




**UE1 – CHIMIE
PARIS XIII**

FICHE N°9 : FONCTIONS DIVALENTES

1. Qu'est-ce qu'un dérivé carbonyle ?.....	1
2. Réactivité.....	1
2.1. Addition nucléophile suivie d'une élimination	1
2.2. Additions nucléophiles	2
2.3. Réduction des carbonyles.....	3
2.4. Oxydation des carbonyles	3
2.5. Réactivité en α du carbonyle	4

La fiche qui suit correspond au cours de l'année dernière. Elle est donc sujette à modification si le cours du professeur change.
Mais cela vous permet de commencer à travailler la chimie organique.

LÉGENDES UTILISEES POUR LES FICHES

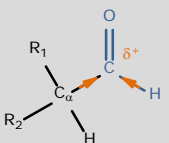
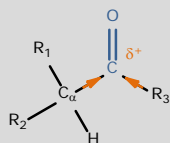


-  = vu 1 fois dans les annales depuis 2011
 = vu 2 fois dans les annales depuis 2011
 = vu 3 fois ou plus dans les annales depuis 2011

Particularité de votre faculté :




1. Qu'est-ce qu'un dérivé carbonyle ?

Les **dérivés carbonyles** sont soit des aldéhydes, soit des cétones.



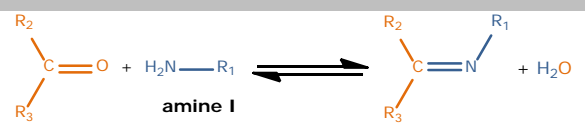

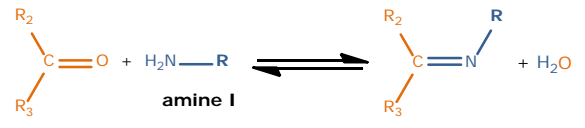
		Ces 2 fonctions portent un groupe carbonyle c'est-à-dire une double liaison C=O fortement polarisée et donc un carbone électrophile .
		Du fait de ses 2 groupements électro-donneurs (contre 1 pour l'aldéhyde), la cétone est moins électrophile que l'aldéhyde .
		NB. Il est possible que ces groupements soient électro-attracteurs : dans ce cas, cela augmente l'électrophile du composé.
		Le carbone de la double liaison C=O, hybridé sp ² , est (triangulaire) plan : peut donc être attaqué de façon équiprobable sur les 2 faces.
		Le carbone à côté de la fonction (aldéhyde ou cétone) est nommé carbone en α de la fonction : C_α .
Aldéhyde 	Cétone 	« C=O » exerce un effet -I sur le reste de la molécule : Les hydrogènes sur les C_α sont donc acides (pK _a = 20) ou labiles .

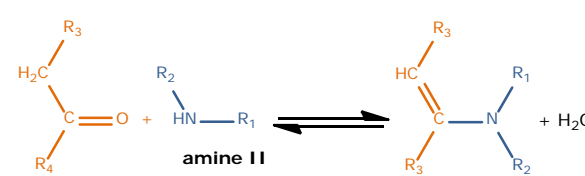
Quelles sont les réactions envisageables pour un dérivé carbonyle ? Il y a 4 réactifs possibles :

- **Un nucléophile Nu⁻**. Il attaque un électrophile c'est-à-dire le carbone du groupe carbonyle : C'est une réaction d'**addition nucléophile (AN)**. 
- NB. Cette réaction est non stéréospécifique** car le nucléophile attaque un carbone électrophile **PLAN** : il a 50% de chances d'attaquer de chaque côté.
- **Un proton H⁺**. Il est capté par un des 2 doublets non liants de l'oxygène du groupe carbonyle, **site basique**.
- **Un réducteur**. Le site carbonyle est alors réduit pour obtenir un alcool : C'est une **réduction**.
- **Un oxydant UNIQUEMENT pour les aldéhydes**. L'aldéhyde est alors oxydé en acide carboxylique: C'est une **oxydation**.

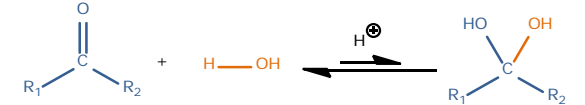
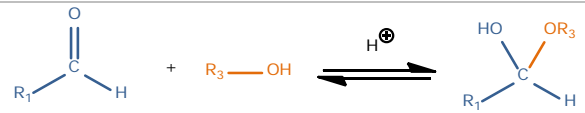
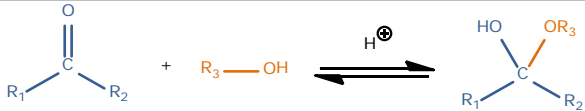
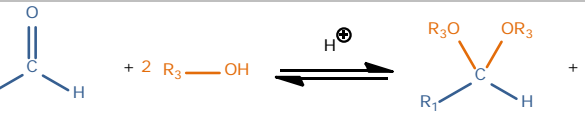
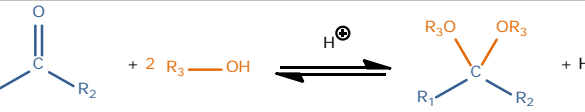
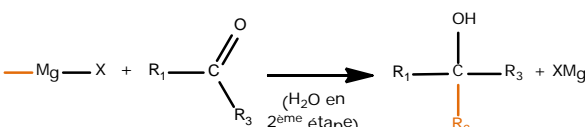
2. Réactivité




2.1. Addition nucléophile suivie d'une élimination

Nom de la réaction	Réactif	Type de réaction	Bilan	Produit	Remarques
Synthèse d'imines 	Amine primaire	Addition nucléophile suivie d'une élimination 		Imine	⇒ UNIQUEMENT pour amines primaires : R ₁ -NH ₂ ⇒ Si l'imine est aromatique, on parle de base de Schiff 
	NH ₂ -OH ⇌ R=OH (Hydroxylamine)	Addition nucléophile suivie d'une élimination		Oxime	
	NH ₂ -NH ₂ ⇌ R=NH ₂ (Hydrazine)			(Hydrazone)	
	Semicarbazide ⇌ R=NH-CO-NH ₂			Semicarbazone	Uniquement avec aldéhydes


<p>Synthèse d'énamines</p> <p>📄</p>	<p>Amine secondaire</p> <p>NECESSITE d'avoir au moins un H sur le carbone en α de la fonction C=O</p>	<p>Addition nucléophile suivie d'une élimination</p>		<p>Enamine</p>	<p>⇒ UNIQUEMENT pour amines secondaires : R₁-NH-R₂</p>
--	--	--	--	----------------	---

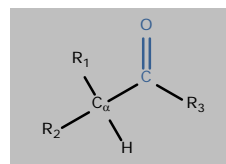
2.2. Additions nucléophiles


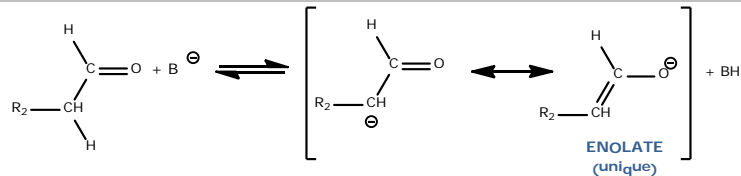
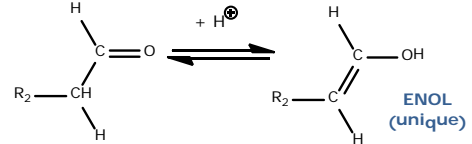

Nom de la réaction	Réactif	Type	Bilan	Produits	Remarques
<p>Hydratation</p>	<p>H₂O</p>	<p>Addition électrophile</p>		<p>Gem diol</p>	<p>⇒ produit instable : réaction reforme immédiatement le carbonyle</p>
<p>HémiAcétalisation</p> <p>📄</p> <p>NB. Avec 1 équivalent d'alcool</p>	<p>(Aldéhyde)</p>	<p>Addition nucléophile</p>		<p>Hémiacétal</p> <p>📄</p>	<p>⇒ Réaction intramoléculaire possible (Epimérisation des sucres). 📄</p> <p>⇒ Catalyseur = H⁺ ou HO⁻</p> <p>⇒ réversible en milieu acide</p>
<p>HémiCétalisation</p> <p>NB. Avec 1 équivalent d'alcool</p>	<p>(Cétone)</p>	<p>Addition nucléophile</p>		<p>Hémicétal</p>	<p>⇒ Réaction intramoléculaire possible.</p> <p>⇒ Catalyseur = H⁺ ou HO⁻</p> <p>⇒ Réaction réversible (milieu acide)</p>
<p>Acétalisation</p> <p>📄📄</p> <p>NB. 2 équivalents d'alcool. 📄📄</p>	<p>(Aldéhyde)</p>	<p>Addition nucléophile</p>		<p>acétal</p>	<p>⇒ Catalyseur = H⁺ 📄</p> <p>⇒ Réaction réversible (milieu acide)</p>
<p>Cétalisation 📄📄</p> <p>NB. 2 équivalents d'alcool.</p>	<p>(Cétone)</p>	<p>Addition nucléophile</p>		<p>cétal</p>	<p>⇒ Réaction réversible (milieu acide)</p>
<p>Addition nucléophile d'organomagnésien</p>	<p>Méthanal (R₁=R₂=H)</p>	<p>Addition nucléophile</p> <p>📄📄</p>		<p>Alcool primaire</p>	<p>-</p>
	<p>Aldéhyde (R₂=H)</p> <p>📄📄📄</p>			<p>Alcool secondaire</p>	
	<p>cétone</p> <p>📄📄📄</p>			<p>Alcool tertiaire</p>	


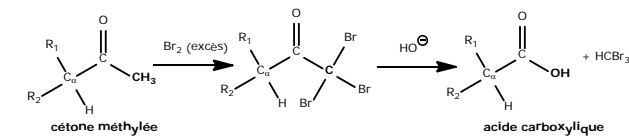




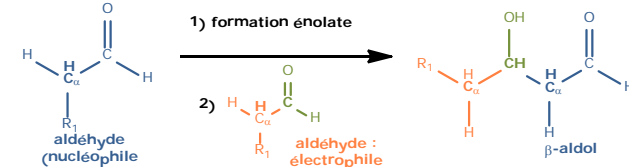


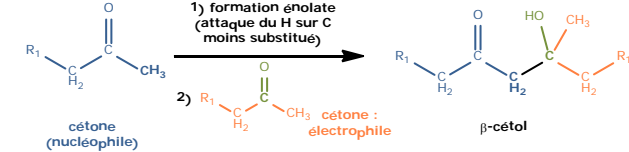

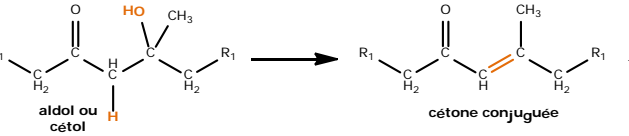
 NB. Attention les cétones ne PEUVENT PAS être oxydées 	K₂Cr₂O₇				⇒ Oxydant fort
	CrO₃/H₂SO₄ (Réactif de Jones)				⇒ Oxydant fort
	HNO₃				⇒ Oxydant fort
	Liquueur de Fehling  Cu ²⁺ complexés par des ions tartrates.				⇒ Obtention d'un précipité rouge brique (de formule Cu ₂ O)
	Liquueur de Benedict Cu ²⁺ complexés par des ions citrates.				⇒ Obtention d'un précipité rouge brique (de formule Cu ₂ O)
Réactif de Tollens Nitrate d'argent ammoniacal Ag(NH ₃) ₂ ⁺ + HO ⁻					⇒ Obtention d'un précipité d'argent appelé « miroir d'argent »

2.5. Réactivité en α du carbonyle

Le dérivé carbonylé de départ possède au moins un hydrogène sur son carbone en α. Dans ce cas, on parle de composé **énolisable** 



Nom de la réaction	Réactif	Type de réaction	Bilan	Produit	Remarques
Enolisation 	Aldéhyde en milieu basique	A/B		énolate	La base doit avoir un pK _a supérieur à 20 c'est-à-dire NaH , NaNH₂ ou tBuOK .
	Aldéhyde en milieu acide	A/B		Enol 	

	<p>Réaction haloforme des méthylcétone </p> <p>1) 3-Br₂ (en excès) 2) NaOH</p> <p>NB. POlyhalogénéation</p>		 <p>cétone méthylée</p> <p>acide carboxylique</p>	Acide carbo	<p>⇒ milieu basique</p> <p>⇒ UNIQUEMENT sur une cétone méthylée </p>
Condensation sur les carbonyles	<p>Aldolisation   </p> <p>2 aldéhydes En milieu basique</p> <p>1) aldéhyde+base = énolate 2) énolate + 2^{ème} aldéhyde</p>	<p>1) A/B</p> <p>2) addition nucléophile de l'énolate</p>	 <p>1) formation énolate</p> <p>2) aldéhyde : électrophile</p> <p>aldéhyde (nucléophile)</p> <p>β-aldol</p>	aldol	<p>⇒ milieu acide ou basique</p> <p>⇒ montrée en milieu basique dans votre cours</p>
	<p>Cétolisation  </p> <p>2 cétones En milieu basique</p>	<p>1) A/B</p> <p>2) addition nucléophile de l'énolate</p>	 <p>1) formation énolate (attaque du H sur C moins substitué)</p> <p>2) cétone : électrophile</p> <p>cétone (nucléophile)</p> <p>β-cétol</p>	Cétol 	<p>⇒ milieu basique : formation énolate</p>
	<p>Crotonisation suit la cétolisation</p>	<p>Sur aldol ou cétol</p>	<p>Elimination</p>	 <p>aldol ou cétol</p> <p>cétone conjuguée</p> <p>+ H₂O</p>	