

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Titre :

Caractéristique et étude théorique de la liaison hydrogène dans des entités chimiques simples par la spectroscopie infrarouge.

Présentée par :

Narimane bouzouaid

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} Fatima aajel

Encadreur : M^{eme} Sana Almi

Examineur : Dr Benakcha

Promotion Juin 2016

Remerciements

Au Nom d'Allah, Le Miséricordieux, Le Très Miséricordieux.

Louange à Dieu, Seigneur des mondes. Nous Le louons, nous comptons sur Lui ; nous Lui demandons de nous guider sur la bonne voie, nous nous remettons à Lui de nos maux et de nos mauvaises actions. Et nous louons Allah et nous Lui exprimons la reconnaissance pour la faveur qu'Il nous a accordée.

Nous tenons à exprimer notre gratitude et nos remerciements à nos parents pour leur aide.

A la suite de la réalisation de ce projet, Nous tenons à remercier les personnes ayant contribué de près ou de loin pour préparer ce rapport.

*Nous exprimons toute notre gratitude et reconnaissance à notre encadreur M^{eme}. **Almi sana** pour ses merveilleux conseils et aides pendant notre travail de fin d'étude.*

*Nos remerciements aussi aux membres de jury **Dr Benakcha** et M^{eme}. **aajel fatima** qui nous honorent à accepter de juger ce modeste travail.
Merci à tous*

Narimane

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à
mon cher papa et maman pour
tous ce qu'ils ont faits pour
moi durant toute ma vie

Merci papa, merci maman.

A mes frère **Bonabe ,lazhari**
A mes saeure **Rekaya ,Rahil**
,Hadger et Douaa

A toute ma **Famille**

A tous mes amis qui m'ont
accompagné le long de toutes
les années d'études

A tous ceux qui m'ont bien
aime, à ma promotion de science
et technologie 2016

A tous ceux qui m'ont aidé et
connu de loin ou de près.

Narimane

Sommaire

Résumé	
Liste de tableaux	
Liste de figure	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur la spectroscopie infrarouge	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Principe du fonctionnement d'un spectromètre IR.....	2
I.2.1 Etude des bandes d'absorption enregistrées dans un spectre IR	4
I.3 Principe de la spectroscopie infrarouge.....	6
I.3.1 Domaines de spectroscopie infrarouge.....	6
I.3.2 Principe.....	6
I.4 Modes de vibration.....	8
I.4.1 Notions fondamentales.....	8
I.4.2 Applications du spectre IR.....	9
I.4.3 Les type de vibration.....	9
I.4.4 La molécule d'eau est triatomique non linéaire ; elle possède $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrations fondamentales.....	11
I.5 Les techniques principales de spectroscopie Infrarouge.....	12
I.5.1 Caractéristiques communes des différents types de spectromètres.....	12
I.5.2 Le spectromètre à onde continue.....	12
I.5.3 Le spectromètre à transformée de Fourier.....	13
I.6 Applications de la spectroscopie infrarouge dans chimie.....	15
I.7 Caractéristiques de certains groupes fonctionnels.....	15
I.8 Exemple de l'IR à la détermination des diverses fonctions d'un composé organique.....	18
I.8.1 Les groupes carbonés saturés : les alcanes.....	18
I.8.2 Doubles liaisons carbone – carbone.....	19
I.8.3 Triple liaison carbone–carbone.....	20
I.8.4 Composés aromatiques mononucléaires.....	21
I.8.5 Alcools et phénols.....	21
I.8.6 Éthers.....	23

I.8.7 Cétones.....	23
I.8.8 Aldéhyde.....	25
I.8.9 Acides carboxyliques.....	25
I.8.10. Esters et lactones.....	26
I.8.11 Halogénures d'acyles.....	27
I.8.12 Anhydrides d'acides.....	27
I.8.13 Amide.....	28
I.8.14 Amines.....	28
I.8.15 Les nitriles.....	28
I.8.16 Dérivés nitrés.....	29
I.8.17 Hétérocycles aromatiques.....	29

Bibliographie

Chapitre II : La liaison hydrogène et les calculs théoriques

II.1 La liaisons Hydrogène.....	30
II.2 Historique de la liaison hydrogène.....	31
II.3 Les types de liaison hydrogène.....	32
II.3.1 Liaisons hydrogène fortes.....	32
II.3.1.1 Liaisons hydrogène de type O-H...O ⁻	33
II.3.1.2 Liaisons hydrogène de type N-H...N.....	34
II.3.1.3 Liaisons hydrogène des hétéroatomes.....	35
II.3.2 Liaisons hydrogène modérées.....	35
II.3.3 Liaisons hydrogène faibles.....	35
II.4 Classification de liaison hydrogène.....	37
II.4.1 Liaison hydrogène intramoléculaire.....	38
II.4.1.1 Liaison H-intramoléculaire dans les phénols substitués en ortho.....	38
II.4.1.2 Liaison H-intramoléculaire dans les nitrophénols.....	39
II.4.1.3 Liaison H-intramoléculaire dans les acides hydroxybenzoïqu.....	39
II.4.2 Liaison Hydrogène Intermoléculaire.....	40
II.4.2.1 Liaison hydrogène dans l'eau.....	40
II.4.2.2 Liaison H-intermoléculaire dans les acides carboxyliques.....	41
II.4.2.3 Liaison d'hydrogène dans l'ADN.....	41
II.5 Les différences configurations de liaisons hydrogènes.....	41
II.6 Propriétés de la liaison hydrogène.....	44

a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur.....	44
b) directivité de la liaison.....	44
c) processus coopératif.....	44
II.7 Les méthodes utilisées dans l'étude de la liaison hydrogène.....	45
II.7.1 Les méthodes de la spectroscopie infrarouge.....	45
II.7.2 Le méthode DFT.....	45

Bibliographie

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction.....	48
III.2. Partie expérimentale.....	49
III.2.1. Technique et appareillages utilisés.....	49
III.2.2. Les produits utilisés.....	49
III.2.3 Synthèse des bases de Schiff.....	50
III.2.3.1. Purification par recristallisation.....	51
III.2.3.2. Suivi par chromatographie CCM.....	51
III.3. Calculs quantiques.....	52
III.4. Résultats et discussion.....	53
III.4.1. Choix de la méthode de calcul.....	53
III.4.2. Etude de la liaison hydrogène.....	54
III.4.2.1. Etude théorique.....	54
III.4.2.2. Analyse vibrationnelle.....	57
III.4.2.3. Etude Expérimental.....	59

Bibliographie

Conclusion générale.....	66
--------------------------	----

Résumé:

Ce travail vise à identifier les meilleures propriétés des liaisons hydrogène dans les composés chimiques par deux méthodes. Nous avons utilisé la méthode spectroscopie IR et la méthode théorique avec le fonctionnel B3LYB / DFT et les bases 6-311G ++ (d, p), 6-311G (d, p) et 6-311 G (d) pour caractériser la liaison hydrogène dans les molécules bases de Schiff: HSA, HSOH, HSMT, HSOT et HSPT. Nous avons conclu que la les longueurs et les angles des molécules optimisées en utilisant la base 6-311G ++ (d, p) ont été très proche de valeurs obtenus par expérience. D'autre part, l'introduction du groupement méthyle en position ortho-, méta- et para-HSA, renforce la liaison hydrogène. Et en comparant les données de la HSOH et les autre molécules étudiées, on abouti au résultat suivante: la liaison hydrogène est caractérisée par une bande large située à l'entoure de 3400 cm^{-1} sur un spectre IR d'une molécule.

Mots clés : Le spectre infrarouge, la méthode DFT, liaisons hydrogène, base de Schiff.

ملخص :

يهدف هذا العمل لتحديد أفضل الخصائص للروابط الهيدروجينية في المركبات الكيميائية بواسطة إجراء مقارنة بين طريقتين، استخدمنا طريقة الأطياف الضوئية و طريقة B3LYB/DFT و الأساس 6-311G، 6-311G++ (d,p) و الأساس 6-311G (d,p) و (d,p) لدراسة خصائص الروابط الهيدروجينية على المركبات HSA, HSOH, HSMT, HSOT و HSPT، استنتجنا أن الأطوال و الزوايا للروابط باستخدام الأساس 6-311G++ (d,p) هي جيدة جدا و متوافقة مع التجربة و استنتجنا أن مجموعة ميثيل HSA عززت الرابطة الهيدروجينية على عكس غيابها في HSOH.

كما إن تحديد الرابطة الهيدروجينية يتم بظهور تحذب عريض يقع عند 3400 cm^{-1}

الكلمات المفتاحية :

طيف الأشعة تحت الحمراء، طريقة DFT، الروابط الهيدروجينية.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Bandes de vibration (cm^{-1}) des liaisons les plus courantes.....	5
Tableau I.2. Constantes de force de quelques vibrations de valence.....	9
Tableau I.3. Absorptions I.R. caractéristiques de certains groupes fonctionnels.....	15
Tableau I.4. Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.....	17
Tableau II.1. Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène.....	36
Tableau II.2. Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques...	44
Tableau III.1. Les paramètres d'optimisation de La HSA par DFT/B3LYP.....	53
Tableau III.2. Les paramètres d'optimisation de La HSOH par DFT/B3LYP.....	57
Tableau III.3. Les paramètres d'optimisation de La HSMT par DFT/B3LYP.....	58
Tableau III.4. Les paramètres d'optimisation de La HSOT par DFT/B3LYP.....	59
Tableau III.5. Les paramètres d'optimisation de La HSPT par DFT/B3LYP.....	59
Tableau III.6. Les bandes caractéristiques de molécules étudiées.....	63
Tableau III.7. La liaison O-H expérimental et théorique dans HSA et HSOH.....	65

Liste des figures

Figure I.1. Spectre de rotation-vibration du méthane à 50 mbar et 0.05 cm ⁻¹ de Résolution..	3
Figure I.2. Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF.....	3
Figure I.3. Les bandes d'absorption enregistrées dans un spectre IR.....	5
Figure I.4. Potentiel anharmonique et niveaux d'énergie.....	7
Figure I.5. Le principe d'un spectrophotomètre.....	7
Figure I.6. Schéma de l'interféromètre de Michelson.....	13
Figure I.7. Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	14
Figure II.1. L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.....	30
Figure II.2. Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	31
Figure II.3. Représentation de deux types de liaisons hydrogène.....	38
Figure II.4. Quelques exemples de ce genre, de phénols substitués en ortho.....	38
Figure II.5. Molécule de l'ortho-nitrophénol avec liaison hydrogène intramoléculaire.....	39
Figure II.6. Molécules dimères dans l'acide 1,2-hydroxybenzoïques.....	40
Figure II.7. Exemple de deux liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.....	40
Figure II.8. Liaison H intermoléculaire dans le dimère dans les acides carboxyliques.....	41
Figure II.9. Représentation de la liaison hydrogène dans la structure de l'ADN.....	41
Figure II.10. Liaison hydrogène à deux centres.....	42
Figure II.11. Liaison hydrogène à trois centres.....	42
Figure II.12. Liaison hydrogène chélatée.....	42
Figure II.13. Configuration bifurquée.....	43
Figure II.14. Liaison hydrogène à quatre centres.....	43
Figure II.15. Liaison hydrogène tandem.....	43
Figure II.16. Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O---O.....	45
Figure III.1. La spectroscopie infrarouge SHIMADZU type FTIR-8400S.....	49
Figure III.2. Montage à reflux de la préparation des bases de schiff étudiées.....	50
Figure III.3. Les étapes de la purification de l'HSOH.....	51
Figure III.4. La chromatographie CCM 9de l'HSOH.....	51
Figure III.5. Plaque CCM de l'HSOH.....	52
Figure III.6. Réaction de cette préparation.....	52
Figure III.7. La molécule HSA optimisée à la méthode DFT/B3LYP/6-311G++(d,p).....	54

Figure III.8. Les molécules optimisées des ligands de base de shiff (HSOH, HSOT, HSMT, HSPT).....	57
Figure III.9. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSA.....	58
Figure III.10. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSOH.....	58
Figure III.11. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSOT.....	58
Figure III.12. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSPT.....	59
Figure III.13. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSMT.....	59
Figure III.14. Structure des molécules étudiées avec la présence ou l'absence de la liaison hydrogène.....	59
Figure III.15. Spectre IR de la HSA.....	61
Figure III.16. Spectre IR de la HSMT.....	61
Figure III.17. Spectre IR de la HSOT.....	61
Figure III.18. Spectre IR de la HSPT.....	62
Figure III.19. Spectre IR de la HSOH.....	62
Figure III.20. Comparaison entre le spectre IR de la HSOH et de la HSA enregistrés entre 2900-3900 cm ⁻¹	65

Liste des abréviations

IR : infrarouge

IRTF : infrarouge transformée de fourier

RMN: le phénomène de résonance magnétique nucléaire

DFT: density functional theory

B3LYP: becke 3-parameter lee-yang-parr

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant des études sur les interactions intermoléculaires dans les composés de base de Schiff et ses dérivés.

Parmi ces composés, la N-salicylideneaniline (HSA) et ces dérivés appartiennent à la grande famille des bases de Schiff aromatiques, qui ont des liaisons hydrogène intramoléculaires hétéro nucléaire. Plusieurs tautomères prototropiques asymétriques de HSA peuvent exister, selon les facteurs qui peuvent influer sur l'état de cette interaction électronique telle que la température, la nature du solvant, caractéristiques stériques des substituants, et irradiation de lumière.

Malgré les études expérimentales réalisées à l'aide d'IR et la spectroscopie Raman pour décrire la liaison hydrogène, la nature de celle-ci a été beaucoup moins étudiée.

En outre, les fréquences de vibration des spectres infrarouges et Raman ont été attribués provisoirement à la région de cette liaison dans différentes solutions. Bien que récemment, la théorie fonctionnelle de la densité a été utilisé pour étudier les fréquences vibratoires de la présence ou l'absence d'un OH lié par une liaison hydrogène ou libre, à l'état solide de HSA et ses dérivés.

Le programme GAUSSIAN est utilisé pour optimiser les géométries des molécules étudiées et pour calculer leurs fréquences. Ces calculs sont effectués avec la méthode DFT avec les fonctionnelles B3LYB.

L'objectif de cette étude est la comparaison entre les deux méthodes afin de mieux préciser la liaison hydrogène dans une entité chimique.

Notre mémoire débute par cette introduction générale qui expose le problème considéré, et donne une idée sur cette étude.

La première partie se compose d'un chapitre sur des généralités sur la spectroscopie infrarouge.

La deuxième partie concerne un chapitre sur l'étude de la liaison hydrogène par la spectroscopie infrarouge et la méthode DFT.

La troisième partie est la partie pratique se compose des méthodes de caractérisation de la liaison hydrogène dans les bases de Schiff simple par la spectroscopie infrarouge et étude théorique (DFT) et comporte les résultats obtenus de cette étude.

Et enfin on termine par une conclusion générale qui résume les résultats et l'intérêt de notre étude.

Chapitre I
Généralité sur la
spectroscopie infrarouge



I.1. Introduction :

La spectroscopie infrarouge est une technique relativement simple à mettre en œuvre expérimentalement et utilisée de manière routinière depuis les années 70 en chimie-physique pour caractériser les propriétés structurales des molécules [1,2,3,4,5,6,7,8].

La spectroscopie infrarouge est utilisée depuis une centaine d'année pour identifier et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère. Il a été plus tard mesuré dans l'air ambiant. De nos jours, la spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë car tous les composés chimiques, sauf les atomes et les molécules diatomiques symétriques, possèdent un spectre rovibrationnel qui leur est propre. En raison de sa spécificité, l'infrarouge a été souvent employé comme une (norme) pour les études d'intercomparaison des différentes mesures. La majorité des mesures s'effectue dans l'infrarouge moyen car il s'agit de la zone où il est plus facile d'identifier la majorité des composés atmosphériques par leurs spectres caractéristiques [9].

I.2. Principe du fonctionnement d'un spectromètre IR:

Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction matière-rayonnement. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules sont modifiées. Pour que le rayonnement soit absorbé, il existe une condition nécessaire d'absorption :

$$h\nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1$$

Avec ν_0 la fréquence du rayonnement incident, h la constante de Planck, et ΔE la différence entre deux niveaux d'énergie caractérisés par des nombres quantiques différents. Cela a pour effet de modifier l'énergie des liaisons au sein de la molécule et engendre les vibrations et rotations de ces liaisons. Il existe différents modes de vibrations dus à la géométrie de la molécule. Ils peuvent être classés en deux groupes, d'une part les vibrations de valence ou d'élongation symétriques ou antisymétriques (qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison), et d'autre part les modes de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons. Les molécules sont alors assimilées à des oscillateurs harmoniques et la fréquence de vibration dépend de la masse des atomes et des forces de liaison. Un mode de vibration donné est donc caractéristique d'un groupe chimique de la molécule. On parle de spectre résolu de vibration-rotation lorsque les pics du spectre

mettent en jeu les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels (Figure 1). C'est le cas pour des molécules à l'état gazeux et à faible pression [10].

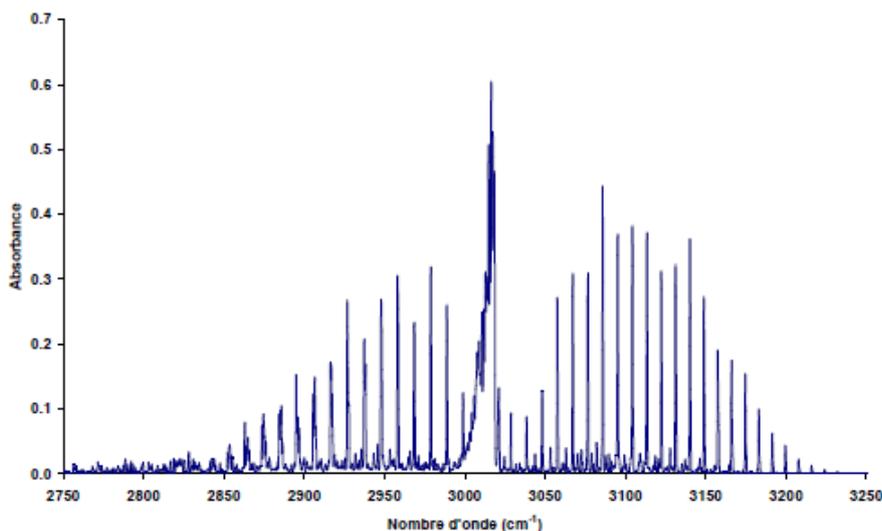


Figure I.1. Spectre de rotation-vibration du méthane à 50 mbar et 0.05 cm⁻¹ de Résolution.

D'un point de vue général (Figure 1), le matériel utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Comme son nom l'indique, le principe est basé sur une transformée de Fourier. Une source émet un faisceau infrarouge (étape 1) qui traverse un interféromètre de Michelson classique (étape 2). Le faisceau traverse ensuite l'échantillon (étape 3) et est analysé par un détecteur (étape 4). Un traitement informatique (étape 5) basé sur une transformée de Fourier transforme le signal obtenu par le détecteur en un spectre infrarouge (étape 6) de l'échantillon correspondant [10].

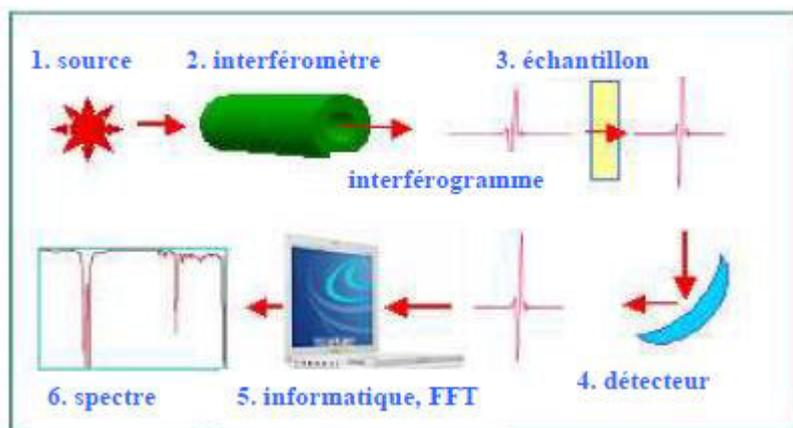


Figure I.2. Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF.

L'interféromètre de Michelson est composé de deux miroirs plans perpendiculaires, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Une séparatrice semi-réfléchissante (ici en KBr) est située au centre et inclinée à 45° du rayonnement infrarouge incident. Celle-ci sépare le faisceau incident en deux faisceaux vers les miroirs qui les réfléchissent vers la séparatrice. Les deux signaux émergents sont de mêmes amplitudes mais peuvent être en phase ou déphasés selon la position δ du miroir mobile. Le signal ainsi obtenu est appelé interférogramme ($V(\delta)$). Ce signal s'écrit différemment selon le type de source utilisé, or dans le cas présent la source est infrarouge continue d'où :

$$V(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}$$

C'est là qu'intervient la transformée de Fourier, afin d'obtenir le spectre $I(\nu)$, variation de l'intensité en fonction du nombre d'onde, à partir de $V(\delta)$. La transformée de $V(\delta)$ donne alors :

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta$$

Le calcul du spectre de transmission se fait alors en plusieurs étapes. Il faut d'abord acquérir le signal de la référence c'est à dire sans échantillon (S_0), puis il faut acquérir le signal avec l'échantillon (S_1) et le spectre de transmission est obtenu point par point par le calcul du rapport S_1/S_0 . La transmittance est la capacité d'un milieu à transmettre une énergie incidente. L'absorbance quant à elle est la capacité d'un milieu à absorber l'intensité lumineuse d'un rayonnement incident. Elle s'exprime en fonction de la transmittance par la formule suivante [10]

$$A = -\log T$$

Où T est la transmittance exprimée par le rapport S_1/S_0 .

I.2.1. Etude des bandes d'absorption enregistrées dans un spectre IR :

L'interprétation du spectre IR d'une substance inconnue se fait par comparaison des bandes d'adsorption obtenues à celles qui sont répertoriées dans la littérature. Leurs valeurs nous indiquent les vibrations caractéristiques des différentes fonctions, doubles et triples liaisons des composés organiques. L'intensité des bandes est directement liée à la fréquence et à la polarité des liaisons. Plus les liaisons sont nombreuses (- C-H dans un alcane à longue chaîne) ou plus elles sont polaires (-C=O d'un carbonyle ou d'une fonction acide), plus l'intensité de la bande d'absorption est grande. Pour les fonctions alcool, acide et amine, la

largeur de la bande est due à la présence de ponts hydrogène formés entre les hétéroatomes et les atomes d'hydrogène. Ces liaisons intermoléculaires renforcent la polarité des liaisons -O-H et -N-H ce qui se traduit par des bandes élargies lors de l'enregistrement du spectre IR. Ces références sont généralement données sous forme de tableau I.1 ou de spectre I.3 [11].

Tableau I.1. Bandes de vibration (cm^{-1}) des liaisons les plus courantes.

Liaison		Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
RO-H	alcool	3650-3200	variable à forte
RCOO-H	acide	3300-2500	forte
R_2N -H	amine	3500-3300	moyenne
$C\equiv C$ -H	alcyne	3300-3260	forte
$C=C$ -H	alcène	3140-3020	moyenne
$C-C$ -H	alcane	3000-2850	forte
$C\equiv C$	alcyne	2260-2100	variable
$C\equiv N$	nitrile	2260-2220	variable
RHC=O	aldéhyde	1740-1720	forte
RR'C=O	cétone	1725-1705	forte
RC=O OH	acide	1725-1700	forte
$C=C$	alcène	1680-1620	variable
RC-OR'	alcool, éther, ester	1300-1000	forte

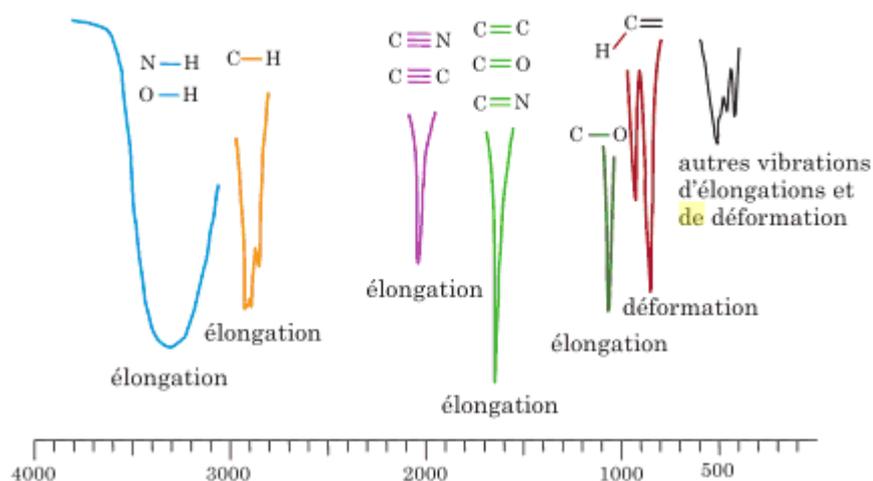


Figure I.3 : les bandes d'absorption enregistrées dans un spectre IR [11].

I.3. Principe de la spectroscopie infrarouge :

I.3.1. Domaines de spectroscopie infrarouge :

L'absorption du rayonnement infrarouge proche (12500 à 4000 cm^{-1}) et moyen (4000 à 650 cm^{-1}) correspond à des énergies de transition entre niveaux vibrationnelles, alors que dans l'infrarouge lointain (650 à 10 cm^{-1}) les quanta d'énergie plus faible correspondent à des transitions entre niveaux rotationnels. La spectroscopie d'adsorption dans l'infrarouge moyen, où l'on observe une résonance entre la fréquence du rayonnement et la fréquence de vibrations des liaisons de valence de la molécule, est la plus utilisée. On distingue les vibrations de valence ou d'élongation, des vibrations de déformation [12].

I.3.2. Principe :

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} [13].

La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR). Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions. Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (Figure 4), car une liaison n'est pas parfaitement élastique [13].

L'infrarouge est une énergie électromagnétique regroupant les longueurs d'ondes comprises entre 0.8 et $100\text{ }\mu\text{m}$ et qui est divisée en proche infrarouge ($0.8 - 2.5\text{ }\mu\text{m}$), moyen infrarouge ($2.5 - 100\text{ }\mu\text{m}$) et l'infrarouge lointain ($25 - 100\text{ }\mu\text{m}$). Le proche et le moyen infrarouge sont les régions les plus utilisées pour l'analyse quantitative et qualitative des constituants alimentaires. L'énergie de radiation électromagnétique est proportionnelle à la fréquence de la radiation et inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Les molécules organiques se composent d'atomes rattachés par des liens chimiques. Ces liens ont la propriété de vibrer lorsqu'ils absorbent de l'énergie provenant d'une source de radiation correspond à la fréquence d'une des vibrations fondamentales de la molécule [14].

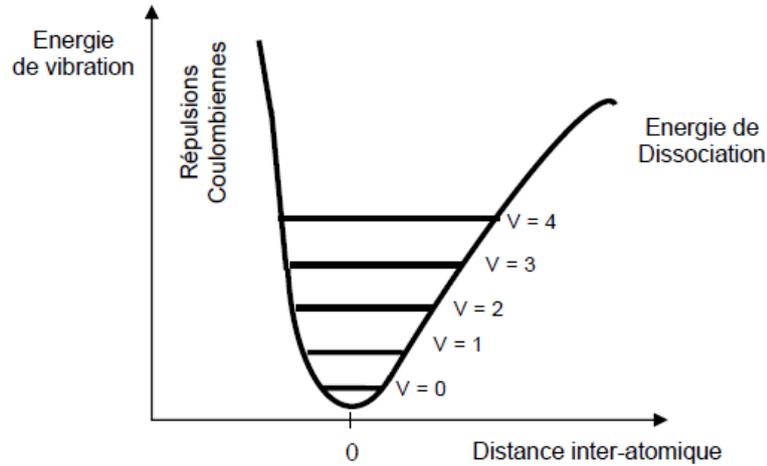


Figure I.4. Potentiel anharmonique et niveaux d'énergie.

Le principe d'un spectrophotomètre double faisceau est le suivant :

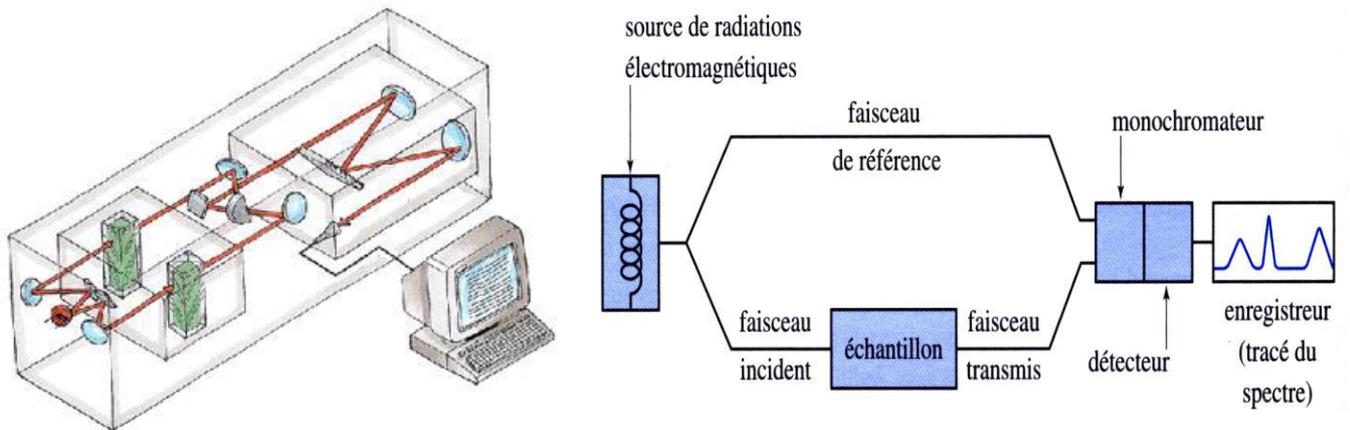


Figure I.5. Le principe d'un spectrophotomètre.

On trouve couramment des spectrophotomètres à simple faisceau et il faut dans ce cas enregistrer successivement le signal de référence (souvent appelé « blanc ») puis le signal traversant l'échantillon [17].

En notant I_0 et I les intensités du faisceau incident et transmis, on définit :

- la transmittance $T = I/I_0$ (exprimée en %)
- l'absorbance (ou densité optique)

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

Ces grandeurs sont reliées à la composition de l'échantillon par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum \varepsilon_i \ell c_i$$

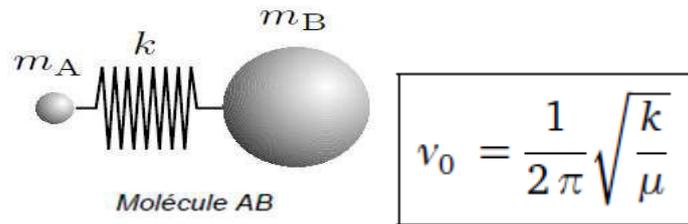
- ε le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- ℓ la longueur de la cuve, généralement exprimée en cm
- C la concentration de l'espèce, généralement exprimée en mol.L^{-1} [15].

I.4. Modes de vibration :

I.4.1. Notions fondamentales :

La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées ν_0 .

Pour une liaison covalente A-B, modélisée par deux balles de masses m_A et m_B , liées par un ressort de constante de raideur k , la fréquence de vibration ν_0 vérifie :



$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \nu_{c=c} : \text{ en } \text{cm}^{-1}.$$

K : en dynes.cm^{-1} ($1\text{N} = 10^5 \text{ dynes}$).

μ en g ($\mu / 6.023 \cdot 10^{23}$).

$C = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$.

Quand un rayonnement infrarouge de l'une des fréquences de vibration ν_0 de la molécule la frappe, il y a résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Le spectre d'absorption IR de la molécule comporte ainsi des bandes d'absorption, assez larges, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle (et rotationnelle) [15].

On rencontre dans certaines publications les termes suivants :

- Effet hypsochrome : il y a diminution de la longueur d'onde d'absorption (augmentation du nombre d'onde).
- Effet bathochrome : il y a augmentation de la longueur d'onde d'absorption (diminution du nombre d'onde).
- Effet hyperchrome : il y a augmentation de l'intensité d'absorption.
- Effet hypochrome : il y a diminution de l'intensité d'absorption [16].

I.4.2. Applications du spectre IR :

En fait, on obtient des bandes (pics) et non des raies ; ceci est dû au fait que sous l'action des IR il y a simultanément modification de l'état de vibration et de l'état de rotation ; c'est un spectre de vibration – rotation [16].

La mesure de ν_0 (ou λ_0) permet le calcul de k, par utilisation de la relation précédente.

Exemple : HCl $\nu_0 = 8,67\ 10^{13}$ Hz, calculer la constante de force de la liaison H – Cl.

$\mu = 0,9726$ donc $k = \mu m 4\pi^2 \nu^2 = 479\ \text{N.m}^{-1}$.

Tableau I.2. Constantes de force de quelques vibrations de valence.

Molécule	Liaison	K / N.m ⁻¹	Liaison	K / N.m ⁻¹
HF	F-H	970		
H ₂ O	O-H	840		
NH ₃	N-H	710		
CH ₄	C-H	580 ; 520		
C ₂ H ₆	-C-H	530 ; 490	-C-C-	460
C ₂ H ₄	=C-H	620 ; 510	-C=C-	1090 ; 930
C ₂ H ₂	≡C-H	630 ; 600	-C≡C-	1630 ; 1590
C ₆ H ₆	C-H	590	-C-C-	770
H ₂ CO	=C-H	520 ; 440	-C=O	1300 ; 1280
CO ₂			=C=O	1730
HCN	≡C-H	620	-C≡N	1880

De façon plus générale, le spectre d'absorption I.R. est caractéristique du corps absorbant, et donne des renseignements sur la structure, certaines bandes d'absorption sont caractéristiques de certains groupes fonctionnels [16].

I.4.3. Les type de vibration :

Une molécule n'est pas un assemblage rigide d'atomes mais ressemble à un assemblage de sphères (les atomes) liées par des ressorts de constantes de raideur variables (les liaisons de

covalence). L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances interatomiques ou les angles de liaisons (les angles et longueurs de liaisons oscillent autour de valeurs moyennes, qui correspondent au minimum d'énergie potentielle du système, donc à son état d'équilibre ; même à 0 K, il existe un mouvement vibratoire). La durée de vie des états excités est très courte (de l'ordre de 10^{-13} s) et l'ensemble revient à son état fondamental en restituant l'énergie absorbée sous forme de chaleur. On distingue deux types de vibration [16]:

✓ **Vibrations d'allongement (stretching) ou vibrations de valence (d'élongation) :**

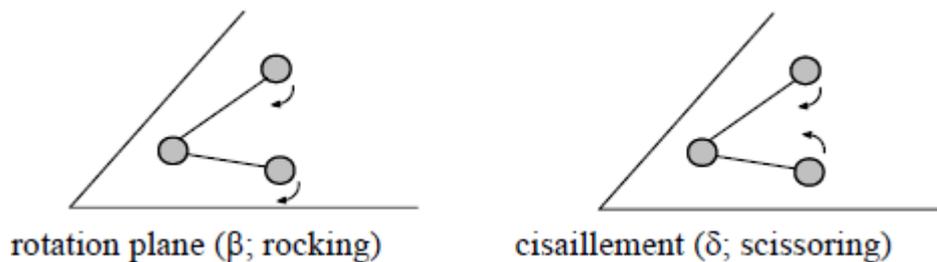
Ces vibrations correspondent à une modification des longueurs des liaisons.



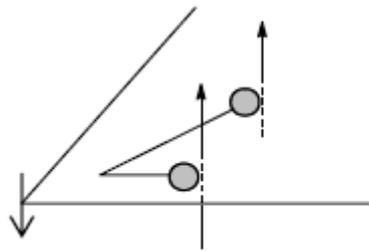
Ces vibrations de valence ν_s et ν_{as} sont observées dans le domaine de plus grande énergie (pour les plus grandes valeurs de ν).

✓ **Vibrations de déformation (bending) :**

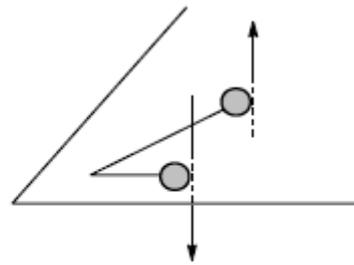
Ces vibrations correspondent à une modification des angles des liaisons. Déformations dans le plan de la molécule:



Déformations hors du plan de la molécule :



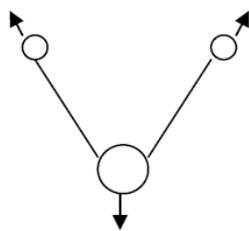
balancement (ω ; wagging)



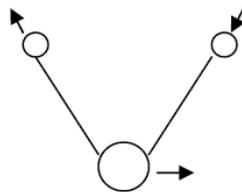
torsion (τ ; twisting)

Une molécule peut présenter un très grand nombre de possibilités de vibration (modes de vibration) et, par conséquent, de bandes d'absorption. Un atome possède trois degrés de liberté correspondant aux déplacements selon chacun des trois axes de coordonnées. Une molécule possédant n atomes a donc $3n$ degrés de liberté mais seuls $3n-6$ de ces degrés de liberté correspondent à de véritables vibrations ($3n-5$ pour une molécule linéaire) puisque les six autres degrés de liberté correspondent à des mouvements de la molécule entière, translation (3 degrés de liberté) ou rotation par rapport à chacun des trois axes de coordonnées passant par le centre de gravité de la molécule (donc 3 degrés de liberté pour une molécule non linéaire mais seulement 2 pour une molécule linéaire)[16].

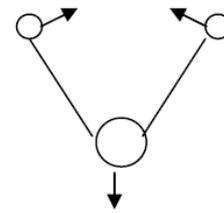
I.4.4. La molécule d'eau est triatomique non linéaire ; elle possède $3 \cdot 3 - 6 = 3$ vibrations fondamentales :



Elongation symétrique
 $\nu_{s\ O-H} = 3652\text{ cm}^{-1}$



Elongation asymétrique
 $\nu_{as\ O-H} = 3756\text{ cm}^{-1}$



Cisaillement
 $\delta_{O-H} = 1596\text{ cm}^{-1}$

De ce fait, un spectre infrarouge est toujours complexe. Cette complexité peut être augmentée par l'apparition de bandes supplémentaires dues :

- aux harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption ν , de plus faible intensité qui peuvent être observées à $2\nu, 3\nu, \dots$

- aux bandes de combinaison de fréquence qui correspondent à la somme de deux fréquences fondamentales [18].

Inversement, des bandes fondamentales peuvent ne pas apparaître dans les cas suivants:

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire de la molécule (cas de composés à structure symétrique comme par exemple l'élongation symétrique de la molécule CO_2 ; $\leftarrow \text{O} = \text{C} = \text{O} \rightarrow$).
- des vibrations se produisent à des fréquences très proches, voire à la même fréquence.
- si l'absorption est trop faible pour que la bande soit visible [16].

I.5. Les techniques principales de spectroscopie Infrarouge :

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue (Continuous Wave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre, la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier Transforme ou FT), beaucoup plus précise, rapide, mais dont la théorie sous-jacente est moins accessible [17].

I.5.1. Caractéristiques communes des différents types de spectromètres :

Les différences entre les divers types de spectromètres portent sur la manière dont le spectre est extrait de l'expérience proprement dite. Mais certains éléments sont nécessaires quelle que soit la technique utilisée : la source de radiation et le détecteur de signal.

En infrarouge, il est nécessaire de distinguer deux types de sources en fonction de la région spectrale étudiée pour l'infrarouge proche, un filament céramique dopé avec des oxydes de lanthanide (filament de Nernst) dont le comportement se rapproche de celui du corps noir est utilisé, ou, plus fréquemment, d'un Globalar (carbure de silicium).

La détection du signal est assurée par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique, de préférence modulé pour une amplification et un traitement plus facile. En infrarouge, le détecteur utilisé dans est de type thermique. Classiquement, un thermocouple dont la jonction a été noircie était utilisé, mais aujourd'hui, le détecteur le plus utilisé est un composé d'un cristal de phosphate de triglycine, dopé à la L-alanine dont la polarisation varie en fonction de la température [17].

I.5.2. Le spectromètre à onde continue :

Le spectromètre se présente la plupart du temps sous la forme d'un double faisceau. Le premier est destiné à recevoir l'échantillon à analyser et le second la référence.

Les signaux de chaque faisceau sont alors combinés de manière à faire disparaître l'influence de la référence puis un système dispersif monochromateur (prisme ou réseau) sépare les différentes longueurs d'onde présentes dont l'intensité est ensuite mesurée par le

détecteur. Certains appareils sont toutefois à simple faisceau, le spectre de référence étant alors enregistré avant l'expérience puis soustrait lors du traitement [17].

Cette technique, relativement ancienne, nécessite un temps important puisque chaque longueur d'onde doit être traitée séparément, la résolution étant d'autant plus grande que la vitesse de balayage est lente, si l'on ajoute la perte d'énergie associée et la faible sensibilité (le rapport signal sur bruit peut être amélioré en enregistrant plusieurs fois le même spectre et en additionnant les signaux obtenus, mais le temps d'acquisition est multiplié d'autant), on peut aisément comprendre que cette technique soit aujourd'hui de plus abandonnée au bénéfice des appareils à transformée de Fourier [17].

I.5.3. Le spectromètre à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La figure 6 présente le schéma d'un tel dispositif. Il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante appelée « Séparatrice » [18].

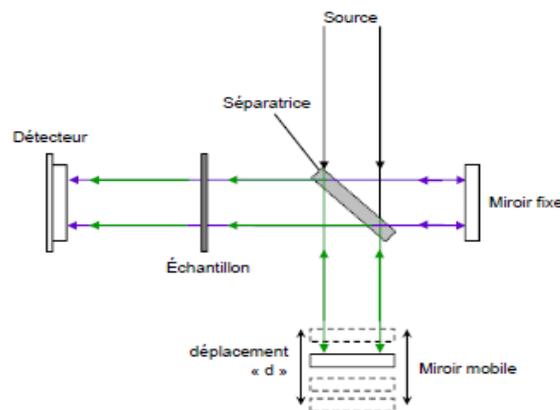


Figure I.6. Schéma de l'interféromètre de Michelson.

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du

nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectuées en utilisant deux appareils distincts. Ils sont présentés suivant les deux modes de mesure utilisés [18].

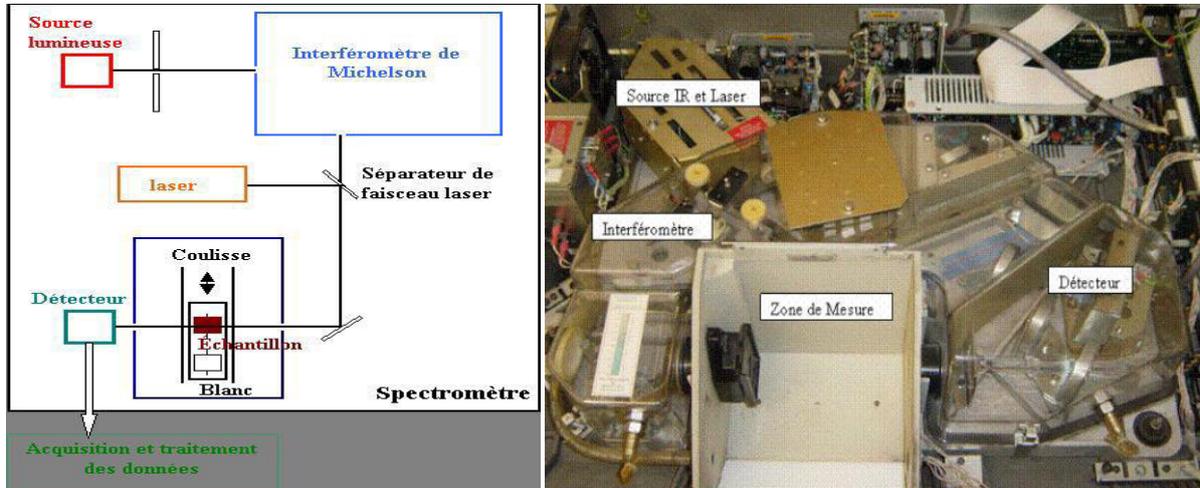


Figure I.7. Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Chaque longueur d'onde interfère séparément (cohérence temporelle) et conduit à une intensité résultante :

$$I(p, \sigma) = \frac{1}{2} I_0(\sigma)(1 + \cos 2\pi\phi)d\sigma$$

Le signal mesuré par le détecteur correspond à la somme des intensités relatives à chaque longueur d'onde :

$$I(p) = \int_0^{\infty} I(p, \sigma)d\sigma = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_0(\sigma)(1 + \cos 2\pi\phi)d\phi$$

Posons $I_0 = \int_0^{\infty} I_0(\sigma)d\sigma$, ce qui correspond à l'intensité lumineuse mesurée à $p = 0$, il reste

Alors à calculer le terme $\int_0^{\infty} I_0(\sigma) \cos 2\pi\phi d\sigma$

Une transformée de Fourier conduit alors immédiatement au spectre désiré :

$$I(\sigma) = \int_0^{\infty} (2I(p) - I_0) \cos 2\pi\phi dp$$

L'avantage de cette technique est que l'ensemble des longueurs d'onde est étudié simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de

plusieurs spectres augmentant le rapport signal/bruit de celui-ci. La résolution est aussi meilleure : il est possible de montrer que la résolution est inversement proportionnelle à la différence de chemin optique maximale entre les deux bras de l'interféromètre. Ainsi, une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ne nécessite qu'un déplacement du miroir que de 5 cm [18].

I.6. Applications de la spectroscopie infrarouge dans chimie :

Buts de la réalisation d'un spectre infrarouge.

- Suivre l'évolution d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupe fonctionnel [16].
- Vérifier la pureté d'un composé connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger.
- Identifier les fonctions d'un composé inconnu.

Pour cela, on utilise deux techniques:

- Comparaison avec un spectre de référence (utilisation d'une spectrothèque).
- Repérage et identification de bandes grâce à des tables de valeurs que l'on trouve dans la bibliographie.

Interprétation d'un spectre.

On distingue trois grandes régions dans un spectre infrarouge:

- région $4000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$: elle contient les bandes d'allongement correspondants aux principaux groupes: O-H, C=O; N-H; C-H etc.
- région $1500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$: région complexe appelée souvent « empreinte digitale » du composé étudié dans laquelle se situent de nombreuses bandes de déformation.
- région $1000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$: région utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle [16].

I.7. Caractéristiques de certains groupes fonctionnels :

Tableau I.3. Absorptions I.R. caractéristiques de certains groupes fonctionnels [16].

Fonction	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité ²
Alcane	ν_{C-H}	2850-2962	F, m
	ν_{C-H}	1380-1385 et 1365-1370	F et F
Alcène	ν_{C-H}	3010-3095	m
	$\nu_{C=C}$	1630-1670	f

	$\nu_{C-H}: R_2C = CH_2$ RCH \equiv CHR (Z) RCH \equiv CHR(E)	985-1000 et 905-920 675-730 960-975	F et F F F
Alcyne	ν_{C-H} $\nu_{C\equiv C}$	3300 2100-2250	F f
Aromatique	ν_{C-H} $\nu_{C=C}$ γ_{C-H} : monosubstitué o.disubstitué m.disubstitué p.disubstitué	3030 1450-1600 690-710 et 730-770 735-770 680-725 et 750-800 790 et 840	f 3 à 4 bandes, v F et F F F et F F
Alcool-phénol	ν_{O-H} libre ν_{O-H} lie ν_{C-O} : alcool I ^{aire} alcool II ^{aire} alcool III ^{aire} phénol	3590-3650 3300-3550 1000-1075 1075-1150 1100-1200 1180-1260	fine, F large, F v v v v
Aldéhyde	$\nu_{C=O}$ ν_{C-H}	1720-1740 2695-2700 et 2700-2800	F m et m
Cétone	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=O}$ dans C=C-C=O	1650-1730 1670-1700	F F
Ester	$\nu_{C=O}$ ν_{C-O}	1735-1750 1230-1260	F m
Acide	ν_{O-H} $\nu_{C=O}$ ν_{C-O}	2500-3000 1740-1800 1075-1190	très large, F F m
Amine	ν_{N-H} ν_{C-N}	3300-3500 1020-1220	m
Nitrile	$\nu_{C\equiv N}$	2220-2260	m

Divers	ν_{C-3r}	500-600	F
	ν_{C-Cl}	600-800	F
	ν_{C-I}	≈ 500	F

²F = fort : m = moyen : f = faible : v = variable

Tableau I.4. Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation [16].

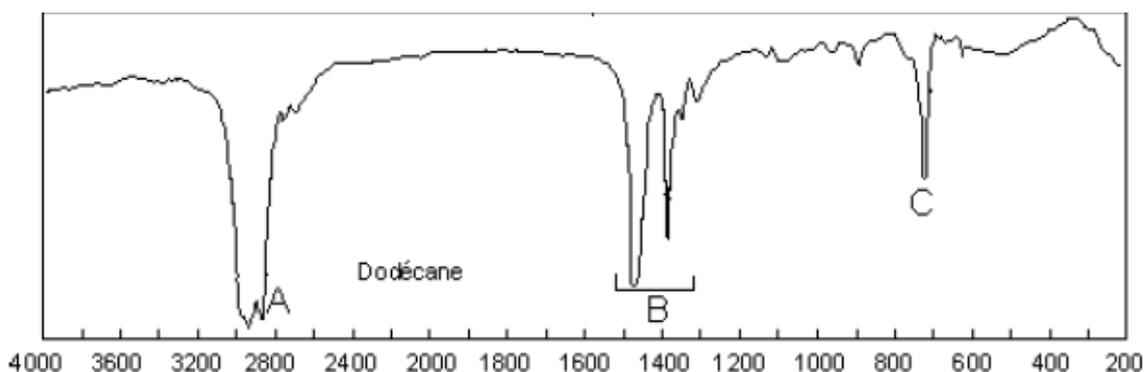
Liaison	Nature	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes	Valence	3100-3500	m
amine secondaire : 1 bande			
N-H amide $-NH_2$ 2 bandes	Valence	3100-3500	F
$-NHR$ 1 bande			
C-H digonal (sp)	Valence	3300-3310	m ou f
C-H trigonal (sp^2)	Valence	3000-3100	m
C-H aromatique	Valence	3030-3080	m
C-H tétragonal (sp^3)	Valence	2800-3000	F
C-H aldéhyde	Valence	2750-2900	m ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
$C\equiv C$			
$C\equiv N$	Valence	2100-2250	f
C=O anhydride	Valence	2120-2260	F ou m
C=O chlorure d'acide	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O ester	Valence	1770-1820	F
C=O aldéhyde et cétone			
C=O acide	Valence	1700-1740	F
C=O amide	Valence	1650-1730	F
C=C	Valence	1680-1710	F
C=C aromatique	Valence	1650-1700	F
		1625-1685	m
		1450-1600	variable ; 2,3 ou 4 bandes
N=O	Valence		F : 2 bandes
		1510-1580	
C=N	Valence	1325-1365	F
N-H amine ou amide	Déformation	1600-1680	
C-H tétragonal (sp^3)	Déformation	1560-1640	F ou m
C-H tétragonal (CH_3)	Déformation	1415-1470	F
S=O sulfones	Valence	1365-1385	F ; 2 bandes
		1300-1350	F ; 2 bandes
		1120-1160	
	Valence		

P=O	Valence		F
C-O	Valence	1250-1310	F
C-N	Valence	1050-1450	m
C-C		1020-1220	F
C-F	Valence	1000-1250	
C-H de -HC=CH- (E)	Déformation		F
(Z)	Déformation	1000-1040	F
	Déformation	950-1000	m
C-H trigonal (sp ₂)		650-770	F
	Déformation	790-960	
C-H aromatique monosubstitué			F ; 2 bandes
C-H aromatique	Déformation	730-770 et 690-770	
o-disubstitué	Déformation		F
m-disubstitué	Déformation	735-770	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué		750-810 et 680-725	F
C-H aromatique trisubstitué	Déformation	800-860	
1,2,3			F et m ; 2 bandes
		770-800	
1,2,4	Déformation	685-720	
			F et m ; 2 bandes
1,3,5	Déformation	860-900	
		800-860	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	810-865 et 675-730	
	Valence		F
C-Br	Valence	700-800	F
C-I		600-750	F
		500-600	
F : fort ; m : moyen ; f : faible			
Tous les nombres d'onde sont abaissés de 20 à 30 cm⁻¹ par conjugaison			

I.8. Exemple de l'IR à la détermination des diverses fonctions d'un composé organique [16]:

Non seulement la nature des deux atomes vibrants intervient dans la valeur de la constante de force, mais aussi l'environnement électronique. Aussi chaque groupe fonctionnel aura-t-il des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation. Nous allons passer en revue les diverses fonctions grâce à l'étude de quelques spectres (transmittance en fonction du nombre d'onde en cm⁻¹ : le balayage se fait suivant les valeurs décroissantes du nombre d'onde) :

I.8.1. Les groupes carbonés saturés : les alcanes.



Pas de bandes au-dessus de 3000 cm^{-1} , cette région correspondant aux bandes d'allongement des liaisons C-H insaturées.

On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-H entre 3000 et 2840 cm^{-1} . Nous retrouvons ici les quatre pics (mal résolus) suivants :

2962 cm^{-1} : allongement asymétrique (vas) des liaisons C-H des groupes CH_3 ($2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$)

2926 cm^{-1} : allongement asymétrique (vas) des liaisons C-H des groupes CH_2 ($2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$)

2872 cm^{-1} : allongement symétrique (va) des liaisons C-H des groupes CH_3 ($2872 \pm 10\text{ cm}^{-1}$)

2853 cm^{-1} : allongement symétrique (va) des liaisons C-H des groupes CH_2 ($2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$)

Il suffira de repérer une absorption dans ce domaine pour suspecter fortement la présence de liaisons Ctétraogonal -H.

Vers 1400 cm^{-1} se situent les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H :

1465 cm^{-1} : déformation (δ) des liaisons C-H des groupes CH_2

1450 cm^{-1} : déformation (δ) des liaisons C-H des groupes CH_3

1375 cm^{-1} : déformation du groupe CH_3

Une vibration de déformation hors du plan des CH_2 apparaît à 720 cm^{-1} .

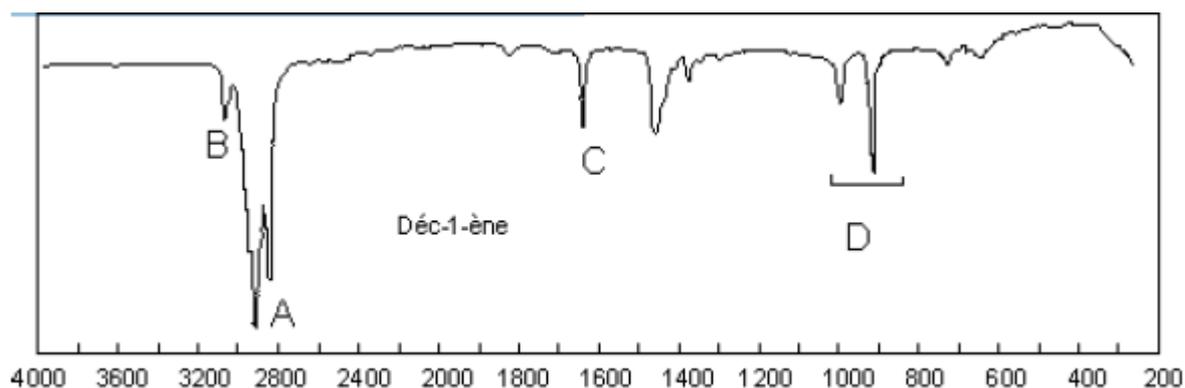
Les vibrations de valence Ctétraogonal - Ctétraogonal (C-C) sont très faibles et se situent entre 1800 et 1200 cm^{-1} .

I.8.2. Doubles liaisons carbone - carbone :

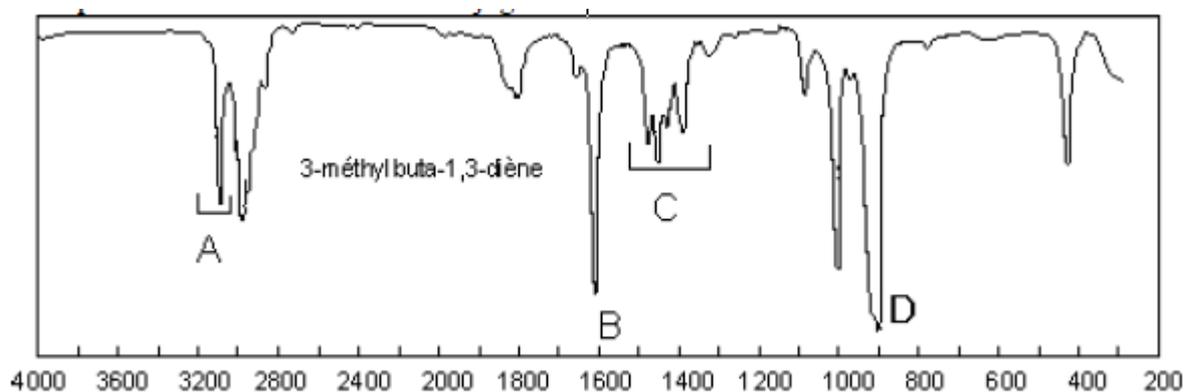
Par rapport à l'exemple précédent, il apparaît deux bandes nouvelles :

- à 3050 cm^{-1} , il s'agit de la vibration de valence Ctrigonal - H.
- à 1645 cm^{-1} , il s'agit de la vibration de valence Ctrigonal - Ctrigonal (C = C).

Les vibrations des groupes saturés apparaissent toujours. Il faut encore remarquer les deux bandes à 986 cm^{-1} (torsion hors du plan du groupe = CH_2) et 907 cm^{-1} (déformation hors du plan du groupe = CH_2). Ces bandes ne sont à étudier que s'il y a un problème de stéréochimie éthylénique (Z ou E) non soluble par ailleurs.



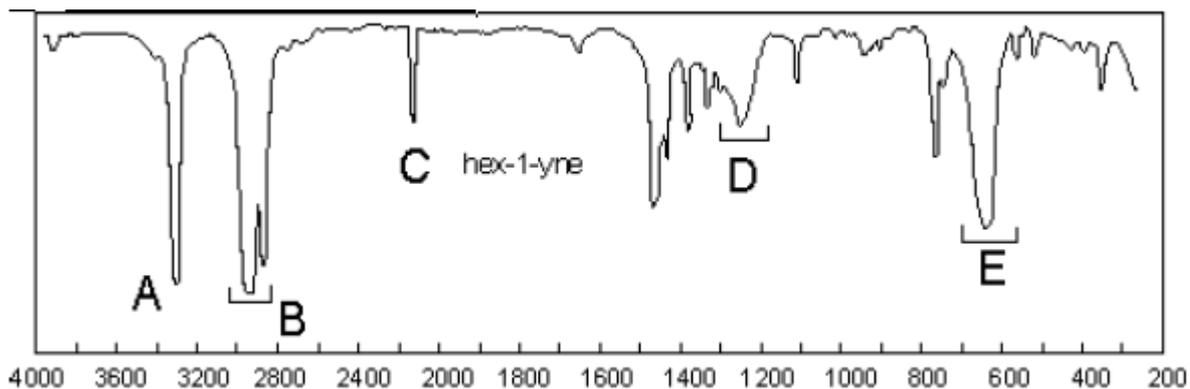
Lorsque les doubles liaisons sont conjuguées :



Les trois bandes précédentes subissent un effet hyperchrome ; la vibration de valence $C_{\text{trigonal}}-H$ subit en outre un effet hypsochrome tandis que les vibrations de valence $C_{\text{trigonal}}-C_{\text{trigonal}}$ et les vibrations de déformation $C_{\text{trigonal}}-H$ subissent un effet bathochrome :

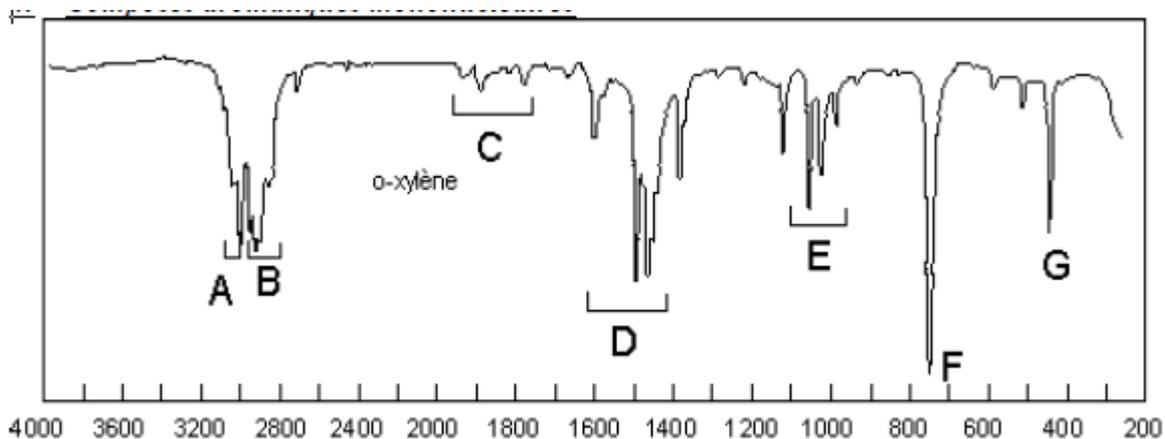
- la vibration de valence $C_{\text{trigonal}}-H$ est à 3078 cm^{-1} .
- les vibrations de valence du système $C_{\text{trigonal}}-C_{\text{trigonal}}$ conjugué à $C_{\text{trigonal}}-C_{\text{trigonal}}$ sont à 1640 (f) et $1598\text{ (F)}\text{ cm}^{-1}$.
- les vibrations de déformation $C_{\text{trigonal}}-H$ sont à 980 (m) et $880\text{ (F)}\text{ cm}^{-1}$.

I.8.3. Triple liaison carbone-carbone :



Il faut remarquer la faible vibration de valence Cdigonal - Cdigonal ($\text{C} \equiv \text{C}$) à 2110 cm^{-1} . On ne la voit pas toujours, surtout lorsqu'il s'agit d'alcynes disubstitués. Par contre, la vibration de valence Cdigonal - H des alcynes vrais est toujours intense et sort ici à 3268 cm^{-1} . Moins importante à signaler est la bande de déformation Cdigonal - H (630 cm^{-1}), ainsi que son premier harmonique (1247 cm^{-1}).

I.8.4. Composés aromatiques mononucléaires :



Il faut toujours s'intéresser aux bandes de nombres d'onde faibles : de 900 à 650 cm^{-1} .

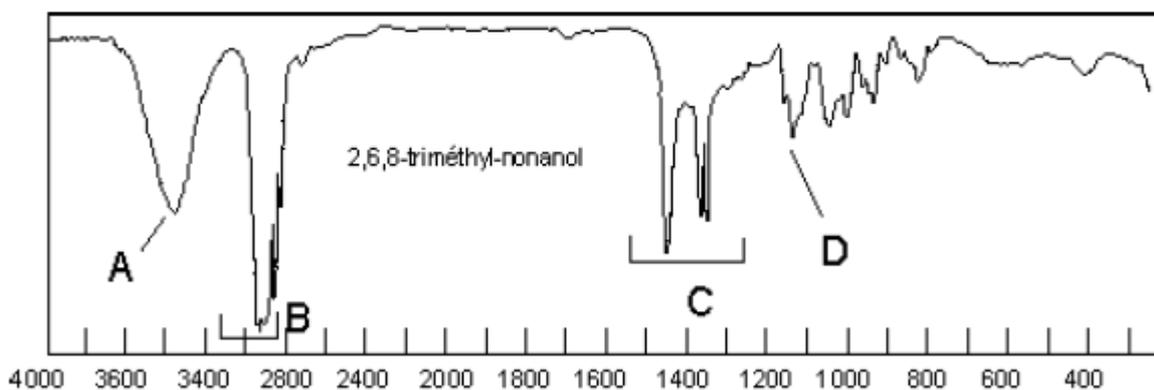
C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre. Sur notre exemple, l'unique bande de déformation hors du plan de la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ à 742 cm^{-1} montre l'existence d'une disubstitution -1,2 ; et ce d'autant plus sûrement qu'il s'agit d'une bande intense. Dans l'exemple suivant (alcool benzylique avec cycle monosubstitué), on trouve deux bandes fortes à 735 et 697 cm^{-1} , correspondant aux deux modes privilégiés de déformation hors du plan pour 5 hydrogènes aromatiques adjacents. Pour les autres cas de substitution, consulter la

table. On trouve, dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1} les bandes de déformation dans le plan des liaisons CAr–H. Elles sont plutôt faibles et nous ne nous en serviront pas pour la détermination fonctionnelle. Intéressante aussi est la zone comprise entre 2000 et 1667 cm^{-1} (lorsqu'il n'y a pas de carbonyle dans la molécule) où l'on retrouve les harmoniques des bandes de déformation hors du plan et dans le plan : c'est la signature de la molécule aromatique, qui peut confirmer, si nécessaire, les informations obtenues grâce aux vibrations de déformation hors du plan. Il faut aussi noter les vibrations de valence liaison CAr –H (un peu au dessus de 3000 , ici 3008 cm^{-1}), avec un plus grand nombre de bandes pour l'alcool benzylique, entre 3100 et 3000 cm^{-1} (B). Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons C=C aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à 1605 , 1495 , 1466 cm^{-1} (vibrations de valence CAr – CAr). S'il y a conjugaison du cycle avec un doublet π non liant, il peut apparaître une quatrième bande.

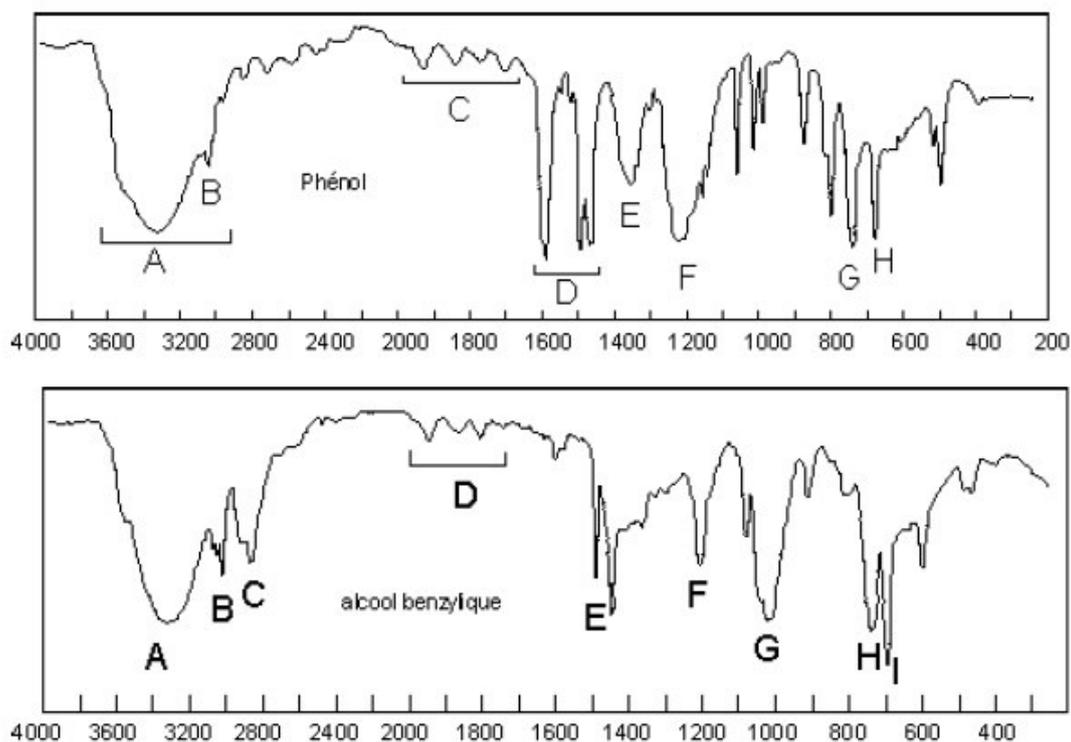
I.8.5. Alcools et phénols :

Les bandes caractéristiques concernent les liaisons C–O et O–H. L'élongation de O–H d'un alcool donne une absorption intense dont la fréquence dépend de l'existence ou non de liaisons hydrogène OH–O. Pour un composé dilué dans un solvant aprotique apolaire, il n'y a pas de liaisons H (sauf s'il existe une liaison H intramoléculaire), le nombre d'onde se situe entre 3600 et 3584 cm^{-1} (vibration de valence O–H libre ; la bande est fine). Par contre pour l'alcool benzylique pur, avec de fortes et nombreuses liaisons H, ce nombre d'onde descend à 3300 cm^{-1} (vibration de valence O – H lié ; la bande est large). L'alcool secondaire suivant (2,6,8-triméthyl-nonan-4-ol) a sa vibration de valence O – H lié à 3355 cm^{-1} . Selon le type d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire), les vibrations de déformation O–H et les vibrations de valence C – O auront des nombres d'onde différents :

	I	II	III	phénol
$\delta_{\text{O-H}} (\text{cm}^{-1})$	vers 1050	vers 1100	vers 1150	1400 - 1300
$\nu_{\text{C-O}} (\text{cm}^{-1})$	1075 - 1000	1150 - 1075	1200 - 1100	1260 - 1180

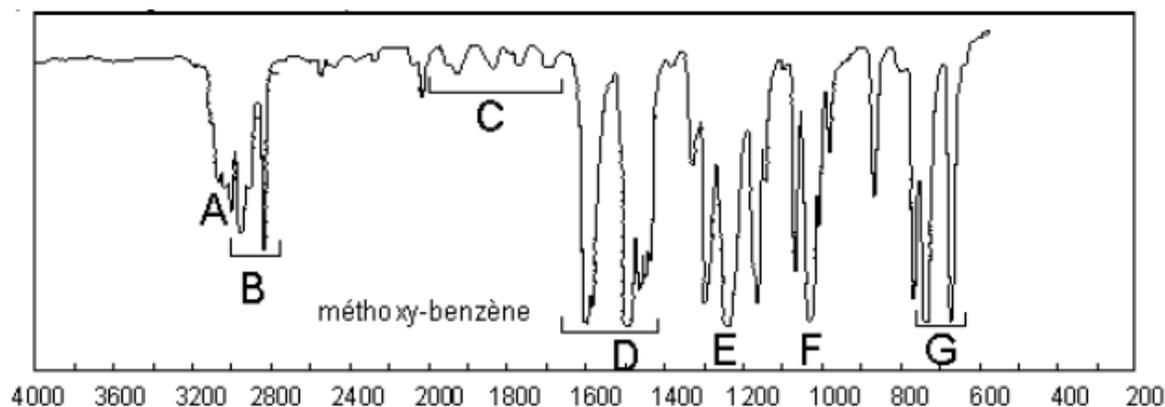


Le phénol montre tous les pics précédents, avec les effets de la conjugaison entre les électrons π du cycle et le doublet non liant de O : hyperchrome en général, hypsochrome pour la vibration de valence CAr – H (3045 cm^{-1}), pour $\delta\text{O-H}$ (1360 cm^{-1}) et pour $\nu\text{C-O}$ (1223 cm^{-1}) et bathochrome pour les vibrations de valence CAr – CAr (1580 cm^{-1} en particulier). Les deux bandes de déformation CAr –H pour la monosubstitution se retrouvent à 685 et 745 cm^{-1} (G et H).



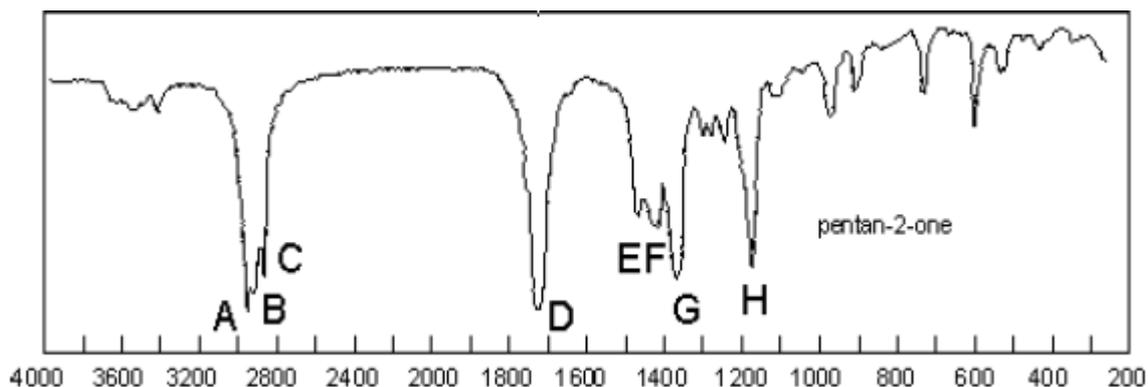
I.8.6. Éthers :

La réponse caractéristique des éthers est associée à l'élongation du système C–O–C. Il y a une bande d'élongation symétrique (faible en général, sauf s'il y a conjugaison) : 1030 cm^{-1} pour l'anisole ; et une bande d'élongation asymétrique, toujours forte, vers 1200 cm^{-1} (1245 cm^{-1} pour l'anisole : E).

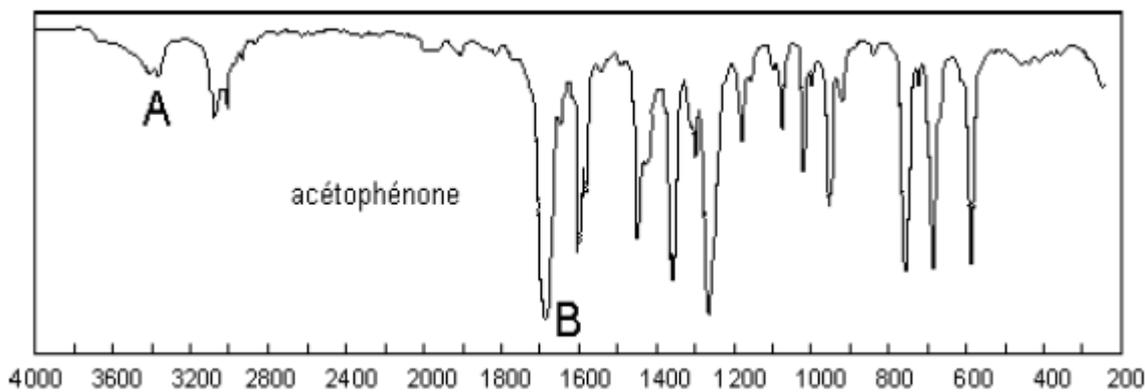


I.8.7. Cétones :

Tous les composés organiques comportant un groupe carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 cm^{-1} (vibration de valence C = O): c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. La valeur de l'absorption du C=O dépend de l'état physique (solide, liquide, vapeur, en solution), des effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison, et des liaisons H éventuelles.

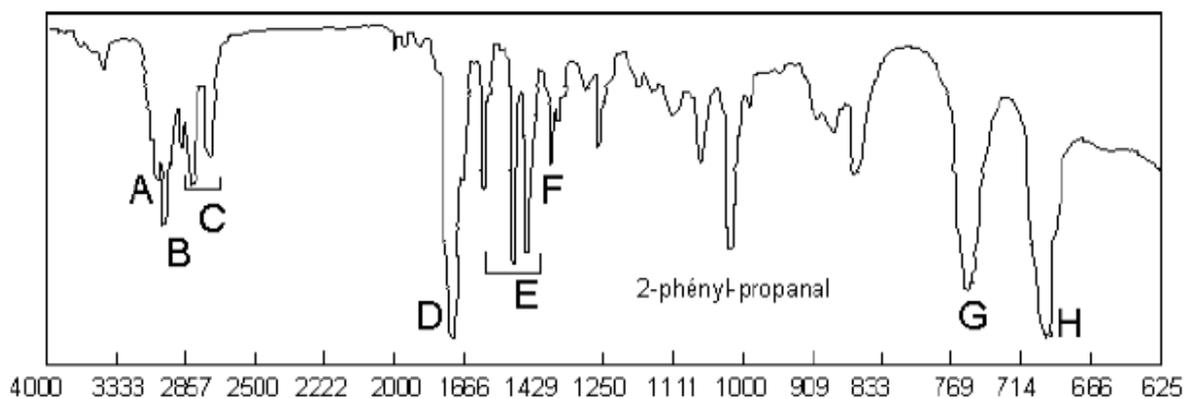


Une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1} . Le remplacement d'un groupe saturé par un hétéroatome provoque un effet hypsochrome si l'effet $-I$ l'emporte ($-X$, mais aussi $-O$ d'un ester, acide, anhydride,...) et un effet bathochrome si l'effet $+M$ l'emporte ($-N$, $-S$,...). La conjugaison avec une double liaison C=C diminue la force de la liaison C=O et de la liaison C=C. Il y a effet bathochrome pour les deux absorptions $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ ($1685 - 1666\text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_{C=O}$). La conjugaison ne se fait pas sentir pour les α -dicétones R-CO-CO-R. Sur les deux spectres de cétones proposés, on va retrouver les $\nu_{C=O}$ respectivement à 1725 cm^{-1} (non conjugué) et 1683 cm^{-1} (conjugué). Il faut remarquer l'existence d'une bande d'élongation C-CO-C, de faible intensité, à 1172 cm^{-1} pour le premier composé, à 1255 cm^{-1} , plus forte, pour la cétone aromatique. Cette bande est à distinguer de celle des esters et des acides (beaucoup plus forte, dans la même zone de nombre d'onde).



La cyclohexanone absorbe à 1715 cm^{-1} , la cyclopentanone à 1751 cm^{-1} et la cyclobutanone à 1775 cm^{-1} ; les contraintes dues aux cycles ont un effet hypsochrome sur le $\nu\text{C}=\text{O}$.

I.8.8. Aldéhyde :

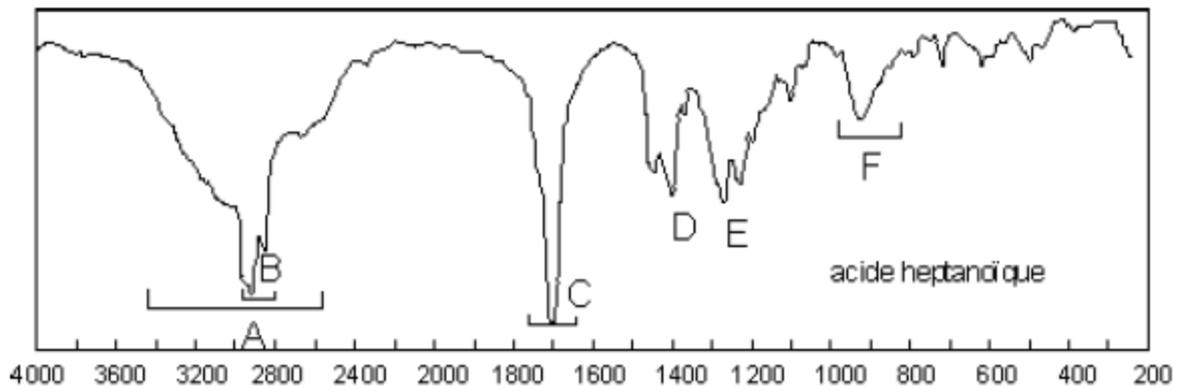


L'absorption se fait pour un nombre d'onde un peu plus élevé que pour une cétone ($1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$). On retrouve l'influence des effets $-I$ et $+M$, ainsi que celle de la conjugaison. Le trichloroéthanal absorbe ainsi à 1768 cm^{-1} . De nouvelles bandes apparaissent, celles dues à l'absorption aldéhydique. Le premier sort sous forme d'un ensemble de 2 bandes (C) (ici 2825 et 2717 cm^{-1}) au dessous des aliphatiques ; il s'agit des vibrations de valence C_{trigonal}-H (aldéhyde). Le second sort à 1389 cm^{-1} (F : repère de la bande) (peu important) : vibration de déformation de C_{trigonal}-H (aldéhyde).

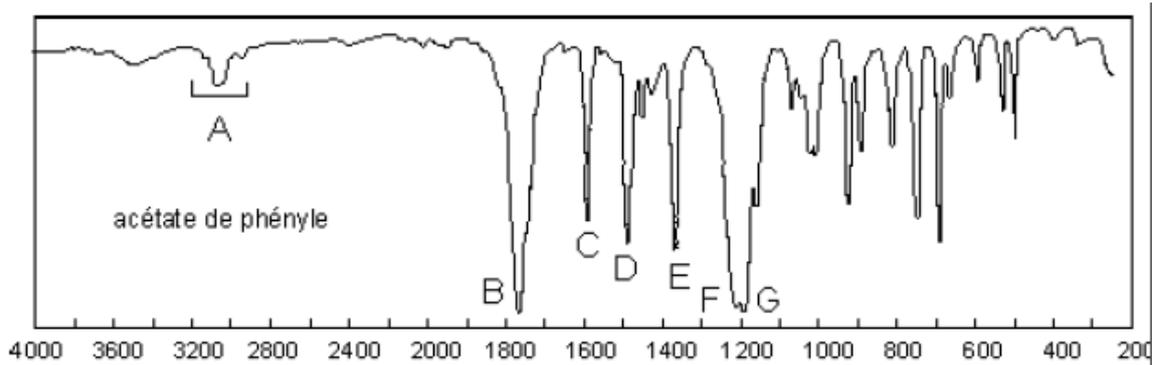
I.8.9. Acides carboxyliques :

Deux bandes importantes : $\nu\text{O}-\text{H}$ et $\nu\text{C}=\text{O}$, et deux bandes mineures : $\delta\text{O}-\text{H}$ et $\gamma\text{O}-\text{H}$. Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H

existant entre O-H et C=O. Ainsi observe-t-on la plupart du temps le ν O-H du dimère. En solution très diluée dans un solvant apolaire, ν O - H vaut 3520 cm^{-1} . Lorsque le dimère existe, on a au contraire une bande très large et très intense entre 3300 et 2500 cm^{-1} , sur laquelle se superposent les ν C - H alkyles et aryles (B sur le spectre de l'acide heptanoïque). La vibration ν C = O du monomère est intense et se situe vers 1760 cm^{-1} (effet -I de O qui prime ici). Dans le dimère (qui est la structure habituelle), la liaison C=O est affaiblie par la liaison H et la bande d'absorption subit un effet bathochrome important : entre 1720 et 1706 cm^{-1} (ici 1715 cm^{-1}). Les effets électroniques sont toujours à prendre en compte. A 1408 cm^{-1} , on trouve δ O - H ; à 1280 cm^{-1} , ν C - O ; à 930 cm^{-1} , γ O - H.



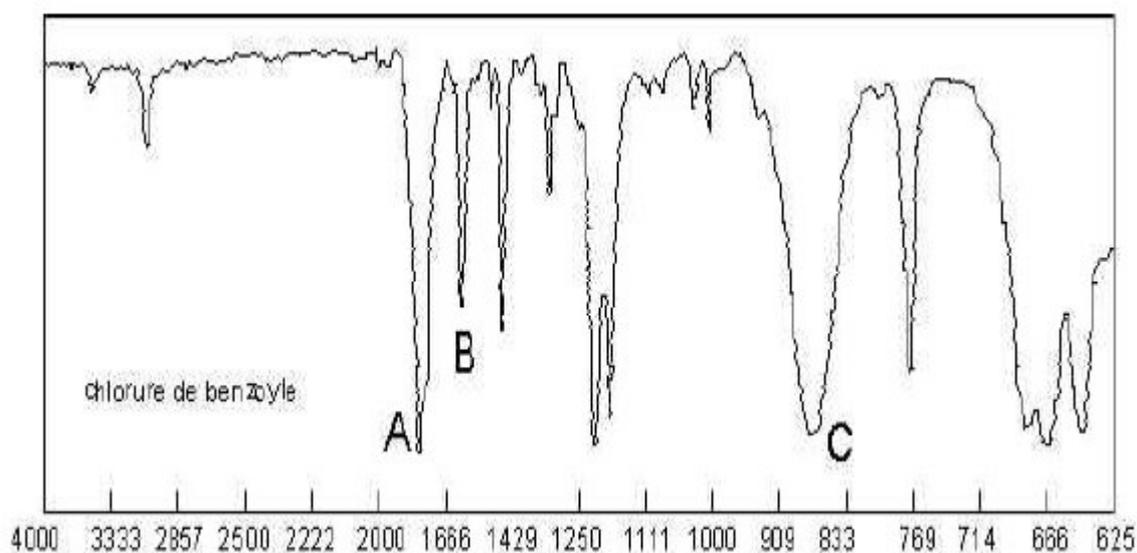
I.8.10. Esters et lactones :



Ceux-ci ont deux bandes intenses qui permettent de bien les identifier : les ν C = O et ν C - O. À cause des effets -I de O (tempérés ici par les effets +I du groupe alkyle), l'absorption subit un effet hypsochrome : $1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$. Si le groupe lié à O est insaturé (comme c'est le cas ici), la conjugaison du doublet non-liant de O avec la double liaison dégarrit l'oxygène de quelques pour-cent d'électron ; ceci va augmenter l'effet -I de O et donc la fréquence d'absorption du ν C = O : 1770 cm^{-1} pour l'éthanoate de phényle. L'effet de cycle (lactones)

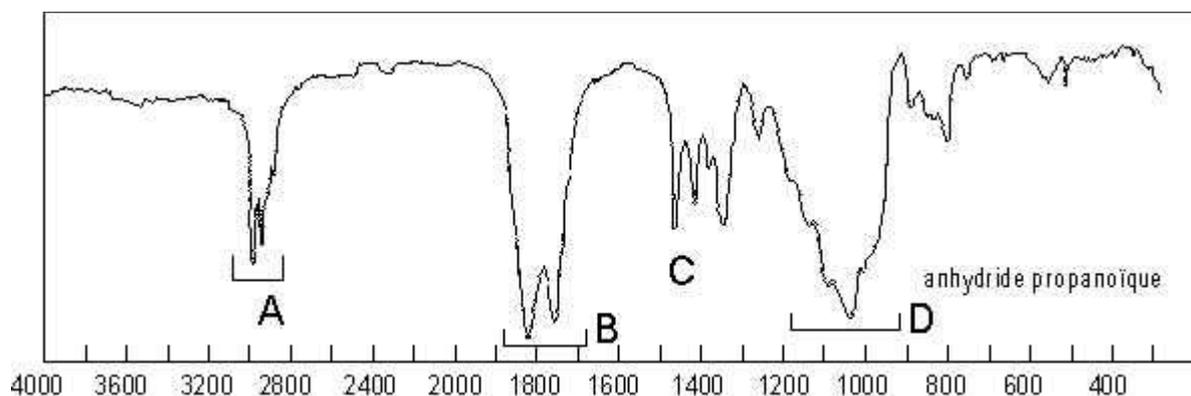
joue comme pour les cétones cycliques : les γ -lactones absorbent à $1795 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. La conjugaison avec le C=O a comme prévu un effet bathochrome sur $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ($1730 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ pour les benzoates). Il y a deux élongations couplées qui font intervenir la liaison C–O : C – C(=O)O – O et O – C – C. La première est très intense : $1210 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ (ici 1205 cm^{-1}). La seconde l'est surtout pour les esters de phénol : $1030 - 1190 \text{ cm}^{-1}$ (ici 1183 cm^{-1}).

I.8.11. Halogénures d'acyles :

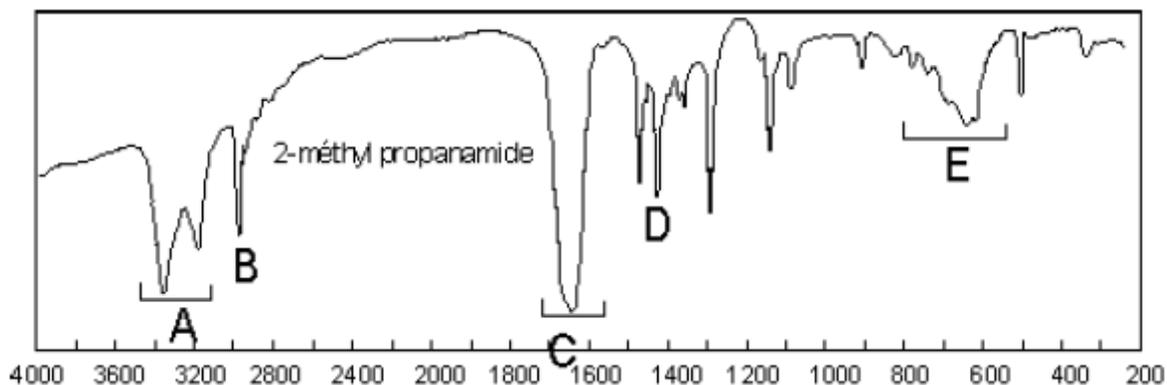


Le C=O subit un effet hypsochrome, entre 1815 cm^{-1} et 1785 cm^{-1} (1870 cm^{-1} pour les fluorures). Ici, l'absorption se fait à 1790 cm^{-1} à cause de la conjugaison (A). La liaison C–Cl vibre à 875 cm^{-1} (C), et donne un harmonique assez net à 1745 cm^{-1} (B).

I.8.12. Anhydrides d'acides :



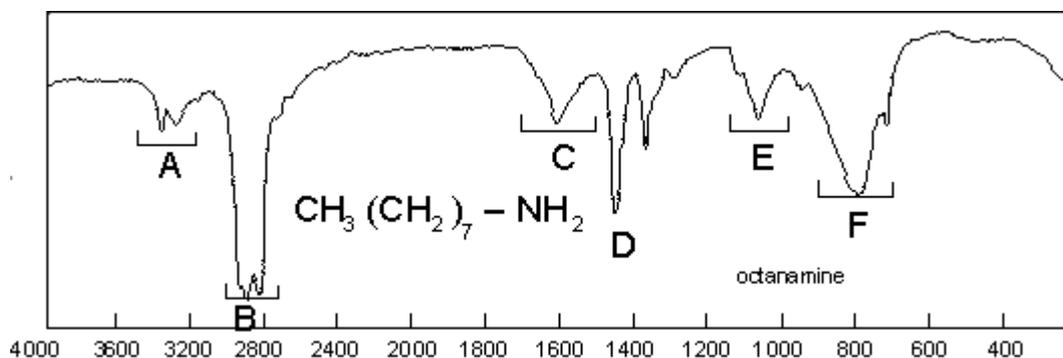
Les deux C = O vibrent de manière couplée : O = C – O – C = O. Aussi observe-t-on des nombres d'onde d'élongation asymétrique (1825 cm^{-1}) et symétrique (1758 cm^{-1}). A 1040 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation $\nu\text{C} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}$ symétrique et asymétrique.



I.8.13. Amide :

Les amides sont caractérisées par les vibrations relatives à C=O et N–H essentiellement, C–N accessoirement ($\nu\text{C} - \text{N} = 1425\text{ cm}^{-1}$). Le $\nu\text{C} = \text{O}$ sort pour un nombre d'onde plus bas que dans le cas des cétones (effets +M de N) et recouvre la bande correspondante au $\delta\text{N} - \text{H}$ (1640 cm^{-1} pour ces bandes). Dans le cas de la N,N-diméthyl-méthanamide, seul le $\nu\text{C} = \text{O}$ existe (1680 cm^{-1}). Les bandes de vibration $\nu\text{N} - \text{H}$ sortent aux alentours de 3250 cm^{-1} dans les produits purs à cause des liaisons H. Il y a deux bandes pour les amides primaires (élongations symétrique et asymétrique) (ici 3350 et 3170 cm^{-1}), l'asymétrique étant la plus intense. On ne trouve qu'une bande dans cette zone pour les amides N-substitués (3210 cm^{-1} pour la N-éthylpropanamide), et pas de bande du tout pour les amides N,Ndisubstitués. A remarquer encore la bande large $\gamma\text{N} - \text{H}$ à $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

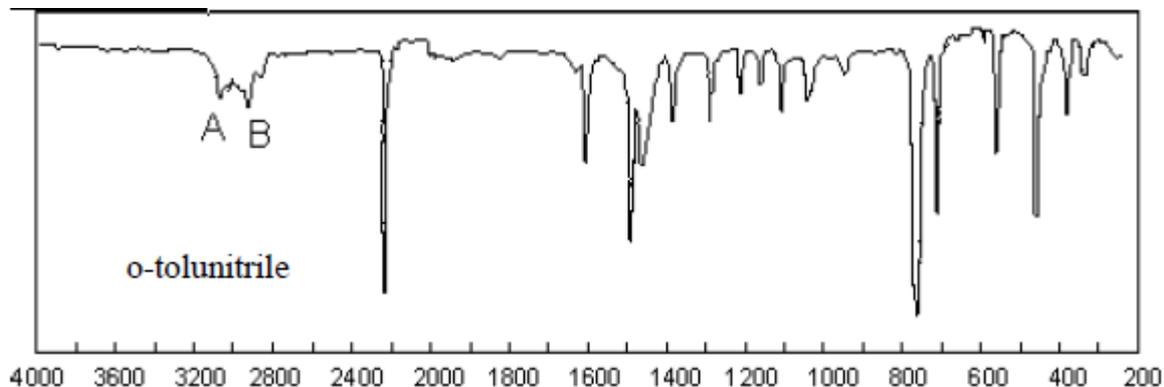
I.8.14. Amines :



Comme pour les amides, on retrouve, mais en moins intense, les bandes suivantes : $\nu\text{N} - \text{H}$: deux pour les amines I (3365 cm^{-1} et 3290 cm^{-1}), une pour les amines II et zéro pour les

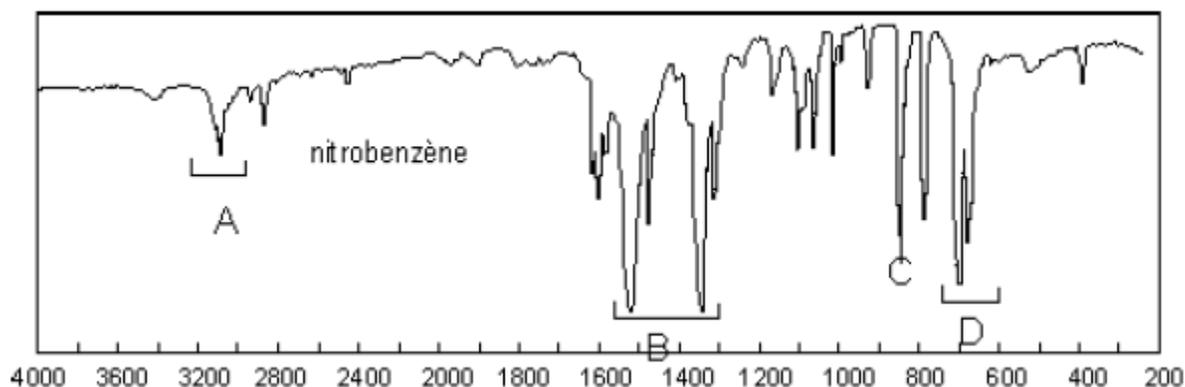
amines III ; ν_{C-N} : 1063 cm^{-1} (pas de conjugaison) ; γ_{N-H} : 1620 cm^{-1} et γ_{N-H} : $910 - 660\text{ cm}^{-1}$.

I.8.15. Les nitriles :



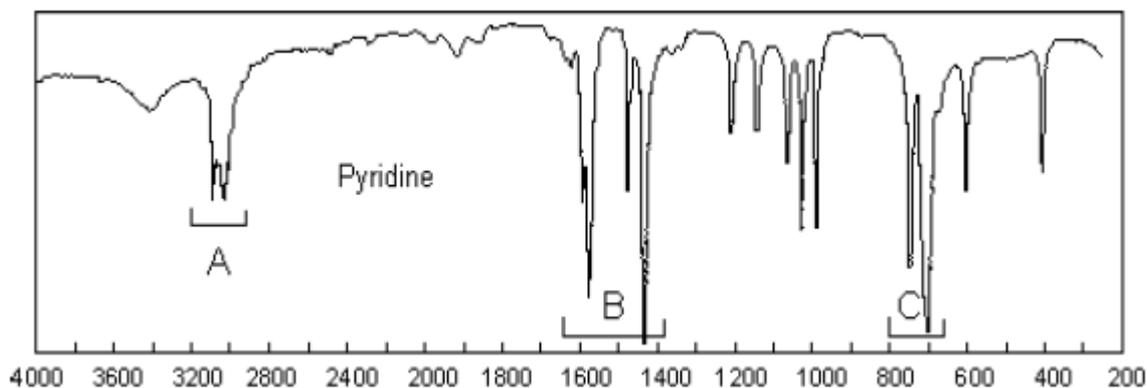
La bande $\nu_{C \equiv N}$ sort, comme pour les acétyléniques, vers 2200 cm^{-1} (2210 ici), mais elle est plus intense. Remarque : d'autres groupes absorbent intensément dans cette zone : les isocyanates $-N=C=O$, les isothiocyanates $-N=C=S$, les diimides $-N=C=N-$ et les isonitriles.

I.8.16. Dérivés nitrés :



Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétrique (1520 cm^{-1}) et symétrique (1345 cm^{-1}) du groupe- NO_2 ressortent très nettement du spectre.

I.8.17. Hétérocycles aromatiques :



On retrouve les mêmes modes de vibration que pour les aromatiques :

* $\nu_{\text{C-Ar-H}}$; entre 3077 et 3003 cm^{-1} , comme pour les aromatiques (il y a ici un grand nombre de modes d'élongation).

* $\nu_{\text{N-H}}$; lorsqu'elle existe, cette liaison fait apparaître une bande entre 3500 et 3220 cm^{-1} (cf. amides). C'est le cas pour le pyrrole, l'imidazole, l'indole,...

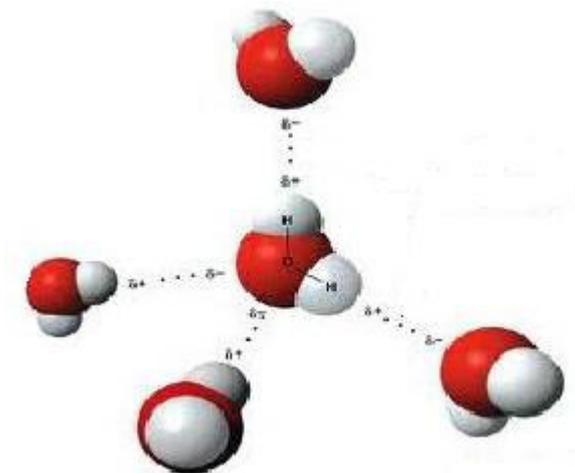
* $\gamma_{\text{C-Ar-H}}$; comme dans le cas des benzènes substitués, on compte le nombre d'atomes d'hydrogène adjacents pouvant se déformer de manière couplée. Ainsi, pour la pyridine, il y a 5 H adjacents, ce qui correspond à un benzène monosubstitué, et donc à deux modes de déformation hors du plan à 748 et 703 cm^{-1} . Il y a 4 bandes de squelette (B) pour la pyridine, moins pour les cycles à 5 chaînons.

Bibliographie :

- [1]. M. Semenov, T. Bolbukh, and V. Mallev. *J. Mol. Struct.* , 1997, 408-409 :213.
- [2]. A. Gratien, spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques, université paris, 2008, page 22.
- [3]. S. Krimm and J. Bandekar, *Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins. Adv. Prot. Chem.* , 1986, 38 :181.
- [4]. M. Pezolet, M. Pigeon-Gosselin, and L. Coulombe. *B.iophys. Acta*, 1976, 453 :502.
- [5]. E. Taillandier, J. Liquier, and M. Ghomi. *J. Mol. Struct*, 1989, 214 :185.
- [6]. E. Taillandier, W.L. Peticolas, S. Adam, T. Huynh-Dinh, and J. Igolen. *Spectrochimica Acta. A.*, 1990, 46 :107.
- [7]. H. Fritzche and W. Pohle. *J. Mol. Struct.* , 1990, 219 :341.
- [8]. H. Fritzche. *J. Mol. Struct.*, 1991 , 242 :245.
- [9]. J.W. Powell, W.L. Peticolas, and L. Genzel. *J. Mol. Struct.* , 1991, 247 :107.
- [10]. G. Abraham, Etude et développement d'une méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en conditions supercritiques et transitoires, université d'orléans, 2009, page 89-92.
- [11]. M. Rebstein et Chantal Soerensen, chimie avancée, en Espagne, 2011, page 328.
- [12]. J. Denis, J. Briant et J. Claude Hipeaux, physico-chimie des lubrifiants, Paris, 1997, page 126.
- [13]. J. Keirsse, Spectroscopie infrarouge déportée mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, Université Rennes, 2003. French, page 19.
- [14]. Carole L. Vignola, Science et Technologie du lait, Canada, 2002, page 64.
- [15]. http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/spectro/infra_rouge/index.htm
- [16]. http://bts.chimie.enpcb.free.fr/11_12/Cours/Orga/0I-06/co-06_cours_infrarouge.pdf
- [17]. D. Gennet et C. Ley, Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.), Ecole Polytechnique.
- [18]. C. Eline Daher. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine, Université Pierre et Marie Curie - Paris, 2012, page 47-48.

Chapitre II

La liaison hydrogène et les calculs théoriques



II.1. La liaisons Hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction électrostatique [1], entre un atome d'hydrogène et un atome très électronégatif, tel que l'atome de fluor, oxygène ou azote. La liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. On pensait à l'origine que le proton de cet atome était partagé entre les molécules liées [2], et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90% électrostatique [3]. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité, et leur énergie de liaison qui est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals (Figure 1).

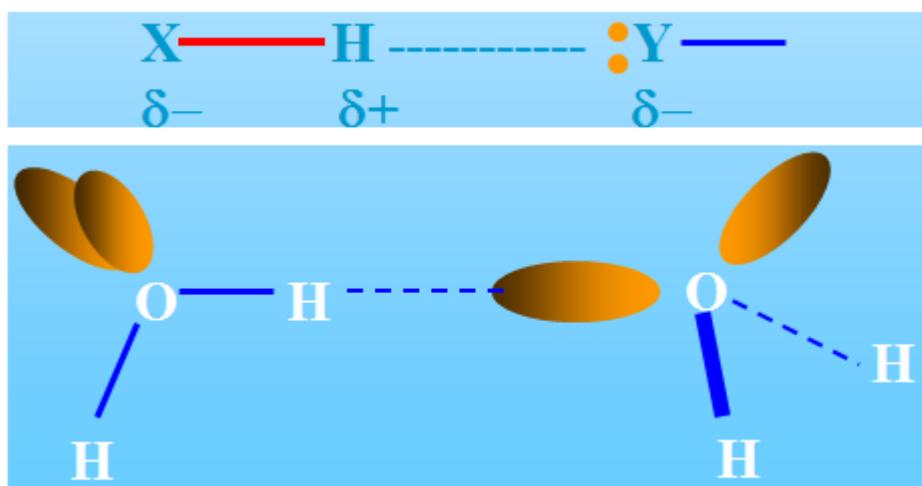
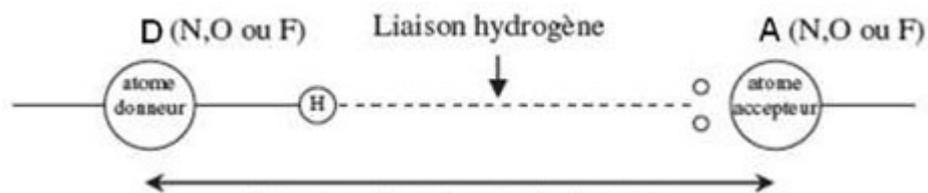


Figure II.1. L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.

Le terme « liaison hydrogène » comprend une grande partie dans les études des interactions trouvées dans les gaz, les liquides et les solides. Avec les progrès de techniques expérimentales et théoriques, il est possible de déterminer la nature des liaisons hydrogène plus rigoureusement [4].

La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes. Il s'agit d'une attraction électrostatique, favorisée aussi par le fait que l'atome d'hydrogène est petit et qu'il peut se rapprocher beaucoup du doublet non-participant de l'atome électronégatif (figure 2) [5].



Longueur de la liaison hydrogène

Figure II.2. Représentation schématique de la liaison hydrogène.

II.2. Historique de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène, est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance il y a quelques années encore. Pourtant, on pourrait la baptiser "la liaison de la vie", au même titre que l'on pourrait baptiser H_2O "la molécule de la vie", vu le rôle primordial qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire [6,7].

Un article publié par Moor et Winnill sur les propriétés des amines en solution et où le terme « Union faible » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons. Selon Linus Pauling, le concept de liaison hydrogène doit être attribué à M.L Huggins, W.M Latimer et à W.H Rodebush. Cependant, Huggins a réclaté qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène [8].

La liaison hydrogène est omniprésente dans la chimie des gaz, des liquides et des semi-conducteurs et on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Le terme « nebenvaleanz (proche valence) » et « innere kompleksalzbildung (intérieur complexe) » ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogène [6,7].

Quand les études structurales des cristaux commençaient à apparaître, les auteurs n'employaient pas le terme de liaison hydrogène dans leurs publications originales, mais ils suggéraient seulement que l'ion de l'hydrogène H^+ est un intermédiaire entre deux atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont été généralement décrites comme « associations » et les liaisons intramoléculaires comme « chélations » [9].

Le terme « liaison hydrogène » est apparu après 1930, quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique [10] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaines mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de

liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions H^+ et OH^- dans l'eau [11]. Enfin et définitivement, Quatre articles sur la liaison hydrogène ont été publiés entre 1935- 1936 au Royaume-Uni et aux Etats-Unis : un par Pauling sur l'entropie et l'arrangement aromatique dans la glace et d'autres structures cristallines[12], un autre par Bernal et Megaw sur la liaison d'hydroxyle dans les hydroxydes métalliques et la fonction de l'hydrogène dans les liaisons intermoléculaire[13] et un an après, deux autres articles par Huggins, un était sur les ponts d'hydrogène dans la glace et dans l'eau, l'autre était sur les ponts d'hydrogène dans les composés organiques [14,15].

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques. L'absorption Infrarouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène[16]. La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre G , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [17,18].

Les méthodes spectroscopiques incluent aussi la RMN de ^{13}C et de 1H , qui mesure le degré auquel le nuage électronique autour du proton est polarisable par son environnement électronique, ces mesures sont connues pour résoudre les problèmes structuraux de cristaux de composés contenant des liaisons hydrogène [19].

L'analyse de structure par diffraction des rayons X et des neutrons fournit des informations directes et très précises concernant la stéréochimie, la localisation des atomes d'hydrogène et le type de liaison ainsi que les différentes configurations.

Du point de vu thermodynamique la calorimétrie du chauffage des mélanges et de la détermination des enthalpies par la mesure des constantes d'équilibre, les point de fusion et d'ébullition permettent d'isoler par cristallisation les formes isomères qui s'associent entre eux par le biais des liaisons intermoléculaire [9].

II.3. Les types de liaison hydrogène :

Nous distinguons trois types de liaisons hydrogène

II.3.1. Liaisons hydrogène fortes :

Les liaisons hydrogène sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur [20].

Ces liaisons fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées [9].

Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à ainsi une interaction avec le proton [20].

II.3.1.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O:

Ce type de liaisons peut être divisé en deux groupes :

-Liaison O-H...O ioniques (O-H...O⁻ et O⁺-H...O).

-Liaison O-H...O neutre (O-H...O) [21].

*Liaisons hydrogène de type O-H...O⁻

On retrouve la liaison hydrogène de type O-H...O⁻ comme interaction intramoléculaire dans les anions organiques, dans quelques acides carboxyliques, et dans des sels des anions hydroxydes. Les longueurs de liaisons H...O sont dans l'intervalle [1.2 Å, 1.6Å], avec allongement considérable de la longueur de la liaison covalente O-H [22].

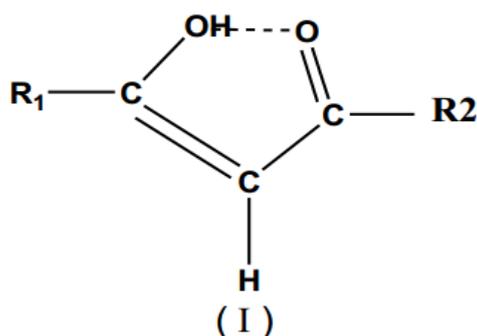
*Liaisons hydrogène de type O⁺-H...O

Les liaisons hydrogène fortes de type O⁺-H...O observées dans les acides forts hydratés sont associés avec le concept du proton hydraté, tel que 2-nitro-1,3 indandione dihydraté, l'acide fluorhydrique, nitrique, bromique, sulfurique monohydrate, etc...

La distance O...O augmente avec la taille du complexe ou de cluster de 2.41 à 2.50 Å pour les acides mono hydratés, 2.42 à 2.52 Å pour les acides dihydratés et 2.44 à 2.89 Å pour les acides trihydratés. Dans les acides mono ou dihydratés le cation oxonium forme des liaisons hydrogène avec l'anion. [21]

*liaisons hydrogène de type O-H...O

La liaison hydrogène neutre O-H...O est observée dans les structures cristallines de la β diketo enols et dans quelques acides dibasiques. Le composé contenant le 3- keto 1-hydroxy, (I), a une configuration plane génère une liaison hydrogène intramoléculaire O-H...O forte. [22]



II.3.1.2. Liaisons hydrogène de type N-H...N :

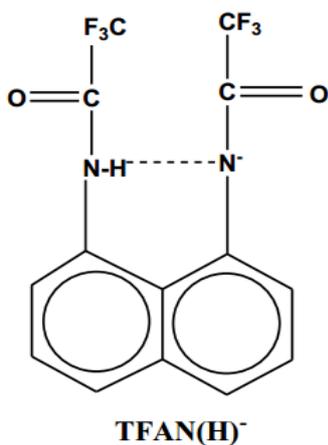
Ce type de liaisons est considéré comme liaisons ioniques.

*Liaisons hydrogène de type N⁺-H...N

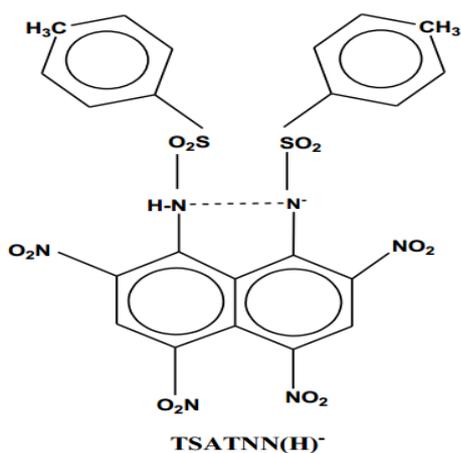
Les liaisons hydrogène fortes N⁺-H...N sont observées dans les structures cristallines des complexes binaires. Les molécules protonées dans une solution acide aqueuse deviennent des cations avec la formation de la liaison hydrogène N⁺-H...N, [22].

*Liaisons hydrogène de type N-H...N⁻

La protonation de la 1, 8-bis (diméthyle amine) naphthalène (DMAN) pour former un cation a été aussi observée dans les composés ayant des groupements -N-H acide, pour former des anions à liaison intramoléculaire de type N-H...N⁻, exemple du 1,8- bis (trifluoro acetamido) naphthalène (TFAN)(II) et 1,8-bis(4-toluene sulphon amido)-2,4,5,7-tetranitro naphthalène (TSATNN)(III) [21].



(II)



(III)

II.3.1.3. Liaisons hydrogène des hétéroatomes:

Les liaisons hydrogènes habituels observées pour ce type sont : O-H...F-, F-H... \bar{O} , O+-H...N, N+-H...O, N-H... \bar{O} et N-H...F-. Les calculs théoriques des géométries et des forces d'énergies de (H₂N-H...OH)- et (H₂N-H...F)- sont données par Del Bene [26], avec les distances des liaisons H...O et H...F-: 1.72 Å et 1.60 Å respectivement et les forces d'énergies: 16 kcal.mol⁻¹ [22].

II.3.2. Liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales [9].

*Liaisons hydrogène de type O-H...O

La liaison hydrogène moyenne la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles. Dans les acides carboxyliques, acides aminés et leurs hydrates, les longueurs des liaisons hydrogène s'étendent sur une large échelle [1.403 Å - 2.008 Å], sous l'effet des différentes combinaisons des groupements donneurs et accepteurs de type O-H [21].

II.3.3. Liaisons hydrogène faibles :

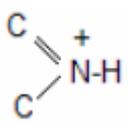
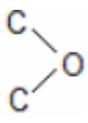
Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCS et CO₂ qui ont une énergie d'environ 3 Kcal/Mole⁻¹.

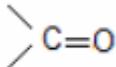
On distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H, L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals [23].

Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons δ comme dans un cycle aromatique.

Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène forte, modérée ou faible sont donnés dans le tableau I.

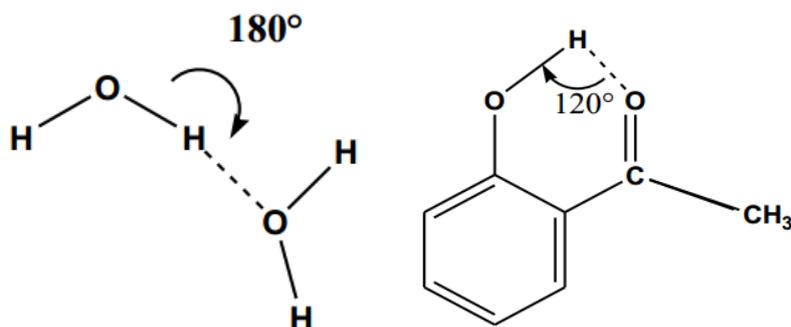
Tableau II.1. Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène [20].

Liaisons hydrogène fortes	
Donneurs et accepteurs	
$[F \dots H \dots F]^-$	Ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure)
$[H - F - H]^{-n}$	Anions dans les composés contenant HF
$[O - H \dots O]$	Anions organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates
$[O^+ - H \dots O]$	
$[N - H \dots O]$	Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons
$[N - H \dots N]$	
Liaisons hydrogène modérées	
Donneurs et accepteurs	
O-H, P-O-H, H- O _w -H	Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols,
	carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides, nucléotides et acides nucléiques.
	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides,
Donneurs seulement	
NH ₄ ⁺	Sels d'ammonium
-NH ₃ ⁺	
NH ₂ ⁺	Acides aminés sous forme de zwitterions
S-H	Cystéine
	Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)
C-N(H)H	Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates.
Accepteurs seulement	
	Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides.

	Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions, acides carboxyliques, cétones, esters, <i>N</i> -oxides, pyrimidines, purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques, peptides, protéines (chaîne principale).
	Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.
	Amines tertiaires.
	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques.
	Composés nitriques aromatiques.
	Méthionine.
Liaisons hydrogène faibles	
Donneurs	
C-H	
Accepteurs	
	

II.4. Classification de liaison hydrogène :

Bien que des liens d'hydrogène puissent être caractérisés en ce qui concerne l'atome de X et de Y, il est plus utile à classifiez-les comme les liens intramoléculaires ou intermoléculaires d'hydrogène. C'est dû à la différence dans les propriétés physiques et chimiques entre ces deux classes, voir la figure 3 [21].



Liaison H intermoléculaire.

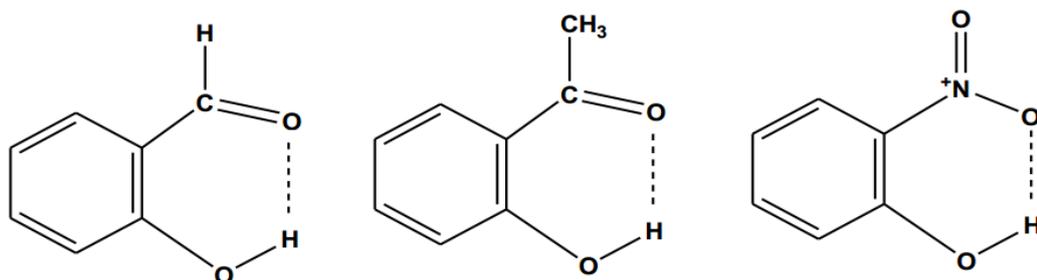
Liaison H intramoléculaire.

Figure II.3. Représentation de deux types de liaisons hydrogène.**II.4.1. Liaison hydrogène intramoléculaire :**

Les liaisons hydrogène sont intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule. La liaison hydrogène intramoléculaire joue un rôle important en déterminant des diverses propriétés des molécules en solution. Les molécules avec des liaisons hydrogène intramoléculaires relativement faibles sont particulièrement intéressantes. Les groupes fonctionnels impliqués dans les liaisons d'hydrogène, tels qu'OH, NH et CO, présentent des interactions fortes dans le solvant. La liaison Hydrogène intramoléculaire qui peut se produire si la géométrie moléculaire est favorable. La liaison Hydrogène se fait alors entre deux atomes appartenant à la même molécule. Cette liaison Hydrogène intramoléculaire modifie comme sa consœur intermoléculaire les propriétés physiques mais elle agit en sens inverse. La liaison intramoléculaire d'hydrogène est partiellement responsable des structures secondaires tertiaires, et quaternaires des protéines et des acides nucléiques [21].

II.4.1.1. Liaison H-intramoléculaire dans les phénols substitués en ortho:

Quand les conditions stériques et géométriques le permettent, il y a formation d'une liaison H intramoléculaire, avec fermeture d'un cycle sans tension (de 5 ou 6 atomes) : un chélate qui constitue un système de ce genre, de phénols substitués en ortho, quelques exemples de ce genre sont dans la figure II.4 [21].

**Figure II.4 :** Quelques exemples de ce genre, de phénols substitués en ortho.

II.4.1.2. Liaison H-intramoléculaire dans les nitrophénols :

Une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxyle OH et le groupement nitro NO₂ que met en évidence le travail publié sur les nitrophénols [24]. Une liaison hydrogène intramoléculaire est fonction des possibilités d'approche des deux groupements concernés c'est à dire qu'elle dépend des conditions géométriques imposées et de l'environnement électronique de la molécule. Ces conditions sont justement favorables à la formation d'un pont hydrogène dans le cas du 2- nitrophénol parce que le groupement NO₂ peut se mettre approximativement dans le même plan que celui du noyau benzénique étendant ainsi la conjugaison existante au cycle ainsi formé et stabilisant la molécule (Figure II.5) [25].

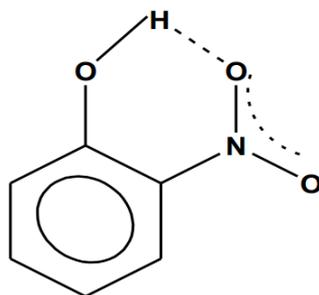


Figure II.5. Molécule de l'ortho-nitrophénol avec liaison hydrogène intramoléculaire.

II.4.1.3. Liaison H-intramoléculaire dans les acides hydroxybenzoïques :

Les nombreuses études cristallographiques et théoriques de la littérature [26] ont mis en évidence l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide 1,2 hydroxybenzoïque, impliquant l'hydrogène du groupe hydroxyle O-H et l'oxygène du groupe carbonyle C=O. En effet, en plus de la liaison hydrogène intermoléculaire, l'oxygène du groupement carbonyle C=O, disposant encore d'un doublet libre, peut former une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'hydrogène du groupement hydroxyle O-H au sein de dimère de la molécule (Figure II.6). Dans ce cas, la liaison hydrogène intramoléculaire participe à la formation d'un second cycle.

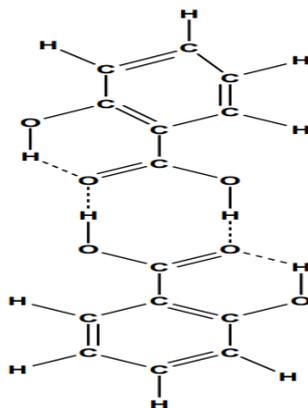


Figure II.6. Molécules dimères dans l'acide 1,2-hydroxybenzoïque.

II.4.2. Liaison Hydrogène Intermoléculaire :

Les liaisons hydrogène sont intermoléculaires quand ils font parties de deux molécules différentes. Pour les molécules n'ayant pas de possibilité de former des chélates, des ponts hydrogène peuvent se former entre les molécules, ce qui conduit à leur association, ayant pour conséquence la modification anormalement élevés, étant associés par liaisons hydrogène intermoléculaires. Les liaisons intermoléculaires peuvent former les dimères (comme pour les acides carboxyliques) ou des chaînes moléculaires polymériques, qui existent dans des échantillons purs ou des solutions concentrées d'alcools monohydroxylés [21].

II.4.2.1. Liaison hydrogène dans l'eau :

L'eau est le meilleur exemple d'un système impliquant des liaisons hydrogène (figure II.7). Dans l'eau, les 3 atomes O, H et O de la liaison O-H.....O sont alignés. Les liaisons H s'établissent, de sorte que l'état liquide de l'eau est l'état le plus compact, tandis que pour tout autre corps pur c'est l'état solide. Dans la glace, l'eau est en structure tétraédrique (structure rendue possible par ces liaisons), et la compression d'un bloc de glace conduit au retour à l'état liquide. C'est pourquoi la glace occupe plus de volume que l'eau, en quantités égales. L'énergie d'une liaison hydrogène dans l'eau est relativement faible (25kJ/mol), mais suffisamment importante pour jouer un rôle fondamental en chimie et biologie [21].

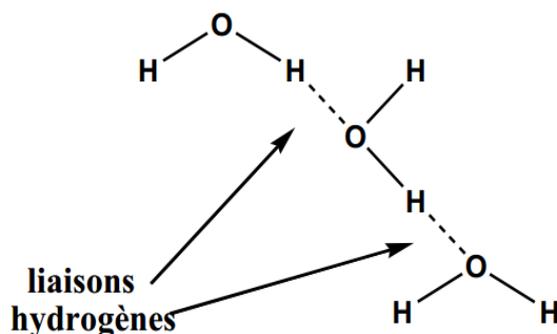


Figure II.7. Exemple de deux liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.

II.4.2.2. Liaison H-intermoléculaire dans les acides carboxyliques :

Dans le cas des acides, à cause de la structure du groupement carboxyle, les liaisons hydrogène conduisent souvent à la formation de dimères, associations favorisées par une symétrie plus élevée par exemple dimère dans les acides carboxyliques figure II.8 [21].

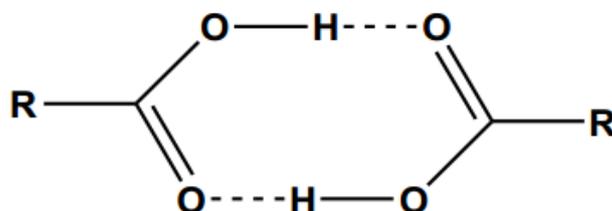


Figure II.8. Liaison H intermoléculaire dans le dimère dans les acides carboxyliques.

II.4.2.3. Liaison d'hydrogène dans l'ADN :

Les liaisons hydrogène présents dans les paires de base de l'ADN Guanine-Cytosine (G-C : la paire assurée par trois liaisons hydrogène) et Adénine-Thymine (A-T : la paire assurée par deux liaisons hydrogène) sont représentées dans la figure II.10. Le calcul *ab initio*, sur les paires G-C et A-T fournit des informations intéressantes sur la force de la liaison hydrogène dans ces systèmes. Les énergies fournies par ces deux paires de bases sont respectivement 20.0 et 17.0 Kcal / mol [27]. La liaison hydrogène est principalement responsable de la reconnaissance de phéromène de ligand d'ADN et les études sur les reconnaissances moléculaires aident à la conception de nouvelles molécules de drogue [28].

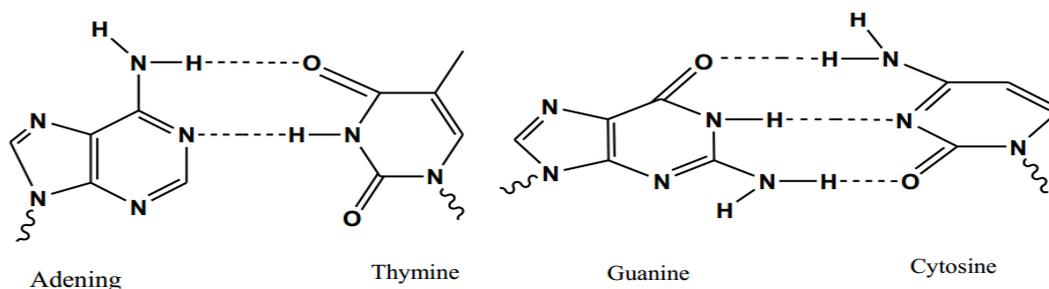


Figure II.9. Représentation de la liaison hydrogène dans la structure de l'ADN.

II.5. Les différences configurations de liaisons hydrogènes :

Dans les structures cristallines, les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec la seule possibilité d'un accepteur (figure II.10), alors que les liaisons hydrogène modérées et faibles peuvent impliquer deux accepteurs ou plus avec plusieurs modes de liaisons: liaison hydrogène à trois centres (figure II.11), quatre centres (figure II.14), liaison hydrogène chélatée (figure II.12), liaison tandem (figure II.15) [29].

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur. Elle est dite à deux centres (figure II.10).

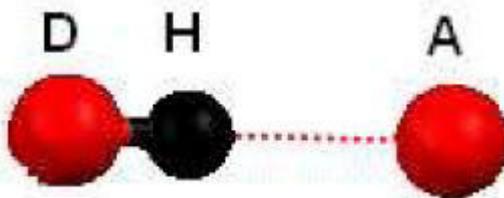


Figure II.10. Liaison hydrogène à deux centres.

On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A, A') se trouvent dans un plan où la somme des angles est approximativement de 360° ($\Theta_1 + \Theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou $r_1 \neq r_2$ (Figure II.11).

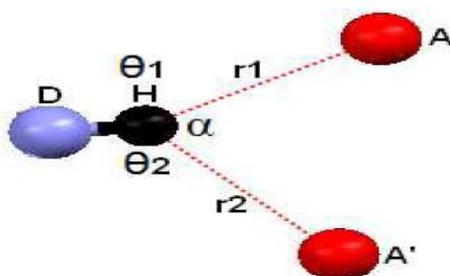


Figure II.11. Liaison hydrogène à trois centres.

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (Figure II.12 a), la (figure II.12 b) présente aussi une liaison hydrogène, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.

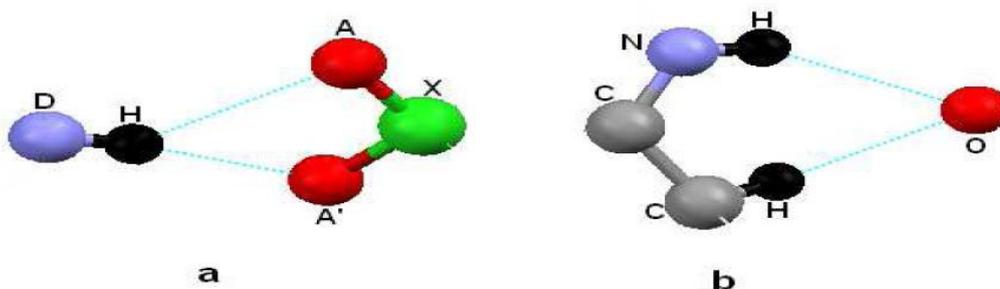


Figure II.12. Liaison hydrogène chélatée.

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée (Figure II.13).

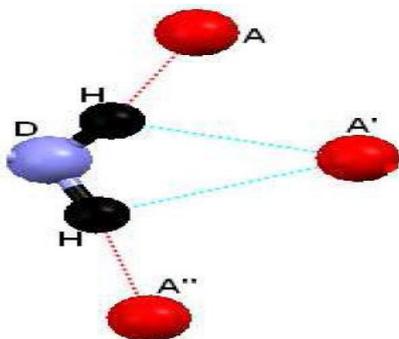


Figure II.13. Configuration bifurquée.

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (figure II.15). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à 90° .

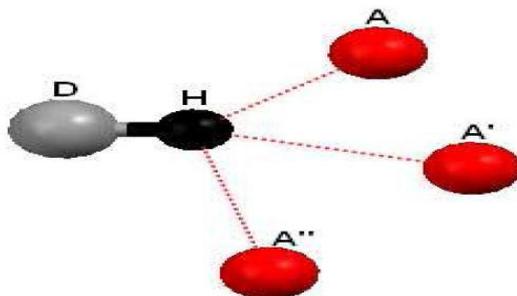


Figure II.14. Liaison hydrogène à quatre centres.

La liaison hydrogène tandem (figure II.15) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés [20].

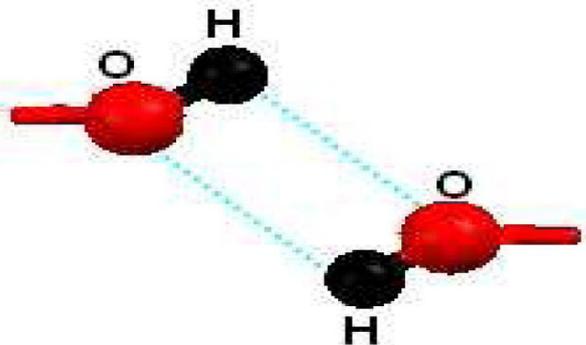


Figure II.15. Liaison hydrogène tandem.

II.6. Propriétés de la liaison hydrogène :

a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur [30, 31, 32] :

Les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van der Waals. La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van der Waals, La distance H-----O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe >N-H-----O=C<, La distance entre X et Y, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes X et Y.

Alors que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å (tableau II.2).

Tableau II.2. Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.

	Distance X-----Y (Å)	
-O-H-----O<	2,8±0,1	Liaison H dans l'eau
-O-H-----O=C<	2,8±0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O<	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O=C<	2,9±0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
>N-H-----N≡	3,1±0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

b) directivité de la liaison [31, 33] :

Le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. L'angle de liaison est proche de 180°. Cette directionalité est une conséquence des 2 contributions attractives majeures que sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines (comme celle de l'hélice a) ou l'ADN.

c) processus coopératif [30, 31] :

La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule, non encore

engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite.

II.7. Les méthodes utilisées dans l'étude de la liaison hydrogène :

II.7.1. Les méthodes de la spectroscopie infrarouge :

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous allons présenter quelques résultats obtenus lors d'études de la liaison O-H...O, et dont les résultats sont qualitativement similaires à ceux d'un système X-H...Y. La figure 3 présente le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison O-H (ν_{OH}) en fonction de la distance O...O. Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que de son intensité. Nous avons résumé dans le tableau 3 les différentes catégories d'associations avec leurs distances O...O, leurs énergies de liaison, ainsi que leurs positions et profils de bandes [30, 31, 34].

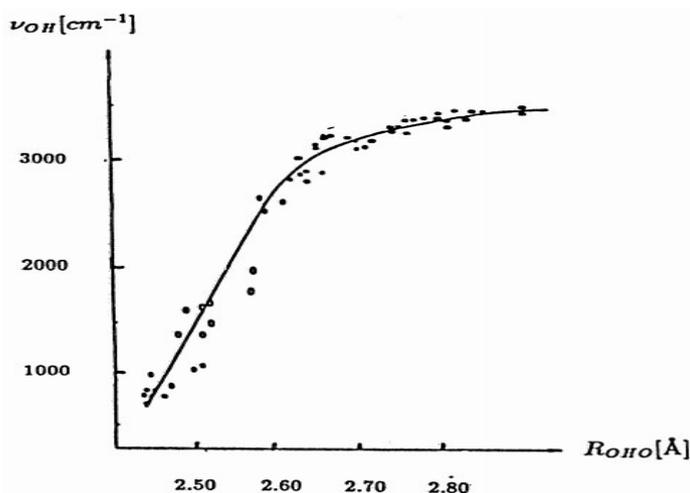


Figure II.16. Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O...O.

II.7.2. Le méthode DFT:

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais 'Density Functional Theory', est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [35-36].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger [37], elle est complètement différente [38-39], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes *ab initio* plus traditionnelles de type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock [35]. Cette théorie propose une approche qui donne un rôle prépondérant à la densité

électronique du système. Ainsi, le problème à n électrons pourra être résolu dans l'espace de $\rho(r)$.

En 1964, Hohenberg et Kohn [36], ont montré que l'énergie E , la fonction d'onde Ψ et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$.

- Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce : les propriétés de l'état fondamental du système ne dépendent que de la densité électronique totale et qu'en particulier l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(r)]$$

- Le second théorème permet d'introduire un principe variationnel, c'est-à-dire la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = \int \rho(r) \cdot v(r) dr + F_{HK}[\rho(r)]$$

Où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est indépendante du potentiel $v(r)$.

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho(r)]$ l'énergie d'interaction électronique. L'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité en appliquant le principe variationnel. En 1965 Kohn et Sham [38], ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité électronique à partir d'orbitales. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant [40] construit sur N spin orbitales orthonormées ϕ_i alors:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r)$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité $F_{KS}[\rho(r)]$ en fonction de $T_{KS}[\rho(r)]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{ks}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

$J_{ks}[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique de Kohn et Sham et est appelée fonctionnelle $E_{XC}[\rho(r)]$ l'énergie d'échange et de corrélation.

Kohn et Sham ont établi la relation suivante de la fonctionnelle énergie totale :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{KS}[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{XC}[\rho(r)]$$

Toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans le fait que E_{XC} soit inconnue, il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées.

Bibliographies:

- [1]. D. Hadzi, Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding, Wiley and Son, New- York, 1997.
- [2]. A.Gerschel, Liaisons intermoléculaires, InterEditions/CNRS Editions. 1995.
- [3]. T.W. Martin & Zygmunt S. Derewenda, The name is bond — H bond, Nature Structural Biology, 1999, 403 – 406.
- [4]. S. Ouilia, Graphe de liaisons hydrogène dans les composés hybrides à matrice organique, Université Mentouri-Constantine, 2010, page 11.
- [5]. F. guenifa, Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate, Université Mentouri Constantine Faculté des Sciences exactes Département de Chimie, 2008, page 18.
- [6]. Werner,A.Uher, haupt-und nebervalenzen und die constitution der ammoniumverbindungen.liebigs Ann. Chem, 1902, 332 : 261-97.
- [7]. P feiffer, Zur Kenntnis der sauren salze der carbonsäuren.Berichte, 1914, 47: 1580-95.
- [8]. M. Huggins, 50 years of hydrogen bond theory, Angew.Chem.Int, 1971, 10: 147-52.
- [9]. A. bensegueni, Etude structurale par diffraction des rayons X et établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides, l'université Mentouri-Constantine, 2007, page 10,11.
- [10]. L. Pauling, J Am Chem. Soc 1931, 53: 1367-1400.
- [11]. M. Huggins, The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. J.Am. Chem, 1931, Soc.53: 3190-91.
- [12]. Pauling, L., The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement.J. Am, 1935, 57: 2680-84.
- [13]. J.D. Bernal, and H.D. Megaw Proc. Roy, London, 1935,151A: 384-410.
- [14]. M.L. Huggins, Hydrogen bridges in ice and water.J. phys. Chem, 1936, 40: 723-31.
- [15]. M.L. Huggins, Hydrogen bridges in organic compounds.J. Org. Chem, 1936, 1: 405-56.
- [16]. L. Pauling, J. Am. Chem, 1936, 94: 58.
- [17]. S. Nagakura, and M. Gouterman. J.Phys.Chem, 1957, 26: 881.
- [18]. M. Bonnet. and A.Julg, J.Phys.Chem, 1962, 59: 723.
- [19]. L. Etter, M.C. Accts. Chem. Res, 1990, 23: 120-126.
- [20]. K. Belabed, Etude dynamique et quantique de la liaison hydrogène faible, université d'oran faculté des sciences département de chimie. (2012), page 7,8,12-15.

- [21]. S. Belhouchat, Etude théorique structurale des conformères du 3,3'- dichloro-4,4'-diphenyle dihydrazone éthyle pyruvate, Université el-hadj lakhdar, Batna, Page 8...16.
- [22]. A. George, Jeffrey, An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc.1997.
- [23]. A.C. Legon, and D.J.Millen, Gas phase spectroscopy and the properties of Hydrogen-bonded dimmers :HCN-HF as the spectroscopic prototype, 1993, 86: 635-57.
- [24]. R. Sabbah et M. Gouali, Aus. J. Chem., 1994, page 47.
- [25]. A. Julg, Chimie Théorique, Dunod, Paris, 1964.
- [26]. E.A. Heath, P Singh and Y. Ebisuzaki, Acta Cryst., 1960.
- [27]. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, and M. M. Cox, Worth Publishers, New York, 2000.
- [28]. Saenger, Annu. Rev. Biophys, 1987, 16: 93-114.
- [29]. J. Gaultier, and C. Hauw, La liaison hydrogène bifide. Acta cryst, 1969, 25: 546-48.
- [30]. A.D.Buckingham and D.Hadži, The hydrogen bond an électrostatique interaction, Theoretical treatments of hydrogen bonding 1997, 1-12.
- [31]. A.Gerschel, Liaisons intermoléculaires, InterEditions/CNRS Editions, 1995.
- [32]. C.K. Mathews, K.E. Van Holde, K.G. Ahern, Hardcover, troisième édition, 2001.
- [33]. M. Quarrie, Rock, De Boeck Université Chimie générale, 1992.
- [34]. S.H. Chen, M. Kotlarchyk, Interaction of Photons and Neutrons with Matter, World Scientific Publishing, 1997.
- [35] G. Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C.F. Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler et J Comput, 2001, pages 22, 9, 931.
- [36]. P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev, 1964, 36, 864.
- [37]. E. Schrödinger, Ann. Physik, 1926, page 79, 361.
- [38]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev, 1965, 140, 1133.
- [39]. L. Versluis, T. Ziegler, J. Chem. Phys, 1988, 322, 88.
- [40]. J.C Slater, Phys. Rev., 1929, page 34, 1293, et 1931 page 38, 38.

Chapitre III

Partie experimental



III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons étudier les méthodes de caractérisation de la liaison hydrogène dans les bases de Schiff simple par la spectroscopie infrarouge et étude théorique (DFT).

Premièrement, nous étudions les caractéristiques de la liaison hydrogène dans les bases de Schiff par la spectroscopie infrarouge.

Deuxièmement, nous étudions ces caractéristiques par méthode DFT.

En fin, une comparaison entre les deux méthodes a été réalisé afin de mieux préciser la liaison hydrogène dans une entité chimique.

III.2. Partie expérimentale :

III.2.1. Technique et appareillages utilisés :

✚ La spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR de nos composés ont été enregistrés dans le domaine infrarouge entre 400cm^{-1} et 4000cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules étudiées.

L'appareil utilisé est SHIMADZU type FTIR-8400S.



Figure III.1 : la spectroscopie infrarouge SHIMADZU type FTIR-8400S.

III.2.2. Les produits utilisés :

- Chloroforme (CHCl_3) : $M = 119,38 \text{ g/mol}$.
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) : $M = 46,06844 \text{ g/mol}$.
- Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) : $M = 58,08 \text{ g/mol}$.
- Salicylidene aniline (HSA) : $M = 197 \text{ g/mol}$
- Salicylidene para-(benzylidene amino) phénol (HSOH) : $M = 197 \text{ g/mol}$
- Salicylidene ortho-toluidine (HSOT) : $M = 211 \text{ g/mol}$
- Salicylidene méta-toluidine (HSMT) : $M = 211 \text{ g/mol}$
- Salicylidene para-toluidine (HSPT) : $M = 211 \text{ g/mol}$

III.2.3 Synthèse des bases de Schiff :

Les bases de Schiff HSA, HSMT, HSPT, HSOT et HSOH ont été synthétisées selon le mode opératoire indiquée dans la référence [1]. La synthèse à été réalisé par le mode suivant :

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur. Le mélange est placées dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué. L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures (Figure III.2). Le mélange est ensuit refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif.



Figure III.2. Montage à reflux de la préparation des bases de schiff étudiées.

III.2.3.1. Purification par recristallisation :

1^{ere} Étape :



2^{eme} Étape :



Figure III.3. Les étapes de la purification de l'HSOH.

III.2.3.2. Suivi par chromatographie CCM :

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange Ethanol /chloroforme avec un rapport de 8.5/1.5, une tache jaune concentrée est observée avec facteur de rétention de 0.38. La figure III.5 présente la plaque CCM de la HSOH.



Figure III.4. La chromatographie CCM 9de l'HSOH.

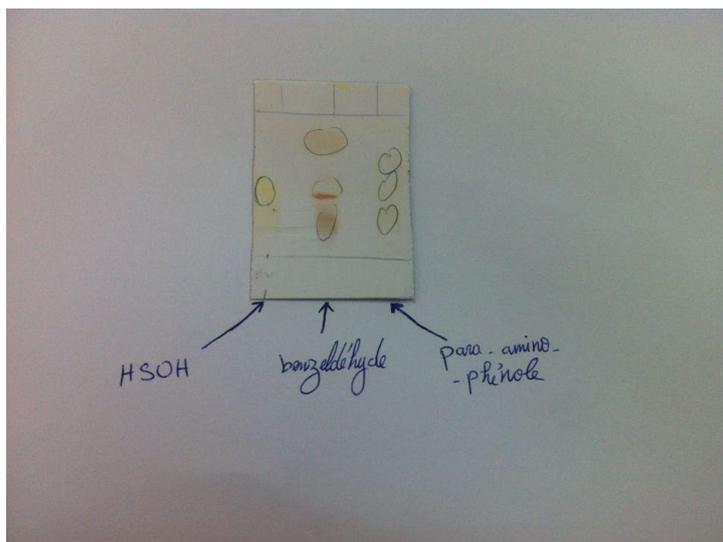


Figure III.5. Plaque CCM de l'HSOH.

Notons que le facteur de rétention est calculé par les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par le rapport suivant :

$$R_f = d \text{ substance} / d \text{ solvant}$$

Dans le quelle :

d substance : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

d solvant : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits et réactifs aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.

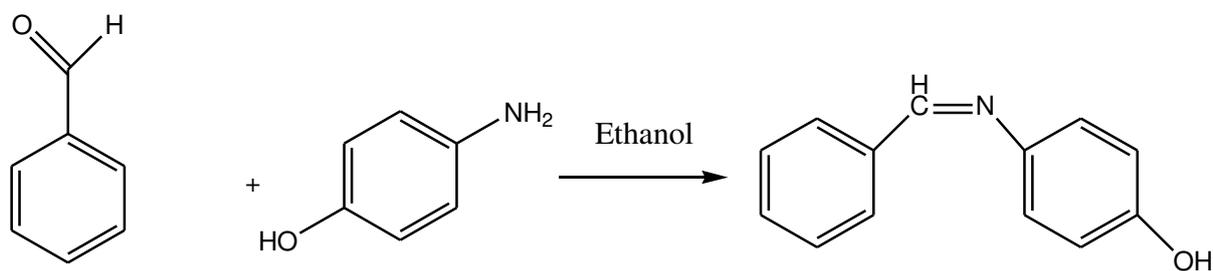


Figure III.6. Réaction de cette préparation.

III.3. Calculs quantiques :

Les structures moléculaires des bases de Schiff HSOH, HSOT, HSMT et HSPT ont été optimisées dans leur état solide et les fréquences ainsi que les intensités des bandes de leur

spectre de vibration ont été calculées au fonctionnel B3LYP au niveau 6-311G++ (d, p), 6-311G (d, p) et 6-311G(d) de la théorie en utilisant le programme G09W.

L'interface graphique GaussView a été utilisée pour visualiser les modes propres de vibration, il a été utilisé pour de convolution des spectres IR.

III.4. Résultats et discussion :

III.4.1. Choix de la méthode de calcul :

En calcul théorique il existe plusieurs méthodes obéissant aux diverses théories quantiques. Le choix de la méthode adaptée à nos molécules se base sur la comparaison des paramètres calculés avec ceux obtenus expérimentalement. La méthode choisie est celle qui donne des résultats proches des résultats expérimentaux.

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de la HSA par la méthode DFT avec le fonctionnel B3LYP et les bases : 6-311G++ (d, p), 6-311G (d, p) et 6-311G(d). Le tableau III.1 rassemble les résultats obtenus.

Tableau III.1. Les paramètres d'optimisation de la HSA par DFT/B3LYP.

Les longueurs	HSA théorique			HSA [2] expérimentale
	6-311G++(d, p)	6-311G(d,p)	6-311G(d)	
O₂₅-H₂₆	0.9927	0.952	0.9884	1.020
N₁₃-H₂₆	1.7465	1.8944	1.7763	1.715
C₁₁=N₁₃	1.2882	1.2591	1.2875	1.280
C₂-C₃	1.4077	1.3969	1.4075	1.455
C₁=C₂	1.3842	1.3746	1.3833	1.419
C₄-O₂₅	1.3412	1.3285	1.3398	1.352
O₂₅.....N₁₃	2.7392	2.8464	2.7647	2.615
Les angles entre les liaisons	HSA théorique			HSA expérimentale
C₄O₂₅H₂₆	107.5719	109.805	108.1796	109.1
N₁₃C₁₄C₁₅	118.0008	122.6511	117.9935	121.7
N₁₃H₂₆O₂₅	132.429	142.991	145.951	144.7
C₃C₁₁N₁₃	122.5023	123.5654	122.716	121.7

Comme le tableau III.1 montre les longueurs et les angles de liaison calculées par les fonctionnels B3LYP utilisant 6-311G++ (d, p) est en très bon accord avec l'expérience, la longueur de la liaison hydrogène N-H calculée par la cette base est le pus proche de la valeur expérimental. Alors nous allons adapter cette méthode pour notre étude.

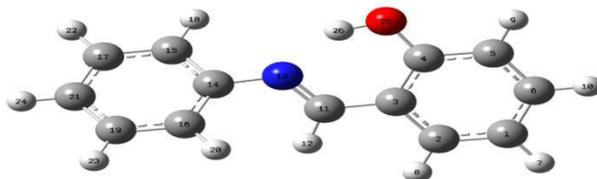


Figure III.7. La molécule HSA optimisée à la méthode DFT/B3LYP/6-311G++ (d, p).

III.4.2. Etude de la liaison hydrogène:

III.4.2.1. Etude théorique :

L'étude théorique des différentes molécules a permis de mesurer la longueur de la liaison hydrogène dans chaque cas. Le tableau III.2 rassemble ces données. Dans le cas de la HSOH on remarque l'absence de cette liaison. Alors que l'introduction du groupement méthyle sur la salicylidèneaniline HSA a renforcé la liaison hydrogène qui devient plus forte par l'effet mésomère donneur +M de ce groupement. La figure III.8 présente les molécules étudiées après optimisation.

Tableau III.2. Les paramètres d'optimisation de La HSOH par DFT/B3LYP.

Les longueurs	HSOH théorique		
	6-311G++(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d)
O₂₅-H₂₆	0.9628	0.9627	0.9639
N-H			
C₁₂=N₁₄	1.2768	1.2768	1.2767
C₃-C₄	1.4042	1.4038	1.4039
C₁₆=C₁₈	1.3868	1.3874	1.3874
C₂₂-O₂₅	1.3699	1.3662	1.3663
O₂₅.....N₁₄			

Les angles obligatoires	HSOH théorique		
$C_{22}O_{25}H_{26}$	109.7536	109.202	109.6311
$N_{14}C_{15}C_{17}$	123.8952	117.5288	117.577
$N_{14}H_{26}O_{25}$	61.924	60.978	60.564
$C_3C_{12}N_{14}$	122.911	122.6496	122.7308

Tableau III.3. Les paramètres d'optimisation de La HSMT par DFT/B3LYP.

Les longueurs	HSMT théorique		
	6-311G++(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d)
$O_{24}-H_{25}$	0.9931	0.9926	1.0928
$N_{13}-H_{25}$	1.7445	1.7406	1.7734
$C_{11}=N_{13}$	1.2879	1.2879	1.2874
C_3-C_4	1.4206	1.4214	1.4212
$C_{14}=C_{15}$	1.4023	1.4014	1.4009
C_4-O_{24}	1.3412	1.3385	1.3398
$O_{24}\dots\dots N_{13}$	2.7376	2.7332	2.8662
Les angles obligatoires	HSMT théorique		
$C_4O_{24}H_{25}$	107.5371	107.3095	108.1416
$N_{13}C_{14}C_{16}$	122.6195	123.0199	122.9919
$N_{13}H_{25}O_{24}$	132.429	147.568	146.031
$C_3C_{11}N_{13}$	122.4759	122.4636	122.686

Tableau III.4. Les paramètres d'optimisation de La HSOT par DFT/B3LYP.

Les longueurs	HSOT théorique		
	6-311G++(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d)
$O_{28}-H_{29}$	0.9931	0.9928	0.9891
$N_{13}-H_{29}$	1.7444	1.7371	1.7705
$C_{11}=N_{13}$	1.2883	1.2881	1.2876
C_3-C_4	1.4201	1.4211	1.4209

C₁₄=C₁₅	1.4114	1.4114	1.4113
C₄-O₂₈	1.3417	1.3391	1.3403
O₂₈.....N₁₃	2.7375	2.7299	2.7596
Les angles obligatoires	HSOT théorique		
C₄O₂₈H₂₉	107.4242	107.1897	108.0268
N₁₃C₁₄C₁₆	121.6023	121.8375	121.7648
N₁₃H₂₉O₂₈	131.337	147.861	146.308
C₃C₁₁N₁₃	122.6565	122.5408	122.7807

Tableau III.5. Les paramètres d'optimisation de La HSPT par DFT/B3LYP.

Les longueurs	HSPT théorique		
	6-311G++(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d)
O₂₄-H₂₉	0.9934	0.9926	0.989
N₁₃-H₂₉	1.7425	1.7397	1.7723
C₁₁=N₁₃	1.2882	1.2881	1.2876
C₃-C₄	1.4206	1.4214	1.4213
C₁₄=C₁₅	1.4006	1.4018	1.4019
C₄-O₂₄	1.3413	1.3386	1.3399
O₂₄.....N₁₃	2.7359	2.7323	2.7613
Les angles obligatoires	HSPT théorique		
C₄O₂₄H₂₉	107.4892	107.2717	108.1035
N₁₃C₁₄C₁₆	118.101	123.4004	118.106
N₁₃H₂₉O₂₄	132.429	147.647	146.111
C₃C₁₁N₁₃	122.4587	122.4548	122.6772

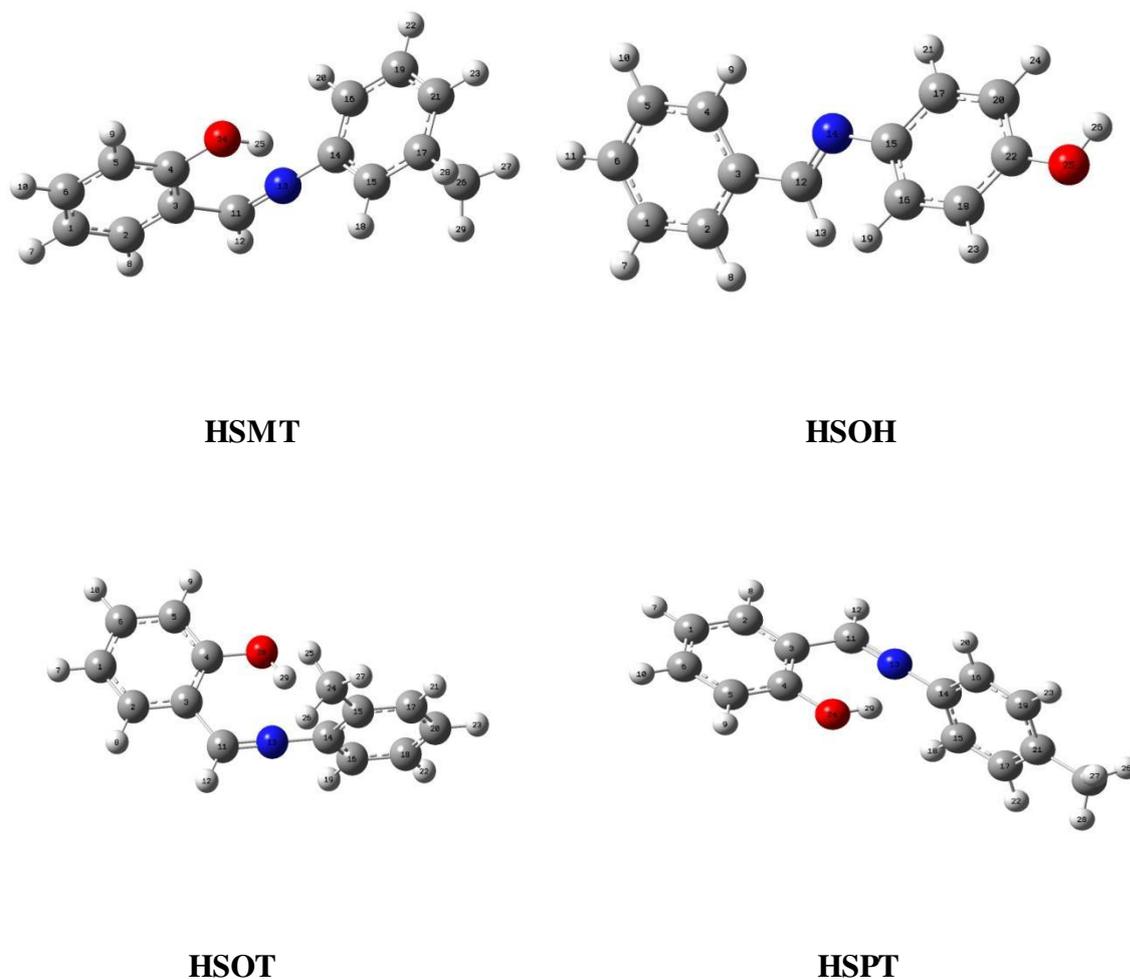


Figure III.8. Les molécules optimisées des ligands de base de schiff (HSOH, HSOT, HSMT, HSPT).

III.4.2.2 Analyse vibrationnelle :

Les spectres de vibration calculée avec la fonctionnel B3LYP/311G++ (d, p) sont présentés dans les figures III. 9-13. On remarque d'après les données que les fréquences de vibration au niveau de la théorie de B3LYP par rapport à celles expérimentales, sont systématiquement plus élevées que les valeurs observées pour la majorité des modes normaux. La différence entre les fréquences calculées et expérimentales peut être due à de nombreux facteurs différents qui n'ont pas été considéré théoriquement, Par conséquent, les facteurs de correction empiriques sont souvent utilisés pour améliorer l'accord entre les nombres d'onde calculés et observés.

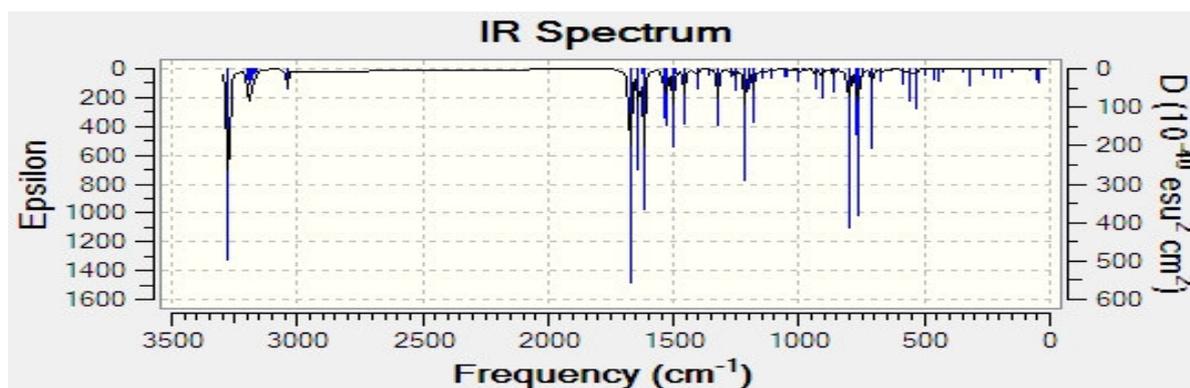


Figure III.9. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSA.

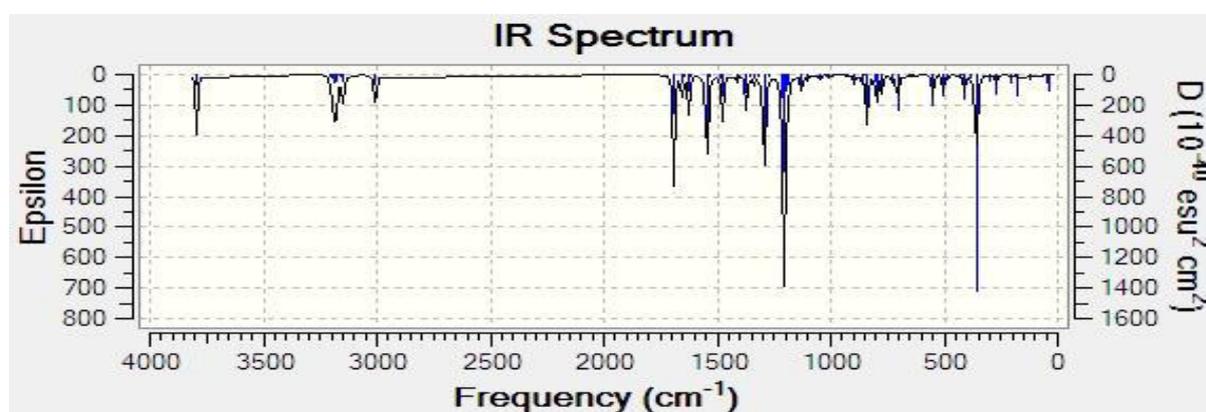


Figure III.10. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSOH.

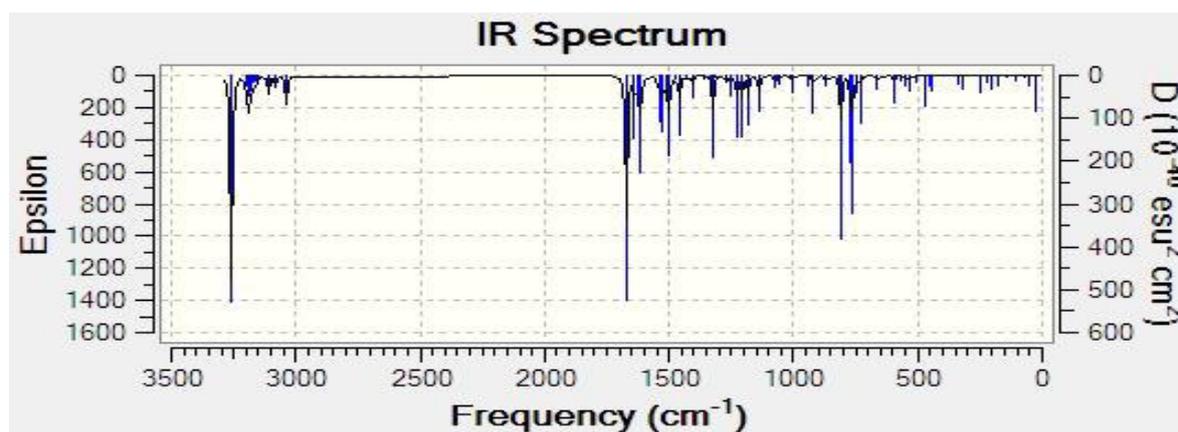


Figure III.11. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSOT.

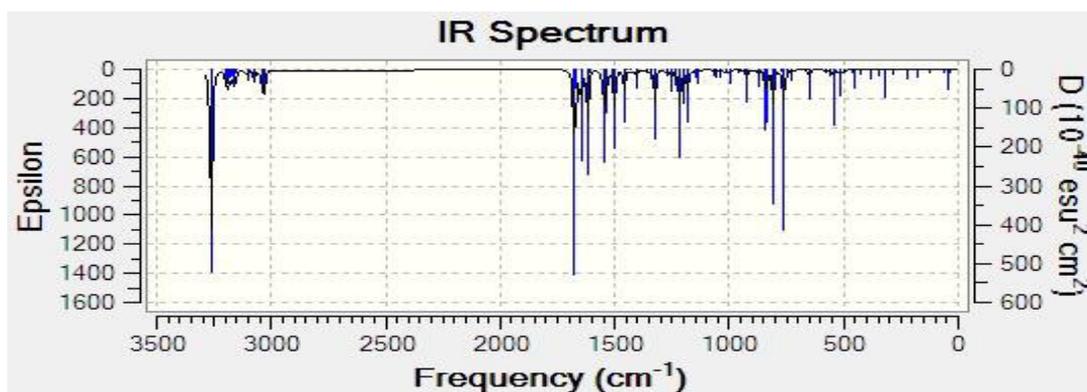


Figure III.12. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSPT.

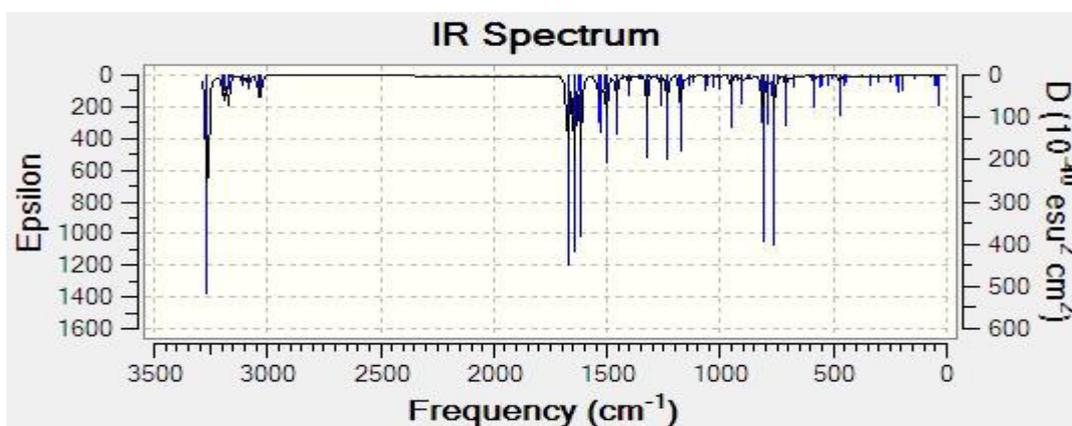


Figure III.13. Spectre théorique par méthode DFT de molécule HSMT.

III.4.2.3. Etude Expérimental :

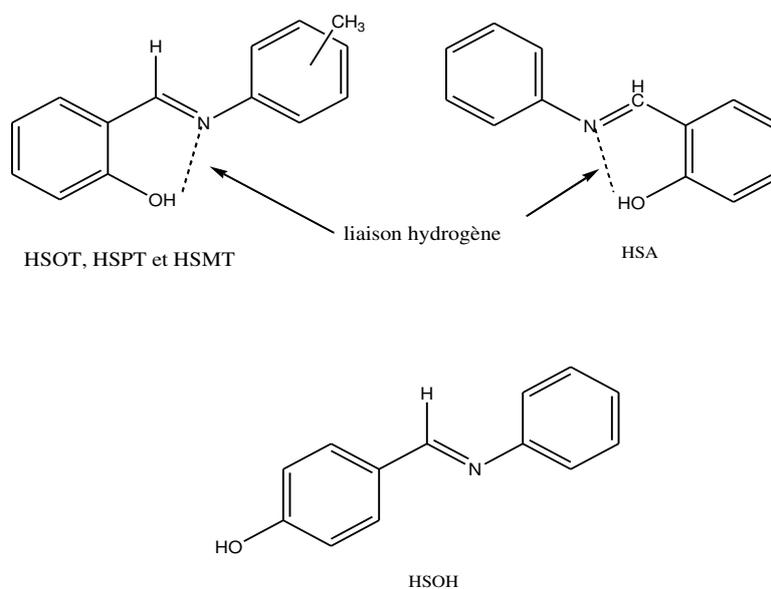


Figure III.14. Structure des molécules étudiées avec la présence ou l'absence de la liaison hydrogène.

Pour bien préciser la liaison hydrogène dans un composé chimique par la spectroscopie IR, nous avons choisi les molécules bases de Schiff : la HSA, HSOT, HSPT et HSMT qui sont des molécules contiennent un groupement OH associé par une liaison hydrogène intramoléculaire bien définie dans leur structure. Et nous allons la comparer avec la molécule HSOH qui contient un groupement OH non associé c'est-à-dire ne contient pas de liaison hydrogène dans sa structure.

Les figures III.15-19 présentent les spectres IR des différentes molécules étudiées. Les bandes caractéristiques de ces molécules sont présentés dans le tableau III.6.

D'après les spectres IR de l'HSA, HSOT, HSPT et HSMT on observe la présence d'une bande large alentours de 3450 cm^{-1} qui est attribuée a la bande de vibration d'élongation de la liaison OH lié par une liaison hydrogène. Dans le spectre IR de la HSOH on observe l'absence de cette bande, et celle de vibration du groupement O-H non lié est située à 3300 cm^{-1}

La région de vibration d'élongation de C-H, O-H et C=N :

La fréquence de vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique est apparue dans le domaine 3000 et 3124 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation du C-H du groupement phényle sont situées aux $3082, 3067, 3053, 3035,$ et 3025 cm^{-1} .

Anbarasu et Devarajan [2] ont suggéré que les bandes situées à $3054, 3024,$ et 2980 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation du groupement imine, mais notre calcule montre que les bandes situées à 3054 et 3024 cm^{-1} caractérisent la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique. La fréquence de vibration d'élongation du groupement imine C=N est située à 1664 cm^{-1} .

Une bande faible est apparue entre 3100 et 2700 cm^{-1} indique que le groupement O-H de la HSA, HSPT, HSOT et HSMT est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire forte OH.....N [3].

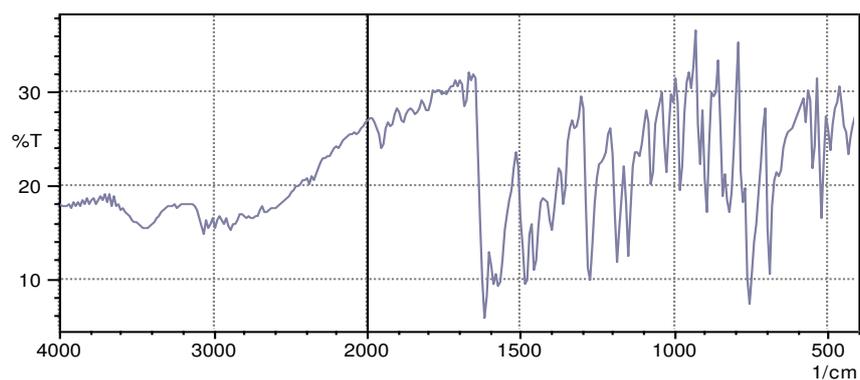


Figure III.15. Spectre IR de la HSA.

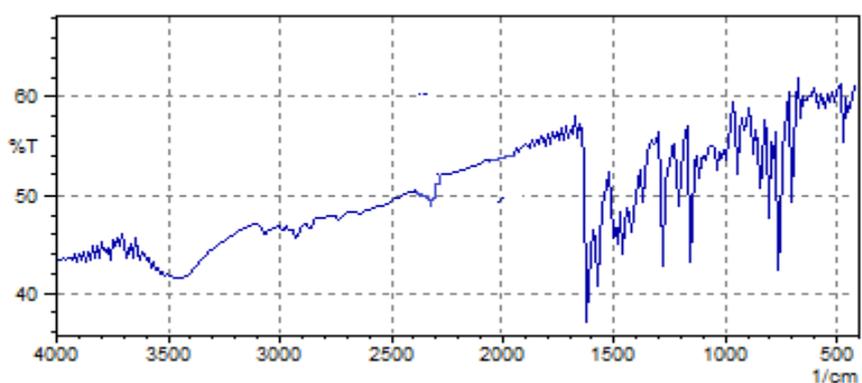


Figure III.16. Spectre IR de la HSMT.

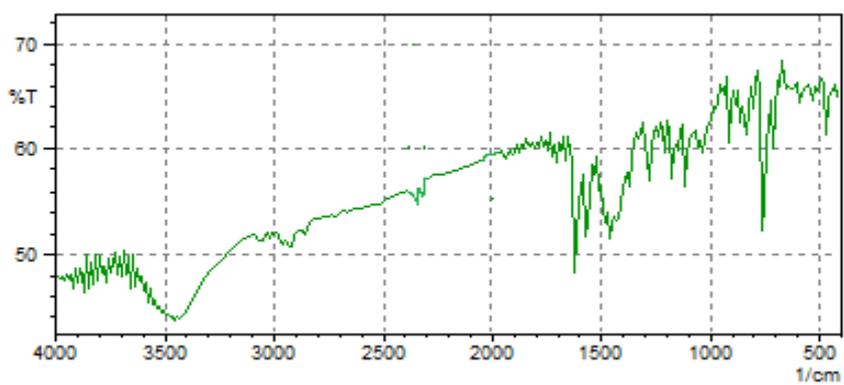


Figure III.17. Spectre IR de la HSOT.

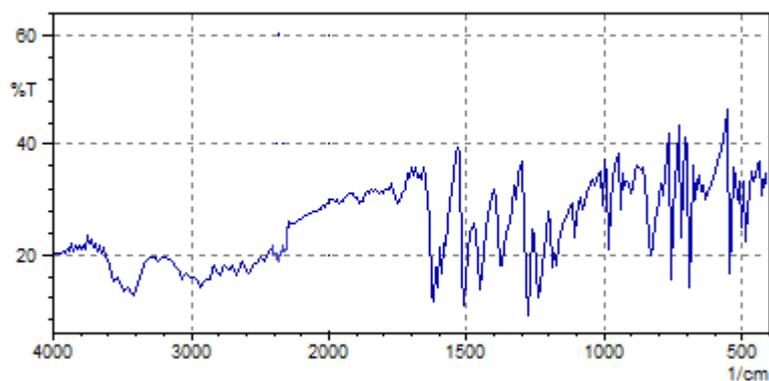


Figure III.18. Spectre IR de la HSPT.

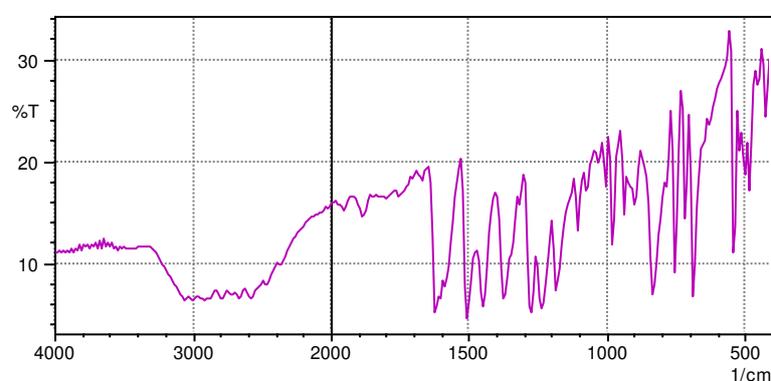


Figure III.19. Spectre IR de la HSOH.

Tableau III.6. Les bandes caractéristiques de molécules étudiées.

HSA		HSOH		HSMT		HSOT		HSPT	
Théo	Exp								
B3LYP	IR KBr								
3220.46	3691.19	3836.54	3652.25	3213.75	3570.4	3211.75	3585.75	3208.26	3565.29
3197.81	3626.67	3199.38	3631.9	3197.39	3447.63	3197.17	3539.71	3197.30	3483.44
3194.13	3668.03	3198.55	3555.06	3191.93	3237.25	3190.87	3457.87	3190.97	3447.63
3191.56	3644.86	3188.30	3452.75	3190.78	3063.99	3189.91	3058.87	3185.93	3243.02
3187.17	3606.25	3183.80	3063.99	3176.28	2992.37	3178.50	3017.95	3181.33	3058.87
3181.25		3181.51	3243.02	3170.39	2925.87	3170.51	2961.68	3170.11	
3171.22	3575.36	3176.70	3063.99	3165.46	2854.26	3167.10	2915.64	3158.62	3017.95
3170.80	3570.4	3165.72	2920.76	3161.00	2731.47	3159.15	2849.14	3158.27	2925.87
3170.62	3552.19	3156.47	2797.99	3158.27	2634.3	3157.93	2685.45	3157.62	2864.49
3163.83	3514.13	2999.68	2803.1	3102.73	1994.89	3105.96	1969.36	3101.18	2716.14
3158.48	3447.53	1684.57	2726.36	3077.25	1969.36	3078.27	1941.28	3071.26	1956.6
1036.47	3381.58	1645.41	2664.99	3035.86	1946.39	3035.85	1915.75	3036.18	1885.11
1664.87	3227.68	1633.19	2562.68	3022.71	1920.86	3029.26	1867.24	3022.20	1826.39
1662.53	3079.33	1622.01	2460.38	1664.66	1895.32	1662.23	1844.26	1666.53	1788.1
1631.00		1614.22	1959.15	1662.10	1869.79	1631.01	1823.84	1662.48	

1615.08	3073.41	1533.40	1923.41	1630.78	1849.37	1615.32	1793.2	1639.18	1770.23
1607.95	3050.24	1521.62	1892.77	1622.42	1828.95	1605.39	1767.67	1609.43	1737.04
1532.34	3048.64	1480.15	1846.82	1606.45	1793.2	1533.18	1749.8	1603.62	1703.85
1516.26	3011.63	1464.74	1823.84	1532.10	1775.33	1514.22	1721.72	1539.80	1683.42
1490.22	2987.26	1400.41	1795.76	1515.79	1772.35	1499.23	1698.74	1527.29	1657.89
1480.34	2930.99	1356.49	1782.99	1496.99	1737.04	1489.96	1685.97	1496.52	1619.6
1451.01	2872.63	1351.86	1765.12	1490.68	1719.16	1481.30	1657.89	1490.25	1599.17
1396.01	2787.67	1332.91	1754.91	1489.61	1685.97	1465.83	1634.91	1487.22	1568.53
1355.99	2674.01	1312.19	1719.16	1452.23	1652.79	1452.36	1619.6	1452.38	1514.92
1350.68	2393.84	1279.36	1701.29	1447.92	1634.91	1416.47	1596.62	1440.36	1499.6
1319.48	2347.84	1262.70	1683.42	1396.24	1619.6	1396.19	1568.53	1415.57	1461.31
1316.29	2262.56	1212.89	1663	1354.59	1599.17	1354.65	1558.32	1394.66	1423.01
1265.25	1949.86	1191.81	1640.02	1343.77	1578.75	1326.85	1540.45	1354.84	1366.84
1250.01	1922.85	1187.57	1622.15	1316.61	1573.64	1315.71	1522.58	1335.49	1308.1
1211.87	1849.57	1181.96	1604.28	1309.85	1558.32	1306.16	1507.26	1317	1280.04
1192.34	1791.71	1179.92	1588.96	1275.32	1537.9	1264.78	1458.75	1316.23	1228.98
1180.85	1737.71	1170.79	1571.09	1258.66	1522.58	1250.57	1430.67	1272.85	1211.11
1177.57	1691.42	1100.21	1553.22	1227.64	1502.16	1224.98	1415.35	1265.95	1183.02
1138.48	1685.97	1044.93	1512.37	1189.02	1481.73	1202.85	1369.4	1251.23	1154.94
1103.06	1652.75	1023.18	1453.65	1177.88	1458.75	1184.22	1341.31	1231.42	1144.73
1051.46	1621.99	1015.20	1384.71	1174.89	1425.56	1177.39	1280.04	1213.95	1114.09
1048.31	1575.7	1008.24	1374.5	1138.05	1400.03	1138.26	1213.66	1194.73	1034.95
1045.23	1479.27	996.84	1341.31	1111.74	1364.29	1133.35	1172.81	1177.37	981.33
1015.38	1456.13	991.18	1313.23	1059.29	1341.31	1070.37	1154.94	1135.39	912.40
1002.18	1402.12	971.91	1277.49	1051.49	1308.12	1058.94	1119.2	1037.77	863.89
999.16	1402.12	936.16	1241.74	1027.43	1280.04	1051.03	1034.95	1061.05	853.68
987.77	1359.69	931.21	1180.47	1013.95	1249.4	1005.96	914.95	1051.34	833.25
981.35	1274.84	894.38	1103.88	1000.17	1208.55	1002.78	833.25	1032.25	812.83
953.88	1247.55	857.99	1070.69	988.89	1152.39	987.75	797.51	999.50	792.40
932.45	1207.97	855.62	1001.76	986.48	1116.64	987.47	756.66	986.79	749.00
910.37	977.82	847.40	973.674	959.60	1086.01	954.32	705.60	978.93	631.56
872.32	919.82	805.43	937.93	952.70	1032.39	951.43	580.50	956.80	560.08
859.51	799.96	794.00	894.52	920.20	991.54	919.54	524.33	952.74	516.67
847.99	772.37	772.30	838.36	905.83	943.03	873.98	501.35	920.92	488.59
844.41	764.88	703.42	820.49	881.47	904.74	869.56	463.06	873.32	447.74
795.94	745.02	656.23	779.64	871.60	876.65	866.30	422.21	868.60	409.45
772.37	705.65	640.90	756.66	851.19	802.61	814.00	409.45	852.42	
764.88	705.65	632.59	718.36	810.80	756.66	772.64		843.48	
745.02	705.65	546.33	687	790.44	695.39	764.75		834.56	
705.65	672.24	520.85	626.45	764.19	585.61	746.74		797.80	
672.24	632.43	503.90	537.10	763.75	539.65	732.20		770.75	
632.43	583.71	481.43	521.78	747.79	501.35	685.39		764.94	
583.71	563.68	428.51	501.359	708.35	463.06	583.52		748.50	
563.68	555.22	414.70	480.93	671.75	419.99	571.23		724.07	
555.22		377.87	427.32	593.88		552.05		656.36	

534.28	526.52	303.24	404.344	583.75		472.08		645.58	
499.40		294.83		559.84		445.37		574.19	
458.31		269.21		548.76		391.10		563.77	
445.72		203.84		528.48		251.67		543.34	
345.67		269.21		509.46		217.53		515.09	
317.42		203.84		466.92		140.43		496.23	
264.50		169.27		454.23		125.17		462.38	
218.37		120.35		444.26		69.88		447.19	
197.80		37.94		372.31		53.91		422.77	
146.96				330.94		33.18		341.97	
76.80				302.81				322.39	
56.77				265.13				280.24	
39.57				219.82				216.60	
				206.77				212.85	
				178.27				212.85	
				142.12				174.81	
				68.63				124.79	
				53.44				66.34	
				45.35				47.70	
				34.57				39.93	
								31.75	

La différence entre la vibration de la liaison O-H dans les deux bases de Schiff HSA et HSOH:

La figure III.20 montre une comparaison des deux spectres IR de la HSA et la HSOH enregistrés entre 2900 et 3900 cm^{-1} .

Le tableau 7 rassemble les vibrations d'élongation de la liaison O-H de la base de Schiff HSA et la HSOH obtenues théoriquement et expérimentalement.

D'après les spectres IR de l'HSA (HSOT, HSPT ou HSMT) on observe la présence d'une bande large alentours de 3450 cm^{-1} qui est attribuée à la bande de vibration d'élongation de la liaison OH lié par une liaison hydrogène intramoléculaire. Dans le spectre IR de la HSOH on observe la disparition de cette bande dans cette région, mais elle est décalée vers les champs forts (effet hypsochrome) à l'entoure de 3650 cm^{-1} attribuée au groupement OH non lié. La même tendance a été obtenue en comparant les deux spectres IR calculés théoriquement. Cette vibration à subit un effet hypsochrome et apparue sous forme d'un pic de faible intensité vers 3836.54 cm^{-1} lorsque la liaison OH a été libre.

Tableau III.7. La liaison O-H expérimental et théorique dans HSA et HSOH.

	Experimental	Théorique
HSA liée (cm^{-1})	3447	3220.46
HSOH libre (cm^{-1})	3650	3836.54

La figure III.20 présente la comparaison entre les deux spectres IR de la HSA et la HSOH. Ces derniers montrent la différence entre un composé qui contient une liaison hydrogène (HSA) et un autre qui ne la contient pas (HSOH).

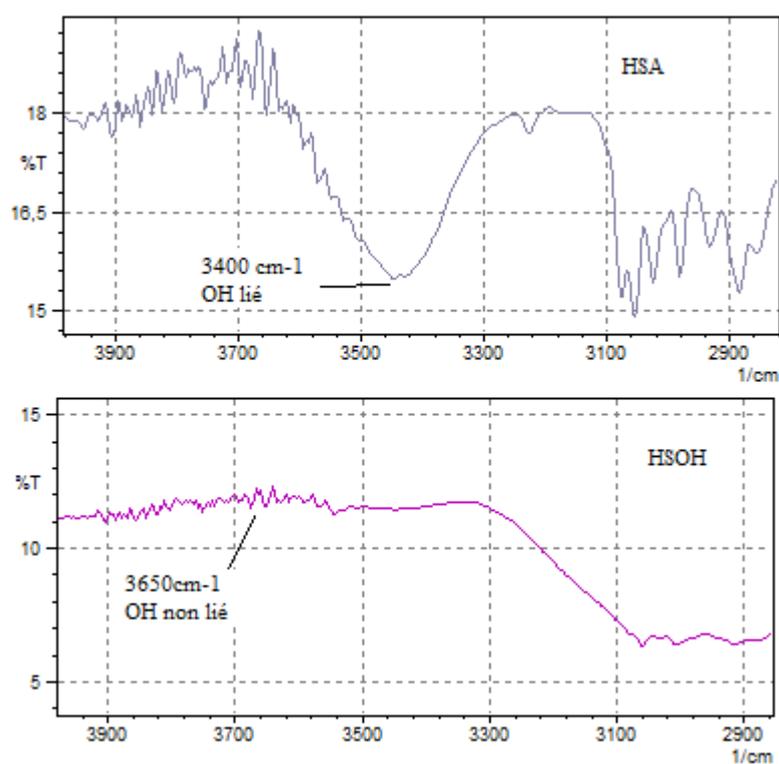


Figure III.20. Comparaison entre le spectre IR de la HSOH et de la HSA enregistrés entre $2900\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$

En générale, on peut dire que les résultats expérimentaux sont bien en accord avec les résultats théoriques concernant l'étude par spectre IR des ligands bases de Schiff étudiées.

Bibliographie :

- [1]. D. Barkat, extractions synergiques, synthèses et caractérisation des complexes de Co(II) Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II) avec la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one et avec la salicylidèneanilines substituées, Thèse de Doctorat d'état, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, (2001).
- [2]. F. Arod, M. Gardon, P. Pattison, G. Chapuis, Acta Cryst. C 61 (2005), 317-320.
- [3]. S. Anbarasu, P.A. Devarajan, Optik 125 (2014) 333-337.
- [4]. Z. Moosavi-Tekyeh, N. Dastani ; Intramolecular hydrogen bonding in N-salicylidèneaniline: FT-IR spectrum and quantum chemical calculations; Journal of Molecular Structure 1102 (2015) 314-322.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés de la liaison hydrogène dans les composés chimiques de type base de Schiff (HSA, HSOH, HSMT, HSOT et HSPT), par une comparaison entre deux méthodes : la spectroscopie d'infrarouge et la méthode DFT / B3LYB par la base 6-311G++ (d, p), 6-311G (d, p) et 6-311 G (d).

Nous avons choisi la méthode DFT / B3LYB / 6-311G++(d, p), qui a donné des résultats plus proches des résultats expérimentaux.

Après avoir étudié les spectres IR de l'HSA, HSOT, HSPT et HSMT on a conclu que la présence de la liaison hydrogène dans le spectre IR est caractérisée par une bande large située à l'entour de 3400 cm^{-1} qui subit un effet hypsochrome vers 3650 cm^{-1} dans le spectre IR du composé qui ne contient pas une telle liaison comme la HSOH.

Nous avons remarqué que les fréquences de vibration en théorie au niveau B3LYP, sont déplacées vers les longueurs élevées pour la plupart des composés étudiés par rapport aux résultats expérimentaux. Cela revient à la négligence de certains facteurs en théorie tel que l'harmonicité.

En générale, la spectroscopie IR nous permet de déterminer et de localiser la liaison hydrogène contenant dans une base de Schiff, que ce soit par la méthode expérimentale ou la méthode théorique, qui sont bien en accord dans cette étude.