

LO n°25 : Réduction en chimie organique. (L).

Prérequis :

- Types de réactions et leur mécanismes usuels
- Forces intermoléculaires
- Stéréochimie
- Théorie de Hückel

Bibliographie :

- Clayden
- ICO
- Brückner
- Carey T2
- Scacchi

Introduction : Au cours de votre scolarité, vous avez déjà vu plusieurs réactions de réduction, nous allons revoir quelques-unes de ces dernières et compléter votre panel de réactions. Caractéristique d'une réduction, degré d'oxydation *Clayden p 36*, *Brückner p 493* dire qu'en général, on s'intéresse juste aux variations. et que nous on va regarder les réductions, transparent avec les catégories de molécules et leurs DO.

I Hydrogénation catalytique

1 Notion de catalyse

Rôle : former des intermédiaires réactionnels. profils énergétiques.

2 Catalyse hétérogène

PN de Sabatier en 1912 Courbe d'évolution, montrer l'intérêt de la catalyse, physisorption, chimisorption. *Scacchi p 363* sur transparent. Applications industrielles à la Margarine *Clayden p 173,625* Conditions de réduction *Carey p 228*, *Brückner p 95*, empoisonnement du catalyseur pour les alcynes *Clayden p 626,819*. On a une manière d'avoir le Z, on verra si on peut avoir le E plus tard. Stéréochimie, chimiosélectivité. *Brückner p 273*

○ C'est pas évident d'avoir une sélectivité en phase homogène, on contrôle plus.

3 Catalyse homogène

Limite de l'homogène : cas du palladium pas toujours très sélectif *Clayden p 228*. PN de Wilkinson. Catalyse asymétrique *Clayden p 1234*, *ICO p 187* intérêt : sélectivité, différencier l'échelle industrielle de l'échelle du laboratoire. Dessiner un cycle ?

○ On a vu que pour les carbonyles, l'énergie du système π est trop élevée pour être facilement réduite, on va donc utiliser les hydrures. Juvabione *Carey p 705*

II Addition nucléophiles

1 Action des hydrures

Clayden p 622 *Carey p 232*, sélectivité, chimiosélectivité, régiosélectivité, cas du camphre, encombrement, intérêt des groupements protecteurs *ICO p 582* *Carey p 243* DIBAL-H : *Brückner p 529*. Application à d'autres groupements *Carey p 245*

○ Des fois, on veut défonctionnaliser tout simplement.

2 Réduction de Wolf-Kishner

Conditions drastiques et pas toujours possibles, *Brückner p 531* Mécanisme

○ On a vu une manière de défonctionnaliser mais comment faire pour défonctionnaliser d'autres groupes ?

III Réductions radicalaires

1 Déshalogénéation

Carey p 251 Bu_3SnH

2 Réduction par les métaux

Alcynes : *Clayden p 819*, *ICO p 276* revenir sur le I pour dire qu'on a deux réactions complémentaires.

3 Couplage réducteur

Brückner p 522 couplage pinacolique.

Conclusion : Réduction enzymatique *ICO p 594*