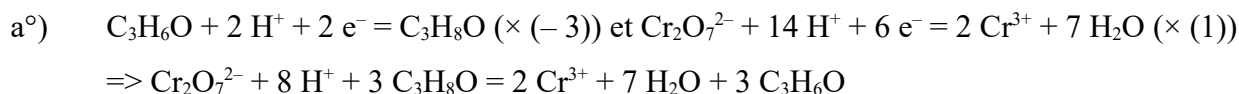


Correction activité S2PC.7 : Oxydoréduction en chimie organique

activité S2PC.7.1 Oxydation d'un alcool en aldéhyde

1°) Préparation du propanal



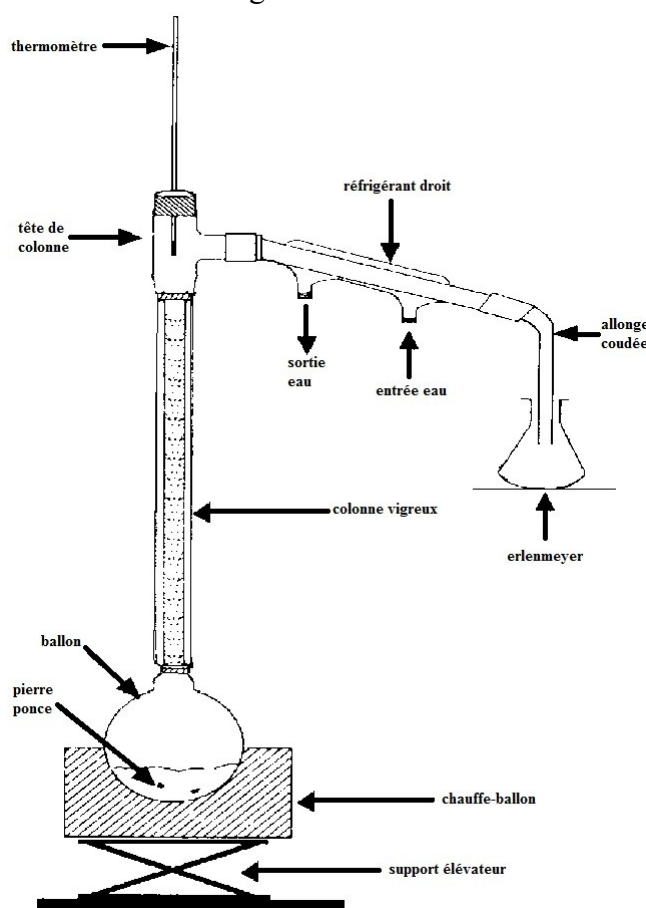
b°) On distille le propanal au fur et à mesure pour éviter l'oxydation en acide carboxylique, ici l'acide éthanoïque $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

c°) Un autre oxydant que l'on peut utiliser est le chlorochromate de pyridinium (PyH^+ , ClCrO_3^-) (PCC) sur alumine ou le dichromate de pyridinium (2PyH^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (PDC) en absence d'eau.

2°) Protocole expérimental

a°)

Montage de la distillation



d°) Le thermomètre doit indiquer la température d'ébullition du propanal 48°C .

e°) On sèche sur sulfate de magnésium anhydre au cas où de l'eau est distillée en même temps que le produit ou à cause du caractère hydrophile de l'aldéhyde.

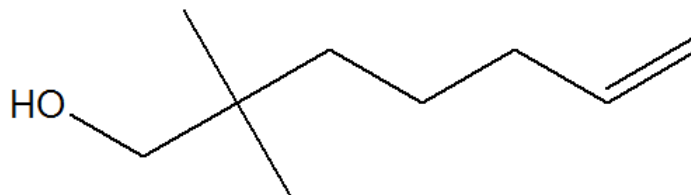
f°) $n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{60,0} = 0,833(3)$; $n_{\text{oxydant}} = \frac{m_{\text{oxydant}}}{330,2} = 0,286(1)$; $n_{\text{aldéhyde}} = \frac{m_{\text{aldéhyde}}}{58,0} = 0,258(6)$ (mol)

On doit comparer $\frac{n_{\text{alcool}}}{3} = 0,277(8) < n_{\text{oxydant}} = 0,286(1)$ pour connaître le réactif limitant

\Rightarrow rendement : $r = \frac{n_{\text{aldéhyde}}}{n_{\text{alcool}}} = 0,310 = 31,0\%$

activité S2PC.7.2 Quelques étapes de la synthèse du moénocinol

1°) La structure de **B** est représentée ci-dessous, c'est un alcool.



La stœchiométrie de la réaction est 1 mole de NaBH_4 / 4 moles de substrat **A**.

2°) La réaction entre **B** et NaH est une réaction acido-basique de déprotonation de l'alcool :

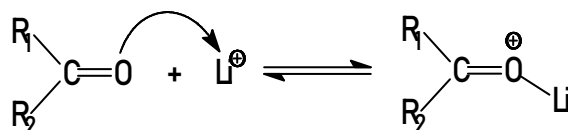


3°) L'obtention de **C** se fait par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (synthèse de Williamson) car le bromure de benzyle est I^{aire} ou $\text{S}_{\text{N}}1$ par formation d'un carbocation benzylique stabilisé par mésomérie.

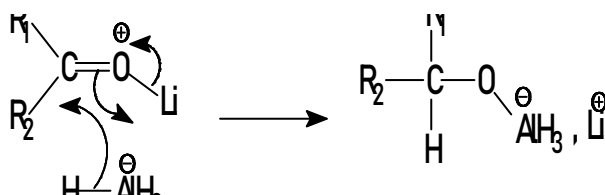
activité S2PC.7.3 Réduction d'un aldéhyde

1°) Dans LiAlH_4 les liaisons $\text{Al}-\text{H}$ sont polarisées δ^- sur H ce qui équivaut à l'ion hydrure H^- .

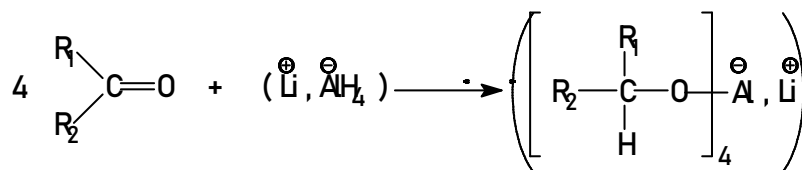
2°) Activation de la fonction carbonyle par l'ion Li^+ (assistance électrophile) :



Addition nucléophile de AlH_4^- sur la double liaison activée :

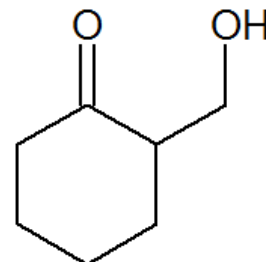


La réaction se poursuit sur les autres atomes d'hydrogène liés à l'aluminium :



On ne peut pas travailler en présence d'eau, car le réactif est détruit par l'eau, l'hydrolyse doit être effectuée à la fin. Le produit **B** obtenu est l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

3°) Les fonctions présentes sont une fonction aldéhyde et une fonction cétone. La fonction aldéhyde est la plus réactive. La réaction de LiAlH_4 n'est pas chemiosélective, les deux fonctions seront réduites en même temps.



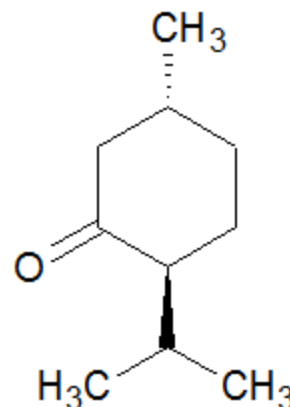
4°) Le réactif à utiliser est NaBH_4 qui réagit préférentiellement avec la fonction aldéhyde ; il faut le mettre en défaut (réactif limitant) ou juste en quantité stœchiométrique (1 mole de NaBH_4 / 4 moles de substrat).

Le produit obtenu est représenté ci-contre.

activité S2PC.7.4 Synthèse de la menthone

Le menthol et la menthone

- 1°) C'est un alcool II^{aire}, son oxydation donne une cétone.
- 2°) La formule topologique de la menthone est représentée ci-contre.
- 3°) Un atome de carbone asymétrique est tétraédrique (AX₄) et il doit faire 4 liaisons simples avec des substituants différents. Ici il y en a 2, le C*₂ et le C*₅.



Classement CIP : C*₂ : -C(OOC) > -C(CCH) > -C(CHH) > -

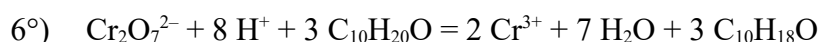
H (derrière) => S

C*₅ : -C(C_{OOC}HH) > -C(C_{CHH}HH) > -CH₃ > -H (devant) => R

- 4°) Il y a 2² = 4 stéréoisomères de configuration de la menthone.

Oxydation du menthol

- 5°) La couleur initiale dans le ballon est celle de l'ion dichromate : jaune ; mais il réagit au fur et à mesure et elle va donc disparaître (s'il est en défaut).



7°) $n_{\text{alcool}} = 0,100 \text{ mol} ; n_{\text{oxydant}} = \frac{m_{\text{oxydant}}}{262} = 0,076(3) \text{ mol}$

On doit comparer $\frac{n_{\text{alcool}}}{3} = 0,0333 < n_{\text{oxydant}} = 0,076(3) \Rightarrow$ le réactif limitant est bien l'alcool.

=> si le rendement est de 100 % : $n_{\text{aldéhyde}} = 0,100 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{aldéhyde}} = 0,100 \times 154,2 = 15,4 \text{ g}$

Séparation de la menthone

- 8°) On choisit le toluène, car c'est un solvant apolaire aprotique qui ne dissout pas bien les alcools. La phase aqueuse est plus dense que la phase organique, elle est donc au-dessus.
- 9°) Cf. plus haut.
- 10°) La menthone reste dans le ballon, car sa température d'ébullition est beaucoup plus grande que celle du toluène qui va distiller.

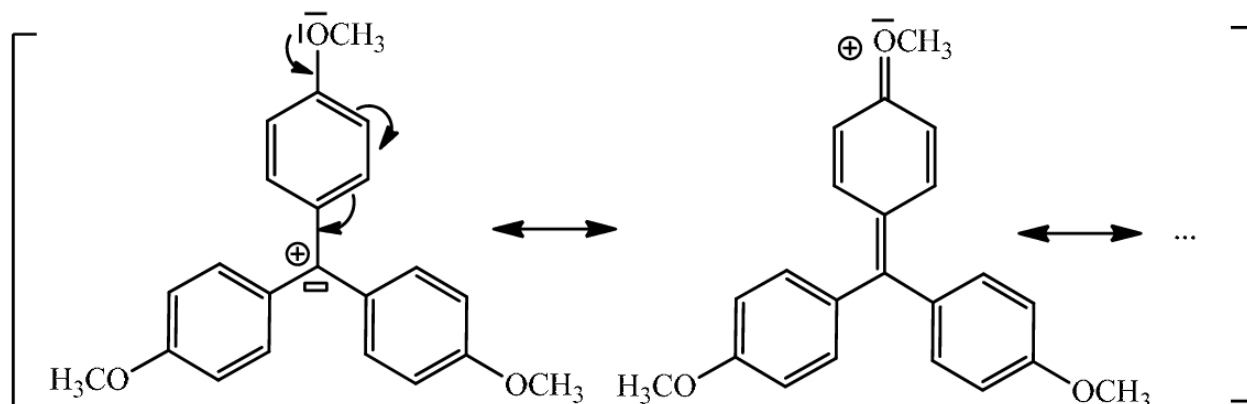
Identification de la menthone

- 11°) À température ambiante, le produit est un liquide, on peut mesurer son indice de réfraction ; si c'était un solide on mesurerait sa température de fusion.
- 12°) La CCM, par exemple cf.TP.
- 13°) La spectroscopie IR peut suffire, en comparant les signaux de la fonction alcool (3300 cm⁻¹) et de la fonction cétone (1700 cm⁻¹).

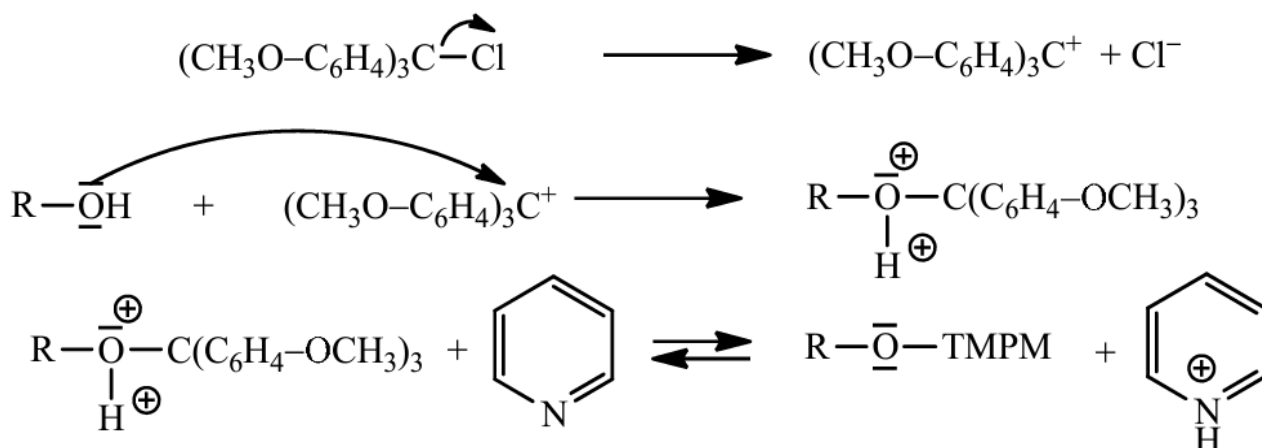
activité S2PC.7.5 Synthèse de la 17déoxyprovidencine

1°) Les fonctions aldéhydes du composé 3 sont transformées en fonctions alcools par action du tétrahydroborate de sodium dans le méthanol. Il s'agit donc d'une réduction.

2°) Le chlorure de tris(4-méthoxyphényl)méthyle est un dérivé halogéné tertiaire conduisant à un carbocation fortement stabilisé par délocalisation électronique :



On peut donc proposer un mécanisme de S_N1 entre l'alcool faiblement nucléophile et le dérivé halogéné :



On constate que l'une des fonctions alcools primaires est sélectivement protégée.

3°) La fonction alcool primaire non protégée du composé 4 est oxydée en aldéhyde. L'utilisation du trioxyde de chrome en milieu acide (réactif de Jones) aurait conduit à un acide carboxylique. On cherche à éviter ici une suroxydation.

4°) L'oxydation de la fonction alcool ne doit pas modifier la configuration de l'atome de carbone asymétrique voisin, on s'attend donc à obtenir le composé 5 ci-contre. Seule la configuration autour d'un atome de carbone asymétrique diffère entre les composés 5 et 6, ce sont donc des diastéréoisomères. L'étape 5 → 6 est une isomérisation.

