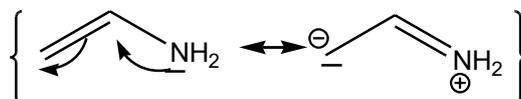
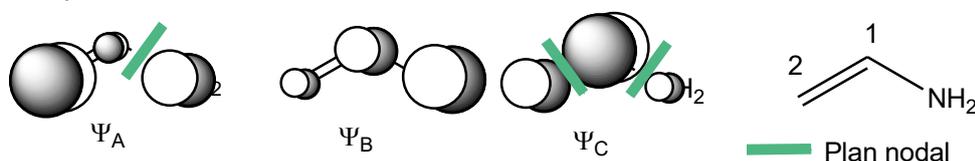


EX 1 : LES ENAMINES

- 1) On nomme ces molécules par contraction de alcène (double liaison carbone-carbone) et amine, soit énamine.
- 2) Le doublet π de la double liaison apporte deux électrons, le doublet non liant de l'atome d'azote eux également, soit quatre électrons délocalisés. On peut donc écrire des formes mésomères :



- 3) Dans le FM1, N est AX_3E_1 , on s'attend à une géométrie **pyramidale à base triangulaire**. Cependant dans FM2, N est AX_3 , donc triangulaire plan. **Pour que le dnl puisse se délocaliser, le système doit être plan** (le dnl doit pouvoir avoir un recouvrement non nul avec le système π de l'alcène, donc avoir la même symétrie, il doit donc être perpendiculaire au plan de la molécule).
- 4) Les énamines sont nucléophiles par le doublet non liant de l'atome d'azote et par l'atome de carbone en bout de chaîne. Les énamines disposent donc de deux sites nucléophiles, ce qui en fait un nucléophile dit « ambident ».
- 5)



- 6) Plus l'OM possède des caractères liants plus elle est stable. Et réciproquement, plus elle possède des caractères anti-liants ou plan nodaux moins elle est stable.

Donc Ψ_C est moins stable que Ψ_A qui est moins stable que Ψ_B .

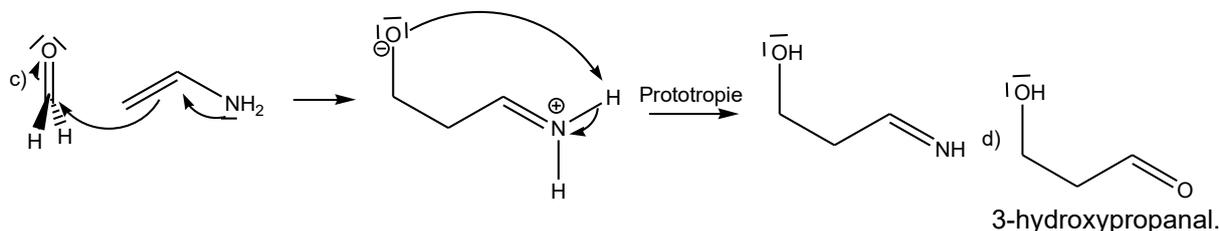
$\Rightarrow E(\Psi_C) = E_{10}$, $E(\Psi_A) = E_9$ et $E(\Psi_B) = E_8$.

- 7) éthènamine : $C_2H_5N \Rightarrow N_V = 2 \times 4 + 5 \times 1 + 5 = 18 \Rightarrow HO = \Psi_9$ et $BV = \Psi_{10}$.
- 8) Sous contrôle orbitalaire, on applique le th. De Fukui. L' IFP est HO_{Nu}/BV_E . L'électrophile interagira avec sa BV sur **le plus gros site (en valeur absolue) de la HO de l'énamine**, d'après le principe de Smax, donc sur le **C terminal : C2**.
- 9) a) L'interaction frontalère principale est celle de plus petite $\Delta E(HO/BV)$.

$$\Delta E(HO_{\text{énamine}}/BV_{\text{méthanal}}) = -2.47 + 10.8 = 8.33 \text{ eV} < \Delta E(HO_{\text{méthanal}}/BV_{\text{énamine}}) = 5.63 + 12.94 = 18.6 \text{ eV}$$

\Rightarrow L'interaction principale est $HO_{\text{énamine}}/BV_{\text{méthanal}}$, ce qui est bien celle attendue (HO_{Nu}/BV_E) puisqu'on a vu **4)** que les énamines jouent le rôle de nucléophile.

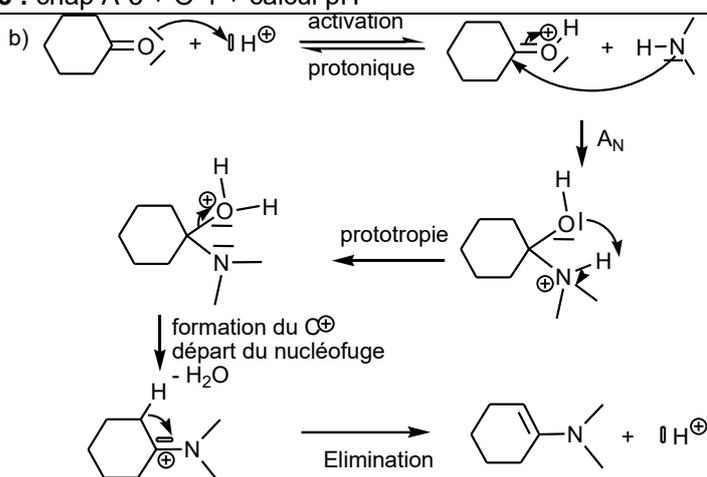
b) La régiosélectivité est dictée par le principe de recouvrement maximal : d'après **8)** le C2 de l'énamine interagit avec le C du méthanal.



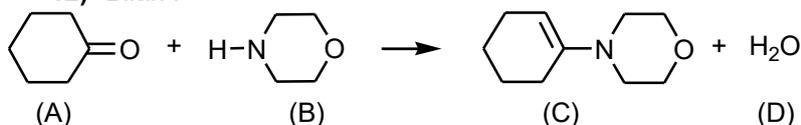
- 10) Sous contrôle de charge, le site le plus nucléophile de l'éthènamine est celui avec la charge la plus négative : le C2. Ce résultat est identique à celui obtenu lors d'un contrôle orbitalaire.

11) a)





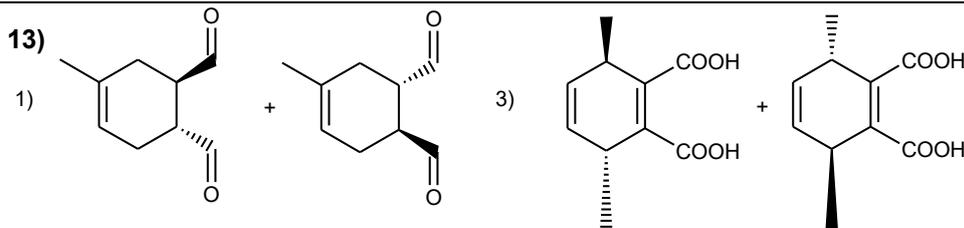
12) Bilan :



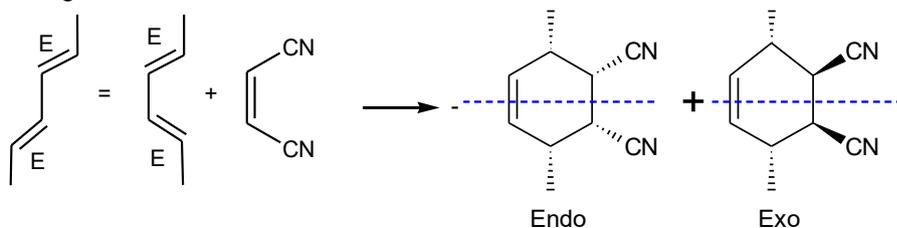
Or $n_A = \frac{147}{98} = 1.50 \text{ mol}$, $n_B = \frac{157}{87} = 1.80 \text{ mol}$ et $n_C = \frac{200}{167} = 1.20 \text{ mol}$

Le réactif limitant est donc A et le rendement ρ vaut $\rho = \frac{n_C}{n_A} = 0.798$ soit 79.8%.

Ex 2 :

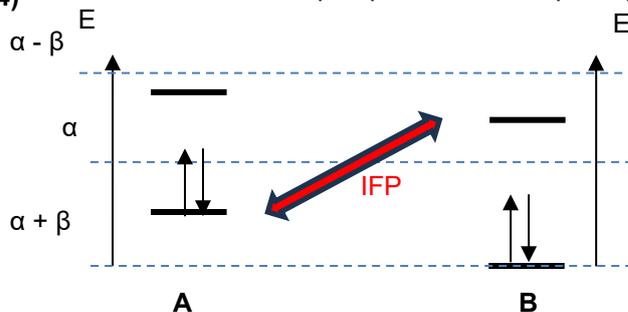


2) ☹☹☹ : il faut changer la conformation du diène pour qu'il soit en s-cis, tout en maintenant les configurations des doubles liaisons :



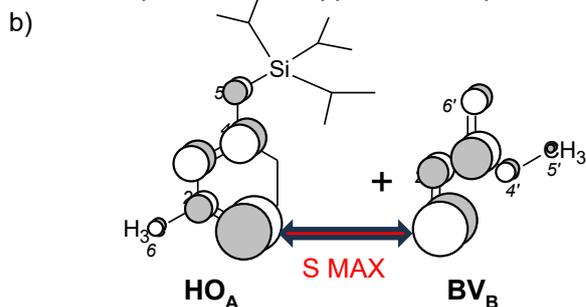
Chaque produit est un composé méso (existence d'un plan de symétrie). Il n'y a donc que 2 stéréoisomères produits (contre 4 habituellement).

14) On fait 1 schéma à peu près à l'échelle pour que le correcteur la visualise bien !!! Attention α et β sont négatifs !!!!



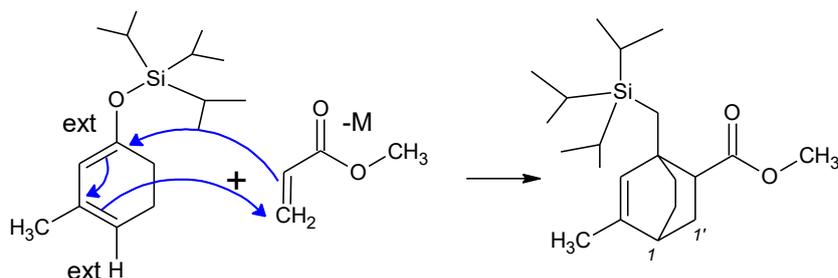
a) L'interaction prépondérante est donc HO_A/BV_B .

Ceci est prévisible car **A** est enrichi en e- par effet +I de CH₃ et + M de OSi(R)₃ : c'est donc un meilleur nucléophile et **B** est appauvri en e- par l'effet -M de C=O(OMe).

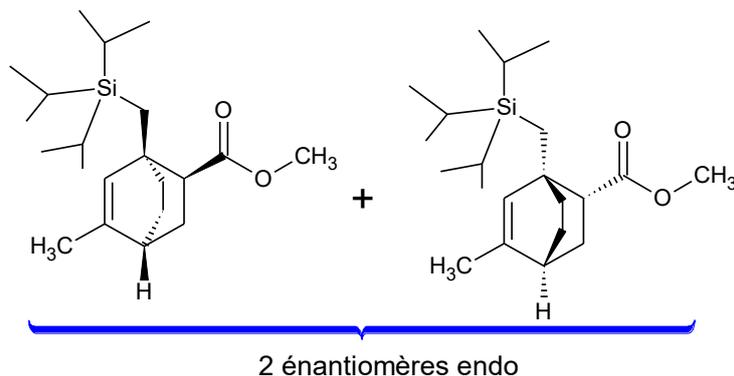


Le recouvrement est maximal entre les 2 atomes de plus gros lobe en valeur absolue : **C₁** et **C_{1'}**.

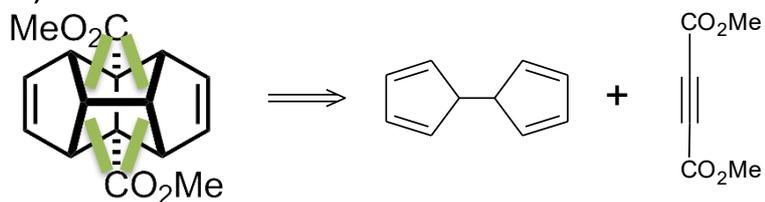
c) D'après le principe de recouvrement maximal on obtient l'isomère de position suivant :



d) Pour le produit endo : les groupes extérieurs du diène et le groupe électroattracteur du diénophile sont du même côté



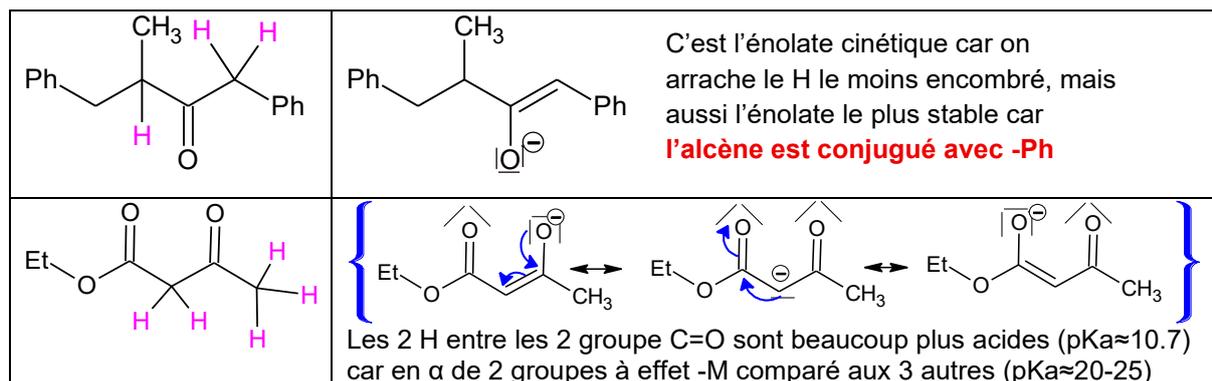
15)



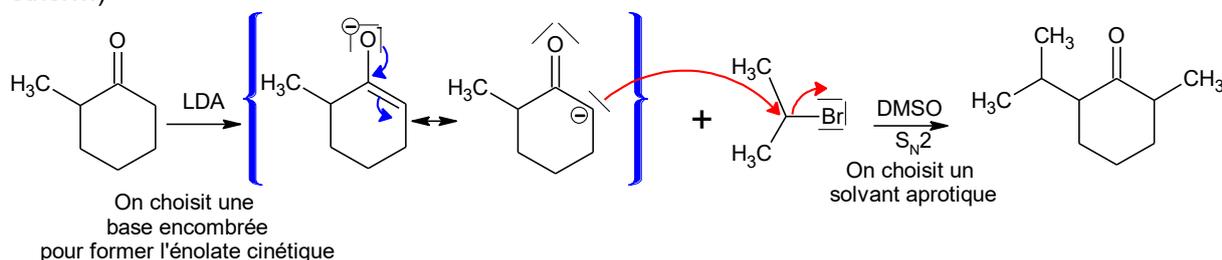
Ex 3

16)

Carbonyle	Enolate thermo	Enolate cinétique
	<p>l'énolate cinétique car on arrache le H le moins encombré</p>	<p>l'énolate le plus stable car l'alcène est le plus substitué</p>

**17) alkylation d'une cétone avec l'énolate cinétique.**

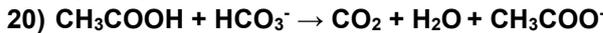
L'halogénoalcane étant 2ndaire, le carbocation n'est ni stabilisé, ni déstabilisé. Pour orienter sur une S_N2, on a un bon nucléophile (mais encombré) et on choisit un solvant polaire aprotique (DMSO ou ether...)



18) produit	réaction	Intermédiaire	Réactif
	Double Condensation aldolique	Cétol :	 Avec une base On a même pas besoin de chauffer pour faire la crotonisation tellement le produit est stable
	Condensation aldolique	Cétol	 Avec une base, on obtient un cycle à 6 C très stable Pour aller plus loin, on peut trouver les réactif de la Michael :
	Michael		 La soude suffit car les H sont en α de 2 groupes -M ⇒ acides (pKa≈0)

Exercice 4

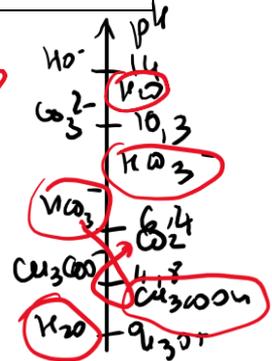
19) Hydrogénocarbonate de sodium



$K = K_a/K_{a1} = 10^{(pK_{a1} - pK_a)} = 10^{6.4 - 4.8} = 10^{1.6} > 1 \Rightarrow$ réaction favorisée thermodynamiquement

CO ₂	4.8	HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻
CH ₃ COOH		6.4	CH ₃ COO ⁻	10.3

→ pH



CH₃COOH et HCO₃⁻ ont **des domaines de stabilité disjoints**, ils ne peuvent cohabiter majoritairement tous les 2 \Rightarrow la réaction est favorisée thermodynamiquement.

Expérimentalement, on observe un **dégagement gazeux : du CO₂**.

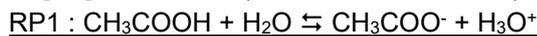
La réaction étant menée dans un bēcher ouvert, le CO₂ formé se disperse dans l'atmosphère, alors $P(\text{CO}_2) < P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$, donc $Q < Q_{\text{eq}} = K \Rightarrow$ le système évolue constamment dans le sens direct jusqu'à consommation totale du réactif limitant.

21) $w_{AE} = \frac{m_{AE}}{m_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{AE} = w_{AE} \times m_{\text{solution}}$ avec AE l'acide éthanóique

Et $d_{\text{vinaigre}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}} \Rightarrow m_{\text{solution}} = d_{\text{vinaigre}} \times V_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}$

Alors $[AE] = \frac{n_{AE}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{AE}}{M_{AE} \times V_{\text{solution}}} = \frac{w_{AE} \times d_{\text{vinaigre}} \times V_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}{M_{AE} \times V_{\text{solution}}} = \frac{w_{AE} \times d_{\text{vinaigre}} \times \rho_{\text{eau}}}{M_{AE}} = \frac{0.06 \times 1.05 \times 1000}{60} \text{ (g/L)}$

$\Rightarrow [AE] = 1.05 \text{ mol/L}$ (c'est très concentré !!!)



$K = K_a = 10^{-4.8} < 1 \Rightarrow$ RPE

EI	C ₀	ex	0	0
EF	C ₀ - h	ex	h	h
EF _H	≈ C ₀	ex	h	h

H : hypothèse équilibre peu avancé

Alors $K_a = h^2/C_0 \Rightarrow h = \sqrt{K_a \times C_0} = 4.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \ll C_0 \Rightarrow$ H vérifiée

Et $\text{pH} = -\log(h) = 2.4$

Vérification des H :

- Eq peu avancé OK car $h \ll C_0$ (ou encore $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$)
- APE négligeable devant RPE car $\text{pH} < 6.5$

Alors **pH=2.4**

Rmq : la solution est très concentrée, donc elle n'est pas « idéale », il est possible que $a(\text{H}_3\text{O}^+) \neq [\text{H}_3\text{O}^+]/C^\circ$, mais ce n'est pas évoqué dans cet exercice puisque seules les solutions idéales sont au programme.

22) On introduit $n_{AC,0} = [AC] \times V_{\text{solution}} = 1.05 \times 0.500 = 0.525 \text{ mol d'AE}$; $n_{BS,0} = \frac{m_{BS}}{M_{BS}} = \frac{36}{84} = 0.429 \text{ mol}$



EI	n _{AC,0}	n _{BS,0}	0	Ex	0
EF	n _{AC,0} - ξ	n _{BS,0} - ξ	ξ	Ex	ξ
EF	n _{AC,0} - n _{BS,0}	0	n _{BS,0}	Ex	n _{BS,0}
EF	0.0964	0	0.429	Ex	0.429

Il ne reste plus dans la solution que CH₃COOH et CH₃COO⁻ (mélange tampon)



mol	0.0964	0.429	0.429	0.0964
-----	--------	-------	-------	--------

et $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}\right)$

Soit $\text{pH} = 4.8 + \log(0.429/0.0964) = 5.4$

Vérification des H :

- RS1 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{RS1} = K_a$

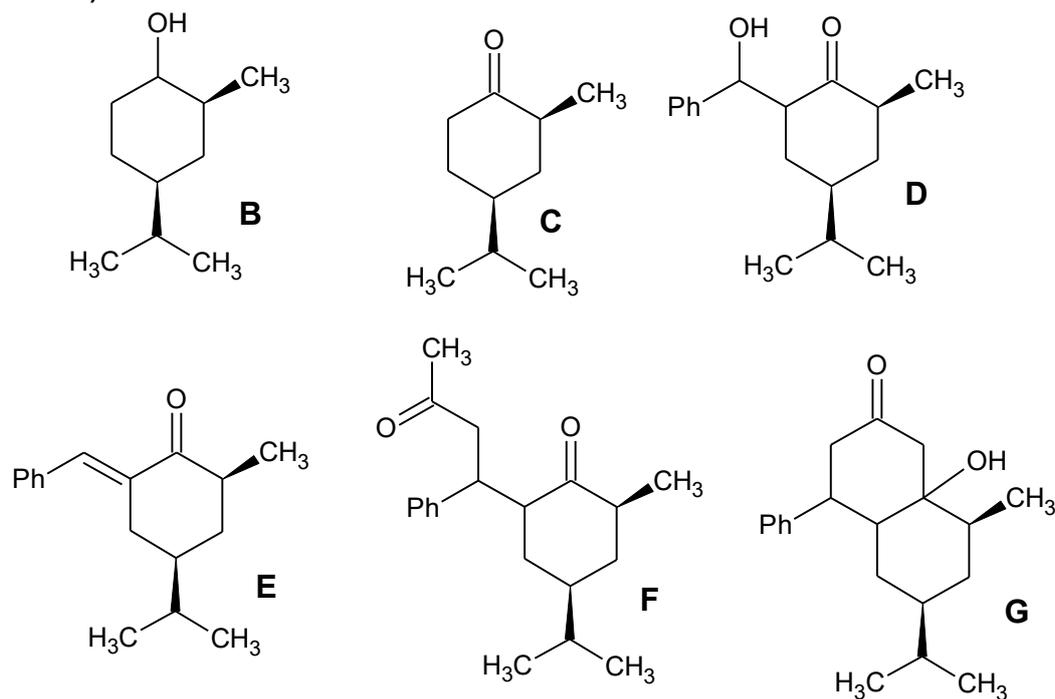
RS1 \ll RPE car $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{RS1} = h = 10^{-5.4} \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{RP1} = 0.429/0.5 = 0.858 \text{ mol/L}$

\Rightarrow **pH=5.4**



Exercice 5

23)



Etape	1	2	3	4
Nom	Synthèse magnésienne et A_N intramoléculaire	Oxydation d'un alcool 1^{aire} en cétone	Aldolisation croisée sur un aldéhyde NON énoisable (Ph-COH)	Crotonisation
Etape	5	6	7	
nom	Michael	ALdolisation	Crotonisation	

24) Cf. cours

25) Cf. cours

☹☹☹ Pour la crotonisation, il **faut impérativement** passer par la CB cad la base conjuguée énolate !!!