

LC12 – Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

4 juin 2021

Pascal Wang & Clément Gidel

Niveau : lycée

Commentaires du jury

Bibliographie

- *Dunod, Chimie, PCSI, Fosset*¹
- *Grécias, Chimie, PCSI, Grécias*²
- *La chimie expérimentale, JFLM*³

- Cours détaillé
- Cours plus concis
- Expériences.

Prérequis

- Fonctions chimiques et nomenclature.
- Quantification des niveaux d'énergie.
- Spectrophotomètre UV-visible, loi de Beer-Lambert.
- Spectre électromagnétique.
- Dosage par étalonnage.

Expériences

- ☞ Synthèse de l'aspirine (JFLM). Diluer par 2 les solutions sinon l'absorbance dépasse 2. (Obsolète)
- ☞ Dosage par étalonnage de l'aspirine commerciale (JFLM)

Table des matières

1 Spectroscopie IR	4
1.1 Principe de la spectroscopie IR	4
1.2 Lire un spectre IR	5
2 RMN	7
2.1 Principe	7
2.2 Lire un spectre RMN	7
2.3 Application à la synthèse de l'aspirine	8
3 Spectroscopie UV-Visible	11
3.1 Principe de la spectroscopie	11
3.2 Spectroscopie UV-visible	11
3.3 Application au dosage de l'aspirine	12

Préparation

- Synthèse de l'aspirine (JFLM). Diluer par 2 les solutions sinon l'absorbance dépasse 2.
- Dosage par étalonnage de l'aspirine (JFLM)

Ressources : fiche bb pour la présentation, les attributions et les compléments, manuel Belin pour l'esprit des programmes, specam pour les spectres.

Passage : utiliser beaucoup de couleurs

Questions : équation de synthèse de l'aspirine, mécanisme de l'estérification (cf. LC 01), déroulement des autres étapes, réaction de Cannizzaro et mécanisme, tout sur la théorie sur la spectro RMN, IR (cf. fiche), l'influence du/des fréquences de travail, de la résolution, RMN 2D, du carbone 13, spectro IR en ATR,

Plan : Clément

Le diapo de Pascal / Laura est très complet. Le découpage en trois parties c'est vraiment, cool il faut insister sur la complémentarité des trois méthodes. **Il faut cependant un peu le réorganiser**

La synthèse de l'aspirine est pour moi HS. Par contre le dosage par étalonnage de l'aspirine en spectro UV-visible est OK.

Intro : Comme Pascal on prend l'aspirine comme fil directeur. L'aspirine est incolore en solution,

I) Spectroscopie UV-Visible.

1) Principe de la spectroscopie. On doit commencer par une première sous partie où on donne l'idée générale de la spectro avec support sur schéma, OK Pascal a ça. L'idée c'est de dire à la fin qu'on a en gros 3 domaines de fréquences qu'on va explorer pour extraire différentes infos.

2) UV-visible. On encadre le domaine de fréquences et on dit qu'on donne des exemples intuitifs comme le colorant de la menthe. On dit ce qu'on trace en fonction de quoi ect ect.. Rappel sur la loi de Beer Lambert.

3) Application au dosage de l'aspirine. On dit qu'on va transformer l'aspirine dans sa base conjuguée (via hydrolyse) pour rendre dans le visible. On peut alors montrer un spectre avant/après et montrer que maintenant on absorbe bien dans le visible. L'idée alors c'est d'utiliser ce spectre pour faire un dosage par étalonnage et déterminer la quantité d'aspirine dans un cachet. **Les calculs sont à faire/ trouver une ref. La manip n'est pas compliquée mais on doit en prendre soin car c'est la seule manip de la leçon.**

Transition : Cependant en cours de réaction on peut pas faire cette transfo, on veut caractériser rapidement...

II) Spectroscopie IR

1) Principe. On donne le principe, l'animation de la molécule de CO₂ pour faire sentir que les bandes dépendent du type de liaison est cool.

2) Lecture. Empreinte digitale, bandes caract. les diapos de Pascal sont bien on peut alors donner un premier exemple sur l'acide benzoïque + le cas de la liaison hydrogène/

3) Cas de l'aspirine. On utilise maintenant tout ça pour faire la lecture de l'aspirine et notamment la diff entre acide salicylique et acétylsalicylique. On reprend notre fil rouge en disant qu'on a pu caractériser notre produit lors d'une synthèse et que ça c'est cool alors que l'UV visible est un peu plus restrictif (nécessite d'absorber dans le visible!!). Protocole dans le JFLM 2. **Astuces manip : ça absorbe facilement ! J'ai utilisé une solution de chlorure de fer III et ça absorbe déjà pas mal même sans acide salicylique, ça doit venir de là... l'idée serait peut être de diluer tout ça afin d'avoir une absorbance moins élevée ! Comme l'absorbance montre jusqu'à 4 on peut faire une dilution *2.**

III) RMN

1) Principe. On reprend la dernière partie du spectre qu'on exploite, on dit qu'on va encore plus précisément dans la structure des composés chimiques.

2) Lecture. Fil rouge éthanol pour simplifier.

3) Cas de l'aspirine. Cela permet de confirmer a posteriori qu'on a vraiment le bon produit et pas seulement les groupes caractéristiques

CCl : **Il s'agit du message clé : IR = groupe fonctionnels, RMN = structure complète.** L'uv visible quand à elle c'est plus restrictif mais peut être utile quantitativement, bonne complémentarité (c'est non plus une technique de caractérisation mais une technique de quantification / contrôle de qualité plus quantitative).

Introduction

Caractérisation en synthèse organique Comme il a pu être vu dans des cours et TPs précédents, une synthèse organique, c'est-à-dire une succession de réactions qui produisent un composé carboné, est toujours accompagnée d'une analyse des produits de la réaction afin de vérifier que la réaction s'est bien déroulée. Similairement, en industrie, on veut vérifier que le protocole de synthèse de produits pharmaceutiques produit le médicament désiré. En TP, il est possible d'utiliser différentes techniques de contrôle de pureté telles que la mesure du point de fusion sur banc Kofler ou la réalisation d'une CCM.

Caractérisation par spectroscopie Nous allons ici vous présenter deux techniques caractérisation basées sur la spectroscopie développée au cours du XX^{ème} siècle grâce aux avancées de la mécanique quantique, notamment sur quantification des niveaux d'énergie et leur structure, ainsi que les progrès technologiques de l'instrumentation. Basé sur l'interaction entre la lumière et la matière, la spectroscopie est un moyen privilégié d'étude des propriétés physico-chimiques (température, composition) des sources de rayonnement, des objets astronomiques aux sources colorées fabriquées par l'Homme. Elle est également un instrument irremplaçable d'analyse des espèces chimiques d'origine variée, notamment issues du domaine du vivant.

Spectrophotométrie UV-visible Avant de présenter les méthodes spectroscopiques modernes, on va rappeler le principe de la spectrophotométrie UV-visible. Comme il a été abordé dans un cours précédent, la mécanique quantique montre que les états énergétiques accessibles à une entité chimique (atome, ion, molécule) sont quantifiés. Dans le domaine UV-visible, les états concernés sont les états d'excitation des électrons. **On montre une molécule de bleu patenté : les électrons concernés sont ceux des doubles liaisons conjuguées (système π)** L'échantillon peut alors absorber une partie du rayonnement qui correspond à la fréquence qui réalise $h\nu = E_2 - E_1$. **On fait un dessin.** On mesure alors le rayonnement atténué en sortie. *En fait le composé le réémet de manière isotrope, ce qui conduit à l'atténuation du faisceau directionnel.* Ainsi, on comprend que si on irradie une substance d'un rayonnement électromagnétique, le rayonnement à la sortie sera modifié et perd en intensité. **On commente le diaporama.** En regardant quelles longueurs d'ondes sont absorbées et avec quel taux, on peut donc remonter aux niveaux d'énergie, dont la structure est caractéristique de la molécule étudiée.

Exemple : couleur du sirop de menthe On peut par exemple étudier le sirop de menthe. On voit que son spectre UV-visible comporte deux maxima, qui correspondent aux deux colorants qui le composent : le jaune de tartrazine et le bleu patenté. **On pointe les maxima qui coïncident sur le diaporama.**

Bonus : sirop de menthe et sucre inverti Le sirop de menthe contient du "sucre inverti". Le sucre inverti est un mélange équimolaire de glucose et de fructose obtenu par hydrolyse du saccharose. Le nom de « sucre inverti » vient de l'inversion du plan de polarisation de la lumière polarisée : une solution de saccharose dévie ce plan vers la droite (le saccharose est dit « dextrogyre »), le mélange glucose-fructose résultant de l'hydrolyse du saccharose le dévie vers la gauche (le fructose est lévogyre). Il y a donc inversion du sens de rotation qui tournait à droite avec le saccharose et tourne à gauche après hydrolyse, d'où sucre « inverti ».

Bonus : jaune de tartrazine C'est un colorant azoïque, avec N=N, reliant deux noyaux benzéniques.

Discussion sur spectroscopie UV-visible L'avantage de la spectroscopie UV-visible est son accessibilité : on trouve un spectrophotomètre dans tous les lycées de France. Elle est facilement mise en oeuvre pour des dosages de composés colorés. Les désavantages sont que c'est une technique spécifique pour les composés qui absorbent dans l'UV-visible et qui est destructive pour les composés qu'on doit transformer en espèces absorbant dans le visible, comme l'acide acétylsalicylique. De plus, lorsqu'on élabore un protocole de synthèse et on veut savoir quelles molécules sont produites pendant la synthèse. Il est important de pouvoir identifier des composés a priori inconnus. La spectrophotométrie permet difficilement de deviner à quel composé on a affaire, ne serait-ce que sa famille.

Synthèse de l'aspirine à partir de l'écorce de saule Dans cette leçon, on s'intéresse à la synthèse de l'acide acétylsalicylique, principe actif de l'aspirine, à partir de l'acide salicylique pour montrer l'intérêt des techniques spectroscopiques. C'est le médicament le plus produit dans le monde, à raison 40 000 tonnes par an. **On montre les différents intermédiaires qui permettent de le synthétiser à partir de la salicyline présente dans l'écorce de saule.** *Aujourd'hui, on la synthétise plutôt avec des composés phénol de l'industrie pétrochimique.* **On ne s'intéresse pas à la première étape, qu'on projette à titre indicatif.** Cependant, la saligénine, l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique sont incolores en solution. On ne peut pas directement utiliser la spectrophotométrie UV-visible. **On dessine la formule de l'acide acétylsalicylique au tableau.** *En fait, en faisant réagir avec du fer (III), on peut produire un complexe coloré.*

Bonus : mécanisme des étapes La première étape est une hydrolyse. La deuxième est une oxydation par le

réactif de Jones KMnO_4 . La troisième est une estérification, par ex : avec anhydride éthanique.

Généralisation du principe de la spectroscopie Même si les spectromètres modernes peuvent fonctionner différemment, on peut généraliser le principe de ce dispositif. L'idée est toujours d'analyser la réponse de l'échantillon en envoyant un rayonnement électromagnétique en entrée. Le rayonnement passe à travers l'échantillon. **On montre le schéma bloc : rayonnement incident, composé, états d'énergie E_2 et E_1 , absorption si $h\nu = E_2 - E_1$, rayonnement transmis.** Grâce à ces informations, on peut alors remonter aux types de liaisons, aux atomes et même à la géométrie de la molécule. C'est l'idée de la spectroscopie.

Définition : Les méthodes spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Domaines spectroscopiques Selon le rayonnement envoyé, on sonde différents types de niveaux d'énergie et donc différents types de propriétés de la molécule. **On montre le diapo avec le spectre, les types d'énergie, le nom de la spectro.** On va voir trois types de spectroscopies qui correspondent à trois domaines spectraux : UV-visible, IR, RMN et donc sondent des caractéristiques différentes de la molécule.

Objectifs On va notamment aborder 32 techniques spectroscopiques associées à 2 domaines de longueur d'onde différents : IR et RMN (radiofréquences). On va voir comment appliquer aux deuxième et troisième étapes de la synthèse de l'aspirine.

1 Spectroscopie IR

1.1 Principe de la spectroscopie IR

Utilisation de la spectroscopie IR La spectroscopie IR a été développée en 1950 et permet facilement de déterminer les groupements caractéristiques d'une molécule. Comme la spectroscopie UV-visible, on s'intéresse aux niveaux d'énergie excités d'une molécule, sauf qu'ici la nature des excitations est différente et donc le domaine spectral est différent.

Nature des transitions : vibrations En IR, on s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes. Comme un ressort, une liaison covalente peut vibrer le long de son axe. **On montre des ressorts qui relient deux boules.** Elle peut aussi se déformer, ce qui donne des variations temporelles des angles entre les liaisons covalentes. Sur la molécule de CO_2 , cela se traduit par <https://www.chemtube3d.com/vibrationsco2/> : vibration symétriques, antisymétriques.

Domaine spectral : infrarouge, nombre d'onde Dans l'état fondamental, la molécule est au repos. Les situations de vibration correspondent à des niveaux d'énergie excités de la molécule. Par exemple, la liaison est d'autant plus forte lorsque la multiplicité augmente et lorsque la différence d'électronégativité est grande. Pour les liaisons usuelles en chimie organique, la transition entre l'état au repos (fondamental) et l'état excité a lieu dans l'infrarouge. Par rapport à l'UV-visible, on change d'échelle d'énergie, dans le spectre on va dans l'IR. *C'est pour ça qu'on observe des bandes larges dans la spectro UV-visible : une transition électronique s'accompagne d'une réorganisation de niveaux de vibration, ce qui explique la largeur des spectres.* La gamme de longueur d'onde est de $\lambda \sim 2,5\text{--}6\mu\text{m}$, ou en terme de nombre d'onde $\sigma \sim 200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ en nombre d'onde. Pour les vibrations de la molécule de CO_2 , la vibration d'élongation symétrique est à 1373 cm^{-1} et antisymétrique se trouve à 2438 cm^{-1} .

Dépendance de la fréquence : illustration expérimentale

Masse-ressort dans le domaine macroscopique Vidéo : <https://youtu.be/FJBPNJR2QJU?t=241>. Au début, on a des oscillations du système masse-ressort. Si on augmente la masse, la période d'oscillation augmente. Si on accroche deux ressorts en parallèle, la période diminue car la constante de ressort équivalente double. On peut le voir en tirant les ressorts : il faut tirer plus fort pour produire une élongation égale.

Message : (i) la période d'oscillation dépend de la masse du ressort et de la raideur/multiplicité.

Vibration dans le domaine microscopique Dans le domaine microscopique, la période est reliée à la longueur d'onde du rayonnement correspondant par $\lambda = cT$ soit $\sigma = 1/(cT)$ Ainsi,

le nombre d'onde d'une liaison dépend (i) du type d'atome et (ii) la multiplicité de la liaison (double, triple). Plus la liaison est forte, plus la fréquence associée est élevée et plus σ est élevé. Quelques fois l'environnement et le milieu (solvant).

1.2 Lire un spectre IR.

Spectre de l'alcool benzylique Sur l'exemple du spectre de l'alcool benzylique, on va voir comment lire un spectre IR. Ouvrir le spectre sur Specamp.

Abscisse et ordonnée Dans un spectre IR, en on porte en abscisse le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ en cm^{-1} et en ordonnée $T = I/I_0$ la transmittance (comme en spectrophotométrie UV-visible Les bandes vers le bas sont donc des bandes d'absorption : ainsi,

faible transmittance indique forte interaction rayonnement-molécule

Spectre de bandes Un spectre IR est un "**spectre de bande**" : succession de bandes, qui s'étendent dans le domaine $500 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 5000 \text{ cm}^{-1}$. On parle de bandes larges, fines, intenses faibles (cf. diapo).

Domaines On distingue plusieurs domaines : (i) l'empreinte digitale de la molécule $\sigma < 500 \text{ cm}^{-1}$. Il est difficile de l'analyser sans outil informatique, à cause du couplage complexe des modes de vibration. En revanche, comme il est très peu probable que deux molécules aient la même empreinte digitale, comme les humains, cela permet de les identifier en les comparant à une base de donnée. Mais on ne s'y intéresse pas ici. (ii) L'autre zone qui contient des bandes caractéristiques de groupes fonctionnels. On distingue $1000 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 2200 \text{ cm}^{-1}$ vibration d'élongation de liaisons qui n'impliquent pas d'atome H. Cette zone est bien distincte des autres à cause de la faible masse de H. Pour $2500 \text{ cm}^{-1} < \sigma$ c'est l'élongation de liaisons impliquant un atome H.

Caractérisation des bandes Dans ces domaines, on observe des bandes caractérisées par : (i) nombre d'onde (position) (ii) finesse (iii) intensité. On utilise des tables pour remonter aux liaisons associées.

Tables Les caractéristiques des liaisons usuelles sont tabulées et dépendent assez peu de l'environnement pour les reconnaître dans un spectre IR, mais en dépendent quand même assez pour avoir une idée du type de liaison à proximité, par exemple s'il y a une double liaison conjuguée.

Méthode de lecture On va lire le spectre de l'alcool benzylique. On va monter la méthode générale : on répertorie les bandes qu'on observe selon les caractéristiques (i) nombre d'onde (position) (ii) finesse (iii) intensité citées précédemment.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Finesse	Intensité
3320	très large	forte
autour de 3000	fin	moyen
1450 et 1500	fin	intense
1023	fin	intense

Ensuite on lit la table pour les attribuer. La largeur de la bande O-H est due aux liaisons hydrogène.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Finesse	Intensité	Attribution
3320	très large	forte	OH
autour de 3000	fin	moyen	CH
1450 et 1500	fin	intense	C=C
1023	fin	intense	OH

Bonus : attribution des autres pics

- Les bandes à 2880 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} sont les vibrations d'élongation du groupe CH_2 .
- Les trois bandes entre 3000 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} sont les CH du cycle benzénique. Leur nombre d'onde est plus élevé à cause de la liaison C=C à proximité (le ressort est plus raide).
- Les bandes entre 1700 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} de faible intensité sont caractéristiques des noyaux benzéniques.
- La bande à 735 cm^{-1} est due aux déformations angulaires des liaisons C-H aromatiques hors du plan.

- Une bande à 2300cm^{-1} peut être due à la vibration asymétrique de la liaison C=O du CO_2 de l'air. Il y a une bande à 1388cm^{-1} pour la vibration symétrique. La molécule CO_2 n'a pas de moment dipolaire permanent mais certains modes de vibration entraînent une modification de la répartition des charges qui génère un moment dipolaire variant périodiquement. Le diazote et le dioxygène, présents dans l'air ont une molécule symétrique, avec un moment dipolaire qui reste nul. Ces gaz n'absorbent pas en IR.

Application à la caractérisation de l'acide acétylsalicylique Maintenant, on va voir comment utiliser la spectroscopie IR pour vérifier qu'une synthèse organique s'est bien déroulée. On considère la réaction de synthèse de l'acide acétylsalicylique, effectuée en préparation.

Application à la caractérisation de l'acide salicylique On écrit la réaction d'oxydation au tableau pour passer de la saligénine à l'acide salicylique. On voit qu'il y a eu modification d'un groupement hydroxyle en un groupement carboxyle. Sur les tables précédentes, on a vu que les bandes associées à ces deux groupements sont différents. Cela permet donc de déterminer si la synthèse s'est bien déroulée.

Analyse des spectres Les spectres des composés ont des similarités avec l'alcool benzylique : double liaison C=C, OH (sauf qu'il est aromatique ici). Côté réactif, l'alcool salicylique présente un OH à 3500cm^{-1} qui n'est plus présent dans le produit : l'acide salicylique. De plus, côté produit il y a apparition d'une bande à 1700cm^{-1} , c'est la nouvelle liaison C=O. La liaison O-H de l'acide carboxylique est déplacée vers les bas nombres d'onde dans le massif. Ainsi, si on obtient le spectre du bas (cf. diapo) en synthèse, on est assez confiant que l'étape s'est bien déroulée.

Bonus : spectre de l'acide salicylique et acide acétylsalicylique

- On ne s'intéresse pas au domaine en dessous de 1000cm^{-1} .
- A 3250cm^{-1} , on voit un pic caractéristique de OH pour un alcool (libre ici car solide)
- Autour de 3000 on a une bande large caractéristique de OH lié par liaison hydrogène, comme dans le cas des COOH (formation de dimères).
- Autour de 2900 on a une bande large qui correspond aux C-H
- A 1700, on voit le pic d'un C=O d'un COOH (σ réduit car conjugué avec un cycle aromatique).

On superpose avec le spectre IR du produit purifié : l'acide acétylsalicylique.

- On voit que la bande OH libre a disparu \rightarrow le groupement OH a disparu.
- On voit une deuxième C=O à un nombre d'onde plus élevé à 1740 : c'est celui d'un C=O d'un ester. (NB : ici, le COOH est conjugué avec le cycle aromatique, ce qui baisse σ .)
- Bonus : on voit le C-O d'ester.

On peut bien vérifier qu'on a synthétisé l'acide acétylsalicylique.

Message

La spectroscopie IR permet d'identifier les groupes caractéristiques. Notamment, O-H, C=C, C=O, ester.

Mais la spectroscopie IR ne permet pas de déterminer la structure complète du produit synthétisé. Par exemple, des isomères de constitution comme le pentan-1-ol ou le 2-méthylbutan-1-ol (ouvrir Specamp) sont difficilement discernables. On voit sur cet exemple que la spectroscopie IR est efficace pour déterminer les fonctions mais est difficilement exploitable pour obtenir des renseignements sur l'organisation spatiale de la molécule. Même si de nos jours on peut comparer l'empreinte digitale à une base de donnée.



2 RMN

2.1 Principe

Nature des transitions Idem qu'avant, on utilise des transitions énergétiques, cette fois à l'échelle des noyaux des atomes. La compréhension profonde du phénomène sort du cadre de la leçon mais l'image mentale avec laquelle on peut travailler est que certains noyaux (*spin non nul*) se comportent comme des petites aiguilles aimantées qui ont tendance à s'aligner avec un champ magnétique. Attention cette image n'est pas rigoureusement correcte car elle est classique et pas quantique. Mais elle est suffisante pour comprendre le phénomène.

Plaquette des aiguilles

Vidéo : <https://youtu.be/9H8gfyBsZzI?t=40> On met en évidence une l'aimantation permanente d'un aimant permanent en le posant sur une plaquette de boussoles. Les petites aiguilles, elle-même magnétisées, s'orientent dans le sens des lignes de champs de l'aimant permanent. En présence d'un champ magnétique, les aiguilles s'alignés avec le champ.

Niveaux d'énergie microscopique Les noyaux se comportent d'une manière analogue. Quand ils sont alignés avec le champ magnétique, cela correspond à un niveau d'énergie E_1 . Lorsqu'ils sont opposés à B, cela correspond à un niveau d'énergie E_2 . L'énergie de transition est proportionnelle à B.

RMN du proton Ici, on s'intéresse à la RMN de l'hydrogène (1946 Purcell et Bloch), dite du proton. On étudie ainsi les résonances des noyaux d'hydrogène.

Dépendance en l'environnement chimique On a dit que la fréquence de transition du noyau dépend du champ magnétique. Si tous les protons percevaient le même champ magnétique appliqué par le spectromètre, ils résonneraient à la même fréquence ν pour B_{ext} fixé, la RMN n'aurait pas d'intérêt pour l'analyse. En fait, l'environnement chimique d'un noyau change le champ magnétique perçu par un noyau, qui est alors légèrement différent de celui appliqué par le spectromètre. Ainsi la fréquence de transition dépend de l'environnement chimique.

Blindage La fréquence de transition dépend de l'environnement chimique et plus précisément de la présence d'électrons à proximité de l'atome d'hydrogène en question. Ainsi, la fréquence associée à un atome d'hydrogène à proximité d'atomes plus électronégatifs (O,N) sera différente de celle d'un atome d'hydrogène à proximité d'éléments autant/moins électronégatifs que C. On parle de blindage et déblindage : l'image mentale est que les électrons forment un bouclier autour de l'atome, qui diminue le champ magnétique perçu. On voit ainsi que le spectre d'un échantillon comporte des informations concernant l'organisation spatiale.

2.2 Lire un spectre RMN

On peut faire cette partie avec une multitude d'exemples ou utiliser l'éthanol tout le long, ce qui est plus court. Je pense que c'est mieux comme ça.

Spectre de l'acide acétyl salicylique On montre le spectre de l'acide acétylsalicylique ou sinon de l'éthanol Avant de l'exploiter, on définit ce qu'il y a en abscisse et en ordonnée, et on va décrire ce que l'on voit (pics, multiplicité...).

Abscisse, ordonnée En ordonnée, on porte une grandeur proportionnelle à l'absorption. Pour l'abscisse, on veut porter une grandeur liée à la fréquence. On a vu que les fréquences de transition dépendent du champ appliqué. Pour avoir des graphes identiques d'une machine à l'autre, on ne travaille pas avec la fréquence mais avec une grandeur qu'on appelle le déplacement chimique, notée δ sans unité mais s'exprimant en ppm, qui permet de s'affranchir des spécificités des appareils. Le déplacement chimique δ est défini comme $\delta = \nu - \nu_{ref} / \nu_0$ où ν_0 est la fréquence de travail **ODG**: Pour les appareils usuels, $B \sim 1-10$ T, $\nu \sim 60-400$ MHz. Le déplacement chimique nul est fixé par rapport à une référence : le tétraméthylsilane (TMS).

Description d'un signal Un signal est décrit par (i) son déplacement chimique (ii) la multiplicité (iii) son intégration *i.e.* l'aire sous la courbe du signal. On va interpréter leur signification. *D'ailleurs dans les articles de recherche, les spectres graphiques ne sont pas toujours montrés mais décrits dans le texte et éventuellement donnés en annexe.*

Bonus : choix de la référence Pour comparer des signaux d'un spectromètre RMN à l'autre, on utilise un composé servant de référence RMN. Il doit être (i) soluble dans le solvant utilisé (ii) donner un signal RMN intense hors de la zone fréquentielle de travail et (iii) inerte chimiquement. On utilise couramment le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, il possède protons chimiquement équivalents \rightarrow 1 seul pic. Les liaisons sont purement covalentes \rightarrow les protons sont fortement blindés. Le TMS absorbe à la droite du spectre sans perturber les composés usuels, on voit un pic $\delta(\text{TMS}) = 0$. De plus, le TMS est volatil ($T_{eb} = 27^\circ$) donc aisément éliminé. En résumé, le TMS donne un signal singulet intense dans une zone où peu de protons résonnent.

Bonus : choix du solvant Les solvants ne doivent pas absorber dans le même domaine spectral que le soluté. On utilise généralement des composés deutérés (H remplacé par D). Exemples : trichlorométhane deutéré CDCl_3 (chloroforme deutéré, le plus courant), propanone hexdeutérée CD_3COCD_3 , eau lourde D_2O . Lorsqu'on travaille avec un solvant deutéré, on peut se passer d'introduire du TMS dans l'échantillon et utiliser comme référence les molécules partiellement protonées du solvant (CHCl_3 dans CDCl_3 par exemple).

Interprétation du déplacement chimique Le déplacement chimique δ varie typiquement entre 0 (référence) et 12. Les grands δ sont associés aux (i) noyaux déblindés, entourés d'atomes électronégatifs (ii) faible champ nécessaire à appliquer pour effectuer la transition ou fort champ local ressenti (iii) grande fréquence à appliquer pour effectuer la transition, comparé au noyau de référence. Exemple : méthane, chlorométhane, dichlorométhane cf. diapo. Le déplacement chimique augmente à proximité d'atomes électronégatifs.

↓ Mais un spectre RMN ce n'est pas seulement lire δ comme en IR, c'est même principalement regarder les autres caractéristiques du spectre, qu'on va aborder, qui donnent le détail de l'organisation spatiale.

Protons équivalents Un pic ne correspond pas à un atome d'hydrogène. Par exemple, les trois H d'un groupe méthyle sont équivalents par rotation autour de la liaisons. En moyenne, ils voient le même environnement chimique, donc le même champ magnétique donc font leur transition à la même fréquence \rightarrow les trois H donnent un seul pic. On dit que ces protons sont équivalents.

Des protons équivalents ont le même environnement chimique

Exemple : on dessine l'éthanoate de méthyle (cf. diapo) en formule semi-développée au tableau et on entoure les groupes de protons équivalents. Dans l'exemple de l'étherdiméthylque, tous les protons sont équivalents par symétrie.

Intégration La courbe en paliers est proportionnelle à l'aire sous chaque pic, qui est elle-même proportionnelle au nombre de protons équivalents correspondant au pic. Exemple : dans le bromoéthane, on peut attribuer les différents pics avec le déplacement chimique, mais aussi l'intégration (cf. diapo). Pour le TMS, les 12 protons équivalents donnent un signal à forte intégration. On peut utiliser l'intégration pour des suivi et des dosages.

Multiplicité et couplage Un pic peut être multiple. Cela traduit le couplage qui peut exister entre atomes d'hydrogène d'une même molécule. Un noyau crée lui même un champ magnétique qui vient se superposer au champ imposé par l'expérimentateur. Cela peut donc influencer sur le déplacement chimique des voisins.

Deux atomes d'hydrogène voisins, de 3 liaisons, sont dits couplés

Règle des (n+1)-uplets Un proton non couplé admet un singulet. Puis, on admet la règle des (n+1)-uplets : un pic correspondant à un (n+1) uplet traduit le couplage des protons du groupe avec n autres atomes d'hydrogène. A noter qu'un groupe de trois protons équivalents voisin d'un groupe de deux protons équivalents donne un triplet dans le spectre (les contributions de chaque proton sont sommées non superposées). Crucialement, ce sont ces infos de géométrie qui vont permettre de déterminer la structure complète de la molécule. Des fois par manque de résolution, on observe des massifs (ça peut être le cas avec l'aspirine).

Etude d'un spectre Pour déterminer la structure complète de la molécule, il faut coupler l'étude des pics (multiplicité, intégration) au lieu qu'on peut faire entre le déplacement chimique et la position probable des protons dans la molécule (s'aider de la table pour cela).

2.3 Application à la synthèse de l'aspirine

Spectre de l'aspirine Montrer sur Specamp le spectre de l'aspirine. L'attribution est sur diapo mais sans intégration. Sur Specamp, le spectra va pas assez haut en déplacement chimique pour avoir le H de OH.

Méthode d'analyse On fait un tableau (i) signal, déplacement chimique, intégration, multiplicité, couplage, attribution. On attribue les pics, la solution est sur diapo.

Conclusion

On a présenté des techniques spectroscopiques qui ont l'avantage d'être non destructives en générale. On peut les combiner pour déterminer une structure avec les spectres IR et RMN en connaissant la formule brute, on peut suivre la démarche :

- Calculer le nombre d'insaturations pour voir s'il peut y avoir cycles/liaisons multiples
- Utiliser le spectre IR pour déterminer les groupes fonctionnels caractéristique (C=O, C=C, O-H).
- Utiliser le spectre RMN pour déterminer la structure complète.

Cela permet l'identification complète de composés inconnus sans avoir besoin de connaître de valeurs tabulées (température de fusion, indice de réfraction). C'est utile pour détecter des faux médicaments.

Ouverture : autres techniques de spectro (RPE, Raman). La suite : s'entraîner à lire des spectre IR et RMN.

Compléments/Questions

- **Dosage de l'aspirine** Valeur d'absorbance est de 2, ce qui est tout à fait envisageable, mais à quoi doit-on faire attention ? Comment avez-vous choisi les solutions étalons ? Comment auriez-vous fait si vous aviez à faire votre propre gamme ? Quelles sont les sources d'incertitude dans votre dosage ? Comment doser autrement l'aspirine ? Est-ce que l'aspirine est bien soluble dans l'eau ? Est-ce que votre ion fer III peut-être lié à autre chose dans le complexe ? Comment vous expliquez à un élève la formule pour retrouver la masse d'aspirine ? Comment on retrouve la quantité de complexe formé ?
- **RMN** Il y a deux champs pour un spectro RMN, ils servent à quoi ? J'aurais une différence selon que j'utilise un spectro 300 ou 800 MHz ? Quelles autres espèces utilise-t-on en RMN ? Même gamme de déplacement chimique pour la RMN du carbone ? Pourquoi on observe pas de couplage H-C sur vos spectres ? Vous pouvez commenter la distance entre pics pour un multiplet ? Pourquoi on a des pics bien définis en RMN mais des bandes en UV-visible ? Est-ce qu'on peut trouver la structure de la molécule à partir du spectre RMN ? Identifier un pic sur le spectre et expliquer la valeur élevée du déplacement chimique (c'était un benzène, courant de cycle). Critère pour compter les voisins d'un proton ?
- **IR** Sur le spectre IR de l'ester de poire, il y avait un minuscule début de pic au niveau de là où on avait la fonction alcool (j'avais montré le spectre de l'alcool utilisé), comment l'expliquer ? 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 ? couplage.
- 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 ?

Sur les choix

- Pourquoi pas une molécule déjà colorée ? Cela rajoute de la complexation et le fer est un métal lourd. La complexation ? Au programme des STL.
- Comment situer le plan de la leçon dans les niveaux du lycée ? Dosage par étalonnage : en seconde mais pas avec Beer-Lambert et absorbance. Ca vient en première. IR : ancien terminale, première actuellement. RMN : terminale.

Sur le contenu

- Qu'est-ce qu'une synthèse ? Enchaînement de réactions chimiques qui permettent d'arriver à un ou plusieurs produits finaux.
- Chimie organique ? Chimie du carbone.
- Autres techniques d'identification ? Spectrographie de masse. Electroanalyse (électrolyse). Tests de Lucas des alcools.
- Colorants du sirop de menthe ? Bleu patenté et jaune de tartrasine.

- Raies de l'hydrogène ? Lyman, Balmer (célèbre car dans le visible), Paschen...
- Pourquoi l'aspirine ? Dans le programme, il faut relier à la santé et l'environnement.
- Les ions fer III sont-ils stable ? Non, domaine disjoint avec l'eau dans le diagramme E-pH. On peut les stabiliser par complexation (sel de Mohr). Les ions fer II ? Oui car on a vidé la couche 4s. Idem pour Cu^{2+} , Ni^{2+} .
- 6 types de déformations ? 2 vibrations d'allongement/élongation : vibration symétrique/antisymétrique. 4 vibrations de déformation dont 2 dans le plan : rotation, cisaillement et 2 hors du plan : balancement, torsion. Lesquelles sont plus énergétiques ? Les vibrations d'élongation. Les vibrations de déformations, on ne les voit que dans l'empreinte digitale (ou plus loin sous formes d'harmoniques).
- Acides catalyseurs ? Acides sulfuriques, acide nitrique HNO_3 . Le plus fort ? Acide sulfonique APTS.
- Comment séparer des diastéréoisomères en spectroscopie ? Les constantes de couplage en RMN.
- Ordre de grandeur du coefficient d'extinction molaire ? $\epsilon_{max} > 10^3$ mol/L/cm transition forte (fréquente).
- Nombre de modes de vibration en IR : $3N-6$ pour N atomes dans la liaison. $3N-5$ pour une molécule linéaire.
- Est-ce qu'en RMN c'est de l'absorption qui est mesurée ? Ça mesure plutôt la résonance (réponse à un pulse). Principe de la RMN : on mesure la réponse à une impulsion des molécules et leur retour à l'équilibre, lien avec le gyrophare. La plupart du temps il n'y a pas de dimension en ordonnée.
- Que veut dire le terme voisin ? Distance de 3 liaisons.
- Que voit-on en RMN 2D ? On voit des taches. Utilisé pour les protéines.
- Comment distinguer la position axiale ou équatoriale d'une chaise ? Avec les constantes de couplage des multiplets.
- Spectre de l'éthane ? [Voir cet article](#). En première approximation : un signulet. On peut prendre en compte le carbone 13.
- **Valeurs de la république** : Des bruits à caractère sexuel sont émis dans la classe pendant qu'une fille passe au tableau, comment réagir ?

Commentaires

- Explication de la couleur du sirop de menthe en faisant la synthèse additive des couleurs des deux pics (l'un dans le visible, l'autre qui déborde dans l'UV).
- Diluer la solution du sirop de menthe pour rester en dessous de 1 pour l'absorbance, il ne faut pas utiliser la même pour la manip d'intro. En plus on voit un deuxième maximum donc c'est pas simple à interpréter.
- Attention si on utilise le sirop de menthe, il faut arriver à faire le lien avec la synthèse organique.
- Soit on met Beer-Lambert en prérequis et on passe vite (préférable), soit il faut l'expliquer plus en détail.
- Expliquer plus en détail le fichier excel, le calcul d'incertitude.
- Pour attribuer la C=O de l'ester, il faut trouver la C-O vers 1200.
- Attention à ne pas dire "liaison solide".
- Mentionner blindage et déblindage autour d'un atome électronégatif.
- Loi de Biot ? Est-ce que la polarimétrie pourrait rentrer dans une type de spectroscopie ? Dans la définition donnée en intro oui, mais habituellement c'est pas clair si c'est rangé dedans (pas de notion de spectre/fréquence).
- Vocabulaire : on parle d'un **signal** composé de plusieurs **pics**. Utiliser les mots doublets, triplet, hexuplet.
- Suggestion : réaction avec deux isomères possibles en produit, qu'on départage avec la spectroscopie.
- On peut ne pas donner la définition du déplacement chimique.

3 Spectroscopie UV-Visible

3.1 Principe de la spectroscopie

Pour illustrer le principe de la spectroscopie, on considère le montage suivant, très analogue au spectrophotomètre qui a pu être utilisé en TP.

Manip de principe de la spectroscopie

- **Diapo:** du schéma de la manip
- mettre une cuve avec du solvant devant le réseau → pas de modification des couleurs.
- Mettre une cuve avec la solution colorée modifie les couleurs observées → interaction lumière matière avec la molécule dans la cuve.

Même si les spectromètres modernes peuvent fonctionner différemment, on peut généraliser le principe de ce dispositif. L'idée est toujours d'analyser la réponse de l'échantillon en envoyant un rayonnement électromagnétique en entrée. Le rayonnement passe à travers l'échantillon. [schéma] Rayonnement incident, composé, états d'énergie E_2 et E_1 , absorption si $h\nu = E_2 - E_1$, rayonnement transmis. Comme il a été abordé dans un cours précédent, la mécanique quantique montre que les états énergétiques accessibles à une entité chimique (atome, ion, molécule) sont quantifiés. L'échantillon peut alors absorber la partie du rayonnement qui correspond à la fréquence qui réalise $h\nu = E_2 - E_1$. On mesure alors le rayonnement atténué en sortie (comme vu dans la manip). Ainsi, on comprend que si on irradie une substance d'un rayonnement électromagnétique, le rayonnement à la sortie sera modifié et perd en intensité. En regardant quelles longueurs d'ondes sont absorbées et avec quel taux, on peut donc remonter aux niveaux d'énergie, dont la structure est caractéristique de la molécule étudiée. On peut alors remonter aux types de liaisons, aux atomes et même à la géométrie de la molécule. C'est l'idée de la spectroscopie.

Définition : Les méthodes spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Selon le rayonnement envoyé, on sonde différents types de niveaux d'énergie et donc différents types de propriétés de la molécule **Diapo:** : spectre, types d'énergie, nom de la spectro. On va voir trois types de spectroscopies qui correspondent à trois domaines spectraux : UV-visible, IR, RMN.

On va commencer par une méthode que vous avez déjà abordé en classe de première : la spectroscopie UV-visible, étudiant l'absorption des **transitions électroniques** correspondant à des longueurs d'ondes de 200 à 1000 nm, dans le domaine de l'UV et du visible. **Diapo:** Encadrer le domaine.

3.2 Spectroscopie UV-visible

Tout d'abord, revenons sur la manipulation présentée en introduction. On a vu que le sirop de menthe absorbe une partie du spectre de la lumière. Pour rendre la mesure quantitative, on utilise le spectrophotomètre qui suit le même principe **Diapo:** : schéma de fonctionnement. Ici on sélectionne une longueur d'onde en entrée avec un dispositif appelé monochromateur. C'est ce que vous commandez au spectrophotomètre en TP lorsque vous entrez une longueur d'onde de travail.

On trace alors le **Spectre d'absorption** : **Diapo:** spectre d'absorption de la menthe. En abscisse, longueur d'onde/nombre d'onde/fréquence. En ordonnée, $A(\lambda) = -\log T(\lambda)$ comme il a été vu dans la loi de Beer-Lambert en spectrophotométrie UV-visible. Plus A augmente, plus le composé absorbe.

On retrouve que certaines longueurs d'ondes ont été absorbées. Plus quantitativement, on observe un maximum d'absorption qui se traduit par un maximum du coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\lambda)$ dans la loi de Beer-Lambert $A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lc$ à une longueur d'onde λ_{max} . Si on compare la couleur de la solution et la couleur associée à λ_{max} , on voit que ces couleurs sont complémentaires. En effet, ce que l'oeil voit, c'est la superposition des couleurs qui n'ont pas été absorbées. On le résume sur : **Diapo:** cercle chromatique. Ecrire : **La couleur perçue est le complémentaire de la couleur associée à longueur d'onde au maximum d'absorption.**

Important : lorsque la loi de Beer-Lambert est valide, **l'absorbance est proportionnelle à la concentration**, cela va donc nous permettre de déterminer des concentrations.

3.3 Application au dosage de l'aspirine

On revient à l'aspirine déjà présentée en introduction. Ici on veut doser l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine, ce qui doit être fait lors de contrôles qualité avant commercialisation.

Le principe actif de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique. On a mesuré son spectre en préparation. **Diapo:** spectre de l'acide acétylsalicylique. L'absorption est plate dans le visible → la solution est transparente. Donc on ne peut pas utiliser la spectrophotométrie UV-visible.

Mais on peut caractériser indirectement des composés organiques en les transformant en composés colorés. Dans le cas de l'aspirine, l'hydrolyse de l'acide acétylsalicylique en milieu basique donne lieu à la base conjuguée de l'acide salicylique qui peut former un complexe de couleur violette en présence d'ions fer (III) Fe^{3+} . **Diapo:** pour les réactions. Montrer le spectre : on voit que la molécule absorbe dans le vert à 528 nm, sa couleur complémentaire est le violet. Ensuite, à l'aide d'un dosage par étalonnage, on peut remonter à la quantité d'acide acétylsalicylique présente dans un cachet d'aspirine.

Manip : dosage par étalonnage de l'acide acétylsalicylique

Manip. (voir 2019 pour un résumé). Montrer le spectre de l'acide salicylique (coloré). Insister sur le parallèle couleur absorbée, couleur perçue. Courbe d'étalonnage en partant directement de l'acide salicylique ionisé avec OH^- . Plusieurs concentrations d'acide salicylique et toujours Fe^{3+} en excès.

Passage : Henry Dumas

Plan :

pré requis : Lois de Beer-Lambert, Niveaux d'énergies, dosages et étalonnage niveau : terminale générale

I) Spectroscopie UV-visible : On explique le principe de la spectroscopie. De la lumière blanche est envoyé sur un réseau qui décompose la lumière, et on place un filtre pour sélectionner une gamme de fréquence. On envoie donc une intensité I_0 et on reçoit une intensité I après avoir traversé l'échantillon. On définit l'absorbance $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$. On dit que l'on perçoit la couleur observée complémentaire de la couleur perçue. On fait un schéma et un exemple de base. On montre le spectre des fréquences. On fait l'expérience de l'absorbance de l'acide acétique salicylique hydrolysée avec des ions ferrite, pour former une solution colorée. On commence par faire un dosage. L'inconvénient majeur vient du fait que la plupart des solutions sont incolores dans l'UV, et se ramener dans le visible peut être destructif et compliqué. On passe donc dans l'IR.

II) Spectroscopie IR : Le spectre IR marche bien. Cela repose sur la vibration des liaisons chimiques, comme des petits ressorts : déformation (dû à la rotation des liaisons entre elles), élongation. On regarde sur des tables les valeurs de nombres d'ondes correspondant à la liaison chimique.

III) Spectroscopie RMN : La RMN repose sur la résonance des protons (hydrogènes) dans un champ magnétique, et on trace la résonance en fonction de la population en ppm, la référence est au tétraméthylsilane. Ce qui va compter c'est véritablement les rapports et différences relatives entre les courbes intégrales, relatives aux pics. On compte le nombre de protons équivalents, et on dit qu'il y a $n + 1$ pics pour n protons équivalents. On termine par parler de la notion de déplacement pour les atomes voisins.

remarques/commentaires :

- Tu as commencé par définir la spectroscopie par dire que c'est l'interaction entre matière et champs électromagnétique, n'est-ce pas un peu plus que ça ? Exemple de la spectrométrie de masse où l'on bombarde avec des électrons. Définition générale ?
- Sur diapo on a présenté le spectre selon la longueur d'onde, il faut préciser qqch ? Préciser qu'on est dans le vide car on a donné des longueurs d'onde dans le vide.
- En 1ère, les élèves découvrent le spectre de quoi ? Spectre de raies, discret. Spectres de raie avec atomes polyatomiques ? Est-ce que les raies d'un spectre IR sont qualifiables de raies ? Plutôt bande. PQ on a des spectres de bande ? Elargissement dû à l'effet moyen.
- L'œil sensible à λ , donc change de couleur quand change de milieu ?
- Nom de la première réaction ? C'est une saponification.
- QVR : Hiérarchie entre responsable de labo et enseignant ? Responsable de labo élu, période de 2 ans, participe à l'organisation technique. Participe à l'entretien annuel avec le gestionnaire, supérieur des laborantins. Il a un pouvoir hiérarchique dans les faits. Il gère le budget, etc... + coordinateur de matière, il gère l'emploi du temps etc ..

questions :

-