

Modèle CCYC : ©DNE Nom de famille (naissance) : (Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)	
Prénom(s) :	
N° candidat :	
Né(e) le :	(Les numéros figurent sur la convocation.) / /
	N° d'inscription :

Liberté • Égalité • Fraternité
 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

1.1

PARTIE B

Synthèse d'un composé chimique photochrome (10 points)

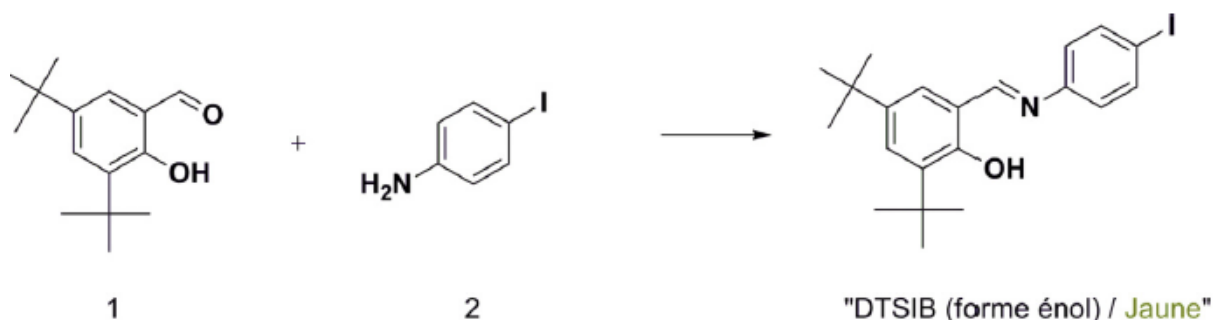
Le photochromisme est la transformation d'une espèce chimique d'une forme A vers une forme B (ou inversement) provoquée par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Chacune des deux formes, A et B, possède un spectre d'absorption différent. Le passage d'une forme à l'autre est accompagnée par un changement des propriétés physiques de l'espèce chimique, telles que l'indice de réfraction, la solubilité, la viscosité.

La plupart des composés photochrome passe d'une forme incolore ou légèrement colorée (jaune pâle) à une forme plus colorée (bleu, rouge...). Les applications de ce type de composé sont nombreuses : verre photochromique (qui s'assombrit à la lumière du soleil), capteurs UV, revêtements intelligents, stockage d'information, encre de sécurité.

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Photochromisme>

Nous nous intéressons à la synthèse d'un composé photochrome le N-(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-4-iodobenzène, que nous noterons DTSIB.

L'équation de la réaction modélisant la synthèse du DTSIB à partir du 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde (1) et du 4-iodoaniline (2) est la suivante :

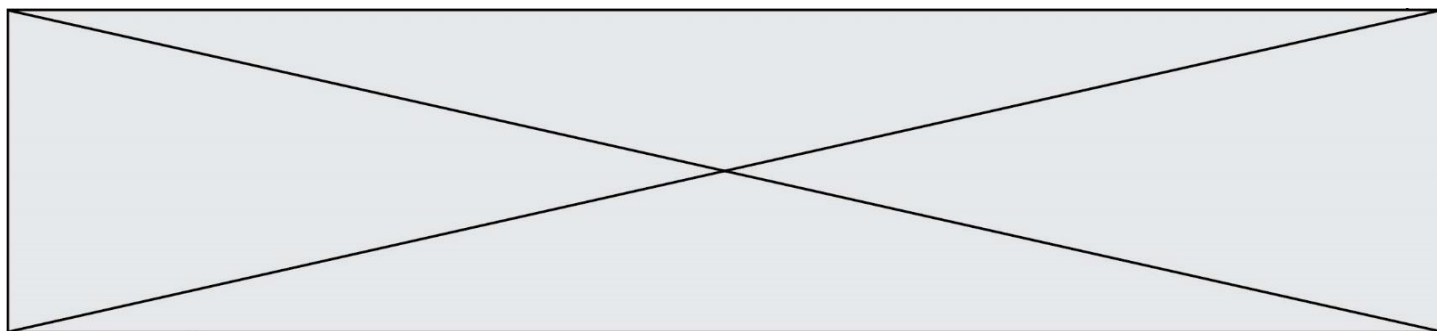


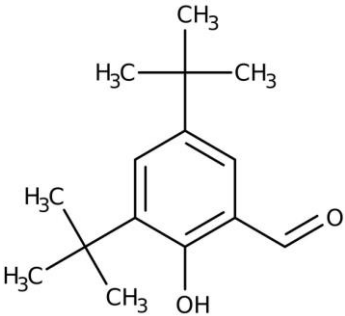
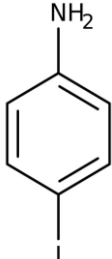
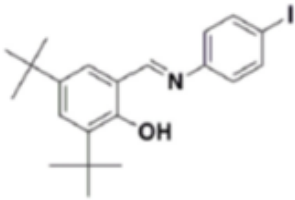
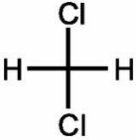
Synthèse et étude d'un composé photochrome de la famille des salicylidène-anilines par Jonathan Piard et Rémi MÉTIVIER, Le Bup n° 955-956

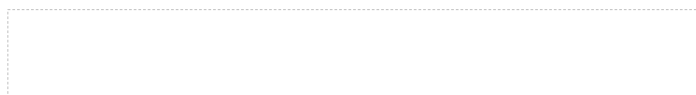
Données

- Electronegativité de certains atomes : hydrogène $\chi(\text{H}) = 2,2$; carbone $\chi(\text{C}) = 2,5$; oxygène $\chi(\text{O}) = 3,44$.
- Informations concernant certaines molécules :

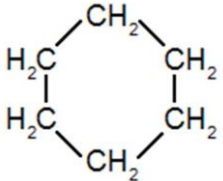
Molécule	Propriétés	Dangers
3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde (ou pourra la noter DTBHB)	▪ Etat solide à température ambiante ▪ Soluble dans le méthanol et l'éthanol	▪ Provoque une irritation cutanée ▪ Provoque une sévère irritation des yeux



	▪ Masse molaire moléculaire: $234,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	▪ Peut irriter les voies respiratoires
4-iodoaniline 	▪ Etat solide à température ambiante ▪ Légèrement soluble dans l'eau. Soluble dans le chloroforme, le méthanol et l'éthanol ▪ Masse molaire moléculaire: $219,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	▪ Nocif par contact cutané ▪ Provoque une sévère irritation des yeux ▪ Nocif par inhalation ▪ Provoque une irritation cutanée ▪ Nocif en cas d'ingestion ▪ Peut irriter les voies respiratoires
N-(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-4-iodobenzène (on pourra le noter DTSIB) 	▪ Peu soluble dans le méthanol ▪ Soluble dans le dichlorométhane ▪ Masse molaire moléculaire: $435,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Dichlorométhane 	▪ Masse molaire moléculaire : $84,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	▪ Nocif par contact cutané ▪ Provoque une sévère irritation des yeux ▪ Nocif par inhalation ▪ Provoque une irritation cutanée ▪ Nocif en cas d'ingestion ▪ Cancérogénicité
Méthanol $\text{CH}_3 - \text{OH}$	▪ Masse molaire moléculaire : $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Ethanol	▪ Masse molaire moléculaire :	



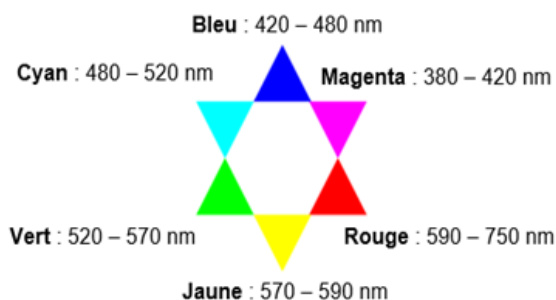


CH ₃ – CH ₂ – OH	46 g·mol ⁻¹	
Cyclohexane 	■ Masse molaire moléculaire : 78 g·mol ⁻¹	

- Table de données pour la spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O–H	2900–3200	forte
N–H amine	3100–3500	moyenne
O–H acide carboxylique	2500–3200	forte à moyenne, large
N–H amine ou amide	1560–1640	forte
C = N imine	1615–1700	forte

- Cercle chromatique :



Étude du protocole expérimental

Le protocole expérimental de la synthèse du DTSIB est le suivant :

Dans un erlenmeyer, introduire 400 mg de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et 400 mg de 4-iodoaniline dissous dans 15 mL d'éthanol. Le 4-iodoaniline est donc ajouté en léger excès.

Ajouter une pointe de spatule d'acide para-toluènesulfonique. Agiter vigoureusement la solution à température ambiante. Au bout de vingt minutes d'agitation environ, vérifier l'apparition d'un précipité jaune persistant. Après quarante-cinq minutes d'agitation, le mélange réactionnel est filtré sur Büchner, lavé avec 15 mL d'éthanol par petites fractions, essoré cinq minutes sous vide puis séché sur papier filtre.

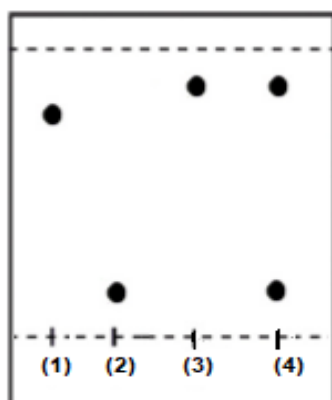
Synthèse et étude d'un composé photochromede la famille des salicylidène-anilines par Jonathan Piard et Rémi MÉTIVIER, Le Bup n° 955-956



1. Indiquer les précautions à prendre lors de l'utilisation du 3,5 di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et du 4-iodoaniline.
 2. Justifier par un calcul la phrase suivante : « Le 4-iodoaniline est donc ajouté en léger excès. »
 3. Indiquer le rôle joué par l'éthanol lors de cette synthèse.
 4. Déterminer le caractère polaire ou apolaire des molécules d'éthanol et de cyclohexane.
 5. Indiquer si on peut utiliser le cyclohexane à la place de l'éthanol lors de cette synthèse.
 6. Indiquer le nom de la technique de séparation utilisée à la fin de la synthèse. Schématiser le matériel utilisé et légender le schéma.
- A la fin de la synthèse, on recueille 392 mg de DTSIB brut.
7. Déterminer le rendement de cette synthèse. Commenter le résultat obtenu.

Identification et propriétés du produit obtenu

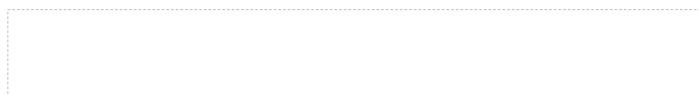
Une analyse du produit de synthèse obtenu par chromatographie sur couche mince donne les résultats suivants :



- (1) 3,5- di-tert-butyl-2 hydroxybenzaldéhyde
- (2) 4-iodoaniline
- (3) DTSIB pur
- (4) Produit de synthèse brut

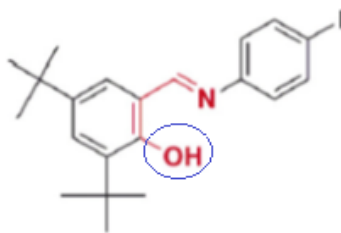
8. Interpréter le chromatogramme obtenu.
9. Indiquer si les résultats de la CCM paraissent en accord avec les conditions expérimentales choisies.

Afin de purifier le produit brut obtenu, on peut procéder à une recristallisation en utilisant du méthanol comme solvant de recristallisation.

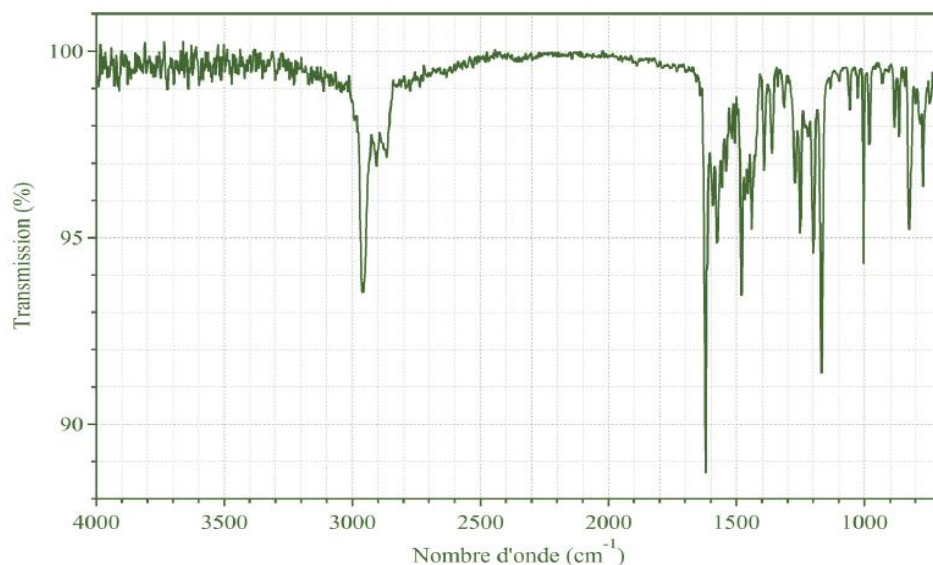


10. Justifier l'utilisation du méthanol comme solvant permettant d'éliminer les éventuelles traces de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et de 4-iodoaniline présentes dans le produit final.

11. Nommer la famille associée au groupe caractéristique entouré sur la molécule DTSIB représentée ci-dessous :



Les groupes caractéristiques présents dans cette molécule peuvent être identifiés grâce aux spectres infrarouge (I.R.). Celui de cette molécule DTSIB est proposé ci-dessous :



Spectre infrarouge du DTSIB sous sa forme émol

Synthèse et étude d'un composé photochromede la famille des salicylidène-anilines par Jonathan Piard et Rémi MÉTIVIER, Le Bup n° 955-956

12. Analyser le spectre infrarouge ci-dessus et justifier qu'il peut correspondre à celui de la molécule de DTSIB.

Le DTSIB existe sous deux formes : une forme émol de couleur jaune et une forme cétone de couleur rouge. Il est possible d'analyser le passage de la forme cétone à la forme émol grâce à la spectrophotométrie.

13. Indiquer dans quel intervalle de longueur d'onde régler le spectrophotomètre afin de suivre la disparition de la forme cétone.