

LC 34 : Oxydation et réduction en chimie organique.

Niveau : L1

- Prérequis :
- Oxydo-réduction en chimie inorganique : écriture des demi-réaction, nombre d'oxydation (L1)
 - écriture du mécanisme réactionnel (L1)
 - nomenclature (L1)
 - Nucléophilie / électrophilie (L1)
 - sélectivité (L1)

Intro péda : → les ont déjà vu l'oxydoréduction en chimie inorganique. On utilise ces connaissances pour la chimie orga. ⇒ lien entre orga et inorga (utilisation de réactif inorganique pour les réactions redox)

→ Prérequis : -

→ Introduction de nouveau mécanisme : difficulté pour les élèves.

→ On se limite aux oxydations ménagées.

→ Difficulté : Beaucoup de conditions expérimentales et de réaction à apprendre ⇒ bilan à la fin pour essayer d'aider à retenir.

Objectif : montrer la diversité des réactifs et aborder la sélectivité

TD : synthèse à traç : - choix des réactifs
- identification des produits

TP : oxydation du menthol par KCrO_7 (Porteu-de-Bouchère)
Réduction du camphre par NaBH_4 (Draïn)

Intro: → En miné: le calcul du no est primordiale pour comprendre ses réaction redox.

→ En orga: c'est pareil

→ Slide avec χ de C, O et H

Calcul pour alcool primaire et secondaire ⇒ pas le m^e no.

→ En chimie orga, on parle de classe d'oxydation: dans le cas de fonctions simples contenant des hétéroéléments, la classe correspond au nombre de liaison C-hétéroélément.

→ Tableau CLAYDEN p. 36

Cas de l'alcine: obtenu par déshydratation d'un alcool: pas de redox.

→ Def oxydation ménagée: réaction d'oxydation sans modifier le squelette carbonée.

Objectif: - savoir identifier et naviguer entre les classes
- Proposer des réactions d'oxydo-réduction sélectives.

I. Interconversion de fonction: oxydo-réduction des alcools et carbonyles.

A) Des alcools aux carbonyles.

→ Pour les alcools III, pas d'oxydation ménagée

→ alcool II → cétone

alcool I → aldéhyde → acide carboxylique.

→ Oxydant: CrO_3 ou MnO_4^-
+ VI + VII

Condition de réaction ICO p. 409

+ Mécanisme BRUCKNER p. 496

→ Si on fait pareil avec alcool I: on obtient un acide carbo. FOSSET PCSI p. 1145

→ Mécanisme avec un alcool I.

→ Pour s'arrêter à l'aldéhyde, il ne faut pas d'eau

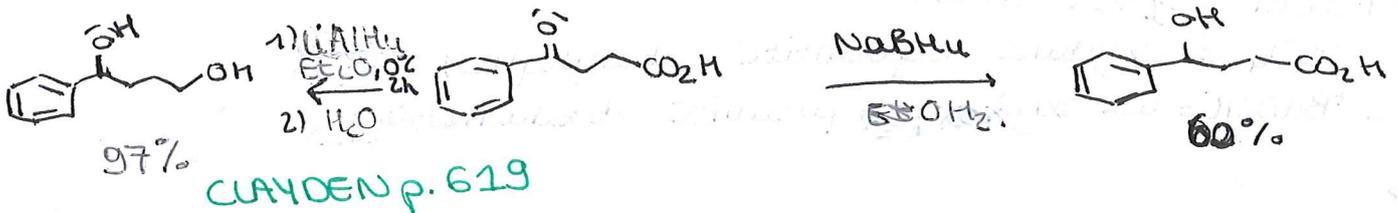
⇒ Sarett: CrO_3 , pyridine

Collins: CrO_3 , pyridine, CH_2Cl_2

Tr: Pour l'oxydation, il est possible de choisir des classes obtenues en fonction des réactifs. En réduction, on va voir qu'on peut également faire preuve de chimiosélectivité

B) Réduction chimiosélectif pour l'obtention d'alcool.

→ Réducteur = hydruure métallique ($M^{\delta+} - H^{\delta-}$)



→ Détail pour $NaBH_4$: $X(B) = 2$ et $X(H) = 2,2$

Mécanisme FOSSET PCSI p. 1119

⇒ il faut un solvant protique

→ Acide réduit que par $LiAlH_4$ car plus difficile à réduire

* Li^+ ⇒ activation électrophile

* $X(Al) = 1,6$

→ Tableau des réducteurs CLAYDEN p. 622

Tr: Tableau classes intro

Pour l'instant, on s'est concentré sur les composés comportant un hétéroatome, néanmoins, on voit une autre famille de composé, les hydrocarbures

II - Oxydoréduction des alcènes

A) Hydrogénation des alcènes

→ Réaction impossible sans catalyseur à P et T ambiante.

⇒ il faut un catalyseur.

PN en 1912 pour P. Sabatier

→ 100 p. 189

⇒ catalyse hétérogène

⇒ syn-addition stéréosélective

→ Cas des alcynes : il faut utiliser un catalyseur empoisonné

FOSSET p. 708 (PC/PC*)

Tr: D'un point de vue synthétique, l'hydrogénation des alcènes est une suppression de fonction. Néanmoins, on peut par oxydation faire des interconversion.

B) Oxydation ménagée des alcènes.

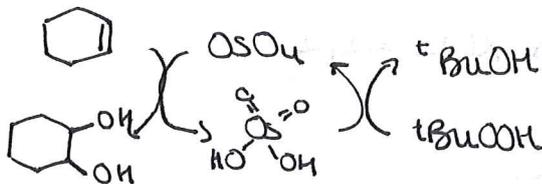
→ Obtention de diol vicinaux

→ FOSSET p. 1117 (PCSI)

- OsO_4 = oxydant (quantité catalytique)

- $t\text{BuOOH}$ = co-oxydant (quantité stœchiométrique)

→



⇒ diastéroselectivité
car diol syn

→ Obtention de diol anti : oxydation par passage par un époxyde
ICO p. 205.

+ ouverture en milieu basique ($\text{S}_\text{N}2$)

→ Mécanisme

Conclusion : → schéma bilan avec les réactions vues

→ Grand nombre d'interconversion de fonction grâce à l'oxydation et la réduction

Ouverture : allongement de chaîne (ex : réaction d'un magnésien)

Biblio : - Clayden

- ICO

- Bruckner

- Fosset PCSI

- Fosset PC/PC*