

Examen ICO 2014-2015

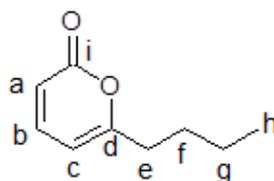
Durée 2h. Calculatrice autorisée. Pas de documents autorisés hors les tables RMN, IR et de Masse. Répondez aux questions en utilisant le fascicule ci-joint. A noter que pour certaines questions des parties I et II, il vous est demandé de remplir les tableaux donnés.

Le secteur des arômes et des parfums est devenue une industrie majeure dont la croissance est étroitement reliée aux progrès de la chimie de synthèse. Pour autant, la compréhension des mécanismes contrôlant l'odorat et le goût reste faible encore aujourd'hui et constitue pourtant un enjeu majeur pour développer de nouveaux arômes de synthèse. Ce domaine de recherche est interdisciplinaire puisqu'y sont associés chimie, physiologie et sciences cognitives. Ainsi le prix Nobel de Médecine en 2004 récompensant les travaux de R. Axel et L. Buck sur les gènes des récepteurs olfactifs met en lumière les aspects moléculaires impliqués dans la chimioréception. Ils ont montré que l'odeur ou le goût découlent d'une combinaison d'interactions entre des molécules et des récepteurs protéiniques. Ainsi des molécules ayant des structures sensiblement différentes peuvent avoir la même odeur. Et à l'inverse, de petites modifications structurales peuvent entraîner des perceptions olfactives ou gustatives totalement différentes.

C'est ce que nous allons illustrer dans ce qui suit en étudiant des molécules dérivées de la 6-butyl- α -pyrone, qui peuvent avoir des goûts sensiblement différents. Pour attribuer le goût associé aux différentes molécules, on réalise des analyses RMN ^1H et ^{13}C , 1D et 2D en utilisant un spectromètre pour lequel la fréquence de résonance des protons est de 400 MHz. Pour certaines molécules, des analyses par spectrométrie de masse et Infra-rouge complètent les mesures RMN.

I) Analyses RMN et par spectrométrie de Masse de la 6-butyl- α -pyrone.

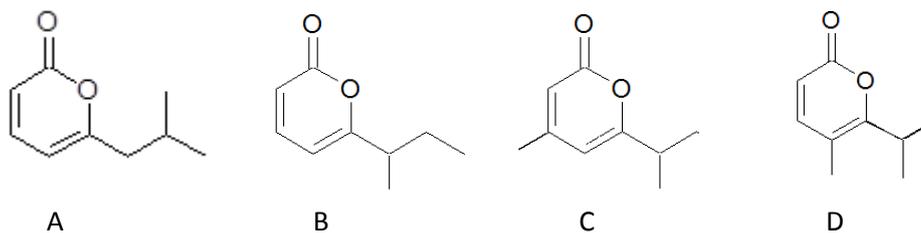
La 6-butyl- α -pyrone a une saveur de noix de coco. Sa structure chimique est présentée ci-dessous :



- La figure 1 présente le spectre RMN ^1H de cette molécule. Attribuez les massifs visibles sur ce spectre. On remplira le tableau I.
- Justifiez la valeur élevée pour le déplacement chimique du proton visible autour de 7.31 ppm.
- La figure 2 présente le spectre RMN ^{13}C de la molécule enregistré en imposant un découplage large bande sur les protons. Dans le tableau II, attribuez les pics visibles sur la figure 2. En complément d'information, dans ce tableau, sont donnés, pour chaque pic, les signes de l'intensité mesurés en imposant une séquence DEPT 135.
- La figure 3 présente le spectre de masse de la 6-butyl- α -pyrone obtenu par ionisation par impact électronique (70 eV). Identifiez les pics I et II et III.

II) Relation goût/structure chimique de composés de la famille des pyrones

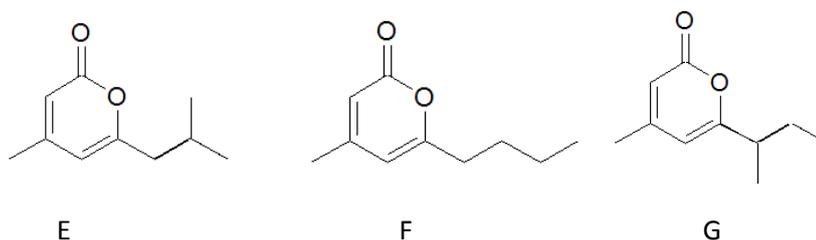
En modifiant légèrement la structure chimique, on peut soit maintenir la saveur noix de coco soit au contraire passer à une autre saveur. Deux saveurs différentes – lait et noisette- ont été identifiées parmi les saveurs des molécules suivantes (de A à D) de même formule brute $C_9H_{12}O_2$:



Les figures 4 a et 4 b présentent respectivement les spectres RMN 1H mesuré à 400 MHz de la molécule possédant la saveur «noisette» et celle de saveur « lait ». Pour la molécule saveur « lait », un enregistrement supplémentaire est réalisé à la fréquence de 600 MHz ; il est proposé en figure 4- c.

- e) Quel est l'intérêt d'augmenter la fréquence de résonance des protons ?
- f) Identifiez pour les spectres 4a et 4b, la structure de la molécule correspondante. Vous inscrirez dans les tableaux III et IV les spécificités relevées sur les deux spectres protons qui justifient votre attribution.

Parmi les molécules suivantes (E à G) de formule brute $C_{10}H_{14}O_2$ présentées ci-dessous, l'une d'entre elles a la saveur « céleri ».



En l'hydrogénant, on obtient un composé de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$ qui a le goût du lait de chèvre. Le spectre RMN 1H de cette molécule $C_{10}H_{18}O_2$ est présenté sur la figure 5-a.

Pour interpréter son spectre et identifier sa structure chimique, on réalise le spectre RMN 1H sur la molécule dont la chaîne butyle (le groupe C_4H_9 en alpha de l'atome d'oxygène du cycle) a été totalement deutérée $C_{10}H_9D_9O_2$. Il est comparé à celui mesuré sur la molécule non deutérée sur la figure 5-b.

On mesure également le spectre RMN 2D ^{13}C - 1H sur ces deux molécules partiellement deutérée ou non deutérée. Ils sont présentés sur la figure 6-a et 6b respectivement. Le spectre RMN ^{13}C visible sur ces mesures 2D a été obtenu en imposant un découplage total à la fois sur les protons et sur les atomes de deutérium.

- g) Quelle est la fréquence de résonance des atomes de deutérium en travaillant avec ce spectromètre ? Quelles sont les modifications attendues, induites par la deutération sur le spectre RMN 1H ?
- h) Attribuez les massifs des carbones couplés avec des protons sur le spectre RMN 2D obtenu sur la molécule $C_{10}H_9D_9O_2$. On rappelle que son groupe butyle est totalement deutéré. On

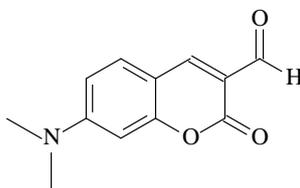
remplira pour cela le tableau V-a. Il est conseillé de suivre l'ordre d'attribution indiqué dans le tableau.

- i) Déduisez-en quelle est la modification structurale entraînée par l'hydrogénation.
- j) Des spectres IR ont été réalisées sur la molécule « céleri » et la molécule hydrogénée qui a la saveur « lait de chèvre ». Le tableau VI donne les fréquences de vibration observées pour ces 2 molécules. En expliquant votre raisonnement, indiquez quel est le spectre IR qui correspond à la molécule de saveur céleri.
- k) A partir des spectres RMN ^1H et RMN 2D mesurés sur la molécule non deutérée $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, complétez l'attribution des pics visibles en RMN ^{13}C pour cette molécule. On remplira pour cela le tableau V-b.
- l) Déduisez-en la structure de la molécule impliquée qui a le goût du céleri avant hydrogénation et celui du lait de chèvre après.

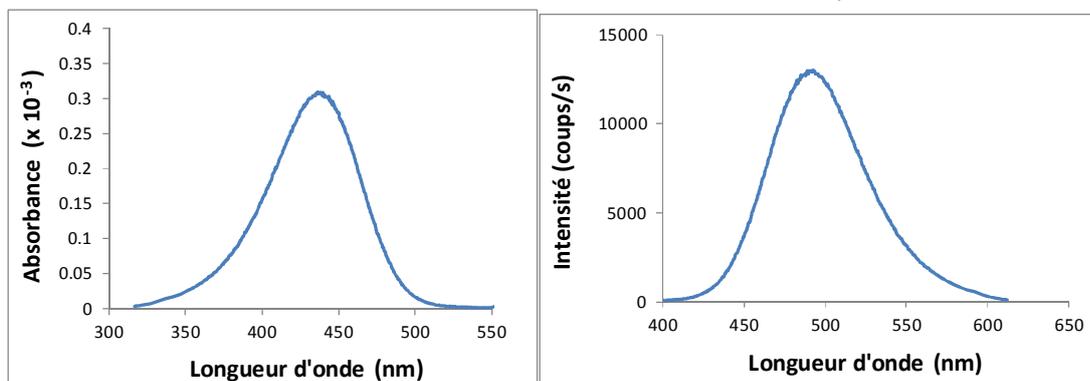
III) Spectroscopie UV-Visible : absorption et fluorescence

La fusion d'un cycle pyrone avec un cycle benzénique donne une classe de benzopyrone, plus connue sous le nom de coumarine. La coumarine dégage une odeur qui rappelle celle du foin fraîchement coupé.

Dans la famille des coumarines, les propriétés d'absorption et de fluorescence dépendent fortement du groupe de substitution. Par exemple, la coumarine substituée par un groupement amine tertiaire, plutôt qu'un groupe méthyle ou méthoxyle, donne des propriétés de fluorescence très intéressantes.



Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de cette coumarine aminée sont représentés dans les deux figures ci-après. Ils sont obtenus à partir d'une solution de coumarine de concentration 10^{-5} mol/L dans le méthanol en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de côté. Le spectre de fluorescence a été obtenu avec un flux incident estimé à $1,75 \cdot 10^8$ coups/s.



- a) Déterminer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence de la coumarine. En déduire le décalage de Stokes (exprimé en général en cm^{-1}).
- b) Calculer le coefficient d'absorption molaire ε de la coumarine dans le méthanol. Commenter.
- c) Calculer le rendement quantique ϕ_F de la coumarine dans le méthanol. Commenter.
- d) Pourquoi l'utilisation de solvants de grande polarité pour solvater la coumarine entraîne-t-elle un déplacement bathochrome (décalage vers les grandes longueurs d'onde) des spectres de fluorescence ?