

Lyon 2015



La fenchone, un composé terpénique odorant : étude, synthèse et application

(*d*)-fenchone



Les huiles essentielles sont utilisées depuis des millénaires pour leur parfum, leur arôme ou leurs propriétés médicinales. Elles sont obtenues majoritairement par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur de matières premières végétales. Très prisées par les industries cosmétiques, pharmaceutiques ou agro-alimentaires, les huiles essentielles sont des mélanges complexes de molécules volatiles comprenant en particulier des hydrocarbures terpéniques, des molécules aromatiques, ainsi que des dérivés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, ester). C'est notamment le cas de l'huile essentielle de graines de fenouil comprenant entre autres la (*d*)-fenchone ou (*d*)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one, un composé monoterpénique odorant qui va nous intéresser dans ce problème.

1. Préciser quelle différence chimique majeure il existe entre une huile essentielle et une huile végétale.
2. La (*d*)-fenchone est une molécule chirale possédant différents stéréoisomères. Donner le nom d'un scientifique français, chimiste, physicien et microbiologiste qui a étudié et introduit la notion de stéréoisomérisation en précisant quels stéréoisomères il a particulièrement étudiés.
3. Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer le pouvoir rotatoire de la (*d*)-fenchone en donnant la signification de (*d*).
4. Donner la configuration absolue du ou des centres stéréogènes de la (*d*)-fenchone en justifiant les ordres de priorité et en respectant la numérotation IUPAC.
5. Préciser et justifier le nombre de stéréoisomères de la (*d*)-fenchone qui peuvent exister. Préciser quelle(s) relation(s) de stéréochimie il existe entre eux.
6. Rappeler brièvement (5 lignes maximum) le principe de l'hydrodistillation.
7. Faire un schéma légendé d'un montage d'hydrodistillation.
8. La (*d*)-fenchone et l'eau forment un binaire avec une solubilité nulle des deux composés à l'état liquide à température et pression ambiante.
9. a) En supposant que l'huile essentielle de graines de fenouil ne comporte qu'un seul constituant, la (*d*)-fenchone, représenter le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-(*d*)-fenchone. Indiquer dans chaque domaine quelles sont les phases en présence et en nommer les courbes. Le diagramme binaire sera tracé en fonction de la fraction massique en eau.
b) On effectue l'hydrodistillation de la (*d*)-fenchone sous pression atmosphérique. Quelle est la température d'ébullition du mélange ? Quelle est la composition du distillat ? En déduire la masse minimale d'eau nécessaire pour distiller 10 g de (*d*)-fenchone.

Données :

Température d'ébullition de la (<i>d</i>)-fenchone	193°C
Température de l'hétéroazéotrope eau-(<i>d</i>)-fenchone	96°C
Fraction massique en fenchone de l'hétéroazéotrope	0,65
Masse molaire de la (<i>d</i>)-fenchone	152 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur saturante de la (<i>d</i>)-fenchone	0,82 mmHg soit 1,1 mbar
densité de la (<i>d</i>)-fenchone	0,9145 g.mL ⁻¹

En réalité, l'huile essentielle de graines de fenouil n'est pas composée que de (*d*)-fenchone. En analysant par chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, on met en évidence après révélation à l'aide d'une solution de *para*-anisaldéhyde, plusieurs produits dont deux majoritaires : le *trans*-anethol (*trans*-1-méthoxy-4-

(prop-1-enyl)benzène) et la (*d*)-fenchone dont les rapports frontaux sont respectivement $R_f(\text{anethol}) = 0,84$ et $R_f(\text{fenchone}) = 0,67$ dans le cas où l'éluant utilisé est un mélange de 6:4 de cyclohexane:acétate d'éthyle.

10. Après avoir rappelé succinctement le principe de la CCM, représenter la plaque de CCM obtenue en précisant quel est le composé le plus polaire entre le *trans*-anéthol et la (*d*)-fenchone.
11. Proposer, en justifiant, un nouveau ratio du mélange d'éluant cyclohexane:acétate d'éthyle qui permettrait d'abaisser les rapports frontaux obtenus. Préciser si la technique de CCM permettrait de différencier les différents stéréoisomères de la fenchone.
12. Proposer une technique expérimentale qui permettrait de séparer la fenchone des autres composés présents dans l'huile essentielle.