

LC.1 Séparations, purifications, contrôles de pureté

Mathieu et Maria

Niveau, Pré-requis et objectifs

Niveau

- **Niveau** : Terminale STL, SPCL

Matériel

- **Synthèse et caractérisation de l'aspirine** : voir le Maréchal ;
- **Extraction de l'anéthole** : voir plus bas ;
- Matériel de CCM (plaques, échantillons, tubes capillaires, pots de confiture et solvants pour les éluants, lampe UV pour révélation ;

Instructions

- En préparation, faire la synthèse de l'aspirine et la filtration pour avoir le solide brut impur :
 - garder une fraction de produit impur pour le premier point de fusion et la CCM ;
 - recristalliser le reste en préparation, ne faire que la filtration en direct ;
 -
- Prélever la moitié du solide pour la recristallisation/filtration. Laisser sécher l'autre moitié à l'étuve.

Introduction

Après une synthèse, plusieurs produits peuvent être formés. Il peut aussi rester des réactifs si la réaction n'est pas totale. Il y a également le solvant. Cet ensemble est appelé "brut réactionnel". À partir du brut, il est alors nécessaire de séparer les différentes espèces, de les purifier au mieux, et enfin de contrôler la pureté du produit fini. Les techniques utilisées varient, notamment en fonction de la nature des produits.

Nous allons présenter et mettre en œuvre plusieurs techniques expérimentales de séparation, de purification et de contrôle de pureté dans le cas où le produit à récupérer est soit un solide, soit un liquide.

1 L'aspirine

Voir [Le Maréchal tome 2 et la leçon molécules de la santé pour le protocole détaillé](#). Obtenir en préparation le brut réactionnel (après filtration, on ne conserve que le produit solide).

1.1 Analyse du brut réactionnel

- Présenter la réaction réalisée, les espèces chimiques et les quantités utilisées.
- On peut caractériser la pureté d'un solide en mesurant son point de fusion. Si le solide n'est pas pur (i.e. c'est un mélange), la température de fusion est plus faible que celle du composé pur. [Manip](#) : Présenter le banc Köfler. On étalonne avec un composé ayant une température de fusion entre 130°C et 140°C. . Mesurer le point de fusion et constater la présence d'impuretés. Ne pas oublier de nettoyer le banc (nettoyer avec un coton imbibé d'éthanol de la zone chaude à la zone froide).

Données :

- Point de fusion de l'acide acétylsalicylique : 138°C.
- Point de fusion de l'acide salicylique : 158°C.

1.2 Purification par recristallisation

Voir [le Maréchal et leçon Molécules de la Santé pour les détails](#). Conserver une petite partie du brut réactionnel pour la CCM.

[Expliquer le principe](#) : la recristallisation est une technique de base pour purifier les solides. Elle repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans le solvant choisi. Par hypothèse, nous supposons que les impuretés sont en quantité bien plus faible que le produit à purifier. La solubilité d'un composé augmente généralement avec la température. Ainsi, on dissout le composé à purifier dans le minimum de solvant nécessaire pour le dissoudre, porté à ébullition. Par refroidissement, la solution se sature en composé à purifier (l'excédent précipite, c'est lui qu'on veut récupérer) mais les impuretés restent dissoutes.

L'idéal est d'avoir un produit insoluble à froid, soluble à chaud et des impuretés plus solubles à chaud et à froid. On met juste la quantité de solvant nécessaire pour dissoudre à chaud le solide, de sorte qu'il puisse cristalliser quasi-totalement à froid. Le processus de recristallisation étant lent, les impuretés ne sont pas piégées dans le solide et peuvent être éliminées.

1.3 Séparation liquide/solide

On doit maintenant éliminer la phase liquide (le solvant) utilisée pour la recristallisation.

[Manip](#) : [filtration sur Buchner](#). Expliquer le principe de la trompe à eau et de la filtration sous vide. Réaliser la manip en direct. Triturer le solide, laver à l'eau froide.

1.4 Contrôle de pureté

Nous avons purifié l'acide acétylsalicylique. Contrôlons son degré de pureté.

Chromatographie sur couche mince ou spectro IR

Voir le Maréchal pour la composition de l'éluant. On peut aussi ne pas la faire et la réserver au cas de l'anéthol, et parler de spectroscopie IR à la place (voir leçon Molécules de la Santé pour les spectres)

Expliquer le principe : on joue sur les différences d'affinité (polarité) entre les échantillons, la silice de la phase fixe et le solvant de la phase mobile. Ces différences se traduisent par une migration plus ou moins prononcée des échantillons le long de la plaque une fois que celle-ci a été trempée dans l'éluant (mélange de solvants dont le choix et les proportions dépendent des échantillons à analyser).

Faire quatre dépôts :

- 1 produit non recristallisé ;
- 2 produit recristallisé ;
- 3 acide acétylsalicylique pur ;
- 4 acide salicylique pur ;

Pendant que les espèces migrent, faire le point de fusion (paragraphe suivant).

Révélation à l'UV.

Déterminer le rapport frontal :

$$R_f = \frac{h}{H} \quad (1)$$

où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Point de fusion

- Refaire une mesure de point de fusion sur le banc Köfler, en repartant de l'endroit où le brut réactionnel a fondu. Conclure.

Rendement (probablement pas faisable)

Faire un calcul de rendement en pesant le produit pur :

$$\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = \frac{m_{\text{produit}}}{M_{\text{produit}}} \times \frac{M_{\text{réactif}}}{m_{\text{réactif}}}. \quad (2)$$

2 L'anéthole

Je crois qu'il vaut mieux faire la macération car j'ai le protocole. OJO dans ce cas, une fois qu'on va decanter, la phase organique se trouve en bas car le dichlorométhane est plus dense que l'eau.

L'anéthole est présent dans la badiane, le fenouil, et surtout dans l'anis. On l'utilise comme matière première dans la fabrication de liqueurs, et en médecine comme stimulant et aromatisant.

2.1 Décoction

Protocole : MT07440 pag 19

La décoction est une méthode très ancienne, qui consiste à placer la substance que l'on souhaite extraire dans de l'eau froide, que l'on porte ensuite à ébullition pour en dissoudre les constituants.

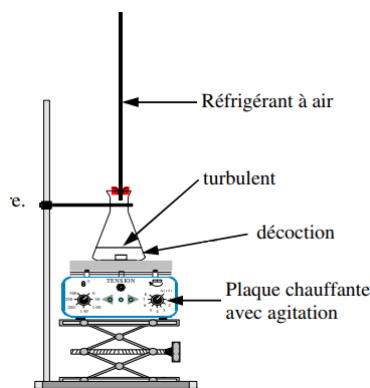
Matériel nécessaire

- erlenmeyer de 100 mL ;
- bécher de 150 mL ;
- réfrigérant à air ;
- barreau aimanté et agitateur magnétique chauffant ;
- élévateur pour montage à reflux ;
- filtre papier plissé, entonnoir de verre, tubes à essais ;
- ampoule à décanter ;
- matériel de CCM (révélation aux UV) ;
- réfractomètre.

Produits nécessaires

- 4 g d'anis étoilé broyé (décoction) ;
- cyclohexane, chlorure de sodium solide (extraction) ;
- sulfate de magnésium anhydre (séchage) ;
- dichlorométhane (CCM) ;
- anéthole dilué à 2% dans le cyclohexane (CCM) ;

Remarque : on peut aussi procéder par macération, comme proposé sur le Mesplède-Randon : on introduit l'anis étoilé en poudre dans du dichlorométhane (manipuler impérativement sous la hotte), à froid, et on met sous vive agitation pendant trente à quarante minutes. On ajoute de l'eau pour chasser l'eau de la phase organique, dans une ampoule à décanter. Le dichlorométhane étant plus dense que l'eau, la phase organique sera au bas de l'ampoule.



Protocole

- Introduire l'anis étoilé broyé dans l'ermeneyer ;
- Ajouter 20 à 30 mL d'eau chaude ;
- Adapter le réfrigérant à air selon le schéma ci-contre ;
- Chauffer à reflux 15 minutes environ, puis laisser refroidir ;
- Filtrer afin de recueillir le filtrat.

Utilité du réfrigérant à air : on recondense les vapeurs, pour ne pas perdre de l'anéthole.

2.2 Extraction liquide-liquide

- Verser le filtrat dans l'ampoule à décanter ;
- Dissoudre 3 g de chlorure de sodium ;
- Extraire avec 2 fois 3 mL de cyclohexane ;
- Recueillir dans un tube à essais à la phase organique.

Principe de l'ampoule à décanter

On joue sur la différence de solubilité entre le solvant contenant le produit à extraire et le solvant utilisé pour l'extraction. Ces deux solvants doivent être peu miscibles entre eux. On introduit d'abord le filtrat (solution aqueuse), puis le solvant d'extraction (le cyclohexane). On agite vigoureusement en dégazant de temps en temps, pour évacuer l'excédent de pression. On laisse décanter.

La phase la plus dense se trouve au bas de l'ampoule.

Ajout de chlorure de sodium

L'ajout de chlorure de sodium permet deux choses :

- l'anéthole est insoluble dans l'eau salée : on favorise son passage dans le cyclohexane ;
- l'ajout de chlorure de sodium permet de densifier la phase aqueuse.

Extractions multiples

Il vaut mieux faire deux extractions avec un volume $V/2$ de solvant plutôt qu'une seule extraction avec un volume V : on extrait davantage de produit (meilleur rendement).

2.3 Séchage

Il faut ensuite sécher la phase organique, pour éliminer les dernières traces d'eau. On utilise pour cela du sulfate de magnésium anhydre, un solide.

Protocole

- Introduire une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre dans le tube à essais ;
- Boucher. Agiter vigoureusement une bonne minute durant ;
- Bien maintenir le bouchon, une petite surpression étant susceptible de se produire ;
- Si la solution reste trouble, ou si le sulfate de magnésium semble "mouillé", rajouter une nouvelle fois un peu de sulfate et agiter à nouveau.

2.4 Filtration

On doit maintenant éliminer le sulfate de magnésium : on procède par filtration, en utilisant un entonnoir et du papier filtre plissé.

Et la séparation cyclohexane anéthole??

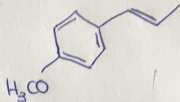
Dans le cas de la macération : il faut aussi séparer dans la phase organique le dichlorométhane et l'anéthole!! Evaporateur rotatif. Comme la Téb du dichlorométhane est de 40 deg, on peut faire un truc fait maison.

2.5 Si on fait plutôt le protocole du Mesplède, Macération

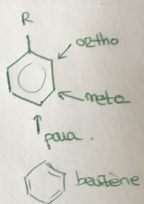
LC. 1 Extraction de l'anéthole de l'anis étoilé

Mesplède:

Anéthole:
ou (4-(3-propényl)anisole)



	M	Qtté	Téb(°C)	d	Tf(°C)	n _D
Anéthole	148,20		234,5	0,9882	243	1,56
CH ₂ Cl ₂	84,93	10+5 mL	40	1,326		1,42



Protocole:

Macération

- Avec un mortier piler 1g. d'anis étoilé, le placer dans un erlen contenant 10 mL de dichlorométhane et boucher. Sous la hotte!! racif!
- Agiter pendant 30'.
- Filtrer par gravité (car on veut récupérer le liquide)
filtrat

Filtrat contient: anéthole, dichlorométhane, impuretés?

- Transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter contenant 10 mL d'eau. Pour que les impuretés puissent se dissoudre dans l'eau?
- Récupérer la phase organique
- Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium ou magnésium anhydre SOLIDE NON? FILTER?
- Évaporation à press. réduite → élimination du dichlorométhane.

- Est-ce qu'on pourrait remplacer le dichlorométhane par un autre solvant ? OUI on peut utiliser l'acétone (également polaire aprotique). ATTENTION : l'acétone est soluble dans l'eau. Donc, l'étape de lavage de la phase organique devient impossible. On filtre donc la phase organique et fait directement une CCM. Le produit récupéré contiendra plus d'impuretés. Évaporer le solvant pour faire un calcul de rendement devient alors un peu critiquable du fait de l'impureté du produit (qu'on a mis en évidence avec la CCM)

- Dans ce protocole je comprends qu'on fait une **macération**. Après 30 minutes d'agitation on **filtre par gravité** car on veut récupérer le liquide. Le filtrat récupéré contient : de l'anéthole, dichlorométhane et je suppose que d'autres substances minoritaires.

On transvase le filtrat dans une ampoule à décanter qui contient 10 mL d'eau (le but est de faire passer les autres substances minoritaires dans l'eau ? parce que le dichlorométhane et l'anéthol ne sont pas solubles dans l'eau). OUI, il s'agit du lavage de la phase organique qui permet de la débarrasser des impuretés solubles dans l'eau.

Après on récupère la phase organique et on la sèche avec du sulfate de sodium ou magnésium (il est solide non ? Il faudra alors filtrer après pour l'éliminer ? OUI). Finalement on fait une évaporation à pression réduite afin d'éliminer le dichlorométhane. OUI

2.6 Contrôle de pureté

Chromatographie

On procède par CCM. La plaque est préparée avec 2 dépôts :

- un premier dépôt avec le filtrat,
- le second avec l'huile essentielle d'anéthole du commerce diluée à 2% dans le cyclohexane (2 gouttes dans 5 mL).

L'éluant utilisé pour le développement est le dichlorométhane (3 à 4 mL). Révéler aux UV.

Déterminer le rapport frontal :

$$R_f = \frac{h}{H} \quad (3)$$

où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Réfractométrie

On mesure l'indice de réfraction (l'indice de l'anéthole va de 1.5590 à 1.5620). Cette mesure nous permet d'identifier la nature du produit et de contrôler sa pureté.

<https://www.fishersci.fr/shop/products/trans-anethole-99-acros-organics-3/10149931>

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/le-refractometre-916>

Conclusion

On aurait pu parler d'un grand nombre d'autres techniques d'extraction, utilisées par exemple en parfumerie :

- **l'hydrodistillation** consiste à chauffer un mélange d'eau et de substances organiques. Le mélange se vaporise et s'enrichit en composés les moins volatils (on ne peut pas toujours atteindre une composition de 100%, s'il y a un azéotrope). Ces vapeurs sont recondensées dans un réfrigérant puis récupérées pour la suite du traitement. Le liquide récupéré, appelé distillat, est constitué de deux phases : **l'huile essentielle** (la phase organique) qui contient la majorité des composés odorants (car ils sont de nature organique) et **l'eau aromatique** (la phase aqueuse,), qui en contient peu ;
- **l'entraînement à la vapeur** repose sur un principe similaire à ceci près que le produit organique n'est pas chauffé directement : on envoie de la vapeur d'eau à son contact ;
- **l'enfleurage**, reposant sur le pouvoir d'absorption d'une huile essentielle par les corps gras (à chaud ou à froid). Ce procédé permet de traiter les fleurs fragiles dont l'odeur ne survit pas à une élévation de la température. Le processus dure plusieurs mois.
- la macération (ou la décoction), selon le protocole choisi pour l'anéthole.