

TP de chimie : hémisynthèse de l'aspirine

APPRENDRE IMPERATIVEMENT LE DERNIER CHAPITRE ET LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CHIMIE ORGANIQUE

I Objectifs

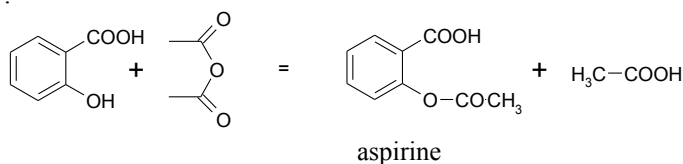
- Réaliser l'hémisynthèse de l'aspirine
- Identifier le produit obtenu par chromatographie sur couche mince

II Présentation de la démarche

La fabrication industrielle de l'aspirine (acide acétylsalicylique) se fait à partir de matières premières de l'industrie chimique : le phénol et l'anhydride éthanóique. On réalise d'abord la synthèse de l'acide salicylique à partir du phénol. On fait ensuite réagir avec l'anhydride éthanóique l'acide salicylique obtenu.

Au laboratoire du lycée, nous réaliserons l'hémisynthèse (hémi : moitié) de l'aspirine à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanóique.

Equation de la réaction :



III Matériel et produits

Cristallisoir pour réaliser le bain- marie ; Erlenmeyer de 250 mL ; Réfrigérant à air ; Pipettes graduées et pipettes bâton ; Eprouvette graduée de 50 mL ; Balance ; Thermomètre ; Agitateur magnétique chauffant + turbulents ; Anneau de lestage ; Fiole à vide, büchner, papier filtre pour büchner ; Mortier et pilon ; Mini- tubes ; Boîte de Pétri ; Etuve ; Sous la hotte ; (bouchon traversé par un tube tulipe) ; Verres ; Petit cristallisoir ; Plaques de chromatographie (UV) + cuve avec couvercle ; Lampe UV.

- Anhydride éthanóique
- Acide salicylique
- Acide sulfurique concentré
- Glace
- Comprimé d'aspirine
- Ethanol absolu
- Ether

IV Préparation

- Dès votre arrivée dans la salle, allumer l'agitateur magnétique.
- Mettre de l'eau chaude dans le cristallisoir (ajuster le volume d'eau afin qu'elle ne déborde pas lorsque l'erenmeyer sera plus tard, introduit dans le bécher).
- Placer le bécher sur l'agitateur chauffant, introduire un thermomètre, et maintenir la température de l'eau à environ 60 °C.
- Préparer le mélange réactionnel (avec gants et lunettes !) dans l'erenmeyer sec :
- Y introduire successivement
 - 5,00 g d'acide salicylique
 - 6,0 mL d'anhydride éthanóique (à prélever sous la hotte)
 - 5 gouttes d'acide sulfurique concentré
 - un turbulent aimanté
- Lester l'erenmeyer avec un anneau. Adapter le bouchon avec le réfrigérant à air.
- Placer ensuite l'erenmeyer dans le cristallisoir servant de bain- marie. Mettre en marche l'agitation.
- Attendre la remontée en température à environ 60°C et laisser chauffer à reflux 15 à 20 minutes.
- Pendant ce temps, mettre de l'eau distillée à refroidir dans un autre cristallisoir d'eau et de glace, préparer la cuve de chromatographie et certains échantillons à déposer (cf VI).

V Séparation de l'aspirine

1 Cristallisation

- Arrêter le chauffage et l'agitation. Retirer le réfrigérant.
- Très rapidement, sous la hotte, ajouter 30 mL d'eau distillée, en continuant à agiter et en introduisant l'eau par petites quantités en évitant les projections acides. Cette opération permet d'hydrolyser l'anhydride éthanóique introduit en excès.
- Agiter ensuite doucement l'erenmeyer jusqu'à cristallisation commençante.
- Ajouter alors 50 mL d'eau glacée.
- Placer ensuite l'erenmeyer dans la glace jusqu'à cristallisation complète de l'aspirine.

2 Filtration sous vide

- A l'aide d'un agitateur en verre, écraser complètement les grumeaux qui ont pu se former.
- Filtrer le contenu de l'erenmeyer sur büchner avec un ou deux papiers filtre ronds.
- **! Mettre la trompe à eau en marche avant de verser le mélange à filtrer.**
- Bien maintenir le matériel afin que la trompe à eau ne lâche pas.
- Rincer l'erenmeyer avec de l'eau froide (gratter avec une spatule si besoin) et la verser sur le filtre.
- Tasser le solide dans le büchner afin d'améliorer l'essorage.
- Placer un morceau de papier d'aluminium sur le büchner et attendre encore quelques instants.

3 Séchage

- Peser une boîte de Pétri et relever sa masse m_1 vide.
- **Retirer l'entonnoir avant d'arrêter l'eau !**
- Récupérer ensuite délicatement toute l'aspirine contenue sur le filtre avec une spatule et mettre les cristaux dans la boîte, essorer avec du papier filtre,
- Placer la boîte à l'étuve (80°C) pour finir de sécher pendant environ 10 minutes (refermer vite la porte de l'étuve).
- Lorsque le produit est sec, peser la nouvelle masse m_2 de la boîte.

VI Caractérisation du produit obtenu

- Préparer la cuve à chromatographie : introduire 1 cm d' éluant (éther) et recouvrir. Perturber le moins possible la surface de ce dernier pendant le temps de la chromatographie. Ne pas respirer les vapeurs.
- Préparer les solutions à déposer sur la plaque de silice dans des mini- tubes que vous numéroterez avec un brouillon :
 1. Tube 1 : acide salicylique du commerce : une pointe de spatule dissous dans 1 mL d'éthanol,
 2. Tube 2 : aspirine résultant de la synthèse : une pointe de spatule dissous dans 1 mL d'éthanol,
 3. Tube 3 : aspirine du commerce : écraser un comprimé dans un mortier et dissoudre une pointe de spatule dans 1 mL d'éthanol.
- Sur la plaque de chromatographie, tracer très légèrement au crayon, une ligne de dépôt à 1 cm du bord inférieur de la plaque.
- Repérer les emplacements des 3 dépôts 1, 2, 3.
- Effectuer les dépôts à l'aide d'un cure-dents ou d'un capillaire.
- Introduire la plaque dans la cuve assez rapidement sans pour autant perturber l'éluant..
- Enlever la plaque lorsque la ligne du solvant est à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque.
- Sécher la plaque en l'agitant sous la hotte.
- Révéler les taches avec la lampe à UV (utiliser des gants et ne pas diriger la lampe vers les yeux).
- Entourer les taches au crayon.

VII Questions

S'aider des données en fin de page.

- 0) (*) Retrouver les valeurs des masses molaires indiquées.
- 1) (*) Reproduire les réactifs et entourer les groupes caractéristiques que vous reconnaissez. Lesquels rentrent en jeu dans la transformation ? Pourquoi utilise-t-on un anhydride d'acide ?
- 2) (*) Calculer les quantités de matière des réactifs introduits. L'un d'entre eux est-il en excès ? Pour quelle raison ?
- 3) (laisser de la place sur le compte-rendu) Faire un schéma du montage à reflux utilisé (réfrigérant à eau).
- 4) (*) Quels sont les moyens mis en jeu pour augmenter la vitesse de réaction ?
- 5) (*) En fin de synthèse, l'ajout d'eau permet l'hydrolyse de l'anhydride d'acide. Donner l'équation de la réaction associée en vous inspirant de l'hydrolyse d'un ester.
- 6) (*) Quelle réaction risque de se passer lors de cet ajout d'eau ? Pourquoi n'a-t-elle pas lieu ?
- 7) Lors de cet ajout d'eau, le mélange réactionnel initialement pâteux devient limpide puis un précipité se forme et augmente en quantité lors de l'ajout d'eau froide. Interpréter ces différentes observations et expliquer pourquoi on ajoute de l'eau glacée dans le mélange lorsque les premiers cristaux d'aspirine commencent à se former.
- 8) (*) Quelles sont les espèces chimiques contenues dans le filtrat à la fin de la cristallisation et de la filtration ?
- 9) (laisser de la place sur le compte-rendu) Reproduire le chromatogramme obtenu. A-t-on synthétisé de l'aspirine ? Est-il pur ? Justifier. Calculer les différents rapports frontaux.
- 10) (*) Déterminer la masse maximale m_3 d'aspirine que l'on peut obtenir au maximum. Donner l'expression littérale du rendement de la synthèse en utilisant notamment m_1 , m_2 et m_3 .
- 11) (laisser de la place sur le compte-rendu). Calculer le rendement. Conclusion ?

Données Masses molaires (g.mol⁻¹) acide salicylique : 138 anhydride éthanoïque : 102 aspirine : 180
Densité de l'anhydride acétique (= anhydride éthanoïque) : $d = 1,082$
L'aspirine est peu soluble dans l'eau froide.

Hémisynthèse de l'aspirine – Terminale S

Florian Audouin

Dans la salle :

Etuve (80°C)

3 balances si possible en vérifiant leur compatibilité avec la tare des erlenmeyers de 250 mL

1 mortier + pilon

robinet d'eau chaude

gants

lunettes

pipettes pasteur jetables

canne magnétique

Au bureau :

1 mortier + pilon + 4 comprimés aspirine du commerce

40 papiers filtre ronds pour büchner

20 plaques à chromatographie silice sur aluminium UV

série de 12 mini tubes à essais

capillaires

6 verres à pied

lampe UV + Lunettes

Et₂O : 300 mL

Ethanol absolu : 50 mL

Anhydride éthanoïque : 300 mL

Acide salicylique : 200 g

Acide sulfurique concentré : 100 gouttes (3 mL) dans un compte-goutte

Eau distillée froide du frigidaire

Glaçons pour 18 bains glacés

Paillasses élèves :

Agitateur magnétique chauffant

Barreau aimanté

2 Erlenmeyers 250 mL + réfrigérant à air adapté

2 anneaux de lestage

1 bécher forme haute pour bain-marie (ou équivalent pyrex) adapté à l'erenmeyer lesté

1 pipette graduée 10 mL + poire

1 éprouvette 100 mL

1 cristalliseur pour bain de glace de l'erenmeyer

1 thermomètre (<80 °C)

2 boîtes de pétri sèches

fiolle à vide + büchner pour aspiration à la trompe à eau (faire les montages merci)

1 pot à chromato + couvercle

1 agitateur en verre

1 spatule métallique

1 chronomètre

Merci beaucoup !