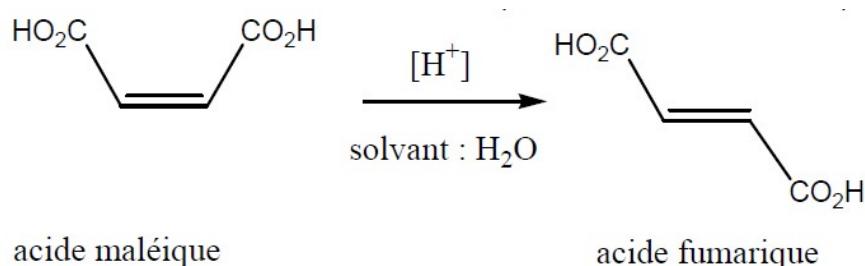


TP7 - Isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique

La réaction qui est étudiée ici fait intervenir deux stéréoisomères déjà étudiés précédemment : l'acide maléique et l'acide fumarique. Nous allons montrer que dans des conditions opératoires adéquates (chauffage, catalyse acide) le stéréoisomère le moins stable se transforme pour adopter la configuration du plus stable :



Données physico-chimiques :

Structure	$\begin{array}{c} \text{HOOC} & & \text{COOH} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C} = \text{C} \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{COOH} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C} = \text{C} \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HOOC} & & \text{H} \end{array}$
Nom systématique	acide (Z)-but-2-ènedioïque	acide (E)-but-2-ènedioïque
Nom usuel	acide maléique	acide fumarique
Température de fusion	131 °C	287 °C (sublimation à 200 °C)
Solubilité dans l'eau	très grande	très faible
$pK_{a1}; pK_{a2}$	1,9; 6,3	3,1; 4,4
Action d'un chauffage à 140 °C	déshydratation interne pour donner l'anhydride maléique	aucune déshydratation interne

➊ Votre mission

- Réaliser l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.
- Isoler le produit par refroidissement, filtration et séchage à l'étuve
- Caractériser le produit par CCM et mesure de point de fusion.

1 Synthèse de l'acide fumarique

Protocole :

- Dans un ballon rond de 100 mL, peser exactement environ 3 g d'acide maléique. Noter la masse exacte (et son incertitude) dans votre compte rendu.
- Ajouter **dans cet ordre** : 5 mL d'eau puis 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (**avec précautions !**) et quelques billes.
- Réaliser un montage à reflux. On veillera à fixer les pinces au niveau des rodages.
- À l'aide du chauffe-ballon, porter le mélange au reflux pendant 15 min. Le reflux doit se faire dans la moitié inférieure du réfrigérant. Surveiller le mélange réactionnel pendant le reflux.
- Ensuite, laisser refroidir le ballon à température ambiante et placer un cristallisoir rempli d'eau froide sous le ballon.
- À l'issue de la réaction, l'acide fumarique synthétisé est sous forme solide.
- Transférer le solide obtenu dans un bêcher **préalablement taré**.
- Peser le solide obtenu puis en prélever une pointe de spatule pour réaliser la CCM.
- Pendant ce temps sécher le solide à l'étuve (60 °C) pendant 15 min puis le peser. Vous préciserez les masses exactes suivantes dans votre compte rendu :
 - Masse du bêcher
 - Masse obtenue avant séchage
 - Masse obtenue après séchage à l'étuve

2 Caractérisation du produit formé

2.1 Chromatographie sur Couche Mince

Préparation de la cuve d'élution

L'éluant éthanol/eau/ammoniac dans les proportions en volume 80/16/4 a été préparé pour l'ensemble des binômes.

Préparation des échantillons

Dans 3 tubes à essais différents ajouter : quelques grains des solides suivants + quelques mL d'acétone

- acide maléique commercial
- acide fumarique commercial
- produit synthétisé

Réalisation de la CCM

- Réaliser les dépôts à l'aide d'un capillaire
- Sécher à l'aide d'un sèche cheveux.
- Vérifier la qualité des dépôts sous la lampe UV
- Réaliser l'élution dans une cuve préalablement saturée en vapeurs d'éluant.
- Révéler sous la lampe UV.

2.2 Température de fusion

Mesurer la température de fusion de l'acide maléique à l'aide du banc Köfler.

3 Compte-rendu

3.1 Résultats expérimentaux

1. Réaliser un schéma du montage à reflux. Préciser les points de fixation serrés et lâches.
2. Expliquer l'intérêt du montage à reflux.
3. Recenser les espèces présentes après réaction : expliquer pourquoi la filtration est la manipulation de choix pour isoler l'acide fumrique. Préciser l'intérêt de refroidir.
4. Définir et calculer le rendement de la réaction. Commenter.
5. Représenter et interpréter le chromatogramme obtenu en discutant de la composition du brut réactionnel et de la position relative des tâches.
6. Indiquer la température de fusion du produit obtenu.
7. Conclure à l'aide des caractérisations réalisées sur la pureté du produit obtenu.

3.2 Etude du mécanisme

L'isomérisation de l'acide maléique en acide fumrique se produit en milieu acide, en trois actes élémentaires :

1^{er} acte élémentaire (AE) : formation d'un intermédiaire réactionnel (IR₁) pouvant adopter différentes conformations

2^e AE : équilibre conformationnel (ie changement de conformation)

3^e AE : déprotonation

À partir de l'IR₁, il peut y avoir reformation de l'acide maléique ou formation de l'acide fumrique.

1. Quelle réactivité présente l'ion H⁺? La double liaison de l'acide maléique?
2. Représenter ce mécanisme indiqué ci-dessus.

3. Proposer une explication au fait que l'acide fumarique soit plus stable que l'acide maléique.
4. Proposer une explication au fait que l'acide maléique soit plus rapidement formé que l'acide fumarique à partir de l'IR₁.
5. Proposer un profil réactionnel adéquat.

L'acide fumarique étant le produit formé le plus stable sera nommé « produit thermodynamique » de la réaction, l'acide maléique étant le produit formé le plus rapidement sera nommé « produit cinétique » de la réaction.

D'un point de vue expérimental, on remarque que la réaction aboutit bien à l'acide fumarique : elle sera dite « sous contrôle thermodynamique » c-a-d que le produit le plus stable est formé majoritairement.