

Réf: Chimie physique expérimentale

B. Fosset

C. Lefrou

A. Nasser

C. Ringotand

Hermann

p 372

7.1.7. Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie

OBJECTIFS

Les différences de comportement de trois nitrophénols lors de leur chromatographie sur couche mince de silice peuvent s'interpréter en termes d'interactions soluté/solvant/silice.



MATÉRIEL	PRODUITS
■ 1 cuve à élution	■ 2-nitrophénol, $O_2N-C_6H_4-OH$
■ 1 plaque recouverte de silice avec indicateur de fluorescence ($\lambda = 254\text{ nm}$)	■ 3-nitrophénol, $O_2N-C_6H_4-OH$
■ 1 lampe à lumière U.V. ($\lambda = 254\text{ nm}$)	■ 4-nitrophénol, $O_2N-C_6H_4-OH$
■ 3 fioles jaugées de 25 ml	■ diéthyléther ⚠
■ 2 éprouvettes graduées de 50 ml	■ pentane ⚠
■ 1 erlenmeyer de 100 ml	

⚠ Le pentane, le diéthyléther et les nitrophénols sont des composés toxiques : éviter l'inhalation et le contact avec la peau.

MODE OPÉRATOIRE

1. *Préparation des solutions.* — Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire 0,25 g de 2-nitrophénol et compléter avec du diéthyléther. Préparer de la même façon une solution de 3-nitrophénol et 4-nitrophénol dans le diéthyléther.

Dans un erlenmeyer de 100 ml, introduire à l'aide d'éprouvettes graduées, 15 ml du diéthyléther et 35 ml de pentane. Verser un peu de ce mélange, constituant l'éluant, au fond de la cuve à élution.

2. *Chromatographie.* — Sur une plaque de silice avec indicateur de fluorescence, déposer à 1 cm du bord inférieur de la plaque et séparées l'une de l'autre d'environ 1 cm, une goutte de chacune des trois solutions préparées précédemment. Éluer et, lorsque le solvant est près du bord supérieur de la plaque, retirer celle-ci de la cuve à élution et repérer la position du front du solvant. Observer la plaque sous une lampe à lumière ultra-violette et repérer la position des tâches sombres qui signalent la présence d'un produit organique absorbant les U.V..

RÉSULTATS

Calculer, pour chaque isomère, les rapports de front R_f , c'est-à-dire le rapport entre la distance parcourue par l'espèce considérée et la distance parcourue par

le solvant. Ces grandeurs sont caractéristiques d'un composé, du support (ici la silice) et de l'éluant. Une expérience a donné

	2-nitrophénol	3-nitrophénol	4-nitrophénol
R_f	0,92	0,48	0,38

DISCUSSION

1. Lors d'une chromatographie sur couche mince, les molécules déposées se distribuent entre deux phases distinctes : une phase liquide mobile (le solvant qui se déplace par capillarité) et une phase solide fixe (la silice).

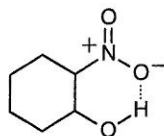
Les interactions avec la silice sont essentiellement des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons hydrogène sur les sites SiOH actifs. Avec le choix de solvant réalisé ici (diéthyléther/pentane, peu polaire), les espèces peu polaires se déplaceront donc de préférence avec le solvant.

2. Afin d'évaluer le caractère plus ou moins polaire des molécules, on donne les moments dipolaires des trois isomères :

	2-nitrophénol	3-nitrophénol	4-nitrophénol
moment dipolaire (D)	3,22	3,90	5,07

L'ordre d'élution observé expérimentalement (à savoir $R_{f2} > R_{f3} > R_{f4}$) s'explique donc par les interactions entre le soluté, le solvant et le support fixe.

3. Néanmoins le 2-nitrophénol a un comportement particulier. Il se distingue nettement par son rapport de front très supérieur aux deux autres isomères. Ceci peut être expliqué par la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement nitro et la fonction phénol :



Ceci a pour conséquences

- de défavoriser la formation de liaison hydrogène avec la silice et d'accroître de ce fait la mobilité du composé ;
- de donner une géométrie moyenne plane à la molécule qui peut ainsi se déplacer plus rapidement.

4. Le principe de révélation par observation sous lampe U.V. utilise la présence de l'indicateur de fluorescence, qui est constitué d'une molécule absorbant dans l'U.V. et réémettant dans le violet. Cet indicateur est déposé entre le support en

plastique et la couche de silice. Lorsqu'on éclaire l'ensemble par un rayonnement U.V., le fluoresceur émet de la lumière et l'observateur voit une plaque lumineuse. Si des espèces absorbantes dans l'U.V. sont présentes sur la couche de silice, l'indicateur reçoit beaucoup moins de rayonnement U.V. et réémet moins : la plaque apparaît donc sombre.

BIBLIOGRAPHIE

- VERNIN G., 1970, *La chromatographie en couche mince*. Dunod, Paris.
FEIGENBAUM A., 1986, *J.Chem. Educ.*, **63**, p. 815.