

## Activité S2PC.7 : Oxydoréduction en chimie organique

### activité S2PC.7.1 Oxydation d'un alcool en aldéhyde

#### 1°) Préparation du propanal

Le propanal est préparé par oxydation sulfochromique ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide sulfurique) du propan-1-ol. Il est distillé au fur et à mesure de sa formation.

- Écrire les demi-équations électroniques puis l'équation relative à cette oxydation.
- Pourquoi distille-t-on le propanal au fur et à mesure ?
- Quel autre oxydant aurait-on pu utiliser ?

#### 2°) Protocole expérimental

- On utilise un réacteur de 1 L muni d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un barreau aimanté ainsi que des accessoires nécessaires à une distillation.
- On refroidit dans la glace le distillat recueilli.
- On introduit dans le réacteur 50,0 g de propan-1-ol. On prépare une solution de 94,5 g de dichromate de potassium dihydraté ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) dans 500 mL d'eau à laquelle on ajoute avec précaution 65 mL d'acide sulfurique concentré.
- Après avoir chauffé l'alcool jusqu'à ébullition, on introduit lentement la solution oxydante.
- Le chauffage est réglé en tenant compte de l'exothermicité de la solution de façon à ce que le mélange soit en constante ébullition et que l'aldéhyde distille en continu.
- Lorsque toute la solution oxydante a été introduite, on poursuit le chauffage jusqu'à ce que l'aldéhyde ne distille plus.
- Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, on obtient 15,0 g de propanal.

- Faire un schéma précis du dispositif expérimental en nommant les appareils de verrerie utilisés et en indiquant si besoin le sens de circulation de l'eau.
- Quelles sont les indications portées par le thermomètre au cours de l'expérience ?
- Pourquoi sèche-t-on sur sulfate de magnésium anhydre ?
- Calculer le rendement de la réaction.

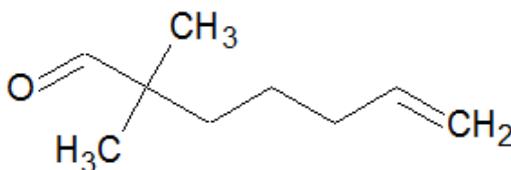
#### **Données :**

Masse molaire en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{Cr}) = 52,0$  ;  $M(\text{K}) = 39,1$  ;  $M(\text{O}) = 16,0$  ;  $M(\text{C}) = 12,0$  ;  $M(\text{H}) = 1,0$

Sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , on a les températures d'ébullition : propan-1-ol :  $97,2 \text{ }^\circ\text{C}$       propanal :  $48,0 \text{ }^\circ\text{C}$

### activité S2PC.7.2 Quelques étapes de la synthèse du moénocinol

On considère la molécule **A** :



Le traitement de **A** par le tétrahydruroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol conduit à la formation de **B**. La molécule **B** est mise en présence d'hydruure de sodium  $\text{NaH}$ . On observe un dégagement de dihydrogène gazeux. L'addition de bromure de benzyle  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  fournit **C** de formule brute  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ .

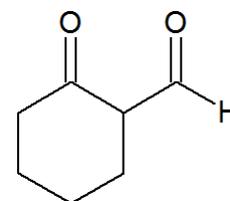
- 1°) Proposer la structure de **B**. Quelle est la stoechiométrie de la réaction mettant en jeu **A** et  $\text{NaBH}_4$  ?
- 2°) Quelle est la nature de la réaction entre **B** et  $\text{NaH}$  ?
- 3°) Quel(s) mécanisme(s) réactionnel(s) peut-on envisager pour l'obtention de **C** ? Justifier votre réponse.

### activité S2PC.7.3 Réduction d'un aldéhyde

L'éthanal peut être réduit par le tétrahydroaluminat de lithium  $\text{LiAlH}_4$  en solution dans l'éthoxyéthane anhydre puis hydrolysé en milieu acide pour donner **B**.

- 1°) Expliquer pourquoi l'ion tétrahydroaluminat est un « donneur » d'ion hydrure.
- 2°) Écrire les équations bilans des réactions successives. Peut-on travailler en présence d'eau dès le départ ? Quelle est la formule de **B** ?

On veut maintenant réduire un seul groupe carbonyle de la molécule ci-contre :



- 3°) Quelles sont les fonctions présentes ? Quelle fonction est la plus réactive ? Peut-on faire dans les mêmes conditions que précédemment une réaction chimiosélective ? Pourquoi ?
- 4°) Donner un réactif et des conditions opératoires pour y parvenir. Quelles précautions expérimentales doit-on prendre ? Quel produit va-t-on former ?

### activité S2PC.7.4 Synthèse de la menthone

La menthone est un des constituants des huiles essentielles de diverses espèces de menthe. On peut la préparer par oxydation ménagée du (-) menthol.

#### Protocole d'oxydation du menthol en menthone :

- L'oxydation est réalisée par l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide.
- On dissout 20 g de dichromate de sodium dans 100 mL d'eau.
- On introduit cette solution dans un ballon tricol muni d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée.
- Le ballon est placé sur un agitateur magnétique.
- On met l'agitateur magnétique en marche puis on ajoute lentement 10 mL d'acide sulfurique concentré qui auront été versés auparavant dans l'ampoule de coulée.
- On introduit alors dans le ballon 0,100 mol de menthol en poudre très fine, en 4 ou 5 fois, avec une spatule, en faisant une addition chaque fois que l'on constate que la majeure partie de la poudre a été attaquée.
- L'opération dure environ 30 minutes, la température s'élève et se fixe aux environs de 55 °C.

#### Séparation de la menthone :

- On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter on ajoute du toluène  $\text{PhCH}_3$ , on agite, on laisse reposer ; il se forme deux phases.
- On recueille séparément les deux phases, puis on sépare le toluène de la menthone par distillation.
- Il ne reste plus qu'à purifier la menthone.

### Le menthol et la menthone

- 1°) Le menthol est un alcool. Quelle est sa classe ? Que donne l'oxydation ménagée de cette classe d'alcool ?
- 2°) Donner la formule topologique de la menthone.
- 3°) Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique. Préciser le nombre d'atomes de carbone asymétriques que possède la menthone. Les positionner sur le schéma de la molécule. Donner leur configuration R ou S.
- 4°) En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration de la menthone. Quelles sont les relations de stéréoisomérisie possibles entre les différents stéréoisomères ? Rappeler les définitions des termes employés.

### Oxydation du menthol

- 5°) Quelle est la couleur initiale dans le ballon ? On observe une modification de la couleur au cours de la réaction. Préciser en justifiant.
- 6°) Écrire l'équation bilan de la réaction de formation de la menthone en tenant compte du protocole opératoire proposé.
- 7°) Vérifier que les quantités de matière proposées sont correctement choisies. Calculer la masse de menthone préparée en admettant que le rendement de la réaction est de 100 %.

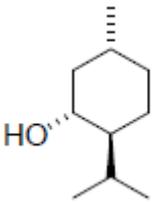
### Séparation de la menthone

- 8°) Expliquer brièvement le principe d'une extraction. Dans le cas de la menthone, pour quelle raison a-t-on utilisé du toluène ? Représenter l'ampoule à décanter en précisant où se trouvent la phase aqueuse et la phase organique.
- 9°) Faire un schéma annoté de l'appareil utilisé pour la distillation fractionnée.
- 10°) Expliquer brièvement pourquoi la menthone reste dans le ballon.

### Identification de la menthone

- 11°) Citer un critère physique permettant l'identification du produit préparé.
- 12°) Citer une technique expérimentale qui permet de vérifier la pureté du produit. Quel est son principe ?
- 13°) Citer une technique spectroscopique qui permet de différencier le produit et le réactif. Quels signaux seront caractéristiques ? Pourquoi ?

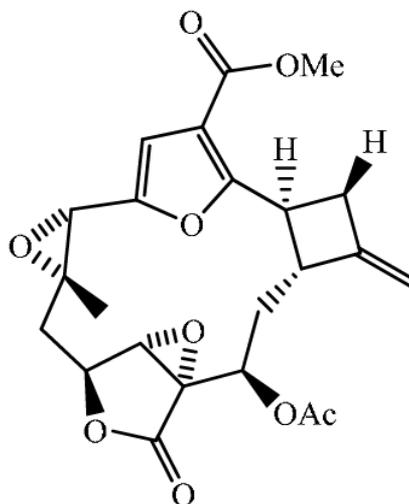
**Données :** Couple rédox :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (jaune) /  $\text{Cr}^{3+}$  (incolore)

 <b>Le (-) menthol</b>		menthol	menthone	toluène	dichromate de sodium
	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	156,3	154,2		262,0
	Température de fusion (°C)	43	- 6,5		
	Température d'ébullition (°C)	215	209	110	
	Densité			0,867	
	Couleur		blanc	incolore	

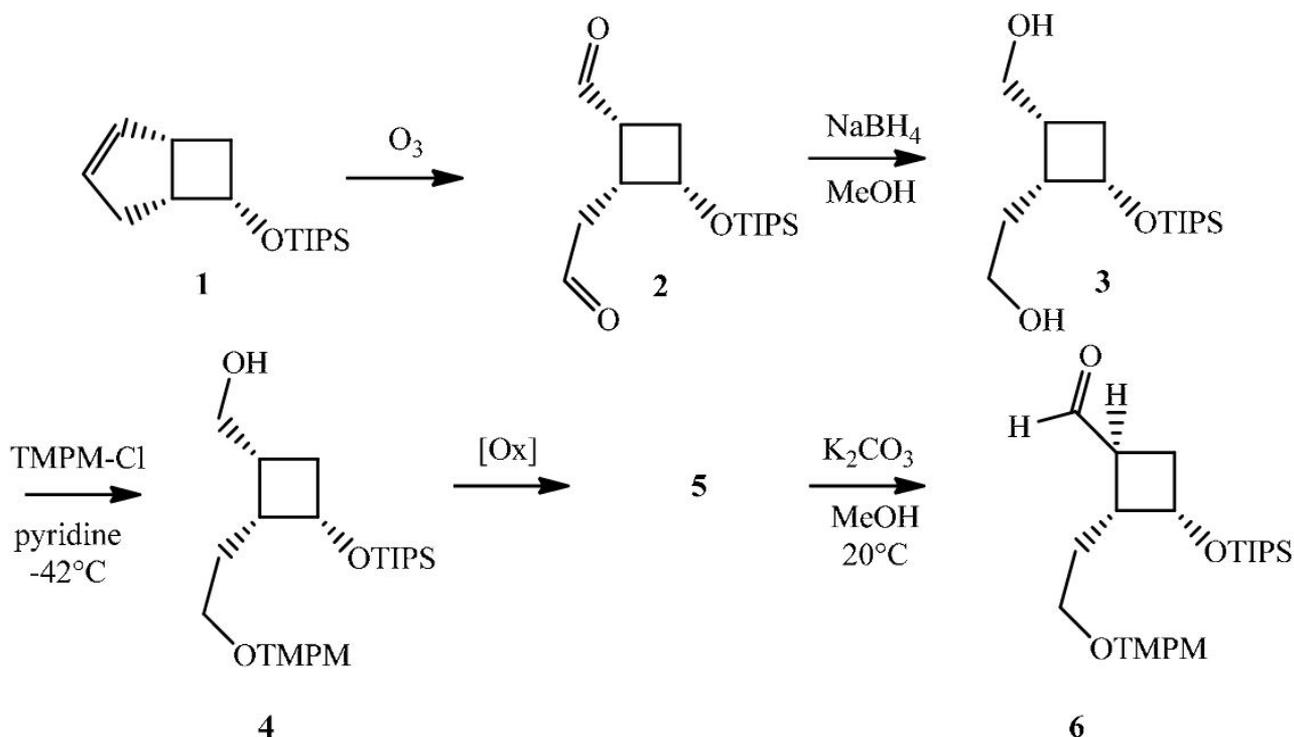
## activité S2PC.7.5 Synthèse de la 17-déoxyprovidencine

En 2003, la 17-déoxyprovidencine a été isolée (les auteurs ont obtenu 20 mg de produit à partir d'un kilogramme d'animaux séchés !) de *Pseudopterogorgia kallos*, un corail des Caraïbes. Cette molécule, dont la biosynthèse reste inconnue, possède des propriétés anti-cancéreuses. En 2014, le groupe de J. MULZER, de l'université de Vienne, a proposé une synthèse totale de cette molécule originale, décrite dans *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 2014, 53, 3859.

La synthèse de la 17-déoxyprovidencine est basée sur la construction en parallèle de deux synthons qui sont ensuite assemblés pour former le macrocycle.



Nous nous intéressons ici à quelques étapes de la synthèse de l'un des deux synthons.



Le sigle TIPS correspond au groupe triisopropylsilyle ( $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{Si}-$ ) et le sigle TPM correspond au groupe tris(4-méthoxyphényl)méthyle ( $[\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}-$ ).

1°) Quelle est la nature de la transformation  $2 \rightarrow 3$  ?

Le groupe protecteur TPM est fixé sur 3 en utilisant le chlorure de tris(4-méthoxy-phényl)méthyle en présence de pyridine.

2°) Sur la base de la structure des réactifs engagés dans la réaction  $3 \rightarrow 4$ , indiquer la nature probable de la réaction employée pour fixer le groupe TPM sur 3. Donner son mécanisme.

3°) Le composé 4 est oxydé en produit 5 (stéréoisomère du produit 6) en utilisant un oxydant sélectif. Pour quelle raison le trioxyde de chrome en milieu acide ne peut-il pas être utilisé pour réaliser cette oxydation ?

4°) Quelle est la stéréochimie attendue de 5, produit de l'oxydation de 4 ? Préciser la relation stéréochimique entre 5 et 6. Comment peut-on qualifier l'étape  $5 \rightarrow 6$  ?