

Une crème solaire en automne

 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.

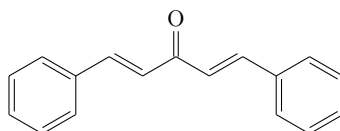


FIGURE 1 – DBA

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.

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.

Q.3. Expliciter l'absence 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.

- 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'examinateur.

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

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

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.

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

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

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