

## I- SPECTROSCOPIE ORGANIQUE

La spectroscopie est l'étude des interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Dans la spectroscopie d'absorption des quanta d'énergie apportés par des radiations électromagnétiques sont absorbés par les molécules de l'échantillon. L'énergie absorbée par l'échantillon  $\Delta E$  dépend de la fréquence  $\nu$  du quantum  $h\nu$  correspondant à la transition énergétique entre deux niveaux d'énergie de la molécule considérée. Si on représente l'énergie absorbée en fonction de la fréquence  $\nu$  on obtient un spectre de raies ou de bandes dont la position, l'intensité, la largeur et la forme sont les éléments qui permettent **d'élucider la structure des molécules**. Le type de spectre dépend de la gamme de longueur d'onde de la radiation électromagnétique utilisée et met en jeu des phénomènes physiques différents selon l'énergie des transitions.

Région du spectre électromagnétique	Longueur d'onde	$\Delta E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Phénomènes physiques mis en jeu au niveau moléculaire
RMN RPE	1 m	$1,25 \cdot 10^{-4}$	Orientations différentes des spins nucléaires ou des spins électroniques dans un champ d'induction magnétique
Micro-ondes	1 mm	$1,25 \cdot 10^{-1}$	Mouvements de rotation de la molécule
Infrarouge	$10^{-1} \mu\text{m}$	4-40	Mouvements de vibration des liaisons
Visible et ultraviolet	0,15-0,8 $\mu\text{m}$	140-800	Transitions électroniques externes
Rayons X	1 Å	$1,25 \cdot 10^6$	Transitions électroniques internes
Rayons $\gamma$	0,001 Å	$1,25 \cdot 10^9$	Liaisons internucléaires

## II- DEGRÉ D'INSATURATION

Le degré d'insaturation d'un composé représente le nombre de molécules d'hydrogène que l'on doit ajouter à ce composé pour le transformer en un composé saturé acyclique.

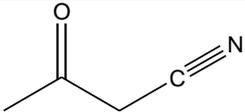
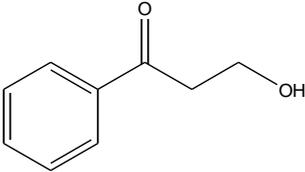
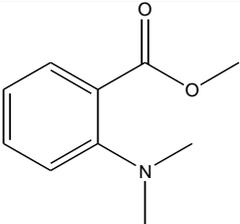
Soit une molécule de formule brute  $A_{\alpha}B_{\beta}C_{\gamma}D_{\delta}E_{\varepsilon}F_{\zeta}G_{\eta}$  dans laquelle A, B, C, D, E, F et G représentent des atomes respectivement monovalents (H, halogènes), bivalents (O, S), trivalents (N, P), tétravalents (C, S, Si), pentavalent (P), hexavalent (S) et heptavalent (I). Le degré d'insaturation de la molécule est obtenu par la relation:

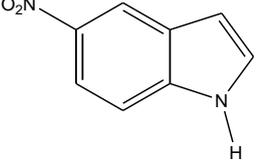
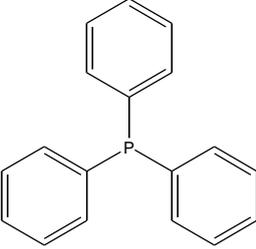
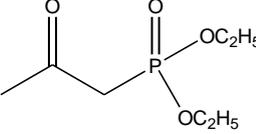
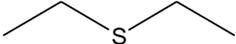
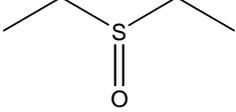
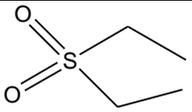
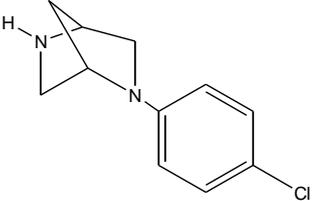
$$DI = 1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + \delta + \frac{3\varepsilon}{2} + 2\zeta + \frac{5\eta}{2}$$

Une double liaison ou un cycle correspond à un degré d'insaturation ; une triple liaison correspond à deux degrés d'insaturation.

Le calcul du degré d'insaturation d'une molécule à partir de sa formule brute est très utile pour les exercices de spectroscopie car il permet de guider la recherche de structures possibles pour cette molécule.

**Quelques exemples :**

Structure	Formule brute	DI
	$C_4H_5NO$	$1 - (5/2) + (1/2) + 4 = 3$
	$C_9H_{14}O_2$	$1 - (14/2) + 9 = 3$
	$C_{10}H_{13}NO_2$	$1 - (13/2) + (1/2) + 10 = 5$

	$C_8H_6N_2O_2$	$1 - (6/2) + (2/2) + 8 = 7$
	$C_{18}H_{15}P$ (phosphore trivalent)	$1 - (15/2) + (1/2) + 18 = 12$
	$C_7H_{15}O_4P$ (phosphore pentavalent)	$1 - (15/2) + (3/2) + 7 = 2$
	$C_4H_{10}S$ (soufre divalent)	$1 - (10/2) + \underline{0} + 4 = 0$
	$C_4H_{10}SO$ (soufre tétravalent)	$1 - (10/2) + 4 + \underline{1} = 1$
	$C_4H_{10}SO_2$ (soufre hexavalent)	$1 - (10/2) + 4 + \underline{2} = 2$
	$C_{11}H_{13}N_2Cl$	$1 - (13/2) - (2/2) + 11 = 6$

### III- NOTION DE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

Les niveaux d'énergie des particules (molécules, noyaux...) à l'échelle atomique sont quantifiés. Les particules ne peuvent occuper que certains niveaux d'énergie. La loi de

distribution de Boltzmann permet de calculer la façon dont les particules occupent les niveaux d'énergie. Si  $n_i$  particules se trouvent sur le niveau d'énergie  $E_i$  de dégénérescence  $g_i$  et  $n_j$  particules sur le niveau d'énergie  $E_j$  de dégénérescence  $g_j$ , il existe entre ces grandeurs la relation :

$$\frac{n_i / g_i}{n_j / g_j} = e^{-(E_i - E_j) / kT}$$

$g_i$  est la dégénérescence du niveau  $i$  (dégénérescence d'un niveau d'énergie = nombre de niveaux de même énergie entre lesquels le niveau  $i$  se décompose).

$k$  est la constante de Boltzmann, rapport entre la constante du gaz parfait  $R$  et le nombre d'Avogadro ; la valeur de cette constante est de  $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ .

A  $25^\circ\text{C}$  :  $kT = 4,12 \cdot 10^{-21} \text{ J.molécule}^{-1}$ .

La relation de distribution de Boltzmann montre que la distribution des particules est en relation directe avec la valeur de la différence  $(E_i - E_j)$  par rapport au terme  $kT$ . Si  $E_i$  est du même ordre de grandeur que  $E_j$ , le rapport est de l'ordre de 1 alors que si  $(E_i - E_j) \gg kT$ , le rapport devient très petit. On peut donc rencontrer des exemples de distribution très variés selon l'espacement des niveaux d'énergie.

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

### IV Aspect théorique

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre dans la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste organicien

Les radiations infrarouges, dont les fréquences sont inférieures à 100 cm<sup>-1</sup> sont absorbées et converties par une molécule organique en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption est quantifiée ; dès lors, un spectre de rotation moléculaire se compose de raies discrètes.

Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 1000 et 100 cm<sup>-1</sup> sont absorbées par une molécule organique en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette absorption est quantifiée, mais le spectre de vibration apparaît sous forme de bandes, plutôt que sous forme de raies parce qu'une variation unique du niveau de vibration s'accompagne d'une série de variations d'énergie rotationnelle. La fréquence, ou la longueur d'onde, d'adsorption dépend des masses relatives des atomes, de la constante de force des liaisons ainsi que de la géométrie des atomes.

L'absorption des ondes électromagnétiques est entre 2.5 μm et 15.0 μm. Les spectres d'absorption sont généralement complexes même pour de petites molécules. L'utilisation comme « empreinte digitale » de molécules certaines fonctions (cétones nitriles, amines ....) possèdent des absorptions spécifiques permettant une caractérisation non ambiguë.

L'absorption est mesurée historiquement en cm<sup>-1</sup>

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\nu(\mu\text{m}) \times 10^4$$

IR : 4000 cm<sup>-1</sup> - 666 cm<sup>-1</sup>

L'absorption < 100 cm<sup>-1</sup> correspond à la rotation de la molécule

L'absorption entre 10000 cm<sup>-1</sup> et 10 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de la molécule

En spectroscopie IR l'absorption est exprimée soit en transmittance (T%) soit en absorbance (A)

$$T = I/I_0$$

$$A = \log^{10} I/I_0$$

Les bandes d'absorptions fondamentales sont rarement observées elles peuvent se situées au-delà de la bande d'observation (4000-400 cm<sup>-1</sup>).

Elles peuvent être trop faibles pour être observées

Elles peuvent être mélangées à d'autres bandes.

Elles peuvent être combinées (dégénérées) avec d'autres bandes dans les molécules symétriques.

Elles peuvent théoriquement être calculées en tenant compte des constantes de force et de l'ensemble des déformations possibles (mais cela reste complexe)

La position des bandes dans un spectre IR est présentée en unités de nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ), qui est l'inverse du centimètre (cm<sup>-1</sup>), elle est proportionnelle à l'énergie de vibration.

## V- TRANSLATION, ROTATION ET VIBRATION DES MOLÉCULES

### V.1- Energie thermique des molécules

Une molécule est un groupe d'atomes reliés par des liaisons chimiques dans un arrangement spatial déterminé. Dans un récipient dans lequel il ne se produit pas de réaction chimique l'énergie d'une molécule est liée à trois types de mouvement :

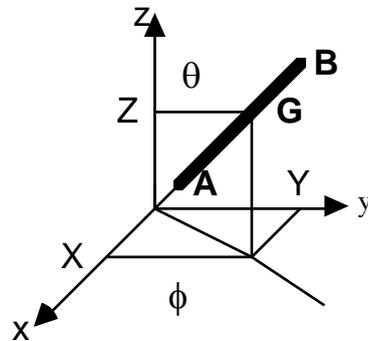
- **translation**: mouvement du centre de gravité de la molécule,
- **rotation**: la molécule tourne autour d'axes passant par le centre de gravité,
- **vibration**: oscillation de la molécule supposée immobile en translation et en rotation.

Si on considère une molécule diatomique A-B se déplaçant librement en phase gazeuse, l'énergie potentielle du système provient de la variation de la distance interatomique  $r$  ; soit  $U(r)$  cette énergie potentielle. L'énergie cinétique du système provient du mouvement de l'atome A dans les trois directions (masse  $m_A$  ; vitesses  $\dot{x}_A = dx_A/dt$ ,  $\dot{y}_A = dy_A/dt$ ,  $\dot{z}_A = dz_A/dt$ ) et du mouvement de l'atome B dans les trois directions ( $m_B$ ,  $\dot{x}_B$ ,  $\dot{y}_B$ ,  $\dot{z}_B$ ). Ainsi la valeur de l'énergie totale  $E$  dépend de six coordonnées d'espace :

$$E = \frac{m_A}{2} (\dot{x}_A^2 + \dot{y}_A^2 + \dot{z}_A^2) + \frac{m_B}{2} (\dot{x}_B^2 + \dot{y}_B^2 + \dot{z}_B^2) + U(r)$$

Soient X, Y et Z les coordonnées du centre de gravité G de la molécule A-B,  $\Phi$  et  $\theta$  les angles entre la direction de la liaison A-B et les axes ox et oz. La masse réduite du système est notée

$$\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B).$$



On peut montrer que l'énergie E de la molécule se met sous la forme :

$$E = \underbrace{\frac{m_A}{2} (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2)}_{\text{1 translation}} + \underbrace{\frac{\mu r^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\Phi}^2 \sin^2 \theta)}_{\text{2 rotation}} + \underbrace{\frac{1}{2} (\mu \dot{r}^2 + U(r))}_{\text{3 vibration}}$$

Le terme 1 est l'énergie due à la translation de la molécule (X,Y,Z) et n'est fonction ni de r (vibration), ni de  $\theta$  et  $\Phi$  (rotation). Le terme 2 est l'énergie due à la rotation (termes  $\theta$  et  $\Phi$ ). Le terme 3 est l'énergie due à la vibration (termes r et U(r)). Les termes 2 et 3, malgré leurs dénominations, ne sont pas séparés. La variation de r (vibration) entraîne la variation du terme 2 (fonction de  $r^2$ ). Si on admet que r varie peu, ce qui est en général le cas pour les molécules car les mouvements de vibration sont faibles, on peut prendre comme valeur de r une distance interatomique moyenne. On peut alors considérer rotation et vibration comme des mouvements séparés. En résumé, chaque type de mouvement est décrit avec les variables :

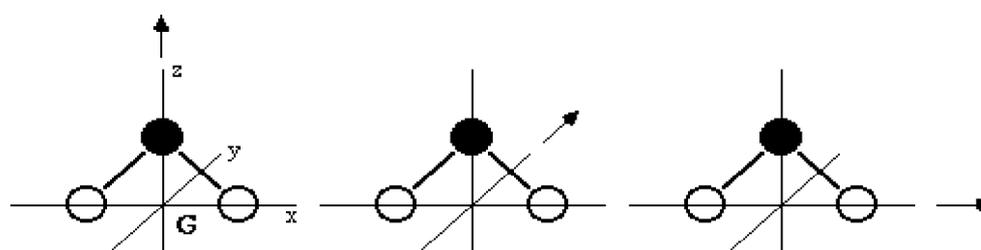
Translation	X, Y, Z	3 degrés de liberté
Rotation	$\Theta, \Phi,$	2 degrés de liberté
Vibration	r	1 degré de liberté
Total		6 degrés de liberté

D'une façon générale, le nombre total de degrés de liberté d'un système constitué par  $n$  particules est  $3n$ , chaque particule ayant trois degrés de liberté ( $x, y, z$ ) :

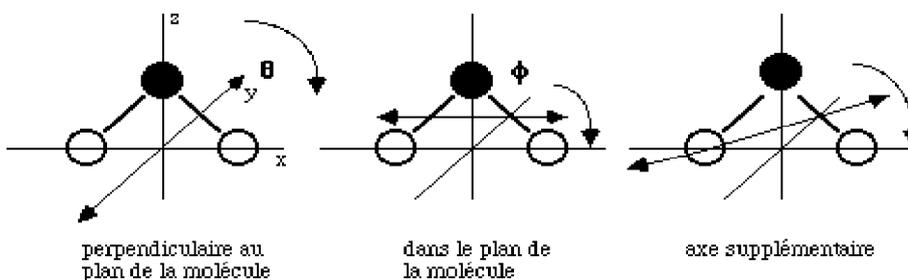
Degrés de liberté	Molécule linéaire	Molécule quelconque
Translation	3	3
Rotation	2	3*
Vibration	$3n - 5$	$3n - 6$
Total	$3n$	$3n$

\* La molécule est en trois dimensions au lieu de deux; il y a donc trois axes de rotation au lieu de deux.

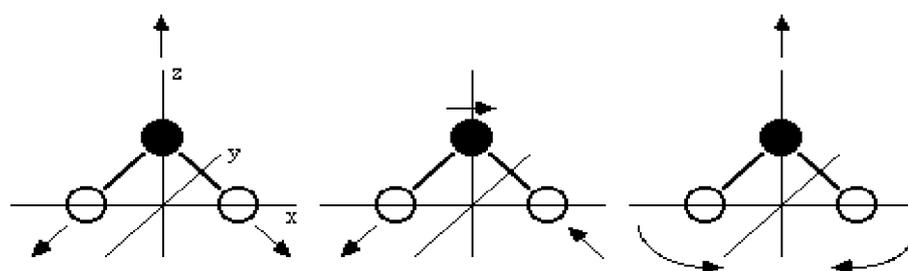
**Exemple: la molécule d'eau**



**Translations**



**Rotations (axes de rotation)**



**Vibrations**

## II- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

## V.2 Le spectre IR

Dans la région I.R. couverte par les appareils courants entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , l'énergie électromagnétique absorbée par les molécules est convertie en énergie de vibration. Le spectre de vibration apparaît sous la forme d'un spectre de bandes car au changement entre deux états vibratoires sont associés de nombreux changements entre états rotatoires. Les spectres I.R. sont donc des spectres de vibration-rotation.

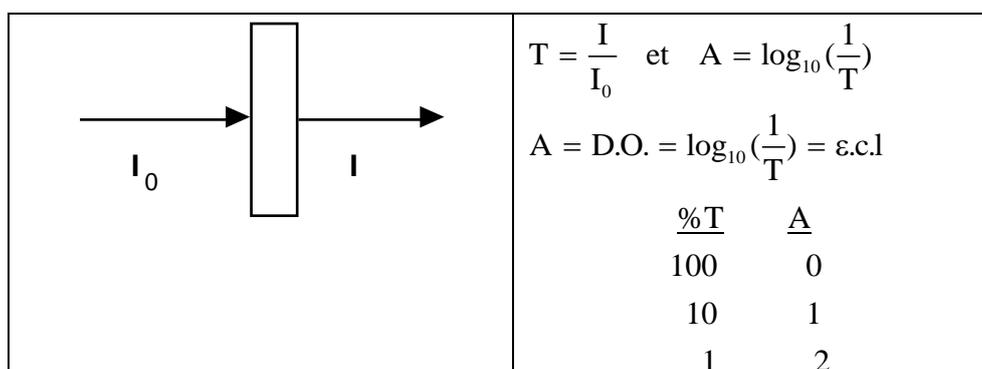
Les spectres IR peuvent être enregistrés avec des substances à l'état gazeux, liquide ou solide. Les liquides peuvent être examinés à l'état pur ou dans des solvants transparents dans le domaine de longueur d'onde exploré. Les solides sont examinés sous forme de suspensions dans le nujol (huile de paraffine à température d'ébullition élevée se présentant sous la forme d'un liquide visqueux) ou sous forme de pastilles réalisées en mélangeant une petite quantité de produit et du bromure de potassium anhydre, l'ensemble étant ensuite comprimé avec une presse hydraulique.

Exemples de quelques solvants utilisés en IR:

Solvant	Région d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CCl}_4$	700-820
$\text{CHCl}_3$	700-820, 1200 et 3000
$\text{CS}_2$	1400-1600 et 2200
Nujol	2900-3000, 1460 et 1275

Les matériaux pour les fenêtres des cellules doivent être transparents au rayonnement I.R. et chimiquement inertes. On utilise habituellement le chlorure de sodium ou le bromure de potassium. Les cellules doivent être conservées en atmosphère sèche; en particulier les fenêtres ne doivent pas être touchées avec les doigts.

Le spectre I.R. est obtenu lorsque l'on enregistre le pourcentage de transmission de l'énergie de radiation (échelle de 0 à 100) ou l'absorbance (échelle de 0 à un peu plus de 2) en fonction du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  de la radiation électromagnétique.



Les spectres I.R. des molécules organiques concernent des entités qui ont des structures chimiques complexes et dans lesquelles interviennent un grand nombre de liaisons entre les atomes. L'allure du spectre d'une molécule organique est complexe.

Le spectre I.R. caractérise la molécule dans son ensemble. Cependant certains groupes d'atomes donnent des bandes d'absorption à des nombres d'onde caractéristiques et cela quel que soit le type de structure dans laquelle ils sont engagés. Ces bandes caractéristiques permettent l'identification des groupes fonctionnels dans une molécule, ce qui présente un grand intérêt dans le processus d'identification des structures des molécules. Une analyse très détaillée du spectre n'est pas nécessaire car on utilise toujours l'I.R. en parallèle avec d'autres techniques spectroscopiques, en particulier la résonance magnétique nucléaire.

### **V.3- Les vibrations moléculaires**

Le nombre d'onde d'absorption d'une liaison dépend de la masse des atomes, de la constante de force, de la géométrie des atomes et de l'environnement chimique de la liaison dans la molécule. Il existe deux types de vibrations fondamentales, les vibrations de valence et les vibrations de déformation. Le terme vibration implique que les mouvements des atomes les uns par rapport aux autres n'affectent pas la position du centre de gravité de la molécule. Dans un spectre d'absorption I.R, on n'observe que les vibrations qui produisent un changement rythmique du moment dipolaire de façon à pouvoir coupler les vibrations de la molécule avec le champ oscillant de la radiation électromagnétique.

#### **V.3.1- Les vibrations de valence $\nu$ (élongation : stretching)**

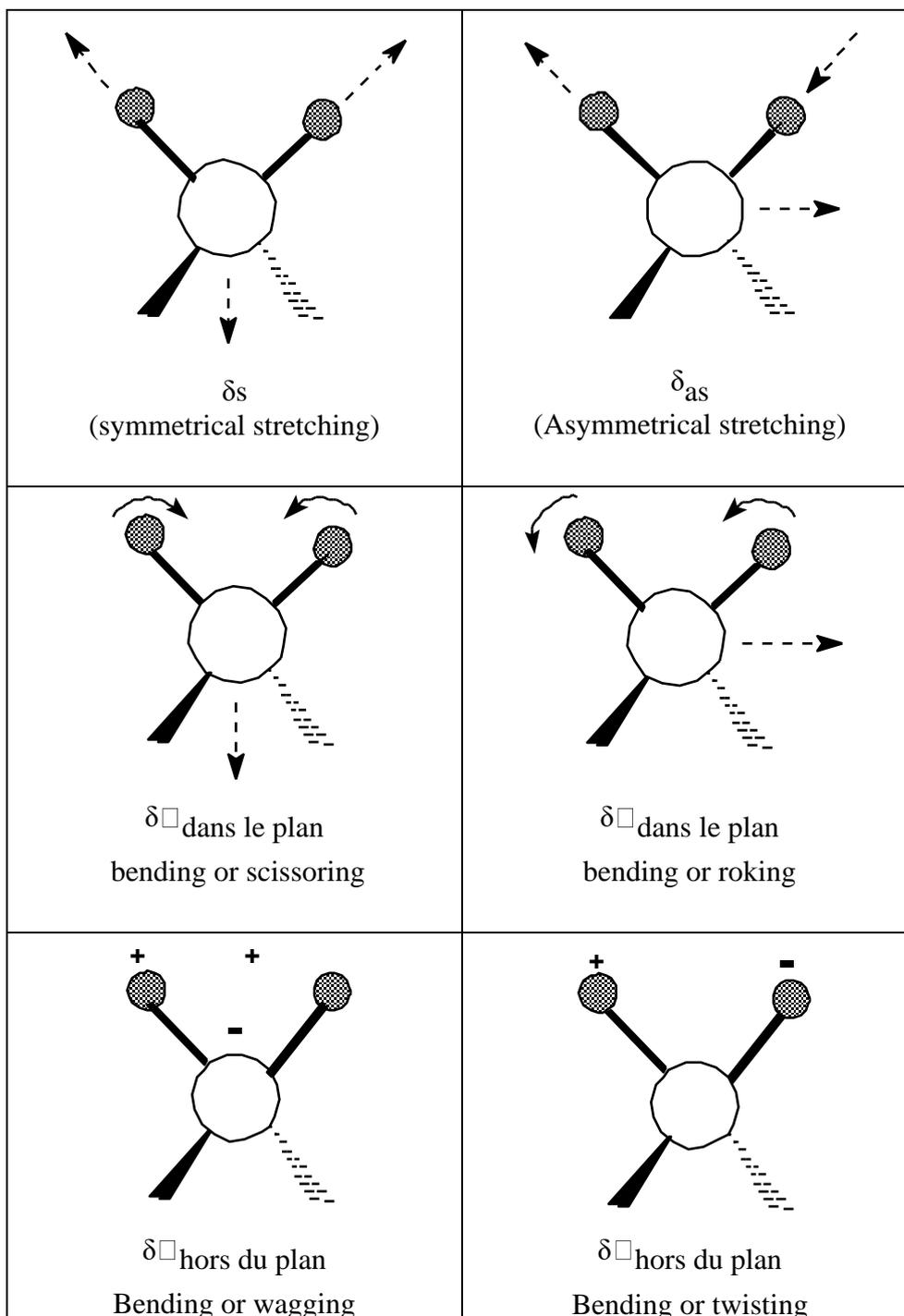
Les vibrations de valence( $\nu$ ) correspondent à la variation rythmique de la longueur des liaisons. Dans le cas des interactions couplées, ces vibrations peuvent être en phase (symétriques : s) ou en opposition de phase (antisymétrique : as). Elles se produisent dans la région  $4000-1500\text{ cm}^{-1}$  et concernent le domaine de vibration des groupements fonctionnels (O-H,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  etc.), ainsi que dans la région  $1500-1000$  (C-O, C-N, C-O-C etc.).

#### **V.3.2- Les vibrations de déformation $\delta$ (déformation d'angle : bending)**

Les vibrations de déformation  $\delta$  résultent de la variation rythmique des angles de liaison par rapport à un atome commun ou du mouvement rythmique d'un groupe d'atomes, supposés fixes les uns par rapport aux autres, par rapport au reste de la molécule. Ces

vibrations peuvent se produire dans le plan ou en dehors du plan et donner lieu à des interactions couplées (s ou as). Elles se produisent dans la région 1500-600  $\text{cm}^{-1}$  et concernent le domaine des substrats.

### V.3.3- Exemple: le groupement méthylène $\text{CH}_2$



### V.3.4- Nombre de vibrations observées

On n'observe que rarement le nombre théorique  $(3n-6)$  de vibrations fondamentales. Ce nombre est augmenté par :

- *Présence d'harmoniques* dont la fréquence est un multiple d'une fréquence donnée, en général le double qui correspond à la transition "interdite"  $\Delta v = +2$ . Ce sont des bandes de faible intensité dans la mesure où elles ont une faible probabilité de se produire. Ainsi,  $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$  peut donner un harmonique à  $3430 \text{ cm}^{-1}$ .

- *Présence de combinaisons*. Ce sont des bandes d'intensité faible qui apparaissent pour des fréquences égales à la somme ou à la différence de 2 fondamentales assez proches et assez intenses.

Ce nombre est diminué par :

- 1 fréquence fondamentales hors de la zone  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ,
- 2 absence de moment dipolaire ou absence de variation du moment dipolaire,
- 3 recouvrement de bandes,
- 4 bandes trop faibles,
- 5 dégénérescence dans le cas de molécules très symétriques.

## VI.- Attribution des vibrations de valence

En utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique (loi de Hooke), le nombre d'onde de la transition entre les niveaux vibratoires  $v = 0$  et  $v = 1$  pour une liaison entre deux atomes A

et B de masse réduite  $\mu = \frac{m_A}{m_A + m_B}$  et de constante de force k, s'écrit :  $\bar{\nu}_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

La valeur du nombre d'onde d'absorption permet de calculer la constante de force d'une liaison comme l'illustre le tableau suivant :

Liaison	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	k ( $\text{N.m}^{-1}$ )
C-Cl	650	360
C-H	2960	480
O-H	3680	770
C=C	1650	960
C=O	1700	1210

C≡C	2050	1560
C≡N	2100	1770

k est de l'ordre de 500 N.m<sup>-1</sup> pour une liaison simple, cette valeur devant être approximativement multipliée par 2 ou 3 pour des liaisons double ou triple. Les deux atomes de la liaison restant identiques,  $\bar{\nu}_{\text{vib}}$  augmente donc avec l'ordre de liaison. Si les atomes de la liaison sont changés,  $\bar{\nu}_{\text{vib}}$  augmente lorsque la masse réduite diminue si k est du même ordre de grandeur. Ces relations qualitatives peuvent être vérifiées à partir des valeurs suivantes :

C-C, C-O, C-N	1300-800 cm <sup>-1</sup>
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500 cm <sup>-1</sup>
C≡C, C≡N	2300-2000 cm <sup>-1</sup>
C-H, O-H, N-H	3800-2700 cm <sup>-1</sup>

## VI-1- Interactions couplées

### VI.1.1- Dédoublément des bandes

Lorsque deux oscillateurs sont reliés à un même atome, ils ne se comportent pas comme des oscillateurs individuels sauf si les fréquences de vibrations sont très différentes. Il se produit un couplage mécanique entre les oscillateurs et le système donne lieu à deux fréquences d'absorption. Dans le cas de vibrations de valence, les oscillateurs peuvent être en phase ou en opposition de phase (vibration de valence symétrique ou antisymétrique). Ce type de couplage peut aussi exister entre deux vibrations de déformation ou entre vibration de valence et vibration de déformation.

Le dédoublément des bandes est illustré par les exemples suivants sur lesquels on remarque la relation d'ordre  $\bar{\nu}_{\text{s}} < \bar{\nu}_{\text{as}}$  :

- CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub>     $\bar{\nu}_{\text{s NH}} = 3365 \text{ cm}^{-1}$      $\bar{\nu}_{\text{as NH}} = 3290 \text{ cm}^{-1}$
- (R-CO)<sub>2</sub>O     $\bar{\nu}_{\text{s CO}} = 1810 \text{ cm}^{-1}$      $\bar{\nu}_{\text{as CO}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$

### VI.1.2- Liaison hydrogène

La liaison hydrogène peut s'écrire d'une façon très générale : **X-H----Y-C-** avec XH = ROH, RCOOH, RNH<sub>2</sub>, RCONH<sub>2</sub> et Y = O, N, halogènes.

La liaison hydrogène abaisse la constante de force des liaisons X-H et Y-C. Il en résulte un abaissement des nombres d'onde de vibration de ces liaisons, l'effet étant beaucoup plus marqué sur la vibration de valence de la liaison X-H, que sur celle de la liaison Y-C. On observe parallèlement pour la vibration de valence de la liaison X-H une augmentation d'intensité et un élargissement de la bande.

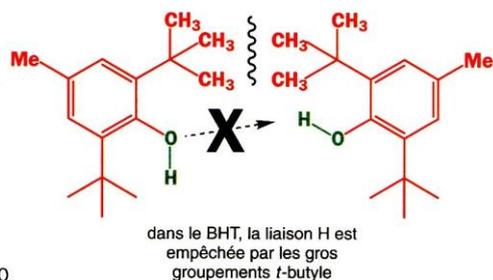
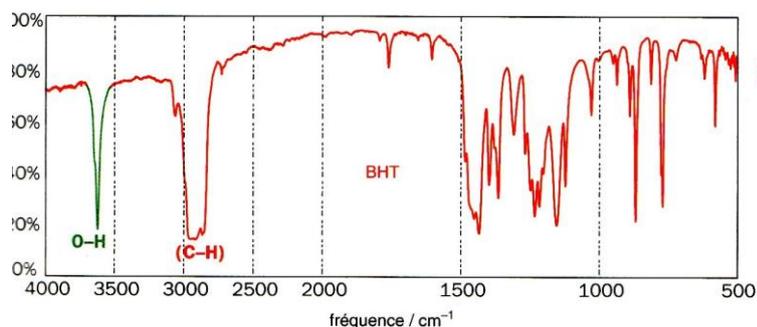
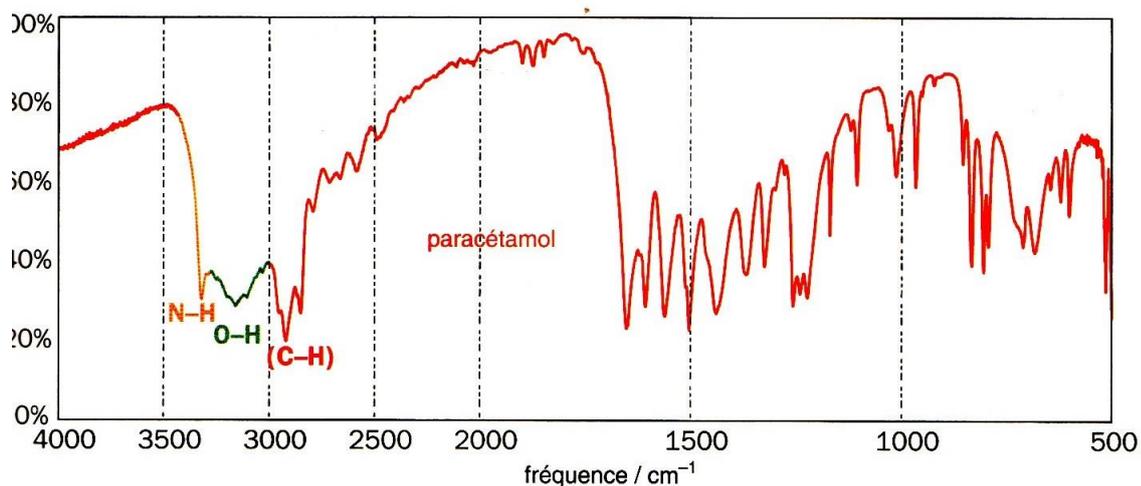
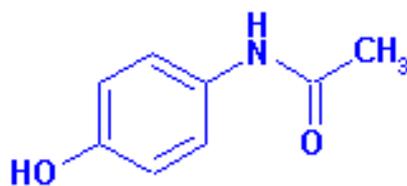
Dans les solvants non polaires, on constate un effet variable avec la dilution selon que la liaison est inter ou intramoléculaire. La bande OH liée due à une liaison intermoléculaire disparaît par dilution ( $C < 0,01 \text{ M}$ ) alors que la liaison intramoléculaire persiste à des concentrations très faibles.

L'abaissement de fréquence de l'OH lié mesure la force de la liaison hydrogène :

- dans le cas des liaisons hydrogène intermoléculaires, cet abaissement va de  $300 \text{ cm}^{-1}$  (liaison faible) à plus de  $500 \text{ cm}^{-1}$  (liaison forte) ; nous le rencontrerons dans le cas des alcools, phénols et acides carboxyliques.

- dans le cas des liaisons hydrogène intramoléculaires, cet abaissement va d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  (liaison faible) à  $300 \text{ cm}^{-1}$  (liaison forte); les composés concernés par cet effet contiennent plusieurs groupes de type OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  situés en  $\beta$  les uns des autres. Si des carbonyles sont présents dans la molécule, ils subissent des abaissements de nombre d'onde allant de  $10$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$  selon les cas comme l'illustrent les exemples suivants :

## EXEMPLE :



## VII- Application de l'I.R. à la détermination des diverses fonctions d'un composé organique.

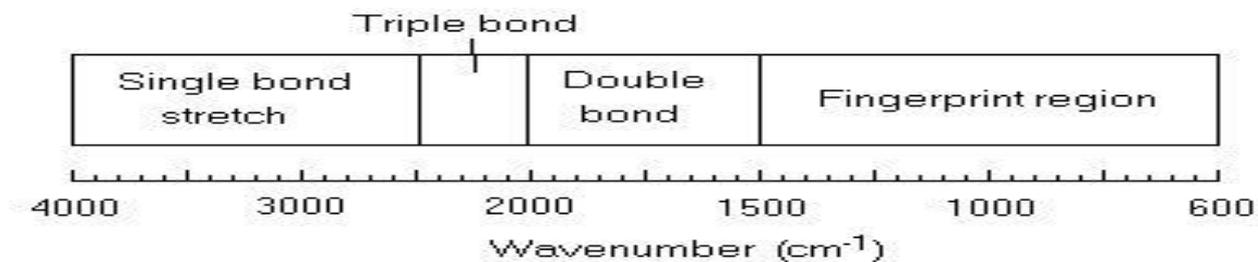
Nous pouvons résumer l'apparition des trois liaisons : simple, double et triple en quatre zones :

Liaison simple : entre 2500 et 4000 cm<sup>-1</sup>

Liaison triple : entre 2000 et 2500 cm<sup>-1</sup>

Liaison double : entre 1500 et 2000 cm<sup>-1</sup>

L'empreinte digitale : entre 600 et 1500 cm<sup>-1</sup>



La nature des deux atomes vibrants ainsi que l'environnement électronique intervient dans la valeur de la constante de force. Chaque groupement fonctionnel aura des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation.

### VIII- Résonance de Fermi

Lorsqu'un harmonique ou une combinaison de bandes apparaît près d'une fondamentale intense, il se produit un couplage entre les deux vibrations appelé résonance de Fermi. La fondamentale est dédoublée. C'est le cas en particulier de la fonction aldéhyde.

### IX - Interprétation du spectre

Le spectre IR peut être décomposé en trois parties :

#### IX.1- La région des groupes fonctionnels: 4000-1300 cm<sup>-1</sup>

Dans cette région apparaissent les vibrations de valence des groupes fonctionnels (OH, NH, CH, C-N, C≡C, C=O, C=C etc.). La présence d'une bande permet d'attribuer à la molécule tel ou tel groupe fonctionnel. Notons cependant que des élargissements de bande peuvent se produire, en particulier dans le cas des OH intramoléculaires, et entraîner la disparition de certaines bandes du spectre.

Cette région comprend aussi des bandes intenses dues au squelette de la molécule pour les composés aromatiques et hétéroatomiques (1600-1300 cm<sup>-1</sup>).

#### IX. 2- La région 1000-600 cm<sup>-1</sup>

Cette région caractérise les vibrations de déformations en dehors du plan (bandes intenses) des liaisons C-H pour les composés aromatiques et hétéroaromatiques (900-650 cm<sup>-1</sup>) et pour les composés éthyléniques.

#### IX .3- La région des empreintes digitales: 1300-900 cm<sup>-1</sup>

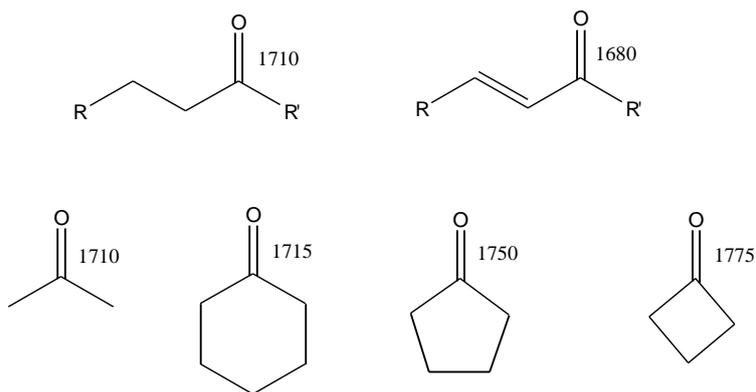
Cette région est en général très complexe; chaque produit donne une empreinte dans cette région qui le différencie de tout autre composé (preuve d'identité) et peut permettre de distinguer des isomères.

#### IX.4- - Remarque

L'interprétation du spectre en fonction de la structure pressentie doit être cohérente au niveau des trois régions.

#### X- Influence du substrat sur la position d'une bande

Au-delà de l'attribution des groupes fonctionnels d'une structure par la vibrations de valence toujours situées dans une même zone de fréquence (par exemple  $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1800 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ ), l'infrarouge permet une analyse plus fine de la structure. En effet, le substrat exerce une petite influence sur la position des vibrations des groupes fonctionnels, cet aspect étant capital du point de vue structural. En particulier, les effets de la conjugaison et de la taille des cycles entraînent des déplacements caractéristiques de la fréquence de la bande carbonyle comme l'illustrent les exemples suivants :



## NOMBRES D'ONDE I.R. CARACTÉRISTIQUES DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Toutes les nombres d'onde sont exprimées en **cm<sup>-1</sup>**. Les abréviations utilisées sont les suivantes :

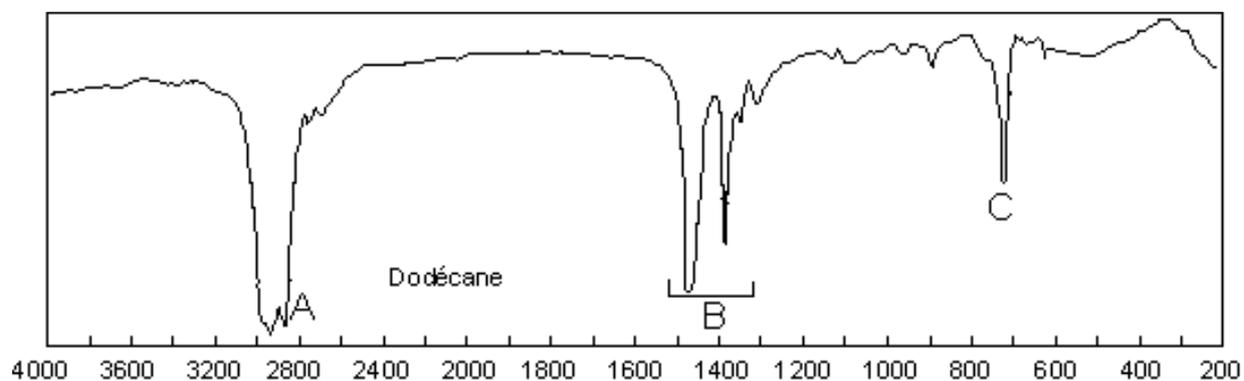
<u>intensité des bandes</u>	(s)	strong
	(m)	medium
	(w)	weak
<u>vibrations de valence</u>	$\nu_s$	symétrique
	$\nu_{as}$	asymétrique
<u>vibrations de déformation</u>	$\delta_s$	symétrique
	$\delta_{as}$	asymétrique

### I- ALCANES

$\nu_{as}(C-H)$  3000-2840 (s)

•  $\delta_{as}(C-H)$  1470-1420 (s-m)

•  $\delta_s(C-H)$  1385-1380 (s-m)



## II- ALCÈNES

- $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$  3100-3000 (m-w)

$\nu(\text{C}=\text{C})$  .....et ..... $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$   
 $\text{RCH}=\text{CH}_2$                        $\nu$  1650-1640                       $\delta$ : 995-985 (s) et 915-905

(s)

$\text{RCH}=\text{CHR}$  *cis*                       $\nu$  1660-1625                       $\delta$ : 730-665 (s)

$\text{RCH}=\text{CHR}$  *trans*                       $\nu$ : 1680-1670                       $\delta$  980-960 (s)

$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$                        $\nu$ : 1660-1650 (m)                       $\delta$  895-885 (s)

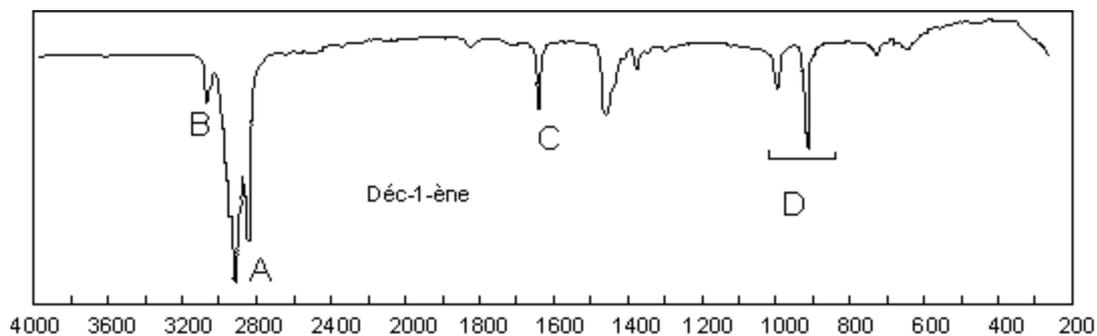
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$                        $\nu$ : 1675-1665 (w)                       $\delta$ : 840-790 (m)

$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$                        $\nu$ : 1675-1665 (très faible ou absente)

• *Systèmes conjugués*     $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$                        $\nu(\text{C}=\text{C})$ : 1650 et 1600 (s et as)

• *Systèmes cumulés*     $\text{C}=\text{C}=\text{C}$                        $\delta_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ : 2000-1900

$\delta(\text{CH}_2)$ s: 850 (wagging)

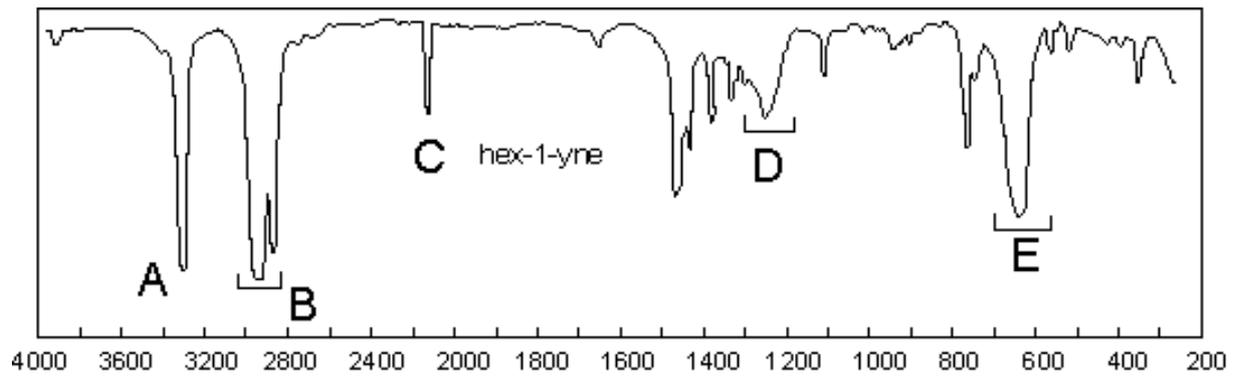


## III- ALCYNES

- $\nu(\text{C}_{\text{sp}}\text{-H})$ : 3350-3250 (s)

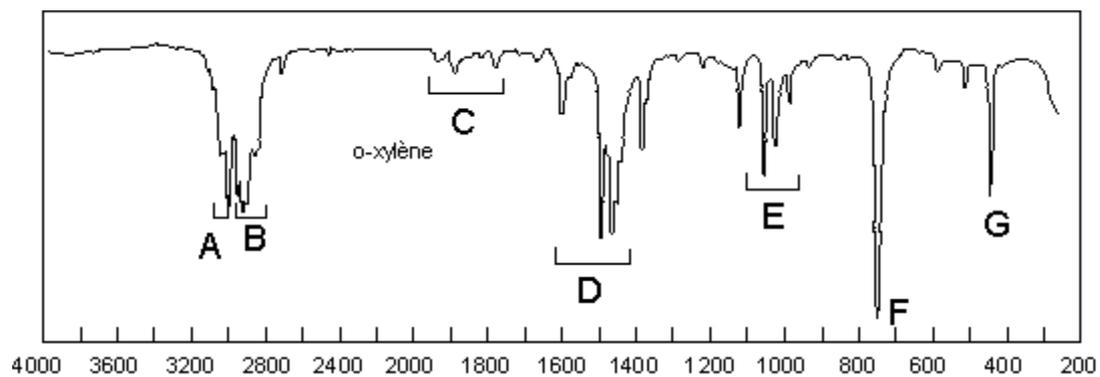
- $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$ : 2260-2100 (w-m) (**la molécule doit être dissymétrique**)

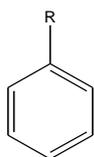
- $\delta_s(\text{C}_{\text{sp}}\text{-H})$ : 700-610 (s, large) + harmonique 1370-1220



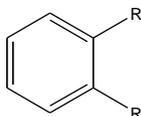
#### IV- HYDROCARBURES AROMATIQUES

- $\nu_s(\text{Csp}^2\text{-H})$ : 3100-3000 (m-w)
- $\nu_s(\text{Csp}^2\text{-Csp}^2)$ : 1600-1585 (m-w) et 1500-1400 (m-w)
- $\delta_s(\text{Csp}^2\text{-H})$  dans le plan: 1300-1000 (m)
- $\delta_s(\text{Csp}^2\text{-H})$  hors du plan: (s), R représente un groupement alkyle

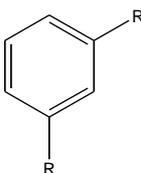




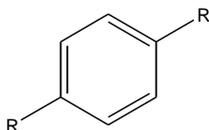
5H adjacents: 770-730 et 710-690



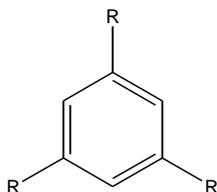
4H adjacents: 770-735 *ortho*



3H adjacents: 810-750 et 710-670 *méta*



2H adjacents: 840-790 *para*



1H isolé: 900-860

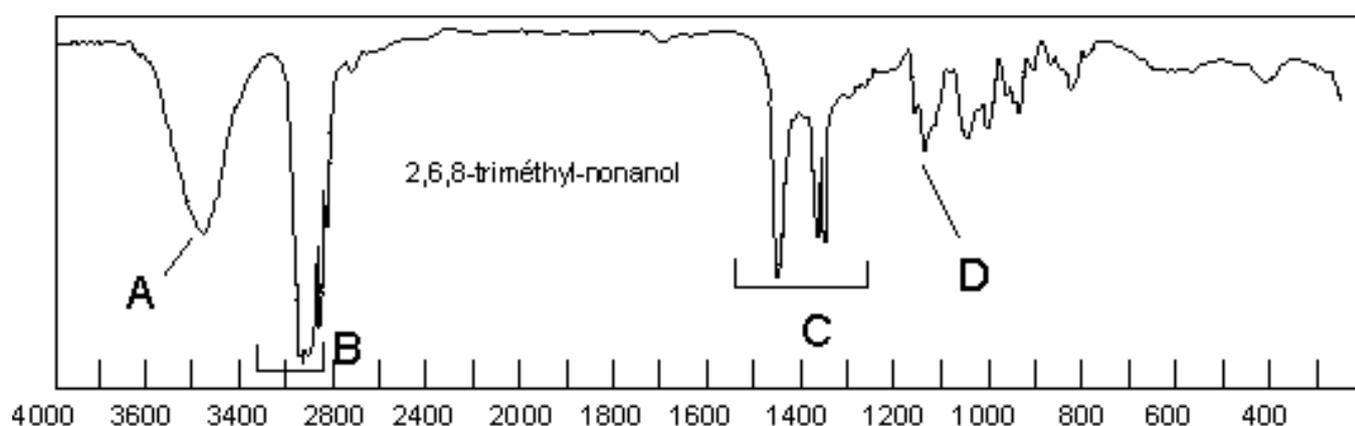
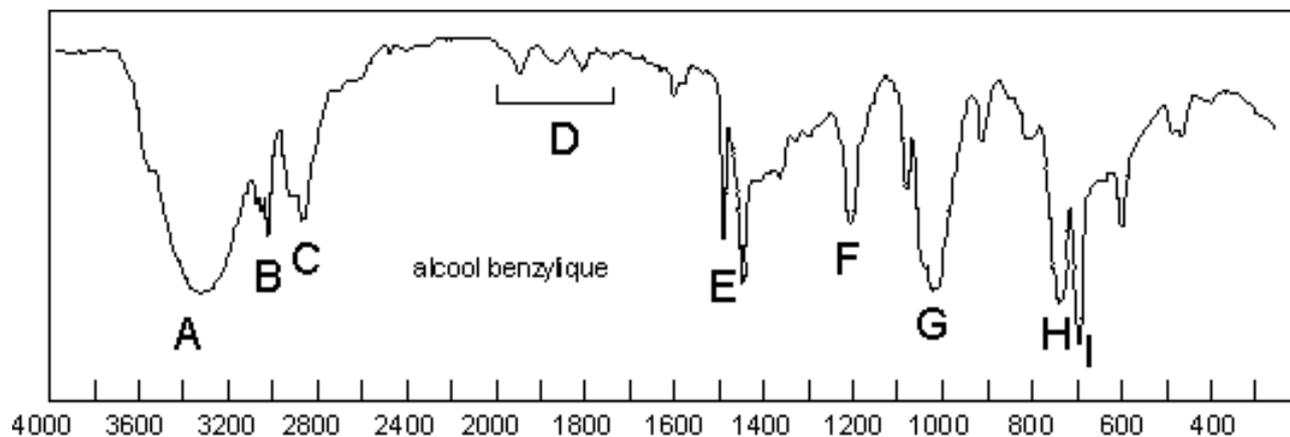
## V- ALCOOLS ET PHÉNOLS

$\nu$  (O-H) *libre* : 3650-3580 (s, fine) en phase vapeur ou en solution diluée.  
*lié* : 3550-3200 (s-m, large); apparaît au détriment de l'OH libre  
 lorsque la concentration augmente.

$\nu$  (C-O) 1260-1000 (s); dépend de la classe de l'alcool

phénol	: 1250-1200
alcool tertiaire	: 1205-1125
alcool secondaire	: 1125-1085
alcool primaire	: 1085-1050

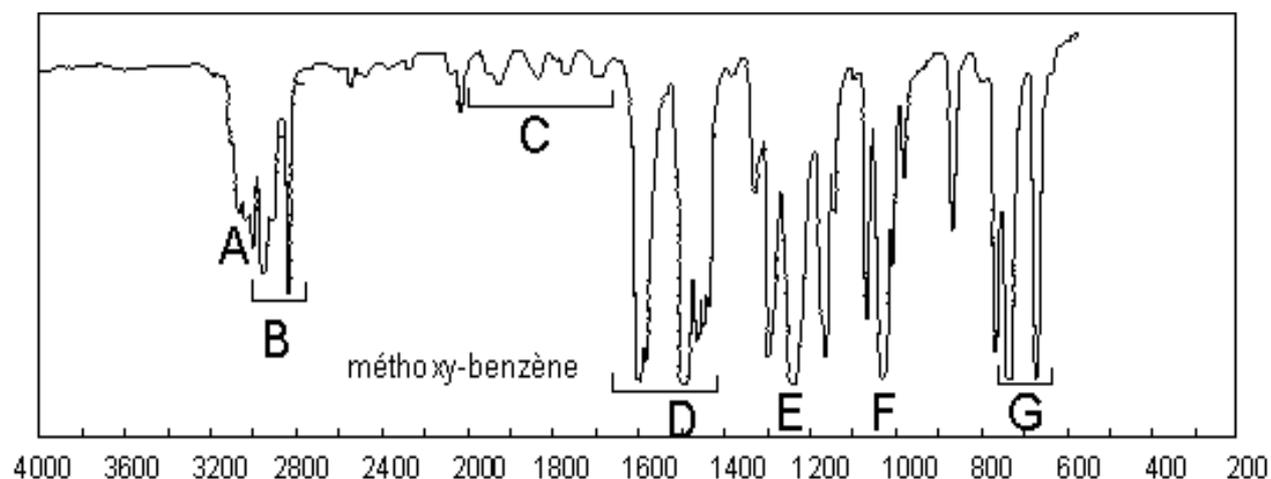
•  $\delta$  (O-H) dans le plan: 1420-1330 bandes peu intéressantes



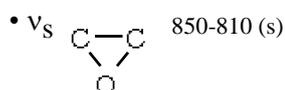
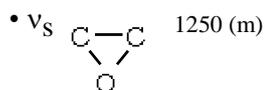
## VI - ÉTHERS ET ÉPOXYDES

### VI.1- Éthers

• $\nu(\text{C-O-C})$	aliphatique	$\nu_{\text{as}}$ : 1200-1085
	aromatique	$\nu_{\text{as}}$ : 1275-1200
	vinylique	$\nu_{\text{s}}$ : 1075-1020



## VI.2- Époxydes



## VII- AMINES

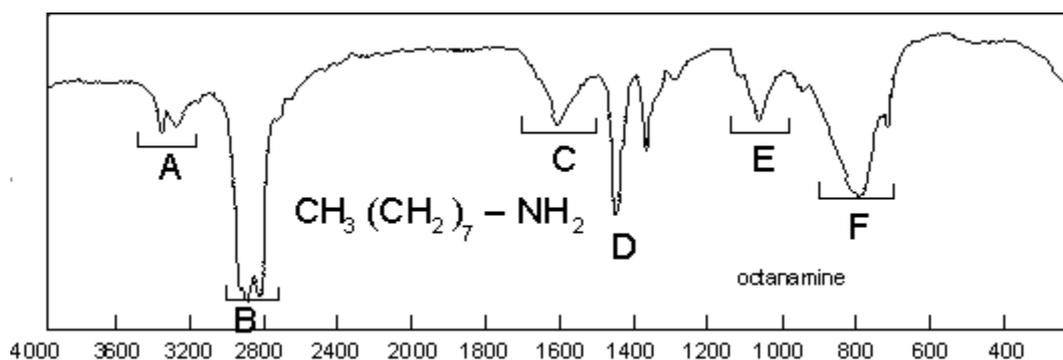
•  $\nu_s(\text{N-H})$  *libre*  $\text{RNH}_2$  et  $\text{ArNH}_2$   $\square_{\text{as}}$ : 3500 (m) et  $\square_{\text{as}}$ : 3400 (m)  
 $\text{RR}'\text{NH}$  : 3500-3310 (w)

*lié* déplacement vers les basses fréquences et bande plus faible.  $\text{RNH}_2$ : 3400-3330 et 3330-3250

•  $\delta_s(\text{N-H})$   $\text{RNH}_2$  : 1650-1580 (m,s)  
 $\text{RR}'\text{NH}$  : 1580-1490 (w) très faible

•  $\delta_s(\text{N-H})$  hors du plan  $\omega$ : 909-666 (m-s) (wagging)

•  $\nu_s(\text{C-N})$   $\text{RNH}_2$  : 1250-1020 (m,w): vibration couplée avec C-C  
 $\text{ArNH}_2$  : 1340-1265 (s)



## VIII- HALOGÉNURES D'ALKYLE

•  $\nu(\text{C-X})$

F	1400-730 (s)
Cl	850-550 (s)
Br	690-500 (s)
I	600-500 (s) hors limites des appareils usuels

•  $\omega(\text{CH}_2\text{-X})$  Cl, Br, I : 1300-1150 (s) (wagging)

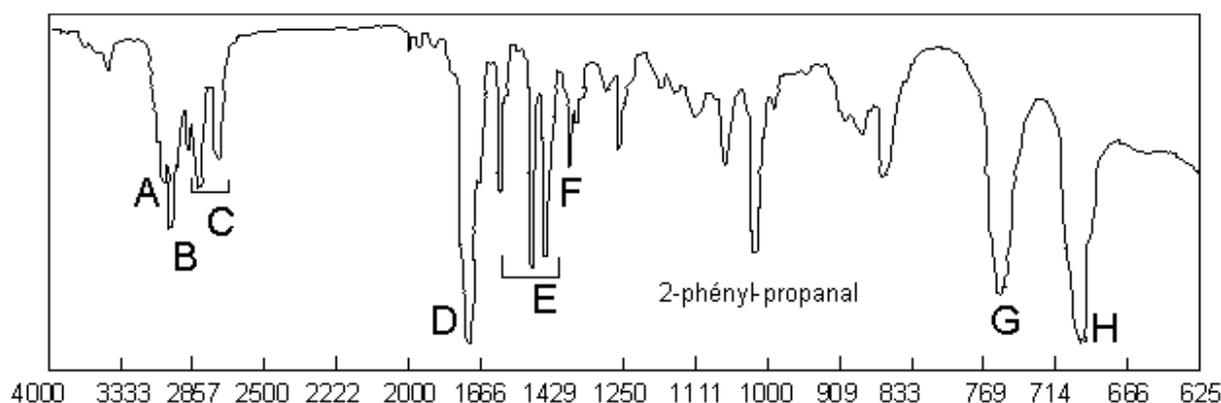
## IX- COMPOSÉS CARBONYLÉS

Les composés carbonyles sont caractérisés par la bande de vibration de valence du carbonyle qui apparaît dans la région 1870-1540. Cette bande est intense, de position relativement constante selon la classe du composé carbonyle et elle donne peu d'interférence avec d'autres bandes.

### IX.1- Aldéhydes RCHO

•  $\nu(\text{C-H})$  2830-2695 (m-w) : cette bande apparaît sous la forme d'un doublet dû à une résonance de Fermi entre  $\nu(\text{C-H})$  et l'harmonique de la bande  $\delta(\text{C-H})$  à 1390. Un doublet vers 2750 (m-s) joint à une absorption du carbonyle  $\nu(\text{C=O})$  est caractéristique du groupement aldéhyde.

•  $\nu(\text{C=O})$  RCHO : 1740-1720 (s)  
C=C-CHO et ArCHO : 1710-1685 (s)



### IX.2- Cétones RCOR'

•  $\nu_s(\text{C=O})$  RCOR' : 1725-1700 (s)

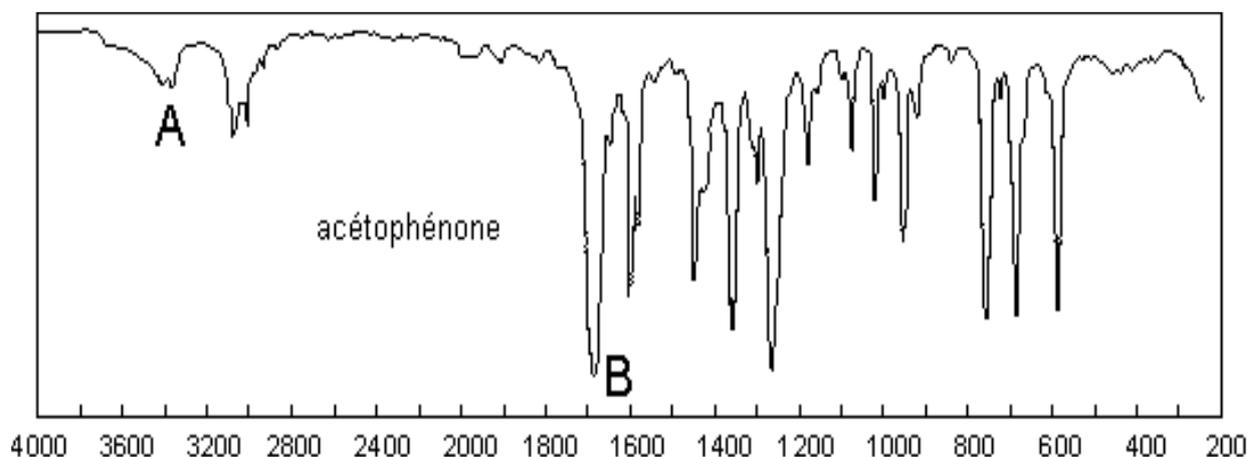
C=C-COR et ArCOR : 1685-1660

Cyclohexanone : 1715

Cyclopentanone : 1750

Cyclobutanone : 1775

•  $\nu_s(\text{C-CO-C})$ : 1300-1100 (m)



### IX.3- Acides carboxyliques RCOOH

•  $\nu_s(\text{O-H})$  *monomère* OH libre : 3520, en solution diluée dans des solvants non-polaires ou en phase vapeur.

*dimère* 3300-2500 (s,large). Cette bande très large d'allure caractéristique est constituée par de nombreuses absorptions d'harmoniques et de combinaisons.

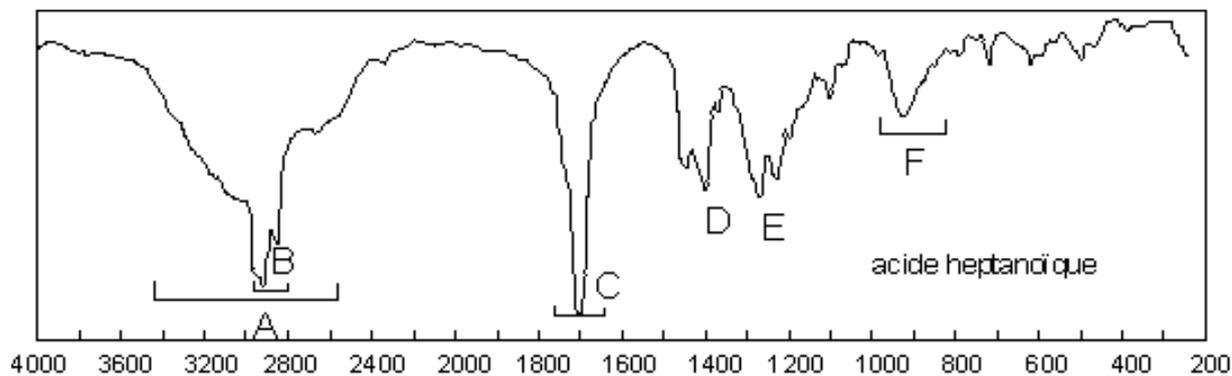
•  $\nu_s(\text{C=O})$  *monomère* 1760 (très intense)

*dimère* 1720-1705 (très intense). L'abaissement de fréquence par rapport au monomère est dû à la résonance et à la conjugaison. C=C-COOH et ArCOOH : 1710-1680 (très intense)

•  $\nu_s(\text{O-C=O})$  : 1320-1210 (m)

•  $\delta_s(\text{O-H})$  dans le plan: 1440-1396 (m-w)

•  $\delta_s(\text{O-H})$  hors du plan: 920 (m, large)



#### IX.4- Esters RCOOR' et Lactones

•  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  RCOOR': 1750-1735 (s)

C=C-COOR' et ArCOOR': 1730-1715 (s)

CH<sub>3</sub>-COO-CH=CH<sub>2</sub>: 1775 (s)

CH<sub>3</sub>-COOPh: 1770 (s)

$\delta$ -lactones: 1750-1735 (s)

$\gamma$ -lactones: 1795-1760 (s)

•  $\nu_s(\text{C}-\text{O})$  1300-1000 (s): deux bandes asymétriques couplées dues à C-CO-O et O-C-C.

•  $\nu_s(\text{C}-\text{CO}-\text{O})$  RCOOR': 1210-1165 (s, large)

CH<sub>3</sub>COOR': 1240

CH<sub>3</sub>COOH=CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>COOPh: 1190-1140

C=C-COOR: 1300-1160 (bande multiple)

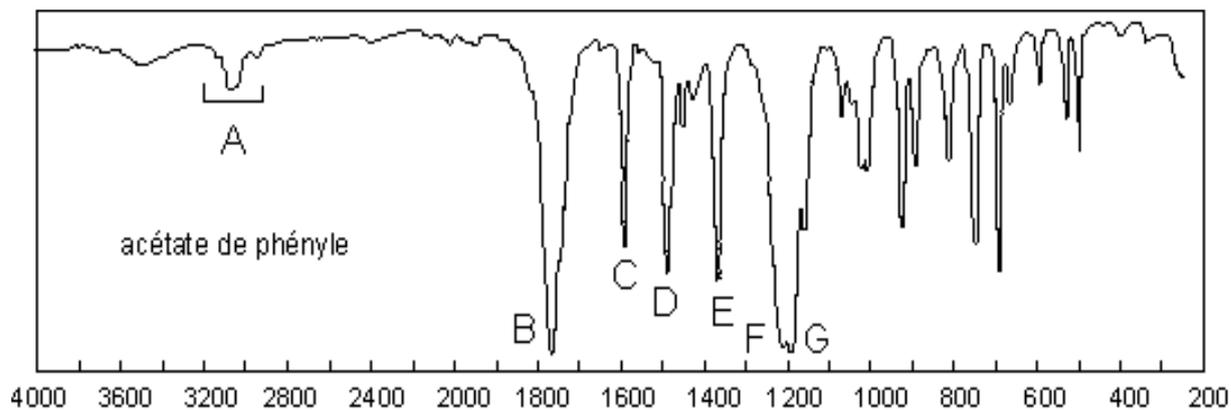
ArCOOR: 1310-1250

lactones: 1250-1110

•  $\nu_s(\text{O}-\text{C}-\text{C})$  O-CH<sub>2</sub>-C: 1065-1030

O-CHR-C: 1100

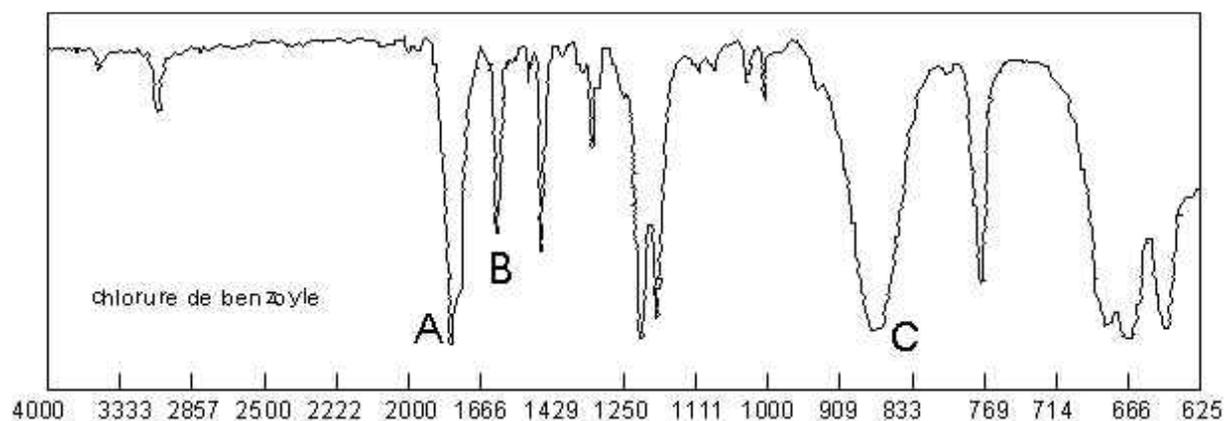
O-Ar: 1110



### IX.5- Halogénures d'acides $\text{RCOX}$ , $\text{X} = \text{Halogène}$

•  $\nu(\text{C=O})$   $\text{RCOX}$ : 1815-1785 (s)

$\text{C=C-COX}$  et  $\text{ArCOX}$ : 1800-1750 (s)

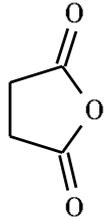


### IX.6- Anhydrides d'acides $\text{RCO-O-COR}'$

•  $\nu(\text{C=O})$  Il y a deux bandes couplées.

*non conjuguée*  $\nu_{\text{as}} = 1820$  (s) (la plus intense) et  $\nu_{\text{s}} = 1750$  (s) (la moins intense)

*conjuguée*  $\nu_{\text{as}} = 1775$  (s) (la plus intense) et  $\nu_{\text{s}} = 1720$  (s) (la moins intense)



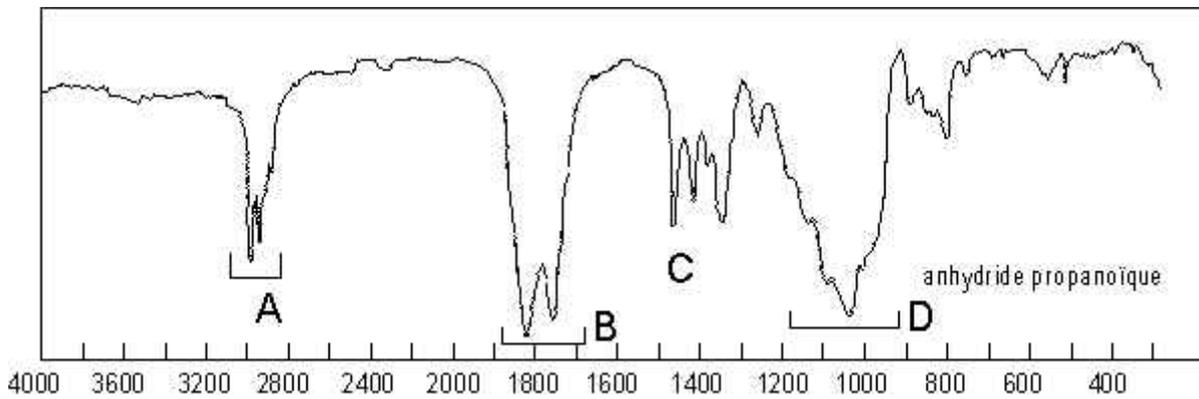
$\nu_{as} = 1865$  (s) (la moins intense)

$\nu_s = 1780$  (s) (la plus intense)

•  $\nu_s(\text{C-CO-O-CO-C})$

*non conjuguée* : 1050

*cyclique* : 950-910 et 1300-1170.



### IX.7- Amides $\text{RCONH}_2$ , $\text{RCONHR}'$ , $\text{RCONR}'\text{R}''$

•  $\nu_s(\text{N-H})$   $\text{RCONH}_2$

en solution diluée dans un solvant non-polaire:

$\nu_{as} = 3520$  (m) et  $\nu_s = 3400$  (m)

à l'état solide:  $\nu_{as} = 3350$  (m) et  $\nu_s = 3180$

(m)

$\text{RCONHR}'$

(en solution diluée (NH, libre):  $\nu = 3500\text{-}3400$

(m)

plusieurs  
3060 (m)

en solution concentrée ou à l'état solide,  
bandes car dimères *cis* ou *trans* :  $\nu = 3330-$

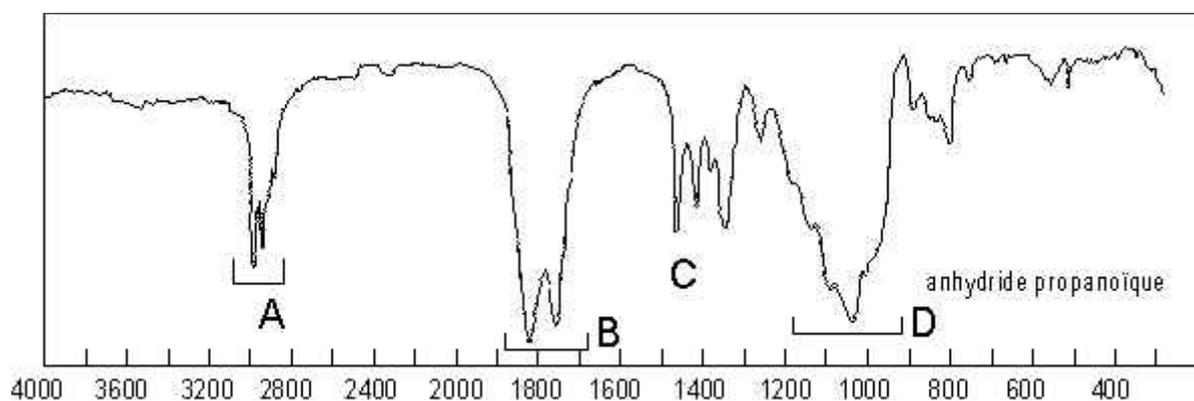
•  $\nu$  s(C=O) Bande AMIDE I

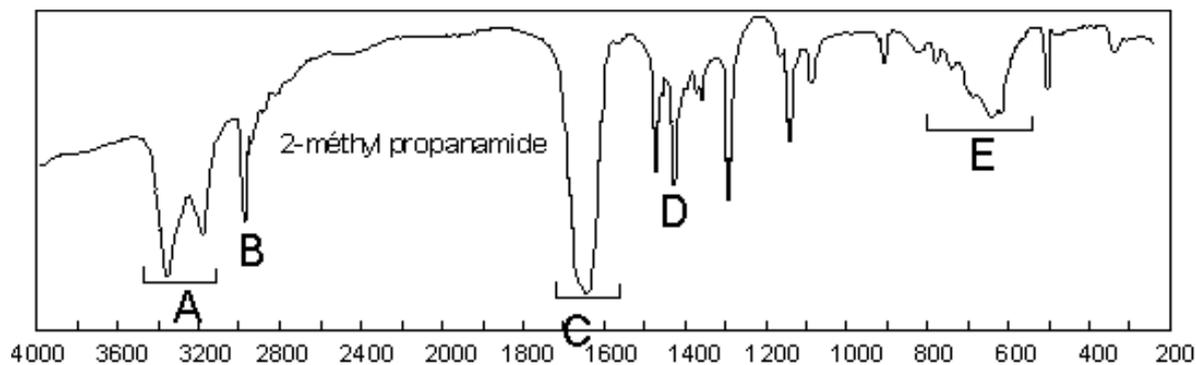
RCONH <sub>2</sub> [liaisons H]	1690 (s) (solution diluée)
	1650 (s) (état solide)
RCONHR' [liaisons H]	1700-1680 (s) (solution diluée)
	1640 (s) (état solide)
RCONR''	1680-1630 (s) quel que soit l'état physique car liaison H possible; la position dépend de la polarité du solvant).

•  $\delta$ s(N-H) Bande AMIDE II

RCONH <sub>2</sub>	1665-1620 (s) (état solide, dans bande amide I)
	1620-1590 (s) (solution diluée)
RCONHR'	1570-1515 (s) (état solide)
	1550-1510 (s) (solution diluée)

•  $\nu$  (C-N) :  $\cong 1400$   
 •  $\omega$  (N-H) : 800-650 (wagging)



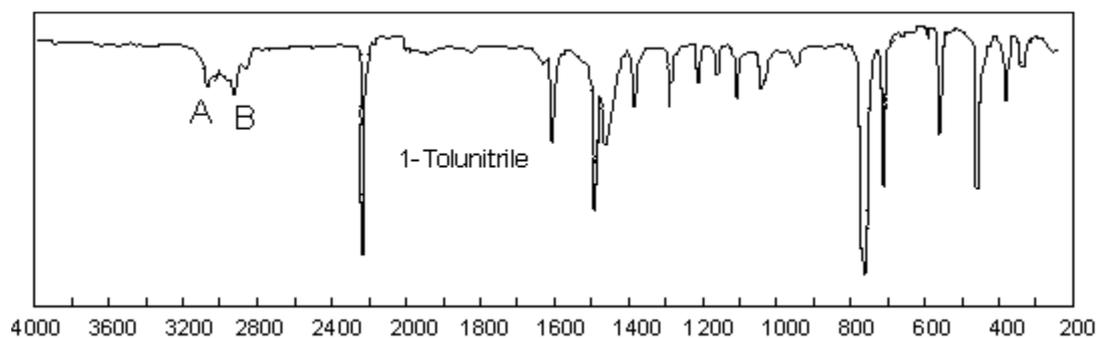


### IX.8- Lactames

- $\nu_s(\text{N-H})$ : 3200 (conformation cis)
- $\nu_s(\text{C=O})$   $\delta$ -lactames: 1650  
 $\gamma$ -lactames: 1750-1700  
 $\beta$ -lactames: 1760-1730
- $\delta_s(\text{N-H})$  hors du plan: 800-700

### X- NITRILES

- $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$  RCN 2260-2240 (w-m) (bande très fine)  
ArCN 2240-2220  
C=C-CN 2200-2150



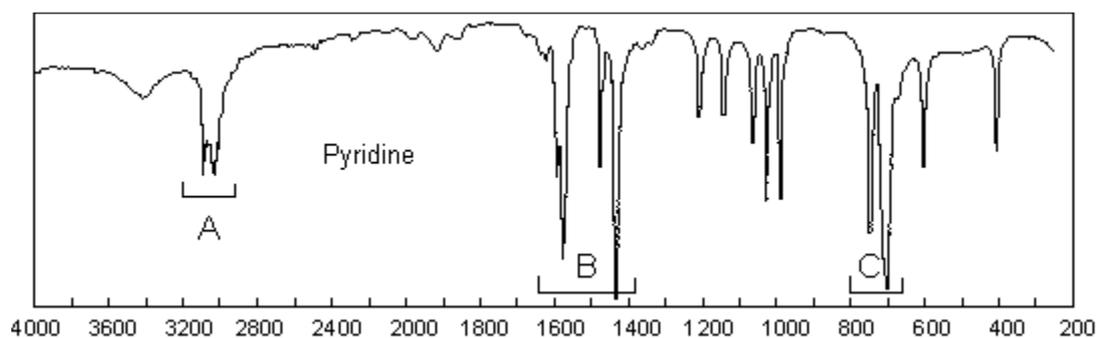
### XI- ISONITRILES, ISOCYANATES, ISOTHIOCYANATES ET THIO-CYANATES

R-N=C-I ; R-N=C=O ; R-N=C=S ; RSC $\equiv$ N :

v: 2270-2200

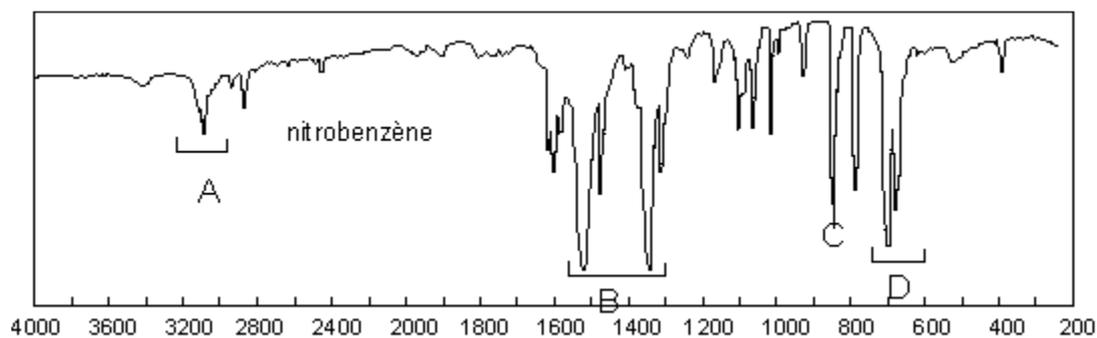
## XII- COMPOSÉS CONTENANT DES LIAISONS C=N

- $\nu_{\text{C=N}}$ : 1690-1630 (m) [imines R-CH=NR (base de Schiff) et oximes RR'C=N-OH]
- $\nu_{\text{N-H}}$  : 3400-3300 (m) imines



## XIII- DÉRIVÉS NITRÉS

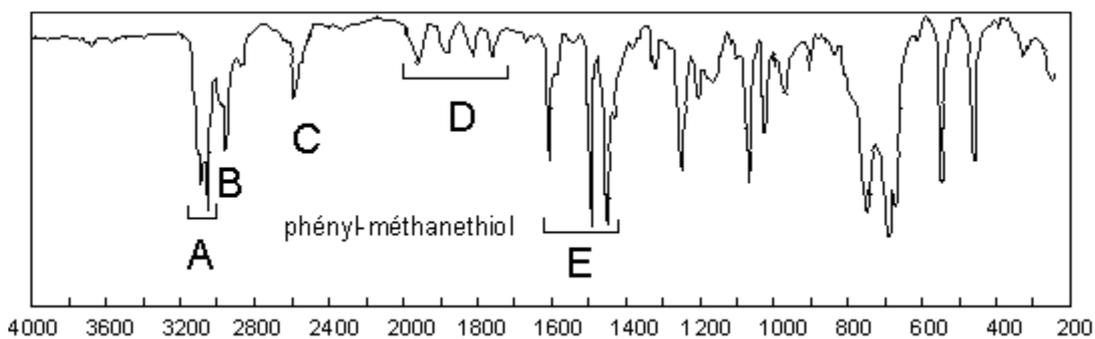
- $\nu(\text{NO}_2)$  :  $\text{RNO}_2$   $\nu_{\text{as}} \cong 1550$  (s) et  $\nu_{\text{s}} \cong 1370$  (s)  
 $\text{C=C-NO}_2$  et  $\text{Ar-NO}_2$   $\nu_{\text{as}} = 1550-1500$  (s) et  $\nu_{\text{s}} = 1360-1290$  (s)
- $\nu_{\text{C=N}}$   $\text{ArNO}_2$ : 870



## XIV- COMPOSÉS SOUFRÉS

### XIV.1- Thiols RSH et thioéthers RSR'

- $\nu_{\text{S-H}}$ : 2600-2550 (w) (peut ne pas être détectée)
- $\nu_{\text{S-C}}$ : 710-570 (w) pas d'intérêt pratique.



#### XIV.2- Dérivés thiocarbonylés $R-(C=S)-R'$

- $\nu(C=S)$ : 1250-1020 (s) (région  $\nu(C-O)$  et  $\nu(C-N)$ )

#### XIV.3- Sulfoxydes $RR'S=O$

- $\nu(S=O)$ : 1070-1030 (s)

#### XIV.4- Sulfones $RR'SO_2$

- $\nu(SO_2)_{as}$ : 1350-1300 (s)
- $\nu(SO_2)_s$ : 1160-1120 (s)

#### XIV.5- Sulfonamides $RSO_2NH_2$

- $\delta(SO_2)_{as}$ : 1370-1335 (s)
- $\delta(SO_2)_s$ : 1170-1155 (s)
- $\nu_{s(N-H)}$   $RSO_2NH_2$  (état solide)  $\nu_{as}$ : 2290-3330 (s) et  $\nu_s$ : 3300-3250 (s)  
 $RSO_2NHR'$   $\nu$ : 3265 (s)

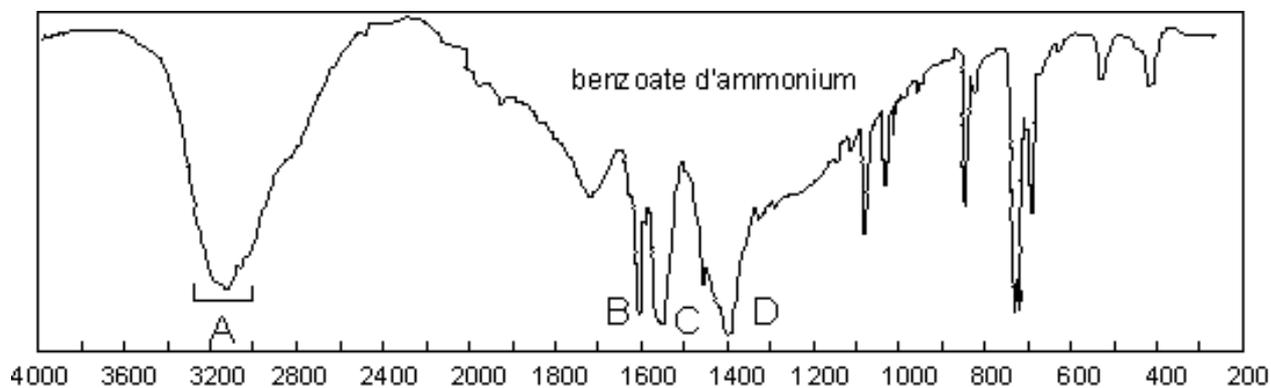
#### XIV.6- Sulfonates d'alkyle $RSO_2OR'$

- $\nu(SO_2)_{as}$ : 1370-1335 (s)
- $\nu(SO_2)_s$ : 1195-1170 (s)

### XV- SPECTRES DE SELS

#### XV.1- L'anion carboxylate $R-COO^-$

- $\nu_{as}$ : 1650-1600 (s)
- $\nu_s$ : 1 400 (plus faible que  $\nu_{as}$ )



### XV.2- Sels d'amines

Type	$\delta_{(N-H)}$	$\nu_{(N-H)}$ (s, large)
$NH_4^+$	1430 (s, large)	3300-3030, plus des bandes de combinaison à 2000-1700
$RNH_3^+$	s: 1600-1575 as: 1550-1500	3300-2800, plus des bandes de combinaison à 2800-2000
$RR'NH_2$ +	1620-1560	3000-2700, plus des bandes de combinaisons jusqu'à 2250
$RR'R''N$ $H^+$	(w): sans intérêt	2700-2250
$R_4N^+$	absence de liaison N-H	

## XVI- Exercice d'imprégnation

On se propose, dans cette partie, quelques exercices afin de déterminer la structure chimique des molécules à partir de leurs spectres infrarouge.

Avant de répondre à ces questions

### Il Faut Savoir

1- Comment lire un spectre IR ? Il ne faut pas chercher à tout analyser. Regarder surtout la présence ou l'absence de bandes d'absorption correspondant aux vibrations des fonctions caractéristiques :

-Bande large à 3000  $\text{cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison O-H

-Bande intense à 1700  $\text{cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison C=O

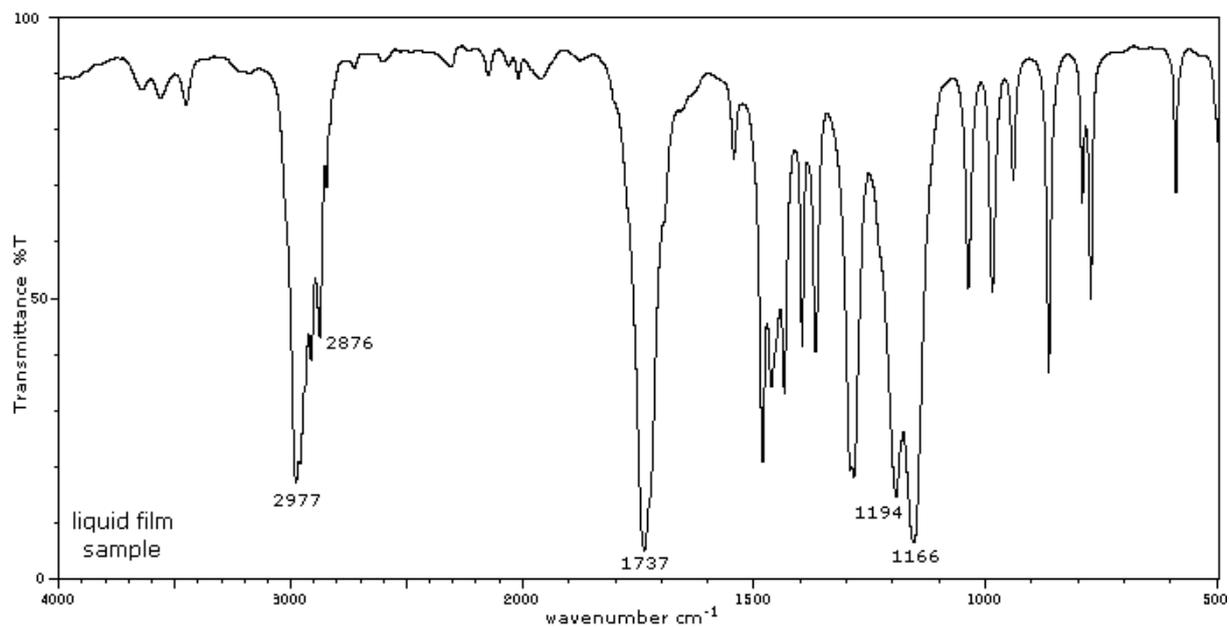
-Bande intense à 1650  $\text{cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison C=C (Si on connaît la structure de la molécule, on peut essayer de repérer d'autres bandes d'absorption correspondant aux vibrations des fonctions caractéristiques) comment rédiger lors de 2- 2- 2-

2- Comment interpréter un spectre infrarouge: l'interprétation d'un spectre IR ? on utilise des phrases du type : « On observe une bande (intense, large...) pour un nombre d'onde  $\sigma = \dots$ , caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison ... ».

### Exercice 01

Trouvez la formule développée de la molécule dont la formule brute est la suivante:  $C_5H_{12}O$

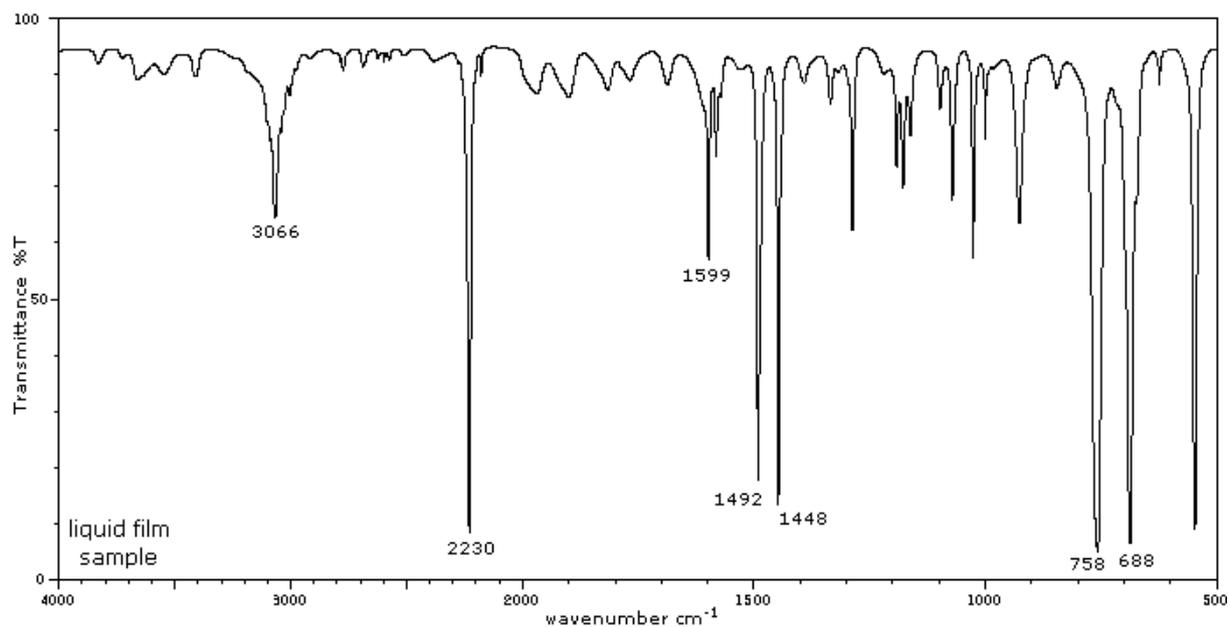
Indice : contient un groupement tBu



### Exercice 02

Même question que précédemment :

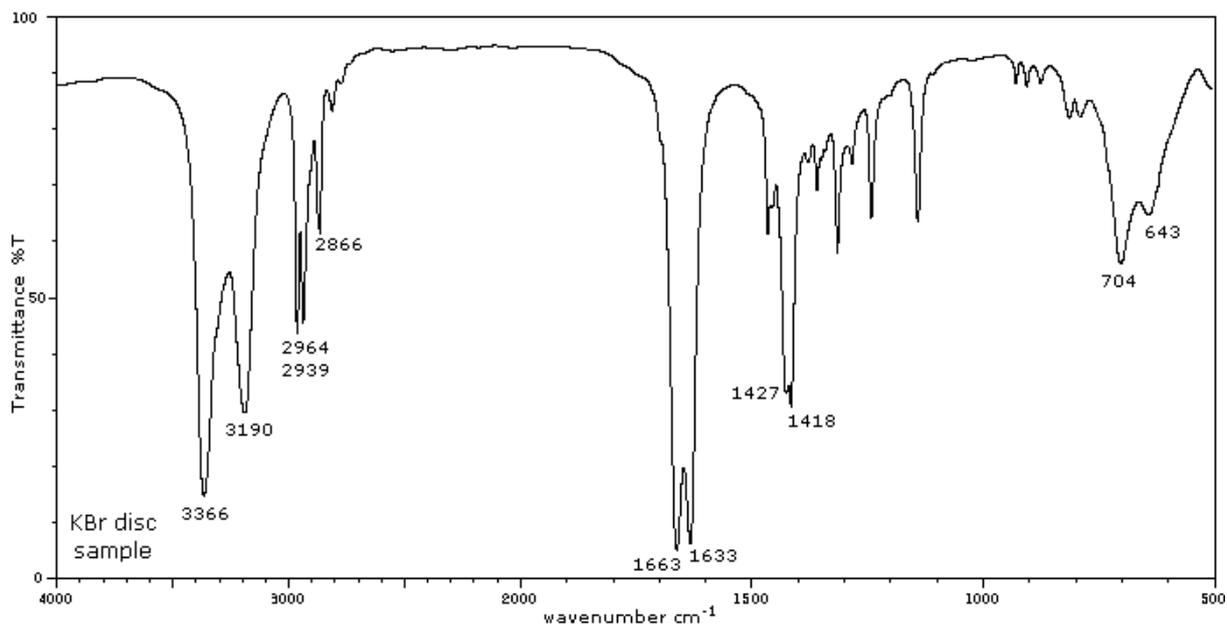
Formule brute :  $C_7H_5N$



### Exercice 03

Même question que précédemment

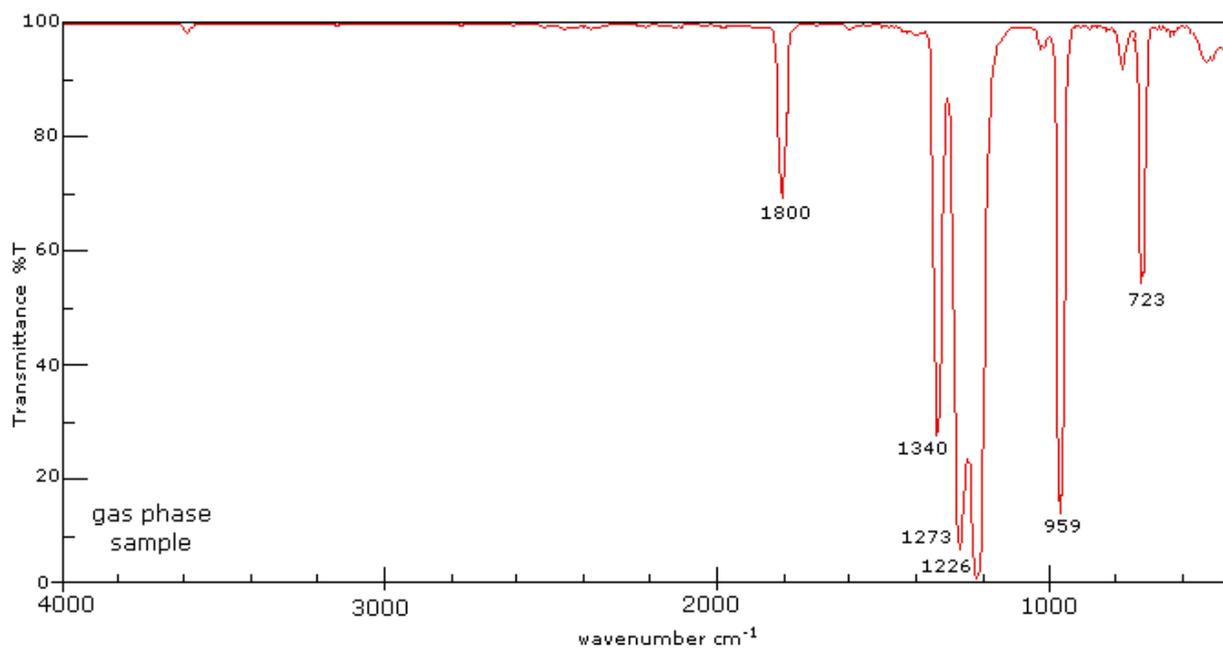
Formule brute :  $C_5H_{11}ON$



#### Exercice 4

Même question que précédemment

Formule brute :  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$

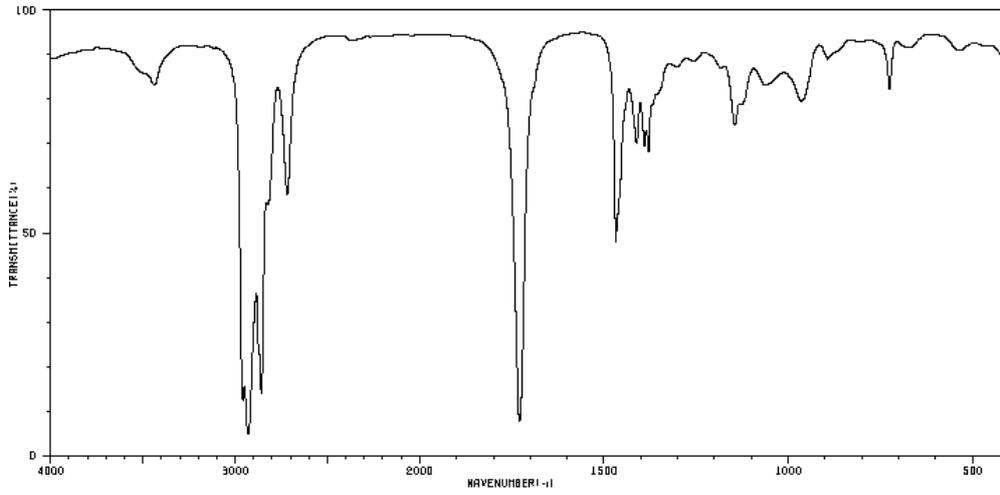


#### Exercice 05

Attribuer les spectres : phénol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ), méthanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ), but-1-yne ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ),

Octanal ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ ), Cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), acide acétique ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) dont les spectres IR sont les suivants :

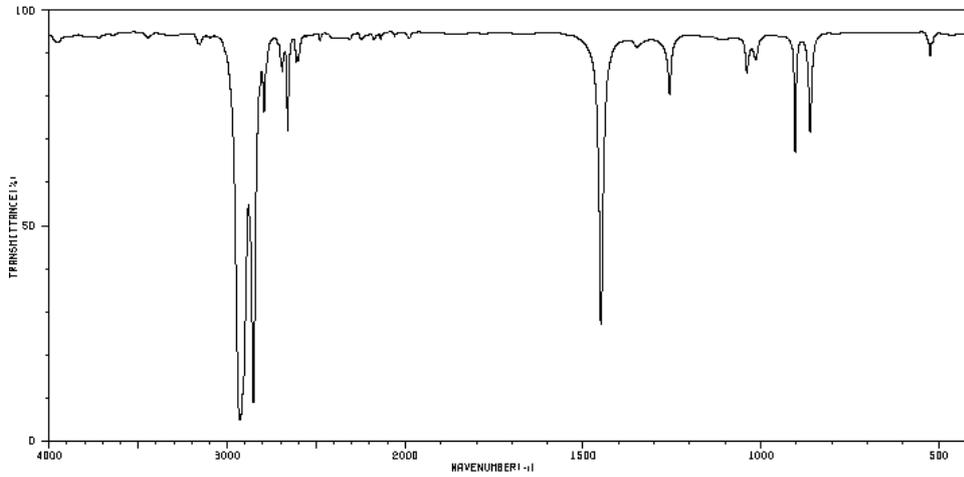
HIT-NO=2604	SCORE= ( )	SDBS-NO=4269	IR-NIDA-01989 : LIQUID FILM



3438	79	1468	46	1059	79
2958	12	1412	68	963	77
2930	4	1391	66	894	86
2873	21	1379	66	800	86
2858	13	1146	70	725	79
2717	57	1130	77		
1729	7	1064	79		



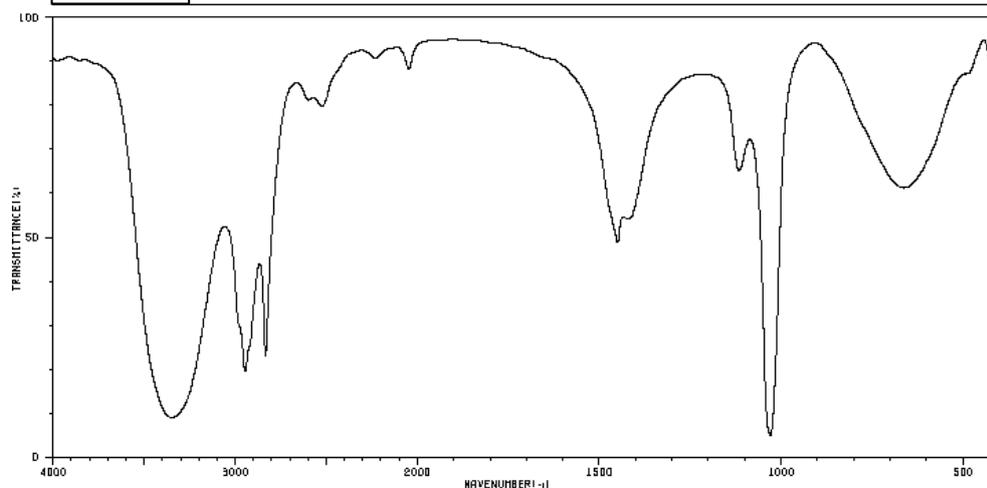
HIT-NO=1236	SCORE= ( )	SDBS-NO=897	IR-NIDA-05221 : LIQUID FILM



2928	4	1460	26
2853	8	1257	77
2794	72	1039	81
2690	81	1015	84
2661	70	904	64
2613	84	862	68
2599	84	624	86



HIT-NO=2237	SCORE= ( )	SDBS-NO=3302	IR-NIDA-63354 : LIQUID FILM



3347	6	1116	62
3336	8	1030	4
2945	16	662	58
2833	22		
2522	77		
2046	84		
1450	47		

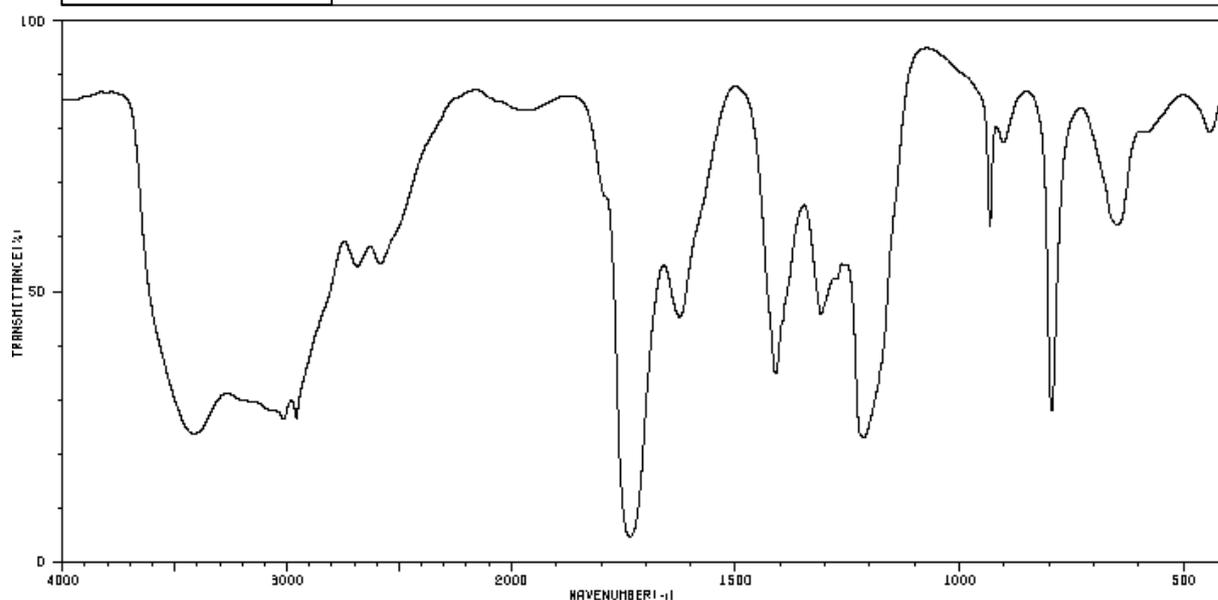


### Exercice 06

Même question que précédemment

Formule brute :  $C_2H_3O_2Cl$

HIT-NO=1746	SCORE= ( )	SDBS-NO=1983	IR-NIDA-08825 : KBR DISC



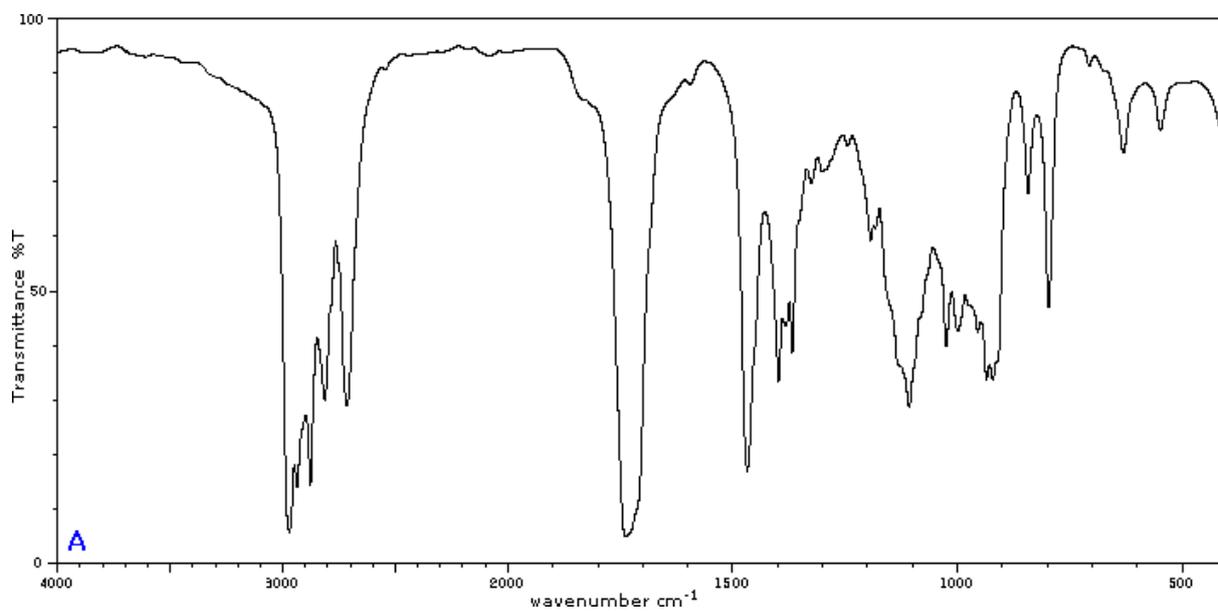
3414	23	1624	44	648	60
3404	23	1411	34	441	77
3014	26	1309	44		
2967	26	1216	29		
2887	53	932	60		
2583	53	902	74		
1736	4	794	27		

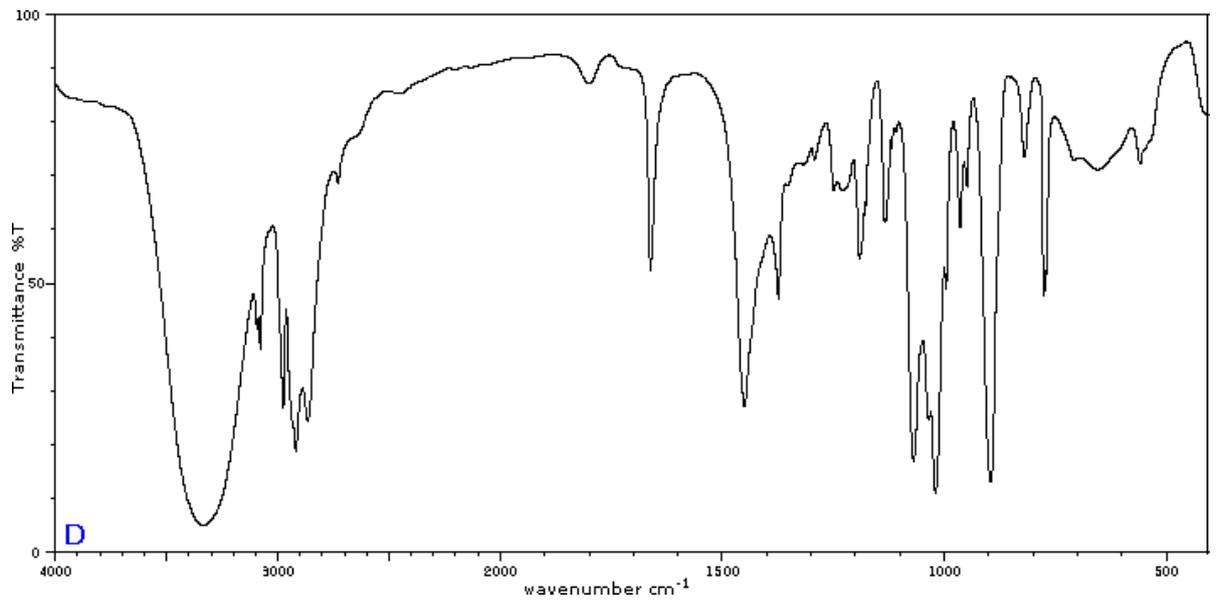
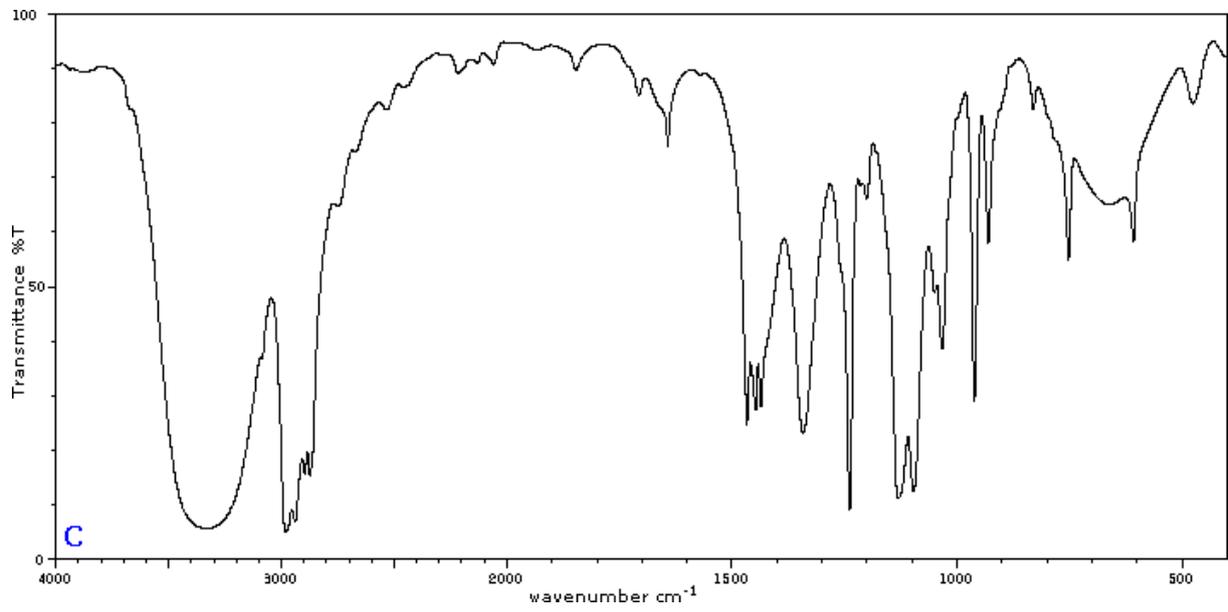
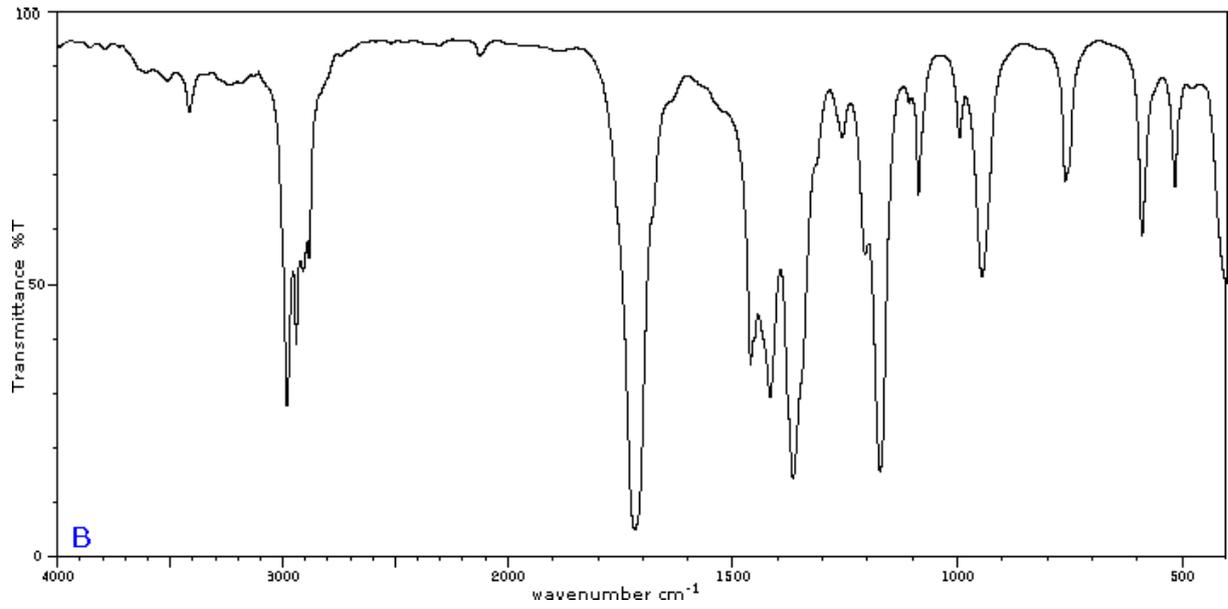


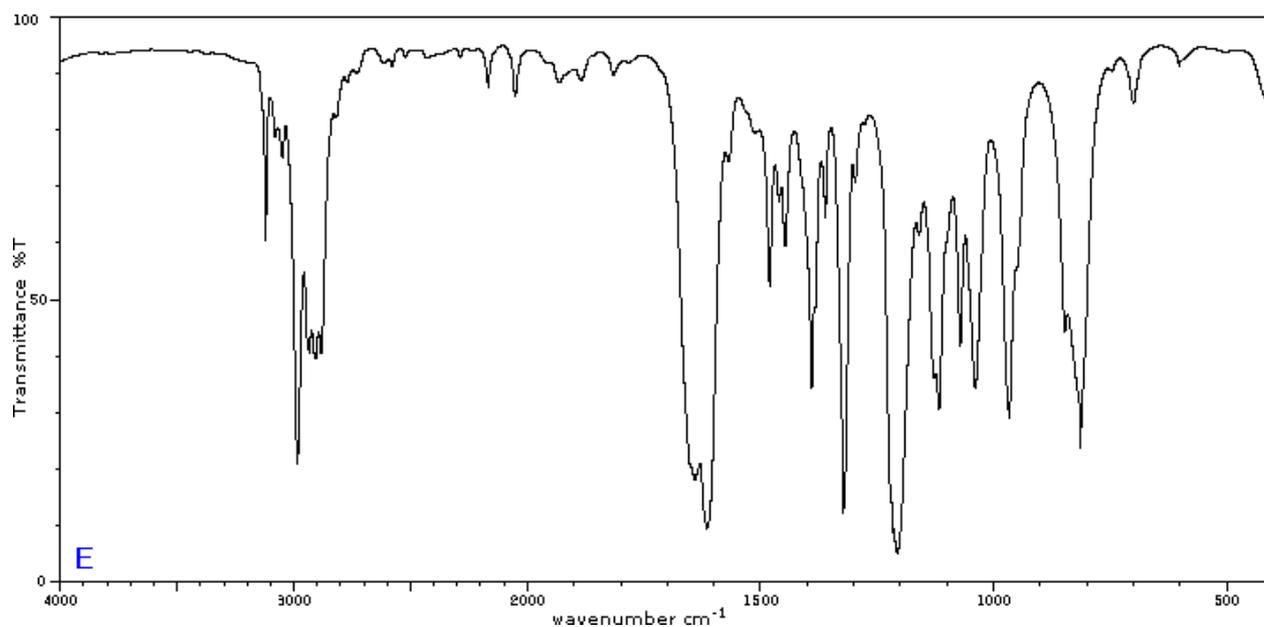
### Exercice 07

Formule brute :  $C_4H_8O$

Trouvez les structures possibles et attribuez les spectres

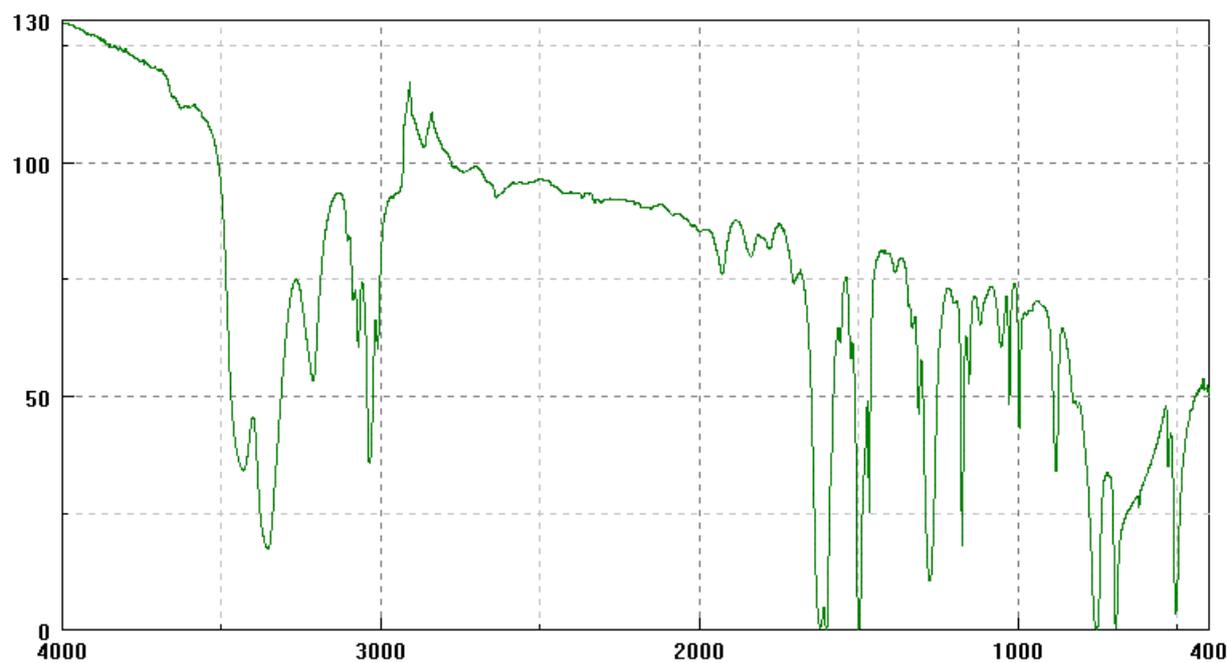
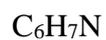






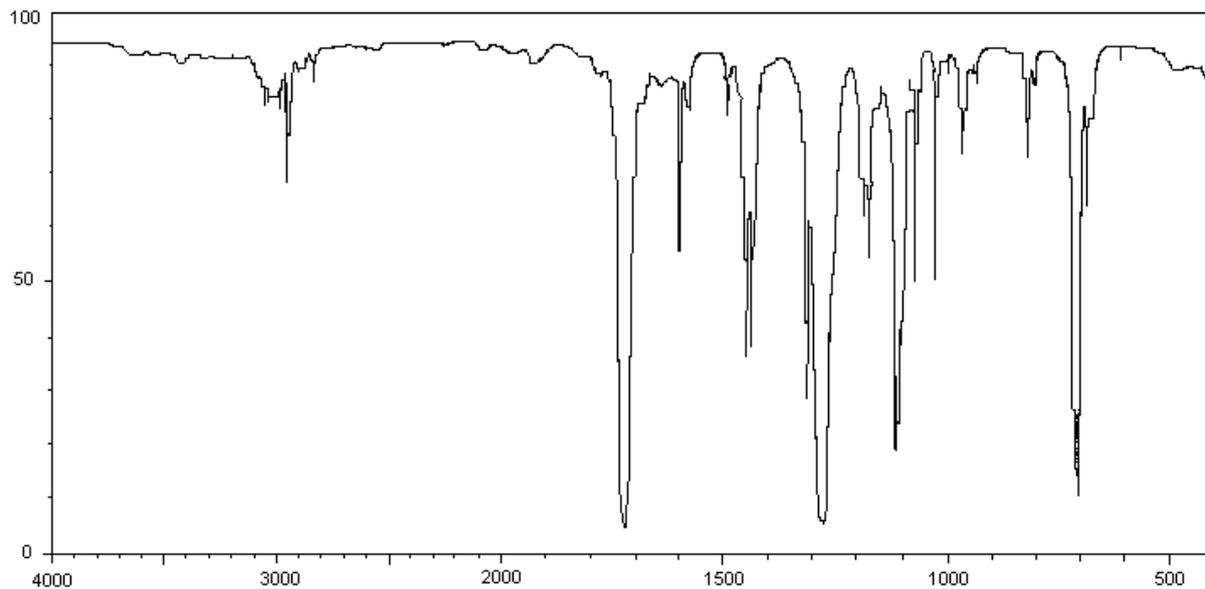
### Exercice 08

Trouvez la formule développée de la molécule dont la formule brute est la suivante



### Exercice 09

Trouvez la formule développée de la molécule dont la formule brute est la suivante: :  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$



### Exercice 10

Le spectre ci-dessous est –il un spectre d'un :

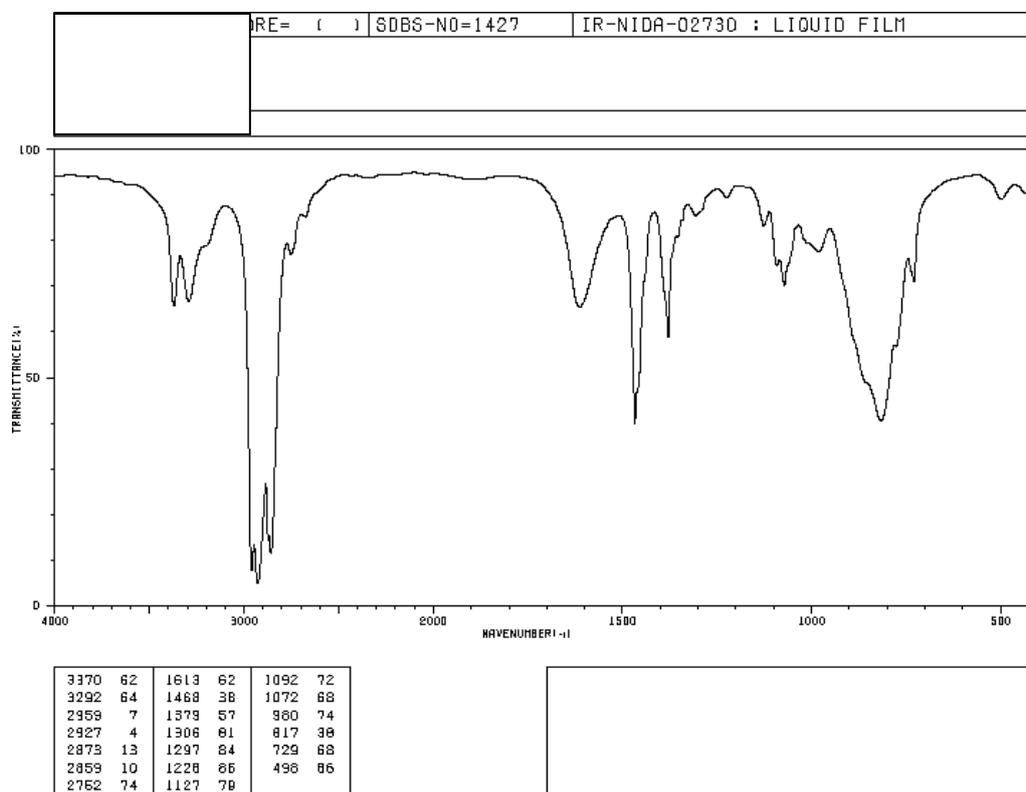
Amide primaire ?

Amide secondaire ?

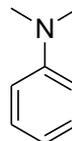
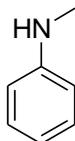
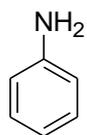
Nitrile ?

Amine primaire ?

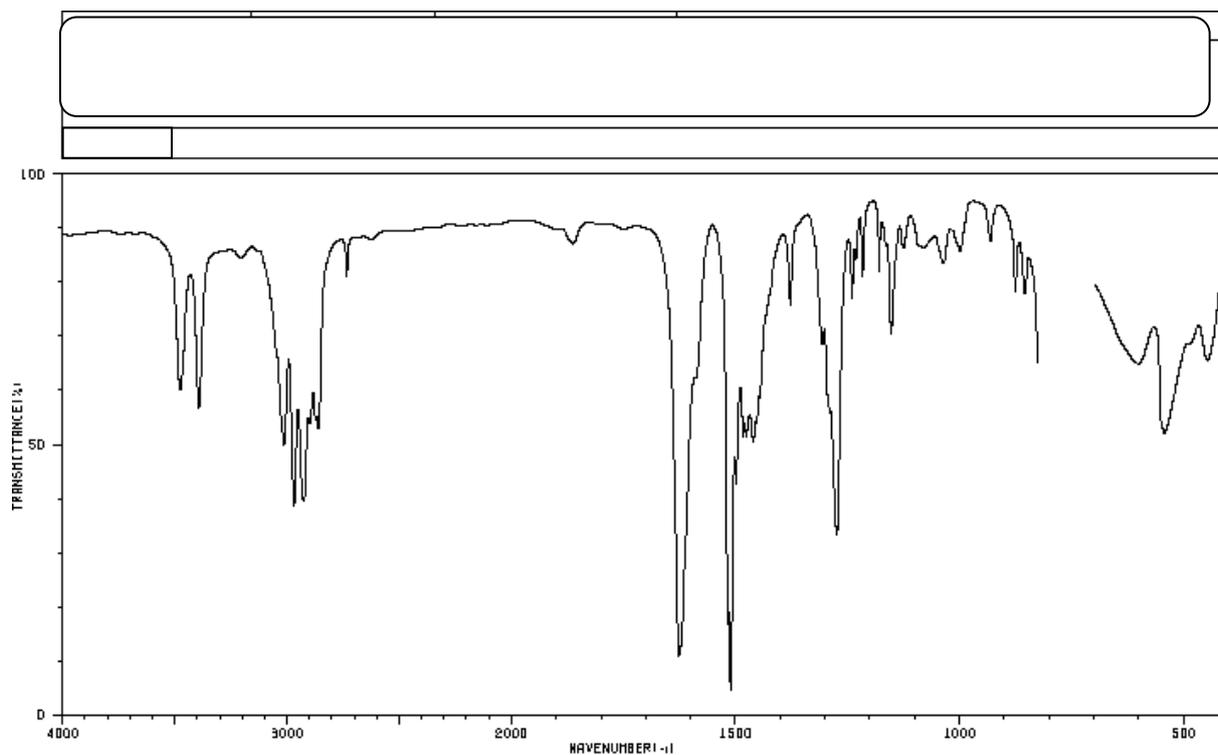
Amine secondaire ?



# Exercice 11



?



3477	68	2873	59	1483	50	1274	32	1036	61
3394	55	2859	52	1475	50	1240	74	998	81
3207	81	2734	78	1460	49	1231	81	876	74
3013	49	1626	10	1453	62	1216	79	864	74
2968	37	1516	16	1378	72	1180	79	801	62
2925	38	1511	4	1307	86	1153	68	543	50
2898	62	1498	42	1290	63	1042	81	447	64

## Bibliographie

1. **Colthup, Daly et Wiberley** - Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy - Academic Press, 1990.
2. **Dyer** - Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds - Heyden, 1972.
3. **Griffith** - Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Wiley, 1986.
4. **Mentzen B.F.** - Spectroscopies Infrarouge et Raman - Masson 1974, 246 p.
5. **Pouchert** - Aldrich Library of Infrared Spectra - Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin.
6. **Pouchert** - Aldrich Library of FT-IR Spectra - Milwaukee, 1985.

