

# Chapitre O6 : Oxydoréduction en chimie organique

## Table des matières

<b>I</b>	<b>Généralités</b>	2
I.1	Retour sur les degrés d'oxydation	2
I.2	Classes de fonction	3
I.3	Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique?	4
<b>II</b>	<b>Oxydations des alcools</b>	4
II.1	Étude des possibilités	4
II.2	Oxydation totale	5
a)	Cas des alcools primaires	5
b)	Cas des alcools secondaires	6
II.3	Oxydation ménagée	6
a)	Cas des alcools primaires	6
b)	Cas des alcools secondaires	7
II.4	Influence de l'eau	7
II.5	Suivi spectroscopique	8
<b>III</b>	<b>Réduction des carbonyles par les hydrures de bore</b>	8
III.1	Bilan	8
III.2	Mécanisme	9
III.3	Sélectivités	10

## Introduction

En chimie organique, on a vu qu'il était important d'être capable de réaliser des interconversions de fonction, c'est-à-dire de transformer une fonction chimique en une autre afin de bénéficier d'une réactivité différente. De nombreuses interconversions de fonctions ont déjà été vues, notamment dans le cadre de l'activation ou de la protection. On peut de plus utiliser un type de réaction encore non étudié en chimie organique : les réactions d'oxydo-réduction. En effet, il est possible d'oxyder ou de réduire en chimie organique. Cependant, la philosophie est différente de celle en solution aqueuse.

## I Généralités

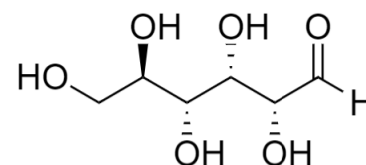
### I.1 Retour sur les degrés d'oxydation

Rappelons tout d'abord que l'outil essentiel afin d'appréhender les réactions d'oxydo-réduction est le degré d'oxydation. En effet, on sait qu'une oxydation s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation et inversement pour la réduction. Il est donc aisé de reconnaître l'une ou l'autre. Cependant, en chimie organique, les molécules possèdent de nombreux atomes et donc il est compliqué de gérer tous les atomes à la fois. En particulier, les atomes de carbone d'une molécule peuvent avoir des degrés d'oxydation différents.

#### Exemple

Essayons sur le glucose ci-dessous :

On rappelle que le carbone est légèrement plus électronégatif que l'hydrogène, et l'est moins que l'oxygène. On peut donc déterminer les degrés d'oxydation des carbones, en les numérotant selon la nomenclature officielle. On a donc :



**C<sub>1</sub>** : Il est doublement lié à un oxygène (+II), lié à un hydrogène (-I) et lié à un carbone (0). Globalement, il est +I.

**C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>** : Ils sont liés à un oxygène (+I), à un hydrogène (-I) et deux carbones (0). Globalement, ils sont 0.

**C<sub>6</sub>** : Il est lié à deux hydrogènes (-II), à un oxygène (+I) et un carbone (0). Il est donc globalement -I.

On voit donc qu'il existe au sein de cette molécule pas moins de trois degrés d'oxydation différents pour les carbones. C'est pourquoi le degré d'oxydation des carbones est un outil peu adapté à la compréhension des réactions.

#### Propriété

En chimie organique, on étudiera l'oxydation ou la réduction de fonction chimique et non pas d'élément ou de molécule.

#### Remarques

- On dira alors que la fonction alcool a été oxydée en aldéhyde ou encore que la fonction alcène a été réduite en alcane.
- Par abus de langage, il est courant de dire que telle molécule a été oxydée plutôt que de spécifier la fonction de la molécule qui s'est fait oxyder. Il s'agit néanmoins d'une imprécision qui pourrait être source d'ambiguïté.
- Une fonction chimique peut être associée à plusieurs carbones (epoxyde, alcène...) et c'est alors encore plus compliqué de se fonder sur le degré d'oxydation d'un atome de carbone !

## I.2 Classes de fonction

Les notions d'oxydation et de réduction sont associées à des transferts d'électrons. Ces transferts ont lieu entre les molécules sans que jamais aucun électron ne se retrouve seul en solution. Il est plus facile d'observer les conséquences de ces transferts d'électrons ce qui nous pousse à étendre les définitions d'oxydation et de réduction.

### Définition: Oxydation et réduction

On définit une oxydation en chimie organique comme :

- La diminution du nombre de liaisons C-H.
- L'augmentation du nombre de liaisons C-A avec des atomes A plus électronégatifs que le carbone.

Pour la réduction, c'est l'inverse.

### Exemples

- La transformation de l'éthane en éthène est une oxydation car deux liaisons C-H ont été détruites.
- La transformation du benzaldéhyde en acide benzoïque est une oxydation car il y a une liaison avec un oxygène en plus.
- La transformation du benzène en cyclohexane en présence de dihydrogène est une réduction.
- La transformation d'une cétone en alcool est une réduction.

### Remarque

Il existe bien entendu des réactions en chimie organique qui ne sont ni des oxydations ni des réductions :

- La substitution d'un alcool par un halogène n'est ni une oxydation ni une réduction.
- La transformation d'un cyanure en acide carboxylique n'est ni une oxydation ni une réduction.
- L'hydratation d'un alcène n'est ni une oxydation ni une réduction.

A partir de ces définitions, il est alors possible de définir des classes de fonction chimique selon le nombre de liaisons entre le carbone fonctionnel et des hétéroatomes.

### Définition: Les classes de fonction

On définit alors des classes de fonction selon leur état d'oxydation :

0	I	II	III	IV
Alcanes	Alcool	Aldéhydes	Amide	CO <sub>2</sub>
	Dérivé halogéné	Cétone	Acides carboxyliques	CCl <sub>4</sub>
	Alcène	Alcyne	Ester	
	Amine	Acétal/Cétal	Nitrile	
		Epoxyde	Halogénure d'acyle	

On peut alors plus simplement identifier une oxydation ou une réduction selon la propriété suivante.

### Propriétés

- Une oxydation est caractérisée par une augmentation de la classe de fonction, c'est-à-dire se déplacer vers la droite dans le tableau.
- Une réduction est caractérisée par une réduction de la classe de fonction, c'est-à-dire se déplacer vers la gauche dans le tableau.

- Une interconversion de fonction qui ne modifie pas la classe de fonction n'est ni une oxydation ni une réduction.

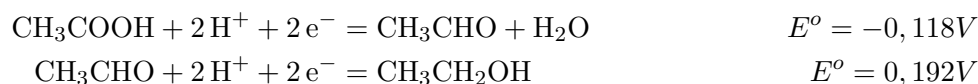
### Exemples

- On peut oxyder un alcool en aldéhyde ou acide carboxylique.
- On peut réduire un nitrile en alcool.
- On peut déshydrater un alcool en alcène mais ce n'est pas une oxydation ni une réduction.

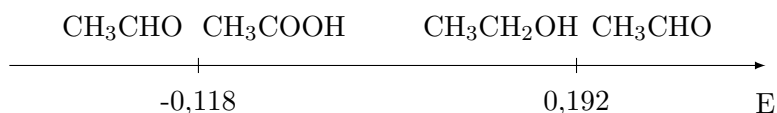
✎ Pour s'entraîner: Exercices 1, 2, 3

## I.3 Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique ?

Considérons les données suivantes couples suivants associés à leur demi-équation et leur potentiel standard :



Traçons le domaine de prédominance superposé de ces deux couples :



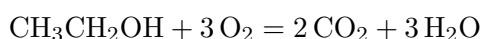
On constate donc que CH<sub>3</sub>CHO n'est a priori pas stable en solution et devrait subir la dismutation suivante :



Or on observe dans la réalité que l'éthanal est stable en solution. On en conclut donc que la dismutation est bloquée cinétiquement.

### Remarque

Heureusement que les réaction d'oxydo-réduction sont bloquées cinétiquement sinon pouf, on partirait tous en fumée (du CO<sub>2</sub> et de l'eau plus précisément)! Voici par exemple la combustion de l'éthanol :



## II Oxydations des alcools

✎ Pour s'entraîner: Exercice 4

### II.1 Étude des possibilités

En effet, oxyder une fonction c'est retirer des hydrogènes et/ou établir des liaisons avec des hétéroatomes. Selon le nombre d'hydrogènes présents sur le carbone fonctionnel, on peut plus ou moins oxyder l'alcool.

Classe	Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
Formule	RCH <sub>2</sub> OH	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CHOH	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> COH
H disponibles	2	1	0
Produit de 1 <sup>re</sup> oxydation	Aldehyde	Cetone	x
Produit de 2 <sup>e</sup> oxydation	Acide carboxylique	x	x

## Propriété

- Un alcool tertiaire ne peut pas être oxydé sans casser des liaisons C-C.
- Un alcool secondaire peut être oxydé en cétone.
- Un alcool primaire peut :
  - être oxydé en aldéhyde. C'est une **oxydation douce** ou **ménagée**.
  - être oxydé en acide carboxylique. C'est une **oxydation totale**.

## Remarque

Lorsqu'une oxydation est associée à la rupture de liaison C-C, on parle de clivage oxydant. Mais ce n'est pas au programme de 1<sup>ère</sup> année. On ne considère ici que des oxydations sans rupture de liaison C-C.

## II.2 Oxydation totale

## a) Cas des alcools primaires

## Bilan: Oxydation totale d'un alcool primaire

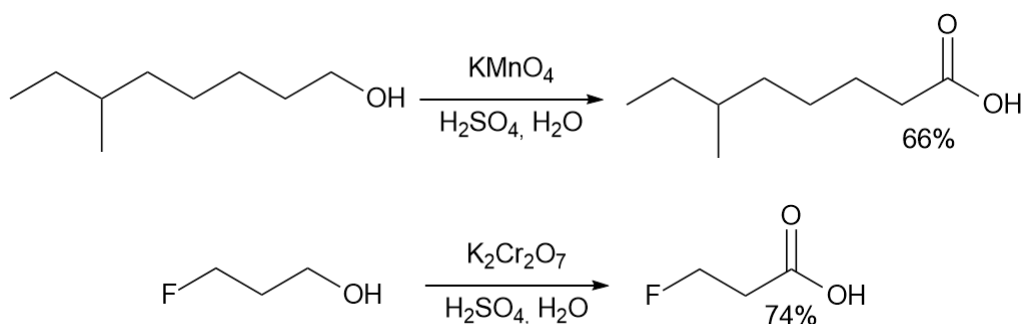


Nom	Oxydant	Solvant	Acide/Base	Forme réduite
Réactif de Jones	CrO <sub>3</sub>	Eau	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup>
Dichromate de sodium	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Eau	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup>
Permanganate de potassium	KMnO <sub>4</sub>	Eau	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mn <sup>3+</sup>

## Remarque

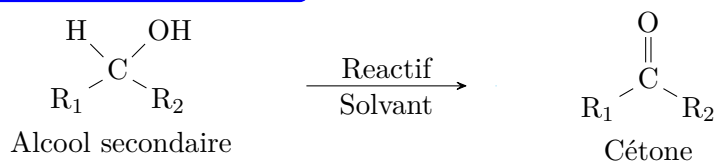
Tous les composés à base de chrome sont toxiques et donc peu utilisés en réalité.

## Exemple



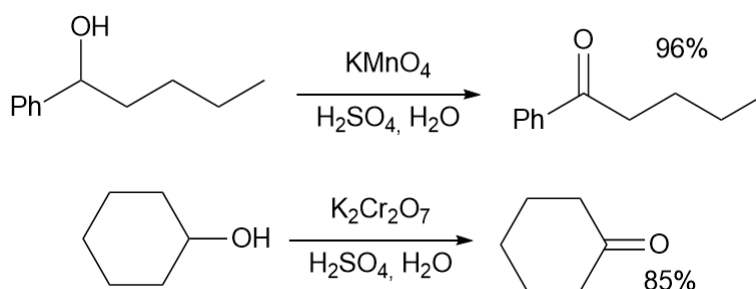
## b) Cas des alcools secondaires

## Bilan: Oxydation des alcools secondaires



On peut utiliser les mêmes réactifs que ceux cités précédemment puisque la réoxydation n'est pas envisageable.

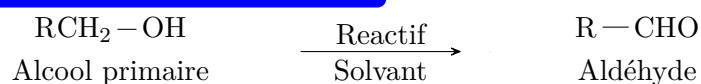
## Exemple



## II.3 Oxydation ménagée

## a) Cas des alcools primaires

## Bilan: Oxydation ménagée des alcools primaires

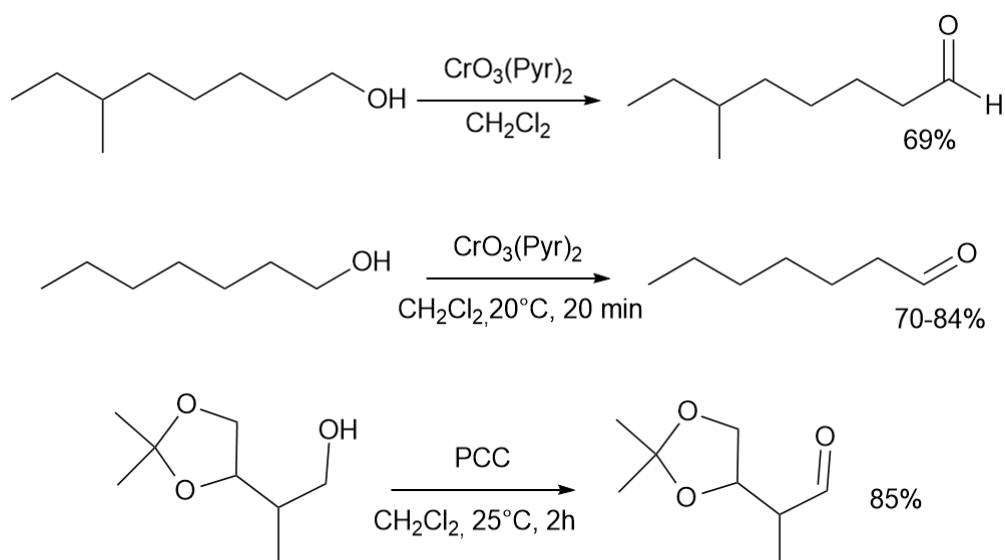


Nom	Oxydant	Solvant	Acide/Base	Forme réduite
Réactif de Sarrett	CrO <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pyridine	Cr <sup>3+</sup>
Pyridinium ChloroChromate (PCC)	CrO <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pyr-H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Pyridinium DiChromate (PDC)	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pyr-H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Cr <sup>3+</sup>

## Remarque

Pour chacun des réactifs cités, il faut être capable de proposer un bilan équilibré avec l'alcool. Pour cela, il faut écrire les demi-équations électroniques des couples impliqués et en déduire le bilan de la réaction.

## Exemple



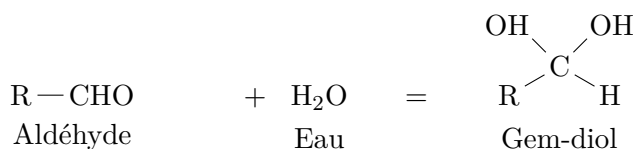
## b) Cas des alcools secondaires

On peut utiliser les mêmes réactifs que ceux cités précédemment.

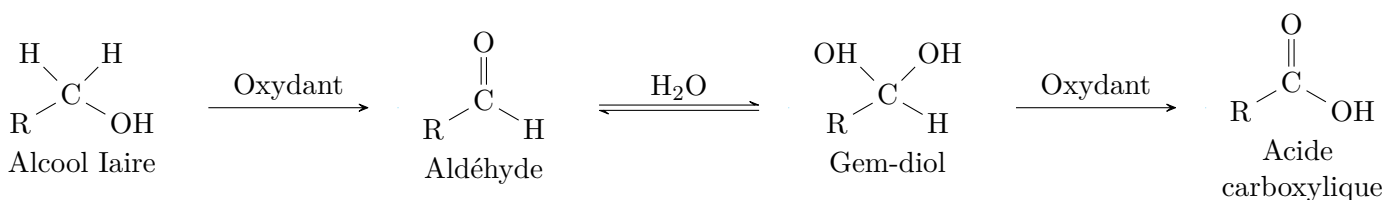
## II.4 Influence de l'eau

Considérons attentivement les réactifs de Sarrett et Jones. Quelle est la différence ? Il s'agit du solvant : l'eau. C'est la présence ou l'absence de ce solvant qui entraîne l'oxydation totale ou non. En effet, les aldéhydes en présence d'eau sont toujours en équilibre avec une forme hydratée : le gem-diol ou diol géminé. Il s'agit d'un diol pour lequel les deux fonctions alcools sont portées par le même carbone.

## Bilan: Equilibre entre carbonyle et gem-diol



On constate donc qu'un des deux alcools du gem-diol peut être oxydé de manière analogue à précédemment afin d'obtenir un acide carboxylique. On en comprend ainsi l'importance de l'eau. De plus, on comprend que les oxydations totales passent par la formation de l'aldéhyde. On peut résumer l'oxydation totale par le bilan suivant :



La formation du gem-diol est une réaction équilibrée et seule une petite partie de l'aldéhyde est convertie en diol géminé. Au contraire, les oxydations sont quantitatives. Donc à un moment donné, seule une petite partie de l'aldéhyde est convertie en gem-diol et peut s'oxyder à nouveau en acide carboxylique de façon quantitative. Ainsi, la deuxième oxydation consomme le diol géminé formé et déplace donc la formation

de ce dernier en sens direct. Au final, tout l'aldéhyde sera transformé en diol géminale puis oxydé, même si l'équilibre de formation du diol géminale est en faveur de l'aldéhyde.

## II.5 Suivi spectroscopique

Lors de l'oxydation des alcools on peut vérifier le produit obtenu et notamment si l'oxydation est ménagée ou totale à l'aide de la spectroscopie RMN ou IR.

**En spectroscopie IR :** La disparition d'un alcool s'accompagne de la disparition d'une bande large entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

- Si on obtient un aldéhyde ou une cétone, on obtient un pic intense vers 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ .
- Si on obtient un acide carboxylique, on obtient un pic intense vers 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  et une bande large vers 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

**En RMN :** Disparition éventuelle d'un singulet élargi lié au H de OH.

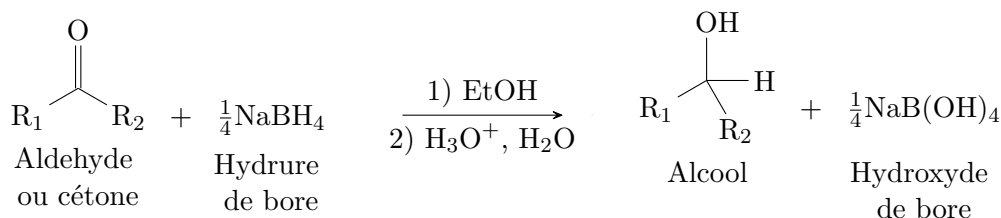
- Si on obtient un aldéhyde, on obtient un signal 9-10 ppm du H de l'aldéhyde.
- Si on obtient un acide carboxylique, on obtient un singulet élargi lié au H de COOH vers 10-12 ppm éventuellement.

## III Réduction des carbonyles par les hydrures de bore

### III.1 Bilan

On peut réduire les composés carbonylés par une voie plus douce et plus sélective en utilisant des hydrures de bore, c'est-à-dire le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) ou de lithium ( $\text{LiBH}_4$ ). Étudions la réactivité de  $\text{BH}_4^-$  : pour la première fois, on peut observer un hydrogène chargé  $\delta^-$  grâce à la polarisation de la liaison H-B. Cela est bien évidemment dû à la différence d'électronégativité entre le bore et l'hydrogène :  $\chi_B < \chi_H$ . C'est pourquoi l'on parle bien d'hydrure de bore.

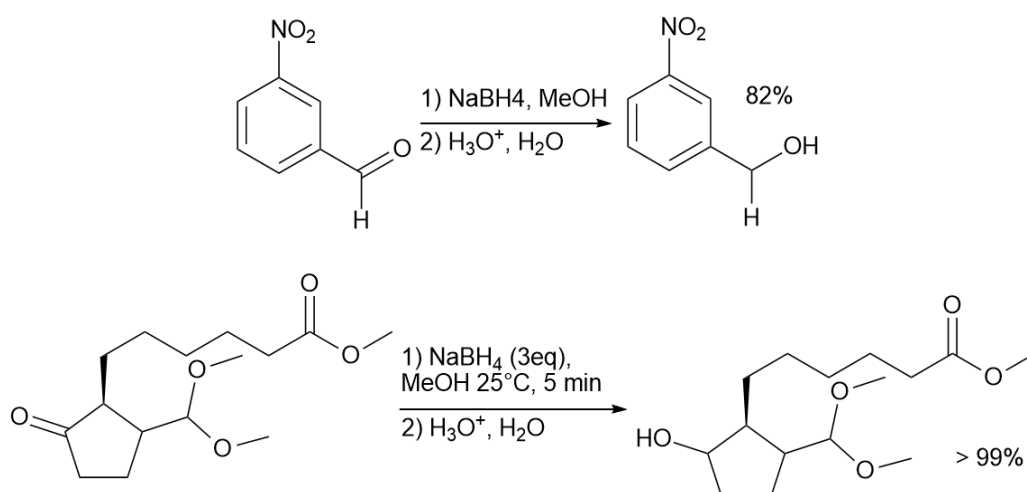
#### Bilan: Réduction par les hydrures de bore



#### Remarques

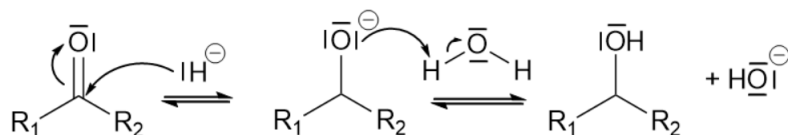
- On notera alors la stœchiométrie de 1 :4. Cela est dû à la présence de 4 hydrogènes sur le bore.
- Le solvant utilisé, méthanol ou éthanol, participe à la réaction en tant que catalyseur mais cela n'est pas détaillé dans le mécanisme ci-après.
- Il existe de nombreux hydrures métalliques :  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{BH}_3$  ou encore  $\text{AlH}_3$ . Ceux-ci ont des réactivités similaires mais peuvent entraîner des chimiosélectivité ou encore des régiosélectivités : certains ne réduisent que les carbonyles, d'autre peuvent également réduire les esters, les acides carboxyliques. En cas de besoin, il faut chercher des indices sur la structure du produit : spectroscopies, formule brute...

## Exemple



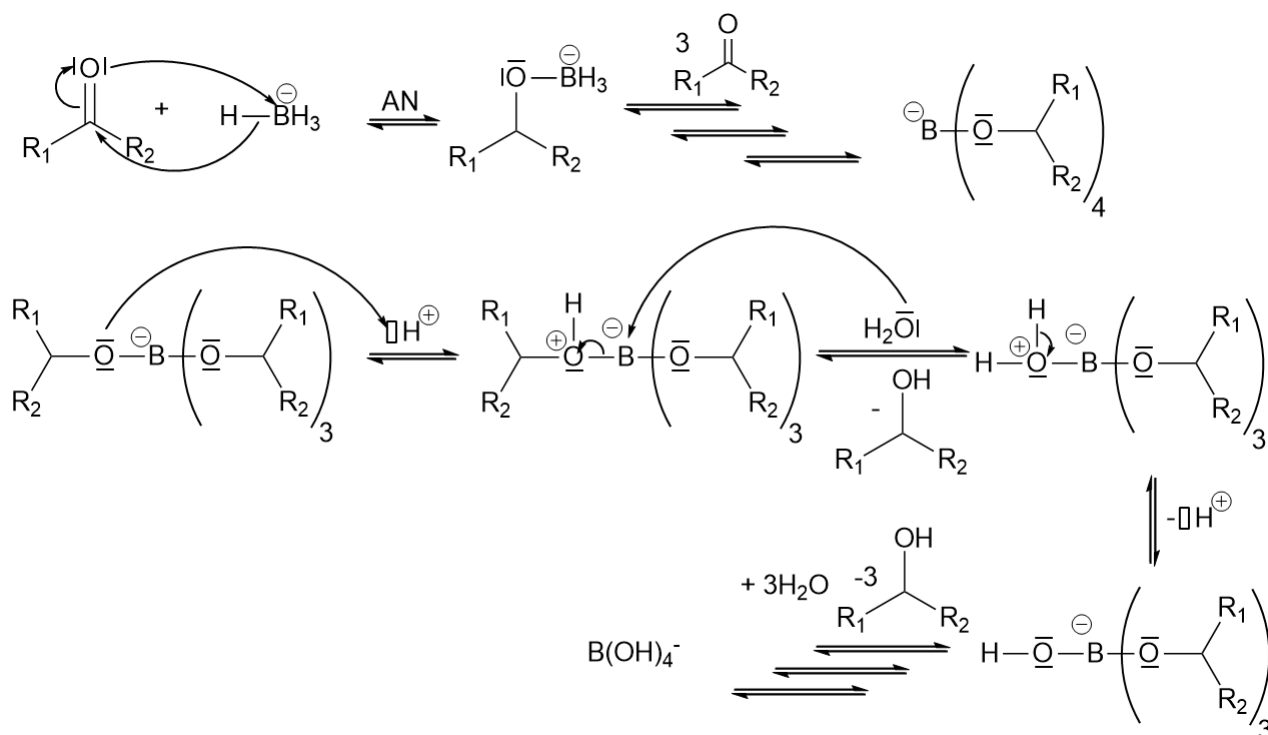
## III.2 Mécanisme

Mécanisme: Réduction par les hydrures de bore



## Remarques

— Cette version simplifiée est celle à connaître. Un mécanisme plus réaliste est le suivant :



- C'est cette deuxième version qui permet de comprendre la stœchiométrie du bilan ainsi que la réactivité accrue des aluminates par rapport aux borates.

### III.3 Sélectivités

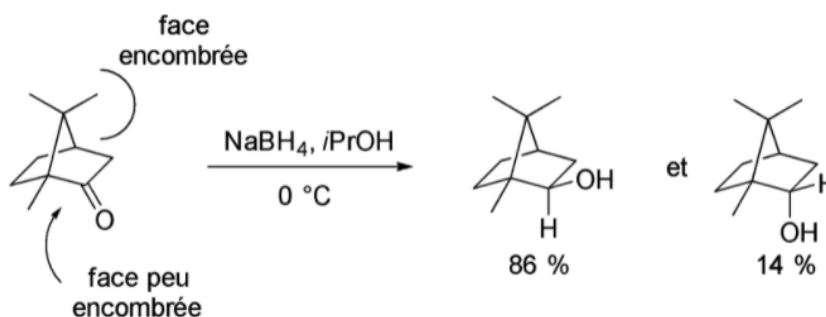
#### Propriété: Sélectivités

**Chimiosélectivité :** Les esters sont plus difficiles à réduire que les aldéhydes ou les cétones. Ainsi,  $\text{NaBH}_4$  ne peut pas réduire les esters. En revanche,  $\text{LiAlH}_4$  réduit aldéhyde, cétone et esters.

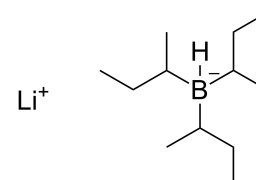
**Régiosélectivité :** Globalement, c'est l'aldéhyde ou la cétone la moins encombrée qui est réduite.

**Stéréosélectivité :** On peut observer de la stéréosélectivité si une des deux faces de l'aldéhyde ou de la cétone est encombrée.

#### Exemple



On peut accentuer cette sélectivité en utilisant des dérivés du bore plus encombrés comme le L-sélectride dont la structure est donnée ci-contre. La sélectivité est alors accentuée jusqu'à obtenir 99,6/0,4.



Cela se justifie par le contrôle cinétique de la réaction. Lors de l'addition il y a deux faces possibles qui vont donner les deux stéréoisomères. Les deux faces ne sont pas encombrées de manière équitable et cette gêne stérique entraîne une déstabilisation de l'approche par la face encombrée. Cette déstabilisation se traduit par une constante cinétique plus grande. Ainsi pour  $\text{NaBH}_4$  et en notant par  $k_{\text{encombre}}$  la constante cinétique par approche sur la face encombrée et par  $k_{\text{libre}}$  la constante cinétique par approche sur la face moins encombrée, on a :

$$\frac{k_{\text{libre}}}{k_{\text{encombre}}} \simeq 6$$

Pour le L-sélectride, on a :

$$\frac{k_{\text{libre}}}{k_{\text{encombre}}} \simeq 249$$