

Schématiquement, en chimie organique, la réduction d'une molécule consiste en l'introduction d'atomes d'hydrogène H, ou en la perte d'atome d'oxygène O.

Exp.: - Addition de H: alcyne réduit en alcène puis en alcane; ou réduction de cétone en alcool.
- Perte d'atome d'oxygène O: acide carboxylique réduit en aldehyde.

La réduction, inverse de l'oxydation, correspond à une diminution du degré d'oxydation pour un élément de la molécule réduite..

Exp: - Pour le C: réduction de R-CO₂H en R-CH₂OH; de R-CH₂OH en alcane R-CH₃.

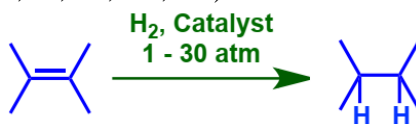
Tout comme les oxydants, les agents réducteurs n'agissent pas dans les mêmes conditions réactionnelles sur tous les groupements fonctionnels. En conséquence, le chimiste doit choisir le réducteur présentant la meilleure sélectivité (chimio- et/ou stéréo-) de réduction, en particulier pour les molécules polyfonctionnelles.

Les réactions de réductions sont généralement classées en quatre parties:

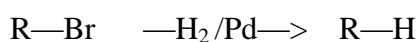
- réduction par hydrogénation catalytique
- réduction par les métaux dissous
- réduction par les hydrures métalliques
- autres méthodes de réduction

I- Réduction par hydrogénation catalytique

Cette méthode consiste en une réaction de la molécule à réduire avec de l'hydrogène moléculaire H₂ en présence d'un catalyseur (Pd, Pt, Ni, Ru, Rh).



L'hydrogénation catalytique peut également consister en une hydrogénolyse, c.à.d une rupture de la liaison Carbone-Halogène ou Carbone—Hétéroatome (O, N ou S).



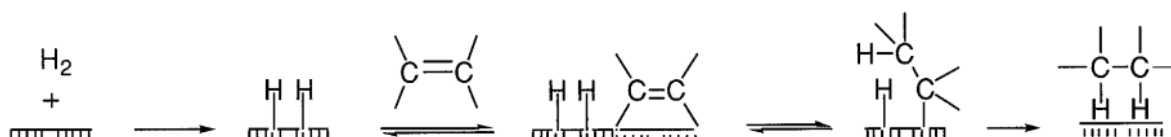
La plupart des groupements fonctionnels insaturés peuvent être réduits, dans des conditions appropriées et à des vitesses variables (voir tableau).

I-1- Catalyseurs de l'hydrogénation:

Le catalyseur a pour rôle de faciliter l'addition de H₂ moléculaire en créant des liaisons entre les atomes H et la surface du catalyseur. Cette « adsorption » est généralement réalisée par l'intermédiaire d'un support inerte (charbon, alumine, ...), sur lequel est déposé le catalyseur métallique finement divisé.

Catalyseurs couramment utilisés: Pt, Pd, Ni, et à un degré moindre Rh et Ru.

Mécanisme de la réaction d'hydrogénation à la surface du catalyseur métallique :



Il existe des catalyseurs à utilisation spécifique: CuCr_2O_4 (chromite de cuivre).

Il faut signaler que des catalyseurs sont utilisables en phase homogène (complexes métalliques de Ru, de Rh,...) avec des réactions plus spécifiques, le souvent pour des réductions très sélectives.

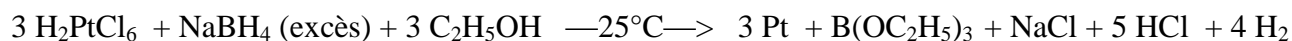
I-1-1- Platine Pt et Palladium Pd

Ces catalyseurs, exceptionnellement actifs, permettent la réduction de la plupart des groupements insaturés dans des conditions douces (P et T).

Pt et Pd sont utilisés à l'état pur (finement divisés sur support inerte) ou bien formés in-situ à partir de dérivés tels que PtO_2 , PdCl_2 ,...

- PtO_2 «Catalyseur d'Adams». in-situ : $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{H}_2(1\text{bar})/[\text{Pd-C}]} \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$
- PdCl_2 . in-situ : $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{H}_2(1\text{bar})/[\text{Pd-C}]} \text{Pd} + 2\text{HCl}$

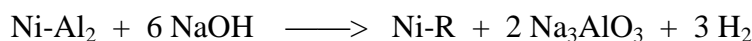
Par ailleurs, une technique, développée par H.C.Brown, utilisant H_2PtCl_6 (ou autre dérivé, tel que PdCl_2) en présence d'un excès de NaBH_4 , permet de former in-situ à la fois le catalyseur et le gaz H_2 nécessaire à la réduction.



Il faut noter le Pt et le Pd sont stables et peuvent être réutilisés plusieurs fois à la condition que les réactifs et solvants utilisés soient particulièrement purs (désactivation par certaines impuretés).

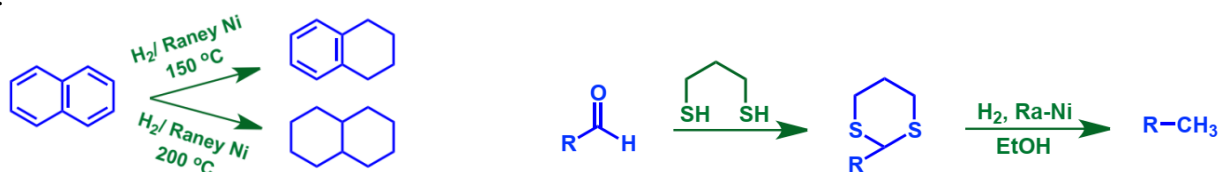
I-1-2- Nickel Ni

Le nickel est également largement utilisé, en particulier à pression élevée, sous une forme très active dite Nickel de Raney et notée Ni-R : c'est un nickel poreux, finement divisé, obtenu par traitement de l'amalgame nickel-aluminium Ni-Al_2 par de l'hydroxyde de sodium.



Le Ni-R catalyse l'hydrogénation d'un grand nombre de groupements insaturés, mais il est plus fréquemment utilisé pour la réduction de cycles aromatiques et pour l'hydrogénolyse de composés sulfurés (désulfuration).

Exp.:

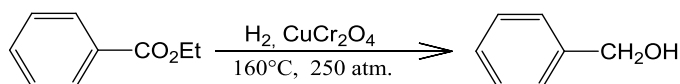


D'autres catalyseurs dérivés du Ni (tels que Ni_2B ,...) sont également actifs dans l'hydrogénation.

I-1-3- Le Chromite de cuivre CuCr_2O_4 :

Cet oxyde mixte de cuivre et de Chrome est actif à hautes températures (100-200 °C) et hautes pressions (200-300 atm). Même dans ces conditions réactionnelles, il ne réduit pas les cycles aromatiques (contrairement au Ni-R).

CuCr_2O_4 , est un catalyseur spécifique d'hydrogénation des chaînes latérales insaturées du benzène, sans réduction du cycle. Il est principalement utilisé pour la réduction d'esters en alcools et d'amides en amines.

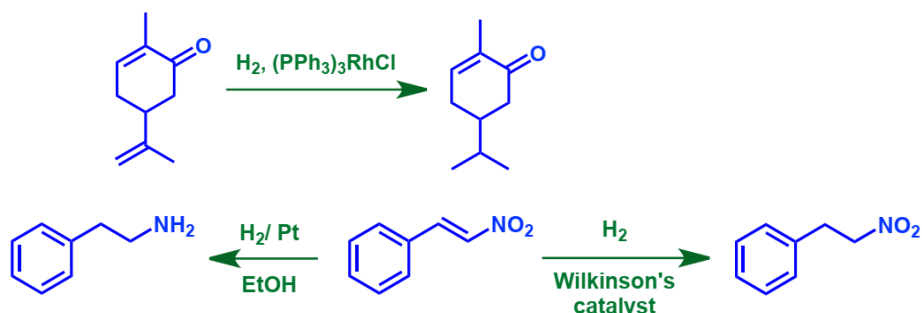


Cette réaction est surtout utilisée à l'échelle industrielle.

I-1-4- Autres catalyseurs d'hydrogénation :

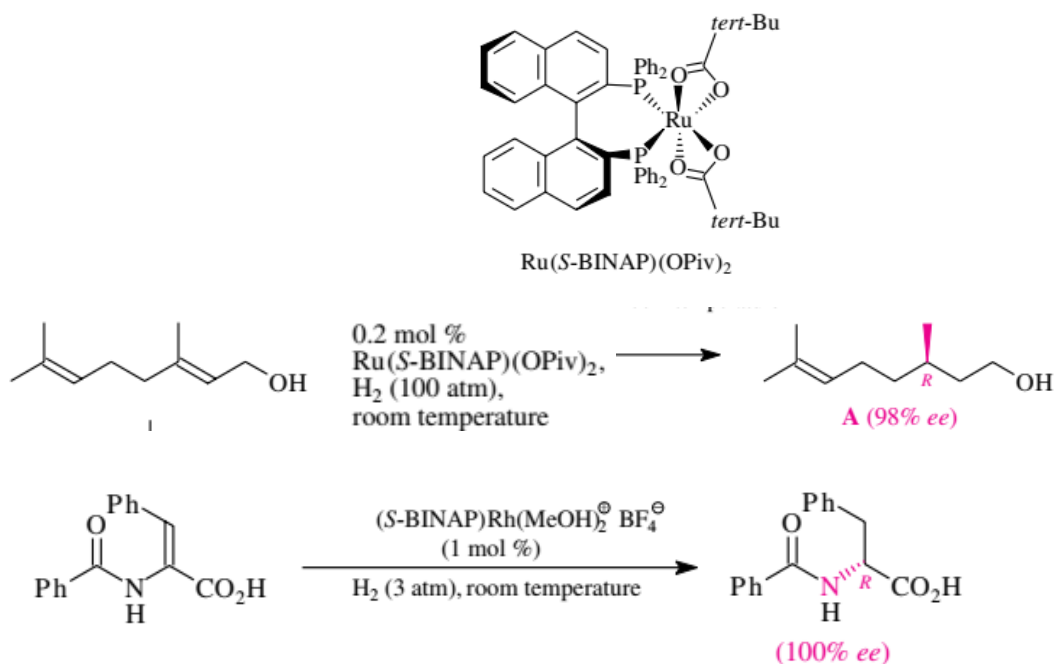
En phase homogène, des catalyseurs métalliques chiraux permettent des hydrogénations hautement sélectives. Ces catalyseurs ont une action spécifique sur les doubles liaisons les moins encombrées, (en particulier, les terminales) dans une molécule qui en contient plusieurs.

Exp.: le chlorure de tris(triphénylphosphine) rhodium, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (cat. de Wilkinson), soluble dans l'éthanol.



L'intérêt de ces catalyseurs se trouve dans leur grande sélectivité en raison de leur structure volumineuse. Des hydrogénations hautement énantio- ou diastéréo- sélectives peuvent être effectuées dans ces conditions.

Exp.: le complexe Ru-BINAP développé par Noyori et col.



I-2- Solvants des réactions d'hydrogénation

Le choix du solvant pour l'hydrogénation catalytique est fonction de la nature du substrat, de la température de la réaction et de la pression d'hydrogène.

Solvants généralement utilisés dans les hydrogénations à basse pression (quelques bars): acétate d'éthyle, méthanol, éthanol, eau, diéther, dioxane, acide acétique, cyclohexane.

A hautes pressions, les réactions d'hydrogénation se déroulent souvent dans l'éthanol, le cyclohexane ou le méthylcyclohexane et parfois dans l'eau.

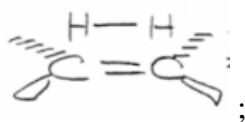
Les hydrogénations à hautes pressions s'effectuent dans des cylindres en aciers (ou autres réacteurs) reliés à une bouteille d'hydrogène.

I-3- Groupements fonctionnels réduits par hydrogénation catalytique

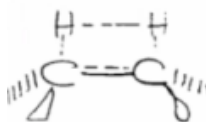
L'hydrogénation de la double ou triple liaison est la méthode généralement utilisée pour réduire les liaisons multiples carbone-carbone. La réaction consiste en une cis-addition ou addition syn, c.à.d, les atomes d'hydrogène se fixent d'un même côté de la liaison multiple. En conséquence, cette réaction est stéréospécifique.

- Alcènes :

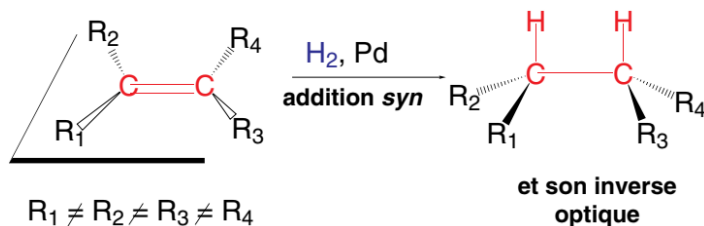
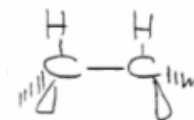
Approche des réactifs sur le catalyseur



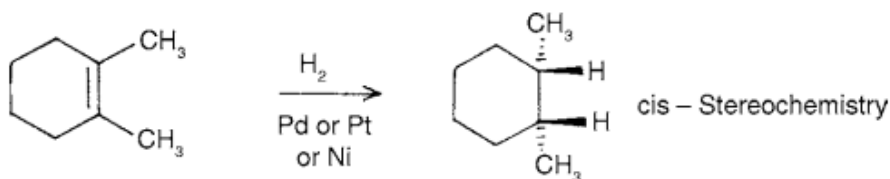
Etat de transition



Produit hydrogéné



Exp. : Hydrogénation du 1,2-diméthyl-cyclohexène



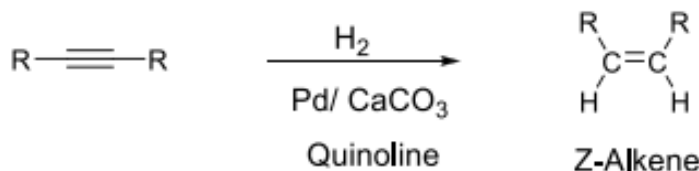
Il faut signaler que la facilité de réduction de la C=C diminue lorsque celle-ci est plus substituée.

- Alcynes :

Les alcynes sont plus facilement réduits que les alcènes et conduisent aux alcanes correspondants en présence des catalyseurs métalliques usuels (Pd, Pt, Ni-R).

En présence d'un catalyseur spécialement préparé, dit catalyseur de Lindlar *, l'hydrogénation s'arrête à la monohydrogénation pour donner l'alcène avec la stéréochimie Z..

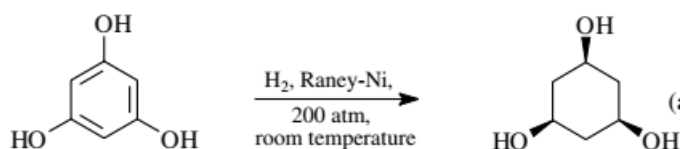
* Catalyseur de Lindlar : Pd, CaCO₃, Pb(OAc)₂ ou quinoléine.



- Composés aromatiques

Les composés aromatiques sont difficiles à réduire par hydrogénation catalytique.

Il est nécessaire d'appliquer une pression de H₂ élevée pour effectuer la réduction d'un aromatique.

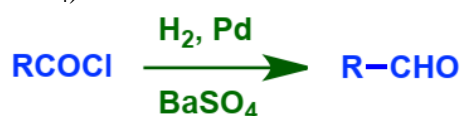


Il faut signaler que la réduction par les métaux dissous (développée plus loin) permet d'effectuer des réductions partielles des cycles aromatiques.

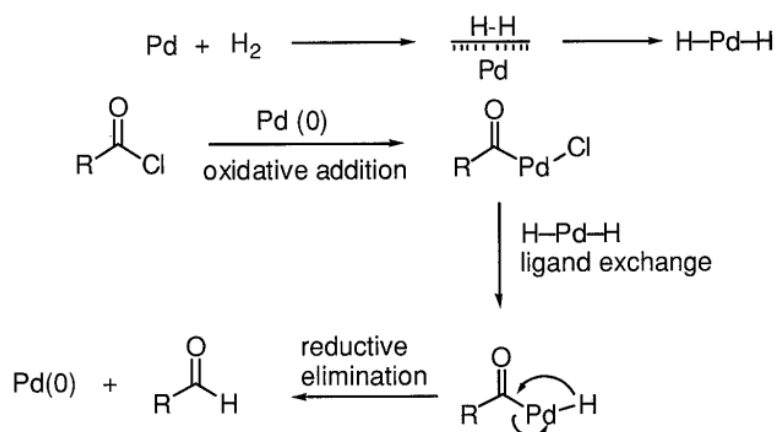
- Composés carbonylés et dérivés. Réduction de Rosenmund

Les aldéhydes et cétones ainsi que les esters sont réduits en alcools en présence de Pt, de Ni-R plus actif. Pd n'est pas très actif pour ces réactions d'hydrogénation. La réduction des composés carbonylés est le plus souvent effectuée par les hydrures métalliques.

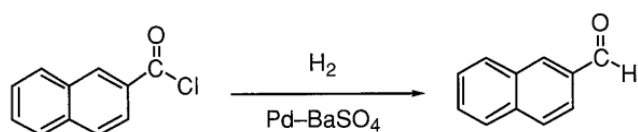
Les chlorures d'acide sont réduits en aldéhydes par une réaction d'hydrogénation particulière (H_2/Pd en présence de BaSO_4) dite réduction de Rosenmund.



Un mécanisme est proposé pour expliquer le déroulement de cette réaction:



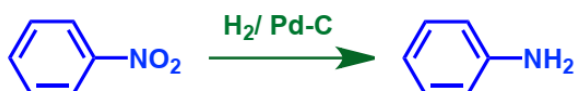
Exp. :

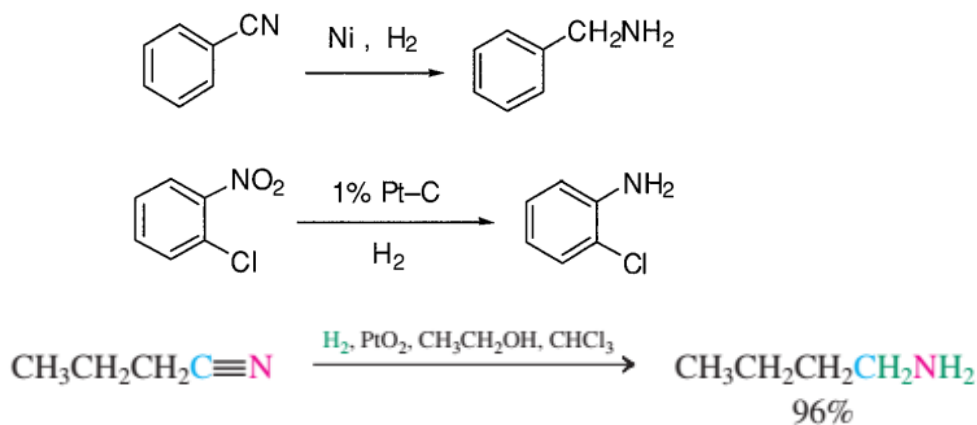


- Composés azotés et groupement nitro

Les groupements azotés tels que nitro $-\text{NO}_2$, nitrile $-\text{CN}$, imines $\text{C}=\text{N}$, azides... sont facilement réduits en amine par hydrogénation en présence de Pt ou Pd à température ambiante ou avec Ni-R sous pression.

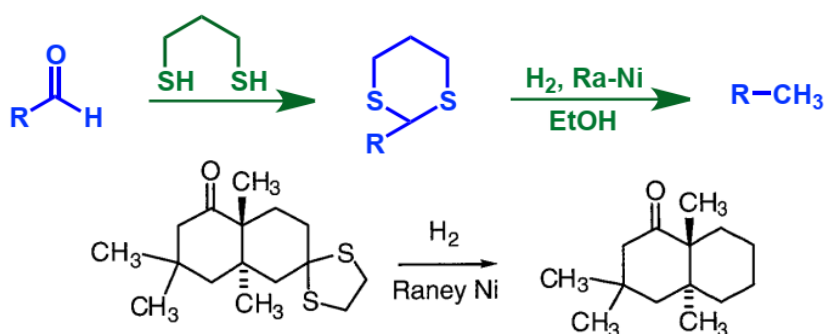
Les composés nitrés sont particulièrement réactifs par hydrogénation (voir tableau de la réactivité par hydrogénation).





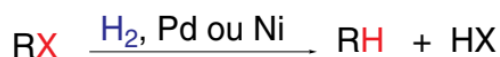
- Thiols et thioéthers: désulfuration

La désulfuration des dérivés sulfurés peut être effectuée par hydrogénolyse en présence de Ni-R dans le méthanol.

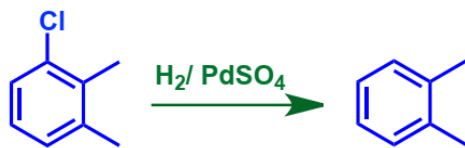


- Halogénures organiques : déshalogénéation

L'hydrogénolyse des halogénures d'alkyles ou d'aryles s'effectue à l'aide de Pd, Pt ou Ni-R.



La facilité de rupture de liaison C-X est variable (selon la nature de X et de C, substitué ou non).



- Dérivés allyliques et benzyliques (alcool, éther, halogénures)

L'hydrogénolyse s'effectue également avec les dérivés allyliques et benzyliques du type alcool, éther et halogénures.

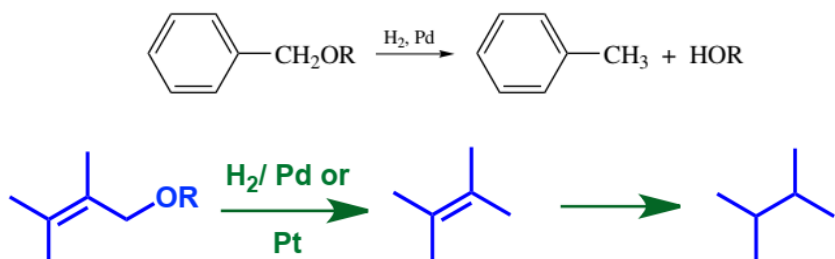

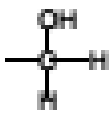

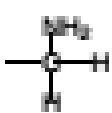



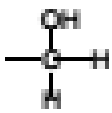



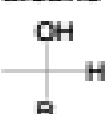

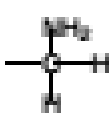



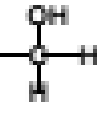





Tableau : Réactivité décroissante à l'hydrogénation catalytique des groupements fonctionnels

| | | Réactivité décroissante de l'hydrogénation catalytique |
|---|---|--|
|  | — |  + HCl |
| chlorure d'acide | | alcool primaire |
|  | — |  |
| dérivés nitrés | | amine primaire |
|  | — |  |
| alcyne | | alcène |
|  | — |  |
| aldéhyde | | alcool primaire |
|  | — |  (plus difficile si le nombre de substituants augmente) |
| alcène | | alcane |
|  | — |  |
| cétone | | alcool secondaire |
| $\text{Ph-CH}_2\text{OR}$ | — | $\text{PhCH}_3 + \text{ROH}$ |
| éther benzylique | | toluène |
|  | — |  |
| nitrile | | amine primaire |
|  | — |  |
| naphthalène | | 1,2,3,4-tétrahydro-naphthalène |
|  | — |  + ROH (seulement en série aromatique) |
| ester | | alcool primaire |
|  | — | $\text{-CH}_2\text{NHR}$ (seulement en série aromatique) |
| amide tertiaire | | amine secondaire |
|  | — |  (très difficile) |
| benzène | | cyclohexane |

Applications: Hydrogénations sélectives

