



## 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

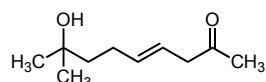
## Préfixes et suffixes

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

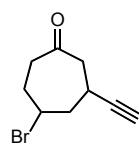
3



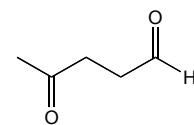
## Exemples de nomenclature



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



5-bromo-3-éthynylcycloheptanone

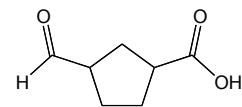


4-oxopentanal

4



## Exemples de nomenclature

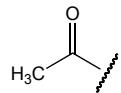


5



## Noms communs

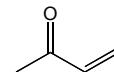
- certains groupements fonctionnels sont connus par leurs noms communs
  - par exemple:



(éthanoyl)



(propan-2-one)



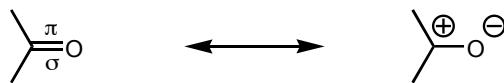
(but-3-én-2-one)

6

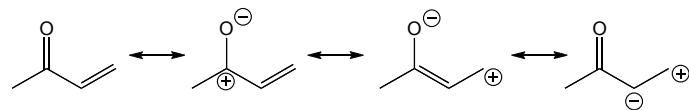


## Structure et propriétés

- 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

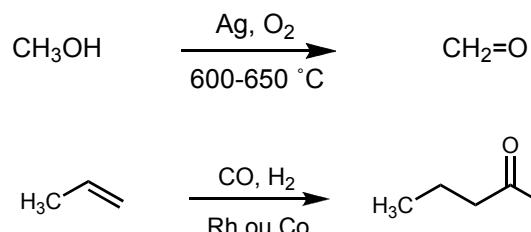


7



## 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

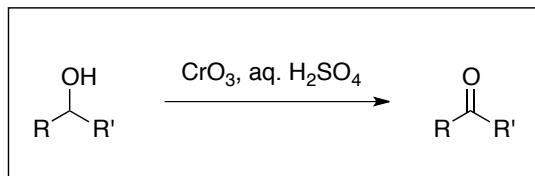
- **Sir Ewart Jones** (1911-2002)
  - chimiste gallois
  - professeur de chimie organique et administrateur extraordinaire à Oxford et à Manchester
  - président du « Royal Society for Chemistry » (R.U.)
  - a étudié des réactions d'oxydation



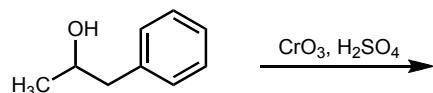
10



## Oxydation des alcools



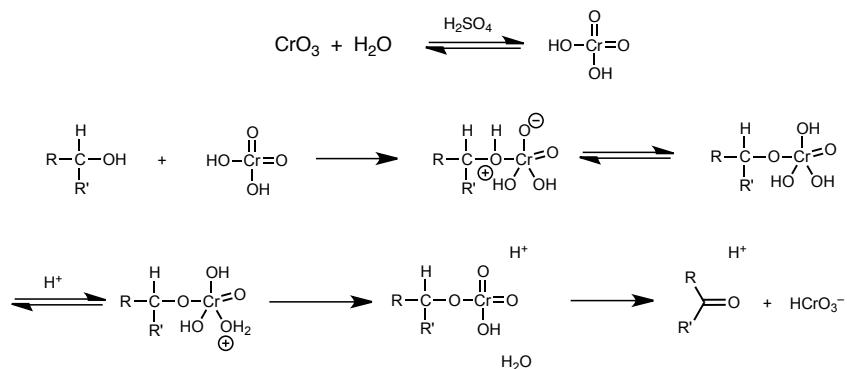
Exemple:



11



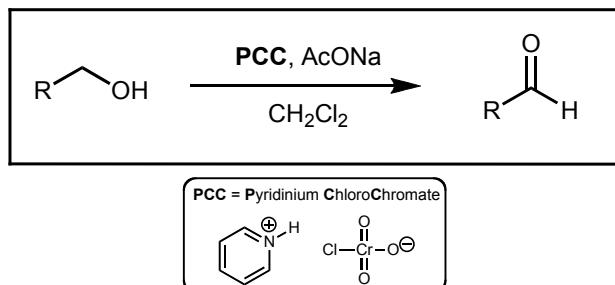
## Mécanisme d'oxydation (Jones)



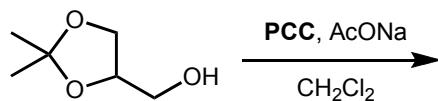
12



## Oxydation des alcools



Exemple:

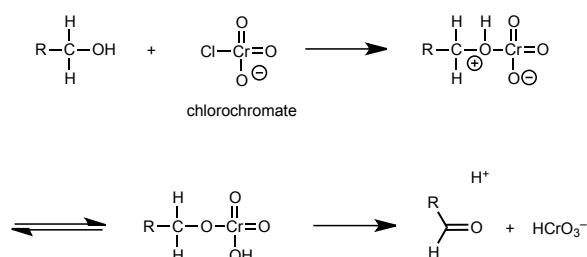


13



## Mécanisme d'oxydation (PCC)

- ne produit pas d'eau!

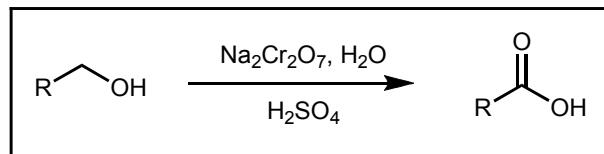


14

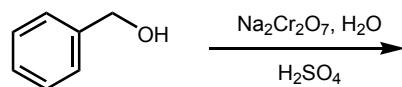


## Oxydation des alcools

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



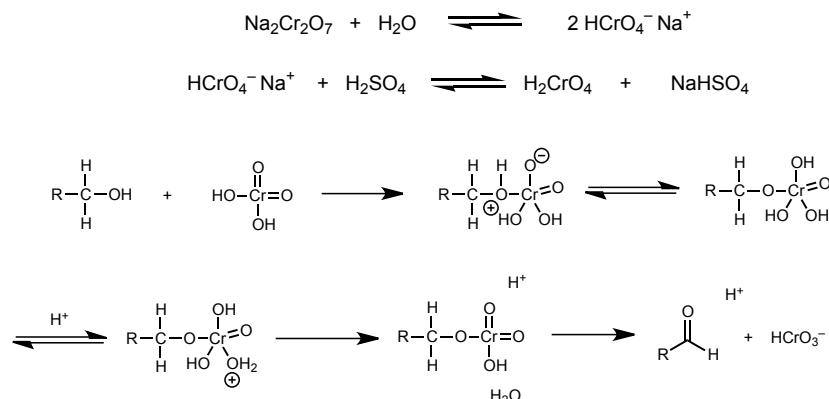
Exemple:



15



## Mécanisme d'oxydation (dichromate)

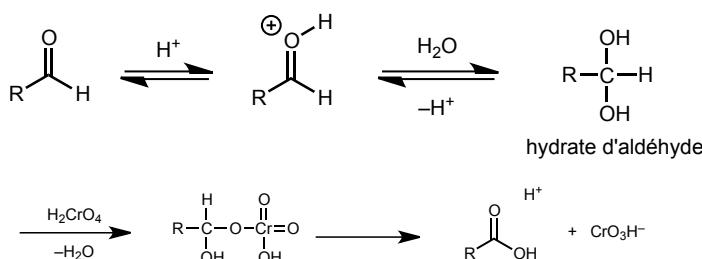


16



## Hydratation d'aldéhyde

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

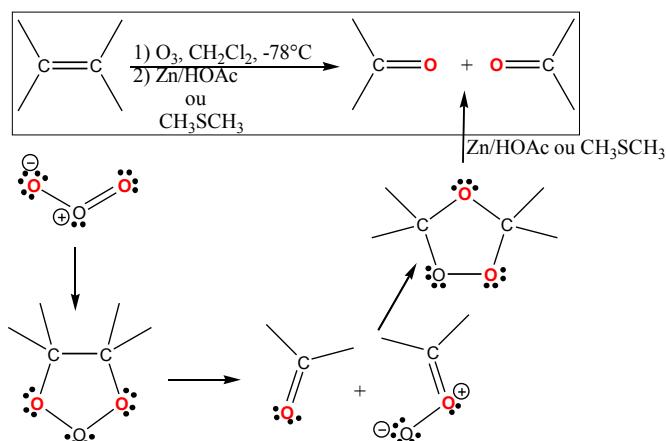


17



## Ozonolyse des alcènes

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

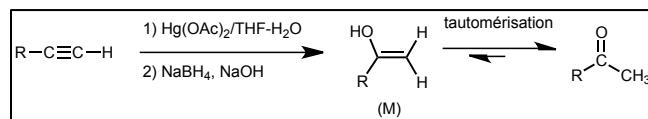


18

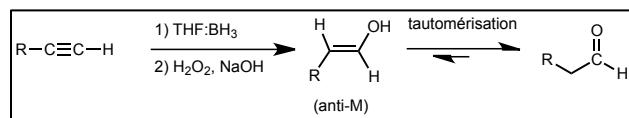


## Hydratation des alcynes

- voir S&F Ch. 11 :
  - oxymercuration-démercuration (Markovinkov)



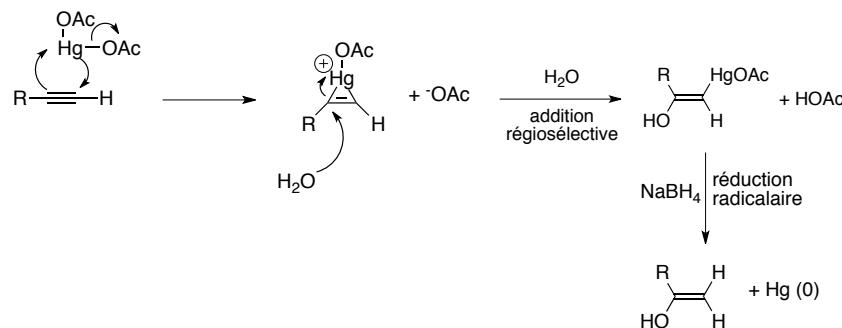
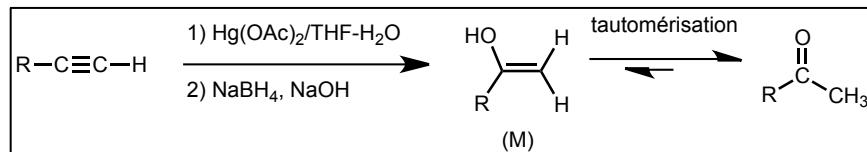
- hydroboration-oxydation (anti-Markovnikov)



19



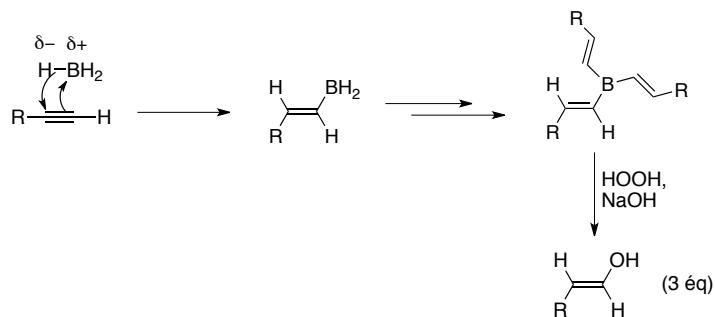
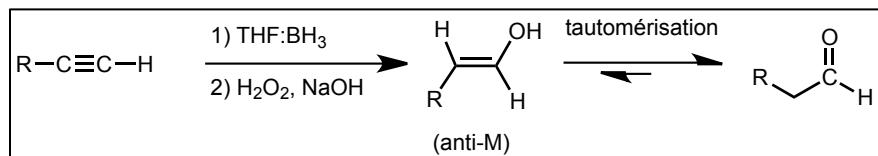
## Oxymercuration-démercuration



20



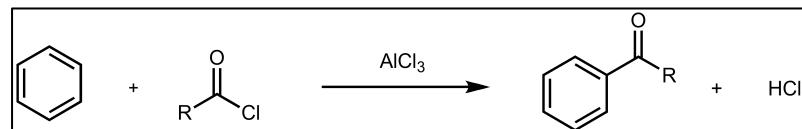
## Hydroboration-oxydation



21



## Acylation Friedel-Crafts

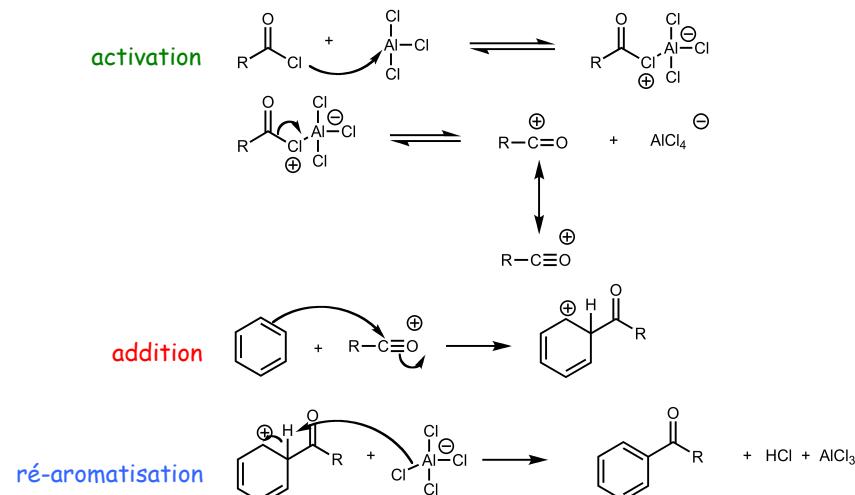


- voir CHM 1721, S&F 15.9

22



## Mécanisme d'acylation Friedel-Crafts



23



## Réactivité de la fonction carbonyle

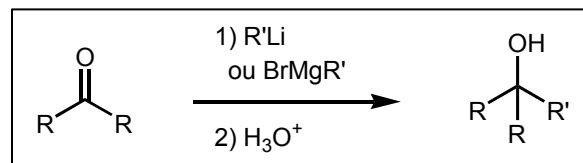
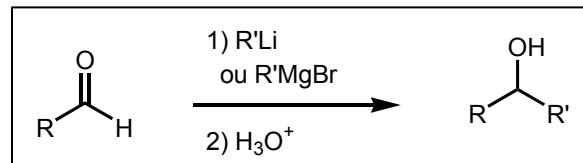
- selon sa nature électrophile, la fonction carbonyle subit à plusieurs différentes réactions d'addition :
  - alkylation
  - réduction
  - protection/déprotection (acétalisation)
  - réaction de Wittig (oléfination)
  - formation d'imines
  - réaction Wolff-Kishner (désoxygénéation)
  - réaction Baeyer-Villiger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

24



## Alkylation

- voir CHM 1721; S&F 12.7, 12.8

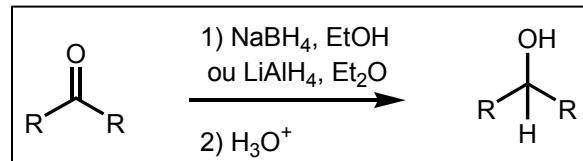
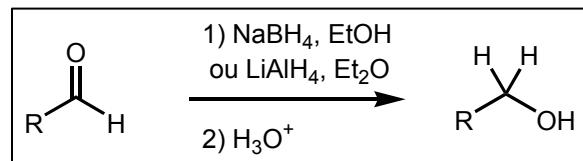


25



## Réduction

- voir CHM 1721; S&F 12.3

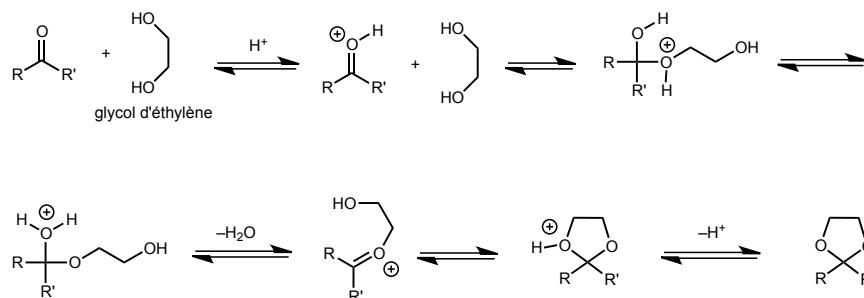
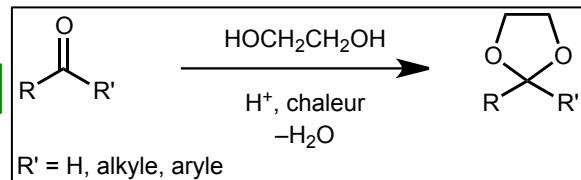


26



## Acétalisation

**protection**

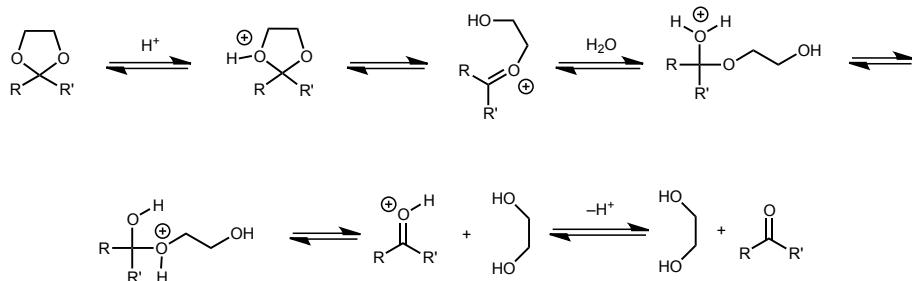
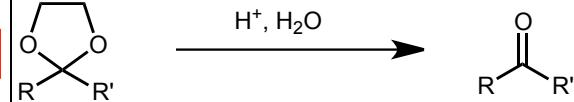


27



## Désacétalisation

**déprotection**

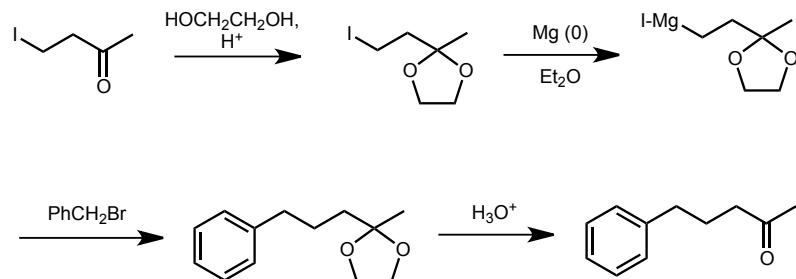


28



## 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

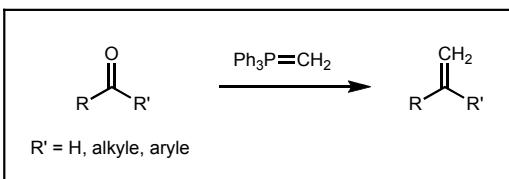


30

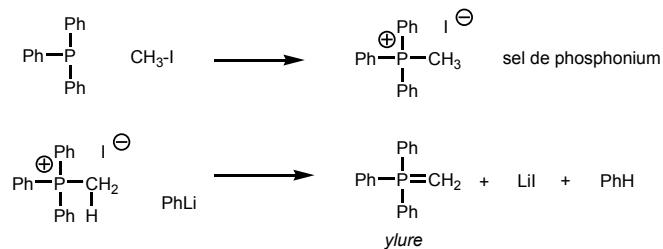


## Réaction de Wittig

- voir S&F 16.10



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

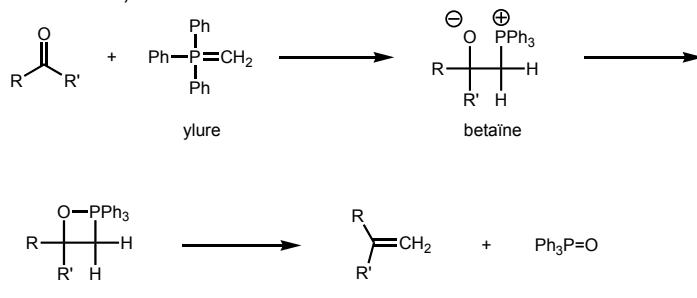


31

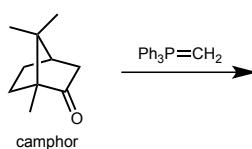


## Réaction de Wittig

- ensuite, l'oléfination:



- e.g.:

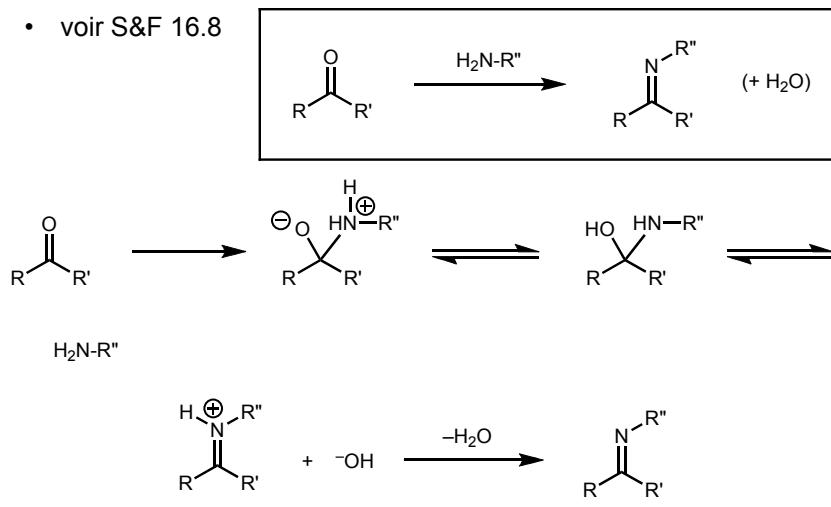


32



## Formation d'imines

- voir S&F 16.8



33



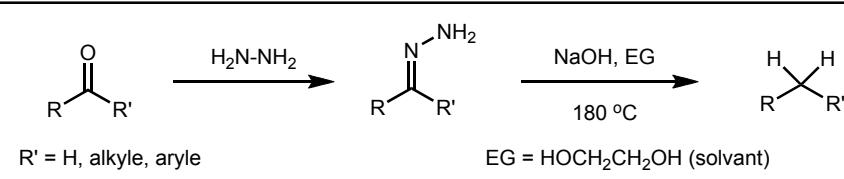
## Wolff et Kishner

- 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



## Désoxygénéation d'aldéhydes et cétones



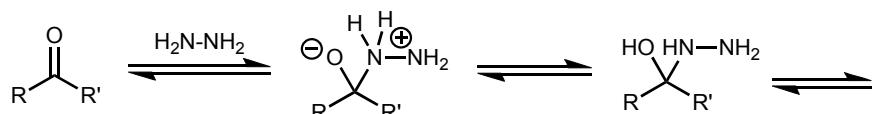
- aussi appelé la réduction de Wolff-Kishner
- effectivement ça donne la réduction du C=O en CH<sub>2</sub>

35

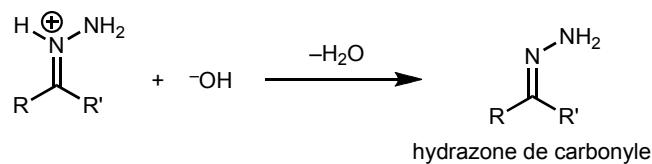


## Mécanisme Wolff-Kishner

- première étape : formation de l'hydrazone.



R' = H, alkyle, aryle

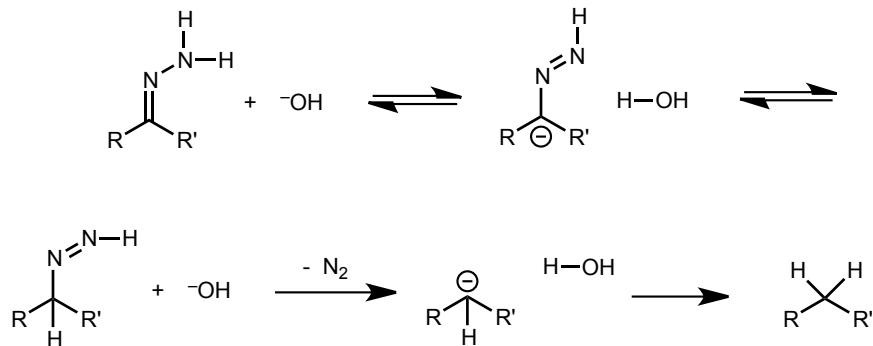


36



## 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

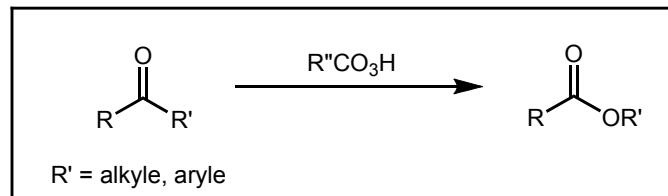


38

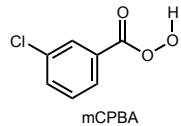


## Oxydation de Baeyer-Villiger

- voir S&F 16.12A



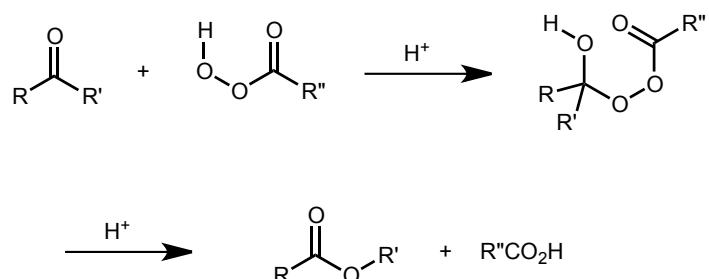
- typiquement,  $\text{R}'' = m\text{-chlorophényle (mCPBA), CH}_3 \text{ ou CF}_3$



39



## Mécanisme Baeyer-Villiger



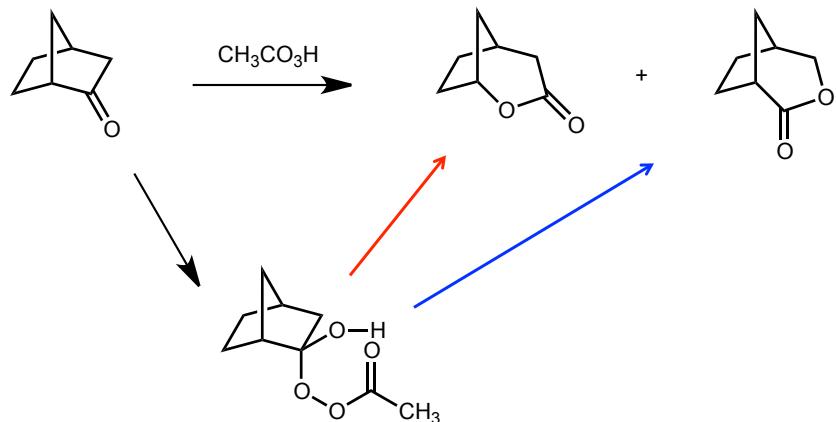
- le groupe alkyle qui migre ( $\text{R}'$ ) est celui qui est le plus substitué (car il est le plus riche en densité électronique) :

méthyle < primaire < phényle ~ secondaire < cyclohexyle < tertiaire

40



### Exemple Baeyer-Villiger

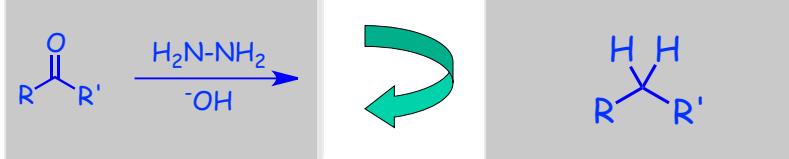


41



### 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

