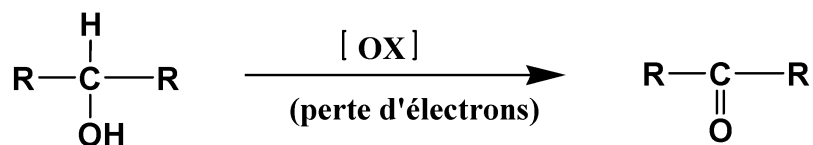


Chapitre III : Réactions d'oxydation et de réduction en chimie Organique

Dans une réaction d'oxydo-réduction en chimie organique, le transfert d'électrons entre le(s) réactif(s) et le(s) produit(s) est généralement difficile à constater. Par exemple, la conversion d'un l'alcool secondaire en une cétone est une oxydation, mais il n'est pas évident d'observer le transfert d'électrons en regardant les deux structures de la réaction.



Cependant, pour des réactions d'oxydoréduction inorganiques, ce transfert d'électrons est généralement visible aussi bien pour les réactifs que pour les produits. Dans le cas de l'oxydation d'un alcool en une cétone, un agent d'oxydation peut être un composé de chrome à l'état d'oxydation +6 (Cr (VI)). Au cours de la réaction, le Cr est réduit en Cr (III), il gagne alors les électrons à partir de l'alcool qui s'oxyde à son tour en cétone.

Degré d'oxydation de composés organiques :

Nous pouvons démontrer l'oxydation ou la réduction d'un composé organique en calculant le nombre d'oxydation des atomes de carbone qui sont oxydés ou réduits.

Degré d'oxydation relatif des composés organiques

← Plus réduit			Plus oxydé →			
-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
	RCH ₂ -CH ₂ R	RCH=CHR	RC≡CR			
						RC(=O)OH
RCH ₃		RCH ₂ OH	RCH(OH)R	RC(=O)H	RC(=O)R	
			RCH ₂ Z	RC(=O)Z		
Oxydation →			← Réduction			

Comme montré sur le tableau ci-dessus, le nombre d'oxydation d'un atome de carbone dans un composé organique varie en fonction de :

la nature de liaisons (simple, multiple),

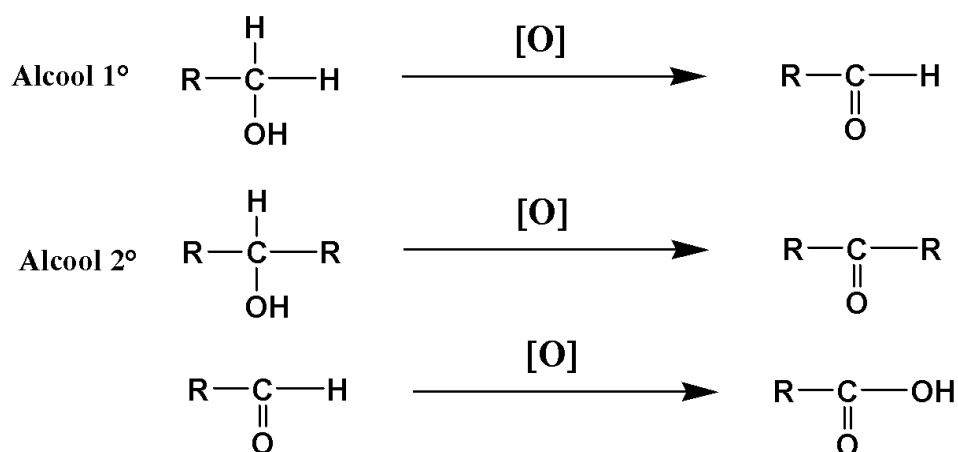
lors de l'addition d'un oxygène sur un carbone,

lors de remplacement d'un hydrogène lié à un carbone par un oxygène.

D'après ces critères, on peut conclure que l'oxydation des molécules organiques implique un gain d'oxygène et / ou perte de l'hydrogène.

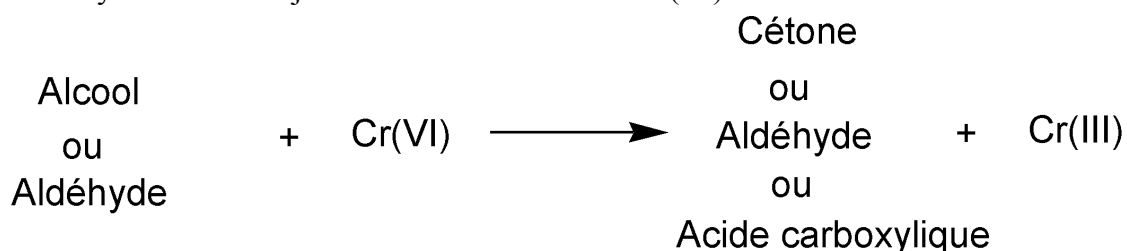
2. Oxydation des alcools et des aldéhydes :

L'oxydation des alcools donne des cétones ou des aldéhydes, et l'oxydation d'aldéhydes donne des acides carboxyliques :



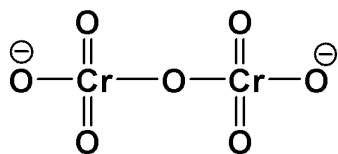
[O] : signifie que la réaction est une oxydation

2.1 Oxydation mis en jeu des réactifs à base du Cr (VI) :

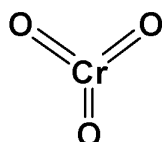


Chromate et dichromate :

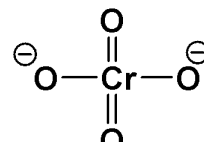
Les réactifs à base de **Cr(VI)** utilisés sont le bichromate de sodium ou de potassium (**Na₂Cr₂O₇** ou **K₂Cr₂O₇**), ou également le trioxyde de chrome **CrO₃**, en solution aqueuse d'acide sulfurique ou acétique.



ion dichromate



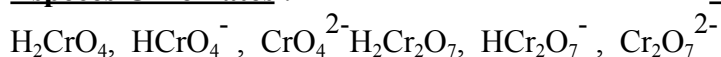
trioxyde de chrome



ion chromate

**Cr(VI) présent en solution de (Na₂Cr₂O₇), (K₂Cr₂O₇)
ou CrO₃ dans une solution d'acide sulfurique ou acétique**

Espèces Chromates :



Espèces Dichromates :

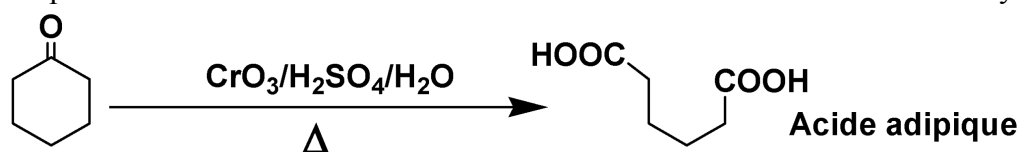
Les trois espèces "chromate", ou les trois espèces "dichromate", sont tout simplement des formes différemment protonées de **CrO₄²⁻** ou **Cr₂O₇²⁻**, respectivement.

Oxydation indésirable des aldéhydes

Les réactifs à base de Cr (VI) sont des agents oxydants puissants utilisés souvent pour l'oxydation des alcools secondaires en cétones. Si les cétones résistent à d'autres oxydations, les aldéhydes obtenus par oxydation des alcools primaires s'oxydent rapidement en acides carboxyliques. Cette réaction secondaire peut être évitée en employant des réactifs modifiés à base de Cr (VI).

Remarque : Oxydation des cétones cycliques

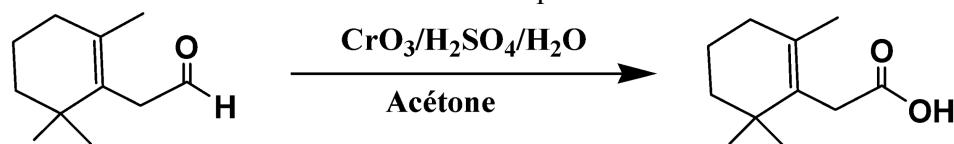
L'oxydation des cétones cycliques avec le Cr (VI) en présence de l'acide sulfurique à des températures élevées conduit avec de bons rendements à des acides dicarboxyliques.



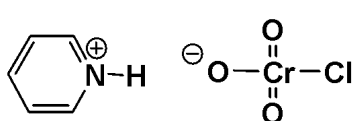
2.2 Oxydation de Jones :

Etant donné que les cétones acycliques sont relativement stables dans les conditions d'oxydation avec des ions Cr (VI), l'acétone est fréquemment utilisée en tant que solvant pour l'oxydation des alcools par Cr (VI). Dans ces réactions, un mélange de $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ est ajouté lentement à une solution acétonique d'alcool, ou l'alcool est ajouté à une solution acétonique de $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$. Le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ et le mélange dans l'acétone sont appelés **le réactif de Jones** tandis que l'oxydation résultante de cette réaction est appelée une **oxydation de Jones**.

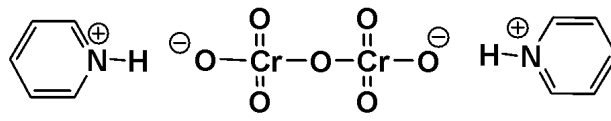
L'utilisation de l'acétone comme solvant de la réaction présente plusieurs avantages ; L'acétone peut être éliminée facilement (point d'ébullition 56°C), elle dissout de nombreux alcools de masses moléculaires élevées et qui sont faiblement solubles dans l'eau.



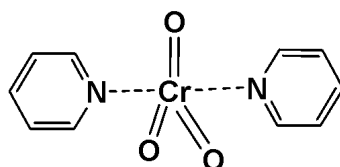
Dans le but d'élaborer des agents d'oxydation plus doux, des réactifs modifiés à base de Cr (VI) ont été préparés. Ceux-ci permettent d'oxyder sélectivement les alcools primaires en aldéhydes, trois d'entre eux sont des complexes de pyridine et de Cr (VI).



PCC : Pyridinium chlorochromate

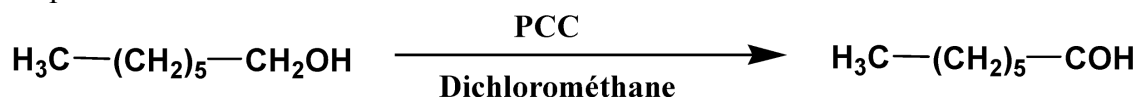


PDC : Pyridinium dichromate



Chromium trioxide pyridine

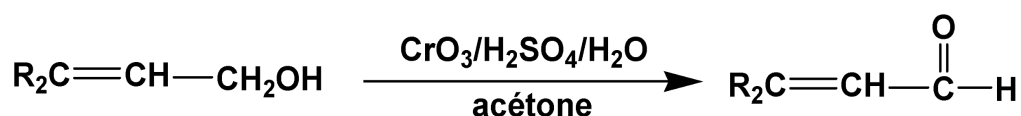
Les réactions d'oxydation des alcools primaires en aldéhydes se produisent généralement à température ambiante dans le dichlorométhane.



Lorsqu'une molécule possède des fonctions sensibles aux conditions ordinaires d'oxydation (dichromates ou CrO_3 en milieu acide), ces réactifs sont souvent utilisés pour convertir les alcools secondaires en cétones,

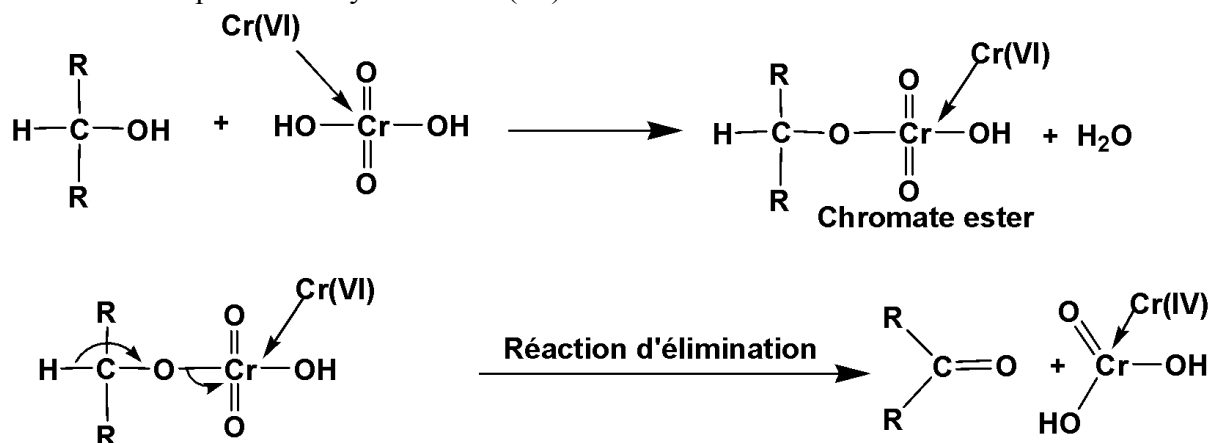
Remarque : Oxydation des alcools allyliques

Bien que des agents d'oxydation doux tels que le PCC sont préférables, le réactif de Jones peut être également utilisé pour oxyder sélectivement des alcools primaires allyliques en aldéhydes α, β -insaturés. En effet, le groupe $\text{C}=\text{O}$ conjugué des aldéhydes α, β -insaturés est moins sensible à une oxydation supplémentaire que les groupes $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes non conjugués.

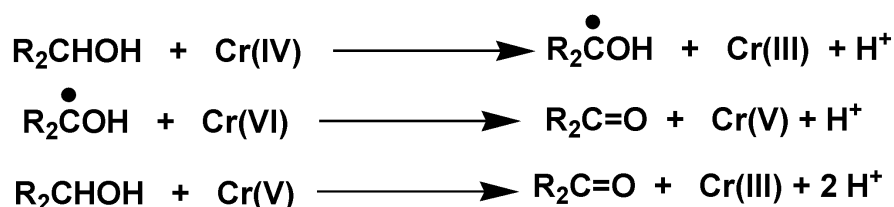


Mécanisme d'oxydation Cr (VI) : Le mécanisme d'oxydations avec le Cr (VI) est complexe, il comporte généralement plusieurs étapes. On montre, sur le schéma ci-dessous, les transformations générales qui se produisent dans l'oxydation d'un alcool en aldéhyde ou en cétone.

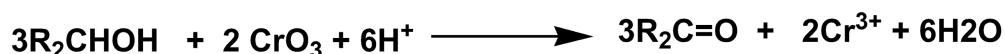
La réaction globale comprend une série d'étapes dans laquelle l'alcool et le Cr (VI) représentent les réactifs. L'oxydation passe par formation d'un "ester chromate" qui donne ensuite un composé carbonylé et le Cr (IV) via une réaction d'élimination intermédiaire.



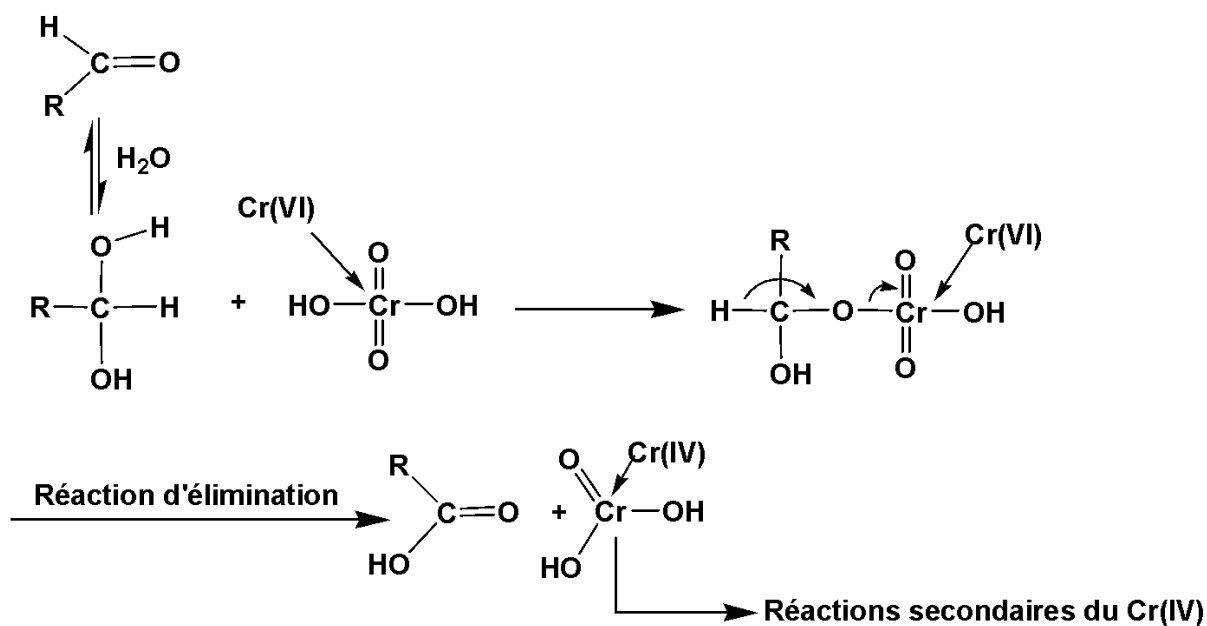
L'acide chromique (IV) libéré est instable, il est capable de subir une étape supplémentaire d'oxydation monoélectronique. En effet, une partie du substrat est oxydée via un intermédiaire radicalaire résultant de l'oxydation par du Cr(IV). Ce processus fait aussi participer du Cr(V) au mécanisme.



La réaction globale (stéchiométrique) met en jeu trois molécules d'alcools.



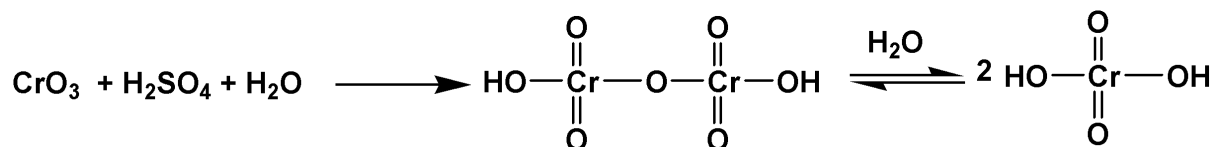
Lors de l'oxydation d'alcools par des réactifs de Cr(VI) anhydre, un composé carbonylé est obtenu sous forme d'aldéhyde. Il est donc toujours oxydable. En cas d'utilisation de réactifs Cr(VI) aqueux, tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu sulfurique ainsi qu'en employant du réactif de Jones les aldéhydes sont encore oxydés. Le schéma réactionnel ci-dessous explique la cause de cet effet de l'eau. Les composés de Cr(VI) ne peuvent, en aucun cas, attaquer les aldéhydes tels quels. Par contre la présence de l'eau permet de former les hydrates d'aldéhyde, ceux-ci peuvent agir sur le Cr(VI) comme s'il était un alcool tout à fait normal. Il est oxydé selon le même mécanisme alors qu'un alcool. Cela veut dire que l'acide carboxylique peut se former en deux réactions partielles, et le produit final inorganique Cr(III), en trois réactions partielles.



Applications synthétiques :

$\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Acétone}$: Oxydation de Jones

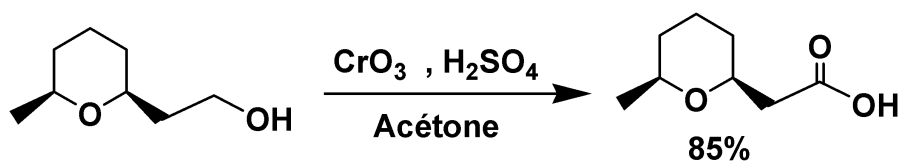
Préparation :



Réactif stable à température ambiante

Réactivité :

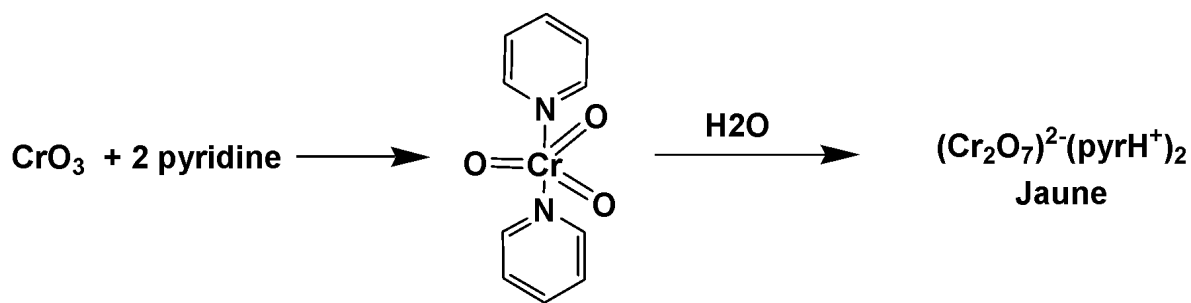
- Conditions fortement acide; n'est pas utile pour des substrats sensibles aux acides,
- Réaction rapide,
- Oxydation d'un alcool primaire en acide.



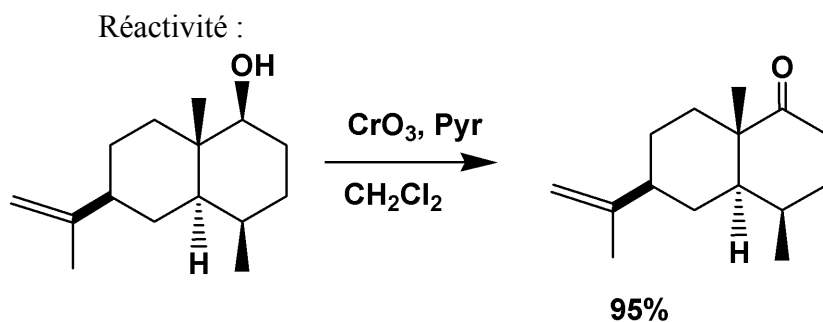
$\text{CrO}_3 \cdot \text{pyridine}$: réactif de Collins

Préparation :

- Ajouter le CrO_3 sur la pyridine (car l'addition inverse se produit avec fort dégagement de chaleur),



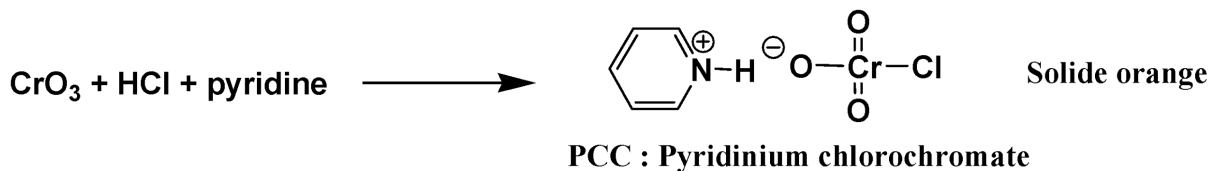
Solide cristallin hygroscopique



- Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde.
- Le réactif peut être généré in situ dans le dichlorométhane.
- Réaction utilisée pour les substrats sensibles au milieu acide.
- Réaction nécessite un grand excès du réactif; des conditions anhydres.

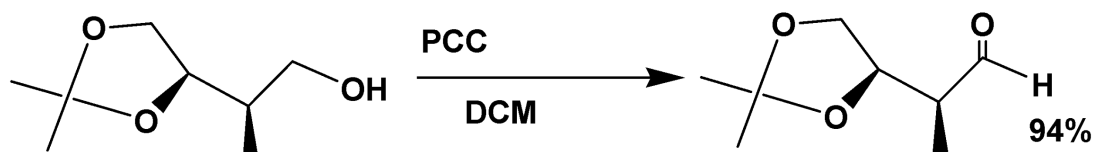
Pyridinium Chlorochromate (PCC): Oxydation de Corey-Suggs

Préparation :



- Stable, commercialement accessible :
- Le dérivé chloré facilite la formation de l'ester chromate.

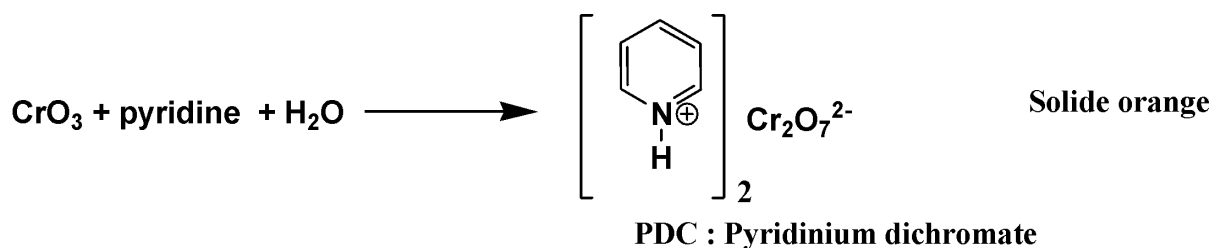
Réactivité :



- Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde.
- peut être utilisé avec des quantités stoechiométriques (environ 1,5 équivalent)
- Des conditions douces; légèrement acides → tamponnées avec NaOAc.

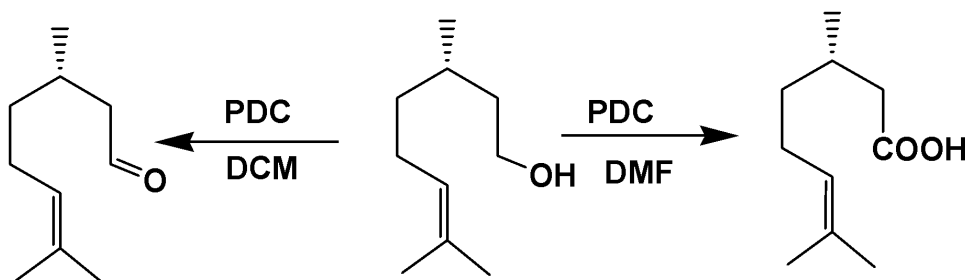
Pyridinium Dichromate (PDC): Oxydation de Corey-Schmidt

Préparation :



- Stable, commercialement accessible

Réactivité :



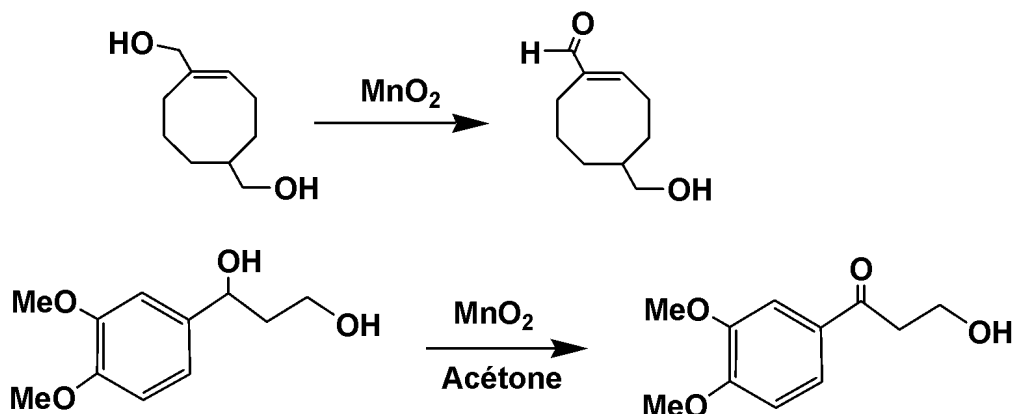
- Le produit de la réaction dépend du solvant utilisé,
 CH_2Cl_2 : alcool primaire $\rightarrow$ CHO
DMF: alcool primaire $\rightarrow$ CO_2H (alcools allyliques donne CHO)
- Oxyde plus lentement que d'autres réactifs à base de Cr,
- Des conditions douces; moins acide que le PCC.

2.3 D'autres agents d'oxydation:

A côté des réactifs à base de Cr (VI), il existe une variété d'autres réactifs oxydants inorganiques qui oxydent les alcools et les aldéhydes.

• Dioxyde de manganèse MnO_2

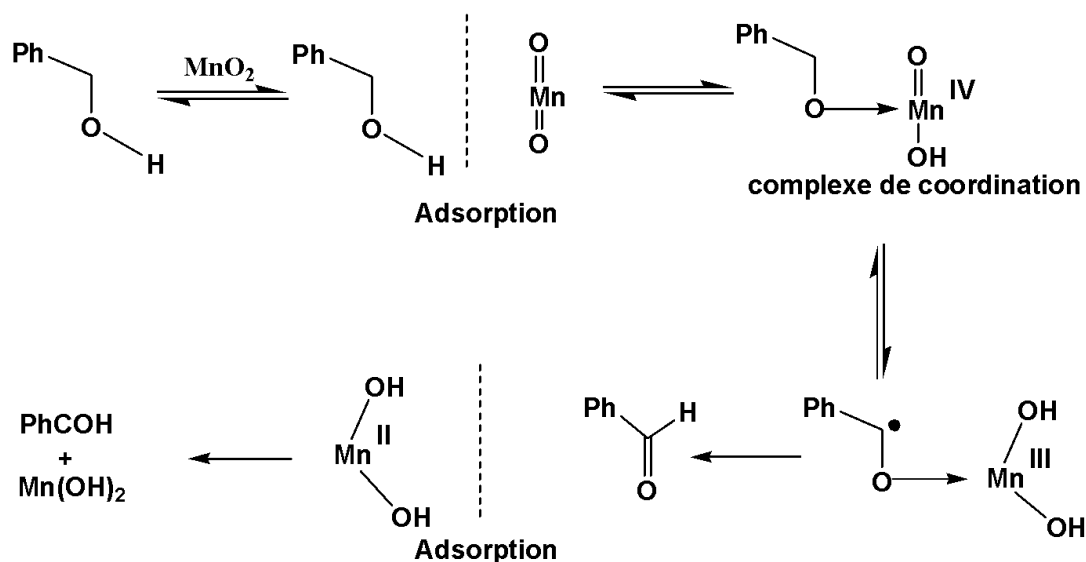
L'oxyde du manganèse Mn(IV) oxydation sélective des alcools allyliques et benzyliques en cétones ou en aldéhydes, le Mn (IV) est réduit en Mn (II).



- Oxydation sélective : les groupes hydroxyles non allyliques ou non benzyliques ne sont pas oxydés, les aldéhydes allyliques ne sont pas oxydés en acides carboxyliques.
- Réaction lente, nécessite un large excès du réactif

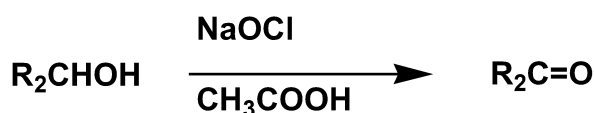
- Les solvants protiques montrent une forte désactivation du réactif; les solvants non polaires sont meilleurs

Le mécanisme de la réaction d'oxydation par MnO_2 est procédé par l'adsorption de l'alcool sur MnO_2 puis par coordination de l'alcool et MnO_2 . Le transfert d'électrons produit alors un radical, et Mn (IV) est réduit en Mn (III). Un autre transfert d'électrons est suivi par la libération du produit carbonylé adsorbé avec perte d'une molécule d'eau à partir de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Un mécanisme ionique est également proposé pour cette oxydation qui implique la formation d'ester manganate.

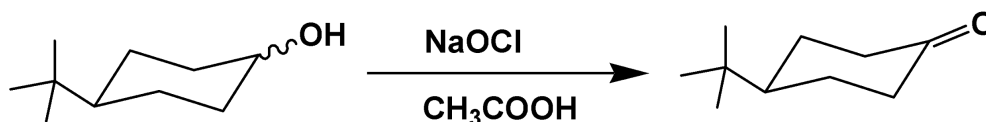


- **Sodium Hypochlorite (NaOCl).**

Ce réactif inorganique simple est fréquemment utilisé dans applications commerciales d'oxydation telle que la conversion des alcools secondaires en cétones.



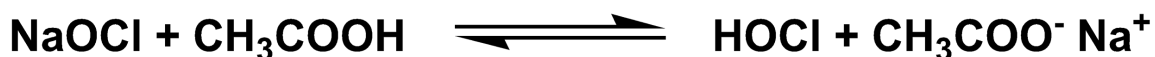
Un exemple de cette réaction est l'oxydation du 4-*tert*butylcyclohexanol en 4-*tert*butylcyclohexanone.



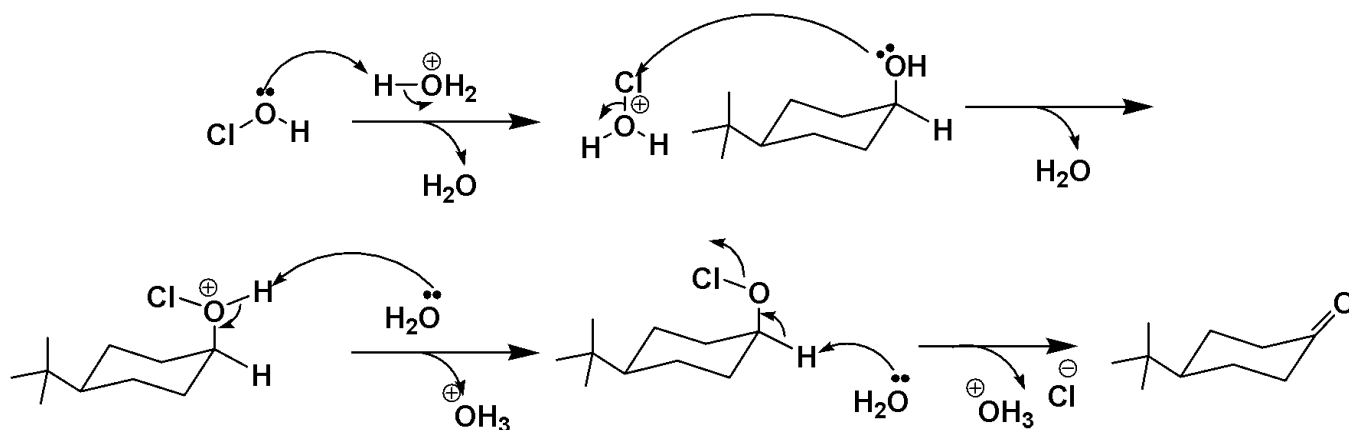
L'hypochlorite de sodium est préparé dans le commerce en faisant passer du chlore gazeux à travers une solution aqueuse de l'hydroxyde de sodium.



En milieu acide, il s'établit un équilibre rapide entre l'ion hypochlorite et l'acide hypochloreux (HOCl), qui produit l'ion Cl^+ .



L'agent oxydant est l'ion Cl^+ , il est réduit en ion chlorure Cl^- . Le mécanisme le plus probable est présenté ci-dessous.

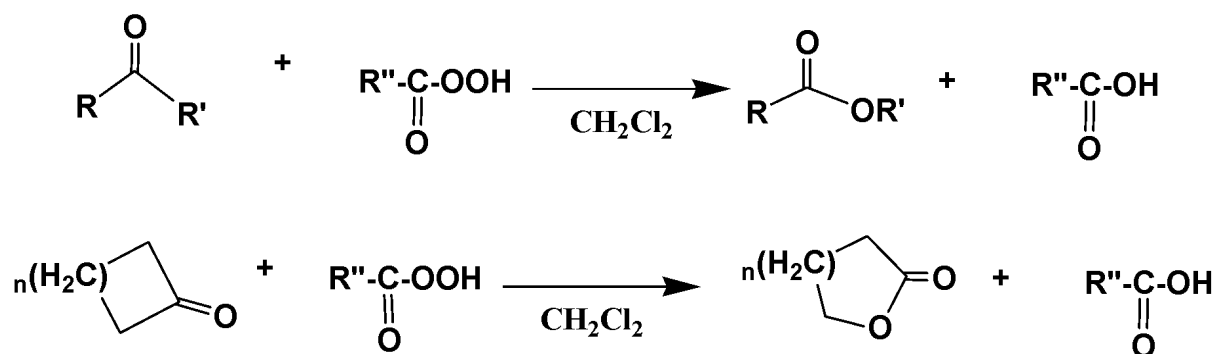


2.4 Agents d'oxydation organiques :

Plusieurs agents d'oxydation organiques peuvent oxyder les alcools ou les composés carbonylés. Nous citons dans ce paragraphe quelques exemples de ces réactifs.

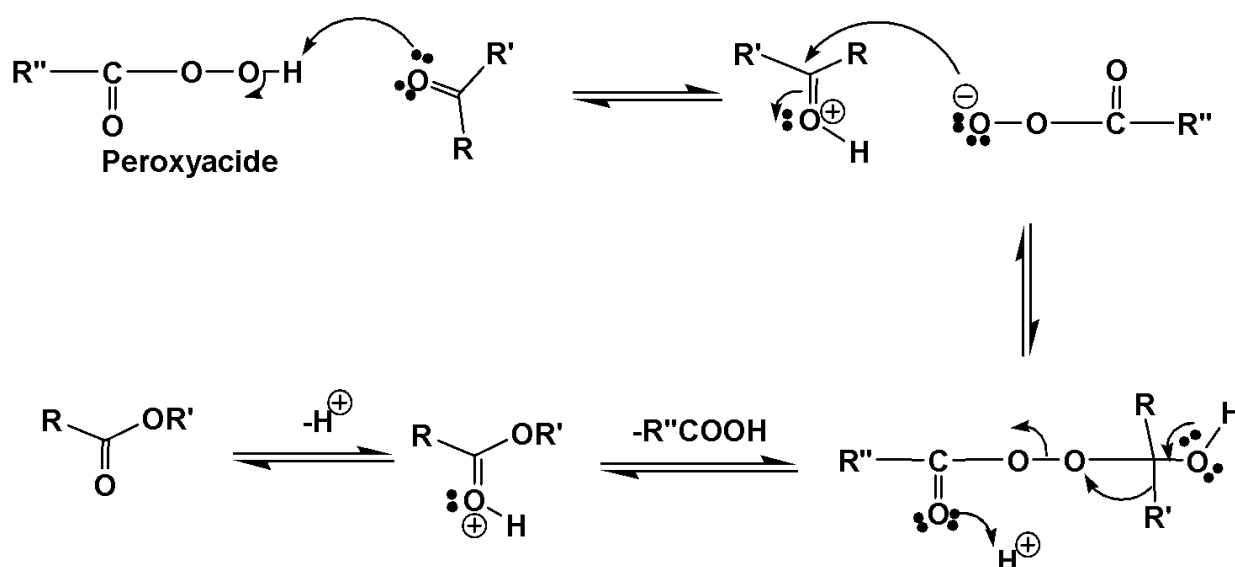
Oxydation des cétones en esters : Utilisation des peroxyacides Réarrangement/Oxydation de Baeyer-Villiger

Bien que les agents d'oxydation inorganiques ne soient généralement pas utilisés pour oxyder les cétones, nous pouvons transformer les cétones en esters par des réactions avec des acides peroxyкарбоxyliques tels que l'acide peroxytrifluoroacétique et l'acide méta-chloroperbenzoïque *m*-CPBA. La conversion des cétones en esters par action d'un peroxyacide est connue sous le nom de l'oxydation de **Baeyer Villiger**. Dans cette réaction, Un atome d'oxygène est « inséré » à côté du groupement carbonyle (l'oxygène « s'insère » dans l'exemple ci-dessous entre R' et C=O). L'oxygène transféré subit alors une réduction, son nombre d'oxydation passe de -1 à -2.



Mécanisme de la réaction :

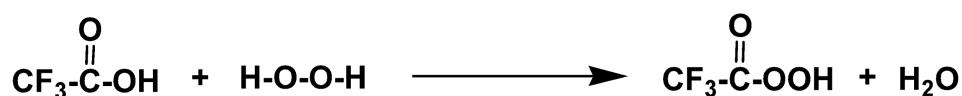
Le mécanisme passe d'abord par protonation de l'oxygène du carbonyle puis attaque nucléophile du peroxyacide. La migration d'un groupe alkyle vers l'oxygène électrophile conduit à l'élimination de l'acide carboxylique, issu du peroxyacide (agent d'oxydation), et la formation de l'ester après déprotonation.



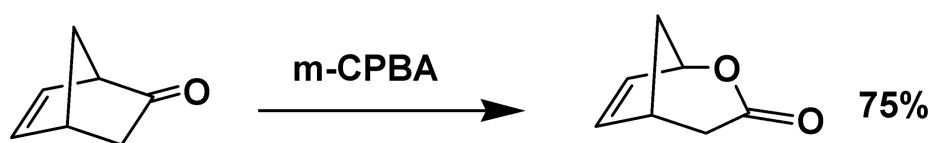
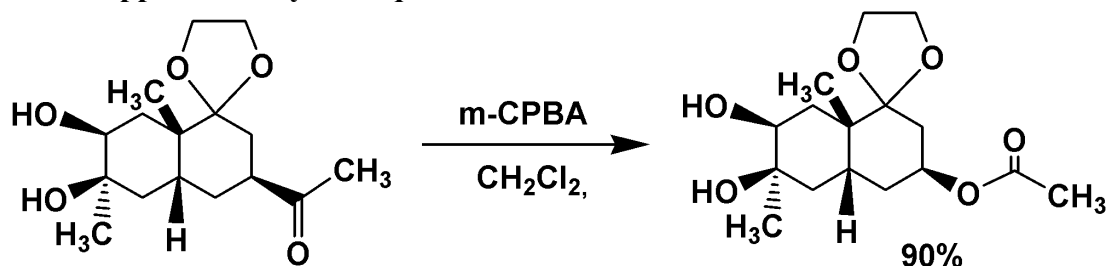
L'étape clé de cette réaction est la migration du groupe R' avec sa paire d'électrons à partir du carbone lié à l'oxygène du carbonyle. Dans le cas des cétones dissymétriques, le taux relatif de la migration (facilité relative de migration) du groupe R' est donné dans l'ordre suivant $\text{R}' = \text{alkyl tertiaire} > \text{alkyl secondaire} > \text{aryle} > \text{alkyl primaire} > \text{CH}_3$. Dans le cas où le groupe migrant porte trois substituants différents, l'étape de réarrangement se produit avec rétention de la stéréochimie du centre de migration.

De nombreux agents d'oxydation sont utilisés pour la réaction d'oxydation des cétones en esters, ces agents peuvent être classés suivant leur pouvoir oxydant : $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H} > \text{acide monoperphthalique} > \text{acide monoperphthalique} > \text{acide 3,5-dinitroperbenzoïque} > \text{acide } p\text{-nitroperbenzoïque} > m\text{CPBA} \sim \text{acide performique} > \text{acide perbenzoïque} > \text{acide peracétique} > \text{H}_2\text{O}_2 > t\text{-BuOOH}$

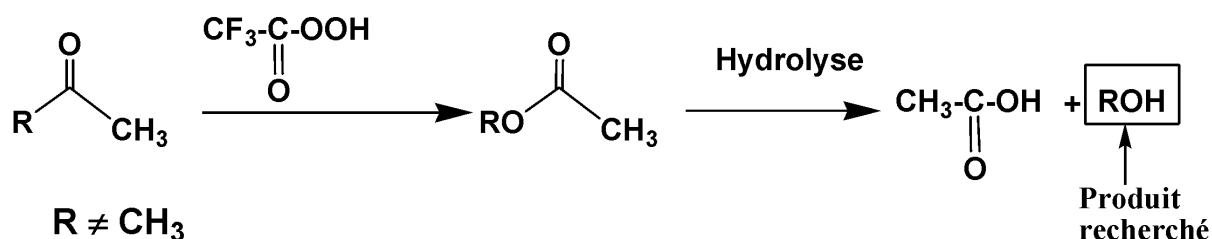
Les acides peroxycarboxyliques ou peracides peuvent être préparés à partir d'acides carboxyliques et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme montré pour la préparation de l'acide trifluoroperacétique.



Applications synthétiques :

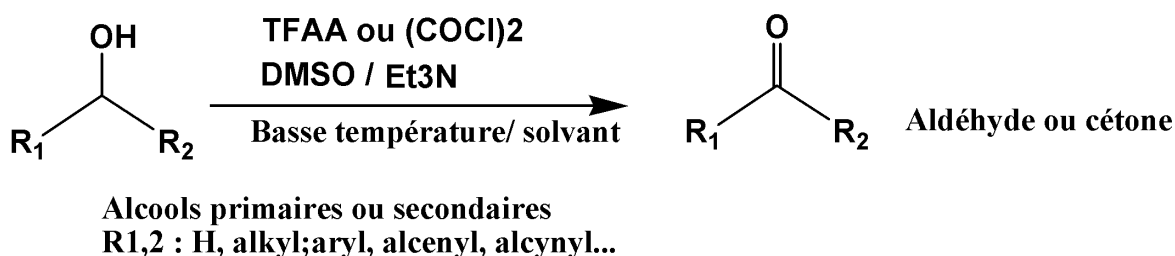


La sélectivité de la réaction d'oxydation de **Baeyer Villiger** est d'une grande utilité sur le plan synthétique. Par exemple, on peut convertir exclusivement les composés de structure R-C(=O)CH₃ en alcools R-OH par la séquence de réactions suivantes :



- **Oxydation sélective des alcools : activation par DMSO**
Swern oxydation

Le diméthylsulfoxyde (DMSO : (CH₃)₂S=O), agent d'oxydation organique sélective est utilisé pour l'oxydation des alcools primaires ou secondaires en aldéhydes ou cétones correspondants. Plusieurs conditions réactionnelles utilisent le DMSO pour activer l'oxydation des alcools. Parmi celles-ci, le DMSO, l'anhydride trifluoracétique (TFAA) ou le chlorure d'oxallyle en présence de la triéthylamine. Les réactions d'oxydation réalisées dans ces conditions sont connues sous le nom de Swern oxydation.

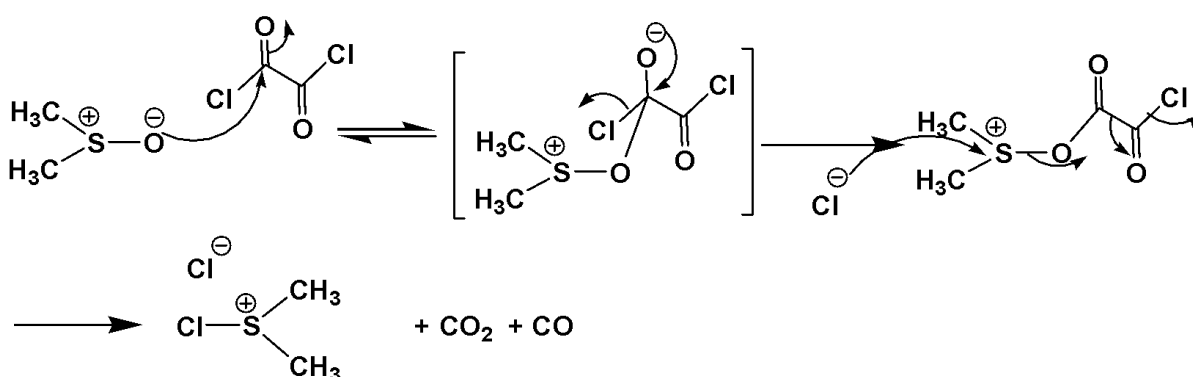


Mécanisme et conditions :

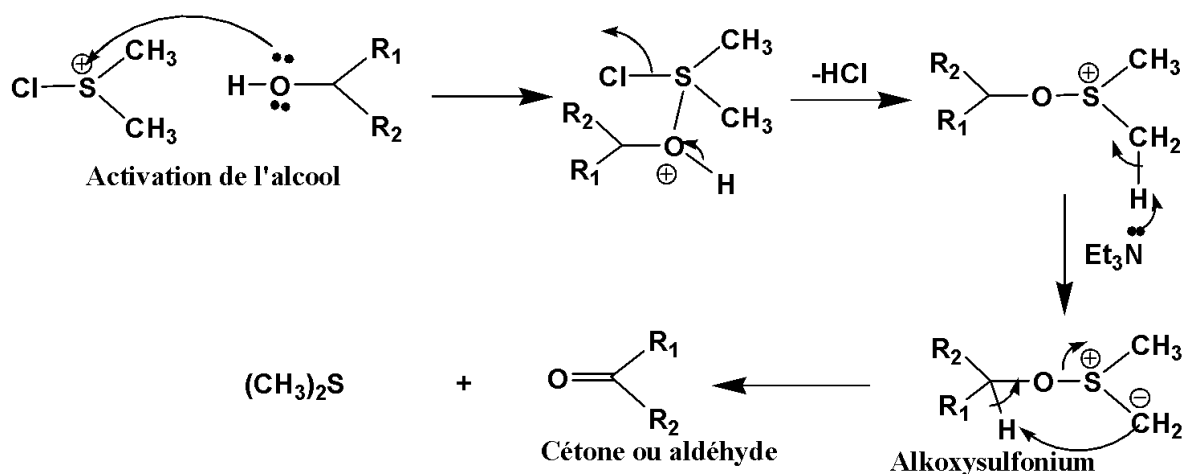
La réaction faisant intervenir le chlorure d'oxalyle passe d'abord par activation de DMSO et formation d'un sel de chloro(diméthyl)sulfonium qui active l'alcool en donnant, en présence de la triéthylamine, un alkoxysulfonium qui se décompose rapidement pour donner le produit carbonylé.

Le solvant utilisé pour ces réactions est habituellement le dichlorométhane DCM. L'oxydation se fait généralement à basse température -78°C . La procédure typique commence par la réaction de DMSO avec du chlorure d'oxalyle à basse température, suivie de l'addition lente de l'alcool, puis l'addition d'une amine tertiaire; l'addition d'une amine tertiaire (par exemple, DIPA, TEA) est nécessaire pour faciliter la formation du sel alkoxysulfonium.

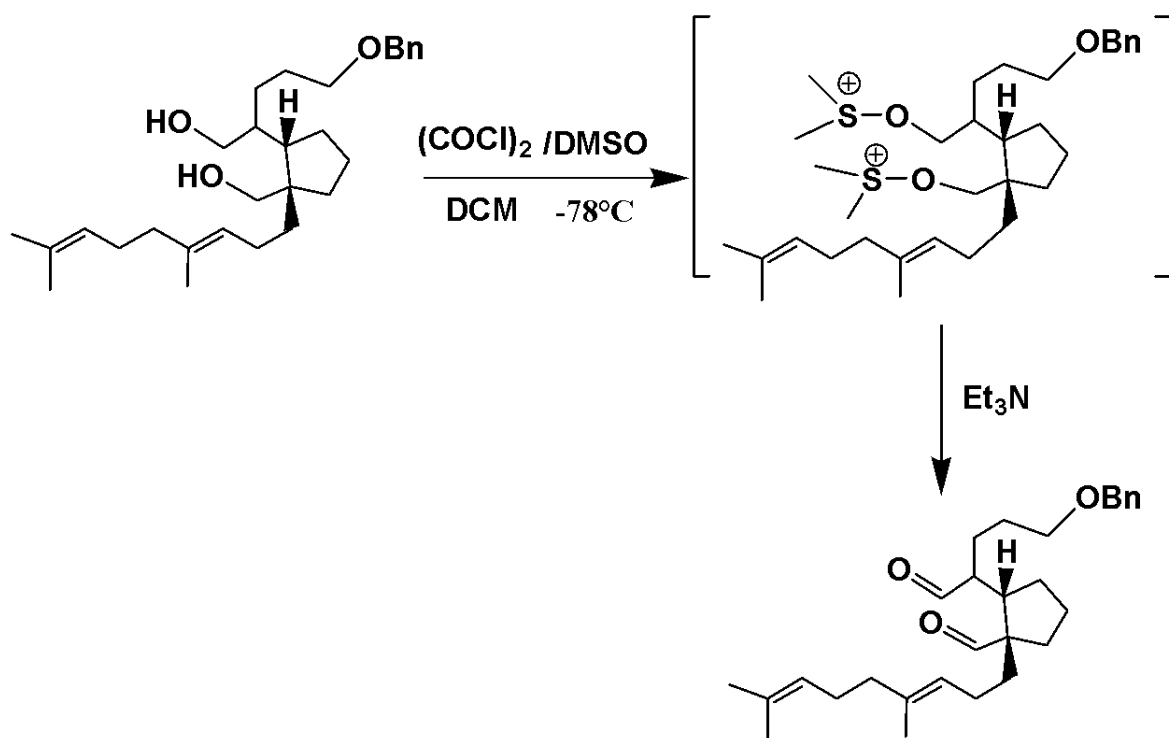
Activation du DMSO

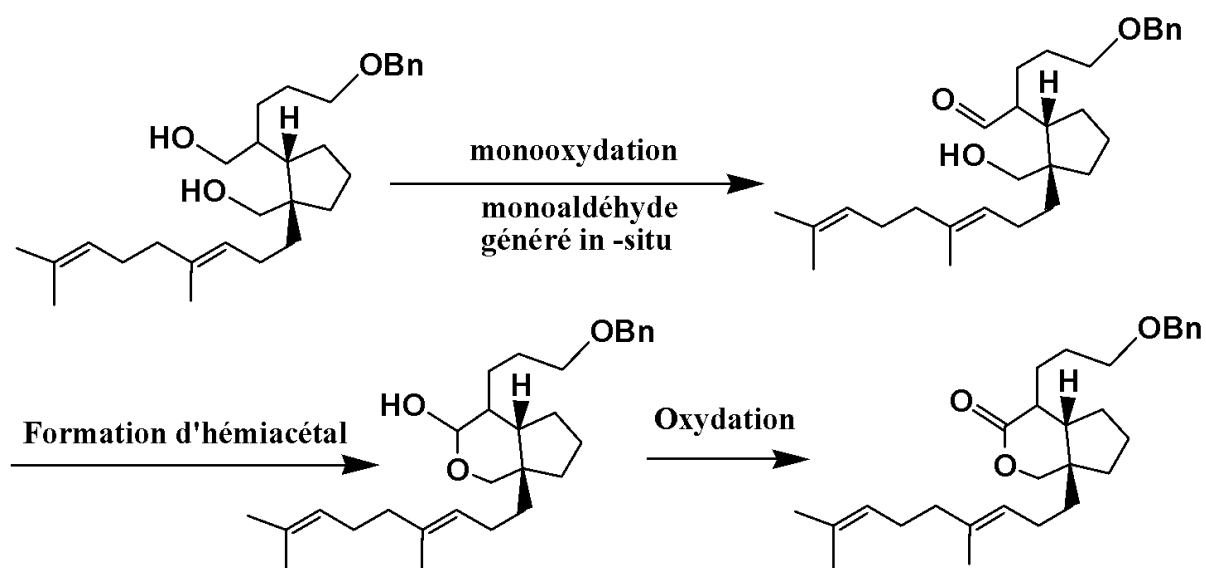


Activation de l'alcool



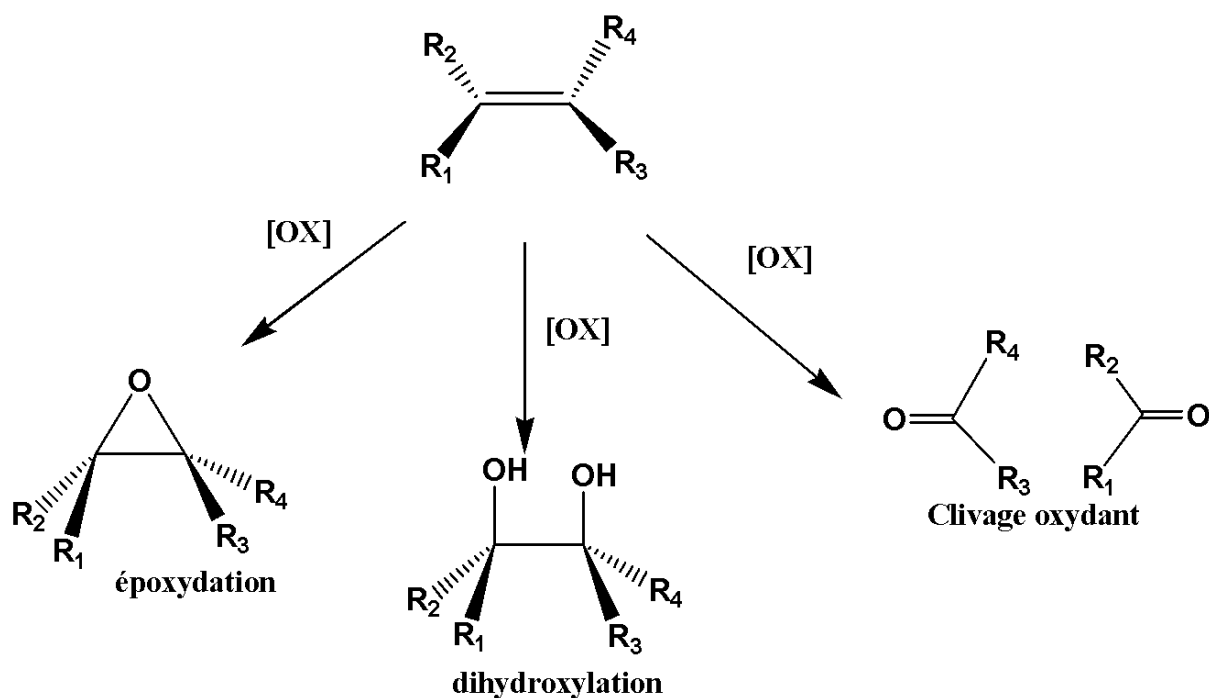
Applications synthétiques : l'ordre d'addition est important comme le montre l'exemple suivant :





3. Oxydation des liaisons multiples carbone-carbone :

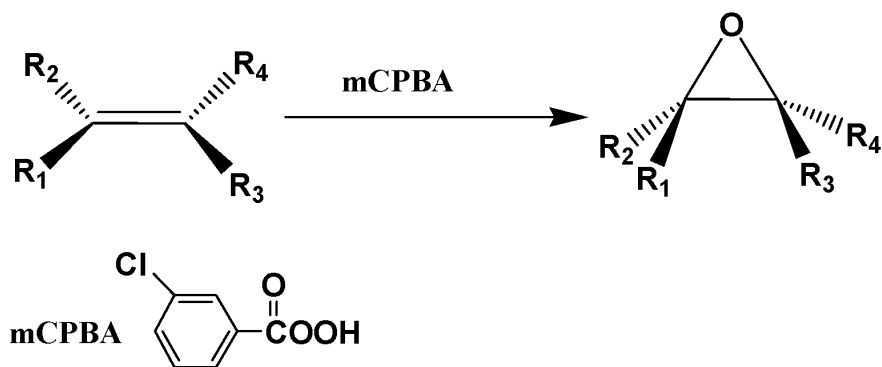
Il existe une variété de réactions d'oxydation dans lesquelles les liaisons $C = C$ sont clivées en produits oxygénés ou subissent des réactions d'addition de l'oxygène.



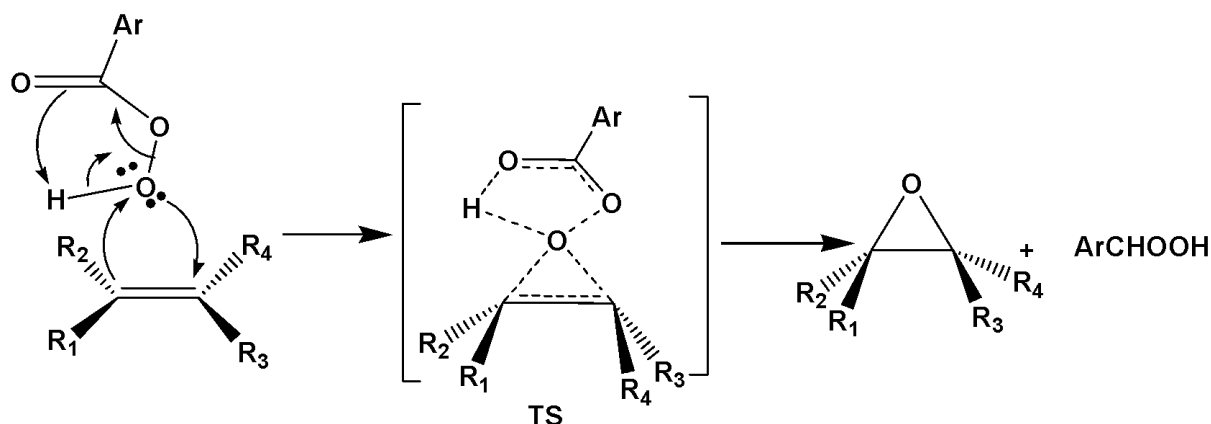
- **Addition d'oxygène sur la liaison $C = C$:**

Lorsque l'oxygène s'additionne sur la liaison $C = C$, les produits sont des époxydes ou des 1,2-diols

Formation d'époxydes : Les époxydes (oxacyclopropanes) sont des produits d'oxydation des liaisons $C=C$ en utilisant des acides peroxycarboxyliques tels que l'acide m-chloroperbenzoïque, l'acide perbenzoïque, ou l'acide peracétique.



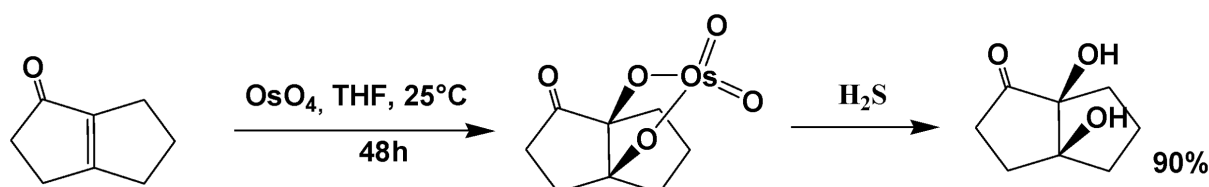
Le mécanisme de la réaction est un mécanisme concerté, en une seule étape, dans lequel l'oxygène est transféré à l'alcène en même temps que la liaison π carbone-carbone est rompue.



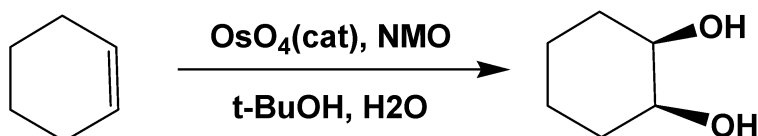
Formation des syn-1,2-diols :Cis dihydroxylation des alcènes

Le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) ou le permanganate de potassium (KMnO_4) en milieu aqueux à pH basique, réagissent sur les alcènes pour donner le 1,2-diols. Le tétraoxyde d'osmium donne généralement d'excellents rendements en 1,2-diols, mais il est toxique et coûteux tandis que le permanganate de potassium est peu coûteux et plus sûr à utiliser, mais il donne des rendements beaucoup plus faibles en diols. Ceci parce que KMnO_4 peut cliver la liaison CC du diol.

La réaction avec le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) aboutit initialement à un ester cyclique que l'on peut isoler, mais qui est habituellement hydrolysé en milieu réducteur Par H_2S ou hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3

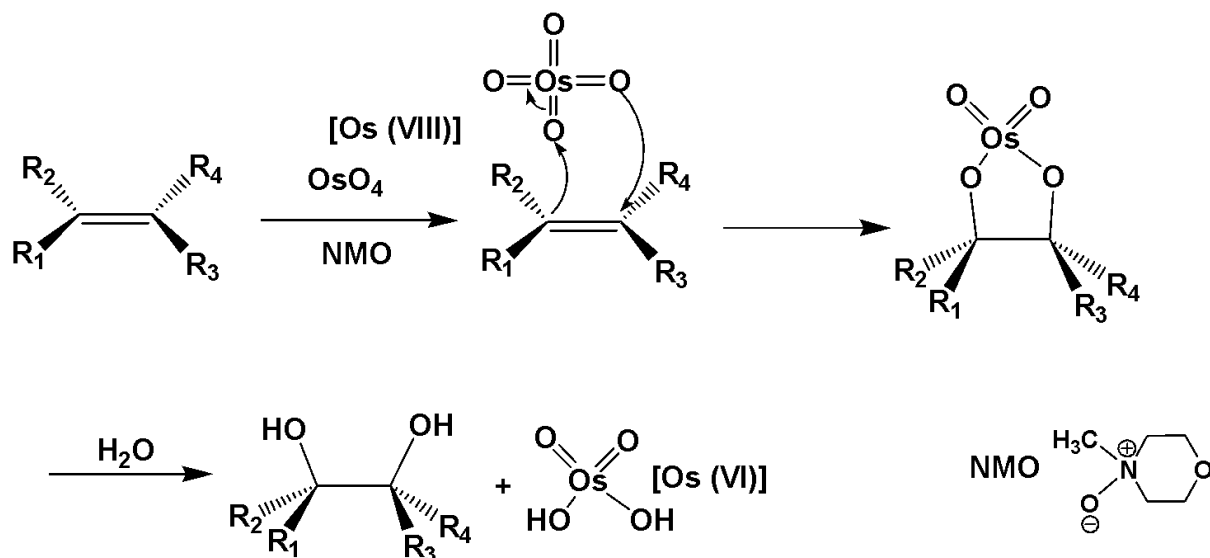


Comme nous avons déjà signalé, le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) est coûteux et très toxique, de ce fait le procédé expérimental a été modifié : le OsO_4 est utilisé en quantités catalytiques mais en présence d'un autre agent oxydant (en quantité stœchiométrique) de manière à réoxyder l'osmium réduit. Le réactif habituel est le N-oxyde de la N-méthylmorpholine (NMO) ou Fe(III) .

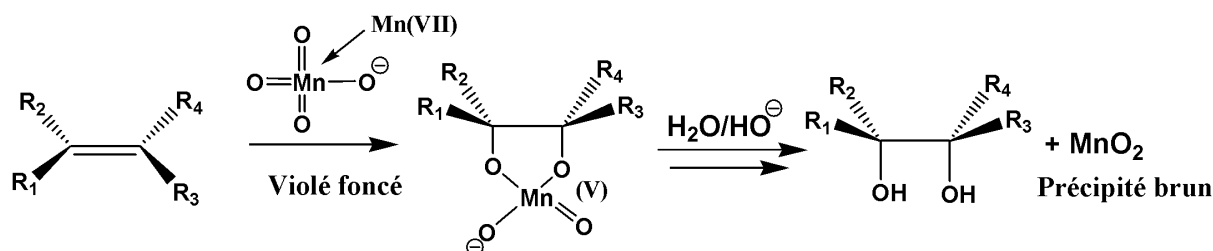


Le mécanisme d'oxydation des alcènes par OsO_4 est donné ci-dessous.

L'addition de tétr oxyde d'osmium avec l'alcène conduit, via un état de transition cyclique, à un ester osmate. L'addition a lieu sur le même côté de la double liaison ce qui conduit à une syn-addition. L'hydrolyse avec de l'eau donne le syn-diol et le tétr oxyde d'osmium (osmium (VIII)) est réduit en osmium (VI).



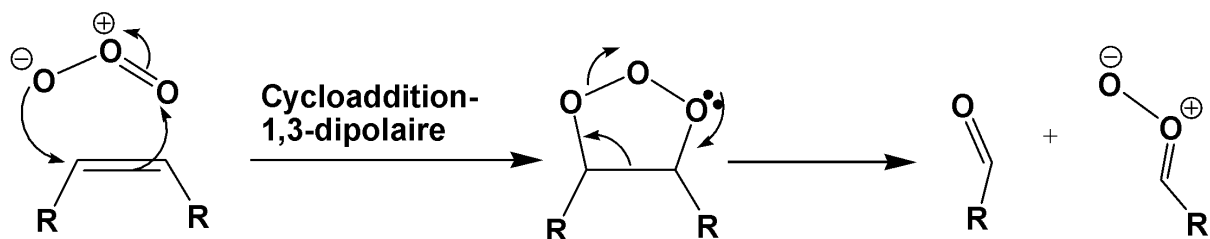
La dihydroxylation des alcènes peut être réalisée également par KMnO_4 . Ce réactif réagit selon un mécanisme semblable à celui relatif à OsO_4 , mais il est moins utilisé en synthèse organique car il donne généralement des rendements nettement moins bons que le tétr oxyde d'osmium. Cependant les solutions de permanganate de potassium, colorés en violé foncé, permettent de détecter la présence d'alcènes. La réaction de ce dernier avec KMnO_4 s'accompagne d'une décoloration de la solution, et on observe alors l'apparition d'un précipité brun, indiquant la présence de MnO_2 .



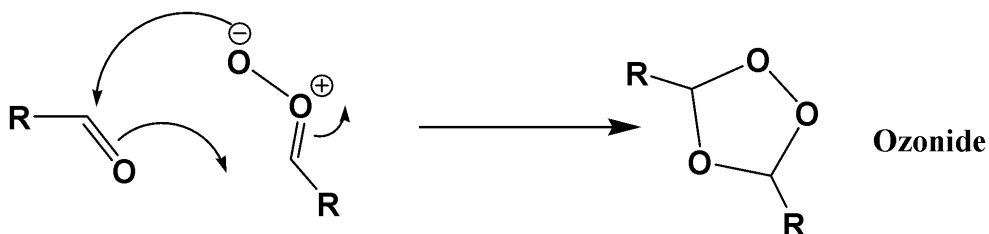
- **Clivage oxydant de la liaison double $\text{C}=\text{C}$:**

Bien que l'oxydation des alcènes avec le tétr oxyde d'osmium n'affecte que la liaison π , d'autres réactifs peuvent rompre, en plus la liaison σ . La méthode la plus générale et la plus douce de clivage oxydatif des alcènes est la réaction d'ozonolyse. En présence d'ozone, les alcènes sont oxydés en produits carbonylés.

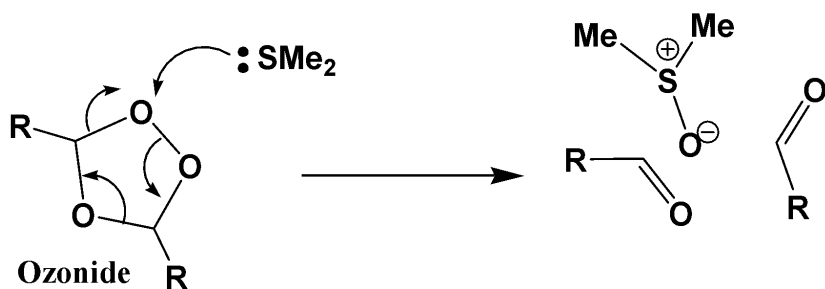
L'ozone est une molécule coudée symétrique dont l'atome d'oxygène central porte une charge positive et dont les atomes d'oxygène terminaux partagent une charge négative. Lorsqu'on barbote de l'ozone dans une solution méthanolique d'alcène, une réaction de cycloaddition dipolaire se produit en donnant un produit d'addition instable, ce dernier se décompose rapidement pour donner une espèce intermédiaire appelée ozonide.



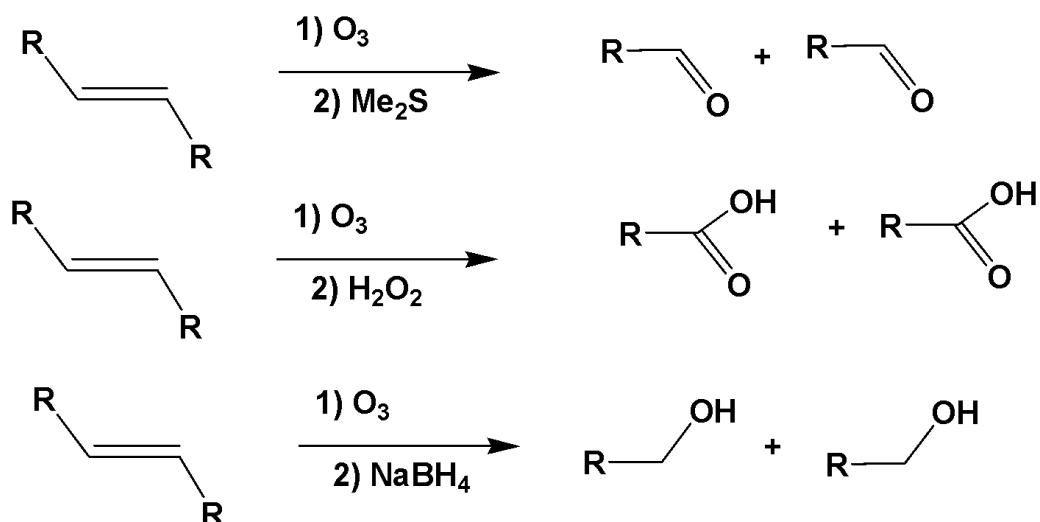
L'entité à droite est un dipôle-1,3, il s'additionne alors à l'aldéhyde, l'oxyanion nucléophile attaquant ainsi l'atome du carbone du groupement carbonyle.



L'ozonide est le premier produit relativement stable de la réaction avec l'ozone, mais cette entité reste toujours très réactive, et pour que la réaction puisse être utile, l'ozonide doit se décomposer. On le fait en général avec le sulfure de diméthyle qui attaque l'ozonide pour donner du DMSO et deux molécules d'aldéhyde ou avec le zinc dans l'acide acétique.

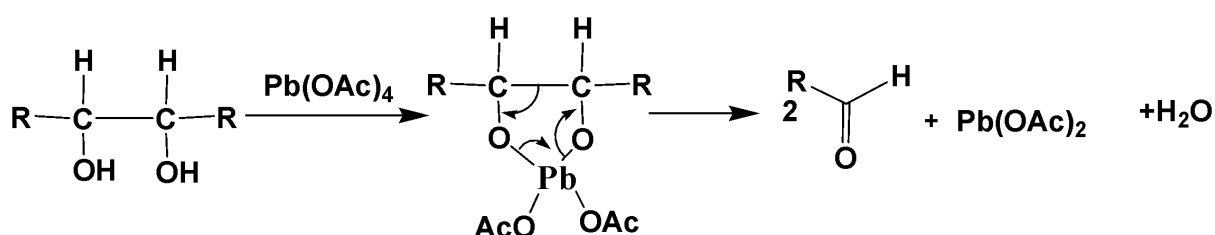
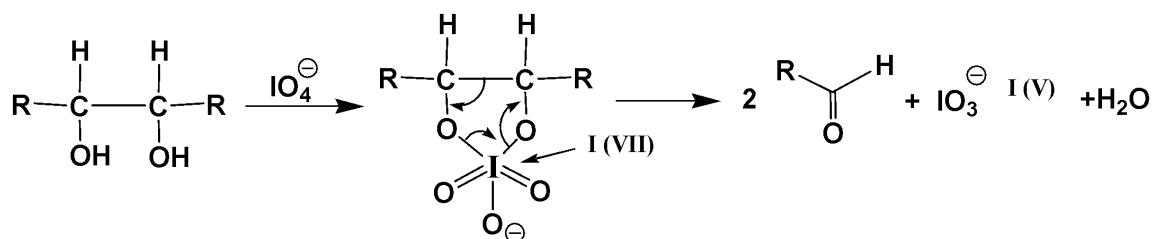


L'ozonide réagit également avec des oxydants comme H_2O_2 pour donner des acides carboxyliques, ou avec des réducteurs plus puissants comme NaBH_4 pour donner des alcools, ci-dessous les applications de la réaction d'ozonolyse.

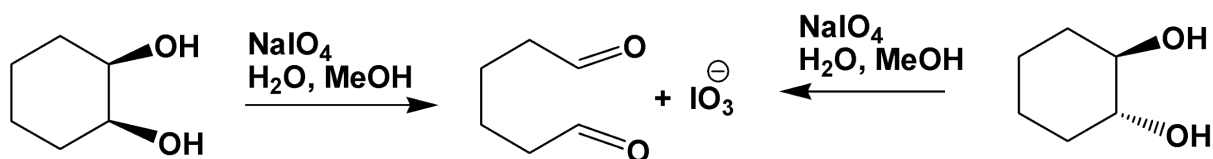


• Clivage des glycols :

L'entité glycol est susceptible de subir un clivage oxydant doux. Le réactif le plus couramment utilisé pour ce clivage oxydant est l'ion périodate NaIO_4 ou également le tétraacétate de plomb $\text{Pb}(\text{OAc})_4$. La fragmentation passe par un adduit cyclique du glycol et de l'oxydant.



Les cyclohexane-1,2-diols cis et trans peuvent, par exemple, être clivés par traitement avec le périodate de sodium dans un mélange eau-méthanol.



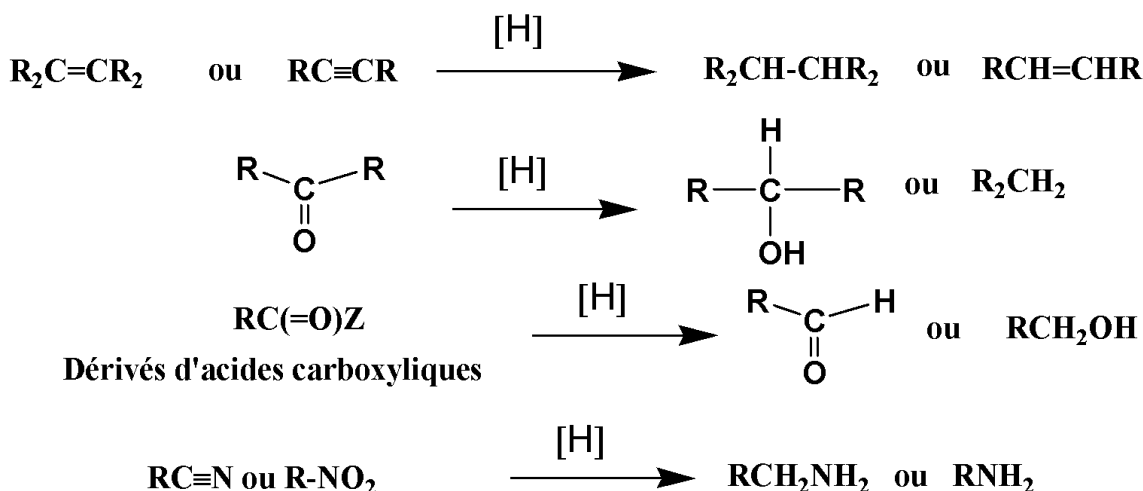
4. Réactions de réduction

A l'opposé des réactions d'oxydation, Les réactions de réduction se produisent lorsqu'une molécule organique perd de l'oxygène et / ou gagne de l'hydrogène tout en entraînant un gain d'électrons.

Nous décrivons souvent les réactions de réduction en utilisant des termes associés à l'oxydation. Par exemple, lorsque nous réduisons une molécule, nous disons qu'il est dans un "état d'oxydation inférieur " plutôt que dans un «état de réduction plus élevé». De même, on mesure l'ampleur de la réduction d'un atome de carbone par son "nombre d'oxydation". Enfin, nous décrivons le degré relatif de réduction de divers composés en utilisant leur "degré relatif d'oxydation».

• Types de Réactions de Réduction

Les principaux types de réactions de réduction sont décrits sur le schéma ci-dessous. Nous utilisons le symbole général [H] pour désigner la réduction parce que d'habitude, nous ajoutons un ou plusieurs H à la molécule lors de sa réduction. Ces hydrogènes viennent généralement de l'hydrogène moléculaire (H₂) ou des hydrures de métaux de transition.



4.1 Les réductions par addition d'hydrogène H₂.

• Hydrogénation Catalytique : Addition de H₂ sur les alcènes et les alcynes

Dans la plupart de ces réactions, les deux atomes d'hydrogène s'ajoutent, du même côté, sur une liaison multiple. L'addition d'hydrogène sur les alcènes, par exemple, n'est possible qu'en présence de métaux précieux. Le catalyseur métallique peut être soluble dans le milieu réactionnel ; il s'agit alors d'une hydrogénation par catalyse homogène, mais il peut être insoluble ; on parle alors d'une hydrogénation par catalyse hétérogène.

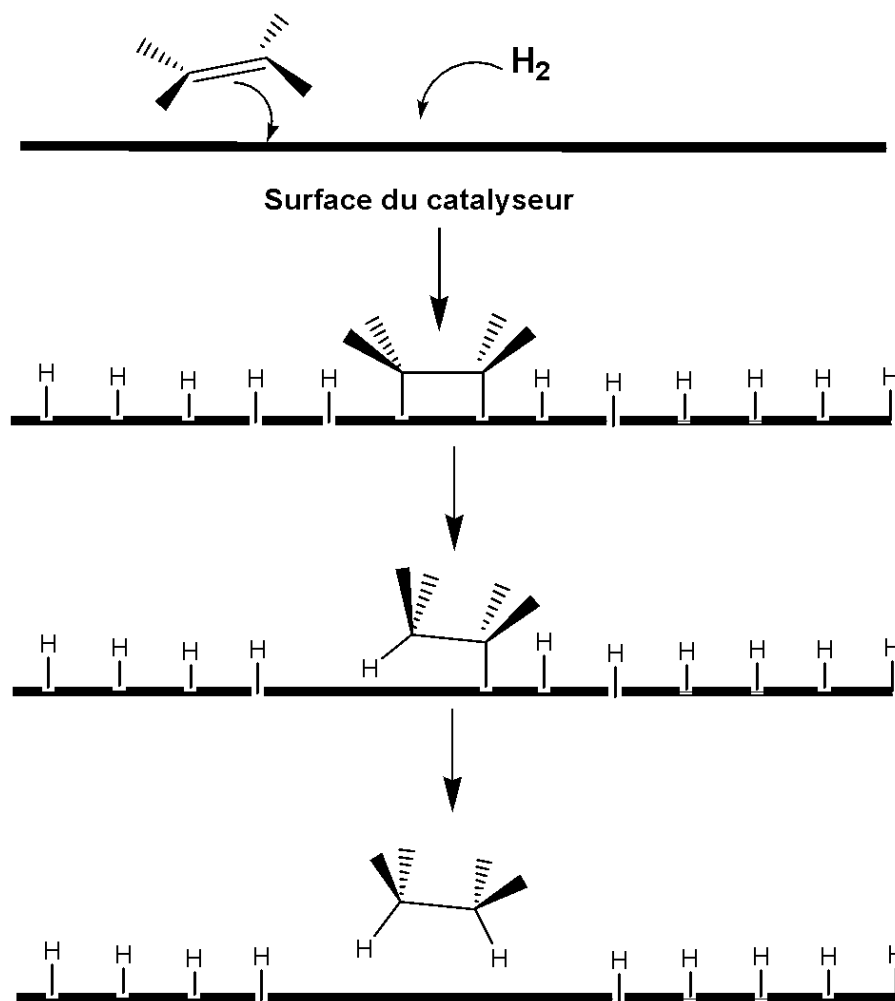
Hydrogénation par catalyse hétérogène :

Les hydrogénations par catalyse hétérogène sont les plus fréquentes. Elles se déroulent sous forme de réactions de surface. Leur vitesse est d'autant plus élevée que la surface du catalyseur est plus grande. Il est donc déposé en très fines particules sur un support à haute surface spécifique. Le charbon actif ou l'alumine sont des supports adéquats. Dans le tableau ci-dessous quelques catalyseurs habituellement utilisés pour ce type de réactions.

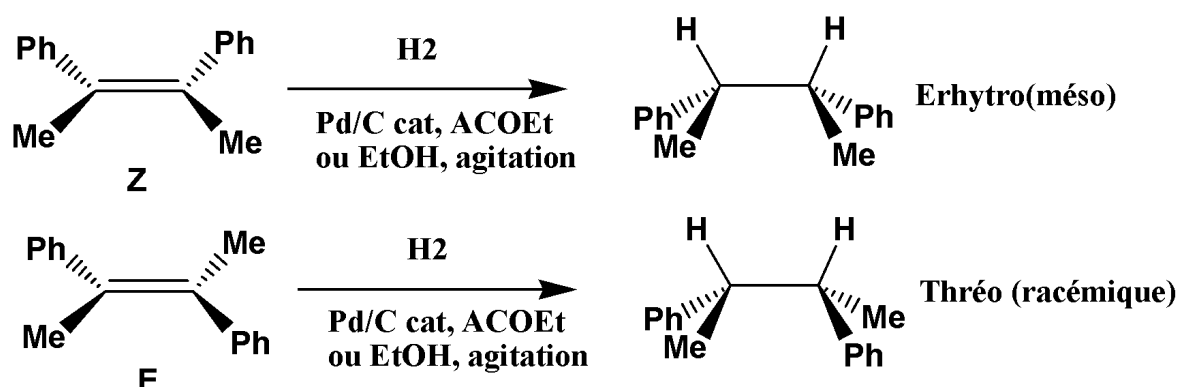
Métal	Description
Ni(Nickel)	Raney Nickel : Un alliage Ni/Al traité avec NaOH pour éliminer Al
Pd(Palladium)	Pd(C), Pd(BaSO ₄), Pd(CaCO ₃). Catalyseurs de 5 à 10% : Pd métal dispersé sur le composé solide entre parenthèses. catalyseur de Lindlar : Pd métal dispersé sur CaCO ₃ et traité avec un sel de Pb aqueux
Pt(Platine)	catalyseur d'Adams : dioxyde de platine sous forme d'oxyde platine (IV) hydrate, PtO ₂ • H ₂ O

Mécanisme :

Le catalyseur hétérogène adsorbe à la fois l'alcène et H₂ sur sa surface. L'interaction du catalyseur (M) avec l'alcène provoque la rupture de la liaison π de l'alcène, puis chacun des atomes de carbone forme une liaison σ à la surface du métal (MCCM). De même l'hydrogène est adsorbé à la surface du catalyseur sous forme atomique. Ces atomes d'hydrogène MH sont transférés séquentiellement à chacun des atomes de carbone MC conduisant à la formation de liaisons CH.



La plupart des hydrogénations par catalyse hétérogène se déroulent avec une sélectivité cis élevée comme le montre les hydrogénations des alcènes Z et E.

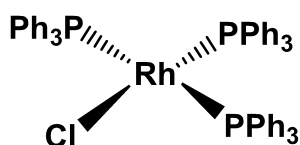


Hydrogénation par catalyse homogène :

Les catalyseurs homogènes sont plus faciles à utiliser dans les réactions d'hydrogénation, mais plus difficile à enlever à la fin de la réaction que les catalyseurs hétérogènes. Certains catalyseurs homogènes d'hydrogénation sont donnés ci-dessous :

Métal	Description
Rh (ruthenium)	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ connu sous le nom de catalyseur de Wilkinson's Catalyst
Ir (iridium)	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ connu sous le nom du catalyseur de Vaska's Catalyst

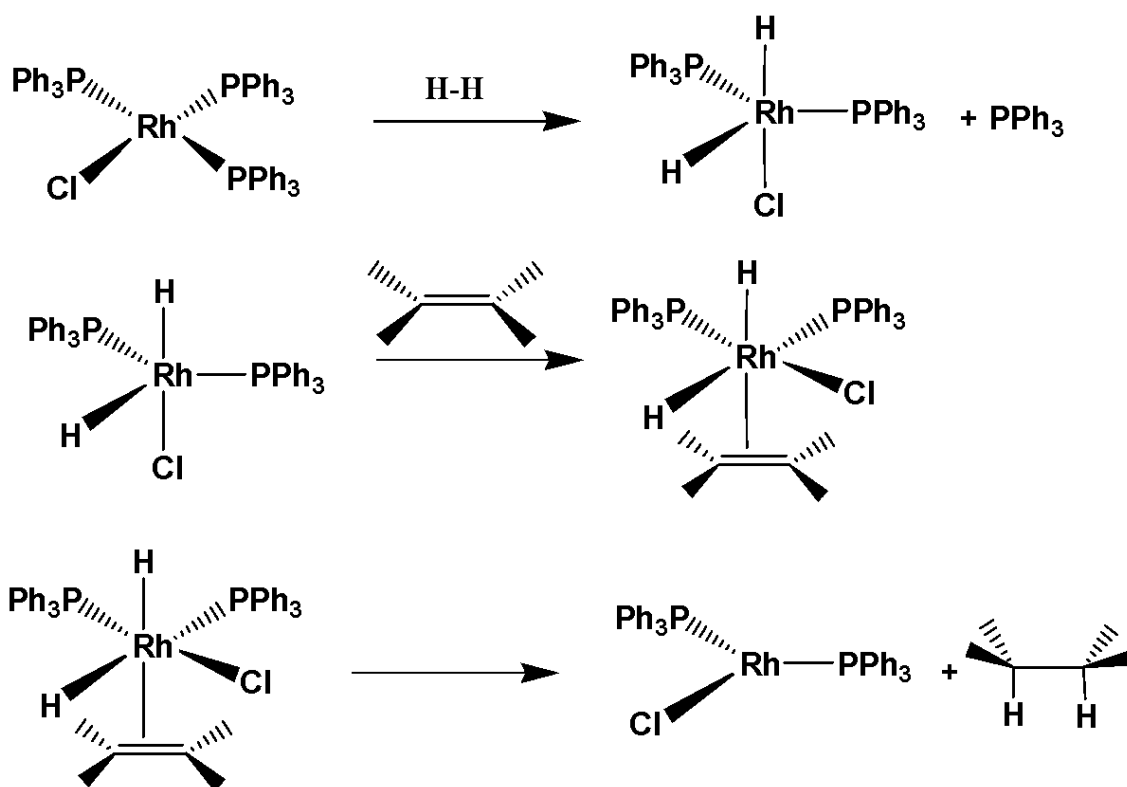
Structure du catalyseur de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$



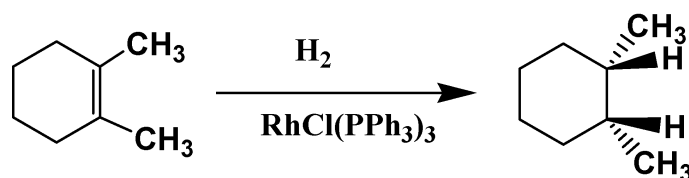
La Structure du catalyseur de **Vaska's Catalyst** $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ est analogue à celle de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, sauf qu'un groupe PPh_3 a été remplacé par un groupe CO .

Mécanisme :

Les catalyseurs homogènes se lient simultanément à la fois avec l'alcène et H_2 .

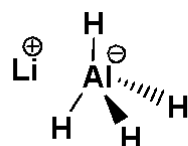


Dans le complexe résultant, la réaction se produit entre l'alcène et H_2 pour donner l'alcane qui est libéré du catalyseur. Comme avec des catalyseurs hétérogènes, H_2 s'additionne du même côté de la double liaison.

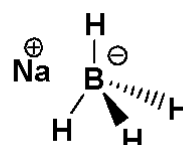


4.2 Réductions par des hydrures métalliques.

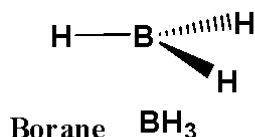
De nombreux agents de réductions à base d'hydrures métalliques sont connus pour leur chimiosélectivité dans les réactions de réduction de différents types de liaisons multiples. Nous décrivons dans ce paragraphe les exemples les plus importants.



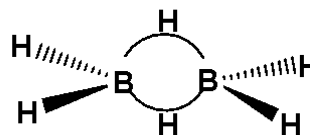
L'hydrure de lithium et d'aluminium



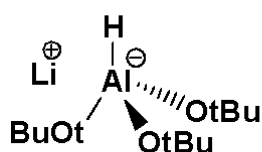
Borohydrure de sodium



Borane BH_3

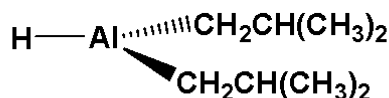


Diborane B_2H_6



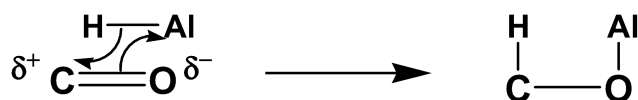
$LiAlH(OtBu)_3$

L'hydrure de lithium tri(terio-butoxy)aluminium

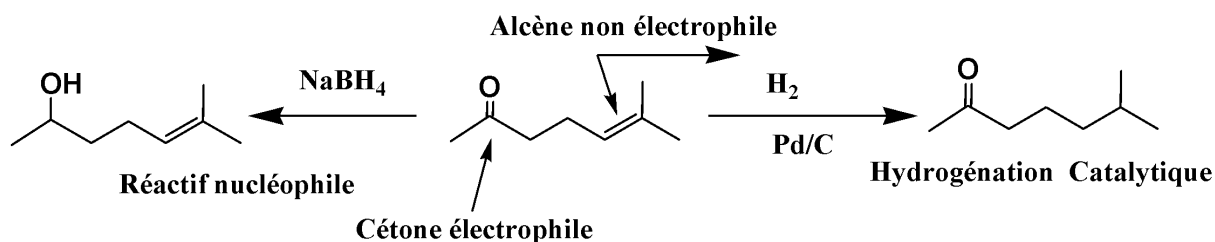


Hydrure de diisobutylaluminium

Tous ces réactifs renferment dans leur structure le bore (B) ou l'aluminium (Al), ces atomes sont liés à un ou plusieurs atomes d'Hydrogène. Ils réduisent des liaisons multiples en transférant un H, avec sa paire d'électrons (union hydrure), aux atomes de carbone polarisés tels que $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$. On montre sur le schéma ci-dessous une représentation générale de ce type de réactions.



De ce fait, ces réactifs réagissent sélectivement sur des groupements fonctionnels plutôt que sur d'autres. Il est important d'utiliser donc le bon agent de réduction pour une transformation correcte.

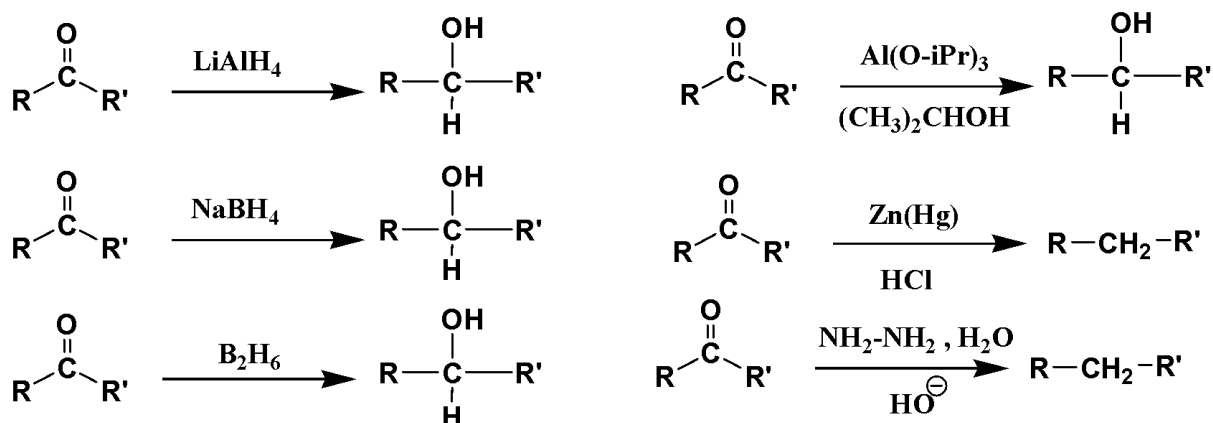


- **Présentation des réactions de réduction :**

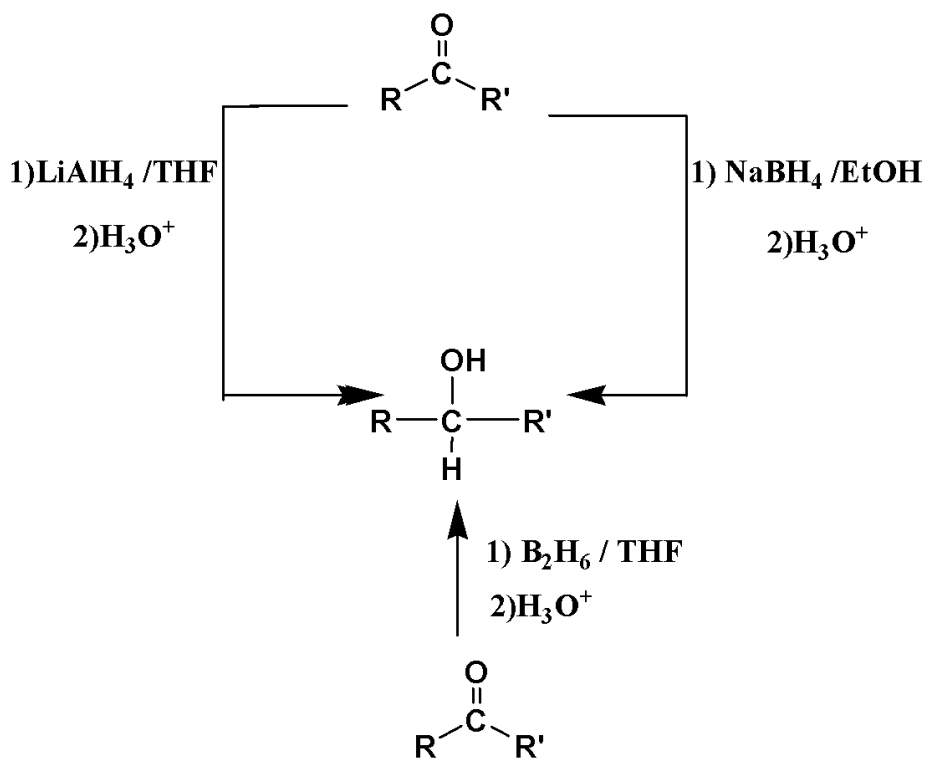
L'utilisation des agents de réduction dans les réactions de réduction dépend fortement de la nature des groupements fonctionnels, c'est ainsi nous allons présenter dans ce paragraphe la réduction des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques et leurs dérivés et également les liaisons multiples C-C.

Réduction des cétones et aldéhydes :

Dans ces réactions, la fonction carbonyle (C=O) est transformée en alcool (CH-OH) ou en méthylène (CH₂).



Les conditions usuelles des réactions de réduction des aldéhydes ou des cétones par LiAlH₄, NaBH₄ ou B₂H₆ sont données sur le schéma suivant :

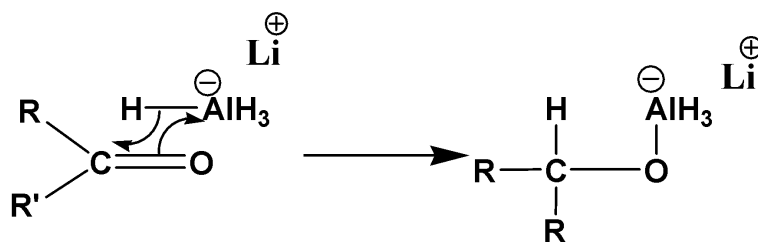


En raison de la réactivité relativement faible de NaBH_4 , on utilise un solvant protique tel que l'éthanol. En revanche, pour les réductions avec LiAlH_4 , nous devons utiliser des solvants aprotiques comme les éthers. LiAlH_4 réagit violemment avec les alcools ou d'autres solvants protiques en donnant H_2 moléculaire qui subit une combustion ensuite avec l'oxygène atmosphérique

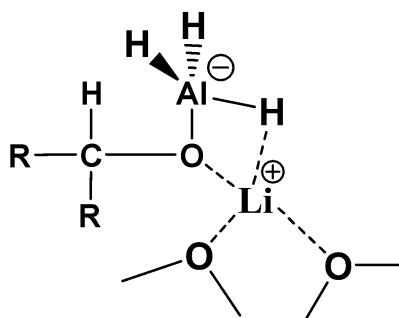


Mécanisme – réduction avec LiAlH_4 .

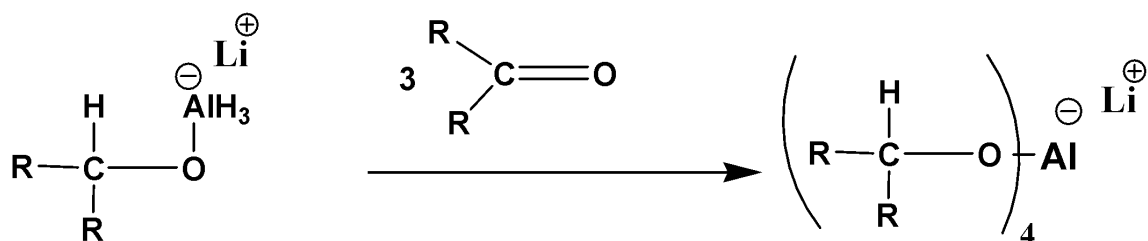
Dans la première étape, AlH_4^- transfère un atome d'hydrogène avec son paire d'électrons au carbone de $\text{C}=\text{O}$.



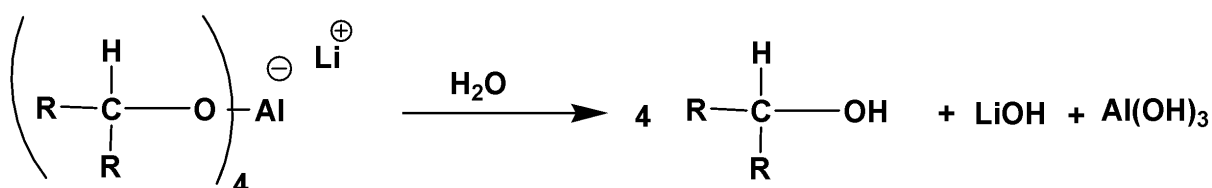
L'intermédiaire résultant $\text{R}_2\text{CH-O-AlH}_3^-$ est probablement complexé avec Li^+ et le solvant (généralement des molécules de diéthyléther ou le THF)



Cet intermédiaire peut réagir à nouveau sur une autre molécule de carbonyle $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, car il porte toujours des hydrogènes nucléophiles Al-H . Cependant, la réaction continue jusqu'à consommation de tous les hydrogènes liés à l' Al , il conduit finalement à la formation de $(\text{R}_2\text{CHO})_4\text{Al}^-$.

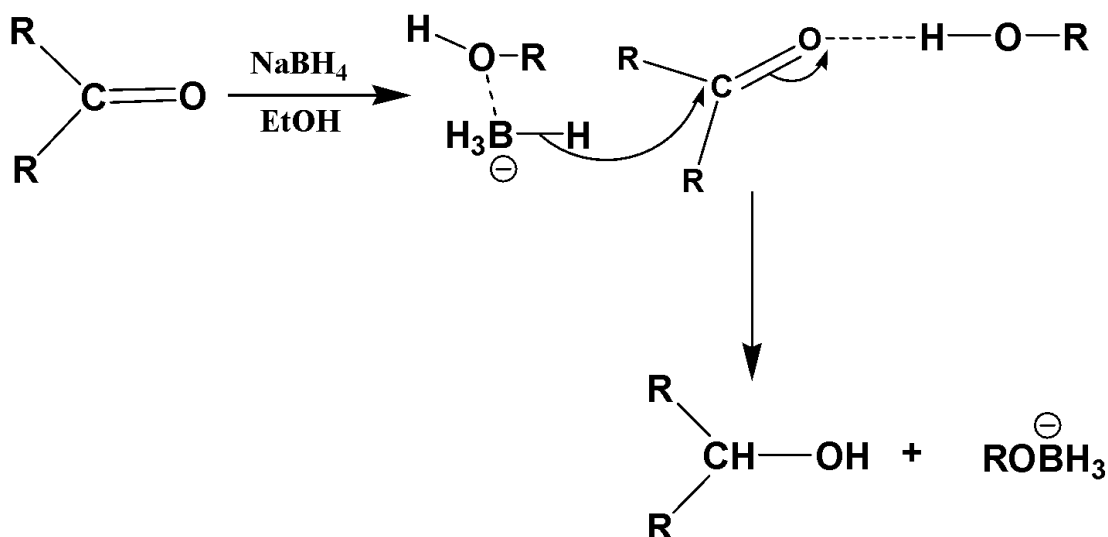


Les alkoxyaluminates intermédiaires obtenus sont insolubles et doivent être hydrolysés (avec précaution) avant que l'alcool soit isolé. Dans de nombreux cas, l'eau peut hydrolyser les alkoxyaluminates intermédiaires mais une solution de chlorure d'ammonium saturée ou d'acide chlorhydrique dilué est parfois nécessaire.



Mécanisme – réduction avec NaBH₄.

Dans le mécanisme avec NaBH₄, l'éthanol (présenté comme R-OH) peut transférer un proton à l'oxygène de la cétone ou de l'aldéhyde en même temps que BH₄⁻ libère un ion H⁻ qui s'additionne sur le carbone du groupement carbonyle.

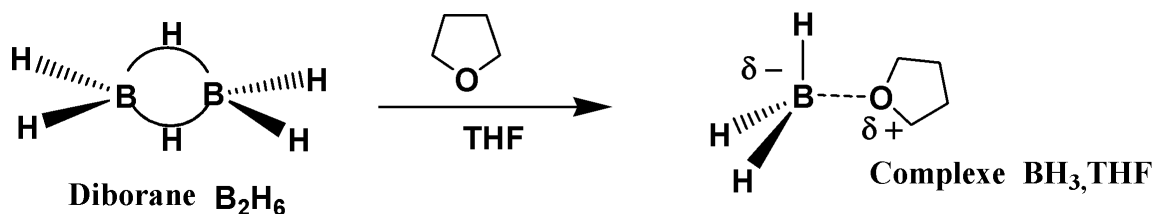


Dans la réduction avec le borohydrure, l'hydrolyse n'est pas nécessaire car le solvant hydroxylique permet de réaliser cette étape. Les intermédiaires tels que CH₃CH₂O-BH₃⁻ sont encore des agents de réduction peuvent alors servir pour réduire le carbonyle qui n'a pas réagi.

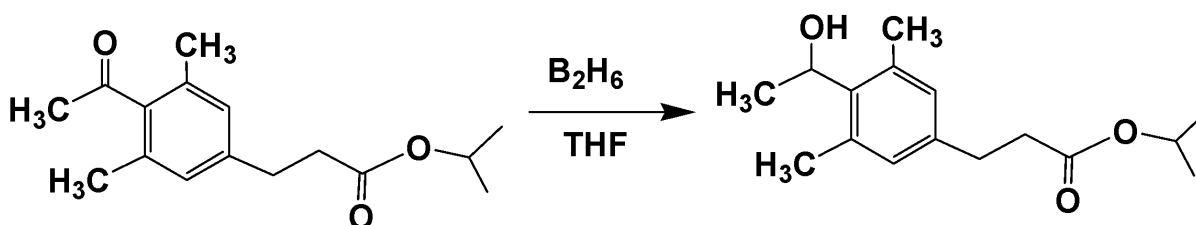
Après réduction du composé carbonyle, une solution aqueuse acide neutralise le mélange basique de la réaction.

Mécanisme – réduction avec le diborane B_2H_6 .

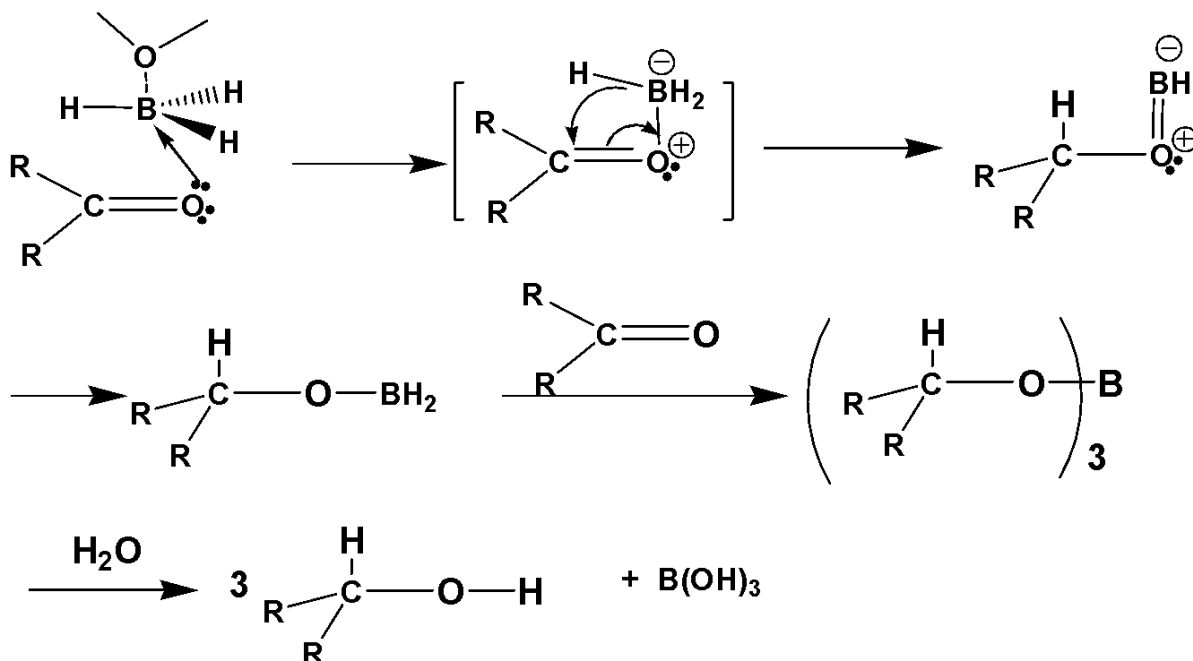
Le diborane est un gaz de structure B_2H_6 , mais il peut être mis en solution liquide en le complexant avec de l'éther (Et_2O), du THF, ou sulfure de diméthyle (Me_2S). Le réactif de transfert d'hydruure est donc probablement BH_3 qui se forme à partir de B_2H_6 dans le mélange réactionnel comme nous montrons ci-dessous :



Le diborane (B_2H_6) est moins utilisé que $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$ pour la réduction des cétones ou des aldéhydes, mais il est utilisé dans certains cas pour sa sélectivité élevée.



Le mécanisme de réduction des groupements $C=O$ est le suivant :

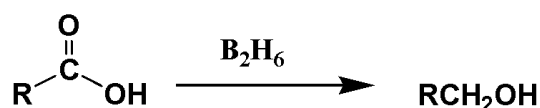


Les chimistes organiciens classent l'hydruure de lithium et d'aluminium (LiAlH_4) et du borohydruure de sodium (NaBH_4) comme complexes d'hydruures métalliques parce qu'ils sont des composés ioniques avec des ions AlH_4^- et BH_4^- chargés négativement. En revanche, les hydruures de métaux neutres comme BH_3 (qui existe dans sa forme dimère B_2H_6) ne portent pas de charges. En conséquence, il existe une différence profonde dans leur réactivité et leur sélectivité. Les deux hydruures métalliques AlH_4^- et BH_4^- sont des entités riches en électrons, caractérisés par les ions H^- , ils réagissent en transférant des H^- aux atomes de carbone d'une liaison multiple. En revanche, BH_3 est un acide de Lewis déficient en électrons, il réagit, par exemple sur les liaisons $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ en se liant d'abord à une paire d'électrons non liants d'un hétéroatome O ou N, puis, il se produit un transfert d'hydruure intramoléculaire au carbone. Comme BH_3 est déficient en électrons (électrophile), il réagit également avec des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$. Les liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$ préfèrent donner des électrons aux espèces électrophiles plutôt que d'accepter des espèces nucléophiles riches en électrons tels que AlH_4^- et BH_4^- .

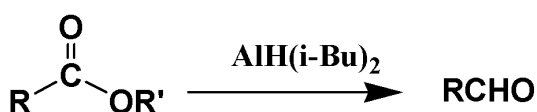
Réduction des acides carboxyliques et composés apparentés :

Quand on réduit des esters, des amides ou d'autres composés de structure $\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{Z}$, les produits possibles sont des alcools, des amines, ou des aldéhydes. Le type du produit de réduction dépend de la structure de $\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{Z}$ et celle de l'agent réducteur. Nous décrivons dans ce paragraphe les méthodes de réduction des composés de type $\text{RC}(\text{O})-\text{Z}$, des nitriles ($\text{RC}\equiv\text{N}$) et des composés nitrés ($\text{R}-\text{NO}_2$).

Réduction des acides carboxyliques et dérivés en alcools



Réduction des dérivés d'acide en aldéhydes

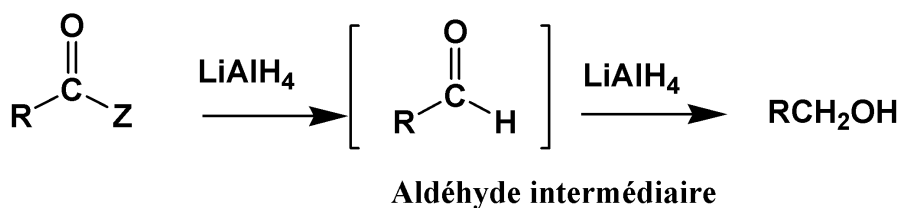


Autres réductions- formation d'amines

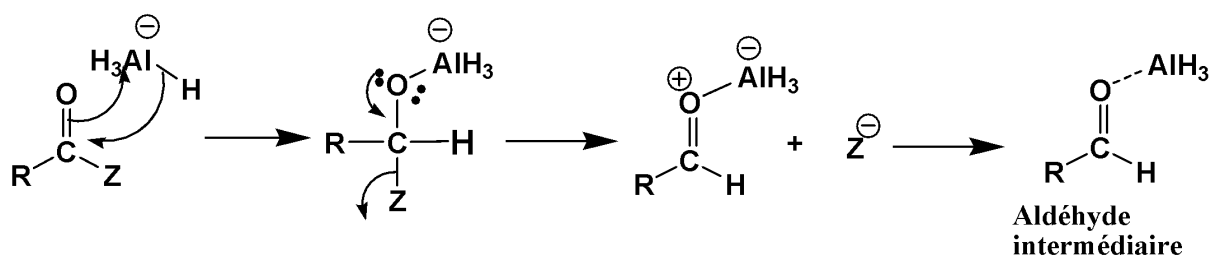


Formation des alcools

La réduction des composés $\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{Z}$ avec LiAlH_4 conduit aux alcools ($\text{RCH}_2\text{-OH}$) à l'exception des amides ($\text{Z} = \text{NR}'_2$) qui donnent des amines. Les aldéhydes sont des intermédiaires dans ces réactions.



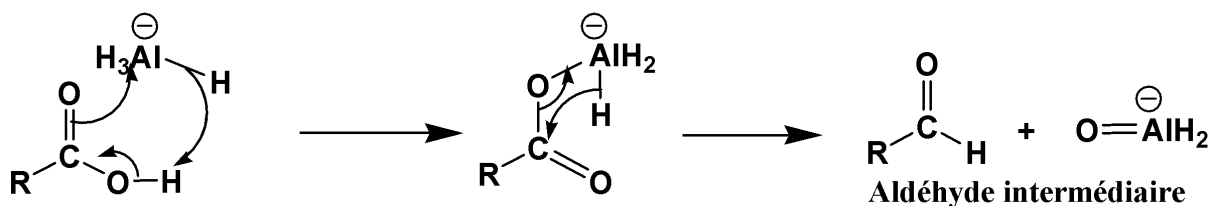
Mécanisme général avec LiAlH_4 .



L'addition de l'ion hydruure sur le carbonyle provoque le départ du groupement Z, l'aldéhyde intermédiaire résultant est réduit lui aussi en alcool.

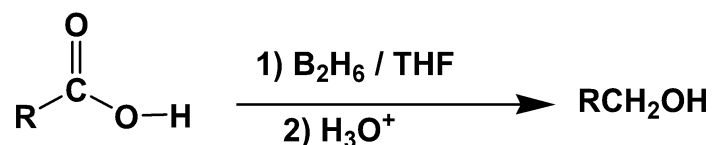
Réduction des acides carboxyliques :

Lorsque nous réduisons des acides carboxyliques avec LiAlH_4 , une première réaction acide-base se produit pour former un complexe intermédiaire carboxylate $-\text{AlH}_3$. Dans un deuxième temps, un transfert d'hydruure intramoléculaire permet de convertir l'ion carboxylate à l'aldéhyde correspondant, qui est encore réduit en alcool.



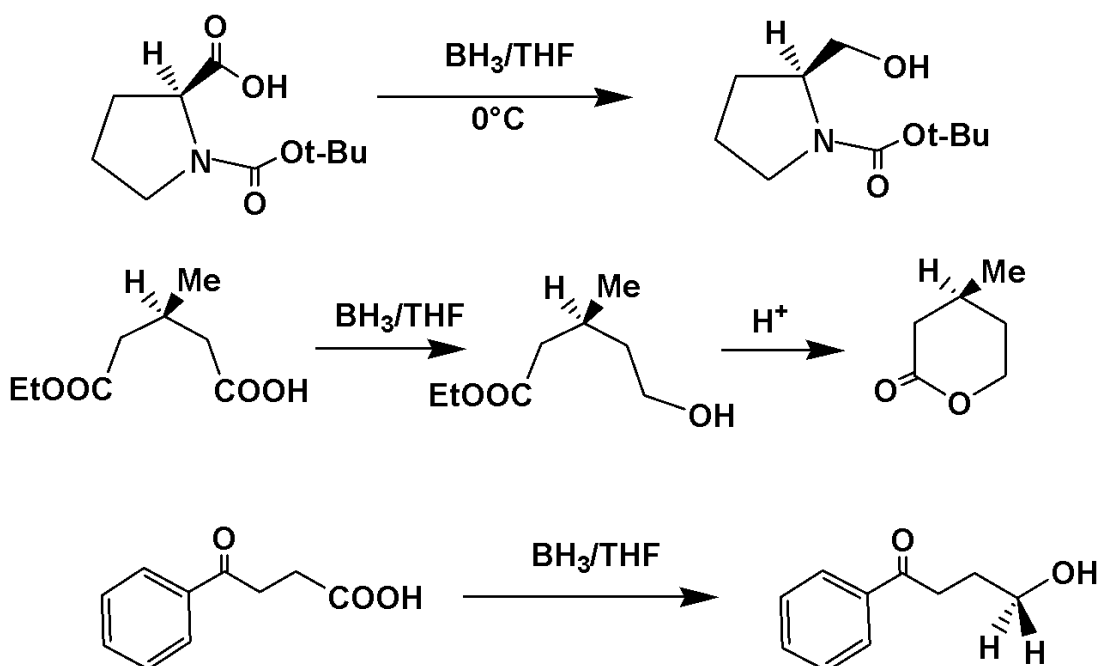
Réduction des acides carboxyliques par le diborane :

Nous pouvons également réduire les acides carboxyliques en alcools par B_2H_6 .

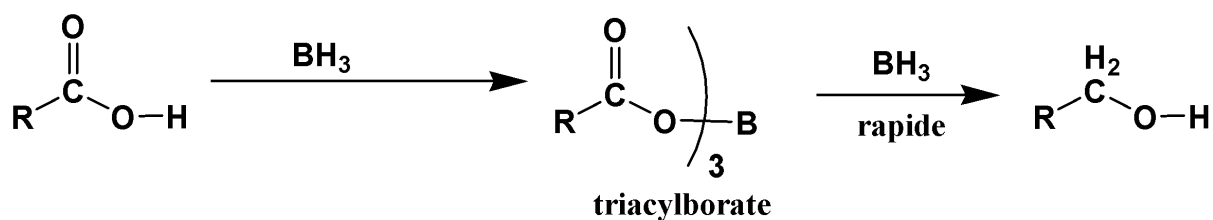


Bien que $LiAlH_4$ réduit les acides carboxyliques, il peut réagir également sur d'autres groupes carbonyles présents dans la molécule. En revanche, le diborane est plus sélectif, il réagit exclusivement sur la fonction acide.

Le complexe borane-THF est un réactif de choix pour la réduction des acides carboxyliques. Il réduit les acides carboxyliques en alcools primaires dans des conditions douces dans lesquelles les esters sont inchangés.



La réaction rapide entre les acides carboxyliques et le diborane résulte de la formation d'un intermédiaire triacylborate avec dégagement d'hydrogène.

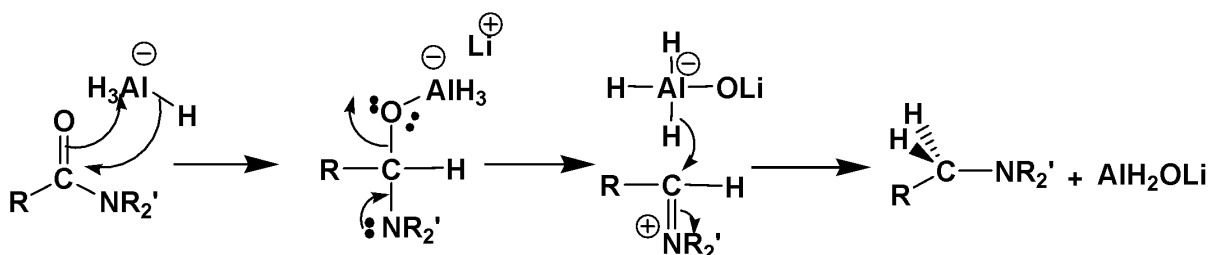


Formation des amines :

Les amines sont les produits de réduction obtenues lorsque nous réduisons les amides $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NR}'_2$, les nitriles ($\text{RC}\equiv\text{N}$), ou composés nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$) avec LiAlH_4 .

• Réduction des amides

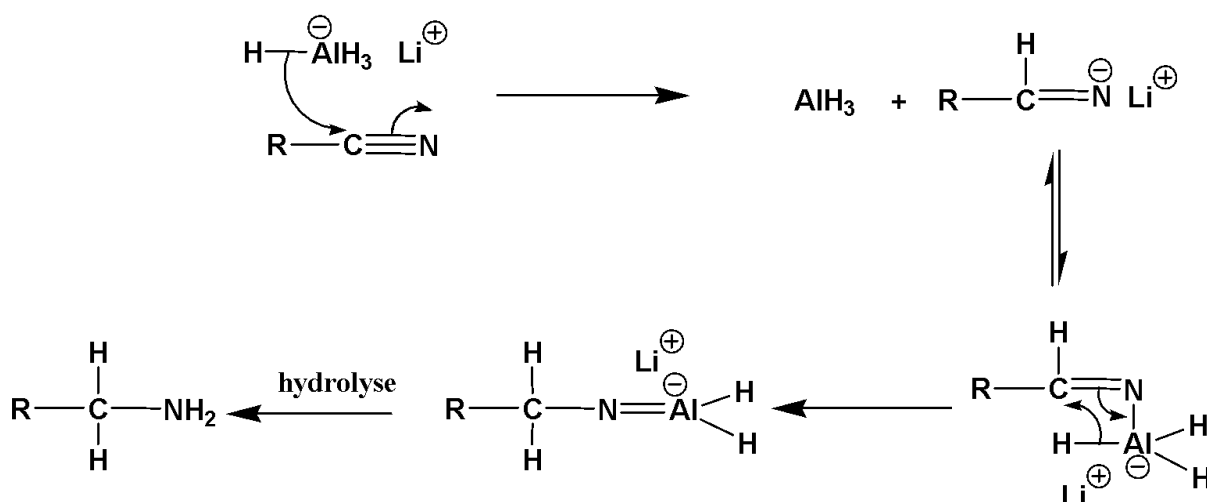
La réduction des amides $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NR}'_2$ avec LiAlH_4 donne des amines primaires RCH_2-NH_2 , des amines secondaires ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{NHR}'$) ou des amines tertiaires ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{NR}'_2$) selon la nature de l'amide de départ. Le produit intermédiaire formé dans la première réaction de LiAlH_4 avec l'amide est analogue à celui formé lorsque LiAlH_4 réagit avec des composés de type $\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{Z}$.



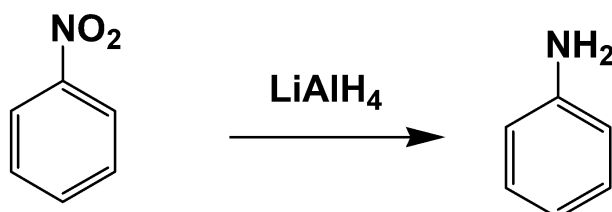
Toutefois, dans le cas des amides, le groupe Z est NR'_2 qui est un mauvais groupe partant, il agit d'une manière tout à fait contraire à ce que nous avons déjà vu pour les molécules de type $\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{Z}$ (le cas par exemple des esters), le doublet de l'amine repousse la liaison "O-Al" en formant un ion iminium très réactif qui accepte facilement un deuxième hydrure pour donner en fin l'amine correspondant.

• Réduction des groupements $\text{C}\equiv\text{N}$ et NO_2

La réduction des nitriles ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) se fait pas à pas, le mécanisme de la réduction passe d'abord par réduction $\text{C}\equiv\text{N}$ en $\text{C}=\text{N}$ puis réduction en $\text{C}-\text{N}$.



Bien que nous ne donnions pas de mécanisme de réduction de composés nitrés ($\text{R}-\text{NO}_2$), cette réaction est particulièrement utile pour la synthèse d'anilines à partir de nitrobenzènes

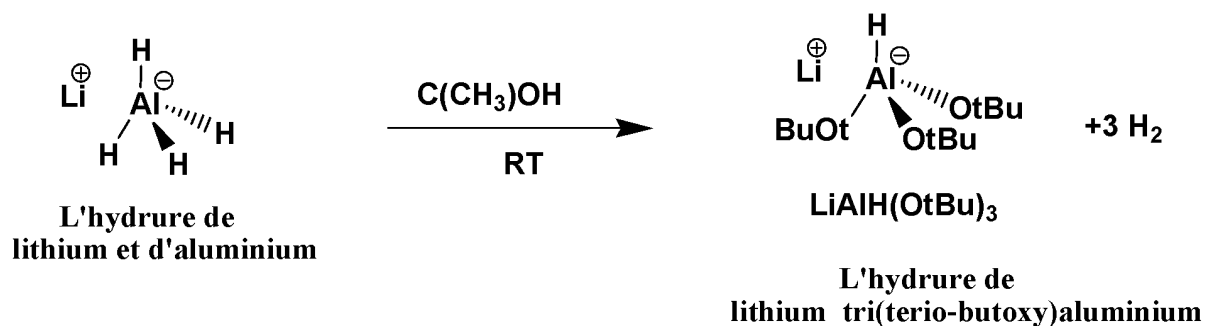


Formation d'aldéhydes :

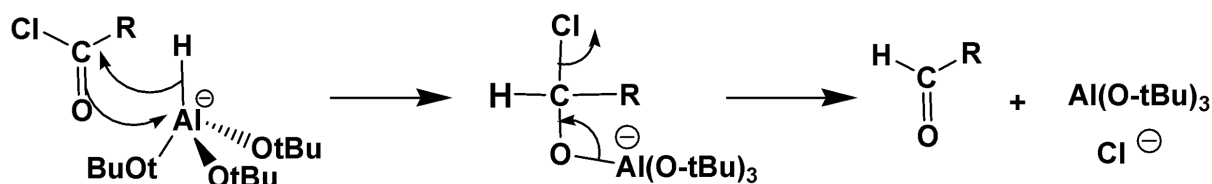
Nous obtenons des aldéhydes comme produits finaux, lorsque nous utilisons des réactifs modifiés d'hydrure d'aluminium. Ceux-ci réduisent les halogénures d'acide ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$), des esters ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$), ou des nitriles ($\text{RC}\equiv\text{N}$) pour donner des aldéhydes.

- Réduction de chlorures d'acide par $\text{LiAlH}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$.

Un de ces réactifs modifiés est l'hydrure de lithium et de tri-*t*-butoxyaluminium ($\text{LiAlH}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$) que nous pouvons préparer par réaction de LiAlH_4 avec l'alcool tertiobutylique.

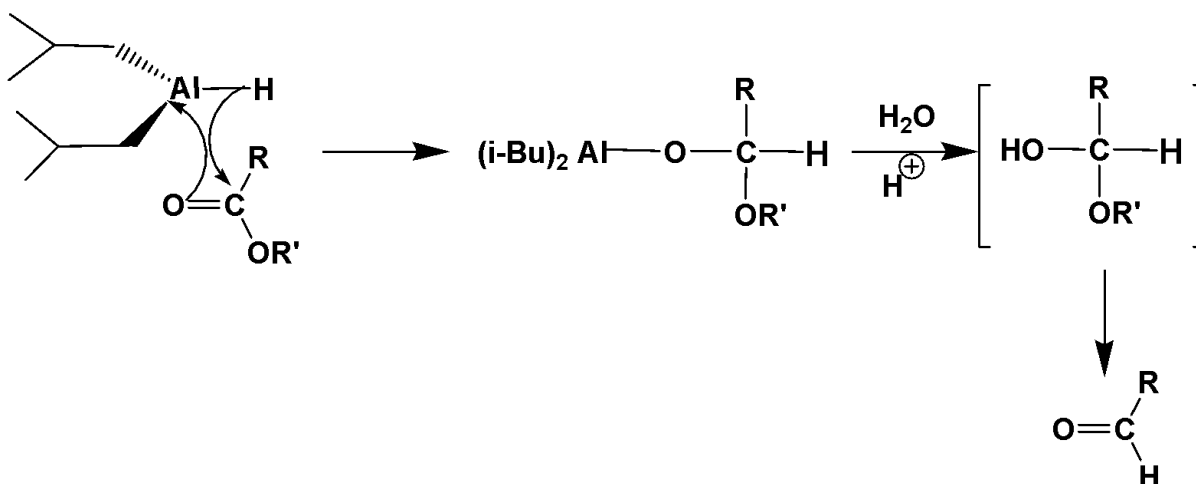


Cet hydruure métallique réagit avec les halogénures d'acide probablement selon le mécanisme suivant :

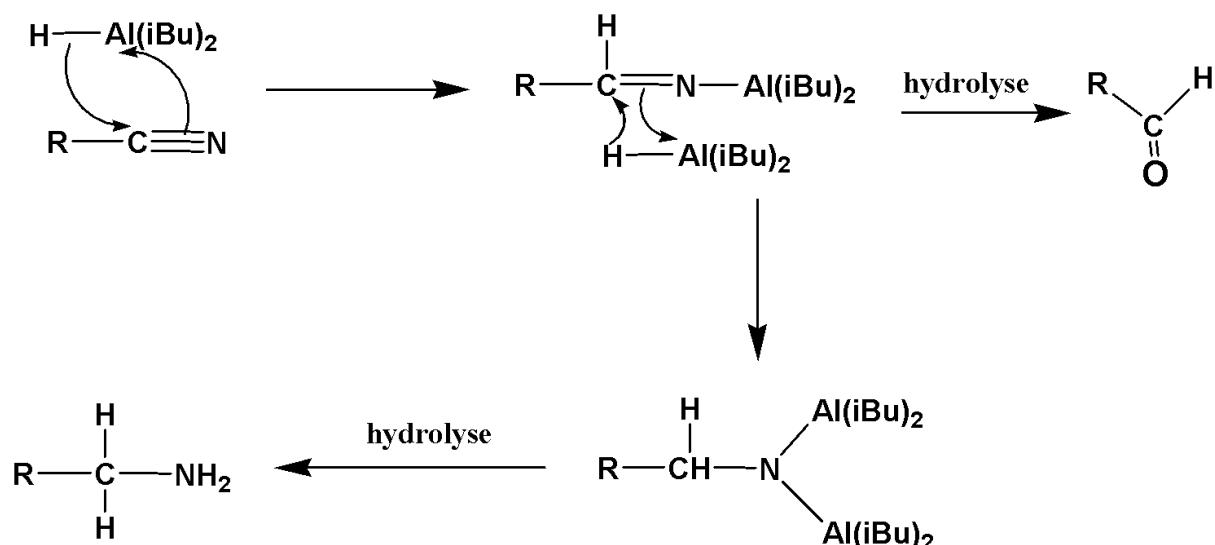


- **Réduction d'esters par l'hydruure Diisobutylaluminium (DIBAL)**

Le DIBAL est un hydruure d'aluminium dont la structure R_2AlH où R = isobutyle . Il réagit avec les esters selon le mécanisme suivant :



- **Réduction de nitriles par l'hydruure Diisobutylaluminium (DIBAL)**

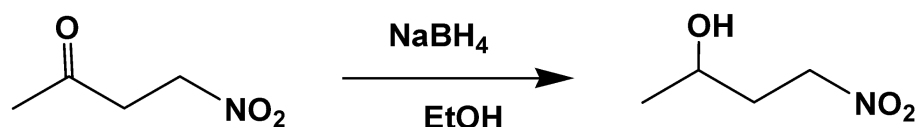


Le produit intermédiaire dans la première réaction ne réagit pas davantage avec le DIBAL à cause de l'encombrement stérique. Pendant le traitement du mélange réactionnel avec une solution acide aqueux, on obtient un aldéhyde. Cette réaction est équivalente à la formation d'un aldéhyde à partir d'une imine parhydrolyse.

Synthèse organique Quel réactif doit-on utiliser pour réduire sélectivement une seule fonction parmi d'autres présents dans une molécule : Stratégie de synthèse

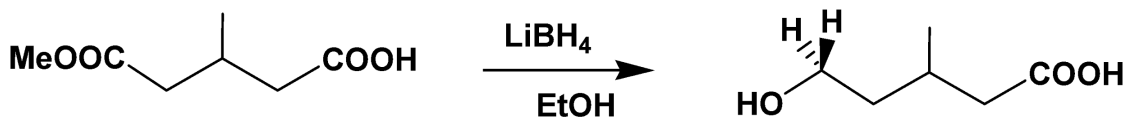
Comment réduire les aldéhydes et les cétones en alcools :

Le borohydrure de sodium convient très bien, il est facile à manipuler que l'aluminohydrure de lithium, il est aussi plus sélective. Dans l'exemple ci-dessous, $LiAlH_4$ réduit également le groupement nitro.



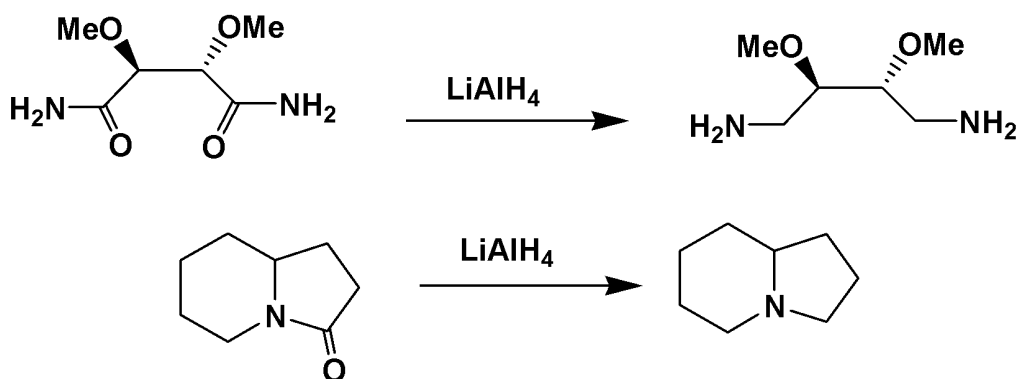
Comment réduire les esters en alcools

Le borohydrure de sodium réagit très lentement avec les esters, l'aluminohydrure de lithium réagit bien avec les esters mais il est moins sélectif. Le borohydrure de lithium est souvent utilisé pour réduire sélectivement la fonction ester.



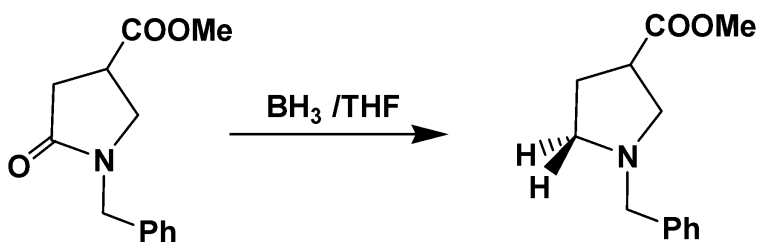
Comment réduire les amides en amines :

LiAlH_4 est généralement très utilisé pour cette transformation

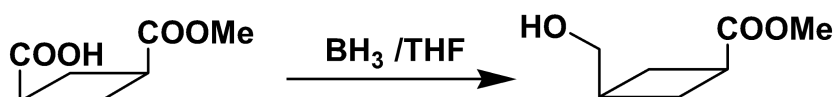


Comment réduire les acides carboxyliques en alcools :

Le meilleur réactif est le borane BH_3 , ce réactif ne touche pas aux chlorures d'acyle et ne réduit les esters que très lentement, mais il réduit les amides.

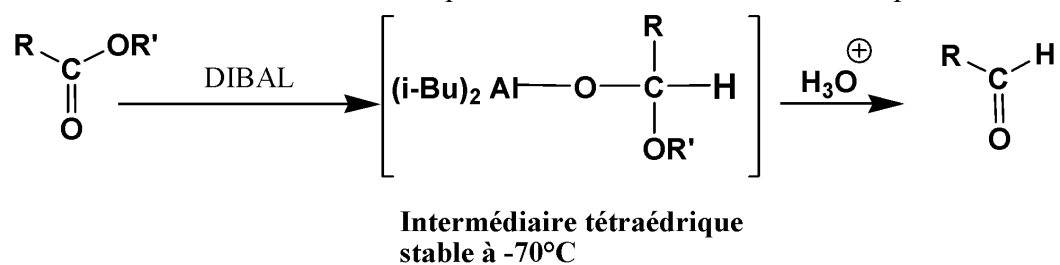


Le BH_3 reste un réactif très chimiosélectif pour la réduction des acides carboxyliques



Comment réduire les esters et les amides en aldéhyde :

Le DIBAL réduit les esters même à -70°C , et à cette température l'intermédiaire tétraédrique peut être stable. Ce n'est que lors du traitement final avec l'eau qu'il évolue vers l'aldéhyde, l'excès de DIBAL a été détruit et qu'aucune réduction ultérieure n'est possible.



Le DIBAL convient également pour réduire les nitriles en aldéhydes.

