

Approfondissement Synthèses organiques

Recristallisation raisonnée, oxydation et distillation, synthèse en plusieurs étapes, identification d'un solide

4 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h 30 · calculatrice autorisée

Exercice 1 Recristalliser l'acide salicylique : combien d'eau ?

●●●

L'acide salicylique, utilisé dans des traitements contre les verrues, est obtenu brut sous forme d'un solide de masse $m = 3,00$ g, qui contient 2,85 g d'acide salicylique et 0,15 g d'une impureté très soluble dans l'eau chaude, dont la solubilité dans l'eau vaut $5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C . La figure 1 donne la solubilité s de l'acide salicylique dans l'eau en fonction de la température.

- 1.1 Lire la solubilité de l'acide salicylique à 100°C ; à 20°C , elle vaut $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pourquoi l'eau est-elle un bon solvant de recristallisation pour cette espèce ?
- 1.2 Calculer le volume minimal d'eau bouillante permettant de dissoudre tout l'acide salicylique du brut.
- 1.3 Un élève dissout le brut dans $V = 60 \text{ mL}$ d'eau bouillante puis laisse refroidir lentement. Déterminer graphiquement la température à laquelle les premiers cristaux apparaissent.
- 1.4 La solution est refroidie jusqu'à 20°C . Calculer la masse d'acide salicylique qui reste dissoute, puis la masse maximale de cristaux récupérés et le rendement de la recristallisation. Même question si l'on avait utilisé le volume minimal calculé en 1.2.
- 1.5 Montrer que, dans les deux cas, l'impureté reste dissoute à 20°C . Comment la sépare-t-on des cristaux ? Pourquoi le volume minimal n'est-il pas toujours le meilleur choix lorsque le brut contient davantage d'impureté ?
- 1.6 Le produit n'étant pas encore assez pur, on recommence la recristallisation ; on admet un rendement de 96 % pour chaque recristallisation. Quel est le rendement global de deux recristallisations successives ? Commenter le compromis entre pureté et rendement.

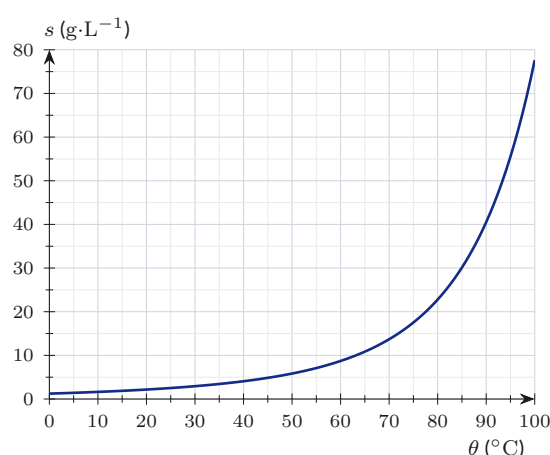


Figure 1 — Solubilité de l'acide salicylique dans l'eau

Exercice 2 De la « javel » au solvant : la cyclohexanone

●●●

La cyclohexanone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, solvant et intermédiaire industriel, peut être préparée au laboratoire par oxydation du cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ par les ions hypochlorite ClO^- de l'eau de Javel, en milieu acide.

Protocole. On oxyde $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cyclohexanol par un excès d'eau de Javel, en présence d'acide éthanóïque. On extrait le produit par 30 mL de dichlorométhane, on lave et on sèche la phase organique, puis on la distille en notant la température en tête de colonne θ en fonction du volume V_d de distillat recueilli (figure 2). On change d'erlenmeyer au moment où la température varie. *Données :* cyclohexanol : $M = 100,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,96, $\theta_{\text{éb}} = 161^\circ\text{C}$ • cyclohexanone : $M = 98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,95, $\theta_{\text{éb}} = 156^\circ\text{C}$ • dichlorométhane : $\theta_{\text{éb}} = 40^\circ\text{C}$
• couples : ClO^-/Cl^- et cyclohexanone/cyclohexanol.

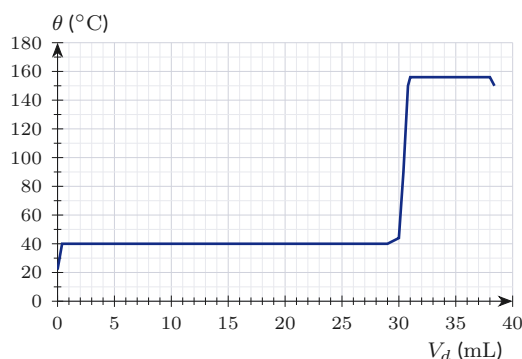


Figure 2 — Température en tête de colonne

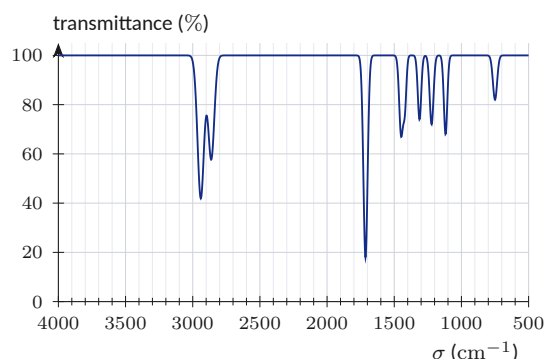


Figure 3 — Spectre IR de la seconde fraction

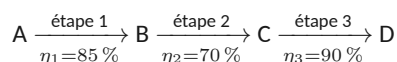
Table IR (σ en cm^{-1}) : O - H alcool : 3200–3400 (large, forte) • C - H : 2800–3000 • C = O aldéhyde ou cétone : 1700–1740 (forte, fine).

- 2.1** Écrire les demi-équations électroniques des deux couples, puis montrer que l'équation de la réaction s'écrit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. Quelle espèce est oxydée ?
- 2.2** Nommer les familles du réactif et du produit organiques.
- 2.3** Interpréter les deux paliers de la figure 2. Quel volume de cyclohexanone a-t-on recueilli ?
- 2.4** Le spectre de la figure 3 permet-il d'affirmer que la seconde fraction contient de la cyclohexanone, et qu'elle ne contient plus de cyclohexanol ? Pourquoi cette vérification est-elle indispensable ici, alors que la distillation « sépare » en principe les liquides ?
- 2.5** Calculer le rendement de la synthèse.

Exercice 3 Une synthèse en plusieurs étapes : la lidocaïne



La lidocaïne, anesthésique local très utilisé (dentisterie, crèmes), est préparée en trois étapes à partir de la 2,6-diméthylaniline (liquide, $M = 121,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,98). Chaque étape transforme une molécule du composé précédent en une molécule du suivant.



A : 2,6-diméthylaniline • B : intermédiaire chloré • C : lidocaïne • D : chlorhydrate de lidocaïne ($M = 270,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), forme injectable

- 3.1** Montrer que le rendement global de la synthèse est le produit des rendements des étapes, et le calculer.
- 3.2** Quel volume de 2,6-diméthylaniline faut-il engager (en réactif limitant) pour obtenir 10,0 g de chlorhydrate de lidocaïne ?
- 3.3** Un chimiste peut améliorer une seule étape de 10 points (par exemple de 85 % à 95 %). Laquelle choisir pour obtenir le meilleur rendement global ? Justifier par le calcul.
- 3.4** Certains médicaments nécessitent une dizaine d'étapes. Calculer le rendement global d'une synthèse en 10 étapes de rendement 90 % chacune, et commenter.

Exercice 4 Identifier un solide par « fusion mélangée »



(Hors programme — pour aller plus loin.) Un flacon a perdu son étiquette ; il contient un solide blanc X qui fond au banc Kofler à 133°C . Deux espèces du laboratoire fondent à cette température : l'urée et l'acide cinnamique. On sait qu'une impureté abaisse la température de fusion d'un solide et élargit l'intervalle de fusion. On broie ensemble des masses égales de X et d'urée : le mélange commence à fondre vers 110°C . Un mélange de X et d'acide cinnamique fond, lui, à 133°C .

- 4.1** Identifier X en justifiant le raisonnement.
- 4.2** Pourquoi la seule mesure de la température de fusion de X ne suffisait-elle pas ? Quelle autre technique, vue en cours, aurait permis de conclure ? Décrire la plaque attendue.