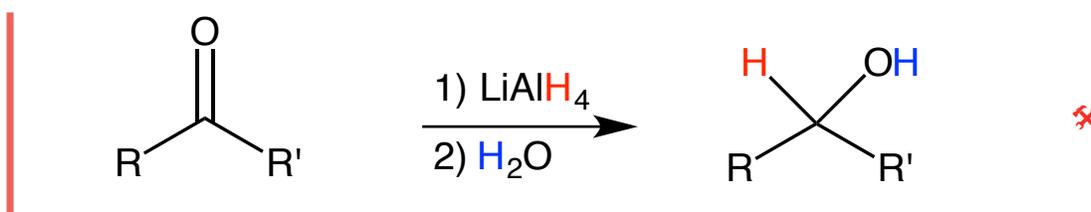
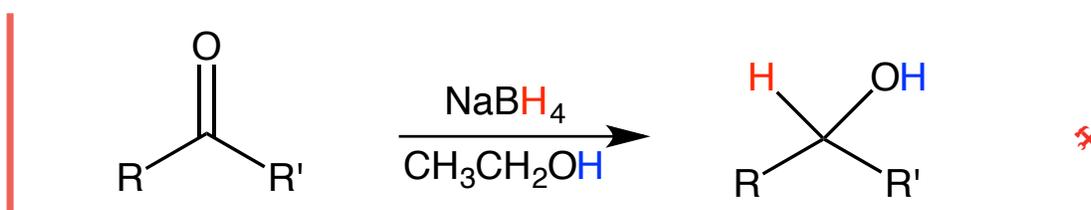
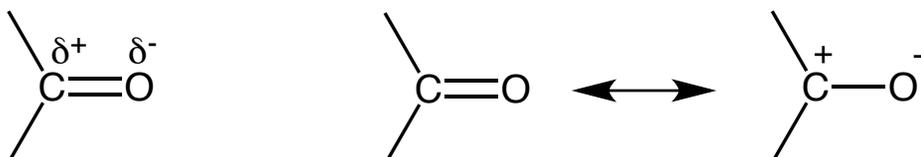


RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

1. Réduction du groupement carbonyle

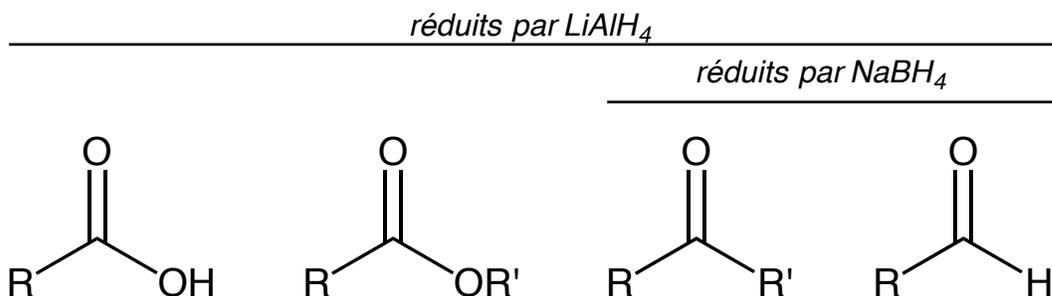
Caractère polaire de la fonction carbonyle :

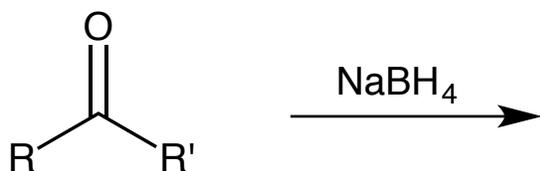
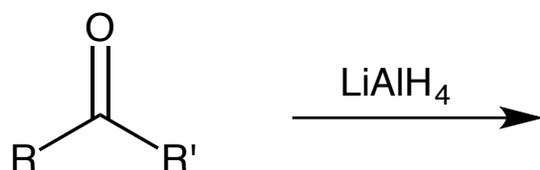


(étape 2) = étape de parachèvement

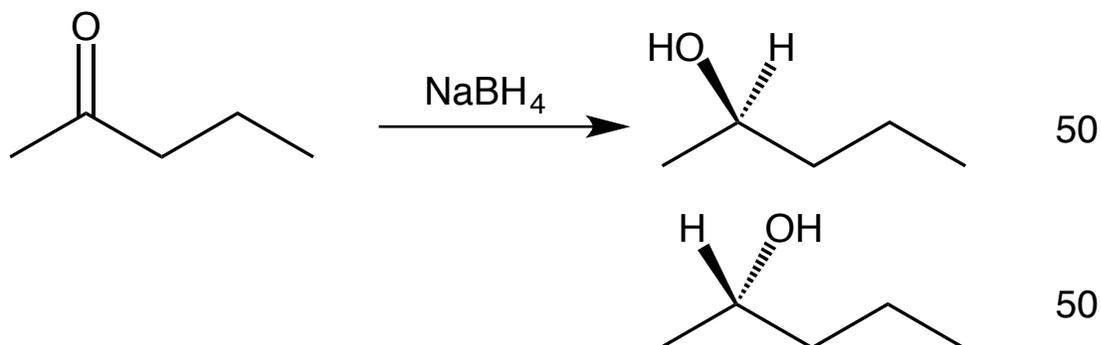
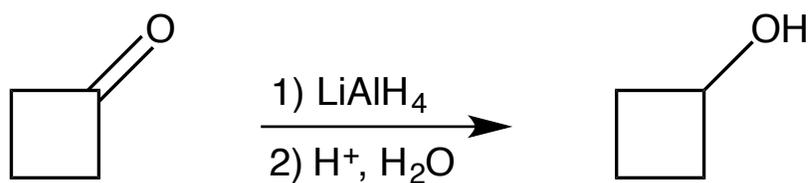
R ou R' peuvent être = H (aldéhydes)

Ces réactions sont très utiles en synthèse. Ce sont des méthodes de préparation courantes dans un laboratoire de chimie organique. Elles seront dans la suite du cours représentées par le pictogramme ✖.



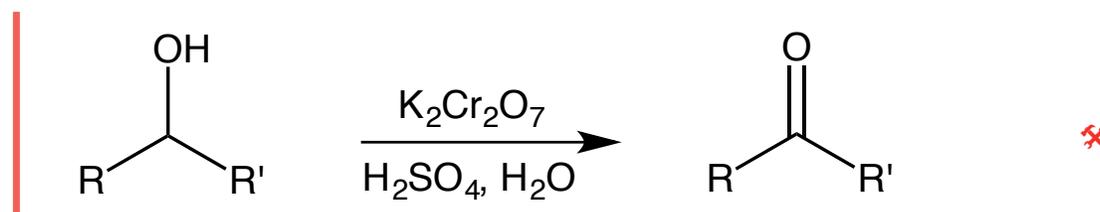
Mécanisme de la réduction avec NaBH_4 Mécanisme de la réduction avec LiAlH_4 

Exemples

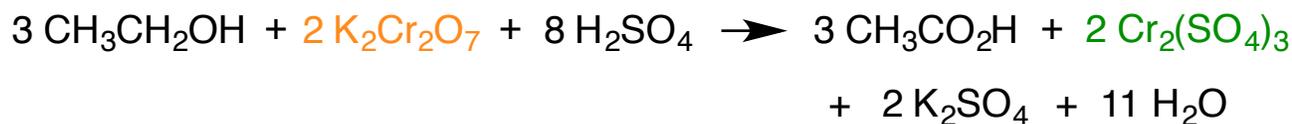
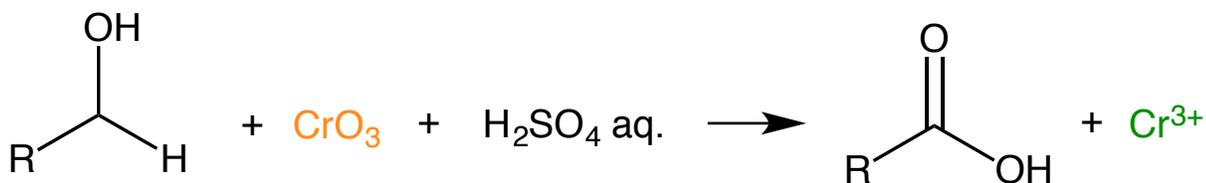
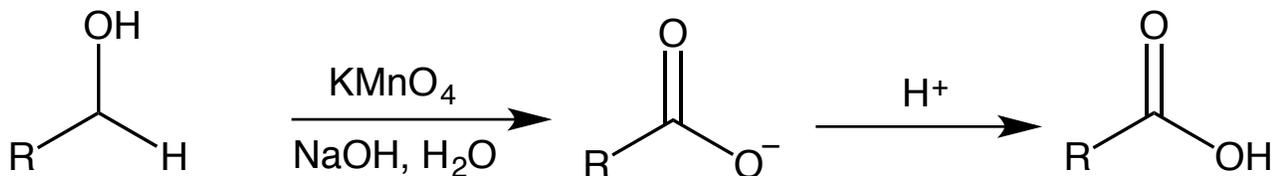
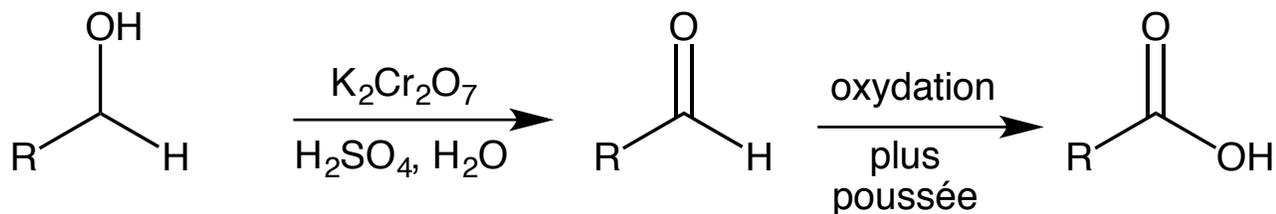


RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

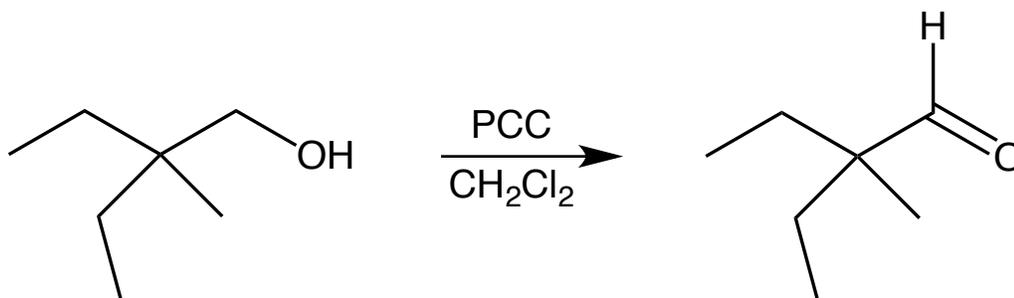
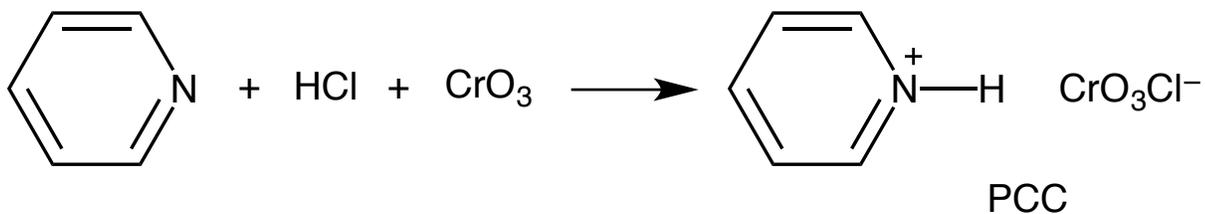
2. Oxydation des alcools



Problème avec les alcools primaires :

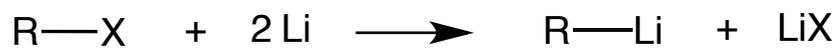
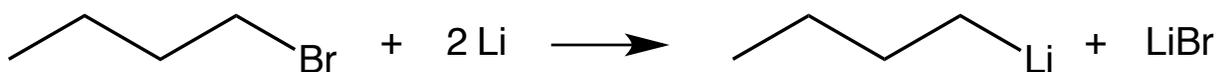


Solution : oxydant en l'absence d'eau



3. Addition des réactifs organométalliques

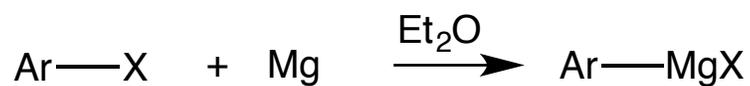
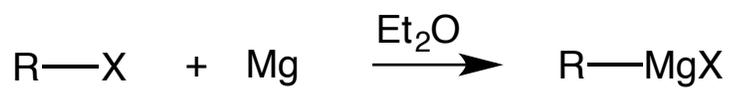
Réactifs organolithiens



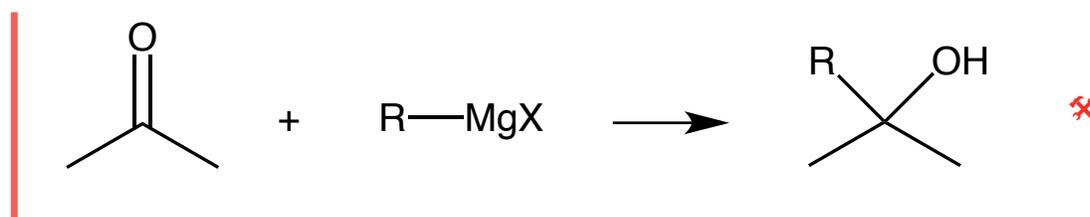
Solvants généralement utilisés :



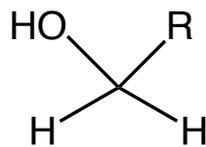
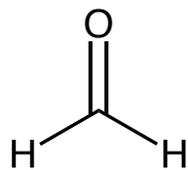
Réactifs organomagnésiens (réactifs de Grignard)



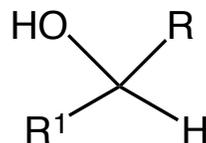
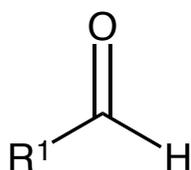
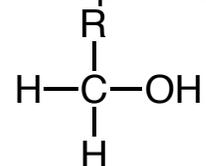
Victor Grignard, Prix Nobel 1912



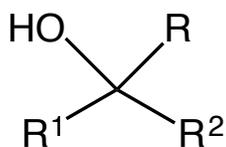
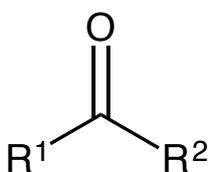
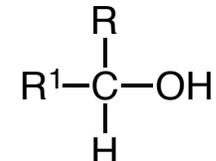
Mécanisme



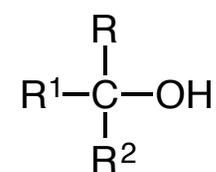
alcool primaire



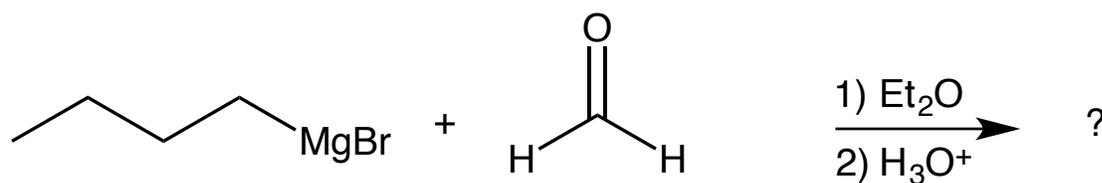
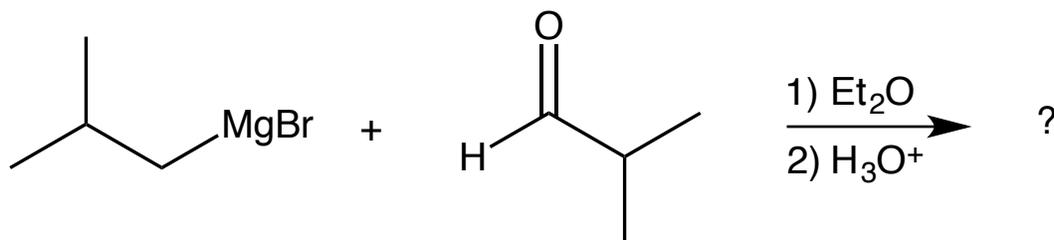
alcool secondaire



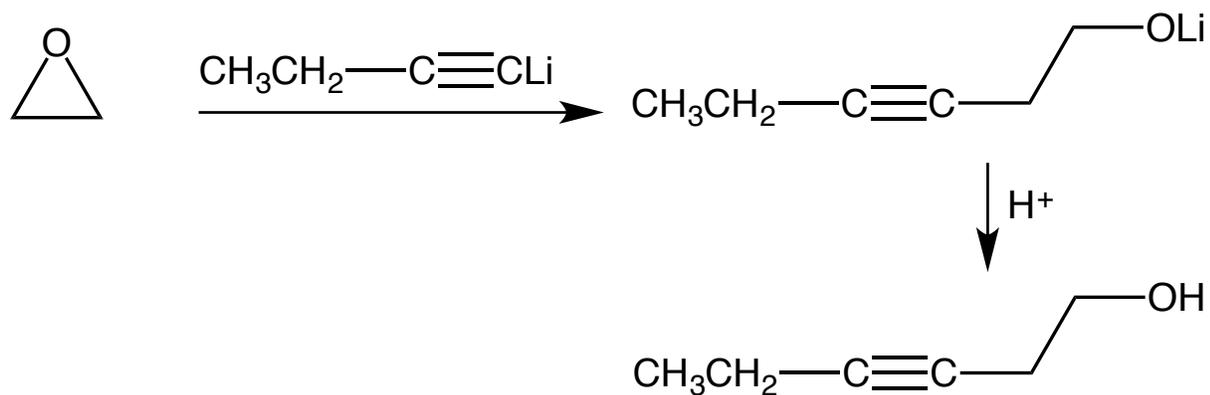
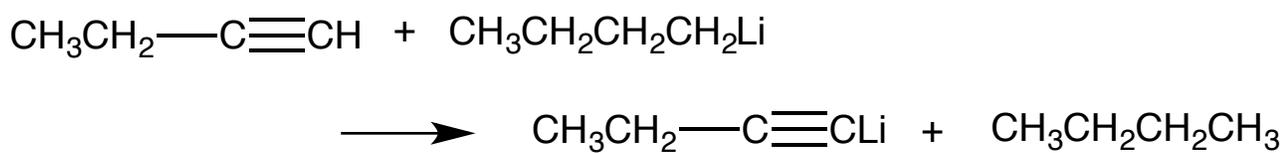
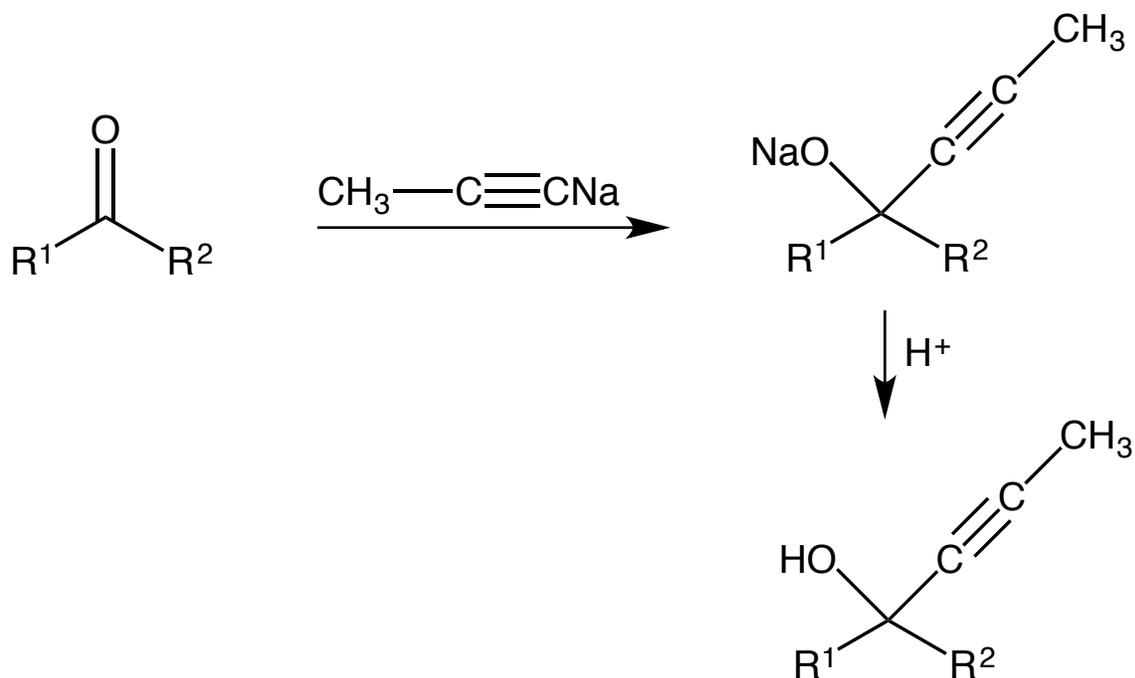
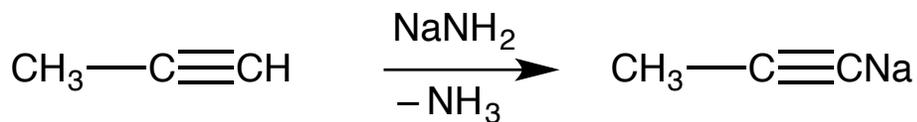
alcool tertiaire



Exercices



Alcynures



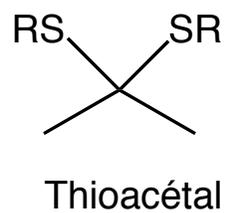
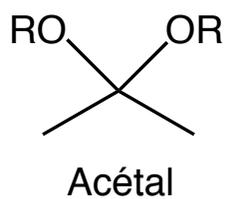
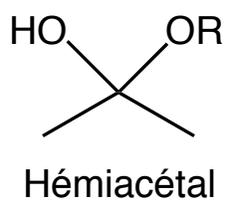
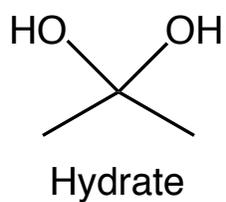
REACTIVITE DU GROUPEMENT CARBONYLE (SUITE)

4. Hydrates

5. Hémiacétals

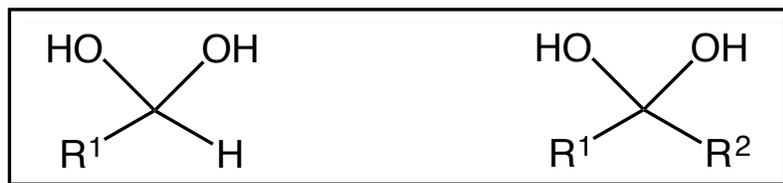
6. Acétals

7. Thioacétals



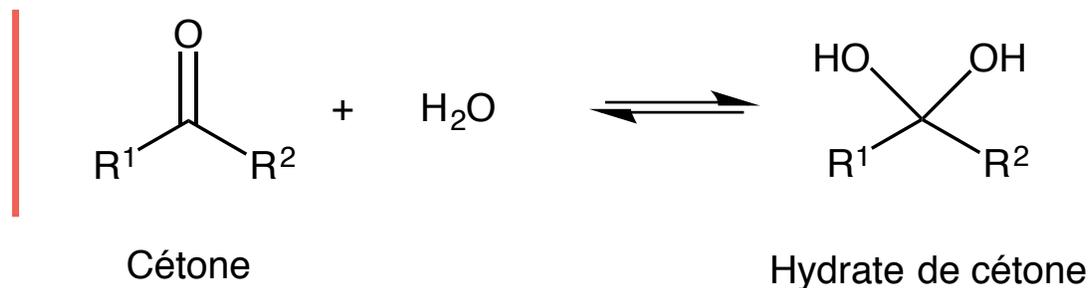
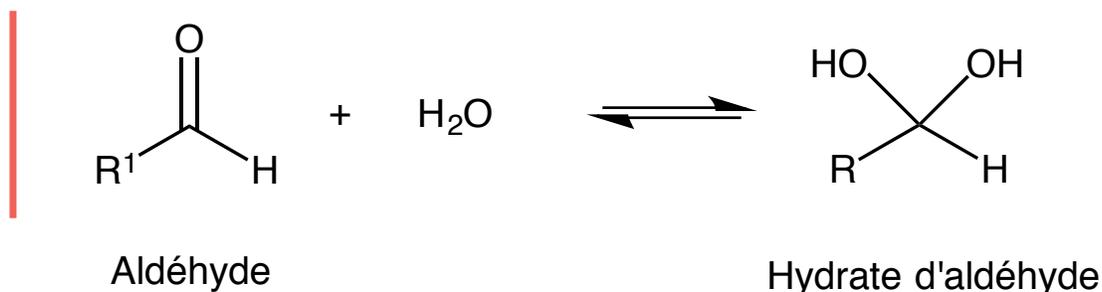
RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

4. Hydrates



Hydrate dérivé d'un aldéhyde

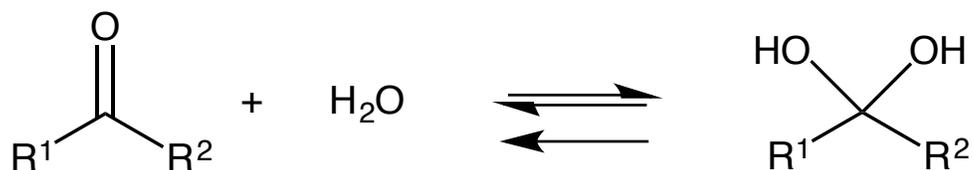
Hydrate dérivé d'une cétone



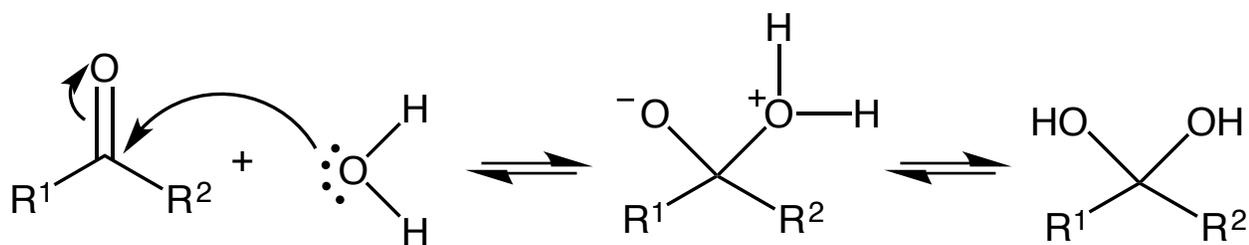
- ou "hydrate"
- ou diol "géméné"
- ou diol "gem"

Caractéristiques

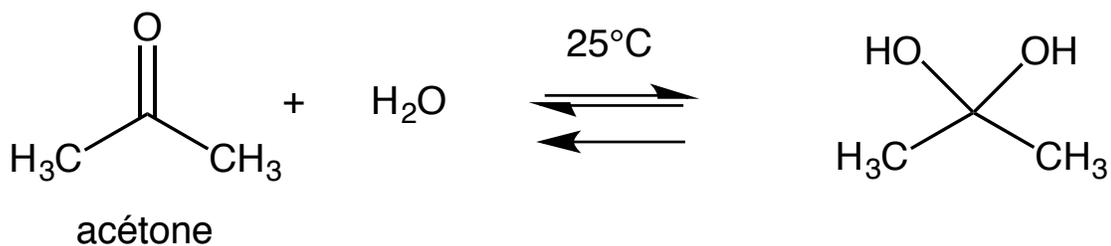
- L'équilibre n'est généralement pas favorisé (équilibre généralement déplacé vers la gauche en faveur du composé carbonylé).
- Conséquence : les hydrates ne sont généralement pas isolables (instables).

Généralement

- L'équilibre est généralement complètement déplacé vers la gauche !

Mécanisme

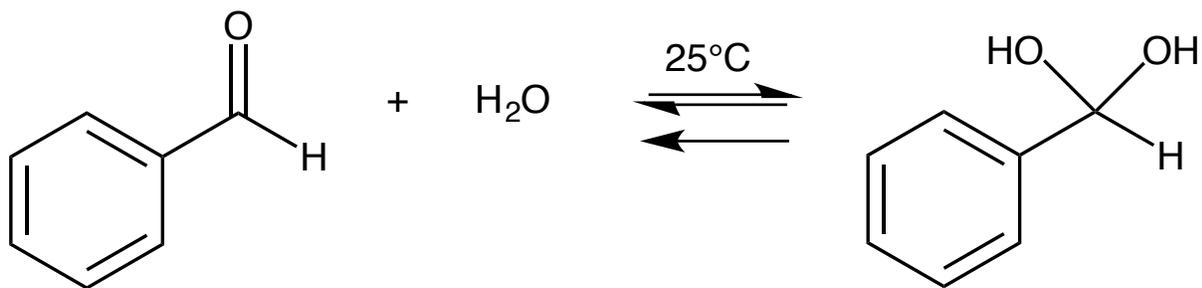
(R¹ et/ou R² peuvent être un/des H)

Exemples

100 %

% relatifs

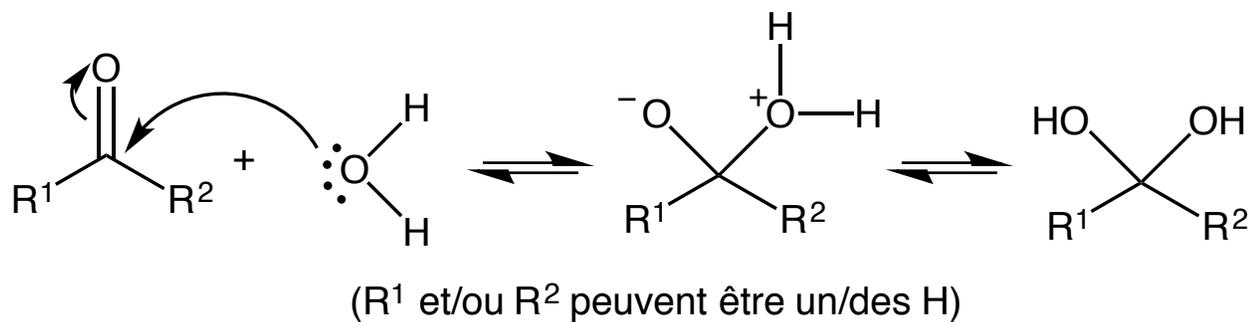
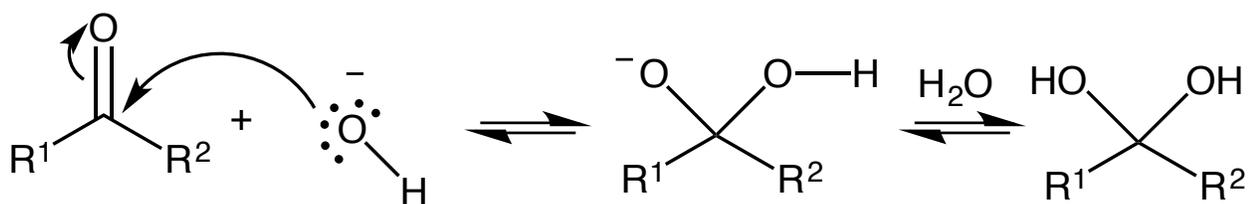
0 %



100 %

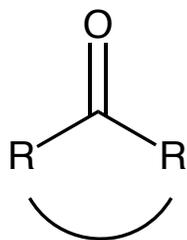
% relatifs

0 %

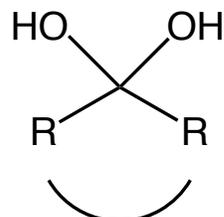
Mécanisme généralMécanisme en catalyse acideMécanisme en catalyse basique

Exceptions

- Facteur stérique

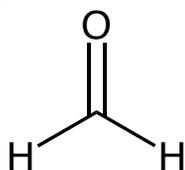


120°
(C sp^2)



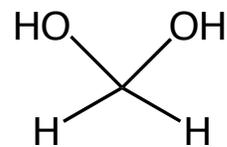
109,5°
(C sp^3)

Influence de l'équilibre en fonction de la taille des substituants R

Exemples

formaldéhyde

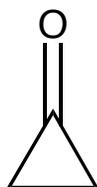
0,01 %



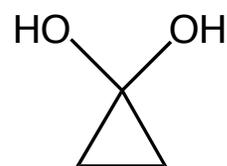
"Formol"

99,99 %

% relatifs

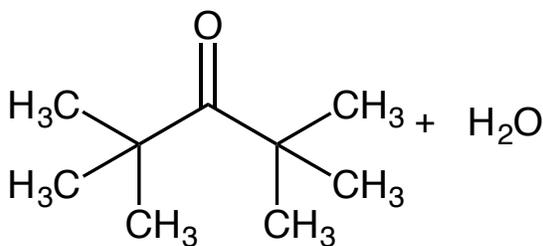


0 %

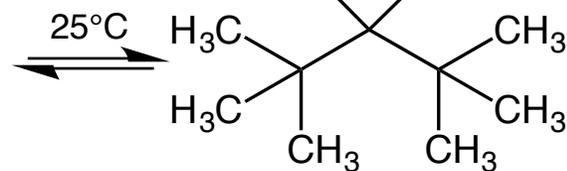


100 %

% relatifs

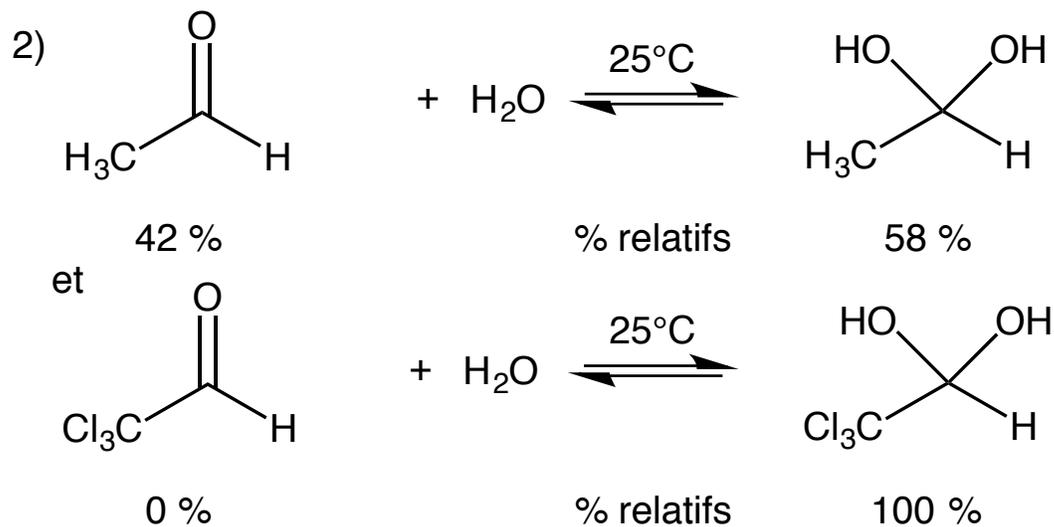
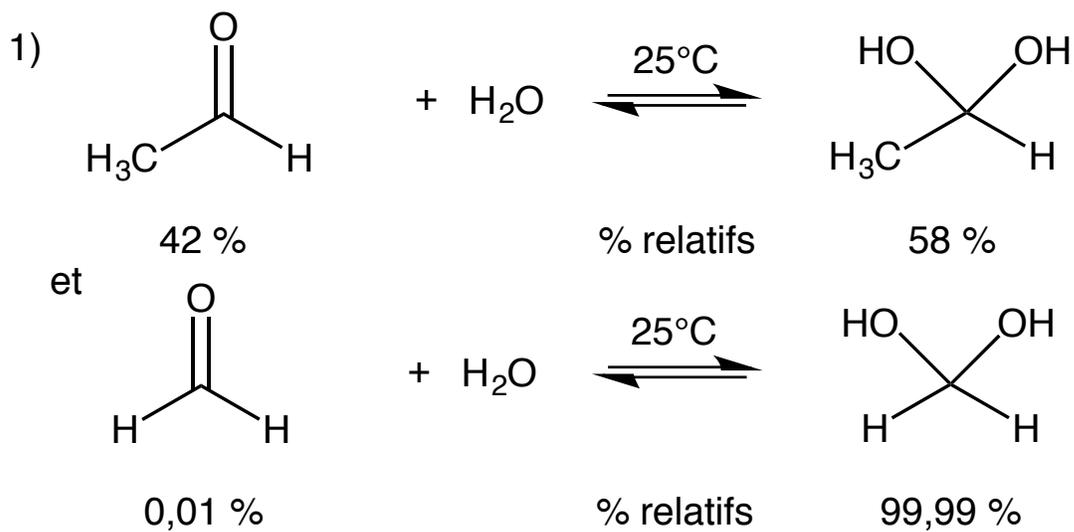
À comparer avec :

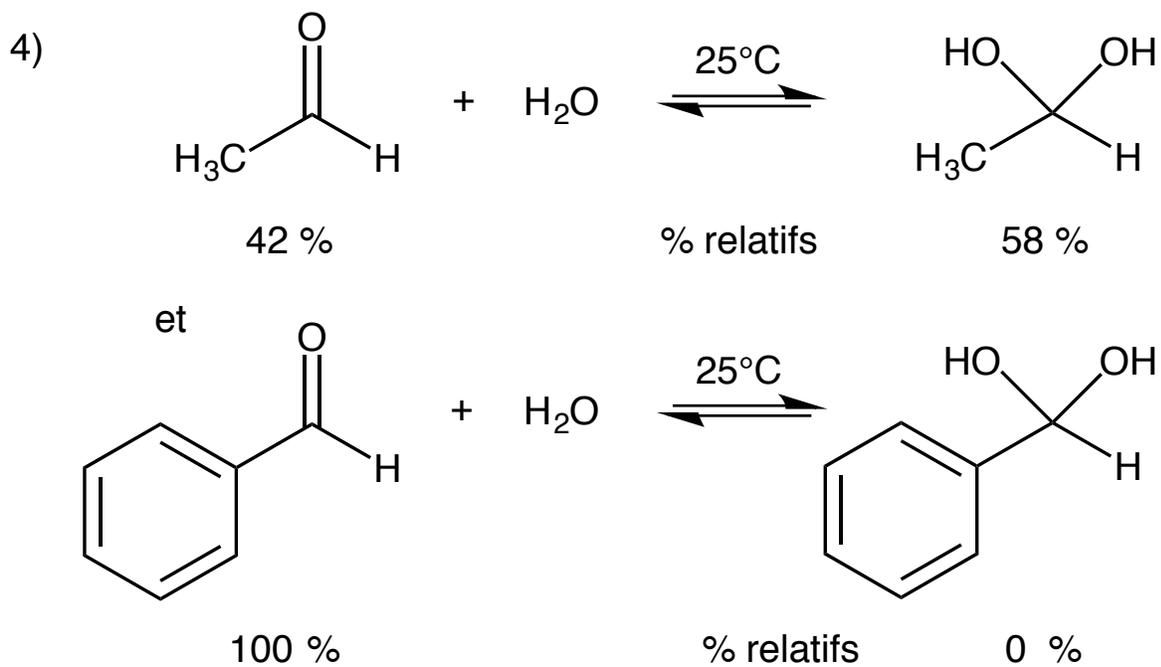
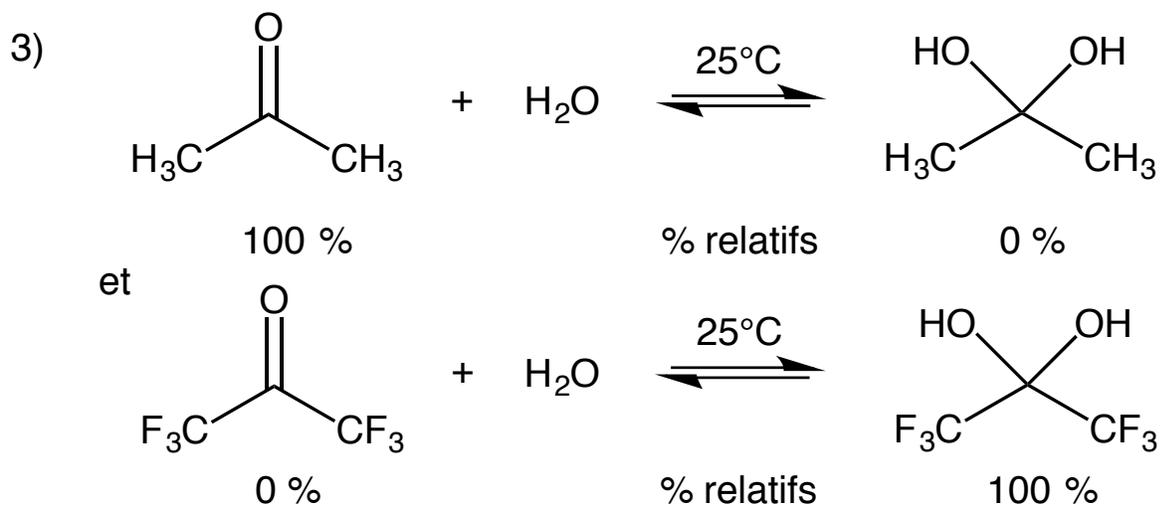
100 %



% relatifs

0 %

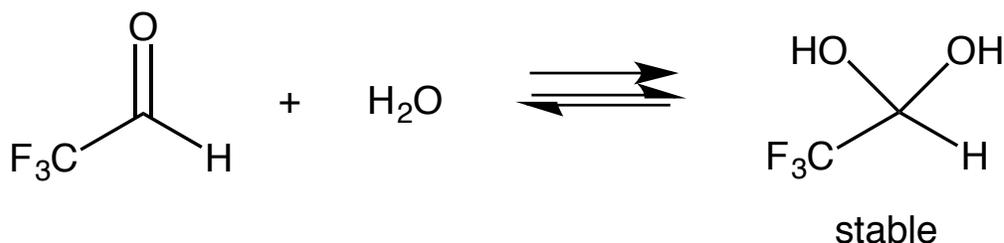
Comparer les exemples suivants



- Les hydrates ne sont généralement pas isolables de la solution aqueuse dans laquelle ils se forment.
- L'évaporation de l'eau conduit la plupart du temps au composé carbonyle de départ.

Exceptions

Dans certains cas, un hydrate peut être stable et isolable quand des groupes fortement électroattracteurs sont fixés au groupement carbonyle.



Problèmes : 16.7, 16.8 (dans Solomons)

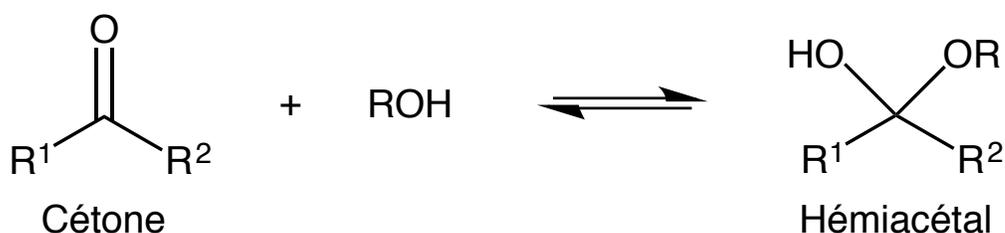
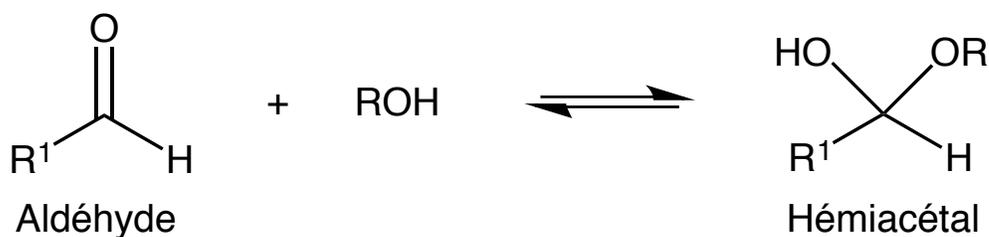
RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

5. Hémiacétals



Hémiacétal dérivé d'un aldéhyde

Hémiacétal dérivé d'une cétone

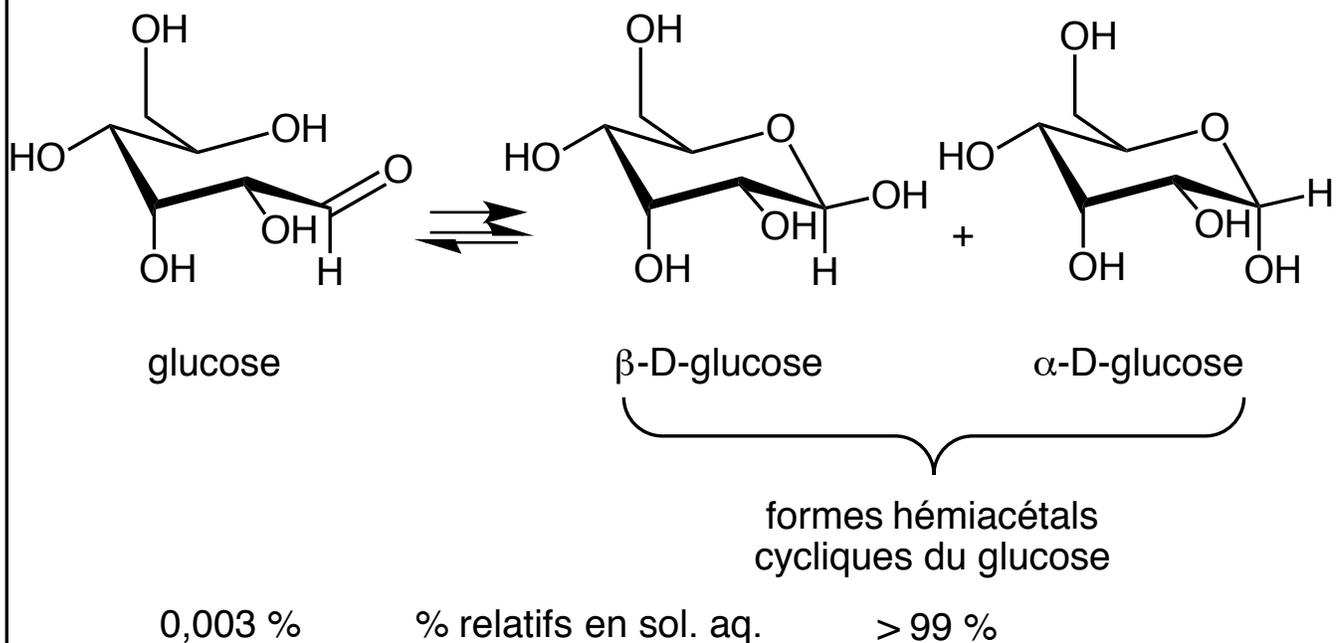
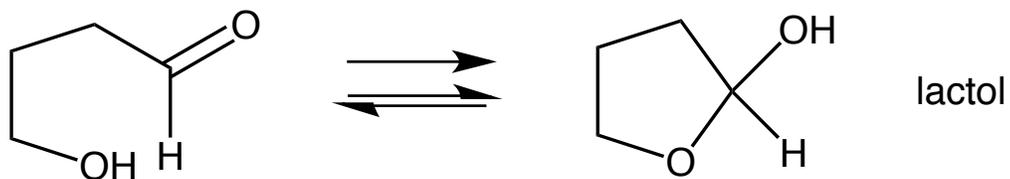


Caractéristiques

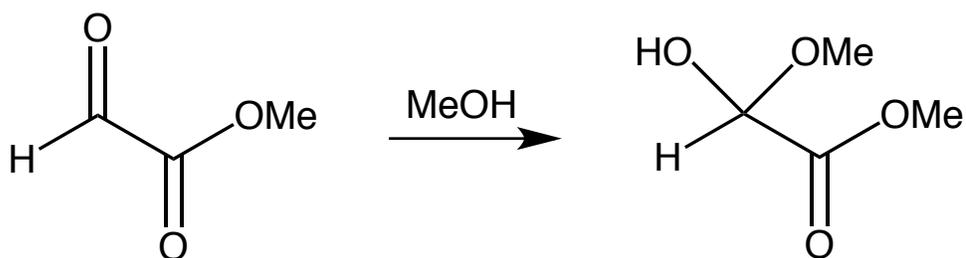
- Les hémiacétals peuvent être formés en milieu basique ou acide.
- En solution, le composé carbonylé et l'hémiacétal sont en équilibre.
- Conséquence : les hémiacétals ne sont généralement pas isolables (instables).

Exceptions

- Lorsque la fonction aldéhyde et la fonction alcool sont dans la même molécule, l'équilibre est déplacé vers la droite.
Un hémiacétal "cyclique" peut alors être isolé (ces cas sont courants dans la nature).

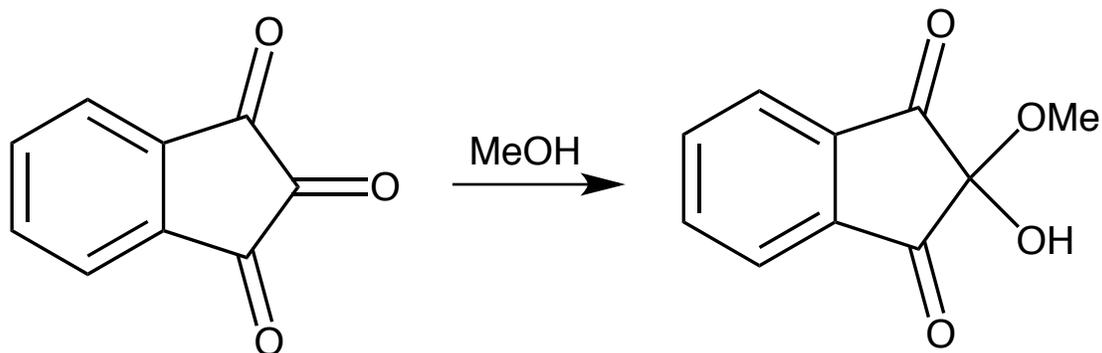


- Formation quantitative d'hémiacétals au départ de composés carbonylés pauvres en électrons



aldéhyde-ester

quantitatif



ninhydrine

quantitatif

⇒ hémiacétals stables et isolables dans le cas de composés carbonylés appauvris en électrons et donc plus réactifs

Mécanisme de formation de l'hémiacétal en milieu basiqueMécanisme de formation de l'hémiacétal en milieu acide