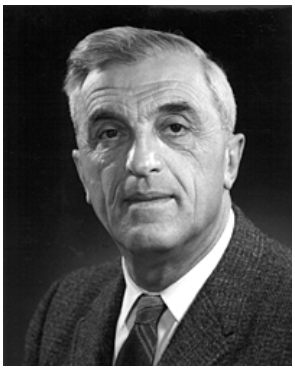
3 – Identification de molécules Spectroscopies et polarimétrie

La spectroscopie au sens général est l'étude du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire des énergies émises ou absorbées, ou de toute autre grandeur qui est reliée à l'énergie (longueur d'onde ou fréquence en particulier). La nature physique du phénomène est variable : lumière au sens large (dans toute la gamme des ondes électromagnétiques), acoustique, mécanique et en particulier sismologie, etc. Historiquement, la première expérience de spectroscopie est la décomposition de la lumière visible par un prisme, étudiée par Isaac Newton au 18e siècle, même si le phénomène avait déjà décrit par les Romains et au Moyen-Âge.

La spectrosopie est aujourd'hui déclinée en de nombreuses techniques expérimentales, dont l'objectif est l'étude d'un milieu. Ces techniques aujourd'hui de routine et très automatisées, ont remplacé au 20e siècle les longues et fastifieuses analyses physiques ou chimiques permettant d'identifier la nature des structures microscopique ou nanoscopique ou l'identification des groupes fonctionnels présents dans une molécule.

La caractérisation physico-chimique d'un milieu est principalement basée sur des spectroscopies mettant en jeu les interactions entre une onde électromagnétique et la matière, à la fois selon différents types de phénomènes (diffusion, diffraction, émission, absorption) et dans diverses gamme de longueur d'onde (des rayons γ aux ondes radio), ce qui permet de sonder la matière à différentes échelles (noyau, atome, molécules, édifices supramoléculaires, cristaux), pour en tirer des informations structurales (nature de la structure qui interagit avec la lumière) ou quantitative (dosage de cette structure). Il n'est pas exagéré de dire que la spectroscopie a révolutionné la chimie, en particulier la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui, suite aux travaux de Félix Bloch, a pu être utilisée pour l'identification rapide de la structure des molécules organiques ou non, et a trouvé des applications en imagerie médicale (IRM).

Les interactions entre la lumière et la matière ne se limitent pas à la spectrosopie. L'énergie n'est pas la seule caractéristique de la lumière ; elle peut également avoir une polarisation. La lumière polairisée interagit avec les structures chirales, ce qui est connu depuis les travaux de Jean-Baptiste Biot. En particulier, elle constitue la technique de référence pour distinguer les deux énantiomères d'un couple.



Felix Bloch (1905 - 1983)
physicien suisse

par Auguste-Charles Lemoine

Jean-Baptiste Biot (1774 - 1862)
physicien français

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Plan du chapitre

1 Principe de la spectroscopie **4**
1.1 Définition et panorama . . . 4
1.2 Spectroscopie basée sur l'absorption d'un rayonnement . . . 5

2 Spectroscopie UV-visible **6**
2.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu . . . 6
2.2 Absorbance . . . 6
2.3 Loi de Lambert-Beer . . . 6

3 Spectroscopie infrarouge **7**
3.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu . . . 7
3.2 Spectre infrarouge . . . 8
3.3 Réalisation pratique d'un spectre infrarouge . . . 9
3.4 Identification de liaisons et de groupes caractéristiques . . . 9

4 Résonance magnétique nucléaire du proton **14**
4.1 Présentation et principe de la RMN . . . 14
4.2 Le déplacement chimique . . . 15
4.3 L'intégration . . . 21
4.4 La multiplicité des signaux . . . 24

5 Pouvoir rotatoire des substances chirales ; polarimétrie **30**
5.1 La lumière polarisée . . . 30
5.2 Activité optique, loi de Biot . . . 31
5.3 Substance dextrogyre et substance lévogyre . . . 32
5.4 Activité optique, chiralité et énantiomérie . . . 33
5.5 Activité optique d'un mélange . . . 34

Tables **36**
Tables de nombres d'onde en IR . . . 36
Tables de déplacements chimiques . . . 37

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.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

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

Notions	Capacités exigibles
C.1.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge 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.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton Exploitation de spectres de RMN ^{1}H. Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplage du premier ordre A_mX_p et $A_mM_pX_q$.	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.
C.5.3. Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions Activité optique. Loi de Biot, mélange racémique.	Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. **Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique à partir de mesures d'activités optiques.**

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :

creative commons

BY Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggèrerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).

NC Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.

SA Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

1 Principe de la spectroscopie

1.1 Définition et panorama

Pour le chimiste, la spectroscopie est constituée de l'ensemble des techniques, basées sur l'interaction entre la matière et la lumière, visant à déterminer la nature et éventuellement la quantité de structures chimiques à des échelles allant du noyau de l'atome aux structures macroscopiques, en passant par les échelle atomique, moléculaires et supramoléculaires. La nature de l'interaction et le domaine de longueur d'onde utilisé conditionne la nature et la taille des structures étudiables.

La diffusion d'un rayonnement, c'est-à-dire la réémission d'une lumière incidente, permet d'avoir des informations sur des structures macromoléculaires ou microscopiques, comme des micelles ou des gouttelettes (diffusion de Mie), ou sur la nature de certaines molécules (diffusion Rayleigh, qui explique par ailleurs la couleur bleue du ciel).

La diffraction d'un rayonnement correspond au changement de direction de propagation lors du passage à travers un milieu. Dans le domaine des rayons X, elle permet de déterminer la position des atomes les uns par rapport aux autres, et par exemple de déterminer l'arrangement géométriques des atomes ou des molécules dans une structure cristallisée. C'est par diffraction des rayons X que la structure en double hélice de l'ADN a été élucidée.

L'émission de lumière correspond à désexcitation d'une entité d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieur avec émission d'un photon. Certaines molécules peuvent émettre dans le domaine allant de l'ultra-violet au visible ; c'est le phénomène de fluorescence. La fluorescence permet une analyse quantitative, mais donne aussi des informations sur l'environnement chimique de la molécule car elle est sensible à la présence d'interactions non covalentes (solvatation, liaisons hydrogène). Elle est aussi utilisée pour détecter la présence d'une molécule non fluorescente, mais sur laquelle on a greffé une molécule fluorescente.

L'équivalent de la fluorescence dans le domaine infrarouge s'appelle la spectroscopie Raman [1] (ou improprement diffusion Raman) et permet l'identification des liaisons covalentes. La spectroscopie d'émission atomique donne des informations sur les électrons de valence d'atomes en phase gazeuse, et permet l'identification et le dosage de certains éléments chimiques ; elle ne nécessite que de connaitre le spectre d'émission des différents éléments [2]. C'est par l'étude du spectre solaire que l'élément hélium a été identifié pour la première fois.

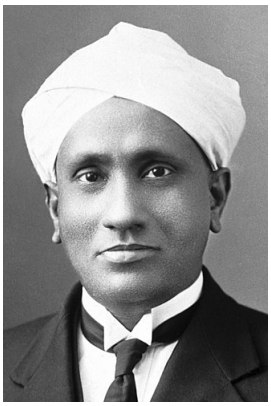


photo : fondation Nobel
Chandrashekhara RÂMAN

L'absorption de la lumière par la matière est le phénomène le plus utilisé. Dans le domaine ultraviolet, on peut identifier et surtout doser des molécules possédant des systèmes d'électrons délocalisés ; c'est la spectroscopie UV-visible. Dans le domaine infrarouge, on peut identifier et doser des liaisons covalentes présentes dans un échantillon ; en particulier, on peut identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécules organique (spectroscopie infrarouge). Enfin, dans le domaine des ondes radio, la résonance magnétique nucléaire permet l'élucidation de la structure des molécules organiques.

Il existe de nombreuses autres techniques basées sur l'absorption. La spectroscopie Mössbauer utilise l'absorption des rayons γ pour identifier la nature de certains noyaux donc de certains éléments. L'EXAFS ou le XANES dans le domaine des rayons X permet l'identification de certains éléments métalliques dans des échantillons solides.

Chacune de ces techniques a ses avantages et ses inconvénients : que ce soit dans la nature de ce qu'elles peuvent détecter, la précision, l'aspect quantitatif, ou plus prosaïquement la facilité de mise en œuvre et la

1. Chandrashekhara Venkata RÂMAN (1888 - 1970) est un physicien indien, découvreur de l'effet qui porte son nom, et récipiendaire du prix Nobel de physique en 1930. RÂMAN a accumulé un grand nombre de données expérimentales pendant presque dix ans, sans réussir à les interpréter. Comme souvent en sciences, c'est en prenant connaissance de travaux dans un domaine différent de la physique (en l'occurence l'interprétation de l'effet Compton), qu'il a pu parvenir à l'interprétation théorique de ses observations. Notons que l'effet Râman a été observé indépendamment par le physicien soviétique Leonid MANDELSTAM, dont les travaux sont restés inconnus en Occident en raison des tensions politiques internationales.

2. Voir le chapitre sur la structure électronique des atomes et sur la propagation de la lumière.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

portabilité. Il est tout-à-fait possible d'emmener sur le terrain (milieu naturel, champ de fouille archéologique, navire, musée, etc) un spectrophotomère UV-visible ou un spectromètre IR. En revanche, la résonance magnétique nucléaire nécessite un appareillage coûteux et volumineux, comportant un ainmant refroidi à dans l'hélium liquide à 4 K), et est donc réservée à l'étude d'échantillon qu'on peut prélever et amener sur place.

Notons pour terminer que toutes ces techniques ont évolué avec l'apparition d'ordinateurs de taille raisonnable, et l'augmentation de la puissance de calcul. La façon de procéder aux mesures et à l'analyse des données n'est plus du tout la même que lorsque ces techniques ont été mises au point. Elles sont aujourd'hui toutes associées à des algorithmes de calcul faisant appel à des outils mathématiques très élaborés, en particulier l'algèbre linéaire et la transformée de Fourier.

En BCPST, on s'intéresse spécifiquement à l'utilisation de techniques spectroscopiques pour l'élucidation de la structure des molécules organiques, ou pour le dosage de molécules organiques ou inorganiques. On se limite à trois techniques d'émission ou d'absorption de rayonnement par un milieu matériel, principalement constitué de molécules organiques ou inorganiques : spectrosphotométrie UV-visible, spectrométrie IR et résonance magnétique nucléaire du proton (RMN). La fluorescence est au programme de seconde année.

1.2 Spectroscopie basée sur l'absorption d'un rayonnement

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).

Ce qui a été vu pour les atomes est généralisable à n'importe quels système d'échelle atomique ou moléculaire : 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.

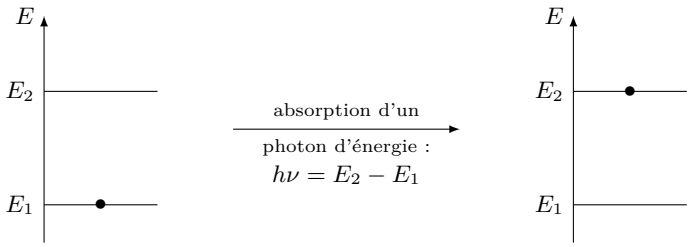


FIGURE 1 – Absorption d'un photon par un système à deux niveaux d'énergie.

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.

- Dans le domaine des rayons X et γ, on met en jeu les niveaux d'énergie des noyaux (hors programme),
- Dans le domaine UV-visible (spectrophotométrie UV-visible), les niveaux d'énergie impliqués sont ceux des électrons de valence.
- Les niveaux d'énergie des liaisons covalentes sont impliqués dans le domaine des longueurs d'onde allant de l'infrarouge aux micro-ondes (spectrométrie infrarouge).
- Les niveaux d'énergie des spins nucléaires sont mis en jeu dans le domaine des radiofréquences (résonance magnétique nucléaire).

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

2 Spectroscopie UV-visible

2.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu

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

L'absorption d'un photon dans ce domaine correspond à une transition entre des niveaux électroniques de la molécule, et surtout des électrons de valence. Les longueurs d'onde absorbées sont d'autant plus grandes que la délocalisation est importante.

Les niveaux d'énergie électroniques dans les molécules sont très nombreux. En conséquence, les longueurs d'onde absorbées sont très nombreuses et très rapprochées donnant des spectres présentant des bandes larges. La technique n'est donc en pratique utilisée que pour l'analyse quantitative de molécules déjà connues.

2.2 Absorbance

La mise en œuvre de la spectrophotométrie UV-visible est d'une grande simplicité. On envoie un rayonnement monochromatique (longueur d'onde λ) d'intensité lumineuse I_0 connue, et on mesure d'intensité lumineuse I à la même longueur d'onde à la sortie de l'échantillon. On réitère la mesure pour toutes les longueurs d'onde dans l'intervalle spectral étudié [3].

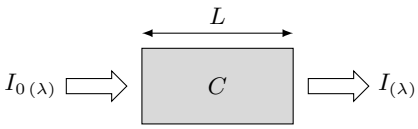


FIGURE 2 – Mesure spectrophotométrique.

L'**absorbance** à la longueur d'onde λ est reliée au quotient entre l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse émergente.

$$\boxed{A = \ln \frac{I_0}{I}} \qquad (1)$$

Jean-Henri LAMBERT

Le spectre UV-visible d'un échantillon est la représentation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ dans toute la gamme de longueur d'onde explorée.

2.3 Loi de Lambert-Beer

L'absorbance ainsi définie est la grandeur pertinente pour utiliser la spectroscopie UV-visible dans un but d'analyse quantitative. En effet, si un milieu de longueur L contient une substance à la concentration C qui absorbe la lumière à une certaine longueur d'onde λ, l'absorbance à cette longueur d'onde est proportionnelle à L (loi de Lambert [4]) et à C (loi de Beer [5]) :

$$\boxed{A = \varepsilon \times L \times C} \qquad (2)$$

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

3. Les spectrophotomètres font couramment des mesures tous les nm dans l'intervalle de mesure défini par l'utilisateur.

4. Jean-Henri LAMBERT ou Johann-Heinrich LAMBERT (1728 - 1777) est un mathématicien né à Mulhouse (qui est alors une cité-état indépendante). Il a, entre autre travaux, démontré l'irrationnalité de π, et proposé diverses méthodes de projection pour représenter la surface terrestre sur une carte plane. Il est un des premiers savants à étudier les problèmes de photométrie à la suite de Pierre BOUGUER, qui l'ont amené à énoncer la loi qui porte son nom.

5. August BEER (1825 - 1863) est un physicien et mathématicien prussien

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Cette relation linéaire entre A et C est valable en-dessous d'une certaine concentration qui dépend du milieu. Pour des milieux trop concentrés, la relation n'est plus linéaire et on observe souvent une saturation : A devient indépendante de C.

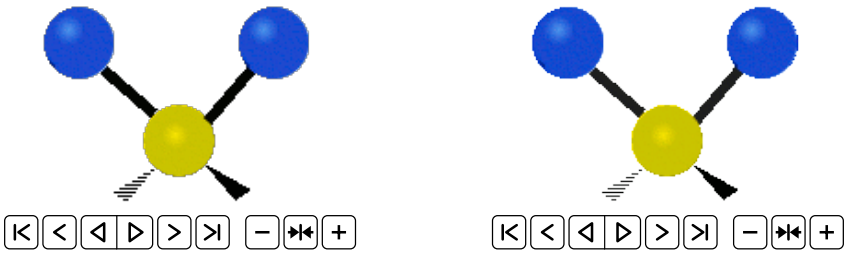
Le coefficient d'extinction molaire dépend de λ et caractérise le pouvoir absorbant de la substance à cette longueur d'onde. C'est un paramètre principalement expérimental ; sa détermination théorique est extrêmement complexe.

3 Spectroscopie infrarouge

3.1 Domaine spectral et niveaux d'énergie mis en jeu

On parle de **spectroscopie infrarouge** ou **spectroscopie de vibration** lorsque le rayonnement absorbé est dans la gamme de longueur d'onde allant de $2,5$ à $25\,\mu m$ (IR moyen). Historiquement, les spectres infrarouge sont gradués en **nombre d'onde** $\sigma = 1/\lambda$; la gamme de l'infrarouge moyen correspond à des nombres d'onde de 400 à $4000\,cm^{-1}$, qui sont donc les bornes usuelles des spectres infrarouge des molécules organiques.

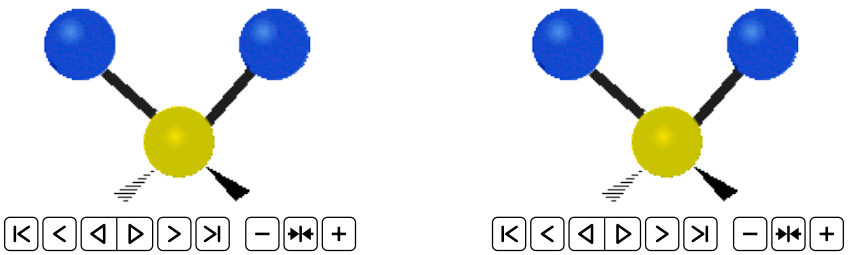
Dans la gamme de rayonnement de l'infrarouge moyen, l'absorption correspond à une transition entre des niveaux d'**énergie de vibration des liaisons chimiques**. Lors de l'absorption d'un photon, l'énergie récupéré par la molécule permet la mise en mouvement de vibration d'une liaison[6]. Plusieurs types de vibration sont possibles[7] Les vibrations d'élongation, « streching » en Anglais, qui modifient la longueur de la liaison.



(a) élongation symétrique (b) élongation antisymétrique

FIGURE 3 – Vibrations d'élongation.

Les vibrations de cisaillement, « bending » en Anglais, qui modifient l'orientation de deux liaisons, celles-ci restant dans le même plan.



(a) cisaillement (b) bascule

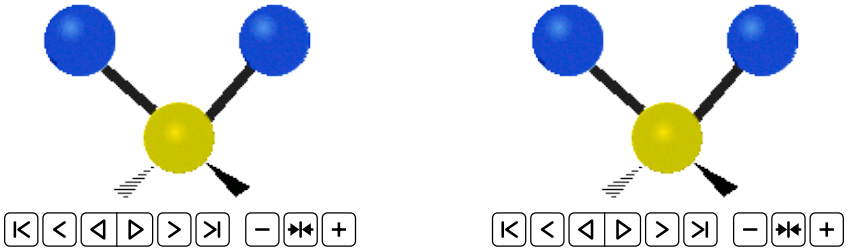
FIGURE 4 – Vibrations de cisaillement.

6. Dans le domaine de l'infrarouge lointain de 25 à $1000\,\mu m$, le photon permet la mise en mouvement de rotation autour des liaisons ; ceci n'est pas étudié en BCPST.

7. Les animations qui suivent sont dues à Tiago Becerra Paolini, et proviennent de la page https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Les vibrations de torsion modifient l'angle entre deux liaisons, celles-ci ne restant pas dans le même plan.



(a) Torsion hors du plan (b) Agitation hors du plan

FIGURE 5 – Vibrations de torsion.

On constate[8] que l'absorption d'un photon par une liaison donnée, c'est-à-dire de multiplicité donnée entre deux atomes donnés, se fait toujours dans un domaine restreint de nombre d'onde, indépendamment de l'environnement chimique de cette liaison. Autrement dit,

> une absorption autour d'un nombre d'onde donné est caractéristique d'un type (multiplicité et atomes) de liaison covalente.

3.2 Spectre infrarouge

Le principe est le même que la spectroscopie UV-visible (figure 2). Cependant, en chimie organique, il est d'usage de travailler avec la **transmittance** qui est le pourcentage de lumière qui ressort de l'échantillon :

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

Le spectre IR d'un échantillon est la représentation de la transmittance T en fonction du nombre d'onde σ usuellement donné en cm^{-1}. À un nombre d'onde auquel la transmittance est grande, la molécule n'absorbe pas ou peu ; inversement, si la transmittance est petite, l'absorption est importante. Le spectre en transmittance se présente donc en sens inverse par rapport au spectre en absorbance : au lieu d'avoir des pics aux nombres d'onde où la molécule absorbe, on observe des « creux ».

La transmittance est une grandeur facile à appréhender, mais elle ne permet pas de mesure quantitative. Comme en spectroscopie UV-visible, c'est l'absorbance qui est reliée à la quantité de molécules dans l'échantillon. En effet, dans le domaine infrarouge, 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 :

$$A = \varepsilon \times L \times C \qquad \text{avec} \qquad A = \ln \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

Bien que couramment utilisé en analyse quantitative depuis plusieurs décennies, l'idée fausse que la spectroscopie infrarouge ne puisse pas être utilisée pour déterminer des concentrations est encore très répandue[9].

8. Cette constatation expérimentale peut être justifiée par la théorie.

9. Il n'est pas dans le propos de ce cours de discuter les méthodes modernes d'enregistrement des spectres infrarouge, ou UV-visible. On peut cependant préciser que l'augmentation des capacités de calcul des ordinateurs a totalement changé les mesures. Auparavant, on traçait un spectre UV-visible ou infrarouge point par point : on enregistrait l'absorbance chaque nm entre 100 et 800 nm ou chaque cm^{-1} entre 400 et 4000 cm^{-1}. Ceci était très coûteux en temps de mesure, et il fallait choisir entre un spectre très précis mais très long à obtenir, ou un spectre rapide mais peu précis (avec moins de points de mesure). Actuellement, les

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

3.3 Réalisation pratique d'un spectre infrarouge

Pour enregistrer le spectre infrarouge d'une substance, il faut que celle-ci soit incluse dans une matrice qui n'absorbe pas dans le domaine $400 - 4000\,\text{cm}^{-1}$. C'est le cas de la plupart des solides ioniques, comme NaCl ou KBr, qui sont couramment utilisés comme support de l'échantillon.

Les échantillons liquides très visqueux, comme les polymères, sont déposés sur une pastille de KBr. Les échantillons liquides peu visqueux sont déposés sous forme d'un film mince entre deux pastilles de KBr.

Les échantillons solides sont généralement broyés avec du KBr ou du NaCl, et la poudre obtenue est ensuite comprimée à l'aide d'une presse pour réaliser une pastille à travers laquelle on fait passer le faisceau infrarouge. Ils peuvent également être broyés dans une huile minérale, souvent le Nujol [10], puis le film obtenu est déposé sur une pastille de KBr.

Dans tous les cas, l'échantillon doit être parfaitement anhydre, car les solides ioniques comme KBr et NaCl sont très solubles dans l'eau.

Enfin, dans le cas des gaz, on utilise des cellules dont les parois sont totalement transparentes aux rayonnement infrarouge et micro-onde.

3.4 Identification de liaisons et de groupes caractéristiques

3.4.1 Analyse des spectres de quelques molécules

Les quelques spectres qui suivent permettent de mettre en évidence les principales informations qu'on peut tirer du spectre infrarouge d'une molécule organique.

Le décane ne comporte que des liaisons simples $C - C$ et $C - H$. Son spectre (figure 6) montre deux groupes signaux nettement distincts.

- Les bandes d'absorption intenses caractéristiques des liaisons $C - H$ apparaissent vers $2900\,\text{cm}^{-1}$. Des études poussées permettent de distinguer les bandes d'élongation symétrique et disymétrique d'une part, et les liaisons $C - H$ des groupes CH_2 et CH_3 d'autre part.
- Les bandes d'absorption des liaisons $C - C$ sont bien moins nettes et toutes pour des nombres d'onde inférieurs à $1500\,\text{cm}^{-1}$, mêlées aux bandes d'absorption de cisaillement et de torsion.

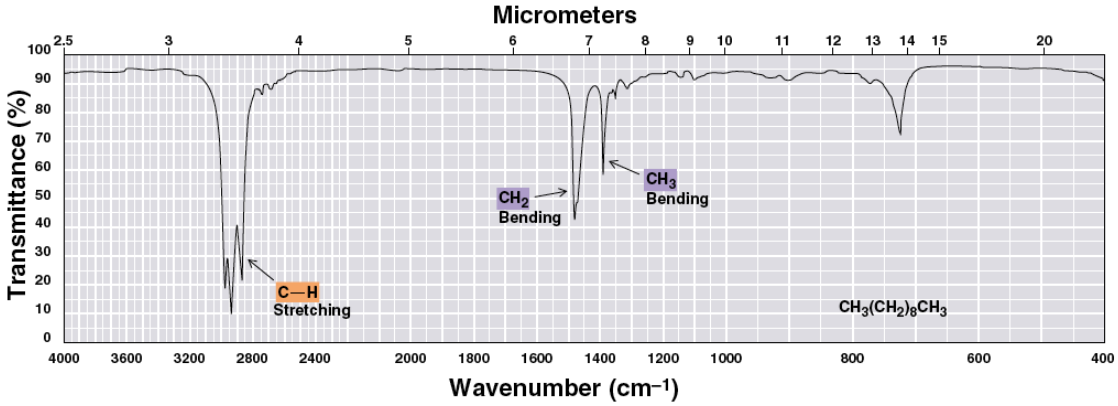


FIGURE 6 – Spectre infrarouge du décane.

mesures sont faites différemment : on envoie sur l'échantillon de la lumière polychromatique comportant toutes les longueurs d'onde ou tous les nombres d'onde et on enregistre le signal, qui est donc polychromatique ; le spectre est ensuite obtenu en effectuant une opération mathématique appelée « transformée de Fourier » qui permet de retrouver le spectre classique. Du fait que toute la gamme de fréquence est explorée simultanément, l'enregistrement d'un spectre est quasiment instantané. De ce fait, il est courant de réaliser à la suite plusieurs mesures sur le même échantillon (couramment 32 mais bien plus si besoin), dont on fait la somme, ce qui permet d'augmenter les signaux petits par rapport au bruit de fond, et d'améliorer la précision d'une façon générale. La transformée de Fourier est ensuite appliquée à la somme des mesures.

10. Le Nujol est une déformation de *New Oil*, qui est le nom commercial d'une huile parafinique, qui comporte quelques raies d'absorption bien identifiées dans le domaine infrarouge.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

La butanamine (figure 7) présente des bandes d'absorption dans les mêmes domaines que le décane. Les liaisons C – H sont en particulier nettement visible vers 2900 cm^{-1}. Des bandes supplémentaires sont observées vers 3100 cm^{-1}, caractéristiques de la liaison N – H.

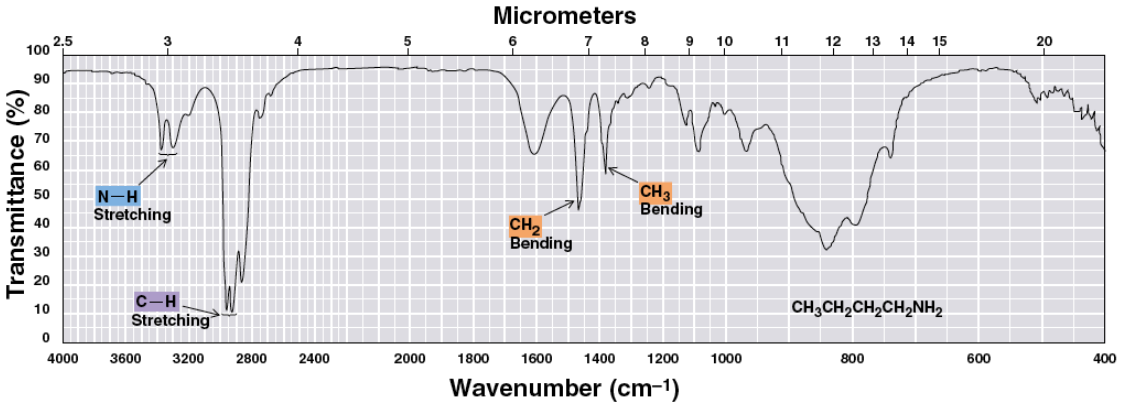


FIGURE 7 – Spectre infrarouge de la butanamine.

Le cyclohexène comporte des liaisons C – C et C – H, et son spectre présente des bandes d'absorption analogues à celles du décane. La bande d'élongation de la liaison C – H est un peu décalée lorsque le carbone est impliqué dans une double liaison (figure 8). On remarque une bande vers 1650 cm^{-1}, qui est moyennement intense, et qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C = C.

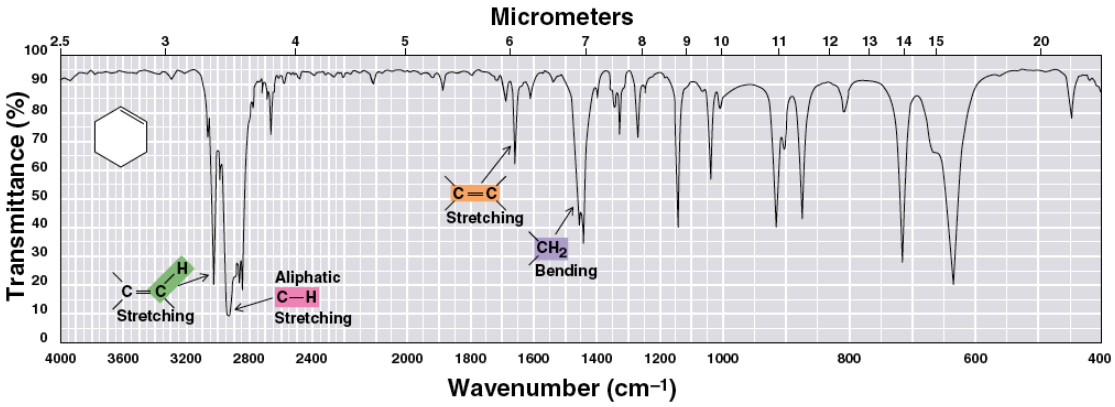


FIGURE 8 – Spectre infrarouge du cyclohexene.

Le spectre de la menthone présente les bandes d'absorption des liaisons C – H dans la même zone que sur les spectres précédent (vers 2900 cm^{-1}), et surtout une bande très intense vers 1700 cm^{-1} particulièrement caractéristique de la double liaison C = O (figure 9).

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

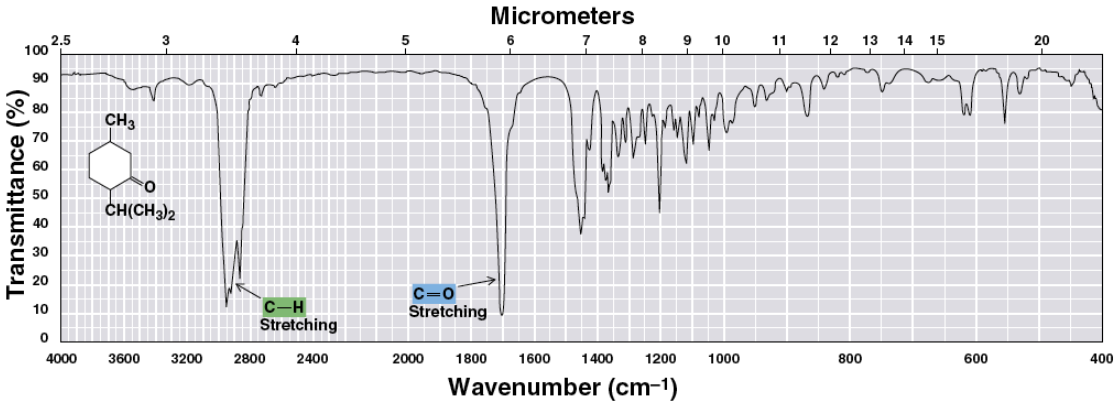


FIGURE 9 – Spectre infrarouge de la menthone.

Le butanoate d'éthyle possède un groupe fonctionnel ester, dont la liaison C = O apparait sur le spectre infrarouge sous forme d'une bande intense vers 1700 cm^{-1}. Les bandes d'élongation C – H sont visibles vers 2900 cm^{-1}. Des bandes d'élongation de la liaison C – O apparaissent, mais noyées au milieu de multiples autres bandes.

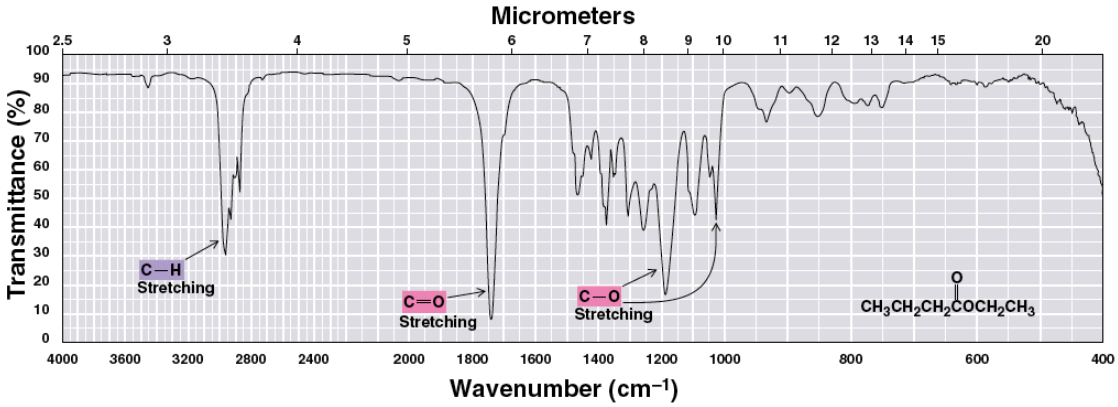


FIGURE 10 – Spectre infrarouge du butanoate d'éthyle.

Le spectre de l'hexan-1-ol fait apparaitre de façon manifeste les bandes d'élongation des liaisons C – H, et de la liaison C – O mais peu visible au milieu de multiples autres bandes. La liaison O – H est en revanche nettement identifiable par sa large bande d'élongation vers 3400 cm^{-1} (figure 11).

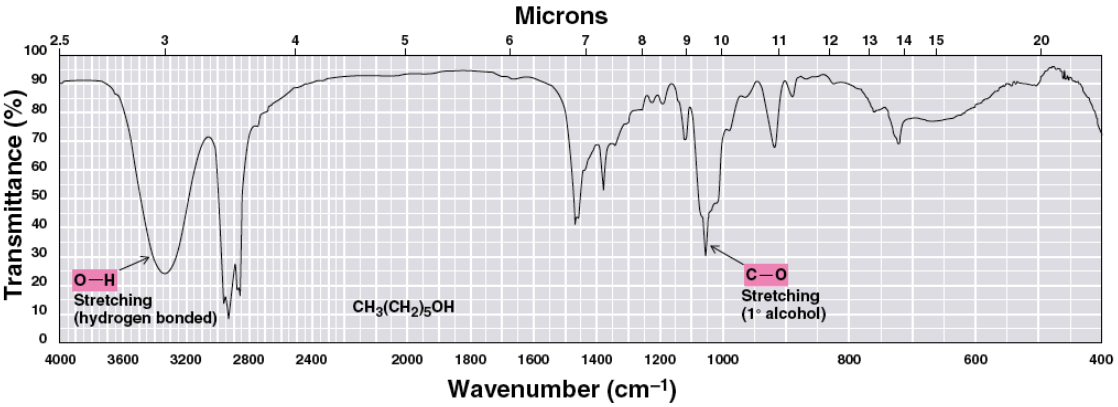


FIGURE 11 – Spectre infrarouge de l'hexan-1-ol.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Enfin, le spectre de l'acide pentanoïque (figure 12) présente sans surprise une bande (ici large entre 2400 et 3600 cm^{-1}) caractéristique de la liaison O – H d'où on voit émerger les bandes fines des liaisons C – H vers 2900 cm^{-1}, ainsi que la bande intense d'élongation de la liaison C = O autour de 1700 cm^{-1}.

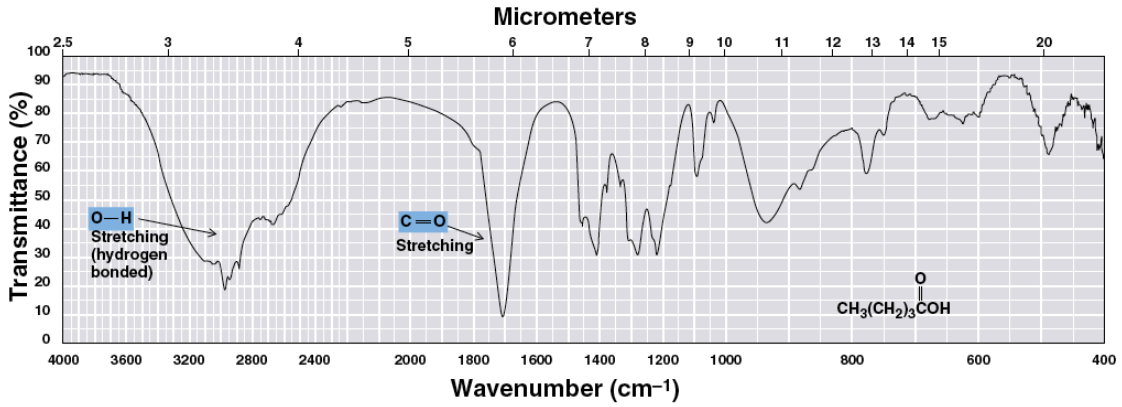
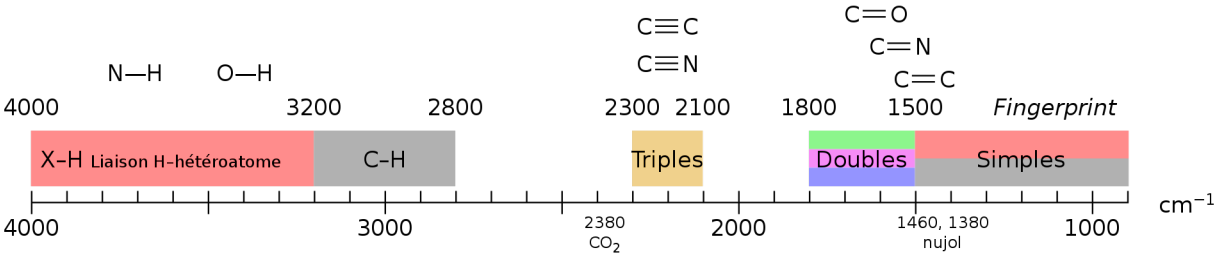


FIGURE 12 – Spectre infrarouge de l'acide pentanoïque.

3.4.2 Domaines caractéristiques sur les spectres infrarouge

De ce qui précède, on peut tirer quelques conclusions utiles si on veut utiliser la spectrométrie infrarouge uniquement comme méthode d'analyse rapide d'un échantillon. Certains types de liaisons sont facilement identifiables et résumées sur la figure 13.

- Les bandes au-delà de 2800 cm^{-1} correspondent à des vibration d'élongation de liaisons mettant en jeu un atome d'hydrogène : liaisons C – H entre 2880 et 3200 cm^{-1} et liaison entre H et un hétéroatome au-delà.
- Les bandes dans le domaine 1500 – 1800 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons doubles.
- Les liaisons triples sont identifiables par des bandes entre 2100 et 2300 cm^{-1}.



Auteurs : Ewen, Vector https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_summary_version_2.svg

FIGURE 13 – Panorama des liaisons identifiables en infrarouge.

En revanche, toute la partie du spectre en-dessous de 1500 cm^{-1} est difficilement utilisable sauf par des spécialistes, sauf cas particulier (bandes de liaisons entre C et un halogène par exemple, qui apparaissent à des nombres d'onde particulièrement petits). Cette partie est appelée l'« empreinte digitale » de la molécule, et permet d'identifier celle-ci par comparaison avec des banques de spectres infrarouge. En pratique, en BCPST, on ne cherchera pas à identifier les bandes dans le domaine allant de 400 à 1500 cm^{-1}.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Il est utile d'avoir en tête les domaines approximatifs où il est facile de distinguer certains types de liaison, mais il est hors de question de connaitre par cœur des valeurs. Il existe des tables de nombres d'onde de vibration, comme celle fournie en annexe. Elles précisent généralement :

- le type de liaison,
- le groupe fonctionnel associé,
- le domaine de nombre d'onde où cette liaison dans ce groupe fonctionnel donne une bande caractéristique,
- l'intensité de la bande,
- éventuellement des détails permettant une identification plus fine.

3.4.3 Identification de liaisons hydrogène

La présence de liaisons hydrogène modifie l'allure des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons $N-H$ et surtout $O-H$.

La figure 14 montre un agrandissement de la zone entre 2800 et 4000 cm^{-1} du spectre de l'hexan-1-ol mesuré dans différentes conditions. En phase gazeuse, où les molécules sont séparées et n'engagent pas de liaisons hydrogène, la bande d'élongation $O-H$ est une bande fine à 3670 cm^{-1}. En solution dans le tétrachlorure de carbone CCl_4, on observe cette même bande attribuable aux liaisons $O-H$ non impliquées dans une liaison hydrogène, mais il apparait une bande large vers 3340 cm^{-1} correspondant aux groupes $O-H$ impliquées dans des liaisons hydrogène engagées entre deux molécules d'hexan-1-ol. Enfin, dans l'hexan-1-ol pur, tous les groupes $O-H$ sont engagées dans des liaisons hydrogène et leur bande est nettement élargie.

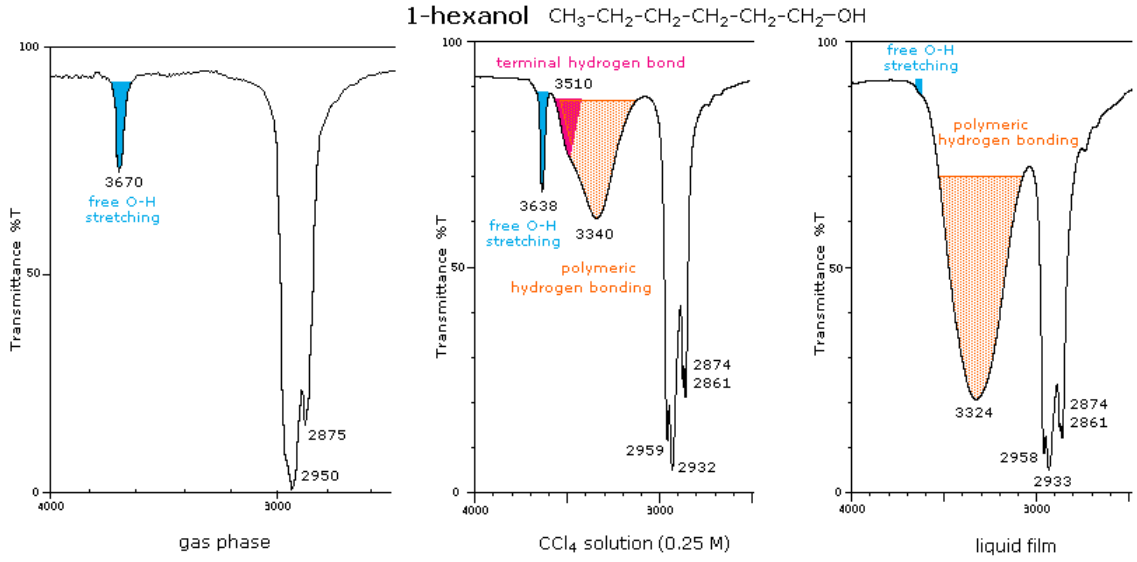


FIGURE 14 – Influence de la liaison hydrogène sur l'allure de la bande délongation $O-H$.

Les bandes d'élongation des liaisons $O-H$ sont décalées vers des nombres d'onde plus faibles et **fortement élargies si elles sont impliquées dans une liaison hydrogène**.
Une bande large voire très large dans le domaine $3000-3400\,cm^{-1}$ est une preuve expérimentale de la présence de liaisons hydrogène.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

4 Résonance magnétique nucléaire du proton

4.1 Présentation et principe de la RMN

4.1.1 Noyaux observables en RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode de détection de certains noyaux, ceux qui possèdent un spin non nul. Le spin est une propriété intrinsèque des particules élémentaires, au même titre que la masse ou la charge, qu'il est difficile de se représenter car il n'a pas de manifestation simple à l'échelle macroscopique. Il est suffisant pour ce cours de savoir que le spin est responsable des propriétés magnétiques de la matière.

Quasiment tous les éléments possèdent au moins un isotope dont le noyau est détectable en RMN, dont les plus utilisés sont ^{1}H et ^{13}C, qui permettent d'analyser les molécules organiques. On peut cependant aussi identifier couramment en RMN ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P, et de nombreux noyaux de métaux de transition. Dans ce cours, nous nous limiterons à la RMN du proton, c'est-à-dire du noyau de l'isotope ^{1}H ; autrement dit, la RMN dans le cadre du cours de BCPST est une technique de détection des atomes d'hydrogène dans une molécule.

L'hydrogène possède un isotope ^{2}H, appelé couramment le **deutérium**, noté D, dont le noyau n'est pas visible en RMN [11].

L'existence de cet isotope invisible en RMN est fondamentale. En effet, la RMN se fait couramment sur des molécules organiques à l'état dissous dans un solvant. Par définition, le solvant est le ocmposé majoritaire du milieu ; par conséquent, si le solvant comporte un ou plusieurs atomes d'hydrogène, le signal du soluté est complètement négligeable devant celui du solvant, autrement dit, on ne voit que le solvant. Pour résoudre ce problème, on utilise des solvants ne comportant pas de noyau ^{1}H, comme par exemple le tétrachlorométhane CCl_4, ou des **solvants deutériés**, c'est-à-dire dont tous les atomes d'hydrogène sont des deutérium : eau lourde D_2O, chloroforme deutérié $CDCl_3$, diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO-d6) $(D_3C)_2S=O$.

4.1.2 Principe de la RMN

Le spin du noyau d'hydrogène peut avoir deux « orientations » correspondant à deux valeurs possible sde son énergie [12], qu'on désigne classiquement sous les noms de niveau de spin α et le niveau de spin β. Dans un champ magnétique B_0, l'écart entre deux niveaux d'énergie α et β augmente proportionnellement avec l'intensité de B_0.

À l'état fondamental, le noyau est dans son niveau d'énergie le plus bas, donc le niveau β. On peut réaliser la transition entre le niveau de spin α et le niveau de spin β par absorption d'un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux ; la RMN est donc une spectroscopie d'absorption [13].

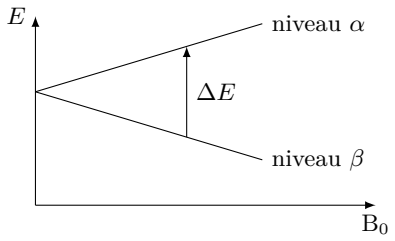


FIGURE 15 – Énergie des niveaux α et β.

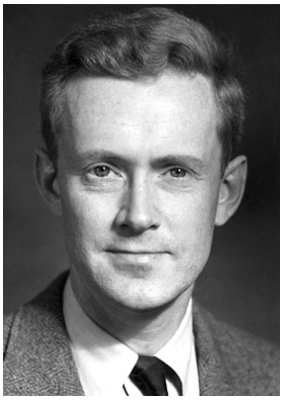
11. En effet, le noyau du deutérium comporte un proton et un neutron, qui ont tous les deux un spin non nul, mais leur association conduit à une entité de spin nul. Le spin n'est pas additif selon les mêmes règles que la masse ou la charge.

12. Sans qu'on l'ait dit explictement, ceci a déjà été rencontré précédemment. L'électron possède aussi un spin qui peut avoir deux valeurs d'énergie, qu'on représente par des flèches en sens opposés dans les schémas de remplissage des orbitales atomiques.

13. Le phénomène d'absorption d'un photon pour réaliser la transition de spin du niveau α au niveau β a été découvert par le physicien austro-hongrois Isidor RABI (1898 - 1989), ce qui lui a valu le prix Nobel de physique en 1944. Ses travaux ont ouvert la voie d'une part à l'étude des noyaux par l'analyse de leur propriétés magnétique, domaine de recherche de **Rabi** durant toute sa carrière, mais aussi aux applications de la RMN aux méthodes d'analyse des molécules. Isidor RABI est l'un des physicien à l'origine de la fondation du CERN, l'un des plus grand accélérateurs de particules du monde, et qui est encore aujourd'hui l'un des plus grands centre d'étude en physique des particules. Les éléments théoriques qui ont permis d'adapter la résonance magnétique à l'analyse chimique sont dus aux travaux du physicien suisse Felix BLOCH (1905 - 1983) qui a reçu le prix Nobel de physique en 1952. Felix BLOCH a proposé les équations, qui portent sont nom, qui décrivent l'évolution au cours du temps de l'aimantation des noyaux soumis à un champ magnétique, et qui sont à la base de compréhension théorique de la RMN et du développement des différentes mesures possibles. Le chimiste suisse Richard ERNST (1933 - 2021) a lui contribué au développement de nouvelles techniques de mesure (utilisant la transformée de Fourier) permettant d'améliorer la qualité des spectres et la rapidité de la mesure. Ses travaux ont permis un énorme saut qualitatif dans la précision obtenue. Il a en outre mis au point la RMN multidimensionnelle, qui mesure simultanément les signaux de plusieurs éléments différents, par exemple ^{1}H et ^{13}C, donnant des informations directes sur les atomes liés entre eux. Il a reçu le prix Nobel de chimie en 1991.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Isidor-Isaac Rabi



Edward Mills-Purcell

Richard Ernst

4.1.3 Appareillage

le champ appliqué est d'une intensité considérable : jusqu'à 22 T, à comparer au champ magnétique terrestre de 47 µT. Un tel champ magnétique ne peut être engendré que par des bobines supraconductrices, c'est-à-dire un enroulement de fils dans lequel circule un courant électrique. L'intensité doit être telle qu'un fil « ordinaire » fondrait du fait de l'effet Joule. On doit donc utiliser un conducteur qui n'a pas de résistance électrique, qui est appelé un matériau supraconducteur. Beaucoup de matériaux sont supraconducteurs, mais cette propriété n'apparait qu'à basse température. En pratique on utilise un supraconducteur refroidi à 4 K par de l'hélium liquide. L'appareillage nécessite donc un réservoir d'hélium liquide, et une pièce climatisée. La résonance magnétique nucléaire, au contraire de la spectroscopie UV-visible ou de la spectroscopie IR, n'est pas du tout une technique portable.

Pour les champs magnétiques utilisés, les énergies mises en jeu sont telles que l'absorption a lieu pour un rayonnement dans le domaine des radiofréquences, typiquement de 60 MHz à 900 MHz, selon l'intensité du champ B_0 appliqué [14]

4.2 Le déplacement chimique

4.2.1 Définition

L'analyse chimique d'une molécule par RMN repose sur le fait que les différents noyaux ne sont pas isolés dans le champ magnétique imposé par l'expérimentateur, mais qu'ils ont un environnement chimique (les noyaux voisins au sens large) qui influent sur eux.

Considérons un noyau ^1H, qui serait totalement isolé et soumis au champ B_0 du spectromètre. Ce noyau ressent le champ magnétique B_0 dû à l'appareil, ce qui impose une certaine différence d'énergie entre les niveaux α et β, et donc la fréquence du photon qui peut être absorbé ; cette fréquence, notée ν_0, est la **fréquence de travail**, qui est précisée par le fabriquant du spectromètre, selon le champ magnétique imposé.

Un noyau ^1H dans une molécule soumise au champ B_0 du spectromètre ressent un champ magnétique légèrement différent de B_0 du fait de l'influence magnétique des noyaux voisins. En effet, les noyaux voisins s'aimantent sous l'effet du champ magnétique créent en retour un champ magnétique opposé par un effet

14. Le physicien américain Edward Mills-Purcell (1912 - 1997), qui a partagé le prix Nobel avec Bloch en 1952, était un spécialiste des radiofréquences, et a contribué de façon décisive aux méthodes d'enregistrement des signaux. Il est aussi à l'origine de la détection des signaux radio dus aux noyaux d'hydrogène présents dans la Voie Lactée, ce qui a permis la première image des bras de notre galaxie, confirmant qu'il s'agit d'une galaxie spirale. Dans un tout autre domaine, Mills-Purcell est le premier à avoir décrit le biais cognitif connu sous le nom d'« effet rateau », par lequel une personne à qui on demande de décrire une série de chiffres simulant un tirage aléatoire a tendance à exagérer la répartition des chiffres, c'est-à-dire à ne jamais mettre à la suite deux chiffres identiques, alors que cela arrive lorsqu'on fait un tirage aléatoire.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

appelé l'induction électromagnétique. L'effet est faible, puisque le champ magnétique dû à l'environnement est typiqueement de l'ordre de 10^6 fois moins intense que B_0 ; l'effet est cependant parfaitement mesurable. En conséquence, la transition se fait à une fréquence effective ν légèrement différente de ν_0 (voir figure 16, dans laquelle la fréquence ν est noté ω_{eff} et la fréquence de travail ω_0). Le décalage entre ν_0 и ν est caractéristique de l'environnement chimique du noyau étudié.

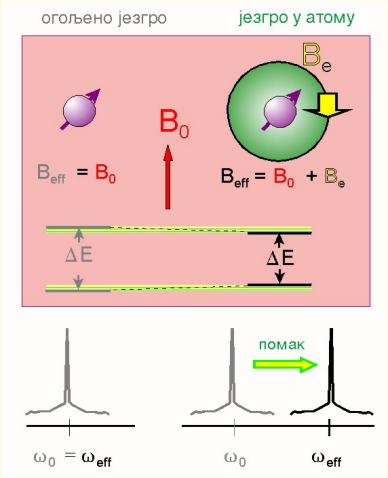


FIGURE 16 – Champ magnétique ressenti par un noyau.
Auteur : Macura https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2609145

L'écart entre la fréquence d'absorption effective ν et la fréquence de travail ν_0 est quantifiée par le déplacement chimique, noté δ :

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

avec :

- ν_0 la fréquence de travail de spectromètre,
- ν la fréquence de transition du noyau étudié,
- ν_{ref} la fréquence de transition de ^{1}H dans un composé de référence.

Pour la RMN de ^{1}H, le composé de référence est le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$, noté TMS [15], pour lequel on pose : $\nu_{\text{ref}} = 0$. En pratique, le **déplacement chimique** est défini par :

$$\boxed{\delta = \frac{\nu}{\nu_0} \times 10^6} \tag{4}$$

Le déplacement chimique est une grandeur sans unité. Comme l'ordre de grandeur de ν/ν_0 est de 10^{-6}, on multiplie le rapport par 10^6 pour plus de commodité. De ce fait, δ est exprimé en **partie par million** [16], noté ppm.

On peut montrer que le déplacement chimique est caractéristique uniquement de l'environnement chimique du noyau étudié, et qu'il est en particulier indépendant de l'appareil. Par exemple, pour un appareil de fréquence de travail 300 MHz, le H d'une fonction aldéhyde résonne à une fréquence telle que $\nu - \nu_{\text{ref}} = 2910\,\text{Hz}$; le déplacement chimique correspondant est : $\delta = 2910/300 \cdot 10^6 \times 10^6 = 9{,}7\,\text{ppm}$. Pour un appareil de fréquence de travail 400 MHz, la résonance du même H est observée pour $\nu - \nu_{\text{ref}} = 3880\,\text{Hz}$; le déplacement chimique est $\delta = 3880/400 \cdot 10^6 \times 10^6 = 9{,}7\,\text{ppm}$.

15. L'introduction d'un composé de référence était nécessaire lorsque la RMN a été inventée. En effet, la qualité des appareils n'était pas suffisante pour calibrer l'échelle des déplacement chimiques sans disposer d'une référence interne. En pratique, on ajoutait un petit peu de TMS à l'échantillon, ce qui permettait de positionner le 0 des déplacements chimiques. Avec les appareils moderne, cette référence n'est plus utile ; le spectromètre réalise la calibration sans référence interne, généralement en détectant le signal des traces de solvant non deutériés.

16. Le ppm est l'équivalent du pourcentage, mais pour 10^6 et non 10^2.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Dans les composés organiques, les déplacements chimiques des H sont quasiment toujours dans la gamme allant de 0 à 12 ppm. D'un point de vue de vocabulaire, les ^{1}H qui résonnent à des déplacements chimiques petits sont dits « blindés », alors que ceux qui résonnent à des déplacements chimiques élevés sont dits « déblindés ». Notons pour finir que l'échelle des déplacements chimiques est conventionnellement orientée de la droite vers la gauche.

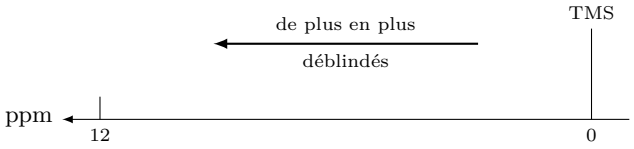


FIGURE 17 – Échelle des déplacements chimiques.

4.2.2 Protons magnétiquement équivalents

On appelle **protons magnétiquement équivalents** des noyaux ^{1}H qui ont exactement le même environnement chimique. Ils apparaissent alors sur le spectre avec le même déplacement chimique. Deux protons peuvent être magnétiquement équivalents lorsqu'ils peuvent s'échanger en passant d'une conformation à une autre, autrement dit lorsqu'ils peuvent s'échanger par des rotations autorisées. En effet, ils sont alors « en moyenne » au même endroit et donc dans le même environnement. C'est le cas des 3 atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle à gauche sur la figure 18. À droite sur la figure 18, les deux groupes méthyle s'échangent par rotation autour d'une liaison simple ; en conséquence, les 6 des deux groupes méthyle sont magnétiquement équivalents.

FIGURE 18 – Protons magnétiquement équivalents par échange.

Lorsque deux protons sont symétriques dans la molécule, ils ont le même environnement (par définition de la symétrie) et sont magnétiquement équivalents. À gauche sur la figure 19, le plan de la feuille est un plan de symétrie par lequel les deux H sur le carbone central sont équivalents ; par ailleurs, les deux groupes méthyle sont symétriques par rapport au plan vertical perpendiculaire à la feuille ; les 6 protons de ces deux groupes méthyle sont donc magnétiquement équivalents.

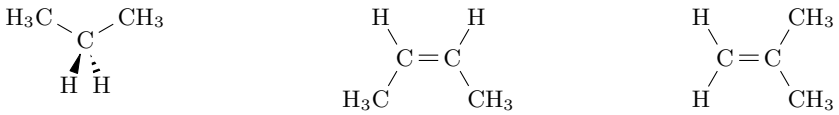


FIGURE 19 – Proton équivalents par symétrie.

L'alcène au centre de la figure 19 présente un plan de symétrie vertical orthogonal à la double liaison ; les deux groupes méthyle sont symétriques, de même que les deux atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de la double liaison. En conséquence, la molécules présente deux groupes de protons magnétiquement équivalents, de respectivement 2 et 6 protons.

Enfin, l'alcène de droite sur la figure 19 présente cette fois un plan de symétrie comportant la double liaison et perpendiculaire au plan de celle-ci. À nouveau, les deux groupes méthyle sont symétriques l'un de l'autre, ainsi que les deux atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de la double liaison. Cette molécules présente aussi deux groupes de protons magnétiquement équivalents, de respectivement 2 et 6 protons.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

4.2.3 Analyse de molécules

Spectre du benzène

Le spectre du benzène est présenté ci-dessous. Il présente un seul signal vers 7,4 ppm, ce qui montre que les 6 sont magnétiquement équivalents. Ce n'est pas une surprise étant donné la symétrie de la molécule. On remarque le signal du TMS à 0 ppm.

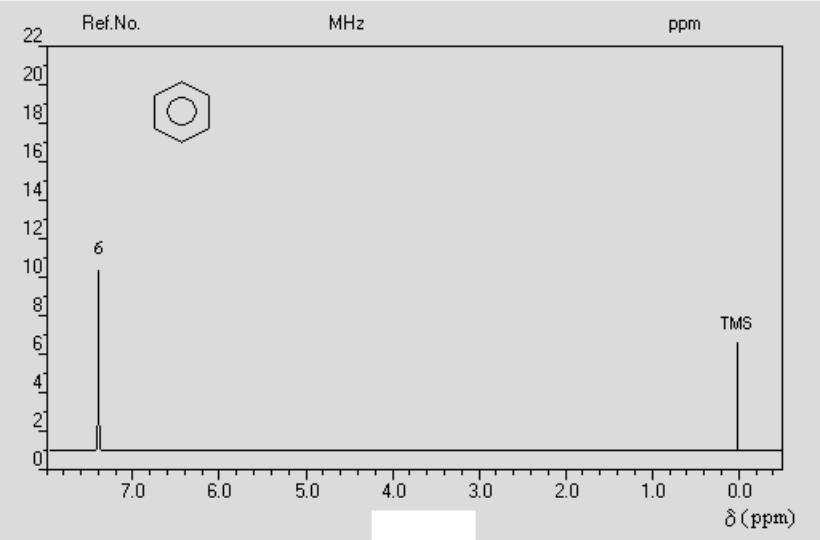


FIGURE 20 – Spectre de RMN du proton du benzène

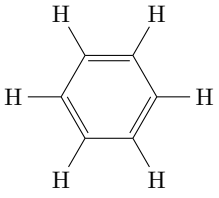


FIGURE 21 – Benzène

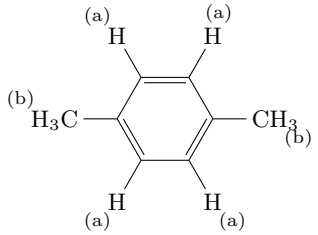


FIGURE 22 – *para*-xylène

Spectre du para-xylène

Le *para*-xylène, ou *para*-diméthylbenzène, comporte deux groupes de protons magnétiquement équivalents. Les H d'un groupe méthyle sont équivalents entre eux par rotation du groupe CH_3 autour de la liaison $C-C$ et les H des deux groupes méthyle sont équivalents par symétrie : le groupe de protons (b) comporte donc 6 protons. Par ailleurs, les 4 H liés au cycle sont équivalents par symétrie, et constituent un second groupe de protons (a). Cela est compatible avec le spectre qui présente unquement deux signaux.

Par comparaison avec le benzène, il est logique d'attribuer le signal à 7,1 ppm aux protons aromatiques (a), qui ont des environnements chimiques très semblable à ceux du benzèen.

groupe de protons	nb de protons	δ (ppm)
(a)	4	7,1 ppm
(b)	6	2,3 ppm

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

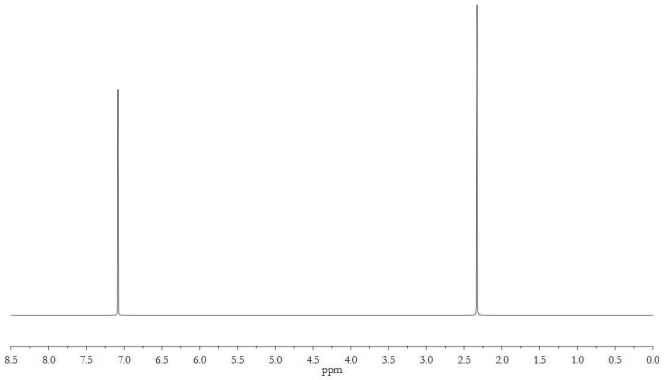


FIGURE 23 – Spectre de RMN du proton du *para*-xylène

Spectre de l'anhydride pivalique

L'anhydride pivalique (anhydride triméthyléthanoïque) compte 18 protons qui s'échangent entre eux par rotation et sont symétriques ; ils sont donc magnétiquement équivalents. On attend donc un seul signal sur le spectre, ce qui est vérifié.

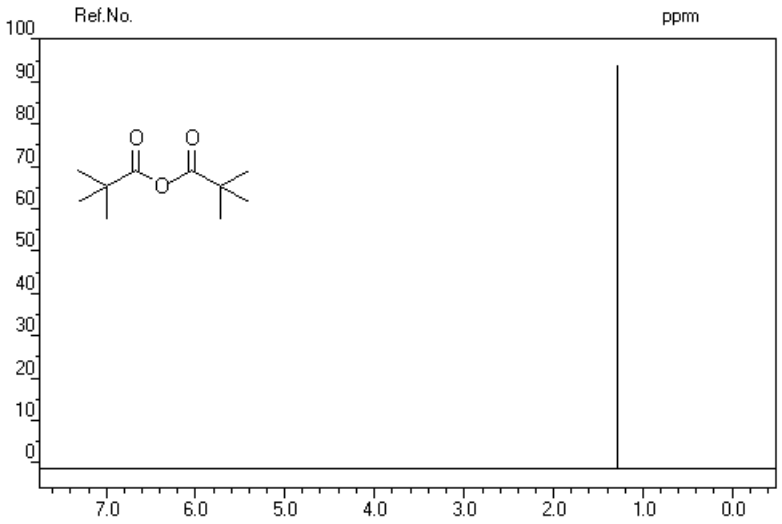


FIGURE 24 – Spectre de RMN du proton de l'anhydride pivalique

Le déplacement chimique des protons de l'anhydride pivalique est autour de 1,2 ppm, soit du même ordre de grandeur que les protons (b) du *para*-xylène, mais très différent des protons aromatiques (benzène ou protons (a) du *para*-xylène).

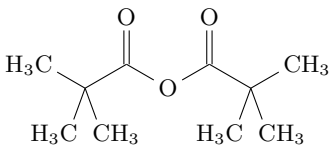


FIGURE 25 – Anhydride pivalique

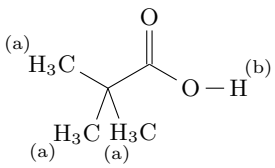


FIGURE 26 – Acide pivalique

Spectre de l'acide pivalique

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

L'acide pivalique (acide triméthyléthanoïque) comporte deux groupes de prootons magnétiquement équivalents : ceux des groupes méthyle (a), et celui du groupe carboxyle (b). Ceci est en accord avec le spectre qui présente deux signaux.

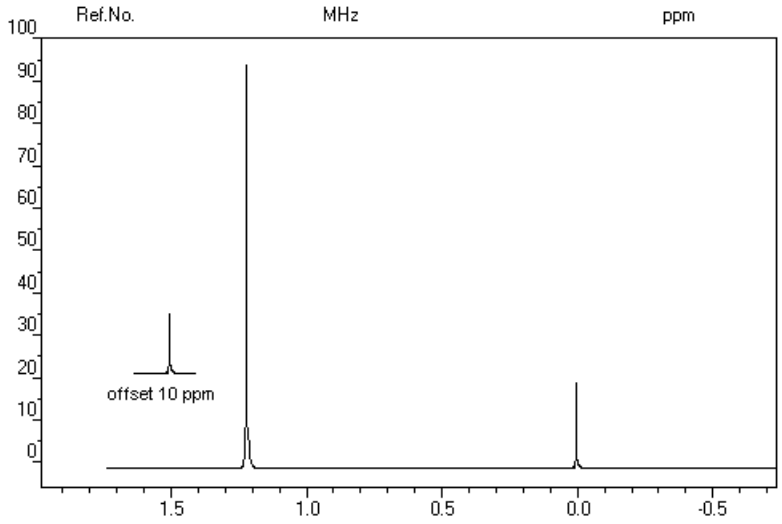


FIGURE 27 – Spectre de RMN du proton de l'acide pivalique

L'environnement chimique des protons (a) est proche de celui des protons de l'anhydride pivalique, ce qui permet d'attribuer le signal à 1,2 ppm à ce groupe de protons. L'autre signal à 10 ppm (présenté dans un petit encart pour ne pas avoir un spectre presque vide sur une trop grande échelle) est donc attribuable au proton (b) du groupe acide.

groupe de protons	nb de protons	δ (ppm)
(a)	9	1,2 ppm
(b)	1	10 ppm

4.2.4 Causes de déblindage

Des exemples précédents, il ressort que si le carbone qui porte l'hydrogène étudié est impliqué dans une liaison multiple, alors le signal de ce proton est déblindé. En particulier, les H liés à un cycle aromatique ont un déplacement chimique autour de 7 ppm, très caractéristique. On verra dans des exemples ultérieurs que le H d'un aldéhyde résonne généralement dans la gamme 9 à 12 ppm.

D'autre part, si le carbone qui porte l'hydrogène étudié est lié à un atome très électronétif, le signal de ce proton est déblindé ; c'est le cas d'un hydrogène d'un groupe acide carboxylique par exemple. Le tableau ci-dessous montre cette évolution dans le cas de molécules analogues CH_3X, avec X allant de F (très électronégatif) à Li (très peu électronégatif), en passant par le TMS. On constate que dans le cas de $LiCH_3$, le déplacement chimique des protons est même négatif, car Li est moins éectronégatif que Si.

molécule	FCH_3	$ClCH_3$	$BrCH_3$	ICH_3	CH_4	$Si(CH_3)_4$	$LiCH_3$
χ_X	4,0	3,2	2,8	2,5	2,1	2,0	1,9
δ (ppm)	4,13	2,84	2,45	1,98	0,13	0	−1,3

TABLE 1 – Influence de l'électronégativité sur le déplacement chimique.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Il n'est évidemment pas question de connaitre par cœur des déplacements chimiques. Il existe des tables de déplacement chimique, dont un exemple est donné en annexe, qui indiquent la gamme de déplacement chimique dans laquelle un proton est susceptible de résonner en fonction de son environnement chimique. Ces tables sont plus ou moins détaillées, et les domaines proposés restent indicatifs.

4.2.5 Le cas des H labiles

On dit qu'un H est **labile** lorsqu'il peut facilement s'échanger avec des H d'autres molécules ; il s'agit donc des atomes d'hydrogène présentant un certain caractère acide. Tous les H des groupes acide carboxylique et alcool snot dans ce cas.

Le signal d'un H labile a une allure qui dépend des conditions, en particulier du solvant. Si le spectre est enregistré dans des conditions où l'échange de proton est possible, alors sont signal :

- est généralement élargi,
- 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.

Lorsque l'échange du H labile se fait avec les atomes de deutérium du solvant, en particulier pour un spectre enregistré dans l'eau lourde D_2O, alors son signal n'apparait pas sur le spectre. En effet, le solvant étant en quantité très importante, les protons sont rapidement tous échangés avec des atomes de deutérium, qui ne sont pas visibles en RMN.

En conséquence, il ne faut pas s'étonner que le spectre de RMN d'une molécule qui comporte un ou plusieurs H labiles présente moins de signaux qu'attendu.

4.3 L'intégration

On rappelle que la RMN est une spectroscopie d'absorption, dont le principe est donc de mesurer la proportion de photons absorbés en fonction de leur énergie. La proportion de lumière absorbée est logiquement proportionnelle au nombre de protons responsables de cette absorption : un groupe de 3 protons magnétiquement équivalent absorte *a priori* trois fois plus de lumière qu'un groupe de 1 proton, toutes choses égales par ailleurs. Sur le spectre, l'intensité de l'absorption est propotionnelle à l'aire sous la courbe du signal.

L'aire sous la courbe est calculée automatiquement par le spectromètre. La réponse peut être donnée sous forme d'une valeur numérique indiquée au niveau d'un signal ou dans un certain intervalle de déplacement chimique. Elle peut aussi être visualisée par la **courbe d'intégration**, qui donne l'intégrale de la courbe qui représente le signal : au niveau d'un pic, l'aire augmente, et la courbe d'intégration présente une marche (puisque la valeur de l'intégrale a augmenté). La « marche » de la courbe d'intégration est proportionnelle à l'aire sous le pic et donc au nombre de protons auquel il correspond.

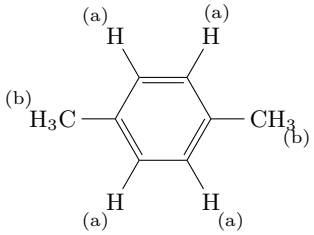
La courbe d'intégration permet de déterminer les proportions relatives de protons responsables de deux signaux : si l'aire sous le signal (a) est deux fois plus grande que l'aire sous le signal (b), donc si la marche d'intégration au niveau du signal (a) est deux fois plus grande que celle au niveau du signal (b), alors le signal (a) est dû à un nombre de protons deux fois plus grand que le nombre de protons responsables du signal (b). Cependant, on ne peut pas savoir si ces nombres sont 2 et 1, ou bien 4 et 2, ou bien 6 et 3, ... ou bien 18 et 9, etc. Les valeurs exactes du nombre de protons ne peuvent se déduire que de l'intégration totale et du nombre de protons total de la molécule.

L'intégration donne une information indépendante du déplacement chimique. Ces deux données sont complémentaires, mais si la molécule ne présente pas de groupes de protons de même nombre, alors la courbe d'intégration suffit en elle-même à attribuer tous les signaux.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Spectre du para-xylène

On a déjà interpréter le spectre du *para*-xylène, qui présente deux groupes de protons maghétiquement équivalents. Les marches d'intégrations ont des hauteurs qui sont dans un rapport $1/1,5$, ce qui correpond à des nombres de protons dans cette proportion : 2 et 3, ou bien 4 et 6, ou bien 6 et 9, etc. Le nombre total de protons de la molécules, qui est 10 permet de choisir la bonne solution.



L'interprétation du spectre peut alors inclure l'intégration comme information, et non comme connaissance préalable à partir de la molécule [17].

groupe de protons	intégration	δ (ppm)
(a)	4	7,1 ppm
(b)	6	2,3 ppm

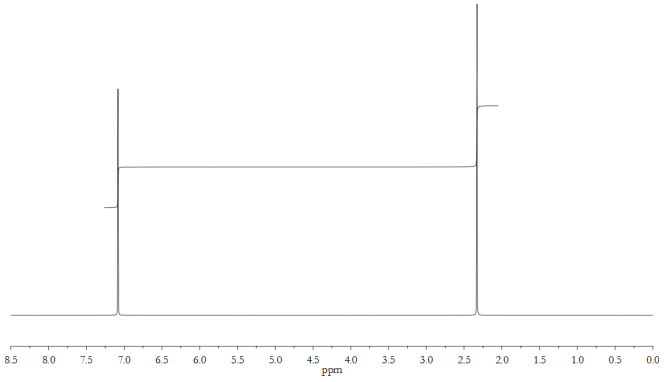


FIGURE 28 – Spectre de RMN du proton du *para*-xylène

Spectre de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one

La 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one présente 4 groupes de protons magnétiquement équivalents, comportant respectivement 1, 2, 3 et 6 protons. L'intégration, donnée sur le spectre sous forme des proportions des aires sous les signaux, permet d'interpréter totalement le spectre.

Les déplacements chimiques sont compatibles avec les informations qu'on peut lire sur la table de déplacement chimique ; en particulier le H du groupe hydroxyle est déblindé.

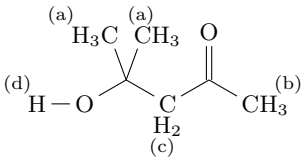


FIGURE 29 – 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one

groupe de protons	intégration	δ (ppm)
(a)	6	1,1 ppm
(b)	3	2,1 ppm
(c)	2	2,6 ppm
(d)	1	3,8 ppm

17. En BCPST, on demande la plupart du temps d'interpréter un spectre d'une molécule connue, mais l'utilisation la plus intéressante est évidemment de déduire la formule d'une molécule inconnue à partir de son spectre.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

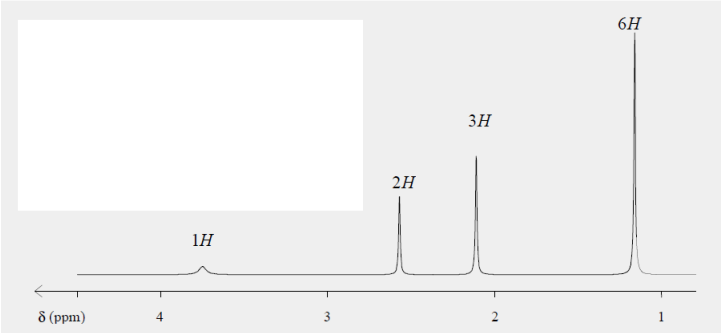


FIGURE 30 – Spectre de RMN de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one

Détermination de la structure d'une amine

Le spectre ci-desous est celui d'une amine. Il présente trois signaux ; si on attribue la valeur 1 à la marche d'intégration la plus petite, alors les autres valent 3 et 9. On a donc 3 groupes de protons magnétiquement équivalents qui intègrent pour 1, 3 et 9 protons, ou bien 2, 6 et 18, etc.

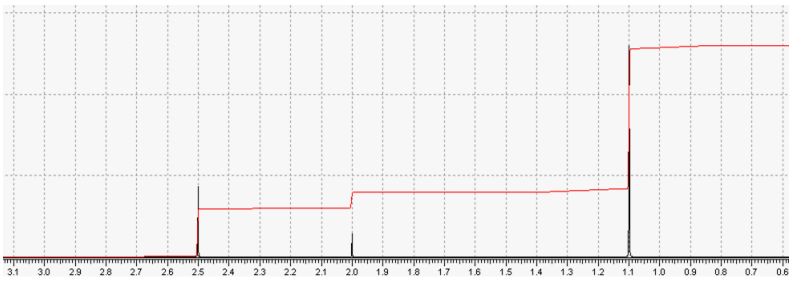
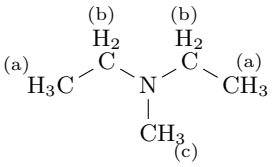
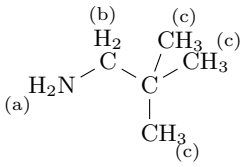
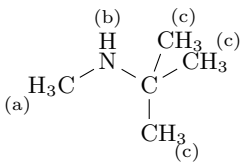


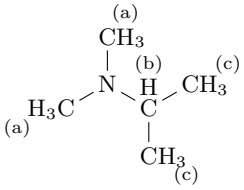
FIGURE 31 – Spectre de RMN du proton d'une amine inconnue.

L'intégration suffir pour ɗeterminer à laquelle des 4 amines suivante correspond le spectre.









Seule la troisième amine est compatible avec les intégrations ; il s'agit donc du spectre de la 2,N-dimethylpropan-2-amine. L'interprétation complète du spectre est la suivante.

groupe de protons	intégration	δ (ppm)
(a)	3	2,5 ppm
(b)	1	2,0 ppm
(c)	9	1,1 ppm

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

4.4 La multiplicité des signaux

4.4.1 Principe du couplage

Lorsque deux ^{1}H **magnétiquement non équivalents** sont à proximité l'un de l'autre, on dit qu'ils sont **couplés** :

- le couplage est dit ^2J s'ils sont liés au même carbone (ils sont à deux liaisons covalentes l'un de l'autre),
- le couplage est dit ^3J s'ils sont liés à deux atomes de carbone voisins (ils sont à trois liaisons covalentes l'un de l'autre).

Pour des raisons qui dépassent largement le cadre de ce cours, l'existence d'un couplage entre deux protons non équivalents a pour conséquence que le signal de chacun des protons se dédouble en deux « sous-pics ». Attention ! le couplage n'existe qu'entre protons non équivalents ; deux noyaux magnétiquement équivalents ne se couplent pas [18].

Considérons le composé ci-dessous, qui comporte deux atomes d'hydrogène couplés selon un couplage ^3J, le proton H_A et le proton H_X. Les deux protons ayant des environnements chimiques très différents résonne à des déplacements chimiques différents δ_A et δ_X. Du fait du couplage, le signal de H_A se dédouble en deux sous-pics écarté d'une valeur J_{AX}, et le signal de H_X se dédouble en deux sous-pics écarté de la même valeur J_{AX}.

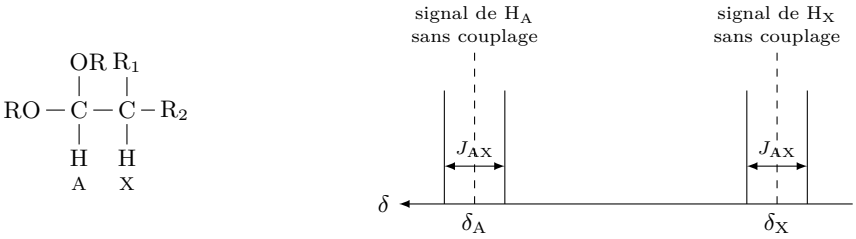
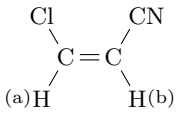


FIGURE 32 – Dédoublement des signaux de deux protons couplés.

Spectre du 3-chloropropènenitrile

Dans le 3-chloropropènenitrile, les deux protons liés aux deux atomes de carbone de la double liaison sont couplés selon un couplage ^3J. On observe deux signaux qui se présentent chacun sous forme d'un doublet, c'est-à-dire qu'ils sont dédoublés en deux sous-pics. L'interprétation du spectre s'enrichit alors de la description et de la justification de la **multiplicité du signal** et de l'identification du proton couplé associé.



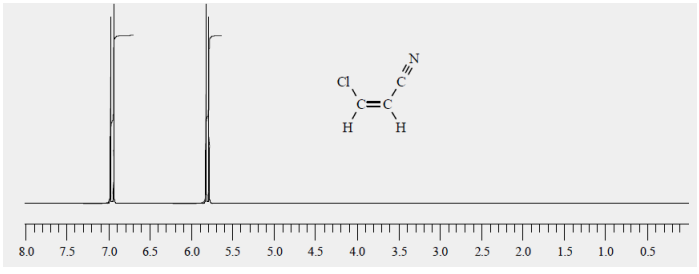


FIGURE 33 – Spectre de RMN du proton du 3-chloropropènenitrile

groupe de protons	intégration	δ (ppm)	multiplicité
(a)	1	6,95	doublet par couplage avec H (b)
(b)	1	5,80	doublet par couplage avec H (a)

18. On ne considère que le couplage entre protons, mais le couplage est phénomène beaucoup plus général. Par exemple, sur les spectromètres les plus performants, on peut voir le couplage entre les protons et les atomes de ^{13}C.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

L'importance du couplage est mesuré par l'écartement entre les sous-signaux ; sur le spectre, il apparait comme un écart $\Delta\delta$ entre leurs déplacements chimiques. La **constante de couplage**, notée J mesure l'éclatement du signal en Hz :

$$\boxed{J = \Delta\delta \times \nu_0 \times 10^6} \tag{5}$$

avec ν_0 la fréquence de travail du spectromètre. Cette formule est directement issue de la définition du déplacement chimique. Un agrandissement du spectre du 3-chloropropènenitrile réalisé avec une fréquence de travail de 200 MHz est donné sur la figure 34. Le doublet du proton (a) correspond à deux signaux à 6,97 ppm et 6,93 ppm, soit une constante de couplage $J = (6,97 - 6,93) \times 10^6/200 \cdot 10^6 = 8$ Hz.

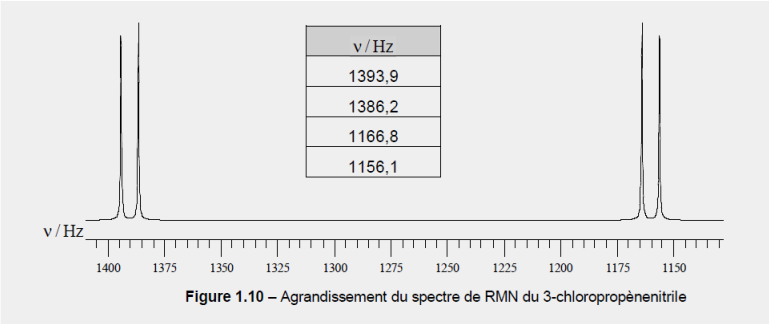


FIGURE 34 – Couplage entre protons du 3-chloropropènenitrile

Si le spectromètre donne directement les fréquences de résonance, on peut calculer directement la constante de couplage. Pour le proton (a), on lit $J = 1393,9 - 1383,2 = 10{,}7$ ppm ; pour le proton (b), on lit $1166,8 - 1156,1 = 10{,}7$ ppm, soit la même valeur, ce qui est logique puisqu'on a analysé les signaux de deux protons couplés l'un avec l'autre. Notons que le résultat obtenu en connaissant directement la fréquence de résonance des signaux (avec 5 chiffres significatifs) est bien meilleur que celui obtenu en lisant les déplacements chimiques sur l'axe des abscisses du spectre.

4.4.2 Couplage avec plusieurs protons

Les couplages entre protons se cumulent. Si on considère 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 (non magnétiquement équivlalent à H_M) avec une constante de couplage J_{AX},

alors le signal du proton H_A est dédoublé de J_{AM}, et chaque sous-pic est dédoublé de J_{AX} ; on obtient alors un doublet de doublet (figure 35). Notons que même figure est obtenue si on envisage les couplages dans l'ordre inverse : dédoublement avec une constante de couplage J_{AX} puis dédoublement avec une constante de couplage J_{AM}.

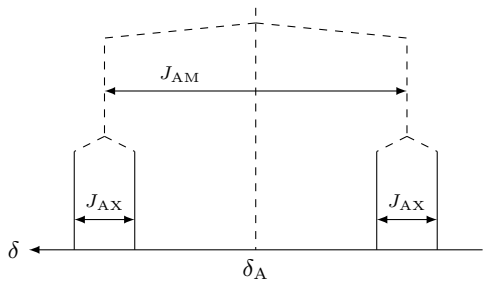


FIGURE 35 – Couplage avec deux H non équivalents.

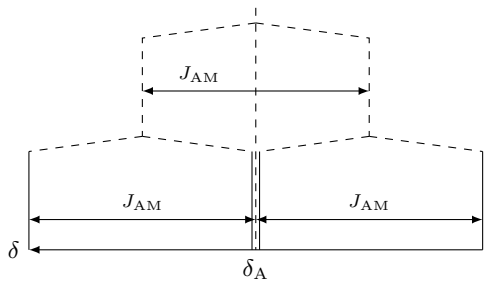


FIGURE 36 – Couplage avec deux H équivalents.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

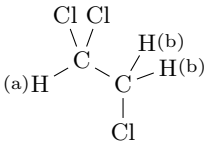
Soit maintenant un proton H_A couplé avec 2 protons H_M équivalents :

- 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 (en réalité sous lequel l'aire est deux fois plus grande que sous les pics latéraux). On obtient alors un triplet (figure 36).

Spectre du 1,1,2-trichloroéthane

Le 1,1,2-trichloroéthane compte deux groupes de protons magnétiquement équivalents : le H (a) sur le carbone n°1, et les 2 H (b) sur le carbone n°2. Chacun des H (b) est couplé ^3J avec le H (a), et son signal est donc un doublet ; les 2 H (b) étant magnétiquement équivalents, leur signaux sont exactement idendiques, autrement ils résonnent sous forme d'un seul doublet intégrant pour 2. Le H (a) est couplé avec les 2 H (b) qui sont magnétiquement équivalents, et son signal est donc un triplet.



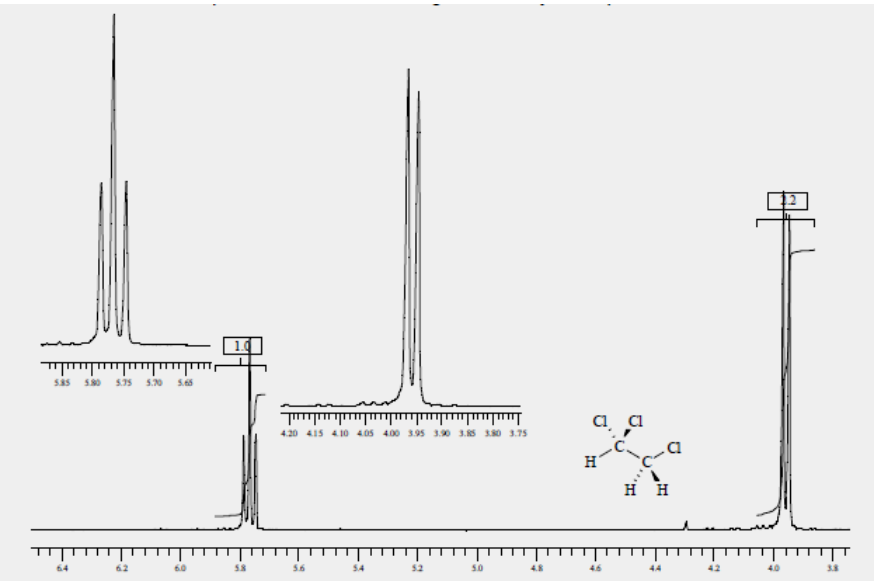
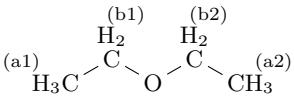


FIGURE 37 – Spectre de RMN du proton du 1,1,2-trichloroéthane

groupe de protons	intégration	δ (ppm)	multiplicité
(a)	1	5,77	triplet par couplage avec les 2 H (b)
(b)	2	3,96	doublet par couplage avec le H (a)

Spectre de l'éthoxyéthane

L'éthoxyéthane comporte deux groupes de protons magnétiquement équivalents : 6 protons sur les atome de carbone en bout de chaine, et 4 protons sur les atomes de carbone liés à l'oxygène. Le signal des 3 protons (a1) est un triplet car ils sont couplés avec les 2 protons (b1) magnétiquement équivalents ; de même, le signal des 3 protons (a2) est un triplet car ils sont couplés avec les 2 protons (b2) magnétiquement équivalents. Comme les protons (a1) et (a2) sont magnétiquement équivalents, ils résonnent de façon identique, et ils donnent un unique signal qui est un triplet intégrant pour 6.



Il faut faire attention à ne pas raisonner hâtivement ! Les protons (a) ne sont pas couplés à l'ensemble des protons (b) ! Il y a couplage entre les protons (a1) et (b1) d'une part, et entre les protons (a2) et (b2) d'autre

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

part, et du fait de l'équivalence entre (a1) et (a2), ces deux groupes de protons donnent exactement le même signal.

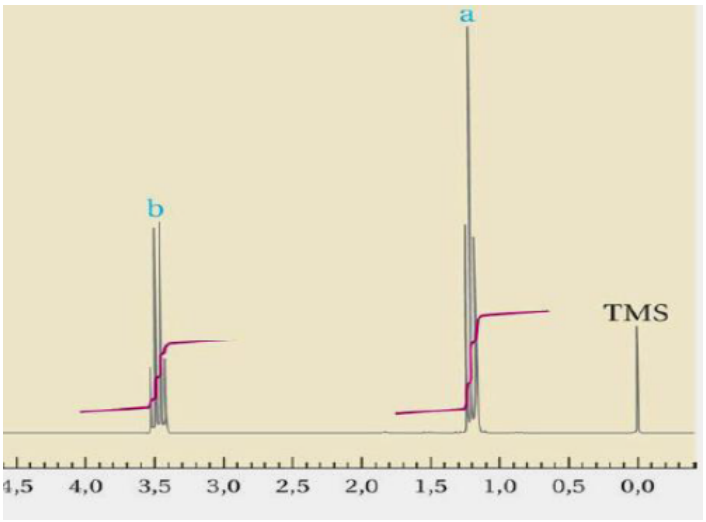


FIGURE 38 – Spectre de RMN du proton de l'éthoxyéthane

On peut dont attribuer le signal à 1,2 ppm aux 6 protons (a), puisqu'il s'agit du seul triplet apparaissant sur le spectre. L'autre signal est donc celui des protons (b) ; le fait qu'il soit plus déblindé est cohérent avec la plus grande proximité avec l'atome d'oxygène très électronégatif.

groupe de protons	intégration	δ (ppm)	multiplicité
(a)	6	$1,2$	triplet par couplage avec 2 H (b)
(b)	4	$3,5$	quadruplet par couplage avec 3 H (a)

Les protons (b1) sont couplés avec les 3 protons (a1) magnétiquement équivalents, et les protons (b2) sont couplés avec les 3 protons (a2) magnétiquement équivalents. Ils donnent donc exactement le même signal, qui est un quadruplet avec les hauteurs (en fait l'aire sous la courbe) des sous-pics centraux trois fois plus grande que celle des sous-pics latéraux. Ceci est facilement interprétable en considérant que le signal d'un proton (b) est dédoublé trois fois successivement avec la même constante de couplage du fait du couplage avec les 3 H (a) équivalents ; on laisse au lecteur le soin de vérifier qu'on obtient bien à la fin 4 pics dont les deux centraux sont formé par la superposition de trois sous-signaux.

4.4.3 Généralisation

On peut se convaincre en généralisant les exemples précédents que :

lorsqu'un H est couplé avec p H magnétiquement équivalents, son signal
- est démultiplié en $p+1$ sous-pics, et on parle de $(p+1)$-uplet,
- dont les intensités relatives sont données par le triangle de Pascal,
- et dont l'écart est égal à la constante de couplage J.

Ceci est résumé dans le tableau suivant, avec l'allure des signaux correspondant.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

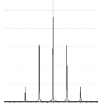
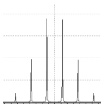
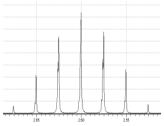
nombre de H couplés équivalents	nombre de sous-pics	nom du massif	intensités	allure
0	1	singulet		
1	2	doublet	$(1,1)$	
2	3	triplet	$(1,2,1)$	
3	4	quadruplet	$(1,3,3,1)$	
4	5	quintuplet	$(1,4,6,4,1)$	
5	5	sextuplet	$(1,5,10,5,1)$	
6	7	heptuplet	$(1,6,15,20,15,6,1)$	

TABLE 2 – Allure des signaux d'un H couplés à n H magnétiquement équivalents.

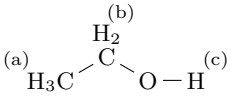
Les couplages avec des groupes différents démultiplient les signaux. Si un H est couplé avec p ^{1}H magnétiquement équivalents d'une part et avec n ^{1}H magnétiquement équivalents d'autre part, alors son signal est un $(p+1)$-uplet dont chaque sous-pics est lui-même divisé en $(n+1)$-uplet. Lorsque le massif est difficilement analysable, on parle de « multiplet ».

4.4.4 Cas des H labiles

On a déjà évoqué le fait qu'un H labile (typiquement d'un groupe carboxyle CO_2H ou d'un groupe hydroxyle OH) peut s'échanger, et que si on se trouve dans les conditions où l'échange a effectivement lieu, le signal est élargi ou absent. Dans le cas où l'échange, le signal ne présente en outre aucun couplage.

Spectre de l'éthanol

Dans le cas de l'éthanol, le H (c) du groupe alcool est à 3 liaisons covalente des 2 H (b), et on pourrait s'attendre à observer un couplage ^3J entre eux. Le spectre ci-dessous ne présente aucun couplage pour le H du groupe hydroxyle, qui apparait comme un singulet large qui intègre pour 1.



Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

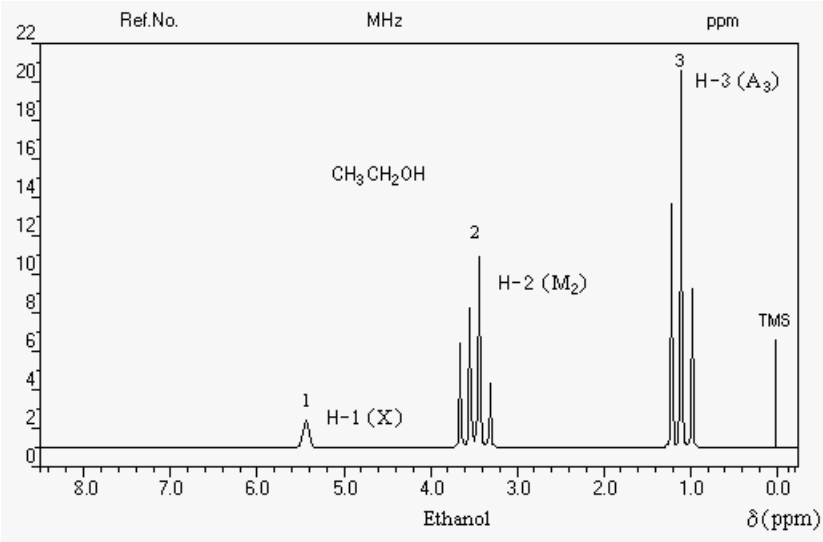


FIGURE 39 – Spectre de RMN du proton de l'éthanol

De ce fait, les protons (b) ne sont pas couplés au proton (c), mais uniquement aux 3 protons (a), d'où le signal sous forme de quadruplet. Les protons (a) sont donc couplés aux 2 protons (b) d'où un signal en triplet.

groupe de protons	intégration	δ (ppm)	multiplicité
(a)	3	$1,1$	triplet par couplage avec les 2 protons (b)
(b)	2	$4,5$	quadruplet par couplage avec les 3 protons (c)
(c)	1	$5,4$	singulet

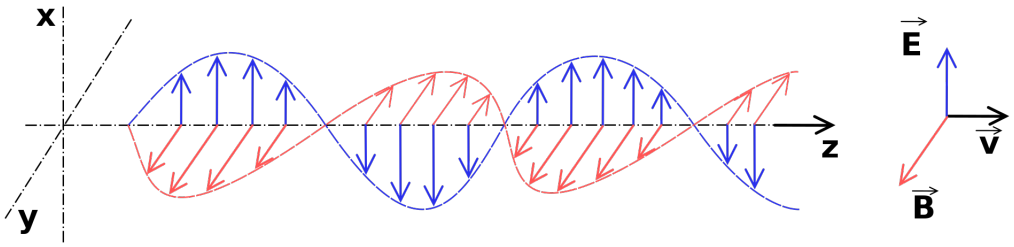
Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

5 Pouvoir rotatoire des substances chirales ; polarimétrie

Il existe une propriété physique qui distingue les énantiomères, qui est leur interaction avec la lumière polarisée. La théorie de la lumière polarisée n'est pas au programme, et encore moins la nature des interactions entre lumière polarisée et substance chirale (qui est extrêmement complexe). En revanche, la conséquence de cette interaction, l'activité optique, est à connaitre.

5.1 La lumière polarisée

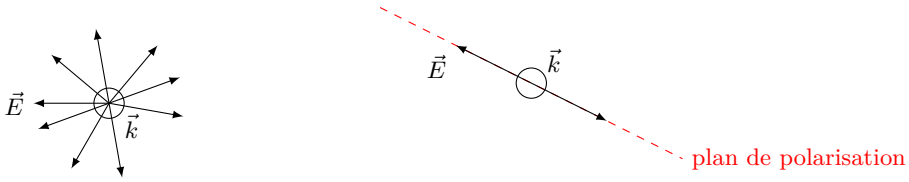
Il est nécessaire ici de considérer la lumière sous son aspect ondulatoire. En théorie de l'électromagnétisme, elle est associée à un champ électrique $\vec{E}$ et un champ magnétique $\vec{B}$, perpendiculaires l'un à l'autre et tous les deux perpendiculaires à la direction de propagation de la lumière repérée par un vecteur $\vec{k}$ (figure 40).



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

FIGURE 40 – Description ondulatoire de la lumière.

Considérons de la lumière émise par le Soleil ou par une lampe quelconque. C'est un flux d'un très grand nombre de photons sans relation entre eux, car émis par des atomes sans interaction entre eux [19]. À chaque photon est associé une direction du champ électrique, et pour la population totale de photons, le champ électrique moyen associé est nul. La lumière est dite **non polarisée**.



(a) lumière non polarisée (b) lumière rectilignement polarisée

FIGURE 41 – Polarisation de la lumière.

Si on fait passer de la lumière non polarisée à travers certains milieux (une lame mince de mica par exemple), l'orientation du champ électrique à la sortie n'est plus quelconque, mais selon une direction particulière. La lumière est dite **polarisée rectilignement**. Le **plan de polarisation** de la lumière est par définition le plan défini par la direction de propagation et le champ électrique (figure 41b).

On appelle **polariseur** un dispositif qui transforme une lumière non polarisée en lumière rectilignement polarisée (figure 42). On appelle axe du polariseur la direction de polarisation qu'il impose. On comprend sans peine que l'intenstié de la lumière est diminuée lors du passage d'une lumière non polarisée à travers le polariseur.

19. Les photons qui nous arrivent à un instant donné ont été émis par des atomes situé partout à la surface du Soleil, donc très éloignés les uns des autres

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

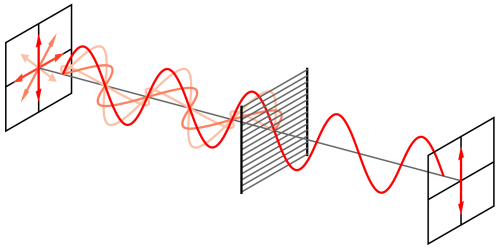


Schéma provenant de https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=724493

FIGURE 42 – Effet d'un polariseur sur une lumière non polarisée.

On appelle **analyseur** un polariseur utilisé pour déterminer la direction du plan de polarisation de la lumière. 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 (figure 43a) ;
- si l'axe de l'analyseur n'est pas parallèle à l'axe du polariseur, il laisse passer une fraction de la lumière [20] (figure 43b) ;
- si l'axe de l'analyseur est perpendiculaire à l'axe du polariseur (polariseur et analyseur croisés, figure 43c), il ne laisse pas passer la lumière, c'est le phénomène d'**extinction**.

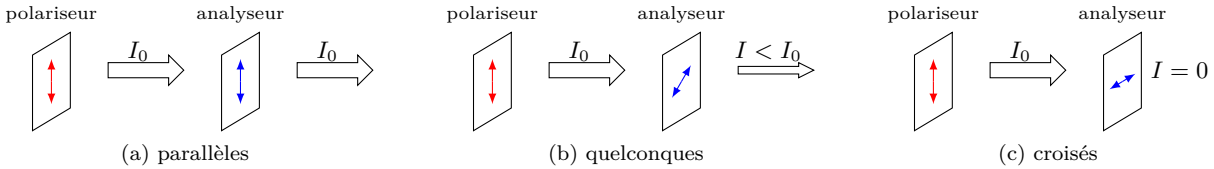


FIGURE 43 – Lumière émergeant d'un système polariseur - analyseur en fonction de leurs orientations relatives.

5.2 Activité optique, loi de Biot

Envoyons de la lumière, de longueur d'onde λ et rectilignement polarisée grâce à un polariseur à travers une cuve de longueur L contenant un milieu chiral (par exemple une substance énantiomériquement pure, c'est-à-dire sous forme d'un seul de ses énantiomères) (figure 44).

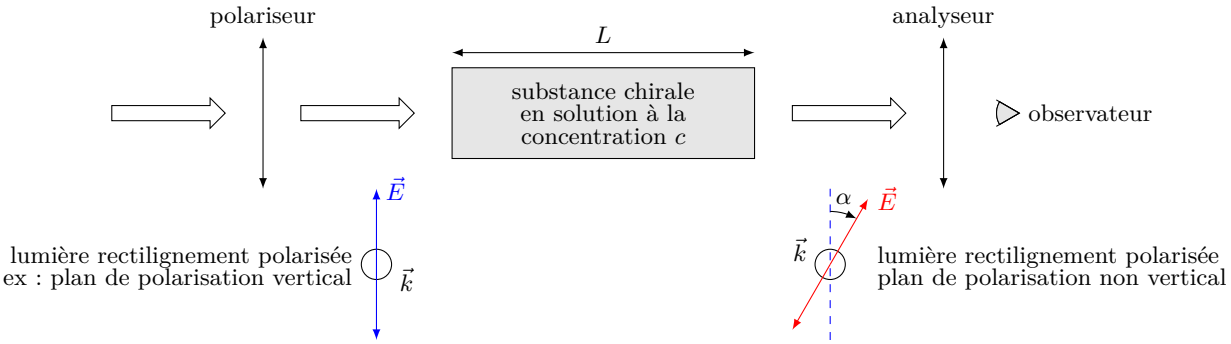


FIGURE 44 – Action d'un milieu chiral sur une lumière rectilignement polarisée.

20. Sans entrer dans le détail du fonctionnement d'un polariseur, qui est largement hors-programme, celui-ci laisse en fait passer les projections des champs électriques sur son axe, soit une composante $E\cos\theta$, avec θ l'angle entre $\vec{E}$ et l'axe du polariseur. En conséquence, si E est l'intensité du champ électrique en sortie du polariseur, l'analyseur laisse passer la fraction de la lumière $E\cos\theta$, avec θ l'angle que font entre eux le polariseur et l'analyseur.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

On constate qu'à la sortie de la cuve, la lumière est toujours polarisée rectilignement, mais l'orientation du plan de polarisation a changé : le plan de polarisation de la lumière émergente a tourné d'un angle α par rapport au plan de polarisation de la lumière incidente. Une substance chirale a donc la propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. C'est l'**activité optique**, d'un milieu chiral.

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

$$\boxed{\alpha = [\alpha]_\lambda^T \times L \times c} \tag{6}$$

avec :

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

Le pouvoir rotation d'une solution de saccharose de concentration massique $200\,\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ contenu dans un tube de longueur 2 dm, et mesuré à longueur d'onde de la raie D d'une lampe à vapeur de sodium, vaut $\alpha = 27{,}15°$. Par application de la loi de Biot, on déduit la pouvoir rotatoire spécifique du saccharose à cette longueur d'onde :

$$[\alpha]_\mathrm{D}^{20\,°\mathrm{C}} = \frac{\alpha}{L \times c} = \frac{27{,}15}{2 \times 200 \cdot 10^{-3}} = 67{,}8\,\mathrm{° \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot mL}$$

La loi de Biot reliant l'activité optique à la concentration, elle peut être utilisé comme méthode d'analyse quantitative, au même titre que la loi de Beer-Lambert, à laquelle elle est d'ailleurs mathématiquement analogue.

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

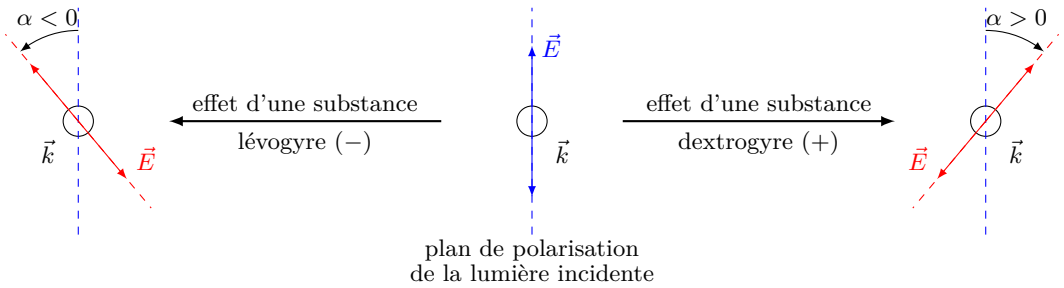


FIGURE 45 – Substances dextrogyre et lévogyre.

Le sens de déviation du plan de polarisation de la lumière, autrement dit le signe du pouvoir rotatoire est déterminé expérimentalement [21] :

21. L'interaction d'une lumière polarisée avec un milieu chiral est très complexe et difficilement prédictible, et ce d'autant plus qu'elle dépend de la longueur d'onde : une susbtance donnée peut avoir des pouvoirs rotatoires de signes opposés à deux longueurs d'onde différentes.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Une substance est dite :
- **dextrogyre** si son pouvoir rotatoire spécifique est positif : $[\alpha] > 0$;
- **lévogyre** si son pouvoir rotatoire est négatif ; $[\alpha] < 0$.

En nomenclature systèmatique :
- le caractère dextrogyre est indiqué par le symbole $(+)$,
- le caractère lévogyre est indiqué par le symbole $(-)$.

5.4 Activité optique, chiralité et énantiomérie

L'acide tartrique est molécule comportant deux atomes de carbone asymétriques porteur des mêmes groupes. Il existe donc sous forme de trois st Exemples des stéréoisomères de configuration : un couple d'énantiomères et un composé *meso*, achiral et diastéréoisomère des précédents. La mesure du pouvoir rotatoire spécifique de ces trois diastéréoisomères donne les résultats ci-dessous.

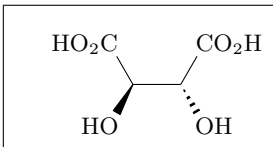
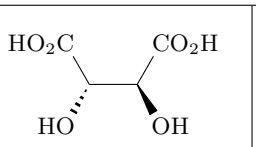
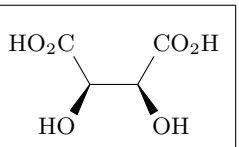
		
$-12\,° \cdot \mathrm{dm}^{-1} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{mL}$	$12\,° \cdot \mathrm{dm}^{-1} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{mL}$	0

Table 3 – Pouvoir rotatoire spécifique des stéréoisomères de l'acide tartrique.

On constate que le stéréoisomère *meso* achiral n'a pas d'activité optique. L'activité optique est **spécifique aux substances chirales**. On met par ailleurs en évidence que les deux énantiomères d'un couple ont des pouvoirs rotatoires spécifiques 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.

L'interprétation des mesures de l'activité optique des stéréoisomères de l'acide tartrique est l'objet de la thèse historique soutenue en 1848 par Louis Pasteur [22], et en partie inspirée par Auguste Laurent [23]. Il a interprété la différence entre les cristaux d'acide tartrique prélevés au fond de tonneaux de vin [24] et les cristaux d'acide tartrique de synthèse. Il a ainsi isolé les trois stéréoisomères de ce diacide, a montré que deux d'entre eux ont les mêmes propriétés (sauf le pouvoir rotatoire) alors que le troisième a des propriétés différentes. Pasteur a émis l'hypothèse révolutionnaire que la différence tenait à une dissymétrie interne de la molécule. La chiralité des molécules organiques, les notions d'énantiomérie et de diastéréoisomérie, ont été le point de départ des travaux qui ont amené Le Bel [25] et Van't Hoff [26]. à postuler une géométrie tétraédrique autour de l'atome de carbone.

22. Chimiste français (1822 - 1895), Louis Pasteur est surtout connnu pour ses travaux sur les vaccins, d'ailleurs pas tous couronnés de succès, et pour sa réfutation de l'hypothèse de la génération spontanée. Ses travaux sur la stérochimie sont cependant sa plus grande contribution à la science moderne.

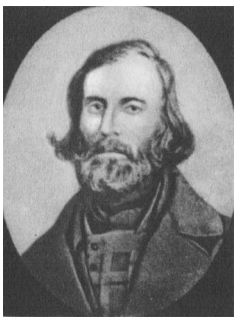
23. Chimiste français (1807 - 1853), connu pour ses travaux sur la nomenclature et son utilisation des notations atomiques, passe pour être l'inspirateur de la thèse de Pasteur sur l'acide tartique. Il semble que, dans la suite de sa carrière, Pasteur ait sciemment minimisé l'apport des idées de Laurent.

24. L'acide tartrique est naturellement présent dans de nombreux fruits, dont le raisin.

25. Achille Le Bel (1847 - 1930), chimiste français, a proposé conjointement avec Van't Hoff de lier l'activité optique des molécules organiques à la présence d'un atome de carbone asymétrique.

26. Jacobus Van't Hoff (1852 - 1911), chimiste néerlandais, est le premier récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1901. Il a laissé des contributions majeures dans plusieurs domaines de la chimie : structure des molécules organiques, thermodynamique chimique avec en particulier l'étude des équilibres, cinétique chimique... Son application des lois de la physique à l'étude des composés et des réactions chimiques en fait l'un des fondateurs de la chimie théorique moderne.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.



Auguste Laurent

Louis Pasteur

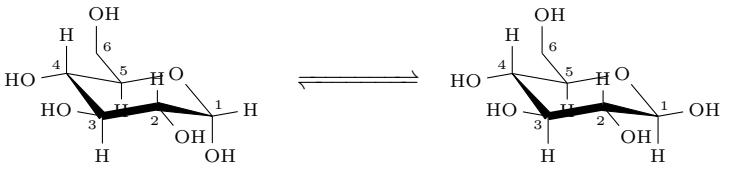
Joseph-Achille Le Bel

5.5 Activité optique d'un mélange

Pour un mélange de N substances chirales, les pouvoirs rotatoires s'ajoutent. La loi de Biot est additive :

$$\boxed{\alpha = \sum_{j=1}^{N} [\alpha]_j \times L \times c_j} \tag{7}$$

Une application de cette propriété est la détermination des proportions des stéréoisomères dans un mélange. Considérons le glucose, qui existe en solution aqueuse sous forme de deux glucopyranoses anomères : le α-D-glucopyranose et le β-D-glucopyranose, en équilibre l'une avec l'autre (équilibre de mutarotation du glucose) :



forme anomère α
$[\theta]_\alpha \approx 112\,° \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

forme anomère β
$[\theta]_\beta \approx 19\,° \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

Figure 46 – Équilibre de mutarotation du glucose.

Pour éviter la confusion entre le nom de l'anomère α et l'angle, on note dans la suite θ le pouvoir rotatoire, et $[\theta]$ le pouvoir rotatoire spécifique.

Une solution de α-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. On mesure alors le pouvoir rotatoire du mélange dans un tube de 1 dm ; on obtient $\theta_{\text{eq}} = SI4,9°$. On veut en déduire les proportions des deux diastéréoisomères du D-glucopyranose à l'équilibre.

Écrivons un tableau d'avancement, en remarquant que les deux espèces ont la même masse molaire (elles sont isomères) et que les concentrations massiques sont donc strictement proportionnelles aux concentrations molaires. Il est donc possible de faire un tableau d'avancement en concentration massique[27] :

	α-D-glucopyranose $\rightleftharpoons$	β-D-glucopyranose
introduit	c_0	
à l'équilibre	$c_0 - x_{\text{eq}}$	x_{eq}

27. Attention ! on ne peut pas faire un tableau d'avancement en concentration molaire dans le cas général. Ce n'est possible que pour une isomérisation, c'est-à-dire un équilibre entre molécules de même masse molaire !

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

On en déduit que les concentrations massiques à l'équilibre sont : $c_{\beta\,\mathrm{eq}}$ pour l'anomère β et $c_{\alpha\,\mathrm{eq}} = c_0 - c_{\beta\,\mathrm{eq}}$ pour l'anomère α. Introduisons ces concentrations massiques dans la loi de Biot :

$$\theta_{\mathrm{eq}} = [\theta]_\alpha \times L \times (c_0 - c_{\beta\,\mathrm{eq}}) + [\theta]_\beta \times L \times c_{\beta\,\mathrm{eq}} \Rightarrow c_{\beta\,\mathrm{eq}} = \frac{\theta_{\mathrm{eq}} - [\theta]_\alpha \times L \times c_0}{L \times (\,[\theta]_\beta - [\theta]_\alpha)}$$

Avec $c_0 = 0{,}1\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, on obtient $c_{\beta\,\mathrm{eq}} = 6{,}7\cdot 10^{-2}\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$ et $c_{\alpha\,\mathrm{eq}} = 3{,}3\cdot 10^{-2}\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, soit environ 2/3 de l'anomère β et 1/3 de l'anomère α. On peut en déduire la constante de l'équilibre de mutarotation du glucose :

$$K^\circ = \frac{[\text{anomère } \beta]_{\mathrm{eq}}}{[\text{anomère } \alpha]_{\mathrm{eq}}} \approx 2$$

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, appelé un mélange racémique[28].

Dans un mélange racémique, il y a par définition deux énantiomères en même quantité, donc de concentrations massiques égales c_0. Comme par ailleurs, deux énantiomères sont des inverses optiques, leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés : $[\alpha]$ et $-[\alpha]$. Le pouvoir rotatoire du mélange est alors nul car les effets des deux énantiomères se compensent :

$$\alpha = [\alpha] \times L \times c_0 + (-[\alpha]\,) \times L \times c_0 = 0$$

Un **mélange racémique** est un mélange équimolaire des deux énantiomères d'un couple. Son pouvoir rotatoire est nul : il est optiquement inactif par compensation.

On doit donc prendre garde aux conclusions hâtives face à un milieu dont l'activité optique est nulle. Il peut s'agit soit :

- d'un milieu ne contenant aucune substance chirale,
- d'un mélange racémique.

28. Le terme « racémique » vient du latin *racemus*, le raisin. Il a été choisi en référence aux mélanges des stéréoisomères de l'acide tartrique isolé dans les tonneaux de vin.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

Tables

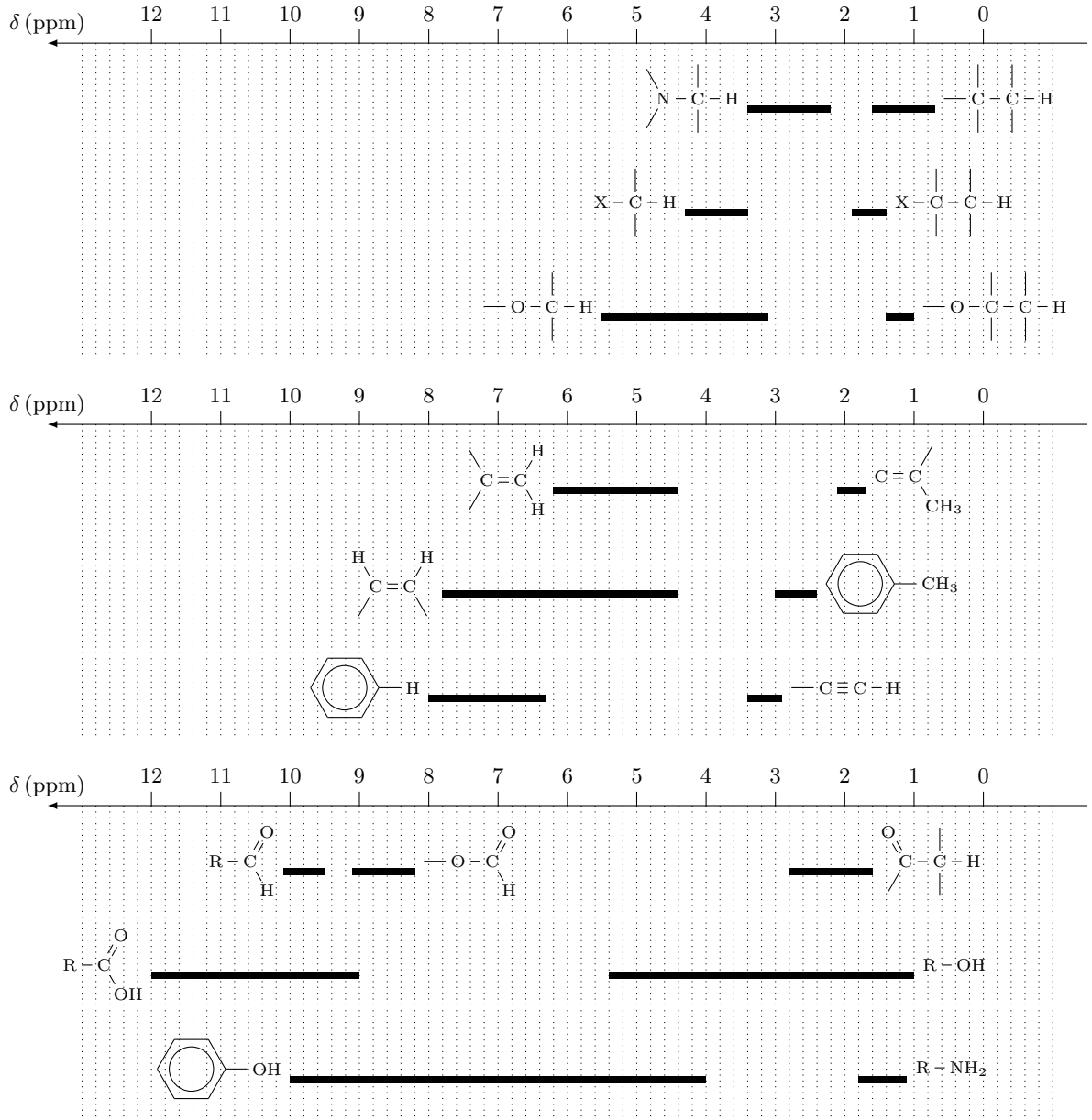
Tables de nombres d'onde en IR

liaison	fonction	nb d'onde (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
≡ C – H	C AX_2	3300 – 3310	m ou f
= C – H	C AX_3	3000 – 3100	m
= C – H	C aromatique	3030 – 3080	m
C – H	C AX_4	2800 – 3000	F
–CO – H	aldéhyde	2750 – 2900	m
O – H	acide carboxylique	2500 – 3200	F à m, large
C ≡ C		2100 – 2250	f
C ≡ 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.

Strictement réservé aux élèves de BCPST du lycée Fénelon (Paris).
Toute utilisation commerciale est interdite.

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