Problème IV :

Réactivité d'un dérivé du cyclohexane

On s'intéresse à la réactivité du (+)-(1*R*,2*R*,5*R*)-*1*-chloro-2-isopropyl-5-méthylcyclohexane, noté **A**, le groupe isopropyle étant : -CH(CH_3)$_2$; il sera représenté par *iso*-Pr dans la suite de l'exercice

1- ***Etude stéréochimique***

a- Représenter **A** en représentation de Cram, le cycle carboné étant placé dans le plan de la feuille.

b- Indiquer le classement des différents substituants portés par les centres asymétriques selon les règles de Cahn-Ingold et Prelog. Préciser le nombre de stéréoisomères de **A**.

c- Que signifie le signe(+) ? Quelle autre information peut-on déduire de cette indication ?

2- ***Etude conformationnelle***

a- Représenter la conformation chaise la plus stable en représentation de Newman selon l'axe C1-C2 ainsi qu'en perspective.

b- Quelle est l'autre conformation chaise ?

b- Quelles sont les principales interactions dans ces deux conformations ? Les indiquer sur les représentations de Newman.

3- On étudie le traitement par l'ion hydroxyde HO^- de **A**. On suppose que la réaction est d'ordre 2.

a- Quel est le produit, noté **B**, obtenu à froid ? Nommer la configuration des centres asymétriques.

b- La solution conserve-t-elle une activité optique si on part d'un composé optiquement pur ?

c- Rappeler la règle de Zaïtsev.

d- Quel est le produit, noté **C**, prépondérant prévu par application de cette règle lors d'une élimination sur **A**.

e- Traité dans des conditions d'élimination E2, **A** conduit essentiellement au 3-isopropyl-6-méthylcyclohex-1-ène. Justifier cette observation en représentant en perspective l'état de transition.

© 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 10 pages.

f- Dans les mêmes conditions, quels sont les produits de SN2 et de E2 obtenus à partir d'un diastéréoisomère de **A** ?

4- **B** est traité l'hydrure de sodium, NaH, puis par le bromure de benzyle, $C_6H_5CH_2Br$. On obtient le composé **D**.

a- Quel type de solvant peut-on utiliser pour réaliser cette expérience ? En donner un exemple.

b- Dans quelles conditions expérimentales peut-on faire réagir l'hydrure de sodium sur **B** ? Pourrait-on utiliser d'autres réactifs ? En citer au moins deux.

c- Ecrire les différentes équations-bilans. A quelle famille de composés organiques appartient **D** ?

d- Quel est le mécanisme le plus probable d'obtention de **D** ? Avec quelles conditions opératoires est-il favorisé ?

e- Peut-on envisager une autre voie de préparation de **D** mettant en jeu deux alcools. On précisera la structure des alcools, les conditions opératoires, les avantages ou les inconvénients de cette voie.

5- **B** est traité par un acide fort tel que l'acide bromhydrique, HBr, de telle sorte à favoriser une réaction de substitution nucléophile. On suppose que la réaction est bimoléculaire.

a- Préciser la structure des différents produits obtenus en détaillant les mécanismes mis en jeu.

b- Comment favoriser la formation d'un produit par rapport à un autre ?

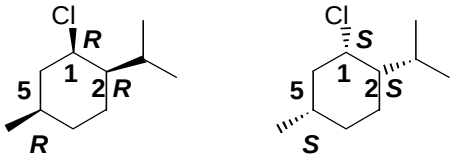
c- Quel autre réactif pourrait-on utiliser. Préciser l'équation-bilan.

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 10 pages.

Correction :

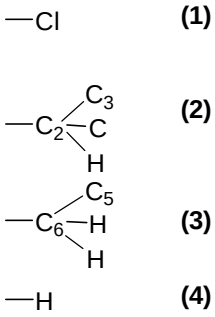
1*a*- Le cycle carboné est représenté dans le plan de la feuille, les centres asymétriques en représentation de Cram :



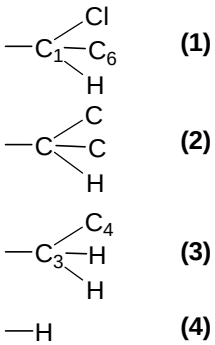
(+)-(1R,2R,5R)-1-chloro-2-isopropyl-5-méthylcyclohexane A et son énantiomère

1*b*- On classe les substituants des 3 centres asymétriques en appliquant les règles de Cahn Ingold et Prelog, basées sur les numéros atomiques des atomes directement reliés au centre asymétrique :

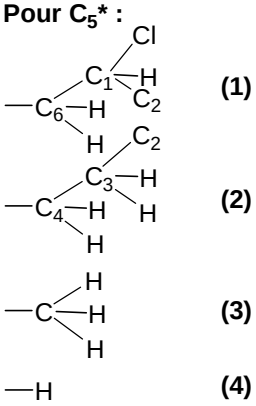
Pour C_1* :



Pour C_2* :



Pour C_5* :



Classement des substituants

A présente 3 centres asymétriques (pas de plan de symétrie) donc **A** possède 2^3 = 8 stéréoisomères de configuration.

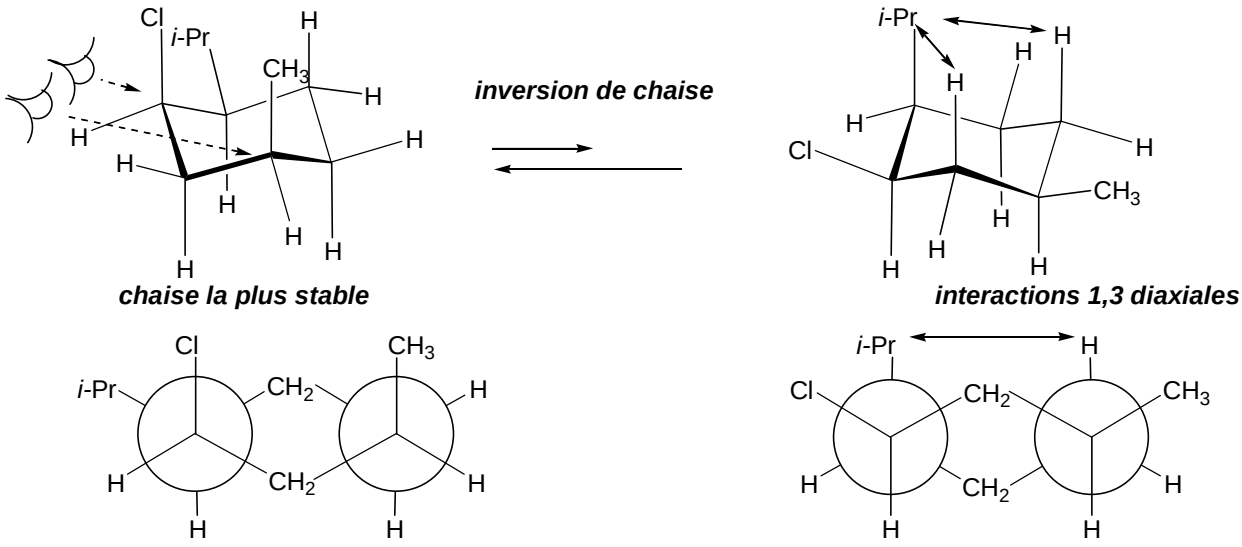
1*c*- Le signe (+) signifie que **A** est dextrogyre (déviation vers la droite du plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement). Son énantiomère, (1*S*,2*S*,5*S*)-*1*-chloro-2-isopropyl-5-méthylcyclohexane est lévogyre.

2*ab*- Représentation de Newman selon l'axe C1-C2 ainsi qu'en perspective de **A** :

 © 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 10 pages.



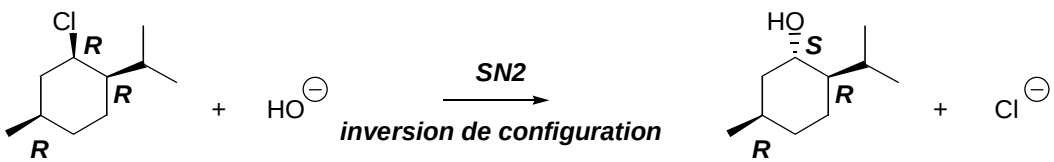
Représentation en perspective et en Newman de A

L'autre chaise est obtenue en effectuant des rotations autour des liens C-C : il s'agit de l'inversion de chaise. Les substituants en position équatoriale passent en position axiale et vice versa.

A noter que le substituant le plus volumineux est sans conteste le groupe isopropyle, celui-ci aura donc une préférence pour la position équatoriale, d'où les substituants chlore et méthyle en axiale.

2*c*- La conformation chaise la plus stable est celle où un maximum de substituants sont en position équatoriale (en effet, lorsque les substituants sont en position axiale, il se développe des interactions déstabilisantes, appelées ***interactions 1,3-diaxiales*** entre les substituants axiaux du même demi-plan). A remarquer que lorsque deux substituants sont placés sur des atomes adjacents en position équatoriale, il se développe des interactions gauche (angle de 60° entre ces deux substituants) qui sont déstabilisantes mais un peu moins que les précédentes.

3*a*- A froid, on obtient le produit de substitution nucléophile. Il s'agit ici d'une SN2, on observe l'inversion de la configuration du centre asymétrique :



Réaction de substitution nucléophile bimoléculaire

 © 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 10 pages.