

DL n°3 : Chimie organique, spectroscopies, rédox

Problème 1 : Extrait de synthèse organique (analyse de documents)

Le composé **19** (figure 2 ci-après) est un précurseur de molécules à propriétés antifongiques. Une étape-clé de sa synthèse consiste à suivre le protocole décrit dans le document 12, qui implique notamment les composés **7** et **11** (représentés figure 1, où –TBS désigne un groupe protecteur de fonction alcool) dans la formation de **12**.

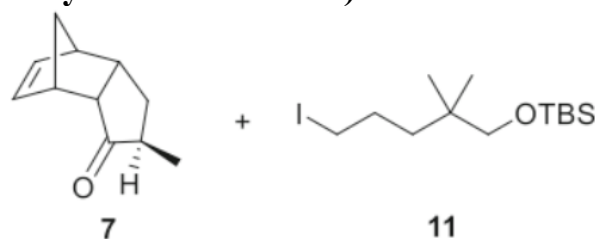


Figure 1 : composés **7** et **11**.

DOCUMENT 12 – MODE OPÉRATOIRE DE PRÉPARATION DU COMPOSÉ **12**

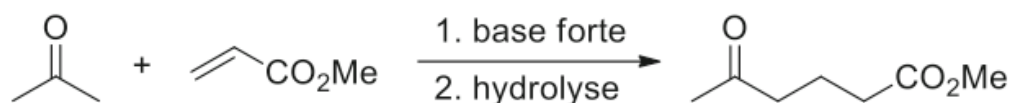
Une suspension d'hydruure de sodium (suspension à 55 % dans l'huile ; 118 mg, 2,71 mmol) dans 4 mL de diméthylsulfoxyde DMSO ($\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$) est agitée à 60 °C jusqu'à la fin du dégagement gazeux, puis refroidie à température ambiante. À la solution obtenue est ajoutée lentement une solution du composé **7** (367 mg, 2,26 mmol) dans 4 mL de DMSO à température ambiante et la solution est laissée sous agitation pendant 1 h. À la solution précédente est alors ajoutée lentement une solution du composé **11** (966 mg, 2,71 mmol) dans 2 mL de THF à température ambiante. La solution est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après dilution à l'acétate d'éthyle, le mélange est lavé avec de l'eau puis avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. La phase organique est séchée et concentrée sous pression réduite. Après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice (acétate d'éthyle/hexane 3:97), le produit **12** est obtenu sous forme d'une huile incolore (833 mg, 94 %).

E13) Expliquer la formation d'un dégagement gazeux lors de la première étape du protocole présenté dans le document 12.

E14) Quel est le rôle de la solution aqueuse saturée en chlorure de sodium utilisée avant l'étape de séchage de la phase organique (document 12) ?

E15) Donner la structure du composé **12** obtenu et écrire le mécanisme de sa formation sans tenir compte de la stéréochimie.

On se propose d'étudier l'étape-clé de cyclisation **18** → **19** (figure 2) à partir de la réaction simplifiée suivante entre l'ion énolate et l'acrylate de méthyle (ou propénoate de méthyle) :



E21) Proposer un mécanisme pour cette réaction simplifiée.

E22) À partir des résultats précédents, proposer un mécanisme pour la formation du tricycle **19** à partir du composé **18**. On précise que LiHMDS désigne l'hexaméthylidisilylamidure de lithium Li^+ , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$.

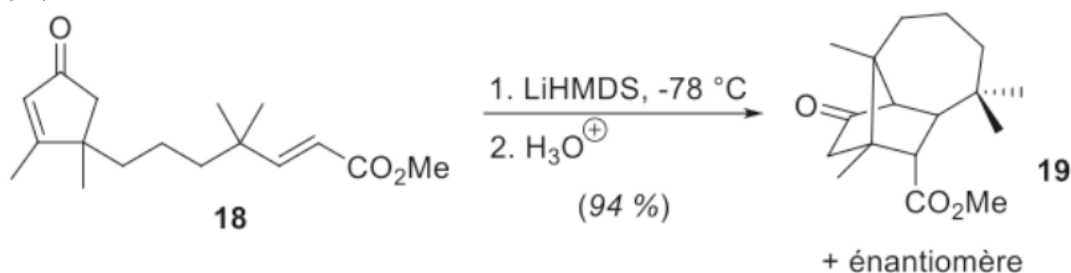
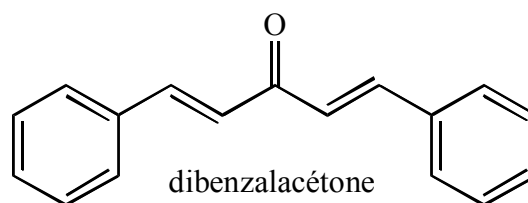


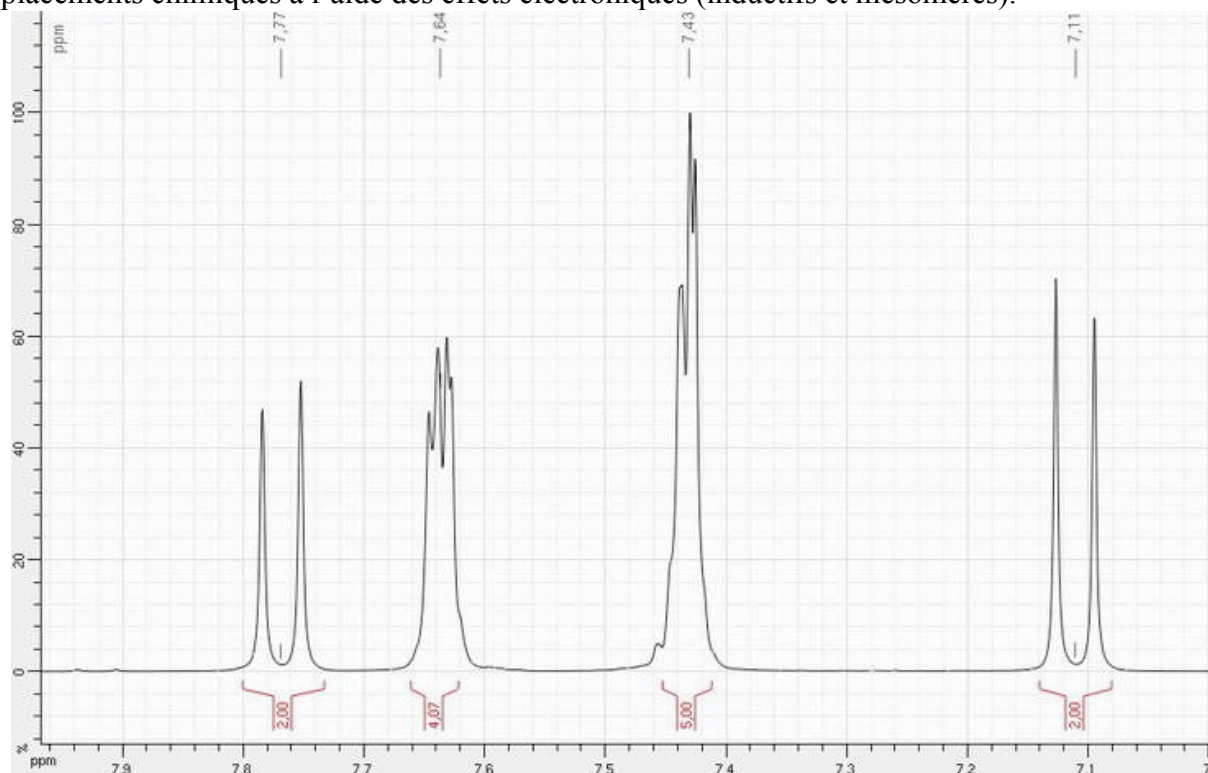
Figure 2 : Obtention du composé **19** à partir du composé **18**

Problème 2 : La dibenzalacétone (problème ouvert et analyse de documents)

La dibenzalacétone, abrégée *dba* et représentée ci-contre, entre dans la composition de lotions servant d'écran solaire, en association avec l'oxyde de zinc ou le dioxyde de titane.



1. Analyser précisément (sous forme de tableau) le spectre de RMN ¹H de la dibenzalacétone en solution dans CDCl₃ représenté ci-dessous. Justifier tout particulièrement les différences de déplacements chimiques à l'aide des effets électroniques (inductifs et mésomères).



2. Proposer une méthode pour préparer la dibenzalacétone à partir de benzaldéhyde (C₆H₅-CHO), de méthanal et d'éthanal comme seuls réactifs organiques, ainsi que de tout réactif minéral, catalyseur, solvant, etc.

3. À l'aide des 3 documents fournis ci-après et de vos propres connaissances, évaluer la concentration molaire puis la proportion de dibenzalacétone (exprimée en fraction massique) à utiliser dans une crème solaire d'indice de protection IP égal à 20. Commenter la valeur obtenue.

Document 1 : Les crèmes solaires (extraits de Wikipédia)

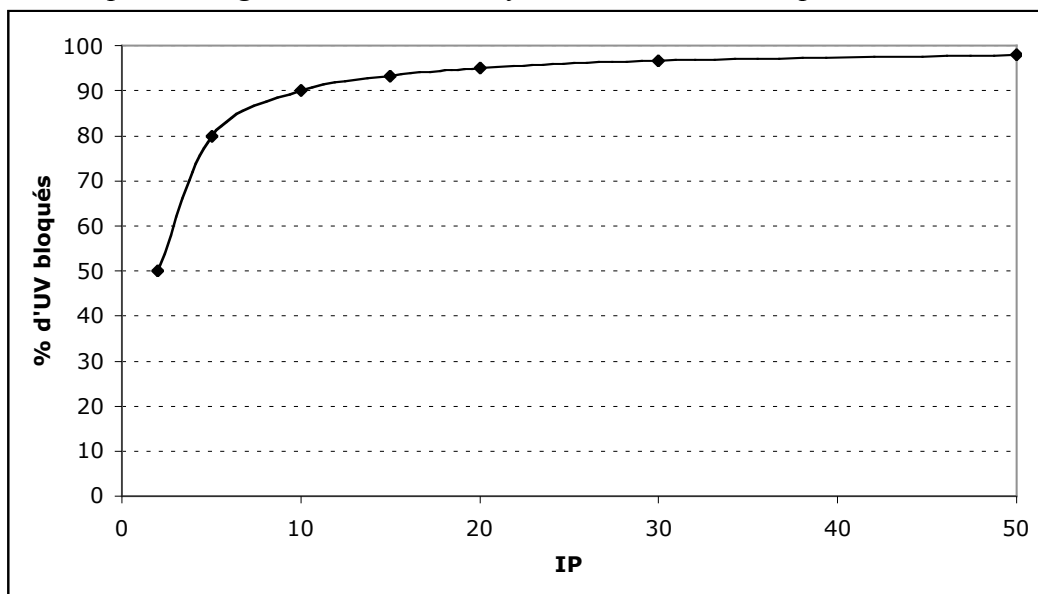
Les crèmes solaires contiennent notamment des filtres ultraviolets qui permettent de réduire l'exposition de la peau au rayonnement ultraviolet du soleil. Une protection efficace contre les coups de soleil doit surtout bloquer les rayons UV-B (315-280 nm), mais aussi un peu les rayons UV-A (400-315 nm). Il existe deux types de filtres ultraviolets :

- les filtres chimiques, composés chimiques organiques (octyl-méthoxycinnamate, dibenzalacétone, etc.), qui absorbent la lumière ultraviolette (parfois la dispersent ou la reflètent)
- les filtres minéraux opaques (comme l'oxyde de zinc) qui reflètent la lumière.

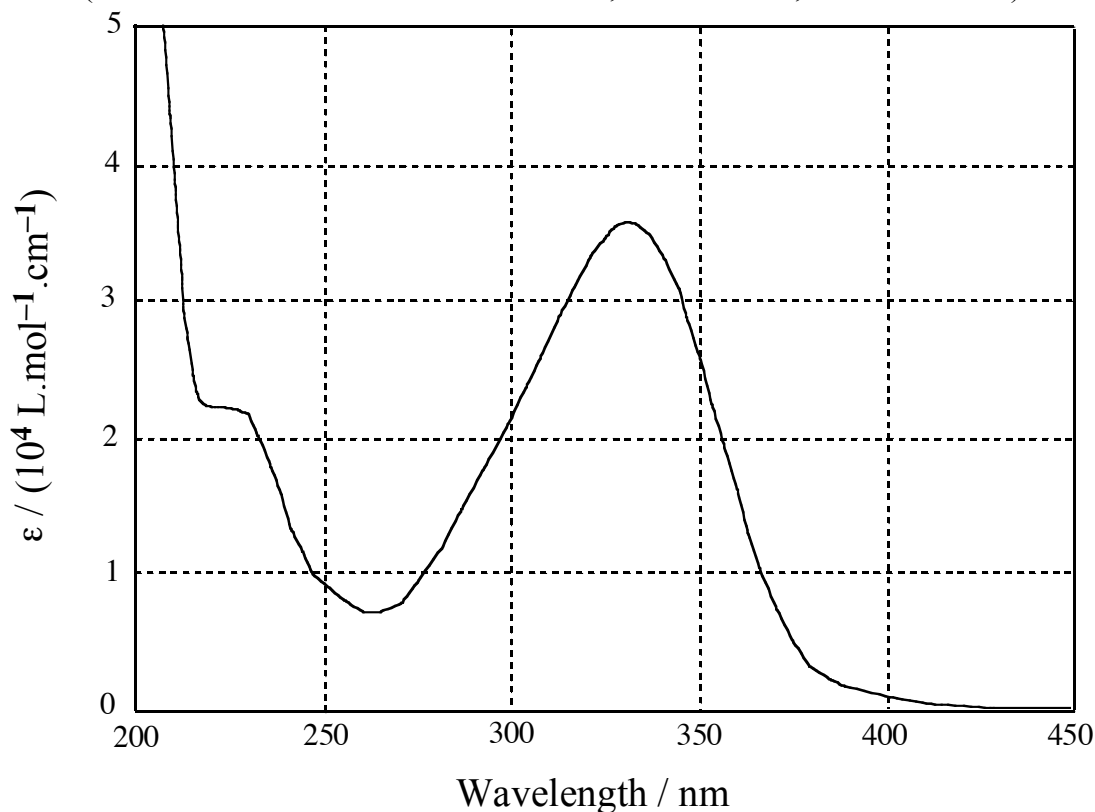
Les laboratoires RoC ont inventé le premier écran solaire à très haute protection (IP 50+) en 1957. L'indice de protection (IP) d'une crème solaire est une mesure du pouvoir protecteur d'un produit

contre les coups de soleil. Il correspond au rapport entre le temps nécessaire pour attraper un coup de soleil avec et sans crème solaire. Au laboratoire sous une source qui émet un rayonnement constant dans le temps, avec un indice de protection de 15 par exemple, il faudra 15 fois plus de temps pour attraper un coup de soleil avec ce produit solaire qu'en n'ayant aucune protection. Pour obtenir la protection correspondant à l'indice de protection du produit solaire, il faut appliquer 2 mg de crème solaire par cm^2 de peau.

Document 2 : pourcentage d'UV absorbés en fonction de l'indice de protection IP d'une crème



Document 3 : Spectre UV-visible partiel de la dibenzalacétone en solution dans l'éthanol à 95%.
(extrait de Journal of Chemical Education, Vol. 87 n° 12, December 2010)



Problème 3 : Dosage de thiol dans une permanente

Données thermodynamiques à 298 K :

Constantes d'acidité :

$$pK_A(\text{R-SH} / \text{R-S}^-) \approx 10 \quad pK_A(\text{R-COOH} / \text{R-COO}^-) \approx 5$$

Potentiels standard (à pH = 0) :

$$E^\circ(\text{RS-SR} / \text{RSH}) = 0,10 \text{ V} ; \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} ; \quad E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; \\ E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V} ; \quad E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 1,17 \text{ V} ; \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,10 \text{ V}.$$

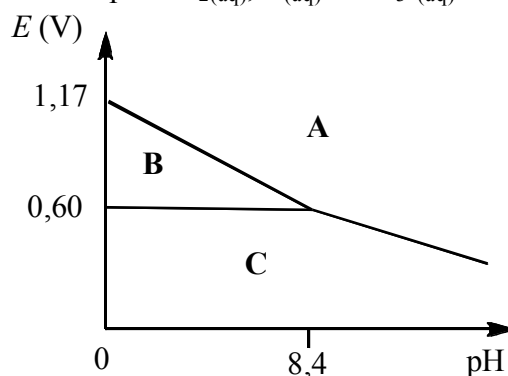
On prendra $(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C.

D. Titrage de l'acide thioglycolique contenu dans une solution pour « permanente » à froid

Les thiols RSH, analogues soufrés des alcools, et les thiolates RS^- peuvent être facilement oxydés en disulfure RS-SR. On se propose ici de doser par iodométrie l'acide thioglycolique $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ contenu dans une solution pour « permanente » commerciale sous forme de son sel d'ammonium (NH_4^+ , $\text{HS-CH}_2\text{-COO}^-$). La législation française impose une concentration maximale de 8% en masse pour l'acide thioglycolique et un pH compris entre 6 et 9,5 dans les solutions pour les « permanentes » à froid.

Diagramme E-pH de l'iode

L'allure du diagramme E-pH simplifié de l'élément iode est fourni ci-après, avec la convention suivante : chaque espèce dissoute a une concentration égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ sur une frontière. Il a été tracé en considérant uniquement les espèces $\text{I}_{2(\text{aq})}$, $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$.



Allure du diagramme E-pH simplifié de l'élément iode

15. Attribuer les domaines de prédominance des espèces $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ aux différentes zones (A, B et C du diagramme). Justifier succinctement.

16. Retrouver la pente théorique de la frontière entre IO_3^- et I^- .

On donne les équations des potentiels apparents $E = f(\text{pH})$ pour les couples RS-SR/RSH et RS-SR/ RS^- . Ces potentiels apparents ont été calculés en considérant que les concentrations des espèces soufrées majoritaires étaient égales à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière.

$$\text{Couple RS-SR} / \text{RSH pour } \text{pH} < 10 : \quad E_1 = 0,13 - 0,06 \text{ pH (volt)}$$

$$\text{Couple RS-SR} / \text{RS}^- \text{ pour } \text{pH} > 10 : \quad E_2 = -0,47 \text{ V}$$

17. Représenter l'allure du diagramme E-pH de l'iode sur votre copie et y superposer le diagramme E-pH des couples RS-SR/RSH et RS-SR/ RS^- . Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute un thiol à une solution aqueuse contenant du diiode ? Écrire l'équation bilan de la réaction correspondante.

Étude du protocole expérimental

Le protocole expérimental est le suivant :

Étape n°1 :

Dans un volume $V_I = 20,0$ mL de solution d'iodate de potassium (KIO_3) de concentration $C_I = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute une spatule (large excès) d'iodure de potassium KI, puis quelques mL d'acide sulfurique concentré. On observe une coloration brune intense.

Étape n°2 :

On y introduit alors $m_0 = 1,20$ g de solution commerciale pour « permanente » à froid contenant l'acide thioglycolique $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$. On laisse sous agitation pendant quelques minutes.

Étape n°3 :

On effectue le titrage de la solution résultante par une solution de thiosulfate de sodium à $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume de thiosulfate versé $V_{eq} = 10,8$ mL.

18. Interpréter la première étape du protocole expérimental à l'aide des diagrammes $E\text{-pH}$ précédemment tracés et indiquer l'équation bilan de la réaction correspondante notée (1) qui se produit alors. Quelle est l'espèce responsable de la coloration brune ?

19. Interpréter les étapes n°2 et 3 du mode opératoire et préciser les équations bilan, que l'on note (2) et (3), des réactions mises en jeu au cours de ces deux étapes. Calculer les constantes d'équilibre correspondantes K°_2 et K°_3 .

20. En déduire la quantité n (en mol) d'acide thioglycolique contenu par gramme de solution pour « permanente » commerciale, puis le pourcentage massique d'acide thioglycolique ($M = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$) contenu dans l'échantillon commercial. La solution étudiée respecte-t-elle la législation ?

21. Comment peut-on vérifier expérimentalement que l'iodate de potassium a bien été introduit en quantité suffisante lors de la première étape du protocole ?