

---

## ESSENTIEL OR #4

---

### Oxydoréduction des composés oxygénés

L'oxydoréduction des composés oxygénés permet d'accéder à diverses réactions du programme de CPGE :

- les alcools interviennent comme nucléophiles dans les réactions de substitution nucléophiles, d'acétalisation, d'estérification. Ils peuvent être transformés en esters sulfoniques (tosylate, mésylate) électrophiles. Ils peuvent conduire à des alcènes par déshydratation.
- les aldéhydes et cétones peuvent réagir comme électrophiles avec des organomagnésiens, des alcools/diols (acétalisation), et former des alcènes avec allongement de chaîne carbonée par la réaction de Wittig. Ils peuvent être transformés en énolates, nucléophiles qui conduisent aux réactions d'alkylation, d'aldolisation, d'addition de Michael.
- les acides carboxyliques peuvent être transformés en esters, et en autres dérivés carboxylés (chlorure d'acyle, anhydride d'acide, amides, ...).

Il est donc pertinent de savoir passer des composés monovalents (alcools) aux divalents (carbonylés) et aux trivalents (carboxylés), et réciproquement, en conservant la chaîne carbonée.

Les alcools peuvent être oxydés en aldéhydes (alcools primaires) ou en cétones (alcools secondaires et tertiaires), avec conservation de la chaîne carbonée, par utilisation de réactifs inorganiques comme le chrome au degré d'oxydation +VI sous forme de  $\text{CrO}_3$  le plus souvent. Si le milieu n'est pas anhydre (ex : réactif de Jones  $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} / \text{acétone}$ ), les alcools primaires sont suroxydés en acides carboxyliques, il n'est pas possible de s'arrêter à l'aldéhyde. D'autres réactifs sont alors utilisés : réactif de Sarett ( $\text{CrO}_3 / \text{pyridine}$ ) ou de Collins ( $\text{CrO}_3 / \text{pyridine} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), oxydation de Swern.

*Remarque : il n'est pas nécessaire de connaître de mémoire la composition des réactifs, il est pertinent de savoir reconnaître  $\text{CrO}_3$  comme réactif d'oxydation des alcools. Pour savoir si l'oxydation de l'alcool primaire conduit à l'aldéhyde ou à l'acide carboxylique l'énoncé doit fournir une donnée expérimentale ou spectroscopique.*

La réduction des aldéhydes et cétones en alcools s'effectue avec  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol.  $\text{NaBH}_4$  réagit comme un hydruure masqué, du fait de la polarité de la liaison  $\text{B}(\delta^+)-\text{H}(\delta^-)$ . L'addition nucléophile conduit à l'alcoolate qui se protone grâce au solvant protique.

La réduction des esters s'effectue de manière analogue par réaction avec  $\text{LiAlH}_4$ , réactif plus puissant, qui ne peut pas être conservé dans un solvant protique. La protonation finale s'effectue donc par une étape d'hydrolyse. Il est possible dans certains cas de s'arrêter à l'aldéhyde intermédiaire (obtenu par addition-élimination sur l'ester).

### Oxydation des alcènes

Les alcènes réagissent avec  $\text{OsO}_4$  pour former des diols (*syn*-dihydroxylation). Un co-oxydant est nécessaire pour n'utiliser qu'une quantité catalytique de  $\text{OsO}_4$ . Si le periodate de sodium  $\text{NaIO}_4$  est ajouté au diol, il se produit une coupure oxydante appelée réaction de Lemieux-Johnson, qui conduit à deux aldéhydes.

Les alcènes réagissent avec le *m*CPBA en présence d'hydrogénocarbonate pour conduire à des époxydes. Cette réaction est d'autant plus rapide que l'alcène est substitué.

### Chimie des époxydes

Les époxydes sont obtenus par réaction du *m*CPBA sur un alcène, ou par substitution nucléophile intramoléculaire.

Ils sont électrophiles par les deux atomes de carbone reliés à l'atome d'oxygène. Les organomagnésiens réagissent ainsi sur l'atome de carbone le moins encombré, conduisant à la formation d'un alcool avec allongement d'au moins deux atomes de la chaîne carbonée. L'ion hydroxyde réagit également avec les époxydes, en attaquant à l'opposé de la liaison carbone-oxygène, ce qui permet d'obtenir des diols de stéréochimie contrôlée (*anti*-dihydroxylation).