

II- Réduction par les métaux dissous

Les métaux alcalins Li, Na, K, ou bien les autres métaux tels que Zn, Mg, Sn et Fe sont susceptibles de transférer un ou deux électrons de leur couche externe vers un substrat organique.

- Les protons nécessaires dans ces réactions sont généralement apportés par des alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le t-butanol.
- Lorsque la réduction est effectuée avec des amalgames (alliages avec Hg) de Na, Al, ou de Zn, mais aussi avec les métaux purs, la réaction se fait dans un solvant protique : éthanol, isopropanol, butanol, acide acétique, eau, ou un acide minéral dilué.

Dans ces réactions, le métal fournit un électron à un atome de carbone, ce qui provoque un déplacement électronique avec formation d'un radical-anion.

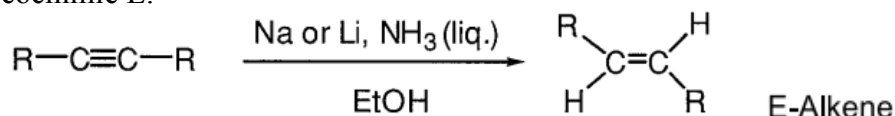
- Diènes conjugués :

Les C=C ne sont généralement pas réduits par les métaux dissous. Par contre la réduction des doubles liaisons conjuguées est possible car l'intermédiaire ion-radical est stabilisé par résonance. Les diènes conjugués sont ainsi réduits par Na/NH₃ en alcènes.

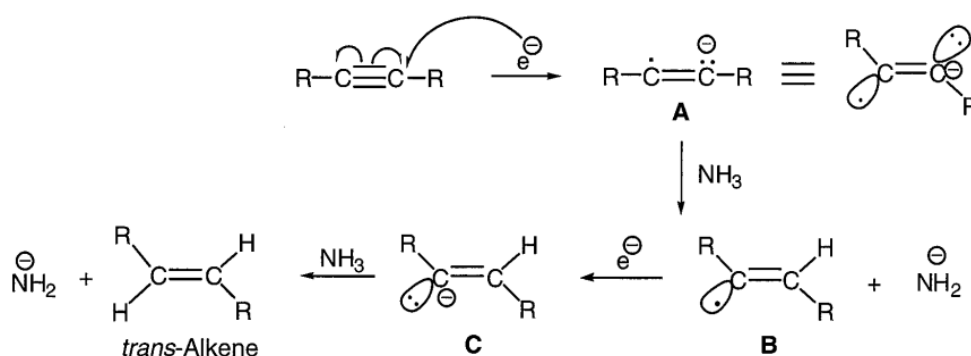


- Alcyne

La réduction des alcyne par des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, présente un intérêt particulier du point de vue stéréochimie, puisque cette réaction consiste en une trans-addition conduisant à l'alcène de stéréochimie E.



Le mécanisme de la réaction passe par la formation intermédiaire d'un carbanion-radical.



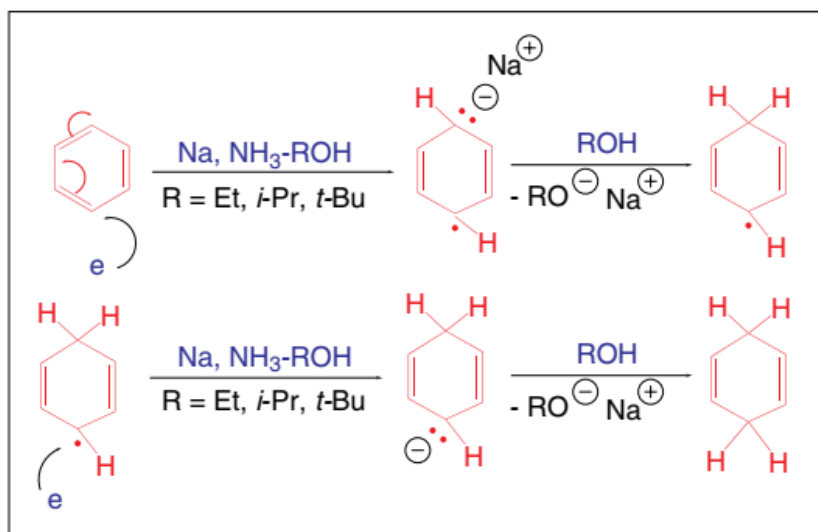
- Composés aromatiques

La réduction de Birch (1944) permet de réduire partiellement le benzène en 1,4-dihydrobenzène (ou cyclohexa-1,4-diène).

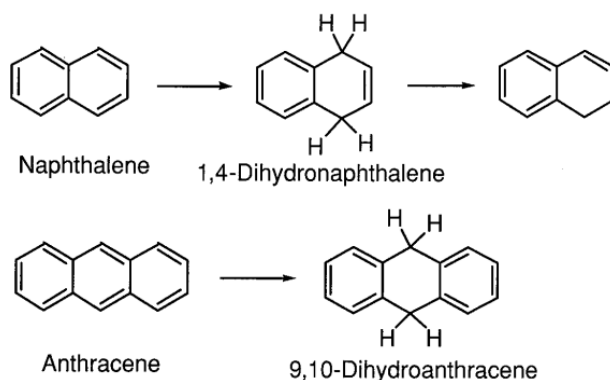


La réaction a lieu en présence de Na ou Li (ou de K) dans l'ammoniac liquide, en présence de traces d'alcool.

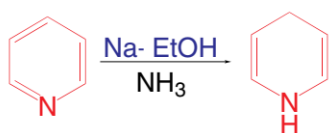
Dans la première étape de cette réaction, le sodium transfère un électron au benzène qui forme un radical-anion. Le proton fourni par l'alcool conduit au radical cyclohexadiényle. Le deuxième cycle de réduction conduit au cyclohexa-1,4-diène.



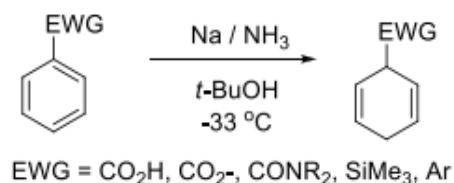
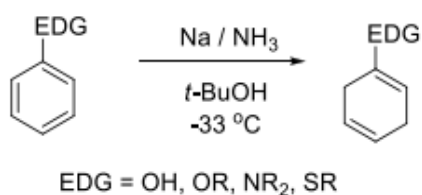
Les composés aromatiques polycycliques sont également partiellement réduits par cette réaction.



Cette réaction est également applicable aux composés hétérocycles aromatiques: la réduction de la pyridine conduit à la 1,4-dihydropyridine.



Avec les aromatiques substitués, les réductions présentent une régio-sélectivité en fonction de la nature du substituant (donneur ou accepteur)

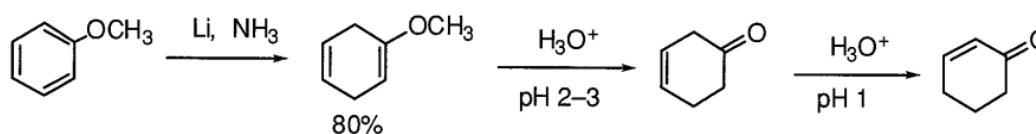


Ces différences de réduction du noyau aromatique peuvent être expliquées à partir de l'écriture des formes mésomères des molécules.



Exp. d'application:

Synthèse du cyclohex-2-énol à partir de l'anisole (métoxybenzène)



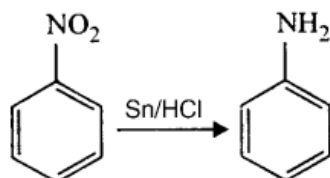
Le 1-méthoxy-cyclohexa-1,4-diène obtenu après réduction est un éther d'énol, facilement hydrolysé en cétone qui subit un réarrangement pour former la cétone cyclohexanique 2,3-insaturée, plus stable.

- Réduction des groupements nitro NO₂

Les composés nitrés sont réduits en amine par Sn, Fe ou Zn en milieu acide (H₂ formé in-situ).



R= alkyl ou aryl



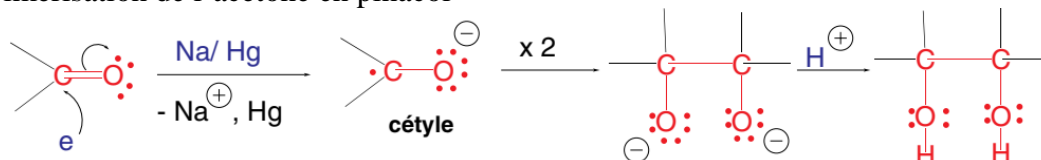
- Action des métaux dissous sur C=O

Bien que les composés carbonylés soient aisément réduits en alcools par les hydrures métalliques, l'utilisation des métaux dissous offre parfois quelques avantages liés à la sélectivité en particulier (régio- et stéréo-sélectivité). La réduction de cétones cycliques donne majoritairement l'alcool le plus stable thermodynamiquement.

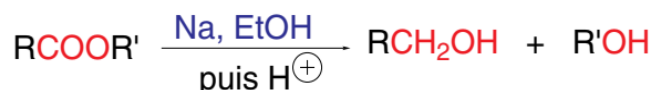
Couplage réducteur ou réduction bimoléculaire

En l'absence de solvant protique, l'action de métaux dissous (amalgamés Na/Hg ou Mg/Hg) sur un carbonyle génère un radical-anion cétyle, entraînant un couplage entre les deux radicaux. Cette réaction se déroule avec les cétones (et même avec les esters). Ce couplage réducteur ou réduction bimoléculaire forme un 1,2-diols.

Exp.: Dimérisation de l'acétone en pinacol



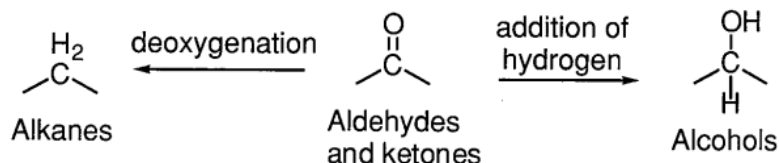
La réduction des esters RCOOR par Na/ROH, -connue sous le nom de méthode de Bouveault-Blanc (1903)-, est l'une des plus ancienne méthode de réduction utilisée en chimie organique.



Cette réduction est cependant peu utilisée.

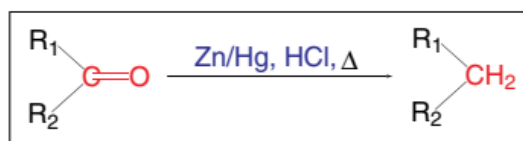
-Réduction de carbonyles C=O en méthylène CH₂

Le groupement carbonyle peut faire l'objet de deux types de réduction:



La réduction du groupement carbonyle C=O en méthylène -CH₂- peut être effectuée par deux réactions complémentaires suivant les conditions expérimentales: la réaction de Clemmensen, en milieu acide et la réaction de Wolff-Kishner, en milieu basique.

La réaction de Clemmensen (1913) permet la réduction du carbonyle des cétones, (plus rarement des aldéhydes), par chauffage en présence de l'amalgamé Zn-Hg et de HCl.



Pour les molécules sensibles au milieu acide, la réaction de Wolff-Kishner peut être appliquée. (voir partie IV, 'Autres méthodes de réduction')