

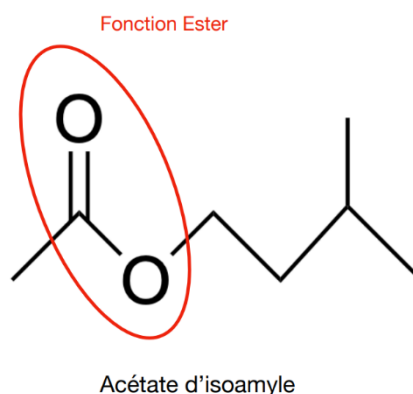
Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau : Lycée

Prérequis : spectroscopie UV-visible, loi de Planck-Einstein, champ magnétique, groupes fonctionnels en chimie organique

Introduction

A la fin d'une synthèse organique, il faut s'assurer que le composé synthétisé est bien celui auquel on s'attend. Dans cette leçon, nous allons considérer l'ester de poire, ou acétate d'isoamyle. Il s'agit d'une espèce chimique fortement odorante (odeur de poire ou de banane suivant sa concentration) couramment utilisée comme arôme artificiel de fruits de certains aliments. Dans une démarche de contrôle qualité, on cherche à caractériser le produit obtenu. Dans l'industrie alimentaire, on ne peut se permettre aucune tolérance vis-à-vis de la pureté d'un produit. Dans un cours précédent, la spectroscopie UV-visible a été abordée. Cependant elle ne s'applique qu'aux composés absorbant dans l'UV ou le visible. Or, l'acétate d'isoamyle n'absorbe pas dans ces domaines (absence de conjugaisons qui le lui permettrait), nous allons voir dans ce cours d'autres méthodes de spectroscopie permettant de nous renseigner sur la structure d'un produit, ici l'ester de poire.



Ester à odeur de poire ou de banane utilisé comme arôme artificiel dans certains aliments

Comment caractériser l'acétate d'isoamyle et ainsi s'assurer de sa bonne synthèse ?

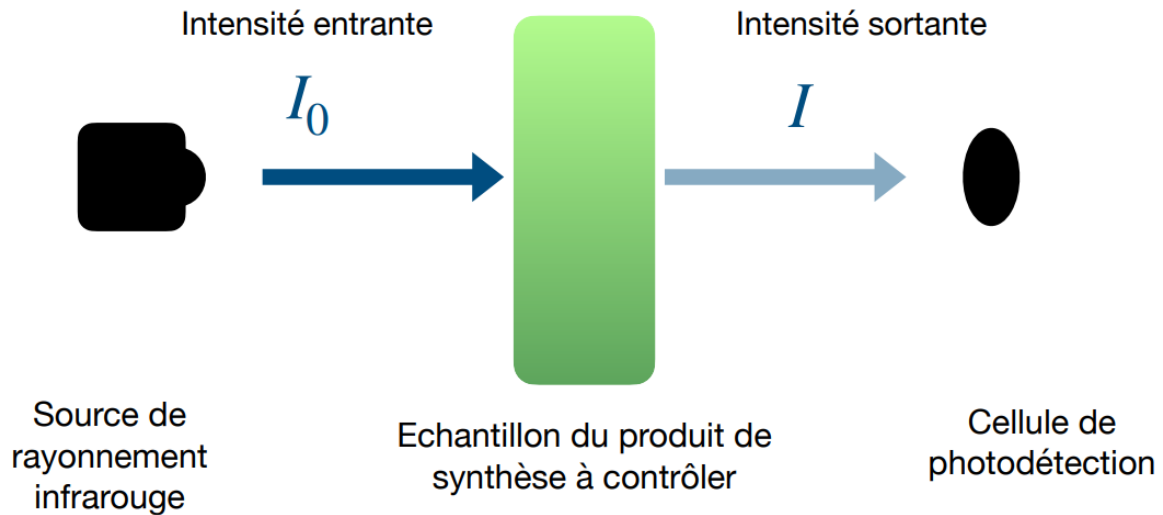
I Spectroscopie infrarouge

1) Principe et dispositif

Les liaisons d'une molécule sont susceptibles de vibrer, en se déformant ou en s'allongeant. Si l'on soumet une molécule à un rayonnement électromagnétique, elle va absorber une partie de ce rayonnement et le convertir en une plus grande excitation de ces modes de vibration, ceci uniquement

si l'énergie du rayonnement correspond à l'énergie de la vibration d'une de ses liaisons. La spectroscopie infrarouge est donc un exemple supplémentaire de spectroscopie d'absorption.

La spectroscopie UV-visible consiste en une mesure des différents niveaux électroniques. Ici, en spectroscopie IR, ce ne sont pas les électrons qui absorbent le rayonnement, ce sont les liaisons : les énergies sondées sont plus faibles qu'en spectroscopie UV-visible.



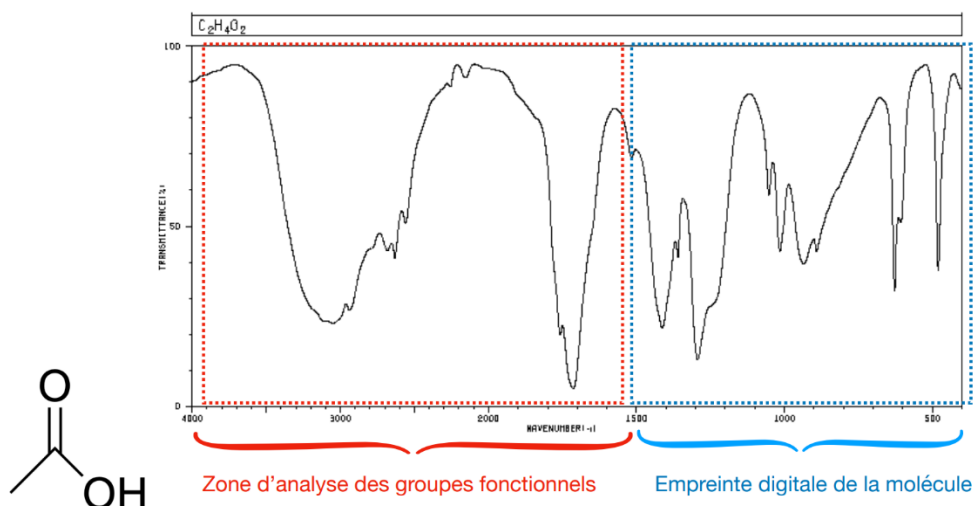
La spectroscopie IR va nous permettre d'obtenir des informations sur la nature des liaisons qui composent la molécule.

2) Spectre IR

Pour décrire un spectre IR, il faut introduire deux nouvelles grandeurs essentielles pour l'analyse :

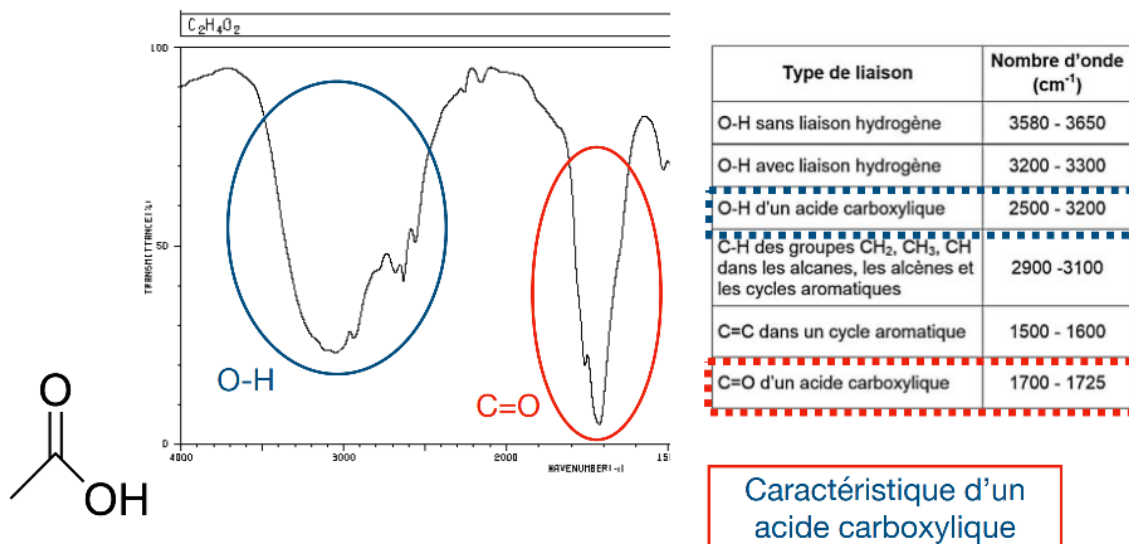
- Transmittance : $T = \frac{I}{I_0}$ (%), avec I_0 l'intensité entrant dans l'échantillon et I l'intensité qui en sort
- Nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ (cm^{-1}) avec λ la longueur d'onde du rayonnement

Ex : acide éthanoïque



On observe des bandes d'absorption, ce sont de larges pics inversés par rapport au spectre UV-visible, qui correspondent chacune à une fraction du rayonnement absorbé par une des liaisons de la molécule pour se mettre à vibrer. On distingue deux zones : une zone correspondant à l'empreinte digitale des molécules (entre 400 et 1500 cm^{-1}), que nous n'utiliserons pas, et une zone permettant d'analyser les liaisons et les groupes fonctionnels (entre 1500 et 4000 cm^{-1}).

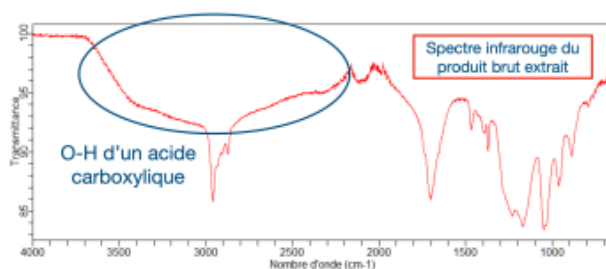
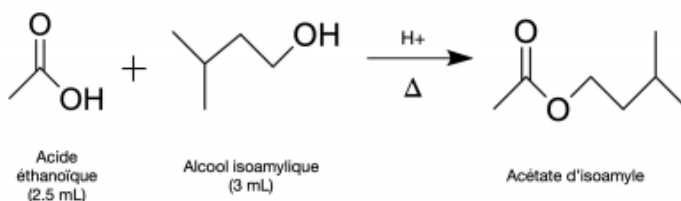
Dans cette zone, chaque bande d'absorption sera la signature d'un type de liaison de la molécule. En pratique, l'identification des liaisons qui constituent la molécule se fait à l'aide de tables spectroscopiques, qui relient le nombre d'onde d'absorption à la liaison correspondante.



Maintenant que l'on a introduit l'outil qu'est la spectroscopie IR, on va en voir une application directe au contrôle de pureté du produit d'une synthèse : celle de l'acétate d'isoamyle à partir de l'acide éthanoïque et de l'alcool isoamylique.

3) Contrôle de la synthèse

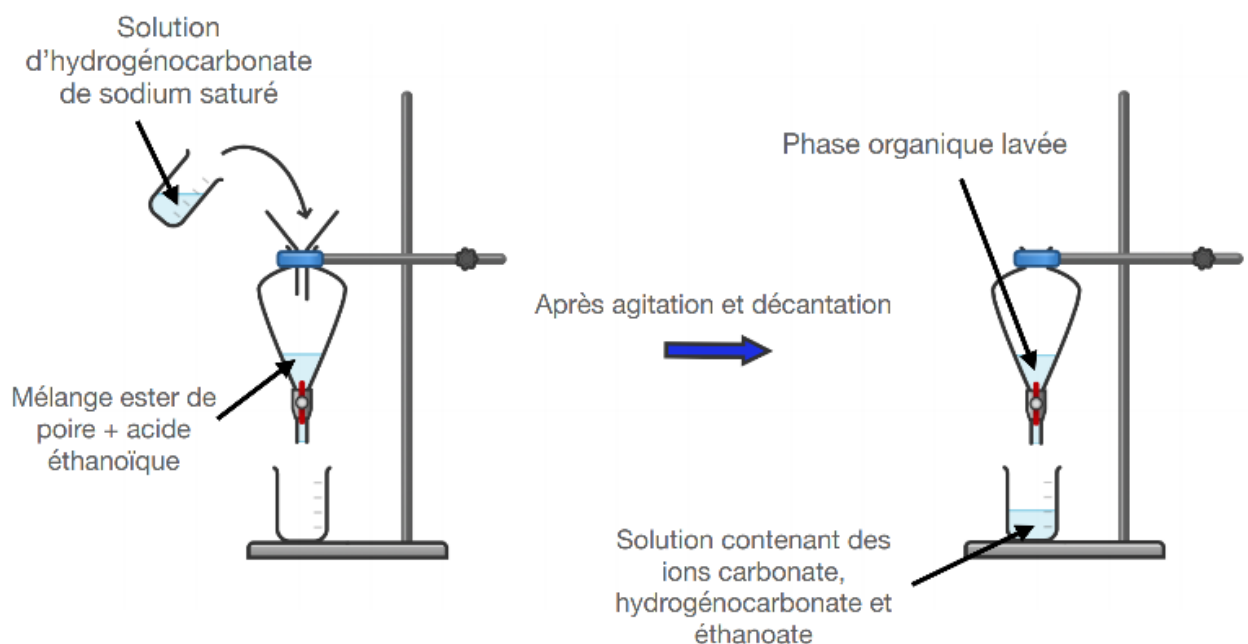
Equation-bilan de la réaction d'estérification :

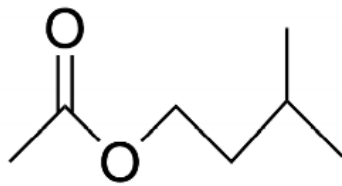
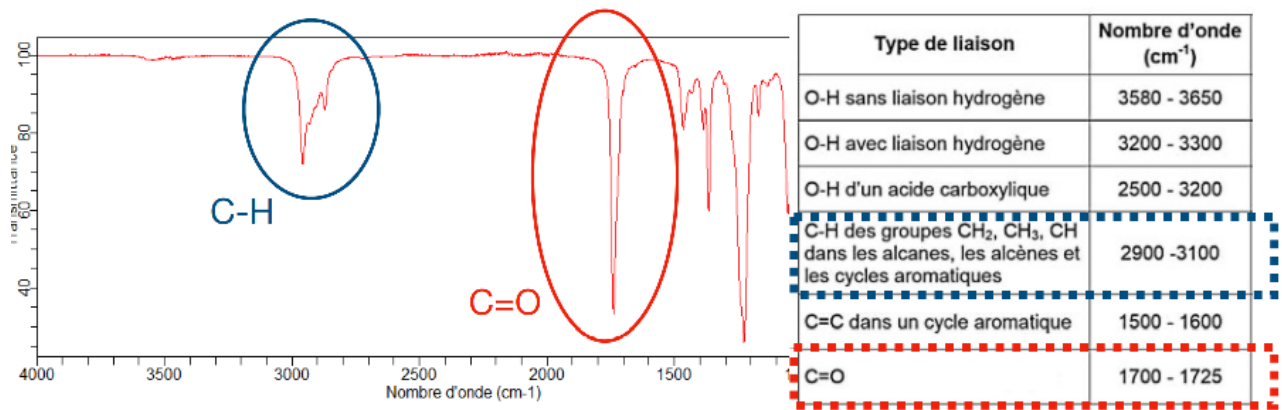


Expérience : On réalise en préparation la synthèse de l'ester de poire en ajoutant volontairement l'acide éthanóique en excès, de sorte qu'il en reste une majorité : 3 mL d'alcool isoamylique et 2,5 ou 3 mL d'acide éthanóique par exemple. On fait l'acquisition du spectre IR du brut de synthèse : le spectre présente encore une large bande de vibration de la liaison O-H d'un acide carboxylique. On peut donc en conclure qu'il reste au moins de l'acide éthanóique en excès.

Prélever 2,5 ou 3 mL d'acide éthanóique glacial et 3,0 mL d'alcool (3-méthylbutan-1-ol) et les mettre dans un erlenmeyer de 10 mL. Ajouter 2-3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Placer le tout dans un four à micro-ondes sous la hotte, mettre à chauffer 1 à 2 minutes à 500 W, mesurer la température du mélange. 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 plusieurs fois avec 10 mL d'éther diéthylique. Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec une solution de NaCl. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer sur papier plissé le solvant sous pression réduite.

En direct, on réalise un lavage basique : on lave le brut avec 10 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium dans une ampoule à décanter. Avec ce lavage basique, on va déprotomer l'acide éthanóique présent dans le milieu pour créer la base conjugué (éthanóate). L'éthanóate étant bien plus soluble dans l'eau, ils passent dans la phase aqueuse. L'alcool isoamylique restant va lui aussi passer en phase aqueuse. Dans la phase organique recueillie après distillation, on récupère donc l'ester pur. Toujours en direct, on fait l'acquisition d'un spectre IR : on s'attend à observer la disparition de la large bande de vibration de O-H, et voir apparaître à la place des bandes dues aux liaisons C-H simples. On conclue sur la purification de l'ester qu'on vient de faire en direct.



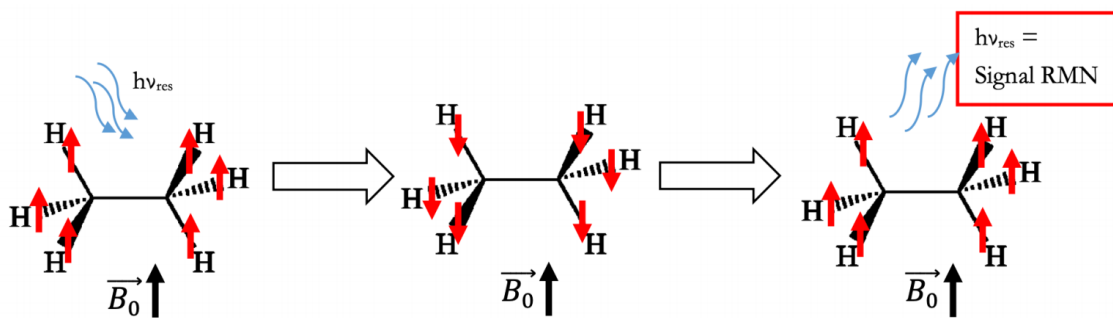


On a vu une première méthode de spectroscopie, qui nous renseigne sur les liaisons présentes dans la molécule. A l'aide de ces différentes informations, on peut reconstruire les groupes caractéristiques de la molécule. En revanche, si on peut potentiellement synthétiser des isomères de constitution ou de configuration, alors on ne sera pas en mesure de les distinguer grâce à cette technique. Nous allons donc voir une autre méthode de spectroscopie : la spectroscopie RMN.

II Spectroscopie RMN

1) Phénomène de résonance magnétique

Les atomes d'hydrogène sont un peu comme des petites aiguilles aimantées. Plongés dans un champ magnétique fixe extérieur, ils vont avoir tendance à s'aligner avec le champ magnétique, comme une boussole indique le nord. Pourtant, sous l'action d'un second champ magnétique variable dans le temps à une fréquence réglable, les protons vont voir leur orientation être inversée. Pour cela, il faut que la fréquence du champ magnétique soit égale à la fréquence de résonance du proton. Si l'on coupe le second champ, les protons retrouvent leur orientation initiale en émettant un signal à leur fréquence de résonance. C'est ce signal que l'on représente sur un spectre RMN.



(La résonance est un phénomène selon lequel certains systèmes physiques sont sensibles à certaines fréquences)

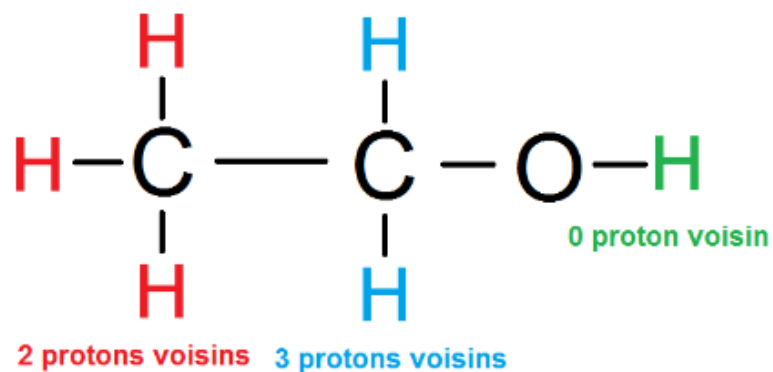
Il existe une spectroscopie RMN pour d'autres noyaux (F, ^{13}C ...), mais on se concentrera uniquement sur le proton, notamment parce que les protons sont abondants dans toutes les molécules organiques.

En résumé : 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) Spectre RMN

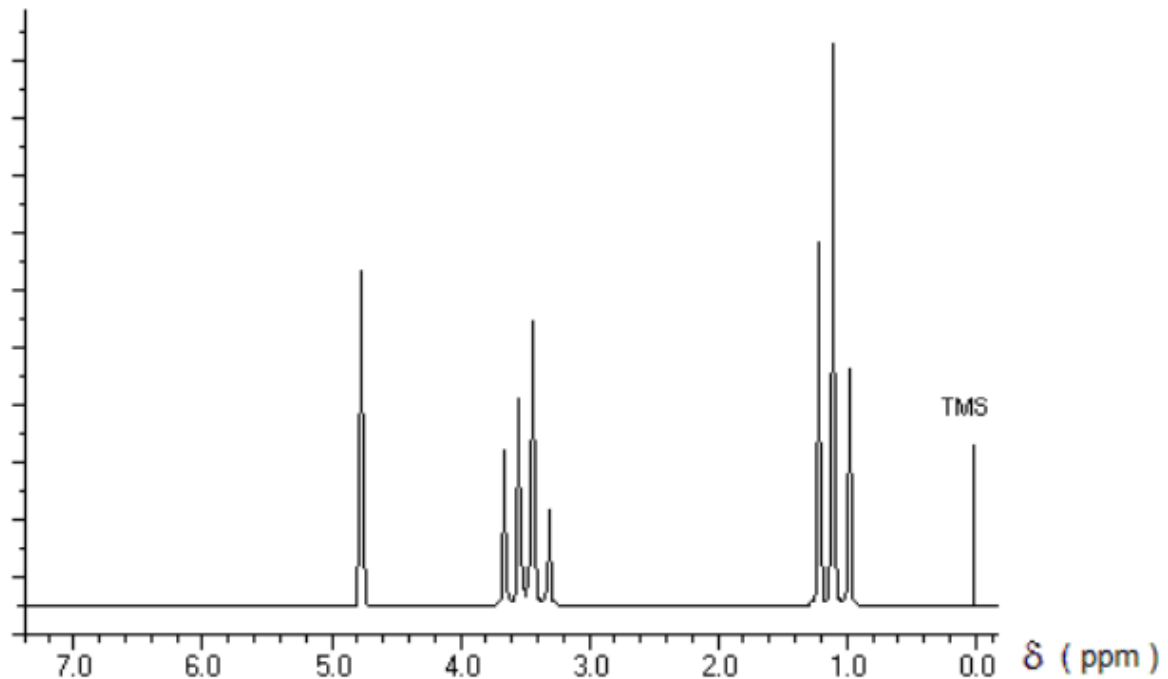
L'idée du spectre RMN est de représenter sur un graphe les différents signaux des protons, émis à leur fréquence de résonance. C'est l'environnement chimique du proton, c'est-à-dire la nature des atomes qui l'entourent dans la molécule, qui va influencer sa fréquence de résonance, de sorte que le spectre RMN donne une idée des différents groupes de protons dans la molécule.

- Deux protons équivalents partagent le même environnement chimique. *Exemple* : deux atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone, deux groupes de protons dont les dispositions sont symétriques
- Deux protons voisins sont liés à deux carbones partageant eux-mêmes une liaison covalente. *Exemple de l'éthanol* :



A un groupe de protons équivalents correspond un signal RMN (même environnement chimique = même fréquence de résonance).

Ex : éthanol



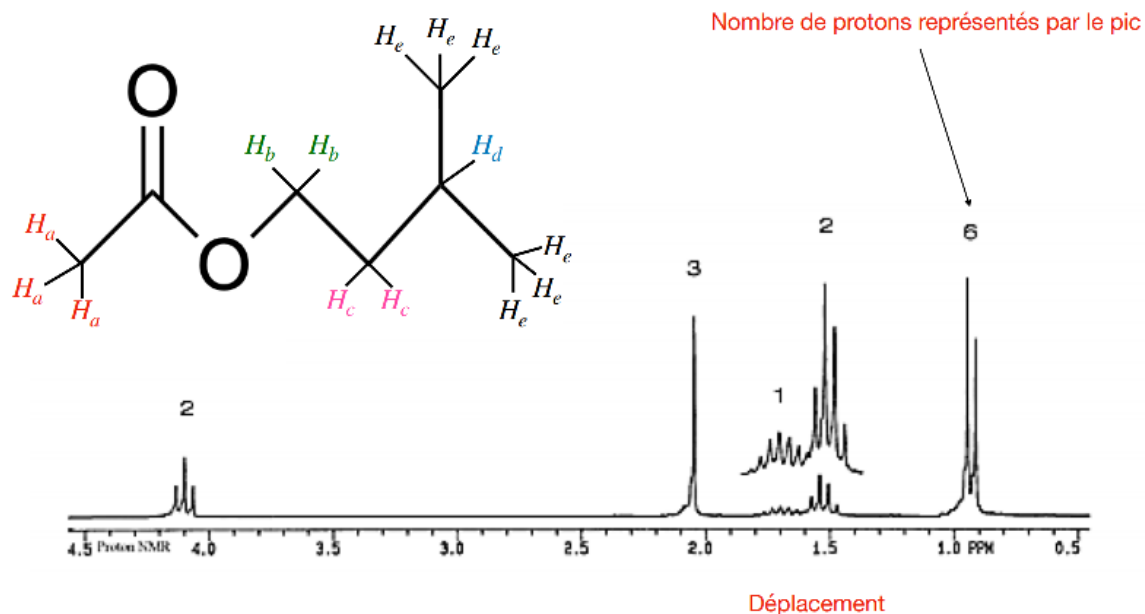
On remarque que l'abscisse du spectre n'est pas directement la fréquence du champ magnétique variable car dans ce cas la fréquence des pics (qui correspond à la fréquence de résonance des protons) serait différente pour chaque appareil de spectroscopie. On introduit alors le déplacement chimique :

$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$, avec ν la fréquence du champ magnétique, ν_{ref} la fréquence de résonance d'une molécule de référence (le TMS : tétraméthylsilane) et ν_0 la fréquence de résonance d'un proton s'il était seul, isolé de toute autre espèce chimique dans l'appareil. Les pics du spectre seront ainsi placés au même endroit sur tous les spectres RMN, ce qui permet aux analystes/chimistes de discuter entre eux.

Pour obtenir le spectre RMN, il y a deux règles :

- 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

3) Structure de l'ester de poire



Conclusion

Dans cette leçon, nous avons introduit deux nouvelles méthodes de spectroscopie dans l'optique de pouvoir déterminer la pureté du produit issu d'une synthèse, en l'occurrence ici une espèce utilisée comme arôme artificiel de poire. Nous avons vu dans un premier temps la spectroscopie infrarouge et ses avantages dans la détermination des liaisons composant une molécule.

En revanche, nous avons également vu ses limites, et notamment son incapacité à nous renseigner sur la structure géométrique d'une molécule. Nous avons donc introduit la spectroscopie RMN, dont le principe est plus complexe, mais qui nous renseigne bien sur la manière dont sont agencés spatialement des groupes d'atomes d'hydrogène, abondants dans les molécules organiques.

La RMN a de nombreuses applications, notamment dans le milieu médical (IRM). Beaucoup de laboratoires travaillent dessus, le laboratoire de physique des solides par exemple.

Bibliographie

Questions

- Pourquoi peut-on seulement visualiser les vibrations d'élongation asymétrique en infrarouge ?
 ➔ Car il faut que la liaison en question acquière un moment dipolaire non nul lors de son mouvement (pas d'interaction avec le champ dans le cas contraire)
- Qu'est-ce que le TMS ?
 ➔ Tétraméthylsilane : rare molécule où le carbone étant plus électronégatif que le silicium, les atomes H sont blindés. On définit donc le déplacement chimique des protons du TMS à 0 pour avoir à traiter en grande majorité avec des déplacements chimiques positifs (les négatifs n'étant pas exclus pour autant)
- Qu'est-ce qu'un spectromètre IR ATR ?

- ➔ Il fonctionne sur le principe de la réflexion totale interne. On ne met pas l'échantillon dans une cuve mais sur une platine, éclairée par le dessous avec un rayonnement qui est totalement réfléchi en l'absence de l'échantillon. Lorsque l'échantillon absorbe, le rayonnement n'est plus réfléchi et donc le détecteur enregistre une baisse d'intensité.
- De quel bruit de fond particulier doit-on se débarrasser en spectroscopie IR ATR/spectroscopie IR d'un solide ?
- ➔ La bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique du dioxyde de carbone de l'air est particulièrement visible
- Application de la spectroscopie IR ?
- ➔ Les tests d'alcoolémie. On mesure le taux d'alcool dans l'air expiré par la personne via l'intensité de la bande d'absorption correspondant à la liaison O-H de l'alcool.
- Est-ce qu'on pourrait imaginer faire des mesures d'absorbance comme dans le cas de la spectroscopie UV, et est-ce qu'on obtiendrait une loi de type Beer-Lambert ?
- ➔ A priori oui, pas de problème. En revanche le plus dur est de fixer la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (il faut enregistrer un premier spectre complet pour la déterminer).
- Quels sont les facteurs qui influencent la position d'une bande d'absorption ?
- ➔ Loi de Hooke : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, μ est la masse réduite, k est la constante de force de la liaison (modèle de l'oscillateur harmonique), plus la liaison est forte, plus elle absorbe à un nombre d'onde élevé
- Qu'est-ce qui rend les bandes O-H très larges ?
- ➔ Les liaisons hydrogènes : liaison établie entre un atome H lié à un atome électronégatif (F, O, N) et un autre atome électronégatif du même type
- Quel est le problème de la réaction d'estérification d'un point de vue expérimental ?
- ➔ Elle est équilibrée, il faut mettre un réactif en grand excès ou utiliser un Dean-Stark (choisir un solvant qui forme un hétéroazéotrope avec l'eau, et qui soit moins dense que l'eau) pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester
- S'il était resté de l'alcool dans le milieu, comment aurait-on pu s'en débarrasser ?
- ➔ Il aurait fallu distiller la phase organique