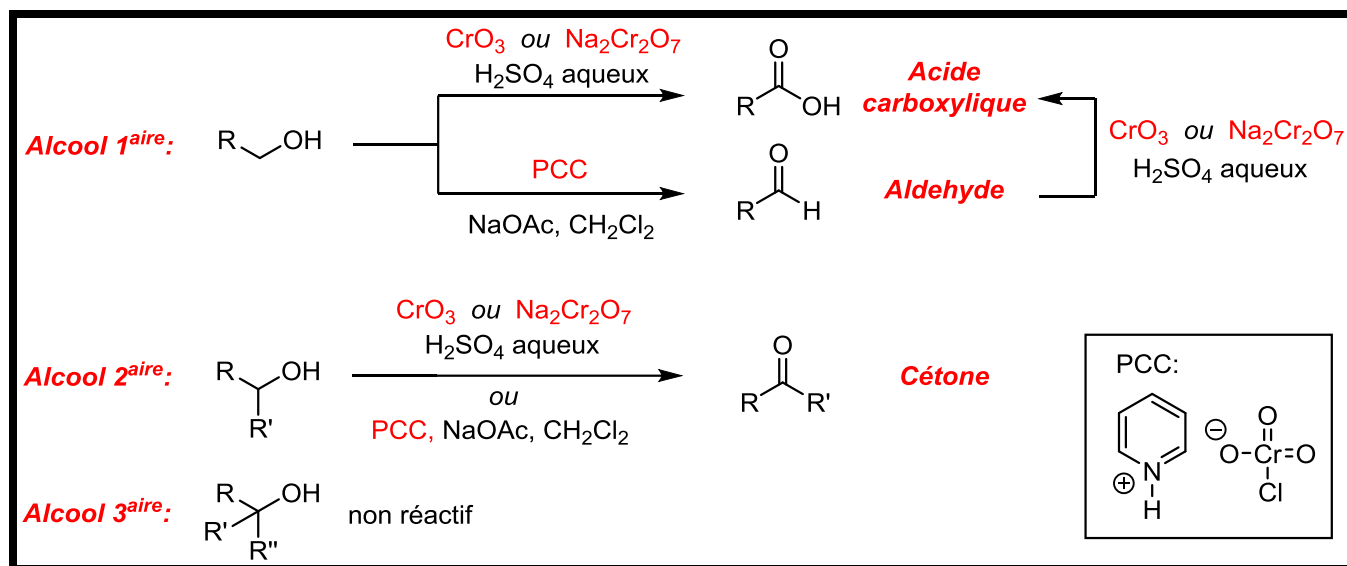


Résumé / Réactions chimie organique CHM2520

1- OXYDATION au Cr(VI) des alcools



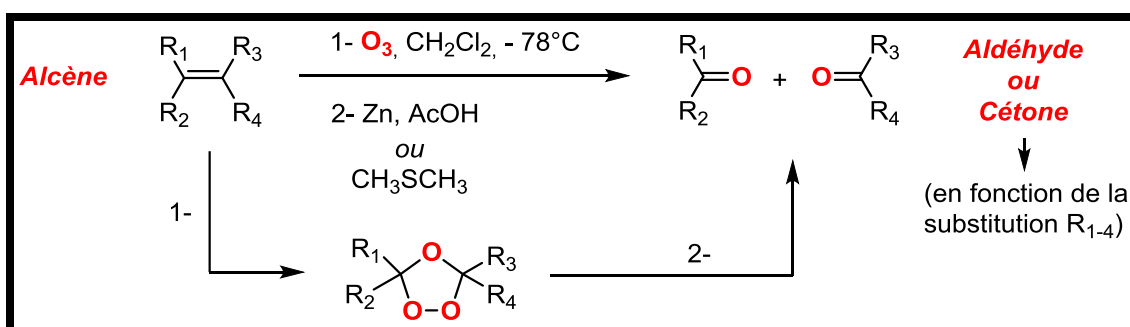
Réactifs :

- Réactif de Jones : CrO_3 / H_2SO_4 aqueux
- Réactif au dichromate de sodium: $Na_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ aqueux
- PCC (Pyridinium Chlorochromate) : avec NaOAc dans le CH_2Cl_2

! Le réactif de Jones comme le réactif au dichromate génère in-situ de l'acide chromique (H_2CrO_4) qui est l'agent oxydant.

! L'oxydation de l'aldéhyde à l'acide en présence du réactif de Jones ou de dichromates implique l'hydratation intermédiaire de l'aldéhyde.

2- OZONOLYSE des alcènes

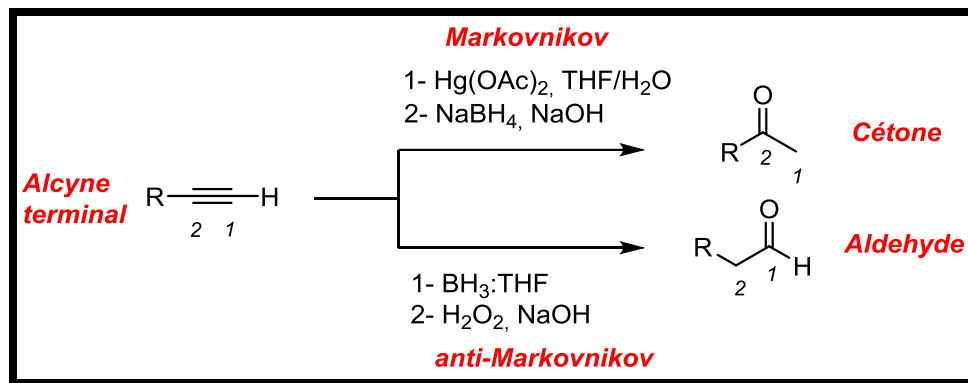


→ permet la coupure oxydative d'une liaison C=C.

→ formellement on casse la double liaison C=C et on additonne un atome d'oxygène sur chacun des carbones de cette liaison pour former deux nouvelles liaisons doubles C=O.

→ réaction en 2 étapes : 1) formation d'un ozonide, 2) réduction de l'ozonide.

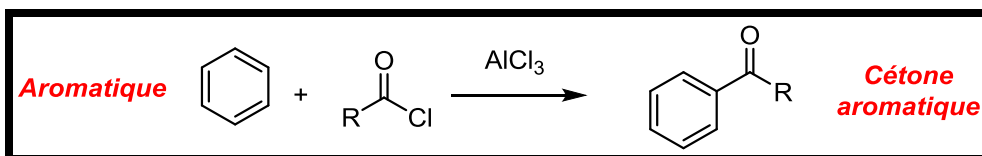
3- HYDRATATION des alcynes terminaux



→ permet de transformer un alcyne terminal en cétone ou en aldéhyde en fonction des conditions réactionnelles utilisées.

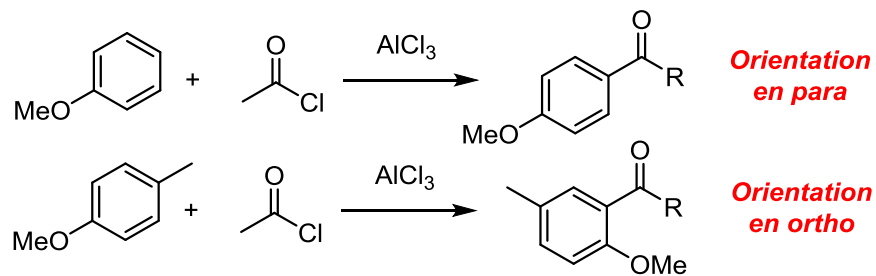
- oxymercuration-démércuration:
 - fournit des cétones
 - en 2 étapes
 - sélectivité Markovnikov
- hydroboration-oxydation:
 - fournit des aldéhydes
 - en 2 étapes
 - sélectivité anti-Markovnikov

4- ACYLATION de Friedel-Crafts des noyaux aromatiques

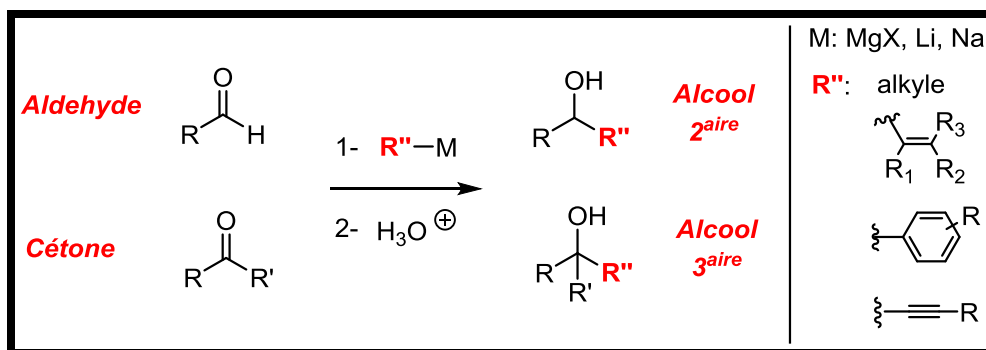


→ permet de créer une liaison simple σ C-C entre un aromatique Ar et un groupe carbonyle C=O.

→ suit les règles de substitution électrophile aromatique en ce qui concerne la régiosélectivité de l'acylation, ex :



5- ADDITION de réactifs organométallique sur des cétones et des aldéhydes

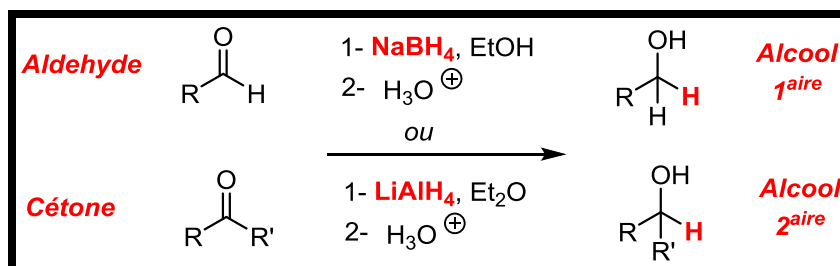


→ permet de transformer un aldéhyde en alcool 2^{aire} ou une cétone en alcool 3^{aire} par addition d'un résidu nucléophile R'' sur l'atome de carbone du carbonyle C=O.

→ réaction en 2 étapes : 1) addition du résidu nucléophile R'', 2) hydrolyse de l'alcoolate métallique en conditions acides.

→ différents résidus R'' peuvent être additionnés : des alkyles (sp³), des alcenylyles (sp²), des arylyles (sp²), des alcynyles (sp).

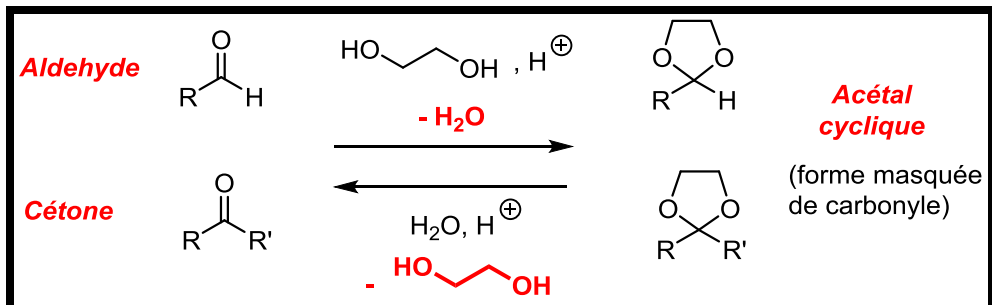
6- REDUCTION des aldéhydes et des cétones



→ permet de transformer un aldéhyde en alcool 1^{aire} ou une cétone en alcool 2^{aire} par addition d'un hydrure H⁻ sur l'atome de carbone du carbonyle C=O.

→ réaction en 2 étapes : 1) addition de l'hydrure H⁻, 2) hydrolyse de l'alcoolate métallique en conditions acides.

7- ACETALISATION des aldéhydes et des cétones

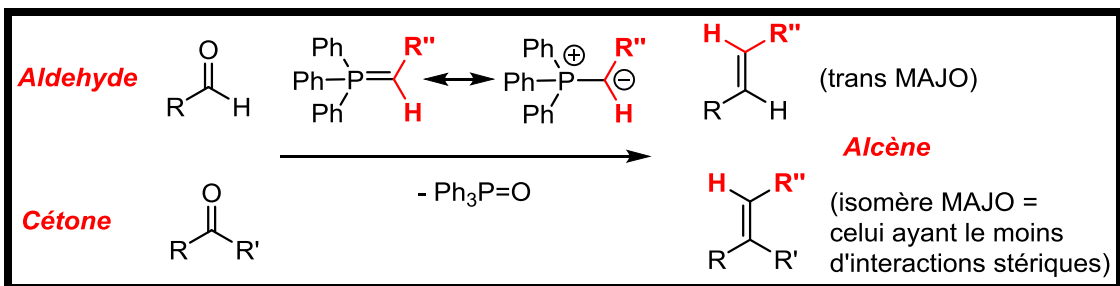


→ permet de transformer un aldéhyde ou une cétone en acétal rendant ainsi la fonction carbonyle insensible aux attaques nucléophiles : **protection**.

→ la réaction est **équilibrée** : nécessité de retirer du milieu réactionnel l'eau formée durant la transformation afin de convertir intégralement le composé carbonyle de départ.

→ la déprotection s'effectue dans des conditions opératoires inverses : addition d'eau.

8- OLEFINATION de WITTIG des aldéhydes et des cétones

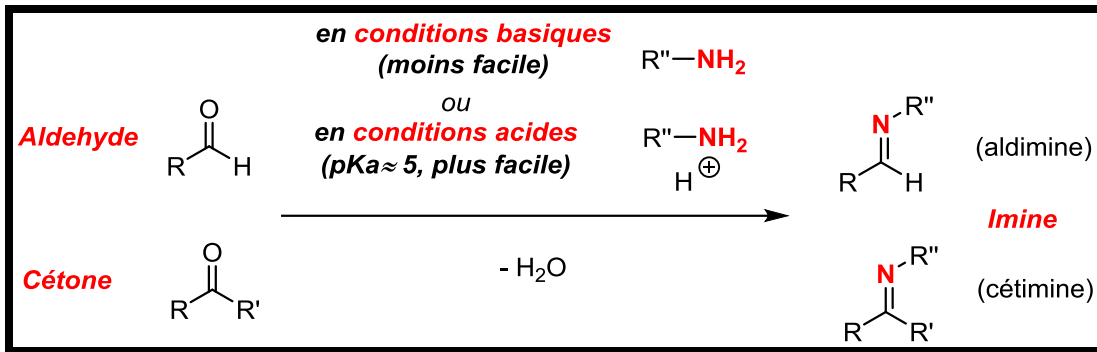


→ permet de transformer un aldéhyde ou une cétone en alcène (C=C).

→ **formellement** on remplace l'atome d'oxygène du C=O par le groupement porté par l'atome de phosphore du réactif, formant ainsi une nouvelle liaison double C=C.

→ **sélectivité** : les aldéhydes vont donner majoritairement des alcènes de configuration TRANS. Les cétones donneront majoritairement l'isomère pour lequel les interactions stériques entre les groupements R, R' et R'' sont les plus faibles.

9- Formation d'IMINES à partir des aldéhydes et des cétones

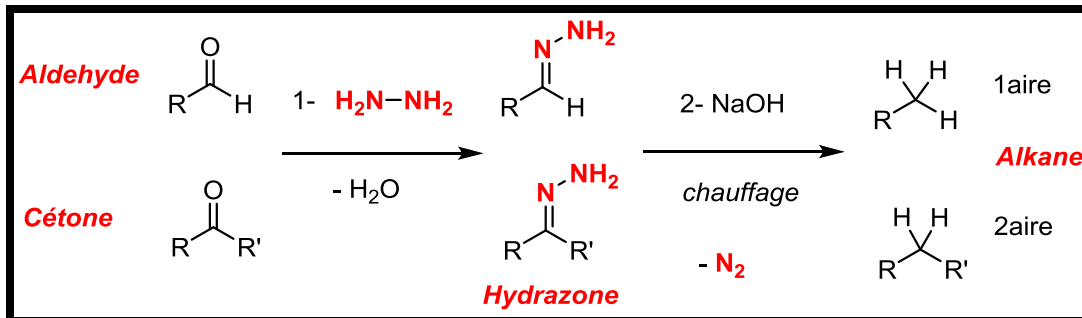


→ permet de transformer un aldéhyde ou une cétone en imine (C=N).

→ *formellement* on remplace l'atome d'oxygène du C=O par le fragment N-R'', formant ainsi une nouvelle C=N-R''.

→ la réaction est *favorisée en milieu légèrement acide*.

10- REDUCTION de WOLFF-KISCHNER des aldéhydes et des cétones

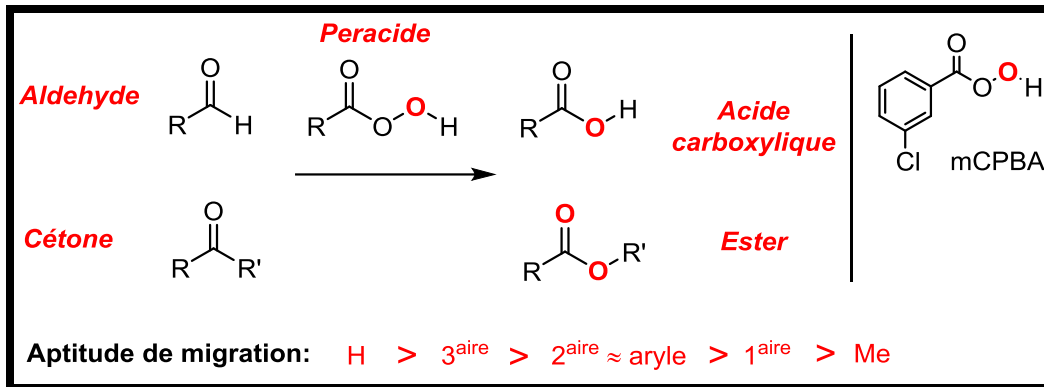


→ permet de transformer un aldéhyde ou une cétone en alkane correspondant (CH₂).

→ *formellement* on casse la double liaison C=O et on insère deux atomes d'hydrogène sur le carbone de cette liaison pour former deux nouvelles liaisons simples C-H.

→ réaction en 2 étapes : 1) formation d'une hydrazone par condensation entre l'hydrazine et le dérivé carbonyle, 2) réduction en milieu basique avec élimination de N₂.

11- OXYDATION de BAEYER-VILLIGER des aldéhydes et des cétones



→ permet de transformer un aldéhyde en acide carboxylique ou une cétone en ester correspondant.

→ *formellement* on insère un atome d'oxygène dans une des liaisons σ portées par le groupe C=O.

→ *sélectivité* : l'oxygène est inséré formellement dans la liaison σ qui porte le groupe possédant la meilleure aptitude migratoire : $\text{H} > 3^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}} \approx \text{aryle} > 1^{\text{aire}} > \text{Methyl.}$