

MC 33 Titre : Synthèse mettant en jeu des réactions Red/Ox

Présenté par : Harry Beaurepaire

Correcteurs : Nicolas Rabasso & Jean-François Olivier

Date : 13/10/2021

## Compte-rendu montage correcteur

### Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

L'objectif premier du montage, exercice le plus complexe du concours, est de juger les candidats sur leurs capacités à manipuler. Avant toute conception d'un montage, il faut réfléchir de manière utilitaire :

- Quelles sont les expériences pertinentes pour ce montage ? Présentent-elles des gestes de manipulation et sont-elles quantitatives ? Ai-je les outils pour les réaliser ?
- Sont-elles réalisables en établissement scolaire du secondaire ou du supérieur ? Si oui, à quels niveaux ? Quels aspects doivent être mis en valeur à chacun des niveaux ?
- Ces expériences sont-elles applicables dans suffisamment de titres de montage ?
- En cas de modification de la combinaison thème-domaine-élément imposé, ces expériences sont-elles suffisamment adaptables ?

Par la suite, lors de leur présentation, il faut impérativement :

- Présenter des phases de manipulation, réalisées avec dextérité : pas de bulle de gaz dans les burettes, port et renouvellement fréquent des gants notamment en cas de transpiration (prévoir des réserves de gants, de poubelles), prévoir des verres à pied poubelle, ... ;
- Présenter des paillasse propres avec des fiches pour le jury afin de le guider et de vous guider dans vos explications ;
- Présenter un fil rouge avec des transitions posées et construites autour d'exemples de la vie quotidienne, de l'industrie, ...

### Introduction des concepts lors de ce montage:

Dès l'introduction, il est important de définir ce qu'est une réaction Red/Ox, qui peut être soit une ...

- **oxydation** : Trois définitions sont admises par IUPAC et sont équivalentes (la 3e fonctionne n'est pas systématique),
  1. la perte d'un (ou plusieurs) électron(s) dans une molécule,
  2. l'augmentation du nombre d'oxydation dans un substrat,
  3. l'augmentation du nombre d'oxygène ou la perte d'hydrogène dans un substrat organique.
- **réduction** : l'augmentation d'un (ou plusieurs) électron dans une molécule. Plus généralement, la proposition inverse d'une des 3 définitions de l'oxydation.

L'identification d'un agent oxydant ou réducteur devra être fait à chacune des manipulations en s'appuyant sur un des formalismes sous-tendant à ces définitions (**demi-équation redox**, **nombre d'oxydation** ou **classe rédox**). Une fois ces éléments bien posés, il semble nécessaire de rappeler que non seulement ces réactions peuvent concerner des espèces chimiques inorganiques (permanganate, chromate, ...) mais aussi des organiques (peracides, periodinane, benzoquinone, TEMPO, ...).

Les **degrés d'oxydation du carbone**, élément chimique central dans ce montage, peuvent être dès l'introduction. L'évolution sur l'axe permet de facilement visualiser les **interconversions fonctionnelles**, avec les oxydations (resp. réductions) de haut en bas (resp. de bas en haut). Un lien peut être établi avec les processus rédox dans la nature ou en industrie. Le  $\text{CO}_2$  est un produit final des processus oxydatifs vivants en milieu aérobique (*p. ex.* la respiration) tandis que les molécules organiques sont des produits finaux des processus réductifs (*p. ex.* la photosynthèse).

Plusieurs exemples peuvent être donner pour agrémenter votre discours :

- **biologie** : les **oxydoréductases** sont une **famille d'enzymes** permettant l'oxydation et la réduction des molécules biologiques. Une molécule biologique d'intérêt dans les processus rédox est le nicotinamide adénine dinucléotide ( $\text{NADH}/\text{NAD}^+$ ) qui est un cofacteur de toutes ces enzymes, agissant comme un transporteur d'électrons entre les réactions intracellulaires.

La déshydrogénase, présentée à la Fig.3, permet la réduction de l'acide lactique en solution. Cette enzyme intervient dans la conversion du pyruvate en acide lactique, processus essentiel à la fermentation lactique. Ce genre de voie métabolique s'active lors d'un exemple physique par exemple.

Un autre exemple emblématique des réactions rédox en milieu biologique est le cytochrome P450 :

<https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/cytochrome-p450/>

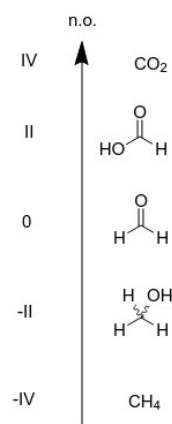


Figure 1-  
Evolution du n.o.  
dans un carbone  
nulle

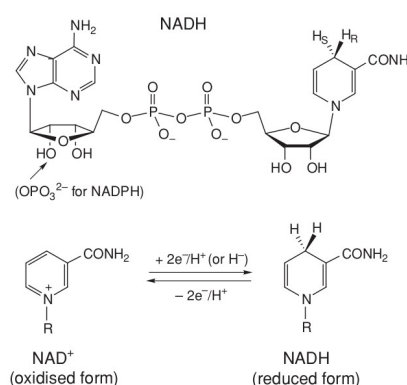
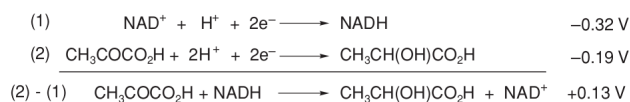
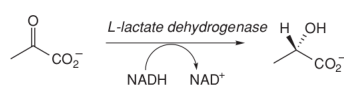


Figure 2- Structure du  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$ ,  $\text{H}^+$   
[tiré de Introduction to enzyme and coenzyme chemistry, Bugg T.D.H.]



**Figure 3-** Etape de la conversion acide lactique-pyruvate et présentation des potentiels rédox standard associé en milieu biologique ( $\text{pH} = 7$ ) [tiré de Introduction to enzyme and coenzyme chemistry, Bugg T.D.H.]

- **industrielle** : Nous vous invitons à consulter le Chp. 1 du cours de chimie Industrielle où sont abordés les grandes voies de synthèse organique, certaines faisant intervenir des processus rédox :
  - procédé IFP – hydrogénation catalytique des alcènes
  - procédé Monsanto de la synthèse de la L-DOPA – hydrogénation par un catalyseur de Wilkinson
  - procédé Wacker (1953) – Oxydation de l'éthylène

Avoir en tête quelques précédés d'électrosynthèse inorganique n'est pas aberrant : hydrométallurgie, procédée chlore-soude, ...

Les quelques exemples (ceux au-dessus ou autres) sont essentiels à la qualité de votre discours ! Il ne faut hésiter à les employer à bon escient pour construire de solides transitions et introductions à vos expériences.

### Possibilités de fil rouge :

Ce titre est davantage tourné chimie organique. Il peut être approprié de proposer des plans type stratégie de synthèse : I/ Interconversion fonctionnelle, II/ Formation de liaison C-C. Ce plan peut permettre de réaliser une présentation utilitariste de l'oxydation et de la réduction en synthèse, chose pouvant arriver dans un montage thèse-domaine.

### Liste des concepts à introduire :

Couple rédox, oxydation, réduction, nombre d'oxydation, classe rédox, électrolyse quantitative (= électrosynthèse). Nous renvoyons au rapport MC 67, Couples rédox – Potentiel d'électrode – échelle de potentiel de l'année 2020-2021 pour plus de détails sur ces notions.

### Autres définitions qui peuvent être abordées :

Il vaut mieux avoir en tête quelques réactions types rédox en chimie organiques. Liste non exhaustives des conditions opératoires régulièrement enseignées L1-M1 :

#### Oxydations

- Oxydations des alcools : dérivés du Cr (VI), Swern, Dess-Martin
- Oxydation des carbonyles en ester : Oxydation de Bayer-Villiger
- Epoxydation des alcènes : mCPBA, Jacobsen
- Coupure oxydante C-C : Lemieux-Johnson, Ozonolyse
- Oxydation des alcènes en alcools : Hydroboration oxydative

#### Réduction

- Réduction alcène : Hydrogénation catalytique, Hydrogénation par un catalyseur de Wilkinson
- Réduction des groupements carbonyles/carboxyles : donneurs d'hydrures
- Réduction alcynes : Na/NH<sub>3</sub>
- Réduction des aromatiques : réduction de Birch

### Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

#### I/ Electrosynthèse

Synthèse de l'eau de Javel

#### II/ Oxydoréduction de la fonction carbonyle en chimie organique

1. **Oxydation métallocatalysée d'un alcool**  
Oxydation de la benzoïne en benzile
2. **Réduction sélective par un hydrure**  
Réduction de la 4-nitroacétophénone

Le plan présenté et les expériences sont pertinentes. L'agréatif a fait le choix de présenter une électrosynthèse inorganique. Ce choix peut être vue par un jury de moléculiste comme à la limite des attentes de cette leçon. Une telle réaction peut être utile si :

- vous introduisez son intérêt pédagogique par exemple en présentant le formalisme des demi-équations rédox sur ce produit inorganique,

- vous valorisez l'oxydant produit pour l'oxydation d'une molécule inorganique d'intérêt (ex : oxydation du menthol en menthone, ce qui offre une bonne transition entre le I/ et II/).

Les demi-équations rédox, les n.o. ou classes rédox doivent être illustrés à chaque manipulation pour montrer le transfert d'électron. L'identification de l'agent oxydant/réducteur et du substrat impacté doit transparaître. Il s'agit de constamment mettre en perspective les manipulations avec l'objectif du titre.

## Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

### Expérience 1 : Synthèse de l'eau de Javel

Obj : L'électrolyse de l'eau de Javel est une expérience classique qui permet d'introduire :

- une discussion historique autour des expériences de Berthollet au XIXe siècle,
- une discussion sur le pH de travail en identifiant les espèces stables/instables en milieu basique et acide,
- une discussion sur l'optimisation des électrosynthèses :

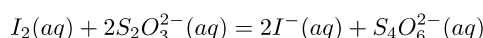
- choix de l'anode : le choix du carbone doit être discuté au travers de la compétition entre l'oxydation de  $H_2O$  et celle de  $Cl^-$ ,

- choix de la cathode : le choix du fer doit être discuté dans un objectif de minimisation des surtensions du proton et de coût de l'électrode.

Métal	Cu	Ni	Fe	Zn	Pt <sub>poli</sub>	Pt <sub>platine</sub>
Surtension / V	-0,52	-0,50	-0,46	-0,45	-0,31	-0,27

Figure 4- Surtension cathodique de  $H^+(aq)/H_2(g)$  pour une densité de courant de  $1 \text{ mA.m}^{-2}$  à température et pression ambiante [tiré Fosset & Baudin, TTU]

Il est possible de réaliser un **titrage en retour** du  $ClO^-$  formé par **iodométrie** suivant l'équation rédox :



Il est important de rappeler d'utiliser du **thiodène** un peu avant le **volume de fin de titrage** afin de déterminer avec précision la quantité de matière en hypochlorite.

La réalisation d'une oxydation organique à partir des hypochlorites semble être une condition *sine qua non* pour justifier ce montage. La détermination de la quantité de matière en agent oxydant permet de justifier le titrage par le biais d'un cahier des charges. L'oxydation d'un groupement hydroxyle en carbonyle comme dans le menthol est un exemple type.

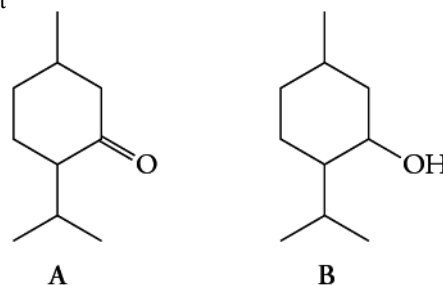


Figure 5- Oxydation du menthol (B) en menthone (A)

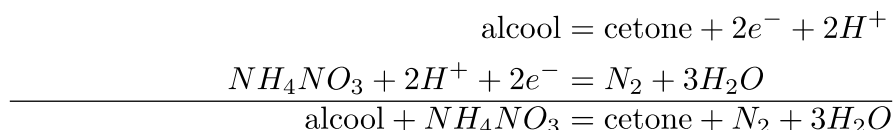
### Phases de manipulations :

- Lancement d'une électrolyse,
- Détermination du rendement faradique de la réaction,
- Descente de burette avec titrage iodométrique ,
- Oxydation d'une molécule organique d'intérêt.

### Expérience 2 : Oxydation de la benzoïne en benzile

Obj : Cette réaction est largement employée à l'agrégation. Son principal intérêt est d'être extrêmement visuelle : le complexe de Cu(II) est **bleu** tandis que le benzile est **jaune**. On a un mélange réactionnel initial bleu qui tend à devenir vert au fur et à mesure de la réaction.

Il est important de bien souligner le rôle du cuivre comme **catalyseur**, l'**agent oxydant** formellement parlant étant le **nitrate d'ammonium**. La réécriture des équations de réactions et des demi-équations redox permet de bien mettre en valeur ce transfert d'électron formel :



Avoir une solide culture générale sur le cuivre et le nitrate d'ammonium est essentiel à la bonne réalisation de cette manipulation.

L'utilisation du cuivre comme agent oxydant, régénéré par le **nitrate d'ammonium**, appellera inéluctablement le jury à poser des questions sur l'utilisation du cuivre en synthèse organique : **organocuprate** (à rapprocher au fonctionnement des organomagnésiens), **cocatalyseur** de réactions palladocatalysées (procédé Wacker en industrie, couplage de Sonogashira) ou directement comme **catalyseur** :

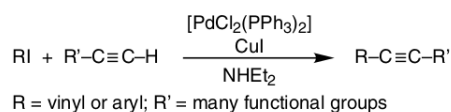


Figure 6- Couplage de Sonogashira [tiré de Organometallic Chemistry and Catalysis, D. Astruc]

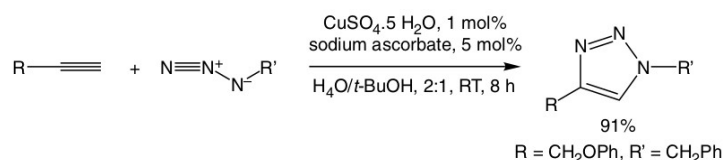


Figure 7- Utilisation du cuivre comme catalyseur dans des réactions de « chimie click » : les additions [1, 3]-dipolaires.

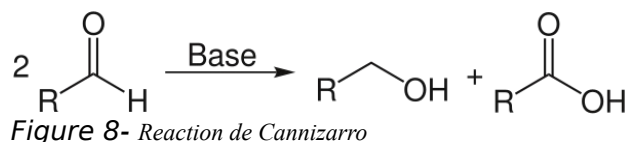
Pour terminer, il est à souligner que le mécanisme de cette réaction est toujours débattu. Il semble approprié de ne pas aborder cette réaction sous l'angle mécanistique afin d'éviter toute déconvenue ou question embarrassante pendant le montage.

#### Phases de manipulations :

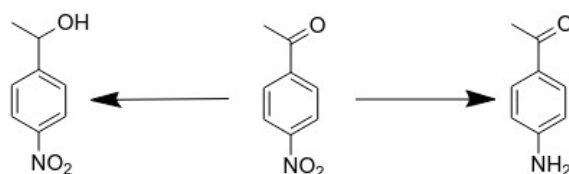
- CCM
- Essorage sur Büchner
- Banc Köffler

#### Expérience 3 : Réduction de la 4'-nitroacétophénone

**Obj :** La réduction par un donneur d'hydrure est un type de réaction standard en oxydo-réduction organique. La réaction modèle du donneur d'hydrure est la dismutation de Cannizzaro où, en milieu basique, il y a formellement transfert d'un hydrure à partir d'un aldéhyde à un autre.

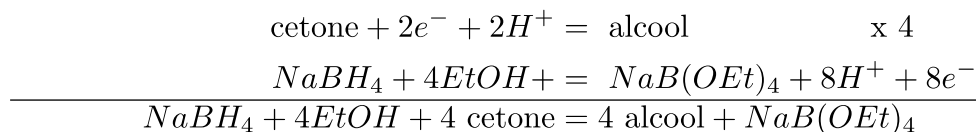


La **chimiosélectivité** est mise en avant dans cette réaction où la réduction survient exclusivement sur le groupement carbonyle et non sur le groupement nitro :

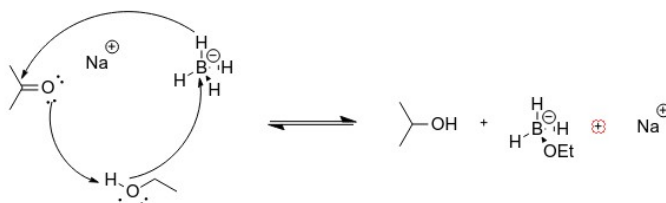


Par conséquent, il est important d'avoir une solide culture générale sur les **donneurs d'hydrures** et leur **chimiosélectivité** relative. Les méthodes de réduction sélectives de réduction des groupements nitro sont indéniablement d'autres questions pouvant avoir lieu lors d'une discussion avec le jury.

Encore une fois, il est important de bien souligner le transfert formel d'électron qui est réalisé afin de revenir à la définition des réactions rédox donnée initialement :



Il est de toute prudence encore une fois de ne pas donner le mécanisme de la réduction qui peut être source de débat. Il est rappelé que le mécanisme communément admis est un mécanisme à 6 centres passant par un état de transition chaise ! Soyez prudent sur les mécanismes donnés dans les livres et sachez identifier leurs limites respectives.



Il est important de bien différencier le **nombre formel d'hydrure migrable** (soit 4) par rapport au **nombre réel** (entre 2-3 en fonction du solvant). La perte de réactivité de NaBH<sub>4</sub> doit être mise en relation avec les effets électroniques et la polarisation de la liaison B-O.

#### Phases de manipulations :

- CCM,

- Extraction liquide-liquide, lavage des phases organiques et séchage,
- température de fusion,
- indice de réfraction,

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Quelques manipulations utiles :

- *Chimie organique expérimentale, Réaction de Cannizarro, M. Blanchard-Desce, Manip. IV. 4 : Illustration par la chimie organique de l'intérêt de la solubilité différentielle dans la séparation de l'acide benzoïque et du 1-phenylméthanol en milieu acide ;*
- *Oxydation du menthol en menthone par l'eau de Javel, Epreuves orales de chimie, Section 8.2.5., F. Porteu-de-Buchère*
- *Réduction de l'isobornéol par la L-Sélectride, Manip. 17 & 18, Drouin*
- *Hémisynthèse du camphre, 40 expériences illustrées de chimie, E. Martinand-Lurin*

Complément d'information :

- *Kinetic monitoring and Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of the green oxidation of (-)-menthol to (-)-menthone, Anvi Surapaneni & al., Journal of Emerging Investigators, Aug. 06, 2020.*