

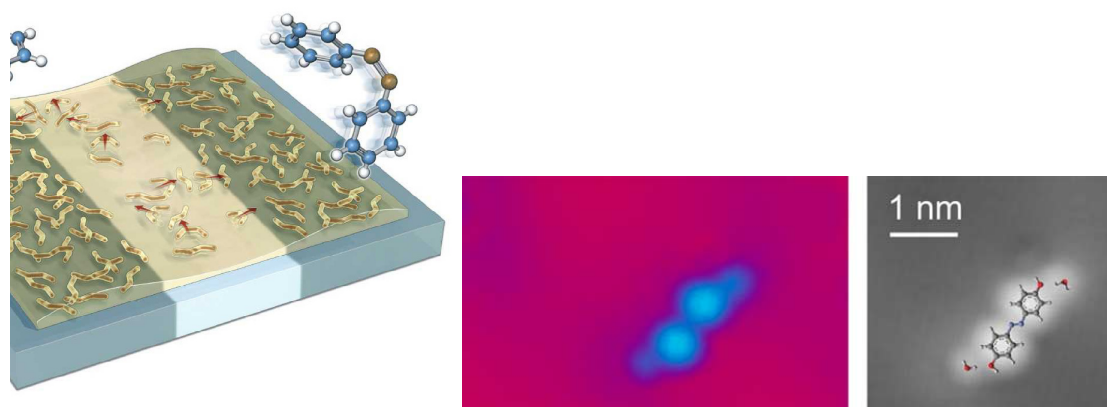


PCSI Lycée J.Dautet  
2020-2021

## Activité expérimentale

# 4

### La chromatographie sur couche mince et l'isomérisation *Z/E* de l'azobenzène



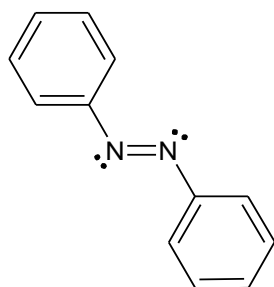
### L'isomérisation du (*E*)-azobenzène

#### ■ La réaction d'isomérisation

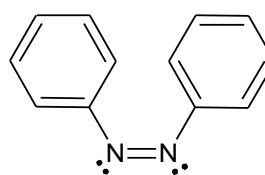
L'azobenzène a pour formule semi-développée  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ .

L'**irradiation** du (*E*)-azobenzène dans le proche ultraviolet provoque une isomérisation en (*Z*)-azobenzène. Les deux stéréoisomères sont ensuite séparés par chromatographie sur couche mince.

L'azobenzène, de formule moléculaire  $C_{12}H_{10}N_2$ , existe sous la forme des deux stéréoisomères suivants :



(E)-(1,1)-diphényldiazène



(Z)-(1,1)-diphényldiazène

- 1) [*revisions de Term S...*] Quelle relation de stéréochimie relie ces deux stéréoisomères ?

Ils sont...	
Diastéréoisomères	<input type="radio"/>
Enantiomères	<input type="radio"/>
Mésomères	<input type="radio"/>
Conformères	<input type="radio"/>

- 2) L'un et l'autre azobenzène sont-ils plans ? Peuvent-ils l'être ? **On rappelle que : l'environnement immédiat d'une liaison double est situé dans un plan.**
- 3) Le plus stable est le *E* pourquoi ?
- 4) En utilisant la méthode VSEPR, précisez les angles de valence (angles entre trois atomes consécutifs) sur le schéma ci-dessous.
- 5) [*Cette question pourra n'être abordée qu'après le cours portant sur les moments dipolaires*]. En admettant que le moment dipolaire créé par une liaison A-B vaut,  $\chi_A - \chi_B$ , exprimé en Debye (l'électronégativité est celle de Pauling) et que les moments dus à chaque liaison sont **vectériellement** additifs, déterminez le moment dipolaire de ces deux molécules. Précisez direction, sens et module du moment vectoriel global.

Données :  $\chi_N=3,07$  ;  $\chi_H=2,2$  ;  $\chi_C=2,55$ .

- 6) La liaison azo (N=N) est photochimiquement fragile, c'est-à-dire qu'elle peut aisément devenir simple : l'un des doublets est cassé, chaque atome l'ayant partagé récupérant un électron. Proposez un schéma de Lewis de l'état excité de cette liaison.

L'énergie de la liaison N=N est  $E_2 = 418 \text{ kJ mol}^{-1}$  et celle de la liaison N-N est  $E_1 = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- 7) A l'aide de ces renseignements déterminez la longueur d'onde du photon capable d'exciter la liaison N=N comme en 6).

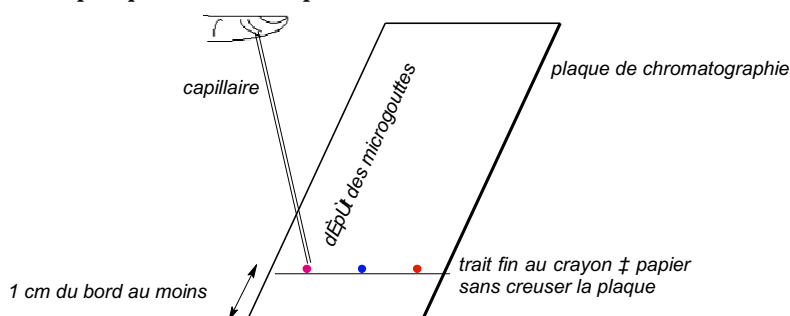
Données :  $N = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ,  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ .

- 8) Est-ce une longueur d'onde de seuil minimale ou maximale ?
- 9) L'irradiation dans le visible de l'azobenzène  $E$  permet de le convertir partiellement en  $Z$ . Pouvez-vous proposer une explication ?
- 10) Reportez-vous à la feuille sur la chromatographie sur couche mince, et essayez de prévoir, par un raisonnement argumenté, qui du  $Z$  ou du  $E$ , migrera le plus rapidement.

## Partie expérimentale

### ■ La partie expérimentale

- 1) Dans un erlenmeyer, on dissout 0,5 g de ( $E$ )-azobenzène dans 50 mL d'éthanol. Protéger cet erlenmeyer de la lumière avec un papier d'aluminium. Vous trouverez cette préparation déjà toute prête.
- 2) Prélever avec un capillaire quelques microgouttes de la solution et les déposer sur la plaque de chromatographie comme indiqué ci-dessous. Attention, il ne faut pas mettre les doigts sur la plaque de chromatographie ; et le trait tracé à 1,5 cm du bord de la plaque ne devra pas creuser la couche de silice.

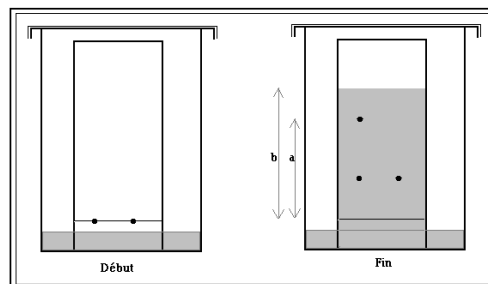


- 3) Laisser alors la plaque sécher et placer la au soleil ou devant une lampe durant deux heures.

### ■ La réalisation du chromatogramme

- 4) Dans la cuve chromatographique, verser du toluène sur une hauteur ne dépassant pas 5 mm. Fermer la cuve : son atmosphère est rapidement saturée en éluant.

- 5) A l'issue des deux heures, déposer, sur le trait de la plaque, quelques microgouttes de la solution non irradiée (point suffisamment éloigné du premier).
- 6) Placer la plaque dans la cuve en veillant à ne jamais immerger les deux gouttes déposées, sinon elles sont diluées entièrement dans l'éluant.
- 7) Fermer la cuve et observer la migration des deux tâches déposées.



- 8) Quand le front du solvant arrive à 2 ou 3 cm de la plaque, retirer celle-ci de la cuve, laisser la sécher puis entourer les tâches, et noter vos observations : quel stéréoisomère progresse le plus rapidement ? Conclure.