

Chimie organique

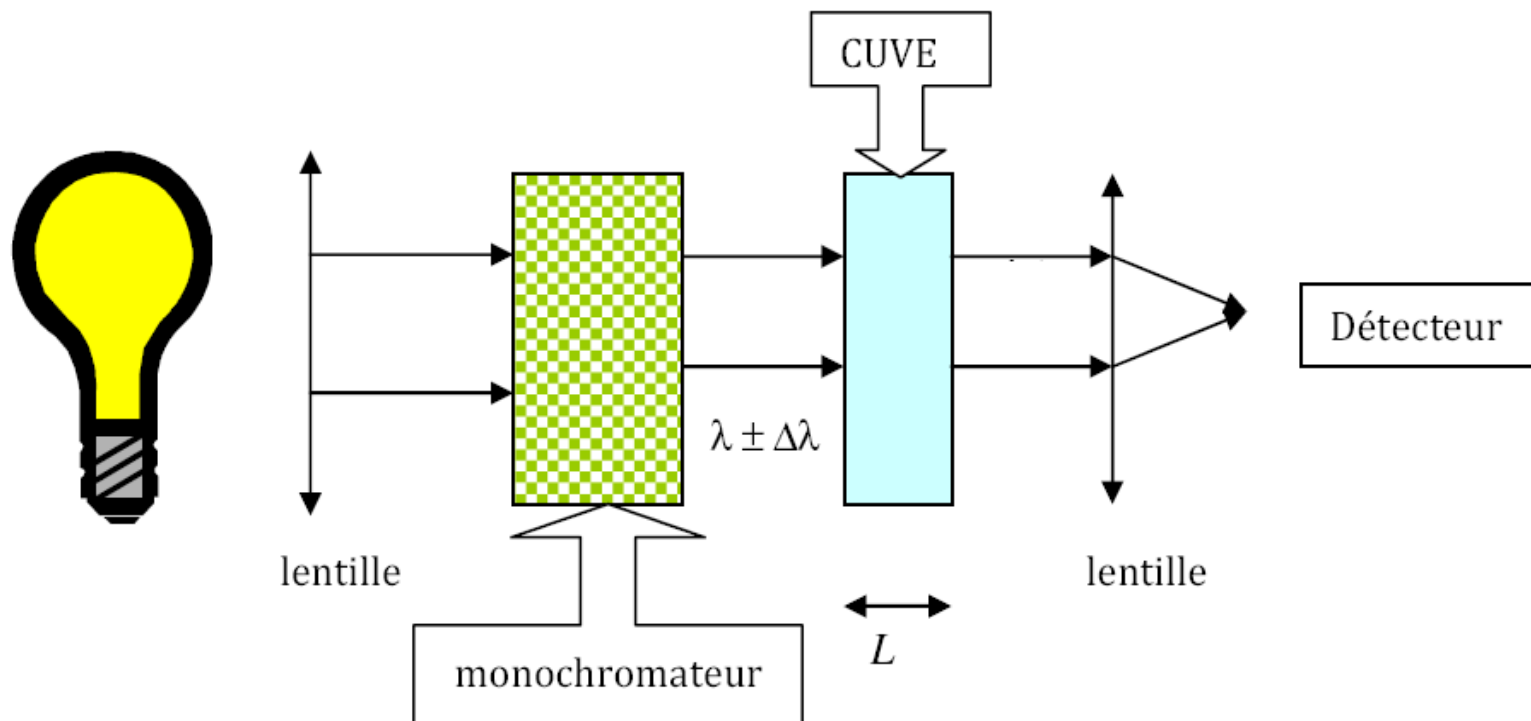
Chapitre 3 : Analyse de molécules organiques

I) Analyse des fonctions organiques

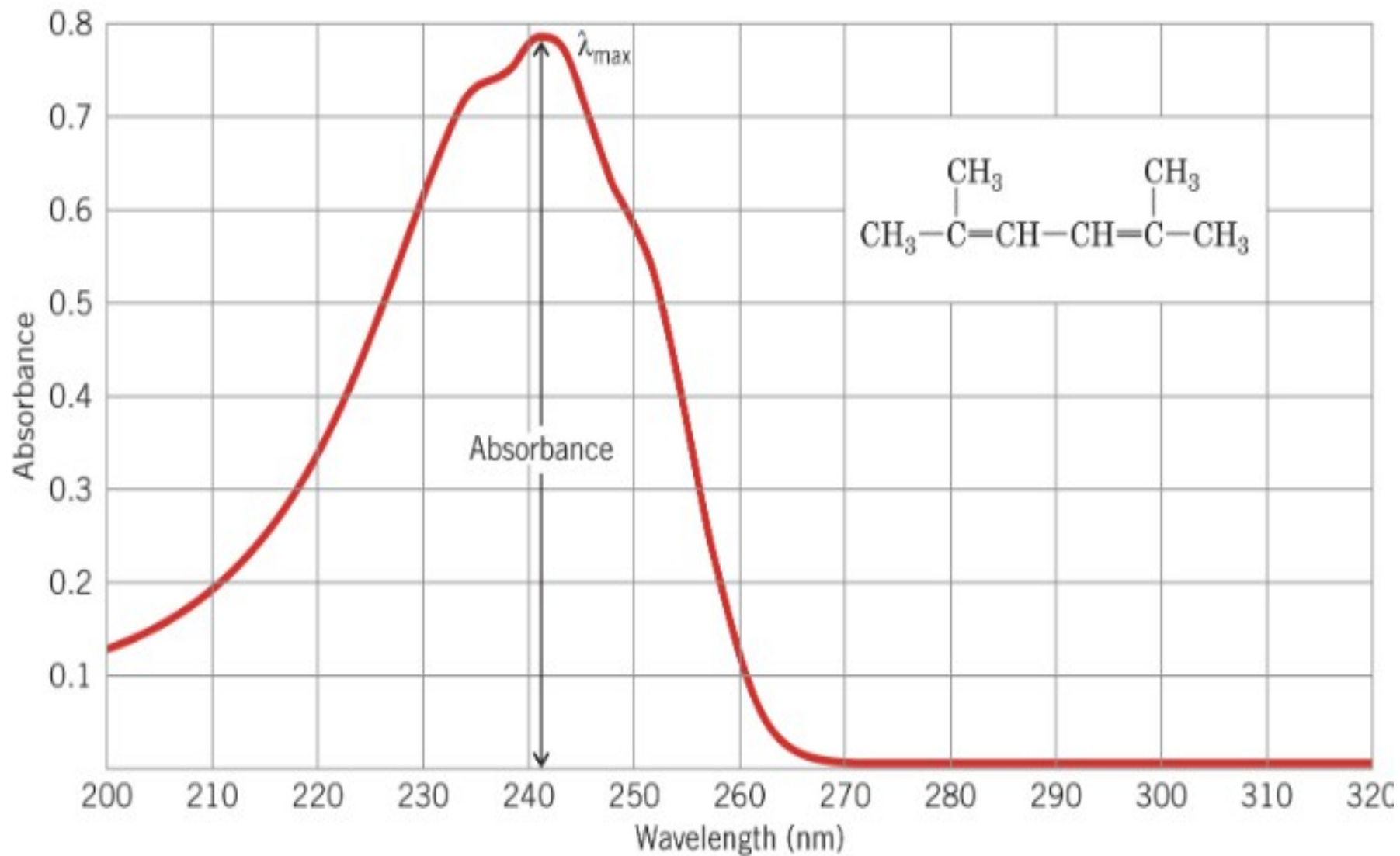
1) Spectroscopie UV-visible

Cette méthode physique mesure l'**absorbance** de la solution à l'aide d'un **spectrophotomètre UV-visible**.

Appareil :



Exemple de spectre :



Loi de Beer-Lambert :

Molécules détectables :

Le rayonnement UV-Visible permet des **transitions électroniques** dans une molécule.

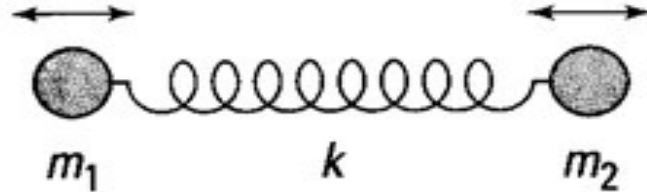
Plus une molécule possède d'**électrons délocalisables**, plus la longueur d'onde du maximum d'absorption se décale vers le visible.

Molécule	λ_{max} (en nm)
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	135
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	170
$\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$	220

2) Spectroscopie Infrarouge (IR)

Principe :

Analogie avec le modèle du ressort.



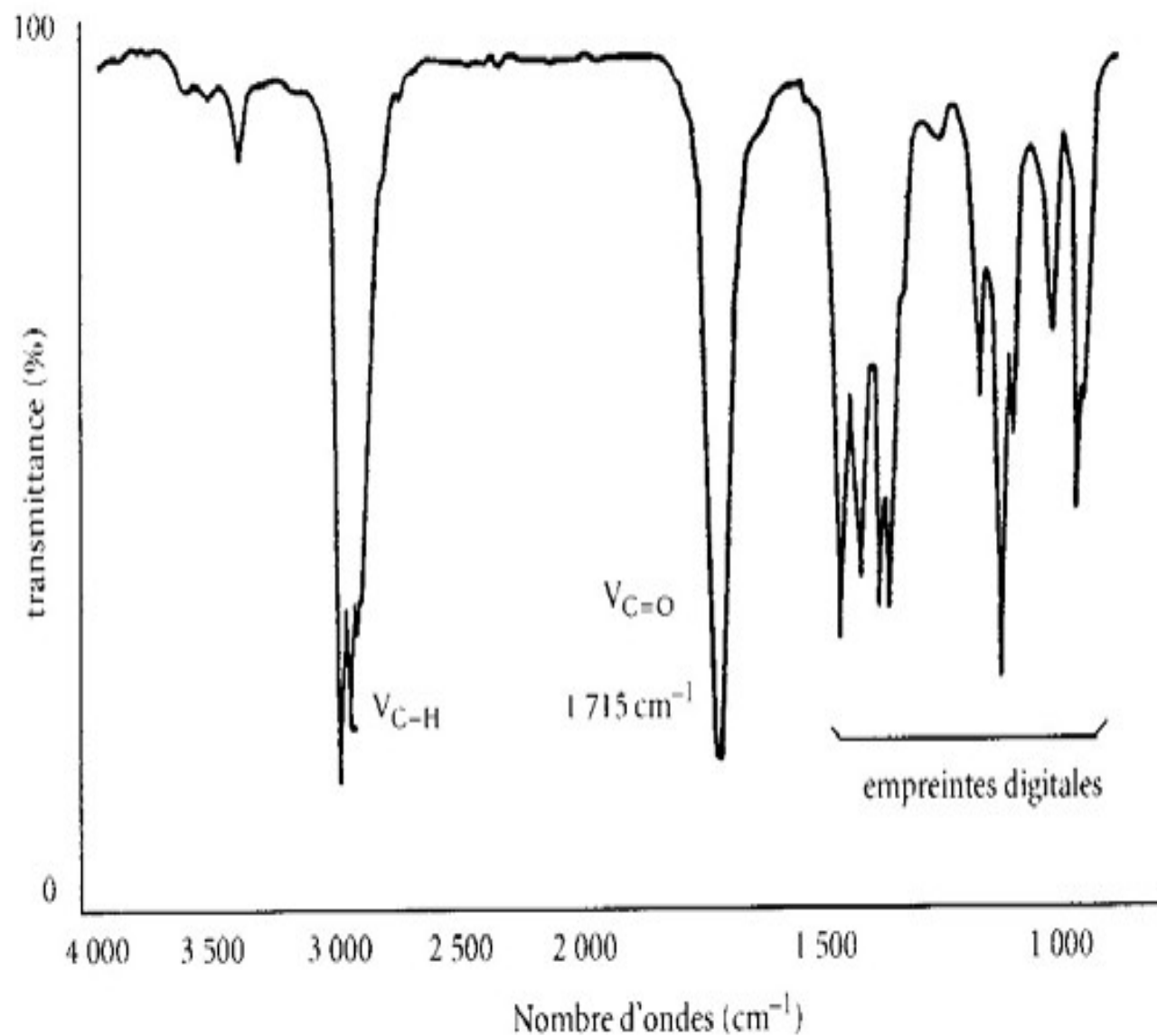
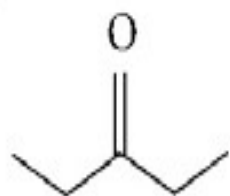
- Fréquence :
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
- Nombre d'onde (en cm^{-1}) :
$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

Particularités :

- Seules les molécules **polaires** absorbent dans l'IR
- Pour les molécules complexes → beaucoup de modes de vibrations

Le spectre IR :

Spectre IR de la pentan-3-one

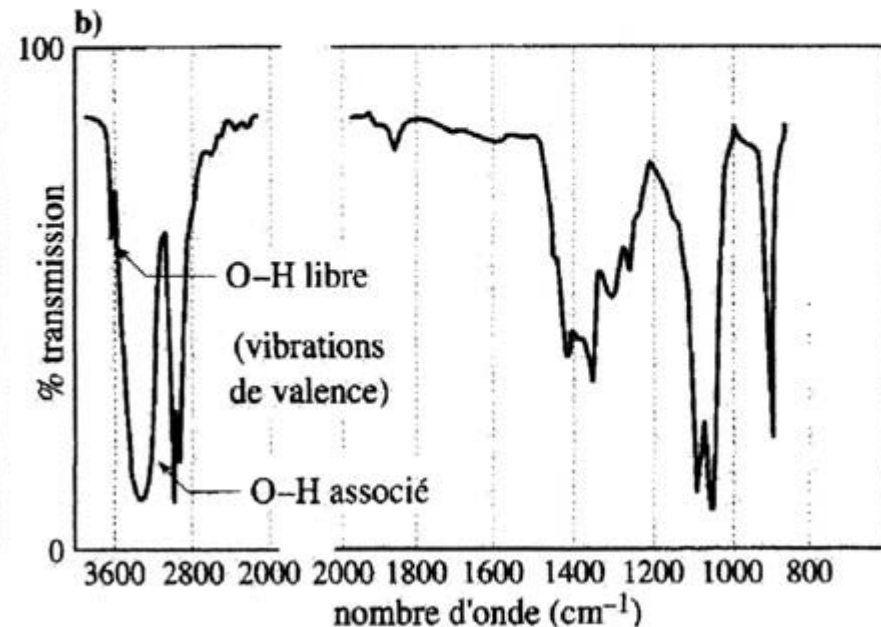
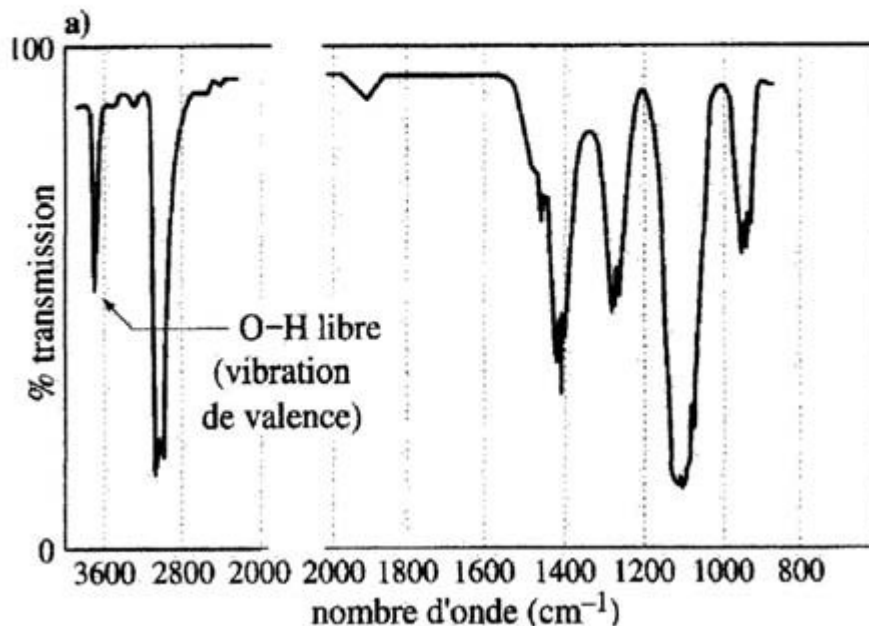


Effets influençant la fréquence de vibration :

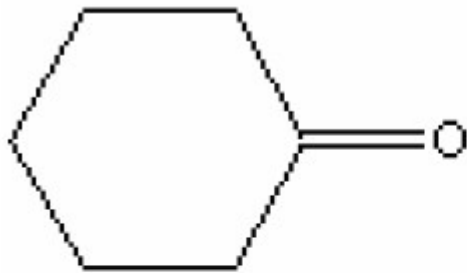
- Le solvant :

O—H libre : $3\ 600\text{ cm}^{-1}$
(alcool dans solvant aprotique)

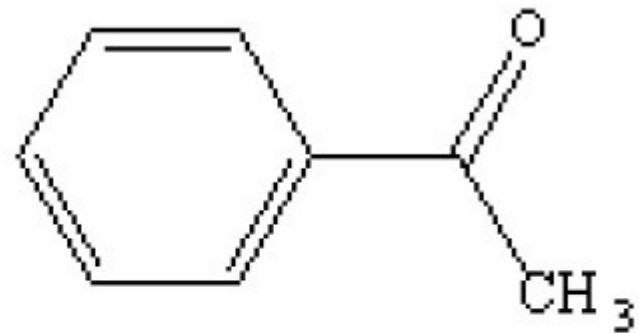
et O—H...O : $3\ 300\text{ cm}^{-1}$
(alcool pur, ou alcool dans solvant protique).



- La présence de formes mésomères :



1710



1689

II) Détermination du squelette carboné : la spectroscopie RMN

1) Moment magnétique nucléaire

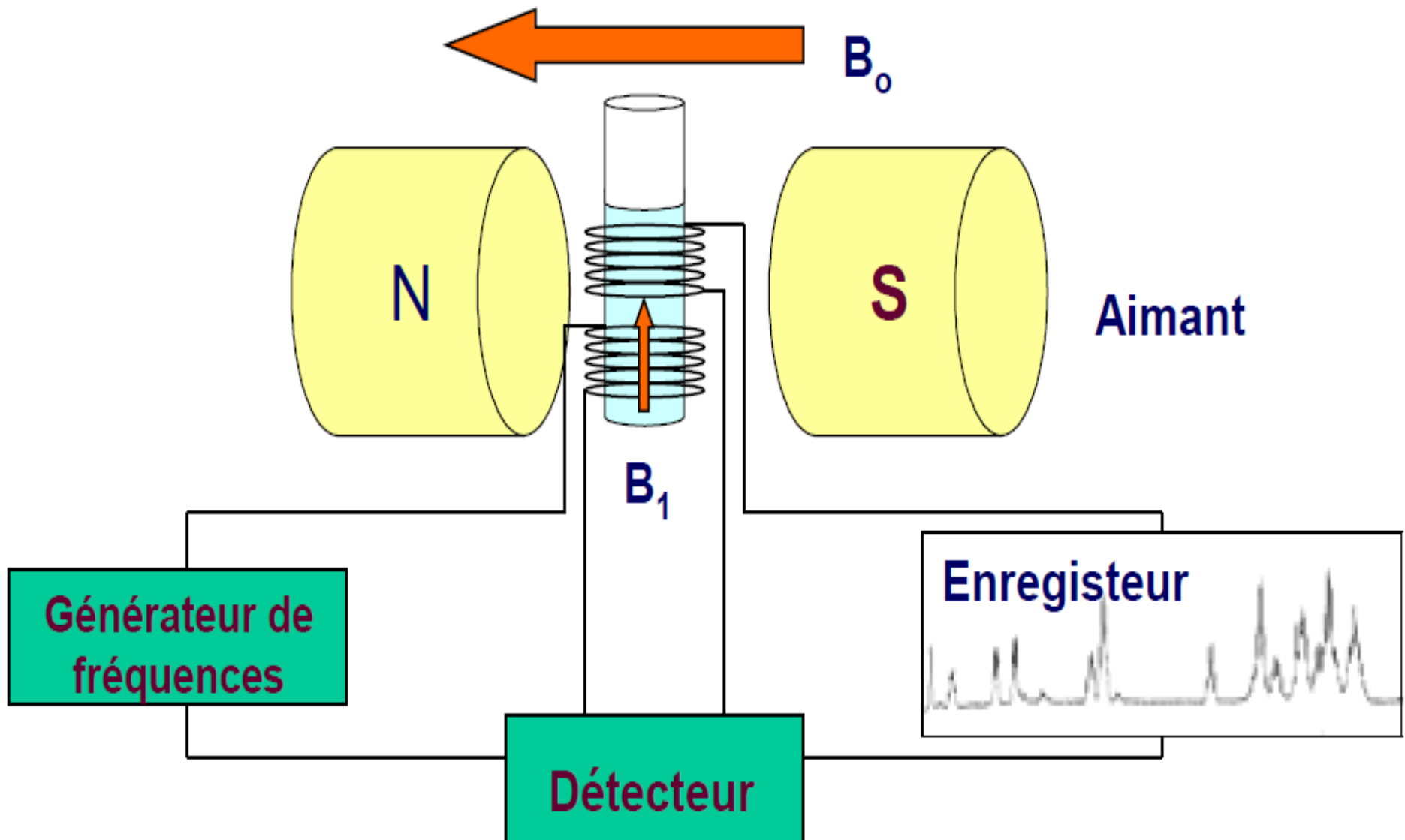
Analogie avec l'électron : caractérisé par son spin
→ $m_s = +1/2$ ou $-1/2$

Noyau → **spin nucléaire I**

Ce spin est nul si le noyau possède un nombre pair de protons et de neutrons

Exemples : ${}^6_6\text{C}^{12}$ et ${}^1_1\text{H}$

2) Appareillage utilisé



3) Le déplacement chimique

Afin de supprimer la dépendance vis-à-vis du champ $B_0 \rightarrow$ on introduit la notion de **déplacement chimique**, noté δ .

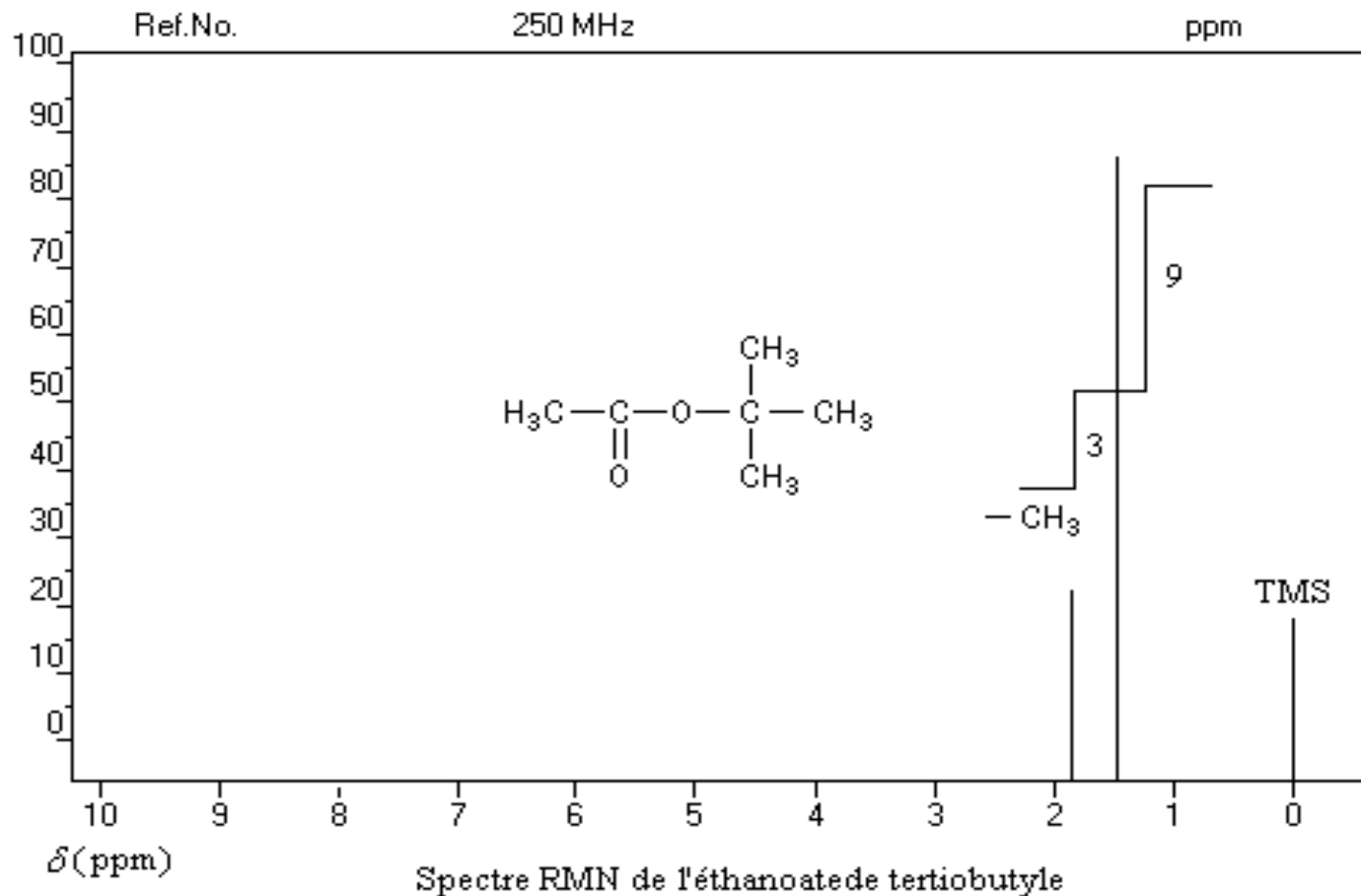
Par définition :

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \cdot 10^6$$

On l'exprime en **ppm** (partie par millions)

Choix d'une référence

On utilise une substance de référence : le tétraméthylsilane (TMS).



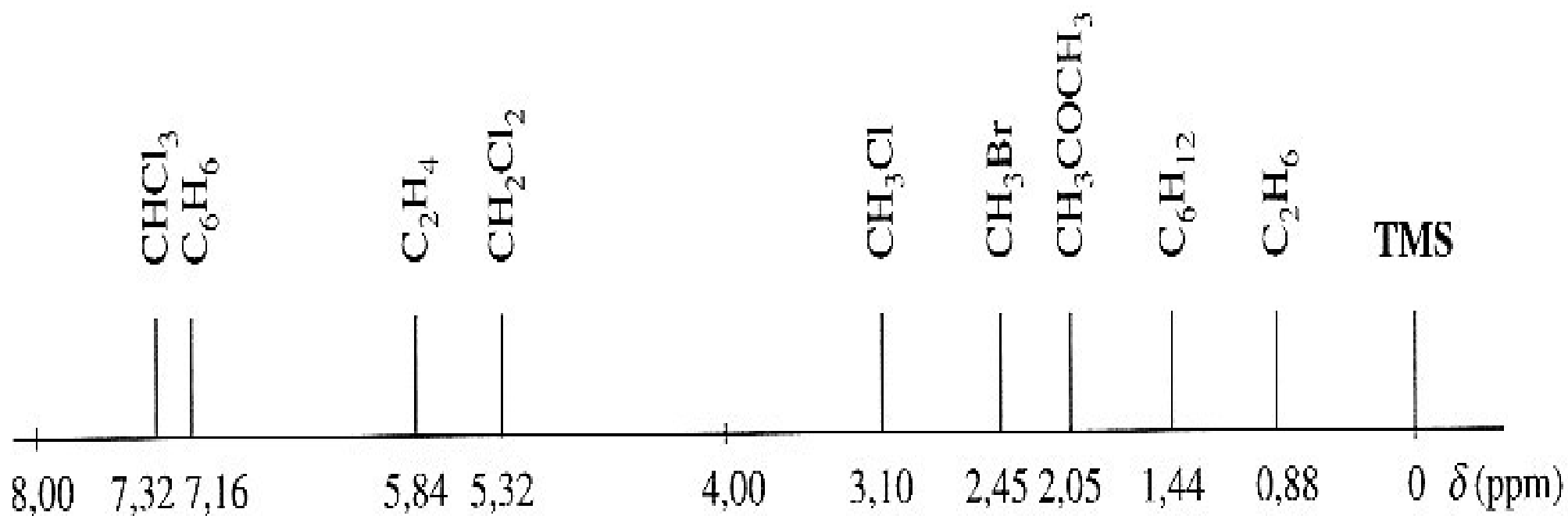
Influence de l'environnement chimique :

- Les atomes ou les groupements **électrodonneurs** augmentent la densité électronique → **blindage**
- les atomes ou les groupements **électroattracteurs** diminuent la densité électronique → **déblindage**

B et blindage croissants

champ faible

champ fort



8,00 7,32 7,16

5,84 5,32

4,00

3,10

2,45

2,05

1,44

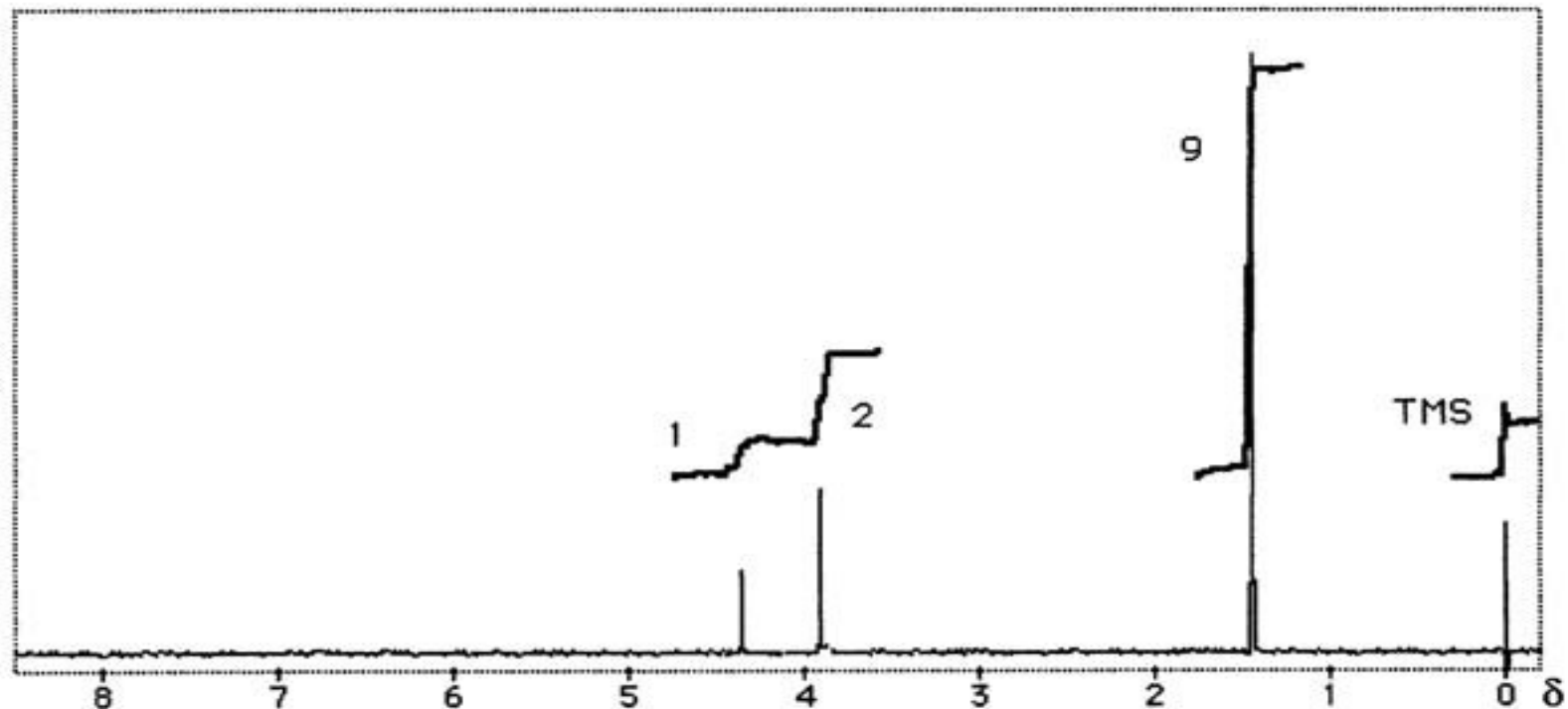
0,88

0 δ (ppm)

4) Courbe d'intégration

L'intensité du signal → **proportionnelle au nombre de protons.**

Ex : spectre de $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{-OH}$.



5) Notion d'isochronie

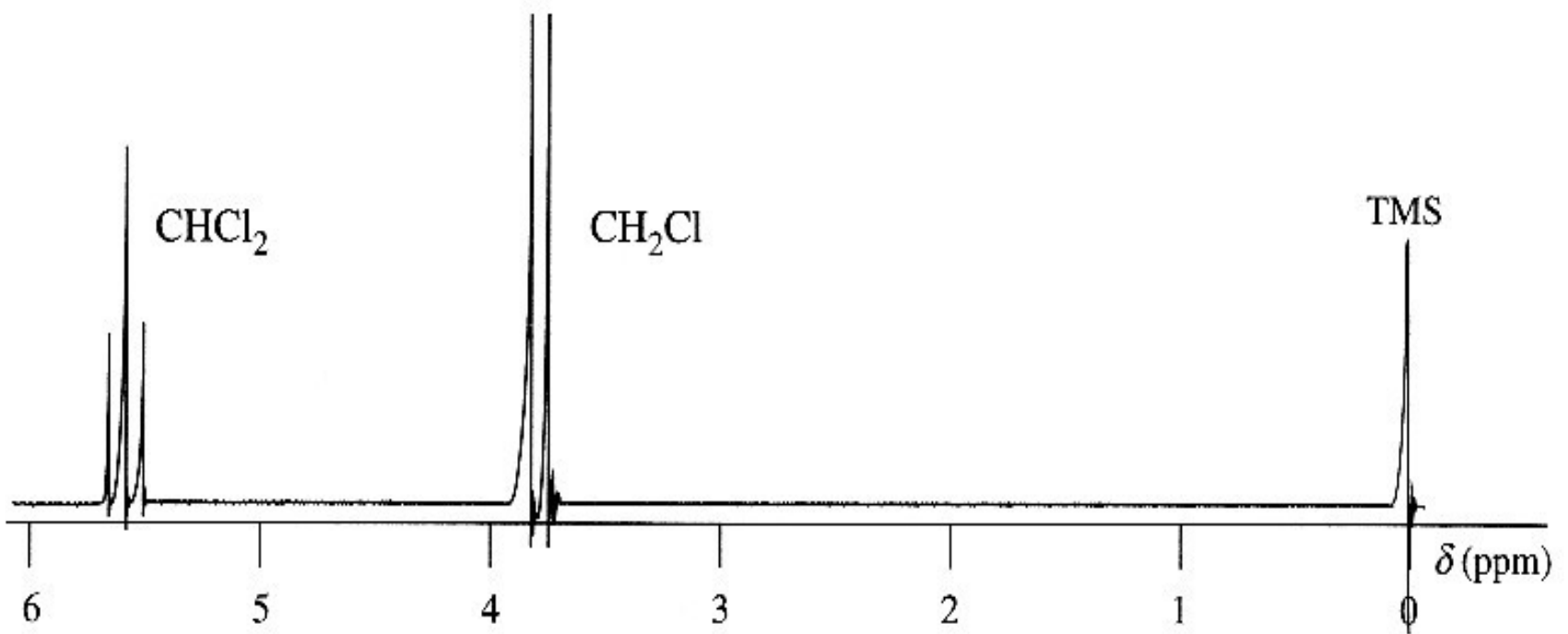
Des noyaux qui résonnent rigoureusement à la même fréquence sont dits **isochrones** → même déplacement chimique.

C'est le cas si :

- L'environnement électronique est le même
- Isochronie moyenne

6) Couplage de spins

Spectre du 1,1,2-trichloroéthane :



→ multiplets

Caractéristiques du couplage

L'intervalle entre les deux pics, identique pour chaque doublet, correspond à la **constante de couplage J**.

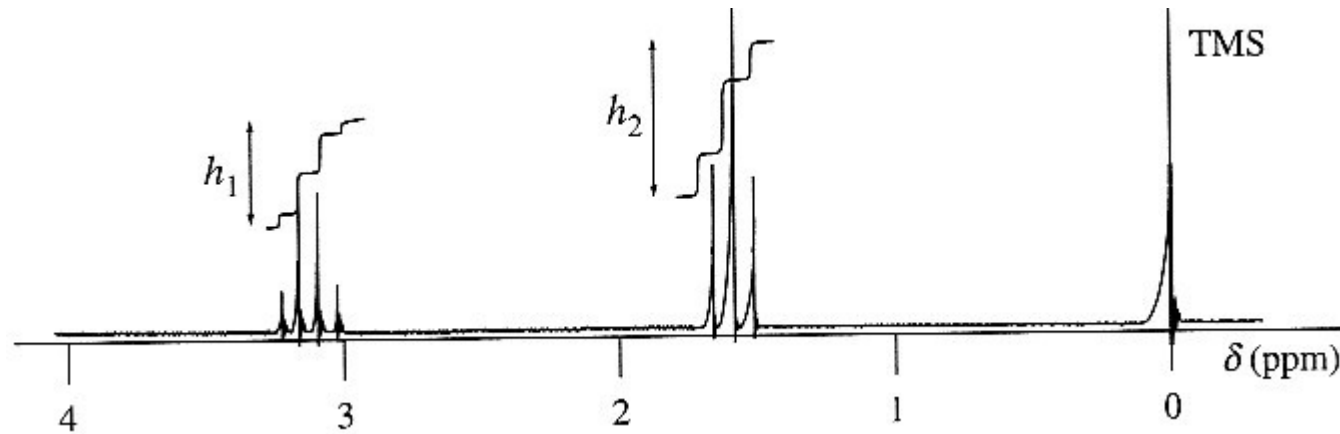
Les valeurs de J, qui varient de **0 à 20 Hz**, sont **indépendantes de l'appareil**.

Généralisation

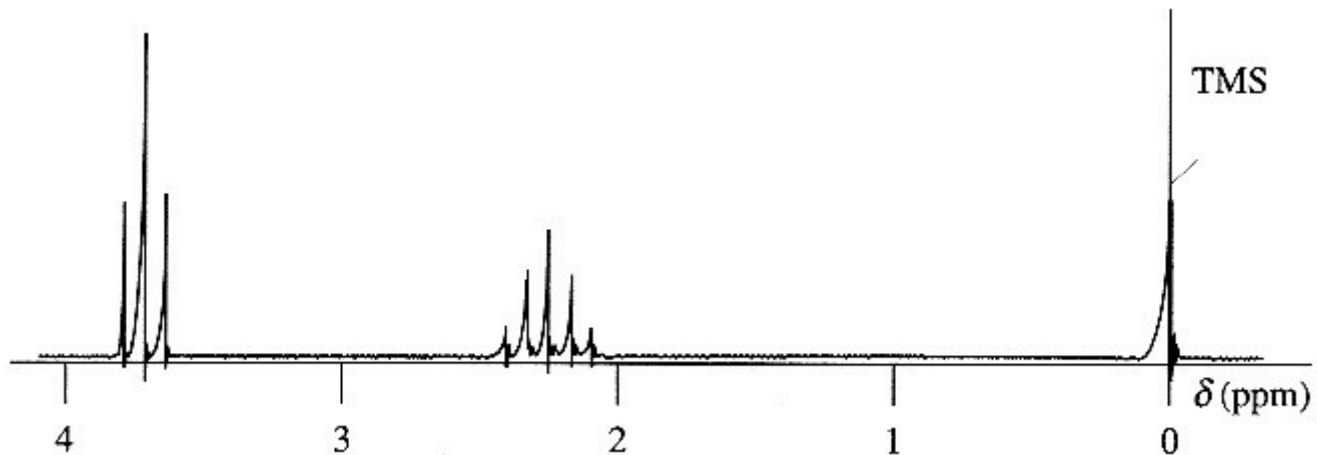
nombre de protons couplés	nature du signal	intensités
0	singulet	1
1	doublet	1 1
2	triplet	1 2 1
3	quadruplet	1 3 3 1
4	quintuplet	1 4 6 4 1
5	sextuplet	1 5 10 10 5 1

Exemples :

Bromoéthane

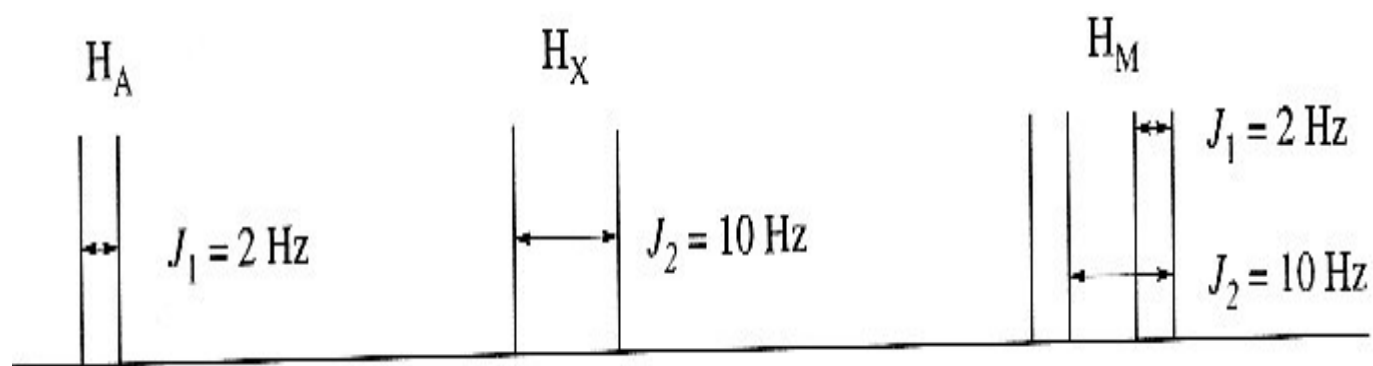
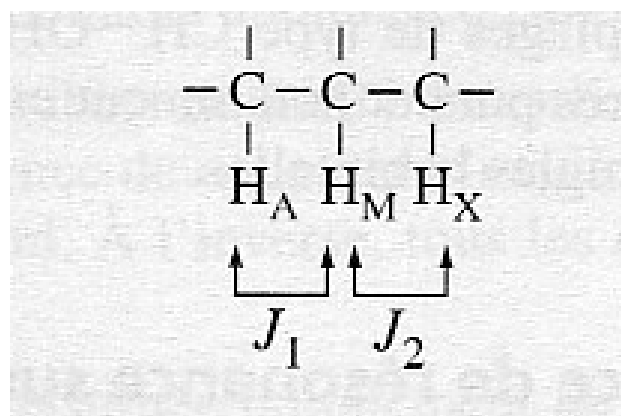


1,3-dichloropropane



Quelques particularités du couplage :

- Il n'y a **pas de couplage entre protons équivalents**.
- On n'observe **pas de couplage entre deux protons séparés par 4 liaisons simples**.
- Quand un proton est couplé à deux protons différents, il faut **prendre en compte les deux constantes de couplage**.



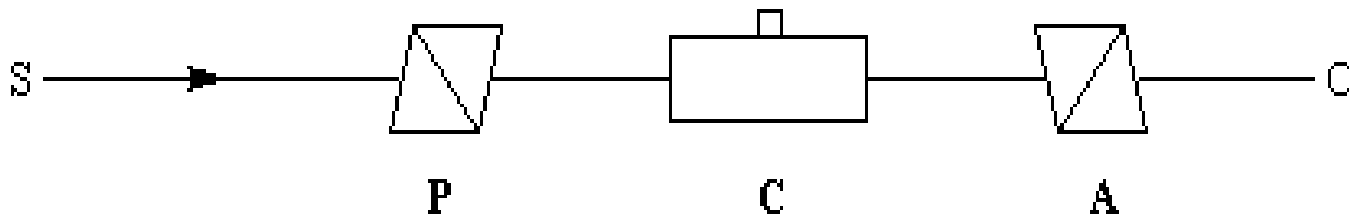
III) Etude des énantiomères : la polarimétrie

1) L'activité optique

Les propriétés physiques de deux énantiomères sont identiques, à l'exception de leur **pouvoir rotatoire**.

Une molécule est **optiquement active** lorsqu'elle dévie d'un angle α la direction de polarisation de la lumière polarisée qui la traverse.

2) Le polarimètre de Laurent



3) Loi de Biot

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ C} . l.c$$

IV) Méthode pour déterminer une structure

Il faut se servir de toutes les données présentes.

- Formule brute → **nombre d'insaturations**
- Tests caractéristiques et spectre IR → **fonctions chimiques** présentes ou non
- Spectre RMN → structure de la **chaîne carbonée**
- Spectre UV-visible → **comparaison** avec le spectre caractéristique de la molécule attendue
- Pouvoir rotatoire → information sur **l'énantiomère** présent.