LC12 : CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

Niveau

Terminale STL

Commentaires du jury

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 – *STL*

Bibliographie

—

pré-requis

— Représentation de Cram
— Nomenclature en chimie organique
— Liaison hydrogène

Expériences

—

Table des matières

1 Spectroscopie UV-visible **2**
1.1 Rappels 2
1.2 Application : caractérisation après synthèse de la phénolphtaléine 2

2 Spectroscopie IR **3**
2.1 Principe 3
2.2 Lecture d'un spectre IR 4

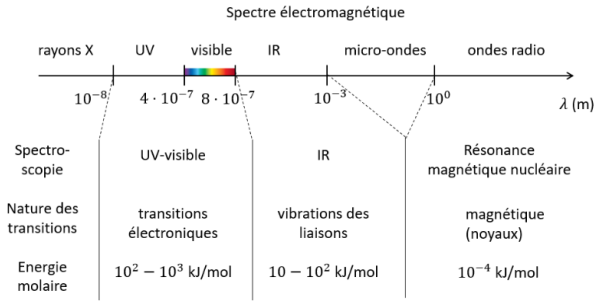

FIGURE 2 – *Spectre et spectroscopie.*

3 Spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire **4**
3.1 Présentation 4
3.2 Position des pics 5
3.3 Forme des pics 5
3.4 Taille des pics 7
3.5 Exemple d'application 7

4 Question **8**

Introduction

A la fin d'une synthèse, en TP, on se retrouve souvent avec un liquide, coloré ou non. Mais est-on certain.e de ce qu'il y a dedans ? Est-ce que tout s'est bien passé, et on a un seul produit qui est celui attendu ? Ou la réaction a pu ne pas se faire, et on a un tout autre produit que celui attendu ? Le plus souvent, il peut y avoir un mélange des deux... On a donc besoin de caractériser le produit obtenu. Pour cela, il existe plusieurs méthodes. L'une d'entre elles est la spectroscopie : elle consiste à regarder les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Il s'agit littéralement de regarder ("-scopie") le spectre ("spectro-").

Vous le savez, le spectre visible est une petite partie du spectre du rayonnement électromagnétique. Si on peut s'intéresser à la couleur d'un composé, on peut aussi regarder ce qu'il se passe à d'autres longueurs d'ondes !

L'appareil utilisé pour cette étude est le spectroscope. Il y en a plusieurs types, pour chaque domaine de longueurs d'onde dans lequel on se place.

1 Spectroscopie UV-visible

1.1 Rappels

Vous avez vu en classe de première que l'on peut caractériser un produit par sa couleur. La mesure de l'absorbance d'une solution nous permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, de remonter à la concentration d'une espèce en solution.

On rappelle que $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ mais que cette absorbance dépend de la longueur d'onde.

S'ouvrent alors les possibilités de dosage par absorbance, à partir d'échantillons étalons.

Attention ! La couleur d'une solution est la couleur complémentaire de la couleur qui est aborbée ! Une solution qui absorbe dans le bleu nous paraît jaune-orange. Projeter le cercle des couleurs.

1.2 Application : caractérisation après synthèse de la phénolphtaléine

La phénolphtaléine est un indicateur coloré. Elle est orange en milieu acide et rose en milieu basique. Sa zone de virage est située vers pH=9.

FIGURE 3 – *Cercle des couleurs : la couleur absorbée est en face de la couleur perçue.*

Synthèse de la phénolphtaléine : JFLM2 p.139
Comparaison des spectres UV-vis de la phénolphtaléine obtenue et de la phénolphtaléine comerciale.
La synthese utilise du phénol, c'est pas ouf. Il faut peser sous hotte. Attention, le spectro n'est pas sympa ! Pour pouvoir le lier à un ordinateur il faut que le spectro soit éteint. On ouvre alors le logiciel, c'est le logiciel qui allume le sprectro de lui même (si le spectro était déjà allumé, ne logiciel ne le reconnait pas ! ! !) il ne faut pas hésiter a beaucoup diluer ! il faut voir à travers la solution

On peut parler de l'évolution du spectre en fonction du pH.

On a vu une première technique, assez simple et accessible. Elle est utilisée en chimie en général, pas seulement en orga. Mais elle a ses limites : beaucoup de composés sont incolores en chimie, et elle nécessite de savoir à l'avance à quoi on s'attend. Cette spectroscopie ne donne aucune information sur la structure de la molécule.

2 Spectroscopie IR

2.1 Principe

La spectroscopie IR est développée en 1950. Ce qui est important ici, c'est que ce que l'on va sonder en faisant de la spectroscopie IR ce sont les liaisons chimiques. Ainsi nous allons avoir accès à des informations sur les liaisons des molécules, et notament entre quels atomes elles se font.

Le principe de la spectoscopie IR est le même que pour l'UV-visible. En effet, on envoie un rayonnement incident et en fonction des propriété des molécules, elles vont absorber ou laisser passer le rayonnement. Cependant comme cela n'a pas lieux sur la même fenêtre spectrale, on s'attend à ce que le processus d'absorption ne soit pas le même. On va toujours regarder les niveaux d'énergie des molécules mais on ne s'intéresse pas aux même niveaux. Ici on s'intéresse aux modes de vibrations.

Tout d'abord pour comprendre, il faut imaginer que les molécules sont liées par des ressorts. Plus le ressort est raide et plus la fréquence de vibration est élevée. On comprends ainsi qu'en fonction des liaison entre atomes, les modes de vibrations vont être différent. Au niveau microscopique la période des vibration est liée à la longueur d'onde par : $T = \lambda/c$

Sur une molécule ca donne quoi ? https://www.chemtube3d.com/vibrationsco2/ (il faut appuyer sur contrôle, puis play puis next pour changer de vibration) On remarque qu'il peut y avoir plusieurs modes de vibrations : les élongations et les "cisaillements".

La différence d'énergie entre une molécule au repos et une molécule dans l'état excité correspond au domaine de l'infra rouge, d'où la dénomination spectroscopie infrarouge. En générale, $\lambda \simeq 2.5 - 6\mu$m. En spectroscopie IR, on ne parle pas en longueur d'onde mais en nombre d'onde le plus souvent exprimé en cm^{-1} :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

Ainsi en général les nombre d'ondes caractéristique des vibrations sont entre 200 et 4000 cm^{-1}. Pour le CO_2 montré plus haut, la vibration d'élongation symétrique est à 1373 cm^{-1} et antisymétrique se trouve à 2438 cm^{-1}.

De plus, plus il une liaison sera d'autant plus forte que la différence d'électronégativité est grande. On aura alors des absorptions différentes en fonction des liaisons.

2.2 Lecture d'un spectre IR

On ouvre un spectre IR. On constate que l'abscisse correspond à un nombre d'onde σ. L'ordonnée correspond à la transmitance T avec $T = 1 - A$ (A étant l'absorbance).

On vas faire sur l'exemple du Butane-2ol. On le projette. On distingue 2 domaines, en dessous de (500-1000) cm^{-1}, c'est l'empreinte digitale. Elle donne des informations sur la molécule mais elle est très complexe a analyser. Nous ne nous y intéresserons pas. Le reste de la courbe sera notre terrain de jeu d'analyse. Un pic est caractérisé par sa position, sa finesse et son intensité. Pour comprendre un spectre il faut s'appuyer sur des données tabulées.

Méthodes :

— Identifier les liaison dans la molécule.
— Se référer aux données tabulé pour connaître les caractéristiques des pics de chaque liaisons
— Identifier les pics.

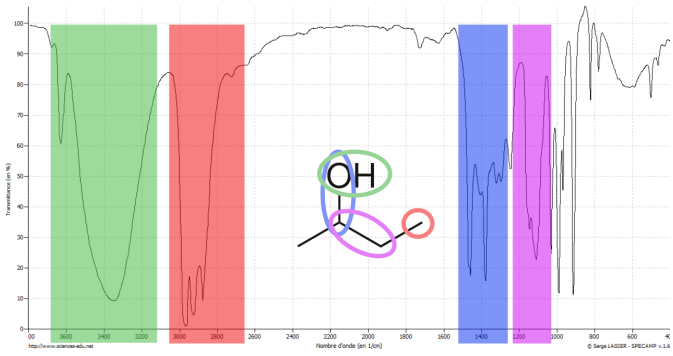

FIGURE 4 – *Butane-2-ol*

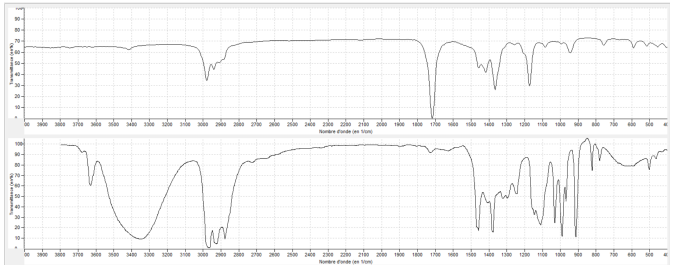

FIGURE 5 – *Butane-2-one et butane-2-ol*

Sur diapo.

Quand il y a la réation d'oxydation du butane-2-ol en cétone, on peut le voire sur le spectre IR

Ce qu'il faut retenir : C'est comme UV-visible, mais on regarde les vibrations de la molécule donc ça nous donne accès un petit peu plus à sa structure. Pour lire un spectre IR, on identifie les pics et on se reporte aux valeurs tabulé.

La spectroscopie infrarouge nous renseigne donc sur les liaisons existant au sein d'une molécule, et atteste de la présence de certains groupes. C'est plus indicatif que la spectroscopie UV-vis, mais c'est toujours insuffisant pour déterminer la structure d'une molécule.

3 Spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire

3.1 Présentation

La spectroscopie par RMN est encore un autre type de spectroscopie. On s'intéresse directement à la réponse de certains noyaux atomiques à un champ électromagnétique : on a encore changé d'échelle, on est passé.es de la liaison chimique au noyau. Dans le cadre du programme, on ne s'intéresse qu'aux noyaux d'hydrogène, mais c'est suffisant pour la plupart des composés organiques.

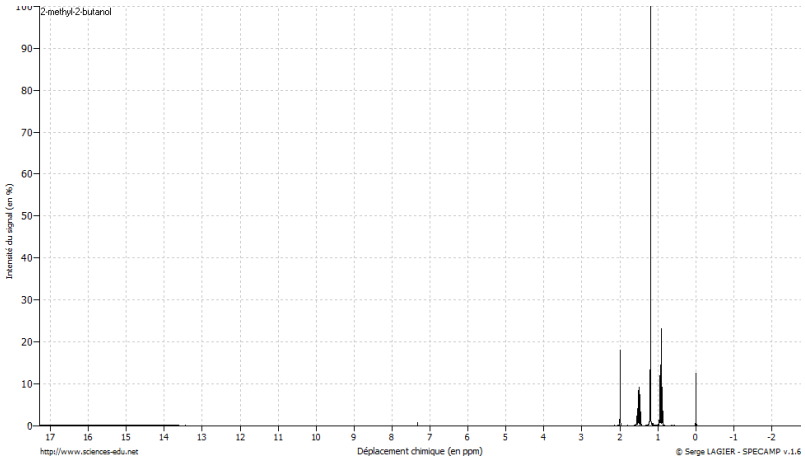

FIGURE 6 – *Exemple : spectre du 2-méthylbutan-2-ol.*

Un spectre RMN comporte 2 axes : l'un est gradué en parties par million, et correspond aux fréquences auxquelles on sollicite l'échantillon avec un rayonnement électromagnétique. L'autre représente l'intensité de la réponse de l'échantillon.

Sur ce spectre, on observe donc des pics pour certaines valeurs. Cela signifie que la réponse de l'espèce considérée est importante à ces valeurs. On va apprendre à lire ce genre de spectres, avec la position, la forme et la taille des pics. Les spectres RMN donnent des informations sur *les hydrogènes* des molécules, que l'on appelle protons par abus de langage, et sur leur environnement chimique (ie, les atomes qu'il y a autour). Les pics sur le spectre correspondent donc à des protons, ou des groupes de protons. Un proton n'apparaît que dans un seul pic.

3.2 Position des pics

La position des pics est appelée **déplacement chimique**, noté δ, et s'exprime en partie par million (ppm). Elle est en rapport avec la fréquence du rayonnement utilisé, de l'ordre de la dizaine de MHz.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

La position des pics dépend de l'environnement chimique du/des proton. On dit que plus le proton est *déblindé*, plus son déplacement chimique est grand.

On observe plusieurs choses sur ces spectres :

— Le déplacement chimique observé dépend des atomes de la molécule

— On n'observe qu'un seul pic à chaque fois : cela nous mène vers la notion de **proton équivalent :** on dit que 2 protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Du point de vue du spectre, ces protons sont identiques et se superposent.

En pratique, on utilise des tables donnant le déplacement chimique des protons en fonction de leur environnement (donner un exemple de table). Mais cela ne s'arrête pas là : sur le spectre donné au départ, par exemple, un des pics est un massif de plusieurs pics.

Donner des exemples de protons équivalents : sur l'éthanol (3 groups), le 2-méthylbutan-2-ol (4 groupes), le diéthyléther (2 groupes). A chaque fois, les protons d'un groupe forment un seul signal.

3.3 Forme des pics

La forme des pics contient également des informations : regardons un exemple.

On peut différencier les massifs par le nombre de pics qu'ils contiennent. On appelle cela la *multiplicité* du signal, qui est alors appelé multiplet. Dans le spectre de l'éthanol, il y a respectivement un singulet, un quadruplet et un triplet.

La multiplicité d'un signal est une indication du nombre de protons portés par les atomes voisins de l'atome considéré. Montrer les exemples sur les molécules précédentes. On dit que les groupes de protons sont **couplés**. On ne s'intéresse qu'au couplage entre protons portés par des carbones voisins. Si un groupement de proton a n voisins, alors le signal correspondant sur le spectre aura $n + 1$ pics.

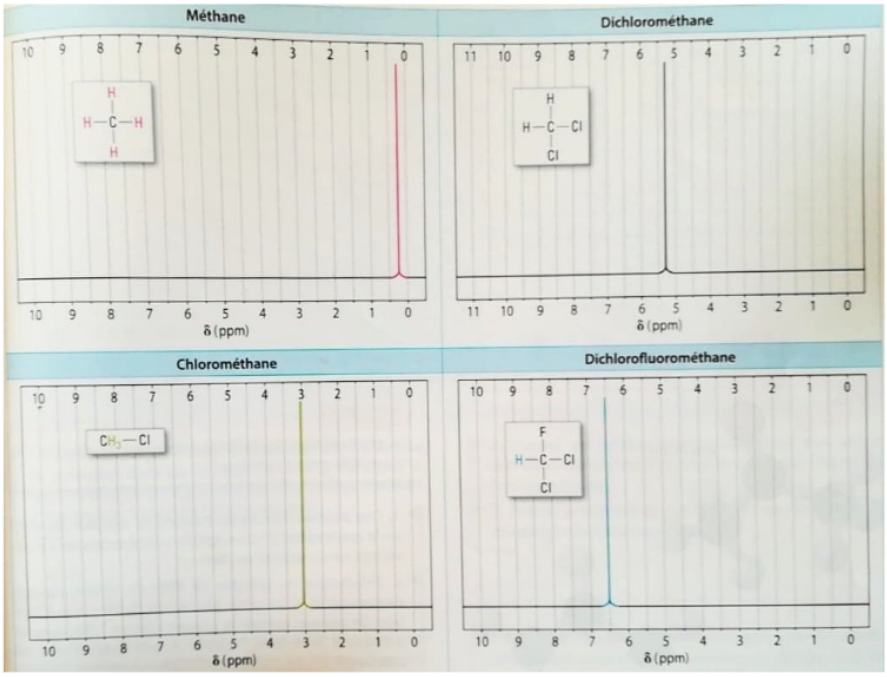

FIGURE 7 – *Position du pic pour quelques molécules simples.*

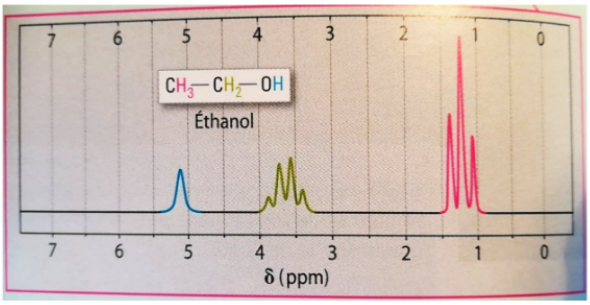

FIGURE 8 – *Spectre schématisé de l'éthanol.*

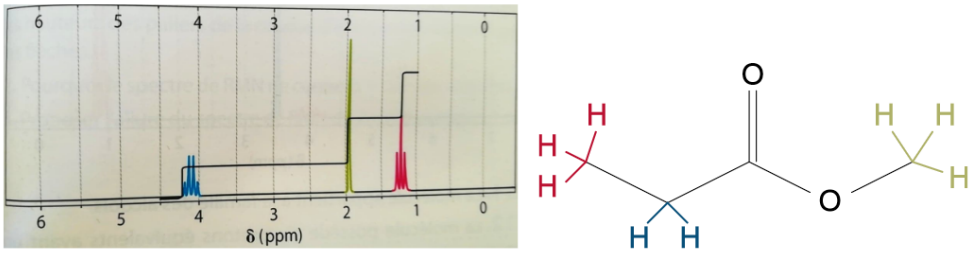

FIGURE 9 – *Exemple d'application mais en fait le spectre est faux.*

Interprétons alors la multiplicité sur le spectre de l'éthanol...

On remarque enfin que les pics ne font pas tous la même taille : il est également possible d'y trouver une autre information.

3.4 Taille des pics

Plus que la taille des pics, c'est l'aire sous la courbe des pics qui contient des informations : en effet, elle est proportionnelle au nombre de protons dans le groupe qui donne le pic. On retrouve le fait que les protons se superposent.

L'intégration des signaux, calculée numériquement, est donnée sur les spectres : soit par une valeur, soit par une courbe formant un saut dont la hauteur est proportionnelle à l'aire du pic.

3.5 Exemple d'application

Pour mettre tout ça au clair, on va regarder comment faire sur un exemple : *le faire sur specamp avec le méthanoate de methyle (methylpropanoate).*

Lorsque la molécule est donnée, on commence par identifier les protons équivalents. En fonction du nombre de protons, on sait quelle va être la hauteur du saut de la courbe d'intégration. Ici, on observe 2 groupes de 3 et 1 groupe de 2. C'est cohérent. Regardons alors la multiplicité : le signal bleu est un quadruplet, le vert un singulet et le rouge un triplet. Ecrivons la multiplicité attendue pour chaque groupe de protons équivalents présents sur la molécule, et faisons le lien... Ca marche.

On peut aussi s'aider des tables de déplacement chimique : pour un carbone en α de C=O, le δ est vers 4 ou 5. Pour un C-O, il est vers 2, et pour les C-C il est vers 1 (bon c'est schématique mais ca c'est à raconter à l'oral).

On établit alors la parfaite correspondance entre la molécule et le spectre ; tous les indices concordent.

On se réentrainera en TD, et on apprendra aussi à deviner les molécules à partir de leurs spectres.

Un des grands avantages de la spectroscopie RMN, à l'instar de la spectro IR, est de renseigner sur la structure de la molécule. Mais la RMN est plus poussée, puisqu'elle renseigne sur l'arrangement relatif entre groupements. Sa mise en place est en revanche beaucoup moins simple. Notons enfin que les "IRM" en médecine, sont des Imageries par Résonance Magnétique et se basent sur les mêmes principes.

Conclusion

On a vu les 3 méthodes spectroscopiques utilisées en chimie. En synthèse, elles sont d'une grande utilité, puisqu'elles permettent de s'assurer que l'on a formé le produit désiré. La spetroscopie UV-vis est facile à mettre en place, mais elle a ses limites : elle n'est pas toujours utile, et ne donne aucune information structurelle sur les molécules. La spectroscopie IR nécessite une technologie un peu moins accessible, mais atteste de la présence de certains groupements caractéristiques au sein de la molécule. Enfin, la spectroscopie RMN est celle qui nécessite les infrastructures les plus chères, mais elle nous donne les renseignements les plus précis, notament sur l'arrangement spatial de la molécule.

Chacune des méthodes peut néanmoins être utilisée et a son intérêt : il faut l'adapter aux besoins. Souvent, on couple les données IR et RMN pour vérifier qu'une synthèse s'est réalisée comme on l'attendait.

D'autres techniques de caractérisation existent et sont utilisées ; les méthodes spectroscopiques nécessitent souvent de petits échantillons, mais pas d'autres produits (comme une caractérisation avec un autre réactif par exemple) : en cela, elles sont assez universelles.

4 Question

- Vous avez dit qu'une caractérisation sert à caractériser si le produit est pur uniquement ?
  - Critère d'entité (le produit est bien là)
  - Critère de pureté
- Phénomènes mis en jeu dans les différents dommaines ?
  - UV visible : transition électronique d'orbitale
  - IR : vibration des liaisons
  - RMN : Effet Zeeman brise la dégénère les niveaux de spin du noyeau et on regarde la transition entre deux niveau
- C'est possible de faire la même chose que RMN mais avec les électron ?
  - RPE : résonnance paramagnétique électronique.lien
- D'autres spectroscopie ?
  - RPE
  - Microscopique mico onde : rotationnel : Liée au moment d'inertie et moment cinétique : J (on part pas forcement
  - Spectroscopie UV et X : spectroscopie d'ionisation UVS et XPS. Arracher des électrons (de la molécule ou de la coeur). c'est une spectroscopie electronique mais qui se rapproche de la RMN dans les infos que l'on retire
  - Il y a Raman aussi qui correspond à de la diffusion par un laser.
- RMN avec la carbone ?
  - Oui, car il a plusieurs isotope. RMN du carbone du carbone 13
- Présenter l'UV visible à une classe de STL ? La transition, comment en faire une analogie ? un raisonnement approximatif sur le mouvement des électrons ?
  - Niveau électronique qui corresponde au visible.
  - Peut être parler de forme mésomères (ex : paranitroaniline : on peut représenter le transfert de densité électronique
- Pourquoi STL ?
  - Il y a plus de chose à dire
- Loi de Beer Lambert ? dommaine d'application
  - Solution qui n'absorbe pas trop Imprécision du détecteur
  - Pas trop concentré : si c'est trop concentré il peut y avoir des interactions
- Vous avez des exemple ?
  - On peut faire des expériences pour aller jusqu'à la limite de validité en concentration
- Vous avez dit qu'on pouvait pas interpréter la phénolphtaléine, c'est vrai ?
  - Non, c'est pour le niveau terminal : en milieux basique : Conjugaison des double liaison des carboxylate
- Le critère c'est le λ_{max} mais il n'y a pas un autre critère
  - Température, solvant (mais c'était pas la question)
  - La largeur, la forme, **l'intensité** Le paramètre important c'est la coefficient d'extinction molaire $\simeq A/C$. Cela caractérise le caractère l'efficacité entre l'onde et l'électron impliqué.
- Sur le spectre IR on ne vois qu'une vibration d'élongation pourquoi ?
  - Il faut une variation du moment dipolaire pour les voire.
- Quelle type de vibration dans l'emprunte digital ?
  - Vibration de déformation angulaire
  - Plus dur à intuiter et plus difficile à interpréter.
- Combien de mode de vibration d'élongation
  - N-1 pour N atomes
- Pourquoi il y'a plus de vibration de rotation ?
  - 3N degrès de liberté pour la molécules - translation et rotation : 3N-6 degrès de liberté (Donc 2N-4 associé aux déformation) Et il y a que 3N-5 si la molécule est linéaire
- CH peut d'information ? C'est vrai ça ?
  - Dépend de l'environnement, couplage
  - Cycle aromatique, ca se voit bien et c'est assez caractéristique
- Nature du changement de l'oxydation
  - CO simple 1250cm^{-1} CO double 1750cm^{-1}, liaison plus forte, donc déplacement plus grand.
- Plus difficile de mettre en place ?
  - Parce que dans les lycées il y en a moins

— Si un pic est élever il aura une forte réponse ?
  — Plus le pic est intense ! parce que élever c'est pas précis
— Effet du blindage et déblindage
  — Cycle aromatique : spire de courrant : source de déblindage important dans le plan
  — Cycle aromatique : blindage aussi, sur les grouppement à côté. Deux cônes de blindage.
— Multiplets : intensité relative des différentes composantes
  — Dessin d'arbre qui descend. on peut par exemple avoir des doublets de triplets..
  — Intensité se déduit du triangle de pascal.
— Explication RMN avec les mains ? Analogie ?
  — On s'intéresse un noyau. Les noyaux sont dévié par les champs. Donc il y a une interaction entre champ et noyaux

Le plan est standard. Ce sont les trois spectroscopie qu'ils utiliseront
On peut faire un plan sur le type d'information que l'on ressort :
— Grouppe caractéristique : IR
—
Attention oublie de l'extinction molaire. RMN bien détailler les multiplicité.

Valeur de la république : Vous êtes en TP, et un garçon veux pas travailler avec une fille ?

Dans un premier temps, reconstituer les binômes pour que ça se passe bien. Puis dans un deuxième temps égalité des sexes. Pourquoi le critère du sexe ? Retourner le critère : "grand pied"
Attention quand on refait le groupe il faut insister sur le fait que ce n'est pas pour aller dans le sens de l'élève mais pour protéger l'autre.
Problème d'affinité ? Il faut s'addapter... C'est la vie professionnel. L'école est in contexte de travail.
Il y a toujours la difficulté de la pauvre élève.

Il y avait comme de la diffusion dans le spectre, ça peut être du a des sels.