

BTS CHIMISTE - CHIMIE ORGANIQUE – DS1

CORRIGE

I- Détermination de la formule moléculaire de l'oxynil

m/z	280	279	278	277	276	275	197	195	170	168	117	88
Intensité relative / %	6,8	64,6	11,5	100	7,1	65	8	7	19	20	20	82

1. a- Indiquer les rapports m/z des pics du « massif » parent et du pic de base.

Le massif parent est constitué des pics de rapport m/z 280 à 275.

Le pic de base (hauteur relative la plus grande) fait ici parti du massif parent : il s'agit du pic de rapport m/z 277.

b- A l'aide de l'annexe 1, déterminer le nombre et la nature des atomes d'halogène présents dans la molécule.

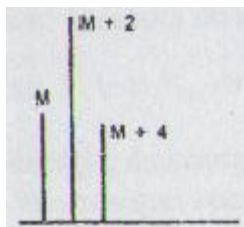
La molécule contient deux atomes de brome.

Bonus : Dans les données, sont rappelés les % isotopiques du brome 79 et du brome 81 .

La molécule peut contenir soit :

- 2 atomes ^{79}Br (masse molaire M), 1 combinaison possible, proba = $(50,54 \%)^2 = 25,5 \%$
- 1 atome de ^{79}Br et un atome de ^{81}Br (masse molaire M+2), 2 combinaisons possibles, proba = $2 \cdot (50,54 \% \cdot 49,46 \%) = 49,7 \%$
- 2 atomes ^{81}Br (masse molaire M+4), 1 combinaison possible, proba = $(49,46 \%)^2 = 24,4 \%$

Le massif aura donc l'allure suivante :

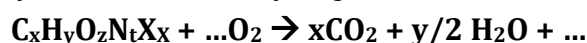


m/z	280	279	278	277	276	275
Intensité relative / %	6,8	64,6	11,5	100	7,1	65
Pic (notation corrigé)		M+4		M+2		M

Les pics de rapport 280, 278 et 276 s'expliquent par la présence d'isotopes d'autres éléments, par exemple la présence possible d'un ou plusieurs ^{13}C dans la molécule.

Le calcul approximatif des probabilités avec 50 % de chaque est aussi accepté.

2. La combustion complète d'un échantillon de masse $m_1 = 745 \text{ mg}$ d'oxynil a conduit à la formation d'une masse $m_2 = 828 \text{ mg}$ de dioxyde de carbone et d'une masse $m_3 = 72,6 \text{ mg}$ d'eau. Déterminer la composition centésimale de l'oxynil en carbone et hydrogène.



- La masse d'eau permet d'obtenir le %massique en H dans la molécule :

$$n_{\text{H}} = 2n_{\text{H}_2\text{O}} \text{ soit } 2 \frac{m_3}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} \Rightarrow \%m_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{m_1} = \frac{2m_3 \cdot M_{\text{H}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_1}.$$

$$\text{AN : } \%m_H = \frac{72,6 \times 2 \times 1}{18 \times 745} = 1,1\%$$

- La masse de CO_2 permet d'obtenir le %massique en C dans la molécule :

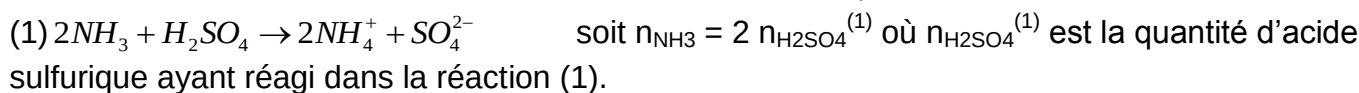
$$n_C = n_{\text{CO}_2} \text{ soit } \frac{m_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{m_C}{M_C} \Rightarrow \%m_C = \frac{m_C}{m_1} = \frac{m_2 \cdot M_C}{M_{\text{CO}_2} \cdot m_1}$$

$$\text{AN : } \%m_C = \frac{828 \times 12}{44 \times 745} = 30,3\%$$

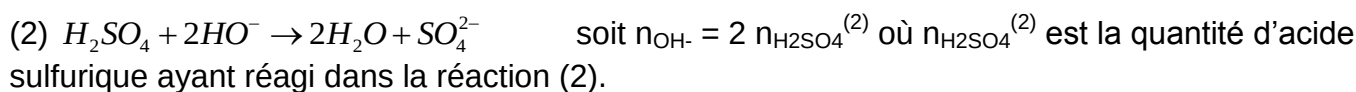
3. L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldahl. Tout l'azote contenu dans 683,0 mg d'oxynil a été transformé en ammoniac puis absorbé par 40,0 mL d'une solution acide sulfurique à 12,50 g.L⁻¹. L'excès d'acide a été neutralisé par 15,35 mL d'une solution de soude de concentration 0,500 mol.L⁻¹. Déterminer la composition centésimale de l'oxynil en azote.

L'azote de l'échantillon est dégradé en ammoniac en totalité : $n_N = n_{\text{NH}_3}$ (Rappel : il est d'abord transformé en sulfate d'ammonium, puis en ammoniac après ajout d'un excès de soude)

L'ammoniac est distillé dans une solution d'acide sulfurique, ou il y est neutralisé selon la réaction d'équation :



Puis, l'excès d'acide est dosé par de la soude, selon la réaction de dosage d'équation :



$$\text{Or } n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(\text{totale})} = [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{molaire}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)}$$

$$\text{Donc } [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{molaire}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3} + \frac{1}{2} n_{\text{OH}^-}$$

On obtient alors :

$$n_{\text{NH}_3} = 2 \left([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{molaire}} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{éq}}}{2} \right) \text{ donc}$$

$$\%m_N = \frac{m_N}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{n_N \cdot M_N}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot M_N}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{M_N}{m_{\text{échantillon}}} \left(2[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{molaire}} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{NaOH}} V_{\text{éq}} \right)$$

La concentration molaire en H_2SO_4 se calcule à partir de la concentration massique :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{molaire}} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{massique}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

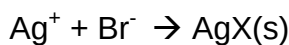
$$\text{Remarque pour l'AN : } M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 1.01 + 32.06 + 4 \times 16.00 = 98.26 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{AN : } \%m_N = \frac{14}{0,683} (2 * (12.50 / 98.26) \times 0,040 - 0,500 * 0,01535) = 5,1\%$$

4. L'oxydation d'une masse $m_4 = 174,0$ mg d'oxynil par de l'acide nitrique concentré, suivie du traitement des produits par une solution de nitrate d'argent en excès, a donné un précipité couleur crème

d'halogénure d'argent (AgX) de masse $m_5 = 237,0$ mg. Déterminer la composition centésimale de l'oxynil en halogène.

Au cours de l'expérience, les atomes de brome de la molécule sont transformés en ions bromure Br^- réagissant avec les ions argent pour former un précipité :



$$n_{\text{Br}} = n_{\text{Br}^-} = n_{\text{AgBr}} = \frac{m_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}}} = \frac{m_{\text{Br}}}{M_{\text{Br}}} \Rightarrow \%m_{\text{Br}} = \frac{m_{\text{Br}}}{m_4} = \frac{m_{\text{AgBr}} \cdot M_{\text{Br}}}{M_{\text{AgBr}} \cdot m_4}$$

$$\text{AN : } \%m_{\text{Br}} = \frac{m_{\text{AgBr}} \cdot M_{\text{Br}}}{M_{\text{AgBr}} \cdot m_4} = \frac{237,0 \cdot 79,90}{(79,90 + 107,87) \cdot 174} = 58,0\%$$

5. Déterminer la formule moléculaire de l'oxynil.

la formule brute s'écrit de manière générale : $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n\text{Br}_b$

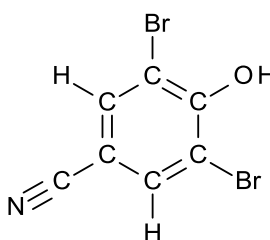
On a $\%m_o = 100,0 - (58,0 + 5,1 + 30,3 + 1,1) = 5,5\%$

$c = \frac{\%m_C \times M}{M_C}$ c=7	$h = \frac{\%m_H \times M}{M_H}$ h=3	$o = \frac{\%m_O \times M}{M_O}$ o=1	$n = \frac{\%m_N \times M}{M_N}$ n=1	b=2 déjà connu !
---	---	---	---	---------------------

Soit une formule brute $\text{C}_7\text{H}_3\text{ONBr}_2$

6. Proposer 2 formules semi-développées possibles pour l'oxynil sachant que la molécule contient une sous-structure aromatique dérivée du benzène.

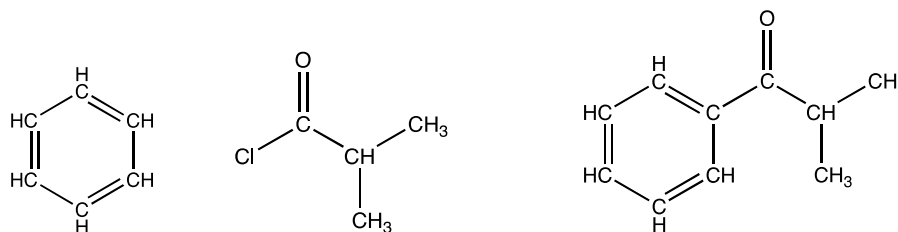
Il existe plusieurs isomères possible, les différents substituants pouvant être positionnés indépendamment sur chaque position du cycle benzénique.



II- Synthèse de l'ibuprofène

1°) Etude de quelques composés intervenant dans la synthèse de l'ibuprofène

a- Indiquer la formule semi-développée des 3 molécules organiques de l'étape 1.



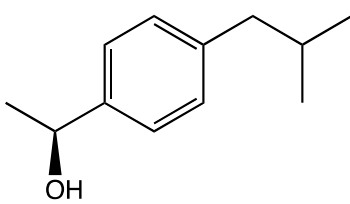
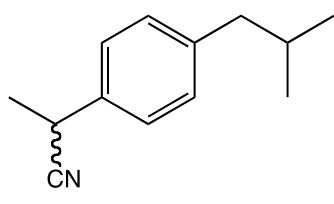
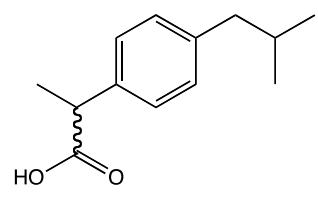
b- Indiquer les formules de Lewis des composés suivants :

AlCl_3	H_3O^+ ion oxonium	HCN	$\text{NaBH}_4 = \text{Na}^+ + \text{BH}_4^-$	SO_4^{2-} ion sulfate
$N_v = 3+3 \times 7 = 24$ 12 doublets	$N_v = 3+6-1=8$ 4 doublets	$N_v = 1+4+5=10$ 5 doublets	$N_v = 3+4+1=8$ 4 doublets	$N_v = 6+4 \times 6+2=32$ 16 doublets

c- Indiquer les groupes ou fonctions caractéristiques reconnues dans les molécules dessinées dans le tableau de l'annexe 1 (à rendre avec la copie).

Chlorure d'acyle	Cétone Aromatique	Alcool secondaire Aromatique
Dérivé halogéné / Bromé Aromatique	Nitrile Aromatique	Acide carboxylique Aromatique

d- Des spectres IR ont été réalisés au cours de cette synthèse, associer chacun des trois spectres à une de ces trois molécules ; justifier vos choix.

Molécule 1 	Molécule 2 	Molécule 3 
→ Spectre C Large bande de vibration d'élongation de la liaison O-H des alcools vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$	→ Spectre A Forte bande (fine) de vibration d'élongation de la liaison CN triple des nitriles vers $2\,200\text{ cm}^{-1}$	→ Spectre B Bande de vibration d'élongation de la liaison C=O vers 1700 cm^{-1} Large bande de vibration d'élongation de la liaison O-H des acides carboxyliques au dessus de $3\,000\text{ cm}^{-1}$

2°) Etude de la synthèse de l'ibuprofène

n°	Modification du squelette carboné		Modification de fonction		catégories de réaction
	disparition liaison CC ?	apparition liaison CC ?	famille/groupe fonctionnel du réactif principal	famille/groupe fonctionnel du produit principal	
1		x	aromatique	Aromatique + cétone	substitution
2			cétone	alcane	réduction
3		x	aromatique	Aromatique + cétone	substitution
4			cétone	alcool	Réduction ou Addition
5			alcool	dérivé halogéné	substitution
6		x	dérivé halogéné	nitrile	substitution
7			nitrile	acide carboxylique	addition-élimination

3°) Etude expérimentale

a- Le spectre de masse de l'ibuprofène a été réalisé et est présenté ci-dessous: repérer les deux pics principaux et proposer les formules brutes des fragments associés aux pics suivants $m/z = 206$, 163 , 119 et 91 .

On calcule que la masse molaire de l'ibuprofène est de 206 g.mol^{-1} ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$: $13 \times 12 + 2 \times 16 + 18$).

Les deux pics « principaux » sont le pic parent et le pic de base, d'où l'attribution suivante :

m/z	207	206	164	163	162	161	119	118	117	107	91	43
Intensité relative / %	6,6	45,9	23,7	100,0	13,2	96,9	44,3	19,6	25,3	28,1	46,7	9,5
		PIC PARENT		PIC DE BASE								

- Le pic à $m=206$ représente l'ion moléculaire $[C_{13}H_{18}O_2]^{\circ+}$

- $206-163 = 43$: on a enlevé un groupement $CH_3-CH^+-CH_3$ donc le fragment est $[C_{10}H_{11}O_2]^+$

- $163 - 91 = 28 + 44$: on a enlevé un groupement CH_3-CH , il reste le cation tropylium $[C_7H_7]^+$

b- Bonus : Que signifie la donnée « 75 eV » fournie en-dessous du spectre de masse ? Quelle différence aurait eu un spectre de masse réalisé avec la donnée « 30 eV » ?

75 eV correspond à l'énergie des électrons utilisés pour bombarder les molécules injectées dans le SM. Si l'énergie diminue à 30 eV, il y aura moins de fragmentations.

c- En vous aidant des données physico-chimiques, expliquer pourquoi le solvant choisi pour l'étape 7 est un mélange d'eau et d'éthanol. Justifier votre choix en citant les interactions intermoléculaires qui interviennent entre réactifs, produits et solvants.

Il faut forcément travailler en milieux aqueux car la transformation nécessite HCl, en solution dans l'eau. Le réactif de départ n'étant pas soluble dans l'eau, rajouter de l'éthanol permet de le solubiliser et de le mettre en contact avec l'acide de la phase aqueuse. En effet, le réactif est soluble dans l'éthanol (force de Van der Waals de type London et Keesom) et l'éthanol est lui-même miscible avec l'eau (liaisons H, Keesom, London)

d- Sous quelle forme/état physico-chimique est l'ibuprofène à la fin de la synthèse ? Proposer une technique permettant de l'isoler.

L'ibuprofène n'est pas soluble dans l'eau glacée, et sa température de fusion est de $76\text{ }^{\circ}\text{C}$: c'est donc un solide qui va précipiter dans l'eau. Il faudra donc réaliser une filtration (sur Buchner) pour le récupérer.