

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 avait $2e^-$ dans le doublet π de l'éthène \Rightarrow et $2e^-$ du doublet non lié de N :

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

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

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

⑤ Sous contrôle orbitalaire, l'éthénamine 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

	d_j	Nbre e^- apportés 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

d_j représente le nbr d' e^- parmi les $4e^- \pi$ qui sont en moyenne ds le voisinage de l'atome

q_j représente la charge partielle de l'atome (différence entre le nbr d' $e^- \pi$ de l'atome isolé et le nbr réellement présent d_j).

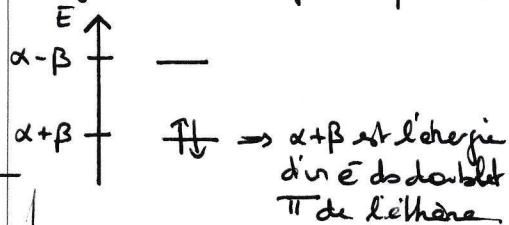
Sous contrôle de charges, le site le plus à même de réagir avec 1 réactif électrophile est le site chargé le plus négativement, soit C₁.

Site le plus nucléophile sous contrôle de charges : C₁

Conclusion identique au contrôle orbitalaire.

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

Diagramme d'énergie π éthène :



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' $1e^-$ ds la $2p$ de l'atome d'azote isolé.

Chaque C a apporté $1e^-$ pour former le doublet $\pi C=C$. L'azote apporte $2e^-$ au système π par son doublet non lié.

Vérification 1 : la somme des d_j doit donner 4, nbr total d' e^- ds 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 δ mis habituellement sur les atomes par indiquer les charges partielles ($\delta+$ et $\delta-$).

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

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

But = éliminer l'eau en cours de formation par déplacement l'équilibre ds le 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 du mélange hétéroazeotrope vapeur.

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

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

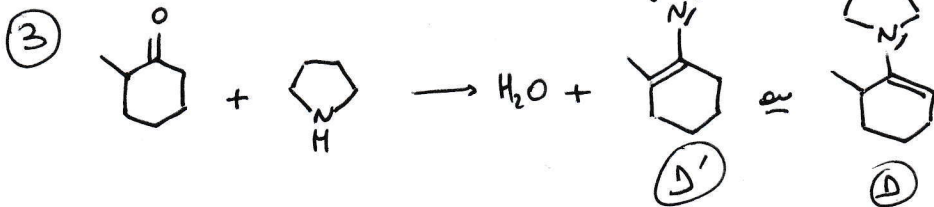
$$n_{\text{tol}} > 1,20 \text{ mol.}$$

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

$$\rho_{\text{tol}} = 0,87 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \Rightarrow \boxed{V_{\text{tol}} > 127 \text{ mL}}$$

(e) Par régénération la cétone, il faut faire la réaction dans le sens inverse :

- ⊗ excès d'eau
- ⊗ catalyseur acide.



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 planarité locale de la structure, ce qui limite/amoindrit la délocalisation électronique.

l'eau est en petite quantité ds le milieu en comparaison au toluène qui est le solvant. \Rightarrow le mélange ds 2 liquides est 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 ds le sens inverse.

le catalyseur catalyse tjrs la réaction ds le sens direct et le sens inverse. Il était nécessaire par le sens direct. Il l'est aussi par le sens inverse.

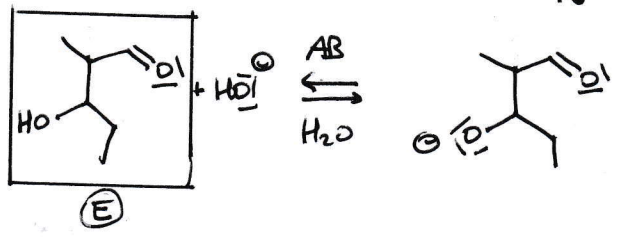
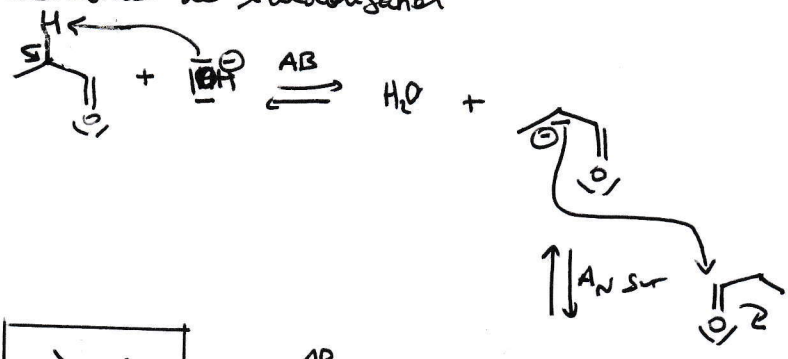
Analogie ici avec l'acétalisation.

D obtenu majoritairement. la réaction est donc sélective. (ici régiosélective).

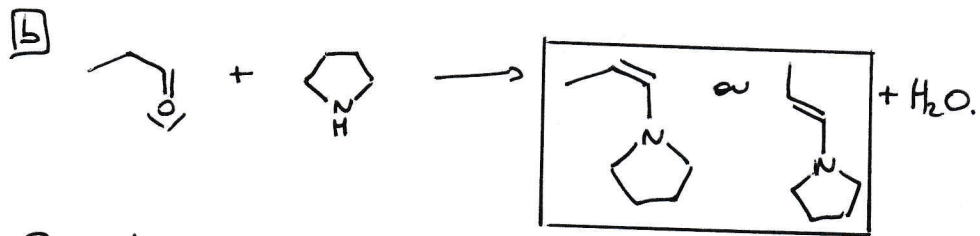
ID - INTERET DES ENAMINES EN SYNTHÈSE ORGA.

① Alkylation des composés carbonyles.

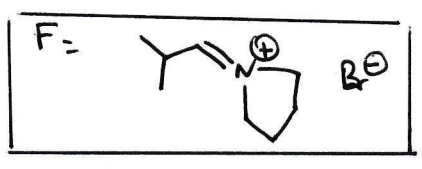
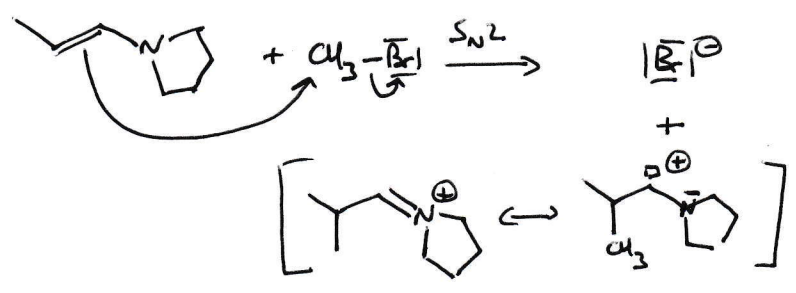
a) Mécanisme de l'aldolisation



(E) = 3-hydroxy-2-méthylpentanal.

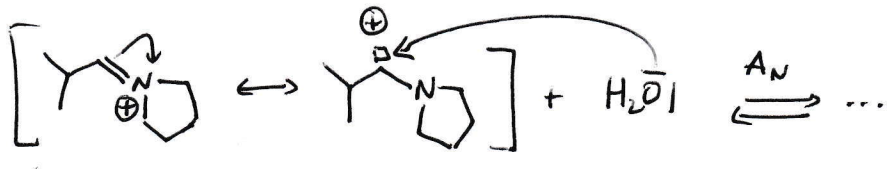


c) L'étude conduite en IB prouve que C₁ est le site nucléophile des énamines.



Il s'agit d'une S_N2 sur le dérivé halogéné (encombrement minime).

d) Mécanisme de la réaction avec l'eau.

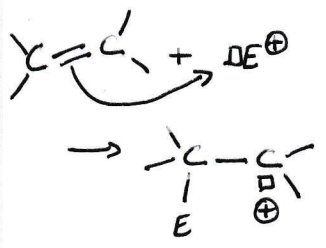


Si le produit E est obtenu même sans mettre CH₂Br, c'est que CH₂Br ne réagit pas.

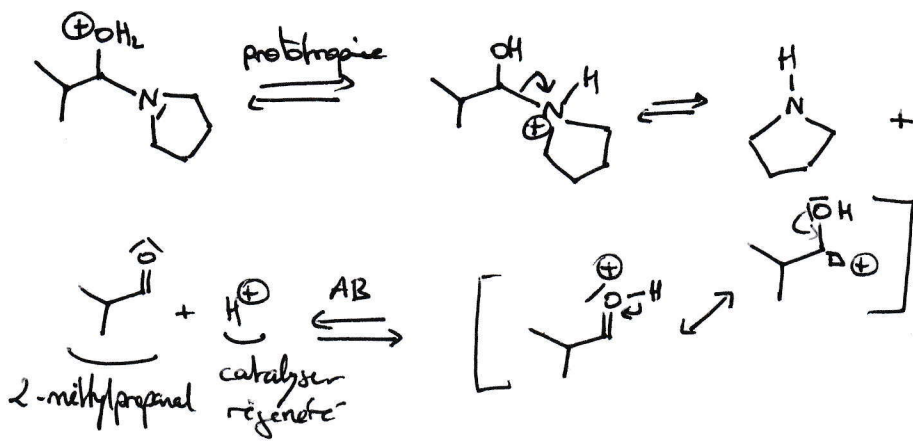
L'aldolisation nécessite la formation de l'énolate (nucléophile) en milieu basique qui s'additionne sur le carbonyle (électrophile)

Δ 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.

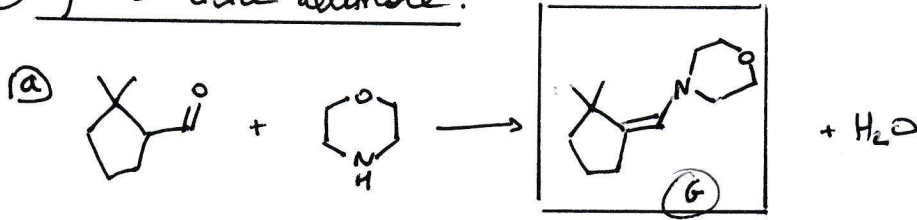
Bromure **(d)** iminium
 ↓
 sel = association cation-anion.



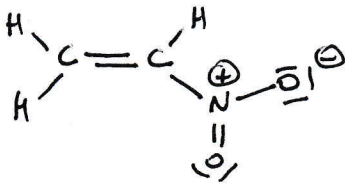
Cette réaction constitue la déprotection de l'énamine (cf acétalisation) et permet de régénérer le carbonyle. On a ainsi évité l'aldolisation.



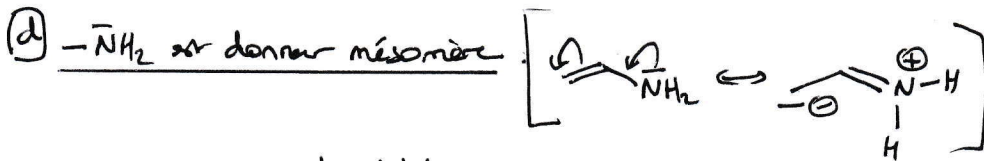
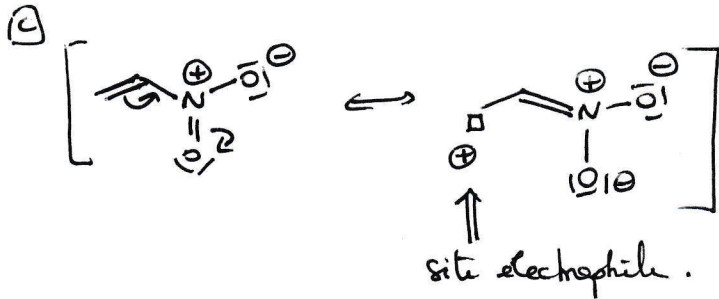
② Synthèse d'une allanone.



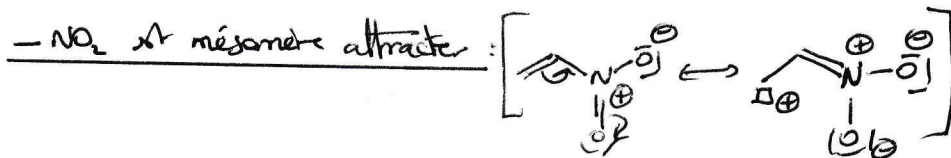
(b) Schéma de Lewis :



⚠ N ∈ seconde période
 ⇒ N ne peut pas dépasser octet.

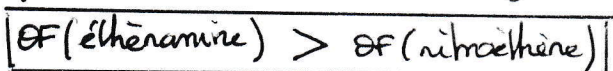


⇒ permet d'obtenir un site nucléophile sur la double liaison.

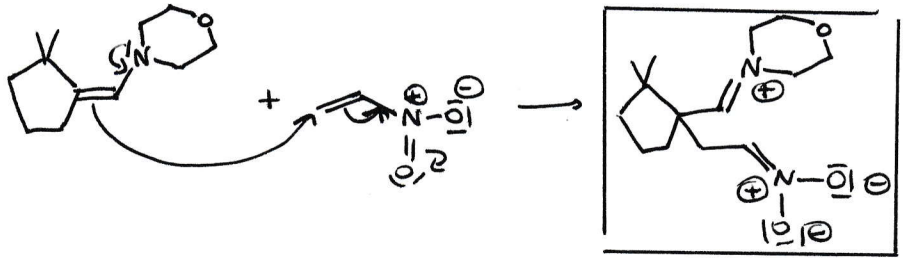


⇒ permet d'obtenir un site électrophile sur la double liaison.

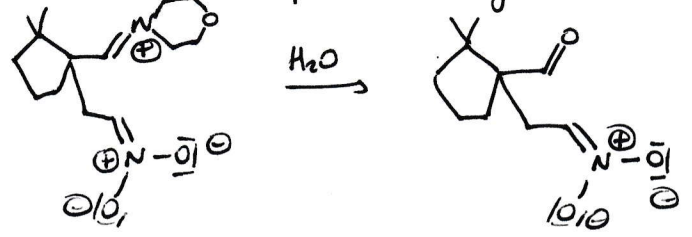
Un groupe donneur élève l'énergie des OF.
 un groupe attracteur abaisse l'énergie des OF.



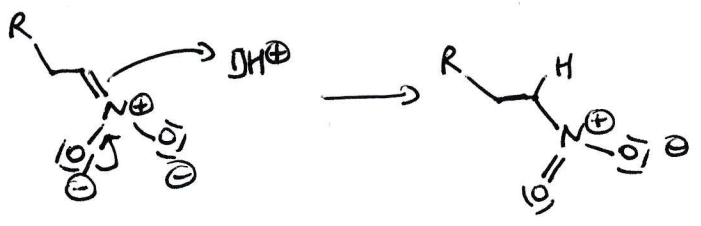
1c) le site électrophile est insaturé (preuve : $\text{CH}_2=\text{N}^+-\text{O}^-$)
 \Rightarrow il y a donc addition du nucléophile ou électrophile.



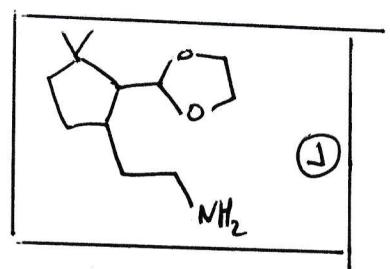
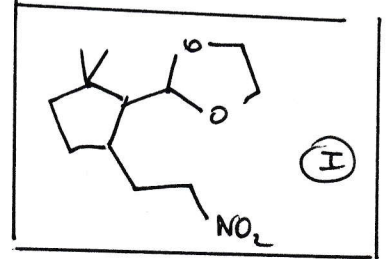
Comme en IDA d, l'hydrolyse de l'iminium permet de retrouver le composé carbonylé :



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



1d) on protège les carbonylés par acétalisation avec un alcool ou un diol comme $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (éthane-1,2-diol) et un catalyseur acide non aqueux 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.

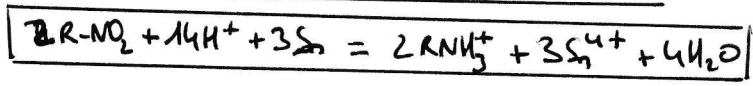
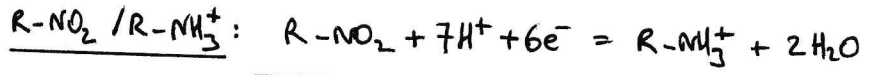
Groupe nitro - NO_2
réduit en amine : $-\text{NH}_2$

i) Numéro atomique de l'élément: $Z=50$.

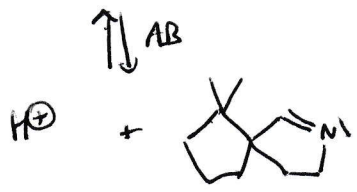
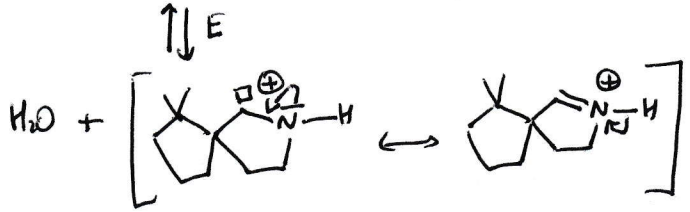
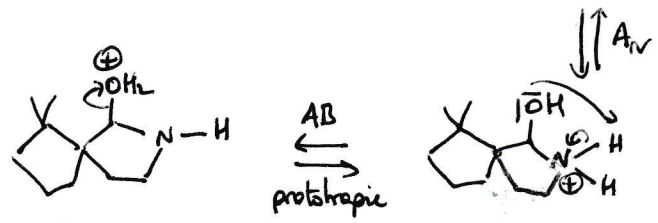
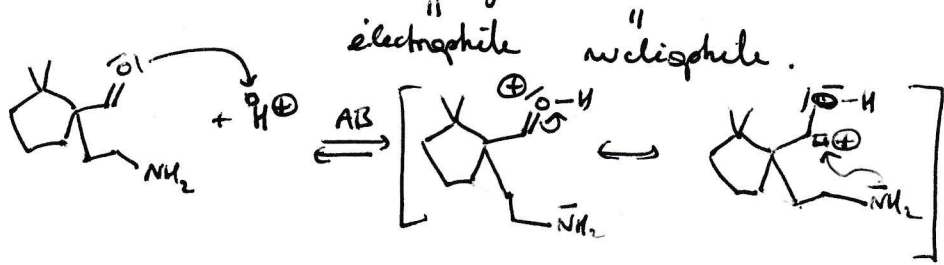
Configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
 $4p^6 [5s^4] 4d^{10} [5p^2]$

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

Réaction d'oxydo-réduction entre les couples:



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



iii) L'allomère présente un unique centre stéréogène: le carbone asymétrique assurant la jonction entre les 2 cycles.

\Rightarrow il y a $\boxed{2}$ stéréoisomères possibles

Le NO max correspond à la charge maximale possible par cet élément, 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) $R-NH_3^+$.

⚠ Perro à 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

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