

LC9: CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE.

11 janvier 2018

Oliver Tolfts & Florence Pollet

Spectrodrole
UN HOMME EN MANQUE D'INSPIRATION.

Niveau : Lycée

Extrait du programme TS

Analyse spectrale	
Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectres UV-visible Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.	<i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.</i> Exploiter des spectres UV-visible.
Spectres IR Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.	Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels. Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
Spectres RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : - du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.	Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

Bibliographie

🔗 *Chimie PCSI*, Schott

🔗 *Microméga Physique-Chimie TS Hatier*, Antczak

🔗 *Chimie expérimentale 2 JFLM*

→ Cours clairs sur les différentes spectroscopies, notamment la RMN.

→ Description des 3 spectroscopies au lycée

→ Synthèse de l'aspirine et formation du complexe coloré

Pré-requis

- Groupes caractéristiques
- Formule développée
- Liaisons hydrogènes
- Notion d'onde électromagnétique
- Notion d'électronégativité

Expériences

- 🔥 Spectre UV-visible d'une solution colorée
- 🔥 Synthèse de l'acide acétylsalicylique (recristallisation durant la leçon) et analyse de spectres

Table des matières

1 Spectroscopie UV-Visible	2
1.1 Principe	2
1.2 Analyse de spectre	2
1.3 Couleur d'une solution	3
2 Spectroscopie Infra-Rouge (IR)	3
2.1 Principe	3
2.2 Analyse de spectres.	3
2.3 Influence des liaisons hydrogènes	4
3 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	4
3.1 Principe	4
3.2 Position et forme des signaux	4
3.3 Lecture d'un spectre	5

Introduction

Lors de synthèses organiques il est nécessaire de pouvoir caractériser les produits obtenus. Pour cela des méthodes comme les CCM, les mesures de température de fusion ou d'indices de réfraction peuvent s'avérer très utiles. Aujourd'hui nous présentons de nouvelles méthodes d'analyse de composés chimiques très puissantes : les méthodes spectroscopiques. La **spectroscopie** est l'étude des systèmes par les propriétés spectrales des ondes électromagnétiques qu'ils émettent ou absorbent. L'interaction d'une onde électromagnétique avec le composé étudié nous permet d'accéder à des informations sur la nature des molécules étudiées.

1 Spectroscopie UV-Visible

1.1 Principe



On envoie une onde électromagnétique monochromatique sur l'échantillon à analyser. L'échantillon d'analyse est ici une solution homogène. Dans le cas de la spectroscopie UV-Visible la longueur d'onde de l'onde incidente se situe entre 200 et 800 nm. L'onde interagit ensuite avec l'échantillon et pour certaines longueurs d'onde, l'échantillon absorbe partiellement l'onde. La mesure de l'intensité I en fonction de la longueur d'onde permet de caractériser l'échantillon, c'est ce que l'on appelle spectre de l'échantillon. Il faut faire un "blanc" : mesure du spectre de la cuve avec le solvant uniquement pour s'affranchir de l'absorption de ces éléments.

1.2 Analyse de spectre

On définit l'absorbance $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ avec I l'intensité mesurée après le passage par l'échantillon et I_0 l'intensité de référence obtenue avec le blanc.

La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance en fonction de la concentration et de la longueur de la cuve : $A = \epsilon lc$. ϵ est le coefficient d'extinction molaire (ou coefficient d'absorption molaire), c'est une grandeur caractéristique de l'entité chimique étudiée qui dépend aussi de la longueur d'onde, du solvant et de la température.

On remarque que l'absorbance se situe entre 0 (l'échantillon n'absorbe pas) et l'infini (l'échantillon absorbe toute l'onde incidente). En pratique, on se place à des concentrations suffisamment faibles pour que $A \in [0; 3]$. Lorsque l'on obtient le spectre d'absorption d'une solution, on peut le comparer à des spectres de références et vérifier leur correspondance. Cette méthode d'absorption est également utilisée pour réaliser des dosages : on peut déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Spectre UV-Visible d'une espèce colorée.

📖 Livre utilisé : JFLM 2 p. 160

⌚ Temps nécessaire à l'expérience : 5min (15 minutes en préparation)

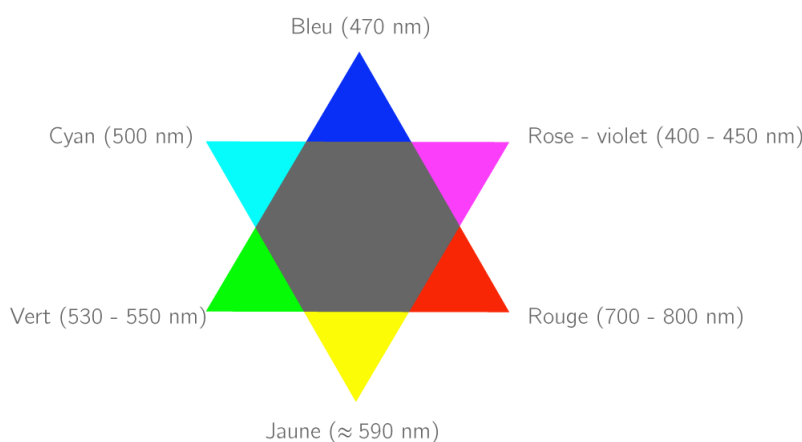
On regarde ici le spectre d'un complexe de Fer III avec l'acide salicylique. Cette technique permet d'obtenir un composé coloré à partir d'un composé transparent (l'acide salicylique en solution aqueuse) et d'obtenir la concentration d'une solution d'acide salicylique à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Ici nous ne détaillerons pas la méthode mais la technique expérimentale : on établit le spectre dont on détermine les caractéristiques principales. (λ_{max} et $\epsilon_{\lambda_{max}}$)

Cette manipulation est l'occasion de faire le lien/transition entre le spectre UV-Visible et la couleur d'une solution.

1.3 Couleur d'une solution

La couleur d'une solution peut-être expliquée par son spectre dans le visible. En effet lorsqu'une solution absorbe les longueurs d'ondes du spectre associé à une couleur, la solution possède la couleur complémentaire de celle-ci.



Le complexe formé précédemment absorbe dans le vert, on peut ainsi expliquer sa couleur violette.

2 Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

2.1 Principe

Le principe est le même que pour la spectroscopie UV-Visible. On utilise ici des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde situées dans (grosse surprise) l'infra-rouge. ($\lambda \in [2500; 25000]\text{nm}$).

La différence fondamentale réside dans le fait que pour de telles longueurs d'onde, les ondes électromagnétiques interagissent avec les liaisons covalentes au sein de la molécule, tandis que pour la spectroscopie UV-Visible l'onde électromagnétique interagit avec la molécule entière. L'absorption issue de liaisons remarquables sont tabulées et l'analyse de spectres permet ainsi de déduire la présence ou non de groupes caractéristiques au sein des molécules qui constituent l'échantillon.

2.2 Analyse de spectres.

On introduit la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ ($T \in [0; 1]$) et le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ($\sigma \in [400, 4000] \text{ cm}^{-1}$), plus adaptés à l'étude des spectres IR. Un spectre IR est ainsi la donnée de la transmittance en fonction du nombre d'onde.

La zone du spectre pour laquelle $\sigma \in [400, 1500] \text{ cm}^{-1}$ est appelée empreinte digitale. Nous ne nous intéresserons pas à cette zone dont la compréhension dépasse de loin le cadre de ce cours.

Le reste de la courbe contient les informations qui nous intéressent, en repérant et en caractérisant les bande d'absorption (position, longueur, intensité) on peut remonter, à l'aide des données tabulées, aux différentes liaisons présentes dans les molécules constituant l'échantillon (projection d'une table de données).

Méthode d'analyse :

1. Repérer les liaisons présentes dans la formule développée de la molécule.

2. Lister les bandes d'absorption attendue d'après la table de données.
3. Vérifier la compatibilité du spectre et de la formule développée.



Recristallisation de l'acide acétylsalicylique et analyse des spectres.

📖 Livre utilisé : JFLM 2 p150.

⌚ Temps nécessaire à l'expérience : 5min (30 minutes en préparation)

On reprend la synthèse après avoir filtré le brut réactionnel.

Recristallisation dans un mélange eau/méthanol (50/50). On pourrait faire le spectre IR si il était à disposition, à priori il ne le sera pas aux oraux. On suppose que Florence a manipulé de façon remarquable et que le spectre qu'elle aurait obtenu est le même que celui dans la base de données :D.

2.3 Influence des liaisons hydrogènes

On remarque que pour la liaisons O-H, deux valeurs sont tabulées (la valeur pour la liaison dite "liée" et la valeur pour la liaison dite "libre"). En effet jusqu'à présent on a toujours considéré que les molécules étaient seules, or certains observations s'expliquent en considérant les interactions inter-moléculaires. Lorsque le produit est susceptible de faire des liaisons hydrogène, la bande d'absorption liée à la liaison O-H s'en trouve modifiée. Le spectre IR dépend donc aussi de la concentration du produit (très dilué : peu de liaisons inter-moléculaire, pur : plus d'interactions possibles).

La spectroscopie IR nous permet ainsi d'obtenir des informations sur les liaisons au sein des molécules qui constituent notre échantillon. Néanmoins nous n'avons toujours pas d'outils pour caractériser la chaîne carbonée. La spectroscopie par RMN permet de répondre à cette problématique.

3 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

3.1 Principe

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire permet d'obtenir des informations sur le squelette carboné d'une molécule par les atomes d'hydrogènes liés aux carbones. On place l'échantillon dans un champ magnétique $\vec{B}_0$ et on envoie une onde radio ($\lambda > 1m$) qui va interagir avec les noyaux d'hydrogènes (appelés protons). Ils vont entrer en résonance et émettre un signal à une fréquence ν .

Le signal émit par un proton dépend de son environnement chimique, c'est donc de l'analyse de ces différents signaux que l'on trouve des informations sur le squelette de l'espèce étudiée. Certains protons possèdent le même environnement chimique, on introduit ainsi la notion de **protons équivalents**. Ceux-ci émettront le même signal.

Les protons se trouvant sur un même carbone tétraédrique sont équivalents. Si la molécule possède un plan de symétrie, les protons symétrique sont des protons équivalents.

3.2 Position et forme des signaux

EN abscisse d'un spectre RMN on trouve le **déplacement chimique** $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$ (en partie par millions) où ν est la fréquence du signal émis par le proton étudié, ν_{ref} est une fréquence de référence (TMS) permettant de placer une origine et ν_0 est une caractéristique de l'instrument de mesure. Ainsi le déplacement chimique, contrairement à la fréquence mesurée est indépendant de l'instrument de mesure, ce qui est plus pratique pour comparer différents spectres.

Le déplacement chimique dépend donc de l'environnement chimique du proton étudié et plus un atome d'hydrogène est proche d'un atome électronégatif ou d'une double liaison plus son déplacement chimique augmente.

En regardant d'un peu plus près le spectre RMN de l'acide acétylsalicylique on voit que chaque signal est en fait un amas de pics. On définit alors la **multiplicité** du signal (le nombre de pics) : $m = n + 1$ avec n le nombre de voisins du proton étudié. Deux protons H_a et H_b sont voisins s'ils sont liés de la manière suivante : $H_a - C - -C - H_b$.

Le dernier critère important est l'**aire** du signal étudié : elle est proportionnelle au nombre de protons équivalents associés au signal. Cela est représenté en général par une courbe d'intégration.

Nous avons désormais toutes les informations nécessaires pour interpréter le spectre RMN de l'aspirine.

3.3 Lecture d'un spectre

Méthodologie :

Spectre	Environnement chimique
nombre de signaux	nombre de groupes de protons équivalents
aire du signal	nombre de protons dans le groupe associé au signal
multiplicité	nombre de voisins
déplacement chimique	proximité des atomes électronégatifs

On applique ceci pour le spectre étudié :

1. 6 signaux $\Rightarrow$ 6 groupes de protons.
2. Le signal de droite a une aire 3 fois plus grande.
3. Il y a deux doublets et deux triplets $\Rightarrow$ deux groupes avec 1 voisins et deux groupes avec 2 voisins.
4. Les groupes plus proches de l'atome d'oxygène ont un déplacement chimique plus important.

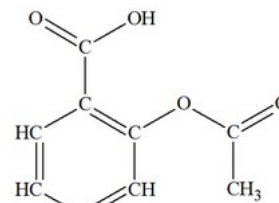


FIGURE 1 – Formule développée de l'acide acétylsalicylique.

La lecture du spectre RMN est bien compatible avec la formule développée de la molécule. La spectroscopie RMN permet donc d'étudier l'environnement chimique des atomes d'hydrogène et donc de déterminer la structure de la molécule.

Conclusion

Au cours de cette leçon nous avons étudié 3 types de spectroscopie.

Spectroscopie UV-Visible	Absorbance, couleur, dosage spectrophotométrique
Spectroscopie IR	Liaisons au sein de la molécule et groupes caractéristiques
Spectroscopie RMN	Squelette carbonné et formule développée de la molécule

Chacune apporte des informations différentes elles sont donc complémentaires. La découverte de la spectroscopie comme technique de caractérisation non destructive a permis de grandes avancées par exemple dans l'étude des mécanismes. En effet si l'on parvient à isoler un intermédiaire réactionnel on peut alors le caractériser et valider ou invalider un mécanisme proposé.

Questions, commentaires

- Enlever le principe de la spectro-UV visible pour gagner du temps (vu en seconde).
- Le correcteur propose de faire le spectre UV de l'aspirine mais pas de spectre UV aux oraux, ni IR. Reste le spectre visible.
- Faire une méthodologie pour la lecture du spectre IR et expliquer plus en détails les signaux en RMN.
- Il existe un logiciel libre SPECAMP (possible de le faire installer) pour analyser des spectres, on peut ajouter dans la base de données des spectres trouvés sur internet.
- ◆ Quand est abordé la spectro au lycée ? UV-visible en première. Non en seconde. En première, Loi de Wien avant Beer-Lambert.
- ◆ Différence spectromètre/spectrophotomètre ? Spectromètre c'est le principe général, photo pour UV-visible
- ◆ OdG des énergies mises en jeu ? Non.
- ◆ D'autres spectroscopies que ça ? Spectrométrie de masse, champ magnétique sépare des fragments d'une molécule en fonction de la masse. Donne masse molaire notamment.
- ◆ Avantage de spectroscopie par rapport aux titrages ? Temps de réponse ? Spectro pas destructive. Lien avec détermination de mécanismes ?

- ◆ Lien avec la synthèse
 - ◆ Quel type de réaction ? Addition-élimination
 - ◆ Peut illustrer la sélectivité ?
- ◆ Spectro UV-visible, c'est quoi, les deux ? La lampe c'est quoi dedans ? Quartz-iode
- ◆ Principe spectrophotomètre ? Quels éléments ? Source lumineuse de lumière blanche, réseau qui décompose la lumière, passe par l'échantillon et capteur CCD qui relève l'intensité lumineuse en fonction de
- ◆ Cuves en quel matériau ? Toujours ? Plastique, pas toujours, c'est juste moins cher. Dans l'UV ça marcherait pas, on utilise des cuves en quartz.
- ◆ UV lointain sous vide ?
- ◆ Beer-lambert : marche toujours ? Non, concentration faible pour pas d'interaction entre molécules.
- ◆ Autres conditions ? Pas de suspension, homogène, et mono-chromatique.
- ◆ : propriété intrinsèque de la molécule : dépend que de la molécule ? Non, solvant, température et λ .
- ◆ Placée à $\lambda_{\max}$: pourquoi ? Meilleure sensibilité et moindre incertitude. Montrer à un élève. Au maximum, variation de A assez faible, alors que sinon on a un A plus important.
- ◆ Pourquoi bandes ? Continue.
- ◆ Niveaux mis en jeu ? Niveau des orbitales.
- ◆ Pourquoi c'est si large ? Je sais pas.
- ◆ Le spectro sature : terme approprié ?
- ◆ Acide salicylique, étude du complexe en disant qu'il n'absorbait pas dans le visible. Et dans l'UV ? J'ai pas essayé. Et à ton avis ? Comment on repère une molécule qui absorbe dans l'UV ?
- ◆ C'est quoi un groupe chronophore ?
- ◆ Spectre on l'a pas vu, mais tu dis que ça prend du temps. C'est vrai pour tous ? Non, dépend de la rapidité de ?
- ◆ Spectro envoie toutes les λ sur la cuve ? Comment traiter la mesure après ? Analyse spectrale.
- ◆ « Quand y'a beaucoup de liaisons conjuguées, ça absorbe dans le visible » : comment on appelle cet effet ? Pourquoi $\nearrow$ liaisons conjuguées $\Rightarrow$ déplace λ dans le rouge ? Abaisse ou augmente niveaux d'énergie.
- ◆ « Couleur perçue = complémentaire de absorbée » : avec un mélange ? On aura une combinaison des couleurs. Deux bandes d'absorption vert et jaune $\Rightarrow$ absorption dans le bleu, selon l'intensité des bandes.
- ◆ Toutes les molécules sont-elles susceptibles d'absorber dans l'IR ? J'dirais oui.
- ◆ Qu'est-ce qu'il se passe quand on envoie IR sur molécule ? Absorption avec modèle du ressort...
- ◆ Combien de types de vibrations ? Élongation (IR), déformation.
- ◆ Règle des $n+1$? Nombre de pics (multiplicité) = nombre de voisins + 1. 2 voisins $\Rightarrow$ 3 pics. Voisins définis par liaison entre deux carbones...
- ◆ Propan-1-ol : carbon numéro 2. « Propan-1-ol a 2 voisins, donc sextuplet. »
- ◆ H portés par un même carbone peuvent-ils coupler ? Pas s'ils sont équivalents.
- ◆ Différence entre magnétiquement équivalent et chimiquement équivalents ?
- ◆ Intensité des doublets et triplets ? 1-2-1, triplet : 1-3-3-1. Quadruplet : 1-4-6-4-1.
- ◆ Distance entre deux pics ? Constante de couplage. Dépend de quoi ? Des voisins vus. Dépend du champ appliqué ? On se limite à quel couplage ? Les voisins. Plus loin ? $C=C$.