

Chapitre ORG 05

Oxydoréduction en chimie organique

Sommaire

- I. Couples d'oxydoréduction en chimie organique**
 - I.1. Nombre d'oxydation de composés organiques
 - I.2. Couples oxydant/réducteur de composés oxygénés
 - II. Oxydation d'alcools**
 - II.1. Oxydation d'alcools secondaires et tertiaires
 - II.2. Oxydation ménagée d'alcools secondaires et primaires
 - II.3. Oxydation complète d'alcools secondaires et primaires
 - III. Réduction de composés carbonylés**
 - III.1. Analyse de réactivité
 - III.2. Un hydrure masqué : le tétrahydroborate de sodium
 - III.3. Mécanisme réactionnel de réduction
-

Les réactions de chimie organique ont deux principaux objectifs :

- construire des chaînes carbonées,
- obtenir les fonctions chimiques souhaitées.

Pour ce deuxième point, il est nécessaire de savoir comment transformer une fonction en une autre. Une partie de ces transformations correspond à des processus d'oxydoréduction, c'est l'objet de ce chapitre.

I. Couples d'oxydoréduction en chimie organique

I.1. Nombre d'oxydation de composés organiques

Rappel : Le chapitre TRF 05 a introduit le concept de nombre (ou degré) d'oxydation d'un atome dans un édifice moléculaire. Une des deux méthodes pour déterminer le nombre d'oxydation des différents atomes d'une molécule utilisait les structures de Lewis, c'est elle qui sera utilisée dans ce chapitre.

Application 1 Déterminer les nombres d'oxydation des atomes de carbone des molécules suivantes : éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, éthanal, propanal, propanone, acide éthanoïque, acide propanoïque, éthanoate d'éthyle, propanoate d'éthyle, éthanamine, nitroéthane EtNO_2 .

A longueur de chaîne carbonée identique, il est donc possible d'avoir plusieurs molécules avec des nombres d'oxydation différents pour un atome de carbone donné.

Exemple : Ethanol / Ethanal / Acide éthanoïque

On obtient alors des couples d'oxydoréduction.

I.2. Couples oxydant/réducteur de composés oxygénés

L'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène dans l'éthanol possède le nombre d'oxydation 0. L'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène dans l'éthanal possède le nombre d'oxydation +II. L'éthanal est donc l'oxydant d'un couple oxydant/réducteur formé par l'éthanal et l'éthanol. Il est donc possible d'écrire une demi-équation d'oxydoréduction associée à ce couple :



♥ A retenir

L'alcool et le composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) de même chaîne carbonée forment un couple oxydant/réducteur. L'acide carboxylique et l'aldéhyde de même chaîne carbonée forment un couple oxydant/réducteur.

Application 2 Ecrire les demi-équations associées aux couples suivants : propanal / propan-1-ol , propanone / propan-2-ol , acide éthanoïque / éthanal , acide propanoïque / propanal , nitroéthane / éthanamine.

II. Oxydation d'alcools

Extrait du programme : "En synthèse organique, aucun oxydant ou réducteur n'est à connaître mis à part le tétrahydroborate de sodium. Pour autant, il est attendu que les exemples étudiés portent sur des transformations réelles pour lesquelles seront fournies les conditions expérimentales associées, ce afin de développer une bonne culture chimique chez les étudiant·es."

II.1. Classe de l'alcool et produit d'oxydation

Considérons le propan-2-ol. Il s'agit d'un alcool secondaire puisque l'atome de carbone fonctionnel (celui relié à OH) est lié à deux autres atomes de carbone. D'après la partie précédente, le propan-2-ol est le réducteur du couple propanone / propan-2-ol. Il est donc théoriquement possible de former la propanone par oxydation du propan-2-ol.

♥ A retenir

L'oxydation d'alcool secondaire conduit à la formation de cétone.

Application 3 Prévoir le produit d'oxydation du cyclohexanol.

Considérons maintenant le propan-1-ol. Il s'agit d'un alcool primaire puisque l'atome de carbone fonctionnel (celui relié à OH) est lié à un seul autre atome de carbone. D'après la partie précédente, le propan-1-ol est le réducteur du couple propanal / propan-1-ol. Il est donc théoriquement possible de former le propanal par oxydation du propan-1-ol.

Le propanal est lui-même le réducteur du couple acide propanoïque / propanal. Il peut donc être oxydé pour former l'acide propanoïque. Selon les conditions opératoires, l'oxydation d'un alcool primaire conduit donc à l'aldéhyde même chaîne carbonée, ou à l'acide carboxylique correspondant par suroxydation.

♥ A retenir

L'oxydation d'alcool primaire conduit à la formation d'aldéhyde ou d'acide carboxylique selon les conditions opératoires. Dans le cas d'un arrêt à l'aldéhyde le terme d'oxydation ménagée est utilisé.

Application 4 Prévoir le produit d'oxydation ménagée de l'alcool benzylique PhCH_2OH , puis le produit de suroxydation.

Remarque

L'oxydation du méthanol est analogue à l'oxydation des alcools primaires. L'acide méthanoïque obtenu peut néanmoins être suroxydé en dioxyde de carbone selon la demi-équation :



L'oxydation des alcools s'accompagnant de la perte d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone fonctionnel (celui relié à l'oxygène), les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés directement.



A retenir

Les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés.

II.2. Conditions opératoires et sélectivité de l'oxydation

L'oxydant utilisé pour effectuer les transformations décrites précédemment ne peut pas être choisi librement, pour des raisons mécanistiques. Un certain nombre de conditions opératoires ont été développées avec le temps.

Les oxydants usuels sont :

- les composés du chrome au degré d'oxydation + VI, comme CrO_3 , H_2CrO_4 ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
- les composés du manganèse comme l'ion permanganate MnO_4^- et le dioxyde de manganèse MnO_2 ;
- l'ion hypochlorite ClO^- ;
- le diméthylsulfoxyde DMSO H_3CSOCH_3 ;
- le periodinane de Dess-Martin (composé hypervalent de l'iode).

La suroxydation en acide carboxylique pendant l'oxydation d'un alcool primaire est généralement observée lorsque le milieu réactionnel contient de l'eau. Des conditions anhydres ont été développées pour s'arrêter à l'aldéhyde.



Complément

Une explication mécanistique : en présence d'eau l'aldéhyde est en équilibre avec le diol géminé correspondant, dont un des groupes OH est oxydé pour conduire à l'acide carboxylique.



A retenir

Diverses conditions opératoires permettent d'oxyder des alcools, dont certaines pour effectuer une oxydation ménagée des alcools primaires, sans suroxydation en acide carboxylique.

Application 5 Calculer le nombre d'oxydation du manganèse, du chlore et du soufre dans les espèces précédentes, et dans Mn^{2+} , Cl^- et H_3CSCH_3 .

Dans le cas de l'oxydation d'un alcool primaire il est nécessaire de confirmer expérimentalement si le produit obtenu est l'aldéhyde ou l'acide carboxylique, même dans le cas de l'utilisation de réactifs connus pour leur sélectivité. L'analyse spectroscopique permet de distinguer l'aldéhyde de l'acide carboxylique :

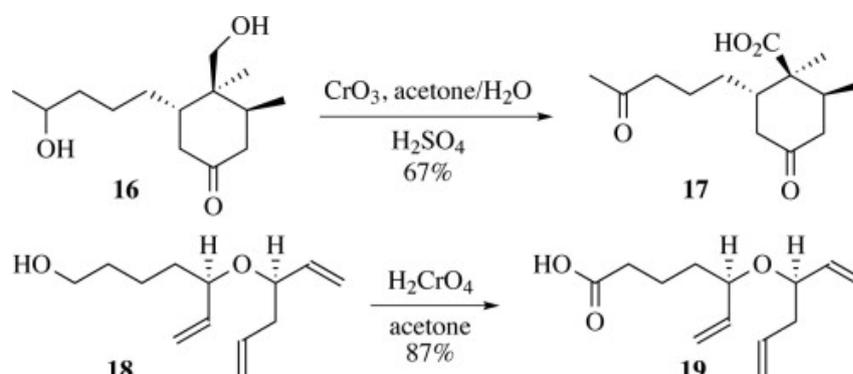
- en spectroscopie infrarouge, l'acide carboxylique possède un signal vers 3200 cm^{-1} associé à la vibration d'élongation de la liaison simple oxygène-hydrogène (en plus du signal vers 1700 cm^{-1} associé à la vibration d'élongation de la liaison double carbone-oxygène, comme pour l'aldéhyde).
- en spectroscopie de RMN du proton, l'aldéhyde possède un signal vers 9 à 10 ppm pour l'atome d'hydrogène fonctionnel, alors que celui de l'acide carboxylique apparaît généralement vers 11 à 12 ppm.

♥ A retenir

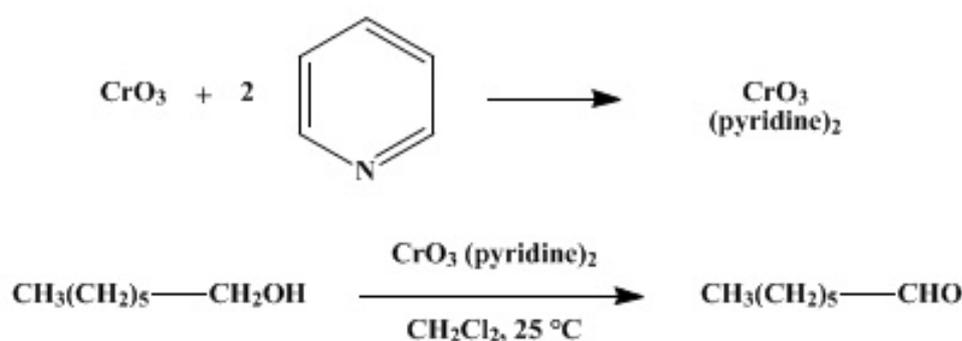
L'analyse spectroscopique (IR, RMN ^1H) permet d'identifier la nature du produit obtenu (aldéhyde ou acide carboxylique) dans le cas de l'oxydation d'un alcool primaire.

Quelques exemples de réactifs classiques :

- Conditions de Jones : CrO_3 , H_2SO_4 , acétone ¹



- Conditions de Collins : CrO_3 , pyridine (notée py), dichlorométhane CH_2Cl_2 (DCM) ²



1. **16 à 17** issu de Damtew Demeke, Craig J Forsyth, *Total synthesis of (±)-dysidiolide* *Tetrahedron* **2002** *58* (32), 6531-6544; **18 à 19** issu de Michael T. Crimmins and Grace S. Vanier, *Enantioselective Total Synthesis of (+)-SCH 351448* *Organic Letters* **2006** *8* (13), 2887-2890.

2. J. C. Collins, W.W. Hess *Aldehydes from Primary Alcohols by Oxidation with Chromium Trioxide: Heptanal* *Organic Syntheses*. **1988** *6*, 644

(rendement 70-84 %)

- Conditions de Corey : chlorochromate de pyridinium (noté PCC) ³

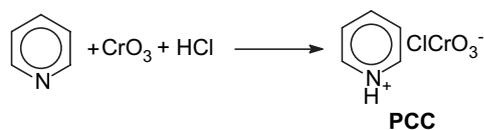


Table 1. Oxidation of primary and secondary alcohols with PCC (1.5 equiv; reaction time 1–2 h)

Substrate	Product	Yield (%)
Me-(CH ₂) ₈ -CH ₂ OH	Me-(CH ₂) ₈ -CHO	92
HO-CH ₂ (CH ₂) ₆ -CH ₂ -OH	OHC-CH ₂ (CH ₂) ₆ -CHO	68
		97
Me-(CH ₂) ₄ -C≡C-CH ₂ OH	Me-(CH ₂) ₄ -C≡C-CHO	84
		85
		100

- Conditions de Swern : DMSO, chlorure d'oxalyle (COCl)₂, triéthylamine NEt₃ ⁴

Table 3. Oxidation of alcohols to carbonyls by DMSO-(COCl)₂ in CH₂Cl₂ at -60°C^a

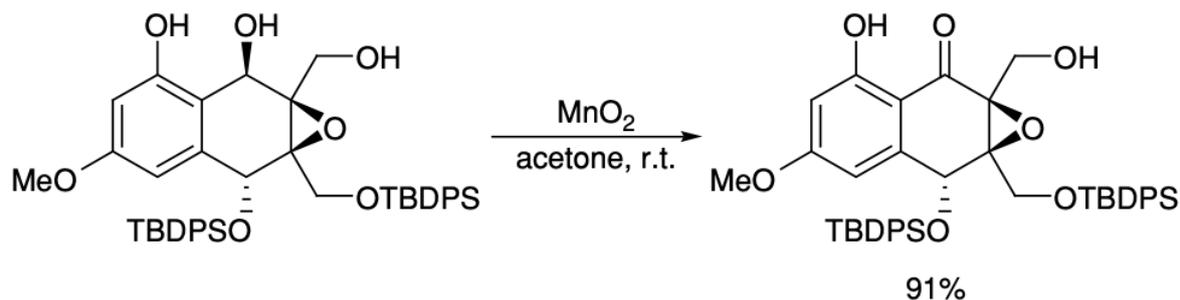
Alcohol	Yield of Carbonyl, %	
	GLC ^b	Isolation (mp, °C)
n-Decanol (3)	97	94 (as 2,4-DNP)(98-100)
n-Octanol	95	93 (as 2,4-DNP)(100-101.5)
1-Adamantylmethanol	--	99 (as 2,4-DNP)(225-227, dec)
Phenethyl Alcohol^c	23	--
3-Phenyl-1-propanol	--	96 (as 2,4-DNP)(152-153)
2-Octanol (4)	98	--
Cyclopentanol	99	93 (as 2,4-DNP)(144-145)
Cyclohexanol	97	94 (as 2,4-DNP)(159-161)

3. Sabita Patel, B.K. Mishra, Chromium(VI) oxidants having quaternary ammonium ions : studies on synthetic applications and oxidation kinetics *Tetrahedron* 2007 63 (21), 4367-4406

4. Kanji Omura, Daniel Swern Oxidation of alcohols by "activated" dimethyl sulfoxide. a preparative, steric and mechanistic study *Tetrahedron* 1978 34 (11), 1651-1660.

💡 Complément

MnO_2 oxyde sélectivement les alcools allyliques (structure $C=C-C-OH$).^a



a. Uchiyama, M., Kimura, Y.; Ohta, A. *Tetrahedron Lett.* **2000** *41*, 10013 repris dans (2006) *Selective Oxidations of Allylic and Benzylic Alcohols in the Presence of Saturated Alcohols*. In : *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*. Basic Reactions in Organic Synthesis. Springer, Boston, MA.

III. Réduction de composés carbonylés

On s'intéresse dans la suite à la transformation des composés carbonylés, aldéhydes ou cétones, en alcools. Cette réaction correspond à un processus de réduction.

III.1. Analyse de réactivité

Du point de vue structural, la réduction des composés carbonylés correspond à deux changements :

- l'ajout d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone fonctionnel (celui qui porte la double liaison) ;
- l'ajout d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'oxygène.

La double liaison carbone-oxygène présente une réactivité électrophile (comme abordé avec l'addition des organomagnésiens, ou l'acétalisation), par l'atome de carbone. Il faut donc formellement ajouter un ion H^- pour créer la liaison carbone-hydrogène lors de la réduction. La liaison oxygène-hydrogène sera créée à l'aide des électrons du deuxième doublet de la double liaison (réaction acido-basique).

Application 6 Rappeler les mécanismes de l'addition d'un organomagnésien sur une cétone, et de l'acétalisation.

III.2. Un hydrure masqué : le tétrahydroborate de sodium

L'ion hydrure H^- peut être trouvé dans l'hydrure de sodium NaH ou l'hydrure de potassium KH. Néanmoins il est observé pour ces deux composés une forte basicité ($pK_a(H_2/H^-) = 33$), mais pas de réactivité nucléophile.

La solution consiste à utiliser un "hydrure masqué", c'est-à-dire une molécule qui contient une liaison avec un atome d'hydrogène tel que cet atome d'hydrogène soit δ^- . Pour cela la molécule doit contenir un élément peu électronégatif, capable d'effectuer une liaison avec un atome d'hydrogène.

Le composé classiquement utilisé pour effectuer la réduction des aldéhydes et des cétones est le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 . L'ion tétrahydroborate BH_4^- contient 4 liaisons bore-hydrogène, et le bore est moins électronégatif ($\chi(\text{B}) = 2,04$ et $\chi(\text{H}) = 2,2$).

Application 7 Proposer une structure de Lewis pour l'ion tétrahydroborate.

A retenir

La réduction des aldéhydes et des cétones en alcools est généralement effectuée avec le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 .

III.3. Mécanisme réactionnel de réduction

Le mécanisme réactionnel étudié sera une version simplifiée, dans laquelle l'ion tétrahydroborate sera modélisé comme un ion hydrure.

Attention !

Cela ne signifie pas que l'ion tétrahydroborate et l'ion hydrure réel ont des réactivités équivalents, il s'agit d'une approximation forte.

Complément

Le mécanisme réactionnel admis est concerté, il met en jeu le solvant protique, généralement l'éthanol, en même temps que l'étape d'addition nucléophile.

Du fait de sa réactivité nucléophile, l'ion tétrahydroborate pourrait réagir sur d'autres fonctions, comme sur l'atome de carbone fonctionnel d'un ester. Néanmoins la vitesse de réaction diffère selon les familles. Il a été possible de mettre au point des réducteurs chimiosélectifs, c'est-à-dire qui sélectionnent la fonction chimique sur laquelle ils réagissent. Ainsi NaBH_4 ne réagit pas avec les esters (alors que LiAlH_4 , qui possède une structure analogue, oui, comme étudié en deuxième année).

A retenir

Le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 permet d'effectuer une réduction sélective, en ne réagissant pas avec les doubles liaisons carbone-oxygène des esters. Il est dit chimiosélectif.