

Les aldéhydes et les estères : Act. prol. du groupe carbonyl.

$C=O \rightarrow$ Adm peu RTGx, redox, alkylation en α .

Nomenclature: alcane + -one/al Préfixe = oxo.

Prop. Physique \rightarrow AX₃ en VSEPR, $\wedge = 120^\circ$, Ctri.

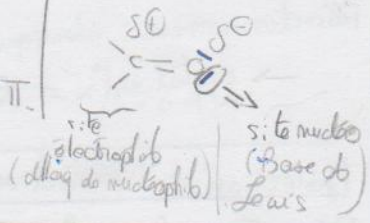
$\rightarrow d(C=O) < d(C-O)$, liaison forte ($E_{C=O} = 740 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

\rightarrow IR: bande intense $\bar{\nu}(C=O) = 1730-1600 \text{ cm}^{-1}$.

effet -I

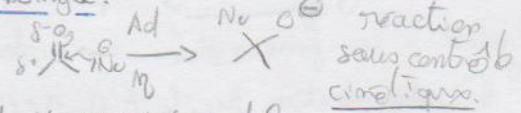
RTN: H aldé très déblindés ($\delta \approx 9-10 \text{ ppm}$) et H en α du C=O: déblindés (2-3ppm)

Réactivité $C=O$. polarisation ($\neq X + Y$)
 . polarisable (α) car liaison π .



Activation électrophile du groupe carbonyl.

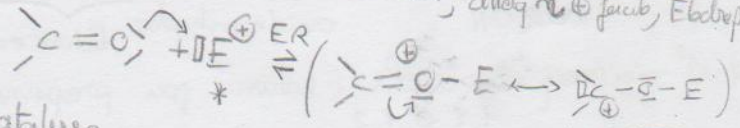
si μ fort (RTGx) \rightarrow ϕ activation



si μ faible \Rightarrow activat° électrophil peu v non négligeable.

activation \rightarrow fixer E^+ électrophile sur O \rightarrow O chargé \oplus , déficitaire en e^- et X^+

\Rightarrow Assistance électrophile:



on réalise une catalyse

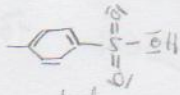
permettant aux réactions d'être assez rapides \rightarrow éq (contrôle thermodynam)

* $DE^+ = H^+, Li^+, BF_3, AlCl_3, ZnCl_2$
 \hookrightarrow catalyse acide.

forme contributive

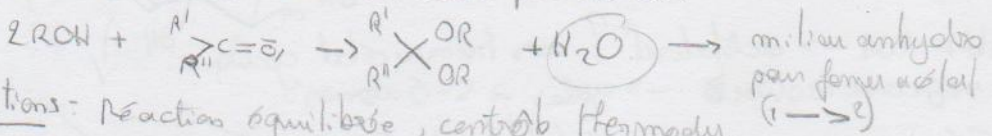
Réaction d'acétalisation

on mène APTS



acide fort sans eau et soluble en org.

Bilan: les aldéhydes réagissent peu Adm sur les ald et est en milieu acide \rightarrow hémiacétal puis acétals.



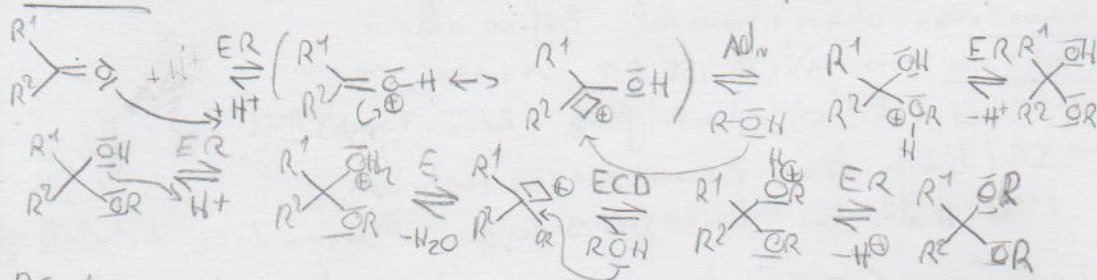
milieu anhydride pour former acétal (1 \rightarrow 2)

Conditions: Réaction équilibrée, contrôle thermody.

Anhydride \Rightarrow acide sec ($HCl, APTS$). Fonct° acétal \Rightarrow déplacer l'éq vers la droite \Rightarrow excès alcool, retirer H_2O (Dean Stark)

Choi x de l'acetal: diol \rightarrow composés cycliques, favorisé en fonction. (mécanisme entropique)

Mécanisme: carbocation: catalysé par acides, et 2 étapes sont réversibles.



Réaction inverse: identique mais en sens inverse \rightarrow étapes Ad = Ad de l'eau
 \rightarrow acétal: sel^o = Elimination $H_2O \rightarrow$ hydrolyse acétal: acide aqueux.

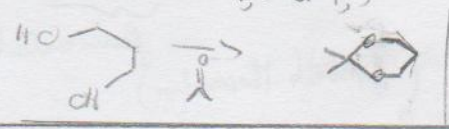
Protection et déprotection du groupe carbonyl.

Nécessité: formal $R_1R_2C=O$ pour exemple (destructuré de $R_1R_2C=O$ par Ad_N imbu)

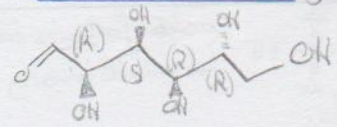
Protection sans fonction acétal: \rightarrow acétal utilisable car inerte | on basique/méthoxy p/n à $R_1R_2C=O$ et redox
 ⊕ déprotection facile (H_2O/H^+)
 \hookrightarrow protect impossible en milieu acide aqueux.

Conditions: diols 1,2-diol ⊕ APTS ⊕ Toluène/Dean-Stark
 NR_2OH acide anhydre Elim eau / réact. totale

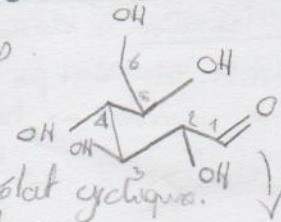
protect^o réciproque des diols (souvent peu propère)
 1,2 et 1,3



Application au cas du glucose. $C_6H_{12}O_6$ E glucides/sucres $C_n(H_{2n}O)_n$



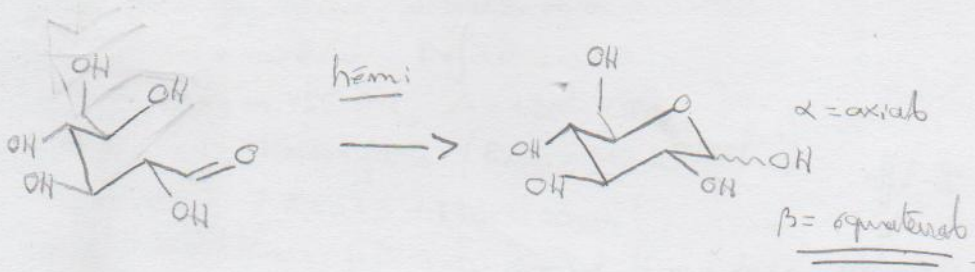
16 stéréoisomères.



$ald + ROH \rightarrow$ acétal: sel^o? \Rightarrow hémiacétal cyclique.
 sélectivité \rightarrow cycles à 5-6 atomes.

Glucose \rightarrow cas hémiacétal: sel^o du C5.





⊕ Mutarotation du glucose

→ équilibre $\alpha = 36\%$ $\beta = 64\%$

ou α et β pour la forme linéaire.