

Oxydoréduction en chimie organique

Manon LECONTE et Joachim GALIANA - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 18 mai 2020

Merci à Guillaume George et Cyrille Monnereau pour leur précieuse aide.

Mots-clé : oxydoréduction, oxydation ménagée, coupure oxydante, hydrogénation, hydroboration.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Oxydoréduction en solution aqueuse (nombres d'oxydation, demi-équations) [L1]
- Réactivité en chimie organique (électrophilie, nucléophilie) [L1]
- Groupements fonctionnels (réactivité des alcools, dérivés carbonylés, alcènes, ...) [L2]
- Sélectivité en chimie orga (chimio, régio, stéréo) [L2]
- Chimie orbitale (orbitales frontières) [L2]
- Catalyse (définition, cycle catalytique) [L2]
- Notion d'état de transition [L2]

Bibliographie :

- Chaquin et Volatron, *Chimie organique : une approche orbitale* [Niveau : ***]
- Clayden, *Chimie organique* [Niveau : *]
- Drouin, *Introduction à la chimie organique* [Niveau : **]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : *]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC* [Niveau : *]
- Nicolaou, *Classics in Total Synthesis*, Vol. II [Niveau : ***]
- Tietze, *Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory* [Niveau : **]

Plan proposé

I - Oxydation et réduction d'alcools et de dérivés carbonylés	2
A/ Oxydation des alcools	2
B/ Réduction des dérivés carbonylés	4
II - Oxydation et réduction des alcènes	5
A/ Oxydation de Lémieux-Johnson	5
B/ Oxydation par un peracide	6
C/ Réduction des alcènes	6

Introduction pédagogique

L'oxydoréduction a été vue en L1 en solution aqueuse. La chimie organique a - quant à elle - été abordée en L1 et L2. Ce cours a vocation à faire un bilan de la chimie organique vue lors de ces deux années, en faisant appel à d'autres notions (chimie orbitale, catalyse, ...). Il constitue un 1^{er} aperçu de l'utilisation de l'oxydoréduction en chimie organique et de l'interconversion de fonctions.

En L3, il est possible d'aller plus loin, avec des mécanismes plus compliqués, et en discutant davantage de sélectivité.

Difficulté : Identification des réactions d'oxydoréduction en chimie organique → pour les identifier plus facilement, on écrira les demi-équations associées ou on raisonnera sur les classes d'oxydation des carbones.

Exemples de TD : questions de cours et synthèses à trous.

Exemples de TP :

- réduction d'une cétone par NaBH_4 ;
- oxydation du menthol par l'eau de Javel.

Introduction

L'oxydoréduction en solution aqueuse a été traitée précédemment, incluant les notions d'oxydant, de réducteur, de **nombre d'oxydation** (charge qu'aurait un atome dans une molécule si toutes les liaisons étaient rompues homolitiquement ou hétérolitiquement en fonction des électronégativités des atomes), de demi-équation. Cependant, la notion de nombre d'oxydation n'est pas la plus pertinente pour décrire les réactions d'oxydoréduction : des alcools primaire et secondaire ont des réactivités semblables mais pas le même nombre d'oxydation. Il est plus intéressant de parler de **classes d'oxydation** (figure 1).

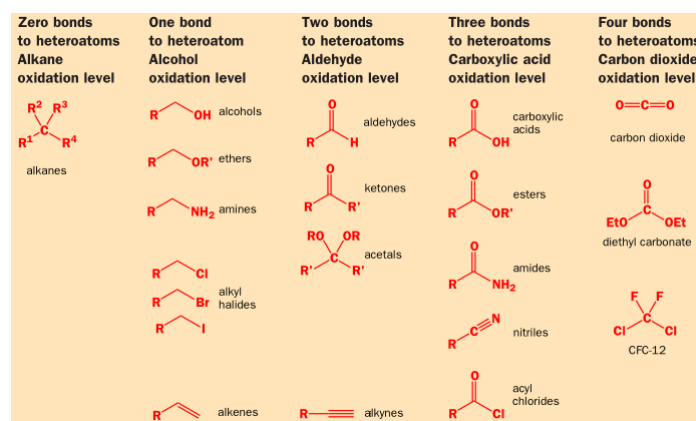


Figure 1 – Les classes d'oxydation du carbone en chimie organique (**Source** : Clayden (p. 37)).

L'oxydoréduction en chimie organique sert à convertir des fonctions, faire de l'aménagement fonctionnel, mais aussi à protéger des fonctions au cours d'une synthèse totale.

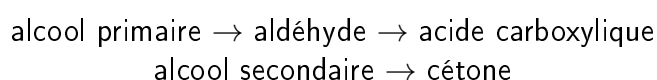
Ce cours utilise comme fil directeur un extrait d'une synthèse totale, celle de la Colombiasine A (Nicolaou, Vol. II, p. 436).

Objectifs – Identifier les réactions d'oxydoréduction dans une synthèse organique.

I - Oxydation et réduction d'alcools et de dérivés carbonylés

A/ Oxydation des alcools

Les alcools primaires et secondaires peuvent être oxydés selon le schéma de principe suivant :



Remarque – Les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés.

Historiquement, les oxydations des alcools se faisaient à partir de dérivés chromés.

Réactif de Jones : $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, qui réagit sous forme hydratée H_2CrO_4 .

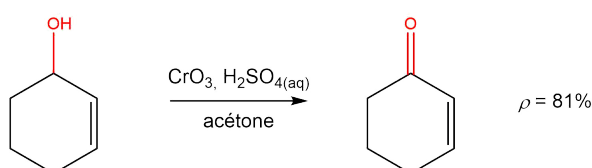
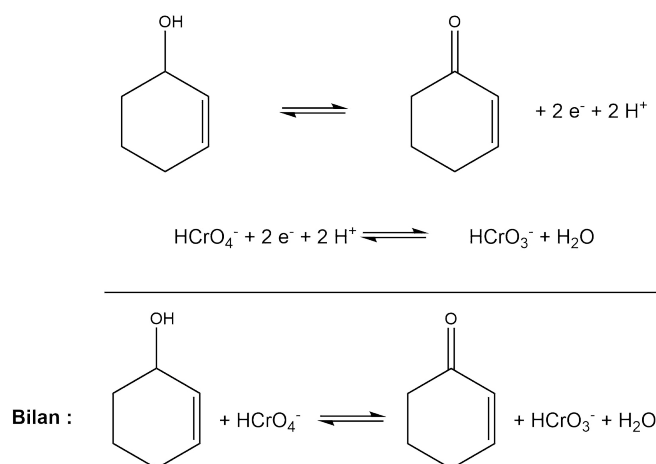


Figure 2 – Oxydation d'un alcool secondaire par le réactif de Jones (**Source** : Drouin (p. 409)).

Les demi-équations sont les suivantes :



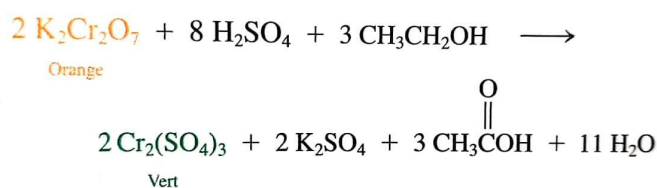
Les demi-équations permettent bien de visualiser un transfert d'électrons : la fonction alcool est bien oxydée.

Remarque – Le mécanisme est proposé dans le Kürti (p. 228).

Le réactif de Jones est utilisé dans les éthylotests sous forme $K_2Cr_2O_7$ pour déterminer si une personne a consommé trop d'alcool pour pouvoir conduire. En effet, K_2CrO_3 est de couleur orange. Si l'on souffle dans l'éthylotest et que l'on a consommé de l'alcool, l'éthanol contenu dans notre souffle est oxydé en acide éthanoïque et le réactif de Jones est réduit en $Cr_2(SO_4)_3$, qui est un composé vert. On peut ainsi avoir une idée de la concentration en alcool présente dans le souffle d'une personne si l'éthylotest est étalonné.



(a) Ethylotest positif (Source : autoplus).



(b) Oxydation de l'éthanol par le réactif de Jones (Source : Vollhardt (p. 302)).

Figure 3 – Fonctionnement d'un éthylotest.

Problème : On observe que l'éthanol est oxydé jusqu'à l'acide éthanoïque. Cela est dû à la présence d'eau, qui hydrate l'aldéhyde intermédiaire et permet une seconde oxydation vers l'acide carboxylique. Comment arrêter l'oxydation à l'aldéhyde en partant d'un alcool primaire ?

Réactifs permettant une oxydation ménagée On parle d'oxydation ménagée lorsque l'oxydation d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde. Il existe de nombreux dérivés chromés permettant cette oxydation. On peut citer les réactifs de Sarett ($CrO_3 \cdot (\text{pyr})_2$, pyr : pyridine), de Collins ($CrO_3 \cdot \text{pyr}$, CH_2Cl_2), le PCC (*pyridinium chlorochromate*) et le PDC (*pyridinium dichromate*). Les demi-équations sont semblables à celles écrites pour l'oxydation de Jones.

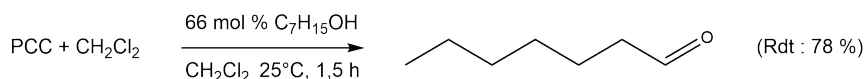


Figure 4 – Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde par le réactif de Sarett (Source : Drouin (p. 409)).

Problème : les dérivés chromés sont très dangereux (cancérogènes) → *Alternatives* : $KMnO_4$, H_2O_2 , $HClO$ (ce dernier étant très oxydant, il est très peu sélectif).

Remarque – En L3, on pourra aborder les oxydations de Swern, avec le réactif de Dess-Martin ou avec le TPAP pour présenter des oxydations ménagées dont le mécanisme est un peu plus compliqué.

B/ Réduction des dérivés carbonylés

On peut également réduire les composés carbonylés, ce qui peut avoir un grand intérêt en synthèse pour continuer la fonctionnalisation d'une chaîne carbonée.

Schéma de principe : "C=O" → "H-C-OH".

On utilise des donneurs d'hydrure, par exemple le tétrahydruroborate de sodium (NaBH₄) ou le tétrahydruroaluminat de lithium (LiAlH₄).

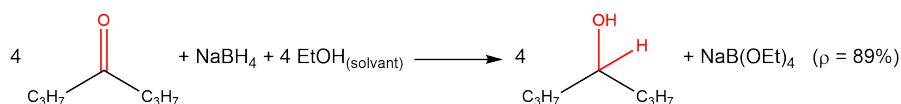


Figure 5 – Réduction d'une cétone par NaBH₄ (Source : Tietze, réaction C1 (p. 51)).

On utilise un solvant protique car le mécanisme fait intervenir le solvant.

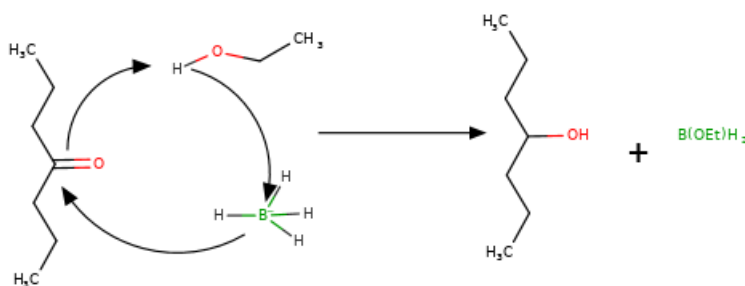


Figure 6 – Mécanisme de la réduction d'une cétone par NaBH₄

Le mécanisme est concerté, avec un état de transition cyclique à 6 centres.

Comparaison NaBH₄/LiAlH₄ : NaBH₄ est chimiosélectif des cétones et des aldéhydes. LiAlH₄ réduit également des acides carboxyliques, des esters et des amides (figure 7).

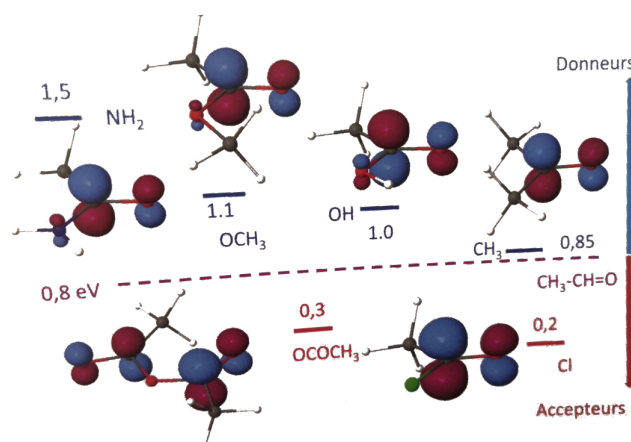


Figure 7 – Diagramme orbitalaire représentant les BV de dérivés d'acides et carbonylés (Source : Chaquin (p. 229)).

Le caractère donneur en alpha de la liaison C=O augmente l'énergie des BV. NaBH₄ ne peut pas tout réduire car les BV des acides carboxyliques, esters et amides sont trop hautes en énergie. LiAlH₄ peut les réduire car Li⁺ effectue une assistance électrophile qui abaisse les BV des composés à réduire.

Remarque – Un exemple de réduction chimiosélective d'une cétone dans le Martinand-Lurin et Grüber, Martinand-Lurin et Grüber, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique (p. 247) (p. 247).

II - Oxydation et réduction des alcènes

A/ Oxydation de Lémieux-Johnson

On rompt une double liaison C=C pour former deux aldéhydes, en passant par un intermédiaire diol. On parle de **coupure oxydante**.

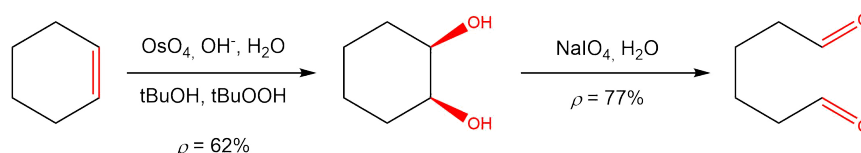


Figure 8 – Réaction de Lémieux-Johnson (**Source** : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* (p. 1133-1134)).

Etape 1 : OsO₄ joue le rôle de catalyseur, tBuOOH celui de **cooxydant** (oxydant qui régénère le catalyseur, ajouté en proportions stœchiométriques). Le solvant est un mélange de tBuOH et de H₂O. Le rendement de cette étape est $\eta_1 = 62\%$.

Etape 2 : coupure oxydante par NaIO₄, $\eta_2 = 77\%$.

⇒ Pourquoi utilise-t-on OsO₄ en quantités catalytiques ?

Car il est cher et toxique. On peut le régénérer à l'aide d'un cooxydant, ici tBuOOH.

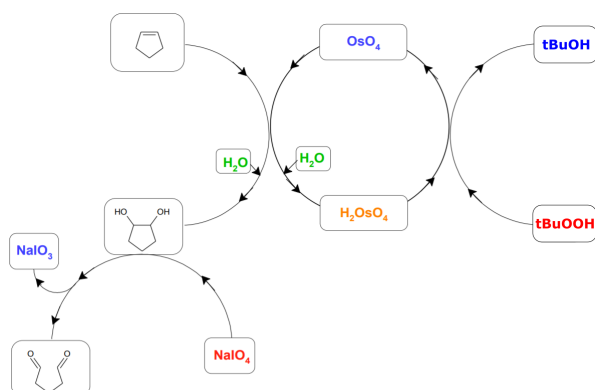


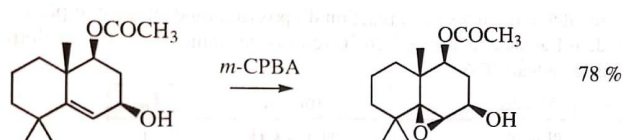
Figure 9 – Cycle catalytique de l'oxydation de Lémieux-Johnson (**Source** : http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/DOCCO_PC3_redoxenchimie.pdf).

On remarquera que l'on peut arrêter la réaction à la formation du diol si l'on n'ajoute pas de periodate de sodium. A l'inverse, si l'on veut effectuer la coupure oxydante, on peut mettre deux équivalents de NaIO_4 au lieu d'un équivalent de tBuOOH et d'un équivalent de NaIO_4 . En effet, le periodate peut également servir de cooxydant pour régénérer le tétraoxyde d'osmium.

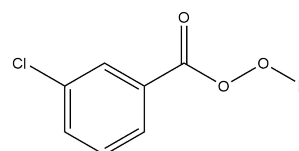
B/ Oxydation par un peracide

| **Biblio** – Fosset, *Chimie tout-en-un PC* (p. 708).

L'addition d'un peracide sur un alcène conduit à la formation d'un époxyde. On peut l'ouvrir par ajout d'un nucléophile, par exemple OH^- , pour obtenir un diol.

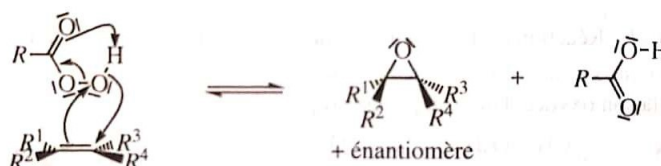


(a) Epoxydation d'un alcène (**Source** : Fosset PC (p. 709)).

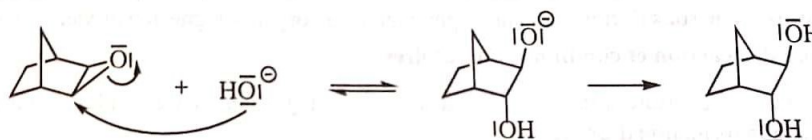


(b) Structure de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA).

La stéréosélectivité syn se comprend grâce au mécanisme de la réaction. L'addition se fait sur la face la moins encombrée de l'alcène.



L'ouverture de l'époxyde conduit à l'inverse à une stéréosélectivité anti, à l'inverse de la 1^{re} étape de la réaction de Lémieux-Johnson. En effet, l'ouverture est analogue à une substitution nucléophile d'ordre 2.



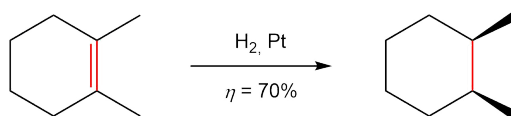
On peut continuer à fonctionnaliser les chaînes carbonées de cette manière. Mais parfois on veut les rendre moins réactives.

C/ Réduction des alcènes

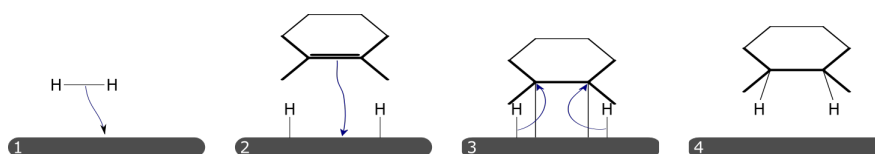
| **Biblio** – Fosset, *Chimie tout-en-un PC* (p. 703).

Schéma de principe : "C=C" → "C-C"

On apporte des hydrogènes dans le milieu via du dihydrogène imprégné sur un catalyseur hétérogène (contrairement à ceux qu'on a vu précédemment qui étaient homogènes). Cette réaction est appelée **hydrogénation**.



Généralement, il y a très peu de réactions parasites, et une grande sélectivité pour le composé syn.



Mécanisme

1. physisorption puis chimisorption de H₂ à la surface du catalyseur ;
2. physisorption puis chimisorption de l'alcène ;
3. synaddition de H₂ sur l'alcène : réduction de l'alcène en alcane ;
4. désorption de l'alcane et diffusion hors du catalyseur.

Conclusion

Ce cours a permis d'agréments notre boîte à outils des réactions de chimie organique. On a ainsi découvert un grand pan de l'interconversion de fonctions. Si on revient à la synthèse de la colombiasine A (figure 10), on peut reconnaître une grande partie des étapes : la réduction d'une cétone par NaBH₄, l'oxydation d'un alcène terminal en aldéhyde par une réaction de Lémieux-Johnson et enfin l'oxydation d'un alcool en aldéhyde par le réactif de Sarett (PCC).

Une réaction de la suite de réactions ressemble à une réaction d'oxydoréduction, mais ce n'en est pas une. Il s'agit de l'hydroboration d'un alcène, qui valut à Brown un Prix Nobel de chimie en 1979. Elle sera traitée dans le cours sur les alcènes "Oxydoréduction en chimie organique".

Le cours "Groupements protecteurs en chimie organique" présente d'autres formes d'interconversion de fonctions et clôturé le cours de chimie organique, puisqu'il permet de prendre du recul sur tout ce qui a été acquis en L1 et en L2

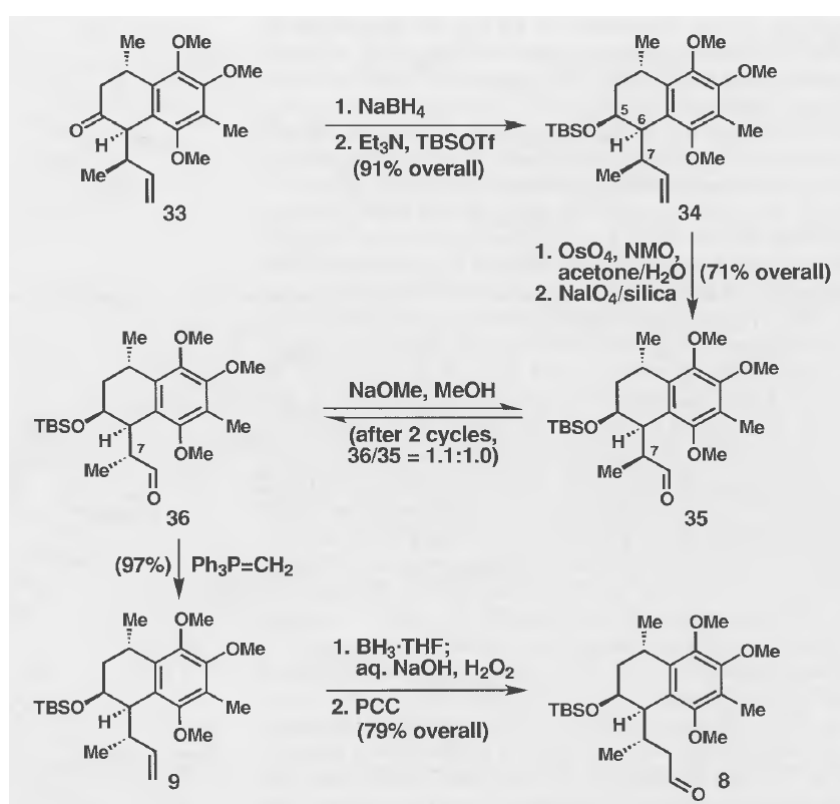


Figure 10 – Extrait de la synthèse de la colombiasine A (Source : Nicolaou (p. 436)).