

LC09 – CARACTÉRISATIONS PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE (LYCÉE)

4 novembre 2016

Guillaume Jung & Charles Paleo

*-Do you think that spectroscopy is dead for the physicists ?
-Dead is when the chemists take over the subject.*

ARTHUR LEONARD SCHAWLOW

Niveau : Lycée

Programme officiel

Il n'y a aucun commentaire disponible sur cette leçon relativement nouvelle. Voici cependant les objectifs donnés par le programme officiel :

- Spectre UV-visible : Loi de Beer-Lambert. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité. Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.
- Spectre IR : Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.
- Spectre RMN : Identification de molécules organiques à l'aide du déplacement chimique, de l'intégration et de la multiplicité du signal (règle des (n+1)-uplets).

Bibliographie

↗ *Chimie TS Belin (programme 2012),*

↗ *Physique-Chimie TS Bordas (enseignement 2012),*

↗ sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/

→ IR

→ RMN

→ Base de données de spectres IR, RMN...

Prérequis

- base de chimie organique (nomenclature systématique, reconnaissance des fonctions chimiques, représentations de Lewis et de Cram, mésomérie)
- estérification
- liaison hydrogène
- mécanique de base (ressorts)

Expériences

- ☛ Estérification de l'acide salicylique en acide acétylsalicylique
- ☛ Détermination d'une concentration par la loi de Beer-Lambert

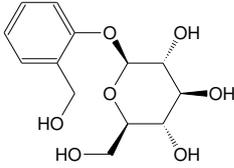
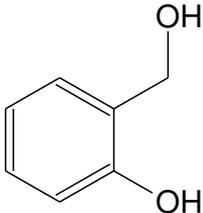
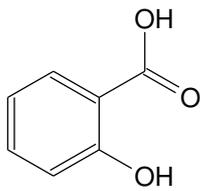
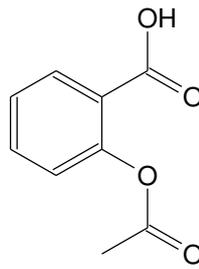
Table des matières

1 Spectroscopie IR	2
1.1 Principe	2
1.2 Analyse d'un spectre : application à l'oxydation de la saligénine	3
1.3 Mise en évidence de la liaison hydrogène	4
2 Spectroscopie RMN	5
2.1 Principe & analyse	5
2.2 Application à l'estérification de l'acide salicylique	5
3 Spectroscopie UV-visible	6
3.1 Principe & couleur d'un composé	6
3.2 Application : détermination d'une concentration	7

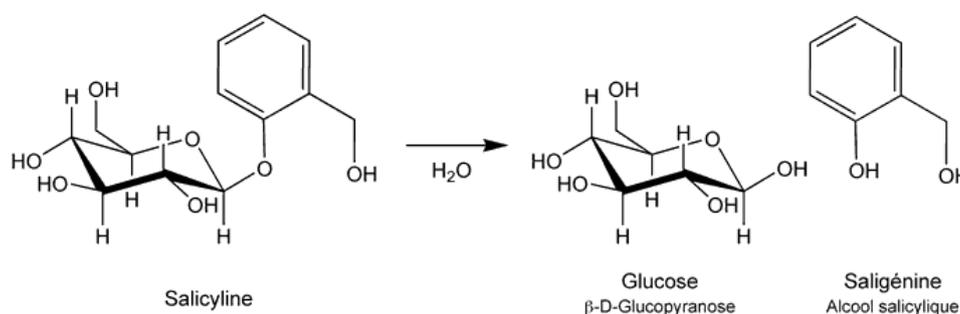
Introduction

Il est souvent nécessaire, en TP comme dans l'industrie, de caractériser les produits obtenus afin de vérifier que la réaction a bien eu lieu. Outre la caractérisation par température de fusion pour des solides (banc Köffler) ou par CCM, les avancées dans le domaine de l'électromagnétisme et l'avènement de la mécanique quantique ont permis de développer de nouvelles techniques de caractérisation basées sur les interactions entre les molécules et les ondes électromagnétiques.

Nous vous proposons ici de baser cette leçon sur la synthèse d'un médicament de première importance : l'aspirine, ou acide acétylsalicylique, à partir d'une plante nommée la reine-des-prés (*Filipendula ulmaria*). Il existe de nombreuses molécules de formules proches ayant un effet antalgique (diminution de la douleur). Parmi lesquelles :

Salicyline	Saligénine	Acide Salicylique	Aspirine
			
étheroxyde, alcool, cycles	ester, alcool, cycle	acide, alcool, cycle	acide, ester

La première étape de cette synthèse est une simple hydrolyse de la salicyline en glucose et en saligénine à l'aide d'acide chlorhydrique :



Cette étape simple ne posant pas de difficulté, nous commenceront directement de la saligénine.

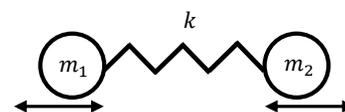
1 Spectroscopie IR

1.1 Principe

✦ Chimie TS Belin (programme 2012)

En présence d'un rayonnement IR ($800 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1 \text{ mm}$, soit une énergie $4 \leq E \leq 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), les liaisons chimiques se mettent à vibrer et ce pour différentes fréquences caractéristiques de leur nature (multiplicité, longueur, polarité...). Il existe plusieurs types de vibration de ces liaisons¹ :

Pour une molécule diatomique, seule existe la vibration d'élongation : il est possible de modéliser ces vibrations par un ressort de raideur k reliant deux masses m_1 et m_2 . On définit alors la masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ qui permet une expression de la fréquence de vibration $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. On en déduit que plus la liaison est forte (liai-

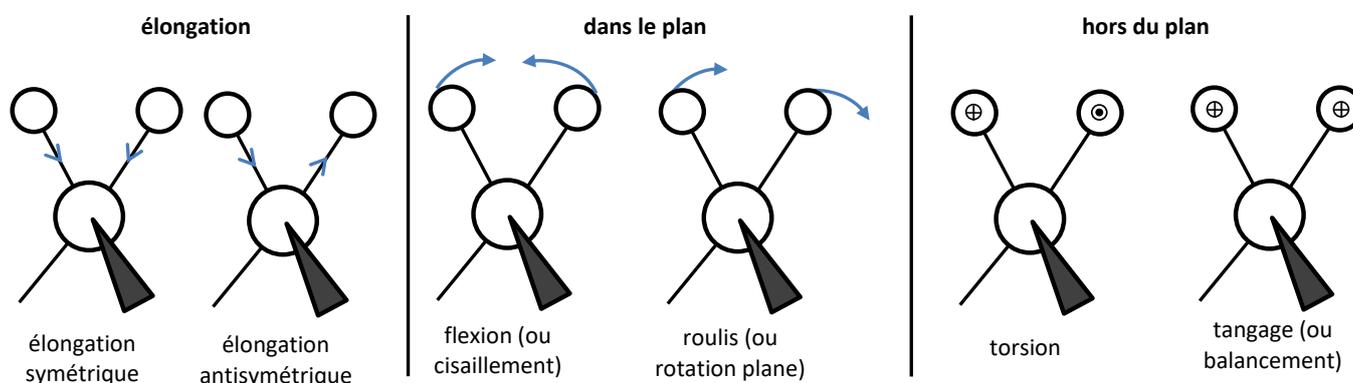


Vibration d'élongation pour une molécule diatomique.

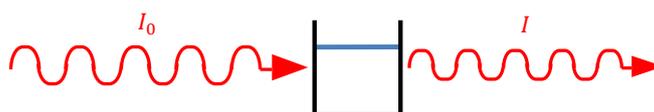
1. C'est le moment de danser ou de dessiner.

son multiple), plus k augmente et plus la fréquence correspondante est élevée. Une molécule diatomique ne peut réaliser que des vibrations d'élongation.

Pour une molécule polyatomique, de nombreux modes supplémentaires sont possibles.



Modes de vibration d'une molécule polyatomique.



Intensité lumineuse avant et après passage dans l'échantillon.

On envoie donc un rayonnement IR I_0 sur la cuve contenant le produit à analyser et on récupère en sortie l'intensité transmise I , puis on trace l'absorbance $A = I/I_0$ (ou la transmittance $T = 10^{-A}$) en fonction de $\sigma = 1/\lambda$ (en cm^{-1} , on a donc $\sigma = \nu/c$). On gradue dans le sens des valeurs décroissantes de σ , de 4000 à 500 cm^{-1} .

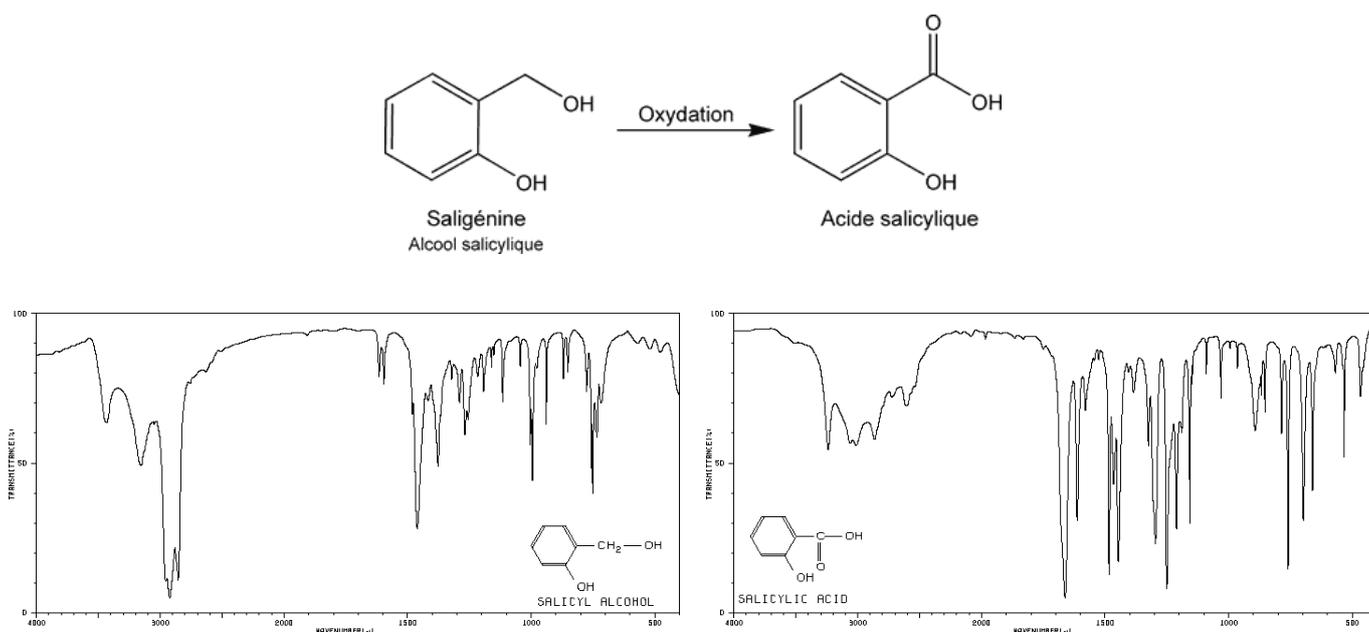
1.2 Analyse d'un spectre : application à l'oxydation de la saligénine

On distingue deux zones distinctes sur le spectre :

- $4000 > \sigma > 1400 \text{ cm}^{-1}$: bandes caractéristiques des liaisons O–H, N–H, C–H, C=O et C=C.
- $1400 > \sigma > 500 \text{ cm}^{-1}$: "empreinte digitale", propre à un composé donné (plus complexe).

Type de liaison	σ (en cm^{-1})	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O–H (phase gazeuse)	3500-3700	fine	moyenne
O–H (phase condensée)	3200-3400	large	forte
N–H (phase gazeuse)	3300-3500	fine	faible
N–H (phase condensée)	3100-3300	large	forte
C–H	2900-3100	large	moyenne à forte
C=O	1700-1800	fine	forte
C=C	1500-1700	variable	moyenne à forte

Revenons à notre synthèse d'aspirine : La seconde étape est une oxydation (hors-programme) de la saligénine en acide salicylique (mieux vaut utiliser KMnO_4 plutôt que le réactif de Jones car le trioxyde de chrome est dangereux) :

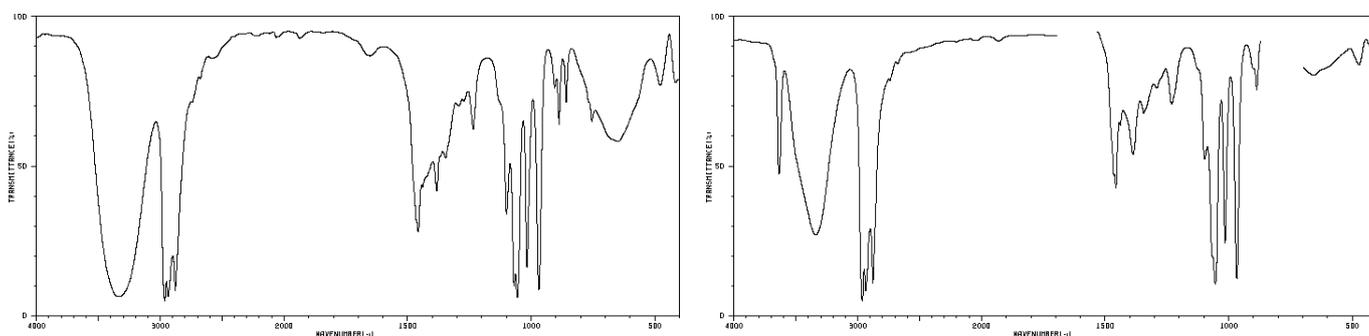


Spectres IR de la saligénine (à gauche) et de l'acide salicylique (à droite).

Le spectre IR de la saligénine présente un pic fort assez étroit vers 2900 cm^{-1} qui témoigne de la présence de plus de liaisons C–H que dans l'acide salicylique. Au contraire, un pic étroit et très fort vers 1700 cm^{-1} est visible dans le spectre de l'acide salicylique, caractéristique des liaisons C=O.

1.3 Mise en évidence de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est également visible sur les spectres IR : un même composé en phase liquide ou gazeux ne donnera pas exactement le même spectre. Pour le propanol :



Spectres IR du propanol en phase liquide (à gauche) et gazeuse (à droite).

En phase gazeuse, vers 3600 cm^{-1} , un pic très fin se découpe, caractéristique de la liaison O–H : la liaison hydrogène n'est pratiquement pas présente du fait de l'agitation et de l'éloignement des molécules. En phase liquide, ce pic est absent, la liaison O–H pouvant plus difficilement vibrer.

La spectroscopie IR est une technique puissante permettant de mettre en évidence la présence de liaisons caractéristiques. Cependant elle permet difficilement de voir la structure globale du composé.

2 Spectroscopie RMN

2.1 Principe & analyse

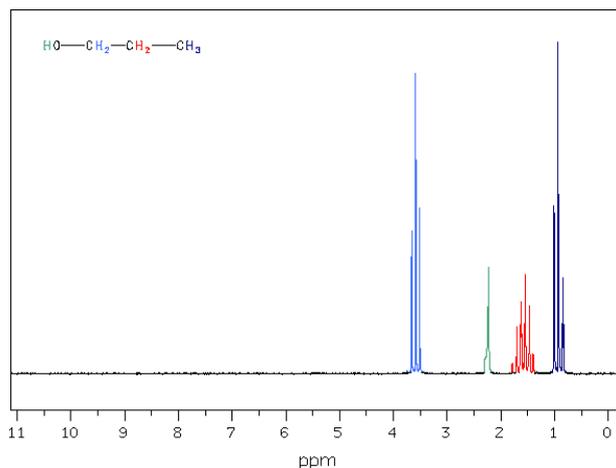
➤ Physique-Chimie TS Bordas (enseignement 2012)

Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les noyaux d'atomes de spins non nuls s'alignent sur le champ magnétique. Il peut alors être soit parallèle, soit anti-parallèle. La différence d'énergie entre ces deux états peut être franchie par l'émission ou l'absorption de photons de fréquence de résonance $\Delta E = h\nu$. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique à cette fréquence, les protons passeront donc d'un niveau inférieur à un supérieur si la fréquence est la bonne. C'est la RMN, résonance magnétique nucléaire. Nous nous intéressons ici à la RMN du proton, c'est-à-dire à la RMN des noyaux d'hydrogène.

Blindage et déblindage : L'environnement d'un proton va modifier sa fréquence de résonance. En particulier, plus le proton est proche d'un atome électronégatif, plus sa fréquence de résonance sera grande. On parle de déblindage fort. Les électrons proches vont en effet avoir tendance à écranter le champ magnétique imposé, d'où le terme de "blindage" (de l'anglais *blind* signifiant aveugle).

Déplacement chimique : En abscisse d'un spectre RMN, on représente non pas la fréquence mais le déplacement chimique δ en parties par million (ppm). Ce déplacement est donné par :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$



où ν_{ref} est la fréquence de résonance de protons pour une molécule de référence, par exemple le tétraméthylsilane (TMS), de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, dont les protons sont très faiblement déblindés ce qui permet de situer les fréquences de résonance des autres protons à sa gauche (axe croissant vers la gauche), et ν_0 la fréquence envoyée.

Protons équivalents : Des hydrogènes sont dits équivalents si leur substitution par un autre atome donne, pour chacun d'entre eux, des molécules identiques ou énantiomères. Des hydrogènes équivalents ont le même déplacement chimique.

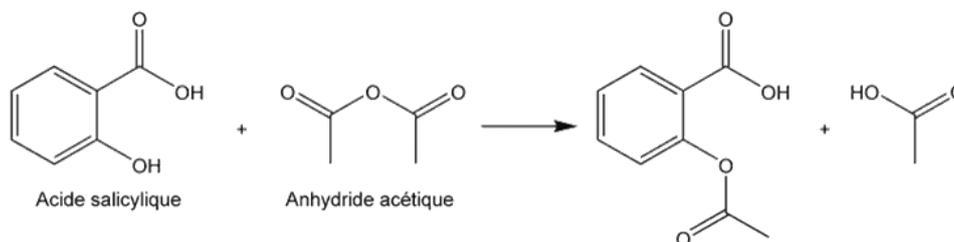
Intégration : La hauteur relative des paliers de la courbe d'intégration donne le nombre de protons dans chaque groupe équivalent.

Multiplicité : Un groupe de protons équivalents possédant n groupe de protons équivalents est caractérisé par un signal de $n + 1$ pics, de hauteur relative donnée par les coefficients du binôme de Newton.

Les tables permettent également de repérer certaines structures comme un signal autour de 7 ppm (groupement phényle), un signal fortement déblindé vers 11 ppm (aldéhydes et cétones énolisables)...

2.2 Application à l'estérification de l'acide salicylique

La dernière étape de la synthèse de l'aspirine est une estérification : il s'agit de passer de l'acide salicylique à l'acide acétylsalicylique à l'aide de l'acide éthanoïque ou de l'anhydride éthanoïque :





Estérification de l'acide salicylique en acide acétylsalicylique

⚡ jflm 2

⊖ préparation : 25 min ; présentation : 2 min

Estérification à 100% au programme lycée.

- Introduire 5 g d'acide salicylique dans un ballon
- Préparer un bain marie à environ 70°C
- Ajouter 10 mL d'anhydride éthanóique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré
- Mettre un réfrigérant à air sur le ballon et chauffer 20 min.
- Après ces 20 min, éteindre le chauffage et ajouter petit à petit de l'eau froide (destruction de l'anhydride restant)
- Agiter jusqu'au début de la cristallisation

Purification par recristallisation.

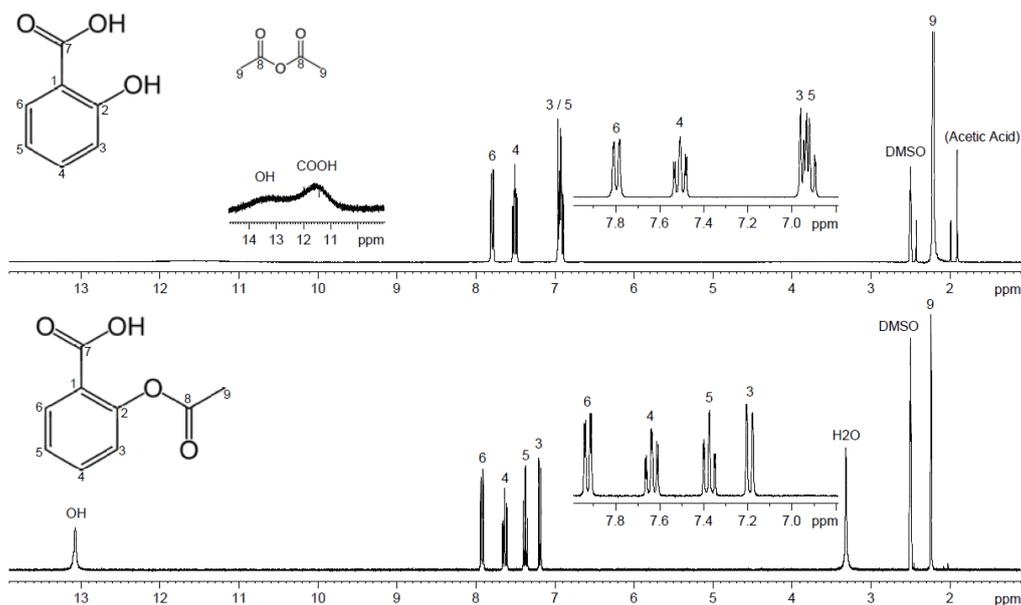


FIGURE 1 – Comparaison des spectres RMN (DMSO = diméthylsulfoxyde ($(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$)).

⚡ Une synthèse réussie n'est pas tout. Il faut également réaliser un calcul de rendement et donc avoir accès à la concentration en notre produit.

3 Spectroscopie UV-visible

3.1 Principe & couleur d'un composé

⚡ Chimie TS Belin (programme 2012)

La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption des OEM par les espèces chimiques pour des longueurs d'ondes ($200 \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$). Certaines substances vont absorber certains rayonnement tandis, ce qui va leur donner une couleur dans le domaine visible : un objet le jaune et le bleu apparaîtra donc rouge. Une espèce n'absorbant aucune lumière du spectre visible est incolore.

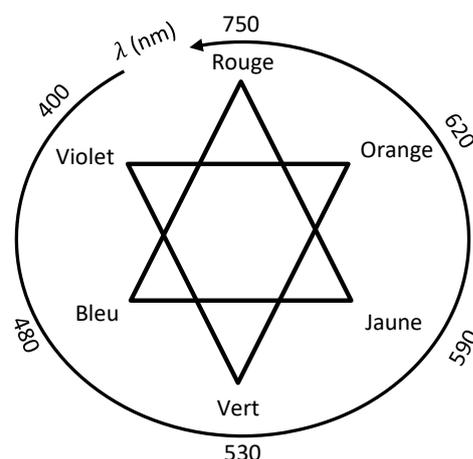
Dans ces spectres, on trace donc l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde envoyée.

La concentration en une espèce donnée étant la seule absorbante est donnée par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \varepsilon(\lambda) \times l \times c$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est appelé coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), l la longueur de la cuve (en cm) et c la concentration de la substance absorbante (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Choix de la longueur d'onde : On comprend donc qu'il faut se placer autour d'une longueur d'onde où le coefficient d'extinction molaire est le plus grand. On trace déjà l'absorbance sur une large plage de fréquences, ce qui permet de choisir la longueur d'onde où A est maximal. Pour les espèces colorées, on peut envoyer les ondes de fréquence opposées à la couleur de cette espèce (on envoie donc du violet si l'espèce est jaune).



Détermination de la concentration : La loi de Beer-Lambert nous permet de tracer une droite dite d'étalonnage avec des solutions de concentration connue, ce qui nous donne accès à c en fonction de A .

3.2 Application : détermination d'une concentration

La solution d'aspirine est à priori incolore. L'astuce consiste à repasser à l'acide salicylique par ajout de soude puis à faire réagir l'acide salicylique pour former une espèce colorée à l'aide de Fe(III) :

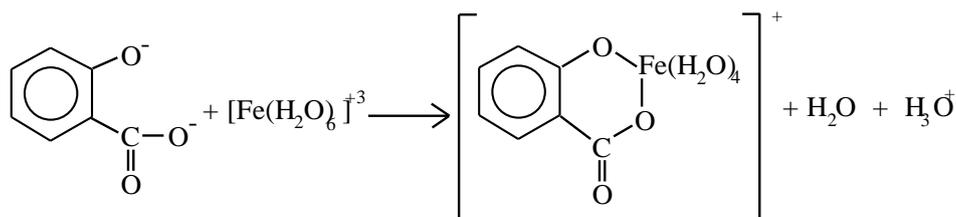


FIGURE 2 – Complexation de l'acide salicylique en une espèce colorée.

L'espèce ainsi formée a une forte coloration rose, d'où le choix d'une longueur d'onde de travail de 530 nm.

Détermination d'une concentration par la loi de Beer-Lambert

✍ jflm 2 p160

⌚ préparation : 25 min ; présentation : 5 min

- Courbe d'étalonnage
- Utiliser un paquet d'Aspégic 500
- Diluer d'un facteur 10
- Utiliser le spectrophotomètre

Conclusion

Les spectroscopies IR et RMN donnent des informations complémentaires sur la présence d'un composé tandis que la loi de Beer-Lambert nous donne accès à une concentration. Ces techniques ont le grand avantage d'être non destructives et rapides. À noter que la spectroscopie UV-visible peut également être utilisée pour suivre l'évolution de la concentration en fonction du temps et donc à la cinétique de la réaction.

Remarques & Commentaires