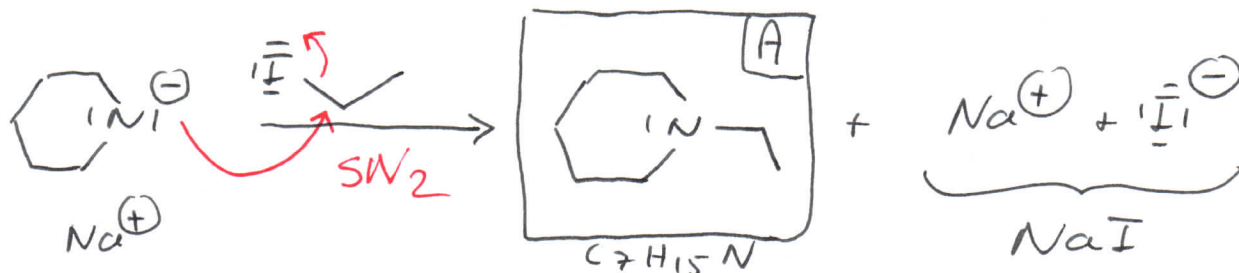
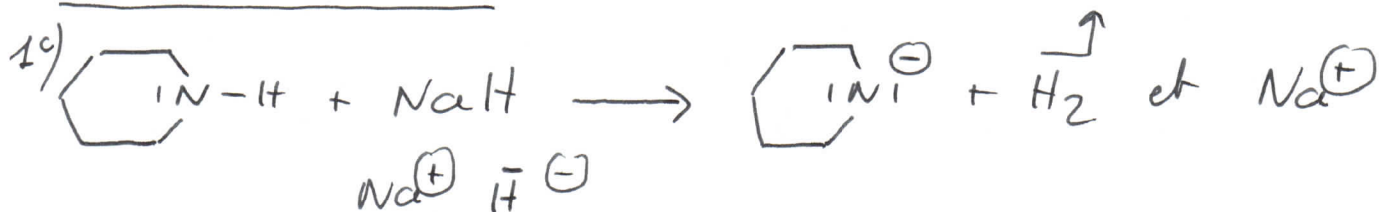


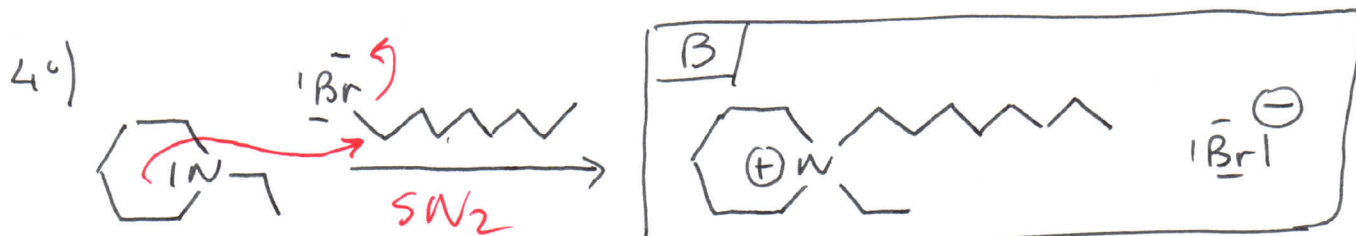
Liquides ioniques

Exercices 1

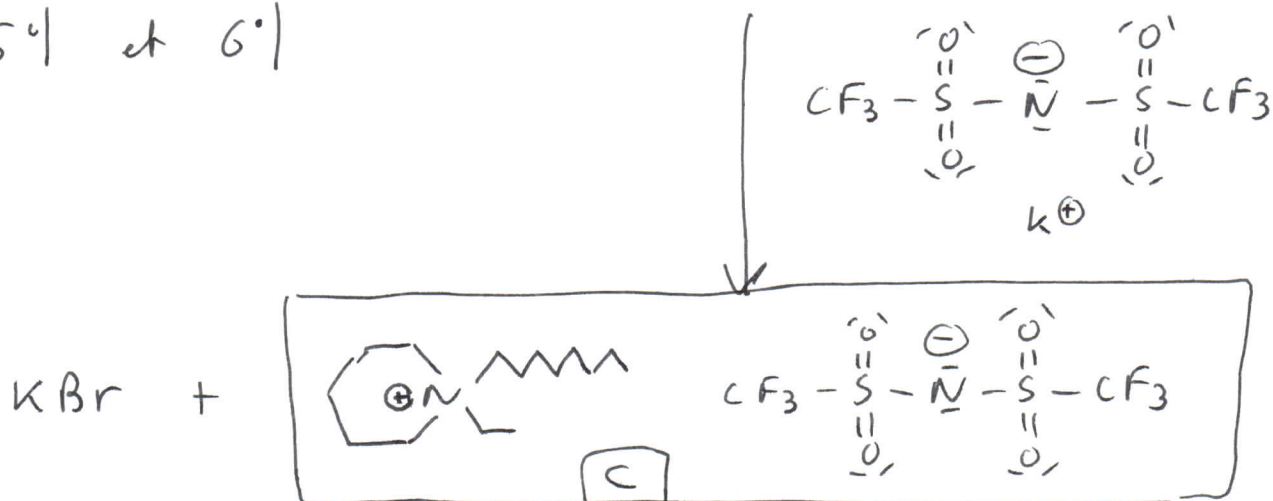


- 2°) • Il ne faut pas d'eau (verrerie sèche et produits secs)
 • Réaction exothermique $\Rightarrow$ attention

3°) Il s'agit de NaI qui n'est pas soluble dans le dichlorométhane.

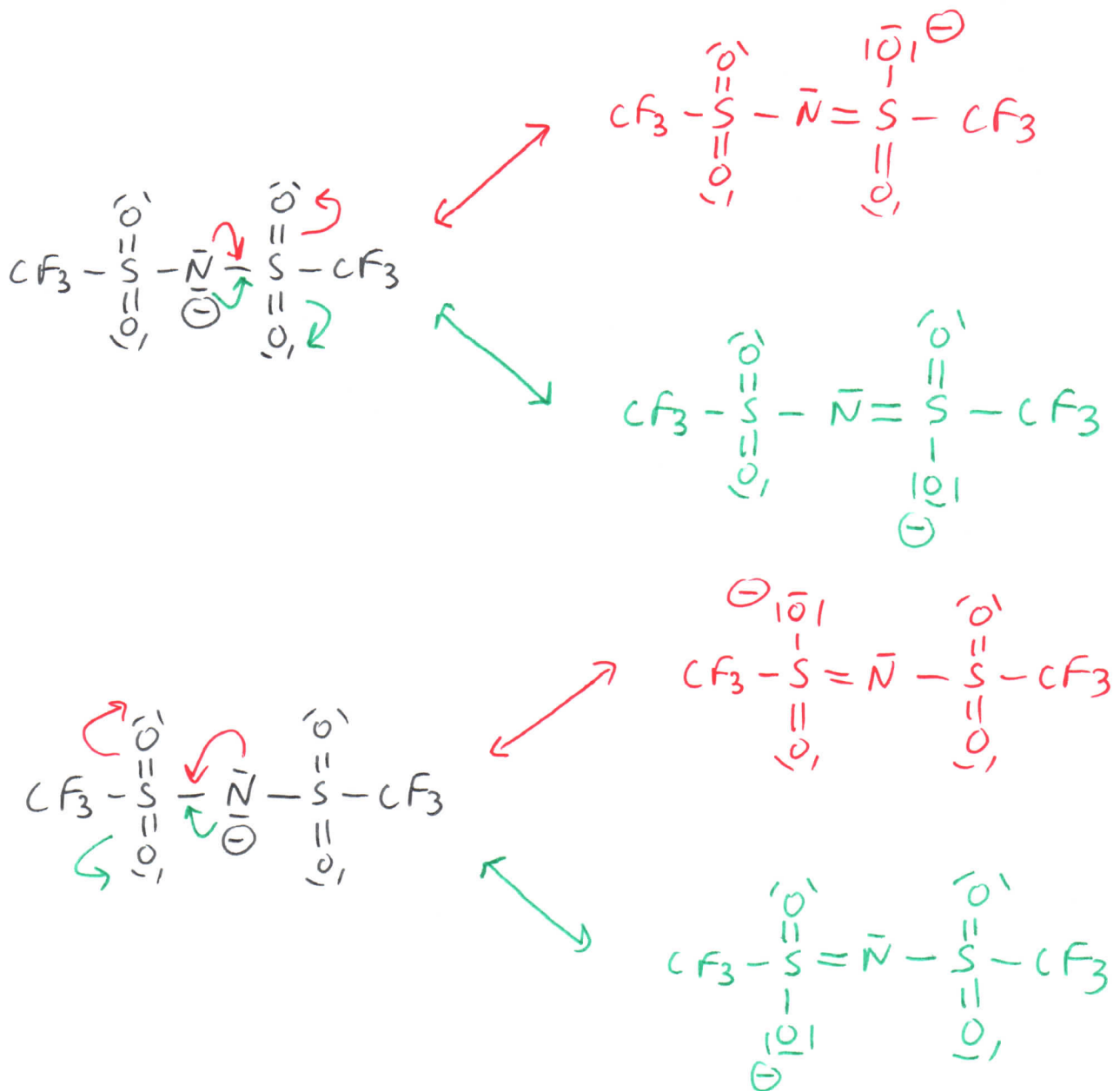


5° et 6°

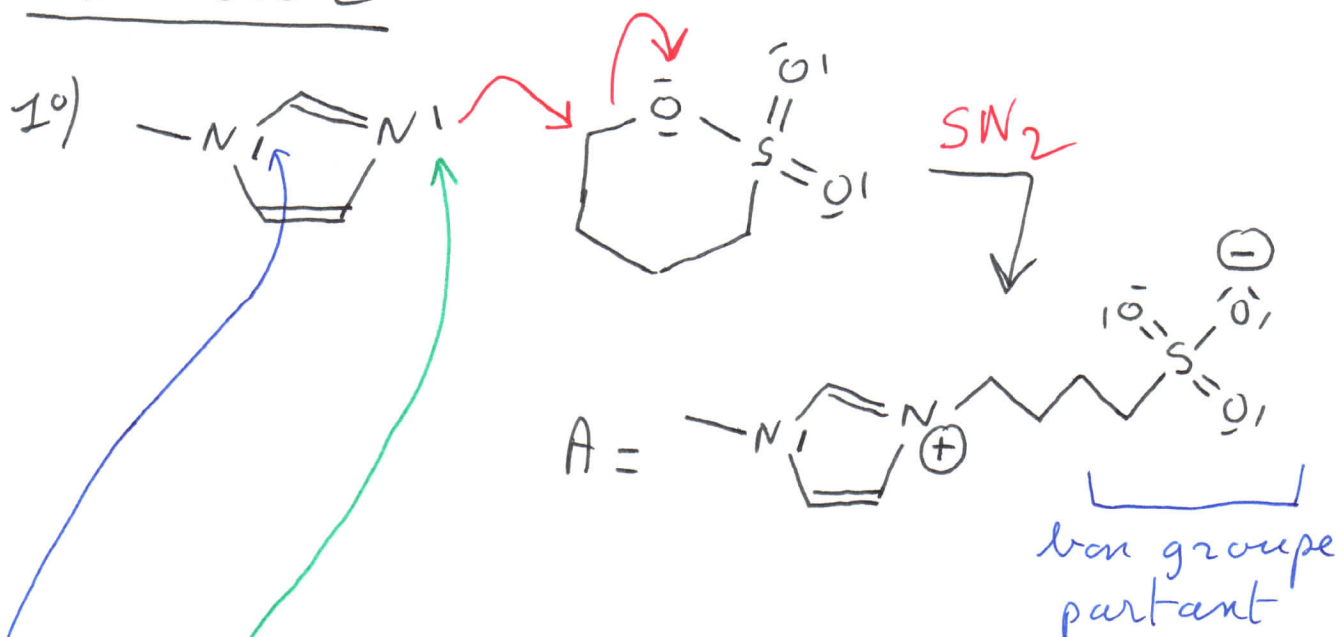


KBr n'est pas soluble dans l'acétate d'éthyle et est éliminé par filtration

7°) le liquide ionique C est un
 liquide ionique à anion à
 charge délocalisée :
 il fond plus bas que le liquide
 ionique B et est moins visqueux



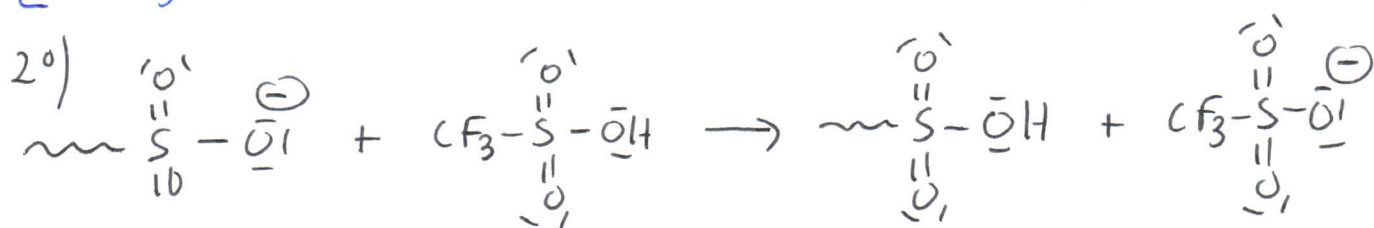
Exercice 2



$\oplus$ et $\ominus$ sur la même structure $\Rightarrow$ zwitterion

Le doublet est dans une orbitale sp^2 de l'azote dans le plan du cycle ; il n'est pas conjugué $\Rightarrow$ il est nucléophile.

Le doublet est conjugué avec les 2 doubles liaisons du cycle et participe à l'aromaticité du cycle : il n'est pas nucléophile.

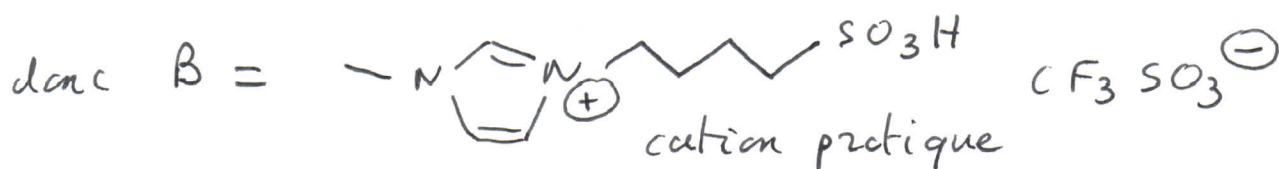


CF_3 étant puissamment attracteur, CF_3SO_3H est beaucoup plus acide que $R-SO_3H$

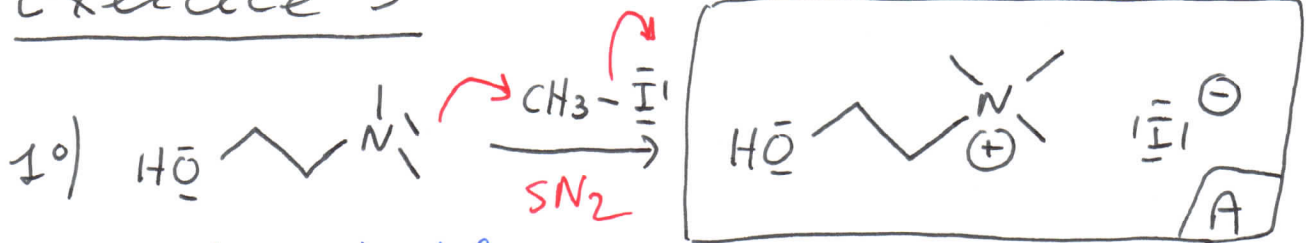
$CH_3SO_3H / CH_3SO_3^-$ pK_a estimé à -2

$CF_3SO_3H / CF_3SO_3^-$ pK_a estimé à -5

$\Rightarrow$ la réaction n'est pas équilibrée.



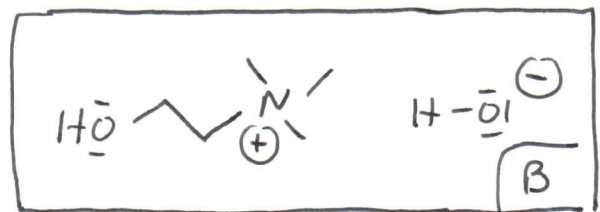
Exercice 3



N - électronégatif
que O
⇒ donc doublet de
N plus polarisable
⇒ donc doublet
de N plus nucléophile

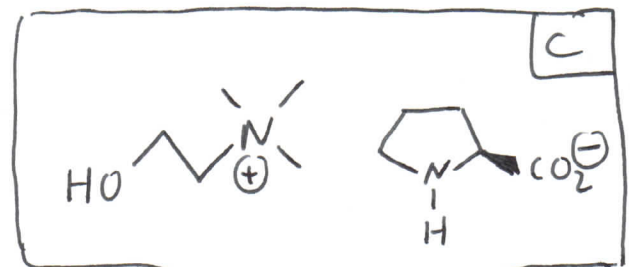
↓ AgOH

2°) AgI n'est pas
soluble ; sa
précipitation
déplace la
réaction vers
B et AgI -



+ AgI (=X)

AgI est éliminé par filtration -



+ H₂O

C'est l'anion qui
est chiral -

La réaction est totale car il s'agit en
fait d'une réaction acide base avec :

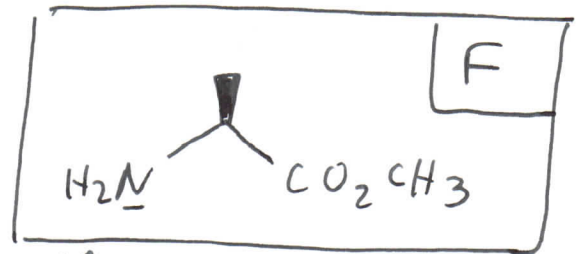
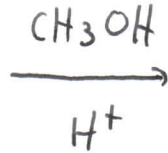
$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^- \quad \text{pKa} = 14$

$\text{R-CO}_2\text{H} / \text{RCO}_2^- \quad \text{pKa} \approx 3,5 - 5 \text{ plus}$

$\text{RNH}_2 / \text{RNH}^+ \approx 32$ (en fait un peu faible pour
un acide α aminé).

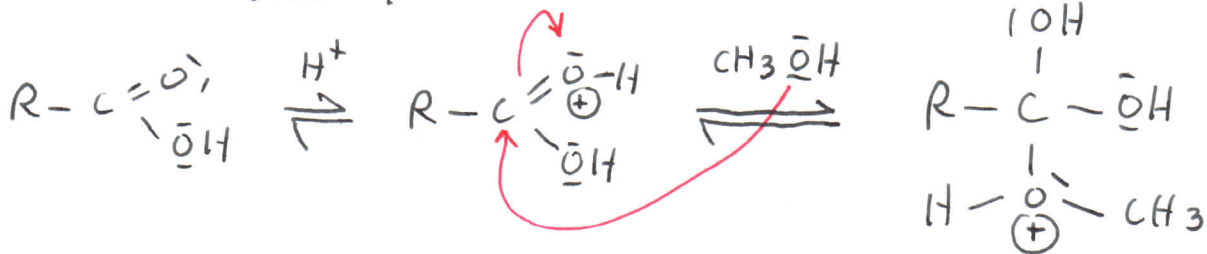
Le liquide ionique C est plutôt hydrophile
à cause du groupe CO_2^- de l'anion capable
d'établir des liaisons hydrogène avec l'eau
et aussi à cause du OH⁺ du cation qui fait
aussi des liaisons H avec l'eau.

4°)

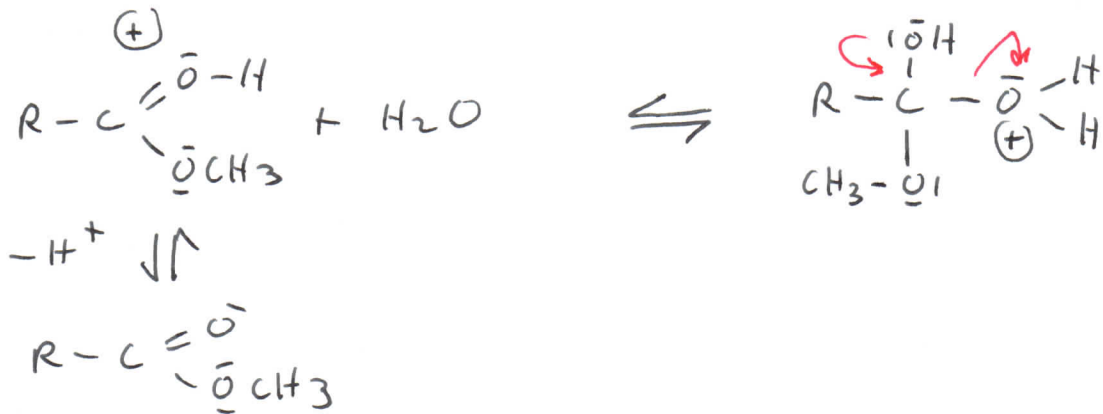


c'est une estérification

Mécanisme :

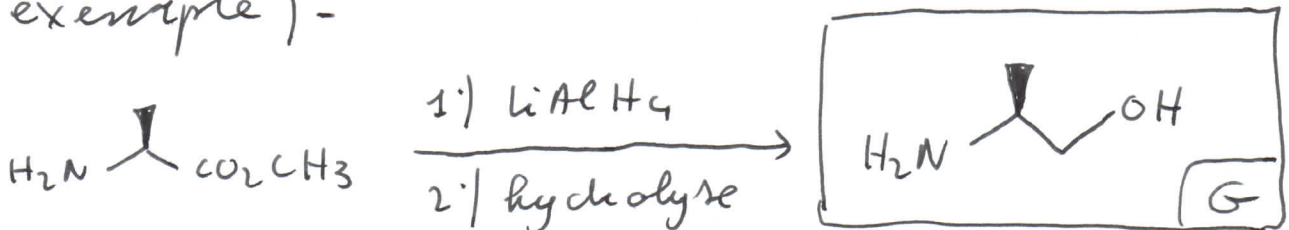


↓ prototropie



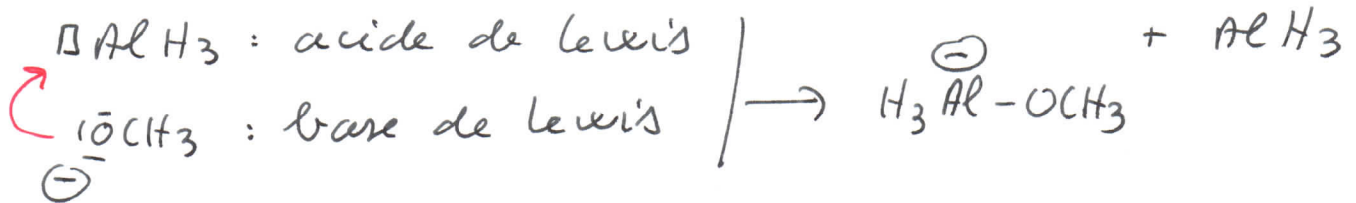
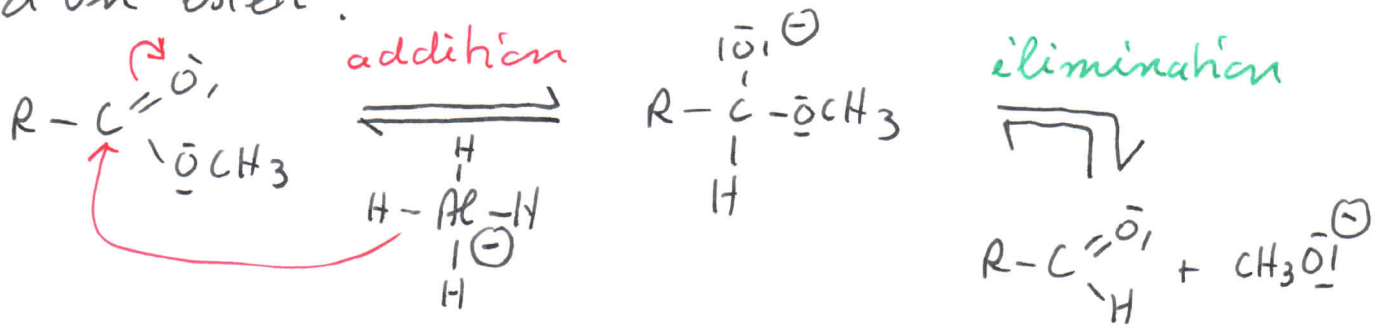
Remarque : dans la pratique, F est obtenu sous forme $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$ car on est en milieu acide.

Pour pouvoir isoler F, il faut retourner en milieu légèrement basique (par un lavage au carbonate de sodium par exemple) -

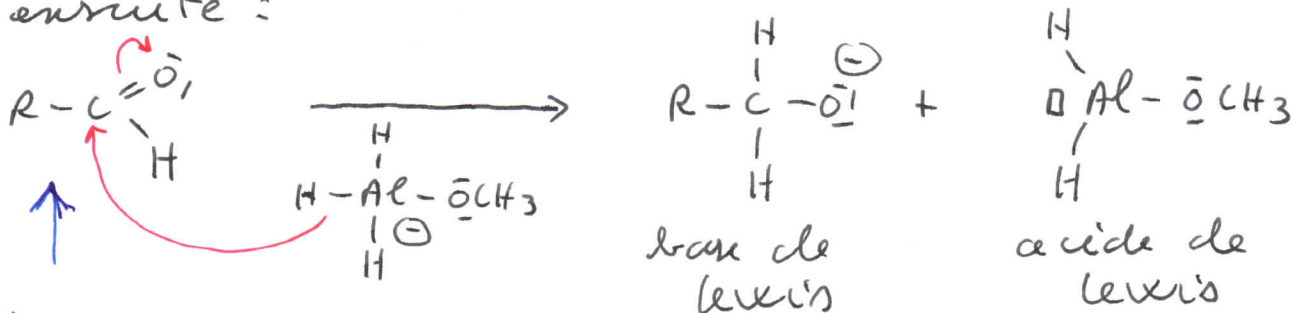


c'est la réduction de l'ester en alcool primaire.

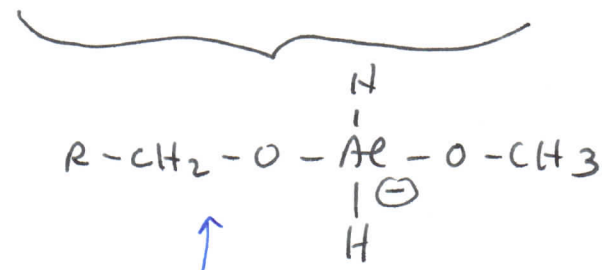
Rappel du mécanisme de la réduction d'un ester :



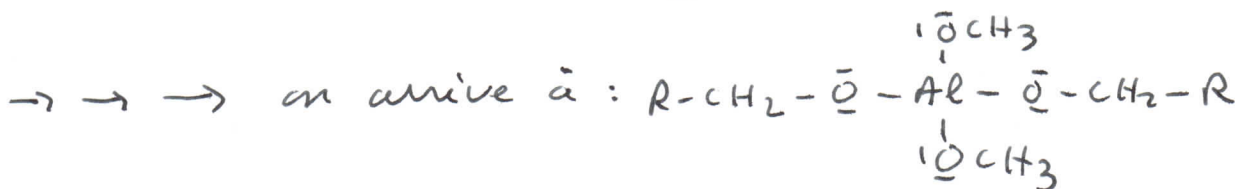
ensuite :



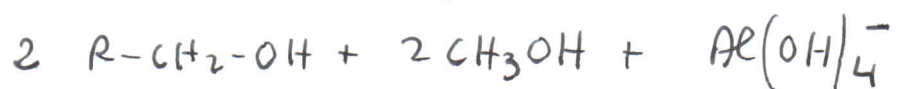
L'aldéhyde transitoirement obtenu est plus électrophile que l'ester de départ :



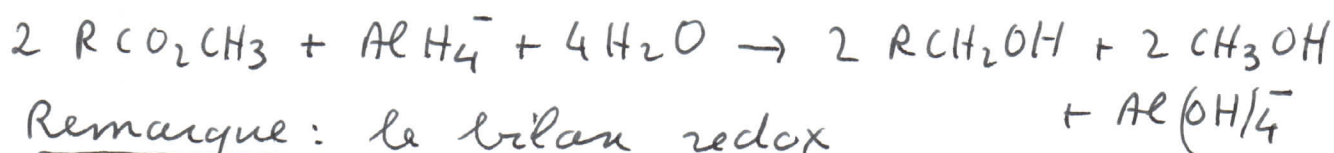
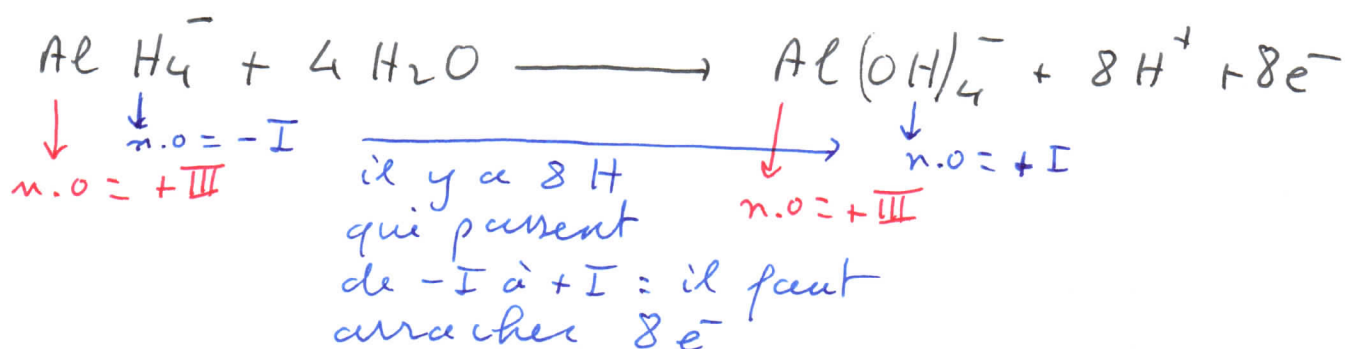
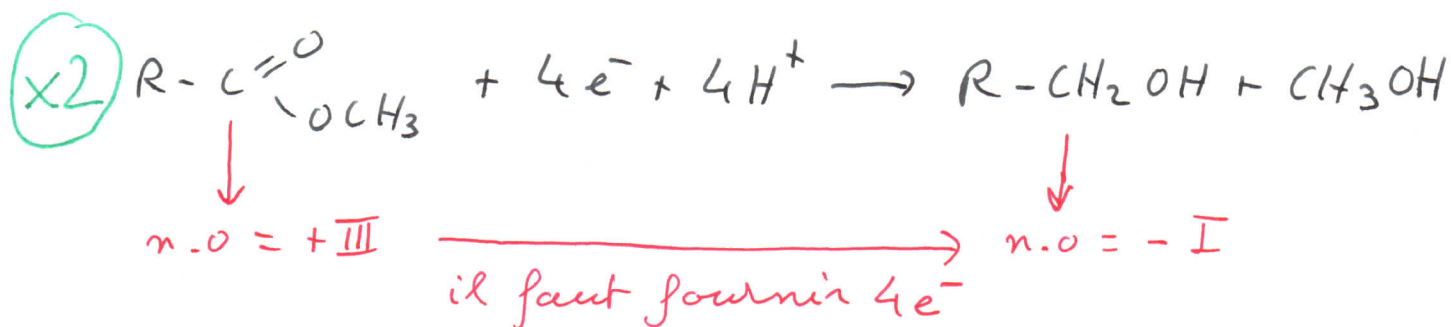
Il reste 2 hydrures :
 $\Rightarrow$ "rebelote" sur une 2^{ème} molécule d'ester.



hydrolyse | (il faut 4 H_2O |

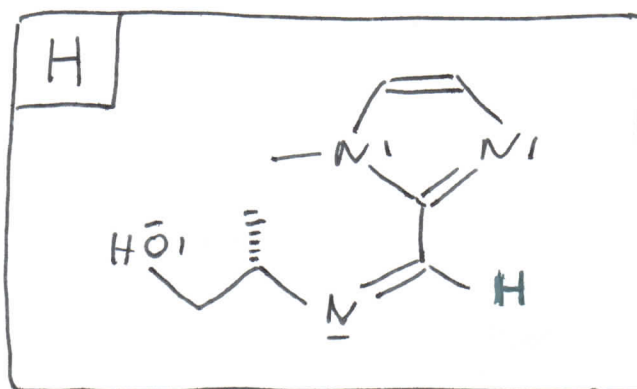
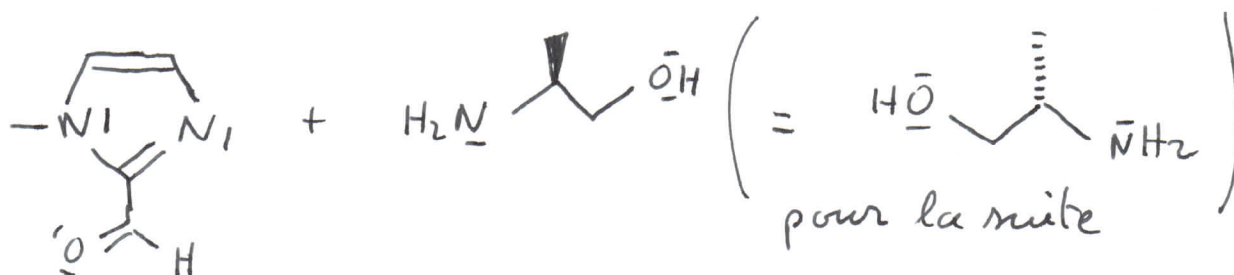


Demi-équations électrochimiques
et bilan redox.



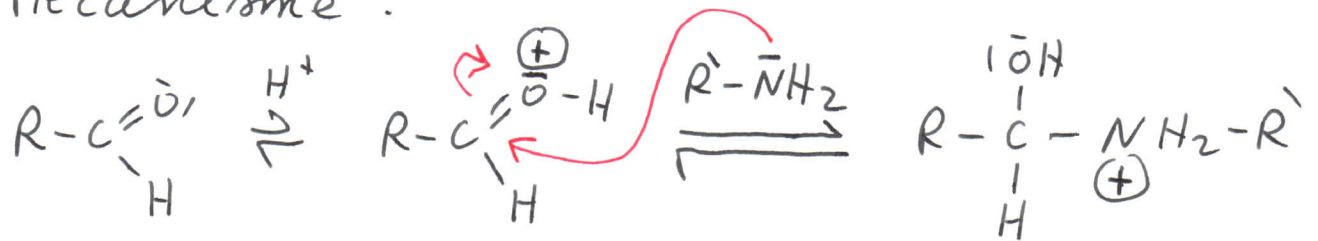
Remarque: le bilan redox reflète bien le bilan du mécanisme écrit précédemment.

5°)

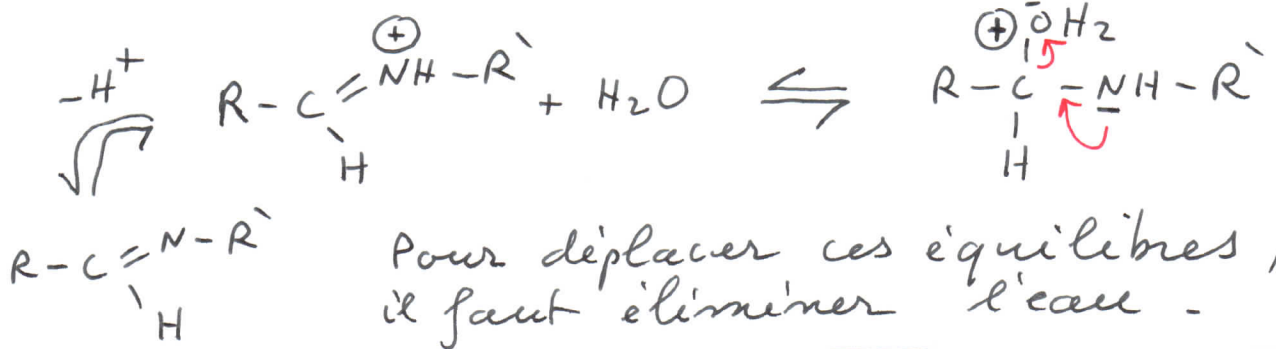


c'est l'obtention
d'une imine.
(en catalyse acide)

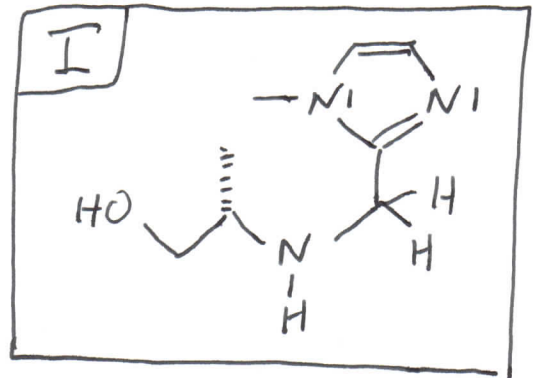
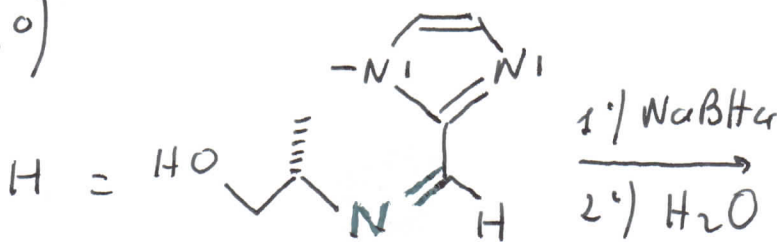
Mécanisme :



prototropie

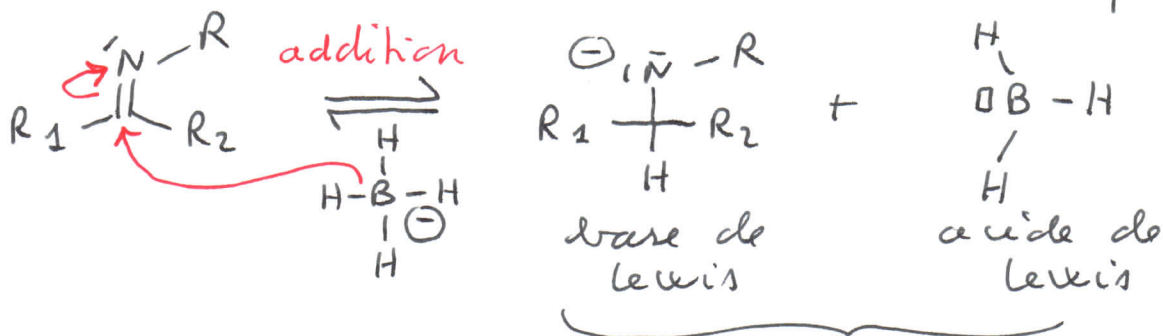


6°)

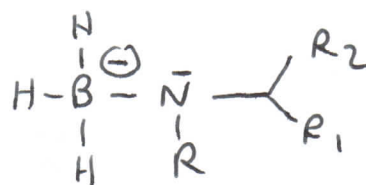


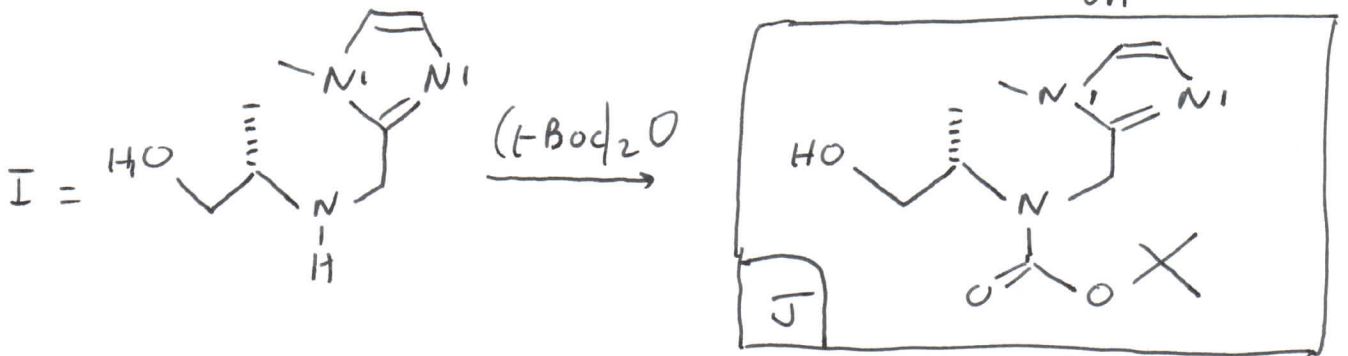
c'est la réduction de l'imine par $NaBH_4$

Mécanisme : (identique à celui de la réduction d'une cétone par $NaBH_4$)

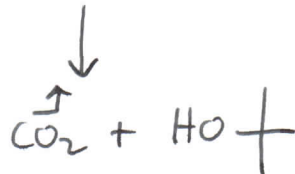
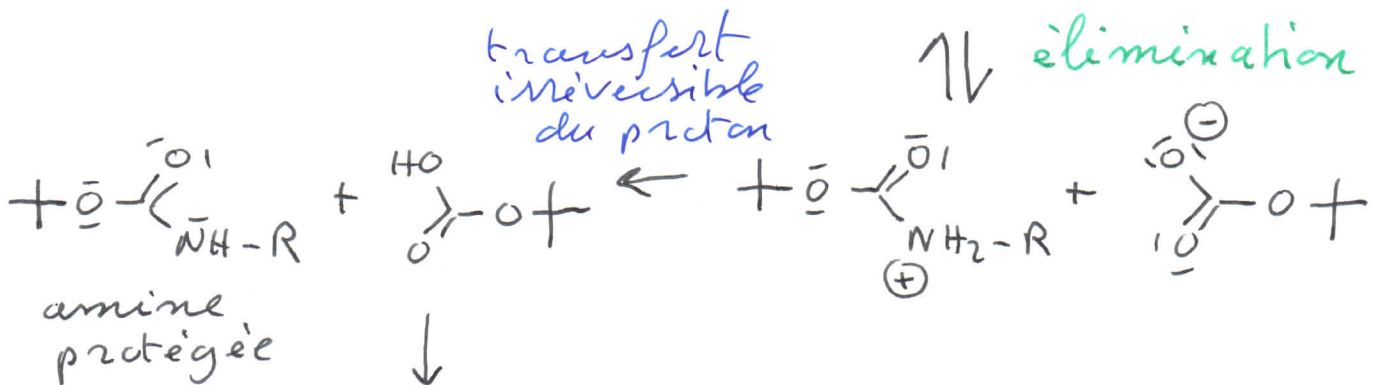


Il reste 3 hydrures :
encore 3 fois sur
3 imines ;
on arrive à :

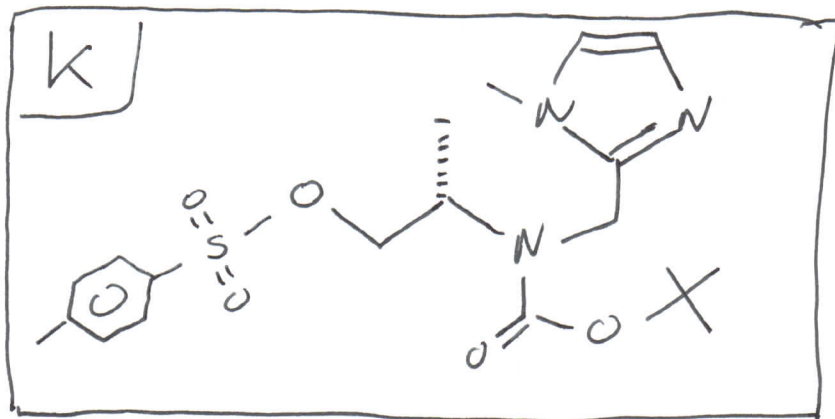
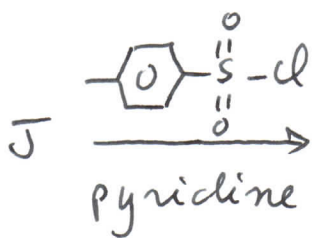




protection de l'amine

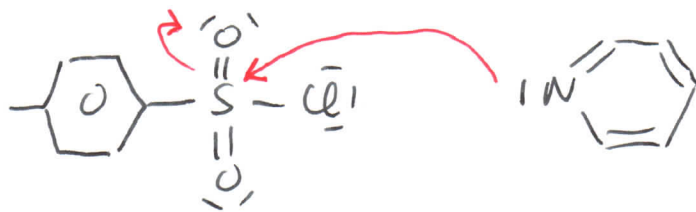


le départ de CO_2 déplace tous les équilibres vers l'amine protégée.



on transforme le OH en bon groupe partant.

Mécanisme :

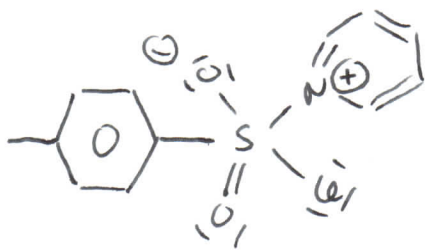


S est puissamment électrophile car il porte 3 atomes plus électronégatifs que lui

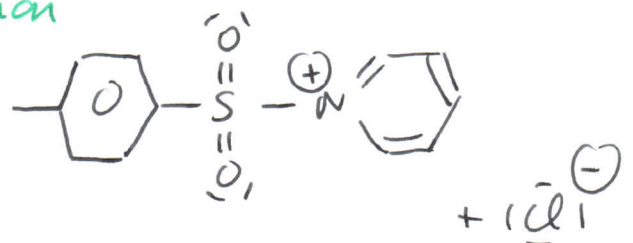
le doublet est dans une orbitale sp^2 dans le plan du cycle : il n'est pas conjugué $\Rightarrow$ il est nucléophile.

De plus, N étant moins électronégatif que O, son doublet est plus nucléophile ; c'est la pyridine qui attaque et non pas l'alcool.

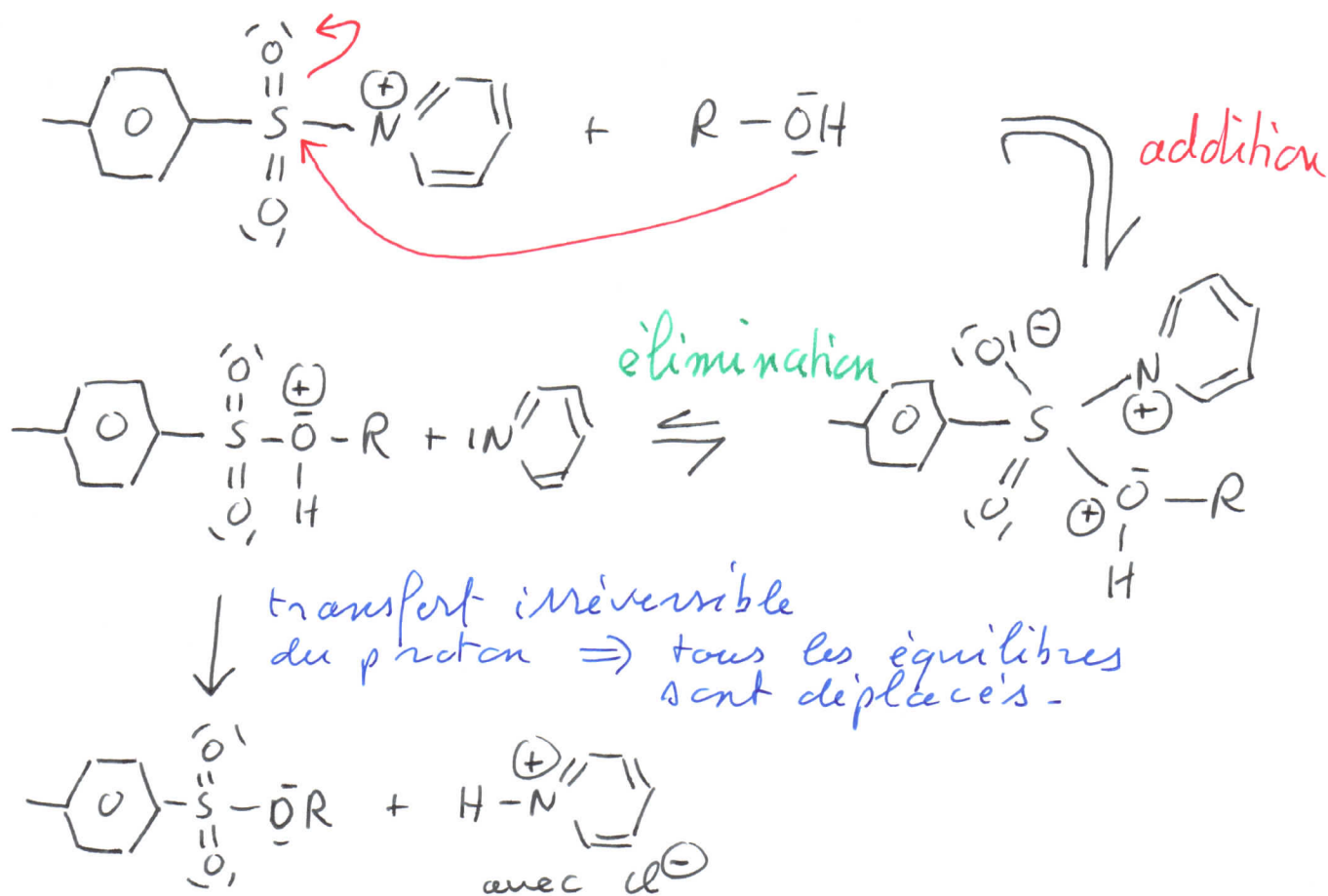
addition



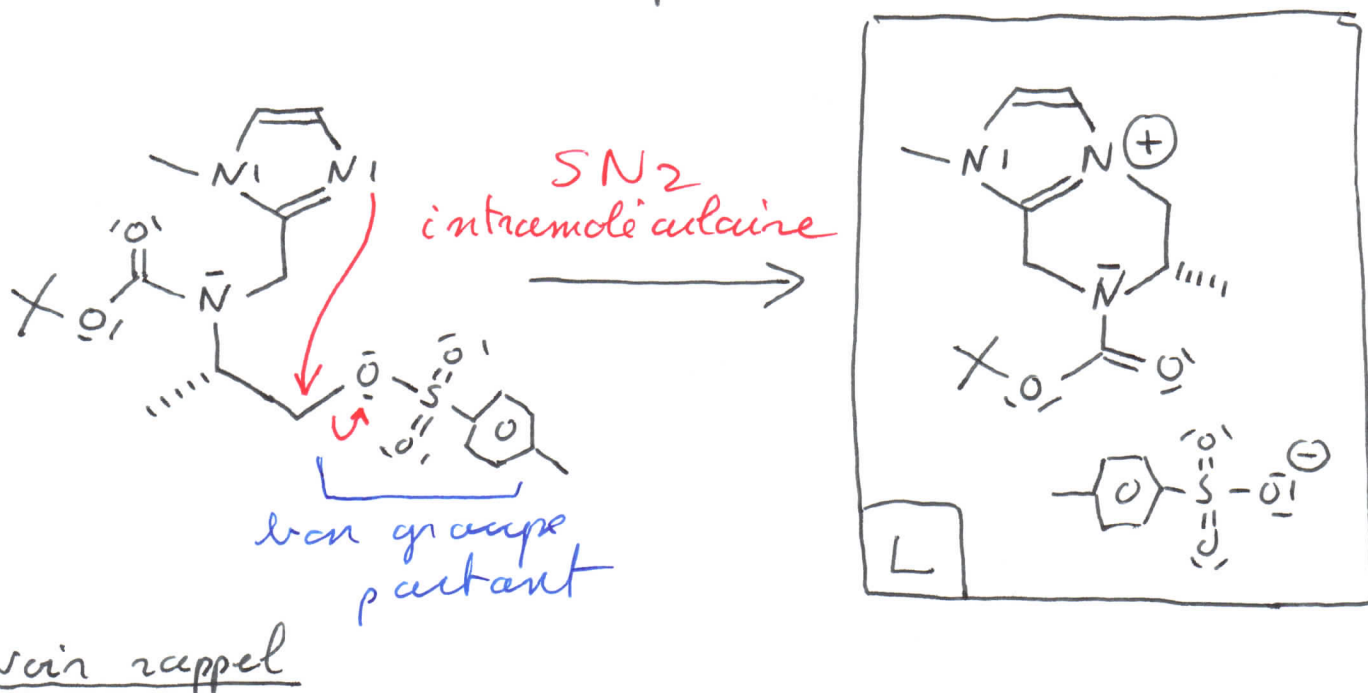
élimination



le soufre porte toujours 3 atomes plus électronégatifs que lui mais l'un d'eux est appauvri en e^- : on a exacerbé l'électrophilie de S $\Rightarrow$ l'alcool attaque :

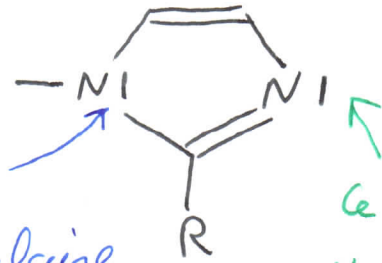


Remarque: on met de la pyridine pour éviter que le milieu ne devienne acide; en effet, si on ne met pas de pyridine, il se dégage HCl $\Rightarrow$ le milieu deviendrait acide ce qui pourrait conduire à la déprotection de l'azote.



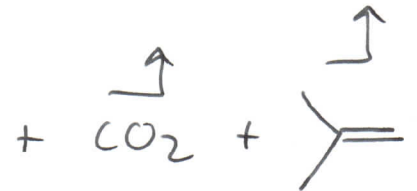
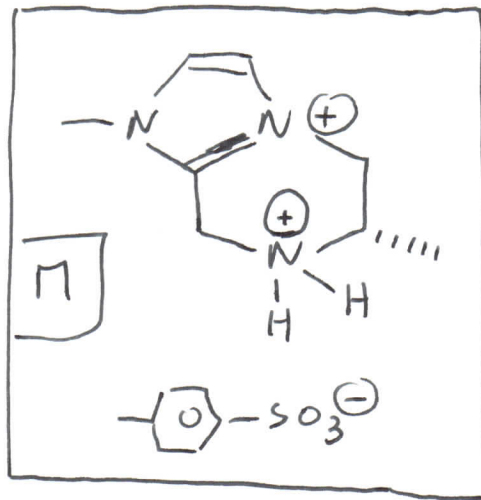
rappel

dans
 le doublet est une
 orbitale p perpendiculaire
 au plan du cycle et
 est conjugué avec les
 2 doubles liaisons :
 il participe à
 l'aromaticité
 ⇒ il n'est pas nucléophile.



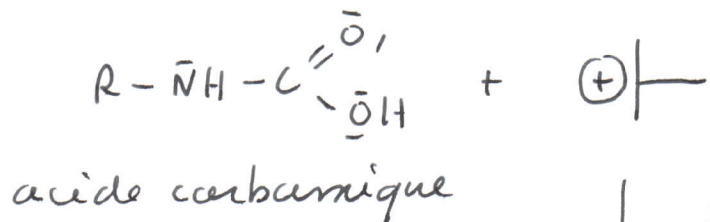
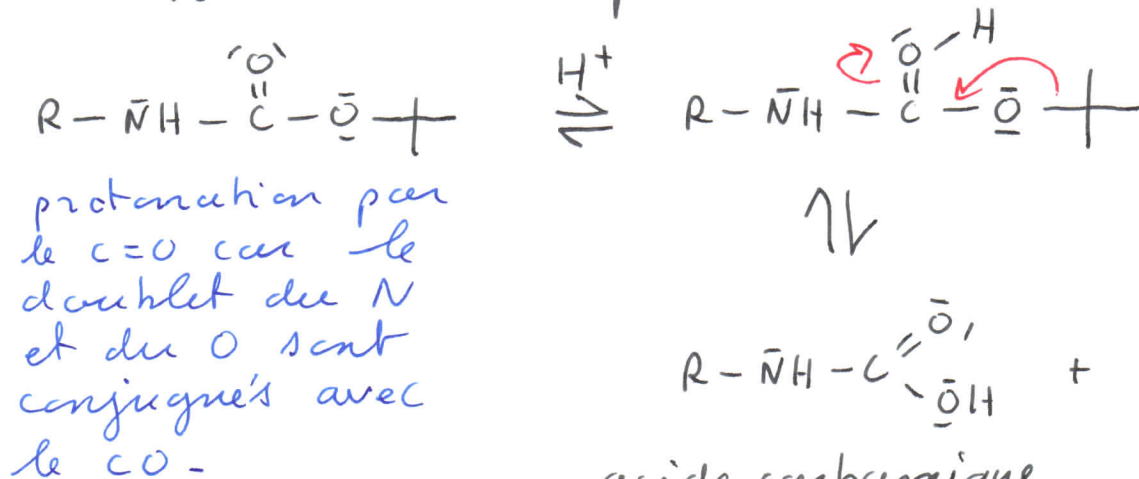
le doublet est dans
 une orbitale sp^2
 dans le plan du
 cycle : il n'est pas
 conjugué : il est
 nucléophile.

$L \xrightarrow{CF_3CO_2H}$
 On déprotège
 l'azote

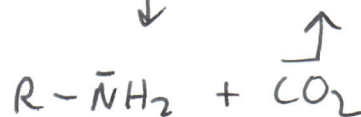


avec $CF_3CO_2^-$

Mécanisme de la déprotection

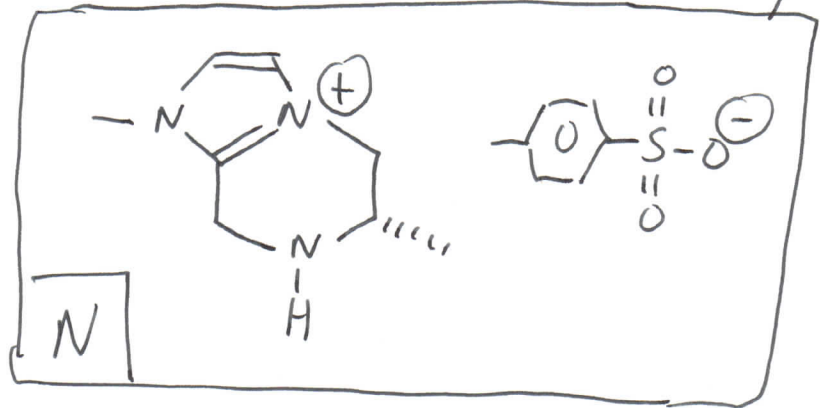


les équilibres sont
 déplacés par le
 départ de CO_2 et
 de alkene .



remarque : le carbocation $\oplus$ perd un proton car on est dans des conditions non nucléophiles (c'est pour ça qu'on prend $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; CF_3 est tellement électro attracteur que CO_2^- n'est plus nucléophile).

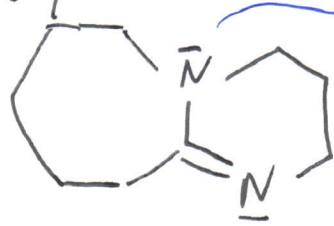
M $\xrightarrow{\text{NaHCO}_3}$
 7°) c'est pour déprotéger l'azote



8°) Comme N est plus nucléophile que O, ni on protège pas l'azote, c'est N qui va réagir sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ et non pas O.
 9°) c'est le cation qui est chiral.

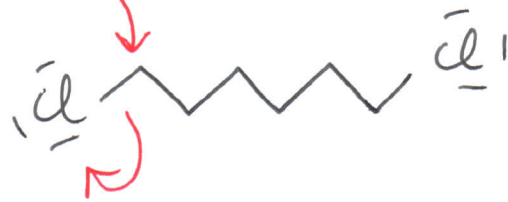
Exercice 4

1°)

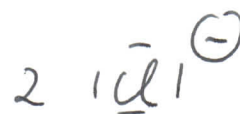
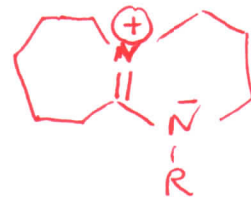
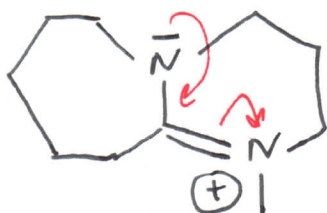


le doublet est conjugué avec la double liaison ; il n'est pas nucléophile -

le doublet n'est pas conjugué : il est nucléophile.



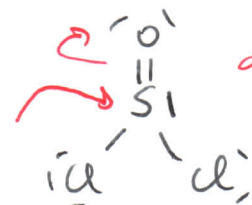
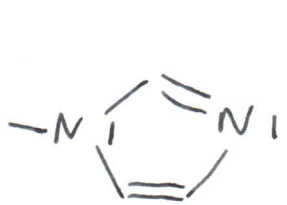
idem de ce côté'



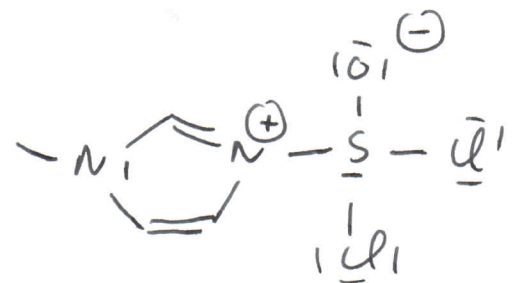
stabilisé par conjugaison



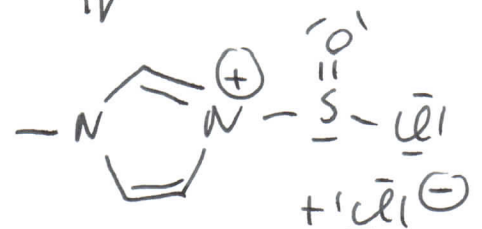
2°)



addition



élimination



idem sur le 2^{ème} Cl !