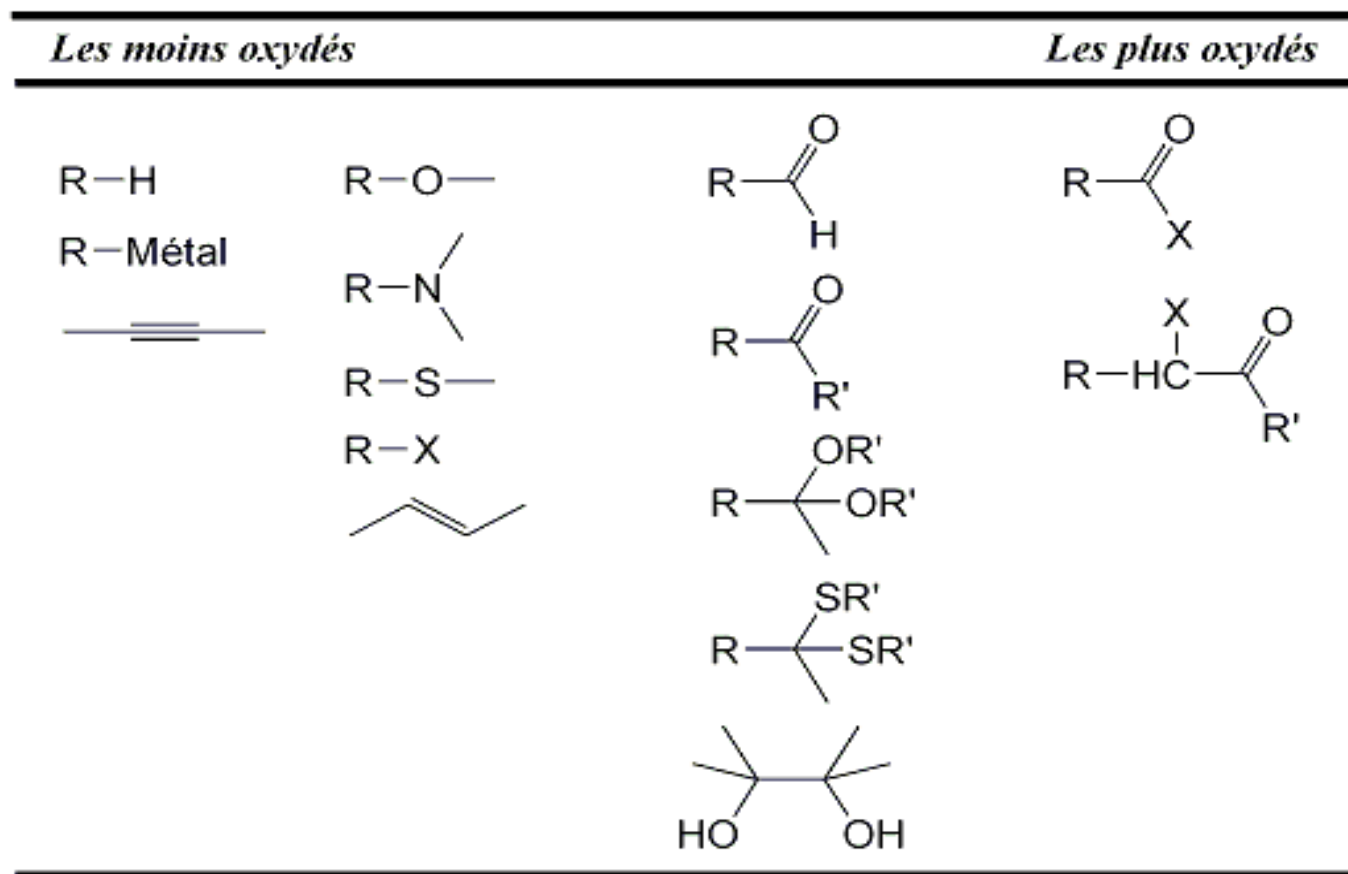


Chimie organique

Chapitre 4 : Conversion par oxydoréduction

I) Oxydations et réductions

1) Généralités

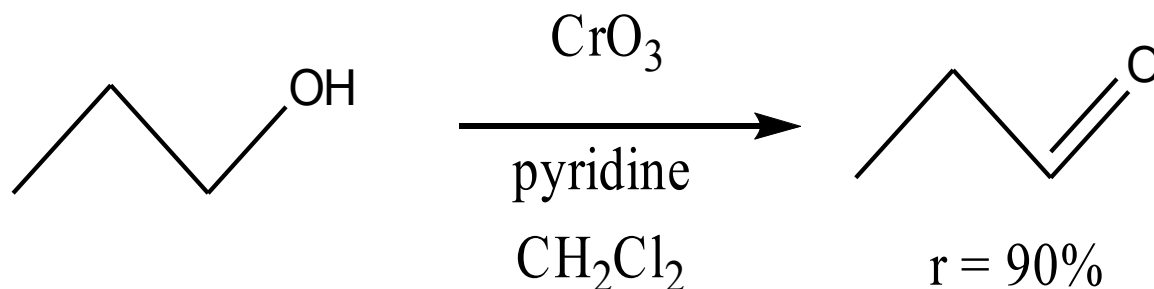


2) Oxydation des alcools

Utilisation d'oxydants minéraux

→ l'oxydation dépend de la classe de l'alcool

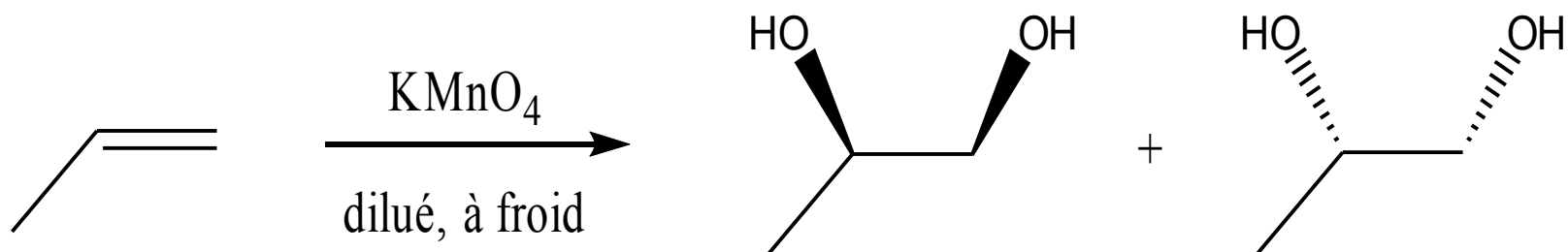
Utilisation du réactif de Collins et Sarrett



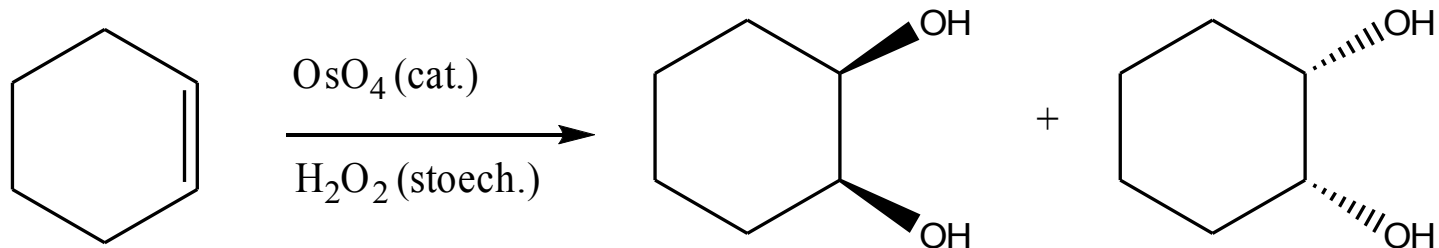
3) Oxydation des alcènes en diol

Synhydroxylation

- Utilisation du permanganate de potassium dilué et à froid :

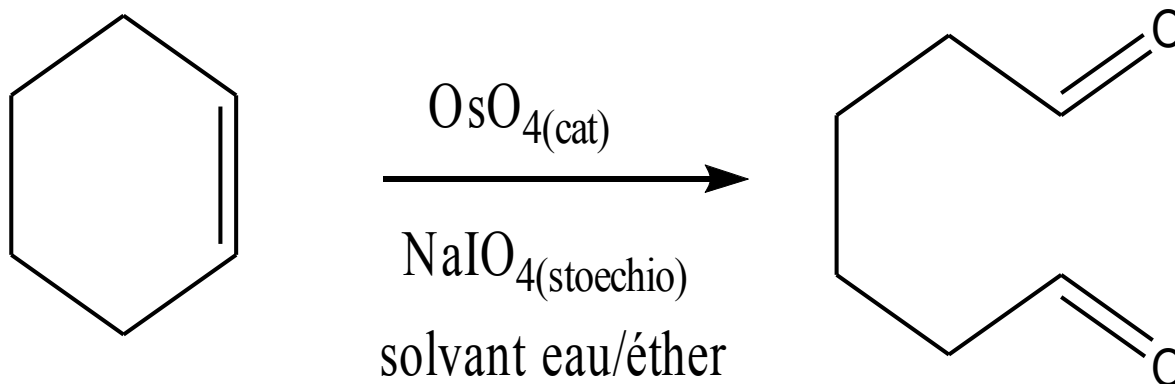


- Utilisation du tétraoxyde d'osmium et d'un co-oxydant :



4) Oxydation des alcènes en aldéhydes

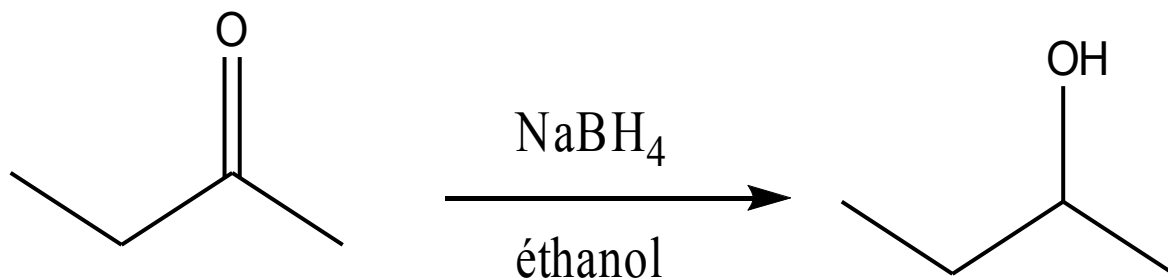
Oxydation de Lemieux-Johnson :



→ deux réactions : oxydation de l'alcène en diol puis clivage oxydant.

5) Réduction des dérivés carbonylés

Réduction par NaBH₄ :



Mécanisme : cf tableau

Stœchiométrie : Un équivalent de NaBH₄ pour quatre équivalents de carbonyle.

Stéréochimie : Addition nucléophile **non stéréosélective**.

II) Oxydation des alcènes

1) Epoxydation

Réactifs : **peracides**

Exemples :

- acide peroxyéthanoïque,
- Acide peroxybenzoïque
- mCPBA

Mécanisme : concerté

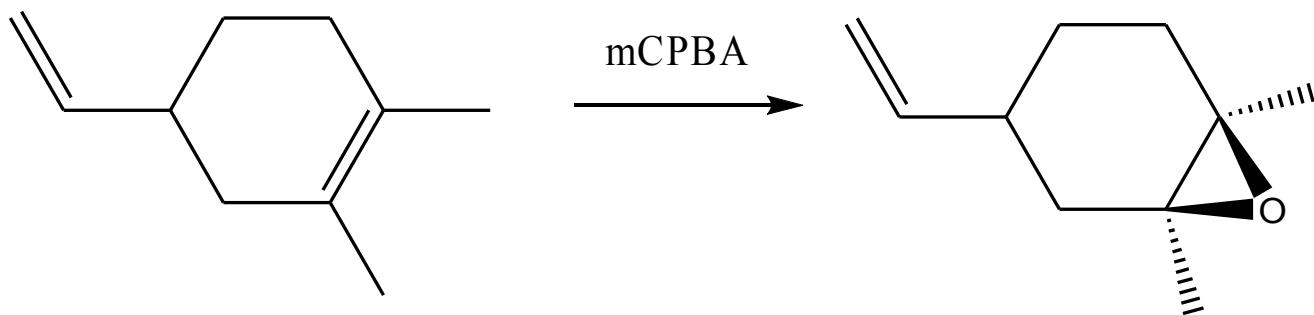
Traitement du milieu réactionnel : HCO_3^-

Stéréochimie

L'oxygène se fixe sans modifier la stéréochimie de l'alcène → **addition SYN**.

La réaction est **diastéréospécifique**.

Régiosélectivité



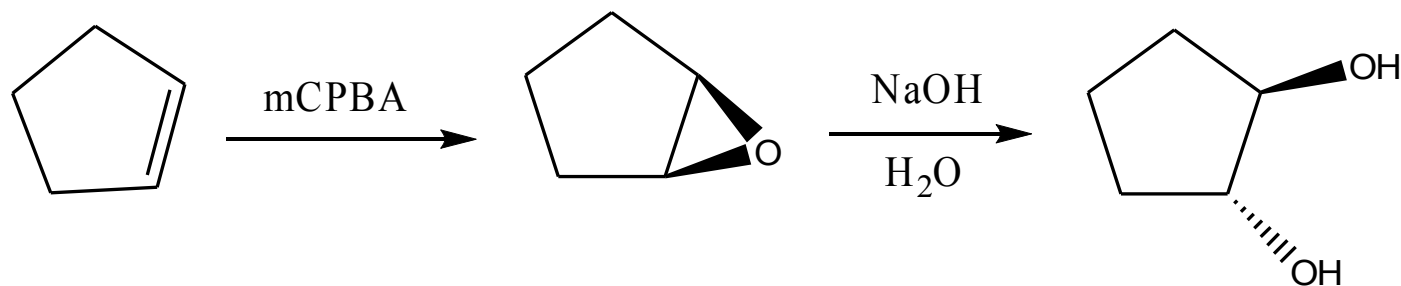
2) Ouverture nucléophile des époxydes en milieu basique

Les époxydes sont très **électrophiles**.

Mécanisme : milieu basique

Réaction **diastéréospécifique**.

Antihydroxylation :



→ formation d'un diol TRANS à partir d'un alcène.

III) Réduction des dérivés d'acide

1) Les hydrures

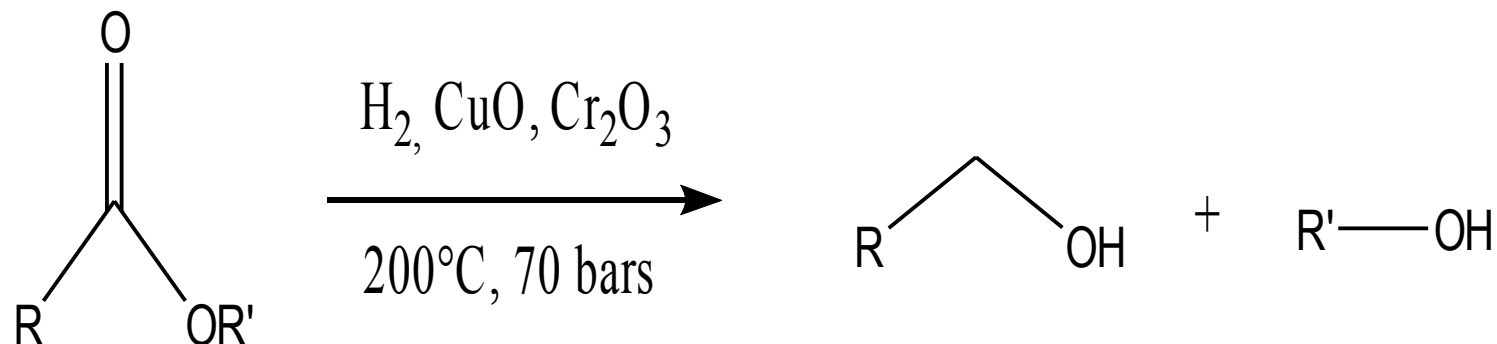
NaBH_4 et $\text{LiAlH}_4 \rightarrow$ bons nucléophiles

Utilisations :

- LiAlH_4 : dans l'ether anhydre. Excellent réducteur
- NaBH_4 : dans l'éthanol. Moins réactif \rightarrow utilisé pour réduire les dérivés carbonylés.

2) Réduction des esters en alcool

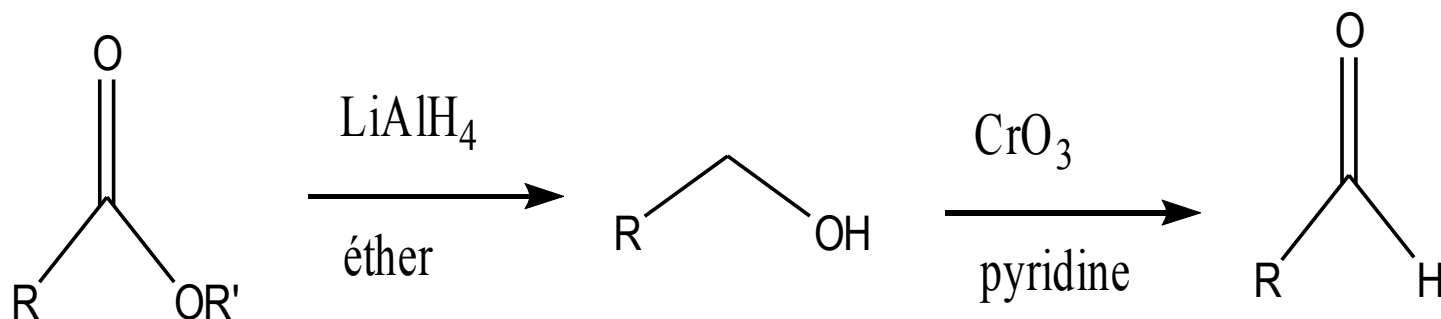
Industriellement :



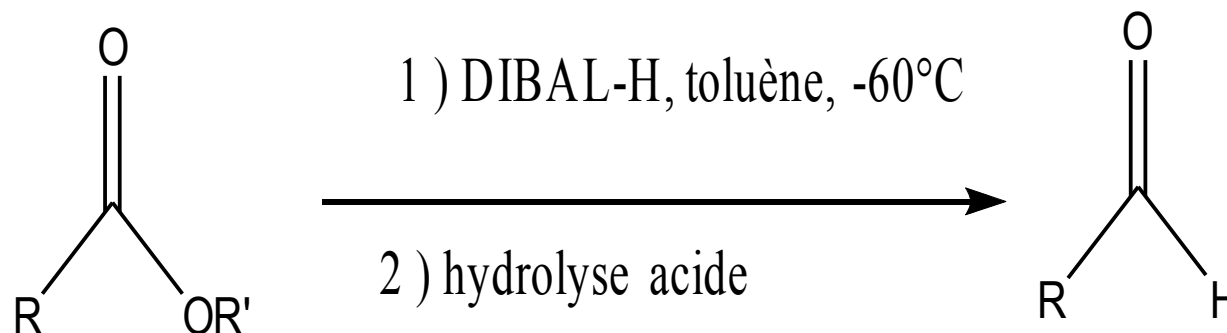
Utilisation de LiAlH_4 :

3) Réduction des esters en aldéhyde

- Synthèse en deux étapes :



- Utilisation du DIBAL-H (hydrure de diisobutylaluminium) :



Mécanisme :

- Complexation (stable à basse température)
- hydrolyse : formation d'un hémiacétal
- formation de l'aldéhyde

4) Réduction des acides carboxyliques en alcools primaires

- Utilisation directe de LiAlH_4

→ problème : réaction acidobasique entre l'hydrure et l'acide

- Conversion en ester puis réduction par LiAlH_4 :

