

LC09 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (L)

Niveau : TS

Prérequis : - Bases de chimie organiques (nomenclatures, fonctions caractéristiques)
- Bases de physique quantique quantification de l'énergie
- Loi de Beer-Lambert
- Représentation géométrique des molécules

La chimie est une science fortement basée sur la description microscopique de la matière (atomes, molécules), il est donc fondamental de disposer d'outils technologiques permettant d'accéder à la structure des molécules. Cette problématique est centrale en recherche, par exemple, pour valider un nouveau procédé de synthèse, mais également dans l'industrie pour les contrôles qualité ou la détection de fraudes.

La spectroscopie permet, via différentes approches, de caractériser différentes caractéristiques structurales des molécules. Dans cette leçon, conformément au programme de terminale S, on s'intéresse à la spectroscopie UV-Visible, IR et RMN.

I) Synthèse de l'indigo, spectrophotométrie

1) Qu'est-ce que l'indigo ?

L'indigo est un pigment (molécule colorée non soluble dans l'eau), à l'origine naturel, dont la synthèse a permis la production à grande échelle de vêtements bleus (blue jeans par exemple). Le principe de la synthèse est le suivant :

- On verse dans un tube à essai 5mL d'acétone, l'acétone sert ici de réactif et de solvant.
- On rajoute 0,50g de 2-nitrobenzaldéhyde, dont on attend la solubilisation.
- On verse goutte à goutte de la soude à 1M. On attend 5 minutes.
- On récupère l'indigo par filtration.

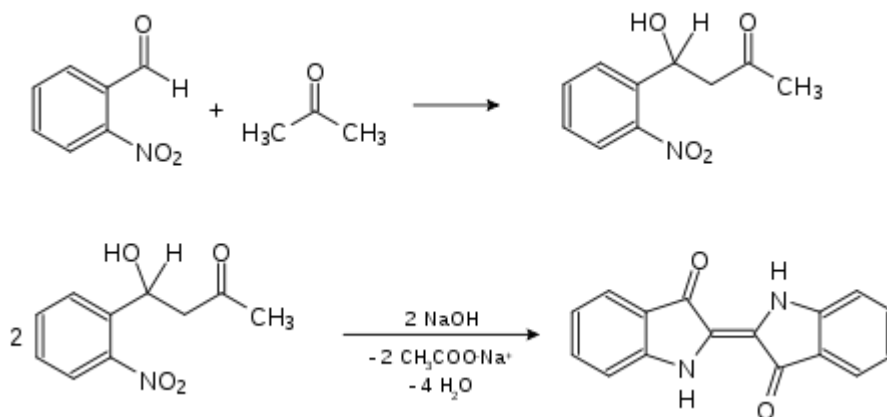


Figure 1 - Réaction de synthèse de l'indigo

Remarque : Pendant ma présentation, la synthèse a raté. Mon hypothèse à posteriori est que je n'ai pas assez attendu après avoir mélangé les réactifs. Ça vaut le coup de revoir cette synthèse pendant les TP de révision, car elle sert potentiellement aussi pour la leçon « Chimie et Couleur ».

2) Spectrophotométrie

Définition : La spectrométrie est l'étude d'un phénomène décomposé sur une échelle d'énergie.

La spectrophotométrie a déjà été étudiée dans le cas des dosages par étalonnage. Une solution d'un composé i à la concentration c est caractérisé par son absorbance à la longueur d'onde λ .

L'absorbance est reliée à la concentration du composé par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c l$$

Où l est la longueur de cuve spectrophotométrique, et $\varepsilon(\lambda)$, l'absorptivité du composé à la longueur d'onde λ . Dans le cas des dosages par étalonnages, on s'était intéressé à la dépendance en c pour remonter à la concentration d'une solution.

On peut également s'intéresser à la fonction $\varepsilon(\lambda)$ comme caractéristique du composé en solution. Autrement dit, on s'intéresse au spectre d'absorption pour reconnaître un composé. On peut rapprocher cette méthode de l'identification à l'œil d'une solution par sa couleur.

On a vu dans le cadre de la mécanique quantique, que l'énergie de la matière est quantifiée en niveaux d'énergie, et que l'absorption d'un photon peut induire une transition entre deux niveaux s'il vérifie la condition $h\nu = \Delta E$.

Le spectre d'absorption renseigne donc sur la présence de transitions à une longueur d'onde donnée.

3) Application à l'indigo

On mesure le spectre de l'indigo par spectrophotométrie. On observe une bande d'absorption aux alentours de 600 nm, qu'on peut relier à la couleur de l'indigo par le cercle chromatique. On peut expliquer que l'indigo est une molécule colorée par la présence de liaisons doubles conjuguées et effet bathochrome (au programme de première S).

Remarque : Pour l'indigo synthétisé en manip', non purifié, il ne faut pas s'attendre à un spectre magnifique. Si celui-ci se révèle peu convaincant, on peut faire le spectre d'une solution d'indigo commerciale à la place.

La spectrophotométrie présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, et peut être utilisée dans l'industrie pour des contrôles de pureté, par exemple. Elle ne donne en revanche, aucune information sur la structure de la molécule, d'où le besoin d'autres méthodes.

II) Spectrométrie infrarouge

1) Principe

Une molécule ne doit être vue comme un assemblage rigide d'atomes. Les différents atomes peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre, selon des vibrations d'élongation ou de torsion.

Exemple : Le logiciel SPECAMP permet de visualiser les vibrations de la molécule de CH_4 .

L'énergie de ces vibrations est quantifiée, de la même manière que l'énergie des électrons. L'écart en énergie γ est par contre plus faible : l'absorption liée à ces degrés de liberté se fait dans l'infrarouge.

La convention de tracé est la suivante : on trace la transmission en énergie en fonction du nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ (on exprime conventionnellement le nombre d'onde en cm^{-1}). Une vibration associée à un type de liaison va correspondre à une bande d'absorption à un nombre d'onde spécifique.

Exemples :

- Alcane, liaison C-H : $\sigma \in [2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}]$
- Alcènes, double liaison C=C : $\sigma \in [1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}]$
- Liaisons O-H : $\sigma \in [3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}]$

2) Application à l'indigo

On projette le spectre de l'indigo sur SPECAMP. Sur celui-ci, on peut mettre en évidence les bandes liées aux fonctions caractéristiques C=O (1550-1650 cm^{-1}), C=C (1600 cm^{-1}) et N-H (3100-3400 cm^{-1}). La spectrophotométrie infrarouge permet donc d'accéder à des informations sur les fonctions caractéristiques des molécules, elle ne permet pas de connaître leur arrangement.

III) Spectroscopie RMN

1) Principe

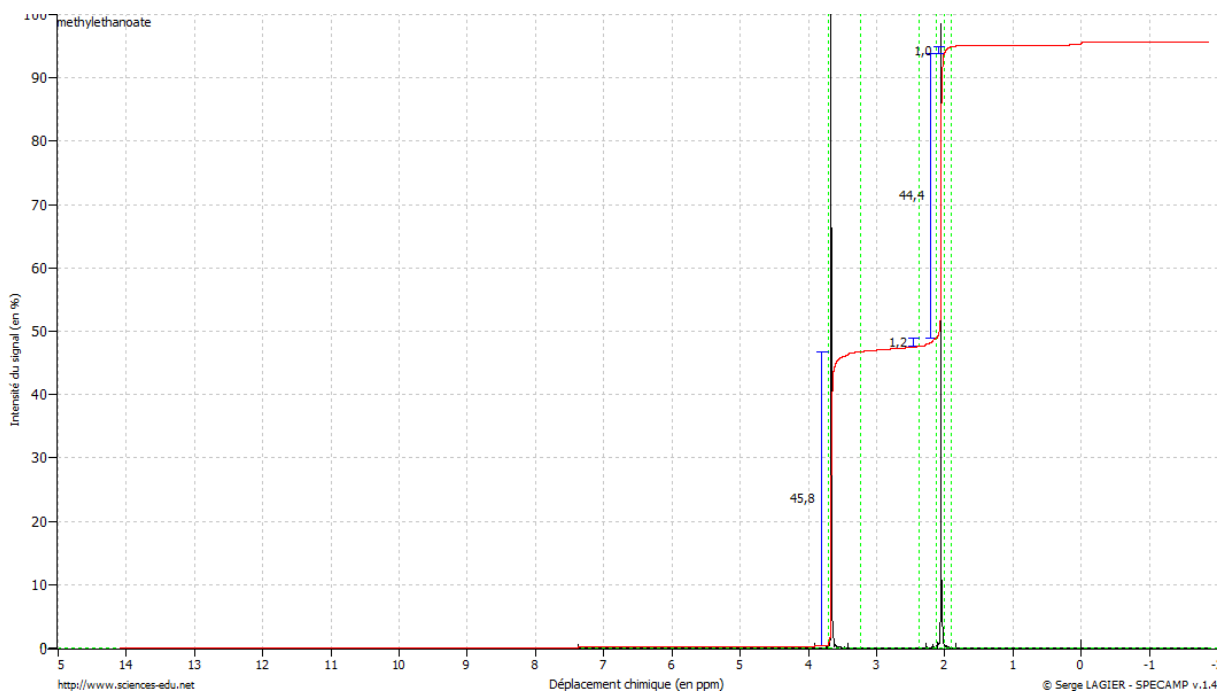
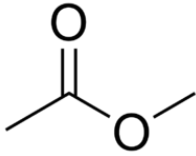
RMN : Résonance magnétique nucléaire, en l'occurrence les noyaux d'hydrogène.

On s'intéresse aux niveaux d'énergie du proton. En présence d'un champ magnétique, on observe une légère variation de ΔE , proportionnelle au champ appliqué. On vient ensuite sonder ces niveaux à l'aide d'un rayonnement infrarouge.

Un spectre de RMN se trace par rapport à une référence ν_0 . L'environnement électronique d'un proton va modifier très légèrement sa réponse au champ appliqué, et décaler sa fréquence

d'absorption de quelques « pour milles » de ν_0 . On trace donc un spectre RMN en fonction du déplacement chimique δ , défini par $\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$? et s'exprime en ppm. On trace en ordonnée l'absorbance, comme en spectrophotométrie.

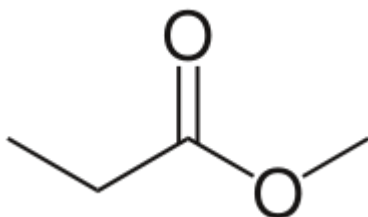
Exemple : Spectre de l'éthanoate de méthyle

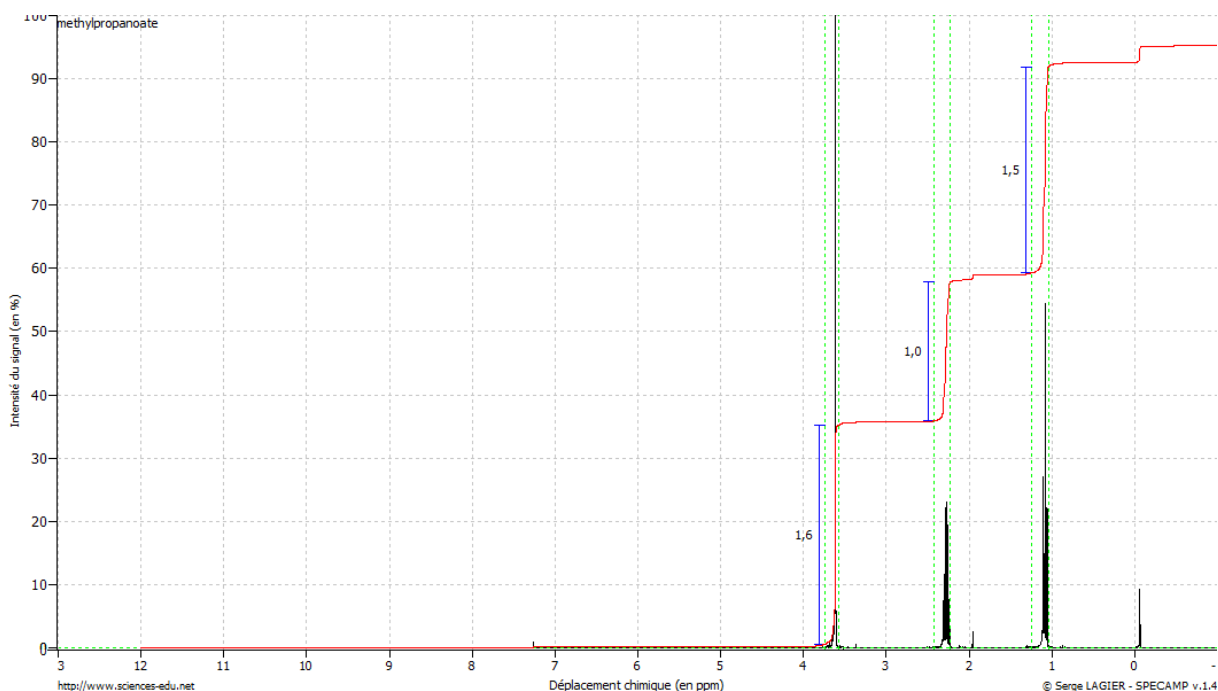


On observe deux pics, correspondant à deux groupes de protons. On met donc en avant la notion de "protons équivalents". Deux protons ayant même environnement chimique ont mêmes spectres de RMN, on observe donc un groupe de pics à un déplacement chimique particulier pour un groupe de photons équivalents.

2) Multiplicité

Exemple du propanoate de méthyle :





On explique la notion de courbe d'intégration : l'aire sous un groupe de pics est proportionnelle au nombre de protons appartenant au groupe correspondant. On peut donc savoir le nombre de protons associé à un pic.

On peut également s'intéresser à la multiplicité d'un pic. Si l'on zoome sur un pic, on observe qu'en général, celui-ci est composé de n pics. On explique cette multiplicité par l'existence de couplages entre atomes d'hydrogène voisins d'un atome de carbone. La multiplicité est donnée par la règle des $n+1$ -uplets. Si un proton est couplé à n voisins, on observe $n+1$ pics dans le groupe correspondant.

Ces informations permettent donc de déterminer la position des atomes d'hydrogène au sein d'une molécule organique.

Conclusion : Ces trois types de spectroscopie sont une arme puissante dans l'étude des composés organiques. On voit à travers l'étude des possibilités respectives de ces techniques, qu'elles se révèlent complémentaires dans leurs approches, et qu'une technique seule ne peut permettre de décrire l'intégralité de la structure d'une molécule complexe.

Questions

- Existe-t-il d'autres types de spectrométrie ?

La spectrométrie de masse où l'on décompose la molécule à étudier en ions en phase gazeuse, qu'on sépare ensuite en fonction de leur masse par un champ magnétique. Celle-ci permet d'arriver à la formule brute d'une molécule. Elle est utile principalement pour les molécules complexes (type sucres) où les spectres RMN et infrarouges sont inexploitable car trop complexes.

- Quel est le mécanisme de synthèse de l'indigo ?

Une condensation aldolique fixe l'acétone sur le benzaldéhyde en milieu acide, puis deux intermédiaires ainsi formés se réunissent pour former l'indigo après élimination d'eau.

- Quel est le deuxième rôle de l'acétone dans cette synthèse ?

Elle joue ici le rôle de solvant.

- Quelles précautions prend-on lors d'une réaction exothermique ? L'emploi d'un tube à essai est-il justifié ?

En vrai, on ne fait jamais une réaction exothermique en tube à essai (si la température dans le tube augmente trop brutalement, la variation de pression correspondante peut le faire exploser). Dans le cas de la synthèse de l'indigo, avec les quantités du protocole, la réaction est au fait "vite fait" exothermique, le tube chauffe un peu, mais ça reste raisonnable : on peut la faire en tube à essai. Il faut par contre éviter d'insister trop lourdement (comme je l'ai fait) sur le fait que la réaction est exothermique, ce qui ne manquera pas d'attirer l'attention du jury sur cette incohérence.

- Dessiner les formes mésomères de l'indigo.

Attention : ne pas oublier le doublet libre des molécules d'azote.

- Quelles autres mécanismes conduisent à des solutions colorées ?

La complexation d'ions en solutions produit un effet similaire à l'effet bathochrome et conduit à des solutions colorées (une solution de Cu^{2+} est bleue car cet ion forme des complexes avec l'eau, par exemple). On peut également mentionner l'effet chromophore, où la couleur est associée à un groupement d'atome particulier.

- Pourquoi a-t-on des bandes d'absorption dans le cas d'une molécule ?

Dans la matière condensée, les interactions entre molécules tendent à splinter les niveaux d'énergie, et le spectre tend vers un spectre continu.

- On observe souvent sur les spectres infrarouge une bande à 2400cm^{-1} , pourquoi ?

C'est une bande d'absorption de la molécule de CO_2 , présente dans l'atmosphère et qui peut toujours potentiellement polluer la solution.

- Pourquoi observe-t-on un pic à 0ppm sur les spectres RMN ?

En pratique, on fixe cette référence en ajoutant du TMS, chimiquement inerte et très peu déblindé.

- Comment explique-t-on les différences de déplacement chimique entre groupes ?

Un groupe caractéristique où les électrons sont plus libres de circuler va conduire à un déblindage et un abaissement du déplacement chimique.

Commentaires

- Cette leçon gagnerait à être traitée un peu au-dessus du niveau TS pour l'étude des spectroscopies. On peut par exemple parler de la loi de Hooke, qui relie fréquence d'absorption à la masse des molécules et à la force de la liaison.
- Il faudrait également en première partie introduire plus précisément les échelles d'énergies mises en œuvre dans les différents types de spectroscopies. On sort un peu du programme TS, mais c'est un peu le problème des leçons lycée : en général, si l'on reste au niveau lycée, on se fera reprocher de ne pas mettre la barre plus haut.
- L'utilisation de SPECAMP paraît incontournable pour cette leçon, je vous conseille d'y jeter un œil, et de regarder les spectres disponibles dans la version de base, qui pourront vous servir pour vos illustrations. Le jury de l'agrég précise qu'une banque de spectres sera disponible le jour de l'oral, mais aucun moyen d'y accéder, ou de demander à y ajouter un spectre en particulier ! Même Jonathan Piard à qui j'avais demandé n'était pas très sûr de comment ça se passait, ça vaudrait peut-être le coup de lui redemander.
- Ce n'est pas parcequ'on ne dispose pas du spectre que l'on veut étudier qu'on ne peut rien faire. N'hésitez pas à essayer de prédire l'allure d'un spectre RMN, c'est un exercice intéressant à faire devant le jury.
- A part l'indigo, on peut essayer la synthèse de la phénolphtaléine, indicateur acido-basique coloré. Nous l'avons essayée en préparation, et l'avons trouvée plus compliquée que l'indigo.

Biblio

- LE MARECHAL, en orga, pour la synthèse de l'indigo en tube à essai
- J. MESPLEDE, Chimie organique PC, Bréal, pour les différentes spectroscopies
- Manuels de TS pour se donner une idée de l'esprit de la leçon