

Chapitre I

La recristallisation

1. Principe

La recristallisation est une méthode de purification. Cette technique consiste à isoler un produit voulu à partir d'un mélange. En effet, quand des composés organiques sont isolés à la fin d'une réaction, ils sont rarement purs. Généralement, ils sont contaminés par des quantités plus ou moins importantes d'autres composés qui peuvent contenir : du produit de départ n'ayant pas réagi, un ou plusieurs produits secondaires qui sont souvent qualifiés d'impuretés.

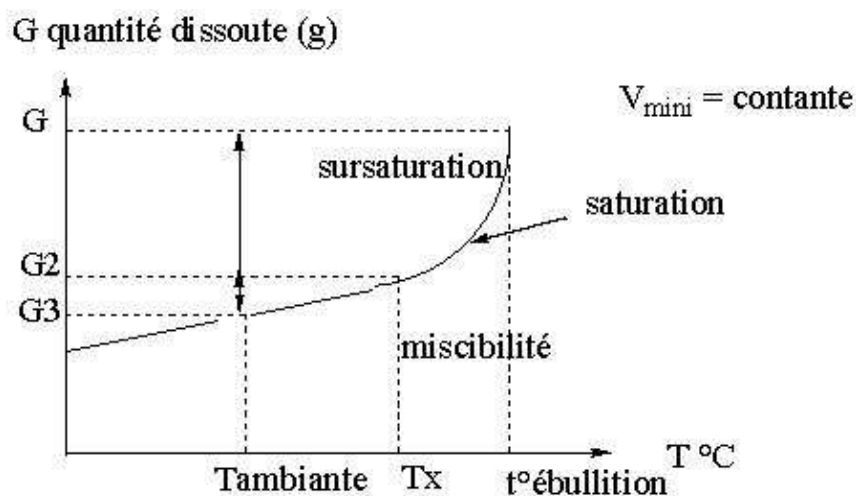
Pour cela, on joue sur les différences de solubilité des différents constituants du mélange. Le but est d'obtenir une solution sursaturée par dissolution des produits et des impuretés dans un ou plusieurs solvants. La quantité de produit qui cristallise correspond à la sursaturation. Pour obtenir la sursaturation, il faut dissoudre les produits dans un minimum de solvant. Deux cas peuvent alors se présenter, selon que les produits à isoler sont stables à haute température ou instables à haute température.

2. En théorie

2.1. Stabilité des produits à haute température

Lorsque les produits sont stables à haute température, on augmente la température jusqu'à dissolution complète (G) dans le solvant (V_{mini}), puis on laisse diminuer la température jusqu'à la température ambiante (T_A).

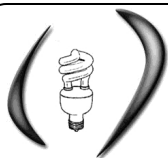
A température ambiante, le volume minimum est constant, il y a sursaturation : G3 est la quantité toujours soluble et G-G3 correspond à la quantité qui cristallise (Graphique 1 : sursaturation obtenue en augmentant la température.).



Graphique 1 : sursaturation obtenue en augmentant la température.

Si on se place à T_x : la quantité soluble G_2 est inférieure à celle de G . $G_2 - G_3$ cristallise. Toutefois, G_2 est inférieure à G (dissolution complète) : l'efficacité de la cristallisation est moins bonne à une température plus basse que la température d'ébullition du solvant.

Le refroidissement doit être le plus lent possible, sinon les cristaux peuvent ne pas avoir le temps de se former ou croître trop rapidement et peuvent retenir les impuretés.



D'une manière générale, pour toutes les techniques de cristallisation, l'attente est le plus grand atout pour réussir ce processus délicat.



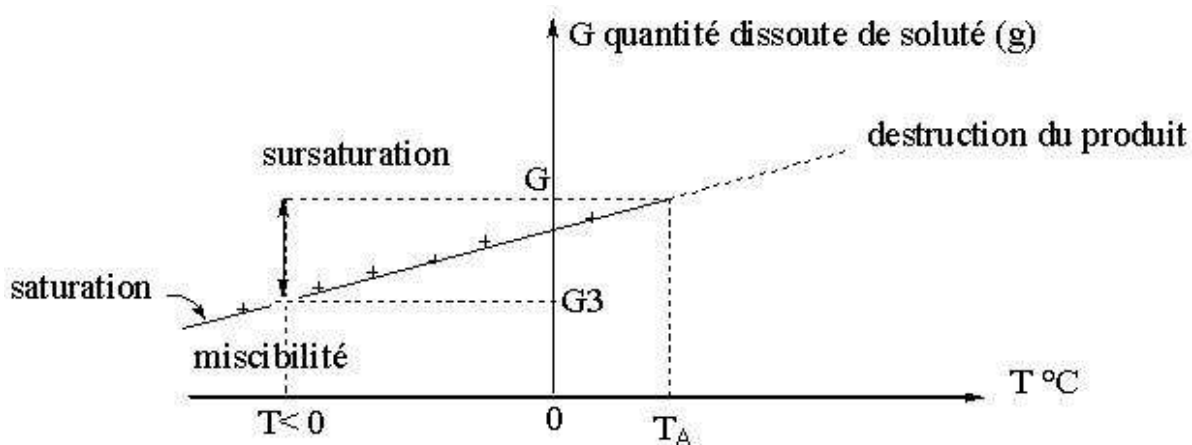
Généralement, la recristallisation est renouvelée jusqu'à l'obtention d'un point de fusion constant du produit.

2.2. Instabilité des produits à haute température

2.2.1. On joue sur la température décroissante

L'intégralité du produit est dissoute (G) dans un minimum de solvant à température ambiante (T_A). Le volume minimum de dissolution est plus important à température ambiante qu'à chaud, mais à une température supérieure, le produit a des risques de s'abîmer.

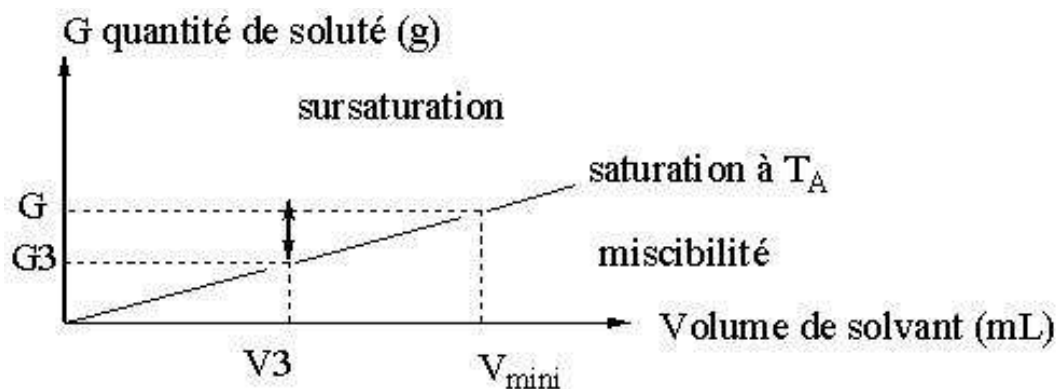
Lorsque la solution est refroidie jusqu'à une température inférieure à $0\text{ }^\circ\text{C}$, seule la quantité G_3 reste soluble : il y a sursaturation. $G - G_3$ correspond à la quantité qui cristallise (Graphique 2 : sursaturation obtenue en diminuant la température.)



Graphique 2 : sursaturation obtenue en diminuant la température.

2.2.2. On joue sur le volume de la solution

L'intégralité du produit est dissoute (G) dans un minimum de solvant à température ambiante (T_A). Lorsque la solution est concentrée sous vide d'un volume V_{mini} à V_3 , à température ambiante, seule la quantité G_3 reste soluble : il y a sursaturation. $G-G_3$ correspond à la quantité qui cristallise (Graphique 3 : sursaturation obtenue en diminuant le volume de solvant.).



Graphique 3 : sursaturation obtenue en diminuant le volume de solvant.

3. Choix du solvant de cristallisation

Le choix du solvant est important et délicat à faire. Pour cela, on peut rechercher dans la littérature le solvant concernant des produits voisins ou effectuer des essais de solubilité sur de petites quantités.

Les solvants à point d'ébullition élevé, mais facilement évaporables sont de bons solvants de recristallisation. Le solvant choisi ne doit réagir ni avec le produit à recristalliser ni avec les impuretés présentes.

La solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et très faible dans le solvant froid. En revanche, les impuretés doivent être solubles dans le solvant froid ou pouvoir être éliminées à chaud.

La température d'ébullition du solvant doit être inférieure à la température de fusion du solide à recristalliser, sinon il apparaît une huile constituée du produit sous forme liquide et la cristallisation n'est pas possible.

4. Techniques de la recristallisation

4.1. Recristallisation à chaud à un solvant

4.1.1. Mise en solution à chaud

Les produits doivent être stables à haute température. Ils sont dissous dans un minimum de solvant à chaud. Pour cela, on augmente la température jusqu'au point d'ébullition (1). La quantité de solvant est alors ajustée, en dehors de la plaque chauffante (2), jusqu'à dissolution complète (Schéma 1 : recristallisation à chaud à un solvant.).

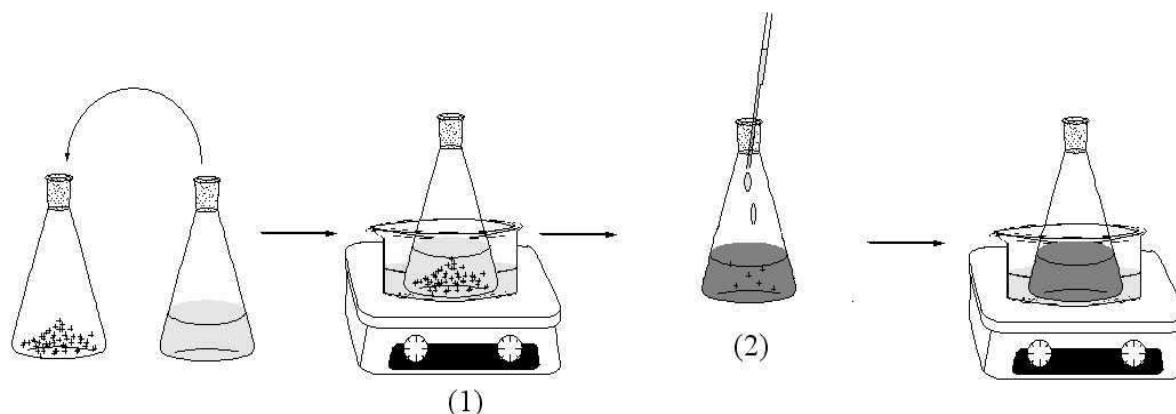


Schéma 1 : recristallisation à chaud à un solvant.

4.1.2. Filtration

La filtration permet d'éliminer les impuretés insolubles. Celle-ci, de même que le rinçage, sont effectués à chaud pour éviter un refroidissement brutal du solvant et une cristallisation trop rapide (Schéma 2 : filtration à chaud.). Suivant les produits à purifier et le solvant de recristallisation, il est possible d'utiliser à cette étape du charbon activé. Le charbon a deux caractéristiques principales : il capte les particules en suspension et possède une forte affinité pour les molécules colorées. Du fait de sa grande surface spécifique une pointe de spatule est généralement suffisante pour traiter de grandes quantités (grammes) de produit. Toutefois, la filtration est plus délicate : l'utilisation de deux papiers filtres enchâssés est conseillée.

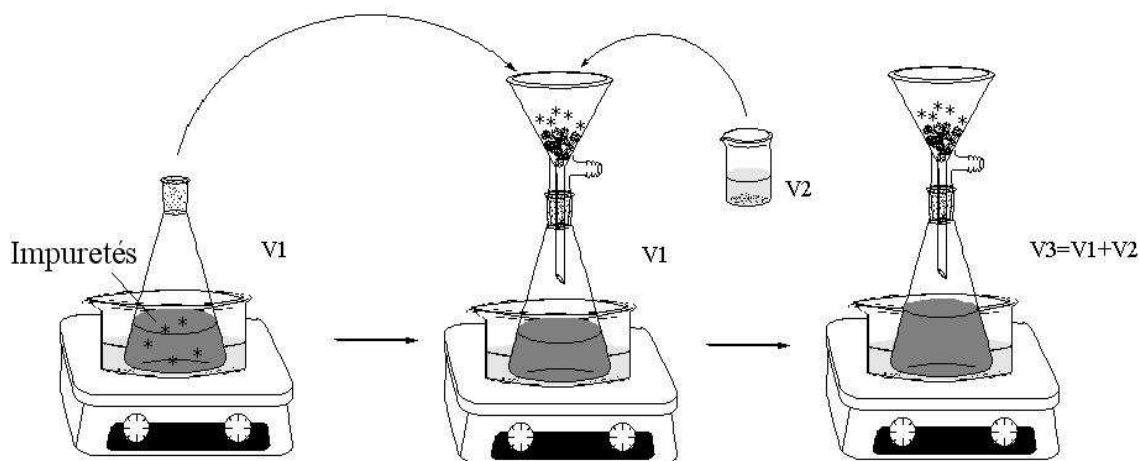


Schéma 2 : filtration à chaud.



Lors d'une filtration, penser toujours à surélever l'entonnoir pour permettre la sortie de l'air déplacé par l'entrée de liquide. Le filtrat s'écoule ainsi bien plus facilement. Utiliser une pince pour soulever l'entonnoir pour les filtrations à chaud.

4.1.3. Concentration

Le rinçage (V_2) entraîne une augmentation de volume ($V_3=V_1+V_2$). Il y a alors trop de solvant pour effectuer la cristallisation. Il est donc nécessaire de concentrer jusqu'au retour au volume initial (V_1).

4.1.4. Refroidissement

Lorsque tous les cristaux sont dissous, il faut boucher l'erenmeyer (de façon non hermétique) et le déposer soit sur une planche en bois, soit dans une boîte contenant du coton pour laisser aux cristaux le temps de se former. En refroidissant, il se forme une quantité de cristaux correspondant à la quantité de produit en sursaturation (Schéma 3 : cristallisation à froid.).

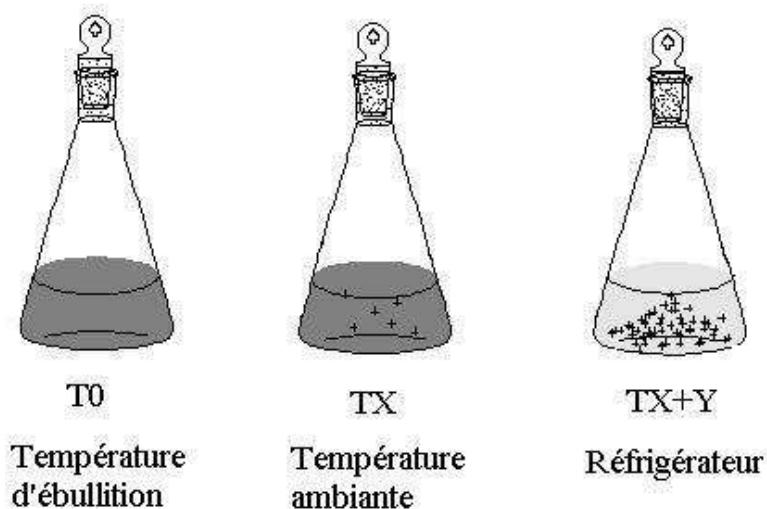


Schéma 3 : cristallisation à froid.



Lorsque la cristallisation ne s'est pas faite et que l'on possède déjà des cristaux du produit voulu, on peut en déposer délicatement à la surface du solvant à température ambiante. Ceci aide généralement à déclencher le processus : on *ensemence*.

4.1.5. Collecte de cristaux

Les cristaux sont déposés sur Büchner ou sur le verre fritté et la solution est filtrée sous vide (1). Les cristaux restant dans l'erenmeyer sont récupérés à l'aide du filtrat et déposés de nouveau sur le verre fritté (2) (Schéma 4 : filtration des cristaux.).

Le résidu est lavé de ses impuretés avec le minimum possible de solvant pur et froid (3). Pour cela, les cristaux sont mis en suspension, puis filtrés et séchés sous vide (en évitant de trop triturer pour ne pas les briser).

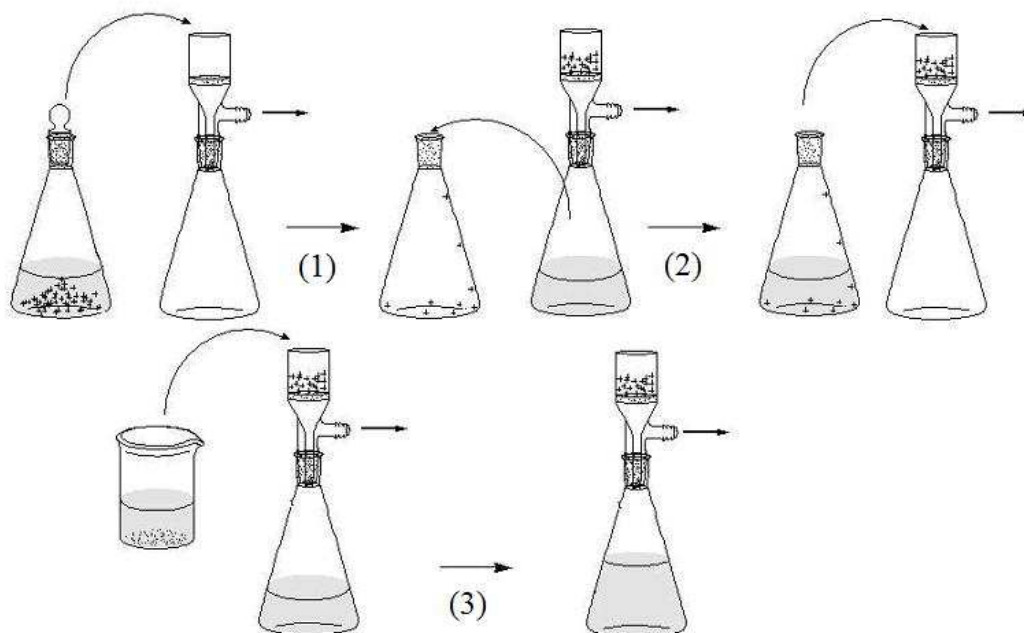


Schéma 4 : filtration des cristaux.



Afin de verser une solution d'un récipient à un autre, délicatement et sans en perdre sur l'extérieur du contenant, il suffit de verser le liquide le long d'une baguette en verre. Cette dernière doit évidemment être lavée avec le même solvant pour éviter toute perte de produit.

4.2. Recristallisation à chaud à deux solvants

La technique de recristallisation à chaud à deux solvants fait appel à un *bon* solvant : celui où le produit peut se dissoudre à chaud et un second solvant dans lequel il n'est pas soluble et que l'on appelle *mauvais* solvant.

4.2.1. Mise en solution à chaud dans le bon solvant

Les produits sont mis en suspension dans le *bon* solvant (Schéma 5 : recristallisation à chaud à deux solvants.). Le mélange est porté à ébullition jusqu'à dissolution du produit (1) et les impuretés sont filtrées à chaud (2). Après concentration du volume (3), le *mauvais* solvant est ajouté jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant (4). La solution est de nouveau portée à ébullition (5). Lorsque la solution est limpide, le chauffage est stoppé : la solution refroidit lentement. Après un certain laps de temps, les cristaux se forment (6).



Dans toutes les techniques de recristallisation, on récupère toujours moins de cristaux que la quantité totale de produit. En effet, il reste toujours du produit dissous.

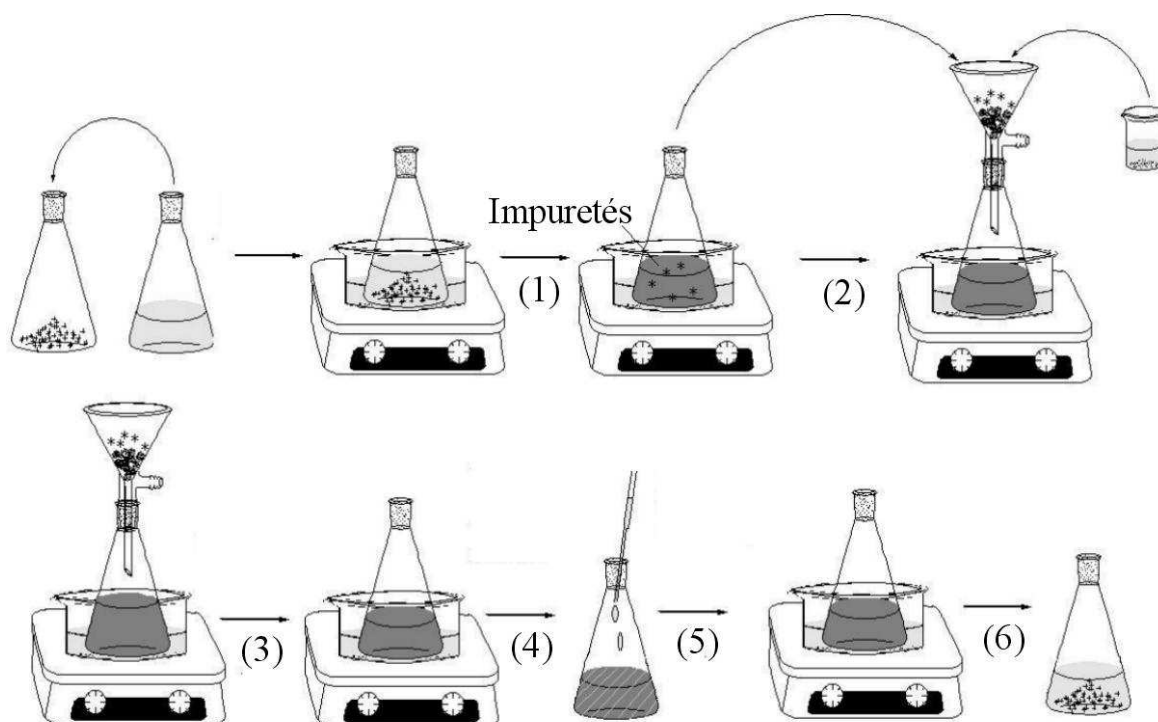


Schéma 5 : recristallisation à chaud à deux solvants.

4.2.2. Autre méthode à chaud avec deux solvants

Les produits sont mis en suspension dans le *mauvais* solvant (1) (Schéma 6 : recristallisation à chaud à deux solvants.). Le mélange est porté à ébullition (2) et le *bon* solvant est ajouté (3). Le produit se dissout et les impuretés sont filtrées à chaud (4). Après concentration du volume (5), la solution est lentement refroidie et les cristaux se forment.

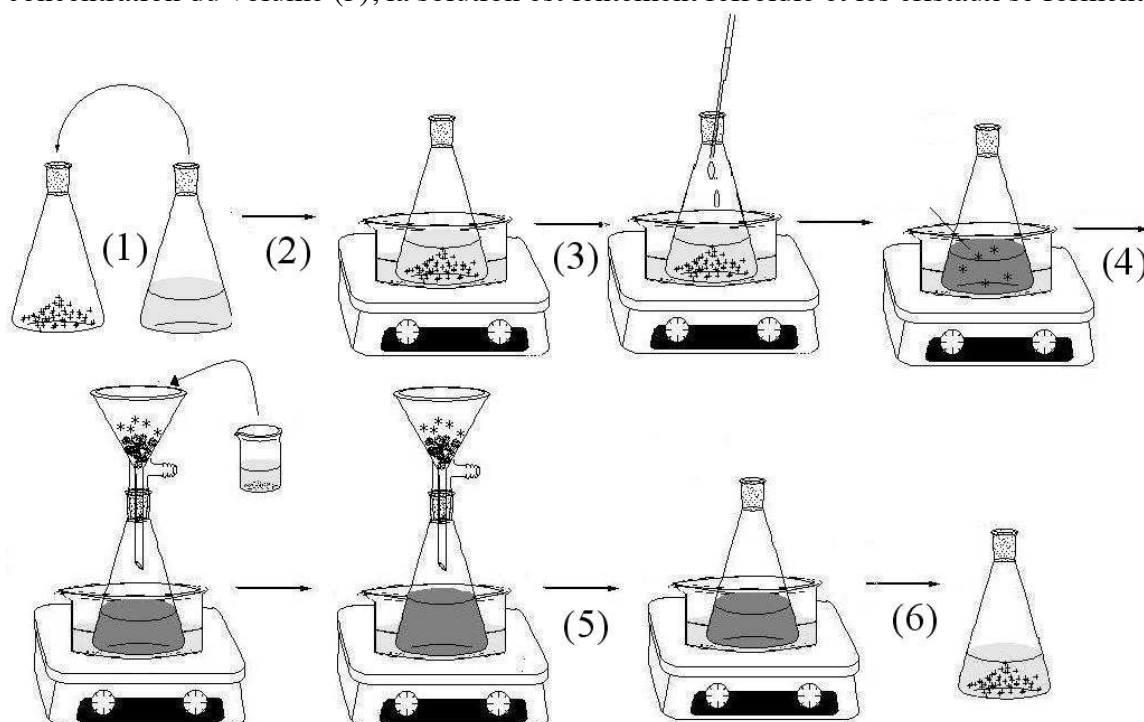


Schéma 6 : recristallisation à chaud à deux solvants.

4.3. Recristallisation à température ambiante ou à froid

La technique de recristallisation à température ambiante ou à froid s'applique aux produits qui sont instables à haute température.

4.3.1. Recristallisation à un solvant

Les produits sont dissous dans un minimum de solvant à température ambiante (1). Seules, les impuretés ne se dissolvent pas et sont filtrées (2). Après concentration du volume (3), la solution est mise au réfrigérateur et le produit cristallise (4) (Schéma 7 : recristallisation à TA puis à froid à un solvant.).

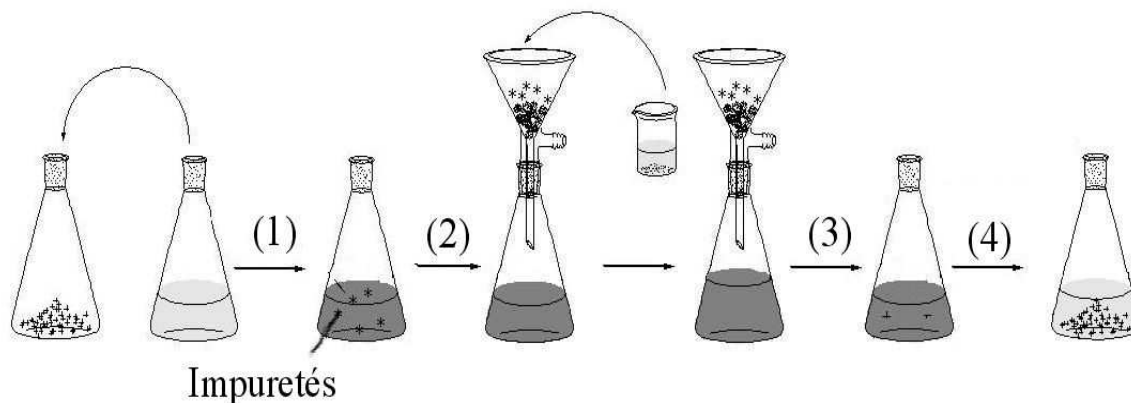


Schéma 7 : recristallisation à T_A puis à froid à un solvant.

Il est possible d'utiliser le même processus, mais en mettant un capillaire de sortie dans le bouchon (Schéma 8 : recristallisation à TA à un solvant.). Par diffusion lente du solvant (1), il y a un phénomène d'évaporation qui, en réduisant le volume, permet la cristallisation à température ambiante.

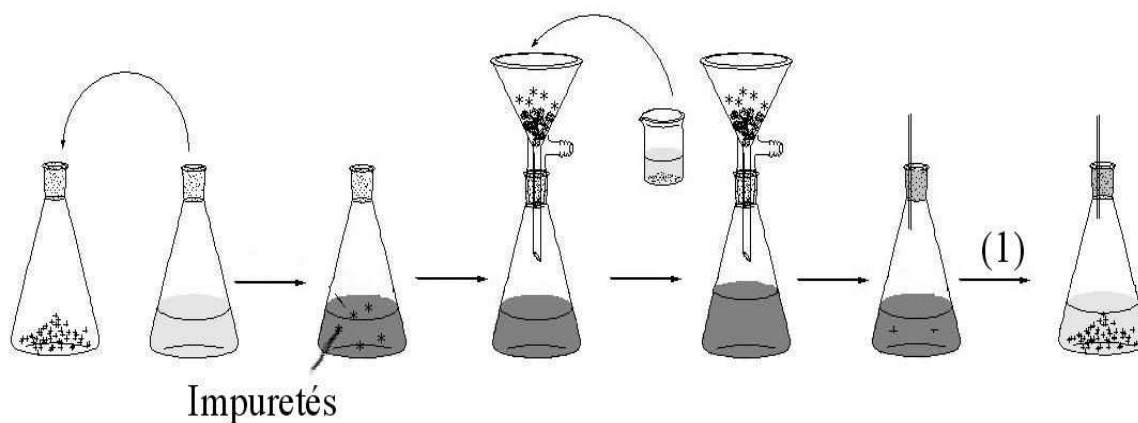


Schéma 8 : recristallisation à T_A à un solvant.

4.3.2. Recristallisation à deux solvants

Exemple 1 : voir le premier cas à chaud pour deux solvants.

Il s'agit du même principe à une exception près : le *bon* solvant doit pouvoir dissoudre le produit à température ambiante et toutes les opérations ont lieu à température ambiante (au maximum).