

Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Notes pour une leçon d'agrégation

Arnaud Dupont

2 juin 2021

Résumé

Dans cette leçon on expose différentes méthodes spectroscopiques permettant d'identifier un produit formé et de déterminer certaines caractéristiques de réaction. Cette leçon doit être accessible à des lycéens. Elle contient des notions associées aux programmes de tous les niveaux de la seconde à la terminale : on se placera en STL SPCL.

Table des matières

0.1	Expériences à prévoir	3
0.2	Prérequis	3
0.3	Notions à développer	3
1	Fondement : les niveaux d'énergie de la molécule et l'absorption de la lumière	3
2	La spectrométrie UV-Visible	4
2.1	Matériel utilisé	4
2.2	Interprétation du spectre	4
2.3	Expérience : caractériser une vitesse de réaction (HORS-SUJET)	5
2.4	Autre expérience : identification d'espèces	6
2.5	Insuffisances de la spectrométrie UV-visible	6

3	La spectrométrie à infrarouges	6
3.1	Exemple de table d'identification des liaisons chimiques en spectroscopie I-R	7
4	La spectrométrie à R.M.N.	9
5	Conclusion	11

Critiques sur la leçon

Il faudra insister sur l'aspect « synthèse organique », même si l'accès à un spectromètre à IR n'est pas garanti aux épreuves orales. On pourra donc réaliser une synthèse puis aller chercher les spectres IR des produits formés dans une banque de spectres. Même si c'est artificiel de procéder ainsi, on n'oublie pas que l'agrégation est un concours de recrutement, alors ne nous privons pas de nous la péter avec nos compétences expérimentales. Par exemple une synthèse de l'aspirine pour un spectre IR.

Pour la spectroscopie UV-visible, on pourra penser à une réaction d'aldolisation par exemple.

Attention également au fait que la RMN ne se retrouve plus dans les programmes de la majorité des filières au lycée (elle ne se trouve qu'en STL maths)

Introduction

Lorsqu'on réalise une réaction chimique, on emploie des réactifs de départ et on parvient à former un ou plusieurs produits, dont la composition peut varier selon les réactifs employés et des conditions expérimentales. Une fois qu'une réaction est terminée, on va naturellement chercher à connaître la composition des produits, par exemple pour vérifier qu'une réaction s'est produite comme prévu ou pour identifier un produit jamais créé auparavant. Pour cela on peut reprendre les produits formés et essayer de les faire réagir avec d'autres réactifs afin de déterminer leurs propriétés (tests caractéristiques), mais on peut surtout employer des méthodes d'analyse plus efficaces, et non-destructives : les méthodes spectroscopiques.

Dans cette leçon on va s'intéresser à trois méthodes spectroscopiques vues au lycée : la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie à infrarouges, et la

spectroscopie RMN. Nous verrons comment elles permettent d'identifier un composé chimique et de caractériser certaines propriétés des réaction chimiques.

0.1 Expériences à prévoir

Cinétique de décoloration du bleu de bromophénol en milieu basique. Emploi la spectrométrie UV-visible pour déterminer les ordres partiels. NON : Pas une vraie caractérisation !

Préférer une manip de synthèse organique (aspirine, ou plutôt acétate d'isoamyle pour avoir des spectres plus simples à interpréter)

0.2 Prérequis

Loi de Beer-Lambert. Structures électroniques. Constitution d'une molécule, groupes fonctionnels. Diagrammes de niveaux d'énergie. Relation de Planck-Einstein ($E = h\nu$). Champ magnétique. Domaines spectraux (visible, UV, infrarouge...).

0.3 Notions à développer

Les différentes techniques de spectroscopie et comment elles permettent l'identification d'une molécule : UV-Visible, IR, RMN.

1 Fondement : les niveaux d'énergie de la molécule et l'absorption de la lumière

Les méthodes spectrophotométriques se basent sur les interactions entre le composé chimique à étudier et la lumière. En raison de la quantification des niveaux d'énergie de la molécule, lesquels dépendent de sa structure et sa composition, celle-ci peut être capable d'absorber la lumière. L'étude du rayonnement absorbé permettra de déduire certaines propriétés structurales de la molécule ainsi que les atomes qui la constituent.

2 La spectrométrie UV-Visible

Les molécules sont constituées d'atomes, elles contiennent donc naturellement des électrons qui se répartissent sur certains niveaux d'énergie que l'on peut représenter sur des diagrammes. Les niveaux d'énergie dépendent des atomes constituant la molécule et aussi de sa structure. Une molécule peut absorber un rayonnement si celui-ci est d'une telle fréquence que cela permet une transition vers un autre état électronique. Les rayonnements capables d'induire de telles transitions sont en général situés dans le domaine spectral de l'ultraviolet ou de la lumière visible. La capacité pour une molécule à absorber la lumière dans un certain intervalle de longueur d'onde est en général due à la présence de certains groupements d'atomes, dits *chromophores*. Il existe des tables de différents groupes chromophores et de la bande de longueur d'onde dans laquelle ils permettent l'absorption. D'autres groupements, dits *auxochromes*, changent les maxima d'absorption de certains groupes chromophores. En *traçant le spectre d'absorption* de la molécule et en l'étudiant au moyen de ces tables, on peut déduire la présence de ces groupements dans la molécule.

2.1 Matériel utilisé

Pour étudier le rayonnement absorbé, on utilise un spectromètre. Un rayon incident va servir de référence (c'est l'étape consistant à « faire le blanc », un autre rayon incident est dirigé vers l'échantillon à analyser ; les deux rayons convergent ensuite vers un détecteur. On compare les intensités des deux rayons pour en déduire l'absorbance ou la transmittance à une longueur d'onde donnée.

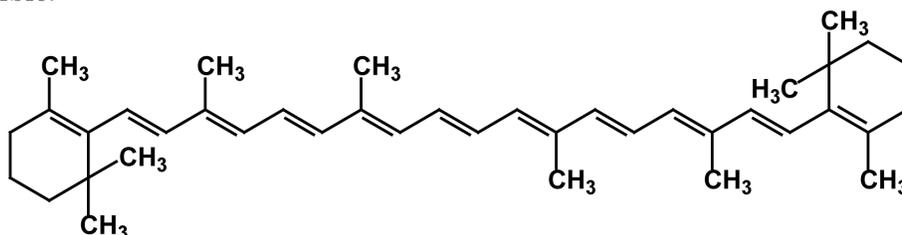
2.2 Interprétation du spectre

Exemple de table :

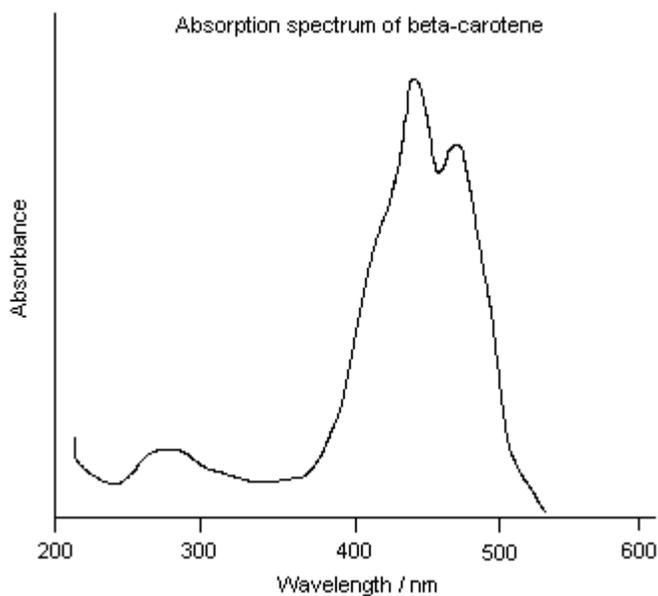
Groupe	C-C et C-H	C=C	C=C-C=C	C=O	C=C-C=O
$\lambda_{max}(nm)$	$\ll 200$	170	215-220	280	225-320

On note un *effet bathochrome* lorsque plusieurs doubles liaisons sont *conjuguées* (alternance de liaisons simples et doubles), ce qui explique qu'un certain nombre de colorants aient une structure constituée d'une chaîne carbonée

comportant de nombreuses doubles liaisons conjuguées (par exemple, les carotènes), qui vont faire décaler leur absorbance jusque dans le domaine du visible.



Le bêta-carotène, d'après Polimerek sur wikimedia commons.



Spectre d'absorption du bêta-carotène.

2.3 Expérience : caractériser une vitesse de réaction (HORS-SUJET)

On pourra étudier la cinétique de décoloration du bleu de bromophénol, présentée dans *Florilège de Chimie pratique* (F. Daumarie *et al.*) ; on exploite alors la relation linéaire entre l'absorbance d'une solution et sa concentration. Cela permet d'obtenir une vitesse de réaction en mesurant l'absorbance à intervalles réguliers. Cette réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu de bromophénol.

2.4 Autre expérience : identification d'espèces

Tracer le spectre d'absorption d'une solution de bleu patenté (10mg/L), de jaune de tartrazine (25mg/L), et d'un sirop de menthe dilué (si possible contenant les colorants E102 et E131)

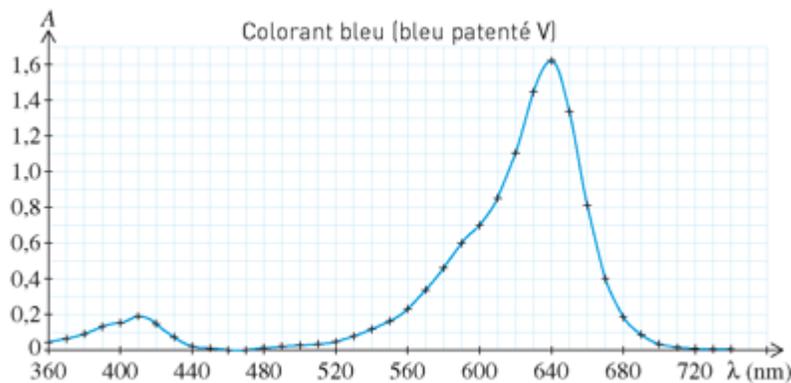


Fig. 2

Spectre d'absorption UV-visible du bleu patenté.

2.5 Insuffisances de la spectrométrie UV-visible

On note cependant qu'il y a assez peu de groupes chromophores représentés dans les tables, ce qui ne permet pas forcément d'identifier simplement beaucoup de molécules n'absorbant pas, ou très peu, dans ce domaine de rayonnements. De plus, la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption n'est pas toujours la même suivant le solvant utilisé (solvatochromie : par exemple le diiode paraît jaune dans l'eau mais mauve dans le cyclohexane). Les spectres ne présentent pas souvent des bandes fines, et plusieurs groupes bathochromes ont des effets similaires donc les distinguer peut devenir compliqué. Ces inconvénients font que la spectroscopie UV-visible n'est pas toujours suffisante pour identifier une molécule : on pourra alors s'en remettre à d'autres méthodes comme la spectroscopie à infrarouges.

3 La spectrométrie à infrarouges

Une molécule est constituée d'atomes reliés par des liaisons chimiques. Ces liaisons chimiques ne sont pas rigides, et les atomes vibrent autour d'une

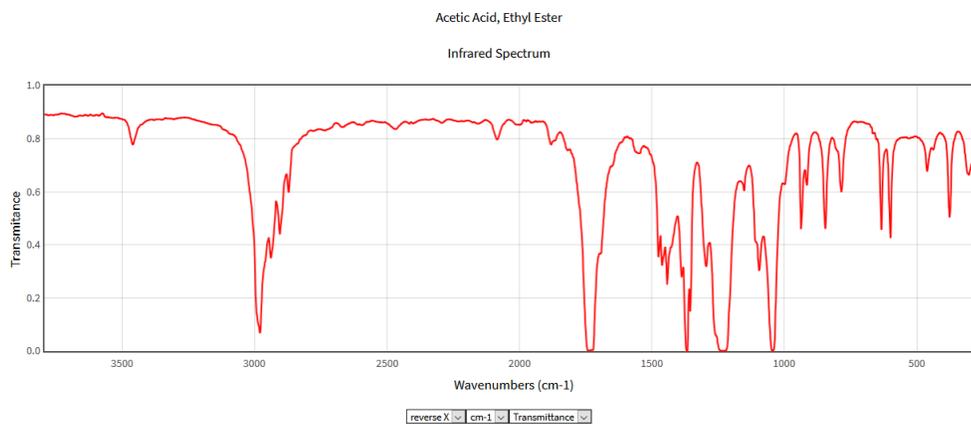
position d'équilibre de par l'agitation thermique. Il existe des états de vibration, chacun correspondant à une énergie quantifiée (associée entre autres à l'énergie cinétique des atomes en mouvement) (montrer les états propres de vibration)...

Les niveaux d'énergie vibrationnels sont plus rapprochés que les niveaux électroniques, les transitions entre états vibrationnels sont donc associées à un rayonnement infrarouge. Le spectre se fait de manière très similaire à celui du spectre UV-visible (on peut noter en revanche la nécessité de retirer toute l'eau de l'échantillon). Cependant les tables sont beaucoup plus détaillées et l'interprétation peut être beaucoup plus précise. Exemple de table, et exemple de spectre. Usuellement, on représente la transmittance ($T = \frac{I}{I_0}$) en ordonnée et le nombre d'onde en abscisse (inverse de la longueur d'onde).

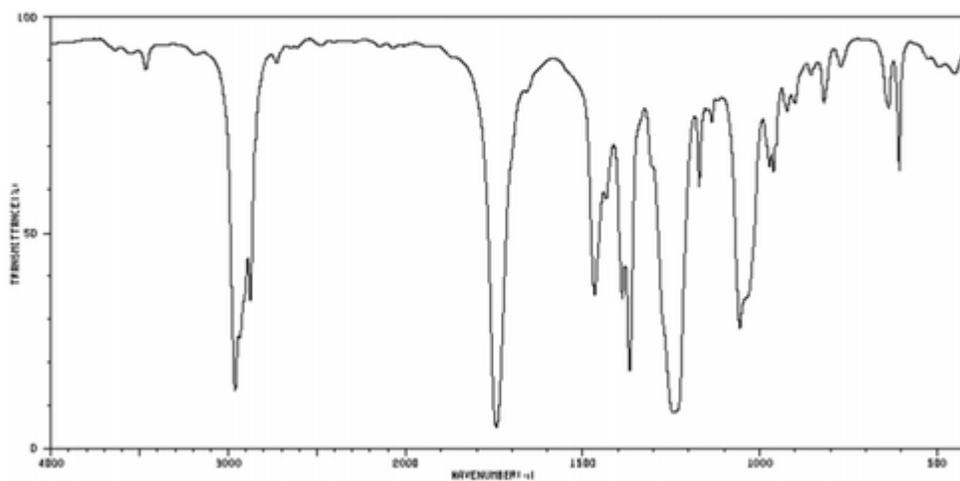
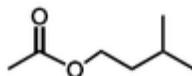
3.1 Exemple de table d'identification des liaisons chimiques en spectroscopie I-R

Liaison	Nombre d'onde en cm^{-1}	Intensité
O-H alcool libre	3580-3670	Forte, large
O-H alcool lié	3200-3400	Forte, large
N-H amine	3100-3500	moyenne
N-H amide	3100-3500	Forte
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m, large
C=O ester	1700-1740	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	Forte
C=O acide	1680-1710	Forte
C=N	1600-1680	Forte
N=O	1510-1580 1325-1365	Forte
C=C aromatique	1450-1600	variable
C-O	1050-1450	Forte
C-O des esters	1210-1260	Forte

Sortir le spectre de l'acétate d'éthyle, et commencer à identifier les groupes fonctionnels. On sait alors que c'est un ester.



Spectre de l'acétate d'éthyle, tiré du webbook du NIST.



Spectre de l'acétate d'isoamyle tiré de chegg.com. Interprétation : bande fine et forte à 740cm-1 : C=O de l'ester.

Bandes (bande forte avec petits pics) à 2850-3000 cm-1 : liaisons C-H ; forte bande entre 1210-1260 cm-1 : liaison C-O

4 La spectrométrie à R.M.N.

Les molécules organiques ont en général un squelette carboné, auquel sont attachés des groupes fonctionnels (qu'on peut trouver par la spectroscopie à infrarouges) et un bon nombre d'atomes d'hydrogène (parfois simplement désignés « protons » par métonymie). La particularité de ces « protons » est qu'ils possèdent un spin non nul ; cette propriété leur permet d'interagir avec un champ magnétique externe. On peut comparer le spin à l'aiguille d'une boussole, qui se dirigera dans la même direction que le champ magnétique ; elle peut également avoir deux orientations : elle peut être parallèle ou antiparallèle à ce champ.

Lorsqu'on soumet ces protons à un champ magnétique externe intense, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent : l'un correspond à une orientation du spin de manière parallèle au champ (énergie plus basse), et l'autre à une orientation antiparallèle au champ (énergie plus élevée).

La molécule peut alors absorber un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. La plupart du temps cette énergie correspond à des rayonnements du domaine des fréquences radio. Alors le spin du proton se retourne quand il change de niveau : c'est le phénomène de « résonance magnétique nucléaire » qui donne son nom à cette technique.

L'étude des interactions entre un rayonnement incident et la molécule, soumise au champ magnétique externe, nous permettra donc d'obtenir des informations sur sa structure (son squelette carboné).

*Présenter un exemple de spectre RMN. Un spectre RMN se présente comme un ensemble de signaux, constitués de pics (la *multiplicité d'un signal* correspond au nombre de pics visibles dans ce signal). En ordonnée on représente l'intensité des signaux en unités arbitraires. En abscisse on représente le *déplacement chimique*, exprimé en *parties par million* : cette grandeur est liée à la fréquence du rayonnement envoyé sur l'échantillon, par la relation :

$$\delta(\text{ppm}) = 10^6 \times \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{travail}}$$

avec ν la fréquence du rayonnement incident, ν_{ref} une fréquence de référence qui correspond à 0ppm, choisie par convention. Cette fréquence peut être la fréquence de résonance des protons du tétraméthylsilane (abrégé en TMS) ; $\nu_{travail}$ est la « fréquence de travail » déterminée par l'appareil utilisé.

La fréquence de résonance du proton est déterminée par son *environnement chimique*. Par exemple, la proximité d'un atome électro-négatif rend un

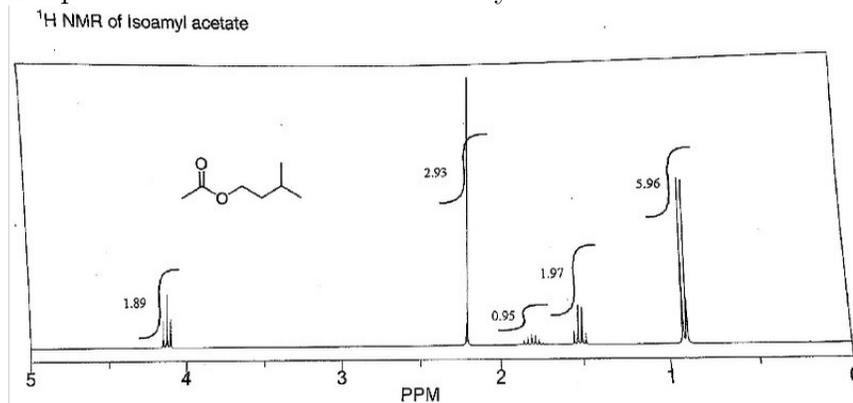
proton plus sensible au champ magnétique extérieur ce qui augmentera son déplacement chimique. Deux protons se trouvant dans le même environnement chimique (liés au même atome, ou dans une position symétrique par rapport à la molécule si celle-ci a une structure symétrique...) vont contribuer au *même signal*. Cela signifie que pour un même signal peuvent correspondre plusieurs protons : il s'agit de tous les protons se trouvant dans le même environnement chimique, on les appelle *protons équivalents*. Un signal est constitué de plusieurs pics. Ces pics caractérisent l'influence des *protons voisins* du groupe de protons équivalents. Deux protons sont voisins s'ils sont séparés par trois liaisons (exemple : deux protons portés par deux atomes de carbone adjacents). La multiplicité du signal renseigne donc sur le nombre de protons voisins au groupe à l'origine du signal : un groupe ayant n voisins donne un signal comportant $n + 1$ pics.

Le nombre de protons à l'origine d'un signal peut être trouvé au moyen de la *courbe d'intégration*. C'est une courbe présente sur le spectre qui représente tout simplement l'aire cumulée sous la courbe entre une certaine abscisse du spectre et l'origine. A chaque signal, cette courbe présente un saut. Entre deux signaux, cette courbe présente un palier. L'étendue de chaque saut renseigne sur le nombre de protons à l'origine d'un signal. Si pour un signal A, la courbe saute de 2cm, et si pour un signal B, elle saute de 1cm, alors il y a 2 fois plus de protons pour le signal A que pour le signal B.

En combinant ces informations, on peut déterminer la structure de la molécule.

Présenter le spectre de l'acétate d'éthyle.

Ou plutôt celui de l'acétate d'isoamyle :



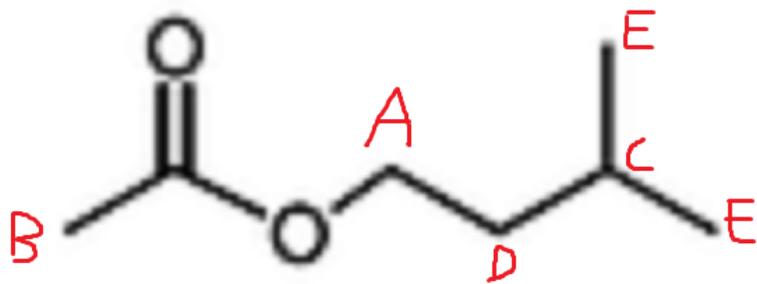
Tiré de chegg.com.

Interprétation : 5 signaux donc 5 groupes de protons équivalents. Appelons-

les A,B,C,D,E de gauche à droite. On sait que la molécule est un ester.

- A : groupe à 2 voisins, contenant 2 protons (1,89 proche de 2)
- B : groupe sans voisins, contenant 3 protons
- C : groupe à beaucoup de voisins, contenant 1 proton
- D : groupe à 3 voisins, contenant 2 protons
- E : groupe à 1 voisin, contenant 6 protons.

Groupe sans voisins, à 3 protons : on a un CH₃ d'un côté c'est obligé.
1 proton et beaucoup de voisins : probablement un CH lié à deux CH₃ ou quelque-chose comme ça. Groupe à 6 protons : deux CH₃ symétriques. 3 voisins, contenant deux protons : c'est le CH₂ à côté du CH avec un autre CH₂ à côté. 2 voisins et deux protons : CH₂ immédiatement après O.



5 Conclusion

Les méthodes spectroscopiques permettent donc d'identifier certaines propriétés des molécules qu'il aurait été complexe d'obtenir par d'autres méthodes. Il est ainsi possible d'avoir des informations détaillées sur la structure d'une molécule organique via la RMN, et sur les différentes fonctions qu'elle contient via la spectroscopie UV-Visible et surtout IR. L'application de la loi de Beer-Lambert permet également d'étudier la cinétique d'une réaction avec les mêmes outils.

Note : à ce jour la spectrométrie de masse ne fait pas partie du programme du lycée, mais on pourrait essayer de se renseigner dessus pour anticiper les questions du jury, ou pour faire une bonne ouverture.

Idée de réaction pour la spectrométrie UV-visible : synthèse de l'indigo.

Bibliographie

- http://www.lyc-vinci-st-witz.ac-versailles.fr/IMG/pdf/ch5_spectroscopie_el_.pdf
- S. Bach, F. Buet, G. Volet (2008). *CAPES de Sciences Physiques : Cours et exercices - Tome 2*. Belin.
- Diverses ressources sur l'Unisciel
(https://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro/co/spectro_1.html/).
- A. Eloi (2012). *Introduction à la spectroscopie UV-Visible*.
<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>

Idée pour une réaction en UV-visible :

https://ressources.unisciel.fr/sillages/chimie/chimie_orga/res/12_2009-2010_reduction-vanilline.pdf

<https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php>