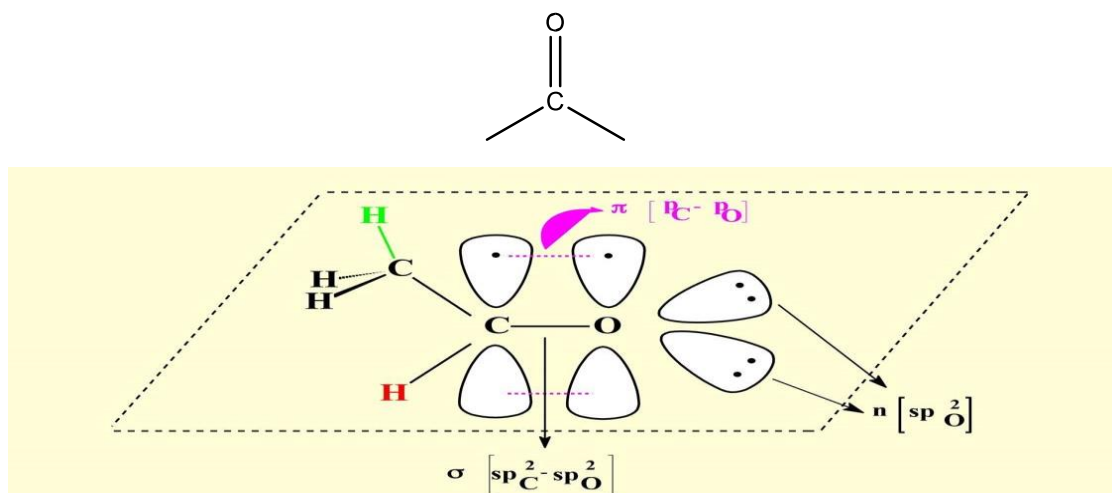


CHAPITRE I
LA REACTIVITE DU
GROUPEMENT CARBONYL

1. INTRODUCTION

Un **composé carbonylé** est un composé comportant un **groupe carbonyle** :



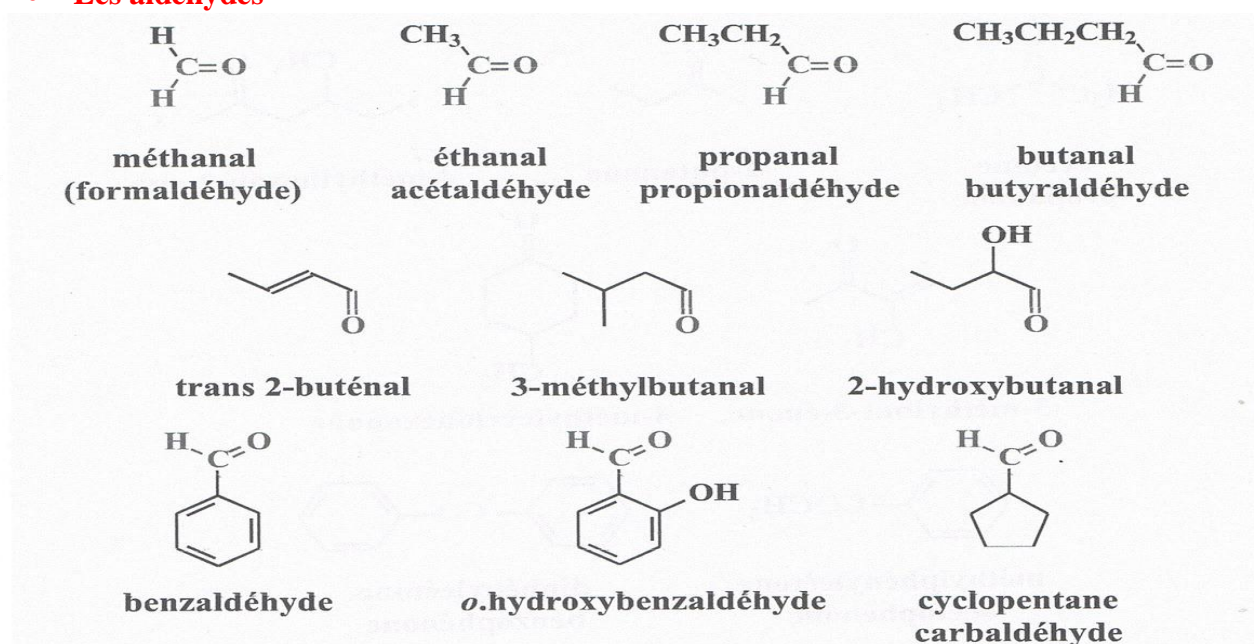
Dans la fonction carbonyle, un carbone trigonal plan (sp^2) est connecté à un oxygène porteur de paires libres d'électrons. La liaison double qui les lie comporte des électrons π mobiles et des électrons σ fermement localisés. Elle peut subir des réactions d'addition de nucléophiles. L'hydrogène en δ est acide.

L'électronégativité de l'oxygène, plus forte que pour le carbone, crée le dipôle responsable de la réactivité du carbonyle.

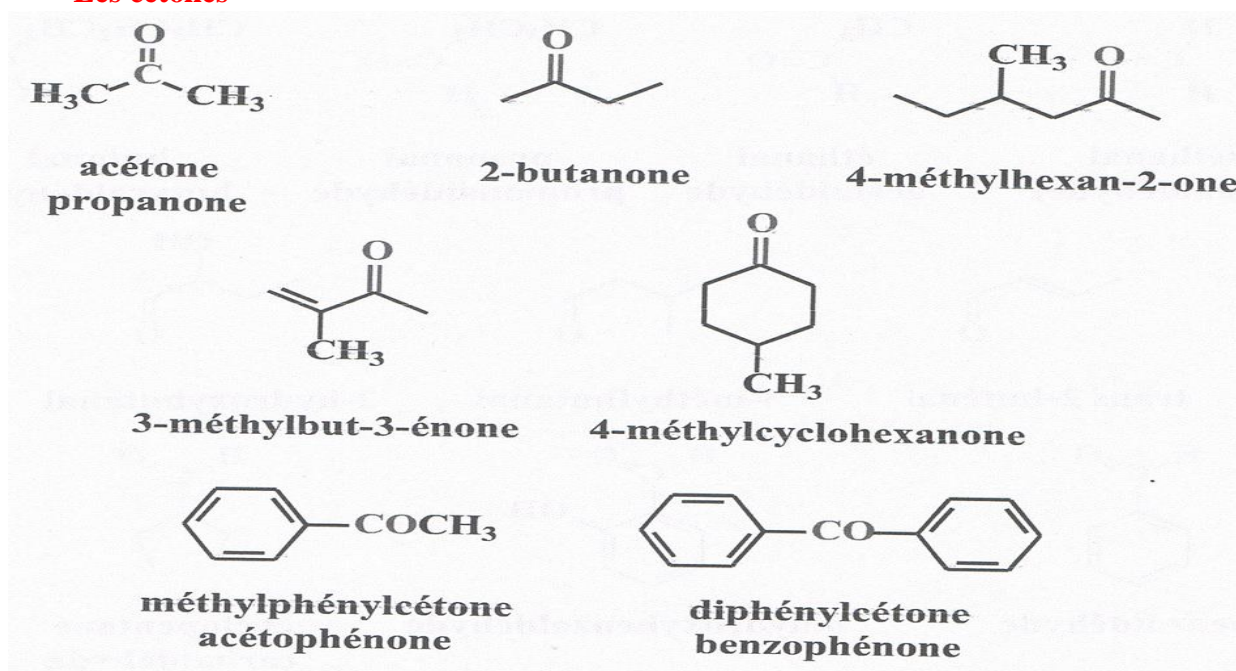


II. La nomenclature des aldéhydes et cétones :

• Les aldéhydes

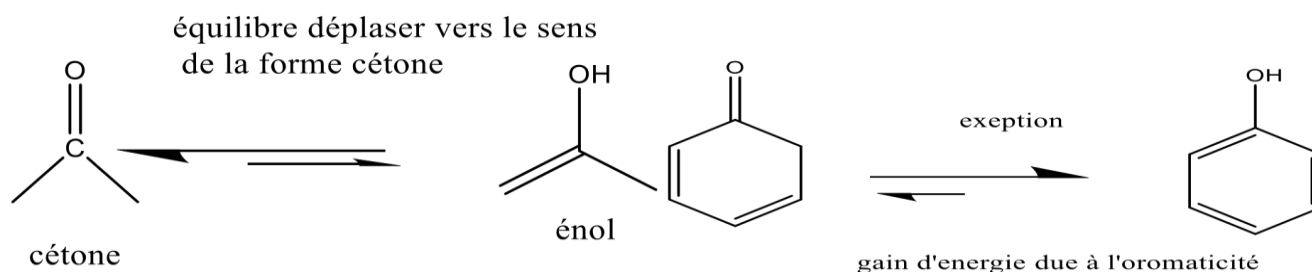


- Les cétones

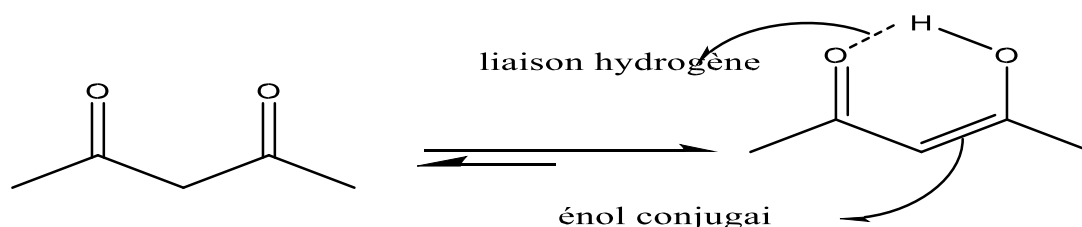


III. Forme tautomère : équilibre cétoénolique

Les cétones existent sous deux formes : la forme cétone et la forme énol, on note un équilibre entre ces deux formes c'est l'équilibre cétoénolique. Celui-ci est fortement déplacé dans le sens de la formation de la cétone. On peut d'ailleurs vérifier l'absence de forme énol par étude IR (absence de bande OH).

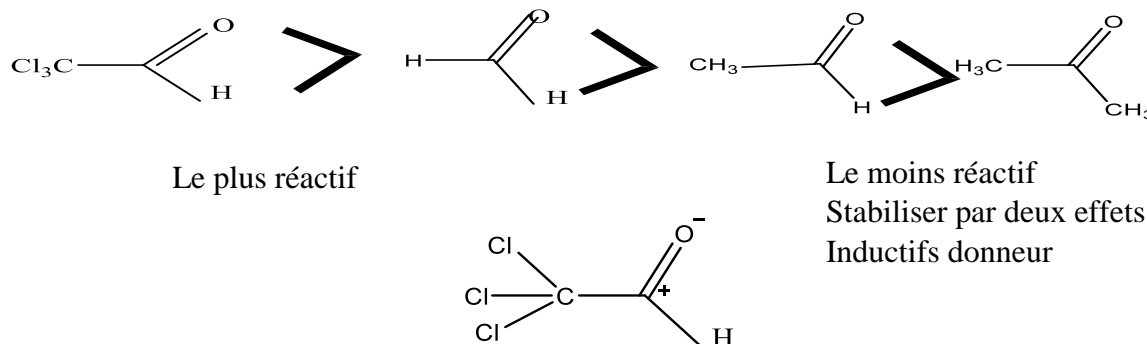


Pour les dérivés 1,3 dicarboxylés, un des deux carbonyles est sous forme d'énol et l'on observe une liaison hydrogène entre cette forme énol et l'autre carbonyle.



IV. Ordre de réactivité

Etude la réactivité des dérivés carbonyles vis-à-vis de l'attaque d'un nucléophile. Plus le carbone du carbonyle est électropositif et plus l'attaque d'un nucléophile, sur ce carbone, est facile. Ainsi tous les groupes attracteurs d'électrons (par effet mésomères, ou inductif attracteur) rendront le carbone encore plus électrophile et donc plus réactif. Alors que les groupements électrodonneurs le rendront moins électropositif et donc moins réactif vis-à-vis d'un électrophile.

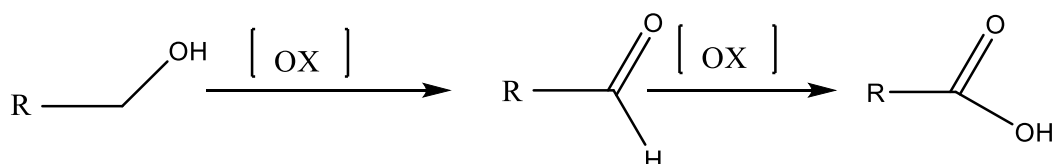


V. Préparation d'un dérivé carbonyle

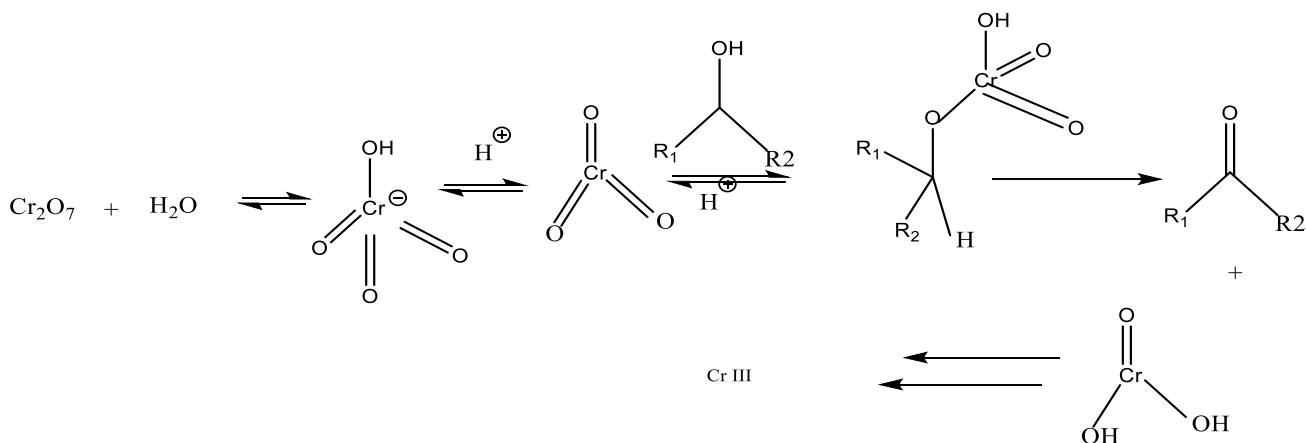
PDC	PCC

➤ 1-Par oxydation des alcools

Les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes qui peuvent être ensuite être facilement oxyde en acide carboxylique. il est alors nécessaire d'utiliser de méthodes d'oxydation qui permettent de s'arrêter à aldéhyde (Ne pas utiliser le réactif de Jones $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ /acétone, car sinon on va directement oxyder en acide carboxylique). Pour éviter la suroxydation il faut éviter la présence de l'eau. Le réactif de Collins (Cr_2O_3 , pyridine) permet l'oxydation en aldéhyde, de même que le PCC (pyridinium chlorochromate) dans le DCM, et le PDC (pyridinium dichromate) dans le DCM.



Les alcools secondaires sont oxydés en cétones, sans sur oxydation possible. Attention, l'utilisation du réactif de Jones, nécessite que le composé à oxyder ne contienne pas de fonction sensible en milieu acide. Pour oxyder on peut utiliser le PCC

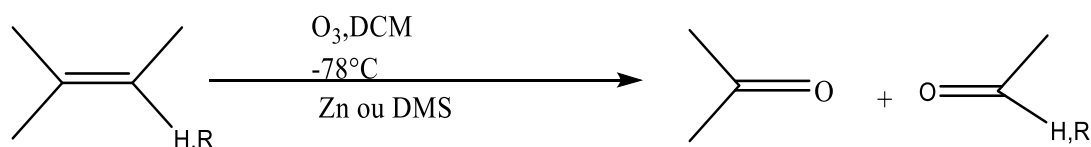


Rq : Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

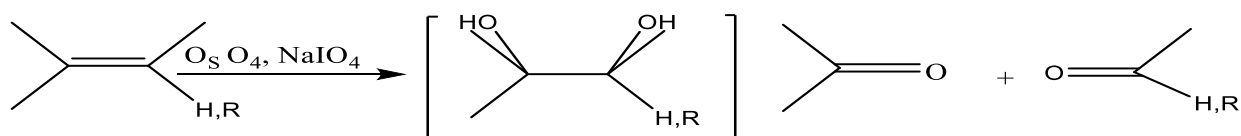
- Par coupure oxydante de la double liaison

Deux approches sont possibles :

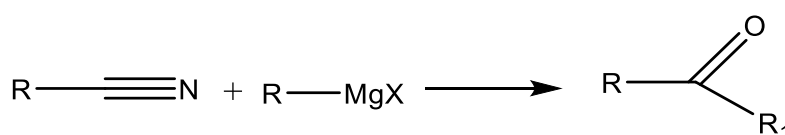
Soit en fait une coupure oxydante à partir d'un alcène par action de l'ozone et à ce moment-là il est nécessaire d'utiliser un réducteur dans le milieu (Zn^0 , DMS), pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.



- Soit on utilise une méthode qui permet de couper une double liaison via un diol par action de tétra-oxyde d'osmium en quantité analytique, et régénérer par NaIO_4 .

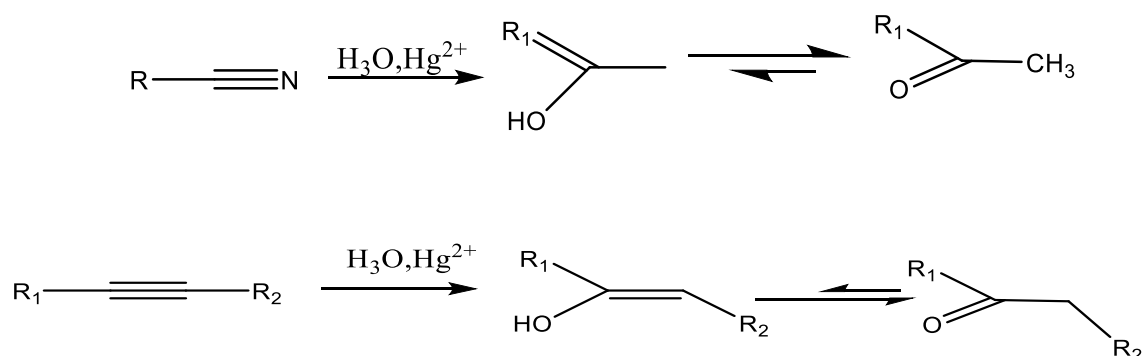


- Par réduction des dérivés d'acides carboxyliques



➤ Hydratation des alcynes

Par hydratation des alcynes vrais, ou disubstitués il est possible d'obtenir des cétones uniquement (sauf dans le cas de l'éthyne qui donne l'éthanal).



	Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
Produit l'oxydation	Si oxydant est en défaut : Aldéhyde	Cétone	Pas de réaction d'oxydation
	Si oxydant est en excès : Aldéhyde puis Acide carboxylique		

VI. Les propriétés physiques

On général les aldéhydes et les cétones procèdent un point d'ébullition élevé par rapport aux alcanes, car ils sont des composés très polaires, et la force attractive entre les molécules (dipôle –dipôle) est très forte. Mais ils ont des points d'ébullitions moins que les alcools, parce que les composés carbonyles ne peuvent pas construire des liaisons hydrogénées entre eux.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	1-Butène	Propanal	1-Propanol
PE (1atm)	-6°C	49°C	97°C
solubilité dans l'eau (g/100ml)	Négligible	20	Miscible in all proportions

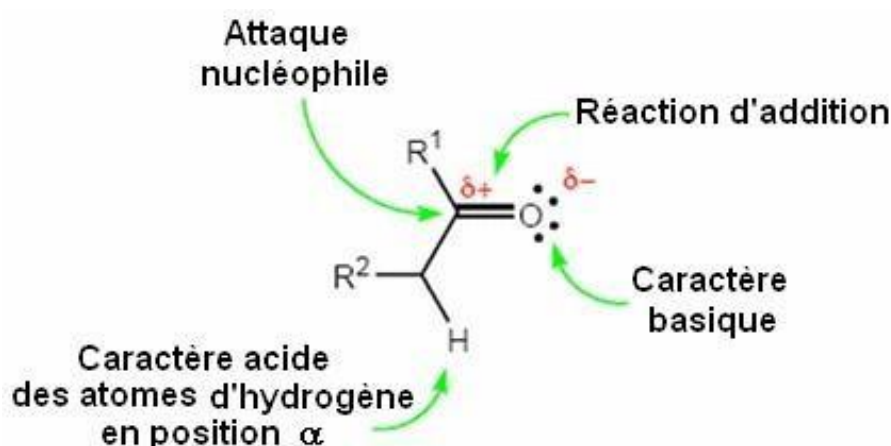
VII. TEST DE RECONNAISSANCE DES COMPOSES CARBONYLES

	Test de reconnaissance des composés carbonylés	Test de reconnaissance des aldéhydes		Test de reconnaissance des cétones
Réactif utilisé	2,4 dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH)	Liquueur de Fehling	Réactif de Tollens	Pas de test de reconnaissance
Couleur du précipité	Précipité orange	Précipité rouge après chauffage	Dépôt d'argent	X

VIII. Réactivité de la liaison C=O :

Comme tous les composés à liaisons multiples, les composés carbonylés peuvent subir des réactions d'addition.

Les aldéhydes et cétones peuvent subir des additions nucléophiles, grâce à la forte polarisation de la double liaison qui rend l'atome de carbone très réactif vis-à-vis des nucléophiles.



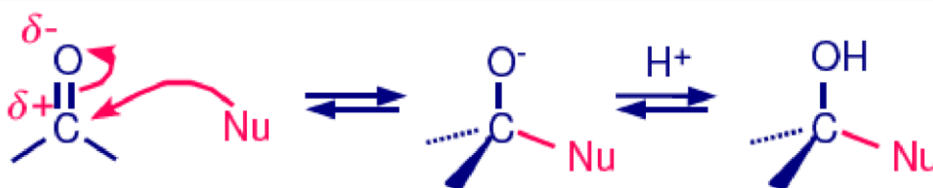
A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène, la liaison **C-O** est fortement **polarisée** : le carbone présente un caractère fortement **électrophile** et les hydrogènes fixés sur le carbone en α sont mobiles caractère "acide".

De plus, la présence de doublets libres sur l'atome d'oxygène en fait un site privilégié d'attaque pour les acides de Lewis et les électrophiles.

Remarque : D'une manière générale les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones dans les additions nucléophiles.

IX. MÉCANISME GÉNÉRAL d'une ADDITION NUCLÉOPHILE .

L'addition nucléophile sur les **groupes carbonyles** (C=O) conduit à un changement de l'état d'hybridation du carbone et de l'oxygène de sp^2 (trigonal plan) à sp^3 (tétraédrique).



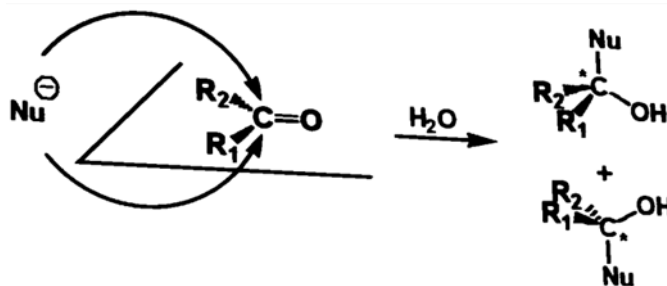
Mécanisme général :

- Deux étapes :
- Une addition de nucléophile
 - Une protonation

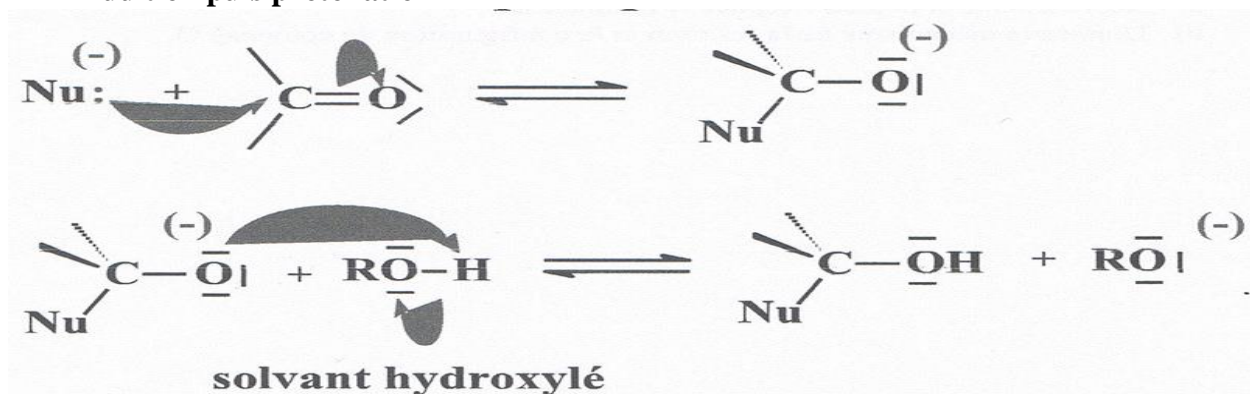
La protonation peut précéder ou suivre l'addition du nucléophile.

Stéréochimie :

Si création d'un C*, il y a obtention d'un mélange de 2 énantiomères (mélange racémique) selon si la nucléophile attaque par en haut ou en bas. Attention, comme dans le formaldéhyde le carbone est toujours lié à 2 hydrogènes, il n'y aura pas de C* est donc pas de mélange racémique.

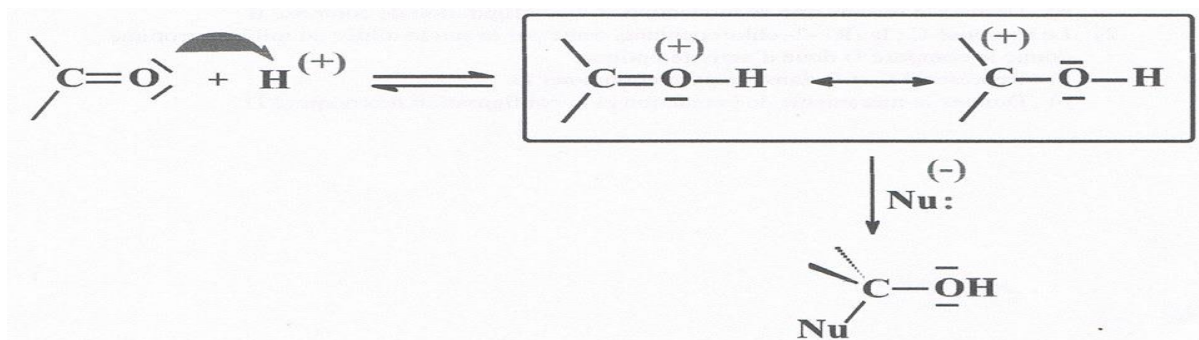


❖ Addition puis protonation



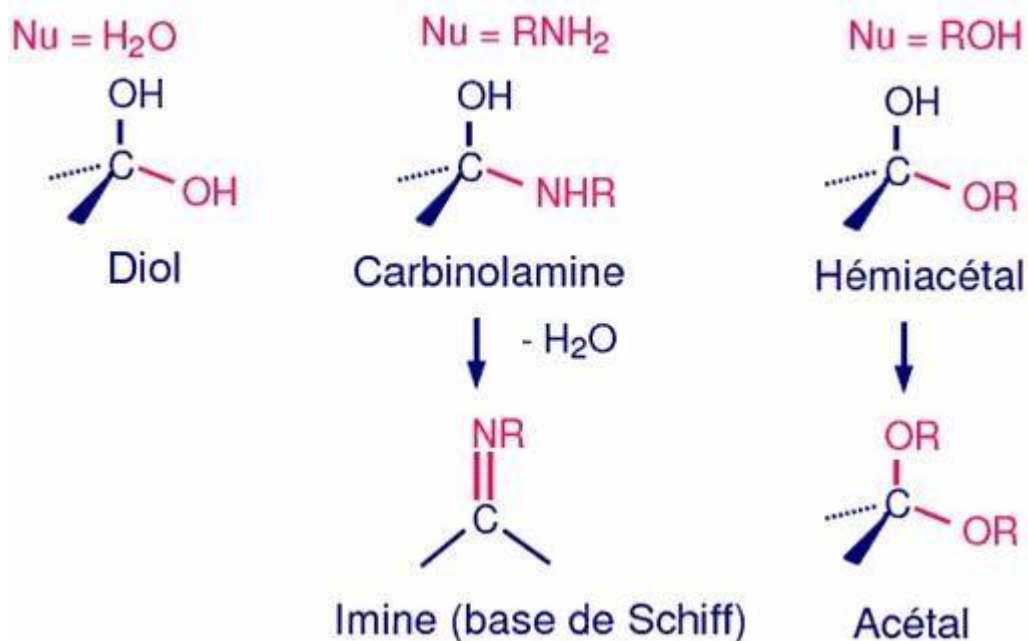
Le carbone trigonal sp^2 carbonyle devient tétraédrique sp^3 après l'addition du nucléophile.

❖ **Protonation puis addition**



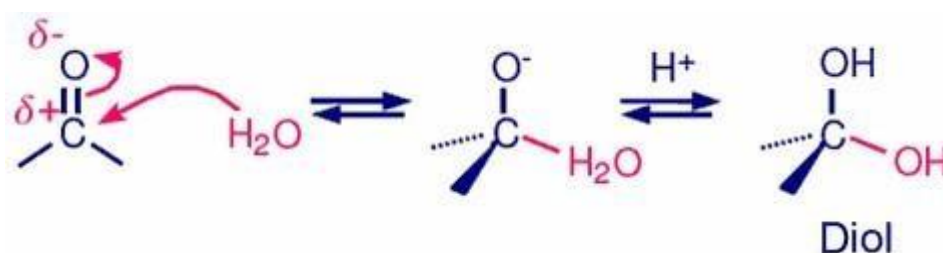
Le carbone trigonal sp^2 du carbonyle devient tétraédrique sp^3 après l'addition du nucléophile.

Les réactions d'addition nucléophile que subit le groupement carbonyle sont nombreuses, nous aborderons premièrement les 3 types suivants :



a) Addition d'eau (Hydratation) :

L'eau s'additionne aux aldéhydes et cétones pour former des diols :

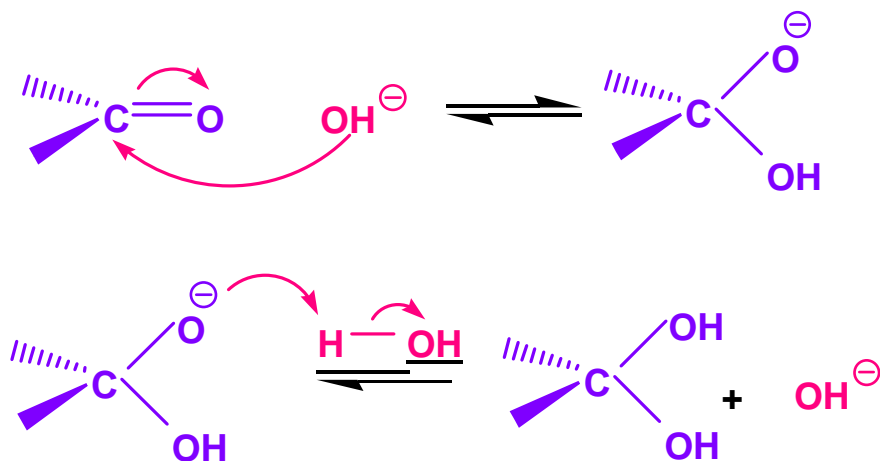


Cette réaction sera catalysée :

En milieu basique : OH^- s'additionne au groupe carbonyle et l'ion alcoolate (intermédiaire formé) arrache un proton à la molécule d'eau : formation du diol (hydrate de carbonyle).

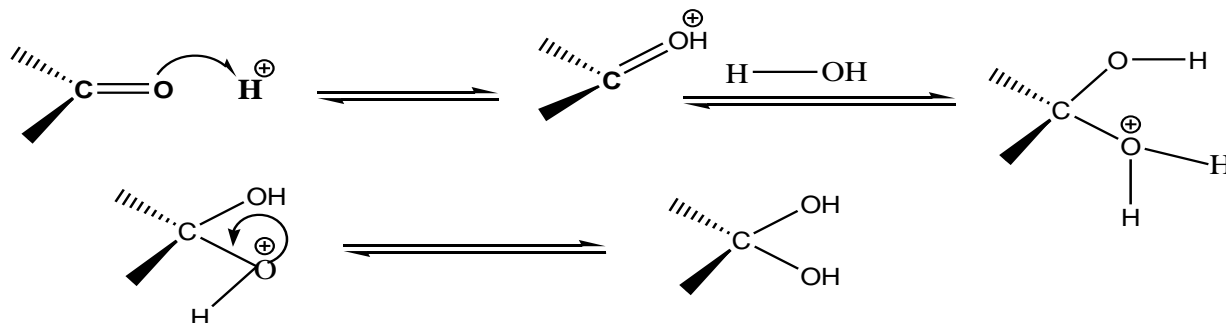
En milieu acide : le proton se fixe sur l'oxygène, l'addition d'eau conduit à un diol protoné. La régénération du catalyseur par perte d'un proton conduit à la formation d'un diol (hydrate de carbonyle).

1^{er} cas : Catalyse basique



Diol (Hydrate de carbonyle)

2^{ème} cas : Catalyse acide



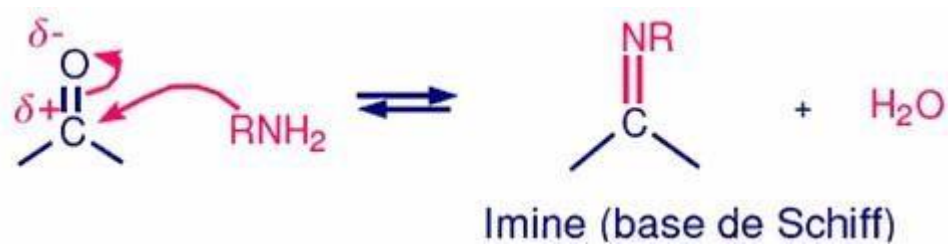
Diol (Hydrate de carbonyle)

Remarque : L'hydrate de carbonyle est instable : l'hydratation est réversible.

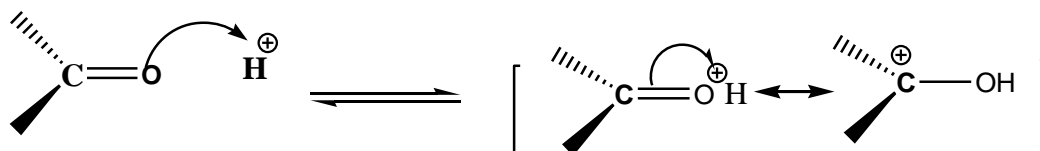
b) Addition des amines :

1) Formation des imines (base de Schiff) :

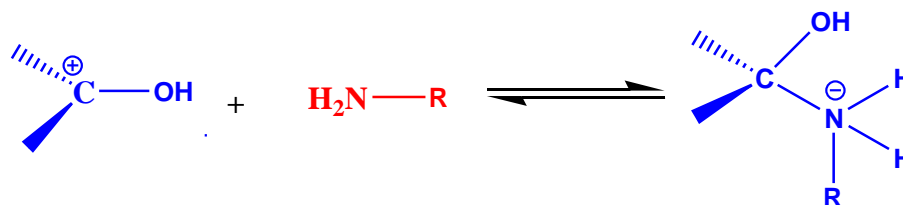
L'addition d'**amines primaires** sur la fonction carbonyle conduit à la formation d'imines (bases de Schiff) :



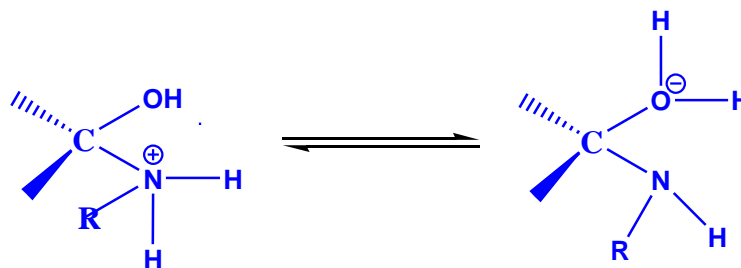
1^{ère} étape : Activation de la cétone avec H^+ :



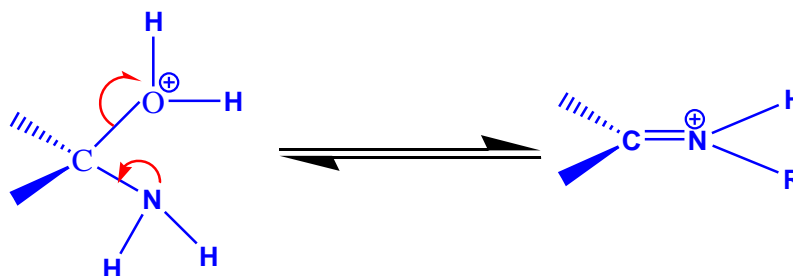
2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine :



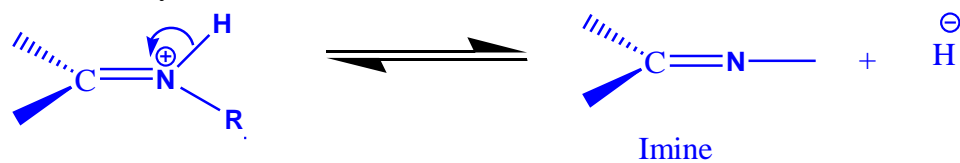
3^{ème} étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène :



4^{ème} étape : Déshydratation :

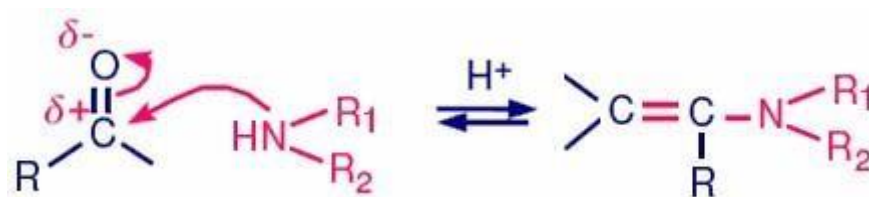


5^{ème} étape : Régénération du catalyseur :

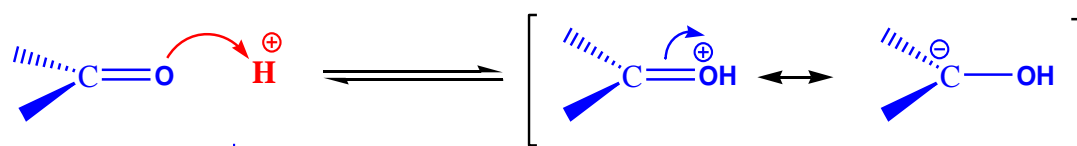


2) Formation d'énamines :

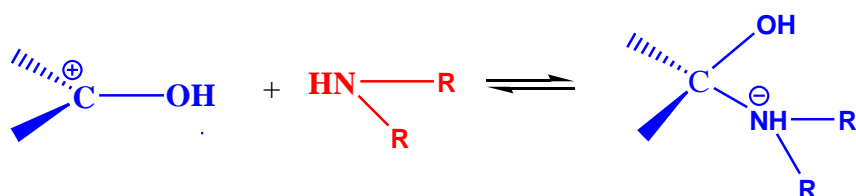
L'addition **d'amines secondaires** sur la fonction carbonyle conduit à la formation d'énamines:



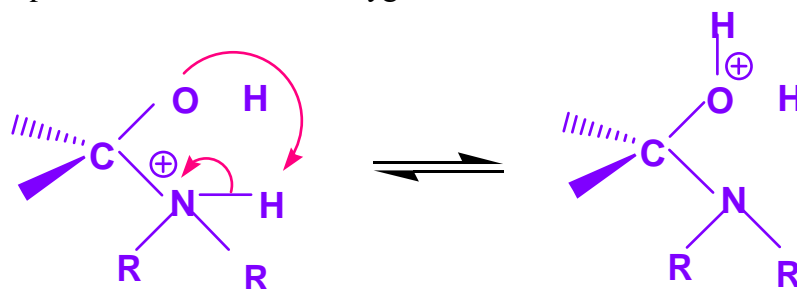
1^{ère} étape : Activation de la cétone avec H^+ :



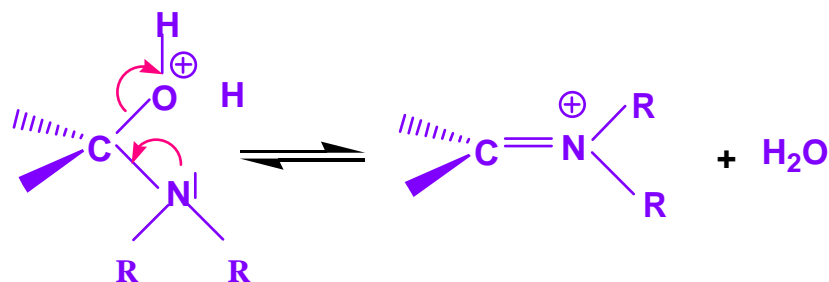
2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine :



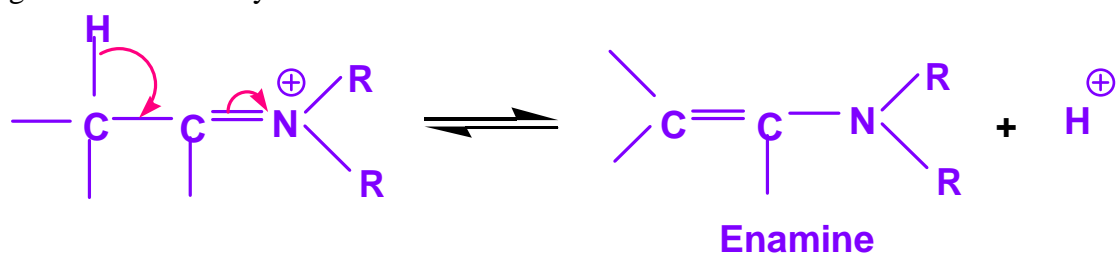
3^{ème} étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène :



4^{ème} étape : Déshydratation :

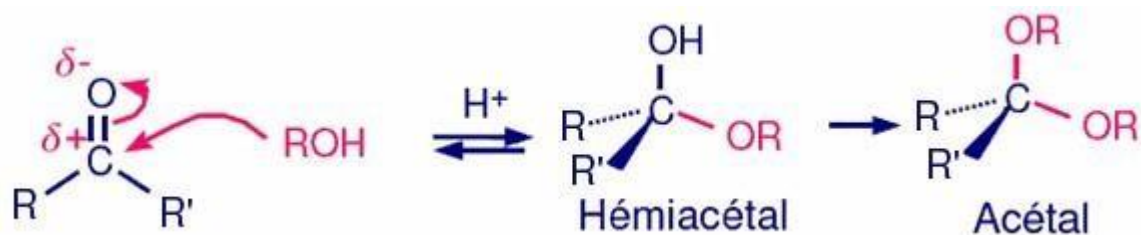


5^{ème} étape : Régénération du catalyseur :

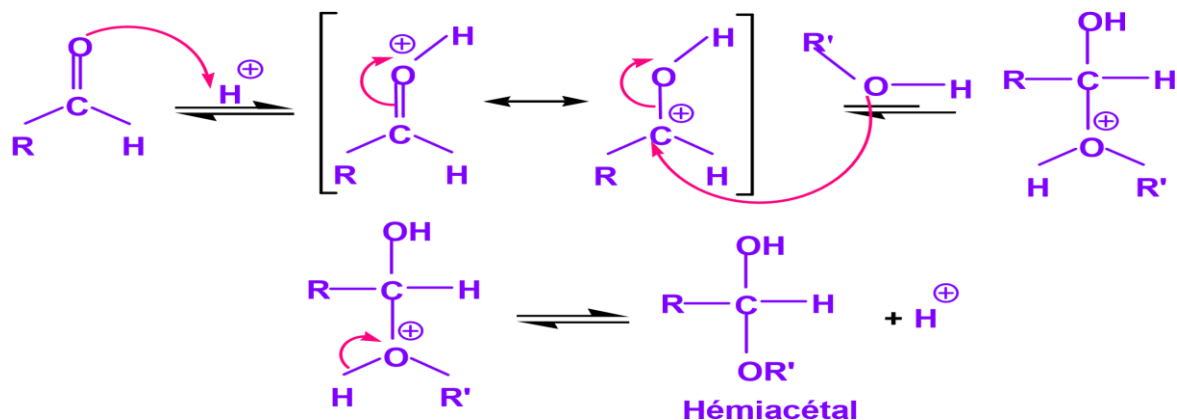


c) Addition des alcools (acétalisation) :

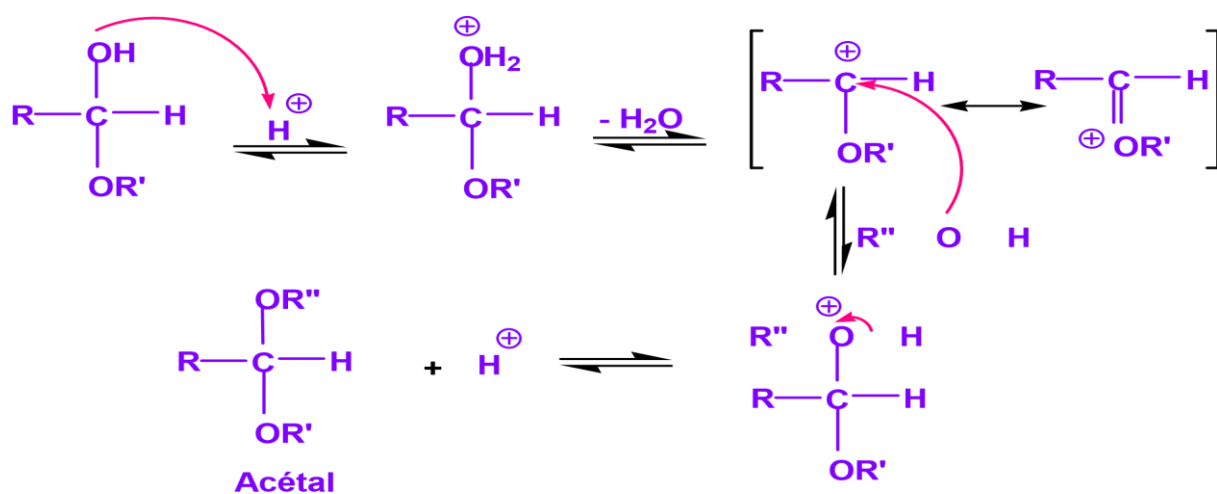
L'addition d'alcools à la fonction carbonyle est une réaction réversible qui conduit à la formation d'acétals, en milieu acide :



1^{ère} étape : Formation d'un hémiacétal :



2^{ème} étape : Formation de l'acétal:



Il y a catalyse acide et les deux étapes sont réversibles.

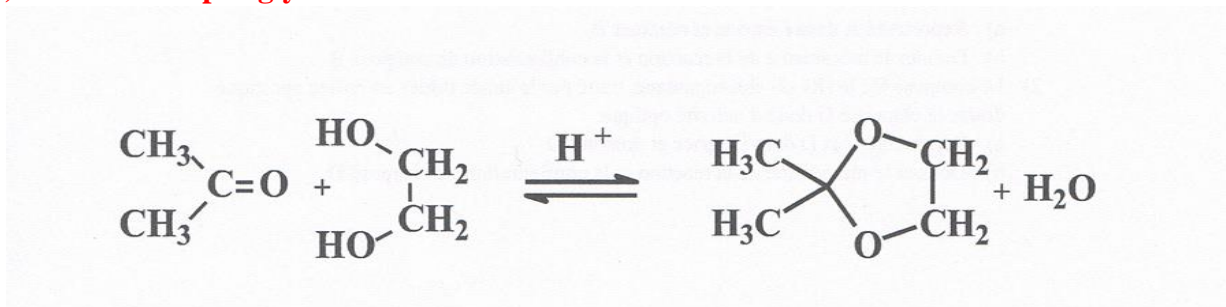
Pour former l'acétal : faire réagir le composé carbonyle avec l'alcool en excès et éliminer l'eau qui se forme.

Pour récupérer le composé carbonylé : faire réagir l'acétal avec de l'eau en milieu acide.

!!! Un acétal est stable en milieu basique.

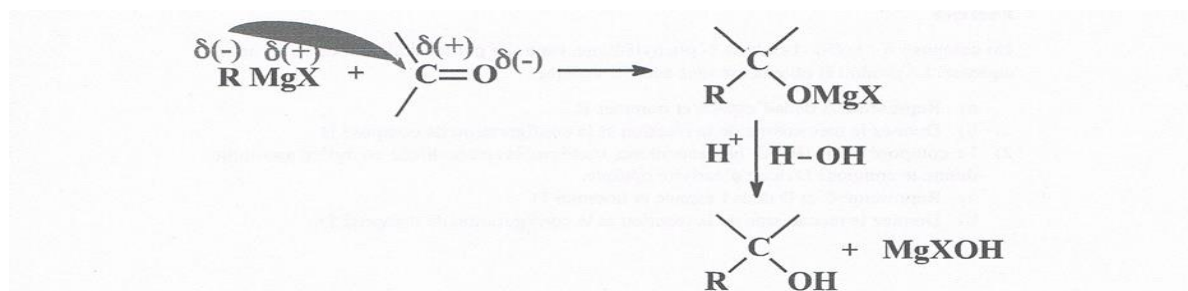
!!! Un hémiacétal est instable en milieu acide et basique !!!

d)Acétalisation par glycol :



!!!Ces réactions sont utilisées dans le contexte de la protection de la fonction carbonyle.

e) Addition de réactifs de Grignard :



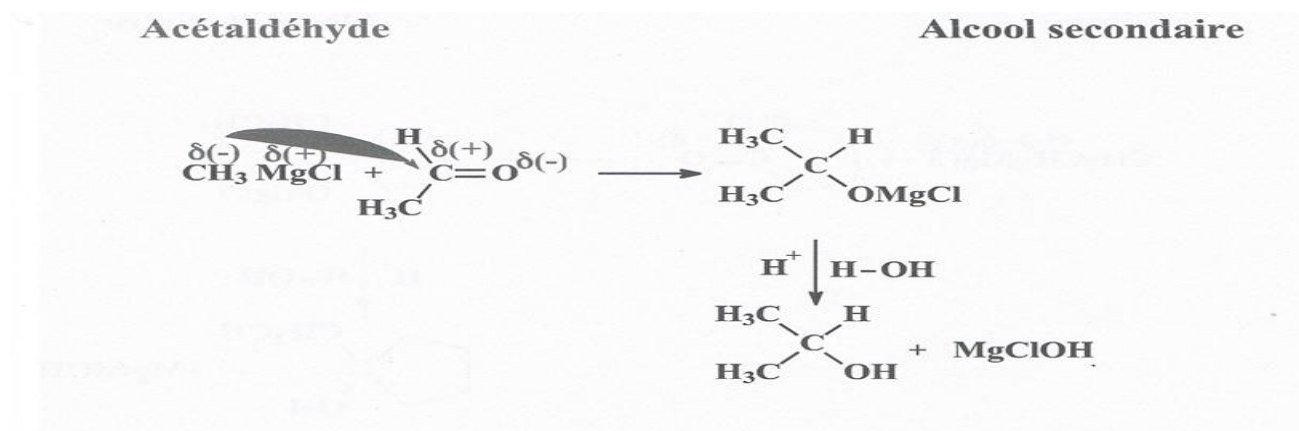
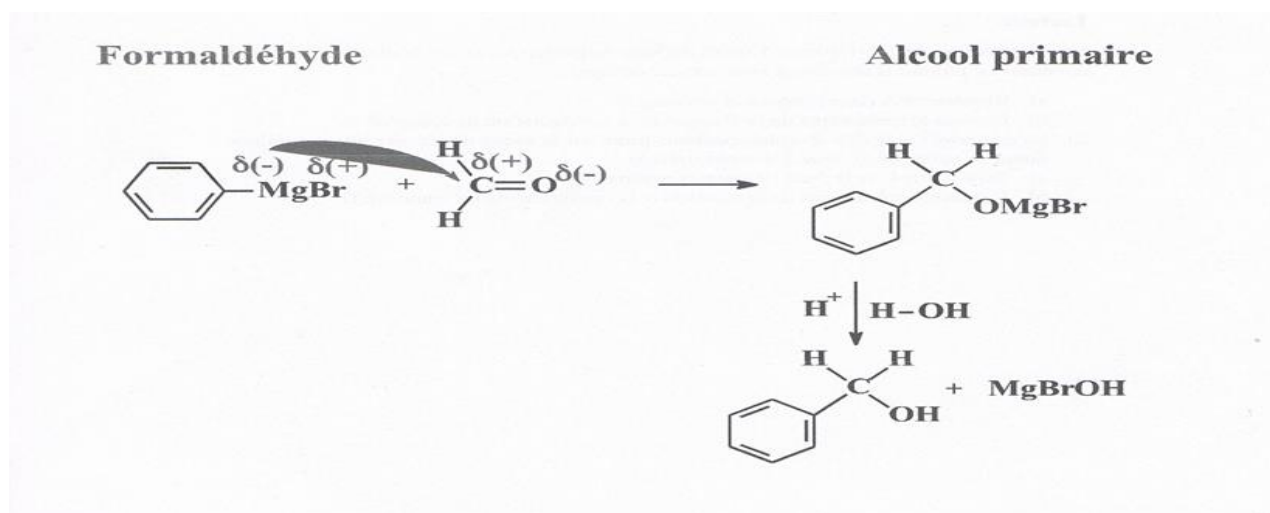
La synthèse de Grignard est très utilisée pour construction de nouvelles liaisons (C-C).

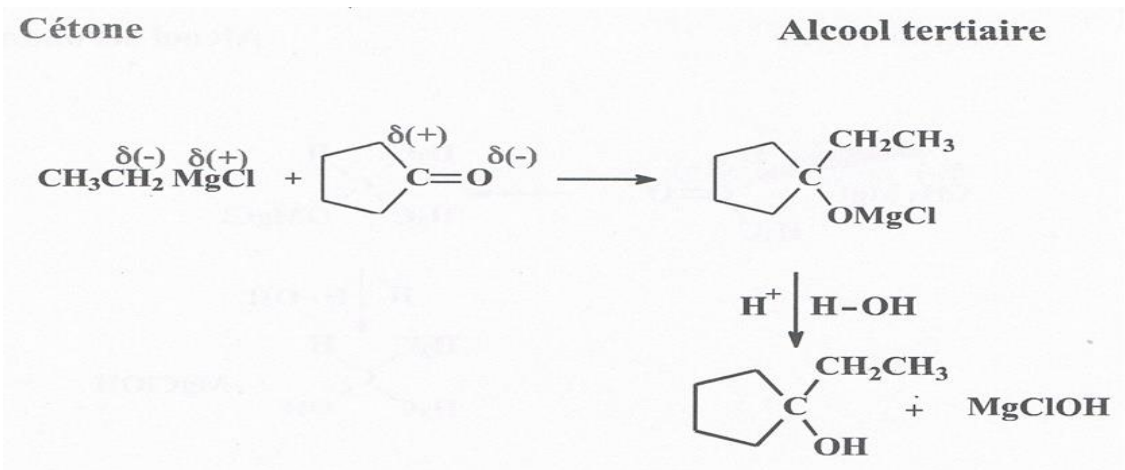
Composé carbonyle

Formaldéhyde
Aldéhyde
Cétone

Produit

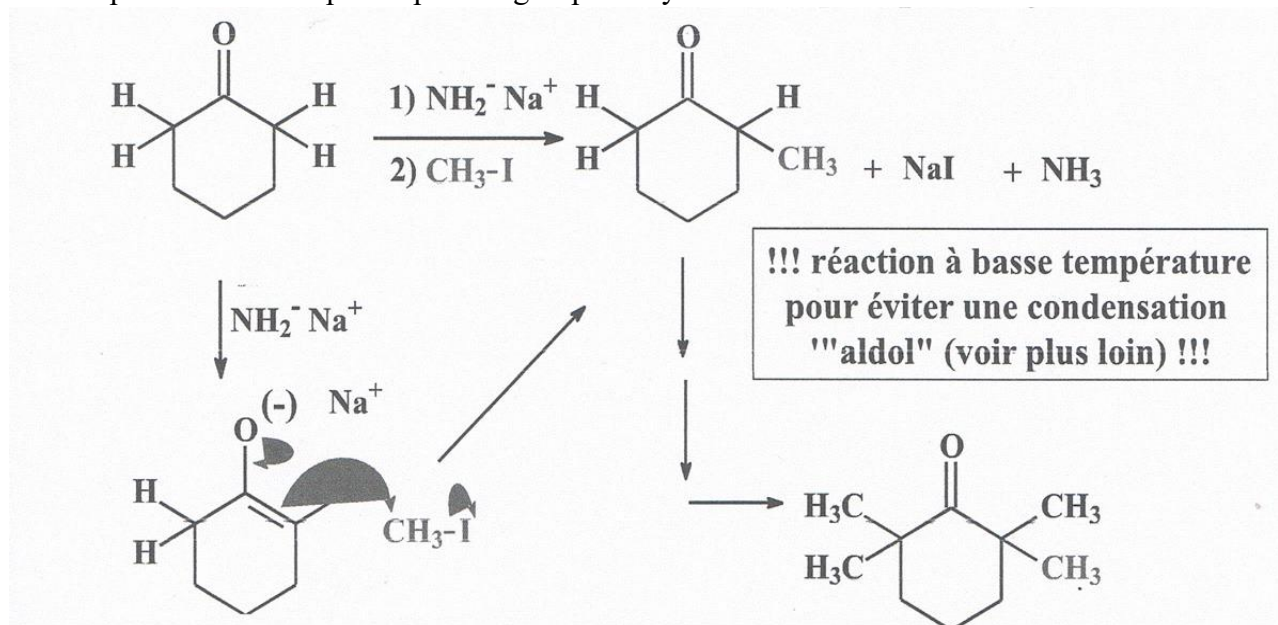
Alcool primaire
Alcool secondaire
Alcool tertiaire





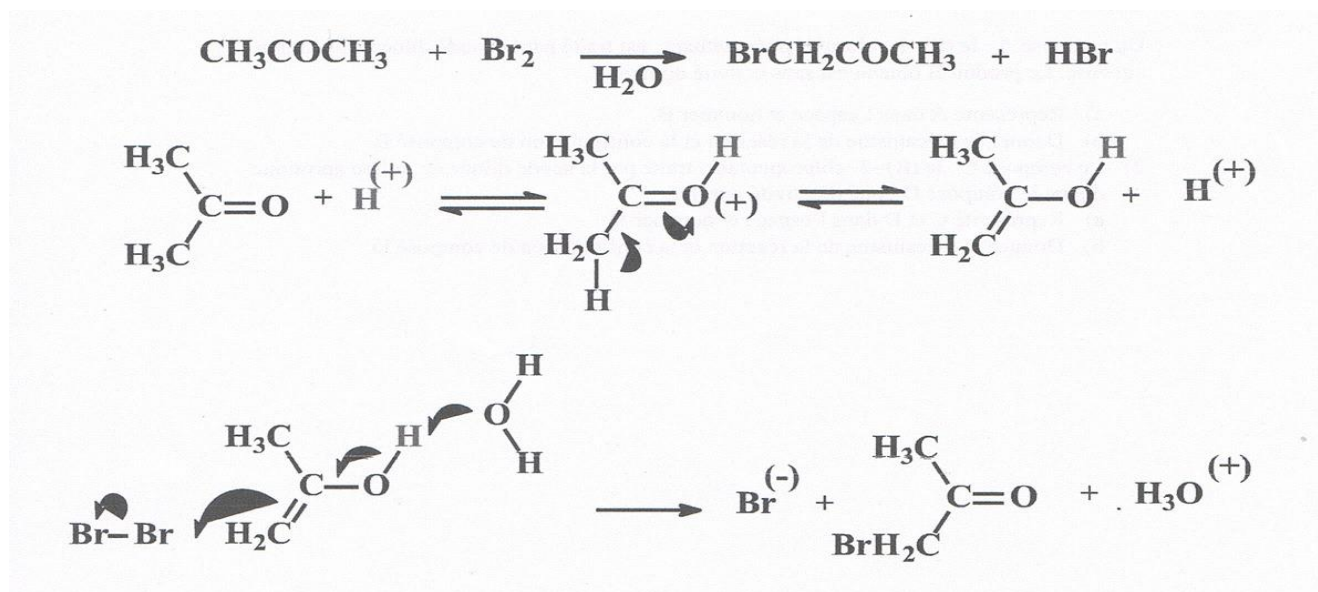
f) Alkylation des cétones

Les H_α peuvent être remplacés par des groupes alkyles.



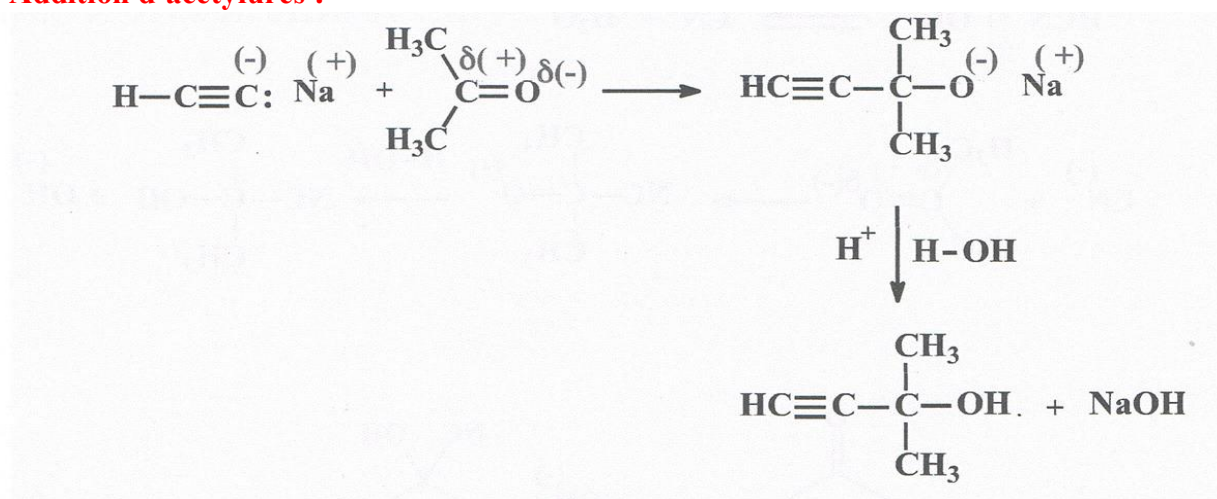
Dans l'anion énolate la charge est répartie entre carbone et oxygène (mésomérie). Même si l'oxygène, plus électronégatif, est un meilleur porteur de charge négative, c'est le carbone qui, plus nucléophile, effectue la substitution.

g) Halogénéation : hydrogène α remplacé par X



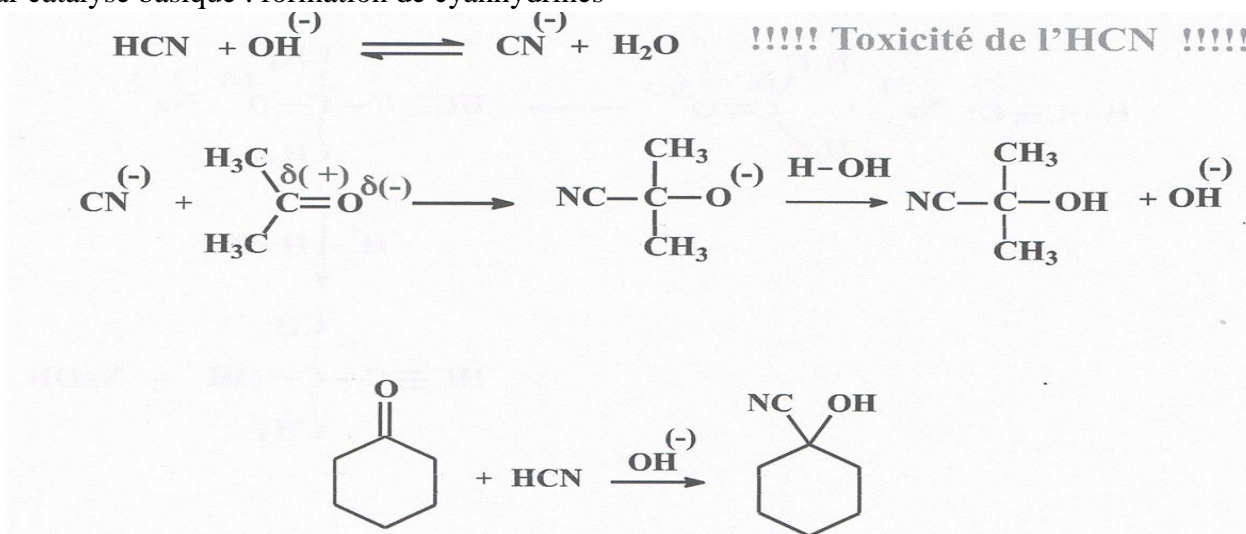
Monohalogénéation en α catalysée par l'acide : préparation des monohalocétone. Après la fixation du brome, la catalyse acide fonctionne moins bien et halogénéation s'arrête.

h) Addition d'acétylures :

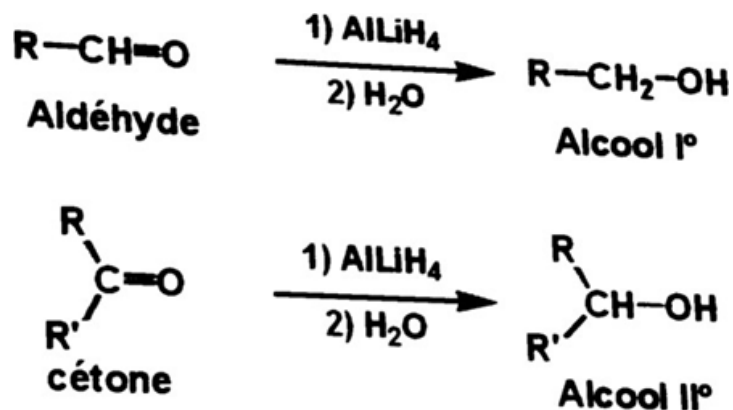


i) Addition d'acide cyanhydrique :

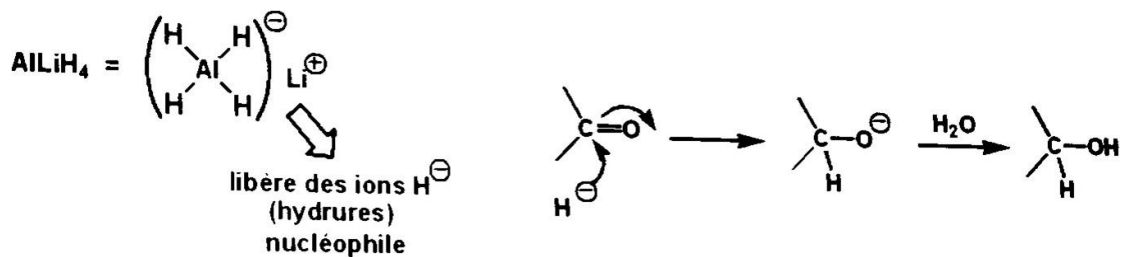
Par catalyse basique : formation de cyanhydrines



j) Addition d'hydrure métallique (réduction) AN :



Mécanisme :

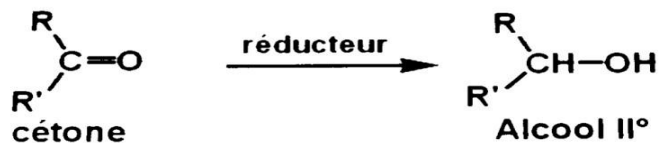
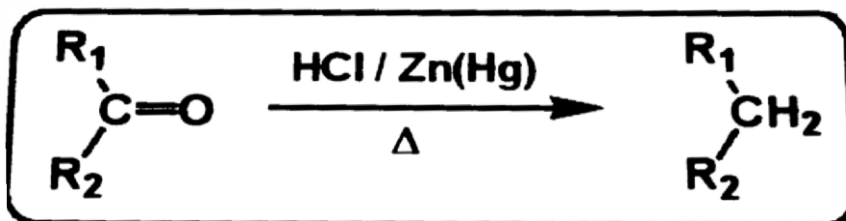


H⁻ = ion hydrure

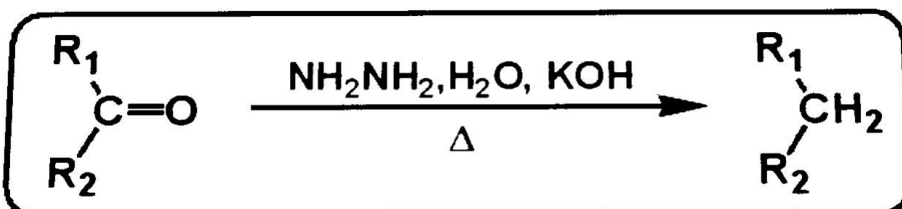
k) Réduction en alcool :

Réactifs de réduction :

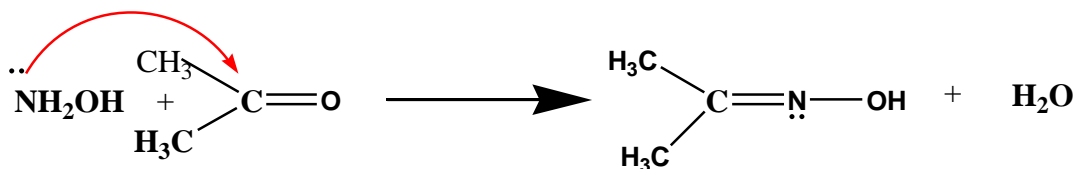
- $\text{H}_2 + \text{Ni}$ (ou Pt)
- 1) AlLiH_4 , 2) H_2O

**l) Réduction en alcane :**Réaction de Clemmensen : $\text{Zn/Hg} \rightarrow$ Amalgame de Zn.**➤ Réaction de Wolf-Kischner :**

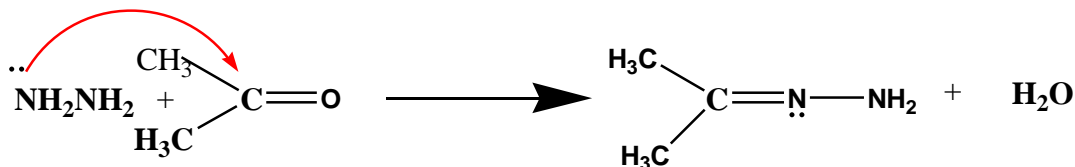
On fait réagir de l'hydrazine, de l'eau et de la potasse.

Ces deux réactions sont des méthodes **complémentaires** :Chez **Clemmensen**, on est en milieu **acide** alors que chez **Wolf-Kischner**, on est en milieu **basique**.**m) Addition d'hydroxylamine:**

Formation d'oximes

**n) Addition d'hydrazine:**

Formation d'hydrazones



Série de TD N°=II
3^{ème} année chimie fondamentale

Exercice n°1

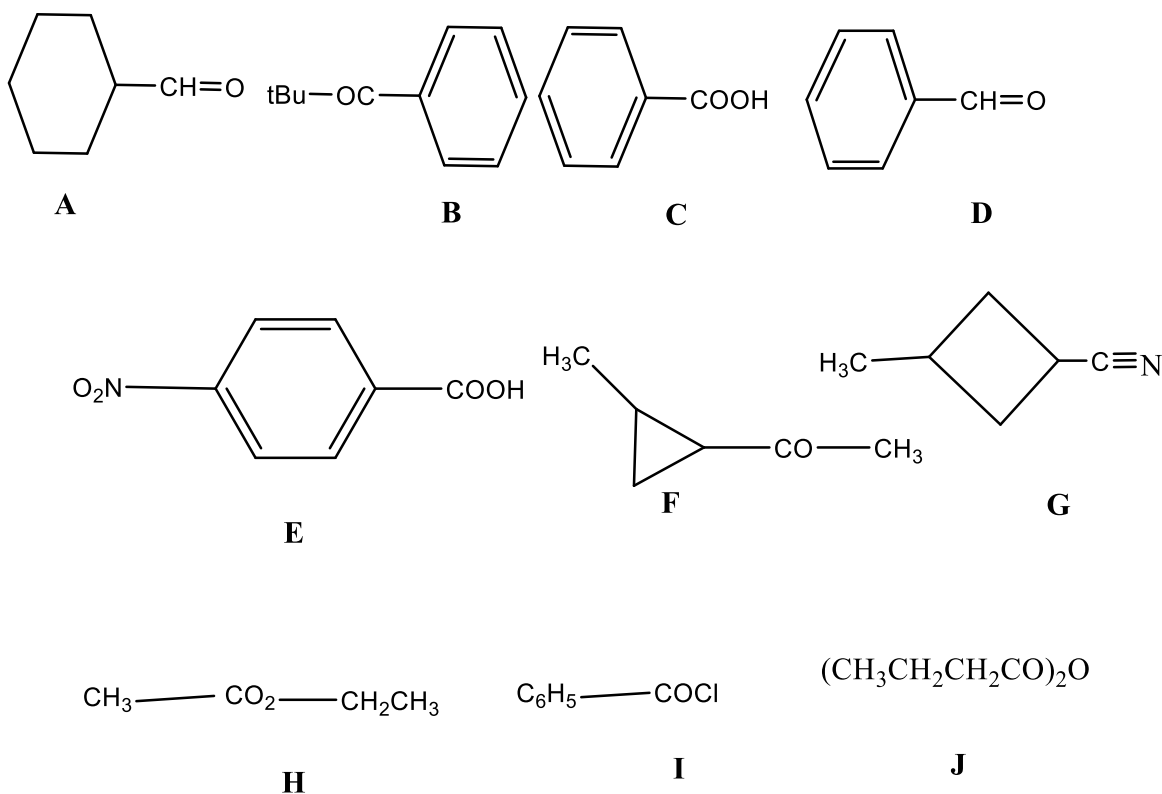
Donner la formule développée des composés suivants :

- a) 2-méthylbutanal
- b) 3-méthylpentanal
- c) 2-méthyl-3-aminohexanal
- d) 1-méthoxy-4,5-diméthylhexan-3-one
- e) 2-hydroxy-3-méthylheptanal

Indiquer pour chacun de ces composés les carbones asymétriques éventuels.

Exercice n°2

Parmi les composés ci-dessous, quels sont ceux qui répondent aux définitions qui suivent ? (un même composé peut répondre à plusieurs définitions, et certaines définitions peuvent être illustrées par plusieurs composés).

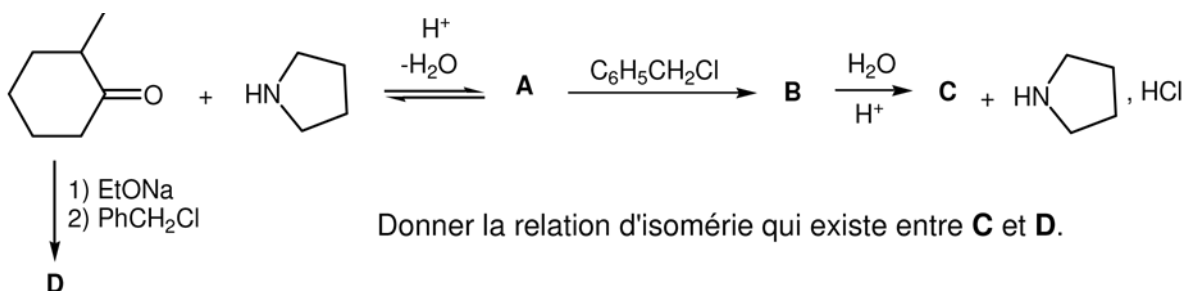


- 1) Un aldéhyde ne possédant pas un hydrogène en α .
- 2) Une cétone non énoisable (c'est-à-dire pour laquelle il n'y a pas d'équilibre céto-énolique).
- 3) Un composé ne donnant aucune réaction particulière au contact d'une solution de soude, diluée ou concentrée.

- 4) Un composé qui peut s'hydrater pour donner un composé stable.
- 5) Un composé qui réagit avec l'eau pour s'hydrolyser.
- 6) Le plus acide des composés cités.
- 7) Un composé qui réagit avec le brome en milieu basique ($\text{Br}_2 + \text{NaOH}$, équivalent à NaOBr).
- 8) Un composé qui donne un précipité rouge avec la liqueur de Fehling.
- 9) Un composé carbonyle optiquement actif.
- 10) Un composé qui présente des stéréoisomères sans activité optique.

Exercice n°3

Dans cet exercice, on négligera les aspects stéréochimiques. Compléter les réactions suivantes, nommer les fonctions principales de chacun des produits formés ainsi que le type de chacune des réactions mises en œuvre (précisez les différents mécanismes) :



Exercice n°4

Comment préparer le 3,4-diéthylhexane-3,4-diol à partir du seul composé A de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ en utilisant, au choix, l'une des conditions réactionnelles suivantes :

- 1- KMnO_4 dilué dans l'eau ?
- 2- a) RCO_3H b) NaOH c) H_2O , H^+ ?
- 3- a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ b) H_2O , H^+ ?
- 4- a) Na en excès, toluène b) H_2O , H^+ ?
- 5- a) O_3 b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Zn ?

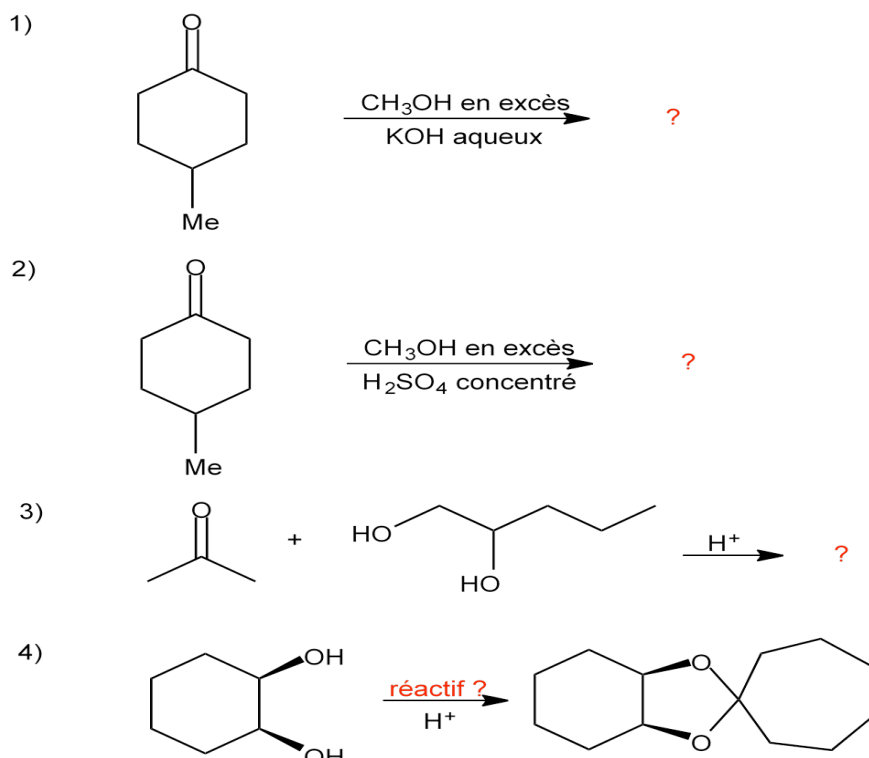
Exercice N°=5

Le propane-1, 2-diol de configuration S réagit mole à mole avec l'éthanal CH_3CHO en milieu acide selon l'équation.



- 1) Écrire le mécanisme des différentes étapes de cette réaction.
- 2) Représenter le ou les produits obtenus.
- 3) Le milieu réactionnel présente-t-il une activité optique ? Justifier.

La réaction d'acétalisation débute par la protonation de la fonction carbonyle puis se poursuit par l'attaque nucléophile de l'une des fonctions alcool du diol sur l'éthanal. L'attaque de l'autre fonction permet enfin de créer le cycle acétalique.

Exercice N°=6**Exercice N°=7**

Dans le but de déterminer la nature d'un composé organique A, ton groupe de travaux pratiques effectue une série d'expériences. - Le groupe réalise la combustion complète d'une mole de molécules du composé A ; ce qui fournit 4 moles de molécules de dioxyde de carbone et 4 moles de molécules d'eau. - Le composé A réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais donne un test négatif avec la liqueur de Fehling. Données : A a pour formule brute C_xH_yO .

C : 12 gmol^{-1} ; O : 16 gmol^{-1} ; H : 1 gmol^{-1} Tu es chargé de donner le résultat du groupe.

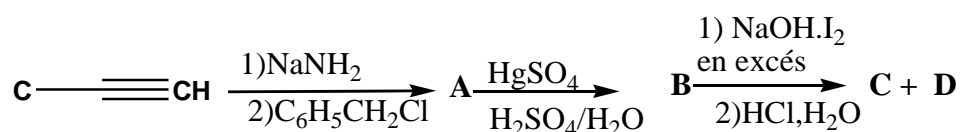
1. Écris l'équation-bilan de la réaction de combustion complète du composé A.
2. Montre que la formule brute de A est C_4H_8O .
3. Détermine la nature (nom et formule semi-développée) de A.

Exercice N°=8

Quelle est la structure du composé obtenu par réaction de la 3-méthylpentan-2-one avec la méthanimine et le méthanal en milieu acide (HCl) suivi d'un traitement en milieu basique (NaOH) ?

Exercice N°=9

Compléter les réactions suivantes en ne tenant compte que des produits majoritairement formés:



Exercice N°=10

Indiquer la structure des produits majoritairement formés dans les réactions suivantes :

