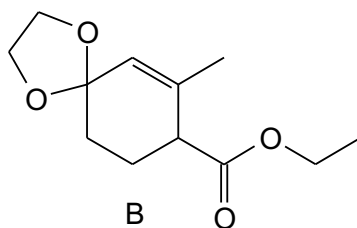


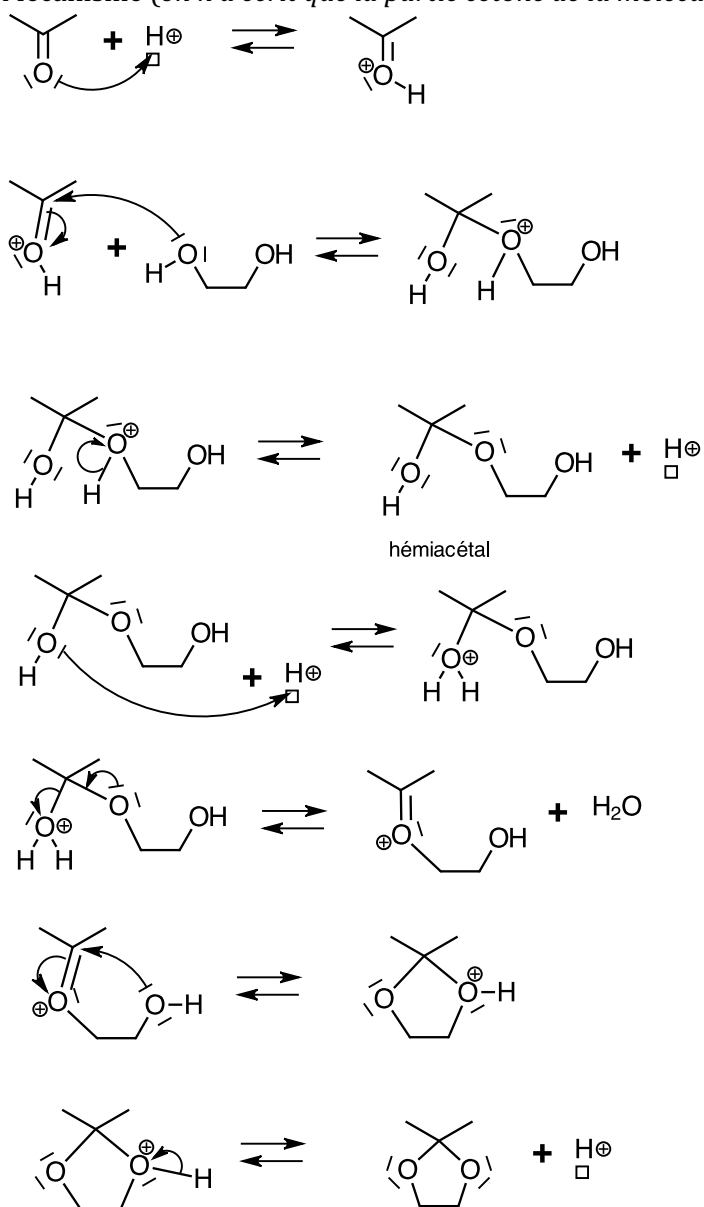
Corrigé exercice 22

SÉQUENCE RÉACTIONNELLE AVEC PROTECTION D'UNE CÉTONE

1) a) L'**acétalisation** classique de la fonction cétone par l'éthane-1,2-diol conduit à :



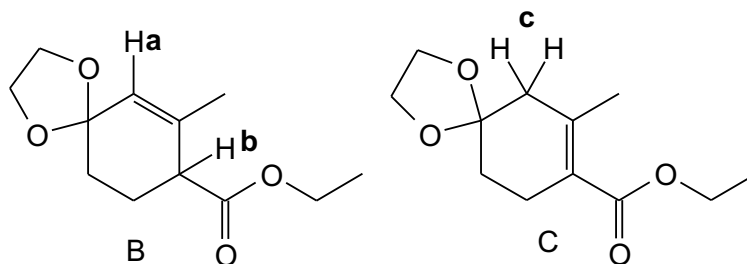
Mécanisme (on n'a écrit que la partie cétone de la molécule) :



b) B et C ont même formule brute mais des connexions entre atomes différentes (un H et une liaison double sont placés différemment) : ce sont donc des **isomères de structure**.

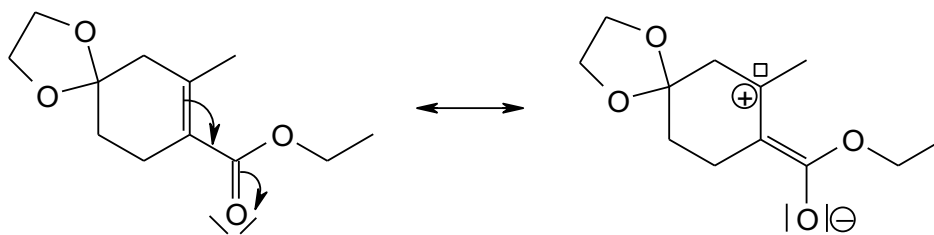
Les fonctions chimiques sont les mêmes, ainsi que les squelettes carbonés. La différence est la position de la liaison double :

B et C sont des isomères de structure, plus précisément des isomères de position.



B montre la présence d'un singulet pour un proton vinylique (a), de déplacement chimique caractéristique (4,9 à 6,0 ppm), alors que C n'a pas de proton vinylique, donc pas de signal dans cette zone.

c) C est plus stable que B car la liaison double C=C est conjuguée avec la liaison double C=O, comme le montrent les formules mésomères suivantes :



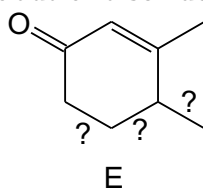
La conjugaison a pour effet d'affaiblir les liaisons C=C et C=O... et donc d'abaisser leur fréquence de vibration IR d'environ 40 cm^{-1} .

2) a) D'après la formule brute, on en déduit le degré d'insaturation $DI = 4$ (car pour 8 atomes C, le nombre de H pour atteindre la saturation est de $2 \times 8 + 2 = 18$ et il y en a 10... il en manque donc 8).

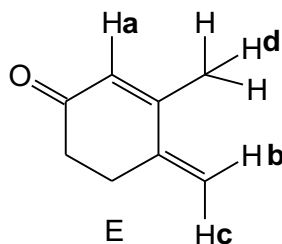
L'hydrolyse acide de l'acétal régénère a priori la fonction cétone que l'on avait au départ dans A. Ceci est confirmé par la spectroscopie infrarouge, car il y a présence d'une bande intense à 1680 cm^{-1} : ceci est typique d'une double liaison C = O. Cette fréquence est plus basse que celle indiquée dans les tables pour les cétones (en général plutôt 1715 cm^{-1}), ce qui suggère que la liaison double est conjuguée avec une autre liaison double (C = C puisqu'il n'y a pas d'autre O).

L'absence de bande au-delà de 3200 cm^{-1} confirme qu'il n'y a pas de groupe OH. L'oxygène présent dans la formule brute est bien dû à une fonction cétone.

Comme le cycle est probablement conservé, qu'on a déjà identifié C = O et C = C conjuguées, il reste une insaturation à attribuer. Il y a donc une autre liaison double à rechercher :



Comme elle ne peut pas être contiguë à la précédente (C = C = C est une structure peu stable, rare, et linéaire donc incompatible avec le cycle), on utilise les renseignements de la RMN : il y a un signal $\delta = 5,4$ ppm pour deux protons. Il y a donc deux H vinyliques approximativement isochrones. La dernière liaison double est donc C = CH₂, et est donc nécessairement exocyclique (à l'extérieur du cycle).



On vérifie l'attribution des signaux :

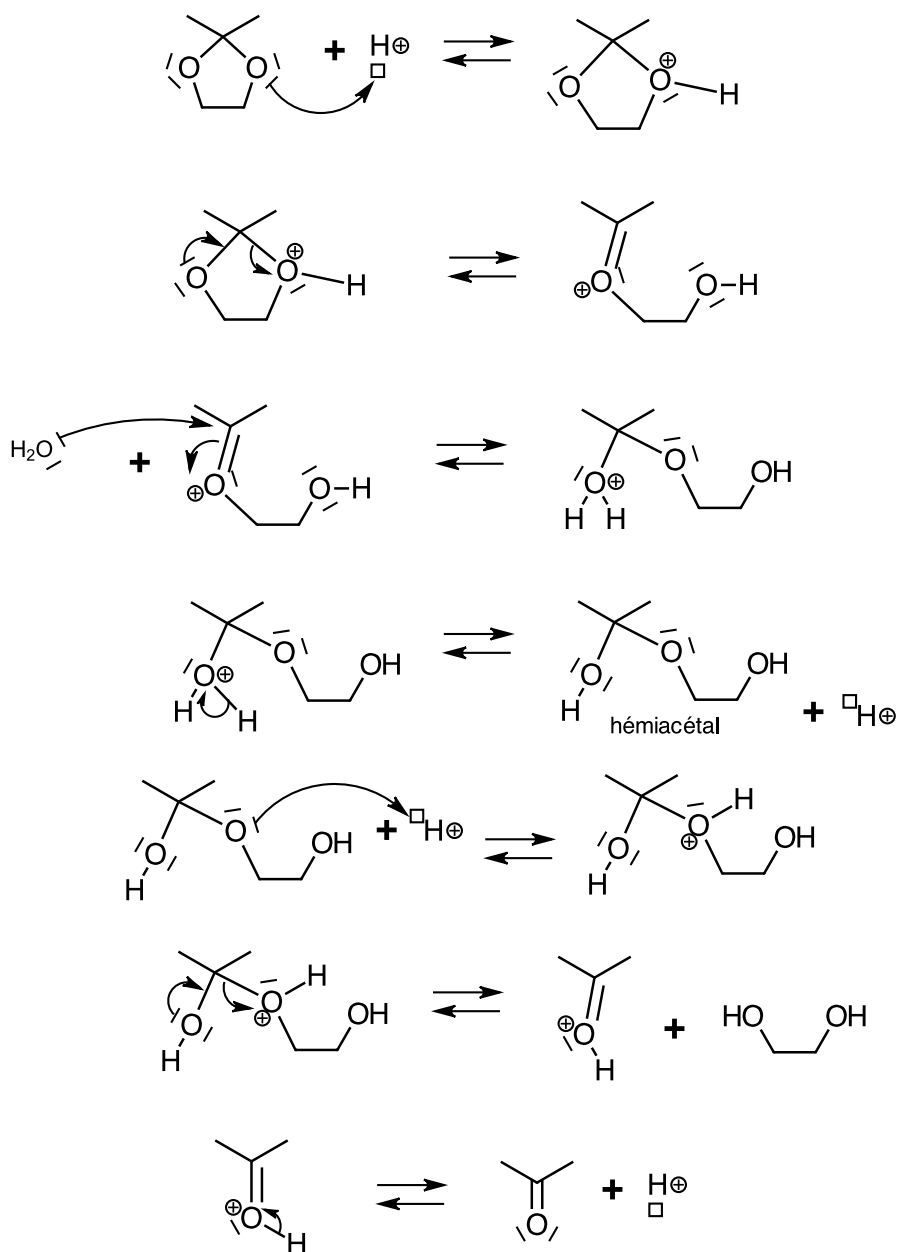
b et c correspondent au signal à $\delta = 5,4$ ppm comptant pour deux protons. *Attention : en toute rigueur,*

ces deux H ne sont pas isochrones. Ils sont dits diastéréotopiques (si on en change un des deux pour un groupe X, il y aurait deux diastéréo-isomères possibles, Z ou E). Ainsi, b est plus proche du groupe méthyle que c. Ils n'ont donc pas exactement le même environnement. Mais la différence est très faible.

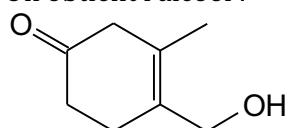
a est l'autre proton vinylique ($\delta = 5,9$ ppm).

d est le singulet correspondant au groupe méthyle, légèrement déblindé par la proximité des liaisons C = C.

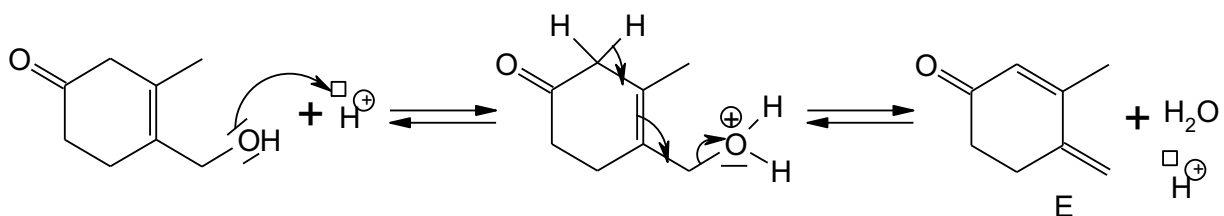
b) On écrit tout d'abord le mécanisme de la rétroacétalisation (on n'a écrit que la partie acétal de la molécule) :



On obtient l'alcool :



Pour obtenir E, il faut obtenir l'expulsion du groupe OH, ce qui ne peut se faire qu'après protonation :



c) Le rôle de l'acétalisation est de **protéger** la fonction cétone contre la réduction par LiAlH_4 . Si on avait fait agir LiAlH_4 sur A directement, la fonction cétone aurait été réduite en même temps que la fonction ester et transformée en alcool. On aurait donc perdu la fonction cétone qu'on souhaitait conserver.