



Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7

Devoir surveillé de chimie n°2

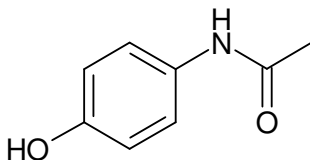
Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

Les trois parties sont rigoureusement indépendantes.

Partie I : Purification du paracétamol

Le paracétamol est la substance active de nombreuses spécialités médicamenteuses de la classe des **antalgiques** (anti douleur) **antipyrétiques** (anti fièvre) **non salicylés** (non dérivés de l'aspirine). C'est le médicament le plus prescrit en France. Il est vendu sous de nombreuses formes galéniques comme des comprimés (Doliprane), des comprimés effervescents (Efferalgan), des gélules (Dafalgan)...



Paracétamol

Quelques données :

Masse molaire : $M = 151,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température de fusion : $T_{fus} = 170^\circ\text{C}$

Solubilités : très peu soluble dans l'eau à température ambiante, mais très soluble dans l'eau bouillante ; très soluble dans l'éthanol, à froid comme à chaud.

- 1) Donner la formule brute du paracétamol.
- 2) Le paracétamol est-il chiral ? Justifier la réponse.
- 3) On dissout un peu de paracétamol dans de l'eau chaude. Recenser tous les types de forces intermoléculaires qui peuvent s'établir entre le paracétamol et l'eau. On précisera l'origine de ces forces, en trois lignes maximum pour chaque interaction.
- 4) Parmi toutes les forces intermoléculaires identifiées précédemment, quelle est la plus intense ? Représenter la molécule de paracétamol, ainsi que quelques molécules d'eau autour d'elle, afin de montrer entre quels atomes ces liaisons peuvent s'établir (schématiser ces liaisons par des pointillés).
- 5) Le paracétamol est plus soluble dans l'éthanol que dans l'eau. Proposer une interprétation.

À la suite d'une synthèse de paracétamol au laboratoire, on isole un solide mat, blanchâtre, de température de fusion $T_{fus} = 167 \pm 1^\circ\text{C}$.

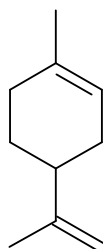
- 6) Nommer l'appareil permettant de mesurer rapidement la température de fusion d'un solide au laboratoire.
Cet appareil doit être étalonné avant utilisation. En rappeler la raison et décrire la procédure d'étalonnage en quelques lignes.
- 7) Que peut-on dire de la pureté du paracétamol obtenu lors de cette synthèse ?
- 8) Nommer une méthode permettant de purifier ce solide. Proposer un mode opératoire, en quelques lignes, en nommant précisément la verrerie utilisée.

Partie II : Méthodes d'analyse du limonène

Le limonène est un liquide incolore à odeur caractéristique des agrumes. Le limonène est notamment utilisé en parfumerie. Il tire son nom du citron qui, comme les autres agrumes, contient des quantités considérables de ce composé.

A) La molécule

La formule topologique plane du limonène est donnée ci-dessous :



Limonène

- 1) Montrer qu'il existe deux stéréo-isomères de configuration du limonène et les représenter. On conservera la représentation plane pour le cycle, et on utilisera la projection de Cram pour les atomes asymétriques.
- 2) Déterminer les descripteurs stéréochimiques des atomes asymétriques de ces deux stéréo-isomères du limonène. Justifier la réponse en indiquant clairement les ordres de priorité des différents groupes.
- 3) Quelle relation existe-t-il entre ces deux stéréo-isomères ? Justifier.

B) Analyse polarimétrique d'écorces d'agrumes

On réalise deux solutions de limonène à 0,5 g dans 100 mL de méthanol.

Pour la première, le limonène est extrait de peaux d'oranges et pour la seconde, de peaux de citrons.

On mesure le pouvoir rotatoire des deux solutions avec une cuve de longueur $l = 1,00$ dm pour la raie D du sodium. On obtient pour la première solution $\alpha_1 = +53^\circ$ et pour la seconde $\alpha_2 = +34^\circ$.

Le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène à 20°C dans le méthanol, pour la raie D du sodium, vaut $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +10,60 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$.

- 4) Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ?
- 5) Comment qualifie-t-on un composé dont le pouvoir rotatoire spécifique est positif ?
- 6) Peut-on prévoir lequel des isomères dessinés à la question 1) est le (+)-limonène et lequel est le (-)-limonène ?
- 7) Rappeler la loi de Biot, pour une solution contenant un unique soluté chiral.
- 8) Calculer la composition, exprimée en pourcentage, en (+) et (-)-limonène dans l'écorce d'orange et dans l'écorce de citron.

C) Molécules mises en jeu dans le dosage d'un parfum

Les eaux de toilette parfumées à l'huile essentielle de citron contiennent du limonène.

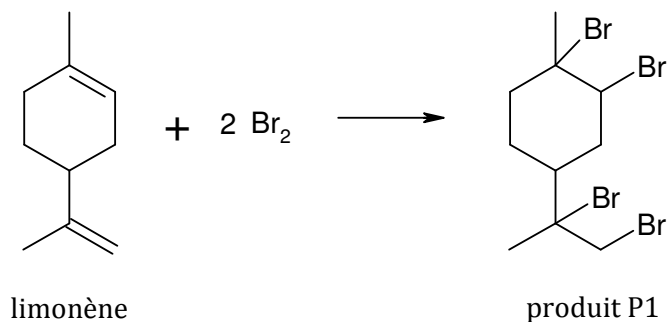
Afin d'analyser la teneur totale en limonène d'un échantillon de parfum, on peut utiliser une méthode de dosage basée sur l'introduction d'une solution de bromate (BrO_3^-) et de bromure (Br^-) en milieu acide jusqu'au virage d'un indicateur coloré approprié.

Le principe de ce dosage ne sera pas détaillé ici, mais on va s'intéresser à quelques réactifs et produits qu'il met en jeu.

On rappelle que le brome et le chlore sont des éléments de la famille des halogènes.

- 9) Écrire l'ion bromate BrO_3^- selon la méthode de Lewis.
- 10) Déterminer la géométrie de cet ion par la méthode VSEPR et le dessiner. Comparer les longueurs de liaison entre elles, ainsi que les angles $\widehat{\text{OBrO}}$, et donner une valeur approchée de ceux-ci en degrés.
- 11) Étudier de même la géométrie détaillée de la molécule BrCl_3 .

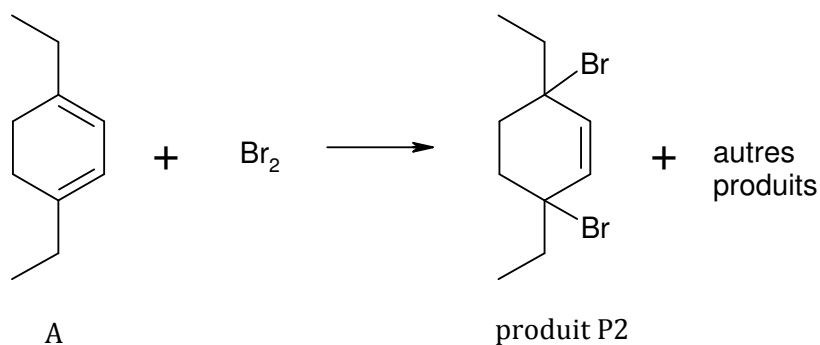
En milieu acide, les ions bromate et bromure réagissent entre eux pour former du dibrome Br_2 . Cette molécule s'additionne alors sur le limonène, selon la réaction (en excès de dibrome) :



- 12) Combien de stéréo-isomères de configuration existe-t-il pour le produit P1 ? Justifier la réponse.

D) Dérivé bromé d'un isomère du limonène

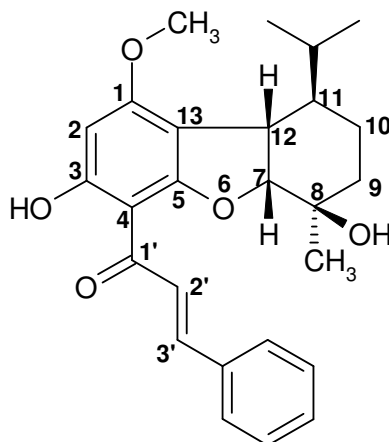
On s'intéresse ici à l'addition d'un seul équivalent de dibrome sur un isomère du limonène, le 1,4-diéthylcyclohexa-1,3-diène, noté A :



- 13) Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre la molécule A et le limonène ?
- 14) Combien de stéréo-isomères de configuration existe-t-il pour le produit P2 ? Dessiner ces différentes molécules, avec les mêmes consignes qu'à la question 1), à savoir une représentation plane pour le cycle, et une projection de Cram pour les atomes asymétriques.
- 15) Préciser si chacun des stéréo-isomères de P2 est chiral ou achiral, en justifiant avec précision.
- 16) Donner la nature des relations d'isomérisie qui lient ces différents stéréo-isomères deux à deux.

Partie III : Le linderol-(A)

Le linderol-(A) est une molécule naturelle, aux propriétés inhibitrices de la biosynthèse de la mélanine. C'est une molécule tricyclique. Les atomes des cycles sont numérotés de 1 à 13, comme indiqué ci-dessous :



le (-)-linderol A

A) Étude de la configuration

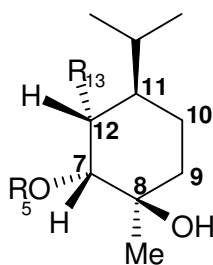
- 1) Déterminer les stéréodescripteurs *R* ou *S* de tous les atomes asymétriques du (-)-linderol A, ainsi que le stéréodescripteur *Z* ou *E* de la liaison double 2'-3'. On recopiera la molécule sur la copie et on écrira les descripteurs à côté des atomes ou de la liaison concernés.

Pour justifier chaque descripteur, indiquer clairement par des numéros les ordres de priorité attribués aux différents groupes.

- 2) Combien de stéréo-isomères du (-)-linderol A existe-t-il ? Justifier votre réponse.

B) Étude conformationnelle

On étudie les conformères de type chaise du cycle à 6 atomes C₇ – C₁₂ du (-)-linderol A. Pour simplifier, on n'étudiera pas l'influence des deux autres cycles, c'est-à-dire que l'on désignera par R₁₃ et OR₅ les branches comportant les atomes de carbone n°13 et 5, voir la représentation ci-dessous.



schématisation du cycle
à 6 atomes C₇-C₁₂ du
(-)-linderol A

- 3) Représenter en perspective cavalière les deux conformères chaise en équilibre du (-)-linderol A.
- 4) Selon vous, laquelle de ces conformations est la plus stable ? Argumenter.