

LC 12 - Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée

Bibliographie

✍ ,

→

Prérequis

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

Expériences

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

Table des matières

1	Spectroscopie UV-visible	2
1.1	Rappels	2
1.2	Application : dosage de l'acide salicylique dans un cachet d'aspirine	2
2	Spectroscopie IR	3
2.1	Principe	3
2.2	Lecture d'un spectre IR	4
3	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	5
3.1	Présentation	5
3.2	Position des pics	5
3.3	Forme des pics	7
3.4	Taille des pics	7
3.5	Exemple d'application	7
4	Questions et commentaires	8
4.1	Questions	8
4.2	Commentaires	9

Introduction

À la fin d'une synthèse, en TP, on se retrouve souvent avec liquide qui peut être coloré. Comment savoir ce qu'il y a dedans. A-t-on réussi à obtenir le produit que l'on voulait ? Il faut caractériser la substance finale. Un outil pour cela est la spectroscopie, qui consiste en l'analyse de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le composé étudié. On sait que le spectre visible n'est qu'une petite partie du spectre électromagnétique on va regarder ce qui se passe dans le visible mais aussi à d'autres longueurs d'ondes. L'appareil clé dans ces mesures est le spectroscope, conçu pour une plage de longueurs d'ondes définie.

1 Spectroscopie UV-visible

1.1 Rappels

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

On rappelle que $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ dépend de la longueur d'onde, le tracé de $A(\lambda)$ est le spectre UV-visible du composé. On repère généralement $\lambda_{\max}$ la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. La couleur d'une solution est généralement la couleur complémentaire de celle qui correspond au maximum d'absorption.



Fig. 1 : Cercle des couleurs : la couleur absorbée est en face de la couleur perçue.

1.2 Application : dosage de l'acide salicylique dans un cachet d'aspirine

On projette le spectre de l'acide acétylsalicylique. L'absorption est plate dans le visible : la solution est transparente, on ne peut pas utiliser la spectroscopie UV-visible tout de suite.

Mais on peut le transformer en composé coloré ! Dans le cas de l'aspirine son hydrolyse basique forme la base conjuguée qui peut former un complexe violet en présence d'ions Fe_3^+ (Figure 2). On montre le spectre de la molécule : elle absorbe dans le vert à 528 nm. Ensuite à l'aide d'un dosage par étalonnage, on peut remonter à la quantité d'acide acétylsalicylique. Le protocole est dans le JFLM (la chimie expérimentale).

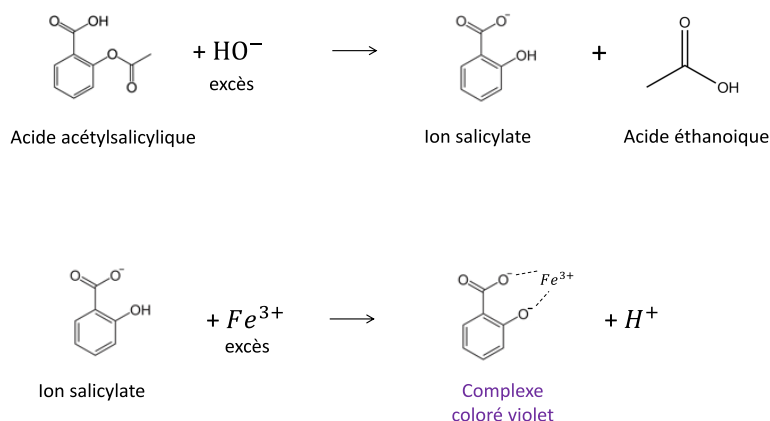


Fig. 2 : Réactions pour le dosage de l'aspirine

On vient de voir cette première technique d'analyse spectroscopique, assez simple à mettre en place et accessible. Elle est utilisée à la fois en chimie organique et générale. Néanmoins beaucoup de composés sont incolores et il n'est pas toujours simple de les transformer en composés colorés comme on l'a fait avec l'aspirine. De plus, cette technique nécessite de savoir à l'avance à quoi on s'attend, elle ne donne aucune information sur la structure de la molécule. Pour cela, on a besoin d'autres techniques de spectroscopie.

2 Spectroscopie IR

2.1 Principe

C'est une technique de spectroscopie développée dans les années 1950. Cette méthode donne des informations sur les liaisons chimiques qui sont présentes dans le composé étudié. Elle permet de savoir entre quels atomes les liaisons sont formées et quelle est leur multiplicité. Elle ne donne aucune information sur la position relative des liaisons.

En spectroscopie IR on envoie un rayonnement incident sur le composé qui va plus ou moins absorber ce rayonnement en fonction de la longueur d'onde, comme en spectroscopie UV-visible. Cependant les longueurs d'ondes sont ici de l'infrarouge et le processus d'absorption est différent. L'absorption d'un rayonnement infrarouge est liée aux transitions entre deux niveaux d'énergie liés aux vibrations des liaisons.

Pour comprendre le principe, on modélise une liaison entre deux atomes comme un ressort d'une certaine raideur. Plus la liaison est forte (plus le ressort est raide) et plus la fréquence propre de vibration est élevée.

Dans une molécule, les liaisons peuvent vibrer comme des ressorts : **Animation**. (Il faut appuyer sur **CONTROLS** puis sur **Play once** pour lancer l'animation et **Next** pour changer de mode de vibration. On remarque qu'il peut y avoir plusieurs modes de vibrations : les elongations et les « cisaillements ».

La différence d'énergie entre une molécule au repos et une molécule dans l'état excité correspond au domaine de l'infrarouge. Cela correspond à $\lambda \sim 2.5\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$. En spectroscopie IR on parle plutôt en nombre d'onde σ exprimé le plus souvent en cm^{-1} :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Les nombres d'ondes caractéristiques sont donc dans l'intervalle $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Pour le CO_2 montré plus haut, la vibration d'elongation symétrique se trouve à 1373 cm^{-1} et l'antisymétrique se trouve à 2438 cm^{-1} .

Une liaison sera généralement d'autant plus raide que la différence d'électronégativité est grande ou que la multiplicité est grande. Il y a donc différentes absorptions en fonction des liaisons et des atomes mis en jeu.

2.2 Lecture d'un spectre IR

Dans un spectre infrarouge on représente la transmittance $T = 1 - A$ en fonction du nombre d'onde σ . Illustrons cela avec le butane-2-ol, **Figure 3** :

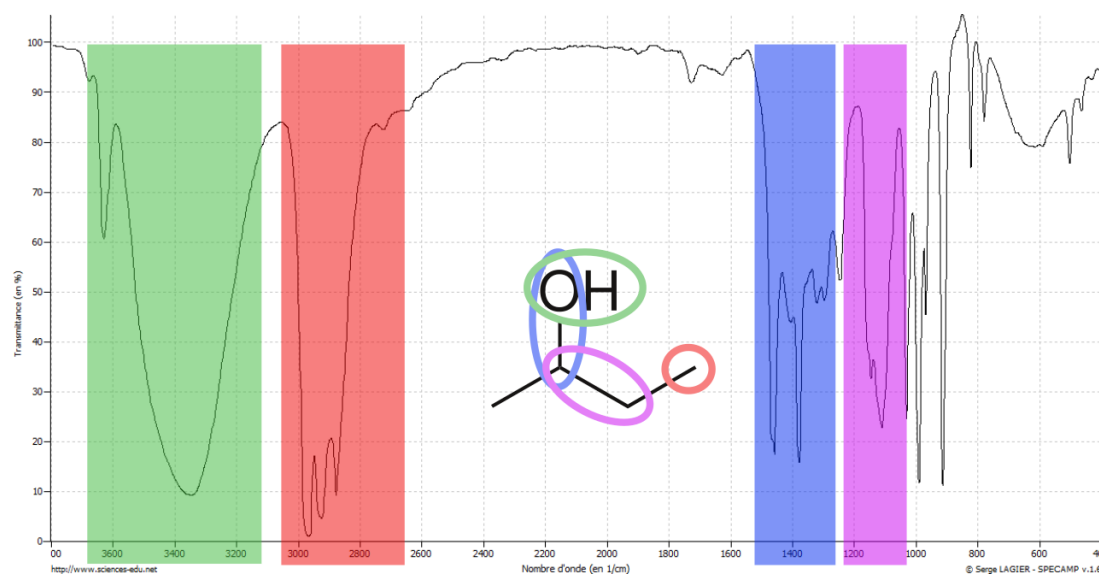


Fig. 3 : Spectre IR du butane-2-ol

On distingue 2 domaines :

- Dans la bande $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, c'est l'*empreinte digitale*. Elle donne des informations sur la molécule mais est très complexe à analyser. On ne s'y intéresse pas ici.
- Le reste de la courbe est exploitable. On distingue des pics que l'on caractérise par leur *position*, *finesse* et *intensité*.

Pour analyser un spectre on s'appuie sur des données tabulées. Quand on connaît la molécule à analyser la méthode est la suivante :

1. On identifie les liaisons dans la molécule
2. On se réfère aux données tabulées pour connaître les caractéristiques des pics de chaque liaison.
3. On identifie les pics

Le spectre IR peut être utile pour suivre l'évolution d'une réaction quand il y a disparition ou apparition d'une liaison particulière par exemple quand on oxyde le butane-2-ol en cétone on peut le voir sur le spectre IR, **Figure 4** :

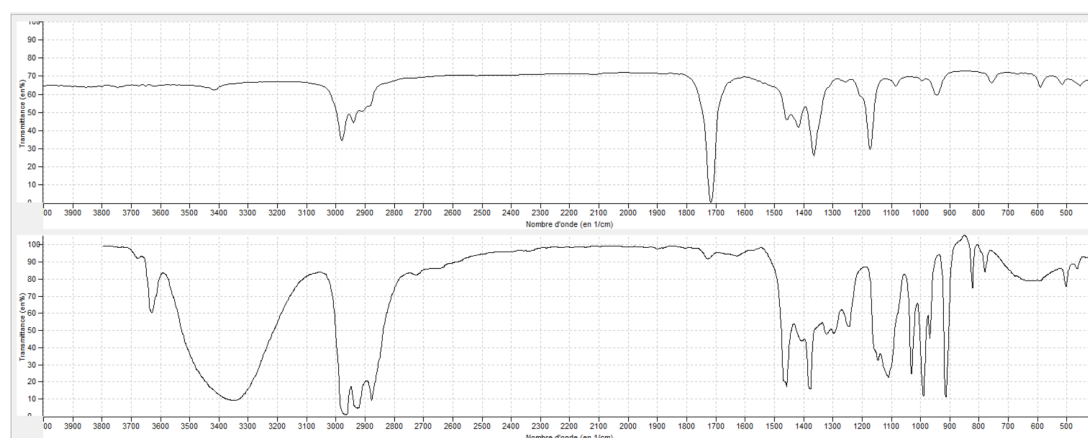


Fig. 4 : Spectres IR de la butan-2-one et du butan-2-ol

Ce qu'il faut retenir : le principe est similaire à la spectroscopie UV-visible mais cette technique donne accès à plus d'informations sur la structure du composé.

Si la spectroscopie IR permet d'attester de la présence de certains groupes fonctionnels elle n'est pas suffisante pour déterminer complètement la structure de la molécule.

3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

3.1 Présentation

La spectroscopie 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 de la liaison chimique au noyau. Dans le cadre du programme, on ne considère que les noyaux d'hydrogène et c'est suffisant pour la plupart des composés organiques.

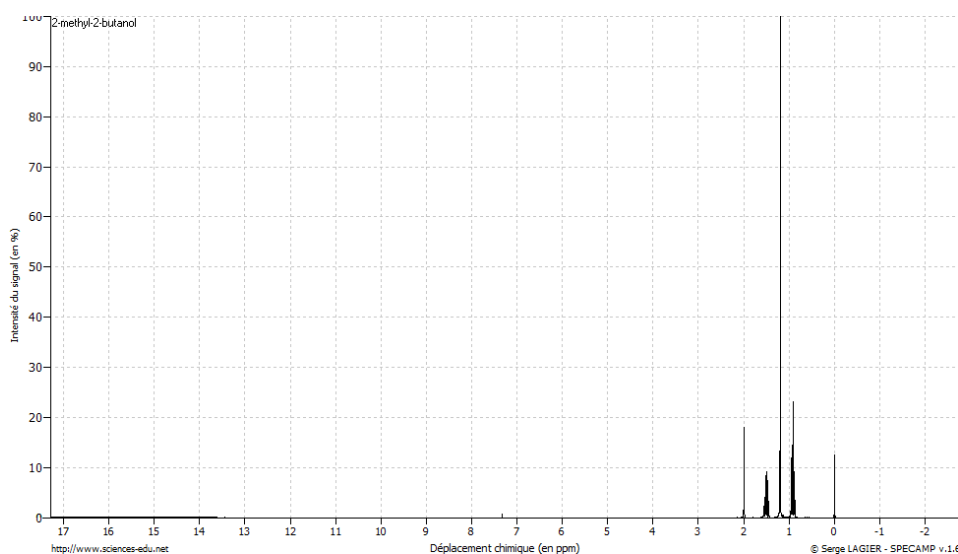


Fig. 5 : Exemple de spectre RMN : spectre du 2-méthylbutan-2-ol.

Un spectre RMN comporte deux 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 à certaines valeurs de fréquence qui sont donc des *fréquences de résonance* (d'où le nom de la RMN).

On va apprendre à lire ces spectres et à l'aide de la position, forme et tailles des pics on va en déduire des informations sur la forme de la molécule. On va avoir des informations sur les atomes d'hydrogène de la molécule que l'on appellera *protons* par abus de langage.

Les pics sur le spectre correspondent 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'exprimant en parties par millions (ppm). Elle est liée à la fréquence de rayonnement utilisée via la relation :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (3.1)$$

La position des pics dépend de l'environnement chimique autour des protons. Plus un proton est dit *déblindé* plus son déplacement chimique est grand.

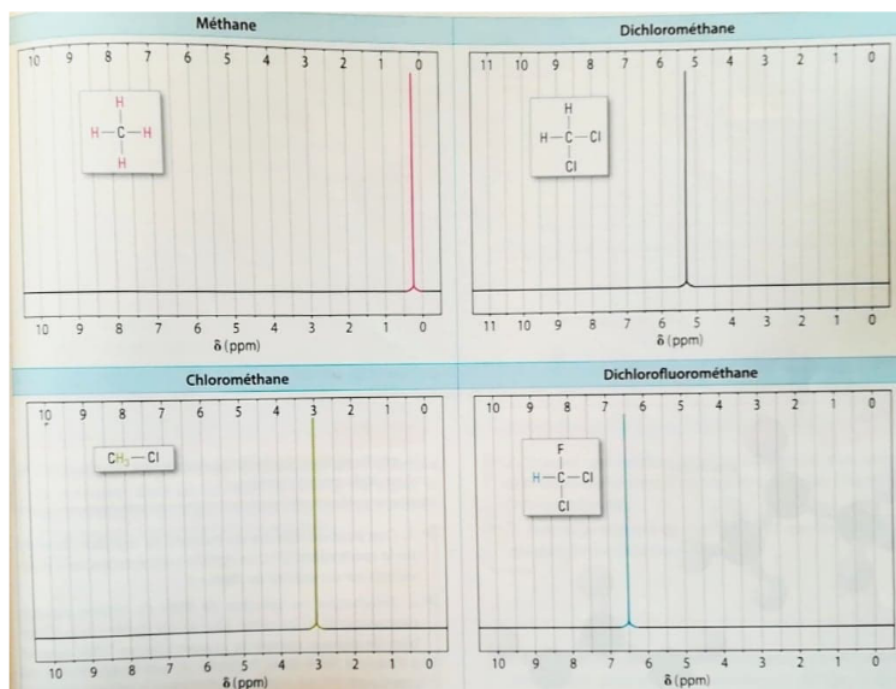


Fig. 6 : Déplacement chimique de protons pour quelques molécules simples.

On observe Figure 6 que plus le déblindage correspond par exemple à la présence d'atomes électronégatifs proches du proton attirant à eux les électrons des liaisons. On retrouve ici l'origine du terme « déblindage ». En pratique on utilise des tables donnant le déplacement chimique correspondant à plusieurs groupes caractéristiques.

Protons CH_3	δ	Protons CH_2	δ	Protons CH	δ
Lié à un C AX_3 :		Lié à un C AX_3 :		Lié à un C AX_3 :	
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,9	$\text{CH}_2\text{-C}$	1,3	CH-C	1,5
$\text{CH}_3\text{-C-NH}_2$ (ou NR_2)	1,15	$\text{CH}_2\text{-C-NH}_2$ (ou NR_2)	1,3	CH-C-OH (ou OR)	1,6-2
$\text{CH}_3\text{-C-Ar}$	1,25	$\text{CH}_2\text{-C-Ar}$	1,6	CH-C-Cl	1,6
$\text{CH}_3\text{-C-OH}$ (ou OR)	1,15-1,3	$\text{CH}_2\text{-C-OH}$ (ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation :		En α d'une insaturation :		En α d'une insaturation :	
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1,6	$\text{CH}_2\text{-C=C}$	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
$\text{CH}_3\text{-CO-OR}$	2,0	$\text{CH}_2\text{-C=C}$	2,6	$\text{CH-C}\equiv\text{N}$	2,7
$\text{CH}_3\text{-CO-OH}$	2,1	$\text{CH}_2\text{-CO-OR}$	2,2	CH-CO-OH	2,6
$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$ (ou NR_2)	2-2,1	$\text{CH}_2\text{-CO-OH}$	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
$\text{CH}_3\text{-C=C=O}$		$\text{CH}_2\text{-CO-NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	2,0	$\text{CH}_2\text{-C-C-C=O}$		CH-CO-Ar	3,3
$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2,1-2,2	$\text{CH}_2\text{-CO-R}$	2,4		
$\text{CH}_3\text{-CO-Ar}$	2,3-2,4	$\text{CH}_2\text{-Ar}$	2,4		
		$\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$	2,7		
			2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,3	$\text{CH}_2\text{-NH}_2$ (ou NR_2)	2,5	CH-NH_2 (ou NR_2)	2,9
$\text{CH}_3\text{-NH-COR}$	2,8-2,9	$\text{CH}_2\text{-NH-COR}$	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
$\text{CH}_3\text{-OR}$	3,3	$\text{CH}_2\text{-OR}$	3,4	CH-OR	3,7
$\text{CH}_3\text{-OH}$	3,4	$\text{CH}_2\text{-OH}$	3,6	CH-OH	3,9
$\text{CH}_3\text{-OCOR}$	3,7	$\text{CH}_2\text{-OCOR}$	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
$\text{CH}_3\text{-OAr}$	3,8	$\text{CH}_2\text{-OAr}$	4,0	CH-OAr	4,0
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	4,3	$\text{CH}_2\text{-NO}_2$	4,4	CH-NO_2	4,5-4,7
Protons liés à un C insaturé :		Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
$\text{-C}\equiv\text{CH}$	1,8-3,1	OH			
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5			
ArH	6,5-8,2	Phénol (ArOH) : 4,5-7,1			
		NH			
		Amine aliphatique (RNH_2 , RNH-) : 0,6-5,0			
		Amine aromatique (ArNH_2 , ArNH-) : 2,9-4,7			
		Amides (-CO-NH_2 , CO-NH-) : 6,0-8,5			
		Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			
RCH=O	9,5-10,0				
ArCH=O	9,7-10,5				

Fig. 7 : Table de déplacements chimiques

On remarque également qu'il n'y a qu'un seul pic sur chaque spectre alors qu'il y a plusieurs protons dans la molécule. Cela nous mène à la notion de **protons équivalents**. Deux protons sont dits équivalents si ils ont le même

environnement chimique. Un groupe de protons équivalents se superposent du point de vue du spectre. Donner des exemples de protons équivalents : sur l'éthanol (3 groupes), le 2-méthylbutan-2-ol (4 groupes).

Mais il y a d'autres choses à expliquer : sur le spectre au départ, un des pics est un massif composé de plusieurs pics.

3.3 Forme des pics

La forme d'un massif contient également une information sur l'environnement chimique du groupe de protons équivalents. 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.

La multiplicité du signal donne une indication sur le nombre de protons portés par les atomes voisins de l'atome considéré. Faire quelques exemples d'atomes voisins sur les molécules précédentes. On dit que ces groupes de protons sont *couplés*. On ne s'intéresse au couplage qu'entre groupes de protons portés par des atomes de carbone voisins.

Si un groupe de protons a n voisins, le signal correspondant aura $n + 1$ pics.

On peut donc interpréter la multiplicité du spectre de l'éthanol représenté Figure 8.

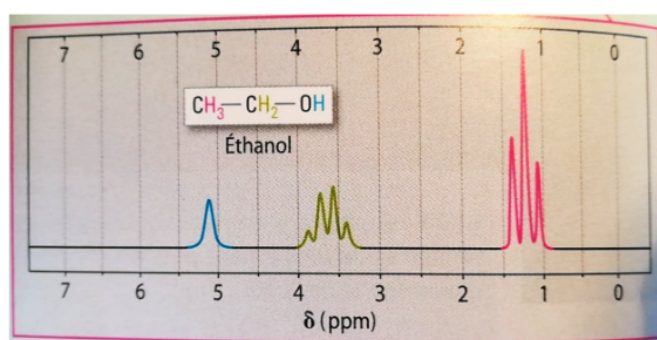


Fig. 8 : Spectre RMN de l'éthanol

On remarque enfin que tous les pics ne font pas la même taille : c'est encore une information que l'on peut exploiter.

3.4 Taille des pics

Plus que la taille des pics c'est en réalité l'aire sous la courbe qui est l'information pertinente. On l'a dit, des protons équivalents se « superposent » sur le spectre. Justement, l'aire sous la courbe d'un signal est proportionnelle au nombre de protons que contient ce groupe.

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

On illustre ça avec un exemple sur le logiciel Specamp : le propanoate de méthyle Figure 9.

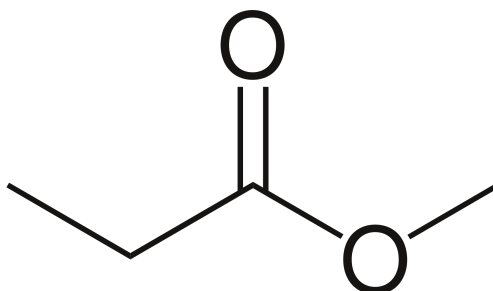


Fig. 9 : Formule topologique du propanoate de méthyle.

On connaît la molécule que l'on souhaite obtenir on identifie les protons équivalents sur la molécule.

Groupe	multiplicité	intégration	déplacement chimique
a	3	3	2
b	4	2	1
c	1	3	4-5

Tab. 1 : Groupes de protons équivalents du propanoate d'éthyle

On confirme l'analyse avec les tables de déplacement chimique. Pour un carbone en α de C=O il est de 4 ou 5, pour une liaison C-O il est de 2 pour les liaisons C-C il est de 1.

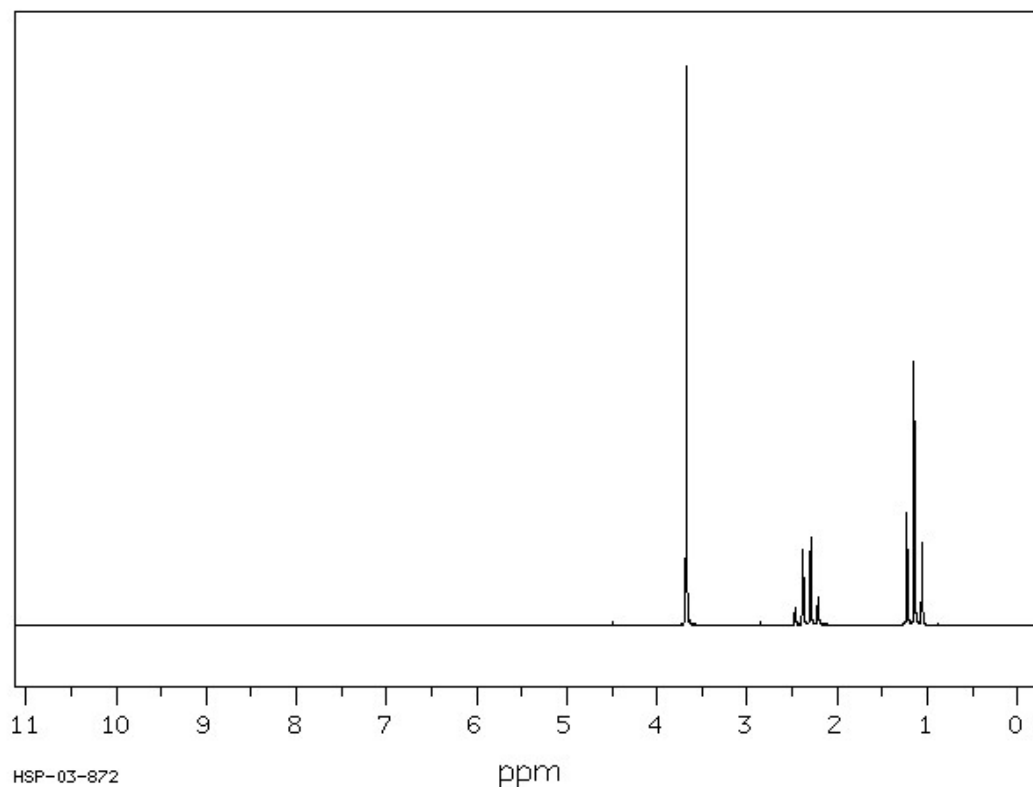


Fig. 10 : Spectre RMN du propanoate de méthyle

On établit alors la parfaite correspondance entre le spectre **Figure 10** et la structure de la molécule. On se réentraînera en TD notamment en faisant le raisonnement dans le sens inverse.

Un des grands avantages de la spectroscopie RMN à l'instar de la spectro IR est de renseigner sur la structure de la molécule. La RMN est cependant plus poussée car elle renseigne sur l'agencement relatif entre les groupements. Sa mise en place est par contre beaucoup moins simple. Notons enfin que les IRM en médecine (Imagerie par Résonance Magnétique) se basent sur les mêmes principes.

Conclusion

Dans cette leçon on a vu les trois méthodes spectroscopiques utilisées en chimie. Elles sont d'une grande utilité en synthèse organique pour contrôler la pureté du produit formé. Chacune à ses forces et ses faiblesses. La spectroscopie UV-visible est facile à mettre en place mais limitée. La spectroscopie IR donne plus d'informations pour une complexité supérieure. La spectroscopie RMN est la plus chère mais la plus riche en information.

La caractérisation est une étape importante pour le contrôle de pureté en synthèse organique qui peut nécessiter une purification.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

•

4.2 Commentaires

-