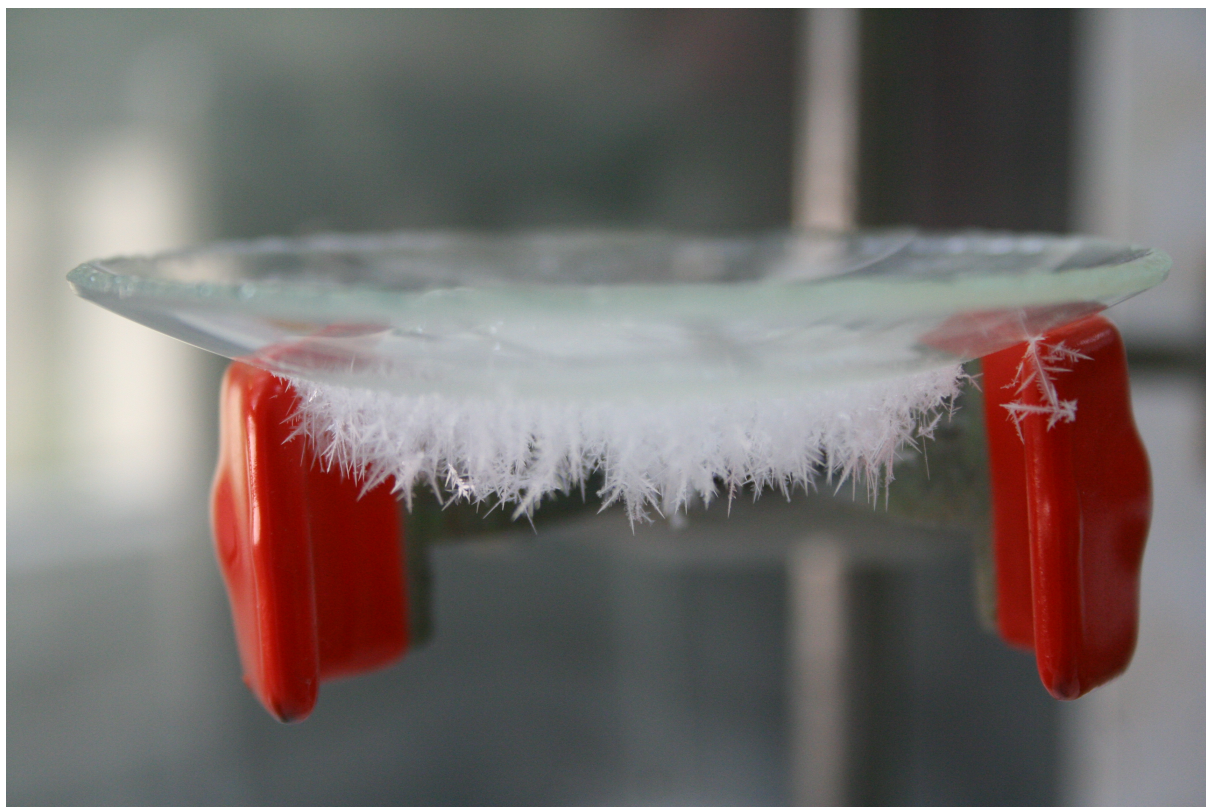


Chimie organique

Chapitre 16 Oxydo-réduction en chimie organique



cristaux de camphre, produit d'oxydation du bornéol

Cours de chimie de seconde période de PCSI





CHIMIE PCSI
lycée Jean Dautet

PCSI-option PC

Réactions d'oxydo- réduction en chimie organique

Le plan du cours

I- NOMBRE D'OXYDATION DU CARBONE EN CHIMIE ORGANIQUE (CHAPITRE13)	3
1. NOMBRE D'OXYDATION DE C ET NOMBRE D'OXYDATION MOYEN	3
2. OXYDATION ET REDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE	4
3. ECRITURE DES DEMI-EQUATIONS-ELECTRONIQUES	4
II OXYDATION DES ALCOOLS	5
2. LES TROIS CLASSES D'ALCOOLS ET LE PRODUIT DE LEUR OXYDATION	6
3. OXYDATION CONTROLEE DES ALCOOLS PRIMAIRES EN ALDEHYDES	8
4. OXYDATION DES ALCOOLS SECONDAIRES EN CETONES	10
5. OXYDATION CHIMIOSELECTIVE	10
III OXYDATION DES ALCENES, SANS OU AVEC CLIVAGE	11
1. PASSAGE AU DIOL (VICINAL) : OXYDATION SANS CLIVAGE	11
1.1. BILAN : DE L'ALCENE AU DIOL VICINAL AVEC OsO_4	11
1.2. EXEMPLES :	12
1.3. STEREOSELECTIVITE ET STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION	13
1.4. OsO_4 : CATALYSEUR DE LA REACTION EN PRESENCE D'UN CO-CATALYSEUR	14
2. PASSAGE AUX COMPOSES CARBONYLES : COUPURE OXYDANTE DES DIOLS PAR LES IONS PERIODATE	15
3. PASSAGE « DIRECT » DE L'ALCENE AUX COMPOSES CARBONYLES : COUPURE OXYDANTE EN PRESENCE DE OsO_4 (CAT) ET D'IONS PERIODATE	15
3.1. BILAN GENERAL DE L'OXYDATION DE LEMIEUX-JOHNSON (1956)	16
3.2. EXEMPLES	18
IV REDUCTIONS DES ALDEHYDES ET CETONES EN ALCOOLS	18
1. BILAN GENERAL	18
2. REDUCTION PAR NaBH_4 , REDUCTEUR CHIMIOSELECTIF DES ALDEHYDES ET CETONES	19
2.1. BILAN GENERAL	19
2.2. SCHEMA REACTIONNEL	20
2.3. STEREOSELECTIVITE OU NON ?	21
3. AUTRES HYDRURES UTILISES	21

I- Nombre d'oxydation du carbone en chimie organique (chapitre13)

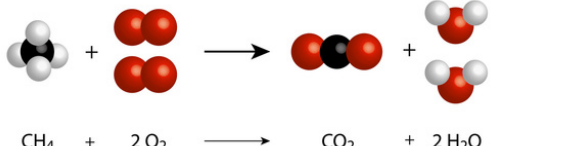
1. Nombre d'oxydation de C et nombre d'oxydation moyen

En chimie organique, l'élément central est le carbone. La configuration électronique fondamentale de l'atome de carbone est : $1s^2 2s^2 2p^2$.

Possédant 4 électrons de valence, il peut les céder formellement tous les 4 : le degré d'oxydation de l'élément carbone est dans ce cas **+ IV**.

Complétant sa couche externe avec 4 électrons afin d'acquérir la configuration isoélectronique du néon ($2s^2 2p^6$), le nombre d'oxydation de l'élément carbone est donc dans ce cas **- IV**.

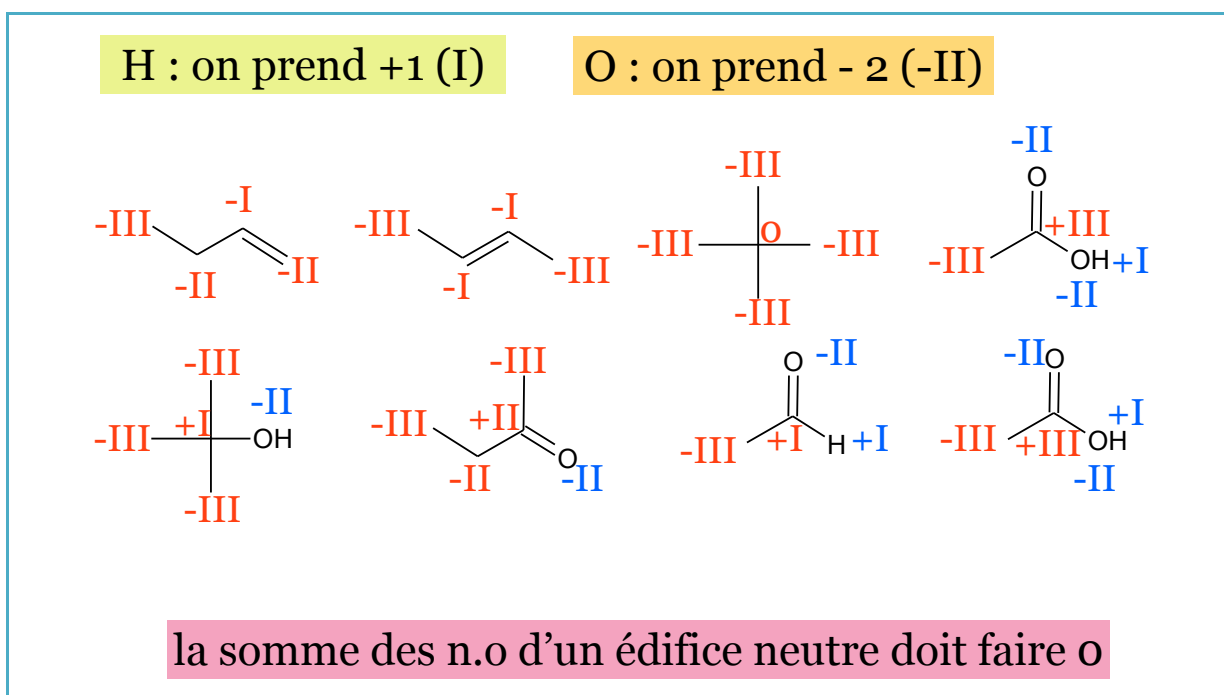
Conclusion : le nombre d'oxydation de l'élément carbone varie de **-IV** à **+ IV**.

 CH₄ + 2 O₂ → CO₂ + 2 H₂O	Le carbone
	Du méthane CH ₄ ...
	n.o(C) = - IV
	... Au dioxyde de carbone CO ₂
	n.o(C) = + IV

Ainsi :

Dans les molécules organiques, le degré d'oxydation peut prendre des valeurs différentes des deux précédentes.

Il est fréquent de rencontrer l'atome de carbone dans des degrés d'oxydation différents. Citons quelques exemples :



Nous retiendrons les valeurs suivantes :

groupe	Degré d'oxydation de l'élément carbone
$\text{CH}_3\text{-C}$	- III
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	- II
C=CH_2	- II
$\text{C}\equiv\text{C-H}$	- I
$\text{R}_3\text{C-OH}$	+ I
RCHO	+ I
RCOOH	+ III

Quand un atome de carbone C n'est lié qu'à des atomes de carbone, le degré d'oxydation de cet atome de carbone est égal à 0

On rappelle les électronégativités sur l'échelle de Pauling :

$$\chi_{\text{P}}(\text{H}) = 2,20 \quad \chi_{\text{P}}(\text{C}) = 2,55 \quad \chi_{\text{P}}(\text{O}) = 3,44$$

Remarque : plus pertinent en chimie organique, on définit également le *degré d'oxydation moyen* des atomes de carbone dans une molécule organique : c'est la moyenne de tous les degrés d'oxydation des atomes C.

2. Oxydation et réduction en chimie organique

Une **oxydation** en chimie organique se traduit par une augmentation du nombre d'oxydation moyen des atomes de carbone.

Une **réduction** en chimie organique se traduit par une diminution du nombre d'oxydation moyen des atomes de carbone.

En chimie organique :

- Les **oxydations** correspondent le plus souvent :
 - à une **diminution** du nombre d'atomes d'**hydrogène**
 - ou une **augmentation** du nombre d'atomes d'**oxygène**

Et de même :

- Les **réductions** correspondent le plus souvent :
 - à une **diminution** du nombre d'atomes d'**oxygène**
 - ou une **augmentation** du nombre d'atomes d'**hydrogène**

3. Ecriture des demi-équations-électroniques

Lorsque l'on a un doute sur la nature oxydation ou réduction que subit un composé organique, il est recommandé d'écrire une demi-équation électronique afin de voir si le composé gagne des électrons (il subit une réduction) ou s'il perd des électrons (il subit une oxydation).

Exemples :

○ Demi-équation électronique de l'oxydation de l'éthanol en éthanal :



○ Demi-équation électronique de l'oxydation de l'éthène en éthane-1,2-diol :

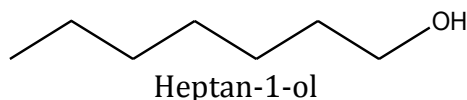


II Oxydation des alcools

Les **alcools** possèdent un atome de carbone tétraédrique lié au groupement caractéristique hydroxyle -OH. Leur formule moléculaire est $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Les *alcanols* ne possèdent pas d'insaturations. Il existe 3 classes d'alcools :

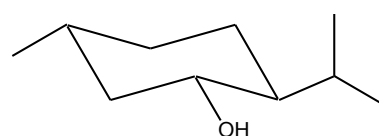
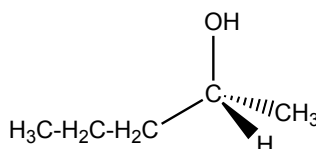
Alcools primaires : il n'y a qu'un seul groupe alkyle R lié à l'atome de carbone portant le groupe hydroxyle OH.

Exemple : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$



Alcools secondaires : il y a deux groupes alkyles R liés à C.

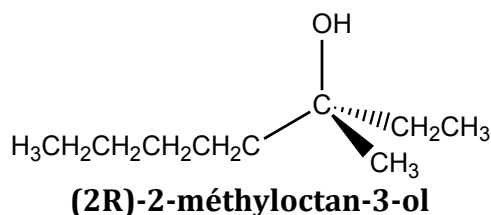
Exemple :



(-)-menthol

Alcools tertiaires : il y a trois groupes alkyles R liés à C.

Exemple :



Les alcools sont, suivant les règles de nomenclature systématique de l'IUPAC, des **alcanols**.

On les nomme en remplaçant le « e » terminal de l'alcane par le terminaison « **ol** ».

2. Les trois classes d'alcools et le produit de leur oxydation

Distinguons deux « types d'oxydation » des alcools :

- L'oxydation dite « **ménagée** » : il n'y a pas dans ce cas de modification du squelette carboné.
- L'oxydation dite « **non ménagée** » : il y a modification, par *dégradation*, du squelette carboné. Cette dégradation peut aller jusqu'à l'obtention de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau H_2O , il s'agit dans ce cas d'une **combustion**.

Exemple :

○ combustion du glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ en $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$:



« Une équipe de scientifiques de l'université Joseph-Fourier de Grenoble distinguée pour sa pile à glucose »

Retenons ces résultats généraux :

Alcools primaires	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$
Alcools secondaires	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \text{NON}$
Alcools tertiaires	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \text{NON}$

○ demi-équation électronique de l'alcool primaire oxydé en aldéhyde :

○ demi-équation électronique de l'alcool secondaire oxydé en cétone :

○ demi-équation électronique de l'alcool primaire oxydé en acide carboxylique :

Quels oxydants utiliser ?

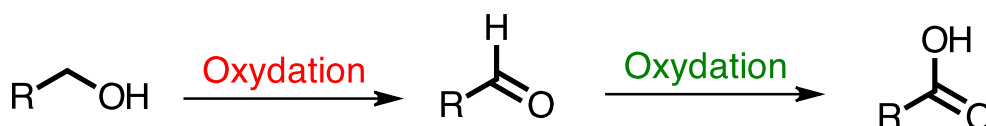
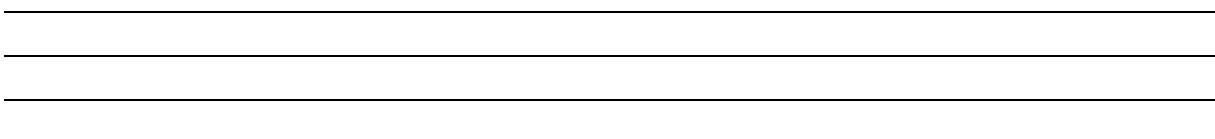
Il y a une famille de composés très utilisée : celle des composés à base de chrome au degré d'oxydation +VI : **Cr(VI)**, qui est un métal dans un degré d'oxydation très élevé. Mis en présence d'un alcool, le chrome est réduit au degré d'oxydation +III. Les réactifs le plus utilisés sont le **dichromate de potassium** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ou de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ou l'oxyde de chrome CrO_3 . L'oxydation des alcools a lieu en milieu acide, ce qui a pour effet de transformer le réactif chromique en diverses quantités d'acide chromique H_2CrO_4 .

Citons le **réactif de Jones** : trioxyde de chrome CrO_3 , dans l'acide sulfurique aqueux.

Outres ces sels de chrome, **très toxiques**, d'autres oxydants sont couramment utilisés :

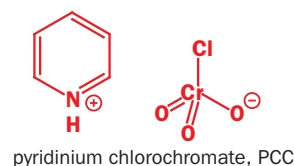
- **Le permanganate de potassium KMnO_4** : les ions permanganate MnO_4^- sont réduits en ions Mn^{2+}
- **L'acide hypochloreux HClO ou l'hypochlorite de sodium NaClO** , HClO ou ClO^- sont réduits en Cl^- .

Dans les conditions habituelles où le milieu est aqueux, l'alcool primaire s'oxyde davantage, jusqu'en acide carboxylique :



Néanmoins, dans des conditions où **il n'y pas d'eau**, il est possible de s'arrêter à l'aldéhyde.

Citons par exemple CrO_3 , avec l'acide chlorhydrique HCl , et en présence de pyridine, dans le dichlorométhane : il en résulte un agent oxydant appelé chlorochromate de pyridinium, $\text{pyH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$, notée **PCC**.



3. Oxydation contrôlée des alcools primaires en aldéhydes

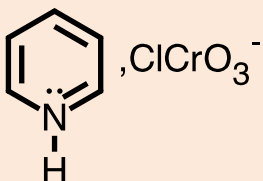
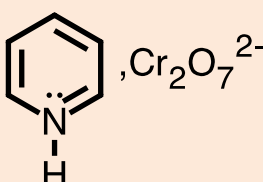
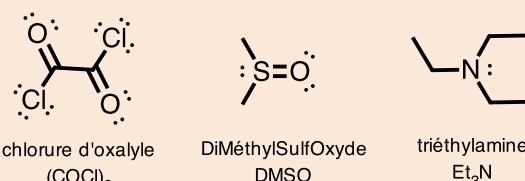
Expérimentalement, oxyder un alcool primaire est une chose aisée, mais il est très difficile de s'arrêter au stade de l'aldéhyde, car ce dernier est facilement oxydé en acide carboxylique.

Une méthode permettant d'oxyder un alcool jusqu'à l'aldéhyde et pas l'acide carboxylique est de *séparer l'aldéhyde par* distillation au fur et à mesure de sa formation s'il est volatil.

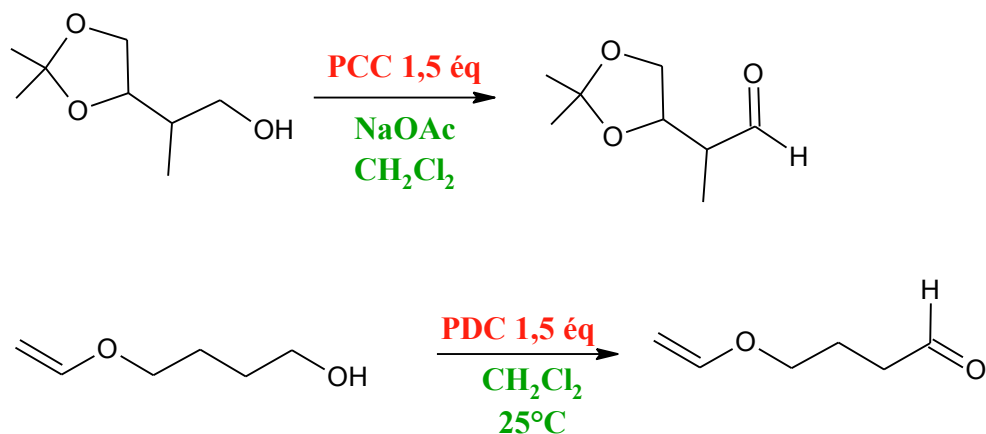
Néanmoins, cette oxydation contrôlée est possible, grâce à l'utilisation d'oxydants spécifiques et dans des conditions expérimentales où **il n'y pas d'eau**.

En milieu aqueux, les alcools primaires sont oxydés en acides carboxyliques ; il faut être en milieu non aqueux pour s'arrêter à l'aldéhyde.

Les réactifs permettant de stopper l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes sans la sur-oxydation jusqu'en acide carboxylique sont les suivants :

Nom du réactif	Formules chimiques	Solvant
Réactif de Sarett	CrO_3	Pyridine
Réactif de Collins	$\text{CrO}_3(\text{pyridine})_2$	Dichlorométhane
PCC ChloroChromate de Pyridinium	 , ClCrO_3^-	Dichlorométhane
PDC Dichromate de pyridinium	 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichlorométhane
Réactif de Swern	 chlorure d'oxalyle (COCl_2) DiMéthylSulfOxyde (DMSO) triéthylamine (Et_3N)	Dichlorométhane

- Exemple d'oxydation sélective en aldéhyde, avec le « DMSO activé », c'est l'oxydation de **Swern** :



Très souvent, les conditions expérimentales et les données spectroscopiques (notamment IR) jointes à la synthèse permettent de savoir si l'alcool est oxydé en aldéhyde ou en acide.

Rappelons brièvement :

- **En IR :**
 - bande d'absorption de la liaison O-H : _____
 - bande d'absorption de la liaison C=O : _____
- **En RMN :**
 - signal du proton de l'aldéhyde -CHO : _____
 - signal du proton (échangeable) de OH : _____

4. Oxydation des alcools secondaires en cétones

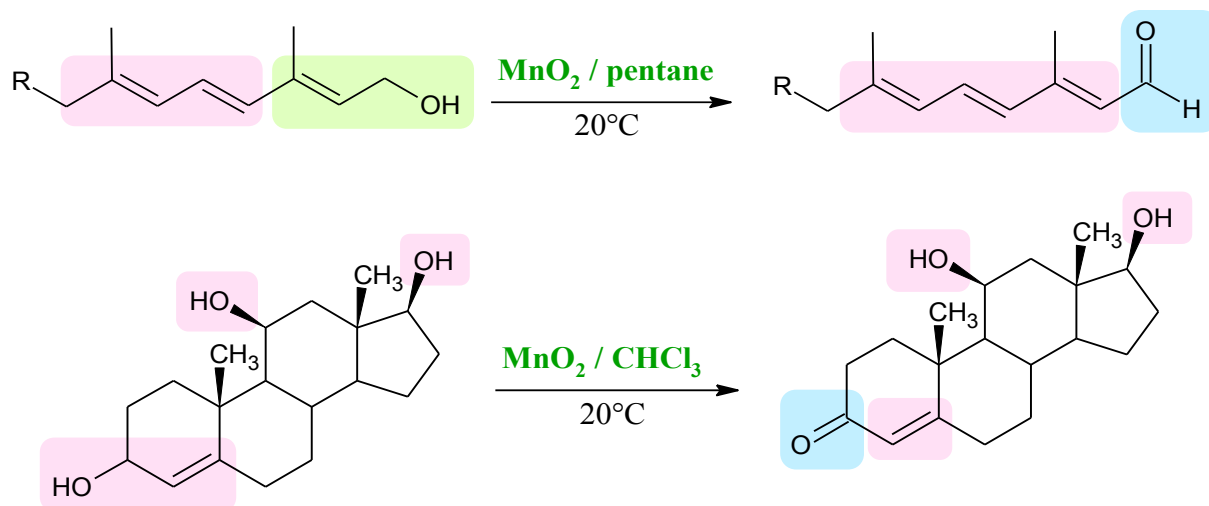
Les réactifs précédents permettent tous la réduction des alcools secondaires en cétones.

5. Oxydation chimiosélective

Une réaction est dite chimiosélective si elle met en jeu exclusivement ou majoritairement une fonction chimique.

Les réactifs cités précédemment permettent tous d'oxyder les groupements hydroxyles mais pas les doubles liaisons C=C (oxydables elles aussi comme nous allons le voir), à l'exception du permanganate de potassium : ces réactifs sont donc **chimiosélectifs**.

Autres exemples, l'oxydation d'un alcool peut être **chimiosélective** si l'on utilise un oxydant tel que MnO_2 dans CHCl_3 car seules les fonctions alcools allyliques réagissent.



III Oxydation des alcènes, sans ou avec clivage

Clivage : rupture et donc ouverture de la double liaison carbone=carbone

1. Passage au diol (vicinal) : oxydation sans clivage

1.1. Bilan : de l'alcène au diol vicinal avec OsO_4

Os : osmium

Os

Z = 76

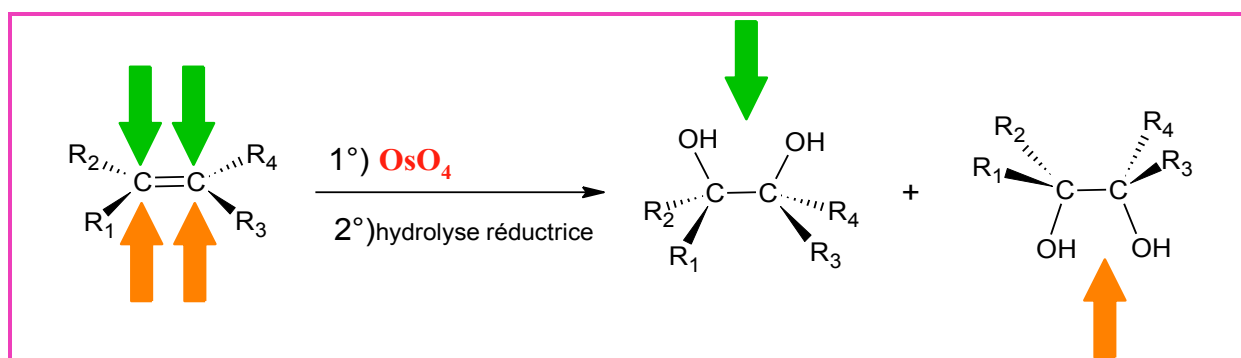
$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6 6s^2$



Nous retiendrons que :

En présence de tétraoxyde d'osmium (et souvent d'un co-catalyseur voir plus loin), les dérivés éthyléniques (alcènes, cyclohexènes) s'oxydent en diols vicinaux. L'addition est une addition SYN car les deux groupes OH s'additionnent du même côté de la double liaison.

Rem : **diol vicinal** = les deux groupes OH sont portés par deux atomes de carbone voisins.



Une étape suit cette addition de OsO_4 : c'est une hydrolyse -réductrice- ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ par exemple). Le diol est alors obtenu.

remarque : même chose possible avec KMnO_4 , mais dans des conditions bien contrôlées.

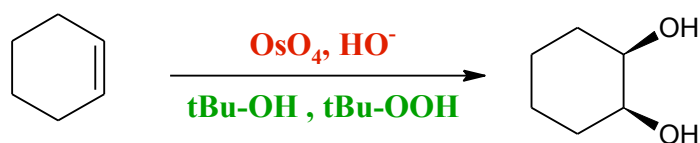
1.2. Exemples :

- Première demi-équation électronique : couple **diol / alcène**

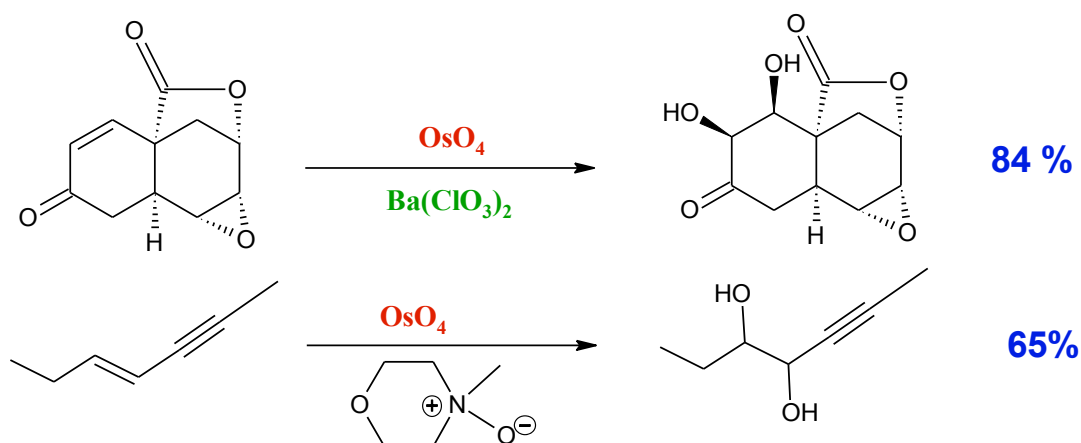
- Seconde demi-équation électronique : couple **OsO_4 / $\text{OsO}_2(\text{OH})_2$**

EQUATION DE LA RÉACTION :

Illustration :



Question : dans cet exemple, combien de stéréoisomères sont obtenus ?

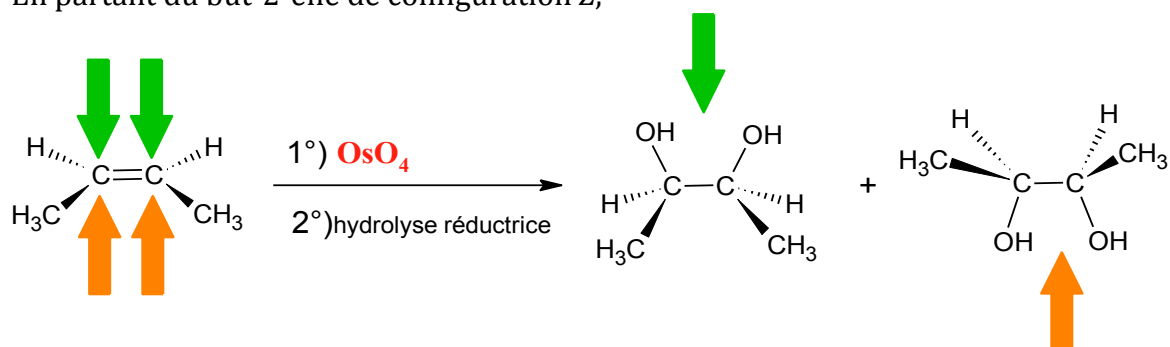


1.3. Stéréosélectivité et stéréospécificité de la réaction

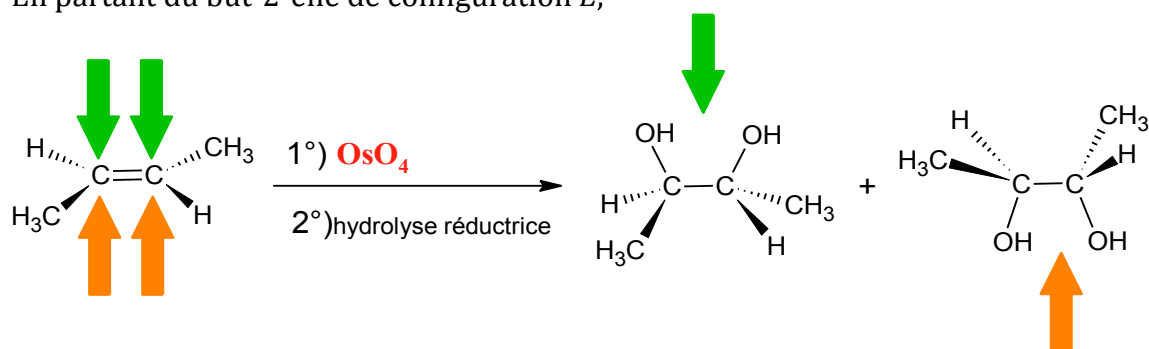
La dihydroxylation des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ est une addition SYN : les deux groupes OH se placent du même côté de la double liaison.

Exemple :

En partant du but-2-ène de configuration Z,



En partant du but-2-ène de configuration E,



CONCLUSION :

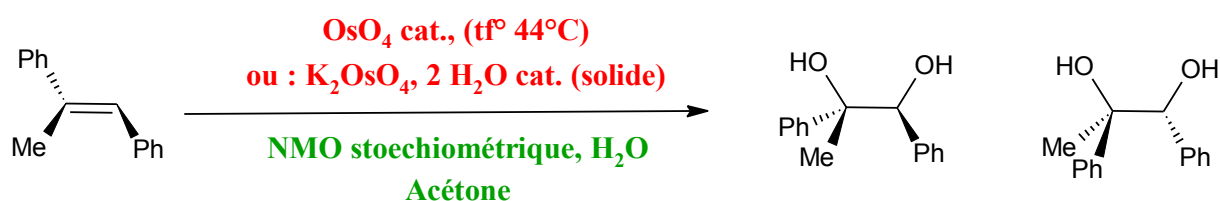
1.4. OsO₄ : catalyseur de la réaction en présence d'un co-catalyseur



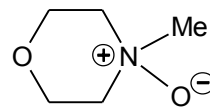
rem : 1 g coûte 381 € H.T
en 2014

Le tétraoxyde d'osmium est **extrêmement cher** et **extrêmement toxique**. Alors, les chimistes ont développé des procédés qui n'utilisent OsO₄ qu'en présence d'un **co-catalyseur** : OsO₄ est d'abord réduit puis ensuite oxydé par le co-catalyseur qui doit donc être introduit en proportions **stoechiométriques** par rapport à l'alcène.

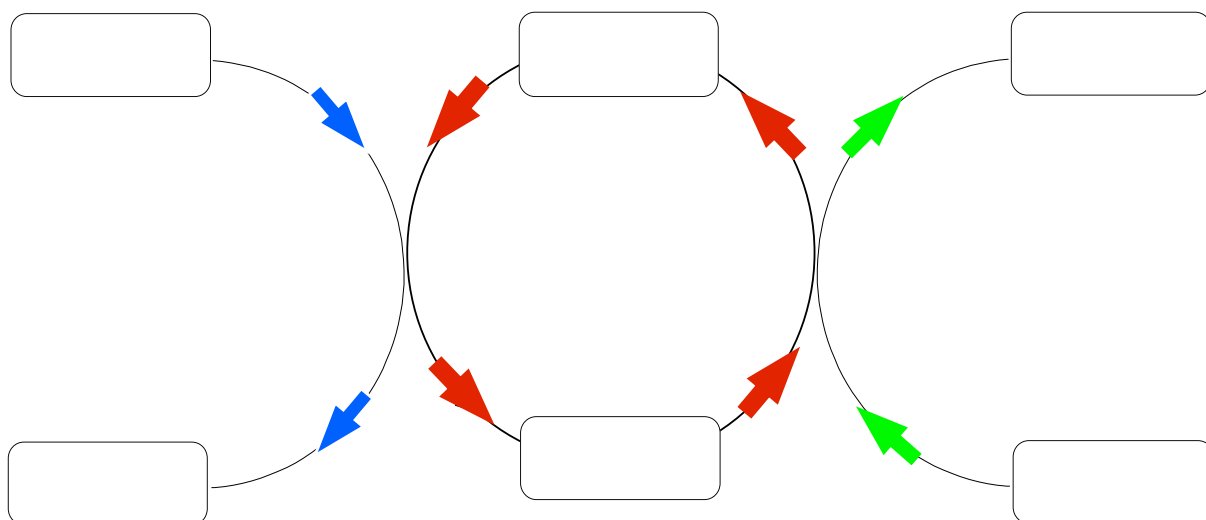
Exemple :



« NMO » est le co-catalyseur utilisé. C'est donc un oxydant.

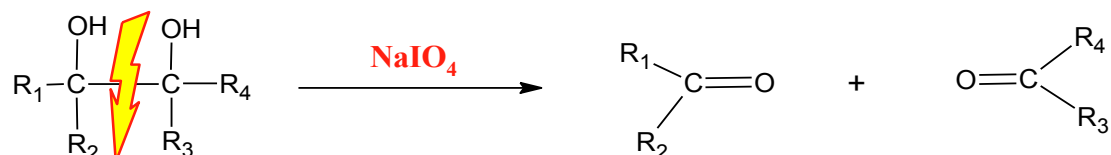


On peut décrire ainsi le cycle catalytique traduisant la formation du diol et la régénération du catalyseur.

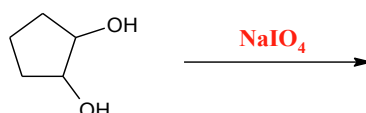
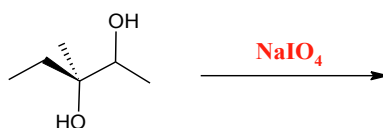
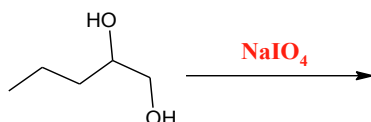


2. Passage aux composés carbonylés : coupure oxydante des diols par les ions periodate

Les composés carbonylés obtenus sont des cétones et des aldéhydes.



Exemples :



3. Passage « direct » de l'alcène aux composés carbonylés : coupure oxydante en présence de OsO₄ (cat) et d'ions periodate

Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds

RAPHAEL PAPPO,¹ D. S. ALLEN, JR.,¹ R. U. LEMIEUX,² AND
WILLIAM S. JOHNSON¹

Received January 9, 1956

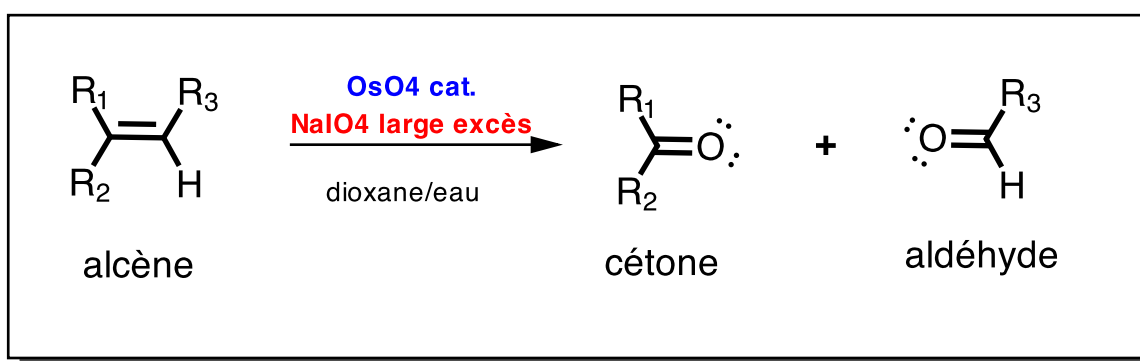
The success of the permanganate-catalyzed oxidation of olefinic bonds with periodate³ prompted the investigation of other catalysts, in particular reagents known to hydroxylate olefins. In the present note the preliminary results of the use of osmium tetroxide as the catalyst are disclosed.⁴

The new method has proved to be successful with some simple mono- and di-substituted olefins. With the permanganate-catalyzed reaction such olefins generally give an aldehyde and a carboxylic acid.³ The osmium tetroxide technique has the advantage of not proceeding beyond the aldehydic oxidation state, thus affording the same products produced by ozonization followed by reductive cleavage. Catalytic amounts of osmium tetroxide are sufficient because periodate oxidizes osmium in its lower valence forms to the tetroxide, thus regenerating the hydroxylating agent. Hence this

3.1. Bilan général de l'oxydation de Lemieux-Johnson (1956)

Dans ce cas, la **double liaison C=C est rompue** et l'on obtient deux composés carbonylés : **cétones et/ou aldéhydes**.

L'aldéhyde peut être obtenu, mais sans contrôle de la température et de la durée, il peut être oxydé en en acide carboxylique.

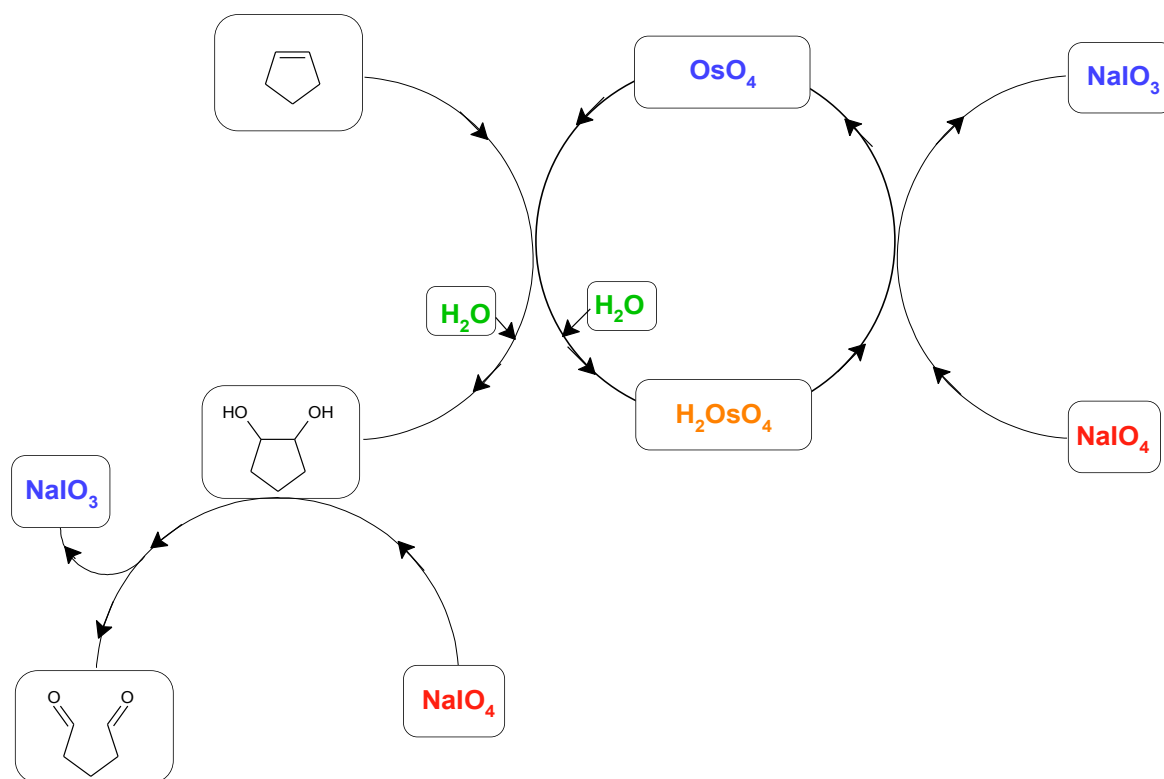


L'oxydation de **Lemieux-Johnson** met en jeu OsO_4 en quantité catalytique. Le co-catalyseur utilisé est le periodate de sodium NaIO_4 . Les ions periodate ont un double rôle :

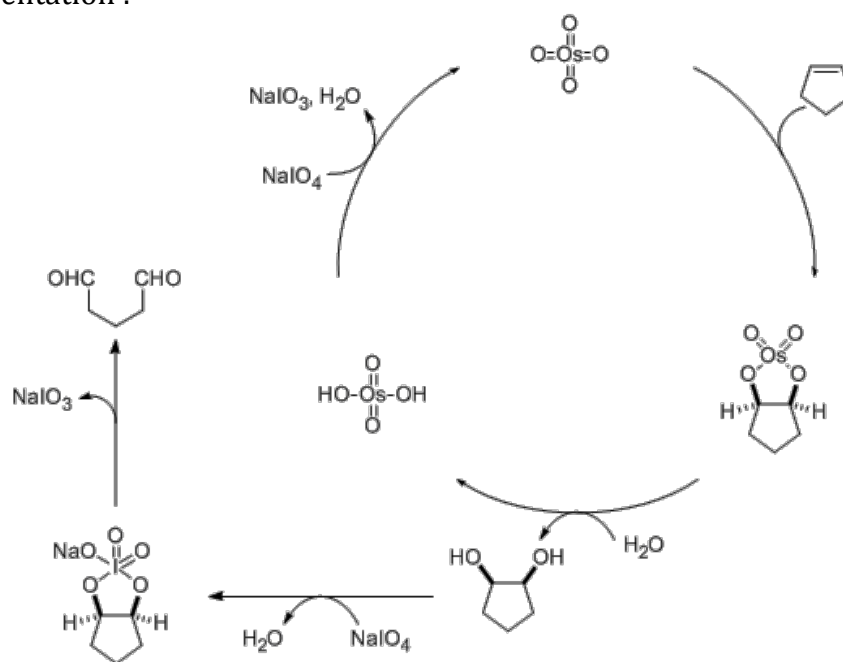
- Permettre l'oxydation du diol en composé carbonylé
-

- Permettre la régénération du catalyseur par oxydation du réducteur H_2OsO_4 formé

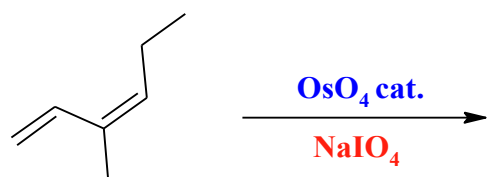
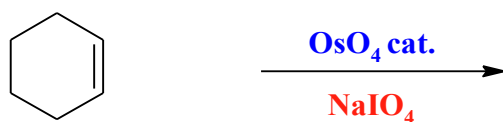
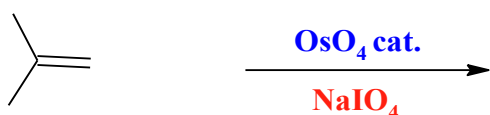
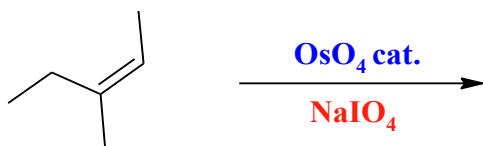
Là aussi, il est possible de décrire la réaction en faisant apparaître un **cycle catalytique** :



Autre représentation :



3.2. Exemples



IV Réductions des aldéhydes et cétones en alcools

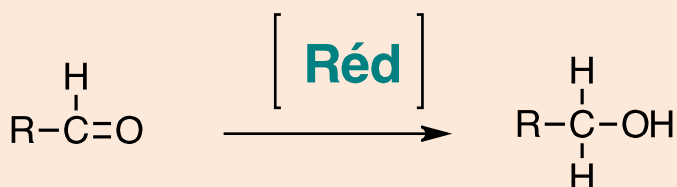
Précédemment, nous avons montré que les alcools primaires sont oxydés en acide carboxylique et les alcools secondaires sont oxydés en cétone.

Eh bien, il est également possible de réduire les aldéhydes en alcools primaires, et les cétones en alcools secondaires.

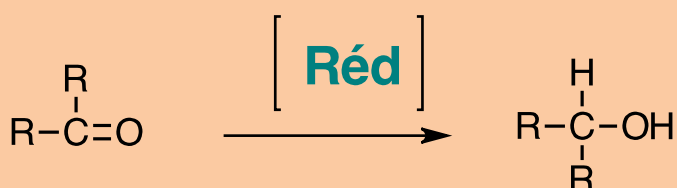
Il faut pour cela utiliser des réducteurs, comme le dihydrogène ou les hydrures tels NaBH_4 . Cette dernière réduction est la seule que nous envisageons dans la suite.

1. Bilan général

Un aldéhyde
est réduit en
alcool
primaire



Une cétone
est réduite
en alcool
secondaire



Composé carbonylé	Classe de l'alcool obtenu
Aldéhyde $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	Alcool primaire $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{OH}$
Cétone $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	Alcool secondaire $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{OH}$

2. Réduction par NaBH_4 , réducteur chimiosélectif des aldéhydes et cétones

2.1. Bilan général

Le **borohydrure de sodium**, ou **tétrahydruoborate de sodium** NaBH_4 est utilisé dans l'éthanol le plus souvent (solvant protique) et il permet d'obtenir l'alcool à partir du dérivé carbonylé.

Bilan de la réaction :

2.2. Schéma réactionnel

Le bilan des réactions précédentes est celui d'une addition d'**ion hydruure H^-** sur l'atome de carbone électrophile du groupe carbonyle :

Exemple :

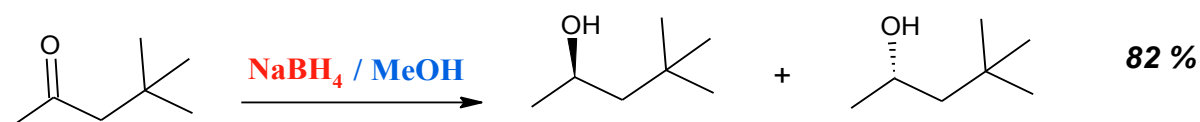
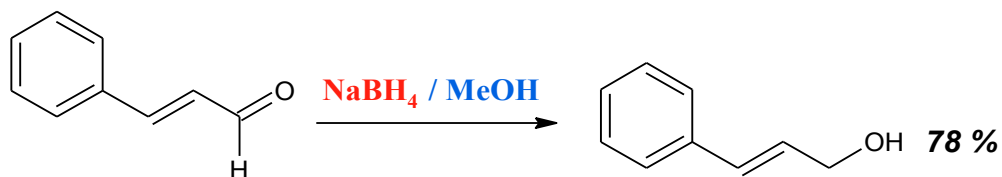
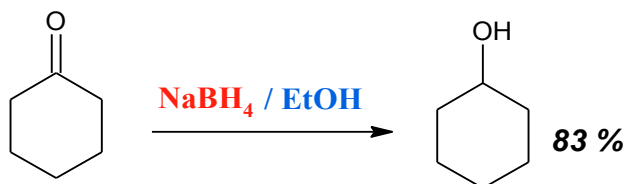


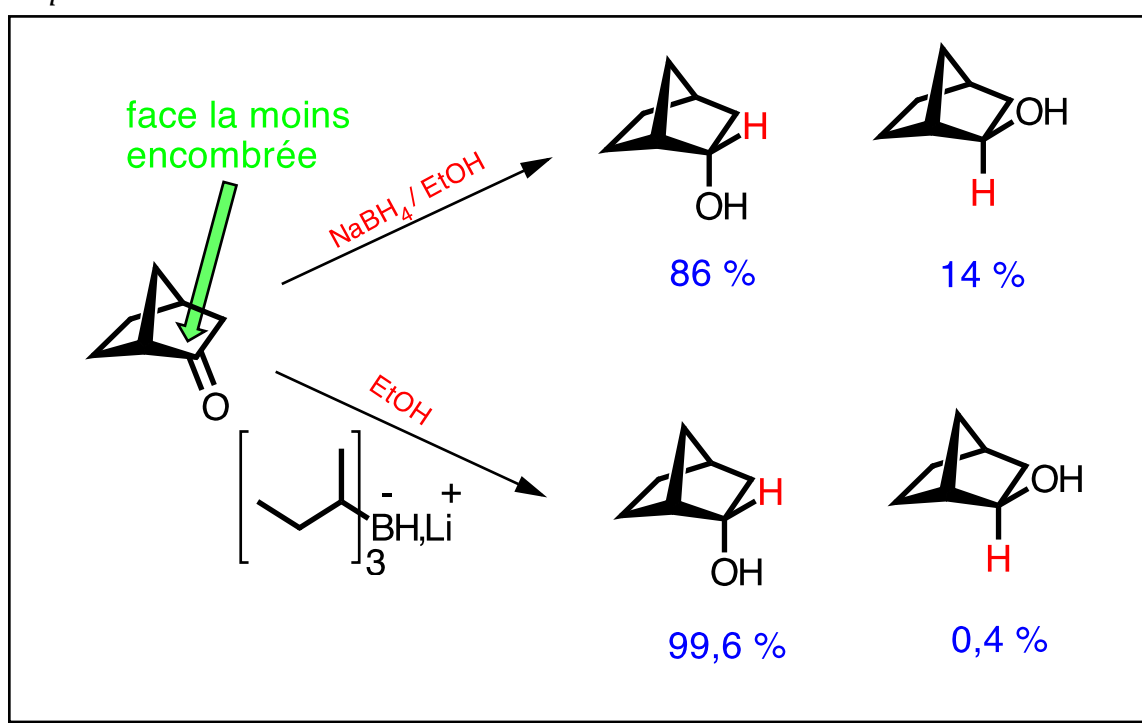
Schéma réactionnel dans le cas du premier exemple :

This image shows a full page of white paper with horizontal grey ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, typical of notebook or legal stationery. There are no margins, text, or other markings on the page.

2.3. Stéréosélectivité ou non ?

Attention : il faut nuancer cette conclusion lorsque les deux faces du groupe carbonyle ne sont pas équivalentes, l'une des approches pouvant être gênée. La réaction est dans ce cas stéréosélective.

Exemples :



Dans ce second exemple, l'hydrure utilisé est très encombré

3. Autres hydrures utilisés

Le bilan des réactions précédentes est celui d'une **addition d'ion hydrure H^-** sur l'atome de carbone électrophile du groupe carbonyle : il faut utiliser des réactifs donneurs d'hydrures tels que NaBH_4 ou LiAlH_4 .

NaBH_4 est un réducteur plus doux, qui peut être utilisé en présence d'eau ou d'éthanol.

LiAlH_4 est un réducteur fort, qui doit être utilisé en absence d'eau. Il sera utilisé dans un solvant non protique, comme le T.H.F. Réducteur fort, il n'est pas sélectif.

réduits par NaBH_4			non réduits par NaBH_4		
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
aldéhyde	cétone	chlorure d'acyle	ester	amide	acide

tous réduits par LiAlH_4

Conclusion : NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif car il permet une réduction sélective du groupement fonctionnel des seuls aldéhydes et cétones.

FIN DU CHAPITRE