

Mesure d'un excès énantiomérique à l'aide d'un complexe d'euporium(III)

MANIPULATION 14
TYPE :-Durée : 1 h
Exigence : R 3 / O 3Réaction :
complexationRéactif : tris[3-(heptafluoro-
propylhydroxyméthylène)-(+)-
camphorato]euporium(III)Mots-clés : excès
énantiomérique, paires
diastéréoisomères, RMN

Réactifs	M. M.	R. à S.	d	n_D^{20}	Θ_f (°C)	Θ_{eb} (°C)	Sécurité
(R)-(+)-1-phényl- éthanol	122,17	1	1,02	1,5270	-	219 ⁷⁵⁰	R 45 20/21/22 36/37/38 S 44 26 24 36/37/39
Eu(hfc) ₃	893,72	0,3-0,4		-	-	-	R ?
chloroform-d	120,39	solvant	1,50	1,4445	- 64	60,9	R 22 38 40 48/20/22 ; S 36 37

Mode opératoire

Mesure de l'excès énantiomérique du phényléthanol provenant des manipulations n° 108 ou 16

Peser un tube de RMN propre et sec à la balance de précision. Plonger l'extrémité d'une pipette Pasteur dans l'échantillon de phényléthanol et en retirer *moins d'une goutte* (1), puis introduire l'extrémité de la pipette dans le tube afin de déposer *une trace* d'alcool sur sa paroi interne. Le poids de l'échantillon doit être compris entre 2 et 5 mg (2). Introduire ensuite dans le tube la quantité juste nécessaire de deutériochloroforme, goutte à goutte, en rinçant au fur et à mesure la paroi (interne) du tube et placer ce dernier en attente dans un erlenmeyer auprès de la balance de précision.

En opérant aussi rapidement que possible, ouvrir le flacon de tris[3-(heptafluoropropylhydroxyméthylène)-(+)-camphorato]euporium(III), (Eu(hfc)₃) (**1** dans le paragraphe **la réaction**), et le peser. A l'aide d'une spatule étroite (10 cm x 3 mm) en prélever *en une fois* deux à trois fois le poids d'alcool (3) et introduire la spatule à l'intérieur du tube de RMN. Incliner le tube jusqu'à ce que la solution qu'il contient ait entraîné tout le solide, puis boucher immédiatement le tube de RMN et le flacon contenant Eu(hfc)₃. Agiter le tube jusqu'à dissolution du solide, puis enregistrer le spectre de RMN du proton de 0 à 20 ppm et intégrer les trois groupes de signaux les plus à gauche du spectre (4). Si le (ou les) signal(aux) quadruplet(s) de l'hydrogène lié au carbone stéréogénique n'apparaît(ssent) pas entre ceux des hydrogènes aromatiques, ou à champ plus faible que ces derniers, rajouter une nouvelle dose de sel d'euporium dans la solution en extrapolant la masse nécessaire de celle déjà ajoutée et du gain de déplacement chimique souhaitable (5). Enregistrer un nouveau spectre de RMN du proton de 0 à 20 ppm et intégrer les trois groupes de signaux les plus à gauche du spectre (4).

Résultats

1. alcool racémique

Le **HC*** apparaît sous forme de deux quadruplets identiques, assez bien séparés pour des déplacements chimiques supérieurs à 8 ppm, tandis que le **HO** apparaît alors sous la forme de

deux singulets larges identiques au-delà de 10 ppm ; les H aromatiques en *ortho* du carbone stéréogénique apparaissent alors sous la forme d'un doublet vers 9 ppm.

2. alcool issu de la transestérification enzymatique (manipulation n° 108)

Les $\underline{\text{H}}\text{C}^*$ et $\underline{\text{H}}\text{O}$ apparaissent respectivement sous la forme d'un *unique* quadruplet et d'un *unique* singulet élargi, ce qui démontre la présence d'un seul énantiomère de l'alcool.

3. alcool issu de la réduction par le borane en présence de proline (manipulation n° 16)

Les $\underline{\text{H}}\text{C}^*$ et $\underline{\text{H}}\text{O}$ apparaissent respectivement sous la forme de *deux* quadruplets et de *deux* singulets élargis, dans le rapport d'aires 70 : 30, les grands signaux apparaissant à la gauche des petits. L'excès énantiomérique mesuré est donc de 40 %.

Caractéristiques spectrales

RMN : Les reproductions des spectres de RMN obtenus pour différents rapports alcool : sel d'euporium sont publiées¹.

Notes expérimentales

(1) Selon le diamètre de la pointe de la pipette utilisée, une goutte d'alcool pèse de 10 à 50 mg.

(2) Il est souhaitable de ne pas dépasser 5 mg, afin de limiter la quantité de complexe d'euporium à engager (*celui-ci coûte 50 euros/g*).

(3) La masse de solide prélevée se déduit de la perte de masse du flacon.

(4) Incluant les signaux des protons suivants : $\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$ (s), $^*\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ (q) et $\text{C}_{\text{Ar}}\underline{\text{H}}_{\text{ortho}}$ (d).

(5) Les signaux de l'hydrogène d'hydroxyle de l'alcool racémique apparaissent assez bien séparés à gauche de tous les autres signaux ($\delta > 10$ ppm) dès que le rapport massique $\text{Eu}(\text{hfc})_3$: ROH atteint 1,5 : 1. Ils sont séparés à la ligne de base pour des déplacements chimiques $\delta > 15$ ppm. Des exemples de spectres sont reproduits dans la référence 1.

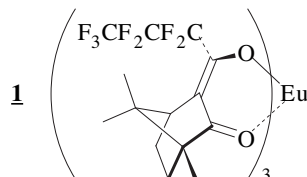
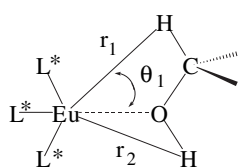
La réaction

Les molécules **B** contenant un site basique au sens de Lewis, oxygène d'hydroxyle, de carbonyle, azote d'amine par exemple, interagissent avec les chélates de lanthanides **A*** dont le cation est un acide de Lewis dur.



Un équilibre dynamique s'établit dans la solution entre molécules de chélate ou d'alcool libres et leur complexe. Lorsque l'alcool est chiral et que les molécules chélatantes entourant l'euporium sont homochirales ce sont deux équilibres qui s'établissent dans la solution, donnant lieu à l'apparition de deux complexes diastéréoisomères, (+)-**B**--**A*** et (-)-**B**--**A***, avec pour constantes d'équilibres K^+ et K^- . Dans les complexes, des interactions dipolaires s'établissent à travers l'espace entre les champs magnétiques de l'électron non apparié du métal et les noyaux des hydrogènes de l'alcool. Il en résulte des modifications des fréquences de résonance liées à la géométrie des complexes, les écarts de fréquences étant reliés à deux paramètres géométriques du complexe, la distance r entre le métal et le proton considéré et l'angle Θ entre les droites O-métal et métal-H considéré, par la formule² : $\Delta_F = K (3 \cos^2 \Theta - 1) / r^3$, dans laquelle K est une constante dépendant du moment magnétique dipolaire du métal. Selon la valeur de K et de $(3 \cos^2 \Theta - 1)$, Δ_F peut prendre des valeurs positives ou négatives. Pour un proton donné, le déplacement chimique observé δ_{obs} est une moyenne pondérée entre

les déplacements chimiques δ_B dans l'alcool libre et $\delta_{B-\Delta}$ dans le complexe, les fractions molaires étant les facteurs de pondération. Les valeurs de K , r et Θ étant *a priori* légèrement différentes pour les complexes



(+)- $B-\Delta^*$ et (-)- $B-\Delta^*$, il peut en résulter pour un même proton des deux énantiomères de l'alcool des écarts de déplacements chimiques suffisants pour que la simple observation du spectre indique leur présence, l'intégration de leurs signaux respectifs donnant leur proportion³.

Bibliographie et notes

1. J. Drouin et J. Costante, *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 992.
2. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 2^e éd., 1993, p. 317.
3. La faisabilité d'un tel dosage doit tout d'abord être étudiée sur l'alcool racémique en testant, si besoin, plusieurs chélates de lanthanides⁴.
4. E. L. Eliel, S. H. Wilen et L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, p. 237.

