

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

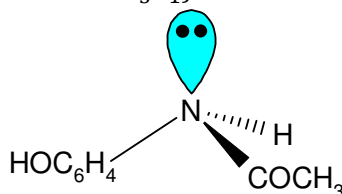
Partie I : Purification du paracétamol

1) Formule brute du paracétamol :



2) Le cycle aromatique (dérivé du benzène) étant plan, on peut *a priori* penser trouver une conformation du paracétamol où tous les atomes sont dans le plan de la feuille (sauf le méthyle mais deux H peuvent être symétriques par rapport à ce plan). Le plan de la feuille étant plan de symétrie, on en déduirait que le paracétamol est achiral.

Mais en fait, l'atome d'azote est pyramidal. Sa géométrie dérive du tétraèdre, où l'un des sommets est occupé par un doublet non liant (type VSEPR AX_3E_1) :

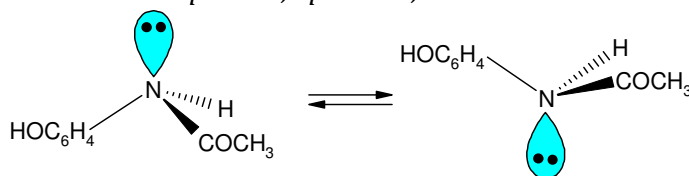


On constate que N se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre directions dans l'espace sont différentes. Il s'agit donc d'un **atome asymétrique**.

Le paracétamol comportant un atome asymétrique et un seul,

le paracétamol est chiral.

Remarque : en réalité, une solution de paracétamol a toujours un pouvoir rotatoire nul à température ambiante. Ceci est dû au fait que la configuration absolue autour de l'azote s'inverse en permanence. Le doublet non liant oscille autour de l'azote plusieurs milliards de fois par seconde. Ainsi, il est impossible d'isoler l'un des énantiomères : à température ambiante, on a nécessairement le mélange racémique. Cette propriété sera revue en deuxième période, option PC, lors de l'étude des amines.



3) En raison de la présence d'atomes d'oxygène et d'azote très électronégatifs, ainsi que de la dissymétrie manifeste de la molécule, le paracétamol est une molécule polaire. On note $\vec{\mu}_p$ son moment dipolaire.

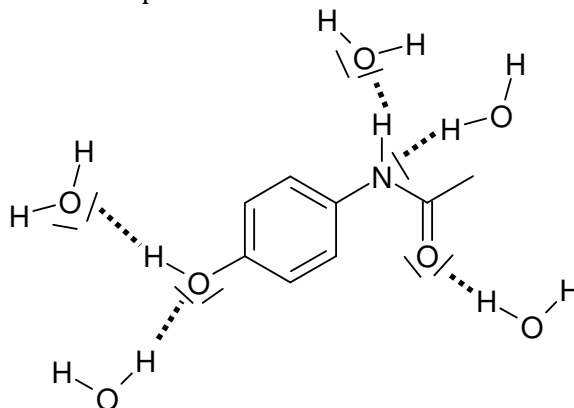
L'eau étant bien entendu également une molécule polaire, de moment dipolaire $\vec{\mu}_e$, on en déduit qu'entre le paracétamol et l'eau vont s'établir les trois types de forces de van der Waals :

- l'interaction de Keesom, **entre moments dipolaires permanents** $\vec{\mu}_p$ et $\vec{\mu}_e$;
- l'interaction de Debye, due au fait que l'approche d'une molécule polaire au voisinage d'une autre crée sur cette dernière un moment dipolaire induit. Il en résulte une force attractive **entre moment dipolaire permanent et moment dipolaire induit** ;
- l'interaction de London, qui existe toujours entre deux molécules, qui est une force de

nature quantique dont l'image classique est une fluctuation des nuages électroniques créant des **moments dipolaires instantanés et induits** qui se retrouvent en attraction.

De plus, le paracétamol comme l'eau possède des atomes d'hydrogène liés de manière covalente à des atomes d'oxygène et d'azote, très électronégatifs. Ces atomes d'hydrogène, fortement chargés $+\delta$, vont réaliser des **liaisons hydrogène** avec les atomes O et N des molécules voisines, comme on le schématise à la question suivante.

4) Les liaisons hydrogène, notamment celles mettant en jeu l'oxygène, sont les forces intermoléculaires les plus intenses. On peut en recenser de nombreuses entre l'eau et le paracétamol :



5) La faible solubilité du paracétamol dans l'eau, en tout cas à température ambiante, malgré l'établissement de nombreuses liaisons hydrogène, est due à la présence de parties hydrophobes : groupe méthyle et surtout cycle aromatique. Ces groupes carbonés ne sont pas capables de faire de liaisons hydrogène avec l'eau.

L'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ possède quant à lui une chaîne carbonée et un groupe OH capable de liaisons hydrogène. En ce sens, il « ressemble » davantage au paracétamol que l'eau. Il s'assemble donc mieux avec lui : les chaînes carbonées ont de l'affinité entre elles par forces de London, et toutes les liaisons hydrogène évoquées à la question précédente pourront également s'établir.

6) L'appareil permettant de mesurer rapidement un point de fusion au laboratoire est

le banc Kofler.

Le banc Kofler est composé d'une plaque chauffée électriquement, le long de laquelle s'établit un gradient de température. Mais ce gradient de température n'est pas parfaitement régulier, ni ne s'établit de manière parfaitement identique en fonction de la température extérieure, de l'état du banc... Il faut donc étalonner le banc avant utilisation, c'est-à-dire ajuster un index pour que la température repérée dans la zone de fusion corresponde bien à une température précise en $^{\circ}\text{C}$.

Pour cela, on dispose de substances étalon, dont on connaît très précisément la température de fusion T_{fus} . On en choisit une dont T_{fus} est la plus proche possible de celle du solide à analyser. On dépose quelques grains dans la zone froide et on les amène vers la zone chaude jusqu'à repérer la fusion. On ajuste alors l'index du banc à la température T_{fus} connue.

7) On sait que les impuretés abaissent la température de fusion d'un solide. Ici, la T_{fus} mesurée est de $3 \pm 1^{\circ}\text{C}$ inférieure à la valeur de la littérature. Cet écart est significatif :

Le paracétamol synthétisé ici contient des impuretés.

8) D'après les données, on dispose d'un solvant, l'eau, dans lequel le paracétamol est insoluble à froid et soluble à chaud. Dans ce cas, on peut purifier le paracétamol par la méthode de

la recristallisation.

Le solvant étant l'eau, les vapeurs ne sont pas nocives ni inflammables, il est donc inutile de construire un montage à reflux.

On place le solide à purifier dans un bécher et on le surmonte d'une petite quantité d'eau. On porte à ébullition sur un agitateur magnétique chauffant. Si le solide n'est pas intégralement dissous, on ajoute

un peu d'eau.

Lorsque la solution est limpide, on retire le bécher de la plaque et on laisse refroidir progressivement (on place dans un cristalliseur d'eau à température ambiante si on manque de temps). Quand la solution a suffisamment refroidi, les cristaux de paracétamol pur apparaissent peu à peu (éventuellement, frotter avec un barreau de verre pour amorcer la cristallisation).

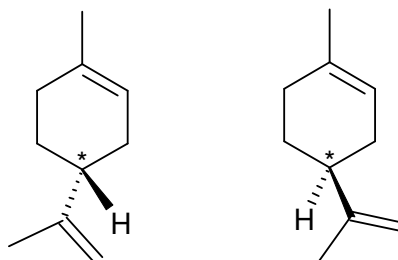
Lorsque la température est proche de la température ambiante, on place le bécher dans un cristalliseur contenant eau+glace, pour parachever la cristallisation.

Les cristaux sont alors récupérés par filtration sous vide sur buchner (avec lavage des cristaux à l'eau distillée glacée).

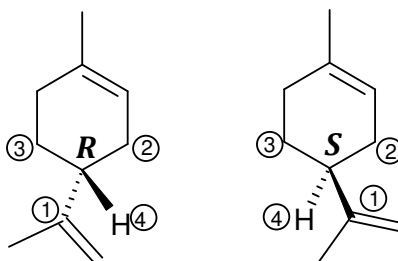
Partie II : Méthodes d'analyse du limonène

A) La molécule

1) La liaison double du cycle ne peut pas être inversée (sinon on ne pourrait pas fermer le cycle) et l'autre liaison double n'est pas dissymétrique. On repère **un unique atome asymétrique** (*) dans le limonène, qui peut présenter deux configurations absolues possibles. Il existe donc les deux stéréoisomères de configuration suivants :



2) Les descripteurs *R* et *S* permettent de distinguer ces deux configurations :



3) Comme il n'y a qu'un seul atome asymétrique et que les configurations absolues sont inversées, on peut dire que ces deux molécules sont de configuration différentes et images l'une de l'autre dans un miroir :

Les deux stéréo-isomères du limonène sont des énantiomères.

B) Analyse polarimétrique d'écorces d'agrumes

4) Le pouvoir rotatoire d'une solution se mesure avec

un polarimètre (de Laurent).

5) Un composé de pouvoir rotatoire positif est qualifié de

dextrogyre.

6) Il n'y a aucun lien simple entre la configuration absolue, caractérisée par le descripteur *R* ou *S*, et le caractère lévogyre ou dextrogyre de la molécule. Il faut déterminer **expérimentalement** lequel des deux énantiomères dessinés ci-dessus est lévogyre et lequel est dextrogyre.

7) Loi de Biot : une solution contenant un unique soluté chiral à la concentration massique C_m , placée dans une cuve de longueur optique ℓ , possède un **pouvoir rotatoire α** (angle de déviation de la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement qui traverse la cuve) tel que :

$$\alpha = [\alpha] \cdot \ell \cdot C_m$$

$[\alpha]$ est une constante (pour une température et une longueur d'onde données) caractéristique de la substance chirale, appelée pouvoir rotatoire spécifique.

Les unités sont en général :

α en degrés

ℓ en dm

C_m en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

$[\alpha]$ en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$

(mais ici, l'énoncé utilise L plutôt que mL).

8) On calcule que les solutions réalisées ici ont une concentration en limonène de $C_m = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Elles sont constituées a priori d'un mélange de (+)-limonène et de (-)-limonène. Si on note x la composition en (+)-limonène, les concentrations massiques sont :

$$C_{(+)} = xC_m \text{ pour le (+)-limonène}$$

$$C_{(-)} = (1 - x)C_m \text{ pour le (-)-limonène}$$

On peut alors exprimer le pouvoir rotatoire de la solution, par additivité des pouvoirs rotatoires donnés par la loi de Biot (le pouvoir rotatoire du (-)-limonène vaut $-[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}}$ (l'opposé de celui du (+)-limonène)) :

$$\alpha = [\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}} \cdot \ell \cdot xC_m + (-[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}}) \cdot \ell \cdot (1 - x)C_m$$

$$\alpha = [\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}} \cdot \ell \cdot C_m \cdot (x - 1 + x)$$

... et on en tire la composition x :

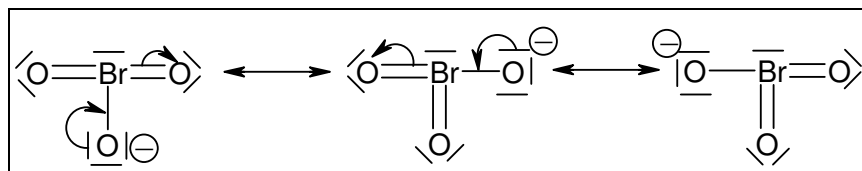
$$x = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\alpha}{[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}} \cdot \ell \cdot C_m} \right)$$

Application numérique :

- l'écorce d'orange contient $x = 1$ soit 100% de (+)-limonène
 - l'écorce de citron contient $x = 0,82$ soit 82% de (+)-limonène et 18% de (-)-limonène

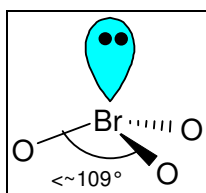
C) Molécules mises en jeu dans le dosage d'un parfum

9) L'ion bromate est décrit par trois formes mésomères équivalentes :



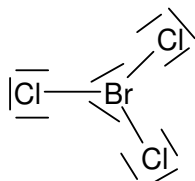
10) Le type VSEPR est AX_3E_1 . Cette structure étant dérivée du tétraèdre, on peut prévoir des angles voisins de 109° .

La géométrie est une pyramide à base triangulaire de sommet le brome :



En raison de l'équivalence des trois formes mésomères, les trois liaisons BrO sont rigoureusement identiques : **même longueur de liaison**, même répulsivité. **Les trois angles \widehat{OBrO} sont donc rigoureusement égaux**. Cet angle est légèrement inférieur à 109° , car le doublet non liant est plus répulsif que les liaisons BrO.

11) On écrit la structure de Lewis :

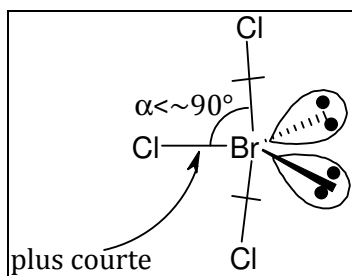


Le type VSEPR est donc AX_3E_2 .

Cette structure dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais deux sommets sont occupés par des doublets non liants.

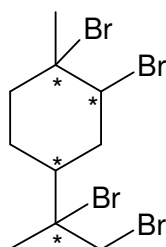
Les doublets non liants se placent de préférence dans le plan équatorial (afin de minimiser le nombre d'interactions à 90° qu'ils font entre eux ou avec les doublets liants) : la molécule est donc une **molécule en T**.

Déformations : les liaisons BrCl axiales étant à 90° des doublets non liants (contre 120° pour la liaison équatoriale), elles sont plus repoussées : la longueur BrCl axiale est donc légèrement supérieure à la longueur équatoriale. De plus, l'angle de 90° est légèrement refermé, toujours en raison de la répulsion des doublets non liants :



La molécule est parfaitement plane, à la différence de BrO_3^- .

12) On dénombre **quatre** atomes asymétriques dans P1, désignés ci-dessous par des astérisques :



On a donc **au maximum** $2^4 = 16$ stéréo-isomères de configuration.

On peut d'autre part être sûr qu'aucun de ces stéréo-isomères ne peut admettre de plan de symétrie (tous les substituants du cycle sont différents...) : **il ne peut pas exister de composé méso**. Par conséquent, on peut affirmer que :

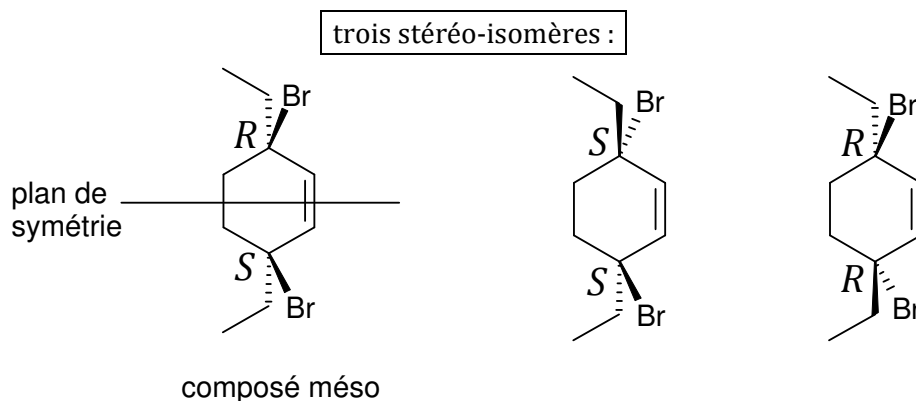
il existe exactement 16 stéréo-isomères de configuration de P1.

D) Dérivé bromé d'un isomère du limonène

13) A et le limonène ont même formule brute, mais leurs atomes sont enchaînés différemment, ce que l'on voit sur la formule topologique plane. Ce sont tous les deux des diènes, mais les chaînes carbonées sont différentes :

Ce sont des isomères de structure (ou de constitution), plus précisément des isomères de chaîne.

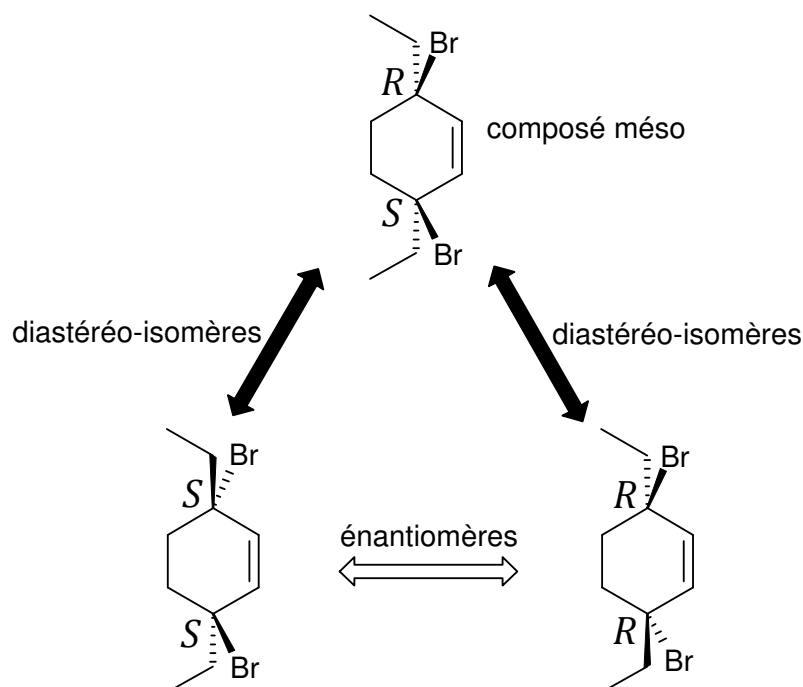
14) P2 possède deux atomes asymétriques identiquement substitués. Dans ce cas, il existe



15) Le composé méso est achiral, car il possède un **plan de symétrie**, perpendiculaire à la feuille, dont la trace est dessinée ci-dessus.

Les deux autres stéréo-isomères sont chiraux : ils sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables, puisque l'un est de descripteurs *SS* et l'autre *RR*. Ce sont des énantiomères.

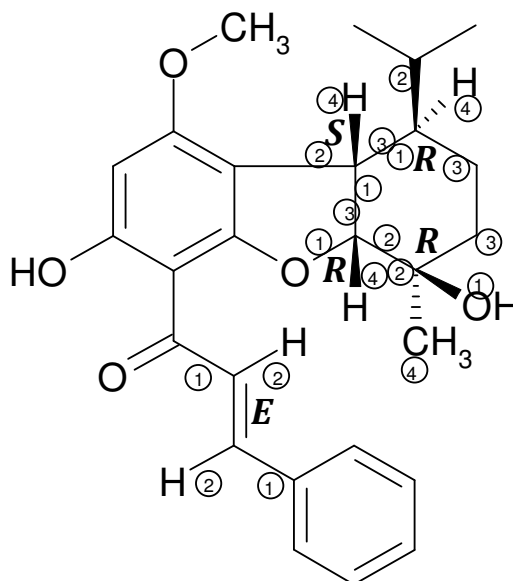
16) Le composé méso n'a pas d'énantiomère et il est de configuration différente des composés *SS* et *RR*. Il est donc diastéréo-isomère de chacun d'entre eux :



Partie III : Le linderol-(A)

A) Étude de la configuration

1) Les atomes asymétriques sont les atomes n°7, 8, 11 et 12 :



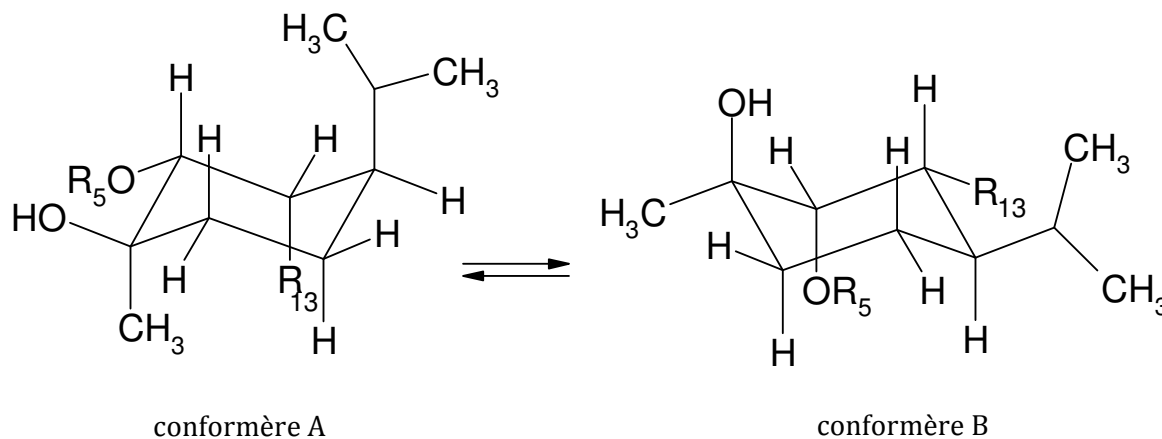
2) Le linderol-(A) possède 4 atomes asymétriques et une liaison double dissymétrique. Il y a donc **au maximum** $2^5 = 32$ stéréo-isomères.

Étant donnée la dissymétrie de la molécule, aucun de ces stéréo-isomères ne peut présenter de plan de symétrie. **Il n'existe pas de composé méso.** Par conséquent :

Il existe exactement 32 stéréo-isomères du (-)-linderol A (en le comptant).

B) Étude conformationnelle

3) Les deux conformères chaise en équilibre sont :



4) La conformation la plus stable semble être la forme B. En effet, il y a deux substituants en position axiale : groupes OH et OR₅. La géométrie étant localement plane (coudée) autour des atomes d'oxygène, la répulsion stérique avec les autres H axiaux du cycle ne devrait pas être trop importante.

Dans le conformère A, on recense par contre des répulsions stériques très fortes, notamment :

- sur la face supérieure, entre le volumineux groupe isopropyle et les deux H axiaux ;
- sur la face inférieure entre les deux groupes carbonés (et également l'hydrogène).

