

Ch. O3 Bilan

Interconversion de fonctions *via* des réactions d'oxydo-réduction

I. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE

- I.1. CLASSE D'OXYDATION D'UNE FONCTION CHIMIQUE
I.2. INTERCONVERSION DE FONCTIONS PAR OXYDO-REDUCTION : BILAN

II. REDUCTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DES ESTERS

- II.1. REDUCTION DES ESTERS EN ALCOOLS PRIMAIRES
II.2. REDUCTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES EN ALCOOLS PRIMAIRES
II.3. REDUCTION CHIMIOSELECTIVE DES ESTERS EN ALDEHYDES

III. BILAN : REDUCTION PAR LES HYDRURES

CONCEPTS-CLES

Oxydo-réduction, classe d'oxydation d'une fonction chimique, hydrures complexes, chimiosélectivité

COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- O31 : Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile [II]
- O32 : Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe, à l'aide de données fournies (chimiques et/ou spectroscopiques) [II]
- O33 : Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester ou un acide carboxylique et un aldéhyde ou un alcool primaire [II]

I. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE

I.1. CLASSE D'OXYDATION D'UNE FONCTION CHIMIQUE

En chimie organique, une oxydation (resp. réduction) correspond à une augmentation (resp. diminution) du **nombre d'oxydation du ou des atome(s) de carbone fonctionnel(s)**. Malheureusement, selon la substitution (H, groupement alkyle...), les atomes de carbone fonctionnels de composés d'une même fonction chimique peuvent avoir un nombre d'oxydation différent, ce qui ne facilite pas l'analyse des réactions d'oxydo-réduction d'un point de vue général.

On préfère donc substituer au nombre d'oxydation du carbone fonctionnel la notion de **classe d'oxydation d'une fonction chimique**. Deux fonctions chimiques ont même classe d'oxydation si on peut les interconvertir par une réaction ne faisant intervenir ni oxydation, ni réduction (voir page suivante).

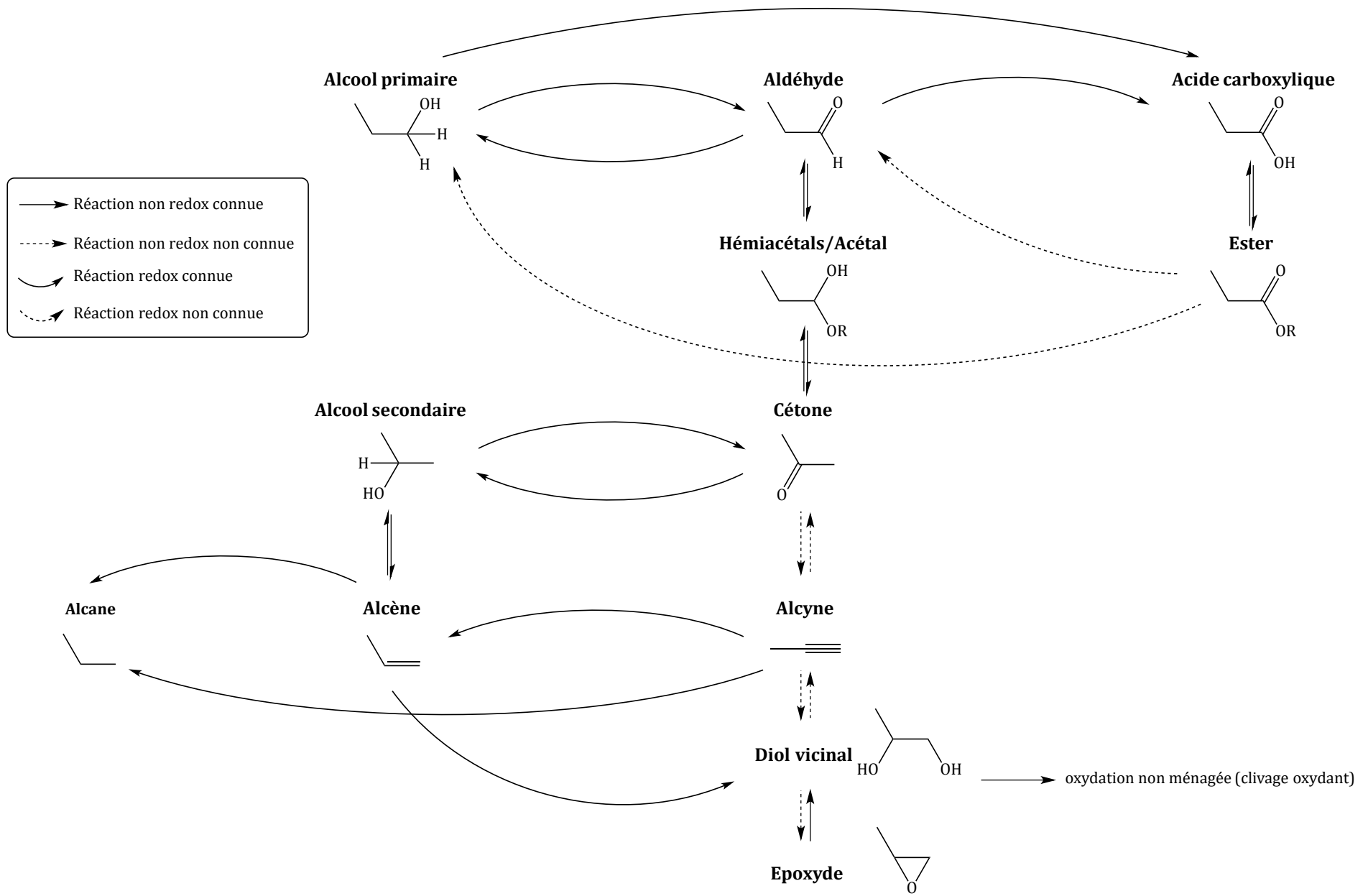
I.2. INTERCONVERSION DE FONCTIONS PAR OXYDO-REDUCTION : BILAN

A la page suivante se trouve un schéma-bilan des différentes conditions expérimentales permettant l'interconversion de fonctions par oxydation ou réduction, déjà vues en PCSI ou dans le chapitre O1.

Exercice : Attribuer les conditions suivantes aux différentes transformations schématisées :

- a : Réactif de Collins ($\text{CrO}_3(\text{pyridine})_2$) dans le dichlorométhane, milieu anhydre : évite une suroxydation d'un aldéhyde)
b : OsO_4 c : Periodate de sodium NaIO_4
d : Réactif de Jones ($\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ dans l'acétone) e : $\text{H}_2(\text{g})$, cata : [Pd] désactivé de Lindlar
f : KMnO_4 en milieu aqueux acide ou basique g : $\text{H}_2(\text{g})$, cata : $[\text{PtO}_2]$ (catalyseur d'Adams)
h : NaBH_4 dans l'éthanol (ou le méthanol) i : $\text{H}_2(\text{g})$, cata : [Ni] de Raney
j : Réactif de Corey (chlorochromate de pyridinium ($\text{pyrH}^+, \text{CrO}_3\text{Cl}^-$)) dans le dichlorométhane, milieu anhydre)
k : $^t\text{BuO}_2\text{H}$ (ou H_2O_2), cata : $[\text{OsO}_4]$ l : $\text{H}_2(\text{g})$, cata : [Pd]/C

CLASSE D'OXYDATION 



oxydation non ménagée (clivage oxydant)

II. REDUCTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DES ESTERS

II.1. REDUCTION DES ESTERS EN ALCOOLS PRIMAIRES

a- REDUCTION PAR LES HYDRURES

+ Idée : Utiliser un hydrure nucléophile afin de réaliser une séquence d'addition nucléophile suivie d'élimination ($Ad_N + E$), afin de substituer le groupement $-OR'$ de la fonction ester par un groupement $-H$, générant ainsi un aldéhyde intermédiaire :

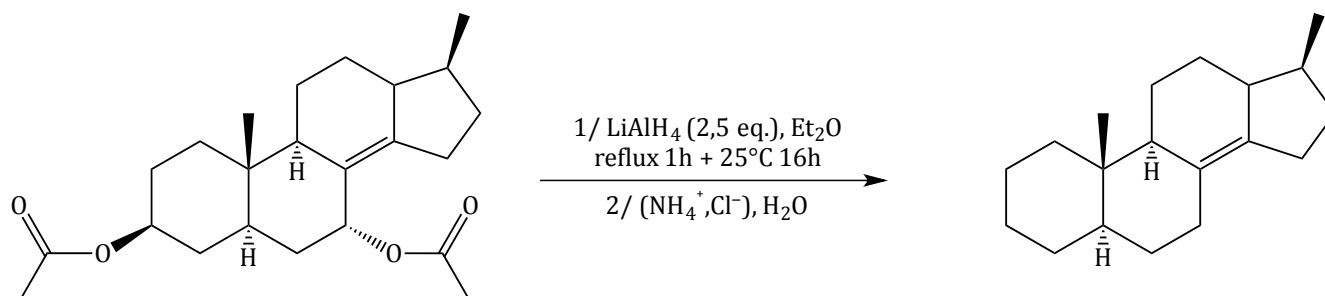
+ Problématiques :

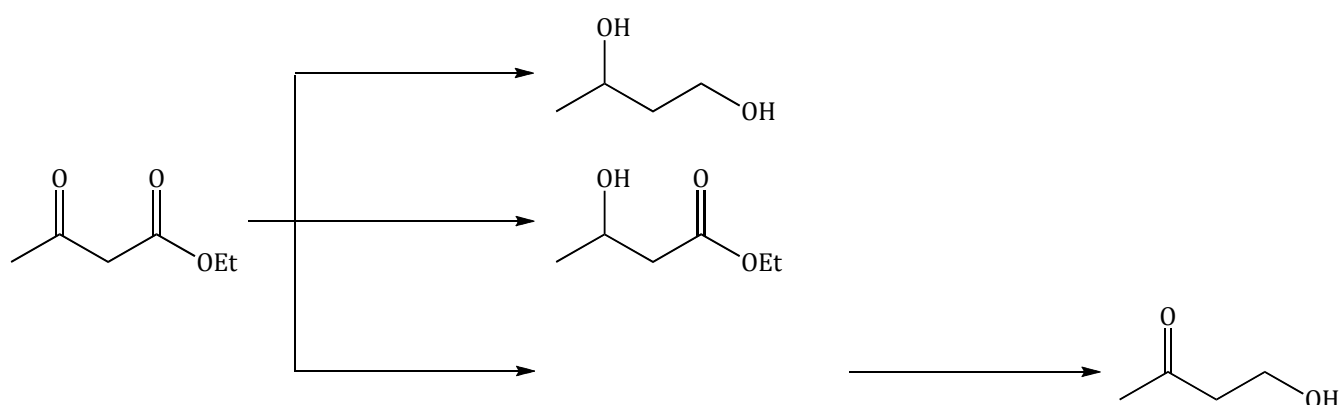
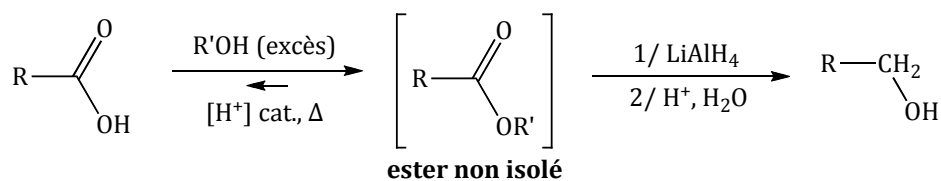
- i) L'ion hydrure H^- est Il doit donc être remplacé par un hydrure complexe.
- ii) L'hydrure complexe $NaBH_4$ n'est pas, face à la faible électrophilie de l'ester, suffisamment nucléophile. On doit donc recourir à une de la fonction ester, par un (un acide de Brønsted neutraliserait l'hydrure).

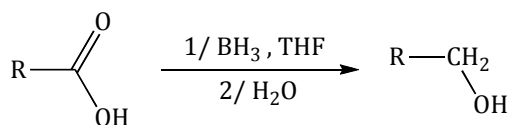
b- UTILISATION DE $LiAlH_4$

Réduction d'un ester en alcool primaire par le tétrahydroaluminate de lithium :

+ Exemple :



+ Mécanisme :c- CHIMIOSELECTIVITE**II.2. REDUCTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES EN ALCOOLS PRIMAIRES**+ Un acide carboxylique est, tout comme un ester, trop peu électrophile pour réagir avec NaBH_4 .+ Sous l'action de LiAlH_4 , un acide carboxylique est converti en ion carboxylate, dont la très faible électrophilie rend la réduction très lente, même avec un hydrure aussi puissant..a- METHODE INDIRECTE**Méthode indirecte de réduction d'un acide carboxylique en alcool primaire :**

b- METHODE DIRECTE**Méthode directe de réduction d'un acide carboxylique en alcool primaire :**

Exemple :

**II.3. REDUCTION CHIMIOSELECTIVE DES ESTERS EN ALDEHYDES**

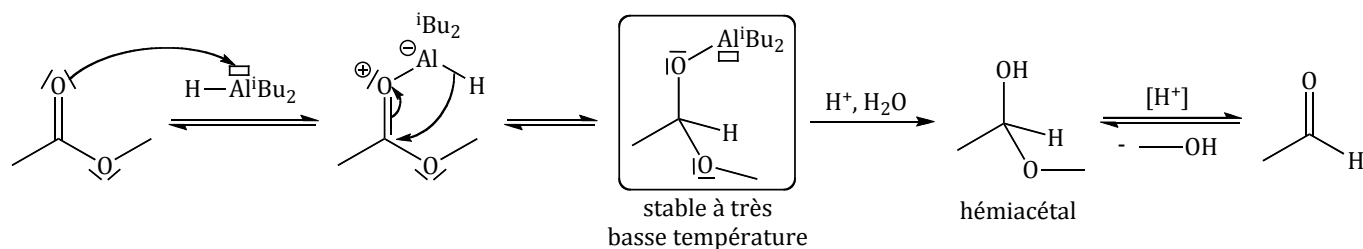
L'action de LiAlH_4 sur un ester ne permet pas d'isoler l'aldéhyde intermédiaire, car celui-ci, plus électrophile que l'ester, est réduit plus rapidement que l'ester : le seul produit isolable, même à basse température, est l'alcool primaire, après hydrolyse.

Il existe des conditions qui permettent de réduire chimiosélectivement un ester en l'aldéhyde correspondant.

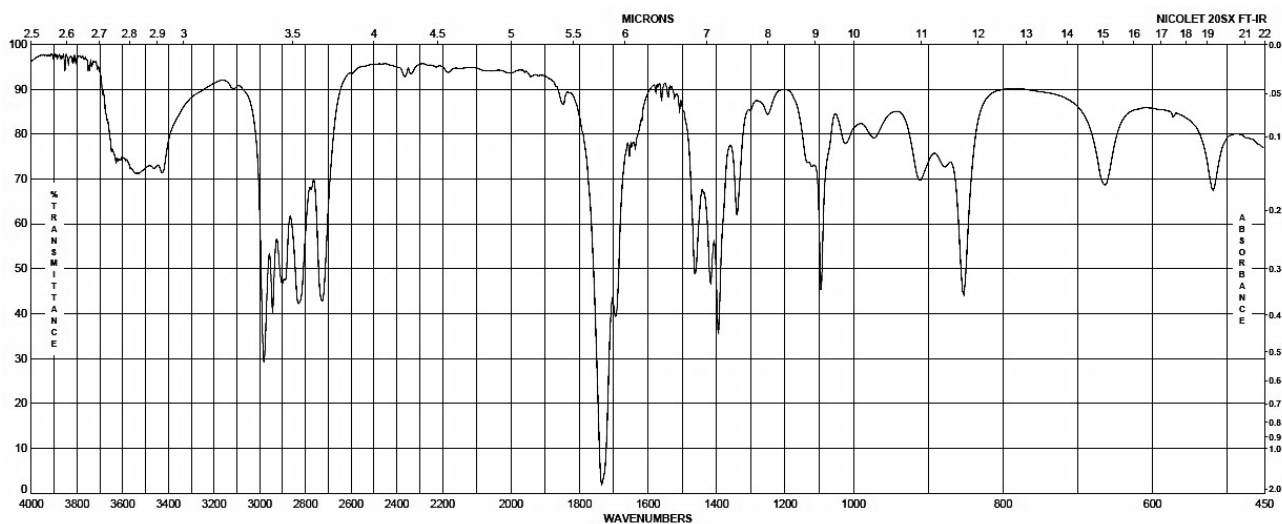
Le réducteur utilisé est l'**hydrure de diisobutylaluminium** ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ ou **H-DIBAL**, un **hydrure acide de Lewis** :

Réduction chimiosélective d'un ester en aldéhyde :

L'arrêt à l'aldéhyde s'explique par la formation d'un intermédiaire stable qui s'hydrolyse, en milieu acide, en hémiacétal, en équilibre avec l'aldéhyde (mécanisme hors-programme) :



Exemple : L'éthanoate d'éthyle est traité par deux équivalents de H-DIBAL dans le toluène, solvant apolaire aprotique, à -60°C . Après 30 minutes, le mélange est traité par de l'eau distillée, puis acidifié. Le composé **A** est isolé avec un rendement de 85 %. Son spectre IR est donné ci-dessous. Identifier **A**. Quel est le produit secondaire de cette réaction ?



III. BILAN : REDUCTION PAR LES HYDRURES

Réducteur	NaBH ₄	LiAlH ₄	BH ₃ (borane)	H-DIBAL
Solvant	PROTIQUE (éthanol, éthanol+eau...)	APROTIQUE APOLAIRE (Et ₂ O, toluène...)	APROTIQUE COORDINANT (THF, Et ₂ O...)	APROTIQUE APOLAIRE (toluène)
Acide carboxylique R-COOH	/	Alcool primaire (très lent)	Alcool primaire R-CH₂-OH	/
Aldéhyde/cétone R-CO-R'	Alcool I^{aire} ou II^{aire} R-CHOH-R'	Alcool I ^{aire} ou II ^{aire} R-CHOH-R'	/	/
Ester R-CO-OR'	/	Alcool I^{aire} R-CH₂-OH	/	Aldéhyde R-CHO