

Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau : lycée (Terminale STL-SPCL)

Prérequis : nomenclature, synthèse organique, température de fusion, loi de Beer-Lambert

Biblio : Terminale SPCL, Terminale S, Techniques expérimentales, Mesplède orga, Le Maréchal

Expériences : synthèses de l'indigo (et spectre) et du paracétamol

Intro : on a fait des synthèses organiques et on comprend la nécessité de caractériser les produits obtenus, en industrie/pharmacologie on veut être sûr qu'on a bien obtenu le produit souhaité et rien d'autre et on veut aussi pouvoir identifier des produits inconnus découverts. La **spectroscopie** est une méthode de caractérisation précise et non destructive basée sur l'étude de l'interaction entre un rayonnement et la matière, il existe différents types de spectro selon le domaine de ce rayonnement et on va commencer par l'UV-visible, déjà rencontrée lors de mesure d'absorbance et de dosages.

I – Spectroscopie UV-visible

1) Principe

Domaine spectral allant de quelques dizaines de nm à 800nm, on est confronté quotidiennement à l'absorption dans le visible : un objet jaune absorbe les rayonnements bleus. Les molécules qui absorbent dans le visible possèdent au moins 7 liaisons CC doubles conjuguées (alternance simple-double pour délocalisation), c'est le cas de l'indigo qui est une teinture **slide** et les molécules qui absorbent dans l'UV en possèdent entre 1 et 6. Pour étudier cette absorption on utilise un spectrophotomètre, animation, expliquer fonctionnement et lien avec l'œil où les capteurs sont les bâtonnets **slide**. Grâce au balayage de longueurs d'ondes on peut réaliser un **spectre** d'absorption c'est-à-dire l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, on réalise un blanc pour s'affranchir de l'absorption par le solvant.

2) Caractérisation de l'indigo

On a fait la synthèse et l'étuvage, on filtre et on réalise le spectre, solvant acétone ou dichlorométhane, pendant ce temps **slide** et discussion couleur. Détermination du coefficient d'atténuation molaire et de λ_{max} avec incertitude, on doit trouver 610nm. Spectro UV-visible renseigne uniquement sur la présence de doubles liaisons en grand nombre sans donner plus d'information sur le squelette et les fonctions de la molécule.

II – Spectroscopie infrarouge

1) Allure d'un spectre

On a réalisé la synthèse du paracétamol **slide**, on veut caractériser le produit obtenu, on décrit la synthèse et on mesure la température de fusion, premier outil de contrôle de pureté, mais on n'a pas d'information directe sur la molécule synthétisée, pour vérifier qu'on a bien du paracétamol on doit s'assurer qu'on a les bons groupes fonctionnels. **Slide** on a en abscisse le nombre d'onde, inverse de la longueur d'onde en cm^{-1} , orienté vers la gauche et en ordonnée la transmittance, on observe des baisses de transmittance, ce sont les **bandes d'absorption** associées aux vibrations de liaisons chimiques, caractérisées par leur position, leur largeur et leur intensité, commenter vidéo sur les vibrations de liaisons. On peut décomposer le spectre en deux parties, $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$ empreinte digitale qui contient beaucoup de bandes et $\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$ qui contient quelques bandes correspondant à des liaisons particulières **slide**. On

va retrouver ces bandes caractéristiques, commenter **slide** apparition de bandes puis autre **slide**. On va revenir sur le spectre du paracétamol **slide**.

2) Identification des molécules

On identifie bien C=O, C=C, O-H et N-H, on fait pareil avec l'indigo **slide**. Avec ces spectres nous sommes capables d'identifier des groupes caractéristiques et donc distinguer des molécules aux fonctions différentes mais comment faire lorsque 2 molécules présentent les mêmes bandes **slide**? On aurait besoin d'un spectre de référence car empreintes digitales différentes mais on peut utiliser une méthode qui va distinguer les positions relatives des fonctions.

III – Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

1) Principe

Un noyau d'hydrogène (proton) d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber un rayonnement à une certaine fréquence dite de résonance qui varie en fonction de l'environnement du proton ainsi on aura 2 spectres distincts **slide**. Signaux en forme de pics en fonction du déplacement chimique en ppm orienté vers la gauche, liés à la fréquence de résonance. Dans les 2 cas en bas 6 protons mais un seul signal : **protons équivalents** (même environnement chimique (liés au même C ou relation de symétrie)). Mais déplacement chimique différent car pas même molécule. Repérons les protons équivalents dans le paracétamol (chemspider) **slide**.

2) Analyse des signaux

On remarque bien des pics à différents déplacements chimiques mais informations supplémentaires (hauteur et multiplicité). L'aire sous la courbe, **intégration**, est proportionnelle aux nombres de protons à l'origine du signal, on a bien un groupe de 3, 2 groupes de 2 et 2 groupes de 1 proton équivalents. Protons voisins et (n+1)-uplets, analyse complète **slide**, on pourrait faire de même pour l'indigo.

Conclusion : commenter **slide** (une autre limite de la RMN est la détection de protons labiles d'où l'utilisation de solvants deutérés), méthode de caractérisation non destructive qu'on peut comparer à d'autres. IRM, autres applications de l'UV-visible (dosages et suivis cinétiques).

Questions : Beer-Lambert en prérequis, absorbance, indigo, paracétamol, fonctionnements, maximum d'absorption, transitions, groupes, loi de Hooke, empreinte digitale, déplacement chimique, influence électrons, autres RMN, ppm, états échantillons, proton labile, champ magnétique, isomères.