

CQFR : Oxydoréduction de l'alcool à l'acide et vice-versa

Lorsque l'on parle d'oxydo-réduction en chimie organique il est important de préciser qu'il s'agit de l'oxydo-réduction du carbone fonctionnel (i.e. le carbone qui porte la fonction alcool, cétone ou acide dans le cas présent).

Degrés d'oxydation :

- Savoir donner le degré d'oxydation du carbone d'un alcool, d'un aldéhyde, d'une cétone et d'un dérivé d'acide.
- Savoir énumérer les fonctions accessibles par oxydo-réduction douce (i.e. sans rupture de liaisons $C - C$) des alcools primaires, secondaires, tertiaires et du méthanol.

Réduction :

- Les seuls réducteurs au programme sont NaBH_4 et LiAlH_4 :
 - Ce sont des **hydrures nucléophiles** car les liaisons B-H ou Al-H rendent le nuage électronique de H^- polarisable. Un hydrure simple type NaH n'est pas nucléophile du tout car NaH est ionique et donc H^- n'est pas polarisé.
 - Ce sont de **fortes bases** donc incompatibles avec tout acide en solution : en cas de présence de proton acide, la réaction A/B : $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ est plus rapide que les réactions d' A_N .
- Savoir justifier le fait que les carbonyles soit *a priori* plus réactives vis à vis d'un hydrure que les dérivés d'acide (ester par exemple) et donc que LiAlH_4 réduise les dérivés d'acide jusqu'à l'alcool et ne s'arrête pas à la carbonyle.
- **LiAlH_4 réduit dérivés d'acide et carbonyles en alcools** : réducteur non sélectif.
- **NaBH_4 réduit seulement les dérivés carbonylés** : réducteur **chimiosélectif**.
- Savoir écrire le mécanisme simplifié (hydrure nucléophile) de la réduction des carbonyles (A_N) ou des dérivés d'acide ($A_N + E$).
- Définition de **chimiosélectivité**.

Oxydation :

- Savoir prévoir le degré d'oxydation maximum possible d'un alcool selon sa classe :
 - $\text{H}_3\text{COH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$
 - alcool primaire \rightarrow aldéhyde \rightarrow acide
 - alcool secondaire \rightarrow cétone
 - alcool tertiaire : non oxydable
- **Oxydants forts** : permettent d'atteindre le **plus haut degré d'oxydation possible** prévu par la liste ci-dessus, on retiendra :
 - $(\text{K}^+)\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide (permanganate de potassium),

- $(\text{K}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (dichromate de potassium)
 - HClO/Cl_2 (acide hypochloreux).
- **Oxydants doux** : permettent de s'arrêter à l'aldéhyde dans le cas de l'oxydation des alcools primaires, on retiendra :
 - **Réactif de Sarret** : CrO_3 (pyridine)
 - **Réactif de Collins** : CrO_3 (pyridine) dans CH_2Cl_2

Remarque on emploie des fois le terme "réactif de Collins et Sarret"

Les alcools primaires : Dans le cas de l'oxydation les seuls qui posent un problème lorsqu'on les oxyde sont les alcools primaires car on peut obtenir un mélange d'aldéhyde et d'acide.

- Pour choisir le produit obtenu :
 - **aldéhyde : oxydant doux**
 - **acide : oxydant fort**

De plus lorsqu'une molécule possède plusieurs fonctions alcools, les plus facilement oxydables sont les alcools primaires. Lorsque l'on veut oxyder l'alcool le moins réactif, il faut protéger l'alcool primaire.

- **Pour protéger un l'alcool primaire** :
 - Formation d'un **éther de benzyle** :
 - Donner l'équation bilan
 - Préciser le mécanisme mis en jeu et le rôle des différents réactifs (S_N2 , **activation Nu (NaH)**, **électrophile Ph-CH₂Cl**)
 - Donner la méthode de **déprotection** couramment utilisée (**Pd + H₂**)

Rq : dans le cas où l'on utiliserait Ph-CH₂I le mécanisme se rapproche plus d'une S_N1 , il faut toujours garder à l'esprit que S_N1 et S_N2 sont des **mécanismes dits "limites"** . Dans le cas présent : carbocation primaire stabilisé par mésomérie et bon nucléophile trancher n'est pas évident. En revanche il est important de souligner quels sont les éléments qui font pencher dans un sens ou dans l'autre.

- Formation d'un **éther silylé** :
 - Donner l'équation bilan
 - Préciser le mécanisme mis en jeu
 - Donner la méthode de **déprotection** couramment utilisée (**source de fluorures**)