Exercice XI-10 : Formation et réactivité des époxydes

Enoncé

1- On considère le composé **A** : CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHBr-CH_3 Combien existe-t-il de stéréoisomères associés à cette formule plane ? Quelle est la relation existant entre eux ? Nommer **A**.

2- Le stéréoisomère 2*S*,3*S* du composé **A** est traité à température ambiante par une solution de soude dans un mélange eau-éthanol, une étude cinétique montre que la réaction est d'ordre 2.

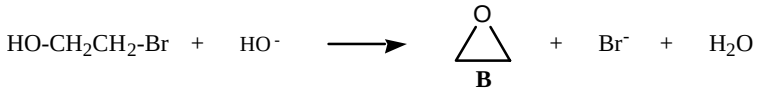
a- Justifier les propriétés nucléophiles de l'ion hydroxyde. Donner le bilan de la réaction et identifier le(s) produit(s) obtenu(s).

b- Détailler le mécanisme en commentant l'aspect stéréochimique.

c- Que se passerait-il à haute température ?

d- On peut réaliser la même réaction avec un ion alcoolate à la place de l'ion hydroxyde. Donner le bilan avec l'ion éthanolate CH_3-CH_2-O^-. Comment est formé cet ion ?

3- Une préparation d'époxyde tel que l'oxacyclopropane **B** consiste à traiter à température ambiante un β-halogénoalcane en milieu dilué basique : il se forme un anion qui subit une SN_2 intramoléculaire. Le bilan de la réaction est le suivant :



a- Proposer une explication et décrire le mécanisme de cette cyclisation.

b- Le (1R, 2R)-2-bromocyclopentanol réagit rapidement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et fournit un époxyde **C**.

- Représenter dans l'espace le composé de départ, en plaçant le cycle dans le plan de la feuille.
- Identifier **C**. **C** est-il optiquement actif ?
- En revanche, le stéréoisomère (1R, 2S) du 2-bromocyclopentanol ne réagit pas dans ces conditions. Proposer une explication.

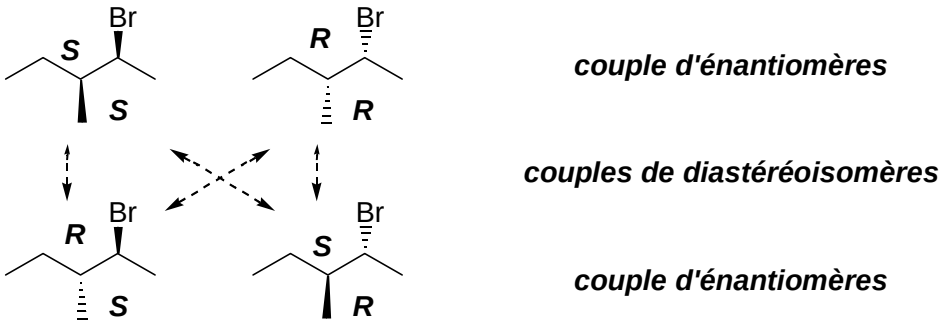
c- Justifier la présence de sites électrophiles sur l'époxyde **C**. Quelle sera l'action de l'hydroxyde de sodium sur l'époxyde **C**.

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.

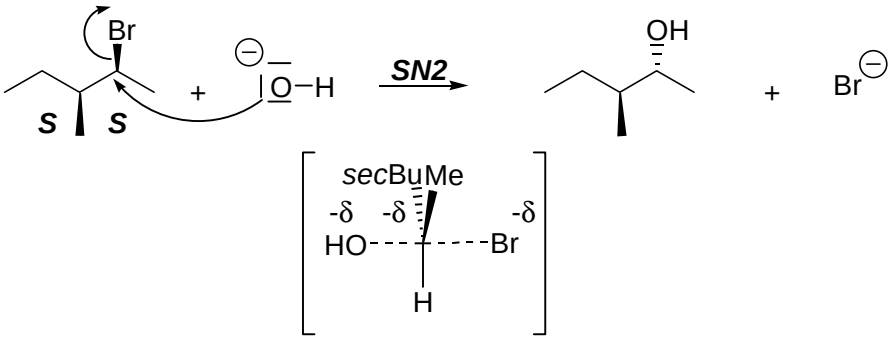
Extrait gratuit de document, le document original comporte 5 pages.

Correction :

1- **A** ou 2-bromo-3-méthylpentane possède 4 stéréoisomères de configuration (structures qui ne diffèrent que par la position d'atomes ou groupes d'atomes dans l'espace mais qui ne se déduisent pas d'une rotation autour d'un lien C-C) , 2 couples d'énantiomères (stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables) et 4 couples de diastéréoisomères (stéréoisomères de configuration non énantiomères) :



2*a*- L'ion hydroxyde est nucléophile en raison de la présence d'un doublet non liant sur l'oxygène. Il s'agit d'une base de Lewis (entité susceptible de céder un doublet) donc d'un nucléophile. Comme l'étude cinétique montre que la réaction est d'ordre 2, il y a donc conservation de l'activité optique et inversion de la configuration du centre asymétrique. Cette inversion est interprétée par le passage d'un état de transition, de géométrie bipyramidale à base trigonale, avec attaque en anti de la lision C-Br qui se rompt (dans le même plan mais avec un angle de 180°) du nucléophile :



état de transition

Il y a formation de 3-méthylpentan-2-ol de configuration 2*S*,3*R*. La réaction d'élimination est énantiosélective et énantiospécifique à 100%.

2*c*- A noter qu'à température plus élevée, le produit d'élimination E2 est obtenu. Il s'agit de 3-méthylpent-2-ène de configutaion *E*, obtenu selon une attaque antipériplanaire de la base, c'est-à-dire

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.