

CHM 2520
Chimie organique II

Carbonyles

Université d'Ottawa | University of Ottawa



uOttawa
L'Université canadienne
Canada's university





www.uOttawa.ca

Nomenclature

- nomenclature:
 - on identifie la chaîne la plus longue *qui contient le groupement carbonyle*
 - on numérote la chaîne de manière à attribuer le plus petit nombre possible au _____.
 - les _____ ont priorité sur les OH, C=C, C≡C, et halogène

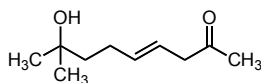
Préfixes et suffixes

Classe	Structure	Préfixe	Suffixe
aldéhyde		-oxo, dans la chaîne d'un substituant	-al
cétone		-oxo, dans la chaîne d'un substituant -oyl, quand le substituant est attaché via C=O	-one

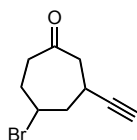
3



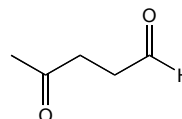
Exemples de nomenclature



trans-8-hydroxy-8-méthylnon-4-én-2-one



5-bromo-3-éthynylcycloheptanone

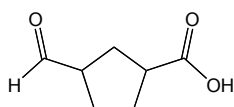
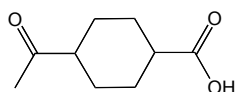


4-oxopentanal

4



Exemples de nomenclature

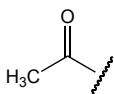


5



Noms communs

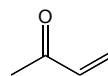
- certains groupements fonctionnels sont connus par leurs noms communs
 - par exemple:



(éthanoyl)



(propan-2-one)



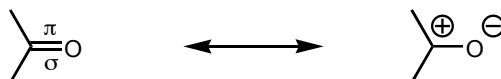
(but-3-én-2-one)

6

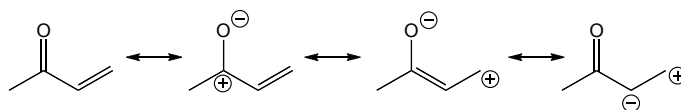


Structure et propriétés

- voir S&F 2.10



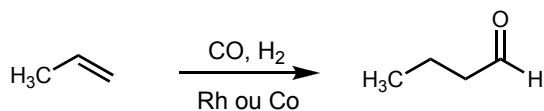
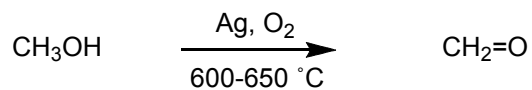
- carbone hybridé en sp^2 alors sa géométrie est _____.
- groupement fonctionnel très _____.
– cette propriété constitue la base de sa réactivité



7

Préparation des aldéhydes et des cétones

- voir S&F 16.4-16.5
- comme *information générale*, voici deux processus *industriels* importants :



8

Préparation des aldéhydes et des cétones

- voir S&F 16.4-16.5
- dans le cadre de *ce cours*, considérons 4 principales méthodes permettant la synthèse de cétones et d'aldéhydes :
 1. oxydation des alcools
 2. ozonolyse des alcènes
 3. hydratation des alcynes
 4. acylation Friedel-Crafts

9



Jones

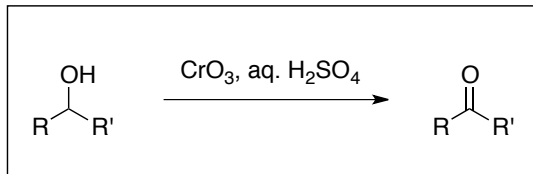
- **Sir Ewart Jones** (1911-2002)
 - chimiste gallois
 - professeur de chimie organique et administrateur extraordinaire à Oxford et à Manchester
 - président du « Royal Society for Chemistry » (R.U.)
 - a étudié des réactions d'oxydation



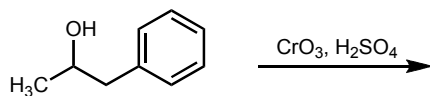
10



Oxydation des alcools



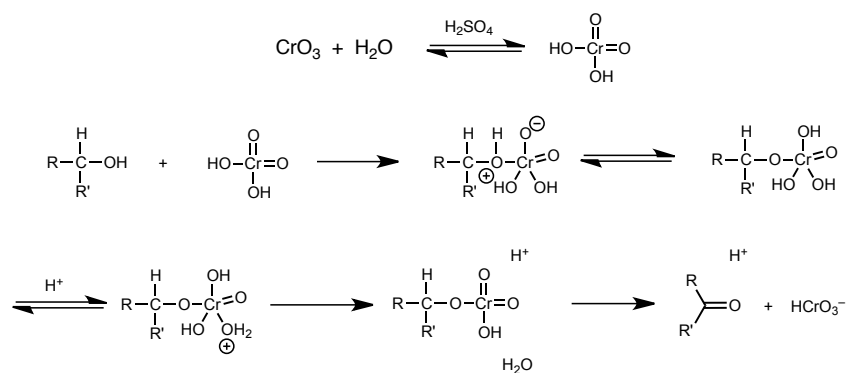
Exemple:



11

 uOttawa

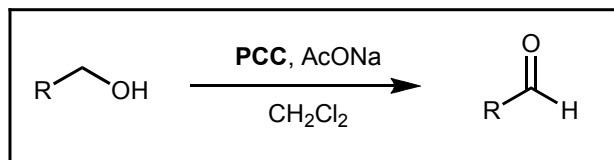
Mécanisme d'oxydation (Jones)



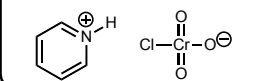
12

 uOttawa

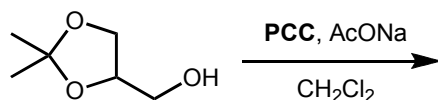
Oxydation des alcools



PCC = Pyridinium ChloroChromate



Exemple:

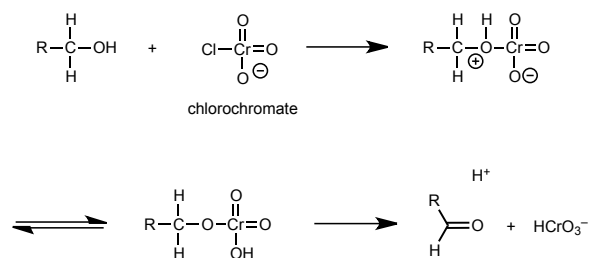


13

uOttawa

Mécanisme d'oxydation (PCC)

- ne produit pas d'eau!

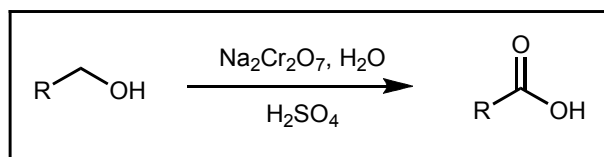


14

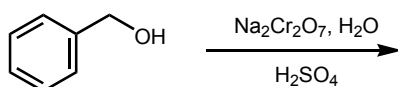
uOttawa

Oxydation des alcools

- en présence _____, l'oxydation d'un _____ avec l'oxyde de chrome (+6) conduit tout à l'acide carboxylique :



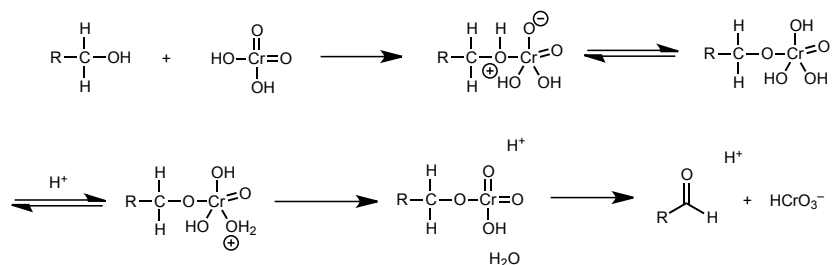
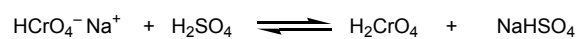
Example:



15



Mécanisme d'oxydation (dichromate)

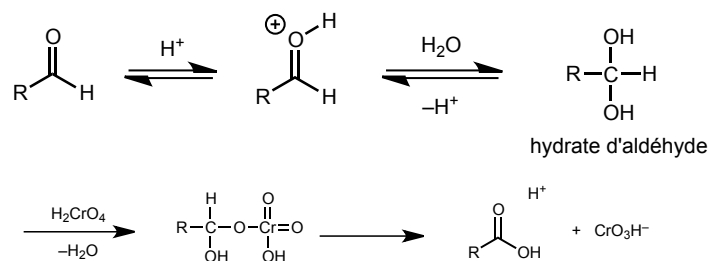


16



Hydratation d'aldéhyde

- en présence de l'eau, (i.e. avec Jones ou dichromate) l'aldéhyde intermédiaire est _____, suivie par sa suroxydation en acide :

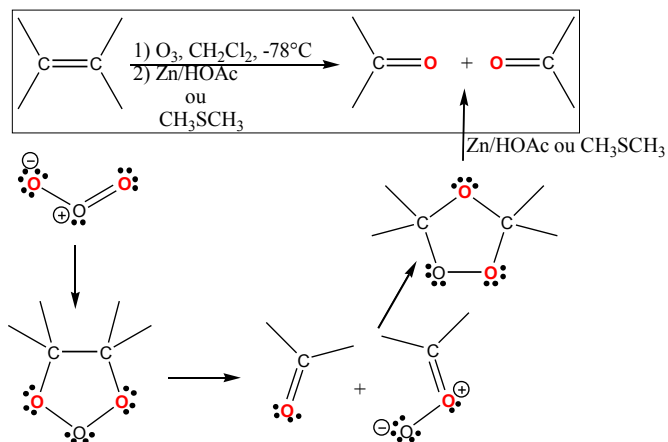


17

 uOttawa

Ozonolyse des alcènes

- clivage oxydatif des alcènes lors de leur réaction avec l'ozone (O_3)



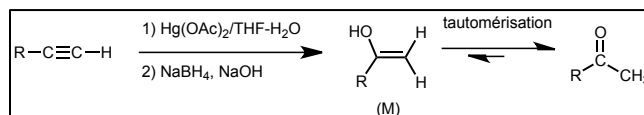
18

 uOttawa

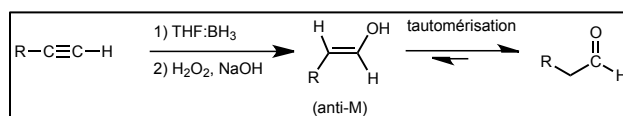
Hydratation des alcynes

- voir S&F Ch. 11 :

- oxymercuration-démercuration (Markovnikov)



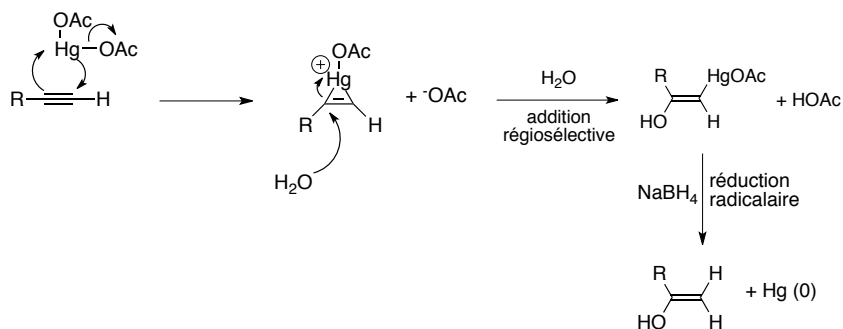
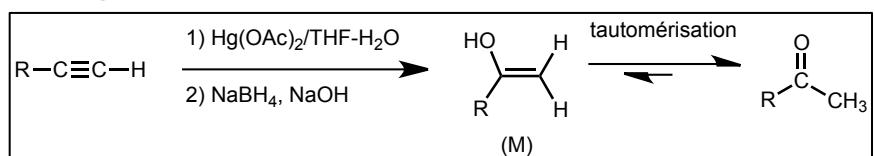
- hydroboration-oxydation (anti-Markovnikov)



19



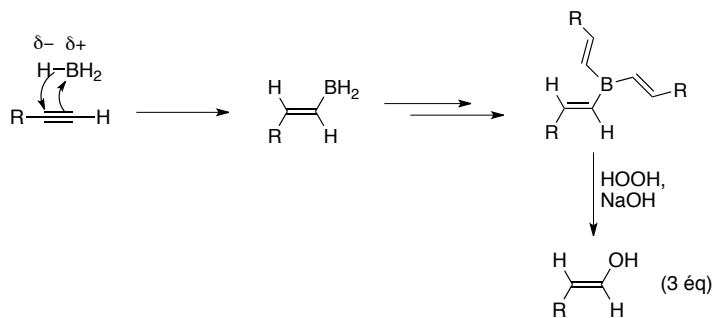
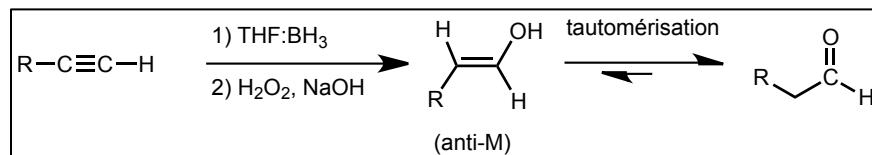
Oxymercuration-démercuration



20

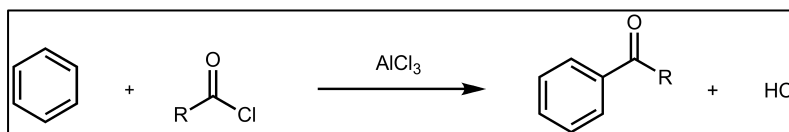


Hydroboration-oxidation



21

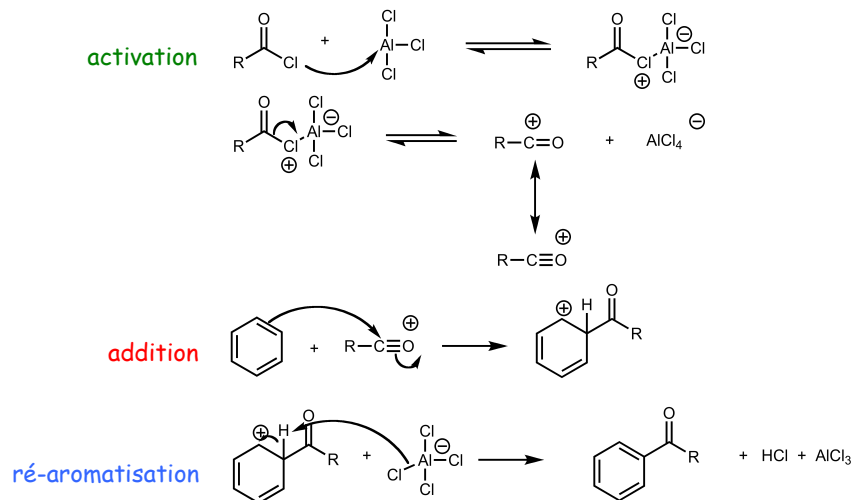
Acylation Friedel-Crafts



- voir CHM 1721, S&F 15.9

22

Mécanisme d'acylation Friedel-Crafts



23

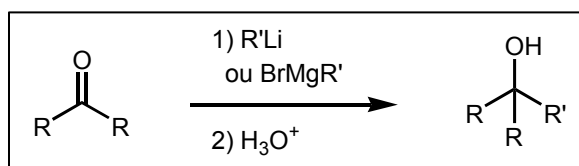
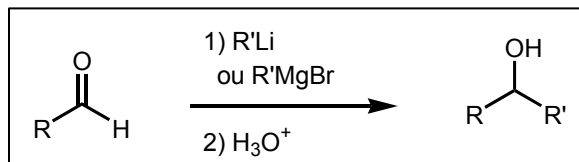
Réactivité de la fonction carbonyle

- selon sa nature électrophile, la fonction carbonyle subit à plusieurs différentes réactions d'addition :
 - alkylation
 - réduction
 - protection/déprotection (acétalisation)
 - réaction de Wittig (oléfination)
 - formation d'imines
 - réaction Wolff-Kishner (désoxygénation)
 - réaction Baeyer-Villiger (oxydation)

24

Alkylation

- voir CHM 1721; S&F 12.7, 12.8

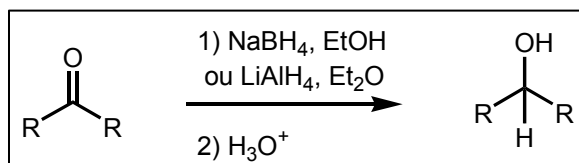
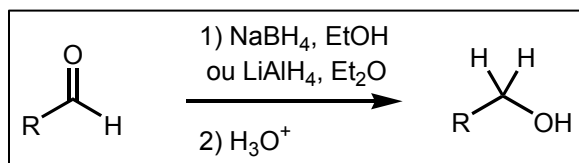


25



Réduction

- voir CHM 1721; S&F 12.3

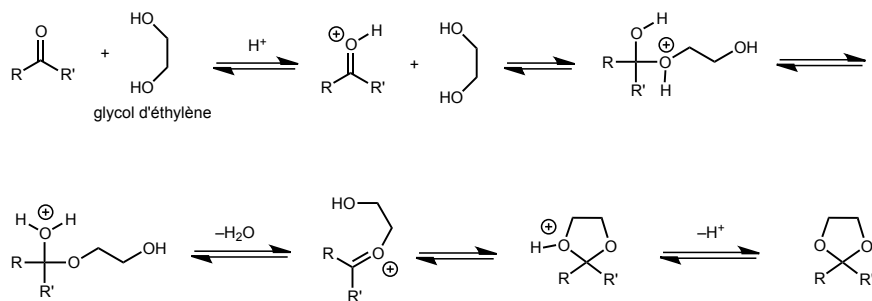
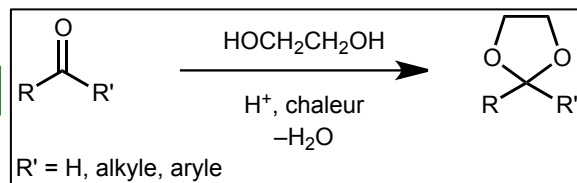


26



Acétalisation

protection

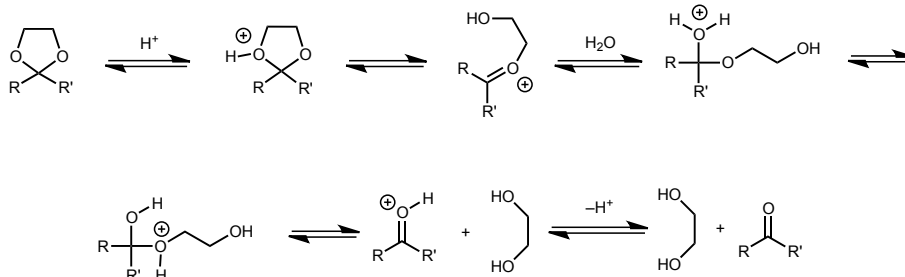
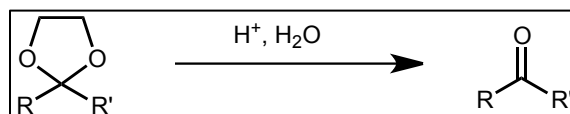


27

 uOttawa

Désacétalisation

déprotection

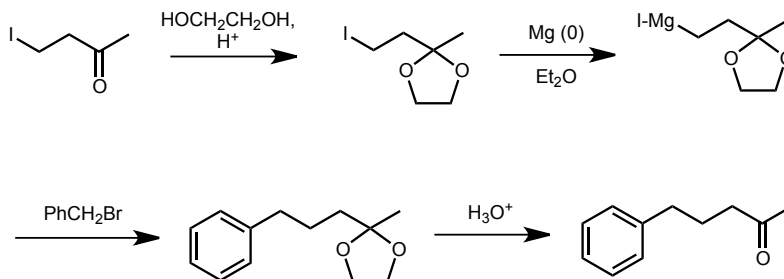


28

 uOttawa

Protection/déprotection en synthèse

- si on *ne veut pas* qu'un groupement carbonyle réagisse (par exemple, pendant la transformation d'un autre groupement fonctionnel) on peut le protéger en forme d'un acétal
 - e.g.:



29

Wittig

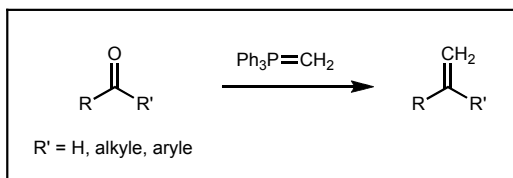
- Georg Wittig** (1897 – 1987)
 - chimiste allemand (Braunschweig, Freiburg, Heidelberg)
 - a étudié la chimie organique des carbanions
 - Prix Nobel en 1979 (avec H.C. Brown)
 - surtout connu pour la synthèse des alcènes à partir des composés carbonylés, avec les ylures de phosphore



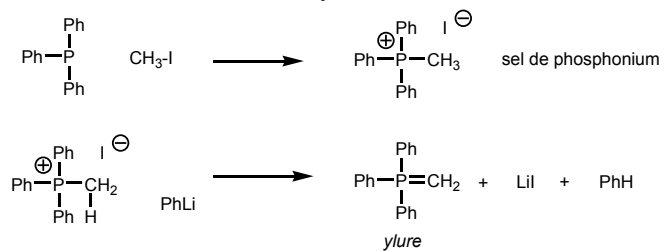
30

Réaction de Wittig

- voir S&F 16.10



- tout d'abord, la formation de l'ylure:

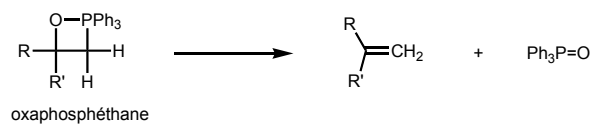
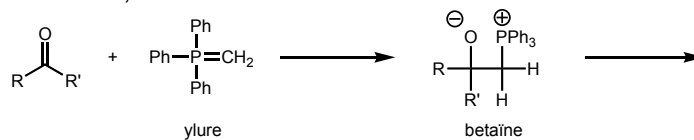


31

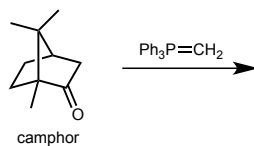


Réaction de Wittig

- ensuite, l'oléfination:



- e.g.:

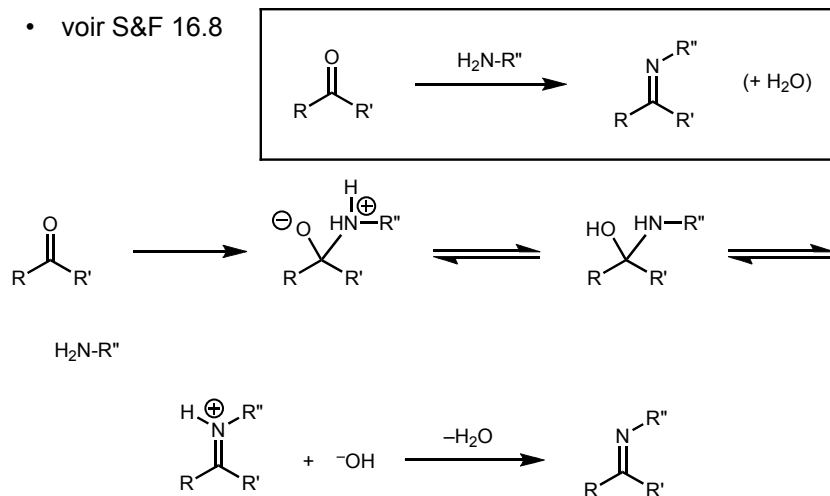


32



Formation d'imines

- voir S&F 16.8



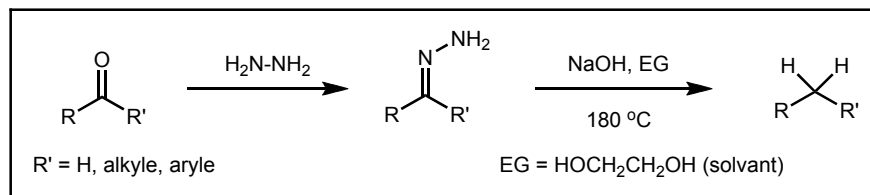
33

Wolff et Kishner

- Ludwig Wolff** (1857-1919)
 - chimiste allemand
 - professeur de chimie analytique à Jena
- Nikolai Kishner** (1867-1935)
 - chimiste russe, étudiant de Markovnikov
 - professeur à Moscou
- les deux ont développé, indépendamment, une réaction pour la réduction des carbonyles, en 1911-1912

34

Désoxygénation d'aldéhydes et cétones



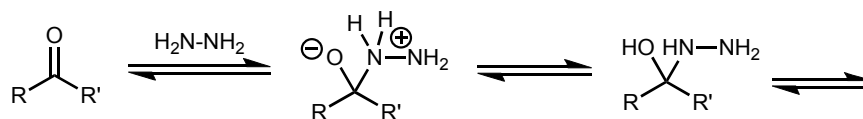
- aussi appelé la réduction de Wolff-Kishner
- effectivement ça donne la réduction du C=O en CH₂

35

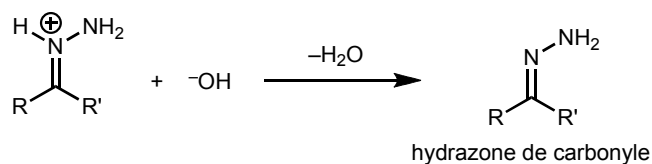


Mécanisme Wolff-Kishner

- première étape : formation de l'hydrazone.



R' = H, alkyle, aryle

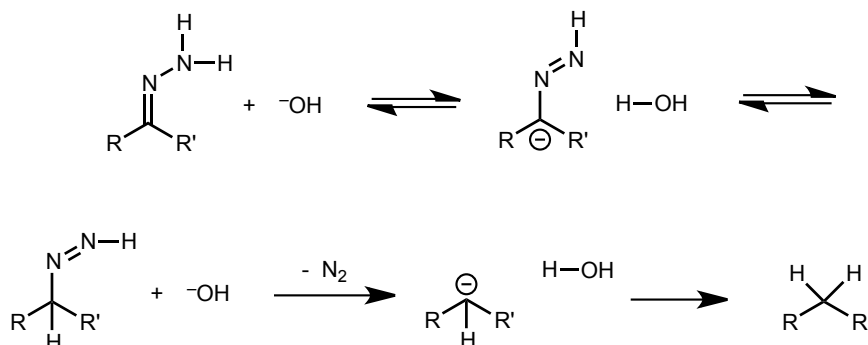


36



Mécanisme Wolff-Kishner

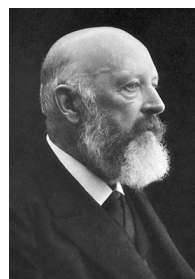
- deuxième étape : élimination d'azote.



37

Baeyer et Villiger

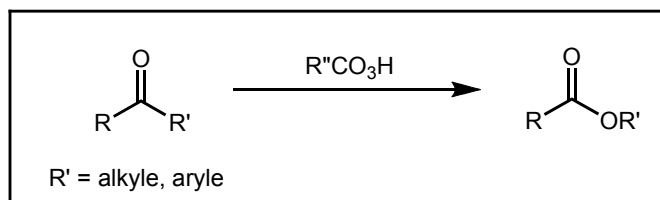
- Adolf von Baeyer** (1835 – 1917)
 - chimiste allemand
 - a étudié avec Bunsen et Kekulé
 - professeur de chimie à Strasbourg et à Munich
 - a synthétisé l'indigo
 - Prix Nobel en 1905
- Victor Villiger** (1868 – 1934)
 - chimiste allemand
 - assistant de recherche avec Baeyer
- les deux ont étudié l'oxydation des cétones en 1899



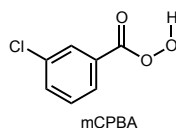
38

Oxydation de Baeyer-Villiger

- voir S&F 16.12A



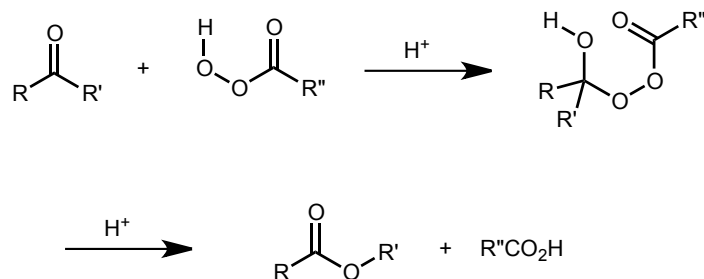
- typiquement, R'' = *m*-chlorophényle (mCPBA), CH₃ ou CF₃



39

uOttawa

Mécanisme Baeyer-Villiger



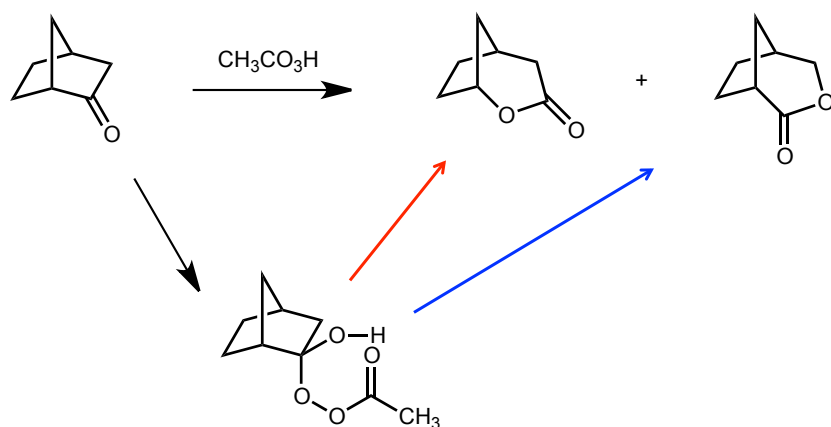
- le groupe alkyle qui migre (R') est celui qui est le plus substitué (car il est le plus riche en densité électronique) :

méthyle < primaire < phényle ~ secondaire < cyclohexyle < tertiaire

40

uOttawa

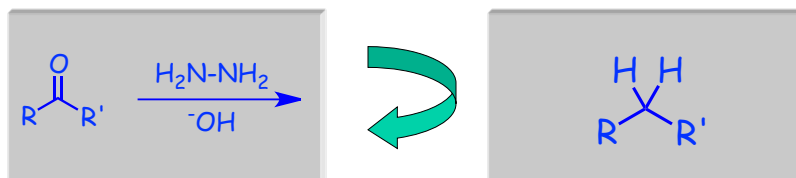
Exemple Baeyer-Villiger



41

Exercices recommandés

- Problèmes dans S&F, Chapitre 16:
 - 1, 2, 3a, 4a,c-f, 5-14, 17, 18, 20-23,
 - 24a-c, e-h, k, m, o; 25a-c, e-h, k, m, o
 - 26, 27, 30a-d, 37, 38, 42, 46, 49, 51, 52
- préparer des fiches des réactions :



42