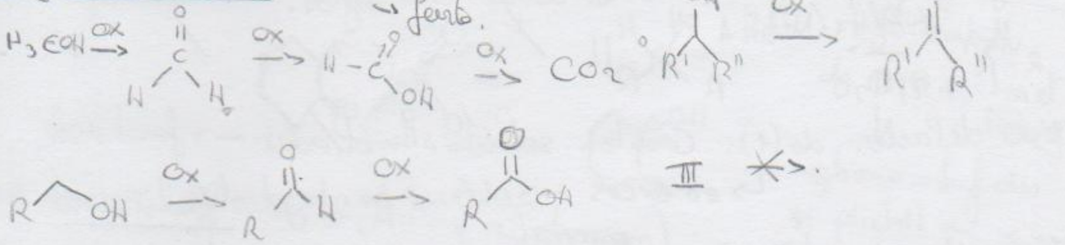
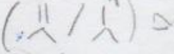
Ximie org. Réactions d'ox-red.

Rappel sur no cts voir poly.

Oxydation des alcools : ↗ ménagée
↘ forte.



Alcool primaire : l'Ald qui en dérive est ⊕ réducteur ⇒ s'oxyde aussi.

→ Oxydat° ROH en aqueux $E^{\ominus}$  ≃ 0,2V ⇒ ox red de $E^{\ominus} > 0,2V$
Oxydant classique $KMnO_4$ (acide), $K_2Cr_2O_7$ (acide), HClO

→ en milieu anhydre, les ald ne s'oxyde plus en acide carboxyliq.
Réactifs de Sarett Collins / Swern / PCC

→ identification des produits d'oxydation

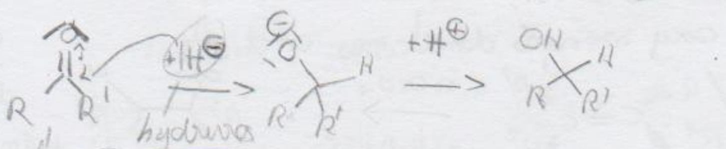
IR : Alcool $\bar{\nu}(O\text{-}H) \sim 3400\text{-}3200\ cm^{-1}$ large
Ald $\bar{\nu}(C{=}O) \sim 1725\text{-}1700\ cm^{-1}$ fort
$\bar{\nu}(C\text{-}H) \sim 2700\ cm^{-1}$ faible
Acide carbo $\bar{\nu}(C{=}O) \sim 1725\text{-}1700$ fort
$\bar{\nu}(OH) \sim 3100\text{-}2500$ dentelé ↗.

RMN : Ald $\delta(CO\text{-}H) \sim 9\text{-}10$ ppm
Acide carbo $\delta(COOH)$ 10-12 ppm

→ identification χ : caractère red. des ald.
. ion argent dans réactif de Tollens réduit en $Ag_{(s)}$ par Ald
. réduit par les ald de bleu → rouge (liqueur de Fehling).

Réduction des composés carbonylés. carbonyl → hydroxyl
→ utilisat° de H_2 (P et T fortes) sur Pd = non chimiosélectif { ↗ C=O (π), ↘ C=C (π) } condi° ⇒ plus dures

Schéma principe

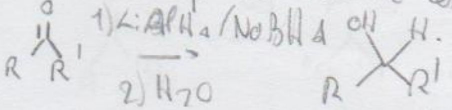


⇒ besoin de donneur d' → hydrures

Utilisation de $NaBH_4$ (1) ou $LiAlH_4$ (2) $^{\delta\oplus}M-H^{\delta\ominus}$ car $\chi(M)>\chi(H)$

et (1)/(2) sont stable, meilleurs η que Métal LiH, NaH etc...

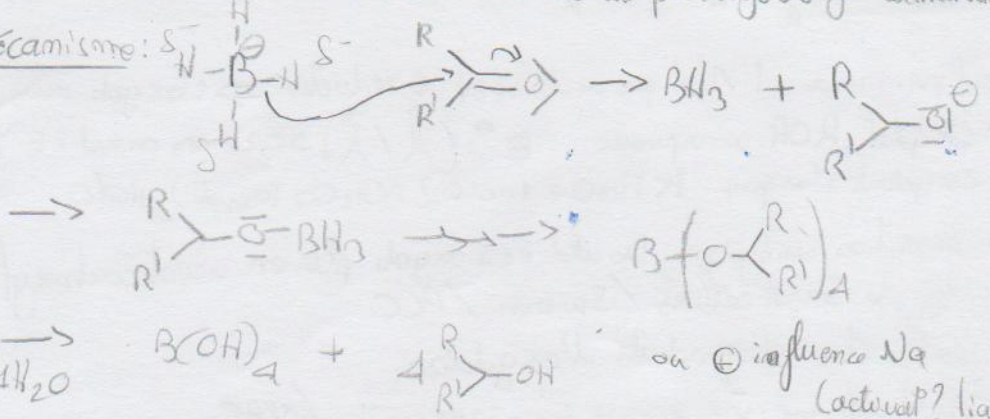
↳ ils peuvent réduire les dérivés carbonylés.


1) LiAlH₄ / NaBH₄
2) H₂O
O
R
R'
OH
H

Etude de l'action de (1): Conditions: solvant = éthanol/eau → fournit des H^+

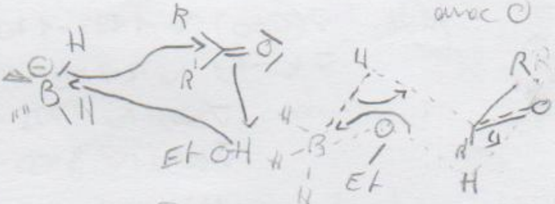
↳ en excès → obtenu par hydrolyse terminale.

Mécanisme:

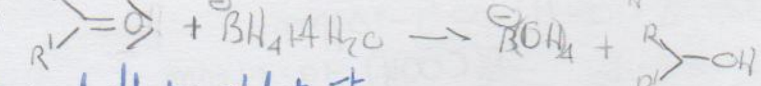

δ⁻
δ⁻
δ⁻
δ⁻
BH₃
B(O–CRR')₄
+4H₂O
B(OH)₄
4

ou ⊕ influence Na (activant? liaison avec O)

⊕ Mécanisme à 6 centres



Bilan


$$4\,RR'C=O + BH_4^{-} + 4H_2O \longrightarrow B(OH)_4^{-} + RR'CH-OH$$

(1) est chimiosélectif des ald et cét.

Oxydation des alcènes. prop φ insoluble dans eau et petits alcools

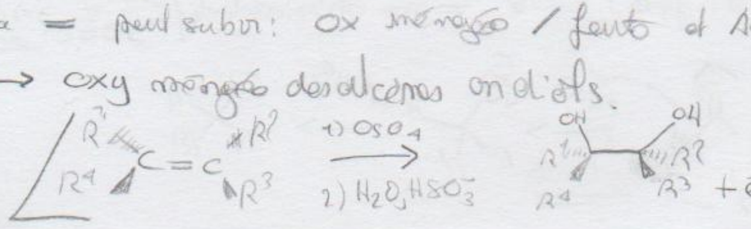
molécules planes $d_{C=C} < d_{C-C}$

on notera que $\chi_{tri} > \chi_{tet}$ et $E_{C=C} < E_{C\equiv C} < 2E_{C-C}$

⇒ π fragile p/r σ   σ fort, ∅ α, π faible, α

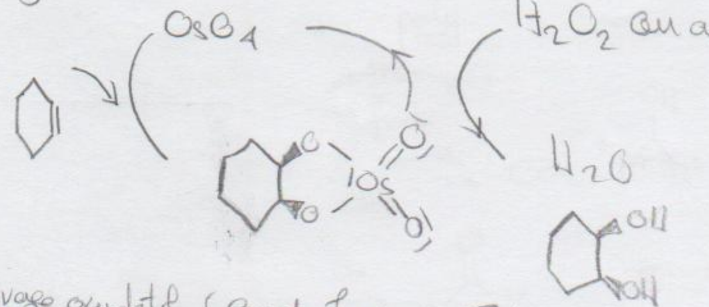
la = peut subir: ox ménagée / forte et Ad électrophiles

→ oxy ménagée des alcènes en diols.   Syn dihydroxylation diastéréospécifique à 100%


1) OsO₄
2) H₂O, HSO₃⁻
R¹
R²
R³
R⁴
OH
OH

+ énantio.

Cycle cat de OsO_4



OsO_4
H_2O
OH
OH

H_2O_2 ou autre co oxydant

↓

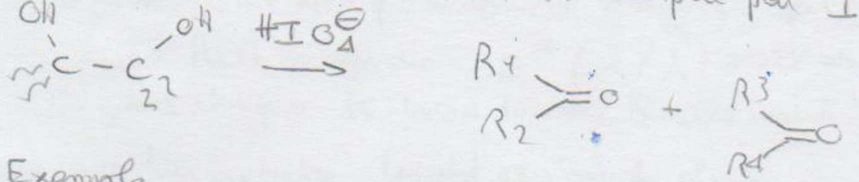
régénération de OsO_4, cher et toxique.

↓

chimiosélectif des = plutôt que ≡.

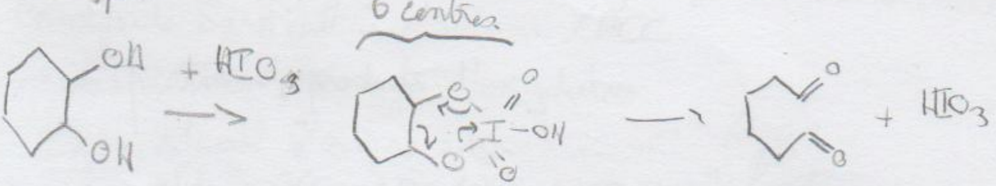
Clivage oxydatif (Ox de Lemieux-Johnson)

liaison C-C des diols vicinaux rompue par IO_4^- ou HIO_4



OH
OH
$HIO_4^{\ominus}$
R1
R2
R3
R4

Exemple



6 centres
OH
OH
+ HIO_4
OH
+ HIO_3

Lemieux J. : Syn dihydroxylation couplée à clivage oxydatif

ONE POT

$$\text{Diol} \xrightarrow[2\,NaIO_4\ \text{stœ}]{OsO_4\ \text{cat}} \pi$$

↳ + co oxydant (régén OsO_4)
+ couplage oxydatif.