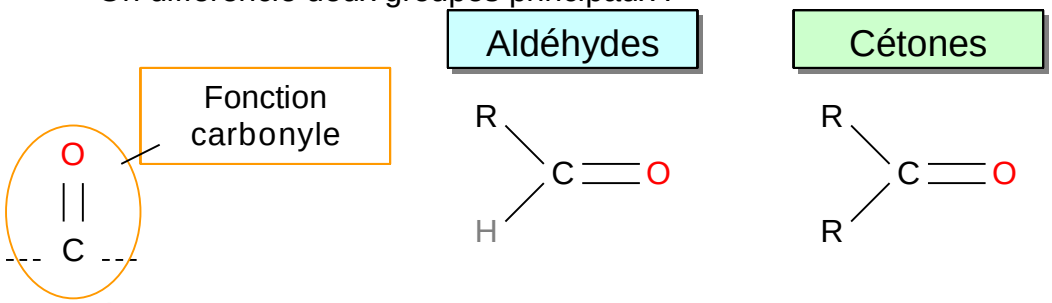
Les dérivés carbonylés

I Introduction

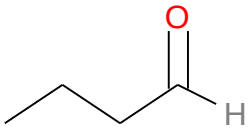
A. Nomenclature

On différencie deux groupes principaux :



q Aldéhydes acycliques : al

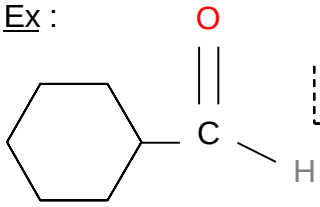
Ex :



Butanal

q Aldéhydes cycliques : carbaldéhyde

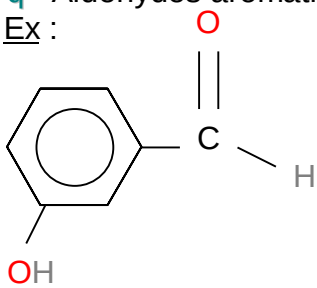
Ex :



Cyclophénylcarbaldéhyde

q Aldéhydes aromatiques : benzaldéhyde

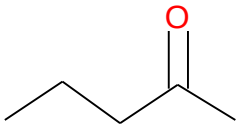
Ex :



3-hydroxybenzaldéhyde

q Cétones acycliques : -n°—one

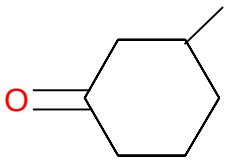
Ex :



Pentan-2-one

q Cétones cycliques : one

Ex :



3-méthylcyclohexanonone

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Dans le cas où ils ne sont pas les groupements prioritaires d'une molécule, on utilise les préfixes formyl (pour les aldéhydes) et oxo (pour les cétones).

B. Propriétés physicochimiques

- Moment dipolaire :

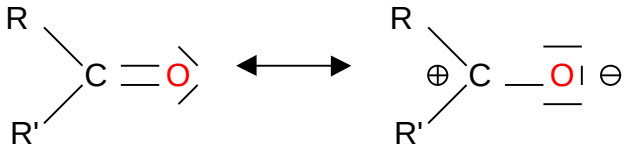
Les dérivés carbonylés sont polaires à cause de la liaison C==O fortement polarisée (Ü Y 2,5 C).

- Énergie de liaison :

Liaison	C—C	C—O	C==C	C==O
E ($kJ.mol^{-1}$)	347	360	610	740

à C'est une liaison très forte.

- Mésomérie :



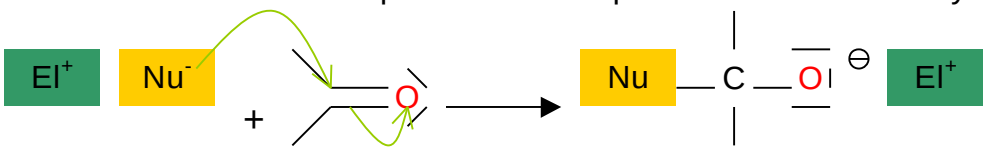
- Spectroscopie infrarouge :

Les cétones absorbent entre 1730 et 1700 cm^{-1} à cause de C==O.

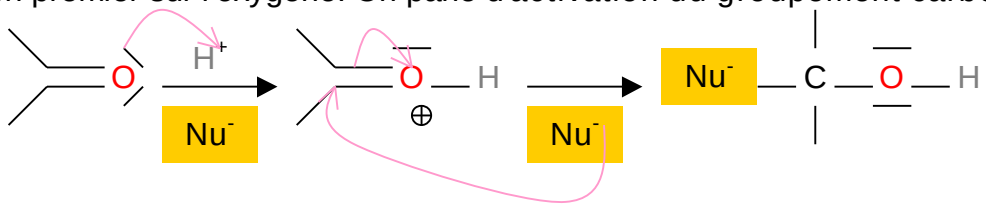
Les aldéhydes absorbent entre 1740 et 1720 cm^{-1} à cause de C==O et à 2825 et 2717 cm^{-1} à cause des C—H.

II Réaction d'addition sur le carbonyle

à Ce sont les réactions les plus caractéristiques des dérivés carbonylés

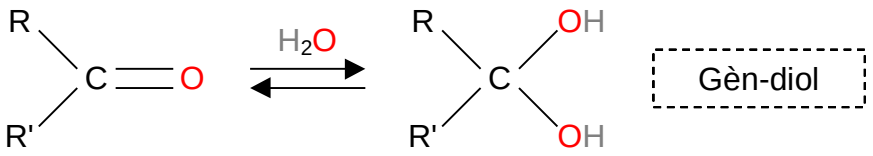


Remarque : Dans les réactions catalysées par les acides, un hydrogène s'associe en premier sur l'oxygène. On parle d'activation du groupement carbonyle.



Remarque : la réaction fonctionne aussi avec des acides de Lewis : BF_3, $ZnCl_2$ …

A. Hydratation



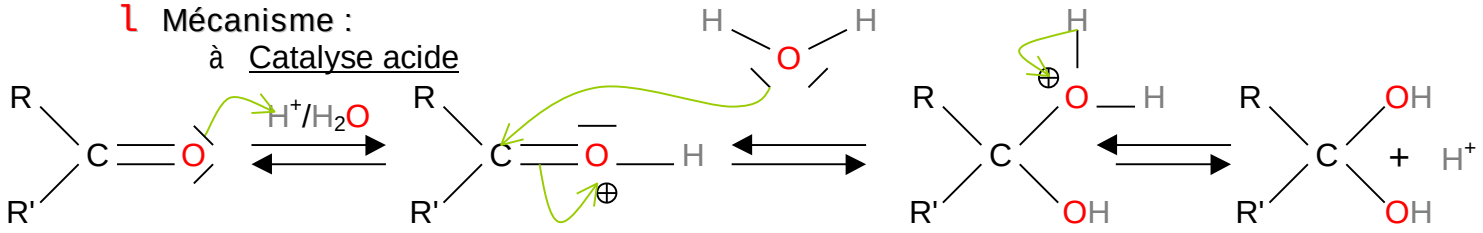
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Composé	$(CH_3)_2CO$	CH_3—CHO	CH_2O	CF_3—CHO
[hydraté]/[carbonylé]	$1,4 * 10^{-3}$	1,06	$2,3 * 10^{3}$	$2,9 * 10^{4}$

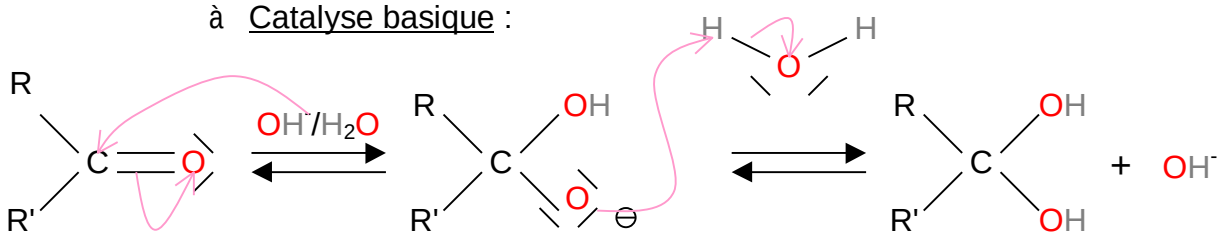
à Les aldéhydes sont plus facilement hydratables que les cétones. L'encombrement et les effets inductifs sont responsables de ces différences.

l Mécanisme :

à Catalyse acide



à Catalyse basique :



l Facteurs stériques :

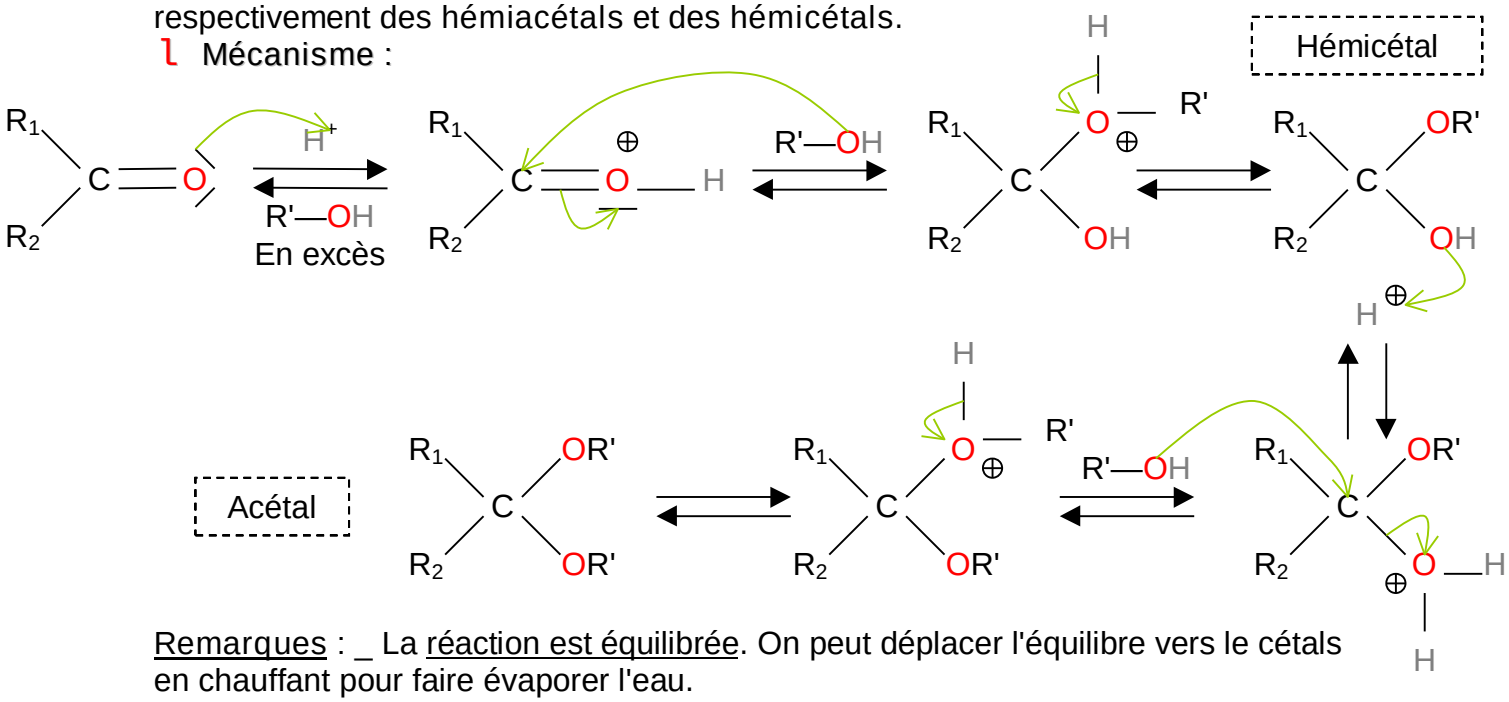
Le carbone passe d'un état sp2 à un état sp3. Ses groupements vont se rapprocher. On observe alors que l'équilibre est déplacé en fonction de l'encombrement des groupements.

Molécule	CH_2O	(tBu)—CO
[hydraté]/[carbonylé]	99 %	0 %

B. Addition d'alcools

à La réaction est la même pour les aldéhydes et les cétones et donnera respectivement des hémiacétals et des hémicétals.

l Mécanisme :



Remarques : _ La réaction est équilibrée. On peut déplacer l'équilibre vers le cétals en chauffant pour faire évaporer l'eau.

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

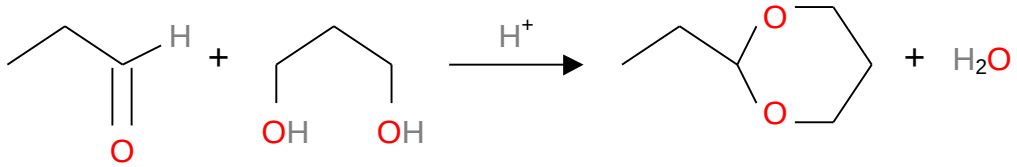
_ Les produits sont en général trop instables pour être isolés, à part les hémicétals et hémiacétals cycliques.

Ex :

Glucose ⇄ Formes hémiacétales

_ Les hémiacétals réagissent généralement une deuxième fois avec l'alcool pour donner des cétals ou acétals.

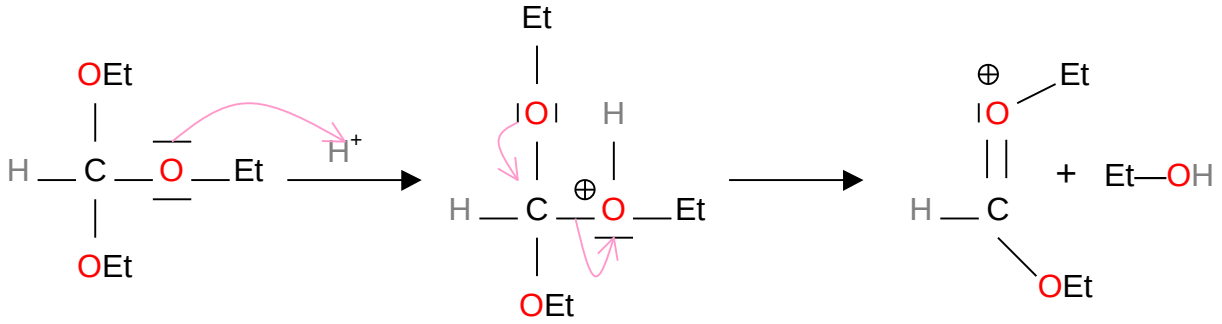
l Formation de cycles :



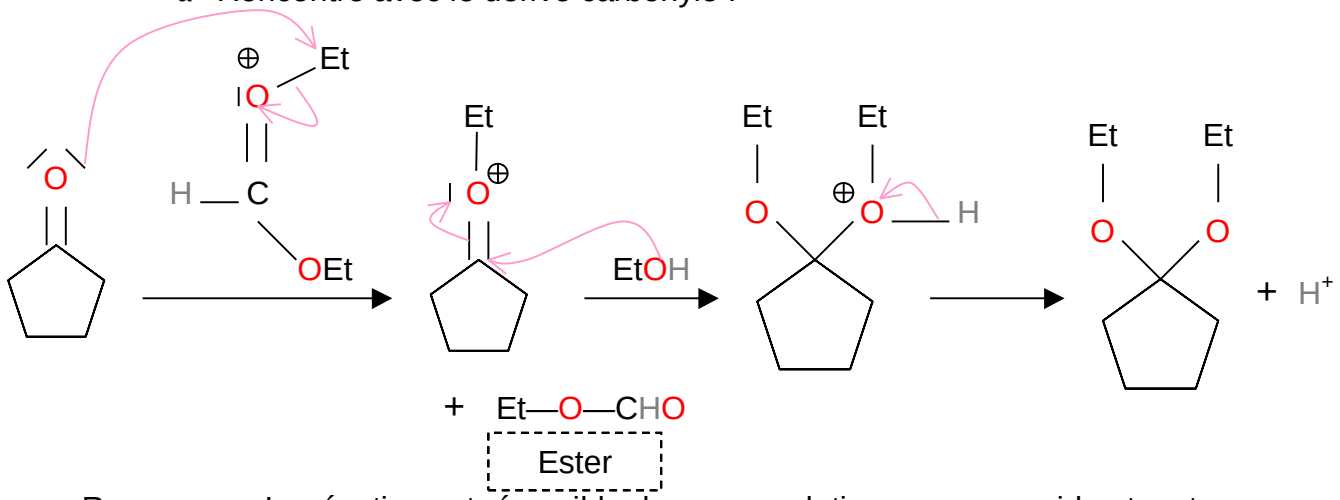
Remarque : la formation de cétals ou acétals acycliques est très difficile. On utilise alors des orthoformiates.

l Utilisation d'orthoformiates :

à Orthoformiate dans l'acide :



à Rencontre avec le dérivé carbonylé :



Remarque : La réaction est réversible dans une solution aqueuse acide et reste stable en milieu basique.

è C'est une bonne méthode de protection des dérivés carbonylés.

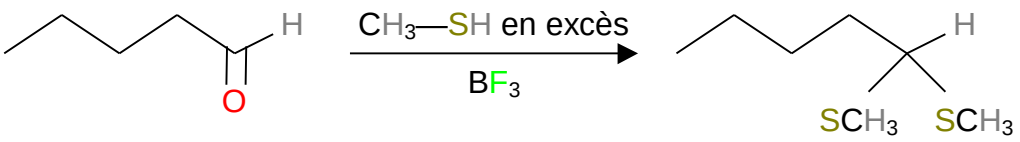
C. Addition des thiols

à Un thiol est un résidu de type R—S—H.

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

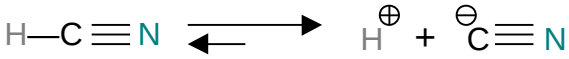
On traite un dérivé carbonylé en milieu acide par un thiol et on obtient un dithiocétal (ou dithioacétal). Le mécanisme est le <u>même qu'avec les alcools</u>. Des acides de Lewis sont beaucoup plus efficaces.

<u>Ex</u> :

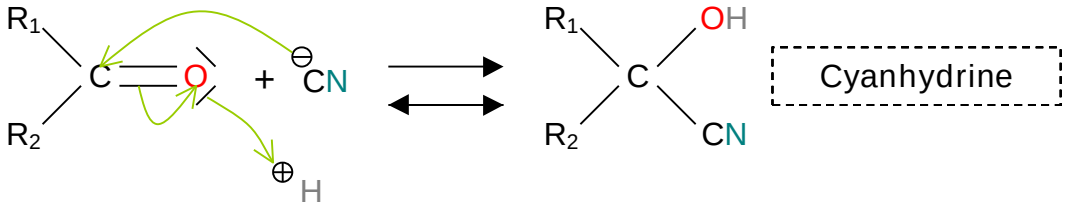


<u>Remarque</u> : les produits sont <u>très stables en milieu basique</u> mais ils sont <u>difficiles à déprotéger en milieu acide</u>. L'hydrolyse acide ne marche bien qu'en présence de Hg^{2+}.

D. Addition d'acide cyanhydrique

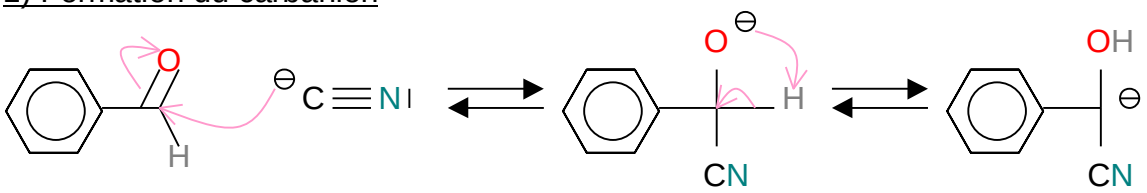


- Mécanisme :

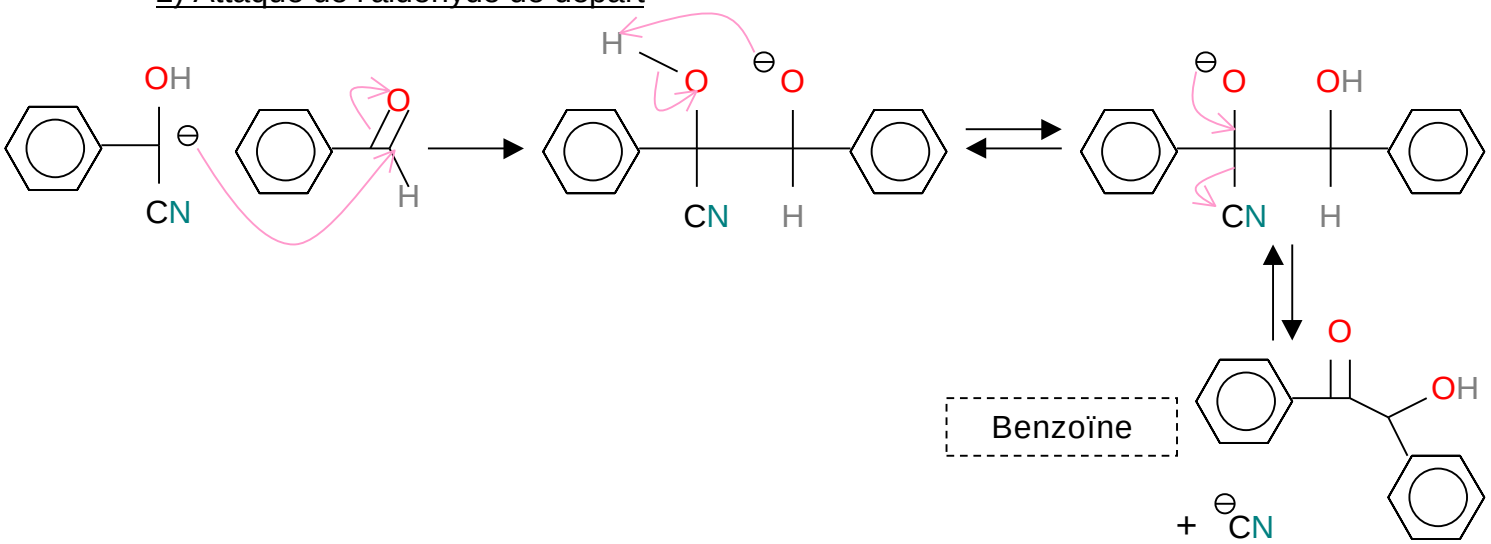


- Condensation benzoïne :
  - à Elle n'est possible que sur les <u>aldéhydes non énolisables</u> (pas de H acide en Ñ)

<u>1) Formation du carbanion</u>



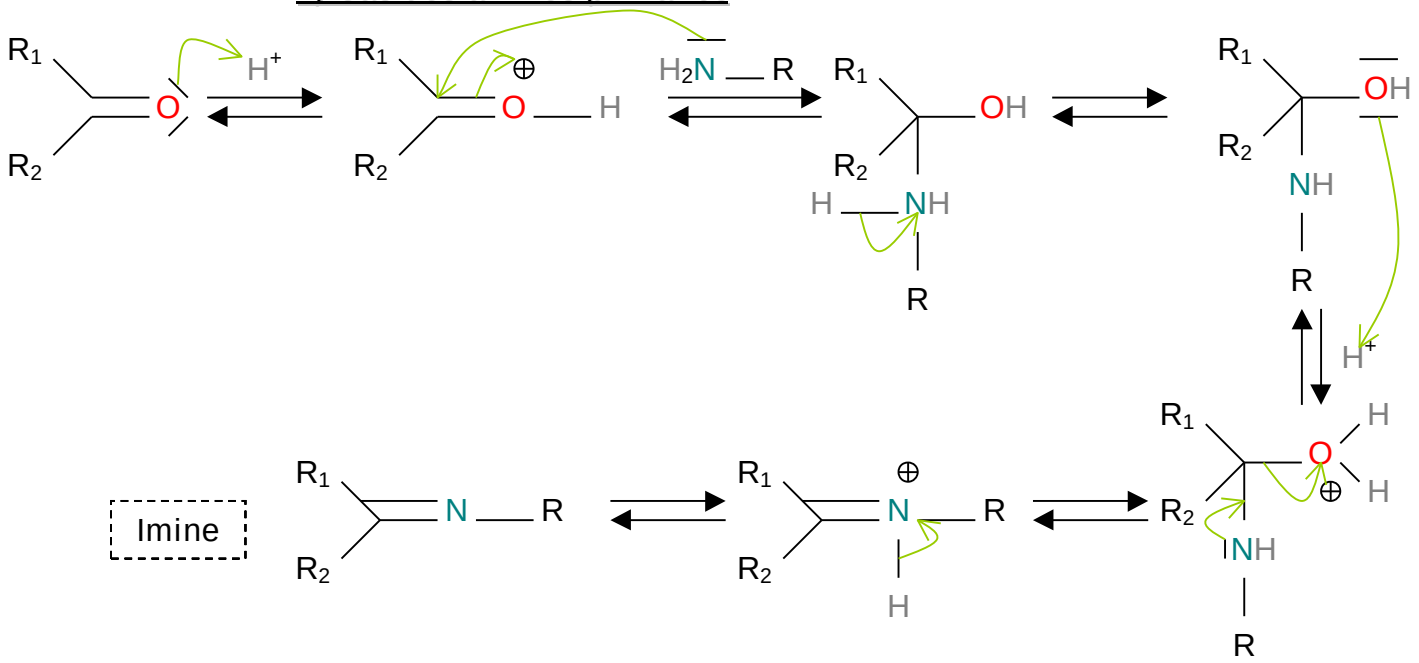
<u>2) Attaque de l'aldéhyde de départ</u>



E. Condensation des amines

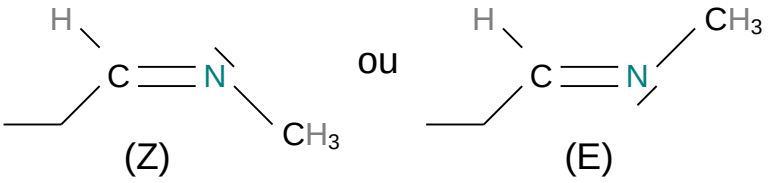
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

1) Cas des amines primaires



Remarque : Si le groupement de l'amine primaire est un atome d'hydrogène, l'imine est instable et polymérise très facilement.

à Les imines existent sous deux formes isomères :

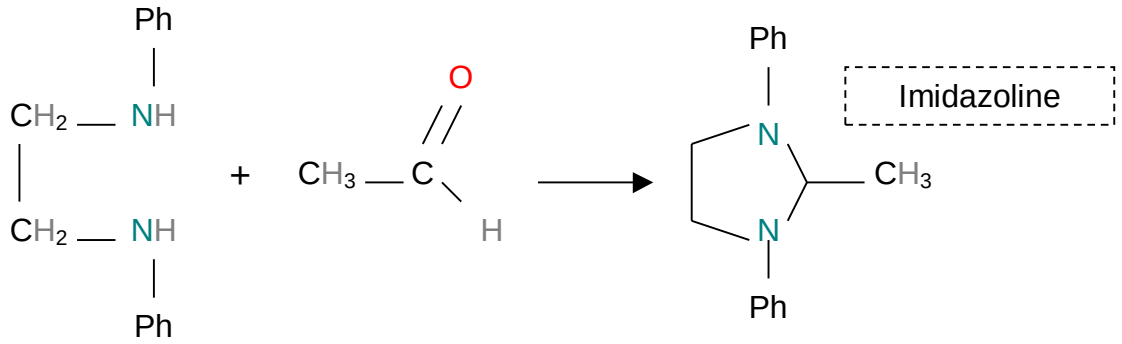


l Dérivés caractéristiques :

—R	Réactif	Produit
—NH_2	Hydrazine	Hydrazone
—NH—Ph	Phénylhydrazine	Phenylhydrazone
—OH	Hydroxylamine	Axine
—NH—CO—NH_2	Semi-carbazide	Semi-carbazone

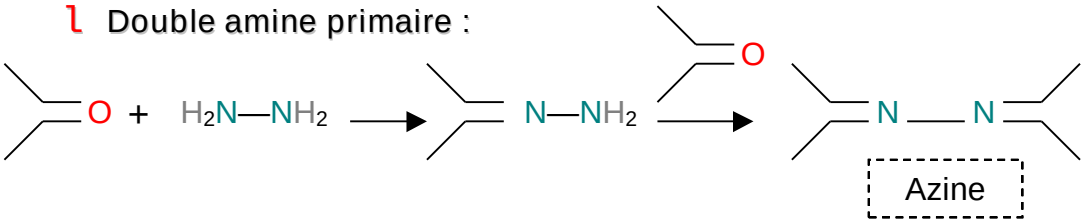
Remarque : les produits sont sous forme solide cristallisée, possédant alors des points de fusion précis. C'est une bonne méthode pour identifier un dérivé carbonylé à partir du point de fusion de l'imine correspondante.

l Formation de cycles :

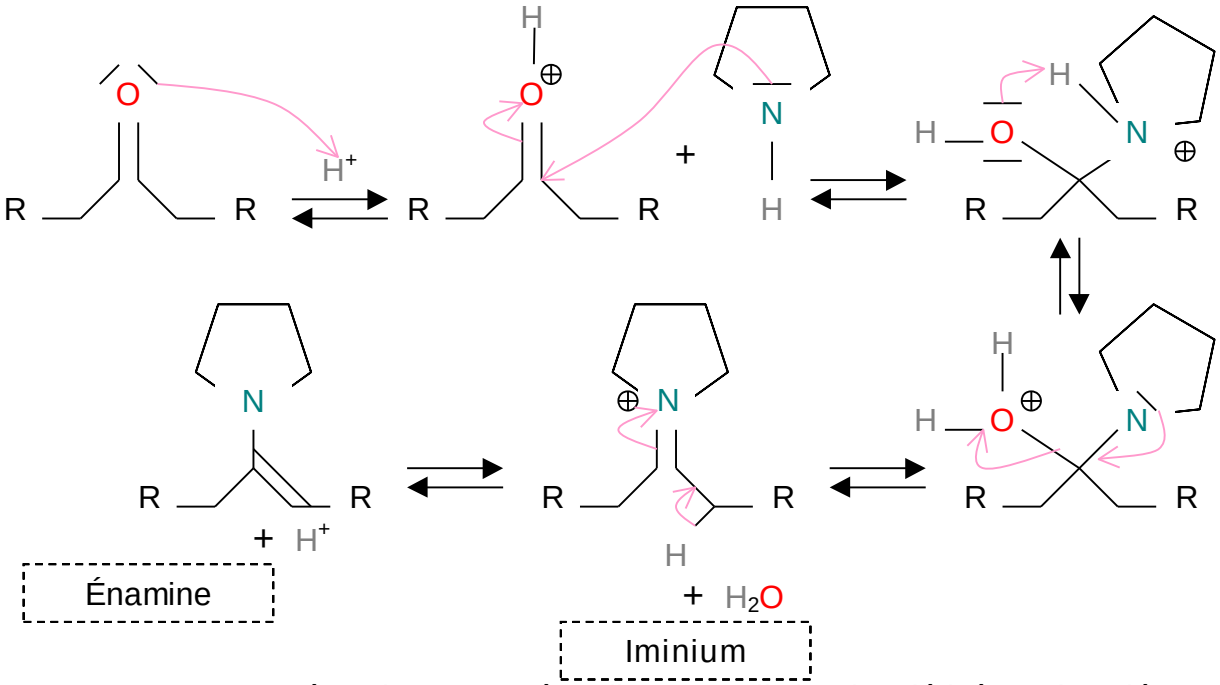


Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

l Double amine primaire :

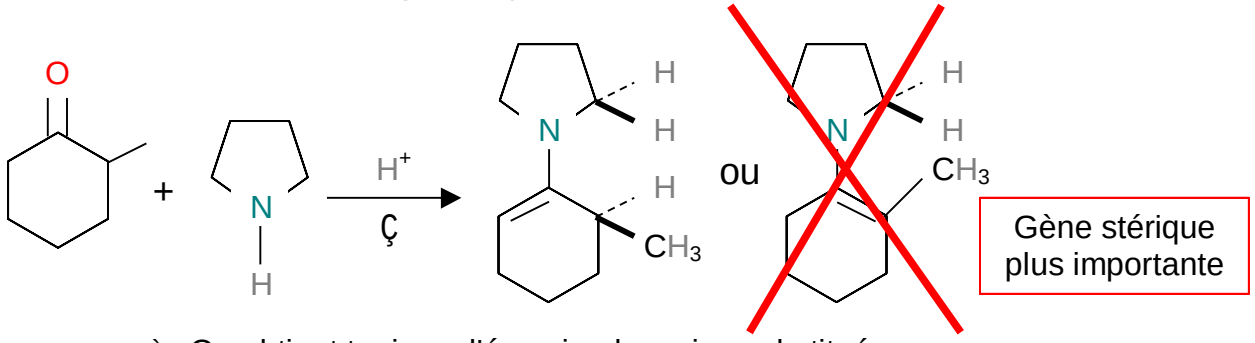


2) Cas des amines secondaires



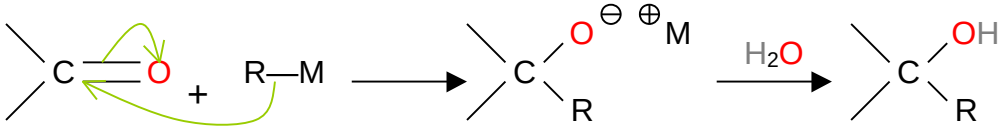
Remarque : Les énamines sont très utiles pour alkyler des dérivés carbonylés

l Cas des cétones asymétriques :



à On obtient toujours l'énamine la moins substituée.

F. Addition de dérivés organométalliques

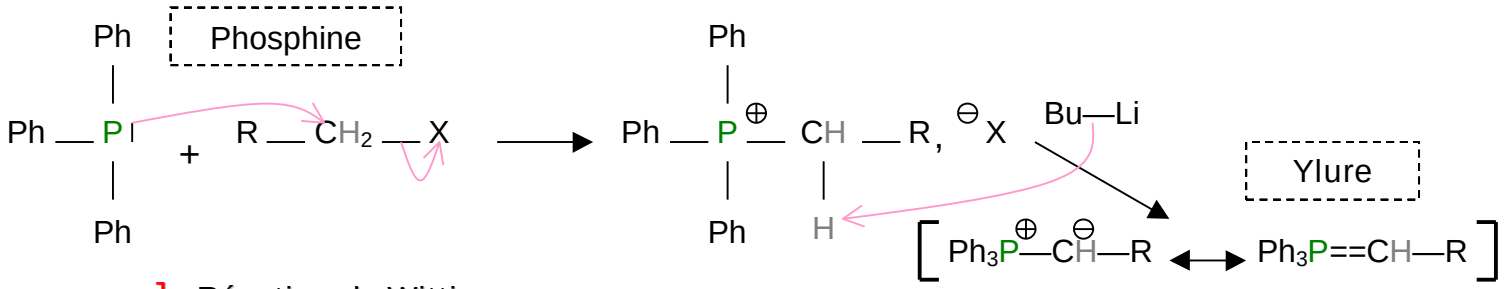


G. Addition d'ylures

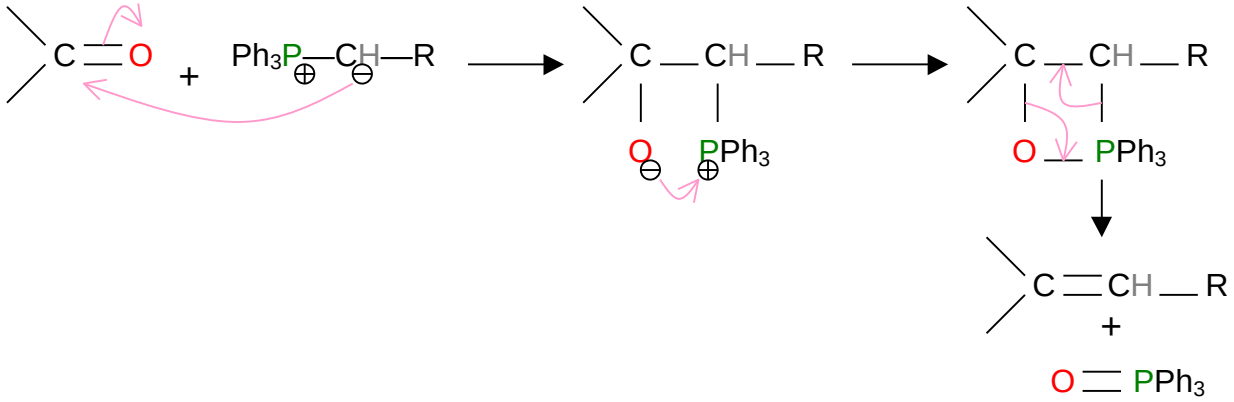
1) Ylures au phosphore (ou ylures de Wittig)

à Préparation de l'ylure

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

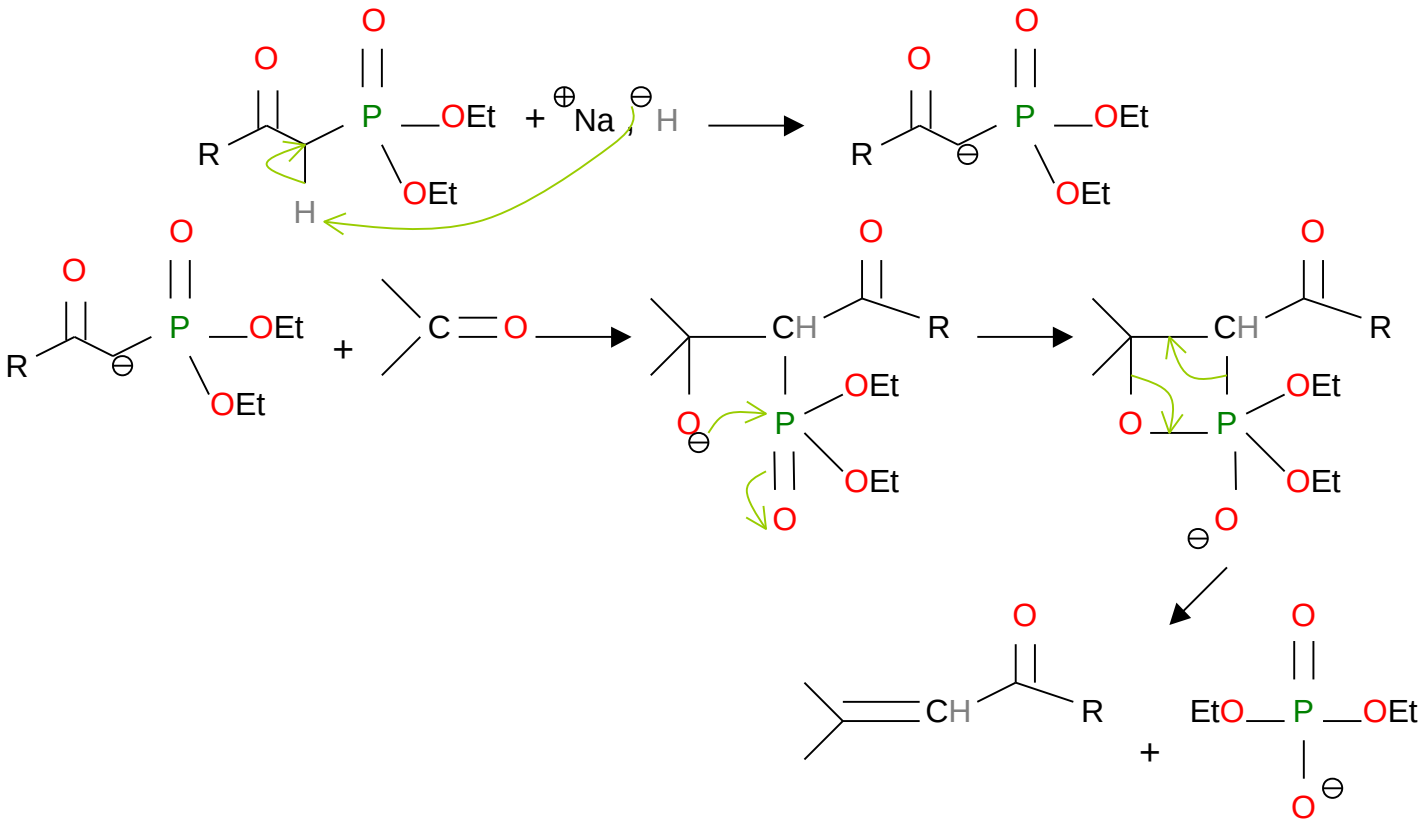


Réaction de Wittig



Remarque : C'est une excellente méthode de transformation des dérivés carbonylés en alcènes.

Réaction de Wittig-Horner :



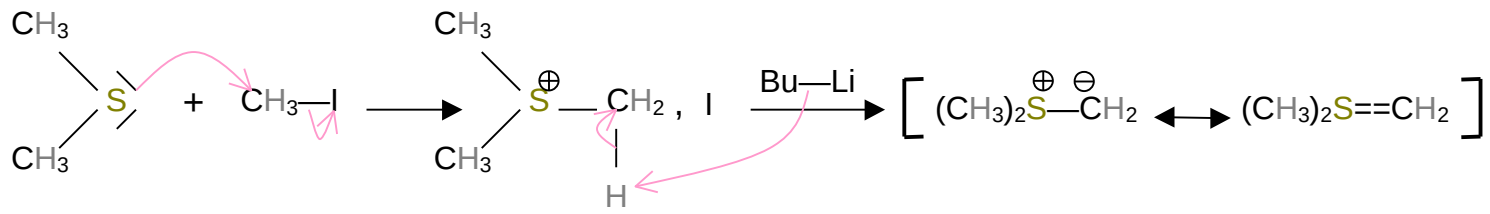
Remarques :_ La réaction utilise des bases beaucoup plus douces è la réaction est compatible avec plus de molécules

_ La purification est plus facile car les "déchets" de réaction se retrouvent en phase aqueuse

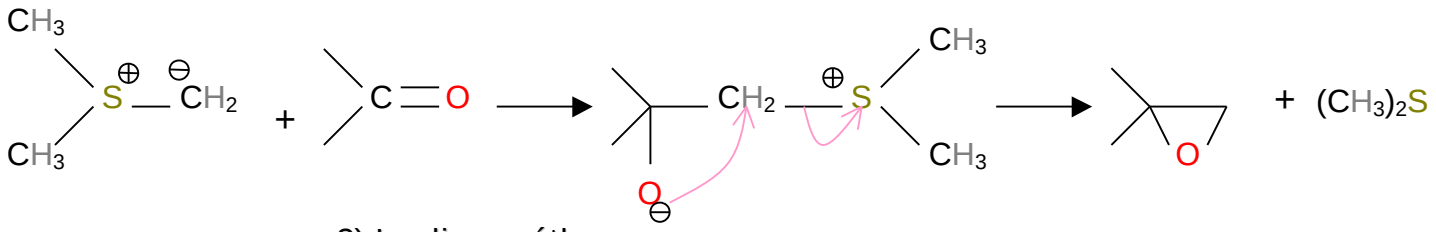
2) Ylures de soufre

à Préparation de l'ylure

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

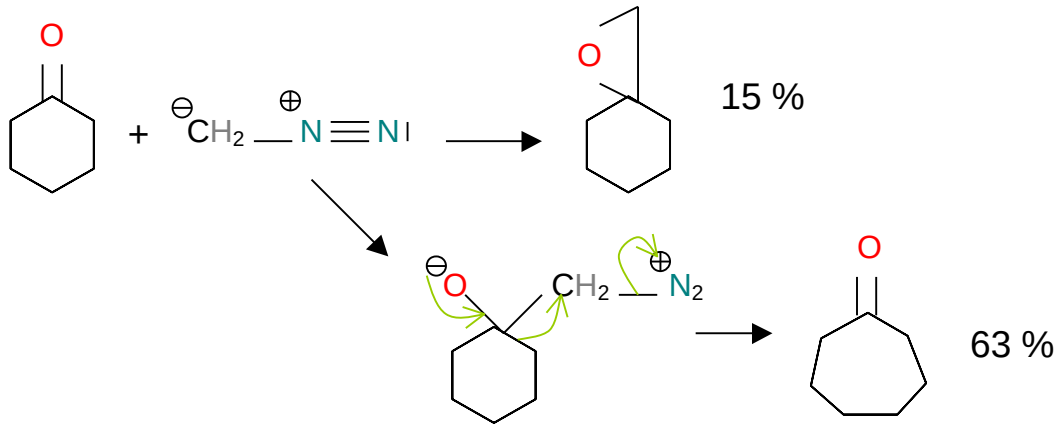


à Réaction

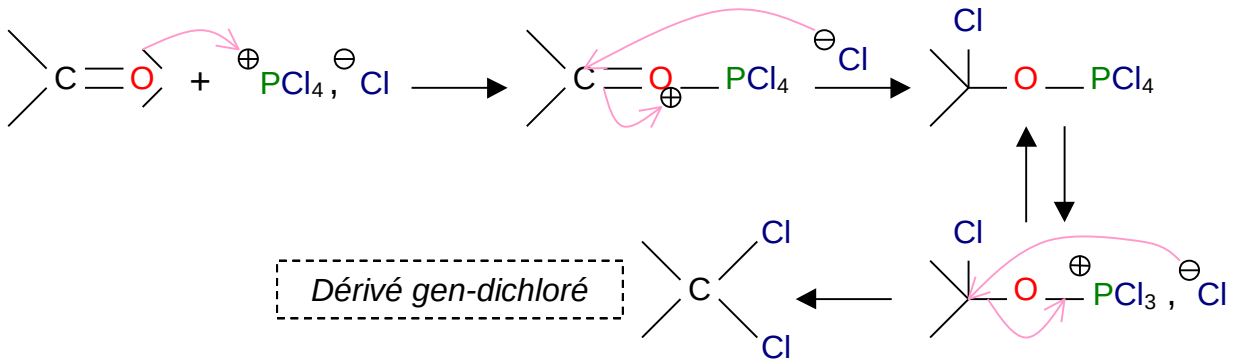


3) Le diazométhane

à Contrairement aux ylures, le diazométhane ne peut pas être stabilisé par mésomérie, d'où une réactivité accrue.



III Conversion des dérivés carbonylés en halogénures

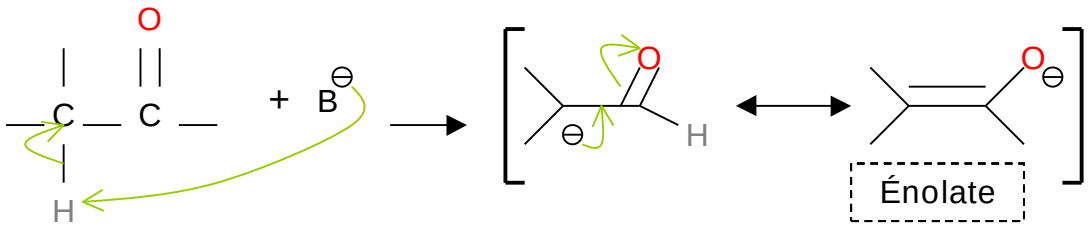


Remarque : Ces dérivés dichlorés sont instables. Par chauffage, ils perdent facilement HCl.

IV Réactions en Ñ du carbonyle

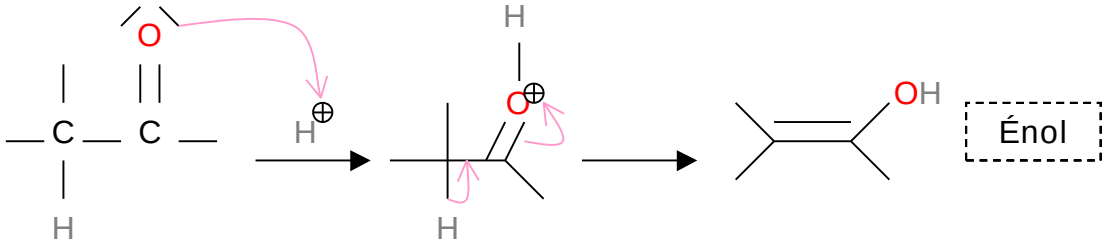
A. Énolates et énols

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



Remarques :_ L'hydrogène du carbone Ñ est à acide à cause de la double liaison C—O et aussi parce que la base conjuguée est stabilisée par résonance.

_ Bonnes bases pour ces réactions : KH, LDA



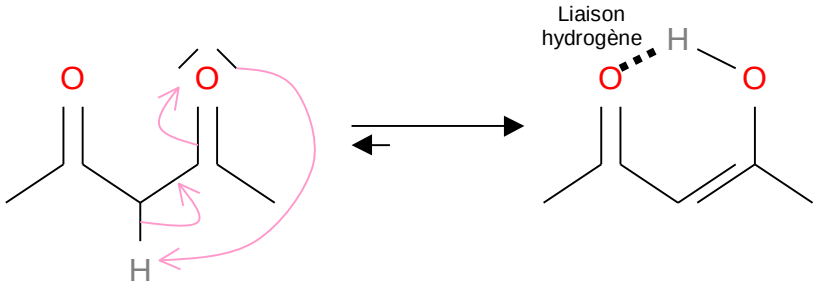
Remarque : Ces réactions, aussi bien par voie basique (énolates) que par voie basique (énols) ont lieu très rapidement.

l Influence des substituants sur l'équilibre céto-énolique :

Composé carbonylé	Pourcentage d'énols à l'équilibre
Éthanol	10^{-4}
Acétone (propanone)	10^{-6}
Pentane-2,4-dione	76

à Avec les cétones et les aldéhydes simples, il y a très peu d'énols à l'équilibre. L'aldéhyde est légèrement plus sous forme d'énol que la cétone.

à Cas particulier du pentane-2,4-dione :

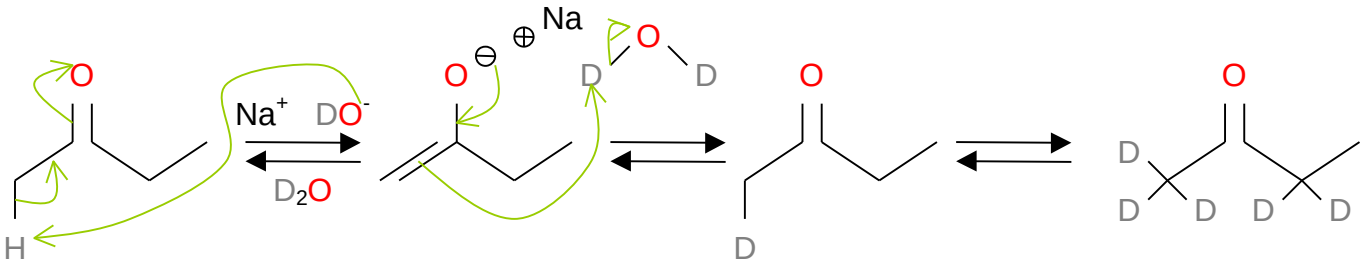


l Conséquences de la formation d'énols ou d'énolates :

1) Eau lourde

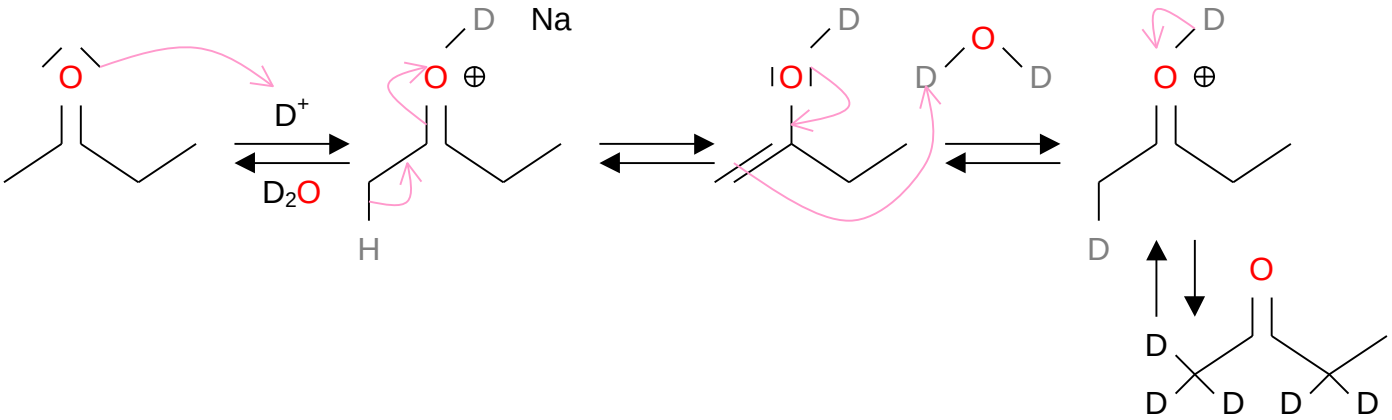
Lorsque l'on ajoute un composé carbonylé dans de l'eau lourde, il y a échange de tous les atomes d'hydrogène qui peuvent participer à l'équilibre céto-énolique.

Ex : à Milieu basique



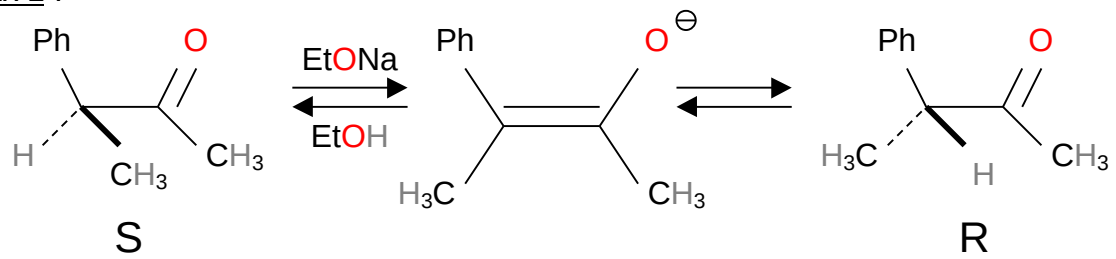
à Milieu acide

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



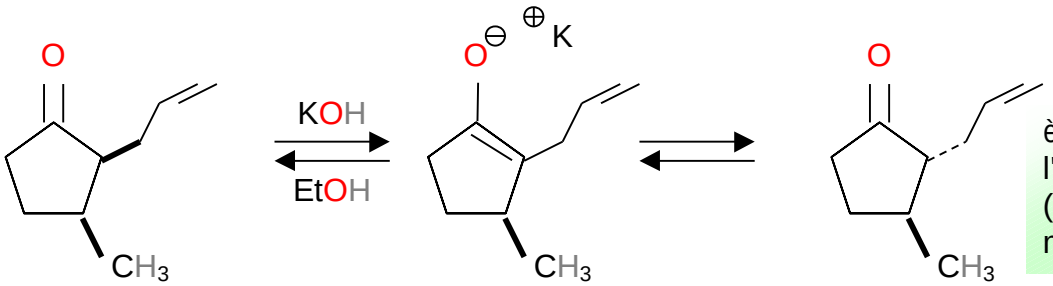
2) Labilité stéréochimique des stéréocentres adjacents

Ex 1 :



è Les deux formes énantiomères sont équiprobables car l'énolate est plane, on obtient donc un mélange racémique.

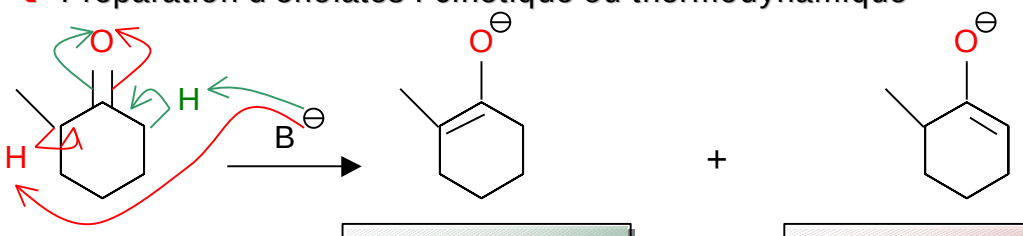
Ex 2 :



è Favorisation de l'isomère trans (thermodynamiquement plus stable)

L'énolate n'est pas plane, attaque plus facile sur une des faces

l Préparation d'énolates : cinétique ou thermodynamique



H le plus acide
H le plus dégagé
à conditions cinétiques

Double liaison la plus substituée
à conditions thermodynamiques

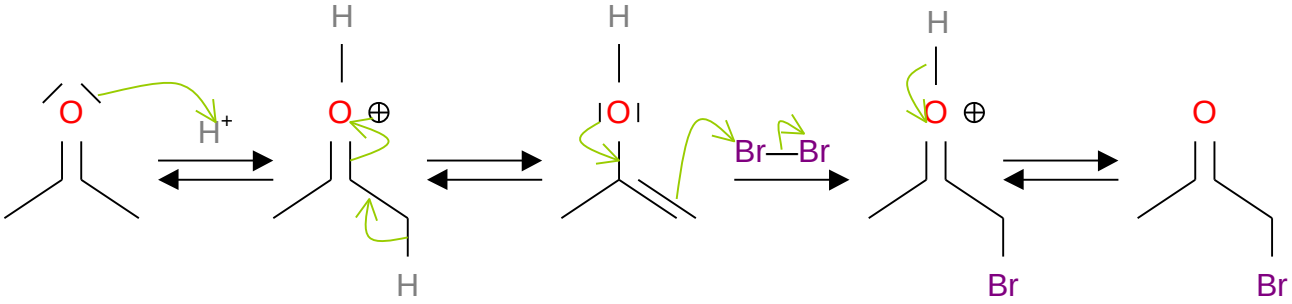
Pour favoriser la formation de l'énolate cinétique, on utilisera une base forte encombrée (LDA), en excès et dans un solvant aprotique dipolaire. Une température basse favorise la forme cinétique.

Pour favoriser la formation de l'énolate thermodynamique, on utilisera une base en défaut, dans un solvant protique. Un équilibre entre les deux formes énolates se formera.

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

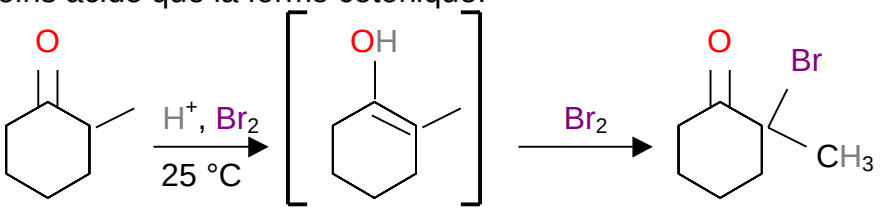
B. Halogénation

1) Milieu acide



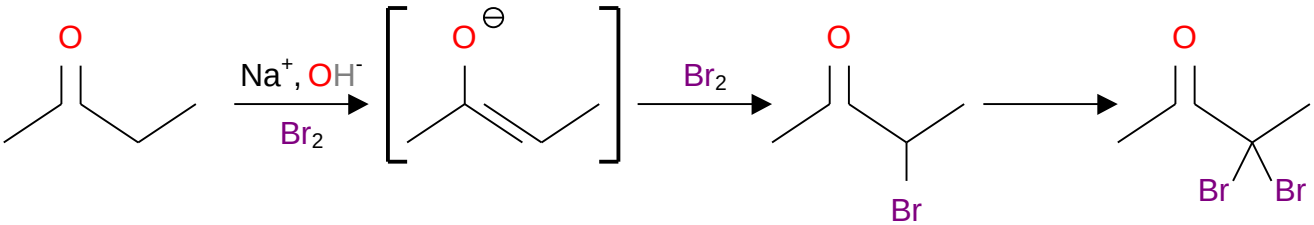
Remarque : La réaction s'arrête au produit monohalogéné car la forme halogénée est moins acide que la forme cétonique.

Ex :



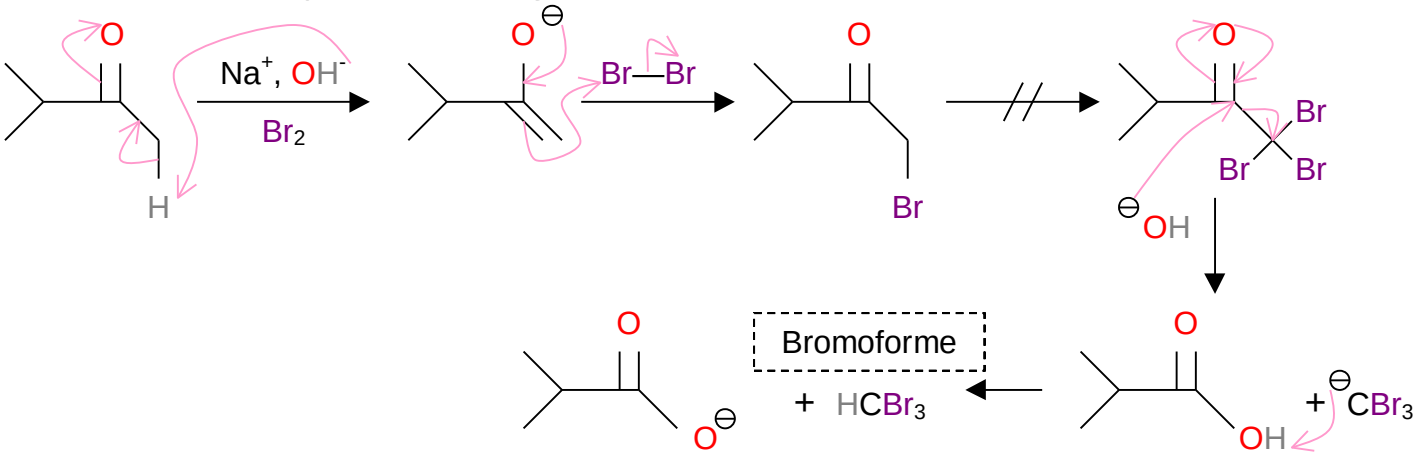
à C'est souvent l'atome de carbone le moins substitué qui est halogéné

2) Milieu basique



Remarque : En milieu basique, la réaction ne peut pas s'arrêter au produit monohalogéné car son proton est rendu plus acide par Br.

3) Cas des méthylcétones : réaction aux haloformes

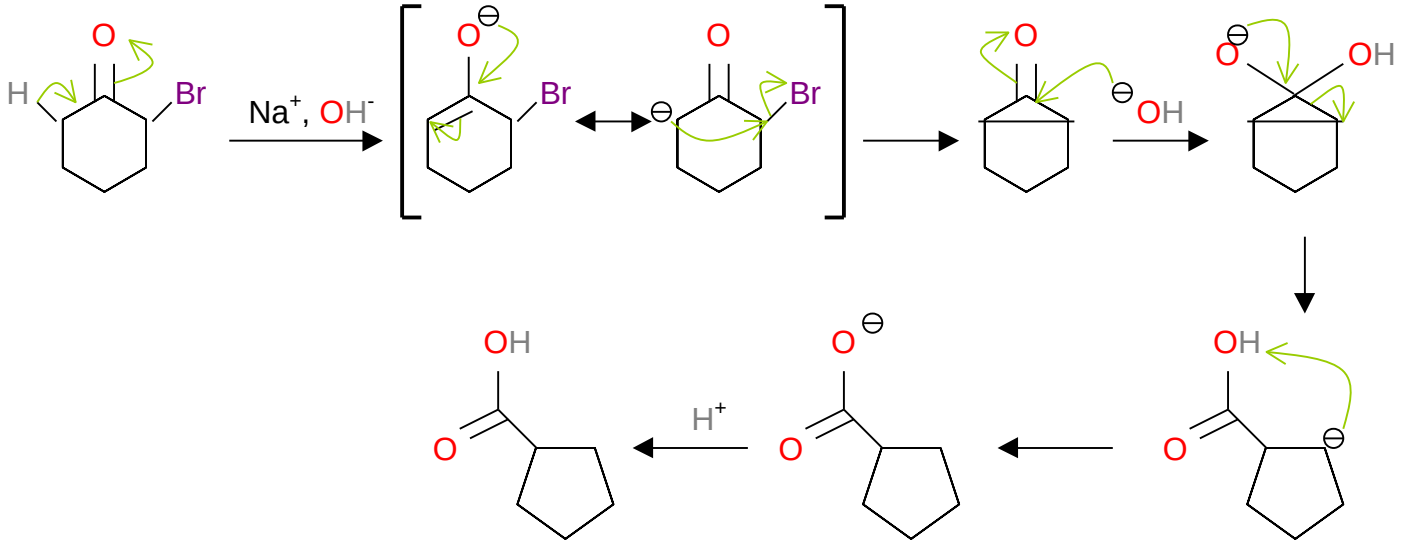


Remarques : _ CBr_3 est fortement électroattracteur, c'est un bon groupe partant car sa charge négative est stabilisée par les Br

_ CBr_3^- est une bonne base

C. Transposition de Favorskii

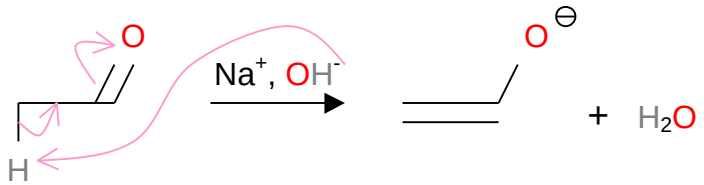
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



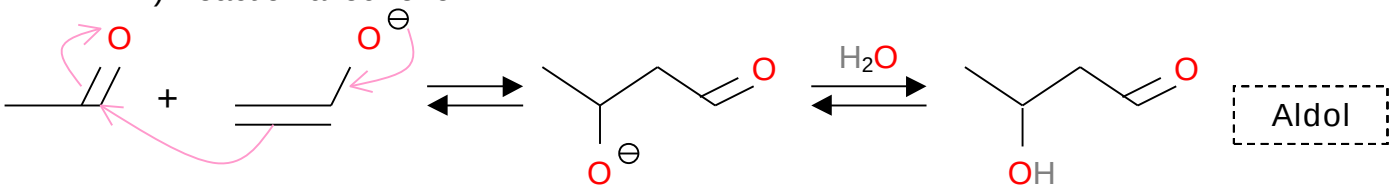
D. Condensations aldoliques

C'est l'attaque d'un énolate ou un énol sur un dérivé carbonylé suivi du départ d'une molécule d'H_2O. Ces réactions sont généralement réalisées en milieu basique car l'énolate est beaucoup plus nucléophile que l'énol.

1) formation de l'énolate



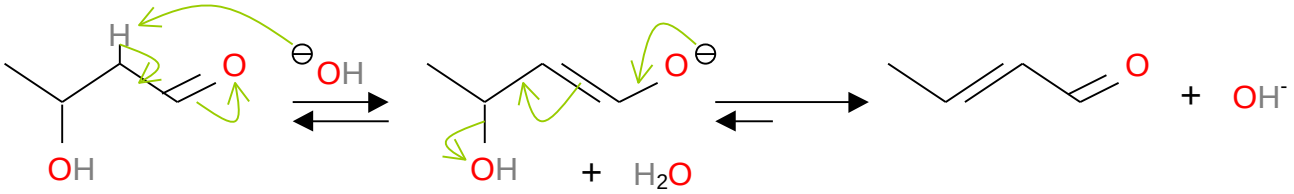
2) Réaction avec l'énol



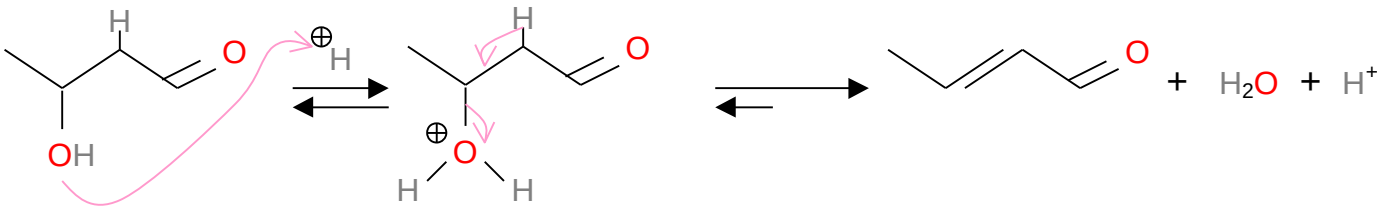
Remarques :_ En milieu acide, c'est l'énol qui attaque l'aldéhyde de départ
_ Toutes les réactions son réversibles, on peut donc effectuer une rétro-aldolisation

l Crotonisation : À température élevée, l'aldol perd une molécule d'eau

à Milieu basique :



à Milieu acide :

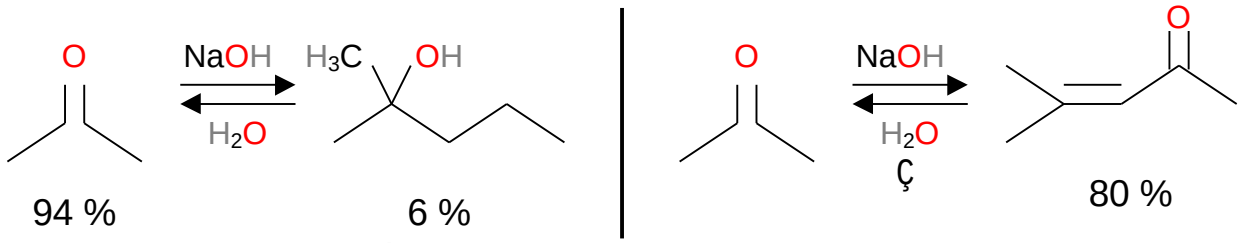


Remarques :_ La crotonisation est beaucoup plus facile en milieu acide car H_2O est un bien meilleur groupe partant que OH-.

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

_ Souvent les réactions d'aldolisation et de crotonisation ont lieu dans le même milieu

l Comportement des cétones : cétolisation

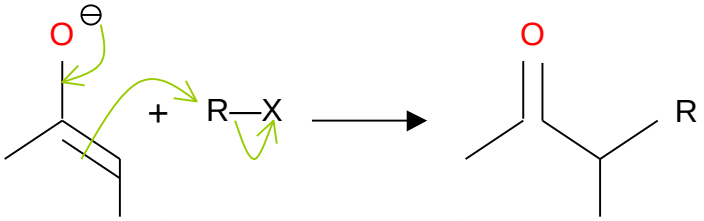


Remarques :_ Cette réaction est beaucoup moins favorable que l'aldolisation, mais l'équilibre peut être fortement déplacé en chauffant

_ Si différents cycles peuvent être formés, c'est le cycle le moins tendu qui l'emporte (cependant, les cycles à 7 sont très peu favorables)

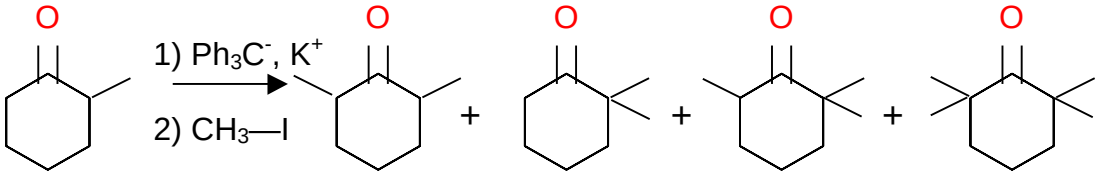
E. Alkylation des énolates

à On utilise souvent les bases suivantes : LDA, $NaNH_2$, KNH_2, FH, t-BuOK



Le problème majeur de ces réactions est la polyalkylation. Ainsi pour un seul équivalent de base, on obtient des produits polyalkylés qui résultent de réactions d'échange entre la cétone alkylée et l'énolate de départ.

Ex :

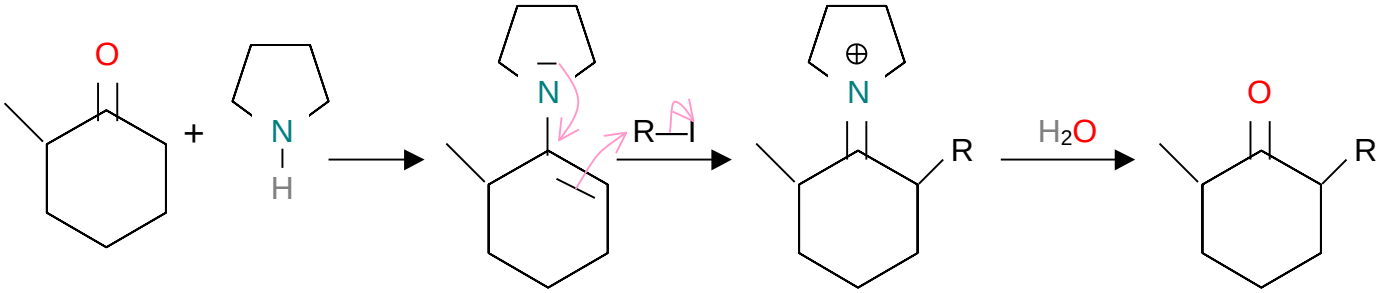


9% 41% 21% 6%

Remarque : Cette réaction n'est intéressante que si l'on veut alkyler tous les sites possibles.

l Méthode de monoalkylation :

à Il faut passer par une énamine.



à Monoalkylation sur le carbone le moins substitué

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

V_ Réduction des dérivés carbonylés

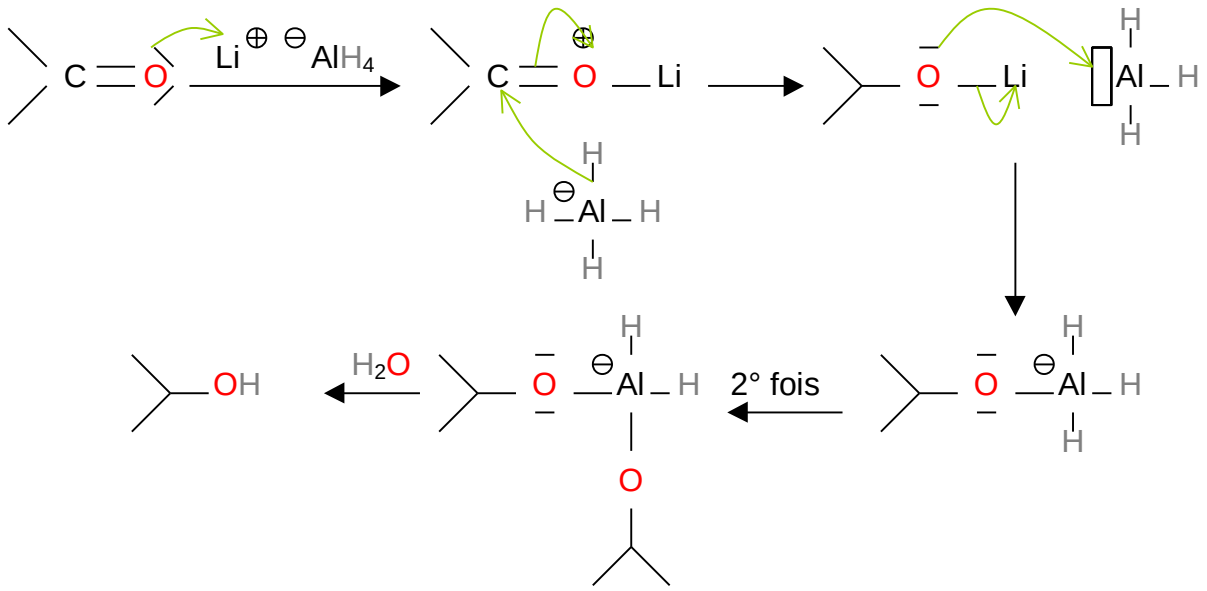
A. Réduction en alcools

1) Par les hydrure métalliques

On utilise $LiAlH_4$, un réducteur très puissant qui réagit violemment avec l'eau et qui doit donc être utilisé en solvant anhydre.

Cet hydrure réduit rapidement les carbonyles en alcools, mais aussi les acides, les nitriles, les amides … Il est *très* peu sélectif.

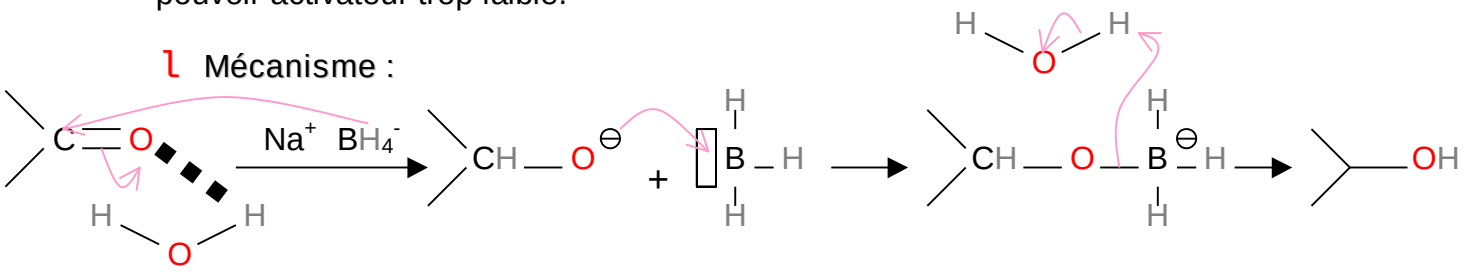
l Mécanisme :



Remarque : En pratique, un équivalent d'AlH_4^+ réduit 2 carbonyles.

On peut aussi utiliser $NaBH_4$, un réducteur beaucoup plus doux, et donc beaucoup plus sélectif. Il doit être utilisé en solvant protique (eau ou alcool) car Na^+ a un pouvoir activateur trop faible.

l Mécanisme :



2) Hydrogénation catalytique

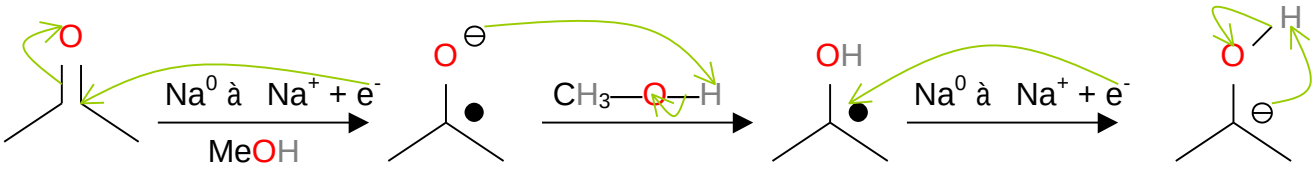
à C'est la méthode la plus pratique à grande échelle pour réduire un dérivé carbonylé en alcool. Les catalyseurs utilisés sont : Ni, Pd, Pt.

Remarque : L'hydrogénation de C==O est beaucoup plus lente que C==C, il faut donc souvent chauffer à haute température sous une forte pression.

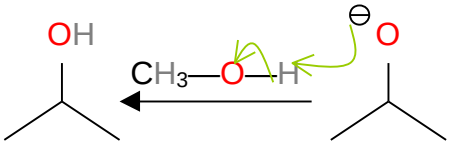
3) Par les métaux dissous

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

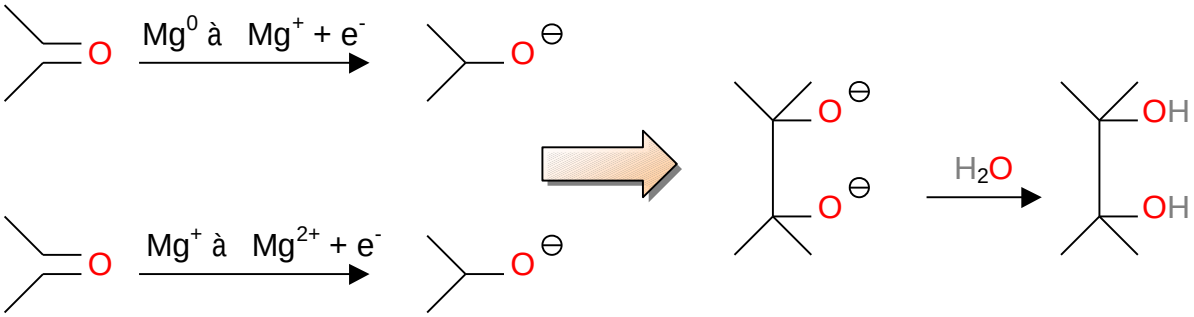
On obtient les meilleurs résultats avec du <u>sodium métallique dans un alcool</u>.
Le mécanisme est radicalaire.



<u>Remarque</u> : On obtient généralement <u>l'alcool le plus stable</u>.



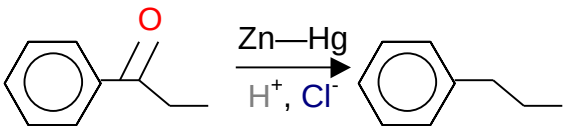
<u>Remarque</u> : dans un <u>solvant aprotique</u>, les radicaux intermédiaires se dupliquent : c'est la duplication pinacolique.



B. Réduction en alcanes

1) Réduction de Clemmensen

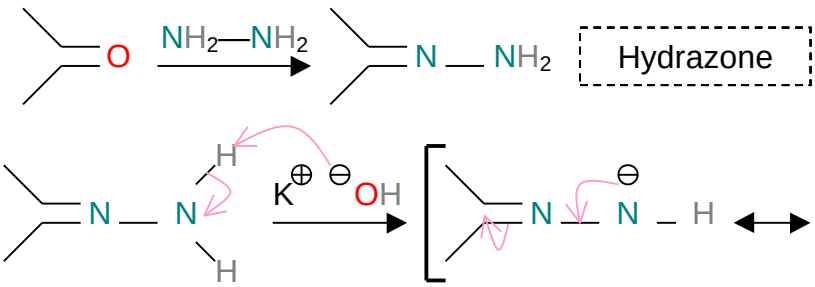
à Utilisation de l'amalgame <u>Zn—Hg en milieu acide</u> :
<u>Ex</u> :

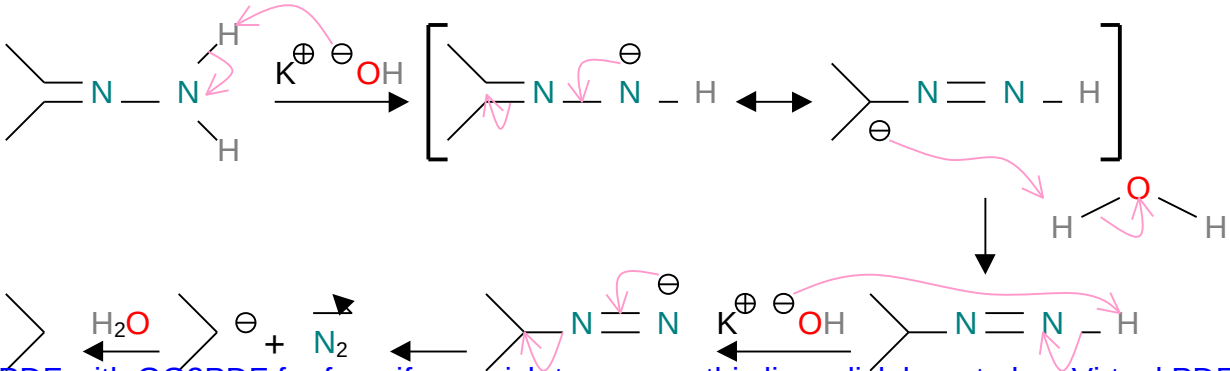


<u>Remarque</u> : les C==O d'acides ne sont pas touchés par cette méthode

2) Réduction de Wolff-Kishner

à Utilisation <u>d'hydrazyne en milieu basique et en chauffant</u>

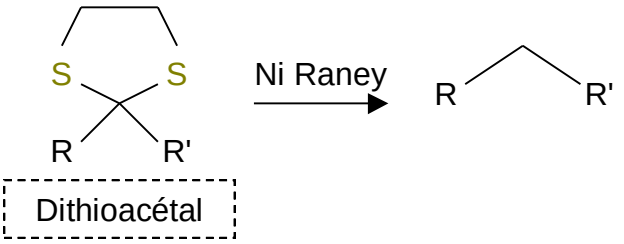




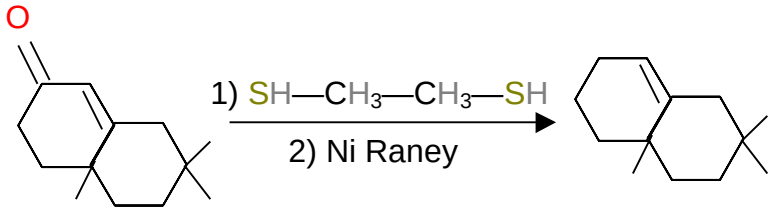
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

3) Réaction de Mozingo

à *Tous les métaux de transition ont une forte affinité pour le soufre*.

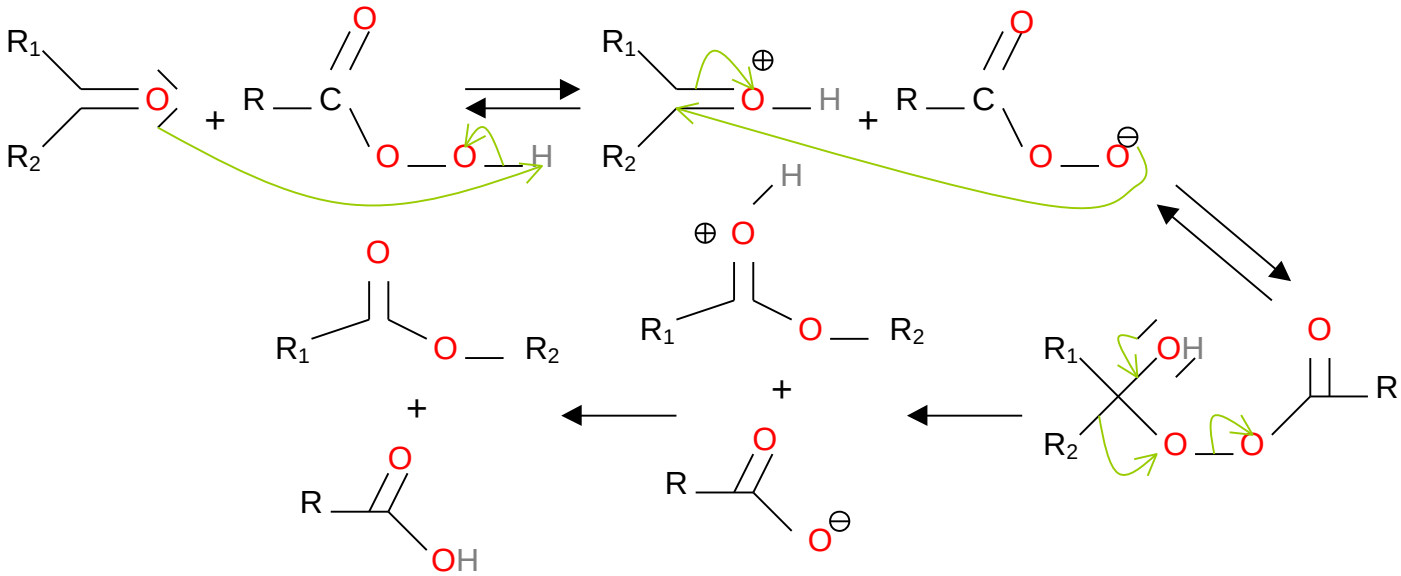


Ex :



VI Oxydation des cétones : réaction de Baeger-Villiger

à Cette réaction permet de transformer une cétone en ester par traitement d'un péracide. On utilise souvent : CH_3—CO—OOH, mCPBA.



Remarques :_ Si R_2 est chiral, la migration de R_2 conserve la configuration

_ Un des deux groupements migre vers l'oxygène du péracide déficient en électrons è C'est donc le "plus fourni" qui migre.

- Aptitudes migratrices : *t-alkyl > sec-alkyl > phényl > n-alkyl > méthyl*

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer