

Chimie organique

Chapitre 7

Réactions d'oxydoréduction

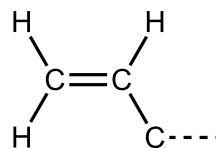
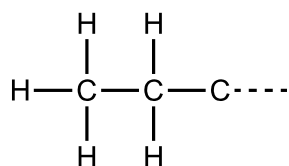
I - Généralités

Définitions ; nombre d'oxydation ; écriture des équations symbolisant les réactions d'oxydoréduction

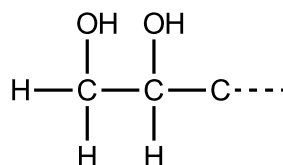
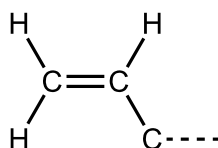
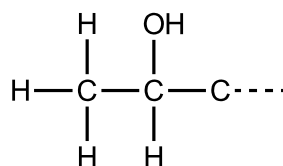
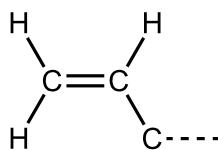
Pour ces paragraphes, se reporter à la partie « Transformations en solutions aqueuses », chapitre 1, paragraphe I

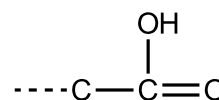
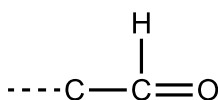
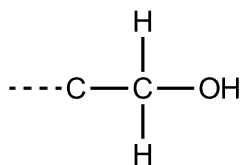
Oxydoréduction et molécules organiques

a) Entre alcane et alcène



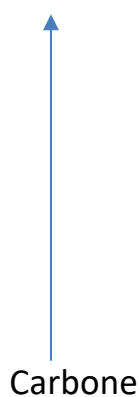
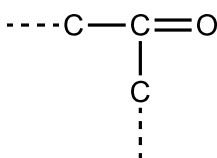
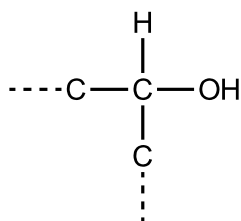
b) Entre alcène, alcool et diol



c) Entre alcool primaire, aldéhyde, acide carboxylique

Placer ces fonctions sur une échelle de n.o. du carbone :

n.o.

**Entre alcool secondaire et cétone :**

Placer ces fonctions sur une échelle de n.o. du carbone :

n.o.



Les transformations entre ces différentes fonctions oxygénées sont étudiées plus en détails dans le paragraphe II ci-après.

II - Oxydoréduction des fonctions oxygénées

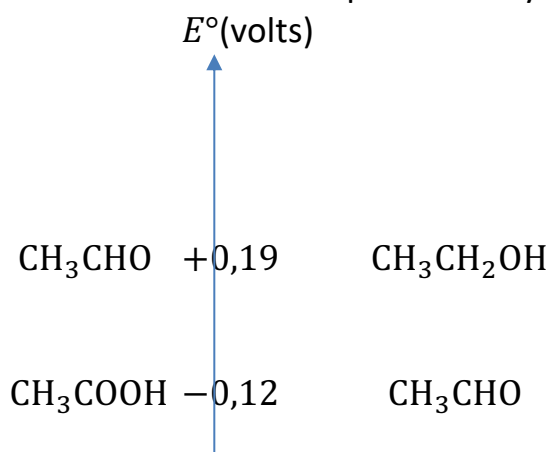
II.1 Oxydation des alcools et des aldéhydes

Plusieurs réactions d'oxydation peuvent être identifiées à partir des échelles de n.o. réalisées à la page précédente (placer des flèches) :

Il existe une panoplie très large de réactifs oxydants au laboratoire. On choisit parmi ceux-ci celui qui donne le meilleur rendement pour la réaction souhaitée, ainsi qu'une bonne **chimiosélectivité** (le réactif ne doit pas réagir avec d'autres fonctions de la molécule).

a) La problématique de l'aldéhyde

On donne l'échelle des pouvoirs oxydants/réducteurs des couples issus de l'éthanol :



Que peut-on déduire de l'échelle précédente quant à la stabilité thermodynamique de la fonction aldéhyde ?

Écrire l'équation qui devrait arriver à tout aldéhyde que l'on introduit en solution aqueuse :

La réaction précédente est généralement **bloquée cinétiquement** dans les solvants non aqueux ou dans l'eau neutre.

En revanche, elle est catalysée par H^+ ou par HO^- .

À retenir :

Les aldéhydes sont des espèces métastables dans les solvants non aqueux ou dans l'eau neutre.

En revanche, dans les milieux aqueux acides ou basiques, les aldéhydes sont instables et se **dismutent** rapidement.

b) Utilisation des oxydants aqueux courants, comme le permanganate de potassium en solution aqueuse acide

- Rappeler la formule de l'ion permanganate.

- L'ion permanganate est un oxydant puissant, capable d'oxyder les alcools primaires ou secondaires. En déduire son placement sur l'échelle des pouvoirs oxydants du paragraphe précédent.

- En déduire en quoi les alcools primaires sont oxydés dans ces conditions...

Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le permanganate de potassium en milieu acide aqueux :

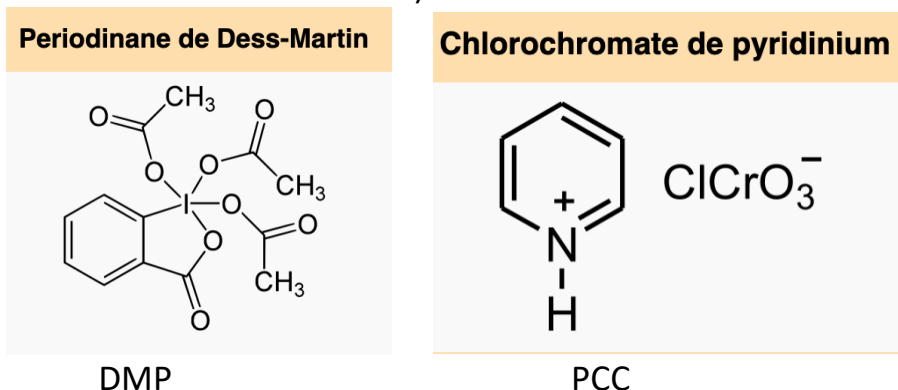
Conclusion :

c) Comment oxyder un alcool primaire en aldéhyde ?

La fonction aldéhyde est une fonction **beaucoup plus intéressante en synthèse** que la fonction acide carboxylique. Par exemple parce qu'on peut y connecter une chaîne carbonée par addition nucléophile d'un organomagnésien.

Pour réaliser l'oxydation d'un alcool en aldéhyde, il faut trouver un oxydant spécifique, **tel que l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique soit bloquée cinétiquement.**

Il ne vous est pas demandé de retenir par cœur la nature de ces oxydants. On les trouve dans des tables. On peut citer le periodinane de Dess-Martin (sigle DMP), le chlorochromate de pyridinium (sigle PCC), le réactif de Sarett-Collins (complexe CrO_3 -pyridine dans le dichlorométhane)...



Vous devez être capable de justifier l'utilisation de tels oxydants (en expliquant la difficulté de s'arrêter au stade de l'aldéhyde), et savoir les reconnaître dans une séquence fournie.

II.2 Réduction des alcools par les métaux alcalins

Est-il possible de réduire un alcool ?..

A priori, non, si on se fie aux échelles de n.o. écrites au début du paragraphe précédent et si on veut conserver une fonction oxygénée...

Le n.o. du carbone ne peut en effet plus diminuer !..

Et pourtant, si on introduit un morceau de sodium dans de l'éthanol absolu (sans eau !), une réaction de réduction se produit bien !

On observe un dégagement gazeux.

En recueillant le gaz dans un tube et en présentant une allumette, on entend un « jappement caractéristique » : quel est ce gaz ?

En déduire quel élément de l'alcool est concerné par la réduction, identifier le couple Ox/Red en question et faire l'analogie avec l'eau.

Écrire l'équation de la réaction qui se produit quand on met un morceau de sodium dans l'eau :

Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

Écrire de même l'équation de la réaction entre un morceau de sodium et l'eau.

Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

Conclure :

Remarque : Les alcools primaires et secondaires peuvent être ainsi réduits par le sodium. Pour les alcools tertiaires, la réaction est plus difficile et on utilise généralement du potassium K (attention à la manipulation du potassium métallique, encore bien plus dangereuse que le sodium !).

Rappel :

Il existe un autre réactif permettant de réaliser la même réaction de synthèse des alcoolates, avec dégagement de dihydrogène.

Quel est ce réactif ?

Quel type de réaction est-elle mise en jeu ? Écrire le mécanisme...

Montrer que cette réaction peut aussi être considérée comme une réaction d'oxydoréduction. De quel type ?

II.3 Réduction des composés carbonylés en alcools

Le réactif utilisé pour réduire un aldéhyde en alcool primaire ou une cétone en alcool secondaire est le borohydrure de sodium NaBH_4 en solution dans l'éthanol.

Ce réactif doit être impérativement connu

Le mécanisme d'action est controversé. Il est probablement concerté (étapes plus ou moins simultanées), mais on va l'écrire sous forme de trois étapes distinctes, même si ceci est schématique :

1) La première étape est la plus importante : c'est **l'addition nucléophile de H^-** , où se produit la transformation du carbonyle en alcoolate.

2) L'alcoolate obtenu est alors reprotonné par le solvant.

3) L'éthanolate s'associe ensuite au bore :

Bilan global :

Le produit $(\text{EtO})\text{BH}_3^-$ possède encore trois ions hydrure qu'il peut céder à d'autres molécules d'aldéhyde, selon le même mécanisme que précédemment.

L'équation globale de la réaction est donc :



Remarques :

- Il existe un autre réducteur du même type, l'hydrure de lithium et d'aluminium LiAlH_4 , mais il est beaucoup plus puissant que NaBH_4 et dangereux à manipuler. On n'utilise LiAlH_4 que pour les réductions difficiles, comme par exemples certains esters, lorsque la réduction par NaBH_4 ne fonctionne pas (vous verrez la réduction des esters et l'utilisation de LiAlH_4 l'an prochain).

- L'hydrure de sodium NaH ne convient pas pour ces réductions car il agit beaucoup plus rapidement en tant que base. NaBH_4 est un donneur d'hydrure nucléophile, parfaitement adapté à la réduction du groupe carbonyle.

Résumé du paragraphe II