

LC08 CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIES EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

31 mai 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

⚡ JFLM¹

⚡ Un livre de terminale

→ Expériences

→ Pour le cours

Préquis

- Formules topologiques des molécules
- Groupements caractéristiques

Expériences



Table des matières

1	Spectroscopie UV-visible	2
1.1	Principe et loi de Beer Lambert	2
1.2	Analyse d'un spectre	2
2	Spectroscopies IR	3
2.1	Principe de fonctionnement	3
2.2	Exemple de spectre	3
3	Spectres RMN	4
3.1	Principe	4
3.2	Exemple et lecture de spectre	4

Introduction

Lorsque l'on fait des synthèses organiques, il est primordial de savoir si le produit obtenu est bien celui qui est désiré. Il faut donc trouver une manière de caractériser ce qui est obtenu. Une de ses manières est la caractérisation par spectroscopie qui exploite l'interaction du produit avec la lumière.

1 Spectroscopie UV-visible

1.1 Principe et loi de Beer Lambert

On envoie de la lumière visible à une certaine longueur d'onde $\lambda \in [200, 800]nm$ avec une intensité I_0 sur une cuve. La lumière sort avec une intensité I . On définit l'absorbance par $A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)$. Avant la mesure, il faut faire ce que l'on appelle le blanc : on fait une mesure de référence avec juste la cuve qui sera soustraite ensuite aux mesures faites avec la solution désirée dedans. Ainsi, seule l'influence de la solution sera prise en compte.

La loi de Beer-Lambert permet de relier la concentration de l'espèce colorée à l'absorbance :

$$A = \epsilon l C$$

ϵ est le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve et C la concentration de l'espèce qui absorbe. Si jamais il y a plusieurs espèces absorbantes, alors on somme les contributions :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

Cela permet de suivre en direct l'évolution de la concentration d'une solution. Ici, nous allons nous intéresser plutôt à mettre en évidence un spectre UV-visible simple en tant qu'exemple.

1.2 Analyse d'un spectre



De l'aspirine colorée

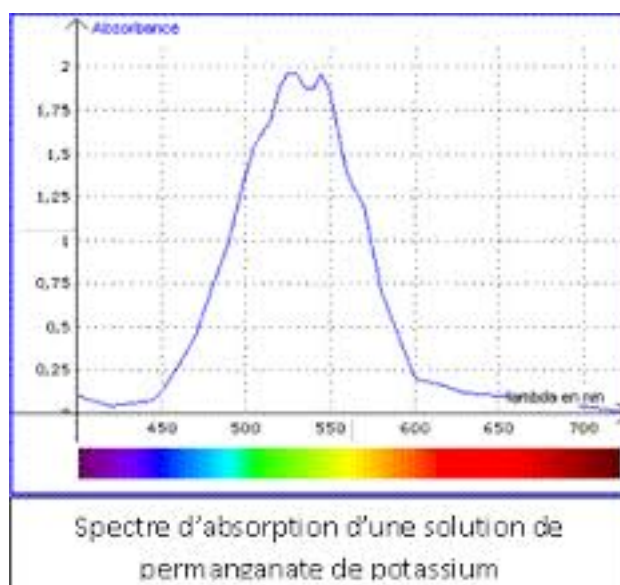
➤ JFLM2 p 160

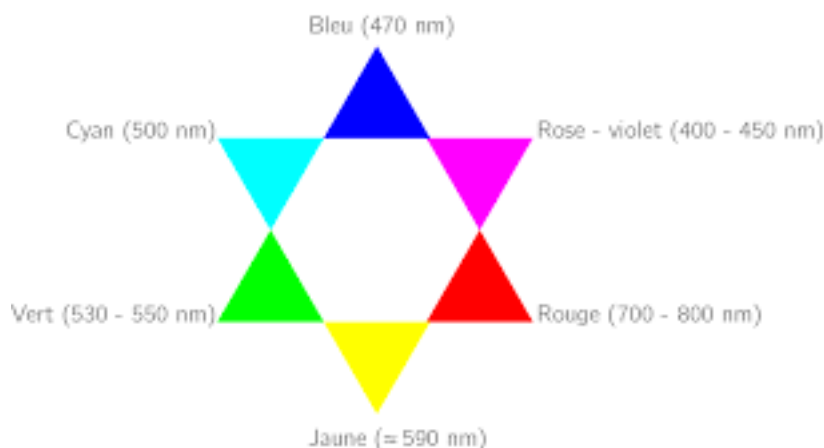


Matériel : Pas grand chose

Produit : Fe(III) et acide salicylique.

On fait le spectre et on le discute (λ_{max} , A_{max}). On fait le lien avec l'étoile des couleurs.





On remarque néanmoins que cette technique de caractérisation possède une grosse lacune : elle ne s'applique qu'à des espèces qui absorbent dans le visible. Comme faire lorsque l'on a des solutions incolores ?

2 Spectroscopies IR

2.1 Principe de fonctionnement

Une liaison entre deux atomes peut se comporter comme un ressort et se mettre à vibrer. Elle peut tourner ou bien s'étirer. Ces mouvements se font à une certaine fréquence à laquelle correspond une certaine longueur d'onde. Ces longueurs d'onde se situent dans l'infrarouge. Les spectres IR tirent donc profit des types de liaisons dans une molécule et donc plus particulièrement des groupes caractéristiques.

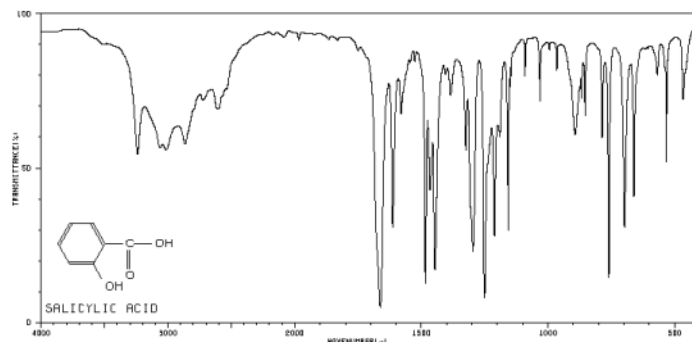
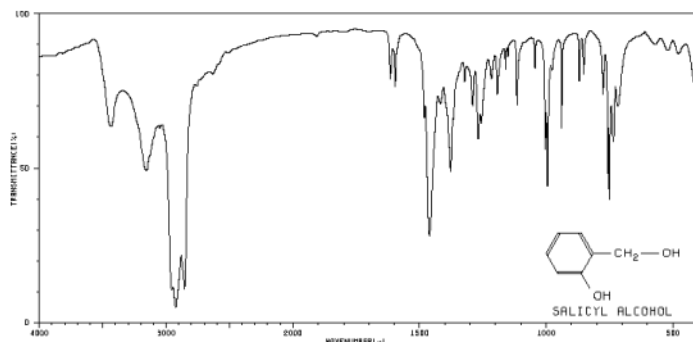
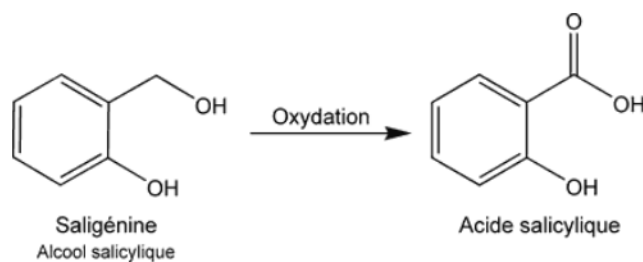
2.2 Exemple de spectre

Par rapport au spectre UV/visible, on change les axes : on met en abscisses la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ et en ordonnée, on utilise plutôt le nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

On distingue 2 zones :

- $4000 > \sigma > 1400 \text{ cm}^{-1}$: bandes caractéristiques des liaisons OH, NH, CH, C=O et C=C
- $1400 > \sigma > 500 \text{ cm}^{-1}$ zone plus complexe

Pour synthétiser l'aspirine dont nous avons parlé plus tôt, une méthode consiste à oxyder la saligénine :



Pour lire les spectres, on utilise des tables :

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3 030 – 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 – 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C – C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C – Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C – I		Iodoalcane	500 – 600	Forte

Encore une fois, cette technique de spectroscopie présente des défauts : deux molécules peuvent avoir les mêmes groupements caractéristiques sans être identique. On utilise alors ce qu'on appelle des spectres RMN.



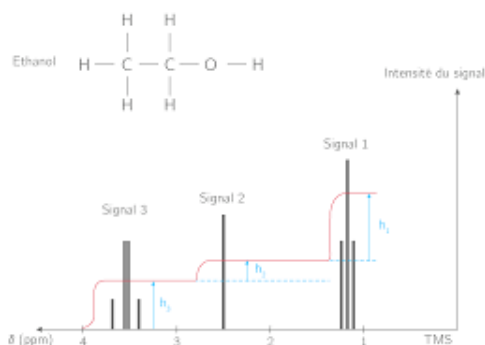
3 Spectres RMN

3.1 Principe

On s'intéressera dans le cadre de ce cours uniquement à des spectres RMN du proton. On soumet la molécule à un champ magnétique \vec{B} à une certaine pulsation ω . Selon l'environnement d'un proton, il va résonner avec le champ à une certaine pulsation et on verra donc un pic apparaître sur le spectre.

3.2 Exemple et lecture de spectre

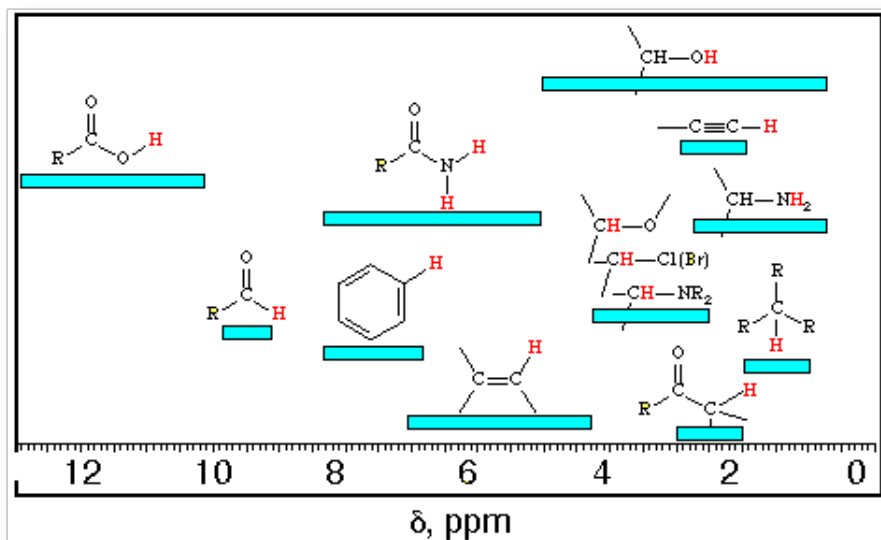
Pour expliquer, spectre simple :



Un proton avec n protons voisins donne un n-uplet.

L'intégration est proportionnelle au nombre de protons.

Enfin, il y a des tables pour aider.



Estérification de l'acide salicylique en acide acétylsalicylique

⚡ JFLM2

⊖

Matériel : de quoi faire un chauffage à reflux.

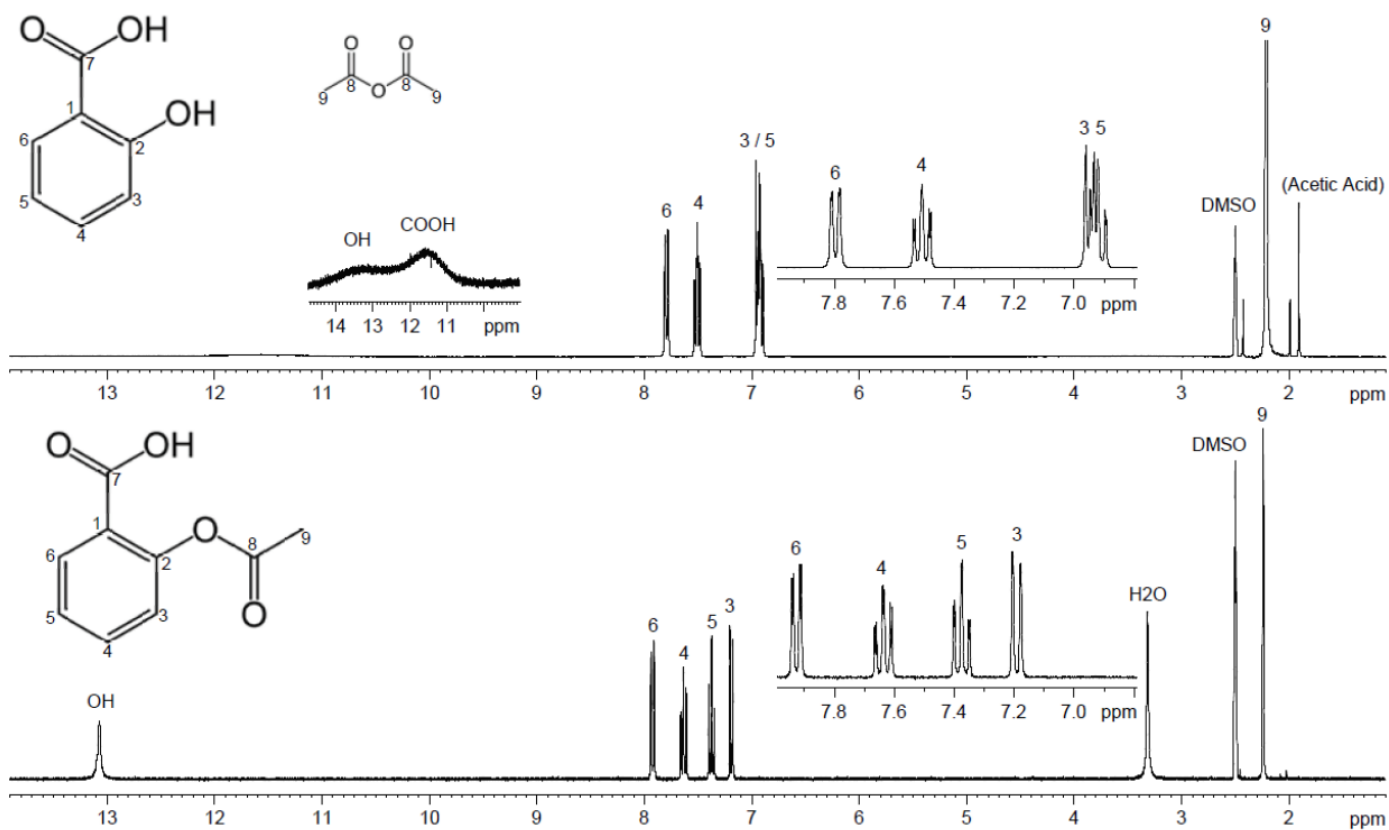
Produits : acide salicylique, anhydride éthanoïque et acide sulfurique concentré

Protocole :

- Introduire 5g d'acide salicylique dans un ballon
- Ajouter 10 mL d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour catalyser la réaction.

tion

- Faire chauffer à reflux pendant 20 min
- Attendre que ça refroidisse et que ça recristalle



Questions

Est-ce qu'on peut trouver la structure de la molécule à partir du spectre RMN ?

Critère pour compter les voisins d'un proton ?

La loi de Beer-Lambert est-elle valable dans l'IR ? Quel est le processus microscopique qui permet de faire de la spectroscopie UV-visible ?

Expliquer les valeurs relatives des bandes IR caractéristiques des liaisons C-O et C-H ? (il fallait raisonner à partir de l'analogie mécanique, on prend la liaison comme un ressort, on a la fréquence propre en fonction de la masse réduite...)

A quoi on peut s'attendre si on veut faire le spectre IR de CO₂, qu'est-ce qu'on observe expérimentalement ?

Comment identifier une amine primaire et une amine secondaire par spectroscopie IR, ODG du nombre d'onde correspondant ?

Quand est abordé la spectro au lycée ?

Différence spectromètre/spectrophotomètre ? Spectromètre c'est le principe général, photo pour UV-visible

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

Spectro UV-visible, c'est quoi, les deux ? La lampe c'est quoi dedans ? Principe spectrophotomètre ? Quels éléments ? Quartz-Iode, Source lumineuse de lumière blanche, réseau qui décompose la lumière, fente qui sélectionne λ passe par l'échantillon et capteur CCD

Cuves en quel matériau ? plastique ou quartz selon si UV

UV lointain sous vide ?

Beer-lambert : marche toujours ? Non, concentration faible pour pas d'interaction entre molécules. Pas de suspension, homogène, et mono-chromatique

Placée à I_{max} : pourquoi ?

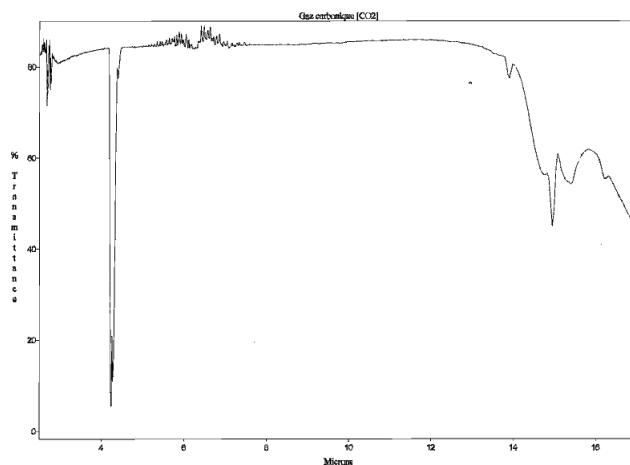
C'est quoi un groupe chromophore ?

Différence entre magnétiquement équivalent et chimiquement équivalents ?

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.

Réponses :

- Je pense que c'est pas toujours possible mais pourquoi...
- Ce sont les protons en α du carbone sur lequel le groupe de protons étudié est rattaché
- La loi de Beer-Lambert est valable dans l'IR.
- Spectre CO₂ : <https://planet-terre.ens-lyon.fr/article/gaz-effet-serre.xml>



- "Pour les amines et amides primaires, on observera DEUX bandes d'élongation correspondant aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique alors que pour les amines et amides secondaires, on observera UNE SEULE bande correspondant à l'élongation symétrique." 1ère bande entre 3300 et 3500 cm^{-1} , 2ème bande entre 3200 et 3400 cm^{-1} pour les amines primaires. Amines secondaires : entre 3100 et 3500 cm^{-1}
- La spectroscopie ça a l'air d'être terminale.
- "Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons" "Dans une molécule organique un groupe d'atomes constitue un groupement chromophore s'il modifie l'intervalle des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés par cette molécule."

Remarques

-