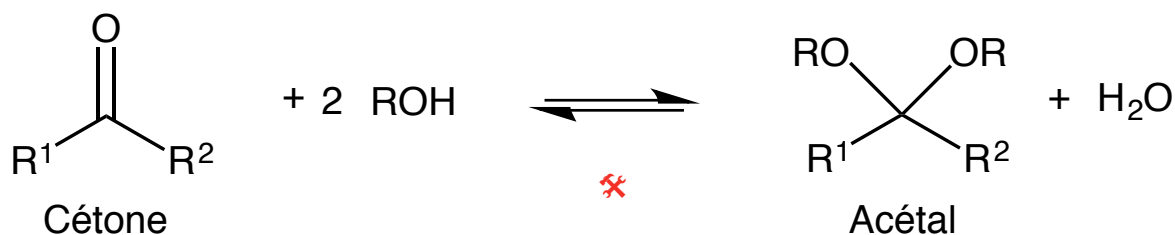
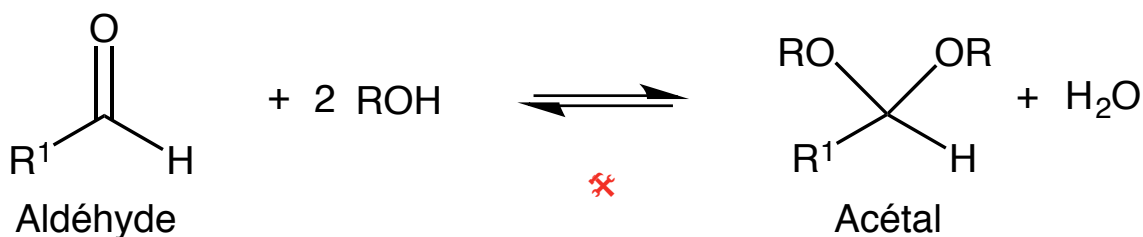


## RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

### 6. Acétals



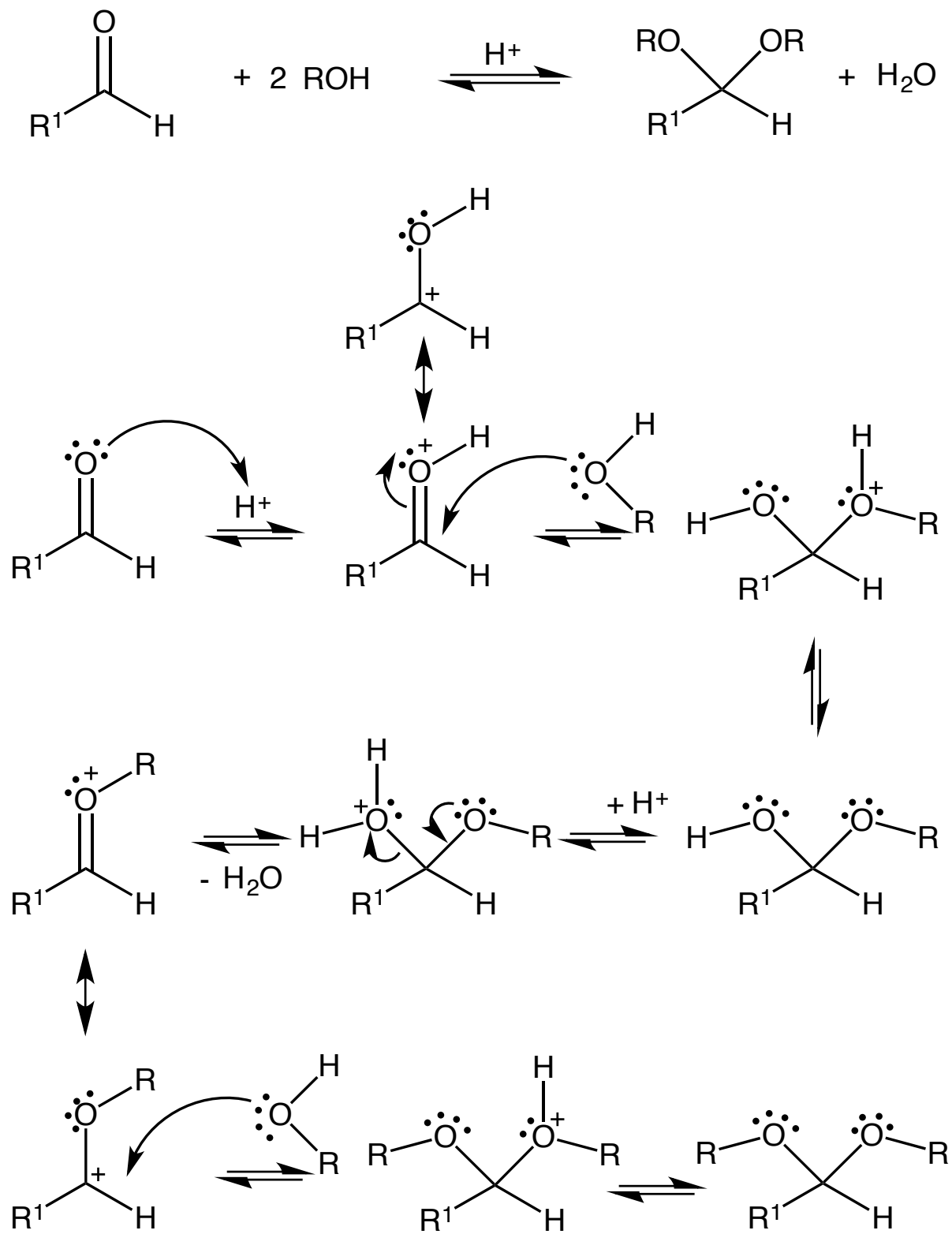
Acétal dérivé d'un aldéhyde    Acétal dérivé d'une cétone



### Caractéristiques

- Les acétals sont formés en milieu acide.
- Les acétals sont stables en milieu basique.
- Les acétals, contrairement aux hémiacétals, sont des composés isolables (stables).

Mécanisme de formation de l'acétal (en milieu acide !)

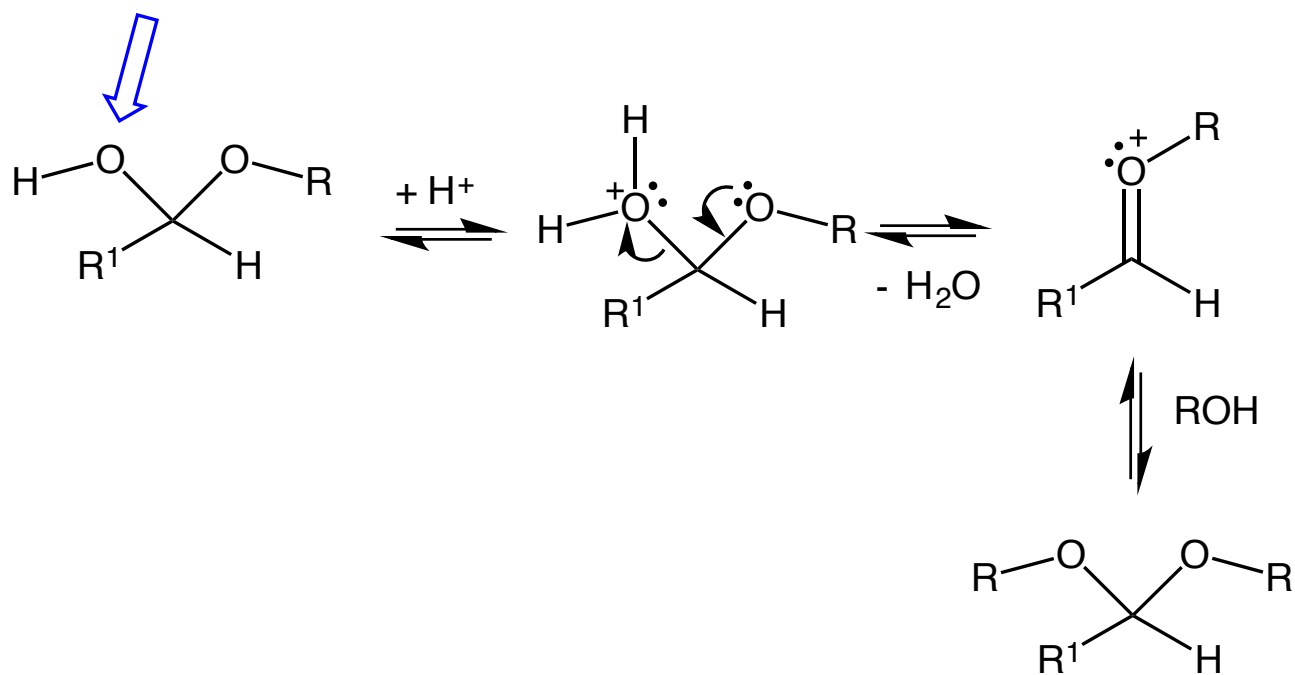


## Commentaires

- La formation de l'acétal s'effectue via la formation d'un hémiacétal.
- Un hémiacétal peut être formé en conditions basiques ou acides mais pour passer de l'hémiacétal à l'acétal il faut se trouver en milieu acide (car l'acétal ne peut se former qu'en conditions acides).

## Illustration

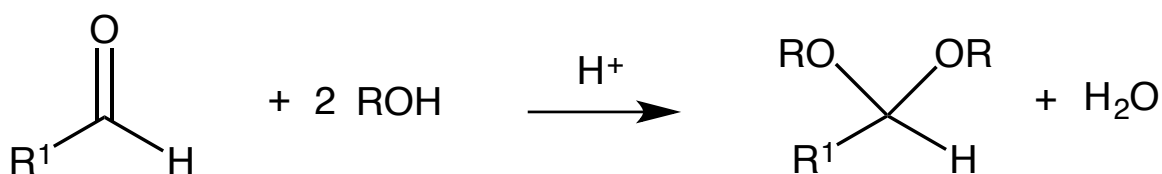
Le groupe hydroxyle doit pouvoir être protoné pour pouvoir passer de l'hémiacétal à l'acétal.



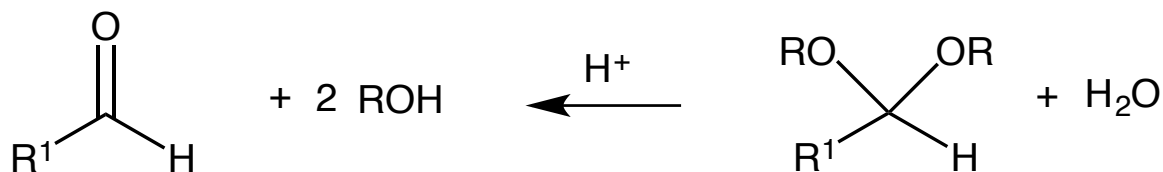
### Commentaires (suite)

- La formation de l'acétal s'effectue en présence de quantités catalytiques d'acide.
- La réaction est globalement équilibrée (toutes les étapes sont réversibles) mais l'équilibre pourra être déplacé du côté droit en ajoutant un excès d'alcool et/ou en enlevant l'eau.

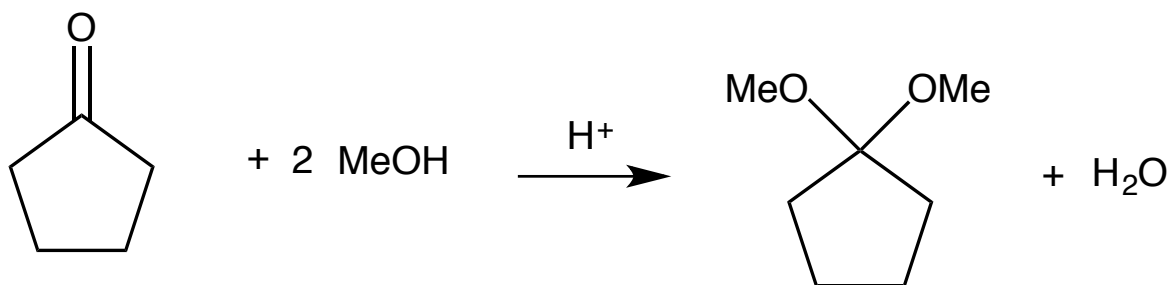
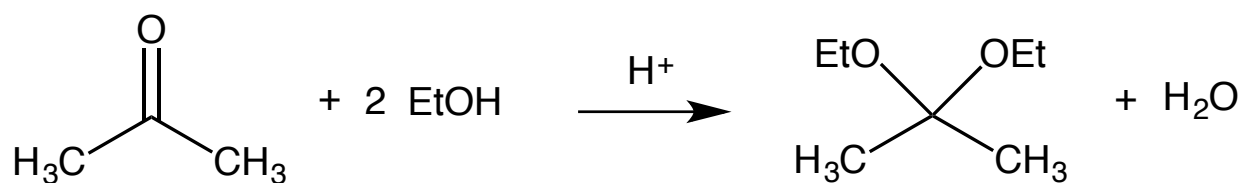
### Illustration



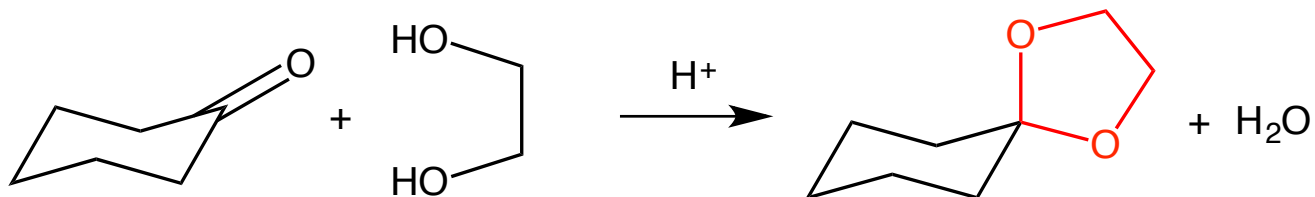
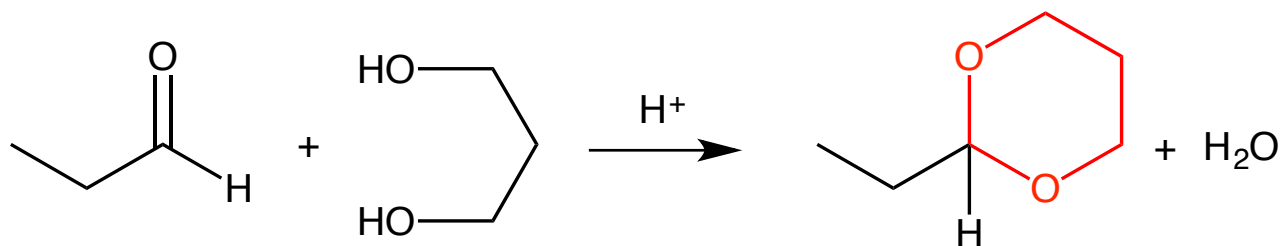
- quantité catalytique d'acide
- excès de ROH
- H<sub>2</sub>O enlevée du milieu réactionnel (par distillation)



- quantité catalytique d'acide
- excès de H<sub>2</sub>O
- H<sub>2</sub>O laissée dans le milieu réactionnel

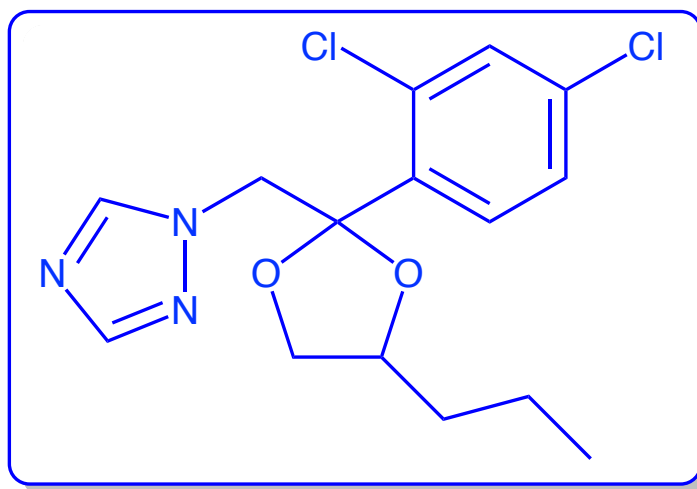
Exemples

H<sup>+</sup> = HCl gazeux (anhydre)  
ou  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (anhydre)

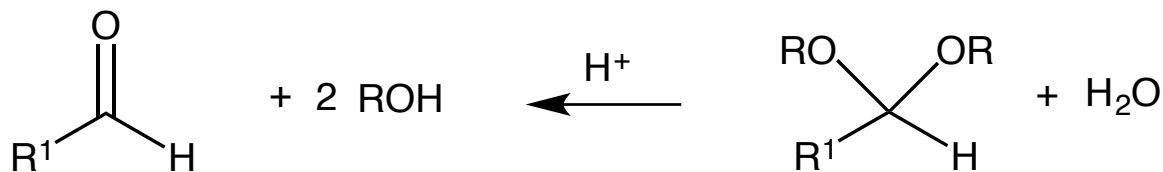
Acétals cycliques

## Acétals cycliques

La formation des acétals cycliques (réaction du dérivé carbonyle avec 1 molécule de diol) est favorisée par rapport à la formation des acétals non cycliques (réaction du dérivé carbonyle avec 2 molécules d'alcool).

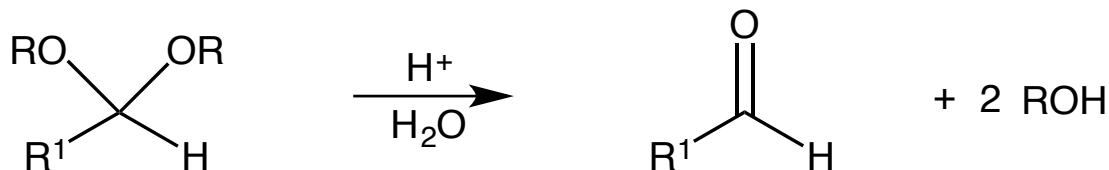


*propiconazole*  
*fongicide*

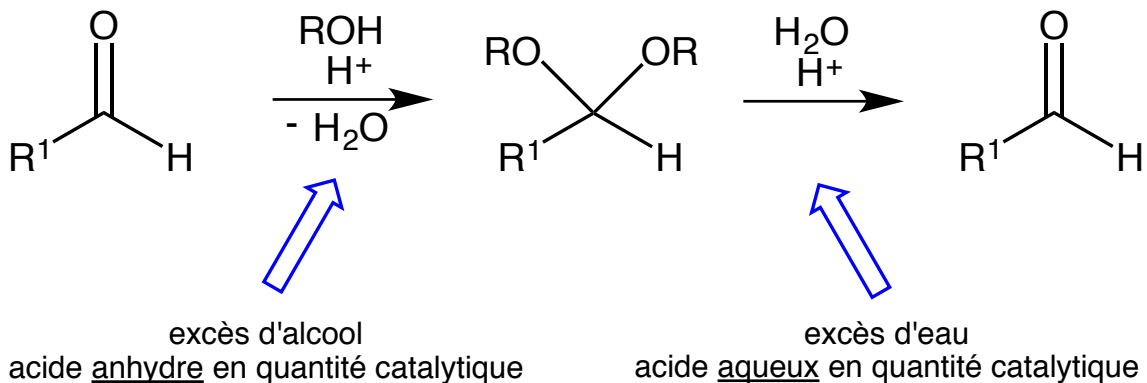
Réaction inverse d'hydrolyse des acétals*Etant donné :*

- quantité catalytique d'acide
- excès de  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}$  laissée dans le milieu réactionnel

*Cela indique donc qu'un acétal est hydrolysé en dérivé carbonylé en présence d'acide **aqueux**.*



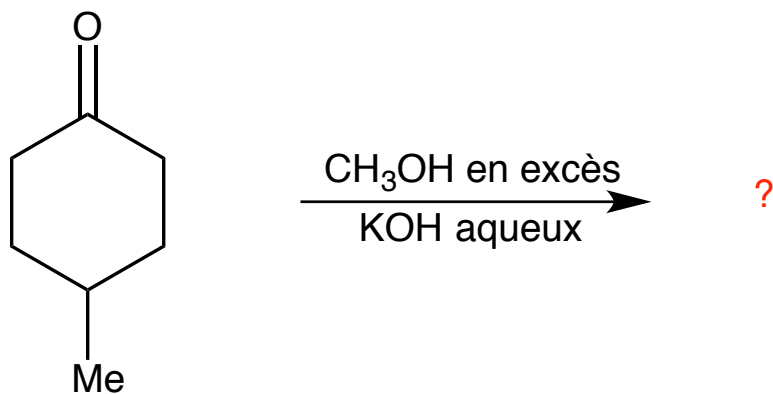
*Cela implique qu'un dérivé carbonylé peut être **masqué** temporairement en acétal puis être reconverti par la suite en dérivé carbonylé.*



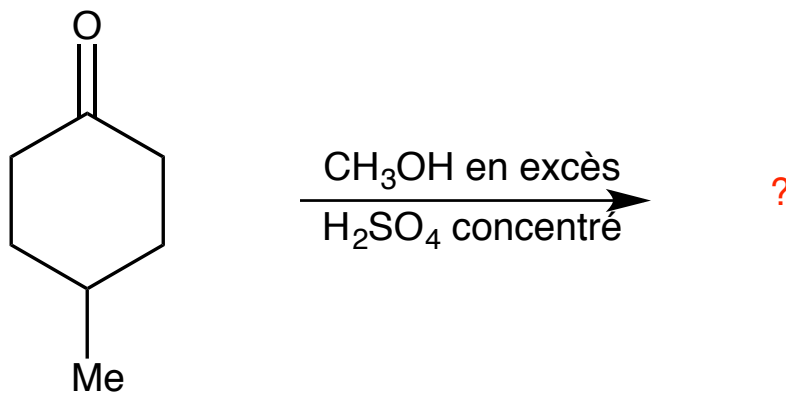
👉 Problèmes : 16.9, 16.10 (dans Solomons)

👉 Problèmes complémentaires :

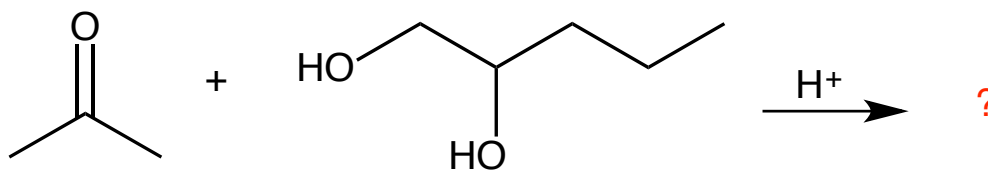
1)



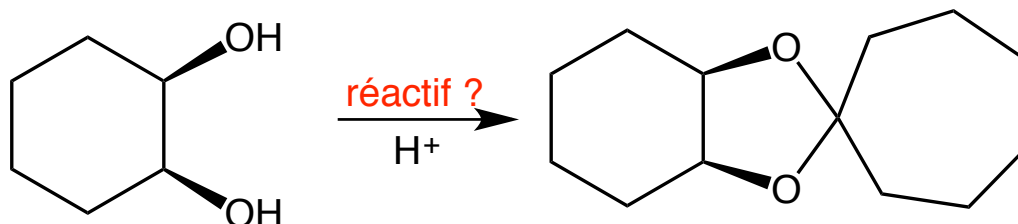
2)



3)

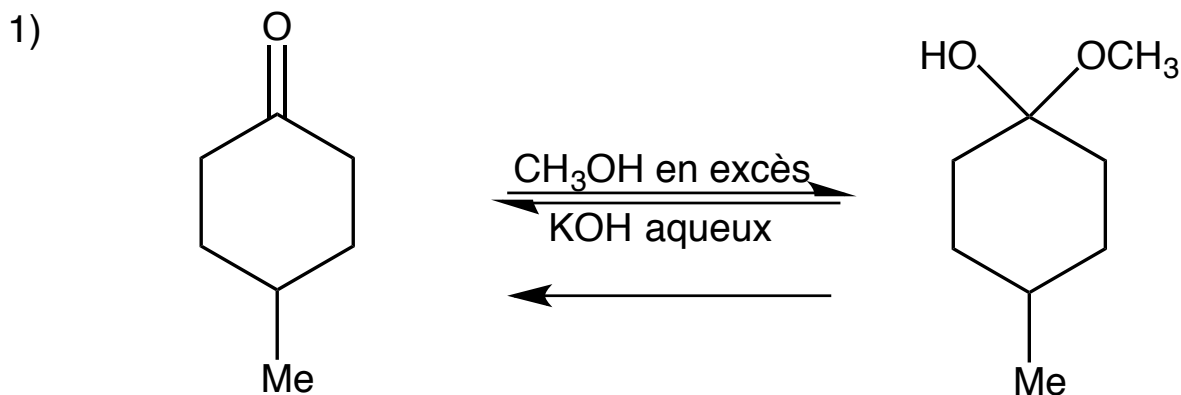


4)

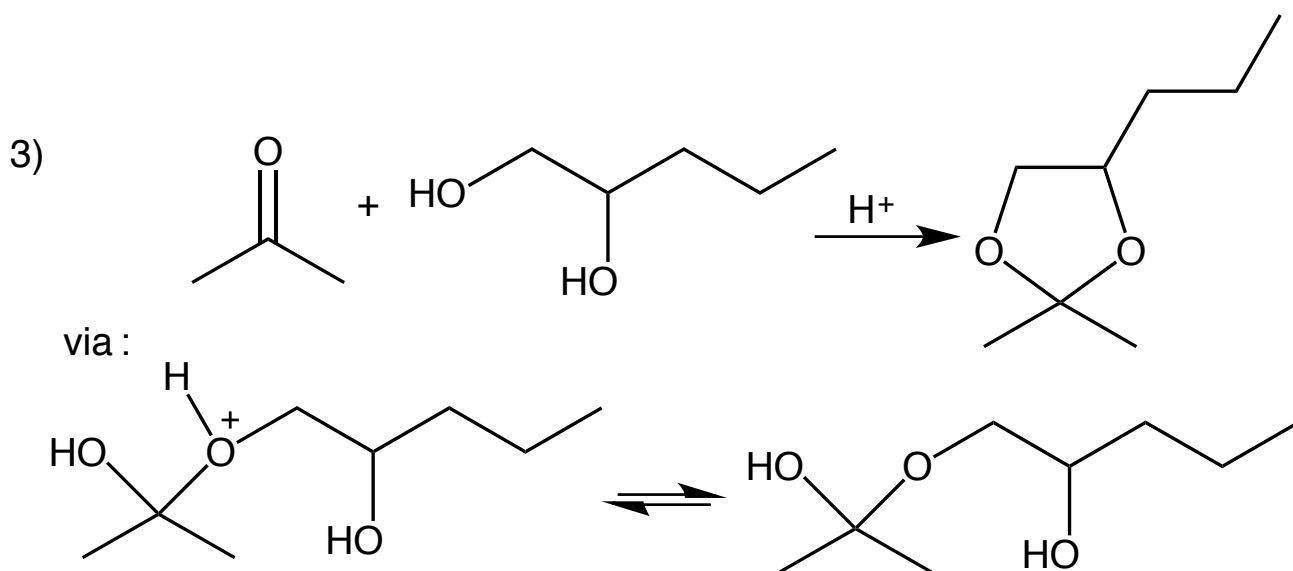
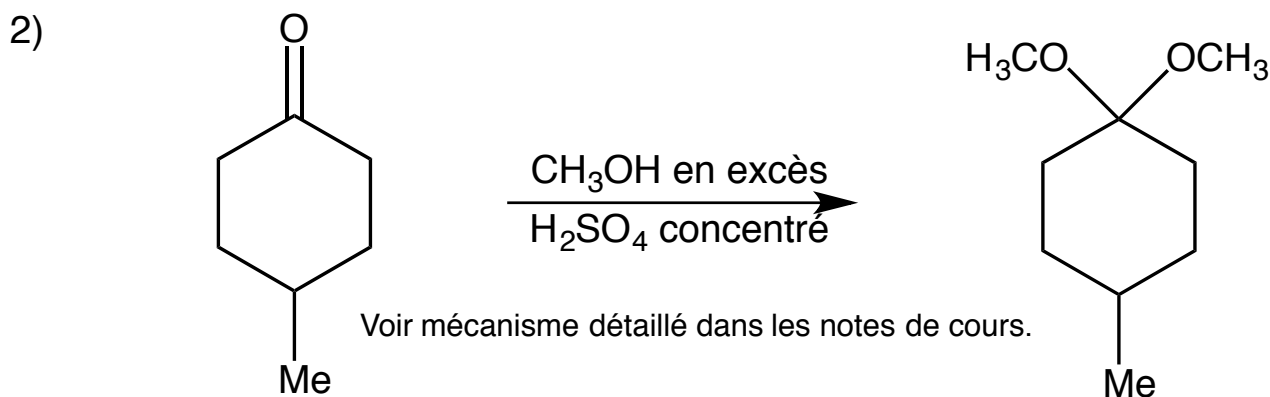


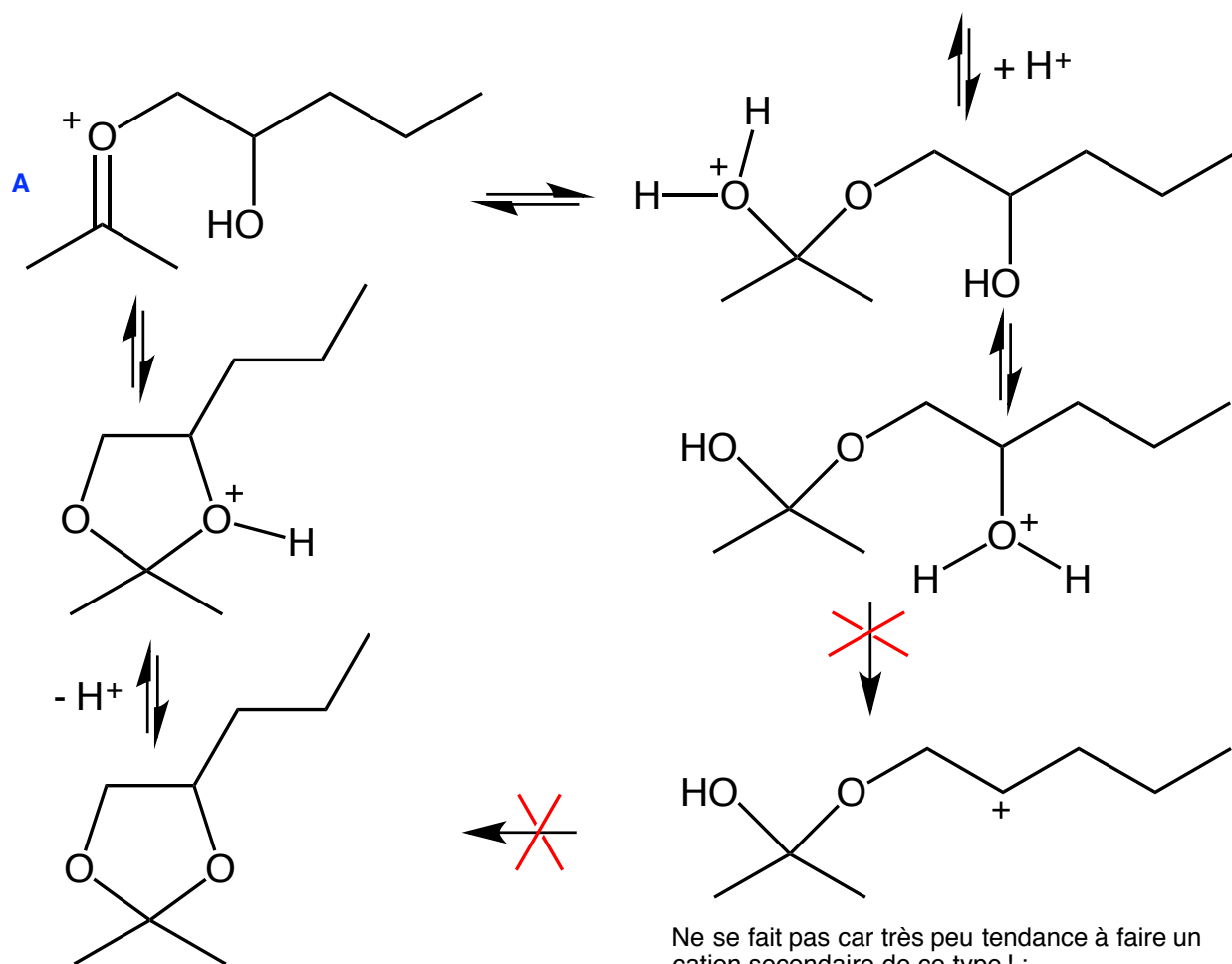


## Solutions aux problèmes :

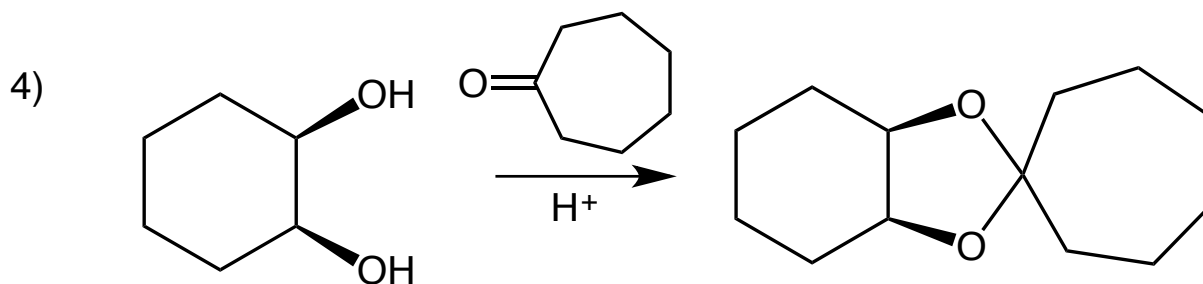


L'équilibre est complètement déplacé vers la gauche. Globalement, il n'y a pas de réaction : l'hémiacétal ne peut pas être isolé.

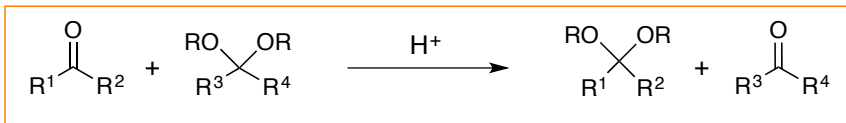




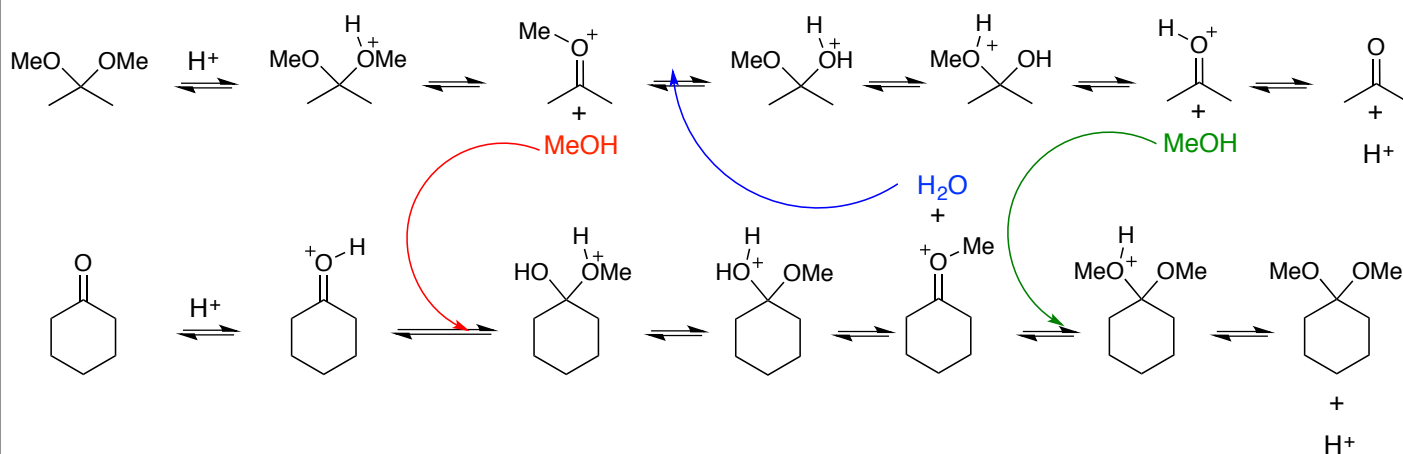
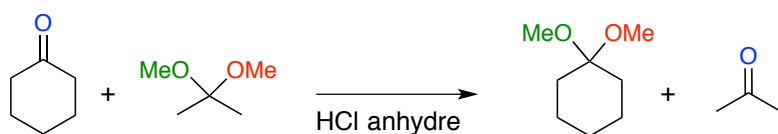
Ne se fait pas car très peu tendance à faire un cation secondaire de ce type ! :  
La formation du cation A est bien plus favorisée !



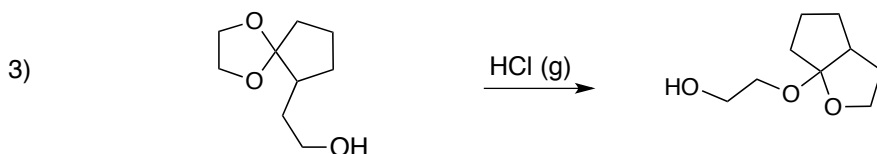
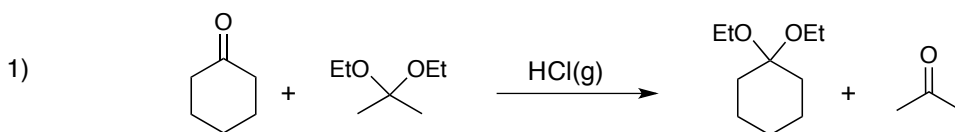
## Transacétalisation



"Transfert" de la fonction acétal d'un composé carbonylé à un autre  
(synthèse d'un acétal, donc conditions anhydres obligatoires)

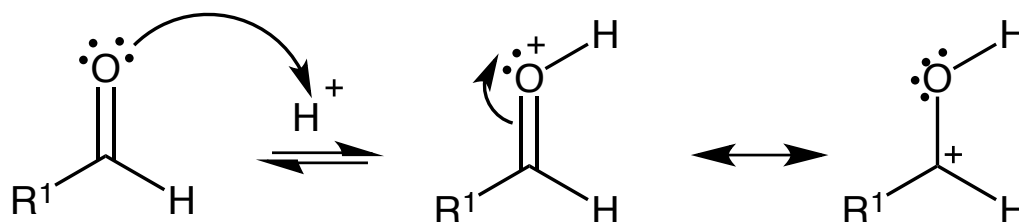


## Exercices types

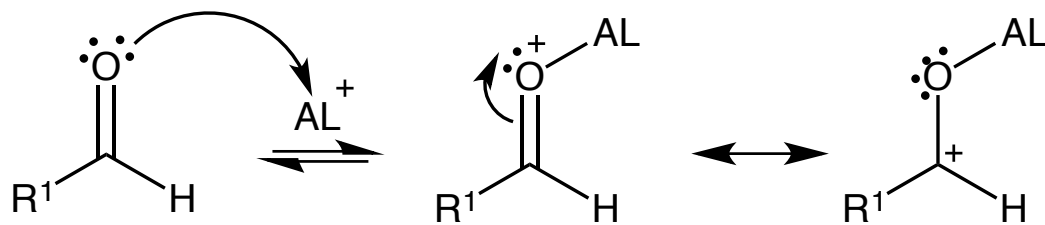


**Rappel mécanistique : activation par un acide de Lewis**

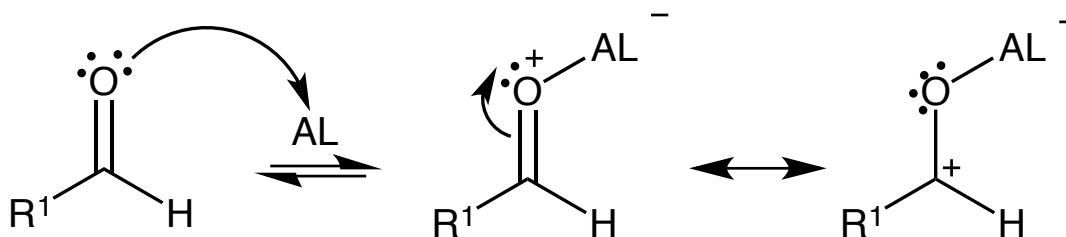
De même que l'activation d'un carbonyle par un acide protique se passe par le mécanisme suivant :



l'activation d'un carbonyle par un acide de Lewis se passe par le mécanisme

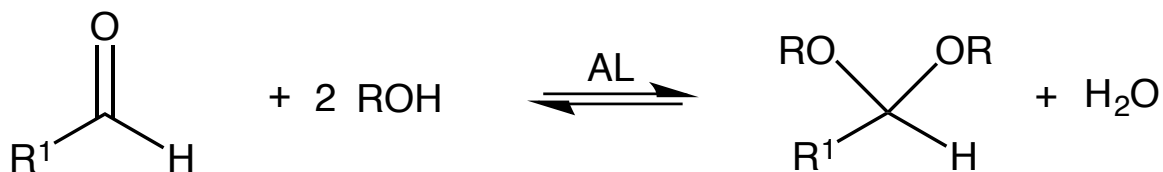


AL = acide de Lewis

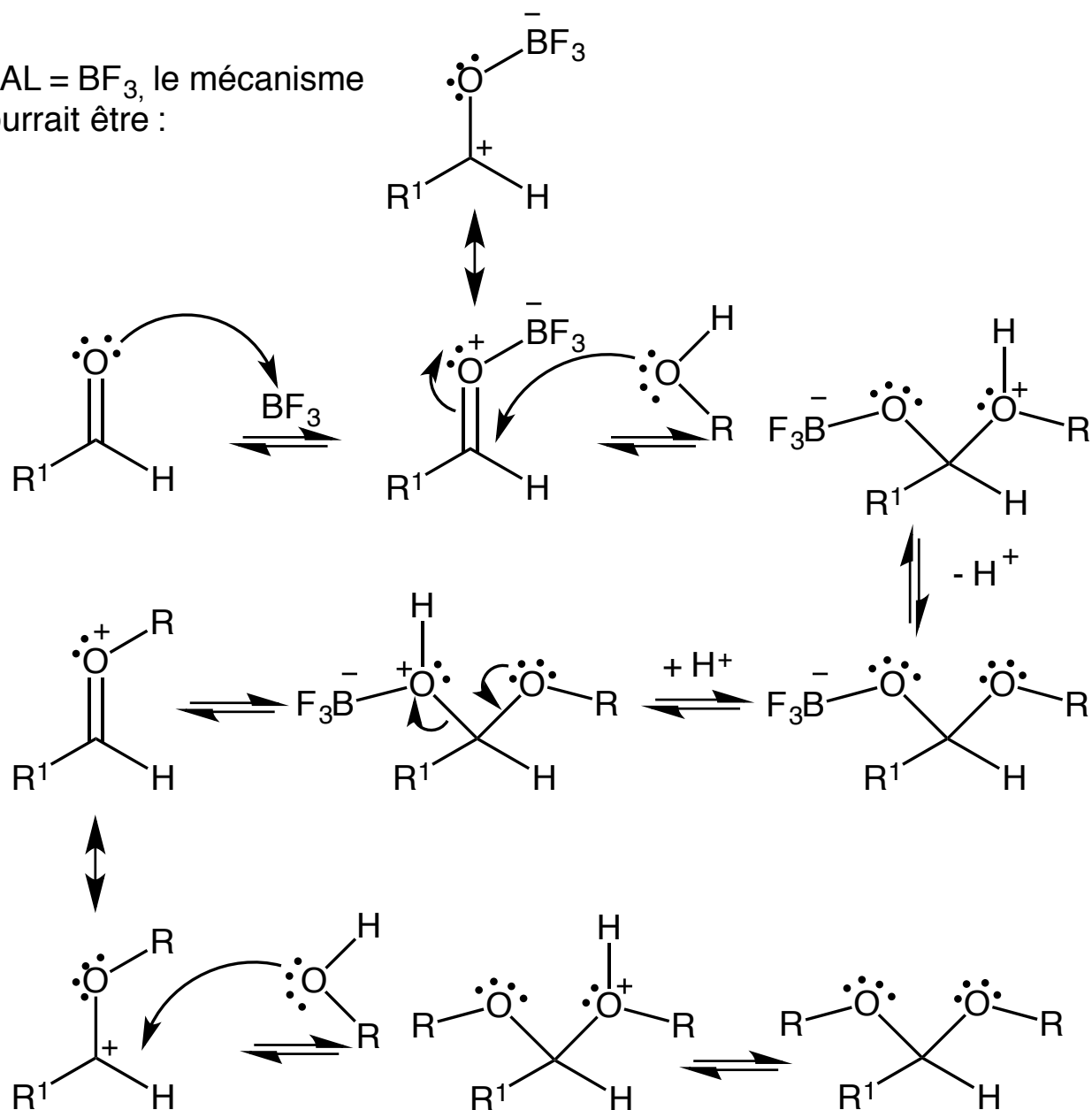


### Rappel mécanistique : activation par un acide de Lewis

Dans le cas de la formation d'un acétal catalysée par un acide de Lewis :

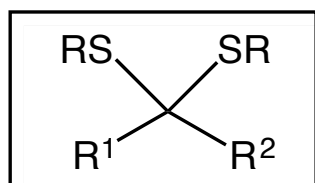


si AL = BF<sub>3</sub>, le mécanisme pourrait être :

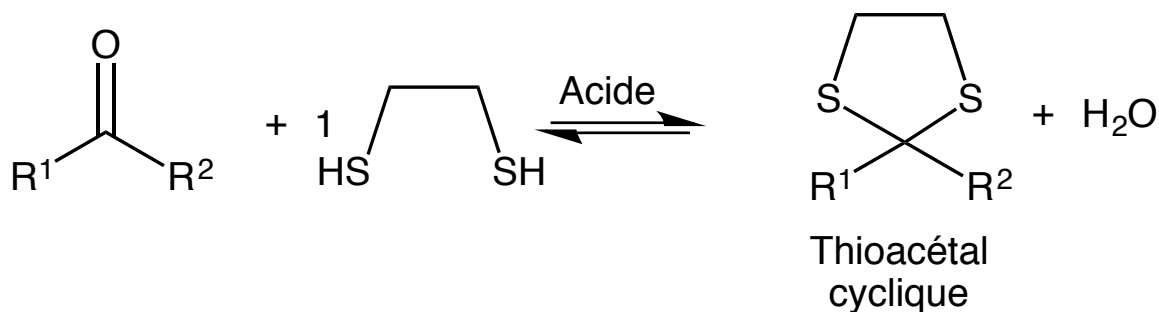
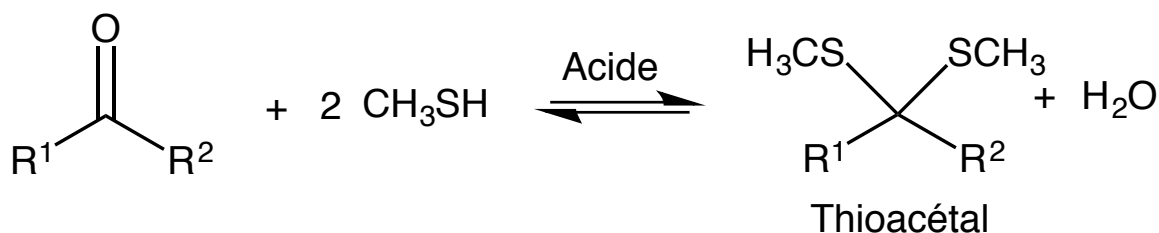


## RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

### 7. Thioacétals

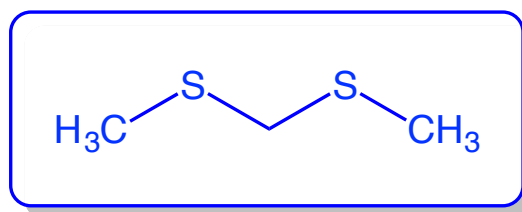


(R<sup>1</sup> et/ou R<sup>2</sup> peuvent être un/des H)



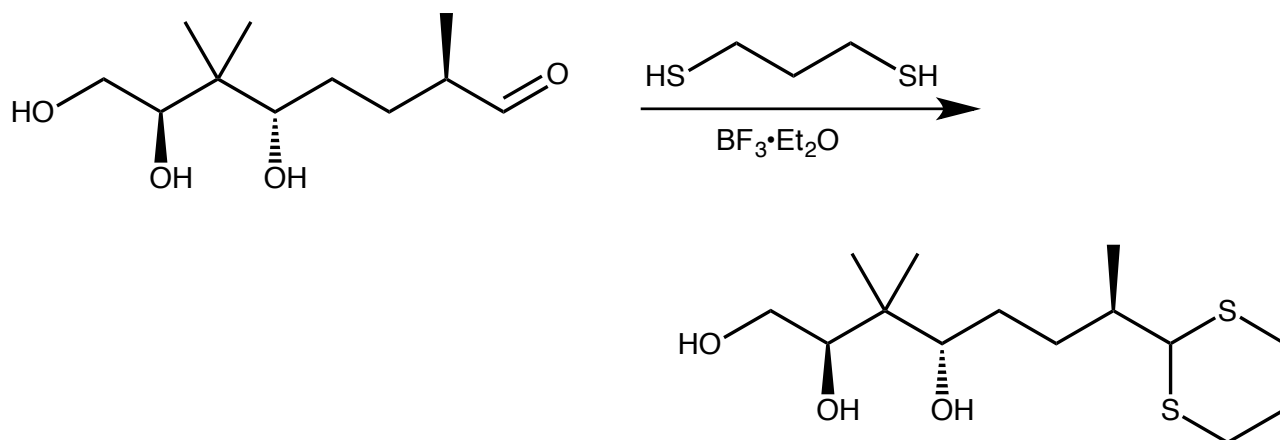
### Caractéristiques

- Les thioacétals sont les analogues soufrés des acétals. Ils sont formés par un mécanisme similaire (carbonyle activé préalablement par un acide).
- La formation des thioacétals est catalysée par un acide (acide protique ou acide de Lewis comme ZnCl<sub>2</sub> ou BF<sub>3</sub>).
- Les thioacétals, tout comme les acétals, constituent souvent des groupements protecteurs du dérivé carbonyle de départ.



*responsable de l'odeur des truffes noires*

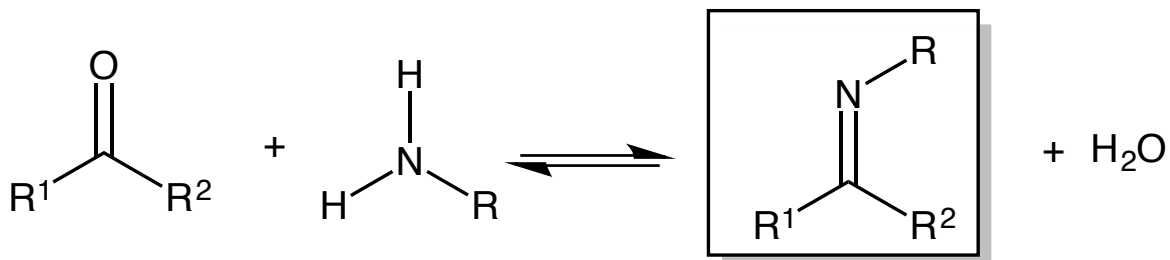
Exemple



*intermédiaire important  
dans la synthèse de l'Aplasmomycine*

## REACTIVITE DU GROUPEMENT CARBONYLE

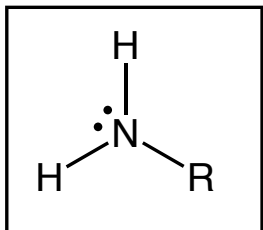
## 8. Dérivés d'amines

Addition des nucléophiles de type R-NH<sub>2</sub>Mécanisme étape d'addition étape d'élimination

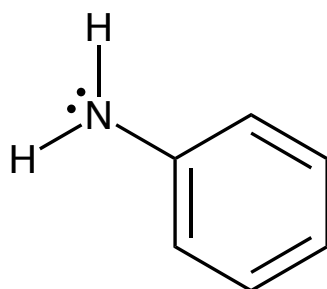


## RÉACTIVITÉ DU GROUPEMENT CARBONYLE

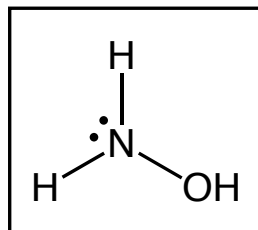
Différents nucléophiles de type amine, hydroxylamine, hydrazines, ... :



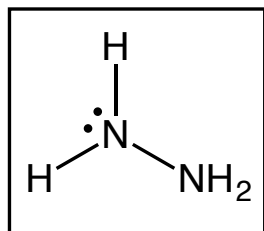
amine



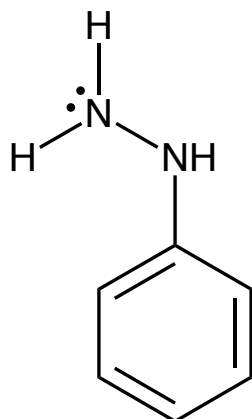
phénylamine



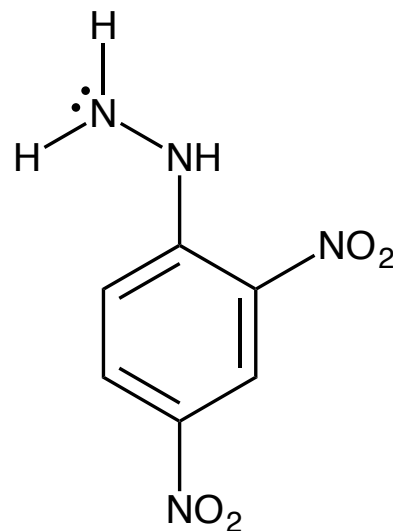
hydroxylamine



hydrazine

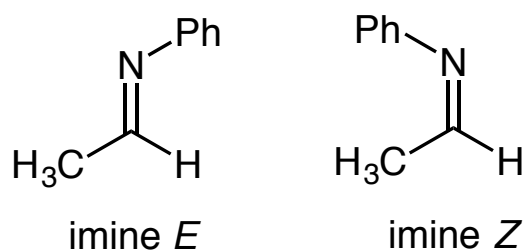
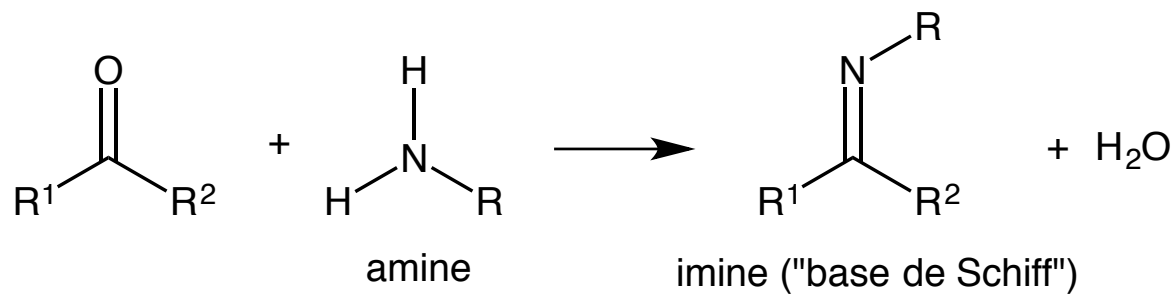
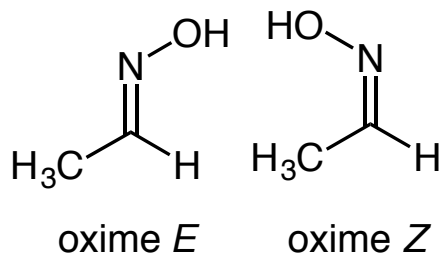
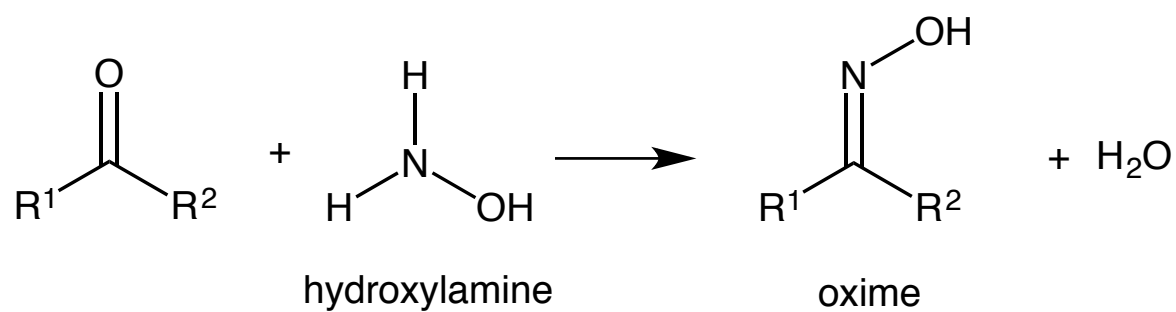


phénylhydrazine

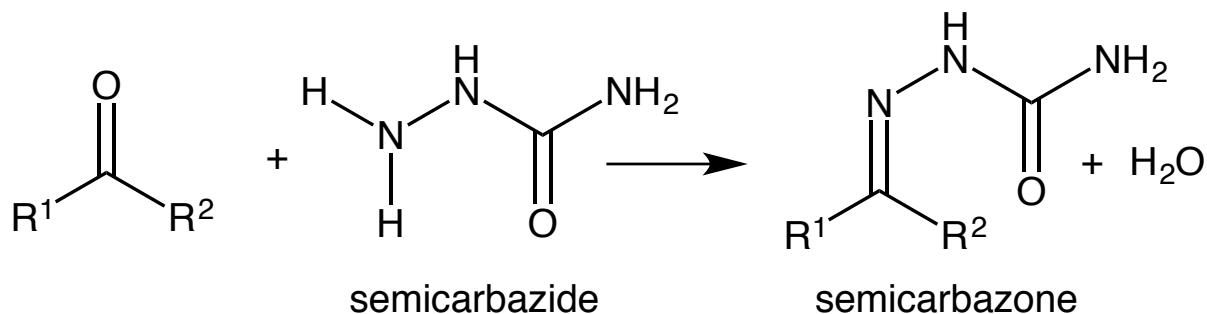


2,4-dinitrophénylhydrazine

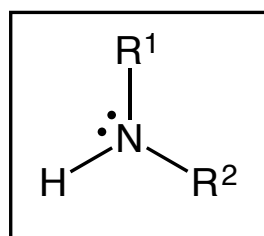
A noter au niveau de l'électrophile :  
les aldéhydes réagissent beaucoup plus vite que les cétones.

Réaction avec les amines primairesRéaction avec l'hydroxylamine



Réaction avec la semicarbazideRemarques

- Les oximes, hydrazones, semicarbazones, ... sont souvent des produits solides dont le point de fusion permet souvent l'identification des aldéhydes ou cétones de départ.
- Rappel : les aldéhydes et les cétones sont condensés avec les amines primaires (RNH<sub>2</sub>) et fournissent des imines.

Condensation avec une amine secondaire (R<sub>2</sub>NH)

amine  
secondaire

