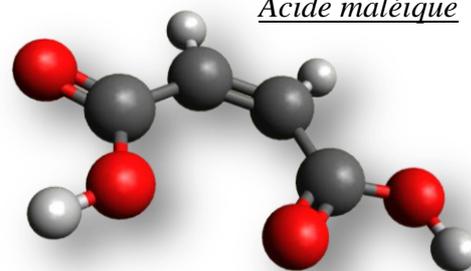


Acide fumarique

Étude comparée des propriétés de diastéréoisomères



Acide maléique

Partie expérimentale

1. Questions

- Quelle relation d'isomérisie existe entre ces deux molécules ?
- Comment les nomme-t-on en nomenclature officielle ?
- Donner les représentations topologiques des deux molécules.
- Préciser les géométries des 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 ?

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.

2. Expériences

- Solubilité dans l'eau des acides maléique et fumarique

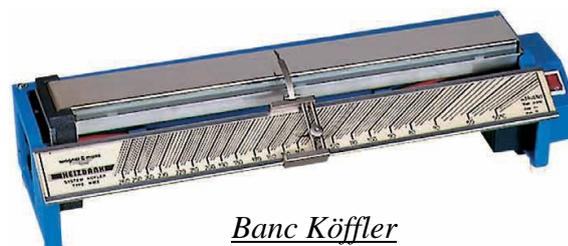
Dissoudre très précisément 0,20 g de chacun des deux acides dans des volumes de 20 mL d'eau distillée. Observer et conclure.

- Acidité des acides maléique et fumarique

Dissoudre très précisément 0,50 g de chacun des deux acides dans des volumes de 200 mL 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'un de ces deux acides possède un point de fusion T_{fus} de 130°C et l'autre un point de fusion de 287°C. Justifier cette forte différence et attribuer son point de fusion à chaque isomère.



Banc Köffler

La liaison H a une grande influence sur les propriétés physique et chimique des molécules.

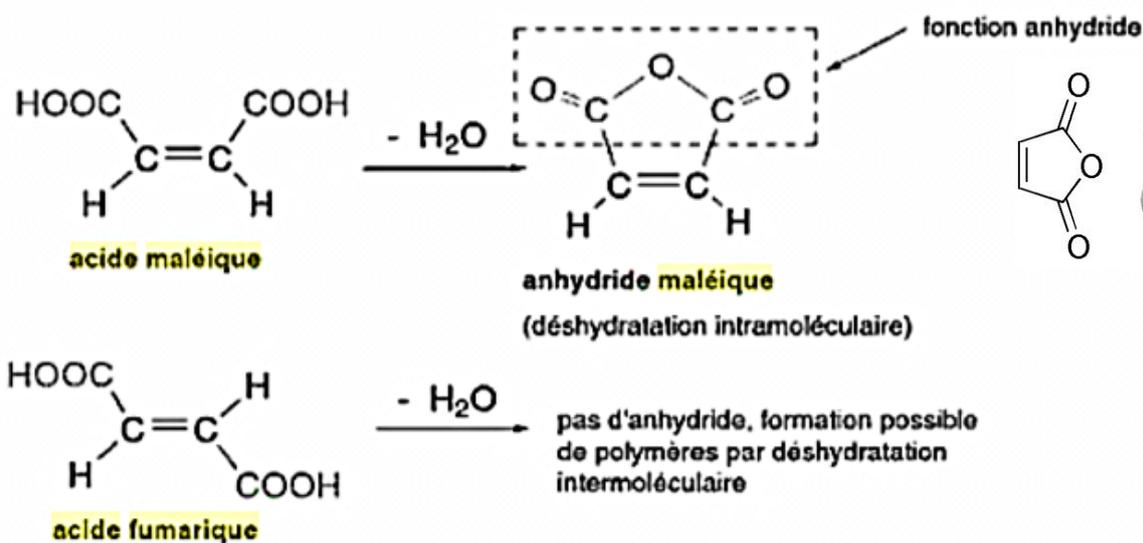
La configuration Z de la double liaison dans l'acide maléique permet la formation d'une liaison H intramoléculaire, ce qui est impossible dans l'acide fumarique. Les températures de fusion et les forces de ces acides sont très différentes.

Partie documentaire

1. Quelle autre propriété différente est mise en évidence par le document 1?
2. Étude des spectres IR document 2, des deux acides :
 - Quelle différence importante constatez-vous entre les deux spectres ?
 - Quelle(s) différence(s) observerait-on sur le spectre IR de l'anhydride maléique par rapport à celui de l'acide maléique ? Justifier la réponse.

DOCUMENTS

Document 1 : Une autre transformation



Chimie organique: stéréochimie, entités réactives et réactions. René Milcent EDP Sciences

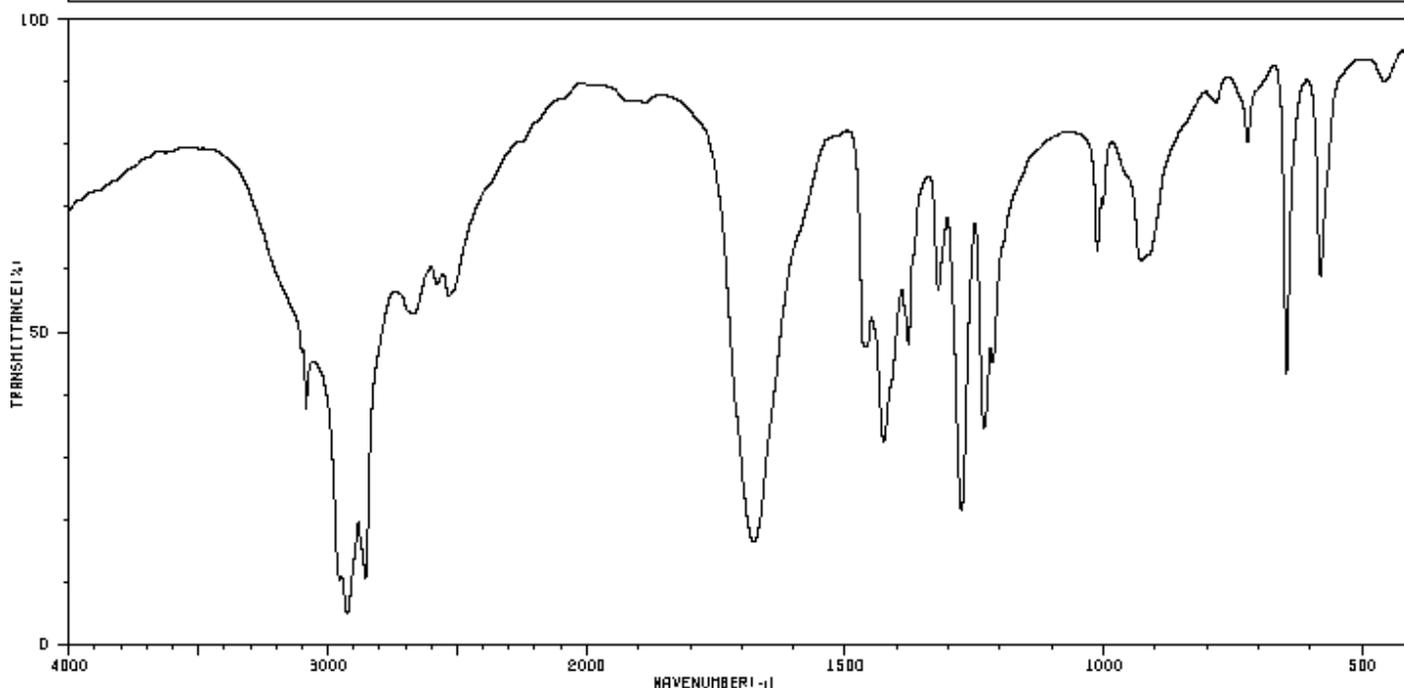
Document 2 : Les spectres IR (Infra-Rouges)

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

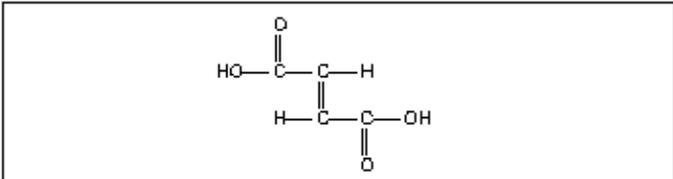
HIT-NO=775 SCORE= () SDBS-NO=1339 IR-NIDA-70104 : NUJOL MULL

FUMARIC ACID

C₄H₄O₄



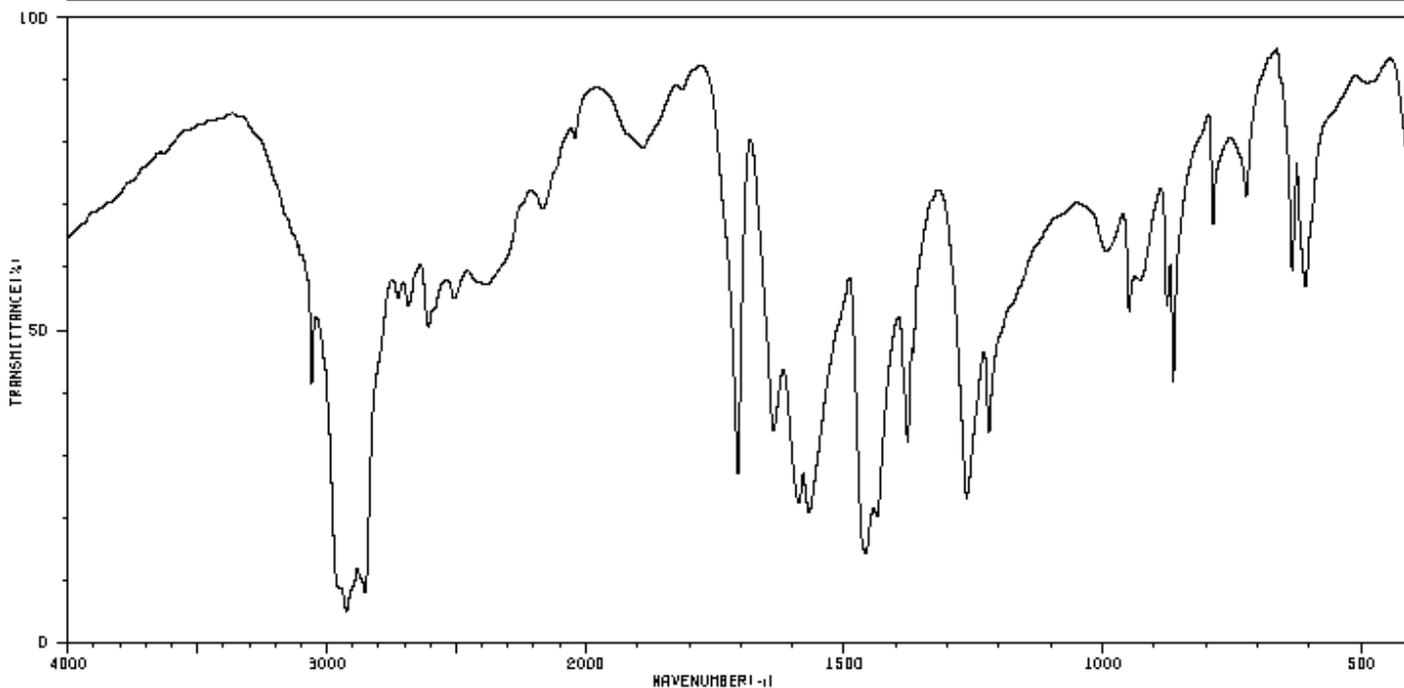
3084	36	2536	63	1232	33	721	77
2955	9	1676	15	1215	43	647	42
2925	4	1461	46	1012	80	581	57
2866	10	1426	31	1001	68		
2682	50	1378	46	926	58		
2671	50	1320	55	920	58		
2580	65	1276	20	783	64		



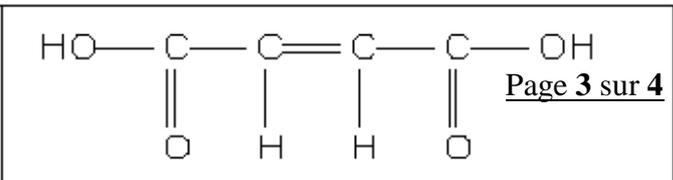
HIT-NO=634 SCORE= () SDBS-NO=1065 IR-NIDA-70076 : NUJOL MULL

MALEIC ACID

C₄H₄O₄



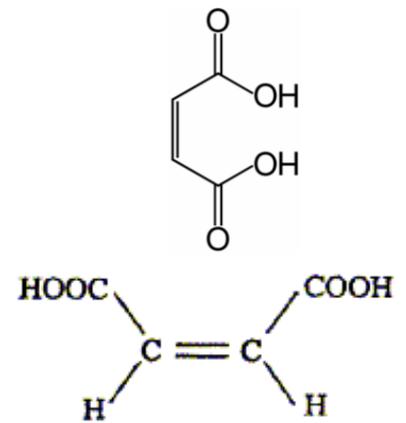
3058	39	2508	63	1637	32	1263	22	863	39
2924	4	2396	55	1587	21	1221	32	786	64
2854	7	2384	55	1567	20	993	60	722	66
2723	63	2163	66	1469	13	949	60	633	67
2686	52	2039	77	1436	19	937	57	615	60
2606	49	1888	77	1378	30	927	55	608	55
2584	60	1706	26	1367	44	876	62	489	86



Document 3 : Données physico-chimiques

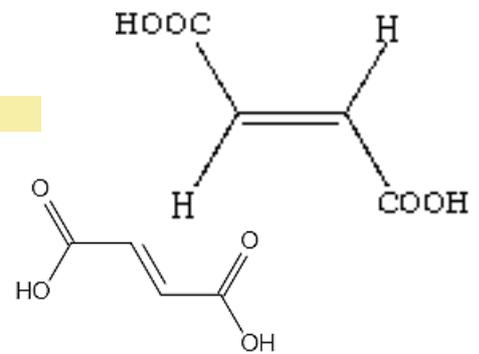
Acide maléique

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

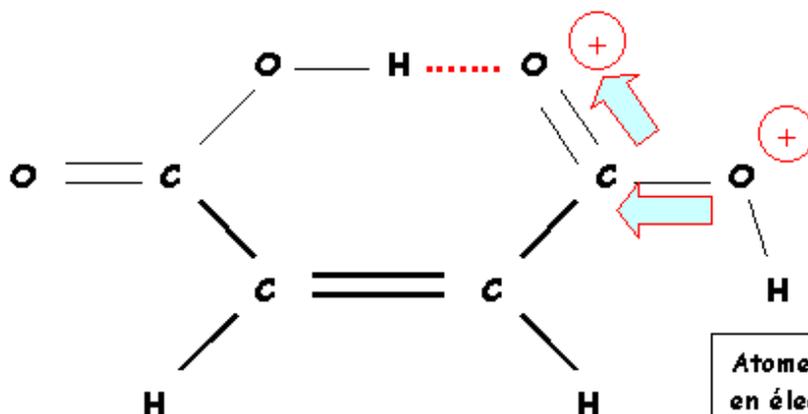


Document 4 : Moments dipolaires

Acide maléique : moment dipolaire important	Acide fumarique : moment dipolaire faible

Document 5 : Liaison Hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique

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



La liaison H fait apparaître une charge positive sur l'atome d'oxygène concerné. Ce déficit électronique se répercute sur l'autre atome d'Oxygène.

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