

LC.9 Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Leo

Niveau :PCSI

Table des matières

1	Niveau d'oxydation des groupes caractéristiques	1
1.1	Nombre d'oxydation d'un carbone fonctionnel	1
1.2	Couple rédox et équation électronique caractéristique	1
2	Oxydation des alcools	2
2.1	Oxydation des alcools secondaires en cétones	2
2.2	Oxydation des alcools primaires	2
3	Oxydation des alcènes	3
3.1	Oxydation ménagée en diol vicinal	3
3.2	Coupure oxydante des alcènes en 2 composés carbonylés	3
4	Réduction de composés carbonyles en alcools	3

Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

1 Niveau d'oxydation des groupes caractéristiques

1.1 Nombre d'oxydation d'un carbone fonctionnel

En chimie organique on prendra comme référence l'atome de carbone. Si son no augmente, c'est une oxydation, et inversement pour une réduction. On garde +I pour les H et -II pour les O dans la majorité des cas. Pour les hydrocarbures, on peut considérer que le no varie en fonction du nombre d'hydrogène, ou pas (ce qui nous intéresse, c'est la variation!). Le carbone peut se trouver en no entre -IV et +IV. Attention, pas de généralisation du no d'un C en fonction de son groupe fonctionnel.

1.2 Couple rédox et équation électronique caractéristique

Comme en chimie aqueuse, on a des couples oxydoréducteurs et des demies-équations associées (exemples acide carbo/aldéhyde, aldéhyde/alcool I, Cétone/alcool II)

La notion de potentiel standard s'applique aux molécules organiques ($E^\circ(\text{CHOOH}/\text{HCHO}) = 0.056 \text{ V}$, $E^\circ(\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}) = 0.190 \text{ V}$). mais la chimie organique ne se pratique que très peu en solvant aqueux, ce qui modifie les potentiels. De plus les réactions d'ox-red en chimie organique sont rarement sous contrôle thermodynamique, donc les E° ont moins d'intérêt. Cependant, les réactions d'ox-red permettent des conversions de groupes caractéristiques! Ce qui élargie nos stratégies de synthèse

2 Oxydation des alcools

L'oxydation n'est envisageable que pour les alcools I (formation d'aldéhydes, qui peuvent s'oxyder en acide carboxylique, faire attention) et II (formation de cétones, qui ne sont pas oxydés ensuite sans rupture de chaîne carbonnée)

2.1 Oxydation des alcools secondaires en cétones

On peut retrouver le permanganate de potassium $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide, le dicromate de potassium $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide et l'acide hypochloreux HClO/Cl_2 , dont on écrit les demies-équations

On utilise également le réactif de JONES (CrO_3 dans H_2SO_4) mais attention, les dérivés du chrome VI sont particulièrement toxiques et cancérigènes, on privilégie HClO

2.2 Oxydation des alcools primaires

Il faut un contrôle précis pour ne pas aller jusqu'à l'acide carboxylique :

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en jouant sur les proportions stoechiométriques et sur les températures. il est en effet possible de ne pas distiller l'aldéhyde (souvent plus volatils que les alcools). Cependant, on a rendement limité
- Réactif de SARETT (CrO_3 dans la pyridine) qui est un oxydant plus doux que celui de JONES. L'oxydation effectuée est sélective (seule la fonction alcool est oxydée, pas la $\text{C}=\text{C}$)
- SWERN a mis une méthode d'oxydation douce à partir de DMSO et de chlorure d'oxalyle (Cl-CO-CO-Cl). l'oxydation est aussi sélective

Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + 4e^- + 4\text{H}^+$ on passe de -I à +III

Les oxydants utilisés couramment sont KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide

Identification du produit d'oxydation :

- Tests spectroscopiques : IR (carbonyle vers 1710 cm^{-1} et carboxyle large pic de 3500 à 2500 cm^{-1}) et RMN (H aldéhydique 9-10 ppm et H acide carboxylique 10-12 ppm)
- Test chimique : 2,4-DNPH fait un précipité jaune-orangé avec les aldéhydes et cétones

3 Oxydation des alcènes

L'oxydation des alcènes peut conduire :

- soit à la conservation du squelette carboné, la double liaison C=C changée en C-C, c'est une oxydation ménagée en diol vicinal par exemple $\Delta no = +II$
- soit avec coupure totale de la liaison avec formation de 2 composés carbonylés $\Delta no = +IV$

3.1 Oxydation ménagée en diol vicinal

Le meilleur oxydant est le tétraoxyde d'osmium OsO_4 (couple $OsO_4/OsO_2(OH)_2$ où le no passe de +VIII à +VI). OsO_4 est un composé extrêmement cher et toxique, il est donc utilisé en quantité catalytique. Il faut donc rajouter un co-oxydant (anciennement H_2O_2) NMO. La réaction se en milieu aqueux ou eau/acétone à Tamb selon le cycle catalytique à connaître.

Caractéristiques de la réaction :

- Syn-addition (les 2 groupes OH se mettent du même côté) ; la réaction est donc stéréosélective
- Elle est également stéréospécifique (dépend de la stéréochimie Z ou E du composé de départ)
- Lorsque les 2 faces de l'alcènes ne présentent pas le même encombrement, l'addition a lieu préférentiellement sur la face la moins encombrée de la double liaison
- OsO_4 est très chimiosélectif : de très nombreux groupes fonctionnels ne sont pas oxydés lors de son utilisation (par exemples triples liaisons CC)

3.2 Coupure oxydante des alcènes en 2 composés carbonylés

La liaison C-C des diols vicinaux peut être rompue par les ions periodate IO_4^- , les 2 atomes de carbones fonctionnels sont alors oxydés en aldéhyde ou cétone. Sans précaution particulière, l'aldéhyde est ensuite oxydé en acide carboxylique (ou CO_2 pour le méthanal). Pour éviter ça, il faut contrôler la température et la durée. A partir d'un alcène, la synthèse a lieu dans le même milieu réactionnel ; c'est une synthèse one-pot. On utilise donc le réactif de LEMIEUX-JOHNSON : quantité catalytique de OsO_4 et stoechiométrique de periodate de sodium $NaIO_4$ (double rôle : co-oxydant pour la formation du diol et oxydant du diol) suivant le cycle avec branche à connaître.

Remarques :

- Chimiosélectivité : n'affecte pas les autres liaisons que les alcools
- Intérêt en analyse (permet d'identifier des molécules complexes après clivage pour remonter à la molécule de départ) et en synthèse pour réduire le nombre d'atomes de la chaîne

4 Réduction de composés carbonyles en alcools

On a 2 façons différentes :

Addition de H₂(g) Pression en H₂ de 10 bars en présence de catalyseur (Pd, Pt, Ni). La réaction est non chimiosélective et non stéréosélective (on obtient un racémique). Souvent utilisée en industrie

Utilisation d'hydrure métalliques En particulier hydrure de Bore ($\chi_B < \chi_H$). Ainsi, à température ambiante, avec le tétrahydroborate de sodium (borohydrure de sodium NaBH₄) la réaction est très rapide en milieu éthanol (solvant dans lequel NaBH₄ est soluble).

Remarques :

- La stoechiométrie est en théorie de 4 composés carbonylés pour un tétrahydroborate, mais on surdose souvent en réducteur. on suit ensuite par une hydrolyse pour détruire l'excès de NaBH₄
- Au cours de la réaction, le bore reste tout le temps no = +III (c'est le H qui est oxydé)

Mécanisme :

- Activation électrophile du carbonyle (LH avec le solvant éthanol)
- AdN d'un ion hydrure sur le carbonyle (des 2 cotés du carbonyles) : mécanisme à 6 centres. En théorie, on peut aller jusqu'à 4 H, mais en vrai pas plus de 2

Caractéristiques :

- En général non stéréosélectif (AdN équiprobable des 2 cotés) mais si les 2 faces ne sont pas équivalentes, on observe une stéréosélectivité partielle : la face la moins encombrée est celle qui subit l'addition. On peut également renforcer cette sélectivité avec des hydrures de bore encombrés
- C'est chimiosélectif : NaBH₄ ne réduit pas les acides carboxyliques, les esters, les amides. Attention, ce n'est pas le cas de LiAlH₄ !