

# Chapitre 4

## ANALYSE ORGANIQUE ET RECHERCHE DE STRUCTURE

### Introduction

Jusqu'à maintenant nous avons étudié des molécules organiques isolées. Nous avons vu leurs structures, comment on peut les nommer et les relations d'isoméries qui peuvent exister entre elles.

En pratique, lorsqu'un chimiste organicien fait une synthèse (*une synthèse : c'est une réaction qui permet de préparer un produit organique à partir de composés connus qu'on appelle réactifs*) il se trouve devant plusieurs problèmes.

Soit la réaction

$$\begin{array}{ccccccc} A & + & B & \longrightarrow & C & + & D \\ \text{Réactifs} & & & & \text{produit} & & \text{produit} \\ & & & & \text{Recherché} & & \text{secondaire} \end{array}$$

A la fin de la réaction nous obtenons un mélange constitué de A, B, C et D.

Il faut d'abord isoler le produit C (pour l'avoir seul) : on utilise des techniques de séparation basée sur les différences des propriétés physiques et chimiques des composés.

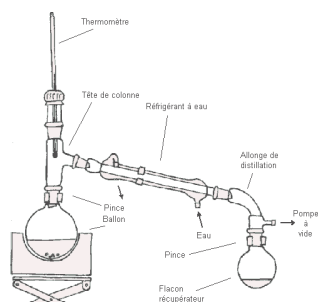
Le produit **C** isoler peut contenir des traces des autres produits : il faudra le **purifier** pour avoir un produit pur.

Le produit **C** peut être **inconnu** : il faudra l'**identifier** et déterminer sa structure : il faut donc l'analyser pour déterminer sa formule brute, sa structure géométrique, ses fonctions,... pour cela on utilise des méthodes physiques et chimiques basées sur les propriétés des corps purs.

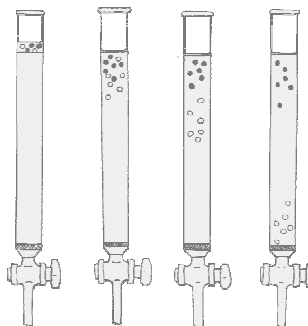
## I. Séparation et purification

La séparation des produits contenus dans un mélange est basée sur la différence de leurs propriétés physiques. Il existe différentes techniques :

- La distillation : basée sur la différence des points d'ébullition.
- La cristallisation et la précipitation : basées sur la différence de solubilité.
- L'extraction : basée sur la différence de solubilité dans deux solvants non miscibles.
- La chromatographie : basée sur la différence de partage des composés entre une phase fixe et une phase mobile.



Distillation



Chromatographie sur colonne

## II. Analyse élémentaire

Une fois que nous avons obtenu un produit pur il faudra déterminer sa composition (de quel type d'atomes il est constitué ?) : c'est l'analyse qualitative ; ensuite déterminer leurs proportions : c'est l'analyse quantitative.

### II.1. Analyse qualitative

On transforme le composé en dérivés minéraux (minéralisation) dont l'analyse est plus facile.

**Carbone et hydrogène** sont mis en évidence par des réactions de combustion. On brûle l'échantillon ( $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ) : la présence de  $CO_2$  et de l'eau indique la présence de carbone et d'hydrogène.

**N, Cl, Br, I et S** : le chauffage du produit en présence du sodium (Na) conduit à des sels minéraux faciles à analyser : cyanure, halogénure, sulfure de sodium :  $NaCN, NaX, Na_2S$ .

L'**azote** peut être aussi transformé en diazote gazeux  $N_2$ .

### II.2. Analyse quantitative

Son but est de déterminer la quantité de chacun des éléments contenus dans le composé. Elle sera exprimée en pourcentage. C'est ce qu'on appelle la composition centésimale.

Ex.

L'analyse quantitative se fait avec les mêmes réactions que l'analyse qualitative. Si on détermine avec précision les quantités de  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$  on peut déterminer les quantités de carbone, hydrogène et azote dans le composé.

Soit une masse  $m_e$  de l'échantillon sur laquelle on fera l'analyse élémentaire. Après minéralisation, le dosage des produits obtenus nous donne les masses  $m_{CO_2}$ ,  $m_{H_2O}$  et  $m_{N_2}$  correspondant respectivement aux masses de  $CO_2$ , eau et  $N_2$ .

On considère aussi les masses  $m_C$ ,  $m_H$  et  $m_N$  les masses de carbone, hydrogène et azote contenu dans la masse  $m_e$  (échantillon).

Alors:



### II.3. Détermination de la formule brute

Si on connaît la masse molaire  $M$  d'un composé et si nous avons déterminé sa composition centésimale alors on peut déterminer sa formule brute.

Soit la formule brute générale  $C_{\alpha}H_{\beta}N_{\gamma}O_{\delta}$  avec  $M$  sa masse molaire :

Alors:

### III. Recherche de la masse molaire

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer  $M$ .

#### III.1. Composé volatil

Pour ce type de composé on peut déterminer expérimentalement la densité de vapeur  $d$ .

#### III.2. Composé soluble

L'abaissement de la température de congélation (*cryométrie*) où l'élévation de la température d'ébullition (*ébulliométrie*) d'un solvant contenant un soluté de masse molaire  $M$  est donné par la loi de RAOULT:

#### III.3. Méthodes chimiques

On utilise généralement les méthodes de dosage acido-basique.

#### III.4. Spectrométrie de masse (SM)

Actuellement c'est la technique la plus utilisée (la plus fiable) pour déterminer la masse molaire  $M$ , mais elle nécessite un appareillage sophistiqué et très coûteux.

**Principe :** l'échantillon à analyser est vaporisé, ensuite bombardé par des électrons qui le transforment en cation radical après arrachement d'un électron :

$M^+$  est l'ion moléculaire. Il peut se fragmenter, par rupture de certaines liaisons, pour donner d'autres ions de masse plus faible. Ces ions sont accélérés dans un champ électrique puis déviés par un champ magnétique. Cette déviation leur donne des trajectoires différentes en fonction de leur masse et de leur charge (couramment noté  $m/e$ ).

Ils sont ensuite détectés et enregistrés sous forme de pic. Chaque pic est caractérisé par le rapport  $m/e$  :  $m$  est sa masse,  $e$  est sa charge (la charge est généralement égale à un).

Le pic ayant le  $m/e$  le plus élevée correspond à l'ion moléculaire. On l'appelle le pic moléculaire. Sa masse indique la masse molaire  $M$  du composé analysé.

## IV. Propriété physique et caractérisation chimique

Les constantes physiques et les propriétés chimiques sont liées à la structure et à la forme des molécules, et aux interactions intermoléculaires. Elles sont propres à chaque composé. Elles permettent donc de l'identifier.

### IV.1. Constantes physiques

- Température d'ébullition :
- Température de fusion :
- Indice de réfraction :
- Densité : pour un liquide : c'est le rapport entre la masse d'un volume  $V$  et la masse du même volume d'eau.  
Pour un gaz : c'est le rapport entre la masse d'un volume  $V$  et la masse du même volume d'air.  
Elle dépend de la température et de la pression (pour les gaz).

## IV.2. Caractérisation chimique

C'est l'ensemble de réactions chimiques qui permettent d'identifier le produit ou de détecter la présence de certaines fonctions (alcool, acide,...).

C'est le cas par exemple des réactions utilisées en analyse élémentaire.

On peut aussi citer le cas de l'hydrogénation : elle permet de détecter la présence de liaisons multiples.

**Ex.**

Une molécule qui absorbe une mole de  $H_2$  possède une double liaison.

Une molécule qui absorbe deux mole de  $H_2$  possède soit deux doubles liaisons soit une triple liaison.

## V. Structure et spectroscopie

### Définition:

La spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et la lumière (énergie lumineuse).

Chaque rayonnement lumineux est caractérisé par sa longueur d'onde  $\lambda$  et son énergie  $E = h\nu$ .

$\nu$  est la fréquence :

Une molécule ne peut absorber que les énergie qui la font passer d'un état  $E_1$  à un état  $E_2$  : l'énergie est quantifiée.

Lorsqu'une molécule reçoit un rayonnement lumineux (constitué de plusieurs longueur d'onde), une partie de l'énergie reçue peut être utilisée par la molécule pour passer à un état excité  $\Rightarrow$  variation de l'énergie lumineuse qui traverse l'échantillon :

$\lambda_2$  absorbée par la molécule correspond à une énergie de transition  $\Delta E = hc/\lambda_2$

Les longueurs d'onde de la lumière absorbé sont directement liées à la structure de la molécule. (structure électronique et/ou structure géométrique).

C'est le principe de la spectroscopie : en fonction des longueurs d'ondes absorbées on peut prévoir la structure de la molécule.

### V.1. Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Le rayonnement IR correspond à un domaine de longueur d'onde variant de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  à  $15 \cdot 10^{-6}$  m. (2,5 à 15  $\mu$ ; 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce domaine correspond à l'énergie de **vibration** des liaisons de la molécule. Il y'a deux types de vibrations :

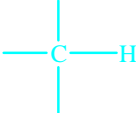
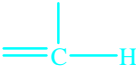






Vibration d'élongation : longueur de liaisons :

Vibration de déformation : angle entre deux liaisons :

L'absorption de la lumière IR se traduit par la variation des modes de vibrations des liaisons de la molécule (passage à un état excité). Chaque longueur d'onde (ou fréquence) est spécifique d'un type de liaison et de son environnement.



On peut citer quelques fréquences caractéristiques de certains types de liaisons :

	$\nu \text{ cm}^{-1}$
	2800 - 3000
	3030 - 3150
	3260 - 3330
	3500 - 3700
	1600 - 1680
	1000 - 1260
	1700 - 1760
	3200 - 3600

## V.2. Spectroscopie Ultra Violet (UV)

Le rayonnement UV correspond aux longueurs d'ondes comprises entre  $200 \cdot 10^{-9}$  et  $400 \cdot 10^{-9}$  m (nanomètre :  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Cette énergie correspond aux transitions électroniques (passage d'un électron d'une orbital à une autre).

Ce sont les électrons de type  $\pi$  et les électrons des doublets libres qui sont touchés par les rayonnements UV.

Le grand intérêt des spectres UV réside dans la détection des systèmes conjugués.

[La conjugaison : c'est une délocalisation des électrons dans la molécule. C'est le cas par exemple des électrons  $\pi$  dans le benzène].

### V.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Nous avons vu que la spectroscopie IR donnait des renseignements sur les groupements fonctionnels d'une molécule organique, mais peu de preuves sur sa structure. La RMN nous donne une image de la géométrie de la molécule.

On se limitera à la RMN du proton. (nucléaire : noyau H)

Le noyau d'hydrogène possède un spin. En tournant sur lui même, comme toute charge en mouvement, il crée un champ magnétique. Il possède donc un moment magnétique.

En l'absence de champ appliqué, l'orientation de ces moments magnétiques est aléatoire. En présence d'un champ magnétique, l'orientation de ces moments magnétique est soit parallèle soit anti parallèle au champ appliqué :

En irradiant la molécule ( par des fréquences radios) des noyaux d'hydrogènes absorbent des énergies qui les font passer d'un état parallèle à un état anti parallèle.

Chaque noyau absorbe les radiations en fonction de son environnement.

Le spectre RMN donne la fréquence absorbée, sous forme de pics, correspondant à une valeur  $\delta$  appelée déplacement chimique (indiqué en ppm) par rapport à une référence.

Quelques valeurs de déplacement chimique  $\delta$  (ppm) :

	$\delta$ ppm
$\text{C}-\text{CH}_3$	0,8 - 1
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{CH}-\text{C} \end{array}$	1,4 - 1,6
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,6 - 1,9
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	3,4 - 3,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	9,5 - 9,7
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2 - 2,6
$\text{R}-\text{OH}$	0,5 - 5,5

Un spectre RMN nous donne plusieurs informations :