

Résolution de l'acide (\pm) phénylsuccinique par la ($-$) proline

par Jean Michel TOLEDANO

67000 Strasbourg

jm.tole@wanadoo.fr

RÉSUMÉ

Il est proposé la résolution de l'acide (\pm) phénylsuccinique par réaction avec la L ($-$) proline. La réaction acide base entre ces composés conduit à un sel qui précipite, après filtration l'acide de départ est récupéré par hydrolyse du sel. La séparation entre les énantiomères est assurée par une différence de vitesse de réaction avec la proline : la réaction est arrêtée alors qu'un seul des deux énantiomère a réagi. L'article se conclut par une analyse cinétique théorique afin de rendre compte des proportions initiales des réactifs. Cette manipulation s'adresse tant aux élèves de terminale qu'aux étudiants de CPGE, DEUG ou BTS.

1. INTRODUCTION

Il est proposé une résolution de l'acide phénylsuccinique (**1**) par avec la proline (**2**). On utilise une réaction acide-base qui peut être proposée à tous les niveaux de la terminale au DEUG. Le mode opératoire fait intervenir un chauffage à reflux, une filtration sur Büchner, une recristallisation et la mesure d'un pouvoir rotatoire. Dans une seconde partie nous essaierons d'expliquer la méthode de séparation cinétique ici mise en jeu.

2. PRINCIPE

L'acide phénylsuccinique (**1**) réagit avec la proline (**2**) pour donner les sels (**3**) et (**4**) :

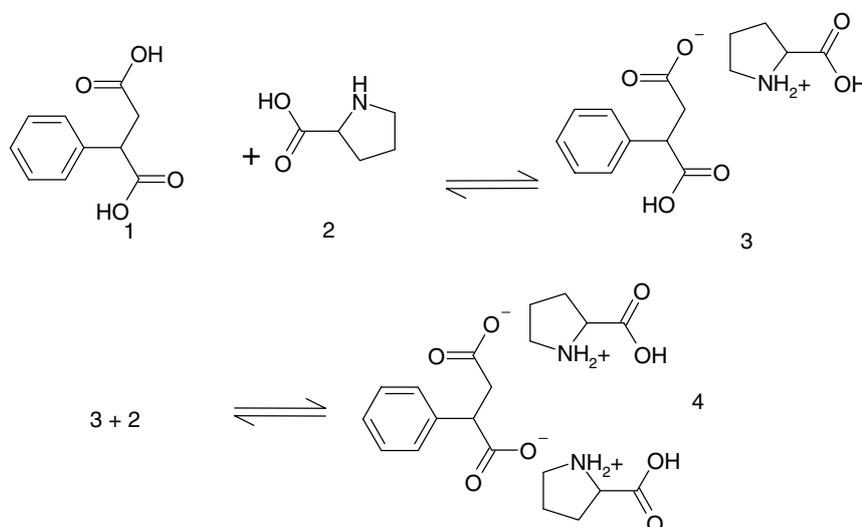


Figure 1 : Réaction de l'acide phénylsuccinique avec la proline.

On se propose, partant d'un mélange racémique d'acide phénylsuccinique, de séparer les deux énantiomères en utilisant la (-) proline ; à partir de ce mélange on obtient des sels diastéréoisomères dont on exploitera la différence de solubilité et de vitesses de formation pour les séparer par simple filtration. L'acide phénylsuccinique optiquement pur sera régénéré par traitement à l'acide chlorhydrique concentré.

Plus précisément on constate que l'acide (-) phénylsuccinique donne le sel **(3)** alors que l'acide (+) phénylsuccinique donne le sel **(4)** ce qui permet de comprendre la possibilité de séparation. La raison de cette différence de comportement est sans doute d'origine cinétique (voir ci-dessous). Les sels n'ont pas la même solubilité et on peut les séparer par filtration.

3. MODE OPÉRATOIRE

3.1. Formation des sels

Dans un ballon de 200 mL, muni d'un réfrigérant, on place 1,95 g (0,01 mole) d'acide (\pm) phénylsuccinique, 1,15 g (0,012 mole) de (-) proline et 60 mL d'alcool isopropylique (propan-2-ol) ; mettre deux ou trois grains de pierre ponce et porter à reflux pendant quarante minutes. Laisser refroidir pendant une demi-heure en agitant. Le sel **(4)** précipite, filtrer sur Büchner, rincer le filtrat avec deux fois 15 mL d'acétone et laisser sécher le solide sur papier filtre. Pendant ce temps évaporer le filtrat du Büchner et recueillir le sel **(3)** (mélangé aux réactifs restants). Si les solides sont bien secs on pourra peser et prendre le point de fusion.

Si l'on désire séparer **(3)** complètement des produits initiaux on opère ainsi : dissoudre le résidu dans 40 mL d'éthanol absolu, ajouter 0,40 g de proline et agiter à température ambiante pendant une demi-heure, on forme ainsi **(4)** que l'on traite comme précédemment.

3.2. Hydrolyse des sels

Chacun des deux solides sera séparément traité de la même manière. On ajoute au solide 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et on maintient sous agitation dans un bain de glace pendant trois quarts d'heure, on filtre et le solide est lavé avec deux fois 5 mL d'eau froide. Ensuite recristalliser dans l'eau, sécher entre deux feuilles de papier filtre, peser, prendre le point de fusion et le pouvoir rotatoire.

4. RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

On peut choisir afin de diminuer le temps de manipulation de ne pas sécher les produits après la première étape et de passer de suite à l'hydrolyse. Pour **(4)** on trouve dans la littérature : $T_{eb} = 160-161^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = +13,5^{\circ}$ (1,00 mol.L⁻¹, méthanol).

Après hydrolyse on obtient 0,50 g d'acide (+) phénylsuccinique **(1)** (50 %) de point d'ébullition 180 °C (littérature : 185-186 °C) et de $[\alpha]_D = +170^{\circ}$ (3 mol.L⁻¹, acétone) en accord avec la littérature ($[\alpha]_D = +171^{\circ}$ (4 mol.L⁻¹, acétone). Le rendement en acide (-) phénylsuccinique est un peu supérieur (55 %).

En classe selon l'habileté des élèves à filtrer, recristalliser les rendements peuvent être plus ou moins bons (quand ce n'est pas franchement catastrophiques...). Ce sur quoi il me paraît important d'insister c'est que partant d'un produit optiquement inactif et dont ils mesurent le point de fusion les élèves aboutissent à deux produits de points de fusion

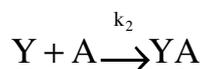
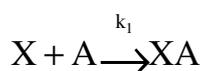
égaux au point de fusion du produit de départ, optiquement actifs, et de pouvoir rotatoire opposés.

5. DISCUSSION THÉORIQUE DU MODE OPÉRATOIRE

Pour former le sel (4) on devrait mettre deux fois plus de proline que d'acide phényl-succinique, on remarque que le rapport des quantités est de 1,2 je me suis demandé d'où venait ce chiffre et voici une tentative d'explication.

Pour simplifier je suppose qu'il y a une seule réaction et non pas deux comme dans notre expérience, cela ne change pas grand chose.

Soient deux molécules énantiomères X et Y réagissant avec un molécule chirale A avec des constantes de vitesses différentes.



On pose $\frac{k_2}{k_1} = r$, avec $r > 1$ par exemple. Initialement X et Y forment un mélange

racémique et leur concentration initiale commune vaut 1 (en unités arbitraires), la concentration initiale de A vaut a. À un instant t on appelle x (respectivement y) la concentration en XA (respectivement YA) ; on a alors :

$$[X] = 1 - x, [Y] = 1 - y, [A] = a - (x + y)$$

Les équations de vitesses s'écrivent :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x)(a-(x+y))$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(1-y)(a-(x+y))$$

D'où :

$$\frac{dy}{dx} = r \frac{(1-y)}{(1-x)}$$

Soit :

$$(1-y) = (1-x)^r.$$

On peut tracer $y = f(x)$ pour différentes valeurs de r (ici $r = 2, 10, 20, 50$) ou mieux, les courbes $y - x$ en fonction de x :

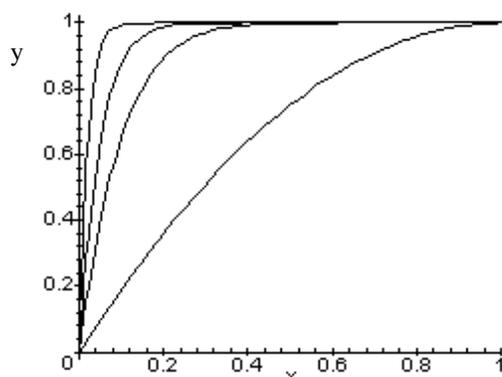


Figure 2 : $y = f(x)$ pour différentes valeurs de r (la courbe la plus basse correspond à $r = 2$).

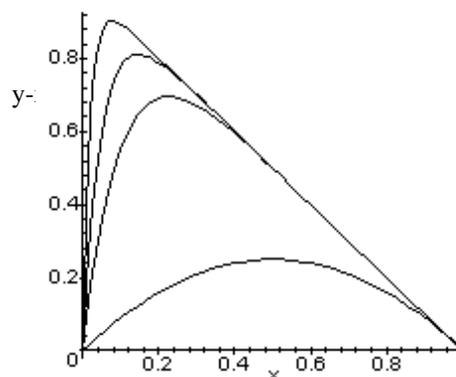


Figure 3 : $y - x = g(x)$.

Les courbes de la figure 3 montrent bien qu'il existe une valeur x_m telle que la différence des concentrations soit maximale, la résolution de l'équation donne x_m :

$$(1-y) = (1-x)^r$$

$$\frac{d(y-x)}{dx} = 0 \Rightarrow x_m = 1 - \frac{1}{r^{\left(\frac{1}{r-1}\right)}} \Rightarrow y_m = 1 - \left(\frac{1}{r^{\left(\frac{1}{r-1}\right)}}\right)^r$$

Ce qui est intéressant c'est que la réaction puisse s'arrêter à ce moment quand les quantités de XA et YA sont très différentes. On arrête la réaction en choisissant a tel que : $a = x_m + y_m$! A sera le réactif limitant. Soit :

$$a = 2 - \frac{1}{r^{\left(\frac{1}{r-1}\right)}} - \left(\frac{1}{r^{\left(\frac{1}{r-1}\right)}}\right)^r$$

Étudions le graphe de cette fonction :

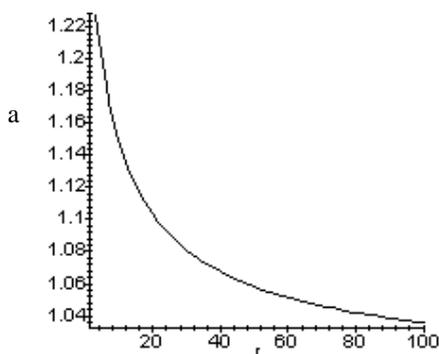


Figure 4 : Courbe $a = f(r)$.

On voit que les valeurs de a sont comprises dans une fourchette assez étroite entre 1,04 (pour $r = 100$) et 1,22 (pour $r = 4$). Comme le rapport r ne doit sans doute pas être très grand on peut ainsi comprendre la valeur de 1,2 retenue dans le mode opératoire. Dans ce cas les variations de x et y en fonction du temps sont données sur le graphe suivant (cf. figure 5).

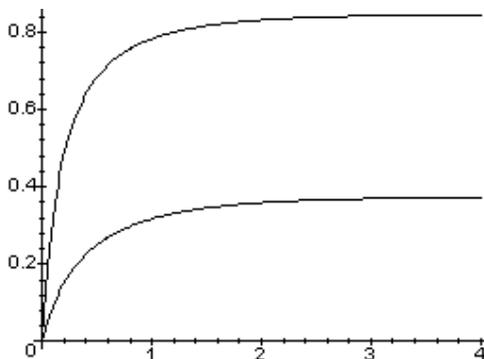


Figure 5 : Courbes $y(t)$ et $x(t)$.

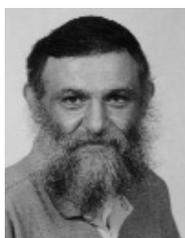
Ce modèle rend compte simplement d'une valeur expérimentale cela ne veut pas dire que d'autres considérations n'entrent pas en jeu.

BIBLIOGRAPHIE

- ◆ SHIRAIWA T., SAIDO Y., FUJII S., NAKAMURA M. et KUROKAWO H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, p. 824-827.
- ◆ STEPHANI R. et CESARE V. *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, p. 1226.

PROGRAMME MAPLE

```
programme Maple
(selon la version, remplacer % par ")
restart;y:=1-(1-x)**r;
L:=[2,10,20,50]:plot({seq(y,r=L)},x=0..1);
plot({seq(y-x,r=L)},x=0..1);
solve(diff(y-x,x),x):expand(%);
assign(xm,%);
a:=ym+xm:combine(a,power);
plot(a,r=1..100);
on peut tracer x(t) et y(t) pour a = 1,22 et r
= 4 par exemple
restart;
sys:= proc(a,r)
{diff(x(t),t)=(1-x(t))*(a-(x(t)+y(t))),
diff(y(t),t)=r*(1-y(t))*(a-(x(t)+y(t))),
x(0)=0,y(0)=0};
end;
with(plots):
fcns := {x(t), y(t)}:
p:= dsolve(sys(1.22,4),fcns,type=numeric):
fx:=odeplot(p, [t,x(t)], 0..4, numpoints=250):
fy:=odeplot(p, [t,y(t)], 0..4,
numpoints=250,color=blue):
display({fx,fy});
```



Jean Michel TOLEDANO

Professeur

Lycée Ort

Strasbourg (Bas-Rhin)