

## Oxydo-reduction en Orga

\* Permet de faire interconversion fonction en chimie organique.

très utile

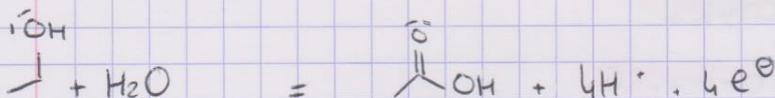
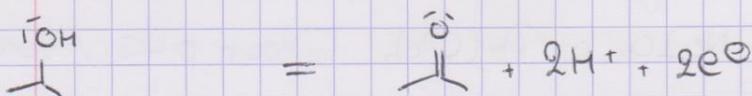
↳ bien définir nombre oxydation, comment on le calcule

↳ parfois difficile de dire si on a une réaction redox

↳ écrire les demi équations.

\* Oxydation des alcools. (Rabasso 2<sup>e</sup> cycle p 187)

• On peut les oxyder en cétones et acides carboxyliques (menagée)



• Utilisation d'oxydes de Chrome

⚠ très toxique, on ne les utilise plus vraiment, mais pédagogique car plus simple à comprendre (écriture demi équations)

- Oxydation totale (alcools 1<sup>aire</sup>)

•  $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  (Jones) (Bruckner p 751). (Drouin P 410)

- Oxydation (menagée) limitée.

• Sarett / Collins:  $\text{CrO}_3$  - pyr (Drouin p 409 - 4)

• Jones:  $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  (Drouin p 409 - 2)

• Corey: PCC: (Drouin p 409 - 8)

• ~~Swern~~ Cornforth: PDC: (Drouin p 409 - 9)

• Swern: DMSO;  $(COCl)_2$ ;  $Et_3N$ : (Drouin p 413-4)

↳ très sélective et respecte stéréochimie. (Δ odeur)

• Dess Martin: DMP (Rabasso p 191)

↳ très sélectif, respecte stéréochimie, incolore, traitement simple

• Ley-Griffith: TPAP (Rabasso p 196)

↳ Bonne régiosélectivité, reforme oxydant avec  $NNO$

•  $MnO_2$  (Drouin p 414-1)

↳ Sélectif des alcool allyliq.

- Oxydation non ménagées: (Rabasso p 201)

• Clivages diols:  $NaIO_4$  ou  $Pb(OAc)_4$  (Drouin p 415 / Corey p 648)

\* Oxydation des carbonyles.

• Aldehyde → acide carboxyliq.

- Jones:  $CrO_3 / H_2SO_4$  (Drouin p 410)

- A l'air:  $O_2 / Mn^{2+}$  (Drouin p 637)

- Dalcenale:  $NaClO_2 / H_2O_2$  (Rabasso p 200) (Industrie)

• Aldehydes / cétones → esters. (Drouin p 638 / Corey p 658)

- Bayer-Villiger: peroxyacide (Corey p 656 - 2 et 5)

↳ insertion oxygène au côté le ⊕ sub (recouvrement  $0\pi$ )

↳ rétention configuration

↳ catalyse enzymatique possible (Drouin p 640)

## \* Oxydation des alcenes.

- Epoxydation avec peroxyde (m-CPBA) (Drouin p 205 - 4) (Corey 630)

↳ addition syn sur face la  $\oplus$  riche ( $\oplus$  substituée)

↳ selective avec metaux (Drouin p 206 - 1)

- Epoxydation asymétrique alcool allylique

↳ Sharpless (Drouin p 207 - 4)

⇒ On peut ensuite faire réagir les époxydes

↳ avec  $\text{OH}^-$  donne un diol anti (Corey p 636)

- Formation de diols syn

- Avec  $\text{OsO}_4$  (Drouin p 211 - 1)

↳ possibilité d'être sélectif (Drouin p 210)

- Avec  $\text{KMnO}_4$  (Drouin p 208 - 2)

- Oxydation avec réactif Liousen

- Lemieux Johnson:  $\text{OsO}_4 / \text{NaIO}_4$  (Drouin p 212 - 2) (Corey p 647)

- Ozonolyse  $\text{O}_3$  (Drouin p 215 - 6)

↳ différent en fonction des conditions

- Insertion d'alcool en α d'un alcène

- Dioxyde Sélénium:  $\text{SeO}_2$  (Corey p 660)

## \* Oxydation du Soufre (Rebasse p 209)

↳ m-CPBA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 eq),  $\text{NaIO}_4$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) (mono-oxydation)

↳  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 eq),  $\text{NaIO}_4$  (Tamb) (double oxydation)

## \* Oxydation phosphore

## \* Réduction des carbonyles et carboxyles



- il faut des donneurs d'hydrures nucléophiles non basiques.
- il y a beaucoup de réactifs qui sont des réducteurs = bons

↳ Dravin p 707 / Rabasso p 234 / Corey p 232

- **LiAlH<sub>4</sub>**: réduit tout (Dravin p 708-1)

↳ il faut un solvant aprotique + hydrolise finale (Corey p 234)

↳ sélectivité 1,2 ou 1,4 possible (Rabasso p 237) (HSAB)

- **NaBH<sub>4</sub>**: moins fort (Corey p 242)

↳ théoriquement peut fournir 4 H<sup>-</sup> mais encombrement et cinétique passent à mettre 1 eq

↳ mécanisme à 6 centres en milieu aprotique

- **Conduction de Luche**

↳ ajout de OsO<sub>4</sub> (Brockner p 403). (Dravin p 586-4)

↳ change sélectivité

- On peut jouer sur l'encombrement par avoir de la sélectivité

↳ **DIBAL** / **Sélectride** (Dravin p 586-4) (Corey p 253-5.3)

- Avec des donneurs chiraux énantiopurs on peut avoir des réductions énantioselectives

↳ Dravin p 587-2 / Rabasso p 239

- **Amine Weinreb** permet d'avoir l'aldéhyde

- Le modèle d'attaquant est de type Felkin-Ahn (Dravin p 585)

↳ explique sélectivité avec gros groupements

## \* Réduction des insaturations

• Addition syn de  $H_2$   $\Rightarrow$  application aux acides gras

- Sur alcène : utilisation de catalyseurs

↳ homogène : Wilkinson (cf "hydrogénation alcène homogène")

↳ Hétérogène : Pd/C ; Ni (Drouin p 189 - 4 et 5) (Corey p 220)

$\Rightarrow$  addition syn sur face  $\oplus$  encombrée et l'autre  $\ominus$  encombrée

$\Rightarrow$  avec complexe chiraux : énantioselectif (Drouin p 190-9 / Corey p 226)

- Sur alcyne : même chose

↳ Sans précaution : obtention alcène (Drouin p 264 - 1)

↳ Empoisonne cat : alcène Z (Drouin p 264 - 3 et 6) ( $Ni-P-2 = Ni-B$ )

• Addition anti de  $H_2$   $\Rightarrow$  Applications aux acides gras

- Utilisation de métaux dissouts (Rabasse p 247)

↳ Sur alcyne (Corey p 256) 

↳ Sur alcène : ajout électrophile (Corey p 254)

## • Réaction sur aromatiQ

- Réduction totale  $\Rightarrow$  conditions dures (Drouin p 334 - eq 1)

↳ Les IR sont  $\oplus$  réactifs que l'aromatiQ  $\Rightarrow$  totale

- Réduction partielle  $\Rightarrow$  Réduction de Birch (Drouin p 334)

↳ régiosélectivité en fonction des groupes (Drouin p 334 - 335)

## \* Abstractions de groupes fonctionnels

- cétones :

• Clemmensen ( $Zn(Hg)/HCl$ ) (Drouin p 611 - 2)

• Wolf-Kishner ( $N_2H_4 / K_2CO_3$ ) (Drouin p 612 - 1)

• Mozingo ( $\text{HSn}^+ \text{Ni}$ ) (Drouin 643-2)

### - Desoxygenation

• Barton Mc Comby ( $\text{CS}_2, \text{NEI}, \text{Bu}_3\text{Sn}^+$ ) (Bruckner p 42)

### - Desulfonation (of Sulfon)

• Na/Hg (Sujet Leo 1 A - II-2)

### \* Reduction Soufre

•  $\text{LiAlH}_4$

### \* Reduction des nitroarènes

• Ni/H<sub>2</sub> (Drouin p 328 - 2 a 3) (Sujet Lolo - A)

### \* Ouvertures d'époxydes

## => Application en Synthèse Totale

↳ Corey p 731 : étape B Swern

étape C : époxydation (Sharpless)

étape D : Red. Al. : réducteur (donneur H)

étape E : hydrogenation

↳ Corey p 727 : Etape B : hydrogenation

Etape C : oxydation (aussi étape E)

↳ Corey p 725 : ozonolyse, DIBAL, BH<sub>3</sub> (Sélectif)