

Identifier une molécule

COMPÉTENCES Exploiter un tableau et un graphique; mobiliser ses connaissances; raisonner.

On utilisera les fiches n° 11B et 11C, p. 594 et p. 595.

A. Utilisation des spectres

Les spectres infrarouge et de RMN d'un composé A de formule $C_8H_{10}O$ sont donnés ci-contre. La multiplicité des signaux a été précisée.

1. a. En justifiant la réponse, indiquer si l'analyse du spectre infrarouge permet d'envisager que le composé A soit un dérivé du benzène C_6H_6 , c'est-à-dire qu'il présente un cycle aromatique.

b. Ceci est-il confirmé par le spectre de RMN ?

2. Quelle pourrait être la fonction oxygénée de A ?

3. Exploiter toutes les données du spectre de RMN et proposer une formule semi-développée pour A.

4. On réalise l'oxydation de A, on obtient un produit B.

a. Quelle(s) modification(s) observerait-on pour le spectre infrarouge en passant de A à B ?

b. Comment peut-on, à l'aide du spectre infrarouge, vérifier que B ne contient pas A comme impuretés ?

B. Utilisation de données spectrales

Quatre isomères de même formule brute $C_5H_{10}O_2$ sont caractérisés par les caractéristiques spectrales suivantes. Identifier et nommer ces quatre composés.

1. Composé A

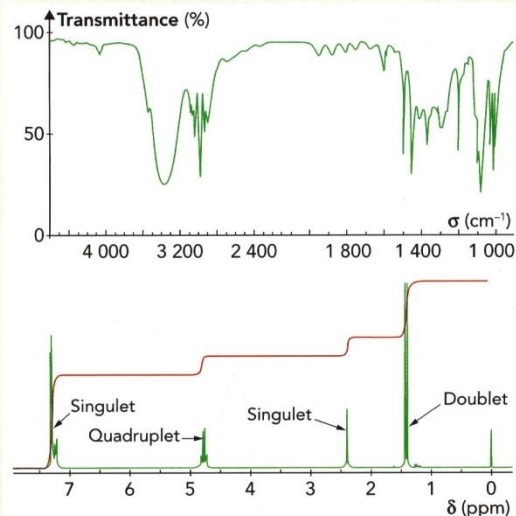
RMN $\delta = 1,20$ ppm : doublet (6 H);
 $\delta = 2,05$ ppm : singulet (3 H);
 $\delta = 5,00$ ppm : septuplet (1 H);

IR $\sigma = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

2. Composé B

RMN $\delta = 1,2$ ppm : doublet (6 H);
 $\delta = 2,6$ ppm : septuplet (1 H);
 $\delta = 3,7$ ppm : singulet (3 H);

IR $\sigma = 1740 \text{ cm}^{-1}$.



3. Composé C

RMN $\delta = 1,40$ ppm : singulet (6 H);
 $\delta = 2,25$ ppm : singulet (3 H);
 $\delta = 3,70$ ppm : singulet (1 H);
 IR $\sigma = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (bande large);
 $\sigma = 1700 \text{ cm}^{-1}$.

4. Composé D

RMN $\delta = 1,15$ ppm : triplet (2 H);
 $\delta = 1,30$ ppm : triplet (2 H);
 $\delta = 2,35$ ppm : quadruplet (3 H);
 $\delta = 4,15$ ppm : quadruplet (3 H);
 IR $\sigma = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

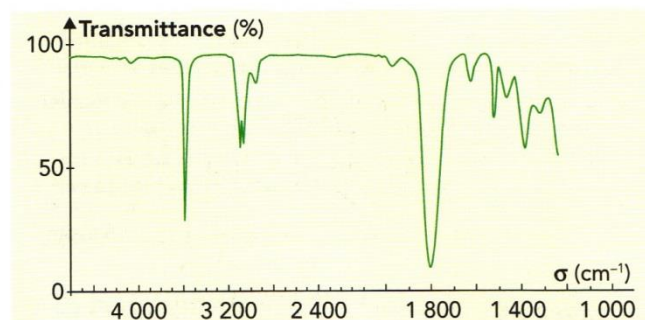
Analyse élémentaire et spectres

COMPÉTENCES Exploiter un tableau et un graphique ; mobiliser ses connaissances ; raisonner.

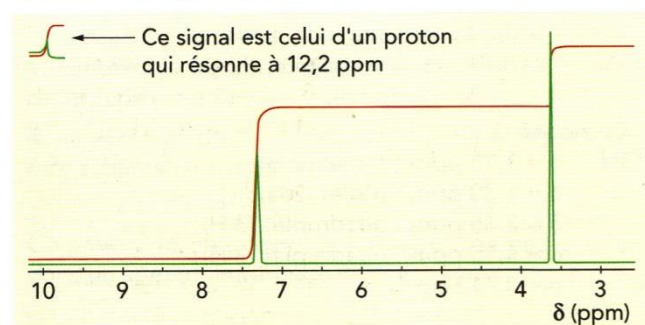
On utilisera les **fiches n° 11B et 11C**, p. 594 et 595.

Les spectres infrarouge en phase vapeur et de RMN d'un composé A sont donnés ci-dessous. La masse molaire M du composé A a été déterminée par spectrométrie de masse et sa composition centésimale par analyse élémentaire.

Ces mesures ont donné, pour le composé A, $M = 136,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un pourcentage en masse de 70,6 % de carbone, 5,90 % d'hydrogène et 23,5 % d'oxygène.



Spectre infrarouge de A.



Spectre de RMN de A.

1. Déterminer la formule brute du composé A.
2. Quelle hypothèse peut-on faire, sur la nature de la fonction présente dans le composé A, à partir du signal à $\delta = 12,2 \text{ ppm}$ en RMN ?
Le spectre infrarouge confirme-t-il cette hypothèse ?
3. Exploiter toutes les données du spectre de RMN et proposer une formule semi-développée pour le composé A.
4. Commenter la forme de la bande IR à $\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est utilisée en médecine comme anesthésique local d'usage externe. Elle est présente dans des crèmes pour le traitement des coups de soleil, mais on la trouve aussi dans de nombreuses autres préparations : pastilles contre les maux de gorge, produits gingivaux contre les douleurs dentaires.

Dans le cadre d'un projet de recherche, demandé en premier cycle universitaire, on envisage de synthétiser de la benzocaïne. Pour cet exercice seulement deux étapes vous sont demandées :

- l'étude bibliographique préliminaire ;
- l'identification du produit obtenu.

Deux documents sont fournis :

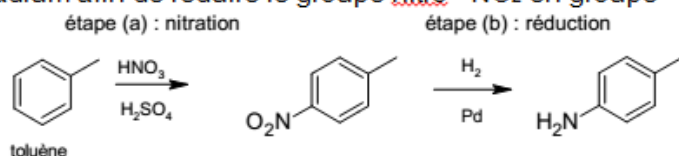
- document 1 : synthèse de la benzocaïne ;
- document 2 : spectroscopies IR et RMN.

1. Représenter sur votre copie la molécule de benzocaïne. Entourer les groupes caractéristiques présents, puis nommer les familles chimiques correspondantes.
2. Dans le document 2, on donne les spectres infrarouge de l'acide 4-aminobenzoïque et du produit obtenu. Associer à chaque molécule son spectre IR en justifiant.
3. Vérifier, à l'aide du spectre RMN du produit obtenu, que l'étape d'estérification de la benzocaïne s'est bien déroulée (faire une étude RMN complète).

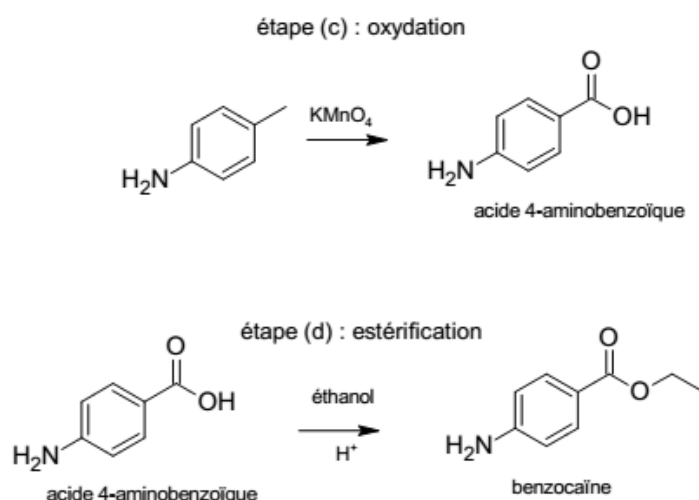
Document 1 : La synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne est préparée à partir du toluène en plusieurs étapes.

La première étape débute par une nitration du toluène, suivie par une hydrogénation catalytique en présence de palladium afin de réduire le groupe nitro $-\text{NO}_2$ en groupe $-\text{NH}_2$.



On procède ensuite à une oxydation sélective, par du permanganate de potassium, pour obtenir l'acide 4-aminobenzoïque, suivie d'une estérification pour obtenir la benzocaïne.



Adapté d'un ouvrage universitaire de chimie organique (J. Clayden & al. Chimie organique)

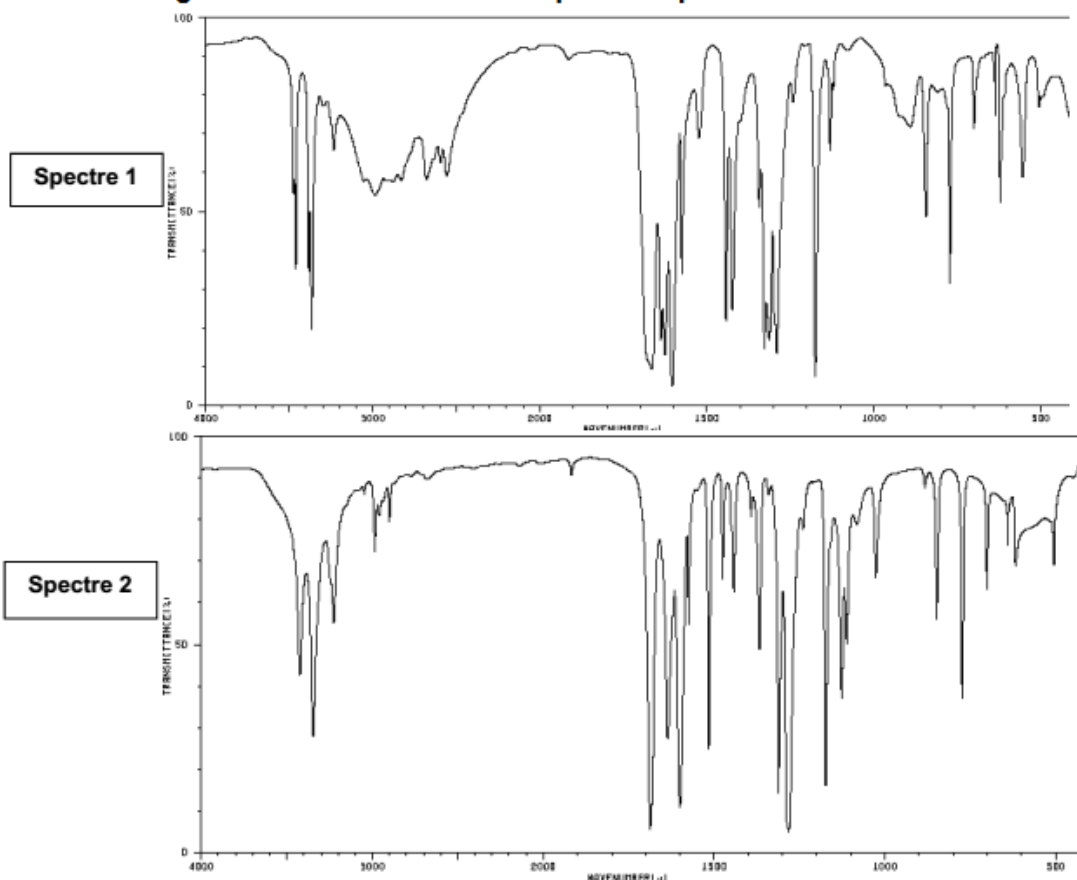
Document 2 : Analyse du produit obtenu
Spectres infrarouge de l'acide 4-aminobenzoïque et du produit obtenu


Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Spectre RMN du produit obtenu

Déplacements chimiques et intégration des signaux :

- 7,8 ppm pour 2H
- 6,6 ppm pour 2H
- 4,3 pour 2H
- 4,1 pour 2H correspondant à NH_2
- 1,3 pour 3H

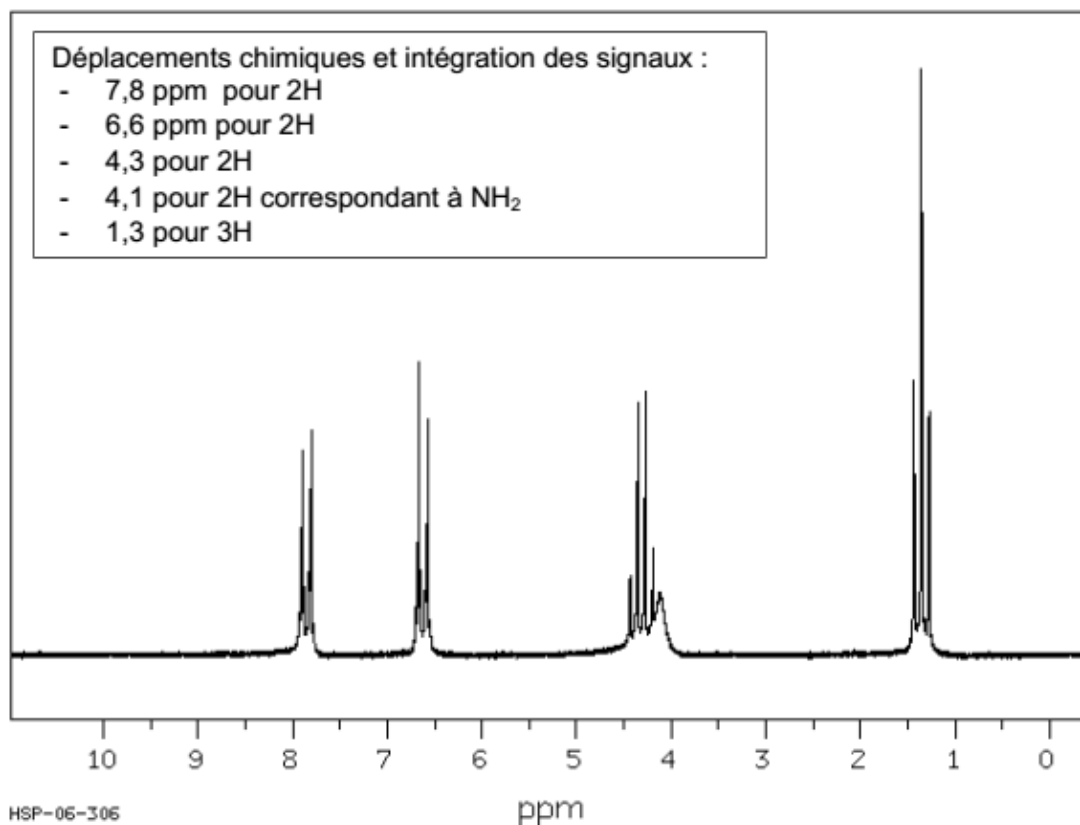


Table simplifiée de déplacements chimiques en RMN du proton :

Environnement des H	Déplacement chimique du proton (ppm)
R-H	0,7 - 2,0
$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	7,0 - 9,0
R-NH-	0,6 - 5,0
R-OH	1,0 - 5,2
C=C-H	4,5 - 6,0
R-O-C(R')-H	3,1 - 4,0
R-CO-O-CH- (esters)	3,7 - 4,8
R-CO-CH- (cétones)	2,2 - 2,7