

## 3 – IDENTIFICATION DE MOLÉCULES SPECTROSCOPIES ET POLARIMÉTRIE

### Plan du chapitre

<b>1 Principe de la spectroscopie</b>	<b>3</b>
1.1 Définition	3
1.2 Spectroscopie basée sur l'absorption d'un rayonnement	3
<b>2 Spectroscopie UV-visible</b>	<b>4</b>
2.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu	4
2.2 Absorbance	4
2.3 Loi de Lambert-Beer	4
<b>3 Spectroscopie infrarouge</b>	<b>5</b>
3.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu	5
3.2 Spectre infrarouge	5
3.3 Identification de liaisons et de groupes caractéristiques	6
<b>4 Résonance magnétique nucléaire du proton</b>	<b>9</b>
4.1 Principe de la RMN	9
4.2 Le déplacement chimique	9
4.3 L'intégration	14
4.4 La multiplicité des signaux	15
<b>5 Pouvoir rotatoire des substances chirales ; polarimétrie</b>	<b>19</b>
5.1 La lumière polarisée	19
5.2 Activité optique, loi de Biot	20
5.3 Substance dextrogyre et substance lévogyre	21
5.4 Activité optique et énantiométrie	22
5.5 Activité optique d'un mélange	23
<b>Exercices</b>	<b>25</b>
<b>Travaux dirigés</b>	<b>32</b>
<b>Tables</b>	<b>37</b>
Tables de nombres d'onde en IR	37
Tables de déplacements chimiques	38



### Remerciements

Je remercie chaleureusement Madame Isabelle CÔTE, professeure en BCPST 1 au lycée Carnot à Dijon, pour les spectres IR et de RMN utilisés dans ce cours.



Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.1.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge</b> Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance.	Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique.
<b>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton</b> Exploitation de spectres de RMN $^1\text{H}$ . Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplage du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$ .	Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombre d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.

Programme officiel – Deuxième semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.5.3. Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions</b> Activité optique. Loi de Biot, mélange racémique.	Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. <b>Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique à partir de mesures d'activités optiques.</b>

Protégé par la licence Creative Commons  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Principe de la spectroscopie

## 1.1 Définition

### Définition de la spectroscopie

La spectroscopie consiste à obtenir des informations sur la nature chimique d'un échantillon en analysant l'interaction de cet échantillon avec une onde électromagnétique.

La nature de l'interaction est variable.

- Absorption d'un rayonnement : spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR, spectroscopie de RMN, spectroscopie Mössbauer, EXAFS, XANES, etc.
- Émission d'un rayonnement : spectroscopie d'émission atomique, spectroscopie de fluorescence, spectroscopie Raman.
- Diffraction d'un rayonnement : spectroscopie de diffraction des rayons X.
- Diffusion d'un rayonnement : diffusion Rayleigh, diffusion de Mie.

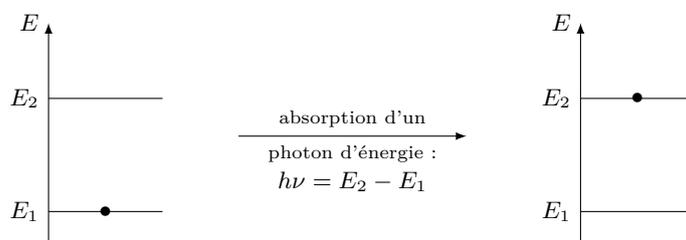
## 1.2 Spectroscopie basée sur l'absorption d'un rayonnement

### Spectroscopie d'absorption

Les techniques spectroscopiques basées sur l'absorption consistent à tracer le spectre d'absorption de l'échantillon, c'est-à-dire à mesurer la fraction de la lumière absorbée en fonction de sa longueur d'onde (donc de son énergie).

### Absorption et niveaux d'énergie

L'absorption d'un photon n'a lieu que si son énergie correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux du système chimique étudié.



En fonction du domaine spectral, c'est-à-dire du domaine d'énergie du photon, les niveaux d'énergie impliqués ne sont pas les mêmes :

- niveaux d'énergie des noyaux dans le domaine des rayons X et  $\gamma$  (hors programme),
- niveaux d'énergie des électrons dans le domaine UV-visible,
- niveaux d'énergie des liaisons dans le domaine IR et micro-onde,
- niveaux d'énergie des spins nucléaires dans le domaine des radiofréquences.

## 2 Spectroscopie UV-visible

### 2.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu

#### Domaine spectral

On parle de **spectroscopie UV-visible** lorsque le spectre d'absorption est dans la gamme de 100 nm (UV) à 1400 nm (proche IR) en passant par le domaine visible.

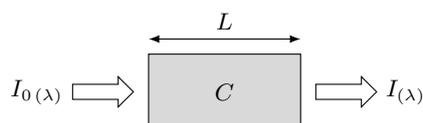
#### Niveaux d'énergie mis en jeu

L'absorption d'un photon dans ce domaine correspond à une transition entre des niveaux électroniques de la molécule.

Les électrons concernés sont surtout des électrons  $\pi$  délocalisés.

### 2.2 Absorbance

On envoie un rayonnement monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$ ) d'intensité lumineuse  $I_0$ . On mesure d'intensité lumineuse  $I$  à la sortie de l'échantillon.



#### Absorbance

L'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$A = \ln \frac{I_0}{I}$$

#### Spectre UV-visible

Le spectre UV-visible d'un échantillon est la représentation de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

### 2.3 Loi de Lambert-Beer

#### Loi de Lambert-Beer

Un milieu de longueur  $L$  contenant une substance à la concentration  $C$  qui absorbe la lumière à une certaine longueur d'onde  $\lambda$  a une absorbance proportionnelle à  $L$  (loi de Lambert) et à  $C$  (loi de Beer) :

$$A = \varepsilon \times L \times C$$

où  $\varepsilon$  est le **coefficient d'extinction molaire** en  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $L$  en cm et  $C$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### Domaine de validité

La loi est valable en-dessous d'une certaine concentration qui dépend du milieu.

## 3 Spectroscopie infrarouge

### 3.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu

#### Domaine spectral

On parle de **spectroscopie IR** ou **spectroscopie de vibration** lorsque le rayonnement absorbé est dans la gamme de longueur d'onde allant de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$  (IR moyen).

#### Nombre d'onde

Historiquement, les spectres IR sont gradués en **nombre d'onde**  $\sigma = 1/\lambda$ . La gamme de l'infrarouge moyen correspond à des nombres d'onde de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Niveaux d'énergie mis en jeu

Dans la gamme de rayonnement IR moyen, l'absorption correspond à une transition entre des niveaux d'énergie de vibration des liaisons chimiques.

Lors de l'absorption d'un photon, l'énergie récupéré par la molécule permet la mise en mouvement de vibration d'une liaison<sup>1</sup> :

- vibration d'élongation qui modifient la longueur de la liaison,
- vibration de cisaillement qui modifient l'angle entre deux liaisons,
- vibration de torsion.

#### Intérêt pour l'identification de liaisons ou de groupes fonctionnels

On constate que l'absorption d'un photon par une liaison donnée se fait toujours au même nombre d'onde, indépendamment de l'environnement chimique de cette liaison.

Autrement dit, **une absorption à un nombre d'onde donné est caractéristique d'un type de liaison.**

### 3.2 Spectre infrarouge

Le principe est le même que la spectroscopie UV-visible.

#### Transmittance

En chimie organique, il est d'usage de travailler avec la **transmittance** qui est le pourcentage de lumière qui ressort de l'échantillon :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

#### Spectre infrarouge

Le spectre IR d'un échantillon est la représentation de la transmittance  $T$  en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  usuellement donné en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Aspect quantitatif

La loi de Lambert-Beer s'applique : l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration et à la longueur d'échantillon traversé :  $A = \varepsilon \times L \times C$ .

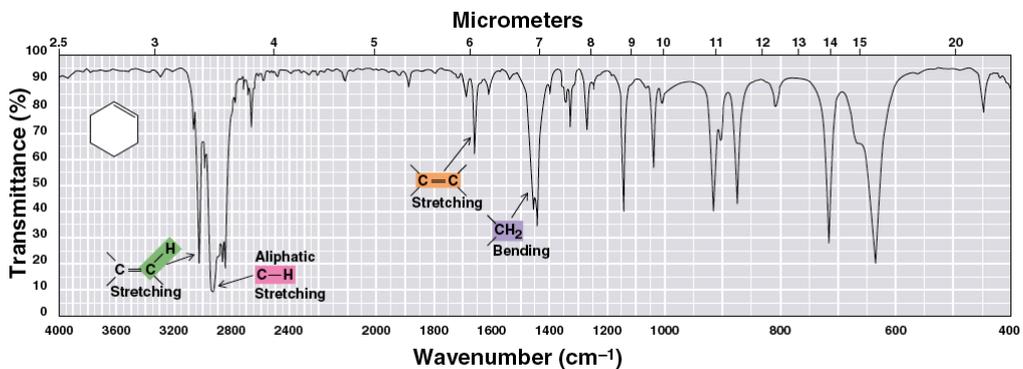
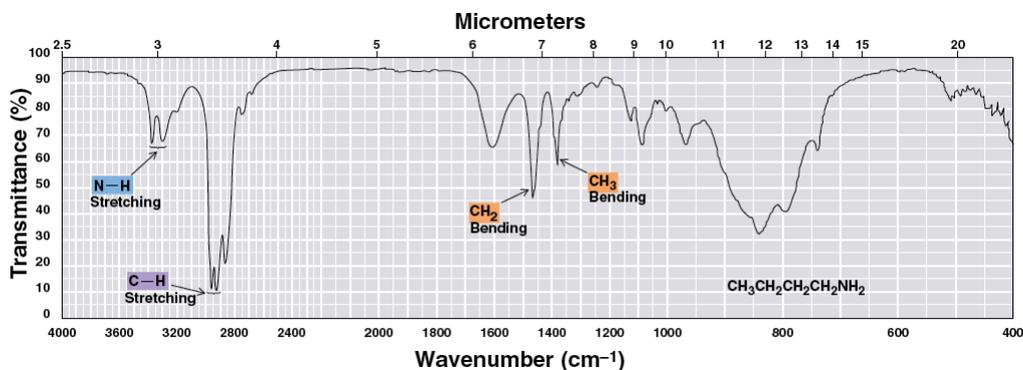
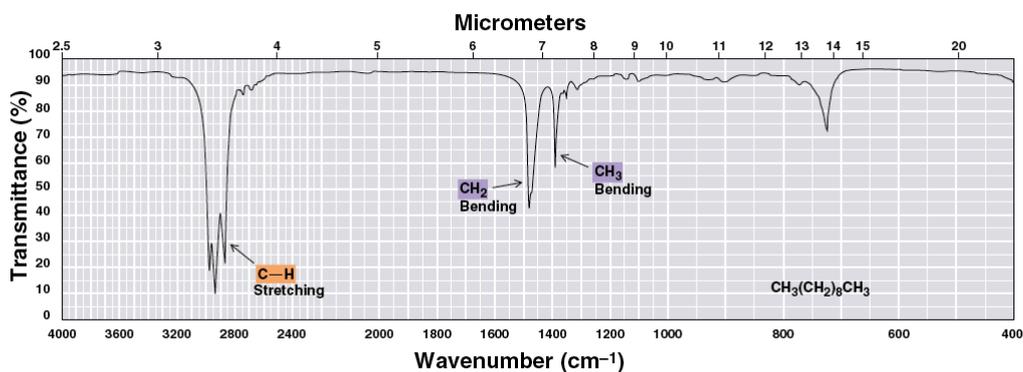
1. Dans le domaine de l'infrarouge lointain de 10 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , le photon permet la mise en mouvement de rotation autour des liaisons ; ceci n'est pas étudié en BCPST.

Bien que couramment utilisé en analyse quantitative depuis plusieurs décennies, l'idée fautive que la spectroscopie infrarouge ne puisse pas être utilisée pour déterminer des concentrations est encore très répandue (en France)<sup>2</sup>.

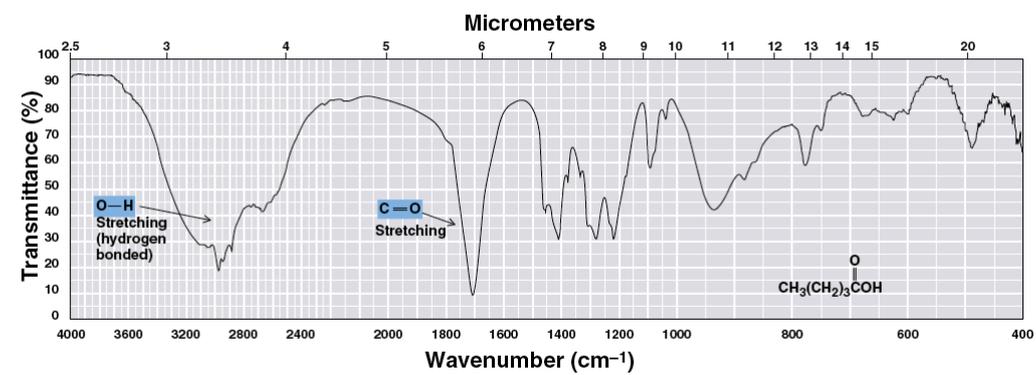
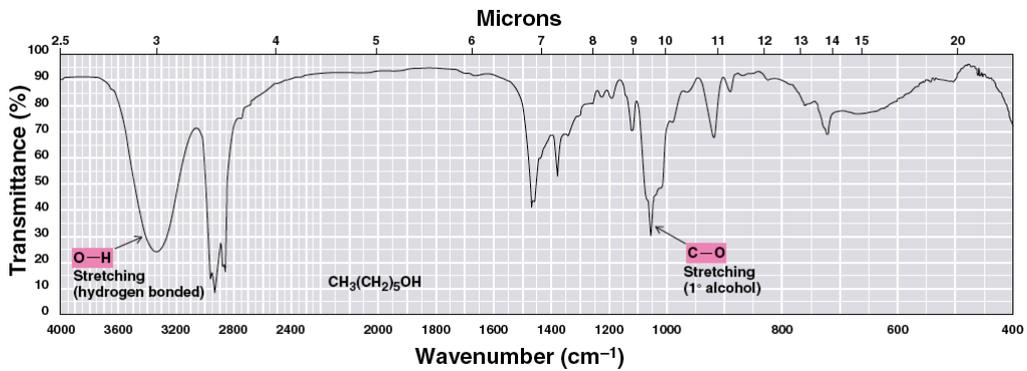
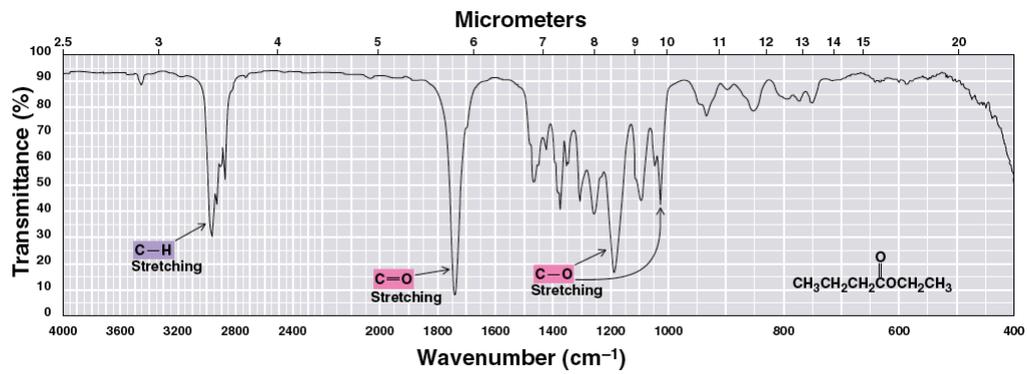
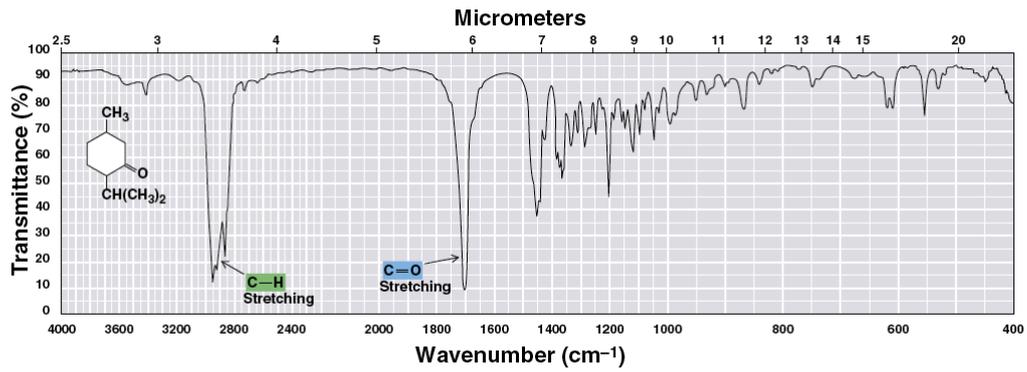
### 3.3 Identification de liaisons et de groupes caractéristiques

#### Tables de nombre d'onde de vibration

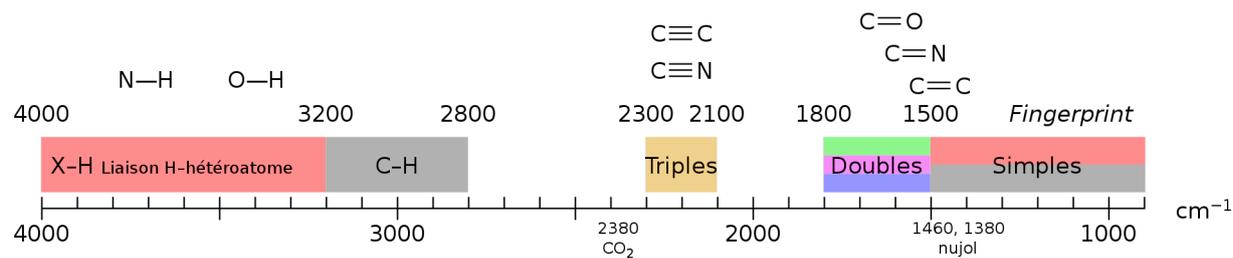
Il existe des tables de nombres d'onde de vibration : à chaque type de liaison ou à chaque groupe caractéristique, la table indique le ou les nombres d'onde que cette liaison ou ce groupe absorbe.



2. La loi de Lambert-Beer met en jeu l'absorbance et non la transmittance. Les spectres IR en transmittance sont d'usage courant, mais ils ne permettent pas de réaliser une analyse quantitative.



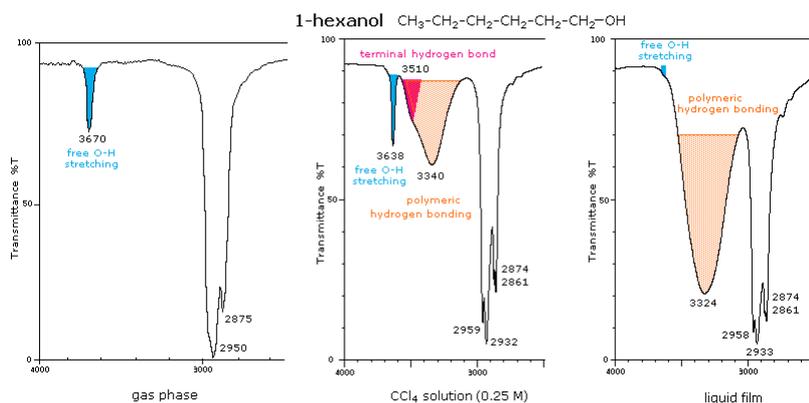
## Résumé des vibrations caractéristiques



Auteur : EwenVector <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=89209583>

## Liaisons hydrogène

La présence de liaisons hydrogène modifie l'allure des bandes d'absorption caractéristiques. En particulier, la bande d'absorption du groupe OH est fortement élargie si ce groupe est impliqué dans une liaison hydrogène.



## 4 Résonance magnétique nucléaire du proton

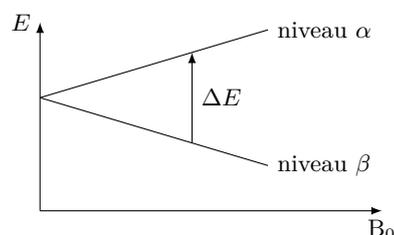
### 4.1 Principe de la RMN

#### Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode de détection de certains noyaux (ceux qui possèdent un spin non nul).

Noyaux détectables en RMN :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ , et de nombreux noyaux de métaux de transition.

Dans un champ magnétique  $B_0$ , le noyau  $^1\text{H}$  possède deux niveaux d'énergie dont l'écart croît proportionnellement avec l'intensité de  $B_0$  : le niveau de spin  $\alpha$  et le niveau de spin  $\beta$ .



#### Domaine spectral

La transition entre les niveaux de spin  $\alpha$  et  $\beta$  se fait par application d'un rayonnement dans le domaine des radiofréquences, typiquement de 60 MHz à 900 MHz, selon l'intensité du champ  $B_0$ .

#### Le cas de l'atome d'hydrogène

La RMN du proton détecte les noyaux  $^1\text{H}$ .  
Le deutérium D est l'isotope  $^2\text{H}$ . Il n'est pas visible en RMN.

#### Problème du solvant

La RMN se fait couramment sur des molécules organiques à l'état dissous dans un solvant. Celui-ci ne doit pas contenir de noyau  $^1\text{H}$ . On utilise donc des solvants deutériés : eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$ , chloroforme deutérié  $\text{CDCl}_3$ , diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO- $d_6$ )  $(\text{D}_3\text{C})_2\text{S} = \text{O}$ .

### 4.2 Le déplacement chimique

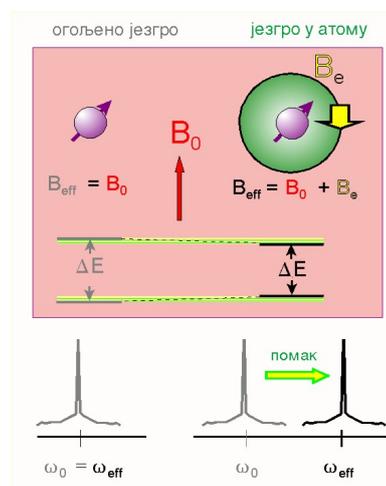
#### 4.2.1 Définition

Cas d'un noyau  $^1\text{H}$  isolé soumis au champ  $B_0$  du spectromètre.

- Le noyau ressent le champ  $B_0$ .
- La transition entre les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  se fait à une fréquence  $\nu_0$  (fréquence de travail).
- La fréquence  $\nu_0$  est précisée par le constructeur du spectromètre.

Cas d'un noyau  $^1\text{H}$  dans une molécule soumise au champ  $B_0$  du spectromètre.

- Le noyau ressent un champ légèrement différent de  $B_0$  du fait de l'influence magnétique des noyaux voisins.
- La transition se fait à une fréquence  $\nu_{\text{eff}}$  légèrement différente de  $\nu_0$ .
- Le décalage entre  $\nu_0$  et  $\nu_{\text{eff}}$  est caractéristique de l'environnement chimique du noyau étudié.



Auteur : Macura

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2609145>

## Déplacement chimique

Pour un noyau  $^1\text{H}$  donné, le déplacement chimique est :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6$$

avec :

- $\nu_0$  la fréquence de travail de spectromètre,
- $\nu$  (ou  $\nu_{\text{eff}}$ ) la fréquence de transition du noyau étudié,
- $\nu_{\text{ref}}$  la fréquence de transition de  $^1\text{H}$  dans un composé de référence.

## Composé de référence pour $^1\text{H}$

Pour la RMN de  $^1\text{H}$ , le composé de référence est le tétraméthylsilane (TMS)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , pour lequel on pose :  $\nu_{\text{ref}} = 0$ . En pratique :

$$\delta = \frac{\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

## Unité du déplacement chimique

Le déplacement chimique est sans unité.

Comme il exprime une variation de l'ordre de  $10^{-6}$  par rapport à  $\nu_0$ , on l'exprime en **partie par million**, noté ppm.

## Le déplacement chimique est indépendant de l'appareillage

Pour un appareil de fréquence de travail 300 MHz, le H d'une fonction aldéhyde résonne à une fréquence telle que  $\nu - \nu_{\text{ref}} = 2910$  Hz. Calculer le déplacement chimique.

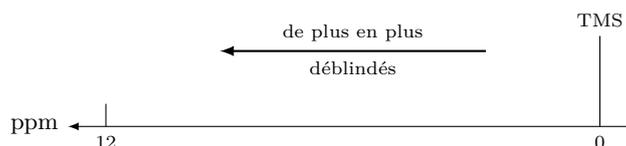
Pour un appareil de fréquence de travail 400 MHz, la résonance du même H est observée pour  $\nu - \nu_{\text{ref}} = 3880$  Hz. Conclure.

## Gamme de déplacement chimique pour $^1\text{H}$

Les déplacements chimiques des H dans les composés organiques sont quasiment toujours dans la gamme de 0 à 12 ppm.

## Blindage et déblindage

Les  $^1\text{H}$  qui résonnent à des déplacements chimiques petits sont dits « blindés », alors que ceux qui résonnent à des déplacements chimiques élevés sont dits « déblindés ».



#### 4.2.2 Protons magnétiquement équivalents

##### Protons magnétiquement équivalents

On appelle protons magnétiquement équivalents des noyaux  $^1\text{H}$  qui ont le même environnement chimique. Ils apparaissent alors avec le même déplacement chimique.

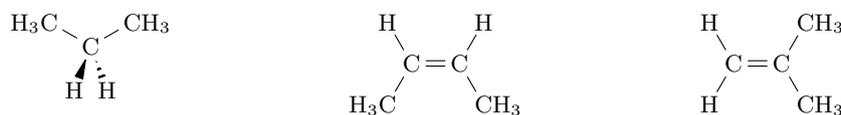
##### Protons équivalents par échange

Lorsque deux protons peuvent s'échanger en passant d'une conformation à une autre = lorsqu'ils peuvent s'échanger par des rotations autorisées, ils sont magnétiquement équivalents.



##### Protons équivalents par symétrie

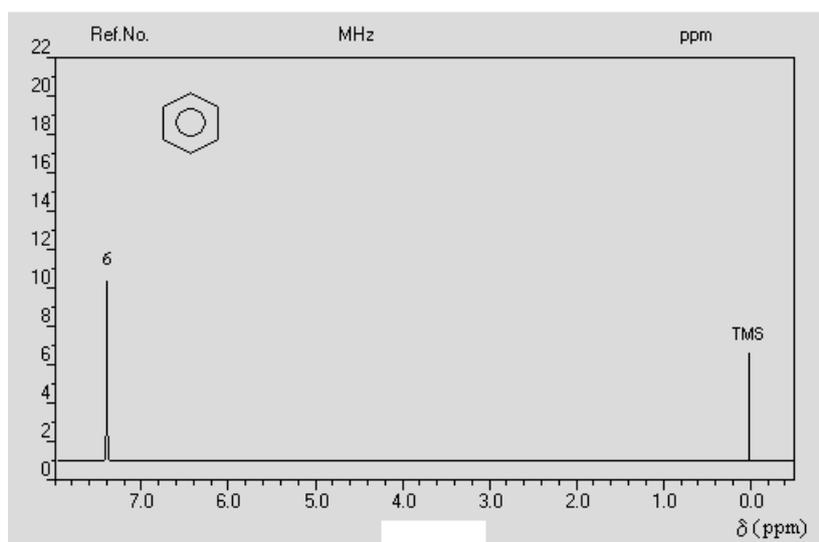
Lorsque deux protons sont symétriques dans la molécule, ils sont magnétiquement équivalents.



#### 4.2.3 Analyse de molécules

Exemple du benzène.

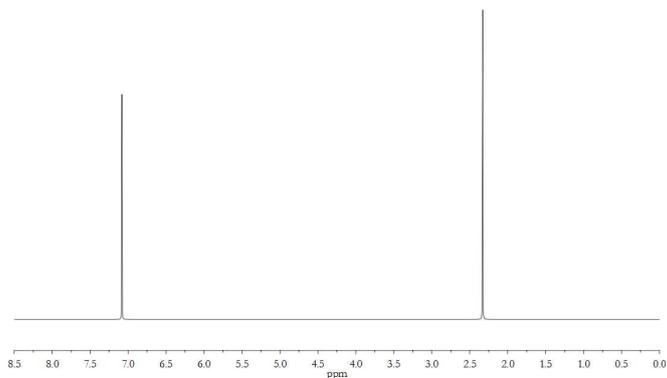
groupe de protons	nb de protons	$\delta$ (ppm)



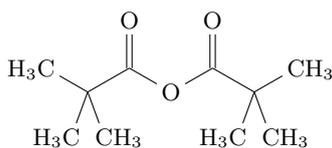
Exemple du *para*-xylène.



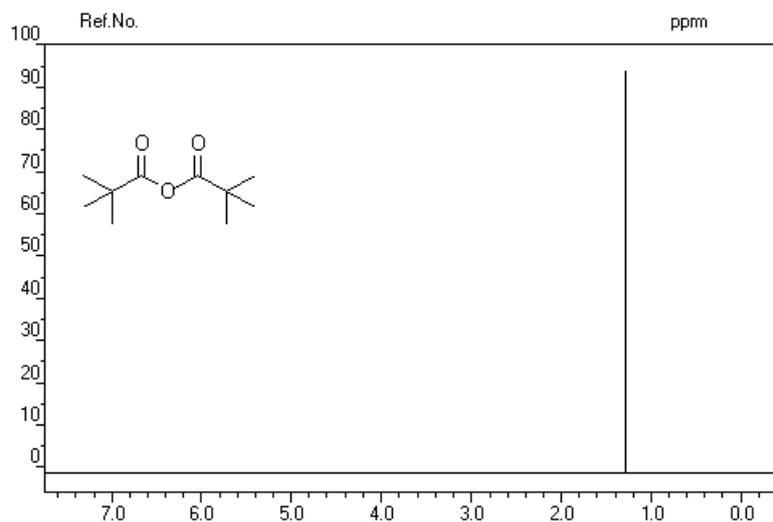
groupe de protons	nb de protons	$\delta$ (ppm)



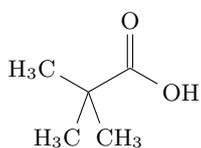
Exemple de l'anhydride pivalique (anhydride triméthyléthanoïque).



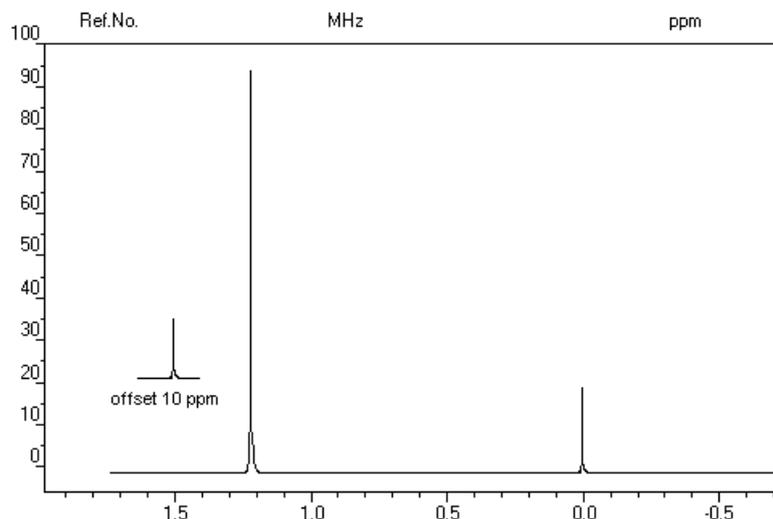
groupe de protons	nb de protons	$\delta$ (ppm)



Exemple de l'acide pivalique (acide triméthyléthanoïque)



groupe de protons	nb de protons	$\delta$ (ppm)



### Déblindage et liaison multiple

Si le C qui porte le H étudié est impliqué dans une liaison multiple, le signal de H est déblindé. En particulier, les H liés à un cycle aromatique ont un déplacement chimique autour de 7 ppm.

### Déblindage et électronégativité

Si le C qui porte le H étudié est lié par ailleurs à un atome très électronétif, le signal de H est déblindé.

molécule	FCH <sub>3</sub>	ClCH <sub>3</sub>	BrCH <sub>3</sub>	ICH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	LiCH <sub>3</sub>
$\chi_x$	4,0	3,2	2,8	2,5	2,1	2,0	1,9
$\delta$ (ppm)	4,13	2,84	2,45	1,98	0,13	0	-1,3

### Le cas des H labiles

On dit qu'un H est labile lorsqu'il peut facilement s'échanger avec des H d'autres molécules. Le signal du H d'un groupe hydroxyle OH :

- est généralement un pic large,
- peut se trouver dans une (très) large plage de déplacement chimique : 1 à 5,5 ppm pour un alcool, 4 à 10 ppm pour un phénol.

### Échange avec le solvant

Si un H labile peut s'échanger avec un deutérium du solvant (en particulier de D<sub>2</sub>O), son signal sera invisible car D n'apparaît pas en RMN.

## 4.3 L'intégration

### Intégration

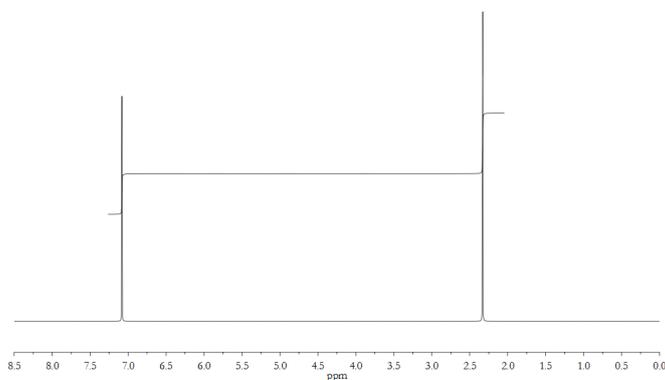
L'aire sous le pic est proportionnelle au nombre de  $^1\text{H}$  qui résonnent au niveau de ce pic.

### Courbe d'intégration

L'aire est donnée par la courbe d'intégration, qui donne l'intégrale du signal. La « marche » de la courbe d'intégration est proportionnelle à l'aire sous le pic et donc au nombre de protons auquel il correspond.

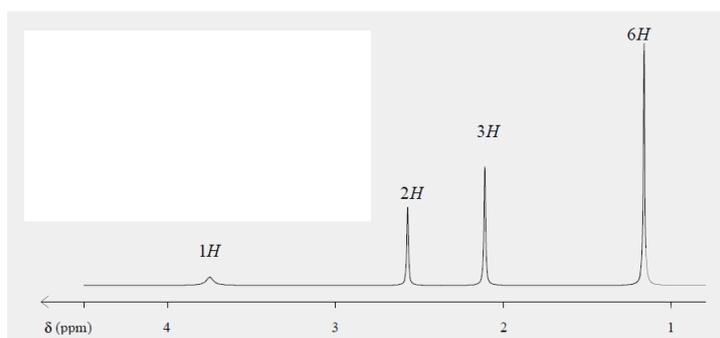
Exemple du *para*-xylène.

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)

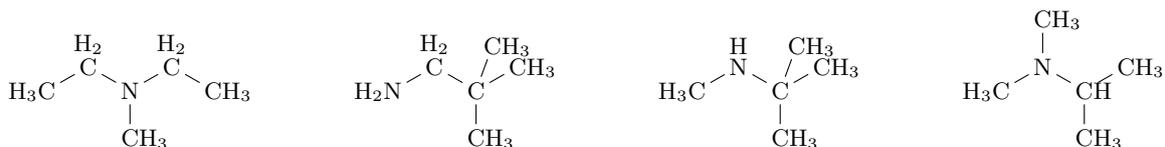


Exemple de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one.

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)



Déterminer à laquelle de ces 4 amines correspond le spectre ci-dessous.



## 4.4 La multiplicité des signaux

### 4.4.1 Principe du couplage

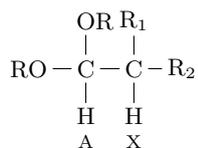
#### Couplage entre noyaux non équivalents

Lorsque deux  $^1\text{H}$  magnétiquement non équivalents sont liés au même carbone ou liés à deux carbones voisins, ils sont couplés (couplage  $^2J$  et couplage  $^3J$  respectivement).

Cela a pour conséquence que leur signal sur le spectre de RMN se dédouble en deux sous-pics.

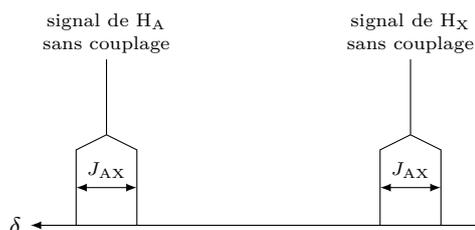
#### Cas des noyaux magnétiquement équivalents

Deux noyaux magnétiquement équivalents ne se couplent pas.



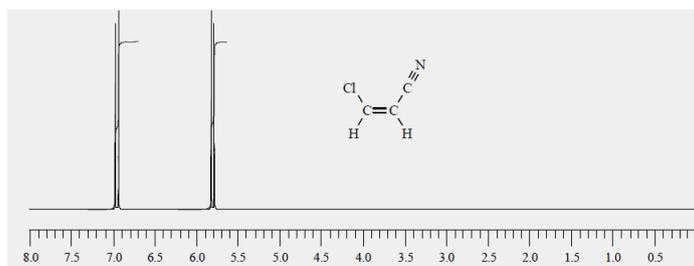
Le signal de  $\text{H}_\text{A}$  se dédouble en deux sous-pics écarté d'une valeur  $J_{\text{AX}}$ .

Le signal de  $\text{H}_\text{X}$  se dédouble en deux sous-pics écarté de la même valeur  $J_{\text{AX}}$ .



Exemple : 3-chloropropènenitrile.

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)	multiplicité



### Constante de couplage

La constante de couplage mesure l'éclatement du signal en Hz :

$$J = \Delta\delta \times \nu_0$$

avec  $\nu_0$  la fréquence de travail (celle du spectromètre) et  $\Delta\delta$  l'écart de déplacement chimique entre les deux sous-pics.

### Exemple d'application

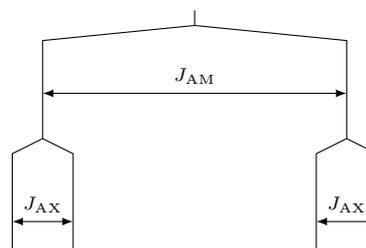
Dans le spectre du 3-chloropropénenitrile, on observe deux signaux à 6,97 ppm et 6,93 ppm. Sachant que la fréquence du spectromètre est 200 MHz, calculer la constante de couplage.

#### 4.4.2 Couplage avec plusieurs protons

Soit un proton  $H_A$  couplé :

- d'une part avec un proton  $H_M$  avec une constante de couplage  $J_{AM}$ ,
- d'autre part avec un proton  $H_X$  avec une constante de couplage  $J_{AX}$ .

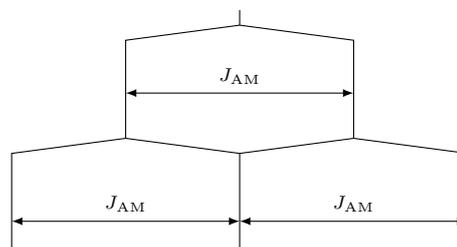
Le signal du proton  $H_A$  est dédoublé de  $J_{AM}$ , et chaque sous-pic est dédoublé de  $J_{AX}$ .



Soit un proton  $H_A$  couplé avec 2 protons  $H_M$  équivalents :

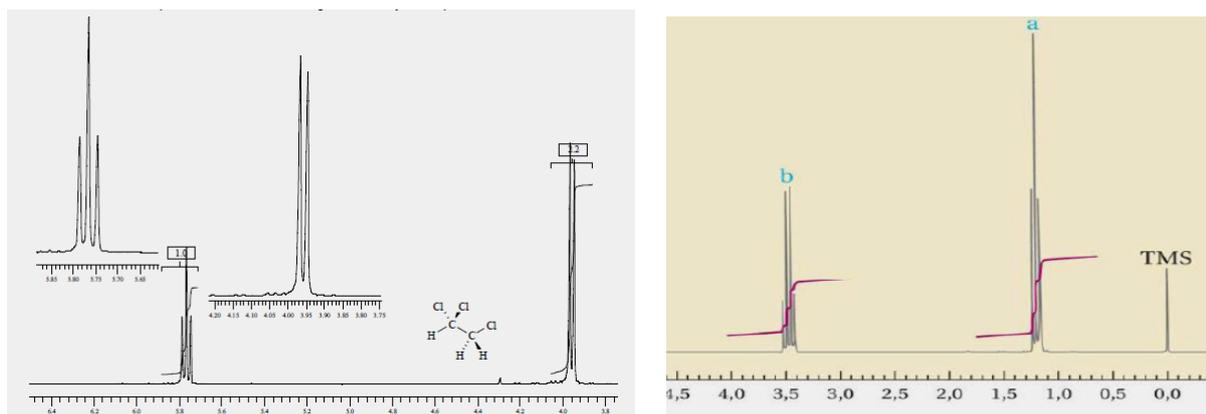
- le couplage avec le premier proton  $H_M$  induit un dédoublement avec une constante de couplage  $J_{AM}$ ,
- le couplage avec le second proton  $H_M$  induit un dédoublement avec la même constante de couplage  $J_{AM}$ .

Du fait de l'égalité des constantes de couplage, les deux sous-pics centraux se superposent, et constituent un pic deux fois plus grand.



Exemple du 1,1,2-trichloroéthane.

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)	multiplicité



Exemple de l'éthoxyéthane.

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)	multiplicité

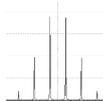
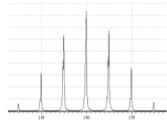
### Couplage avec des groupes de protons équivalents

Lorsqu'un H est couplé avec  $p$  H magnétiquement équivalents, le signal est démultiplié en  $p+1$  sous-pics : on parle de  $(p+1)$ -uplet.

Les intensités relatives des sous-pics est donnée par le triangle de Pascal.

L'écart entre les sous-pics est égal à la constante de couplage  $J$ .

nombre de H couplés équivalents	nombre de sous-pics	nom du massif	intensités	allure
0	1	singulet		
1	2	doublet	(1, 1)	
2	3	triplet	(1, 2, 1)	
3	4	quadruplet	(1, 3, 3, 1)	
4	5	quintuplet	(1, 4, 6, 4, 1)	

nombre de H couplés équivalents	nombre de sous-pics	nom du massif	intensités	allure
5	5	sextuplet	(1, 5, 10, 5, 1)	
6	7	heptuplet	(1, 6, 15, 20, 15, 6, 1)	

### Couplage avec plusieurs groupes de protons équivalents

Si un H est couplé avec  $p$   $^1\text{H}$  magnétiquement équivalents d'une part et avec  $n$   $^1\text{H}$  magnétiquement équivalents d'autre part, alors son signal est un  $(p + 1)$ -uplet dont chaque sous-pics est lui-même divisé en  $(n + 1)$ -uplet.

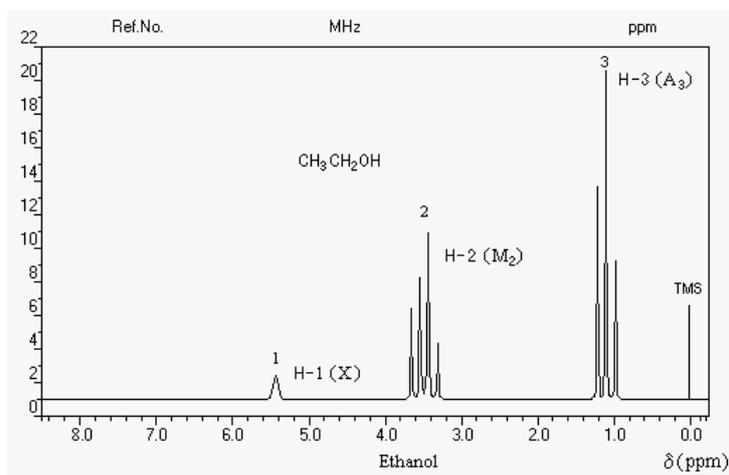
Lorsque le massif est difficilement analysable, on parle de « multiplet ».

### Cas des H labiles

Lorsque la molécule possède un H labile, en particulier d'un groupe hydroxyle OH, il peut s'échanger. Dans le cas où il s'échange, son signal ne présente pas de couplage.

Exemple de l'éthanol.

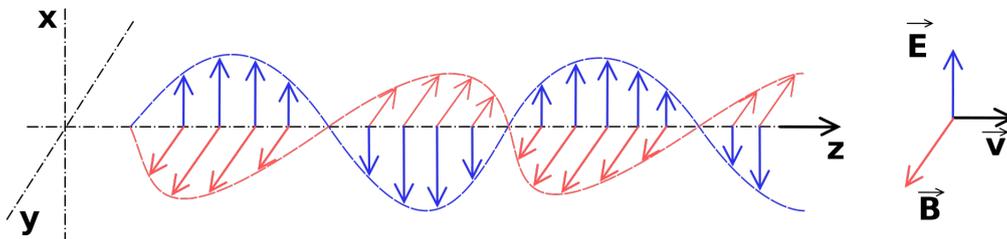
groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)	multiplicité



## 5 Pouvoir rotatoire des substances chirales ; polarimétrie

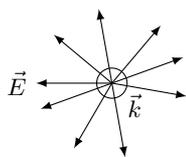
### 5.1 La lumière polarisée

Description ondulatoire de la lumière : propagation d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{B}$  qui vibrent transversalement à la direction de propagation  $\vec{k}$ .

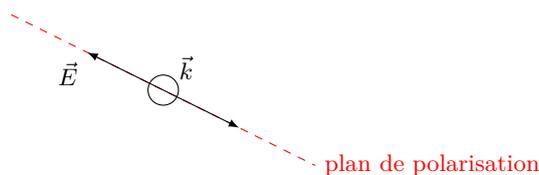


Auteur : SuperManu <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2107870>

- Si les photons du faisceau sont associés à des orientations aléatoires du champ électrique, la lumière est non polarisée. C'est le cas de la lumière naturelle émise par le Soleil.
- Si tous les photons du faisceau sont associés à une orientation particulière du champ électrique, la lumière rectilignement polarisée. C'est le cas d'une lumière naturelle après son passage à travers une lame de certains matériaux (mica).



(j) lumière non polarisée



(k) lumière rectilignement polarisée

#### Plan de polarisation

On appelle **plan de polarisation** de la lumière le plan défini par la direction de propagation et le champ électrique, soit le plan  $(\vec{k}, \vec{E})$ .

#### Polariseur

On appelle **polariseur** un dispositif qui transforme une lumière non polarisée en lumière rectilignement polarisée. On appelle axe du polariseur la direction de polarisation qu'il impose.

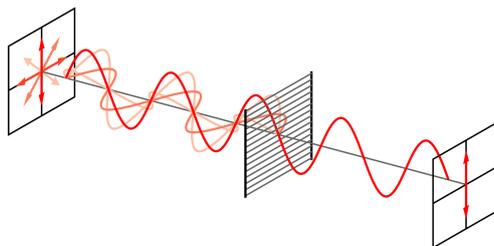


Schéma provenant de <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=724493>

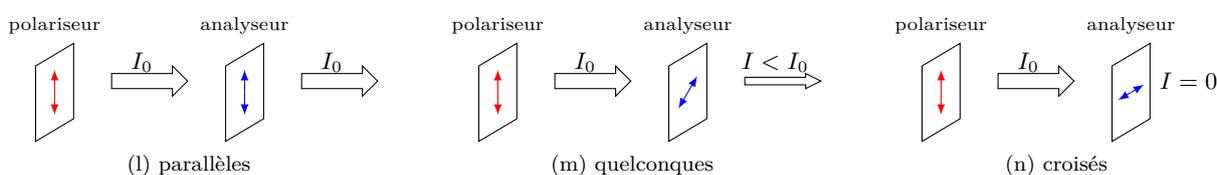
## Analyseur

On appelle **analyseur** un polariseur utilisé pour déterminer la direction du plan de polarisation de la lumière.

### Passage de la lumière à travers un polariseur suivi d'un analyseur

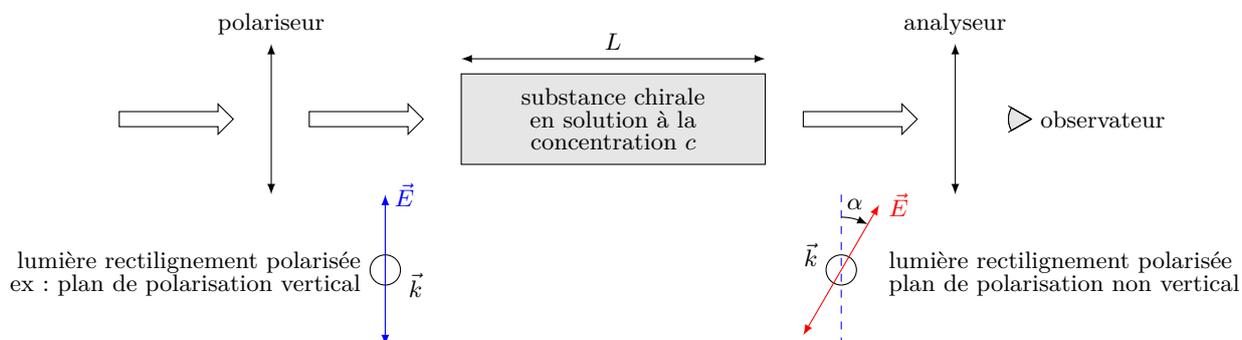
Lorsqu'un analyseur est mis à la suite d'un polariseur, l'intensité de la lumière émergente dépend des orientations relatives du polariseur et de l'analyseur :

- si l'axe de l'analyseur est parallèle à l'axe du polariseur, il laisse passer toute la lumière ;
- si l'axe de l'analyseur n'est pas parallèle à l'axe du polariseur, il laisse passer une fraction de la lumière ;
- si l'axe de l'analyseur est perpendiculaire à l'axe du polariseur (polariseur et analyseur croisés), il ne laisse pas passer la lumière, c'est le phénomène d'**extinction**.



## 5.2 Activité optique, loi de Biot

- On envoie de la lumière, de longueur d'onde  $\lambda$  et rectilignement polarisée par un polariseur à travers un milieu chiral.
- La lumière émergente est polarisée rectilignement, mais la direction du plan de polarisation a changé.



### Activité optique

Un milieu chiral a la propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement ; c'est l'**activité optique**.

### Pouvoir rotatoire

Le **pouvoir rotatoire** d'un milieu est l'angle  $\alpha$  (en degrés) dont le plan de polarisation de la lumière a tourné à la sortie de ce milieu.

### Loi de Biot

Pour un milieu de longueur  $L$  contenant une seule substance chirale énantiomériquement pure (un seul énantiomère) à la concentration massique  $c$ , le pouvoir rotatoire vérifie la **loi de Biot** :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \times L \times c$$

avec :

- $L$  la longueur de la cuve en dm,
- $c$  la concentration massique de la substance en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,
- $\alpha$  le pouvoir rotatoire de la substance en  $^{\circ}$ ,
- $[\alpha]_{\lambda}^T$  le **pouvoir rotatoire spécifique** de la substance chirale étudiée, caractéristique de cette substance à température donnée et pour une longueur d'onde donnée en  $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ .

### Application de la loi de Biot

Mesurer le pouvoir rotation d'une solution de saccharose de concentration massique  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  contenu dans un tube de longueur 20 cm. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose.

### Application 1 : application de la loi de Biot

Une solution de 0,4 g de butan-2-ol dans 10 mL d'eau fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement d'un angle  $\alpha = -0,56^{\circ}$ . Quelle est la valeur du pouvoir rotatoire spécifique, sachant que la cellule de mesure est de longueur égale à  $L = 10 \text{ cm}$  ?

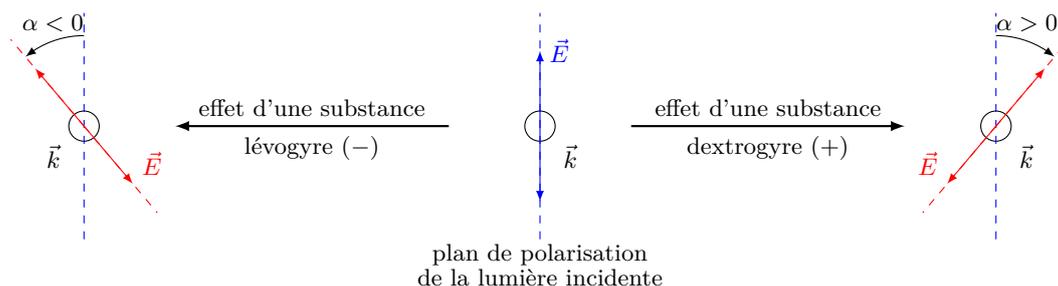
### Application 2 : application de la loi de Biot

Une solution de (*S*)-2-bromobutane pur dans l'éthanol fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement d'un angle  $\alpha = 57,3^{\circ}$  dans une cellule de longueur  $L = 10 \text{ cm}$ . Calculer la concentration en (*S*)-2-bromobutane, sachant que son pouvoir rotatoire spécifique est  $[\alpha] = 23,1^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

## 5.3 Substance dextrogyre et substance lévogyre

On attribue arbitrairement un signe à la rotation du plan de polarisation de la lumière. Pour un observateur qui regarde la lumière en face :

- si le plan de polarisation a tourné dans le sens trigonométrique, l'angle  $\alpha$  est posé négatif,
- si le plan de polarisation a tourné dans le sens rétrograde, l'angle  $\alpha$  est posé positif.



### Substance dextrogyre et lévogyre

Une substance est dite **dextrogyre** si son pouvoir rotatoire est positif. Une substance est dite **lévogyre** si son pouvoir rotatoire est négatif.

### Lien avec le pouvoir rotatoire spécifique

Pour une substance dextrogyre :  $[\alpha] > 0$ .

Pour une substance lévogyre :  $[\alpha] < 0$ .

### Nomenclature

Dans son nom en nomenclature systématique, le caractère dextrogyre est indiqué par le symbole (+), et le caractère lévogyre est indiqué par le symbole (-).

## 5.4 Activité optique et énantiomérisation

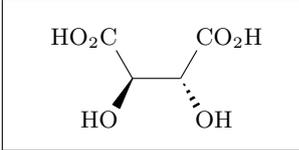
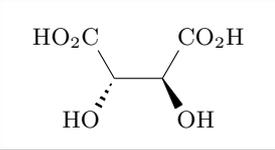
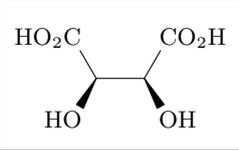
### Pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères

Deux énantiomères d'un même couple ont des pouvoirs rotatoires exactement opposés; ce sont des **inverses optiques**

Dans un couple d'énantiomères :

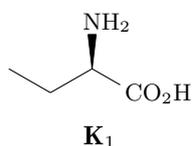
- l'un est dextrogyre ( $[\alpha] > 0$ ) et l'autre est lévogyre ( $[\alpha] < 0$ ),
- leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont exactement opposés.

Exemples des stéréoisomères de l'acide tartrique.

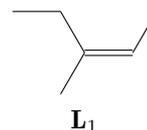
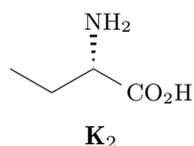
		
$-12^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$	$12^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$	0

### Application 3 : pouvoirs rotatoires de stéréoisomères

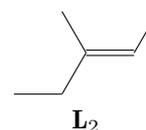
Que peut-on dire des pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs des deux composés de chaque couple ci-dessous ?



et



et



## 5.5 Activité optique d'un mélange

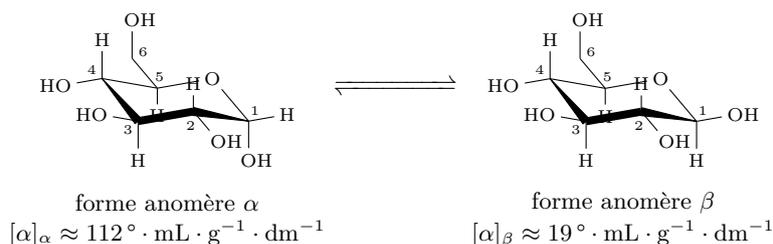
### Additivité des pouvoirs rotatoires

Pour un mélange de  $N$  substances chirales, les pouvoirs rotatoires s'ajoutent :

$$\alpha = \sum_{j=1}^N [\alpha]_j \times L \times c_j$$

### Équilibre de la mutarotation du glucose

Le glucose existe en solution aqueuse sous forme de deux glucopyranoses anomères : le  $\alpha$ -D-glucopyranose et le  $\beta$ -D-glucopyranose, qui sont en équilibre l'une avec l'autre (équilibre de mutarotation du glucose) :



Une solution de  $\alpha$ -D-glucopyranose de concentration massique  $c_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'acide chlorhydrique aqueux à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a été préparée depuis « assez » longtemps (au moins 16 h), de sorte que l'équilibre de mutarotation entre les deux formes anomères soit atteint.

À l'aide du polarimètre et d'un tube de 10 cm, déterminer le pouvoir rotatoire du mélange. En déduire les concentrations massiques  $c_{\alpha}$  et  $c_{\beta}$  de chacune des deux formes anomères à l'équilibre. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de mutarotation définie par :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{anomère } \beta]_{\text{eq}}}{[\text{anomère } \alpha]_{\text{eq}}}$$

Généralement, quand on synthétise des molécules chirales sans précaution particulière, c'est-à-dire à partir de substances achirales et dans un environnement achiral, on obtient un mélange des deux énantiomères en même quantité.

### Mélange racémique

Un mélange racémique est un mélange équimolaire des deux énantiomères d'un couple.

### Activité optique d'un mélange racémique

Un mélange racémique est optiquement inactif par compensation. Son pouvoir rotatoire est nul.

### Démonstration (à connaître)

### Application 4 : le sulcatol (extrait de Banque Agro 2003)

Le sulcatol est le 6-méthylhept-5-èn-2-ol. C'est une phéromone d'agrégation de *Gnathoricus retusus*, un insecte nuisible des bois du nord-ouest de l'Amérique.

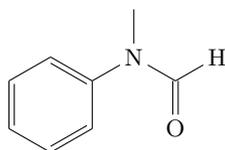
1. Rappeler la définition d'une molécule chirale. Qu'est-ce qu'un mélange racémique ?
2. Que signifient les notations (*S*) et (+) dans (*S*)-(+)-sulcatol ?
3. Représenter le (*S*)-(+)-sulcatol.
4. Combien de stéréoisomères de configuration le sulcatol possède-t-il ? Quel est leur lien stéréochimique ?

## Exercices

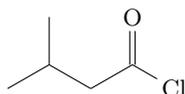
### Application du cours

#### Exercice 1 : spectre IR de molécules monofonctionnels

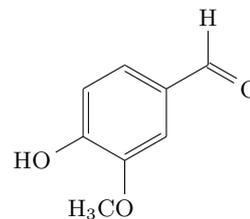
On donne les spectres IR des trois molécules suivantes. Dans chaque cas, et à l'aide de la table de nombres d'onde, attribuer les bandes les plus caractéristiques des spectres aux liaisons ou aux groupes fonctionnels de la molécule.



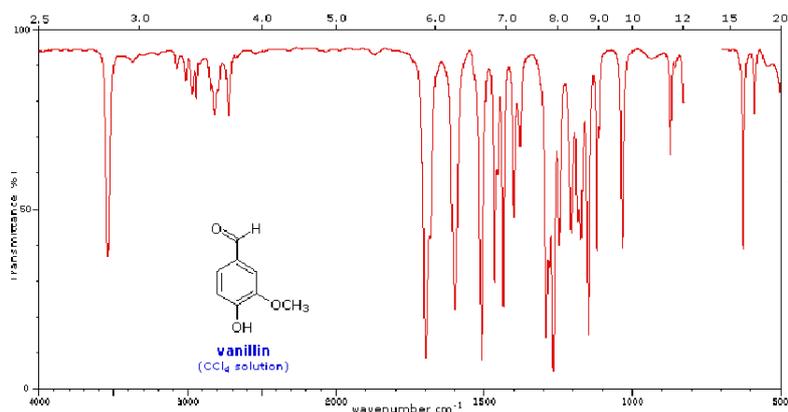
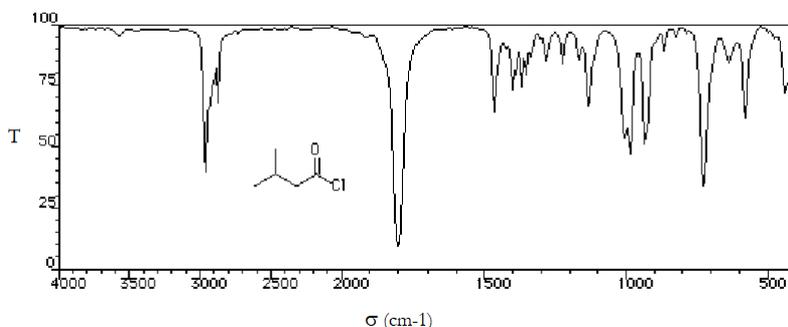
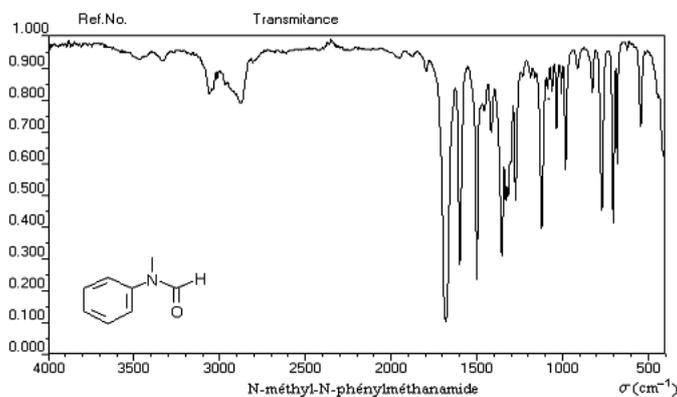
N-méthyl-N-phénylméthanamide



chlorure de 3-méthylpropanoyle

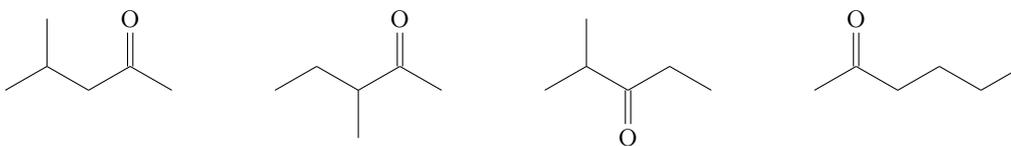


vanilline



### Exercice 2 : spectres IR indistiguables

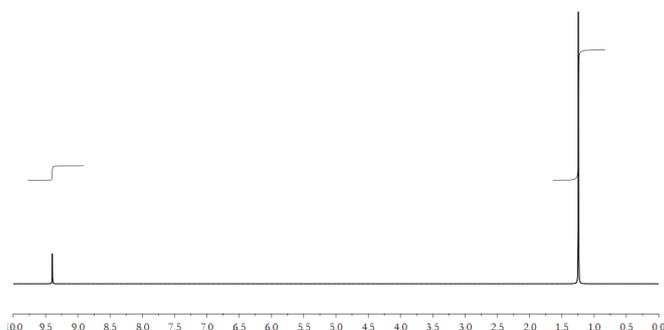
1. Nommer chacune des molécules suivantes.
2. Expliquer pourquoi leurs spectres IR sont quasiment indistiguables.



### Exercice 3 : spectre de RMN du diméthylpropanal

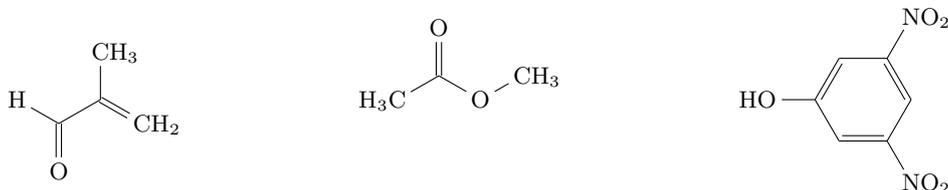
Le spectre de RMN <sup>1</sup>H est donné ci-dessous.

1. Représenter la molécule, et identifier le nombre de groupes de H magnétiquement équivalents.
2. Faire correspondre chacun des groupes de protons au signal qui lui correspond en utilisant seulement la table de déplacement chimique.
3. Faire correspondre chacun des groupes de protons au signal qui lui correspond en utilisant seulement la courbe d'intégration.

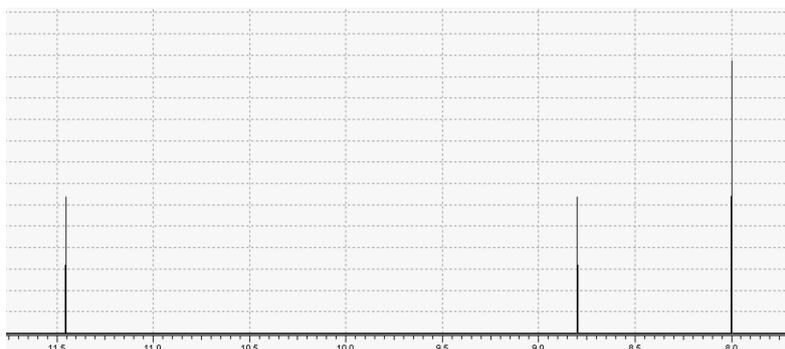


### Exercice 4 : identification de molécules

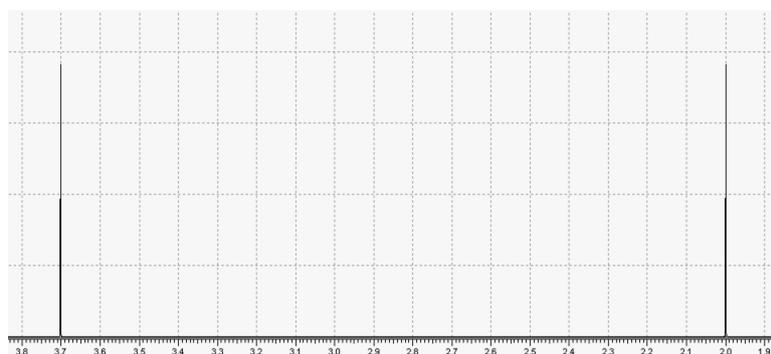
1. Identifier, dans chacune des trois molécule ci-dessous, les groupes de protons équivalents.



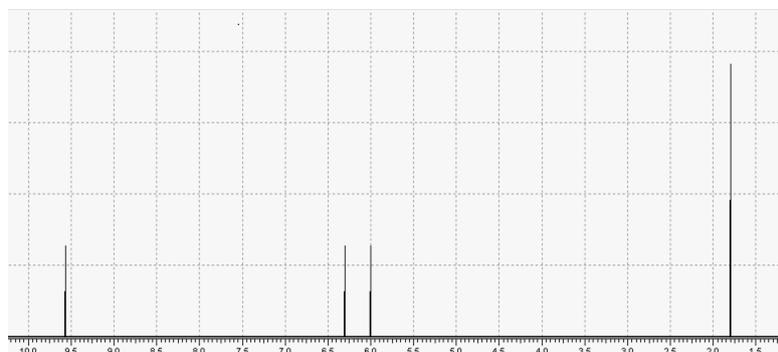
2. En déduire à quelle molécule correspond chacun des spectres ci-dessous.
3. Pour chacun des spectres, attribuer chaque signal au groupe de protons qui lui correspond. Attention! les échelles des spectres sont différentes.



Spectre A



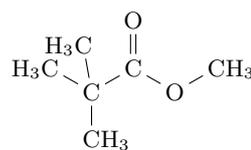
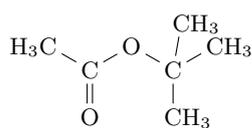
Spectre B



Spectre C

### Exercice 5 : comparaison de deux esters

On considère les deux esters ci-dessous.



1. Auquel de ces deux esters correspond le spectre décrit par le tableau ci-dessous ?

groupe de protons	intégration	$\delta$ (ppm)
a	3	0,9
b	1	3,6

2. Décrire le spectre de l'autre ester.

### Exercice 6 : prédiction de spectres de RMN d'halogénoalcanes

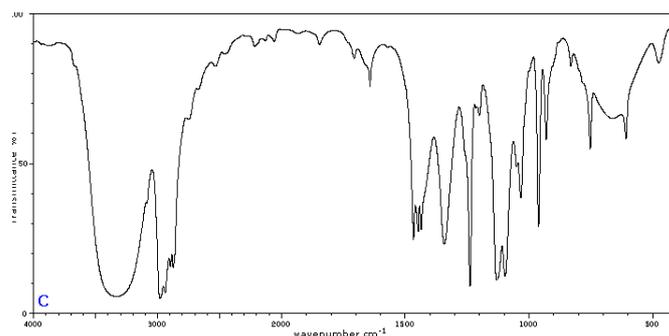
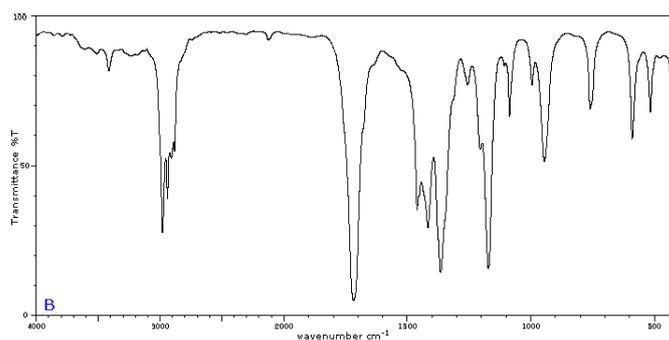
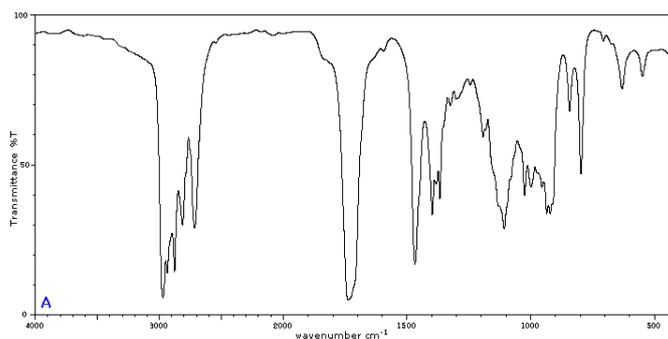
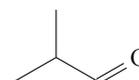
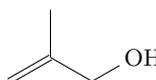
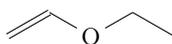
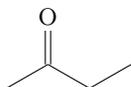
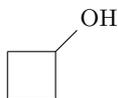
On considère les trois molécules : fluoroéthane, 1-chloro-2-iodoéthane et 1,2-dichloroéthane.

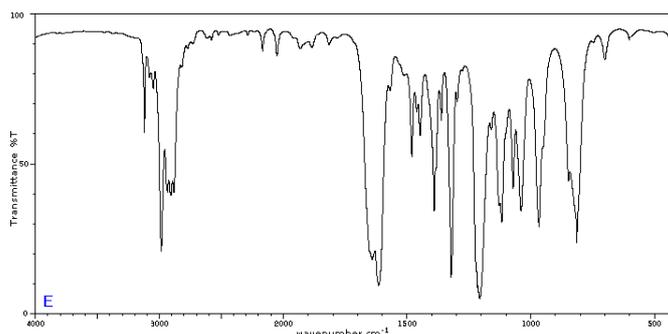
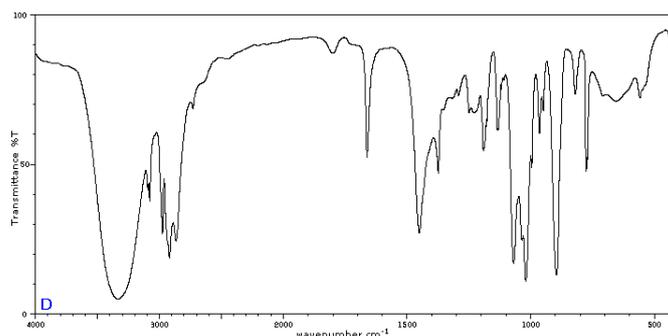
1. Identifier dans chaque cas le nombre de groupes de protons magnétiquement équivalents.
2. En déduire le nombre de signaux observé sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  de chacune d'entre elles.
3. Déterminer la multiplicité de chacun des signaux.

### Entraînement

#### Exercice 7 : identification de molécules par spectroscopie IR

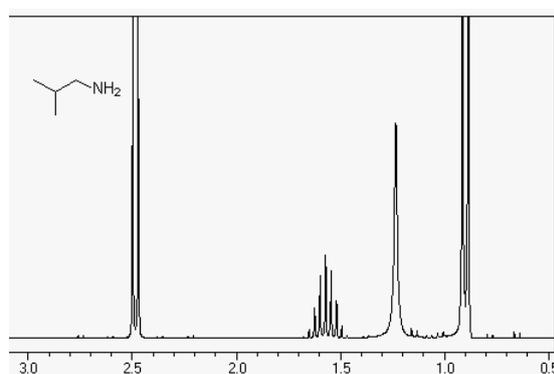
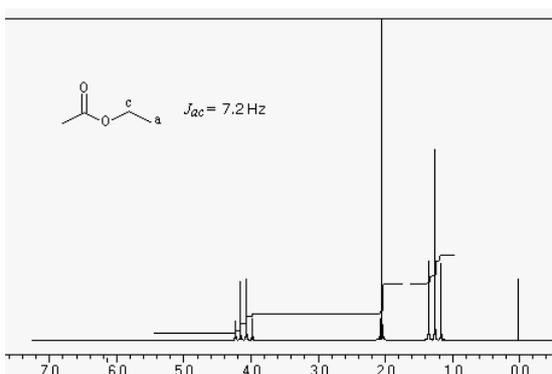
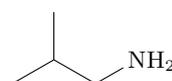
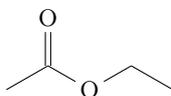
Les spectres des 5 molécules suivantes sont donnés ci-dessous. À l'aide de la table des nombres d'onde, attribuer à chaque molécule le spectre qui lui correspond. On justifiera les attributions en précisant les bandes qui permettent de discriminer les composés.





### Exercice 8 : analyse de spectres

Analyser le plus complètement possibles les spectres des deux molécules suivantes : l'acétate d'éthyle (un solvant courant), et la 2-méthylpropan-1-amine.



### Exercice 9 : identification de deux alcools

Dans cet exercice, on étudie les spectres IR et de RMN du proton de deux alcools.

1. Montrer que les deux spectres IR présentés sur les figures 1f et 1g peuvent effectivement correspondre à des spectres d'alcools.
2. Le spectre de RMN du proton présenté sur la figure 2 est celui du 2-méthylbutan-2-ol. Écrire la formule topologique de cet alcool, et interpréter le spectre.
3. Le spectre de RMN du proton présenté sur la figure 3 est celui d'un alcool de formule moléculaire  $C_4H_{10}O$ . Écrire tous les alcanes de formule  $C_4H_{10}$ . En déduire tous les alcools de formule  $C_4H_{10}O$ . En déduire la formule de l'alcool étudié.

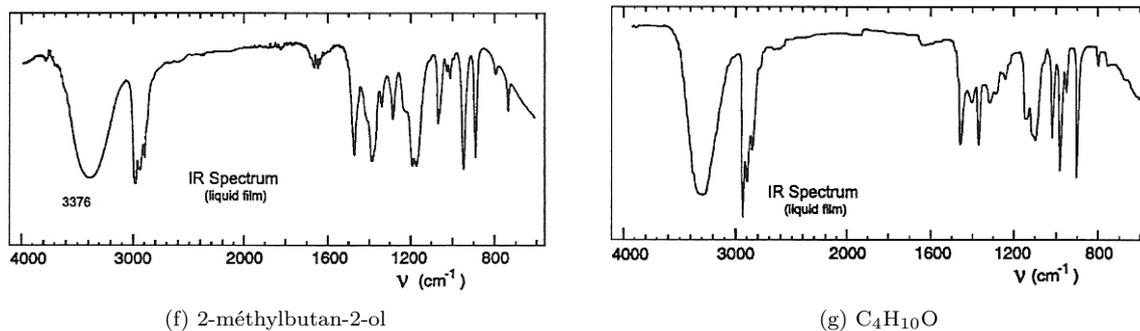


FIGURE 1 – Spectres IR de deux alcools.

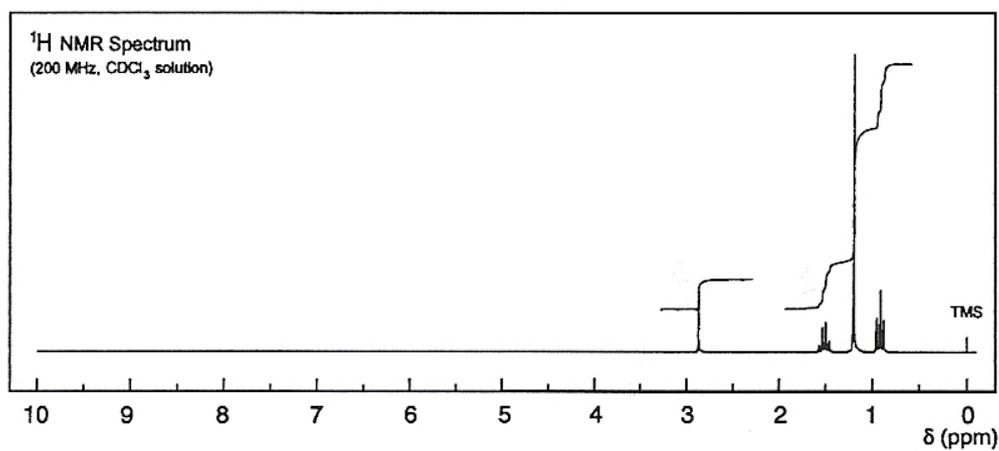


FIGURE 2 – Spectre RMN du proton du 2-méthylbutan-2-ol dans CDCl<sub>3</sub>.

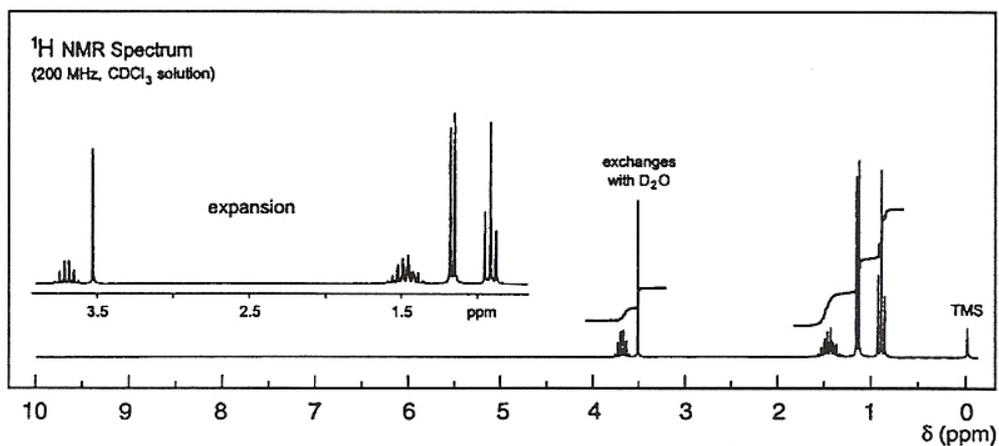
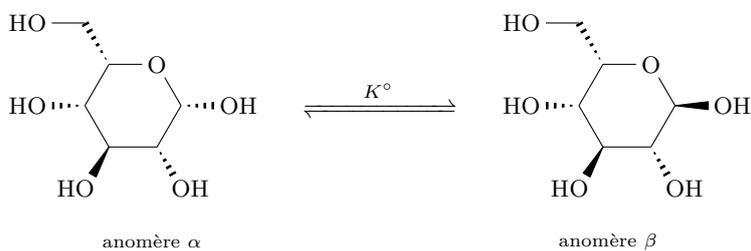


FIGURE 3 – Spectre RMN du proton de l'alcool C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O dans CDCl<sub>3</sub>.

### Exercice 10 : mutarotation du glucose

Les deux anomères  $\alpha$ -D-glucopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose sont en équilibre en solution aqueuse.



Lorsqu'on réalise une solution de l'un ou l'autre à la concentration massique  $c = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , le pouvoir rotatoire de la solution évolue et se stabilise à la valeur de  $105^\circ$ . La mesure est réalisée dans une cellule de longueur 1 dm.

1. Calculer la concentration de chaque stéréoisomère dans la solution à l'équilibre, ainsi que la proportion de chaque anomère.
2. En déduire la constante d'équilibre de la mutarotation de l'anomère  $\alpha$  en anomère  $\beta$ .

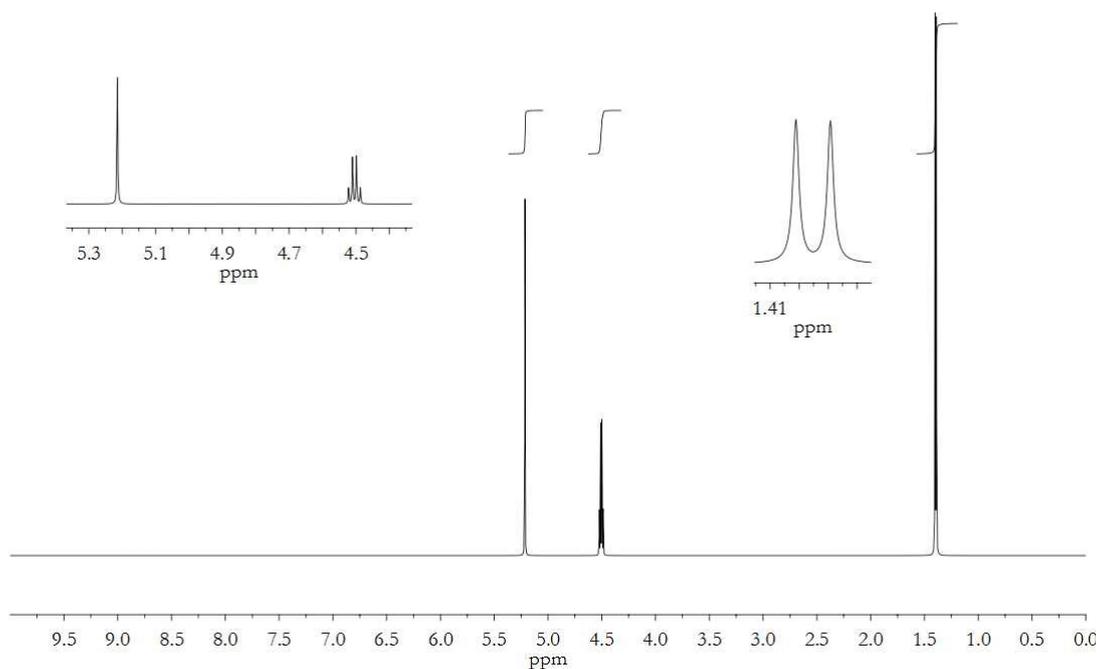
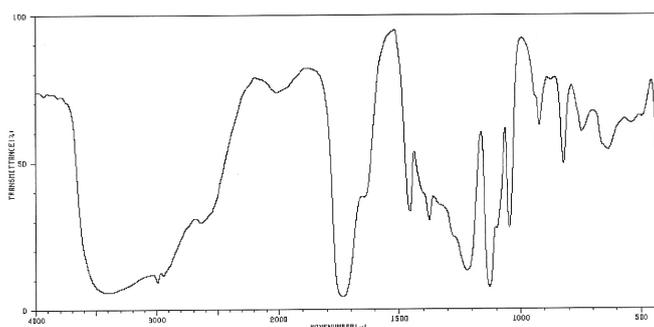
	anomère $\alpha$	anomère $\beta$
pouvoirs rotatoire spécifiques ( $^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ )	$[\alpha]_\alpha = 112$	$[\alpha]_\beta = 18,7$

## Travaux dirigés

### Exercice 1 : analyse spectroscopique de l'acide lactique

L'acide lactique est l'acide 2-hydroxypropanoïque. On donne ci-dessous son spectre IR (enregistré sur un film d'acide lactique pur) et son spectre de RMN du proton dans le DMSO deutérié.

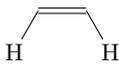
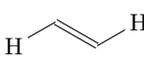
1. Quelles sont les bandes du spectre IR qui mettent en évidence les groupes caractéristiques de l'acide lactique ?
2. Que montre l'allure de la bande vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  sur l'organisation des molécules dans un film d'acide lactique pur ?
3. Interpréter complètement le spectre de RMN.

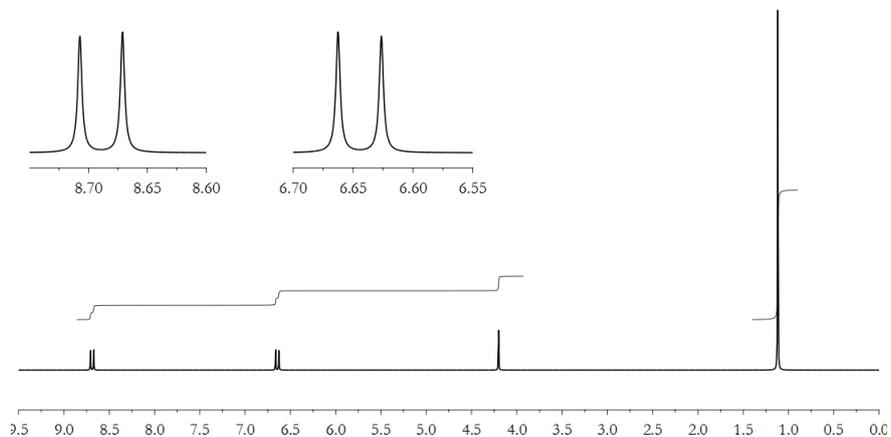


### Exercice 2 : spectre de RMN d'un alcène

On donne ci-dessous le spectre de l'acide 4,4-diméthylpent-2-énoïque, réalisé dans le chloroforme deutérié  $\text{CDCl}_3$  avec un spectromètre de 300 MHz.

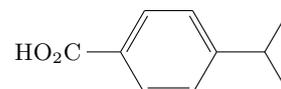
1. Représenter la molécule.
2. Quelles sont les bandes caractéristiques qui peuvent être observées sur son spectre IR ?
3. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN.
4. Montrer que deux protons sont couplés, et calculer la constante de couplage. En déduire si la configuration de la double liaison.

double liaison		
$J$ (Hz)	6 à 12	12 à 18

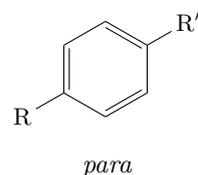
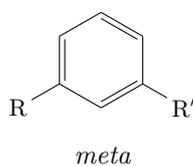
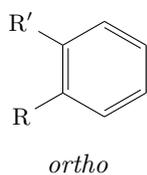
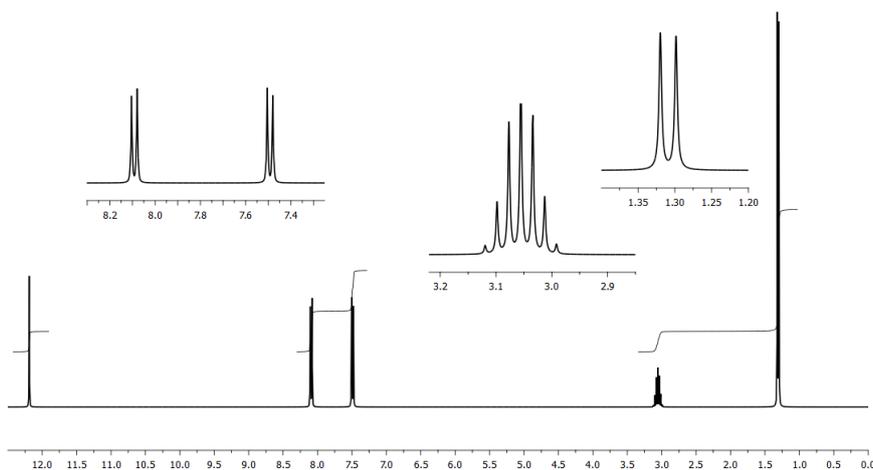


### Exercice 3 : spectre RMN d'un composé aromatique

On considère l'acide carboxylique suivant, et son spectre de RMN  $^1\text{H}$  enregistré sur un spectromètre de 300 MHz.

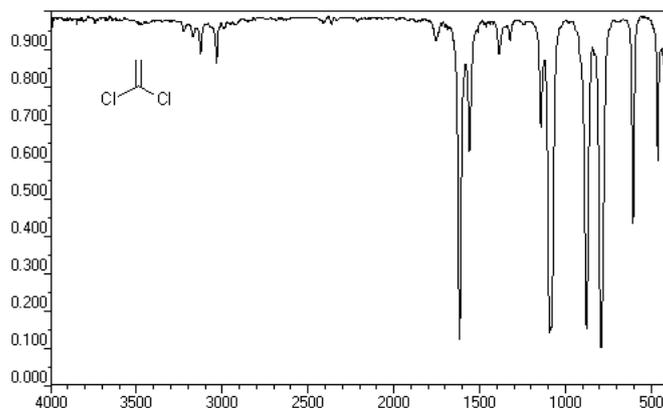


1. Expliquer le spectre le plus complètement possible.
2. Montrer que l'analyse du spectre permet d'affirmer que les deux substituants se trouvent en position *para* sur le cycle aromatique.

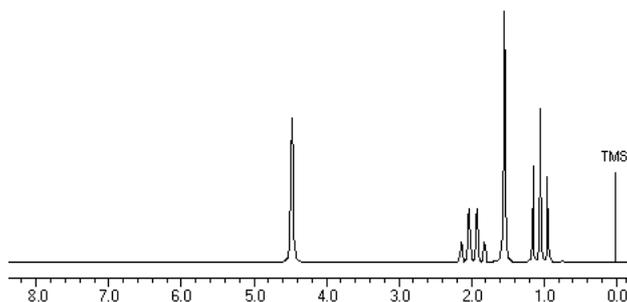


### Exercice 4 : spectres d'alcènes

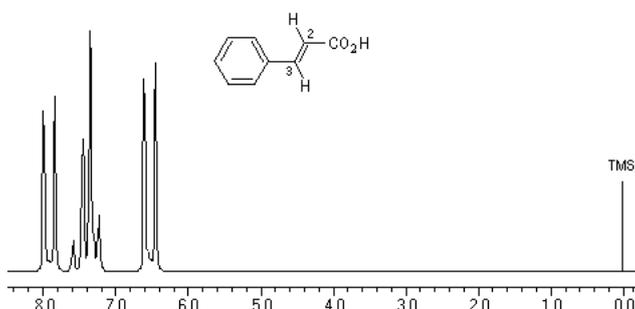
1. Attribuer le plus de bandes possibles du spectre IR du 1,1-dichloroéthène.



2. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN du proton du 2-méthylbut-1-ène.

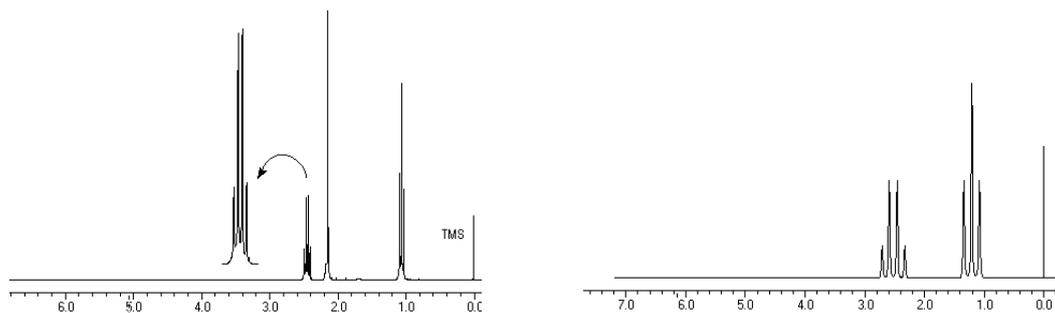


3. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN de l'acide (*E*)-cinnamique.



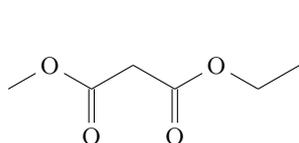
### Exercice 5 : détermination de la structure de deux cétones

On donne les deux spectres de RMN du proton ci-dessous. L'un est celui d'une cétone à 4 atomes de carbone, et l'autre celui d'une cétone à 5 atomes de carbone. Déterminer la formule topologique de chacune de ces deux cétones, et interpréter complètement les spectres.

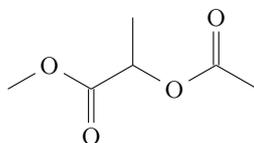


### Exercice 6 : identification d'un diester

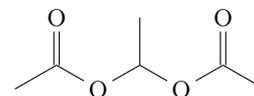
On cherche à identifier un composé organique de formule moléculaire  $C_6H_{10}O_4$ , dont on sait qu'il s'agit d'un diester parmi les trois suivants.



A

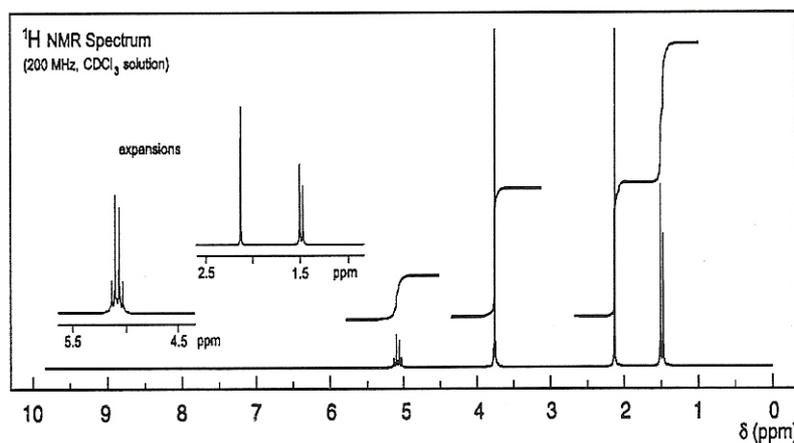
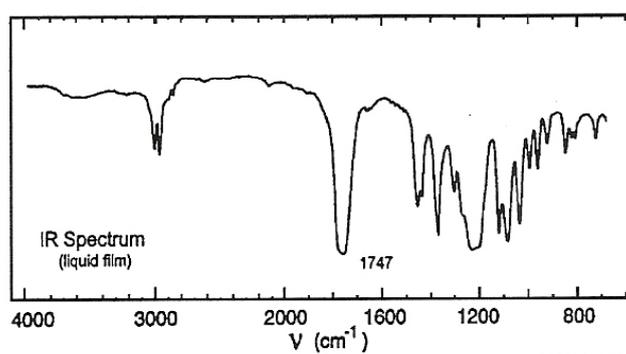


B



C

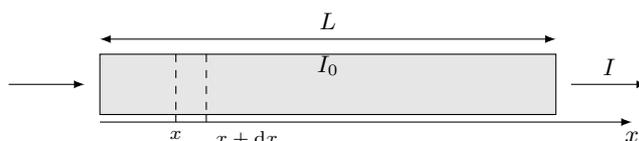
On donne ci-dessous les spectres d'absorption en infrarouge et de RMN du proton  $^1H$  de l'ester inconnu.



1. En procédant par élimination, déterminer quel est de **A**, **B** ou **C** l'ester inconnu.
2. Attribuer les bandes du spectre IR qui sont aisément identifiables.
3. Interpréter complètement le spectre de RMN.

### Exercice 7 : loi de Lambert-Beer

Dans cet exercice, on cherche à montrer la loi de Beer-Lambert. On considère une cuve de longueur  $L$  et de section  $S$  contenant une substance à la concentration  $C$  qui absorbe la lumière à une longueur d'onde  $\lambda$ . Une lumière d'intensité  $I_0$  entre dans la cuve. Lorsqu'un photon rencontre une molécule absorbante, il a une certaine probabilité d'être absorbé. L'intensité lumineuse décroît donc au fur et à mesure de son parcours à travers la cuve.



Pour analyser ce qui se passe, on considère une tranche de la cuve d'épaisseur  $dx$  entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ . La lumière entre dans cette tranche avec une intensité  $I_{(x)}$  et en ressort avec une intensité  $I_{(x+dx)}$ . La variation d'intensité de la lumière est  $dI$ , soit  $I_{(x+dx)} = I_{(x)} + dI$ .



1. Quel est le signe de  $dI$  ?

On précise que l'intensité lumineuse correspond au nombre de photons qui traversent une surface unité par unité de temps. On appelle  $dt$  le temps nécessaire à un photon pour parcourir la distance  $dx$ .

2. Exprimer le nombre de photons qui entrent dans la tranche en  $x$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ .

La probabilité qu'un photon soit absorbé dans la tranche d'épaisseur  $dx$  est proportionnelle à la probabilité que ce photon entre en collision avec une molécule absorbante.

3. Comment la probabilité de rencontre entre un photon (qui va en ligne droite) et une molécule varie-t-elle en fonction de l'épaisseur  $dx$  ? en fonction de la concentration en particules absorbante ? en fonction du nombre de photons entrant ?
4. En déduire à quoi le nombre de photons absorbés pendant l'intervalle de temps  $dt$  et dans la tranche  $dx$  est proportionnel. En déduire que :

$$dI = -\lambda \times C \times I_{(x)} \times dx$$

5. Établir l'expression de  $I_{(x)}$ .
6. Calculer l'intensité à la sortie de la cuve de longueur  $L$ . En déduire l'expression de l'absorbance.

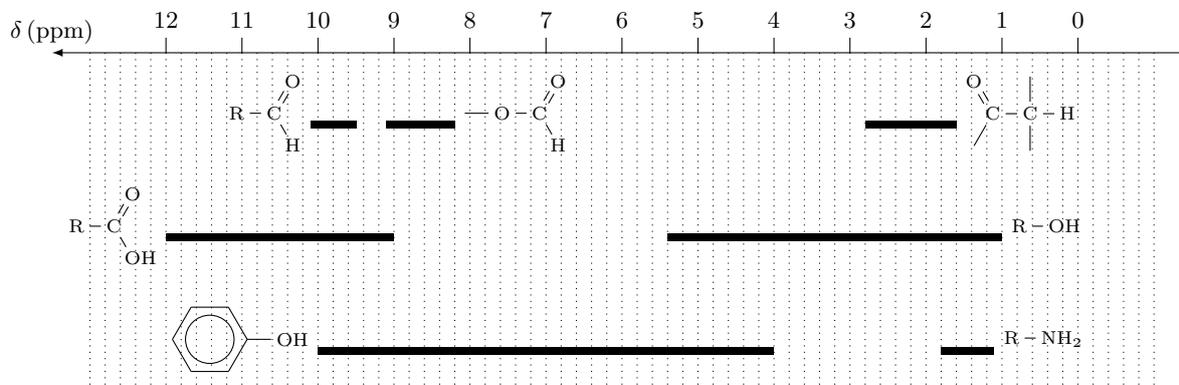
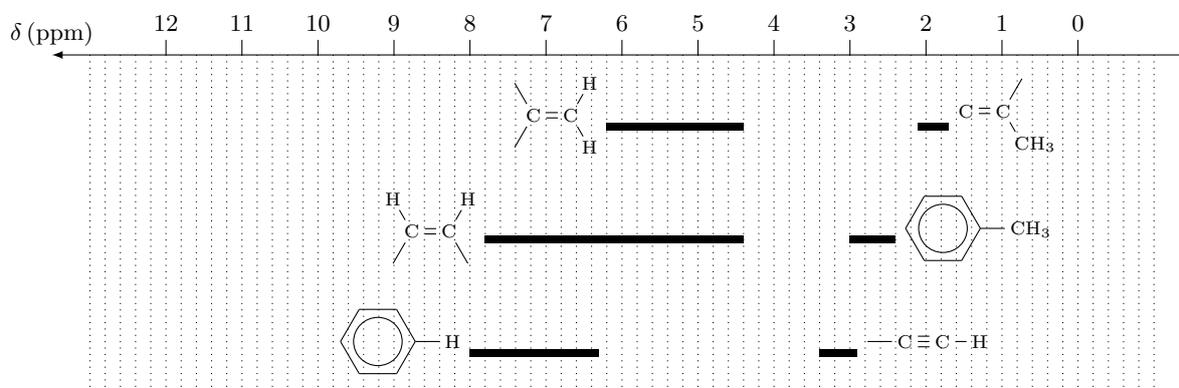
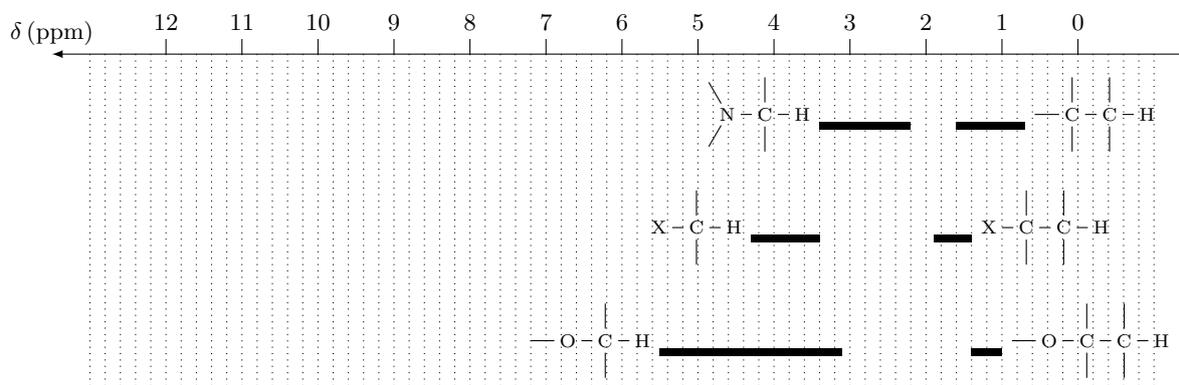
## Tables

### Tables de nombres d'onde en IR

liaison	fonction	nb d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité
O – H	alcool libre	3580 – 3670	F, fine
O – H	alcool lié	3200 – 3400	F, large
N – H	amine, imine	3100 – 3500	m
N – H	amide	3100 – 3500	F
$\equiv$ C – H	C AX <sub>2</sub>	3300 – 3310	m ou f
= C – H	C AX <sub>3</sub>	3000 – 3100	m
= C – H	C aromatique	3030 – 3080	m
C – H	C AX <sub>4</sub>	2800 – 3000	F
–CO – H	aldéhyde	2750 – 2900	m
O – H	acide carboxylique	2500 – 3200	F à m, large
C $\equiv$ C		2100 – 2250	f
C $\equiv$ N		2120 – 2260	F ou m
C = O	anhydride	1700 – 1840	F, 2 bandes
C = O	chlorure d'acyle	1770 – 1820	F
C = O	ester	1700 – 1740	F
C = O	aldéhyde et cétone	1650 – 1730	F
C = O	aldéhyde et cétone conjugués	1620 – 1700	F
C = O	acide carboxylique	1680 – 1710	F
C = C		1625 – 1680	m
C = C	aromatique	1455 – 1600	var, 3 ou 4 bandes
N = O		1510 – 1580	F, 2 bandes
		1325 – 1365	
C = N		1605 – 1680	F
N – H	amine ou amide	1560 – 1640	F ou m
C – H	C tétragonal	1415 – 1470	F
C – H	groupe méthyle	1365 – 1385	F, 2 bandes
C – O		1050 – 1450	F
C – C		1000 – 1250	F
C – F		1000 – 1040	F
C – Cl		700 – 800	F
C – Br		600 – 750	F
C – I		500 – 600	F

Légende : F : forte, m : moyenne, f:faible, var : variable.

## Tables partielle de déplacements chimiques



Remarque : les limites des domaines de résonance ne sont qu'indicatives.

X est un atome d'halogène : F, Cl, Br ou I