XXVIes Olympiades Nationales de la Chimie 2010

Thème : "Chimie et agro-ressources"

ÉPREUVE PRATIQUE	**PARTIE INTRODUCTIVE- DONNEES NUMERIQUES- FICHE TECHNIQUE**

Introduction

À l'heure où l'écologie et la biodiversité sont des thèmes qui reviennent très fréquemment dans notre vie quotidienne, nous mesurons à quel point il est important de savoir tirer profit de ce que nous offre la nature tout en la préservant.

La chimie a un rôle primordial à jouer dans ce changement de comportement qui s'impose aujourd'hui pour notre société. Elle doit permettre d'assurer le développement et le progrès de notre civilisation tout en maîtrisant les effets néfastes associés à l'exploitation des ressources ainsi que la gestion des déchets que nous produisons.

Dans cette optique nous allons étudier dans ce sujet l'apport de molécules issues de plantes telles que la vanille et le curcuma.

La gousse de vanille telle que nous la connaissons provient d'une orchidée dont la fleur doit être fécondée naturellement par de petites abeilles, les *Euglossines*, ou artificiellement par la main de l'homme.

L'huile essentielle de la vanille contient de la vanilline, qui représente en chimie organique un point de départ pour la synthèse totale de composés plus complexes.

C'est le cas par exemple pour la synthèse du curcumin. Le curcumin est un des composés curcuminoïdes présents dans la poudre de curcuma issu du broyage du rhizome du *curcuma longa L*, plante de la famille du gingembre.

Cette poudre rentre dans la constitution du curry, épice très utilisée en cuisine asiatique.

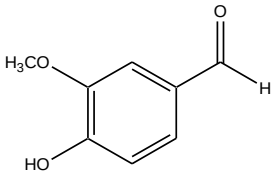
Cette racine possède par ailleurs de nombreuses propriétés médicinales : antiseptique, désinfectant, antioxydant, cicatrisant qui l'ont conduite à être très longtemps utilisée en médecine traditionnelle depuis l'Antiquité notamment en Inde.

Par ailleurs des chercheurs américains ont récemment démontré l'influence notoire du curcumin dans le traitement de la maladie d'Alzheimer et la prévention du cancer colorectal.

Principe de la manipulation

L'épreuve va s'articuler en deux manipulations indépendantes.

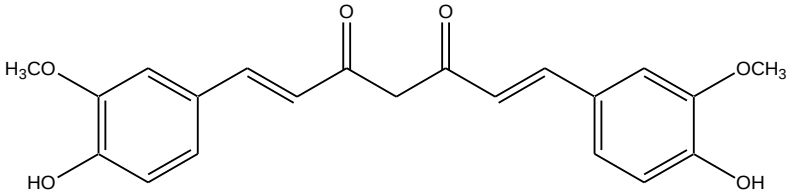
Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'élaboration de l'acétate de vanilline à partir de la vanilline dont la structure est donnée ci-dessous.



En effet, comme énoncé plus haut, la vanilline entre dans la synthèse du curcumin ; l'acétate de vanilline permet de bloquer la fonction phénol, présente initialement sur le cycle aromatique, dans le but de pouvoir continuer la synthèse sans être gêné par les propriétés acides de cette fonction phénol.

Le produit obtenu sera recristallisé et sa pureté sera contrôlée à l'aide d'une CCM et de la mesure du point de fusion.

Dans un deuxième temps nous allons déterminer la proportion de curcumin, représenté ci-après, dans la poudre de curcuma commerciale.



A l'aide des données fournies, il vous appartiendra de proposer, dans la partie préliminaire, deux méthodes de dosage de votre choix.

Dans la partie expérimentale, vous mettrez en œuvre deux méthodes et vous discuterez des résultats obtenus.

Il est à noter que tous les candidats seront évalués sur la même épreuve expérimentale indépendamment des propositions évoquées dans cette démarche préliminaire.

Données relatives aux risques et à la sécurité

Vanilline	**R22 – Nocif en cas d'ingestion** **S24/25 – Eviter le contact avec la peau et les yeux**
Solution d'hydroxyde de sodium à 2,5 mol.L^{-1}	**R35 – Provoque de graves brûlures** **S26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste** **S36/37/39 – Porter un vêtement de protection, des gants et un appareil de protection des yeux**
Anhydride acétique	**R10 – Inflammable** **R20/22 – Nocif par inhalation et ingestion** **R34 – Provoque des brûlures** **S26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste** **S36/37/39 – Porter un vêtement de protection, des gants et un appareil de protection des yeux**
Ethanol à 95°	**R11 – Facilement inflammable** **S7 – Conserver le récipient bien fermé** **S16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle, ne pas fumer.**
Acétate de vanilline	**Pas de risque en usage normal**
Acétate d'éthyle	**R11 – Facilement inflammable** **R36 – Irritant pour les yeux** **R66 – L'exposition prolongée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau** **R67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges** **S16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle, ne pas fumer.** **S26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste** **S33 – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques**
Acide acétique glacial	**R10 – Inflammable** **R35 – Provoque de graves brûlures** **S23 – Ne pas respirer les vapeurs** **S26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste**
Solution d'hydroxyde de sodium à 1,0.10^{-3} mol.L^{-1}	**Pas de risque en usage normal**

Cyclohexane	**R11 – Facilement inflammable** **R38 – Irritant pour la peau** **R50/53 – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut provoquer des effets néfastes à long terme** **R65 – Nocif, peut provoquer des effets néfastes sur les poumons en cas d'ingestion** **R67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges** **S16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle, ne pas fumer.** **S33 – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques** **S61 – Eviter le rejet dans l'environnement**
Tétrachlorométhane	**R23/24/25 – Toxique par inhalation, ingestion et contact** **R40 – Effet cancérogène suspecté** **R48/23 – Toxique, risque d'effets graves pour la santé** **R59 – dangereux pour la couche d'ozone** **S23 – Ne pas respirer les vapeurs** **S36/37/39 – Porter un vêtement de protection, des gants et un appareil de protection des yeux**
Curcumin	**R36/37/38 – Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau** **S26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste**

Données numériques caractéristiques des réactifs et des produits

Solubilités du curcumin :

	A froid	**A chaud**
Dans l'eau	Très faible	Faible
Dans l'éthanol	Grande	Très grande
Dans le cyclohexane	Faible	Grande
Dans le tétrachlométhane	Très grande	Très grande

Données numériques relatives au curcumin

Masse molaire moléculaire 368,4 $g.mol^{-1}$

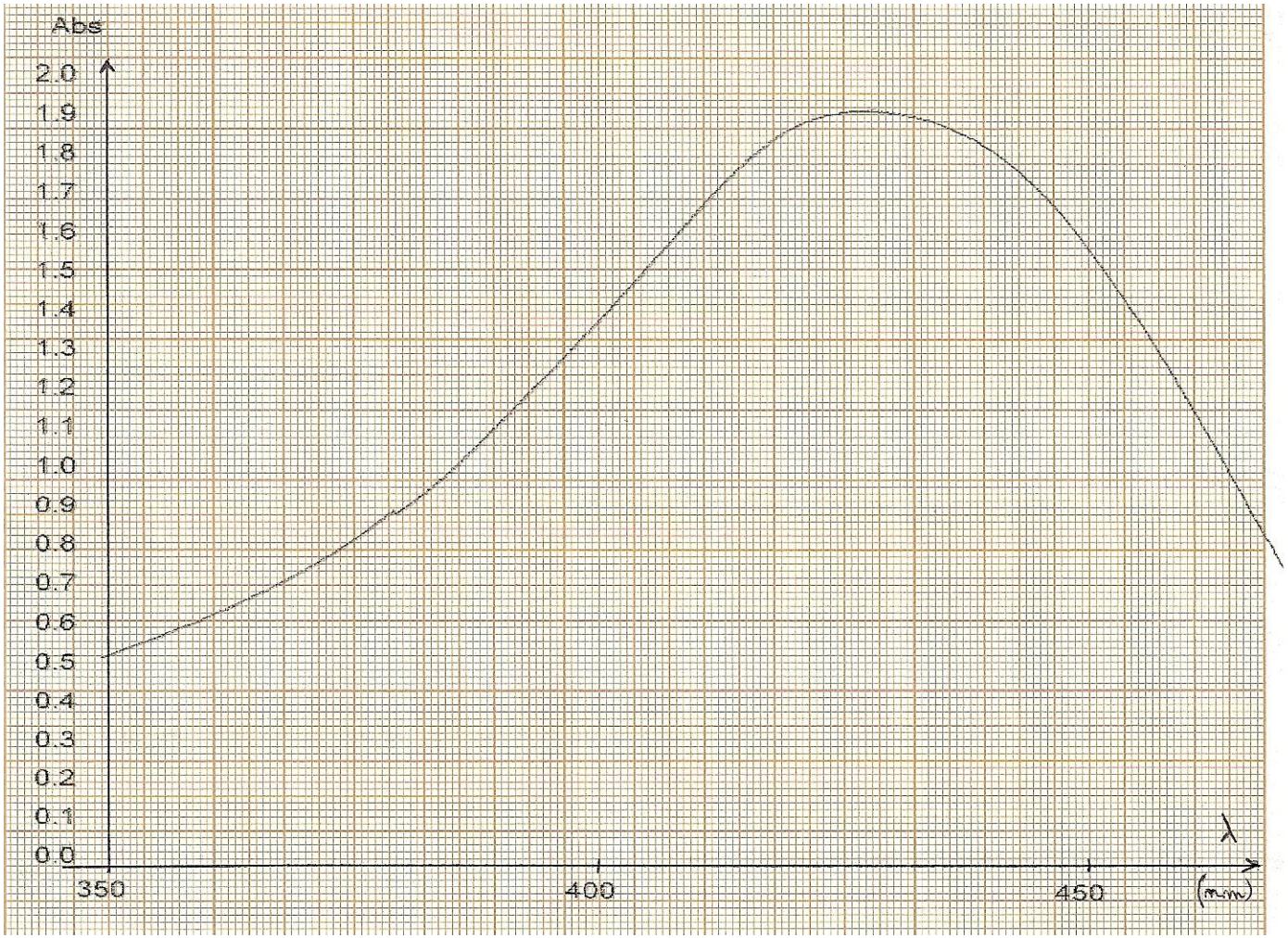
pKa Le curcumin étant noté H_3A, on donne les couples :

H_3A / H_2A^- pKa = 8,5

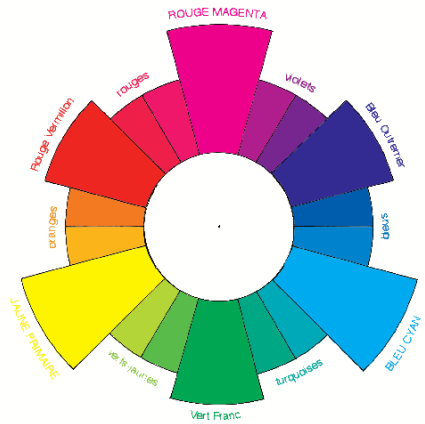
H_2A^- / HA^{2-} pKa = 9,3

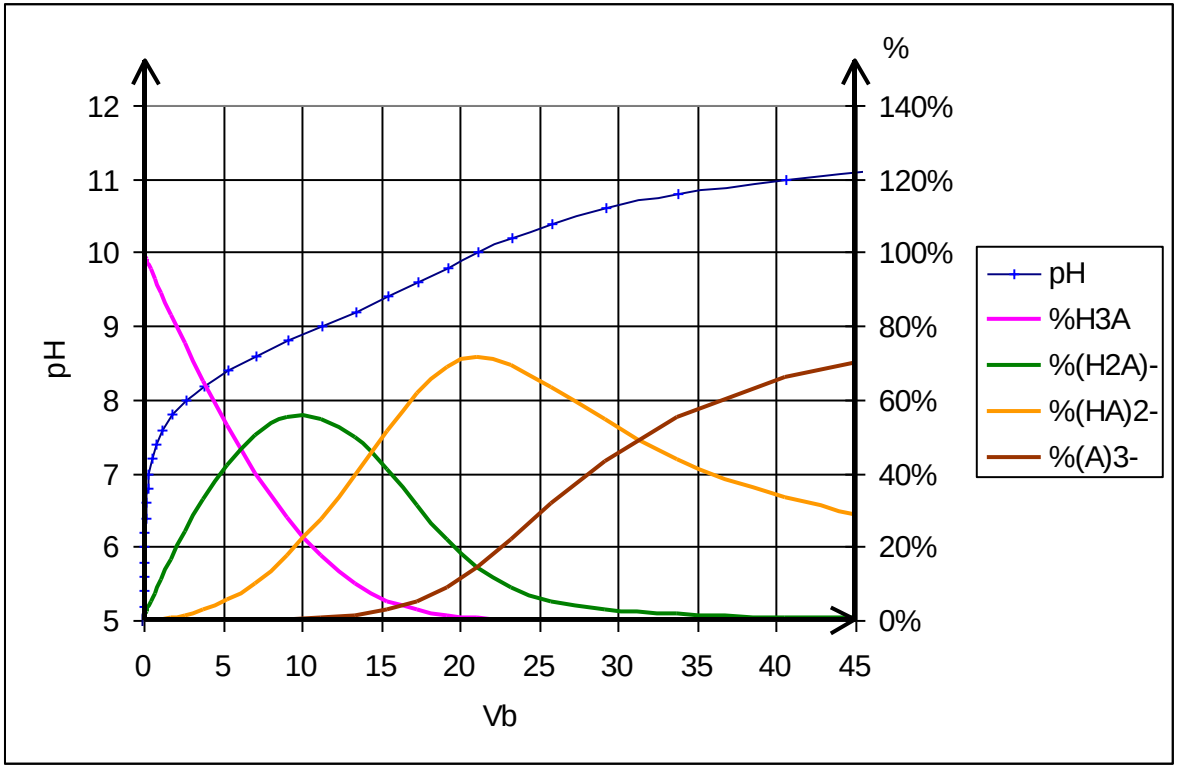
HA^{2-} / A^{3-} pKa = 10,7

Spectre UV-visible du curcumin :



Couleur		Longueur d'onde (nm)	Fréquence (Th)
Infrarouge		> 780	< 405
rouge		~ 625-740	~ 480-405
orange		~ 590-625	~ 510-480
jaune		~ 565-590	~ 530-510
vert		~ 520-565	~ 580-530
bleu		~ 446-520	~ 690-580
violet		~ 380-446	~ 790-690
ultraviolet		< 380	> 790





Simulation du dosage pH-métrique de la poudre de curcuma

Solide		
Espèce	*Masse molaire ($g.mol^{-1}$)*	*Température de fusion (°C)*
Vanilline	152,1	81
Acétate de vanilline	194,2	75-80

Liquide			
Espèce	*Masse molaire ($g.mol^{-1}$)*	*Densité*	*Température d'ébullition (°C)*
Ethanol	46,0	0,78	78
Anhydride acétique	102,1	1,1	140
Acétate d'éthyle	88,1	0,92	77