Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

**Niveau :** Lycée

**Prérequis**: Groupes caractéristiques, Nomenclature, Représentation des molécules, Loi de Beer Lambert, Température de fusion, Électronégativité.

**Bibliographie :**

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

**[2]** André DURUPTHY, Thierry DULAURANS et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.

**[3]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016.

**[4]** L’analyse spectrale : spectroscopies IR et RMN. URL : https://phychim.ac- versailles. fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.pdf.

**[5]** Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale. Dunod, 2007.

**[6]** Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. 100 manipulations de chimie. Bréal, 2002.

**[7]** Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Nathan, 2012.

**[8]** Cours d’Aurélien Bailly

Remarque :

Vous êtes dans la peau d’un chimiste qui a fait une synthèse et qui veut caractériser ! Cela doit être le fil directeur de la leçon.

La difficulté majeure de cette leçon est d’introduire trois techniques de spectroscopie en 40min, tout en faisant absolument le lien avec la synthèse organique.

Il s’agit alors de présenter différentes techniques le permettant, leurs limites et leur champ d’application. Les limites de ces techniques sont des transitions toutes trouvées pour introduire les autres techniques.

Ici, la loi de Beer-Lambert était placée en pré-requis, ce qui permet d’aller un peu plus vite sur la spectroscopie UV-Visible mais il peut paraître artificiel d’avoir vu la loi de Beer-Lambert et pas la spectroscopie UV-visible.

**D’une manière générale, pour les trois techniques, il faut partir de l’expérience, et retrouver la théorie. Donc on projette les spectres et les tables, et on caractérise les molécules.**

1. Spectroscopie UV-visible
2. Spectroscopie infrarouge
3. Spectroscopie RMN

Remarque sur le plan :

Le plan est cohérent, et les transitions sont toutes trouvées : quand les molécules ne sont pas colorées, on a besoin d’une autre technique → Spectroscopie IR, mais parfois les spectres se superposent et ne permettent pas de différencier les molécules → spectroscopie RMN.

Introduction :

**[7] p109**

Comment différencier l’os, l’ivoire et la corne ? À l’œil nu et au toucher ce sont des matériaux indiscernables. Pour les différencier, on utilise la spectroscopie.

On a déjà vu avec la loi de Beer-Lambert que les propriétés d’absorption sont reliées à la structure de la molécule. Dans cette leçon, on va voir comment exploiter ces propriétés, avec différents types de rayonnement.

Objectif : dans le cadre d’une synthèse organique, on va exploiter les techniques de spectroscopie pour déterminer la structure de la molécule synthétisée (méthode complémentaire aux techniques connues par ailleurs).

Expérience 2 : Synthèse du paracétamol [6]p145

* Lancer le goutte à goutte d’anhydride acétique au début de la leçon

Définition spectroscopie : **[8]**

La spectroscopie est l’étude de l’interaction entre un rayonnement et la matière. Elle permet de déterminer l’identité, la structure et l’environnement d’atomes ou molécules en analysant les rayonnements qu’ils absorbent ou émettent.

Les rayonnements électromagnétiques interagissent de façon différente avec la matière en fonction du domaine d’énergie auquel ils correspondent.

***Transition : première possibilité : étudier la couleur de la solution.***

1. **Spectroscopie UV-visible**

On a réalisé en préparation a synthèse d’une espèce colorée : l’indigo. (Pigment et non colorant car non soluble dans l’eau)

Expérience 1 : synthèse de l’indigo **[5] p136-139 (et [7] p492)**

* ­En préparation : synthèse mais ne pas faire la filtration.

Diapo : Synthèse de l’indigo

* On a dissous 0,5g de 2-nitrobenzaldéhyde ( Réactif limitant) dans 5mL d’acétone puis on a ajouté 2,5 mL de soude à 1mol/L (pas moins sinon c’est lui le RL)
* On obtient un précipité
* Devant le jury : filtrer sur fritter et le laver avec 10mL d’eau distillée puis 10mL d’éthanol à 95% et glacé (EN PREPARATION tester l’essorage sur fritté, si ça ne marche pas bien essayer sur Büchner)

**[1] p97**

On a vu en classe de 1ère qu’une molécule de la matière colorée est en générale une molécule qui possède au moins sept doubles liaisons conjuguées.

Diapo ~Montrer la forme topologique de la molécule de l’indigo et montrer les liaisons conjuguées.

Une manière de caractérise une espèce colorée est de déterminer son spectre d’absorption, c’est ce qu’on va faire pour l’indigo synthétisé.

Expérience 1 bis : Réaliser le spectre UV-visible de l’indigo synthétisé

* En préparation : Faire le blanc
* En préparation : avoir faire une synthèse complète, le solide à l’étuve. Puis le solubiliser dans l’éthanol
* Devant le jury : Lancer l’acquisition du spectre (cuve en verre)

Diapo : Fonctionnement d’un spectrophotomètre

livre d’Anne-Sophie Bernard, techniques expérimentales en chimie.

Lorsqu’une solution colorée est traversée par de la lumière, elle absorbe une partie des radiations. (Transition électronique entre orbitales moléculaires)

* Couleurs complémentaires

Il y a une complémentarité entre la longueur d’onde à laquelle absorbe le composé, et la longueur d’onde correspondant à la couleur de l’espèce chimique. Ce principe est utilisé pour réaliser le spectre d’absorption d’une espèce.

Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d’onde λ et d’intensité I0λ travers la cuve de largeur l contenant la solution limpide étudiée. Afin de quantifier l’intensité de la radiation absorbée à une longueur d’onde donné, on def :

* T λ =I0λ /It λ la transmittance
* Aλ = -log10(T) l’absorbance

Ces grandeurs sont sans unité ; la transmittance est souvent exprimée en % :

* **Si T λ  = 100% , le milieu est parfaitement transparent à la longueur d’onde et Aλ = 0**
* **Si T λ  = 0% , le milieu est parfaitement opaque à la longueur d’onde et Aλ 🡪 +**

Expérience 2 : Synthèse du paracétamol [6]p145

* mettre dans la glace

Diapo : Spectre de l’indigo commercial

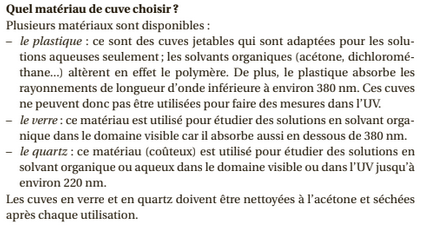
**Le spectrophotomètre UV-visible permet de réaliser des mesures d’absorbances, pour une solution donnée, à différentes longueurs d’onde**. On peut alors représenter l’absorbance  **en fonction de la longueur d’onde : le graphique obtenu est appelé spectre d’absorption.**

Sur ce spectre d’absorption, on repère la longueur **d’onde correspondant à l’absorbance maximale . Tracer un spectre au tableau pour illustrer tout ça**

L’indigo étant bleu, on s’attend donc à un maximum d’absorption pour des longueurs d’onde autour de 600 nm :

* Devant le jury : Spectre expérimental, déterminer  ? et comparer avec le spectre commercial.

*La différence entre les deux spectres s’explique par l’utilisation de l’éthanol comme solvant, qui donne un piètre spectre. En laboratoire, on utilise comme solvant le dichlorométhane qui donne de meilleur spectre mais qui est interdit au Lycée car cancérigène. (Dans le cas où on utilise de dichlo, il faut prendre une cuve en verre aussi)*



***Transition : La spectroscopie UV-visible renseigne sur le système de doubles liaisons conjuguées, et fonctionne particulièrement pour les molécules colorées. On a cependant qu’une image « globale » de la molécule. Comment déterminer les fonctions présentes dans la molécule ?***

1. **Spectroscopie infrarouge**
2. **Présentation**

Nous avons, au début de la leçon, lancé la synthèse du paracétamol.

Expérience 2 : Synthèse du paracétamol [6]p145

* Devant le jury : Essorage sur Büchner
* En préparation avoir fait une synthèse en entière, séché le produit à l’étuve

Diapo : Synthèse du paracétamol

Pour vérifier que nous avons bien synthétisé du paracétamol pur, nous pouvons comme nous en avons l’habitude, mesurer la température de fusion du produit obtenu.

* Devant le jury : déterminer au Banc Köhler Tfus du produit séché à l’étuve

**.** L’incertitude sur la température de fusion est de 2°C.

Rq : Voir le livre d’Anne-Sophie Bernard

Si la température mesurée est inférieure à Tfus : cela est en général dû à la présence d’impuretés qui diminuent la température de fusion du corps pur. Il faut alors procéder à la purification du solide (recristallisation par ex). Ce phénomène esr appelé abaissement cryoscopique

Si la température est supérieure à Tfus : cela est généralement dû à la présence résiduelle de solvant peu volatil (l’eau par ex) dans le solide. Le solvant s’évapore en consommant de l’énergie, ce qui retarde la fusion. Il faut alors laisser le solide sécher plus longtemps (dans une étuve par ex).

Le problème ici, c’est que beaucoup de molécule organique ont des Tfus autour de celle du paracétamol. Pour se convaincre de l’identité de la molécule synthétisée, on peut s’intéresser à ses groupes caractéristiques.

En effet pour cette synthèse la molécule que l’on veut synthétiser n’a pas les mêmes groupes fonctionnels que les réactifs. On va donc regarder le spectre IR du solide obtenu et le comparer avec le spectre IR du paracétamol commercial.

Commençons déjà par présenter qu’est ce qu’un spectre IR d’une molécule.

Diapo : Spectre IR du paracétamol **[7] p117**

Le principe de fonctionnement d’un spectromètre IR est le même que celui d’un spectromètre UV-visible, sauf que les rayonnements envoyés sont dans l’infrarouge.

Les spectres IR présentent :

* **en abscisse, le nombre d’onde exprimé en cm-1**. L’échelle est orientée vers la gauche et n’est pas toujours linéaire.
* **en ordonnée, la transmittance** (ou parfois l’absorbance) en **%.**

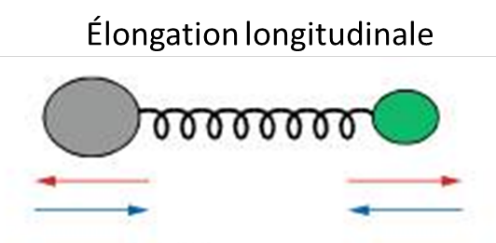
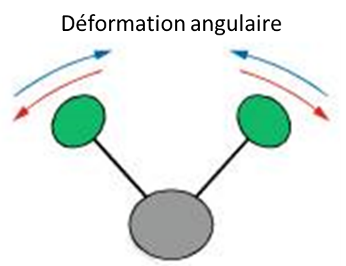
Les spectres IR sont constitués d’une série de bandes d’absorption. Chaque bande d’absorption est caractérisée par :

* **sa position** **dans le spectre**, ie la valeur du nombre d’onde du minimum de transmittance ;
* **sa largeur** (bande large ou fine) ;
* **son intensité** (faible, moyenne et forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance.

**Origine du spectre** **[2] p96**

Les atomes d’une molécule ne sont pas fixent : ils vibrent. Les vibrations peuvent correspondre à une élongation longitudinale ou à une déformation angulaire.

*Au tableau dessiner* :

Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et donc sur ses groupes caractéristiques.

Les bandes d’absorption associées à chacune des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d’ondes σ bien précis.

***Transition : Quelles sont les bandes de vibrations associées à chaque type de liaison que l’on connaît ?***

1. **Bande de vibration caractéristique**

Remarque :

Rigoureusement, il s’agit d’absorption d’une énergie, mais pour ne pas créer la confusion dans la tête des élèves potentiels, il vaut mieux parler de bande de vibration.

On peut décomposer le spectre en 2 parties :

Diapo : Spectre IR\_2

* **l’empreinte digitale**. Elle est exploitée en comparaison avec un spectre de référence en laboratoire.
* **zone de bandes caractéristiques** qui contient un nombre limité de bandes correspondant à des liaisons particulières.

Pour exploiter la zone de bandes caractéristique, on utilise des tables

Diapo : Table des données IR

Exemple de spectre IR du pentane, du pentanol et du pentan-1-amine.

Diapo : Reconnaissance de groupes caractéristiques (3 diapo)

***Transition : appliquons ce que nous avons appris pour étudier les molécules que nous avons synthétisé.***

1. **Application à l’identification de molécules**

Spectre IR du paracétamol, identification des groupes caractéristiques.

Diapo : Spectre IR du paracétamol

Retour sur l’indigo

Diapo : Spectre IR de l’indido

***Transition : Montrer le spectre IR de l’éthanol et du propanol.***

Diapo : Spectres IR de l’éthanol et du propanol

***Ces spectres sont indiscernables, sauf leur empreinte digitale. Mais 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 donnant des informations sur le squelette de la molécule.***

1. **Spectroscopie RMN**
2. **Présentation et déplacement chimique**

**[7] p136**

Un noyau d’atome d’hydrogène d’une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber un rayonnement à une certaine fréquence dite fréquence de résonance. D’où le nom de Résonance Magnétique Nucléaire.

Diapo : Spectroscopie RMN

*Montrer les spectres de l’éthanol et du propanol : on voit que l’on peut séparer les deux molécules.*

On introduit le tracé d’un spectre RMN :

* **déplacement chimique δ en abscisse**
* axe orienté de droite à gauche
* signaux sous forme de pics

On utilise la valeur du déplacement chimique, grandeur sans dimension **en parties par million (ppm),** afin d’avoir un spectre indépendant du spectromètre utilisé.

Le déplacement chimique est lié à la fréquence de résonnance du proton. Cette fréquence de résonnance dépend du champ magnétique ressentie par ce dernier

Or les électrons proches des protons génèrent un champ magnétique faible qui modifie localement le champ magnétique ressenti par le proton. Le champ mag ressenti par proton et donc sa fréquence de résonnance dépend alors de son environnement chimique.

**Le déplacement reflète l’environnement chimique des protons.**

Diapo : Spectre RMN : déplacement chimique

*Montrer les spectres de l’éthane et du méthoxyméthane*

Dans les deux cas on a 6 protons mais on remarque que l’on a qu’un seul signal : notion de protons équivalents. **[2] p98 et [7] p137**

**Des protons sont dits équivalents lorsqu‘ils ont le même environnement chimique et donc le même déplacement chimique.** (Atomes H liés au même atome de carbone par des liaisons simples, et les atomes H liés à des atomes différents mais qui ont une relation de symétrie).

Il est intéressant de remarquer la chose suivante : plus un proton est proche d’un atome électronégatif, plus son déplacement chimique est grand. À 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.

D’où la différence de déplacement chimique pour les protons de ces deux molécules.

Diapo : Table de déplacement chimique [[lien](http://lgcorneille-lyc.spip.ac-rouen.fr/IMG/table_RMN.pdf)]

La spectroscopie RMN admet des tables de déplacement chimiques, caractéristique de certaines positions des protons dans une molécule

Muni de cette table, peut-on identifier le paracétamol grâce à son spectre ?

Diapo : Spectre RMN du paracétamol

* 5 groupe de protons équivalents 🡪 5 signaux mais on ne peut pas les identifier

Diapo : Zoom : multiplet

***Transition : On n’est pas capable pour l’instant d’attribuer chaque signal à chaque groupe de proton équivalent. De plus on observe sur le spectre la présence de multiplet et d’une courbe d’intégration. En ajoutant ces informations, on sera capable d’attribuer à chaque signal un groupe de proton équivalent.***

**III.2. Multiplicité des signaux**

**[7] p139**

**Dèf : Deux protons sont dits voisins s’ils sont séparés par trois liaisons, simple ou multiple.**

**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.**

**[2] p99**

Les protons équivalents ne se couplent pas entre eux.

Les protons liés à un atome électronégatif ne sont pas sensibles aux autres protons, ils ne peuvent pas se coupler avec d’autres atomes d’hydrogène : ils donnent un singulet.

Diapo : Spectre RMN du paracétamol

* Sur le spectre : 2 doublets et 3 singulets
* Sur la molécule : on ne peut pas différencier tous les faisceaux mais juste metre le jeune et violet à part.

***Transition : Il ne manque que l’intégration pour pouvoir caractériser correctement le spectre.***

**II.-3. Courbe d’intégration**

**[7] p139**

L’aire sous la courbe d’un spectre de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. **Le spectromètre permet de tracer la courbe d’intégration au-dessus des pics, sa hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents.**

Additionner la hauteur de toute les courbe d’intégration (= 9) diviser par le nombre de proton total de la molécule (=9) = 1 🡪 Une hauteur de 1 d’un pic signifie qu’un seul proton crée ce pic.

Donner pour chaque signal, combien de proton le crée et attribuer quelques pics.

Grâce aux tables des déplacement chimique et de toutes les infos sur l’intégration et la multiplicité, on peut enfin attribuer chaque pic à chaque groupe de protons équivalent.

Diapo : Spectre RMN du paracétamol caractérisation

Protons portés par un hétéroatome : Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.

Conclusion :

Plusieurs possibilités :

* Récap de la leçon.

Diapo : Tableau récapitulatif

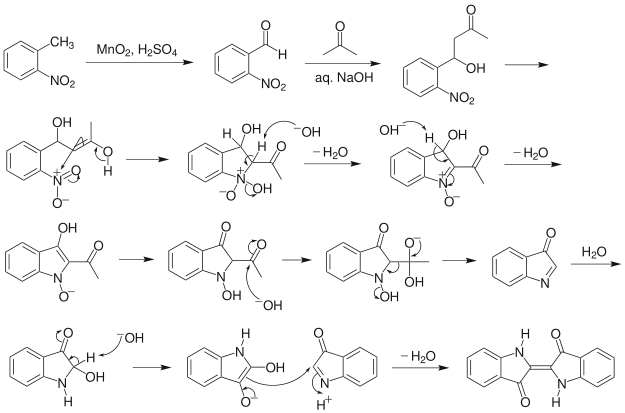
|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Type de spectro | Transition en jeu | Informations | Limites |
| UV-visible | Électronique | Couleurs | Molécules colorées uniquement |
| IR | Vibrationnelle | Groupes fonctionnels | Pas d’info sur l’organisation spatiale des groupements |
| RMN | Transfert de protons d’un niveau d’énergie à un autre | Agencement spatial des protons |  |

On a vu lors de la synthèse du paracétamol que le produit et les réactifs n’ont pas les mêmes fonctions chimiques : On peut faire un suivie d’une réaction en chimie orga par spectroscopie

Remarque :

Pourquoi les protons d’un cycle aromatique sont-ils blindés ? Si on applique un champ B⃗ orthogonal au plan de la spire, les électrons du cycle créent un champ qui s’oppose à B⃗ dans la spire. Cependant ce champ induit change de sens hors de la spire, et la norme du champ magnétique augmente dans cette zone! Les hydrogènes se trouvant à l’extérieur du cycle, ils voient un champ plus fort et sont blindés. On a en général un « cône de blindage ». Pour les alcènes, on a le même effet, mais pour les alcynes les hydrogènes se trouvent dans la zone de déblindage.

Mécanisme de la synthèse de l’indigo :



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

* 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 les élèves ont déjà manipulé un spectroscope UV visible ?

En classe de 1ère

* Ont-ils déjà vu l’absorbance ?

En classe de 1ère

* Commenter la valeur de l’absorbance A=0,12 pour λmax ?

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

* 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

* 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 :

En nombre d’onde la loi de Hooke devient :

Questions sur la partie III

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

La notion « electroattracteur » 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.

* 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 même classe de 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 ?
* 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 ν-νrèf est très faible.

* Quel solvant utilise-t-on pour définir νrèf ?

On choisit pour référence une molécule présentant un fort blindage, le plus souvent le TMS. On pose alors δTMS=0ppm

* 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 13C ou du phosphore 31P.

* Est-ce qu’on peut avoir un déplacement chimique négatif ?

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.

* Pourquoi on ne voit pas le H de l’acide carboxylique en RMN ?

Car c’est un proton labile.