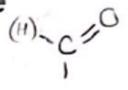


Chapitre O-8- Addition Nucléophile (A.N.) sur un carbonyle

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



nous allège l'un prochain

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

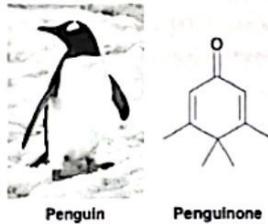
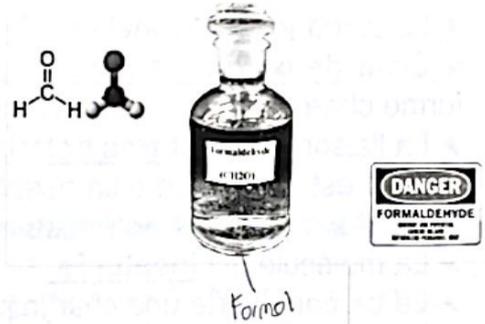
- Définition et nomenclature
- Structure, réactivité
- Comparaison avec la réactivité de C=C
- Propriétés physiques
- Schéma général, absence de stéréosélectivité

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



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

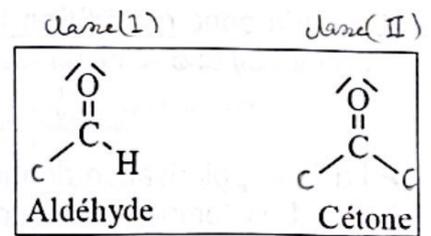
A- Présentation et réactivité de la liaison carbonyle C=O

1- Définitions, nomenclature

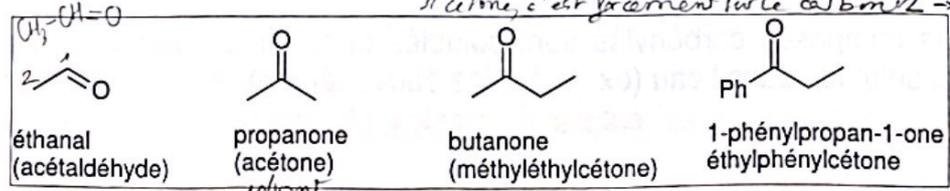
La fonction carbonyle C=O est présente dans deux types de composés : aldéhydes ou cétones. Attention, si un autre hétéroatome est lié à C, ce n'est pas un carbonyle (ester, acide, amide...)

si il y a autre chose sur le carbone fonctionnel que =O → pas carbonyle

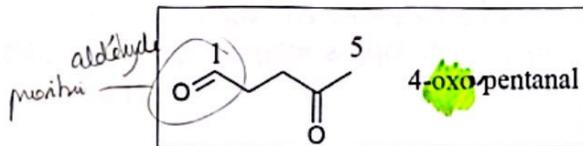
- L'aldéhyde se distingue par le suffixe « al », nécessairement sur le carbone n°1 (inutile de le préciser donc)
- La cétone se distingue par le suffixe « one ».
- Les deux sont désignés par le préfixe « oxo » (si non prioritaire).
- Priorité des fonctions : acide > aldéhyde > cétone > alcool



Ex :



si cétone, c'est forcément sur le carbone 2 → ne peut pas le n°



bifonctionnelle

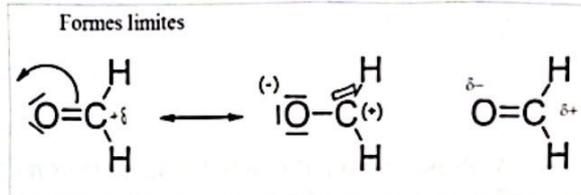
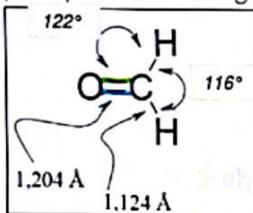
2- Structure et réactivité

C'est le formol = solvant aqueux de ce base - excellent conservateur très toxique

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

C=O plus encombrant

tableau en panneau de particules colles d'origine



- 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). *1,8. Dipôle moment dipolaire*
- 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

addition nucléophile sur substrat électrophile

+ alcène nucléophile

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)

un nucléophile qui a le choix se fixe plus sur l'aldéhyde que la cétone + dégagé en +

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

1er type Keeton?

3 carbones alcène pour avoir des liaisons proches car T_b avec l'alcane

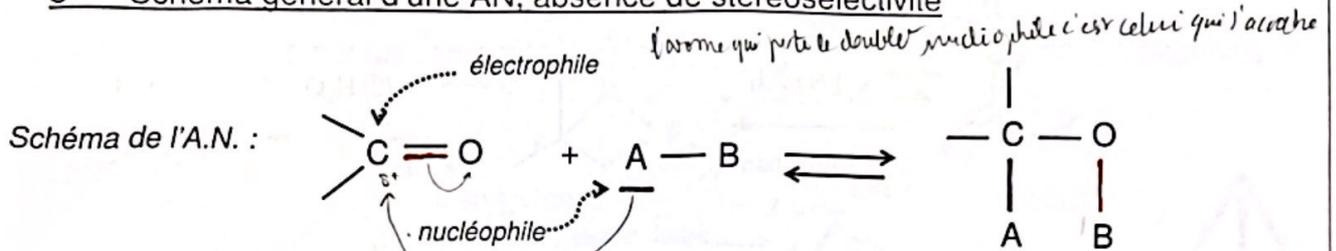
- Les composés carbonylés sont solubles dans les solvant polaires, les plus petits sont aussi solubles dans l'eau (ex : mélange eau+acétone).

- **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)

ou + jaun le matin

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.**

pas de question de stéréosélectivité = toujours sur C

B- Réduction par NaBH_4 , obtention d'un alcool

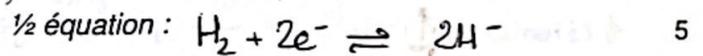
1- Structure et réactivité du réactif

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 $\text{Na}^+ + \text{BH}_4^-$. C'est l'équivalent de 4 ions hydruure H^- . L'ion hydruure est très réducteur et instable, BH_4^- est une forme stabilisée d'hydruure.

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

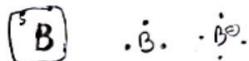
Couple hydrogène/hydrure = H_2 / H^-

hydruure bien caché - rétamqué. NADH, H^+ équilibre la demi-éq.

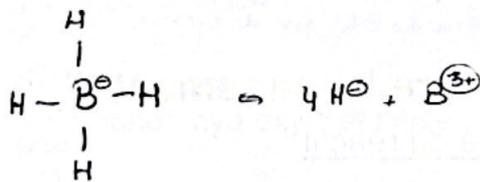


degré d'oxydation : zéro -1

réducteur



Structure : Na^+



le bore a 3 électrons de valence

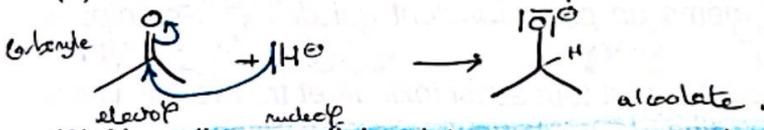
Attention, **NaBH_4 est détruit par l'eau !** Il faut donc éviter les traces d'eau dans le milieu, en particulier dans le solvant. **Ethanol absolu (100%) EtOH.**

quand on distille de l'alcool on n'obtient pas 100% ne pas remier les récipients au robinet

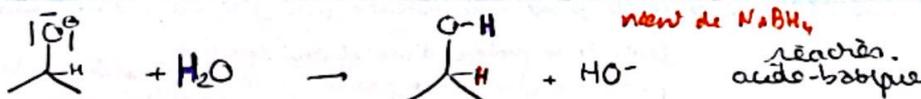
2- Réaction sur un carbonyle

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^+ » :



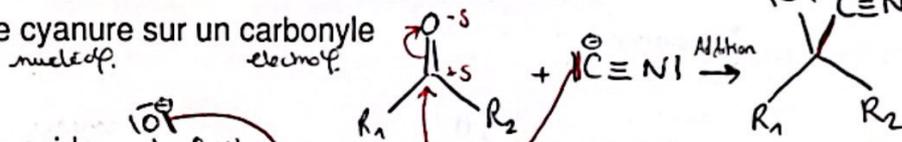
Pourquoi doit-on procéder en deux étapes ?

si on en met de l'eau au départ, on perd NaBH_4

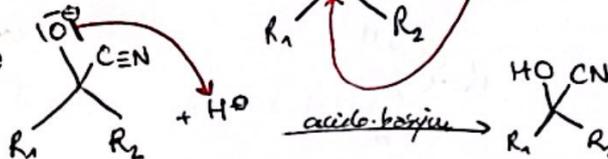
Formellement, on additionne « H^- » puis « H^+ », le bilan global revient donc à une hydrogénation (= addition de H_2)

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.

H⁺ va préférer réagir avec CN qu'avec l'additionne substrat. Éviter le dégagement toxique.

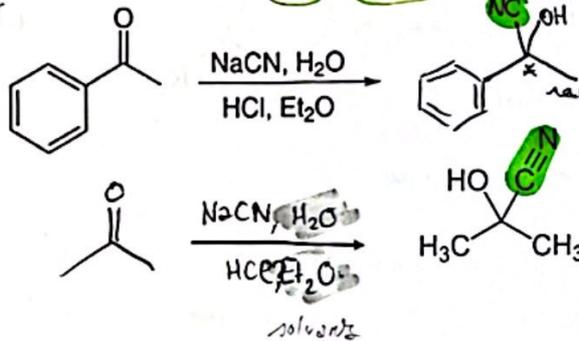
Bilan direct :



en général d'abord expen puis ensuite on exp avec des flèches courbes

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

Compléter



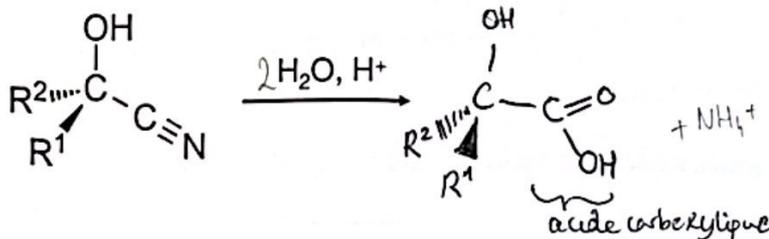
addition sur un carbonyle
généralité stéréosélectivité
pas stéréosélectivité
si formation de carbone asymétrique
racémique

on peut ensuite remplacer
→ COOH

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**



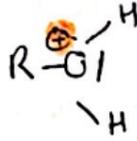
To be continued next year...

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

D'autres encore seront vues en BCPST2

Mme St Jalmes veut qu'on mette les lacunes sur les carbocatenis.

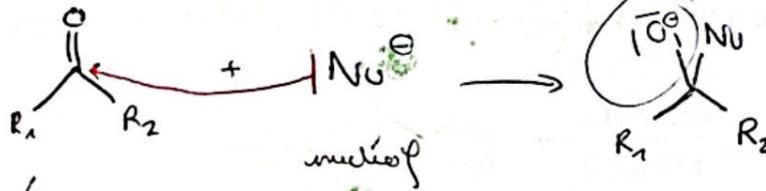
fait apparaître que c'est un électrophile.



Au cercles, on ne perd pas de points pour ça

~~electroph~~
l'oxygène respecte l'atome.

Schématype



(action H⁺ + H₂O)
modifié ensuite par acide base

Nu = H⁺
CN[⊖].

plus d'autres
tous accrochés par
le carbone.

plan → racémique si asymétrique