



TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE ORGANIQUE PHARMACEUTIQUE

Destinés aux étudiants de première année pharmacie.

Série TD n°13. Aldéhydes et cétones

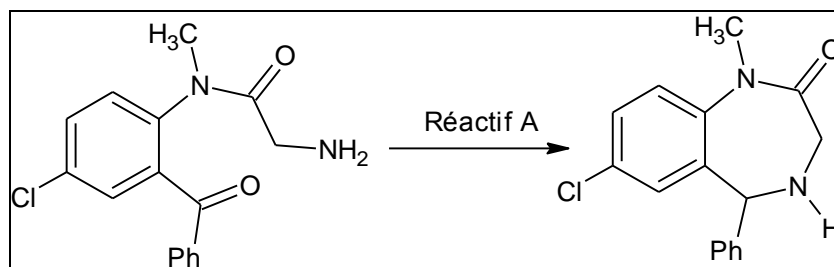
Enseignante. Dr. SOUDANI.W

Objectif.

Comparer la réactivité chimique des fonctions à groupes carbonyles : aldéhydes et cétones

Exercice 1

Donner la nature des réactifs chimiques nécessaires à la transformation suivante (Synthèse de médicaments benzodiazépines)



Exercice 2

Quel est le produit principal formé dans chacune des réactions suivantes

- 1/ Cyclopentanone + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$, puis H_2O .
- 2/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$ + H_2/Pd .
- 3/ 2,2-diméthylpropanal chauffé avec NaOH concentré.
- 4/ 2-méthylbutanal + LiAlH_4 , puis H_2O .
- 5/ Butanal en milieu basique.

Application 3 : QCM

1. Les cétones
 - a. sont porteuses d'une fonction carbonyle.
 - b. sont très généralement solubles dans l'eau.
 - c. peuvent donner des liaisons hydrogènes.
 - d. peuvent recevoir des liaisons hydrogènes.
2. Les aldéhydes
 - a. Renferme le même groupe fonctionnel que les cétones
 - b. Sont moins réactives que les cétones vis-à-vis d'un électrophile.
 - c. Présentent une liaison C=O polarisée.
 - d. Contrairement aux cétones, ne peuvent donner lieu au phénomène d'équilibre céto-énolique.
3. Soit le composé suivant : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
 - a. Il s'agit de la propanone
 - b. Il peut être réduit en alcane par H_2 /catalyseur.
 - c. Il peut réagir avec un alcool en présence d'un catalyseur acide.
 - d. Il peut réagir avec un organomagnésien pour donner un alcoolate de magnésium.
4. La formation d'un acétal à partir d'un dérivé carbonyle et d'un alcool.
 - a. Est une réaction catalysée par une base.
 - b. Est une réaction entièrement équilibrée.
 - c. Passe par un intermédiaire de type hémiacétal.
 - d. Se fait avec élimination d'une molécule d'eau.
5. Relever les affirmations correctes.
 - a. Les imines sont formées à partir de dérivés carbonyles et d'amines laire ou liaire.
 - b. L'ammoniac peut réagir avec les cétones.
 - c. Une imine en présence d'eau acidifié est instable.
 - d. Les imines sont aussi appelées bases de Schiff.
6. Relever les affirmations correctes.
 - a. Les cétones existent toujours sous deux formes tautomères énol et cétone.
 - b. L'équilibre céto-énolique est catalysé par les acides et les bases.
 - c. La forme énolique des cétones et des aldéhydes simples sont généralement instables.
 - d. Enol et cétone représentent deux formes limites de résonance d'une même espèce.

7. L'ion énolate
- Est une base forte.
 - Est un nucléophile fort.
 - Peut être formé à partir d'un composé carbonylé en milieu acide.
 - Est résonant.
8. La réaction de céto-lisation
- Est une auto-condensation d'un aldéhyde sur lui-même en milieu basique.
 - Conduit à une hydroxycétone.
 - Est une réaction totale et irréversible.
 - Peut être suivie d'une déshydratation.
9. L'halogénéation d'un dérivé carbonylé consiste en :
- L'addition de X₂ sur la fonction carbonyle.
 - L'introduction d'un atome d'halogène en position α du CO.
 - L'introduction d'un atome d'halogène en position β du CO.
 - L'introduction de 2 atomes d'halogènes en position α et β du CO.
10. La réaction aux haloformes.
- Est possible avec tout dérivé carbonylé possédant au moins un proton énolisable.
 - Nécessite l'utilisation de dihalogène (par exp le dibrome).
 - Correspond à une réaction d'oxydation d'un dérivé carbonylé en acide carboxylique.
 - Conduit à une α -halogénocétone.

Solutions.

Application QCM

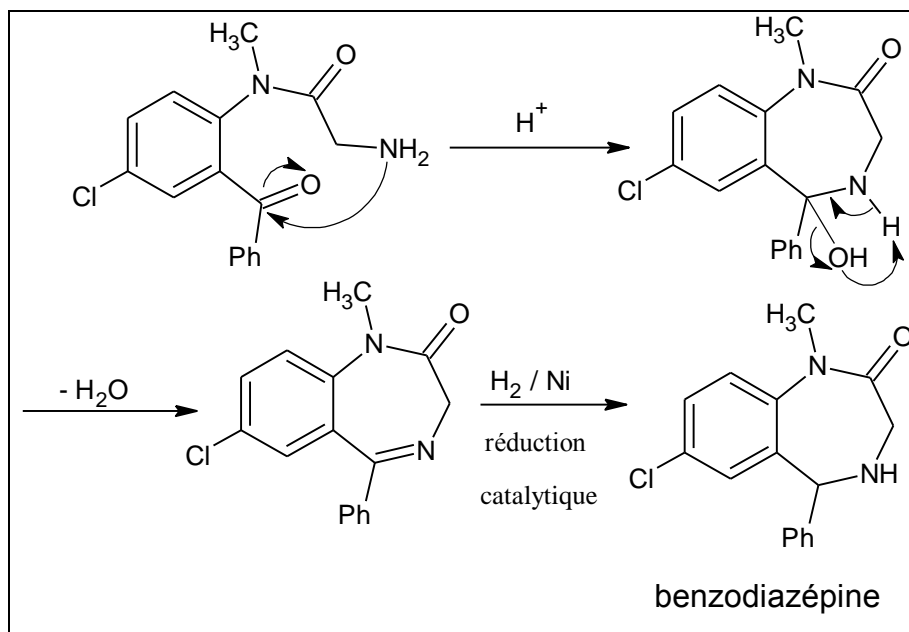
QCM1	QCM2	QCM3	QCM4	QCM5	QCM6	QCM7	QCM8	QCM9	QCM10
A,D	A,C	C,D	B,C,D	B,C,D	A,B,C	A,B,D	B,D	B	B,C

Exercice n°1.

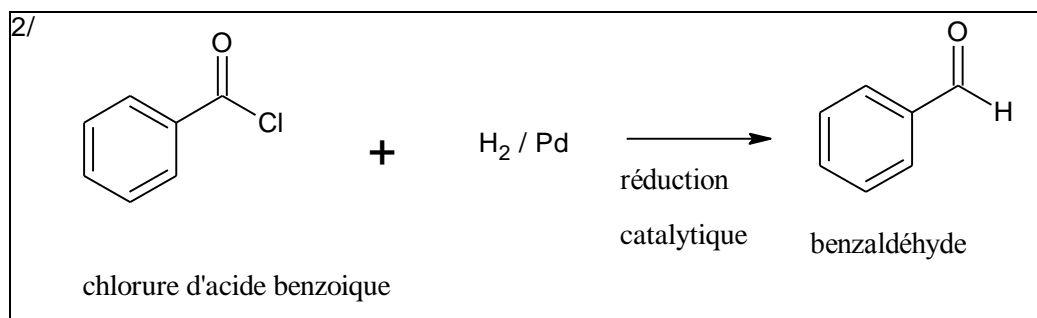
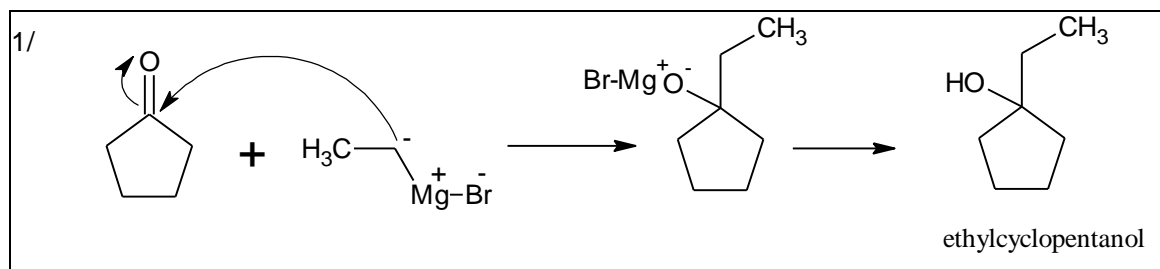
Amination réductrice de cétones en 2 étapes

1^{ère} étape : milieu H⁺, élimination d'H₂O et formation de l'imine.

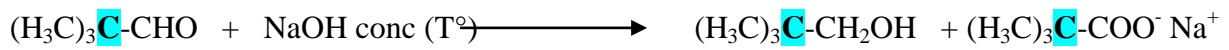
2^{ème} étape : réduction catalytique de l'imine par H₂/Ni



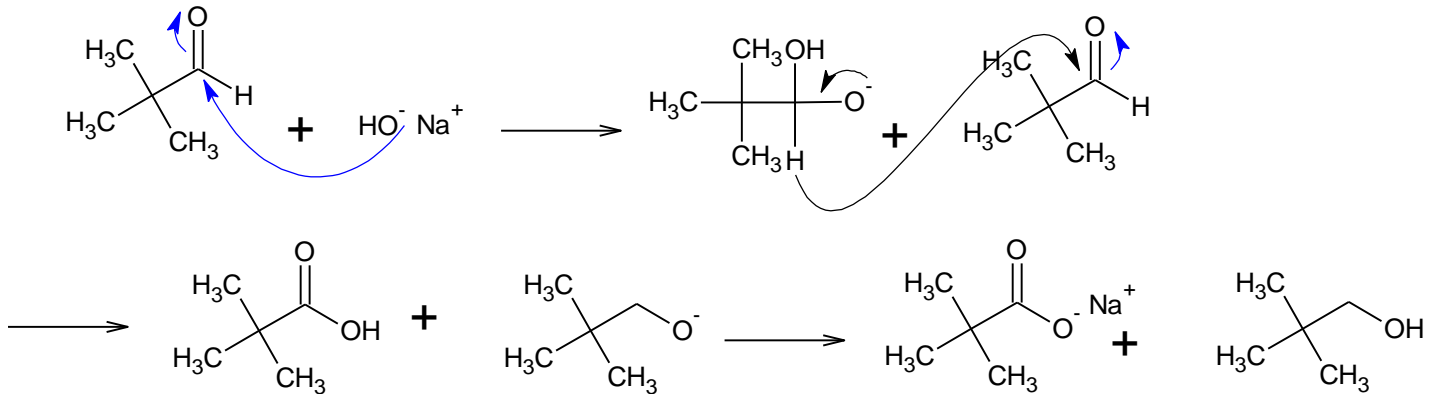
Exercice n°2.



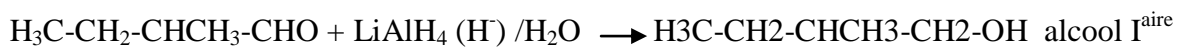
3/ Réaction de Cannizzaro : fournit un alcool I^{aire} + carboxylate (voir mécanisme ds cours)



Mécanisme :



4/ Réduction par un hydrure H⁻



5/ Réaction d'aldolisation : Synthèse d'aldol.

