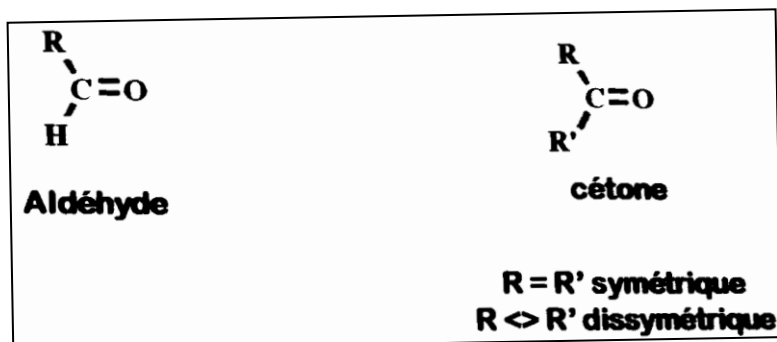


LES DERIVES CARBONYLES : ALDEHYDE ET CETONE

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

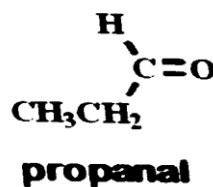
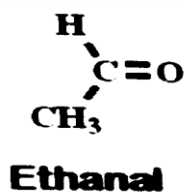
Le carbone et l'oxygène sont hybridés sp^2 . Donc la structure est plane (4 atomes dans le même plan).

Il y a deux familles :



NOMENCLATURE :

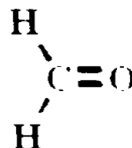
- **Aldéhyde** : la fonction sera toujours en **bout** de chaîne. P
 - Si prioritaire : « -al » Inutile de rajouter le 1-al.
 - Si non prioritaire : préfixe « Formyl -»



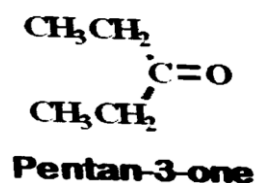
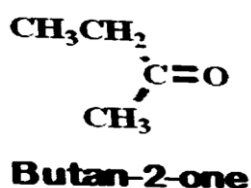
Usuelle :

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 -»

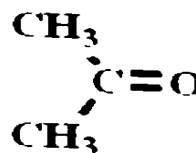


Usuelle :

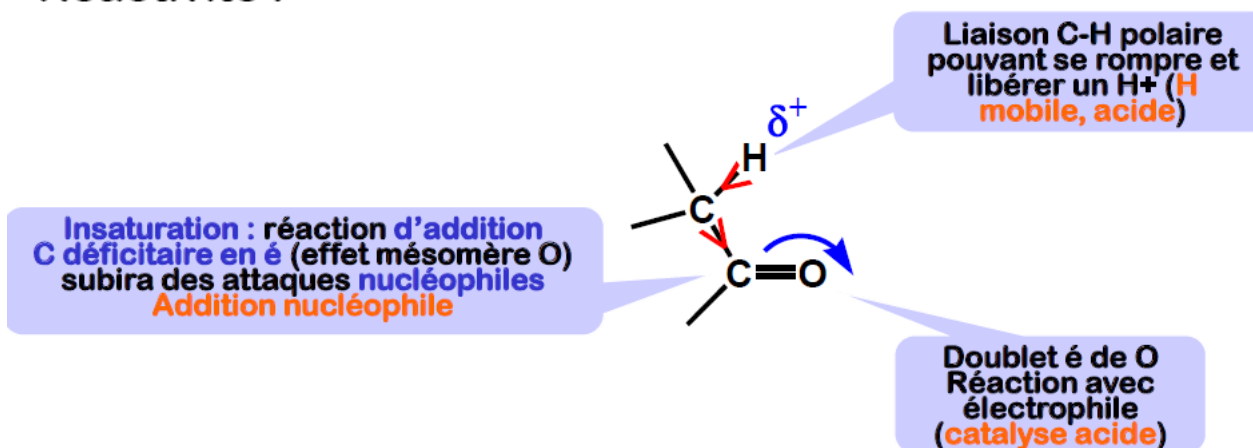
Nom des restes alkyles + cétone (ordre alphabétique)

Ex : Ethyl méthyl cétone, diéthyl cétone.

Propan-2-one, diméthyl cétone, **acétone**



Réactivité :

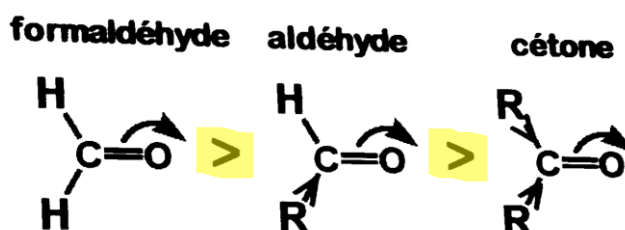


- ➡ Addition nucléophile (catalyse H^+)
- ➡ Mobilité des hydrogènes en α
- ➡ Réaction d'oxydation ; réaction de réduction

I. REACTION D'ADDITION NUCLEOPHILE (A_N)



Ordre de réactivité :

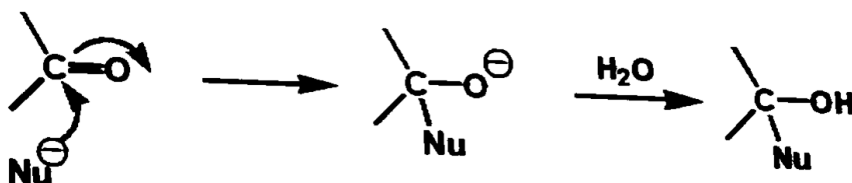


!! Ainsi le carbone le plus réactif/plus électrophile est celui du **formaldéhyde**, puis celui des **aldéhydes**, puis celui des **cétones** !!

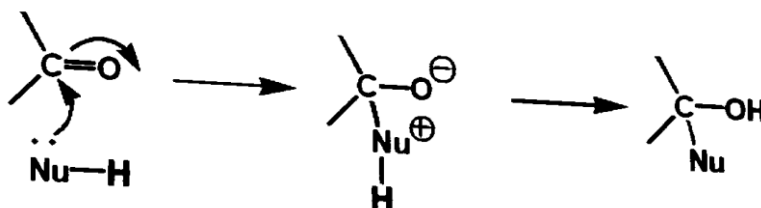
Cela est dû à l'effet inductif donneur et à l'encombrement stérique.

Mécanisme :

- Nucléophile **anionique** (= chargé négativement)

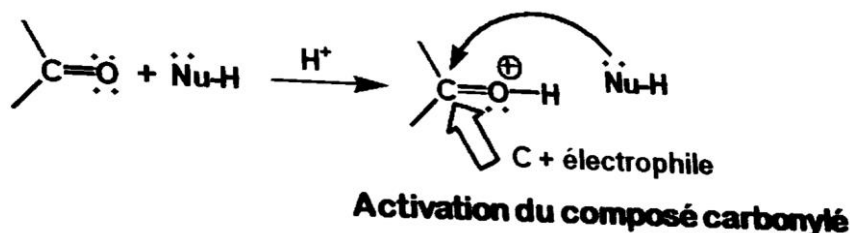


- Nucléophile **neutre** (= atome qui possède des doublets non liants)

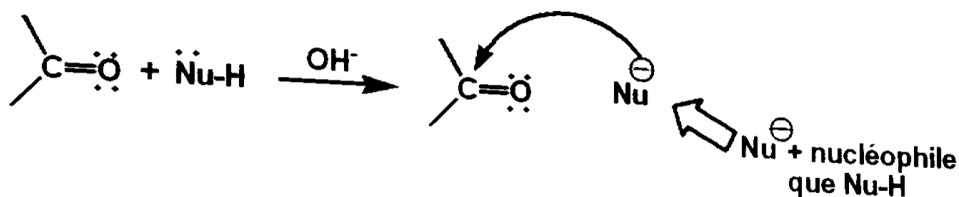
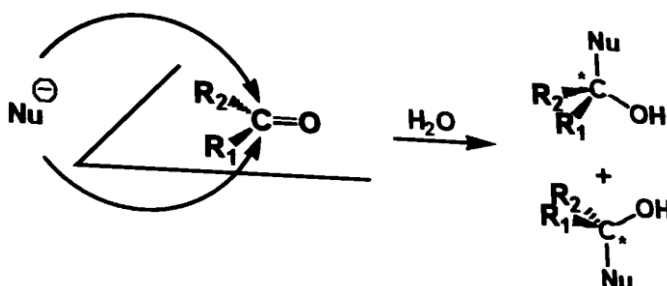


Catalyse pour faciliter la réaction notamment avec les cétones :

- 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, le rendant encore plus **électrophile**.

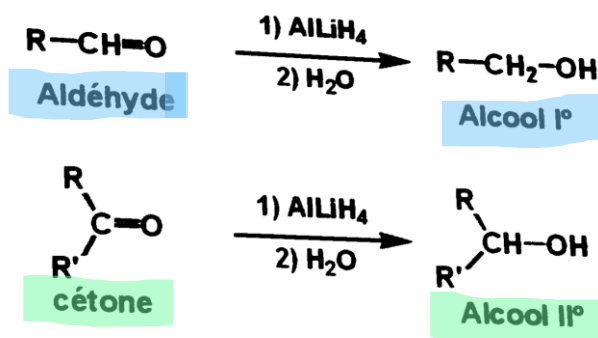


- Catalyse **basique** : La catalyse basique sert quant à elle à activer le nucléophile, étant un nucléophile anionique, il est encore plus nucléophile.

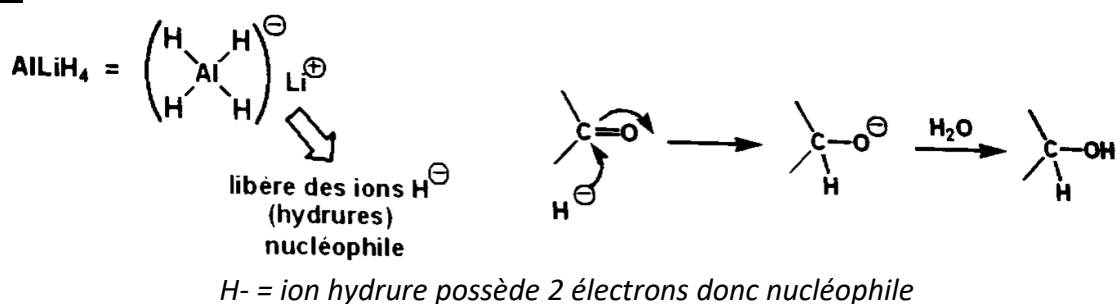
**Stéréochimie :**

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.

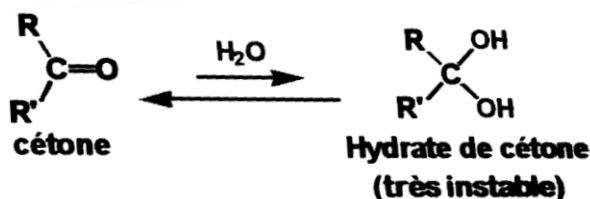
A. Addition d'hydruure métallique (réduction) A_N :



Mécanisme :

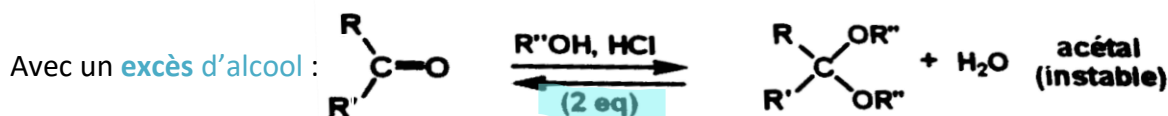
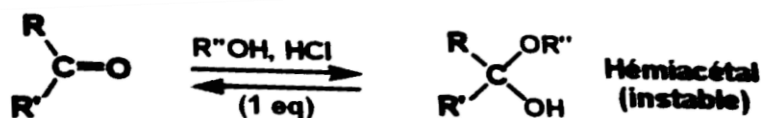


B. Addition d'eau (hydratation) :



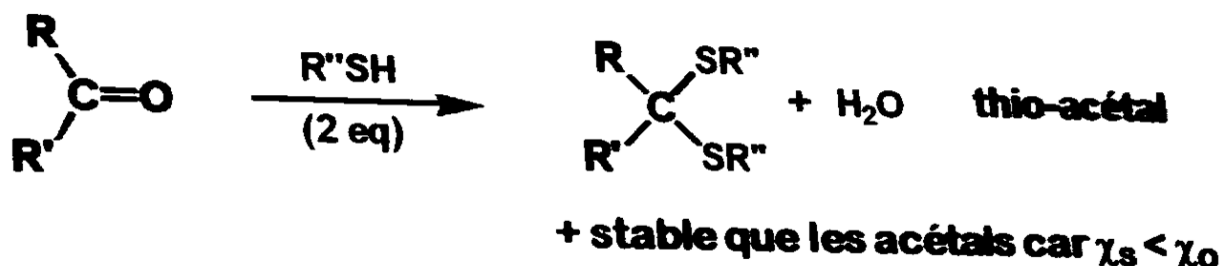
Avec **aldéhyde** : **hydrate d'aldéhyde** (très instable) donc l'équilibre est largement déplacé vers la cétone.

C. Addition d'alcool (généralement en milieu acide avec HCl) :



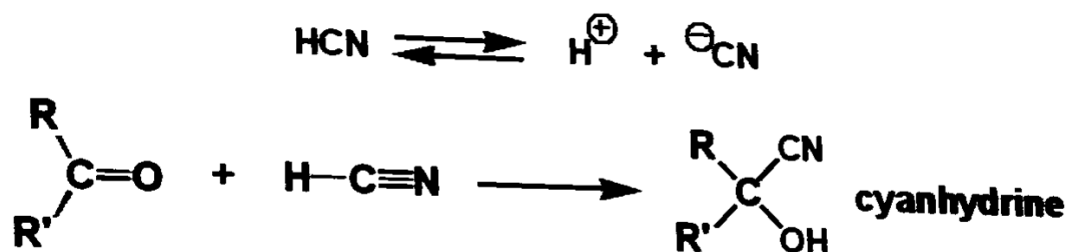
Déplacement de l'équilibre vers la droite pour favoriser la **formation d'acétal** en piégeant l'eau qui se forme avec l'utilisation de desséchant ou distillation de l'eau formée.

On fait disparaître un des produits.

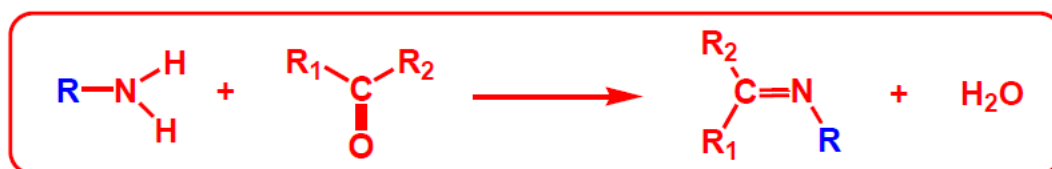
D. Addition de thiol :

Le **thioacétal** est **plus stable** que les **acétals** car l'électronégativité du soufre est inférieure à celle de l'oxygène.

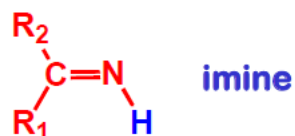
On appelle cela des **groupements protecteurs** : ils permettent de conserver la fonction cétone pour faire ensuite une réaction sur l'autre partie de la molécule.

E. Addition d'acide cyanhydrique :

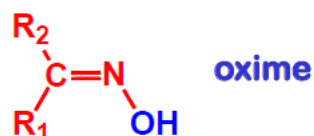
Même résultat avec du cyanure de potassium et de l'eau.

F. Addition de nucléophile azoté :

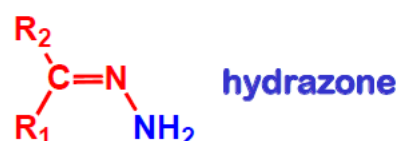
R = H : NH₃
ammoniac



R = OH : NH₂OH
hydroxylamine



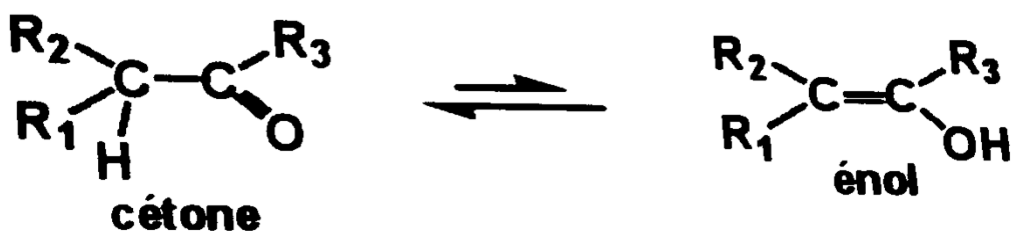
R = NH₂ : NH₂NH₂
hydrazine



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

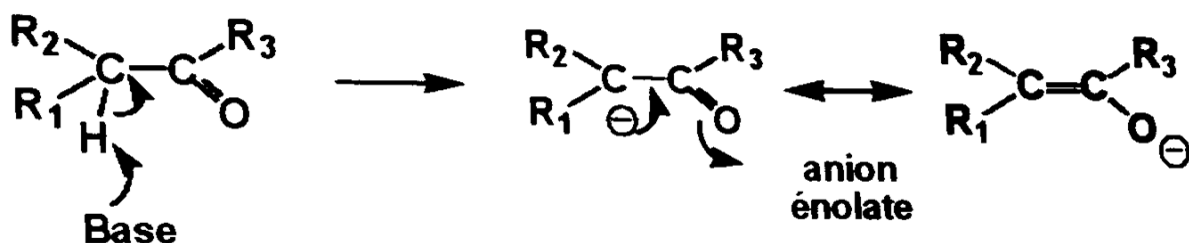
A. Equilibre céto-énolique :



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

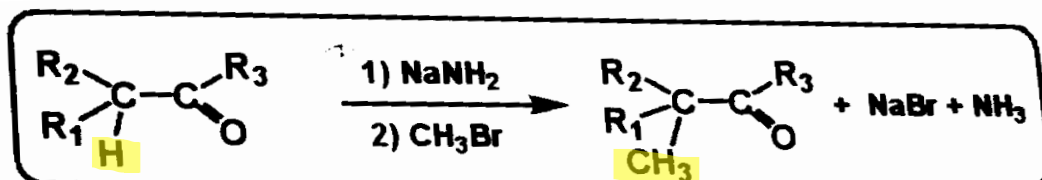
Equilibre céto-énolique ou tautomérie céto-énolique : Largement déplacée dans le sens de formation de la cétone/énol.

Tautomérie = déplacement d'électron et d'hydrogène.



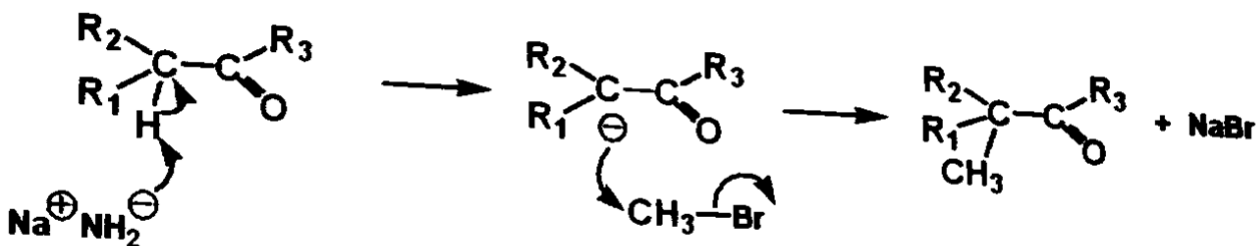
Enol et énolate ont des propriétés nucléophiles.

B. Réaction d'alkylation :



Cétone éolisable + base forte NaNH_2 puis CH_3Br = molécule alkylée avec l'ajout du groupement **CH3**

Mécanisme :

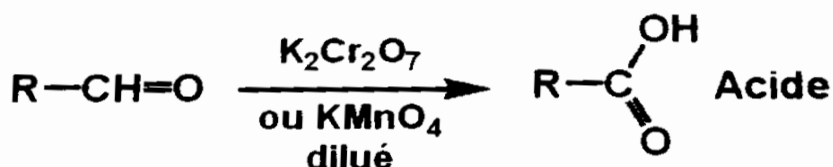


III. REACTION D'OXYDATION ET DE REDUCTION

A. Oxydation

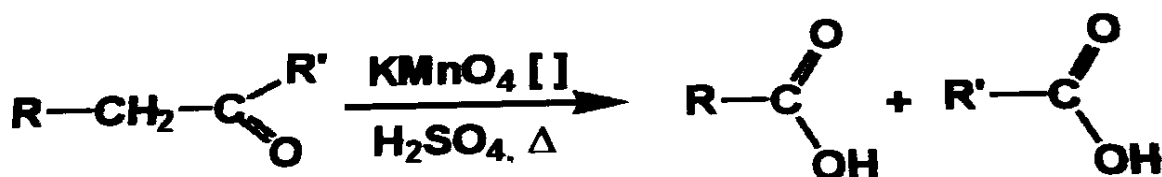
Aldéhyde : oxydation très **facile**, donc on utilise des **oxydants légers** : oxyde d'argent AgO, l'acide nitrique HNO₃, et l'oxygène de l'air (ce qui est un problème pour les chimistes).

On obtient **toujours** un **acide carboxylique**.



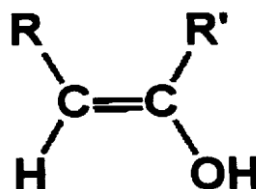
Cétone : oxydation très **difficile** car plus stable.

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



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

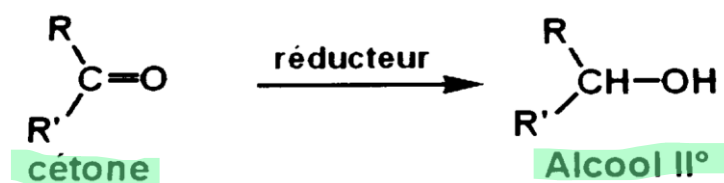
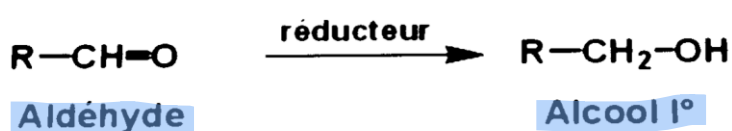
Mécanisme : Coupure oxydante de l'énol :



B. Réduction en alcool :

Réactifs de réduction :

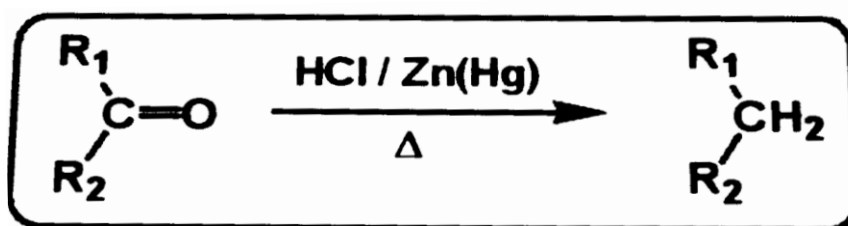
- H₂ + Ni (ou Pt)
- 1) AlLiH₄, 2) H₂O



C. Réduction en alcane :

Réaction de Clemmensen :

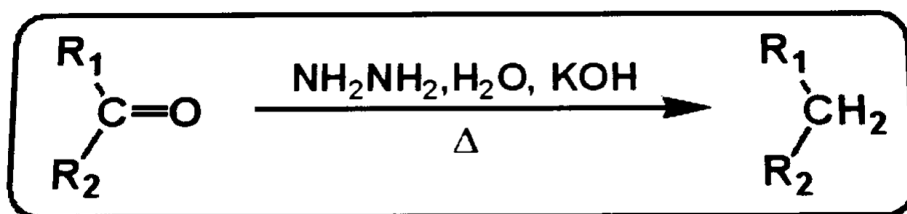
Zn/Hg → Amalgame de Zn.



Cétone + ACIDE = Alcane

Réaction de Wolf-Kischner :

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



Cétone + BASIQUE = Alcane

Ces deux réactions sont des méthodes **complémentaires** :

Chez Clemmensen, on est en milieu **acide** alors que chez Wolf-Kischner, on est en milieu **basique**.