

LC8 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Groupes caractéristiques
- Nomenclature
- Représentation des molécules

REFERENCES :

[1] Nicolas COPPENS. *Physique Chimie Première S*. Nathan, 2015.

[2] André DURUPHTY. *Physique Chimie, Terminale 2 enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012.

[3] Valéry PREVOST. *Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.

[4]

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction : A ce stade de l'année, les élèves savent représenter les molécules, et ils peuvent interpréter et écrire des équations bilan de réaction. Ils ont également vu qu'il était possible d'identifier un espèce chimique grâce à des méthodes physiques : détermination de la température de fusion au banc Kofler, détermination de l'indice optique par réfractométrie ou encore (en parler ?) mesure du pouvoir rotatoire par polarimétrie pour les molécules chirales. Cependant ils ne connaissent pas encore de manière absolue d'identifier les structures présentes dans une molécule. L'objectif de cette leçon est de présenter les différentes méthodes de spectroscopie que l'on peut utiliser pour, par exemple, déterminer la structure d'une molécule synthétisée.

- Avant toute chose il est donc important de la donner la définition de ce que l'on entend par spectroscopie.

Définition (spectroscopie) : La **spectroscopie** est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.

I. Spectroscopie UV-visible

- La spectroscopie ultraviolet (UV) –visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine ultraviolet (100 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm).

- Les molécules peuvent absorber un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde par transition électronique.

- On introduit alors l'absorbance (*ne pas le dire mais* $A = \log_{10}(\frac{I_0}{I})$).

Définition (absorbance) : L'**absorbance** est une grandeur positive sans unité qui caractérise la capacité d'une solution à absorber des radiations.

- On a alors la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l C$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce chimique absorbante (L/mol/cm), l est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu absorbant (en cm) et C la concentration en l'espèce chimique absorbante (en mol/L).

Remarque : ε dépend de la longueur d'onde.

- En utilisant un spectrophotomètre, on peut tracer le spectre d'absorption de la molécule $A = f(\lambda)$ où λ est une longueur d'onde balayant la gamme UV-visible du spectre électromagnétique. Le spectre d'absorption de chaque molécule est différent et notamment la position du **maximum d'absorption** λ_{max} .

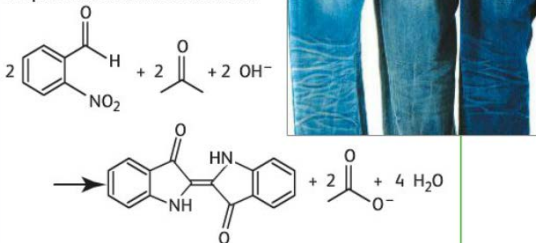
- On se propose de réaliser la synthèse de l'indigo (pigment utilisé pour la teinte de certains vêtements).

Montrer slide 2

Explication manip : (tracé du spectre UV-visible de l'indigo)

- Faire spectre sous hotte CAR dichlorométhane.

L'indigo, molécule naturelle issue de l'indigotier, est un colorant utilisé pour les teintures. On peut le synthétiser en une étape, selon l'équation de réaction suivante:



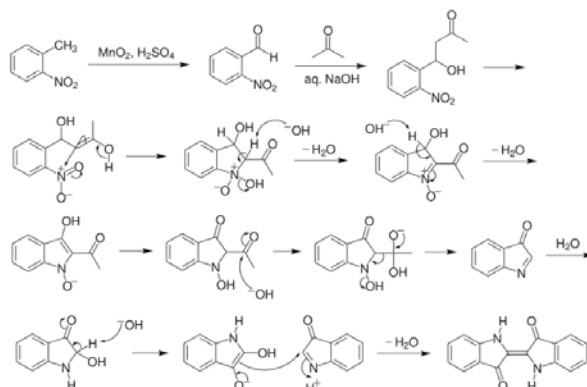
Le protocole de la synthèse envisagée est le suivant.

Dans un ballon bicol de 50 mL, dissoudre 500 mg de 2-nitro-benzaldéhyde dans 10 mL d'acétone et 17 mL d'eau distillée. Agiter vigoureusement la solution. Grâce à une ampoule de coulée, ajouter 2,5 mL de soude de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Continuer l'agitation pendant 10 minutes après le changement de couleur de la solution.

- Ceci correspond à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol de 2-nitro-benzaldéhyde, $5 \cdot 10^{-3}$ mol de soude et 0,13 mol d'acétone. Ainsi l'acétone est en large excès et le 2-nitro-benzaldéhyde est réactif limitant.
- L'indigo formé précipite et peut donc être filtré sur Buchner (on utilise un verre fritté, donc pas de papier filtre), rinçage à l'éthanol et séchage à l'étuve.
- Dissoudre alors une infime quantité d'indigo dans du dichlorométhane (apparemment on a pas le choix du solvant) et réaliser le spectre UV-visible dans une cuve en quart (laisser passer UV mais résistant au dichlorométhane).
- Ne pas oublier de faire le blanc avant avec le solvant utilisé seul.

EXPERIENCE 1

Mécanisme à ne surtout pas montrer mais si questions (la première étape ici n'a pas d'intérêt car on



dispose déjà du réactif) :

- On a obtenu une espèce chimique : comment s'assurer que l'on a bien obtenu la bonne espèce chimique ? On peut comparer son spectre d'absorption au spectre d'absorption tabulé de l'espèce attendue.

Montrer slide 3 et dire que l'on aurait comparé la position du maximum d'absorption de l'indigo synthétisé à l'indigo commercial. Dire que l'on obtient la couleur du composé par synthèse soustractive des couleurs, montrer le cercle chromatique.

- Quelle est l'origine de l'absorption dans les molécules ? On remarque que ce sont les molécules disposant de doubles liaisons conjuguées (*doubles liaisons séparées par une liaison simple*) qui absorbent dans l'UV et dans le visible. On remarque que plus le nombre de liaisons conjuguées est grand et plus les molécules absorbent dans le visible à des longueurs d'onde élevées. En pratique, une molécule possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées est une molécule de la matière colorée.

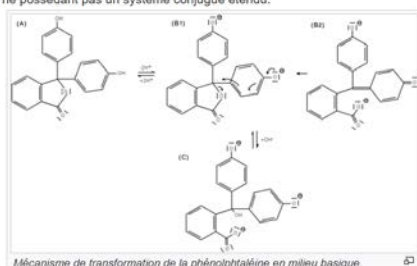
Montrer slide 4 avec l'exemple de l'indigo et du β -carotène

Remarque : On peut dire sans rentrer dans les détails que la couleur d'une espèce chimique peut aussi dépendre du solvant utilisé, du pH (indicateurs coloré) et même de la température...

Si questions, exemple de la phénolphthaléine :

En solution, la phénolphthaléine peut se présenter sous plusieurs formes en fonction de la quantité relative de base présente dans le milieu (l'explication présente exclut le cas des pH très acides).

- I. Pour des solutions acides : la phénolphthaléine est sous sa forme dite acide. La molécule possède un cycle de type *lactone* (A).
- II. Lors d'un ajout de base, le cycle lactone s'ouvre et évolue vers une structure triphénylcarbinol (non représentée) et cela amène la perte d'une molécule d'eau dans la structure et on forme une espèce ionique de couleur rouge pourpre (la longueur d'onde majoritairement absorbée se trouvant vers 550 nm). Cette espèce est décrite par deux *formes mésomères* (B1 et B2). La forme mésomère B2 laisse apparaître un *système conjugué* sur l'ensemble de la molécule. Ce système conjugué étendu est à l'origine de la coloration
- IV. Pour un excès de base, la coloration pourpre disparaît et le milieu redevient incolore traduisant la formation en solution du composé (C), ce composé ne possédant pas un système conjugué étendu.



Mécanisme de transformation de la phénolphthaléine en milieu basique.

Transition : La spectroscopie UV-visible renseigne sur le système de doubles liaisons conjuguées et fonctionne particulièrement pour les molécules colorées. En revanche, on n'a qu'une information globale sur la molécule sans déterminer avec précision sa structure.

II. Spectroscopie infrarouge

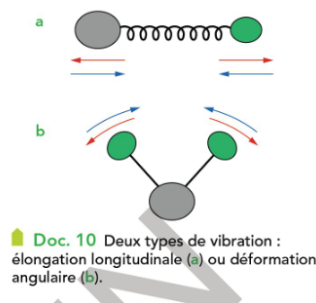
a) Présentation

- La spectroscopie infrarouge qui va être présentée dans cette partie est également une spectroscopie d'absorption mais qui a une origine différente et qui s'applique pour une partie différente du spectre électromagnétique (à savoir l'infrarouge et plus spécifiquement l'infrarouge moyen qui s'étend de 2500 nm à 25000 nm environ, soit de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} pour le nombre d'ondes $\sigma = \frac{1}{\lambda}$).

- Par convention on représente **en ordonnée la transmittance T** qui traduit le degré de non-absorption par le milieu (*ne pas le dire mais la transmittance est égale à $T = \frac{I}{I_0}$*). Et en abscisse le nombre d'ondes $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ généralement exprimée en cm^{-1} . Ainsi une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption, c'est pourquoi les bandes d'absorption d'un spectre infrarouge pointent vers le bas.

Montrer le spectre d'absorption du pentane sur le slide 5

- L'origine de cette absorption dans le domaine de l'infrarouge est l'excitation par le rayonnement des



modes de vibration (élongation, déformation angulaire) auxquels sont associées des fréquences propres et spécifiques des liaisons chimiques.

b) Bandes associées aux différentes liaisons

- On peut distinguer deux régions caractéristiques d'un spectre IR :

- $\sigma < 1500\text{ cm}^{-1}$: il s'agit de l'empreinte digitale ; cette zone est caractéristique de la molécule mais n'est pas exploitable. On s'y attarde en dernier recours.
- $\sigma > 1500\text{ cm}^{-1}$: il s'agit des bandes caractéristiques des types de liaisons présentes dans la molécule. Ces bandes possèdent trois caractéristiques :
 - Le nombre d'onde sur lequel est centrée la bande
 - La largeur de la bande
 - L'intensité de la bande

Montrer les slides 6, 7, 8 et 9 pour identifier les différentes bandes caractéristiques des différents groupes présents dans les molécules (par comparaison avec le pentane). L'empreinte digitale est représentée par un effet d'opacité à droite des spectres

Montrer alors le slide 10 récapitulant les différents types de signaux attendus dans une table de données IR

c) Application à l'identification de molécules

- On réalise la synthèse du paracétamol :

Explication manip : (synthèse du paracétamol)

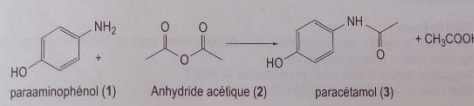
- Le protocole est photocopié et montré ci-après.

Synthèse du paracétamol

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des amines.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Montrer le caractère électrophile des carbones des fonctions carbonyles d'anhydrides qui sont des dérivés d'acides.

• Réaction



paraaminophénol (1) + Anhydride acétique (2) → paracétamol (3) + CH₃COOH

• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol de 200 mL	Büchner ou fritté	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Ampoule de coulée	Fiole à vide	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
1 bûcher	Joint d'étanchéité	Chauffe ballon ; Elevateur	I.R.
Eprouvette graduée	Trompe à eau	Pierres ponce	Banc Kofler
Réfrigérant ascendant		Büchner ou fritté	
Bain-marie ; plaque chauffante ; agitateur magnétique		Fiole à vide	
Barreau aimanté		Joint d'étanchéité	
Elevateur		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{eb} (°C)	d ₂₀ ⁴	T _f (°C)
(1)	109,13	5,5 g	50,4	Déc.	1,02	186-7
(2)	102,09	7 mL	74	140	1,08	- 73,1
(3)	151				1,29	171
CH ₃ COOH pur	60	5 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 5,45 g de 4-hydroxyaniline ; 50 mL d'eau et 5 mL d'acide éthanoïque pur. Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant dans un bain-marie à environ 80°C pendant 10 minutes. Ajouter ensuite, goutte à goutte, 7 mL d'anhydride éthanoïque, en maintenant l'agitation pendant 5 minutes. Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. Le paracétamol précipite, filtrer sur Büchner ou sur verre fritté. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement brut.

• Purification

Le paracétamol est éventuellement recristallisé avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.
- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.
- CCM : éluant CH₂Cl₂/acétone (50/50 v/v).

• Sécurité

L'acide éthanoïque formé et l'anhydride éthanoïque sont des liquides inflammables, qui peuvent provoquer de graves brûlures. Ils doivent être manipulés sous une hotte car ils sont irritants pour les voies respiratoires. La 4-hydroxyaniline est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau, elle présente un danger d'effets cumulatifs et est cancérigène. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

- On se propose de lancer une recristallisation en début de leçon et d'essorer maintenant sur Büchner le solide obtenu.

- On peut alors mesurer la température de fusion et la comparer à la valeur tabulée.

EXPERIENCE 2

- Peut-on vérifier par spectroscopie que l'on a bien obtenu du paracétamol ?

Montrer sur le slide 11 que l'on peut interpréter parfaitement le spectre IR du paracétamol grâce à la table de données qui vient d'être montrée

Montrer alors le slide 12

Transition : Les spectres IR de l'éthanol et du propanol sont indiscernables sauf leur empreinte digitale !

On aurait besoin d'un spectre de référence. On voudrait donc un moyen de déterminer la position relative des différentes fonctions. Pour ce faire, on utilise un dernier type de spectroscopie.

III. Spectroscopie RMN

a) Description et déplacement chimique

- Les noyaux d'hydrogène (protons), lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique constant B_0 , peuvent absorber un rayonnement à certaines fréquences dites de **résonance**. On parle de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**.

- En envoyant sur l'échantillon un rayonnement radiofréquence (entre 300MHz et 300GHz) on peut obtenir des spectres RMN.

Montrer slide 13 représentant les spectres de léthanol et du propanol : on voit que l'on peut les distinguer

- On va expliquer la structure de ces spectres plus en détail.

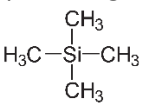
- Ne pas en parler mais (pour un proton isolé), il y a précession de Larmor à la fréquence : $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B$, avec γ le rapport gyromagnétique.

- En réalité un proton ressent un champ magnétique qui n'est pas exactement B_0 . Quand un noyau est entouré d'électrons, ceux-ci vont créer des courants qui vont générer un champ magnétique opposé au champ B_0 de telle manière que le champ ressenti par le proton sera $B = B_0 + \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma)$, avec σ la constante d'écran. Plus un proton est entouré d'électrons et moins il ressentira le champ magnétique : on parle de **blindage**. La fréquence de résonance s'en retrouve aussi modifiée, elle diminue. Si le proton n'est que très peu entouré d'électrons, sa fréquence sera proche de ν_0 , on dit qu'il est **déblindé**.

- En envoyant sur l'échantillon un rayonnement radiofréquence (entre 300MHz et 300GHz), les différents protons d'une molécule vont absorber à différentes fréquences. Afin d'avoir des spectres RMN indépendants du spectromètre utilisé (valeur de champ B_0) plutôt que de représenter la fréquence en abscisse, on représente le déplacement chimique :

$$\delta = \frac{\nu_{mes} - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

- Cette grandeur évolue comme la fréquence mais est exprimée en ppm (pour avoir des valeurs de l'ordre de l'unité). L'axe des déplacements chimiques est par convention orienté vers la gauche, de telle façon que les signaux provenant de protons blindés sont à droite. ν_{ref} est le signal du tétraméthylsilane

(TMS)  pour qui les protons sont très blindés : le signal de ce composé est par construction situé à $\delta = 0$.

Montrer slide 14 les spectres de l'éthane et du méthoxyméthane

- Afin de mieux comprendre la notion de déplacement chimique, prenons un exemple. Dans les deux cas on a 6 protons mais un seul signal. Ceci est dû au fait que par symétrie de la molécule, tous ces protons sont équivalents (il perçoivent le même environnement électronique) alors ils ont tous la même fréquence de résonance. De plus, comme l'oxygène est très électronégatif, il attire les électrons du groupe méthyl ce que déblindé les protons du méthocyméthane et leur confère un déplacement chimique plus grand !

- A chaque type de proton est associée une valeur typique de déplacement chimique :

Montrer slide 15 et la table de déplacement chimiques

- On montre alors le spectre RMN du paracétamol.

Montrer slide 16

- On peut d'ores et déjà identifier 5 groupes de protons équivalents : on s'attend à voir 5 signaux, ce qui est le cas.

Transition : En revanche un certain nombre d'aspects des spectres n'ont pas été discutés.

b) Courbe d'intégration

- L'aire sous chaque signal est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables de ce signal. On parle de courbe d'intégration et on peut le montrer sur le slide 16.

- Identifier les groupes de protons équivalents sur le paracétamol, Remarquer qu'on a le bon nombre de protons total.

Montrer slide 17

Transition : Zoomons sur la partie gauche du spectre : il y a parfois des pics sous la forme de doublets. Comment l'expliquer ?

c) Multiplicité des signaux

- On dit que deux groupes de protons équivalents sont voisins s'ils sont séparés d'une distance de trois liaisons au maximum.

- Nous ne le démontrerons pas mais il existe une règle :

- **Règle des $(n + 1)$ -uplets** : Un groupe de protons équivalents possédant n voisins non équivalents est caractérisé par un multiplet de $n + 1$ pics.

- Les protons équivalents ne se couplent pas, et les protons liés à un atome électronégatif sont « protégés » de telle sorte qu'ils ne peuvent se coupler à d'autres protons.

Montrer slide 18

- Attribuer les pics du spectre RMN du paracétamol :

- Cohérence avec la table des déplacements chimiques.
- Cohérence pour l'intégration (déjà montré)
- Explication doublets en tant que nombre voisins

- Si on a le temps attribuer les pics pour l'éthanol et le propan-1-ol :

Montrer slide 19

Conclusion : On a montré plusieurs méthodes non destructives permettant d'identifier des molécules.