



## TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE ORGANIQUE PHARMACEUTIQUE

*Destinés aux étudiants de première année pharmacie.*

**Série TD n°13. Aldéhydes et cétones**

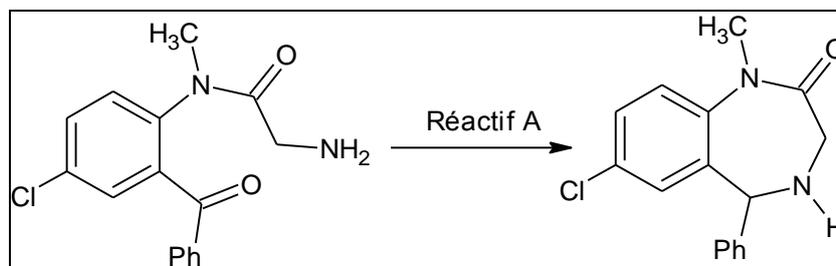
**Enseignante. Dr. SOUDANI.W**

### 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  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2/  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$  +  $\text{H}_2/\text{Pd}$ .
- 3/ 2,2-diméthylpropanal chauffé avec  $\text{NaOH}$  concentré.
- 4/ 2-méthylbutanal +  $\text{LiAlH}_4$ , puis  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 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  $\text{H}_2$ /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 carbonyle 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 carbonyle consiste en :
- L'addition de X<sub>2</sub> sur la fonction carbonyle.
  - L'introduction d'un atome d'halogène en position  $\alpha$  du CO.
  - L'introduction d'un atome d'halogène en position  $\beta$  du CO.
  - L'introduction de 2 atomes d'halogènes en position  $\alpha$  et  $\beta$  du CO.
10. La réaction aux haloformes.
- Est possible avec tout dérivé carbonyle possédant au moins un proton énolisable.
  - Nécessite l'utilisation de dihalogène (par exp le dibrome).
  - Correspond à une réaction d'oxydation d'un dérivé carbonyle en acide carboxylique.
  - Conduit à une  $\alpha$ -halogénocétone.

## Solutions.

### Application QCM

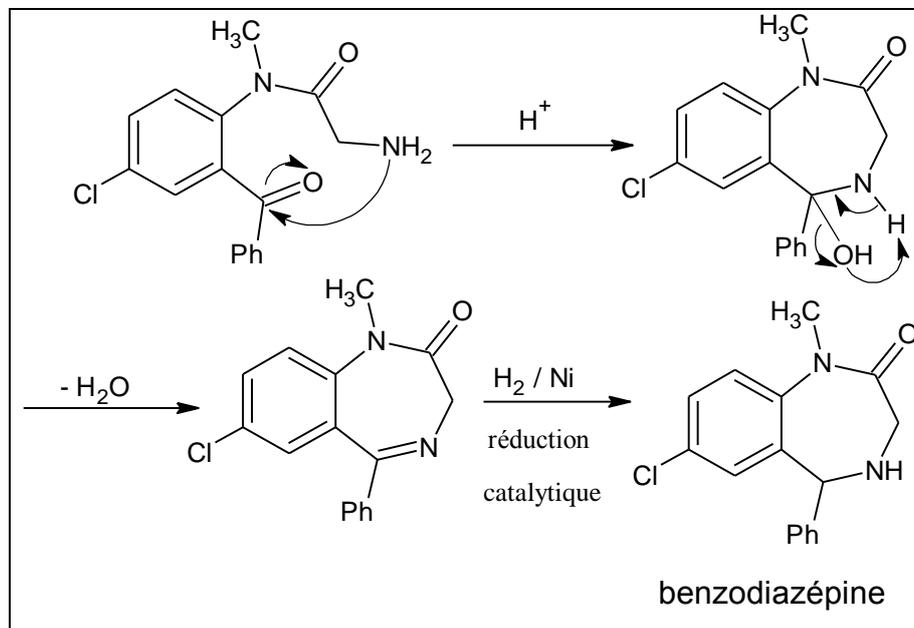
QCM1	QCM2	QCM3	QCM4	QCM5	QCM6	QCM7	QCM8	QCM9	QCM10
A,D	A,C	C,D	B,C,D	B,C,D	A,B,C	A,B,D	B,D	B	B,C

### Exercice n°1.

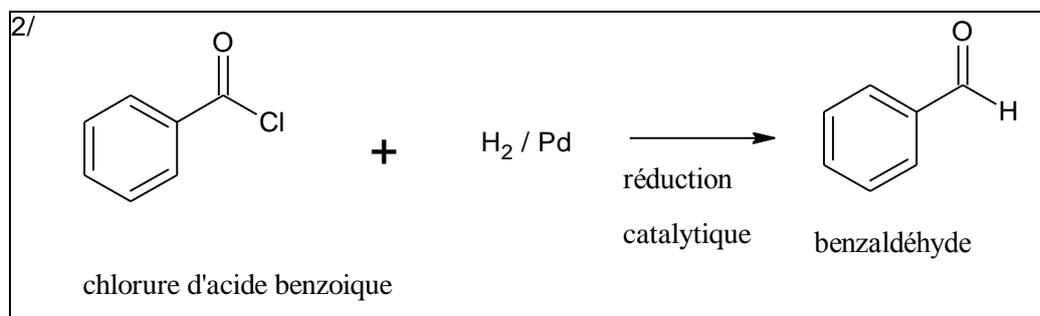
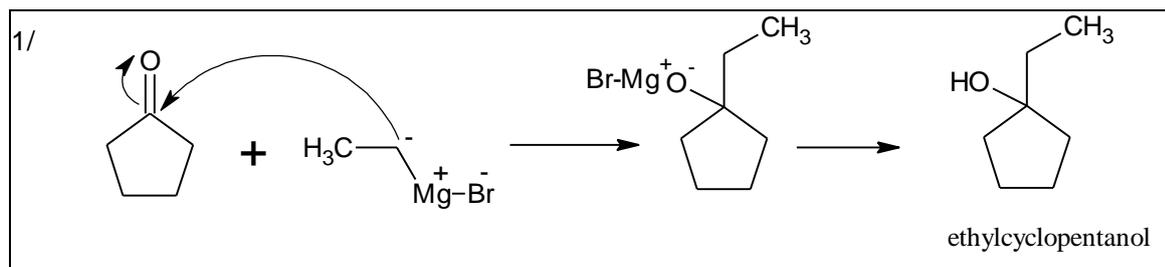
Amination réductrice de cétones en 2 étapes

1<sup>ère</sup> étape : milieu H<sup>+</sup>, élimination d'H<sub>2</sub>O et formation de l'imine.

2<sup>ème</sup> étape : réduction catalytique de l'imine par H<sub>2</sub>/Ni



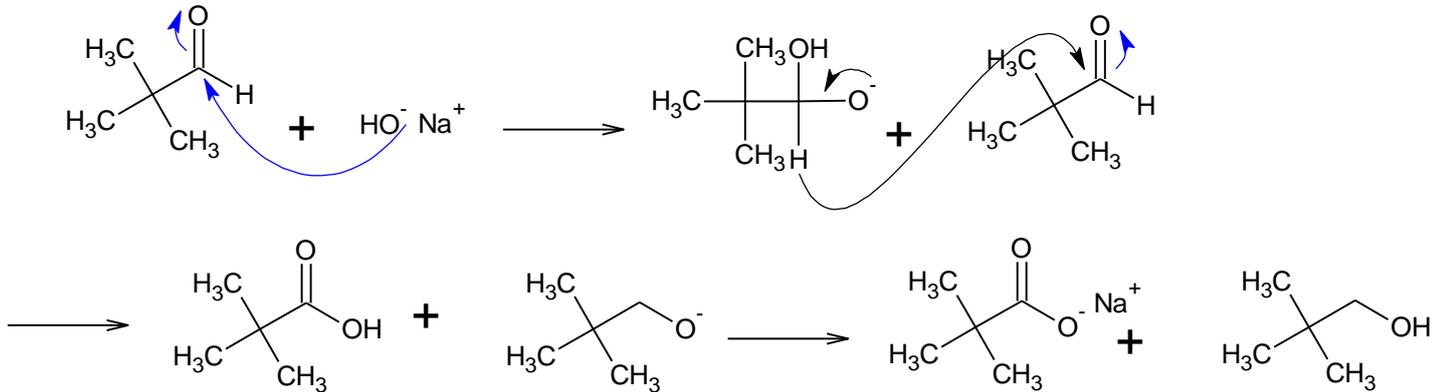
### Exercice n°2.



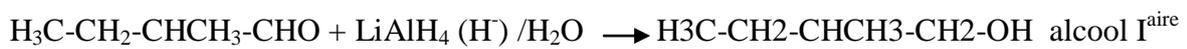
3/ Réaction de Cannizzaro : fournit un alcool I<sup>aire</sup> + carboxylate (voir mécanisme ds cours)



Mécanisme :



4/ Réduction par un hydrure H<sup>-</sup>



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

