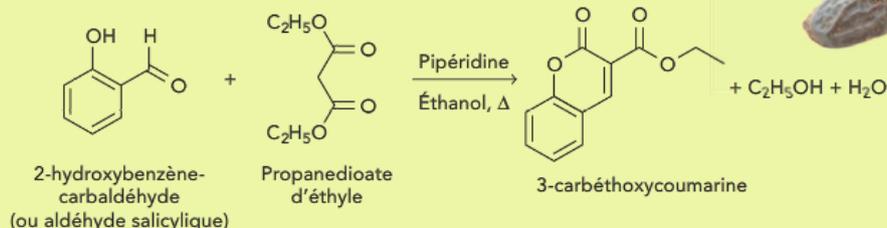


1 Synthèse d'un solide : la 3-carbéthoxycoumarine

La synthèse d'une espèce chimique comporte généralement plusieurs étapes, mettant souvent en jeu les mêmes techniques. Celles-ci dépendent essentiellement de l'état physique du produit synthétisé. Quelles sont les techniques utilisées lors de la synthèse d'un produit solide ?

La coumarine se trouve à l'état naturel dans la fève Tonka ci-contre. Traité industriellement, elle entre dans la fabrication de certains anticoagulants. Sa préparation s'effectue en plusieurs étapes, la première étant la synthèse de la 3-carbéthoxycoumarine :



Synthèse et séparation

► Dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'un réfrigérant à eau et d'un barreau aimanté, introduire (en rinçant les coupelles et l'entonnoir avec un volume $V_{\text{e}} = 15$ mL d'éthanol) :

- une masse $m_{\text{S}} = 4,00$ g de 2-hydroxybenzèncarbaldéhyde ;
- une masse $m_{\text{M}} = 5,60$ g de propanedioate d'éthyle.

► Tout en agitant le mélange, introduire goutte à goutte, par le col latéral du ballon, un volume $V_{\text{e}} = 2,0$ mL de solution éthanolique de pipéridine, puis boucher le ballon.

► Placer le ballon dans un bain-marie et, sous agitation magnétique, chauffer le mélange à reflux pendant 20 minutes.

► Laisser refroidir 5 minutes à l'air libre, puis ajouter 20 mL d'eau chaude (à 60 °C) par le col latéral du ballon.

► Remplacer le bain-marie par un bain {eau-glace pilée} et prélever rapidement 0,5 mL du mélange réactionnel. Les introduire dans un petit tube à essais 1.

► Maintenir le ballon dans le bain réfrigérant pendant 10 minutes, sous agitation magnétique.

► Filtrer sur Büchner et laver le solide à l'aide d'un mélange équimoléculaire eau-éthanol glacé. Le solide obtenu est la 3-carbéthoxycoumarine.

► Placer quelques grains du solide obtenu dans un petit tube à essais 2.

Les espèces ou symboles sur la flèche de la réaction peuvent être le catalyseur, le solvant ou les conditions opératoires. Δ signifie, par exemple, que la réaction est effectuée en chauffant.

Purification

► Recrystalliser le produit brut obtenu dans un mélange équimoléculaire eau-éthanol.

► Collecter les cristaux ainsi obtenus dans une boîte de Pétri préalablement tarée. Noter la masse m_{p} de produit.

► Placer la boîte de Pétri à l'étuve. Après séchage, déterminer la masse m_{p} de solide obtenu.

► Prélever quelques cristaux et les placer dans un petit tube à essais 3.

Chromatographie sur couche mince

L'éluant fourni est un mélange de cyclohexane (2 volumes) et d'acétate d'éthyle (1 volume).

Le solvant utilisé pour réaliser les solutions est la propanone.

► Déposer chacune des solutions suivantes, dans l'ordre indiqué : 1, 2, 3, 4 (solution de 3-carbéthoxycoumarine) et 5 (solution de 2-hydroxybenzèncarbaldéhyde). Révéler la plaque sous UV.

Cette activité peut aussi être considérée comme une activité documentaire. Dans ce cas on prendra une masse de produit $m_{\text{p}} = 6,5$ g.

Info

L'opération de **recrystallisation** consiste en une dissolution d'un solide impur dans la quantité minimale d'un solvant porté à l'ébullition. Le refroidissement lent du mélange entraîne la cristallisation du solide pur, tandis que les impuretés restent en solution dans le solvant. Le solide est isolé par filtration.

1 Identifier les groupes caractéristiques présents dans les réactifs et les produits de cette synthèse.

2 Observer les pictogrammes des réactifs utilisés. Quelles sont les précautions à prendre ?

Synthèse et séparation

3 Pourquoi rince-t-on les coupelles ? Quel rôle joue l'éthanol dans la synthèse ?

4 Pourquoi agite-t-on la solution ?

5 Pourquoi chauffe-t-on le mélange ? Quel est le rôle du réfrigérant à eau ? Qu'est-ce que le reflux ?

6 En utilisant le tableau de données, expliquer pourquoi de l'eau est rajoutée au milieu réactionnel.

7 Pourquoi le mélange est-il refroidi dans un bain d'eau glacée en fin de synthèse ?

8 Pourquoi préfère-t-on la filtration sous pression réduite à une filtration simple ?

9 En utilisant le tableau de données, expliquer pourquoi on ne rince pas le solide avec de l'eau seule ou de l'éthanol seul. Pourquoi le mélange eau-éthanol doit-il être glacé ?

Purification

10 Pourquoi le solide pur précipite-t-il lorsqu'on refroidit le mélange et pas les impuretés ?

11 Le filtrat éliminé est une solution saturée en 3-carbéthoxycoumarine. Pourquoi doit-on introduire le minimum de solvant lors de la recristallisation ?

12 Justifier le choix du solvant de recristallisation.

13 Comment détermine-t-on la température maximale à laquelle doit être portée l'étuve ? Justifier.

14 Comment vérifie-t-on simplement que le solide est sec ?

15 Calculer le rendement de la synthèse.

Chromatographie sur couche mince

16 Comment se nomment les deux traits qui apparaissent sur le chromatogramme (doc. 1) ?

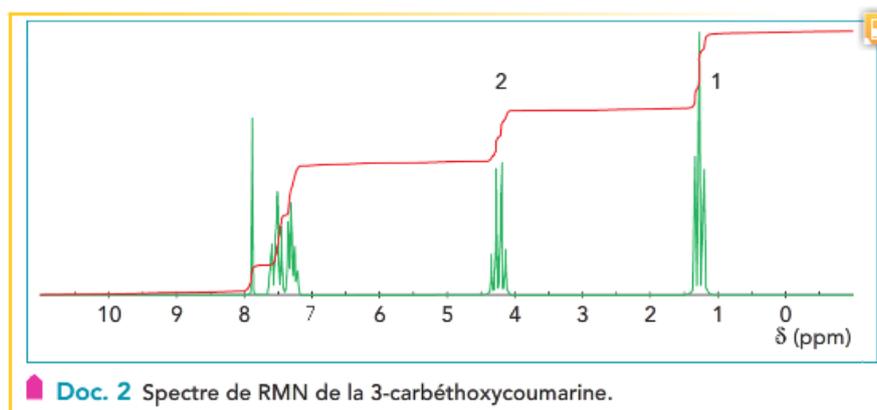
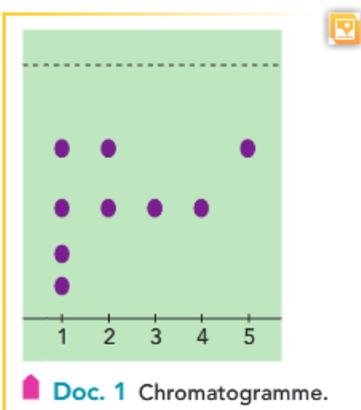
17 Interpréter le chromatogramme obtenu (doc. 1).

18 En utilisant, entre autres, la fiche n° 11C, p. 595, attribuer les signaux 1 et 2 (doc. 2).

19 Proposer deux autres techniques de caractérisation adaptées au produit synthétisé.

Un pas vers le cours...

20 Rédiger un court texte dans lequel sont présentées et justifiées les principales étapes de la préparation d'un produit solide.



Données :

Molécules	Solubilité dans l'eau		Solubilité dans l'éthanol		Pictogrammes de sécurité
	à T = 25 °C	à T = T _{éb}	à T = 25 °C	à T = T _{éb}	
Propanedioate d'éthyle	Non	Non	Oui	Oui	—
2-hydroxybenzèncarbaldéhyde	Non	Non	Oui	Oui	
Éthanol	Oui	Oui	—	—	
Pipéridine	Oui	Oui	Oui	Oui	
3-carbéthoxycoumarine	Non	Peu	Très peu	Oui	—

- M(2-hydroxybenzèncarbaldéhyde) = 122 g · mol⁻¹;
- M(propanedioate d'éthyle) = 160 g · mol⁻¹;

- M(3-carbéthoxycoumarine) = 218 g · mol⁻¹;
- T_{fus}(3-carbéthoxycoumarine) = 93 °C.