

LC12 - Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Joseph Delpy
Prépa Agreg ENS Paris-Saclay
Correctrice : Jeanne-Laure Dormieux
Janvier 2021

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Principe général de la spectroscopie d'absorption
- Spectroscopie UV-visible
- Relation de Planck-Einstein : équivalence entre l'énergie et la fréquence d'un champ électromagnétique
- Champ magnétique

Table des matières

1	Introduction	1
2	Spectroscopie infrarouge	2
2.1	Principe et dispositif	2
2.2	Structure d'un spectre Infrarouge	2
2.3	Contrôle de la synthèse d'un ester de poire	2
3	Spectroscopie RMN (Résonance magnétique nucléaire)	3
3.1	Phénomène de résonance magnétique des protons	3
3.2	Spectre RMN	4
3.3	Détermination de la structure de l'ester de poire	4
4	Conclusion	4
5	Entretien : questions et commentaires	5
5.1	Questions	5
5.2	Commentaires	6

1 Introduction

Cette leçon fait assez naturellement suite à celle qui traite du contrôle de pureté en synthèse organique. En effet, en fin de réaction de synthèse, il est nécessaire d'être capable de s'assurer que le composé synthétisé est effectivement celui que l'on souhaite.

On prend tout au long de cette leçon l'exemple de la synthèse d'un ester de poire, l'acétate d'isoamyle. Il s'agit d'une espèce chimique fortement odorante (odeur de poire ou de banane suivant sa concentration) qui est couramment utilisé comme arôme artificiel de fruits dans certains aliments. Dans une démarche de contrôle qualité, on cherche à caractériser le produit obtenu. On peut ici insister sur l'importance de ce type de contrôle dans l'industrie alimentaire, où on ne peut se permettre aucune tolérance vis-à-vis de la pureté d'un produit.

On a déjà abordé dans un cours précédent la spectroscopie UV-visible. On a vu qu'elle ne s'appliquait par définition que lorsque le composé à caractériser absorbait dans l'UV ou le visible ; or l'acétate d'isoamyle ne présente pas de conjugaisons qui lui permettrait d'absorber dans ces domaines. **Problème : A t-on à notre disposition d'autres méthodes spectroscopiques qui pourraient nous renseigner sur la structure de l'ester de poire ?** Bien sûr : nous allons en étudier deux nouvelles.

2 Spectroscopie infrarouge

2.1 Principe et dispositif

Les liaisons d'une molécule sont susceptibles de vibrer, en se déformant ou en **s'allongeant**. Ici on peut montrer une vidéo/animation de vibrations d'élongation et de déformation sur la molécule de dioxyde de carbone. On admet ici qu'on va seulement s'intéresser aux modes d'élongation antisymétriques.

Si l'on soumet une molécule à un rayonnement électromagnétique, elle va pouvoir absorber une partie de ce rayonnement et le convertir en une plus grande excitation de ces modes de vibration, ceci uniquement si **L'énergie du rayonnement correspond à l'énergie de la vibration d'une de ses liaisons**. La spectroscopie infrarouge est donc un exemple supplémentaire de spectroscopie d'absorption.

On peut penser à comparer cette méthode avec celle déjà connue par l'élève. La spectroscopie UV-visible consiste en une mesure des différents niveaux électroniques. Ici, en spectro IR, ce ne sont pas les électrons qui absorbent le rayonnement, ce sont les liaisons : **les énergies sondées sont plus faibles qu'en spectro UV-visible**.

Sur slide : On peut représenter schématiquement un dispositif expérimental de spectro IR (source IR, échantillon, photodétecteur). Préciser que la longueur d'onde de la source est réglable, ce qui permet de réaliser un balayage en fréquence.

Bilan : La spectroscopie va nous permettre d'obtenir des informations sur **la nature des liaisons qui composent la molécule**.

2.2 Structure d'un spectre Infrarouge

Pour décrire un spectre IR, il faut introduire deux nouvelles grandeurs essentielles pour l'analyse :

Définitions :

- Transmittance : $T = \frac{I}{I_0}$ en % avec I l'intensité du rayonnement entrant dans l'échantillon, I_0 l'intensité qui en sort.
- Nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1} avec λ la longueur d'onde du rayonnement.

Le spectre infrarouge est alors le tracé la transmittance T en fonction du nombre d'onde σ du rayonnement.

Sur slide : On présente un premier spectre infrarouge, qui est celui de l'acide éthanoïque (relativement simple et très intéressant). On présente la notion de bande d'absorption (larges pics inversés par rapport au spectre UV-visible), qui correspondent chacune à une fraction du rayonnement absorbé par une des liaisons de la molécule pour se mettre à vibrer. On discute les deux zones, **l'empreinte digitale de la molécule** (entre 400 et 1500 cm^{-1}), qu'on utilisera pas dans cette leçon, et **la zone d'analyse des liaisons** (entre 1500 et 4000 cm^{-1}), qui est la zone sur laquelle on va se concentrer pour identifier les liaisons et de potentiels groupes fonctionnels dans la molécule. Il faut faire passer l'idée que dans cette zone, chacune des bande d'absorption sera la signature d'un type de liaison de la molécule. On peut préciser que l'empreinte digitale présente des informations toutes aussi intéressantes, puisque les bandes d'absorption qui la constituent sont caractéristiques de la molécule elle-même, et non plus de liaisons génériques. On peut donc identifier la molécule en comparant cette zone là avec celles de spectres issus d'une base de données ; ce n'est simplement pas la méthode sur laquelle on va se concentrer.

En pratique, l'identification des liaisons qui constituent la molécule se fait à l'aide de tables spectroscopiques, qui relie le nombre d'onde d'absorption à la liaison correspondante.

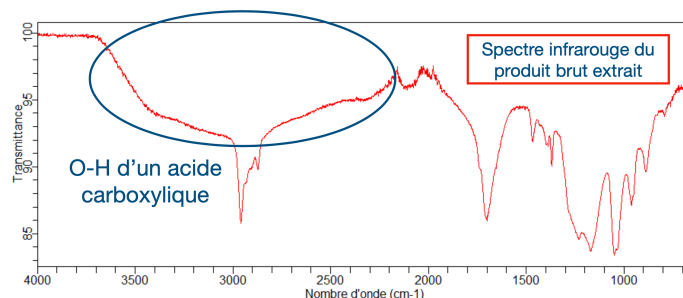
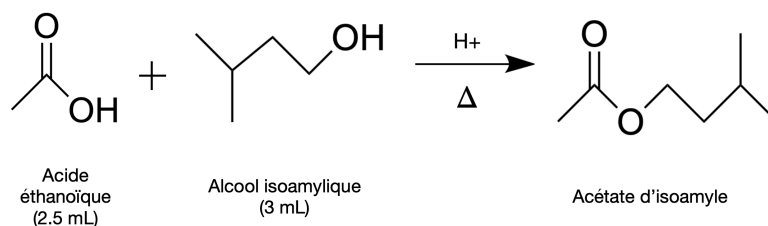
Sur slide : On développe l'analyse du spectre IR de l'acide éthanoïque. On présente, table spectro à l'appui, les bandes caractéristiques de la liaisons O-H et de la double liaison C=O d'un acide carboxylique. Il faut expliquer et présenter clairement la méthode d'analyse du spectre, et la mener pas à pas sur l'exemple.

Maintenant que l'on a introduit l'outil qu'est la spectre IR, on va en voir une application directe au contrôle de pureté du produit d'une synthèse : celle de l'acétate d'isoamyle à partir de l'acide éthanoïque et de l'alcool isoamylique.

2.3 Contrôle de la synthèse d'un ester de poire

Sur slide : Présentation de la synthèse au micro-ondes. Bien préciser les volumes puis quantités de matière ajoutées de chacun des réactifs.

Equation-bilan de la réaction d'estérification :



Manipulation : On réalise en préparation la synthèse de l'ester de poire en ajoutant volontairement l'acide éthanoïque en excès, de sorte qu'il en reste une majorité : 3 mL d'alcool isoamylique et 2.5 ou 3 mL d'acide éthanoïque par exemple. Attention, la réaction d'estérification est équilibrée, de sorte qu'il restera toujours des deux réactifs. On fait l'acquisition du spectre IR du brut de synthèse : le spectre présente encore une large bande de vibration de la liaison O-H d'un acide carboxylique. On peut donc en conclure qu'il reste au moins de l'acide éthanoïque en excès.

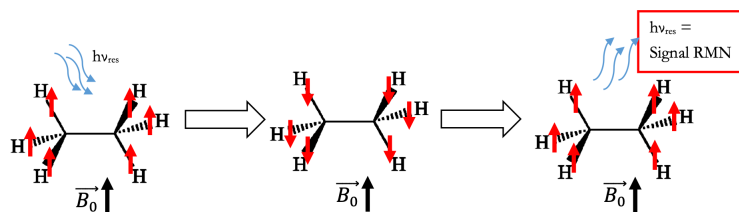
En direct, on réalise un lavage basique : on lave le brut avec 10 mL de solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium dans une ampoule à décanter. On explique bien le principe : avec ce lavage basique, on va déprotoner l'acide éthanoïque présent dans le milieu pour créer la base conjuguée (éthanoate). L'éthanoate étant bien plus soluble dans l'eau, ils passent dans la phase aqueuse. L'alcool isoamylique restant va lui aussi passer en phase aqueuse. Dans la phase organique recueillie après distillation, on récupère donc l'ester pur. Toujours en direct, on fait l'acquisition d'un spectre IR : on s'attend à observer la disparition de la large bande de vibration de O-H, et voir apparaître à la place des bandes dues aux liaisons C-H simples. On conclue sur la purification de l'ester qu'on vient de faire en direct.

Transition : On a vu une première méthode de spectroscopie, qui nous renseigne sur les liaisons présentes dans la molécule. A l'aide de ces différentes informations, on peut reconstruire les groupes caractéristiques de la molécule. En revanche, si on peut potentiellement synthétiser des isomères de constitution ou de configuration, alors on ne sera pas en mesure de les distinguer grâce à cette technique. On peut donner l'exemple, au tableau ou sur slide, de l'acétate d'isoamyle et de l'acétate de pentyle, que la spectroscopie IR ne permet pas de différencier (insister sur le fait que les molécules ont exactement les mêmes liaisons !) Il faut ainsi passer à la spectroscopie RMN.

3 Spectroscopie RMN (Résonance magnétique nucléaire)

3.1 Phénomène de résonance magnétique des protons

Sur slide : On donne une idée du phénomène de résonance magnétique en comparant les noyaux des atomes d'hydrogène de la molécule à des petites aiguilles aimantées. Plongées dans un champ magnétique fixe extérieur, ils vont avoir tendance à s'aligner avec le champ magnétique, comme une boussole indique le nord. Pourtant, sous l'action d'un second champ magnétique variable dans le temps à une fréquence réglable, les protons vont pouvoir voir leur orientation être inversée. Pour cela, il faut que la fréquence du champ magnétique soit égale à la **fréquence de résonance du proton**. Si l'on coupe le second champ, les protons retrouvent leur orientation initiale en émettant un signal à leur fréquence de résonance. C'est ce signal que



l'on représente sur un spectre RMN.

On peut ici préciser qu'il existe également une spectroscopie RMN pour les noyaux de Carbone 13, qui est moins répandue. On se concentrera uniquement sur celle du proton, notamment parce qu'ils sont abondants dans toutes les molécules organiques.

On résume ce phénomène : **Résonance magnétique du proton : on peut inverser l'orientation du proton plongé dans un champ magnétique fixe en lui appliquant un second champ magnétique, de fréquence égale à sa fréquence de résonance ν_{res} .**

3.2 Spectre RMN

L'idée du spectre RMN est de représenter sur un graphe les différents signaux des protons, émis à leur fréquence de résonance. Il faut expliquer que c'est l'environnement chimique du proton, c'est-à-dire la nature des atomes qui l'entourent dans la molécule, qui va influencer sa fréquence de résonance, de sorte que le spectre RMN donne une idée des différents groupes de protons dans la molécule.

Sur slide : On présente les notions de "protons équivalents" et de "protons voisins", en expliquant bien qu'à un groupe de protons équivalents correspond un signal RMN (même environnement chimique = même fréquence de résonance, d'après ce qui a été dit précédemment). Pour les protons voisins, on précise que la notion a un intérêt dans l'analyse du spectre qu'on va développer tout de suite.

Sur slide : On présente un premier spectre RMN, qui est celui de l'ester de poire. On montre la présence de pics, qui se présentent parfois sous la forme de paires, triplets, quadruplets ou plus. Pour analyser ce spectre qui peut paraître compliqué, on va devoir donner un certain nombre de principes.

On peut déjà commencer par commenter l'abscisse du graphe : on remarque que ce n'est pas directement la fréquence du champ magnétique variable, car dans ce cas la fréquence des pics (qui correspond à la fréquence de résonance des protons) serait différente pour chaque appareil de spectroscopie : on détaille la construction du **déplacement chimique**

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

avec ν la fréquence du champ magnétique envoyé, ν_{ref} la fréquence de résonance d'une molécule de référence (le TMS, tétraméthylsilane), et ν_0 la fréquence de résonance d'un proton s'il était placé seul, isolé de toute autre espèce chimique dans l'appareil. On explique que l'idée à retenir est que les pics du spectre seront ainsi placés au même endroit sur tous les spectres RMN, ce qui permet aux analystes/chimistes de discuter entre eux.

On détaille ensuite les règles qui permettent l'analyse du spectre RMN :

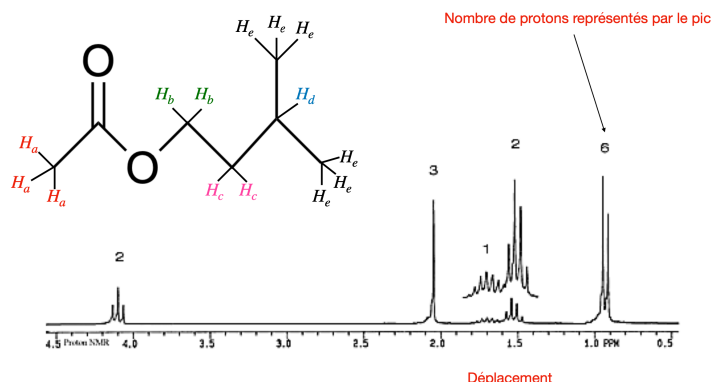
- Intégration : l'aire sous un pic du spectre RMN donne le nombre de protons équivalents qui y sont associés.
- Multiplicité, règle des n+1-uplets : Le signal associé à un proton ayant n voisins présente n+1 pics.

3.3 Détermination de la structure de l'ester de poire

A partir de ces règles, on peut construire pas à pas le tableau associant chaque signal du spectre RMN de l'acétate d'isoamyle au groupe de protons équivalents.

4 Conclusion

Dans cette leçon, nous avons introduit deux nouvelles méthodes de spectroscopie dans l'optique de pouvoir déterminer la pureté du produit issu d'une synthèse, en l'occurrence ici une espèce utilisée comme arôme artificiel de poire. Nous avons vu dans un premier temps la spectroscopie infrarouge et ses avantages



dans la détermination des liaisons composant une molécule. Nous avons directement appliqué cette méthode au contrôle des espèces présentes dans un brut réactionnel avant purification du produit obtenu.

En revanche, nous avons également ses limites, et notamment son incapacité à nous renseigner sur la structure géométrique d'une molécule. Nous avons donc introduit la spectroscopie RMN, dont le principe est plus complexe, mais qui nous renseigne bien sur la manière dont sont agencés spatialement des groupes d'atomes d'hydrogène, abondants dans les molécules organiques. Nous avons analysé un tel spectre sur l'exemple de l'ester de poire, et nous avons montré que la spectroscopie RMN permettait de discriminer avec succès l'acétate d'isoamyle d'un autre de ses isomères.

Il existe encore bien d'autres techniques de spectroscopie, et notamment la **spectroscopie de masse**. Cette méthode, qui repose sur une ionisation totale du composé à analyser, permet de trier par leur masse et leur charge chacun des éléments qui la compose.

5 Entretien : questions et commentaires

5.1 Questions

- **Pourquoi peut-on seulement visualiser les vibrations d'élongation asymétrique en infra-rouge ?** Car il faut que la liaison en question acquiert un moment dipolaire non nul lors de son mouvement (pas d'interaction avec le champ dans le cas contraire)
- **Pourquoi est-ce que l'abscisse du spectre IR est le nombre d'onde et pas la fréquence ou le nombre d'onde ?** "Raisons historiques"...
- **Qu'est-ce que le TMS ?** Tétraméthylsilane : rare molécule où le carbone étant plus électronégatif que le silicium, les atomes H sont **blindés**. On définit donc le déplacement chimique des protons du TMS à 0 pour avoir à traiter en grande majorité avec des déplacements chimiques positifs (les négatifs n'étant pas exclus pour autant).
- **Qu'est-ce qu'un spectromètre IR ATR (celui qu'on utilise à l'ENS) ?** Il fonctionne sur le principe de la réflexion totale interne. On ne met pas l'échantillon dans une cuve mais sur une platine, éclairée par le dessous avec un rayonnement qui est totalement réfléchi en l'absence de l'échantillon. Lorsque l'échantillon absorbe, le rayonnement n'est plus réfléchi et donc le détecteur enregistre une baisse d'intensité.
- **De quel bruit de fond particulier doit-on se débarrasser en spectro IR ATR/spectro IR d'un solide ?** La bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique du dioxyde de carbone de l'air est particulièrement visible (forme en bonnet d'âne inversé)
- **Une application de la spectro IR ?** Les tests d'alcoolémie. On mesure le taux d'alcoolémie dans l'air expiré par la personne via l'intensité de la bande d'absorption correspondant à la liaison O-H de l'alcool.
- **Est-ce qu'on pourrait imaginer faire des mesures d'absorbance comme dans le cas de la spectro UV, et est-ce qu'on obtiendrait une loi de type Beer-Lambert ?** A priori oui, pas de problème. En revanche le plus dur est de fixer la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (il faut enregistrer un premier spectre complet pour la déterminer).
- **Quels sont les facteurs qui influencent la position d'une bande d'absorption ?** On sort la loi de Hooke, on justifie que plus la liaison est forte, plus elle absorbe à un nombre d'onde élevé.
- **Qu'est-ce qui rend les bandes O-H très larges ?** Les liaisons hydrogènes : liaison établie entre un atome H lié à un atome électronégatif (F, O, N) et un autre atome électronégatif du même type.

- **Quel est le problème de la réaction d'estérification d'un point de vue expérimental ?** Elle est équilibrée, il faut mettre un réactif en grand excès ou utiliser un Dean-Stark (choisir un solvant qui forme un hétéroazétre avec l'eau, et qui soit moins dense que l'eau) pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.
- **Quelle bande observe-t-on à 1300 cm^{-1} ?** Liaison " $C_{tet} - O - C_{tri}$ ".
- **S'il était resté de l'alcool dans le milieu, comment aurait-on pu s'en débarrasser ?** Il aurait fallu distiller la phase orga.

5.2 Commentaires

- Il faut discuter ce qui influence la position de la bande d'absorption sur le spectre IR, c'est-à dire la dépendance en la force de la liaison !
- Préciser que l'on parle de la spectroscopie du proton, et dire rapidement qu'il en existe une autre (C^{13})
- De même, discuter la position des pics RMN en discutant le blindage et déblindage !!!
- Discuter du solvant utilisé en spectro RMN !