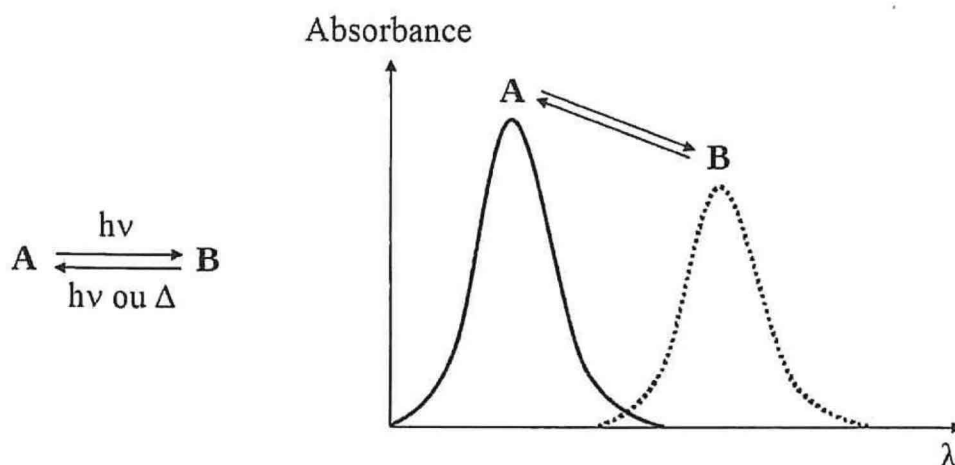


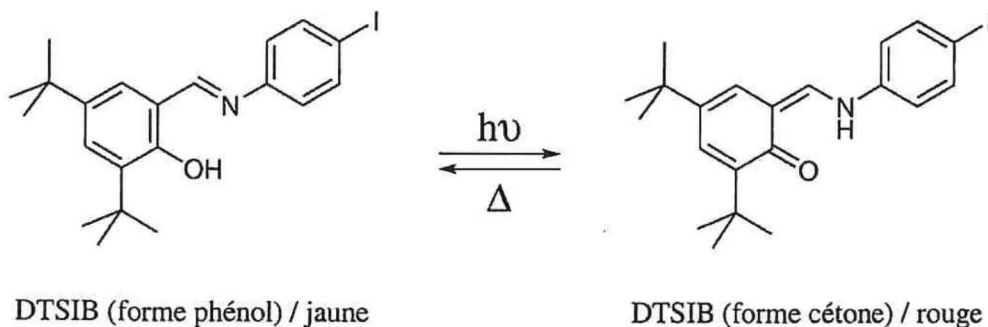
Sujet Willi MARCKWALD

Dans ce problème, nous nous intéressons à un composé photochrome : le N-(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-4-iodobenzène en nomenclature UICPA, que nous noterons DTSIB.

Le photochromisme est la transformation renversible d'une espèce chimique entre deux formes, A et B, possédant chacune un spectre d'absorption différent. Le passage de l'une à l'autre des deux formes doit résulter de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR).



Le DTSIB existe sous deux formes : une forme phénol de couleur jaune et une forme cétone de couleur rouge. Partant de la forme phénol, une irradiation dans l'UV conduit à la formation de la forme cétone. La forme cétone ainsi formée peut être convertie en sa forme phénolique par voie thermique.



1 Autour des formes phénol et cétone du DTSIB

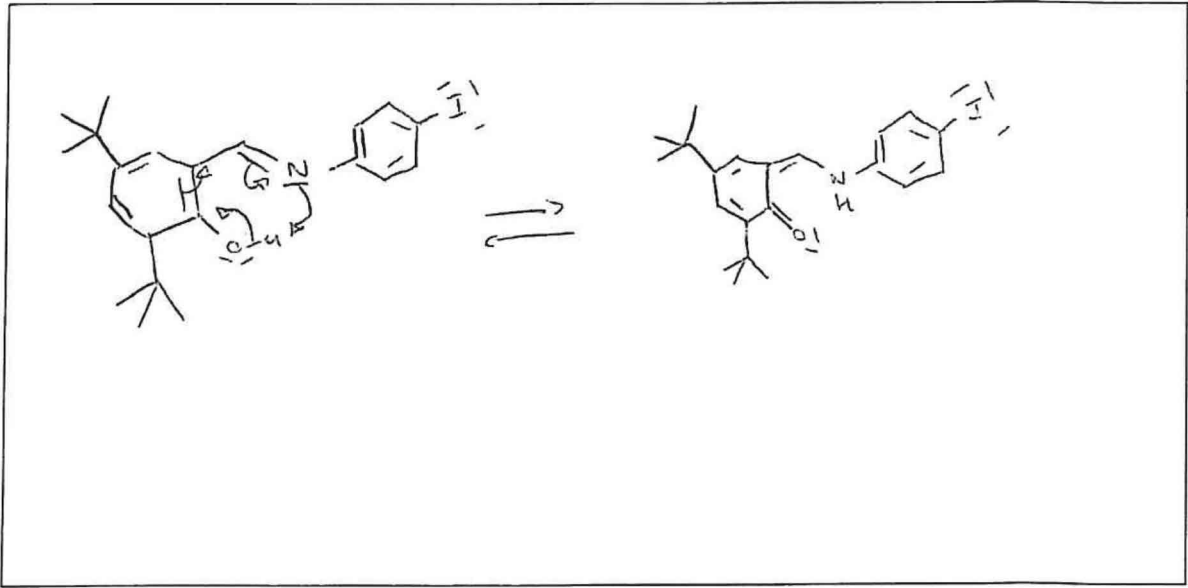
1. Justifier, par une analyse structurale, que ces deux molécules absorbent dans le domaine du visible.

Cette absorbance est due à une grande délocalisation électronique sur la structure.

2. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre les formes phénol et cétone du DTSIB ?

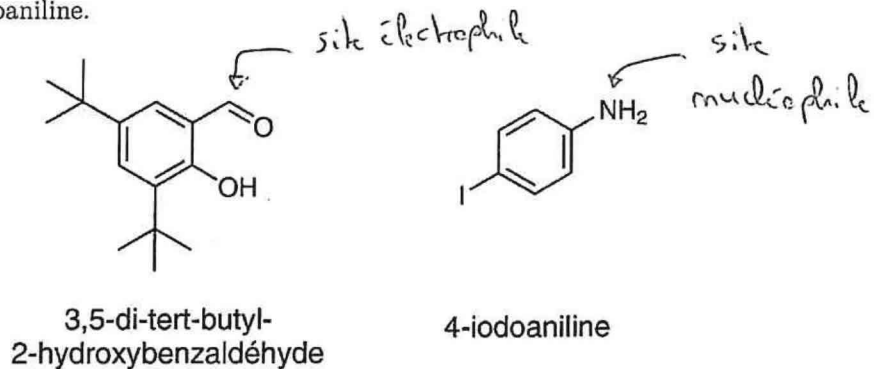
Ce sont des isomères de constitution.

3. Représenter le mécanisme du passage de la forme phénol du DTSIB à sa forme cétone. Cette transformation se déroule en phase solide sous l'effet d'un rayonnement UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$).



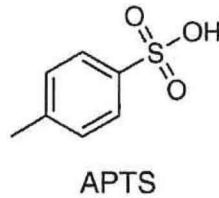
2 Synthèse du DTSIB

Le DTSIB peut être synthétisé à partir de deux réactifs commerciaux : le 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et la 4-iodoaniline.



4. En vous aidant de la structure du produit final, indiquer sur les formules précédentes les sites nucléophile et électrophile mis en jeu lors de la réaction.

5. La synthèse du DTSIB s'effectue classiquement dans l'éthanol en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS), en quantité catalytique.



- 5.1. Indiquer son rôle dans la réaction de formation du DTSIB. Une réponse détaillée est attendue.

Il s'agit d'un catalyseur acide fort soluble en milieu organique. Il protonne l'oxygène de l'aldéhyde pour augmenter son électrophilie.

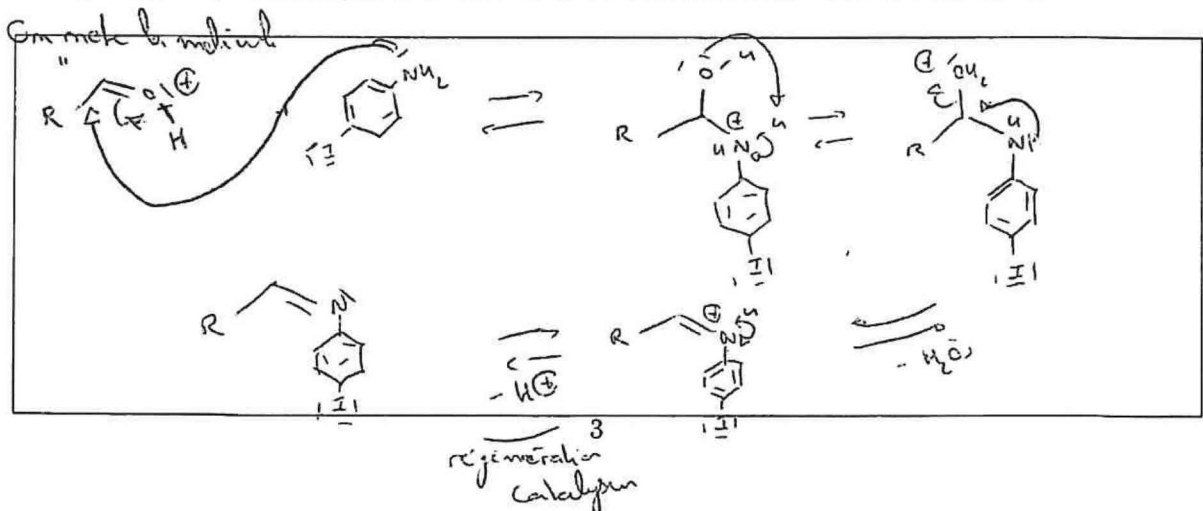
- 5.2. Sa base conjuguée pourrait-elle réagir avec un site électrophile? Justifier.

Sa base conjuguée est peu nucléophile car conjuguée.

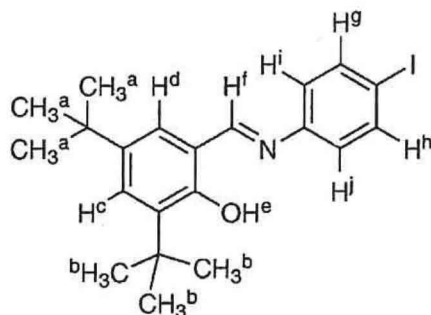
- 5.3. Quel avantage présente l'APTS par rapport à l'acide sulfurique lorsqu'il est utilisé en synthèse organique?

L'APTS est soluble en milieu organique.

6. Par analogie avec la réaction d'acétalisation, proposer un mécanisme de réaction entre le 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et la 4-iodoaniline conduisant à la formation du DTSIB.



Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton du DTSIB a été réalisé dans le DMSO, et les signaux sont reportés ci-après : ^1H NMR (DMSO d_6 , 300 MHz) : $\delta = 1,27$ (s, 9H) ; 1,39 (s, 9H) ; 7,24 (d, 2H, $J = 5,1$ Hz) ; 7,39 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz) ; 7,48 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz) ; 7,78(d, 2H, $J = 5,1$ Hz) ; 8,96 (s, 1H) ; 13,70 (s, 1H).



7. Attribuer autant que faire se peut les signaux obtenus aux protons de la molécule. Dans les cas où l'attribution ne pourrait se faire sans ambiguïté, indiquer les noyaux susceptibles de résonner à la fréquence considérée.

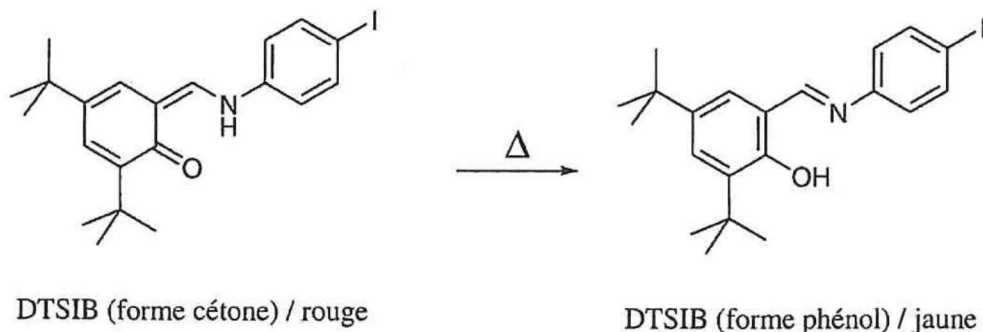
δ / ppm	Attribution
1,27 (s, 9H)	a
1,39 (s, 9H)	b
7,24 (d, 2H, $J = 5,1$ Hz)	g, h
7,39 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz)	c ou d
7,48 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz)	d ou c
7,78(d, 2H, $J = 5,1$ Hz)	i, j
8,96 (s, 1H)	f
13,70 (s, 1H)	e

8. La spectroscopie infrarouge constitue-t-elle une technique d'analyse appropriée pour vérifier la pureté du produit brut obtenu à l'issue de cette synthèse? Justifier.

Non car la spectroscopie infrarouge ne permet pas de quantifier précisément les impuretés

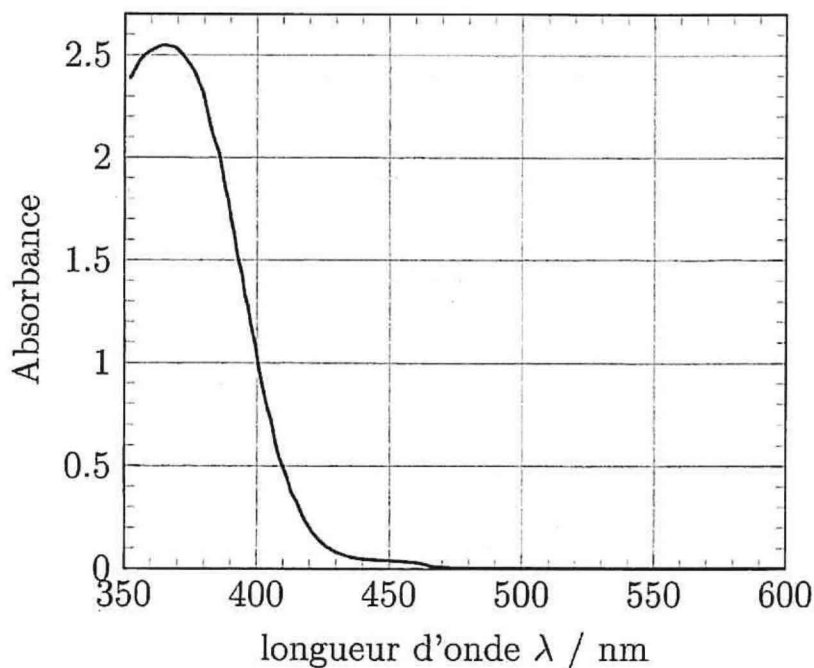
3 Étude cinétique de la réaction de retour thermique

On étudie la réaction de retour thermique, sur film mince, du composé DTSIB sous sa forme cétone vers sa forme phénol :



Cette réaction, réalisée à température ambiante (20 °C), est supposée totale et d'ordre 1 par rapport à la forme cétone. Pour effectuer son suivi cinétique, on mesure l'absorbance de l'échantillon à 480 nm, longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme cétone, en fonction du temps. À cette longueur d'onde, on note $\epsilon_{\text{cétone}}$ le coefficient d'absorption molaire de la forme cétone et $\epsilon_{\text{phénol}}$ le coefficient d'absorption de la forme phénol.

Le spectre UV-Visible de la forme phénol est donné ci-dessous :



9. À 480 nm, est-ce que l'absorption de la forme phénol est significative? En déduire la valeur de son coefficient d'absorption molaire et justifier alors l'intérêt pratique de travailler à cette longueur d'onde.

L'absorbance de la forme phénol à 480 nm est quasi nulle.
 On en déduit que $\epsilon_{\text{phénol}}(480 \text{ nm}) \approx 0$, il est donc pratique de travailler à cette longueur d'onde pour analyser la forme cétone.

10.

- 10.1. On effectue le suivi cinétique de cette réaction de retour thermique par mesure de l'absorbance. Donner l'expression de la concentration de la forme cétone du DTSIB, notée $[R]$. On notera $[R]_0$ sa concentration initiale.

On a une cinétique d'ordre 1 d'où $[R] = [R]_0 e^{-t/\tau}$ avec $\tau = \frac{1}{k}$

- 10.2. Donner l'expression de l'absorbance A de la solution à n'importe quel instant de la réaction en fonction de la concentration en R , du ou des coefficient(s) d'absorption molaire(s) utile(s) et de la longueur l de la cuve. Donner l'expression A_0 de cette absorbance à l'instant initial.

A 480 nm seul R absorbe.
D'après la loi de Beer Lambert $A = \epsilon_{\text{céhone}}(480 \text{ nm}) l [R]$

- 10.3. En déduire alors la loi horaire en fonction uniquement de la grandeur mesurée.

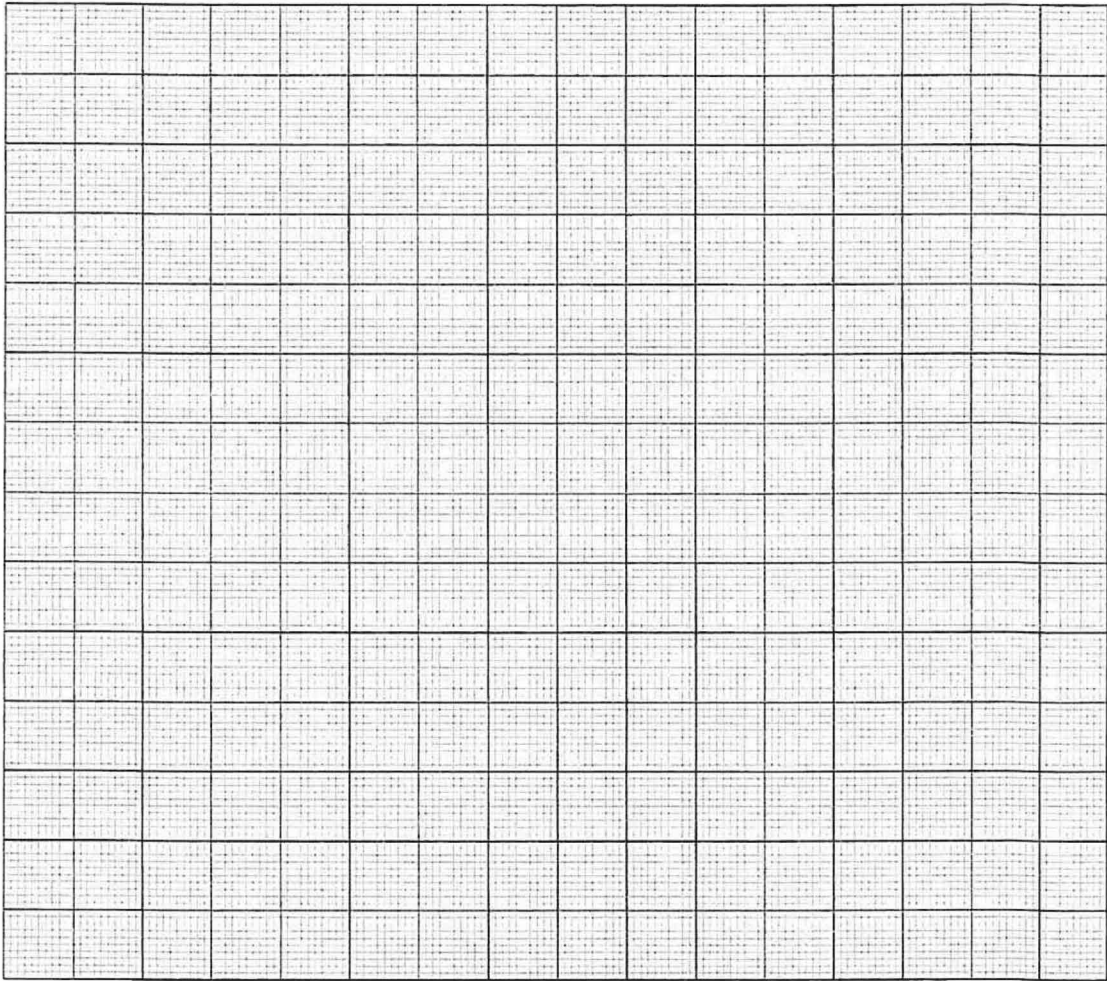
$$A = \epsilon_{\text{céhone}}(480 \text{ nm}) l [R]_0 e^{-t/\tau}$$

11. À l'aide des résultats expérimentaux suivants, montrer que la réaction de retour thermique du DTSIB est en accord avec le modèle établi précédemment.

t/s	0	50	100	150	200	250
A	0,087	0,034	0,012	0,006	0,003	0,002

En déduire la constante de vitesse de la réaction de retour thermique.

On trace $\ln(A)$ en f^e t et on obtient bien une droite.
 $k = 6,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en prenant la pente.



12. Déterminer l'expression de son temps de demi-réaction, puis le calculer. Une augmentation de la quantité de matière initiale de DTSIB, sous forme cétone, aurait-il une influence sur le temps de demi-réaction ?

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = 104 \text{ s}$$

Pour un ordre 1 une augmentation de la quantité de matière initiale n'a aucun effet sur $\tau_{1/2}$.

13. Quelle serait l'influence d'une augmentation de la température sur la vitesse de réaction de retour thermique ? Justifier.

Lorsque $T \uparrow$ $k \uparrow$ et la réaction est plus rapide (Loi d'Arrhenius)

14. ☑ Les applications du photochromisme sont de plus en plus nombreuses dans l'industrie. En citer une.

les lunettes photochromiques.