

Activité : Oxydation des composés organiques oxygénés

I. Tests de reconnaissance des aldéhydes et des cétones :

Pour identifier des aldéhydes et des cétones, on teste différents réactifs dont les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	Test à la DNPH	Test au réactif de Tollens ou à la liqueur de Fehling
Aldéhyde	+	+
Cétone	+	-

1. Un composé organique oxygéné réagit positivement à la DNPH et au réactif de Tollens. A quelle famille chimique appartient-t-il ?
2. Un composé organique oxygéné réagit positivement à la DNPH et négativement au réactif de Tollens ? A quelle famille chimique appartient-il ?
3. Expérience : réaliser l'expérience « miroir d'argent » donné en annexe.

II. Oxydation ménagée des alcools :

Définitions :

- Classe d'un alcool :

Un alcool primaire	$R-CH_2-OH$	alcool dont le groupement -OH est situé au bout d'une chaîne carbonée, relié à un atome de carbone qui porte 3 atomes d'hydrogène.
Un alcool secondaire	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-CH-R' \end{array}$	alcool dont le groupement -OH est relié à un atome de carbone qui porte 2 atomes d'hydrogène.
Un alcool tertiaire	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-C-R' \\ \\ R'' \end{array}$	alcool dont le groupement -OH est relié à un atome de carbone qui ne porte aucun atome d'hydrogène.

- Un atome de carbone est oxydé lorsqu'il établit une liaison avec un atome d'oxygène.
- Une oxydation est ménagée si la chaîne carbonée d'une molécule organique n'est pas coupée.
- En milieu acide, l'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant qui est réduit en ion Mn^{2+} .

1. Classez les familles des composés organiques oxygénés que vous connaissez (alcools, aldéhydes-cétones et acides carboxyliques) par état oxydé croissant. Justifiez.
2. Oxydation ménagée du propan-1-ol :
 - a. Définir la classe du propan-1-ol.
 - b. On oxyde de façon ménagée du propan-1-ol par quelques gouttes d'une solution acidifiée diluée de permanganate de potassium. On teste le produit obtenu par la DNPH et la liqueur de Fehling ; les deux tests sont positifs.
Ecrire la demi-équation électronique relative à la molécule organique en utilisant les formules semi-développées.
 - c. On recommence l'oxydation ménagée en ajoutant cette fois un large excès de permanganate de potassium. Cette fois, le produit obtenu ne donne de test positif ni avec la DNPH, ni avec la liqueur de Fehling.
Interpréter les tests et proposer une explication ; écrire la demi-équation correspondante.

3. Oxydation ménagée du propan-2-ol :
 - a. Déterminer la classe du propan-2-ol.
 - b. On oxyde de façon ménagée du propan-2-ol par quelques gouttes d'une solution acidifiée diluée de permanganate de potassium. On teste le produit par la DNPH : le test est positif ; par contre le test à la liqueur de Fehling donne un résultat négatif.
Ecrire la demi-équation électronique relative à la molécule organique.
 - c. On recommence l'oxydation ménagée en ajoutant cette fois un large excès de permanganate de potassium. Le produit obtenu réagit positivement à la DNPH et négativement avec Fehling.
Interpréter les tests et proposer une explication ; écrire la demi-équation correspondante

4. Oxydation ménagée du méthylpropan-2-ol :
Même avec un large excès de solution diluée de permanganate de potassium, celle-ci ne se décolore pas en présence de cet alcool.
Interpréter et expliquer.

5. Compléter le tableau récapitulatif au dos de la feuille.

III. Oxydation ménagée :

On dispose de deux composés organiques de même formule brute $C_5H_{10}O$. L'un, noté X, est obtenu par oxydation ménagée du pentan-3-ol ; l'autre, noté Y, par oxydation ménagée incomplète du pentan-1-ol.

1. Donner les noms de X et Y.
2. Qu'observe-t-on lorsqu'on soumet X et Y aux réactifs suivants :
 - a. la DNPH en solution ?
 - b. la liqueur de Fehling ?
 - c. le réactif de Tollens ?
3. Donner la formule des composés organiques dérivés de X et Y éventuellement obtenus en 2b et 2c.

Quels réactifs initiaux faut-il prendre pour fabriquer par oxydation ménagée le corps suivants ?

- | | | |
|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 1. propanal | 2. $CH_3-CO-C_3H_7$ | 3. $(C_2H_5)_2CH-CHO$ |
| 4. 3-méthylbutanone | 5. $HOOC-CH_2-COOH$ | 6. $CH_3-CO-COOH$ |

IV. Identification :

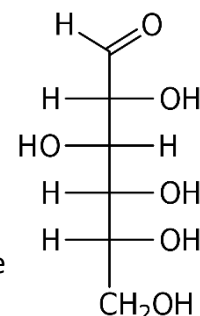
On dispose de cinq flacons contenant des liquides inconnus tous notés A, B, C, D et E. Chaque liquide est un composé organique pur à trois atomes de carbone ne comportant qu'une seule fonction oxygénée et dont la chaîne carbonée ne contient ni double liaison
Parmi ces cinq produits, il y a deux alcools
Quand on réalise une oxydation ménagée de A et B par une solution de permanganate de potassium acidifiée, on obtient C ou D à partir de A et uniquement E à partir de B.
Si on utilise le réactif de Tollens, on constate que C réagit, alors que D ne réagit pas.
Identifier les cinq produits et les nommer.

Réalisation d'un miroir d'argent : la boule de Noël

Test de la fonction aldéhyde avec le réactif de Tollens

Voici la formule topologique du glucose :

Expliquer pourquoi le glucose réagit avec le réactif de Tollens.



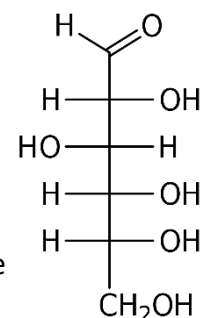
- Préparation du réactif de Tollens :
 - Introduire, dans un tube à essai, environ 2 mL (2cm) de solution de nitrate d'argent de concentration 1mol.L^{-1}
 - Ajouter 2 mL de solution de soude de concentration 1mol.L^{-1} . Il se forme un précipité brun
 - Tout en agitant régulièrement, ajouter goutte à gouttes une solution d'ammoniaque de concentration 2mol.L^{-1} jusqu'à disparition complète du précipité
- Réalisation du Miroir d'argent
 - Dans un tube à essais, introduire environ 1 mL d'éthanal
 - Dans un second tube à essais, introduire environ 1 mL de glucose
 - Ajouter dans chacun des tubes à essais environ 1 mL du réactif préparé précédemment. Placer le tube à essai au bain-marie à **environ 60° C (ne pas faire bouillir !)**
 - Observer

Réalisation d'un miroir d'argent : la boule de Noël

Test de la fonction aldéhyde avec le réactif de Tollens

Voici la formule topologique du glucose :

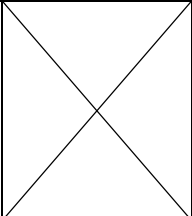
Expliquer pourquoi le glucose réagit avec le réactif de Tollens.



- Préparation du réactif de Tollens :
 - Introduire, dans un tube à essai, environ 2 mL (2cm) de solution de nitrate d'argent de concentration 1mol.L^{-1}
 - Ajouter 2 mL de solution de soude de concentration 1mol.L^{-1} . Il se forme un précipité brun
 - Tout en agitant régulièrement, ajouter goutte à gouttes une solution d'ammoniaque de concentration 2mol.L^{-1} jusqu'à disparition complète du précipité
- Réalisation du Miroir d'argent
 - Dans un tube à essais, introduire environ 1 mL d'éthanal
 - Dans un second tube à essais, introduire environ 1 mL de glucose
 - Ajouter dans chacun des tubes à essais environ 1 mL du réactif préparé précédemment. Placer le tube à essai au bain-marie à **environ 60° C (ne pas faire bouillir !)**
 - Observer

Récapitulatif : oxydation ménagée des alcools

Classe de l'alcool	En présence d'oxydant dilué		En présence d'oxydant en excès	
Primaire $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	S'oxyde en ...		S'oxyde en ...	
	Equation :		Equation :	
Secondaire $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array}$	S'oxyde en ...		S'oxyde en ...	
	Equation :		Equation :	
Tertiaire $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	S'oxyde en ...		S'oxyde en ...	
	Equation :		Equation :	

	S'oxyde en ...	Equation de la réaction
Un alcool primaire $R-CH_2-OH$...Aldéhyde	$R-CH_2-OH \longrightarrow R-CH=O + 2 H^+ + 2 e^-$
Un alcool secondaire $R-\overset{OH}{\underset{ }{CH}}-R'$...cétone	$R-\overset{OH}{\underset{ }{CH}}-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\parallel}{C}-R' + 2 H^+ + 2 e^-$
Un alcool tertiaire $R-\overset{OH}{\underset{ }{C}}-R'$ R''		Pas de réaction

Tollens :

Chemicals: glucose 0.1 M AgNO₃ ammonia 25 %

5 mL of ammonia are added to 150 ml of aqueous AgNO₃ while stirring. The precipitate formed disappears after the addition of another 5 mL portion of ammonia.

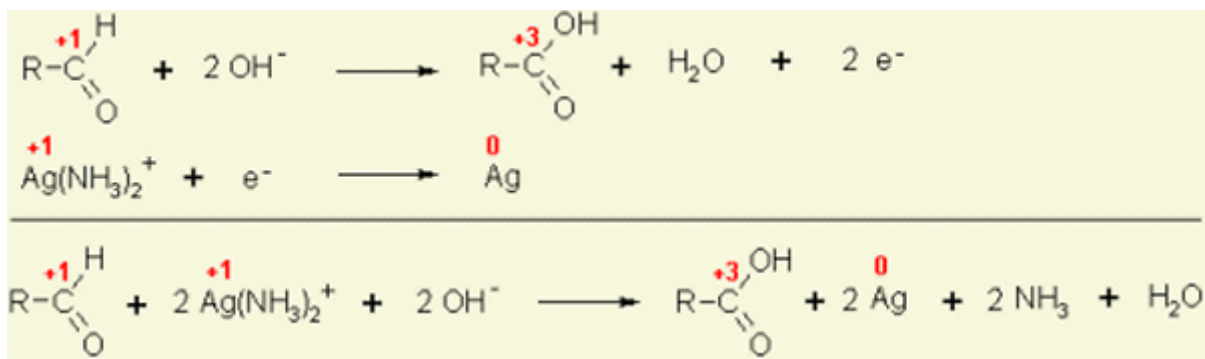
The solution is mixed with aqueous glucose (4 g glucose in 10 mL of dist. water). The mixture is poured into a round bottom flask, that is immersed in a water bath (70°C).

Result:

After 4 minutes a deposit of silver has formed on the inside of the flask.

Discussion:

Argentous ion (Ag⁺) acts as a weak oxidizing agent. The test is run at high pH, which causes a brown precipitate of Ag₂O. In the case of Tollen's reagent, the silver ion is complexed with ammonia to form Ag(NH₃)⁺. The complex is reduced by glucose to metallic silver. Ag⁺ oxidizes glucose to gluconic acid.



Fehling

Chemicals: glucose fructose sucrose potassium sodium tartrate sodium hydroxide $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Fehling I consists of 7 g of hydrated copper(II) sulfate dissolved in 100 mL of dist. water.

Fehling II is made by dissolving 35 g of potassium sodium tartrate and 10 g of sodium hydroxide in 100 mL of dist. water.

Fehling's reagent: Equal volumes of Fehling I and Fehling II are mixed to form a deep blue solution.

Experimental procedure:

In each case 5 g of glucose, fructose and sucrose are dissolved in 100 mL dist. water. Three 500 ml conical measures are filled with the sugar solutions. Each solution is made up to the 500 mL mark with dist. water warmed up to 60°C. Afterwards 8 mL of Fehling reagent are poured to each of the sugar solutions while stirring.

Results:

In two conical measures a yellow-red precipitate is formed. At first in the blue solution the precipitate may appear greenish. Finally the muddy green suspension yields brick red precipitate. Fructose reacts faster than glucose. In the third glass no change can be observed.

conical measure 1	glucose solution	brick red precipitate
conical measure 2	fructose solution	brick red precipitate
conical measure 3	sucrose solution	no change

Discussion:

Fehling's tests for aldehydes are used extensively in carbohydrate chemistry. A positive result is indicated by the formation of a brick red precipitate. Like other aldehydes, aldoses are easily oxidized to yield carboxylic acids. Cupric ion complexed with tartrate ion is reduced to cuprous oxide.

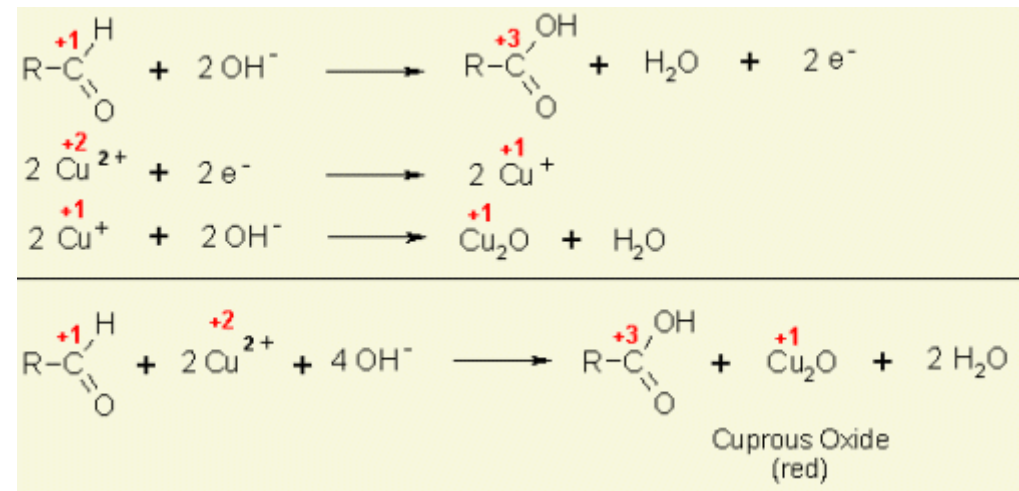


Fig. 1: Redox reaction