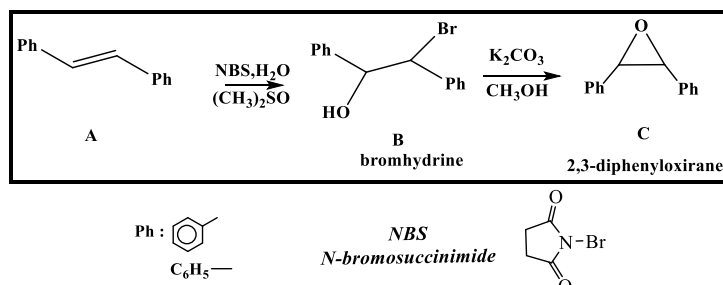


TP 8 : Synthèse stéréospécifique d'un époxyde

Le 2,3-diphényloxirane **C** est synthétisé en deux étapes à partir du (E)-stilbène **A** en deux étapes selon le schéma réactionnel :



Le 2,3-diphényloxirane **C** est obtenu stéréospécifiquement en configuration **trans** .

I. Questions préliminaires

- Indiquer la nature des deux étapes de la synthèse .
- Représenter les stéréoisomères de configuration du 2,3-diphényloxirane .
- En utilisant la transformation de **A** en **C** illustrer la notion de stéréospécificité .

II. 1^{ère} étape ; synthèse d'une bromhydrine.

IIA- Mettre en œuvre le protocole expérimental décrit ci-dessous :

♦ Dans un erlenmeyer de 100 mL , peser 2,00 g de (E)-stilbène et ajouter 2 mL d'eau distillée . Sous la hotte ajouter 40 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde). On pourra alors recouvrir l'erlenmeyer de papier aluminium pour éviter les odeurs . Le mélange ainsi réalisé est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à dissolution pratiquement totale du solide

Veiller à sécuriser le montage .

Si le solide a du mal à se dissoudre, que peut-on envisager ?

♦ Toujours sous agitation magnétique , ajouter par petites portions (0,4 g toutes les minutes environ) 4 g de NBS (N-BromoSuccinimide) . Agiter ensuite pendant 30 minutes .

♦ Verser la totalité du mélange réactionnel dans un grand erlenmeyer contenant 100 mL d'eau glacée . Diluer le milieu avec 40 mL environ d'eau distillée .

♦ Extraire la phase aqueuse avec deux portions de 40 mL de diéthyléther .

Préciser succinctement sur le compte rendu comment réaliser cette extraction , indiquer si une seule extraction avec 80 mL de diéthyléther aurait été plus efficace , on exprimera la quantité extraite dans les deux cas .

♦ Laver les phases organiques réunies par 40 mL d'une solution à 10% de thiosulfate de sodium .

Préciser succinctement sur le compte rendu comment réaliser ce lavage et quel est son intérêt. ,

♦ Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer puis évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif .

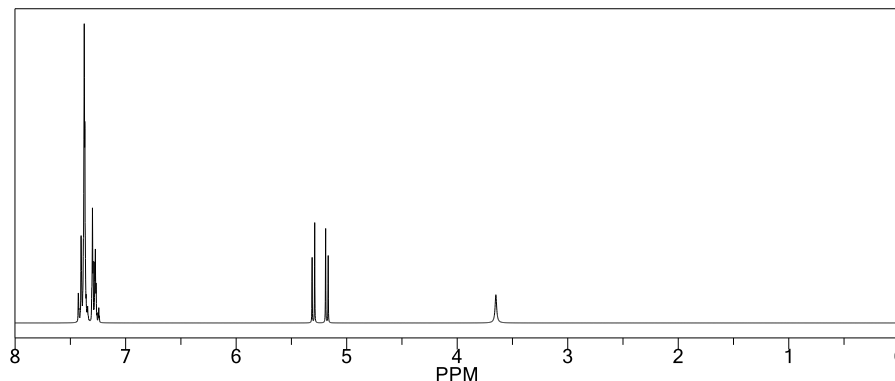
Indiquer l'intérêt du séchage .

♦ Evaluer la masse de produit solide recueilli , mesurer son point de fusion et réaliser son spectre IR .

II-B. approche mécanistique

QB1. Interpréter la valeur élevée du moment dipolaire du DMSO : $\mu = 4,3 \text{ D}$. Quels sont des anions ou des cations ceux qui sont le mieux solvatés par le DMSO ?

QB2. Indiquer le nom du composé **B** en nomenclature systématique .Indiquer les bandes caractéristiques observées sur son spectre IR . Le RMN¹H du composé **B** est représenté ci-dessous . Préciser la signification de la légende : spectre dans CDCl₃ , 300 MHz et interpréter ce spectre .



QB3. Evaluer le rendement de la première étape $A \rightarrow B$.

QB4.Le N-bromosuccinimide ou NBS est un composé organobromé utilisé pour réaliser des additions électrophiles de brome en chimie organique. Il remplace largement le dibrome , très toxique .

Sous quel état physique se trouverait le dibrome dans les conditions de la salle de TP ? Quelle est la quantité(exprimée dans l'unité la plus adaptée à son état physique) de dibrome équivalente à celle de NBS utilisée ?

Justifier que le NBS soit une source de brome électrophile Br⁺

QB5. Après avoir pris connaissance de l'annexe relative à l'addition de dibrome sur un alcène , proposer un mécanisme de formation de la bromhydrine **B** , la stéréochimie de **B** devra être précisée .

Un intermédiaire de type carbocation pourrait-il être envisagé à la place de l'ion ponté bromonium ?

III. 2^{ème} étape : formation de l'époxyde

IIIC- Approche expérimentale

C1. On souhaite suivre cette étape par chromatographie sur couche mince (CCM)

Rappeler le principe sur lequel est basée la CCM , les différentes phases à mettre en œuvre pour réaliser une CCM et enfin le protocole à utiliser ici pour suivre la réaction .

Le vocabulaire précis relatif à la CCM est attendu

L'éluant mis à votre disposition est un mélange éther de pétrole / acétate d'éthyle 20 /1 .

Le solvant à utiliser est le dichlorométhane .

C2. Réalisation de l'étape 2 avec suivi par CCM.

♦ Dans un erlenmeyer de 100 mL placé sur un agitateur magnétique dissoudre 1 g de la bromhydrine **B** obtenue à l'issue de la première étape dans 10 mL de méthanol . Ajouter 1g de carbonate de potassium K₂CO₃ anhydre . Agiter pendant 10 minutes ; veiller à sécuriser le montage .

Mettre en œuvre le suivi par CCM , l'allure de la plaque de silice après révélation sera représentée sur le compte rendu .

♦ Ajouter 20 mL d'eau distillée .

♦ Extraire par environ 40 mL d'éther de pétrole . Sécher sur sulfate de magnésium anhydre , filtrer et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif .

♦ Evaluer la masse du produit obtenu , réaliser son spectre IR mesurer son point de fusion .
La spectroscopie IR permet -il de confirmer la formation de l' époxyde **C** ?

IIID- Analyse de la deuxième étape

QD1. Ecrire l'équation bilan de l'étape 2 , évaluer son rendement .

QD2. Analyser la plaque de CCM ; conclure .

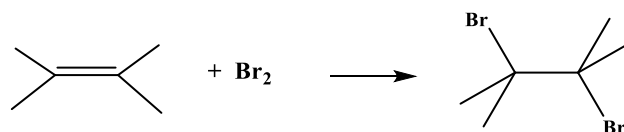
QD3. Proposer un mécanisme de formation de l'époxyde **C** .

Annexe 1 : Données relatives à la sécurité

E-stilbène $C_{14}H_{12}$ Numéro CAS: 103-30-0	M = 180,25 g/mol	
	Pureté > 99% P_f : 121...124 °C	
DMSO $(CH_3)_2SO$ Numéro CAS: 67-68-5	M = 119,4 g.mol⁻¹	
	T_{eb} : 189 °C (1013 hPa) , T_f = 18,5 °C	
	Densité : 1,101 (20 °C)	
NBS $C_4H_4BrNO_2$ 177,99 g/mol	M = 177,99 g/mol Pureté > 99% T_{eb} : 39 °C (1013 hPa) P_f : 175...180 °C Densité : 2,098	
Ether	M = 74,0 g.mol⁻¹ T_{eb} = 34,6 °C	
Ether de pétrole	Point d'ébullition: 40...80 °C (1013 hPa) Densité: 0,665 g/cm³ (15	
Acétate d'éthyle $CH_3COOC_2H_5$ Numéro CAS: 141-78-6	M = 88,11 g/mol Point d'ébullition: 77,1 °C (1013 hPa) Point de fusion: -83 °C Densité: 0,902 g/cm³ (20	

Annexe 2 / addition de Br₂ sur un alcène ou bromation d'un alcène

Equation bilan :

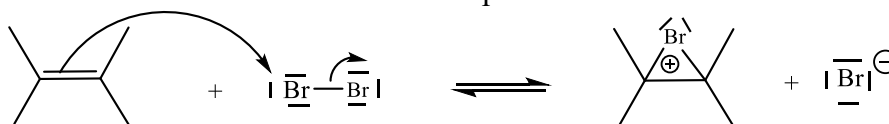


Caractéristiques de la réaction : stéréospécifique .

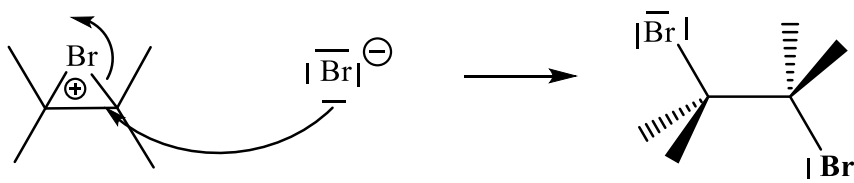
Alcène	Solvant	Anti	Syn	Rapport anti/syn
	CH ₃ CO ₂ H			> 100 / 1
	CH ₃ CO ₂ H			> 100 / 1
	CCl ₄			Très grand

Mécanisme proposé :

Addition électrophile de brome avec formation d'un ion ponté bromonium



Addition de l'ion bromure sur l'ion ponté : cette addition ne peut se faire qu'en anti par rapport au cycle formé



Ou

