

INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE

I – Spectroscopie outil indispensable du chimiste

➤ Qu'est ce que la spectroscopie ?

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la manière dont celles-ci absorbent les radiations électromagnétiques.

1 – Spectroscopies « courantes »

En chimie organique, les types de spectroscopie auxquels on a le plus recours se classent en 4 catégories :

- Spectroscopie Ultra-violet et Visible
- Spectroscopie Infra-Rouge
- Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire
- Spéctrométrie de Masse

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

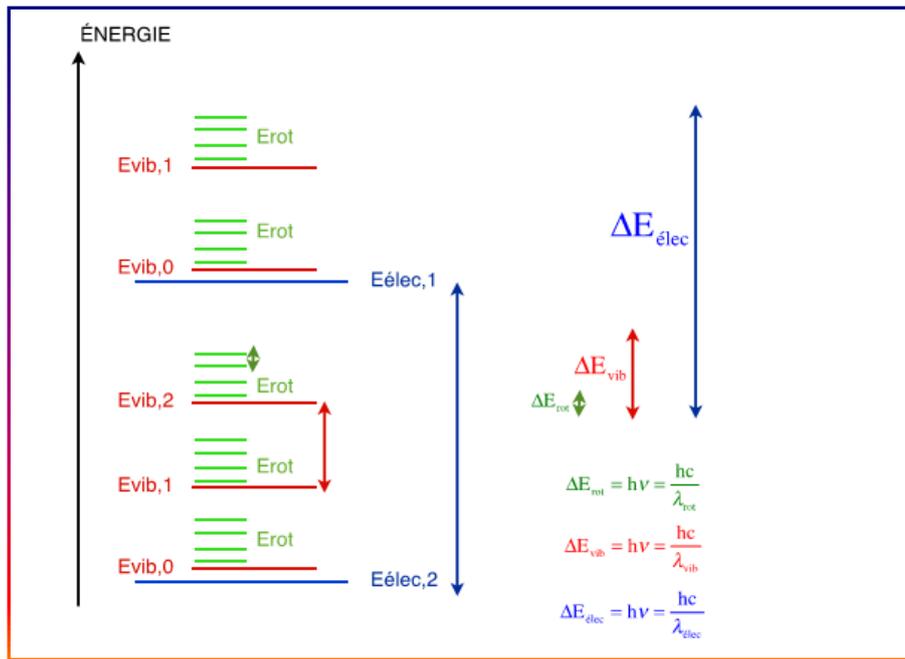
$E_{\text{élec}}$: Energie Electronique associée aux électritrons de la molécule dans leur niveaux d'Energie

E_{vib} : Energie associée aux déformations des longueurs de liaison et des angles de valence autour d'une position d'équilibre

E_{rot} : Energie associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie

Remarque : il est important de retenir que les différences d'énergie entre deux niveaux d'énergie "de même nature" sont très différentes.

$$\Delta E_{\text{rot}} \ll \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{\text{élec}}$$



2 - Excitation moléculaire :

Les molécules absorbent les radiations électromagnétiques sous forme de paquets discrets d'énergie ou quanta. L'absorption d'une radiation n'a lieu que si celle-ci correspond exactement à une différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie de la molécule. On dit que la molécule subit une **excitation**.

Domaine de la radiation	Nature de la transition	Energie correspondante
Rayons X	Transition électronique des couches internes vers les couches externes	> 1 250 kJ.mol ⁻¹
UV et visible	Transition électronique par promotion des électrons de valence uniquement	170 à 1 250 kJ.mol ⁻¹
Infrarouge	Excitation vibrationnelle des liaisons	8 à 42 kJ.mol ⁻¹
Micro-onde	Rotations autour des liaisons	10 ⁻⁴ kJ.mol ⁻¹
Ondes radios	Interactions avec les noyaux des atomes	10 ⁻⁶ kJ.mol ⁻¹

3 - Qu'appelle-t-on un spectre ?

II - SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

1- Principe

- La spectroscopie UV-Visible est une spectroscopie moléculaire d'absorption
- A chaque rayonnement de longueur λ absorbé correspond une énergie
- Ainsi pour la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$, il correspond une longueur d'onde λ donné par la relation

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

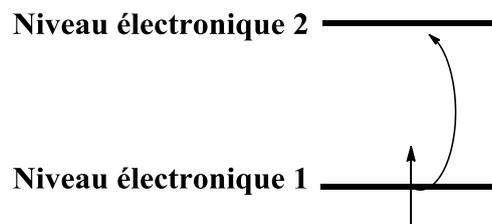
h : C^{te} de Plank = $6,624 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}^{-1}$

c : vitesse de la lumière = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

λ : longueur d'onde en nm

- Transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) :

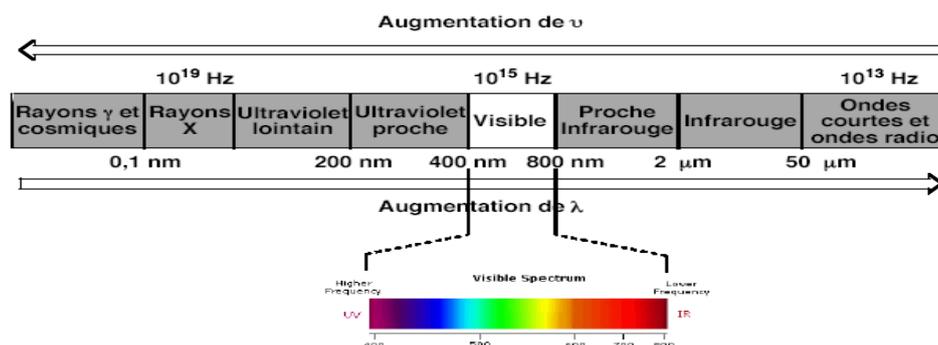
Saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.



La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

DOMAINE UV-VISIBLE

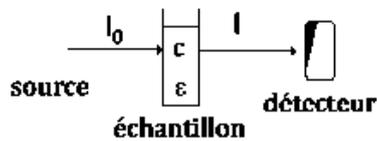
- Domaine UV-visible $\approx 800 - 10 \text{ nm}$
- ➤ visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- ➤ proche-UV : 400 nm - 200 nm
- ➤ UV-lointain : 200 nm - 10 nm
- Spectromètres UV-visible usuels : 200 – 800 nm



2 – Loi d'absorption de la lumière : Loi de BEER-LAMBERT

- Soit une lumière monochromatique traversant une solution (échantillon) de concentration c dans une cuve de largeur l

Le schéma de principe est le suivant :



A est l'absorbance de l'échantillon
 ϵ est le coefficient d'extinction molaire
 l est la largeur de la cuve
 c est la concentration de la substance

- Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise

Relations entre I_0 et I

Intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

- * I_0 intensité de la lumière incidente
- * I intensité transmise
- * l épaisseur de la cuve (cm)
- * C concentration des espèces absorbantes
- * k constante caractéristique de l'échantillon

$$I = I_0 e^{-klC} \quad \log(I_0/I) = klC/2.3 = \epsilon l C$$

- A : absorbance : $A = \log(I_0/I)$ (absorbance ou densité optique)
- $I/I_0 = T$: transmission
- % T : transmittance
- ϵ : coefficient d'extinction molaire (Caractéristique de la substance à une λ donnée)
- ϵ : valeurs expérimentales varient de 0 à $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$$\text{loi de Beer-Lambert : } A = -\log T = \epsilon l C$$

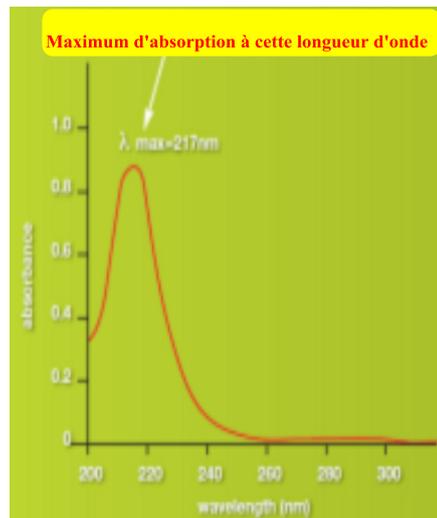
Si C est la molarité, ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Validité de la loi de Beer-Lambert :

- s'applique pour des radiations monochromatiques
- s'applique pour des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...)

3 – Allure du spectre d'absorption UV-visible :

- Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm)
- Bande caractérisée par position λ_{\max} , son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max}

**4 – Transitions électroniques :**

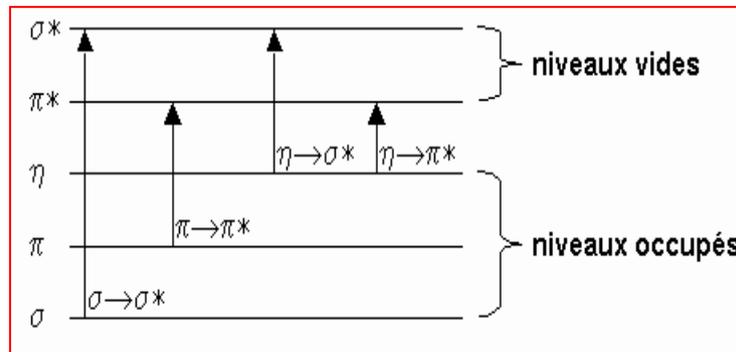
- Transitions électroniques : passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies
- Elles ont lieu, lorsque la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence entre l'état fondamental et excité
- Règles de sélection \Rightarrow transition **permise (active)**
interdite (inactive)

Transitions sont permises, si elles provoquent :

- Variation du moment dipolaire électrique

- Orbitales impliquées telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$

le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.



4.1 – transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- Transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* : grande énergie
- Bande d'absorption $\sigma \rightarrow \sigma^*$
 - intense
 - UV-lointain, vers 130 nm
- Exemple : hexane C_6H_{14}
 - $\lambda = 135 \text{ nm}$ $\epsilon = 10\,000$

4.2 – transition $n \rightarrow \sigma^*$

- Transfert d'un électron du doublet n d'un hétéro-atome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^*
- Energies inférieures à celles des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- Bande d'absorption $n \rightarrow \sigma^*$
 - moyenne
 - λ : 150 - 250 nm
 - ϵ : 100 – 5000 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 - Exemples :
 - CH_3OH $\lambda_{\text{max}} = 183 \text{ nm}$ $\epsilon = 500$
 - $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$ $\epsilon = 2000$
 - $CH_3CH_2NH_2$ $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ $\epsilon = 800$

4.3 – transition $n \rightarrow \pi^*$

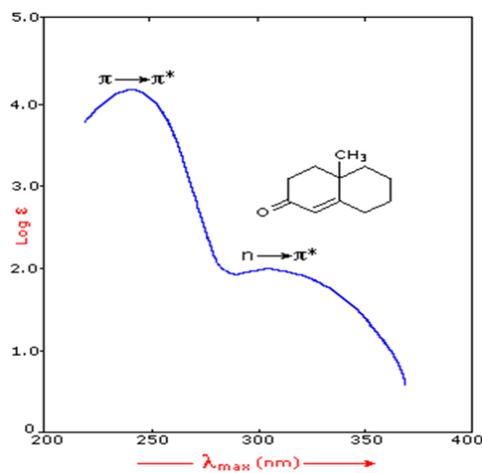
- Cas des molécules avec hétéroatome appartenant à un système insaturé
- bande correspondante est peu intense
- ϵ est compris entre 10 – 100

- **Exemple : fonction carbonyle λ_{\max} : 270 – 295 nm**
- **Ethanal CH_3CHO $\lambda_{\max}= 293$ $\epsilon = 12$**

4.4 – transition $\pi \rightarrow \pi^*$

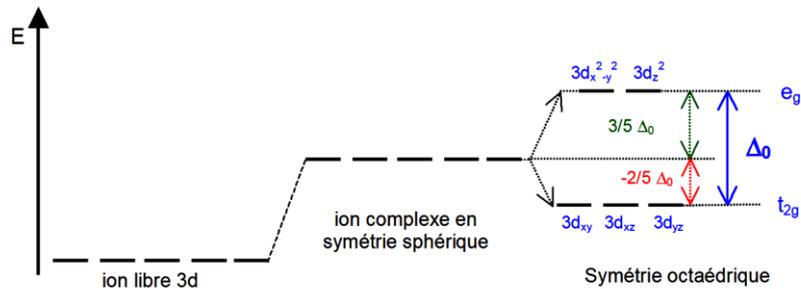
- **Cas des molécules qui possède des doubles liaisons**
- **Absorption très intense**
- **ϵ compris entre 1000 – 10000**
- **λ_{\max} max: 165 – 200 nm**
- **EXEMPLES :**

Exemple	Transition	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$)
Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
Hex-1-yne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000
Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200



4.5 – transition $d \rightarrow d^*$

Effet du champ cristallin



⇒ levée de dégénérescence des orbitales d

Complexes des métaux de transition colorés

Exemple : solution aqueuse du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bleue

5 – groupements influençant les transitions électroniques :

Terminologie

- **Groupement chromophore** : responsable d'une absorption indépendamment du squelette carboné

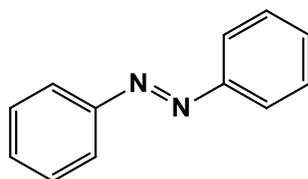
Exemple : C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N...

- **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore

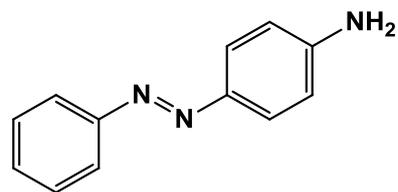
⇒ modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption

Exemple : OH, NH₂, Cl...

- Exemple : azobenzène



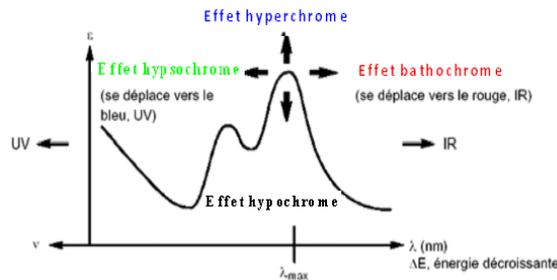
Azobenzène



Jaune d'aniline

Effet hypsochrome :
déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde

Effet hyperchrome :
augmentation de l'intensité d'absorption



Effet hypochrome :
diminution de l'intensité d'absorption

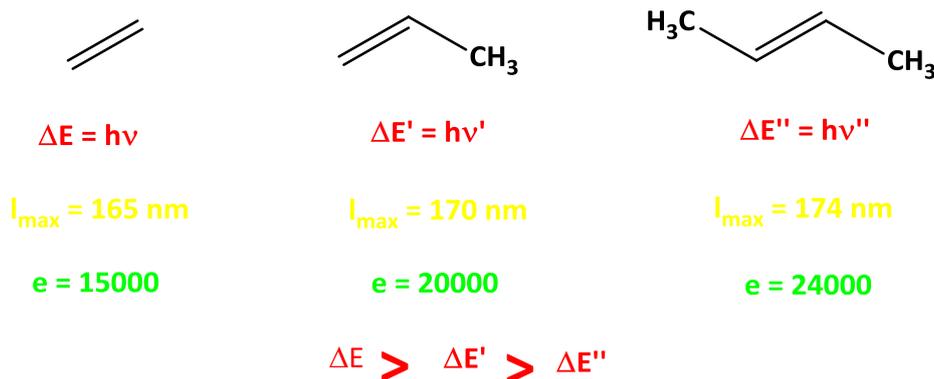
Effet bathochrome :
déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde

6 – Facteurs influençant les transition électroniques

6.1 – Effet de la substitution

- Position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore
- L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas des groupements alkyles sur les doubles liaisons

Exemple :



- Substituants à effet mésomère (auxochromes)

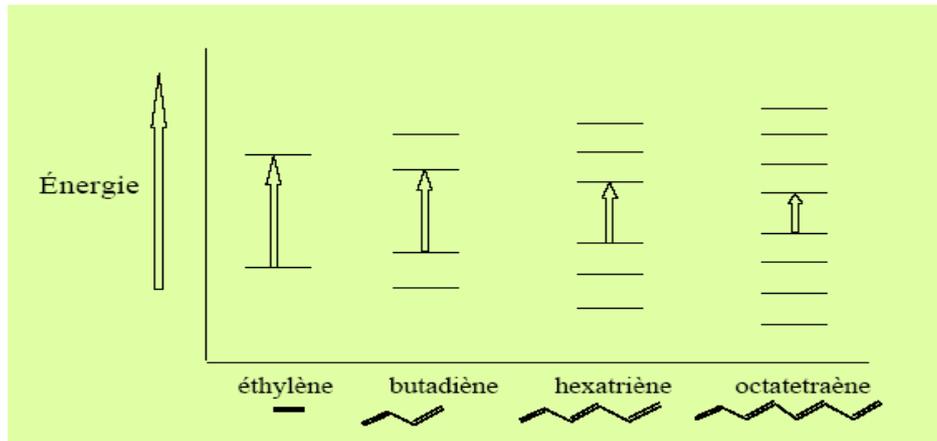
OH, -OR, -X, -NH₂, ... portés par un chromophore C=C ou C=O : Effets bathochrome et hyperchrome

6.2 – Effet de la conjugaison :

- **Augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome.**
- **Enchaînement d'insaturations \Rightarrow délocalisation des électrons π le long de la molécule.**

\Leftrightarrow **facilité de mouvement des électrons**

\Rightarrow **un rapprochement des niveaux d'énergies :**

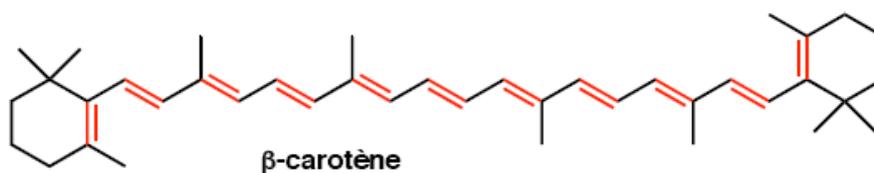


Nom	Formule Structurale	λ_{\max} (nm)	Energie (Kj.mol ⁻¹)
Ethène	CH ₂ =CH ₂	165	723
Buta-1,3-diène	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	217	551
(3E)-hexa-1, 3,5-tiène	CH ₂ =CH-CH=CH-CH=CH ₂	268	447
(3E,5E)-octa-1,3,5,7-tétraène	CH ₂ =CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH ₂	290	384

Remarque :

Déplacement bathochrome est origine de la couleur de nombreux composés naturels avec chromophores conjugués étendus.

Exemple : couleur orangée du β -carotène provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées : $\lambda_{\max} = 497$ et 466 nm (chloroforme).



➤ Composés "push-pull" :

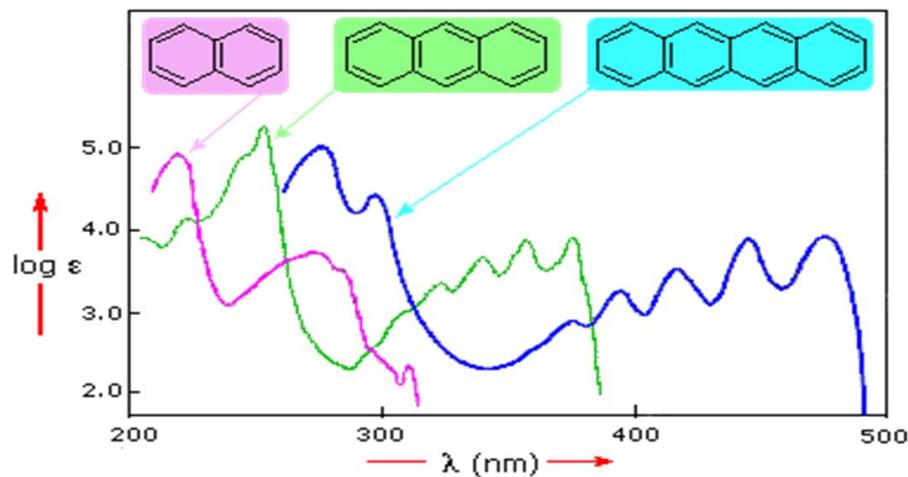
couple donneur/accepteur est placé en position conjuguée \longrightarrow absorption intense décalée vers le rouge

➤ Composés benzéniques :

- Absorptions des aromatiques beaucoup plus complexes que celle des éthyléniques
- Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$
- Benzène : trois bandes d'absorption dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$
 - $\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$ $\epsilon = 60000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 - $\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$ $\epsilon = 7900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 - $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$ $\epsilon = 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

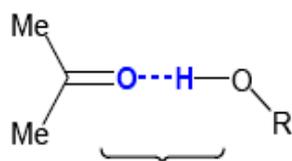
➤ Aromatiques polynucléaires

- Plus le nombre de cycles condensés augmente, plus λ augmente jusqu'au visible.

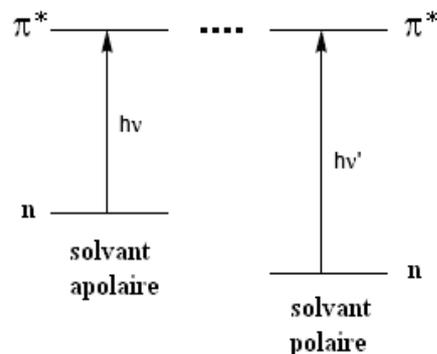


6.3 – Effet du solvant :

- Cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$: groupement carbonyle des cétones



stabilisation de $n(\text{CO})$ par pont-H
(en stabilisant l'état fondamental on rend la transition électronique plus difficile, d'énergie plus élevée)



- Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Par augmentation de la polarité du solvant :

Transition $n \rightarrow \pi^*$: effet hypsochrome

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: effet bathochrome

En résumé : Le déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants permet reconnaître la nature électronique des transitions observées.

- ✓ Le spectre UV-Visible ne permet pas l'identification d'un produit.
- ✓ Le spectre UV-Visible permet l'identification du groupement chromophore qu'il contient.

7 – Règles de Woodward-Fieser-Scott :

7.1 - Diènes et polyènes :

7.1.1 - Chromophore isolé :

Ethylène : chromophore C=C $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ $\epsilon = 15000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

7.1.2 – Diènes et polyènes conjugués :

Table 1 - Règles de Woodward-Fieser : prévision de λ_{\max} pour les diènes conjugués (dans l'éthanol) :

Structure de base	Parent homoannulaire	Parent hétéroannulaire	Diène acyclique
Valeur de base	253 nm	214 nm	217 nm
			Incrément à ajouter (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire			30
Double liaison exocyclique			5
Alkyle ou reste de cycle			5
-OR			6
-SR			30
-Cl, -Br			5
-NR ₂			60
-O-CO-R			0

Exemple 1 :



λ_{max} calculée = 232 nm

λ_{max} observée = 234 nm

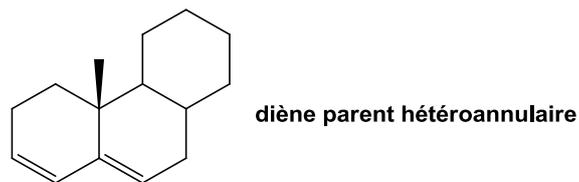
Exemple 2 :



λ_{max} calculée = 263 nm

λ_{max} observée = 256 nm

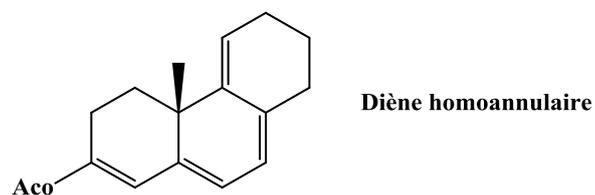
Exemple 3 :



λ_{max} calculée = 234 nm

λ_{max} observée = 235 nm

Exemple 4 :



λ_{max} calculée = 253 nm

7.3 - Chromophore carbonyle :

7.3.1 - Chromophore isolé :

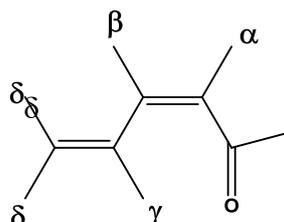
Deux types de transitions : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

• Acétone : $n \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 16$

$\pi \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} = 186 \text{ nm}$, $\epsilon = 1000$

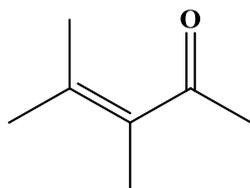
7.3.2 - Chromophore conjugué : carbonyles α, β – insaturés :

Table 2 - Règles de Woodward : prévisions de λ_{\max} pour les composés carbonylés α, β -insaturés (dans l'éthanol)



Structure de base				
Valeur de base	215 nm	215 nm	202 nm	207 nm
Incréments à ajouter (en nm)				
Conjugaison supplémentaire				
○ Hétéroannulaire	30			
○ Homoannulaire	68			
Double liaison exocyclique	5			
Substituants	α	β	γ	δ
-R	10	12	18	18
-OR	35	30	17	31
-O-CO-CH ₃ ou -O-CO-C ₆ H ₅	6	6	6	6
-OH	35	30		50
-Br	25	30		

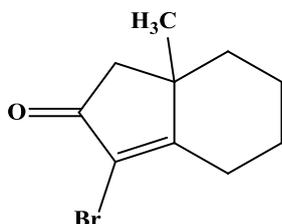
Exemple 1 :

Cétone acyclique α,β -insaturée

λ_{\max} calculée = 249 nm

λ_{\max} observée = 249 nm

Exemple 2 :

Cétone cyclique à 5 chaînons α,β -insaturée

λ_{\max} calculée = 256 nm

λ_{\max} observée = 251 nm

7.4 - Composés benzénique :

- Absorptions des aromatiques beaucoup plus complexes que celle des éthyléniques
- Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$
- Benzène : trois bandes d'absorption dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$

$$\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 60000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 7900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

➤ Règles de Scott :

Les Règles de Scott permettent de prévoir approximativement λ_{\max} dans l'éthanol de la bande vers 256 nm des composés carbonylés substitués de formule générale :

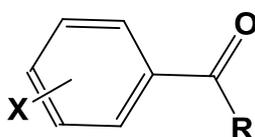
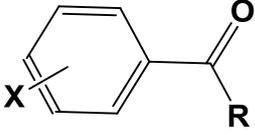
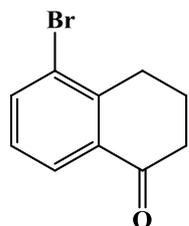


Table 3 - Règles de Scott : Prédiction de λ_{\max} des composés carbonyles aromatiques (dans l'éthanol) :

Structure de base	R	Valeur de base
	H	250 nm
	Alkyle ou reste du cycle	246 nm
	OH	230 nm
	OR	230 nm

Valeur à ajouter en nm			
X	En ortho	En méta	En para
Alkyle (ou reste du cycle)	3	3	10
-OH, -OR	7	7	25
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH-CO-CH ₃	20	20	45
-NR ₂	20	20	85
-NH ₂	15	15	58

Exemple 1 :

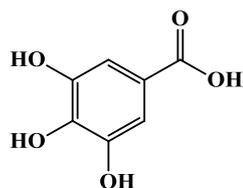


Cétone aromatique R = reste de cycle

λ_{\max} calculée = 251 nm

λ_{\max} observée = 253 nm

Exemple 2 :

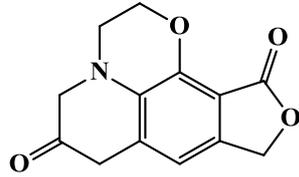


Cétone aromatique R = OH

λ_{max} calculée = **269 nm**

λ_{max} observée = **270 nm**

Exemple 3 :



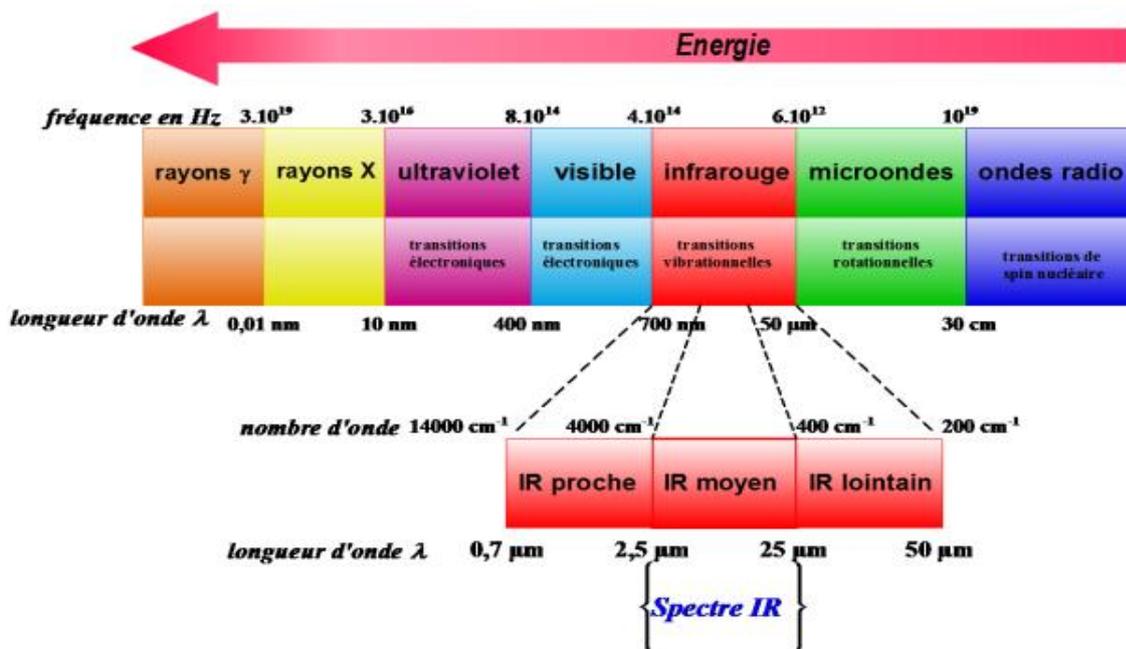
Cétone aromatique R = OH

λ_{max} calculée = **270 nm**

SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

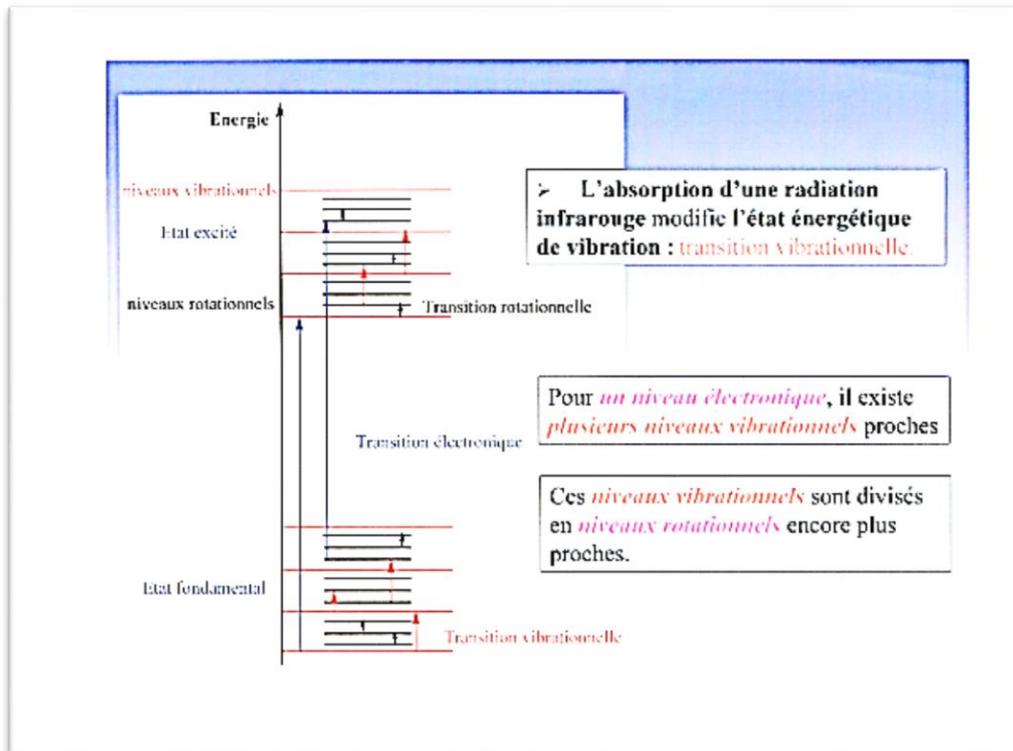
I – Rayonnement IR

- Le rayonnement infrarouge
- ❑ En 1800 : découvert par Frédéric Wilhelm Herschel
- ❑ Rayonnements situés entre la région du spectre visible et les ondes hertziennes
- proche IR (0,8-2,5 μm) soit (12500 – 4000 cm^{-1})
- Moyen IR (2,5 – 25 μm) soit (4000 – 400 cm^{-1})
- Lointain IR (25 – 1000 μm) soit (400 – 10 cm^{-1})



I. 1 – Principe de la spectroscopie IR

- ❑ Interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques
- ❑ Emission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celles de la radiation incidente
- ❑ rayonnement pas assez énergétique :
- Pas de transitions électroniques
- Transitions entre niveaux d'E vibrationnelles (rotation et vibration des molécules)

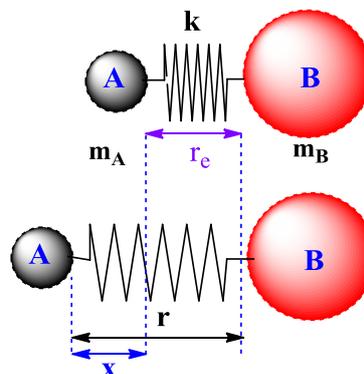


Molécules homopolaires (O_2 , N_2 , Cl_2) ne subissent pas de variation du moment dipolaire lors de leurs vibrations ou de leurs rotations → pas d'absorption dans IR.

I.2 – Aspect théorique

a) Molécule diatomique :

- Molécules diatomiques (HCl) vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent comme s'ils étaient attachés par un ressort : c'est la vibration de valence.
- Molécule diatomique ($A-B$) est représentée par un modèle constitué de 2 masses m_A et m_B reliées par un ressort de constante de force k , de longueur r et se tend et se détend à une certaine fréquence ν .



• **Loi de Hook** : $F_{\text{ressort}} = \pm k \cdot (r - r_e) = \pm k \cdot x$

$\ddot{x} + \frac{k}{m} \cdot x = 0$ équation de l'oscillateur harmonique

$F = m \cdot \gamma = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2}$; $k \cdot x = - m \cdot \frac{d^2x}{dt^2}$ $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m} \cdot x = 0$ c'est l'équation

différentielle du mouvement en $\cos(t)$, en posant $x = A \cos 2\pi t$

Donc $-\frac{k}{m} \cdot x = \frac{d^2x}{dt^2}$; $-\frac{k}{m} \cdot A \cos 2\pi t = -4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 \cdot A \cos 2\pi t$

$$\frac{k}{m} = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 \quad \text{d'où} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

□ Avec de masse m_A et m_B , le calcul fait apparaître la masse réduite μ : $\frac{1}{\mu} =$

$$\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}$$

$$\text{Soit } 2\pi \cdot \nu = \sqrt{\frac{k \cdot (m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}} ; 2\pi \cdot \nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

λ : longueur d'onde

ν : la fréquence

c : célérité de la lumière

$\bar{\nu}$: en cm^{-1}

le nombre d'onde : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

- $\bar{\nu}$ est appelé fréquence de vibration d'élongation ou de Vibration de valence (stretching)
- La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison (dépend de k)

En Résumé :

- ❖ La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison (dépend de k)
- ❖ Seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'IR

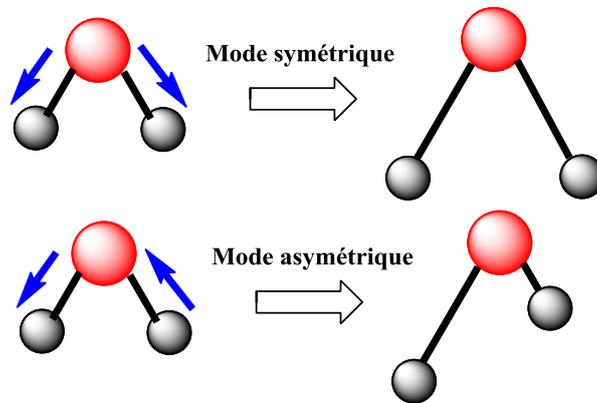
b) Molécules polyatomiques :

II – Types de vibration :

□ Deux types de vibrations :

- vibrations d'élongation (vibrations de valence) : variation de longueur de liaison entre deux atomes
- Vibrations de déformation : variation d'un angle entre deux liaisons

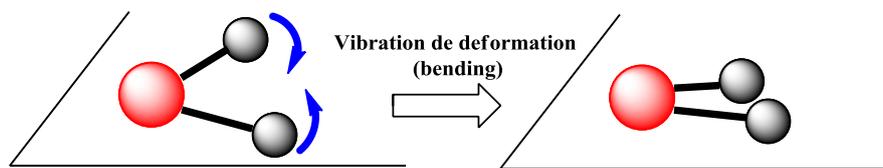
II-1 – Vibration d'élongation (Stretching) :



Vibration d'allongement (stretching)

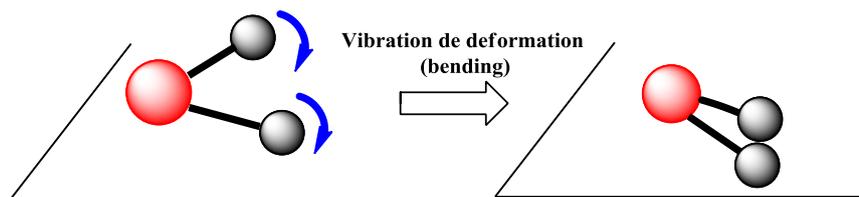
II-1 – Vibration de déformation (bending) :

Dans le plan



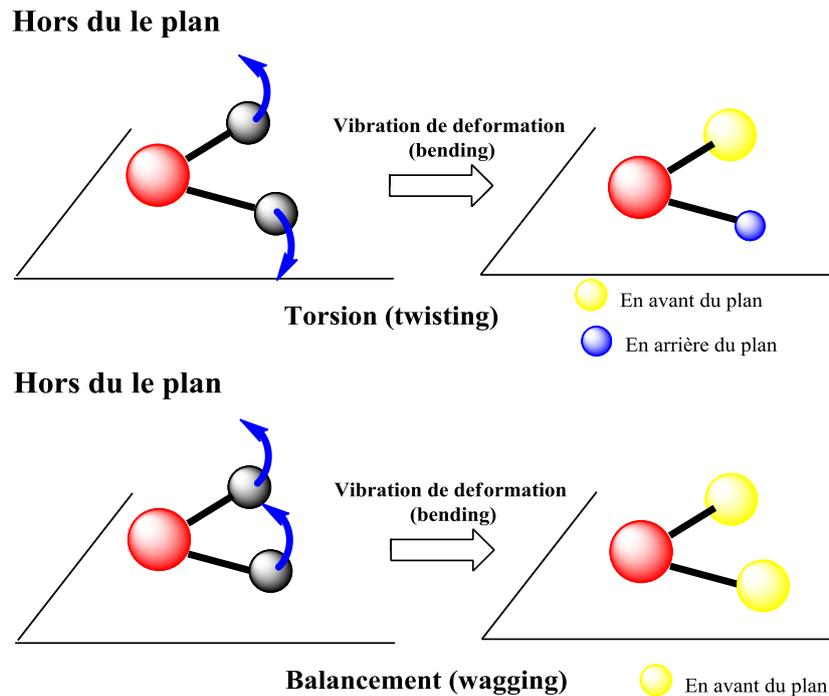
Cisaillement (scissoring)

Dans le plan



Bascule (balancement - rocking)

Vibration de déformation (bending)



Vibration de déformation (bending)

Remarque :

- Les vibrations d'élongation se produisent à des nombres d'onde élevés
- Les vibrations de déformation sont observées vers les faibles nombres d'onde

II – Etude des principales bandes caractéristiques de IR :

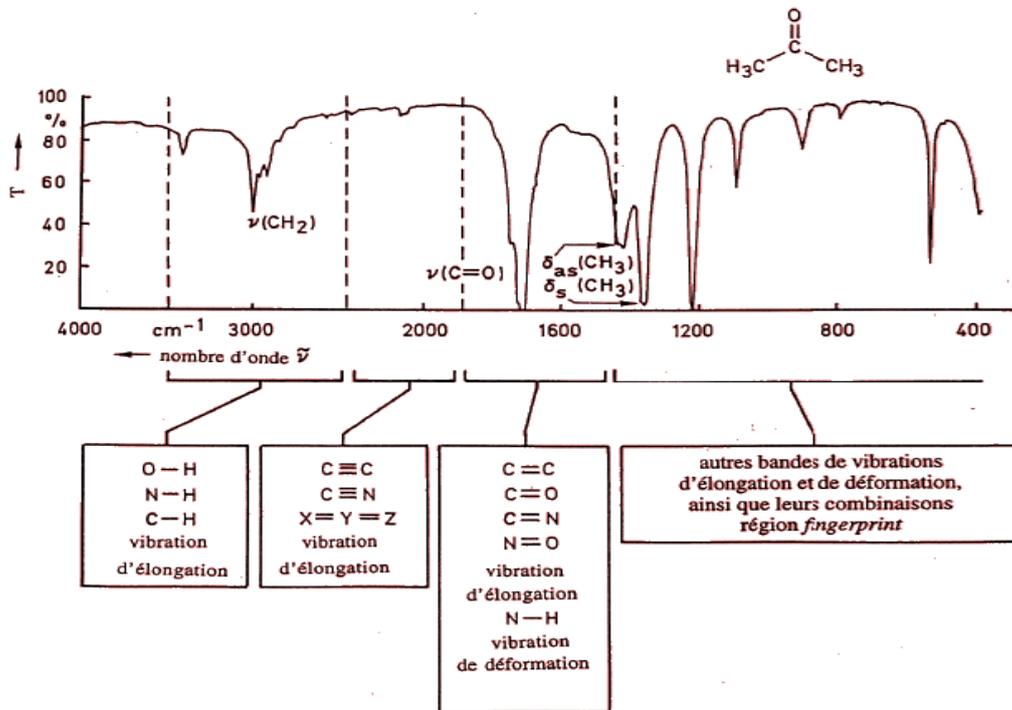
$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{en cm}^{-1}$$

Sur un spectre IR, on distingue 3 régions principales :

- 4000 - 1300 cm^{-1} : région qui correspond aux transitions vibrationnelles d'élongation de la plus part des groupes fonctionnels (R-C-H, R-OH, R-N-H, R-CHO, R-CO-R, RCOOH,...) : zone des fonctions.
- 1300 - 900 cm^{-1} : région de l'empreinte digitale. Elle est unique pour chaque espèce moléculaire. Région complexe comportant des transitions vibrationnelles de déformation

- **900 - 400 cm^{-1} : région de faible énergie, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaison C-H et des composés aromatiques**



1- Alcanes :

$\nu_{\text{(C-H)}} : 3000\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$
pics d'absorption intenses
provenant de la vibration
de valence entre C-H

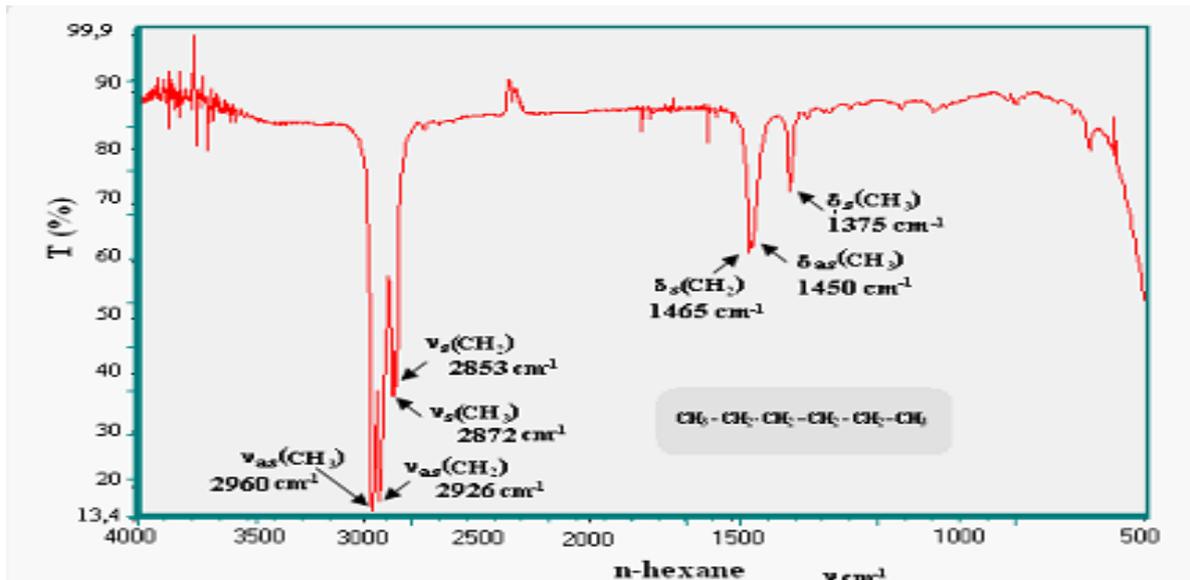
- $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 2960 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2926 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2872 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2852 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{(C-C)}} : 1200\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ pics
d'absorption faibles provenant
de la vibration de valence
entre C-C

vers **1400 cm^{-1}** : vibration
de déformation dans le
plan des liaisons C-H

- $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1375 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 1375 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 1465 \text{ cm}^{-1}$

Exemple : n-hexane



2- Alcanes cycliques :

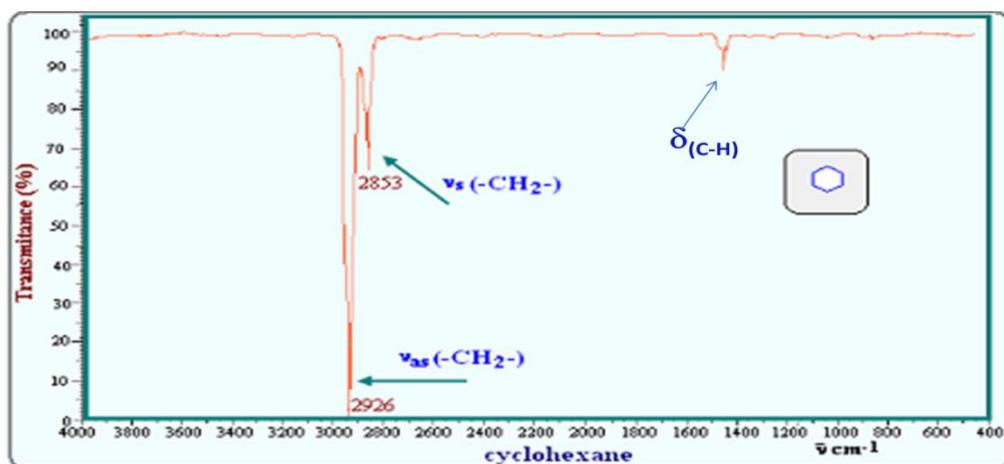
$\nu_{(C-H)}$: 3000–2990 cm^{-1}
pics d'absorption provenant de la vibration d'élongation entre C-H

Augmentation de la tension du cycle augmente la fréquence de vibration

Dans le cas de $\delta_{(C-H)}$ la cyclisation diminue la fréquence de vibration

S'il n'y a pas de tension, la bande de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ apparaît à la même fréquence pour un cycle et un aliphatique

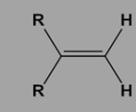
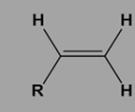
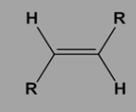
Exemple : cyclohexane



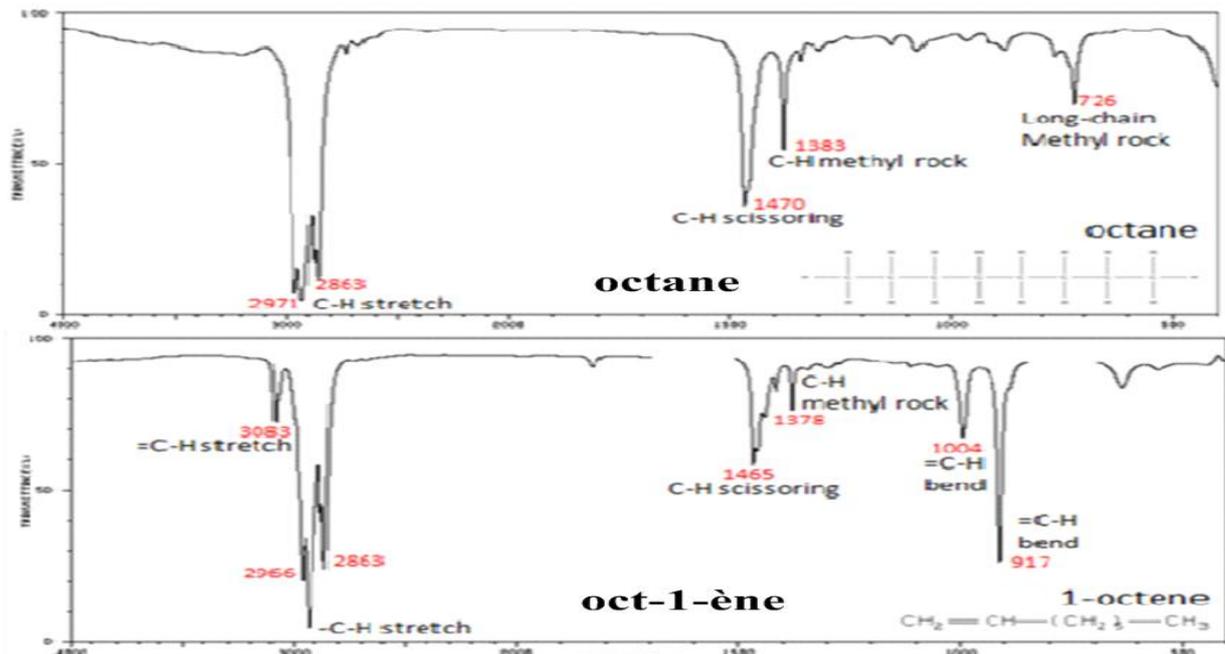
3- Alcènes :

3 bandes de vibration possibles $\nu_{(C-H)}$, $\nu_{(C=C)}$ et $\delta_{(C-H)}$

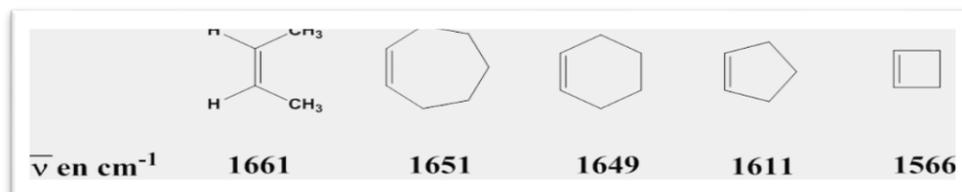
Les fréquences d'absorption dépendent du mode de substitution de l'alcène et de la configuration cis et trans (Z / E)

Composé			
δ_{C-H} (cm ⁻¹)	890	915 et 995	970

Exemple : oct-1-ène



Remarque : La fréquence du mode de vibration du vibreur C=C diminue au fur et à mesure que la tension du cycle augmente.



4- Alcyne :

4. 1 – Les vibrations de valence C≡C :

- Une bande d'intensité moyenne du vibreur C≡C d'alcyne vrai apparait dans la région 2140- 2100 cm⁻¹

- Les alcynes bisubstitués dans les quels les substituants sont différents absorbent entre $2200 - 2260 \text{ cm}^{-1}$
- Aucune bande n'est observée pour Les alcynes bisubstitués symétriques

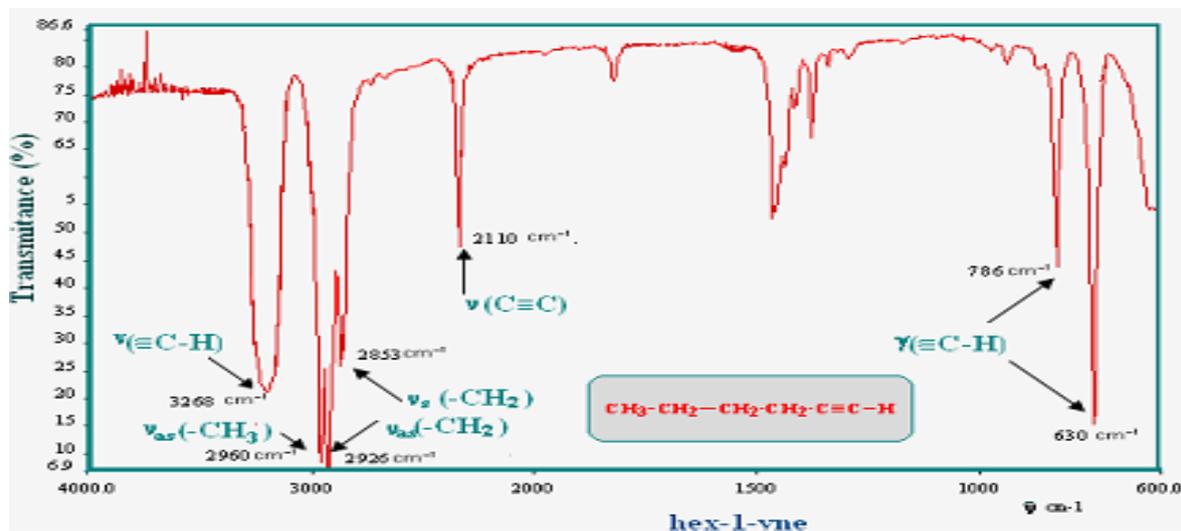
4. 2 – Les vibrations de valence du vibrateur $\equiv\text{C-H}$:

- La vibration de valence $\equiv\text{C-H}$ d'alcynes mono- substitués apparait entre $3330 - 3260 \text{ cm}^{-1}$. c'est une bande intense et plus étroite que celle de OH et NH

4. 3 – Les vibrations de déformation du vibrateur $\equiv\text{C-H}$:

- Les vibrations de déformation $\delta_{\equiv\text{C-H}}$ hors du plan des alcynes donnent de larges vibration intense entre $700 - 610 \text{ cm}^{-1}$

Exemple : hex-1-yne



5 – Les aromatiques :

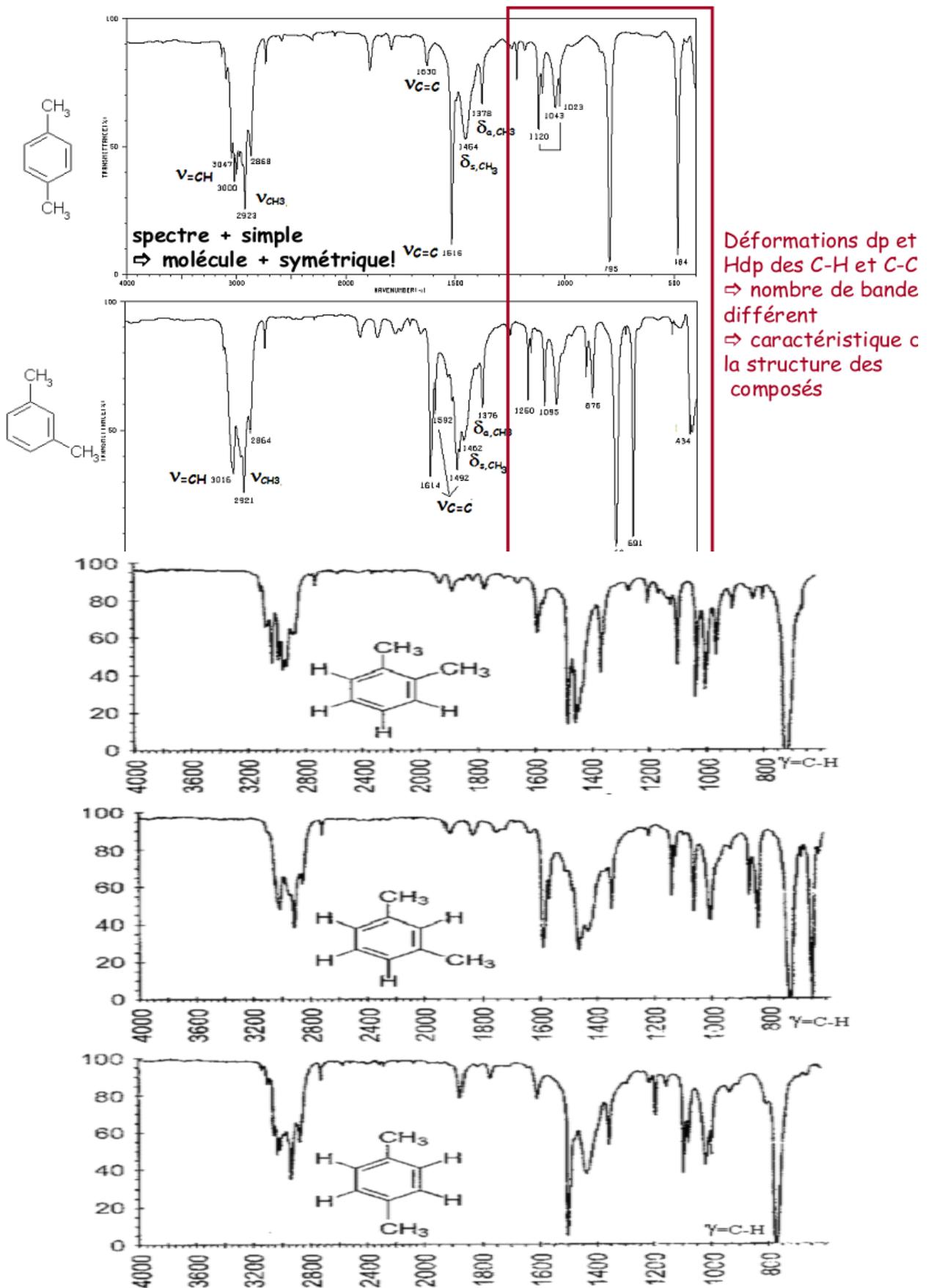
- Pour les aromatiques, même type de bande que les alcènes
- Les bandes de déformation angulaires dans le plan des $\text{H}_{\text{aromatiques}}$ apparaissent entre $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{C=C}}$ à l'intérieur du cycle, absorbent entre $1600 - 1585 \text{ cm}^{-1}$ et entre $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

- ❑ ν_{C-H} aromatiques d'élongation apparaissent entre 3100 - 3000 cm^{-1}
- ❑ Les bandes les plus importantes et les plus riches en informations apparaissent dans la gamme des basses fréquences entre 900 – 675 cm^{-1} . Elles proviennent des δ_{C-H} , hors du plan du cycle
- ❑ δ_{C-H} hors du plan du cycle sont couplés de manière importante aux atomes d'hydrogènes adjacents
- ❑ Les bandes sont souvent intenses et peuvent être utilisés pour déterminer quantitativement les concentrations relatives des isomères dans les mélanges.

Groupement	Bande δ_{C-H}	Degré de substitution	Intensité
5H voisins	735-770 cm^{-1} 658-710 cm^{-1}	mono-substitution	Forte
4H voisins	740-760 cm^{-1}	1,2-di-substitution	Forte
3H voisins	800-770 cm^{-1}	1,2,3-tri-substitution 1,3-di-substitution	Forte
2H voisins	800-840 cm^{-1}	tétra-substitution 1,2,4-tri-substitution 1,4-di-substitution	Forte
1H voisins	800-900 cm^{-1}	---	Faible (souvent Invisible)

Fréquences δ_{C-H} des dérivés benzéniques en fonction de la position des substituants

Exemple :

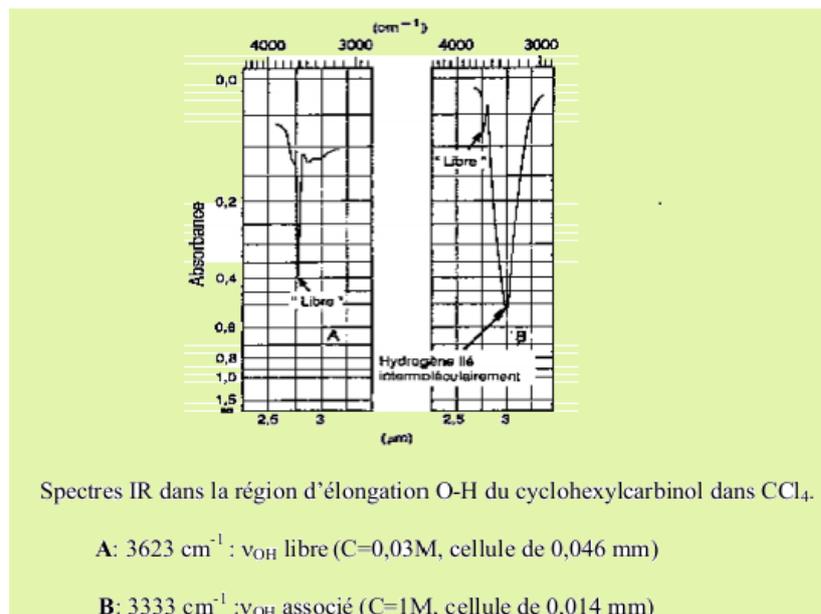


6 – Les alcools et phénols :

Les bandes caractéristiques : ν_{O-H} ; ν_{C-O} ; δ_{O-H}

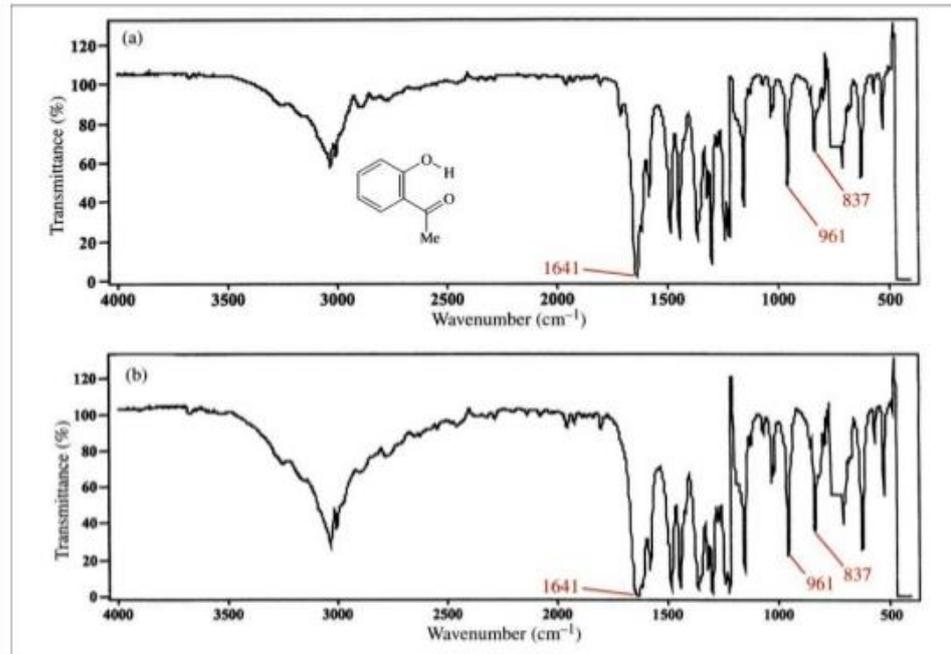
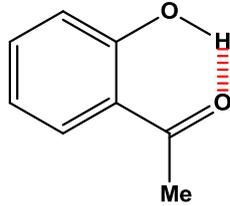
6.1 – Vibrations d'élongation ν_{O-H} :

- ν_{O-H} se situe entre 3600-3200 cm^{-1} , elle dépend :
 - liaison H
 - état physique
 - solvant.



3623 cm^{-1} : structure monomérique

3333 cm^{-1} structure polymérique (liaisons H intermoléculaire)

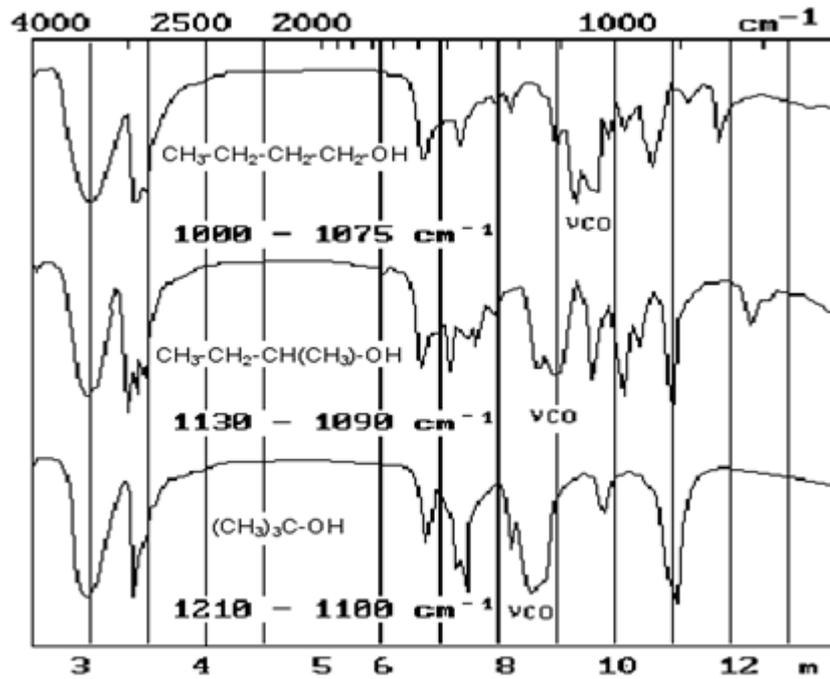


IR spectra of 2'-hydroxyacetophenone: (a) 12 mg cm⁻³ solution in chloroform (trichloromethane); (b) 24 mg cm⁻³ solution in chloroform

6.1 – Vibrations d'élongation ν_{C-O} :

ν_{C-O} des alcools se situe entre 1260-1000 cm⁻¹ sous forme de bande intense et dédoublée, peu sensible à l'état d'association.

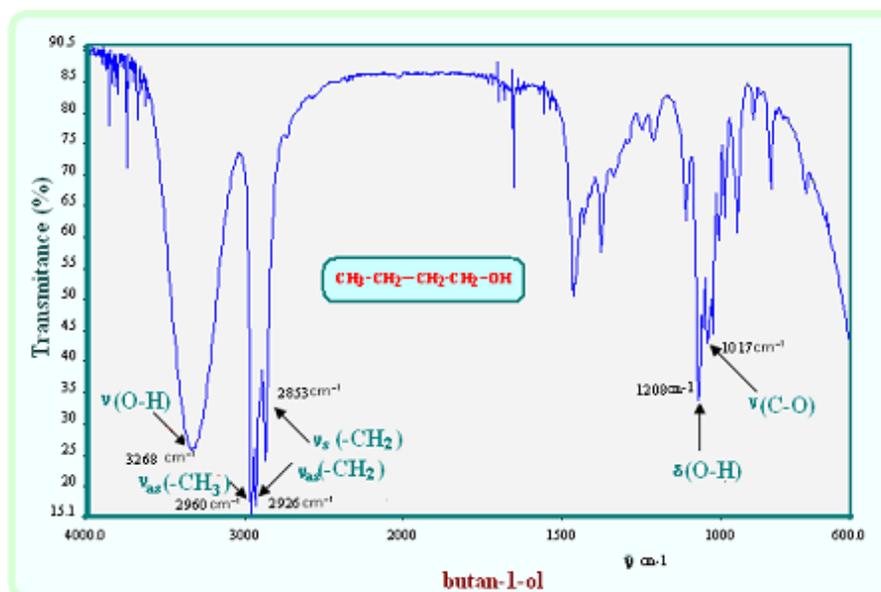
- Alcool I^{re} : ν_{C-O} entre 1000-1075 cm⁻¹
- Alcool II^{re} : ν_{C-O} entre 1090-1130 cm⁻¹
- Alcool III^{re} : ν_{C-O} entre 1100-1210 cm⁻¹.

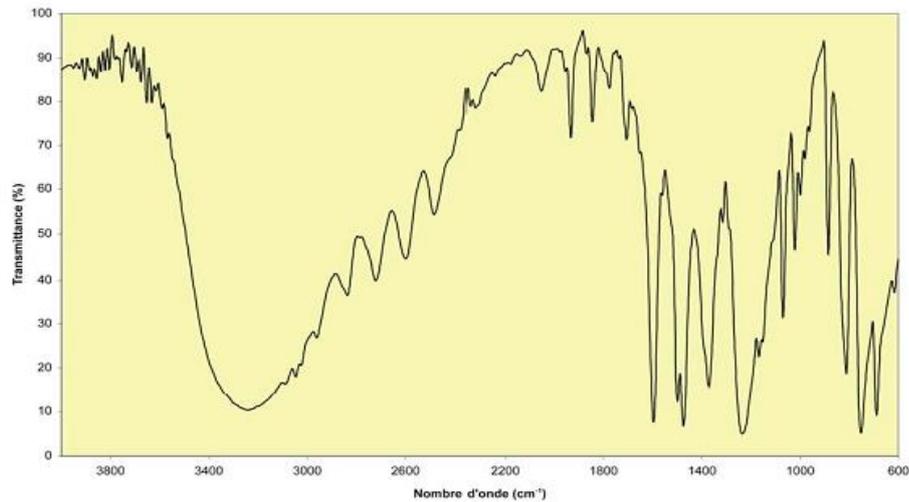


Spectre IR d'un alcool primaire, d'un alcool secondaire et d'un alcool tertiaire

6.3 – Vibrations de déformation angulaire du vibrateur O-H (δ_{C-O}) :

- δ_{C-O} dans le plan des alcools se situe entre $1420-1330\text{ cm}^{-1}$
- Dans les Alcool I^{re} et II^{re} la déformation dans le plan du vibrateur OH se couple avec les vibrations de balancement hors du plan du vibrateur C-H pour donner 2 bandes la 1^{ère} à 1420 cm^{-1} et la seconde proche de 1330 cm^{-1} .
- Dans les alcools III^{re}, pas de couplage → bande unique dans cette région.





Spectre IR du phénol

7 – Ethers :

- **Bande caractéristique : ν_{O-C-O} :**
 - **Vibration d'élongation asymétrique ν_{O-C-O} des éthers aliphatiques : bande intense entre $1150-1080\text{ cm}^{-1}$.**
 - **Vibration d'élongation symétrique ν_{O-C-O} des éthers aliphatiques : bande faible (sauf conjugaison) vers 1125 cm^{-1} .**
 - **Vibration d'élongation asymétrique ν_{O-C-O} des aryles alkyles éthers (ex: anisole) : bande entre $1275-1200\text{ cm}^{-1}$ et une élongation symétrique proche de $1075-1020\text{ cm}^{-1}$.**
 - **Forte absorption due à l'élongation asymétrique ν_{O-C-O} dans les éthers vinyliques apparaît entre $1225-1200\text{ cm}^{-1}$ et forte bande de $1075-1020\text{ cm}^{-1}$ rattachée à l'élongation symétrique.**
 - **Ethers halogénés, polyéthers et éthers cycliques (THF, dioxane), $\nu_{O-C-O} = 1075-1020\text{ cm}^{-1}$.**

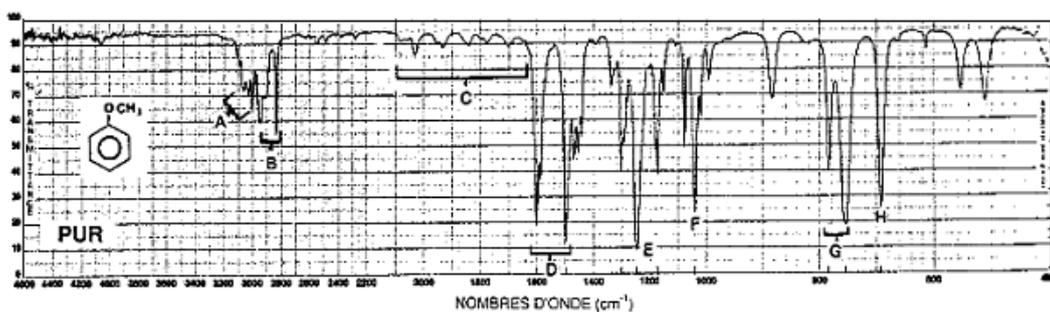


Figure 5 : Spectre IR de l'anisole.

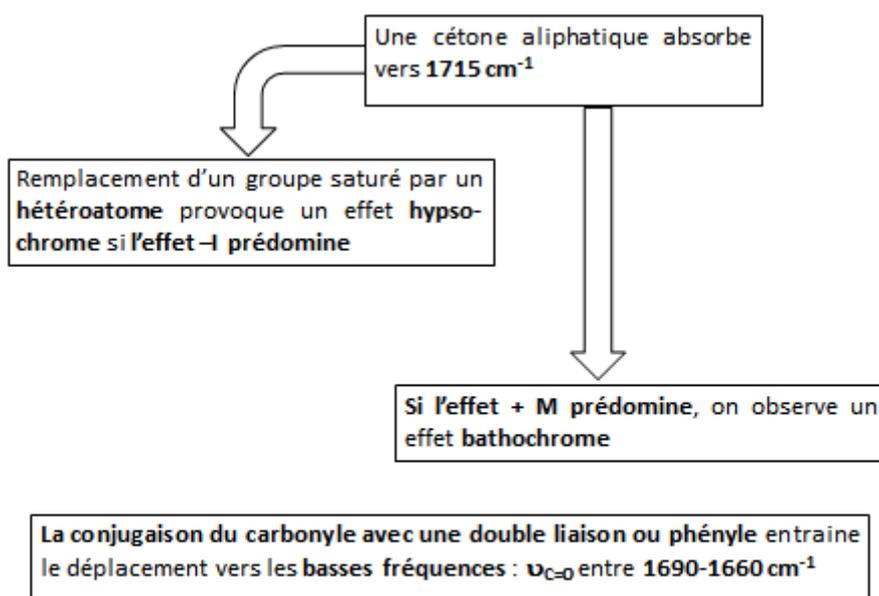
- A.** Elongation C-H aromatique, $3060, 3030$ et 3000 cm^{-1} . **B.** Elongation C-H du méthyle, 2950 et 2835 cm^{-1} . **C.** Région des harmoniques et des bandes de combinaison, $2000-1650\text{ cm}^{-1}$. **D.** Elongation C=C du cycle, 1600 et 1498 cm^{-1} . **E.** Elongation C-O-C asymétrique,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

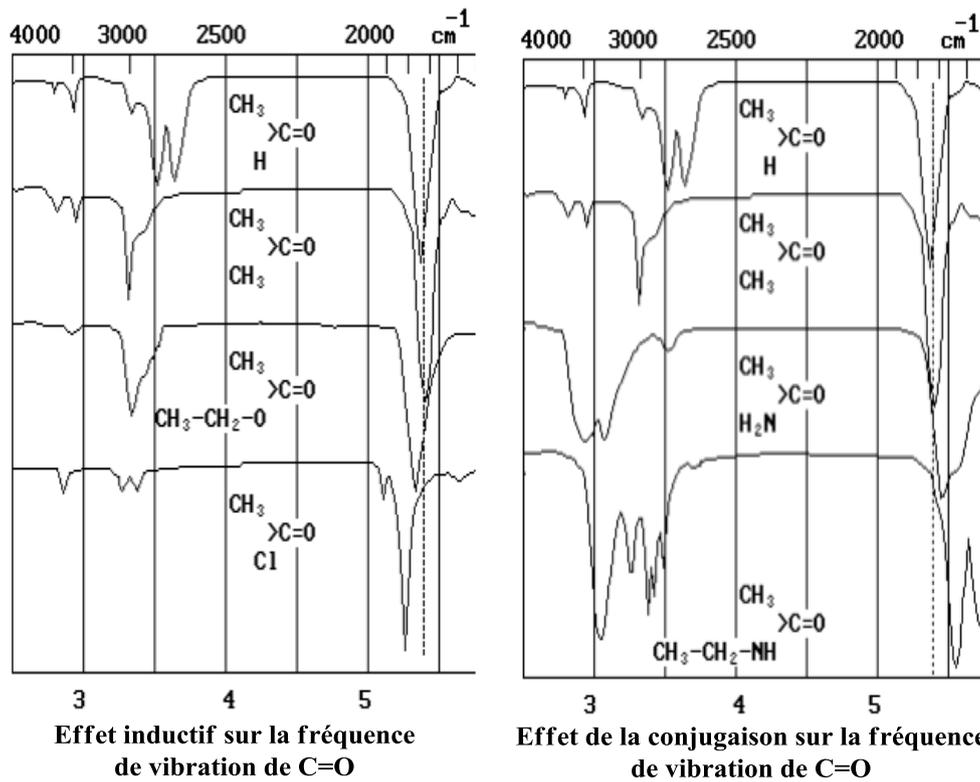
8 – Cétones :

8.1 – Vibration de valence $\nu_{C=O}$:

- **Bande caractéristique : $\nu_{C=O}$: intense et nette entre 1650-1850 cm^{-1} .**
- **Absorption dépend de :**
 - **l'état physique**
 - **Groupes voisins**
 - **Liaison H**
 - **Tension du cycle**

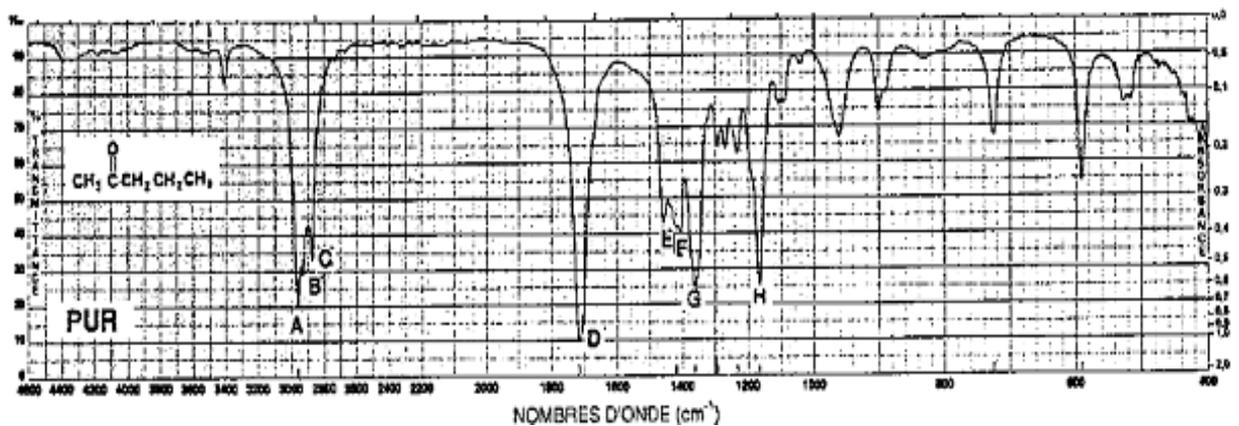
Remarque : l'attribution de la bande C=O ne peut se faire qu'en examinant les autres bandes associées au carbonyle.



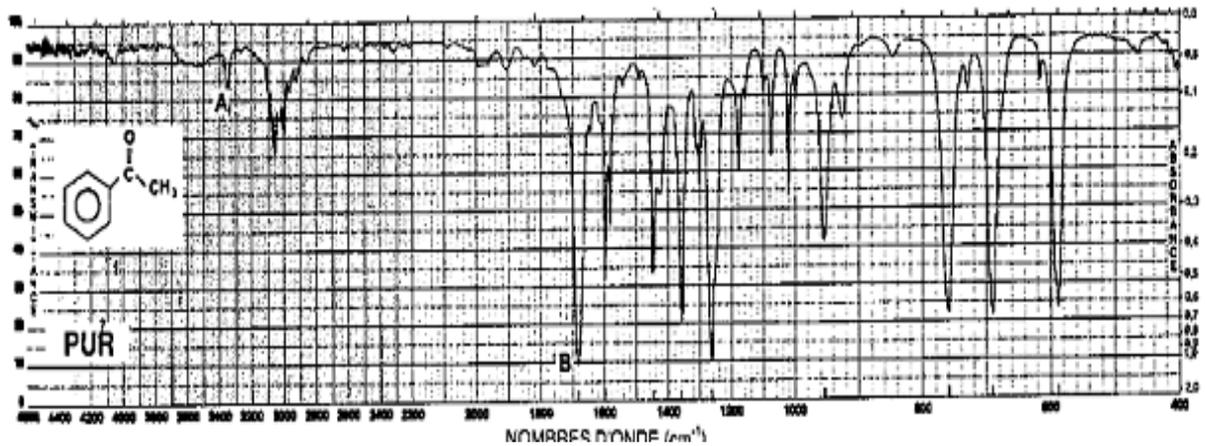


8.1 – Vibration de valence ν_{C-CO-C} et de déformation δ_{C-CO-C} :

- Bande d'absorption moyenne entre $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ due à l'élongation et à la déformation angulaire des vibrateurs C-C-C du groupe C-CO-C.
- Cétones aliphatiques : $1230-1100\text{ cm}^{-1}$
- Cétones aromatiques : $\nu > 1230\text{ cm}^{-1}$.



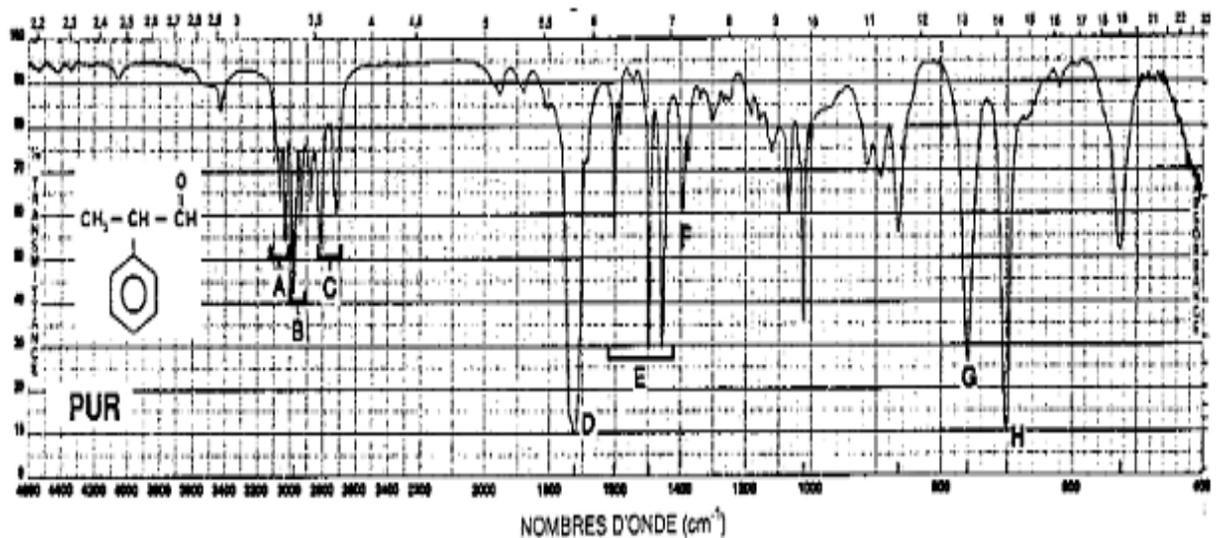
A. $\nu_a \text{ CH}_3 = 2964\text{ cm}^{-1}$; B. $\nu_a \text{ CH}_2 = 2935\text{ cm}^{-1}$; C. $\nu_s \text{ CH}_3 = 2870\text{ cm}^{-1}$; D. $\nu_{C=O}$ d'élongation 1717 cm^{-1} ; E. $\delta_a \text{ CH}_3 = 1423\text{ cm}^{-1}$; F. $\delta_a \text{ CH}_2 = 1410\text{ cm}^{-1}$; G. $\delta_s \text{ CH}_3$ du groupe $\text{CH}_3\text{CO} = 1366\text{ cm}^{-1}$; H. $\delta_{C-CO-C} = 1171\text{ cm}^{-1}$ (faible).



A. $\nu_{C=O}$ d'élongation 3350 cm^{-1} ; B. $\nu_{C=O}$ d'élongation 1685 cm^{-1} , fréquence inférieurs par rapport à celle de la pentan-2-one à cause de la conjugaison, $\delta_{C-CO-C} = 1250\text{ cm}^{-1}$ (forte).

9 – Les aldéhydes :

- $\nu_{C=O}$ aldéhydes est plus élevée que $\nu_{C=O}$ des cétones correspondantes d'environ 15 cm^{-1} ($1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$).



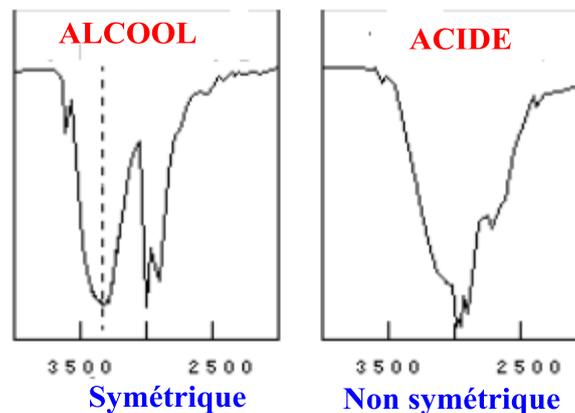
A. ν_{C-H} aromatique : $3070\text{ et }2040\text{ cm}^{-1}$; B. ν_{C-H} aliphatique : $2978, 2940\text{ et }2875\text{ cm}^{-1}$; C. ν_{C-H} aldéhyde : $2825\text{ et }2720\text{ cm}^{-1}$, doublet dû à la résonance de Fermi avec une harmonique de la bande à F. ; D. $\nu_{C=O}$ aldéhyde : 1724 cm^{-1} (conjuguée 1700 cm^{-1}) ; E. $\nu_{C=C}$ cycle $1602, 1439\text{ et }1455\text{ cm}^{-1}$; F. δ_{C-H} aldéhyde : 1390 cm^{-1} ; G. δ_{C-H} aldéhyde hors du plan : 700 cm^{-1}

10 – Les acides carboxyliques :

8.1 – Vibration de valence ν_{O-H} :

- Le spectre des acides carboxyliques dépend de leur état d'association :
 - A l'état liquide ou en solution très concentrée, ils se trouvent essentiellement sous forme de dimères ν_{O-H} : 3300-2500 cm^{-1} (bande large et intense).
 - A l'état solide, ils sont souvent sous forme de chaînes infinies.

Remarque : la forme de la bande d'absorption permet de reconnaître si la bande d'élongation provient de OH d'un acide carboxylique ou d'un alcool.

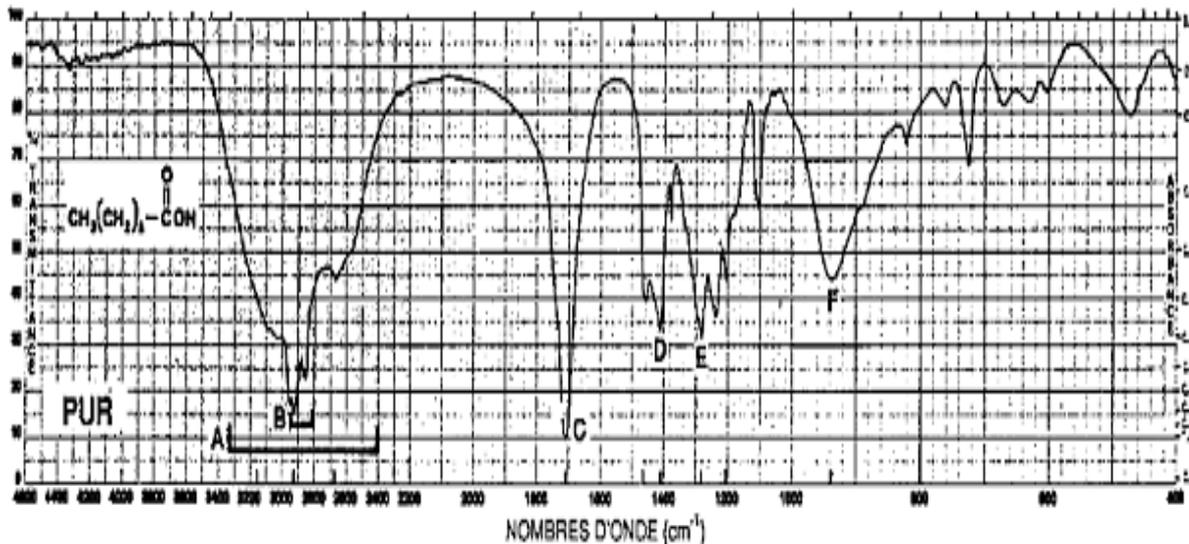


- Dans le cas d'un alcool, la bande OH possède une forme symétrique centrée vers 3300 cm^{-1} .
- Dans le cas d'un acide carboxylique, la bande OH est non symétrique et peut absorber sur une plage centrée vers 3000 cm^{-1} et allant jusqu'à 2300 cm^{-1} .

8.1 – Vibration de valence $\nu_{C=O}$:

- La bande d'élongation $\nu_{C=O}$ d'un acide carboxylique est nettement plus intense que celle d'une cétone.
- $\nu_{C=O}$ du monomère est environ 1760 cm^{-1} (effet de -I de O).
- Dans le dimère (structure habituelle) la liaison C=O est affaiblie par la liaison H et la bande subit un effet bathochrome : entre 1720-1700 cm^{-1} .
- Cétones aliphatiques : 1300-1100 cm^{-1} .
- Cétones aromatiques : $\nu > 1230 \text{ cm}^{-1}$.

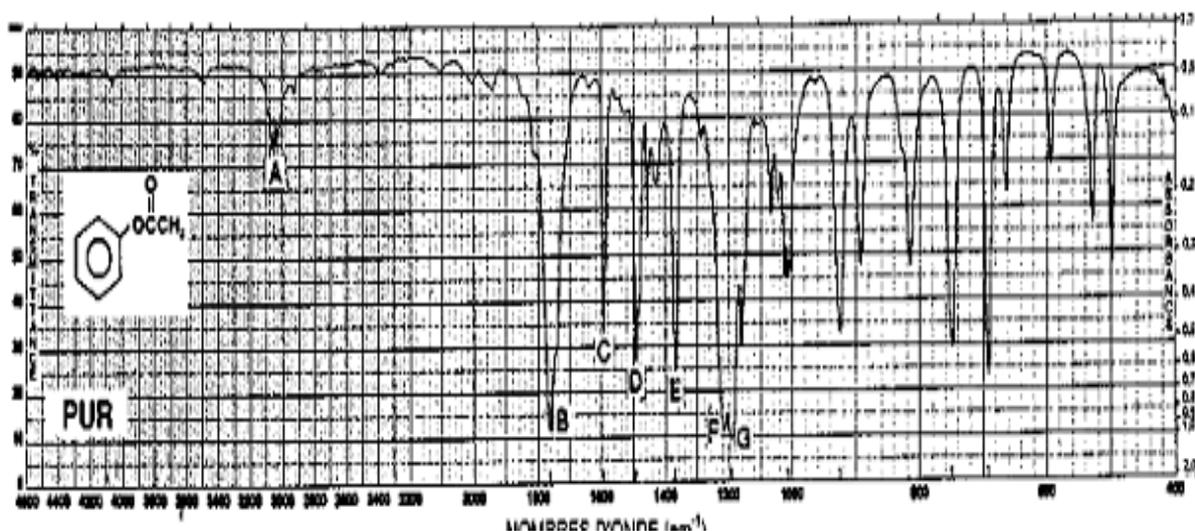
Exemple : acide heptanoïque



A. $\nu_{\text{O-H}}$: 3300 et 2500 cm^{-1} ; B. $\nu_{\text{C-H aliphatique}}$: 2950, 2932 et 2855 cm^{-1} Superposée à l'élongation de O-H ; C. $\nu_{\text{C=O}}$ normale du dimère : 1711 cm^{-1} ; D. $\delta_{\text{C-O-H}}$ dans le plan : 1413 cm^{-1} ; E. $\nu_{\text{C-O}}$: 1285 cm^{-1} ; F. $\delta_{\text{O-H}}$ hors du plan : 939 cm^{-1}

11 – Les esters :

- La bande C=O des esters aliphatiques saturés se situe entre 1750-1735 cm^{-1} (à cause des effets de -I de O tempérés par les effets +I de groupe alkyle).
- Si le groupe lié à O est insaturé (Ex. acétate de phényle), la conjugaison du doublet non liant de O avec la double liaison atténue la densité électronique sur l'O ; ceci va augmenter l'effet de -I de O et donc la fréquence d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$: 1770 cm^{-1} .

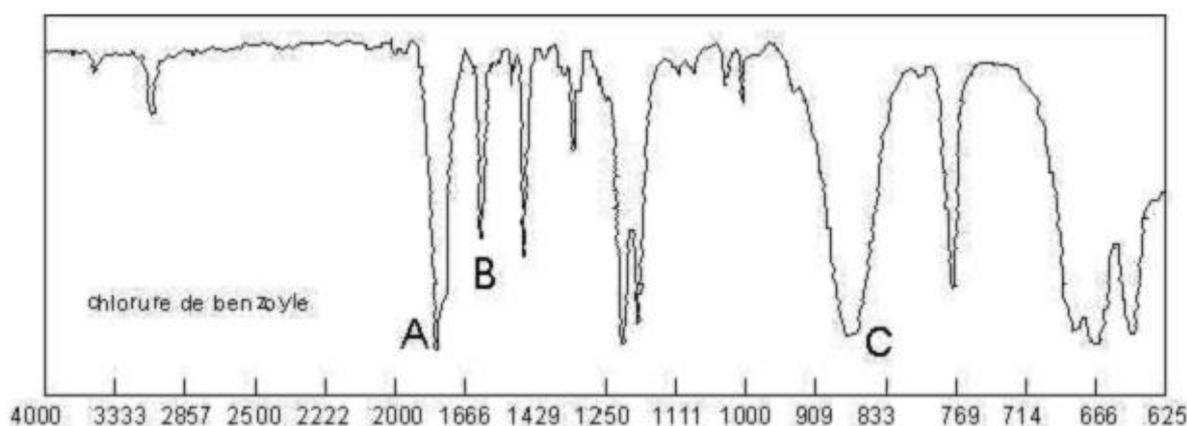


Spectre IR d'acétate de phényle

A. $\nu_{\text{C-H aromatic}}$: 3070 et 2040 cm^{-1} ; B. $\nu_{\text{C=O}}$: 1765 cm^{-1} c'une fréquence plus grande que celle de C=O d'un ester normal ($\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$) ceci est dû à la conjugaison du phényle avec l' O_{sp^3} ; C. $\nu_{\text{C=C}}$ cyclique : 1594 cm^{-1} ; D. $\delta_{\text{a CH}_3}$ dans le plan : 1493 cm^{-1} ; E. $\delta_{\text{s CH}_3}$ dans le plan : 1371 cm^{-1} ; F. Elongation $\nu_{\text{C-CO-O}}$: 1215 cm^{-1} ; G. Elongation asymétrique $\nu_{\text{O-C=C}}$: 1193 cm^{-1}

12 – Les halogénures d'acides :

Exemple : Chlorure de benzoyle

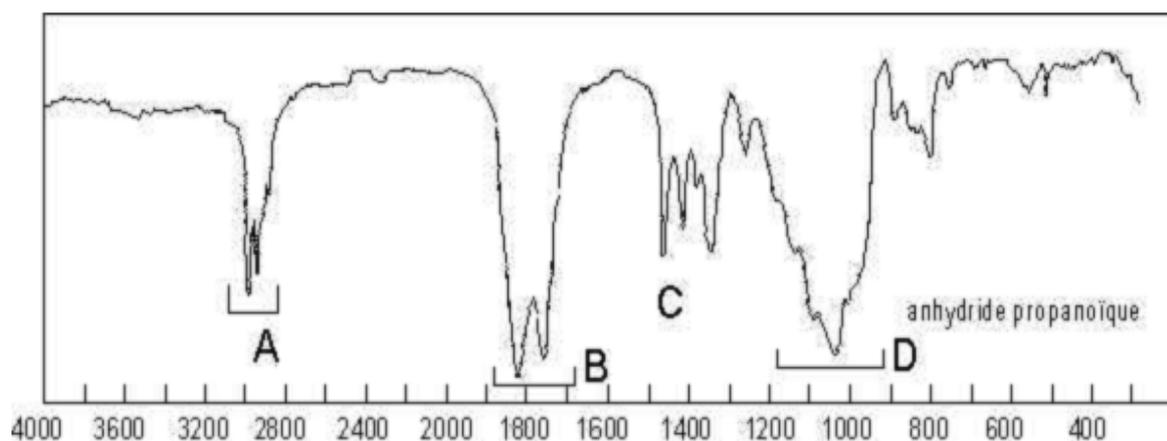


A. $\nu_{\text{C=O}}$: 1790 cm^{-1} à cause de la conjugaison ; B. $\nu_{\text{C-Cl}}$: 1745 cm^{-1} ; C. $\delta_{\text{C-Cl}}$: 875 cm^{-1}

➤ Le C=O subit un effet hypsochrome entre 1815- 1785 cm^{-1}

13 – Les anhydrides d'acides :

Exemple : anhydride propanoïque



Les 2 carbonyles vibrent de manière couplée : O=C-O-C=O . $\nu_{\text{a C=O}}$: 1825 cm^{-1} et $\nu_{\text{s C=O}}$: 1785 cm^{-1} ; $\nu_{\text{O=C-O-C=O}}$: 1040 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation symétrique et asymétrique (bande large)

14 – Les amides :

Les bandes caractéristiques sont : $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$

➤ $\nu_{\text{N-H}}$:

- Les bandes de vibration $\nu_{\text{N-H}}$ sortent aux alentours de 3250 cm^{-1} dans les produits purs à cause de la liaison H.
- Pour les amides primaires, il y a 2 bandes de vibration d'élongation $\nu_{\text{N-H}}$ asymétrique ($\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$) et symétrique ($\sim 3170 \text{ cm}^{-1}$), l'asymétrique étant la plus intense
- On ne trouve qu'une bande dans cette zone pour les amides secondaires (3210 cm^{-1} pour la N-éthylpropanamide) et pas de bandes pour les amides tertiaires.

➤ $\nu_{\text{C=O}}$:

- $\nu_{\text{C=O}}$ sort à une fréquence plus basse ($1650\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) (effet +M de N) que celle d'une cétone ($1700\text{-}1740 \text{ cm}^{-1}$).

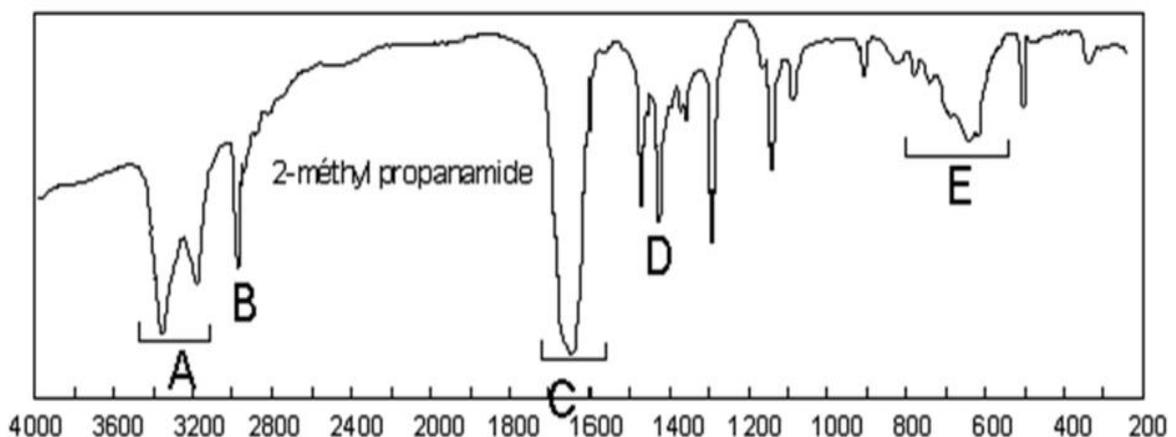
➤ $\nu_{\text{C-N}}$ et $\delta_{\text{N-H}}$:

- $\delta_{\text{N-H}}$ sort aux environs de 1640 cm^{-1} , parfois cette bande est couverte par $\nu_{\text{C=O}}$
- $\nu_{\text{C-N}}$: $1220\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$.

➤ $\delta_{\text{C-N}}$:

- Bande large correspondant à une vibration de déformation hors du plan entre $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

Exemple : 2-méthylpropanamide

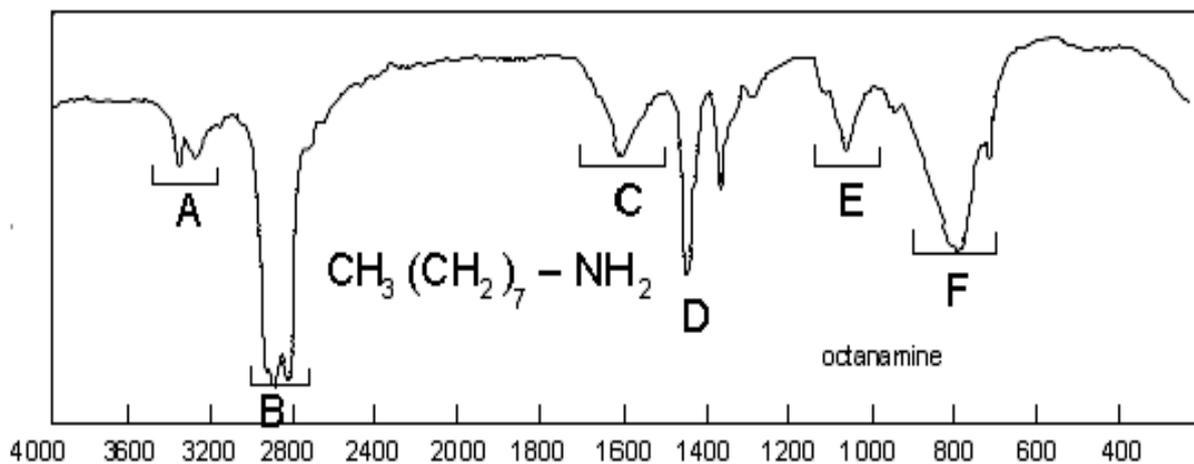


A. $\nu_{\text{N-H}}$ asym. et sym. ; B. $\nu_{\text{C-H}}$; C. $\nu_{\text{C=O}}$; D. $\nu_{\text{C-N}}$; E. $\delta_{\text{N-H}}$

15 – Les amines :

- Comme pour les amides, on retrouve mais moins intenses, les bandes suivantes : $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, une pour les amines secondaires et aucune pour les amines tertiaires.
- Ces bandes sont plus fines que celles des alcools.
- Les amines sont caractérisées aussi par : $\delta_{\text{N-H}}$ d'intensité moyenne à forte ($\sim 1640-1560\text{ cm}^{-1}$) pour les amines I^{res} et aux alentours de 1515 cm^{-1} pour les amines II^{res}.
- $\nu_{\text{C-N}}$: $1250-1020\text{ cm}^{-1}$ d'intensité faible à moyenne pour les amines aliphatiques et $1340-1260\text{ cm}^{-1}$ pour les aromatiques

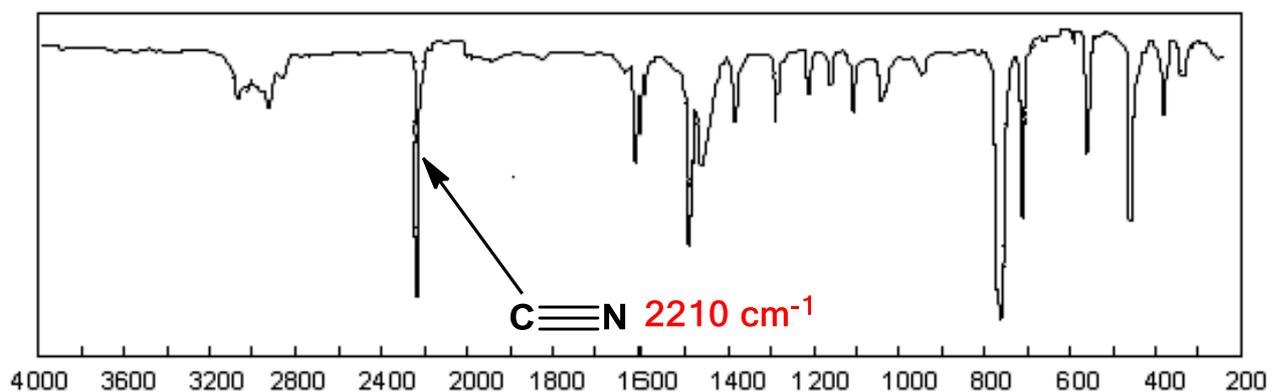
Exemple : octanamine



A. $\nu_{\text{N-H}}$ asym. et sym. ; B. $\nu_{\text{C-H}}$; C. $\delta_{\text{N-H}}$; D. $\delta_{\text{C-H}}$; E. $\nu_{\text{C-N}}$; F. $\delta_{\text{N-H}}$

16 – Les nitriles :

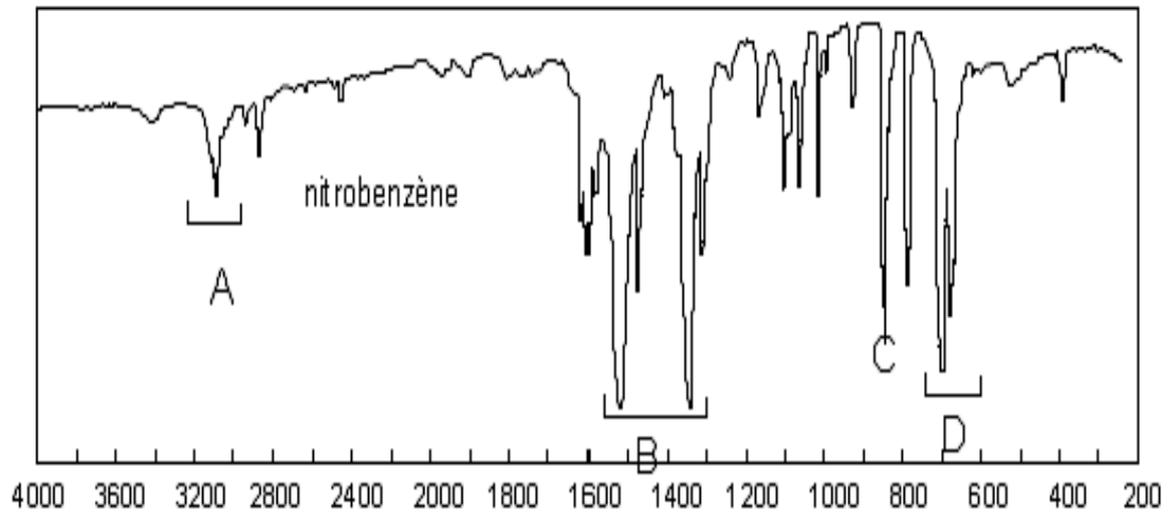
- Les nitriles, comme pour les acétyléniques, présentent une bande caractéristiques



Spectre IR du 1-tolunitrile

16 – Les dérivés nitrés :

Exemple nitro-benzène



- Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétriques (1520 cm^{-1}) et symétriques (1345 cm^{-1}) du groupement NO_2
- $\nu_{\text{ar-N}}$ relativement intense à 850 cm^{-1}