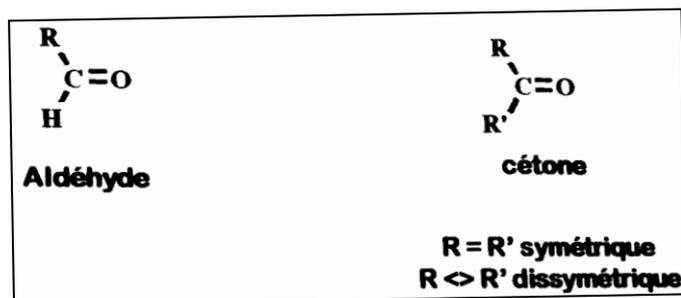


LES DERIVES CARBONYLES : ALDEHYDE ET CETONE

C'est un composé qui va avoir un groupement carbonyle C=O.

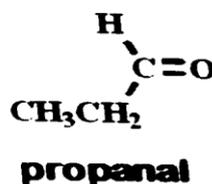
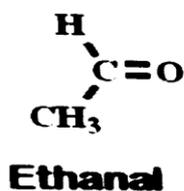
Le carbone et l'oxygène sont hybridés sp^2 . Donc la structure est plane (4 atomes dans le même plan).

Il y a deux familles :



NOMENCLATURE :

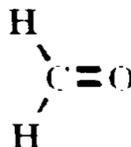
- **Aldéhyde** : la fonction sera toujours **en bout de chaîne**. P
 - Si prioritaire : « -al » Inutile de rajouter le 1-al.
 - Si non prioritaire : préfixe « Formyl -»



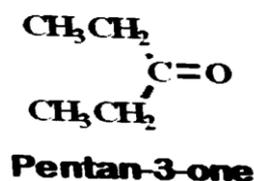
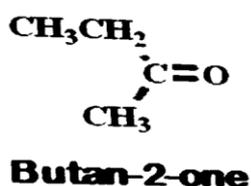
Usuelle :

Aldéhyde + nom de l'acide carboxylique correspondant (ex : Aldéhyde éthanoïque, aldéhyde propanoïque).

Méthanal, Aldéhyde méthanoïque, formaldéhyde, formol.



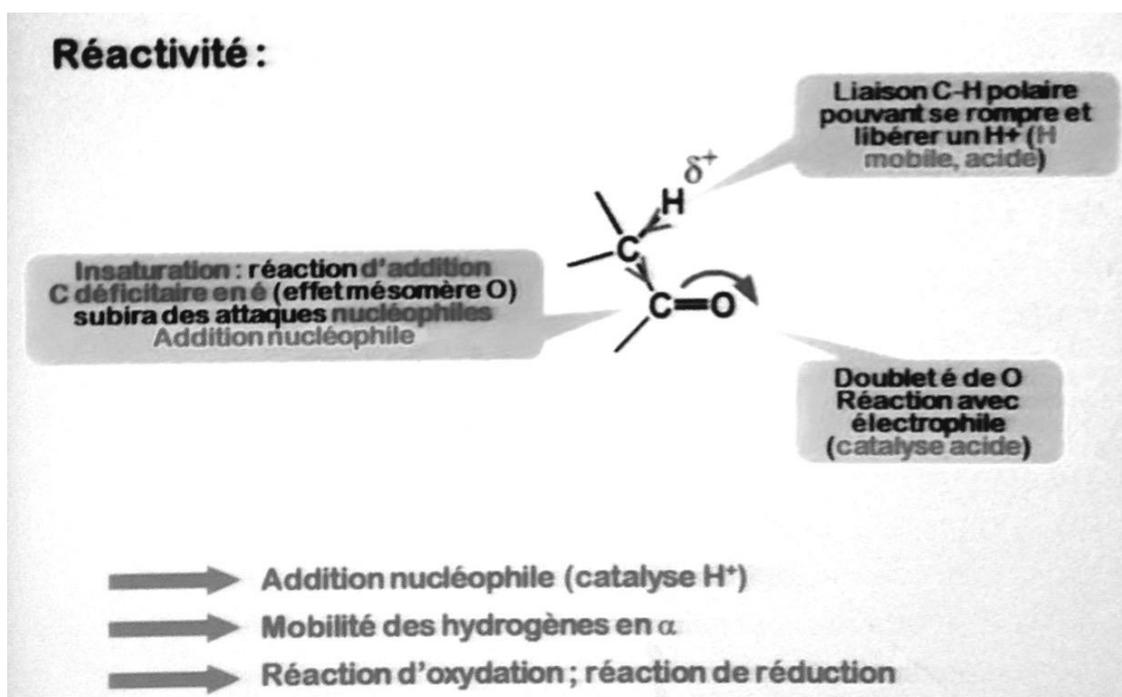
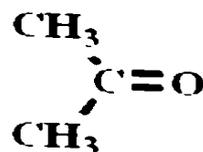
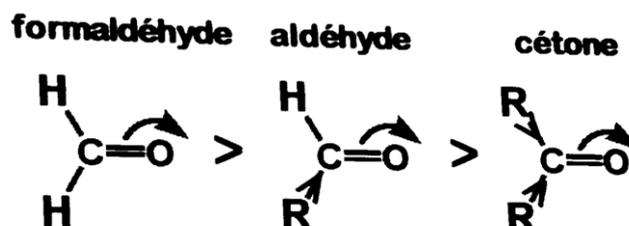
- **Cétone** : la fonction est toujours **en milieu de chaîne**.
 - Si Prioritaire : « -one ».
 - Si non prioritaire : préfixe « Oxo -»



Usuelle :

Nom des restes alkyles + cétone (ordre alphabétique)

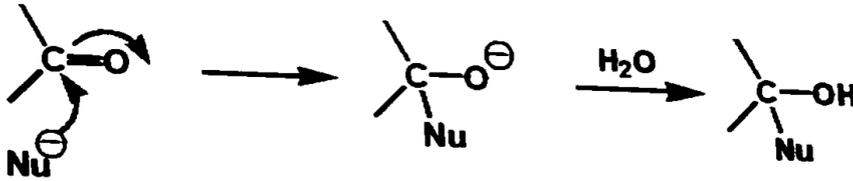
Ex : Ethyl méthyl cétone, diéthyl cétone.

Propan-2-one, diméthyl cétone, **acétone****I. REACTION D'ADDITION NUCLEOPHILE (A_N)****Ordre de réactivité :**

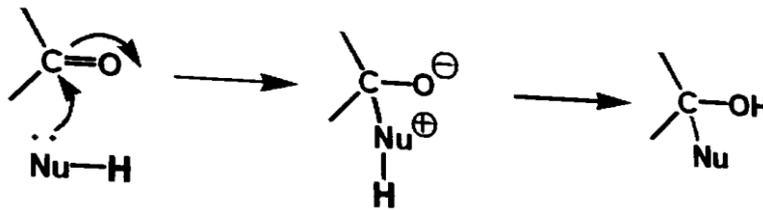
Ainsi le plus réactif est le formaldéhyde, puis le carbone des aldéhydes, puis de la cétone. (+++)

Mécanisme :

- Nucléophile anionique

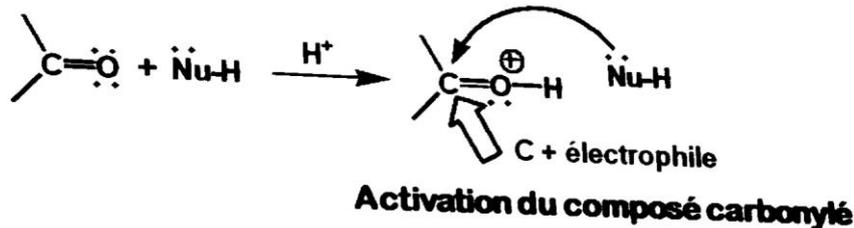


- Nucléophile neutre

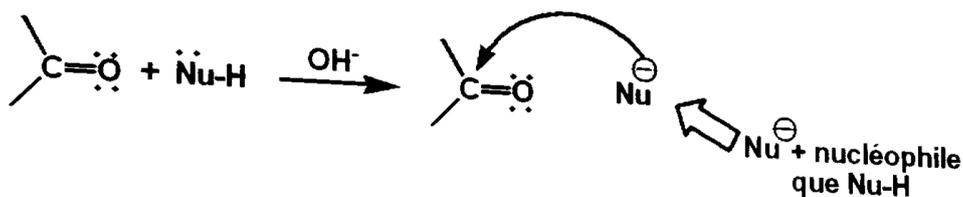


Catalyse :

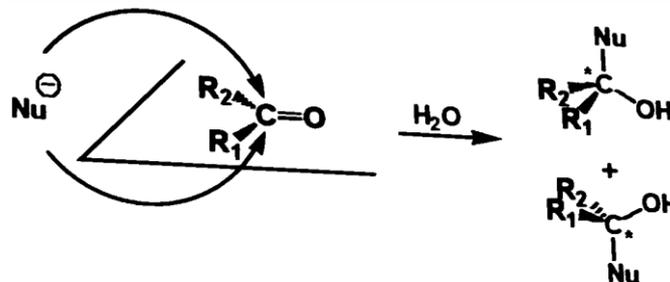
- Catalyse acide : L'oxygène capte le proton (milieu acide). Comme l'oxygène perd un doublet d'électron, il tire encore plus ceux du carbone, le rendant encore plus réactif = activation du composé carbonylé.



- Catalyse basique : La catalyse basique sert quant à elle à activer le nucléophile.

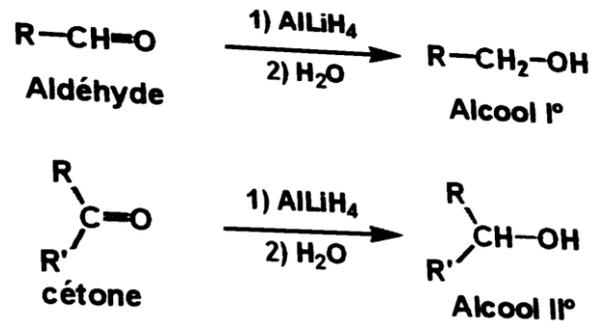


Stéréochimie :

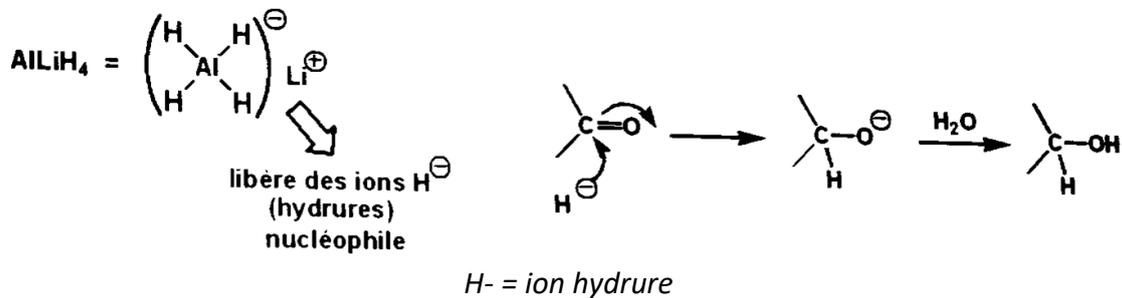


Si création d'un C*, il y a obtention d'un mélange de **2 énantiomères** (mélange racémique) selon si la nucléophile attaque par en haut ou en bas. Attention, comme dans le formaldéhyde le carbone est toujours lié à 2 hydrogènes, il n'y aura pas de C* est donc pas de mélange racémique.

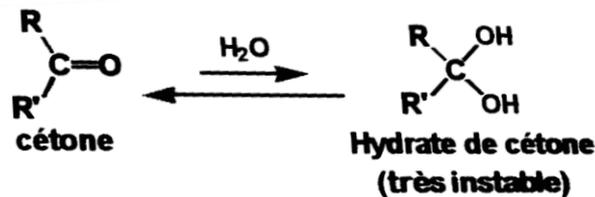
A. Addition d'hydrure métallique (réduction) A_N :



Mécanisme :

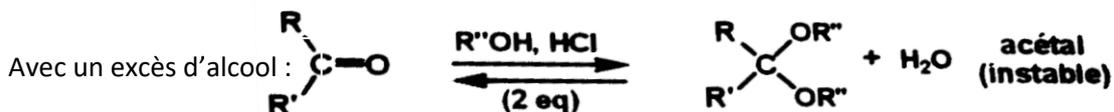
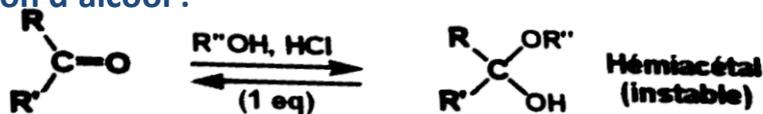


B. Addition d'eau (hydratation) :



Avec aldéhyde : hydrate d'aldéhyde (très instable) donc équilibre largement déplacé vers la cétone.

C. Addition d'alcool :

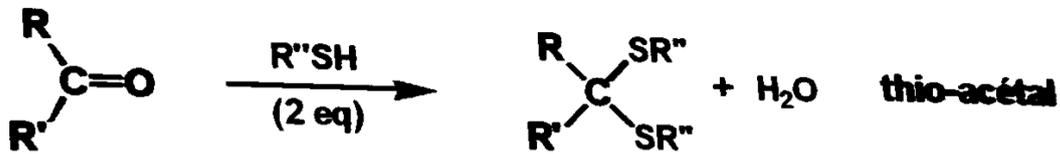


Déplacement de l'équilibre :

On peut faire disparaître un des produits.

La loi de Lechatelier demande d'utiliser un desséchant ou chauffer pour avoir une distillation de l'eau formée.

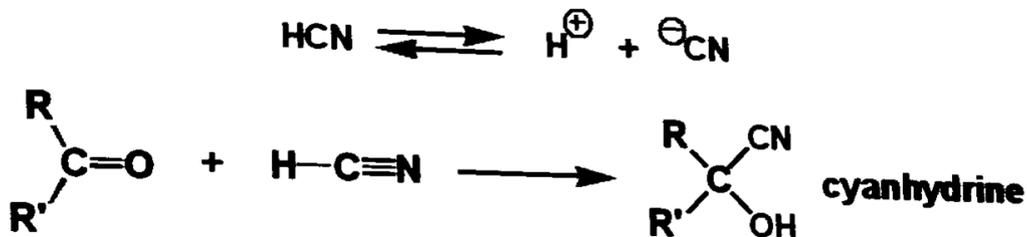
D. Addition de thiol :



+ stable que les acétals car $\chi_s < \chi_o$

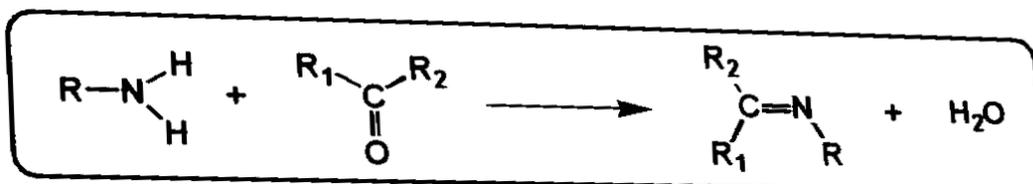
Le thioacétal est plus stable que les acétals car l'électronégativité du soufre est inférieure à celle de l'oxygène. On appelle cela des groupement protecteur (ils permettent de conserver la fonction cétone pour faire ensuite une réaction sur l'autre partie de la molécule).

E. Addition d'acide cyanhydrique :

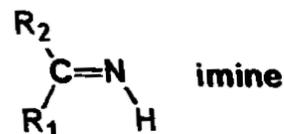


Même résultat avec du cyanure de potassium et de l'eau.

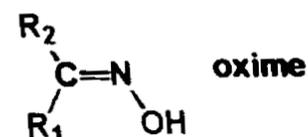
Addition de nucléophile azoté :



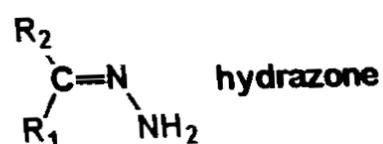
R = H : NH₃
ammoniac



R = OH : NH₂OH
hydroxylamine



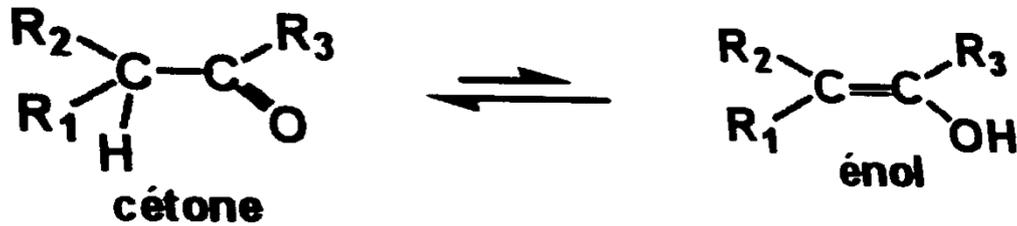
R = NH₂ : NH₂NH₂
hydrazine



Ici l'oxygène est moins nucléophile que l'azote, donc c'est l'azote qui va réagir.

II. MOBILITE DES H EN α DU CARBONYLE

A. Equilibre céto-énolique :

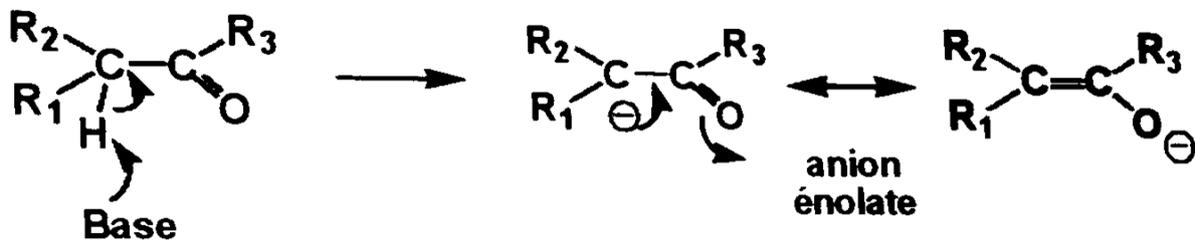


Réaction nécessitant une cétone (ou aldéhyde) énolisable : carbone relié à un hydrogène.

Equilibre céto-énolique ou tautomérie céto-énolique

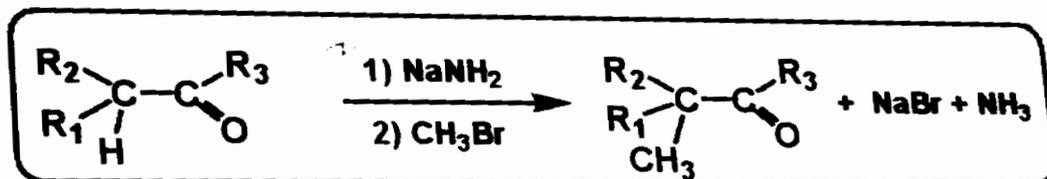
Largement déplacée dans le sens de formation de la cétone/énol

Tautomérie = déplacement d'électron et d'hydrogène.

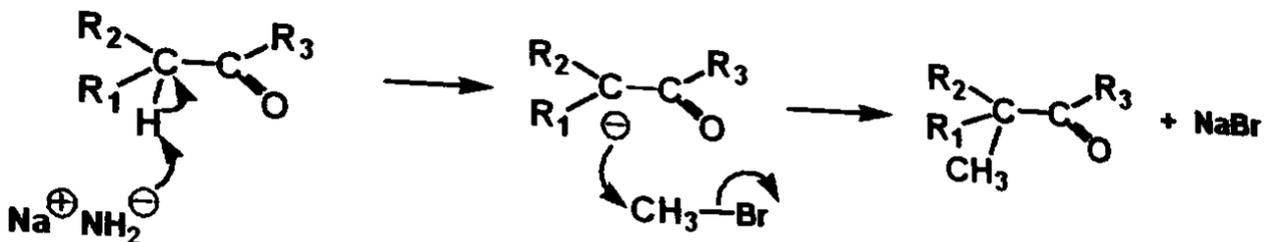


Enol et énolate ont des propriétés nucléophiles.

B. Réaction d'alkylation :



Mécanisme :

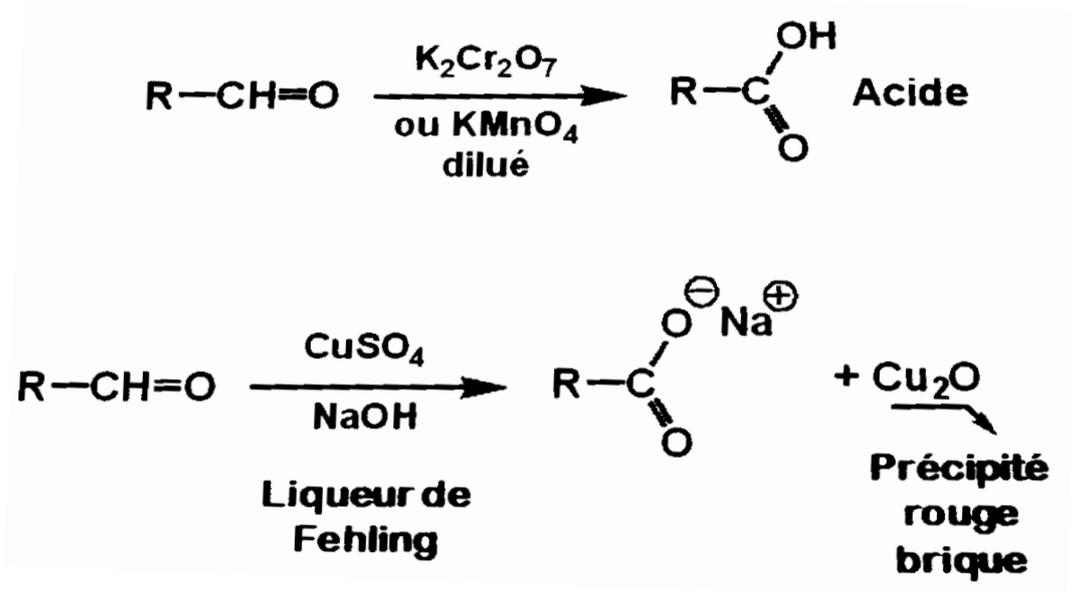


III. REACTION D'OXYDATION ET DE REDUCTION

A. Oxydation

Aldéhyde : oxydation très **facile**, donc on utilise des **oxydants légers** : oxyde d'argent AgO, l'acide nitrique HNO₃, et l'oxygène de l'air.

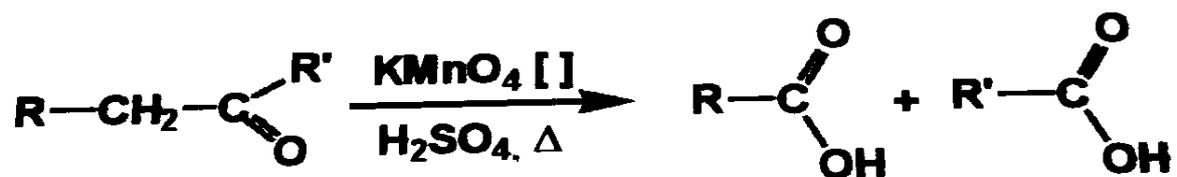
On obtient toujours un acide carboxylique.



En présence de Sulfate de Cuivre (ou liqueur de Fehling), on aura formation d'un carboxylate de sodium, et on aura précipitation d'un précipité rouge brique, de l'oxyde de cuivre.

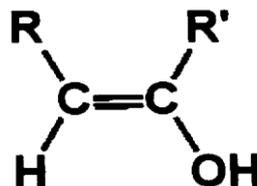
Cétone : oxydation très **difficile** car plus stable.

Les cétones **énolisables** sont plus faciles à oxyder (porte un H sur le carbone en Alpha).



On a un mélange d'**acide carboxylique**.

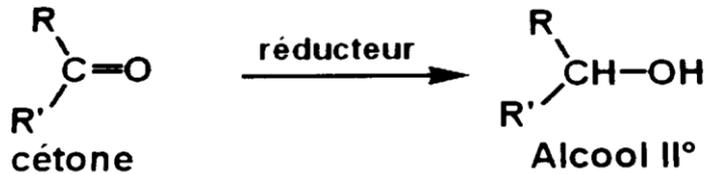
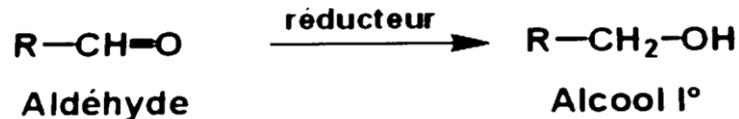
Mécanisme : Coupure oxydante de l'énol :



B. Réduction en alcool :

Réactifs de réduction :

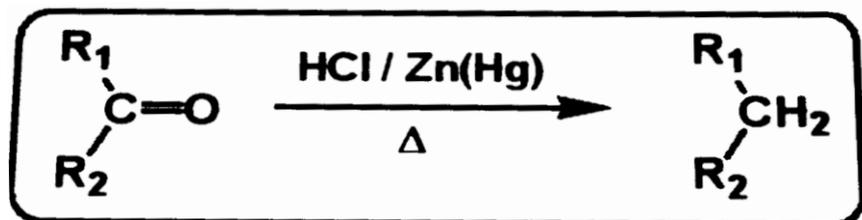
- H₂ + Ni (ou Pt)
- 1) AlLiH₄, 2) H₂O



C. Réduction en alcane :

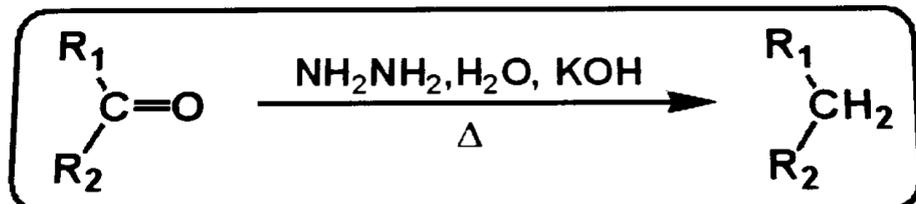
Réaction de Clemmensen :

Zn/Hg → 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**.