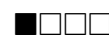


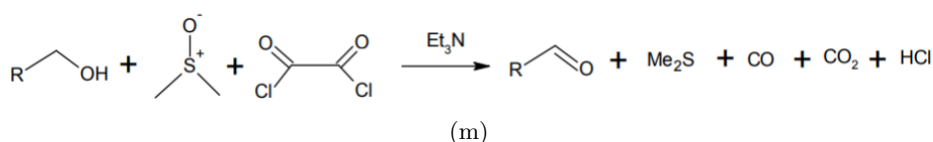
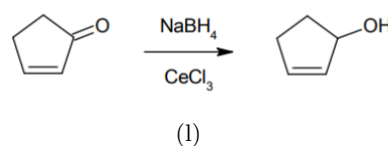
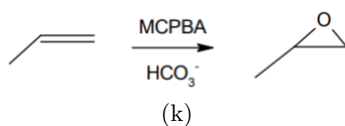
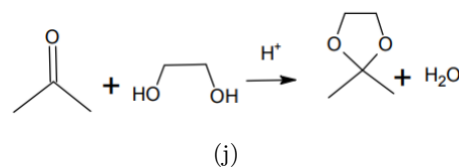
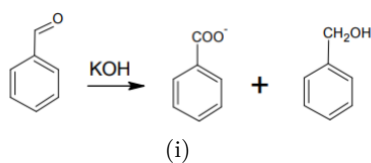
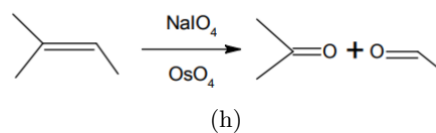
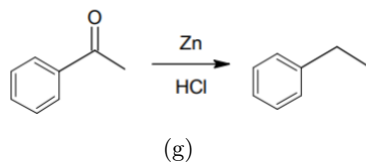
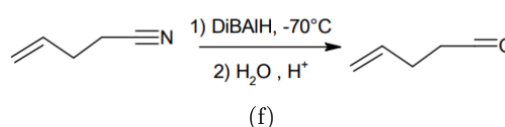
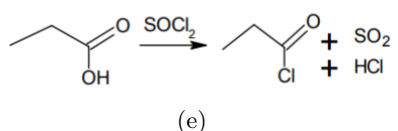
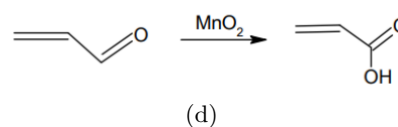
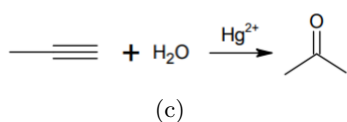
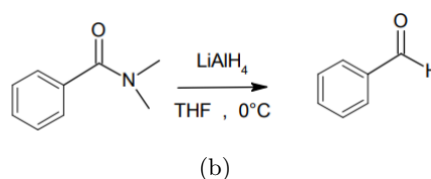
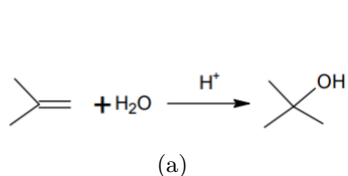
TD O6 – Oxydo-réduction en chimie organique

Application directe du cours

Exercice 1: Reddox ou pas ?



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



- a) On passe d'une fonction alcène à une fonction alcool. La classe de fonction ne change pas, ce n'est pas de l'oxydo-réduction. Il s'agit de l'hydratation des alcènes en milieu acide.
- b) On passe d'un amide à un aldéhyde. C'est une réduction.

- c) On passe d'un alcyne à un aldéhyde. C'est la même classe de fonction. Il n'y a pas d'oxydo-réduction.
- d) On passe d'un aldéhyde à un acide carboxylique. Il y a oxydation.
- e) On passe d'un acide carboxylique à un chlorure d'acyle. Il n'y a pas d'oxydo-réduction.
- f) On passe d'un nitrile à un aldéhyde. Il y a réduction.
- g) On passe d'une cétone à un alcane. C'est une réduction.
- h) On passe d'un alcène à un aldéhyde et une cétone. C'est une oxydation. Dans la mesure où une liaison C-C est rompu, on parle de clivage oxydant.
- i) Une fonction aldéhyde est réduite en alcool. Une fonction aldéhyde est oxydée en acide carboxylique. C'est une dismutation. Il s'agit de la réaction de Canizzarro.
- j) On passe d'une cétone à un acétal, il n'y a pas d'oxydo-réduction.
- k) On passe d'un alcène à un époxyde, il y a oxydation.
- l) On passe d'une cétone à un alcool. Il y a réduction.
- m) On passe d'un alcool à un aldéhyde. C'est l'oxydation de Swern.

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

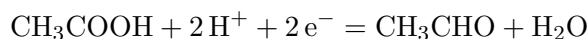
On a :



L'oxydant est l'éthanal et le réducteur est l'éthanol.

2) Ethanal/ Acide éthanoïque

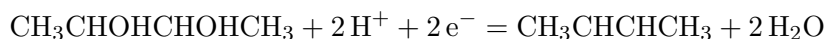
On a :



L'oxydant est l'acide éthanoïque et le réducteur est l'éthanal.

3) Butan-2,3-diol/ but-2-ène

On a :



Le butandiol est alors l'oxydant, le butène le réducteur.

4) But-2-ène/ butan-2-ol

Il ne s'agit pas d'une oxydo-réduction car les alcools et les alcènes ont la même classe d'oxydation.

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.

Il s'agit d'une réduction. On peut utiliser du tétrahydroborure de sodium par exemple.

2) Cyclohexène en cyclohexan-1-ol.

Il s'agit d'une hydratation donc ce n'est ni une oxydation ni une réduction. On peut la réaliser en milieu acide aqueux.

3) 6-methylhep-5-énal en acide 6-methylhep-5-énoïque.

Il s'agit d'une oxydation. On peut proposer par exemple les ions hypochlorites.

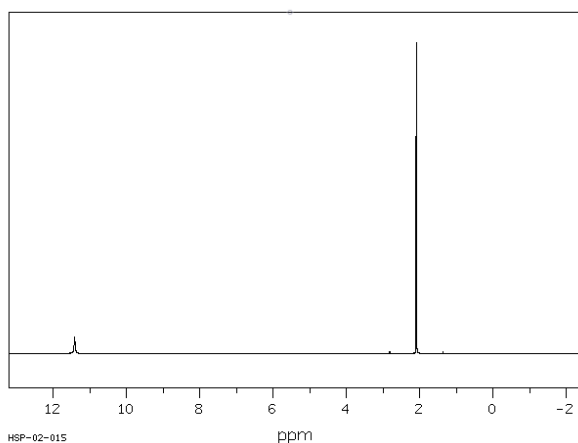
4) Benzotrile en acide benzoïque.

Ce n'est ni une oxydation ni une réduction.

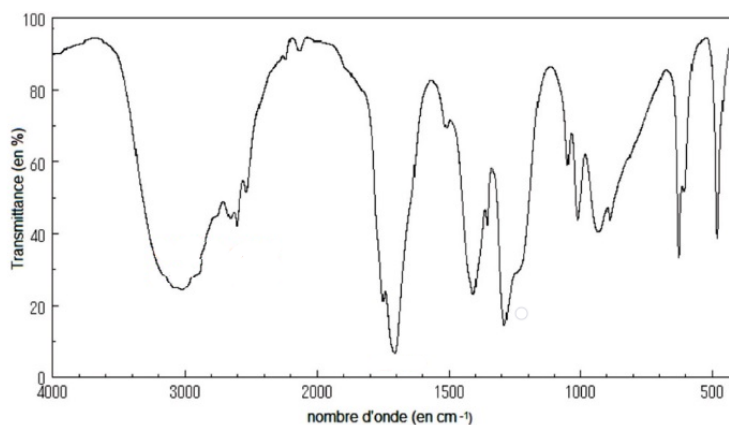
Exercice 4: Oxydation de l'éthanol



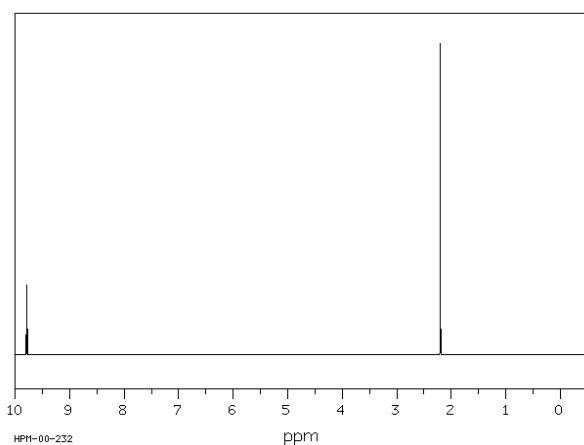
On réalise l'oxydation de l'éthanol (A) avec deux réactifs différents : le 1er permet d'obtenir le composé B et le 2ème le composé C. Identifier B et C et proposer un réactif pouvant correspondre à chacun des 2 cas.



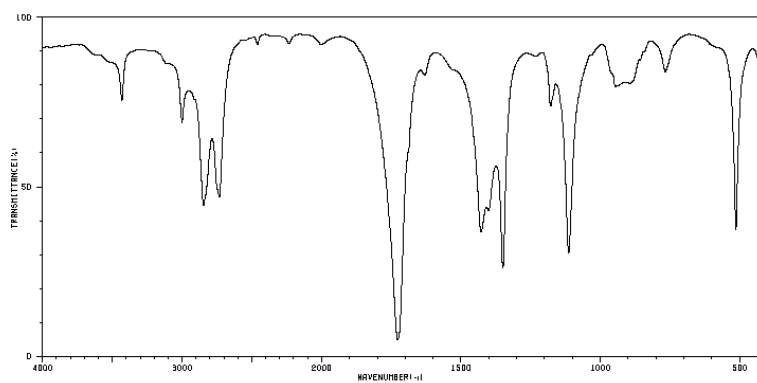
(n) Spectre RMN de B



(o) Spectre IR de B



(p) Spectre RMN de C



(q) Spectre IR de C

- On observe que B présente sur son spectre IR une bande large centrée sur 3000 cm^{-1} . Il y a de plus un pic centré sur 1700 cm^{-1} ce qui implique une $\text{C}=\text{O}$. Il s'agit donc d'un acide carboxylique. Au vu du spectre RMN, on peut proposer l'acide éthanoïque. Il est issu de l'éthanol par une oxydation totale, par exemple par le permanganate de potassium ou encore le réactif de Jones.
- On observe que C présente un signal à $9,5\text{ ppm}$ sur son spectre RMN, caractéristique d'un aldéhyde, ainsi qu'une absence de bande large centrée sur 3000 cm^{-1} . On repère en revanche un pic sur le

spectre IR centré sur 1700 cm^{-1} . Cela confirme l'aldéhyde. C est l'éthanal. On peut l'obtenir par oxydation ménagée de l'éthanol, par exemple avec le PCC, PDC ou encore l'oxydation de Swern.

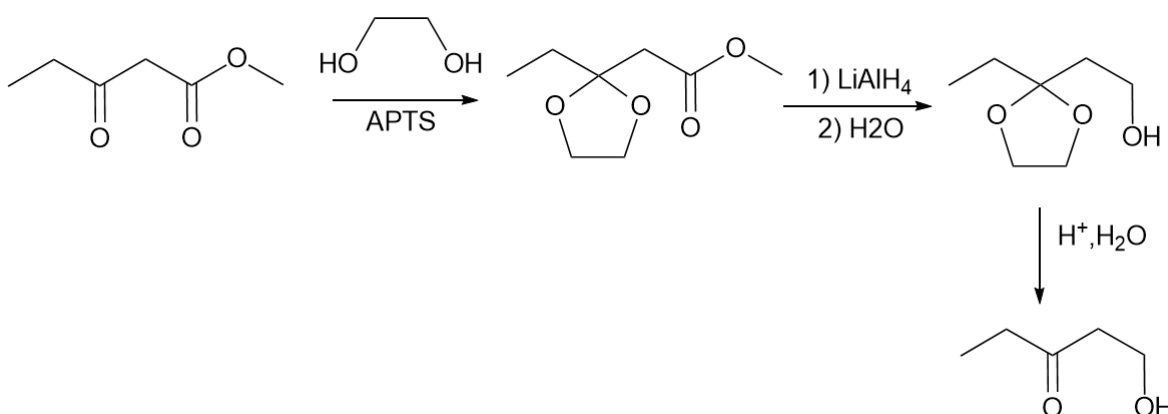
Pour réfléchir un peu plus

Exercice 5: Réduction d'un ester



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

Avec l'indication, on peut envisager de réduire directement le 3-oxypentanoate de méthyle par LiAlH_4 . Cependant, cela réduirait également la fonction carbonyle. Il faut donc la protéger auparavant. On propose donc la séquence suivante :

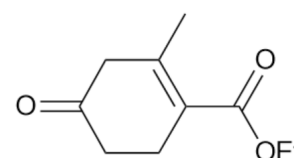


Exercice 6: Modification d'un système conjugué



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 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$).

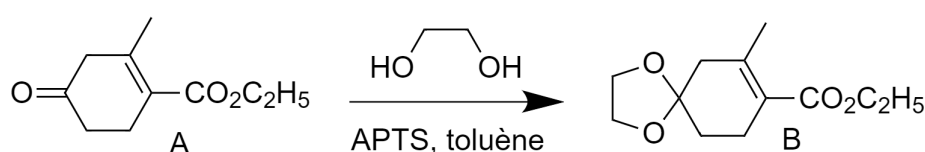


Molécule A

Le spectre infrarouge de E présente une bande intense à 1680 cm^{-1} et mais aucune bande au-delà de 3000 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 les structure de B. Justifier l'utilité de l'APTS.

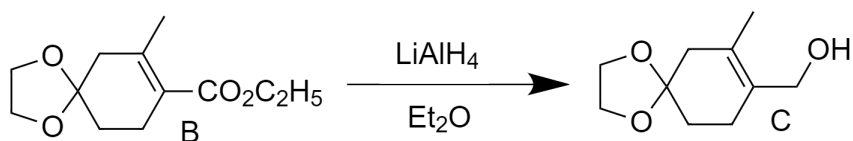
On a :



L'APTS est un acide organique permettant de catalyser l'acétalisation de la fonction cétone.

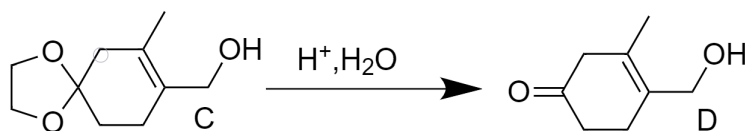
- 2) Donner la structure de C. De quel type de réaction s'agit-il ? Commenter les sélectivités possibles. Quelle est l'activité optique de la solution obtenue ?

On a :



Il s'agit d'une réduction par le tétrahydroaluminat de lithium. D'un point de vue chimiosélectivité, la fonction alcène n'a pas été touchée. D'un point de vue stéréosélectivité, on obtient deux diastéréoisomères en quantités égales. On s'attend donc à ce que la solution obtenue ait une activité optique.

- 3) Quelle est la structure de D ? Donner le mécanisme de sa formation.



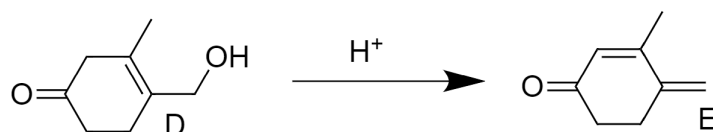
Le mécanisme est celui de l'acétalisation dans le cours.

- 4) Justifier l'utilité des étapes A -> B et C-> D.

Il s'agit d'une combinaison protection/déprotection de la fonction cétone sous forme d'acétal. En effet, elle aurait été réduite par LiAlH_4 lors de l'étape précédente.

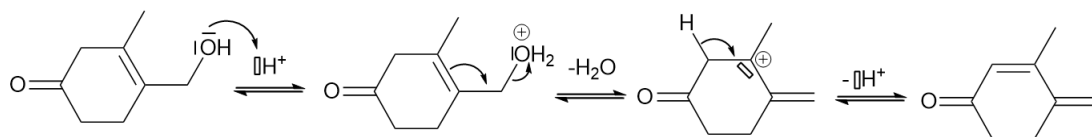
- 5) Montrer que les données sont compatibles avec la formation d'une diénone conjuguée D dont la structure sera précisée.

On obtient E :

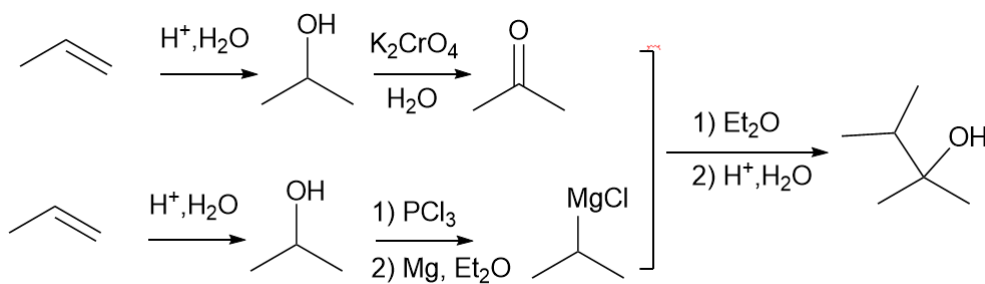


Cette structure est cohérente le spectre IR : absence de fonction alcool (rien au delà de 3000 cm^{-1}) et une seule liaison $\text{C}=\text{O}$. Côté RMN, on retrouve le CH_2 de la fonction alcène, le CH_3 du méthyle et un CH. On confirme bien que l'absence de couplage pour les signaux est attendu.

- 6) Proposer un mécanisme pour la formation de D.



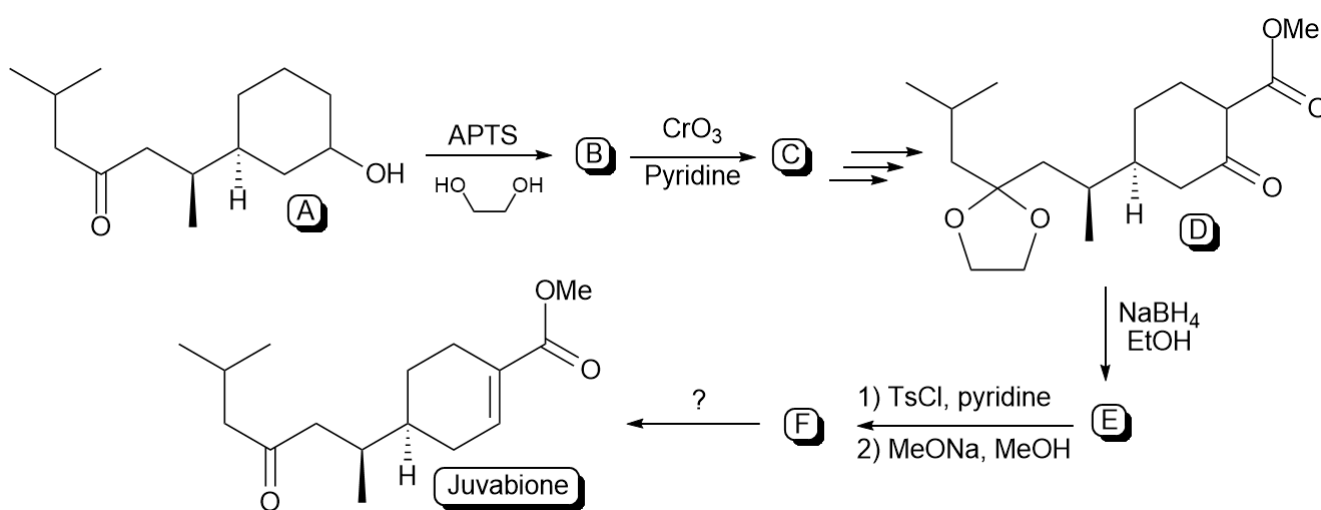
On propose :



Exercice 9: Synthèse de la juvabione

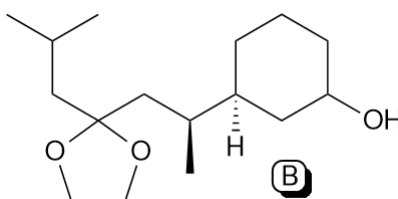


On considère la synthèse de la juvabione selon la séquence ci-dessous :



- 1) Donner la structure de B ainsi que le mécanisme de sa formation. Préciser des conditions opératoires pour optimiser cette réaction.

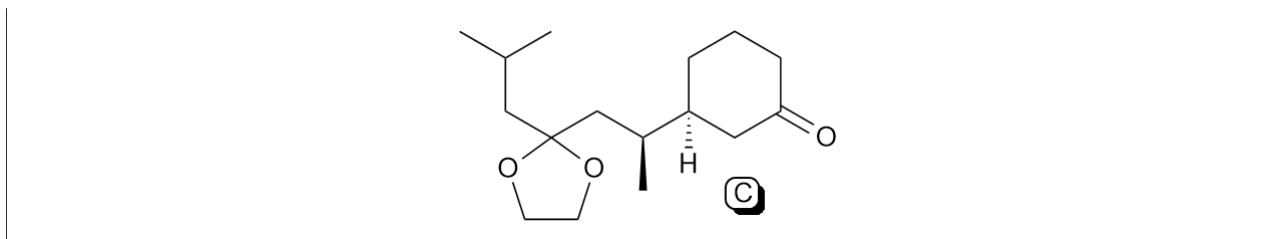
La structure de B est :



Il s'agit d'une acétalisation dont le mécanisme est dans le cours. On peut l'optimiser en utilisant un appareil de Dean-Stark dans un solvant non miscible avec l'eau et moins dense, comme le cyclohexane

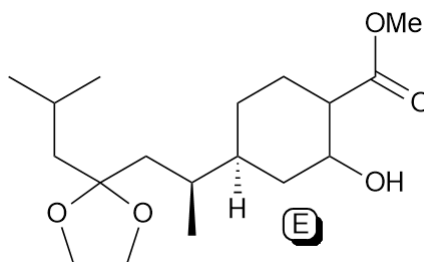
- 2) Donner la structure de C.

La structure de C est :



- 3) 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.

La structure de D est :

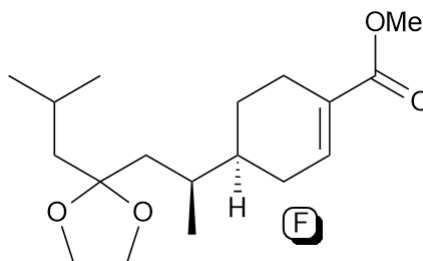


Cette étape est chimiosélective car l'ester n'est pas réduit. On pourrait vérifier cela par spectroscopie IR ou RMN. Le mécanisme est dans le cours.

- 4) On étudie l'étape de transformation de E en F.

- a) Donner la structure de F ainsi que le mécanisme de sa formation.

La structure de F est :



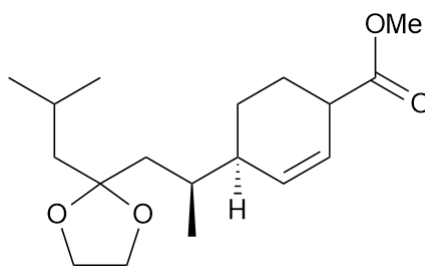
La première étape est la transformation de l'alcool en ester sulfonique et la deuxième est une E_2 en présence de la base MeO^- . Les mécanismes sont dans le cours.

- b) Justifier l'utilité des réactifs TsCl et MeO^- .

TsCl permet d'activer l'alcool en un bon groupe partant et MeO^- est une base forte permettant de déclencher l'élimination E_2 .

- c) Indiquer et justifier la sélectivité de cette étape.

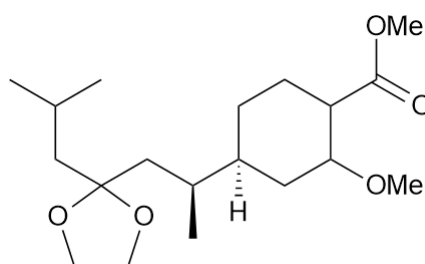
Cette étape est régiosélective puisque qu'on aurait pu observer la formation de :



Or, par application de la règle de Zaitsev, on obtient la double liaison C=C la plus stable, ici c'est caractérisé par la conjugaison avec la double liaison C=O.

- d) Identifier une réaction parasite et le sous-produit associé. Pourquoi cette réaction n'est pas majoritaire ?

On aurait pu envisager la de l'ester sulfonique par un méthanolate et obtenir :



Cette réaction est vraiment compétitive car les méthanolate sont des excellents nucléophiles. Cependant, la conjugaison de l'alcène avec l'ester doit favoriser grandement l'élimination. (en réalité, on observe une $E1_{cb}$ qui est un troisième type d'élimination non encore étudié).

- 5) Proposer des conditions expérimentales pour l'obtention de la juvabione dans la dernière étape.

Il s'agit de l'hydrolyse d'un acétal. Il faut alors des conditions d'hydrolyse acide.

- 6) Justifier l'utilité des première et dernière étapes.

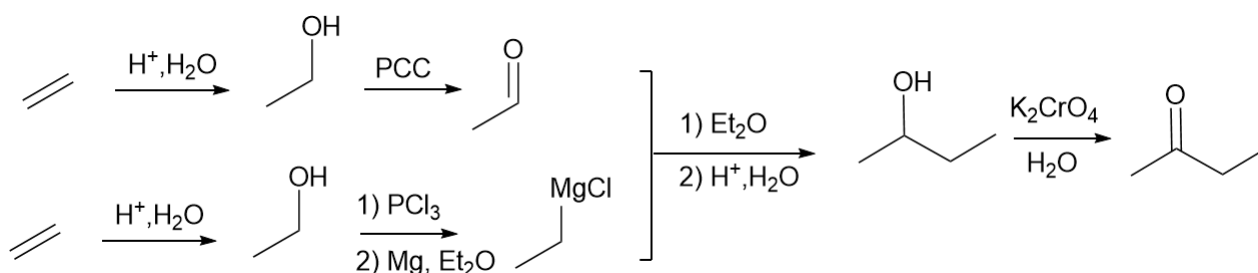
Il s'agit d'une protection/déprotection de la fonction cétone afin qu'elle ne soit pas réduite par le tétrahydruroborate de sodium lors de l'obtention de E.

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.

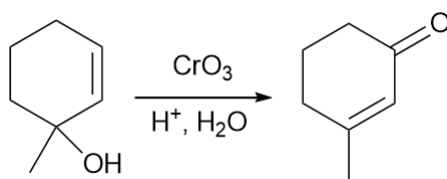
On propose :



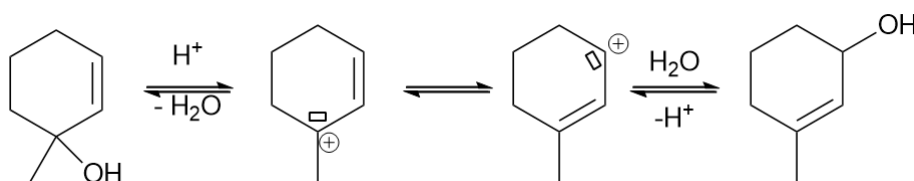
Exercice 11: Oxydation d'un alcool allylique



Expliquer la transformation suivante.



L'alcool initial est tertiaire et donc ne peut pas être oxydé. En revanche, il est en équilibre avec un isomère de position :



Cet isomère peut lui être oxydé par le chrome. Cette oxydation déplace l'équilibre vers la formation de cet isomère puis son oxydation.