

Chapitre O-8- Addition Nucléophile (A.N.) sur un carbonyle

***** Une petite partie de la riche réactivité de la liaison carbonyle*****

A- Présentation et réactivité de la liaison carbonyle C=O

Définition et nomenclature

Structure, réactivité

Comparaison avec la réactivité de C=C

Propriétés physiques

Schéma général, absence de stéréosélectivité

B- Réduction par NaBH₄

Structure du réactif

Addition sur un carbonyle

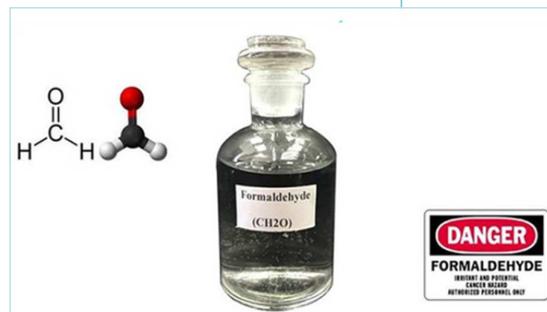
mécanisme simplifié avec addition de H⁻, stœchiométrie

C- Addition de cyanure

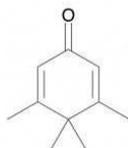
Structure du réactif

Addition sur un carbonyle, allongement de chaîne carbonée

Mécanisme simplifié



Penguin



Penguinone

3,4,4,5-tetramethylcyclohexa-2,5-dienone

1

A- Présentation et réactivité de la liaison carbonyle C=O

1- Définitions, nomenclature

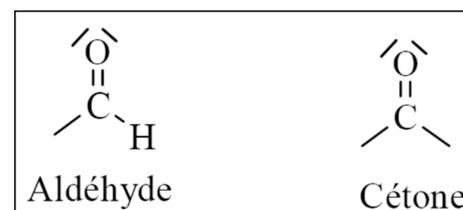
La **fonction carbonyle C=O** est présente dans deux types de composés : **aldéhydes** ou **cétones**. *Attention, si un autre hétéroatome est lié à C, ce n'est pas un carbonyle (ester, acide, amide...)*

➤ L'aldéhyde se distingue par le **suffixe « al »**, nécessairement sur le carbone n°1 (inutile de le préciser donc)

➤ La cétone se distingue par le **suffixe « one »**.

➤ Les deux sont désignés par le **préfixe « oxo »** (si non prioritaire).

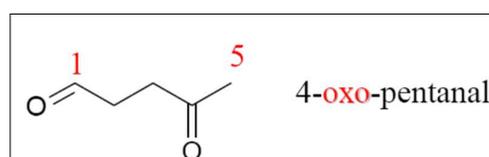
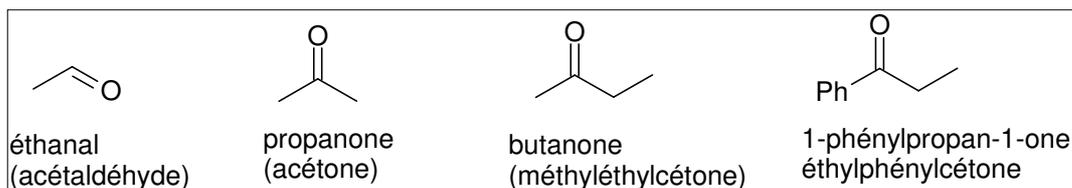
➤ Priorité des fonctions : **acide > aldéhyde > cétone > alcool**



Aldéhyde

Cétone

Ex :

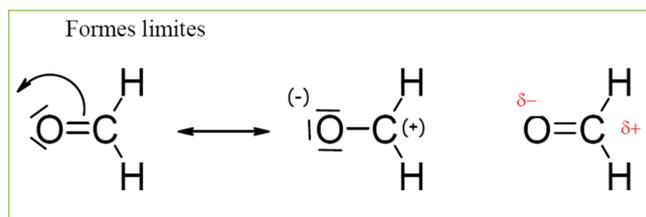
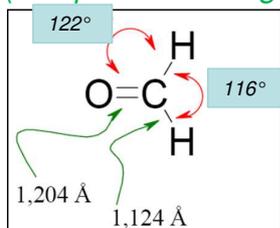


4-oxo-pentanal

2

2- Structure et réactivité

Ex : méthanal ou formaldéhyde (composé cancérigène, un polluant fréquent de l'air intérieur, présent dans les colles, meubles, etc...)



- Le carbone fonctionnel est **plan, de type AX₃**
- On a **deux formes mésomères** : la plus probable est la forme non chargée mais la forme chargée (moins probable, octet non respecté) est parfois « pratique » à utiliser.
- La liaison **C=O** est **très polarisée** ($\mu(\text{éthanal})=2,7D$, plus élevé que pour l'eau).
- **C=O** est composée d'un doublet σ (squelette, ne participe pas aux réactions) et d'un doublet π . **Le doublet π est polarisable et donc très réactif.**
- La molécule est **insaturée** => Une réaction d'**addition** est possible
- Le carbone porte une charge partielle positive, c'est un site **électrophile**

Réactivité comparée de deux carbonyle (culturel)

Le carbone du carbonyle porte une charge $+\delta$. Un substituant attracteur (**-I** ou **-M**) déstabilise ce carbonyle et le rend plus réactif. A l'inverse, un substituant donneur (**+I** ou **+M**) le stabilise et le rend moins réactif

Remarque : les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones. Les groupes alkyles (dans une cétone) ont un effet plus « stabilisant » que le substituant hydrogène (dans l'aldéhyde)

3- Comparaison avec la réactivité de C=C

Les alcènes comme les carbonyles sont insaturés et peuvent donner des réactions d'addition. MAIS **l'alcène est un nucléophile alors que le carbonyle est électrophile**. La molécule qui s'additionne sur un carbonyle doit donc jouer le rôle de nucléophile.

On parle donc **d'Addition Nucléophile** sur une cétone ou sur un aldéhyde (*le nucléophile, c'est l'autre!*) et d'Addition Electrophile sur un alcène.

4- Propriétés physiques

- La forte polarisation donne des liaisons de Van der Waals de type dipôle-dipôle (*les plus fortes*). Les températures de changement d'état sont donc plus élevées que celles d'un alcane comparable mais plus faibles que celles d'un alcool comparable (*pas de liaison H ici*)

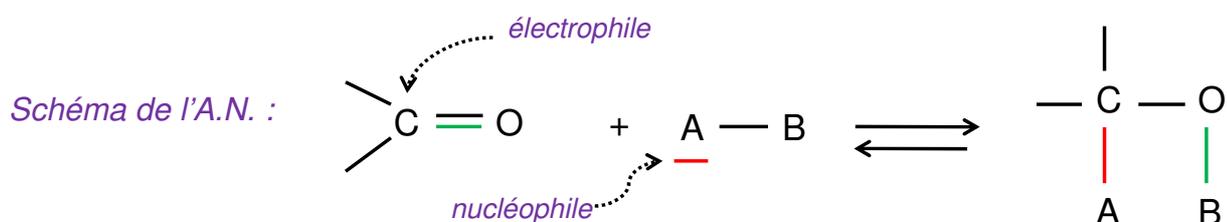
Exemples :

	éthanol	éthanal	propène
T _{eb} (°C)	78	21	- 48

- Les composés carbonylés sont solubles dans les solvant polaires, les plus petits sont aussi solubles dans l'eau (ex : mélange eau+acétone).
- L'acétone (propanone) est aussi un solvant fréquent, polaire aprotique

Culturel : l'acétone est aussi fabriquée par l'organisme lors de la dégradation des lipides. Elle augmente sensiblement dans le corps lorsque les cellules sont en hypoglycémie et que l'organisme doit puiser dans les réserves de graisse. L'acétone peut alors se retrouver dans le sang et les urines, voire dans l'haleine (« crise d'acétone » chez l'enfant)

5- Schéma général d'une AN, absence de stéréosélectivité



L'atome **A**, porteur du doublet (nucléophile) se fixe en premier, sur le carbone fonctionnel, d'un côté ou de l'autre du plan formé par le carbonyle. Le carbone fonctionnel est racémique (si asymétrique) dans le produit. **L'addition n'est pas stéréosélective.**

B- Réduction par NaBH_4 , obtention d'un alcool

1- Structure et réactivité du réactif

Le réducteur utilisé est le **tétraborohydrure de sodium**, de formule NaBH_4 . C'est un solide ionique blanc, facile à manipuler, qui se dissocie en Na^+ + BH_4^- .

C'est **l'équivalent de 4 ions hydrure H^-** . L'ion hydrure est très réducteur et instable, BH_4^- est une forme stabilisée d'hydrure

A noter, en biologie, l'espèce NADH (Nicotinamide adénine dinucléotide) est aussi une forme stabilisée d'hydrure, qui a un rôle de réducteur. Couple $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$

Couple hydrogène/hydrure = H_2 / H^-

$\frac{1}{2}$ équation :

5

Structure :

Attention, **NaBH_4 est détruit par l'eau !** Il faut donc éviter les traces d'eau dans le milieu, en particulier dans le solvant

2- Réaction sur un carbonyle

La réaction se fait en deux étapes :

(1) Addition de « H^- » sur la cétone pour former un alcoolate :

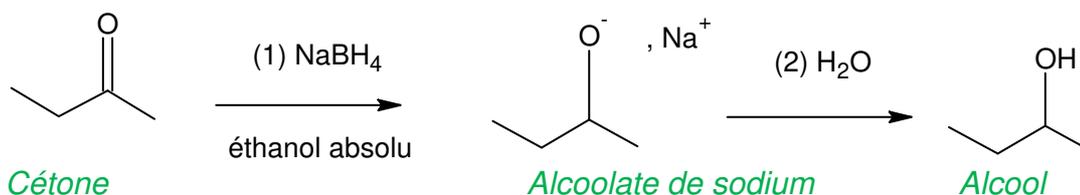
(2) Ajout d'eau sur l'alcoolate pour former un alcool par fixation de « H^+ » :

Pourquoi doit-on procéder en deux étapes?

Formellement, on additionne « H^- » puis « H^+ », le bilan global revient donc à une hydrogénation (= addition de H_2)

6

Exemple :



Il faut donc absolument éviter les traces d'eau en (1), on utilise en général de l'éthanol absolu comme solvant. On doit attendre que (1) soit terminée pour ajouter l'eau et obtenir l'alcool.

3- Mécanisme simplifié

Pour simplifier, on écrit le mécanisme en utilisant l'ion hydrure H^- , plus simple à écrire :

Attention à la stœchiométrie !!

7

C- Addition d'ion cyanure, allongement d'un carbone

1- Structure et réactivité du réactif

Formule de Lewis et polarité de l'ion cyanure CN^- :

C'est un excellent nucléophile car il est petit et chargé. Il « s'accroche » à un site électrophile par l'atome de

Il est aussi extrêmement toxique, c'est même un poison violent qui doit être manipulé avec précaution !

*Son acide conjugué, l'acide cyanhydrique **HCN**, est tout aussi toxique et très volatil. C'est un liquide avec une température d'ébullition de seulement 26°C, **HCN** est donc très facilement gazeux, ce qui le rend encore plus dangereux (malgré sa bonne odeur d'amande).*

$pK_a (\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9.2$

Diagramme de prédominance :

On utilise en pratique les sels **NaCN** (=) ou **KCN** (=) comme réactif.

8

2- Réaction sur un carbonyle (avec mécanisme)

(1) Addition de cyanure sur un carbonyle

(2) Action d'un acide

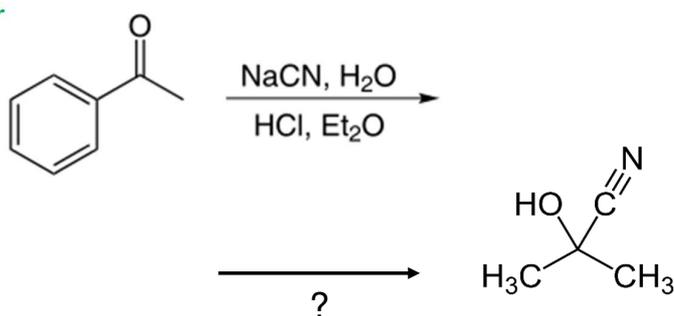


En pratique, ces deux étapes ont lieu dans le même milieu, en mettant en présence le carbonyle et un sel **NaCN** ou **KCN** et en ajoutant progressivement **HCl** dans le système.

Bilan direct :

La molécule produite est une **cyanhydrine**. On a allongé la chaîne carbonée d'un **C**.

Compléter

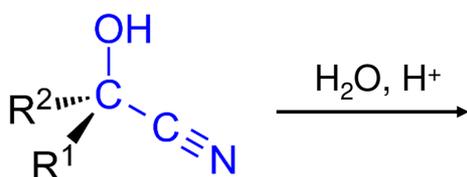


9

Le groupe **-CN** s'appelle un groupe **nitrile**. La cyanhydrine possède deux groupes fonctionnels sur le même carbone : hydroxyle et nitrile.

Intérêt : c'est essentiellement l'allongement du squelette. Le groupe nitrile peut facilement être transformé en un autre groupe.

Exemple : l'hydrolyse acide d'un nitrile donne une fonction acide carboxylique -COOH



To be continued next year...

D'autres réactions sur les carbonyles sont vues au prochain chapitre, avec un allongement variable de squelette

D'autres encore seront vues en BCPST2

10