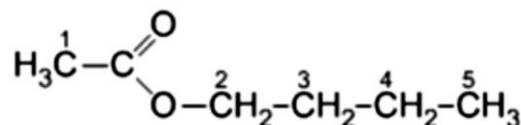


Devoir Maison 3 - Correction

Exercice 1 :

L'analyse par spectroscopie RMN du proton d'un échantillon, permet d'accéder à sa formule développée.

1. En analysant l'environnement chimique de chaque groupe de protons équivalents de la molécule, indiquer la multiplicité des signaux provenant des atomes d'hydrogène portés par les différents atomes de carbone.



Formule semi-développée de l'éthanoate de butyle

Il y a 5 groupes de protons équivalents portés par des atomes de carbone numérotés de 1 à 5.

Les trois protons (3H) portés par le carbone 1 n'ont pas de voisins donc ils sont représentés par un singulet. (règle du $n+1$).

De même, les deux protons (2H) portés par le carbone 2 ont 2 voisins donc ils sont représentés par un triplet.

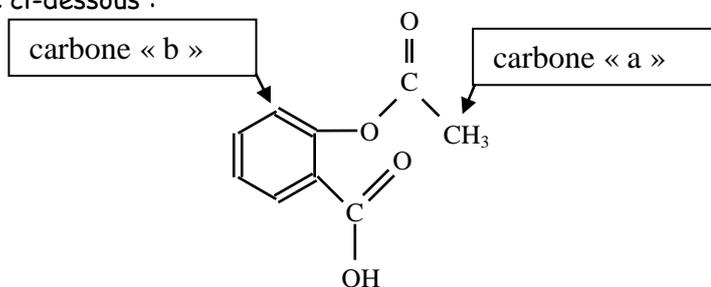
De même, les deux protons (2H) portés par le carbone 3 ont 4 voisins donc ils sont représentés par un quintuplet.

De même, les deux protons (2H) portés par le carbone 4 ont 5 voisins donc ils sont représentés par un hexuplet.

De même, les trois protons (3H) portés par le carbone 5 ont 2 voisins donc ils sont représentés par un triplet.

2. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

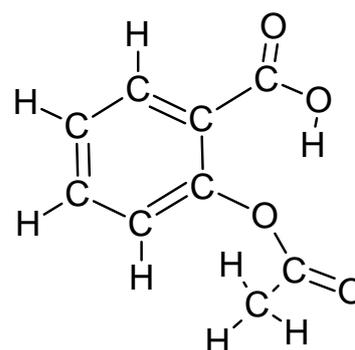
Deux atomes de carbone particuliers sont repérés par les lettres « a » et « b » dans la formule de la molécule d'aspirine reproduite ci-dessous :



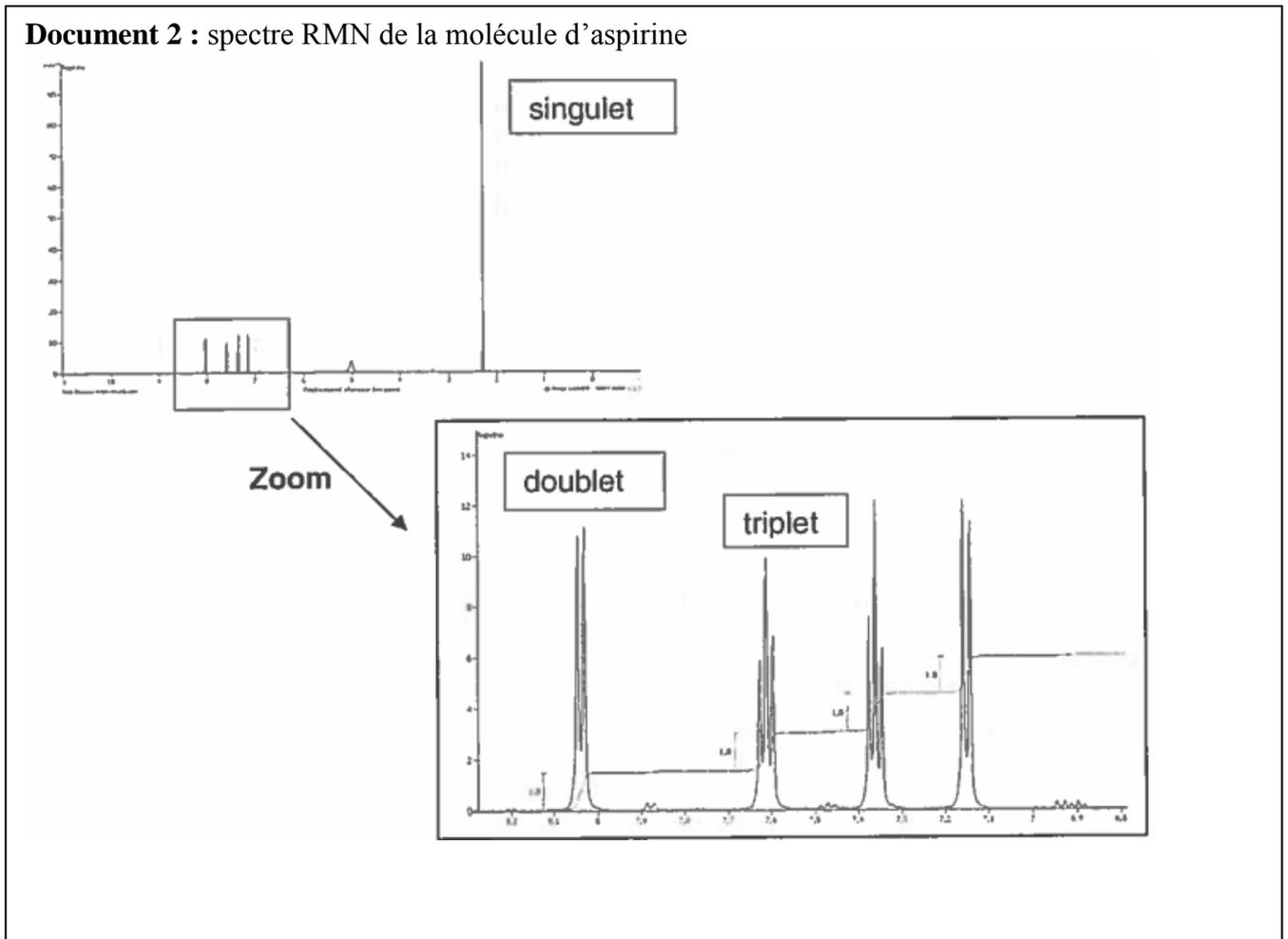
Expliquer pourquoi les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent au singulet du spectre RMN de la molécule d'aspirine reproduit dans le **document 2** ci-après.

Le carbone « a » porte 3 protons H équivalents. Ils n'ont pas de voisins par conséquent ils seront représentés par un singulet sur le spectre.

Le carbone « b » porte 1 proton équivalent. Il a un voisin et est représenté par un doublet sur le spectre. Ce doublet est déblindé car dans un noyau aromatique (benzénique).

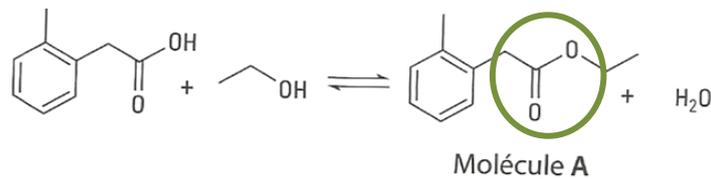


Justifier de même que le doublet de ce spectre RMN correspond à l'atome d'hydrogène lié au carbone « b ».



Exercice 2: Caractérisation d'un produit.

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un binôme doit synthétiser l'espèce A selon l'équation de réaction ci-dessous.



Lorsque la réaction est terminée, une chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée par l'un des élèves (doc 1). Le deuxième élève examine la CCM et décide d'isoler le produit A puis de le purifier. Afin de s'assurer du bon déroulement de la purification, il réalise un spectre infra-rouge (spectre IR : doc 2) ainsi que le spectre RMN de l'espèce purifiée. (doc 3)

Document 1 Chromatographie sur couche mince (éluant : mélange cyclohexane/acétate d'éthyle).

Les deux élèves exploitent leurs résultats et se demandent s'il était bien nécessaire de procéder à toutes ces analyses.

- 1 : acide carboxylique (réactif)
- 2 : milieu réactionnel en fin de réaction
- 3 : échantillon commercial de l'espèce A.

The TLC plate shows three spots. Spot (1) is at the lowest Rf value, spot (2) is in the middle, and spot (3) is at the highest Rf value. The solvent front is indicated by a dashed line at the top of the plate.

1. Entourer le groupe caractéristique sur la molécule A. A quelle famille chimique appartient-elle ?
La famille chimique entourée est celle des esters.

2. Exploiter le chromatogramme : la purification proposée par l'élève est-elle justifiée ? Expliquer.

Le chromatogramme montre qu'en fin de réaction il reste du réactif non consommé (car il y a une tâche à la même hauteur que la tâche n°1 (acide carboxylique)). De plus il y a présence de A car il y a une tâche à la même hauteur que la tâche n°3 qui correspond au produit A pur. On peut aussi constater que le produit synthétisé n'est pas pur puisqu'il y a une autre tâche qui n'est ni du réactif ni du produit formé. L'élève a donc raison de proposer une purification.

3. Analyser le spectre IR. La purification a-t-elle été efficace ? Justifier.

Document 2 Spectre IR du produit purifié.

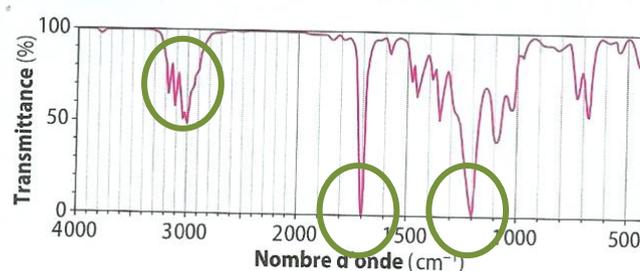
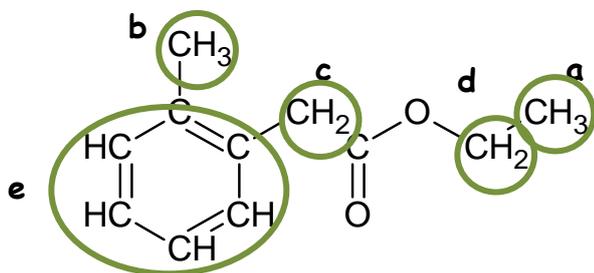


Table de données : Tables IR

famille	liaison	nombres d'onde (cm ⁻¹)	Forme de la bande
cétone	C = O	1705 - 1725	Intense
aldéhyde	C _{tri} - H	2700 - 2900	Moyenne
	C = O	1720 - 1740	Intense
acide carboxylique	O - H	2500 - 3200	Intense et large
	C = O	1700 - 1725	Intense
ester	C = O	1700 - 1750	Intense
	C - O - C	1050 - 1300	Intense
alcool	O - H _{lié}	3200 - 3450	Intense et large
	O - H _{libre}	3600 - 3700	Moyenne et fine
alcane	C - H	2850 - 3100	Moyenne et large

On constate en analysant le spectre IR, qu'il y a deux pics correspondant à la fonction ester. Un à 1700 cm⁻¹ (C=O) et un autre vers 1200 cm⁻¹ (C-O-C). En revanche il reste une bande vers 3000 cm⁻¹ qui correspond au groupe hydroxyle -OH. On en déduit que la purification n'a pas été efficace, il reste des impuretés.

4. Exploiter le spectre RMN pour montrer qu'il est bien en accord avec l'espèce A préparée par le binôme.



Document 3 Spectre de RMN du produit purifié.

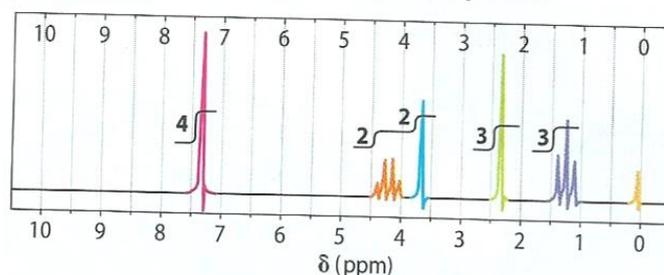


Table de données : Tables de déplacements chimiques

Type de proton	Plage de déplacement chimique
H - C - C	0,5 - 1,5 ppm
H - C - Ar	2,3 - 3,0 ppm
H - C - CO - O	3,0 - 4,0 ppm
H - C - O - CO	3,7 - 4,8 ppm
ArH	6,0 - 8,5 ppm (singulet)

Il y a cinq massifs dans le spectre RMN de la molécule qui correspondent bien aux cinq groupes entourés de protons équivalents.

On constate que les valeurs des courbes d'intégration sont proportionnels au nombre de protons dans les groupes. Ainsi on a

Le groupe a (-CH₃) qui est représenté par un pic à 1,2 ppm qui est blindé car loin des groupes électronégatifs. Il a deux voisins donc il est représenté par un triplet.

Le groupe d (-CH₂-) qui est représenté par un pic à 4,2 ppm qui est assez déblindé car près de l'oxygène électronégatif. Il a trois voisins donc il est représenté par un quadruplet.

Le groupe c (-CH₂-) qui est représenté par un pic à 2,2 ppm qui est moins déblindé car plus loin de l'oxygène électronégatif. Il n'a aucun voisin donc il est représenté par un singulet.

Le groupe b (-CH₃) qui est représenté par un pic à 3,6 ppm qui est un peu déblindé car loin des groupes électronégatifs mais près d'un noyau aromatique (C₆H₆ qui attire quand même les électrons). Il n'a aucun voisin donc il est représenté par un singulet.

Le groupe e (-C₆H₄-) qui est représenté par un pic à 7,3 ppm qui est déblindé car le cycle aromatique est très riche en charge négative. Il n'a pas de voisin donc il est représenté par un singulet.

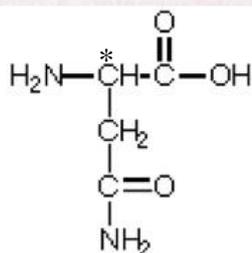
5. Rédiger un paragraphe de quelques lignes pour expliquer la nécessité et la complémentarité de plusieurs techniques pour caractériser un produit organique.

Lors d'une synthèse organique il est nécessaire de s'assurer de la formation du produit voulu. Après vérification par CCM que le produit formé est le bon et est pur on peut le caractériser par spectroscopie infrarouge pour vérifier que les groupes caractéristiques correspondent. Ensuite une analyse RMN permet de connaître la structure carbonée et l'agencement des atomes d'hydrogène sur le squelette.

Exercice 3: Goût, parfum et stéréochimie

Document 1 : le goût de l'asparagine

La molécule représentée ci-dessous est le premier acide α-aminé à avoir été découvert : il s'agit de la L-asparagine, qui fut isolée en 1806 par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin.

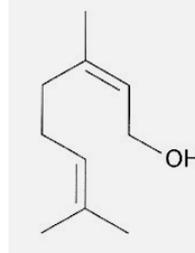


En 1886, A. Piutti synthétisa l'asparagine : il observa la formation de deux types de cristaux, chiraux, qu'il sépara et goûta. Il constata que l'asparagine naturelle a peu de goût, alors que son énantiomère a une saveur sucrée. L. Pasteur proposa une interprétation de cette observation :

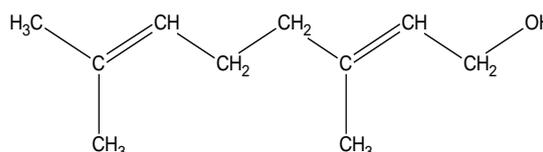
« Pourquoi cette différence dans la saveur des deux asparagines ? [...] Si deux corps dissymétriques inverses offrent dans leurs combinaisons avec des corps inactifs des propriétés chimiques et physiques absolument semblables et même identiques, ces mêmes corps dissymétriques inverses donnent des combinaisons tout à fait différentes quand ils s'unissent à des corps eux-mêmes dissymétriques. »

Document 2 : Structures et propriétés des parfums.

- Le nérol (issu de l'essence de bergamote) :



Le géraniol (issu de l'huile essentielle d'ylang-ylang)



a) Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique.

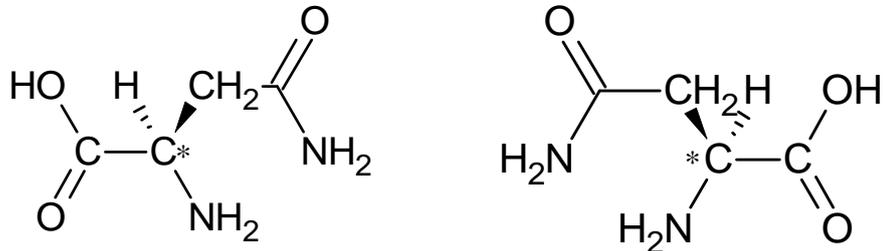
Un atome de carbone asymétrique a quatre liaisons covalentes qui portent 4 groupes différents.

b) Y a-t-il un (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) dans :

- l'asparagine ? **oui**
- le nérol ? **non**

Si oui, les repérer à l'aide d'un astérisque sur le sujet.

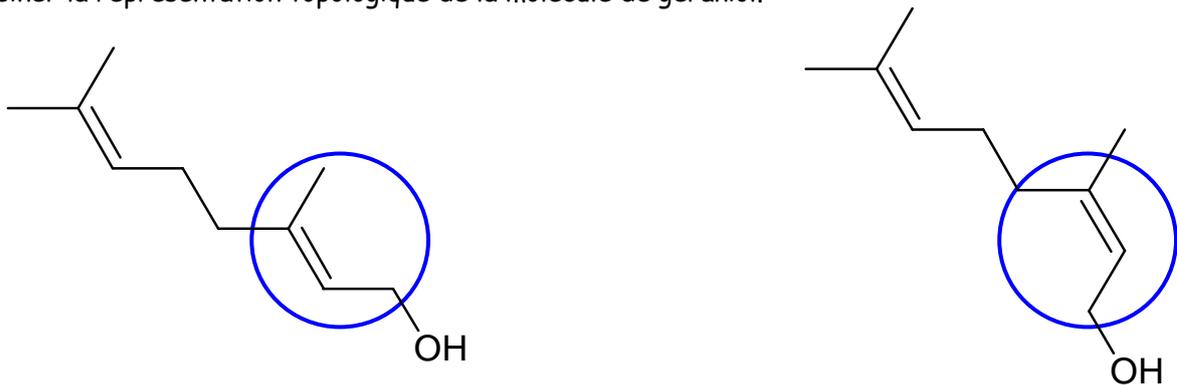
c) Dessiner les deux énantiomères de la molécule d'asparagine en utilisant la représentation de Cram pour le(s) carbone(s) asymétrique(s).



d) D'après le raisonnement de Pasteur, quelle propriété structurale doivent avoir les récepteurs biologiques mis en jeu dans la perception du goût de l'asparagine ?

D'après Pasteur les récepteurs biologiques doivent être chiraux pour que des molécules chirales se lient avec eux forment des composés différents. Si des récepteurs biologiques chiraux se lient à des molécules non chirales alors les produits formés auront les mêmes propriétés physiques et chimiques.

e) Dessiner la représentation topologique de la molécule de géranol.



f) Identifier, en justifiant, la relation d'isomérisation qui lie le géranol et le nérol.

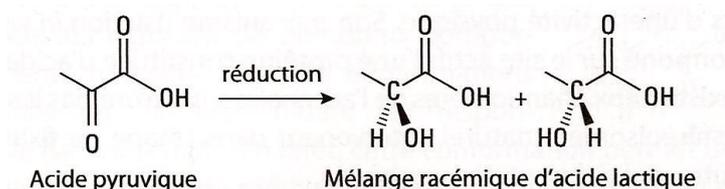
Le géranol est un diastéréoisomère E car les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{CH}_2-\text{OH}$ sont de part et d'autre du plan de la double liaison en revanche le nérol est un diastéréoisomère Z car les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{CH}_2-\text{OH}$ sont du même côté du plan de la double liaison

g) Les deux molécules ont des odeurs différentes. Est-ce cohérent avec la relation d'isomérisation qui les lie ?

Il est normal que les deux molécules aient une odeur différente car les diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés chimiques et physiques.

Exercice 4 : Une méthode pour séparer des énantiomères...

De nombreuses synthèses industrielles de produits pharmaceutiques conduisent à un mélange d'énantiomères. Les effets biologiques de deux énantiomères pouvant être différents, il est parfois nécessaire de les séparer. C'est un processus difficile, souvent coûteux, qui peut être réalisé grâce à la méthode du « dédoublement de mélange racémique ». C'est le cas, par exemple, de deux énantiomères de l'acide lactique, obtenus en quantité égale (mélange racémique) après réduction de l'acide pyruvique.



Pour réaliser ce dédoublement, on utilise la brucine, une molécule chirale. Les produits de la réaction entre les deux énantiomères de l'acide lactique et la brucine sont deux diastéréoisomères : l'un cristallise dans le solvant de la réaction et l'autre non. Il est alors possible de séparer les diastéréoisomères obtenus. Ensuite, les deux énantiomères sont régénérés en milieu acide.

1. Définir « mélange racémique ».

Un mélange racémique est composé d'un mélange équimolaire d'un couple d'énantiomères.

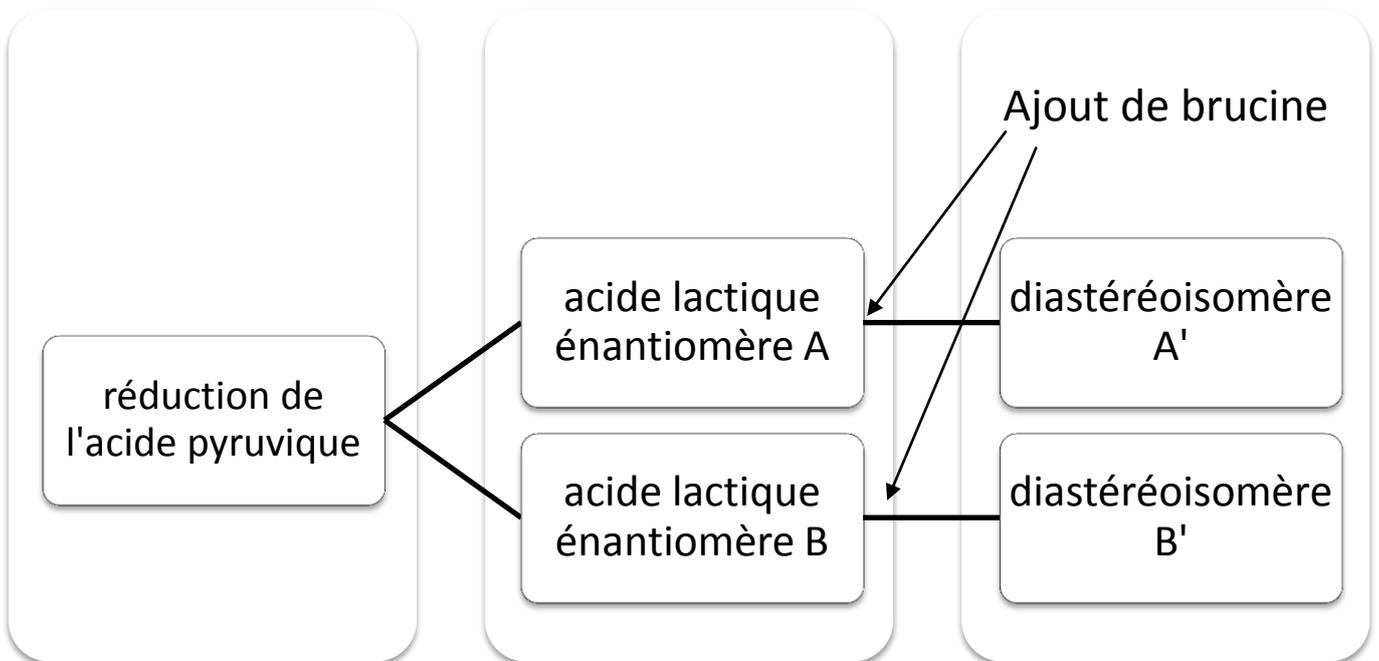
2. Expliquer pourquoi il est difficile de séparer deux énantiomères.

Deux énantiomères ont des propriétés chimiques et physiques identiques, il est donc difficile (voire impossible) de les séparer.

3. Quelle technique de laboratoire peut être utilisée pour séparer les diastéréoisomères formés.

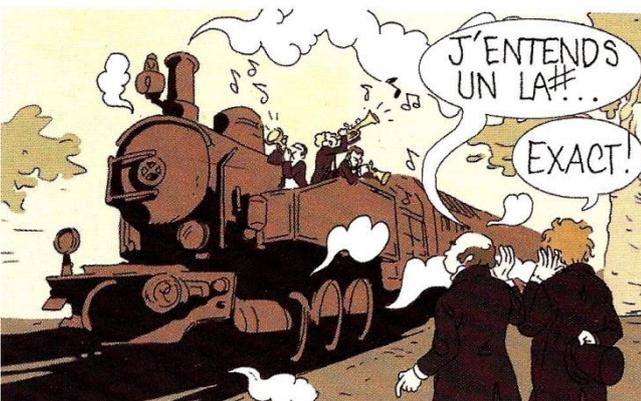
Sachant que la solubilité dans un solvant n'est pas la même pour deux diastéréoisomères on peut séparer par filtration.

4. Décrire, à l'aide d'un schéma, l'ordre chronologique des différentes étapes d'un dédoublement du mélange racémique.



Exercice 5 : Et j'entends siffler le train...

Afin de vérifier la théorie de C. Doppler, le scientifique C Buys-Ballot a réalisé l'expérience suivante : Des musiciens à bord d'un train jouent un « La » de fréquence f_E . D'autres musiciens postés le long de la voie ferrée identifient la note entendue lors de l'approche du train, comme le montre le document ci-dessous :



Donnée : tableau de fréquences des notes de musique :

Note	Fa	Fa [#]	Sol	La ^b	La	La [#]	Si
f (Hz)	349	370	392	415	440	466	494

La vitesse du son dans l'air est $v_s = 340 \text{ m.s}^{-1}$.

1. a. Quel est le phénomène à l'origine du décalage des fréquences entre l'onde émise et l'onde perçue ?

Le phénomène à l'origine du décalage des fréquences entre l'onde émise et l'onde perçue est appelé effet Doppler.

b. Quelle est la fréquence de la note f_R entendue par les musiciens situés au bord de la voie ferrée ?

La fréquence f_R de la note entendue par les musiciens situés au bord de la voie ferrée est 466 Hz car cela correspond à un La#

2. La relation permettant de mesurer la vitesse v_E d'un émetteur sonore s'approchant d'un observateur immobile est : $v_E = v_S \left(1 - \frac{f_E}{f_R}\right)$

Calculer la valeur de la vitesse de déplacement du train.

La vitesse de l'émetteur est la vitesse du train $v_E = 340 \left(1 - \frac{440}{466}\right) = 19 \text{ m.s}^{-1} = 68 \text{ km.h}^{-1}$