

Propriétés des diastéréoisomères

Conformation

Compte rendu individuel à rédiger proprement en justifiant les différentes réponses.

1 - Introduction

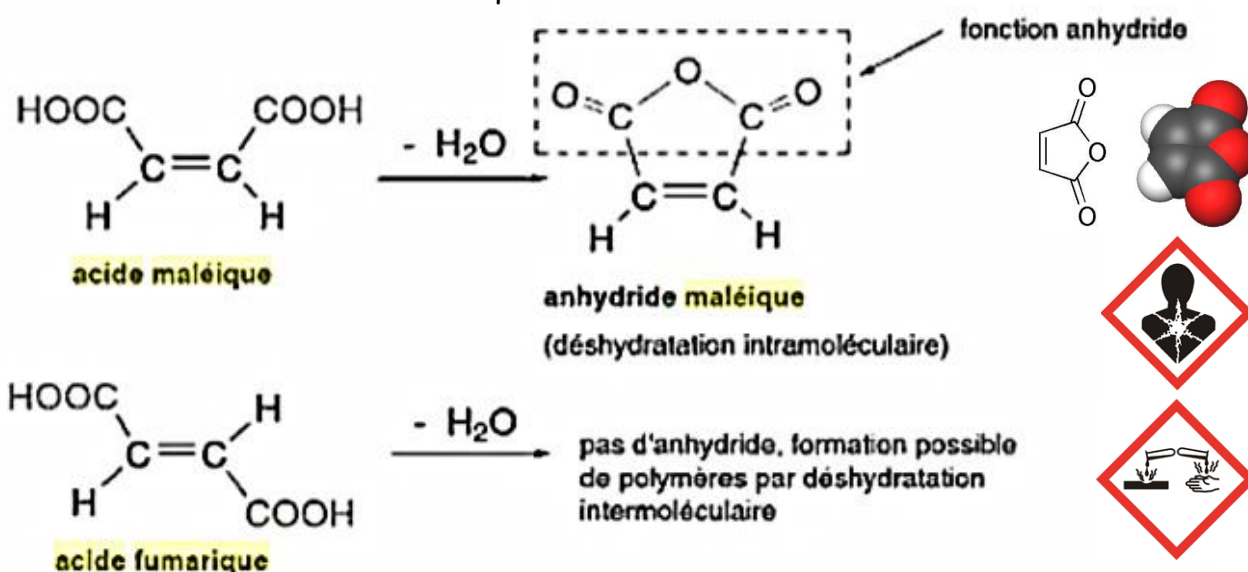
L'acide fumarique existe à l'état naturel dans certains végétaux (*fumaria*). On rencontre ses sels dans plusieurs cycles biochimiques importants. Son hydratation en acide L-malique sous l'action de l'enzyme fumarase constitue l'une des étapes du cycle de Krebs. On trouve également ce composé dans le cycle de l'acide citrique et celui de l'urée.

L'acide maléique peut être obtenu par isomérisation thermique de l'acide fumarique à une température supérieure à 200 °C.

La liaison H a une grande influence sur les propriétés physique et chimique des molécules. La configuration Z de la double liaison dans l'acide maléique permet la formation d'une liaison H intramoléculaire, ce qui est impossible dans l'acide fumarique. Les températures de fusion et les forces de ces acides sont très différentes.

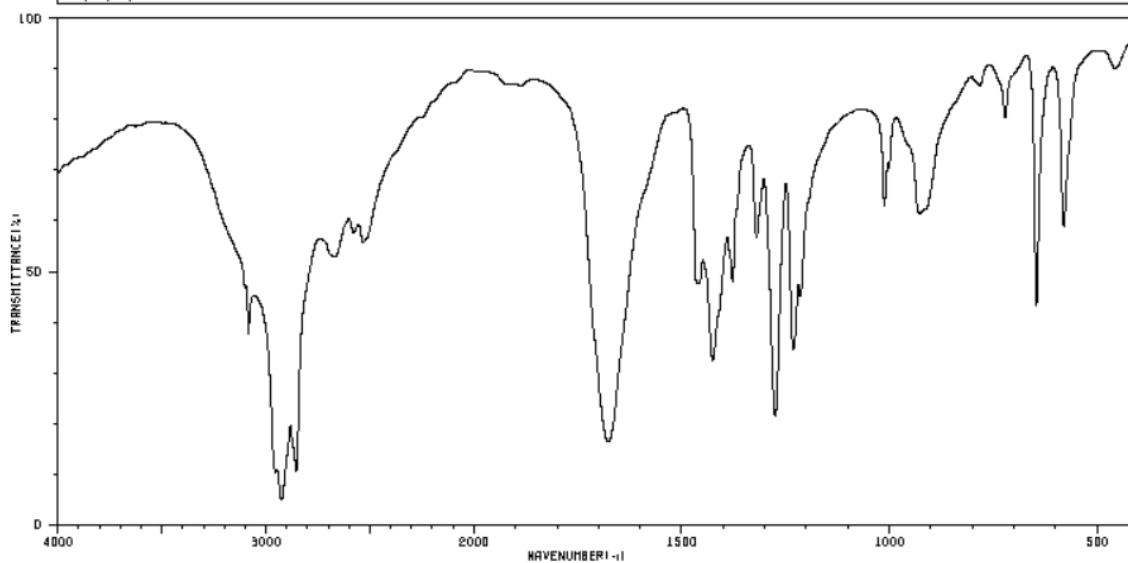
2 - Documents

Document 1: Une transformation chimique

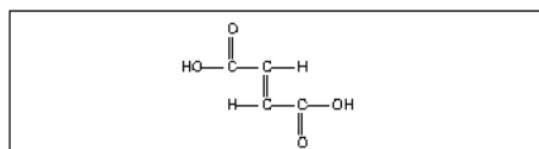


Document 2: Spectres IR

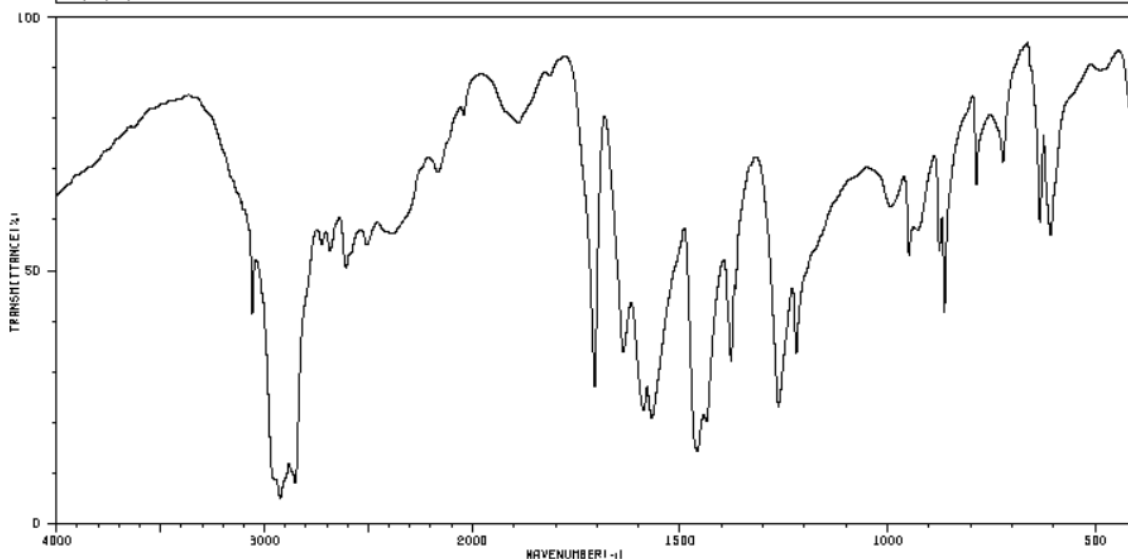
HIT-NO=775	SCORE= ()	SDBS-NO=1339	IR-NIDA-70104 : NUJOL MULL
FUMARIC ACID			
C ₄ H ₄ O ₄			



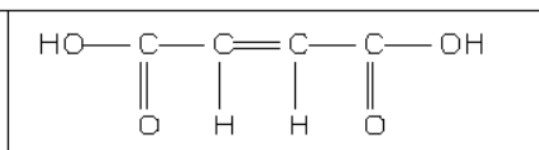
3084	36	2955	69	1232	33	721	77
2955	9	1676	15	1215	43	647	42
2925	4	1461	46	1012	80	581	57
2866	10	1426	31	1001	68		
2682	50	1378	46	926	58		
2071	50	1320	55	320	58		
2580	56	1275	20	783	84		



HIT-NO=634	SCORE= ()	SDBS-NO=1065	IR-NIDA-70076 : NUJOL MULL
MALEIC ACID			
C ₄ H ₄ O ₄			



3058	39	2508	69	1637	32	1263	22	863	39
2924	4	2396	55	1587	21	1221	32	786	64
2854	7	2384	55	1567	20	993	60	722	68
2723	63	2163	66	1469	13	949	60	633	67
2686	52	2039	77	1436	19	937	57	615	60
2606	49	1888	77	1378	30	927	55	608	55
2584	60	1706	26	1367	44	876	62	489	86



http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Document 3: Données physico-chimiques

Acide maléique

Propriétés chimiques

Formule brute	C ₄ H ₄ O ₄	
Masse molaire	116,0722 ± 0,0047 g·mol ⁻¹	C 41,39 %, H 3,47 %, O 55,14 %
pKa	pK _{a1} : 1,83 - pK _{a2} : 6,59	

Propriétés physiques

T° fusion	131 °C
T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 135 °C
Solubilité	dans l'eau à 25 °C : 780 g·l ⁻¹
Masse volumique	1,5920 g·cm ⁻³

Acide fumarique

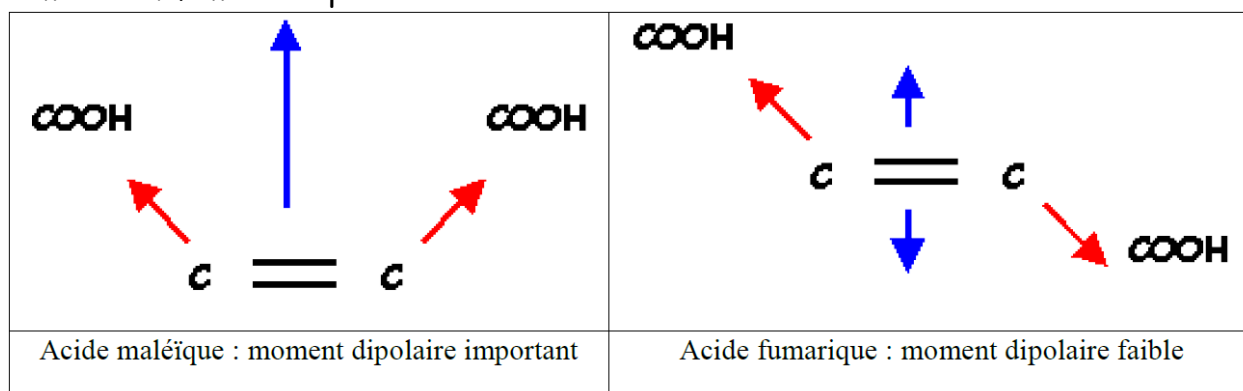
Propriétés chimiques

Formule brute	C ₄ H ₄ O ₄	
Masse molaire	116,0722 ± 0,0047 g·mol ⁻¹	C 41,39 %, H 3,47 %, O 55,14 %
pKa	pK _{a1} : 3,03 - pK _{a2} : 4,44	

Propriétés physiques

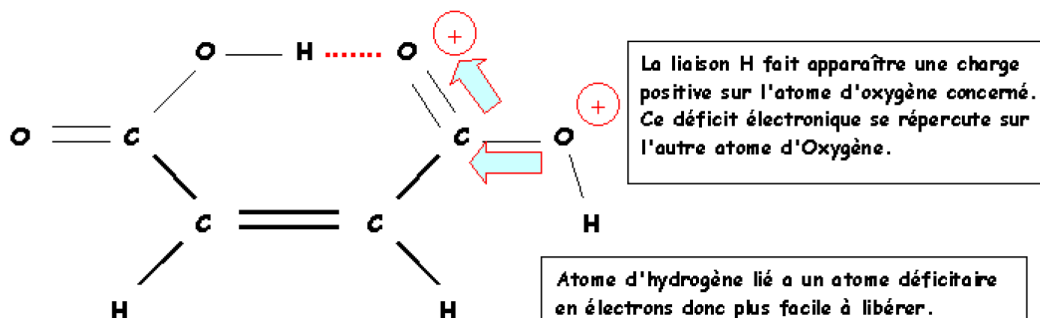
T° fusion	287 °C
T° ébullition	Point de sublimation : 200 °C
Solubilité	dans l'eau à 25 °C: 6,3 g·l ⁻¹
Masse volumique	1,63 g·cm ⁻³

Document 4: Moments dipolaires



Document 5: Liaison Hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique

Atome d'hydrogène lié a deux oxygènes, donc moins libre.
Acidité diminuée → pKa augmente



Atome d'hydrogène lié a un atome déficitaire en électrons donc plus facile à libérer.
Acidité augmentée → pKa diminue

3- Questions

On dispose de deux solides de même formule brute $C_4H_4O_4$, l'un est l'acide fumarique et l'autre l'acide maléique.

- Donner les représentations topologiques et semi-développées des deux molécules.
- Quelle relation d'isomérisie existe entre ces deux molécules?
- Comment les nomme-t-on en nomenclature officielle?
- Ces deux molécules présentent une isomérisie Z/E. Les identifier.
- Préciser les géométries des molécules.
- Sur les spectres IR, repérer les pics caractéristiques pour les deux molécules.
- En supposant que le groupement COOH soit très électronégatif (et donc plus électronégatif que C) et en négligeant la polarité des liaisons C-H, montrer qualitativement que les moments dipolaires globaux des deux isomères doivent être très différents l'un de l'autre.
- Quel est l'isomère possédant le moment dipolaire le plus élevé?
- Quel est l'isomère possédant le moment dipolaire le plus faible?
- Indiquer ce qu'il faudrait faire pour passer de l'un à l'autre de ces isomères.

4- Expériences

Solubilité dans l'eau des acides maléique et fumarique

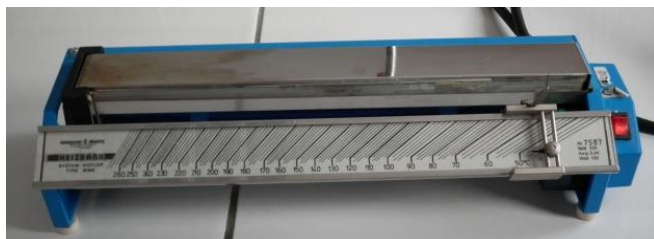
- Dissoudre très précisément 0,20g de chacun des deux acides dans des volumes de 10mL d'eau distillée.
- Observer et conclure.

Acidité des acides maléique et fumarique

- Dissoudre très précisément 0,50g de chacun des deux acides dans des volumes de 200mL d'eau distillée.
- Relever le pH des deux solutions aqueuses à l'aide du pH-mètre.
- Conclure sur l'acidité la plus forte entre ces deux diacides.

Point de fusion des acides maléique et fumarique

- L'utilisation d'un banc Köffler permet de déterminer le point de fusion d'une espèce chimique solide.
- L'un de ces deux acides possède un point de fusion de $130^{\circ}C$ et l'autre un point de fusion de $287^{\circ}C$.
- Justifier cette forte différence et attribuer son point de fusion à chaque isomère.



Séparation des deux acides par CCM

- Réaliser une chromatographie sur couche mince des deux acides en déposant à gauche de la plaque une goutte de la solution d'acide maléique et à droite une goutte semblable d'acide fumarique.
- La plaque est ensuite placée dans une cuve d'éluant contenant un mélange d'éthanol et d'acétone jusqu'à migration complète de l'éluant.
- Révéler la plaque en la plaçant sous lampe UV.
- Dessiner l'allure de la plaque CCM après révélation. Commenter

Conversion de l'acide maléique en acide fumarique (expérience professeur)

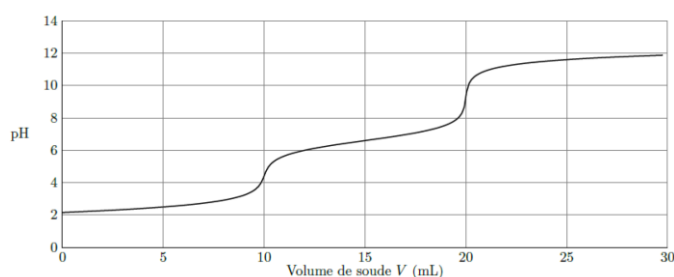
- Dans un erlenmeyer de 100mL on pèse 6g d'acide maléique et on ajoute 10mL d'eau distillée puis le mélange est chauffé au bain d'eau jusqu'à ce que tout soit dissous
- On ajoute avec précaution environ 15mL d'acide chlorhydrique à la solution.
- La solution est chauffée trois minutes au bain d'eau bouillante jusqu'à ce qu'il se forme un solide puis on laisse refroidir à température ambiante. Il se forme alors un précipité.
- Conclure.

Acidités des deux acides

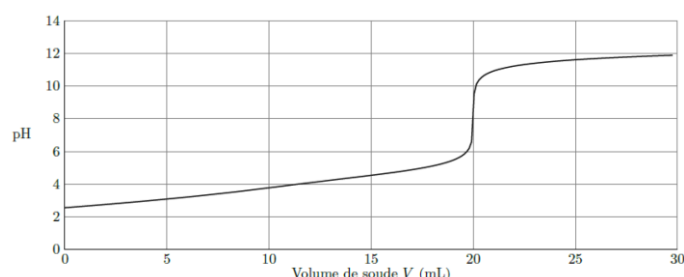
Un diacide est un composé chimique qui a la possibilité de libérer deux protons H^+ par opposition aux monoacides qui ne peuvent en libérer qu'un. Cette libération de protons se fait de manière successive. À chaque libération de protons correspond un unique couple acide/base et son pK_a associé.

- On réalise une simulation du dosage des deux acides par une solution de soude de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

On obtient les courbes ci-dessous.



Acide maléique



Acide fumarique

- Comparer les courbes de dosages obtenues.

Conclure.