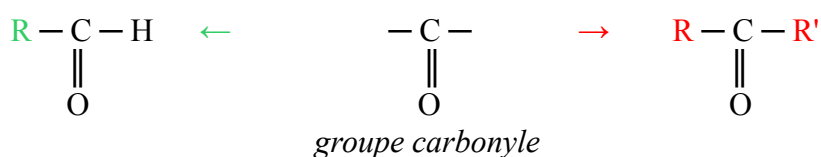


## Les aldéhydes et les cétones

Les fonctions aldéhydes et cétone ont le même groupe fonctionnel C = O, appelé groupe carbonyle, et ne diffèrent que par le nombre de groupes alkyles ou aryles qui l'entourent.



R, R' = alkyle ou aryle

Aldéhydes et cétones sont des composés carbonylés et présentent beaucoup d'analogies.

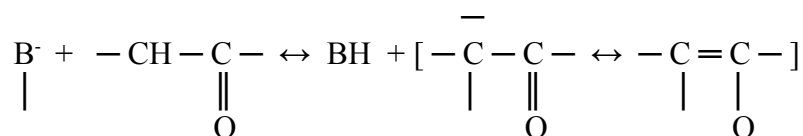
### I. Réactivité

Les éléments structuraux déterminant la réactivité des aldéhydes et des cétones sont:

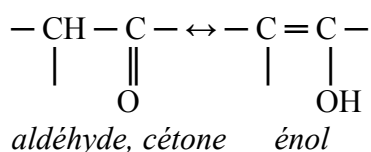
- l'existence d'une **liaison  $\pi$**  entre C et O
- la présence de **2 doublets libres** sur O
- la différence d'électronégativité entre C et O, entraînant la **polarisation** de la double liaison et un effet inductif-attractif sur les liaisons voisines

Les principales réactions des aldéhydes et des cétones ont presque toutes pour origine l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes:

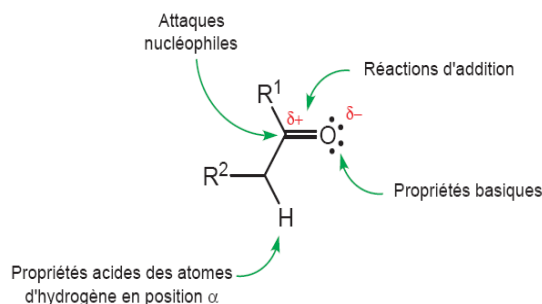
- **l'insaturation de la double liaison C = O** : elle entraîne des **réactions d'addition** qui débutent le plus souvent par l'attaque du fragment nucléophile sur le carbone insaturé et déficitaire, suivie de la fixation du fragment électrophile sur l'oxygène (ex: addition des organomagnésiens). Cependant, les doublets libres de l'oxygène lui confèrent une certaine **basicité**, et sa protonation a pour effet d'accroître le déficit électronique sur le carbone fonctionnel, en raison d'une résonance dans le cation formé. En milieu acide, les additions s'effectuent donc dans l'ordre inverse (le réactif nucléophile se fixe sur le carbone dans la seconde étape) et elles bénéficient d'une «catalyse acide» (ex: formation des hémiacétals).
- **La labilité des hydrogènes en  $\alpha$  du groupe carbonyle** (= portés par l'un des carbones voisins), due à l'effet inductif de l'oxygène mais aussi, et surtout, à la formation en milieu basique d'un ion énolate, stabilisé par résonance:



Il en résulte diverses possibilités de **substitution** de ces H labiles (alkylation, halogénéation...). Par ailleurs, les aldéhydes et les cétones, à la condition de posséder au moins un H en  $\alpha$  du carbonyle, donnent lieu à **l'équilibre céto-énolique** entre 2 formes tautomères :



L'établissement de cet équilibre est catalysé tout à la fois par un milieu basique et par un milieu acide ; son existence interfère souvent avec le déroulement des réactions.

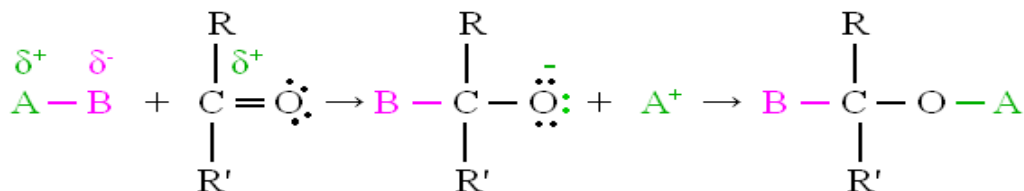


## II. Les additions nucléophiles en milieu basique

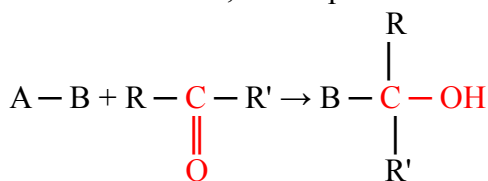
Le mécanisme d'addition le plus fréquent est celui d'une réaction nucléophile en 2 étapes ; il est en accord avec le caractère déficitaire (électrophile) du carbone dans le groupe carbonyle.

Le réactif qui s'additionne fournit, par sa rupture hétérolytique, un cation et un anion, et c'est ce dernier qui, dans une première étape, se lie au carbone, grâce au doublet qu'il apporte. Le doublet  $\pi$  de la liaison  $C=O$  reflue sur l'oxygène, qui porte de ce fait une charge négative.

Dans la seconde étape, le cation du réactif se lie sur lui.



Si A est un métal, le composé formé est un **alcoolate**, qui peut ensuite être hydrolysé.



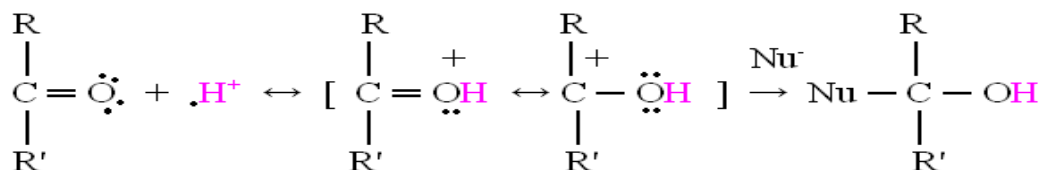
(ex: addition des hydrures ou des organométalliques)

Ces additions nucléophiles ont lieu en milieu basique.

D'autres additions sur le groupe carbonyle ont lieu en **milieu acide** et la basicité de l'oxygène y joue alors le rôle principal.

La première étape est en effet la protonation de l'oxygène, dans un équilibre acido-basique qui s'établit entre le composé carbonyle et son acide conjugué. La forme protonée est le siège d'une délocalisation électronique, et, dans l'une de ses formes limites le C est porteur d'une charge +.

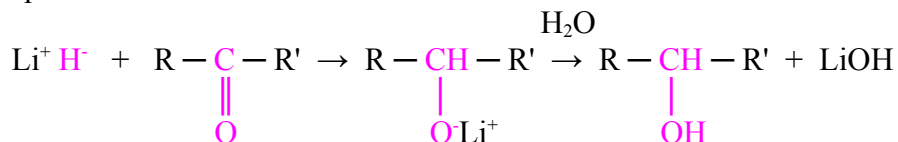
Dans l'hybride, le C est donc plus fortement déficitaire que dans la molécule neutre, et son attaque par un nucléophile, dans une seconde étape est ainsi facilitée.



ex : addition des alcools

## 1. Hydrures

Les hydrures métalliques tels que le LiH (hydrure de lithium), NaBH<sub>4</sub> (borohydrure de sodium) ou LiAlH<sub>4</sub> (aluminohydrure de lithium) sont des donneurs potentiels d'ions hydrures (l'hydrogène y possède le nombre d'oxydation -I). Ils réagissent très facilement avec les aldéhydes et les cétones, qu'ils transforment (réduisent), après hydrolyse de l'alcoolate d'abord formé, en alcools respectivement primaire et secondaire.



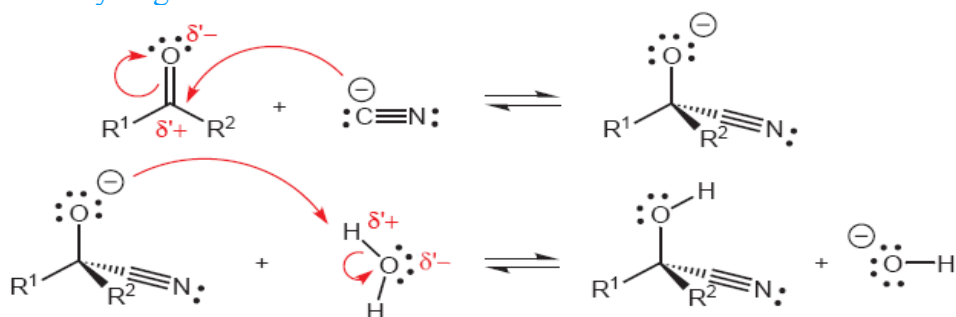
## 2. Organométalliques

Les organométalliques réagissent par la rupture de leur liaison carbone-métal, qui fournit un carbanion R<sup>-</sup>. Celui-ci constitue un réactif nucléophile qui peut se fixer sur le C fonctionnel d'un aldéhyde ou d'une cétone. Il se forme un alcoolate, dont l'hydrolyse ultérieure conduit à un alcool. Ex : les organomagnésiens (cf chapitre correspondant).

L'organométallique peut aussi être un organoalcalin (RNa, RLi).

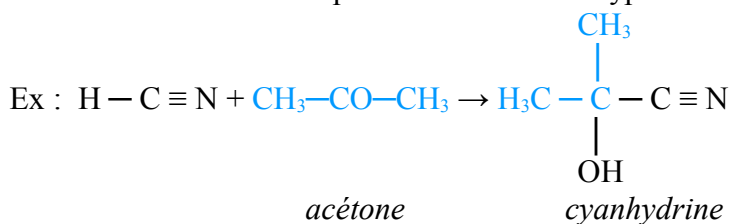
Les aldéhydes donnent des alcools secondaires (sauf H<sub>2</sub>C=O qui donne un alcool primaire) et les cétones donnent des alcools tertiaires.

## 3. Cyanure d'hydrogène

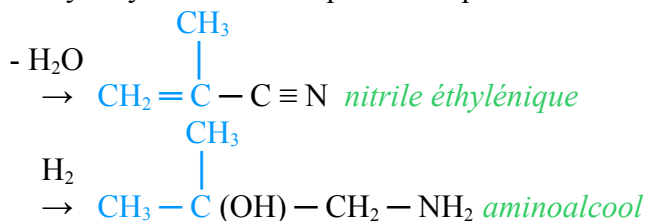


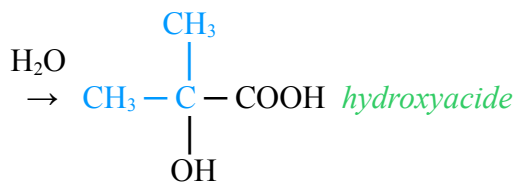
Le cyanure d'hydrogène (ou acide cyanhydrique) H-C≡N s'additionne sur le groupe carbonyle en donnant une **cyanhydrine**.

Les cyanhydrines possèdent 2 fonctions (alcool et nitrile) très réactives, et constituent un intermédiaire intéressant pour l'accès à divers types de composés.



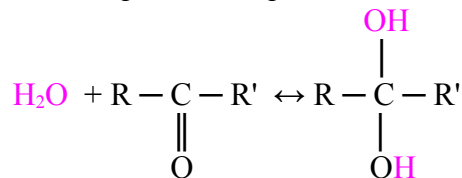
La cyanhydrine obtenue peut subir plusieurs réactions :



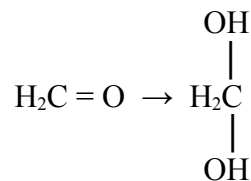


#### 4. Hydratation

L'eau peut s'additionner sur le groupe carbonyle, pour donner un **hydrate** d'aldéhyde ou de cétone, mais la réaction est inversible et, à l'équilibre, la quantité formée de cet hydrate est également très faible.

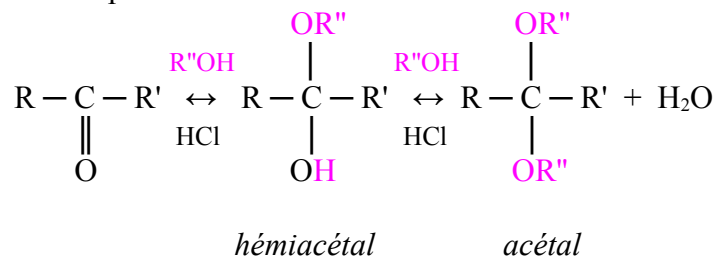


Il existe cependant 2 exceptions : le méthanal  $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$  et le chloral  $\text{Cl}_3\text{C} - \text{CH} = \text{O}$  forment des hydrates stables, par une réaction totale.

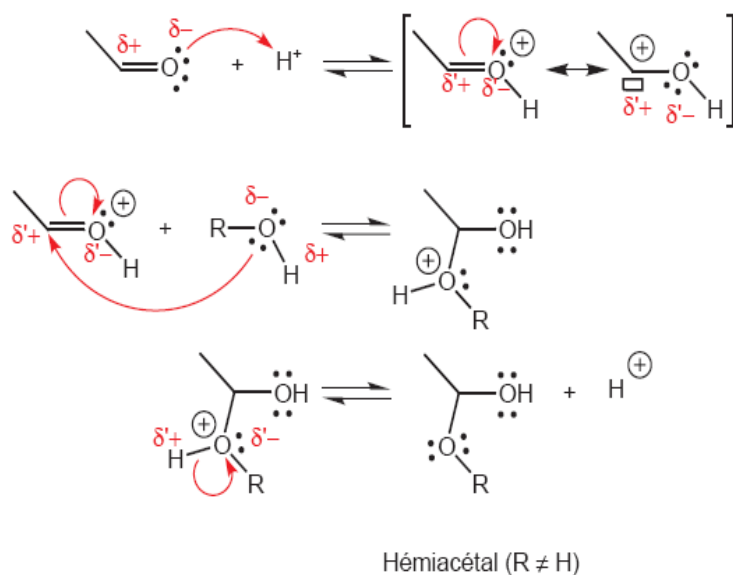


#### 5. Alcools – formation d'acétals

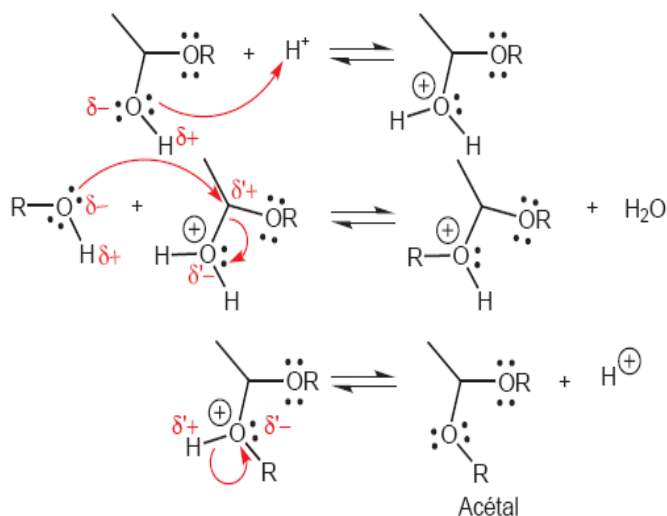
Par chauffage avec un alcool, en présence de HCl anhydre, les aldéhydes et les cétones se transforment en **hémiacétals** puis en **acétals**.



La réaction est inversible et les acétals s'hydrolysent facilement en aldéhyde ou cétone, et alcool.



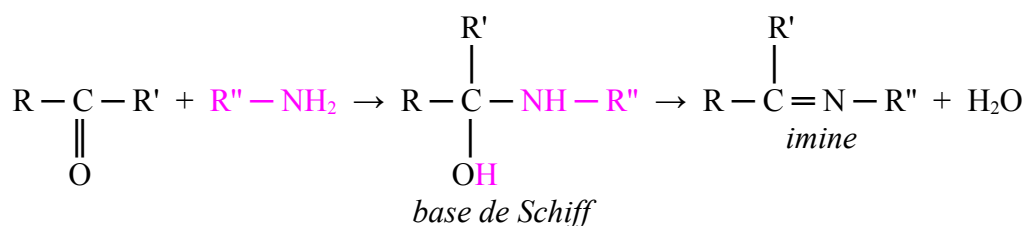
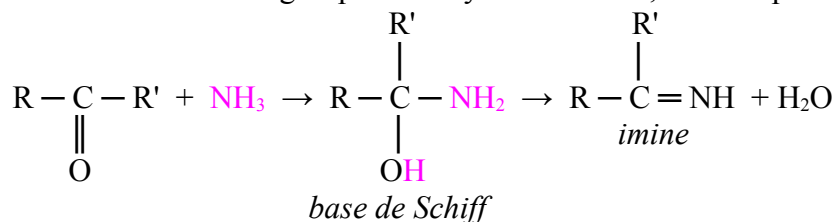
La première phase conduisant à l'hémiacétal est une simple addition de l'alcool; elle débute par la protonation du groupe carbonyle, suivie de l'attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone, auquel il se lie par l'un des doublets libres de son oxygène.



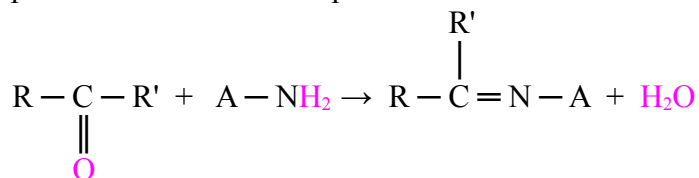
Dans la seconde phase, il se crée une fonction éther-oxyde entre les groupes OH de l'hémiacétal et de l'alcool, avec élimination d'une molécule d'eau.

## 6. Amines et réactifs azotés divers

Les amines primaires  $R - NH_2$  donnent avec les aldéhydes et les cétones des **imines**, à la suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant, dans un premier temps, à un amino-alcool.

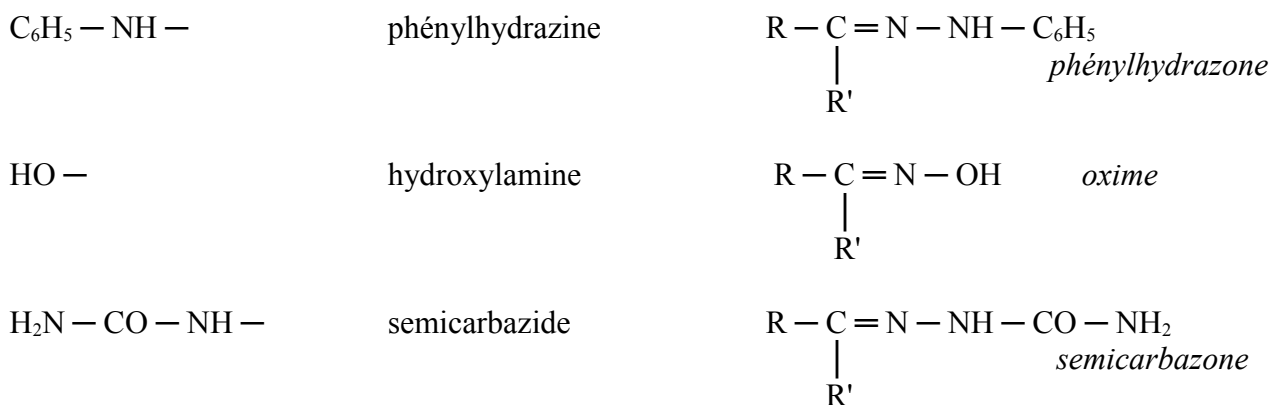


La même réaction est possible avec divers composés azotés de la forme  $A - NH_2$  selon le bilan :



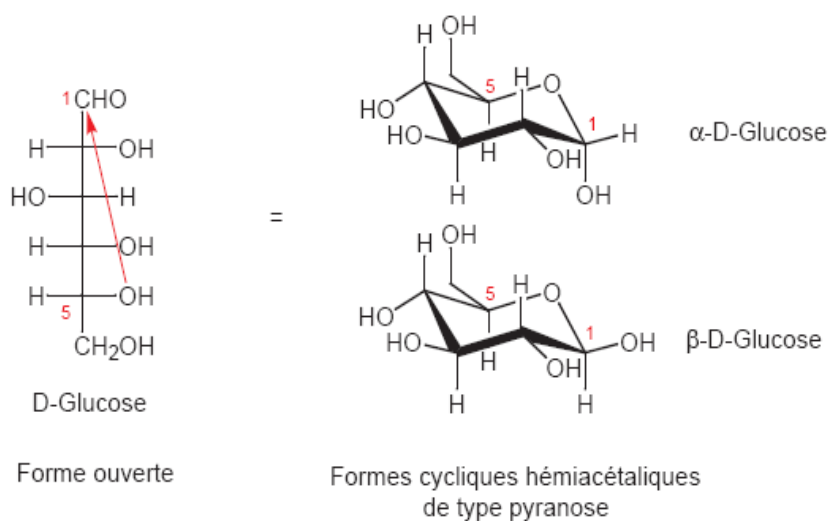
Exemples :

A	Réactif	Dérivé
$H_2N -$	hydrazine	$R - \underset{\text{imine}}{\underset{ }{C}} = N - NH_2$ <i>hydrazone</i>



Les oximes possèdent 2 isomères du type Z/E.

### III. Application de l'hémiacétalisation à la cyclisation des monosaccharides (glucose) – Formes anomères



Dans sa forme ouverte, le glucose possède 4 carbones asymétriques.

La cyclisation du glucose en forme hémiacétalique a pour effet de créer un centre asymétrique supplémentaire sur le carbone 1. Il y a donc 2 stéréoisomères, différant uniquement par la configuration de ce carbone. On les désigne par  $\alpha$  et  $\beta$  et on les appelle **formes anomères**.

Le  $\alpha(D)$  – glucose représente 36% des formes rencontrées.

Le  $\beta(D)$  – glucose est plus stable (tous les constituants sont en position équatoriale dans la conformation chaise) et représente 64% des formes rencontrées.

Les 2 glucopyranoses ont des pouvoirs rotatoires différents.

$\alpha(D)$  – glucose  $[\alpha] = + 112,2^\circ$

$\beta(D)$  – glucose  $[\beta] = + 18,7^\circ$

Lorsque l'on met en solution l'un ou l'autre de ces 2 anomères, on constate une évolution dans le temps du pouvoir rotatoire absolu de la solution qui, se stabilise après quelques heures à la valeur de  $+ 52,6^\circ$ .

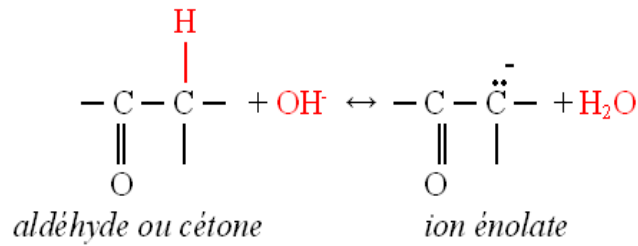
Ce phénomène, appelé mutarotation, résulte de l'existence de l'équilibre tautomère entre les formes cyclique et ouverte, par suite duquel les 2 anomères  $\alpha$  et  $\beta$  se trouvent, en définitive, en équilibre réciproque, par l'intermédiaire de la forme ouverte.

Cet équilibre ne s'établit qu'en solution, en présence d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  de l'eau, exerçant un rôle catalytique.

### IV. Réactions associées à la labilité de l'hydrogène en $\alpha$ du carbonyle

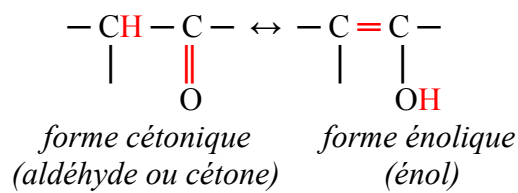
Les atomes d'hydrogène portés par un carbone «en  $\alpha$ » du carbonyle sont labiles. Ils peuvent être

arrachés par une base suffisamment forte, telles que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  :



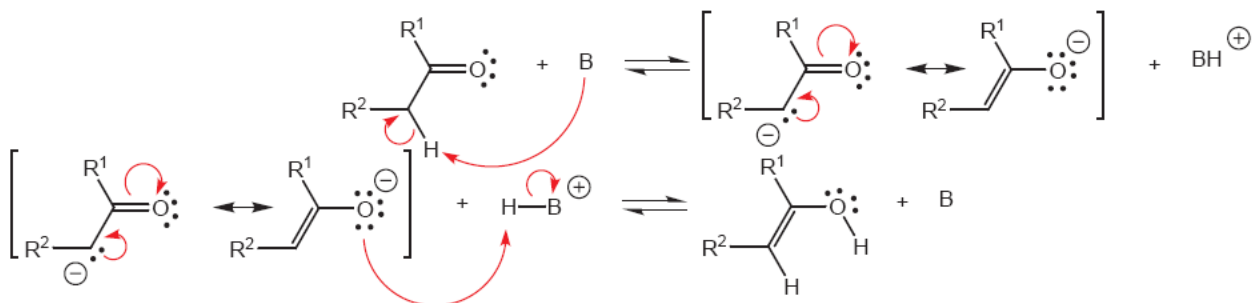
### 1. Equilibre cétone-énolique

Les aldéhydes et les cétones peuvent exister sous 2 formes **tautomères** en équilibre l'une avec l'autre : la forme **cétonique** et la forme **énolique**.

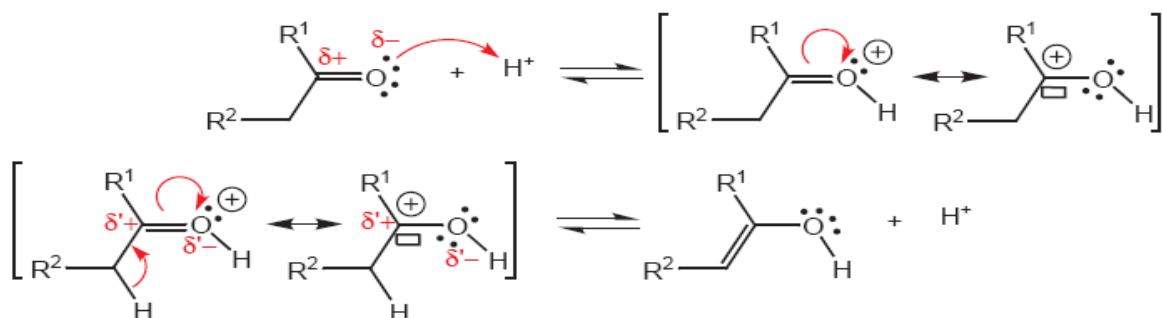


L'établissement de l'équilibre à partir de l'une des 2 formes, très lent en milieu neutre, est catalysé par les bases et les acides.

- **En milieu basique** : la transformation réciproque des 2 formes tautomères s'effectue par l'intermédiaire de l'ion énolate.

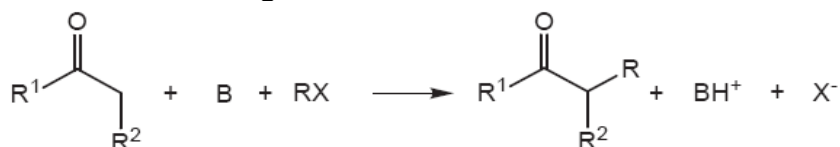


- **En milieu acide** :



### 2. Alkylation

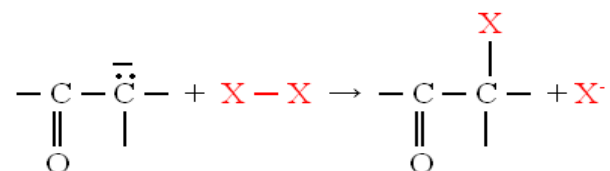
L'ion énolate formé en milieu basique est un nucléophile et peut donner des réactions de substitution avec les dérivés halogénés.



Si l'on considère le résultat par rapport au composé de départ, on a réalisé son **alkylation en  $\alpha$**  du carbonyle. Les hydrogènes portés par les autres carbones de la molécule ne sont pas labiles.

### 3. Halogénéation

L'ion énolate peut également réagir avec les halogènes  $X_2$  ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) pour donner un aldéhyde ou une cétone halogéné en  $\alpha$  du carbonyle.



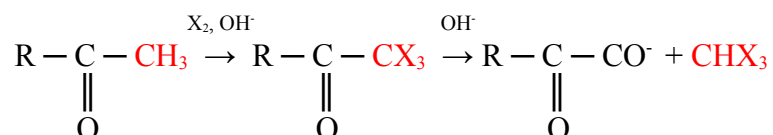
L'halogénéation s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins substitué (portant le plus de H).

### 4. Réaction haloforme

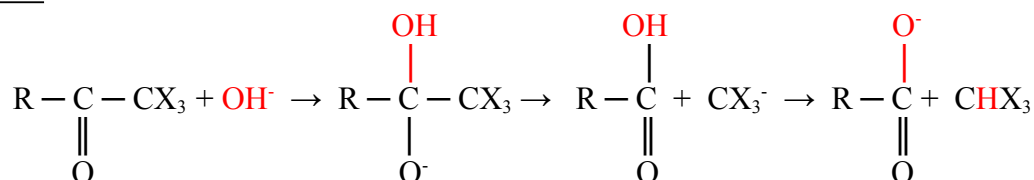
L'halogénéation en milieu basique conduit à un résultat particulier avec les composés carbonylés possédant un groupe  $\text{---CO---CH}_3$  c'est-à-dire avec :

- les cétones méthylées de la forme  $\text{R---CO---CH}_3$
- un aldéhyde, l'éthanal  $\text{CH}_3\text{---CH=O}$

La réaction, que chaque substitution rend plus facile pour les H restant à substituer, aboutit très vite à un dérivé halogéné  $\text{R---CO---CX}_3$ . Celui-ci subit encore une coupure en haloforme  $\text{CHX}_3$  (chloroforme  $\text{CHCl}_3$ , bromoforme  $\text{CHBr}_3$ , iodoforme  $\text{CHI}_3$ ) et sel d'acide  $\text{R---COO}^-$ .



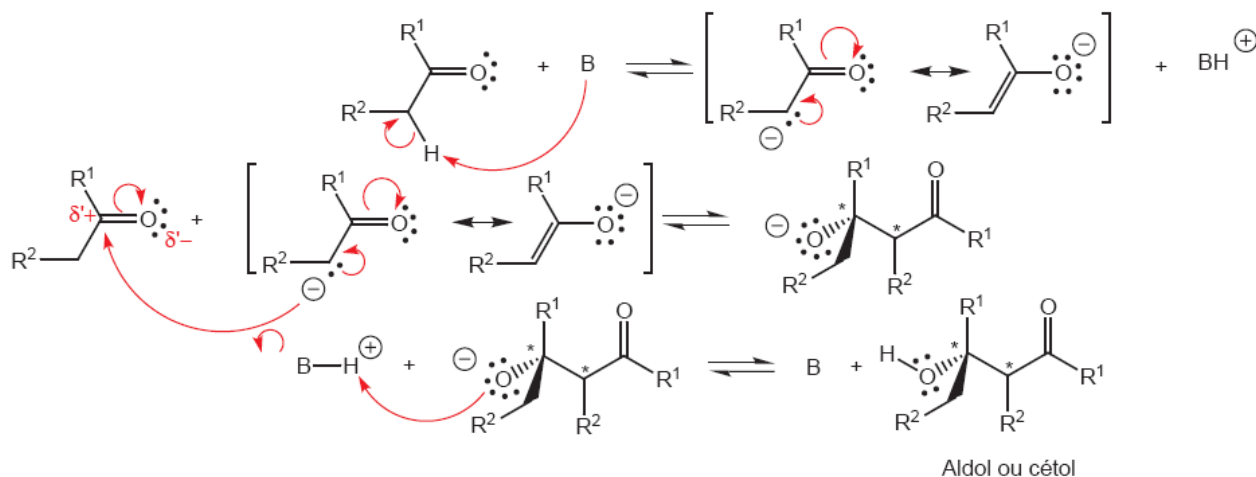
Mécanisme :



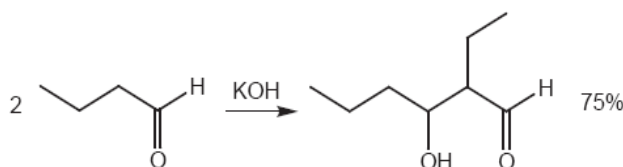
### 5. Aldolisation – Cétolisation

Les aldéhydes et les cétones donnent en milieu basique un anion énolate qui se comporte comme un réactif nucléophile. Par ailleurs, ils réagissent avec les nucléophiles qui se lient sur le carbone déficitaire.

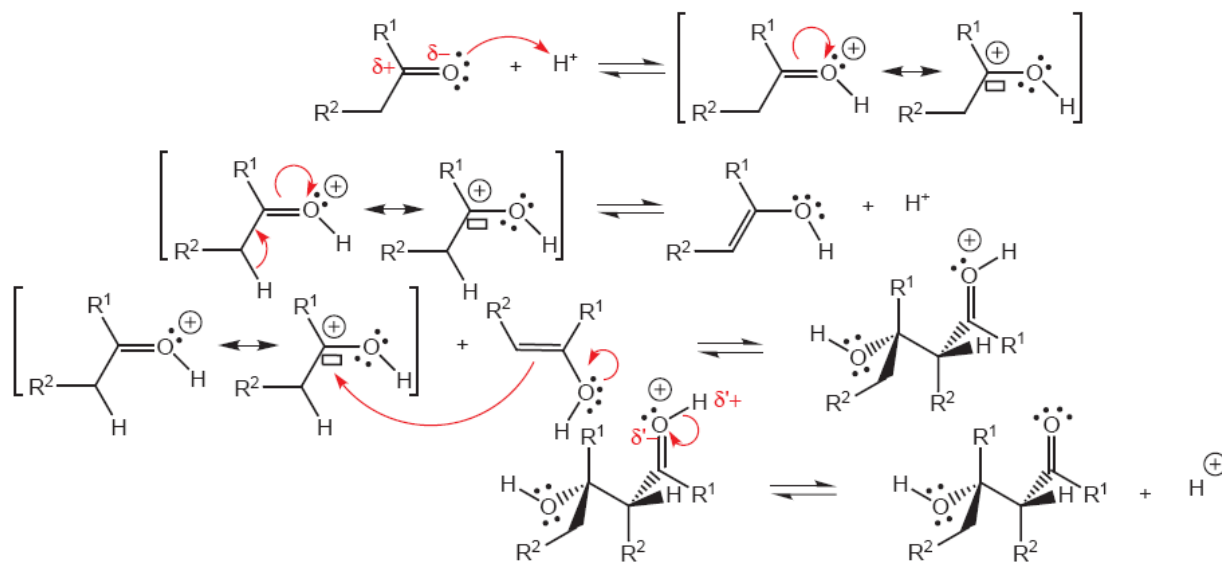
Il n'est donc pas étonnant qu'en milieu basique, un aldéhyde ou une cétone possédant au moins un H en  $\alpha$ , réagisse sur **lui-même** en l'absence de tout autre réactif. L'énolate formé à partir d'une première molécule s'additionne sur le groupe carbonyle d'une autre molécule.



La réaction peut avoir lieu entre deux molécules du même aldéhyde ou de la même cétone, mais aussi entre molécules différentes, et même entre un aldéhyde et une cétone. Le composé qui en résulte comporte à la fois une fonction **alcool** (primaire, secondaire ou tertiaire) et, selon les cas, une fonction **aldéhyde** (c'est alors un **aldol**) ou une fonction **cétone** (c'est alors un **cétoal**).  
Ex :

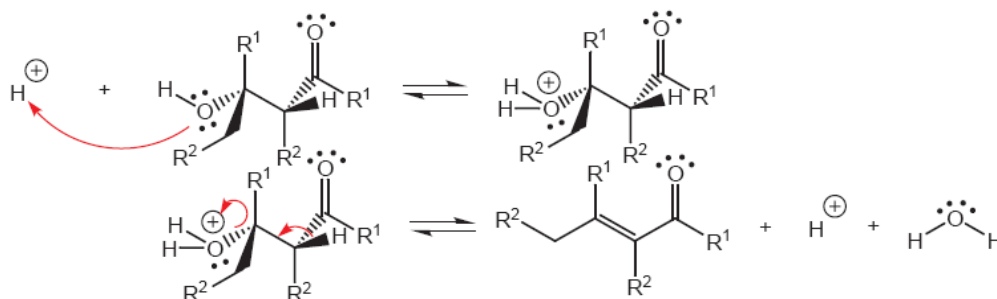


Cette réaction peut également être catalysée en milieu acide.



Les aldols et les cétoals obtenus se déshydratent facilement en donnant un aldéhyde ou une cétone **non saturé** (ou éthylénique).

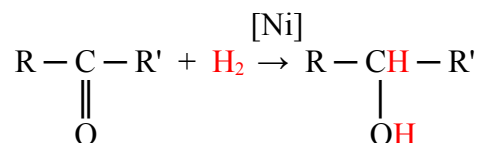
Cette déshydratation a lieu en milieu acide mais parfois elle se produit par un simple chauffage ; on l'appelle souvent **crotonisation**.



## V. Réductions

### 1. Hydrogénation catalytique

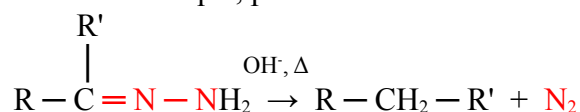
En présence d'un catalyseur (Ni, Pd, Pt...) un aldéhyde ou une cétone peut fixer une molécule de H<sub>2</sub> sur sa double liaison C = O et donner un alcool.



Un aldéhyde fournit un alcool primaire et une cétone fournit un alcool secondaire.

### 2. Réduction de Wolff-Kishner

Les **hydrazones**, chauffées en milieu basique, perdent une molécule de diazote.

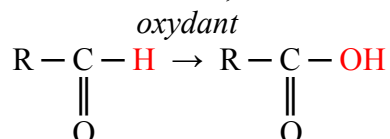


On peut ainsi réaliser par leur intermédiaire, la réduction totale d'un aldéhyde ou d'une cétone en hydrocarbure.

## VI. Oxydations

Les aldéhydes et les cétones qui réagissent de façon très similaire dans la plupart des réactions se différencient beaucoup plus nettement dans les réactions d'oxydation :

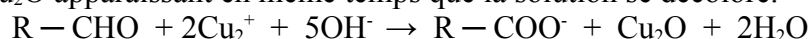
- **les aldéhydes** s'oxydent en donnant un **acide**, sans modification de la chaîne carbonée



Cette oxydation est **très facile**, non seulement en présence des oxydants classiques comme le permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub>, ou le bichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mais aussi au contact du dioxygène de l'air et avec des réactifs particuliers tels que la liqueur de Fehling ou le nitrate d'argent ammoniacal.

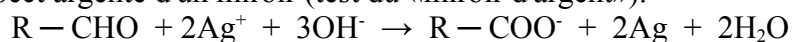
La **liqueur de Fehling** est une solution bleue foncée d'ions Cu<sup>2+</sup> complexés par des ions tartrate <sup>-</sup>O<sub>2</sub>C - CHOH - CO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

L'oxydant est le cuivre (II) qui est réduit par l'aldéhyde en cuivre (I) sous la forme d'un précipité rouge brique de Cu<sub>2</sub>O apparaissant en même temps que la solution se décolore.



Le **nitrate d'argent ammoniacal** (= **réactif de Tollens**) est une solution d'ions Ag<sup>+</sup> complexés par l'ammoniaque ([Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

L'oxydant est l'argent (I) qui est réduit en argent métallique. Celui-ci se dépose sur les parois du tube qui prend l'aspect argenté d'un miroir (test du «miroir d'argent»).

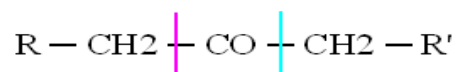


- **les cétones** s'oxydent beaucoup plus difficilement, et seulement en présence d'oxydants forts (KMnO<sub>4</sub> concentré, à chaud et en milieu acide, anhydride chromique CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, acide nitrique...).

Cette oxydation entraîne la coupure de la chaîne carbonée entre le groupement carbonyle et

l'un des 2 carbones en  $\alpha$ , avec formation de **2 acides**. La coupure peut en général se produire d'un côté ou de l'autre du carbonyle, de sorte que l'on obtient le plus souvent un mélange d'acides (4 au maximum, si la cétone est dissymétrique).

Ex :



**coupure 1**  $\rightarrow$  R - COOH + R' - CH<sub>2</sub> - COOH

**coupure 2**  $\rightarrow$  R - CH<sub>2</sub> - COOH + R' - COOH

*Ce cours ainsi que l'intégralité des documents indispensables pour la P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://coursplbichat-lariboisiere.weebly.com>*