

Exercice XII-12 : Réactivité d'une α -énone

On étudie la réactivité du composé **A**, de formule brute C_4H_6O dont le spectre RMN est donné ci-dessous et qui présente deux bandes caractéristiques en IR à 1680 et 1600 cm^{-1} :

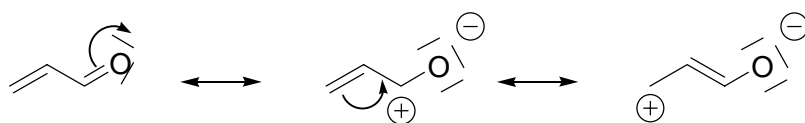
- 1- Déterminer la structure de **A** à l'aide des données spectroscopiques. Expliquer succinctement l'existence de la bande IR à 1680 cm^{-1} .
- 2- Présenter la réactivité générale de **A**.
- 3- **A** est traitée par une solution de bromure de méthylmagnésium dans le THF anhydre. Identifier le(s) composé(s) obtenu(s). Proposer un mécanisme. Comment obtenir une réaction régiosélective ?
- 4 **A** est traitée par une solution d'acide bromhydrique dans le cyclohexane en présence de peroxydes de benzoyle. Identifier le(s) composé(s) obtenu(s). Proposer un mécanisme. Obtiendrait-on le même composé selon une addition ionique de HBr.
- 5- **A** est traitée par une solution d'eau oxygénée dans la soude. Identifier le(s) composé(s) obtenu(s) dont le produit préférentiellement obtenu est habituellement formé par un acide peroxocarboxylique. Proposer un mécanisme.

Correction :

1- A présente 2 insaturations :

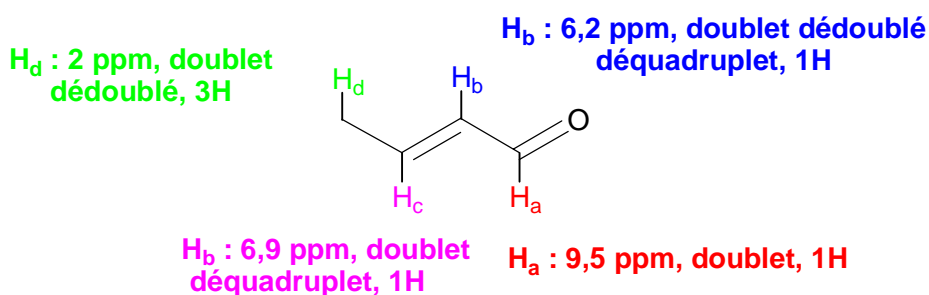
$$n_I = \frac{(4 \times 2 + 2) - 6}{2}$$

En I.R., on observe une double liaison C=O conjuguée avec une double liaison C=C (vibration à 1680 cm^{-1}), le nombre d'onde de la double liaison C=O étant abaissé en raison de la conjugaison, la double liaison C=O ayant un caractère de simple liaison C-O :


Abaissement du nombre d'onde de la double liaison C=O en raison de la mésomérie

A partir du spectre RMN, il est alors possible d'identifier la structure de A :

- Doublet dédoublé (constante 4J faible) à 2 ppm, intégrant pour 3 H, CH₃ couplés à 1 seul proton ;
- doublet déquadruplet à 6,9 ppm, intégrant pour 1H, CH=, couplé aux 3H du méthyle et à 1 autre proton ;
- doublet déquadruplé et dédoublé à 6,2 ppm, intégrant pour 1H, CH=, couplé au proton précédent et au méthyle par une constante 4J allylique petite ;
- doublet à 9,5 ppm, intégrant pour 1H, HC=O, couplé :


Structure de A

2- A est une α -énone. Une α -énone présente deux sites électrophiles, les atomes de carbone C2 et C4 en raison de la mésomérie (voir formes mésomères ci-dessus). Une α -énone réagit ainsi avec un nucléophile soit selon une addition 1,2 ou 1,4.