

Chimie organique

Chapitre 5 : Oxydo-réduction en chimie organique

I) Réactions d'oxydo-réduction

1) Nombres d'oxydation

On étudie le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel transformé afin de déterminer qui est l'oxydant ou le réducteur dans un couple

Exemples :

- éthanol

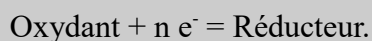
- éthanal

- acide éthanoïque

- Couples

2) Demi-équations

Les réactions d'oxydo-réduction en chimie organique sont des transformations mettant en jeu des couples redox définis à l'aide d'une demi-équation électronique :



Exemples :

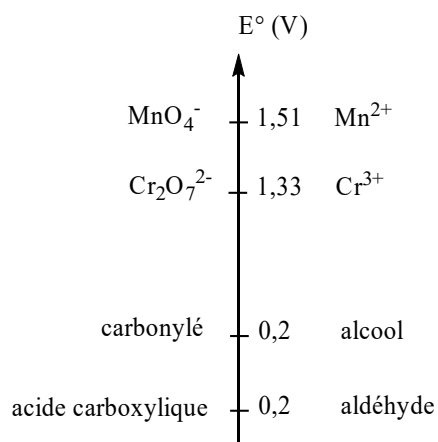
II) Oxydation des alcools

1) Oxydants utilisés

L'oxydation ménagée des alcools permet la conservation de la chaîne carbonée et permet une transformation de la fonction hydroxyle en fonction carbonyle ou en acide carboxylique. Les oxydants minéraux utilisés sont :

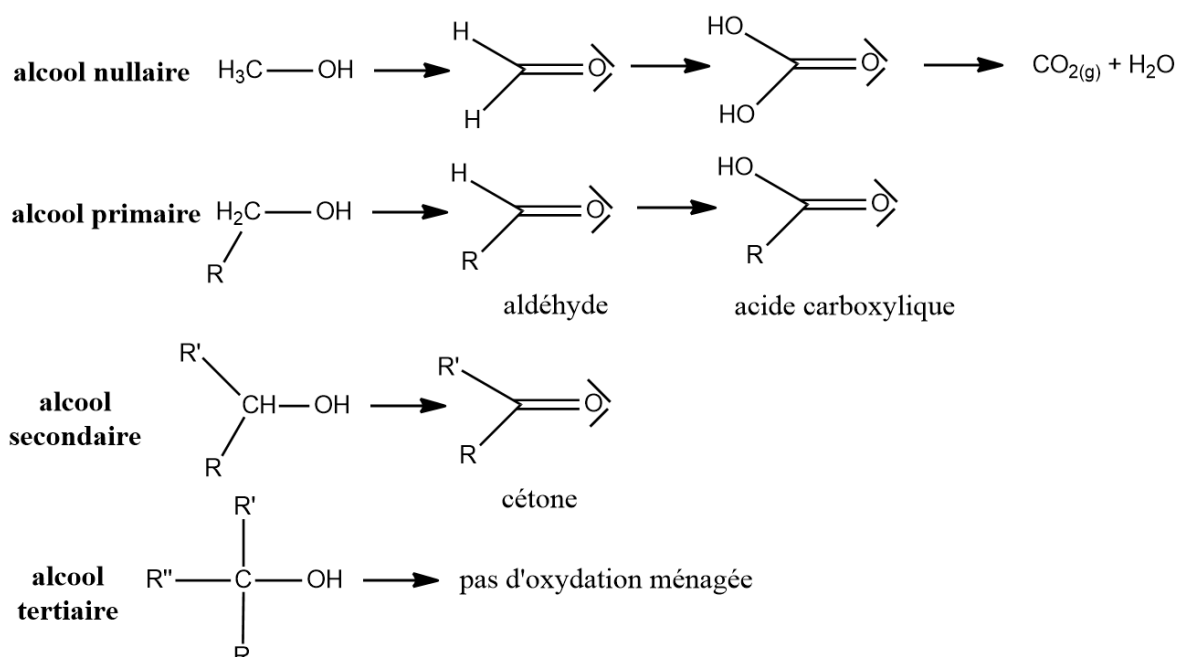
- le dichromate de potassium en milieu acide : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$,
- le permanganate de potassium en milieu acide : $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+$,
- l'acide hypochloreux : HClO .

Justification :



2) Produits formés :

L'oxydation dépend de la classe de l'alcool.



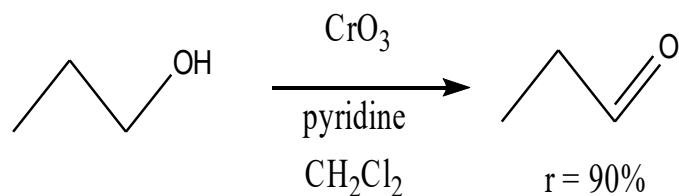
Exemples

- Oxydation de l'éthanol
- Oxydation du cyclohexanol
- Oxydation du terbutanol

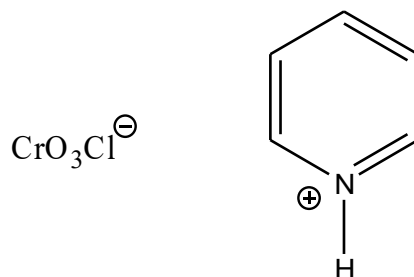
3) Oxydation en solvant anhydre :

L'oxydation d'un alcool primaire sans précautions particulières entraînera la formation d'un acide carboxylique. Pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde on utilise des conditions particulières avec l'un des réactifs suivants :

- Utilisation de la réaction de Collins et Sarett :



- On peut également utiliser le réactif de Corey (PCC : chlorochromate de pyridinium)



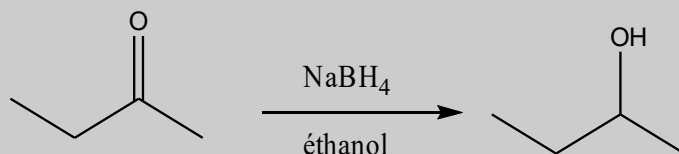
III) Réduction des dérivés carbonylés

1) Réducteur utilisé

Le composé NaBH_4 est un donneur d'hydrure H^- . Il permet la libération de 4 hydrures.

2) Produit formé

La réduction des composés carbonyles se déroule en présence de borohydrure de sodium NaBH_4 dans le solvant éthanol :



Exemples :

3) Mécanisme :

Le mécanisme commence par l'addition nucléophile de l'hydrure sur l'atome de carbone électrophile de la double liaison $\text{C}=\text{O}$:

Expérimentalement, on utilise une hydrolyse acide afin d'obtenir l'alcool et de détruire l'excès d'hydrure qui n'aurait pas réagi :

4) Stéréochimie

La réaction n'est pas stéréosélective étant donné que l'addition de l'hydrure peut se réaliser des deux côtés du plan de la fonction carbonyle.

5) Autres hydrures

Les hydrures alcalins de type MH (M : métal alcalin) ne sont pas assez nucléophiles. On ne les utilise donc pas.

Inversement, le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 est plus réducteur que NaBH_4 . Il est capable de réduire les fonction $\text{C}=\text{O}$ des esters. Il est donc moins chimiosélectif que NaBH_4 qui ne fonctionne lui que sur les cétones et les aldéhydes.

Exemple :

