

BTS CHIMISTE - CHIMIE ORGANIQUE – DS1

L'usage de la calculatrice est autorisé. **Toute réponse non rédigée et non justifiée ne sera pas prise en considération.** L'ensemble des données nécessaires à la résolution des exercices est disponible en fin d'énoncé.

L'oxynil est une molécule organique halogénée utilisée comme herbicide. Elle est commercialisée par l'entreprise Bayer CropScience sous le nom de *Buctril®*.

I- Détermination de la formule moléculaire de l'oxynil

L'analyse élémentaire de l'oxynil a mis en évidence la présence des éléments carbone, hydrogène, azote, oxygène et un halogène. Le spectre de masse de l'oxynil est reproduit ci-dessous :

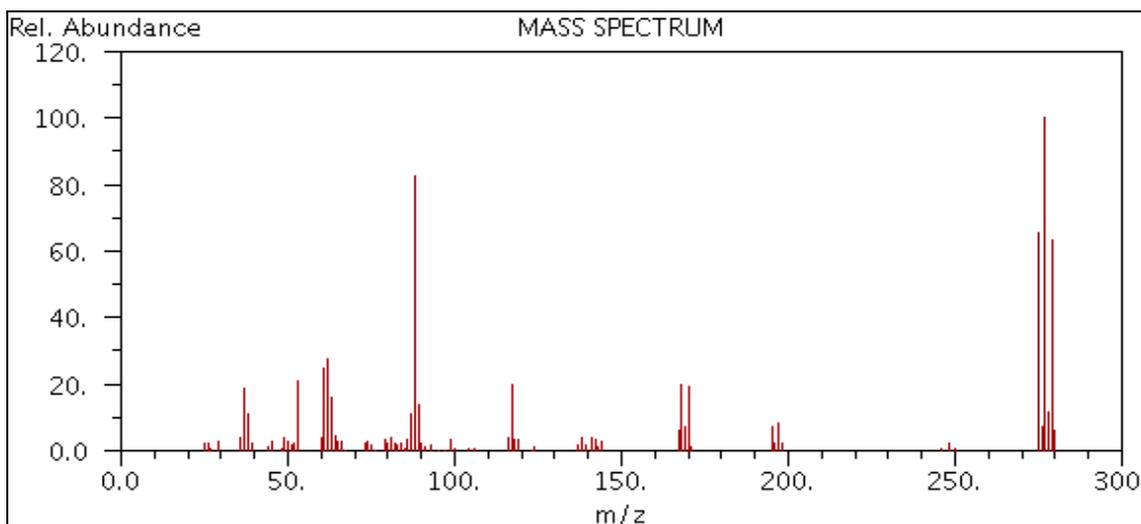


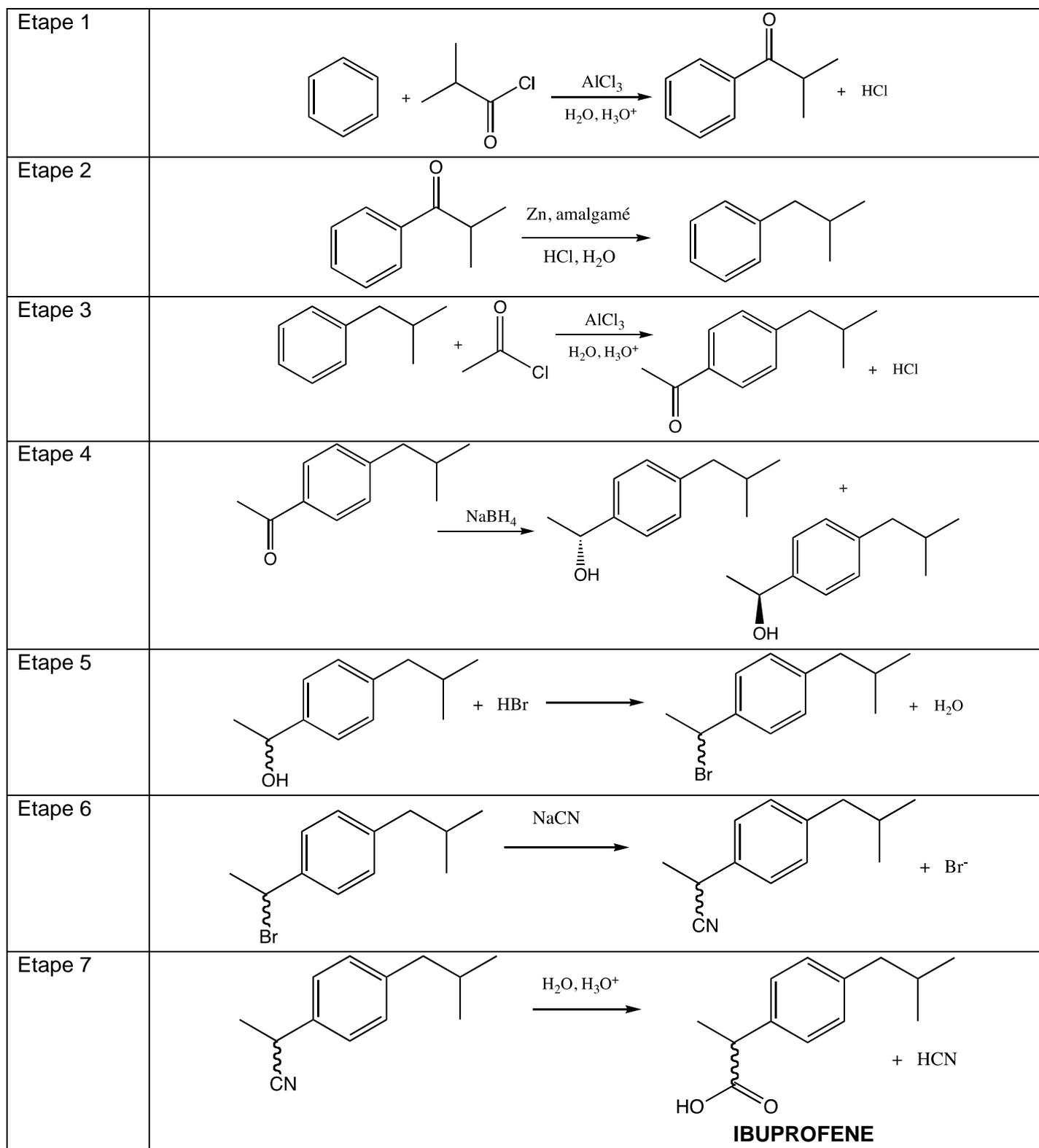
Table des pics principaux

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

- Indiquer la valeur des rapports m/z des pics du « massif » parent et du pic de base.
 - A l'aide de l'annexe 1, déterminer le nombre et la nature des atomes d'halogène présents dans la molécule.
Bonus : expliquer l'allure de ce massif parent en utilisant les proportions relatives des isotopes des atomes d'halogène présents.
- La combustion complète d'un échantillon de masse $m_1 = 745$ mg d'oxynil a conduit à la formation d'une masse $m_2 = 828$ mg de dioxyde de carbone et d'une masse $m_3 = 72,6$ mg d'eau. Déterminer la composition centésimale de l'oxynil en éléments carbone et hydrogène.
- 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 élément azote.
- 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.
- Déterminer la formule moléculaire (formule brute) de l'oxynil.
- Proposer 2 formules semi-développées possibles pour l'oxynil sachant que la molécule contient une sous-structure aromatique dérivée du benzène.

II- Synthèse de l'ibuprofène

L'ibuprofène® est un composé doué de propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques. Il est obtenu à partir du benzène de la façon suivante :



Note : la liaison permet de représenter une liaison qui peut-être soit soit .

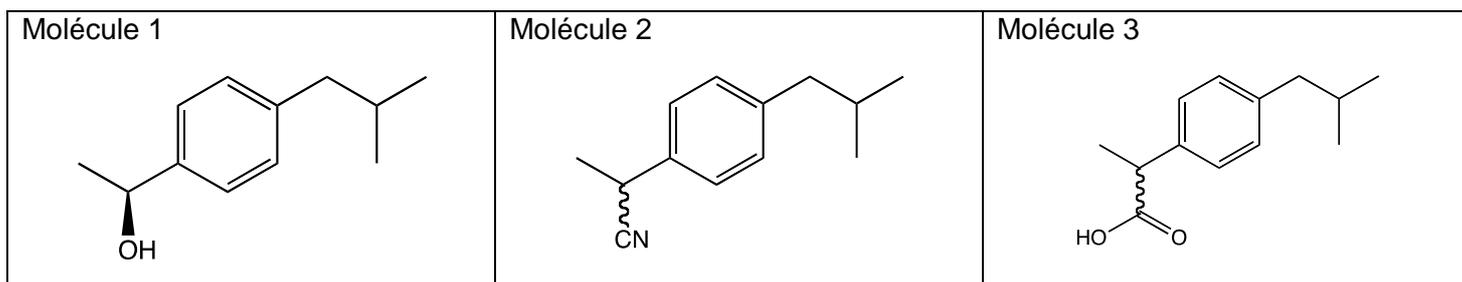
1°) Etude de quelques composés intervenant dans la synthèse de l'ibuprofène

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

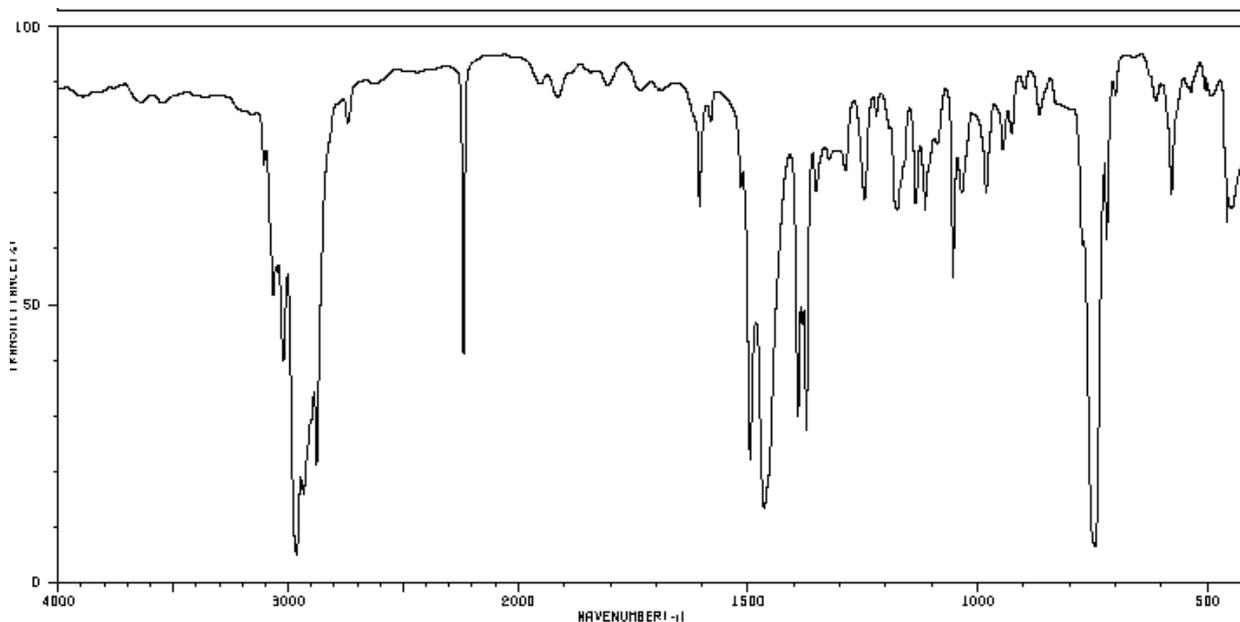
b- Indiquer les formules de Lewis des composés suivants en détaillant votre raisonnement (calcul du nombre de doublets, position des charges, valence des atomes, ...) : AlCl_3 , H_3O^+ , HCN , NaBH_4 et SO_4^{2-} . Donner le nom des ions H_3O^+ et SO_4^{2-} .

c- Indiquer les fonctions (ou *familles*) caractéristiques reconnus dans les molécules dessinées dans le tableau de l'annexe 2 (à rendre avec la copie).

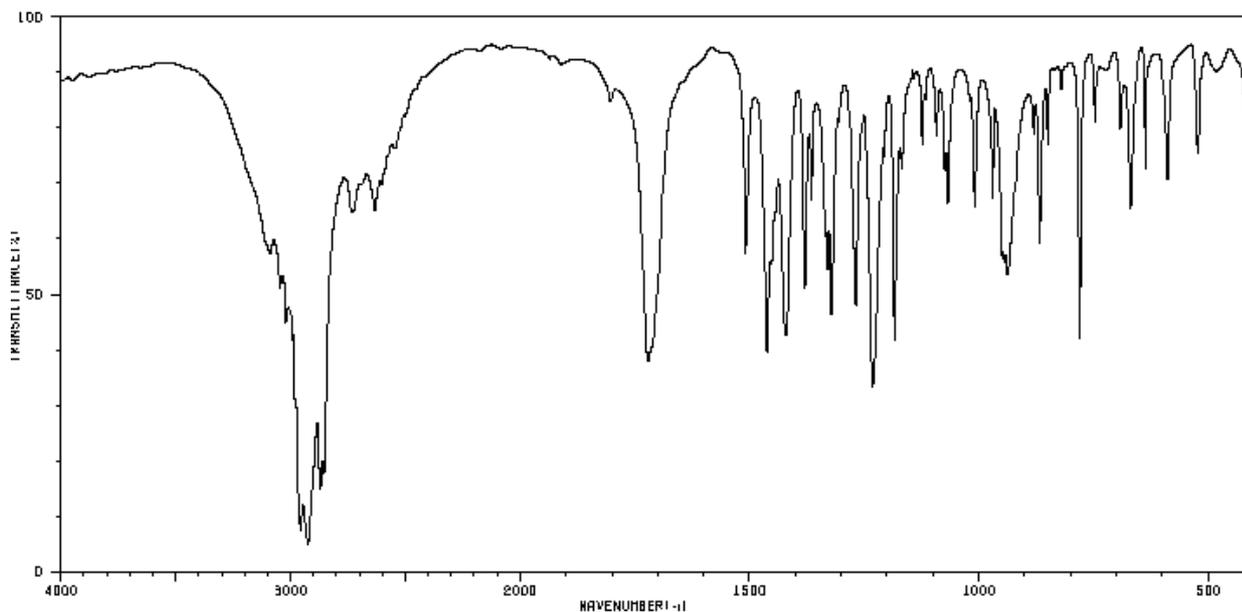
d- Des spectres IR ont été réalisés au cours de cette synthèse, associer chacun des trois spectres à une de ces trois molécules ; justifier vos choix.



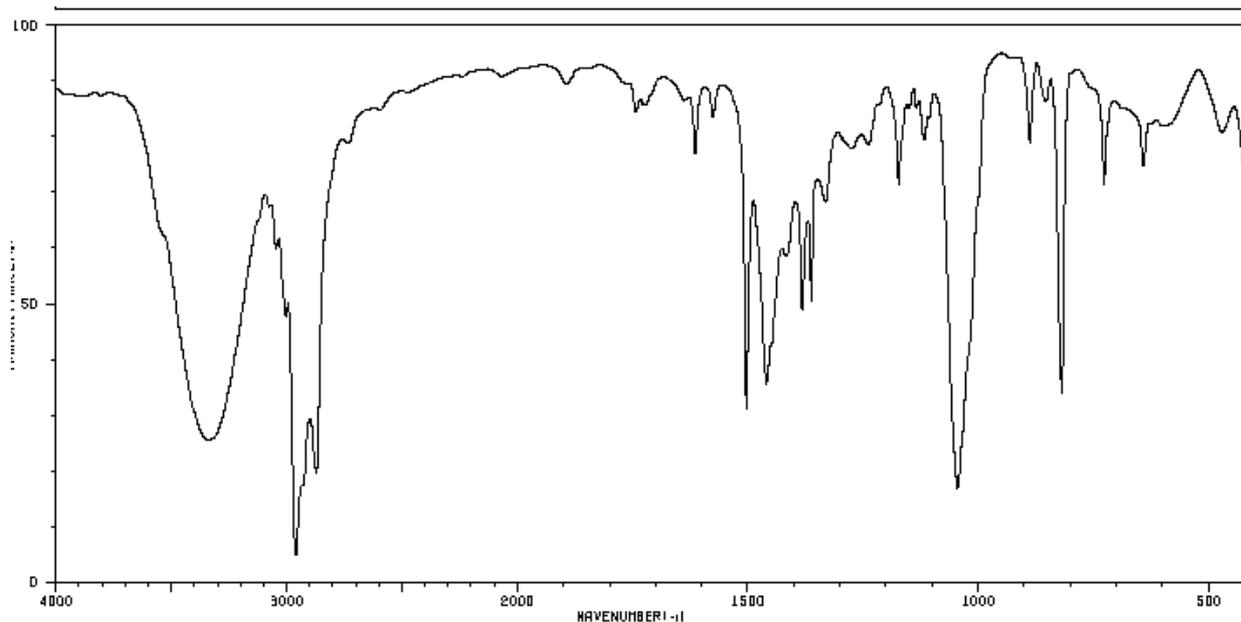
Spectre A :



Spectre B



Spectre C

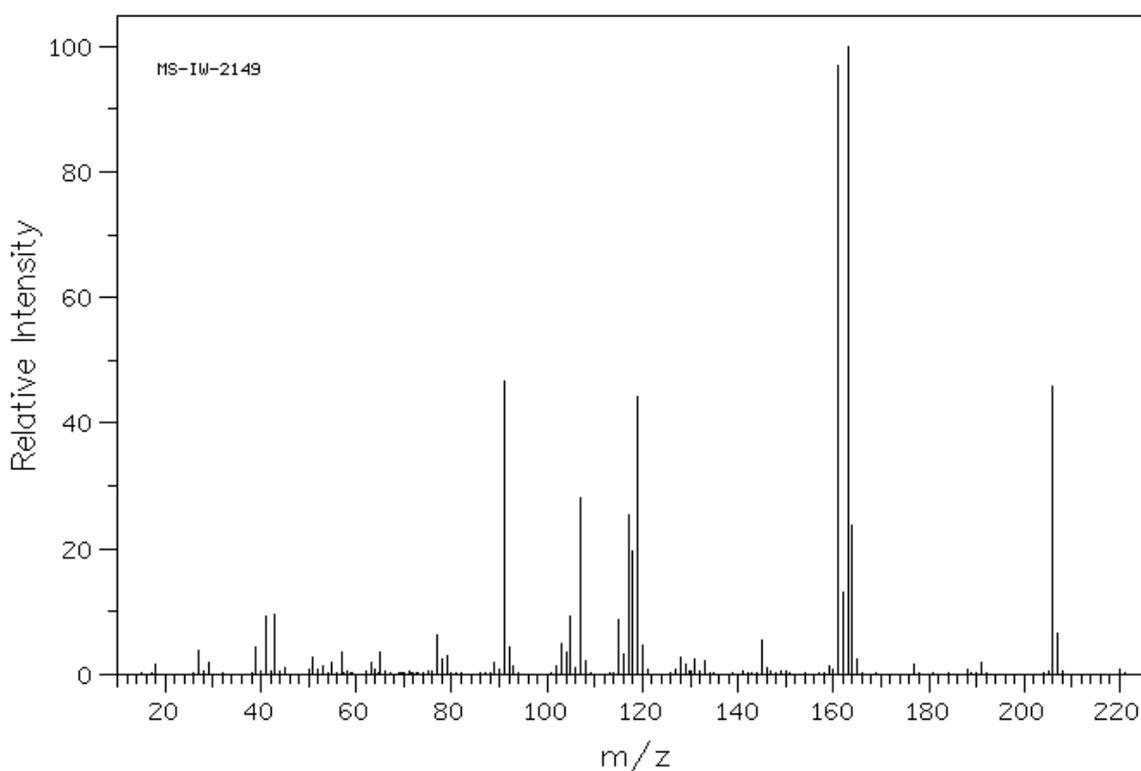


2°) Etude de la synthèse de l'ibuprofène

Analyser les sept étapes de la synthèse, en remplissant le tableau fourni en annexe 3 (à rendre avec la copie). La dernière colonne sera remplie à l'aide du vocabulaire suivant : addition, substitution, élimination, oxydation, réduction, réaction acide-base.

3°) Etude expérimentale

- 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 , et 91 .
- 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 » ?



Source Temperature: 220 °C
 Sample Temperature: 160 °C
 RESERVOIR, 75 eV

Table des pics principaux

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

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.

d- A la fin de la synthèse, un grand volume d'eau glacée est ajouté au milieu réactionnel. Sous quelle forme/état physico-chimique est l'ibuprofène à la fin de la synthèse ? Proposer une technique permettant de l'isoler.

Données

Masse molaire moléculaire de l'oxynil : 277 g.mol^{-1}

Masse molaire atomique / g.mol^{-1} : H : 1,01 ; C : 12,01 ; O : 16,00 ; N : 14,01 ; S : 32,06 ; Br : 79,90 ; Ag : 107,87.

Abondance naturelle des isotopes :

	Abondance naturelle (%)		Abondance naturelle (%)
^1H	99,985	^2H	0,015
^{12}C	98,89	^{13}C	1,11
^{19}F	100		
^{35}Cl	75,53	^{37}Cl	24,47
^{79}Br	50,54	^{81}Br	49,46
^{127}I	100		

Extrait de la classification des éléments

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Données physicochimiques :

Ibuprofène : $C_{12}H_{18}O$. $pK_A = 4,5$; $M = 206,28 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 0,2 \text{ à } 0,6 \text{ g.cm}^{-3} (20^\circ\text{C})$; $T_f = 76^\circ\text{C}$. CAS-No.: 15687-27-1 ; Phrases R: R 22 ; Phrases S: S 36 ; Nocif (Xn), irritant (Xi). Très peu soluble dans l'eau (43 mg.L^{-1} à 37°C), soluble dans la plupart des solvants organiques.

Ion carboxylate correspondant : fortement soluble dans l'eau. Peu soluble dans les solvants organiques.

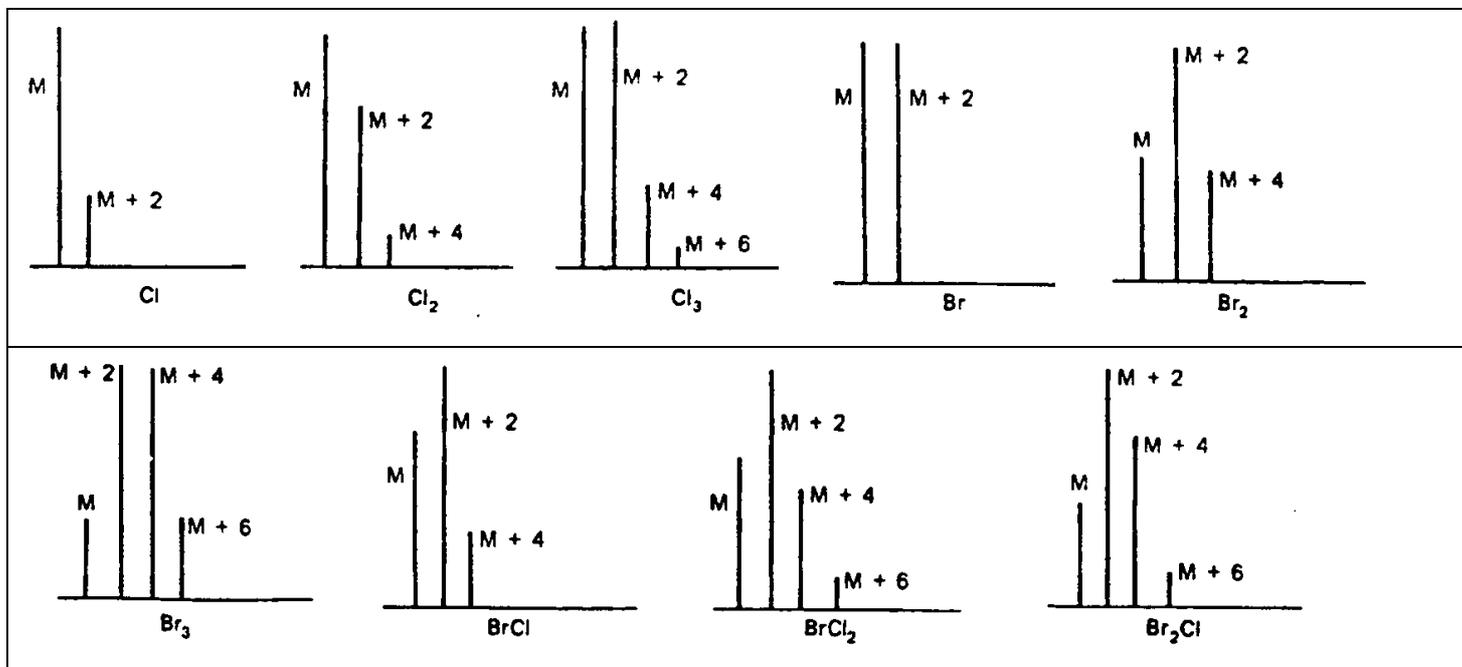
Réactif de l'étape 7 : $C_{13}H_{17}N$. $M = 187,28 \text{ g.mol}^{-1}$; $T_{éb} = 124^\circ\text{C}$. CAS-No.: 58609-73-7 ; Phrases R : 20/21/22-36/37/38 ; Phrases S:26-36/37/39 . Irritant (Xi). Très peu soluble dans l'eau (1 g.L^{-1} à froid), soluble dans la plupart des solvants organiques.

Ethanol : C_2H_6O . $M = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3} (20^\circ\text{C})$; $T_f = -114^\circ\text{C}$ $T_{éb} = 78,4^\circ\text{C}$. CAS-No.: 64-17-5 ; Phrases R: R 11 ; Phrases S: S 2-7-16 ; Inflammable (F). Miscible avec l'eau et tous les solvants organiques.

Acide chlorhydrique concentré : HCl . $M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$; pureté en masse 37% ; $d = 1,19 (20^\circ\text{C})$. Phrases R: R 34-37. Phrases S: S 26-36/37/39-45. Corrosif (C). Provoque des brûlures, irritant pour les voies respiratoires. soluble dans l'eau.

ANNEXE 1

Allure de quelques massifs parents de composés possédant un ou plusieurs atomes de brome et/ou de chlore..



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

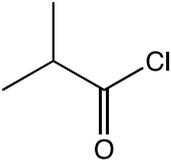
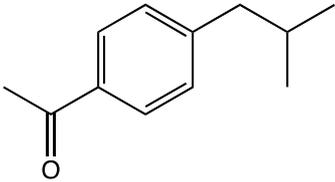
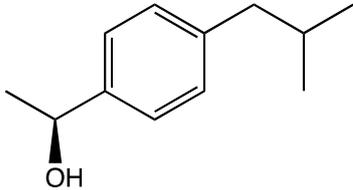
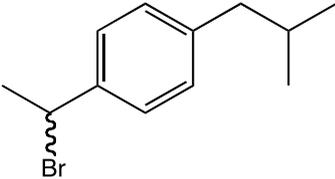
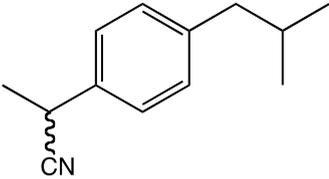
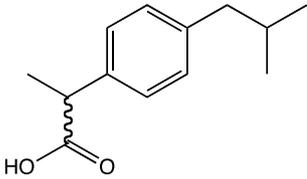
Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétragonalC_{tre} : 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

NOM :

ANNEXE 2

ANNEXE 3

n°	Modification du squelette carboné		Modification de fonction		catégories de réaction
	disparition liaison CC ?	apparition liaison CC ?	famille/groupe fonctionnel du site réactif principal	famille/groupe fonctionnel du produit principal	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					Ne pas remplir cette case