
Ch.O6 – Dérivés carbonyles

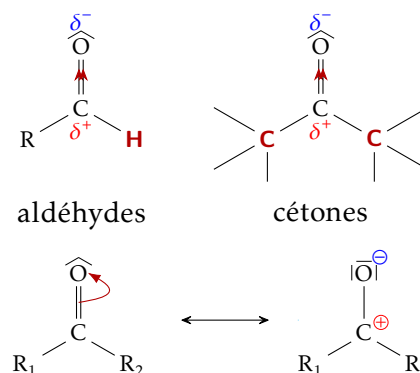
Dans ce chapitre

I. Acétalisation/cétalisation	2
I.1. Hémiacétalisation	2
I.2. (A)cétalisation	3
II. Oxydation des aldéhydes	4
III. Réduction des dérivés carbonyles	4

On désigne par **dérivés carbonylés** les **aldéhydes** et les **cétones**.

L'**effet inductif attracteur** de l'oxygène rend le carbone **électrophile**. Il peut se lier à un réactif nucléophile.

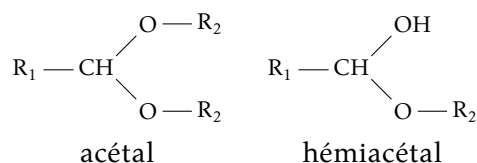
La présence de **doublets non-liants** sur l'oxygène le rend **nucléophile**. Ces propriétés peuvent aussi s'écrire en représentant **deux formes mésomères** du dérivé carbonylé. Bien que la forme ionisée soit très minoritaire, elle explique en partie le caractère électrophile du carbone.



I. Acétalisation/cétalisation

Un **acétal** comporte deux oxygènes liés à un même carbone, et à des groupes alkyles.

Si l'un des atomes O est lié non pas à un alkyle mais à un H (fonction alcool), il s'agit d'un **hémiacétal**.



I.1. Hémiacétalisation

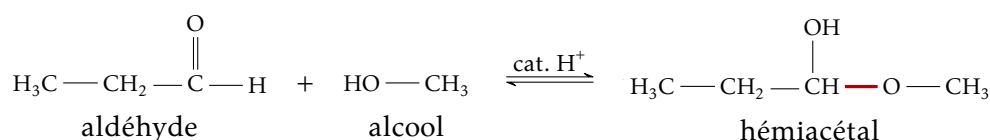


FIG. 1 – Réaction entre **un aldéhyde** et **un alcool** pour produire un **hémiacétal**. Une cétone peut réagir de la même manière avec un alcool ; on obtient un **hémicétal**. La réaction est catalysée par les acides.

Hémiacétalisation des glucides.

Une hémiacétalisation *intramoléculaire* est possible, à partir d'un dérivé carbonylé comportant aussi une fonction alcool.

On obtient un **hémiacétal cyclique**. Une telle réaction est favorisée par rapport à une réaction classique entre deux molécules.

Les glucides comportent justement une fonction aldéhyde ou cétone, ainsi que plusieurs fonctions alcool. La réaction d'hémiacétalisation explique la cyclisation des glucides.

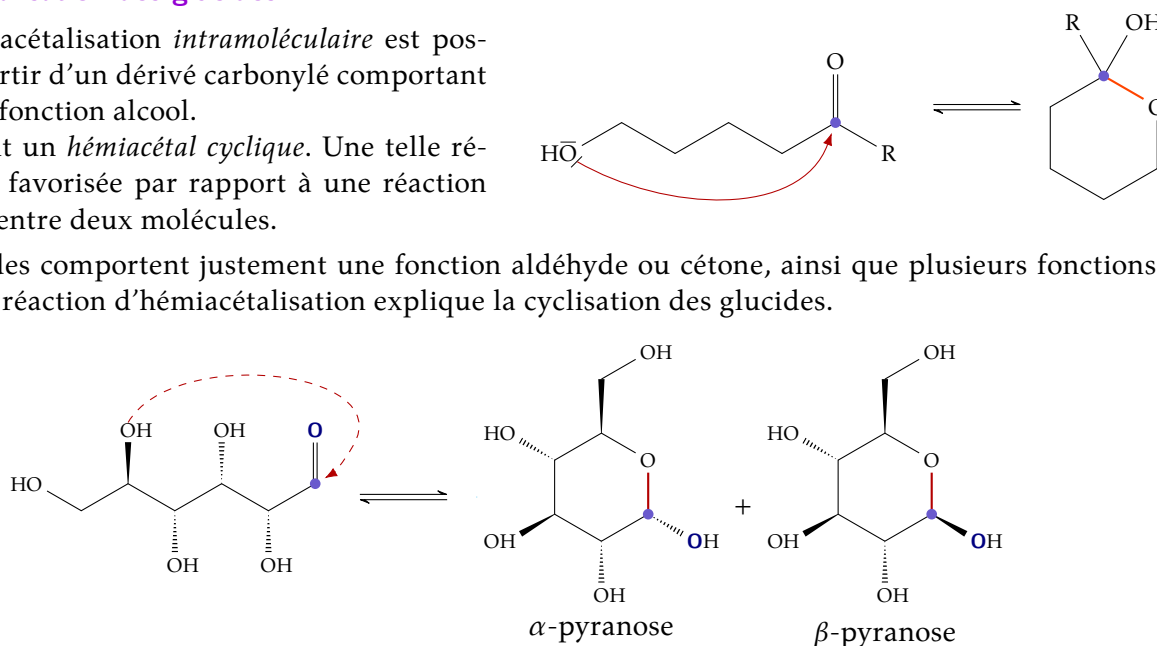


FIG. 2 – Passage de la forme linéaire à la forme cyclique du D-glucose, par une réaction d'hémiacétalisation. Le pyranose est un hémiacétal. Puisque la réaction est réversible, les formes cycliques et linéaire coexistent.

Selon les glucides, la cyclisation peut donner majoritairement soit un cycle à 5 atomes (furanose), soit un cycle à 6 atomes (pyranose).

La cyclisation crée **un nouveau carbone asymétrique** (le point sur la Fig. 2). Puisque tous les autres carbones ont la même configuration absolue, les deux formes du pyranose sont des **diastéréoisomères** (et non des énantiomères). En biochimie, on les désigne par le terme d'**anomères**. Le carbone asymétrique correspondant est le **carbone anomérique**.

Cette réaction est désignée sous les noms **acétalisation** ou **cétalisation** selon que le réactif soit **un aldéhyde** ou **une cétone**.

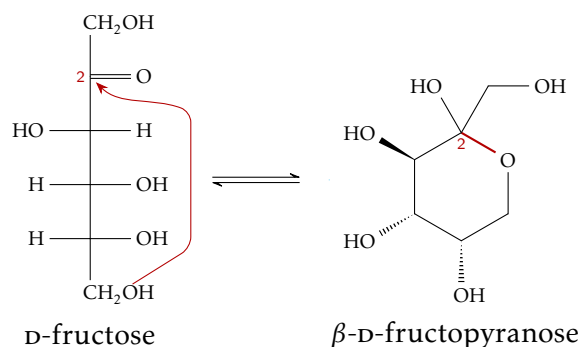


FIG. 3 – Cyclisation du D-fructose. La fonction cétone du fructose devient un **hémicétal**.

I.2. (A)cétalisation

L'acétalisation consiste à faire réagir un alcool avec la fonction alcool d'un hémicétal (ou un hémicétal).

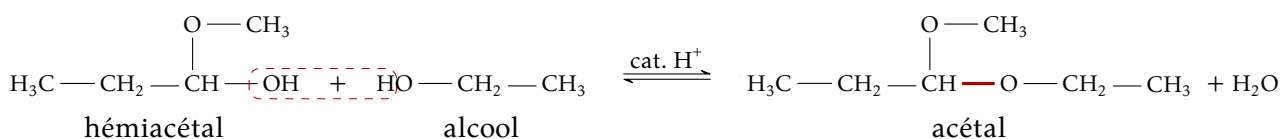


FIG. 4 – Réaction entre **un hémicétal** et **un alcool** pour produire un **acétal**. Il y a production d'eau.

Cette réaction explique la polymérisation des oses en osides, avec la formation d'une liaison glycosidique.

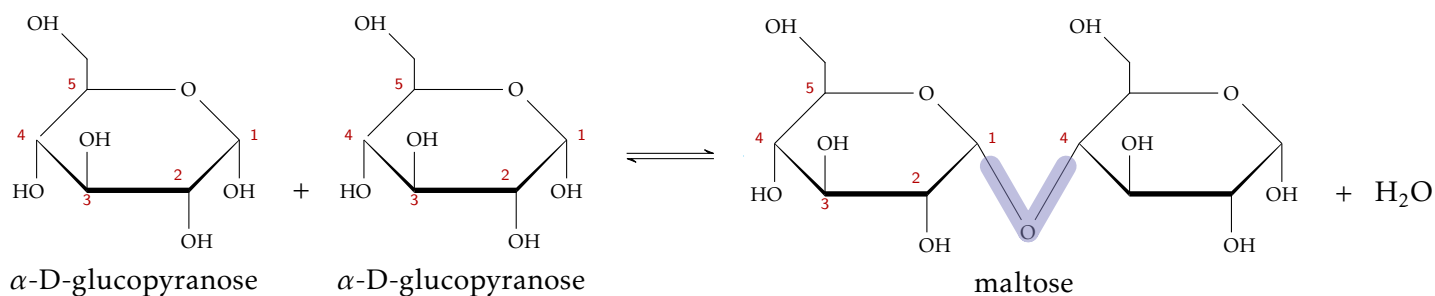


FIG. 5 – Formation du maltose, par acétalisation entre deux molécules de glucopyranose. La liaison O-glycosidique est surlignée.

Remarque.

La liaison O-glycosidique est parfois représentée ainsi : —O—

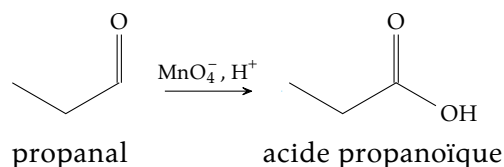
Cette représentation montre bien que les deux liaisons C—O sont dirigées vers le bas, mais elle est source d'erreur car on peut croire que l'oxygène est encadré par deux CH_2 .

II. Oxydation des aldéhydes

Un agent oxydant comme le permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) en milieu acide oxyde les aldéhydes en acides carboxyliques.

Le carbone du groupe carbonyle perd un atome H et gagne un groupe OH, fourni par l'eau.

L'aldéhyde et l'acide carboxylique forment **un couple oxydant/réducteur**.

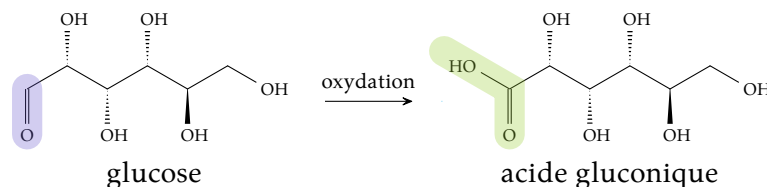


oxydant	réducteur	demi-équation
acide carboxylique	aldéhyde	$R-CH=O + H_2O = R-COOH + 2 H^+ + 2 e^-$

Remarque.

En biochimie, les glucides porteurs d'une fonction aldéhyde (aldoses) sont appelés **sucres réducteurs**, par opposition aux cétones, dont la fonction cétone n'est pas réductrice.

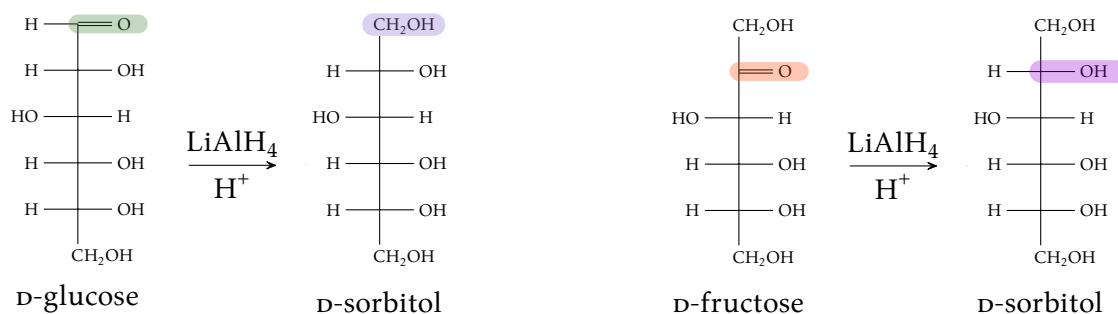
L'oxydation de la fonction aldéhyde des aldoses les transforme en *acides aldoniques*.



III. Réduction des dérivés carbonyles

Les aldéhydes et les cétones sont réduits en **alcools** (primaire ou secondaire). Parmi les réactifs réducteurs, on peut trouver :

- $LiAlH_4$ qui fournit des **ions hydrure** H^- se fixant sur le carbonyle.
- du dihydrogène gazeux H_2 , avec un catalyseur métallique (nickel).



(a) Réduction d'un **aldéhyde** en **alcool primaire**. (b) Réduction d'une **cétone** en **alcool secondaire**.

FIG. 6 – Réduction de dérivés carbonyles en alcools.

	oxydant	réducteur	demi-équation
aldéhyde	$R-CH=O$	$R-CH_2OH$	$R-CH=O + 2 H^+ + 2 e^- = R-CH_2OH$
cétone	$R_1R_2C=O$	R_1R_2CHOH	$R_1R_2C=O + 2 H^+ + 2 e^- = R_1R_2CHOH$

TAB. 1 – Couples oxydant/réducteur et demi-équations pour la réduction des carbonyles.