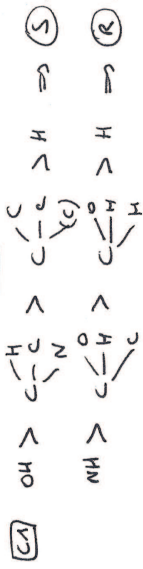


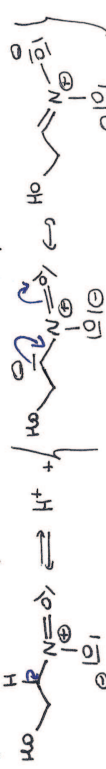
Devoir maison 3 - 6 décembre 2012 :

Chimie organique

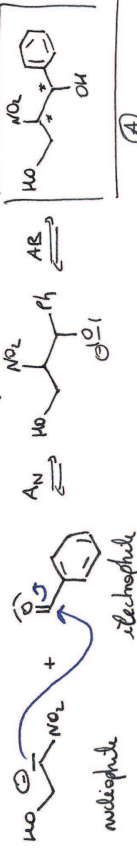
1 - CHLORAPHENICOL



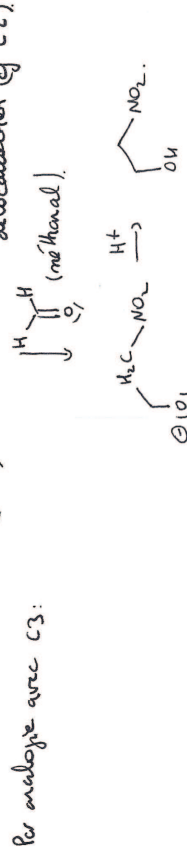
(C2) Base conjuguée stabilisée par délocalisation électronique :



(C3) Action de base sur 2-nitroéthanol \Rightarrow formation base conjuguée :



(C4) Nitrométhane : $HO^- \xrightarrow{H_2C-NO_2} H_2C^--NO_2$ stabilisé par délocalisation (cf C2)



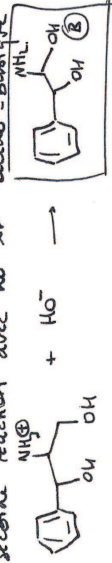
(C5) $HO-CH_2-CH_2-NO_2$ n'est pas de centre chiral. Ils sont non chiraux.

2 C* formés (voir formule de A) sur niveau du carbone (planéité par délocalisation).

\Rightarrow équi-probabilité des approches \Rightarrow les 4 stéréoisomères et dérivés de la π propotion.

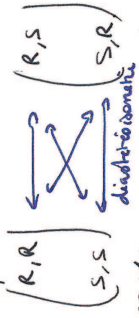
(C6)

On se réduit le groupe nitro en ammonium - NH_3^+ . La seconde réaction avec HO^- est acido-basique (pour retrouver l'ammonium).



(C7)

Les C* n'ont pas été modifiés depuis l'étape précédente. On a donc 25% de chaque stéréoisomère.

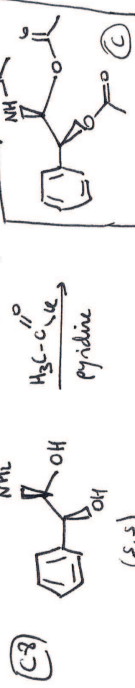


couple énantiomère diastéréoisomère

2 diastéréoisomères ont des propriétés physiques \neq . \Rightarrow séparables a priori facilement.

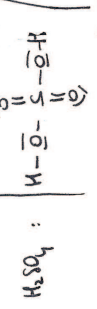
Par exemple, ils n'ont pas la α \rightarrow β de fusion. Par chauffage très progressif, un premier diastéréoisomère va fondre alors que l'autre reste solide.

\Rightarrow séparation par filtration.

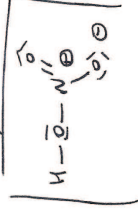


formation d'ions et d'amide (chlorure d'ammonium + alcool ou amine).

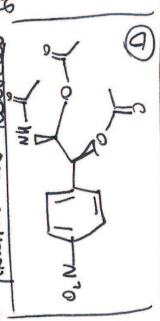
(C9)



$HNO_3 :$



Cycle aromatique déjà substitué par 1 groupe donneur et un accepteur \Rightarrow fixation du nouveau groupe nitro en para.

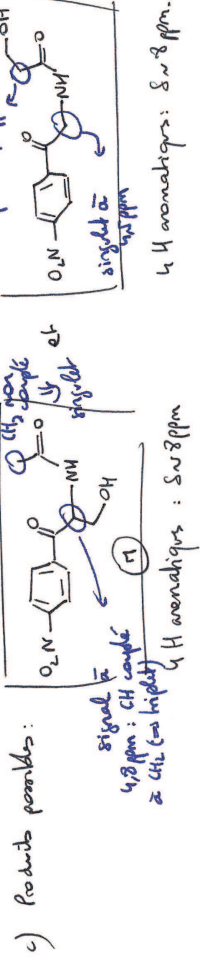
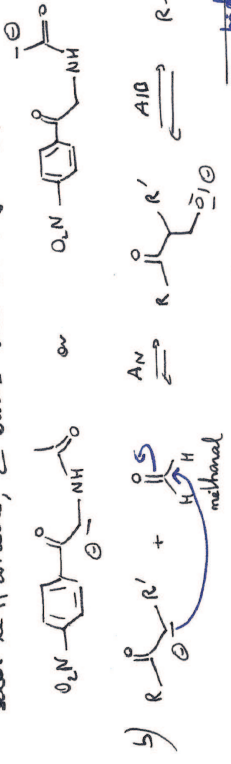


Formation NO_2^+ : voir cas.

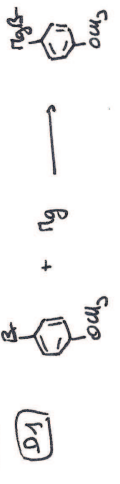
(C10) Les fonctions ester et amide sont hydrophobes :

Et si présent sous forme d'un mélange diastéréoisomères (R,R) et (S,S) : les C* n'ont subi aucune modification au cours des étapes précédentes.

Bases conjuguées sont nucléophiles car présence d'un doublet non liéant sur C. selon le H aromatisé, 2 basses sont envisageables :



2- LIASON ENTRE NOYEAUX AROMATIQUES.



(D2) Prélevement rapide p suite à destruction de R₁gX (air, humidité, ...)
 Titrage du diiode excédentaire : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

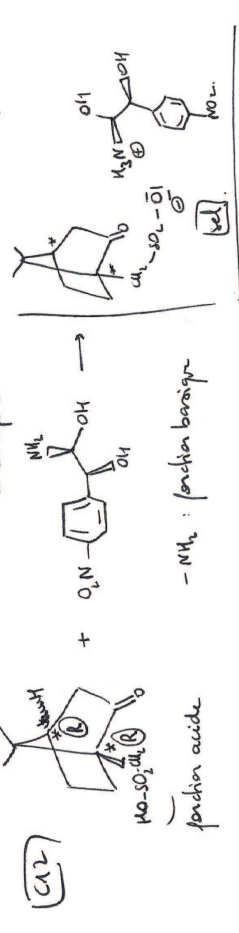
Equivalence du titrage du diiode : $n_{\text{I}_2} \text{réactif} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \text{mol} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 quantité de I₂ introduite : $20 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⇒ 12 · 10⁻³ mol a réagi avec R₁gX.

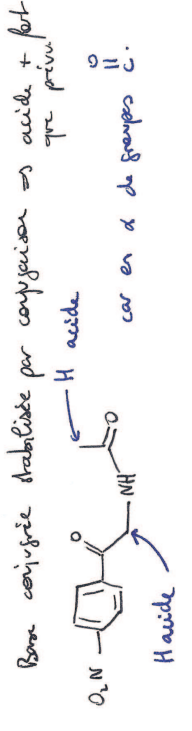
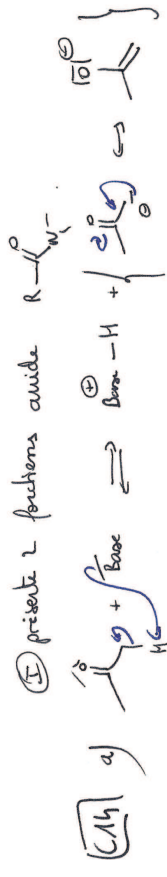
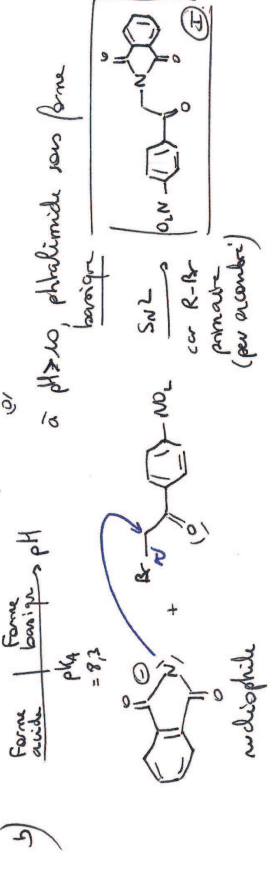
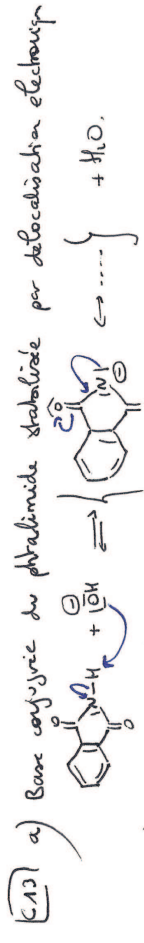
R ₁ gX + I ₂ → R ₁ I + I ₂ gX	
QI	$n_{\text{R}_1\text{gX}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$
QF	$n_{\text{R}_1\text{gX}} = 2,0 \cdot 10^{-3} - x$
	x

5 ml de solution magnésienne contient donc 12 mmol de R₁gX.
 ⇒ 500 ml de la solution contient 1200 mmol de R₁gX.

(C11) Décolorer un racémique = séparer les 2 énantiomères, par exemple en les transformant de façon temporaire en 2 composés diastéréoisomères séparables.



Une fois séparés, on régénère la fonction amine -NH₂ par ajout d'une base. (inverse de la R^e acide - base précédente).

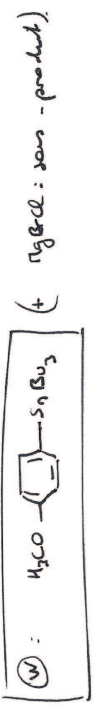


D3

C ← R₃G
S- S+ Sn → Cl
S- S- S+ S-

Hexane : apolaire.
Ethanolate d'éthyle : CH₃-C(=O)-O-CH₂-CH₃ tri polaire.

+ il y a éthanolate d'éthyle, + l'éluant et polaire.
Il risque d'entraîner beaucoup plus le composé polaire (K₂).
⇒ K₂ devrait plus rester sur la plaque.



D4) P. convertir les 495 ml de solution magnésienne, J fait 40 mmol de Bi₂SnCl₆.

$n_{MgX} = \frac{495}{300} \times 40 \text{ mmol} \approx 66 \text{ mmol}$ (car R^o mole à mole).
or on a introduit $n = \frac{d_{\text{eau}} \cdot V}{M} = \frac{1,10 \times 1 \times 305}{325,2} = 0,10 \text{ mol}$.
(eau = 1 g.ml⁻¹).
⇒ Bi₂SnCl₆ est limitant.

	R ₃ GBr + Bi ₂ SnCl ₆ → R-SnBr ₃ + R ₃ GCl
QI	120.10 ⁻³ 110.10 ⁻³ 0 0
QF	120.10 ⁻³ -x 110.10 ⁻³ -x x x

limitant ⇒ au maximum, on peut produire 110 mol de R-SnBr₃.

quantité de R-SnBr₃ obtenue : $\frac{39}{396,7} = 98\%$

D5

Sécher consiste en ôter du liquide organiser les derniers traces d'eau.
⇒ on ajoute 1 solide comme le sulfate de magnésium anhydre.
Agitation et filtration (le solide capte l'eau).

D6

Eluant : liquide (mélange de solvants en général) qui va monter par capillarité sur la plaque.
Phase (stationnaire) : gel de silice le plus souvent fixé sur une plaque en aluminium.

Principe : voir cours / TP.

D7

K₂ est apolaire car plane et centrosymétrique.
K₁ est polaire. Par exemple, voici une de ses formes mésomères contributives.

