

ANNALES BIOCHIMIE P3

Plan :

P3 Janvier 2007

<http://limogespharma.free.fr>

P3 Janvier 2007

1/ Démontrez que n extractions avec un volume total $V = nv$ (ou v est un volume élémentaire) est plus efficace qu'une seule extraction avec le volume V . Vous utiliserez les propriétés d'un développement en puissance d'une somme... $(x+y)^n$.

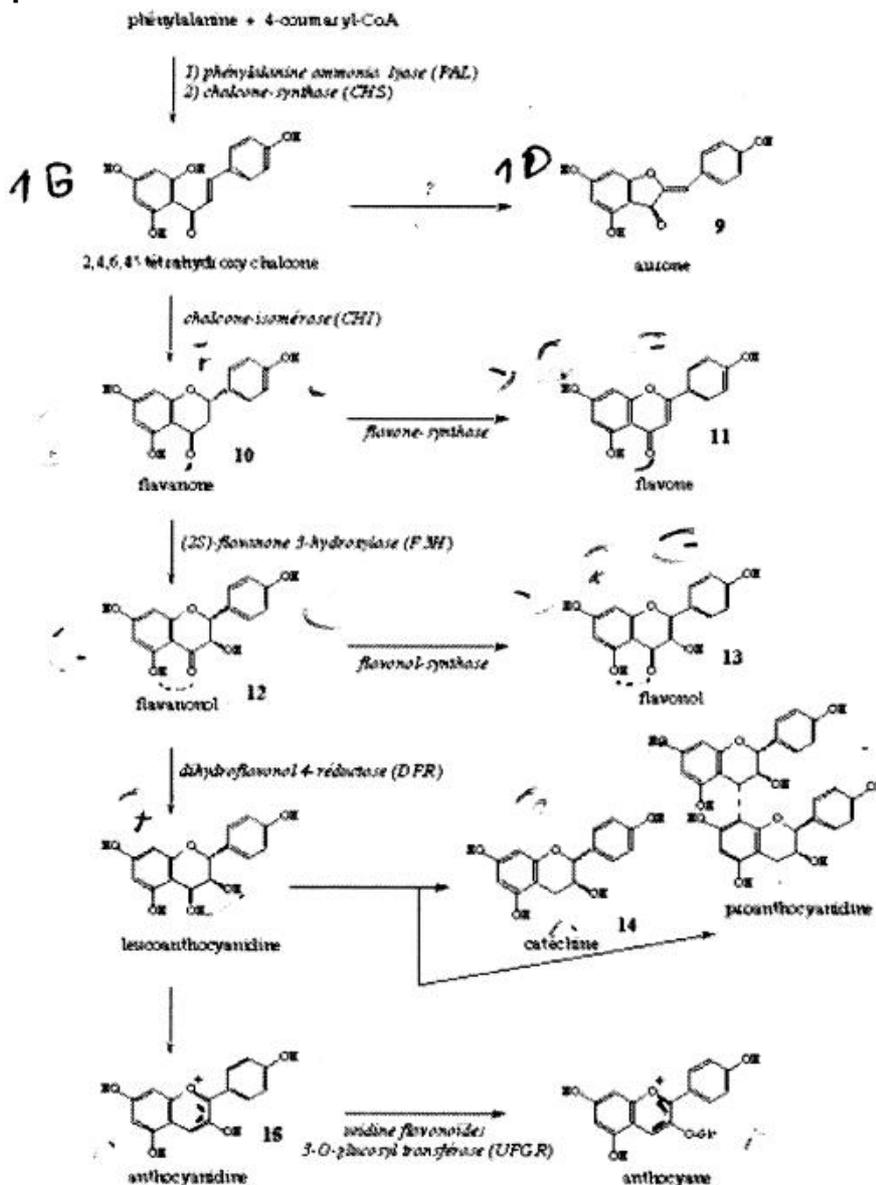
2/ On imagine un diacide dont la forme intermédiaire est neutre HM , H_2M^+ , et M^- . pK_a respectifs : 4,5 et 5,9.

a) A quel pH doit on tamponner la solution pour permettre un rendement maximal d'extraction ? 1pts.

b) Calculer le rapport (HM /Acide sous toutes ses formes) à ce pH. 1pts.

c) Soit K le coeff d'extraction de la forme HM . Calculer D le rapport de distribution de HM au pH de la question a) avec $K=5000$ et $V_{aqueux}=V_{org}$. 2pts.

d) calculer $E\%$ aux trois pH suivant : pH de la question a) et aux $pH=pK_a$. 2pts.



6 pts Exo 3)
Voici quelques flavonoïdes

A partir des notions de polarité que vous rappellerez tentez de classer ces flavonoïdes par polarité croissante. Vous proposerez ensuite une méthode d'extraction du groupe flavonoïde puis l'extraction sélective de deux composés que vous choisirez.

Les sennosides A et B sont des laxatifs bien connus*, ils sont décrits dans la figure associée à ce texte. Quelques molécules voisines peuvent être synthétisées et sont également décrites dans la figure, un tableau en donne leurs caractéristiques. Ces composés pourraient être considérés comme des « semi-sennosides ».

a) essayez à partir de vos connaissances sur les interactions intermoléculaires de classer les molécules A, B, C, D en fonction de leur polarité, donnez également la molécule la plus hydrophobe du groupe.

b) A partir du tableau de solvants essayez d'argumenter votre choix d'un bon solvant d'extraction à partir d'un mélange de semi sennosides en milieu aqueux, vous pourrez également exploiter vos connaissances sur les systèmes tampons dans le cas :

b1) extraction du groupe des « semi sennosides »

b2) extraction sélective des semi sennosides A et C

c) dans le cadre de l'extraction sélective du semi sennoside A, il existe un problème lié au fait que seule la forme intermédiaire soit non ionisée, de plus sans les solvants de fort Xe et immiscible à l'eau le semi sennoside A se dimérise.

a) démontrez l'intérêt de la dimérisation dans le cadre d'une extraction

b) quel solvant immiscible à l'eau choisiriez vous pour mettre en œuvre un tel procédé

c) à quel pH adapteriez vous la solution avant extraction pour optimiser le rendement d'extraction

d) les solutions hydroalcoolique provoquent un effet d'exaltation de l'acidité (le PKa acide diminue de 100% pour un mélange tampon alcool 50%)

hydroalcoolique d1) à quel pH effectif on prépare le système tampon du milieu

d2) quel est le % d'alcool qui permet un rendement maximal d'extraction

✓ D) application numérique

K_d Semi sennoside A = 7000 ; quelque soit le mélange hydro alcoolique utilisé

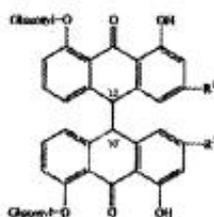
Volume de solution aqueuse du semi sennoside = 100ml

Volume du solvant Ehtyl ether = 300ml

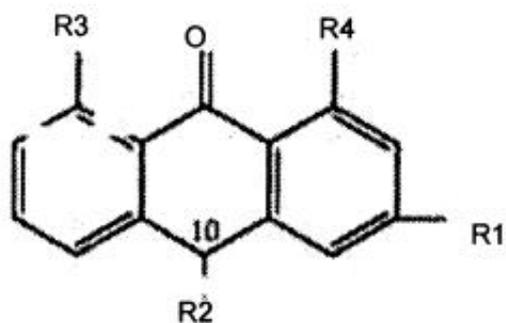
D1) Calculez le % de semi sennoside A restant dans le bon mélange hydro-alcoolique lorsque l'on pratique une seule extraction

D2) calculez ce % dans le cas de 3 extractions fractionnées.

*molécules idéales comme sujet d'examen



Scavride A R¹ R² 10-10'
 Scavride B COOH COOH trans
 COOH COOH meta



Composé	R1	R2	R3	R4
A (pka1=6,1 ;pka2=7,1,')	NH2	COOH	O-glucosyl	OH
B (pka1=4,5; Pka2=5,5)	COOH	COOH	CH-CH2OH	OH
C pka =7,2	NH2	H	H	H
D	COOH	O-D*	O-glucosyl	OH

Polarity Index and Values for Molecular Interactions for Some Solvents

Solvent	P'	Xe	Xd	Xn	Group	E ⁰	δ
*n-Hexane	0.1					0.00	7.3
*i-Octane	0.1					0.01	7.0
*CCl ₄		1.6					0.14
8.6							
*Toluene	2.4	0.25	0.28	0.47	8	0.22	8.9
*Benzene	2.7	0.23	0.32	0.45	8	0.25	9.2
*Ethyl ether	2.8	0.53	0.13	0.34	1	0.29	7.4
*Dichlorométhane		3.1	0.29	0.18	0.53	5	0.32
9.7							
*Dichloroethane	3.5	0.30	0.21	0.49			
i-Propanol	3.9	0.55	0.19	0.27	2	0.63	11.5
n-Propanol	4.0	0.54	0.19	0.27	2	0.63	11.5
Tetrahydrofuran	4.0	0.38	0.20	0.42	3	0.35	9.1
*Chloroform	4.1	0.25	0.41	0.33	Close to 8		0.31
9.3							
Ethanol	4.3	0.52	0.19	0.29	2	0.68	12.7
Ethyl acetate	4.4	0.34	0.23	0.43	6	0.45	9.6
2-Butanone (MEK)	4.7	0.35	0.22	0.43	6	0.39	9.3
Dioxane	4.8	0.36	0.24	0.40	6	0.43	10.0
Acetone	5.1	0.35	0.23	0.42	6	0.43	9.9
Methanol	5.1	0.48	0.22	0.31	2	0.73	14.4
Acetonitrile	5.8	0.31	0.27	0.42	6	0.50	11.7
Nitromethane	6.0	0.28	0.31	0.40	7	0.49	12.6
Water	10.2	0.37	0.37	0.25	8	Large	21

* immiscible à l'eau.