



UE5C : Sciences Analytiques – Techniques spectrales

Spectrométrie vibrationnelle

Spectrométrie dans l'infrarouge

université
PARIS-SACLAY

FACULTÉ DE
PHARMACIE

Ali TFAYLI

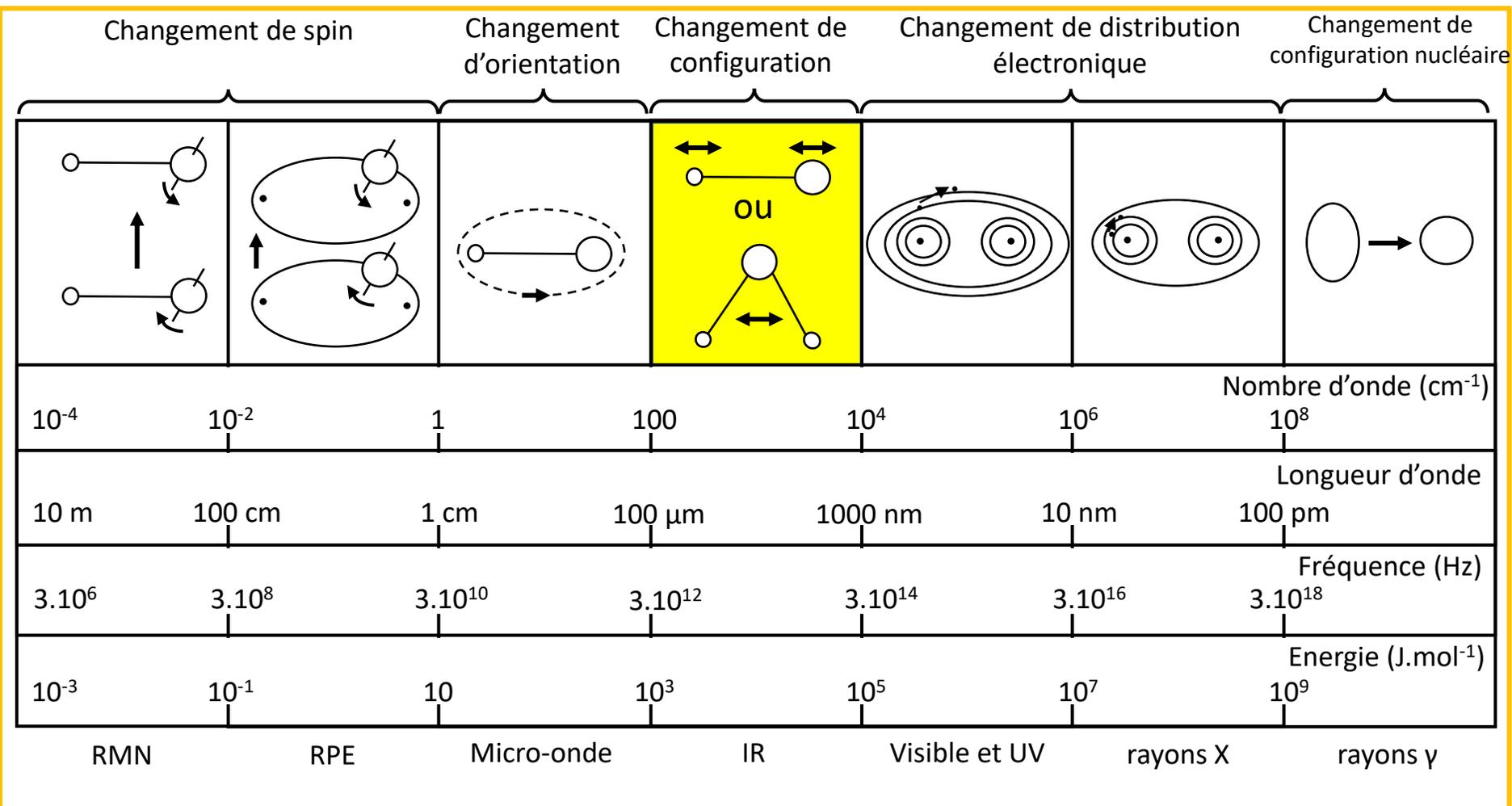
ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr

cours 4

Plan

- Introduction
 - Découverte de l'infrarouge
 - Spectres d'absorption et spectres de transmission
- Rappels théoriques: types et modes vibrationnels
- Théorie des vibrations moléculaires:
 - Modèle classique
 - Modèle quantique
- Interaction lumière matière: Absorption infrarouge
- Exemples de spectres
- Appareillage
- Applications

Spectroscopie vibrationnelle infrarouge



INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE

UV-visible-infrarouge



SPECTROSCOPIES OPTIQUES

ABSORPTION

EMISSION

DIFFUSION

Spectroscopies optiques moléculaires

Niveaux énergétiques d'une molécule

Les mesures spectroscopiques utilisent l'interaction rayonnement-matière pour obtenir des informations sur un échantillon

Energie moléculaire:

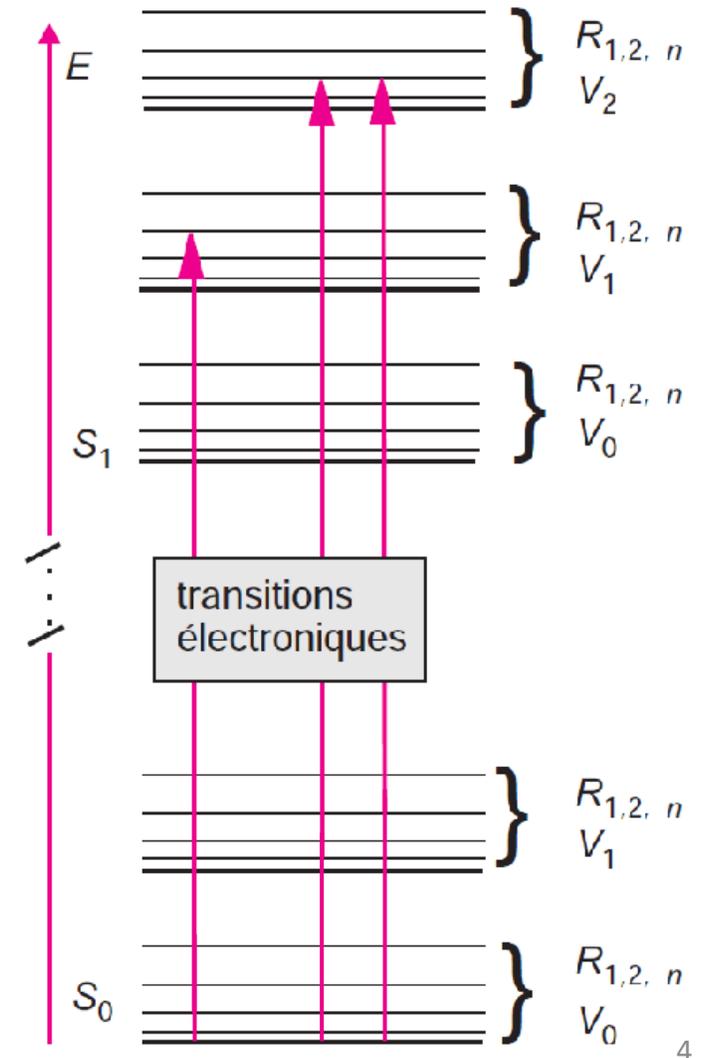
$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

Niveaux quantifiés:

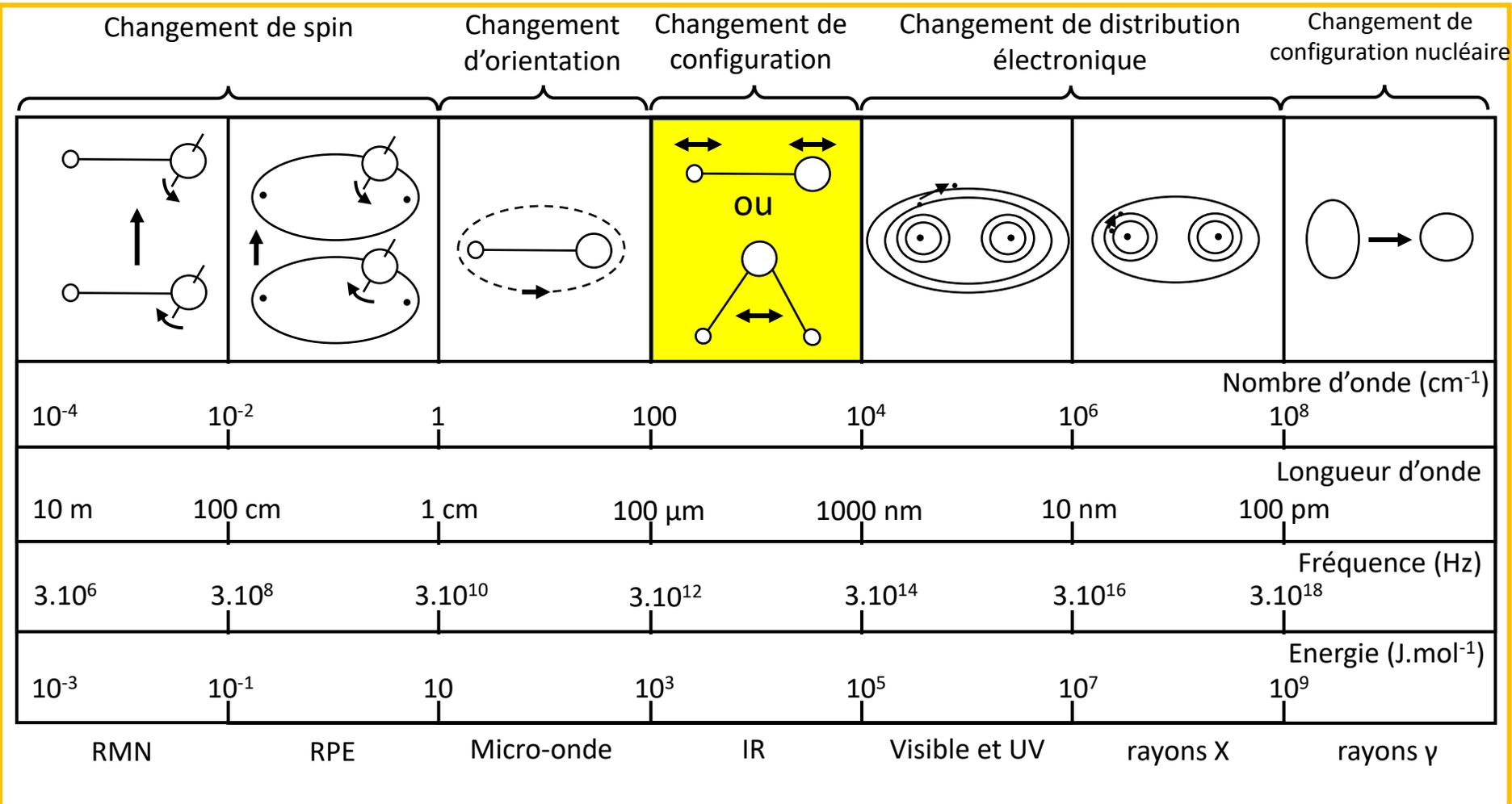
État fondamental -> état excité

Chaque niveau électronique contient:

- Plusieurs sous-niveaux vibrationnels
- qui contiennent plusieurs sous-niveaux rotationnels



Spectroscopie vibrationnelle infrarouge



INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE

UV-visible-infrarouge



SPECTROSCOPIES OPTIQUES

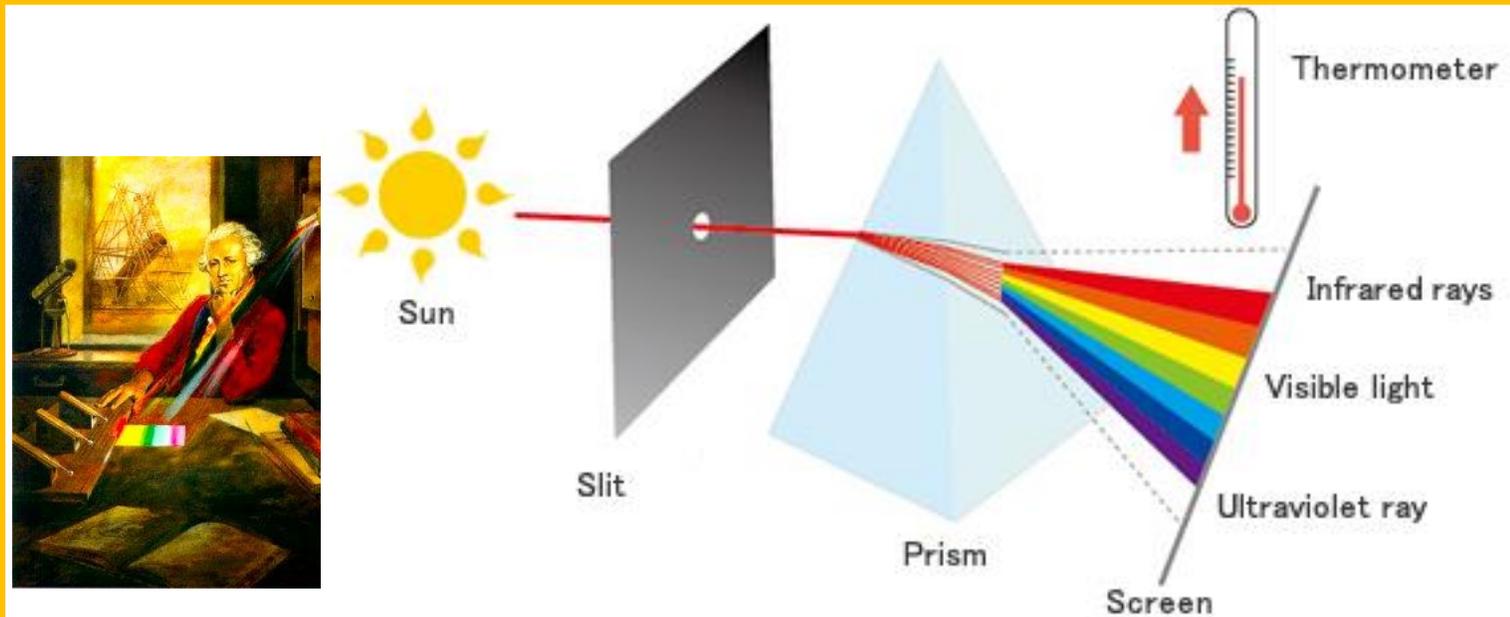
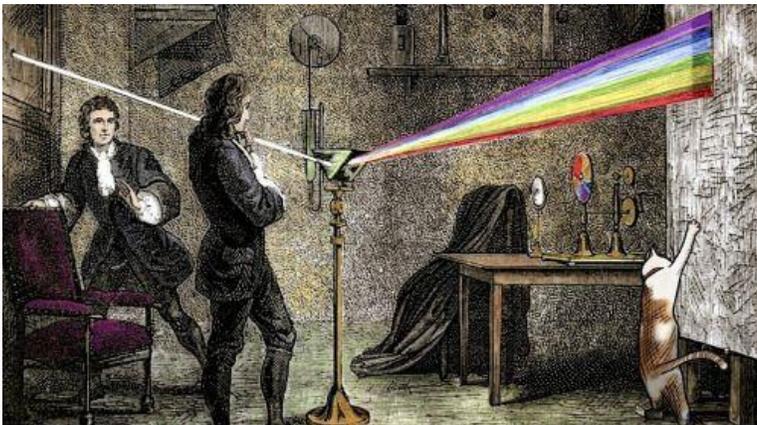
ABSORPTION

EMISSION

DIFFUSION

Introduction: découverte du rayonnement infrarouge

Début de l'histoire: Sir Isaac NEWTON met en évidence que la lumière blanche est composée de différentes couleurs allant du violet au rouge.



Bien plus tard: Frederic William HERSCHEL a exploré l'existence des composants du spectre lumineux en dehors de la zone visible. Il a placé un thermomètre (noirci) à côté de la partie rouge du spectre et a constaté une élévation de la température.

Il venait de découvrir la lumière infrarouge

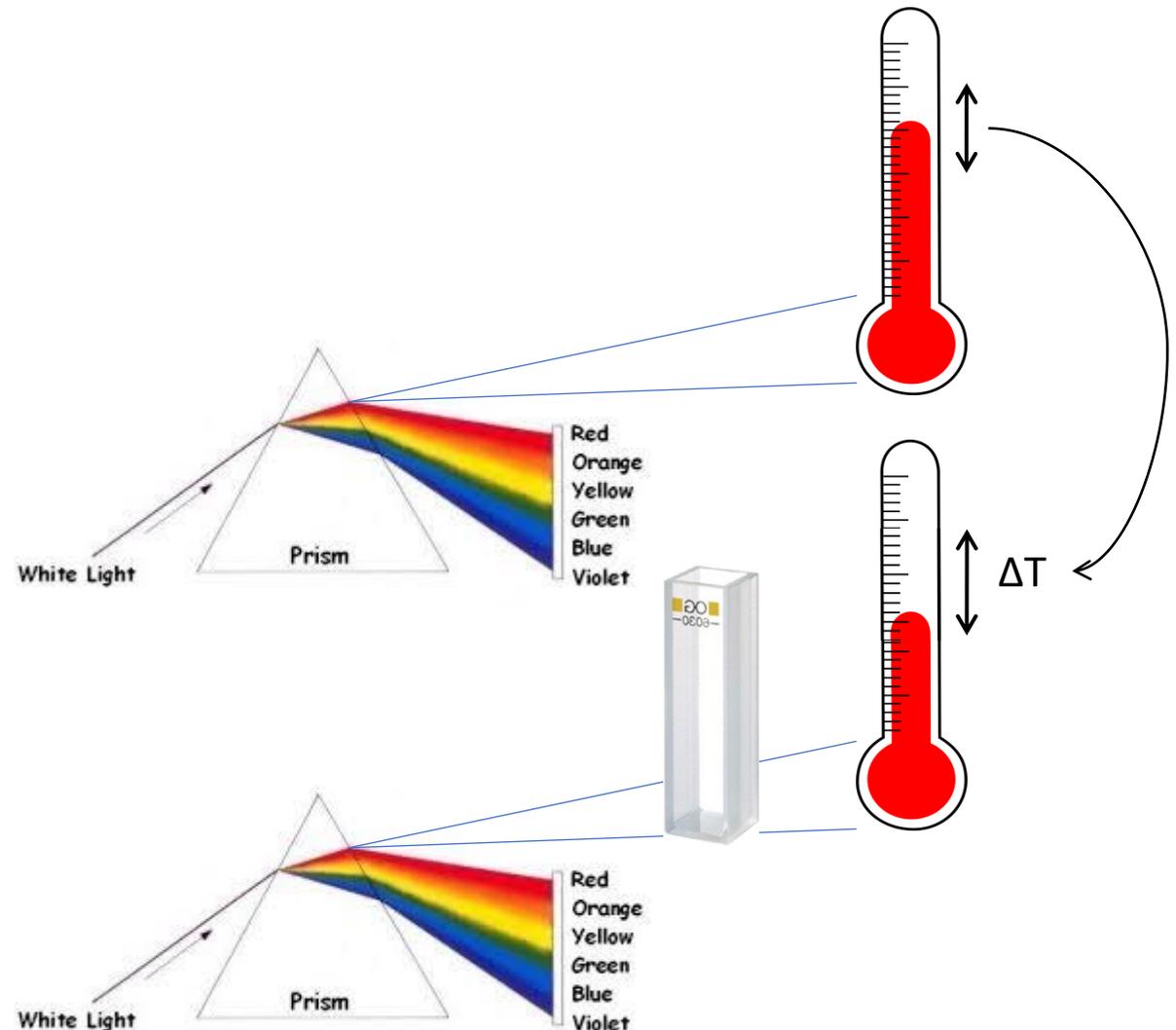
Introduction: découverte du rayonnement infrarouge

En mars 1800, il a mis une cuve sur le trajet de la lumière (invisible) et a mesuré la différence de température (avec et sans l'échantillon)

Il venait de mettre en évidence l'absorption infrarouge

En déplaçant la position de la cuve sur différentes parties invisibles du spectre, il a constaté une variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde

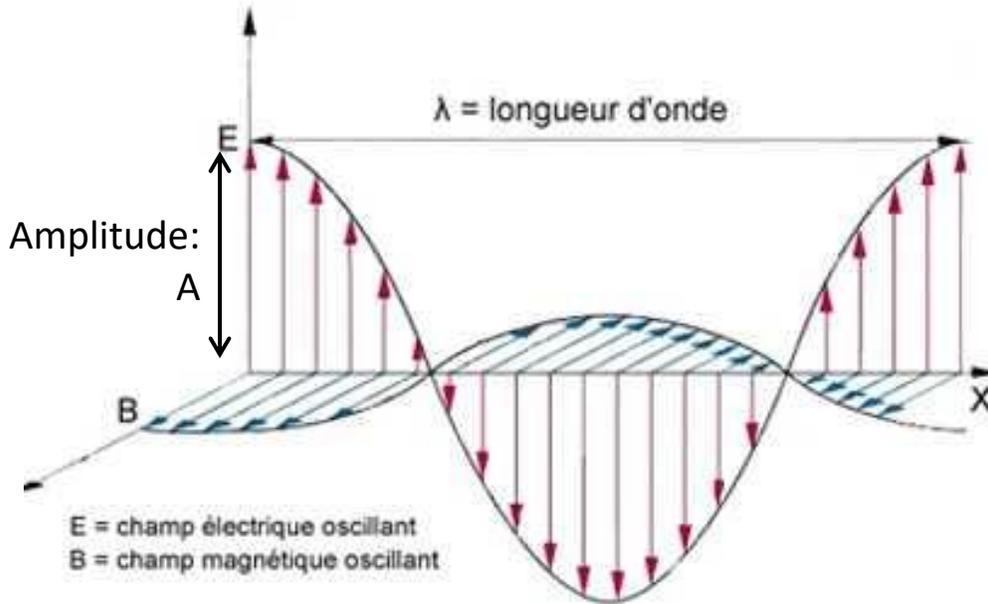
Il venait de mettre en évidence la spectroscopie infrarouge



Notions générales des méthodes spectrales

Propriétés du rayonnement électromagnétique

Propriétés des ondes



Longueur d'onde: distance entre deux maxima (nm) $\lambda = C \cdot p$

Vitesse de la lumière $C = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} = 3,00 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$

Fréquence: nb. d'oscillations par seconde du vecteur champ électrique (Hz = s⁻¹):

$$\nu = C/\lambda$$

Période: le temps séparant le passage entre 2 maxima (s)

$$p = 1/\nu$$

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): une autre manière de décrire un rayonnement électromagnétique:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$$

Nature corpusculaire de la lumière

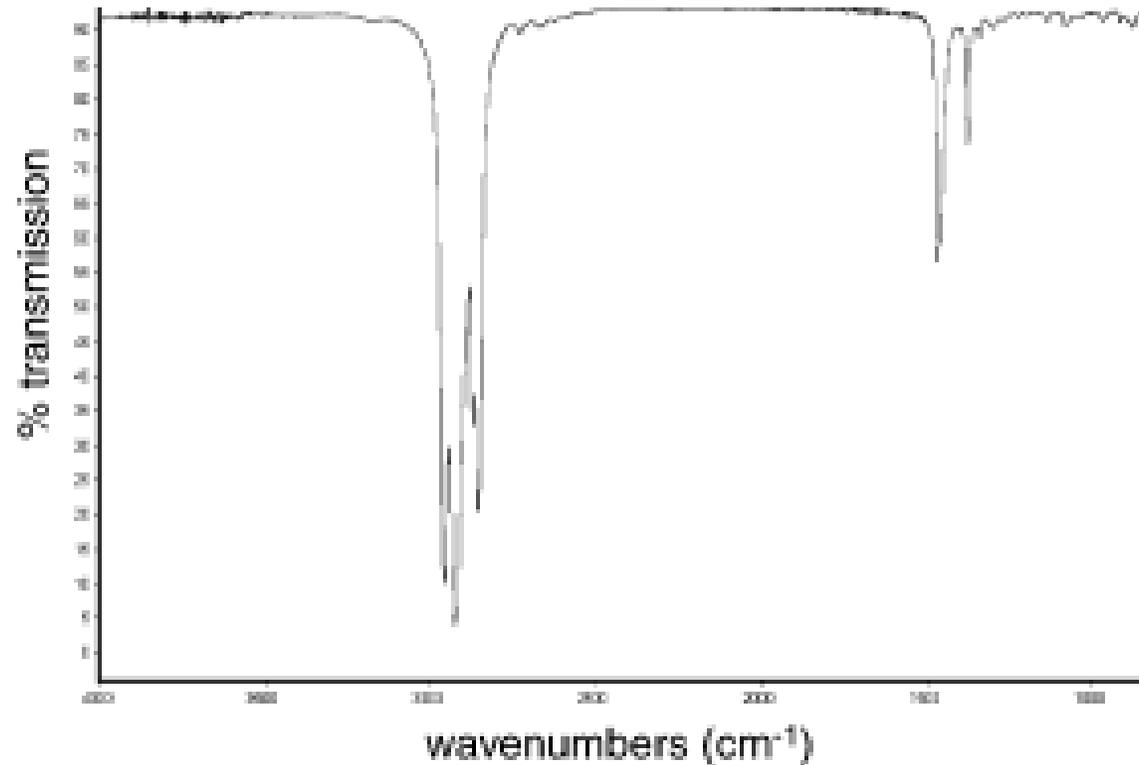
* Un quantum désigne un grain en latin: au pluriel quanta

L'énergie d'un photon (ou quantum*) est liée à sa longueur d'onde, sa fréquence et son nombre d'onde

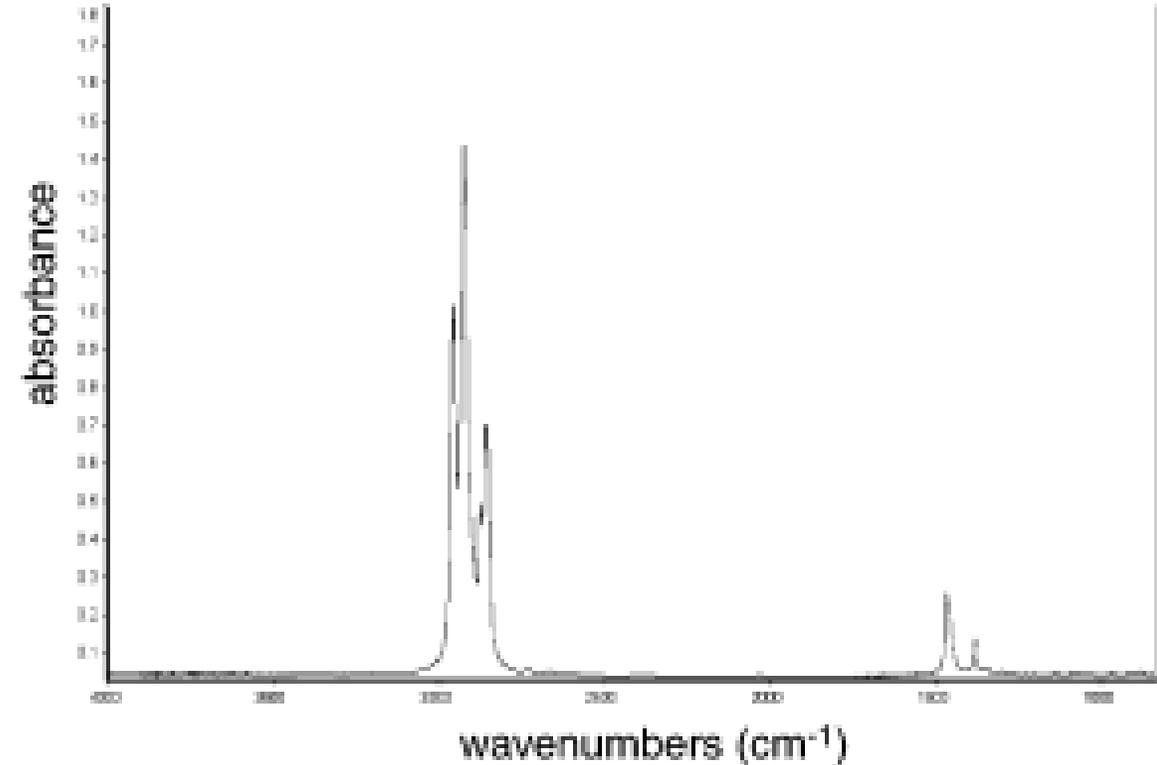
$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} = hC\bar{\nu}$$

h : constante de Planck (6,63. 10⁻³⁴ J.s)

Aspect des spectres: Absorbance et transmission



$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$



$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

Mouvements moléculaires:

Une molécule qui contient N atomes possède $3N$ degrés de liberté:

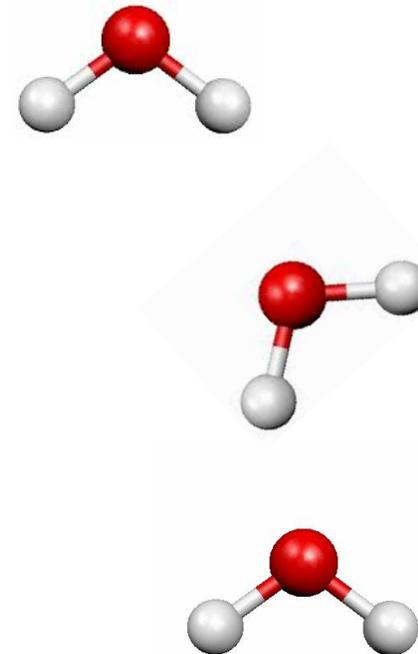
- **Translation:** 3 degrés de liberté (x,y et z en coordonnées cartésiennes)

- **Rotation:**

- 3 degrés de liberté pour une molécule non linéaire
- 2 degrés de liberté pour une molécule linéaire

- **Vibration:**

- $3N-6$ degré de liberté pour une molécule non linéaire
- $3N-5$ degrés de liberté pour une molécule linéaire



Types de vibrations:

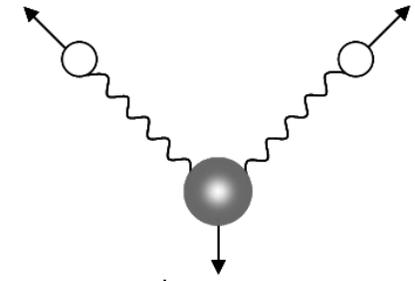
2 types de vibrations moléculaires :

- **Vibration d'élongation (valence):**

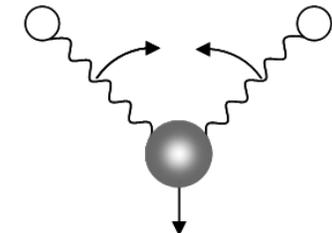
Mouvement rythmique le long de l'axe de la liaison impliquant l'augmentation et la diminution de la distance *inter*-atomique

- **Une déformation angulaire:**

Variation de l'angle formé par deux liaisons successives



Elongation
symétrique OH
3652 cm^{-1}



Cisaillement OH
1596 cm^{-1}

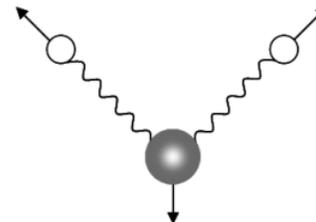
Modes de vibrations: H₂O

3N – 6 modes de vibrations fondamentaux
(3N – 5 pour les molécules linéaires)

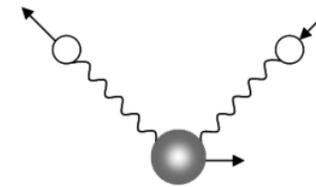
Pour la molécule d'eau

$3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ degrés de liberté

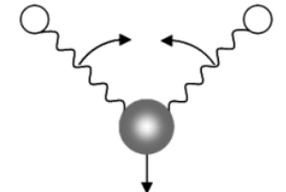
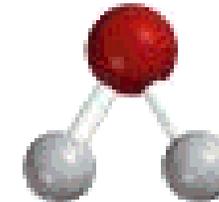
H₂O



Elongation
symétrique OH
3652 cm⁻¹



Elongation
asymétrique OH
3756 cm⁻¹



Cisaillement OH
1596 cm⁻¹



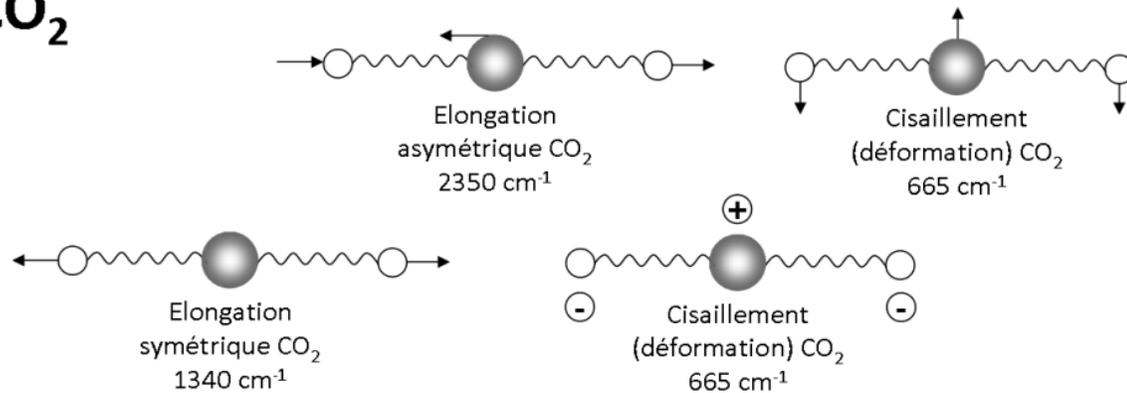
Modes de vibrations: CO₂

3N – 6 modes de vibrations fondamentaux
(3N – 5 pour les molécules linéaires)

Pour le CO₂

$3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$ degrés de liberté

CO₂

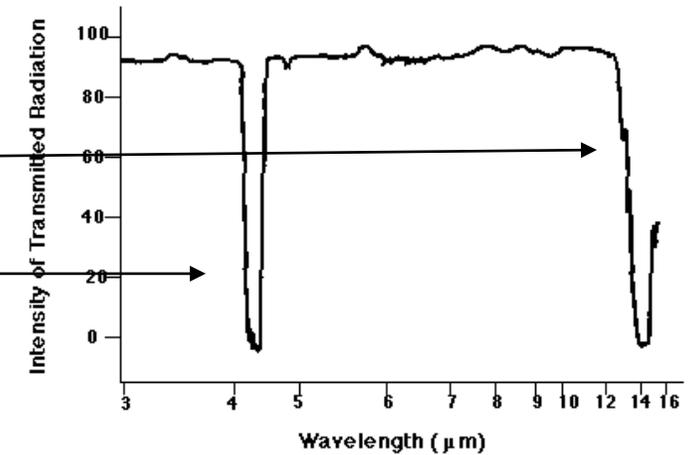


Valence asymétrique

2350 cm⁻¹

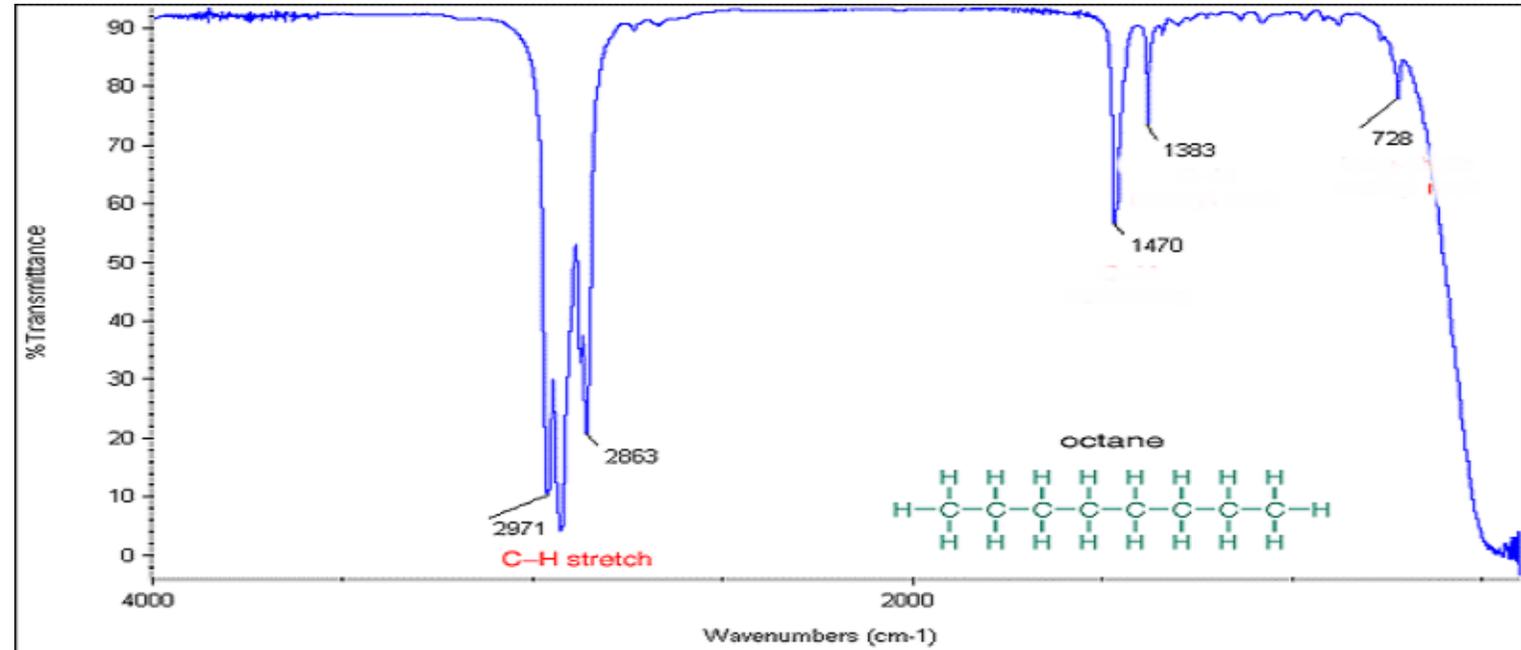
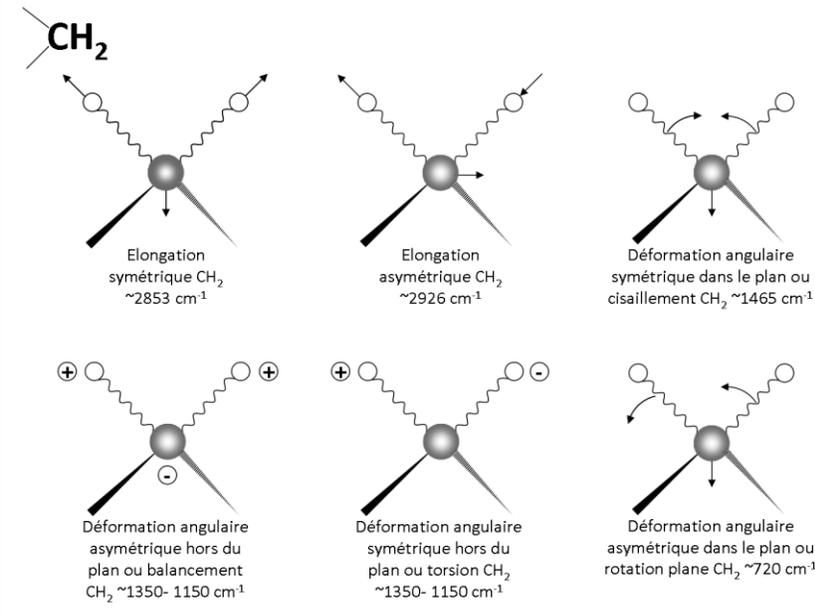
666 cm⁻¹

Déformation dans
et hors du plan

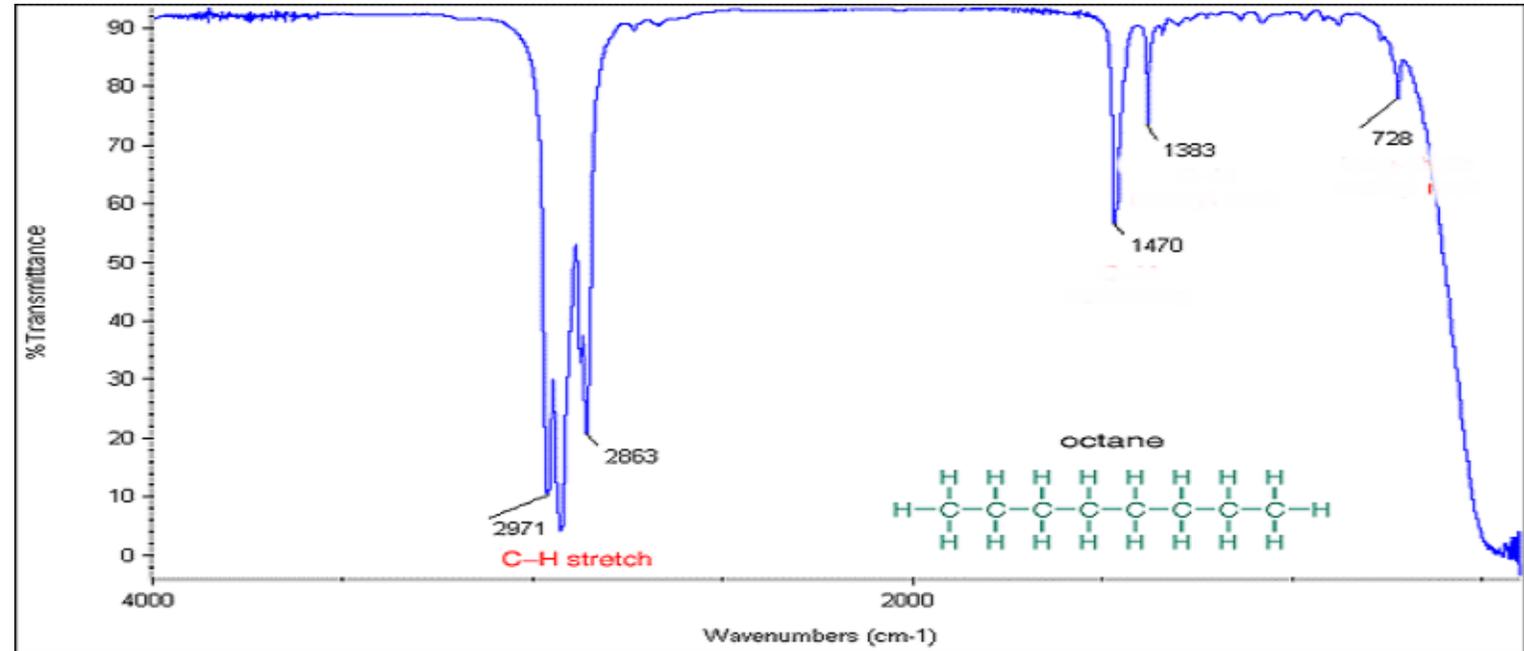
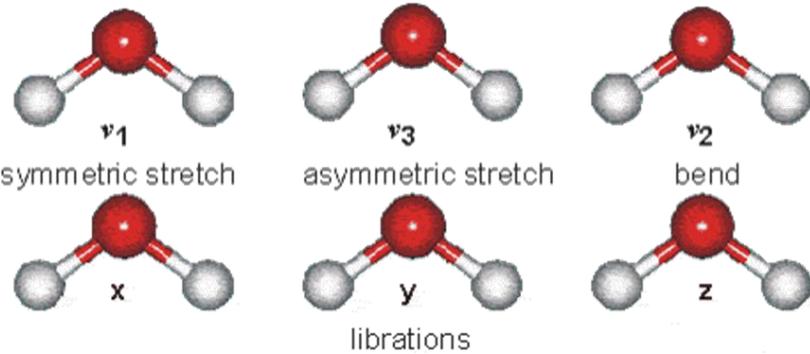


- Seules les vibrations modifiant le moment dipolaire de la molécule sont actives en IR → la vibration de valence symétrique ne donne pas de signal
- Les deux vibrations de déformation sont équivalentes et sont dites « dégénérées » elles donnent la même bande.

Modes de vibrations: groupement méthylène



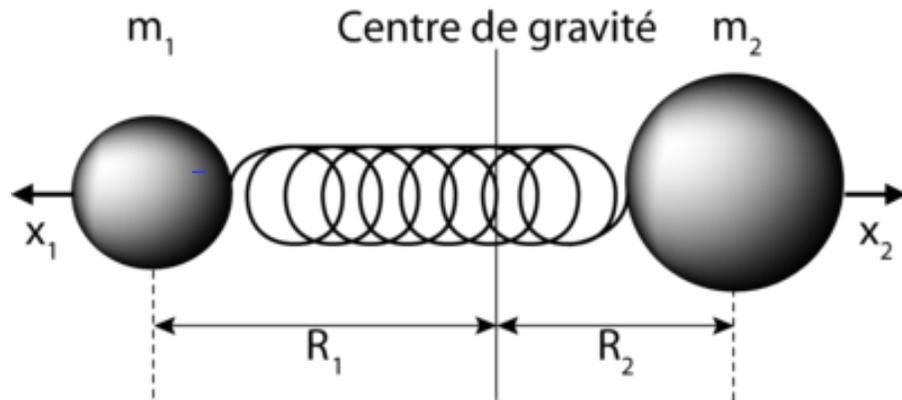
Modes de vibrations: groupement méthylène



Modèle classique

Les vibrations peuvent être expliquées en partie en se basant sur le modèle d'un oscillateur harmonique

Une liaison entre deux atomes **A** et **B**, de masses m_A et m_B respectivement, peut donc être modélisée par un ressort de raideur k dont la fréquence de vibration est donnée par la **loi de Hooke** :



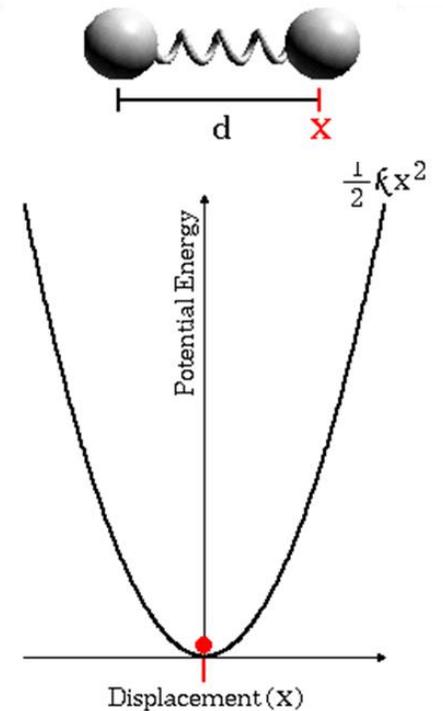
$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\bar{\nu}$ = nombre d'onde,

ν = fréquence,

μ = masse réduite

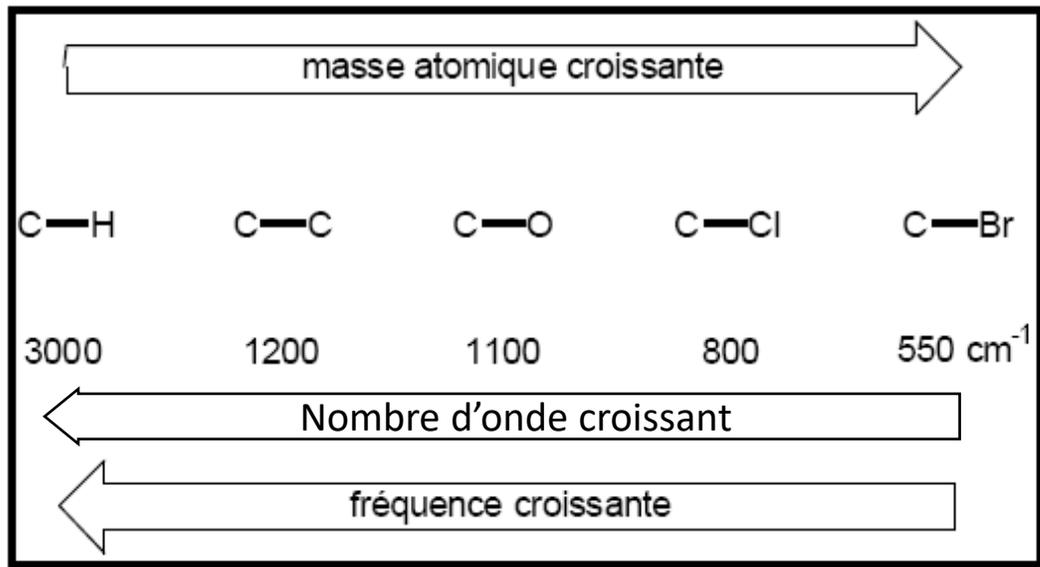
$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$



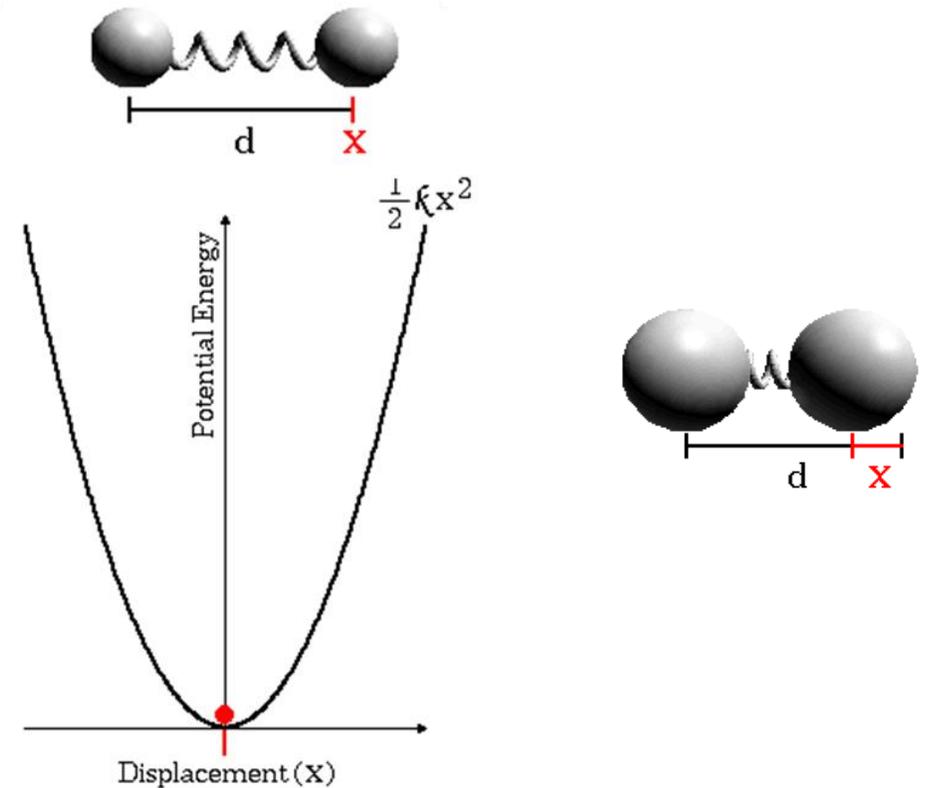
Modèle classique

Effet de la masse des atomes:

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

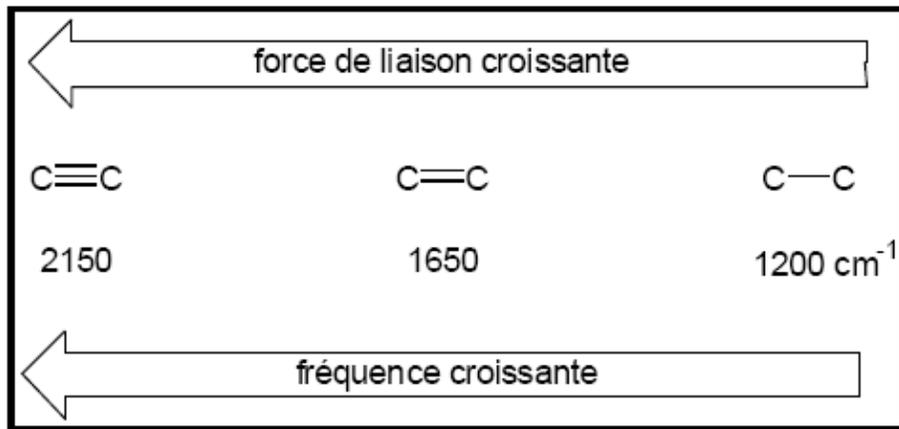
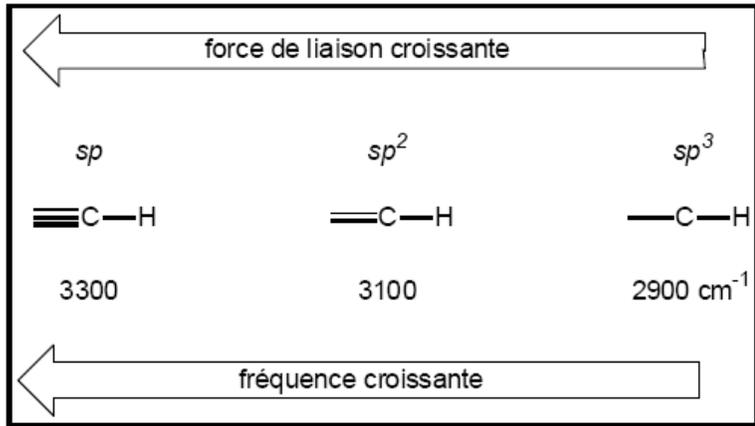


Plus la masse réduite est importante plus le nombre d'ondes est faible.



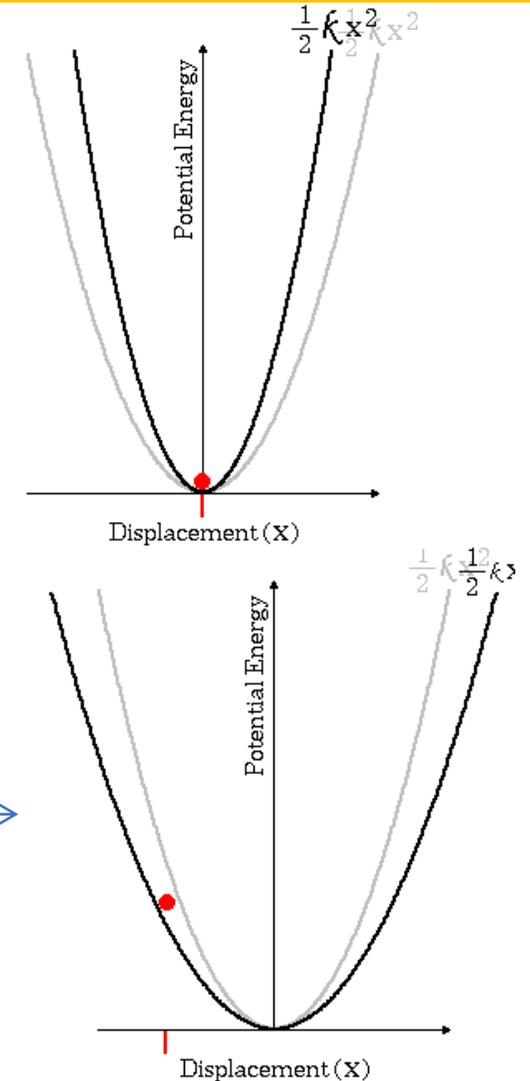
Modèle classique

Effet de la force de la liaison:



Plus la constante de raideur est grande plus le nombre d'ondes est élevé

Plus la constante de raideur est petite plus le nombre d'ondes est bas



Modèle quantique

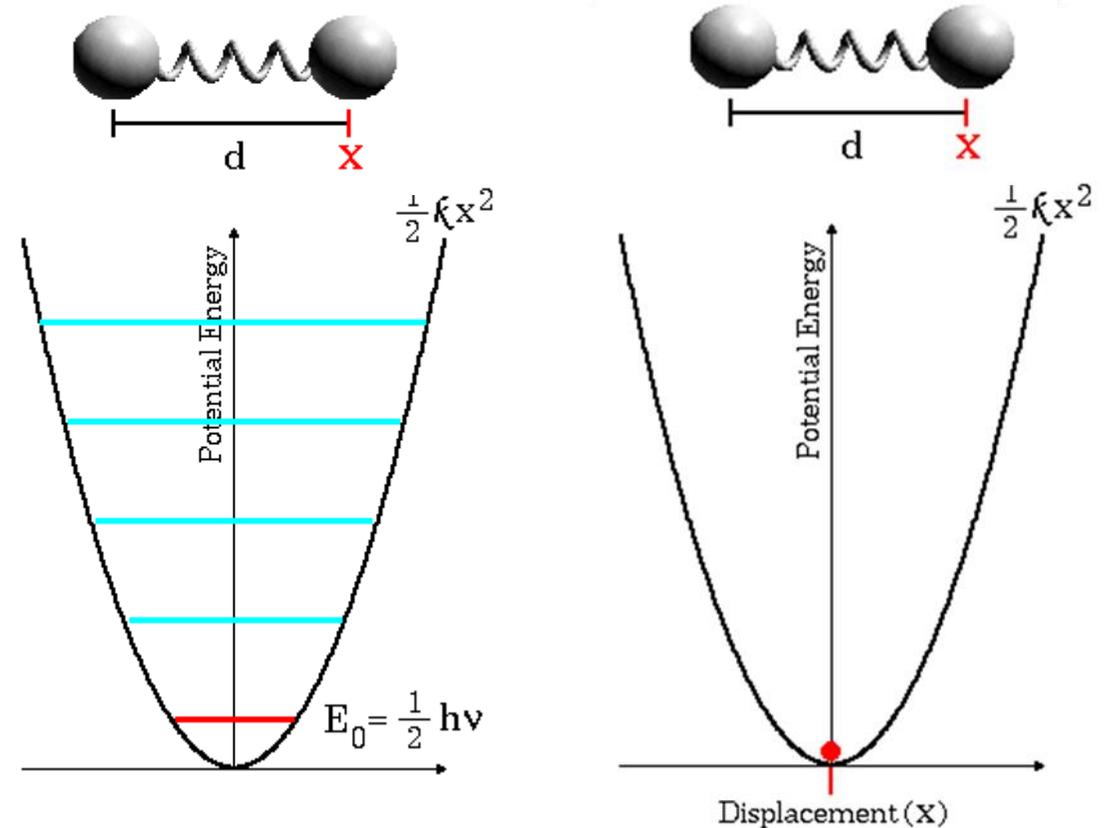
Modèle harmonique

La mécanique quantique montre que **toutes les valeurs de l'énergie totale ne sont pas possibles au niveau moléculaire**

$$E = h\bar{\nu}c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0, 1, 2 \dots$$

$$E = E_{n+1} - E_n = h\nu$$



Modèle quantique

Modèle anharmonique

Le modèle harmonique permet de donner une idée limitée sur les positions des bandes fondamentales ou la force de la liaison mais n'est pas représentatif des molécules réelles.

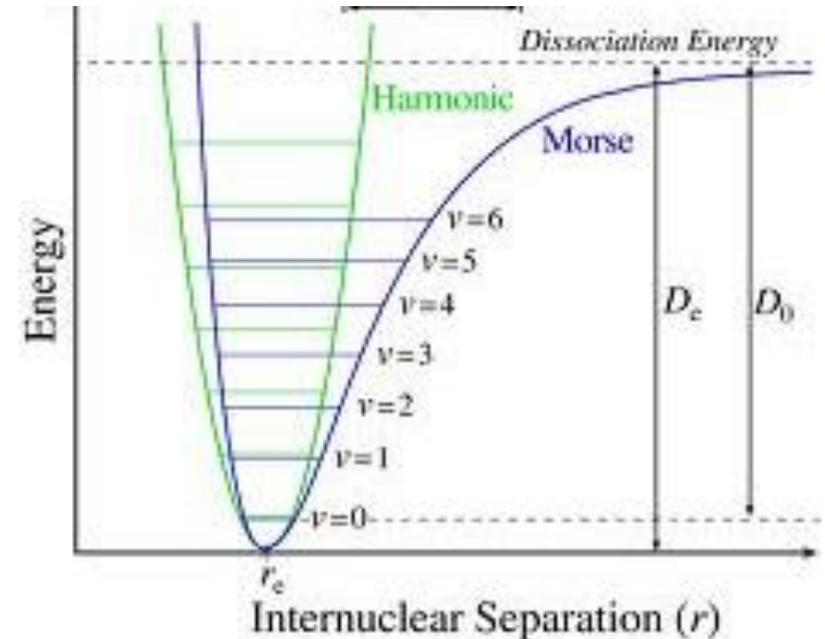
2 observations montrent que les molécules ne sont pas des oscillateurs idéaux/

- Les hot bands n'ont pas la même fréquence que les fondamentales
- Les transitions harmoniques sont autorisées de $n=0$ à $n=2, 3, 4...$

Modèle de Morse dans l'application de l'équation de Schrödinger:

$$E = h\bar{\nu}c\left(n + \frac{1}{2}\right) - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\bar{\nu}cX_e$$

X_e = constante d'anharmonicité



X_e étant très faible les 3 trois transitions observables dans les conditions habituelles mettent en jeu les variations: $\Delta n = +1, +2$ ou $+3$.

- v: bande fondamentale
- 2v: première harmonique
- 3v: 2^{ème} harmonique

Modèle quantique: Modèle anharmonique

- Courbe de Morse:

$$E_v = D(1 - e^{-\beta x})^2$$

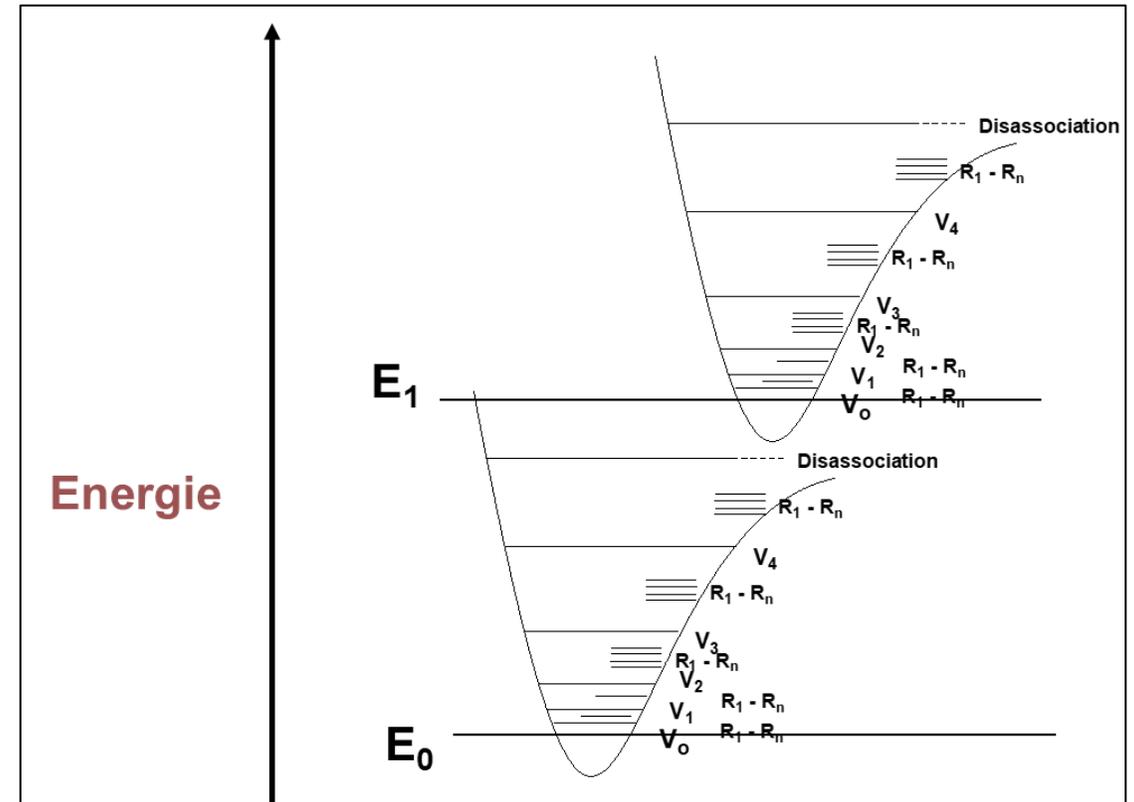
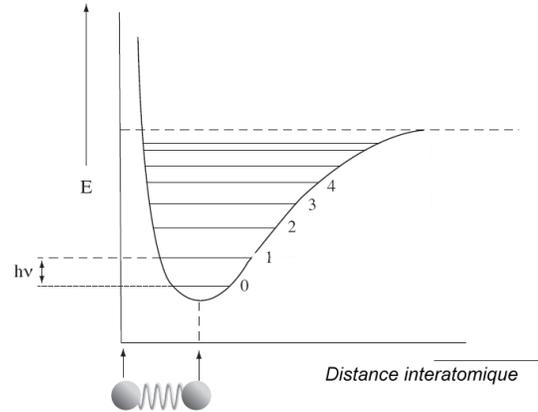
avec

$$\beta = \nu \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu}{D}}$$

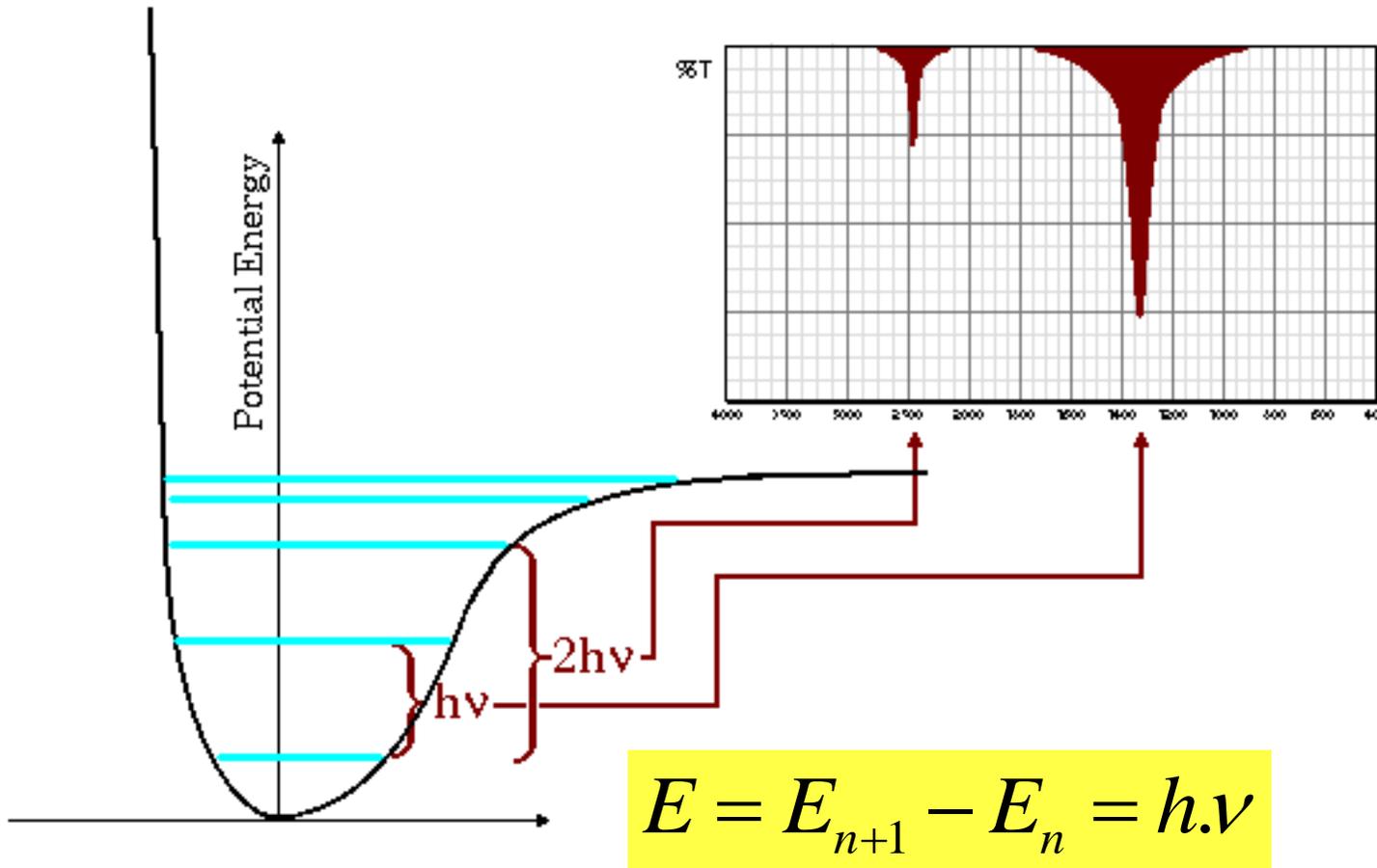
et D: énergie de dissociation

μ : masse réduite

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



Modèle quantique



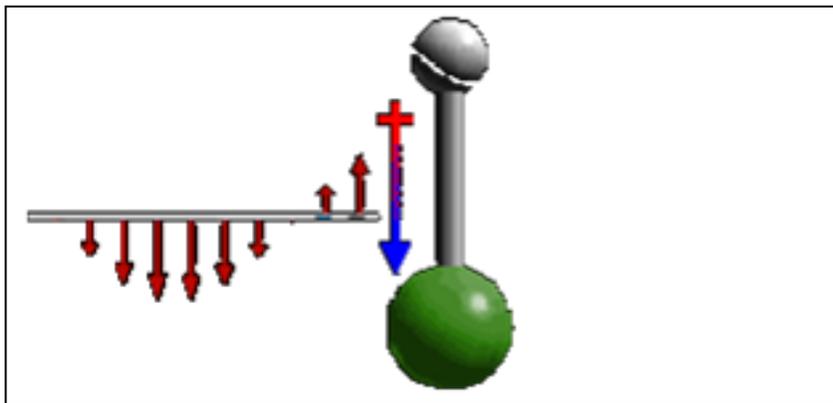
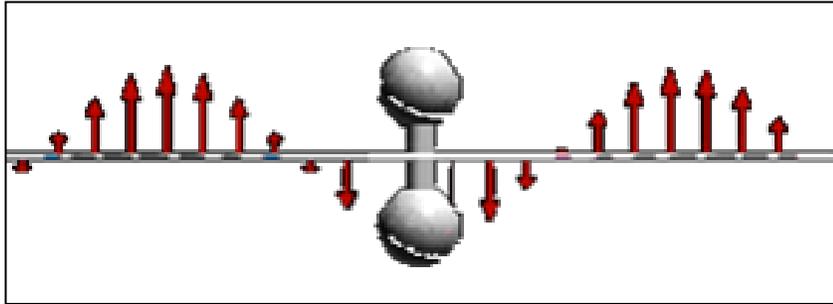
Oscillateur anharmonique

- Les niveaux d'énergie ne sont pas équidistants
- Le nombre d'onde d'une bande harmonique n'est pas exactement au double de celui de la vibration fondamentale
- Ex: cyclohexanone
 - C=O 1710 cm⁻¹
 - harmonique 3360 cm⁻¹

Condition nécessaire pour l'absorption:

- Liaison polarisée
- Vibration provoque le changement du moment dipolaire (μ)

$$\frac{d\mu}{dr} \neq 0$$



LOI DE BEER-LAMBERT

- l'absorption est fonction de la quantité de matériel traversée

$$A = \epsilon cl$$

A = absorbance

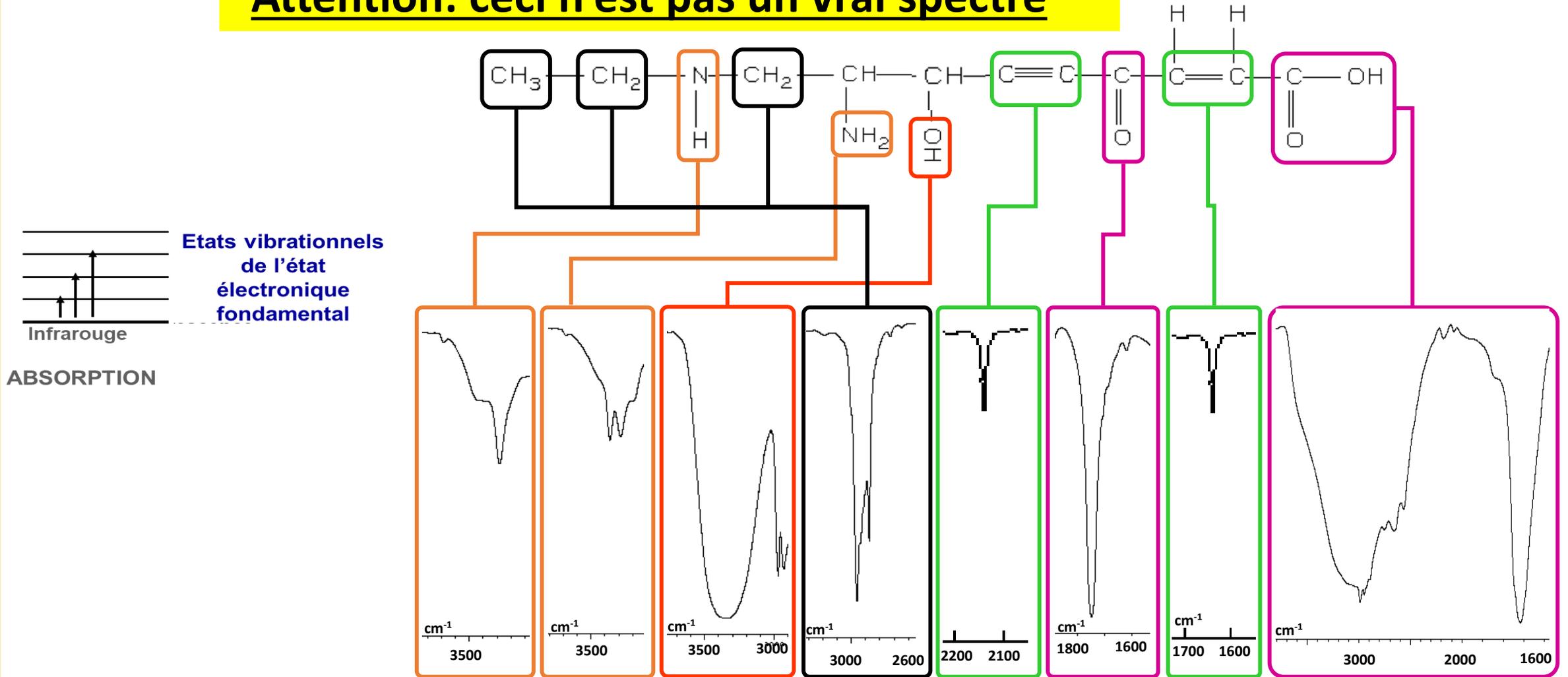
ϵ = coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

c = concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

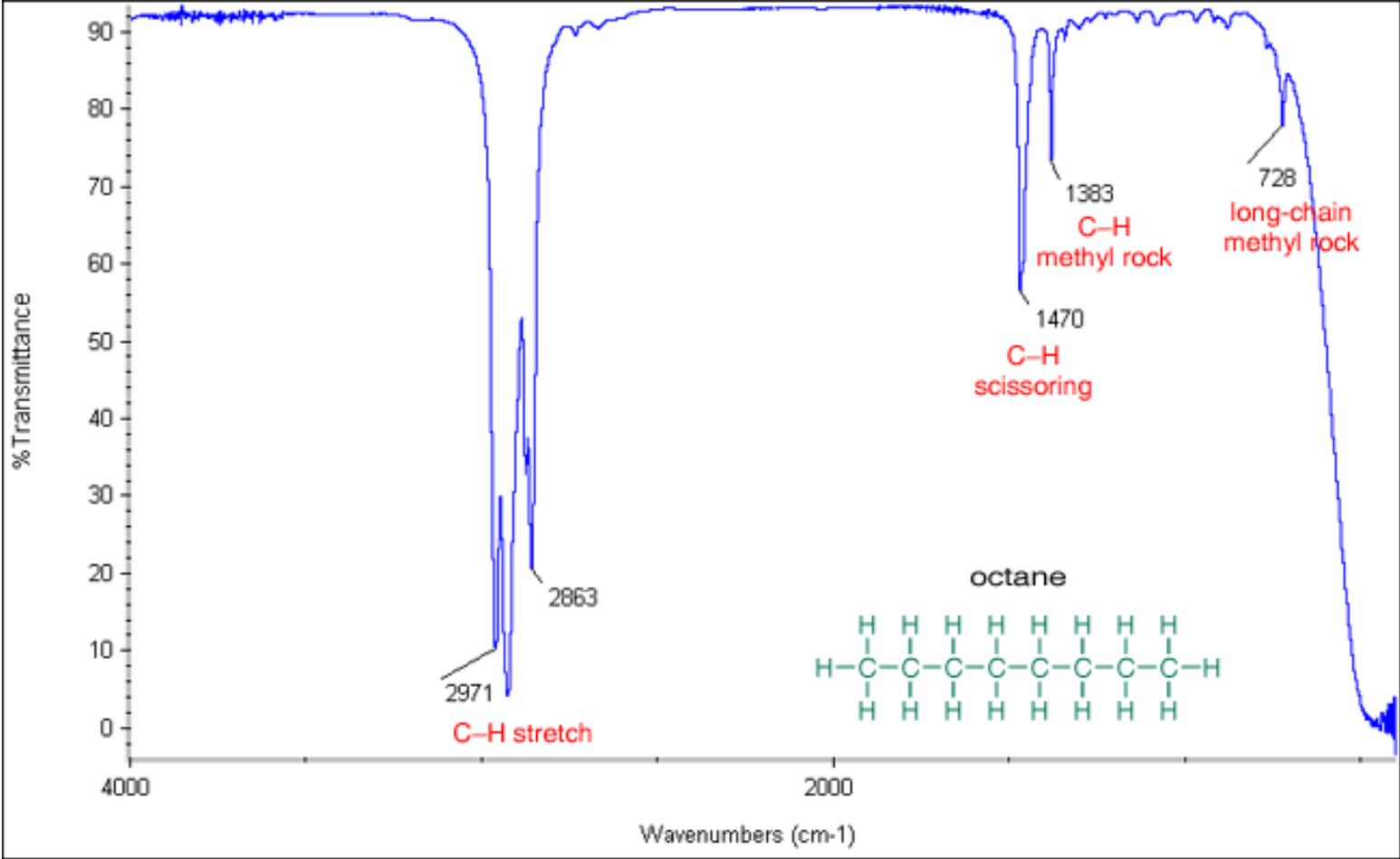
l = longueur du trajet dans la solution (cm)

Quelques exemples de bandes IR

Attention: ceci n'est pas un vrai spectre

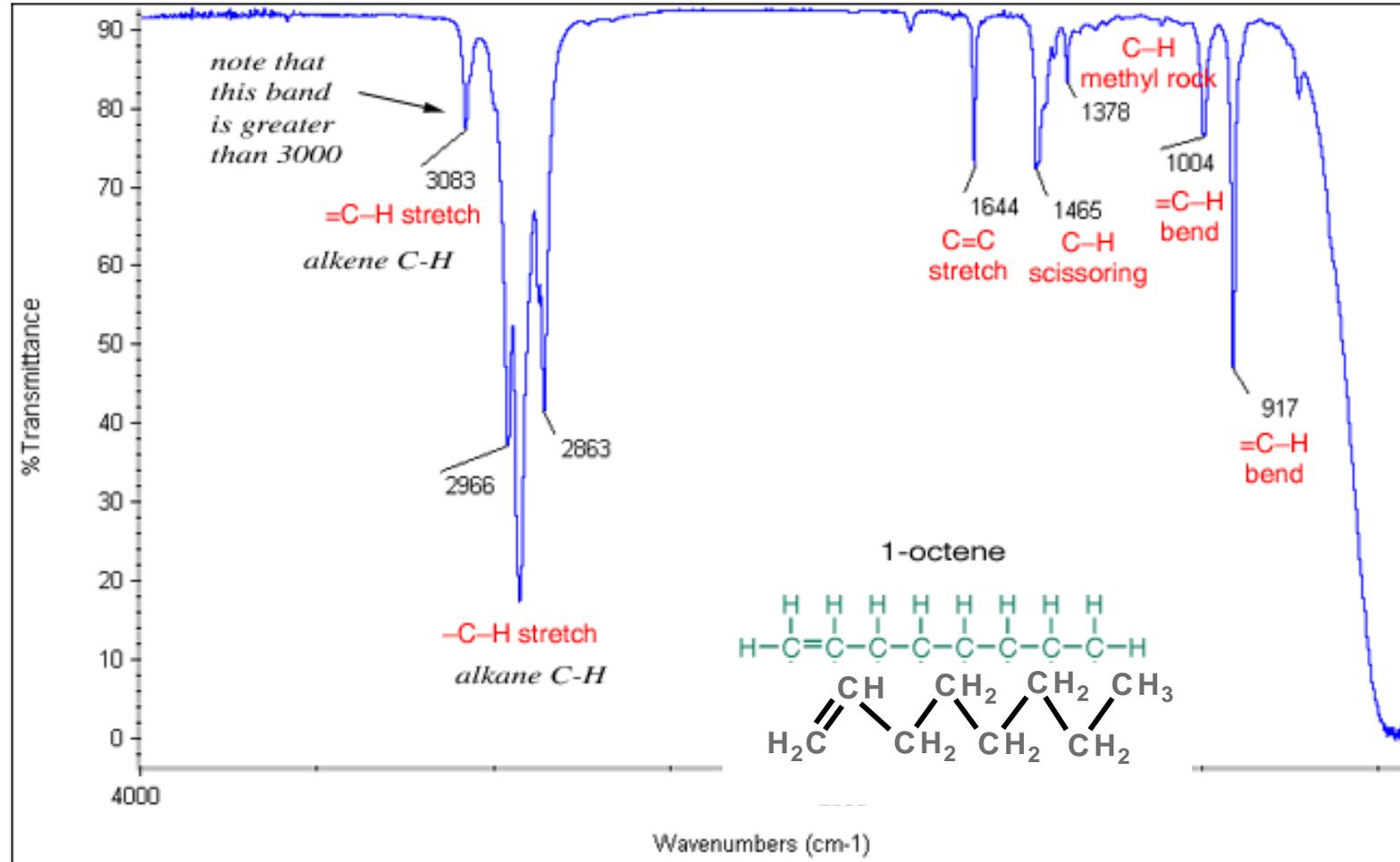


Alkanes



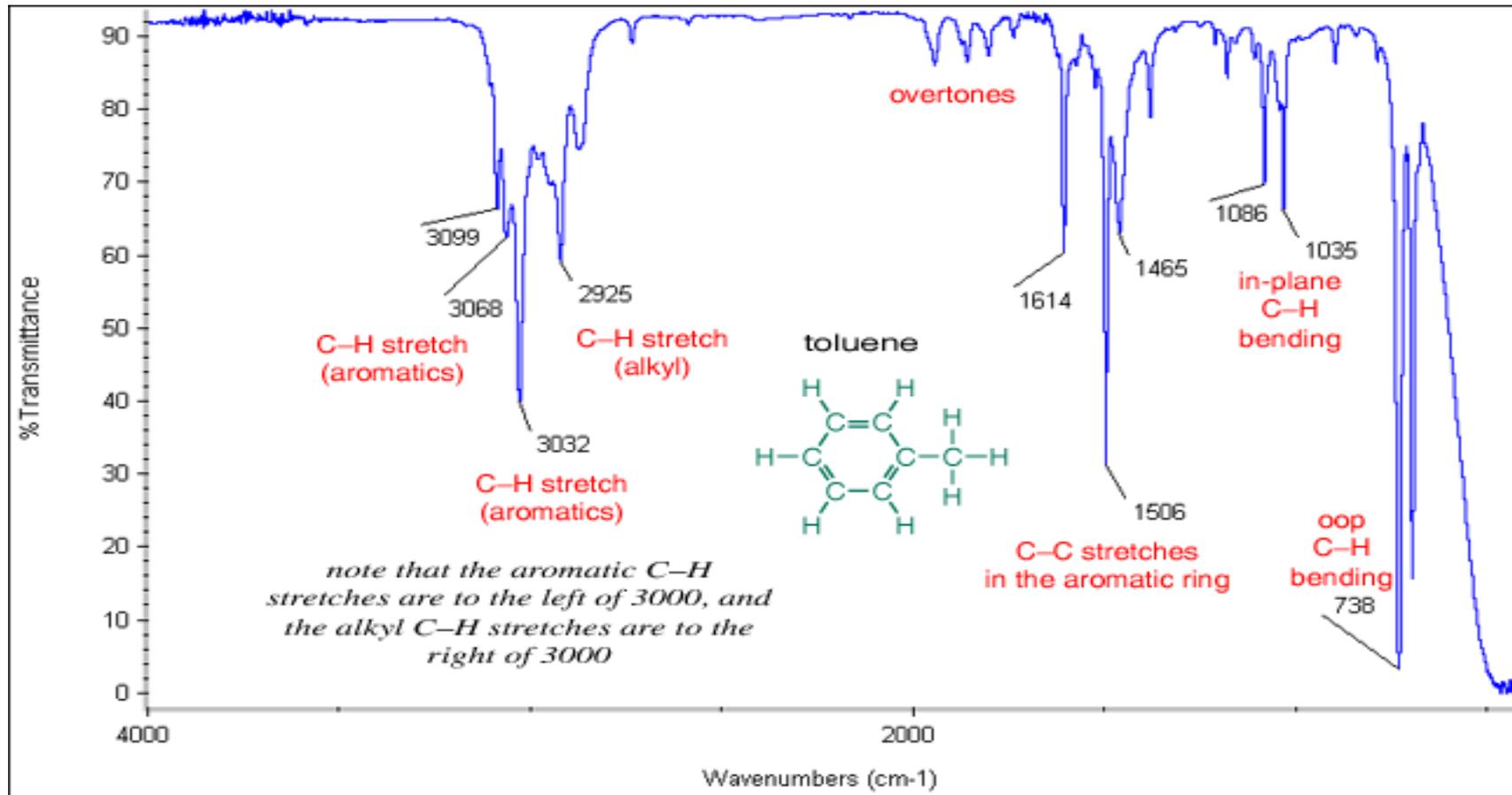
Alcènes

- C=C valence 1680-1640 cm^{-1}
- =C-H valence 3100-3000 cm^{-1}
- =C-H déformation 1000-650 cm^{-1}

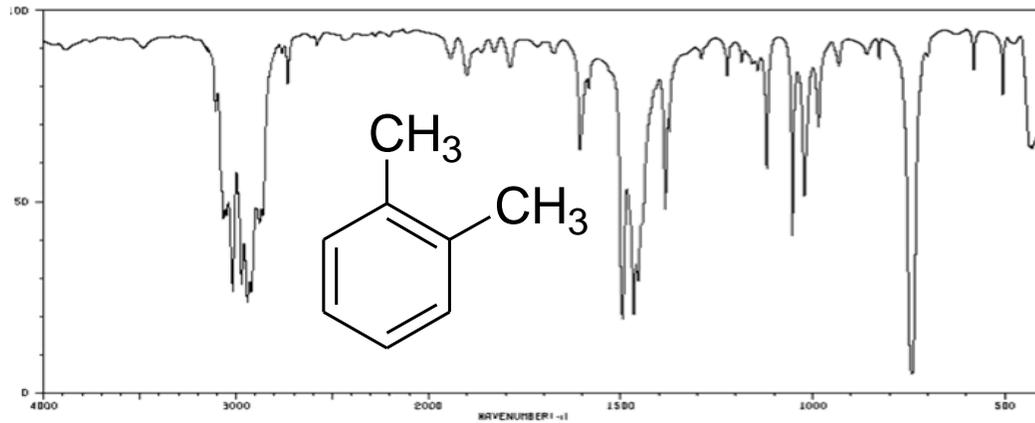
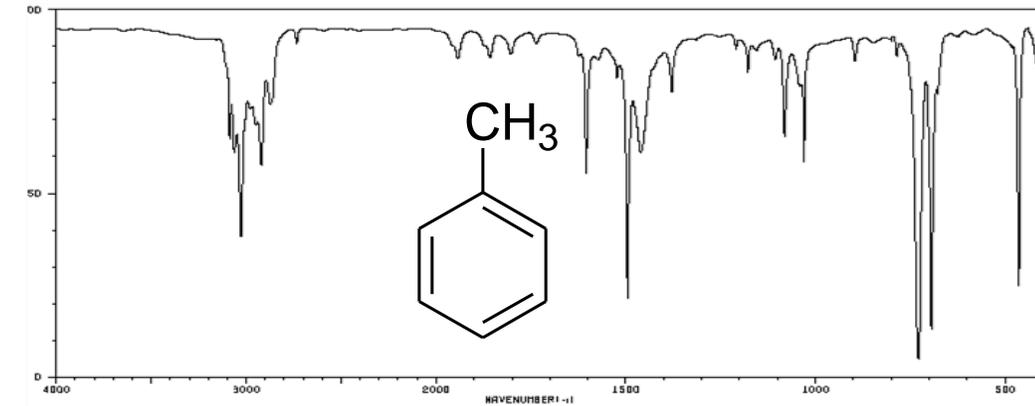


Aromatiques

- C–H valence 3100-3000 cm^{-1}
- harmoniques 2000-1665 cm^{-1}
- C–C valence 1600-1585 cm^{-1}
- C–C valence 1500-1400 cm^{-1}
- C–H déformation 900-675 cm^{-1}

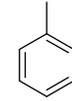


Substitution des aromatiques

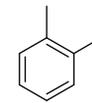


2000-1667 cm⁻¹

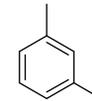
mono



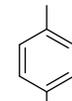
ortho



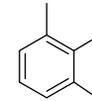
meta



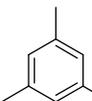
para



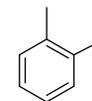
1,2,3



1,3,5

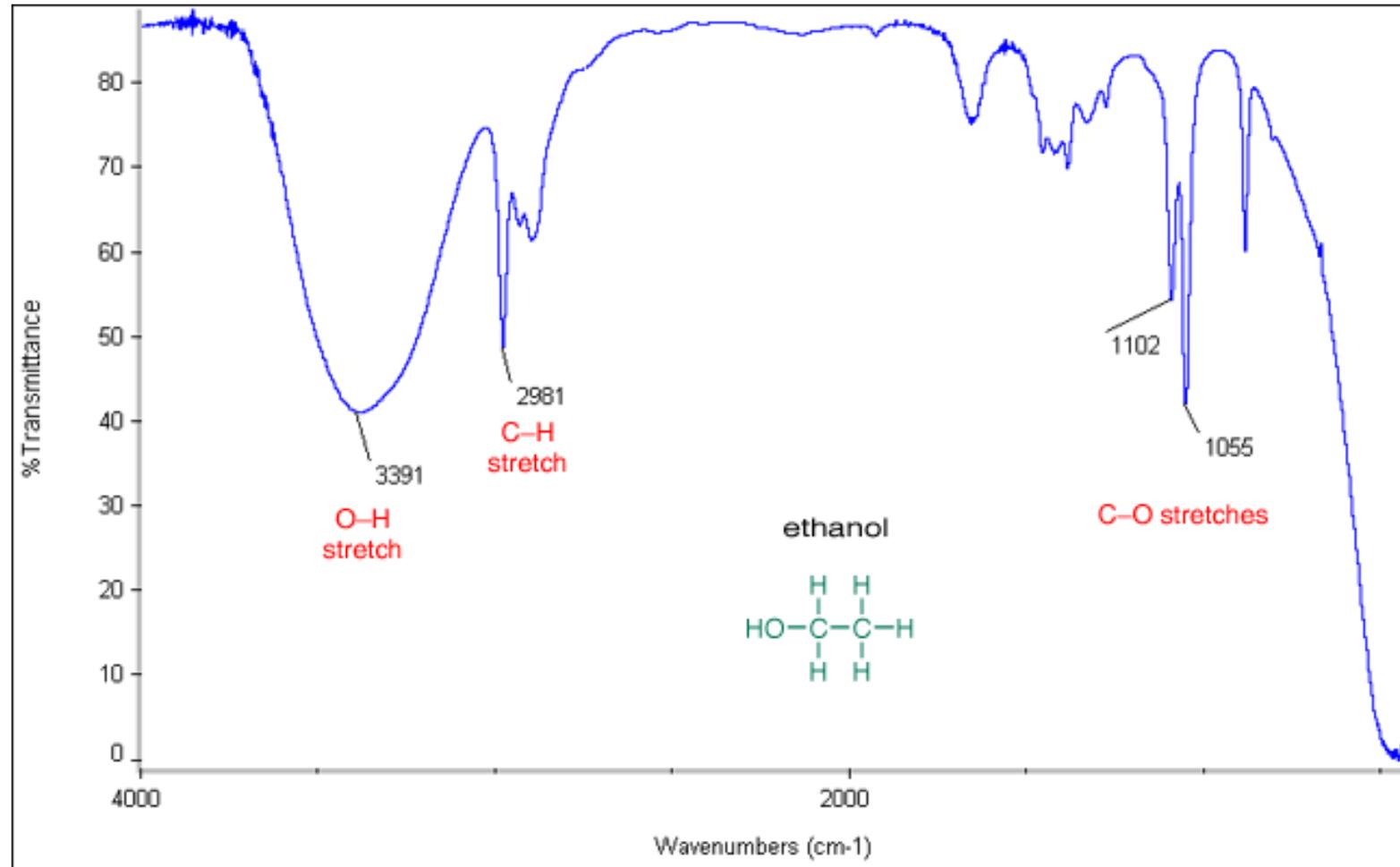


1,2,4



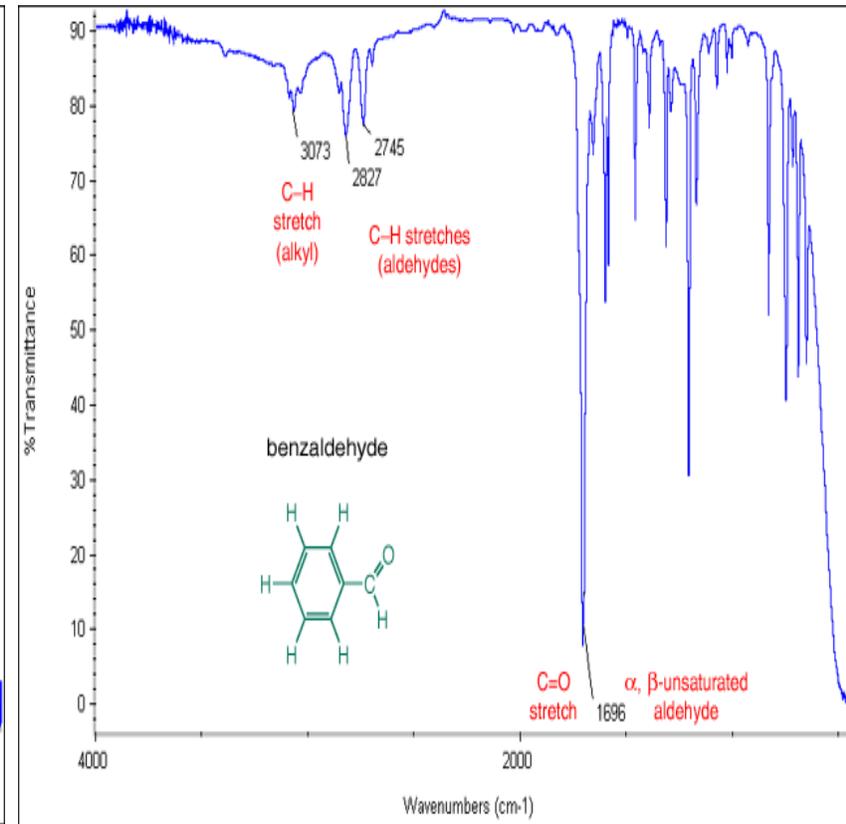
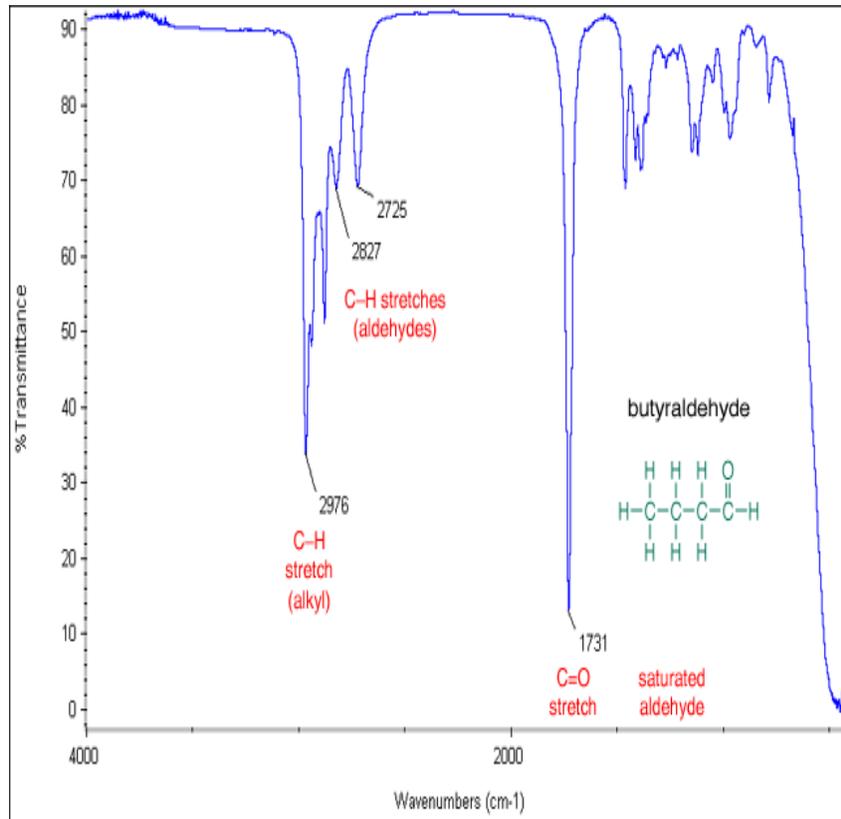
Alcohols

- O-H valence 3500-3200 cm^{-1}
- C-O valence 1260-1050 cm^{-1} (s)



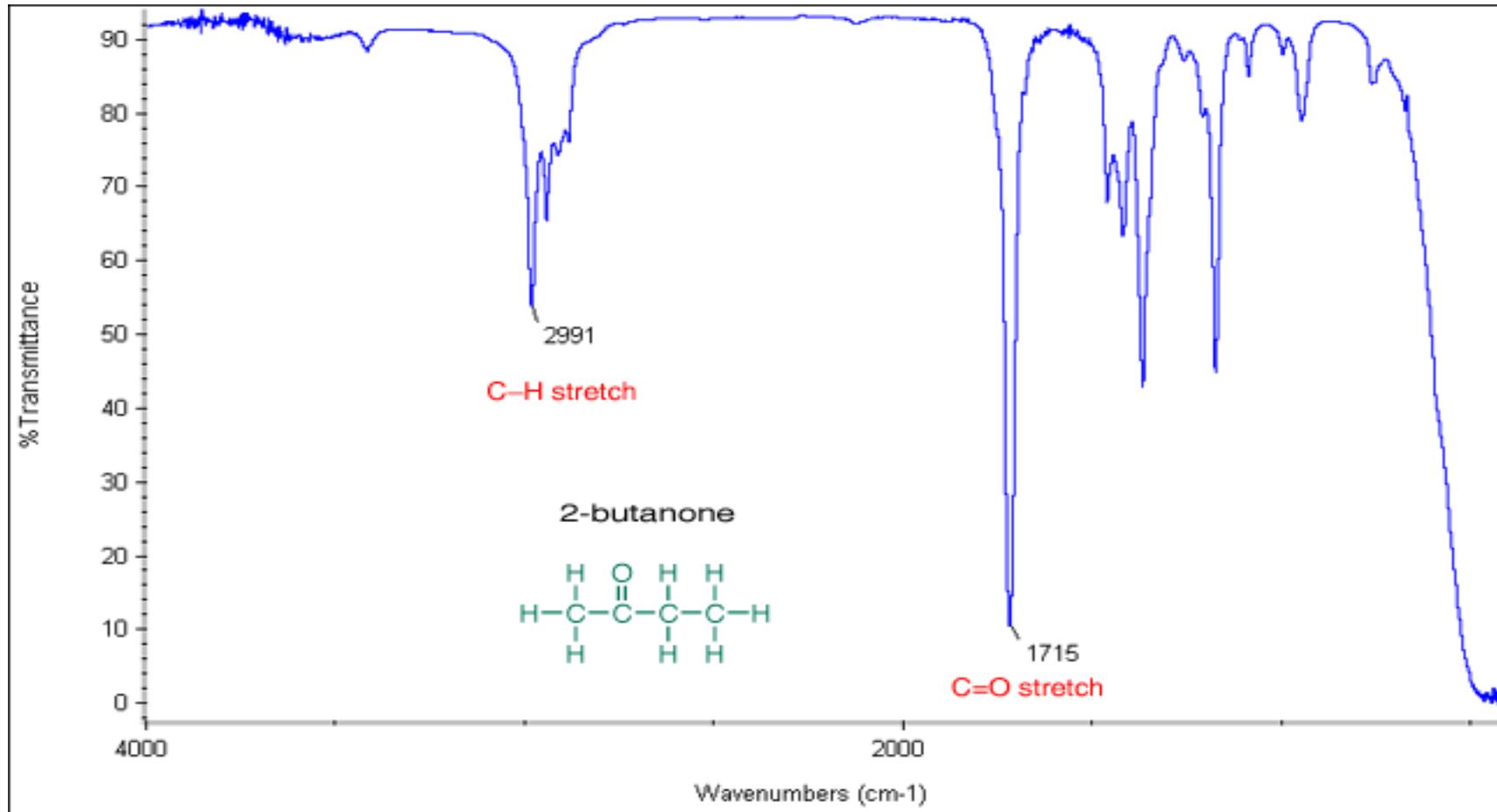
Aldéhydes

- $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ valence $2830\text{-}2695\text{ cm}^{-1}$
- $\text{C}=\text{O}$
- valence aldéhydes aliphatiques $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$
- alpha, beta- insaturés $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$



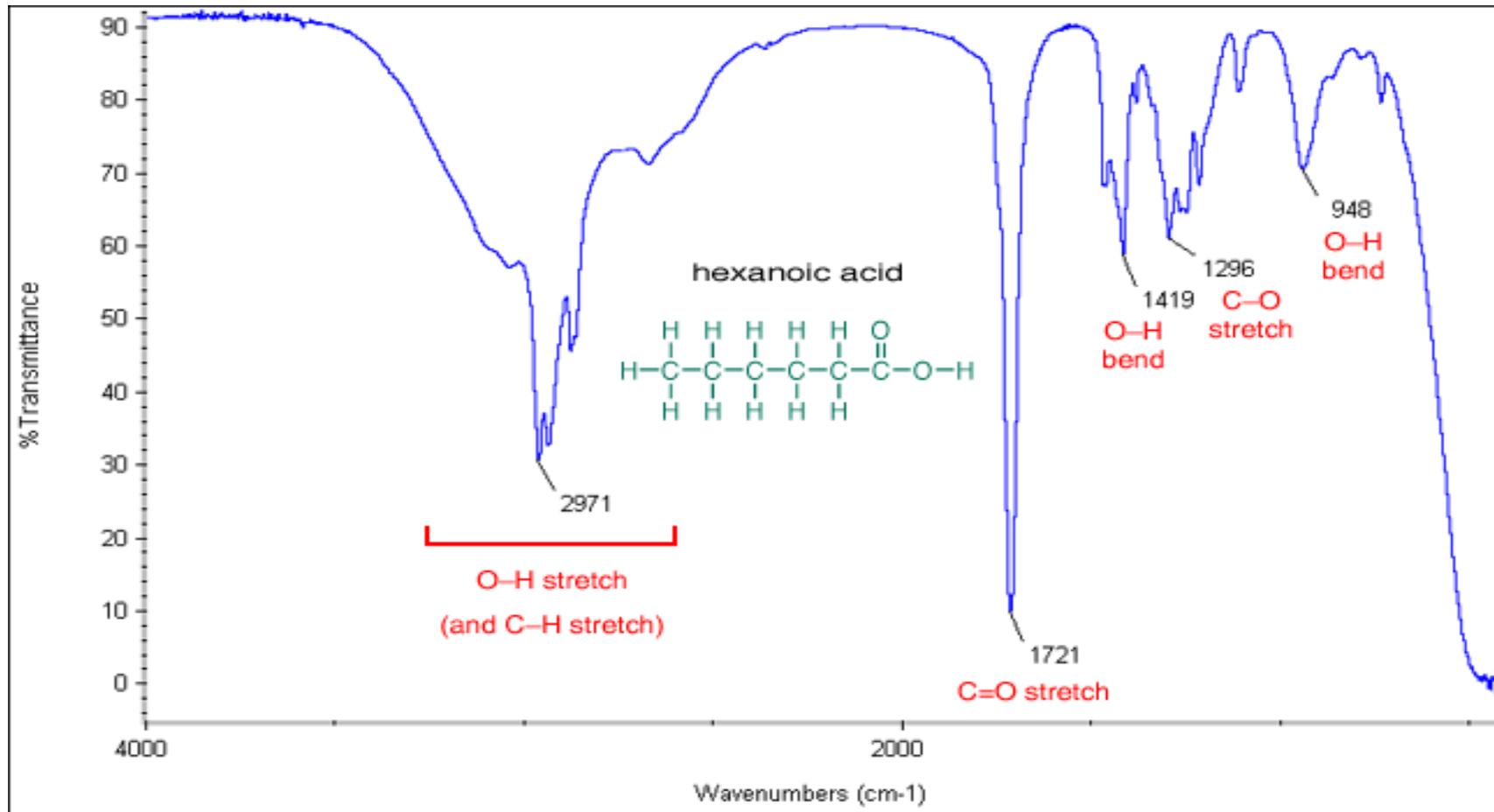
Cétone

- C=O valence
- Cétones aliphatiques 1715 cm^{-1}
- α, β -insaturées $1685\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$



Acide carboxylique

- O–H valence 3300-2500 cm^{-1}
- C=O valence 1760-1690 cm^{-1}
- C–O valence 1320-1210 cm^{-1}
- O–H déform. 1440-1395 et 950-910 cm^{-1}

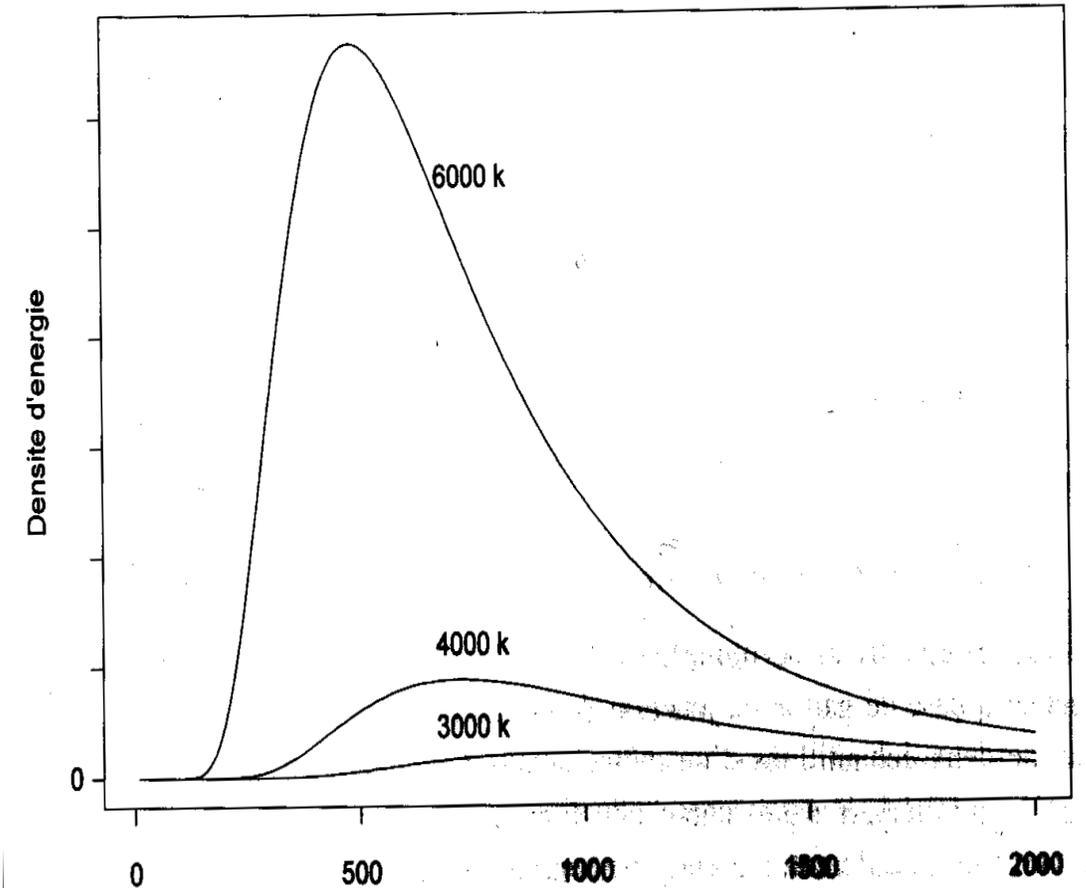


Instrumentation.



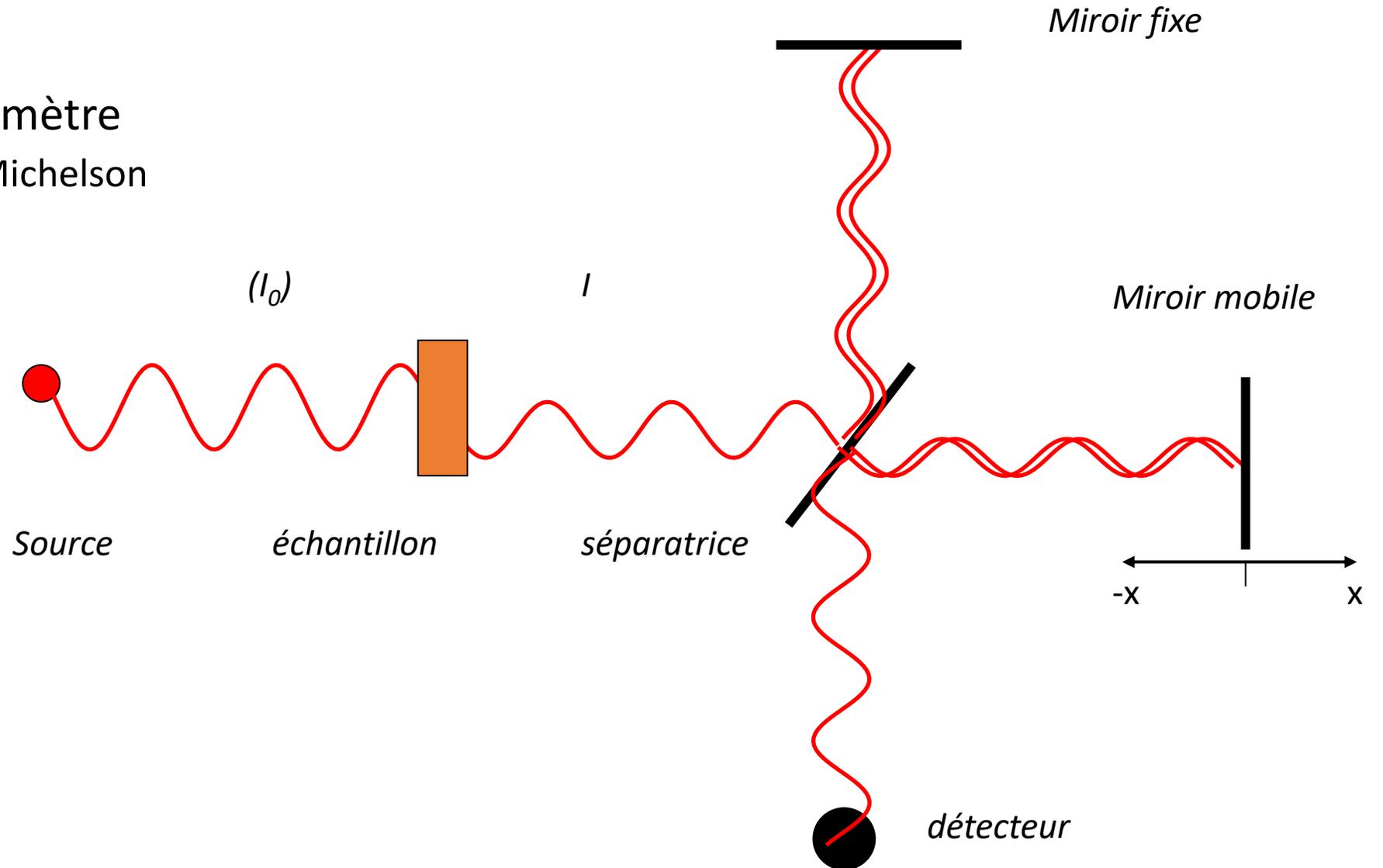
Source lumineuse

- Filament chauffé
 - à 1000 K pour MIR
 - 2400 K pour PIR
 - (éclairage standard 2600K)

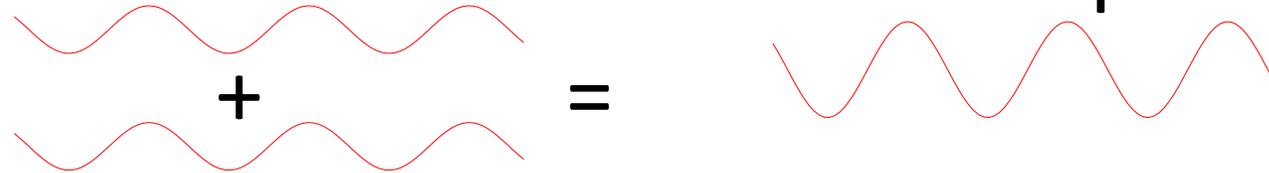


Appareils à transformée de Fourier

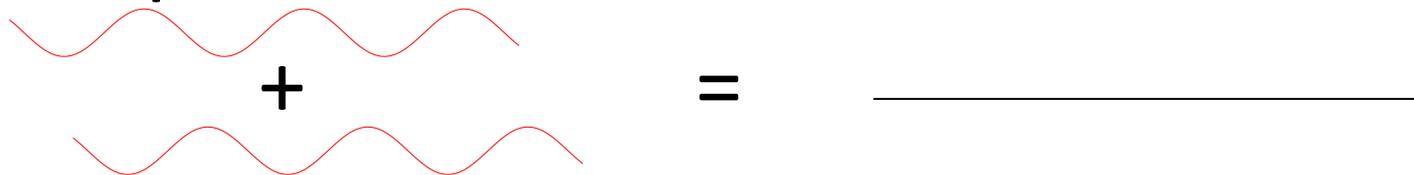
- Appareils à interféromètre
 - Interféromètre de Michelson



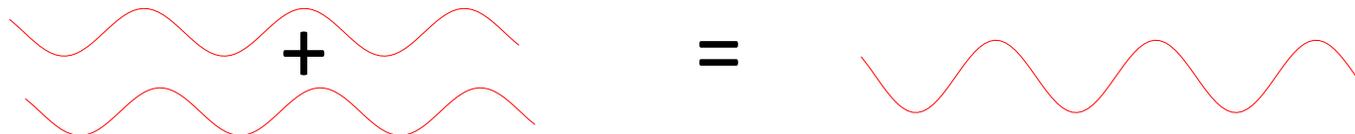
- Si $2x = \lambda$ les 2 ondes sont en phase



- Si $2x = \lambda/2$ les 2 ondes sont en opposition de phase

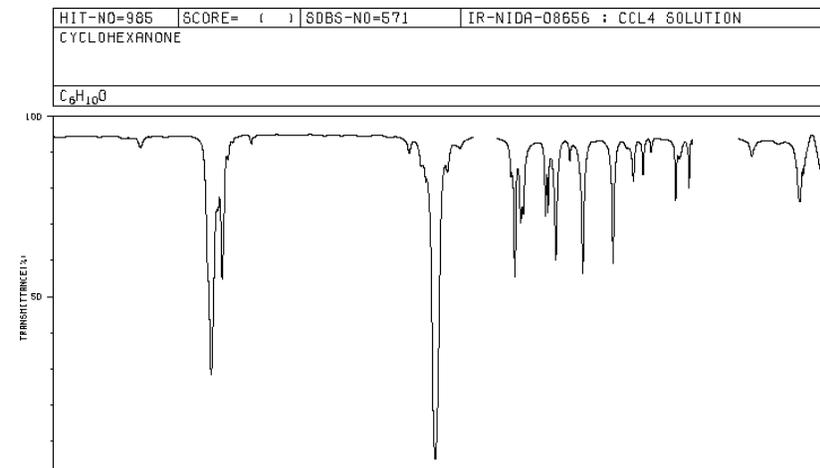
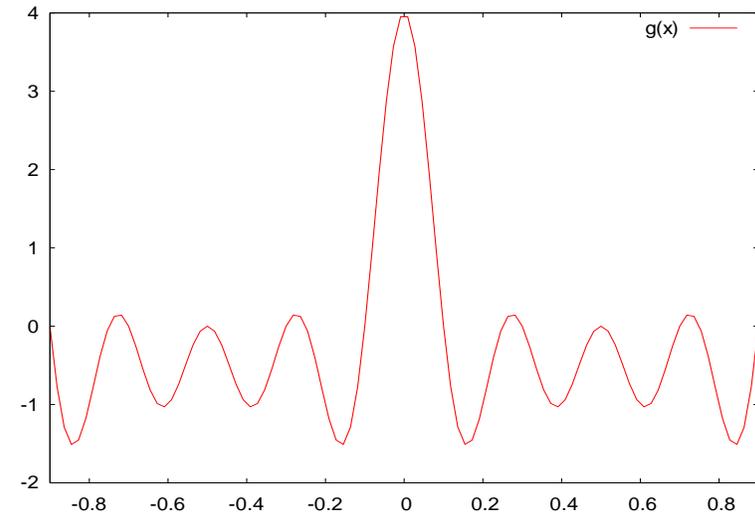


- Entre les 2, résultat intermédiaire



Interférogramme

- Pour une source polychromatique
 - La somme des intensités
 $I = f(x)$ est un interféérogramme
 - La transformée de Fourier permet de convertir l'interféérogramme en spectre $I = f(\lambda)$

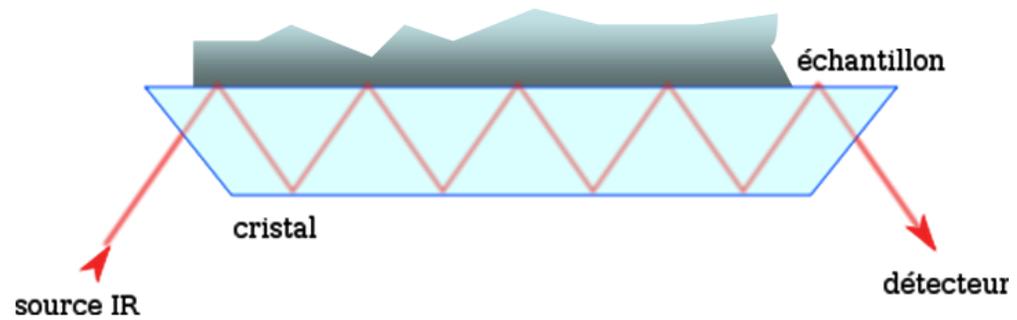


Caractéristiques des appareils à transformée de Fourier

- Pas de fentes et d'optiques dispersives => plus grande quantité d'énergie lumineuse envoyée sur l'échantillon
- Plus rapide que les systèmes dispersifs (quelques secondes)
- Pas de double faisceau: soustraction de l'interférogramme de l'atmosphère (eau+CO₂)

Compartiment échantillon :

Cristal ATR: réflexion totale atténuée

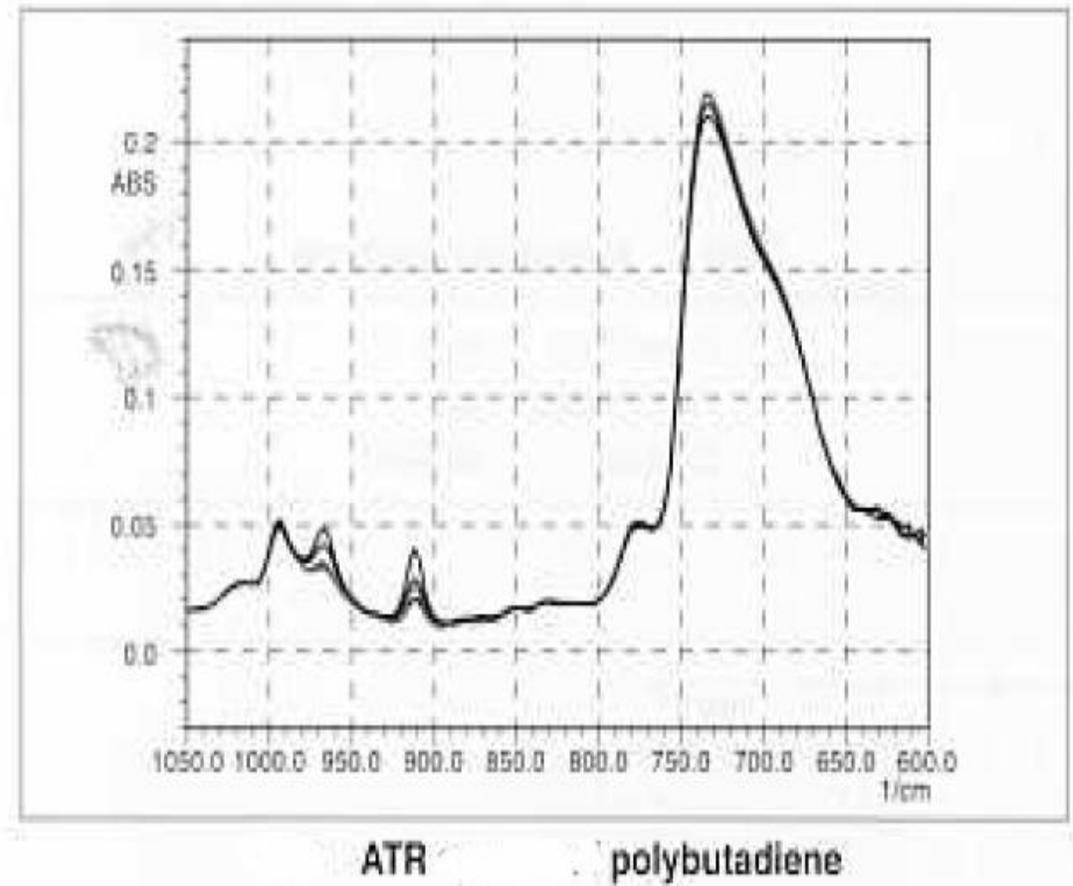


Représentation schématique du cristal ATR

Applications

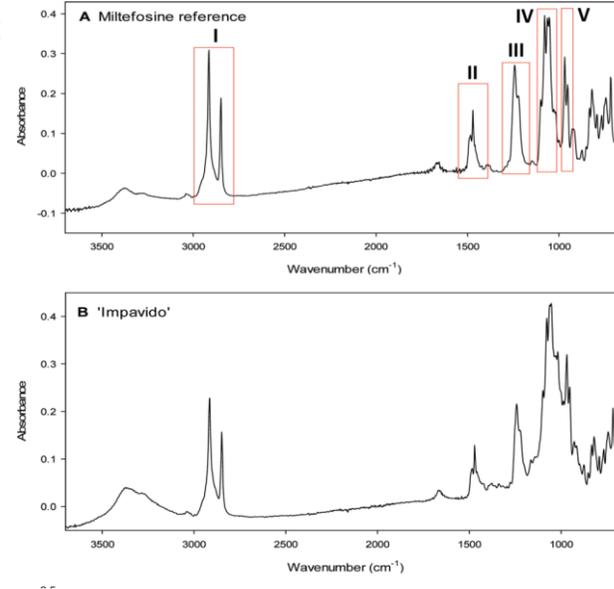
Analyse quantitative et qualitative

- Qualitative
 - Spectres en %T ou Abs
- Quantitative
 - Spectres en Absorbance
($A = \epsilon \cdot l \cdot c$)
/ n'est pas toujours maîtrisé



DOMAINES D'APPLICATIONS:

- Biomédicale
- Pharmaceutique
- Agro-alimentaire
- Géologie
- Archéologie
- Pétrochimie
- Criminalistique
-



Types d'échantillon: analyse des matières premières dans leur état sans mise en solution

- Gazeux
- Solide
- Liquide
- Sensible à la structure chimique et l'état physique de l'échantillon

PHARMACOPÉE EUROPÉENNE:

2.2.24. SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

- Identification de matière première
 - Au moyen de substance de référence
 - Au moyen de spectre de référence

2.2.40. SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

Exemple de la monographie Pharmacopée
de la DHEA

IDENTIFICATION

Première identification : B.

Seconde identification : A, C.

A. Point de fusion (2.2.14) : 146 °C à 151 °C.

B. Spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge (2.2.24).

Préparation : pastilles

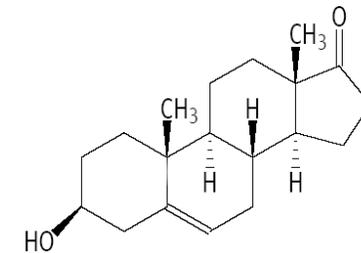
Comparaison : prastérone SCR fr.

Si les spectres obtenus présentent des différences, dissolvez respectivement la prastérone et la substance de référence dans du méthanol R, évaporez à siccité et enregistrez les spectres à nouveau à partir des résidus.

C. Chromatographie sur couche mince (2.2.27).

PRASTERONE

PRASTERONUM



$C_{19}H_{28}O_2$

M_r 288,4

DEFINITION

-
- Chimie analytique: Skoog, West, Holler, Crouch. De BOECK, 3^{ème} édition, ISBN: 9782804190712, Juin 2015
 - Techniques de l'ingénieur, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, Réf : P2795 v2
 - Pharmacopée Européenne 7.0 (Tomes 1 & 2)
 - Chimie analytique, méthodes spectrales et analyse organique. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahusier, Masson, 2^{ème} édition, ISBN 2-225-83507
 - Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales, F. Rouessac, A. Rouessac, 8^{ème} édition. ISBN 978-2-10-074688-0
 - Chimie générale, John W. Hill et al. 2^{ème} édition, ERPI, ISBN 978-2-7613-2434-2