

LC 7 : Séparation d'isomères, EI : Chromatographies

19 novembre 2021

Introduction pédagogique

Niveau L1

Prérequis :

- Stéréochimie (énantiomères, diastéréoisomères, chiralité) (L1)
- Chromatographie sur couche mince (Terminale)
- Notion de polarité, proticité, moment dipolaires (L1)
- Interactions faibles (Terminale)

Difficultés :

- Rationaliser le sens de déplacement des espèces (éluant monte sur CCM et descend sur colonne)
- Comprendre les différences de traitement entre diastéréoisomères et énantiomères
- Comprendre le principe théorique de la chromato et l'appliquer en TP

Biblio

- Techniques expérimentales en chimie A.S Bernard
- Blanchard (TP)
- Chimie organique Clayden

Activités liées

- TP isomérisation Z-E acide maléique (un peu dangereux en L1)

Blabla pédagogique Les élèves doivent être capables de séparer des diastéréoisomères en TP et proposer des techniques pour séparer des énantiomères. Séquence pédagogique sur les séparations d'isomères, avant on aura traité les méthodes physiques de séparations de diastéréoisomères.

Introduction

On va s'intéresser à la séparation par chromatographie.

Rappels Définitions

Isomères : espèces ayant la même formule brute mais des formules développées ou des configurations différentes.

Chromatographie : Méthode de séparation dans laquelle les composants à séparer sont distribués en deux phases : une stationnaire et une mobile.

1 Séparation de diastéréoisomères

On va illustrer cette partie avec un exemple : l'azobenzène E et Z.

Le E est plus stable car moins de répulsion stérique des chaînes. Le Z si il est laissé au soleil, s'isomérisé en E.

1.1 Chromatographie sur couche mince

Principe : On dépose un mélange à séparer sur un solide poreux adsorbant qui est appelé phase stationnaire (le plus souvent de la silice), on va plonger la plaque dans un phase mobile : l'éluant qui va migrer le long de la plaque : c'est l'élution. Schéma A.S. Bernard sur les interactions phase stationnaire phase mobiles : adsorption, phénomène de remplacement, solubilisation.

Interaction avec le solvant ou la plaque : liaisons faibles : Van der Waals (moment dipolaire) ou liaisons hydrogènes (protique).

Phase stationnaire silice polaire et protique (image A.S. Bernard).

On regarde nos composés à séparer les isomères E et Z. Même proticité. L'isomère E a ses moments dipolaires qui se compensent, il est apolaire. Le Z lui est polaire. Dessiner sur les isomères. On peut donc les séparer.

Discuter du choix de l'éluant. Ici on utilisera le cyclohexane. Schéma de la plaque après élution.

Transition On pourrait essayer de découper la plaque et récupérer les produits séparer mais la chromatographie sur colonne nous permet de le faire.

1.2 Chromatographie sur colonne

Même principe que la CCM sauf que éluant est entraîné par gravité non pas par capillarité comme pour CCM. Si on retourne la plaque CCM on a une idée de ce qu'on obtiendra en sortie de colonne.

Monter la colonne : mélanger éluant avec silice pour faire gel. Coton on fond de la colonne pour pas tout perdre, sable pour surface horizontale, gel de silice, on tasse, on remet du sable et de l'éluant. Dépôt à faire : On prend le mélange qu'on dissout dans un minimum de solvant, on fait un dépôt avec une pipette pasteur doucement, on ouvre jusqu'à ce que le dépôt est pénétré dans le sable puis éluant pour éluer. Schéma du Clayden.

Possibilité de changer l'éluant à la fin pour récupérer le Z toujours dans la colonne : on utilise de l'acétate d'éthyle.

Transition On voudrait séparer des énantiomères mais avec juste ces méthodes ce n'est pas possible.

2 Séparation d'énantiomères

Propriétés chimiques et physiques identiques sauf vis à vis de lumières polarisés ou composés chiraux. On va utiliser le dernier cas ici. Pasteur en 48 a utilisé un dédoublement pour séparer les acides tartriques.

2.1 Passer par la formation de diastéréoisomères

On prend l'exemple des deux énantiomères du pentane-2-ol. On utilise un acide carboxylique chiral, on a donc une estérification qui nous donne deux esters diastéréoisomères, que l'on peut donc séparer selon les méthodes de la partie 1. On réalise ensuite l'hydrolyse de nos deux diastéréoisomères séparés pour retrouver nos énantiomères.

Avantage : récupération de notre composé chiral qui nous a permis la séparation. Inconvénient : rajout d'étapes donc moins de rendement.

Transition On peut essayer de ne pas rajouter des étapes en adaptant les chromatographies.

2.2 Chromatographie chirale

Silice sur laquelle on a greffé des composés chiraux pour nous permettre de séparer des énantiomères. Exemple des énantiomères du Valium (tranquillisant). Activité biologique différente selon l'énantiomère donc essentiel de séparer les deux énantiomères pour utilisation médicale.

On greffe à notre colonne de silice un greffon : ici un dipeptide (Clayden image), liaisons hydrogènes préférentielles avec l'un des énantiomères permet la séparation : S du Valium a plus d'affinité avec la phase stationnaire. (Clayden image)

D'autres types de greffons : cyclodextrines dont les noyaux aromatiques possèdent des cavités hydrophobes.

Conclusion

On a utilisé les chromato pour séparer des diastéréoisomères mais aussi des énantiomères en adaptant. D'autres méthodes existent : précipitation sélectives, HPLC chirale...

Questions

- On peut utiliser la chromatographie chirale avec le pentane-2-ol? Alcool très polaire et très protique donc sûrement dur de le détacher de la colonne
- Pourquoi le S a plus d'affinité avec la colonne chirale que le R?
- Comment on révélerait la plaque CCM? UV, KMnO_4
- Dans le cas du diazobenzène quel choix? UV sûrement possible
- donner plutôt la définition de stéréoisomère.
- Quel type de mélange on peut séparer par chromatographie? Peut-on séparer un mélange hétérogène par chromatographie? Non
- Différence absorption et adsorption? absorption : en volume, adsorption : en surface.
- différence silice et alumine? pKa différents : on peut avoir de l'alumine basique pour les colonnes.
- Silice polaire grâce à quoi? Aux liaisons Si-O. Attention pas juste les silanols Si-OH.
- On a pas parlé de rapport frontal
- différence solvant et éluant?
- dire qu'on passe au rotavap après avoir récupéré les fractions
- c'est quoi un inducteur chiral? Composé chiral qui va induire la formation d'un centre stéréogène