

Réactions d'addition nucléophile

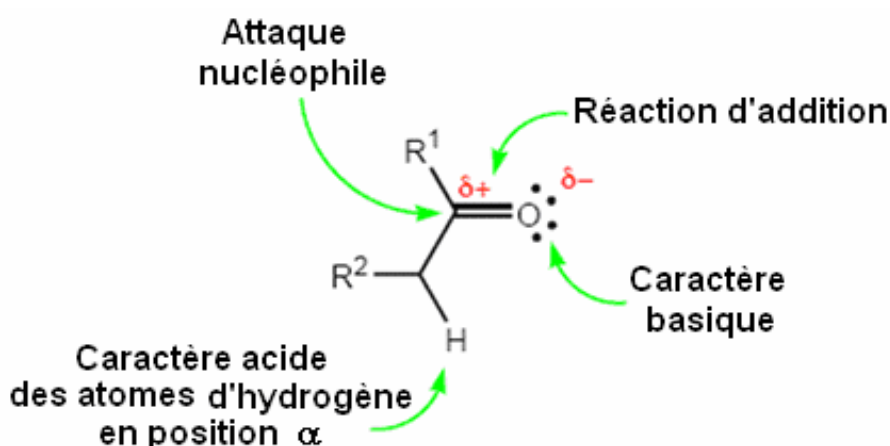
Sur le groupement carbonyle

I. INTRODUCTION

1) Réactivité de la liaison C=O :

Comme tous les composés à liaisons multiples, les composés carbonylés peuvent subir des réactions d'addition.

Les aldéhydes et cétones peuvent subir des additions nucléophiles, grâce à la forte polarisation de la double liaison qui rend l'atome de carbone très réactif vis-à-vis des nucléophiles.



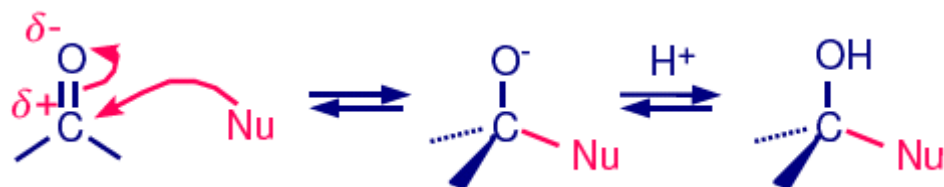
A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène, la liaison **C-O** est fortement **polarisée** : le carbone présente un caractère fortement **électrophile** et les hydrogènes fixés sur le carbone en α sont mobiles caractère "acide".

De plus, la présence de doublets libres sur l'atome d'oxygène en fait un site privilégié d'attaque pour les acides de Lewis et les électrophiles.

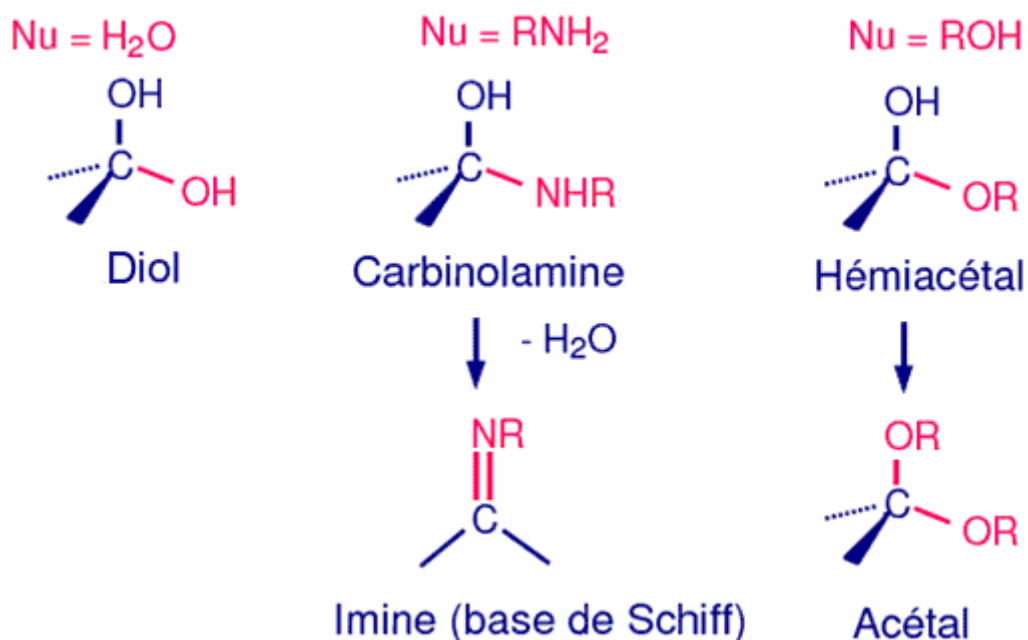
Remarque : D'une manière générale les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones dans les additions nucléophiles.

II. MÉCANISME GÉNÉRAL d'une ADDITION NUCLÉOPHILE

L'addition nucléophile sur les **groupes carbonyles** ($C=O$) conduit à un changement de l'état d'hybridation du carbone et de l'oxygène de sp^2 (trigonal plan) à sp^3 (tétraédrique).

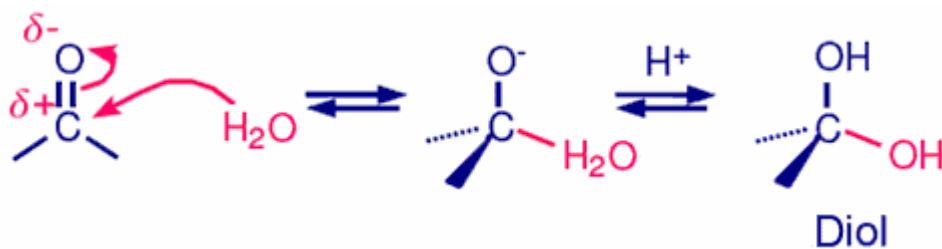


Les réactions d'addition nucléophile que subit le groupement carbonyle sont nombreuses, nous n'aborderons que les 3 types suivants :



1) Addition d'eau (Hydratation) :

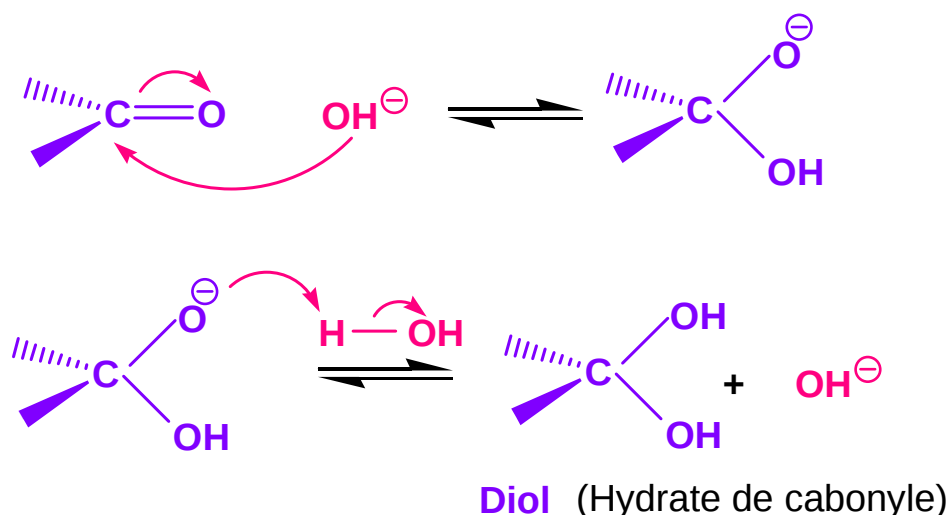
L'eau s'additionne aux aldéhydes et cétones pour former des diols :



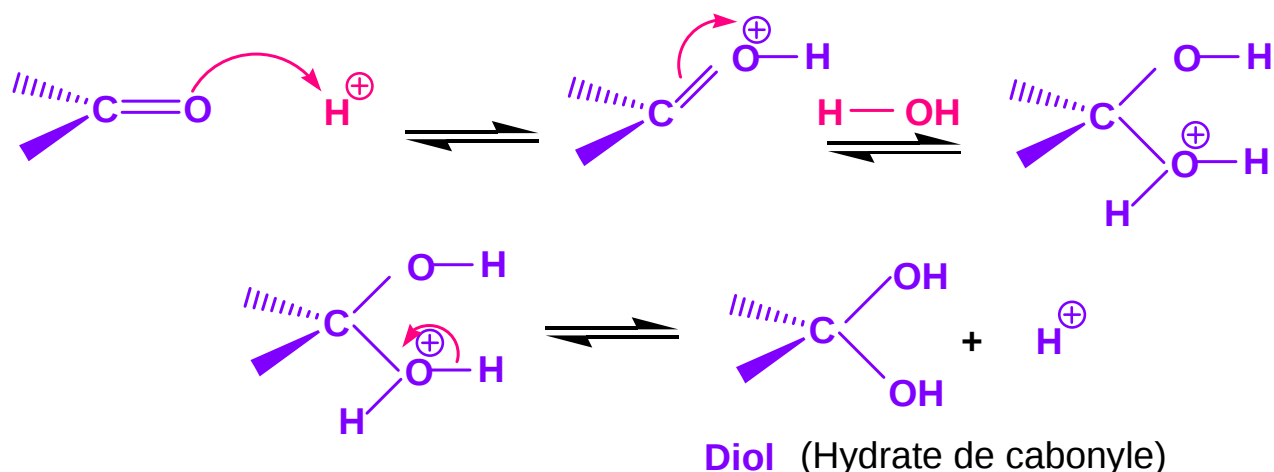
Cette réaction sera catalysée :

- **En milieu basique** : OH^- s'additionne au groupe carbonyle et l'ion alcoolate (intermédiaire formé) arrache un proton à la molécule d'eau : formation du diol (hydrate de carbonyle).
- **En milieu acide** : le proton se fixe sur l'oxygène, l'addition d'eau conduit à un diol protoné. La régénération du catalyseur par perte d'un proton conduit à la formation d'un diol (hydrate de carbonyle).

1^{er} cas : Catalyse basique



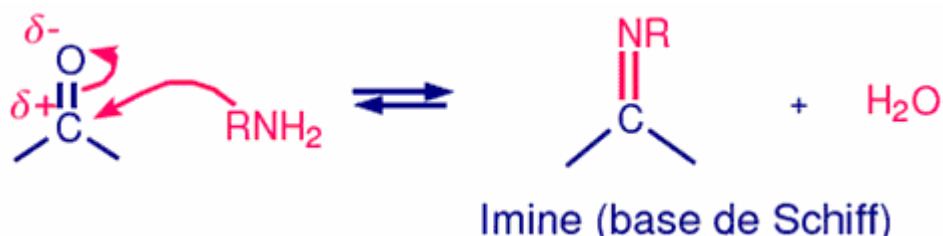
2^{ème} cas : Catalyse acide



Remarque: L'hydrate de carbonyle est instable: l'hydratation est réversible.

2) Addition des amines :**a) Formation des imines (base de Schiff) :**

L'addition d'**amines primaires** sur la fonction carbonyle conduit à la formation d'imines (bases de Schiff) :



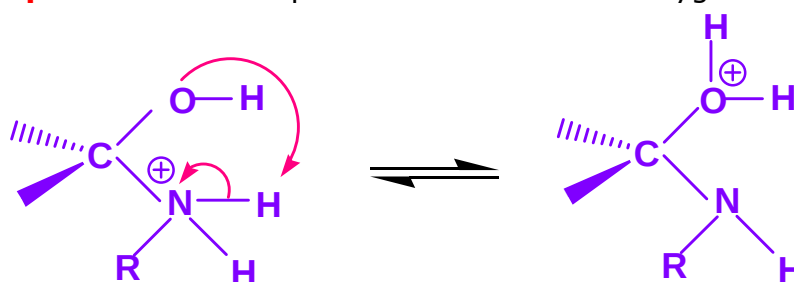
1^{ère} étape : Activation de la cétone avec H^+ :



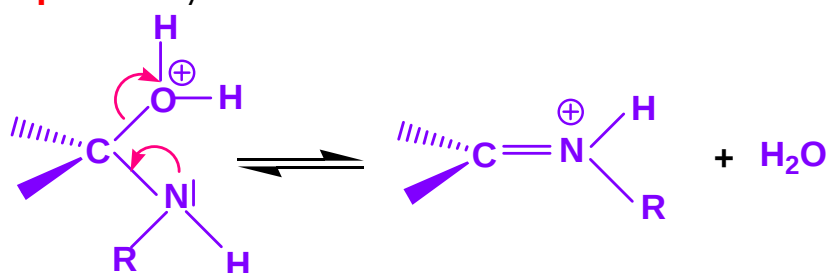
2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine :



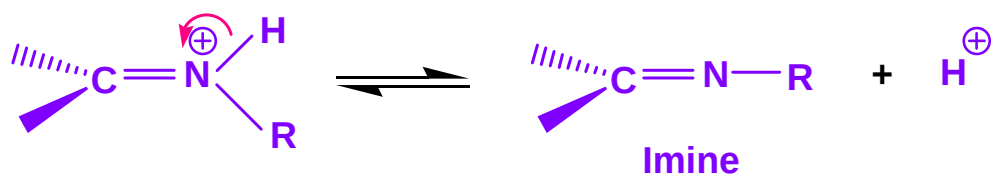
3^{ème} étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène :



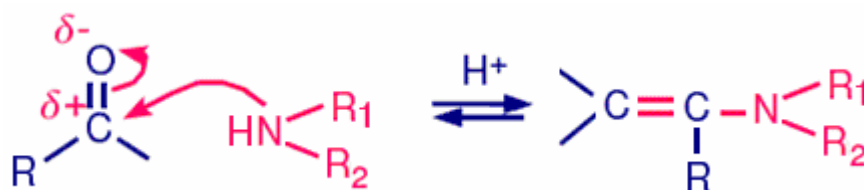
4^{ème} étape : Déshydratation :



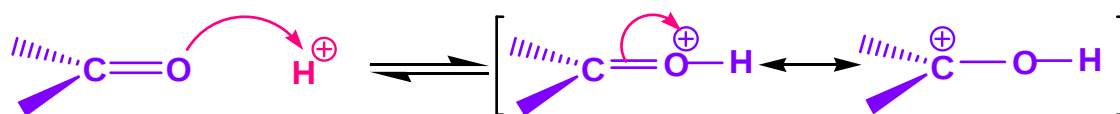
5^{ème} étape : Régénération du catalyseur :



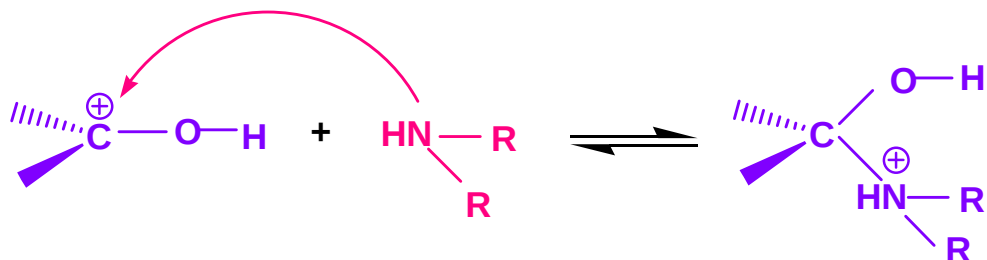
b) Formation d'énamines : L'addition **d'amines secondaires** sur la fonction carbonyle conduit à la formation d'énamines:



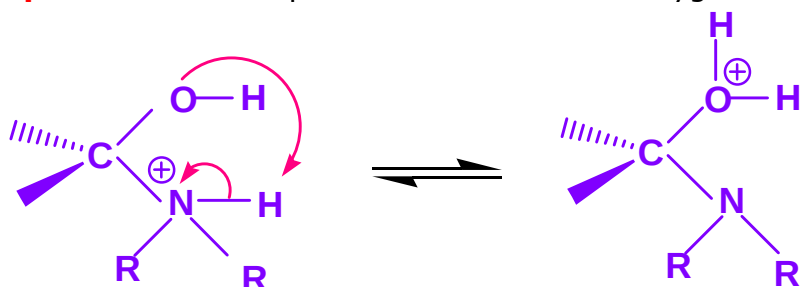
1^{ère} étape : Activation de la cétone avec H^+ :



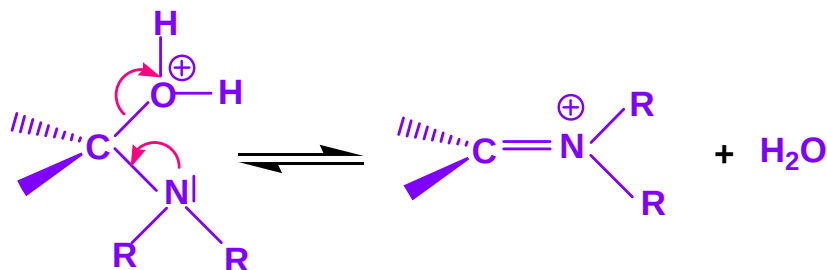
2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine :



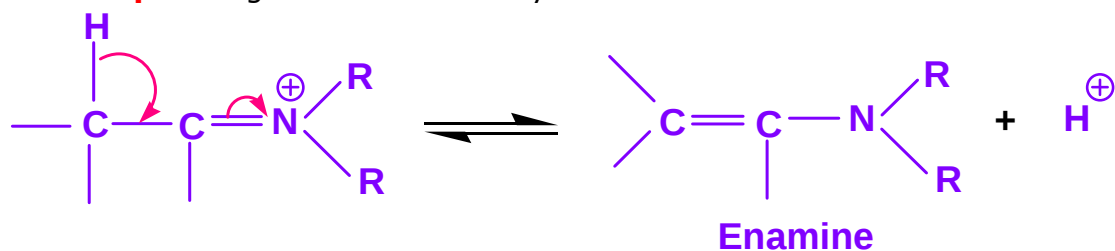
3^{ème} étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène :



4^{ème} étape : Déshydratation :

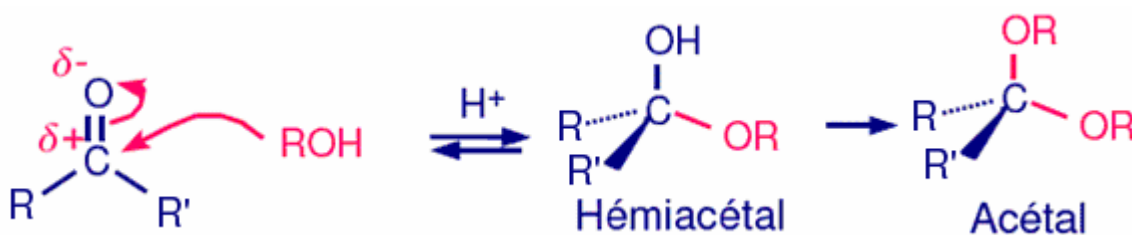


5^{ème} étape : Régénération du catalyseur :

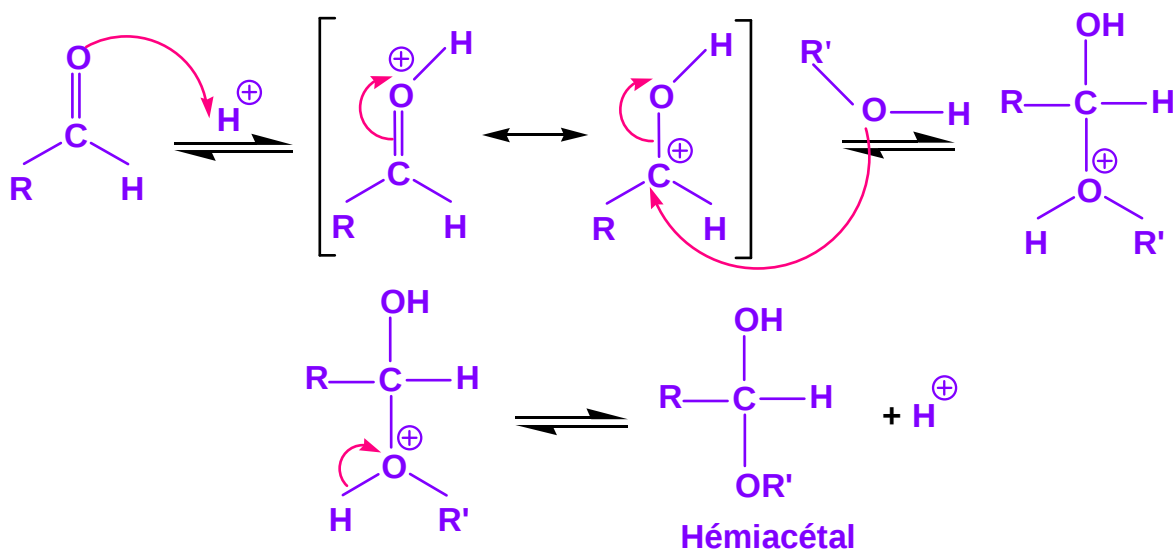


3) Addition des alcools (acétalisation) :

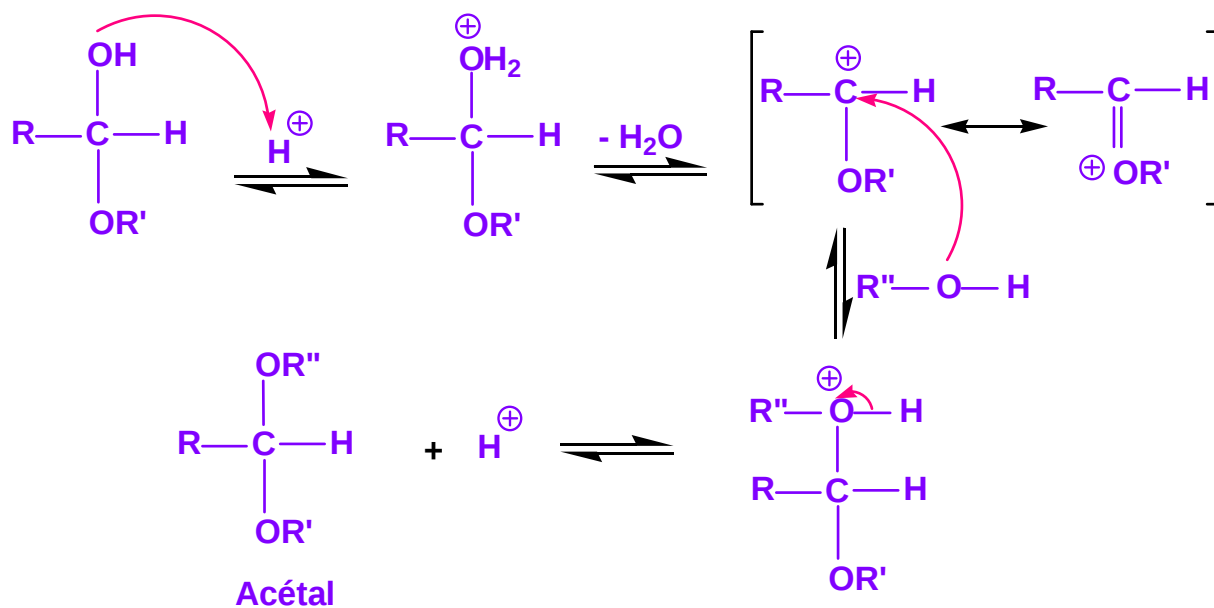
L'addition d'alcools à la fonction carbonyle est une réaction réversible qui conduit à la formation d'acétals, en milieu acide :



1^{ère} étape : Formation d'un hémiacétal :



2^{ème} étape : Formation de l'acétal:



Références

- users.skynet.be/sb020785/.../ExercicesChimieOrganique.pdf
- www.chimiegenerale.org/Cours/M1/SystBioch.pdf