

LC12 – CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : Tle STL

Bibliographie

- ⚡ *Physique-Chimie Tle S* collection E.S.P.A.C.E, **Bordas** → Pour RMN
- ⚡ *Physique-Chimie Tle S* ancien programme, **Belin** → Pour UV-visible et IR
- ⚡ **JFLM2** → Dosage par étalonnage

Prérequis

- Dosage par étalonnage
- Loi de Beer-Lambert
- Groupes fonctionnels

Expériences

- 👤 Dosage par étalonnage d'un sachet d'aspirine

Table des matières

1	Introduction	2
2	UV-visible	2
2.1	Principe	2
2.2	Dosage d'un sachet d'aspirine	4
2.3	Avantages et inconvénients	4
3	IR	4
3.1	Principe	4
3.2	Analyse d'un spectre	6
3.3	Avantages et inconvénients	6
4	RMN	7
4.1	Principe	7
4.2	Caractéristiques	7
4.3	Exemple	9
4.4	Avantages et inconvénients	10
5	Conclusion	10

Remarques

Bon basiquement y'a pas deux solutions de plan, c'est I) UV II) IR III) RMN. Un 20 en 2019 avec une seule manip de dosage de l'acide acétylsalicylique dans un sachet de doliprane. L'enjeu de la leçon c'est de rester dans le programme (genre la RMN on va voir comment c'est fait dans les livres). Bon basiquement la RMN c'est fait qu'en STL (SPCL) maintenant, pour ce qui est du reste, tous les BO sont semblables que ce soit ancien S, nouveau S ou STL donc la biblio est interchangeable. Bon du coup le plan est immuable, mais au niveau des manips je trouve que c'est bien de faire de la synthèse d'aspirine comme Benjamin et le 20/20 du book. Pourquoi? Bah parce que avec une synthèse on peut faire un dosage par étalonnage + un spectre IR maison et c'est du quanti. Les propositions des autres me semblent moins bien car ils font deux manips très distinctes à chaque fois, ça casse le lien et jvpm plus ça va vite en prépa mieux c'est je trouve. + ça fait de l'intro material en disant oui il faut être sûr qu'on bute pas les gens avec nos médocs qu'on a fabriqué.

Programmes

Notions et contenus	Capacités exigibles
Tests d'identification, témoin.	- Utiliser une banque de données pour exploiter les résultats d'une analyse qualitative d'ions. Capacité expérimentale : détecter la présence d'un ion, choisir un témoin pertinent pour effectuer une analyse qualitative.
Propriétés physiques d'espèces chimiques : températures de changement d'état, masse volumique. Interaction rayonnement-matière. Spectroscopies UV-visible, IR.	Capacité expérimentale : évaluer la température d'un changement d'état et la masse volumique d'une espèce chimique. - Relier la structure moléculaire au type de rayonnement absorbé : UV, visible ou IR. - Relier la couleur perçue à la longueur d'onde du rayonnement absorbé. - Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.
Dosages par étalonnage spectrophotométrique.	- Connaître et utiliser la loi de Beer-Lambert et ses limites. Capacité expérimentale : concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage. Capacité numérique : tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur.
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.

1 Introduction

Oui oui blabla faut bien vérifier ce qu'on a synthétisé. Imagine on fait des tests de médocs à l'aveugle sans être sûr que c'est pas le bon truc dans notre bécher, exemple de l'aspirine qui va nous suivre au moins pour les deux premières parties. + définition de la spectro comme interaction lumière matière

2 UV-visible

Belin

2.1 Principe

La spectroscopie UV-visible, correspond à l'interaction entre une espèce chimique et un rayonnement dont la longueur d'onde va de 200 nm à 800 nm. On va donc du proche ultraviolet au très proche infrarouge en passant par le visible. Comme on l'a vu précédemment, une molécule est susceptible de passer de son état fondamental à un état excité, séparés d'une énergie ΔE en absorbant un photon de longueur d'onde λ tel que :

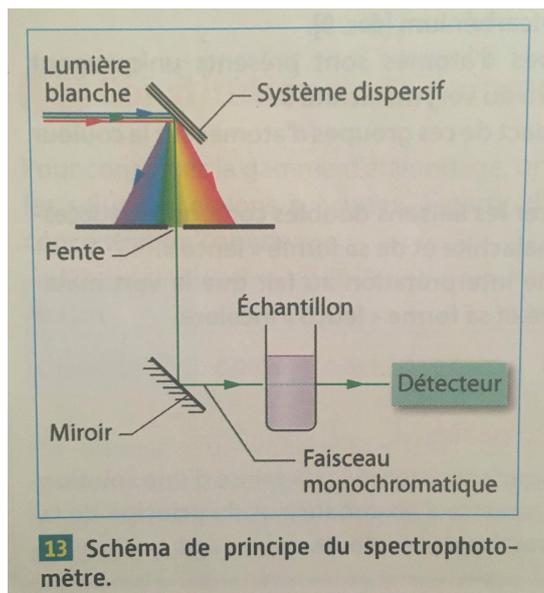
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Dans le cas de la spectroscopie UV-visible, c'est exactement ce qu'il se passe, on regarde la capacité d'une solution à absorber le rayonnement qu'on lui envoie à une certaine longueur d'onde λ . Si on fait l'application numérique, cela correspond à des énergies de l'ordre de l'eV. Pour quantifier cette absorption, on utilise l'absorbance définie comme :

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

avec T la fraction d'intensité lumineuse transmise, aussi appelée transmittance. L'évolution de A avec la longueur d'onde donne alors le spectre UV-visible de la solution à étudier.

Pour réaliser un tel spectre, on utilise un spectrophotomètre dont le schéma de fonctionnement est le suivant :



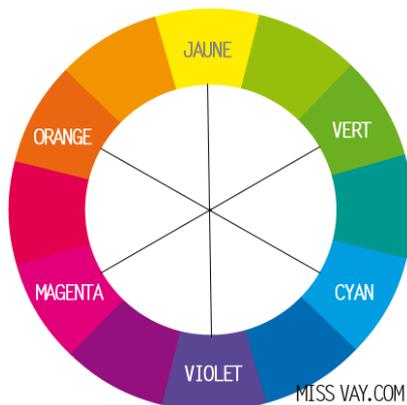
↓ Mais alors quelles informations ça nous donne un spectre UV-vis ?

Si l'on considère une solution contenant une seule espèce à la concentration c , alors la loi de Beer-Lambert que vous avez déjà vue l'année dernière donne :

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

On rappelle que la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions suffisamment diluées (et limpides). Ainsi comme on l'a déjà vu en première, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce et on peut l'utiliser pour doser par étalonnage une solution.

C'est un rappel donc on peut le passer sous silence si trop long. Est-il possible de prévoir la couleur d'une solution en regardant son absorbance et vice-versa ? La réponse est oui. Basiquement, quand on regarde une solution d'une espèce chimique elle est éclairée par une lumière blanche en général. Elle contient donc toutes les longueurs d'onde du visible. Si l'espèce absorbe autour d'une certaine longueur d'onde alors, après la solution on verra le spectre du visible moins la partie absorbée, on voit donc la couleur complémentaire, lisible sur le cercle chromatique :



↓ On peut s'en servir pour doser l'acide salicylique dans l'aspirine par exemple

2.2 Dosage d'un sachet d'aspirine

JFLM p160 Basiquement on fait un dosage par étalonnage, tout est dans le livre, on en déduit une masse à comparer avec la masse inscrite sur le sachet.

NB : on fait une seule mesure d'absorption en direct (celle du sachet) et on explicite bien tous nos gestes (dire qu'on a fait le blanc avant, on met pas les doigts...) Mais alors à quelle longueur d'onde se placer ? On se place à λ_{max} car c'est là qu'on sera le plus sensible aux variations et qu'on aura donc la meilleure précision.

2.3 Avantages et inconvénients

C'est très rapide et ça permet de faire un dosage non destructif. Mais on est limité à des domaines d'absorption pas gigantesque et en regardant la molécule on peut pas prédire son spectre, si on a pas de spectre tabulé ça nous donne aucune info de caractérisation structurelle

↓ C'est là l'intérêt d'une autre technique

3 IR

Belin

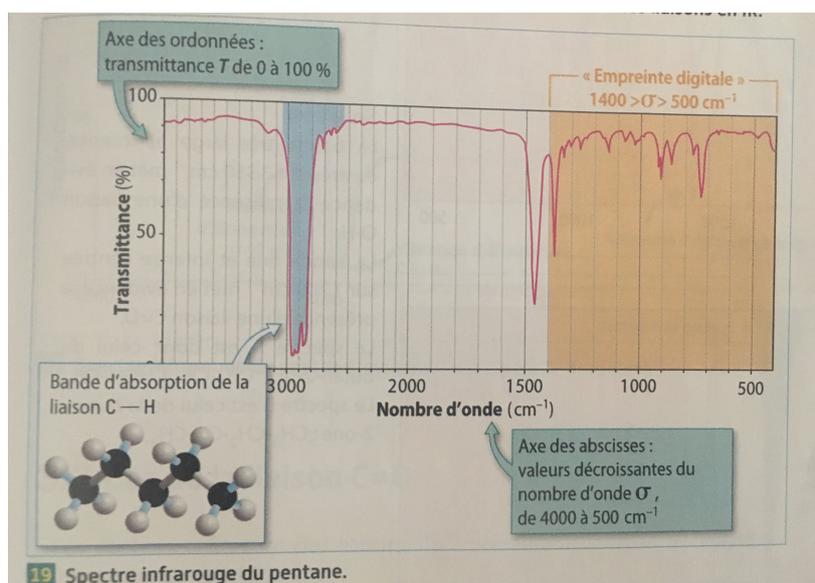
3.1 Principe

La spectroscopie infrarouge étudie l'interaction avec un rayonnement sur la plage de longueur d'onde 800 nm - 1000 nm. Cela correspond donc à un rayonnement moins énergétique que l'UV-visible. En absorbant un rayonnement dans cette plage, les molécules vont se mettre à vibrer. On se contentera ici d'étudier les vibrations d'élongations, vibrations pour lesquelles la liaison covalente entre deux atomes s'étire et se comprime périodiquement. (éventuellement montrer le cisaillement pour montrer qu'il peut y en avoir d'autres)

Joujou avec masses et ressorts

On montre qu'en faisant changer les atomes et/ou les ressorts on a pas la même fréquence et que donc la fréquence/longueur d'onde est caractéristique de la liaison.

Un spectre IR se présente comme suit :



Factuellement on a les mêmes informations que pour un spectre UV-vis mais on les représente différemment : on utilise le nombre d'onde en abscisse :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

et on met en ordonnée directement la transmittance. Tout est alors inversé : une faible transmittance signifie une grande absorption et un grand nombre d'onde signifie une faible longueur d'onde.

Comme on l'a mentionné, chaque type de liaison est associé à une fréquence de vibration d'élongation et donc à un nombre d'onde. Ainsi, la présence d'une bande d'absorption indique la présence d'un type de liaison. Bien sûr il ne faut pas tout apprendre par coeur, et on a regroupé les bandes associées à chaque type de liaison dans des tables :

Liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Intensité ⁽¹⁾
O—H _{libre} ⁽²⁾	3580 - 3650	Forte ; fine
O—H _{lié} ⁽²⁾	3200 - 3400	Forte ; large
N—H	3100 - 3500	Moyenne
C _{tri} —H ⁽³⁾	3000 - 3100	Moyenne
C _{tri} —H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030 - 3080	Moyenne
C _{tét} —H ⁽⁵⁾	2800 - 3000	Forte
C _{tét} —H _{aldéhyde}	2750 - 2900	Moyenne
O—H _{acide carb.}	2500 - 3200	Forte ; large
C=O _{ester}	1700 - 1740	Forte
C=O _{aldéh. cétone}	1650 - 1730	Forte
C=O _{acide}	1680 - 1710	Forte
C=C	1625 - 1685	Moyenne
C=C _{aromat.}	1450 - 1600	Moyenne
C _{tét} —H	1415 - 1470	Forte
C _{tét} —O	1050 - 1450	Forte
C _{tét} —C _{tét}	1000 - 1250	Forte

Les bandes caractéristiques se situent entre 4000 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . En-deçà on a un signal plus complexe à analyser appelé empreinte digitale, propre à un composé donné

3.2 Analyse d'un spectre

Pour analyser un spectre et vérifier qu'il correspond bien potentiellement à la molécule que l'on attend, voilà la marche à suivre :

- Repérer les groupes sur la molécule
- Identifier les bandes correspondantes avec une table
- les retrouver sur le spectre

On fait Specamp (utilisation de l'outil numérique, **à essayer sur un ordi de l'ENS** avec l'acide acétylsalicylique. (cette leçon me paraît déjà pas mal longue, pas besoin de traiter dix cas, un exemple rapide ça sera déjà largement suffisant.

De la même manière, on peut utiliser un spectre pour remonter à la molécule.

Bonus Parler d'OH libres et liés mais honnêtement on a pas trop le time.

3.3 Avantages et inconvénients

Plus couteux que l'UV-visible, assez sensible à la pureté. Mais info plus riche que UV-vis et reste assez simple.

↓ Ça permet pas de séparer des isomères comme ça (en vrai si avec l’empreinte digitale)

4 RMN

Bordas p110

4.1 Principe

Lorsqu’un noyau d’hydrogène, ou proton, est placé dans un champ magnétique, il peut se retrouver dans deux états d’énergie différents séparés de ΔE proportionnel au champ B . Un proton soumis à un champ magnétique peut passer du niveau d’énergie inférieur vers le niveau supérieur si on le soumet à une onde électromagnétique de fréquence ν , appelée fréquence de résonance telle que $\Delta E = h\nu$.

Le transfert d’un proton entre deux niveaux d’énergie provenant de la présence d’un champ magnétique est le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. Une mesure de RMN consiste donc à soumettre l’échantillon à un champ magnétique, et à mesurer ses différents fréquences de résonance.

Afin de pouvoir comparer toutes les mesures de RMN, on ajoute une molécule de référence dans les échantillons analysés : le tétraméthylsilane (TMS) inerte vis à vis des molécules étudiées et dont les fréquences mettant en résonance les protons sont très faibles. Le TMS donne un pic qui sera l’origine de l’échelle.

Pour un proton donné dans une molécule, on définit le déplacement chimique δ_i en ppm par

$$\delta_i = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

- ν_i fréquence de résonance du proton en Hz
- ν_{ref} fréquence de résonance du TMS
- ν_0 fréquence de travail de l’appareil (associée au champ magnétique auquel est soumis l’échantillon).

C’est une grandeur sans dimension, indépendante du champ magnétique utilisé. Il caractérise donc un proton dans un environnement donné. Sur un spectre RMN du proton, les signaux de résonance sont disposés sur un axe horizontal orienté vers la gauche, représentant le déplacement chimique.

4.2 Caractéristiques

La RMN est pertinente pour caractériser une molécule car le δ_i d’un proton va dépendre de son environnement dans la molécule. Premièrement, δ_i des liaisons et des atomes voisins du proton : en effet la densité électronique créée par les liaisons et atomes autour du proton va créer un effet d’écran appelé blindage, diminuant l’effet du champ magnétique imposé à la molécule et donc diminuant δ_i aussi. δ_i va donc dépendre de la densité électronique autour du proton, autrement dit des atomes et liaisons dont il est entouré. Notamment un proton proche d’un atome électro-négatif va attirer les électrons entourant le proton vers lui, diminuant la densité électronique autour du proton et donc l’effet d’écran. δ_i augmente, on dit que le proton est déblindé.

Ensuite, l’allure du pic de résonance ne vas pas être la même selon le nombre de proton voisins du proton du pic de résonance

Des protons qui ont le même environnement dans la molécule sont équivalents : ils ont le même déplacement chimique (parler de rotation au tour de la liaison simple)

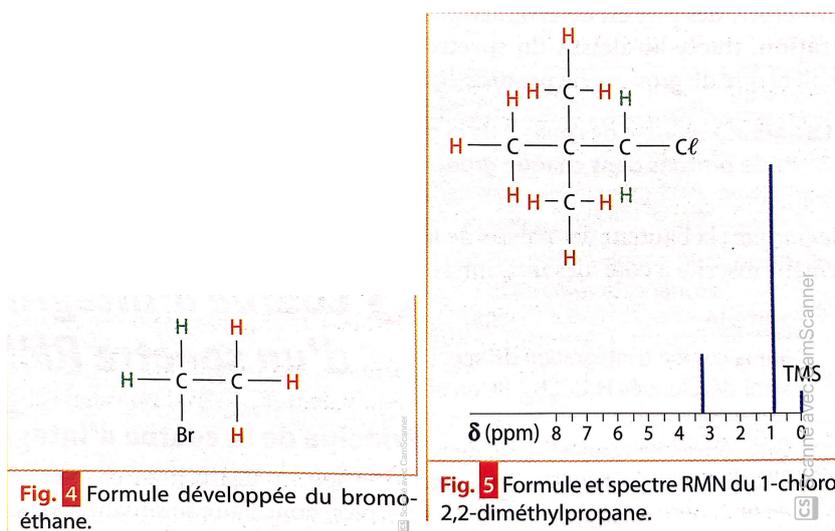


FIGURE 1 – Dessins et spectres à refaire au tableau pour expliquer la notion de protons eq

Lorsque des protons non équivalents sont voisins, c'est à dire portés par des atomes de carbone directement liés (pas de couplage via les hétéroatomes), chaque groupe de protons équivalents présente un signal constitué de plusieurs pics appelé multiplet. Un groupe de protons équivalents possédant n voisins non équivalents à ce groupe de protons est caractérisé par un multiplet de $n + 1$ pics. La multiplicité du signal RMN permet donc d'accéder au nombre de voisins équivalents du groupe de proton considéré.

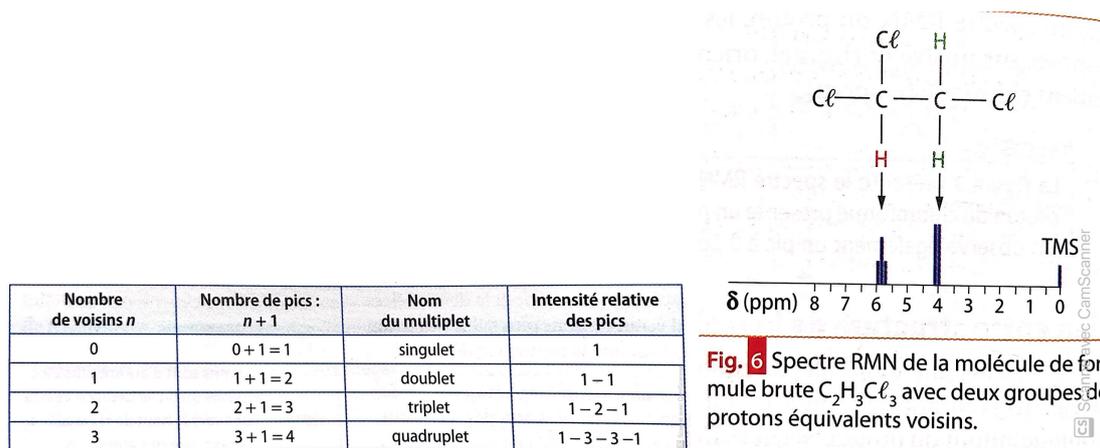


FIGURE 2 – Dessins et spectres à refaire au tableau pour expliquer les multiplets

Enfin, l'intensité du pic est proportionnelle au nombre de protons entrant en résonance pour ce δ . L'intensité des pics est déterminée grâce à une courbe appelée courbe d'intégration. Elle est constituée d'autant de paliers que de groupes de protons équivalents. La hauteur relative des paliers de la courbe d'intégration indique les proportions de protons dans chaque groupe de protons équivalents.

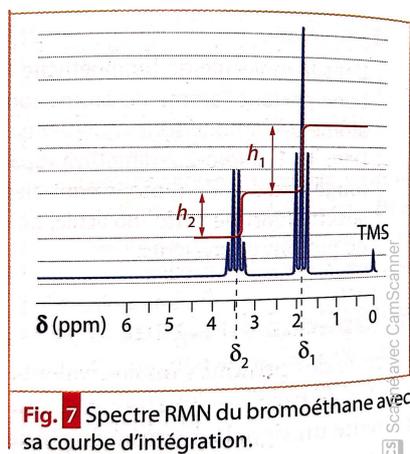
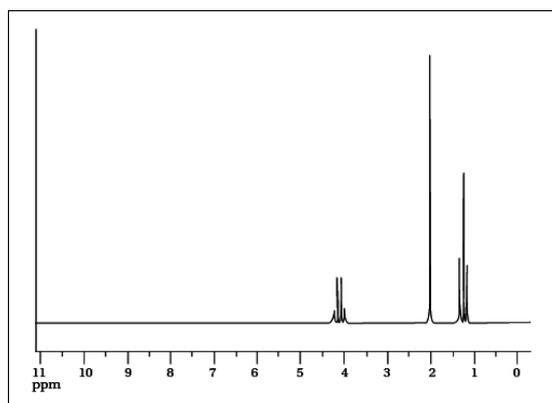


FIGURE 3 – Dessins et spectres à refaire au tableau pour expliquer la courbe d'intégration

4.3 Exemple

Des tables fournissent des fourchettes de valeurs de δ de protons dans un environnement donné. À partir du spectre RMN d'une molécule, il est possible de déterminer sa formule développée, connaissant sa formule brute. Pour cela on exploite les 3 types d'informations expliqués précédemment : les valeurs de δ , la multiplicité des signaux et la courbe d'intégration.

Exemple : molécule de butanone de formule C_4H_8O avec le spectre suivant



Méthyne —CH—		Méthylène —CH₂—		Méthyne —CH—	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH₃—C	0,9	C—CH₂—C	1,3	C—CH—C	1,5
CH₃—C—O	1,4	C—CH₂—C(cycle)	1,5	C—CH—C—O	2,0
CH₃—C=C	1,6	C—CH₂—C—O	1,9	C—CH—Ar	3,0
CH₃—Ar ⁽¹⁾	2,3	C—CH₂—C=C	2,3	C—CH—CO—R	2,7
CH₃—CO—R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C—CH₂—Ar	2,7	C—CH—O—R	3,7
CH₃—CO—Ar	2,6	C—CH₂—CO—R	2,4	C—CH—O—H	3,9
CH₃—CO—O—R	2,0	C—CH₂—CO—O—R	2,2	C—CH—O—CO—R	4,8
CH₃—CO—O—Ar	2,4	C—CH₂—O—R	3,4	C—CH—N	2,8
CH₃—CO—N—R	2,0	C—CH₂—O—H	3,6	C—CH—Cl	4,0
CH₃—O—R	3,3	C—CH₂—O—Ar	4,3	C—CH—C—Cl	1,6
CH₃—OH	3,4	C—CH₂—O—CO—R	4,1	C—CH—Br	3,6
CH₃—O—Ar	3,8	C—CH₂—N	2,5	C—CH—C—Br	1,7
CH₃—O—CO—R	3,7	C—CH₂—C=C—CO	2,4	C—CH—I	4,2
CH₃—N	2,3	C—CH₂—Cl	3,4	C—CH—C—I	1,9
CH₃—C=C—CO	2,0	C—CH₂—C—Cl	1,7	C—CH—C≡N	2,7
CH₃—Cl	3,0	C—CH₂—Br	3,3		
CH₃—C—Cl	1,5	C—CH₂—C—Br	1,7		
CH₃—Br	2,7	C—CH₂—I	3,1		
CH₃—C—Br	1,7	C—CH₂—C—I	1,8		
CH₃—I	2,2	—CH₂—C≡N	2,3		
CH₃—C—I	1,9	C—CH₂—C—C=C	1,5		
CH₃—C≡N	2,0	—CO—CH₂—Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
—C=CH₂	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
C₆H₆	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

FIGURE 4 – Rajouter intégration

Dans l'ordre exploiter en faisant un tableau

- δ
- intégration et multiplicité

4.4 Avantages et inconvénients

Bon là j'ai copypasta Francis j'avais rien dans les bouquins Avantages : très fiable, complet, c'est en labo la voie pour trancher. Reste assez rapide (15 min en labo, mais ça peut partir en RMN de 6h sur le carbone 14). Meilleur rapport signal sur bruit, permet de distinguer les diastéréoisomères. Inconvénients : Super cher (problème hors Europe, les labos d'Afrique envoient des échantillons du coup...). Solvant deutéré, nécessaire pour cacher le H du solvant. Ça demande une expertise minimale pour l'analyser et l'entretenir. Ça peut être dangereux, les supra peuvent se mettre à cramer si on n'est pas totalement supra. Fort champ B, problème pour les pacemaker (on n'a pas le droit d'approcher un spectro RMN à plus de XX mètres pour eux. Au CRMN à Lyon, plus grand centre européen, il y en a un énorme avec un rayon interdit d'une 15aine de mètres). C'est très compliqué pour des solides, dû à leur structure anisotrope.

n

5 Conclusion

Révision des avantages et désavantages d'une méthode par rapport à l'autre.