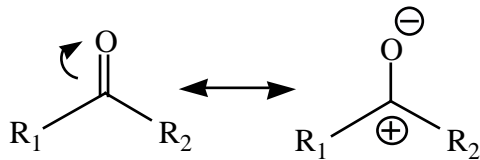


ALDÉHYDES - CÉTONES - ACIDES ET DÉRIVÉS

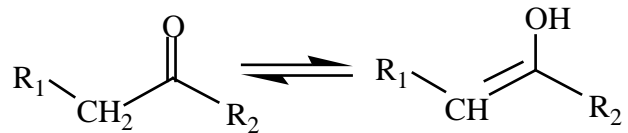
1. Aldéhydes et Cétones

Formule générale : R-CO-R' si R ou R' = H : aldéhyde

Acidité : R-CO-CH₂-R' / R-CO-CH⁻-R' pK_a 20 R-COH⁺-R' / R-CO-R' pK_a -7



mésomérie

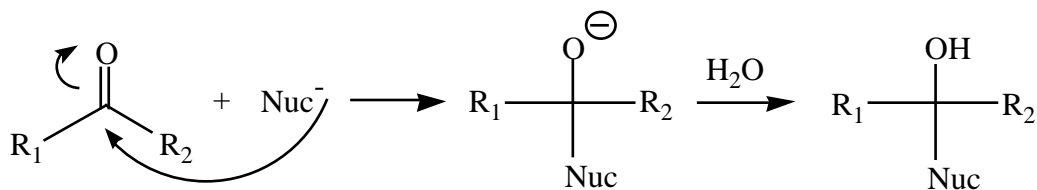


tautomérie céto-énolique

La liaison C=O est fortement polarisée par un effet mésomère : le carbone est fortement électrophile. Les effets inducteurs donneurs des groupes alkyles diminuent la réactivité du CO : les aldéhydes sont plus réactives que les cétones.

L'H en α du CO présente un caractère acide particulier dû à la forme énolique.

1.1. Additions nucléophiles sur le CO

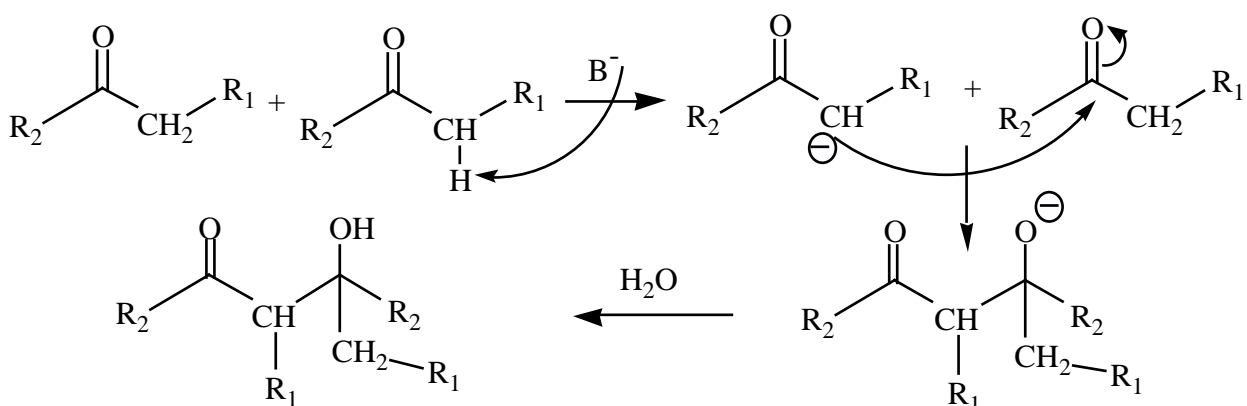


Nuc⁻ = OH⁻ (ou H₂O), RO⁻ (ou ROH), R₃N, CN⁻, R⁻ (= R-MgX), ...

L'addition peut se faire en catalyse acide par protonation préalable de l'O du CO.

Voir aussi les alcools et les amines.

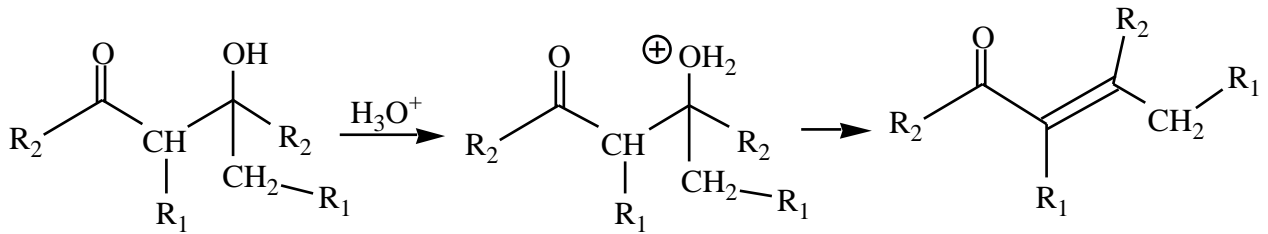
1.2. Comportement nucléophile: aldolisation-cétolisation



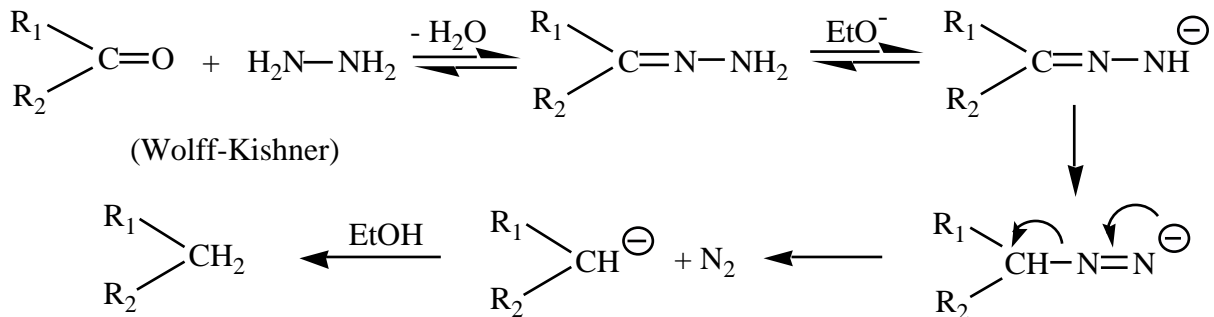
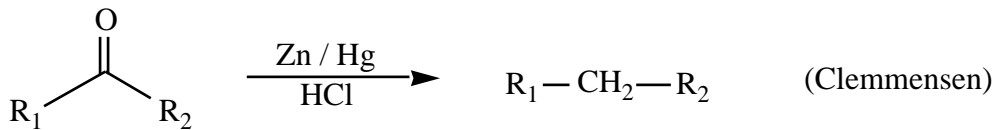
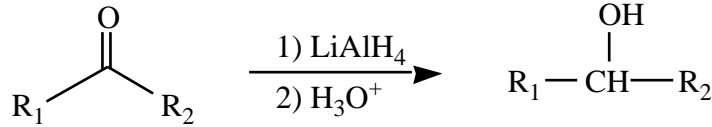
aldol (R₂ = H) ou cétoal

B⁻ = Na, NaH, NaNH₂, ...

Cette réaction de condensation est généralement suivie d'une déshydratation (crotonisation) :



1.3. Réduction



1.4. Oxydation

Les aldéhydes sont très facilement oxydés en acides.

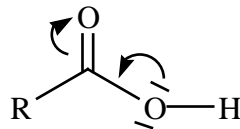
Les cétones sont difficilement oxydées. Les cétones énolisables (comportant un H en α du CO) peuvent être oxydées en acides par des oxydants forts (KMnO_4 concentré et chaud, HNO_3 , ...).

2. Acides carboxyliques et dérivés

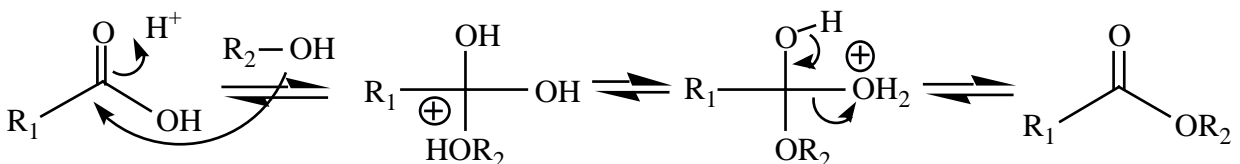
Formule générale : $\text{R}-\text{COOH}$ (acides) ou $\text{R}-\text{COX}$ avec $\text{X} = \text{OR}'$, Cl ou OCOR

Acidité : $\text{R}-\text{COOH} / \text{R}-\text{COO}^-$ $\text{pK}_a \approx 5$

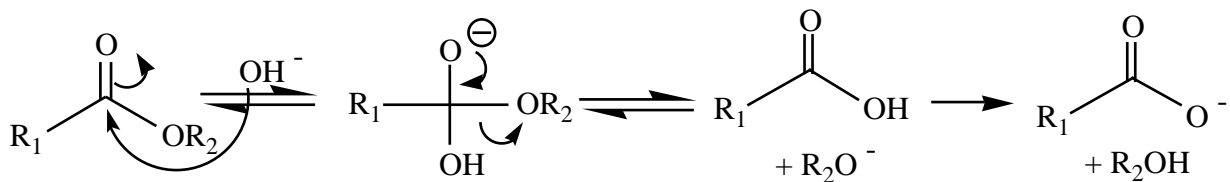
La liaison $\text{C}=\text{O}$ est fortement polarisée par un effet mésomère, comme pour les carbonyles, mais l'électrophilie du C est fortement diminuée par l'effet mésomère donneur de l'O de la liaison $\text{C}-\text{O}$.



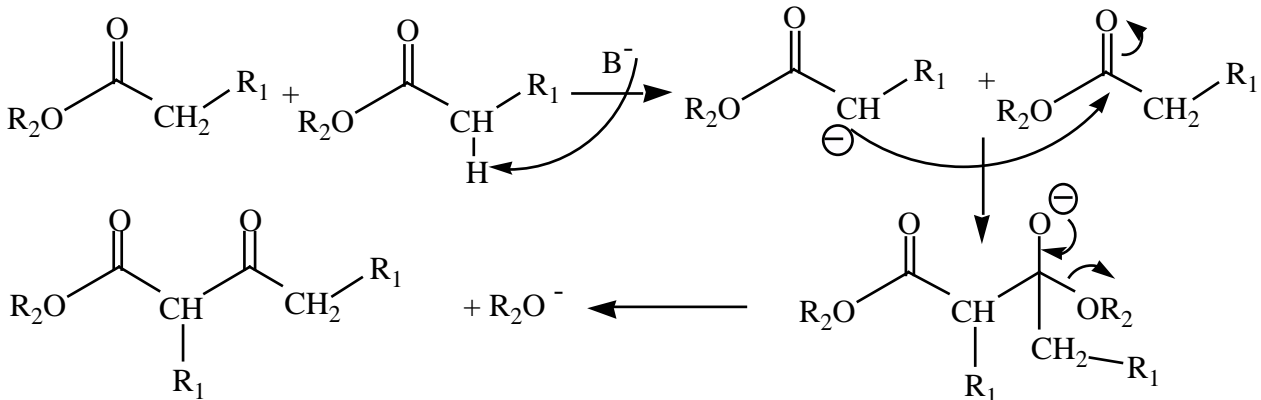
2.1. Estérification



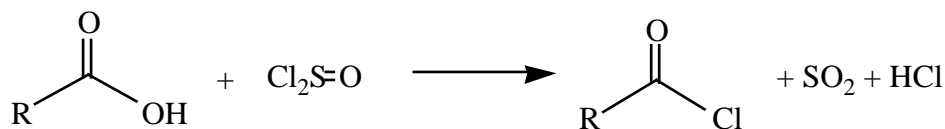
2.1.1. Saponification : régénération de l'acide



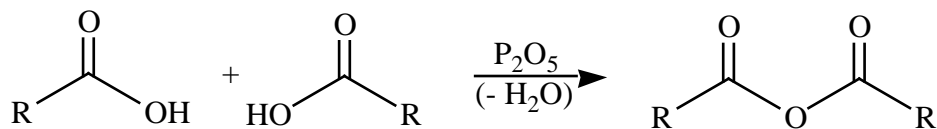
2.1.2. Condensation de Claisen (équivalent de la cétoalysation)



2.2. Synthèse des chlorures et anhydrides d'acides



également possible avec PCl_3 ou PCl_5 à la place de $SOCl_2$.

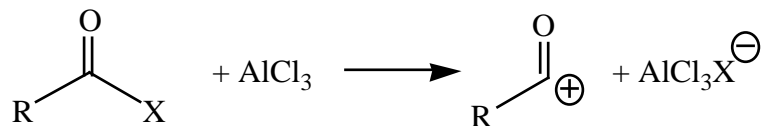


On peut également faire réagir le carboxylate sur le chlorure d'acide pour obtenir l'anhydride.

2.2.1. Réactivité des chlorures et anhydrides d'acides

Les chlorure et anhydride d'acides sont beaucoup plus réactifs que leur acide correspondant car le groupe partant est plus stable (Cl^- ou $RCOO^-$).

En présence d'un acide de Lewis ces composés donnent un carbocation :



2.3. Décarboxylation

