

Oxydoréduction en synthèse organique

Thème : Synthèse en chimie moléculaire

Manipulation imposée Synthèse de l'eau de Javel (*Des expériences de la famille red-ox, Cachau*).

Plan :

- I. Synthèse de l'eau de Javel
- II. Oxydation par l'eau de Javel
Synthèse du camphre (40 expériences illustrées de chimie générale et organique, de boeck)
- III. Vers des réactions chimiosélectives
Réduction de la 4-nitroacetophenone par NaBH_4 ((40 expériences illustrées de chimie générale et organique, de boeck)

Sur la base d'une synthèse de l'eau de Javel comme manipulation imposée, il a été proposé une oxydation d'un alcool par de l'eau de Javel commerciale, afin de mettre en évidence l'utilité de ce réactif récent, peu polluant et simple d'emploi pour l'aménagement fonctionnel en synthèse organique. La synthèse du camphre ainsi réalisée est une hémisynthèse de ce produit naturel extrait du camphrier pour ses propriétés analgésique et anesthésiques.

Au contraire de l'eau de Javel, incompatible avec de nombreuses fonctions chimiques, une réduction par NaBH_4 permet de montrer la forte chimiosélectivité possible en oxydo-réduction.

1 Introduction

L'introduction était trop courte, sans assez de contexte. Il aurait été judicieux d'introduire la notion de nombre d'oxydation en chimie organique et ses limites, ainsi que de dresser le panorama de quelques fonctions oxydables et réductibles. À cette fin, il ne faut pas hésiter à utiliser le tableau comme moyen d'illustration.

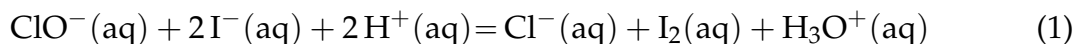
2 Synthèse de l'eau de Javel

Discours : L'eau de javel s'impose en chimie organique en tant qu'oxydant simple d'emploi et peu polluant, au contraire d'oxydants plus traditionnels dont la toxicité ou les sous-produits d'oxydation limitent l'usage et la portée.

Manipulations :

1. **électrolyse** de $V = 100$ ml d'une solution de NaCl à courant fixé de $0,5$ A pendant 15 min. On observe directement que la solution prend une coloration jaune, synonyme de la production d'eau de javel, et la cathode en fer est le siège d'un dégagement gazeux (H_2 produit par réduction de l'eau).

2. **titrage indirect de l'eau de javel produite** : un volume V_p de 5 ml de solution d'électrolyse est prélevée, auquel on ajoute 0.5 g d'iodure de potassium (large excès) : la solution se colore en brun, signe que du diode s'est formé. Puis la solution est acidifiée avec de l'acide sulfurique concentré, pour une réduction quantitative de l'ion hypochlorite en ion chlorure (1). La couleur de la solution se fonce.



Le diode formé est dosé classiquement avec une solution de thiosulfate de sodium préparée à 0.01 mol l^{-1} pour avoir un volume à l'équivalence d'une vingtaine de ml. De l'empois d'amidon est ajouté juste avant l'équivalence, quand la solution à titrer est jaune pâle, pour mieux repérer le passage du bleu foncé à l'incolore.

3. Le même protocole est reproduit avec une électrolyse à un courant $i = 0.16 \text{ A}$ pendant 45 minutes. Le courant faradique η est calculé dans les deux cas (2).

$$\eta = \frac{\frac{C \times V_{eq}}{2} \times \frac{V}{V_p}}{\frac{i \times \Delta t}{2F}} \quad (2)$$

Conformément à notre attente, on trouve un rendement de 74% pour l'électrolyse à plus faible courant, plus important que celui de 44% pour l'électrolyse à plus fort courant. Ceci souligne l'utilité de travailler à faible courant pour limiter les courants parasites d'oxydation de l'eau par exemple.

Questions :

- Avec des élèves de quel niveau feriez vous cette manipulation ?
- Est-ce une manipulation pédagogique ou applicative ?
- Quelles précaution prendre avec les élèves ?
- Le zéro de la burette est-il correcte ?
- Quel type de dosage réalise-t-on ?
- À quoi sert l'empois d'amidon ?

Transition : Après avoir synthétisé une eau de javel et l'avoir dosé, on se propose naturellement d'utiliser une eau de javel commerciale pour oxyder une molécule organique, à savoir l'isobornéol.

3 Oxydation par l'eau de Javel

Discours : Le camphre, extrait dans la nature à partir de l'arbre du camphrier, est utilisé pour ses propriétés antalgiques et anesthésiques, notamment en médecine traditionnelle chinoise où il entre dans la composition du baume du tigre. Le camphre peut aussi être obtenu par hémisynthèse à partir du bornéol et de l'isobornéol, par une réaction d'oxydation.

Manipulations :

1. L'isobornéol (1 g, 1 eq.) est dissout dans 5 ml d'acétate d'éthyle, auquel on ajoute 2.5 ml d'acide acétique glacial, suivi de l'ajout de l'eau de javel commercial à 4,8% (12.2 ml, 1,2 eq.) goutte à goutte. Le mélange est biphasique donc l'agitation est rigoureuse. Traitement : extraction à l'éther. Rendement = 91%.
2. CCM : éluant pentane/acétate d'éthyle 90/1. La plaque est révélée dans une cuve contenant du sable et du diode solide qui se sublime en une vapeur rose.

3. Caractérisation : spectres IR (disparition de la bande O–H et apparition de la bande C=O dans le produit). Les spectres RMN sont complexes et difficilement interprétables. Le test de présence des cétones à la 2,4-DNPH n'a pas marché (ni avec le camphre commercial). Température de fusion : compliqué, car le camphre se sublime.
4. Purification : un sublimateur est constitué d'un tube de verre contenant le camphre brut, que vient boucher un autre tube de verre dans lequel passe de l'eau. La sublimation peut se faire à pression réduite, mais on la fait ici à pression atmosphérique. Le premier tube de verre est chauffé avec un bain d'huile. Au bout de 10 minutes les premiers cristaux de camphre se déposent par condensation sur le second tube.

Questions :

- Expliquer l'ordre d'élution des espèces ? Qu'en serait-il d'une CCM en phase inverse ?
- Était-il nécessaire d'utiliser le dichlorométhane comme solvant pour les dépôts ?
- Le camphre est-il adapté à la mesure de sa température de fusion ?

Transition : La synthèse du camphre par l'eau de Javel est concluante. Mais dans certains cas, l'utilisation de cet oxydant pose des problèmes de sélectivité car il est incompatible avec de nombreuses fonctions chimiques. Il est possible par un choix judicieux de l'oxydant ou du réducteur de réagir sélectivement sur une fonction chimique.

4 Vers des réactions chimiosélectives

Discours : La réduction sélective de la 4-nitroacétophénone est possible par le choix du bon réducteur : les hydrures de bore NaBH_4 ou LiAlH_4 réduisent sélectivement la fonction cétone en alcool, tandis que le chlorure d'étain SnCl_2 réduit le groupement nitro en amine.

Manipulations :

1. Dans un ballon de 50 mL, introduire 1,100 g de para-nitrocétophénone et 15 mL d'éthanol absolu. Refroidir le mélange entre 0-10°C, ajouter par fractions 300 mg de NaBH_4 sur une durée de 20 minutes, puis laisser revenir à température ambiante (10 min). Vérifier que la conversion est complète par CCM, puis hydrolyser avec 10 mL d'eau et porter à reflux pendant 20 minutes. Une fois le brut refroidi, diluer avec 50 mL d'eau, extraire avec 3x30 mL d'éther, laver au NaCl saturé, sécher sur Na_2SO_4 anhydre et évaporer sous pression réduite.
2. CCM : Ether de pétrole/Dichlorométhane 1 :1 (ou mieux Ether de pétrole/Acétate d'éthyle 9 :1)
3. caractérisation : RMN, IR (observation dans le produit et dans le réactant des bande d'absorption des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique de NO_2 à environ 1520 et 1340 cm^{-1}), indice de réfraction.

Questions :

- *extraction lavage* Que faire si la décantation ne se fait pas ? Ajouter de l'eau.
- Quelles sont les phases en présence ?
- Existe-t-il d'autres réducteurs pour réduire la 4-nitroacétophénone ?
- S'agit-il de régio, chimio ou stéréo sélectivité ici ?