

## I. Réactivité en $\alpha$ de la fonction carbonyle

### I.1 Mise en évidence

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) de la pentane-2,4-dione (**1**), réalisé à la température de 323 K dans le diméthylsulfoxyde ( $\text{DMSO-}d_6$ ), donne les signaux indiqués dans le **tableau 1** après avoir atteint l'équilibre thermodynamique.

Tableau 1.

| RMN $^1\text{H}$ de <b>1</b> | $\delta$ en ppm (multiplicité ; intégration)  |
|------------------------------|---|
|                              | 11,5 (s ; 1H); 5,45 (s ; 1H); 3,61 (s ; 1,52H); 2,27 (s ; 3H); 2,25 (s ; 4,56H);<br>2,24 (s ; 3H) |

I.1.a La pentane-2,4-dione existe sous deux formes **1** et **1'** en équilibre. Donner la structure des composés **1** et **1'**. Comment nomme-t-on l'équilibre  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'$  ?

I.1.b Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **1'** à partir de **1** en milieu acide.

I.1.c Attribuer les signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  aux différents hydrogènes des composés **1** et **1'**.

I.1.d Définir puis évaluer la constante d'équilibre associée à cet équilibre à 323 K.

I.1.e Commenter cette valeur au regard de la structure de **1** et **1'**.

I.1.f Quelle serait l'évolution de cette valeur si on effectuait la même mesure dans le cyclohexane deutéré  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  ? Justifier.

En modifiant uniquement la température, et après établissement de l'équilibre, l'intégration du signal à 3,61 ppm varie suivant les valeurs données dans le **tableau 2** en considérant toujours une intégration de 1H pour le signal à 5,45 ppm :

Tableau 2.

| T (K) | Intégration du signal à 3,61 ppm |
|-------|----------------------------------|
| 292   | 1,20                             |
| 323   | 1,52                             |
| 348   | 1,76                             |

I.1.g Donner la valeur de l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ$ , associée à l'équilibre  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'$ , en considérant cette valeur constante dans la gamme de température.

I.1.h Donner la valeur de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  pour ce même équilibre.

I.1.i La valeur théorique de  $\Delta_r H^\circ$  déterminée par un calcul *ab initio* donne  $-30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Interpréter la différence obtenue entre la valeur expérimentale et théorique.