

LC09 – CARACTÉRISATIONS PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE (L)

21 janvier 2016

« *L'amour, c'est de la physique, le mariage, c'est de la chimie.* »

Flora AUBREE & Guillaume BLOT

ALEXANDRE DUMAS FILS

Commentaires

Il ne faut surtout pas donner l'impression que l'une des spectroscopies s'impose par rapport aux autres. Il est bien d'expliquer qualitativement les principes de fonctionnement de la RMN et de l'IR.

Il y a au moins deux options de présentation de la leçon :

- On place les principes des trois spectroscopies en pré-requis. Dans l'introduction, on situe la leçon dans ce cadre. Il est alors totalement inutile de faire des rappels de spectroscopie.

- On place en pré-requis le principe de la spectroscopie UV-visible, sinon on n'a plus le temps de traiter correctement le sujet. Ensuite on présente sommairement les principes des spectroscopies IR et RMN du proton.

Bibliographie

♣ *Chimie TS, Belin*

♣ *Physique Chimie TS, Nathan*¹

♣ *JFLM2*

→ Les spectres RMN

→ Des explications niveau L sur les techniques spectro

→ Toutes les manip

Prérequis

- Spectrophotométrie en cinétique
- Synthèse organique
- Systèmes à niveaux d'énergie quantifiés, transitions

Expériences

- ☛ Synthèse de la phénolphtaléine
- ☛ Déshydratation d'un alcool
- ☛ Synthèse du biodiésel

Table des matières

1 Espèces colorées - spectro UV-visible	2
1.1 Principe et application aux synthèses organiques	2
1.2 Exemple de la synthèse de la phénolphtaléine	2
2 Groupes caractéristiques - spectro IR	4
2.1 Principe	4
2.2 Exemple de la déshydratation du cyclohexanol	4
3 Voisinage des atomes d'hydrogène - spectro RMN	4
3.1 Principe	5
3.2 Exemple : Synthèse d'un biodiésel	6

1. Attention, certains spectres RMN sont faux. Il faut les regarder avec esprit critique.

Introduction

En synthèse organique, il est très important de caractériser le produit, afin de savoir s'il correspond bien à nos attentes. Quel désastre ce serait de commercialiser un médicament contenant une autre molécule que le principe actif désiré.

Jusqu'ici, nous avons vu des techniques de caractérisation lentes et parfois destructrices : la mesure de la température de fusion, de l'indice de réfraction ou la réactivité avec certains autres produits. Ces techniques présentent deux inconvénients principaux :

- On ne peut connaître la présence de certaines molécules qu'avant ou après la réaction, ce qui nous rend aveugle aux intermédiaires réactionnels.
- Ces méthodes sont des comparaisons par rapport à un produit de référence et ne permettent pas de caractériser un composé synthétisé pour la première fois.

C'est pourquoi nous développons ici une nouvelle méthode de caractérisation en synthèse organique : la spectrométrie. Nous allons appliquer la spectro UV-visible (déjà vue) à la synthèse organique, et découvrir deux nouvelles spectroscopies : la spectro IR et la spectro RMN.

1 Espèces colorées - spectro UV-visible

1.1 Principe et application aux synthèses organiques

Nous avons déjà étudié la spectrophotométrie, que nous avons utilisée pour suivre la cinétique d'une réaction. Nous avons alors vu l'importance du choix de la longueur d'onde de travail en fonction des espèces étudiées (des espèces différentes possèdent des spectres différents). Le spectre est donc caractéristique d'une espèce.

Nous pouvons utiliser cette dernière propriété pour caractériser une espèce synthétisée et particulièrement en chimie organique, pour des espèces possédant plusieurs liaisons conjuguées.

Cette méthode possède l'avantage de pouvoir suivre les intermédiaires réactionnels.

1.2 Exemple de la synthèse de la phénolphthaléine

La phénolphthaléine est une molécule colorée utilisée comme indicateur de pH. Elle peut-être synthétisée à partir d'anhydride phtalique et de phénol.



Synthèse de la phénolphtaléine

⚡ JFLM2 p 139

☉ Préparation 20 min Attente 30 min Passage 5 min²

Matériel : Chauffage à reflux, filtration Büchner.

Produits : Phénol, anhydride phtalique, acide sulfurique concentré.

Protocole :

- Dans un ballon de 50 mL, mettre 1.00 g d'anhydride phtalique et 1.30 g de phénol (peser sous hotte). Ajouter 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. Introduire un barreau.
- Chauffer à reflux à 160 °C (les solides doivent fondre) pendant 3 minutes.
- Introduire doucement par le réfrigérant environ 15 mL d'eau distillée³.
- Refroidir dans un bain de glace un long moment (une demie-heure), en agitant.⁴
- Filtrer le précipité sous vide, rincer à l'eau distillée glacée.
- Dissoudre un peu de solide dans de l'alcool à 95 °C.
- Dans un bécher, mettre un peu d'eau distillée, quelques gouttes de soude et quelques gouttes de la solution précédente.
- Préparer un autre bécher similaire, en remplaçant la dernière solution par de la phénolphtaléine commerciale.
- Mesurer les spectres UV-Visibles⁵.

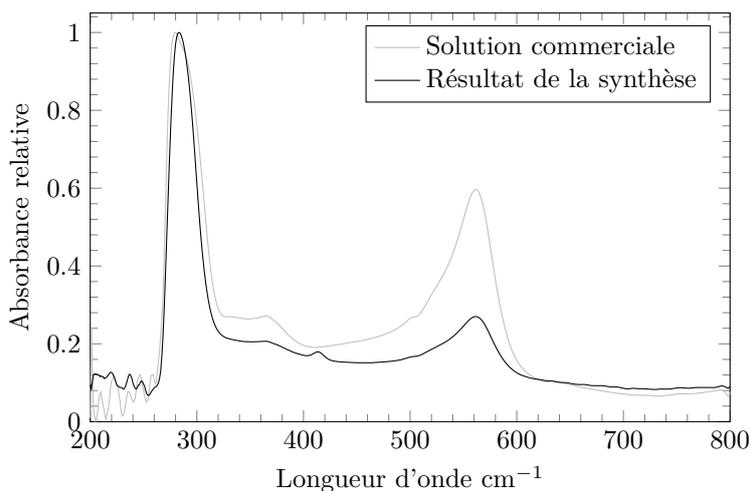


FIGURE 1 – Spectres expérimentaux de la phénolphtaléine commerciale et synthétisée (normalisés au maximum)

La figure 1 montre les spectres UV-visibles expérimentaux des formes basiques de la phénolphtaléine commerciale et synthétisée. On observe deux raies d'absorptions principales, qui sont à la même position et de même largeur. Il est donc raisonnable de penser que l'espèce synthétisée est effectivement de la phénolphtaléine. Notre interprétation de la différence de hauteur entre les deux pics est que la phénolphtaléine possède plusieurs formes, dont les proportions dépendent du pH, et que celui-ci n'a pas été contrôlé (on a seulement ajouté quelques gouttes de soude).

↓ *Toutes les espèces organiques ne sont pas colorées, la spectro UV-visible n'est donc pas une technique générale de caractérisation de molécule organique. De plus, avec cette technique, on ne peut que comparer un spectre à un spectre de référence. La spectro IR répond à ces deux problèmes.*

2. On présente la filtration Büchner, et on montre que la couleur du produit synthétisé est la même que celle du produit commercial.
3. Si on manque de temps, on peut tous à fait s'arrêter ici : on a déjà un indicateur coloré.
4. Cette étape n'a pas fonctionné la première fois, et nous n'avons aucune idée de pourquoi. S'il n'y a pas de petits cristaux au bout d'une vingtaine de minutes, recommencez.
5. On pourra faire un spectre rapide pour s'assurer d'être dans une plage raisonnable pour l'absorbance (entre 0.5 et 1, c'est pas mal).

2 Groupes caractéristiques - spectro IR

2.1 Principe

Pour comprendre comment fonctionne la spectroscopie IR, on peut faire l'analogie avec un système masse-ressort. La masse représente un atome et le ressort la liaison entre deux atomes.

On a accroché des ressorts à une tige métallique (de raideur k_1, k_1, k_2), au bout desquels on a placé des masses m_1, m_2, m_2 . On fait osciller la barre verticalement et on trouve 3 fréquences de résonance différentes.

On a vu que la fréquence de résonance d'un système masse-ressort dépend de la raideur du ressort et de la masse. Par analogie, les fréquences de résonance d'une molécule dépendent des atomes et des types de liaisons entre eux, c'est à dire des groupes caractéristiques.

Pour connaître les fréquences de résonance, on procède exactement de la même façon qu'en spectro UV-visible (connue) : en envoi de la lumière à travers la solution et on analyse la lumière transmise. La seule différence est la longueur d'onde de la lumière envoyée : 2900 – 11 000 nm, soit 90 0 – 3 500 cm^{-1} .

2.2 Exemple de la déshydratation du cyclohexanol

↪ JFLM2

Les alcènes peuvent être obtenus en déshydratant des alcools. Prenons l'exemple de la réaction :



Déshydratation du cyclohexanol

↪ JFLM2 p 65

⊖ Préparation 15 min Attente 20 min Passage 1 min

Matériel : Montage de distillation.

Produits : Cyclohexanol, Amberlyst®15⁶, solution de NaCl concentré.

Protocole :

- Dans un ballon de 50 mL, mettre 20.0 mL de cyclohexanol et 3 g de résine Amberlyst.
- Adapter le montage à distiller sur le ballon. Très bien isoler la colonne avec du papier d'aluminium et tout ce qui tombe sous la main⁷. Chauffer à 120 °C.
- Après avoir récupéré quelques millilitres de l'alcène en sortie du réfrigérant, tracer le spectre IR du produit, et du cyclohexanol pur.

Les spectres IR obtenus expérimentalement à partir du cyclohexanol (réactif) et du cyclohexène produit sont présentés figure 2. On observe la disparition du large pic entre 3200 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , ce qui indique la disparition de la fonction alcool lors de la réaction. On observe également l'apparition de deux pics vers 1680 – 1 620 cm^{-1} (liaison C=C) et vers 3140 – 3 020 cm^{-1} (liaison H-C(=)). On peut donc en déduire que la réaction chimique qui a eu lieu transforme quantitativement un alcool en alcène. C'est donc très probablement la réaction (1).

Comme on l'a vu, la spectroscopie IR permet de déterminer quels groupes caractéristiques sont présents dans une molécule. Mais il y a souvent plusieurs façons de positionner les mêmes groupements sur une molécule, et il existe des réactions qui ne font que des réorganisations de groupements caractéristiques. Pour les étudier, on a donc besoin d'une nouvelle technique.

3 Voisinage des atomes d'hydrogène - spectro RMN

6. C'est un acide qui sert de catalyseur

7. Si on n'isole pas assez, rien ne sort.

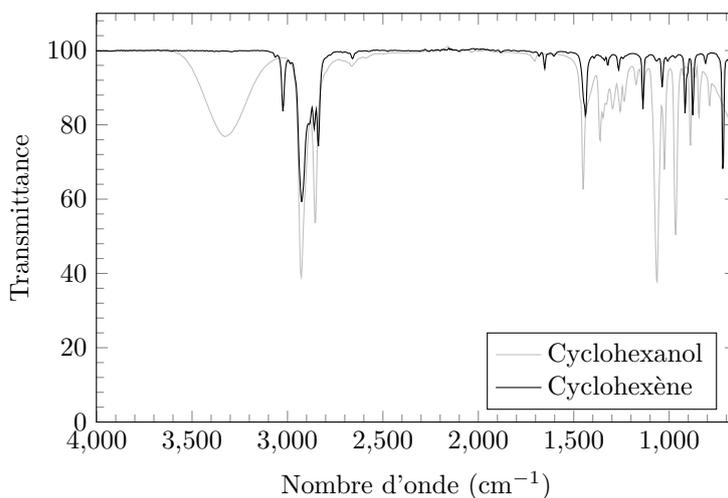


FIGURE 2 – Spectres expérimentaux.

3.1 Principe

Si on place un atome d'hydrogène dans un champ magnétique, deux de ses niveaux qui avaient la même énergie sans champ se séparent (notons que cette effet est très faible). Il est alors possible de faire des transitions entre ces niveaux, en absorbant ou en émettant un photon d'énergie correspondante à la différence d'énergie entre les niveaux⁸. Si on trace le spectre d'absorption de cet atome d'hydrogène (encore une fois, de la même façon qu'en spectro UV-visible, mais avec des longueurs d'onde de 0.1 – 1 m), on obtiendra donc un pic.

Si maintenant, on considère un atome d'hydrogène dans une molécule, il ne sera plus soumis au champ extérieur (id est imposé par l'expérimentateur) B_0 , mais à $B_0 + b$ où b est le champ créé par les électrons voisins de l'atome d'hydrogène. Par exemple, la figure 3 montre que la fréquence de résonance n'est pas la même pour un atome d'hydrogène dont le carbone n'est entouré que d'atomes d'hydrogène et lorsqu'il est entouré d'atomes de chlore.

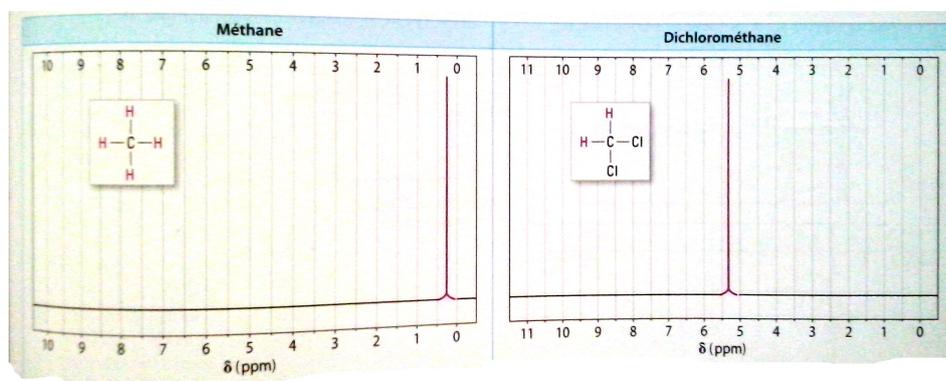


FIGURE 3 – Spectres RMN du méthane et du dichlorométhane. ↗ Belin Chimie TS nouveau programme p 221.

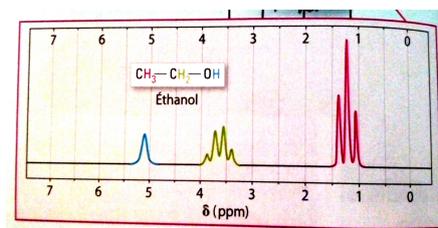


FIGURE 4 – Spectres RMN de l'éthanol. ↗ Belin Chimie TS nouveau programme p 220.

Sur la figure 3, on voit que l'axe des abscisses est gradué en déplacement chimique δ (ppm). Comme la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie dépend du champ magnétique appliqué, et que celui-ci dépend du dispositif

8. On peut faire l'analogie avec le LASER ou tout système d'émission/absorption entre deux niveaux.

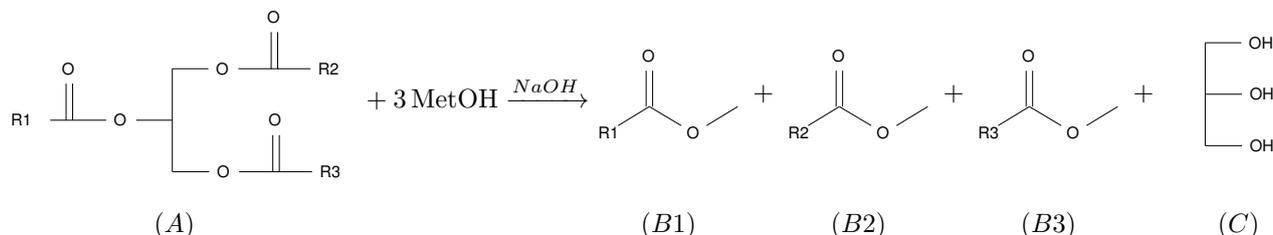
expérimental, il convient de remplacer la fréquence par une autre grandeur, δ , pour pouvoir comparer des spectres tracés avec des appareils différents.

Pour les molécules qui comportent des atomes d'hydrogène sur deux atomes de carbone voisins (ex : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, figure 4), on a plus un seul pic, mais $n + 1$ pics, où n est le nombre d'atomes d'hydrogène voisins (règle des $n + 1$ pics).

Enfin, si deux atomes d'hydrogène ont exactement les mêmes atomes dans les mêmes disposition dans leur voisinage (on dit qu'ils sont équivalents), l'intégrale du pic sera deux fois plus grande.

3.2 Exemple : Synthèse d'un biodiésel

On effectue la synthèse suivante, qui est une transestérification.



Le triglycéride d'acide gras (A) est issu d'une huile végétale (ici huile d'olive), qui peut être une huile alimentaire recyclée. De plus, la combustion du biodiésel ((B1), (B2) et (B3)) ne libère que le CO_2 capté par la photosynthèse de la plante dont l'huile est issue, et pas de composé soufré⁹ contrairement au diesel issu du pétrole. C'est donc une synthèse qui s'inscrit dans le développement durable.

La réaction est un réarrangement du squelette carboné et il n'y a pas de changement des groupes caractéristiques. La spectro IR ne peut donc pas être utilisée ici.

Synthèse du biodiésel

⚡ JFLM2 p 89

⊖ Préparation 15 min Attente 30 min Passage 5 min¹⁰

Matériel : De quoi faire un montage à reflux, une ampoule de coulée, une ampoule à décanter.

Produits : Huile d'olive, cristaux de soude, méthanol.

Protocole :

- Dans un ballon tricol, mettre 60 ml d'huile d'olive, le munir d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à eau et chauffer à 60 °C.
- Dissoudre dans un bain à ultrasons tiède 0.34 g de cristaux de soude dans 12 ml de méthanol. Introduire cette solution dans l'ampoule de coulée. Laisser couler goutte à goutte.
- Au bout de 30 min à 1 h, arrêter le chauffage.
- Décanter dans une ampoule à décanter.

On n'a pas de spectro RMN sous la main, mais JFLM l'a tracé pour nous (figure 5). On voit que les pics correspondant à la liaison entre les trois esters a disparu. Par contre, un pic est apparu correspondant au CH_3 du biodiésel.

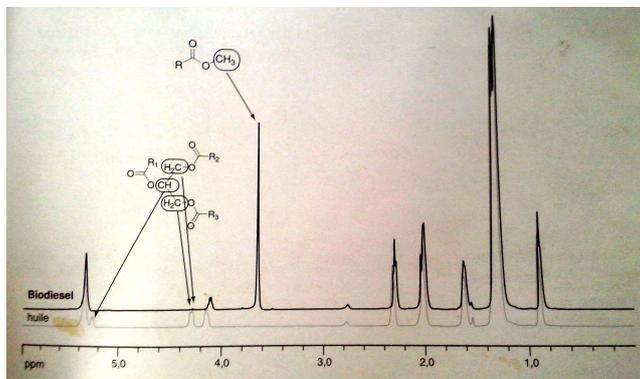


FIGURE 5 – Spectres RMN du réactif et des produits. ⚡ JFLM2 p 93.

9. responsable des pluies acides

10. Seule cette dernière étape est faite durant la leçon.

Conclusion

Nous désirions trouver des alternatives aux méthodes de caractérisation chimique car celles-ci présentaient différentes contraintes dont nous voulions nous affranchir. Pour cela, nous avons réinvesti la spectrophotométrie utilisée en cinétique, et introduit la spectro IR, donnant des informations sur les groupements et la spectro RMN donnant des informations sur l'agencement des différentes fonctions. Nous avons donc trouvé des alternatives viables et efficaces aux caractérisations chimiques.

Nous venons de voir la technique de la RMN. C'est cette technique qui est utilisée en IRM (imagerie par résonance magnétique), sur les protons de l'eau, mais cette fois on ne s'intéresse plus au spectre, mais à la répartition spatiale.

On aurait également pu parler de la spectro de masse, qui permet de connaître la masse d'une molécule.

Questions et Commentaires