

Fiche 1

Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

Pré-requis

pour une leçon utilisant les ressources de cette fiche, les pré-requis seraient :

- Oxydoréduction en solutions aqueuses (nombre d'oxydation, demi-équation) [L1]
- Réactivité en chimie organique (électrophilie et nucléophilie) [L2]
- Groupement fonctionnels (structure, réactivité...) [L2]
- Sélectivité en chimie organique (chimio, régio, stéréo) [L2]
- Chimie orbitalaire (orbitales frontalières) [L2]
- Groupements protecteurs des alcools [L2]
- Catalyse (définitions, principe, cycle) [L2]

Pédagogie Dans un plan de leçon, on pourra faire :

1. une partie introductive : qu'est-ce que c'est, quelle utilité en synthèse organique (convertir, aménager, protéger, déprotéger...), parler de chimiosélectivité ;
2. une partie oxydoréduction des alcools ;
3. une partie oxydoréduction des alcènes.

Ressources utilisées

- CLAYDEN
- NICOLAOU II pour les exemples de synthèse totale
- TIETZE pour les exemples complets de réaction
- CHAQUIN VOLATRON, Chimie organique, une approche orbitalaire
- DROUIN, introduction à la chimie organique
- FOSSET, PCSI
- COREY T2 pour MnO_2
- BRUCKNER pour l'ozonolyse

Introduction

Pédagogie Cours à donner à un niveau L2, s'inscrit en conclusion des cours de chimie organique dispensés en L2. Les notions d'oxydants et de réducteurs seront connues depuis la L1 et sont importantes pour comprendre comment s'articulent les conversions de groupements fonctionnel en chimie organique. Ce cours se veut être un premier aperçu de l'utilisation des réactions d'oxydo-réduction appliquées à la

synthèse organique. Par la suite, en L3, plus de détails pourront être données sur les fonctions opératoires et des mécanismes plus compliqués pourront être étudiés, en particulier sur des réactions présentant un intérêt en synthèse totale. Cet aspect de synthèse totale sera néanmoins déjà illustré en partie dans ce cours.

Les difficultés principales résident dans l'identification de ce qu'est une réaction d'oxydoréduction en chimie organique. Pour palier cela, les réactions seront toujours commentées en terme de groupement réduit/oxydé, en insistant sur la classe d'oxydation des carbones considérés plutôt que leur nombre d'oxydation. Aussi, si les difficultés persistent, l'écriture systématique d'équations bilans et de demie réactions pourra aider les élèves à reprendre le train en marche.

En TD : questions de cours et synthèse à trou ; en TP réactions classiques (camphre, menthol...), amener à plus d'autonomie dans les caractérisations...

Nous parlons ici d'oxydation et de réduction **en chimie organique**. Vous précédemment : oxydoréduction en solution aqueuses, avec la définition du nombre d'oxydation ; chimie organique, présentations des réactivités des différents groupements fonctionnels rencontrés. Ici, nous faisons un premier bilan de ces notions pour les appliquer à l'utilisation de réactions d'oxydoréduction en synthèse organique : stratégie d'interconversion de fonction principalement.

Exemple Synthèse totale de la (-)-colombiasine, NICOLAOU II p. 436., 1.2.4


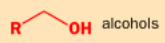
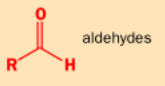
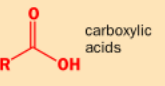
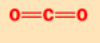

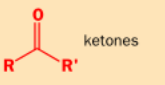
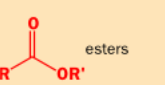
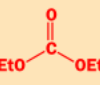
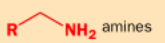
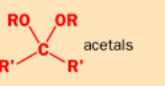
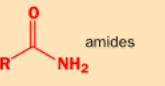
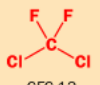
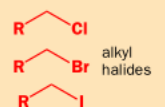
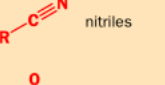
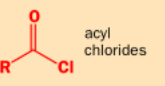
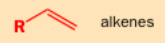

On peut repérer les réactions qui nous intéresseront aujourd'hui : en regardant lors des transformations s'il y a changement de la classe de carbones. La classe d'oxydation est un outil plus fiable, en chimie organique, que le degré d'oxydation !

Remarque Se garder dans un coin l'exemple de l'hydratation ou la déshydratation...

Projection

Projeter un tableau récapitulatif sur la classe des carbones, dans le CLAYDEN, p. 37.

● **Summary: Important functional groups and oxidation levels**

Zero bonds to heteroatoms Alkane oxidation level	One bond to heteroatom Alcohol oxidation level	Two bonds to heteroatoms Aldehyde oxidation level	Three bonds to heteroatoms Carboxylic acid oxidation level	Four bonds to heteroatoms Carbon dioxide oxidation level
 alkanes	 alcohols	 aldehydes	 carboxylic acids	 carbon dioxide
	 ethers	 ketones	 esters	 diethyl carbonate
	 amines	 acetals	 amides	 CFC-12
	 alkyl halides	 nitriles	 acyl chlorides	
	 alkenes	 alkynes		

Objectifs Faire un bilan des connaissances acquises en L1/L2 (chimie organique, réactivité, oxydoréduction en solutions aqueuses, catalyse et chimie théorique...) en les réinvestissant pour comprendre et appliquer les conversions de groupements fonctionnels par oxydo-réduction.

Identifier les réactions d'oxydoréduction les plus courantes en chimie organique et acquérir les premiers réflexes sur l'interconversion des groupements fonctionnels.

Remarque Ce qui suit est un plan détaillé pour une leçon portant sur l'oxydation et la réduction en chimie organique, sans élément imposé... La leçon est une leçon « tiroir » dans le sens où l'on peut développer séparément plusieurs aspects. Il serait bon d'insister sur les concepts plutôt que de faire une leçon « catalogue », même si c'est un exercice compliqué sur cette leçon. Aussi, s'agissant d'une leçon de chimie organique, elle doit contenir des exemples complets (réels, conditions et rendement, cf. TIETZE pour cela). Au moins un mécanisme doit être entièrement traité.

1.1 Oxydation et réduction des alcools et des dérivés carbonylés

1.1.1 Oxydation des alcool

Lors de l'oxydation des alcools, on augmente le nombre de liaison avec des hétéroatomes pour le carbone considéré. Pour des alcools primaires, on pourra ainsi aller jusqu'à l'acide carboxylique (et possiblement s'arrêter à l'aldéhyde, c'est ce que nous verrons) alors que pour des alcools secondaires, l'oxydation mène à la cétone correspondante. Ce sont les différences dans les conditions opératoires et les réactifs qui permettent d'arrêter l'oxydation à l'aldéhyde ou de la continuer jusqu'à l'acide carboxylique, dans le cas des alcools primaires.

Exemple Oxydation d'un alcool secondaire (allylique, mais ce n'est pas ce qui est discuté ici !) par l'oxydant CrO_3 : source DROUIN p. 409.

On écrit les demies équations associées à l'oxydation de l'alcool et la réduction de CrO_3 en Cr^{3+} pour insister sur le caractère oxydoréduction ; on établit l'équation bilan.

Remarque Nombreux exemples dans la page 409 du DROUIN, prendre ce qui semble le plus adapté et intéressant sur le moment de la leçon.

Comme on le voit dans l'équation bilan, le CrO_3 agit en présence de protons : on utilise alors le réactif dit de JONES : $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. On observe bien, avec les demies équations, un transfert électronique ! Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction.

Problème ici : si l'on a un alcool primaire, ces conditions amènent à l'acide carboxylique ; or on peut souhaiter vouloir seulement l'aldéhyde. On remédie à ça à l'aide d'un autre réactif : le réactif de SARETT, où l'oxydant est le même mais en présence de pyridine et d'acide chlorhydrique.

Exemple Exemple 6 de la page 409 du DROUIN, PCC + dichlorométhane pour l'oxydation de l'heptan-1-ol.

Remarque C'est l'absence d'eau qui permet de ne pas obtenir l'acide carboxylique : le faire remarquer, sans source d'oxygène comme l'eau, pas de sur oxydation.

Ces composés d'oxydations sont pourtant très dangereux (cancérogènes), on essaye donc de trouver les alternatives. Il en existe de nombreuses, certaines plus spécifiques que d'autres. On pourra citer l'oxydation du menthol par l'eau de JAVEL que l'on peut voir en TP, ou les réactifs d'oxydation ménagée comme MnO_2 ou d'oxydation forte comme KMnO_4 .

Remarque MnO_2 a pour action d'oxyder les alcools en position allyliques ; en général, en n'allant pas jusqu'à l'acide carboxylique. Le COREY, T2, précise que la réactivité de MnO_2 dépend notamment de son mode de préparation... (p. 619 en Fr).

Nous venons de voir comment augmenter le degré d'oxydation d'un carbone dans un composé organique : en synthèse, on peut être amené à souhaiter l'inverse, notamment pour avancer dans une synthèse et préparer des réactions de couplage.

Remarque Penser à y revenir avec l'exemple de synthèse totale.

1.1.2 Réduction des dérivés carbonylés

Pédagogie Dessiner formellement ce qui est souhaité : carbone lié à C, C et doublement à O, menant à carbone lié à C, C, H et O-H.

On voit bien qu'on forme une liaison C-H, il est donc nécessaire d'utiliser ce qu'on appelle un donneur d'hydrure : une espèce qui apporte, si on doit l'illustrer, un ion hydrure H^- . (par exemple : NaBH_4 ou LiAlH_4 , dont les noms sont à connaître (tétrahydruroborate de sodium et tétrahydruroaluminat de lithium) et que l'on comparera.)

Exemple Réduction de l'nona-5-one par NaBH_4 , tirée du TIETZE, réaction C1 p. 51.

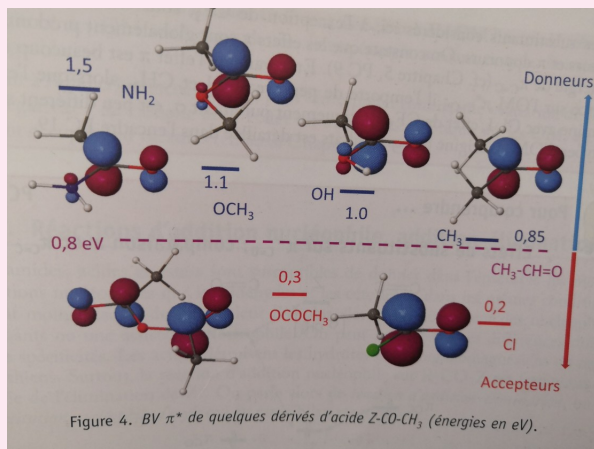
On attire l'attention sur la présence de l'éthanol : il s'agit d'un solvant protique, nous allons voir dans le mécanisme pourquoi on en a besoin !

On écrit le mécanisme, avec les deux réactifs et le solvant qui intervient, en dessinant l'état de transition associé, puis les produits. On remarque qu'on en sort avec $(\text{EtO})\text{BH}_3^-$ qui est encore réactif et peut encore donner des hydrures.

Remarque Parler de la chimiosélectivité de NaBH_4 par rapport à LiAlH_4 . Pourquoi ? Mobiliser quelques notions de chimie orbitale, faire le lien entre oxydant, gain d'électron, caractère électrophyle et enfin orbitale Basse Vacante.

Projection

CHAQUIN VOLATRON, p. 229



Exemple De chimiosélectivité : CLAYDEN p. 617.

Remarque Table de réduction... Un exemple sur wikipédia ou CLAYDEN, p. 622 pour comparaison entre quelques réducteurs (et pages avant pour mécanismes).

1.2 Oxydation et réduction des alcènes

1.2.1 Hydroboration des alcènes

Pédagogie Attention ! Le bilan de cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction ! Cependant, il s'agit d'une réaction bilan de deux réactions d'oxydoréduction successive : une réduction puis une oxydation lors de l'hydrolyse. Une idée peut être de présenter ce résultat en conclusion/ouverture, pour cibler le piège avec les élèves et leur montrer que les réactions d'oxydoréduction peuvent avoir un bilan qui n'en est pas une.

En L1, l'hydratation des alcènes en milieu acide a été étudiée et l'on aura vu que la réaction est régiosélective, et suit la règle de MARKOVNIKOV qui trouve son origine dans la stabilité du carbocation formé (règle de ZAITSEV). Pourtant, le produit majoritaire (issu du carbocation le plus stable, menant à l'alcool le plus substitué) n'est pas forcément le produit souhaité. Pour obtenir l'autre produit (dit anti-MARKOVNIKOV), on utilise alors d'autres conditions opératoires pour réaliser une hydroboration.

Exemple Hydroboration du 1-méthyl-cyclohex-1-ène par B_2H_6 et soude/eau oxygénée, *cf.* DROUIN p. 217.

Enfin, plutôt que de chercher l'oxydation d'un alcène en un alcool, on peut souhaiter former un diol voire rompre entièrement la liaison entre les deux carbones insaturés.

1.2.2 Réaction de LEMIEUX-JOHNSON

La coupure oxydante de LEMIEUX-JOHNSON se réalise en deux étapes, qui sont séparables. La première étape est l'oxydation de l'alcène en diol syn ; la seconde la rupture des carbones porteurs des groupements hydroxyles. L'oxydant nécessaire à la première étape est usuellement OsO_4 dont le réducteur associé est OsO_4H_2 . Ce premier étant cher et toxique, il est souvent utilisé en tant que catalyseur aux côtés d'un co-oxydant : par exemple le $tBuO_2H$, la N-oxyde de N-méthyl morpholine ou le periodate de sodium $NaIO_4$.

Exemple Oxydation du cyclohexène en deux étapes, FOSSET p. 1147.

Remarque Suivant le temps qu'il reste en leçon et les choix de mécanismes présentés, on pourra insister ou non sur le tracé du cycle catalytique avec formation de diol syn et régénération de tétraoxyde d'osmium.

On peut s'arrêter à cette première étape et utiliser le diol tel quel ou alors aller jusqu'à la coupure oxydante par l'ajout d'un second équivalent de $NaIO_4$.

Remarque Possibilité de coupure d'oléfine par ozonolyse : *cf.* BRUCKNER p. 506.

1.2.3 Utilisation de peracide

Formation d'époxydes.

Exemple FOSSET, p. 709, utilisation de peracide (m-CPBA) ; illustration de la stéréosélectivité faciale associée à la réaction (faces non équivalentes de l'alcène).

Remarque Sur l'ouverture des époxydes : approche du nucléophile (eau ou autre) en anti. Mène à des diols anti, contrairement à l'oxydation de LEMIEUX-JOHNSONS.

Nous venons de voir comment oxyder ou rompre une insaturation : on peut simplement souhaiter la réduire et obtenir l'alcane correspondant.

1.2.4 Réduction des alcènes

Il s'agit ici d'une chimie très vaste qui s'appuie le plus souvent sur l'utilisation de catalyseurs hétérogènes comme le Pd/C ou le Pt.

Remarque Il existe aussi des catalyseurs homogènes, par exemple avec le catalyseur de WILKINSON.

L'objectif étant de réduire un alcène en alcane, il faut introduire deux hydrogène dans le système moléculaire : cette opération sera réalisée à l'aide de H_2 et non d'un donneur d'hydrure comme précédemment, d'où la nécessité d'un catalyseur pour affaiblir la force de la liaison H-H.

Exemple Deux exemples dans le FOSSET, p. 703. Le premier montre que la réaction est prépondérante : rendement très important, pas de réactions parasites. Le second amène une information sur la stéréosélectivité de la réaction (syn-addition des hydrogènes).

Conclusion

Les points précédents permettent d'avoir une première idée de la boîte à outil du chimiste, en L2, pour réaliser de l'interconversion de fonction notamment. Comment mettre cela en pratique ? TP sur la réduction du camphre (différentes conditions, avec catalyseur sélectif...), l'oxydation du menthol, pour donner les réflexes de caractérisations peu traités ici (!).

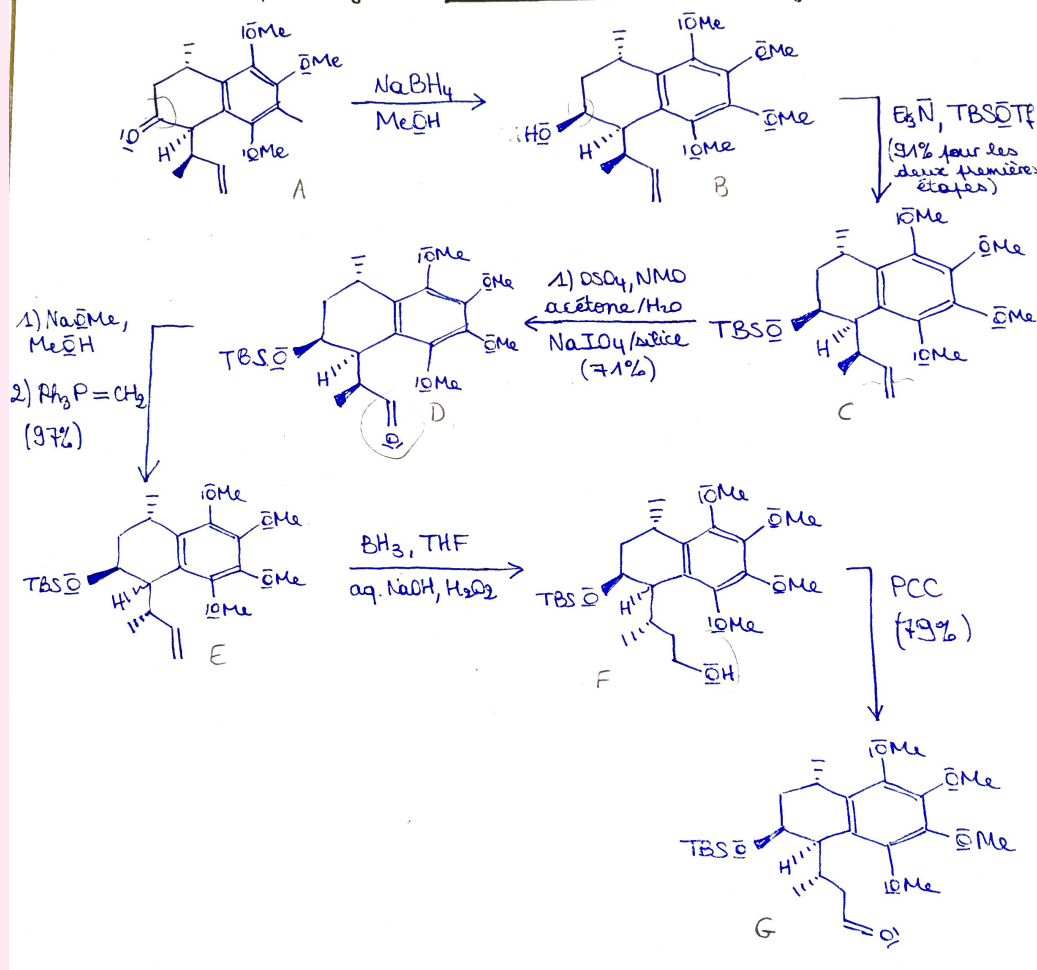
Dans la suite logique : utiliser ces notions pour comprendre le cheminement fait par des chercheurs lors d'une synthèse totale.

Projection

Synthèse totale de la (-)-colombiasine, NICOLAOU II, p. 436., retranscrite ici pour mettre à part les réactions de protection.

EXTRAIT DE LA SYNTHÈSE DE LA
COLOMBIASIN A

Nicolaou, Snyder, Classics in Total Synthesis II



où l'on reconnaîtra toutes les réactions étudiées dans cette fiche sur l'oxydation et la réduction en chimie organique.