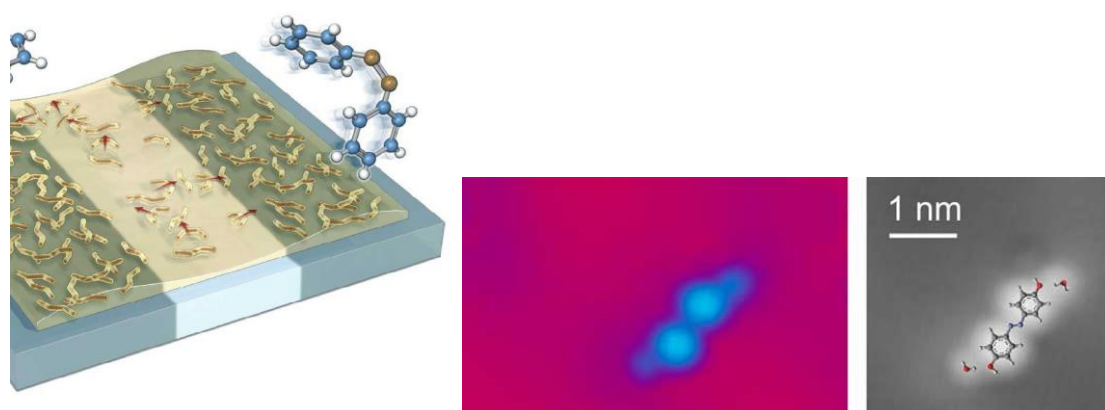




La chromatographie sur couche mince et l'isomérisation Z/E de l'azobenzène

Corrigé



A préparer pour la prochaine séance de travaux pratiques, lundi 26 janvier

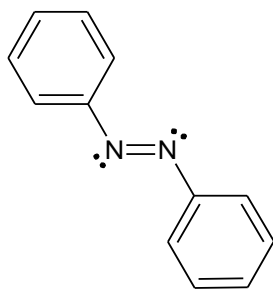
Illustration: isomérisation du (*E*)-azobenzène

■ La réaction d'isomérisation

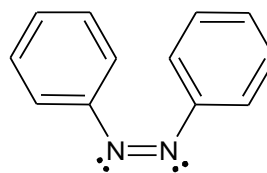
L'azobenzène a pour formule semi-développée $C_6H_5-N=N-C_6H_5$.

L'irradiation du (*E*)-azobenzène dans le proche ultraviolet provoque une isomérisation en (*Z*)-azobenzène. Les deux stéréoisomères sont ensuite séparés par chromatographie sur couche mince.

L'azobenzène, de formule moléculaire $C_{12}H_{10}N_2$, existe sous la forme des deux stéréoisomères suivants :



(E)-(1,1)-diphényldiazène



(Z)-(1,1)-diphényldiazène

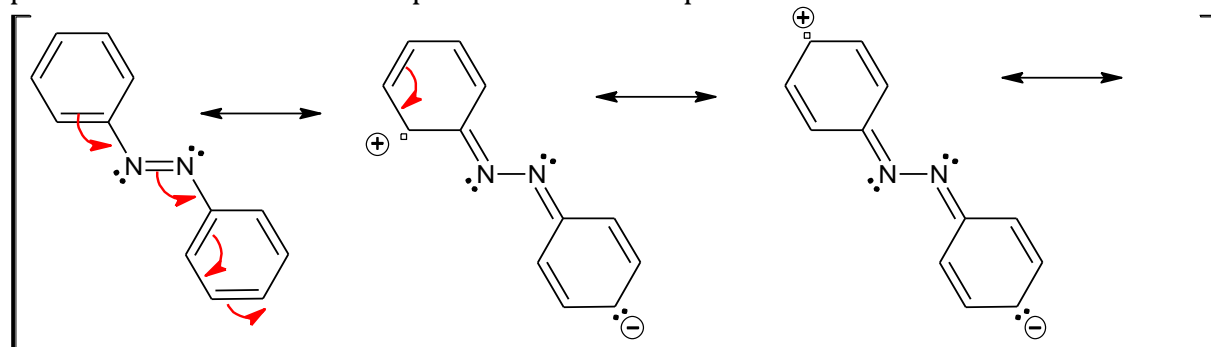
1) Quelle relation de stéréochimie relie ces deux stéréoisomères ?

Ils sont...

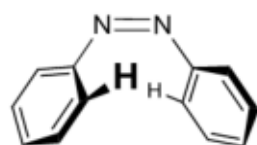
Diastéréoisomères	<input checked="" type="radio"/>
Enantiomères	<input type="radio"/>
Mésomères	<input type="radio"/>
Conformères	<input type="radio"/>

2) L'un et l'autre azobenzène sont-ils plans ? Peuvent-ils l'être ? **On rappelle que : l'environnement immédiat d'une liaison double est situé dans un plan.**

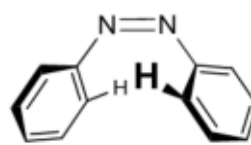
Dans la configuration E, les cycles sont assez éloignés l'un de l'autre, **et la structure peut être plane : les électrons sont délocalisés sur les deux cycles.** On peut proposer plusieurs formes mésomères pour en rendre compte :



Par contre dans la configuration Z, les deux cycles sont trop proches l'un de l'autre, alors dans ce cas, **il n'y a pas une planéité parfaite** : il y a un angle entre les deux plans que l'on peut mesurer.



cis-(P)-azobenzene



cis-(M)-azobenzene

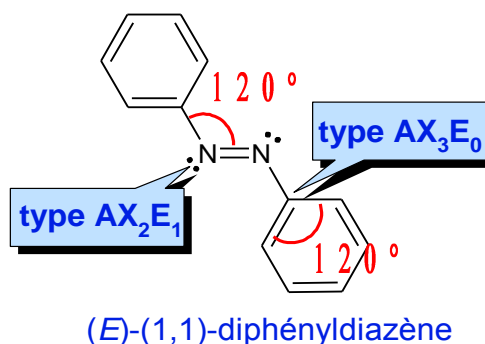
On retiendra que l'existence de formes mésomères par conjugaison n'est possible que sur des systèmes plans.

3) Le plus stable est le E pourquoi ?

Le E est plus stable parce que **les groupes phényles sont éloignés (donc il y a moins de gêne stérique) et la délocalisation des électrons par conjugaison est aussi un facteur stabilisant.**

Ces deux effets vont ici dans le même sens : le diastéréoisomère E est plus stable que le Z.

4) Précisez les angles de valence (angles entre trois atomes consécutifs) sur le schéma ci-dessous.



D'après la méthode VSEPR, **les angles sont voisins de 120°**

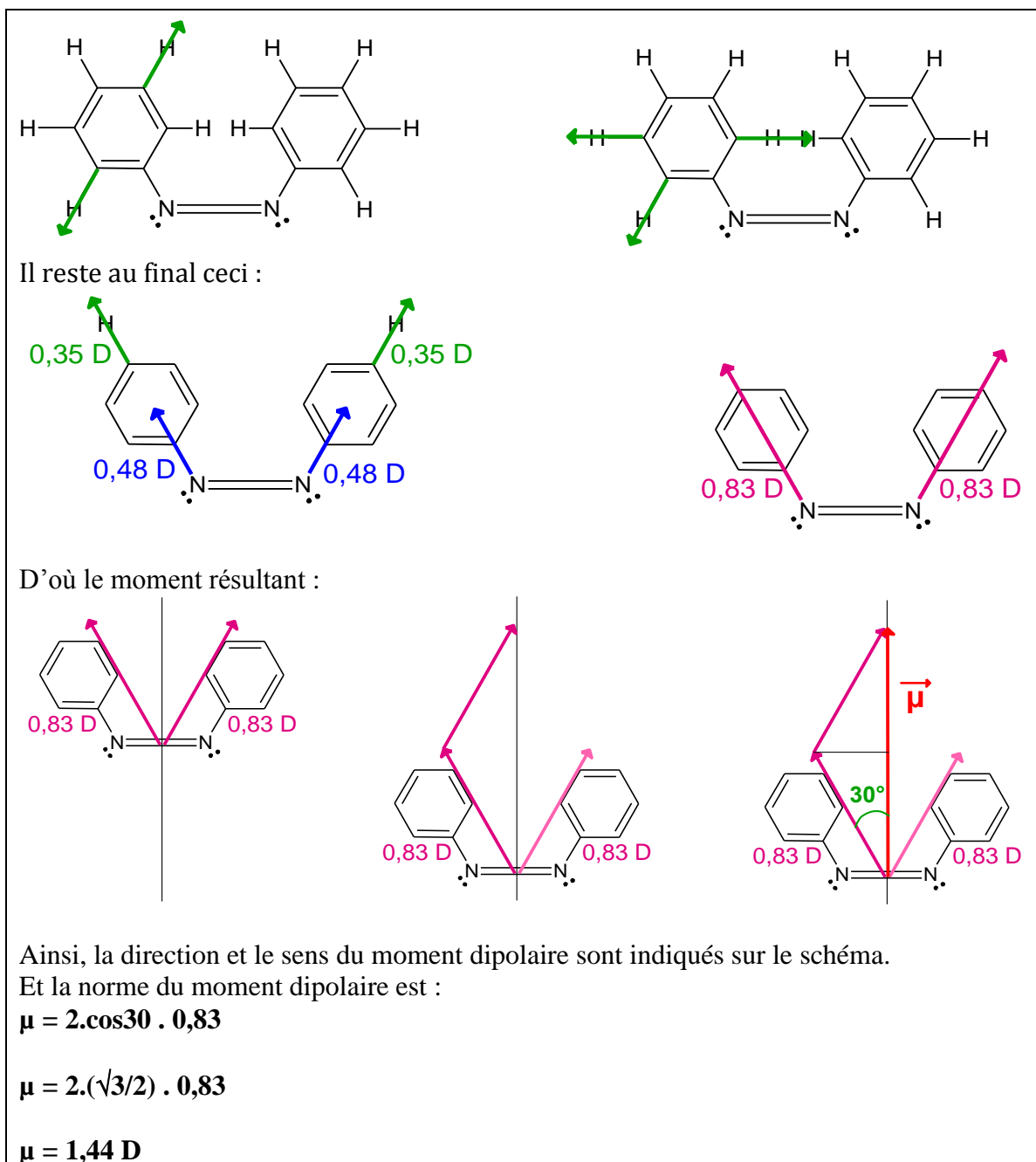
5) En admettant que le moment dipolaire créé par une liaison A-B vaut, $\chi_A - \chi_B$, exprimé en Debye (l'électronégativité est celle de Pauling) et que les moments dus à chaque liaison sont **vectériellement** additifs, déterminez le moment dipolaire de ces deux molécules. Précisez direction, sens et module du moment vectoriel global.

Une chose peut peut-être rapidement être observée : dans le stéréoisomère E, les moments dipolaires s'annulent donc :

Le moment dipolaire du (E)-azobenzène est nul : le (E)-azobenzène est apolaire.

Quant au (Z)-azobenzène : le moment dipolaire vaut approximativement :

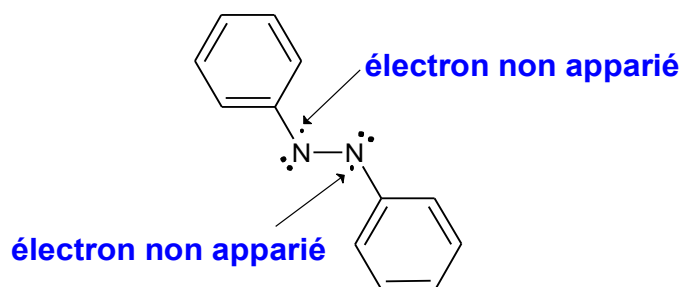
D'abord, remarquons que beaucoup de moments dipolaires de molécules CH se compensent, donnant un moment résultant nul. Et ceci dans les deux cycles.



Données : $\chi_N=3.07$; $\chi_H=2.2$; $\chi_C=2.55$.

- 6) La liaison azo (N=N) est photochimiquement fragile, c'est-à-dire qu'elle peut aisément devenir simple : l'un des doublets est cassé, chaque atome l'ayant partagé récupérant un électron. Proposez un schéma de Lewis de l'état excité de cette liaison.

Nous proposerions ceci :



Une espèce qui possède un électron célibataire est un radical. Nous avons donc ici un diradical.

L'énergie de la liaison N=N est $E_2 = 418 \text{ kJ mol}^{-1}$ et celle de la liaison N-N est $E_1 = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 7) A l'aide de ces renseignements déterminez la longueur d'onde du photon capable d'exciter la liaison N=N comme en 6).

Nous pouvons dire que $E_2(\text{N}=\text{N}) = E_1(\text{N}-\text{N}) + E(\text{liaison rompue})$

D'où :

$$E(\text{liaison rompue}) = E_2(\text{N}=\text{N}) - E_1(\text{N}-\text{N})$$

$$E(\text{liaison rompue}) = 418 - 170 = 248 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Rapportée à une liaison : } E(\text{liaison rompue}) = 248 \times 1000 / N = 4,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Un photon qui possède cette énergie est celui associé à l'onde électromagnétique de longueur d'onde λ_0 telle que :

$$E(\text{liaison rompue}) = h \cdot c / \lambda_0$$

$$\text{D'où : } \lambda_0 = h \cdot c / E(\text{liaison rompue})$$

$$\lambda_0 = 6.62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 / 4,12 \cdot 10^{-19}$$

$$\lambda_0 = 4,87 \cdot 10^{-7} \text{ m soit } \lambda_0 = 487 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad \lambda_0 = 487 \text{ nm}$$

Cette radiation appartient au domaine du visible.

Données : $N = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

- 8) Est-ce une longueur d'onde de seuil minimale ou maximale ?

Le photon doit posséder cette énergie minimale :

$$h.c/\lambda > h.c/\lambda_0$$

$$1/\lambda > 1/\lambda_0$$

$$\lambda < \lambda_0$$

Cette longueur d'onde est donc une **longueur d'onde seuil maximale**.

- 9) L'irradiation dans le visible de l'azobenzène *E* permet de le convertir partiellement en *Z*. Pouvez-vous proposer une explication ?

L'absorption du photon provoque la rupture de la double liaison et la libre rotation ensuite autour de la liaison N-N. La durée de vie de cette liaison simple N-N est brève : la double liaison se reforme et comme le (*Z*) est plus stable, globalement à l'équilibre, davantage de molécule seront dans cette configuration.

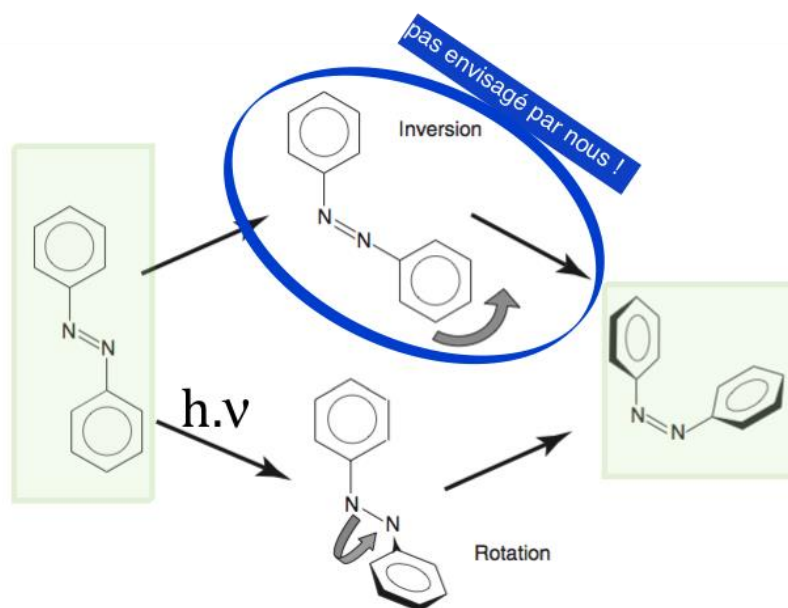


Figure 1.4. The mechanism of azobenzene isomerization proceeds either via rotation or inversion. The cis state has the phenyl rings tilted at 90° with respect to the CNNC plane.

- 10) Reportez-vous à la feuille sur la chromatographie sur couche mince, et essayez de prévoir, par un raisonnement argumenté, qui du *Z* ou du *E*, migrera le plus rapidement.

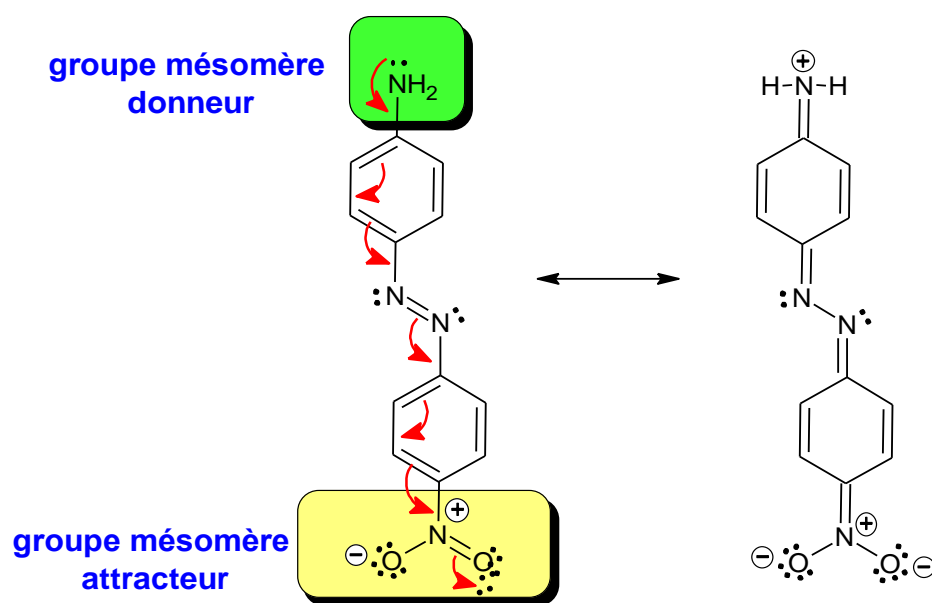
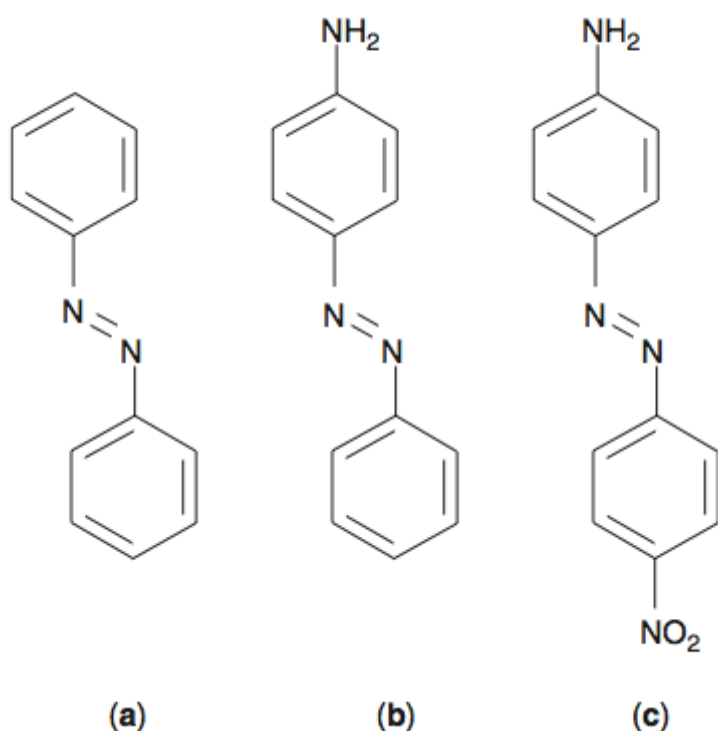
D'après le document CCM, une molécule polaire est davantage retenue par le gel de silice, elle sera donc entraînée moins vite avec l'éluant.

On peut donc s'attendre à observer une tâche assez proche de l'éluant, haute donc, ce sera celle du composé apolaire, donc le (*E*), puis une tâche qui aura moins progressée, celle du (*Z*).

REMARQUE : beaucoup de composés dérivés de l'azobenzène sont très étudiés, notamment dans le domaine de l'optique non linéaire. C'est le cas notamment de la molécule de droite, exemple de molécule dite « **push-pull** », qui possède une grande séparation de charge parce qu'elle possède un groupe mésomère attracteur et un groupe mésomère donneur.

Un intérêt ? de nouveaux composés, pour peut-être obtenir un laser de couleur bleu, ce qui augmenterait considérablement les capacités de stockage.

Rem : *to push* = pousser et *to pull* = tirer



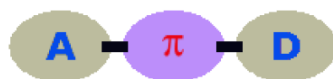
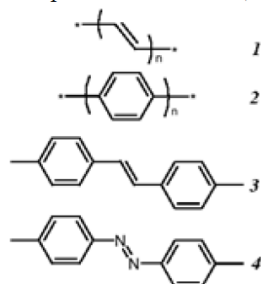


Figure 1.17 : Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).



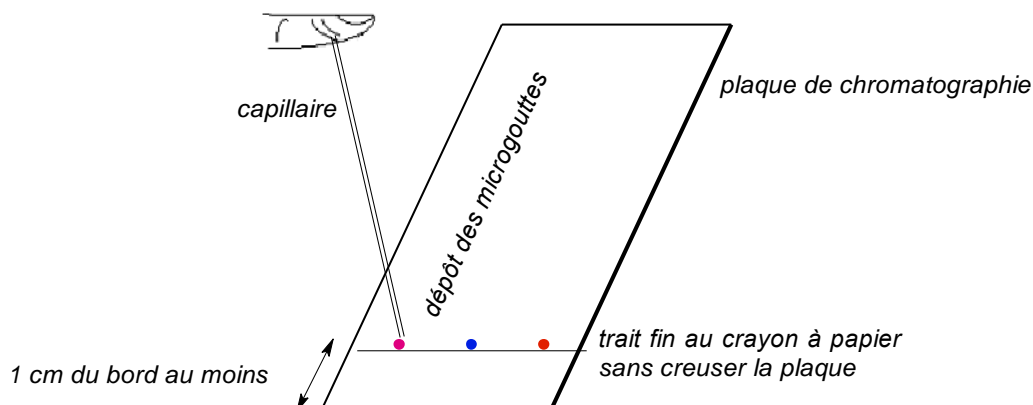
Partie expérimentale

■ La partie expérimentale

- Dans un erlenmeyer, on dissout 0,5 g de (*E*)-azobenzène dans 50 mL d'éthanol. Protéger cet erlenmeyer de la lumière avec un papier d'aluminium.

Vous trouverez cette préparation déjà toute prête.

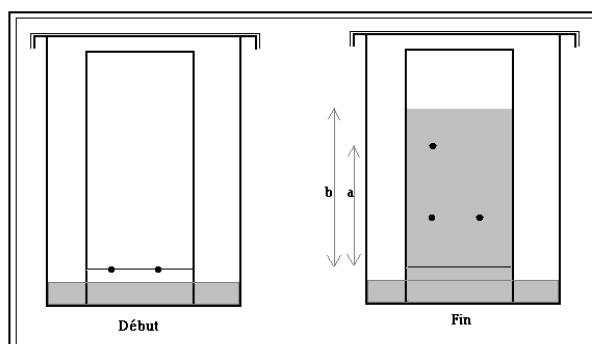
- Prélever avec un capillaire quelques microgouttes de la solution et les déposer sur la plaque de chromatographie comme indiqué ci-dessous. Attention, il ne faut pas mettre les doigts sur la plaque de chromatographie ; et le trait tracé à 1,5 cm du bord de la plaque ne devra pas creuser la couche de silice.



- Laisser alors la plaque sécher et placer la au soleil ou devant une lampe durant deux heures.

■ **La réalisation du chromatogramme**

- Dans la cuve chromatographique, verser du toluène sur une hauteur ne dépassant pas 5 mm. Fermer la cuve : son atmosphère est rapidement saturée en éluant.
- A l'issue des deux heures, déposer, sur le trait de la plaque, quelques microgouttes de la solution non irradiée (point suffisamment éloigné du premier).
- Placer la plaque dans la cuve en veillant à ne jamais immerger les deux gouttes déposées, sinon elles sont diluées entièrement dans l'éluant.
- Fermer la cuve et observer la migration des deux tâches déposées.



- Quand le front du solvant arrive à 2 ou 3 cm de la plaque, retirer celle-ci de la cuve, laisser la sécher puis entourer les tâches, et noter vos observations : quel stéréoisomère progresse le plus rapidement ? Conclure.

Remarque :

Dans la chimie de la vision, le *rétilnal* joue un rôle essentiel. Il est transformé en son isomère *Z*, appelé *néorétinal*, qui peut lui même réagir avec une protéine, l'opsine, qui donne la rhodopsine. Cette dernière est le principal pigment photosensible de la rétine. Et par action de la lumière, la double liaison *Z* de la rhodopsine s'isomérise en l'isomère *E*, plus stable. Ensuite, deux autres réactions successives permettent la libération, entr'autres, du rétilnal "initial". Ce dernier peut alors être réutilisé dans un même cycle photochimique.

On ne sait pas encore comment l'isomérisation photochimique peut déclencher l'influx nerveux que le nerf optique transmet au cerveau.

