## EXERCICE 2. Un répulsif anti-moustique (5 points)

Les moustiques sont de retour dès les beaux jours. L'un d'eux inquiète particulièrement : *Aedes albopictus*, plus connu sous le nom de moustique tigre. Cet insecte peut transmettre des maladies graves comme la dengue ou le chikungunya.

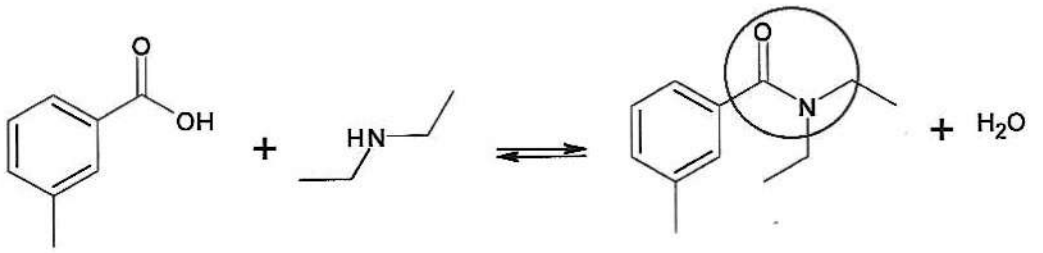
Les scientifiques ont ainsi élaboré le N,N-diéthyl-m-toluamide ou DEET, principe actif des répulsifs anti-moustiques les plus utilisés dans le monde. Son efficacité n'est plus à démontrer : une solution de 20 % de DEET appliquée sur la peau procure une protection d'environ huit heures contre le moustique tigre.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stratégie de synthèse du DEET à partir de la N,N-diéthylamine.

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

### Partie 1. Étude de la réaction entre l'acide m-toluique et la N,N-diéthylamine

Le DEET peut être synthétisé à partir d'acide m-toluique et de N,N-diéthylamine. L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique est donnée figure 1.




Acide m-toluique N,N-diéthylamine DEET

Figure 1. Équation de la réaction modélisant la transformation chimique

**Données :**

- couple acide-base ion N,N-diéthylammonium $C_4H_{12}N^+(aq)$ / N,N-diéthylamine $C_4H_{11}N(aq)$ : la valeur du $pK_A$ à 25 °C du couple $C_4H_{12}N^+(aq)$ / $C_4H_{11}N(aq)$ est égale à 11,0 ;
- couple acide-base acide m-toluique / ion m-toluate : $C_7H_7COOH(aq)$ / $C_7H_7COO^-(aq)$.

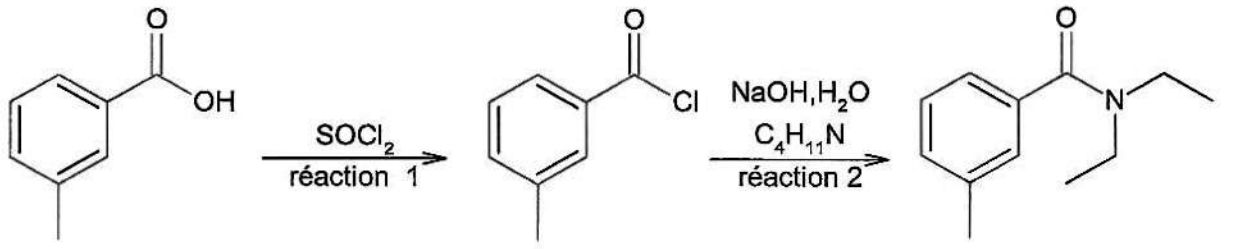
**Q1.** Donner le nom du groupe caractéristique entouré sur la formule topologique de la molécule de DEET.

**Q2.** Écrire la formule semi-développée de l'ion N,N-diéthylammonium.

**Q3.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation acide-base susceptible de se produire entre l'acide m-toluique et la N,N-diéthylamine.

### Partie 2. Étude de la réaction de Schotten-Baumann.

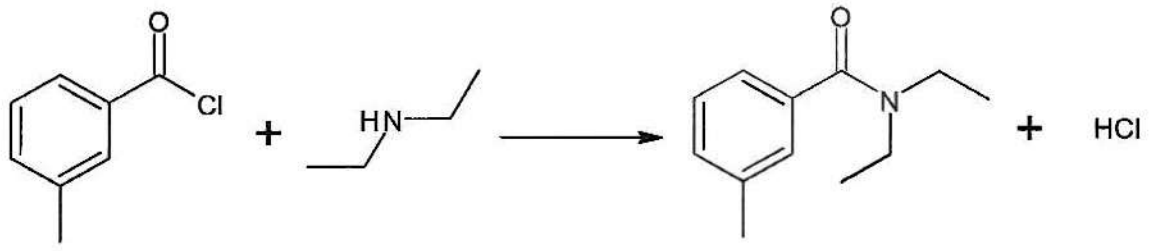
Afin de contourner cette réaction acide-base, une autre voie de synthèse consiste à transformer l'acide m-toluique en chlorure de toluoyle (réaction 1), puis à faire réagir le chlorure de toluoyle obtenu avec la N,N-diéthylamine (réaction 2). Le processus de cette synthèse est schématisé figure 2.




Acide m-toluique chlorure de toluoyle DEET

Figure 2. Étapes d'obtention du DEET

On s'intéressera uniquement à l'étape 2 de cette synthèse (réaction de Schotten-Baumann). Cette étape est une transformation chimique totale dont l'équation est la suivante :




chlorure de toluoyle N,N-diéthylamine DEET

A B

**Étude du mode opératoire**

Le protocole de l'étape 2 de la synthèse du DEET est le suivant :

**Synthèse**

Dans un erlenmeyer placé dans un bain de glace, introduire 12,0 mL de N,N-diéthylamine (B) et 30 mL de dichlorométhane, ce dernier jouant le rôle de solvant. Placer sur agitateur magnétique et agiter.

Ajouter lentement, sous agitation, goutte à goutte, 12,0 mL de chlorure de toluoyle (A) en maintenant la température entre 0 et 5 °C.

Simultanément, ajouter goutte à goutte une solution S d'hydroxyde de sodium de concentration 2,5 $mol \cdot L^{-1}$ dans l'erlenmeyer afin de maintenir un pH voisin de 12.
Laisser la réaction se poursuivre sous agitation pendant 30 minutes à une température inférieure à 5 °C.

**Traitement du milieu réactionnel**

**a-** Verser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter et extraire la phase organique. La recueillir dans un erlenmeyer propre.

**b-** Après séchage et filtration de la phase organique, le solvant est évaporé. On recueille dans un erlenmeyer propre et sec, un volume de 14,2 mL de liquide noté P, dont on mesure la masse $m_P$. On obtient une valeur de 14,1 g.

**Données**

- Électronégativités $\chi$ comparées : $\chi(H) \approx \chi(C) < \chi(Cl) < \chi(O)$.

- Tableau de données de spectroscopie infrarouge (IR) :

| Liaison | Nombre d'onde ($cm^{-1}$) | Largeur de la bande | Intensité d'absorption |
|---|---|---|---|
| C–H | 2 800 – 3 000 | fine (bandes multiples) | faible |
| C=O amide | 1 630 – 1 670 | fine | forte |
| C=O dans  | 1 770 – 1 820 | fine | forte |
| N-H amine | 3 300 – 3 500<br>1 560 – 1 640 | large | moyenne |

- Caractéristiques physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu :

| Espèce chimique | Chlorure de m-toluoyle A | N,N-diéthylamine B | DEET | Dichlorométhane | Hydroxyde de sodium |
|---|---|---|---|---|---|
| Formule brute | $C_8H_7ClO$ | $C_4H_{11}N$ | $C_{12}H_{17}NO$ | | NaOH |
| Masse volumique ($g \cdot mL^{-1}$) | 1,17 | 0,71 | 1,00 | 1,33 | |
| Masse molaire ($g \cdot moL^{-1}$) | 154,6 | 73,2 | 191,3 | | 40,0 |
| Solubilité dans l'eau | très faible | très grande | très faible | très faible | très grande |
| Solubilité dans le dichlorométhane | très grande | grande | très grande | | insoluble |
| Pictogrammes de sécurité | Corrosif :  | Inflammable :  | Nocif :  | CMR* :  | |
| | | Nocif :  | | Nocif :  | |
| | | Corrosif :  | | | |

CMR * : cancérogène, mutagène et neurotoxique

La solution S est préparée par dissolution d'hydroxyde de sodium $NaOH(s)$ disponible sous forme de pastilles.

**Q4.** Déterminer la masse de soluté $m(NaOH)$ nécessaire à l'obtention de $100{,}0\ mL$ de solution S d'hydroxyde de sodium de concentration $2{,}5\ mol{\cdot}L^{-1}$.

**Q5.** Déterminer, en justifiant, à l'aide d'un diagramme de prédominance, la forme acide-base associée à la N,N-diéthylamine qui est présente en plus grande quantité dans le mélange réactionnel.

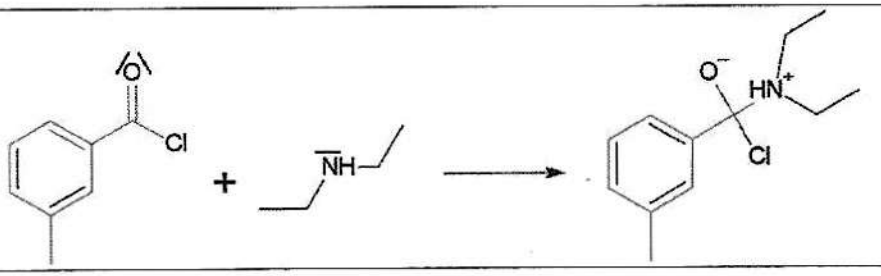
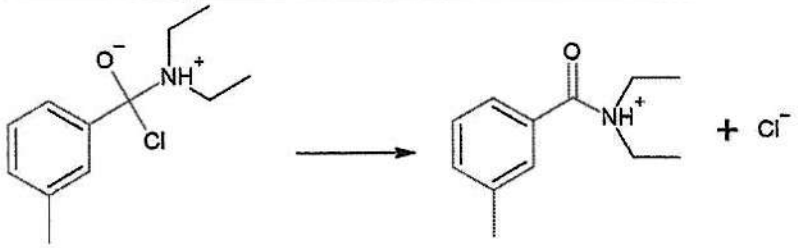
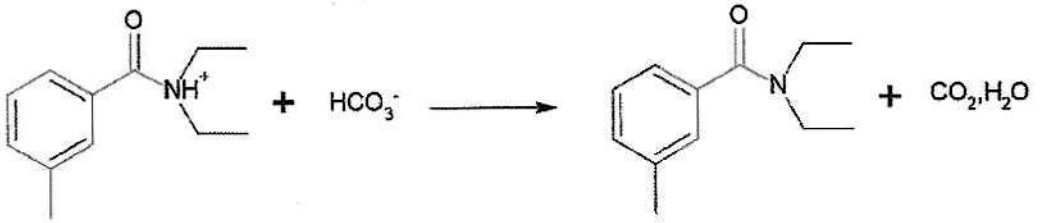
**Q6.** Montrer, à l'aide des données présentes dans le protocole de synthèse et des caractéristiques physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu, que le chlorure de m-toluoyle (réactif A) est le réactif limitant.

**Q7.** Schématiser l'ampoule à décanter après décantation lors de la phase **a** du traitement et indiquer, en justifiant, la position de la phase organique contenant le DEET.

**Q8.** Déterminer la valeur du rendement $\eta$ de l'étape 2 de la synthèse du DEET. Commenter.

### Étude du mécanisme réactionnel

La réaction de l'étape 2 de la synthèse peut être décomposée en plusieurs étapes élémentaires selon le mécanisme réactionnel suivant :

| | |
|---|---|
| **Étape a** |  |
| **Étape b** |  |
| **Étape c** |  |

**Q9.** Écrire sur votre copie l'**étape a** du mécanisme réactionnel et utiliser le formalisme de la flèche courbe entre réactifs afin d'expliquer la formation de la nouvelle liaison.

**Q10.** Indiquer la catégorie des réactions des **étapes b** et **c** parmi les suivantes : acido-basique, oxydo-réduction, élimination, addition, substitution.

## Identification du produit obtenu

On souhaite s'assurer que le produit synthétisé selon le protocole présenté partie 2 est le DEET.

**Q11.** Déterminer la valeur de la masse volumique $\rho_P$ du liquide P obtenu et émettre une hypothèse sur sa pureté.

Le spectre d'absorption IR de l'échantillon obtenu est représenté figure 3.

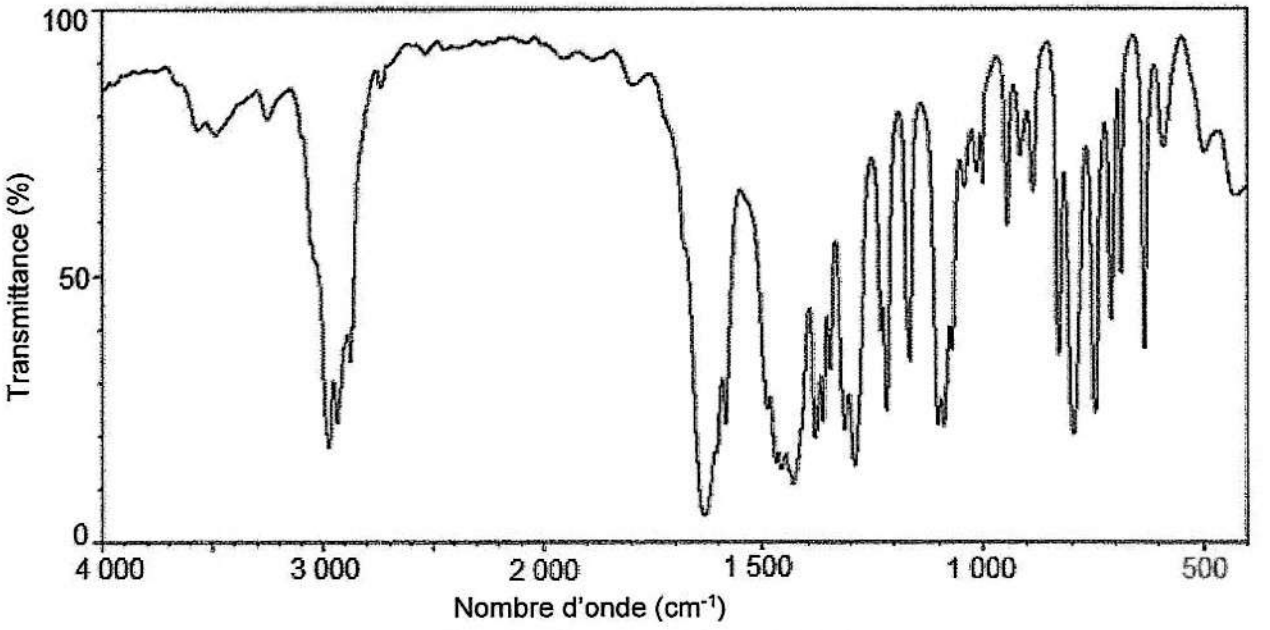



Figure 3. Spectre IR du produit synthétisé

*Source: d'après Spectral Database for Organic Compounds SDB*

**Q12.** À partir de l'analyse du spectre, indiquer si l'hypothèse émise à la question **Q11** est confirmée ou infirmée.