

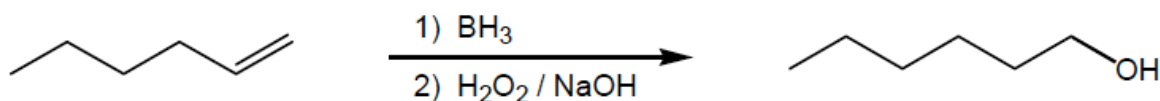
**Correction DTS n° 2**  
**ANALYSE**  
(1h00)

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

**Exercice 1 : Suivi d'une synthèse organique par spectroscopie IR (15,5 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. (1,5 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 ? Indiquer les principaux avantages et inconvénients de ce type d'appareillage. (1,5 points)**

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

Ces appareils ont l'avantage d'avoir une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données élevées. Ces avantages sont compensés par leur complexité et leur coût élevés.

- c - On dispose d'un spectrophotomètre monofaisceau IRTF GX2000 de chez Perkin-Elmer.

Sur le schéma simplifié d'un spectrophotomètre IRTF (en annexe 1), à rendre avec la copie, indiquer ce que représente chaque numéro entouré. **(1,25 points)**

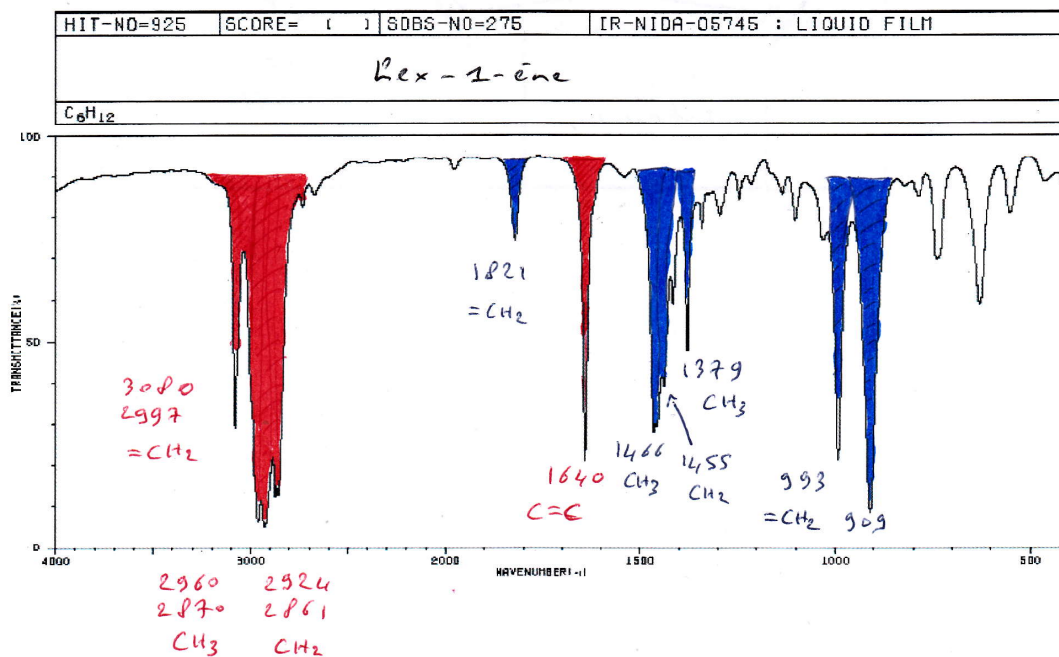
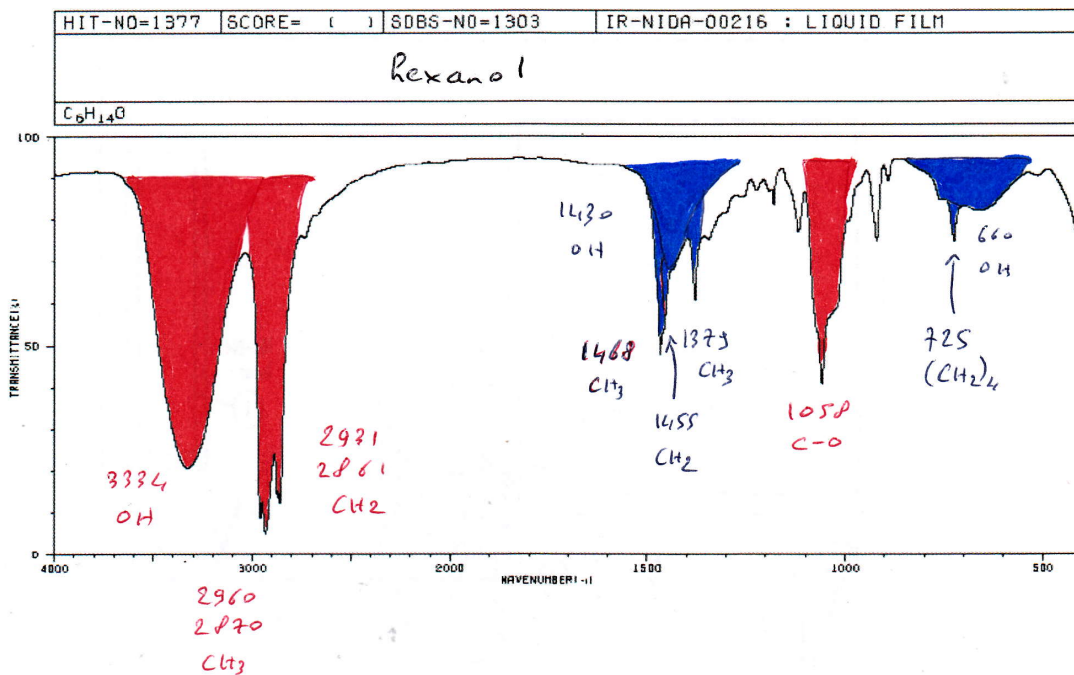
- ① : Laser He-Ne ;
- ② : Source IR ;
- ③ : miroir mobile ;
- ④ : miroir fixe ;
- ⑤ : Séparatrice ;
- ⑥ : compartiment échantillon ;
- ⑦ : Détecteur IR.

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 : Séparation de pigments par chromatographie (5,5 points)**

Les poissons sont les aliments les plus riches en acides gras polyinsaturés de la série oméga 3. L'alimentation des poissons est le principal facteur susceptible de modifier qualitativement et quantitativement leurs lipides de réserve. Par ailleurs, la coloration naturelle de la chair des saumons sauvages est la conséquence de l'ingestion de crustacés et d'algues contenant des pigments colorés (caroténoïdes) comme l'astaxanthine. Lorsqu'il s'agit de poissons d'élevage,

ces composés sont ajoutés à la ration alimentaire du poisson pour obtenir une coloration proche de celle des poissons sauvages.

Nous désirons étudier l'astaxanthine de poissons. La séparation de l'astaxanthine des autres pigments est réalisée par HPLC. La colonne utilisée est une Ultrasphère C18 de longueur égale à 25 cm. La phase mobile est composée de hexane-acétone (82:18, v/v).

L'extraction des pigments est réalisée à partir de 2,5 g de poisson préalablement lyophilisé. Cette extraction est basée sur l'alternance de centrifugations et de mélanges dans l'acétone. L'extrait est injecté.

Tableau n°1 : Résultats de la séparation de l'astaxanthine et d'autres caroténoïdes par HPLC.

Pigments	$t_R$ (min)	w (min)
Bétacarotène	1,43	0,32
Astaxanthine (A)	5,75	0,45
Lutéine	8,68	0,51

1/ Indiquer le principe de la chromatographie ? (1 point)

C'est la séparation de solutés par migration différentielle de ces derniers selon leur répartition entre la phase stationnaire et la phase mobile.

2/ Calculer les valeurs des facteurs de capacité  $k'$  pour chaque espèce et indiquer si la séparation peut être optimisée. (2 points)

On donne  $t_M = 0,67$  min.

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

Pigments	$t_R$ (min)	$k'$
Bétacarotène	1,43	1,13
Astaxanthine (A)	5,75	7,6
Lutéine	8,68	12,0

$1 < k' < 5$ , 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.

3/ Calculer le facteur de résolution  $R_s$  et conclure sur la séparation de ces composés. (2,5 points)

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

Posons 1 =  $\beta$ -carotène ; 2 = Astaxanthine et 3 = lutéine.

$$R_s(1, 2) = \frac{2(5,75 - 1,43)}{0,77} = 11,2$$

$$R_S(2, 3) = \frac{2(8,68 - 5,75)}{0,96} = 6,1$$

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

**FIN DE L'ÉPREUVE**

## ANNEXE 0

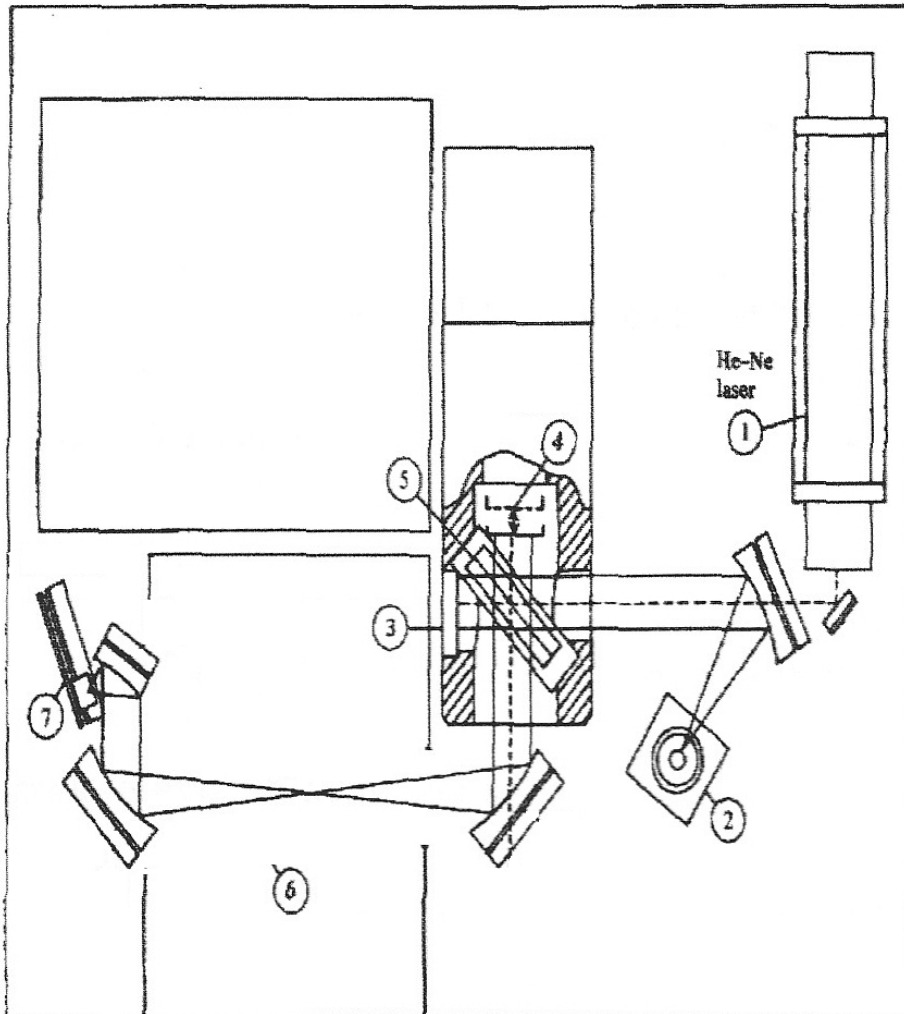
## TABLE de SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

## 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 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 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 abaissement de ~ 20 à 30 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> ) Conjugué	Élongation	1500-1550 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) 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) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes 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 1  
Spectrophotomètre IRTF





## ANNEXE 2 Spectres Infrarouges

