

Cours S2PC.6 : Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Nombre d'oxydation du carbone dans quelques groupes caractéristiques

| | | | | |
|-----------------|----------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| fonction | éthène | alcool I ^{aire} | alcool II ^{aire} | alcool III ^{aire} |
| n.o.(C) | - II | - I | 0 | +I |
| fonction | éthan-1,2-diol | aldéhyde | cétone | acide carboxylique |
| n.o.(C) | - I | + I | +II | + III |

Du groupe hydroxyle au groupe carbonyle ou carboxyle

Oxydation des alcools selon leur classe

Réactifs usuels impliquant des éléments de transition

Les oxydants les plus classiques sont ceux qui impliquent des dérivés oxygénés de métaux de transition, par exemple :

- Les dérivés du Cr (VI) sont souvent utilisés, par exemple les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide sont des oxydants puissants qui peuvent être utilisés $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ (orange)}/\text{Cr}^{3+} \text{ (vert)}) = 1,33 \text{ V}$. Malheureusement, leur toxicité limite leur emploi.
- Les ions permanganate MnO_4^- : $E^\circ(\text{MnO}_4^- \text{ (violet)}/\text{Mn}^{2+} \text{ (incolore)}) = 1,51 \text{ V}$ sont utilisables mais ils sont peu chemiosélectifs et oxydent facilement d'autres fonctions.

Réactivités comparées des alcools

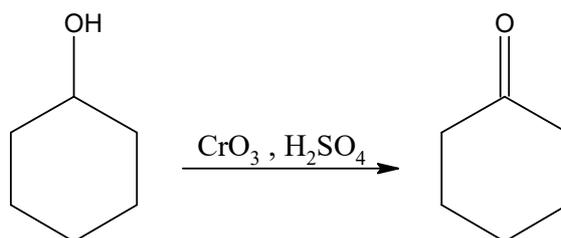
Les différences de comportement des alcools vis-à-vis de l'oxydation sont très nettes suivant la classe à laquelle ils appartiennent. La présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome fonctionnel est indispensable pour que l'alcool soit oxydé. Les alcools tertiaires, ne sont donc pas oxydables.

| Classe de ROH | primaire | secondaire | tertiaire |
|----------------------------|-----------------------------------|------------|-----------|
| Produit d'oxydation | aldéhyde et/ou acide carboxylique | cétone | - |

Alcools secondaires

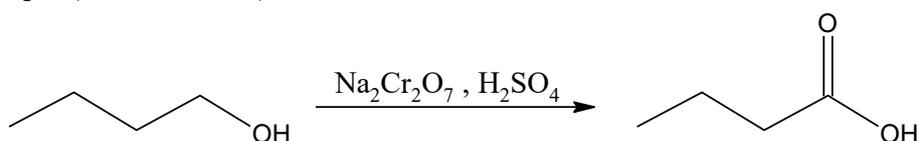
L'oxydation des alcools secondaires conduit aux cétones. Le réactif de Jones est un réactif souvent employé, on dissout CrO_3 (s) dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré.

Ainsi, le cyclohexanol est aisément oxydé en cyclohexanone par le réactif de Jones :



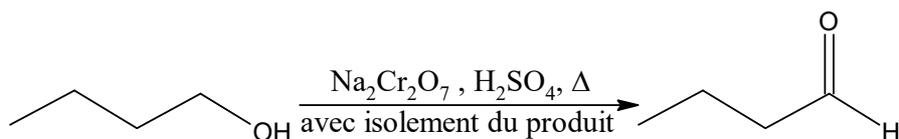
Alcools primaires

L'oxydation d'un alcool primaire conduit, dans un premier temps, à un aldéhyde ($E^\circ = + 0,22 \text{ V}$). Mais les aldéhydes étant des réducteurs forts, ils peuvent être oxydés par des oxydants doux en acide carboxylique ($E^\circ = - 0,18 \text{ V}$) :



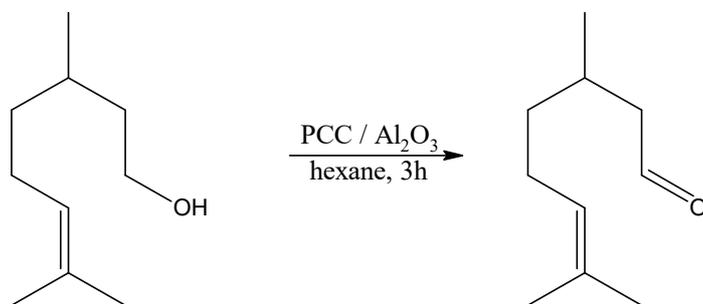
Pour s'arrêter à la fonction aldéhyde, il faut donc prendre des précautions spéciales. Un certain nombre de techniques sont utilisables :

- Les aldéhydes sont généralement plus volatils que les alcools parents, car ils ne forment pas de liaison hydrogène. Il est parfois possible de distiller l'aldéhyde au fur et à mesure de sa formation, ce qui a pour effet de supprimer le contact avec l'oxydant. On peut ainsi préparer le butanal par oxydation du butan-1-ol avec $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence d'acide sulfurique. Le rendement n'est cependant pas très bon.
- Une autre technique d'isolement peut être utilisée. La méthode consiste à utiliser deux phases non miscibles : par exemple eau et pentane. Au fur et à mesure de sa formation, le butanal plus soluble dans le pentane que dans l'eau est extrait du milieu aqueux ce qui, là encore, évite le contact avec le réactif d'oxydation seulement soluble dans l'eau.



- L'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation des aldéhydes montre que celle-ci passe par la formation d'un ester chromique qui implique l'hydrate du carbonyle $\text{RCH}(\text{OH})_2$ (composé d'addition nucléophile entre le carbonyle et l'eau). L'idée est d'éviter la formation de cet hydrate en opérant en absence d'eau en utilisant un solvant organique anhydre (dichlorométhane CH_2Cl_2).

Le chlorochromate de pyridinium (PyrH^+ , ClCrO_3^-) (PCC) sur alumine ou le dichromate de pyridinium (2PyrH^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (PDC) sont des réactifs de choix dans de telles oxydations.

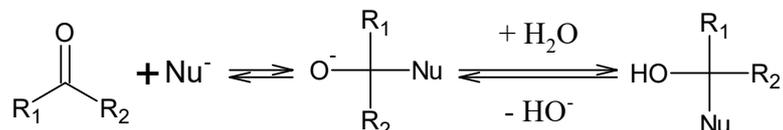


- Pour conclure :**
- $\text{ROH} (\text{II}^{\text{aire}}) \Rightarrow$ cétone (dans H_2O avec $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4) ;
 - $\text{ROH} (\text{I}^{\text{aire}}) \Rightarrow$ acide carboxylique (dans H_2O avec $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4) ;
 - $\text{ROH} (\text{I}^{\text{aire}}) \Rightarrow$ aldéhyde (dans CH_2Cl_2 avec PCC/ Al_2O_3 ou PDC).

Réduction des composés carbonylés en alcool

Addition nucléophile

Le carbone électrophile de la fonction carbonyle peut subir des additions nucléophiles comme nous l'avons envisagé lors de l'addition d'un organomagnésien mixte RMgX . Généralement les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones et avec de bon nucléophile la réaction peut se faire directement :



Addition nucléophile des hydrures

L'ion hydruure contient l'élément hydrogène au degré d'oxydation (-I). C'est donc un réducteur potentiel de fonctions insaturées. Les hydrures alcalins LiH , NaH , KH sont connus depuis longtemps. Cependant ces composés ne sont guère utilisables comme réducteurs, car ce sont des bases très fortes et l'ion H^- n'y manifeste pas de propriété nucléophile.

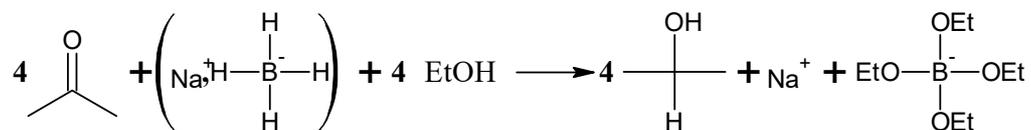
En revanche dans les complexes d'hydrures d'aluminium LiAlH_4 ou de bore NaBH_4 , l'hydrogène est lié par une liaison covalente polarisée au métal. Ce sont des réactifs gros et polarisables, permettent de transférer l'ion H^- vers un substrat insaturé en exaltant sa capacité nucléophile.

Un hydruure sélectif : le tétraborohydruure de sodium NaBH_4

Le tétraborohydruure de sodium NaBH_4 (Na^+ , BH_4^-) est beaucoup moins réactif que LiAlH_4 (la liaison B-H est plus forte que la liaison Al-H), il est donc beaucoup plus chemiosélectif.

De plus, à la différence de LiAlH_4 , il réagit très lentement avec l'eau et il est compatible avec les autres solvants protiques que l'on peut donc utiliser lors de la réduction.

La transformation peut se faire en une seule étape en utilisant un excès de NaBH_4 , à -78°C , dans des mélanges de solvants tels que l'éthanol (ou le méthanol) avec le dichlorométhane CH_2Cl_2 .

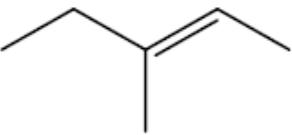
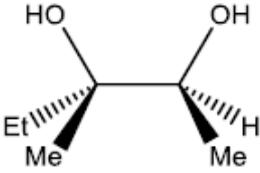
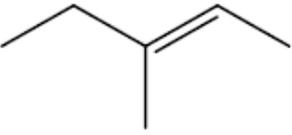
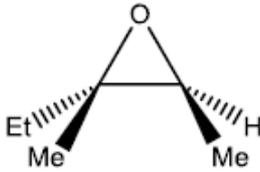
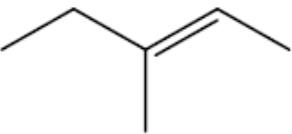
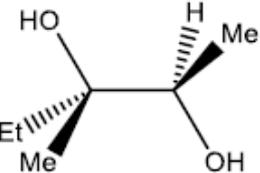
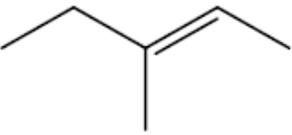
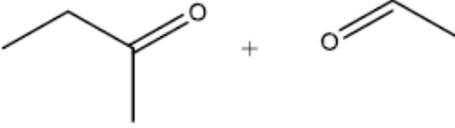
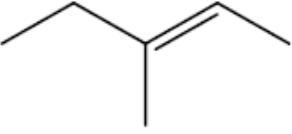
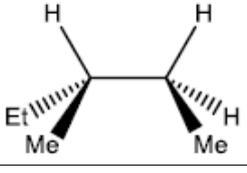
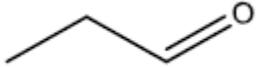
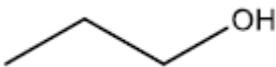
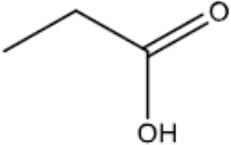
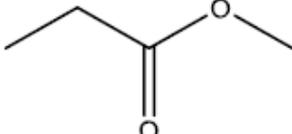
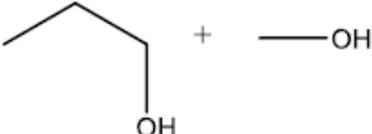
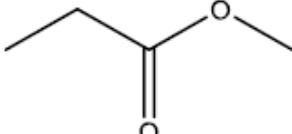
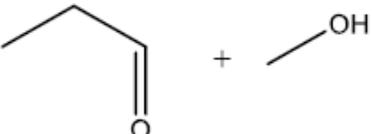


À cause de sa moins grande réactivité, il offre l'avantage d'une bien plus grande sélectivité. Il ne réagit pas avec les dérivés d'acide carboxylique sauf les chlorures d'acyles (RCOCl).

En général, un certain type de groupement carbonyle peut être réduit sélectivement en présence d'un autre groupe carbonyle d'une catégorie moins réactive. L'ordre de réactivité est le suivant :



Autres réactions d'oxydoréduction (réactiothèque)

| Réactif | Conditions opératoires (type de réaction) | Produit(s) |
|---|--|---|
|  | $\text{OsO}_{4\text{cat}}, \text{H}_2\text{O}_2$ Syn-dihydroxylation (oxydation ménagée) |  + énan. |
|  | $m\text{CPBA} (\text{RCO}_3\text{H}), \text{NaHCO}_3$ (pour éviter le milieu acide) (époxydation, oxydation) |  + énan. |
|  | 1. $m\text{CPBA} (\text{RCO}_3\text{H})$ 2. $\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-$ Anti-dihydroxylation (oxydation en époxyde puis ouverture de l'époxyde par la base) |  + énan. |
|  | $\text{OsO}_{4\text{cat}}, \text{NaIO}_4$ Coupure oxydante de Lemieux-Johnson |  |
|  | $\text{H}_2, 1 \text{ bar}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ Catalyse Pd/C, Ni, Pt ou catalyse homogène Dihydrogénation |  + énan. |
|  | 1. LiAlH_4 (source de H^-), Et_2O 2. $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ (Réduction) |  |
|  | $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$ (Réduction) |  |
|  | $\text{KMnO}_4, \text{H}^+$ Ou CrO_3, H^+ (Oxydation) |  |
|  | 1. $\text{LiAlH}_4, \text{Et}_2\text{O}$ 2. $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ (Réduction) |  |
|  | 1. DIBAL-H (un seul H nucléophile, $-78 \text{ }^\circ\text{C}$) 2. $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ (Réduction avec arrêt à l'aldéhyde) |  |