

Modes de vibration de CO₂

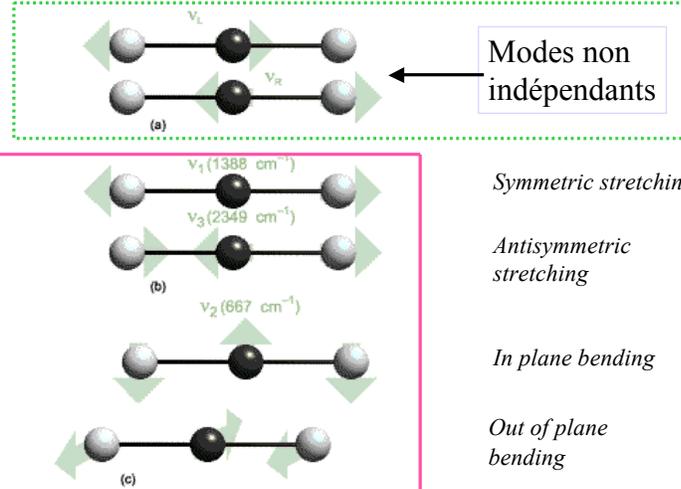
Modes normaux
(indépendants)

Élongation symétrique

Élongation
antisymétrique

Déformation
dans le plan

Déformation
hors du plan



Modes de vibration de -CH₂

Élongation

Déformation

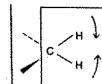


Symmetric Stretch
(~2853 cm⁻¹)

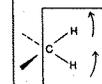


Asymmetric Stretch
(~2926 cm⁻¹)

STRETCHING VIBRATIONS

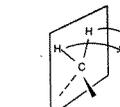


Scissoring
(~1450 cm⁻¹)

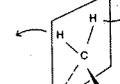


Rocking
(~720 cm⁻¹)

**IN-PLANE
BENDING VIBRATIONS**



Wagging
(~1250 cm⁻¹)



Twisting
(~1250 cm⁻¹)

**OUT-OF-PLANE
BENDING VIBRATIONS**

Modes de vibration pour N élevé

Pour les molécules de plus de 3 atomes:

Il est possible de déterminer le nombre de modes vibrationnels mais il n'est pas possible de déterminer chaque mode avec précision.

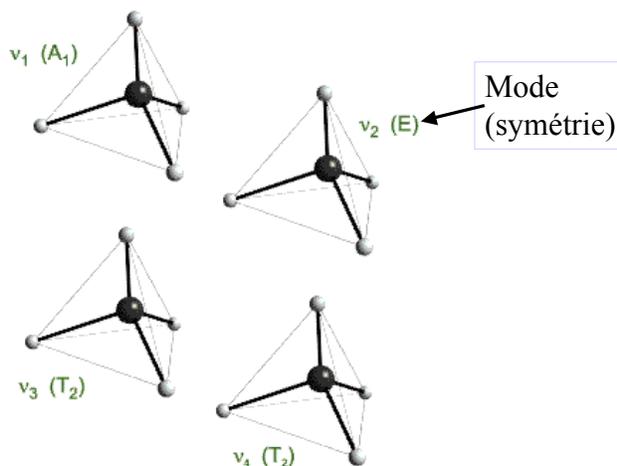
Pour les molécules polyatomiques:

On définit les modes associés aux mouvements du squelette (fréquence entre 700 et 1400 cm^{-1}).

Des modes typiques de liaisons ex: élongation du groupe carbonyle (C=O) sont les mêmes pour des molécules différentes.

Les transitions permettent la caractérisation de molécules par IR en chimie organique ... et biochimie.

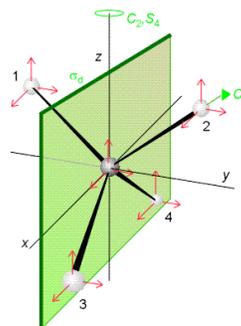
Modes normaux d'une molécule tétraédrique



Infrarouge et symétrie

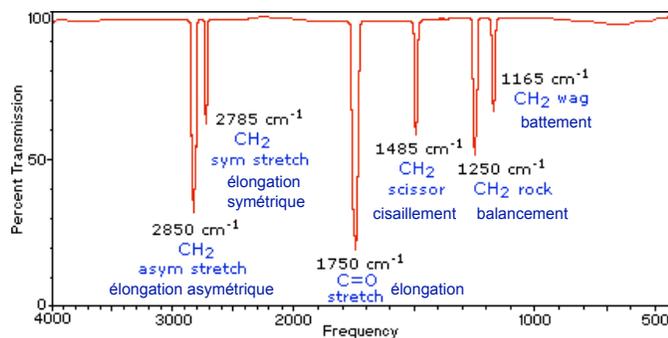
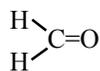
Si le type de symétrie d'un mode normal est le même qu'un des types de symétrie selon x, y ou z, alors le mode est actif en IR.

La meilleure façon de classer les modes normaux est selon leur symétrie moléculaire.

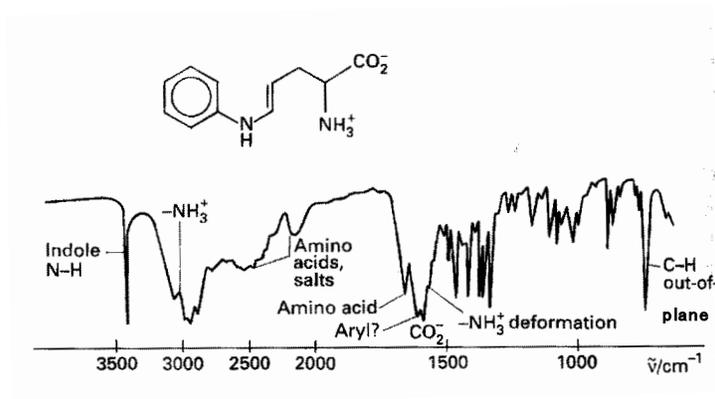


Spectre infrarouge

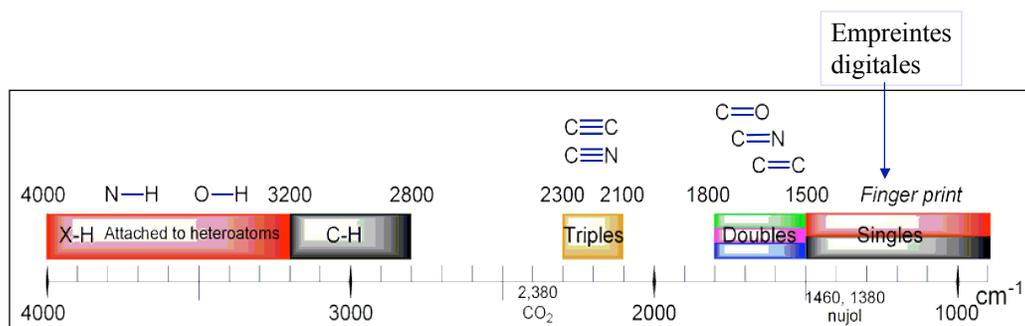
Formaldéhyde gazeux



Spectre infrarouge



Valeurs de $\tilde{\nu}$ pour groupements chimiques



Valeurs de $\bar{\nu}$ pour groupements chimiques

Élongation →

Table 6.3 Typical bond-stretching and angle-bending group vibration wavenumbers ω

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	ω / cm^{-1}	Group	ω / cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$\text{O}-\text{H}$	3600†
$\text{=C}-\text{H}$	3020	$\text{N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\text{P}=\text{O}$	1295
$\text{>C}-\text{H}$	2960	$\text{S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	Angle bending	
$\text{>C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\text{>C}-\text{C}<$	900	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	1100
$\text{>Si}-\text{Si}<$	430	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	1000
$\text{>C}=\text{O}$	1700	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\text{>C}-\text{F}$	1100		
$\text{>C}-\text{Cl}$	650		
$\text{>C}-\text{Br}$	560		
$\text{>Cl}-\text{I}$	500		

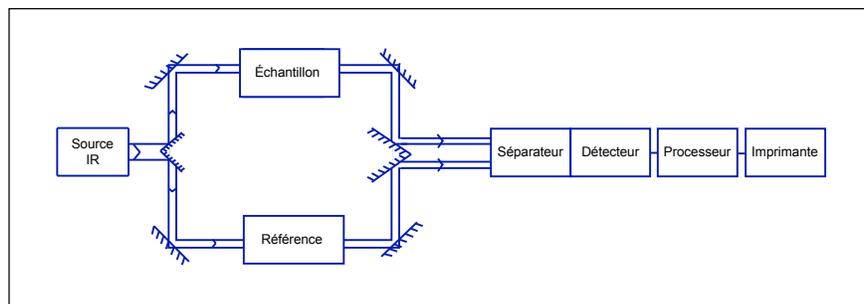
†May be reduced in a condensed phase by hydrogen bonding.

← Déformation

$\omega = \bar{\nu}$

Note: voir cours de chimie organique pour plus de détails.

Spectromètre IR conventionnel

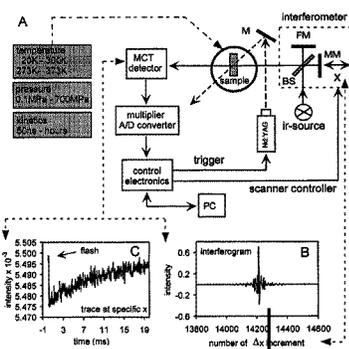


Spectromètre IRTF

IRTf = infrarouge par transformée de Fourier
FTIR en anglais

Avantages:

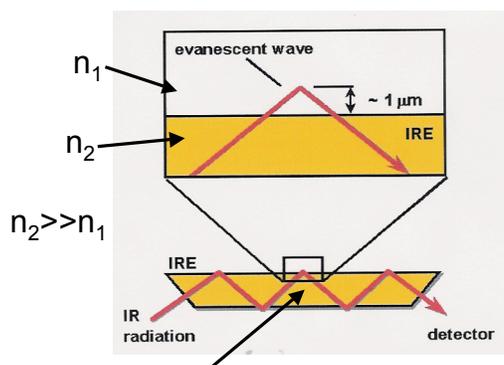
- plus rapide
- plus sensible
- fréquences plus précises



MM = miroir mobile
FM = miroir fixe
BS = diviseur de faisceau

TF
Spectre

Spectroscopie de réflexion totale atténuée (ATR)



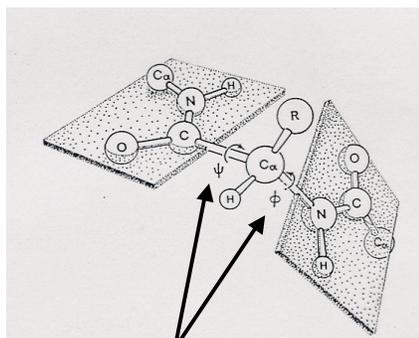
KRS-5: bromure de thallium/iodure de thallium
ZnSe

La radiation pénètre dans l'échantillon (1 à 20 microns).



Permet de mesurer le spectre de l'échantillon adsorbé ou dans membranes.

Structure secondaire des protéines par IR



Angles de Ramachandran

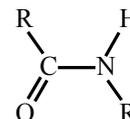
Les rotations du squelette peptidique ont lieu uniquement autour des liens C_{α} -C et C_{α} -N.

Pas de rotation autour de la liaison C-N du lien peptidique -CONH-.

Vibrations amides sensibles à la conformation du squelette peptidique

Table 1. Amide vibrations of the peptide group in proteins (Susi, 1972; Krimm and Badekar, 1986; Baello et al., 1997)

Band	Wavenumber (cm^{-1})		Assignment
	In H_2O	In D_2O	
Amide A	3250–3300		N—H stretch, in resonance with amide II overtone
Amide I	1600–1700	1600–1700	Mainly C=O stretching, slightly coupled with CN stretching, CCN deformation, NH bending
Amide II	1550	1450	N—H bending coupled with CN stretching.
Amide III	1230–1330		NH bending and CN stretching
Amide IV	625–767		OCN bending, coupled with other modes
Amide VI	640–800		Out-of-plane N—H bending
Amide VII	~200		Skeletal torsion

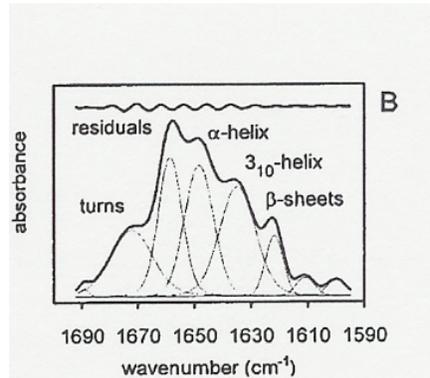


Amide I: bande la plus sensible à la structure secondaire; chevauchement avec bande de H_2O donc habituellement étudiée dans D_2O (amide I');
 Amide II: sensible à l'échange H/D durant dépliement des protéines;
 Amide III: très sensible à la structure secondaire mais de faible intensité.

Jung, C. (2000) *J. Molec. Recogn.* **13**, 325-351.

Effet de structure secondaire sur bande amide I'

Cytochrome P450



Amide I' =
amide I dans
D₂O

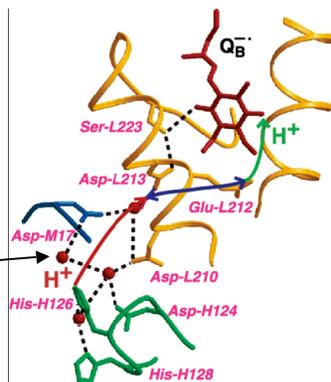
Chirgadze, Y.N. et coll. (1975) *Biopolymers* **14**, 679-694.

Structure du site actif par IRTF

Site actif de
*Rhodobacter
sphaeroides*,
bactérie
photosynthétique
pourpre

H₂O liée

Les flèches indiquent
le parcours des
protons.

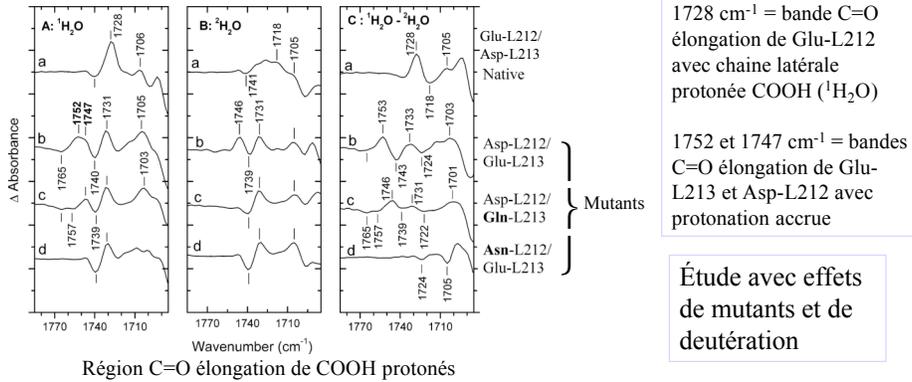


Conversion d'énergie
lumineuse en énergie
chimique par transfert
couplé électron-proton
à une molécule de
quinone Q_B enfouie
avec protonation des
acides aminés
carboxyliques Glu et
Asp visibles en IR.

Nabedryk, E. et coll. (2004) *Biochemistry* **43**, 7236-7243.

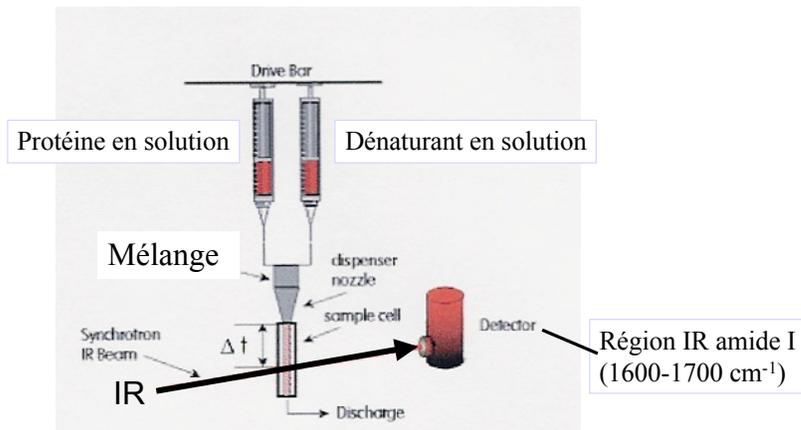
Structure du site actif par IRTF

Spectre IR de différence irradié (Q_B^-) et non irradié (Q_B)



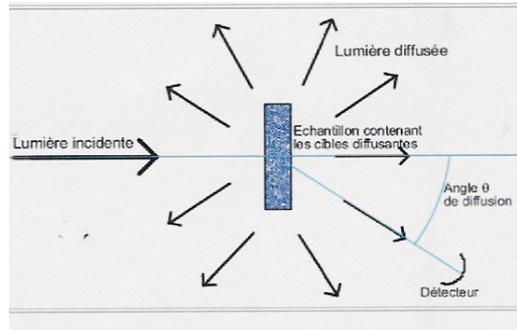
Nabedryk, E. et coll. (2004) *Biochemistry* **43**, 7236-7243.

Étude dynamique de la structure secondaire des protéines en fonction du temps



Spectroscopie Raman

Diffusion de la lumière (diffusion Rayleigh)



$$\text{Intensité} \propto 1/\lambda^4$$

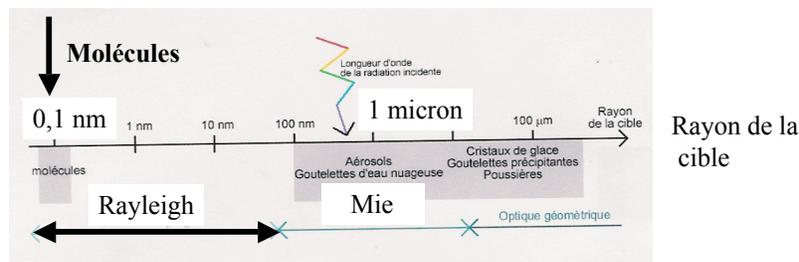
Dans le visible:
 Intensité bleu ($\lambda = 400 \text{ nm}$) >
 Intensité rouge ($\lambda = 700 \text{ nm}$)

Le ciel est bleu à cause de la diffusion.

Il n'y a pas de changement de la longueur d'onde de la radiation incidente, uniquement un changement de direction (phénomène élastique).

Spectroscopie Raman

La diffusion de la lumière est un phénomène général, dépend de la taille des particules diffusantes et de la longueur d'onde de la radiation incidente.



Radiation incidente monochromatique: il peut y avoir un changement de la longueur d'onde de la lumière diffusée par rapport à celle de la lumière incidente:
 → Effet Raman

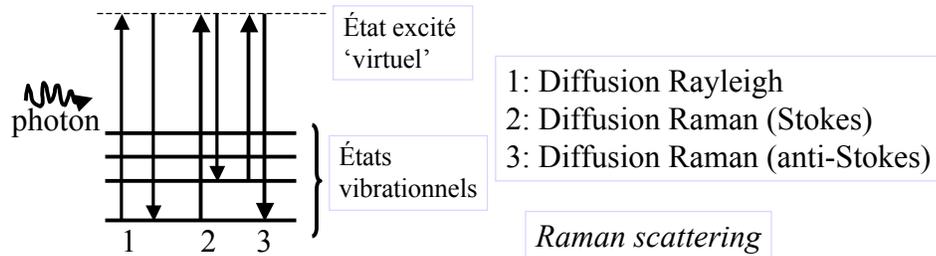
Effet Raman

Effet Raman: résultat de l'interaction entre un photon et une molécule

Collision purement élastique: pas de changement de longueur d'onde

Collision inélastique: échange d'énergie entre le photon et la molécule

Effet Raman implique deux photons: photon incident et photon émis

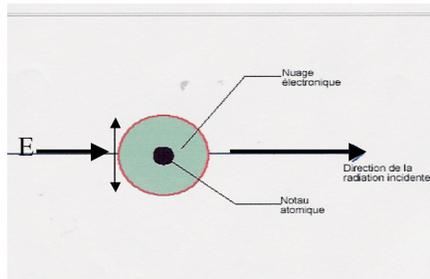


Polarisabilité

Une molécule a un spectre Raman si elle peut produire une polarisabilité.

Rappel: Pour être active dans l'IR une molécule doit avoir un moment dipolaire.

La polarisabilité d'une molécule résulte de l'interaction entre la molécule et l'oscillation du champ électrique E de l'onde électromagnétique.



E produit une oscillation:

Le noyau est attiré vers le pôle négatif de E
Les électrons attirés vers le pôle positif de E

La polarisabilité d'une molécule est une mesure de l'efficacité de l'interaction entre E et le nuage électronique.

Spectroscopie Raman vibrationnelle

Règle de sélection (transition vibrationnelle) : $\Delta v = \pm 1, \pm 2..$

Si la molécule absorbe de l'énergie (ΔE): les photons diffusés seront d'énergie plus faible que les photons incidents:

$$h\nu = h\nu_0 - \Delta E$$

ν_0 : fréquence de la lumière incidente

ν : fréquence de la lumière diffusée

$$\nu = \nu_0 - \frac{\Delta E}{h}$$

Lignes Stokes

Si la molécule perd de l'énergie (ΔE): les photons diffusés seront d'énergie plus grande que les photons incidents:

$$\nu = \nu_0 + \frac{\Delta E}{h}$$

Lignes anti-Stokes

Spectroscopie Raman vibrationnelle

Moment dipolaire induit (μ_{in})

$$\mu_{in} = \alpha E$$

α : polarisabilité

E : champ électrique

Champ électrique:

$$E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$$

Donc, moment dipolaire induit:

$$\mu_{in} = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$$

Spectroscopie Raman vibrationnelle

Si une vibration de la molécule de fréquence ν_{vib} modifie la polarisabilité, on a:

$$\alpha = \alpha_o + R \sin 2\pi\nu_{vib}t$$

α_o : polarisabilité sans champ électrique
 R: coefficient reliant les changements de α à la vibration

$$\mu_{in} = \alpha E = (\alpha_o + R \sin 2\pi\nu_{vib}t) E_o \sin 2\pi\nu_o t$$

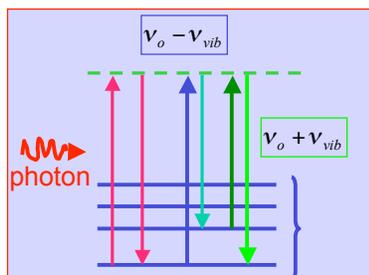
Et en utilisant la relation:

$$\sin a \cdot \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) - \cos(a + b)]$$

Spectroscopie Raman vibrationnelle

On obtient:

$$\mu_{in} = \alpha_o E_o \sin 2\pi\nu_o t + \frac{1}{2} R E_o [\cos 2\pi(\nu_o - \nu_{vib})t - \cos 2\pi(\nu_o + \nu_{vib})t]$$



Terme $\nu_o \pm \nu_{vib}$ en plus de ν_o

Propriétés du Raman

Les molécules symétriques (ex: diatomiques homonucléaires, O_2 ..) ont des spectres Raman (pas de spectre IR).

Pour obtenir un bon spectre Raman, il faut un faisceau lumineux de haute intensité et longueur d'onde étroite:

 source laser

L'eau a une forte absorption dans l'IR, mais absorption très faible dans le Raman.

Le Raman est une méthode importante pour les échantillons biologiques.

Raman et symétrie

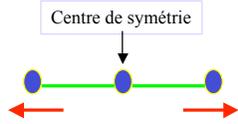
Règle d'exclusion:

Si une molécule a un centre de symétrie, alors aucun mode de vibration ne peut être actif à la fois en IR et en Raman.

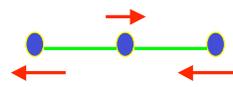
Une analyse des groupes de symétrie d'un mode normal permet de déterminer s'il sera actif en IR ou Raman.

Voir Atkins & de Paula.

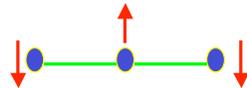
Vibrations du CO₂



Élongation symétrique: les liaisons s'étirent et se compriment en phase: la symétrie est conservée:
Inactive dans l'IR
Active en Raman

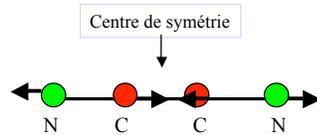


Élongation asymétrique: une liaison s'étire alors que l'autre se comprime:
Active dans l'IR
Inactive en Raman (les deux effets s'annulent)



Déformation dans le plan et perpendiculairement au plan:
Active dans l'IR
Inactive en Raman

Vibrations du cyanogène C₂N₂



1 Active en Raman

Résultante

0



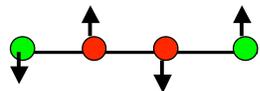
2 Active en Raman

0



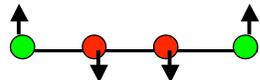
3 Active en IR

→



4 Active en Raman

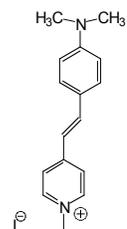
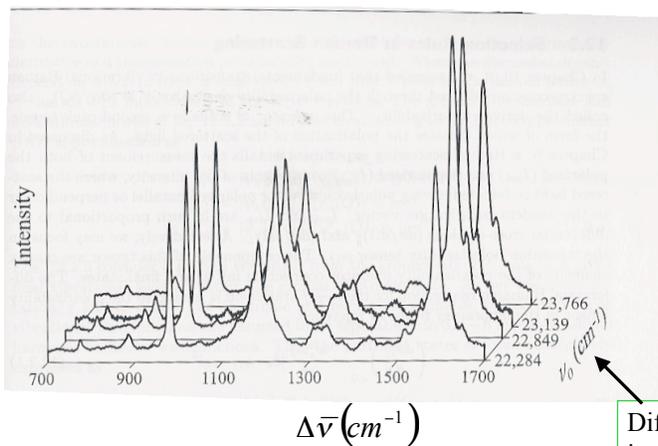
0



5 Active en IR

↑

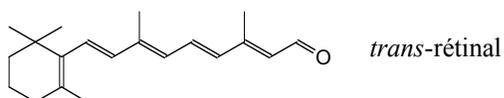
Spectres Raman dans l'eau



$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_o - \bar{\nu}_{éch} = \bar{\nu}_{vib}$$

Différentes fréquences incidentes

Spectres IR et Raman du *trans*-rétinal



Conditions:

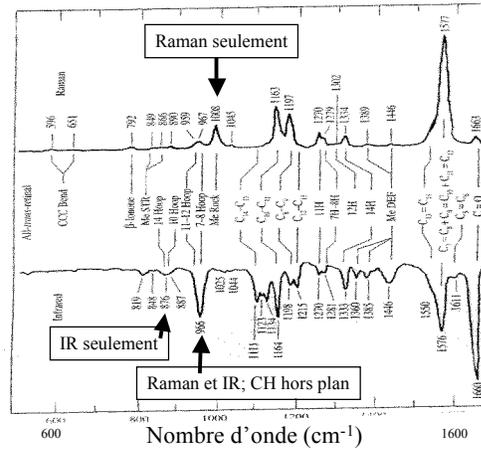
IR: film déposé sur une surface de KBr

Raman: solution dans le tétrachlorure de carbone
(bandes dues au solvant soustraites)
source lumineuse: laser $\lambda = 676,4$ nm

Spectres IR et Raman du *trans*-rétinal

Raman

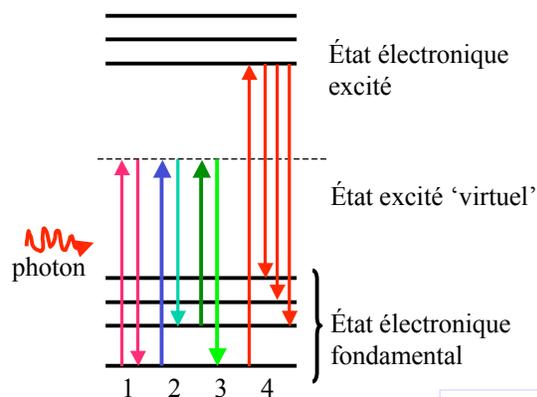
Infrarouge



Curry et coll., *J. Phys. Chem.* **88**, 688-702 (1984)

Sensibilité Raman accrue

Si la longueur d'onde de la lumière incidente correspond à une bande d'absorption de la molécule, il peut y avoir un gain en sensibilité ($\times 10^3$):



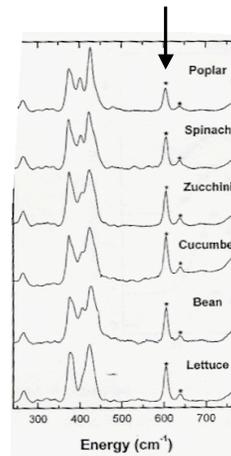
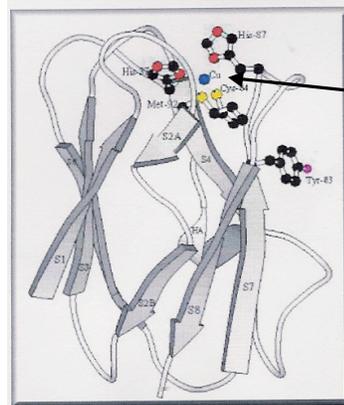
Applications:

Études de la structure des métalloprotéines

4: Résonance Raman intense

Raman de plastocyanine

Plastocyanine: Sert au transport d'électrons dans la photosynthèse des plantes (métalloprotéine)



Spectres Raman pour plastocyanines de différentes plantes

Spectroscopie Raman: avantages

Possibilité d'utiliser de la lumière micro onde, IR, UV ou visible.

Possibilité de mesurer des spectres de solutions aqueuses ⇒ choisir une fréquence où l'eau n'absorbe pas.

Des vibrations moléculaires inactives dans l'IR sont actives en Raman.

Utilisation en sciences biologiques.

Spectroscopie vibrationnelle

À lire:

Atkins & de Paula (2006), sections 13.3 à 13.6