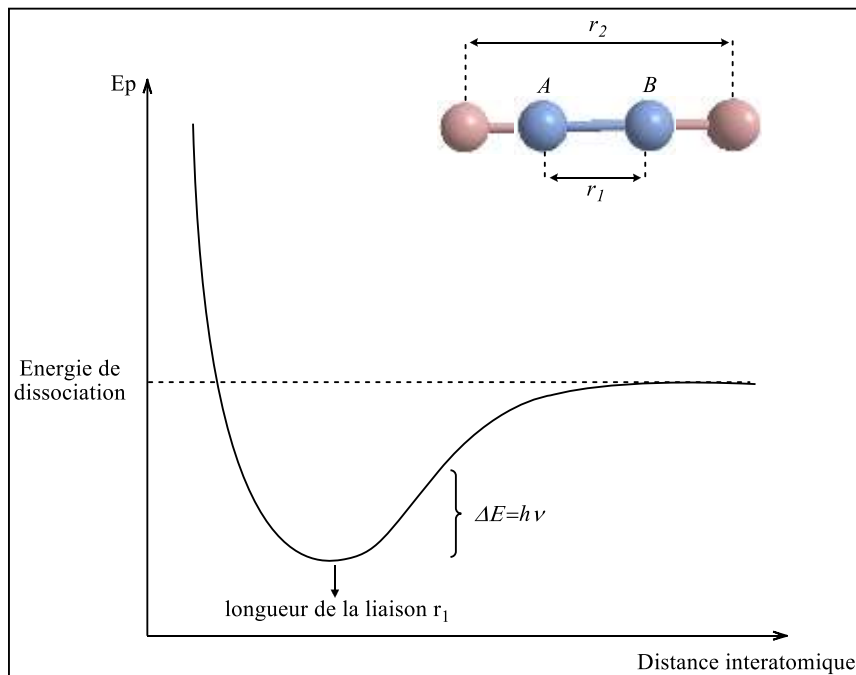


SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

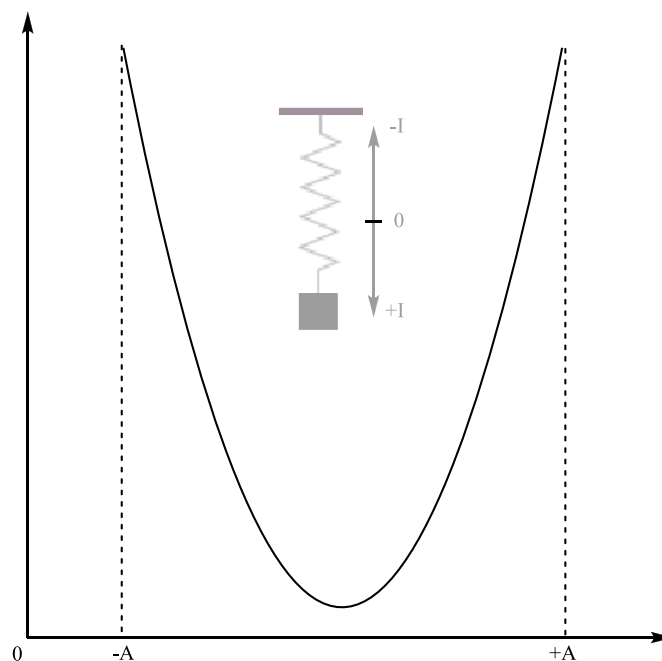
I. INFRA-ROUGE (IR)

Les spectres d'absorption, d'émission ou de réflexion des molécules dans l'infrarouge peuvent être expliqués de manière générale, si l'on admet qu'ils trouvent leur origine dans les transitions entre les différents niveaux d'énergie moléculaire de vibration et de rotation.

II. PRINCIPE



Exemple d'une molécule diatomique A-B.



- 1) On considère la molécule comme étant un oscillateur.
- 2) Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

FRÉQUENCE DE VIBRATION

$$F = ma \quad \begin{cases} m: \text{masse} \\ a: \text{accélération} \end{cases}$$

$$a = \frac{d^2y}{dt^2}$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \quad (\text{Force de rappel}) \quad (1)$$

La solution de cette équation $y = A \cos 2\pi \nu t$

Après résolution

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu^2 A \cos 2\pi \nu t$$

Si on remplace l'accélération dans l'équation (1), on tire la fréquence naturelle de l'oscillation

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

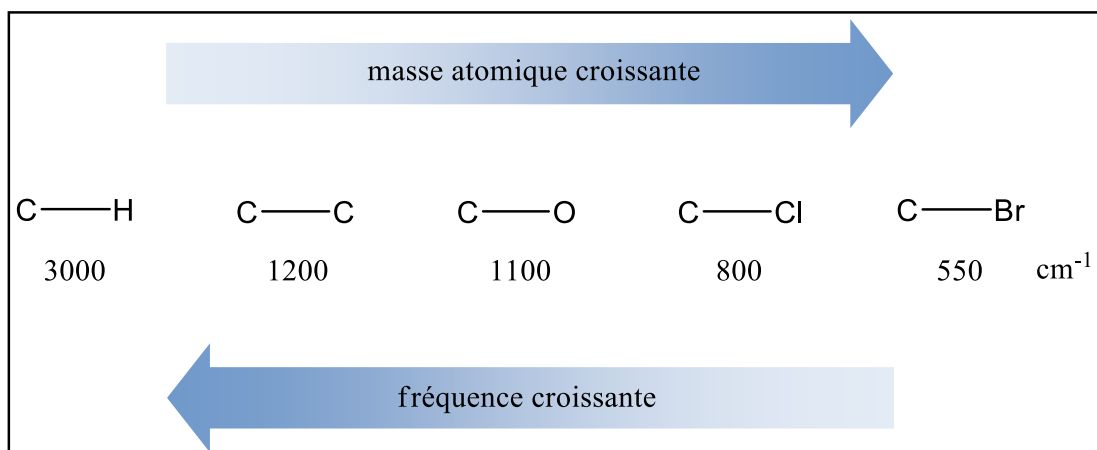
Cette équation peut être modifiée pour un système avec deux masses --> masse réduite :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

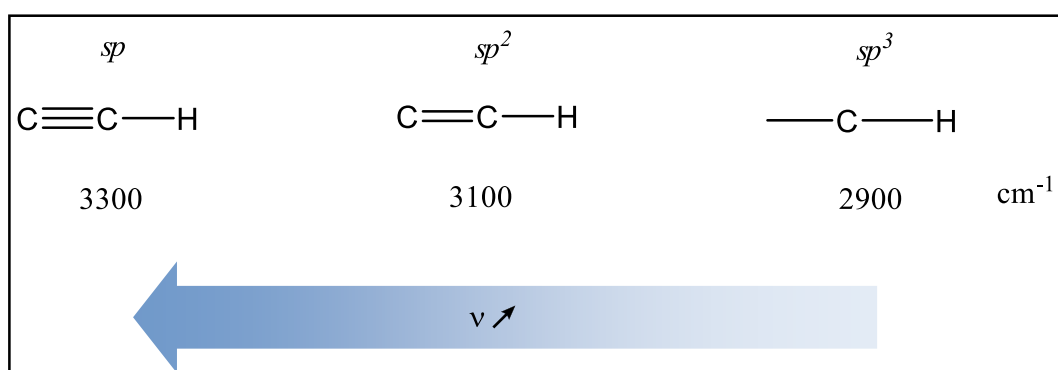
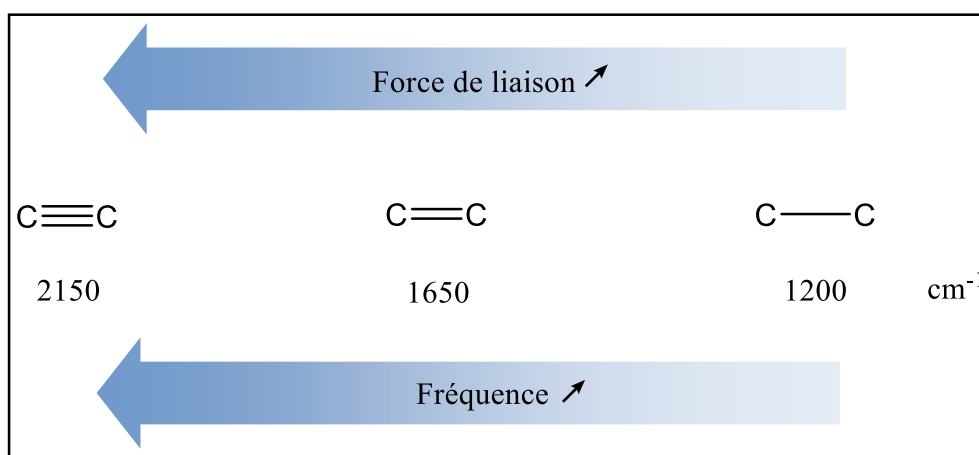
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \begin{cases} \bar{\nu}: \text{fréquence de vibration (cm}^{-1}\text{)} \\ c: \text{vitesse de la lumière (cm.sec}^{-1}\text{)} \\ K: \text{constante de force de liaison (dyne.cm}^{-1}\text{)} \\ m_1 \text{ et } m_2: \text{ en g} \end{cases}$$

EFFET DE LA MASSE

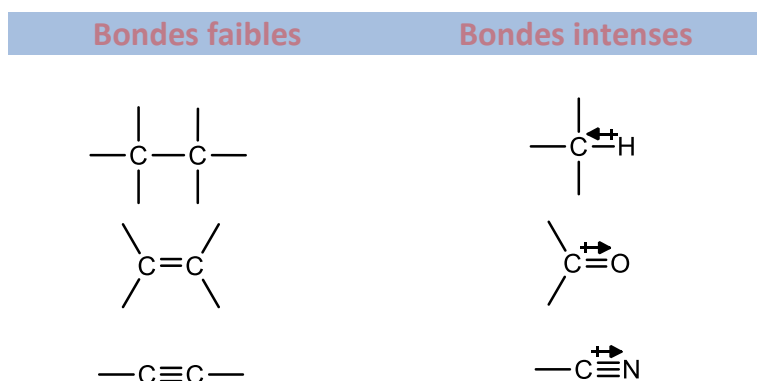


EFFET DE LA FORCE DE LIAISON



Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en IR. Conséquence :

La vibration des liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles.



Les molécules N₂, O₂, Cl₂, n'absorbent pas en IR ou peu.

III. INTERPRÉTATION DES SPECTRES :

Un groupe Carbonyle est-il présent ?

Le groupe C=O génère une bande intense dans la région entre 1820 et 1660 cm⁻¹. Cette bande est souvent la plus intense du spectre et de largeur moyenne. Elle est généralement très évidente !

Si C=O est présente déterminez quel type en recherchant les bandes suivantes :

ACIDE	Un groupe OH est-il aussi présent ? Recherchez une bande large vers 3400-2400 cm ⁻¹ .
AMIDE	Un groupe NH est-il aussi présent ? Recherchez une bande d'intensité moyenne vers 3500 cm ⁻¹ . Si présent, le pic est-il simple (NH) ou double (NH ₂) ?
ESTER	Un lien C-O est il présent ? Recherchez une bande intense vers 1300-1000 cm ⁻¹ .
ANHYDRIDE	Y-a-t-il deux bandes carbonyles (vers 1810 et 1760 cm ⁻¹), plutôt qu'une seule ?
ALDEHYDE	Les deux bandes CH caractéristiques d'un aldéhyde sont-elles présentes vers 2850 et 2750 cm ⁻¹ (i.e. à la droite des autres bandes OH) ?
CETONE	Vous avez une cétone si les cinq autres options on été éliminées.

Si C=O est absent, recherchez la présence des fonctions suivantes :

ALCOOL	Recherchez la large bande OH vers 3600-3300 cm ⁻¹ .
OU	Confirmez cela en trouvant la bande C-O vers 1300-1000 cm ⁻¹ .
PHENOL	Pour les phénols, confirmez aussi la présence d'un cycle aromatique.

Des DOUBLES LIAISONS ou des CYCLES AROMATIQUES sont-ils présents ?

Les liens C=C génèrent une bande faible vers 1650 cm^{-1} .

Des bandes moyennes à fortes dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique.

La présence de bandes CH à la gauche de 3000 cm^{-1} (=C-H) confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

Des TRIPLES LIAISONS sont-elles présentes ?

Les NITRILES ont une bande fine d'intensité moyenne ($\text{C}\equiv\text{N}$) vers 2250 cm^{-1} .

Les ALCYNES ont une bande fine de faible intensité ($\text{C}\equiv\text{C}$) vers 2150 cm^{-1} .

Recherchez aussi la présence de la bande C-H vers 3300 cm^{-1} afin de déterminer si l'alcyne est terminal ou pas.

Le groupe NITRO est-il présent ?

Recherchez la présence de deux bandes NO_2 intenses vers 1600 - 1500 cm^{-1} et 1390 - 1300 cm^{-1} .

Le groupe NITRO est-il présent ?

Si votre analyse n'a révélé la présence d'aucun de ces groupes fonctionnels, vous avez probablement un ALCANE.

Vous devriez avoir un spectre assez simple avec des bandes CH à la droite de 3000 cm^{-1} , ainsi que quelques autres bandes vers 1450 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} .