

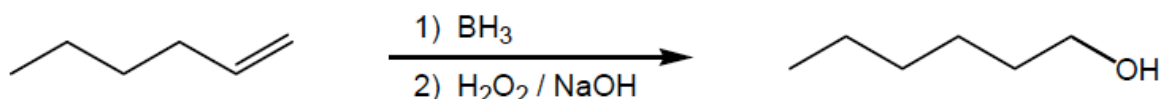
DTS n° 2
ANALYSE
(50 min)

*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.**

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 ?**

- b - **Que veut dire IRTF ?**

3/ Les spectres sont présentés (en annexe 2), à rendre avec la copie. Attribuer chaque spectre au réactif et produit de réaction.

Analyser les bandes de vibration d'élongation et de déformation IR de chacun des deux spectres en coloriant différemment celles-ci.

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

- a - **Rappeler l'expression littérale du nombre d'onde σ dans le modèle classique de l'oscillateur harmonique.**

- b - Calculer les masses réduites $\mu(\text{C-O})$ et $\mu(\text{C=C})$.
- c - Déterminer les constantes de force de liaison correspondantes $k(\text{C-O})$ et $k(\text{C=C})$.

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 ?**

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 μm , 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.

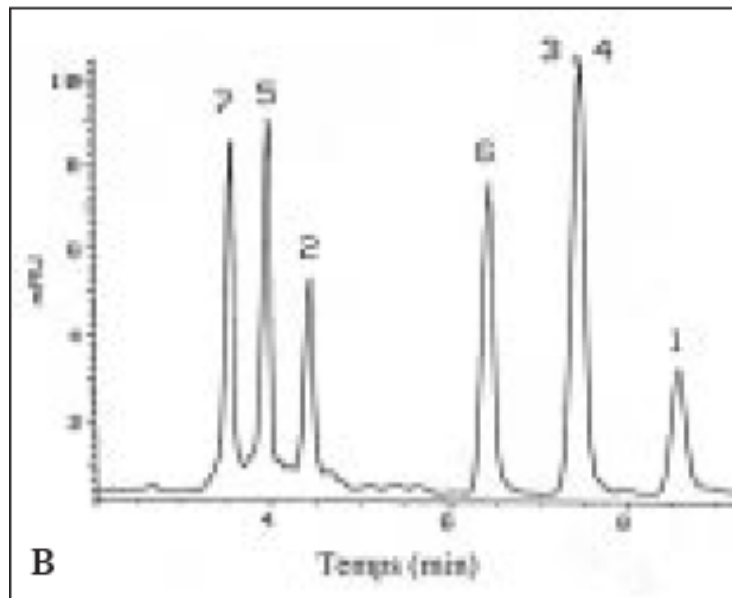


Figure B : Chromatogramme des tocophérols et tocotriénols. (1 correspond à l' α -tocophérol, 2 à l' α -tocotriénol, 3 au β -tocophérol, 4 au γ -tocophérol, 5 au β -tocotriénol, 6 au δ -tocophérol et 7 au δ -tocotriénol).

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.**

2/ **Que veut dire C18 ? 5 μ m ?**

3/ Pour chaque composé, **calculer le facteur de rétention k', et commenter les valeurs obtenues.**

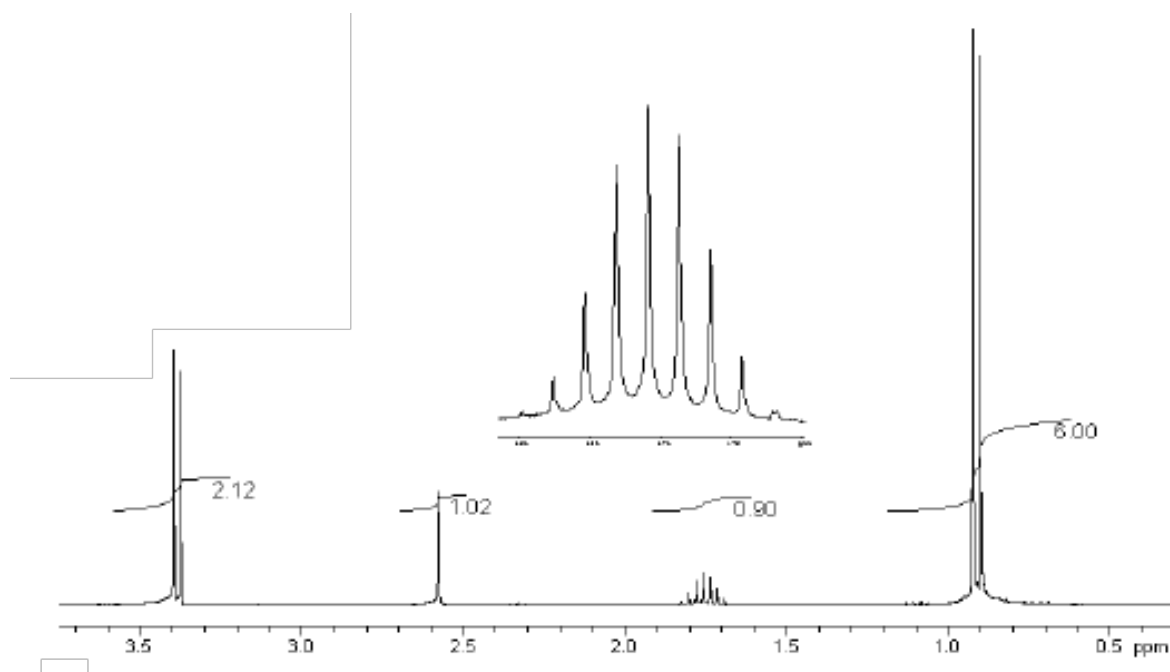
4/ **Calculer la résolution R_s des couples (6 ; 3-4) et (3-4 ; 1).**

5/ **Est-il possible d'utiliser cette technique pour quantifier seulement l' α -tocophérol. Justifier.**

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.
- 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 ?



- 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.

- 4) Renseigner le tableau ci-dessous :

Couleur de groupe	nombre de voisin	multiplicité	intégration	δ (ppm)
Vert				
Rouge				
Noir				
Bleu				

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 5 - SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH) en α ou en β de groupes caractéristiques.

type de proton	δ/ ppm	type de proton	δ/ ppm
CH ₃ -SiR ₃	0,0-1,0		
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons

type de proton	δ/ ppm	type de proton	δ/ ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

ANNEXE 1

TABLE de SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

C_{tet} : C tétragonalC_{tri} : C trigonal >C=C_{di} : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	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 _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	M
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -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 ⁻¹ 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 ₂) 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 _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (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 _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -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 _{tri} -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 _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C _{tet} -I	Élongation	≈ 500	F

ANNEXE 2 Spectres Infrarouges

