

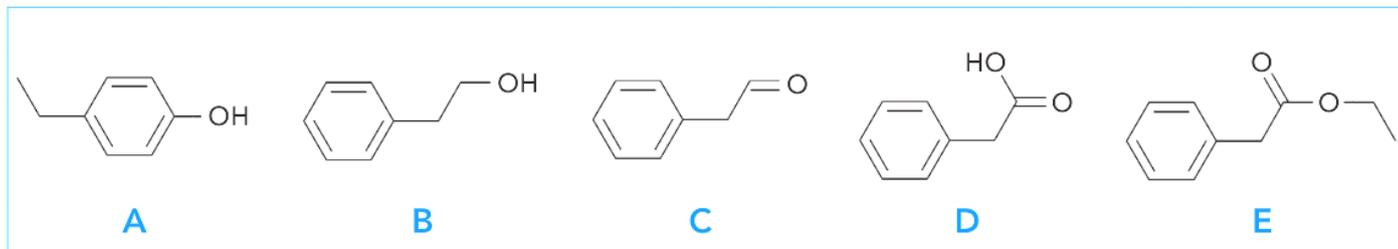
Documents

■ Odeurs, arômes, parfums

Le 4-éthylphénol **A** contribue à donner à certains vins une odeur désagréable, de sueur ou de cuir, détectable dès que sa teneur dépasse $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le 2-phényléthanol **B** est naturellement présent dans les essences de rose, de géranium et dans certains vins blancs. Le phényléthanal **C** a été mis en évidence dans des céréales, dans le chocolat et dans diverses fleurs.

Des insectes l'utilisent pour communiquer. L'acide phényléthanoïque **D** est un solide qui présente une odeur florale et sucrée ; l'un de ses dérivés le phényléthanoate d'éthyle **E** participe à l'arôme du miel. Bien que présents dans de nombreuses substances naturelles, ces composés sont synthétisés industriellement.

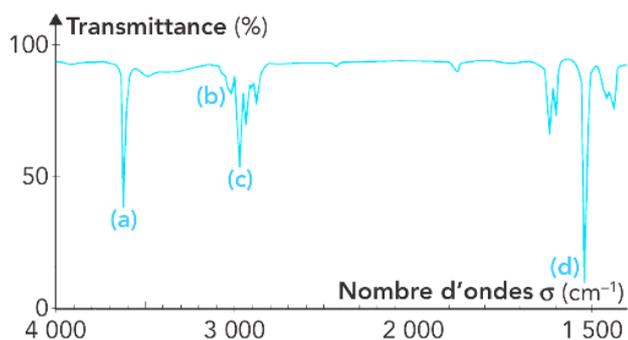


■ Analyses spectrales

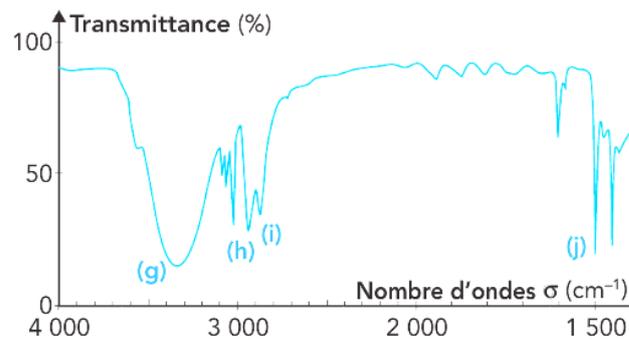
Les documents 1 et 2 donnent respectivement des extraits des spectres infrarouge des composés **A** et **B**.

Le spectre du composé **A** a été obtenu à partir d'une solution diluée de **A** dans le tétrachloro-méthane CCl_4 alors que celui du composé **B** l'a été à partir d'un film de **B** pur à l'état liquide.

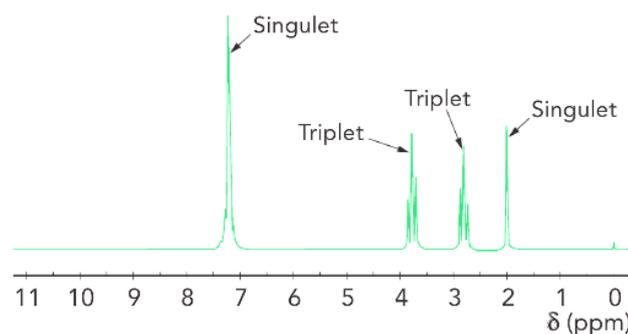
Les documents 3 et 4 donnent les spectres de RMN des composés **A** et **B**.



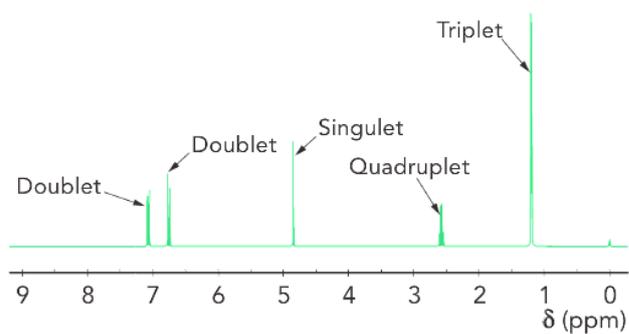
Doc. 1



Doc. 2



Doc. 3



Doc. 4

■ Synthèses organiques

- L'oxydation d'un alcool primaire donne principalement un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et un acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès.
- L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone.
- En faisant réagir, en milieu acide, le composé **D** avec de l'éthanol, on obtient le composé **E** et un composé **G** non organique.

Questions

1. a. Déterminer les formules brutes de **A** et **B**. Conclure.
- b. Justifier pourquoi, contrairement à **A**, le composé **B** est un alcool.
- c. Identifier les groupes caractéristiques et les fonctions des composés **C**, **D** et **E**.
2. a. À l'aide du *tableau I*, attribuer les bandes d'absorption, notées **a**, **b**, **c**, **d**, **g**, **h**, **i** et **j**, aux liaisons présentes dans les molécules de **A** et **B**.
- b. Les nombres d'ondes et la forme des signaux **a** et **g** sont différents. Expliquer pourquoi.
3. La dégustation d'un vin blanc conduit à envisager la présence de traces des composés **A** et **B**.
 - a. Quelles sont les bandes d'absorption caractéristiques des constituants majoritaires du vin ?
 - b. Indiquer alors, pour quelle raison le spectre infrarouge de ce vin ne permettrait pas de vérifier la présence des composés **A** et **B** dans ce vin ?
4. a. À partir de l'analyse des multiplicités de quelques signaux, attribuer les spectres de RMN des *documents 3* et *4* aux composés **A** et **B**.
- b. Représenter la formule semi-développée de **B**.
- c. En justifiant la réponse, associer à chaque groupe d'atomes d'hydrogène équivalents du composé **B**, leur signal dans le spectre de RMN.
5. On réalise l'oxydation du composé **B** à l'aide d'un oxydant introduit en défaut.
 - a. Quel produit obtient-on principalement ?
 - b. Justifier que le tracé d'un spectre infrarouge du produit obtenu, après extraction du mélange réactionnel et purification, est une technique tout à fait appropriée pour vérifier sa pureté.
6. On réalise à présent l'oxydation du composé **B** à l'aide d'un oxydant introduit en excès.
 - a. Quel produit obtient-on alors principalement ?
 - b. Justifier que le tracé d'un spectre de RMN du produit obtenu est alors une technique plus appropriée pour vérifier sa pureté que le tracé de son spectre infrarouge.
7. a. Identifier **G**, puis écrire l'équation de la réaction conduisant à **E** à partir de **D** et de l'éthanol.
- b. Le composé **E** est extrait du mélange réactionnel, puis purifié. Quelle technique spectroscopique paraît la plus indiquée pour vérifier la pureté du produit et éventuellement les fonctions présentes dans l'impureté ?

Questions

Données :

- Le vin est un mélange principalement constitué d'eau et d'éthanol.

Tableau I : bandes d'absorption de quelques liaisons en infrarouge

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité
O-H _{libre}	3580-3650	F; fine	C=O _{ester}	1700-1740	F
O-H _{lié}	3200-3400	F; large	C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
C _{tri} -H	3000-3100	M	C=O _{acide}	1680-1710	F
C _{tri} -H _{aromat.}	3030-3080	M	C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} -H	2800-3000	F	C _{tét} -H	1415-1470	F

Tableau II : déplacement chimique δ (ppm) de quelques protons

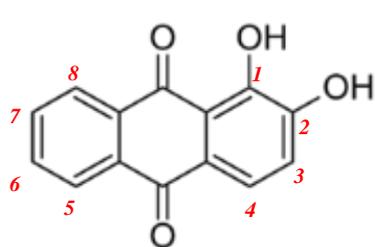
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	Ar-H	7-9	C-CH ₂ -O-CO	4,1
CH ₃ -C-O	1,4	-CO-OH	8,5-13	C-CH ₂ -CO-O	2,2
CH ₃ -C-O-CO	1,3	R-OH	0,5-5,5	C-CH ₂ -Ar	2,7
R-CO-H	9,9	Ar-OH	4,2-7,1	C-CH ₂ -C	1,3
C-CH-Ar	3,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH ₂ -C _{cycle}	1,5

Ar désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

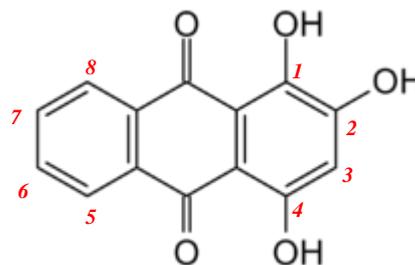
R désigne un radical alkyle et -CO- correspond au groupe C=O

ROUGE GARANCE ET RMN

Document n°1 : Représentation de l'alizarine et de la purpurine



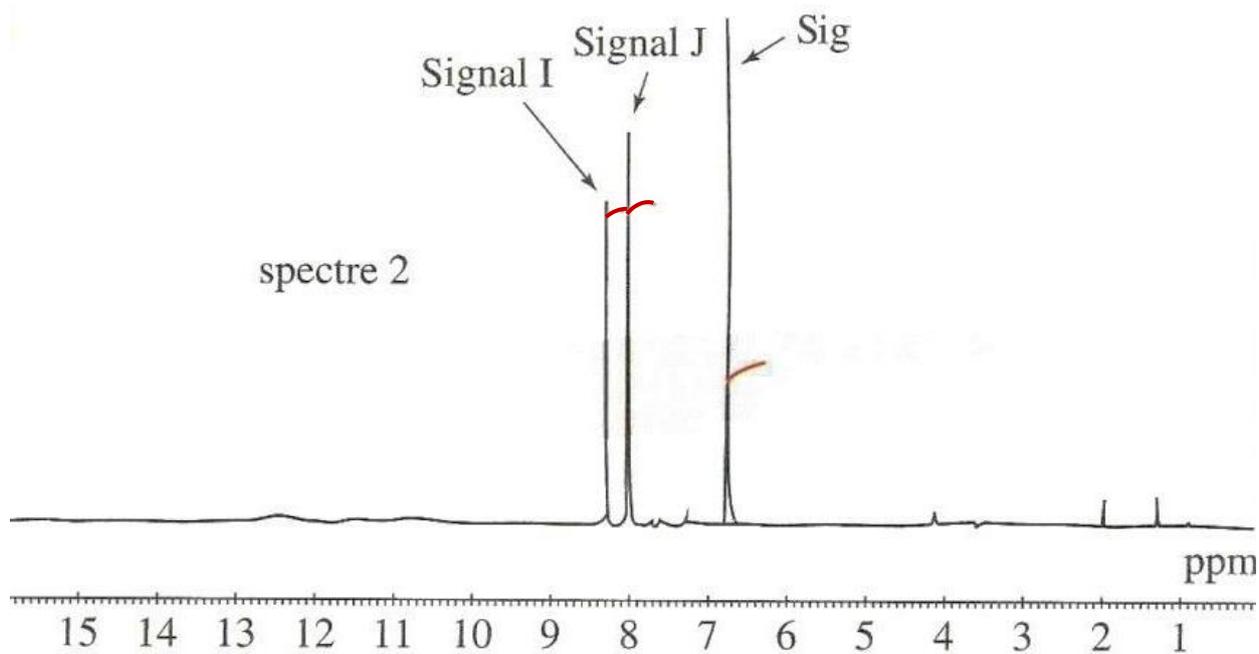
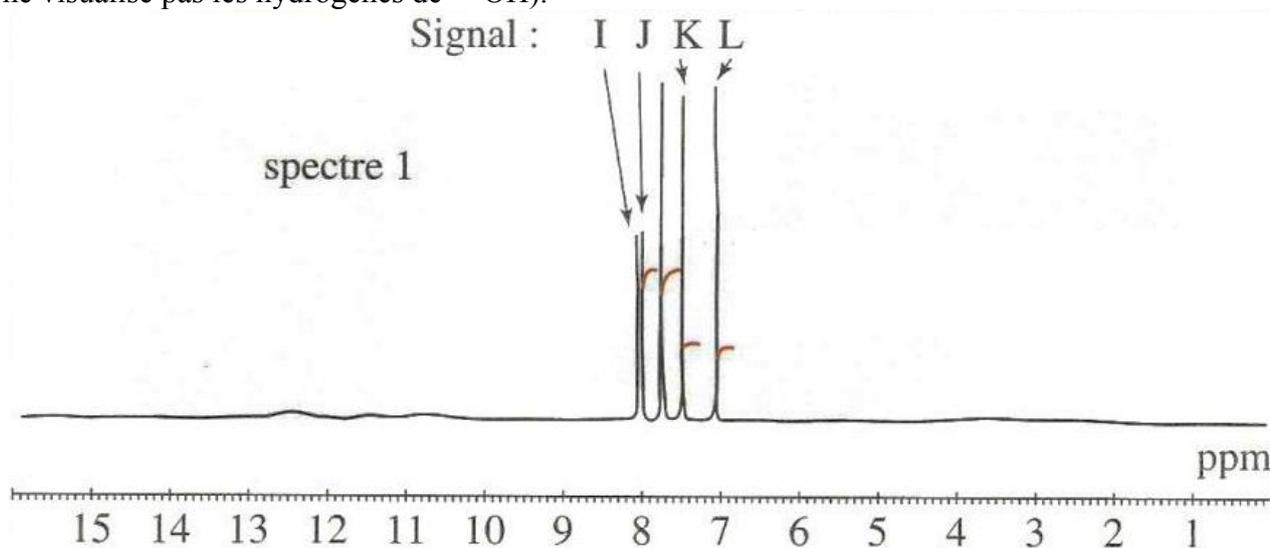
Alizarine **A**

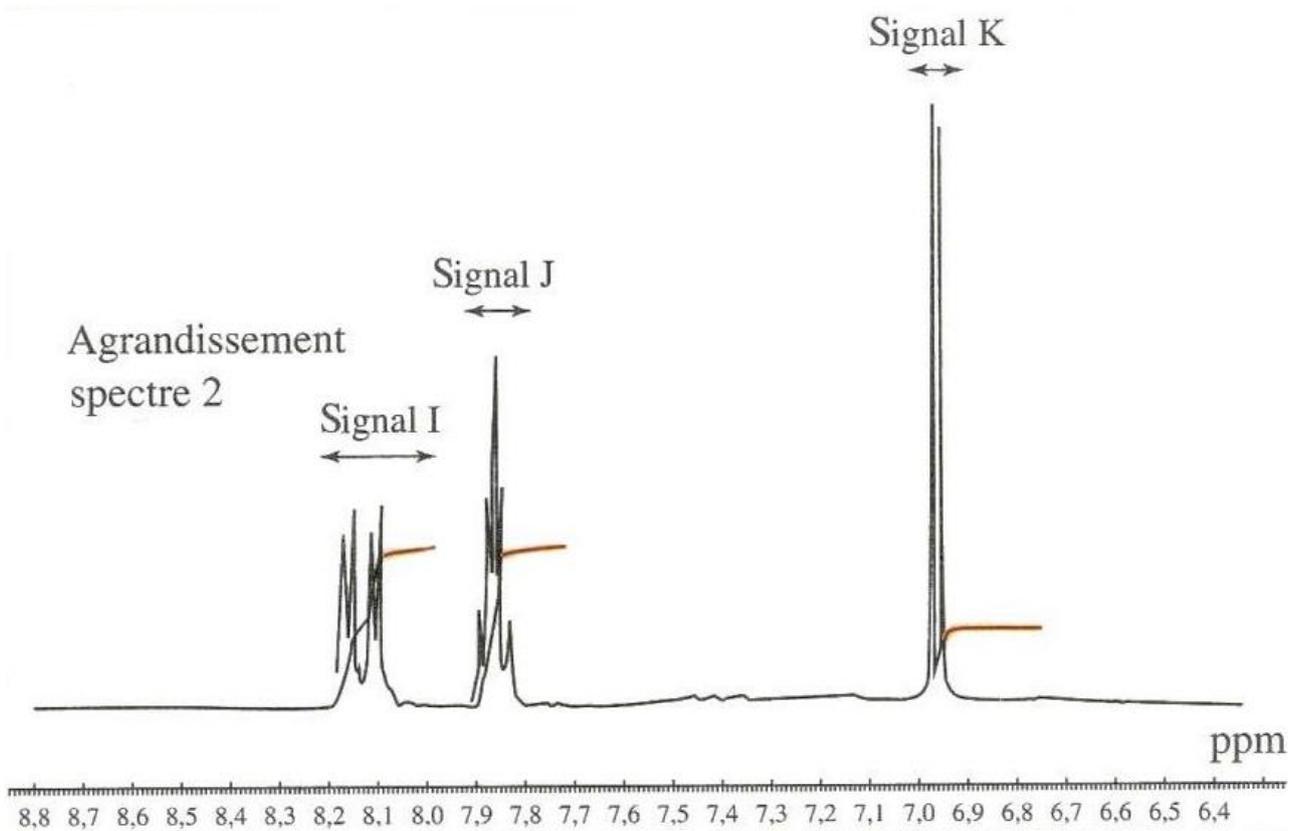
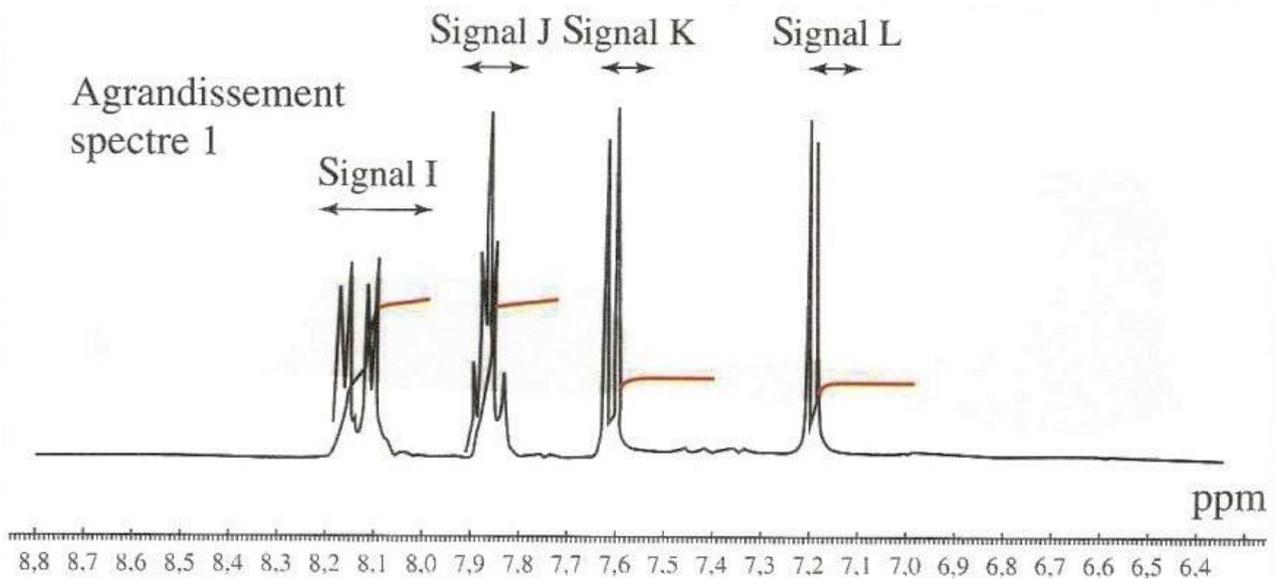


Purpurine **B**

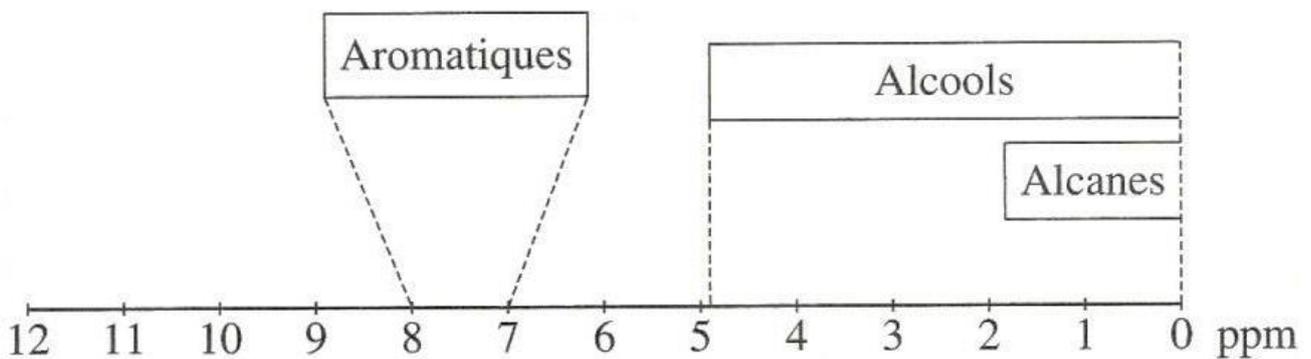
Document n°2 : Spectres RMN des molécules A et B, déplacements chimiques [en rouge, courbes d'intégration]

Ces spectres ne représentent que les hydrogènes reliés aux carbones (on ne visualise pas les hydrogènes de —OH).





Document n°3 : Table du déplacement chimique



D'après *Introduction to spectroscopie*, Pavia et al., Sanders, 1979.

La couleur garance est une teinte de rouge très utilisée autrefois en teinture qui tire son nom d'une plante, la garance. De la racine, de nombreuses molécules peuvent être extraites appartenant à la même famille des anthraquinones, mais qui se distinguent par quelques groupements fonctionnels. Ces molécules ne possédant pas les mêmes propriétés colorantes, il est nécessaire de les identifier.

Après avoir extrait et purifié deux molécules de la racine, on se propose dans cet exercice de les identifier par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN). On cherche à vérifier qu'il s'agit bien de l'alizarine **A** de formule brute $C_{14}H_8O_4$ et de la purpurine **B** de formule brute $C_{14}H_8O_5$.

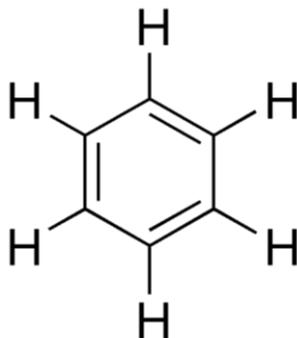
Partie I : Les représentations des molécules

1. Comment se nomme la représentation des molécules **A** et **B** du **document 1** ? Quels sont les atomes qui n'apparaissent pas ?
2. Identifier, en les entourant dans la molécule, les différents groupes caractéristiques présents et donner leur nom.

Partie II : Isochronisme et déplacement chimique des protons reliés aux carbones dans un spectre RMN

On observe un signal unique lorsque des protons ont un environnement identique. Ce phénomène appelé isochronisme n'est pas limité au cas des protons portés par un seul atome, on le retrouve chaque fois que des protons se trouvent dans un environnement identique.

On cherche à distinguer trois molécules par RMN : le méthane CH_4 , le méthanol CH_3-OH et le benzène C_6H_6 .



1. Représenter les molécules du méthane et du méthanol dans la représentation de Cram. Justifier brièvement l'isochronisme des hydrogènes portés par ces trois molécules.
2. Que permet de lire le **document 3** sur les spectres RMN du proton des trois molécules (méthane, méthanol, benzène) ?
3. Les spectres des molécules **A** et **B** (**document 2**) font intervenir différents signaux constitués de différents pics. On remarque que tous les déplacements chimiques des spectres 1 et 2 se trouvent dans un intervalle de 6,5 ppm et 8,5 ppm. Ce déplacement chimique est-il cohérent avec la structure de ces deux molécules ?
4. Dans les molécules d'alizarine et de purpurine, les hydrogènes sur les carbones 6 et 7 (H6 et H7) sont considérés comme isochrones entre eux. Ils correspondent donc à un seul signal. Il en est de même pour les hydrogènes H5 et H8 reliés aux carbones 5 et 8. Justifier l'attribution du spectre RMN 1 à la molécule **A** et l'attribution du spectre RMN 2 à la molécule **B**.

Partie III : Étude des courbes d'intégration

La courbe d'intégration permet de déterminer le nombre d'hydrogènes impliqués dans chaque signal en comparant leurs hauteurs relatives.

1. En considérant les « traits » d'intégration (en rouge sur le **document 2**), donner la proportion en atomes d'hydrogène entre les signaux I, J, K et L du spectre RMN 1. Quelles informations supplémentaires cela donne-t-il sur l'attribution des signaux en fonction des hydrogènes ?

2. Répondre aux mêmes questions pour les signaux I, J et K du spectre RMN 2.

Partie IV : Multiplicité des signaux

Lorsqu'un proton (ou plusieurs si équivalents = isochrones) se situe au voisinage de n atomes H (liés au carbone immédiatement voisin), il y a couplage. Le signal résultant est alors constitué de $n + 1$ pics.

La multiplicité des pics dans un signal permet d'identifier précisément un proton ou les protons équivalents dans une molécule en fonction des protons sur les carbones voisins. À partir d'un spectre, on accède ainsi avec précision à la formule développée d'une molécule.

1. Un seul des spectres possède un signal avec un seul pic ou singulet situé à 7,3 ppm. Quelle molécule possède un proton qui correspond à ce signal ? Justifier.
2. Comment doit apparaître le signal du proton H3 et le proton H4 de l'alizarine ? En déduire les signaux possibles correspondants sur le spectre 1.
3. Comment doivent apparaître les protons 6 ou 7, puis 5 et 8 des deux molécules ? En déduire les signaux possibles correspondants sur le spectre 2.