

# SYNTHESE DE L'ASPIRINE



La synthèse de l'acide acétylsalicylique, principe actif de l'aspirine, peut être réalisée au laboratoire à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque.

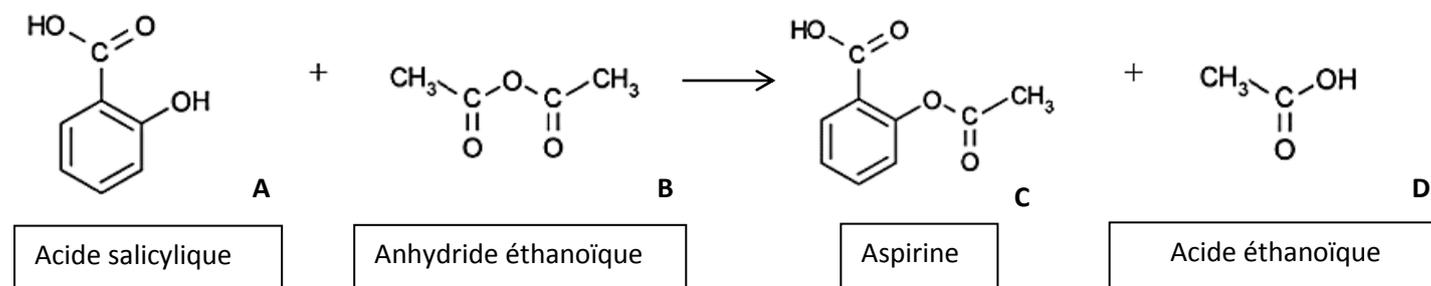
**Comment expliquer cette réaction de synthèse au niveau microscopique ?**

**Quelles interactions permettent d'interpréter son déroulement ?**

## A. PRÉPARATION DE L'ASPIRINE

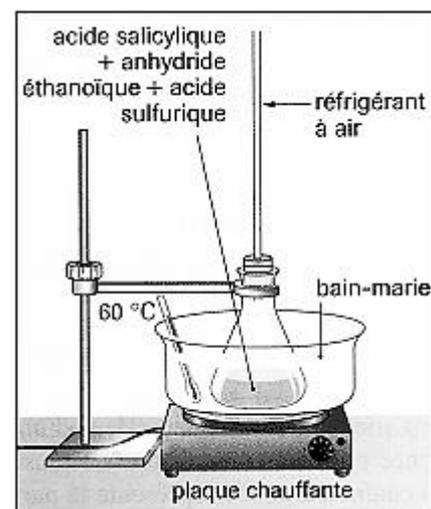
Nom	Acide salicylique	Acide acétylsalicylique	Anhydride éthanoïque
Formule			
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	138	180	102
Masse volumique (g.mL <sup>-1</sup> )			1,08
Solubilité dans l'eau	Eau froide : peu soluble Eau chaude : soluble	Eau froide : peu soluble Eau chaude : soluble	Soluble S'hydrolyse facilement
Pictogrammes			

La réaction de synthèse de l'aspirine a pour équation :



### Protocole opératoire :

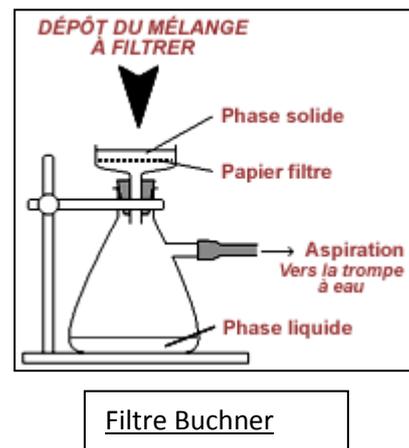
- ✓ Observer les pictogrammes des réactifs utilisés et s'organiser en conséquence.
- ✓ Préparer un bain marie à 70°C dans un récipient en utilisant de l'eau chaude au départ. La température ne devra **pas dépasser 80°C**.
- ✓ Dans un erlenmeyer sec, fixé à un support et placé dans le bain marie sans toucher le fond du récipient, introduire :
  - un barreau aimanté
  - une masse **m = 3,5 g** d'acide salicylique en poudre
  - avec précaution, **V = 5,0 mL** d'anhydride éthanoïque
  - **2 gouttes** d'acide sulfurique concentré avec un compte-goutte.
- ✓ Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer comme indiqué sur le schéma.
- ✓ Lancer une agitation douce.
- ✓ Chauffer le mélange au bain marie pendant 20 min environ en maintenant l'agitation douce.



1. Pourquoi chauffe-t-on ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
2. Identifier les groupes caractéristiques oxygénés dans la molécule d'aspirine.
3. Calculer la quantité initiale  $n(\text{as})$  d'acide salicylique.
4. Calculer la quantité initiale  $n(\text{ae})$  d'anhydride éthanoïque.
5. Calculer la quantité maximale  $n_{\text{max}}(\text{asp})$  d'aspirine formée.

### Cristallisation de l'aspirine

- ✓ Au bout de 20 min, cesser de chauffer, sortir l'erlenmeyer du bain marie et le laisser refroidir une minute à l'air libre. Ne pas retirer le réfrigérant.
- ✓ Refroidir l'erlenmeyer sous l'eau du robinet puis ajouter 70 mL d'eau distillée **froide** afin de détruire, d'une part, l'excès d'anhydride éthanoïque et, d'autre part, d'observer le début de **la cristallisation** de l'aspirine.
- ✓ Favoriser la cristallisation en grattant le fond de l'erlenmeyer avec un agitateur en verre.
- ✓ Placer l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée (eau froide + glaçons) pendant 10 minutes. **Ne pas agiter !!**
- ✓ Filtrer les cristaux obtenus sur filtre Buchner (voir schéma) et les rincer à **l'eau distillée froide**.
- ✓ Sécher plusieurs fois les cristaux formés entre deux morceaux de papier-filtre et peser l'aspirine obtenue en la plaçant dans un verre de montre préalablement pesé.



**Info :** Le rendement  $\eta$  d'une synthèse est le rapport :  $\eta = \frac{n_p}{n_{\text{max}}}$  où  $n_p$  représente la quantité de produit pur effectivement obtenu et  $n_{\text{max}}$  la quantité maximale de produit pur que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

6. Déterminer le rendement  $\eta$  de la synthèse.

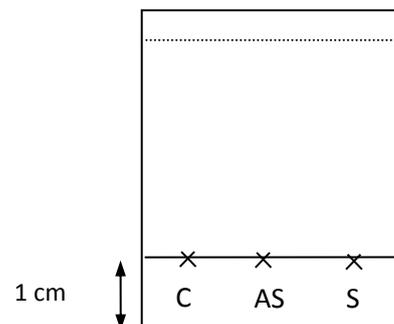
Remarque : pour calculer le rendement avec vos cristaux, il aurait fallu les sécher plusieurs heures dans une étuve.

7. À quelle grande catégorie de réaction appartient la réaction de synthèse de l'aspirine ?

### B. VERIFICATION DE LA PURETE DE L'ASPIRINE PAR CHROMATOGRAPHIE

- Verser 5 mL d'éluant dans le bécher à chromatographie (éluant déjà préparé).
- Préparer une solution dans l'éthanol des cristaux synthétisés (2 pointes de spatule dans un mini tube).
- Sur la plaque CCM, pour chaque solution, faire 2 dépôts: (vérifier les dépôts sous UV).
  - C : solution dans l'éthanol d'aspirine contenue dans un Comprimé (déjà prêt).
  - AS : solution dans l'éthanol d'Acide Salicylique (déjà prêt).
  - S : solution dans l'éthanol des cristaux Synthétisés.
- Mettre à éluer.
- Révéler sous UV et entourer les tâches observées.

1. Reproduire le chromatogramme obtenu sur le schéma ci-contre.
2. Le produit synthétisé contient-il de l'aspirine ? Est-il pur ? Expliquer.
3. Calculer les rapports frontaux  $R_f$  de l'acide salicylique et de l'aspirine.



### C. INTERPRETATION MICROSCOPIQUE DE LA SYNTHÈSE PRÉCÉDENTE

Lors d'une transformation chimique, un petit nombre d'atomes voient leur environnement changer. Des liaisons sont créées, d'autres rompues : il y a donc **réarrangement de doublets d'électrons** entre les molécules. Le passage des réactifs aux produits nécessite souvent plusieurs réarrangements donc **plusieurs étapes au niveau microscopique**. Ces étapes constituent **le mécanisme réactionnel de la réaction**.

#### Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'aspirine

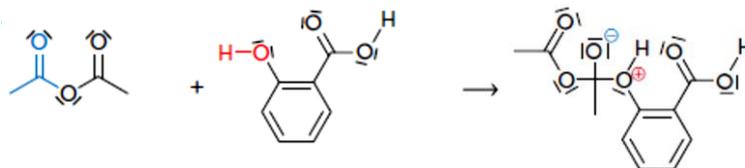
1. Attribuer aux atomes des liaisons suivantes leurs charges partielles  $\delta^+$  ou  $\delta^-$  en s'aidant des électronégativités des éléments données dans le tableau ci-contre.

H						
2,20						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,31	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,82	1,00	1,31	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sp	In	Sn	Sb	Te	I
0,82	0,95	1,78	1,96	2,05	2,10	2,66

O – H

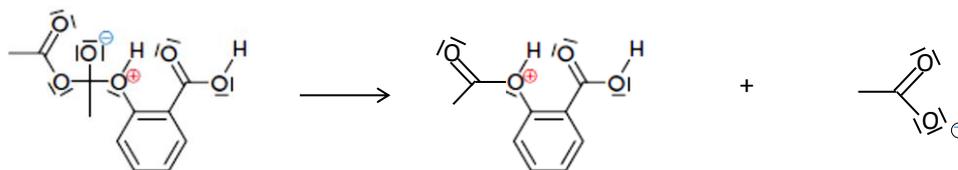
C – O

Étape 1 : la première étape à pour équation

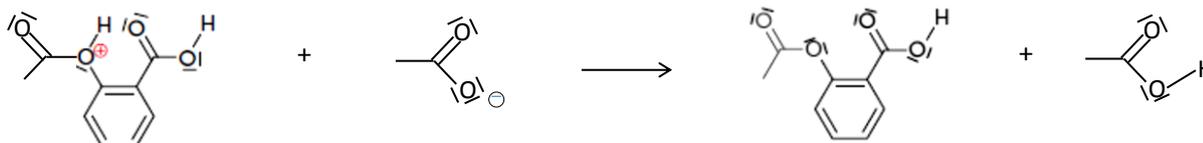


2. Indiquer le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons qui interagissent dans l'étape 1. Justifier leur caractère donneur ou accepteur de doublet d'électrons.
3. À l'aide de deux flèches courbes, représenter le mouvement des doublets d'électrons mis en jeu pour expliquer les modifications des liaisons observées.
4. À quelle grande catégorie de réaction appartient l'étape 1 ?

Étape 2 : dissociation



Étape 3 : réaction acido-basique :



5. À l'aide de deux flèches courbes, représenter le mouvement des doublets d'électrons mis en jeu pour expliquer l'étape 2 de dissociation.

Procéder de même pour expliquer l'étape finale.