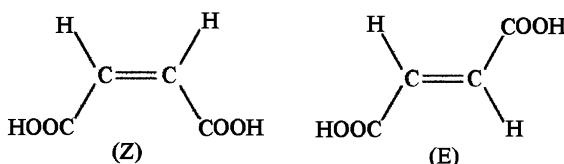


Quelques expériences illustrant la notion d'isométrie Z-E

par Alain RABIER

Lycée Pierre Paul Riquet - 31650 Saint-Orens-de-Gameville

On peut observer des différences de propriétés entre l'acide maléique (isomère Z) et l'acide fumarique (isomère E) et réaliser l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.



- Comparer la solubilité des deux acides à chaud et à froid dans l'eau, l'éthanol et le diéthyléther.
- Comparer l'acidité des deux acides.
- Comparer les températures de fusion des deux acides.
- Réaliser l'interconversion des isomères Z/E soit par chauffage en milieu acide, soit par irradiation UV [1] et [2].

La caractérisation du produit obtenu se fera en utilisant une des propriétés étudiées au préalable ou par CCM.

Données physico-chimiques concernant les deux acides

	Acide maléique	Acide fumarique
T _f	130°C	286°C
pK _{A1} - pK _{A2}	1,8 - 6,1	3,0 - 4,4
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très faible
Action d'un chauffage à 140°C	Passage à l'anhydride (T _f : 60°C)	Sans action

1. SOLUBILITÉ DES DEUX ACIDES

- Déposer environ 0,2 g d'acide maléïque dans trois tubes à essais numérotés 1, 3, 5.
- Déposer environ 0,2 g d'acide fumrique dans trois tubes à essais numérotés 2, 4, 6.
- Dans les deux premiers tubes, ajouter 2 mL ou 3 mL d'eau ; dans les deux suivants, verser la même quantité d'éthanol absolu et dans les deux derniers, la même quantité de diéthyléther.
- Agiter chaque tube et indiquer dans un tableau la solubilité à froid des deux acides dans ces solvants (+ pour soluble et – pour insoluble).
- Chauffer au bain-marie les tubes 2, 4, 6 pour amener les solvants à ébullition ! Attention, l'éther bout à 35°C !

Compléter le tableau.

	Eau		Éthanol		Éther	
	F	C	F	C	F	C
A maléïque						
A fumrique						

2. ACIDITÉ DES DEUX ACIDES

- Dans un bêcher de 150 mL, peser 0,4 g d'acide maléïque et ajouter 100 mL d'eau à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Dans un autre bêcher, faites la même chose avec l'acide fumrique. Si nécessaire, chauffer légèrement le bêcher au bain-marie pour aider la dissolution, puis laisser refroidir.
- Mesurer le pH des deux solutions préparées.
- Si l'on possède un conductimètre, on peut effectuer une mesure de conductivité des deux solutions.
- On peut aussi réaliser les courbes de dosage des deux acides par la soude ou en effectuer la simulation (figures 1 et 2).

On constate que pour des concentrations de 10^{-2} mol.L⁻¹, la courbe de l'acide maléïque comporte bien deux sauts de pH ($pK_{A2} - pK_{A1} > 4$, les deux acidités interviennent successivement et indépendamment l'une de l'autre). Cependant, la valeur du pH initial est supérieure au pK_{A1} . L'acide ne peut pas, compte tenu de la faible valeur du pK_{A1} et de sa concentration, être considéré comme faible. La valeur du pH à 3/4 V_{E2} permet de retrouver la valeur du pK_{A2} .

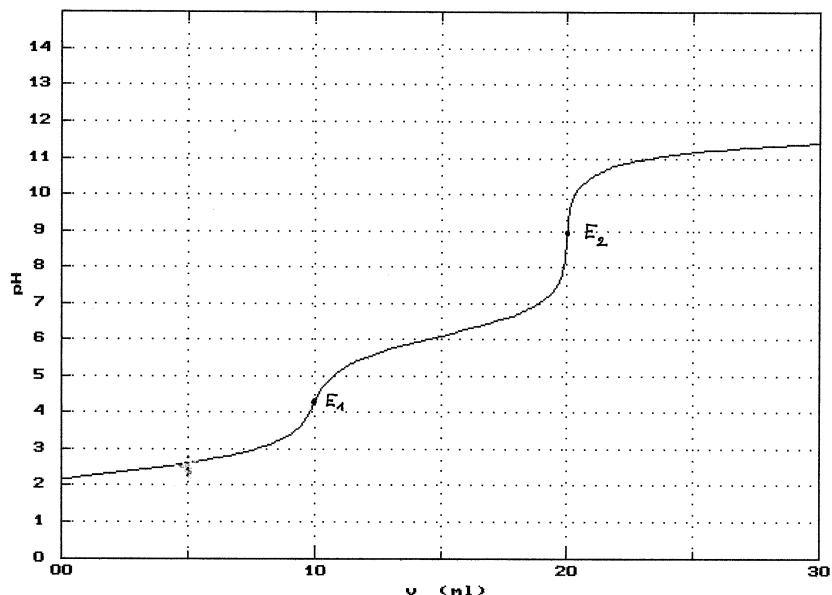


Figure 1 : Simulation du dosage de 10 mL d'acide maléique à 0,010 mol L⁻¹ par une solution de soude de même concentration.

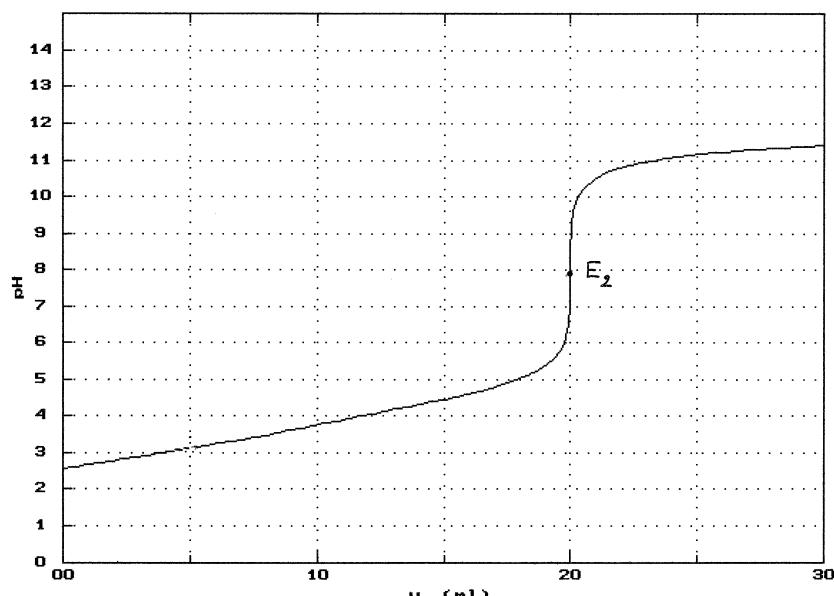


Figure 2 : Simulation du dosage de 10 mL d'acide fumarique à 0,010 mol L⁻¹ par une solution de soude de même concentration

La courbe de l'acide fumarique ne présente qu'un seul saut de pH, les deux acidités sont trop proches ($pK_{A2} - pK_{A1} = 1,4$). Les valeurs du pH à 1/2 V_{E1} et à 3/4 V_{E2} permettent de retrouver les valeurs des pK_A .

3. TEMPÉRATURE DE FUSION DES DEUX ACIDES

On ne peut pas mesurer les températures de fusion des deux acides au banc Kofler car la température de fusion de l'acide fumarique n'est pas comprise dans le domaine d'utilisation de cet appareil (60°C - 250°C). On peut cependant constater que l'un fond au début du banc et l'autre au-delà de la limite accessible.

Si l'on ne possède pas de banc Kofler, on peut quand même montrer que les températures de fusion des deux acides sont différentes en utilisant le montage de la figure 3.

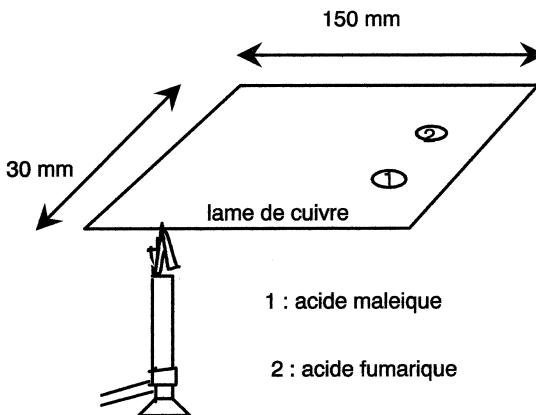


Figure 3

4. ISOMÉRISATION DE L'ACIDE MALÉIQUE EN ACIDE FUMARIQUE EN MILIEU ACIDE [3]

- Dans un ballon à fond rond de 100 mL, peser 5 g d'acide maléique.
- Ajouter 5 mL d'eau, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et quelques billes de verre.
- Surmonter le ballon d'un réfrigérant à l'extrémité duquel on reliera un tuyau en caoutchouc. A l'autre bout de ce tuyau, on fixera un

entonnoir et on renversera le tout de manière que l'entonnoir effleure à peine la surface d'une solution de soude contenue dans un bêcher de 600 mL ou plus (figure 4). Ce dispositif de sécurité servira à absorber les vapeurs de chlorure d'hydrogène qui pourraient éventuellement s'échapper du ballon.

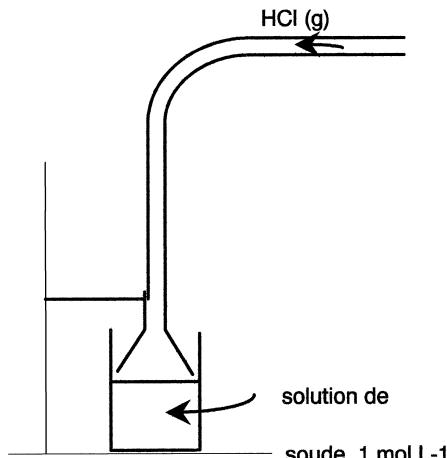


Figure 4

- Placer le ballon dans un chauffe-ballon et chauffer le mélange à reflux pendant douze minutes. Le reflux doit se faire dans la moitié inférieure du réfrigérant.
- Le chauffage terminé, laisser refroidir le tout, placer le ballon dans la glace jusqu'à refroidissement complet, filtrer sous vide l'acide fumrique formé en vous servant d'un filtre Büchner.
- Laver les cristaux sur le filtre avec 3 mL ou 4 mL d'eau froide.
- Sécher les cristaux en les plaçant environ quinze minutes dans une étuve thermostatée à environ 120°C.
- Peser les cristaux une fois séchés (un calcul de rendement pourra être réalisé $r \geq 75\%$).
- L'identification du produit formé peut se faire en utilisant les propriétés étudiées au § 1., § 2. et § 3.
- Elle peut aussi se faire par chromatographie sur couche mince. Dissoudre dans 1 mL ou 2 mL d'acétone une pointe de spatule d'acide maléique, d'acide fumrique ou de cristaux obtenus. Déposer une minigoutte de chaque solution sur une plaque CCM de gel de silice.

Éluer en utilisant un mélange éthanol/eau/ammoniaque 80 : 16 : 4.
Regarder les taches sous lumière ultraviolette.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BLANCHARD : «*Chimie organique expérimentale*» - Hermann - 1987.
- [2] DURUPHY : «*Chimie option sciences expérimentales en première S*» - Hachette.
- [3] BLONDEAU : «*Chimie Organique*» - Éditions Addison-Wesley - 1989.
- [4] VOGEL : «*A Text Book of Practical Organic Chemistry*» - Longman.

REMERCIEMENTS

Je remercie André GILLES pour les conseils, critiques et suggestions qu'il m'a apportés au cours de la rédaction de ce texte.

Annexe

1. ISOMÉRISATION

Elle est effectuée par une catalyse acide (chauffage de l'acide maléique en présence d'acide chlorhydrique). Le bris temporaire de la liaison «pi» centrale peut s'expliquer :

- soit par l'addition directe d'un H^+ sur la liaison π (figure 5),
- soit par l'addition de H^+ sur l'oxygène du groupe carboxyle (figure 6).

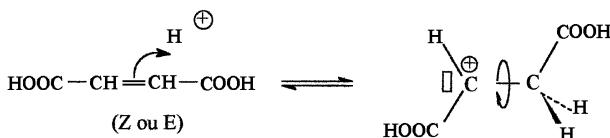


Figure 5 : Addition de H^+ sur la liaison π .

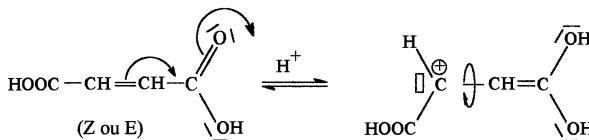


Figure 6 : Addition de H^+ sur le groupe carboxyle.

Les deux intermédiaires sont des formes tautomères. L'un et l'autre permettent une rotation autour de la liaison «sigma» entre les deux carbones centraux.

Après un certain temps, l'intermédiaire perd le proton pour redonner soit l'isomère Z soit le E. On a ainsi une réaction mettant en équilibre les acides maléique et fumarique (figure 7).

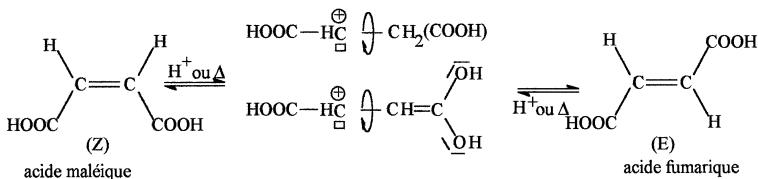


Figure 7

L'isomère E étant plus stable que le Z, on obtient à l'équilibre beaucoup plus d'acide fumarique que d'acide maléïque.

2. PROPRIÉTÉS DIFFÉRENTES DES ISOMÈRES Z ET E

Température de fusion

Acide maléïque : liaisons hydrogène surtout intramoléculaires (figure 8).

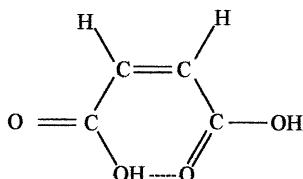


Figure 8

Acide fumarique : liaisons hydrogène intermoléculaires (figure 9).

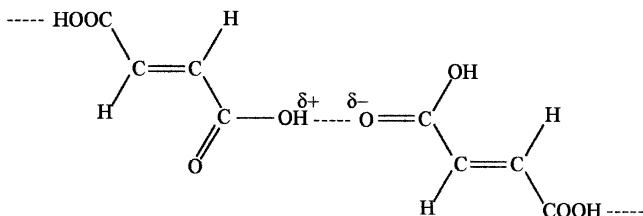


Figure 9

A la fusion, on ne doit briser que les liaisons hydrogène intermoléculaires, donc la température de fusion de l'acide maléïque est inférieure à celle de l'acide fumarique.

Solubilité, acidité, CCM

Les différences d'orientation des moments dipolaires que portent les deux acides peuvent en partie expliquer leurs différences.

L'acide fumarique est peu polaire car les moments dipolaires s'annulent alors que ceux de l'acide maléïque s'ajoutent vectoriellement ce qui le rend plus polaire et donc plus soluble dans un solvant polaire tel que l'eau (figure 10).

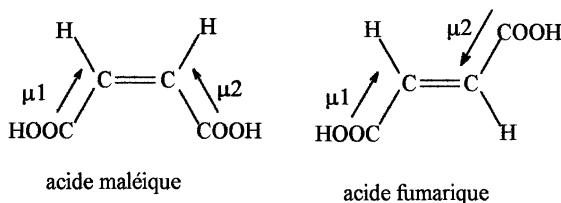


Figure 10

D'autre part, l'anion carboxylate (figure 11) formé par réaction de l'acide maléique avec l'eau est le siège d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui en lui donnant une plus grande stabilité, exalte la première acidité de cet acide et affaiblit la deuxième. La première acidité de l'acide maléique étant plus forte que celle de l'acide fumrique, son taux d'ionisation est supérieur ce qui contribue à accroître sa solubilité dans l'eau.

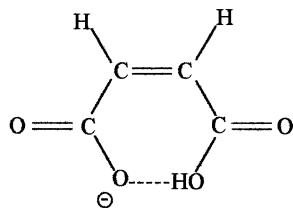


Figure 11