



**Q1.** À l'aide des données spectroscopiques, représenter la formule topologique de **A** en expliquant la démarche.

**Q2.** Donner les formules topologiques des composés **B**, **C**, **D** et **E**.

**Q3.** Donner le mécanisme de formation de **B** à partir de **A**.

**Q4.** Pourquoi faut-il se placer à température ambiante pour le passage de **A** à **B** ?

**Q5.** Nommer **E**.

### Problème n°2 : Synthèse industrielle de la vitamine C

Un procédé de production industrielle de la vitamine C a été découvert en 1933 par Tadeusz Reichstein (Reichstein T., Grüssner A., *Helv. Chim. Ac.*, 1934, **17**, 1, 311), puis un autre en 1934 par Walter Norman Haworth (Prix Nobel de chimie en 1937). Le procédé Reichstein a depuis été largement amélioré, il permet de produire chaque année à partir de D-glucose plus de 80 000 tonnes de vitamine C, utilisées principalement dans l'industrie pharmaceutique, comme conservateur dans l'agroalimentaire, comme additif dans les boissons et comme composant des aliments pour animaux. Les principales étapes du procédé Reichstein sont représentées sur la figure 1.

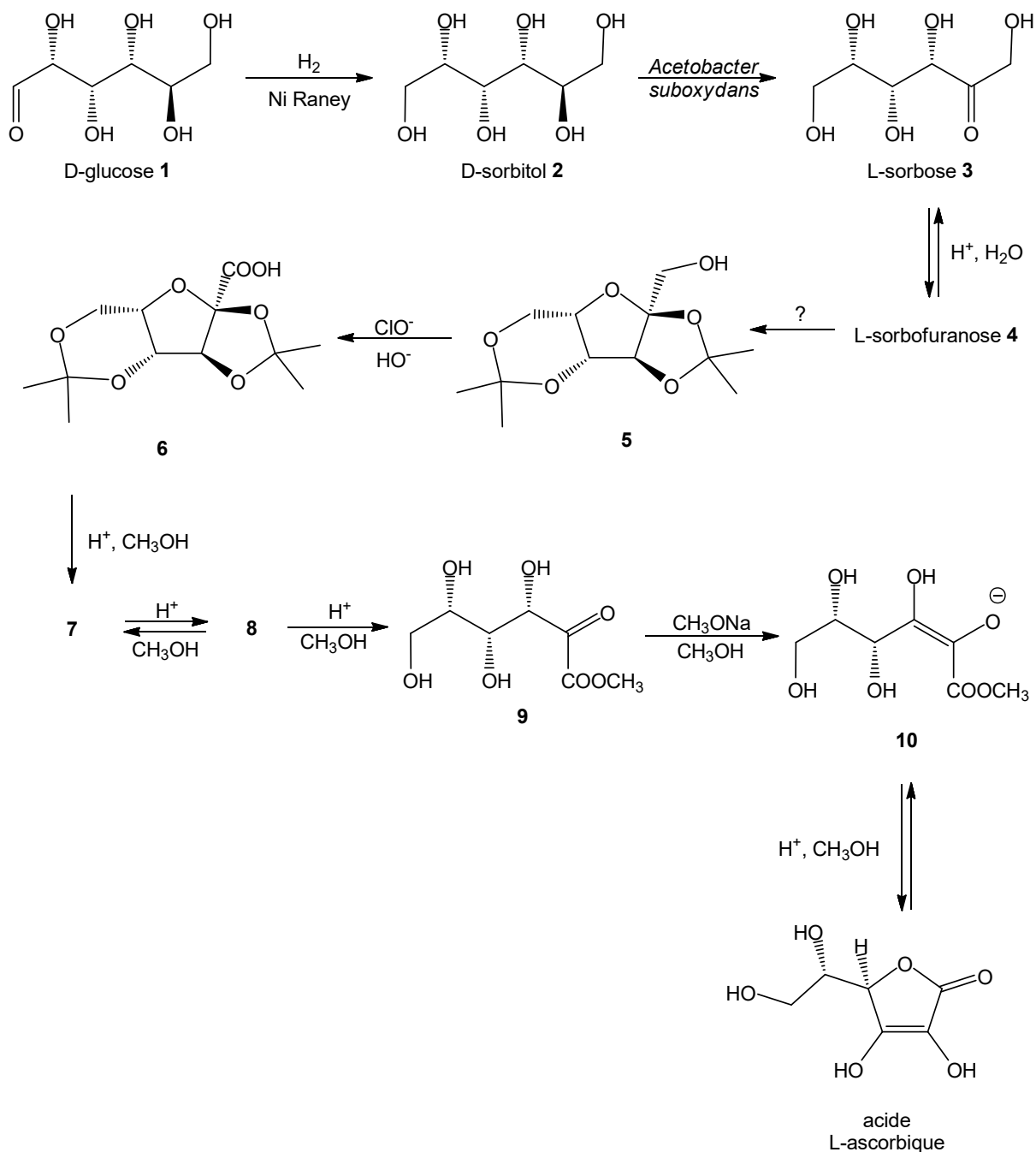


Figure 1 : principales étapes du procédé Reichstein.

La première étape est l'hydrogénation du D-glucose **1** en D-sorbitol **2** en présence d'un catalyseur métallique, le nickel de Raney.

**Q1.** Écrire l'équation de la demi-réaction redox qui montre la transformation du D-glucose **1** en D-sorbitol **2**. Préciser s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Le confirmer en calculant le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel dans les molécules **1** et **2**.

**Q2.** Proposer une autre condition expérimentale (réactif et solvant) capable d'effectuer la même transformation. Écrire le mécanisme de cette réaction (la molécule **1** pourra être simplifiée).

Le nickel de Raney est un alliage composé de nickel et d'aluminium. L'une des phases appelée  $\alpha'$  cristallise dans une maille cubique dans laquelle des atomes d'aluminium occupent les sommets du cube et les atomes de nickel les centres des faces.

**Q3.** Représenter la maille de la phase  $\alpha'$  du nickel de Raney, puis déterminer sa formule brute.

**Q4.** À l'aide de deux projections cotées représentant éventuellement plusieurs mailles, déterminer les coordinence Ni/Al et Al/Ni. Sur chaque projection, on indiquera l'atome central et ses plus proches voisins.

**Q5.** Calculer la masse volumique du nickel de Raney.

**Q6.** Calculer la compacité de la maille.

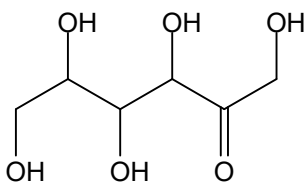
La deuxième étape est un procédé biochimique de fermentation bactérienne qui transforme le D-sorbitol **2** en L-sorbose **3**.

**Q7.** Proposer un réactif chimique capable d'effectuer le même type de réaction pour passer de **2** à **3**. Préciser l'avantage de la fermentation bactérienne sur le procédé chimique.

**Q8.** Indiquer la relation d'isomérisation entre le D-glucose **1** et le L-sorbose **3**. Nommer les fonctions chimiques caractéristiques présentes dans le L-sorbose **3**, puis nommer **3** (sans tenir compte de la stéréochimie des carbones asymétriques).

La molécule de L-sorbose **3** existe sous la forme linéaire représentée en figure 1 et sous une forme cyclique appelée L-sorbofuranose **4**. C'est sous sa forme cyclique qu'elle réagit en milieu acide pour conduire à la formation du composé **5**.

**Q9.** Citer le nom de la réaction chimique qui permet d'expliquer le passage de la forme linéaire du L-sorbose **3** à sa forme cyclique **4** comportant un cycle à cinq atomes. Représenter, en tenant compte de la stéréochimie, la molécule de L-sorbofuranose **4**. Écrire le mécanisme de cette réaction en milieu acide sans tenir compte de la stéréochimie de la molécule **4** qui sera alors notée :



Expliquer le rôle du milieu acide.

**Q10.** Proposer des réactifs et des conditions expérimentales précises qui permettent de transformer le L-sorbofuranose **4** en composé **5** avec un bon rendement. Nommer les fonctions chimiques créées au cours de cette transformation.

Le composé **5** est ensuite placé dans une solution d'eau de Javel ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{ClO}^-$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{OH}^-$ ). L'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  possède des propriétés redox et intervient dans le couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ .

**Q11.** Quelle est la nature de la transformation de **5** en **6** ? Proposer un autre réactif chimique susceptible de conduire à la même transformation de groupes fonctionnels, expliquer pourquoi il n'est pas utilisable dans le cas du passage de **5** à **6**.

**Q12.** Représenter le produit **6bis** résultant d'une réaction ménagée de l'ion hypochlorite sur **5**. Expliquer comment la spectroscopie IR permet de valider la présence de **6** et non de **6bis**.

**Q13.** Expliquer l'intérêt d'avoir transformé le L-sorbose **3** en composé **5**.

Placé dans une solution d'acide chlorhydrique dans le méthanol, le composé **6** conduit à la formation du composé **7**, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , qui est en équilibre avec sa forme linéaire **8**.

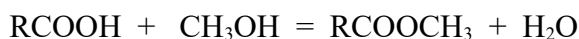
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **8** présente les signaux suivants :

signal	$\delta$ (ppm)	intégration	multiplicité	constante de couplage (Hz)
a	3,51	2 H	doublet	5
b	3,92	1 H	multiplet	
c	3,99	1 H	doublet de doublets	5 et 3
d	4,8	1 H	doublet	5

**Q14.** Donner les formules topologiques des composés **7** et **8** en tenant compte de la stéréochimie.

**Q15.** Attribuer les signaux du spectre RMN aux protons de la molécule **8** en justifiant la multiplicité de chaque signal. Nommer et représenter l'allure du multiplet pour le signal b en indiquant la valeur des constantes de couplages.

Le composé **8** évolue spontanément dans le milieu réactionnel pour conduire au composé **9** représenté en figure 1 par une réaction d'estérification dont l'équation-bilan est la suivante :



Le composé **9** obtenu est traité avec du méthanolate de sodium en solution dans le méthanol ce qui conduit au composé **10**. Une fois le milieu réactionnel acidifié avec de l'acide chlorhydrique, le composé **10** se transforme spontanément en acide L-ascorbique.

**Q16.** Indiquer comment préparer une solution méthanolate de sodium dans le méthanol.

**Q17.** Proposer un mécanisme en un seul acte élémentaire pour le passage de **9** à **10**.

**Q18.** Combien de stéréoisomères présente la molécule d'acide ascorbique. Indiquer le stéréodescripteur des carbones asymétriques de l'acide L-ascorbique.

**Données :**

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse molaire  $M$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

Al : 27,0      Ni : 58,7

Rayon métallique  $R$  (pm) :

Al : 125      Ni : 115

Table de spectroscopie IR :

Famille	Fonction	Vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
Hydrocarbures	Alcanes	C–H	2 750 à 3 000
	Alcènes	C–H	3 000 à 3 050
		C=C	1 650 à 1 675
	Arènes	C–H	3 000 à 3 100
		C=C	1 600
Alcynes (vrais)	C–H	3 300	
Composés carbonylés	Aldéhydes	C=O	1 730
	Cétones	C=O	1 700 à 1 720
Dérivés d'acides	Amides	C=O	1 660 à 1 715
	Esters	C=O	1 750
	Acides carboxyliques	C=O	1 760
Hétéroatomes	Alcools	O–H	3 200 à 3 600 (très large)
	Acides carboxyliques	O–H	autour de 3 000 (très large)
	Amines	N–H	3 330 à 3 450