

LC 08 Titre : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Présentée par : Xavier Dumoulin

Correcteur : N Dhayer

date : 16/01/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique Chimie Première S.	Nicolas COPPENS et Valéry PRÉVOST.	Nathan, 2015.	
Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique.	André DURUPHY, Thierry DULAURANS et al.	Hachette Education, 2012	
Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique.	Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al.	Nathan, 2012. [?]	
100 manipulations de chimie.	Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO.	Bréal, 2002. manip 2 pccqterol	
La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale.	Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE	Dunod, 2007. manip ind: so 1	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Lycée</p> <p><u>Prérequis</u> : Groupes caractéristiques, Nomenclature, Représentation des molécules, Loi de Beer-Lambert, <i>électronégativité</i></p> <p><u>Intro</u> : Différencier ivoire, os et corne → indiscernables au toucher et à l'œil. Utilisation de spectroscopie. De plus, identification de groupes caractéristiques des molécules dans industrie pharma. <i>On travaille dans caractérisation, on nous envoie des échantillons pour les caractériser.</i></p> <p><i>1:55</i> I/Spectroscopie UV-Visible 1) Synthèse de l'indigo</p> <p><i>Lancer recristallisation, r.A.N. couleur le ballon du chauffe ballon. filtre</i></p> <p>Diapo : réaction. On obtient un précipité bleu qu'on a essoré en préparation sur verre fritté et mis à l'étuve.</p> <p>On dissout ensuite dans l'éthanol et on met l'échantillon dans un spectrophotomètre. On obtient info sur absorption de la molécule.</p> <p>Expérience : Tracer spectre UV-Visible ← <i>!</i></p> <p>TR : En théorie ça correspond à quoi un spectre UV-Visible ?</p>

2) Spectre d'absorption d'une solution [cf. 3 p. 116-117] - Q. c'est de l'indigo?

Solution traversée par la lumière, absorption de certaines radiations

Couleur de la solution est complémentaire de la radiation absorbée.

En chimie organique, la couleur vient des doubles liaisons conjuguées. (au moins 7 par visible)

Ex : Chlorophylle absorbe rouge et bleu et apparaît verte. - utiliser slide 4

On caractérise l'absorption par l'absorbance, D'après Beer Lambert $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c$

Def° : L'absorbance A_λ est une grandeur positive sans unité liée à l'atténuation par la solution de l'intensité d'une radiation. → elle dépend de la longueur d'onde.

Absorbance reliée aux caractéristiques d'un produit par la loi de Beer-Lambert.

Spectre de l'indigo : $\lambda_{max}^{tab} = 610 \text{ nm}$ $\lambda_{max}^{exp} = 605 \pm 5 \text{ nm}$, on dilue et on regarde Ex

TR : Spectre UV-Visible ok pour les solutions colorées. Pas toutes les molécules le sont. Par ailleurs on n'apprend rien sur la structure de la molécule et sur les groupes caractéristiques de la molécule organique. → se ressemble beaucoup à l'Indigo ou pas, pas sûr à 100%.

II/ Spectre Infrarouge (On fait un spectre complémentaire)

1) Présentation et origine du spectre

On parlait de médicament en intro, on a ici synthétisé du paracétamol qui vient d'être recristallisé. On l'essore sur verre fritté. Contrôle de pureté : on mesure la température de fusion sur banc Kofler.

On mesure $T_{fus}^{tab} = 171^\circ\text{C}$ $T_{fus}^{exp} = 169 \pm 2^\circ\text{C}$

pas TOP ⇒ recristalliser → montrer la napp.

Mais ce contrôle de pureté ne donne pas les infos sur les groupes caractéristiques. On a quoi dans du paracétamol ?

UV-visible ? Pas possible...

On fait le spectre IR.

Transmittance $T = f(\sigma)$ avec $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ le nombre d'onde en cm^{-1} .

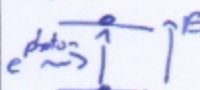
Comment lire un spectre IR ? Il faut comprendre comment on l'obtient.

Les liaisons entre atomes d'une molécule vibrent. Déformations longitudinale et angulaire.

Envoi d'une onde EM IR → favorisation de vibrations de certaines liaisons entre certains atomes.

En fonction de la fréquence, le rayonnement est plus ou moins transmis comme en UV-visible.

Toutes les liaisons ne vibrent pas aux mêmes fréquences. On peut ainsi déduire les groupes caractéristiques.



Ex
non, je ne le
transpare!

Transition on nous
amène un médicament

→ prendre
paracétamol
non-recristal
et mesurer T_{fus}
banc Koffler

slide 6

9:11

recupérer - Kofler

la recristallisation et essorage, versu oblier de

on fait
un contrôle
pour être
sûr!

mesurer T_{fus}

de

pas TOP ⇒ recristalliser → montrer la napp.

→ c'est bien.

TR : Quelles sont les bandes associées à chaque type de liaison qu'on connaît ?

2) Bandes de vibrations caractéristiques 16:23

1 spectre \rightarrow 2 zones :

$\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$: empreinte digitale. Exploitée en comparaison avec un spectre de référence.

$\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$: zone avec nombre limité de bandes correspondant à des liaisons particulières. 1 bande caractérisée par sa position, sa largeur et son intensité.

\hookrightarrow c'est le zone qui nous intéresse

Tables des vibrations caractéristiques.

Exemple des spectres du pentane, du pentanol et du pentan-1-amine.

TR : Maintenant qu'on sait lire un spectre, regardons celui du paracétamol.

3) Application au cas du paracétamol

Spectre IR du paracétamol, identification des groupes caractéristiques.

TR : 2 molécules ayant les mêmes groupes caractéristiques ont des spectres IR presque identiques. Cas du propanol et de l'éthanol. Il faut des outils supplémentaires pour avoir des infos sur le squelette d'une molécule.

- On nous apporte 2 produits à présent, l'éthanol et le propanol, on veut savoir lequel est lequel.
 \hookrightarrow incolore
 \hookrightarrow 2 spectro caractéristiques, liquides.

III/ Spectroscopie RMN

1) Présentation et déplacement chimique

Echantillon dans champ magnétique. Noyaux d'hydrogène absorbent un rayonnement à une fréquence précise dite fréquence de résonance. D'où le nom Résonance magnétique nucléaire.

On utilise la valeur du déplacement chimique. Les électrons proches des protons génèrent un champ magnétique faible qui modifie localement le champ magnétique ressenti par le proton. Champ mag ressenti par proton dépend donc de son environnement chimique. Déplacement chimique et fréquence de résonance dépendent des autres atomes de la molécule.

Plus un proton est proche d'un atome électronégatif, plus son déplacement chimique est grand. A l'inverse, plus un proton va avoir un environnement riche en électrons, plus son champ ressenti est faible et donc plus le déplacement chimique est faible.

Exemples : spectre du méthane et du méthoxyméthane.

Encore une fois on a des tables de déplacement chimique comme en IR.

Comment interpréter le spectre du paracétamol ?

TR : Interprétation d'un spectre. On remarque deux choses : on n'a pas que des pics simples et on a 1 chiffre et une courbe d'intégration.

partille
de
KBr

ok

23:00

27:00

bon ?

introduire

4^e
et

4^{ème}

2
nouvel
outils
RMN

49

Dans la RMN on excite les noyaux d'hydrogène C.A.D. protons sous l'effet d'un champ magnétique.

On peut illustrer ce phénomène en insistant que les protons possèdent chacun une boussole qui s'aligne avec un champ magnétique extérieur.

→ dans la RMN on a un champ magnétique extérieur constant dans lequel on place l'échantillon à analyser.

- Les protons dans cet état peuvent absorber une onde radiofréquence à une fréquence précise, de manière analogue à la spectroscopie IR. On parle de fréquence de résonance.
- La fréquence d'absorption dépend de l'environnement du proton. C.A.D. des atomes proches de lui. Le proton est alors excité.
- En analysant alors les fréquences de résonance des différents protons on peut connaître leur environnement.

Déplacement chimique

- On se doute bien que, étant donné la nécessité du champ magnétique constant, la valeur de ce champ influence la fréquence de résonance.

⇒ pb. pour comparer des résultats!

→ introduction d'une valeur basée sur un standard et indépendante du champ magnétique extérieur.

46

c'est le déplacement chimique δ .

- le déplacement chimique dépend toujours de l'environnement du proton.

• En particulier, le champ électrique créé par les électrons autour du noyau crée un "blindage". Alors pour exciter le proton il faut une énergie plus grande si il y a beaucoup d'e⁻ autour.

- ceci se traduit par un déplacement chimique δ proche de 0.

Que se passe-t-il si on a un atome électro négatif proche du proton ? exemple O ?

① attire les électrons.

~~approximativement~~

=> blindage des protons ↓

=> δ augmente !

Exemple concret :

à l'ide 16 méthane et méthoxyméthane.

↳ déplacement chimique.

Ainsi, avec une table on peut repérer les différents déplacements chimiques de différents environnements.

Or on a 5 et 6 protons, pourquoi ?

2) Courbe d'intégration

Si plusieurs protons ont le même environnement chimique, ils ont logiquement le même déplacement chimique. C'est le cas du méthane et methoxymethane.

Def° : Des protons ayant le même environnement chimique sont dits équivalents. Les pics associés ont le même déplacement chimique.

On connaît le nombre de protons équivalents avec aire sous la courbe : relation de proportionnalité. Courbe d'intégration est la courbe au-dessus des pics dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents. → revenir sur les spectres de

TR : Reste à expliquer la multiplicité des signaux pour interpréter totalement un spectre.

3) Multiplicité des signaux

Démultiplication due aux interactions entre protons voisins. Non équivalents.

Def° : Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons simples ou multiples.

Règle des (n+1)uplets : Un proton ou groupe de protons équivalents ayant n protons équivalents voisins donne par couplage avec ceux-ci un signal constitué de n+1 pics appelé multiplet. → faire un tableau avec

Rq : Protons liés à 1 atome très électronégatif ne sont pas sensibles aux autres protons et ne montrent donc pas d'effet de couplage.

Attribution des pics du paracétamol.

Ccl : Récap + ouverture sur l'utilité de la spectroscopie en UV-visible pour des suivis cinétiques.

→ conclure sur la complémentarité des méthodes.
→ Par paracétamol on a le temps.

Questions posées

❖ Comment différencier concrètement l'os, la corne et l'ivoire en spectroscopie ?

Spectro IR et on compare les empreintes digitales avec spectre de référence

Questions sur la partie I

❖ Est-ce que vous auriez procédé ainsi face à une classe ?

❖ Est-ce que les élèves ont déjà manipulé un spectroscope UV visible ? En première oui très probablement

❖ Ont-ils déjà vu l'absorbance ? En première oui très probablement

❖ Commenter la valeur de l'absorbance $A=0,12$ pour λ_{\max} ?

Car il a utilisé un autre solvant que le dichlorométhane (interdit au lycée : cancérigène). Il a utilisé de l'éthanol.

propand
et
éthanol

→ faire
un tableau
avec

δ, n

I, protons

par le
propanol

❖ Quelle est la différence entre groupe fonctionnel et groupe caractéristique ? Quelles fonctions on peut associer au groupe carbonyle ?

Un groupe caractéristique est un groupe d'atome qui en fonction de sa localisation dans le squelette carboné de la molécule est associé à une famille chimique dont les membres ont des propriétés chimiques communes et participent aux mêmes transformations chimiques. Aldéhyde et cétone sont des composés organiques qui possèdent comme groupe caractéristique le groupe carbonyle.

❖ Quel type de solvant on utilise en RMN, et pourquoi ? Quel solvant pour les molécules organiques ?

On utilise un solvant deutéré : les atomes de deutérium remplacent les atomes d'hydrogène.

❖ Est-ce que la définition de proton voisin est toujours vraie ?

Les protons labiles portés par les hétéroatomes N, O, S ne couplent pas avec les protons voisins.

❖ Définition du déplacement chimique ?

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0}$$

❖ Pourquoi on utilise δ et pas ν ?

On utilise le déplacement chimique car il est indépendant de l'appareil utilisé.

❖ Pourquoi on multiplie par 10^6 ?

Car la différence $\nu - \nu_{\text{ref}}$ est très faible.

❖ Quel solvant utilise-t-on pour définir ν_{ref} ?

On choisit pour référence une molécule présentant un fort blindage, le plus souvent le TMS. On pose alors $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}$

❖ Pour chaque spectro, l'échantillon est dans quel état ?

Spectro UV visible : échantillon liquide

Spectro IR : échantillon solide ou liquide

Spectro RMN : échantillon solide ou liquide

❖ Est-ce dangereux la spectroscopie RMN ?

Non.

❖ Ordre de grandeur du champ B que l'on impose en RMN ?

De l'ordre de 10 Tesla.

❖ Pourquoi on utilise le nombre d'onde en spectroscopie IR ?

Il n'y a pas de raison.

❖ Comment faire en RMN si la molécule possède peu de H ?

Il existe d'autres types de RMN : la RMN du carbone ^{13}C ou du phosphore ^{31}P .

❖ Est-ce qu'on peut avoir un déplacement chimique négatif ?

❖ Pourquoi on se place au maximum d'absorption ? On pourrait avoir deux pics d'absorption. Si on émet dans le cyan on absorbe dans le vert et dans le bleu. Pour caractériser le spectre de manière unanime on se place au max.

❖ Comment expliquer concrètement ce qui se passe quand une molécule absorbe ? Quelles sont les transitions qui ont lieu ?

En spectro UV visible : transitions entre niveaux électroniques

En spectro IR : transitions entre niveaux vibrationnelles

Questions sur la partie II

❖ Commenter les valeurs de la température de fusion ?

Si la température de fusion mesurée est inférieure à la température de fusion tabulée, cela signifie qu'il reste des impuretés dans le produit. On parle d'effet cryoscopique.

Si la température de fusion est supérieure à la température de fusion tabulée, c'est qu'il reste du solvant dans le produit, il n'a pas été assez séché.

❖ Comment diminuer la solubilité du solide dans le solvant utilisé ?

On peut diminuer la solubilité en diminuant la température du solvant.

❖ Comment savoir si on a du paracétamol dans le filtrat ? CCM ou caractérisation par spectroscopie

❖ Est-ce que c'est la première fois que les élèves voient le nombre d'onde σ ? Il y a des chances oui

❖ Comment modéliser une liaison et faire le lien avec le nombre d'onde ?

La liaison covalente entre deux atomes peut être assimilée à un ressort (longueur d et constante de raideur k). La liaison chimique peut vibrer, sa fréquence de résonance est donnée par la loi de Hooke :

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

En nombre d'onde la loi de Hooke devient :

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

❖ Justifier le fait d'étudier la molécule à partir du spectre ?

Questions sur la partie III

❖ Est-ce que vous présenteriez de la même manière devant les élèves ?

❖ Est-ce que les élèves ont vu la notion « d'électroattracteur » ? Est-ce qu'on peut s'affranchir de cette notion ?

La notion « électroattracteur » n'est pas au programme au lycée.

Au lycée est abordées les notions de sites attracteurs et de sites donneurs.

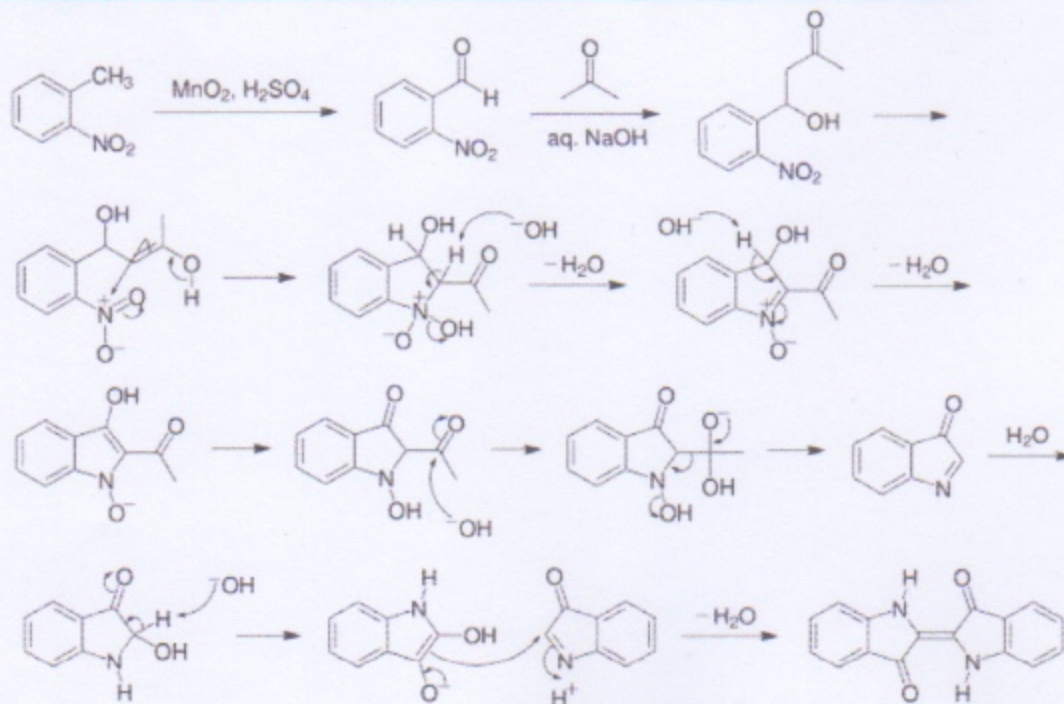
❖ Est-ce qu'on peut avoir des protons voisins séparés de moins de 3 liaisons ?

À moins de 3 liaisons, les protons deviennent équivalents.

Le choix du TMS comme référence et la définition du déplacement chimique ont pour conséquence que, pour la plupart des composés organiques, la valeur du déplacement chimique est positive et comprise entre 0 et 11 ppm pour le proton ^1H .

❖ Mécanisme de formation de l'indigo ?

https://en.wikipedia.org/wiki/Baeyer%E2%80%93Drewson_indigo_synthesis#Mechanism



❖ Pourquoi on ne voit pas le H de l'acide carboxylique en RMN ?

Car c'est un proton labile.

QUESTION AGIR :

Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la valeur de fraternité ?

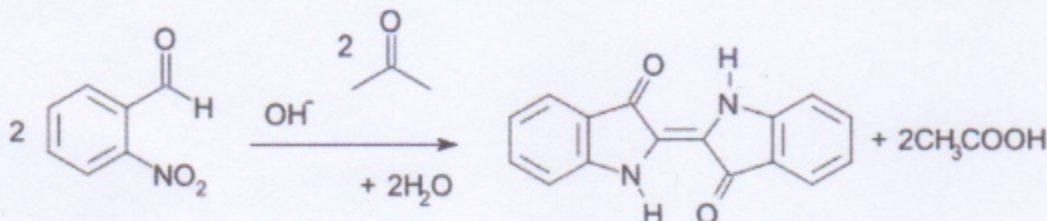
Commentaires

- Pour l'indigo il faut faire une étape de la synthèse. Sinon on ne comprend pas pourquoi on l'a synthétisé. Il faut aussi interpréter le spectre et vérifier que c'est la bonne couleur
- Pour la recréation, préciser qu'on avait mesuré une température de fusion inférieure à la température tabulée.
- Faire davantage de commentaires sur la table IR et préciser plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde augmente.
- Présenter la molécule de paracétamol plus tôt
- Inutile de présenter la technique de la RMN. On se contente de lire les spectres au lycée. Normalement, multiplicité et courbe d'intégration suffisent.
- Il faut plus écrire au tableau. Tout ce qui doit être retenu doit être écrit au tableau.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'indigo

Référence complète : La chimie expérimentale 2 : chimie organique et minérale, R.Barbe, J.F. Le Maréchal, Dunod 2007 p.136-139

Équation chimique et but de la manip :



But : Tracer un spectre UV-Visible

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Aucune

Commentaire éventuel : L'indigo n'est pas soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol. Le spectre dans l'éthanol est donc assez moche et il faut le faire pour une concentration en indigo faible.

Pour avoir un beau spectre, il faut le faire dans le dichlorométhane mais ce n'est pas un produit autorisé au lycée.

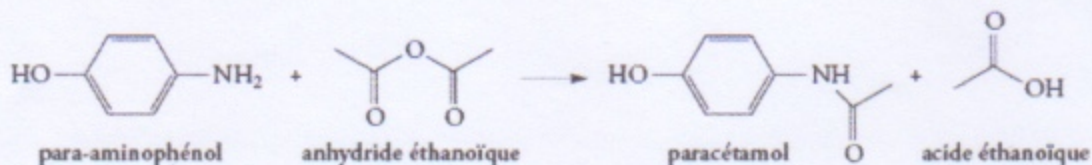
Phase présentée au jury : Obtention du spectre UV-Visible

Durée de la manip : 2 minutes pour faire le blanc et lancer l'acquisition. 2 minutes pour obtenir le spectre.

Expérience 2 - Titre : Synthèse d'un médicament : le paracétamol

Référence complète : 100 manipulations de chimie organique et inorganique, CAPES et agrégation de sciences physiques ; Mesplède, Saluzzo ; Bréal ; 2002

Équation chimique et but de la manip :



Passer de la fin d'une synthèse organique à la caractérisation du produit obtenu.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Aucune

29

Commentaire éventuel : Quand on refroidit le ballon de paracétamol, le précipité n'apparaît que si on agite la solution avec une baguette en verre

→ avoir préparé en aval un peu de paracétamol. et le laisser de côté

Phase présentée au jury : Recristallisation, essorage sur verre fritté et contrôle de pureté sur banc Kofler

Durée de la manip : 5 minutes au total

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la notion de fraternité ?

Réponse proposée : Le but même de travail de groupe est de se rassembler pour atteindre un objectif commun. Dans ces travaux, les élèves travaillent ensemble et peuvent se rendre compte que même si chaque individu a une façon de raisonner et plus globalement que tous sont différents, il est tout de même possible de travailler ensemble et que ces différences ne sont pas un obstacle. Ceci amène à la notion de fraternité dans le travail de groupe.

Commentaires du correcteur :