

Une crème solaire en automne

Corrigé

 Inspiré du TP102, proposé à CCINP en 2019

Synthèse de la dibenzalacétone

Synthèse organique, produit solide, purification

Le but de la manipulation est de synthétiser le dibenzylidèneacéto ou dibenzalacétone (en abrégé DBA), de la purifier et de contrôler sa pureté. Cette espèce chimique est utilisée dans la composition de crèmes solaires. Son rôle est d'absorber certains rayonnements ultraviolets susceptibles de traverser l'épiderme.

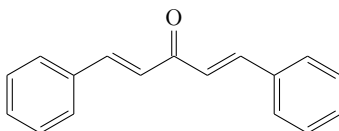


FIGURE 1 – DBA

A La réaction de synthèse

On fait réagir à froid du benzaldéhyde et de la propanone pour obtenir le DBA (solide).

Q.1. Pour réaliser la synthèse, on dispose, en outre de benzaldéhyde et de propanone, de ces quatre solutions :

- Solution aqueuse de soude à 1 mol/L
- Solution aqueuse d'acide éthanoïque à 1 mol/L
- Solution éthanolique d'éthanoate de sodium à 1 mol/L
- Solution de diisopropylamidure de lithium à 1 mol/L dans le THF.

Choisir la solution à utiliser pour réaliser la réaction. Justifier.

Solution : Pour faire cette condensation aldolique, il faut une base faible (car on a besoin de reprotoner entre aldolisation et crotonisation).

- Acide éthanoïque : non c'est un acide, et faible en plus
- Solution de CH_3COONa dans l'éthanol : base trop faible ($pK_a = 5$) pour pouvoir déprotoner la propanone.
- LDA : impossible de reprotoner après l'aldolisation (car $pK_a(\text{LDA}) = 35$, et $pK_a(\text{alcoolate}) \simeq 18$).
- Soude : assez forte pour déprotoner partiellement la propanone, mais suffisamment faible pour permettre la reprotonation après l'aldolisation.

Nomenclature

 Ethanolate = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$, éthanoate = $\text{CH}_3\text{-COO}^-$.

Appel n°1 : Appeler le professeur pour validation de la solution choisie.

Q.2. Écrire le mécanisme réactionnel pour cette réaction et nommer les réactions en jeu.

Solution : Il y a deux condensations aldoliques.

Q.3. Expliciter l'absence de chauffage.

Solution : La présence d'une très forte conjugaison dans le produit, le rend très stable et donc la réaction est exothermique. Ainsi, il n'y a pas besoin de chauffage.

B Mise en œuvre de la réaction

Protocole :

- Dans un erlenmeyer de 100 mL muni d'un barreau magnétique, placer 20 mL d'éthanol.
- Ajouter 2.5 mL de benzaldéhyde et 0.9 mL de propanone. Placer l'ensemble sur un agitateur magnétique.
- Ajouter 10 mL de la solution choisie.
- Agiter pendant 10 minutes.
- Observer le milieu réactionnel et proposer une technique pour recueillir le produit formé.

Appel n°2 : Proposer une technique pour recueillir le produit formé.

Solution : Filtration sur Büchner, car le DBA est solide. Puis étuve.

Rapport du jury

Certains candidats n'ont pas pensé à rincer l'erlenmeyer et le barreau aimanté pour récupérer tout le solide.

- Réaliser le protocole validé.

C Purification du produit et caractérisation du produit

Appel n°3 : Proposer une technique pour vérifier la pureté du produit obtenu par une méthode non spectroscopique, hors CCM mentionnée ci-dessous.

Mettre en œuvre la méthode proposée et validée par l'examineur.

Q.4. Notez les résultats de cette méthode. Conclure sur la pureté du produit obtenu.

Solution : La DBA a une température de fusion de 113°C, c'est donc un solide à température ambiante. On utilise alors un banc Kofler pour tester sa pureté.

On obtient un produit ayant une température de fusion de 108°C⁽¹⁾. Le produit est bien de la DBA, mais impure.

(1). Moyenne réalisée par la promo 2024-2025 d'Ipesup

Q.5. Proposer une technique de purification de la DBA obtenue. Justifier.

Solution :

Rapport du jury

La purification n'est normalement nécessaire uniquement si le produit est impur. Dans ce TP, on la réalisera quoiqu'il arrive.

Recristallisation dans l'acétate d'éthyle, car c'est le solvant parfait où le DBA est soluble à chaud, mais insoluble à froid, et où les impuretés sont solubles.

Appel n°4 : Faire valider le protocole permettant de purifier le produit formé.

- Garder une pointe de spatule du produit brut obtenu.
- Mettre en œuvre la purification puis placer les cristaux à l'étuve.
- Contrôler à nouveau la pureté.

Q.6. Compléter le tableau d'engagement suivant :

	Benzaldéhyde	Propanone	Catalyseur	Éthanol	DBA
Densité	1,046	0,784	-	0,789	-
M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	106,12	58,08	-	46,07	234,3
m ou V	2,5 mL	0,9 mL	10 mL	20 mL	$m_{th} =$
n (mmol)					$m_{exp} =$
nb d'eq					$\eta =$

TABLEAU 1 – Tableau d'engagement à compléter

On prendra η le rendement avant purification.

Solution : Pour les liquides, on utilise la formule suivante : $n = \frac{d\rho_{\text{eau}} V}{M}$.

	Benzaldéhyde	Propanone	Catalyseur	Éthanol	DBA
Densité	1,046	0,784	-	0,789	-
M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	106,12	58,08	-	46,07	234,3
m ou V	2,5 mL	0,9 mL	10 mL	20 mL	$m_{th} = 2,85 \text{ g}$
n (mmol)	25	12	10	343	$m_{exp} = 2,11 \text{ g}^{(2)}$
nb d'eq	2,1	1	0,83	29	$\eta = 74 \%$

TABLEAU 2 – Tableau d'engagement de la synthèse de la DBA

En moyenne, avec l'acétate d'éthyle, le rendement de recristallisation est de $\eta_{\text{recr}} = \frac{m_{\text{après recr}}}{m_{\text{avant recr}}} = 75 \%$. Ce qui donne un rendement global de $\eta_{DBA} = \eta \times \eta_{\text{recr}} = 0,74 \times 0,75 = 56 \%$

Q.7. Discuter de la pureté du produit purifié.

Solution : La mesure au banc Kofler est de 113°C. Le produit est pur.

- **Sous hotte**, réaliser une chromatographie sur couche mince.

(2). Moyenne réalisée par la promo 2026-2027 d'Ipesup

- *Éluant* : Cyclohexane/Acétate d'éthyle 9 :1
- *Solvant* : Acétate d'éthyle
- *Dépôt* : Au choix du candidat
- *Révélation* : Sous UV

Q.8. Recopier puis commenter la chromatographie sous couche mince obtenue.

Solution :

 *Propanone invisible en UV*

La propanone est invisible en UV. La DBA et le benzaldéhyde le sont car possèdent des cycles benzyliques.

Les dépôts à réaliser sont :

- le benzaldéhyde pur ;
- la DBA pure ;
- la DBA avant recristallisation ;
- la DBA après recristallisation.

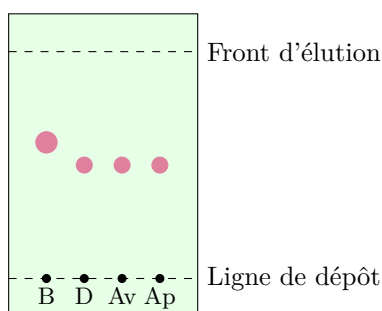


FIGURE 2 – Révélation sous UV (B : Benzaldéhyde ; D : DBA pure ; Av : DBA avant reci ; Ap : DBA après reci)⁽³⁾

La CCM permet de conclure qu'il n'y a plus de benzaldéhyde, même avant la recristallisation. De plus, le produit synthétisé est bien de la DBA.

Si la température de fusion trouvée avant reci était inférieure à $113-2 = 111^{\circ}\text{C}$, on peut dire via la CCM que le composé était certes impur, mais que l'impureté n'était pas du benzaldéhyde.

Rapport du jury

Le benzaldéhyde est très actif en UV, il faut donc le diluer de manière conséquente. Le candidat doit alors bien vérifier la taille du dépôt avant l'élution.

Remarque

Parfois, après élution, le dépôt de benzaldéhyde révèle deux tâches. Cela provient de la formation d'acide benzoïque par oxydation au dioxygène du benzaldéhyde.

Questions posées par l'examineur

? *Pourquoi la DBA est jaune ?*

| Composé avec un certain nombre de doubles liaisons conjuguées. Cela semble logique qu'il puisse absorber dans le visible.

(3). CCM réalisée par Renaud & Antoine (PC*, Ipesup, 26-27)

? A quoi ressemblerait le spectre RMN de ce composé ?

| Des C–H des benzyles vers 6-7 ppm, et des C–H d'alcènes vers 6-7 aussi.

Données

Document 1 : Données relatives à la sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Benzaldéhyde		H302: Nocif en cas d'ingestion. H315: Provoque une irritation cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H332: Nocif par inhalation. H335: Peut irriter les voies respiratoires. H360: Peut nuire à la fertilité ou au fœtus. H411: Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Propanone / Acétone		H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges.
Éthanol 95 %		H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Soude à 1 mol/L		H290: Peut être corrosif pour les métaux. H315: Provoque une irritation cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Cyclohexane		H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H304: Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315: Provoque une irritation cutanée. H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges. H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Acétate d'éthyle / éthanoate d'éthyle		H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges. EUH006: Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.

Document 2 : Données physico-chimiques

Composé	T_{fus} (°C)	T_{eb} (°C)	Eau	AcOEt	Et ₂ O
Benzaldéhyde	-26	179	ls	s	s
Propanone	-95	56	m	m	m
Ethanol	-114	79	m	s	m
DBA	113		i	s à chaud	s
AcOEt	-84	77	ls	m	m

m : miscible ; s : soluble ; as : assez soluble ; ls : légèrement soluble ; i : insoluble

AcOEt : acétate d'éthyle ; Et₂O : diéthyléther