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.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

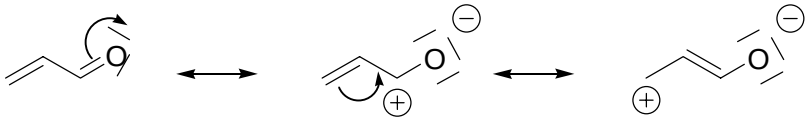
Extrait gratuit de document, le document original comporte 5 pages.

Correction :

1- **A** présente 2 insaturations :

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

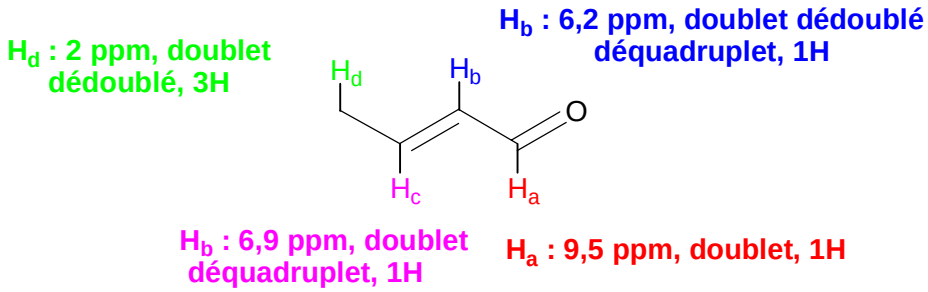
En I.R., on observe une double liaison C=O conjuguée avec une double liaison C=C (vibration à 1680 cm^{-1}), le nombre d'onde de la double liaison C=O étant abaissé en raison de la conjugaison, la double liaison C=O ayant un caractère de simple liaison C-O :



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.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 5 pages.