

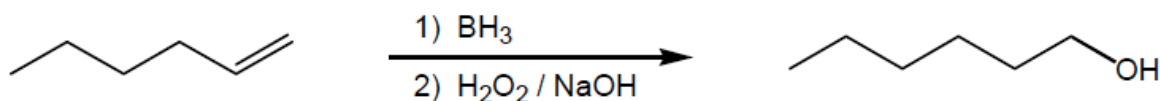
**Correction DTS n° 2**  
**ANALYSE**  
(50 min)

*Documents non autorisés - Calculatrice autorisée*  
*Justifier les calculs*  
*Séparer calcul littéral et numérique*

**Exercice 1 : Suivi d'une synthèse organique par spectroscopie IR (12,5 points)**

Une des voies permettant d'obtenir les alcools, est représentée par l'hydroboration des alcènes qui permet d'obtenir des alkylboranes. Cette première étape est ensuite suivie d'une seconde étape permettant d'obtenir finalement un alcool par oxydation des alkylboranes, en milieu basique.

Nous allons nous intéresser à la réaction dont le bilan global est indiqué ci-dessous :



1/ **Comment s'assurer que le produit obtenu est bien un alcool ? Indiquer le nom du réactif principal présentant une double liaison, ainsi que celui du produit obtenu présentant un groupement OH. (0,75 points)**

La spectroscopie IR est idéale pour confirmer la présence de groupements fonctionnels tels que celui des alcools par la présence d'une bande d'élongation large caractéristique du groupement hydroxyle OH situé entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Nom du réactif : hex-1-ène ; nom du produit : hexanol.

2/ L'analyse IR permet d'effectuer le suivi de la synthèse. Les spectres obtenus pour le réactif et pour le produit sont fournis en annexe. En pratique, les échantillons sont sous forme de liquides purs placés directement sur un cristal ATR.

- a - **Que veut dire l'acronyme ATR ? (0,5 point)**

ATR : Attenuated Total Reflexion

- b - **Que veut dire IRTF ? (0,5 points)**

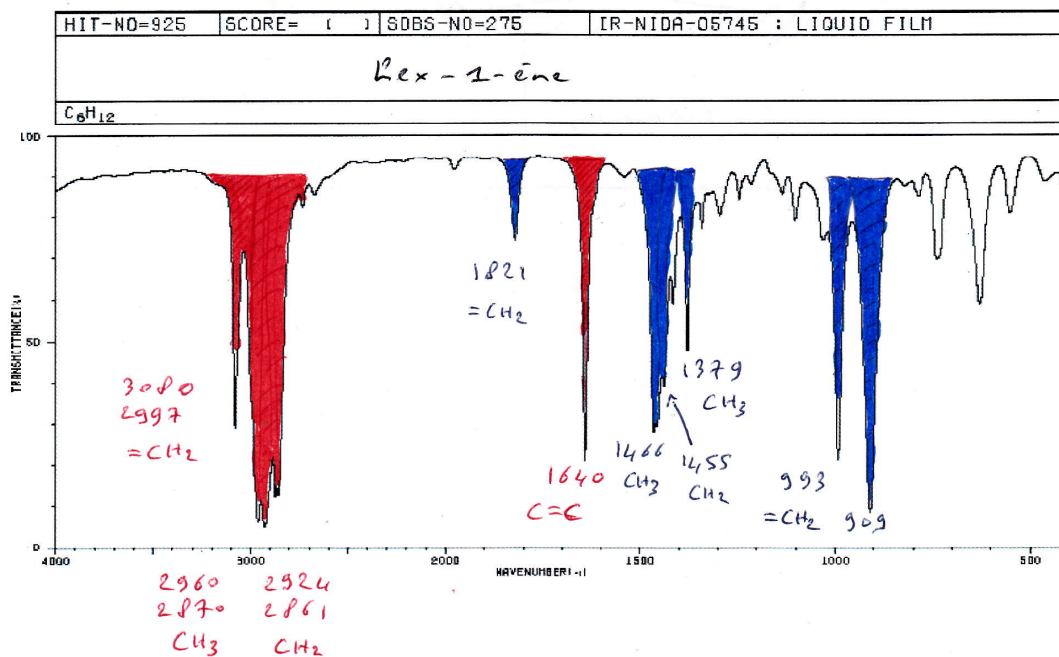
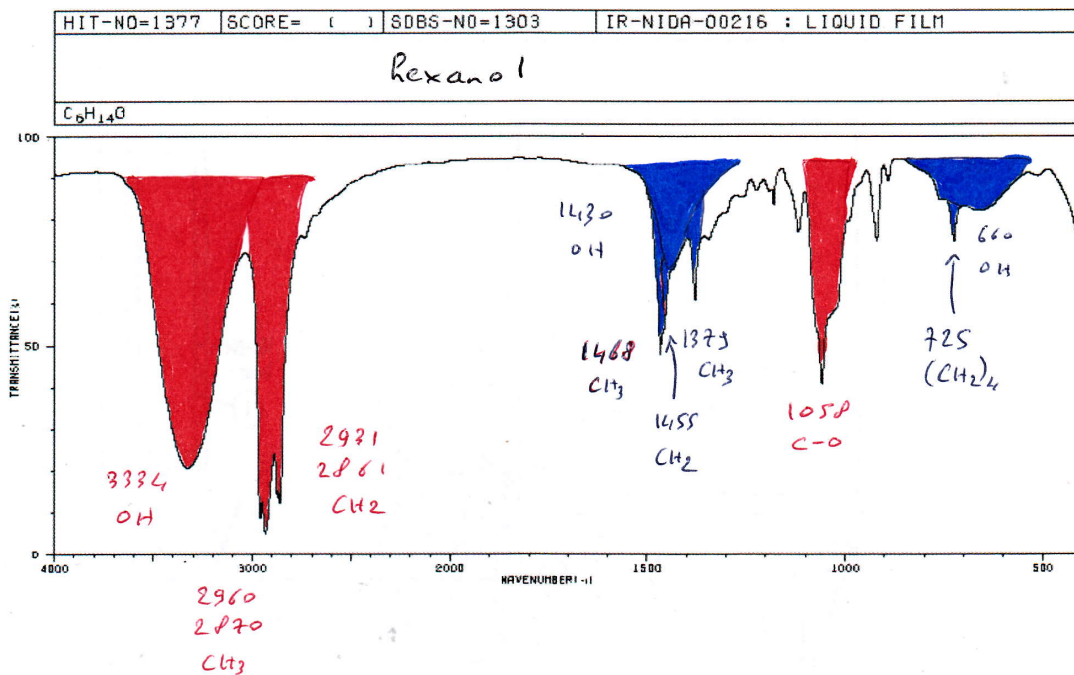
IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

3/ Les spectres sont présentés (en annexe 2), à rendre avec la copie. Attribuer chaque spectre au réactif et produit de réaction. (2 points)  
Analyser les bandes de vibration d'élongation et de déformation IR de chacun des deux spectres en coloriant différemment celles-ci. (7 x 0,25 + 8 x 0,25 points)

### Annexe 2 Spectres Infrarouges

en rouge : bandes de vibration d'élongation

en bleu : bandes de vibration de déformation



4/ D'après la table IR, une liaison C-O vibre à un nombre d'onde moyen de  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , et une liaison C=C vibre à un nombre d'onde moyen de  $2175 \text{ cm}^{-1}$ .

- a - **Rappeler l'expression littérale du nombre d'onde  $\sigma$  dans le modèle classique de l'oscillateur harmonique. (0,5 point)**

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- b - **Calculer les masses réduites  $\mu(\text{C-O})$  et  $\mu(\text{C=C})$ . (2 points)**

$$\mu(\text{C-O}) = \frac{M(\text{C}) \cdot M(\text{O})}{N_A \cdot (M(\text{C}) + M(\text{O}))} = \frac{12 \cdot 10^{-3} \times 16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 28 \cdot 10^{-3}}$$

Donc,  $\mu(\text{C-O}) = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

$$\mu(\text{C=C}) = \frac{M(\text{C}) \times M(\text{C})}{2N_A \cdot M(\text{C})} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{12,04 \cdot 10^{23}}$$

Donc,  $\mu(\text{C=C}) = 9,97 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

- c - **Déterminer les constantes de force de liaison correspondantes  $k(\text{C-O})$  et  $k(\text{C=C})$ . (2 points)**

$$k(\text{C-O}) = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \sigma^2(\text{C-O}) \cdot \mu(\text{C-O}) = 632 \text{ N.m}^{-1}$$

$$k(\text{C=C}) = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \sigma^2(\text{C=C}) \cdot \mu(\text{C=C}) = 1680 \text{ N.m}^{-1}$$

Données :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

5/ La réaction étudiée ici diminue la multiplicité de la liaison principale, **est-ce concordant avec les résultats obtenus pour les constantes de force de liaison ? (0,5 point)**

La diminution de la multiplicité de la liaison principale entraîne une diminution de la constante de force de liaison correspondante car  $k(\text{C-O}) < k(\text{C=C})$

### Exercice 2 : Dosage des tocophérols par HPLC (7,5 points)

Le schéma général du dosage d'anti-oxydant se retrouvant dans les huiles végétales est le suivant : précipitation des protéines par l'éthanol, extraction des lipides par l'hexane ou l'heptane, évaporation à sec et reconstitution dans un solvant compatible avec la chromatographie.

Le protocole opératoire proposé est le suivant : la séparation chromatographique est réalisée sur un support C18 - 5  $\mu\text{m}$ , avec une phase mobile méthanol/eau (95/5 v/v) et une détection en UV à 292 nm. La figure B ci-dessous donne le chromatogramme obtenu pour les tocophérols et tocotriénols. Le temps mort est de 1,37 minutes.

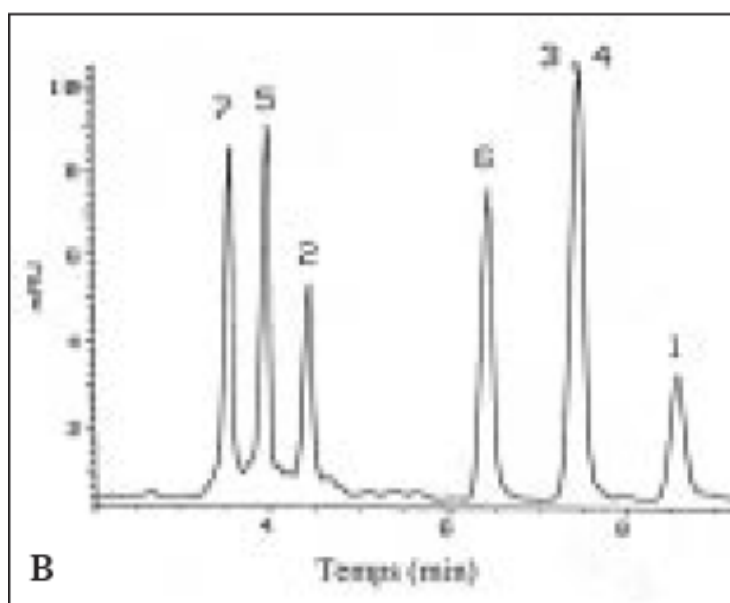


Figure B : Chromatogramme des tocophérols et tocotriénols. (1 correspond à l' $\alpha$ -tocophérol, 2 à l' $\alpha$ -tocotriénol, 3 au  $\beta$ -tocophérol, 4 au  $\gamma$ -tocophérol, 5 au  $\beta$ -tocotriénol, 6 au  $\delta$ -tocophérol et 7 au  $\delta$ -tocotriénol).

Avant de réaliser le dosage, il est nécessaire de vérifier sa faisabilité. Le tableau n°1 ci-après donne les temps de rétention et la largeur à la base des pics de tocophérols.

Tableau 1 : Temps de rétention et largeur à la base des pics des tocophérols.

| Pics | tr (min) | w (min) |
|------|----------|---------|
| 6    | 8,64     | 0,52    |
| 3-4  | 10,60    | 0,68    |
| 1    | 12,84    | 0,76    |

1/ Quelle type de chromatographie en phase liquide est utilisé ici ? En préciser le mode de la phase. (1 point)

C'est une chromatographie de partage, en phase inverse.

2/ Que veut dire C18 ? 5  $\mu\text{m}$  ? (1 point)

C18, veut dire que la phase stationnaire est constituée d'une longue chaîne de 18 atomes de carbone. 5  $\mu\text{m}$  correspond à la taille moyenne des grains de silice faisant office de support solide à la phase stationnaire liquide immobilisée.

3/ Pour chaque composé, calculer le facteur de rétention  $k'$ , et commenter les valeurs obtenues. (2 points)

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Tableau 2 : Temps de rétention et facteur de rétention des tocophérols.

| Pics | tr (min) | $k'$ |
|------|----------|------|
| 6    | 8,64     | 5,31 |
| 3-4  | 10,60    | 6,74 |
| 1    | 12,84    | 8,37 |

$5 < k' < 10$ , on pourrait donc optimiser la méthode, soit en modifiant la nature de la phase stationnaire, soit en modifiant les proportions de solvants d'élution, soit en augmentant le débit, ou en utilisant une programmation de solvants plus adaptée.

4/ Calculer la résolution  $R_s$  des couples (6 ; 3-4) et (3-4 ; 1). (2,5 points)

$$R_s = \frac{2(t_{R_B} - t_{R_A})}{w_A + w_B}$$

$$R_s(6; 3 - 4) = \frac{2(10,60 - 8,64)}{1,20} = 3,27$$

$$R_s(3 - 4; 1) = \frac{2(12,84 - 10,60)}{0,68 + 0,76} = 3,11$$

Les 2 valeurs de  $R_s$  sont supérieures à 1,5, donc la séparation est correcte.

5/ Est-il possible d'utiliser cette technique pour quantifier seulement l' $\alpha$ -tocophérol. Justifier. (1 point)

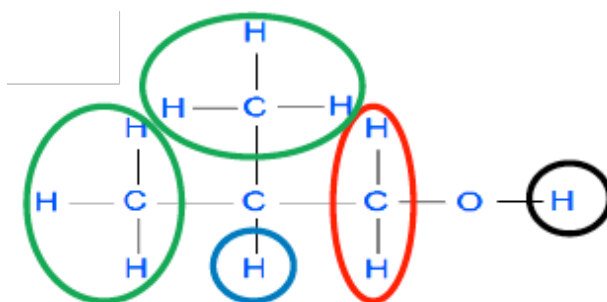
On peut utiliser cette technique pour quantifier l' $\alpha$ -tocophérol car  $R_s > 1,5$  quel que soit le couple considéré.

**Exercice 3 (bonus) : À propos de l'isobutanol (7 points)**

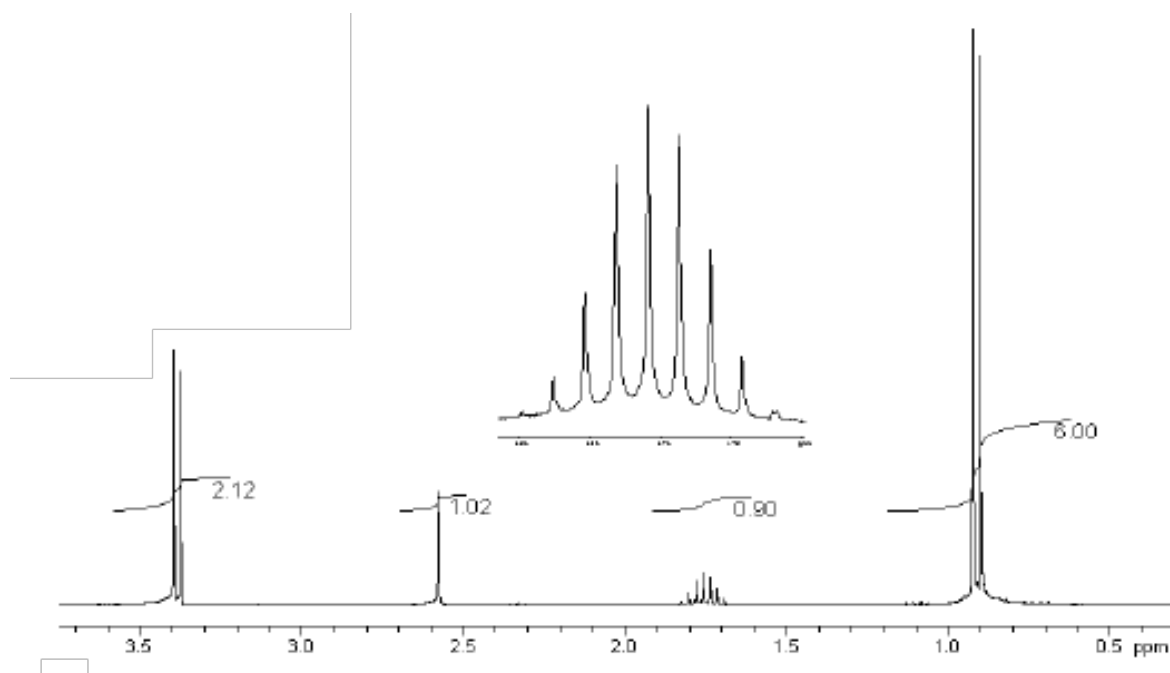
L'isobutanol est le nom usuel du 2-méthylpropan-1-ol

1) Écrire la formule développée de l'isobutanol en utilisant son nom systématique.

**(1 point)**



2) Comment appelle-t-on la technique qui a permis d'obtenir le spectre reproduit dans le document ci-dessous ? Dans quel but est utilisée cette technique dans les laboratoires de chimie ? **(1 point)**



La technique qui a permis d'obtenir ce spectre est la RMN. Elle permet d'obtenir la formule développée de la molécule.

3) Identifier les groupes de protons équivalents (en les entourant d'une couleur verte, rouge, noir ou bleu) dans la molécule et montrer que ce décompte explique le nombre de signaux observé dans le spectre du document. **(1 point)**

Il y a 4 groupes de protons équivalents dans la molécule. Le nombre de groupe de H équivalent correspond au nombre de signaux dans le spectre ce qui est cohérent.

4) Renseigner le tableau ci-dessous : **(4 points)**

| Couleur de groupe | nombre de voisin | multiplicité | intégration | $\delta$ (ppm) |
|-------------------|------------------|--------------|-------------|----------------|
| Vert              | 1                | doublet      | 6           | 0,9            |
| Rouge             | 1                | doublet      | 2           | 3,4            |
| Noir              | 0                | singulet     | 1           | 2,6            |
| Bleu              | 8                | nontuplets   | 1           | 1,75           |

**FIN DE L'ÉPREUVE**

## ANNEXE 1

## TABLE de SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

## Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C<sub>tet</sub> : C tétragonalC<sub>tri</sub> : C trigonal >C=C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

| Liaison  | Nature                                    | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )  | Intensité<br>F : fort ; m : moyen ; f : faible              |
|--|---|--|---|
| O-H alcool libre   | Élongation                                | 3590-3650  | F (fine)  |
| O-H alcool lié   | Élongation                                | 3200-3600  | F (large)   |
| N-H amine  | Élongation                                | 3300-3500  | M   |
| N-H amide  | Élongation                                | 3100-3500  | F   |
| C <sub>di</sub> -H   | Élongation                                | ~ 3300   | M ou f  |
| C <sub>tri</sub> -H  | Élongation                                | 3030-3100  | M   |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique   | Élongation                                | 3000-3100  | M   |
| C <sub>tet</sub> -H  | Élongation                                | 2850-2970  | F   |
| C <sub>tri</sub> -H aldéhyde   | Élongation                                | 2700-2900  | M   |
| O-H acide carboxylique   | Élongation                                | 2500-3200  | F à m (large)   |
| C≡C  | Élongation                                | 2100-2260  | F   |
| C≡N nitriles   | Élongation                                | 2200-2260  | F ou m  |
| C=O anhydride  | Élongation                                | 1800-1850<br>1740-1790   | F   |
| C=O chlorure d'acide   | Élongation                                | 1790-1815  | F   |
| C=O ester  | Élongation                                | 1735-1750  | F   |
| C=O aldéhyde et cétone   | Élongation                                | 1700-1740<br>abaissement de ~ 20 à 30<br>cm <sup>-1</sup> si conjugaison | F   |
| C=O acide carboxylique   | Élongation                                | 1700-1725  | F   |
| C=O amide  | Élongation                                | 1650-1700  | F   |
| C=C  | Élongation                                | 1620-1690  | M   |
| C=C aromatique   | Élongation                                | 1450-1600  | Variable ; 3 ou 4 bandes                                    |
| N=O (de -NO <sub>2</sub> )<br>Conjugué   | Élongation                                | 1500-1550<br>1290-1360   | F   |
| N=N  | Élongation                                | 1400-1500  | f ; parfois invisible                                       |
| C=N  | Élongation                                | 1640-1690  | F ou m  |
| N-H amine ou amide   | Déformation                               | 1560-1640  | F ou m  |
| C <sub>tet</sub> -H  | Déformation                               | 1430-1470  | F   |
| C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )   | Déformation                               | 1370-1390  | F ; 2 bandes  |
| O-H  | Déformation                               | 1260-1410  | F   |
| P=O  | Élongation                                | 1250-1310  | F   |
| C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)   | Élongation                                | 1070-1150  | F   |
| C <sub>tet</sub> -OH (alcools)   | Élongation                                | 1010-1200  |   |
| C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)<br>C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides) | Élongation                                | 1050-1300  | F ; 1 ou 2 bandes   |
| C-N  | Élongation                                | 1020-1220  | M   |
| C-C  | Élongation                                | 1000-1250  | F   |
| C-F  | Élongation                                | 1000-1040  | F   |
| C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E)<br>(Z)  | Déformation<br>Déformation                | 960-970<br>670-730   | F<br>M  |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>monosubstitué  | Déformation                               | 730-770 et 680-720   | F ; 2 bandes  |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>o-disubstitué<br>m-disubstitué<br>p-disubstitué                  | Déformation<br>Déformation<br>Déformation | 735-770<br>750-800 et 680-720<br>800-860                                 | F<br>F et m ; 2 bandes<br>F                                 |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>1,2,3 trisubstitué<br>1,2,4 trisubstitué<br>1,3,5 trisubstitué   | Déformation<br>Déformation<br>Déformation | 770-800 et 685-720<br>860-900 et 800-860<br>810-865 et 675-730           | F et m ; 2 bandes<br>F et m ; 2 bandes<br>F et m ; 2 bandes |
| C <sub>tet</sub> -Cl   | Élongation                                | 600-800  | F   |
| C <sub>tet</sub> -Br   | Élongation                                | 500-750  | F   |
| C <sub>tet</sub> -I  | Élongation                                | ≈ 500  | F   |



## ANNEXE 2 Spectres Infrarouges

