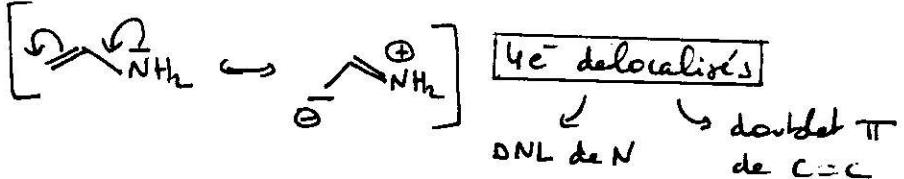
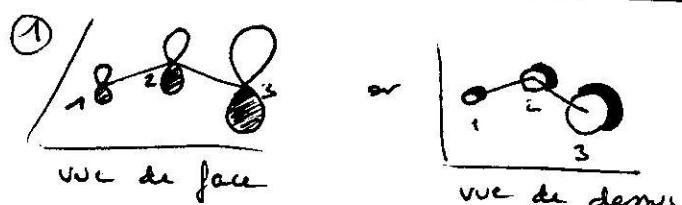


Devoir maison 2 - à rendre le jeudi 7 novembre 2013 :

Chimie organique : composés carbonylés**Chimie des énamines (Centrale 2013)****IA - MODÉLISATION DE STRUCTURE**

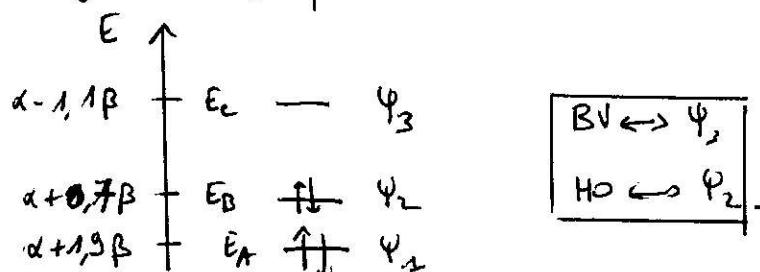
- ① Groupe fonctionnel amine -NH_2 conjugué avec double liaison $\text{C}=\text{C}$ (ène)
- ② 
- ③ le doublet non lié porté par N et le doublet π C=C sont 2 sites nucléophiles.
↳ antioxydante.

IB - ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ NUCLEOPHILE.**② Arguments :**

⊗ $\beta_{\text{CO}} \Rightarrow \alpha + 1,9\beta < \alpha + 0,7\beta < \alpha - 1,1\beta$.

⊗ Plus l'or possède de surfaces nodales (recouvrements anti-liants), plus l'énergie de l'or est élevée.

	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
Nbre noeuds	0	1	2
Energie	E_A	E_B	E_C

③ Diagramme énergétique des or π avec $4e^- \pi$ à placer:

Tous les coefficients sont de même type \Rightarrow recouvrements en phase (OR totalement liante).

Plus la valeur absolue du coef est grande, plus la probabilité de trouver l'é dans l'entourage de cet atome est grande.
 \Rightarrow lobes plus volumineux.

Réponde grâce à un diagramme énergétique et plus clair.

④ Energie des électrons π de la molécule réelle :

$$E_{\text{réelle}} = 2E_A + 2E_B = 4\alpha + 5,2\beta.$$

Energie de la molécule réelle sans délocalisation : il y aurait $2e^-$ dans le doublet π de l'éthène = et $2e^-$ du doublet non liant de N :

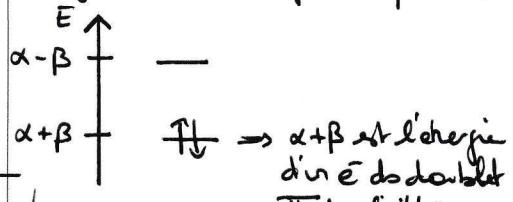
$$E_{\text{hyp}} = 2E_1 + 2\alpha_N = 4\alpha + 5\beta.$$

$$\Delta E = E_{\text{hyp}} - E_{\text{réelle}} = -0,2\beta > 0$$

$E_{\text{hyp}} > E_{\text{réelle}} \Rightarrow$ la délocalisation a apporté une stabilité

Molécule réelle a $2e^-$ du niveau E_A et $2e^-$ du niveau E_B .

Diagramme d'énergie π préthéorie :



α_i représente l'énergie d'un e- dans la 2p de cet atome avant d'être impliqué dans la conjugaison.
 $\Rightarrow \alpha_N$ = énergie d'un e- de la 2p de l'atome d'apte isolé.

⑤ Sous contrôle orbitalaire, l'éthénurine réagit avec 1 électrophile au moyen de sa HO Ψ_2 .

Celle-ci est plus développée sur l'atome C₁ (+ gros coefficient en valeur absolue)

\Rightarrow Site nucléophile sous contr. orbitalaire = C₁

⑥

⑦

	d _j	Nbre e- apparié au syst. π	q _j
C ₁	1,15	1	-0,15
C ₂	0,92	1	+0,08
N ₍₃₎	1,91	2	+0,09

Représente le nbre d'e- parmi les 4 e- π qui sont en moyenne du voisinage de l'atome

Représente la charge partielle de l'atome (différence entre le nbre d'e- π de l'atome isolé et le nbre réellement présent d_j).

Sous contrôle de charges, le site le plus à même de réagir avec 1 réactif électrophile est le site chargé le plus négativement, soit C₁.

Site le plus nucléophile sous contrôle de charges : C₁

Conclusion : identique au contrôle orbitalaire.

Charge C₁ a apporté 1 e- pour former le doublet π C=C. L'apte apporte 2 e- au système π par son doublet non liant.

Vérification : la somme des d_j doit donner 4, nbre total d'e- de la molécule

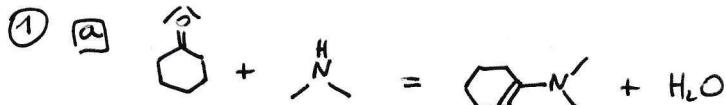
Vérification 2 : la somme des charges nettes q_j doit donner 0, charge globale de l'édifice.

q_j représente en fait la valeur de S mis habuellement sur les atomes pour indiquer les charges partielles (S+ et S-).

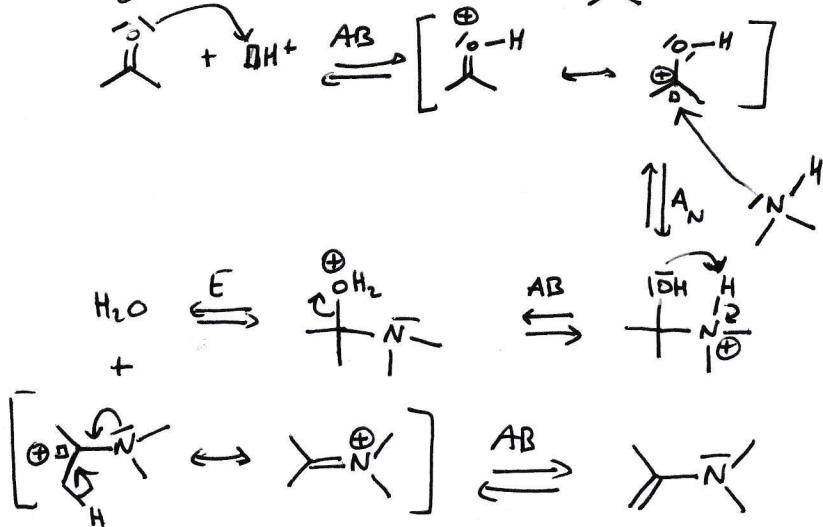
Expl : N apporte 2 e- mais rien à que 1,91 dans la molécule
 \Rightarrow il a "perdu" 0,09 e- et porte 1 charge positive de +0,09.

②

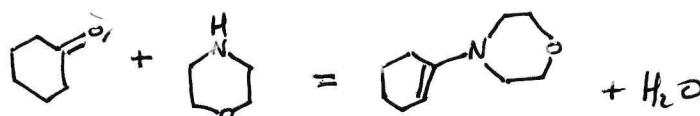
I-C SYNTHESE D'ENAMINES.



b) Cyclohexanone ionisée = 



② a) Équation de la réaction:



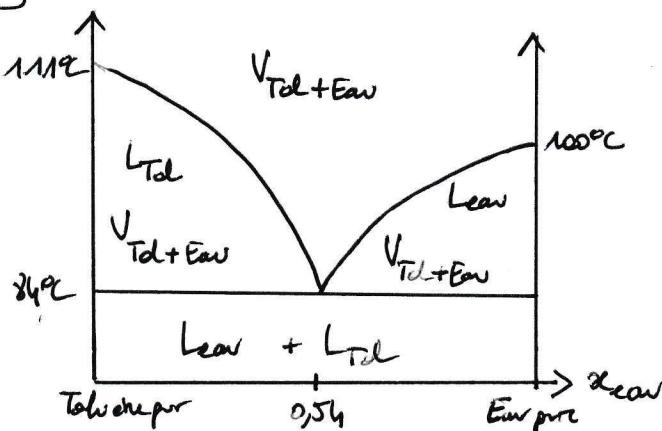
	$C_6H_{10}O$	$+ C_4H_9NO$	$= C_{10}H_{17}NO + H_2O$	
EI	1,47	1,80	0	0
EF	$1,47 - \xi$	$1,80 - \xi$	ξ	ξ

Av maximum, $\xi = 1,47$ mol $\Rightarrow n_c = 1,47$ mol.

$$\text{or } n_c = \frac{200}{167} = 1,20 \text{ mol}$$

$\text{Rendement} = \vartheta = \frac{1,20}{1,47} = 81\%$

b) Allure du binaire eau-tolue



⚠️ Il faut nécessaire pour assurer la conservation des atomes. (comparer les formules brutes des réactifs et produits pour comprendre la présence de H_2O).

La catalyse acide est à plusieurs niveaux :

- améliorer l'électrophilie du carbonyle
- améliorer le pouvoir nucléophile du groupe $-OH$.

Le carbocation formé par élimination d'eau est stabilisé par délocalisation de la charge.

En fait, tout se passe comme si 2 mécanismes se suivaient : d'abord une A_N sur carbonylé activé, puis une déshydratation d'alcool par mécanisme $E1$.

$$\text{Rendement} = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$

Supposons donc d'avoir écrit l'équation de réaction et avoir dressé un tableau d'avancement.

⚠️ Ne pas oublier de préciser l'abscisse par savoir quel est le liquide par dans chacun des 2 domaines diphasés lig-vap.

(c) Comme dans le montage de Dean-Stark, l'eau forme avec le tolène un mélange de 2 liquides non miscibles. Leur ébullition produit une vapeur correspondant au mélange hétéroazeotropique tant que l'un des 2 liquides n'a pas totalement disparu, ici l'eau.

BUT = éliminer l'eau en cours de formation par déplacer l'équilibre du sens direct.

(d) la production de 1,20 mol de C a engendré la formation de 1,20 mol d'eau.

Cette eau a été éliminée sous forme de mélange hétéroazeotropique vapeur.

$$\Rightarrow x_H = 0,54 = \frac{\eta_{\text{eau}}}{\eta_{\text{tol}} + \eta_{\text{eau}}} \Rightarrow \eta_{\text{tol}} = 1,02 \text{ mol évaporé.}$$

Pour que ce soit l'eau qui disparaît du mélange liquide, il faut que le tolène soit en excès.

$$\eta_{\text{tol}} > 1,20 \text{ mol.}$$

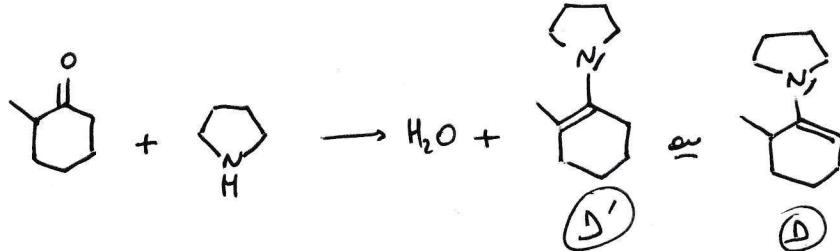
$$\text{or, } M_{\text{Tolène}} = 92 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{tol}} > 110,4 \text{ g.}$$

$$\rho_{\text{tol}} = 0,87 \text{ g.ml}^{-1} \Rightarrow V_{\text{tol}} > 128 \text{ mL}$$

¶ Par répéter la étape, il fait faire la réaction dans le sens inverse :

- ⊗ excès d'eau
- ⊗ catalyseur acide.

(3)



D est peut-être le produit le plus stable. On peut imaginer que le degré de substitution de la double liaison ne soit pas le facteur principal dans l'explication de la stabilité comparée de D et D'.

Peut-être y a-t-il dans D' une contrainte stérique supérieure qui limite la planéité locale de la structure, ce qui limite/amoindrit la délocalisation électronique.

L'eau est en petite quantité dans le milieu en comparaison au tolène qui est le solvant. \Rightarrow le mélange des 2 liquides associé à une abscisse proche de l'extrémité gauche du diagramme. (d'où le fait que c'est l'eau liquide qui disparaîtra en 1^{er}).

L'excès d'eau permet de déplacer l'équilibre du sens inverse.

Le catalyseur catalyse ljs la réaction du sens direct et du sens inverse. Il était nécessaire pour le sens direct. Il l'est aussi pour le sens inverse.

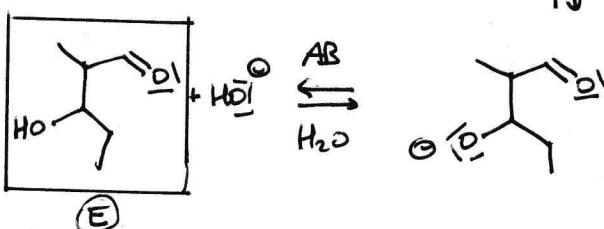
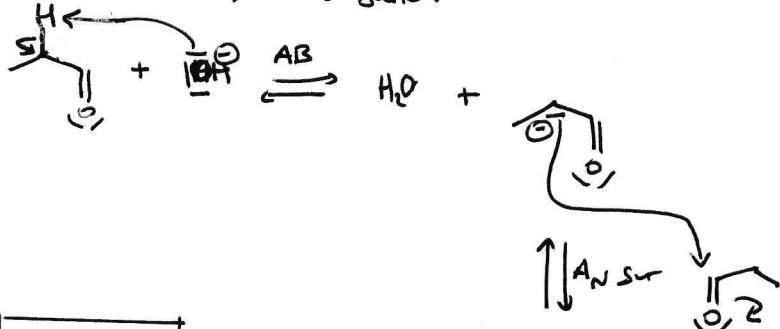
Analogie ici avec l'acétylation.

On obtient majoritairement la réaction est donc sélective. (ici régiosélective).

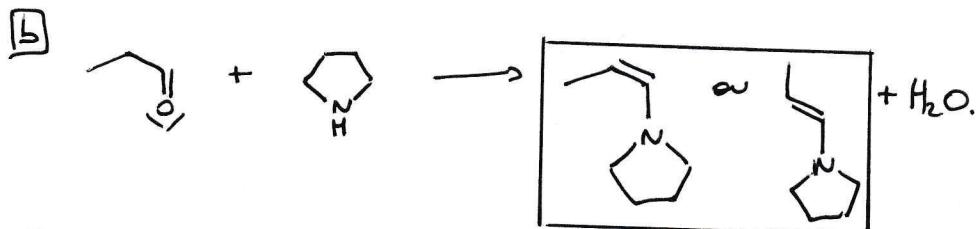
ID - INTERET DES ENAMINES EN SYNTHESE ORGA.

① Alkylation des composés carbonylés.

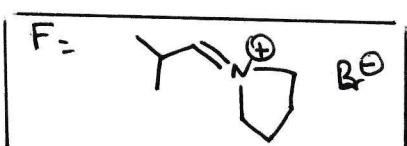
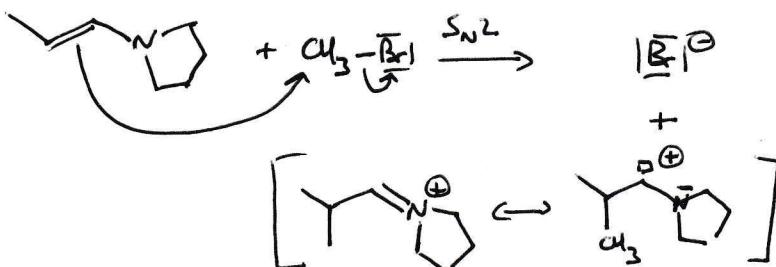
a) Mécanisme de l'aldéhalisation



$\text{E} = 3\text{-hydroxy-2-méthylpentanal.}$



c) L'étude conduite en IB prouve que C_1 est le site nucléophile des énamines.



Il s'agit d'une $\text{S}_{\text{N}}2$ sur le dérivé halogéné (encombrement minime).

d) Mécanisme de la réaction avec l'eau.

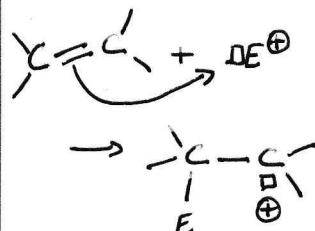


Si le produit E est obtenu même sans mettre CH_3Br , c'est que CH_3Br ne réagit pas.

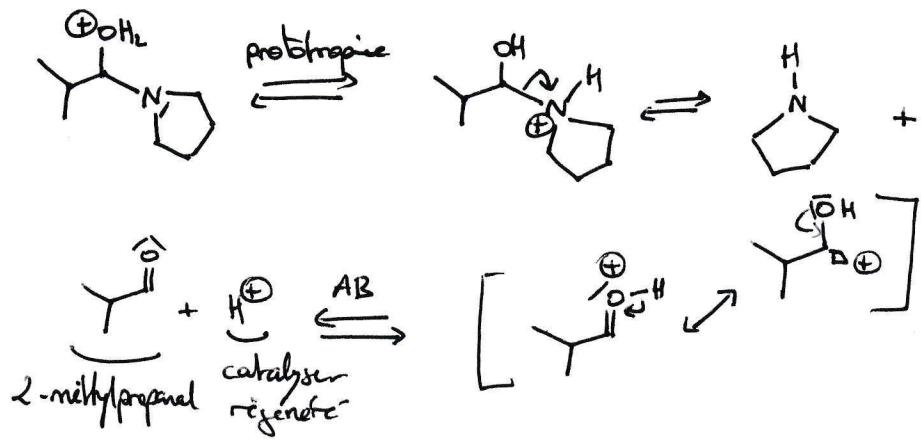
L'aldéhalisation nécessite la formation de l'énolate (nucleophile) en milieu basique qui s'additionne sur le carbonylé (electrophile).

1) La fonction principale est l'aldéhyde (elle impose la numérotation de la chaîne carbonée). Le groupe alcool est secondaire : il apparaît donc sous la forme d'un préfixe dans le nom.

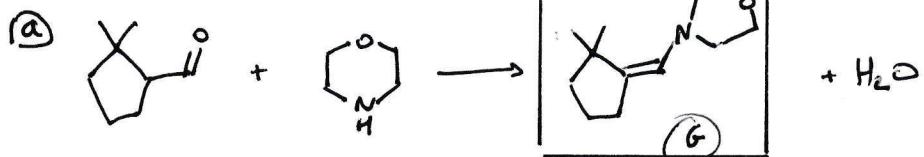
Bromure $\boxed{\text{d}}$ iminium
 \Downarrow
 sel = association caté-anion.



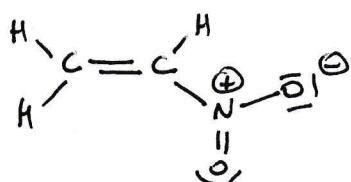
Cette réaction constitue la déprotection de l'énamine (cf acétalisation) et permet de régénérer le carbonylé. On a ainsi écrité l'aldéhalisation.



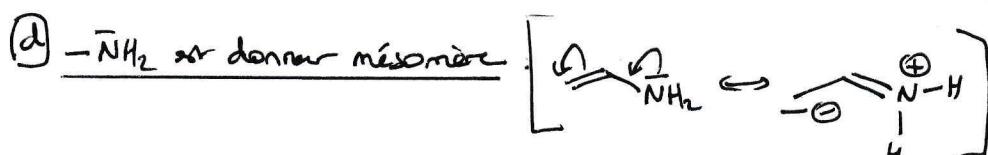
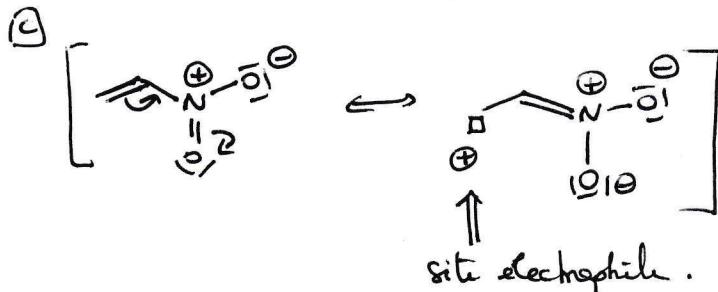
② Synthèse d'une allonore.



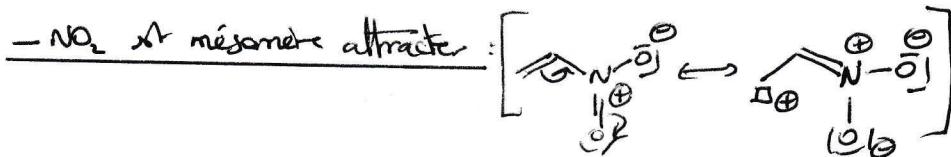
④ b) Schéma de Lewis :



⚠ N est seconde période
⇒ N ne peut pas dépasser le octet.



⇒ permet d'obtenir un site négatif sur la double liaison.



⇒ permet d'obtenir un site électrophile sur la double liaison.

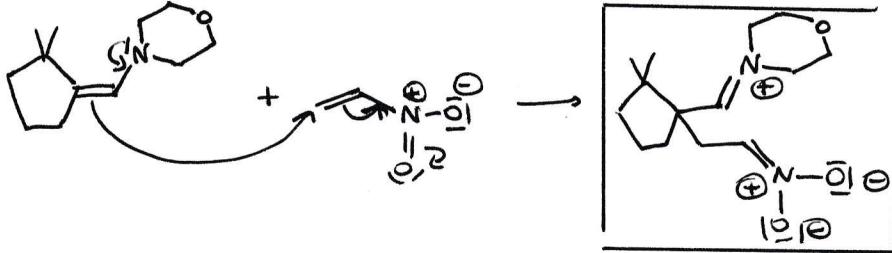
Un groupe donneur élève l'énergie des SF.

Un groupe attracteur abaisse l'énergie des SF.

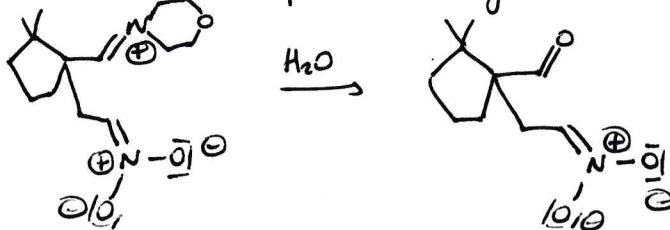
$$\boxed{\Delta F(\text{éthenamine}) > \Delta F(\text{nitróéthène})}$$

⑤ le site électrophile est inactif (preuve :

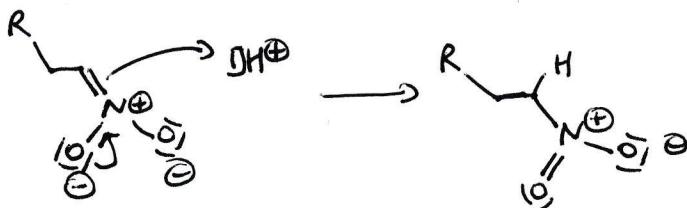
⇒ il y a donc addition du nucophile sur l'électrophile.



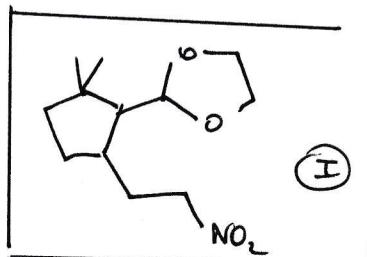
Comme en ID 1 d, l'hydrolyse de l'iminium permet de révéler le composé carbonylé :



Puis, l'eau agit sur le site associé au groupe nitro :

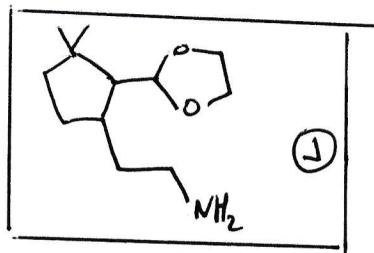


[f] On protège le carbonylé par acétalisation avec un alcool ou un diol comme HO-CH2-OH (éthane-1,2-diol) et un catalyseur acide non aquueux comme l'APTS



l'APTS permet de ne pas introduire d'eau car on cherche à éliminer celle-ci pour déplacer l'équilibre vers l'obtention de l'acétal.

[g] Groupe nitro - NO₂
réduit en amine : - NH₂

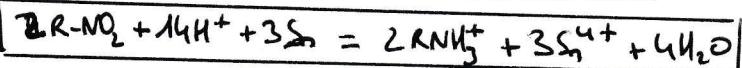
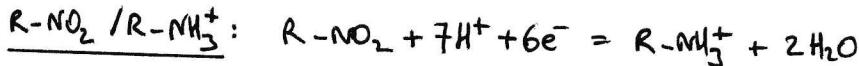


[b] Numéro d'oxygène de l'atome : $Z = 50$.

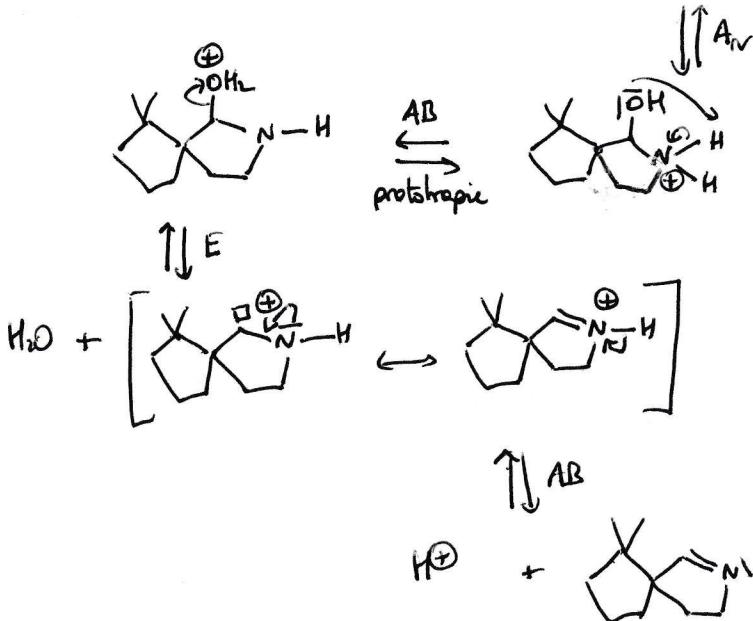
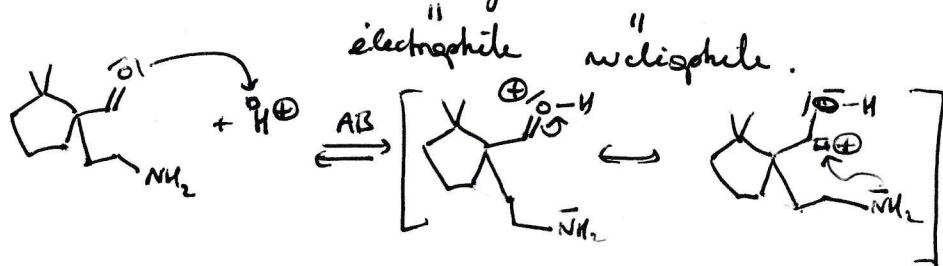
Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 [5s^1] 4d^{10} [5p^2]$

$4e^-$ de valence \Rightarrow $NO(Sn)_{\text{max}} = +IV$ (soit Sn^{4+})

Réaction d'oxydo-réduction entre les couples :



(c) La déprotection du carbonylé permet d'obtenir l'aldéhyde. Et depuis le départ, carbonylé + amine



[d] L'allomère présente un unique centre stéréogène : le carbone asymétrique assure la jonction entre les 2 cycles.

\Rightarrow il y a 2 stéréoisomères possibles

le NO max correspond à la charge maximale possible pour cet atome, ce qui est associé à l'arrachement de tous ses e^- de valence ...

En milieu acide, une amine $R-NH_2$ est sous sa forme acide (ammonium) $R-NH_3^+$.

↑ Permet d'activer l'électrophilie de l'aldéhyde.

La prototropie permet de transformer $-OH$ en $-OH_2^+$ afin d'avoir 1 meilleur group partant.

Carbocation stabilisé par délocalisation de la charge.

Catalyseur H^+ régénéré

1C⁺ unigrent \Rightarrow les 2 stéréoisomères de configuration sont des énantiomères (mais ce n'est pas demandé ici).