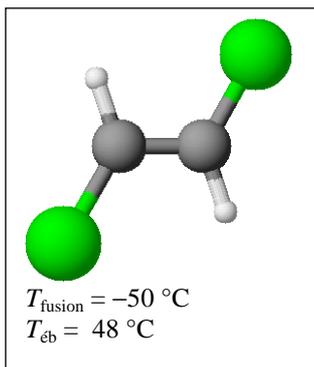
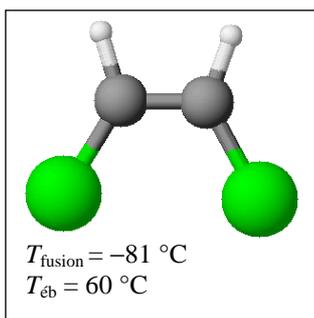


EXERCICE RÉSOLU 2

Séparer des stéréoisomères

Énoncé

Lors d'une synthèse chimique, on aboutit souvent à un mélange de stéréoisomères. Les différentes formes ont parfois des usages différents et le chimiste est amené à envisager de séparer les isomères produits.



1. Étude d'un exemple de séparation de diastéréoisomères dont certaines propriétés physiques et chimiques peuvent être différentes.

a. Écrire les formules développées des deux isomères du 1,2-dichloroéthène correspondant aux modèles représentés ci-contre.

b. Au vu des propriétés de chacun des modèles, proposer, décrire et schématiser une technique pour séparer un mélange de ces deux isomères.

2. Séparation de deux énantiomères dont les propriétés physiques et chimiques sont quasiment identiques mais dont la réactivité en présence de catalyseurs biologiques (par exemple les enzymes) est parfois spécifique.

a. Certains enzymes, catalyseurs chiraux, ne sont constitués que d'acides aminés.

Donner la représentation de Cram d'un acide aminé, l'alanine, dont la formule est : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$. Justifier son caractère chiral.

b. En quoi le caractère chiral d'un catalyseur peut-il favoriser la transformation d'un seul énantiomère d'un mélange racémique ?

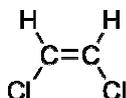
c. Imaginer une méthode grâce à laquelle un enzyme permettrait d'isoler un énantiomère à partir d'un mélange racémique.

Une solution

1. a. L'existence de deux diastéréoisomères est liée à l'absence de libre rotation autour de la double liaison $\text{C} = \text{C}$.

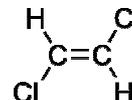
Connaissances

Retrouver les diastéréoisomères (1) et (2) dans le cas de molécules présentant une liaison $\text{C} = \text{C}$.



(1)

(les H sont d'un même côté de la $\text{C} = \text{C}$).



(2)

(les H sont de part et d'autre de la $\text{C} = \text{C}$).

Proposer un protocole expérimental

Exploiter les propriétés physiques distinctives pour aboutir à l'objectif de séparation demandé.

b. Le mélange est liquide à la température ambiante ; les deux isomères n'ont pas les mêmes températures de changement d'état.

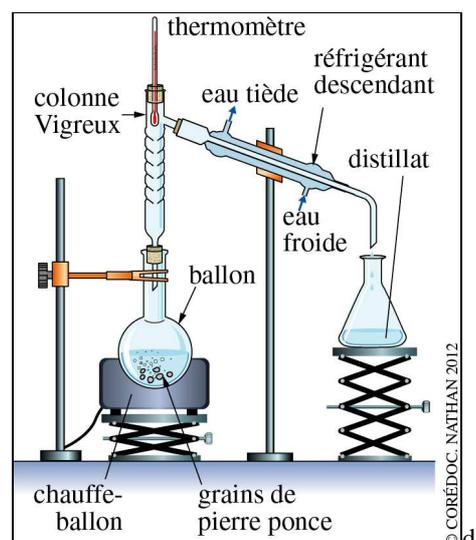
On pourrait envisager de le refroidir : les premiers cristaux à apparaître à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ seront formés de l'isomère (2), le liquide non solidifié sera constitué de l'isomère (1). Mais cette technique nécessite de descendre à des températures très basses et difficilement accessibles.

La différence de température d'ébullition permettra de séparer les isomères par une distillation fractionnée.

Fractions recueillies :

$T < 50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ l'isomère (2) ;

$T > 55\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ l'isomère (1).



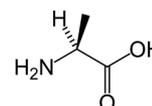
Schématiser

Retrouver le schéma de la distillation fractionnée présenté en 1^{re} S (voir schéma ci-contre).

Connaissances

Il faut connaître la représentation de Cram, la caractéristique d'une molécule chirale et la définition d'un atome de carbone asymétrique.

2. a. Représentation de Cram de l'alanine :



Raisonner

Faire le lien entre les différentes informations du texte et proposer une méthode.

Cette molécule est chirale car elle possède un atome de carbone asymétrique (atome de carbone tétraédrique lié à quatre groupes différents).

b. Le catalyseur chiral présente des sites actifs qui n'interagissent qu'avec un seul des deux énantiomères.

c. On peut imaginer faire agir, sur le mélange racémique, un réactif en présence d'un catalyseur qui accélèrera la transformation d'un seul des énantiomères. Après élimination du produit de la transformation et de l'enzyme, le milieu ne contient que l'isomère n'ayant pas réagi (on le dit « énantio-pur »).