

LC08 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Fonctions chimiques
- Spectroscopie UV-visible (Loi de Beer-Lambert)
- Synthèse Aspirine

Bibliographie :

[1]<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uv-visible>

[2] Physique-Chimie TS - Hachette Education - 2012

Introduction :

Après une synthèse de chimie organique, la question qui se pose est : est ce qu'on a bien obtenu ce qui était prévu ?

On a déjà étudié des techniques de contrôles de pureté et d'identification de produits de synthèse (ex : Banc Koffler), elles permettent de conclure quant à la pureté du produit mais pas de nuancer la conclusion.

On va étudier en détail 3 techniques de spectroscopie qui vont permettre la caractérisation précise des molécules et qui ont l'avantage d'être non destructive. Pour cela, on verra en détail l'exemple de l'aspirine.

On commence par définir ce qu'est la spectroscopie :

Elle concerne l'étude quantitative des interactions entre la matière, ce qui permet de déduire la structure des molécules. En effet, quand la lumière traverse une solution, une partie est absorbée, une autre est transmise par diffusion et réflexion □ Cela nous permet de tirer des informations sur la solution.

I. Spectroscopie UV-Visible

1) Principe

La spectroscopie UV-Visible met en jeu des rayonnements de $200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$.

Son principe repose sur les transitions électroniques, c'est-à-dire la propriété d'une molécule à passer de son état fondamental à un état excité après l'absorption d'un rayonnement UV ou visible.

Diapo p2 : Schéma d'un spectrophotomètre

Au préalable, un rayonnement monochromatique UV ou visible traverse une cuve contenant une solution de référence (=le solvant + toutes les espèces chimiques présentes, autres que l'espèce chimique à étudier). L'intensité lumineuse à la sortie est notée I_0 .

Puis ce même rayonnement traverse une nouvelle cuve identique dans laquelle est placé l'échantillon contenant l'espèce chimique à étudier. L'intensité lumineuse en sortie est cette fois notée I .

Ces deux intensités sont comparées puis traitées et le spectrophotomètre en déduit l'absorbance A .

2) Absorbance

Définition de l'absorbance :

Degré d'absorption d'une radiation lumineuse monochromatique par une solution. (C'est une grandeur positive ou nulle, sans unité)

On a $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ (d'où le fait qu'on ait dit que les 2 intensités sont comparées)

Note : Cette formule n'est pas à connaître, mais c'est bien de l'évoquer pendant la leçon.

Rappel de la formule de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Où ε : coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), il caractérise la capacité de la solution à absorber le rayonnement , il dépend de λ + de la température + du solvant.

l : largeur de la cuve (cm)

C : concentration molaire ($mol.L^{-1}$)

Cette loi indique que A est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique étudiée. Cela permet d'obtenir une courbe d'étalonnage afin d'obtenir une concentration inconnue.

3) Spectre UV-Visible

Le spectrophotomètre permet le tracé du spectre UV-Visible d'une espèce chimique.

Spectre UV-Visible : A en fonction de λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Diapo p3 : spectre du buta-1,3-diène

Le spectre est constitué d'une ou plusieurs bandes correspondant aux différentes radiations absorbées.

Ces bandes sont caractérisées par λ_{max} : la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale.

En spectroscopie UV-Visible, l'espèce chimique étudiée est caractérisée par la longueur d'onde au maximum d'absorption et le coefficient d'absorption molaire correspondant (λ_{max} , ε_{max})

Manip : Faire spectre du BBT sous sa forme acide (rouge) (dire qu'on a fait le blanc au préalable) et repérer son λ_{max} .

Interprétation du spectre :

On rappelle qu'une espèce, si elle est colorée, absorbera dans le visible (couleur absorbée et couleur perçue sont à l'opposée sur le cercle chromatique, **diapo p4**). Au contraire, une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible. (juste évoquer à l'oral ce rappel)

En outre, la structure chimique et le maximum d'absorption sont liés.

+ le nombre de liaisons doubles conjuguées est grand, + les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde.

Diapo p5 : Forme acide du BBT

Diapos p6-7 : spectre BBT + spectre isoprène → Explique pourquoi c'est coloré + comparaison avec l'isoprène qui absorbe dans l'UV.

Diapo p8 : Bilan sur influence des liaisons doubles

Conclusion :

La détermination du couple $(\lambda_{max}, \varepsilon_{max})$ caractérise la molécule. De plus, l'interprétation du spectre permet de comprendre la couleur et la structure de l'espèce.

Mais ce n'est pas très précis et limité. En effet, il faut que les transitions électroniques aient une énergie qui corresponde à une longueur d'onde dans l'UV ou le visible.

On va donc s'intéresser à une autre méthode de spectroscopie qui va nous permettre de connaître plus précisément la structure de la molécule : la spectroscopie IR.

II. Spectroscopie IR

1) Principe

La spectroscopie IR met en jeu des rayonnements de $2.5 \mu m < \lambda < 16 \mu m$.

De même que pour l'UV-Visible, on envoie une radiation lumineuse sur un échantillon. Ce rayonnement va interagir avec les liaisons covalentes de la molécule qui peuvent alors se mettre à vibrer (vibrations d'élongation ou déformations angulaires) si on envoie une fréquence spécifique pour lesquelles elles se mettent à vibrer. **Voir Diapo p9 sur les vibrations.**

Les vibrations des liaisons de la molécule sont à l'origine de son spectre IR.

Permet de repérer la présence des liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques de la molécule étudiée.

Diapo p10 : Schéma spectrophotomètre

Concernant la réalisation de la mesure : même principe que pour UV-Visible, on a une comparaison entre I et I_0 .

2) Spectre IR

Diapo p11 : Exemple du spectre de l'aspirine

Spectre IR :

- En ordonnée : la transmittance T (en %)

- En abscisse : le nombre d'onde σ (en cm^{-1})

Attention : axe orienté vers la gauche

- $T = \frac{I}{I_0}$ avec $0 < T < 1$
- $T = 0$ ($I = 0$) : absorption totale du rayonnement IR.
- $T = 1$ ($I = I_0$) : pas d'absorption du rayonnement IR.
- $\sigma = \frac{1}{\lambda}$: Les bandes de vibration des liaisons correspondent à des nombres d'onde bien précis. Plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde σ augmente.

Lecture du spectre IR :

- Région 1500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} : on y trouve (sauf exception), les bandes de vibration associées aux différents types de liaisons. □ Permet d'identifier les groupes caractéristiques
- Chaque bande est caractérisée par :
- Sa position dans le spectre (valeur de σ)

- Sa largeur
- Son intensité (valeur minimale de T)

Des tables fournissent les principales bandes et permettent d'identifier les liaisons (voir Diapo p12)

Retour sur diapo précédente p11, spectre de l'aspirine

- Région 400 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} : plus complexe et difficilement exploitable, elle est appelée « empreinte digitale ». □ Peut permettre d'identifier une molécule par comparaison avec un autre spectre de référence. (mais ce n'est pas cette région à laquelle on s'intéresse)

Cas particulier des liaisons hydrogènes : Voir diapo p13 (décrire très vite fait ou pas du tout si pas le temps)

OH dans de nombreux groupes caractéristiques (ac carbox, alcools..), elle peut participer à des liaisons hydrogènes.

→ Liaisons OH liées : large bande et de forte absorption entre 3200 et 3400 cm^{-1}

Elles sont impliquées dans des liaisons hydrogènes (existent pour les alcools en phase condensée)

→ Liaisons OH libres : bande fine et de faible absorption entre 3580 et 3670 cm^{-1} .

Elles ne sont pas impliquées dans des liaisons hydrogènes (à l'état gazeux, pas de liaison H)

Donc la présence de liaisons H modifie le spectre (élargissement de la bande et diminution de σ)

3) Analyse d'un spectre

Pour analyser un spectre, on doit :

- Repérer les liaisons chimiques/groupes caractéristiques de la molécule
- Les associer avec les tables
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes soient présentes sur le spectre.

Exemple avec la molécule d'aspirine :

Diapo p14 : Molécule d'aspirine

Diapo p15 : Réaction de formation de l'aspirine

Les réactifs sont l'acide salicylique et l'anhydride éthanoïque □ On va comparer les réactifs au produit final pour montrer quelles fonctions on a perdu/gagné.

Diapos p16 et 17 : Spectre IR de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique, on repère et associe les groupes aux bandes

Diapo p18 : Spectre IR de l'aspirine. On a perdu les 2 cétones de l'anhydride éthanoïque et l'alcool de l'acide salicylique.

On retrouve le groupe carboxyle de l'acide l'acide salicylique ainsi que le groupe aromatique, de plus on a gagné une fonction ester.

La spectroscopie IR permet donc d'analyser précisément la structure d'une molécule et de quels groupes caractéristiques elle est composée. Elle nous a été utile pour l'aspirine car nous avons pu voir qu'on avait en effet perdu les fonctions non souhaitées dans l'aspirine qui sont pourtant dans les réactifs.

On va voir une autre méthode pouvant être complémentaire à la spectroscopie IR, qui permet d'étudier l'environnement des atomes et d'analyser la structure de la molécule : la RMN.

III. RMN

1) Principe

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire.

On se limite à la RMN de l'atome d'hydrogène (=proton)

La RMN est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux quand ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique.

Cette énergie dépend de l'environnement du proton. La RMN va donc permettre de distinguer les protons selon leur environnement chimique.

Le spectre situe l'énergie des protons d'une molécule par rapport à une référence choisie comme origine. Chaque signal, constitué d'un ou plusieurs pics traduit une absorption d'énergie par les protons : on dit qu'il y'a résonance

Diapo p19 (peut être pas utile car trop compliqué..)

2) Spectre RMN

a) Déplacement chimique

Diapo p20 : Spectre RMN de l'éthanol

Chaque signal (constitué de plusieurs pics) est caractérisé par sa position sur un axe orienté de droite à gauche. C'est le déplacement chimique δ en ppm.

Le déplacement chimique du proton dépend des atomes présents dans son environnement. (+ H est proche d'un atome électronégatif, + son déplacement chimique est grand)

Celui-ci est tabulé. Voir diapo p21

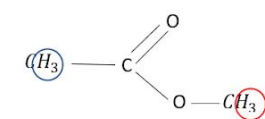
b) Protons équivalents

Les protons équivalents résonnent pour la même valeur de déplacement chimique (ie ils ont le même signal)

Protons équivalents = protons qui ont le même environnement chimique. (relié à un même atome de C, ou qui sont symétriques...)

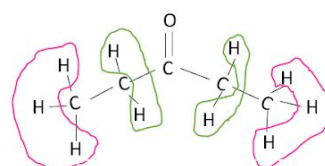
Voir Diapo p22 : spectre RMN éthanol

Ex à faire au tableau :



Ethanoate de méthyle

2 groupes \rightarrow 2 signaux



Pentan-3-one

2 groupes \rightarrow 2 signaux

→ Le nombre de signaux = le nombre de groupes de protons équivalents

c) Courbe d'intégration

La courbe superposée aux signaux présente des paliers. Cette courbe est appelée courbe d'intégration.

La hauteur séparant 2 paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons dans le signal (ie résonnant au même déplacement chimique)

Diapo p23 : spectre RMN de l'éthanol □ Décrire les rapports

→ Permet d'avoir le nombre de protons équivalents.

d) Multiplicité

Les protons portés par un même atome de carbone interagissent avec les protons des atomes de carbone voisins (càd ceux séparés par 3 liaisons simples ou multiples) : c'est ce qu'on appelle le couplage entre protons.

Les protons équivalents ne se couplent pas, ils ne sont pas voisins.

→ Un proton ou groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de (n+1) pics (appelé multiplet)

diapo 24 : RMN éthanol

Voir **diapo p25** : multiplets

3) Analyse d'un spectre

On reprend l'exemple de l'aspirine (si le temps)

Diapo p26 : spectre RMN de l'aspirine

Étapes pour l'analyse d'un spectre :

- 1- Compter le nombre de signaux (diapo p27)
- 2- Identifier les groupes de protons équivalents (diapo p28)
- 3- Étudier les courbes d'intégration (diapo p29)
- 4- Étudier le déplacement chimique (diapos p29-34)
- 5- Étudier la multiplicité (diapos p35-38)
- 6- Eventuellement, regarder l'environnement chimique (position par rapport à un atome EN)

Conclure sur chaque pic : **Diapo p40**

Conclusion :

On a vu au cours de cette leçon que la spectroscopie permettait d'identifier un composé inconnu, de vérifier qu'il n'y ait pas d'impuretés (qu'on a obtenu le bon produit) dues à la présence de bandes, mais aussi de suivre une réaction.

La spectroscopie a aujourd'hui de très nombreuses applications notamment dans le domaine médical. Par exemple, l'IRM, qui est une méthode d'imagerie médicale utilisant la RMN. Elle est capable d'étudier les tissus mous (cerveau, muscle, moelle épinière) ce qui permet d'en étudier la structure anatomique.

Mais aussi en biologie (RMN d'autres noyaux permet de connaître la structure des protéines)

Aussi, domaine environnemental : spectroscopie UV-visible pour la mesure du taux de pollution...etc

Questions:

Spectro UV-Visible:

-C'est quoi les transitions électroniques? Pourquoi électroniques? Pourquoi des transitions? L'atome est excité en fonction de son état quantique décrit par les nombres quantiques. L'énergie est l'observable du nombre quantique n (énergie quantifiée). Il faut envoyer un photon d'énergie correspondant au $\Delta E = hc/\lambda$.

-Méthode de Huckel : <http://theo.ism.u-bordeaux.fr/~castet/doc3/ch10.pdf>

-Question sur liaison (liant-anti-liante) avec diagramme d'énergie de la molécule d'éthylène.

-BBT : Qu'est ce qu'un acide (sens de Bronsted)? Espèce qui peut céder H+.

Réaction du BBT avec l'eau pour montrer les 9 doubles liaisons.

RMN:

-Peut être RMN : prendre des exemples + faciles au début pour décrire.

-On peut analyser le spectre RMN de l'aspirine au cours des différentes présentations (quand on fait la théorie) avant car sinon TROP LONG/ ou faire simplement l'éthanol et faire aspirine si on a vraiment le temps.

-TMS? le tétraméthylsilane est une référence, substance qui est inerte, et facile à éliminer puisqu'il bout à 26.6°C

-La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

- Loi de Hooke : un système formé par 2 atomes peut être considéré comme un oscillateur harmonique, dont on peut calculer la fréquence propre d'oscillation donné par la loi de Hooke.

Autres informations utiles pour les questions:

Pour UV-visible :

Chromophore = groupes chimiques qui possèdent une fréquence caractéristique d'absorption.

Les énergies mesurées sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison. on mesure le passage la molécule d'un état stable et à un état excité.

→ La délocalisation des électrons dus aux effets mésomères déplace l'absorption vers des longueurs d'onde situées dans le visible.

Ex : Le triphénylméthanol incolore placé en milieu acide forme un carbocation très coloré .

(C'est pour ça qu'on va réaliser la manip avec le BBT en milieu acide)

Effet Hypsochrome (resp : bathochrome) le décalage vers le rouge (resp. le bleu), cad vers les énergies + faibles (resp. + grandes)

Effet hyperchrome (resp. hypochrome) l'augmentation (resp la diminution) du coeff d'extinction molaire.

Pour IR :

Pour la mesure : on doit emprisonner le produit dans un contenant qui n'absorbe pas les IR. On choisit du bromure de potassium.

- Pour un produit solide : on le réduit en poudre fine, on le mélange avec du bromure de potassium et on réalise une pastille qui sera placée sur le trajet lumineux.
- Pour un produit liquide : on place une goutte entre 2 plaques de bromure de potassium.

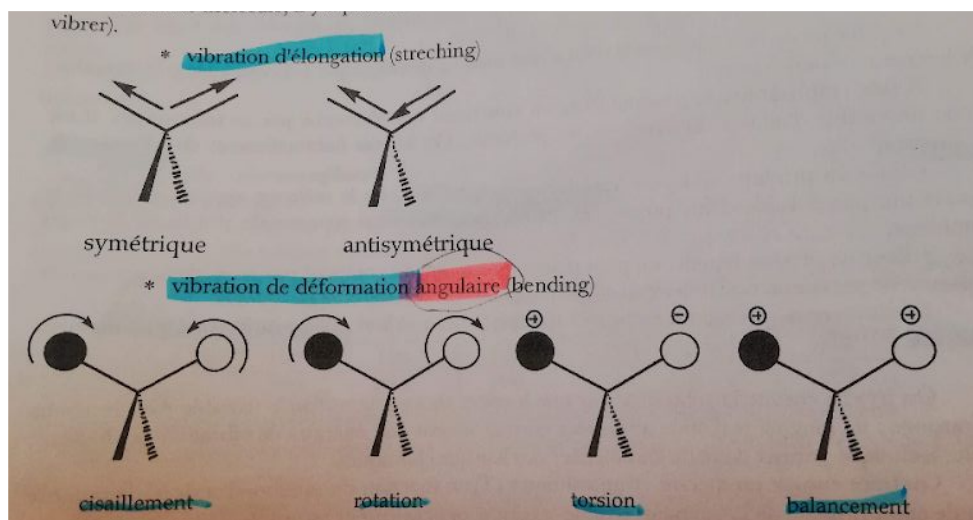
Principe théorique :

Absorption d'une longueur d'onde quand celle-ci correspond à une énergie caractéristique de la molécule. Mais ici : Pas de transfert électronique

ex pour une molécule diatomique on peut modéliser la liaison par un ressort de constante de raideur k → Après PFD, la longueur de la liaison oscille avec une fréquence propre :

$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où μ est la masse réduite. Sachant que $E = \nu h$ elle est quantifiée et on aura vibration que pour certaines valeurs. Loi de Hooke

Connaître les 6 modes de vibration dans le cas d'une molécule :



Une liaison double est plus forte qu'une liaison simple donc fréquence de vibration + grande.

Pour RMN :

Bien connaître principe :

Tous les électrons possèdent un spin (nbre qui peut prendre 2 valeurs). A cause de ce spin, certains noyaux de nombre de masse impair (H, F, P...) se conduisent comme des petits aimants et s'orientent dans un champ magnétique.

Dans un champ magnétique extérieur B_0 , l'énergie nécessaire à la transition entre état fondamental et excité dépend de ce champ car que la fréq de résonance en dépend aussi.

(Pour un proton isolé $B_0 = 2,3487 \text{ T}$ à 100MHz)

Dans une molécule organique, la présence d'autres H gêne la perception du champ mag par le proton étudié. Le champ magnétique réellement envoyé est : $B_{eff} = (1 - \sigma)B_0$ avec σ la constante d'écran qui traduit la diff entre les 2. Chaque proton a donc un champ mag différent donc chaque proton a une fréq de résonance différente.

Pour déplacement chimique : $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6$ où ν_{ref} est la fréquence de résonance des protons dans le TMS (référence) . TMS permet d'avoir des déplacements chimiques positifs.

+ δ est petit, + le proton est dit blindé (fréq de résonance proche de celle du TMS)

+ δ est grand, + le proton est dit déblindé

En réalité, pour les protons équivalents.

2 protons situés sur le même carbone peuvent être non équivalents!

Pour le savoir, on remplace un H par un deutéron (D) et regarder la stéréochimie. Si molécule achirale : les protons sont homotopiques : si on a des énantiomères : ils sont énantiotopiques ; si on a des diastéréoisomères : ils sont diastéréotopiques. Dans ce dernier cas : les protons sur le même C ne sont pas équivalents (on aura 2 signaux différents)

Pour la multiplicité :

→ 2 atomes distants de 2 liaisons = position géminale

→ 2 atomes distants de 3 liaisons = position vicinales

Quand 2 protons sont en position vicinale ou géminale (et non équivalents), leurs spin interagissent : les pics se dédoublent.

A l'intérieur d'un même signal, la distance entre 2 pics consécutifs correspond à la constante de couplage $^3J_{ab}$ (avec 3 qui correspond au nombre de liaison séparant les H)