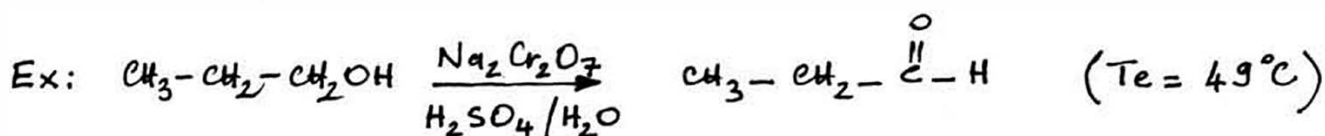


LES FONCTIONS CHIMIQUES

LES ALDÉHYDES : R-CHO & LES CÉTONES : R-CO-R'

• Méthodes d'obtention des aldéhydes :

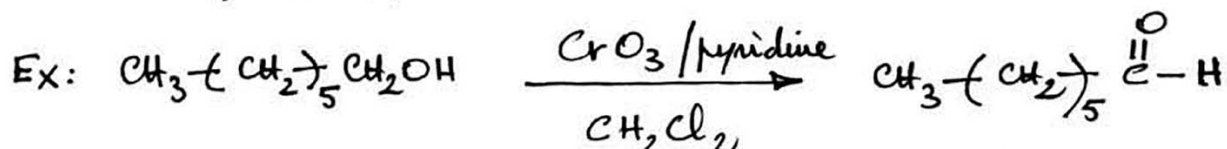
* oxydation des alcools primaires :



- Dans ce cas l'aldéhyde est volatil et peut être éliminé du milieu réactionnel par distillation avant qu'il ne soit oxydé en acide.

- Quand l'aldéhyde formé contient plus de 4 atomes de carbone, il ne sera plus volatil et l'agent oxydant sera :

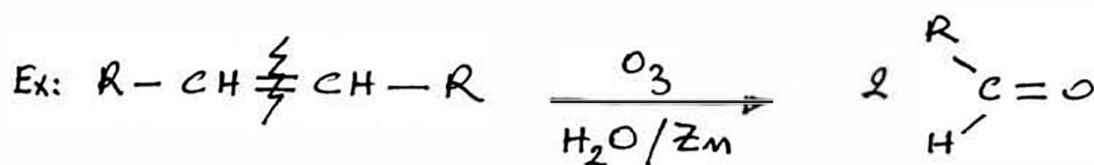
$CrO_3 / \text{pyridine}$ dans le dichlorométhane comme solvant.



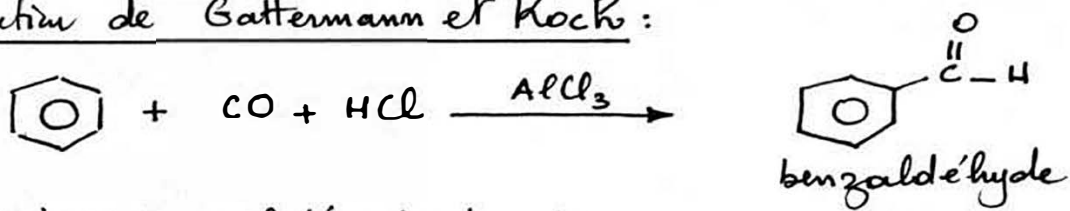
Le succès de cette méthode est dû au fait que la quantité d'eau dans le milieu est très faible, réduisant la transformation de l'aldéhyde en son hydrate et empêchant par conséquent son oxydation ultérieure en acide.

(voir oxydation des aldéhydes dans le chap "Alcools")

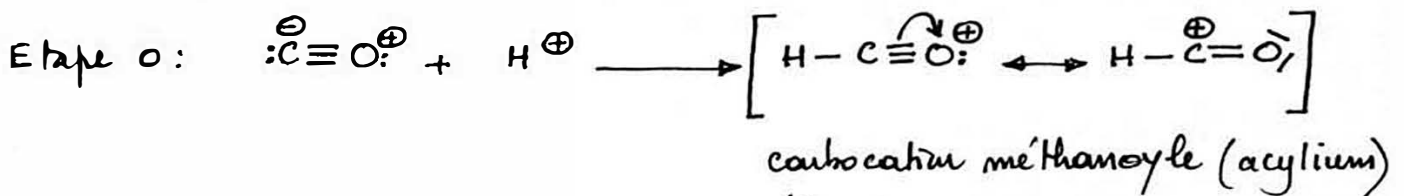
* ozonolyse des alcènes R-CH=CH-R' en milieu réducteur :



* Réaction de Gattermann et Koch:

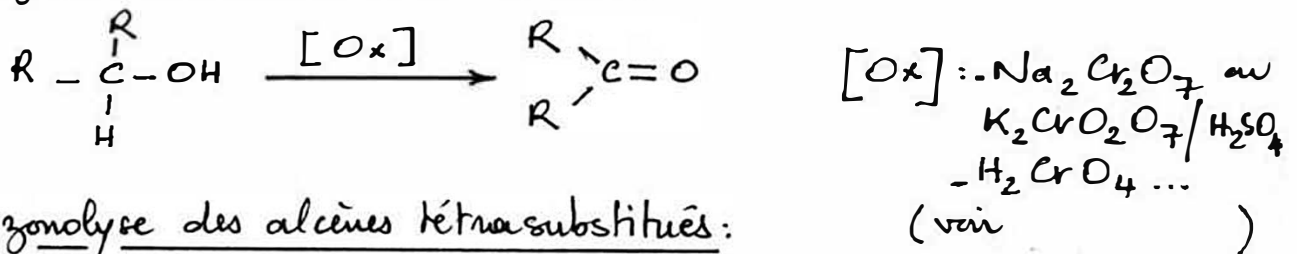


mécanisme: acylation du benzène

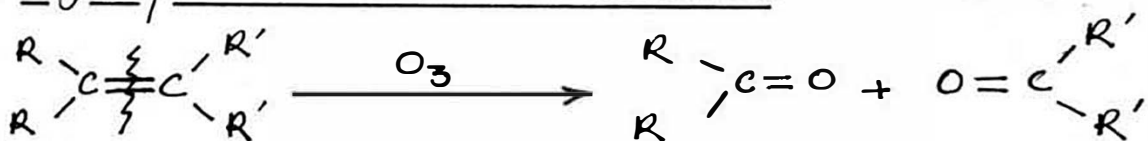


• Méthodes d'obtention des cétones:

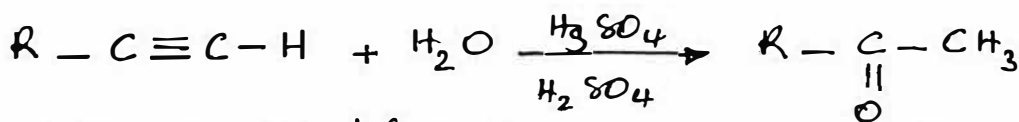
* oxydation des alcools secondaires



* ozonolyse des alcènes tétrasubstitués:



* hydratation des acétyléniques:



* Acylation de Friedel-Crafts

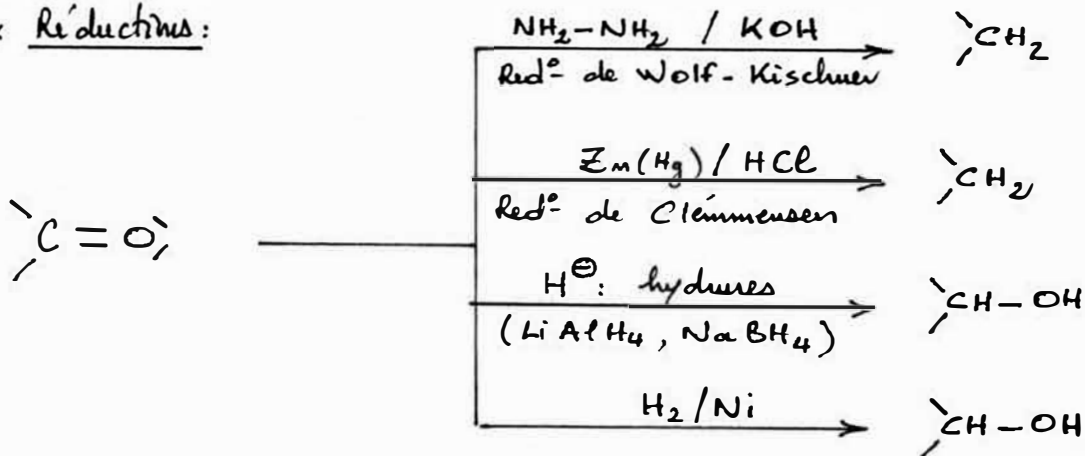


* Addition d'un organomagnésien sur :

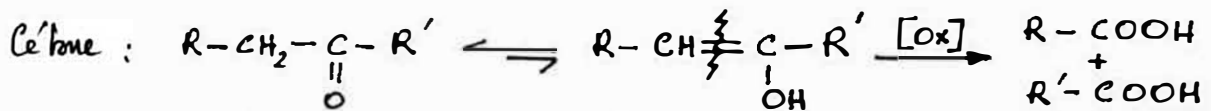
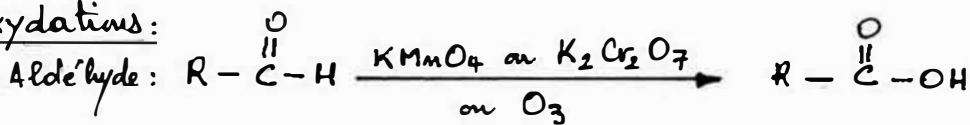
un ester, un chlorure d'acide, un anhydride ou un nitrile.
(voir propriétés nucléophiles des organométalliques page :)

• RÉACTIVITÉ DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES

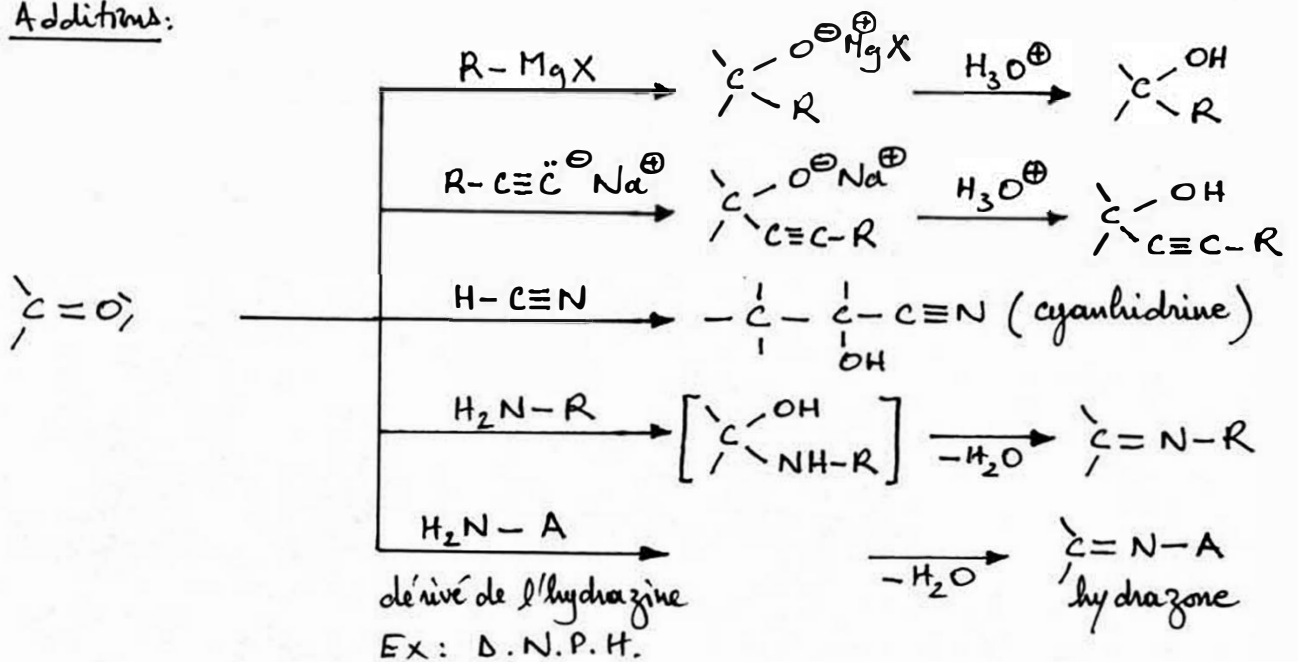
* Réductions :



* Oxydations :



* Additions :



Les hydrazones formées ont des températures de fusion caractéristiques.

Ex: Voici les T_f des hydrazones formées à partir de la 2,4-dinitro-phénylhydrazine et quelques composés carbonyles:

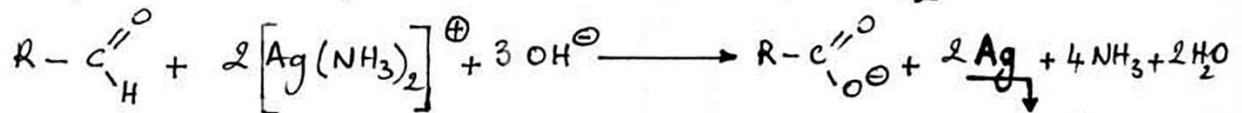
Aldéhyde ou cétone	T_f ($^{\circ}\text{C}$) de la 2,4-dinitro-phénylhydrazone
Acétaldéhyde: $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	168,5
Acétone: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	128
Benzaldéhyde: $\text{Ph}-\text{CHO}$	237

* Tests typiques des aldéhydes: caractère réducteur des aldéhydes

La différence entre les aldéhydes et les cétones est que le groupement $-\text{CHO}$ est sensible à l'oxydation en donnant le groupement acide carboxylique $-\text{COOH}$, ce qui confère aux aldéhydes des propriétés réductrices.

- Test de TOLLENS: (test du miroir d'argent)

réactif: nitrate d'argent ammoniacal: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\oplus}$

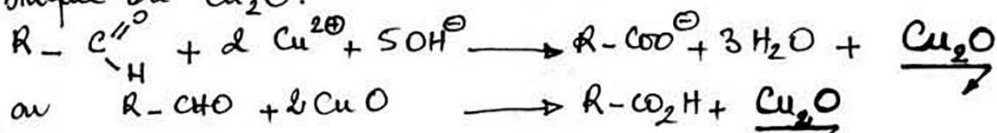


L'oxydation des aldéhydes par le nitrate d'argent ammoniacal s'accompagne de la formation d'argent métallique (Ag) qui se dépose sous forme de miroir dans des conditions appropriées.

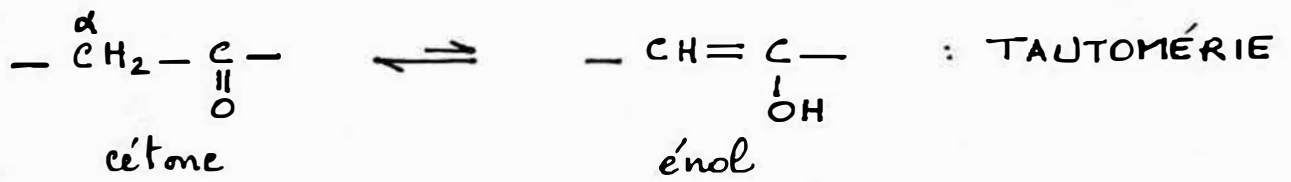
- Test de FEHLING

réactif: Liqueur de Fehling: qui est une solution d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $(\text{CuO}, \text{H}_2\text{O})$ dans une solution de sel double de tartrate.

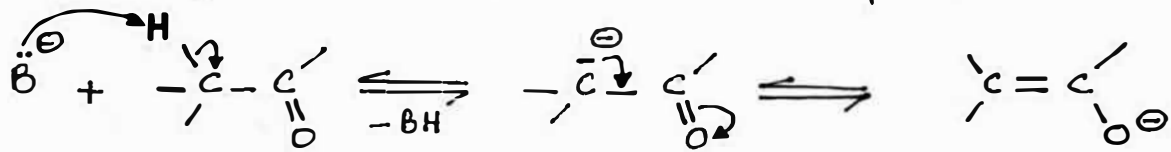
La liqueur de Fehling se comporte pratiquement comme une solution d'oxyde de cuivre CuO . Elle est de couleur bleue, en présence de réducteur, il y a décoloration et apparition d'un précipité rouge brique de Cu_2O .



PROPRIÉTÉS DUES À L'-H PORTÉ PAR LE C EN α DE $\text{C}=\text{O}$:

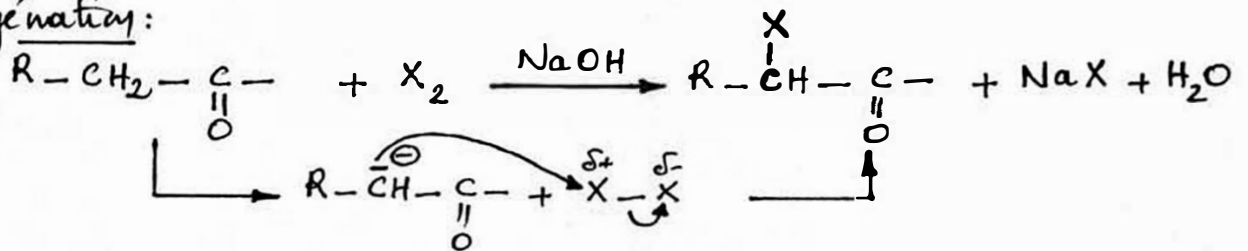


L'hydrogène porté par le C_α a des propriétés faiblement acide. Il peut être arraché par une base forte (RO^\ominus , OH^\ominus , $\text{NH}_2^\ominus \dots$), on obtient alors un anion énolate stabilisé par résonance.



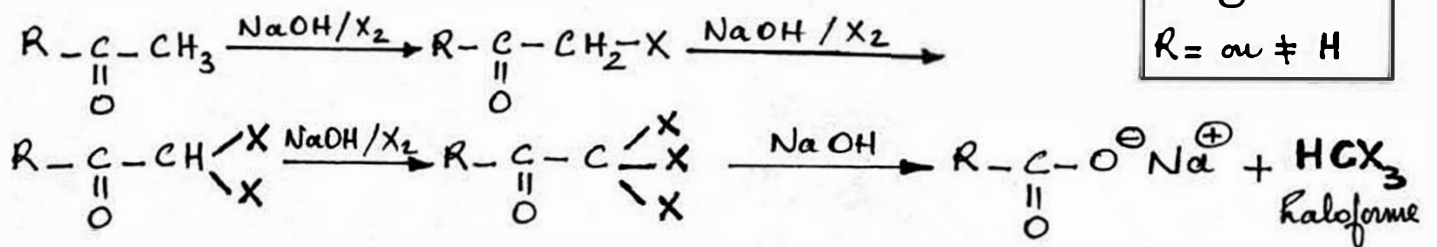
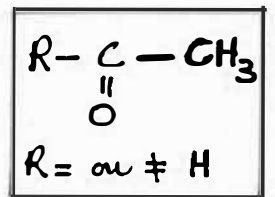
* Alkylation: (voir réaction de HALLER V:)

* Halogénéation:



En application de cette réaction présentons le test haloforme

Test HALOFORME: il concerne les cétones α -méthylées:

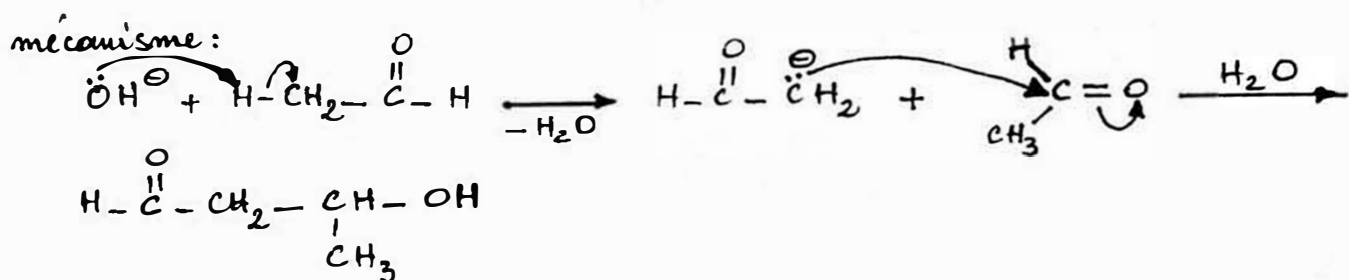
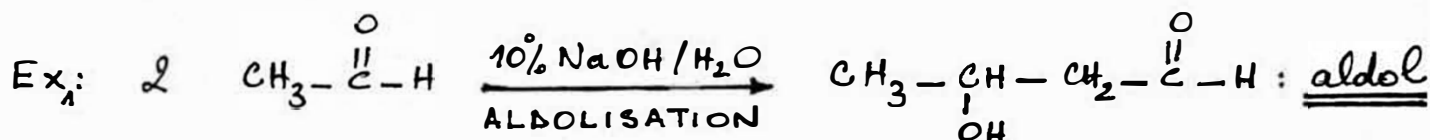


Ce test est souvent réalisé avec I_2 en milieu basique. CHI_3 : l'iodoforme est un solide jaune qui précipite. Sa température de fusion $T_f = 122^\circ\text{C}$

Le bromoforme CHBr_3 et le chloroforme CHCl_3 sont des liquides incolores.

* Aldolisation - cétoalisation:

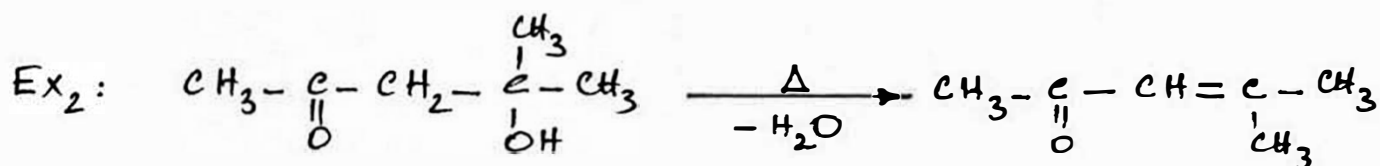
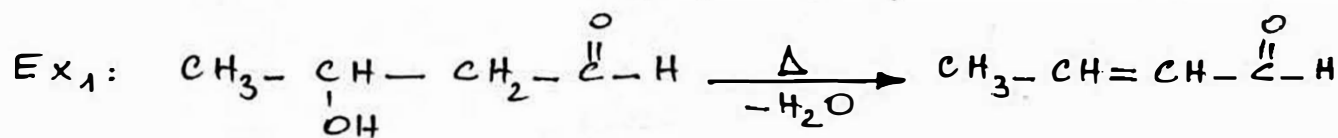
Le traitement d'un aldéhyde ou d'une cétone qui possèdent en moins un hydrogène sur le C α de C=O, en milieu légèrement basique provoque une réaction de condensation connue sous le nom de condensation de CLAISEN.



même mécanisme réactionnel que l'aldolisation

* Crotonisation:

Si le milieu réactionnel est chauffé, ou par addition d'un acide fort, l'aldol ou le cétole se déshydrate en fournissant l'alcène conjugué avec le groupe carbonyle.



cétone α - β -insaturée

