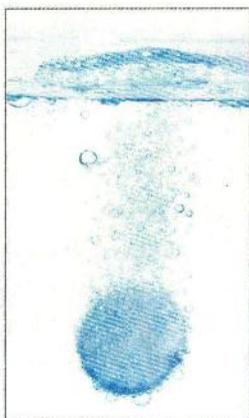


Analyse de protocoles

L'aspirine, utilisée en pharmacie, et l'essence de Wintergreen, utilisée en parfumerie, sont deux espèces chimiques synthétisées à partir de l'acide salicylique. Comment le choix des réactifs et des conditions opératoires peut-il orienter la transformation chimique ?

Doc. 1 Protocoles expérimentaux de deux synthèses organiques



• L'**aspirine** (acide acétylsalicylique) est une substance active aux propriétés analgésiques et anti-inflammatoires. C'est le médicament le plus consommé au monde.

Protocole A : synthèse de l'aspirine

■ (A1) Dans un ballon monocol de 100 mL, introduire une masse d'acide salicylique de 6,0 g. Ajouter

un volume de 12 mL d'anhydride éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon et placer le milieu réactionnel sous agitation magnétique. Chauffer à 70 °C pendant 20 minutes à partir du moment où la solution est limpide.

■ (A2) Refroidir ensuite le contenu du ballon avant de le verser doucement et sous agitation dans un bécher contenant un mélange eau-glace (75 g). Attendre que le produit cristallise. Essorer le solide obtenu sur Büchner, le laver deux fois à l'eau glacée. Récupérer le solide et le sécher dans une étuve à 80 °C.

■ (A3) Mesurer la température de fusion du produit brut synthétisé. Réaliser une chromatographie sur couche mince (dépôts : acide salicylique, produit brut, cachet d'aspirine ; éluant : mélange de 6 mL d'acétate de butyle, 4 mL de cyclohexane et 2 mL d'acide méthanoïque).

■ (A4) Recrystalliser si nécessaire 5 g de produit brut dans environ 15 mL d'un mélange équimolaire éthanol/eau. Pour cela, introduire le brut réactionnel dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le dissoudre dans le mélange de solvants porté à ébullition. Laisser ensuite refroidir lentement à température ambiante, puis dans un bain de glace. Essorer le solide obtenu sur Büchner. Le sécher sur Büchner puis dans une étuve à 80 °C et le peser.

■ (A5) Mesurer la température de fusion du produit purifié. Vérifier la pureté du produit grâce à une CCM.

• L'**essence de Wintergreen** (salicylate de méthyle) peut être extraite d'un petit buisson appelé *Gaultheria Procumbens*. D'odeur agréable, elle est utilisée en parfumerie.



Protocole B : synthèse de l'essence de Wintergreen

■ (B1) Dans un ballon monocol de 100 mL placé sous une sorbonne (hotte), introduire une masse d'acide salicylique de 5,0 g. Ajouter un volume d'environ 25 mL de méthanol puis, lentement, 4 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir si nécessaire. Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon et placer le milieu réactionnel sous agitation magnétique. Chauffer à reflux pendant 2 heures.

■ (B2) Laisser ensuite refroidir le contenu du ballon à température ambiante. Ajouter 25 mL d'eau glacée et transvaser le tout dans une ampoule à décanter. Extraire deux fois la phase aqueuse avec environ 15 mL de cyclohexane. Réunir les phases organiques. Effectuer un lavage de la phase organique avec 25 mL d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium (Na^+ , HCO_3^-) à 5 %, dans un grand erlenmeyer. Un fort dégagement gazeux se produit. Puis, dans l'ampoule à décanter, effectuer un lavage de la phase organique avec 25 mL d'eau. Vérifier que le pH de la phase aqueuse se situe autour de 7.

Recueillir la phase organique. La sécher avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé en récupérant le filtrat dans un ballon taré de 100 mL.

Évaporer le solvant sous pression réduite grâce à un évaporateur rotatif.

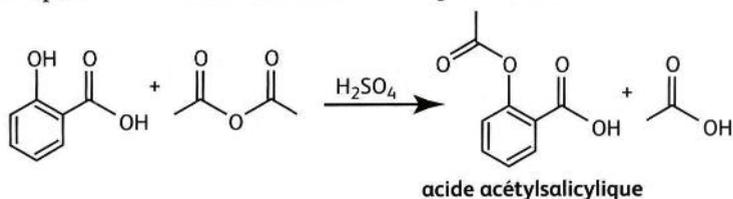
■ (B3) Mesurer l'indice de réfraction du produit.

■ (B4) Réaliser si nécessaire une distillation du liquide obtenu.

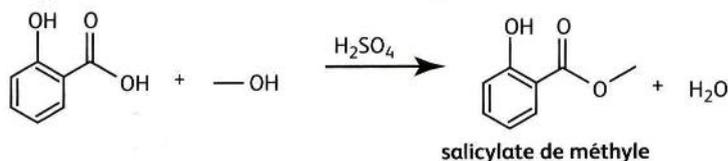
■ (B5) Mesurer l'indice de réfraction du produit purifié.

Doc. 2 Équations de réaction pour les protocoles A et B

- L'équation de la réaction réalisée lors du protocole A est la suivante :



- L'équation de la réaction réalisée lors du protocole B est la suivante :



Vocabulaire

Produit d'intérêt : espèce chimique que l'on souhaite effectivement synthétiser.
Sous-produit : produit de la réaction autre que le produit d'intérêt.

Coup de pouce

Le volume d'une goutte d'acide sulfurique est estimé à 0,05 mL.

Doc. 3 Caractéristiques physiques des réactifs

Espèce chimique introduite	acide salicylique	anhydride éthanoïque	acide sulfurique concentré	aspirine
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	138,1	102,1	98,1	180,0
Masse volumique (kg·L ⁻¹)	–	1,05	1,84	–

COMPÉTENCES

ANALYSER

Questions

1 Pour chacun des protocoles A et B, associer les puces numérotées (Ax) ou (Bx) dans le **document 1** aux trois étapes d'une synthèse organique (transformation, traitement, identification).

COMMUNIQUER

2 Faire apparaître sous forme de tableau les similitudes observées dans ces deux protocoles.

S'APPROPRIER

3 **a.** Identifier les réactifs de chacune des synthèses décrites dans les protocoles A et B (nom et formule chimique).
b. Identifier le **produit d'intérêt** et le **sous-produit** formé pour chacune des synthèses envisagées (nom et formule chimique).

ANALYSER

4 Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré utilisé dans chacune des synthèses. Comment cette espèce chimique apparaît-elle dans l'écriture de l'équation de réaction ?

RÉALISER

5 Calculer les quantités de matière des espèces introduites pour le protocole A. Présenter les résultats sous la forme d'un tableau d'engagement :

Espèce chimique introduite	État physique	Masse m (g) ou volume V (mL) introduit	M (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (kg·L ⁻¹)	Quantité de matière n introduite (mol)

ANALYSER

6 Déterminer la nature du réactif limitant et préciser si un solvant a été utilisé lors de la synthèse réalisée avec le protocole A.

VALIDER

7 Lors d'une synthèse, on obtient 6,2 g d'aspirine. Calculer le rendement et conclure.