

# **Spectroscopie**

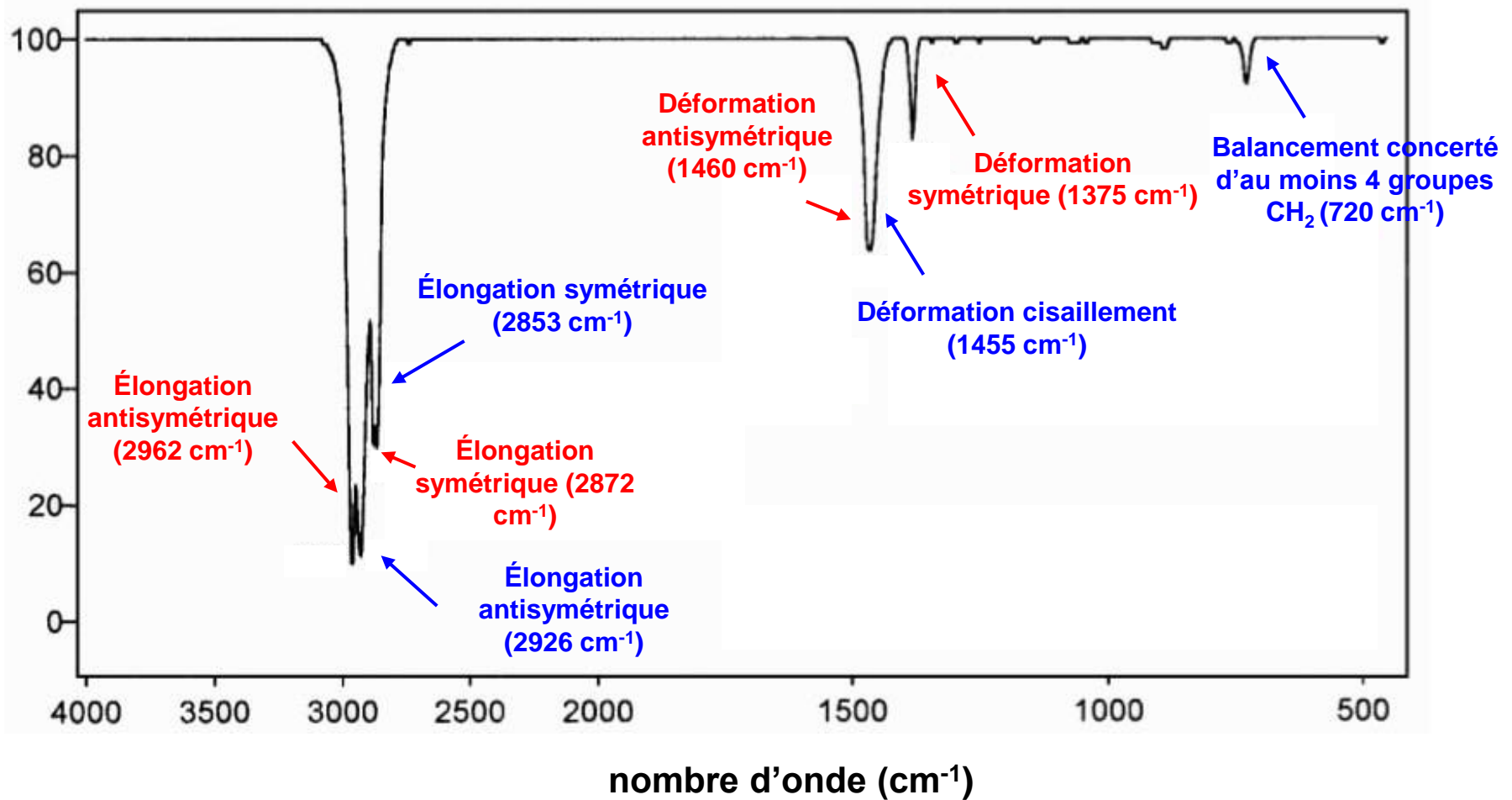
**31-10-2023**

**Lecture 8**

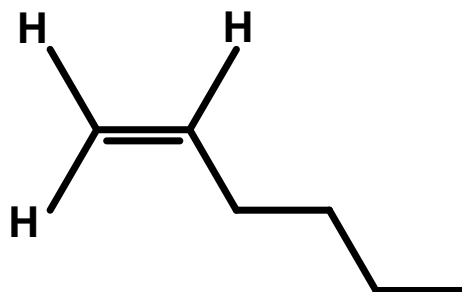
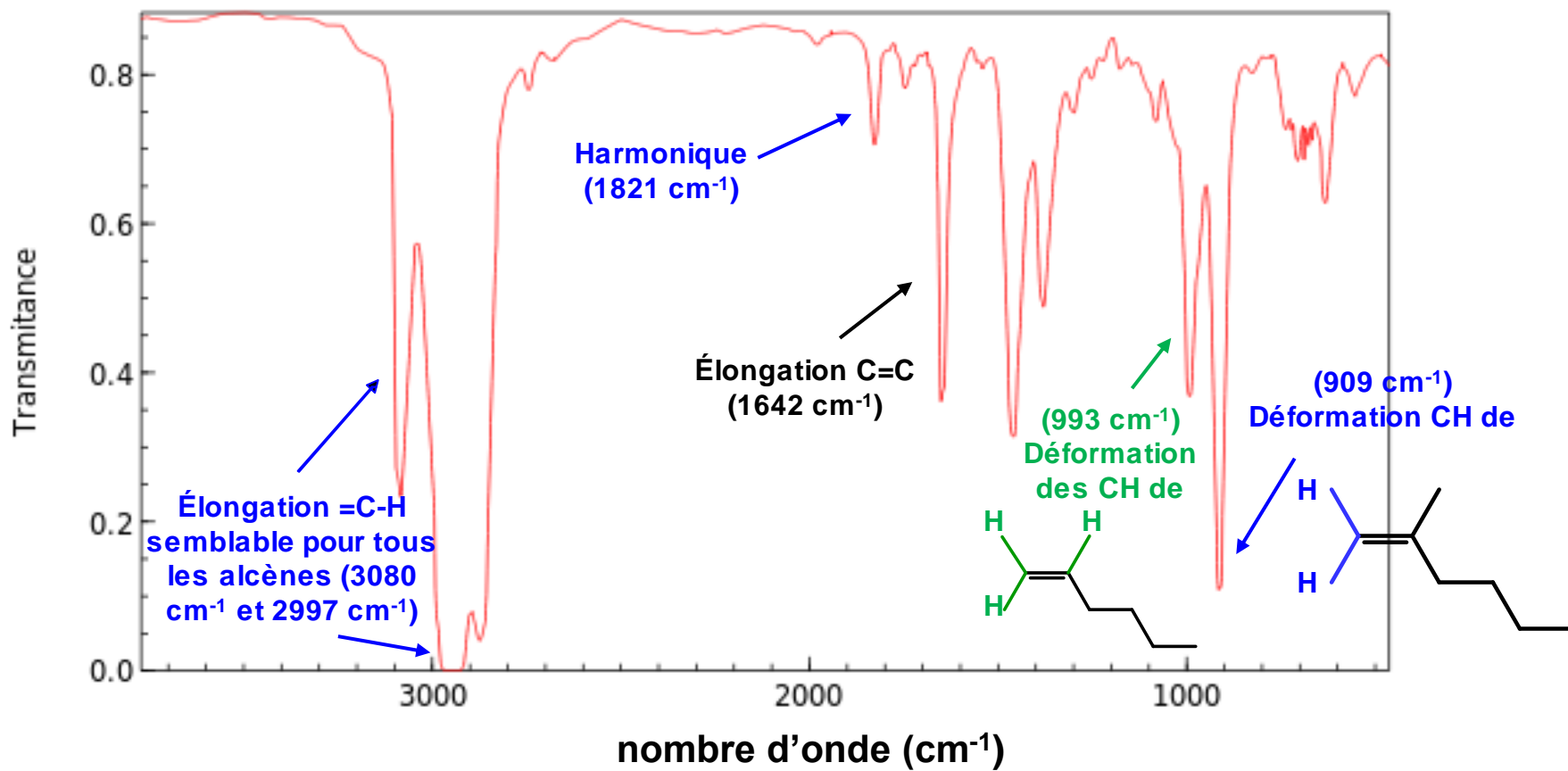
# L'HEXANE

Vibration  $\text{CH}_2$

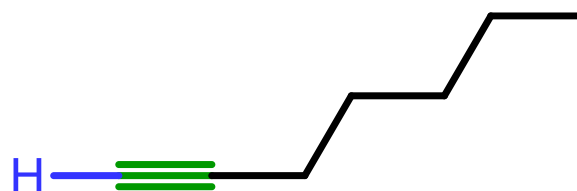
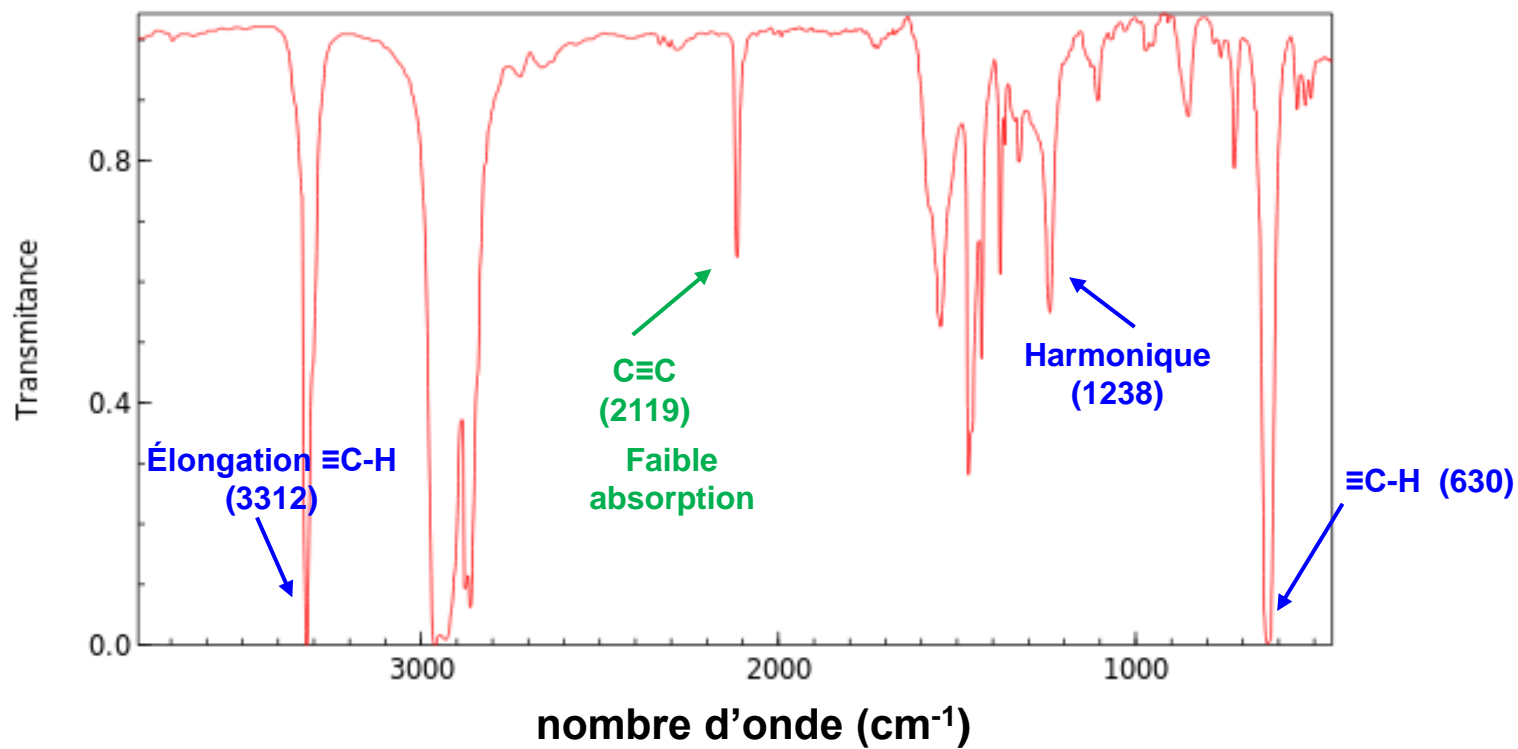
Vibration  $\text{CH}_3$



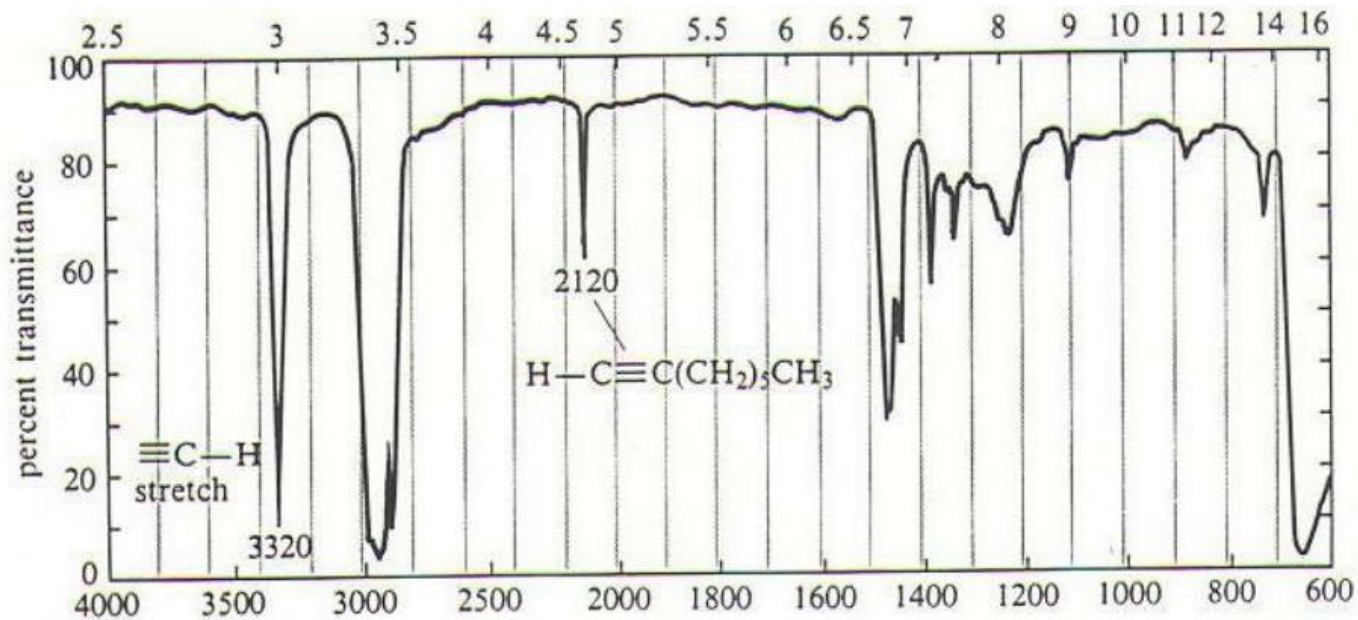
# HEX-1-ÈNE



# hept-1-yne

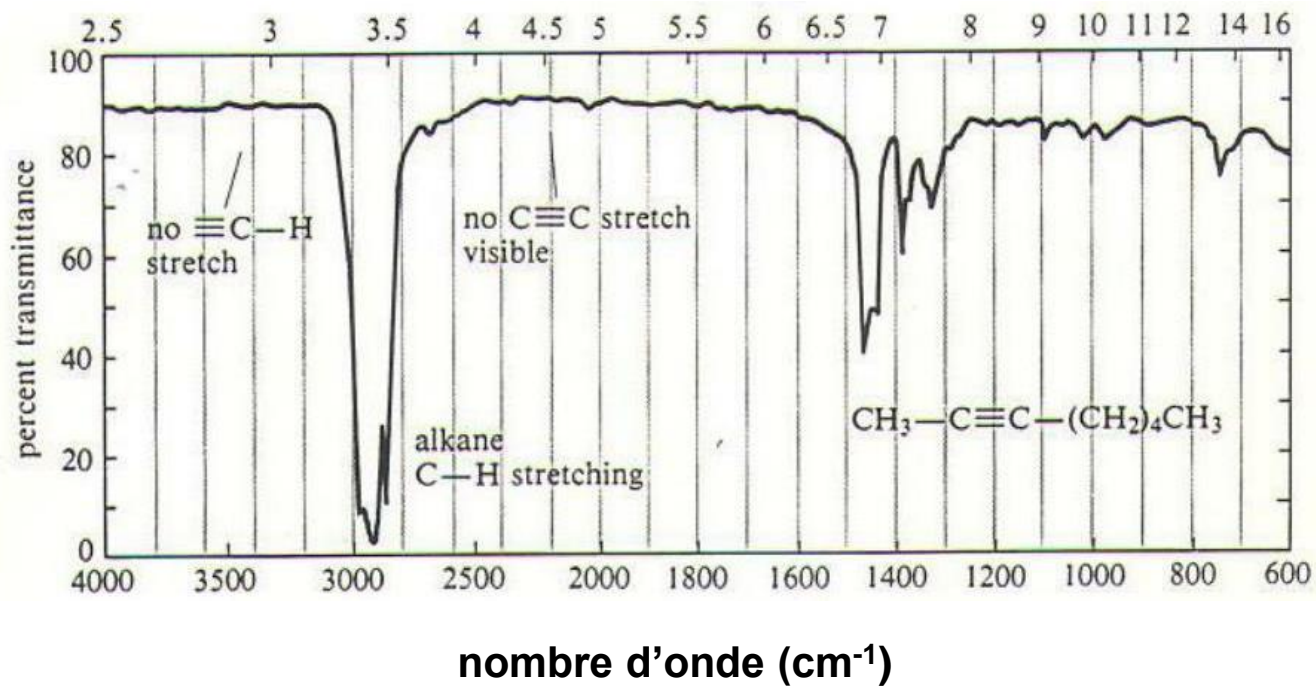


# Oct-1-yne

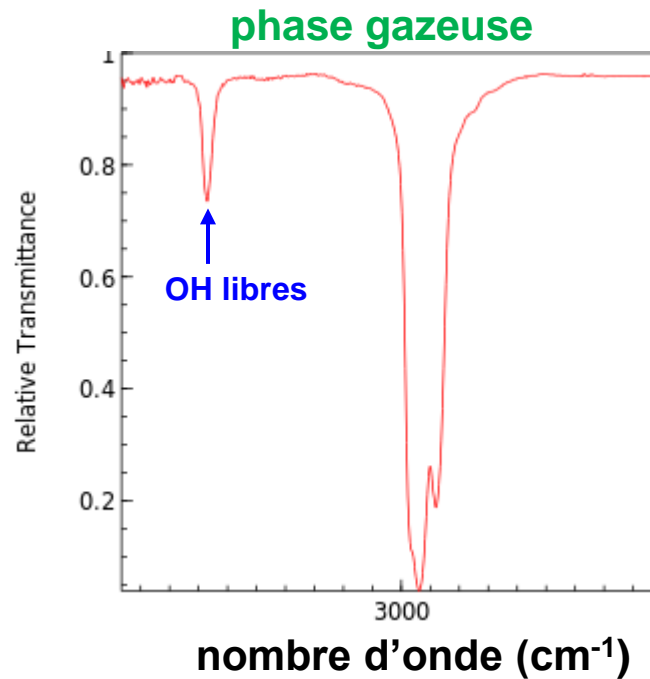
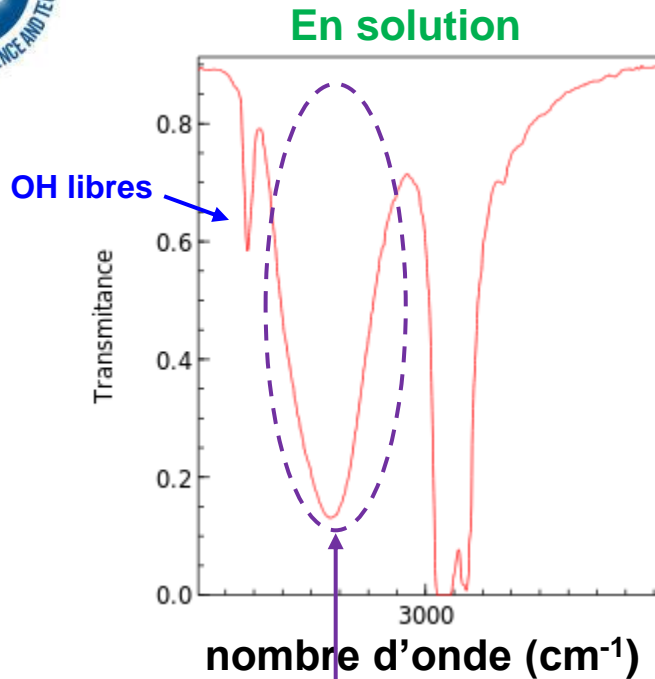


nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )

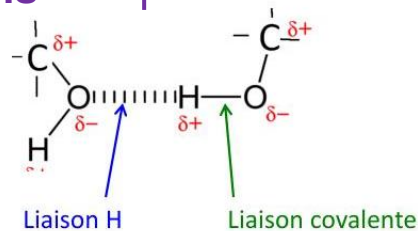
# Oct-2-yne



# hexan-1-ol



OH liés par des liaisons hydrogènes



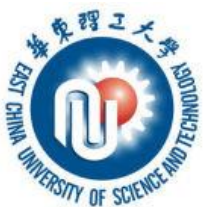
La liaison covalente O-H **est affaiblie**

Donc **k diminue** d'où **ν diminue**

# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	$\text{CH}_2$ bend	$\sim 1465$
	$\text{CH}_3$ bend	$\sim 1375$
	$\text{CH}_2$ bend (4 or more)	$\sim 720$
alkenes	$=\text{CH}$ stretch	3100-3010
	$\text{C}=\text{C}$ stretch (isolated)	1690-1630
	$\text{C}=\text{C}$ stretch (conjugated)	1640-1610
	C-H in-plane bend	1430-1290
	C-H bend (monosubstituted)	$\sim 990$ & $\sim 910$
	C-H bend (disubstituted - E)	$\sim 970$
	C-H bend (disubstituted - 1,1)	$\sim 890$
	C-H bend (disubstituted - Z)	$\sim 700$
	C-H bend (trisubstituted)	$\sim 815$
alkynes	acetylenic C-H stretch	$\sim 3300$
	C.C triple bond stretch	$\sim 2150$
	acetylenic C-H bend	650-600





# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
aromatics	C-H stretch	3020-3000
	C=C stretch	$\sim 1600$ & $\sim 1475$
	C-H bend (mono)	770-730 & 715-685
	C-H bend (ortho)	770-735
	C-H bend (meta)	$\sim 880$ & $\sim 780$ & $\sim 690$
	C-H bend (para)	850-800
alcohols	O-H stretch	$\sim 3650$ or 3400-3300
	C-O stretch	1260-1000
ethers	C-O-C stretch (dialkyl)	1300-1000
	C-O-C stretch (diaryl)	$\sim 1250$ & $\sim 1120$
aldehydes	C-H aldehyde stretch	$\sim 2850$ & $\sim 2750$
	C=O stretch	$\sim 1725$
ketones	C=O stretch	$\sim 1715$
	C-C stretch	1300-1100

# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
carboxylic acids	O-H stretch	3400-2400
	C=O stretch	1730-1700
	C-O stretch	1320-1210
	O-H bend	1440-1400
esters	C=O stretch	1750-1735
	C-C(O)-C stretch (acetates)	1260-1230
	C-C(O)-C stretch (all others)	1210-1160
acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550
anhydrides	C=O stretch	1830-1800&1775-1740
	C-O stretch	1300-900

# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )
amines	N-H stretch (1 per N-H bond)	3500-3300
	N-H bend	1640-1500
	C-N Stretch (alkyl)	1200-1025
	C-N Stretch (aryl)	1360-1250
	N-H bend (oop)	~800
amides	N-H stretch	3500-3180
	C=O stretch	1680-1630
	N-H bend	1640-1550
	N-H bend (1°)	1570-1515
alkyl halides	C-F stretch	1400-1000
	C-Cl stretch	785-540
	C-Br stretch	650-510
	C-I stretch	600-485
nitriles	C,N triple bond stretch	~2250

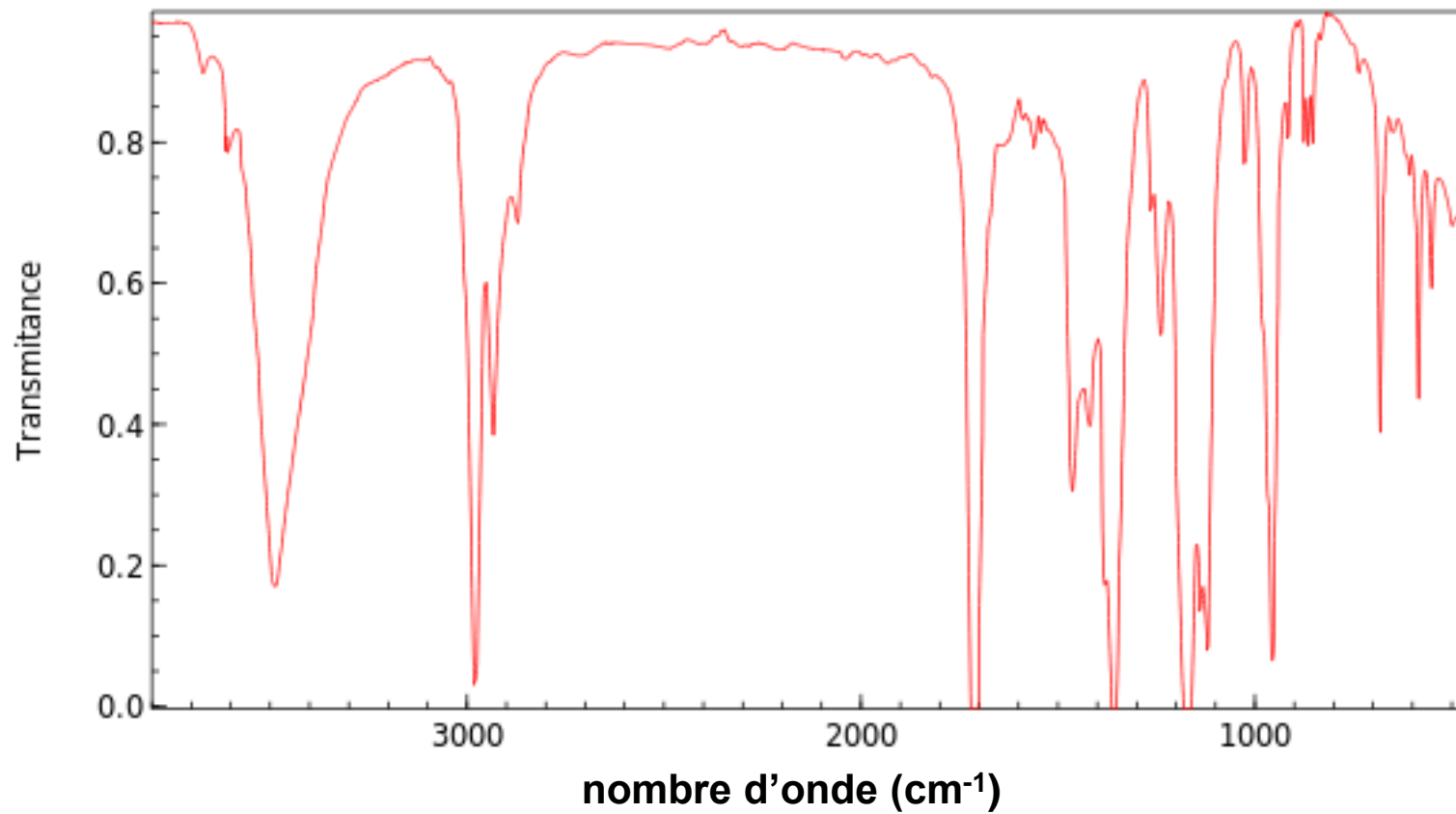
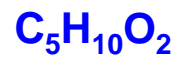


# Tables

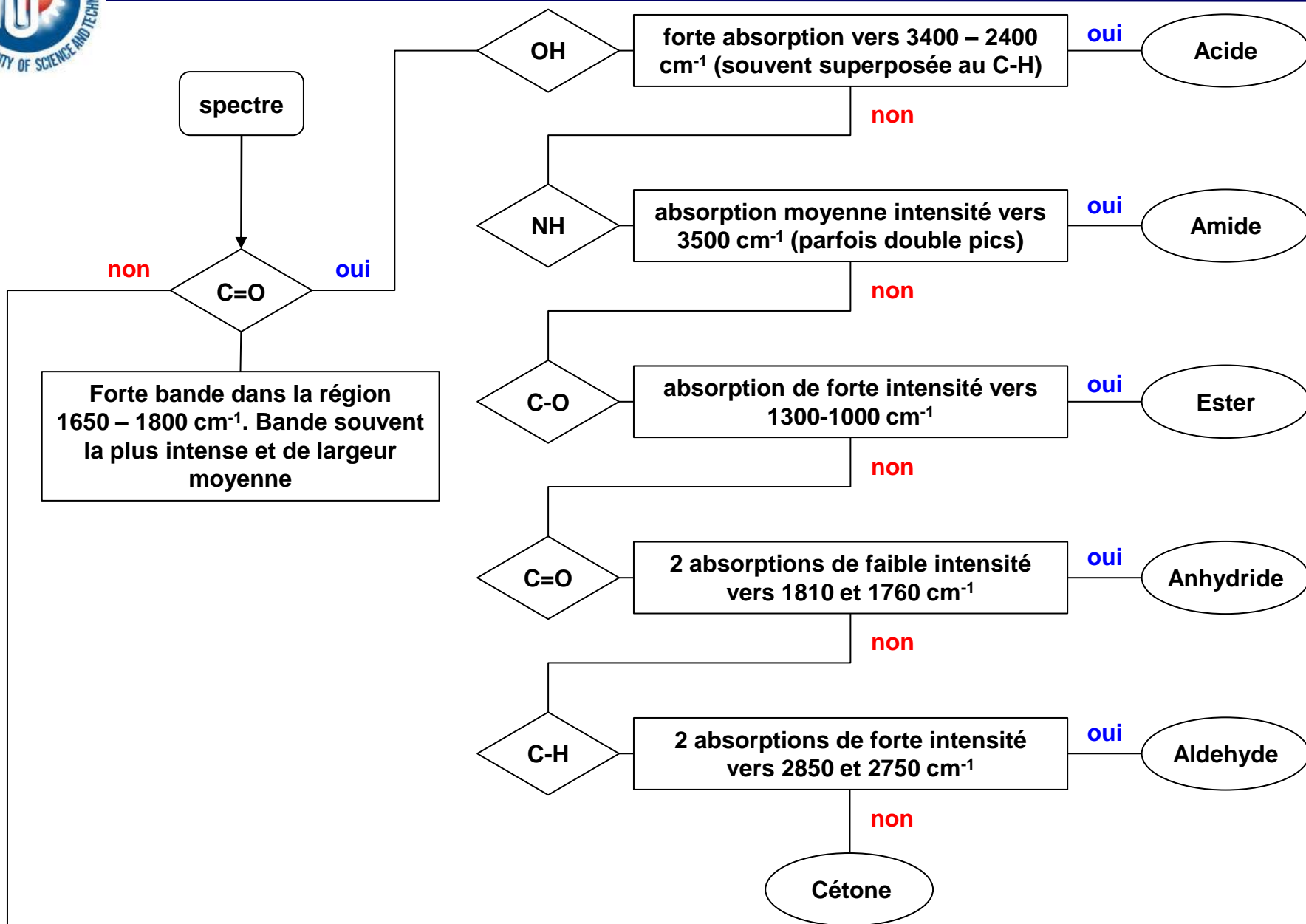
Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )
isocyanates	-N=C=O stretch	~2270
isothiocyanates	-N=C=S stretch	~2125
imines	R <sub>2</sub> C=N-R stretch	1690-1640
nitro groups	-NO <sub>2</sub> (aliphatic)	1600-1530 & 1390-1300
	-NO <sub>2</sub> (aromatic)	1550-1490 & 1355-1315
mercaptans	S-H stretch	~2550
sulfoxides	S=O stretch	~1050
sulfones	S=O stretch	~1300 & ~1150
sulfonates	S=O stretch	~1350 & ~11750
	S-O stretch	1000-750
phosphines	P-H stretch	2320-2270
	PH bend	1090-810
phosphine oxides	P=O	1210-1140

# EXERCICE

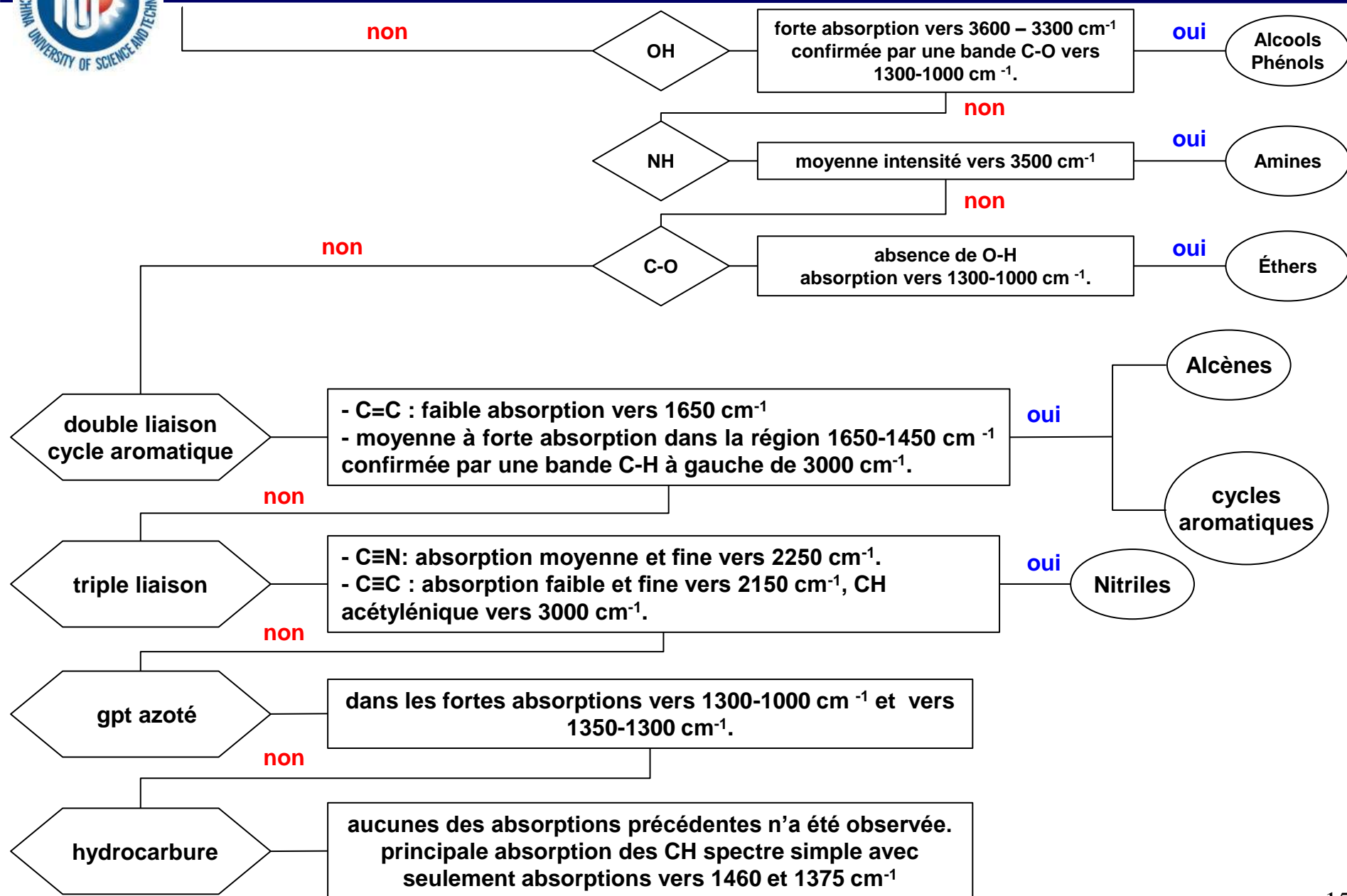
Analysez le spectre suivant



# EXEMPLE D'ÉTUDE D'UN SPECTRE IR

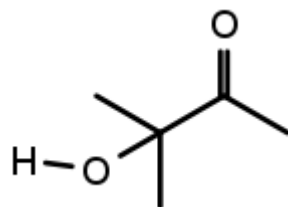
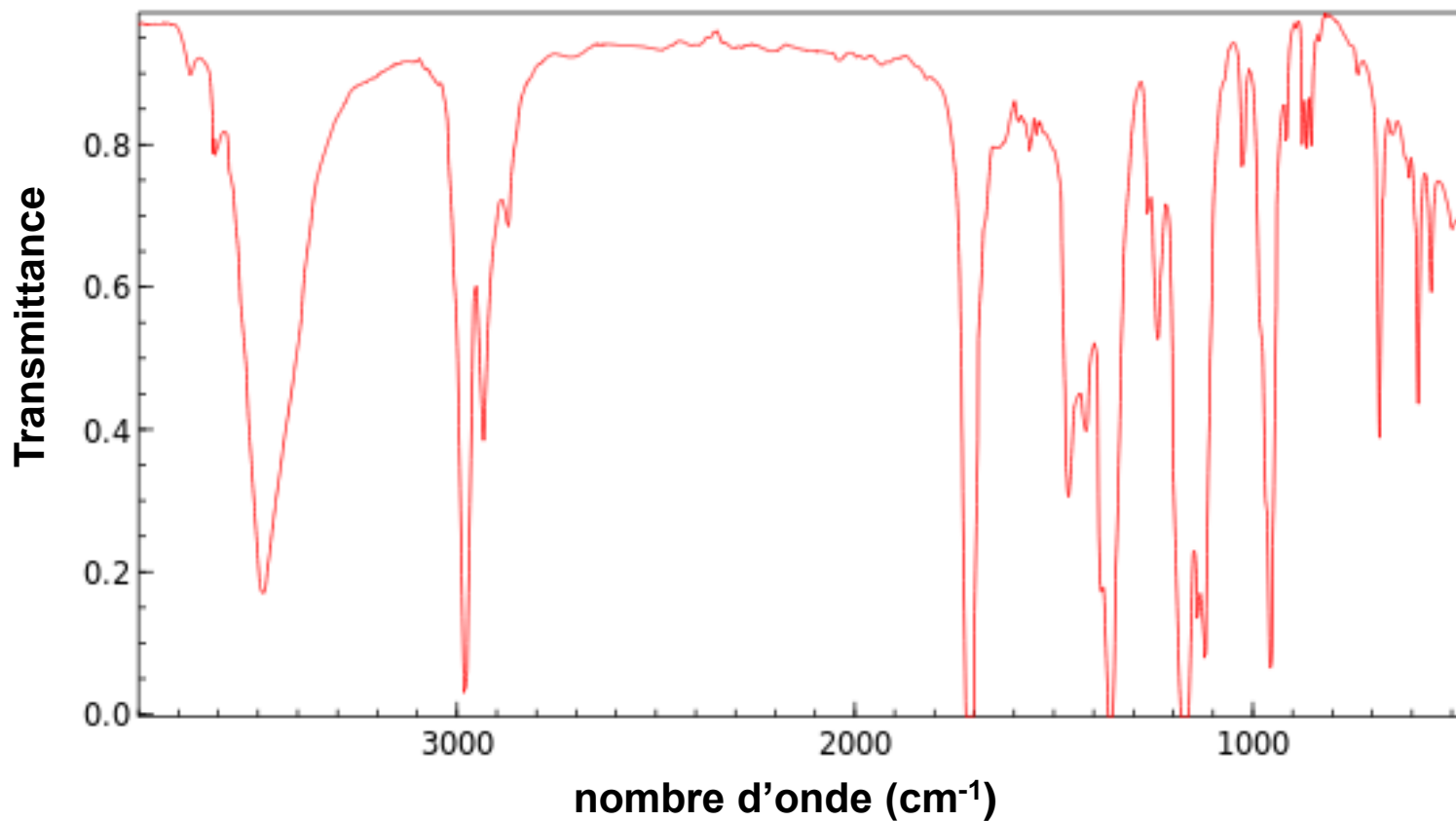


# L'ÉTUDE D'UN SPECTRE IR



# EXERCICE

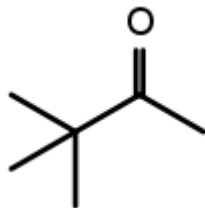
Analysez le spectre suivant



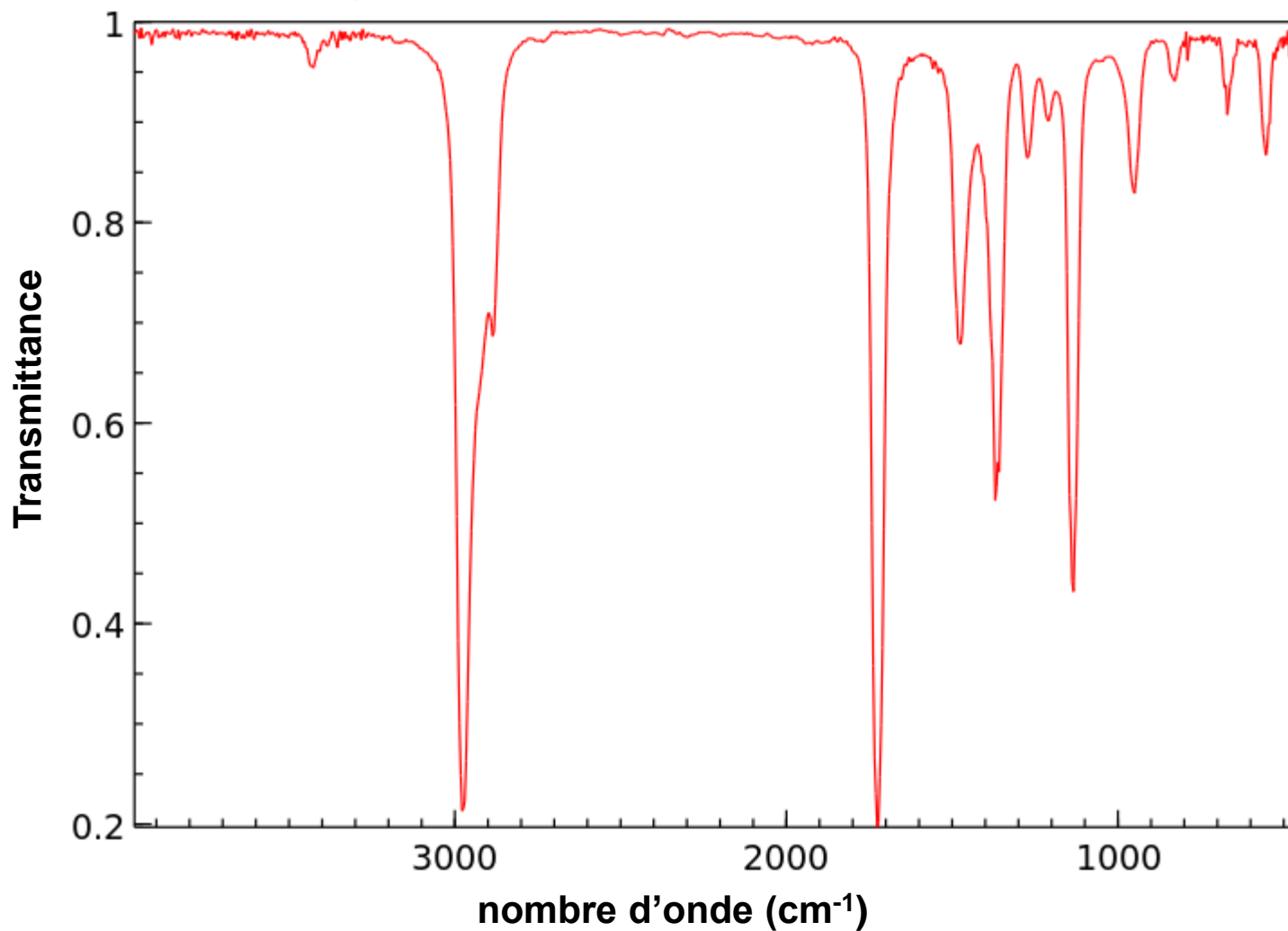
3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone



# COMPARAISON



3,3-dimethyl-2-butanone



# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	$\text{CH}_2$ bend	$\sim 1465$
	$\text{CH}_3$ bend	$\sim 1375$
	$\text{CH}_2$ bend (4 or more)	$\sim 720$
alkenes	$=\text{CH}$ stretch	3100-3010
	$\text{C}=\text{C}$ stretch (isolated)	1690-1630
	$\text{C}=\text{C}$ stretch (conjugated)	1640-1610
	C-H in-plane bend	1430-1290
	C-H bend (monosubstituted)	$\sim 990$ & $\sim 910$
	C-H bend (disubstituted - E)	$\sim 970$
	C-H bend (disubstituted - 1,1)	$\sim 890$
	C-H bend (disubstituted - Z)	$\sim 700$
	C-H bend (trisubstituted)	$\sim 815$
alkynes	acetylenic C-H stretch	$\sim 3300$
	C.C triple bond stretch	$\sim 2150$
	acetylenic C-H bend	650-600



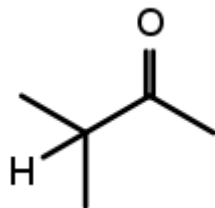
# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )
aromatics	C-H stretch	3020-3000
	C=C stretch	~1600 & ~1475
	C-H bend (mono)	770-730 & 715-685
	C-H bend (ortho)	770-735
	C-H bend (meta)	~880 & ~780 & ~690
	C-H bend (para)	850-800
alcohols	O-H stretch	~3650 or 3400-3300
	C-O stretch	1260-1000
ethers	C-O-C stretch (dialkyl)	1300-1000
	C-O-C stretch (diaryl)	~1250 & ~1120
aldehydes	C-H aldehyde stretch	~2850 & ~2750
	C=O stretch	~1725
ketones	C=O stretch	~1715
	C-C stretch	1300-1100

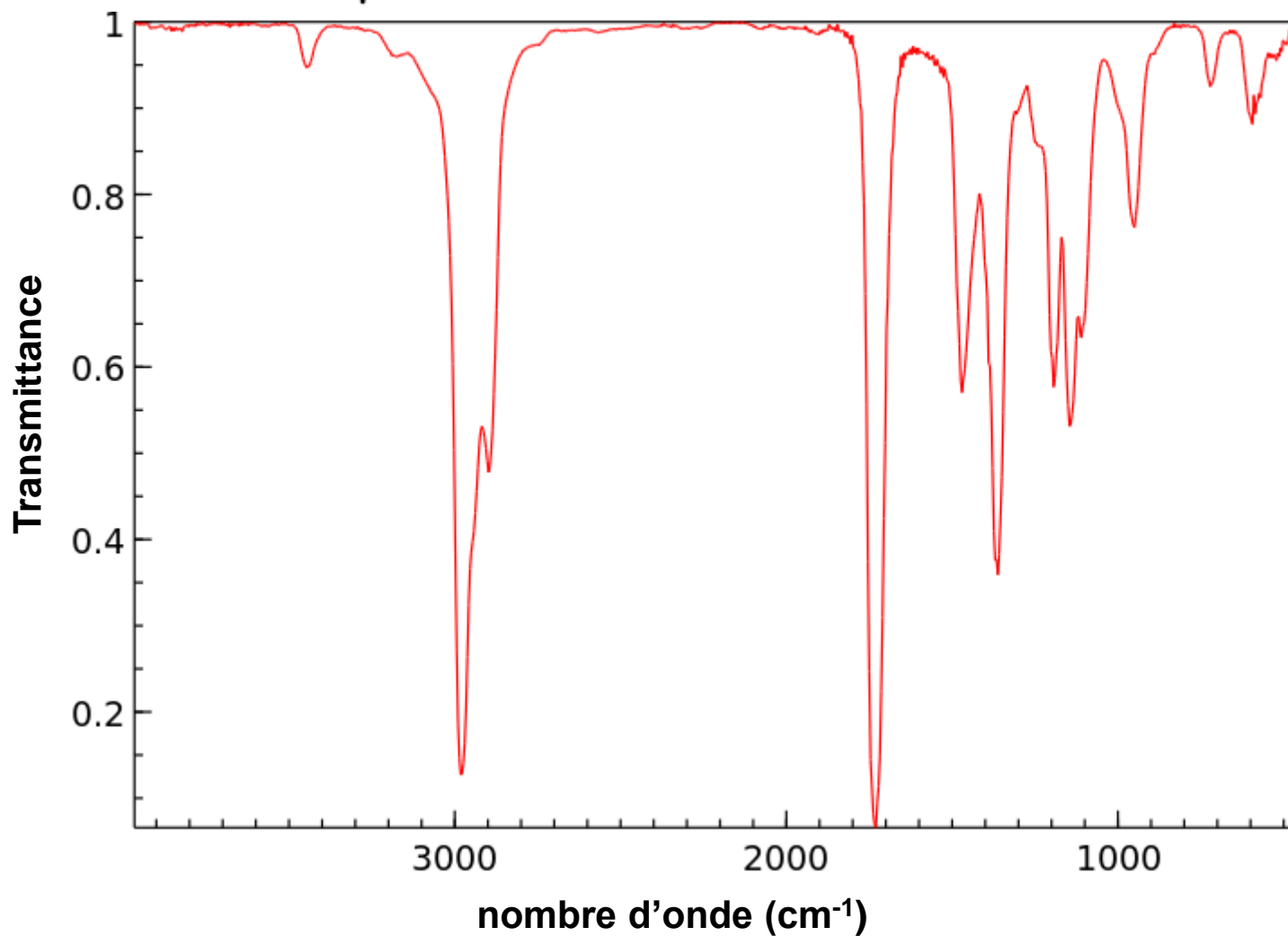
# Tables

Functional Group	Molecular Motion	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
carboxylic acids	O-H stretch	3400-2400
	C=O stretch	1730-1700
	C-O stretch	1320-1210
	O-H bend	1440-1400
esters	C=O stretch	1750-1735
	C-C(O)-C stretch (acetates)	1260-1230
	C-C(O)-C stretch (all others)	1210-1160
acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550
anhydrides	C=O stretch	1830-1800&1775-1740
	C-O stretch	1300-900

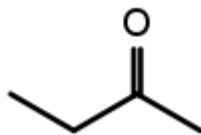
# COMPARAISON



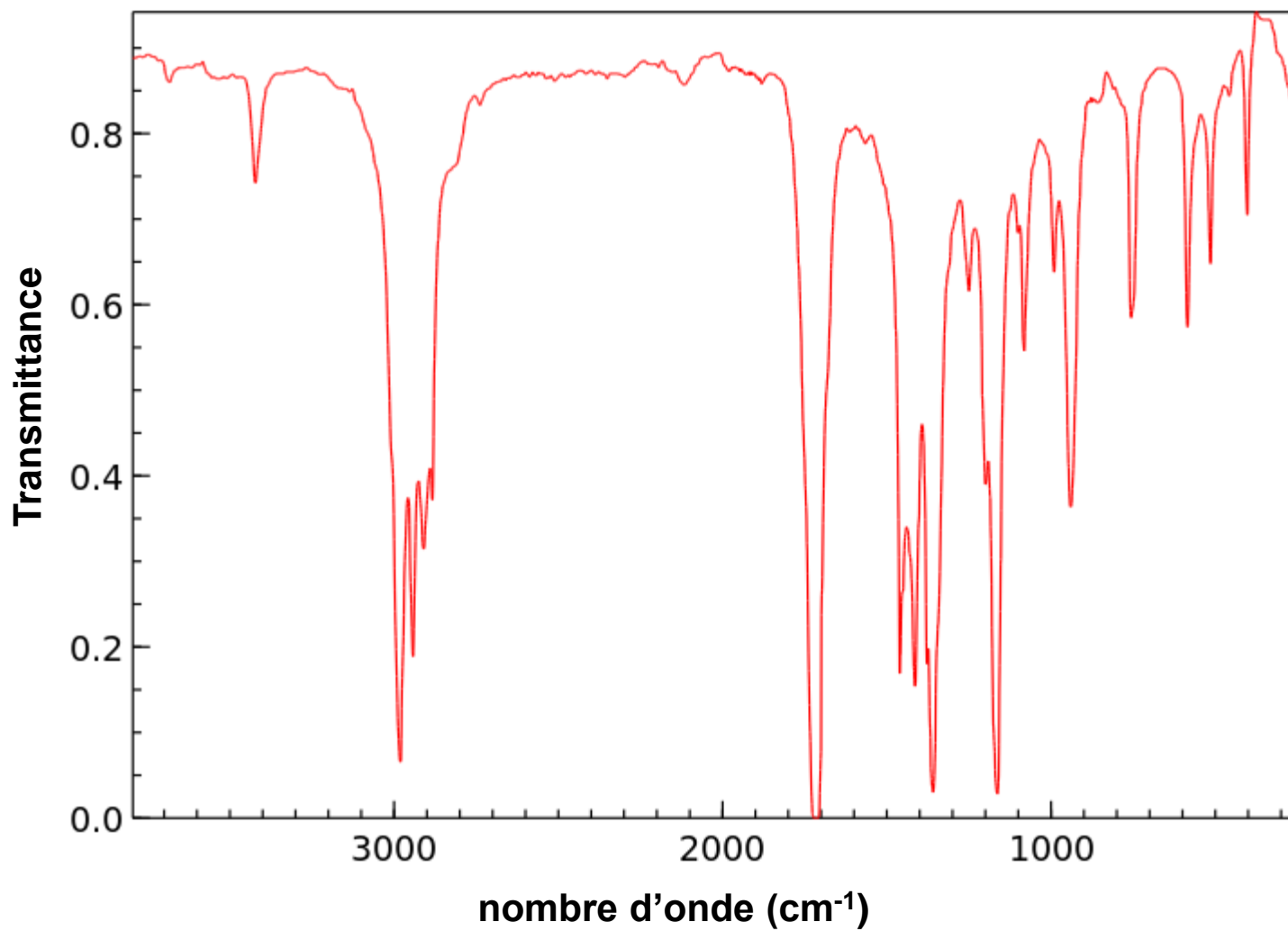
3-methyl-2-butanone



# COMPARAISON



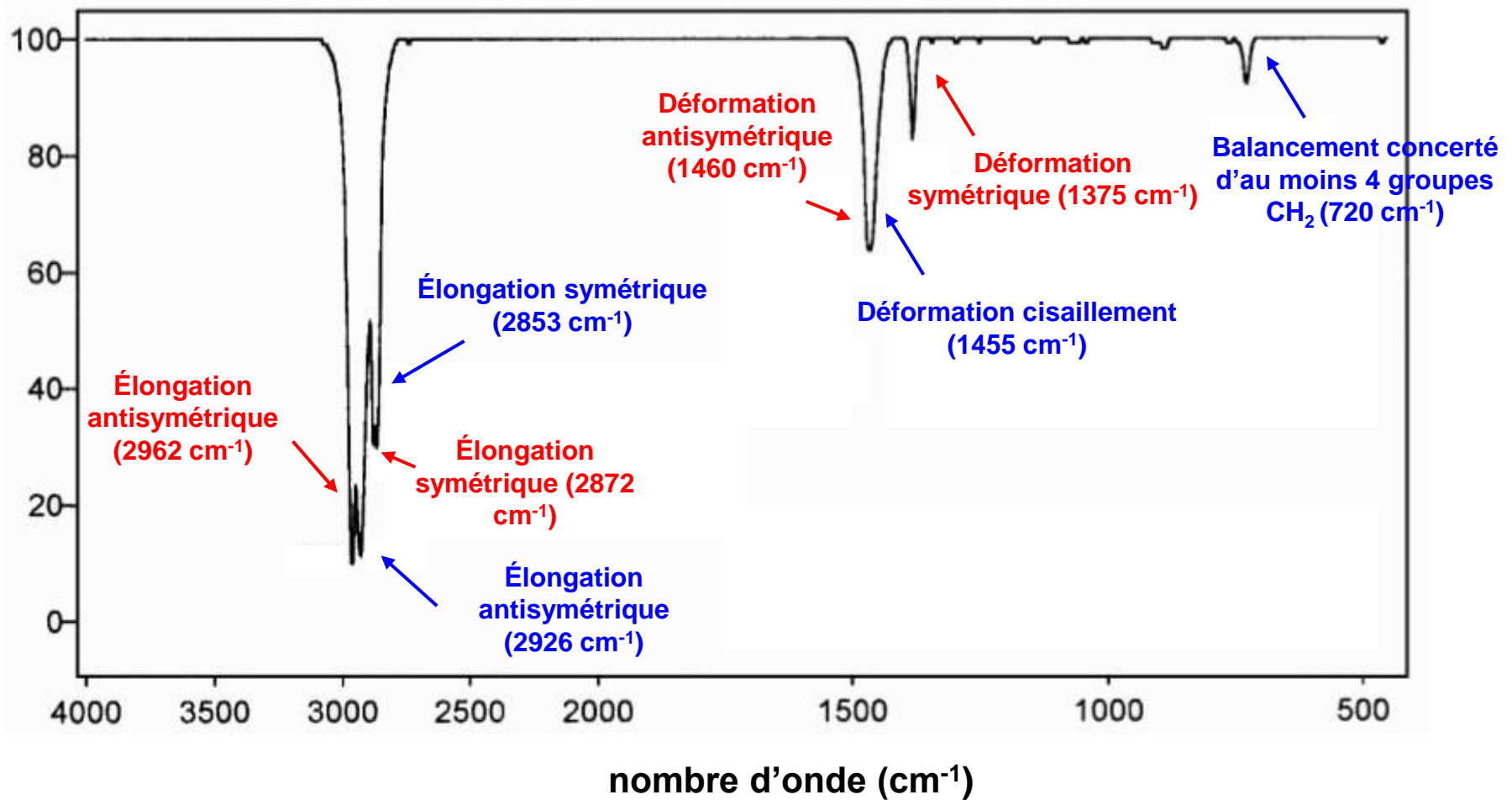
2-butanone



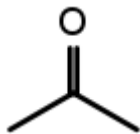
# L'HEXANE

Vibration  $\text{CH}_2$

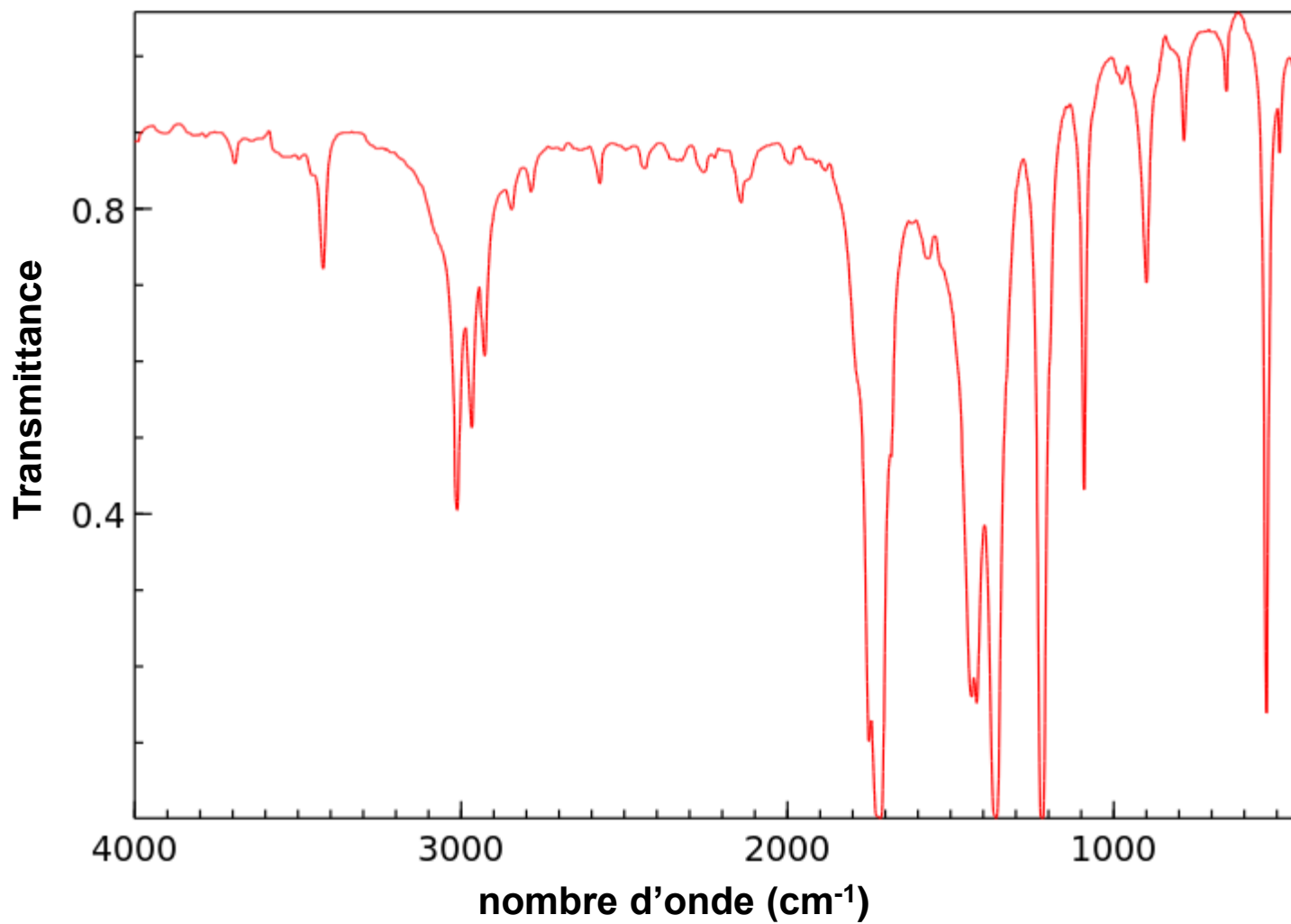
Vibration  $\text{CH}_3$



# COMPARAISON

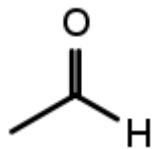


acétone

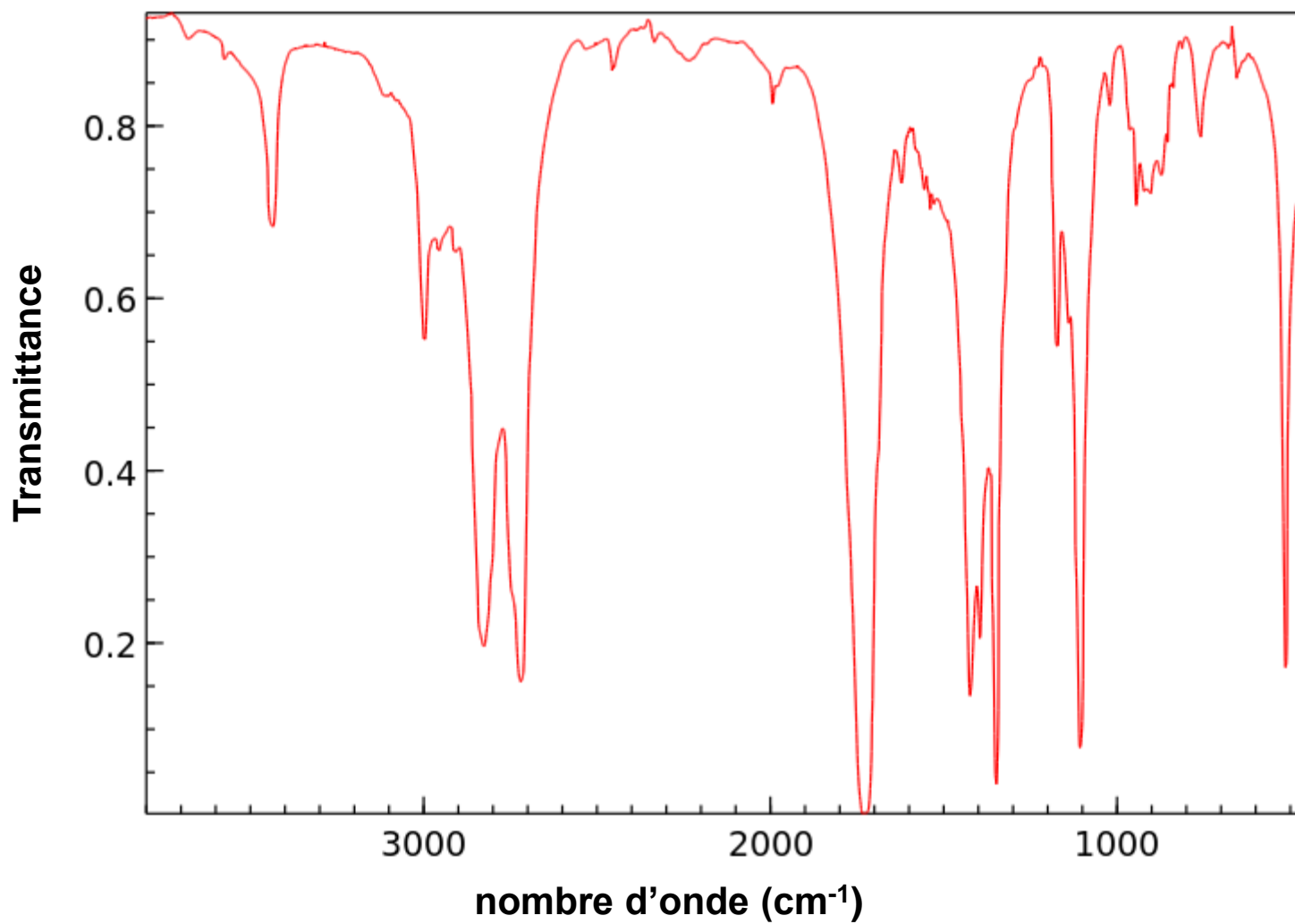




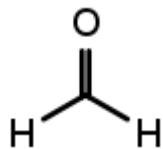
# COMPARAISON



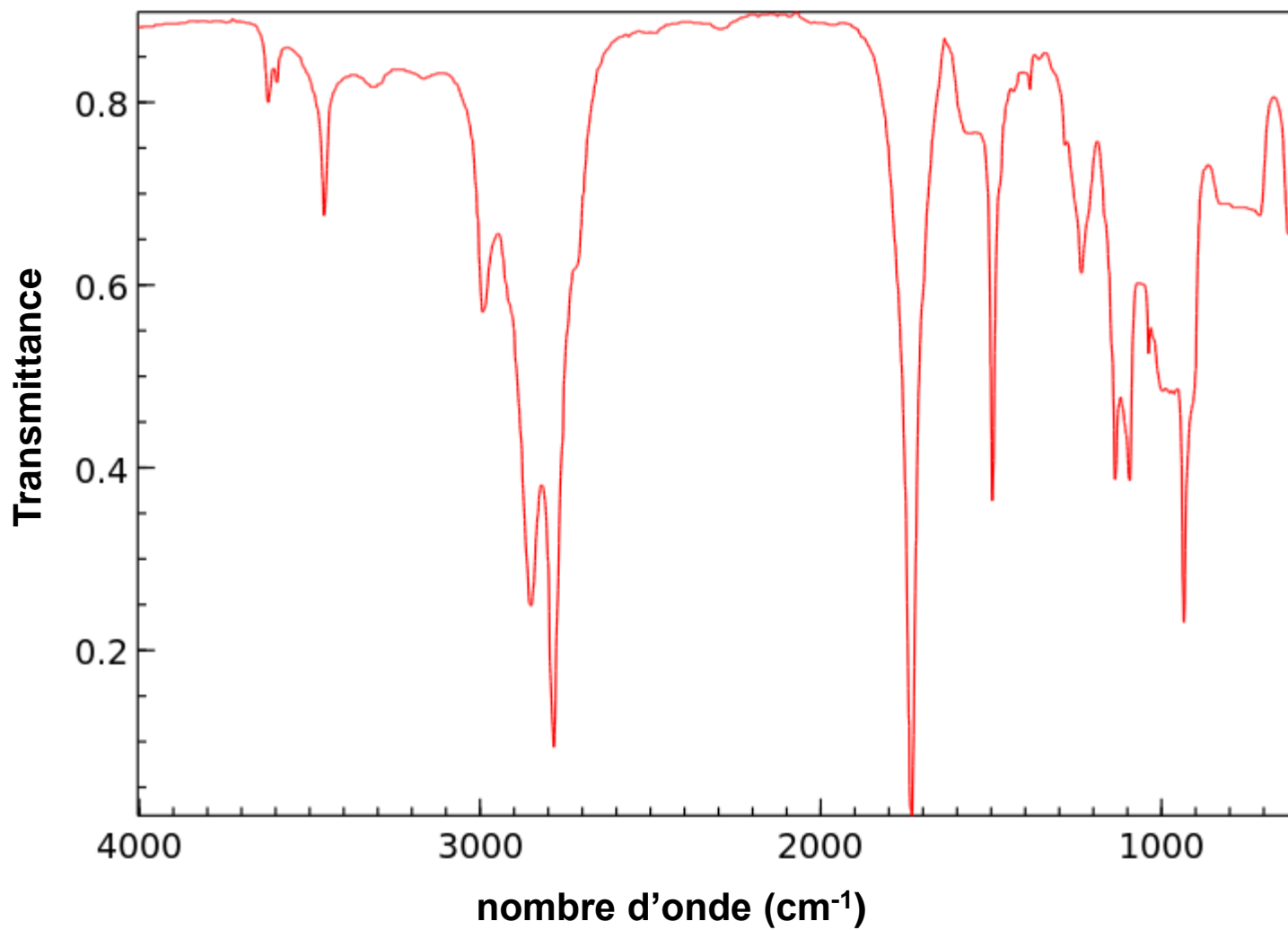
acétaldéhyde



# COMPARAISON



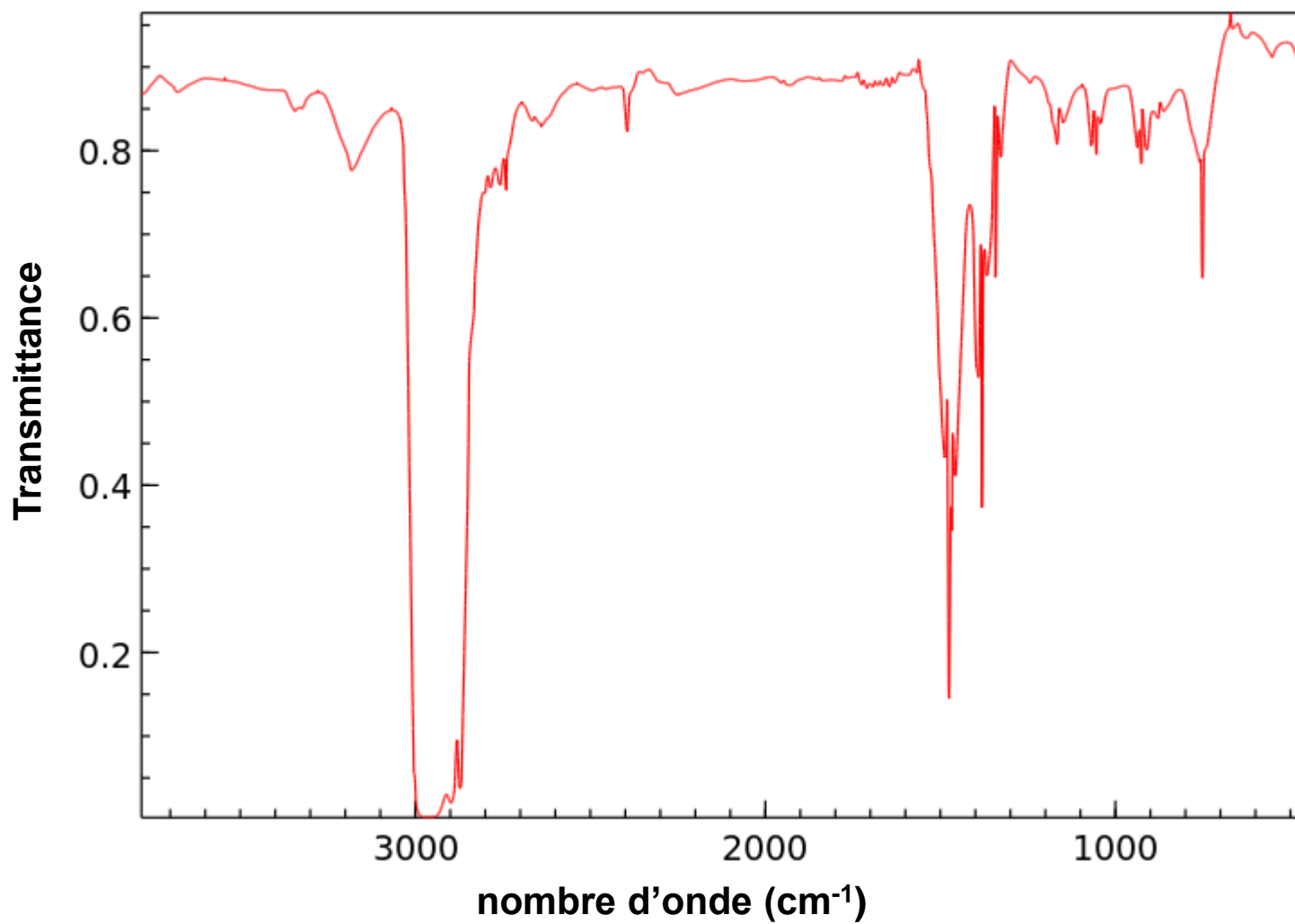
Formaldéhyde



# COMPARAISON



propane



Suivant la nature de l'échantillon, solide ou liquide, les techniques diffèrent.

Un **liquide** sera déposé entre **deux pastilles de chlorure de sodium monocristallin comprimées**, de manière à obtenir un **film fin**, ou placé dans une **cuve** dont les fenêtres seront des **monocristaux de chlorure de sodium ou de fluorure de calcium** (qui a l'avantage de ne pas être altéré par l'eau).

Cuve en fluorine ( $\text{CaF}_2$ )



monocristal de chlorure  
de sodium

Dans le cas des liquides purs, l'épaisseur de la cuve est souvent trop importante pour obtenir un spectre de qualité satisfaisante.

# PRÉPARATION D'UN ÉCHANTILLON

Un **solide** sera broyé en présence de KBr (qui est transparent jusqu'à  $400\text{ cm}^{-1}$ ) puis comprimé sous pression réduite pour former une fine pastille.



Pastille de KBr

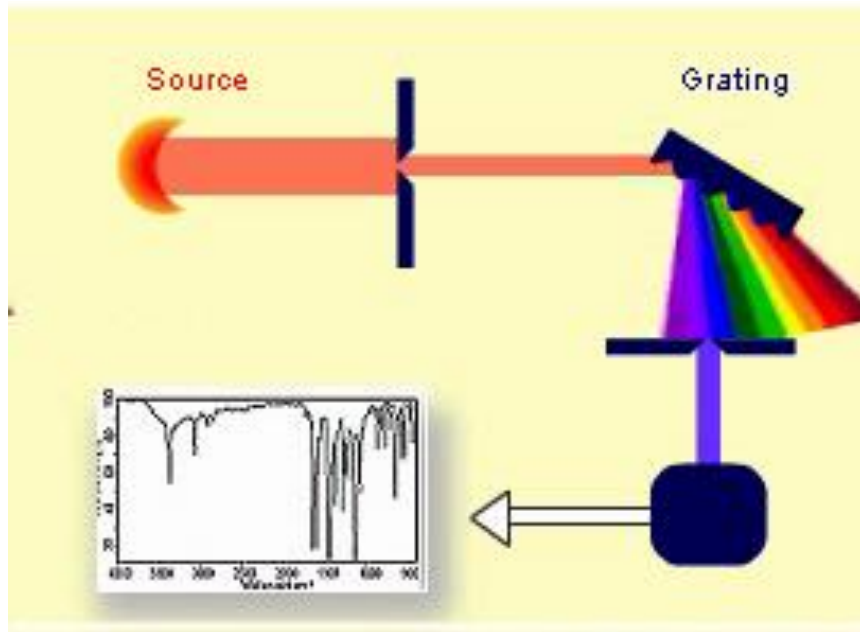
Une autre technique consiste à **dispenser le solide** dans une paraffine (le nujol) et à déposer la suspension sur une **pastille de chlorure de sodium monocristallin** (transparent jusqu'à  $625\text{ cm}^{-1}$ ).



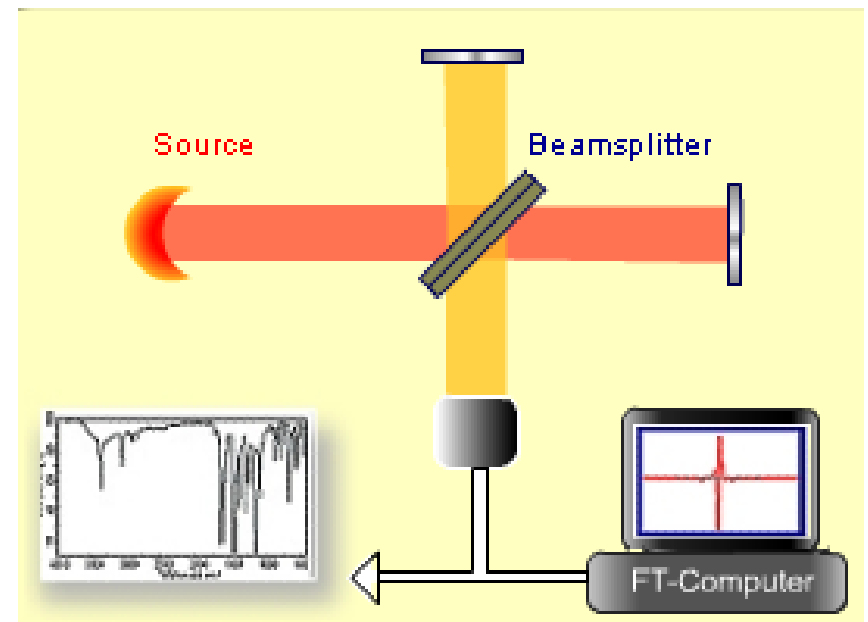
Gaz

# APPAREILLAGE

Analyseur simple faisceau

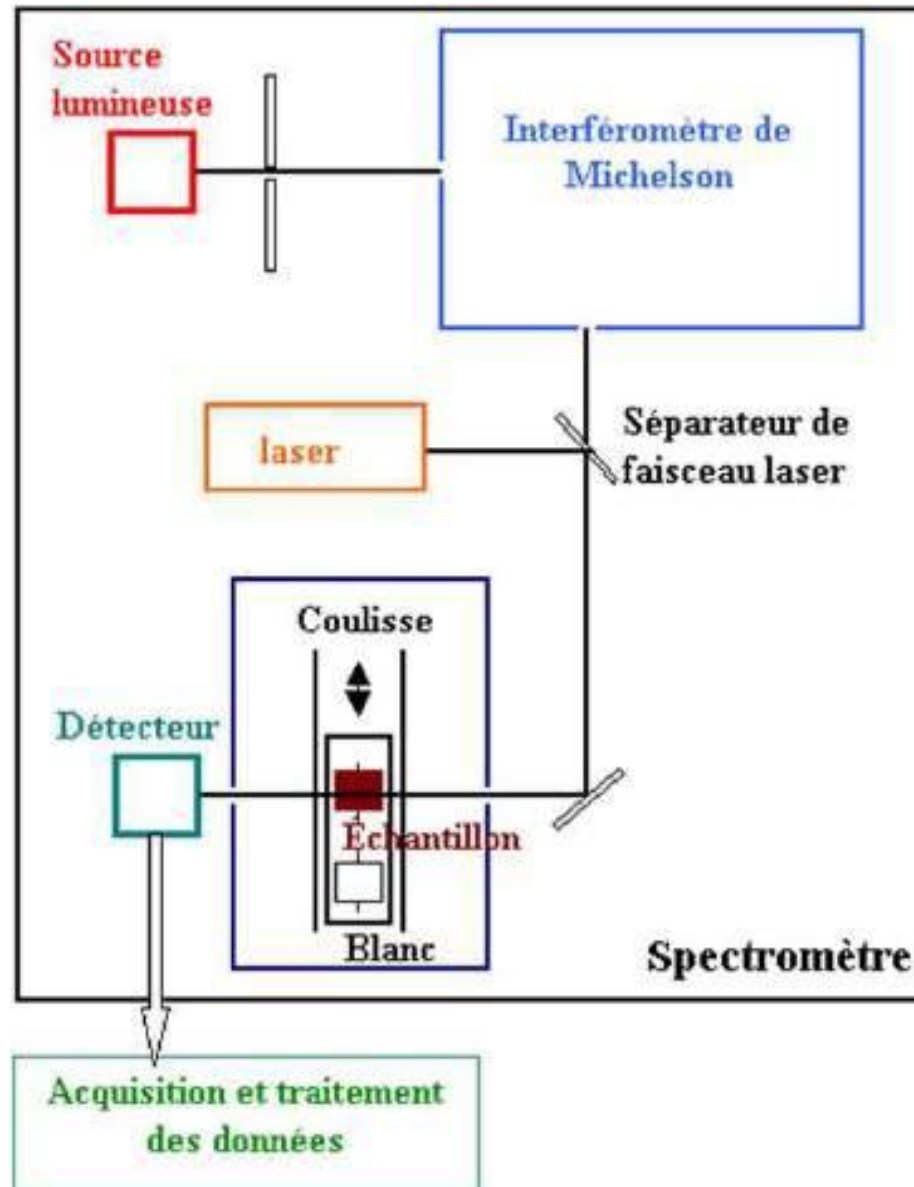


Spectromètre à transformée de Fourier



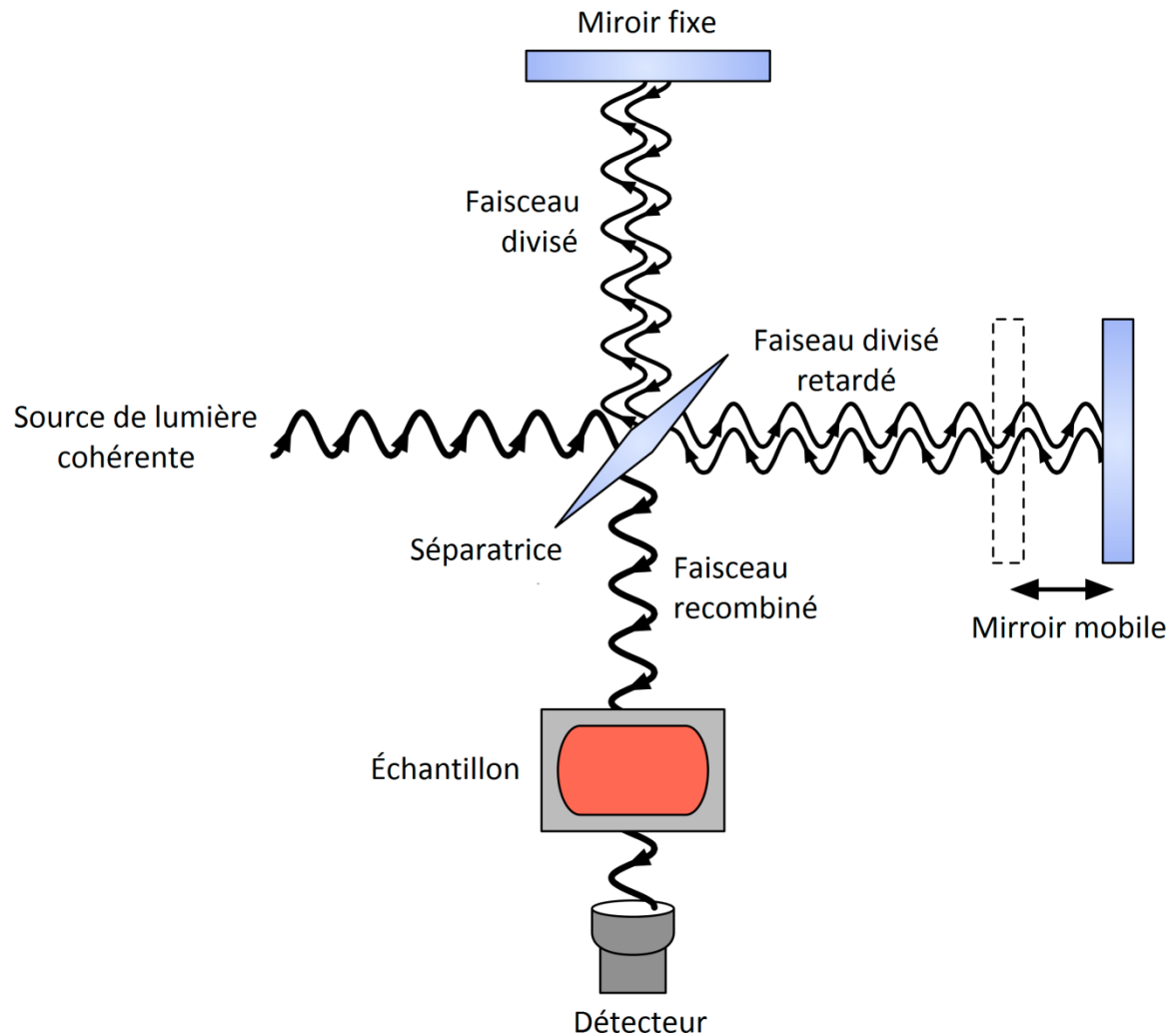
# SPECTROMÈTRE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

## Schéma de principe



# INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

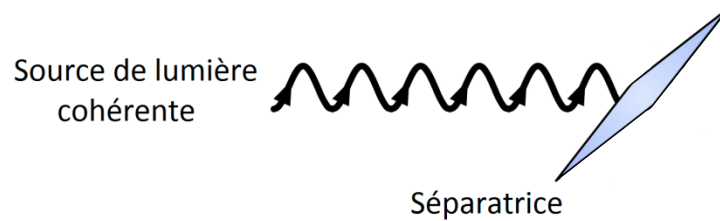
## Interféromètre de Michelson





# INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

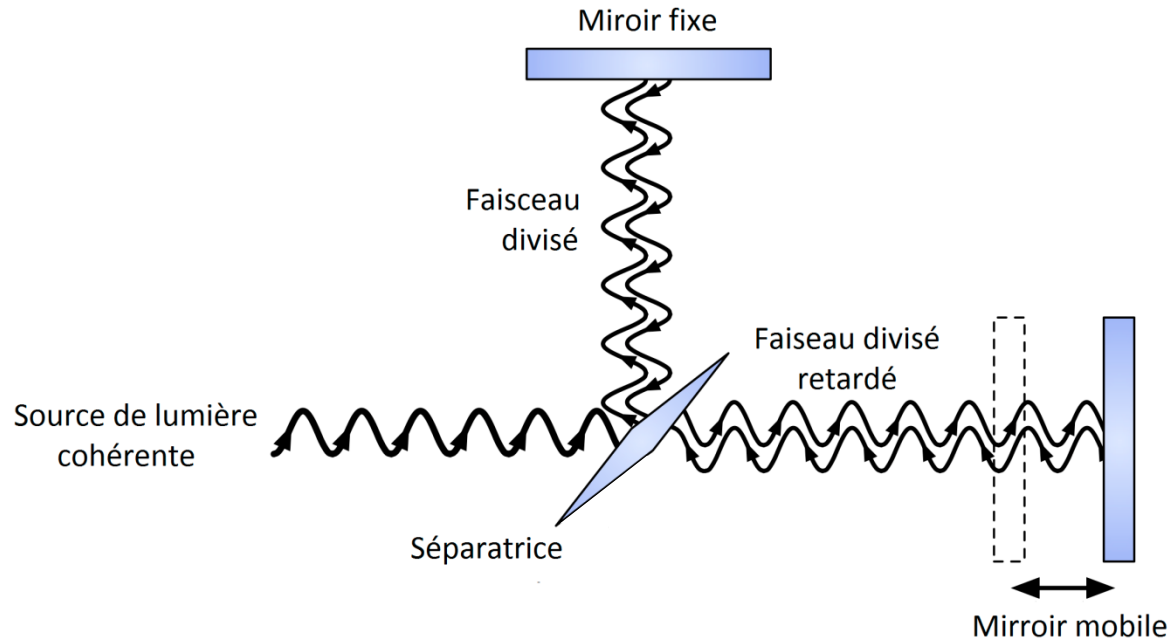
La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux.



# INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

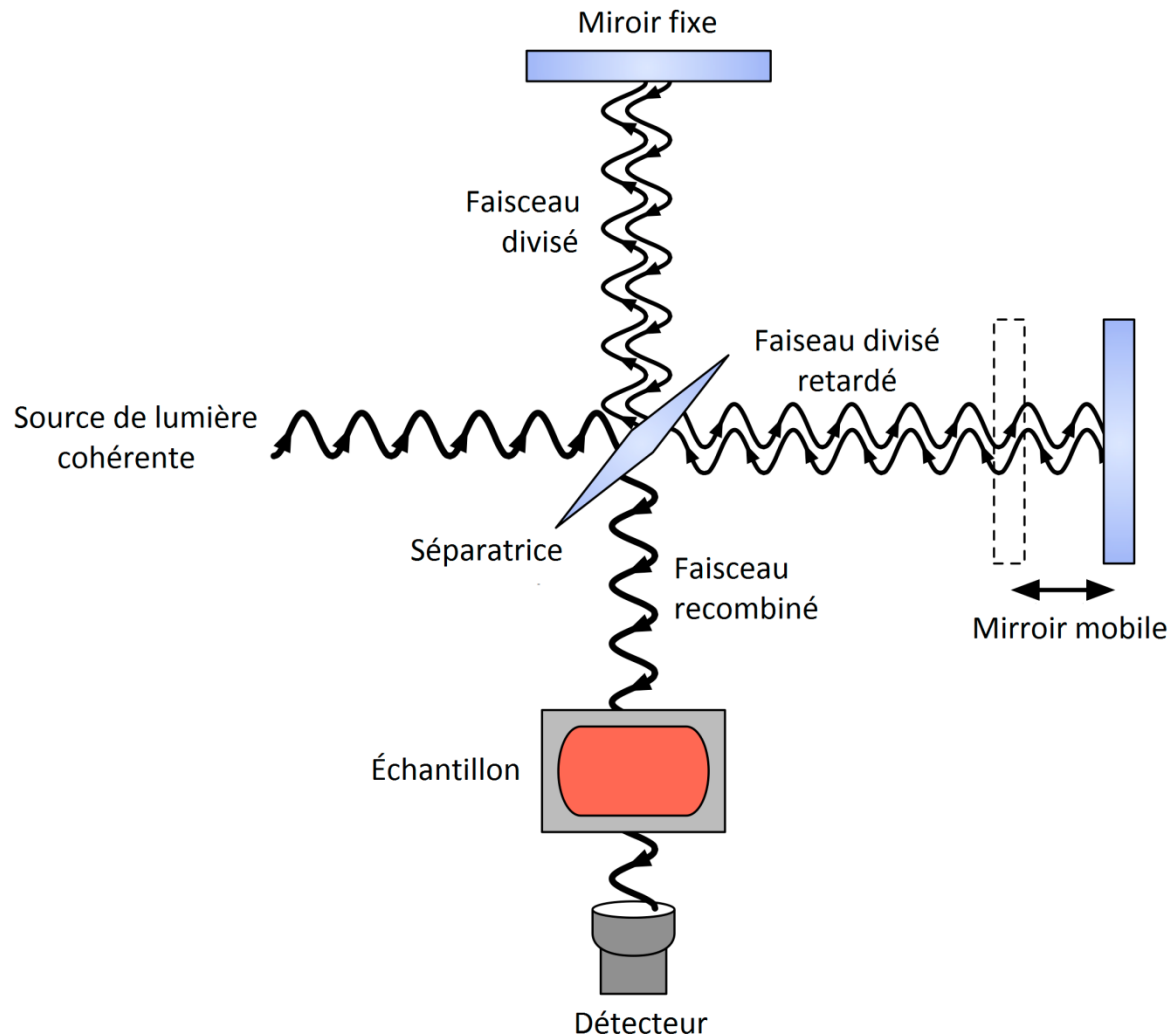
Un des faisceaux parcourt un **chemin optique fixe**

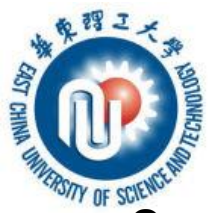
L'autre un chemin optique de longueur variable **à cause d'un miroir mobile**.



# INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés





# INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON

Quand la **différence de chemin optique** entre les faisceaux correspond à un **multiple entier d'une longueur d'onde donnée**, on obtient **une interférence constructive**.

Une **interférence destructive** est obtenue lorsque la différence de chemin optique correspond à un nombre impair de demi-longueur d'onde.

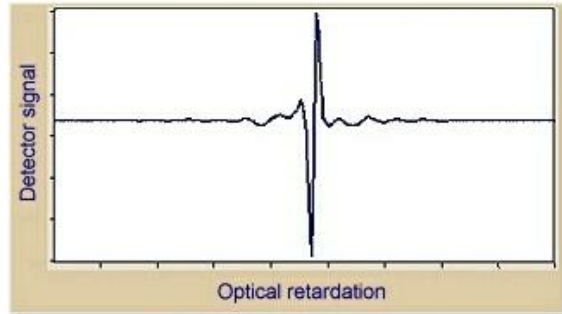
L'ensemble des interférences constructives et destructives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

# APPAREILLAGE

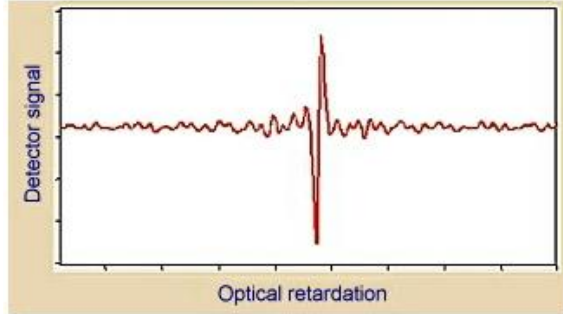
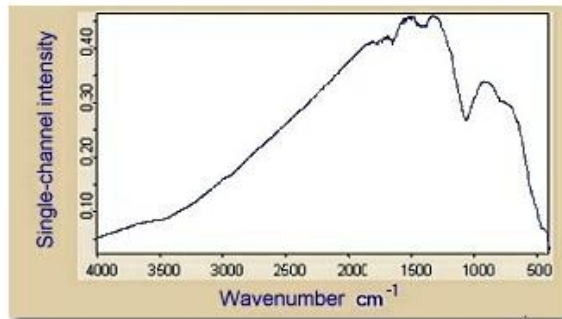
Obtention d'un spectre

Échantillon

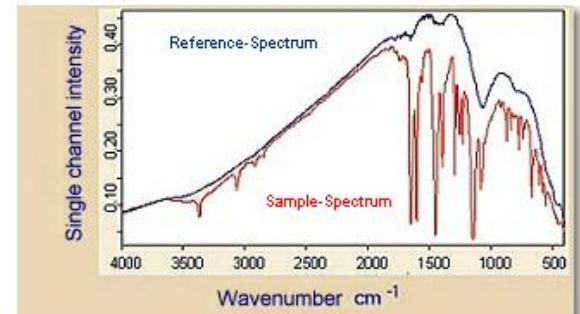
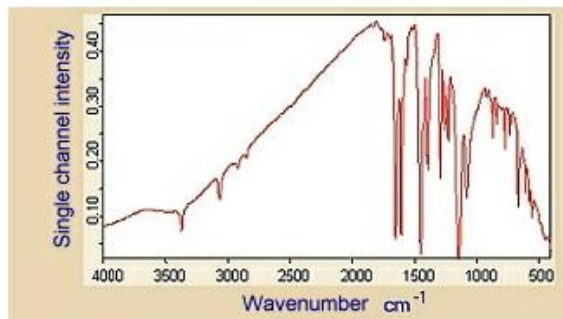
Référence



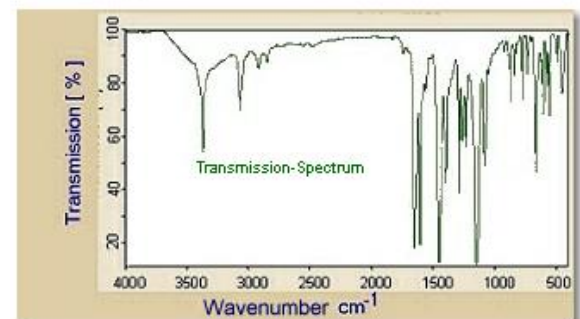
Fourier-Transformation  
Reference-Spectrum



Fourier-Transformation  
Sample-Spectrum



Division  $S(\nu) / R(\nu)$



**Transmission :  $I_s/I_{ref}$**

**Avantages:**

Précision sur la fréquence supérieure à  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  due à l'utilisation d'un signal de référence (laser He-Ne).

Très rapide (<60 sec/spectre).

## - Sources IR

**Globar : barreau de carbure de silicium + oxydes réfractaires**

**Filament tungstène : Proche infrarouge**

## - Séparatrices

**NaCl (jusqu'à  $650\text{ cm}^{-1}$ )**

**KBr (jusqu'à  $400\text{ cm}^{-1}$ )**

## - Détecteurs

**Pyroélectrique : D.T.G.S. (Deuterium + TriGlycine Sulfate)**

**Photoélectrique : M.C.T. (Mercure/Cadmium/Tellure)**

# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

## Attenuated Total Reflectance (ATR)

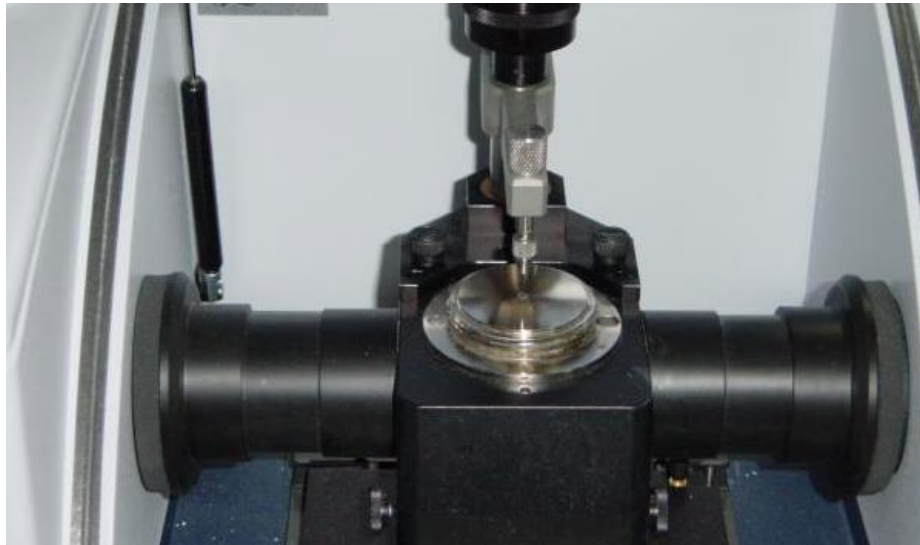
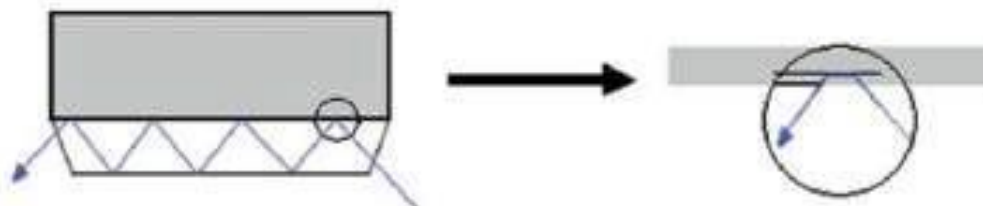


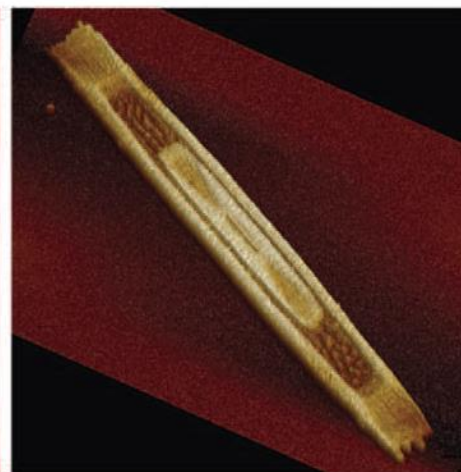
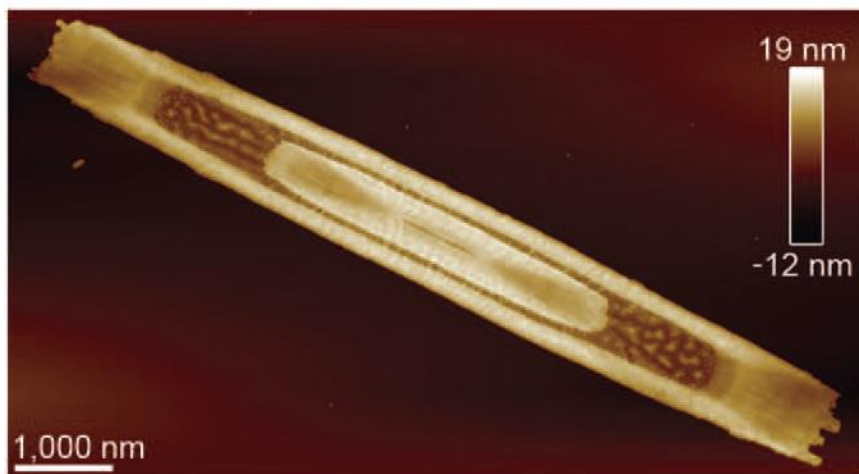
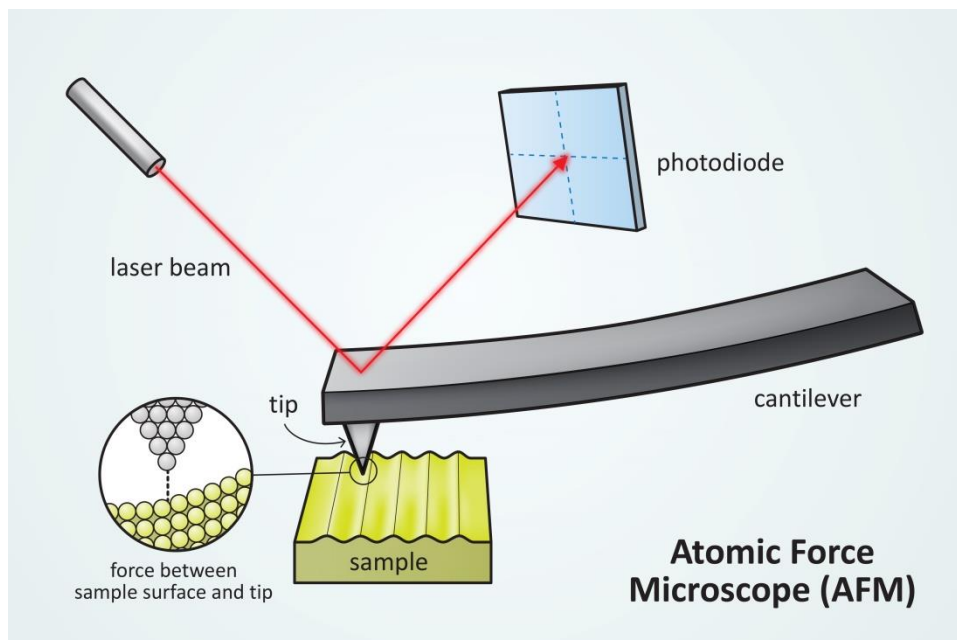
Schéma illustrant le principe de l'ATR



# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

## Atomic force microscopy (AFM) - IR

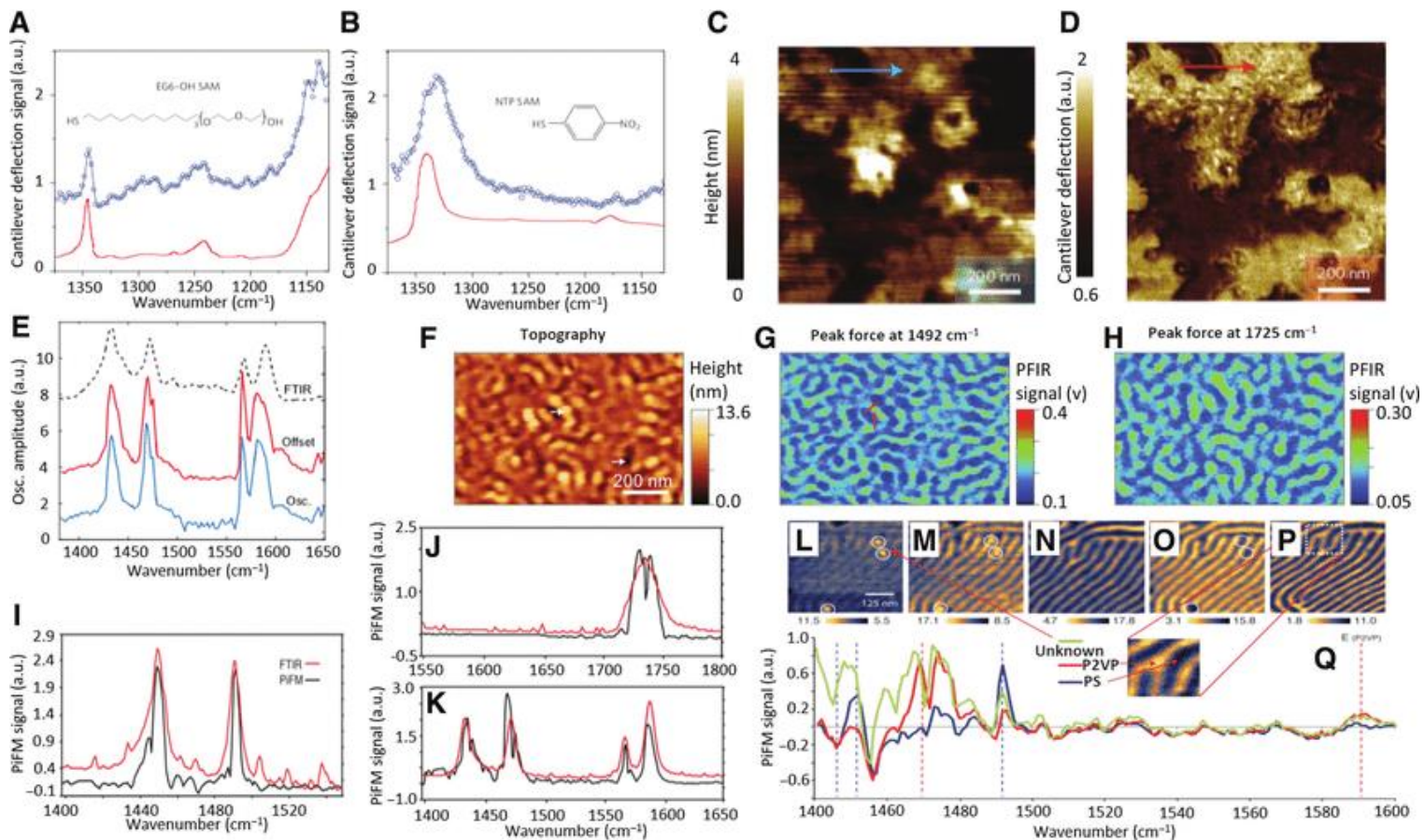
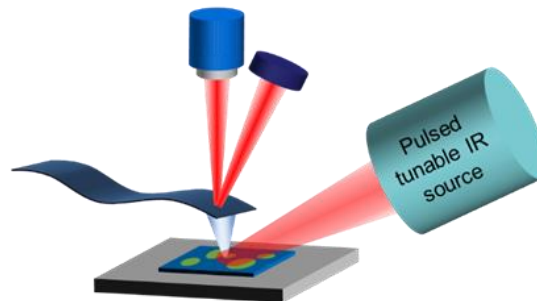
### Principe de l'AFM





# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

## Atomic force microscopy (AFM) - IR



# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

## Webb telescope

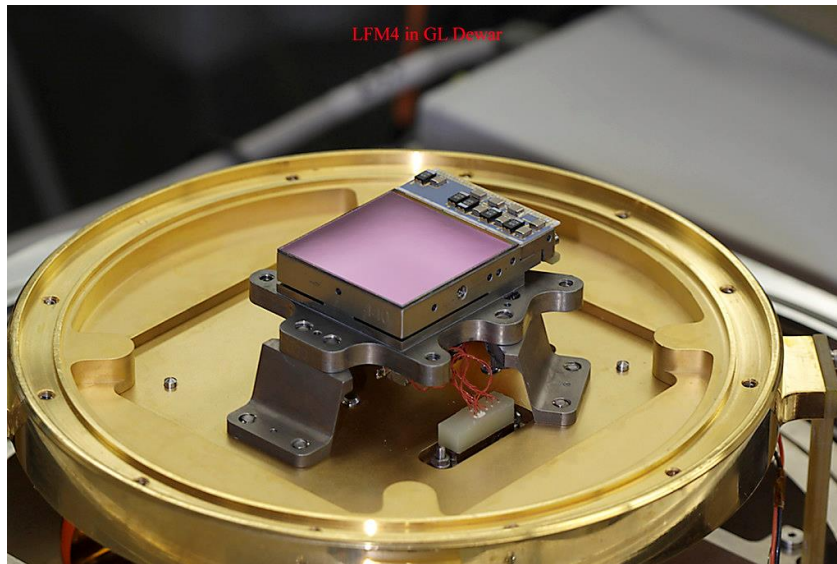




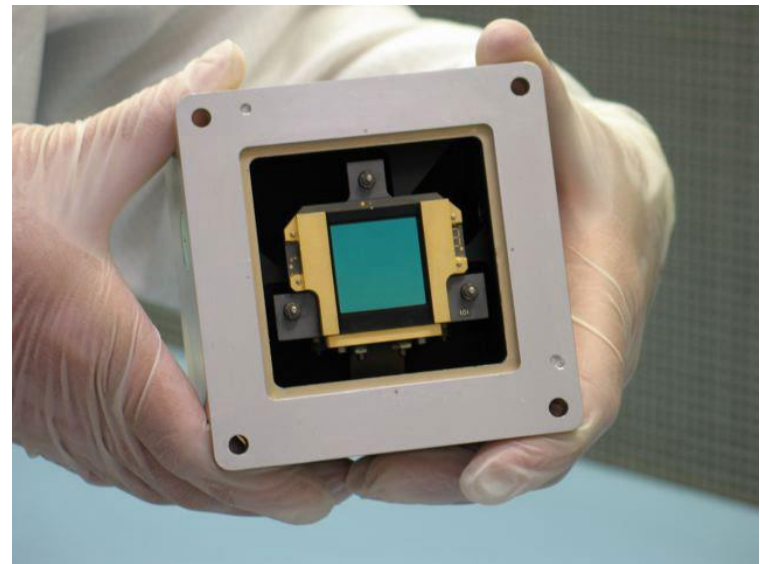
# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

## Webb telescope

*Near Infrared Camera (NIRCam) detector*

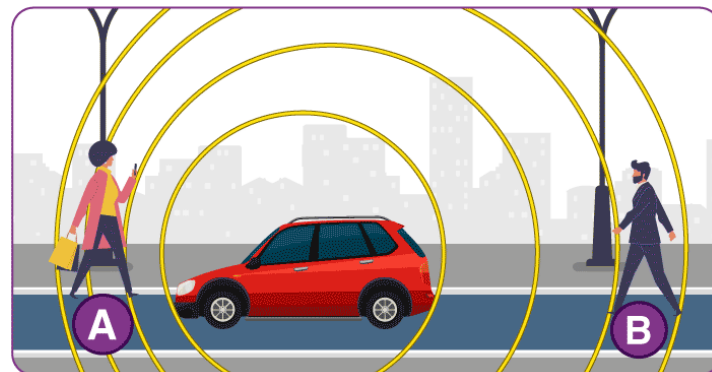


*Mid-infrared detector*



**Pourquoi des détecteurs infrarouge?**

**Expansion de l'univers**



# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

Webb telescope

Piliers de la création (nébuleuse de l'aigle)



IR proche



IR moyen



# APPLICATION DE L'INFRAROUGE

Webb telescope

Piliers de la création (nébuleuse de l'aigle)



Combinaison des deux images précédentes