

LC34 : Oxydoreduction en orga

Niveau L3

Prerequis

- * hydrogenation alcène
- * Epoxidation
- * Oxyda^s Chrome
- * Reduction carbonyle
- * Sélectivité

Bibliographie

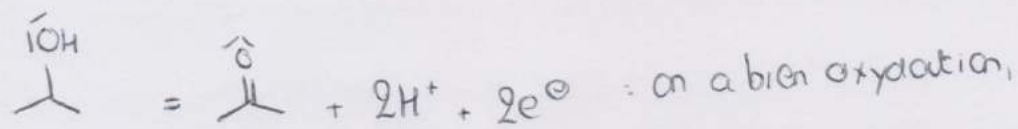
- * Dravin : Icho
- * Carey Tome 2

Introduction Pédagogique

- * Ce cours se place au niveau L3 dans une séquence sur les stratégies de synthèse en chimie organique
- * La L3 est une année où les élèves apprennent beaucoup la stratégie de Synthèse le but est de leur donner de nouveaux outils pour aller dans ce sens
- * Ce cours a aussi pour vocation de faire réfléchir les élèves sur ce qui est important dans une réaction
- ↳ on met l'accent sur les aspects chimie verte et la sélectivité
- * On ne pourra pas détailler toutes les réactions ni même prendre le temps de bien justifier que la réaction est une oxydation ou une réduction
- * On suppose que les élèves savent le faire
- * On va aussi beaucoup s'appuyer sur les connaissances des élèves, on suppose qu'ils sont à l'aise avec l'hydrogénation des alcynes, l'oxydation, les oxydes au chrome, les réductions de carbonyle w en L1 et L2
- * Dans l'optique stratégie de synthèse, on aura besoin que les élèves soient au point sur les notions de sélectivité car on va beaucoup en parler
- * On ne détaillera que deux mécanismes, les autres seront étudiés en TD ainsi que d'autres réactions et l'étude des ET pour prédire la stéréosélectivité
- * Difficulté va surtout être d'assimiler toutes les nouvelles réactions que l'on va voir → nécessite bcp TD
- * TD écrire mécanisme et Synthèse totale + rétrosynthèse
- * TP réduction sélectives
- * Etude doc sur mécanismes passe type Sharpless

Introduction

- * En chimie organique on cherche à synthétiser des molécules à hautes valeurs ajoutées avec de nombreuses fonctions chimiques
- * Pour ça on va souvent avoir besoin de faire de l'aménagement fonctionnel que se soit en supprimer, ou les convertir en d'autres fonctions
- * Une des méthodes que vous avez déjà vu en L1 ou en L2 c'est de faire des réactions d'oxydoréduction
- ↳ Vous avez par exemple vu l'oxydation des alcools en cétones



- * Mais vous avez vu qu'on fait ce genre de réaction avec des oxydes de chrome (projo)
- * Mais le gros problème c'est que les oxydes de chromes sont très toxiques que ce soit pour nous ou pour l'environnement (projo)
- ↳ Dans les optiques de chimie verte il a fallu trouver d'autres méthodes pour réaliser des oxydations d'alcools

Objectif : Connaître des réactions d'oxydoréduction plus vertes et plus sélectives

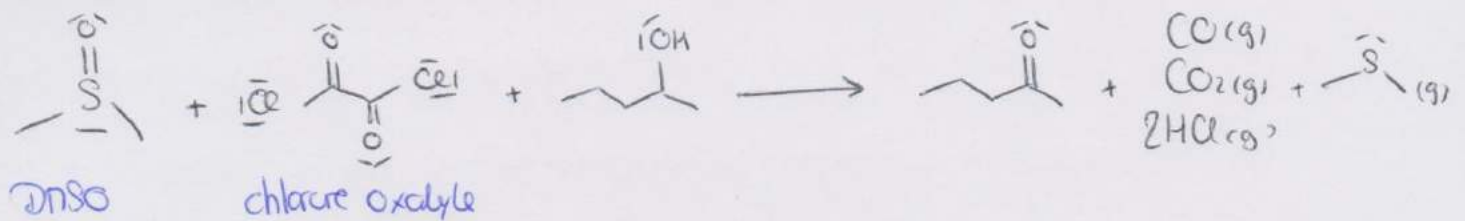
Transition : Allons voir quels sont les outils à notre disposition pour faire des oxydations plus propres

I- Vers une oxydation plus verte

* Pour faire des réactions plus vertes on va pouvoir se tourner vers des réactifs organoO qui sont disponibles, moins toxique et plus facilement recyclable

* Un des premiers moyen est l'oxydation de Sevin:

↳ utilisatⁿ du chlorure ~~de Sevin~~ d'oxalyle avec le DMSO



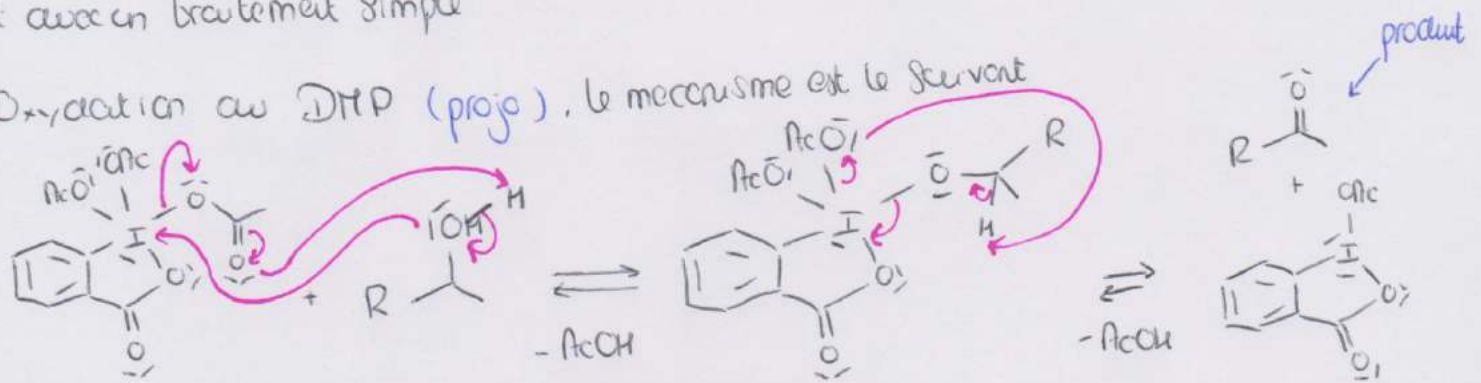
↳ projo: comme on peut le voir c'est une réaction qui fonctionne bien, avec des conditions douces, qui garde la sélectivité des carbones dans la molécule ~~et qui ne réagit pas avec les~~

↳ on a quand même production de mono et di oxyde de carbone, d'acide et de sulfure de diméthyle très odorant

⇒ on l'étudiera en TD surtout son mécanisme

* Il y en a une seconde qui nous intéresse aussi beaucoup car verte, sélective, douce et avec un traitement simple

* Oxydation au DMP (projo), le mécanisme est le suivant



* Intéressant car les composés ne sont pas toxiques et la réaction est très douce

Transition: On a vu comment oxyder de façon verte, mais en introduction on a parlé de réduction, on ne peut pas tout aborder, mais on va voir une méthode pour faire de la suppression de fonction

II. Suppression de fonction

= reduction

* Il y a plusieurs moyens de supprimer des fonctions, on ne pourra pas parler de tous, mais on va en voir quelques exemples

* Vous savez déjà qu'on peut hydrogéner un alcène pour obtenir un alcane par exemple, et on fait ça en catalyse hétérogène

↳ aussi possible en homogène $\Rightarrow$ catalyse $\oplus$ efficace (projo)

↳ ici aussi on a cherché à être plus vert

* Mais ça on connaissait déjà, ce qui va nous intéresser c'est de supprimer des fonctions autres,

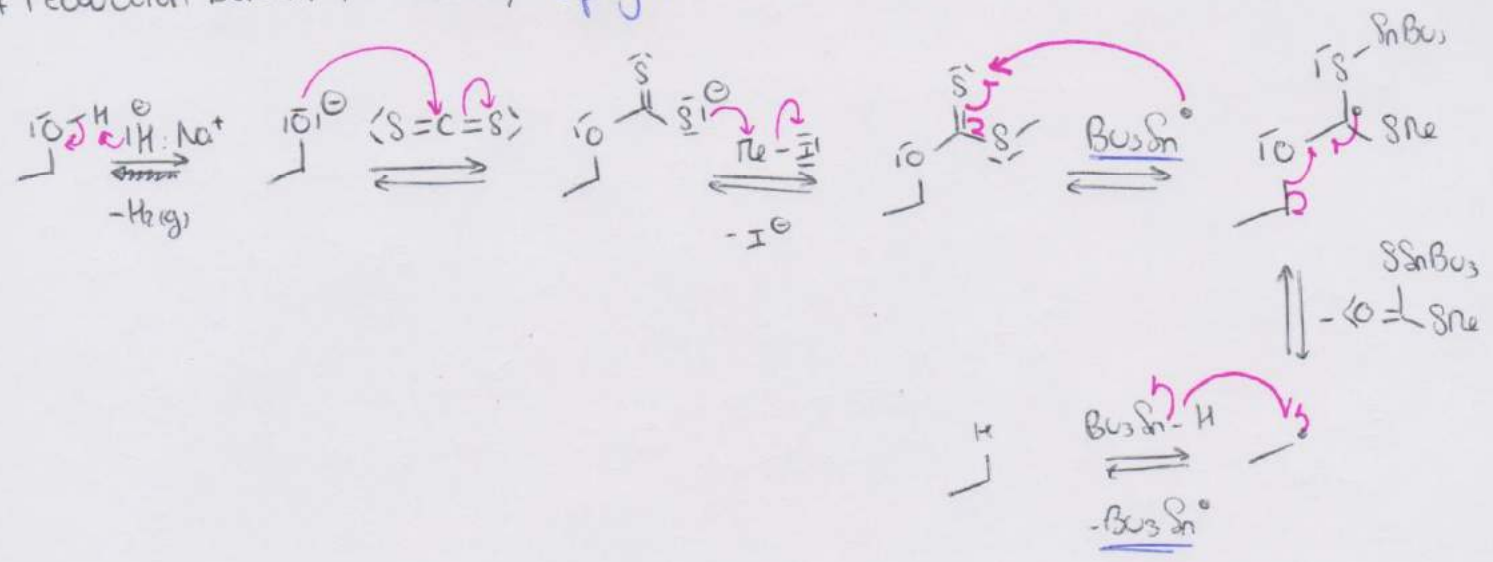
* On peut supprimer des cétones par exemple, c'est la réaction de Wolf-Kishner (projo)

↳ utilise hydrozine qui est assez toxique (carburant fusée, airbags)

↳ on étudiera ce mécanisme en TD

* On peut aussi supprimer des alcools, et on va regarder le mécanisme ici car on va avoir à faire à quelque chose de particulier.

* réduction Barton Mc-Comby (projo)



* On voit qu'on peut même avoir des réactions radicalaire en oxydoreduction

↳ si on récapitule ce qu'on vient de voir (projo): avec les bons réactifs on peut réduire la fonction qu'on veut sélectivement

Transition En chimie on recherche au maximum, on va voir comment on peut en obtenir avec l'oxydoreduction.

III - Des réactions sélectives.

A - Chimiosélectivité

* On a déjà vu qu'on pouvait en avoir dans la réduction en fonction des réactifs

* Mais en oxydation aussi, certains réactifs sont chimiosélectifs

↳ c'est le cas du dioxyde de manganèse qui est extrêmement sélectif des alcools allyliques (projo)

* Ce qui est très intéressant en oxydoréduction c'est qu'en ajoutant un composé dans le milieu on peut complètement changer la sélectivité

↳ réduction dans les conditions de Leuche (projo)

↳ Avec l'ajout de CeCl_3 dans le milieu on va pouvoir activer le groupe où le carbone est le ~~plus~~ moins réactif et inverser sa réactivité

* On a beaucoup d'atouts à notre disposition par avoir de la chimiosélectivité

Transition : Ce qui va aussi beaucoup nous intéresser en chimie c'est

l'énantiosélectivité (modoc blabla bla)

B- Enantioselectivité

- * Comme souvent en chimie si on utilise des reactifs énantiopurs on peut réussir à avoir des réactions énantioselectives
- * C'est le cas de la réduction des groupements carbonyles par exemple
 - ↳ si on prend en donneur d'hydrogène asymétrique (projo) Drouin p 587
 - ↳ on va se servir de l'asymétrie du reactif qui va induire de la gêne stérique dans l'état de transition pour orienter la réaction
- * Il y a plusieurs réactifs qui peuvent être utilisés pour la réduction, c'est le cas de la réaction de Corey-Bakshi (projo)
 - ↳ en utilisant le réactif (R) ou (S) on obtient 2 énantiomères diastériques
- * On peut aussi avoir de la sélectivité avec des oxydations
 - ↳ Sharpless (projo)

Conclusion : Dans ce cours on a vu qu'il y avait beaucoup de façons différentes de faire des réactions d'oxydo-réduction

- ↳ le but étant de tendre vers la réaction la plus verte possible

* Nous aussi qu'en choisissant le bon réactif on pouvait obtenir de la sélectivité

- * projo : Etape B : Swern
- Etape C : Sharpless
- Etape D : réduction (Red Al)
- Etape E : hydrogénation