



Cours

Conversion par oxydo-réduction

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Table des matières

13 Conversion par oxydo-réduction	3
I Réduction des doubles liaisons carbone-oxygène	3
I.1 Ion hydruure	3
I.2 Rappels sur la réduction des composés carbonylés	3
I.3 Réduction des esters	4
I.4 Chimiosélectivité de la réduction	5
II Epoxydation des alcènes	7
II.1 Des agents époxydants : les peroxyacides	7
II.2 Réaction d'époxydation par un peroxyacide	8
II.3 Vitesse de réaction	8
II.4 Régiosélectivité	8
II.5 Stéréosélectivité	9
III Ouverture d'époxydes	9
III.1 Mécanisme en milieu basique	9
III.2 Régiosélectivité	9
III.3 Stéréosélectivité	10
III.4 Comparaison avec l'osmium (HP)	10
III.5 Bilan	11
IV Réaction des organomagnésiens sur les esters et les époxydes	11
IV.1 Réaction sur un ester	11
IV.2 Réaction sur un époxyde	12

I Réduction des doubles liaisons carbone-oxygène

I.1 Ion hydrure

Définition : L'hydrogène est qualifié d'hydrure lorsqu'il est associé à un nombre d'oxydation égal à -I, situation dans laquelle un atome d'hydrogène est relié à un élément moins électronégatif que lui comme un élément métallique :

1. Hydrures métalliques :
 - Hydrure de sodium NaH,
 - Hydrure de lithium LiH.
2. Hydrures complexés (ou « masqués »)
 - tétrahydruroborate de sodium NaBH_4
 - tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4
 - hydrure de diisobutylaluminium DIBAL-H

Dans le cas des hydrures métalliques, l'ion hydrure est fortement basique ($\text{pK}_A (\text{H}_2/\text{H}^-) \simeq 40$) mais peu nucléophile. C'est l'inverse dans le cas des hydrures complexés : les hydrures sont très nucléophiles, et moins basiques.

I.2 Rappels sur la réduction des composés carbonylés

La réduction des aldéhydes et des cétones a été étudiée en sup. Le réactif de choix est NaBH_4 dans l'éthanol.

Bilan :

Mécanisme (au programme, donc nul) :

Remarques : Pourquoi ce n'est pas du tout réaliste ?

- Les liaisons bore-hydrogène sont très faiblement polarisées car $\chi(\text{B}) = 2.05 < \chi(\text{H}) = 2.1$ (dans l'échelle de Pauling).
Si on commence à couper toutes les liaisons dont la différence d'électronégativité est supérieure à 0.05, alors le monde explose.
- Il en résulte BH_3 et EtO^- , qui n'aiment pas trop ne pas être ensemble : BH_3 cherche à combler sa lacune électronique et EtO^- cherche à donner des électrons car il en a trop.

Mécanisme (proche de la réalité) :

Remarques :

- Premièrement, on prend bien en compte que c'est BH_4^- qui attaque et pas seulement H^- . De plus, on forme bien $\text{H}_3\text{B}^- \text{OEt}$, ce qui comble la lacune du bore.
- La proximité de l'éthanol peut sembler bizarre, mais premièrement c'est le solvant, et deuxièmement, il se crée une liaison hydrogène entre le H de l'éthanol et l'oxygène du carbonyle, d'où la formation simple de la liaison O-H.
- **Attention !** Les **quatre** hydrogènes peuvent réagir, donc pour réduire un carbonyle, il ne faut qu'un quart de réducteur.

I.3 Réduction des esters

Le carbone des esters étant moins réactif que ceux des carbonyles (effet mésomère donneur du "nouveau" O), il faut un réactif plus puissant. Nous allons ici utiliser le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 .

Question : Montrer que l'ion AlH_4^- est plus réactif que BH_4^- .

A cause de cette forte réactivité, LiAlH_4 ne peut pas être utilisé dans un solvant protique, la réaction acide-base étant immédiate (produit du dihydrogène, composé inflammable). La réaction est donc le plus souvent effectuée dans le THF (tétrahydrofurane).

Remarque : NaBH_4 réagit aussi avec l'eau ou l'éthanol, mais beaucoup plus faiblement.

Mécanisme :

Remarques :

- Il est nécessaire de faire une hydrolyse à la fin pour obtenir l'alcool.
- La réaction passe intermédiairement par un aldéhyde, qu'il n'est généralement pas possible d'isoler.
- Ici, pour un équivalent d'ester, il faut un demi-équivalent de LiAlH_4 .

I.4 Chimiosélectivité de la réduction**I.4.a Tableau général**

Fonction	Chlorure d'acyle	Aldéhyde	Cétone	Ester	Acide carboxylique	Amide
NaBH_4 dans EtOH	rien	alcool	alcool	alcool (*)	rien	rien
LiAlH_4 dans Et_2O	alcool	alcool	alcool	alcool	acide/base	amine
$(\text{iBu})_2\text{AlH}$ (DIBAL-H)	rien	alcool	alcool	aldéhyde (+)		aldéhyde (+)
NaBH_3CN	rien	alcool (*)	rien	rien	rien	rien

(*) : lent ; (+) : à -60°C et quantités stœchiométriques

A retenir :

- NaBH_4 ne réduit que les carbonyles
- LiAlH_4 réduit tout

I.4.b Cas particulier : DIBAL-H (à la limite du programme)

DIBAL-H réduit :

- les carbonyles en alcool
- les esters en :
 - aldéhyde à basse température (-60°C ou -78°C)
 - alcool à température ambiante

Explication :

Le DIBAL-H (hydrure de diisobutylaluminium) a été développé pour empêcher l'étape d'élimination faisant suite à l'addition nucléophile de l'ion hydrure sur l'ester. En empêchant l'élimination, l'aldéhyde intermédiaire n'est pas formé : sa réduction n'est pas observée.

Mécanisme (HP) :

Illustration :

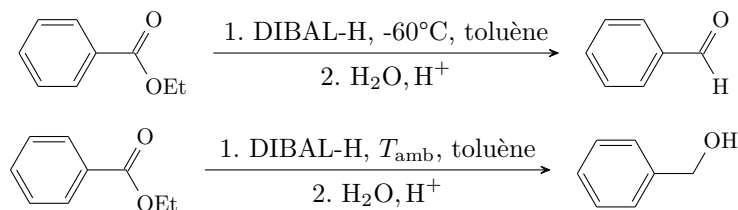


FIGURE 11.1 – Influence de la température sur la réduction par DIBAL-H

I.4.c Cas particulier : les acides carboxyliques

Le proton des acides carboxyliques étant très acide, il se passera forcément une réaction acide-base, donc aucune réduction n'est possible.

Pour cela, il faut tout d'abord passer par un ester, puis réduire l'ester.

Schéma de réduction d'un acide carboxylique :

I.4.d L'aléatoire à son paroxisme : les α -énones

Sur ce point, c'est quasiment aléatoire, plusieurs produits sont possibles, dans des proportions qui dépendent de beaucoup trop de paramètres.

Ne paniquez pas : l'énoncé vous donnera des informations, soit avant la question, soit après.

α) **Réduction des α -énones** Comme je suis le prof qui rétablit la vérité, je comprends maintenant pourquoi personne n'en parle, alors que c'est important. Le défaut des puristes ...

La réalité compliquée : Il y a en réalité 4 produits possibles

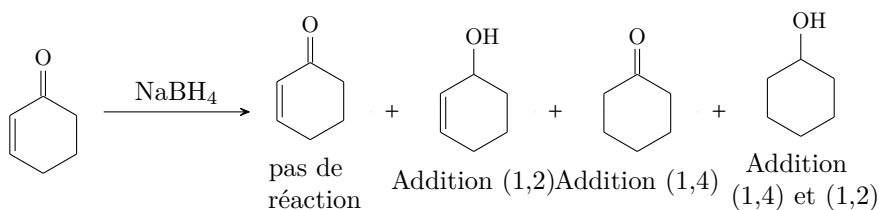


FIGURE 11.2 – Action de NaBH_4 sur une α -énone

Explications (bancales) :

- Assez souvent, on observe que ça réagit, le débat se place plutôt sur quel produit est favorisé.
- Le fait que certaines personnes considèrent que l' α -énone ne réagisse pas viendrait du fait que le carbone du carbonyle est moins électrophile que pour un carbonyle car la charge partielle est délocalisée sur le carbone 4. Cependant, ce sont principalement des cons, qui ont juste appris bêtement que « euh NaBH_4 ça réduit UNIQUEMENT les aldéhydes et les cétones ».
- Nous avons vu que le carbone 4 était celui qui réagissait le mieux sous contrôle orbitalaire, donc *a priori* les réactions devraient se faire sur ce carbone sous contrôle frontalier.

- Sinon, si on est sous contrôle de charge, les additions (1,2) sont majoritaires
- Souvent, après avoir fait l'addition (1,4), on se retrouve avec un carbonyle que l'on peut aussi réduire, d'où le dernier produit.

Les proportions dépendent de beaucoup de paramètres (solvant, catalyseur, structure de l' α -énone, aldéhyde ou cétone ...). Il y a divers moyens de favoriser tel ou tel produit.

Oui, c'est vraiment le bordel.

Comment les concours le corrigent :

1. Très souvent, on réduit juste le carbonyle en alcool, on ne touche pas à la double liaison C=C (Addition (1,2)).
2. Dans certains sujets faits avec les pieds, on considère qu'il n'y a pas de réaction.
3. En réalité, très rarement les sujets pensent à l'addition (1,4).

Petite pensée pour Jean-Louis Luche qui s'est embêté toute sa vie à tester des chlorures de lanthanides pour favoriser la (1,4) et qu'un vieux sujet de concours vient ruiner en disant que ça réagit pas ...

β) **Action d'un organomagnésien** Pour les organomagnésiens c'est un peu moins le bordel, on est beaucoup plus sous contrôle de charge donc c'est une **addition « classique » sur le carbonyle (C=O)** qui se fait quasiment tout le temps.

Et les sujets de concours sont en accord avec ceci.

II Epoxydation des alcènes

Une première méthode de synthèse des époxydes consiste à se dire qu'un époxyde est un éther cyclique.

Exemple de synthèse :

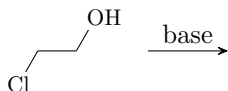


FIGURE 11.3 – Formation d'un époxyde par un mécanisme de sup

II.1 Des agents époxydants : les peroxyacides

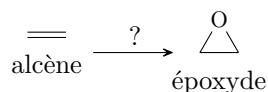


FIGURE 11.4 – Epoxydation d'un alcène

En chimie organique, les alcènes réagissent comme des nucléophiles, tout comme les atomes d'oxygène. L'époxydation semble alors compliqué. Il faut alors trouver un oxygène électrophile : ce n'est pas courant mais il y en a !

L'astuce consiste à utiliser une liaison oxygène-oxygène. Le réactif de choix en laboratoire est l'acide méta-chloroperbenzoïque, abrégé mCPBA.

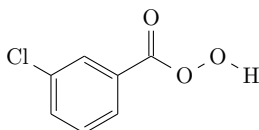


FIGURE 11.5 – Formule topologique du mCPBA

Ce réactif rentre dans la famille des **peroxyacides** (ou peracides) de formule RCO_3H .

II.2 Réaction d'époxydation par un peroxyacide

Bilan :

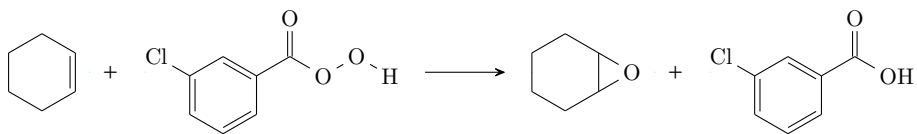
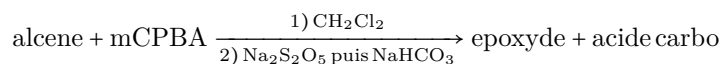


FIGURE 11.6 – Epoxydation du cyclohexène

Mécanisme (HP) :

Détails techniques (HP) :

On appelle réaction de Prilezhaev le procédé suivant :



- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ permet de transformer l'excès de peroxyacide en acide carboxylique (par réaction redox).
- HCO_3^- déprotonne l'acide carboxylique, ce qui le fait passer en phase aqueuse, alors que l'époxyde reste en phase organique.

II.3 Vitesse de réaction

La double liaison réagit comme nucléophile dans cette réaction, donc il faut que sa HO soit la plus haute possible, donc que la double liaison soit enrichie en électrons.

C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement, comme montré par les constantes relatives $k_{\text{rel}} = \frac{k_{\text{alcène}}}{k_{\text{éthène}}}$.

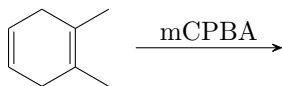
Alcène				
k_{rel}	1	24	500	6500

TABEAU 11.1 – Constantes de vitesse relatives de réaction avec le mCPBA

La réaction d'époxydation avec un peroxyacide est d'autant plus facile que la double liaison carbone-carbone est enrichie en électrons, notamment par la substitution par des chaînes alkyles.

II.4 Régiosélectivité

C'est cette règle qui va être utilisée pour la régiosélectivité.

Application :**II.5 Stéréosélectivité**

Les deux liaisons carbone-oxygène sont créées dans la même étape, la stéréochimie de l'alcène se retrouve donc dans le produit : La réaction est **stéréospécifique**.

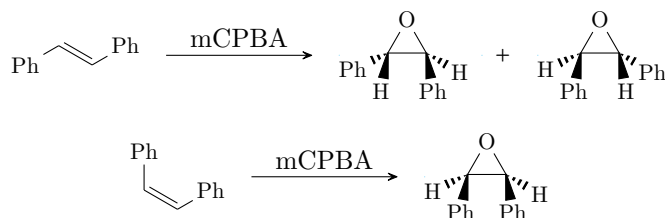


FIGURE 11.7 – Stéréospécificité de l'époxydation

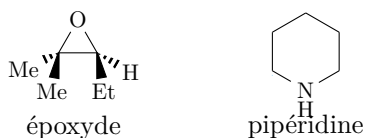
III Ouverture d'époxydes**III.1 Mécanisme en milieu basique**

Mécanisme :

Résumé : L'hydrolyse des époxydes en milieu basique conduit à la formation de diols. L'enchaînement époxydation / hydrolyse de l'époxyde permet d'obtenir des diols à partir des alcènes.

III.2 Régiosélectivité

On part des molécules suivantes :



1. Donner le formule topologique de l'alcène avant époxydation.
2. Quels sont les deux produits envisageables si l'on ouvre l'époxyde par la piperidine ?

Expérimentalement, seul l'alcool tertiaire est obtenu, avec un rendement de 100%. La réaction d'ouverture est donc régiosélective : **le nucléophile réagit sur l'atome de carbone le moins encombré**, ce qui se comprend par un encombrement stérique plus faible.

Remarque (HP) : En milieu acide, la régiosélectivité est généralement inversée.

III.3 Stéréosélectivité

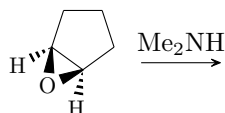


FIGURE 11.8 – Stéréosélectivité de l'ouverture d'époxyde

Dans les deux stéréoisomères produits, l'atome d'azote et l'atome d'oxygène sont de part et d'autre du plan du cycle. Cela signifie que l'amine a réagi en approchant de manière opposée à l'atome d'oxygène.

Mécanisme :

L'ouverture des époxydes est stéréosélective. Cela permet à la séquence époxydation / hydrolyse basique d'être une anti-dihydroxylation.

III.4 Comparaison avec l'osmium (HP)

Ces réactions sont devenues hors-programme en 2023, mais vous pouvez croiser ces réactions dans des annales « du monde d'avant ».

III.4.a Syn-dihydroxylation

Bilan :

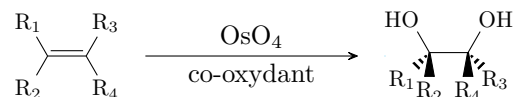


FIGURE 11.9 – Bilan de la syn-dihydroxylation par l'osmium

Remarque : Les co-oxydants couramment utilisés sont H_2O_2 , ou le NMO. Ce sont des espèces qui régénèrent le catalyseur (passage de H_2OsO_4 à OsO_4), notamment car le catalyseur coûte hyper cher !

Cycle catalytique :

III.4.b Coupure de Lemieux-Johnson

Bilan :

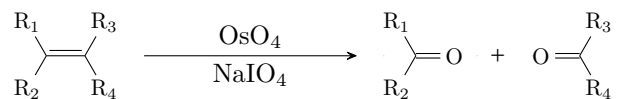


FIGURE 11.10 – Bilan de la réaction de Lemieux-Johnson

Idée du mécanisme :

OsO₄ fait le même cycle catalytique qu'au-dessus, avec NaIO₄ qui régénère le catalyseur en se transformant en NaIO₃. On forme ainsi un diol.

Ce diol subit une coupure à cause du NaIO₄.

III.5 Bilan

A partir du 3-méthylpent-2-ène, donner le.s produit.s par réaction avec :

1. H₂SO₄, H₂O
2. BH₃, H₂O₂
3. H₂, Pd/C
4. 1. mCPBA / 2. NaOH
5. OsO₄ (cat.), H₂O₂
6. OsO₄ (cat.), NaIO₄

IV Réaction des organomagnésiens sur les esters et les époxydes

IV.1 Réaction sur un ester

Bilan :

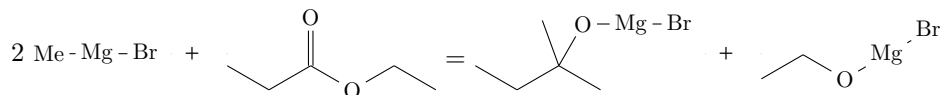


FIGURE 11.11 – Bilan de l'action d'un organomagnésien sur un ester

Mécanisme :

Remarque : Il est impossible de s'arrêter à la cétone, qui est plus réactive que l'ester. Sauf en travaillant à basse température (-78°C), car l'intermédiaire tétraédrique est stable à cette température. Puis par protonation, on obtient un hémiacétal qui en s'hydrolysant donne une cétone.

La réaction entre un organomagnésien et un ester est une voie de synthèse privilégiée des alcools à deux chaînes carbonnées identiques.

Application :

Quels réactifs choisir pour la synthèse du triphénylméthanol ?

IV.2 Réaction sur un époxyde

Mécanisme :

Remarque : Comme précédemment, si l'époxyde est dissymétrique, l'organomagnésien réagit sur l'atome de carbone le moins encombré.