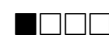


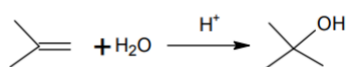
TD O7 – Oxydo-réduction en chimie organique

Application directe du cours

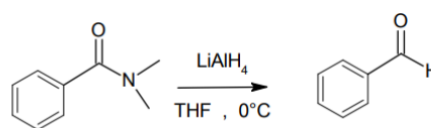
Exercice 1: Reddox ou pas ?



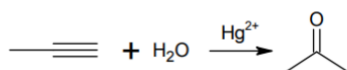
Pour chacune des réactions ci-dessous, indiquer s'il s'agit d'une réaction rédox ou pas.



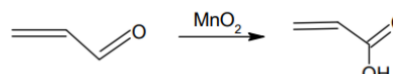
(a)



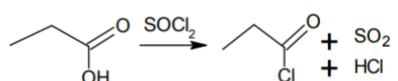
(b)



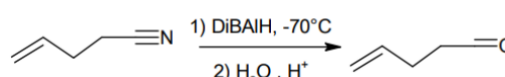
(c)



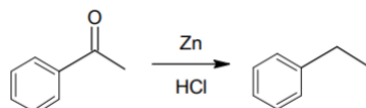
(d)



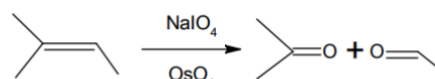
(e)



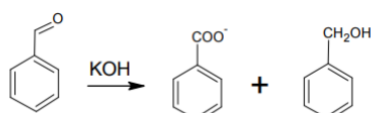
(f)



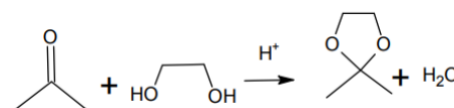
(g)



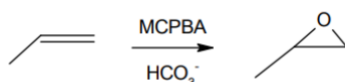
(h)



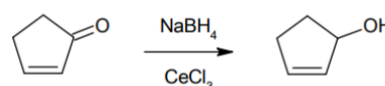
(i)



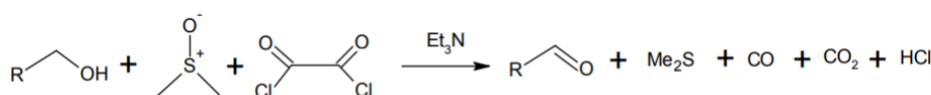
(j)



(k)



(l)



(m)

Exercice 2: Ecrire des demi-équation en chimie organique



Ecrire les demi équations électroniques associés aux couples suivants et identifier l'oxydant et le réducteur.

1) Ethanol/Ethanal

- 2) Ethanal/ Acide éthanoïque
- 3) Butan-2,3-diol/ but-2-ène
- 4) But-2-ène/ butan-2-ol

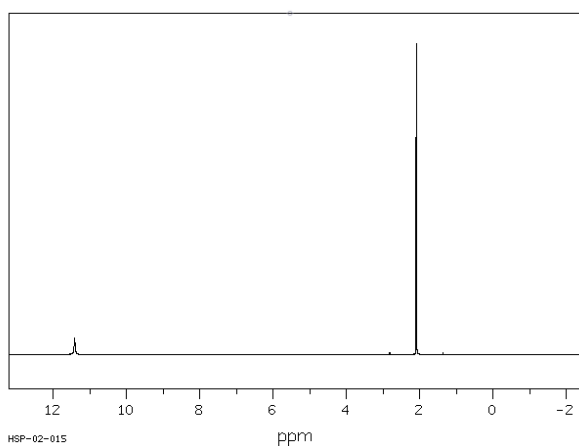
Exercice 3: Oxydation ou réduction ?

Pour chaque transformation, indiquer s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Lorsque possible, proposer des conditions opératoires.

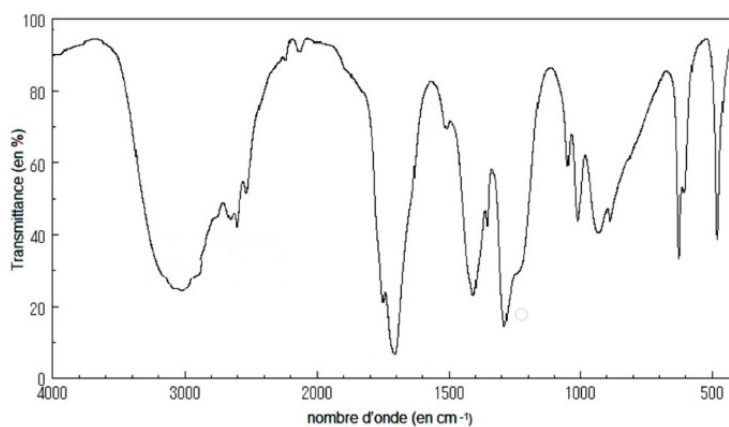
- 1) Propanal en propan-1-ol.
- 2) Cyclohexène en cyclohexan-1-ol.
- 3) 6-méthylhept-5-énal en acide 6-méthylhept-5-énoïque.
- 4) Benzotrile en acide benzoïque.

Exercice 4: Oxydation de l'éthanol

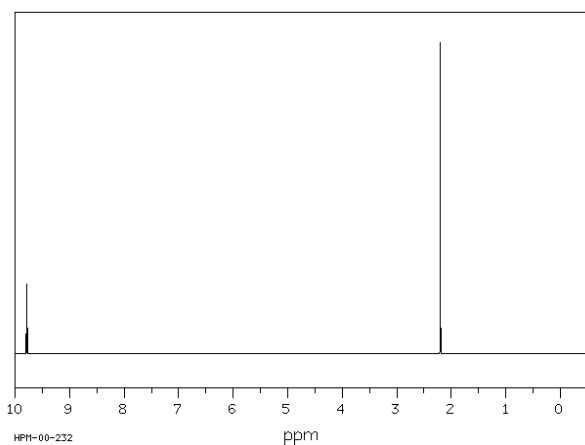
On réalise l'oxydation de l'éthanol (A) avec deux réactifs différents : le 1er permet d'obtenir le composé B et le 2ème le composé C. Identifier B et C et proposer un réactif pouvant correspondre à chacun des 2 cas.



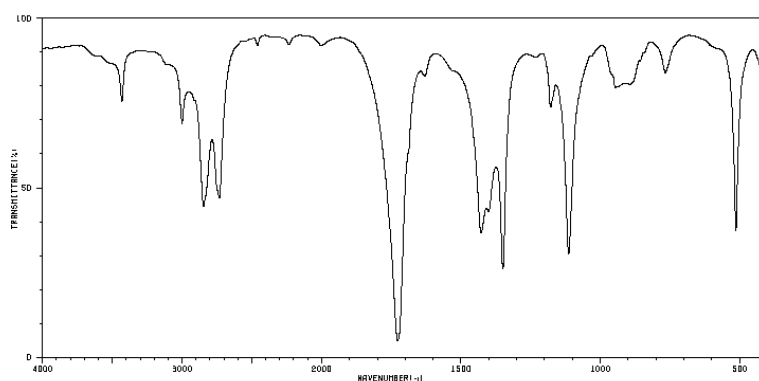
(n) Spectre RMN de B



(o) Spectre IR de B



(p) Spectre RMN de C



(q) Spectre IR de C

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 5: Réduction d'un ester

■■■□□

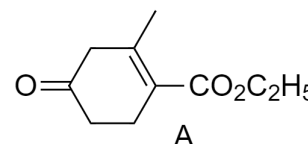
Proposer une séquence réactionnelle pour réduire la fonction ester du 3-oxypentanoate de méthyle. On indique que les esters peuvent être réduits par LiAlH_4 ou LiBH_4 en alcool.

Exercice 6: Modification d'un système conjugué

■■■□□

La molécule A subit la série de réactions suivantes :

- 1) Ajout d'éthan-1,2-diol en présence d'APTS dans le toluène pour former B.
- 2) Réduction par un excès de LiAlH_4 dans l'éther anhydre pour donner C ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$).
- 3) Réaction en milieu acide aqueux pour obtenir D.
- 4) Déshydratation de D en milieu acide pour donner E ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$).



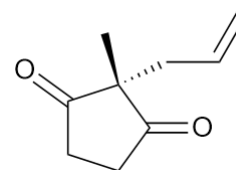
Le spectre infrarouge de E présente une bande intense à $1\,680\text{ cm}^{-1}$ et mais aucune bande au-delà de $3\,000\text{ cm}^{-1}$. En RMN ^1H , on observe en particulier trois singulets à 5,4 ppm (2H), 5,9 ppm (1H) et à 2,1 ppm (3 H).

- 1) Donner la structure de B. Justifier l'utilité de l'APTS.
- 2) Donner la structure de C. De quel type de réaction s'agit-il? Commenter les sélectivités possibles. Quelle est l'activité optique de la solution obtenue?
- 3) Quelle est la structure de D? Donner le mécanisme de sa formation.
- 4) Justifier l'utilité des étapes A \rightarrow B et C \rightarrow D.
- 5) Montrer que les données sont compatibles avec la formation d'une diénone conjuguée D dont la structure sera précisée.
- 6) Proposer un mécanisme pour la formation de D.

Exercice 7: Réduction d'un composé dicétonique

■■■■□

On fait réagir le composé A ci-contre avec NaBH_4 dans un mélange eau-éthanol. On acidifie à $\text{pH} = 2$, puis on extrait à l'éther et on analyse par chromatographie. On obtient 2 produits différents B et C en proportions 75/25, de mêmes formules brutes $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. En IR, B absorbe vers 3380 , 3030 et 1710 cm^{-1} . En IR, C absorbe vers 3400 , 3050 et 1730 cm^{-1} .



- 1) Identifier les différents produits possibles leurs relation d'isomérisie. Préciser, quand c'est possible, les proportions attendues relatives de ces produits.
- 2) Identifier B et C.
- 3) Le mélange final obtenu est-il optiquement actif?
- 4) Identifier un produit non obtenu.

Exercice 8: Synthèse du 2-isopropyl-propan-2-ol

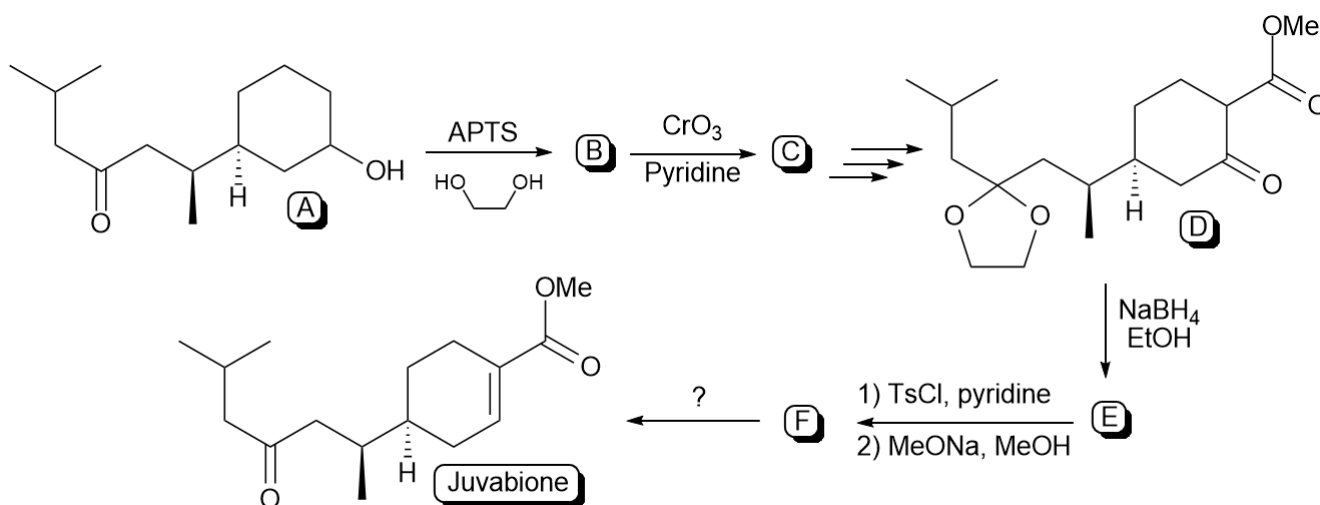
■■■■□

Proposer une voie de synthèse du 2-isopropyl-propan-2-ol à partir du propène comme seule source de carbone. Aurait-on pu obtenir le 2-méthyl-pentan-3-ol par cette même voie?

Exercice 9: Synthèse de la juvabione



On considère la synthèse de la juvabione selon la séquence ci-dessous :



- Donner la structure de B ainsi que le mécanisme de sa formation. Préciser des conditions opératoires pour optimiser cette réaction.
- Donner la structure de C.
- Donner la structure de E, le mécanisme de sa formation. Préciser la sélectivité mise en jeu à cette étape et indiquer comment celle-ci pourrait être vérifiée expérimentalement.
- On étudie l'étape de transformation de E en F.
 - Donner la structure de F ainsi que le mécanisme de sa formation.
 - Justifier l'utilité des réactifs TsCl et MeO^- .
 - Indiquer et justifier la sélectivité de cette étape.
 - Identifier une réaction parasite et le sous-produit associé. Pourquoi cette réaction n'est pas majoritaire ?
- Proposer des conditions expérimentales pour l'obtention de la juvabione dans la dernière étape.
- Justifier l'utilité des première et dernière étapes.

Exercice 10: Synthèse de la but-2-one



Proposer une voie de synthèse de la but-2-one à partir de l'éthène comme seule source de carbone.

Exercice 11: Oxydation d'un alcool allylique



Expliquer la transformation suivante.

