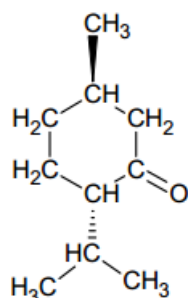


Chapitre n°14: Spectroscopie

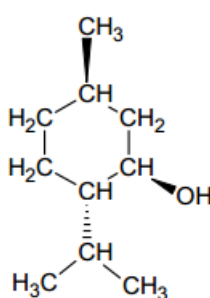
Exercice n°1 : L'arôme de menthe (Polynésie 2017)

L'arôme naturel de menthe est principalement dû à trois molécules : le (-) menthol, la menthone et l'éthanoate de menthyle.

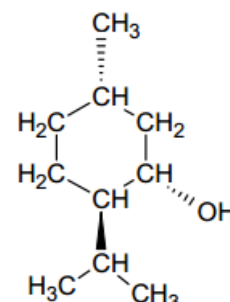
Comme de nombreuses substances odorantes, le (-) menthol s'insère dans les cellules olfactives comme une clef dans une serrure, en donnant une note fraîche et mentholée. Son stéréoisomère, le (+) menthol donne une sensation de moisi beaucoup moins agréable.



menthone

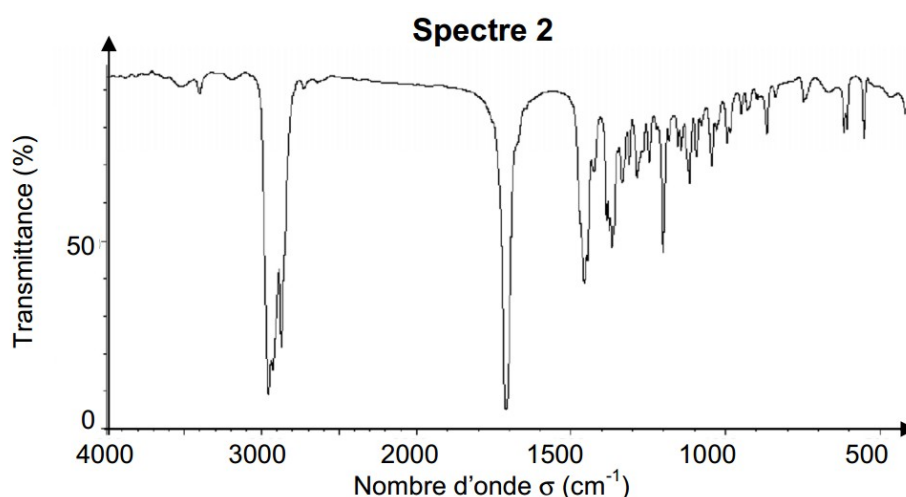
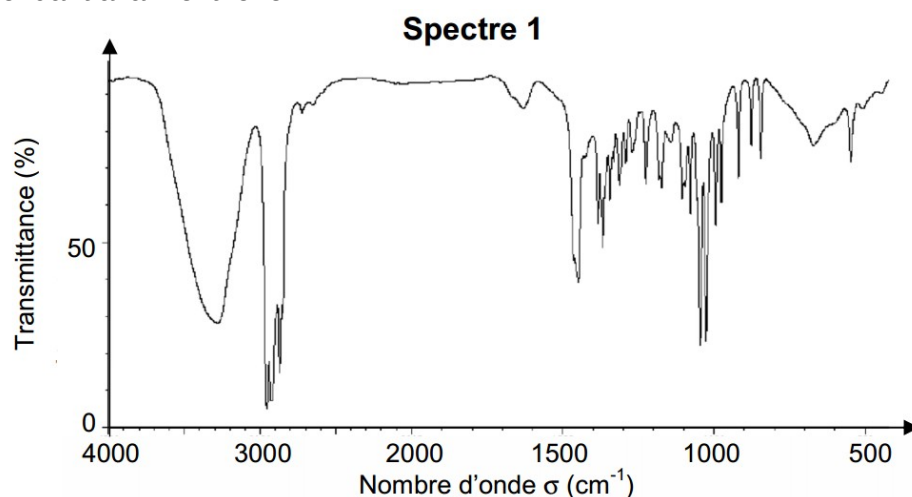


(-) menthol



(+) menthol

1. Donner la représentation topologique des molécules de menthone et de (-) menthol.
2. Repérer le(s) atome(s) de carbone asymétrique(s) sur la représentation topologique de la menthone. Justifier.
3. Donner le nom du type de stéréoisomérisation de configuration qui lie les deux molécules de (-) menthol et de (+) menthol. Justifier.
4. Le spectre infrarouge de la menthone et celui du menthol sont donnés ci-dessous. Choisir, en justifiant, celui correspondant à la menthone.



Données : bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C = C	C = O	O - H (acide carboxylique)	C - H	O - H (alcool)
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1620 - 1680	1650 - 1750	2500 - 3200	2800 - 3100	3200 - 3650

Exercice n°2 : La chimie au service de la conservation du foin (Métropole 2015).



La production de foin sec peut être rendue difficile quand les pluies sont fréquentes et que le foin est conditionné encore humide.

L'acide propionique peut servir d'agent de conservation en protégeant le foin de la moisissure quand il est mis en balles à des teneurs en eau trop élevées. C'est un fongicide inhibant la croissance des micro-organismes aérobies qui peuvent provoquer l'échauffement et la moisissure. On pulvérise sur le foin une solution contenant de l'acide propionique à son entrée dans la presse à foin, avant la mise en forme des balles. Conseil d'utilisation : pulvériser la quantité d'acide adaptée à la teneur en eau pour que le traitement soit efficace. Attention, la concentration en acide propionique diffère selon le conditionnement.

D'après : <http://www.omafra.gov.on.ca>

Dans cet exercice on s'intéresse à l'identification de l'acide propionique.

Données :

- masse molaire moléculaire de l'acide propionique : $M = 74,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- masses molaires atomiques : $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$;

Pour identifier l'acide propionique, on exploite les spectres IR et de RMN représentés ci-dessous.

Spectre IR de l'acide propionique

Transmittance (en %)



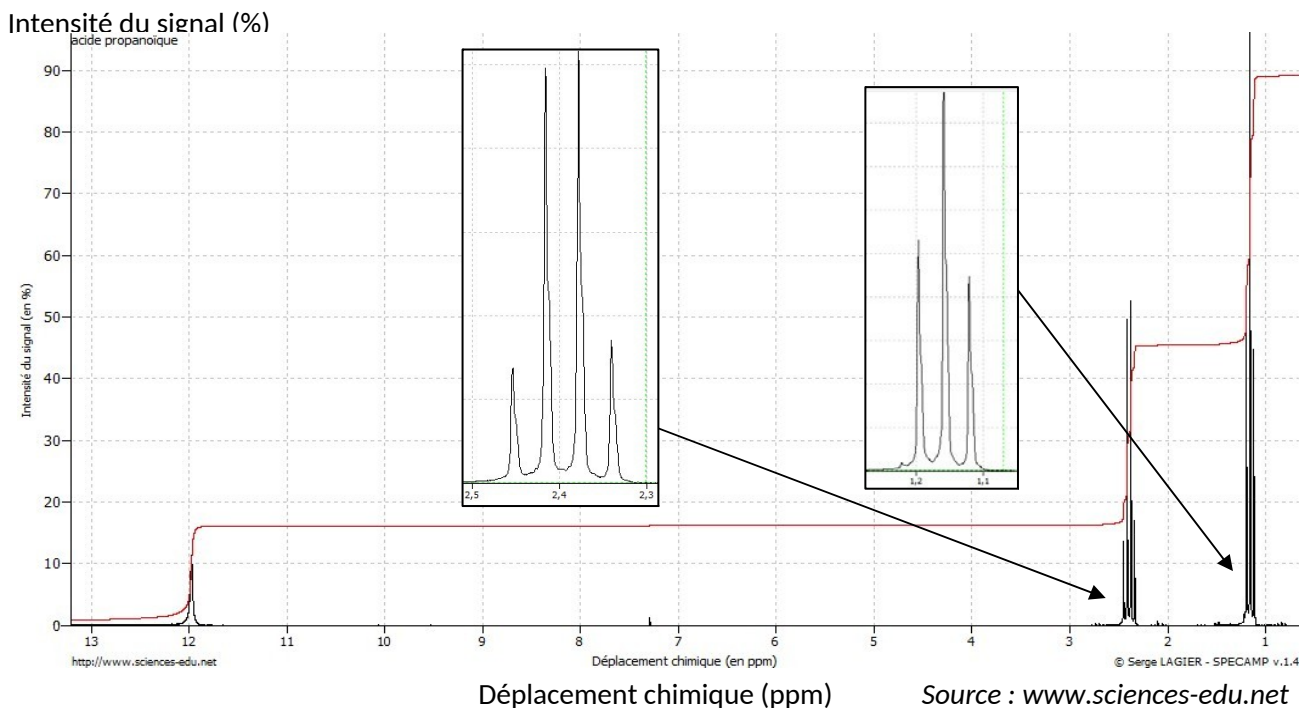
Nombre d'onde σ (cm⁻¹)

Source : www.sciences-edu.net

Données : table de données pour la spectroscopie IR

Famille	Liaison	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de bandes d'absorption
cétone	C = O	1705 - 1725	fine
aldéhyde	C - H	2700 - 2900	fine
	C = O	1720 - 1740	fine
acide carboxylique	O - H	2500 - 3200	large
	C = O	1700 - 1730	fine
ester	C = O	1730 - 1750	fine
alcool	O - H	3200 - 3450	large

Spectre simulé de RMN du proton de l'acide propionique (d'après une simulation)



1. Pour déterminer la structure de l'acide propionique, choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s) parmi les affirmations ci-dessous. Justifier à l'aide de vos connaissances et des données

1.1. L'acide propionique appartient à la famille des :

- a.
- b. cétones.
- c. aldéhydes.
- d. acides carboxyliques.
- e. esters.
- f. alcools.

1.2. L'acide propionique contient :

- a. 2 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- b. 3 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- c. 4 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.

1.3. Dans la molécule d'acide propionique, un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène équivalents :

- a. n'a pas d'hydrogène voisin.
- b. a un hydrogène voisin.
- c. a deux hydrogènes voisins.
- d. a trois hydrogènes voisins.

1.4. Une molécule d'acide propionique contient :

- a. 5 atomes d'hydrogène.
- b. 6 atomes d'hydrogène.
- c. 7 atomes d'hydrogène.

2. Identifier, en justifiant la réponse, la molécule d'acide propionique parmi les molécules suivantes :

Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Molécule D	Molécule E	Molécule F
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$

3. Donner le nom de l'acide propionique dans la nomenclature officielle.

4. La valeur de la masse molaire moléculaire de l'acide propionique est-elle compatible avec votre choix à la question 2. ?

Exercice 3 : Un peu de chimie chez les abeilles (Asie 2016).

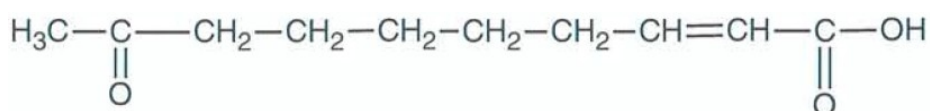
A. LA COMMUNICATION CHEZ LES ABEILLES

L'absence de détection des sons, le peu de sensibilité au toucher, et la déficience de la vue dans l'obscurité de la ruche sont remplacés chez l'abeille par des émissions chimiques comme les phéromones. Ces substances sont produites par tous les individus d'une ruche. La transmission du message chimique induit un changement de comportement des abeilles qui le perçoivent.



1. La phéromone mandibulaire de la reine

Cette phéromone est composée d'un mélange de 5 espèces chimiques. Une de ces espèces identifiée chez l'abeille domestique, et notamment chez la reine, est l'acide (2E)-9-oxodéc-2-énoïque dont la formule semi-développée est représentée ci-dessous. Elle assure la cohésion de la colonie en commandant aux ouvrières de nourrir la reine, de la toiletter.



Acide 9-oxodéc-2-énoïque

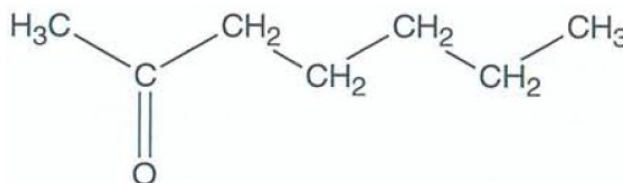
- 1.1. Recopier la molécule de l'acide 9-oxodéc-2-énoïque, encadrer les groupes caractéristiques présents et nommer les familles des fonctions correspondantes.
- 1.2. La molécule d'acide 9-oxodéc-2-énoïque possède deux stéréoisomères de configuration. Les représenter.

Une autre de ces espèces chimiques, l'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque, de formule relativement semblable à la précédente, est émise lors du vol nuptial par la reine pour attirer les mâles.

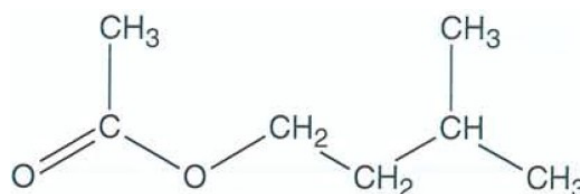
- 1.3. Le groupe caractéristique hydroxy étant -OH, représenter l'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque par analogie avec l'acide 9-oxodéc-2-énoïque.
- 1.4. La molécule d'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque présente deux types de stéréoisomérisation de configuration. Justifier.

2. Phéromone d'alarme et phéromone d'attaque

Une des phéromones d'alarme est l'heptan-2-one. Elle est émise, entre autres, quand un intrus s'approche de la ruche ou qu'une abeille est agressée. La réaction d'alerte est immédiate dans la colonie, mais de courte durée.



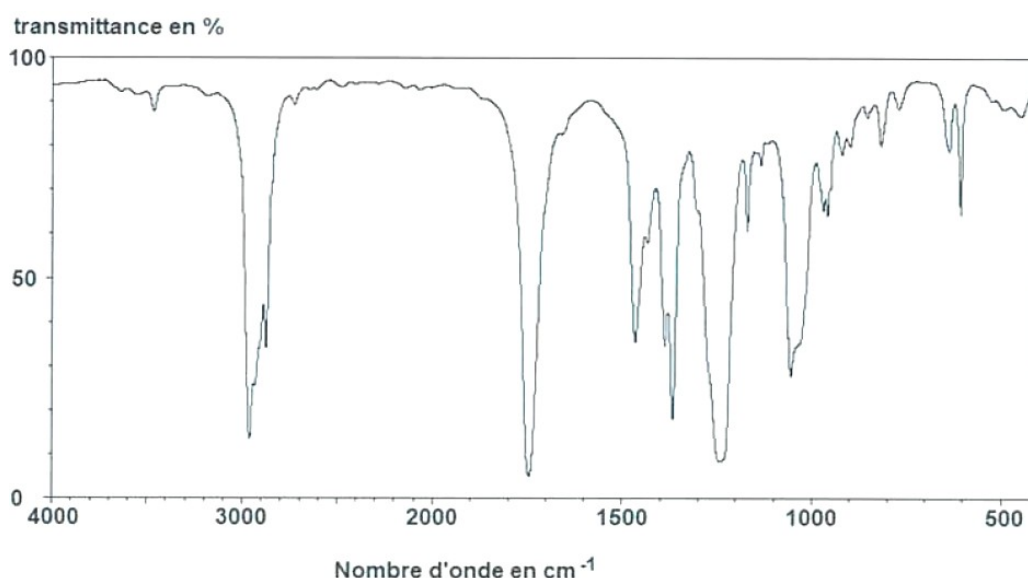
La phéromone d'attaque est l'éthanoate d'isoamyle. C'est une espèce chimique volatile qui est produite par des cellules bordant la poche à venin. C'est pourquoi, si une abeille pique, les glandes sécrétant cette phéromone restent avec le dard et continuent à émettre le signal d'attaque.



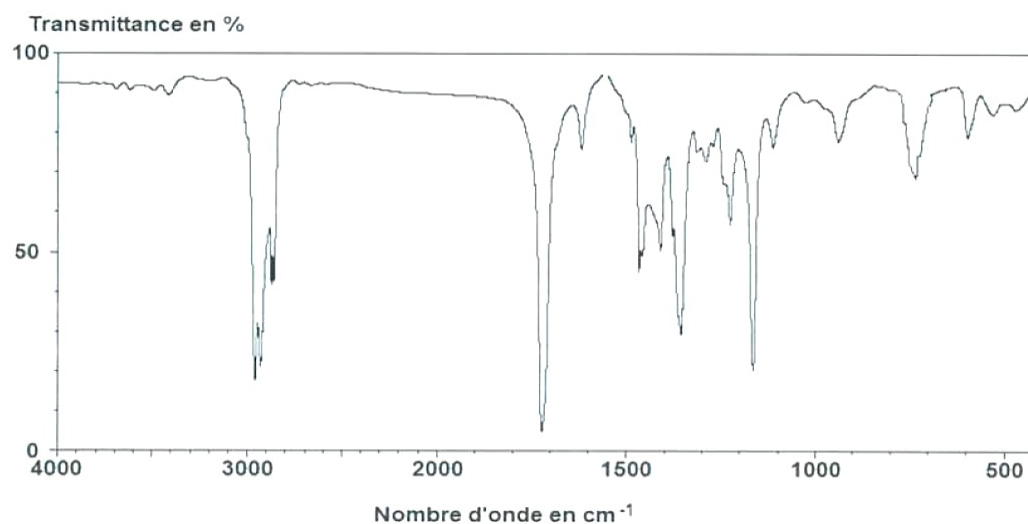
éthanoate d'isoamyle

Pour distinguer ces deux phéromones, on peut avoir recours à la spectroscopie infrarouge.

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2



Bandes d'absorption IR de quelques types de liaisons chimiques

Liaison O-H	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison O-H des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C-H	Entre 2900 et 3100 cm^{-1}	Bande moyenne à forte
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Double bande moyenne
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-O	Entre 1200 et 1300 cm^{-1}	Bande forte

Ces spectres ne peuvent être distingués que grâce aux bandes d'absorption dont le nombre d'onde est compris entre 500 et 1500 cm^{-1} .

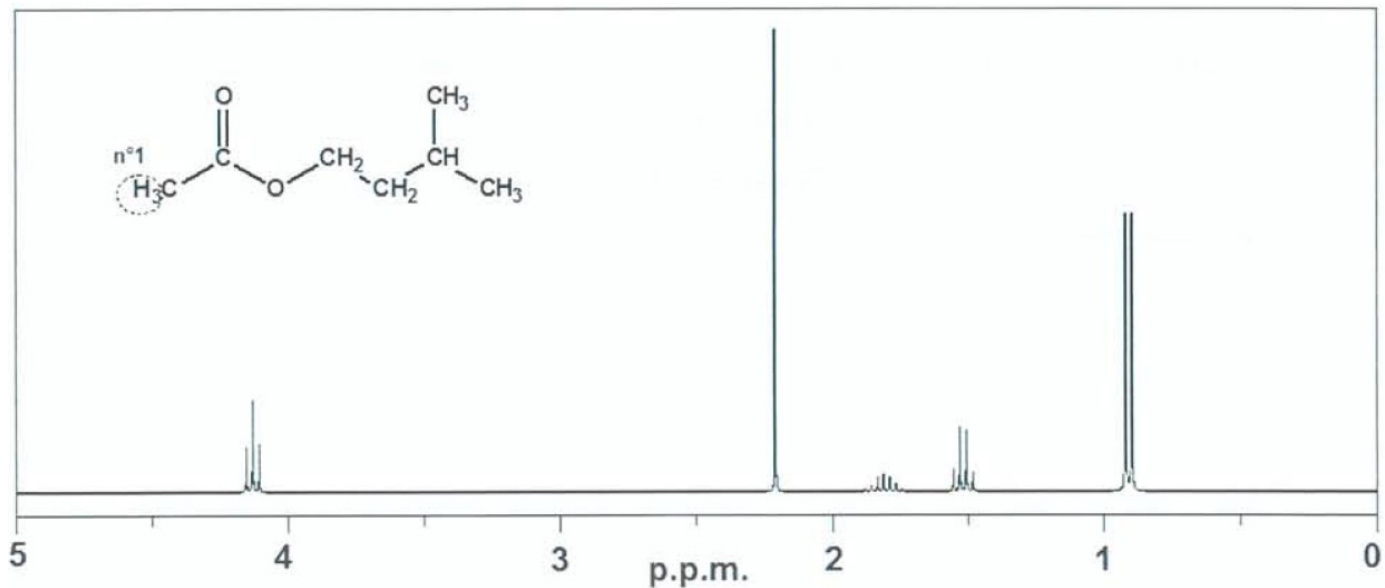
2.1. Attribuer à chaque spectre la molécule de phéromone correspondante, en expliquant votre choix.

Le spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle est représenté ci-dessous. Il comporte :

- Un doublet à 0,9 ppm
- Un quadruplet à 1,5 ppm
- Un nonuplet (9 pics) à 1,8 ppm
- Un singulet à 2,2 ppm
- Un triplet à 4,1 ppm

2.2. Repérer et numéroter les groupes de protons équivalents de la molécule d'éthanoate d'isoamyle, comme débuté ci-dessous avec l'exemple du groupe n°1 et justifier que le spectre correspond bien à la phéromone d'attaque.

Spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle:

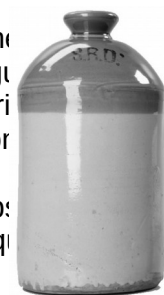


Exercice n°4 : Les spectroscopies RMN et IR en archéologie. (Amérique du sud 2014).

Dans une vieille cave, un collectionneur d'objets anciens trouve une cruche en grès hermétiquement fermée contenant encore un liquide. Il s'agit d'une cruche anglaise datant de la première guerre mondiale qui pouvait contenir du lait, de l'eau, de l'huile d'olive, de la bière ou du rhum. Étant très curieux, il décide de faire appel à un ami scientifique afin de découvrir la nature du liquide contenu dans ce récipient.

Celui-ci décide de réaliser une distillation fractionnée du liquide et réussit à isoler trois substances. Après purification, il procède à une étude par spectroscopie RMN et Infrarouge et obtient quelques données exploitables.

Les résultats de ces analyses ainsi que quelques données sont présentés dans les documents ci-après.



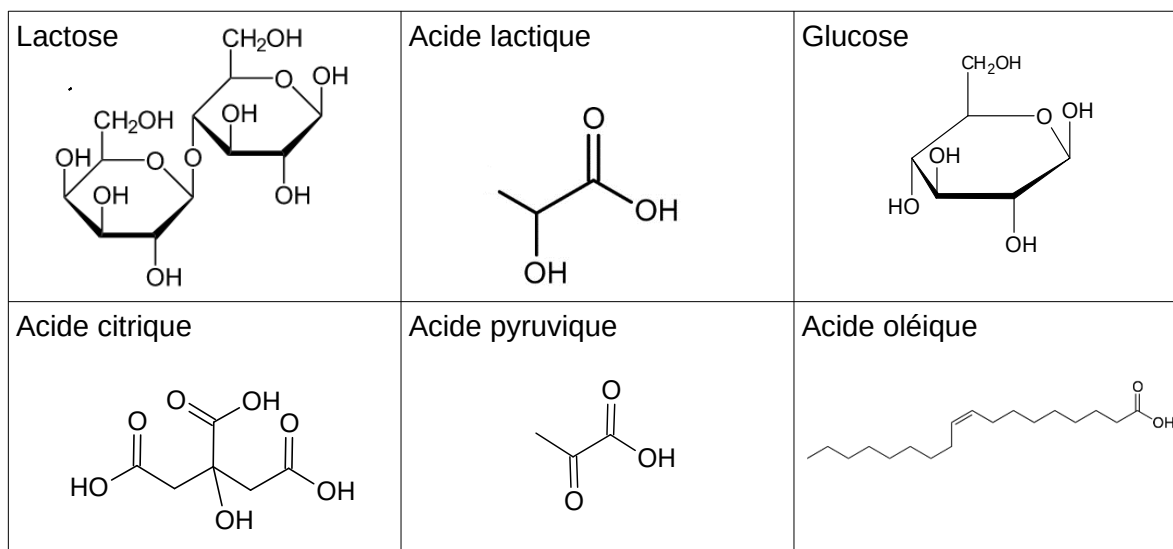
Cruche anglaise

L'objectif de l'exercice est donc de trouver quelle pourrait être la nature du liquide stocké dans cette cruche.

Document 1. Quelques espèces chimiques que l'on trouve dans les boissons

- Lait : eau, lactose, acide lactique.
- Bière : eau, éthanol, glucose, acide citrique, acide pyruvique.
- Huile d'olive : acide oléique.
- Rhum : eau, éthanol, acide éthanoinique, acide propanoïque, acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque.

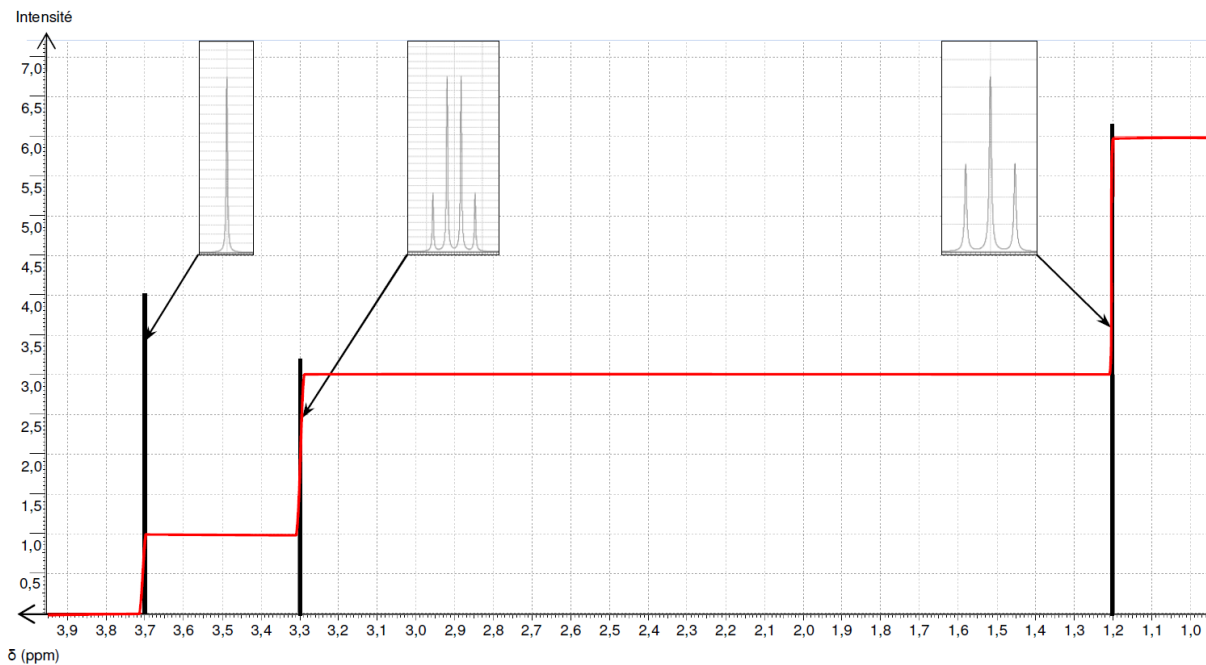
Représentation de quelques molécules :



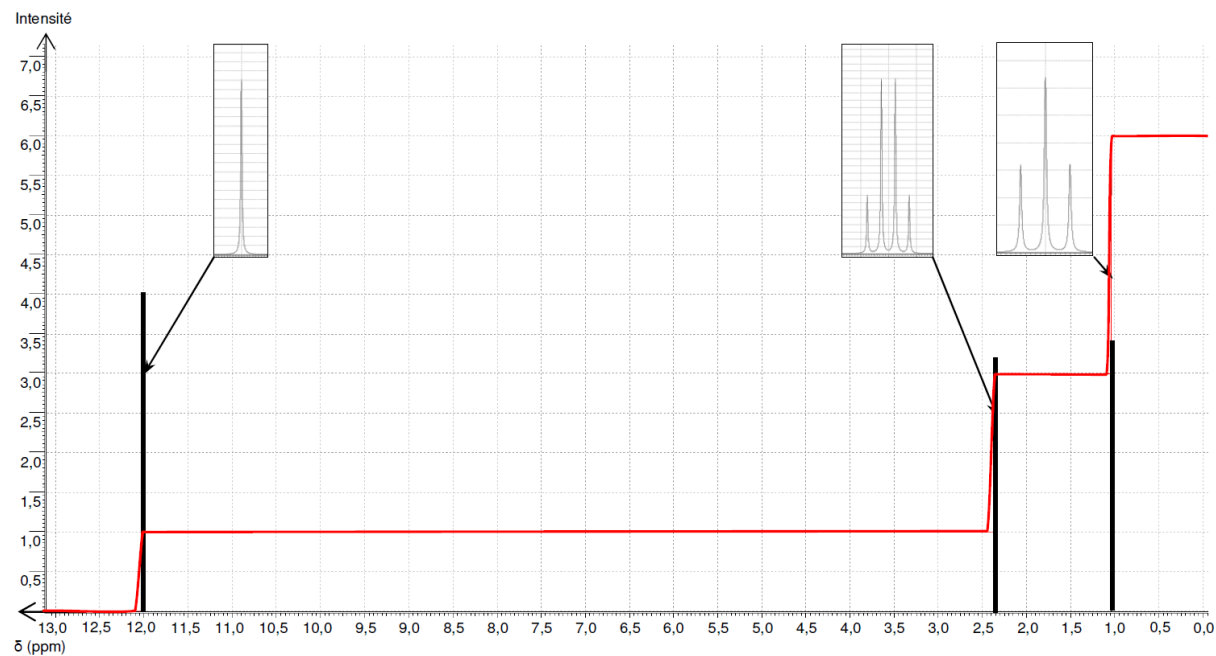
Document 2. Tableau de quelques déplacements chimiques

Type de proton	δ en ppm
R_3CH	0,5 – 1,5
$R-OH$	0,7 – 5,5
$>CH-C=O$	2,0 – 2,7
$>CH-O-$	3,5 – 5,2
$-CH=C<$	4,5 – 6,5
$R-CH=O$	9,5 – 11,0
$R-COOH$	10,5 – 12,5

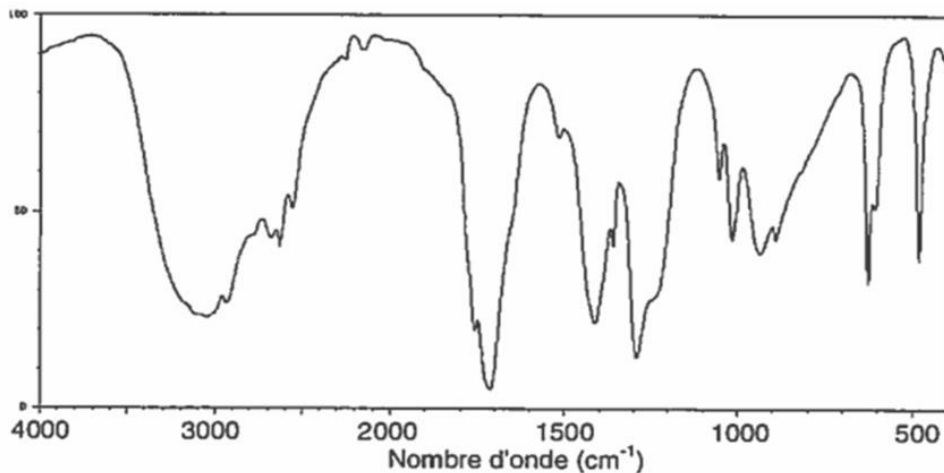
Document 3. Spectre RMN de la substance n° 1 et courbe d'intégration



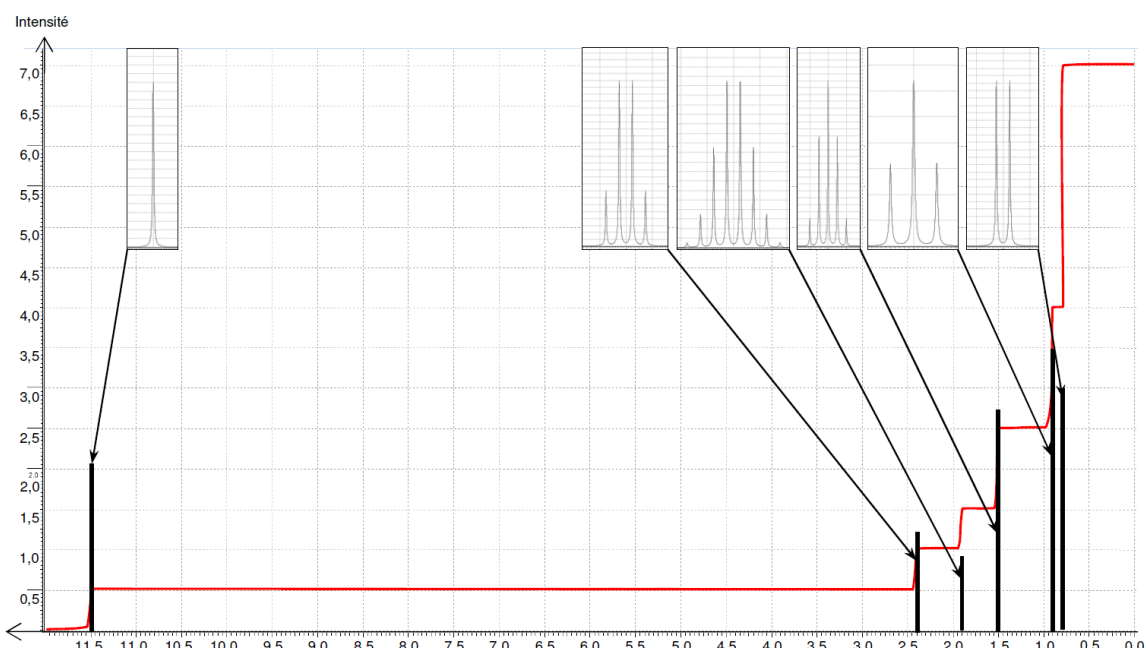
Document n° 4. Spectre RMN de la substance n° 2 et courbe d'intégration



Document n° 5. Spectre IR de la substance n° 3



Document n° 6. Spectre RMN de la substance n° 3 et courbe d'intégration



Document n°7. Table de données pour la spectroscopie IR

Famille	Acide carboxylique		Alcool		Alcène
Liaison	O-H	C=O	O-H _{lié}	O-H _{libre}	C=C
Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	2500-3200	1740-1800	3200-3450(large)	3600-3700(fin)	1640

1. Ecrire la formule développée de la molécule d'éthanol.
2. Entourer, sur la formule développée de la molécule d'éthanol, les hydrogènes équivalents en utilisant une couleur pour chaque groupe.
3. En déduire le nombre de signaux attendu dans son spectre RMN.
4. Prévoir la multiplicité de chacun des signaux de résonance en justifiant soigneusement la réponse.
5. L'un des spectres RMN fournis correspond à celui de l'éthanol. Lequel ? Justifier.
6. A partir de l'étude de son spectre IR, indiquer à quelle famille de composés organiques appartient la substance 3.
7. Expliquer pourquoi ce spectre IR ne peut pas être celui de l'acide oléique.
8. A l'aide de la courbe d'intégration de son spectre RMN, justifier, en détaillant le raisonnement, que la substance 3 est l'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque.
9. Montrer que le spectre RMN de la substance 2 correspond à celui d'une molécule appartenant à la

famille des acides carboxyliques.

10. Identifier la substance 2 en justifiant soigneusement la réponse.

11. Conclure sur la nature de la boisson retrouvée dans la cruche.