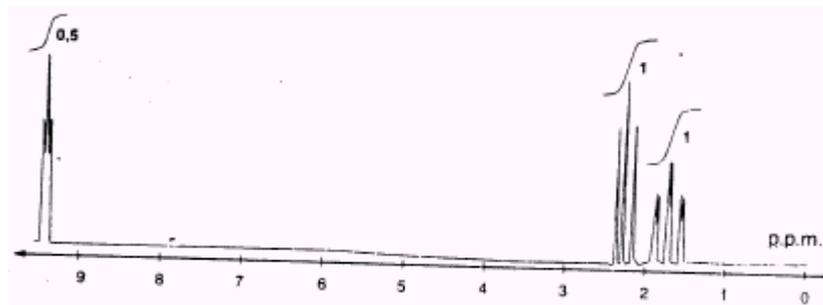


Exercice II :

Etude de l'addition d'acide bromhydrique sur l'acroléine

Enoncé

A l'obscurité et en présence d'inhibiteurs de radicaux, l'addition électrophile d'acide bromhydrique sur l'acroléine (ou prop-2-éнал) conduit au composé **A** de formule brute C_3H_5BrO . Le spectre IR de **A** présente une bande intense à 1740 cm^{-1} alors que pour l'acroléine une bande est observée vers 1680 cm^{-1} ; le spectre RMN de **A** est le suivant :

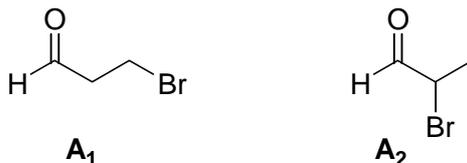


spectre RMN de A

- 1- Quelles sont les liaisons responsables de l'absorption IR indiquée ?
- 2- Donner la formule semi-développée du composé **A** et interpréter son spectre RMN (on justifiera en particulier la multiplicité des signaux observés).
- 3- Mécanisme
 - a- Rappeler le mécanisme d'addition d'acide bromhydrique sur une double liaison $C=C$ en milieu polaire et protique.
 - b- Rappeler le mécanisme d'addition d'acide bromhydrique sur une double liaison $C=C$ en milieu apolaire et aprotique et en présence d'initiateurs de radicaux.
 - c- Préciser le mécanisme d'addition d'acide bromhydrique sur l'acroléine.

Correction :

- La liaison responsable de l'absorption IR est la double liaison C=O (vers $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ lorsqu'elle n'est pas conjuguée avec une double liaison C=C et vers 1680 cm^{-1} pour les fonctions carbonyles conjuguées avec une double liaison).
- On peut *a priori* proposer deux structures de A, sachant que l'acide bromhydrique s'additionnera sur la double liaison C=C :



Structures possibles de A

Seule la première structure **A₁** est en accord avec le spectre RMN donné et notamment à cause de l'intensité relatives des signaux. Celle-ci étant pour chacun des massifs de 1, 1, et 0,5 signifie qu'il y a 2 x deux protons équivalents (-CH₂Br et -CH₂-) ainsi qu'un autre proton. Pour la structures A2 on aurait observé 3 massifs d'intensité relative 3 (pour le méthyle CH₃), 1 (pour -CHBr-) et 1 (pour -CHO).

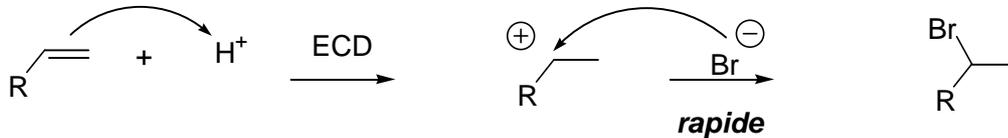
L'analyse du spectre est donc :

- $\delta = 9,5\text{ ppm}$, 1H, triplet (constante de couplage faible avec les deux protons -CH₂-) : -CHO, proton fortement déblindé par la fonction carbonyle ;
- $\delta = 2,2\text{ ppm}$, 2 H, triplet (ou doublet dédoublé) déblindé par la présence de l'hétéroatome de brome : -CH₂Br, deux protons équivalents qui couplent avec les deux protons équivalents du -CH₂- ;
- $\delta = 1,8\text{ ppm}$, 2 H, triplet dédoublé (couplage avec les 2 protons du -CH₂Br, triplet et avec le proton -CHO, dédoublé, les constantes de couplage étant différente on n'observe pas de quadruplet) déblindé par la présence de la fonction C=O en α : -CH₂-, deux protons équivalents qui couplent avec les deux protons équivalents du -CH₂Br ainsi qu'avec le proton du -CHO.

3- Mécanisme

a- Le mécanisme d'addition ionique d'acide bromhydrique sur une double liaison C=C en milieu polaire et protique fait intervenir un carbocation formé par protonation de la double liaison. Il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante, le carbocation le plus substitué et de manière

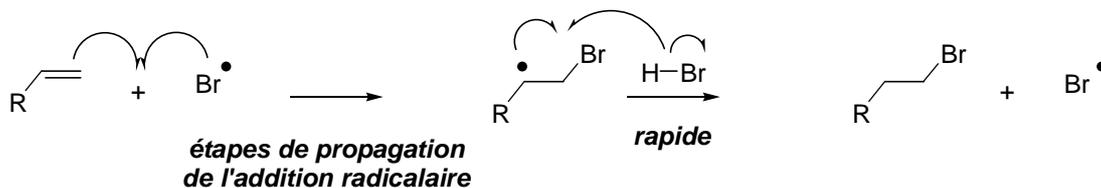
générale le plus stable est formé préférentiellement. Le bromure d'alkyle issu de ce carbocation est alors formé préférentiellement sous contrôle cinétique :



Addition ionique de HBr sur un alcène

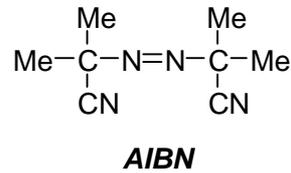
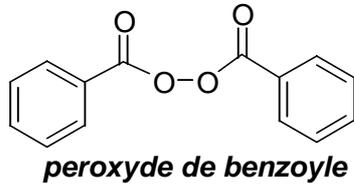
La formation du carbocation est favorisée par l'emploi d'un solvant polaire, protique pour la stabilisation de l'ion bromure. Ainsi la rupture hétérolytique de la liaison HBr est favorisée.

- b-** Le mécanisme d'addition radicalaire d'acide bromhydrique sur une double liaison C=C en milieu apolaire et aprotique et en présence d'initiateurs de radicaux fait intervenir des radicaux. A la différence de l'hydrohalogénéation ionique d'un alcène, cette réaction utilise un solvant apolaire et aprotique afin d'éviter toute rupture hétérolytique du lien HX et la formation de carbocation.

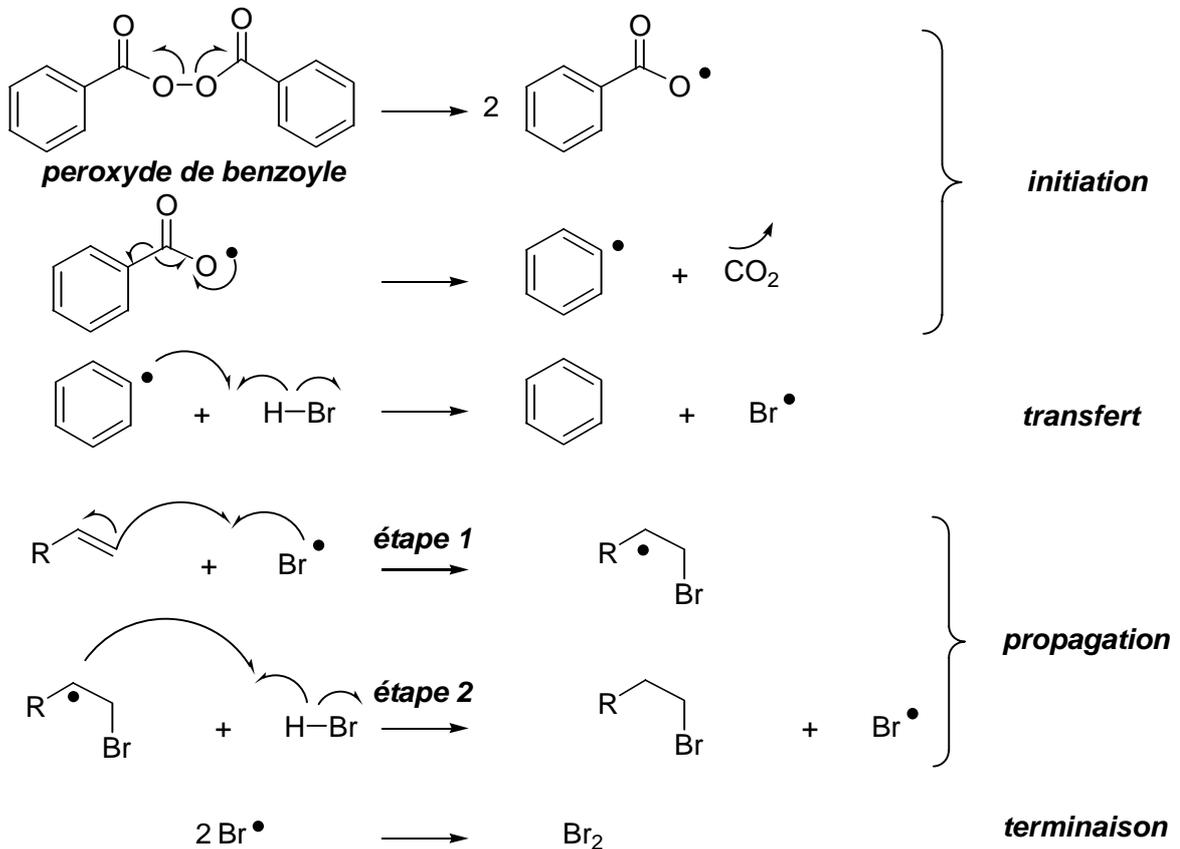


Addition radicalaire de HBr sur un alcène

La réaction est initiée par la présence d'initiateur de radicaux tels qu'un peroxyde (RO-OR) ou de l'AIBN (AzobisIsoButyroNitrile), dans un solvant apolaire (rupture homolytique des liaisons favorisée), à la lumière, l'addition de HBr sur un alcène fait intervenir la formation de radicaux. Le carboradical le plus substitué est formé préférentiellement car le plus stable, à l'issue de l'addition d'un atome de brome sur l'alcène. Le brome s'additionne donc sur le carbone le moins substitué, il s'agit de l'effet **Karash** (le dérivé **anti-Markovnikiov** se forme préférentiellement c'est-à-dire le dérivé bromé le moins substitué).

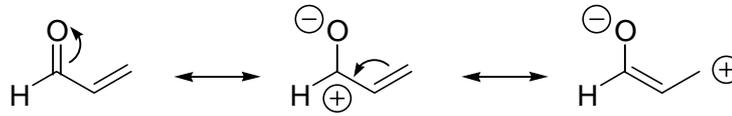
Initiateurs de radicaux


Il s'agit d'un *mécanisme en chaîne*, comprenant des étapes d'*initiation* (formation des radicaux à partir de l'initiateur), de *transfert* (formation du centre actif, l'atome de brome), de propagation (la somme de ces processus élémentaires donne l'équation-bilan, le centre actif est régénéré) et enfin de *terminaison* ou *rupture de chaîne*.


Mécanisme en chaîne radicalaire de la l'hydrobromation d'un alcène

c- Le mécanisme d'addition d'acide bromhydrique sur l'acroléine est particulier. On est en présence d'inhibiteurs de radicaux. Le mécanisme est donc ionique, mais c'est la fonction

carbonylée qui se protonne d'après l'écriture des formes mésomères moins probables qui montrent que l'oxygène est un site nucléophile :



Formes mésomères de l'acroléine

On a donc :

