

SESSION 2004

Filière : 2^{ème} concours – Concours F/S (Paris)

CHIMIE

(Epreuve commune aux ENS Ulm et Lyon)

Durée : 3 heures

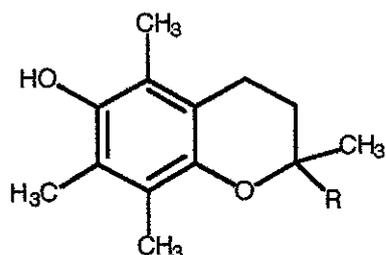
L'usage de la calculatrice est autorisé.

A propos des antioxydants.

Le sujet traite de quelques aspects de la chimie des antioxydants. Les parties A, B et C sont indépendantes et peuvent être abordées dans l'ordre qui convient au candidat.

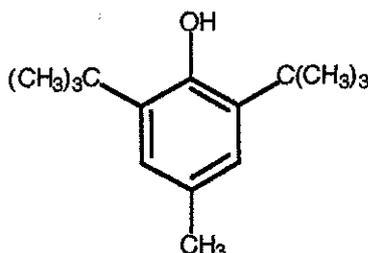
Les données suivantes sont relatives à l'ensemble du problème :

Formules de quelques antioxydants :

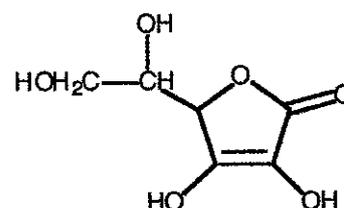


R = chaîne ramifiée en C₁₆

Vitamine E



BHT



Vitamine C (ou acide ascorbique)

Grandeurs thermodynamiques (à 25°C) :

Energies de liaison C-H :

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$
D _{C-H} (kJ.mol ⁻¹)	422	410	322	272

potentiels standard : O₂(g) / H₂O : 1,23 V

IO₃⁻ / I₃⁻ : 1,15 V

I₃⁻ / I⁻ : 0,54 V

acide déhydroascorbique (C₆H₆O₆) / acide ascorbique (C₆H₈O₆) : 0,13 V

Constantes d'acidité : acide ascorbique : pK_a = 4,05

acide carbonique (CO₂, H₂O) : pK_{a1} = 6,4 ; pK_{a2} = 10,4

Masses molaires : acide ascorbique M = 176 g.mol⁻¹

Constantes : On prendra pour 2,3RT/F la valeur de 0,06 V

On assimilera activité et concentration dans tout le problème.

Partie A :

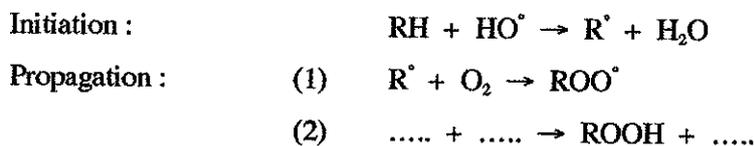
Processus d'oxydation et rôle des antioxydants.

Les phénomènes d'oxydation sont à l'origine de la majorité des dégradations des molécules biologiques. Le rôle des antioxydants est de freiner ces transformations.

A.I. Exemple de la dégradation de la chaîne grasse de l'acide linoléique.

Les radicaux libres, dérivés pour la plupart d'espèces réactives du dioxygène, tels que le radical anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) ou le radical hydroxyle (HO^{\cdot}), sont à l'origine de la dégradation des lipides. De telles dégradations expliquent notamment le rancissement des graisses ou le vieillissement des membranes cellulaires.

La dégradation d'une chaîne d'acide gras (symbolisée RH) implique la formation d'hydroperoxydes selon un mécanisme en chaîne schématisé par exemple comme suit à partir du radical hydroxyle :



L'espèce ROOH formée conduit ensuite à divers produits de dégradation, notamment des aldéhydes, toxiques pour l'organisme et également responsables de l'odeur des graisses rances.

- 1) Compléter, en le justifiant, l'étape de propagation (2) pour que le mécanisme soit celui d'une réaction en chaîne.
- 2) Pour compléter le mécanisme, il faut également faire intervenir une ou plusieurs étapes de terminaison. Ecrire deux réactions possibles de terminaison.
- 3) Lorsque RH dérive de l'acide linoléique ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), indiquer quel est l'hydrogène de la chaîne grasse préférentiellement arraché dans l'étape d'initiation. Justifier en utilisant les données fournies en entête du problème.
- 4) On constate cependant la formation majoritaire de produits ROOH pour lesquels la fonction hydroperoxyde $-\text{OOH}$ est portée par les carbones 9 et 13 de la chaîne grasse de l'acide linoléique. Proposer une explication à la formation de ces deux hydroperoxydes et justifier leur obtention majoritaire.

A.II. Rôle des antioxydants.

Les antioxydants naturels tel que la vitamine E, ou de synthèse tel que le BHT (voir formules données en entête du problème) sont en général des composés phénoliques qui freinent le processus de dégradation évoqué plus haut en piégeant les radicaux ROO^{\cdot} responsables de la propagation. Au cours de cette réaction de « piégeage », le composé antioxydant est lui-même transformé en un radical, mais celui-ci est beaucoup plus inerte que le radical ROO^{\cdot} initial : la propagation est stoppée.

- 1) En symbolisant l'antioxydant par $\Phi\text{-OH}$, écrire la réaction de « piégeage » du radical ROO^\bullet par l'antioxydant.
- 2) En examinant la structure des antioxydants évoqués, donner deux raisons justifiant que le radical issu de l'antioxydant et formé au cours de la réaction de « piégeage », soit nettement moins réactif que le radical ROO^\bullet .

Partie B :

Synthèse de quelques antioxydants.

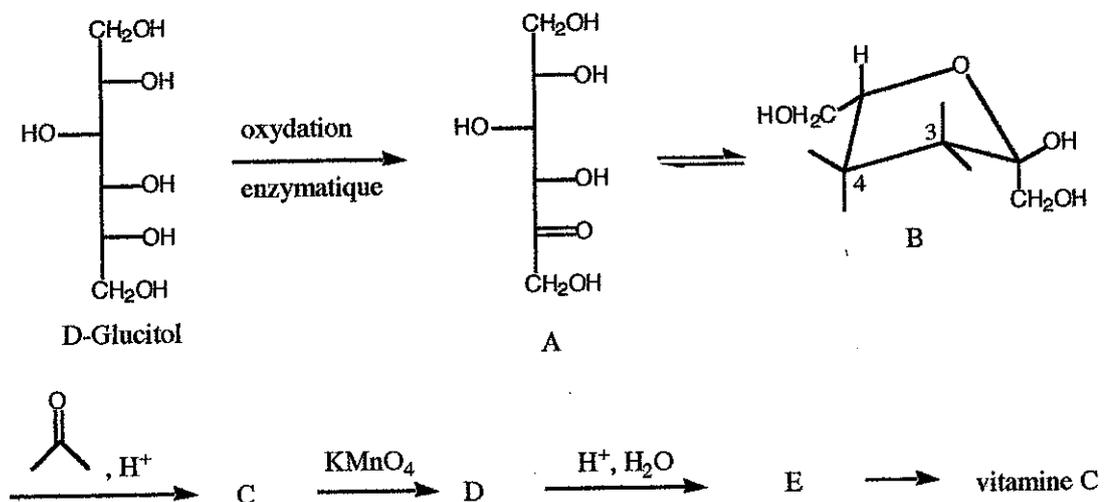
B.I. Synthèse du BHT.

Le BHT (voir formule donnée en entête du problème) est un antioxydant de synthèse obtenu industriellement par action (en catalyse acide) de l'isobutylène (ou 2-méthylpropène) sur le paracrésol (ou 4-méthylphénol).

- 1) Ecrire le mécanisme de la réaction.
- 2) Justifier l'orientation observée.
- 3) A la place de l'isobutylène, il est possible d'utiliser le 1-chloro-2-méthylpropane (en présence d'un catalyseur acide de Lewis).
 - a) Quel catalyseur acide de Lewis peut-on utiliser ?
 - b) Expliquer l'obtention du BHT dans ces conditions.

B.II. Synthèse de la vitamine C.

La vitamine C (voir formule donnée en entête du problème) peut être obtenue selon la séquence suivante à partir du D-Glucitol :



- 1) Une oxydation sélective à l'aide d'une enzyme, permet de transformer le D-Glucitol en A. Montrer que A est un sucre appartenant à la série L.
- 2) L'hémiacétalisation de A conduit à une forme cyclique, en équilibre avec la forme linéaire (ou ouverte), dont une ébauche est représentée par le composé B.
 - a) Indiquer le site nucléophile et le site électrophile impliqués dans la transformation de A en B.
 - b) Déterminer la configuration absolue des carbones 3 et 4 du composé A et compléter l'ébauche de B (à reproduire sur la copie).
 - c) Au cours de l'équilibre d'hémiacétalisation apparaît un autre isomère de B. Représenter cet isomère. Quel nom donne-t-on à ce type de stéréoisomérisation ?
- 3) Dans la troisième étape, B est traité par deux équivalents d'acétone en milieu acide pour conduire à un composé C.
 - a) A quel composé conduit l'action en milieu acide de l'acétone (propanone) sur l'éthan-1,2-diol ?
 - b) Sachant que la formation de C à partir de B implique des réactions semblables à celle décrite à la question précédente avec participation de toutes les fonctions alcools à l'exception de la fonction alcool portée par le carbone 1, donner la formule semi-développée du composé C ainsi obtenu.
- 4) On traite C par le permanganate de potassium. Représenter le composé D obtenu et justifier l'intérêt de l'étape précédente.
- 5) Après passage en milieu acide, on obtient un composé en équilibre avec sa forme ouverte E. Donner la représentation de Fischer du composé E correspondant et expliquer le passage de E à la vitamine C.
- 6) Le spectre RMN ^1H de la vitamine C (effectué dans D_2O) présente 3 pics A, B et C ayant les caractéristiques suivantes :

	A	B	C
δ (ppm)	4,94	4,06	3,76
multiplicité	doublet	multiplet	doublet
intégration	1	1	2

- a) Interpréter ce spectre en attribuant chaque signal aux protons de la molécule.
 - b) Lorsque le spectre est réalisé dans le DMSO, on voit apparaître des signaux supplémentaires. A quoi sont dus ces signaux ? Pourquoi ne les observe-t-on pas sur le spectre effectué dans D_2O ?
- 7) La vitamine C (acide faible de $\text{pK}_a = 4,05$) présente un maximum d'absorption dans l'UV à 245 nm.
 - a) Attribuer, en le justifiant, le proton responsable de l'acidité faible de la vitamine C.
 - b) Peut-on prévoir une évolution du maximum d'absorption lorsque le spectre UV-visible est réalisé en milieu basique ? Si oui, précisez en le justifiant, le sens de cette évolution.

Partie C :

Dosage d'un comprimé effervescent de vitamine C.

C.I. Etudes préliminaires au dosage.

1) Solubilité du diiode en solution aqueuse.

La solubilité du diiode dans l'eau pure est de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C .

Pour préparer des solutions aqueuses de diiode à plus de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout le diiode non pas dans de l'eau pure mais dans des solutions aqueuses d'iodure de potassium. Dans ces conditions, la solubilité du diiode est considérablement augmentée du fait de la réaction de complexation entre $\text{I}_2(\text{aq})$ et I^- pour conduire à l'ion triiodure I_3^- selon :



- Expliquer pourquoi le diiode n'est que faiblement soluble en solution aqueuse et justifier l'augmentation de la solubilité de I_2 par formation de I_3^- .
- Calculer la solubilité de I_2 dans une solution de KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On dissout totalement $0,01 \text{ mol}$ de I_2 dans 1 L de KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration des différentes espèces en solution à l'équilibre. Comparer $[\text{I}_2(\text{aq})]$ et $[\text{I}_3^-]$ à l'équilibre et conclure.

2) Diagramme potentiel – pH de l'iode.

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel – pH de l'iode limité aux espèces IO_3^- , I_3^- , et I^- . Ce diagramme est tracé pour une concentration totale en élément iode égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec équipartition de l'élément iode aux frontières.

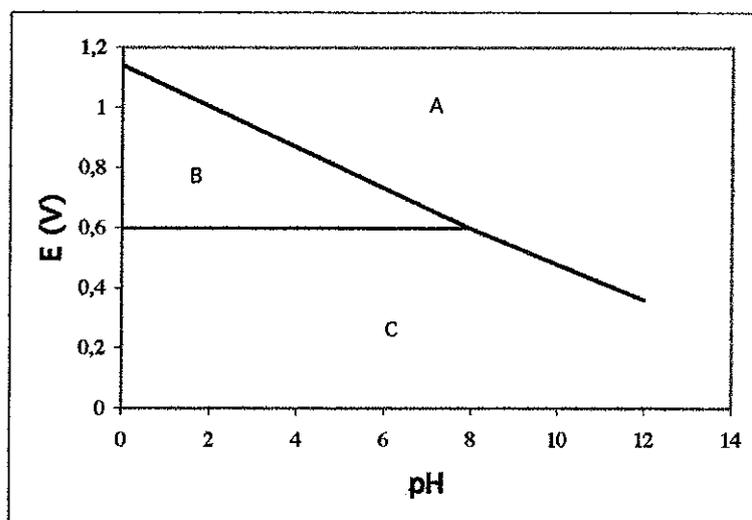


Figure 1 : diagramme potentiel – pH de l'iode

- a) Identifier les espèces stables dans les domaines A, B et C.
- b) Retrouver l'expression de la droite délimitant les domaines A et B du diagramme.
- c) Discuter la stabilité de l'ion triiodure en solution aqueuse.
- d) Qu'observe-t-on en mélangeant, en milieu acide, une solution d'iodate de potassium KIO_3 et une solution d'iodure de potassium KI ? Ecrire l'équation – bilan de la réaction correspondante. Quel nom donne-t-on à cette réaction?
- e) Montrer à l'aide du diagramme potentiel –pH que l'oxydation de la vitamine C par l'ion triiodure est favorable en milieu acide. Ecrire l'équation – bilan de la réaction correspondante.

C.II. Dosage de la vitamine C dans un comprimé effervescent.

On se propose de doser un comprimé effervescent de vitamine C pour lequel la composition suivante est indiquée : x g de vitamine C et NaHCO_3 q.s.p. pour un comprimé.

On effectue pour cela le mode opératoire suivant :

On dissout le comprimé dans une cinquantaine de mL d'eau distillée, on agite jusqu'à ce que l'effervescence cesse. On transvase dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue. On prélève 25 mL de solution S qu'on place dans un bécher. On ajoute 1 g. de KI , 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} et quelques gouttes d'empois d'amidon. On dose le mélange ainsi préparé par KIO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ placé dans la burette.

En cours de dosage, on observe l'apparition d'une coloration bleue qui disparaît presque instantanément. La fin du dosage est marquée par la persistance de la coloration bleue. Elle est observée pour un volume d'iodate de potassium versé égal à 9,1 mL.

On rappelle que l'ion triiodure prend une coloration bleue caractéristique en présence d'empois d'amidon.

- 1) Ecrire l'équation – bilan de la réaction expliquant l'effervescence observée lors de la dissolution du comprimé.
- 2) Ecrire, en les justifiant, les réactions qui interviennent au cours de ce dosage et expliquer le principe du dosage (on pourra s'appuyer sur les conclusions issues de l'étude du diagramme potentiel –pH).
- 3) Parmi les composés ou solutions intervenant dans le dosage décrit ci-dessus, quels sont ceux dont les quantités devront être prélevées avec précision : 25 mL de solution S, 1 g. de KI , 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ? Justifier la réponse.
- 4) Calculer la masse de vitamine C contenue dans le comprimé en explicitant clairement les calculs.
- 5) La valeur obtenue est légèrement plus faible que celle qu'on attend. Proposer une explication à ce résultat.