

## PARTIE 3 : Réactions acido-basiques et organiques

### TP 21

### La chimie des stéréoisomères

### Comment distinguer deux diastéréoisomères ?

**Objectif :** Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.

L'acide fumarique existe à l'état naturel, présent dans la plupart des fruits et dans de nombreux légumes (fumarica). On rencontre ses sels dans plusieurs cycles biochimiques comme dans celui de l'acide citrique et celui de l'urée. Ce composé présent naturellement dans la peau est utilisé dans le traitement nutritionnel du psoriasis. L'acide fumarique est utilisé également comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant.

L'acide maléique est préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui même obtenu par oxydation du benzène ou du butane). Son isomérisation photochimique conduit à l'acide fumarique (cf 1<sup>ère</sup> S). L'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents.

#### Document 1 : Acide but-2-ène-1,4-dioïque

Cette molécule présente une isomérie Z/E, voici quelques caractéristiques de ces deux acides :

Nom	Acide (E) - but-2-ène-1,4-dioïque	Acide (Z) - but-2-ène-1,4-dioïque
Nom usuel	Acide fumarique	Acide maléique
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L <sup>-1</sup> )	6,3	780
Sécurité	Irritant	Toxique et irritant

#### Document 2 : Produits et matériel à disposition

- solution aqueuse d'acide fumarique de concentration en soluté apporté  $c_F = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution aqueuse d'acide maléique de concentration en soluté apporté  $c_M = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$
- acide fumarique solide et acide maléique solide
- banc Köfler
- pHmètre étalonné
- système de filtration (entonnoir + filtre)
- agitateur magnétique
- cuve de chromatographie, plaque et lampe UV
- éluant (mélange éthanol/eau/ammoniaque en proportions 80/16/4)
- bec électrique (plaque chauffante)
- le matériel usuel de laboratoire...

#### Document 3 : Banc Köfler

Le banc Köfler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque.



#### Précautions :

Le banc Köfler est constitué d'une plaque chauffante, il est donc impératif de le **manipuler sans gants**. En effet, un contact, même furtif, des gants en latex avec la partie chaude de la plaque peut les faire fondre sur la peau et provoquer des brûlures importantes.

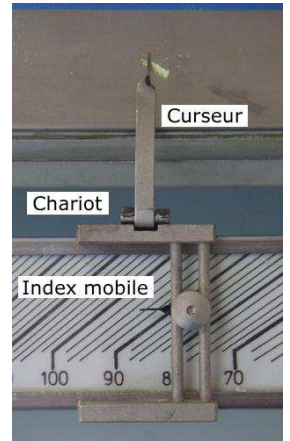
De plus, il doit être placé **loin des solvants volatils et inflammables**.

### Étalonnage :

On utilise des solides étalons fournis par le constructeur.

On déplace horizontalement le **chariot** jusqu'à ce que le **curseur** soit à la frontière entre solide et liquide. Puis on déplace verticalement l'**index mobile** jusqu'à ce qu'il indique la température de fusion de l'étalon. On ne déplace cet index que lors d'un étalonnage. Il reste fixe pendant une mesure.

On nettoie la plaque en deux temps : on déplace d'abord le liquide et le résidu solide vers la zone froide puis vers l'extérieur du banc avec un coton sec. Ensuite, on nettoie la surface parcourue lors de la mesure avec un coton imbibé d'une faible quantité d'éthanol.



### Mesure :

Pour effectuer la mesure, on commence par déposer une pointe de spatule de solide sec et finement broyé dans une zone de température inférieure à sa température de fusion. Si celle-ci est inconnue, on dépose le solide à l'extrémité froide de la plaque. On commence alors à déplacer le solide vers la zone chaude. Pour cela on utilise la pointe de la petite spatule fournie avec le banc. Il faut que le déplacement du solide soit assez lent pour laisser à l'équilibre thermique, entre le solide et la plaque, le temps de s'établir. On repère la température de fusion à l'apparition de la première goutte de liquide. On la relève en déplaçant horizontalement le **chariot** jusqu'à ce que le **curseur** soit à la frontière entre solide et liquide. La température de fusion est alors indiquée par l'**index mobile**.

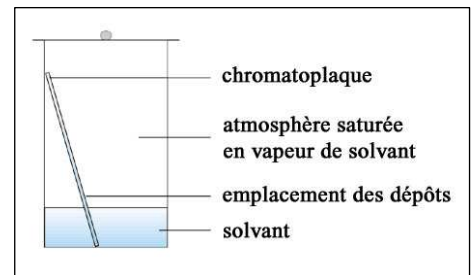
## Document 4 : Chromatographie sur couche mince

### Mise en place du matériel

On verse l'éluant dans la cuve à chromatographie, afin d'avoir un demi-centimètre d'éluant au fond de celle-ci. On referme la cuve afin de laisser le temps à l'équilibre liquide/vapeur d'être atteint.

On trace un trait au crayon de papier à environ 1,5 cm du bas de la plaque, sans appuyer et sans y laisser ses empreintes. Ce trait est appelé ligne de dépôt.

On dépose à l'aide d'un capillaire les espèces à séparer et les espèces témoins, diluées dans un solvant, si possible identique à l'éluant, au niveau de la ligne de dépôt en réalisant des dépôts séparés le plus possible entre eux et du bord de la plaque. Il est important de ne pas appuyer le capillaire sur la plaque afin de ne pas la creuser.



### Élution :

Une fois le dépôt réalisé, il suffit de placer la plaque dans la cuve et d'observer la montée de l'éluant.

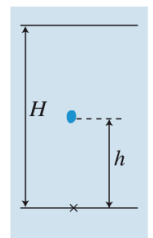
Lorsque le front de solvant arrive à près du haut de la plaque, on la retire et on repère immédiatement par un trait ce front, afin d'indiquer l'endroit où l'éluant est parvenu. Ce trait s'appelle front de solvant.

### Révélation et exploitation :

Si nécessaire révéler la plaque à l'aide d'une lampe UV. Attention de ne pas regarder directement la lumière d'une lampe UV. Entourer les taches au crayon.

Mesurer la hauteur parcourue par le solvant entre les deux traits repérés sur la plaque. On la note H.

Mesurer la hauteur parcourue par la tache, entre la ligne de dépôt et la hauteur finale. On la note h.



On définit le rapport frontal  $R_f$  d'une espèce chimique pour un éluant considéré :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par l'espèce chimique}}{\text{distance parcourue par l'éluant}} = \frac{h}{H} \quad R_f \text{ est une grandeur sans unité}$$

Deux corps présentant le même rapport frontal  $R_f$  sur un même chromatogramme sont identiques, ainsi les constituants d'un mélange peuvent être identifiés par comparaison de leurs déplacements (ou  $R_f$ ) à ceux d'autres corps purs connus.

## MANIPULATION 1 : Étude de quelques caractéristiques physiques

### S'APPROPRIER :

1. Représenter la formule topologique de l'acide fumarique et celle de l'acide maléique

Quel type de stéréoisomérisation lie ces deux acides ?

.....

.....

.....

.....

2. Proposer deux protocoles, l'un permettant de comparer la température de fusion des deux acides et l'autre leur acidité à partir du matériel à disposition.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Proposer un protocole permettant de vérifier la différence de solubilité des deux acides.

.....

.....

.....

.....

.....


.....

.....

.....

.....

.....

<b>APPEL N°1</b> 	<b>Appeler le professeur pour lui présenter vos protocoles ou en cas de difficulté</b>
---	--





