



attention attention attention attention attention attention attention

- Pour manipuler, mettre obligatoirement des lunettes et des gants
- L'anhydride éthanóique est un produit inflammable, corrosif, aux vapeurs très irritantes

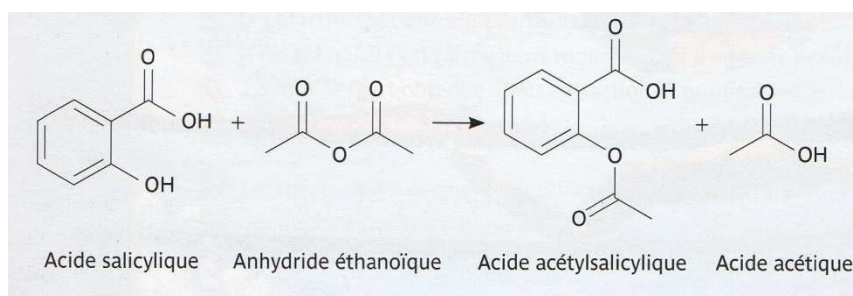
1. OBJECTIFS

- Effectuer une analyse critique et comparative de protocoles expérimentaux.
- Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.
- Synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique.

1. INTRODUCTION

L'aspirine (acide acétylsalicylique) est connue pour ses propriétés antalgiques. Elle est synthétisée ici à l'aide du protocole ci-dessous:

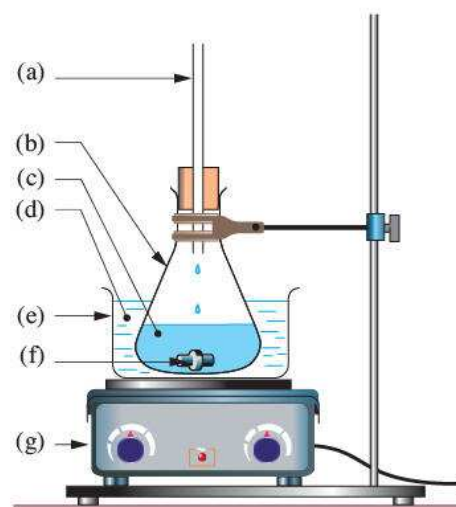
Équation de la réaction étudiée



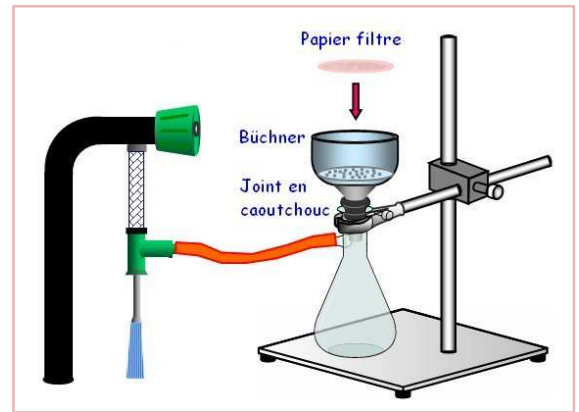
2. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE

- Dans un erlenmeyer sec, introduire 5 g d'acide salicylique, puis avec précaution, un volume de 7 ml d'anhydride éthanóique et 4 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Rajouter le barreau aimanté et adapter le réfrigérant à air.
- Mettre de l'eau à chauffer et plonger l'erlenmeyer dans ce bain-marie.
- Mettre en route l'agitation.
- Surveiller la température de l'eau. Quand celle-ci atteint **60°C**, arrêter le chauffage.
- Laisser l'erlenmeyer au bain-marie environ 20 minutes.
- Vérifier que la température de l'eau reste entre 40°C et 60 °C.
- Retirer l'erlenmeyer du bain-marie et introduire immédiatement, **mais lentement et avec précautions** 60 mL d'eau glacée (l'addition d'eau sert à hydrolyser l'anhydride acétique en excès)
- Placer l'erlenmeyer dans de l'eau glacée pendant environ 10 minutes

- (a) Réfrigérant à air ou condenseur à air.
- (b) Erlenmeyer
- (c) Mélange réactionnel
- (d) Bain-marie
- (e) Cristalliseur
- (f) Barreau aimanté
- (g) Agitateur chauffant.



- Filtrer sur büchner (**voir ci-contre**) le précipité obtenu. Interrompre l'aspiration pour laver le précipité avec un peu d'eau, puis rétablir l'aspiration pour sécher le précipité.



Normalement le précipité obtenu devrait être purifié par recristallisation, mais cette opération est relativement longue. On fera donc la chromatographie directement sur le précipité obtenu par synthèse.

1 des membres du groupe réalisera la purification alors que l'autre s'occupera de l'identification.

3. PURIFICATION PAR RECRISTALISATION

Attention : garder un peu de produit pour la personne qui va faire la chromatographie

- Récupérer le solide dans un bécher.
- Mouiller le précipité avec 1 à 2 mL d'éthanol.
- Placer directement le bécher avec le barreau aimanté sur la plaque chauffante
- chauffer doucement en agitant pour dissoudre le solide. (Si cette redissolution n'est pas complète, ajouter progressivement au maximum 3 mL d'éthanol)
- Ajouter 3 fois plus d'eau chaude que d'éthanol.
- Laisser refroidir sans agiter, d'abord à l'air puis dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer et laver les cristaux obtenus

4. IDENTIFICATION

4.1. Par chromatographie (cf annexe)

- Introduire un peu de précipité dans un flacon contenant environ 1 mL d'éthanol. (mettre très peu de précipité car la solution doit être à environ 5%). Dissoudre le produit.
- Dans la cuve à chromatographie, mettre environ ½ cm d'éluant (il se trouve sur le bureau)
- Sur une plaque pour chromatographie, poser 3 taches :

Tache A : solution témoin d'acide salicylique (elle se trouve sur le bureau)

Tache B : solution préparée à partir du précipité

Tache C : solution témoin d'aspirine (elle se trouve sur le bureau)

- Placer la plaque dans l'éluant et attendre.
- La révélation se fera aux UV.

4.2. Point de fusion

Un corps pur est caractérisé par son point de fusion. On prendra le point de fusion du précipité obtenu. (Si vous avez à votre disposition un banc Köfler)

DONNEES : Température de fusion de l'aspirine : 136 °C

5. EXPLOITATION

- 1) Pourquoi l'erenmeyer utilisé doit être bien sec?
- 2) À quoi sert l'acide sulfurique concentré ajouté en petite quantité ?
- 3) a) Montrer que l'un des réactifs est en excès.
b) Déterminer la quantité de matière des espèces présentes dans le ballon en fin de réaction.

Aide :

Il faut faire un tableau d'avancement, calculer les quantités de matière initiales puis calculer x_{\max}

DONNEES :

Masse molaire de l'aspirine : $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$

- 4) Quelles méthodes sont mises en œuvre pour augmenter la vitesse de la réaction ?
- 5) En s'aidant des données, expliquer pourquoi il est intéressant d'ajouter de l'eau avant la cristallisation.
- 6) Expliquer pourquoi l'ajout d'eau permet de faire cristalliser l'aspirine.
- 7) Analyser les résultats de la CCM en attribuant chacune des taches observées.
(coller votre chromatogramme sur le rapport)
- 8) Proposer une autre méthode de purification qui pourrait être mise en jeu ici.

6. ANALYSE D'UN AUTRE PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

Cf. ANNEXE

Une autre synthèse de l'aspirine utilise également l'acide salicylique (3,0 g) mais remplace l'anhydride éthanoïque par du chlorure d'éthanoyle (2,0 g)

Le solvant est alors le dichlorométhane (85 mL) et la température doit être maintenue à 0°C.

De plus, une base, la triéthylamine (4,0 g), doit être ajoutée. La verrerie doit être très sèche, et une circulation de gaz inerte comme le diazote permet d'éviter le contact avec l'air.

- 1) Rechercher les pictogrammes et les phrases de sécurité de chacun des produits engagés.
- 2) Pourquoi faut-il à la fois que la verrerie soit très sèche et que le milieu réactionnel ne soit pas au contact de l'air ?
- 3) Comparer le prix de la synthèse du **2.** et du **6.** Conclure sur le coût et la sécurité de chacune des synthèses.