

EX 1 : LES ENAMINES

I.A – Modélisation de structure

L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine, molécule dont la structure est $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$.

- 1) Justifier le nom d'énamine donné aux molécules présentant le groupe fonctionnel caractéristique.
- 2) Quel est le nombre d'électrons délocalisés dans la molécule d'éthénamine ? Modéliser la délocalisation par l'écriture de formules mésomères.
- 3) Quelle est la géométrie attendue autour de l'azote ? En réalité cet azote est triangulaire plan. Interpréter.
- 4) Justifier qualitativement les propriétés nucléophiles d'une énamine. Pourquoi peut-on qualifier une énamine de nucléophile « ambident » ?

I.B – Application à l'étude de la réactivité nucléophile

L'étude de la réactivité nucléophile des énamines est modélisée par l'étude de l'éthénamine. Les résultats obtenus seront généralisés dans la suite du problème à l'ensemble des énamines.

Les calculs à l'aide du logiciel JIMP donne la décomposition en CLOA ci-dessous, l'axe z étant l'axe perpendiculaire à la molécule.

La numérotation des C est celle de la nomenclature officielle.

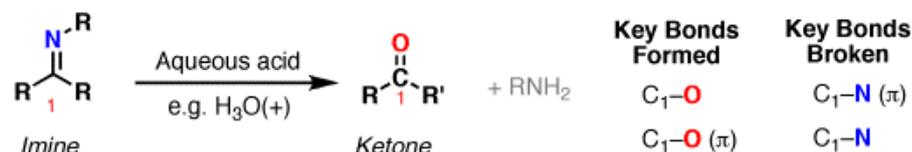
	C1				C2				N				H	H	H	H	H
	2s	2px	2py	2pz	2s	2px	2py	2pz	2s	2px	2py	2pz	1s	1s	1s	1s	1s
Ψ_A	0	0	0	0.27	0	0	0	0.72	0	0	0	-0.67	0	0	0	0	0
Ψ_B	0	0	0	-0.48	0	0	0	-0.25	0	0	0	-0.64	0	0	0	0	0
Ψ_C	0	0	0	0.98	0	0	0	-0.76	0	0	0	-0.49	0	0	0	0	0

- 5) Donner une représentation conventionnelle aux OM ψ_i tenant compte des valeurs et des signes relatifs des coefficients de la combinaison linéaire.
- 6) Attribuer à chaque OM ψ_i l'énergie E_j qui lui correspond, en justifiant simplement la réponse.
 $E_8 = -18.0 \text{ eV}$; $E_9 = -10.8 \text{ eV}$; $E_{10} = 5.63 \text{ eV}$.
- 7) Quelles sont les numéros des orbitales HO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et BV (plus basse orbitale moléculaire vacante) de l'éthénamine ? Ces numéros sont ceux donnés en indice des énergies.
- 8) Quel est, sous contrôle orbitalaire, le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine ?
- 9) Action sur le méthanal (cf. données pour les OF) :
 - a) Donner l'interaction frontalière principale. Correspond-elle à celle attendue, justifier.
 - b) Quelle est la régiosélectivité de cette réaction ? Justifier.
 - c) Donner le mécanisme qui conduit à l'imine (cf. document 1 pour la structure d'une imine).
 - d) En réalité les imines sont peu stables et s'hydrolysent en carbonyle : cf. document 1
Donner alors le produit final d'action de l'éthénamine sur le méthanal.

Document 1 : Hydrolysis of imines to give ketones (or aldehydes)

<http://www.masterorganicchemistry.com/reaction-guide/imine-hydrolysis/>

Description: Treatment of imines with water leads to their hydrolysis back to aldehydes (or ketones) and an amine.

Hydrolysis of imines to ketones (or aldehydes)

Notes: The reaction is assisted through the use of an acid catalyst.

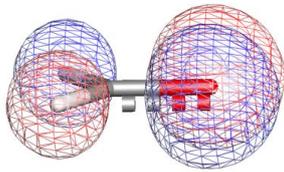
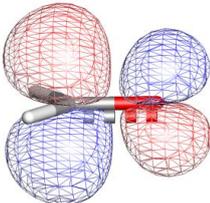
- 10) A l'aide des données, déduire le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine lorsque la réaction est soumise à un contrôle de charge. Comparer le résultat à celui qui est obtenu lors d'un contrôle orbitalaire.

Données :

Pour l'éthénamine : charge atomique de mulliken q_j d'un atome j :

C1	C2	N	3 H	4 H	5 H	7 H	8 H
0.314	-0.424	-0.231	0.055	0.052	-0.047	0.143	0.138

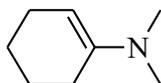
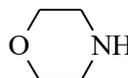
OF du méthanal :

	HO	BV
Energie (eV)	-12.94	-2.47
		

1.C – Synthèse d'énamines

Les énamines sont obtenues par condensation d'une amine secondaire sur un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone).

11) L'énamine B est obtenue par réaction entre la diméthylamine (ou N-méthylméthanamine) et la cyclohexanone ; sa formule topologique est représentée **figure 2**.

**Figure 2** Formule topologique de l'énamine B**Figure 3** Formule topologique de la morpholine

a) Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'énamine B.

b) Sachant que la réaction précédente est catalysée par les acides de Brønsted, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de l'énamine B dans ces conditions.

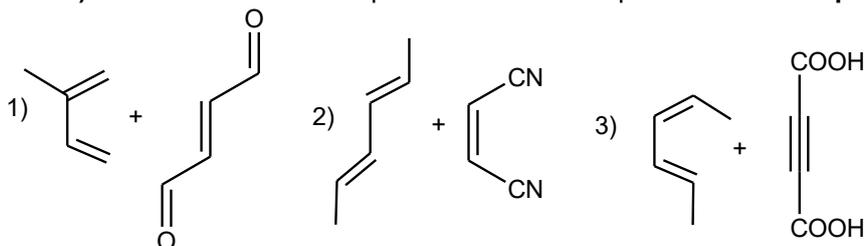
12) L'énamine C (4-(1-cyclohexényl)morpholine) est synthétisée à partir de cyclohexanone et de morpholine dont la formule est donnée **figure 3**.

La préparation s'effectue selon le mode opératoire suivant : une solution préparée par dissolution dans 300 mL de toluène (ou méthylbenzène) de 147 g de cyclohexanone, de 157 g de morpholine et de 2 g d'acide paratoluènesulfonique est chauffée pendant 2 heures dans un ballon surmonté par un tube décanteur de Dean et Stark. Après distillation azéotrope, extraction et purification, 200 g d'énamine C sont isolés.

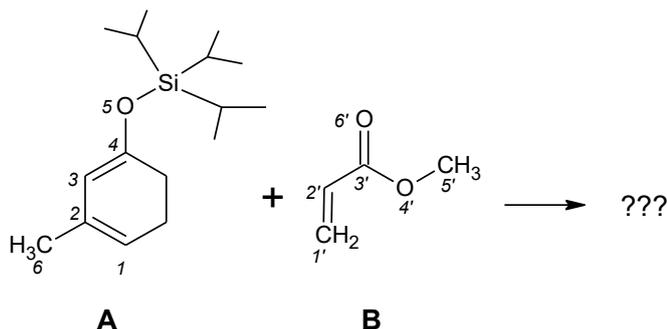
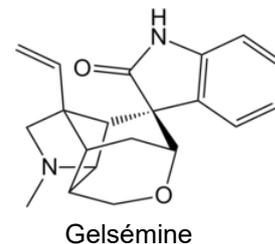
Déterminer le rendement de la synthèse de l'énamine C.

Ex 2 : LA REACTION DE DIELS ALDER

13) Prévoir l'ensemble des produits attendus respectant la **stéréospecificité** de la réaction de Diels Alder.



B/ *Gelsemium sempervirens* est une espèce de plantes de la famille des Gelsemiaceae. Ses racines contiennent un alcaloïde nommé gelsémine ($C_{20}H_{22}N_2O_2$), c'est un paralytique puissant. La synthèse industrielle de la gelsémine commence par la réaction de Diels-Alder suivante :



14) On se place sous contrôle orbitalaire pour cette 1^{ère} étape.

- A l'aide des données identifier l'interaction frontalière principale. Montrer que c'était prévisible.
- Dessiner les 2 OM responsables de cette interaction.
- Donner le produit en 2D sous contrôle orbitalaire.
- Donner les produits endo (en 3D).

Données : orbitales frontalières de A et B :

OF de A :

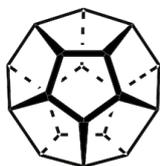
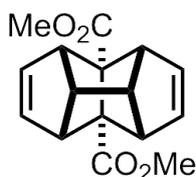
Energie	OM (l'axe z est perpendiculaire au plan de la molécule)
$E_{1A} = \alpha + 0.49 \beta$	$\Psi_{1A} = 0.65 2pz_1 + 0.30 2pz_2 - 0.42 2pz_3 - 0.49 2pz_4 + 0.25 2pz_5 - 0.13 2pz_6$
$E_{2A} = \alpha - 0.74 \beta$	$\Psi_{2A} = 0.51 2pz_1 - 0.40 2pz_2 - 0.32 2pz_3 + 0.63 2pz_4 - 0.19 2pz_5 + 0.10 2pz_6$

OF de B

Energie	OM (l'axe z est perpendiculaire au plan de la molécule)
$E_{1B} = \alpha + 1.00 \beta$	$\Psi_{1B} = -0.58 2pz_{1'} - 0.58 2pz_{2'} + 0.58 2pz_{6'}$
$E_{2B} = \alpha - 0.44 \beta$	$\Psi_{2B} = -0.67 2pz_{1'} + 0.30 2pz_{2'} + 0.54 2pz_{3'} - 0.19 2pz_{4'} + 0.04 2pz_{5'} - 0.38 2pz_{6'}$

15) identifier le diène et le diénophile qui ont permis d'obtenir le produit suivant :

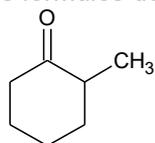
Rmq : cette étape est la 1^{ère} de la synthèse du Dodécaédrane



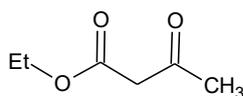
On est pas loin du footballène...

Ex 3 : Chap O-2

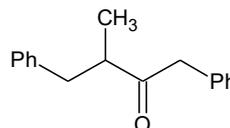
16) Préciser les formules de l'énolate cinétique et de l'énolate thermodynamique dans chaque cas :



A

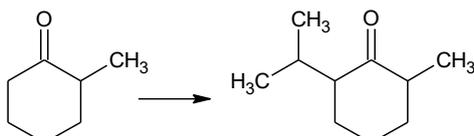


B

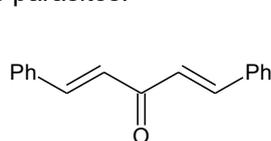


C

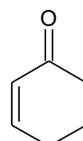
17) Proposer des réactifs, des conditions expérimentales et un mécanisme pour réaliser la transformation suivante :



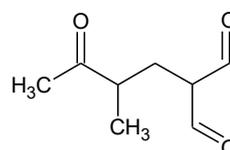
18) Proposer des synthèses pour obtenir les composés ci-dessous en utilisant comme seuls composés organiques des aldéhydes ou des cétones. Proposer des conditions pour éviter la formation de composés parasites.



A



B



C

Ex 4 : CALCUL DE PH

L'acétate de sodium (Na^+ , CH_3COO^-) est un sel utilisé dans les chauffeuses chimiques.

Il peut être facilement obtenu par réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque CH_3COOH et le bicarbonate de soude (Na^+ , HCO_3^-)

19) Donner le nom du bicarbonate de soude en nomenclature systématique.

- 20) Ecrire la réaction de formation de l'acétate de sodium (Na^+ , CH_3COO^-). Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre K° .

Montrer à l'aide des diagrammes de prédominance que la réaction est favorisée thermodynamiquement.

Qu'observe-t-on expérimentalement lors de la synthèse d'acétate de sodium (Na^+ , CH_3COO^-) selon le protocole décrit ci-dessus ?

La réaction étant menée dans un bécher ouvert, elle sera totale.

*** Question facultative : expliquer pourquoi la réaction sera totale.

- 21) Pour fabriquer l'acétate de sodium, on utilise une solution de vinaigre à 6%. Le degré d'acidité représente le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution. Calculer la concentration en acide éthanóique dans le vinaigre, en déduire le pH de la solution de vinaigre à 6%

☞ : vous devez trouver $\text{pH}=2.4$

- 22) Pour fabriquer l'acétate de sodium nécessaire à la chauffelette, on mélange 500mL de vinaigre à 6% avec 36g de bicarbonate de soude. Déterminer la composition de la solution puis son pH.

☞ : vous devez trouver $\text{pH}=5.4$

Pour finir la chauffelette, il faut chauffer le mélange jusqu'à évaporer environ 90% de la solution, puis filtrer la solution afin de garder un mélange de cristaux avec un peu d'eau. Ensuite il faut faire fondre le mélange à basse température dans une casserole, placer le mélange liquide dans un sac étanche type zip. Vous pouvez ajouter une pièce métallique qui permettra de déclencher la cristallisation. Ça y est : c'est prêt !

Données

► masse molaire :

	acide éthanóique AE	acétate de sodium AS	Bicarbonate de soude BS
M (g/mol)	60	82	84

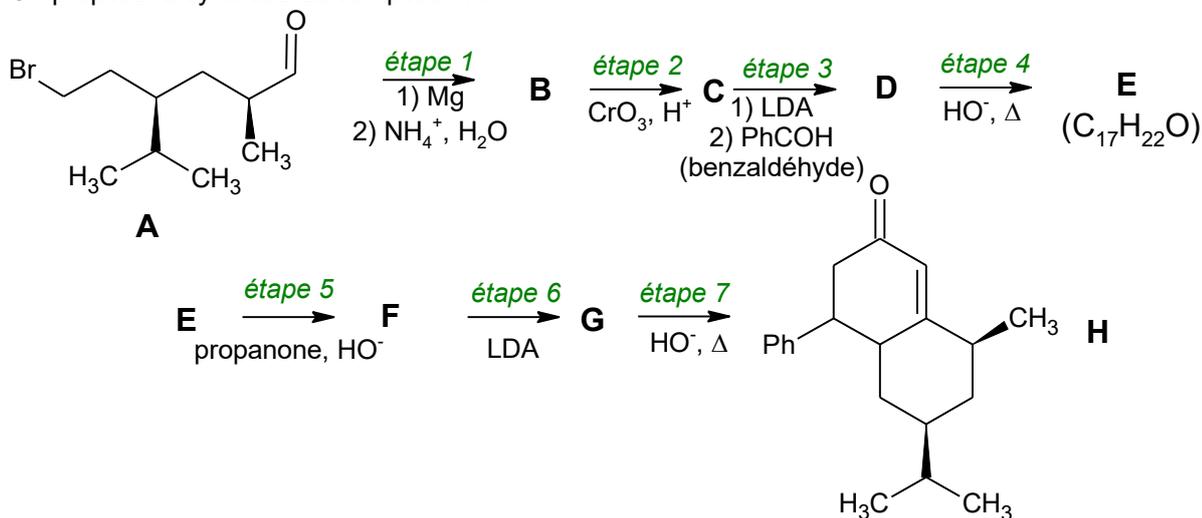
► densité du vinaigre à 6% $d_{\text{vinaigre}}=1.05$

► pKa à 25°C

Couple	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CO}_2(\text{g}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
pKa	$\text{pKa}=4,8$	$\text{pKa}_1=6,4$	$\text{pKa}_2=10,3$

Ex 5 : O-2 : facultatif

On propose la synthèse du composé H :



- 23) Trouver les structures **B** à **G**. Nommer chacune des étapes. On rappelle que CrO_3, H^+ est un oxydant puissant.
- 24) Donner les précautions opératoires pour l'étape 1 et expliquer leurs utilités.
- 25) Donner les mécanismes des étapes 3 et 4.