
ETUDE QUALITATIVE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN

INTRODUCTION

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. Bien que les régions du proche infrarouge ($14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et de l'infrarouge lointain ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) suscitent un certain intérêt, la région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste organicien. Cela fait de la spectroscopie IR le moyen le plus simple, le plus rapide et souvent le plus fiable, pour ordonner une substance dans une classe de composés.

Nous nous proposons, dans le cadre de ce cours, de montrer la contribution qu'elle peut apporter aux analyses structurales.

I – ANALYSE PAR IDENTIFICATION

I – 1- Identification d'un corps pur

Un composé possède des spectres IR et Raman qui lui sont propres. On parle même de véritable « **empreinte digitale** ». Ainsi, des composés chimiques qui ont des structures très voisines peuvent avoir des spectres assez différents.

De nombreux spectres de références sont maintenant à la disposition du chimiste dans des catalogues ou des banques de données à des fins comparatives. On parvient ainsi souvent à identifier sans ambiguïté une substance inconnue grâce à son seul spectre IR. Le nombre de spectres IR catalogués ou publiés dans la littérature scientifique est à présent de plus de 100 000. Cet immense volume de matériel de comparaison est mis de plus en plus à profit dans les méthodes de recherche informatisées. Ces répertoires sont par contre plus rares en Raman.

Les développements de **l'interférométrie et de l'informatique** ont, d'autre part, permis d'automatiser le travail de comparaison des spectres. Ainsi, il existe chez les constructeurs de spectromètres **des banques de données informatisées** plus ou moins volumineuses, gérées par des logiciels de recherche. Ces logiciels effectuent une comparaison numérique du spectre inconnu avec chacun des spectres de la banque de

données. **Il est important cependant de toujours vérifier le résultat par la comparaison visuelle des spectres proposés avec celui de l'échantillon inconnu.**

I – 2 – Identification des constituants d'un mélange

Le spectre de vibration d'un mélange est, en première approximation, la superposition des spectres des composants.

Dans certains cas, l'identification des divers composants peut s'effectuer directement en superposant les spectres des corps purs. Les méthodes informatiques ne conduisent généralement qu'au spectre du mélange. Pour des mélanges très complexes, il faudra faire appel à une méthode préparative. Il existe actuellement des spectromètres couplés avec un chromatographe qui permettent directement ce traitement.

Dans tous les cas il faut se méfier des interactions soluté - soluté et soluté - solvant qui peuvent perturber le spectre de certains constituants (liaison hydrogène, équilibre conformationnels..). L'analyse devra alors porter sur la comparaison des vibreurs "peu sensibles" à ces interactions. Les effets soluté - solvant peuvent être pris en compte en comparant le spectre du mélange à celui du constituant en solution dans le même solvant. Dans le cas des solutions, le premier travail consistera à soustraire le spectre du solvant pour faire apparaître le spectre du ou des solutés.

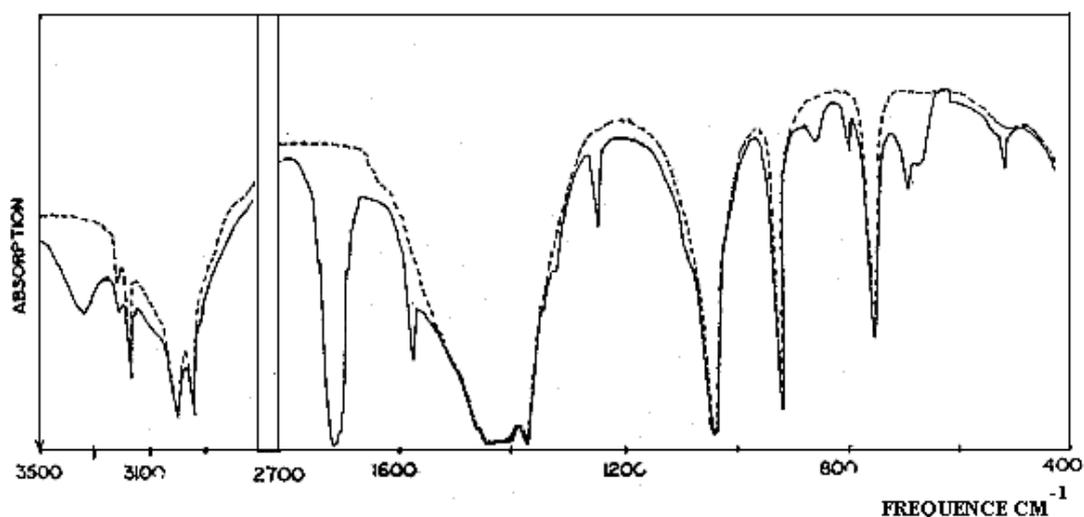


Figure 1.1 : Spectre infrarouge de la 4-méthyle-triazolone en solution dans l'acétonitrile (solution saturée) : Régions 3500-2700 et 1800-400 cm^{-1} , (---) absorption du solvant

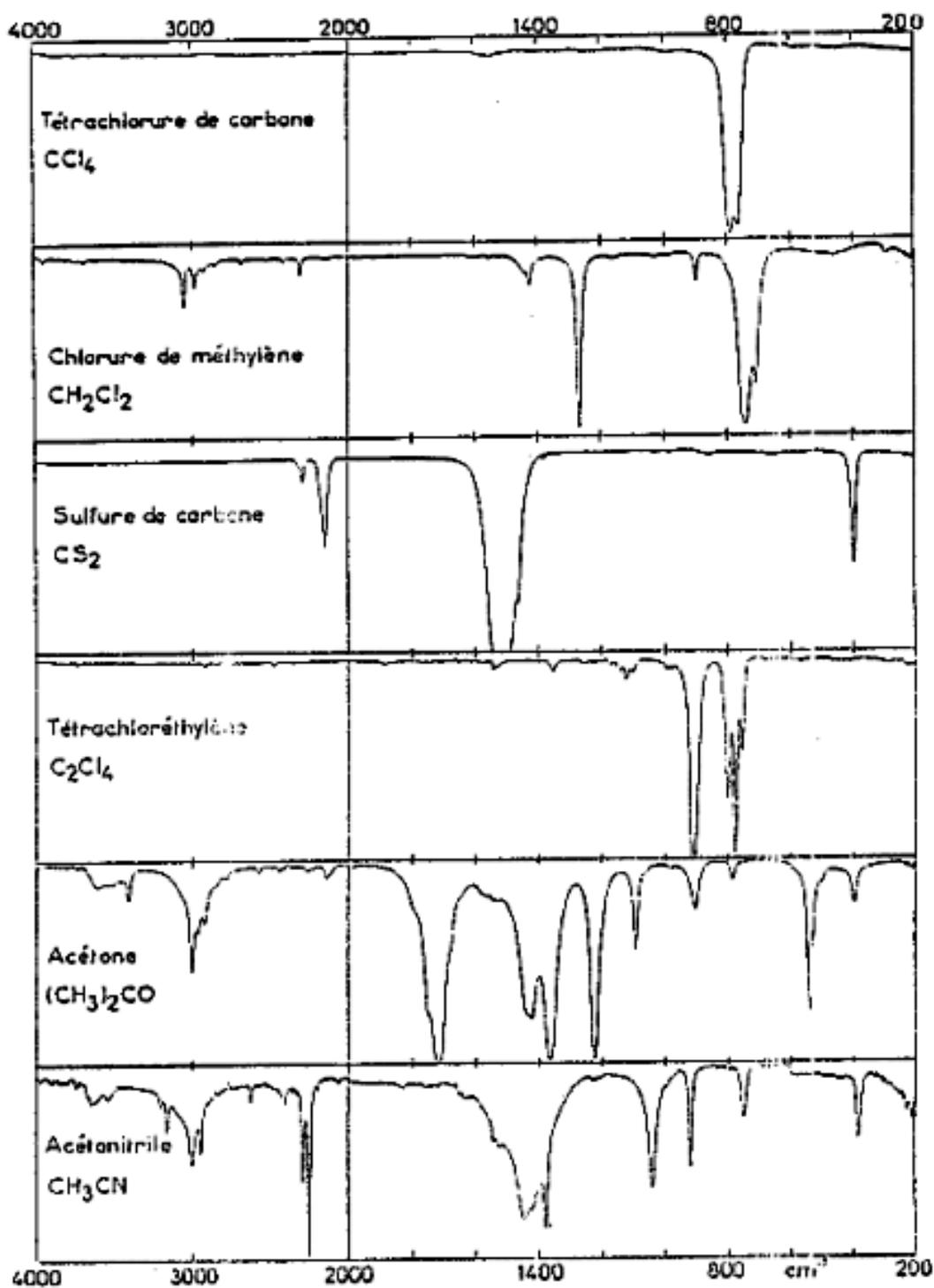


Figure 1.2 : Spectres IR en % transmission des solvants usuels enregistrés sous forme de films

La transparence des solvants en IR et en Raman impose des limites à la méthode. Ainsi, les solutions aqueuses sont très difficiles à analyser par infrarouge alors qu'en Raman l'eau est un bon solvant.

II - ANALYSE FONCTIONNELLE

II – 1 – Fréquence de groupe

Bien que le spectre infrarouge soit caractéristique de la molécule entière, il est vrai que certains groupes d'atomes donnent lieu à des bandes de fréquences voisines quelle que soit la structure du reste de la molécule. De nombreux groupements fonctionnels de molécules organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre infrarouge.

II – 2 – Couplage des oscillations

Au cours d'une vibration de fréquence ν_i , chaque noyau de la molécule vibre en phase mais avec une amplitude relative qui lui est propre. Cette amplitude relative varie avec la vibration considérée et dépend de la forme de la vibration. Certaines de ces vibrations de groupe entraînent surtout des élongations de liaisons, on les appelle vibrations de valence ; d'autres se traduisent par des déformations angulaires, on les appelle vibration de déformation.

On peut illustrer ces remarques en examinant par exemple les vibrations des groupes les plus courants de la chimie organique, le groupe CH_2 et le groupe CH_3 .

Les vibrations du groupe CH_2 sont données ci-dessous :

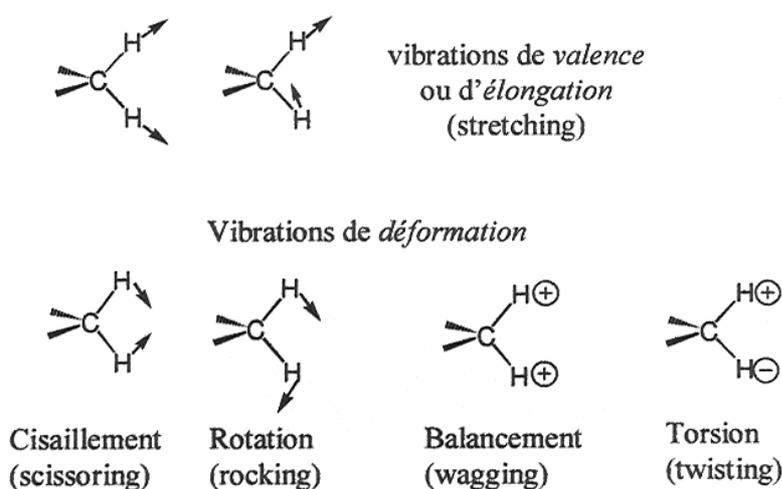


Fig. 2.1 Vibration de groupe (cm^{-1}) de CH_2 .

Quelques vibrations du groupe CH_3 sont données sur la figure suivante. La déformation totalement symétrique à 1300 cm^{-1} est caractéristique d'un groupement CH_3 .

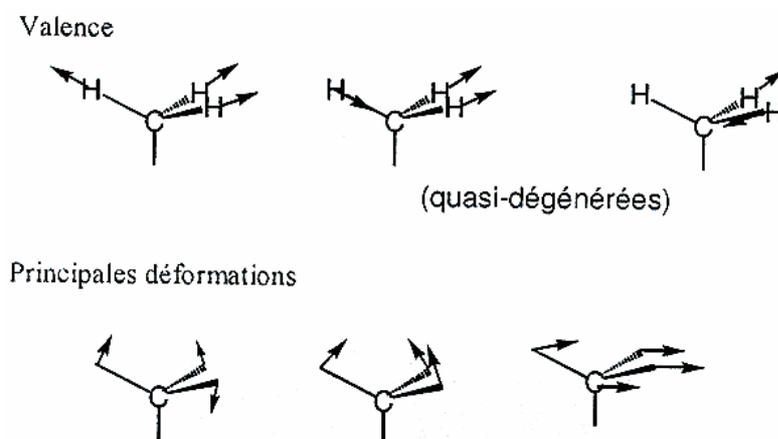


Fig. 2.2 Quelques vibrations du groupe CH_3 .

II – 3 – Fréquences caractéristiques

Une fréquence est dite fréquence caractéristique quand elle est présente dans tous les composés qui contiennent ce même élément de structure.

Par exemple, les vibrations de valence des liaisons C—H dans les composés qui comportent des groupements CH_3 , CH_2 , CH ont des fréquences caractéristiques propres à ces groupes dont les fréquences et les intensités attendues sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1: Intensités et fréquences caractéristiques des bandes liées aux groupements CH_3 , CH_2 , CH

Groupe	vibration	Fréquence	Intensité IR
— CH_3	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$	Forte
— CH_2	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$	Forte
— CH	$\nu(\text{CH})$	$2890 \pm 10\text{ cm}^{-1}$	faible
— CH_3	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$2872 \pm 10\text{ cm}^{-1}$	Forte
— CH_2	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$	Forte

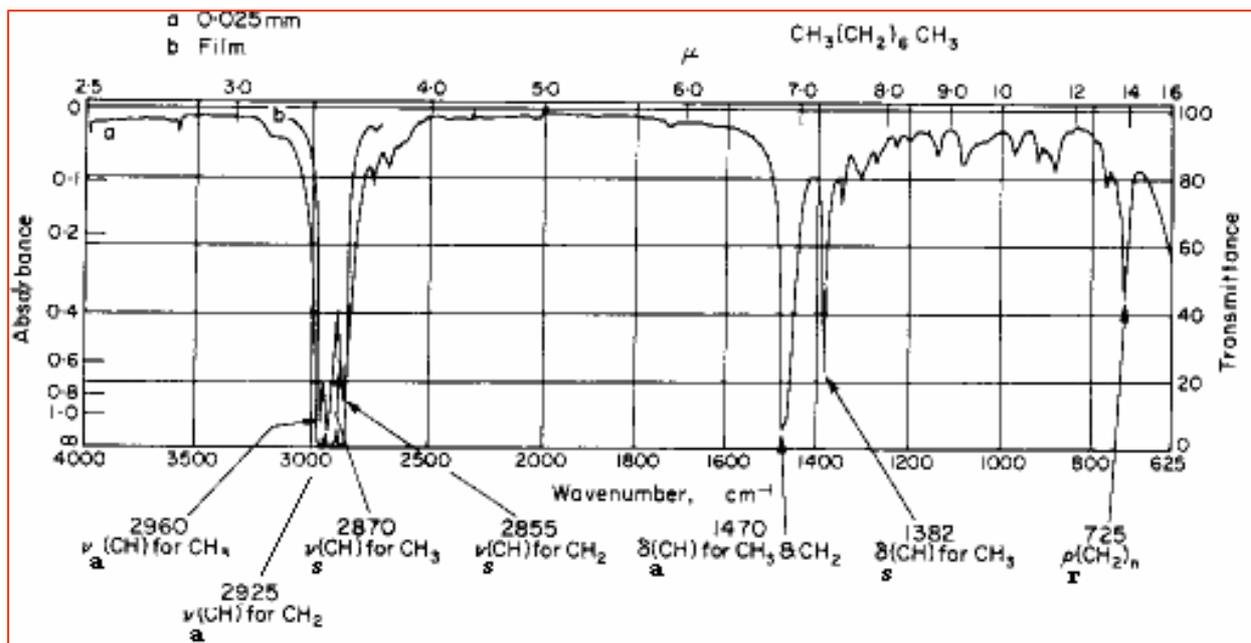


Figure 2.3 : spectre infrarouge du n-octane à l'état liquide

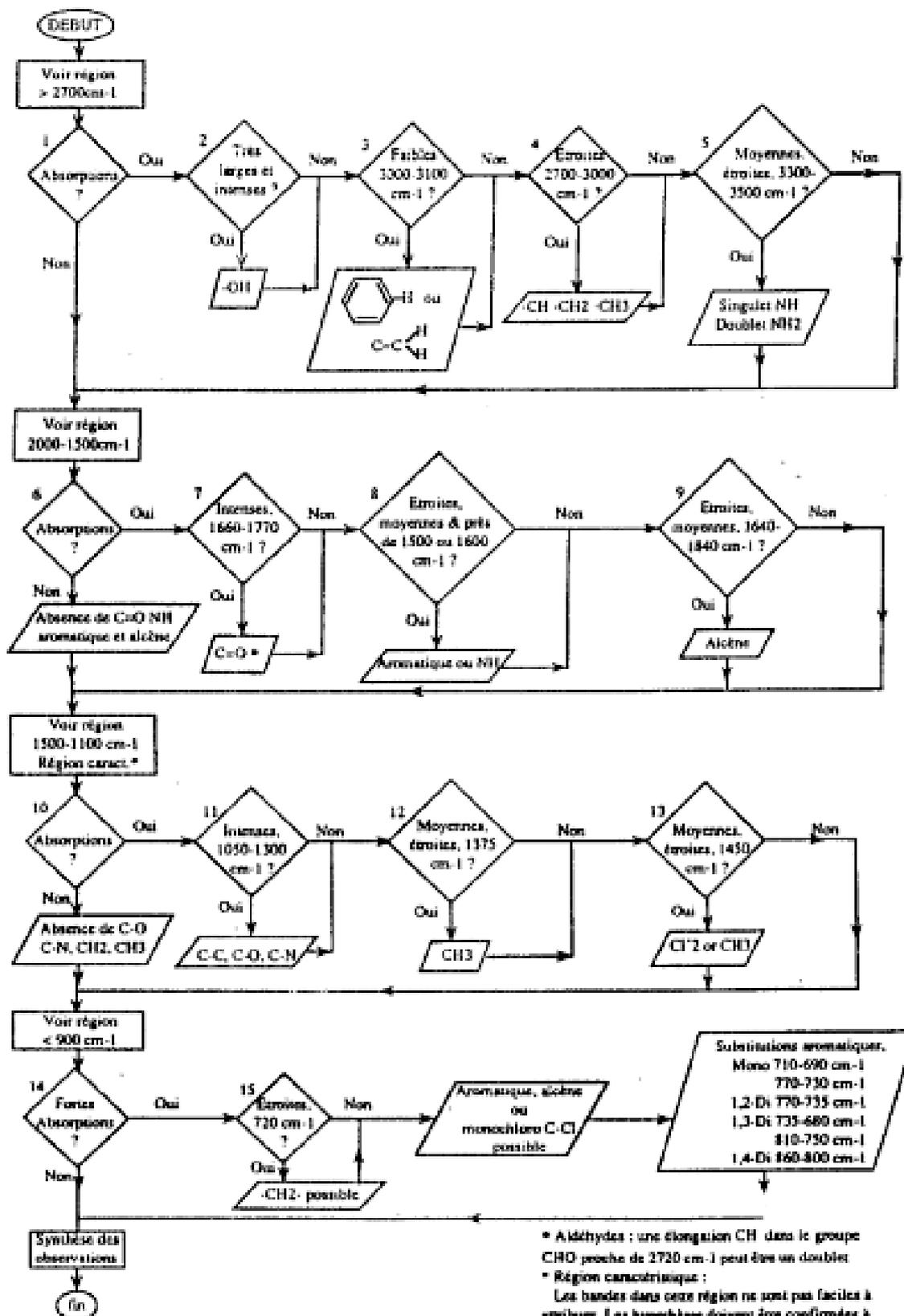
Sur le spectre IR du n-octane, on observe bien les 4 absorptions correspondant vibrations de valence des groupements CH_3 et CH_2 .

II - 4 - Méthodes d'analyse

L'observation systématique de bandes IR et raies Raman caractéristiques par la méthode des suites, qui a fait l'objet de nombreux travaux dès l'apparition de la spectroscopie IR (1950), a permis de dresser des tables de fréquences de groupe en IR et en Raman (Cf Tables fournies). Elles permettent au chimiste d'obtenir des informations utiles sur la structure par simple utilisation de ces tables.

On trouve dans la littérature un certain nombre « d'organigrammes » permettant une analyse qualitative des spectres. Ces organigrammes ont d'ailleurs servi pour la programmation utilisée lors de l'analyse spectrale assistée par ordinateur. On présente à titre d'exemple l'organigramme qui permet de traiter les spectres IR de composés organiques.

Figure 2.4 : Organigramme permettant de repérer rapidement, dans l'ordre de fréquences décroissantes, les vibrations caractéristiques en spectroscopie infrarouge



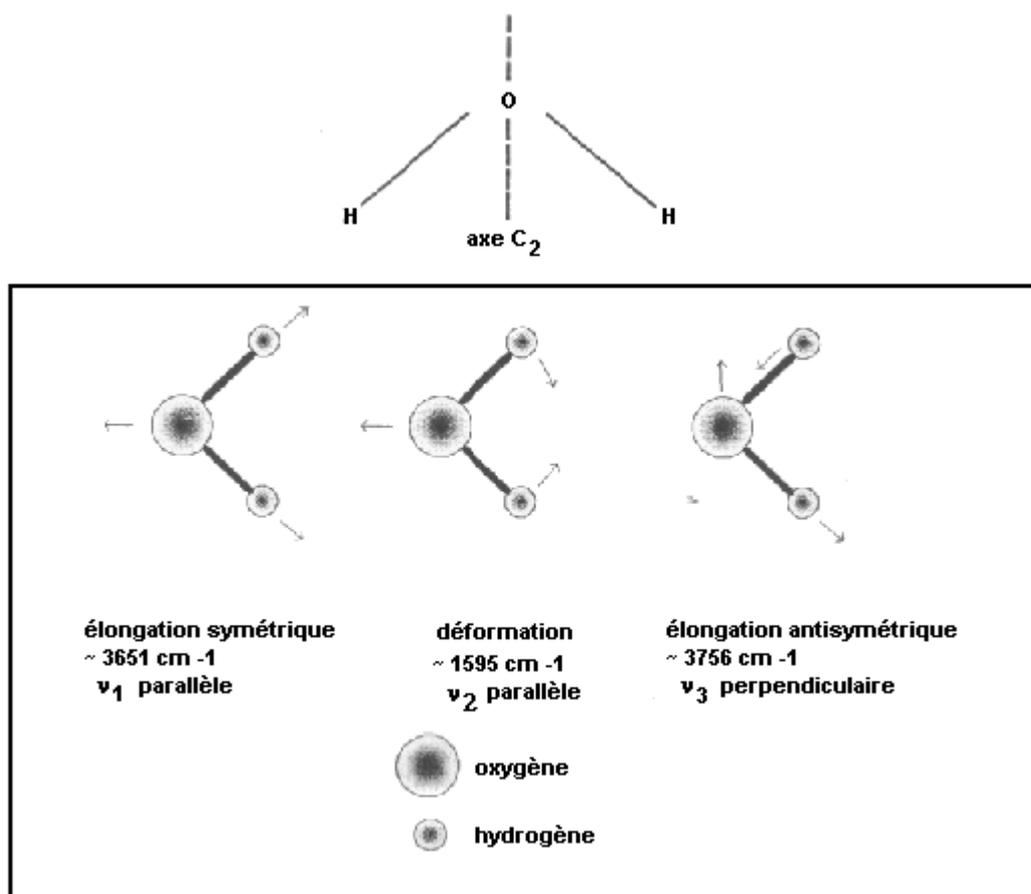
III - ANALYSE STRUCTURALE

III – 1 – Modes normaux de vibration

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une fréquence ν autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée **mode normal de vibration**.

On sait qu'une molécule de N atomes, possède $(3N-6)$ modes normaux de vibration soit $(3N-6)$ fréquences de vibration possibles (au maximum).

Figure 3.1 : Les modes propres de vibration de la molécule d'eau.



Le nombre théorique de vibrations fondamentales est rarement observé parce que les vibrations harmoniques (multiples d'une fréquence donnée) et de combinaison

(somme de vibrations) accroissent le nombre de bandes, alors que d'autres phénomènes réduisent ce même nombre. Le nombre théorique de bandes est réduit dans les cas suivants :

1. Fréquences fondamentales se situant en dehors de la région couramment étudiée (4000 et 400 cm^{-1}).
2. Bandes fondamentales trop faibles pour être observées.
3. Fréquences de vibrations fondamentales proches et bandes correspondantes se chevauchant.
4. Présence de modes doublement ou triplement dégénérés, caractérisés par une même fréquence de vibration.
5. Vibrations fondamentales inactives.

III – 2 - Variation des fréquences des modes normaux de vibration

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort. L'équation suivante, dérivée de la loi de Hooke, établit la relation entre la fréquence d'oscillation, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$	$\bar{\nu}$ = fréquence de vibration (cm^{-1}) c = vitesse de la lumière (cm/s) k = constante de force de la liaison (dyne/cm) μ = masse réduite $\mu = m_x m_y / (m_x + m_y)$
---	--

On peut remarquer qu'elle augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente.

Pour des liaisons comportant un même élément (C), la "fréquence" d'élongation sera la plus élevée pour la liaison associant cet élément à l'élément le plus léger de la série (H). De manière globale, la variation de la constante de force est plus faible que celle de la masse réduite μ . k ne varie au maximum que d'un facteur 4 (entre la liaison simple et la liaison triple) alors que μ peut varier bien plus. Aussi, le facteur

prépondérant pour la variation de la "fréquence" est la masse réduite μ , puis, de manière moindre, la constante de force k .

La constante de force k variant peu pour un même type de liaison, les fréquences de vibration varient en sens inverse de μ .

Effet de la masse réduite

La fréquence de vibration diminue avec l'augmentation de la masse réduite du vibreur. Ceci est illustré par l'exemple suivant :

Tableau 2: Fréquences de vibration et masses réduite des vibreurs C-X

Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en cm^{-1}	3030	1100	1000	750	600	450

Remarque : L'effet de masse est utilisé pour localiser sur un spectre les vibrations des groupements C—H. On utilise pour ceci la substitution isotopique d'atome d'hydrogène par du deutérium.

En effet, à partir de la relation précédente on peut montrer que le rapport de la fréquence d'élongation du lien C—H sur celle du lien C—D vaut $\sqrt{2}$.

III – 2 – 1 - Facteurs agissant sur la constante de force d'un vibreur supposé mécaniquement isolé

On peut classer les effets structuraux agissant sur un groupe fonctionnel suivant deux groupes : les effets électroniques et les effets stériques.

III – 2 – 1 – 1 – Effet électronique inductif et mésomère

Les effets électroniques dépendent du mode d'action (inductif ou mésomère), du type d'électron (σ ou π) ainsi que de la distance entre le vibreur en question et le groupement ou l'atome exerçant l'effet électronique.

a - L'effet inductif

L'effet inductif entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force. Plus le moment dipolaire est important, plus l'intensité est grande. Plus la constante de force est importante, plus la fréquence est élevée.

Exemple

L'effet inductif attracteur d'électrons augmente la fréquence et l'intensité des bandes de vibration d'élongation $-C\equiv C-$.

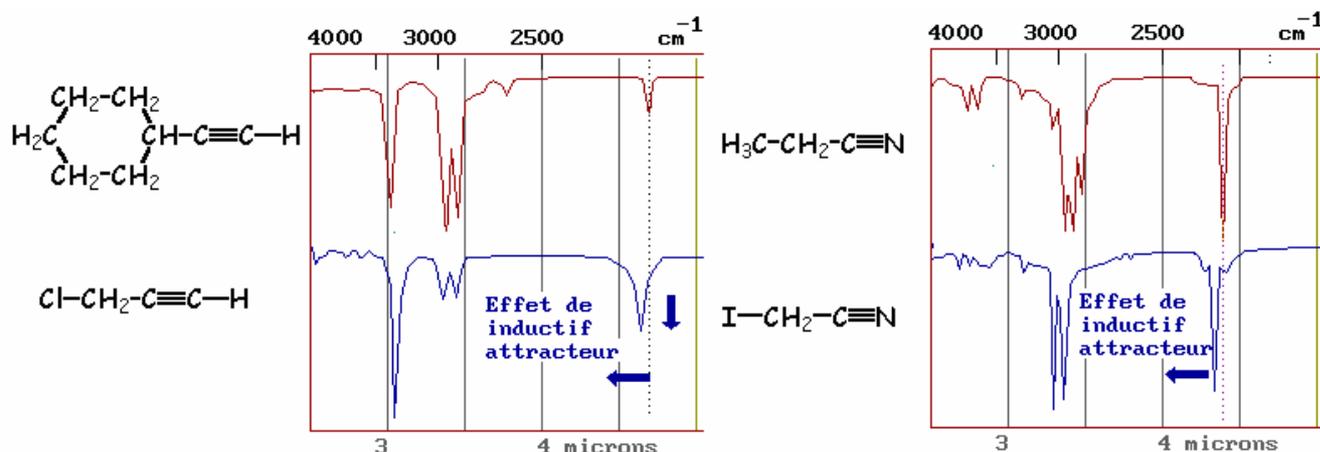


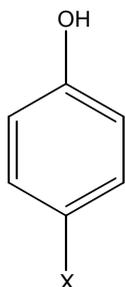
Figure 3.2 :Effet inductif attracteur sur les vibrations d'alcynes et de nitriles

b - L'effet mésomère

Pour que l'effet mésomère existe il faut un système d'électrons délocalisable. Si parallèlement il y a présence d'effet inductif et mésomère, ces deux effets s'ajoutent s'ils sont de même signe. S'ils sont de signe contraire, c'est **l'effet mésomère qui impose son influence**, dans presque tous les cas.

Exemple :

Tableau 3 : Fréquences ν_{OH} d'une série de phénols substitués en para.



X	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$
NH ₂	3618
OH	3617
H	3610,5
F	3613,5
Cl	3609
Br	3607
I	3606
CN	3597,5
NO ₂	3593

Ces variations sont expliquées par l'influence électronique des substituants sur la constante de force du vibreur OH.

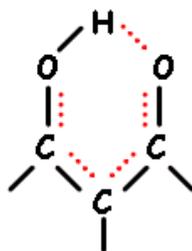
III – 2 – 1 – 2 - Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X-H) et un groupe accepteur de proton (Y), si l'orbitale *s* du proton peut effectivement recouvrir l'orbitale *p* ou π du groupe accepteur. La force de la liaison décroît quand la distance entre X et Y s'accroît.

Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X—H se déplacent vers des fréquences plus basses et s'accompagnent généralement d'un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande. La fréquence d'élongation du groupe accepteur, par exemple C=O, est également réduite mais dans une moindre mesure par rapport à celle du groupe donneur de proton.

La tension du cycle, la géométrie moléculaire ainsi que l'acidité et la basicité relative des groupes accepteurs et donneurs de proton affectent la force de liaison. Un pont hydrogène impliquant des groupes identiques est plus fort lors de la formation d'un cycle à six chaînons plutôt que dans la formation d'un cycle plus petit. Il est également

plus fort quand la structure liée se stabilise par résonance. Comme on peut le voir dans le cas de β -dicétones schématisé ci-dessous :



Liaison hydrogène intra-moléculaire

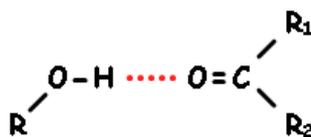
La vibration de déformation angulaire H—X se déplace habituellement vers des fréquences plus élevées en cas de pont hydrogène ; ce déplacement est moins prononcé que celui des fréquences d'élongation.

Les liaisons hydrogène *intramoléculaires* se forment quand le donneur et l'accepteur de proton sont présents dans une même molécule ayant une configuration spatiale permettant le recouvrement des orbitales, par exemple, la formation de cycles à cinq ou six chaînons. L'association intramoléculaire par liaison hydrogène ou chélation est responsable de variations des fréquences de groupe. En effet, si on dissout par exemple de l'ortho-chloro-phénol dans CCl_4 , on observe en IR deux bandes situées à 3609 et 3550 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(\text{OH})$ respectivement pour les formes libre et chélatée de la molécule.

La dilution ne permet pas de faire disparaître la bande chélatée alors que les bandes provenant de l'autoassociation intermoléculaire y sont très sensibles. Cette méthode permet donc de distinguer les associations inter ou intramoléculaires par spectroscopie IR.

Les liaisons hydrogène *intermoléculaires* impliquent l'association de deux ou de plusieurs molécules de composés identiques ou différents. 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.

Remarque : Il peut exister une interaction entre les groupes fonctionnels du solvant et du soluté. Si le soluté est polaire, il faut indiquer le solvant utilisé et la concentration du soluté. Comme on peut le voir sur le schéma suivant :



Liaisons hydrogènes inter-moléculaires (détectable par effet de solvant)

Cette liaison peut s'établir avec un solvant hydroxylé tel que le méthanol.

III – 2 – 1 – 3 - Gêne stérique et tension stérique

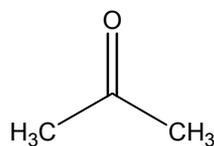
a) Gêne stérique

Les effets stériques sont liés à la géométrie de la molécule. Ce sont des effets qui traduisent une gêne volumique causée par un ou des substituants encombrants ou des contraintes angulaires. D'une façon générale les effets stériques ont une influence beaucoup moins marquée que les effets électroniques, classés dans l'ordre d'importance décroissante suivant : effet mésomère > inductif > liaison H.

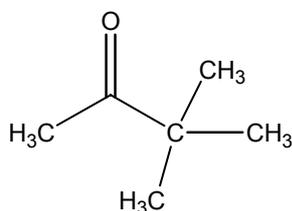
Les valeurs des angles et des longueurs des liaisons font que l'espace disponible autour d'un atome est limité.

Exemple 1:

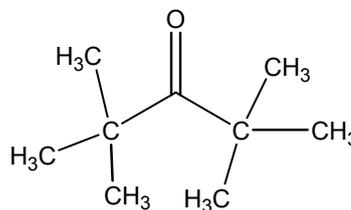
La comparaison des fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'acétone CH_3COCH_3 et de la 3,3-diméthyl 2-butanone, respectivement à 1718 et 1710 cm^{-1} dans le tétrachlorure de carbone rend compte de l'effet électronique des groupements CH_3 . Dans le cas de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$, la fréquence est située à 1687 cm^{-1} , soit très inférieure à celle que l'on attendrait si l'effet électronique existait seul. Ceci peut être interprété par un effet d'encombrement des six groupements méthyles qui forment une cage autour du groupement $\text{C}=\text{O}$.



1718 cm^{-1}



1710 cm^{-1}

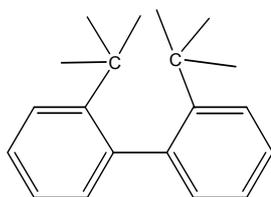


1687 cm^{-1}

Exemple 2 :

Si les substituants sont trop volumineux, un empêchement de libre rotation peut avoir lieu comme cela existe avec certains diphényles *o,o'*-disubstitués. Ceci va conduire

à la diminution de la constante de force et par conséquent le déplacement vers les basses fréquences du signal rattaché au vibreur qui subit cette gêne stérique.



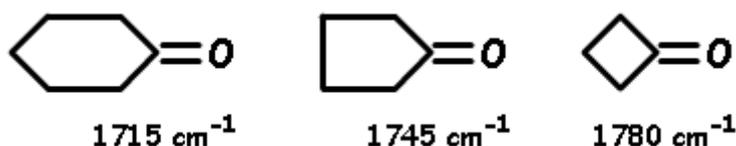
Diphényle o,o'-disubstitués

b) tension stérique

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de résonance est augmentée. Ces effets de contrainte stérique s'observent principalement dans les cétones cycliques. Pour les cycles inférieurs à 6 chaînons, on observe une fermeture de l'angle $>C=$ et une augmentation de la fréquence du carbonyle. Au-delà de 6 chaînons, le cycle n'est plus tendu et on observe les fréquences du carbonyle habituelles. Ainsi, la position de la bande d'absorption est largement influencée par la tension de cycle, ce qui permet de caractériser facilement la taille d'un cycle (tendu) comportant par exemple un carbonyle.

Exemple :

Pour les cétones cycliques, dans le cas des cycles inférieurs à 6 chaînons, on observe une diminution de l'angle de 120° . Cette contrainte stérique se manifeste par une augmentation de la fréquence de vibration de l'élongation $C=O$:

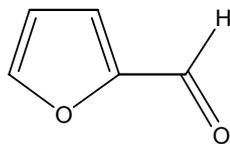


III – 2 – 1 – 4 - Isomérisation de rotation

Sur les spectres de vibration de certaines molécules telles que les composés carbonylés ou halogénés, certaines bandes se présentent sous la forme de doublets dont les intensités relatives dépendent de la température, de la pression, de l'état physique et

du solvant. Ce phénomène est expliqué par l'existence de conformères ou isomères de rotation.

Exemple : cas du furfural



Deux bandes sont observées, dans la région d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$, sur les spectres IR des solutions dans différents solvants ainsi que sur ceux enregistrés à deux températures. Elles sont expliquées par l'existence de deux isomères selon que le cycle est dans le plan CHO ou perpendiculaire à celui-ci.

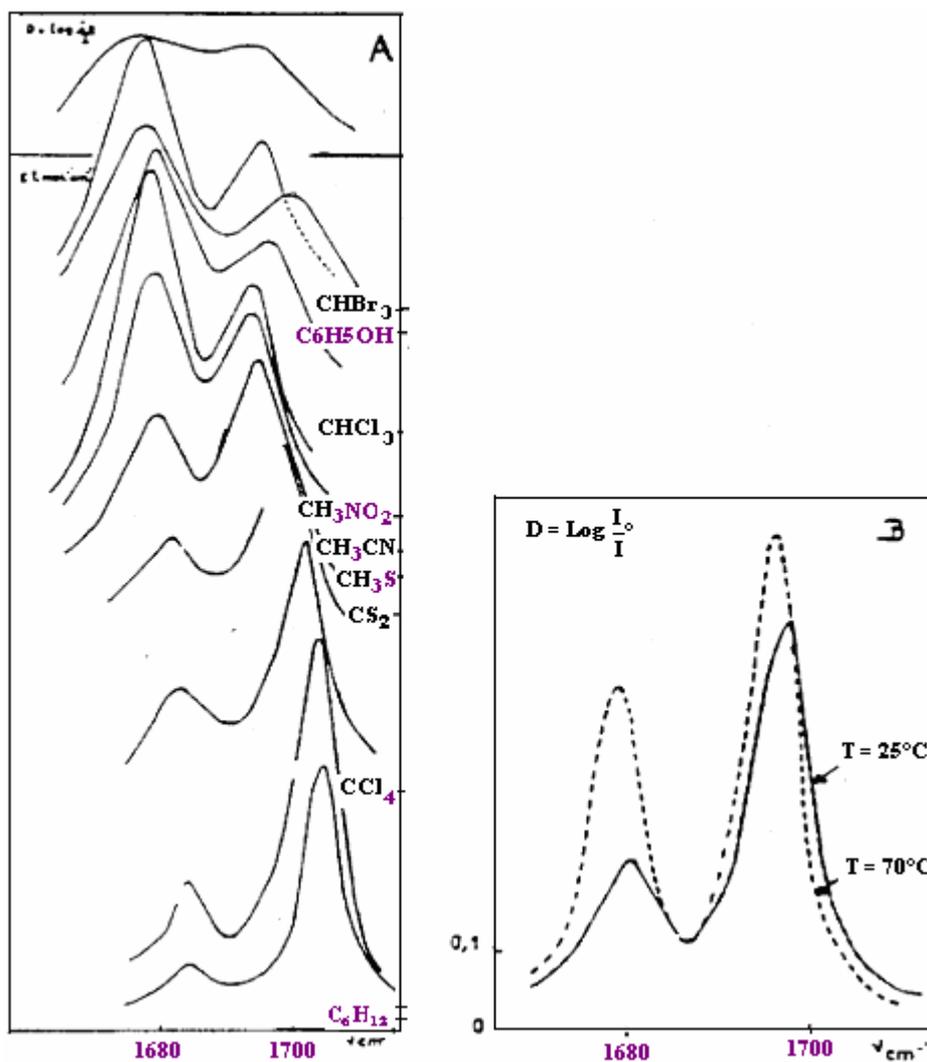


Figure 3.3 : Vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du furfural par infrarouge : mise en évidence d'isomères de rotation A : effet de solvant ; B : effet de température

III – 2 – 1 – 5 - Influence de la multiplicité

k augmente avec la multiplicité. On a donc $\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$ et ces fréquences sont approximativement dans un rapport de l'ordre de 1,3.

Exemple :

Type de liaison	Liaison simple $\equiv C-C\equiv$	Liaison double $>C=C<$	Liaison triple $-C\equiv C-$
k (dyne.cm ⁻¹)	$5 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	$15 \cdot 10^5$
ν (cm ⁻¹)	1250	1680-1620	2200-2100

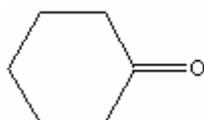
Le passage de la liaison simple, à la liaison double, à la liaison triple, entraîne un accroissement de la constante de force k avec l'ordre de la liaison et justifie une augmentation des valeurs des plages de fréquences observées.

III – 2 – 1 – 6 - Influence de la conjugaison

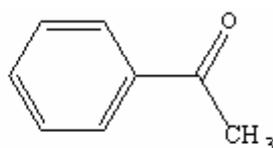
La délocalisation des électrons de la liaison a pour effet de diminuer la constante k et par conséquent le nombre d'onde diminue de 20 à 80 cm⁻¹ par rapport à une liaison non conjuguée.

Exemple :

Pour un carbonyle ou dérivé carboxylique la conjugaison abaisse $\nu_{C=O}$ d'environ 20 - 40 cm⁻¹.



1710



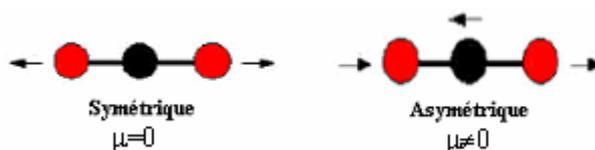
1689

III – 2 – 2 - Couplages vibrationnels par effet mécanique

Quand deux oscillateurs liés partagent un atome commun, ils se comportent rarement comme des oscillateurs individuels car il existe une interaction de couplage mécanique entre les oscillateurs. La molécule de dioxyde carbone, par exemple, qui consiste en deux liens C=O avec un atome de carbone commun, a deux vibrations d'élongation fondamentales : un mode d'élongation asymétrique et un mode symétrique.

Le mode d'élongation symétrique consiste en un étirement ou une contraction en phase des liaisons C=O. Le mode d'élongation symétrique ne produit aucune variation dans le moment dipolaire (μ) de la molécule. Il est donc « inactif » en IR, mais il peut être observé facilement sur un spectre Raman vers 1340cm^{-1} .

Dans le mode d'élongation asymétrique, les deux liaisons C=O s'étirent en opposition de phase. Il est actif en IR puisqu'il produit une variation du moment dipolaire.



l'absorption correspondant au mode d'élongation symétrique s'observe à un nombre d'onde plus faible que celle observée pour un groupe carbonyle dans une cétone aliphatique alors que celle correspondant au mode d'élongation asymétrique (2350cm^{-1}) se fait à une fréquence plus élevée.

Cette différence dans les fréquences d'absorption du carbonyle montrée pour la molécule de dioxyde de carbone résulte d'un couplage mécanique important (ou interaction). A l'opposé, deux groupes carbonyles cétoniques séparés par un ou plusieurs atomes de carbone montrent une absorption carbonyle normale proche de 1715cm^{-1} parce que le (ou les) atome(s) de carbone intermédiaire(s) empêche(nt) le couplage.

Les vibrations résultant de variations d'angles de liaisons se couplent fréquemment de manière similaire aux vibrations d'élongations. Ainsi, les fréquences de déformation hors du plan des C—H d'un cycle, dans les molécules aromatiques,

dépendent du nombre d'atomes d'hydrogène adjacents sur le cycle. Le couplage entre les atomes d'hydrogènes est affecté par la déformation angulaire de la liaison C—C dans le cycle auquel ces atomes d'hydrogène sont attachés.

Exemple :

Dans le cas des composés aromatiques, les bandes résultants du couplage entre les atomes d'hydrogènes adjacents, sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

5H voisins (monosubstitué)	735 à 770 cm ⁻¹ 685 à 710 cm ⁻¹ forte intensité
4H voisins (<i>o</i> -disubstitué)	740 à 760 cm ⁻¹ forte intensité
3H voisins (<i>m</i> -disubstitué, 1,2,3-trisubstitué)	770 à 800 cm ⁻¹ forte intensité
2H voisins (<i>p</i> -disubstitué...)	800 à 840 cm ⁻¹ forte intensité
H isolé (<i>p</i> -disubstitué...)	800 à 900 cm ⁻¹ intensité faible (souvent non visible)

Tableau 4 : Fréquences γ (CH) des dérivés benzéniques en fonction de la position des substituants .

Le couplage des vibrations d'élongation et de déformation est illustré dans le cas des amides acycliques secondaires, qui existent de manière prédominante dans la conformation trans. Ces amides montrent une forte absorption entre 1563 et 1515 cm⁻¹ due au couplage entre les vibrations δ_{N-H} et ν_{C-N} .

Les conditions, pour qu'une interaction de couplage soit effective, peuvent être résumées comme suit :

1- Les vibrations doivent appartenir au même type de symétrie pour qu'il y ait interaction.

Des couplages importants entre des vibrations d'élongation nécessitent un atome commun entre les groupes.

2- L'interaction est la plus grande quand les groupes couplés absorbent, individuellement, vers la même fréquence.

3- Le couplage entre les vibrations d'élongation et de déformation angulaire se produit si le lien en élongation forme un côté de l'angle qui varie.

4- Le couplage entre les vibrations de déformation angulaire nécessite une liaison commune.

5- Le couplage est négligeable quand les groupes sont séparés par un ou plusieurs atomes de carbones et quand les vibrations sont perpendiculaires l'une à l'autre.

Le couplage de deux modes de vibrations fondamentales produira deux nouveaux modes de vibration, avec des fréquences plus élevées et plus basses que celles observées quand l'interaction est absente.

L'interaction peut également se faire entre des vibrations fondamentales et des vibrations de combinaison ou des harmoniques. De telles interactions sont appelées « résonance de Fermi ».

La résonance de Fermi est un phénomène courant dans les spectres IR et Raman. Cela exige que les niveaux vibratoires aient la même symétrie et que les groupes en interaction soient localisés dans la molécule de telle façon qu'un couplage mécanique soit appréciable.

Exemple :

Un exemple de résonance de Fermi dans une structure organique est la forme «doublet» de l'élongation du C=O pour la cyclopentanone dans des conditions suffisantes de résolution. La figure 3.4 montre un spectre de la cyclopentanone dans des conditions habituelles. Avec une résolution adéquate (fig.3.5), la résonance de Fermi avec une harmonique ou une bande de combinaison d'un groupe α -méthylénique montre deux absorptions dans la région d'élongation du carbonyle.

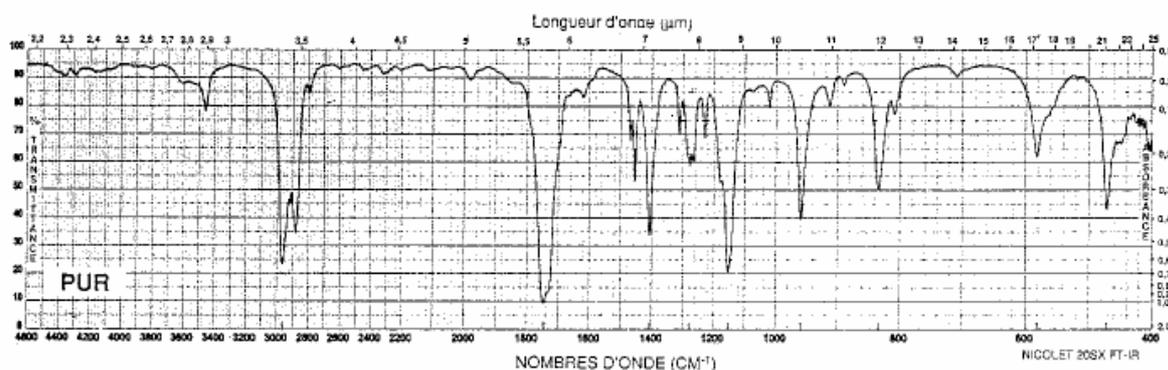


Figure 3.4: Spectre Infrarouge de la cyclopentanone

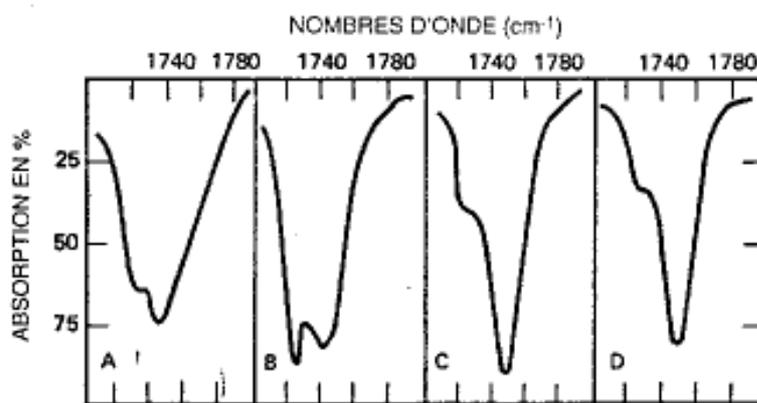


Figure 3.5 : Spectre Infrarouge de la cyclopentanone dans différents milieux. A. Solution de tétrachlorure de carbone (0,15M). B. Solution de disulfure de carbone (0,023M). C. Solution de chloroforme (0,025M). D. Phase liquide (films). (Largeur de fente spectrale calculée de 2 cm^{-1} .)

III - 3 - Conseils et remarques pratiques

Dans le cas des composés organiques, la région $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ couramment accessible pour les spectromètres IR classiques, suffit en général pour distinguer la plupart des vibrations caractéristiques des produits.

En premier lieu, il faut disposer d'enregistrements corrects de spectres (résolution convenable, absorbances pas trop fortes...) de manière à permettre une observation convenable de l'ensemble des bandes.

Il ne faut pas oublier que les intensités relatives et les formes des bandes sont aussi des caractéristiques importantes pour l'analyse fonctionnelle.

Exemple de spectres IR et Raman (enregistrement non correct).

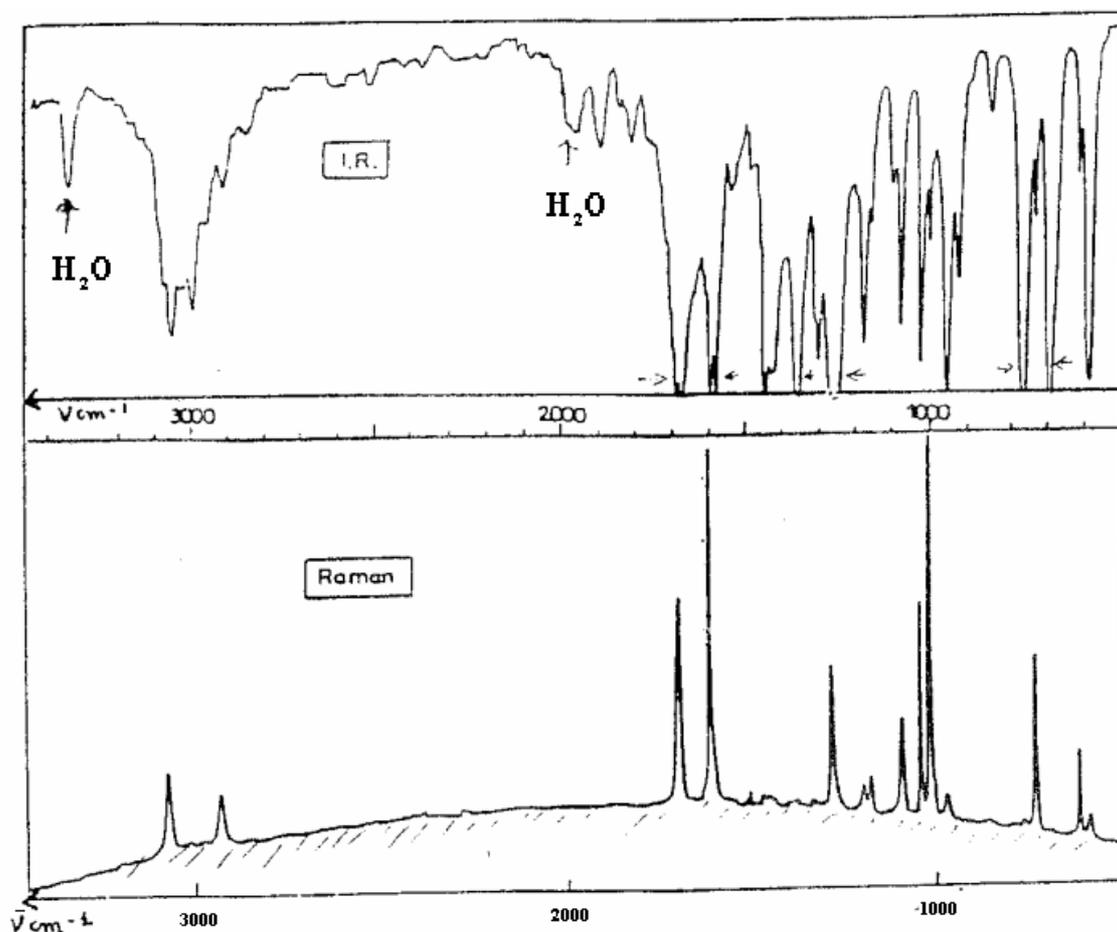


Figure 3.6 : Spectres infrarouge et Raman illustrant de mauvaises conditions d'enregistrement

Lors de l'examen d'un spectre, on commencera par analyser les bandes les plus intenses puis par celles d'intensité moyenne et enfin, éventuellement, les plus faibles bien que les bandes caractéristiques de certains groupements ne soient pas nécessairement les plus intenses (en particulier en Raman)

L'absence d'une bande caractéristique est une preuve nécessaire mais pas toujours suffisante de l'absence d'un groupe d'atomes (problème d'exclusion...) alors que la présence d'une bande n'indique pas forcément l'existence d'un groupe déterminé (confirmation si possible par d'autres fréquences du même groupe (tables))

Exemple :

Spectres IR et Raman entre 3600 et 2000 cm^{-1} de $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$.

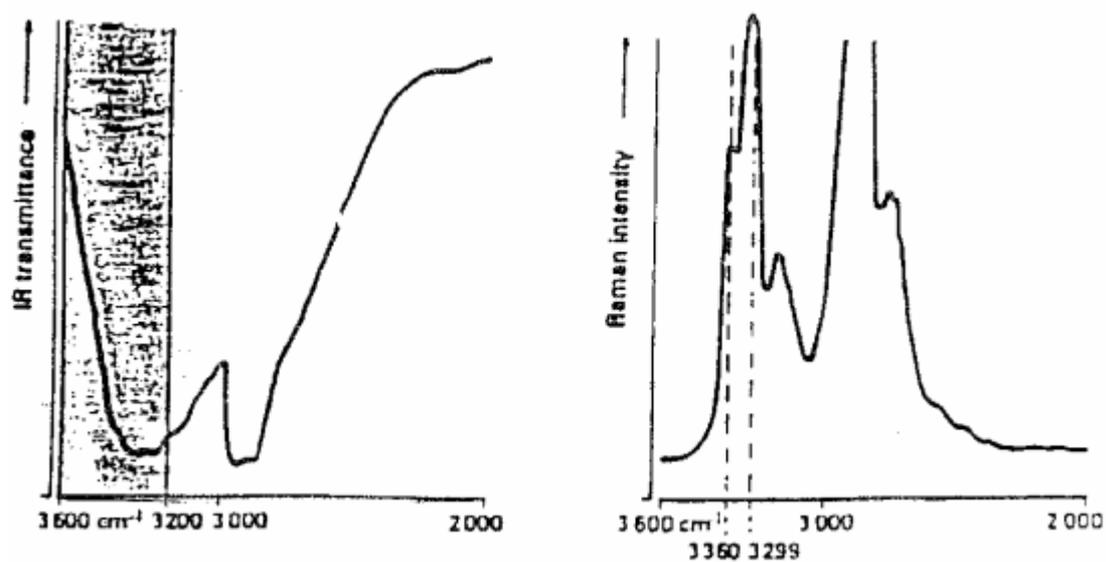


Figure 3.7: Spectres infrarouge et Raman de $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$

La partie grisée correspond au domaine masqué par l'association par liaison hydrogène