

# LC12 : Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

## Prérequis :

- Relation de Planck Einstein
- Spectroscopie UV-Visible
- Champ magnétique

Niveau : Lycée

## Bibliographie :

-  Cours de lycée sur IR et RMN [1]
-  *Tout en un chimie PCSI - Dunod*, B. Fosset [2]
-  *Tout en un chimie PC-PC\* - Hprepa*, A. Durupthy, J. Estienne [3]
-  *Spectrométrie de masse*, Wikipédia [4]

## Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

## Table des matières

<b>1 Spectroscopie Infrarouge (IR)</b>	<b>2</b>
1.1 Principe . . . . .	2
1.2 Structure du spectre IR . . . . .	2
1.3 Spectre infrarouge d'une espèce synthétisée . . . . .	3
<b>2 Spectroscopie RMN</b>	<b>3</b>
2.1 Structure du spectre RMN . . . . .	3
2.2 Spectre RMN d'une espèce synthétisée . . . . .	4
<b>3 Idées de manipulations :</b>	<b>5</b>
3.1 Synthèse de l'ester de poire . . . . .	5
3.2 Réalisation de spectres IR . . . . .	5
<b>4 Remarques et questions</b>	<b>6</b>

## Introduction

On veut s'assurer que le produit que l'on a synthétisé est bien celui auquel on s'attendait, que la réaction s'est bien faite et si le produit est pur.

*Problématique : Comment savoir si on a synthétisé ce qu'on voulait ?*

Diapo : nom et réaction pour la synthèse de l'ester de poire

On va utiliser alors des techniques de spectroscopie.

On se propose ici d'étudier différentes techniques spectroscopiques à travers l'étude de la synthèse de l'ester de poire.

Vous connaissez déjà la spectroscopie UV-visible, mais on peut constater que le produit ne pourra pas être analysé avec un spectre UV-visible car il n'y a pas de conjugaison, donc il n'absorbera pas la lumière UV-visible (le produit est transparent).

Elles ont plusieurs avantages, notamment celles d'être rapide (quelques minutes suffisent ce qui n'est souvent pas le cas en chimie) et non destructrice (ce qui est bien parce qu'on ne peut prendre qu'un petit échantillon du produit et garder le reste pour ce qu'on comptait en faire)

On va donc étudier de nouveaux types de spectroscopie, au niveau de différentes longueurs d'onde et donc pour sonder de nouveaux niveaux d'énergies, telles que la spectroscopie IR et la spectroscopie RMN.

## Proposition de plan :

### 1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

#### 1.1 Principe

Cette partie est à dire à l'oral sans écrire au tableau car hors programme.

On envoie un rayonnement EM dans le domaine de l'IR, la molécule vibre, absorbe le rayonnement.

Chaque liaison peut en effet se voir comme un ressort, et chaque groupement caractéristique de la molécule absorbe de façon différente le rayonnement. On va se servir de cela pour caractériser la molécule d'étude.

#### 1.2 Structure du spectre IR

A quoi ressemble un spectre ?

Diapo : spectre IR de l'acétate d'isoamyle

— abscisse = nombre d'onde défini par

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ , en } cm^{-1}$$

— ordonnée = transmittance définie par

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ , en } \%$$

— Remarque : Utilisation de la relation de Planck-Einstein pour montrer que l'IR implique des énergies plus faibles qu'en UV-visible.

— Le principe de la spectroscopie IR est donc qu'une liaison (donc en général, cela caractérise un groupe caractéristique) se manifeste par une large **bande d'absorption**.

— On regarde des tables en fonction de  $\sigma$

[Diapo : Tables](#)

*Transition* : Comment appliquer cela pour identifier des groupes caractéristiques et relier cela à la structure d'une molécule ?

### 1.3 Spectre infrarouge d'une espèce synthétisée

On va appliquer cela à l'acétate d'isoamyle qu'on a synthétisé. (Faire avant avec une autre espèce pour montrer sur un exemple simple?)

— Explication de la manip [Diapo : explications manip](#)

**Manip : Présentation du spectro IR**

**Manip : Spectre de l'ester de poire avant lavage**

Identification des bandes, et on remarque qu'il reste donc des produits.

Pour remédier à cela on fait les lavages.

**Manip : Lavages et séchage**

**Manip : Spectre de l'ester de poire après lavage**

On observe la disparition de la bande caractérisant la présence du produit. Le lavage a fonctionné.

*Transition* : On peut différencier deux molécules avec un spectre IR si elles ont des groupes caractéristiques différents. Mais comment peut-on faire si deux molécules ont les mêmes groupes caractéristiques

## 2 Spectroscopie RMN

Le spectromètre envoie un rayonnement EM, on obtient un spectre. Il s'agit de la résonance des protons dans la molécule.

### 2.1 Structure du spectre RMN

[Diapo : spectre RMN](#)

☆ En abscisse il y a le déplacement chimique, en ppm, que l'on définit comme : p511 **[2]**

Le déplacement chimique est indépendant du spectro utilisé : ON va pouvoir comparer les résultats entre les laboratoires.

☆ Intégration : L'aire sous la courbe donne le nombre de protons

☆ Multiplicité : Nombre de voisin - 1 (il y a n-1 pics).

Il y a des pics sur le spectre et ils sont liés aux protons dans la molécule.

*Transition* : Regardons un exemple avec ce spectre

## 2.2 Spectre RMN d'une espèce synthétisée

Diapo : spectre RMN de l'ester de poire

**Point méthode** : On commence par étudier la molécule :

☆ Deux **protons équivalents** partagent le **même environnement chimique**. Exemple : deux atomes d'hydrogènes 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.

Remarque : Quand il y a un

Diapo : Etude de l'ester de poire

Déplacement	Nb de proton(intégration)	Nb de voisins (multiplicité)	Proton

Diapo : tableau complété si manque de temps (à faire en préparation)

## 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 déterminations des liaisons composant une molécule. Nous avons directement appliqué cette méthode au contrôle des espèces présentes dans un brut réactionnel avant purification du produit obtenu. En revanche, nous avons également 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. Nous avons analysé un tel spectre sur l'exemple de l'ester de poire, et nous avons montré que la spectroscopie RMN permettait de discriminer avec succès l'acétate d'isoamyle d'un autre de ses isomères. Il existe encore bien d'autres techniques de spectroscopie, et notamment la spectroscopie de masse. Cette méthode, qui repose sur une ionisation totale du composé à analyser, permet de trier par leur masse et leur charge chacun des éléments qui la compose.

### 3 Idées de manipulations :

#### 3.1 Synthèse de l'ester de poire

**Objectif : Faire une synthèse que l'on va pouvoir étudier dans cette leçon**

Produits	Matériel
3-méthylbutan-1-ol	Micro-onde
acide éthanoïque glacial	Ampoule à décanter
acide sulfurique concentré	
Solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium	

**En préparation :**

- ✓ Préparer l'ester de poire 3 fois dans 3 erlen
- ✓ 2 erlen : 3mL d'alcool + 5mL + 3 gouttes d'acide
- ✓ 1 erlen : 3mL d'alcool + 1,5mL d'alcool + 3 gouttes d'acide
- ✓ Tester le lavage

**En direct :**

- ✓ Faire un lavage
- ✓ Peser l'eren dans lequel on va mettre la phase orga
- ✓ On met dans l'eren une vingtaine de mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
- ✓ On laisse dégazer tout en agitant (et dans un bain de glace car réaction acidobasique?)
- ✓ On verse dans une ampoule à décanter (on rince?)
- ✓ On lave (une seule fois par manque de temps)
- ✓ On sépare les deux phases
- ✓ Phase aqueuse en dessus (car plus dense)
- ✓ Peser l'eren dans lequel on a mis la phase orga pour faire un rendement.

#### 3.2 Réalisation de spectres IR

**Objectif : Faire des spectres IR pour mettre dans le diapo et pour le direct**

Produits	Matériel
	Spectro IR

**En préparation :**

- ✓ Faire un spectre IR des réactifs, du brut réactionnel (avec excès), après lavage

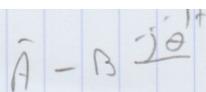
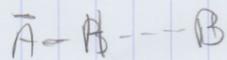
**En direct :**

- ✓

## 4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :



### Questions :

- UV-visible prérequis? Temps.  $\lambda$  en nm.  $E$  en eV
- 3 méthodes, 2 principe. Oui, si  $\lambda \uparrow$ ,  $E \downarrow$   $\rightarrow$  Planck-Einstein.

On parle # n niveaux d'

$\Rightarrow$  Connaître les niveaux d'énergies en eV.

Spectro microonde par la transit<sup>o</sup> rotationnelle.

$\rightarrow$  à droite  $\rightarrow$  Pourquoi ne pas mettre de doublets? Il faut.

- Expliquer le spectro IR avec la loi de Hooke.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \leftarrow \text{N/m}$$

$\uparrow$   $\text{cm}^{-1}$                        $\leftarrow \mu$                        $\leftarrow \text{kg}$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \leftarrow \text{kg/m}^2 \text{ N/m}$$

$\downarrow$   $\text{Hz (s}^{-1}\text{)}$                        $\leftarrow \mu$                        $\leftarrow \text{kg}$

- Il ne faut pas parler de pic, mais de bande. Il y a un étalonnage (une distrib<sup>o</sup>) du nombre d'onde car  $h$  n'est pas strictement  $\pi$ . Exemple des liaisons d'H. Distrib<sup>o</sup> Gaussienne.

- L'intensité de la bande est liée à la variation du moment dipolaire.

- Empreinte digitale  $\Rightarrow$  rotation  $\oplus$  riche que élargition mais on ne peut quand même pas s'y fier car les informations se superposent. Le signal est complexe.

- Les bandes sont aussi caractérisées par leur largeur.

- Deux types de C-H: aromatiques  
aliphatiques ou aliphatiques

- Microonde, <sup>500 w</sup> évap<sup>o</sup> de l'eau, ne peut brûler le réactif.  
Point éclair explosif.
- Disparaît dans le spectro (pourquoi?)  
Pourquoi on prend le solide? À chemis optique tout le temps, les poudres sont fines caract positif.
- Signaux supplémentaires: Ce sont des traces.
- Hydrogène-carbonate: Formule
- Catalyseur?  $H_2SO_4$  acide sulfurique.
- Dédoublure ⊕ classe que l'on dose en φ orga ⊕ classe que l'en.
- RMN carbone <sup>13</sup>. Isotope de l'azote, F, Phosphore.
- ppm: utile pour mesurer la pollution de l'air  $CO_2$ .
- Signal RMN négatif? ⊕: si H ⊕ blindé que celui de TMS  
Tétraméthyl silane  $H_3C - Si(CH_3)_3$
- Pourquoi cycle aromatique ultra déblindé? (7 ppm) Les  $e^-$  sont fortement délocalisés au sein du cycle. Boucle →  $I_{\text{caract}}$   
→  $D_{\text{mag}}$   $\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{C} - \text{C}$  cône de déblindage.
- Dédoublage: sur la ~~triple~~ quadrupole.
- En CCL: non destructif, rapide, pas bcp de produit consommé.  
intrusif