

MC 33 : Synthèses mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction

Plan et transition

I- Synthèse et utilisation d'un agent oxydant

A) Synthèse de l'eau de Javel

Cachau rédox 55 p. 264 et 81 p. 337 : Synthèse de l'eau de Javel (manip 315)

Phase de manip : **Courbe i-E et dosage**

Note : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$,

$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

Tr : Par électrolyse, on a pu synthétiser un oxydant. Celui-ci peut ensuite être utilisé en synthèse organique

B) Hémisynthèse de la menthone

Porteu de Buchère p. 320 : Oxydation du menthol (manip 404)

Phase de manip : **Traitement (à partir du test au papier iodo) + indice de réfraction + CCM**

Tr : Dans cet exemple, il n'y a qu'une réaction susceptible d'être oxydé. Cependant, lorsque la molécule présente plusieurs fonctions réactives, il est impératif que les réactions d'oxydoréduction soit chimiosélectif.

II- Analyse d'espèces électroactives

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **Essorage (avant recristallisation) + Koffler du pur + IR**

Indiquer les no de partout !!

Discours

Introduction :

- ◆ Historique :
 - Lavoisier en 1772 : réaction d'oxydation = combinaison avec l'oxygène
Réaction de réduction = extraction d'un métal de son oxyde
 - Joseph Thomson en 1897 : découverte de l'électron => définition plus moderne
- ◆ Oxydant = espèce capable de capter des électrons
Réducteur = espèce capable de donner des électrons
- ◆ Degré d'oxydation d'un atome : correspond à la charge de l'atome après rupture hétérolytique de chaque liaison
- ◆ Oxydation = perte d'électrons d'une espèce donc augmentation du no
Réduction = gain d'électrons par une espèce donc diminution du no
- ◆ Loi de Nernst pour connaître le potentiel d'un couple => thermodynamique de la réaction
- ◆ Intérêt en biologie : phénomène à la base de la respiration et de la photosynthèse
- ◆ Intérêt industriel en synthèse inorganique comme organique

Manip 1 :

- Eau de Javel = hypochlorite de sodium
Utilisation : blanchissement des vêtements, désinfectant
- Synthèse mis au point en 1789 par Berthollet
- Synthèse par oxydation de Cl^-
 $\text{Pb} : E^\circ_{\text{Cl}} > E^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow$ il faut jouer sur les surtensions
- Choix d'électrode : **graphite** car la surtension de l'oxydation de l'eau est très importante
- A la cathode : on fait OH^- donc milieu basique à la fin
- OH^- réagit avec Cl_2 pour donner ClO^-
- Dosage : formation de I_2 ($n_{\text{I}_2} = n_{\text{ClO}^-}$)
 I_2 doser par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Support : E-pH de Cl, courbes i-E, réactions de dosage

Manip 2 :

- Menthol = **monoterpenoïde naturel** : un constituant de la menthe poivrée
- 1R,2S,5R pour le menthol
- **Hémisynthèse** car on part d'un produit naturel possédant déjà une partie de la molécule cible
- Menthone utilisé en agro-alimentaire
- **Test avec KI** pour vérifier que HClO^- est en excès
- **Neutraliser** de l'excès **par réduction**

Support : réaction et équivalent

Manip 3:

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- **NaBH₄** réduit sélectivement la **cétone**
- **SnCl₂** réduit sélectivement le **nitro**
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl₂ qui réagit**
- Réaction radicalaire, **contrôle cinétique** => réduction seulement du nitro
- Attention SnCl₄ est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{ V}$
- Réduction avec **NaBH₄ sélectif des carbonyles**
- IR pour distinguer les 2 fonctions :
Cétone à 1700 cm⁻¹
Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm⁻¹

Support : Réaction et équivalents

Conclusion : On a vu l'intérêt des réactions d'oxydoréduction en synthèse. Les réactions d'oxydoréduction peuvent être **spontanées**. Mais certaines **nécessite un apport d'énergie** électrique via une électrolyse.

Ouverture : En chimie organique, les réactions d'oxydoréductions doivent si possible être **stéréosélectives**. Pour ce faire, on peut utiliser des **catalyseur chiraux** ou des **enzymes**