

LC12: Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Equivalence énergie/fréquence d'un rayonnement (loi de Planck-Einstein)
- Equation bilan
- Groupes caractéristiques et nomenclature
- Principe de l'extraction liquide-liquide

Introduction

On se met en situation. On est un chimiste qui réalise une synthèse, et qui a envie d'être sûr qu'il a bien formé les bons produits (genre du bon teh quoi). Comment caractériser ses produits ? (éventuellement mentionner d'autres méthodes : CCM, point de fusion, indice de réfraction ...). On va prendre l'exemple filé de l'acétate d'isoamyle, un ester à l'odeur de poire. Comment être sûr à la fin qu'on a formé ce qu'on veut, dans un objectif de contrôle qualité ? On va voir comment l'interaction des molécules avec du rayonnement va être leur "*signature*" .

1 Spectroscopie infrarouge

1.1 Principe

- Expliquer que les liaisons sont susceptibles de vibrer, en s'allongeant ou se déformant.
- Expliquer qu'une partie du rayonnement peut être absorbé pour le convertir en vibration, si et seulement si l'énergie du rayonnement correspond à celle de la vibration
- Cette énergie de vibration est signature de la liaison.

1.2 Structure du spectre infrarouge

- Définition de la transmittance et du nombre d'onde.
- Le spectre est le tracé de la transmittance en fonction du nombre d'onde : balayage en fréquence, on mesure la transmittance pour chaque fréquence (sur diapo).
- (Sur diapo :) Montrer spectre infrarouge de l'acide éthanoïque :
 - Expliciter ce qu'est une bande d'absorption
 - Parler de la zone d'empreinte digitale, et de la zone d'analyse de liaison.
 - (Dire que l'empreinte digitale est très intéressante pour des algorithmes, mais qu'on ne va pas s'y intéresser)
 - En pratique, on utilise des tables pour identifier les liaisons.
 - Faire pas à pas sur l'exemple de l'acide éthanoïque.

1.3 Contrôle de la pureté de l'ester de Poire (cf LC 09)

- (En préparation, on a fait la synthèse de l'ester de poire avec 3 mL d'acide éthanoïque et 3 mL d'alcool isoamylique (cf CR LC 09 pour le protocole) pour qu'il en reste)
- Présenter la synthèse (sur diapo)
- Présenter spectre de l'acide éthanoïque, de l'alcool isoamylique, et de l'ester de poire théorique (à acquérir en préparation si possible).
- Présenter le spectre du brut réactionnel. Montrer qu'il reste des traces d'acide éthanoïque.
- **Manip (1) :** On réalise en direct le lavage par l'hydrogénocarbonate. Le faire dans un bécher pour les dégagements gazeux, puis séparer les phases à l'ampoule à décanter.

- **Manip (2)** : Acquisition en direct du spectre IR. Normalement, disparition de la bande O-H de l'acide éthanoïque.

Transition didactique: Pour l'instant, la spectroscopie IR nous a permis de visualiser les principales fonctions, mais elle ne nous permet pas forcément de rendre compte de la structure de la molécule. Par exemple, on est pas capable de savoir où est telle ou telle fonction. Pour cela, on va utiliser un autre type de spectroscopie.

2 Spectroscopie RMN

2.1 Résonance magnétique

- Expliquer le phénomène (cf [7]) ([sur diapo](#))
- On modélise tout les hydrogènes (équivalent à un proton) par des petites aiguilles aimantées (comme des boussoles).
- On met la molécule dans un champ magnétique constant. Toutes les aiguilles s'alignent avec le champ.
- On impose alors un champ oscillant, et à quand la fréquence correspond à la fréquence de résonance d'une aiguille, l'alignement s'inverse.
- On coupe le champ, les aiguilles reviennent alors dans leur première position, et émettent un rayonnement à leur fréquence de résonance.
- On représente le signal qu'on reçoit en fonction de la fréquence : c'est le spectre RMN.
- Remarque: on peut aussi réaliser ce type de spectroscopie sur le carbone 13 notamment.

On résume ce phénomène : Résonance magnétique du proton : on peut inverser l'orientation du proton plongé dans un champ magnétique fixe en lui appliquant un second champ magnétique, de fréquence égale à sa fréquence de résonance ν_{res} .

2.2 Le spectre RMN

- Les différents signaux correspondent aux fréquences de résonance des différents protons.
- Expliquer les notions d'environnement chimique, de protons voisins, de protons équivalents (exemple ([sur diapo](#)) de l'éthanol).

- Vu que la fréquence de résonance dépend du champ statique, et donc de l'appareil, on utilise le déplacement chimique $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$ avec ν_{ref} une fréquence de résonance de référence donnée. ν_0 la fréquence de résonance d'un proton s'il était isolé hors d'une molécule.
- (Ref typique: TMS, rare exemple de carbone polarisé δ^- à cause de la silice, de fait que l'hydrogène est pour une fois blindé, ce qui permet de n'avoir quasiment que des déplacements chimiques positifs)
- Ce qu'il faut retenir c'est que les pics sont toujours placés aux mêmes endroits.
- On détaille (au tableau) ensuite les règles qui permettent l'analyse du spectre RMN :
 - Intégration : l'aire sous un pic du spectre RMN donne le nombre de protons équivalents qui y sont associés.
 - Multiplicité, règle des n+1-uplets : Le signal associé à un proton ayant n voisins présente n+1 pics.
- Revenir rapidement sur le spectre RMN de l'éthanol ([sur diapo](#)).

2.3 Structure de l'ester de poire

- Détailler pas à pas le spectre et chaque pic pour faire une reconstruction pratique. Notamment avec un tableau et une table des valeurs.

Conclusion

Petit tableau récapitulatif de ce que permet chaque méthode, un peu format fiche synthèse. On peut ouvrir sur la spectroscopie aux rayons X pour sonder les structures cristallines par exemple.

Manipulations, Ressources

- (1) Synthèse de l'ester de poire, cf LC09 pour certains détails et remarques.

Synthèse de l'ester de poire au four à micro-ondes

Objectifs :

Réaliser une réaction d'estérification de manière très rapide
Caractériser le produit obtenu
Pour ce TP vous pourrez vous aider du polycopié de techniques expérimentales (fiches 4, 11, 12)

Matériel à disposition

- Four à micro-ondes (500 W)
- 1 erlenmeyer de 10 mL
- 2 pipettes graduées de 5 mL
- 1 pipette Pasteur + poire
- 1 thermomètre gradué (allant jusqu'à 200°C)

Produits

- 3-méthylbutan-1-ol (CAS : 123-51-3)
- Acide éthanóique glacial (CH₃COOH) (CAS : 64-19-7)
- Acide sulfurique 98% (H₂SO₄) (CAS : 7664-93-9)

Manipulation

Synthèse.

- Prélever 1,5 mL d'acide éthanóique glacial et 3,0 mL d'alcool et les mettre dans un erlenmeyer de 10 mL.
- A l'aide d'une pipette Pasteur en verre, ajouter 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Attention il ne sert à rien d'en mettre plus que cela.
- Placer le tout dans le four à micro-ondes sous la hotte.
- Mettre à chauffer pendant 1 à 2 minutes à puissance 500W.
- Ouvrir le micro-onde et mesurer la température du mélange. → 87,5°C
- Laisser refroidir. Sortir l'erlenmeyer du four, il doit s'en dégager une odeur caractéristique de poire. Attention ne pas sentir directement le mélange, il contient de l'acide sulfurique encore.
- Laisser refroidir.
- Ajouter 10 mL d'eau distillée puis transvaser le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter.
- Séparer les phases aqueuses et organiques puis extraire la phase aqueuse avec 3x10 mL d'éther diéthylique.
- Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution saturée d'hydrogénéocarbonate de sodium (attention, il y a un dégagement de CO_{2(g)}), puis avec une solution saturée de NaCl.

-Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer sur papier plissé et évaporer le solvant sous pression réduite.

-Caractériser le produit obtenu et calculer le rendement de la réaction

-Prélever à l'aide d'une pipette Pasteur quelques gouttes du produit. Les mettre dans 10 mL d'éthanol. Tremper une bandelette de papier, laisser évaporer.

Points de réflexion et exploitation de la synthèse

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?
- Ecrire le mécanisme de la réaction et bien identifier le sous-produit
- Quel risque-t-il de se passer si on chauffe pendant plus de 5 minutes ou si on ajoute trop d'acide sulfurique ?
- Comment caractériser expérimentalement le produit obtenu ? Proposer diverses méthodes et/ou un protocole expérimental.
- Comment s'assurer que la réaction est terminée ?
- Quel est l'avantage d'utiliser un four à micro-ondes pour cette synthèse ?

Données sur les produits manipulés :

| Produits | Pictogramme | Phrases de sécurité |
|----------------------------|-------------|--|
| 3-méthylbutan-1-ol | | H226 + H332 + H335 |
| Acide éthanóique glacial | | H226 + H314 + P280 + P305 + P310 + P338 + P351 |
| Acide sulfurique concentré | | H290 + H314 + P280 + P309 + P310 + P301 + P330 + P331 + P305 + P351 + P338 |

- (2) Spectre IR de l'ester isolé avec le logiciel MICROLAB

Bibliographie

- 1 Hachette, 1ère générale Spécialité
- 2 Hatier, 1ère générale Spécialité
- 3 Hachette, Tale générale Spécialité
- 4 Hatier, Tale générale Spécialité
- 5 STL, 1ère
- 6 STL, Tale
- 7 CR LC12 Jofesse