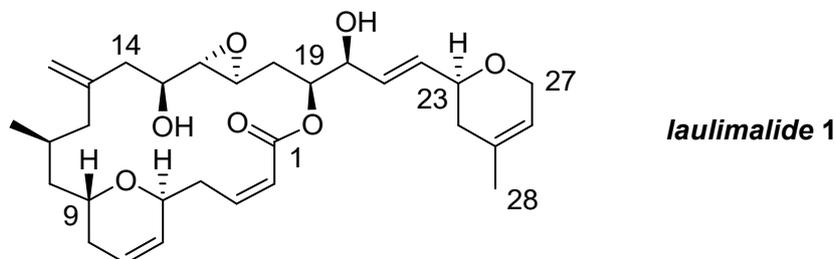


DS n°5
CHIMIE ORGANIQUE

Problème n°1 : Le laulimalide (CCINP PC 2013 Partie B)

Dans un effort de recherche de nouveaux agents anti-cancéreux, le *laulimalide 1*, macrolide marin inhibiteur potentiel de prolifération de cellules, a été récemment identifié. Ce problème aborde une synthèse de l'un des principaux fragments du *laulimalide 1*, le fragment C1-C14 :



2.1 Étude stéréochimique du (-)-citronellol

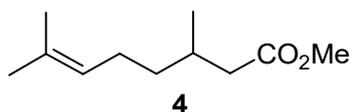
Le fragment C1-C14 est formé à partir du (-)-citronellol ou (3*S*)-3,7-diméthyl-6-ène-1-ol, noté **2**, présent dans les essences de géranium ou de citronnelle.

2.1.1 Représenter le (-)-citronellol ou (3*S*)-3,7-diméthyl-6-ène-1-ol **2**. Justifier votre réponse.

2.1.2 À quelle propriété physique est liée ce signe (-) ? Pourquoi **2** présente-t-il une telle propriété physique ?

2.2 Transformation du (-)-citronellol

Le (-)-citronellol **2** est oxydé de façon « totale » par le réactif de Jones en **3**. L'acide carboxylique **3** obtenu, mis en solution dans le méthanol, est traité par de l'acide phosphorique H₃PO₄, pour conduire à l'ester **4**, dont la représentation topologique plane est donnée ci-après :



Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, une bande large centrée vers 2 900 cm⁻¹ et deux bandes plus fines à 1 735 et 1 660 cm⁻¹.

Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H de **4** présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H _a	1,1	doublet	3 H
H _b	1,0 - 1,2	multiplet	3 H
H _c	1,6	singulet	6 H
H _d	2,2	doublet	2 H
H _e	2,3	multiplet	2 H
H _f	3,3	singulet	3 H
H _i	5,1	triplet	1 H

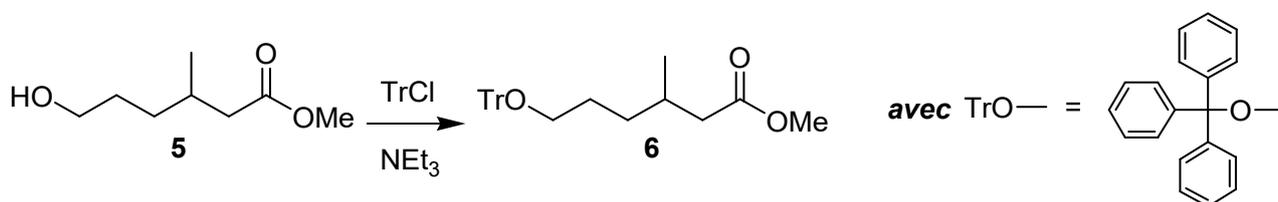
- 2.2.1** Représenter les formules topologiques spatiales de **3** et **4** en adoptant la convention de Cram.
- 2.2.2** Attribuer les signaux observés en RMN pour les différents protons notés H_a - H_i de **4**. Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.
- 2.2.3** Écrire le mécanisme de la réaction **3** → **4**. Comment améliorer le rendement de cette réaction de synthèse de **4** à partir des réactifs cités ?

2.3 Ozonolyse et tritylation

L'action de l'ozone dans le méthanol à -78°C , suivie de l'addition d'un excès de tétrahydroborate de sodium NaBH_4 , transforme l'ester **4** en **5** représenté ci-dessous et en propan-2-ol, ce dernier étant éliminé lors de l'hydrolyse.

L'action de l'ozone dans le méthanol permet de « couper » la double liaison $\text{C}=\text{C}$ pour donner deux fonctions carbonyles.

5, mis en solution dans la triéthylamine NEt_3 , en présence de chlorure de triphénylméthane ou chlorure de trityle, noté TrCl , conduit à **6** :



- 2.3.1** Expliquer la formation du composé **5**.
- 2.3.2** Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **5** en **6**. Justifier votre réponse.

2.4 Action de l'hydrure de diisobutylaluminium

L'hydrure de diisobutylaluminium ou DIBAL-H, de formule semi-développée $(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al-H}$, permet de réduire de façon « ménagée » la fonction ester.

6 est ainsi transformé en **7** par action du DIBAL-H.

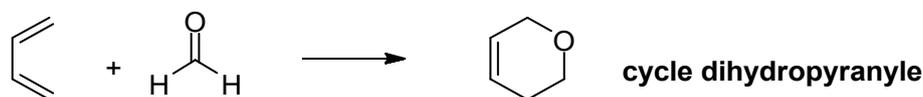
7 présente, entre autre, en spectroscopie IR (Infrarouge) une bande intense vers 1720 cm^{-1} et, en spectroscopie RMN ^1H , un singulet vers 10 ppm.

2.4.1 Nommer la fonction organique obtenue par réduction « ménagée » de l'ester **6** par le DIBAL-H.

2.4.2 Représenter la formule topologique spatiale de **7**. Attribuer les signaux observés en spectroscopie IR et RMN ^1H .

2.5 Formation du cycle dihydropyranyle

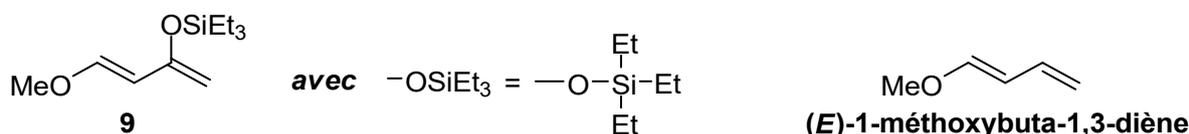
Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :



Ce même type de transformation, réalisé entre **7** et le diène **9** représenté ci-dessous et menant au composé **10**, est utilisé pour former le cycle dihydropyranyle présent dans le fragment C1-C14 du *laulimalide 1*.

Nous allons étudier cette réaction de formation du cycle dihydropyranyle sur une réaction modèle entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. On obtient alors les produits **11** et **11bis**.

Les orbitales frontières du méthanal et du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données en page 12. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire.



2.5.1 Représenter les formules topologiques planes des deux produits **11** et **11bis**. Quel type d'isomérisation existe-t-il entre ces deux composés ?

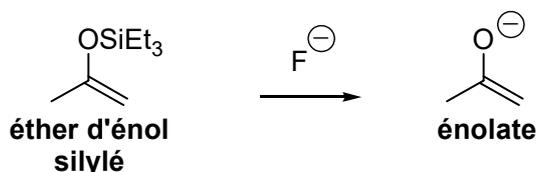
2.5.2 Identifier les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Justifier votre réponse.

2.5.3 Prévoir, sous contrôle orbitalaire, lequel des deux composés **11** ou **11bis** est obtenu préférentiellement. Justifier votre réponse.

2.5.4 Écrire la formule topologique plane du composé **10**, préférentiellement obtenu lors de la réaction entre le diène **9** et le composé **7** en supposant une même régiosélectivité que celle observée pour la réaction modèle.

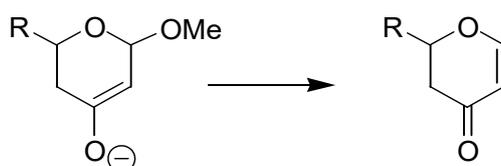
2.6 Éther d'énol silylé

L'action de sels de fluorure sur un éther d'énol silylé conduit à la formation d'un énolate :



2.6.1 Proposer un mécanisme réactionnel, en deux étapes élémentaires, pour cette réaction sachant qu'un intermédiaire de réaction où le silicium est pentavalent est formé dans la première étape. Comment justifier qu'un tel intermédiaire puisse se former ?

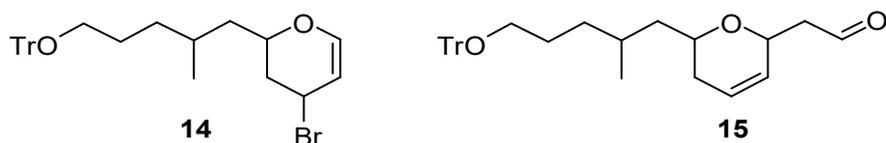
2.6.2 Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation suivante :



2.6.3 En déduire la structure plane du composé **12** obtenu par traitement de **10** par des sels de fluorure.

2.7 Réarrangement

L'action de tétrahydroborate de sodium NaBH_4 dans le méthanol en présence de chlorure de cérium CeCl_3 , permet de réduire sélectivement la fonction carbonyle de **12**. On obtient alors le composé **13**. Celui-ci, traité par le tribromure de phosphore PBr_3 , conduit à **14** représenté ci-dessous. Ce dernier est alors transformé en **15** par action de l'éthanal en présence d'une base forte :



2.7.1 Écrire la formule topologique plane de **13**.

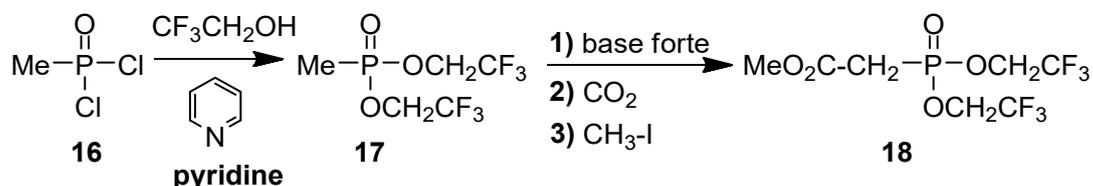
2.7.2. PBr_3 est un réactif permettant le passage d'un alcool à un composé bromé. Cependant le tribromure de phosphore est toxique. Proposer deux façons de convertir un alcool en composé bromé. Ces deux voies de synthèse sont-elles réalisables sur le composé **13**.

2.7.3. Écrire la structure de l'intermédiaire ionique formé à partir d'éthanal en milieu basique.

2.7.4 Proposer un mécanisme pour le passage de **14** à **15** sachant que cette réaction est d'ordre 1. Justifier votre réponse.

2.8 Fonctionnalisation de chaîne

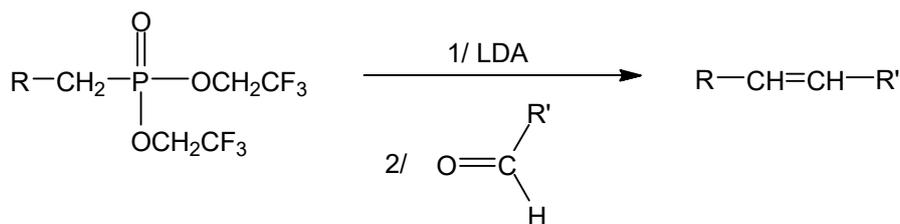
L'oxyde de dichlorométhylphosphine **16** est traité par un excès de 2,2,2-trifluoroéthanol en présence de pyridine. Le composé **17** alors obtenu est mis en présence d'une base forte, puis de dioxyde de carbone. En fin de réaction, l'ajout d'un excès d'iodométhane conduit à **18** :



- 2.8.1** Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **16** en **17** en admettant que **16** est l'analogie d'un chlorure d'acyle.
- 2.8.2** Proposer une structure de l'intermédiaire de réaction monoanionique alors formé par action d'une base forte sur **17**.
- 2.8.3** Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **17** en **18**.

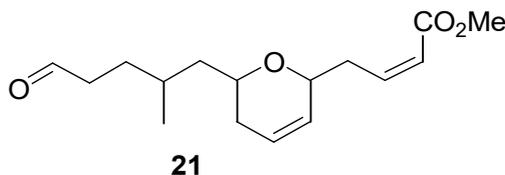
L'action de LDA (diisopropylamide de lithium) sur **18**, mis en solution dans le THF, conduit, après l'addition de l'aldéhyde **15**, au composé **19** selon une réaction analogue à celle de Wittig. Seul le stéréoisomère, pour lequel la double liaison C=C formée est de configuration Z, est isolé.

La réaction permet de former un alcène selon :



- 2.8.4** Préciser l'action du LDA sur le composé **18**. Écrire la structure de l'intermédiaire anionique formé.
- 2.8.5** Représenter la formule topologique du composé **19**.

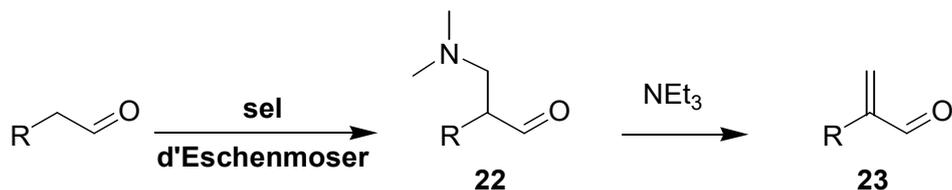
L'hydrolyse acide de **19** conduit à l'alcool **20** qui est oxydé en aldéhyde **21** :



- 2.8.6** Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse acide de **19** en alcool **20**.
- 2.8.7** Nommer et préciser la composition du réactif qui permet de réaliser la transformation de cet alcool **20** en aldéhyde **21**.

2.9 Formation et réactivité du sel d'Eschenmoser

Le sel d'Eschenmoser $\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}=\text{CH}_2, \text{Cl}^{\ominus}$ est préparé à partir de méthanal et de diméthylamine Me_2NH en présence d'acide chlorhydrique. En milieu acide, le sel d'Eschenmoser permet de transformer un aldéhyde, de structure générale $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, en un composé **22** représenté ci-dessous. Ce dernier, en présence de triéthylamine NEt_3 , est transformé en énal **23** :



Cette même séquence réactionnelle est appliquée à l'aldéhyde **21** qui est transformé en fragment C1-C14 du *laulimalide 1*.

- 2.9.1 Proposer un mécanisme pour la formation du sel d'Eschenmoser. Indiquer, en s'appuyant sur une autre forme mésomère, le site électrophile potentiel de ce sel.
- 2.9.2 Sachant qu'en milieu acide un aldéhyde est en équilibre avec sa forme énol, proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **22** puis de **23**.
- 2.9.3 En déduire la formule topologique plane du fragment C1-C14 formé selon cette séquence réactionnelle.

Données à 298 K :

Données spectrales :

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ

Proton H	-CH-C-	-CH-CO-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	2,0 – 3,0	1,6 – 2,5	2,0 – 2,2	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

Données infrarouge : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1 780

Orbitales frontières du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène et du méthanal :

Les orbitales frontières sont calculées par la méthode de Hückel.

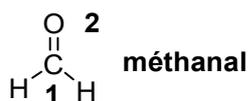
Les paramètres α et β donnant les énergies des orbitales moléculaires sont des paramètres négatifs.

Les coefficients donnés dans les tableaux correspondent à la contribution des orbitales atomiques $2p_z$ dans chaque orbitale moléculaire.

L'axe z est orthogonal au plan contenant les molécules.



Énergie	$\alpha + 0,47.\beta$	$\alpha - 0,71.\beta$
C(1)	0,50	0,61
C(2)	0,47	- 0,29
C(3)	- 0,28	- 0,41
C(4)	- 0,60	0,58
O(5)	- 0,30	- 0,19
CH ₃ (6)	0,11	0,04



Énergie	$\alpha + 1,62.\beta$	$\alpha - 0,62.\beta$
C(1)	0,53	0,85
O(2)	0,85	- 0,53

Problème n°2 : Synthèse de l'oséltamivir (CCP PC 2016)

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de ne se concentrer que sur les groupes caractéristiques concernés.

Présentation générale

L'oséltamivir est un médicament antiviral utilisé pour le traitement et la prévention des gripes A et B. Il est distribué sous la marque Tamiflu® sous la forme d'un phosphate, le phosphate d'oséltamivir. Jusqu'en 2005, celui-ci était produit industriellement à partir de l'acide shikimique extrait de la badiane chinoise (*Illicium verum*), aussi appelée anis étoilé, cultivée dans le sud de la Chine entre Shanghai et la frontière vietnamienne. Depuis, d'autres plantes comme le liquidambar ou le ginkgo se sont révélées être des sources potentielles d'acide shikimique. Le sujet proposé s'intéresse à la synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir obtenu en 13 étapes à partir de l'acide shikimique (schéma 1) :

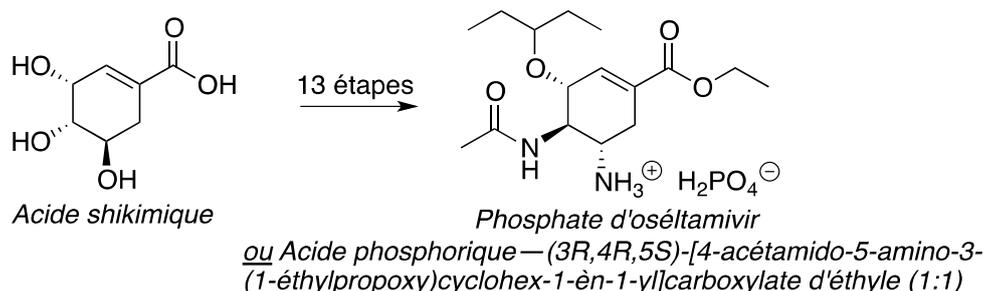


Schéma 1

Partie I. Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir

La synthèse industrielle de l'oséltamivir débute par la préparation du composé bicyclique **3** obtenu en 3 étapes à partir de l'acide shikimique (schéma 2) :

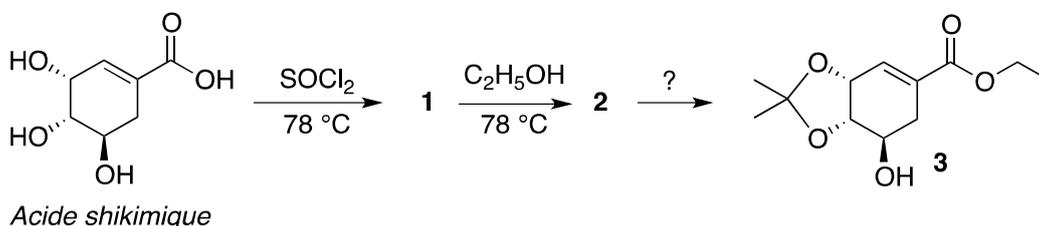


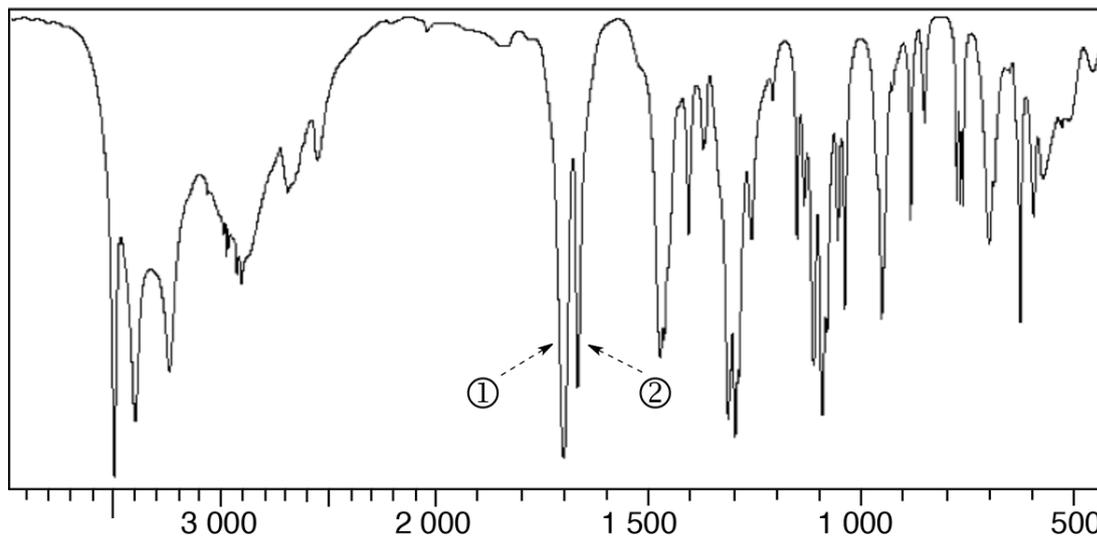
Schéma 2

Q31. L'acide shikimique est un composé chiral. Justifier cette affirmation et représenter son énantiomère.

Q32. Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans l'acide shikimique.

Q33. Le spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique est représenté dans le **document 10**. Pour les deux bandes d'absorption indiquées par les flèches ① et ② sur le **document 10**, proposer une attribution.

Document 10 - Spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique (ν en cm^{-1})*



*Source : Spectral Database for Organic Compounds, SDBSWeb : <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, 2015)

Q34. Dans le chlorure de thionyle, SOCl_2 , l'atome de soufre central est lié aux deux atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner le schéma de Lewis de SOCl_2 . Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison. La molécule de chlorure de thionyle est-elle polaire ? Justifier les réponses.

Q35. Représenter les composés **1** et **2**.

Q36. Quelle fonction est créée lors la formation du produit **3** à partir de l'intermédiaire **2** ? Proposer des conditions expérimentales permettant d'effectuer cette transformation.

Le composé **3** est ensuite transformé en azoture **8** à l'aide de la séquence réactionnelle ci-dessous (schéma 3) :

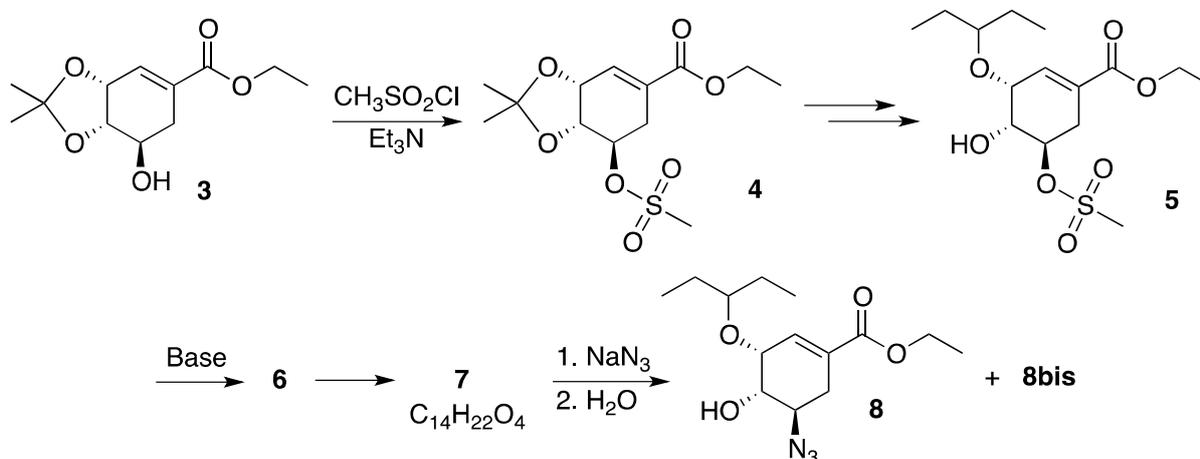


Schéma 3

Q37. Le mésylate **4** est obtenu par réaction de l'alcool **3** avec le chlorure de mésyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, en présence de triéthylamine, Et_3N . Proposer une équation de réaction permettant de modéliser cette transformation et le rôle de la triéthylamine, que l'on explicitera.

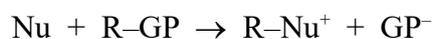
Le composé **5** est traité en milieu basique pour donner l'intermédiaire **6**. Celui-ci évolue spontanément en un produit bicyclique **7** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ obtenu sous la forme d'un seul stéréoisomère.

Q38. Représenter l'intermédiaire **6**. À l'aide de la table des valeurs de pK_a (voir données) proposer la formule d'une base qui permettrait de former sélectivement l'intermédiaire **6** à partir du composé **5** en justifiant la réponse.

Q39. Justifier l'intérêt de la formation du mésylate **4** à partir de l'alcool **3**. À l'aide du **document 11**, indiquer quel(s) autre(s) réactif(s) aurai(en)t pu être *a priori* utilisé(s) à la place du chlorure de mésyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Justifier la réponse et proposer une interprétation du choix fait en faveur du chlorure de mésyle.

Document 11 - La substitution nucléophile

En chimie organique, une substitution nucléophile (S_N) est une réaction au cours de laquelle un nucléophile (Nu) remplace un nucléofuge dans une molécule. Le nucléofuge, encore appelé groupe partant (GP), est très souvent un anion :



Un nucléofuge est caractérisé par sa labilité, c'est-à-dire sa capacité à pouvoir se détacher plus ou moins facilement de la molécule. La labilité du nucléofuge est corrélée à la stabilité de celui-ci. Elle est inversement proportionnelle à la force du nucléofuge en tant que base, un bon nucléofuge correspondant toujours à la base conjuguée d'un acide fort.

Lorsque le nucléofuge est porté par un centre stéréogène, sa labilité joue un rôle déterminant dans la stéréosélectivité de la substitution nucléophile. Une trop grande labilité de celui-ci peut en effet conduire à la perte de l'information stéréochimique sur le centre stéréogène, en particulier quand un carbocation secondaire ou tertiaire peut être formé.

Q40. Représenter le composé **7** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Justifier la stéréosélectivité de sa formation.

Le composé bicyclique **7** est ensuite traité par l'azoture de sodium, NaN_3 , pour donner le produit majoritaire **8** accompagné d'un isomère **8bis**.

Q41. Donner les trois structures limites de résonance de l'ion azoture, N_3^- , respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Quelle est la structure limite de résonance la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

Q42. Représenter l'isomère **8bis**.

La suite de la synthèse de l'oséltamivir fait intervenir une réaction de Staudinger (**document 12**) sur l'azoture **8**. Mis en réaction avec la triphénylphosphine dans des conditions strictement anhydres, l'azoture **8** conduit ainsi à un intermédiaire **9** instable qui se réarrange rapidement en aziridine **10** (**schéma 4**) :

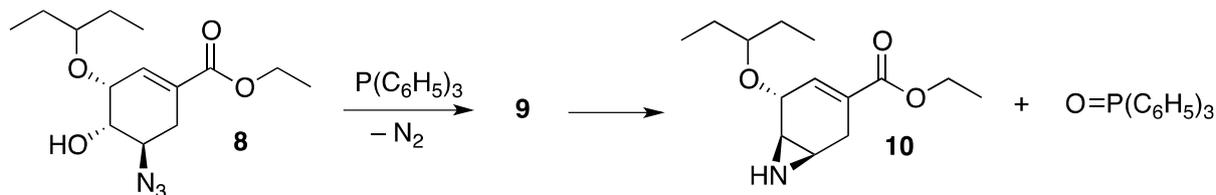
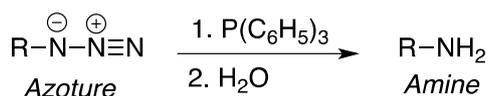


Schéma 4

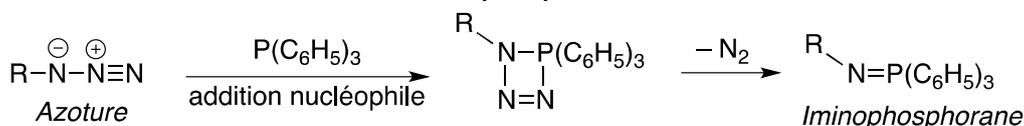
Q43. À l'aide du document 12, proposer une structure pour l'intermédiaire 9.

Document 12 - La réaction de Staudinger

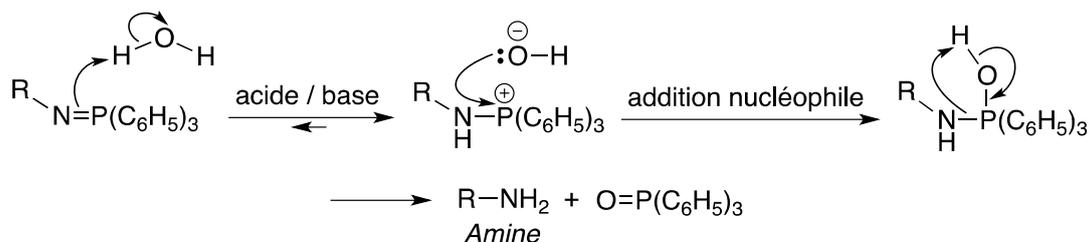
La réaction de Staudinger permet de transformer un azoture en l'amine correspondante dans des conditions douces compatibles avec de nombreuses fonctions. Deux étapes sont nécessaires :



La première étape correspond à l'addition nucléophile de la triphénylphosphine, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, sur l'azoture, conduisant à la formation d'un iminophosphorane :



Dans la deuxième étape, la réaction d'hydrolyse de l'imino-phosphorane conduit à l'amine souhaitée. L'oxyde de triphénylphosphine est en plus obtenu comme sous-produit. Cette étape se déroule selon le mécanisme suivant :



Q44. L'instabilité de l'intermédiaire 9 est due à la présence du groupement hydroxyle sur la molécule. Ce groupement joue le même rôle que celui de l'eau dans la réaction de Staudinger. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de l'aziridine 10 à partir de l'intermédiaire 9.

L'oséltamivir est finalement obtenu sous forme de phosphate en plusieurs étapes à partir de l'aziridine 10 (schéma 5) :

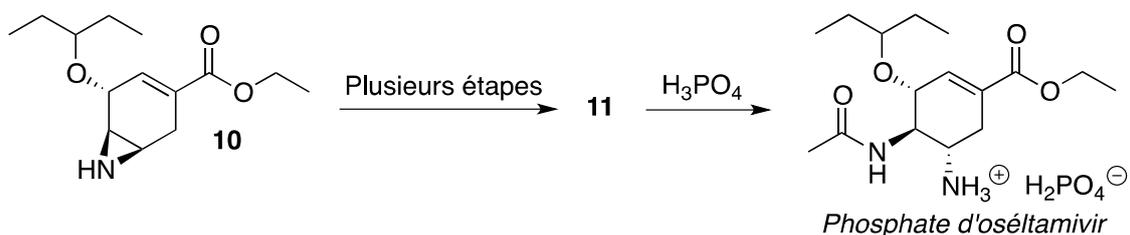


Schéma 5

Q45. Représenter le composé **11** qui, traité par l'acide phosphorique, H_3PO_4 , donne directement l'oséltamivir sous forme de phosphate.

Q46. À l'aide du **document 13**, donner une raison pour laquelle l'utilisation de l'ammoniac NH_3 n'est pas envisageable pour obtenir sélectivement le composé **11** à partir de l'aziridine **10**. Proposer une séquence réactionnelle permettant d'effectuer cette transformation en représentant les produits intermédiaires.

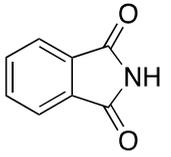
Document 13 - Synthèse des amines primaires

Les amines primaires (RNH_2) peuvent être créées par la substitution nucléophile (S_N) d'un groupe nucléofuge, porté par un atome de carbone, à l'aide de l'ammoniac NH_3 . Cette méthode de préparation des amines primaires est cependant très peu utilisée en synthèse. L'amine primaire ainsi formée est en effet plus réactive que l'ammoniac de départ. Cette stratégie conduit donc inévitablement à des mélanges d'amines primaires (RNH_2), secondaires (R_2NH) et tertiaires (R_3N) par polyalkylation de l'atome d'azote. Cela en limite considérablement l'intérêt en synthèse organique.

Des méthodes alternatives de préparation des amines primaires utilisant des équivalents masqués du groupement NH_2 sont ainsi généralement préférées. Ces méthodes comportent plusieurs étapes :

- dans la 1^{re} étape, un groupe nucléofuge porté par un atome de carbone est substitué par un nucléophile azoté *via* une réaction de type $\text{S}_\text{N}2$ ou $\text{S}_\text{N}1$;
- une 2^e étape, faisant appel à des réactions classiques de la chimie organique, est ensuite nécessaire pour obtenir le groupe NH_2 .

Le tableau ci-dessous présente quelques méthodes couramment utilisées pour la synthèse des amines primaires (*les éventuelles étapes d'hydrolyse ne sont pas indiquées*) :

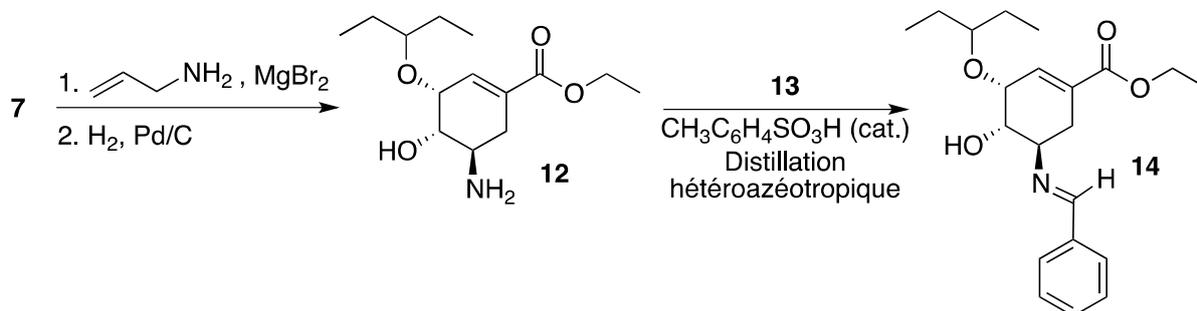
1 ^{re} étape	2 ^e étape
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Pd/C
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	PPh_3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}^-$ ($\text{S}_\text{N}2$)	Na, NH_3
CN^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
CN^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Ni
 (SN2)	KOH, H_2O
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Ni
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	Fe, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
NH_2CONH_2 ($\text{S}_\text{N}1$)	KOH, H_2O

Q47. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du phosphate d'oséltamivir obtenu à 400 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) présente, entre autres, un signal doublet d'intégration ^1H et de constante de couplage $^3J = 2,1$ Hz au déplacement chimique $\delta = 6,87$ ppm (partie par million).

Attribuer ce signal à un ou des atomes d'hydrogène caractéristique(s) du phosphate d'oséltamivir. Justifier la multiplicité.

Partie II. Modification de Karpf et Trussardi

Une modification de la synthèse industrielle de l'oséltamivir, développée en 2001 par Karpf et Trussardi, permet d'éviter l'emploi d'azotures souvent dangereux à manipuler. L'imine **14** est tout d'abord préparée à partir de l'intermédiaire **7** (schéma 6) :

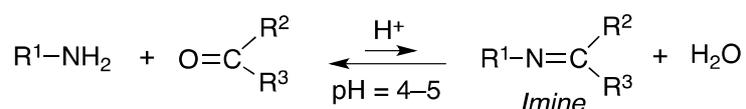


Q48. À l'aide du **document 14**, proposer un réactif **13** permettant d'obtenir l'imine **14** à partir de l'amine **12**. Rappeler brièvement le principe de la distillation hétéroazéotrope dans le cas de la formation de l'imine **14**.

Quel est le rôle de cette technique dans cette transformation ?

Document 14 - Formation des imines

Les imines sont des analogues azotés des aldéhydes et des cétones. Ces composés, possédant une double liaison carbone–azote, sont classiquement obtenus par réaction de condensation des aldéhydes et des cétones avec des amines primaires. Cette condensation équilibrée est généralement conduite en présence d'une quantité catalytique d'acide, la vitesse de la réaction passant par un maximum pour un pH voisin de 4 – 5 :



Q49. Déterminer la configuration de la double liaison carbone–azote de l'imine **14** (de même type que la double liaison carbone–carbone). Justifier la réponse.

La suite de la synthèse permet d'accéder au phosphate d'oséltamivir en quelques étapes décrites ci-dessous (**schéma 7**) :

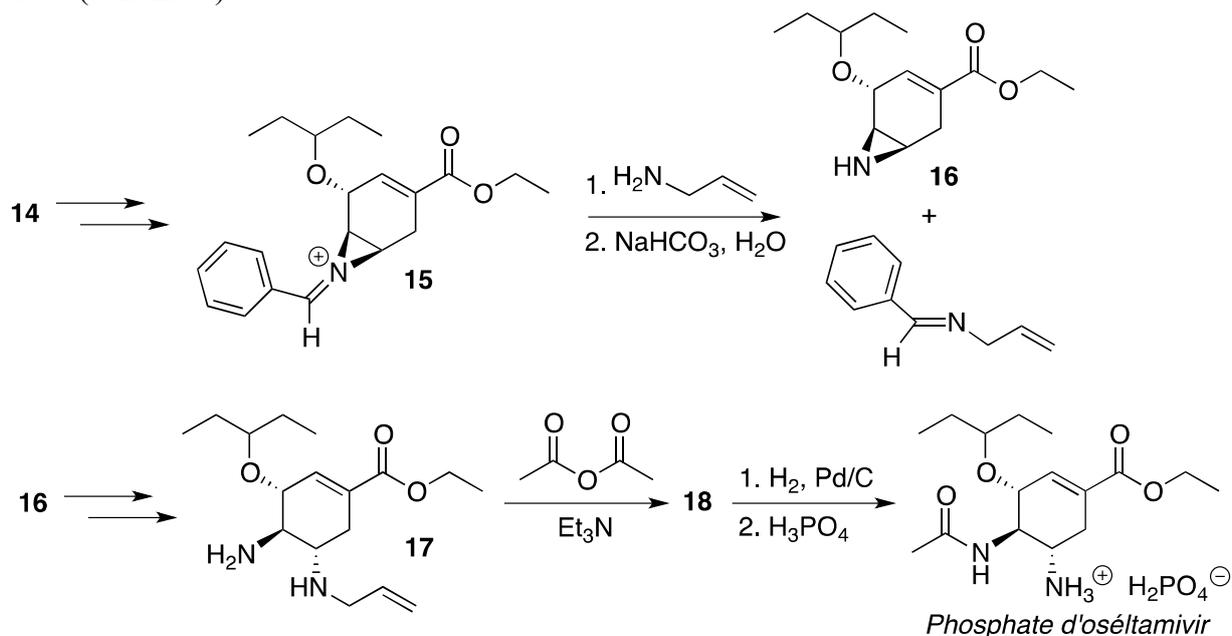


Schéma 7

Q50. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de l'aziridine **16** à partir de l'intermédiaire **15**.

Q51. Représenter le produit **18**.

Données :

Numéros atomiques Z :

Élément	N	O	S	Cl
Z	7	8	16	17

Électronégativités χ sur l'échelle de Pauling :

Élément	N	O	S	Cl
Électronégativité χ	3,0	3,4	2,6	3,2

Valeurs de pK_a (à 25 °C par rapport à l'eau) de quelques couples acide-base* :

Couple acide-base	pK_a
$CH_3(CH_2)_2CH_3 / CH_3(CH_2)_2CH_2^-$	49,0
$[(CH_3)_2CH]_2NH / [(CH_3)_2CH]_2N^-$	36,0
CH_3OH / CH_3O^-	15,5
Et_3NH^+ / Et_3N	10,8
HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,3
NH_4^+ / NH_3	9,2
$CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$	4,8
HF / F^-	3,2
$CH_3SO_3H / CH_3SO_3^-$	- 2,6
$CH_3C_6H_4SO_3H / CH_3C_6H_4SO_3^-$	- 6,5
HCl / Cl^-	- 8,0
HBr / Br^-	- 9,0
$CF_3SO_3H / CF_3SO_3^-$	- 14,0

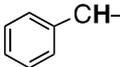
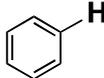
*Sources : D. A. Evans, Harvard University

(http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/MechOMs/evans_pKa_table.pdf) ; Reactions, Mechanisms, and structure in Advanced Organic Chemistry 4th Edition, J. March ; John Wiley & Sons, Inc. ; 1992.

IR (gamme de nombres d'onde)* :

Groupe fonctionnel	ν (cm^{-1})	Intensité
O–H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester saturé	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 700 – 1 710	Intense
C=O acide saturé	1 700 – 1 725	Intense
C=O acide conjugué	1 690 – 1 715	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques)* :

Protons	δ (ppm)
–CH– CH=CH–	1,5 – 2,4
 –CH–	2,3 – 2,8
–CH–N–	3,5 – 4,2
–CH–O–	3,5 – 4,2
R–CO ₂ –CH–	3,5 – 4,5
RCH=CHR'	4,6 – 7,0
 H	7,2 – 7,9
	9,1 – 10,3

*Source : *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition*, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.