

8°R

456/10
(3)

Levisalles et M. Jozefowicz

CHIMIE ORGANIQUE

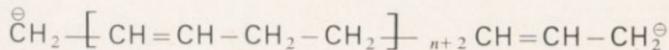
3. Composés organiques complexes.

Flammarion Sciences

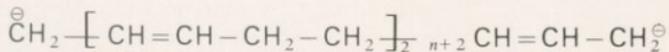
ERRATUM

P. 85, tout en bas,

lire :



au lieu de :

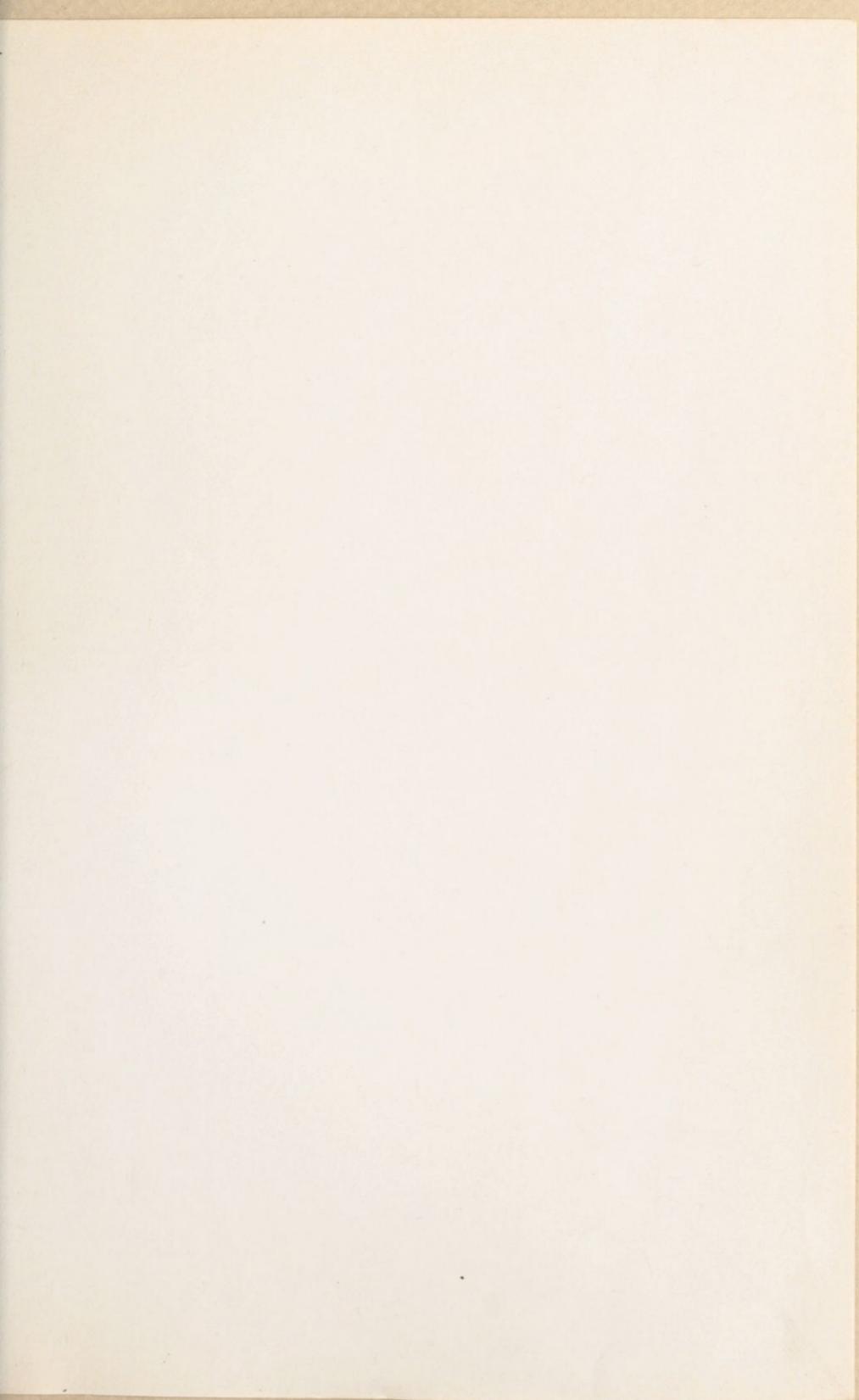


P. 139, dans le tableau 44-5 :

lire : benzothiophène *au lieu de* benthiophène

P. 161, dans le tableau 45-2 :

lire : tridigitoxoside *au lieu de* trigiditoxoside



chimie organique

3. composés organiques complexes

8°R
75640
(3)

1973 →

DL-27 3 1974-07334

F 50 177

DES MÊMES AUTEURS, CHEZ LE MÊME ÉDITEUR :

1. Généralités et fonctions simples
2. Dynamique chimique.
4. Synthèse organique.

jacques levisalles
bertrand castro
paul caubère
et marcel jozefowicz

chimie organique

3. composés organiques
complexes

flammarion sciences

20, rue de vaugirard-paris-6^e

J. Levisalles, Professeur à l'Université de Paris-VI
B. Castro, Maître de Conférences à l'Université de Nancy-I
P. Caubère, Professeur à l'Université de Nancy-I
M. Jozefowicz, Professeur à l'Université de Paris-XIII



ISBN 2-257-50061-x

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

© 1974, text and illustration by FLAMMARION.
Printed in France

Table des matières

Introduction	6
Symboles physiques et chimiques.....	7
38. Méthodes physiques de la chimie organique.....	9
39. Macromolécules organiques. Polymères.....	49
40. Composés organiques apparentés à l'acide carbonique.....	62
41. Polyènes	80
42. Polyols et époxydes-1,2.....	90
43. Aldéhydes et cétones complexes et composés apparentés.....	101
44. Composés hétérocycliques.....	128
45. Glucides	158
46. Terpènes et stérols.....	180
47. Acides aminés et substances naturelles dérivées.....	202
48. Colorants.....	232
49. Composés organiques du phosphore et du silicium.....	250
50. L'industrie chimique organique.....	266
Index	289



Introduction

L'objet de ce volume est d'étudier la structure et la réactivité des composés organiques complexes. Le premier chapitre est tout naturellement consacré aux méthodes physiques, qui sont si nécessaires pour établir rapidement la structure d'un composé organique. Les cinq chapitres suivants sont consacrés à l'étude de quelques fonctions multiples et complexes importantes. De nombreux aspects mécanistiques ne sont pas traités, puisqu'ils l'ont été dans le livre précédent. Le septième chapitre (44) reprend la notion d'aromaticité, ébauchée dans le premier livre (chapitre 5) et l'amplifie en l'étendant aux hétérocycles.

Les trois chapitres qui suivent sont consacrés aux produits naturels, glucides, terpènes et stérols, acides aminés, alcaloïdes et protéines, en n'omettant pas l'aspect historique, puisque ces substances ont joué un rôle si considérable dans l'évolution des idées en chimie et en biologie. Les trois derniers chapitres ont un aspect plus industriel : colorants, composés organiques du silicium et du phosphore, industrie chimique organique.

Les spectres présentés dans le chapitre 38 ont été enregistrés par les docteurs C. AGAMI, C. BARBARA, C. BROQUET, A. CALVET, P. COUTROT, B. GROSS, L. HAMON, M. JACQUEMARD, M. RUDLER et A. M. TOUZIN; le chapitre 39 sur les macromolécules a été relu de façon critique par le docteur J. JOZEFOWICZ; qu'ils soient tous remerciés de leur aimable collaboration.

Symboles physiques et chimiques

α : pouvoir rotatoire	h : constante de PLANCK
$[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique	<i>H</i> : champ magnétique
α : polarisabilité	<i>I</i> : spin nucléaire
γ : constante gyromagnétique	<i>I</i> : intensité lumineuse
δ : déplacement chimique	<i>J</i> : constante de couplage
ε : coefficient d'extinction molaire	k : constante de BOLTZMANN
ε : constante diélectrique	<i>K</i> : constante d'équilibre
λ : longueur d'onde	<i>l</i> : distance ou épaisseur
μ : moment dipolaire électrique	<i>M</i> : masse molaire
$\bar{\nu}$: nombre d'ondes	$[M]$: pouvoir rotatoire molaire
<i>v</i> : fréquence	<i>n</i> : indice de réfraction
φ : perméabilité magnétique	<i>N</i> : nombre d'Avogadro
<i>c</i> : vitesse de la lumière	P_M : polarisation molaire
<i>c</i> : concentration pondérale	<i>q</i> : charge électrique
<i>d</i> : densité	R_M : réfraction molaire
d : densité optique	<i>t</i> : temps
<i>e</i> : charge de l'électron	<i>T</i> : température absolue

Valeurs numériques de quelques constantes utilisées dans le texte et facteurs de conversion des unités énergétiques molaires :

$$c : 3,0 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$e : 4,80 \times 10^{-10} \text{ u.e.s. CGS}$$

point de fusion de la glace : 273 °K

$$h : 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$$

$$k : 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1}$$

$$N : 6,02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

$$R : 2 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$$

$$\ln x = 2,3 \log x$$

$$1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} = 4,184 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$= 4,336 \times 10^{-2} \text{ électron-volts} = 349,8 \text{ cm}^{-1}$$

Enthalpie de formation de la liaison O=O (supplément au tableau 1-4, livre 1) : 119,1 kcal . mole⁻¹.

38. Méthodes physiques de la chimie organique

L'identification des composés organiques et la détermination de leurs structures sont considérablement facilitées par la mise en œuvre des méthodes physiques d'analyse, auxquelles il a été fait allusion au § 3.9. Le présent chapitre est consacré à l'étude de ces méthodes.

38.1. Polarisation électrique des molécules

Lorsque l'on soumet un composé donné à l'action d'un champ électrique, ses molécules se polarisent et acquièrent un moment dipolaire électrique induit par le champ électrique. Selon que ces molécules possèdent ou non un moment dipolaire électrique permanent (tel qu'il est défini au § 5.18, livre 1), on distinguera deux cas.

38.1.1. Molécules sans moment dipolaire permanent. *Réfraction molaire*

Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ. Le facteur de proportionnalité α est la *polarisabilité* moléculaire. La *polarisation molaire* P_M est alors définie par l'équation de CLAUSIUS-MOSOTTI (38-1).

$$(38-1) \quad P_M = \frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

M est la masse moléculaire, d la densité, N le nombre d'AVOGADRO et ϵ la constante diélectrique, qui a été définie au § 28.2.4.1, et qui peut être évaluée par des mesures de capacité électrique. L'équation (38-1) est en particulier valable pour le champ électrique alternatif du rayonnement visible. Or, la relation de MAXWELL, $\epsilon \varphi = n^2$, où φ est la perméabilité magnétique et n l'indice de réfraction pour une longueur d'onde déterminée, se ramène toujours en chimie organique à $\epsilon = n^2$ car φ vaut toujours 1 pour les substances organiques, à 10^{-4} près. La polarisation

molaire se ramène alors à la *réfraction molaire* R_M donnée par l'équation de LORENTZ-LORENZ (38-2).

$$(38-2) \quad R_M = \frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

La réfraction molaire présente l'intéressante propriété d'être additive scalairement; on peut attribuer à chaque atome une quantité constante nommée *réfraction atomique*; la réfraction molaire est la somme des réfractances atomiques des atomes constituants (tableau 38-1).

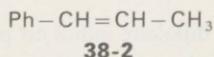
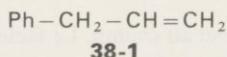
TABLEAU 38-1

**Réfractances atomiques pour la raie D du sodium (en cm^3)
et incréments structuraux**

H	1,110	N (amines primaires)	2,322
C	2,418	N (amines secondaires)	2,499
O (alcools)	1,522	N (amines tertiaires)	2,840
O (éthers)	1,643	F	1,090
O (carbonyles)	2,221	Cl	5,967
double liaison	1,733	Br	8,863
triple liaison	2,398	I	13,757

On a vu au § 28.3.2, livre 2, l'importance de la polarisabilité du nucléofuge dans la réactivité des substrats dans les réactions S_N2 .

La polarisabilité se trouve en général exaltée par la conjugaison de deux systèmes d'électrons π (cf. § 38.5.2). La réfraction moléculaire permet donc de distinguer des isomères conjugué et non conjugué, comme 38-1 et 38-2.



$$R_{38-2} - R_{38-1} = 1,20 \text{ cm}^3$$

38.1.2. *Molécules douées d'un moment dipolaire permanent (Debye)*

La polarisation molaire prend la forme de l'équation (38-3) :

$$(38-3) \quad P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

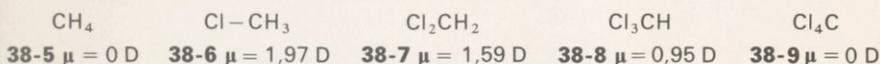
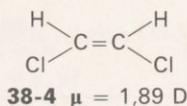
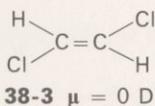
Le moment dipolaire électrique μ est exprimé en Debye, D ($1\text{D} = 10^{-18}$ ues CGS).

On peut donc mesurer le moment dipolaire permanent d'une molécule de deux façons :

a) en se fixant une fréquence connue (et faible) pour le champ électrique alternatif et en faisant varier la température ; de la variation de P_M on tire facilement μ^2 ;

b) en observant P_M , d'une part avec une fréquence faible du champ électrique alternatif et d'autre part avec une fréquence suffisamment élevée pour que les dipôles n'aient pas le temps de se réaligner avec le champ électrique (en pratique, la fréquence élevée du champ électrique des radiations électromagnétiques visibles convient parfaitement). La différence observée permet de calculer μ^2 .

Dans les deux cas, on obtient la valeur de μ^2 , c'est-à-dire le carré du module du vecteur $\vec{\mu}$, qui représente le moment dipolaire moléculaire. On ne peut donc, sans hypothèse supplémentaire, orienter ce moment par rapport à la molécule. On peut toutefois considérer ce moment moléculaire comme la *somme géométrique* des moments dipolaires relatifs à chaque liaison de la molécule. L'expérience confirme cette façon de voir, comme le montrent les exemples des composés **38-3** et **38-4** d'une part, et **38-5** à **38-9** d'autre part. L'importance des mesures de moment dipolaire pour étudier la stéréochimie des molécules est évidente (cf. **38-3** et **38-4** par exemple).



Exercice 38 a. Calculer les valeurs des modules et les directions des moments dipolaires C-H et C-Cl dans le méthane et ses dérivés chlorés (**38-5** à **38-9**), en supposant que les angles de valence sont égaux à $109,5^\circ$ et que le dipôle C-Cl a son extrémité négative sur le chlore. Les valeurs obtenues permettent-elles de rendre compte de la valeur observée pour le *trans*-dichloroéthylène **38-3** ? Faire les commentaires appropriés.

Exercice 38 b. Calculer le pourcentage de caractère ionique des groupes C=O et C≡N sachant que les longueurs de liaison et les moments dipolaires sont les suivants :

Groupe	Longueur (en Å)	μ (en Debye)
C=O	1,22	2,7
C≡N	1,16	4,0

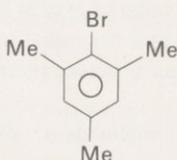
Exercice 38 c. Connaissant le moment dipolaire du chlorobenzène, $\mu = 1,69$ Debye, évaluer les moments dipolaires des *ortho*, *méta* et *para*-dichlorobenzènes.

Exercice 38 d. En admettant la valeur de 3,2 Debye pour le moment dipolaire (évalué) de l'isomère *synclinal* du dichloro-1,2 éthane gazeux et connaissant les valeurs mesurées du moment dipolaire, 1,12 D à 32 °C, 1,54 D à 270 °C, calculer la proportion d'isomère *synclinal* à 32 °C et à 270 °C, et en tirer la différence d'enthalpie entre les isomères.

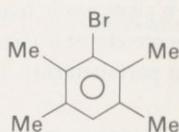
Exercice 38 e. Interpréter les variations du moment dipolaire dans les dérivés suivants du bromobenzène et du nitrobenzène.



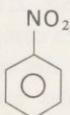
38-10
 $\mu = 1,55 \text{ D}$



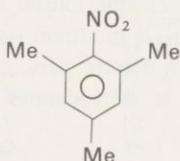
38-11
 $\mu = 1,52 \text{ D}$



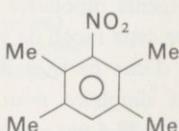
38-12
 $\mu = 1,55 \text{ D}$



38-13
 $\mu = 4,03 \text{ D}$



38-14
 $\mu = 3,67 \text{ D}$



38-15
 $\mu = 3,62 \text{ D}$

38.2. Interactions intermoléculaires

La connaissance de la polarisabilité et du moment dipolaire permanent d'une molécule permet d'évaluer les interactions *intermoléculaires*. Comme ces interactions conditionnent un certain nombre de propriétés physiques couramment utilisées pour la caractérisation des composés organiques, il convient de rappeler ici leur origine.

En phase gazeuse, les molécules d'un corps pur ou d'un mélange peuvent être considérées, en général, comme totalement indépendantes : la distance moyenne entre deux molécules est bien supérieure au diamètre moyen d'une molécule. En revanche, dans les phases condensées (liquide, vitreuse ou solide), les molécules sont en contact direct avec les molécules les plus proches, vers lesquelles elles sont attirées par des forces faibles, dites *forces* de VAN DER WAALS. Ces forces sont dues à trois types d'interactions :

38.2.1. Interactions d'orientation (Keesom)

Ces interactions sont dues aux forces d'attraction entre dipôles électriques permanents et conduisent à une énergie d'attraction, donnée par la relation (38-4), où μ_1 et μ_2 représentent les moments dipolaires électriques de deux molécules.

$$(38-4) \quad E = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{l^6} \times \frac{1}{kT}$$

38.2.2. Interactions d'induction (Debye)

Une molécule polarisable (de polarisabilité α_1) peut acquérir un dipôle induit sous l'influence d'une deuxième molécule (de moment dipolaire μ_2), ce qui conduit à une énergie d'attraction

$$E_1 = \frac{-\alpha_2 \mu_1^2}{l^6}$$

Par raison de symétrie, on a également une énergie d'attraction

$$E_2 = \frac{-\alpha_1 \mu_2^2}{l^6}$$

et l'énergie totale d'induction est donnée par la relation (38-5)

$$(38-5) \quad E = - \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{l^6}$$

38.2.3. Interactions de dispersion (London)

Ces interactions, les plus faibles, sont dues à une synchronisation des mouvements des électrons dans les deux molécules. L'énergie correspondante est de la forme (38-6) :

$$(38-6) \quad E = - \frac{3h}{2l^6} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

où ν_1 et ν_2 sont les fréquences propres d'oscillation électronique, que l'on tire de l'examen des courbes de dispersion optique (variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde).

38.2.4. Rayons de Van der Waals

Ces forces d'interaction sont toutes de la forme $\frac{A}{l^6}$ et sont attractives. A courte distance apparaissent des forces répulsives (dues à la répulsion des

nuages électroniques). La distance qui correspond à l'équilibre entre les forces d'attraction et les forces de répulsion est appelée rayon de VAN DER WAALS de la molécule (considérée comme une sphère), ou de l'atome (Cl par exemple) ou du groupe d'atomes (CH₃ par exemple), lorsque l'on ne peut considérer la molécule comme sphérique. Le rayon de VAN DER WAALS d'un atome ou d'un groupe d'atomes est une constante de cet atome ou de ce groupe d'atomes et permet d'expliquer qualitativement les enthalpies d'interaction entre groupes *cis* axiaux sur un cyclohexane substitué **38-16** (cf. tableaux 38-2 et 38-3).

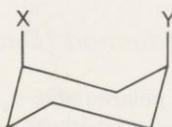
**38-16**

TABLEAU 38-2

Rayons de Van der Waals de quelques atomes et groupements fréquemment rencontrés en Chimie organique
(en Ångstroms)

H : 1,2	N : 1,5	F : 1,35
Me : 2,0	P : 1,9	Cl : 1,80
C ₆ H ₅ (épaisseur) : 1,7	O : 1,4	Br : 1,95
	S : 1,85	I : 2,15

TABLEAU 38-3

Enthalpies d'interaction entre groupes *cis* axiaux sur un cyclohexane disubstitué **38-16**

X	Y	Enthalpie (en cal/mole)
OH	OH	1 900
OAc	OAc	2 000
OH	Me	1 900 à 2 400
Me	Me	3 700

38.2.5. La liaison hydrogène

Il existe cependant un certain nombre de cas où on observe expérimentalement (par radiocristallographie par exemple) que la distance entre deux atomes non

liés est inférieure à la somme des rayons de VAN DER WAALS. Ces cas sont toujours associés à ce que l'on nomme un pont ou une liaison hydrogène. Dans ces cas, on a deux groupes X et Y-H disposés de telle façon que la distance X...H est inférieure à la somme des rayons de VAN DER WAALS. X a toujours une paire d'électrons non liants polarisables et Y est toujours beaucoup plus électronégatif que H ; il y a attraction électrostatique de la paire d'électrons de X par le noyau de H (les électrons de la liaison Y-H étant attirés par Y par effet inductif). X peut être un atome (N, O, S, halogène) ou un groupe d'atomes (double liaison, triple liaison, noyau benzénique).

Une telle liaison hydrogène possède une « énergie de liaison » appréciable (5 à 10 kcal/mole). Cette « énergie de liaison » vient s'ajouter aux forces de VAN DER WAALS mentionnées au paragraphe précédent pour assurer la cohésion des phases condensées. Une liaison hydrogène peut se faire entre deux groupes X et Y-H d'une même molécule, à la condition que ces groupes soient convenablement disposés dans l'espace. Elle joue un rôle important dans la détermination des équilibres tautomériques et conformationnels. Enfin, la force de la liaison Y-H est diminuée par l'existence d'une liaison hydrogène Y-H...X. Cette diminution peut être observée de différentes façons ; la plus employée est la spectroscopie de vibrations (§ 38-7-3).

38.3. Propriétés physiques liées aux interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires sont implicitement mises en cause dans certaines des propriétés physiques auxquelles il a été fait allusion dans les chapitres 7 à 22 (livre 1) : points d'ébullition et de fusion. Avant d'examiner brièvement comment interviennent ces interactions intermoléculaires, il convient de définir deux notions qui sous-tendent les comparaisons qui seront faites dans les paragraphes suivants.

38.3.1. Notions d'homomorphisme et d'isoélectronie

L'insertion d'une molécule dans un milieu condensé hautement ordonné (liquide) se fait de façon plus ou moins aisée, selon que la molécule est très semblable, ou très différente, des molécules du milieu condensé. Même si elle est identique à celles-ci, sa forme peut avoir de l'importance (critère de symétrie cf. § 38.3.3). On définira donc une notion d'*homomorphisme* : deux composés sont

homomorphes (ont même forme), si, pour passer de la formule de l'un à la formule de l'autre, on remplace un atome ou un radical par un autre de grosseur analogue. Ainsi, le méthanol et l'éthane sont homomorphes car pour passer de l'un à l'autre, on remplace OH par CH₃ et *vice-versa* : les deux molécules ont la symétrie moyenne d'un cylindre. De même, le chlorure de méthyle et le méthanethiol sont homomorphes du méthanol et de l'éthane. En revanche, le méthane ne peut être considéré comme homomorphe du méthanol ou de l'éthane, car l'hydrogène qu'il faudrait remplacer par OH ou CH₃ est beaucoup plus petit que ces radicaux, et le méthane a la symétrie moyenne d'une sphère. On notera que l'on emploie quelquefois les termes d'*isostère* (volume égal) au lieu d'homomorphe et d'*isostérie* au lieu d'homomorphisme.

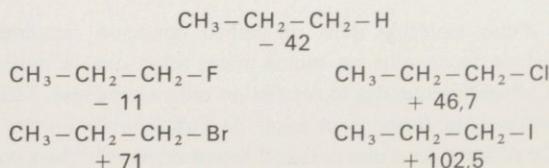
Pour que les comparaisons relatives aux points d'ébullition soient significatives, il est souvent utile que les composés comparés aient en outre des masses moléculaires et des structures électroniques aussi voisines que possible. C'est le cas du méthanol ($M = 32$) et de l'éthane ($M = 30$). En pratique, ces deux composés sont *isoélectroniques*, car ils ont le même nombre d'électrons, disposés de façon semblable. En revanche, ni le chlorure de méthyle, ni le méthanethiol ne sont isoélectroniques avec l'éthane et le méthanol, mais ils sont isoélectroniques l'un avec l'autre.

38.3.2. Température d'ébullition

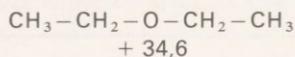
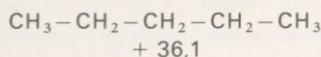
C'est une constante très employée pour les corps purs liquides, mais elle renseigne très peu par elle-même sur la structure des molécules de ces corps purs : sous une pression donnée, un liquide pur a une température d'ébullition fixe et reproductible qui peut servir à caractériser ce corps pur.

Il convient toutefois de noter certaines généralisations intéressantes pour le cas des composés organiques homomorphes (les points d'ébullition qui suivent sont donnés en °C sous 1 atmosphère).

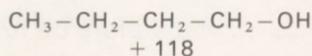
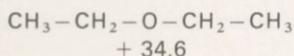
1) La substitution d'un halogène à un hydrogène augmente le point d'ébullition d'autant plus que l'halogène est plus lourd (augmentation de la masse moléculaire, de la polarisabilité et du moment dipolaire).



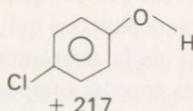
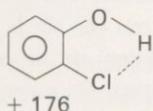
2) En l'absence de liaison hydrogène ou de moment dipolaire électrique important, la substitution de CH_2 par O ne change guère le point d'ébullition (faible changement de la polarisabilité).



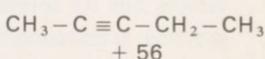
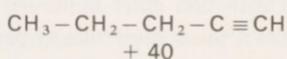
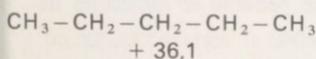
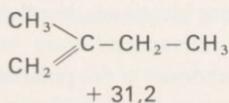
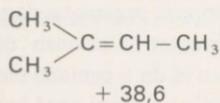
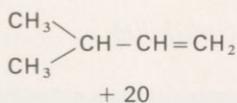
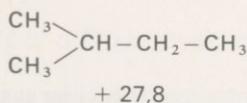
3) La possibilité de liaisons hydrogène *intermoléculaires* augmente beaucoup le point d'ébullition.



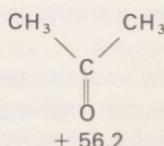
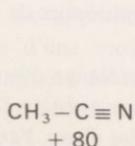
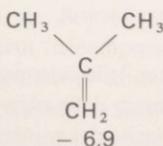
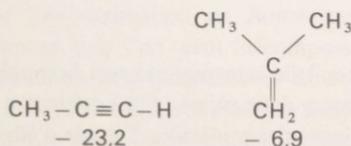
La possibilité de liaisons hydrogène *intramoléculaires* l'abaisse.



4) La présence de liaisons multiples augmente le point d'ébullition d'autant plus que ces liaisons multiples sont plus substituées (noter qu'une liaison double monosubstituée *abaisse* le point d'ébullition).



5) La présence de moments dipolaires permanents importants augmente le point d'ébullition.



Toutes ces généralisations sont aisément intelligibles en notant que l'augmentation d'un point d'ébullition coïncide toujours avec une augmentation des forces intermoléculaires.

Exercice 38 f. Classer par point d'ébullition croissant le propane, le propène, le propyne, l'éthanal, l'acétonitrile, l'éthanol, l'oxyde de méthyle.

38.3.3. *Température de fusion*

C'est également une constante physique très employée pour les corps purs solides, et d'un emploi plus facile que la température d'ébullition (sa détermination ne nécessite notamment que des quantités de matière très faibles). Mais c'est en revanche une constante physique qui renseigne très peu sur la structure du corps pur. A la différence de la température d'ébullition, on ne peut guère faire de généralisations utiles pour les composés organiques. On notera cependant que le critère de symétrie, qui est évidemment important pour l'empilement des molécules dans les cristaux, et donc pour l'énergie de réseau du cristal, permet de rendre compte de la température de fusion élevée des corps à molécule hautement symétrique.

38.3.4. *Solubilité*

A la différence des deux propriétés précédentes, qui étaient liées aux interactions entre molécules identiques, la solubilité d'un composé organique dans un solvant est liée aux interactions entre molécules différentes. L'examen des moments dipolaires électriques et des polarisabilités de l'eau et du *n*-pentane montre que les forces d'attraction entre molécules d'eau et molécules d'eau sont beaucoup plus élevées que les forces d'attraction entre molécules de pentane et molécules de pentane, et entre molécules d'eau et molécules de pentane.

Il en résulte que les molécules d'eau vont s'associer de préférence aux molécules d'eau, et que le mélange eau-pentane ne sera pas homogène mais comportera deux phases, l'une contenant la presque totalité des molécules d'eau, l'autre la presque totalité des molécules de pentane.

En revanche, un mélange d'eau et d'acétonitrile sera parfaitement homogène, alors que le mélange eau-oxyde d'éthyle formera deux phases, l'une contenant en majorité des molécules d'eau, l'autre en majorité des molécules d'oxyde d'éthyle.

Il importe de souligner que la différence de solubilité dans l'eau entre le pentane et l'oxyde d'éthyle tient plus à la possibilité de liaisons hydrogène entre l'eau et l'oxyde d'éthyle qu'à la considération des forces de VAN DER WAALS. L'existence ou la non existence de liaisons hydrogène joue un rôle très important dans les solubilités mutuelles des composés organiques et minéraux.

Lorsque les structures sont analogues, les forces entre molécules différentes et entre molécules identiques sont voisines : les molécules s'associent de façon indifférente et l'on a une bonne solubilité mutuelle. Si les structures sont très différentes, les forces intermoléculaires seront très différentes : les molécules s'associent de façon sélective et l'on a une solubilité mutuelle médiocre ou nulle.

Lorsqu'il s'agit de la solubilité d'un solide organique dans un solvant, l'énergie de réseau du cristal influe sur la solubilité. Le critère de symétrie, invoqué à propos de la fusion, joue un rôle parallèle pour la solubilité : l'isomère le plus symétrique est le moins aisément soluble.

La connaissance de la solubilité dans un solvant organique connu, d'un composé organique de structure inconnue permet donc de faire des hypothèses raisonnables sur la structure en question.

38.4. Spectroscopie moléculaire. Généralités

38.4.1. Loi d'Einstein et approximation de Born-Oppenheimer

L'interaction entre molécules et radiations électromagnétiques est régie par la quantification des niveaux d'énergie à l'intérieur des molécules et la loi d'EINSTEIN (38-7),

$$(38-7) \quad \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}c$$

où ΔE est l'énergie de la transition entre deux niveaux de la molécule. Il en résulte que seules certaines radiations de fréquences définies seront absorbées ou émises par une molécule donnée, qui passe ainsi d'un niveau d'énergie à un autre. En raison du grand nombre de niveaux existant dans une molécule, l'interprétation des transitions serait rendue particulièrement difficile si l'on ne faisait l'hypothèse que l'approximation de BORN-OPPENHEIMER est applicable; cette hypothèse suppose que l'on peut décomposer l'énergie d'une molécule en énergie de translation non quantifiée et en énergies quantifiées de rotation, de vibration et d'excitation électronique. L'expérience démontre d'ailleurs que cette hypothèse se vérifie de façon assez satisfaisante.

En pratique, les raies fines, correspondant chacune à une transition déterminée, ne sont bien observables qu'en phase gazeuse. En phase condensée, les spectres ne montrent qu'exceptionnellement des raies fines; ils se présentent plutôt sous forme de massifs, qui sont les enveloppes des multiples raies qui peuvent se présenter. Ces enveloppes ont toutefois des maximums bien déterminés, dans des conditions physiques définies, et peuvent servir à caractériser les molécules organiques.

En principe, les molécules organiques peuvent absorber ou émettre de l'énergie électromagnétique en passant d'un niveau quantifié à un autre. En pratique, sauf dans quelques cas particuliers qui seront examinés dans un autre chapitre, les molécules organiques absorbent de l'énergie, mais n'en émettent pas : les températures nécessaires pour que les molécules émettent de l'énergie sont en effet si élevées que les molécules seraient détruites avant d'avoir la possibilité d'émettre de l'énergie.

38.4.2. Lois d'absorption de la lumière

L'absorption des radiations électromagnétiques est régie expérimentalement par les lois de BEER et de LAMBERT.

38.4.2.A. *Loi de LAMBERT.* La fraction de lumière absorbée est indépendante de l'intensité de la lumière incidente, mais dépend de l'épaisseur de matière traversée. La loi de LAMBERT est toujours vérifiée si le milieu est homogène et isotrope. Elle se traduit par la relation (38-8) :

$$(38-8) \quad \mathbf{d} = -\log \frac{I}{I_0} = kl$$

où \mathbf{d} est la densité optique, I_0 et I sont les intensités lumineuses incidente et émergente, l est l'épaisseur traversée et k est le coefficient d'extinction.

38.4.2.B. *Loi de BEER.* La fraction de lumière absorbée par unité d'épaisseur est proportionnelle au nombre de molécules qui absorbent. Cette loi se traduit par la relation (38-9) :

$$(38-9) \quad k = \varepsilon \frac{p}{MV}$$

où p est le poids de substance absorbante, de masse moléculaire M , présente dans un volume V de solution, c_M la concentration molaire et ε est le coefficient d'extinction molaire.

La loi de BEER peut ne pas être vérifiée, dans les cas suivants :

- a) s'il y a beaucoup de diffusion de la lumière (inversement proportionnelle à λ^4);
- b) s'il y a luminescence (réémission de lumière de longueur d'onde plus grande);
- c) s'il y a dissociation de l'espèce absorbante.

L'ensemble des lois de BEER et de LAMBERT s'exprime par la relation (38-10).

$$(38-10) \quad d = \frac{\epsilon l p}{MV} = \epsilon c_M$$

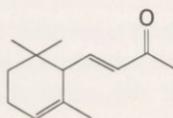
ϵ est caractéristique du groupe donnant lieu à l'absorption.

Exemple : solution de β -carotène (5 mg) dans CHCl_3 (1 litre).

$$l = 1 \text{ cm} \quad d = 1,0, \quad M = 536 \quad \text{à } 480 \text{ nm};$$

on trouve $\epsilon = 107\,000$, ce qui est un des coefficients d'extinction molaire les plus élevés que l'on connaisse.

Exercice 38 g. A 228 nm, une solution d' α -ionone **38-17** (9,6 mg) dans l'éthanol (1 l) présente un maximum avec une densité optique $d = 0,7$ pour un trajet optique de 1 cm. Calculer le coefficient d'extinction molaire ϵ de l' α -ionone et la concentration molaire d'une solution présentant à 228 nm une densité optique de 0,49, pour un trajet optique de 1 mm.



38-17

38.4.3. Probabilité de transition

On peut en effet constater que la quantification ne suffit pas à justifier l'absorption de la lumière. L'échange d'énergie entre photon et molécule doit aussi être permis par les règles de sélection, basées notamment sur des considérations de symétrie.

Pour une molécule organique, on peut montrer que la probabilité de transition P (probabilité pour que l'échange d'énergie se fasse effectivement) est reliée à ϵ par

la relation $\varepsilon \approx 10^5 P$. Comme P ne peut être supérieur à 1, on constate que le coefficient d'extinction du carotène est bien un des plus élevés possibles.

Lorsque $1 > P > 10^{-1}$ la transition est dite permise.

Lorsque $P < 10^{-1}$ la transition est dite interdite.

La détection de coefficients ε de l'ordre de l'unité ne présente pas de difficulté expérimentale : on peut donc observer sans trop de difficulté des transitions « interdites ».

38.5. Spectres d'excitation électronique

Ces spectres s'étendent dans un domaine de longueur d'onde allant du rouge à l'ultraviolet moyen (200 à 800 nm, 12 500 à 50 000 cm^{-1}). La figure 38-1 montre la redistribution d'électrons lors du passage de l'état fondamental à l'état excité dans quelques cas intéressants. Les électrons les plus facilement excités sont ceux des orbitales moléculaires occupées les plus hautes en énergie : électrons des paires d'électrons libres de l'oxygène, de l'azote, des halogènes ou des orbitales π (éthylène, benzène).

38.5.1. Solvants

Dans la très grande majorité des cas, les spectres électroniques sont enregistrés en solution ; il est donc important de connaître les limites imposées par les solvants, qui peuvent eux-mêmes contenir des paires d'électrons libres ou des paires d'électrons π (tableau 38-4).

TABLEAU 38-4

Solvants et limites inférieures d'utilisation (en nm)

CS_2	400	CHCl_3	245
Me_2CO	320	MeOH , EtOH	200
PhH	290	Et_2O	200
AcOEt	260	cyclo C_6H_{12} , C_6H_{14}	180
CCl_4	260		

Il importe également de savoir qu'un changement de solvant peut déplacer la position en longueur d'onde et en coefficient d'extinction du maximum d'absorption (tableau 38-5).

TABLEAU 38-5

**Influence de la polarité du solvant
sur la position des maxima de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3$**

	Constante diélectrique ϵ	λ_{max} π	ϵ_{max} $\rightarrow \pi^*$	λ_{max} $n \rightarrow$	ϵ_{max} π^*
C_6H_{14}	1,89	229,5	12 600	327	40
Et_2O	4,34	230	12 600	326	40
CHCl_3	4,80			318	40
EtOH	24,3	237	12 600	315	89
MeOH	33,6	238	10 700	312	55
OH_2	80,4	244	10 000	305	95

38.5.2. Chromophores et transitions électroniques

Un groupe renfermant des électrons facilement excitables est appelé *chromophore*. Le mot de chromophore (*en grec* : porteur de couleur) a été d'abord appliqué à quelques groupements caractéristiques, dont la présence est nécessaire pour qu'un corps soit coloré, donc pour qu'il absorbe la lumière visible. Le terme a été étendu ensuite à tout groupement provoquant une absorption de lumière, fût-ce dans le domaine ultraviolet ou infrarouge. La figure 38-1-A montre les excitations responsables de l'absorption de quelques chromophores simples, et la figure 38-1-B, les courbes d'absorption correspondantes.

38.5.2.A. Dans l'éthylène, la première transition possible fait passer un électron de l'orbitale π à l'orbitale π^* (transition $\pi \rightarrow \pi^*$): elle correspond à une longueur d'onde de 180 nm environ et n'est pas normalement visible avec un appareil de performance moyenne. La transition est permise et possède un coefficient d'extinction élevé.

38.5.2.B. Dans l'acétone, la première transition possible fait passer un électron d'une orbitale non liante (n) sur l'oxygène à l'orbitale π^* , tandis que la deuxième, d'énergie plus élevée, fait passer un électron de l'orbitale π à l'orbitale π^* . La première transition interdite a un coefficient d'extinction faible ($\epsilon = 20$) dans une région moyenne du spectre (270 nm); la deuxième transition permise possède un coefficient d'extinction élevé, mais se trouve dans une région peu accessible du spectre (160 nm).

38.5.2.C. Dans le butadiène, la conjugaison entre les deux doubles liaisons (équivalentes) a pour résultat de rapprocher en énergie l'une des orbitales π (occupées) et l'une des orbitales π^* (non occupées). La transition permise se trouve déplacée vers les longueurs d'ondes plus grandes (225 nm) et est facilement observable.

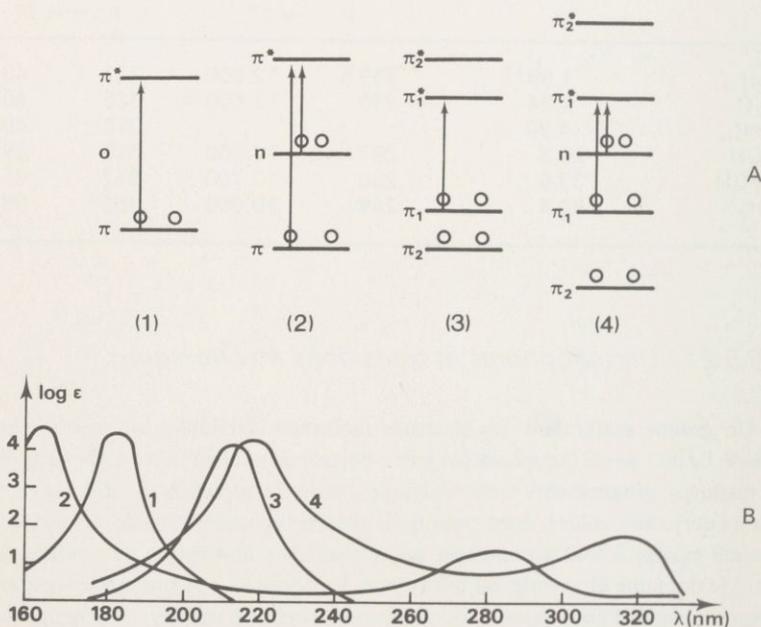


FIG. 38-1. — Transitions électroniques lors de l'absorption du rayonnement ultraviolet et courbes d'extinction correspondantes dans le cas : (1) de l'éthylène ; (2) de l'acétone ; (3) du butadiène-1,3 ; (4) de la butène-1 one-3.

38.5.2.D. Le même phénomène peut être observé dans le cas des orbitales π et π^* de la buténone, où les liaisons $C=O$ et $C=C$ sont conjuguées : le maximum se trouve déplacé vers 215 nm. Par surcroît, l'abaissement en énergie de l'orbitale π^* rend la transition $n \rightarrow \pi^*$ plus facile; elle se produit vers 320 nm.

Ces exemples simples montrent l'utilité des spectres d'excitation électronique en chimie organique. Cette utilité s'accroît encore de ce que des règles empiriques ont pu être dégagées pour déterminer le maximum d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ des diènes et des cétones conjuguées. Ces règles empiriques sont indiquées aux chapitres 41 et 43.

38.6. Pouvoir rotatoire. Dispersion rotatoire

On a indiqué au § 4.1.2 (livre 1) l'influence exercée par un composé chiral sur la lumière polarisée. A une longueur d'onde λ et pour une solution de concentration c d'épaisseur l , cette influence se traduit par une rotation α_λ du plan de polarisation de la lumière, ce plan étant lui-même défini par la direction du rayon lumineux et la direction du vecteur champ électrique. L'expression de α_λ est donnée par la relation (38-11).

$$(38-11) \quad \alpha_\lambda = [\alpha]_\lambda c l$$

c est exprimé en g/cm^3 et l en dm.

$[\alpha]_\lambda$, *pouvoir rotatoire spécifique*, est caractéristique d'un corps chiral, mais varie avec l'état physique ou le solvant. A $[\alpha]_\lambda$, on préfère souvent $[M]_\lambda$, qui est le *pouvoir rotatoire moléculaire*, et qui est défini par la relation (38-12).

$$(38-12) \quad [M]_\lambda = [\alpha]_\lambda \frac{M}{100} = \frac{\alpha_\lambda}{l c_M \cdot 100}$$

c_M est la concentration molaire en mole/cm³.

$[M]_\lambda$ varie avec la longueur d'onde, et l'on peut tracer un diagramme représentant $[M]$ en fonction de λ . On a ainsi une courbe de dispersion rotatoire qui peut se présenter sous deux aspects (Fig. 38-2) :

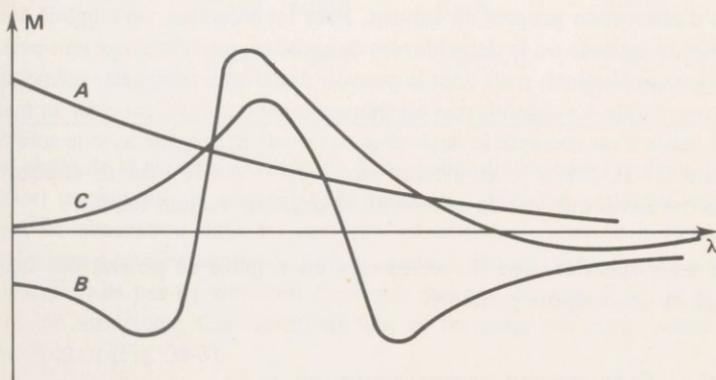


FIG. 38-2. — Courbes de dispersion rotatoire. A : courbe monotone. B : courbe avec effet Cotton positif. C : courbe avec effet Cotton négatif.

1) Courbe monotone (A) : c'est le cas de substances qui n'ont pas de bande d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde considéré.

2) Courbe à double extremum (B) ou (C) : c'est le cas de substances ayant une ou plusieurs bandes d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde considéré.

On dit que l'on a alors un *effet* COTTON qui est positif si le maximum précède le minimum (courbe *B*), négatif dans le cas contraire (courbe *C*).

Lorsque l'on étudie la structure d'un corps optiquement actif, l'emploi judicieux de la dispersion rotatoire permet souvent de faire des progrès rapides, surtout pour les détails stéréochimiques de la structure.

38.7. Spectres de vibration

Les spectres de vibration peuvent être observés soit par absorption de rayonnement infrarouge (250 à $10\,000\text{ cm}^{-1}$), soit par effet RAMAN (diffusion de la lumière visible avec changement de fréquence). Les deux méthodes sont complémentaires, car elles ont des règles de sélection différentes.

38.7.1. Présentation physique des échantillons

Il importe de souligner que les spectres de vibration peuvent être enregistrés sur des solides, des liquides et des gaz. On préfère souvent les enregistrer en solution (pour éviter les associations par exemple), ou en suspension dans un liquide (pour les solides). Dans ce cas, il faut naturellement tenir compte des bandes d'absorption propres du solvant. Pour les solutions, on emploie souvent le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone, qui n'interagissent pratiquement pas avec le soluté, mais dont le pouvoir dissolvant, pour cette même raison, est souvent faible. Le chloroforme est fréquemment employé, car c'est un meilleur solvant, mais il est susceptible de donner des ponts hydrogène avec le soluté, par sa liaison C-H. L'eau et les alcools sont à éviter (en IR) car ils attaquent les fenêtres des cuves qui sont en général en chlorure de sodium fondu.

Pour les suspensions (en IR seulement), on emploie en général une huile de paraffine ou un composé perfluoré.

38.7.2. Fréquences caractéristiques

Le nombre de modes fondamentaux de vibration d'une molécule contenant n atomes est limité par la mécanique classique à $3n - 6$ ($3n - 5$ si la molécule est linéaire). Avec les molécules simples, on vérifie l'existence de ces modes fondamentaux de vibrations. Pour les molécules complexes, cette vérification est plus difficile. Toutefois, on peut montrer que certaines fréquences caractéristiques, correspondant à des modes de vibration donnés, se retrouvent *chaque fois* qu'un

groupe donné d'atomes est présent dans la molécule. On distingue ainsi les vibrations d'élongation des liaisons et les vibrations de pincement et de torsion des angles valentiels, les premières ayant en général des énergies plus élevées que les secondes. Pour un groupement donné, CH_3 par exemple, ou OH , ces vibrations ont des fréquences, ou des nombres d'ondes, caractéristiques qui se retrouvent dans toutes les molécules renfermant un groupement CH_3 ou un groupement OH . Cela permet une véritable analyse fonctionnelle par spectroscopie, beaucoup plus efficace que celle que l'on peut faire avec la spectroscopie d'excitation électronique. Le tableau 38-6 donne les nombres d'ondes caractéristiques moyens de quelques vibrations d'élongation fréquemment rencontrées dans les spectres des composés organiques.

TABLEAU 38-6
Nombres d'ondes caractéristiques moyens
de quelques vibrations d'élongation (en cm^{-1})

$\equiv\text{C}-\text{H}$	3 300	$\text{C}-\text{F}$	1 100	>C=C<	1 650
$=\text{C}-\text{H}$	3 050	$\text{C}-\text{Cl}$	650	$\text{C}=\text{O}$	1 700
$\text{>C}-\text{H}$	2 960	$\text{C}-\text{Br}$	560	$\text{C}=\text{N}$	1 650
$-\text{O}-\text{H}$	3 650	$\text{C}-\text{I}$	500	$\text{C}\equiv\text{C}$	2 050
$\text{>N}-\text{H}$	3 350	$\text{C}-\text{O}$	1 050	$\text{C}\equiv\text{N}$	2 100
		$\text{C}-\text{C}$	900	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	1 950 (IR) et 1 100 (Raman)

Les règles de sélection différentes de l'absorption (infrarouge) et de la diffusion (RAMAN) permettent de mettre en évidence par diffusion certaines raies non visibles en absorption dans les cas trop symétriques. Ainsi les oléfines et les acétyléniques complètement substitués (comme d'ailleurs l'éthylène et l'acétylène) ne présentent-ils pas de vibration apparente pour les liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$ en absorption infrarouge. Ces vibrations sont en revanche très bien visibles en diffusion RAMAN (Fig. 38-3).

Exercice 38 h. Comparer les spectres de vibration infrarouge et Raman du tétraméthyléthylène (Fig. 38-3) et commenter l'intensité de la bande vers $1\,700\text{ cm}^{-1}$.

Dans un grand nombre de cas, la connaissance de la fréquence d'élongation d'une liaison permet de se faire une idée de l'environnement de cette liaison, comme le montre le tableau 38-7 dans le cas de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

Le Public

Premier et deuxième cycles des universités (Science et Médecine)

Classes préparatoires des grandes écoles

Instituts universitaires de technologie

Enseignants du second degré

Ingénieurs

Les Auteurs

J. LEVISALLES, Professeur à l'Université de Paris VI

M. JOZEFOWICZ, Professeur à l'Université de Paris XIII

Le Livre

Les fonctions complexes de la chimie organique, importantes pour l'industrie ou la biologie, étudiées dans un texte où les exercices alternent avec l'exposé des notions fondamentales.

BIBLIOTHEQUE NATIONALE DE FRANCE



3 7502 00300485 2

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX^e siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012.

Avec le soutien du

