

LC 12 : CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

20 avril 2022

Nathan Berrit & Juliette Colombier

Oui
JULIETTE COLOMBIER

Niveau : Term STL

Commentaires du jury

Nouvelle leçon tombée en 2021 : pas de commentaires spécifiques

Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.	- Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée. - Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée. - Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données. Capacités expérimentales : - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie. Capacités numériques : - Tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableur.
---------------------------------------	--

FIGURE 1 – Programme STL

Bibliographie

✍ *Physique Chimie TS (Nathan 2012)*, V. Prevost et B. Richoux → Manip.

Prérequis

- Interaction lumière matière
- Nomenclature
- Utilisation d'un spectro

Expériences

- ☞ Mesure de λ_{max} de l'indigo.
- ☞ Utilisation du logiciel SPECAMP

Table des matières

1	Spectroscopie UV/Visible	2
1.1	Rappels et principe	2
1.2	Application - Vérification synthèse de l'indigo	3
2	Spectroscopie IR	3
2.1	Principe	3
2.2	Etude d'un spectre IR	4
2.3	Caractérisation par spectroscopie IR	4
3	Spectroscopie RMN	4
3.1	Principe	5
3.2	Définitions	5
3.3	Application	6

Introduction

Vous avez vu en TP de chimie organique que souvent, on synthétise un produit. La question qu'on se pose après les manipulations c'est comment l'identifier et analyser sa pureté ? Pour cela plusieurs types de spectroscopie. La spectroscopie, c'est l'étude des rayonnements électromagnétiques absorbés par une substance pour en tirer des conclusions sur sa structure. Vous savez que les rayonnements électromagnétiques balaient une plage de longueur d'onde. Chaque type de spectroscopie qu'on va étudier utilise une plage de fréquence cf schéma des domaines EM. On va parler de spectroscopie UV/Visible (que vous avez déjà abordé en première), IR, et RMN.

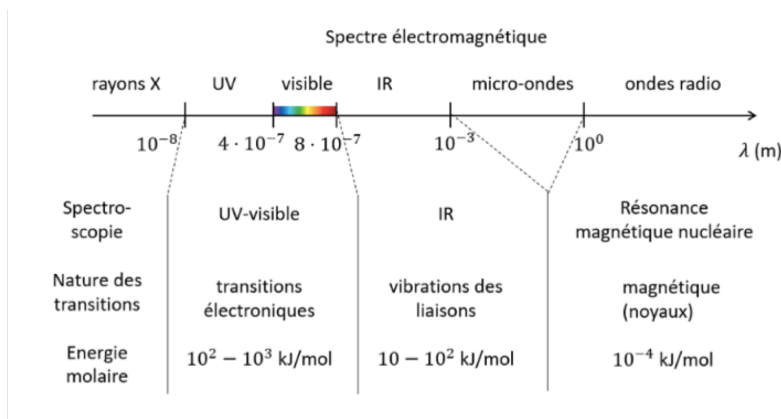


FIGURE 2 – Spectre EM

1 Spectroscopie UV/Visible

1.1 Rappels et principe

Ici $\lambda \in [200, 800]$ nm.

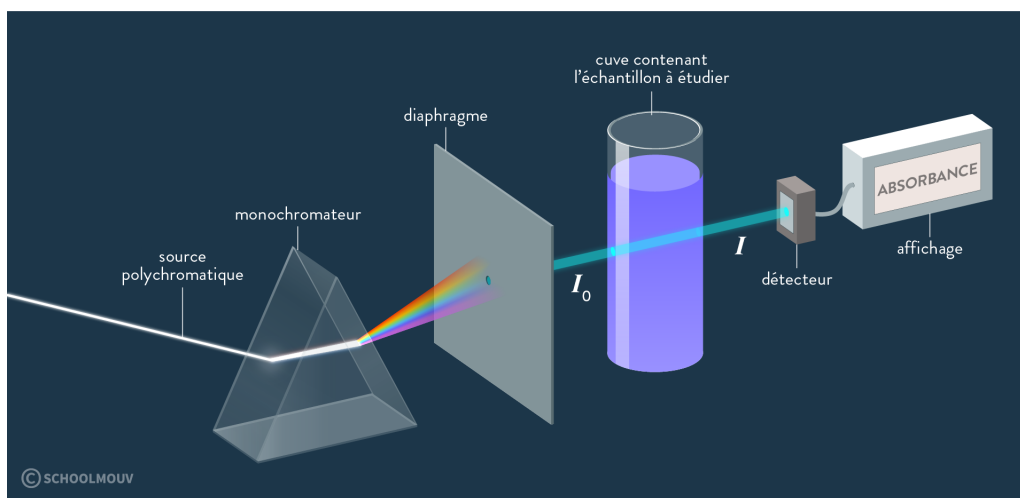


FIGURE 3 – Schema spectrophotomètre

Comme on le voit sur le schéma, on envoie un faisceau monochromatique à une intensité I_0 sur l'échantillon étudié et on regarde l'intensité I en sortie.

On définit deux grandeurs :

- **L'absorbance** $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ sans unité
- **La transmittance** $T = \frac{I}{I_0}$ sans unité

Mais en fait que se passe-t-il ? On a vu qu'une molécule pouvait passer d'un état fondamental à un état excité en absorbant un photon de longueur d'onde λ tq $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$. Avec h la cste de Planck, c la célérité de la lumière. *faire le dessin des énergies*. En fait c'est une transition électronique.

→ on regarde la capacité d'une solution à absorber un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde fixée. Ici donner un exemple de spectre (préciser qu'il peut y avoir plusieurs pics et que ce qu'on note λ_{max} c'est la longueur d'onde d'absorption max et non pas la ou la longueur d'onde est max).

↓ Maintenant on va mettre tout ça en pratique

1.2 Application - Vérification synthèse de l'indigo

Au préalable j'ai synthétisé de l'indigo, c'est le pigment qui est utilisé pour teindre vos jeans et j'ai également une solution d'indigo de labo dissout et de bleu d'éthylène. On va vérifier que l'indigo synthétisé est bien de l'indigo en le caractérisant par son λ_{max} et en le comparant aux deux autres.



Montrer que l'indigo est bien dissous dans l'éthanol, attention pour le spectro il faut le brancher à l'ordinateur avant d'allumer sinon pas détecté, faire le blanc à l'éthanol du coup et spectre.

Plusieurs remarques :

- Toujours faire le blanc avec le solvant utilisé.
- Couleur d'une solution = complémentaire couleur associée à λ_{max} .
- Spectro UV-Visible donc potentiellement utilisable avec des molécules incolores absorbant dans l'UV.

Cette manip ne marche pas comme on l'a vu, j'en propose donc une autre qui me paraît plus adaptée.



🔗 *Physique Chimie TS* (2012, V. PREVOST ET B. RICHOUX) p.111

Les bonbons Schtroumpfs : la partie bleue est colorée par du bleu de patenté. On peut la séparer du reste (Il faut le faire car colorant jaune dans la partie blanche!!). Il faut alors dissoudre dans un solvant adapté. On fait alors le spectre UV-vis et on compare à 3 autres colorants pour retrouver lequel est utilisé.

↓ Ok donc on a vu que l'UV-Vis ça permettait de caractériser par comparaison, ça a l'avantage d'être simple et peu cher. Mais pas d'infos sur la structure de la molécule.

2 Spectroscopie IR

2.1 Principe

Ici on s'intéresse à $\lambda \in [2.5, 25]\mu\text{m}$. On est sur des transitions moins énergétiques, on change d'échelle : ici on va faire vibrer les liaisons atomiques. Montrer sur specamp les différents modes de vibration en expliquant.

À quoi va ressembler un spectre ? On définit le **nombre d'onde** : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1} ça va être l'abscisse et l'ordonnée est usuellement la transmittance. Le couple nombre d'onde/transmittance permet de déduire les groupes caractéristiques de la molécule.

On définit deux zones :

- $\sigma < 1500\text{cm}^{-1}$: **empreinte digitale**, plus compliqué, permet de caractériser par comparaison (faire le parallèle avec UV-Vis).
- $4000 > \sigma > 1500\text{ cm}^{-1}$: groupes caractéristiques des liaisons OH, NH, CH, C=O, ...

En fait on va caractériser une bande d'absorption par 3 informations : son nombre d'onde, son intensité et sa largeur. Bien sûr on ne va pas tout retenir donc on a mis ça dans des tables (*montrer un exemple*).

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

FIGURE 4 – Caption

2.2 Etude d'un spectre IR

Ouvrir le spectre de l'acide acétique dans SPECAMP. Dessiner la molécule, identifier les groupes caractéristiques, regarder dans la table et identifier les bandes d'absorption.

On va retenir la méthode, et on la mettra en application en TD.

2.3 Caractérisation par spectroscopie IR

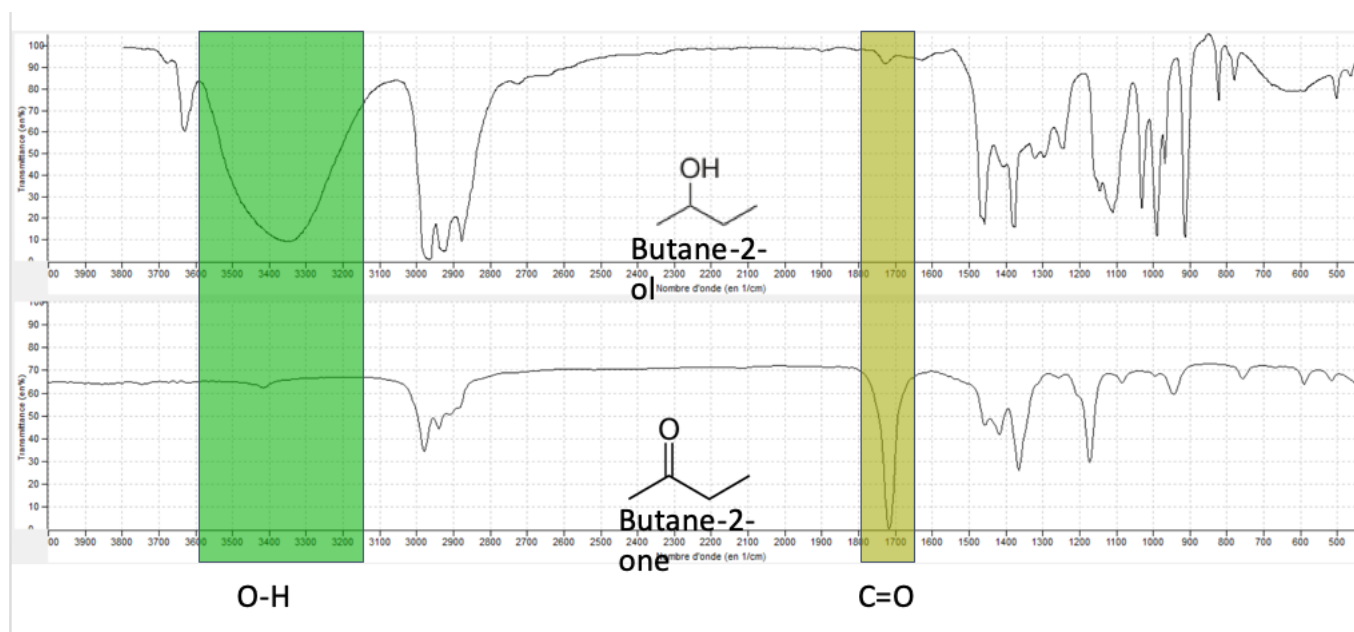


FIGURE 5 – Comparaison spectre IR du butane-2-ol et du butane-2-one

On a vu que la spectro IR permettait d'avoir davantage d'informations sur la molécule, notamment ses groupes caractéristiques. Cependant, 2 molécules peuvent avoir les mêmes groupes caractéristiques et ne pas être identiques : il nous faut plus d'infos, donc spectro RMN.

3 Spectroscopie RMN

3.1 Principe

Ondes radio : $\lambda > 30\text{cm}$.

Encore un changement d'échelle, maintenant on s'intéresse au noyau atomique. RMN : Résonance Magnétique Nucléaire. Ici on ne va parler que de la RMN du proton (H^+). C'est suffisant pour la plupart des composés en chimie orga.

Le principe c'est que lorsque qu'un proton est plongé dans un champ magnétique B constant il peut avoir deux niveaux d'énergie différents plutôt qu'un seul. On peut alors observer une transition énergétique entre ces deux niveaux en envoyant un rayonnement électromagnétique à une certaine fréquence ν , appelée fréquence de résonance du noyau. ($\Delta E = h\nu$)

Mesure RMN = Placer une espèce chimique dans B et mesurer les fréquences de résonance de ses protons, qui vont dépendre de son environnement chimique.

Pour pouvoir les comparer, il faut une référence : on utilise le TMS (tétraméthylsilane) car inerte et fréquence faible. Ce sera donc le zéro de nos spectres.

On va encore une fois définir les grandeurs de nos spectres : l'abscisse sera une nouvelle grandeur appelée **déplacement chimique** τ

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 \quad (1)$$

Avec ν_i la fréquence de résonance du proton considéré, ν_{ref} la fréquence de résonance du TMS et ν_0 la fréquence caractéristique de l'appareil pour normaliser la mesure. Le déplacement chimique est en partie par million, noté ppm. En général $\delta \in [0, 10]\text{ppm}$.

On introduit la notion de blindage : plus un proton est déblindé plus son déplacement chimique est grand.

Comme pour l'IR on a fait des tables :

Méthyle —CH ₃		Méthylène —CH ₂ —		Méthine —CH—	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ —C	0,9	C—CH ₂ —C	1,3	C—CH—C	1,5
CH ₃ —C—O	1,4	C—CH ₂ —C(cycle)	1,5	C—CH—C—O	2,0
CH ₃ —C=C	1,6	C—CH ₂ —C—O	1,9	C—CH—Ar	3,0
CH ₃ —Ar ⁽¹⁾	2,3	C—CH ₂ —C=C	2,3	C—CH—CO—R	2,7
CH ₃ —CO—R ⁽²⁰⁰⁾	2,2	C—CH ₂ —Ar	2,7	C—CH—O—R	3,7
CH ₃ —CO—Ar	2,6	C—CH ₂ —CO—R	2,4	C—CH—O—H	3,9
CH ₃ —CO—O—R	2,0	C—CH ₂ —CO—O—R	2,2	C—CH—O—CO—R	4,8
CH ₃ —CO—O—Ar	2,4	C—CH ₂ —O—R	3,4	C—CH—N	2,8
CH ₃ —CO—N—R	2,0	C—CH ₂ —O—H	3,6	C—CH—Cl	4,0
CH ₃ —O—R	3,3	C—CH ₂ —O—Ar	4,3	C—CH—C—Cl	1,6
CH ₃ —OH	3,4	C—CH ₂ —O—CO—R	4,1	C—CH—Br	3,6
CH ₃ —O—Ar	3,8	C—CH ₂ —N	2,5	C—CH—C—Br	1,7
CH ₃ —O—CO—R	3,7	C—CH ₂ —C=C—CO	2,4	C—CH—I	4,2
CH ₃ —N	2,3	C—CH ₂ —Cl	3,4	C—CH—C—I	1,9
CH ₃ —C=C—CO	2,0	C—CH ₂ —C—Cl	1,7	C—CH—C≡N	2,7
CH ₃ —Cl	3,0	C—CH ₂ —Br	3,3		
CH ₃ —C—Cl	1,5	C—CH ₂ —C—Br	1,7		
CH ₃ —Br	2,7	C—CH ₂ —I	3,1		
CH ₃ —C—Br	1,7	C—CH ₂ —C—I	1,8		
CH ₃ —I	2,2	—CH ₂ —C≡N	2,3		
CH ₃ —C—I	1,9	C—CH ₂ —C=C	1,5		
CH ₃ —C≡N	2,0	—CO—CH ₂ —Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
—C=CH ₂	5,3	R—CO—H	9,9	—C=C—OH	11 - 17
—C=CH—	5,1	Ar—CO—H	9,9	R—OH	0,5 - 5,5
C ₆ H ₆	7,2	H—CO—O	8,0	Ar—OH	4,2 - 7,1
Ar—H	7,0 - 9,0	H—CO—N	8,0	R—NH—	0,6 - 5
R—C≡C—H	3,1	—CO—OH	8,5 - 13	R—CO—NH—	5 - 8,5

Exemple de table RMN

FIGURE 6 – Exemple de table RMN

↓ Maintenant on va voir quelques définitions en utilisant le spectre de l'éthanol comme exemple

3.2 Définitions

S'aider du spectre et de la formule développée de la molécule, à chaque fois identifier la notion sur le spectre.

PROTONS ÉQUIVALENTS : Sur le spectre on ne voit que 3 pics alors qu'il y a 5 protons dans l'éthanol. En fait certains protons, qui ont le même environnement chimique vont résonner à la même fréquence : ils vont "compter" pour un seul pic.

PROTONS VOISINS : portés par des atomes de carbone directement liés.

RÈGLE DES N+1 : On zoom sur le spectre, on voit que certains pics sont composés de plusieurs sous pics. Déf : un groupe de protons équivalents ayant n voisins aura n+1 sous pics sur son pic d'absorption.

COURBE D'INTÉGRATION

3.3 Application

Étude du spectre d'acide acétique (si temps).

Conclusion

Tableau récapitulatif :

Tableau récapitulatif

Type de spectroscopie	UV - Visible	IR	RMN
Longueurs d'onde associées	$\lambda \in [200, 800 \text{ nm}]$	$\lambda \in [2.5, 25 \mu\text{m}]$	$\lambda > 30 \text{ cm}$
Informations déduites	Couleur de l'espèce	Groupes caractéristiques	Structure de la molécule
Avantages	Facile, rapide, peu cher	Plus d'informations, sensible à la pureté	Complet, peu de bruit
Inconvénients	Méthode seulement comparative, peu d'informations	Ne permet pas d'accéder à la structure, plus cher	Très cher et fort champ magnétique

FIGURE 7 – Caption

Questions

Partie UV-visible :

- Tu as montré un spectre de corps pur : est-ce qu'on a toujours ce type de spectre pur un corps pur ?
- Pourquoi est-ce qu'on a des bandes larges ? *C'est dû à la présence de "petits niveaux énergétique" qui créent des petites transitions et élargissent la bande.* Comment appelles-tu ces "petits niveaux" ? Est-ce la seule raison qui crée ces bandes ?
- Comment tu as appelé le λ à chercher en UV-visible ? λ_{max} . Quelle confusion ça peut créer chez les élèves ?
- Pourquoi on travaille à ce λ_{max} ? Comment l'expliquer aux élèves ?
- Si on se place à ce λ_{max} , qu'est-ce que ça permet sur le choix de la concentration c ?

- Rappeler les unités usuelles de la loi de Beer Lambert.
- De quoi dépend ε ? Est-ce qu'il dépend du pH ?
- Est-ce qu'on peut définir ε pour une molécule ?
- Quelle est la différence entre espèce chimique et entité chimique ?
- Je repose la question : une molécule a une couleur ou pas ? *Une entité chimique non, une espèce chimique oui*
- La loi de Beer Lambert est-elle toujours utilisable ?
- Ca veut dire quoi que l'absorbance "sature" ? Est-ce vraiment une saturation ?
- Est-ce qu'on peut tjrs dire que λ_{max} est associé à la couleur complémentaire d'une solution ? SI je fais le spectre du chlorure de nickel, j'ai 2 bandes. *Ce qu'il faut retenir c'est que c'est important de préciser le domaine d'application de ce que l'on dit.*
- Comment interprète-t-on l'apparition de la couleur dans le supérieur ? *ici cest un métal de transition* C'est quoi la théorie derrière tout ça ?
- Influence du nb de liaisons conjuguée sur la couleur d'absorbance ? Pk l'indigo est coloré ici ?
- différence entre un pigment et un colorant ?
- C'est quoi le BBT (pigment ou colorant) ?

Spectre IR :

- Sur la table IR, à quoi réfèrent les termes "libre" et "lié" ? *présence de liaisons hydrogène*
- Relation entre E et σ ?
- Condition pour qu'une molécule absorbe en IR ?
- Est-ce qu'on peut appliquer la loi de Beer-Lambert en IR ?
- Des éthylotest fonctionnent avec des spectres IR, vers $\sigma = 2900 \text{ cm}^{-1}$ (C-H). Ca posait problème et on est passé à $\sigma = 1060 \text{ cm}^{-1}$ (C-O). Pourquoi ? *A cause de molécule parasites présentes dans le soufflé des fumeurs.*

Spectre RMN :

- Réexpliquer le principe de la RMN.
- Pourquoi la dégénérescence ne crée que 2 niveaux ?
- C'est un spectre d'absorption ou d'émission ? On mesure quoi ? *des f de résonance.*
- Comment mesurer les fréquences de résonance ? *On capte des photons réémis.*
- Y-a-t-il que l'H d'actif en RMN ? Quels sont les autres types de RMN qui existent ?
- Pourquoi a-t-on commencé historiquement par l'H, et pas le carbone 13 par exemple ?
- Comment produit-on le champ magnétique constant B pour les appareils à RMN ? Tu peux donner un odg de B ?
- Tu as définis les protons équivalents comme étant ceux qui ont un même environnement chimique. Réécris l'éthane. Quel est son spectre ? Comment faire comprendre cette notion d'environnement équivalent à un élève ?

Valeurs de la république : Tu as donné un DM, et la moitié de la classe a rendu des copies identiques. Tu fais quoi ?

Commentaires

- Tu dis peu de choses fausses, ce qui est un bon point !
- Attention au vocabulaire ! Par exemple, ne pas faire de lapsus entre atome/molécule.
- La leçon manque de manip ! Tu n'as pas pu prouver tes capacités expérimentales. Pour améliorer ça, tu peux présenter ton montage de synthèse de l'indigo, faire une petite filtration sous vide...
- Comment gérer les pbs de temps ? Ne pas hésiter à mettre plus de choses en prérequis. La spectro UV-visible par exemple : au moins la partie rappel et principe en prérequis.
- Il faut trouver des fils directeurs pour la leçon : par exemple, choisir une molécule et s'y ramener à chaque spectre (le paracétamol par exemple).
- Pour la RMN : Présenter direct l'éthanol c'est casse gueule. Il y a tout de suite trop de choses à traiter, on parle de protons voisins mais ça marche pas pour l'OH... En plus, la notion de voisins/couplage dépend du solvant ! Pareille, la notion d'environnement chimique est pas claire et casse gueule... C'est la leçon qui veut ça, c'est dur à présenter ! Mais du coup, essayer de travailler avec des molécules bcp plus simples. Commencer tout bêtement par du méthane par exemple : 1 pic, pas de soucis, montre le côté équivalent. Ensuite, passer à l'éthane, puis compliquer petit à petit... C'est une piste possible.
- C'est une leçon où il faut aller vite. Ici, le temps était pas mal réparti : en effet, 20min sur la RMN c'est pas de trop, c'est le gros morceau !