

Chapitre 5: Spectres de Vibration des molécules polyatomiques

Modes normaux de vibration et degrés de liberté

Un mouvement de vibration est un mouvement interne à la molécule : variation de distance interatomique, d'angle de liaison. Pour une molécule diatomique A-B, le seul mouvement interne de vibration possible est la variation de la distance r_{AB} . Dans les molécules polyatomiques, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent non seulement des mouvements d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons.



- **Pour une molécule non-linéaire de N atomes**, il faut donc $3N$ coordonnées (dites degrés de liberté) pour définir la position de tous les atomes, 3 coordonnées pour la position du centre de masse qui correspondent au mouvement de la translation de la molécule et 3 coordonnées pour définir les mouvements de rotation.

Il reste donc **$3N - 6$** coordonnées ou degrés de liberté pour décrire les mouvements autres que la rotation et la translation, ce sont les modes normaux de vibration

- **Pour une molécule linéaire de N atomes** on a que de 2 angles donc 2 degrés de liberté, pour définir son orientation, son mouvement vibrationnel est décrit par **$3N - 5$** degrés de liberté. (Puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée).

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent à la même fréquence, et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

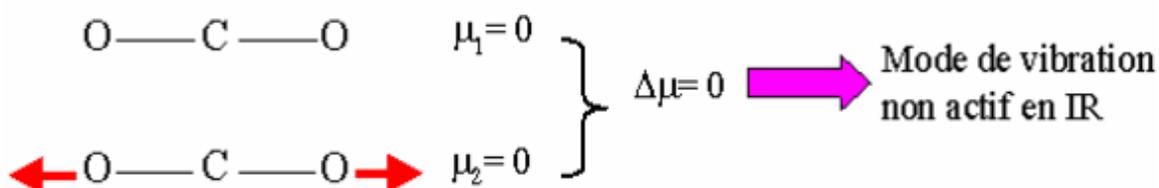
Vibrations actives ou inactives - vibrations dégénérées

Activité

Tous les mouvements de vibration d'une molécule ne sont pas actifs en infrarouge et il existe des règles de sélection. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut qu'elle entraîne une variation du moment dipolaire μ de la molécule.

Exemple : molécule de CO₂

L'un de ses modes de vibration ne fait pas varier le moment dipolaire de la molécule :



Dégénérescence

Les modes doublement ou triplement dégénérés sont caractérisés par une même fréquence de vibration.



Ces 2 vibrations d'élongation de liaison CO sont non dégénérées : vers 1388 et 2349 cm^{-1} .



Ces 2 vibrations de déformation de l'angle OCO sont doublement dégénérées : vers 667 cm^{-1} .

Vibrations fondamentales

Une vibration est dite fondamentale si sa fréquence correspond à celle d'un mode normal de vibration. Parmi les vibrations fondamentales, certaines peuvent être absentes sur le spectre IR en raison de leur inactivité. Par contre, ce spectre est compliqué par l'apparition d'autres bandes dues à des vibrations harmoniques (2^{vd} une fondamentale principalement) ou à des vibrations de combinaison (ex. $\nu_1 + \nu_2$). Leur intensité reste souvent faible devant celle des bandes fondamentales.

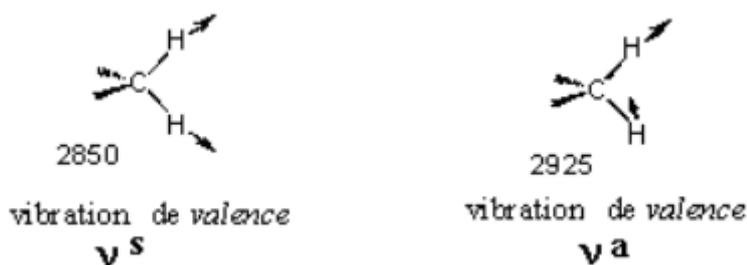
- des **bandes fondamentales** dues aux vibrations correspondant aux transitions $v=0 \rightarrow v=1$
- des **bandes de combinaison** ($v_1 + v_2$ par exemple)
- des **bandes harmoniques** multiples de bandes fondamentales ($2v$ essentiellement).

Types de mouvements de vibration et notations (Rappel)

En première approximation, les modes sont classés en fonction de deux paramètres :

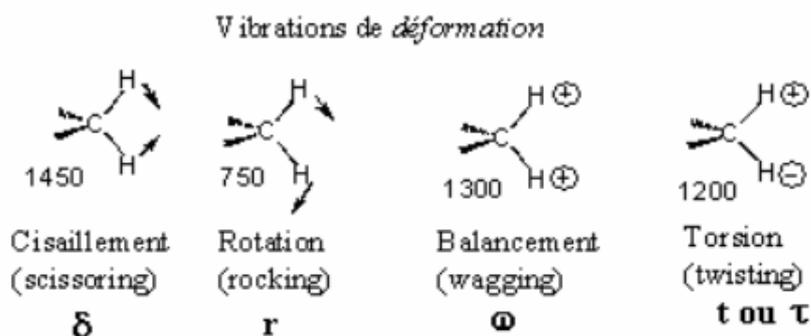
1. **mode de vibration** qui modifie les longueurs des liaisons : vibration de valence

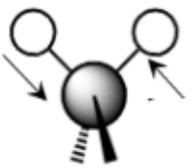
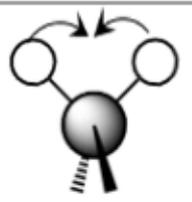
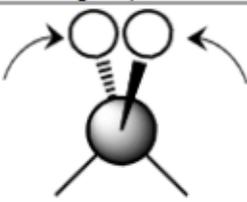
Pour des groupements formés de liaisons identiques (NH₂, CH₃, CH₂..), ces liaisons vibrent simultanément. Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est **dit symétrique** (indice **s**). Il est **asymétrique ou antisymétriques** 'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice **a**).



2. **modes de déformation** angulaire qui modifient les angles entre liaisons :

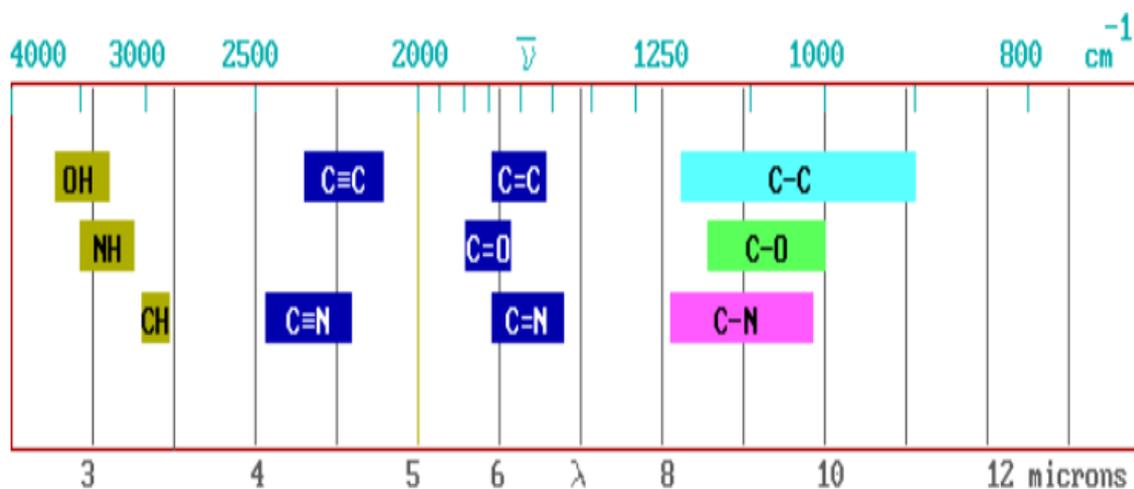
Pour un groupement fonctionnel formé d'une seule liaison (O-H, C=O..), on utilise les notations δ et γ pour les déformations dans le plan et hors du plan respectivement. Pour des groupements formés de liaisons identiques (NH₂, CH₃, CH₂..), plusieurs notations sont utilisées. On peut illustrer ceci avec l'exemple du méthylène.



Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

Différentes zones du spectre IR

Les molécules qui contiennent des fonctions identiques (C=O, C-O, O-H, N-H, C=C...) présentent sur leurs spectres IR des bandes identiques, caractéristiques de ces fonctions. Les nombres d'onde associés à chaque groupement sont très voisins et les bandes correspondantes se trouvent toujours dans une même zone spectrale.



Zones spectrales en fonction des groupements fonctionnels

La région des vibrations de valence des liaisons simples (900-1300 cm^{-1}) et des vibrations de déformation (<1600 cm^{-1}), généralement assez encombrée, est plus difficile à analyser que la première région spectrale. En revanche, elle fournit un critère de caractérisation de la molécule très fiable. C'est pourquoi la région plus basse que 1600 cm^{-1} est appelée **région des empreintes digitales**.

Les fréquences caractéristiques des principaux groupements sont également regroupées dans des tables (Voir dans le TD).

Analyse fonctionnelle

La spectroscopie de vibration dans le domaine de l'infrarouge permet d'étudier les composés organiques et inorganiques à l'état gazeux, liquide ou solide. Il existe plusieurs grands champs d'application.

Par interprétation des spectres IR, on peut déterminer les groupements fonctionnels contenus dans une molécule : alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule)...Il n'est pas question de faire une analyse complète des spectres mais seulement de reconnaître les principales bandes de vibration en s'appuyant sur les tables fournies.

Les principaux groupements

1-groupements CH

Les vibrations des liaisons C-H dépendent de l'hybridation du carbone portant H.

Les bandes correspondant aux vibrations ν C-H sont présentes aux alentours de 3000 cm^{-1} .

- Si ν C-H > 3000 cm^{-1} , alors il s'agit d'un CH fixé sur un carbone sp^2 ou sp .

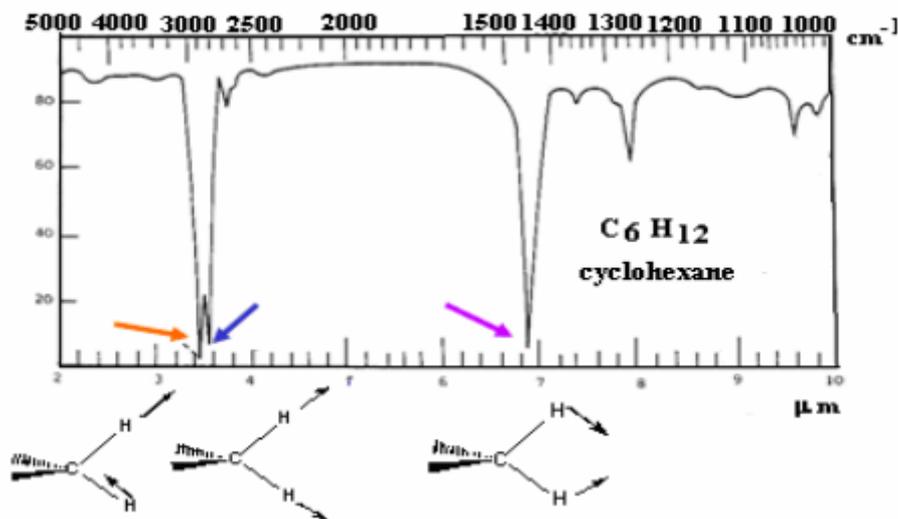
* ν CH entre 3100-3000 cm^{-1} : CH fixé sur une double liaison ou sur un cycle aromatique.

* ν CH \approx 3300 cm^{-1} , il s'agit d'un proton fixé sur une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$.

- Si ν CH < 3000 cm^{-1} , alors la liaison CH part d'un carbone tétraédrique (CH dit aliphatique).

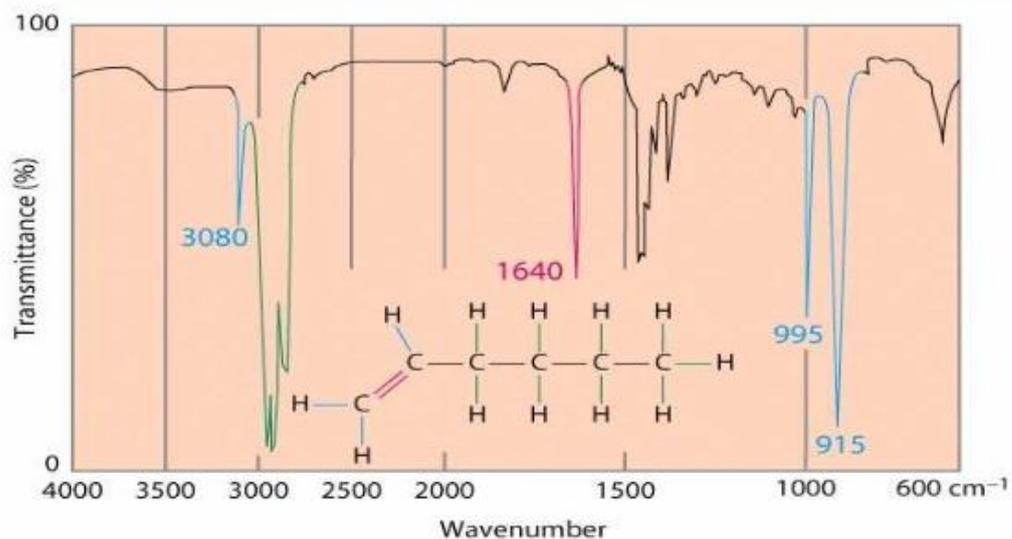
Exemples

Groupement CH₂



Liaison carbone-carbone

La bande due à la vibration ν C=C d'un alcène est située vers 1600 cm^{-1} . Son existence confirme souvent les indications données par une bande ν CH > 3000 cm^{-1} .



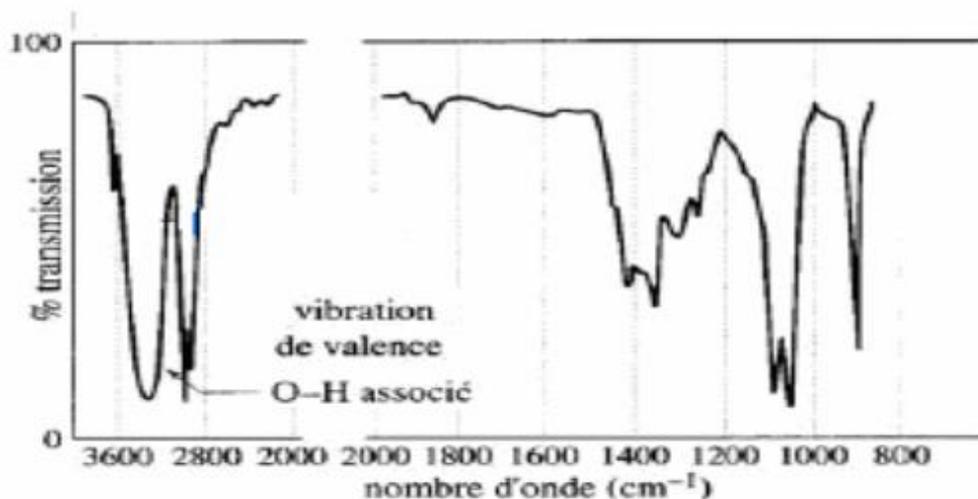
Pour un cycle benzénique, on observe 4 bandes (au plus) correspondant aux vibrations ν C-C des liaisons du cycle vers 1600, 1580, 1500 et 1450 cm⁻¹.

La vibration ν C \equiv C des alcynes est située vers 2100 cm⁻¹ (Cf Tables).

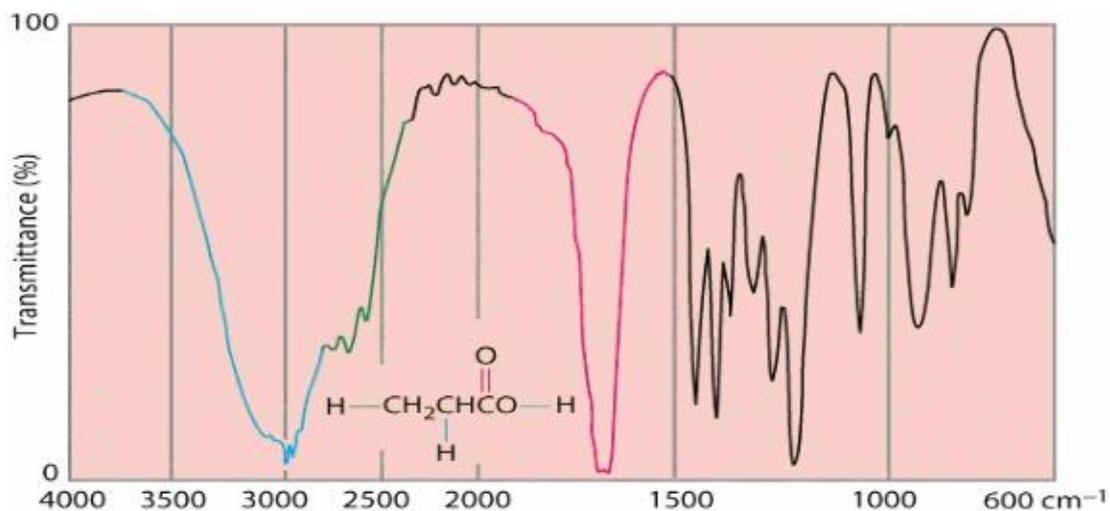
Groupements OH

La bande due à ν OH est très reconnaissable et dépend de l'existence ou non de liaison hydrogène entre H et un autre atome.

Pour un alcool, la bande ν OH d'un OH associé par liaison hydrogène est située au voisinage de 3300 cm⁻¹.

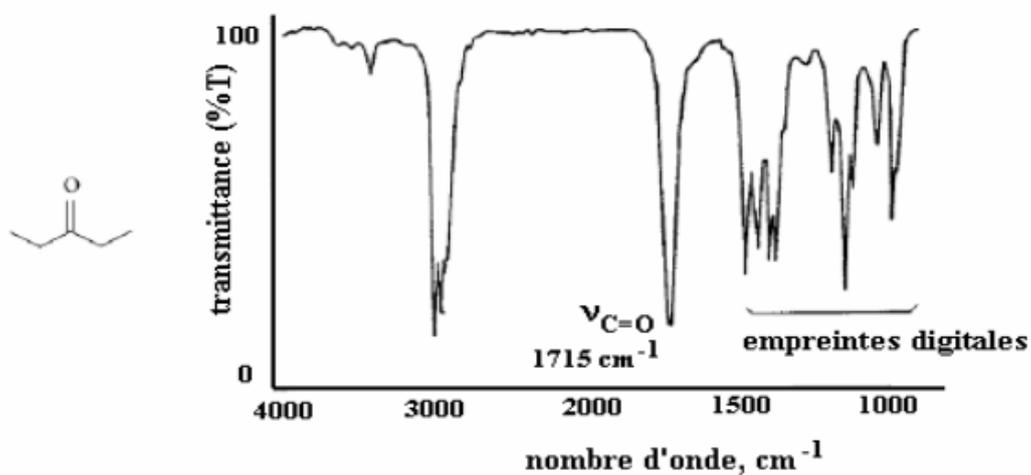


Pour le OH d'un acide carboxylique, la bande ν_{OH} est plus large et plus complexe.



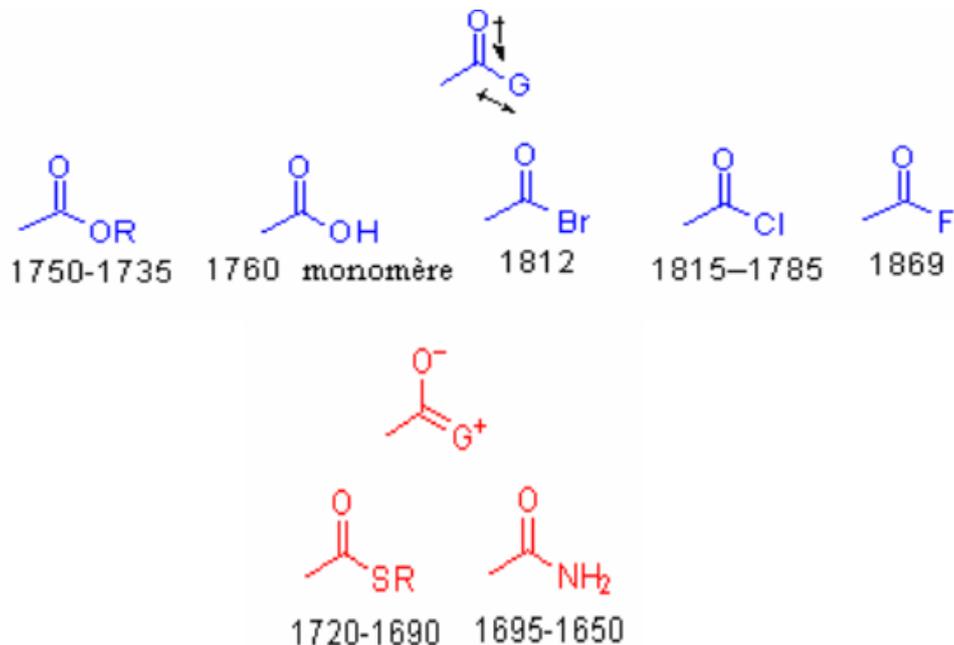
Groupement C=O

La bande due à $\nu_{C=O}$ est une des plus caractéristiques en IR (1650-1800 cm^{-1}). La forte polarité de la liaison C=O la rend très intense et donc très reconnaissable.



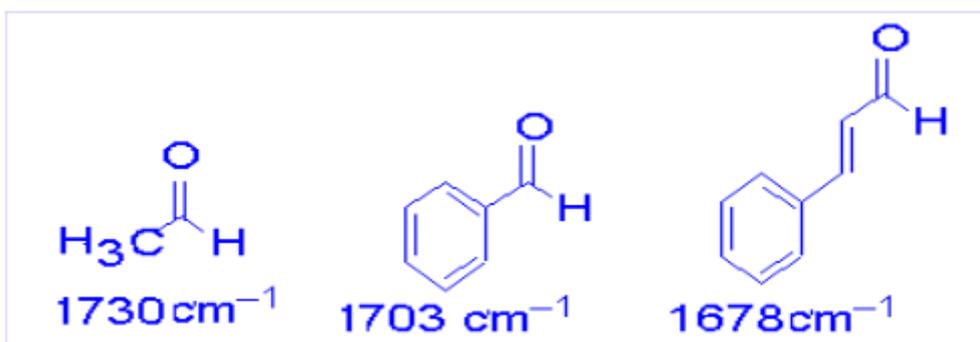
Les effets inductifs et mésomères

Prenons le cas d'une fonction carbonyle. La vibration de valence $\nu_{C=O}$ pour une cétone aliphatique se situe vers 1715 cm^{-1} . Les effets inductifs attracteurs ont tendance à augmenter cette fréquence. Par contre, les effets mésomères induisant une résonance entraînent une diminution de la fréquence $\nu_{C=O}$.



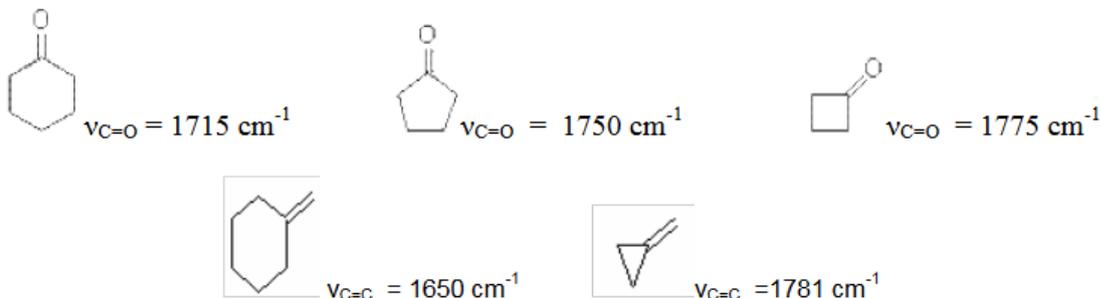
La conjugaison

La délocalisation d'une double liaison diminue sa constante de force donc abaisse sa fréquence de vibration. Par exemple, pour un carbonyle conjugué, $\nu_{C=O}$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1}



La tension de cycle

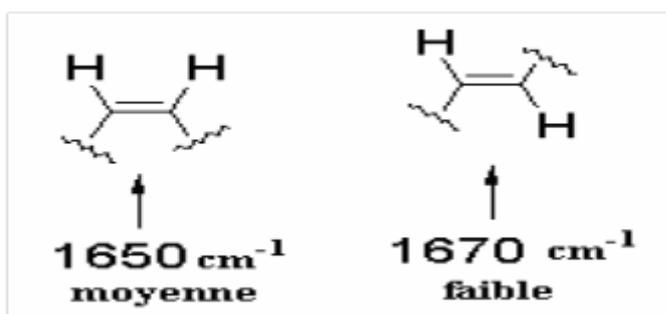
Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de vibration est augmentée. Exemples :



Les isomères

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse que les vibrations d'élongation. Les bandes correspondantes se situent dans la zone des empreintes digitales et par conséquent leur localisation est délicate. Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les vibrations de déformation hors du plan des liaisons CH (γ_{CH}) donnent lieu à des bandes généralement intenses entre 680 et 900 cm^{-1} dont le nombre et la position dépend du mode de substitution du cycle aromatique (Cf Tables des fréquences caractéristiques en IR).

La spectrométrie IR permet également de différencier les isomères cis et trans des oléfines.



Exemple : comment analyser un spectre IR

La première question à poser : Un groupe carbonyle est-il présent ?

Les groupes C=O donnent une absorption intense dans la région 1820-1600 cm⁻¹. La bande est souvent la plus intense du spectre. Sa largeur est moyenne.

A/ Si un groupe C=O est présent :

1 - ACIDES (COOH) : si OH est aussi présent. La bande OH est très large 3400-2400 cm⁻¹ (elle recouvre les C-H).

2-AMIDES (O=C-NHR) monosubstituée sur l'azote ou (O=C-NH₂) non substituée sur l'azote : vérifiez qu'il y a une ou 2 bandes N-H dans la zone 3500 cm⁻¹ (intensité moyenne à forte).

3 - ESTERS (O=C-O-R) : vérifiez la présence C-O (absorption intense vers 1000 à 1300 cm⁻¹).

4 - ANHYDRIDES (O=C-O-C=O) : si 2 absorptions C=O vers 1760 et 1810 cm⁻¹.

5-ALDÉHYDES (O=C-H) : vérifiez la présence C-H aldéhyde : 2 bandes d'intensité moyenne vers 2750 et 2850 cm⁻¹

B/Si un groupe C=O est absent :

1 -ALCOOLS (-C-OH) et PHÉNOLS (C₆H₅-OH) : recherchez bande O-H large dans la zone 3300-3600 cm⁻¹ ; confirmé par la présence d'une bande C-O entre 1000 et **1300 cm⁻¹**.

2-AMINES primaires (RNH₂) et secondaires (RNHR') : vérifiez l'absorption N-H (intensité moyenne) vers 3500 cm⁻¹

3 - ETHERS (C-O-C) : recherchez la présence de la bande C-O (et l'absence O-H) vers 1000 à 1300 cm⁻¹.

4 - Double liaison et (ou) noyau aromatique

ALCÈNE : absorption assez faible vers 1650 cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au-delà de 3000 cm⁻¹.

AROMATIQUE : absorptions d'intensité moyenne à forte dans la région 1450 à 1650 cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au-delà de 3000 cm⁻¹.

5 - Triple liaison NITRILES ($C\equiv N$) : absorption d'intensité moyenne, pic très fin vers 2250 cm^{-1} . **ALCYNES ($-C\equiv C-$)** : absorption fine d'intensité faible vers 2150 cm^{-1} . Pour alcynes vraies, recherchez aussi si C-H est présent vers 3300 cm^{-1} : bande assez intense et assez fine.

6 - Fonction "NITRO" : NO_2 présente 2 bandes fortes vers 1500 à 1600 cm^{-1} et 1300 à 1390 cm^{-1} .

7 - Hydrocarbures saturés Si aucune des informations ci-dessus n'a été observée. Si les absorptions principales sont situées dans la région des C-H en dessous de 3000 cm^{-1} . Si le spectre est très simple, seulement des absorptions vers 1450, 1375 et peut-être 720 cm^{-1} .

Remarque : voir le fichier (les tables IR) données dans un fichier séparé.