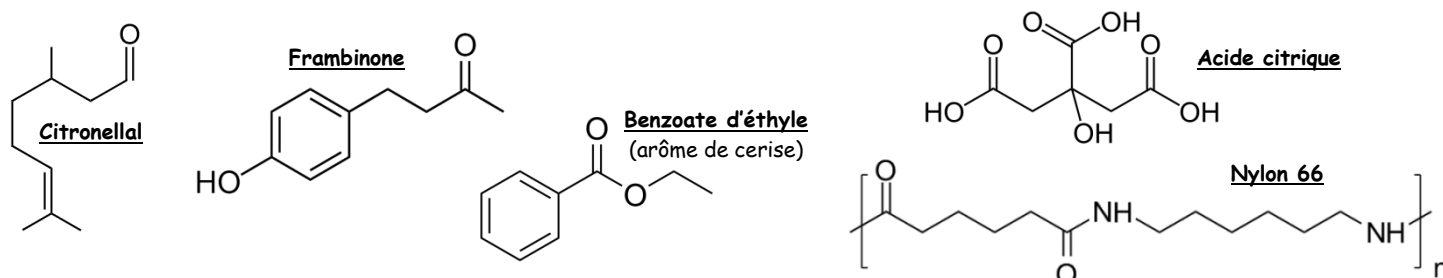


- Réactions mettant en jeu la liaison C=O -

Notions et contenus	Capacités exigibles
Addition nucléophile - Organomagnésiens mixtes : intérêt d'un carbone nucléophile pour l'allongement de la chaîne carbonée. - Allongement de chaîne carbonée : action des ions cyanures sur les espèces carbonylées, d'organomagnésien mixte sur les aldéhydes, les cétones et le dioxyde de carbone, mécanismes simplifiés. - Modification de groupes caractéristiques : action d'hydrure sur les espèces carbonylées, mécanisme simplifié faisant intervenir un ion hydrure.	- Relier le caractère nucléophile d'un organomagnésien mixte à sa structure. - Proposer une méthode pour allonger une chaîne carbonée.
Addition nucléophile suivie d'élimination - Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle - Formation d'ester et d'amide à partir de chlorure d'acyle, mécanismes. - Hydrolyse basique d'ester, mécanisme. - Addition d'organomagnésien mixte et d'hydrure sur un ester, mécanismes simplifiés.	- Modéliser la transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle. - Utiliser un diagramme de prédominance pour justifier l'obtention d'un ion carboxylate par hydrolyse basique. - Valider la chimiosélectivité d'une transformation à partir de données expérimentales ou spectroscopiques.

La double liaison C=O est présente dans de nombreux composés organiques naturels ou synthétiques, sous la forme de fonctions organiques très diverses. En voici quelques exemples ci-dessous :



☞ **Application 1** : Pour chacun des composés ci-dessus, indiquer le nom du groupe caractéristique possédant la double liaison C=O et le nom de la famille qu'il caractérise.

	Citronellal	Frambinone	Benzoate d'éthyle	Acide citrique	Nylon 66
Groupe caractéristique					
Famille					

De part la présence de cette double liaison C=O, ces composés ont une partie de leur réactivité commune. Le but de ce chapitre est de comprendre quelle est cette réactivité commune puis de l'étudier au travers de diverses réactions très utilisées en synthèse organique.

I- Caractéristiques de la liaison C=O

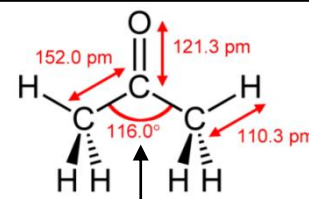
1) Cas des composés carbonylés

On rappelle que les composés carbonylés regroupent deux familles de molécules :

- les **aldéhydes**, pour lesquels le groupe carbonyle C=O est relié à au moins un atome d'hydrogène ;
- les **cétones**, pour lesquelles le groupe carbonyle C=O est relié à deux atomes de carbone.

a/ Structure

☛ **Géométrie VSEPR autour de l'atome de carbone fonctionnel** :



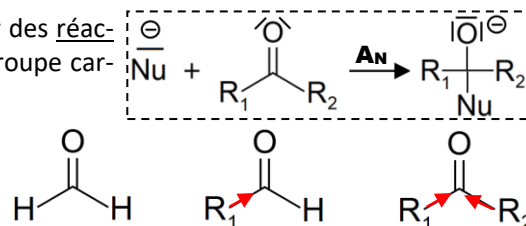
☛ **Longueur de la liaison C=O** : En moyenne, $d(\text{C}=\text{O}) = 123 \text{ pm} < d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$

Angle légèrement inférieur à la valeur attendue à cause de la forte densité électronique de la double liaison C=O, ce qui la rend très répulsive et force les doublets C-C à se rapprocher.

b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

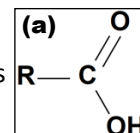
Les composés carbonyles présentant une insaturation, ils pourront subir des réactions d'Additions Nucléophiles (A_N), le nucléophile se fixant sur le carbone du groupe carbonyle en contrepartie de la liaison C=O qui deviendra une liaison C-O simple.

Mais le carbone de la liaison C=O a une électrophilie différente selon qu'on considère les aldéhydes ou les cétones ; en effet, la présence des groupes alkyles autour de la liaison C=O a une influence :

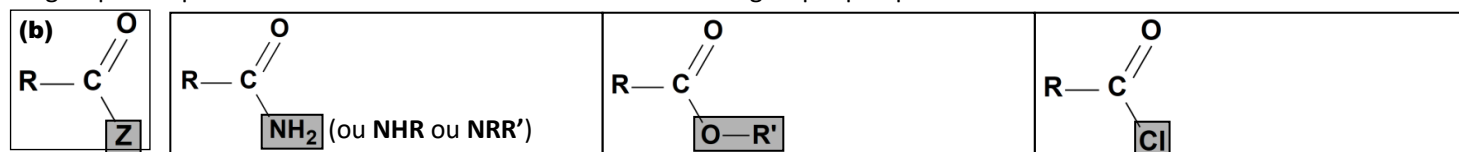


2) Cas des acides carboxyliques et des dérivés d'acides

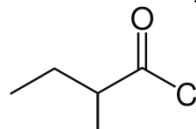
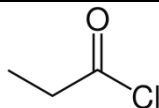
On rappelle que les **acides carboxyliques (a)** sont caractérisés par le groupe carboxyle -COOH dans lequel le carbone est lié doublement à un atome d'oxygène et lié simplement au groupe -OH.



On appelle **DERIVES D'ACIDES (b)** les molécules qui conduisent à la formation d'un acide carboxylique par hydrolyse. Elles ont un groupe caractéristique du type -COZ, le carbone étant lié doublement à un atome d'oxygène et lié simplement à un groupe -Z qui est de nature variable. Le tableau ci-dessous regroupe quelques-uns de ces dérivés d'acides :



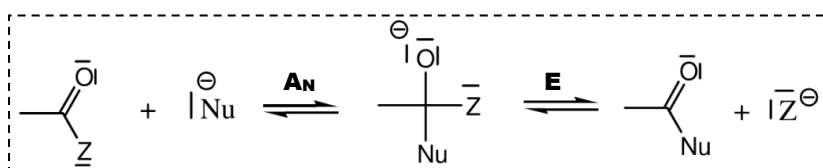
Point nomenclature : les chlorures d'acyles sont des **chlorures d'alcanoyles** ...



a/ Structure

b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

De même que les composés carbonyles, les acides et les dérivés d'acides présentent une insaturation, ils pourront donc aussi subir des réactions d'Additions Nucléophiles (A_N), le nucléophile se fixant toujours sur le carbone lié doublement à l'oxygène.



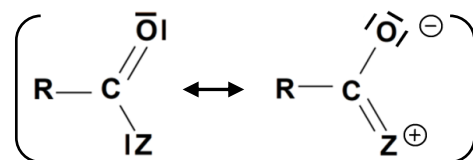
Mais la proximité du groupe -Z fait que ces réactions d'additions sont suivies d'Eliminations (E) : on parle alors de mécanisme de type $A_N + E$.

Les conditions expérimentales permettant de réaliser ce genre de réactions dépendent du substrat utilisé (acide carboxylique, ester, amide ou chlorure d'acyle) ; en effet, **l'Addition Nucléophile sera d'autant plus aisée que le carbone de la liaison C=O a une forte ELECTROPHILIE** et **l'Elimination sera d'autant plus aisée que Z⁻ a un fort pouvoir nucléofuge**. Voyons comment évoluent ces deux critères selon le substrat utilisé.

Ici, le groupe - Z a un effet :

- **INDUCTIF attracteur** (du fait de l'électronégativité importante des atomes d'oxygène, de chlore ou d'azote) ;

- **MESOMERE donneur** (du fait de l'enchaînement $n\sigma\pi$: présence d'un doublet non liant \bar{n} sur Z, en alternance avec une liaison σ et une liaison π) : voir ci-contre.



	Chlorure d'acyle	Acide carboxylique	Ester	Amide
Nature du groupe Z	- Cl	- OH	- OR	-NH ₂ / -NHR / -NR ₂
Effet INDUCTIF attracteur	FORT	FORT	FORT	MOYEN
Effet MESOMERE donneur	Très FAIBLE	FORT	FORT	Très FORT
Evolution du caractère électrophile du carbone				
Nature du groupe nucléofuge Z ⁻	Cl ⁻	HO ⁻	RO ⁻	NH ₂ ⁻ / NHR ⁻ / NR ₂ ⁻
pK _A du couple (HZ / Z ⁻)	-7	14	15 à 18	28 à 38
Evolution du caractère nucléofuge de Z ⁻				

II- Modification de groupe AVEC allongement de la chaîne carbonée

1) Action des organomagnésiens mixtes ...

Comme on l'a vu dans le cours de *Chimie 12*, les organomagnésiens mixtes R-Mg-X sont des composés particulièrement intéressants du fait qu'ils présentent un atome de carbone portant une charge partielle δ^- . Ainsi, contrairement à la majorité des composés organiques, **cet atome de carbone est nucléophile et il pourra alors se greffer sur un site électrophile**, notamment sur les atomes de carbone d'autres substrats, permettant ainsi la **création de liaisons Carbone-Carbone**, et donc un allongement de la chaîne carbonée.

a/ ... sur les composés carbonylés

☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un organomagnésien sur un composé carbonylé dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :



L'hydrolyse est réalisée en milieu acide dilué pour éviter la déshydratation de l'alcool. On utilise fréquemment le chlorure d'ammonium (NH₄⁺_(aq), Cl⁻_(aq)) à cet effet.

☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition du bromure de méthylmagnésium sur le propanal :

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonylé :

② Hydrolyse en milieu acide :

☛ Stéréosélectivité :

☞ **Application 2** : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du chlorure de méthyléthylmagnésium sur la butanone dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?

b/ ... sur le dioxyde de carbone

☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone solide à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (carboglace) dans l'éther anhydre, conduit à la **formation d'un ACIDE CARBOXYLIQUE** après hydrolyse acide, selon le bilan :

☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition du bromure de méthylmagnésium sur le dioxyde de carbone.

❶ Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone :

❷ Hydrolyse en milieu acide :

☞ **Application 3** : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du chlorure de méthyléthylmagnésium sur la carboglace dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?

c/ ... sur les esters

☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un organomagnésien sur un ester dans l'éther anhydre, conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :

☛ Mécanisme réactionnel (A_N + E) :

La stœchiométrie de la réaction met en jeu **deux molécules (= deux équivalents) d'organomagnésien pour une molécule (un équivalent) d'ester**. Cela s'explique par la formation intermédiaire d'un composé carbonyle qui réagit avec l'un des équivalents d'organomagnésien.

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition du iodure de méthylmagnésium sur le benzoate d'éthyle.

❶ Addition nucléophile d'un 1^{er} équivalent d'organomagnésien sur l'ester :

❷ Elimination du groupe -OR' :

❸ Addition nucléophile d'un 2^{ème} équivalent l'organomagnésien sur le composé carbonyle :

❹ Hydrolyse en milieu acide :



Lors des étapes ❶ et ❸, l'attaque du carbone électrophile est équiprobable de part et d'autre du plan dans lequel se trouve la liaison C=O. L'éventuel carbone asymétrique formé lors de l'Etape ❶ existerait donc sous les deux configurations R et S, mais ce carbone asymétrique disparaît à l'issue de l'Etape ❸.

☞ Application 4 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du chlorure de phénylmagnésium sur le benzoate de méthyle dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?

2) Action des ions cyanures sur les composés carbonyles

Si on souhaite **ajouter un seul atome de carbone dans une chaîne carbonée** et, par la même occasion, ajouter un atome d'azote (par exemple en vue de la formation future d'une amine ou d'un autre composé azoté), une méthode efficace consiste à utiliser les ions cyanure CN⁻.

☛ A propos de l'ion cyanure CN⁻ :

Représentation de Lewis :

Electrophile ou nucléophile ?

☛ Bilan de la réaction :

L'action de l'ion cyanure sur un composé carbonylé (en milieu neutre ou légèrement basique) conduit à la **formation d'une CYANHYDRINE** après une acidification progressive du milieu réactionnel, selon le bilan :



- Les ions cyanure sont apportés sous forme d'une solution aqueuse de cyanure de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}, \text{CN}^-_{(aq)}$) ou de cyanure de potassium ($\text{K}^+_{(aq)}, \text{CN}^-_{(aq)}$).

- L'hydrolyse acide est réalisée avec un acide faible comme une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)}, \text{Cl}^-_{(aq)}$) pour éviter la formation d'acide cyanhydrique **HCN**, extrêmement toxique.

☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition des ions cyanure sur l'éthanal :

① Addition nucléophile de l'ion cyanure sur le composé carbonylé :

② Hydrolyse en milieu acide :

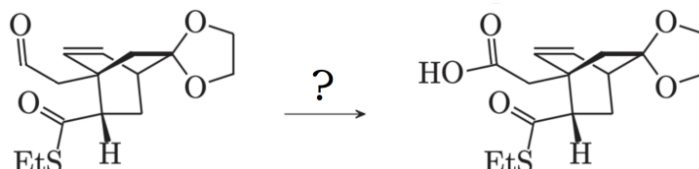
☛ Stéréosélectivité :

☞ Application 5 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du cyanure de potassium sur la (R) 2-méthylcyclohexanone suivie d'une hydrolyse acide ?

III- Modification de groupe SANS allongement de la chaîne carbonée

Le chimiste peut simplement vouloir **changer la nature d'un des groupes caractéristiques d'un composé organique sans vouloir modifier le reste de la structure**, notamment le squelette carboné qu'il voudrait garder intact. Des réactions de ce genre ont déjà été entrevues dans le cours de **Chimie 06** : un exemple le rappelle ci-dessous.

☞ Application 6 : Quelle modification de groupe est réalisée dans cet exemple ? Proposer un réactif pour y parvenir.

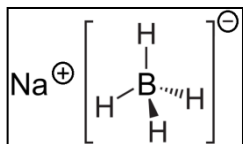


Le but de ce paragraphe est de mettre en relief d'autres réactions permettant ces **modifications de groupes**.

1) Action des hydrures métalliques

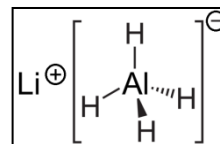
a/ Présentation des hydrures métalliques

• Structure :



Les deux hydrures métalliques les plus utilisés en laboratoire sont les composés ioniques suivants :

- le **tétrahydruroborate de sodium** (ou borohydrure de sodium) : NaBH_4 ;
- le **tétrahydruroaluminat de lithium** (ou aluminohydrure de lithium) : LiAlH_4 .



Dans ces composés, les atomes d'hydrogène sont reliés au bore ou à l'aluminium qui sont tous les deux des métaux plus électronégatifs que l'hydrogène ($\chi_{\text{H}} = 2,20$; $\chi_{\text{B}} = 2,04$; $\chi_{\text{Al}} = 1,61$). Les liaisons **B-H** et **Al-H** de ces composés sont donc polarisées $\delta^+ \text{B-H} \delta^-$ et $\delta^+ \text{Al-H} \delta^-$; ces liaisons ayant de plus un fort caractère ionique, on simplifiera l'étude suivante en considérant que ces composés apportent des **ions hydrure H^-** .

• Conditions d'utilisation :

- Les hydrures métalliques NaBH_4 et LiAlH_4 **peuvent libérer jusqu'à 4 ions hydrure** : ce point est important à noter car il permettra de prévoir quelle quantité d'hydrure métallique il faut introduire pour être dans les conditions stœchiométriques ou être en excès par rapport au substrat.
- **Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 est plus doux que le tétrahydruroaluminat de lithium LiAlH_4** : le premier se manipule ainsi en solution dans l'éthanol, alors que le second nécessite l'utilisation d'un solvant aprotique tel que l'éther anhydre (LiAlH_4 serait immédiatement détruit dans l'éthanol).

b/ Action des hydrures métalliques sur les composés carbonylés

• Bilan de la réaction :

L'action de NaBH_4 ou de LiAlH_4 sur un composé carbonylé conduit à la **formation d'un ALCOOL** après une hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous, qui s'assimile à une **REDUCTION** :



Selon la nature de R_1 et de R_2 , cette méthode permet d'accéder aux différentes classes d'alcools.

• Mécanisme réactionnel (A_{N}) :

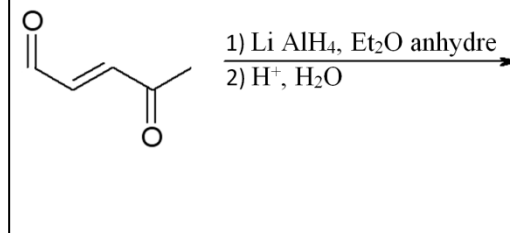
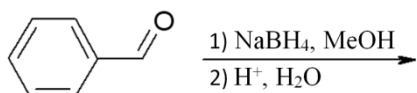
Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition des ions hydrure sur la butan-2-one :

① Addition nucléophile l'ion hydrure sur le composé carbonylé :

② Hydrolyse en milieu acide :

• Stéréosélectivité :

➤ **Application 7** : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer la structure du produit obtenu, préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis vérifier qu'il s'agit bien d'une réduction en raisonnant sur le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel.



c/ Action des hydrures métalliques sur les esters

↳ Bilan de la réaction :

L'action de LiAlH_4 sur un ester conduit à la **formation de 2 ALCOOLS** après une hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous, qui s'assimile à une **REDUCTION** :



Le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 est incapable de réaliser cette transformation sur un ester.

↳ Mécanisme réactionnel (A_N + E) :

La stœchiométrie de la réaction met en jeu **deux équivalents d'ions hydrure pour un équivalent d'ester**. Cela s'explique par la formation intermédiaire d'un aldéhyde qui réagit ensuite avec l'un des équivalents d'hydrure.

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition de tétrahydroaluminat de lithium sur le benzoate d'éthyle.

➊ Addition nucléophile d'un 1^{er} équivalent d'hydrure sur l'ester :

➋ Elimination du groupe -OR' :

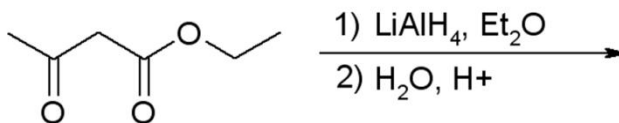
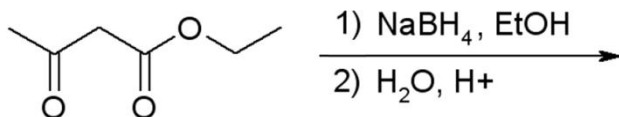
➌ Addition nucléophile d'un 2^{ème} équivalent d'hydrure sur l'aldéhyde :

➍ Hydrolyse en milieu acide :



Lors des étapes ➊ et ➌, l'attaque du carbone électrophile est équiprobable de part et d'autre du plan dans lequel se trouve la liaison C=O. L'éventuel carbone asymétrique formé lors de l'Etape ➊ existerait donc sous les deux configurations R et S, mais ce carbone asymétrique disparaît à l'issue de l'Etape ➌.

☞ **Application 8** : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer quel produit est obtenu, préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis indiquer lequel des hydrures métalliques (NaBH_4 ou LiAlH_4) peut être qualifié de CHIMIOSELECTIF.



2) Conversion d'un acide ou d'un dérivé d'acide en un autre

a/ Transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle

Comme on l'a vu dans le paragraphe I-, les chlorures d'acyles sont les dérivés d'acides les plus réactifs vis-à-vis du mécanisme $\text{A}_\text{N} + \text{E}$. Il peut donc être intéressant pour le chimiste de savoir synthétiser de tels composés, d'autant plus que les chlorures d'acyles n'existent pas à l'état naturel.

La méthode la plus utilisée pour synthétiser un chlorure d'acyle consiste à faire réagir **du chlorure de thionyle SOCl_2 sur un acide carboxylique** selon le bilan :



Cette méthode est très utilisée car il est facile de piéger le chlorure d'hydrogène HCl et le dioxyde de soufre SO_2 qui se forment à l'état gazeux. **En éliminant ces deux espèces au fur et à mesure de leur formation, la réaction est favorisée dans le sens direct, ce qui la rend totale.**

☞ **Application 9** : Proposer des réactifs pour synthétiser le chlorure de 4-méthylpentanoyle.

b/ Transformation d'un chlorure d'acyle en ester

☛ Bilan de la réaction :

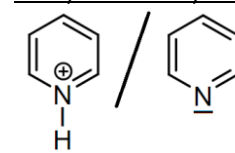
L'action d'un chlorure d'acyle RCOCl sur un alcool R'OH , en présence d'une base faible **B**, à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un ESTER**, selon le bilan ci-dessous:



- Les bases les plus souvent utilisées sont des amines tertiaires (comme par exemple la **triéthylamine** $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$). Mais on rencontre aussi la **pyridine** du couple « ion pyridinium / pyridine » et de $\text{pK}_\text{A} = 5,2$ à 25°C .

- Dans les conditions classiques d'utilisation, ce sont des liquides qui jouent aussi le rôle de solvant.

Ion Pyridinium / Pyridine



☛ **Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :**

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition de méthanol sur le chlorure de propanoyle :

❶ **Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle :**

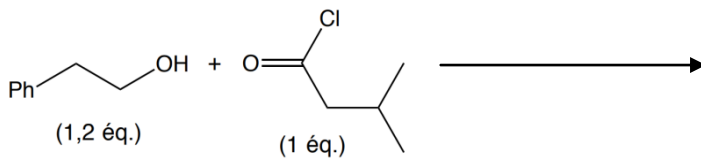
❷ **Élimination de Cl^- , bon nucléofuge :**

❸ **Déprotonation :**



Lors de l'Étape ❶, l'attaque du carbone électrophile est équiprobable de part et d'autre du plan dans lequel se trouve la liaison $C=O$. L'éventuel carbone asymétrique formé lors de cette étape existerait donc sous les deux configurations R et S, mais ce carbone asymétrique disparaît à l'issue de l'Étape ❷.

☞ **Application 10 :** Donner la formule du produit obtenu pour la réaction ci-dessous réalisée dans la triéthylamine.



c/ Transformation d'un chlorure d'acyle en amide

☛ **Bilan de la réaction :**

L'action d'un chlorure d'acyle $RCOCl$ sur une amine R_1-NH-R_2 , en présence d'une base faible B , à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un AMIDE**, selon le bilan ci-dessous:



Cette réaction ne peut avoir lieu que si l'atome d'azote de l'amine possède au moins un hydrogène. Cela exclue donc les amines tertiaires (exemple : la triéthylamine) et la pyridine qui peuvent alors être utilisées en tant que base et/ou solvant dans cette réaction.

☛ **Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :**

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'addition de l'éthanamine sur le chlorure de benzoyle :

❶ **Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle :**

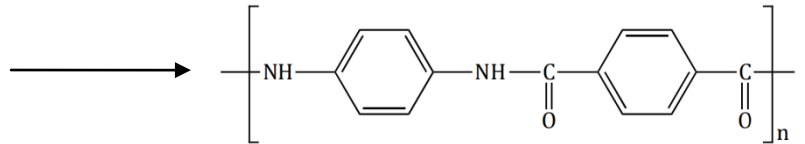
② Elimination de Cl^- , bon nucléofuge :

③ Déprotonation :



Lors de l'Etape ①, l'attaque du carbone électrophile est équiprobable de part et d'autre du plan dans lequel se trouve la liaison $\text{C}=\text{O}$. L'éventuel carbone asymétrique formé lors de cette étape existerait donc sous les deux configurations R et S, mais ce carbone asymétrique disparaît à l'issue de l'Etape ②.

🔗 **Application 11** : A partir de quel dichlorure d'acyle et de quelle diamine obtient-on ce polymère synthétique, aussi appelé « Kevlar », cinq fois plus résistant que l'acier mais beaucoup plus léger ?



d/ Transformation d'un ester en acide carboxylique : HYDROLYSE BASIQUE des esters

☛ Bilan de la réaction :

L'hydrolyse basique d'un ester consiste à faire réagir des ions hydroxyde HO^- sur un ester RCOOR' . La réaction est généralement réalisée en chauffant et conduit de façon totale et rapide à la **formation d'un ION CARBOXYLATE et d'un ALCOOL**, selon le bilan ci-dessous:



- Les ions hydroxyde sont apportés par une solution concentrée **d'hydroxyde de sodium** ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) ou **d'hydroxyde de potassium** ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) qui sont aussi respectivement appelées solutions de **SOUDE** et de **POTASSE**.

- Cette réaction s'appelle aussi **SAPONIFICATION** car elle est mise à profit dans la fabrication des savons.

- Cette réaction **ne conduit pas directement à l'acide carboxylique** ; il suffirait d'acidifier le mélange réactionnel final pour cela.

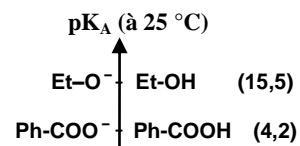
☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_\text{N} + \text{E}$) :

Illustrons cette réaction avec l'exemple de l'hydrolyse basique du benzoate d'éthyle :

① Addition nucléophile de l'ion hydroxyde sur l'ester :

② Elimination du groupe Et-O⁻, mauvais nucléofuge :

③ Réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate :



Lors de l'étape ①, l'attaque du carbone électrophile est équiprobable de part et d'autre du plan dans lequel se trouve la liaison C=O. L'éventuel carbone asymétrique formé lors de cette étape existerait donc sous les deux configurations R et S, mais ce carbone asymétrique disparaît à l'issue de l'étape ②.

🔗 **Application 12** : L'hydroxyde de sodium (ou de potassium) étant généralement utilisé en large excès, justifier que l'ion carboxylate prédomine sur l'acide carboxylique en fin de réaction.

🔗 **Application 13** : Ecrire l'équation chimique équilibrée de l'hydrolyse basique du composé ci-dessous par l'hydroxyde de potassium. Nommer les produits obtenus.

