

ENS Cachan 2000

Durée : 5 heures

Calculatrices autorisées.

Ce sujet comporte deux problèmes indépendants.

Le Problème 1 est composé des trois premières parties (A, B et C) et le Problème 2 des trois autres (D, E et F). Les parties sont pratiquement indépendantes les unes des autres et d'importance inégale. Une page de document annexe fait partie de l'énoncé.

PROBLEME 1 : LE CUIVRE ET SES COMPLEXES

DONNEES :

1) Constantes

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C}$

Constante de Mulliken : $k = 0,317 \text{ eV}^{-1}$

2) Numéros atomiques et masses molaires

Elément	H	C	N	O	Cl	Cu
Numéro atomique	1	6	7	8	17	29
Masse molaire / g.mol^{-1}	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	63,5

3) Constantes d'écran de Slater

Electron étudié (niveau n)	Niveaux n-2, n-3, ...	Contribution des autres électrons					Niveaux supérieurs
		Niveau n-1	Autres électrons du niveau n				
			l s	s et p	d	f	
ls			0,30				0
ns np	1,00	0,85		0,35	0	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

4) Nombres quantiques apparents

n	1	2	3	4
n*	1,0	2,0	3,0	3,7

5) Rayons covalents et rayons ioniques

Elément	H	N	Cl	Cu
Rayon covalent (pm)	37	75	100	128

Elément	H	Cl	Cu
Rayon ionique (+I/-I) / pm	*	184	77
Rayon ionique (+II) / pm			73

* : dans tous les calculs, le rayon ionique de l'hydrogène sera négligé) Longueurs de liaison

Liaison	H-N	C-C	C-N
Longueur de liaison (pm)	101	154	116

7) L'ion pipéridinium (pyH_2^{2+})

Distance $\text{H}_1\text{-H}_4$: 480 pm

Les atomes $\text{H}_1\text{-N}_1\text{-N}_4\text{-H}_4$ sont supposés alignés.



8) Energies d'ionisation

Elément	1^{ère} ionisation / eV	2^{ème} ionisation / eV
H	13,6	
Cu	7,75	20,3

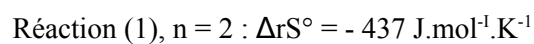
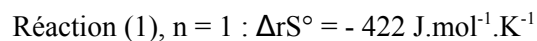
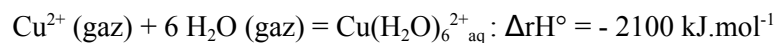
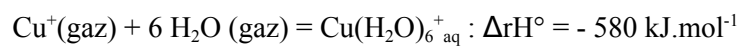
9) Grandeurs énergétiques

Affinité électronique de Cu : 1,23 eV

Enthalpie standard de sublimation de Cu : 337 kJ.mol⁻¹

Enthalpie standard de vaporisation de H₂O : 44 kJ.mol⁻¹

Enthalpie standard de dissociation de H₂ : 436 kJ.mol⁻¹



Réaction	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$
(2)	-46	-4	-45
(3)	-92	-58	-75
(5)	-55	25	-63
(6)	-107	29	-116
(7)			-109

10) Champs de ligand des complexes de cuivre

Complexe	Champ de ligand / cm ⁻¹
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	13.10^3
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	15.10^3
$\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$	16.10^3

PARTIE A : CONFIGURATION ELECTRONIQUE

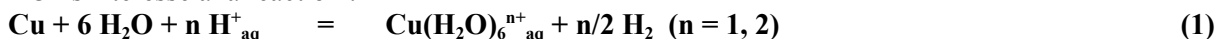
- A1) Quelle serait, selon la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'atome de cuivre (Cu) à l'état fondamental ? Quelle est la véritable configuration ? Expliquer la raison de cette anomalie.
- A2) Donner l'énergie globale des électrons 3d et 4s dans les deux configurations précédentes. La comparaison des énergies des deux configurations précédentes permet-elle d'expliquer l'anomalie ?
- A3) Quelles sont les configurations électroniques de Cu^+ et de Cu^{2+} à l'état fondamental ?
- A4) Calculer les énergies de première et de deuxième ionisations. Comparer les valeurs calculées avec les valeurs données dans les tables.
- A5) Comment est définie l'électronégativité de Mulliken ? Déterminer celle de Cu.
- A6) Représenter les orbitales d et attribuer le nom de chacune d'elles.
- A7) Dans le cas général, représenter les géométries octaédriques en précisant la formulation VSEPR (AX_mE_n). Même question pour les géométries tétraédriques.

PARTIE B : COMPLEXATION ET EQUILIBRES

Dans cette partie, on se place dans les conditions standard à 298 K.

- B1) Comparer les valeurs d'enthalpie d'hydratation des deux complexes de cuivre.

On s'intéresse à la réaction :



- B2) Calculer l'enthalpie de la réaction (1) pour les deux complexes de cuivre. Comparer les résultats par rapport aux potentiels d'ionisation de Cu. Conclure.
- B3) La variation de l'entropie de la réaction (D est inférieure à $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Que peut-on en déduire pour l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K ?
- B4) Donner la relation qui lie le potentiel standard d'oxydoréduction à l'enthalpie libre standard en précisant les conventions. Peut-on déduire le potentiel standard directement à partir de la valeur d'enthalpie libre trouvée en B3 ?

L'ammoniac (NH_3) ou le 1,2-diaminoéthane (**en**) peuvent se complexer au métal en se substituant aux molécules d'eau. Dans cette partie, on s'intéresse aux complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}$ et $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}$ ($x = 1, 2, 3$).

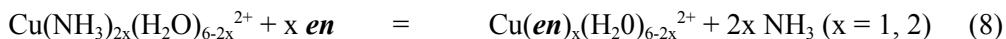
On donne les équilibres de complexation :



- B5) Qu'observe-t-on lors de l'addition d'ammoniaque dans une solution aqueuse de Cu^{2+} ? Donner une explication.
- B6) Représenter les complexes $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$).
- B7) Comparer les signes des entropies de réaction liées à la formation des complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ ($x = 1, 2$) à partir de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Déterminer les valeurs des constantes de formation

correspondantes.

On considère l'équilibre :



B8) Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de (8) et comparer la stabilité relative des deux complexes mis en jeu.

On suppose que tous les atomes de carbone et d'azote dans **en** sont dans un même plan et que le carbone a une géométrie parfaitement tétraédrique.

B9) En se basant sur la valeur des rayons ioniques et des rayons covalents, montrer que la coordination d'une molécule de **en** avec Cu^{2+} s'accompagne d'une distorsion par rapport à une géométrie octaédrique. Calculer la constante d'équilibre de l'équation (7) et comparer la stabilité relative des complexes $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$. Donner une explication.

PARTIE C : PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DE COMPLEXES

C1) Quelle est la nature de l'interaction entre l'ion métallique et les ligands dans la théorie du champ cristallin ? Représenter le diagramme énergétique des orbitales 3d sous l'effet d'un champ octaédrique. Préciser les niveaux d'énergie et la nature des orbitales. Quelle est la position relative des niveaux d'énergie ?

C2) Que peut-on dire des propriétés magnétiques des complexes octaédriques de Cu^{2+} ?

C3) Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin dans le cas de Cu^{2+} à l'état fondamental.

Les transitions électroniques seront assimilées au saut d'un électron d'une orbitale d vers une autre orbitale d située à un niveau d'énergie plus élevé.

C4) Calculer la longueur d'onde liée à la transition électronique des complexes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$ (**en** = 1,2-diaminoéthane). En déduire la couleur de ces complexes.

On déforme l'octaèdre parfait en éloignant les deux ligands situés sur l'axe z. Lorsque ces deux ligands sont à l'infini, on se retrouve dans une géométrie de type plan carré. Lorsqu'il cristallise avec le contre-ion pipérazinium (pyH_2^{2+}), le complexe CuCl_4^{2-} adopte une géométrie de type plan carré à température ambiante (en dessous de 45 °C). Ce cristal, noté $(\text{pyH}_2^{2+})(\text{CuCl}_4^{2-})$ et de couleur verte à température ambiante, prend une coloration jaune au delà de 45 °C. Ce changement de couleur est réversible. Les énergies des transitions électroniques observées dans ce cristal sont (en 10^3 cm^{-1}) :

Transition	Température < 45 °C	Température > 45 °C
N°1	12,6	6,00
N°2	14,3	8,70
N°3	16,9	11,0

C5) En appliquant la théorie du champ cristallin, indiquer comment évoluent les niveaux d'énergie des orbitales d lors de la déformation octaèdre → plan carré.

C6) A quelles transitions électroniques correspondent les bandes d'absorption observées à température ambiante dans le complexe CuCl_4^{2-} ? Donner les écarts d'énergie entre les différentes orbitales d.

C7) Comment évolue l'écart énergétique entre les orbitales d les plus hautes en énergie lorsque l'on chauffe le cristal au delà de 45 °C ? Relier ce phénomène au changement de couleur.

C8) En supposant que l'enthalpie standard de cette transformation est indépendante de la température, préciser le caractère exo-, endo- ou athermique de cette transformation.

Dans le reste de cette partie, on se place à température ambiante (<45 °C). Dans un premier temps, on assimile le cristal $(\text{pyH}_2^{2+})(\text{CuCl}_4^{2-})$ à un cristal cubique à faces centrées (cfc) dans lequel le cuivre se trouve aux sommets du cube et aux centres des faces. Les ions (pyH_2^{2+}) se placent entre deux ions CuCl_4^{2-} en orientant

l'axe $H_1-N_1-N_4-H_4$ parallèlement à la direction $b + c$. Le paramètre de maille est de 1,0 nm.

C9) Combien y a-t-il d'atome(s) de cuivre dans une maille ?

C10) Disposer tous les ions (pyH_2^{2+}) dans la maille.

C11) Dans ce cristal, le cation et l'anion se lient-ils par des liaisons de type $H...Cl$ ou $H...Cu$?

Dans le cristal réel, on observe les différences suivantes par rapport au cristal cfc :

- le cuivre occupe uniquement les sommets et le centre de deux faces (faces bc) du cube ;
- chaque unité $(pyH_2^{2+})(CuCl_4^{2-})$ est accompagnée de 3 molécules d'eau et d'une entité (pyH_2^{2+}) , $2Cl^-$ (on ne se préoccupera pas de la position de ces entités) ;
- le cube est légèrement déformé et les paramètres de maille sont $\alpha = 68^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$, $a = 0,93$ nm, $b = 1,04$ nm et $c = 1,14$ nm.

C12) Combien y a-t-il d'atome(s) de cuivre dans cette maille ?

C13) Préciser le motif.

C14) Quel est le volume de la maille dans le cristal réel ? Calculer la masse volumique du cristal.

PROBLEME 2 : SYNTHESSES, REACTIVITE ET PROPRIETES DE QUELQUES MOLECULES AZOTEES EN CHIMIE ORGANIQUE

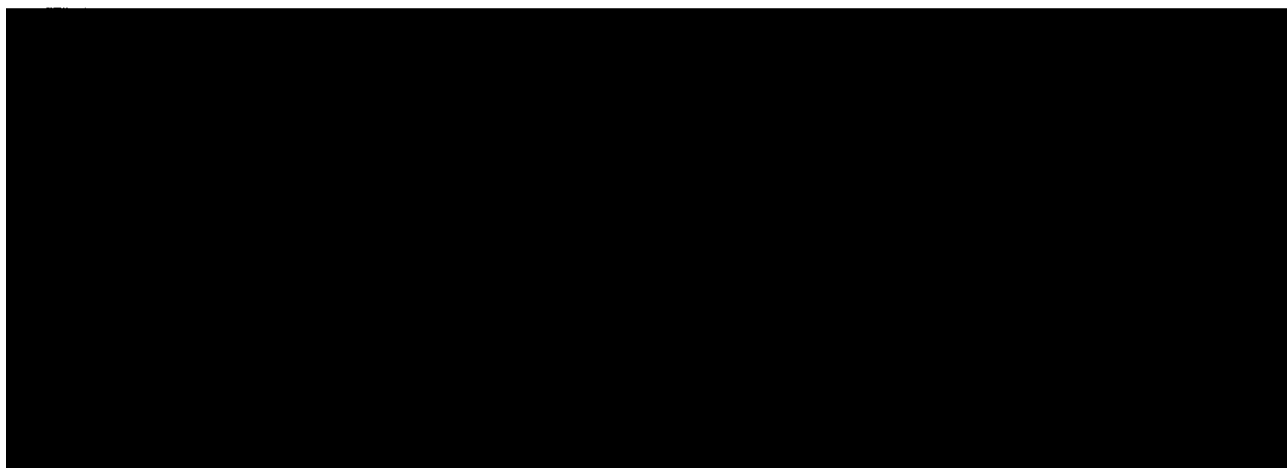
DONNEES :

1) $H : 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $C : 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $N : 14 \text{ g.mol}^{-1}$ $O : 16 \text{ g.mol}^{-1}$

2)

	point d'ébullition	point de fusion de la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazone) correspondante
heptan-2-one	151 °C	89 °C
heptan-3-one	147 °C	inconnu
heptan-4-one	144 °C	75 °C
heptanal	153 °C	108 °C

3) RMN : déplacements chimiques caractéristiques de quelques protons (R et R' sont des groupes alkyles, Ar est un groupe aryle)



PARTIE D

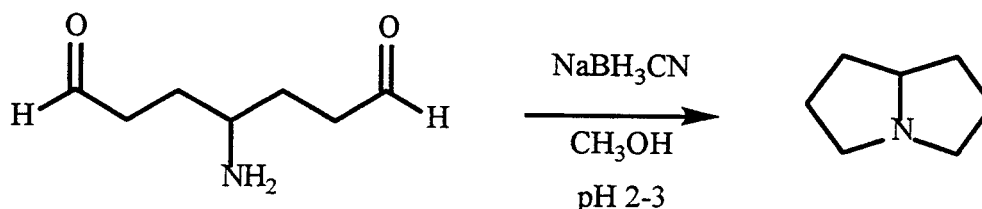
Les composés carbonylés réagissent avec les dérivés $R-NH_2$ en présence d'un catalyseur acide comme l'acide paratoluènesulfonique pour donner un composé A appelé imine ou base de Schiff lorsque le composé $R-NH_2$ est l'ammoniac ou une amine primaire (réaction 1).



- D1) Donner la structure de l'acide paratoluènesulfonique. Proposer une synthèse multi-étapes de ce composé à partir du benzène en précisant les réactifs.
- D2) Dans le cas de l'acétone (ou propanone) et de l'ammoniac, donner la structure de A et détailler le mécanisme de sa formation.
- D3) Montrer qu'un aldéhyde peut conduire à deux stéréoisomères pour A dont on précisera la nature.
- D4) A quelle condition une cétone peut-elle conduire à deux isomères pour A ?

Les imines présentent peu d'utilisation en synthèse : on peut néanmoins citer la réaction de réduction de l'ion iminium A' , acide conjugué de l'imine A, par $NaBH_3CN$. Ce composé est un réducteur moins puissant que $NaBH_4$ (il ne réagit pas sur les cétones) mais il agit selon un mécanisme analogue à ce dernier.

- D5) Rappeler le mécanisme de réduction dans l'éthanol comme solvant d'une cétone par $NaBH_4$. On précisera la stoechiométrie de la réaction.
- D6) Pourquoi $NaBH_3CN$ est-il un réducteur moins puissant que $NaBH_4$?
- D7) Représenter A' . Pourquoi est-il plus facilement réductible que la cétone et que l'imine A ?
- D8) Représenter le produit de réduction de A' par $NaBH_3CN$. Quelle est la stœchiométrie théorique de la réaction ?
- D9) Justifier l'appellation d'amination réductrice pour la réaction entre une cétone, l'ammoniac et $NaBH_3CN$.
- D10) Expliquer la transformation suivante réalisée en une seule étape. On détaillera les différentes étapes sans expliciter les mécanismes.

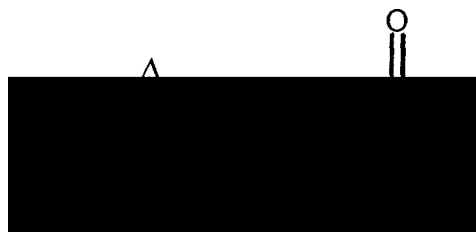


En partant de l'hydroxyamine (HO-NH_2), on obtient un composé appelé oxime par la réaction 1.

D11) Expliquer pourquoi on peut réaliser la formation d'une oxime en utilisant le chlorhydrate d'hydroxyamine $\text{HONH}_3^+ \text{Cl}^-$ en présence d'acétate de sodium sans addition d'un catalyseur acide.

D12) Représenter l'oxime B obtenue à partir de l'acétone.

Les oximes subissent une réaction thermique catalysée par un acide et appelée réarrangement de Beckman, B conduit ainsi à C. **Aucune question concernant le mécanisme de cette réaction n'est demandée.**

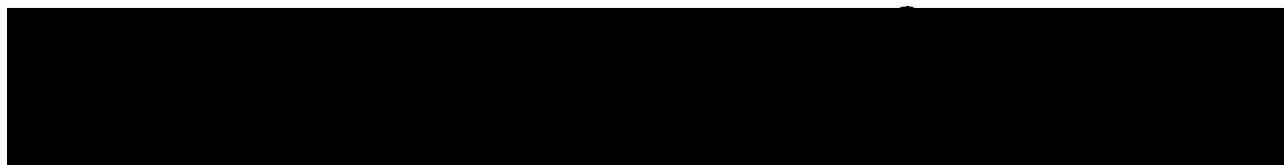


D13) Quelle(s) fonction(s) chimique(s) comporte C ?

D14) A quel type de réaction correspond le réarrangement de Beckman ?

D15) Montrer que la transformation globale acétone $\rightarrow$ C correspond à une réaction d'oxydation.

On réalise ensuite la suite de transformations suivante :



D16) Donner la structure des composés D et E.

D17) Détailler le mécanisme de la transformation $\text{E} \rightarrow \text{F}$ ainsi que la structure de F. Pourquoi est-il nécessaire de neutraliser le milieu ?

D18) On rappelle que le nylon-6,6 est formé par réaction de l'acide hexanedioïque sur le 1,6-diaminohexane. Quel type de réaction est mis en oeuvre ? Représenter le motif contenu dans la structure du nylon-6,6.

D19) Montrer que le composé F peut également conduire au nylon-6,6 par une réaction que l'on précisera.

PARTIE E

Les composés carbonylés réagissent selon la réaction 1 sur G de structure $R'NH-NH_2$ pour conduire à H.

- E1) Représenter G1 si R' est le groupement 2,4-dinitrophényle et donner sa nomenclature.
E2) Représenter H1, produit de réaction de G1 sur l'acétone, et donner le nom de la fonction chimique que comporte H1.

L'utilité de cette transformation est illustrée dans l'application suivante. La distillation sous pression atmosphérique de l'huile de ricin fournit un composé I à chaîne non ramifiée de masse molaire $M = 114 \text{ g.mol}^{-1}$ et dont l'analyse élémentaire est la suivante : 73,68 % C ; 12,28 % H ; 14,04 % O. Son point d'ébullition est proche de 150 °C. Traité par G1, il donne un produit dont le point de fusion est de 108 °C.

- E3) Déterminer la formule brute de I.
E4) Représenter, par un schéma, un montage permettant de réaliser une distillation à pression atmosphérique.
E5) Quel appareil permet de mesurer un point de fusion ? Décrire brièvement la marche à suivre pour réaliser cette opération.
E6) Donner la structure la plus probable pour le composé I.
E7) Quel test chimique complémentaire permet de confirmer la structure de I ?
E8) Par quelle(s) méthode(s) usuelle(s) sont remplacées actuellement les procédures d'identification décrites ci-dessus ?

On utilise maintenant dans la réaction 1 le composé G2 pour lequel $R' = H$. Le composé H2 obtenu, traité par une solution concentrée de soude à haute température (150-200 °C), conduit à J. **Aucune question n'est posée concernant le mécanisme de la transformation $H2 \rightarrow J$.**



- E9) Représenter le composé H2 obtenu.
E10) Justifier l'appellation de réduction de Wolff-Kishner donnée à la transformation globale composé carbonylé $\rightarrow J$.

L'utilisation de la réaction de Wolff-Kishner en synthèse est illustrée par la suite dans une application simple, la préparation de l'éthylbenzène.

On se propose tout d'abord de synthétiser l'éthylbenzène à partir du benzène par une réaction d'alkylation de Friedel-Crafts.

- E11) Donner les réactifs nécessaires, le bilan réactionnel et le mécanisme de cette transformation.
E12) Quels sont en général les deux inconvénients majeurs de cette réaction ? Quel est celui qui est sans conséquence ici ?

Il se forme également en quantité non négligeable deux autres composés K1 et K2 de formule brute $C_{10}H_{14}$. Le spectre RMN de K1 est donné en annexe.

E13) A l'aide du spectre RMN, déterminer la structure de K1. Attribuer aux différents signaux les protons correspondants. Justifier les déplacements chimiques et les multiplicités des signaux. Quelle est l'origine du signal à $\delta = 0$ ppm ?

E14) Donner la structure de K2 et justifier la formation de K1 et K2 dans la réaction étudiée. Sur quel facteur expérimental peut-on jouer pour minimiser leur formation ?

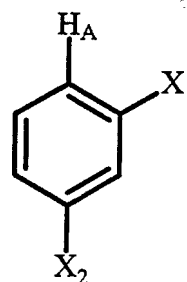
E15) De K1 ou de K2, lequel est majoritaire dans le mélange obtenu et pourquoi ?

Il existe des tables d'incrément permettant de calculer les déplacements chimiques des protons dans les molécules comportant des groupements fonctionnels. Pour les protons aromatiques, les valeurs pour quelques groupements sont données dans le tableau suivant selon la position (ortho, méta ou para) du proton considéré. Ces valeurs sont additives et permettent de déterminer un ordre de grandeur du déplacement chimique.

X	ortho $Z_o(X)$	méta $Z_m(X)$	para $Z_p(X)$
alkyle R	- 0,1	- 0,1	- 0,1
Acyle-C(=O)-R	+ 0,6	+ 0,2	+ 0,3
OCH ₃	- 0,4	+ 0,1	- 0,4
NO ₂	+ 1,0	+ 0,3	+ 0,4

Pour calculer le déplacement chimique attendu pour un proton, on ajoute le(s) incrément(s) correspondant(s) à la valeur 7,24. Par exemple, pour la molécule suivante, le déplacement chimique du proton noté H_A est donné par l'équation :

$$S_A = 7,24 + Z_o(X_1) + Z_p(X_2)$$



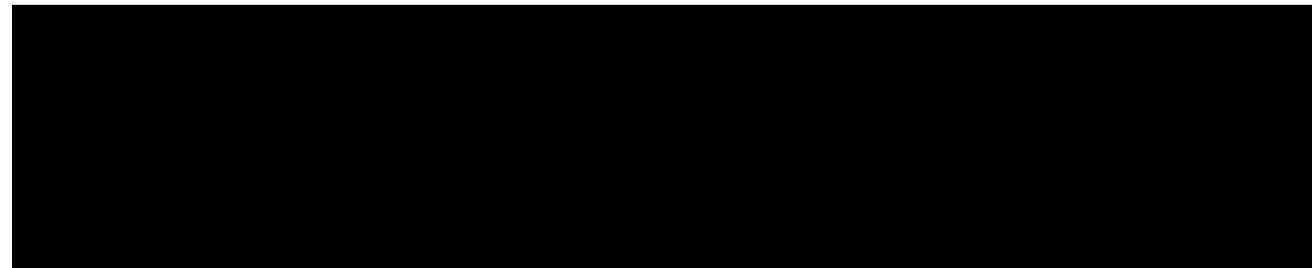
- E16) A quel composé correspond la valeur 7,24 ?
- E17) Justifier qualitativement les valeurs du tableau.
- E18) Montrer que pour le composé K1, on trouve un bon ordre de grandeur pour le déplacement chimique des protons aromatiques.
- E19) En annexe sont présentées deux portions de spectres RMN (spectre 1 et spectre 2) de deux composés : le 4-éthylnitrobenzène et le 4-nitroanisole (ou 4-méthoxynitrobenzène). Attribuer à chaque composé le spectre RMN qui lui correspond.

On réalise maintenant la réaction du chlorure d'éthanoyle sur le benzène en présence de trichlorure d'aluminium ; on obtient après une hydrolyse acide le composé L.

- E20) Citer un réactif permettant de préparer le chlorure d'éthanoyle à partir de l'acide éthanoïque.
- E21) Quel est le nom de la réaction de formation du produit L ? Détailler son mécanisme et donner la structure de L. Quel est le rôle de l'hydrolyse acide ?
- E22) Justifier la formation d'un seul produit dans cette réaction.
- E23) Le spectre RMN de L est donné en annexe. Attribuer aux différents signaux les protons correspondants (on ne discutera pas la multiplicité des signaux aromatiques).
- E24) Montrer que l'éthylbenzène est facilement obtenu à partir de L. Discuter les avantages et inconvénients de cette méthode de préparation de l'éthylbenzène par rapport à la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts utilisée plus haut.

PARTIE F

La réaction d'un composé carbonylé avec la pyrrolidine M en présence d'un catalyseur acide ne conduit pas à une imine, mais à une énamine, N dans le cas de l'acétone.



- F1) Justifier le nom d'énamine donné au composé N.
- F2) A quelle condition un composé carbonylé peut-il former une énamine par réaction avec la pyrrolidine ?
- F3) Pourquoi l'atome d'azote de N présente-t-il une hybridation trigonale ?
- F4) Détailler le mécanisme de formation de N, sachant que, par rapport à la formation de l'imine, seule la dernière étape diffère.
- F5) Montrer qu'en partant de l'acétone (ou propanone) et d'une amine primaire RNH_2 , on peut former a priori les deux produits, l'imine O et l'énamine P. Les représenter.
- F6) Quelle relation lie les deux composés O et P ? Sachant que la réaction s'effectue sous contrôle thermodynamique, justifier la formation exclusive de l'imine O.
- F7) Représenter l'énolate Q formé à partir de l'acétone. Préciser les conditions de sa formation.
- F8) Montrer par analogie avec l'anion énolate que l'énamine est un réactif nucléophile. On donnera les produits de réaction de l'iodométhane avec Q et avec N (R et S respectivement).
- F9) S donne R par une hydrolyse en milieu acide. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

L'avantage du passage par un intermédiaire énamine plutôt qu'énolate est illustré dans les deux exemples suivants.

Le 2-méthylpropanal T est placé en milieu basique, puis on ajoute un équivalent de bromoéthane. On obtient un composé U de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Le même produit U est obtenu sans addition de bromoéthane.

- F10) Représenter T et U. Quelle est la réaction $\text{T} \rightarrow \text{U}$? Détailler son mécanisme.

T réagit tout d'abord avec la pyrrolidine M en présence d'un catalyseur acide. Après réaction avec un équivalent de bromoéthane suivie d'une hydrolyse en milieu acide, on obtient le composé V de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

- F11) Représenter les différents intermédiaires de cette transformation, ainsi que le produit V dont on donnera la nomenclature.
- F12) Quel est le nom de la réaction globale $\text{T} \rightarrow \text{V}$? Quel est l'avantage de passer par une énamine dans cet exemple ?

On considère la réaction de la 2-méthylcyclohexanone W avec l'iodométhane en milieu basique. On obtient principalement deux produits isomères X et Y ainsi qu'une faible quantité d'un composé Z de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$.

- F13) Montrer que W peut conduire à deux énolates. En justifiant votre réponse, montrer que l'un est l'énolate cinétique et l'autre l'énolate thermodynamique.

- F14) Sur quel facteur expérimental peut-on jouer pour favoriser l'un ou l'autre de ces deux énolates ?
- F15) Représenter les produits X (issu de l'énolate cinétique) et Y (issu de l'énolate thermodynamique).
- F16) Pour chacun des deux composés X et Y, indiquer le nombre et la nature des stéréoisomères possibles.
- F17) Donner la structure de Z et proposer un mécanisme pour sa formation.

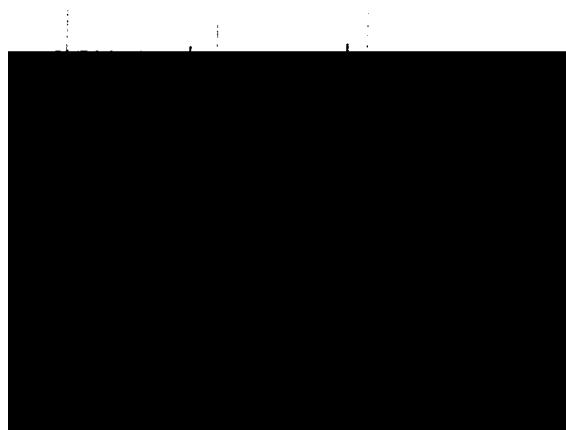
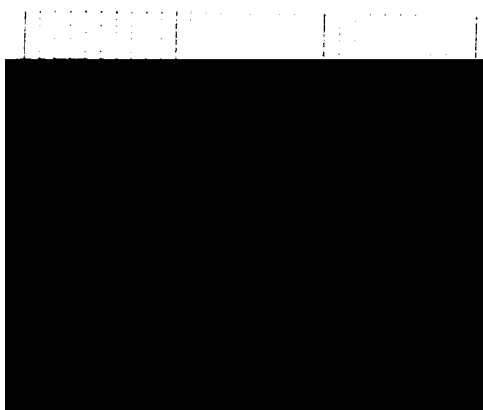
W est traité tout d'abord par la pyrrolidine en présence d'un catalyseur acide, puis par l'iodométhane. On obtient après hydrolyse acide le composé X comme seul produit de réaction.

- F18) Représenter l'énamine qui conduit au composé X.
- F19) Expliquer la formation exclusive de cette énamine, en discutant la stabilité de l'énamine qui conduirait à y (on utilisera le résultat de la question F3).
- F20) Discuter brièvement les avantages du passage par l'énamine dans cet exemple.

1) Spectre RMN du composé K1



2) Spectres RMN à attribuer (question E19)



3) Spectre RMN du composé L

