [REDACTED] D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES

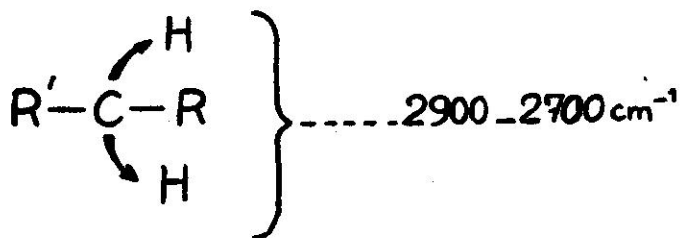
- SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE : SATURES - ALCANES



MODES DE VIBRATIONS :

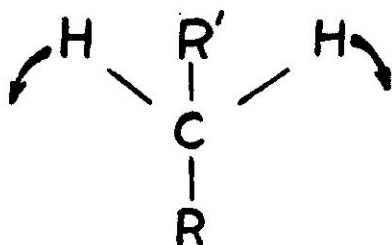


$\nu_{as} \text{ C-H}$



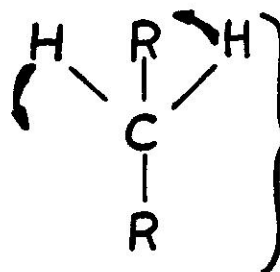
$\nu_s \text{ C-H}$

.....2900-2700 cm^{-1}



$\delta_{as} (\text{C-H})$

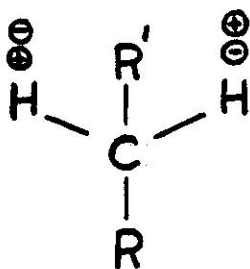
scissoring



$\delta_s (\text{C-H})$

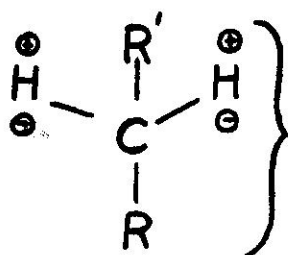
rocking

.....1200-1400 cm^{-1}



$\omega_{as} (\text{C-H})$

twisting



$\omega_s (\text{C-H})$

wagging

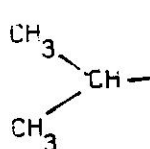
.....700-800 cm^{-1}

ν CH

CH_3	(as)	2960 Et 2870	(s)	$\pm 10 \text{ cm}^{-1}$	(Fort)
CH_2		2930 Et 2850		$\pm 10 \text{ cm}^{-1}$	(Fort)
CH (Tertiaire)		2980		$\pm 10 \text{ cm}^{-1}$	(faible)

 δ - CH

C - CH_3	(as)	1450	$\pm 20 \text{ cm}^{-1}$	(Fort)
C - CH_3	(s)	1370 - 1380	cm^{-1}	(Fort)
CH_2		1470	cm^{-1}	(scissoring) (moyen)

Groupement Isopropyl

}	1385 - 1380	F	(à peu près même intensité)
	1370 - 1365		

Un doublet à 1380 cm^{-1} suggère un groupement Gem Diméthyl.

Groupement Tertibutyle

C - $(\text{CH}_3)_3$	1395 - 1385	moyen
	1365	fort

Vibrations du squelette - et ω . CH

$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}$: 1250 \pm 5 cm^{-1}	(F)
	1250 - 1200 cm^{-1}	(F)
	1 bande proche de 415 cm^{-1}	(f)
$(\text{CH}_3)_2 - \text{C}$	1170 \pm 5 cm^{-1}	(F)
	1170 - 1140 cm^{-1}	(F)
	1 bande proche de 800 cm^{-1}	(f)
$(\text{CH}_2)_4$	750 - 720 cm^{-1}	(F à m)

Vibrations des C - H au voisinage d'Hétéro atomes ou d'Insaturation

- O - C(=O) - CH ₃	: δ (C - H)	1380 - 1365 cm ⁻¹ (F)
		↗ CH augmente de Fréquence
- C(=O) - CH ₃	: δ (C - H)	1360 - 1355 cm ⁻¹ (F)
		↗ CH augmente de fréquence
- C(=O) - O - CH ₃	: δ (C - H)	-- as 1440 - 1435 cm ⁻¹
		-- s 1375 - 1355 cm ⁻¹
- C(=O) - CH ₂	: δ (CH)	-- 1440 - 1400 - (F)
- O - CH ₃ - Methoxy	- 2830 - 2815	cm ⁻¹ (m)
- N - CH ₃ - N méthyl	- 2820 - 2760	cm ⁻¹ (m - F)

M E T H O X Y

aliphatique

$$\swarrow \text{CH} = 2830 - 2815 \text{ cm}^{-1}$$

$$\swarrow \text{C} - \text{O} - \text{C} = 1150 - 1070 \text{ cm}^{-1}$$

aromatique

$$\swarrow \text{CH} = 2840 \text{ cm}^{-1}$$

autres bandes au voisinage de 3000 et 2950

CH ₃	{	δ as	1460	± 10	cm ⁻¹
		δ s	1350	± 10	cm ⁻¹
= C - O - C	{	ν as	1250		(F)
		ν s	1040 - 1020		cm ⁻¹
CH ₃	Rocking	1180			cm ⁻¹
		1125			cm ⁻¹

INSATURES	-	ALCENES
-----------	---	---------



- sans conjugaison	--	1680 - 1620	cm ⁻¹
- conjugaison phényl	--	vers 1625	cm ⁻¹
- conjugaison $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ ou C = C	--	vers 1600	cm ⁻¹

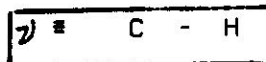


C = CH ₂	= as	= 3080	cm ⁻¹
	s	= 2975	cm ⁻¹
C = CH	=	= 3020	cm ⁻¹

TYPES DE SUBSTITUTIONS :

	ν C = C	δ CH	ω CH	2ω CH
$R-CH = CH_2$	1645	1420	990 910	1860 - 1800
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C = CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array}$	1650	1415	890	1800 - 1750
$\begin{array}{c} R & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & R' \end{array}$	1675 faible		965	
$\begin{array}{c} R & & R' \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	1660	1415	730-675	
$\begin{array}{c} R & & R' \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ R'' & & H \end{array}$	1670		800-840	
$\begin{array}{c} R & & R' \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ R'' & & R''' \end{array}$	1670			

INSATURES	ACETYLENIQUES
-----------	---------------



$\nu \equiv \text{C} - \text{H}$ = bande forte et étroite située à 3300 cm^{-1}



$\equiv \text{C} - \text{H}$: bande située entre 700 et 600 cm^{-1} sa première harmonique apparaît parfois entre 1300 et 1200 cm^{-1}



Groupement	$\text{R} - \text{C} = \text{CH}$	2140	2100 cm^{-1}
Groupement	$\text{R} - \text{C} = \text{C} - \text{R}'$	2260	2190 cm^{-1}

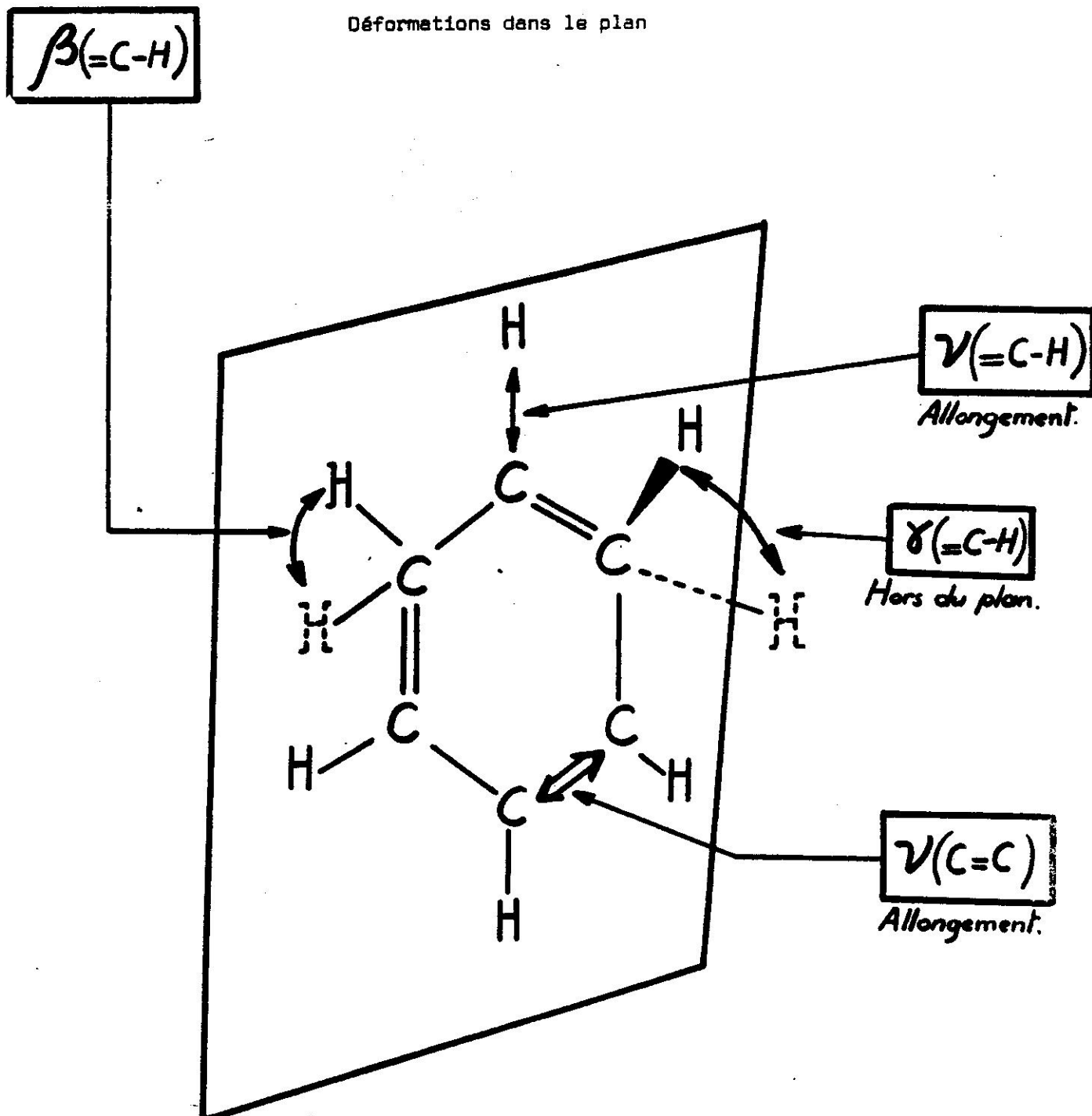
bandes aigues.

COMPOSES AROMATIQUES



MODES DE VIBRATION DU NOYAU AROMATIQUE

Déformations dans le plan



COMPOSES AROMATIQUES

Rechercher d'abord la présence des Vibrations de Valence (ν = C - H) situées au-dessus de 3000 cm^{-1}



- une à plusieurs bandes aigues situées entre 3000 et 3100 cm^{-1}
- L'intensité de ces bandes est très variable.
- Elles peuvent être inapparentes - ou cachées par les fortes bandes d'absorption des groupements OH associés intramoléculaires.

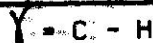
Regarder ensuite l'absorption des groupements C = C : bandes caractéristiques entre 1600 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .



- 1 bande au voisinage de 1600 cm^{-1}
- 1 bande au voisinage de 1500 cm^{-1}
- 1 bande au voisinage de 1450 cm^{-1}

D'intensité variable - ces pics sont souvent aigus.

La position des substitutions est décelée en étudiant les bandes correspondant aux vibrations de déformation dans le plan et hors du plan des groupements (= C - H).







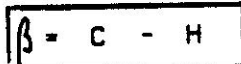
5 atomes d'hydrogène adjacents libres :	(770 - 730	TF
	(710 - 690	F
4 " " " "	760 - 735	TF
3 " " " "	810 - 750	TF
2 " " " "	(860 - 800	TF
1 seul atome d'hydrogène libre	900 - 860	(variable)

Bandes d'Harmoniques et Combinaisons

Dans la région comprise entre 2000 et 1650 cm^{-1} apparaissent les harmoniques des vibrations $\text{C} - \text{H}$ hors plan et des bandes de combinaisons.

Le motif de ces bandes est caractéristique de la substitution. Ces bandes ont une intensité faible et donc ne sont pas toujours visibles.

Mono substitution		↳ typique d'une monosubstitution.
O - di substitution		↳ simplifié.
m - di substitution		
p - di substitution		↳ marche bien



Bandes situées dans la Région - 1225 - 950 cm^{-1}

■ substitution :	1.2.	-	1.4.	-	1.2.4.	-
	a		b		c	
	1275	-	1175		(a. b. c.)	
	1175	-	1125		(c)	
	1070	-	1000		(2 bandes - a.b.c)	

■ mono substitution (a)

Substitutions - 1.3. - 1.2.3.) 1.3.5. -
(b) (c) (d)

1175 - 1125	cm^{-1}	(a.b.c.d.)
1110 - 1070	cm^{-1}	(a.b.c.)
1070 - 1000	cm^{-1}	(a.b.c.d.)

■ Substitutions : 1.2 - 1.2.3. - 1.2.4. -

1000 - 960 cm^{-1}

Quand elles apparaissent, les bandes d'harmoniques et conjugaisons situées dans la région 2000-1800 cm^{-1} sont caractéristiques de la substitution : cf. schéma

A UTILISER DANS LES CAS DE TRIPLIES SUBSTITUTIONS

II - SPECTRE ULTRA - VIOLET DES SYSTEMES AROMATIQUES

Les noyaux aromatiques dépourvus de substituants chromophoriques donnent des spectres ultra-violetts possédant des bandes B (Benzenoïdes). Le Benzène possède une large bande B située entre 230 et 270 nm. Le spectre du benzène à l'état gazeux montre une bande B divisée en nombreux pics fins qui correspondent aux sous niveaux de vibration accompagnant les transitions électroniques.

La bande B correspond à des transitions : H

Le benzène possède aussi une bande E (Ethylnique) correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et située à 200 nm.

Cette bande subit un glissement vers les grandes longueurs d'onde par substitution auxochromique et son intensité est souvent renforcée.

- Si les substituants forment une conjugaison avec le noyau aromatique, il apparaît, dans le spectre U.V., une bande K (Konjugierte). Cette bande correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$
- Si le nombre de groupements conjugués augmente, ces bandes K subissent un glissement vers les grandes longueurs d'onde (effet Bathochrome) et leur intensité augmente (effet hyperchrome).
- Si le nombre de cycles conjugués augmente, on observe un effet bathochrome important.

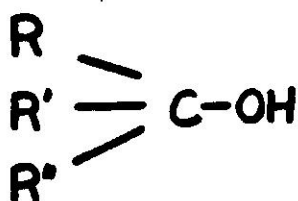
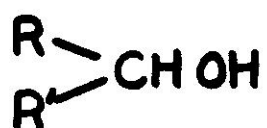
Le Naphtacène (4 noyaux) est jaune.

Le Pentacène (5 noyaux) est bleu.

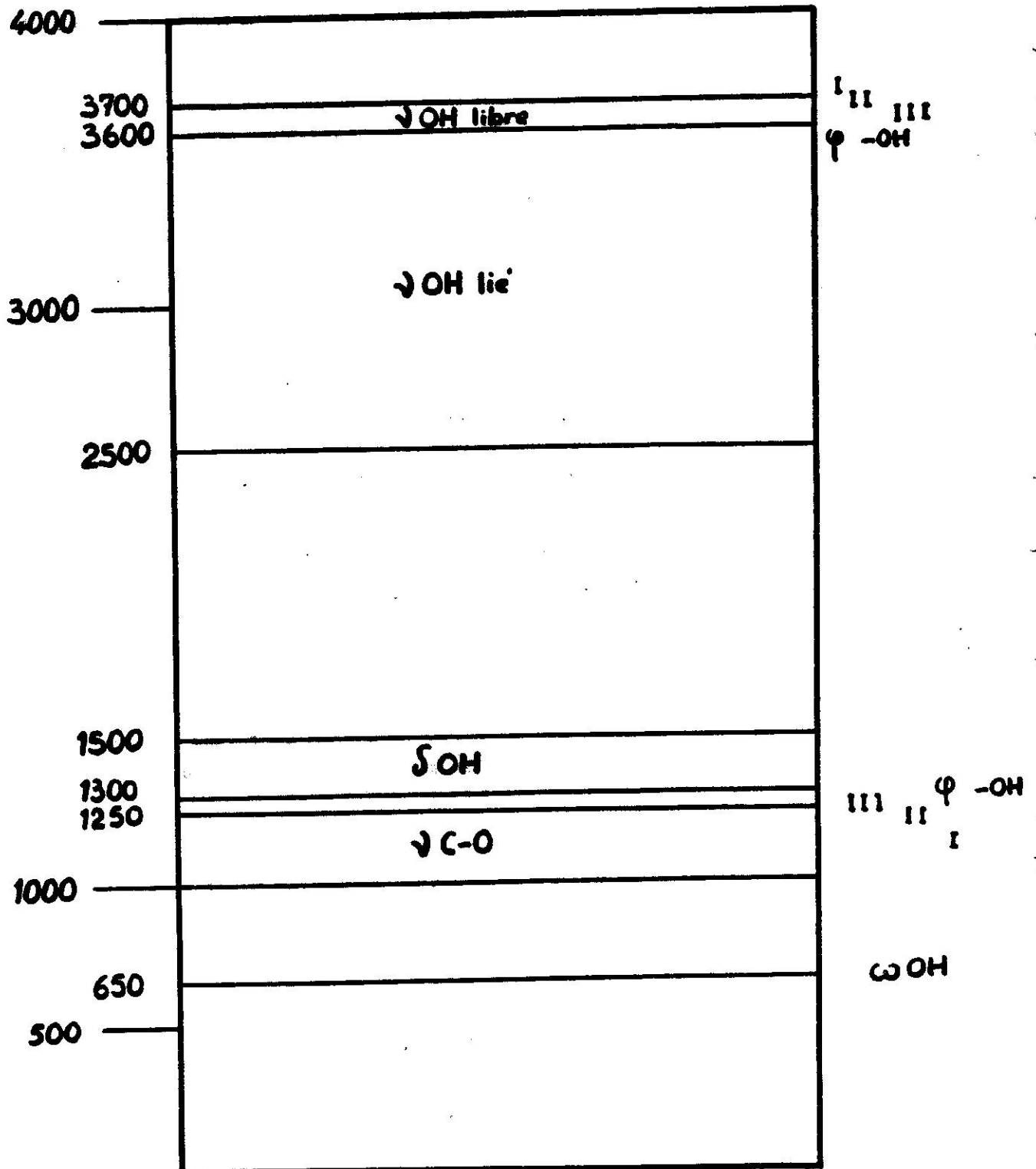
LE GROUPEMENT OXYDRYLE

FONCTION ALCOOL

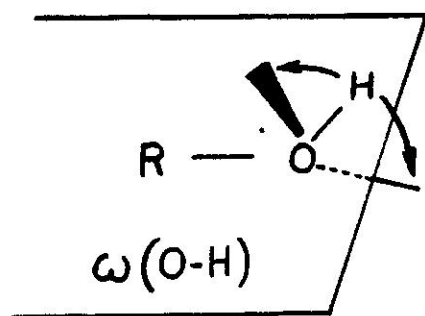
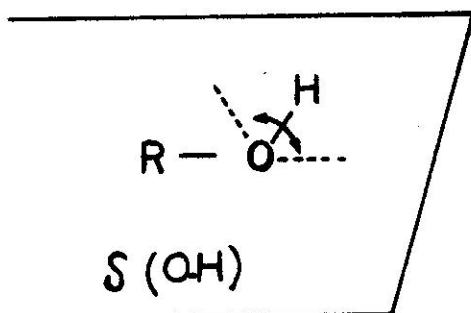
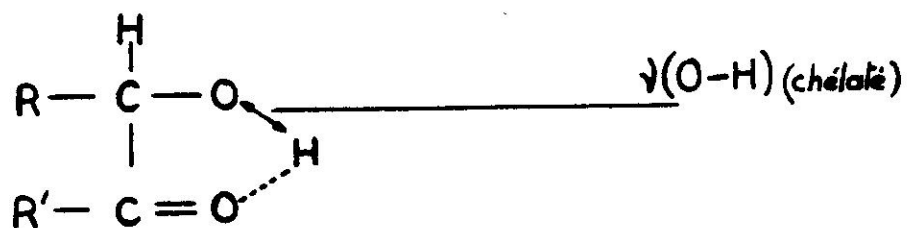
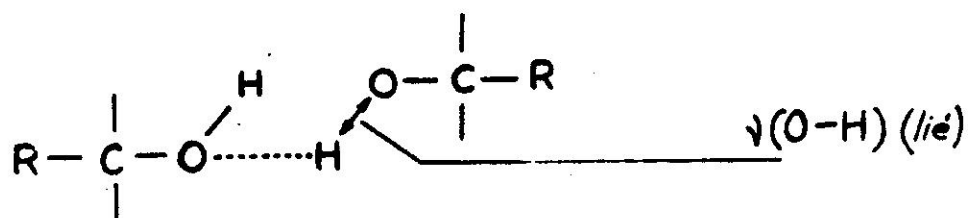
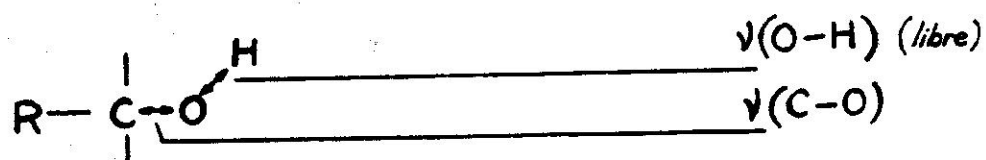
FONCTION PHENOL



I - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE :



MODES DE VIBRATION



ν (- OH)

LIGRE :

En solutions diluées dans des solvants apolaires : CCl_4 .
On observe un PIC AIGU situé entre $3640 - 3610 \text{ cm}^{-1}$

Alcool I	3640 cm^{-1}
Alcool II	3630 cm^{-1}
Alcool III	3620 cm^{-1}
PHENOL	3610 cm^{-1}

LIAISON INTERMOLECULAIRE :

Par liaison intermoléculaire l'absorption de ν - OH donne lieu à :

- . une bande plus large de DIMERE située entre :
 $3600 - 3500 \text{ cm}^{-1}$
- . une bande large de POLYMERE cachant souvent le dimère
(absorption forte)
située entre $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$

ATTENTION : Cf Amines

La première harmonique de ν C = O est située aussi dans cette zone. Il lui correspond un pic de très faible intensité.

LIAISON INTRAMOLECULAIRE :

La liaison Hydrogène peut avoir lieu avec un groupement fonctionnel de la molécule elle-même.

Alcools polyvalents :

1-2 Diols..... $3600 - 3500 \text{ cm}^{-1}$

Chélation intramoléculaire :

avec : C = O

ou - NO_2

..... Bande très large : $3200 - 2500 \text{ cm}^{-1}$

δ - OH

Bande large au voisinage de 1250 cm^{-1}

Intervalle $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

La liaison hydrogène augmente la Fréquence.

ω (-OH)

Bande large au voisinage de 650 cm^{-1}

ν (-C - O)

Alcools I		1050 cm^{-1}
Alcools II		1100 cm^{-1}
Alcools III		1150 cm^{-1}
Ramification α - 15 cm^{-1}			
Insaturation α - 30 cm^{-1}			
Ramification α' - 90 cm^{-1}			
Insaturation α' - 90 cm^{-1}			
Phénol 1200 cm^{-1}			
	(voir page sur les aromatiques)		

REMARQUE : Il vaut mieux faire la diagnose de la classe d'un alcool sur la vibration ν C-O que sur la vibration ν OH -.

II - SPECTRE ULTRA VIOLET DES PHENOLS

La substitution du noyau par groupement auxochrome pouvant donner une conjugaison ($n - \pi$) modifie le spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

Effet Bathochrome sur les Bandes E et B

Effet hyperchrome sur la Bande B.

Benzène	λ_{max}	E = 198 nm :	ϵ = 8000
	λ_{max}	B = 255 nm :	ϵ = 230
Phénol	λ_{max}	E = 210,5 nm	ϵ = 6200
	λ_{max}	B = 270 nm	ϵ = 1450

Lorsque l'on passe en milieu alcalin, il se forme l'ion phénolate. L'interaction entre les électrons π du noyau aromatique et le doublet électronique supplémentaire

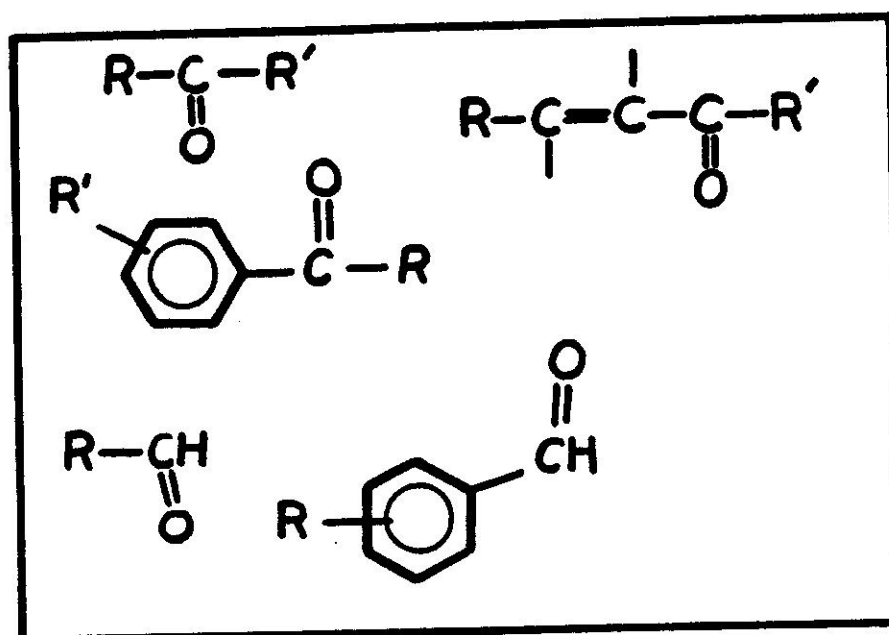
provoque un effet bathochrome et hyperchrome sur les bandes B et E.

LE GROUPEMENT CARBONYLE

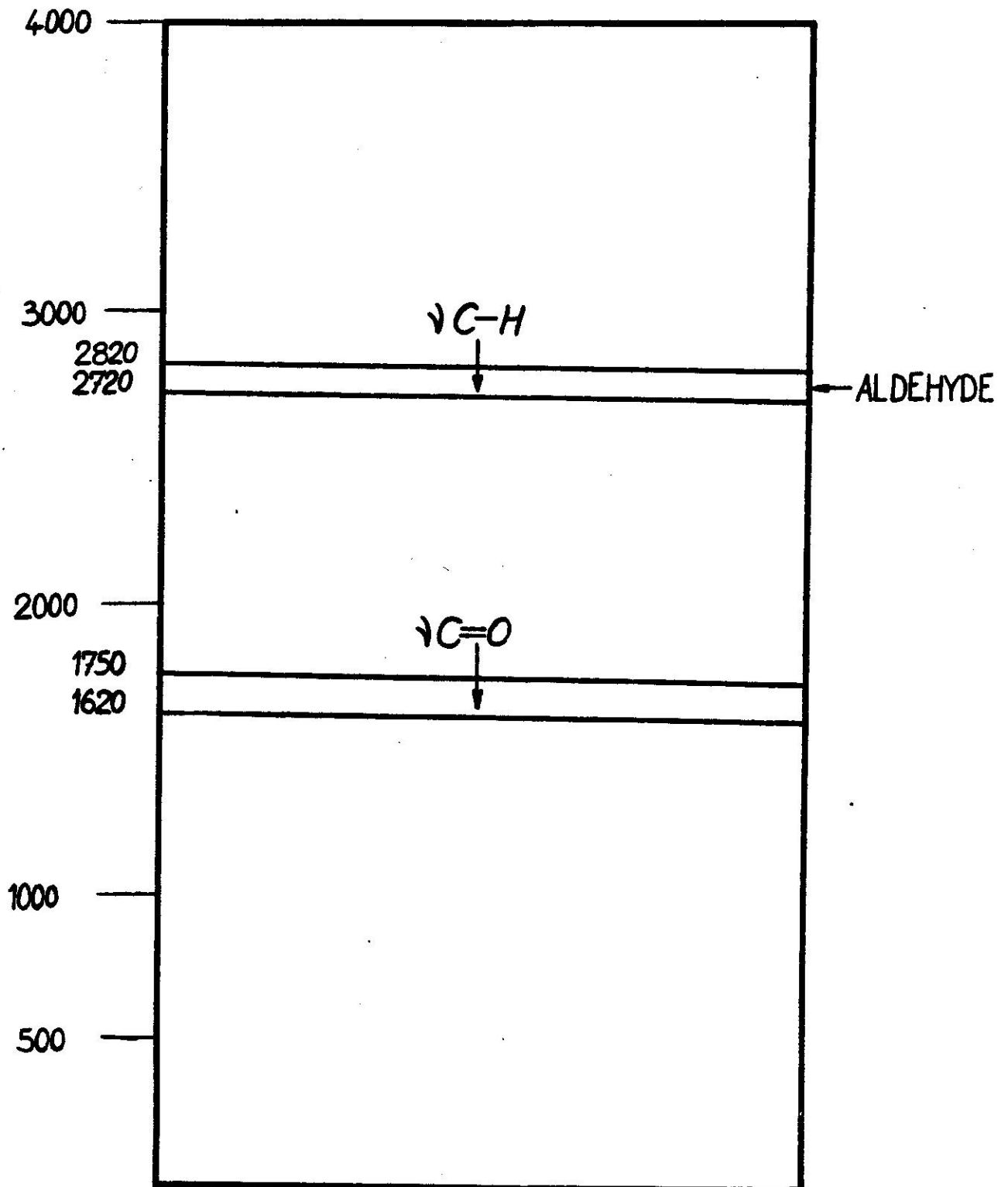
CETONE

ET

ALDEHYDES



I - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE :

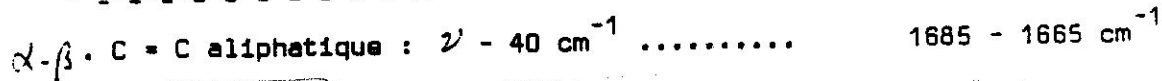


$$\nu_{C=O}$$

1 - CÉTONES

Conjugaisons

. Conjugaison oléfinique : baisse la fréquence



. Conjugaison aryl : baisse de fréquence



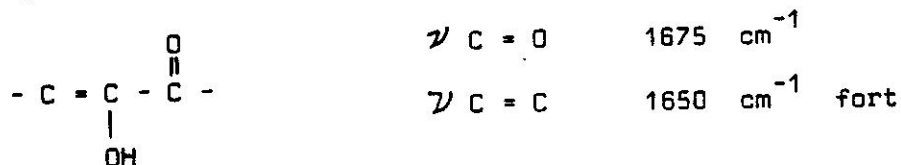
chélation avec OH } en ortho
chélation avec NH₂ } 1630 - 1610 cm⁻¹

. α Halogénéation : augmente la fréquence de + 20 à 45 cm⁻¹

. $\alpha-\beta$ Insaturation β hydroxylation :
chélation 1630 - 1610 cm⁻¹

. $\alpha-\beta$ Insaturation β amino :
baisse la fréquence de 20 à 80 cm⁻¹

. $\alpha-\beta$ Insaturation α hydroxylation :

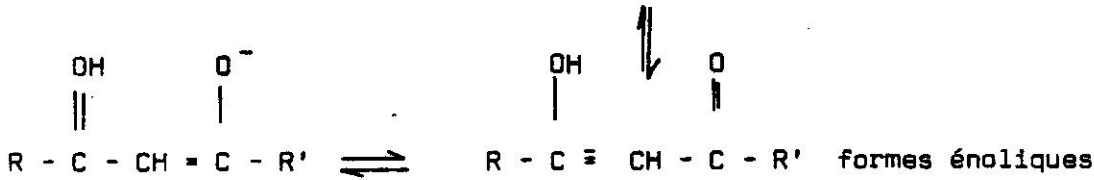


2 - DICÉTONES

. α dicétones :



. β dicétones :

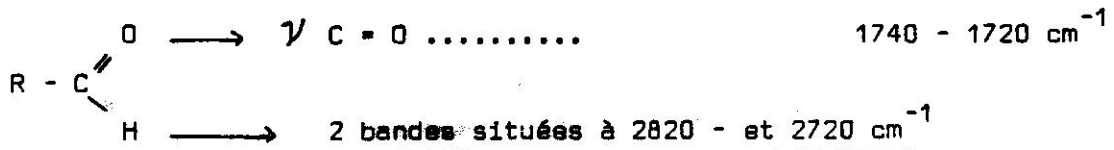


bande très forte 1640 - 1540 cm^{-1}

. Quinones :

1.4
quinones 1675 cm^{-1}
1.2.

3 - ALDÉHYDES :



. α insaturation : 1705 - 1685 cm^{-1}

. Aldéhydes aromatiques : 1710 - 1695 cm^{-1}

autres bandes : 900 cm^{-1} déformation C - H

. aliphatiques : 1440 - 1435 cm^{-1}

. aromatiques : 1320 - 1260 cm^{-1}

..... 1230 - 1160 cm^{-1} variables

SPECTRE ULTRA - VIOLET DES CÉTONES ET ALDÉHYDES

Un spectre d'absorption des cétones présente des bandes de type R (Radikalartig). Ces bandes d'absorption correspondent à des transitions $n \rightarrow \pi^*$.

Les cétones possédant des électrons π dans leur groupement carbonyle donnent lieu à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ mais ces dernières se situent dans l'ultra-violet lointain.

Pour les cétones et les aldéhydes saturés, seules seront donc visibles les bandes R qui ont une absorption relativement faible.

- Pour les cétones, ces bandes R se situent généralement entre

270 et 285 nm

- Pour les aldéhydes entre

280 et 300 nm

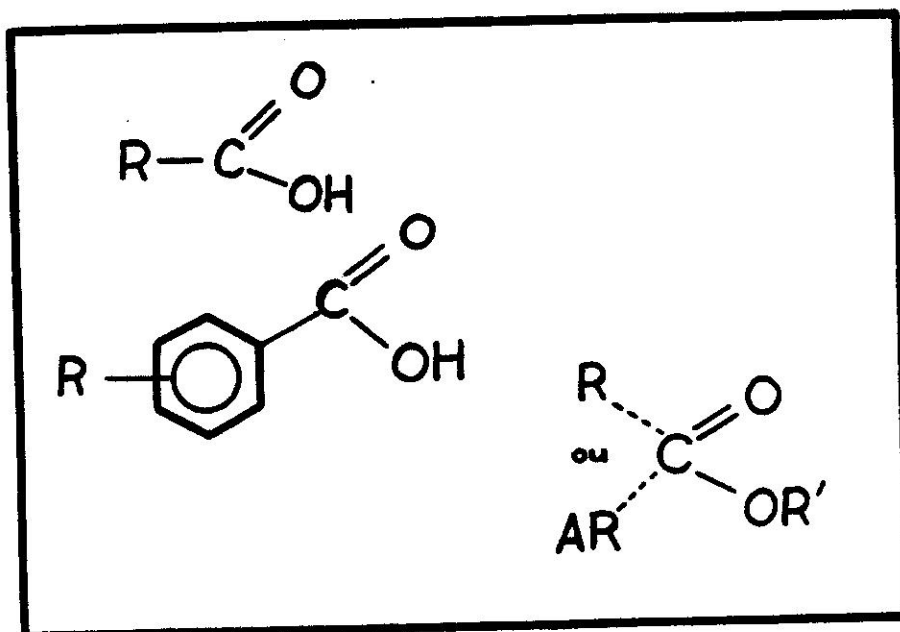
Les substituants de ces composés ont un effet Bathochrome sur la bande R.

D'autre part, les liaisons hydrogène influent sur l'absorption du Carbonyle et selon la polarité du solvant dans lequel la substance est dissoute pour l'étude, la longueur d'onde maximum d'absorption varie.

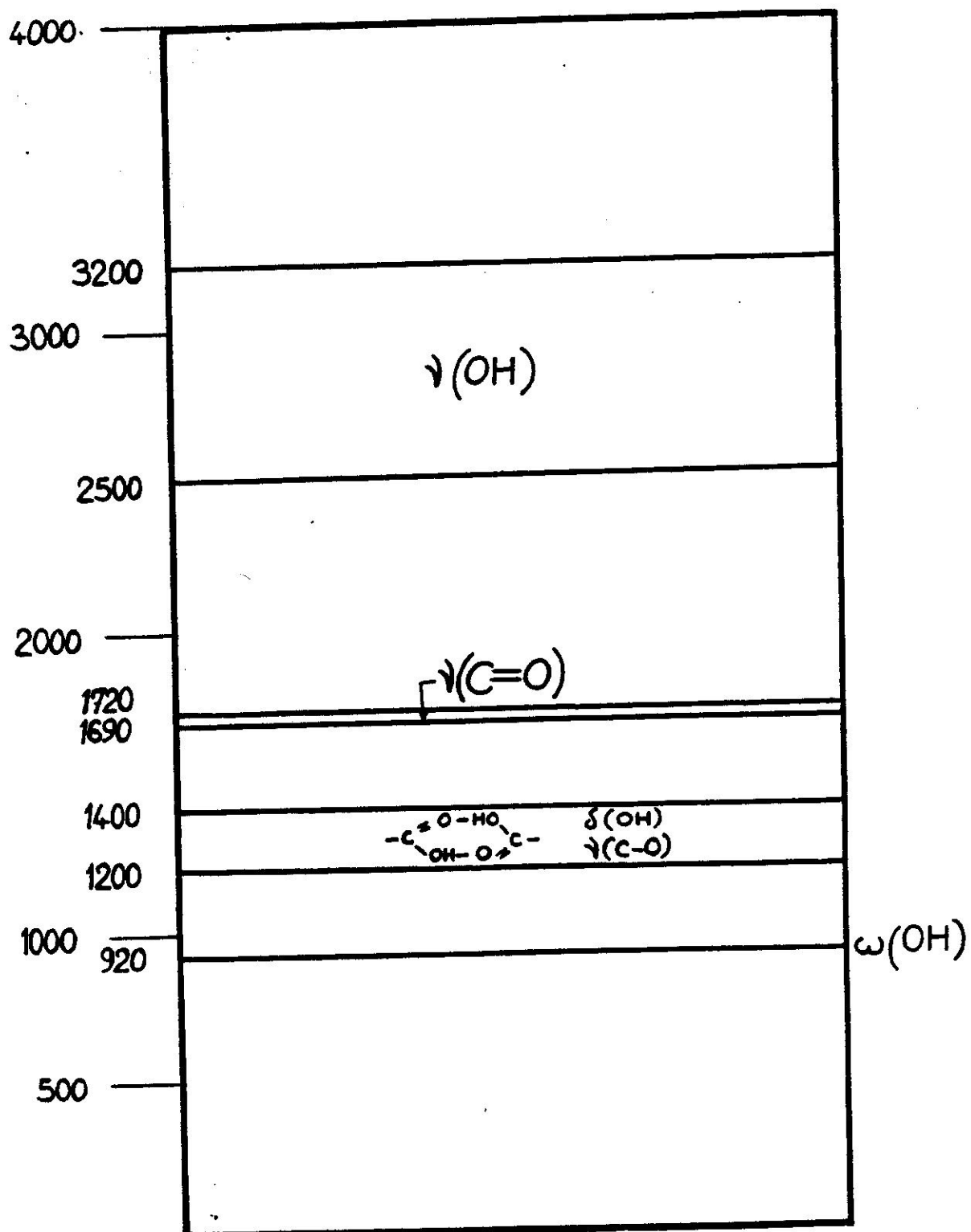
La polarité du solvant a un effet hypochrome sur la bande à des cétones et aldéhydes.

LA FONCTION ACIDE CARBOXYLIQUE

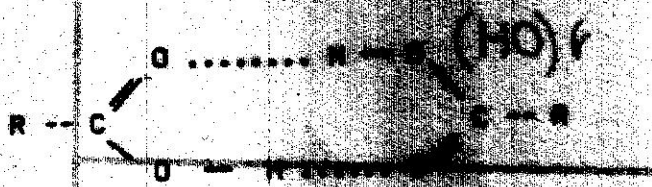
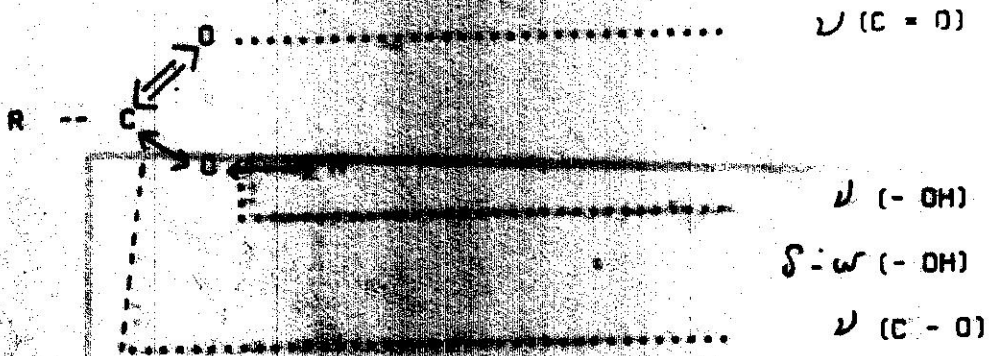
LA FONCTION ESTER



I - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE :



MODE OF VIBRATION

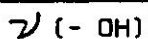


MODE OF VIBRATION



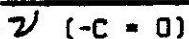
(HO)ω

ACIDE CARBOXYLIQUE



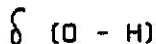
La liaison Hydrogène est particulièrement forte et importante dans les acides carboxyliques, aussi la bande $\nu - OH$ du monomère n'est pratiquement jamais visible.

On observe une bande très large s'étendant de 3100 à 2500 cm^{-1} avec des groupes de petites bandes correspondant à des combinaisons.



Monomère	1760 cm^{-1}
Dimère	1710 cm^{-1}
α Insaturation	1720 cm^{-1}
Ar - C - OH	1690 cm^{-1}
	 O	
α Halogénéation	de + 10 à 20 cm^{-1}
Fluoro	+ 50 cm^{-1}

COUPLAGE



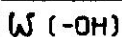
dans le DIMERE

1420 cm^{-1}

et

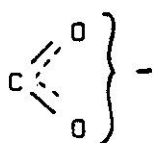
de 1300 à 1200 cm^{-1}

2 bandes



Bandes larges et d'intensité moyenne à 920 $\text{cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$

CARBOXYLATE



$\nu_{as.}$ 1610 - 1550 cm^{-1}
 $\nu_{s.}$ 1400 cm^{-1}

ANHYDRIDES D'ACIDES

ν (C = O)

Bandes fortes situées à	1820 et 1760 cm^{-1}
Dérivés aromatiques	1785 et 1725 cm^{-1}
α Insaturation	1800 et 1751 cm^{-1}

ν (C - O)

Fortes bandes situées entre 1300 et 1050 cm^{-1}

HALOGENURES D'ACIDES

Dérivés alkyls :	1800 cm^{-1}
Dérivés insaturés : ...	Bande située entre 1780 et 1750 cm^{-1}
On trouve aussi une bande faible dans l'intervalle 1750 - 1700 cm^{-1}	

Des hautes aux basses fréquences, les groupements se répartissent de la façon suivante :

CO-F , CO-Cl, CO-Br ; CO-I

II - SPECTRE ULTRAVIOLET DES ACIDES ET DES ESTERS

Les acides carboxyliques saturés et leurs esters possèdent un groupement carbonyle qui peut donner lieu à une absorption dans l'ultraviolet. Mais le groupement subit l'influence soit du groupement hydroxyle, soit du groupement alcoxy et l'absorption faible se situe dans l'intervalle 200 - 210 nm.

Les halogénures d'acides et les anhydrides absorbent des longueurs d'ondes plus grandes.

LA FONCTION ESTER

2 (C = O)

	Bande à	1735 cm ⁻¹
α	Insaturation = baisse de fréquence	1720 cm ⁻¹
Ar - C - O	1720 cm ⁻¹
O		
-C - O - C = C	1760 cm ⁻¹
O		
α	Halogénéation = augmentation de fréquence ...	de + 10 à 40 cm ⁻¹

2 (C - O)

2 bandes plus ou moins intenses situées entre 1300 et 1050 cm⁻¹

Bandes dont la position est caractéristique de l'acide :

Formiates	1200 - 1180 cm ⁻¹
Acétates	1250 - 1230 cm ⁻¹
Acétates phénoliques	1205 cm ⁻¹
Propionates et homologues sup.	1200 - 1150 cm ⁻¹
Benzoates	1320 - 1250 cm ⁻¹
	et
	1150 - 1100 cm ⁻¹

LA FONCTION ETHER

Groupements aliphatiques
et aromatiques

C-O-C 1150-1070 v antisym

Groupement aromatique
et vinyl

1275-1200
1075-1020

Groupement Méthoxy

aliphatique
aromatique

OCH3 2830-2815 v sym
OCH3 2850

Groupement acétal ou ketal

C-O-C-O

1200-1040

Groupement époxy

chaîne aliph.
cycle
groupe méthylène d'époxy terminal

3000
3040
3050
avec en plus 1250
950-810
840-750

époxy stéroïdien

900-800
ou 1000-1035

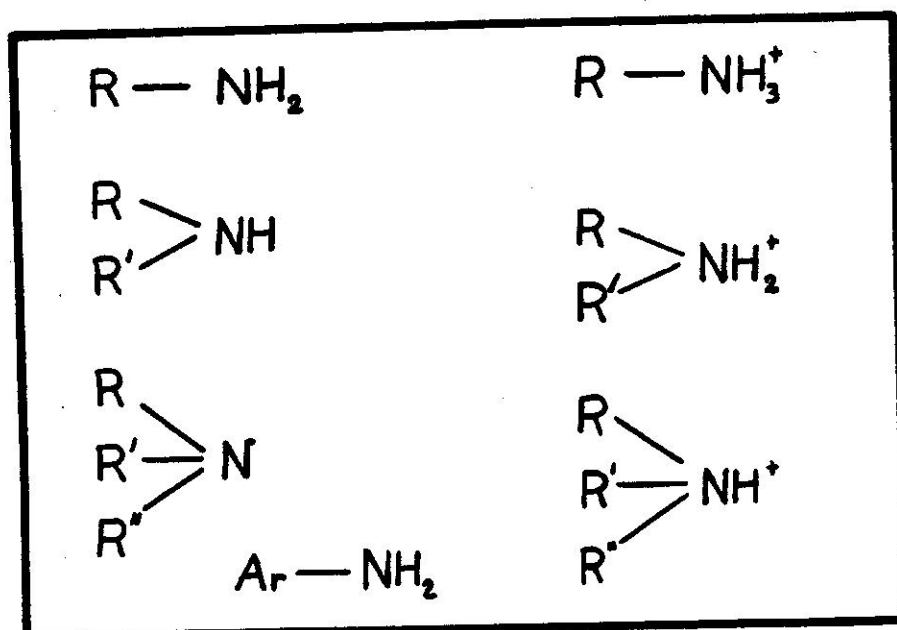
Péroxyde

C-O-O-C

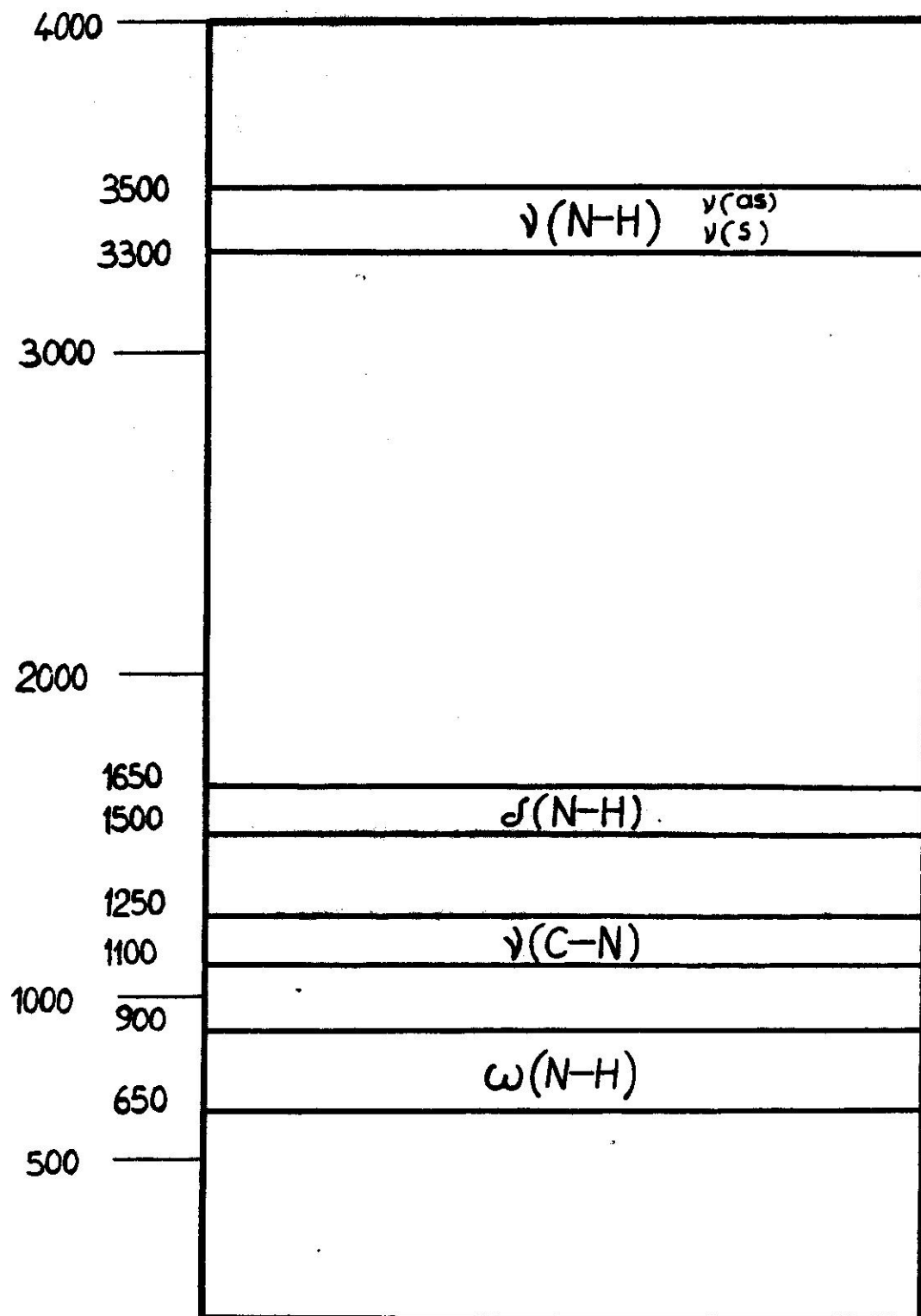
aliphat 890-820
aromat 1000
-O-O-H 3450
CO-O-O-CO aliphat 1820-1810
1800-1780 2 bandes
CO-O-O-CO aromat 1805-1780
1785-1755 2 bandes

LA FONCTION AMINE

SELS d'AMINES

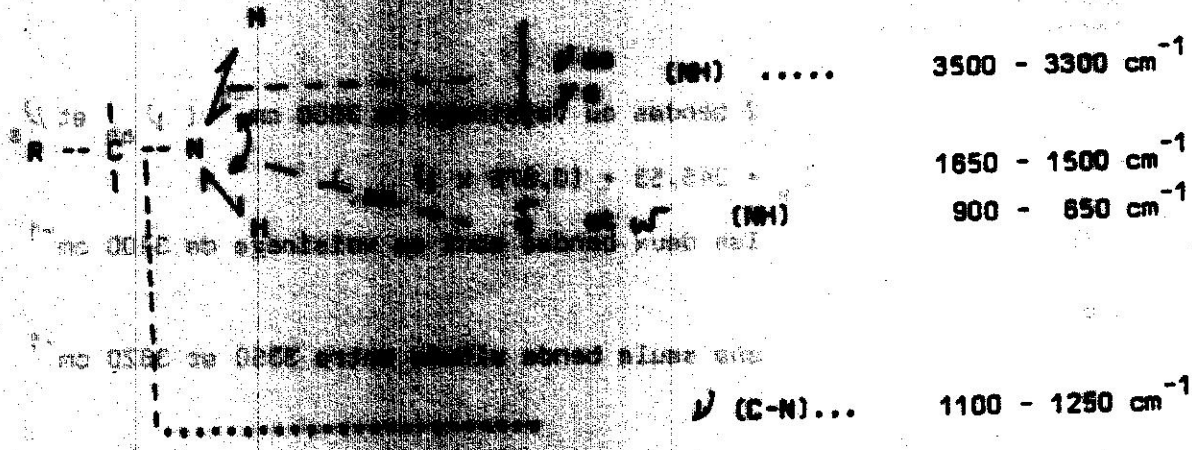


I - SPECTROSCOPIE INFRA - ROUGE :



(H-N)

MODES DE VIBRATION



Les bandes situées à environ 3400 cm⁻¹ (NH) et 1650-1500 cm⁻¹ (NH) sont caractéristiques de la présence de groupes amides. Les bandes situées à 900-850 cm⁻¹ (NH) et 1100-1250 cm⁻¹ (C-N) sont caractéristiques de la présence de liaisons C-N.

Les bandes situées à 3400 cm⁻¹ (NH) et 1650-1500 cm⁻¹ (NH) sont caractéristiques de la présence de groupes amides. Les bandes situées à 900-850 cm⁻¹ (NH) et 1100-1250 cm⁻¹ (C-N) sont caractéristiques de la présence de liaisons C-N.

(N - H)

Le groupement N-H pouvant donner lieu à des associations par liaisons hydrogène, il conviendra de rechercher l'absorption du groupement libre et celle du groupement associé.

GROUPEMENT LIBRE

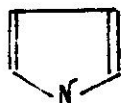
=====

- R - NH₂ 2 bandes au voisinage de 3500 cm⁻¹ (ν_{as} et ν_s)
 $\nu_s = 345,53 + (0,876 \times \nu_{as})$.

- Ar - NH₂ les deux bandes sont au voisinage de 3400 cm⁻¹

- R \ NH une seule bande située entre 3350 et 3320 cm⁻¹
 - R'

- Ar - NH - R ... une bande située à environ 3450 cm⁻¹



..... 3490 cm⁻¹ ; Indole (idem)

Pyrrole

- C = N - H une bande située entre 3400 et 3300 cm⁻¹
 Dans ce cas rechercher la bande correspondant à ν (C=N) entre 1690 et 1640 cm⁻¹.

GROUPEMENT NH ASSOCIE

=====

Comme dans le cas des groupements oxydyles l'association donne lieu à l'apparition de bandes plus larges et situées à des fréquences inférieures. Le glissement est inférieur à 100 cm⁻¹ mais on peut trouver des absorptions aux environs de 3100 cm⁻¹.

δ et ω (NH)

$\left. \begin{array}{l} R - NH_2 \\ \dots\dots \\ Ar - NH_2 \end{array} \right\}$	$1640 - 1560 \text{ cm}^{-1}$	(δ)	$\text{(pic plutôt large)}$
$R' \begin{array}{l} \diagdown \\ NH \end{array} \dots\dots$	$1580 - 1490 \text{ cm}^{-1}$		$\text{(difficile à détecter)}$
R			
$\left. \begin{array}{l} R - NH_2 \\ \dots\dots \\ Ar - NH_2 \end{array} \right\}$	$950 - 600 \text{ cm}^{-1}$	$(\omega \text{ NH})$	(pic large)

Les phénomènes d'association conduisent pour ces bandes à des glissements vers les plus hautes fréquences.

ν (C - N)

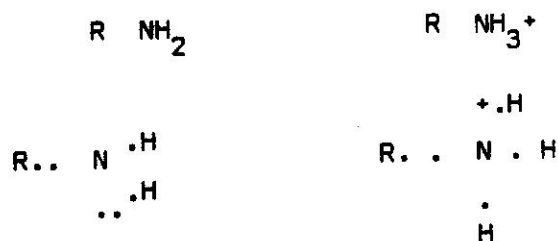
$R - N \begin{array}{l} \diagup R (H) \\ \diagdown R (H) \end{array} \dots\dots$	$1230 - 1030 \text{ cm}^{-1}$	$\text{et } 1410 \text{ (faible)}$
$Ar - N \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown H (R) \end{array} \dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} 1360 - 1250 \\ 1280 - 1180 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} C_{Ar} - \dots - N \\ C_{alip} - \dots - N \end{array}$

II - SPECTRE ULTRA-VIOLET DES AMINES

Les effets de la substitution d'un groupement aminé sur un noyau aromatique sont sensiblement les mêmes que ceux de la substitution par un groupement hydroxy.

En milieu acide il se forme un cation.

EX : l'aniline donne l'ion anilium cette fois un doublet est supprimé.



Il n'y a plus d'interaction entre les électrons π du noyau et n de ce doublet et le cation anilium retrouve un spectre voisin de celui du benzène.

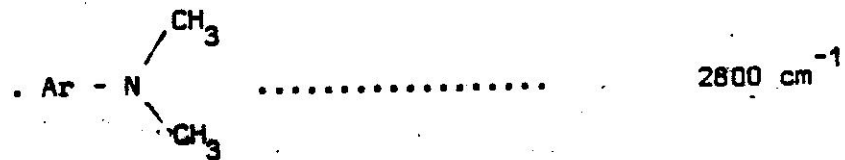
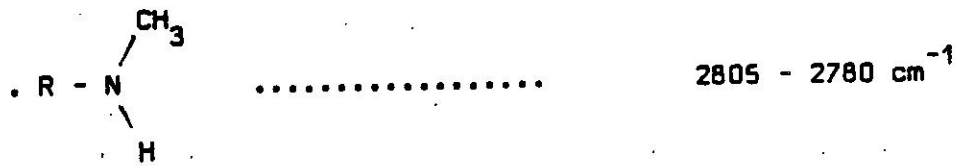
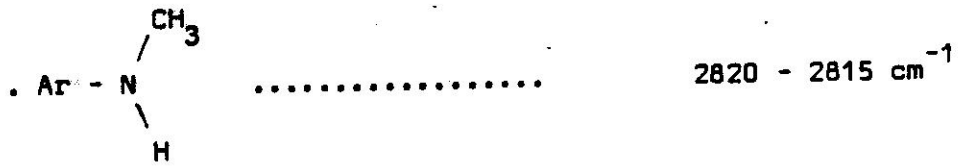
SELS D'AMINES

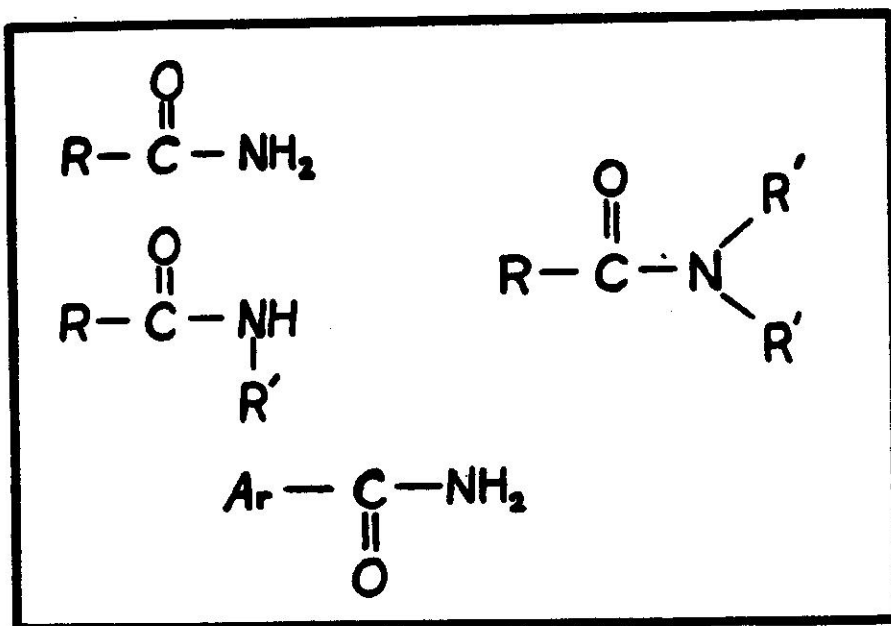
Un excellent moyen pour savoir si une molécule possède un groupement Aminé est de traiter l'échantillon par une solution d'un acide minéral. On observe ainsi l'apparition d'une bande Ammonium correspondant au sel de cette amine.

NH_3^+	<ul style="list-style-type: none"> . bande large à 3000 cm^{-1} (ν_{as} et ν_{s}) . une à plusieurs bandes au voisinage de 2500 cm^{-1} correspondant à des combinaisons ou à des harmoniques. . plusieurs bandes possibles au voisinage de 2000 cm^{-1}. <div style="margin-left: 40px;"> $\delta_{\text{as}} \text{NH}_3^+$ $1600 - 1575 \text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{s}} \text{NH}_3^+$ 1500 cm^{-1} </div>
$=\text{NH}_2^+$	<ul style="list-style-type: none"> . plusieurs bandes de largeur variable entre 2700 et 2250 cm^{-1} correspondant à $(\text{NH}_2 + \text{as} \text{ et } \text{s})$. $(\text{NH}_2^+) \delta$ $1600 - 1575 \text{ cm}^{-1}$
$\equiv \text{NH}^+$	<ul style="list-style-type: none"> . plusieurs bandes entre 2600 et 2200 cm^{-1}
$-\overset{+}{\underset{ }{\text{N}}}-$	<ul style="list-style-type: none"> . ce groupement ne possède pas de bande caractéristique.
$\text{C} = \text{N}^+$	<ul style="list-style-type: none"> . groupe de bandes larges entre 2500 et 2300 cm^{-1} . plusieurs bandes Immonium entre 2200 et 1800 cm^{-1} . $\text{C} = \text{N}^+ \nu$ 1680 cm^{-1}

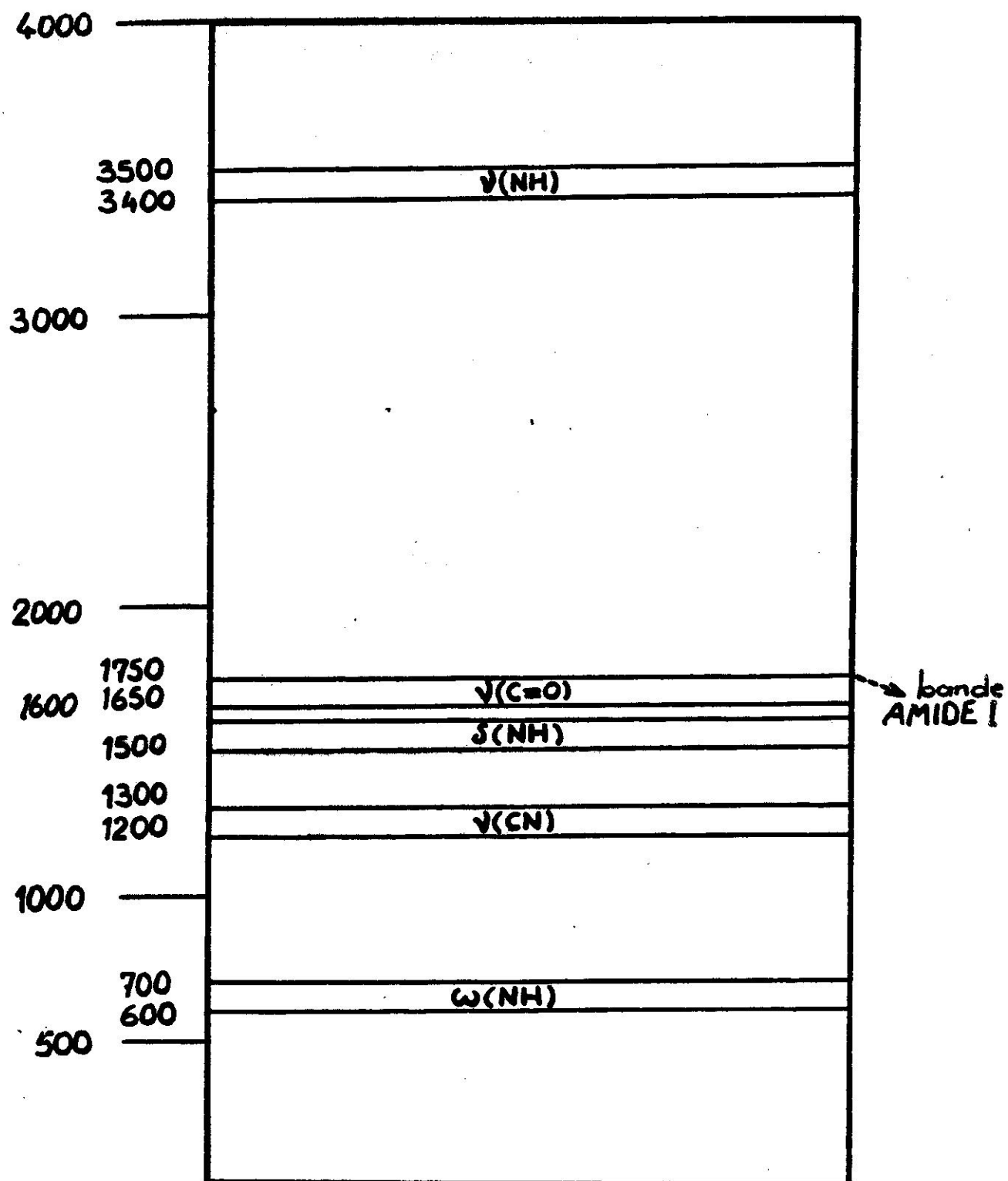
AUTRES GROUPEMENTS

N -- CH₃

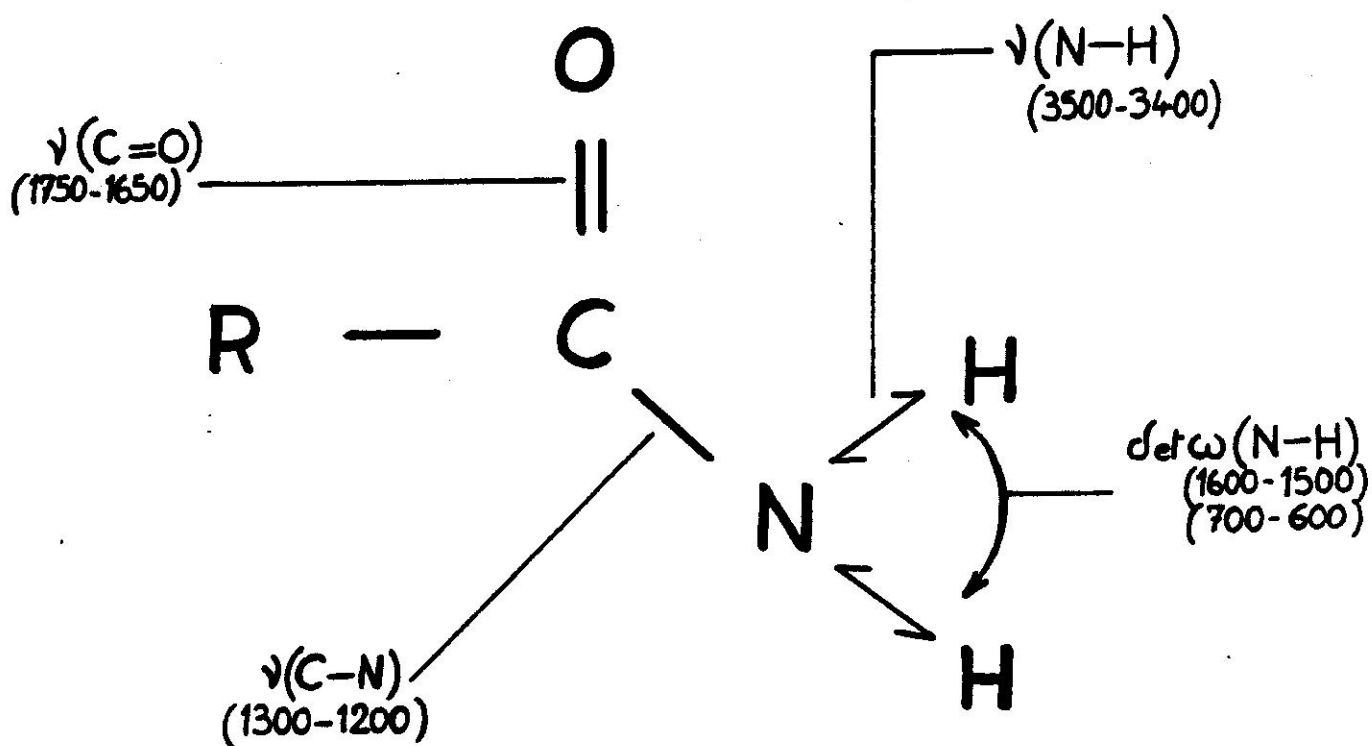


LA FONCTION AMIDE

I - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE :

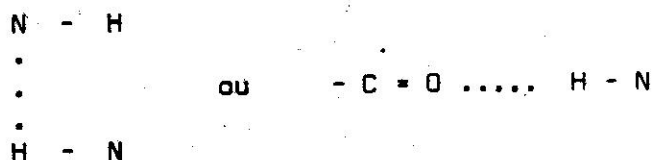


MODES DE VIBRATION



ν (NH)

Les amides donnent lieu à des liaisons hydrogène



Il conviendra de rechercher les vibrations correspondant à la molécule libre et à la molécule associée.

AMIDES PRIMAIRES

GROUPEMENT LIBRE : 2 bandes situées entre 3500 et 3400 cm^{-1}
correspondant à ν_{as} et ν_{s} .

GROUPEMENT ASSOCIE :

Plusieurs bandes élargies entre 3250 et 3050 cm^{-1}

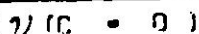
AMIDES SECONDAIRES

GROUPEMENT LIBRE

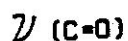
1 bande à 3440 cm^{-1}

GROUPEMENT ASSOCIE

1 bande à 3300 et une à 3070 cm^{-1}



La bande correspondant à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ est appelée Bande Amide I. Sa situation dépend du fait que le C=O est engagé ou non dans une association moléculaire. L'association provoque une baisse de fréquence de la vibration.

AMIDES PRIMAIRES


libre

1690 cm^{-1}

(solution diluée)

associé

1650 cm^{-1}

(phase solide)

AMIDES SECONDAIRES


libre

1680 cm^{-1}

associé

1655 cm^{-1}
AMIDES TERTIAIRES
1650 cm^{-1}

Il ne peut y avoir de liaison Hydrogène.

Effet influençant la position de $\nu(\text{C} = \text{O})$:

$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{N} - \text{C} = \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	+ 15 cm^{-1}
$\begin{array}{c} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	+ 15 cm^{-1}
$\begin{array}{c} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{N} - \text{C} = \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	+ 15 cm^{-1}
α halogénéation		+ 5 à + 50 cm^{-1}
selon l'électronégativité de l'halogène		
$\begin{array}{c} \text{R} - \text{NH} - \text{C} - \text{NH} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1660 cm^{-1}
	O uréide	
$\text{R} - \text{O} - \text{CO} - \text{N}$	1740 - 1690 cm^{-1}
	uréthane	

δ et ω (NH)

La bande correspondant à la vibration (NH) est appelée AMIDE II

AMIDES PRIMAIRES

libre.....	1600 cm ⁻¹
associé	1640 cm ⁻¹

AMIDES SECONDAIRES

libre	1530 cm ⁻¹
associé	1550 cm ⁻¹

La bande amide II est moins intense que la bande amide I.

ν (C-N)

Cette bande (AMIDE III) se trouve dans les environs de

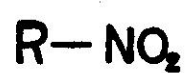
1260 cm⁻¹ pour les groupements libres

1300 cm⁻¹ pour les groupements associés

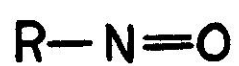
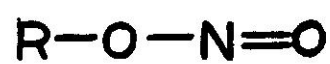
et seulement pour les amides secondaires.

AUTRES BANDES

Bande AMIDE IV	pour amides secondaires	620 et 600 cm ⁻¹
" " V	" " "	720 cm ⁻¹
" " VI	" " primaires	1420 - 1400 cm ⁻¹



Dérivés NITRES

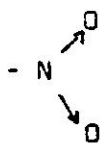
Group.^{nt} NITROSOGroup.^{nt} NITRITO

NITROSAMINE

I - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

GROUPEMENT NO₂

ν_{as} 1650 - 1500 cm⁻¹
bandes très intenses



ν_s 1370 - 1250 cm⁻¹

- C - N ν (C-N) 870 cm⁻¹

- C - N - O δ (C-N-O) 610 cm⁻¹

GROUPEMENT NITROSO

C - N = O 1650 - 1500 cm⁻¹ ν (N - O)

GROUPEMENT NITRITO

O - N = O ν (N=O) 2 bandes 1680 et 1610 cm⁻¹

ν (O-N) 815 - 750 cm⁻¹

690 - 620 cm⁻¹

δ (O-N=O) - - - - -

625 - 565 cm⁻¹

GROUPEMENT NITROSAMINE

N - N = O ν (N=O) 1500 - 1430 cm⁻¹

GROUPEMENTS HALOGENES

MOUVEMENTS DIVERS

RECHERCHE DES HALOGENES

no 0000

no 0005 - GROUPEMENTS HALOGENES ET FONCTIONS DIVERSES

no 0100 - 0100

no 0200 - 0200

no 0300 - 0300

no 0400 - 0400

no 0500 - 0500

no 0600 - 0600

no 0700 - 0700

no 0800 - 0800

no 0900 - 0900

no 1000 - 1000

(continued)

GROUPEMENTS DIVERS

C. ACETHYLIQUES

- C ≡ C -	ν (CH)	3300 cm ⁻¹
	ν (C ≡ C)....	2140 - 2100 cm ⁻¹

NITRILE

- C ≡ N -	ν (C ≡ N) ...	2260 - 2210 cm ⁻¹
-----------------	-------------------	------------------------------

THIOL

- S - H	ν (SH)	2600 - 2550 cm ⁻¹ (f)
- C - S	ν (CS)	800 - 600 cm ⁻¹ (f)
- C = S	ν (S = S) ...	1200 - 1050 cm ⁻¹ (f)

SULFOXIDE

- R - S - O	ν (S=O) ...	1060 - 1040 cm ⁻¹
------------------	-----------------	------------------------------

SULFAMIDE

- R - SO ₂ NH ₂		1370 - 1330 cm ⁻¹
		1180 - 1160 cm ⁻¹

HALOGENES

- C - Cl		800 - 600 cm ⁻¹
- C - Br		600 - 500 cm ⁻¹
- C - F		1400 - 1000 cm ⁻¹ (très forte)