

# POLARIMÉTRIE ET SPECTROSCOPIES

## 1 ANALYSE DE MOLÉCULES CHIRALES : POLARIMÉTRIE

### 1.1 Activité optique

Les molécules chirales dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Un échantillon qui dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée est dit **optiquement actif**.

Une lumière polarisée rectilignement possède un vecteur champ électrique  $\vec{E}$  de la forme :

$$\vec{E}(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \vec{u}_x$$

où  $\omega$  et  $k$  sont des constantes,  $\vec{u}_z$  est la direction de propagation de la lumière, et le plan  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  est le plan de polarisation de la lumière.

Lorsque cette **onde lumineuse** traverse un échantillon **optiquement actif**, le plan de polarisation subit une rotation d'un angle  $\alpha$  autour du vecteur  $\vec{u}_z$ , appelé **angle de déviation** ou **pouvoir rotatoire**.

### 1.2 Pouvoir rotatoire spécifique

BIOT a découvert que pour un échantillon en solution, le pouvoir rotatoire expérimental  $\alpha_{exp}$  est proportionnel à la **longueur  $l$  de la cuve**, et à la **concentration massique  $c_m$**  de l'espèce en solution (**loi de BIOT**, 1835) :

$$\alpha_{exp} = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} l c_m$$

Le terme de proportionnalité  $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$  est appelé **pouvoir rotatoire spécifique** du composé en solution, il dépend de :

- la nature du composé en solution
- la température  $\theta$
- la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente (en général, on utilise la raie D du sodium, soit 589 nm)
- la nature du solvant

L'unité usuelle du pouvoir rotatoire spécifique est le  $^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

En l'absence d'interactions entre molécules, les pouvoirs rotatoires sont **additifs** : si la solution contient  $k$  composés optiquement actifs, le pouvoir rotatoire expérimental s'exprime :

$$\alpha_{exp} = l \sum_{i=1}^k [\alpha]_{\lambda}^{\theta, i} c_{m, i}$$

Le pouvoir rotatoire et le pouvoir spécifique sont des grandeurs algébriques. Le pouvoir rotatoire est positif (+), si le plan de polarisation tourne dans le sens horaire lorsqu'il est vu par un observateur vers lequel se déplace le rayon lumineux, on dit que la substance est **dextrogyre**. Le pouvoir rotatoire est négatif (-), si le plan de polarisation tourne dans le sens trigonométrique, on dit que la substance est **lévogyre**.

### 1.3 Mélange racémique et excès énantiomérique

Lors d'une synthèse organique, il est rare de synthétiser un seul des énantiomères d'un couple. Dans de nombreux cas, la synthèse conduit à la formation de mélanges de deux énantiomères.

Lorsque les deux énantiomères sont dans des proportions identiques dans le mélange, on parle de **mélange racémique**, la solution n'a aucun effet sur le plan de lumière polarisée. En effet, les concentrations massiques  $c_m$  des deux molécules sont les mêmes, et leur pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés, on a donc :

$$\alpha_{exp} = l([\alpha]_{\lambda}^{\theta,1} \times c_m - [\alpha]_{\lambda}^{\theta,1} \times c_m) = 0$$

Lorsque les deux énantiomères ne sont pas en proportions identiques dans le mélange, on définit l'**excès énantiomérique**  $ee$  pour une solution de concentration  $c_m$  et  $c_m^*$  pour chaque énantiomère :

$$ee = \left| \frac{c_m - c_m^*}{c_m + c_m^*} \right| \times 100$$

Pour un mélange racémique,  $ee = 0\%$ , tandis que pour une solution d'un unique énantiomère,  $ee = 100\%$  : cette dernière solution est dite **énantiomériquement pure**.

## 2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

### 2.1 Principe général

Les différentes spectroscopies d'absorption utilisées pour caractériser les molécules produites au cours d'une synthèse organique reposent toutes sur le même principe : l'énergie de la lumière incidente est absorbée par la matière, il en résulte une **transition énergétique** entre le niveau d'énergie fondamental et un niveau d'énergie excité :

$$\Delta E_{transition} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma$$

où  $h$  est la constante de PLANCK ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  la fréquence de la lumière,  $c$  la célérité de la lumière ( $3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\sigma$  le nombre d'onde.

Selon la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente on observe différents types de transition et on utilise donc différents types de spectroscopies :

$\lambda$	Domaine électromagnétique	Transition	Spectroscopie
0,3-0,8 $\mu\text{m}$	UV-visible	électronique	UV-visible
1-100 $\mu\text{m}$	infrarouge	vibrationnelle	infrarouge
1 m	Radio	magnétique	RMN

### 2.2 Spectroscopie UV-visible

On envoie une lumière incidente du domaine UV-visible de fréquence variable sur l'échantillon, et on mesure la lumière transmise après l'échantillon. Les fréquences incidentes correspondant aux écarts énergétiques accessibles aux électrons provoquent des transitions électroniques dans l'échantillon, ce qui conduit à une diminution de l'intensité pour ces fréquences après l'échantillon.

Soient  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident, et  $I$  l'intensité de la lumière transmise. On appelle **transmittance**, notée  $T$ , le rapport  $\frac{I}{I_0}$ .

En général, on représente l'**absorbance**  $A$  de l'échantillon, en utilisant la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = l \sum_i c_i \epsilon_i$$

où  $l$  est la largeur de la cuve contenant l'échantillon traversé par la lumière,  $c_i$  la concentration molaire de l'espèce  $i$ , et  $\epsilon_i$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $i$ .

## 2.3 Spectroscopie infrarouge

Dans le domaine infrarouge, la lumière incidente provoque des transitions vibrationnelles dans l'échantillon. On modélise les liaisons chimiques par des ressorts, dont la **fréquence caractéristique** vaut :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où  $k$  est la constante de raideur du ressort, soit la force de la liaison chimique, et  $\mu$  la masse réduite du système considéré, soit pour une liaison entre deux atomes A-B :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

où  $m_A$  et  $m_B$  sont respectivement les masses de l'atome A et de l'atome B.

Dans ce cas, on peut montrer que l'énergie vibrationnelle du système est quantifiée selon la loi :

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

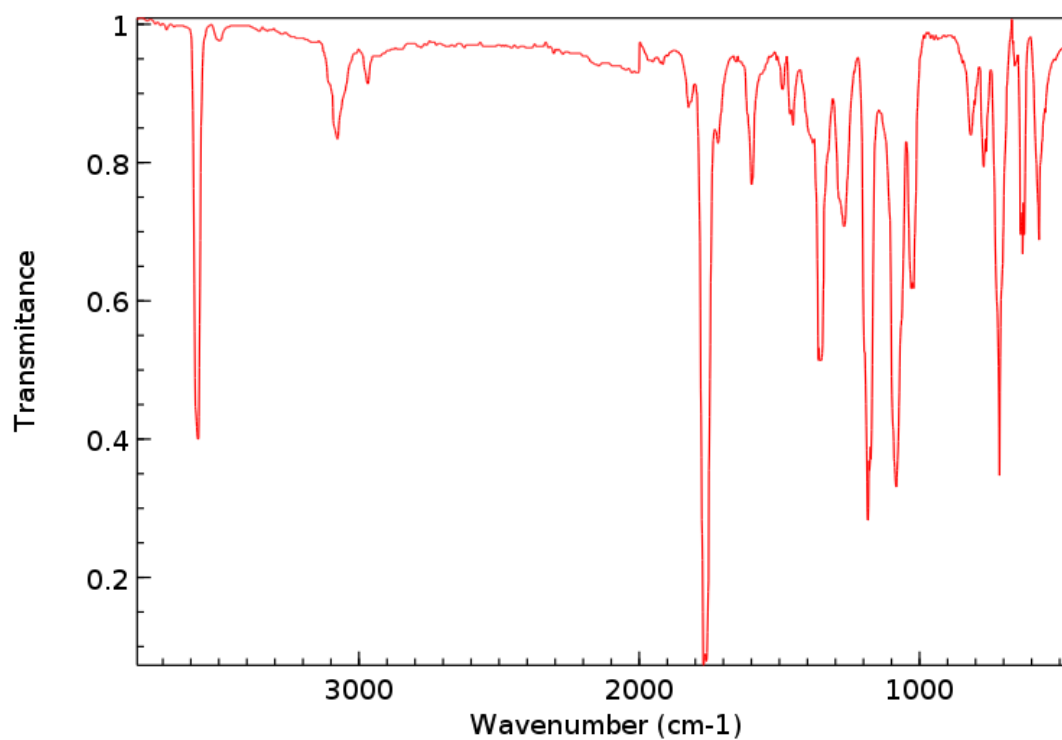
où  $n$  est un entier positif ou nul appelé **nombre quantique de vibration**.

On procède donc exactement comme dans le cas de la spectroscopie UV-visible, mais en envoyant une lumière incidente du domaine infrarouge sur l'échantillon. Les fréquences incidentes correspondant aux écarts énergétiques accessibles au système provoquent des transitions vibrationnelles dans l'échantillon, ce qui conduit à une diminution de l'intensité pour ces fréquences après l'échantillon. Ces fréquences sont en première approximation associable à des liaisons particulières. On peut donc attribuer certaines bandes d'absorption à certaines liaisons pour une molécule donnée.

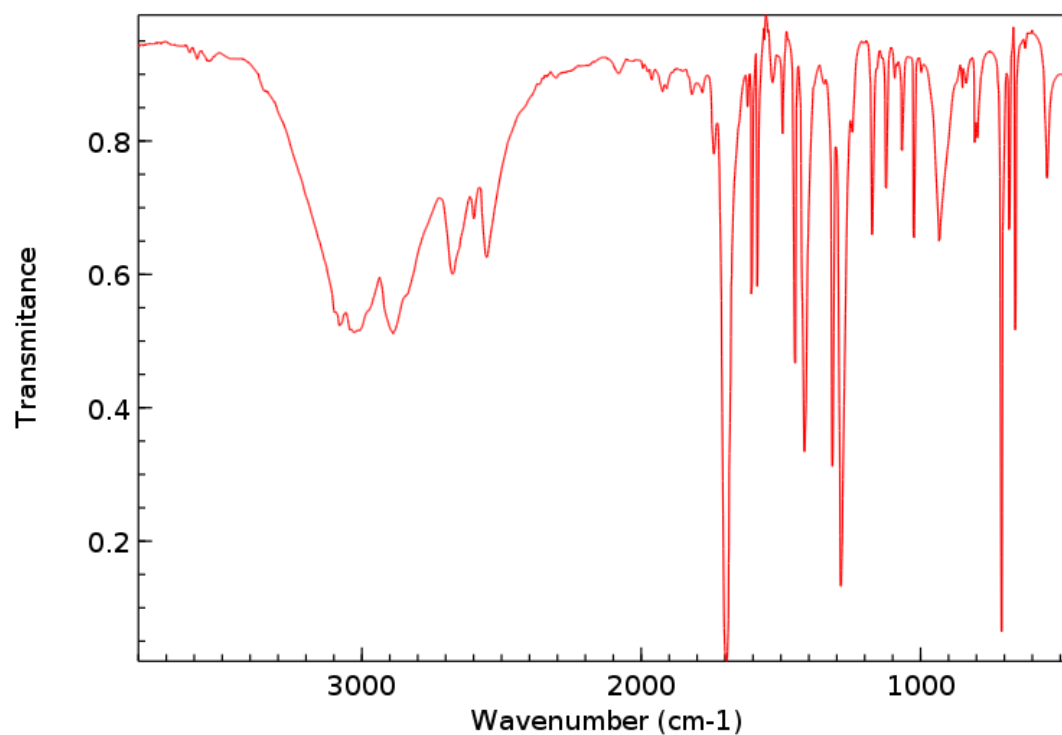
Tableau des bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Liaison	type de composé	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	commentaires
C-H		2480 - 3000	
=C-H		> 3000	
$\equiv\text{C}-\text{H}$		3265 - 3330	
Ar-H		3000-3100	
O-H	alcool libre	3580 - 3650	fine
	liaison hydrogène	3200 - 3550	large
N-H	amine et amide	3400 - 3520	
S-H	thiol	2550 - 2800	
C=C	non conjuguée	1640 - 1670	peu intense
	conjuguée	1600 - 1650	
	aromatique	1650 - 2000	plusieurs bandes
$\text{C}\equiv\text{C}$		2100 - 2260	peu intense
C-O	éther	1000 - 1250	
	alcool	970 - 1260	
	ester	1050 - 1330	
C=O	cétone	1715	intense
	aldéhyde	1720 - 1740	
	acide carboxylique (libre)	1760	
	ester	1735 - 1750	
	anhydride	1720 - 1800 et 1770 - 1870	
	amide	1650 - 1695	
	chlorure d'acyle	1785 - 1815	
$\text{C}\equiv\text{N}$	nitrile	2240 - 2260	fine

**Exemple :** Spectres infrarouges de l'acide benzoïque à l'état gazeux et en solution.



Spectre IR de l'acide benzoïque gazeux



Spectre IR de l'acide benzoïque en solution

### 3 SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

#### 3.1 Principe

De nombreux **noyaux atomiques** possèdent une grandeur de nature **quantique**, appelée **moment cinétique de spin**. Cette grandeur est caractéristique du noyau, et est donnée par la connaissance du **nombre quantique de spin nucléaire** noté  $I$ . En particulier, le noyau de l'hydrogène  $^1\text{H}$  a un spin  $I$  de  $1/2$ .

Comme pour les électrons de spin  $S = 1/2$ , pour lesquels le moment cinétique de spin peut prendre deux valeurs  $m_s = 1/2$  ou  $m_s = -1/2$ , le moment cinétique de spin du noyau d'hydrogène peut prendre deux valeurs :  $m_I = \pm 1/2$ .

En absence de champ magnétique extérieur, ces deux états sont **dégénérés** : ils ont la même énergie. Mais en présence d'un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_1$ , ces deux états ont des énergies différentes, on parle de **levée de dégénérescence** par **effet ZEEMAN**. On obtient donc deux niveaux d'énergies entre lesquels il peut exister des **transitions**. On utilise un champ magnétique  $\vec{B}_1$  intense ( $\sim 1\text{-}10\text{ T}$ ) dont on fait varier l'intensité.

Pour observer ces transitions entre états de moments cinétique de spin nucléaire différents, on utilise un second champ magnétique  $\vec{B}_2$  de fréquence constante  $\nu_{ref}$  ( $\sim 100\text{ MHz}$ ) et de faible intensité.

**Remarque :** Au lieu de faire varier la fréquence de l'onde incidente comme dans le cas des autres spectroscopies, on utilise une fréquence fixe, et on fait varier l'écart entre les niveaux d'énergie en faisant varier l'intensité  $B_1$  du champ magnétique extérieur. Puisque la fréquence  $\nu_{ref}$  du rayonnement incident est constant, on ne peut pas utiliser cette donnée en abscisse, on introduit une nouvelle grandeur : le **déplacement chimique**.

#### 3.2 Déplacement chimique et blindage

L'abscisse d'un spectre RMN est appelée **déplacement chimique**, noté  $\delta$ . Il s'exprime :

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

où  $\nu_{ref}$  est la fréquence de l'onde incidente utilisée, et  $\nu$  est la **fréquence de résonance de la transition**.

Le déplacement chimique s'exprime en partie par million (ppm).

S'ils étaient **isolés**, tous les atomes d'hydrogène H d'une molécule donnée auraient la même fréquence de résonance  $\nu$ , et donc auraient tous le même déplacement chimique  $\delta$  sur un spectre RMN, ce qui ne donnerait pas beaucoup d'information. Heureusement, les atomes d'hydrogène ne sont pas isolés, ils ont un **environnement** constitué d'**électrons** et d'autres **noyaux**.

Ces électrons et certains noyaux ont également un spin ( $S$  ou  $I$ ) et interagissent également avec le champ extérieur  $\vec{B}_1$ , ce qui conduit à modifier le champ magnétique local  $B_{local}$  ressenti par l'atome d'hydrogène étudié. Ainsi, **au sein d'une molécule, des atomes d'hydrogène ayant des environnements différents**,

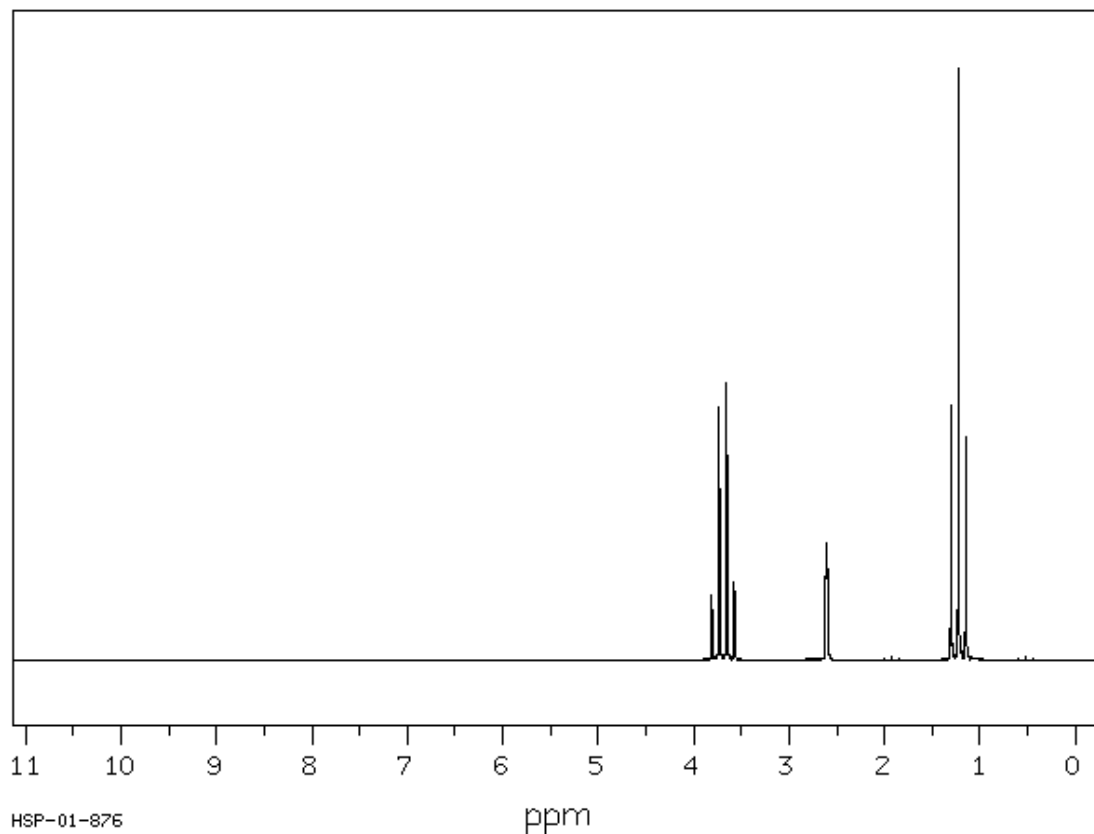
ont des déplacements chimiques différents. C'est ce qu'on appelle le **blindage**.

Un atome d'hydrogène possédant un environnement riche en électrons est dit **blindé** tandis qu'un atome d'hydrogène possédant un environnement pauvre en électrons est dit **déblindé**.

Tableau de quelques déplacements chimiques du proton en RMN

Substituant	groupe fonctionnel	déplacement chimique (ppm)
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		0,8 - 1,5
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1,3 - 2,0
$-\text{CH}-\text{Hal}$	F	4,3 - 4,4
	Cl	3,0 - 3,5
	Br	2,7 - 3,4
	I	2,1 - 3,2
$-\text{CH}-\text{OR}$	alcool	3,4 - 3,6
	éther	3,2 - 3,4
	ester	3,7 - 4,2
$-\text{CH}-\text{NR}_1\text{R}_2$	amine	2,5 - 2,8
	amide	2,8 - 3,3
$-\text{CH}-\text{COR}$	aldéhyde	2,2 - 2,5
	cétone	2,1 - 2,5
	acide	2,1 - 2,4
	ester	2,0 - 2,3
$-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$		2,0 - 2,4
$=\text{C}-\text{H}$	aromatique	6,5 - 8,0
	vinyle non conjugué	4,9 - 6,0
	vinyle conjugué	4,5 - 7,0
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	acétylénique non conjugué	1,8 - 2,0
	acétylénique conjugué	1,3 - 3,4
$-\text{S}-\text{H}$	thiol	1,0 - 1,6
	thiophénol	3,0 - 4,0
$-\text{O}-\text{H}$	alcool	0,5 - 3,0
	phénol	4,0 - 8,0
$-\text{CHO}$	aldéhyde	9,0 - 10,5
$-\text{CO}_2\text{H}$	acide	11,0 - 12,0
$-\text{NH}_2$	amine aliphatique	0,5 - 4,0
	amine aromatique	2,5 - 5,0

**Exemple :** Spectre RMN de l'éthanol en solution dans  $\text{CDCl}_3$ .



Spectre RMN de l'éthanol en solution dans  $\text{CDCl}_3$

**Remarque :** On peut voir que les spectres RMN ne présente pas d'ordonnée, mais que les pics ont des intensités différentes. En RMN, on parle d'**intégration**. De plus, on voit que certains pics ont des structures complexes. Ceci est dû à des phénomènes de **couplages**.