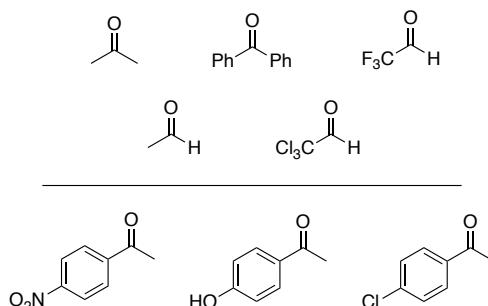


Travaux dirigés d'Introduction à la Chimie Organique

TD n°4 : Réactivité des carbonyles/imines

Exercice 1 : Réactivité des composés carbonylés

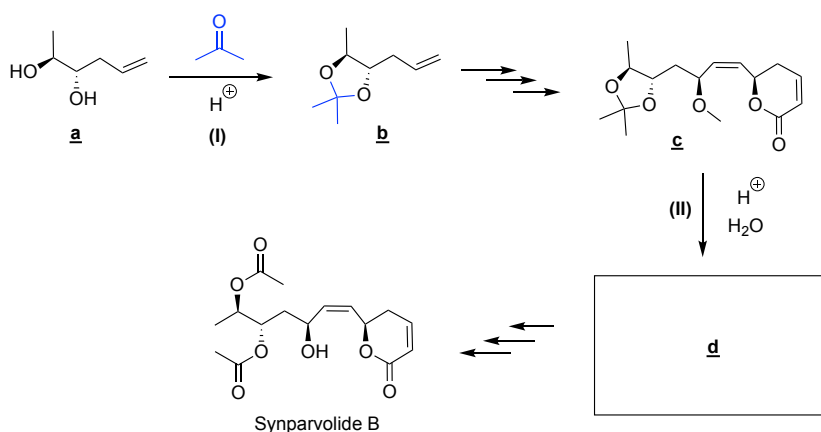
Pour chaque famille de molécules, classer les composés carbonylés suivant du moins réactif au plus réactif. Justifier en citant les effets électroniques de chaque substituant.



Exercice 2 : Synthèse de la synparvolide B

La synparvolide B est une molécule naturelle présente dans les feuilles de *Syncolostemon parviflorus*. Cette plante possède des propriétés émétiques et est utilisée pour traiter la perte d'appétit. De même, la synparvolide B présente des propriétés antibactériennes, antifongiques et antitumorales.

Cette molécule peut être produite par voie synthétique. Voici deux étapes clés de sa synthèse.



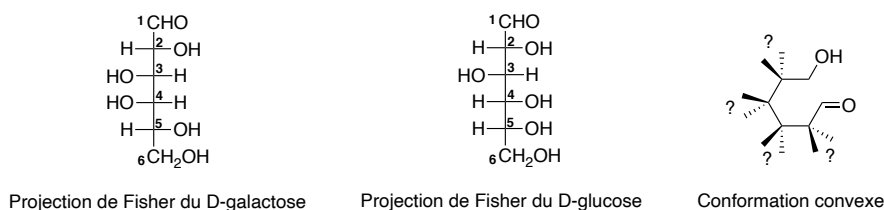
- 1) Donner la configuration absolue (R ou S) des centres stéréogènes de la molécule **a**. Faire de même pour la synparvolide B.
- 2) Les deux fonctions alcools de **a** réagissent avec l'acétone en milieu acide pour former **b**. Donner le mécanisme détaillé de cette transformation. Quel est le sous-produit de la réaction ?
- 3) Quelle est le nom de cette dernière transformation ? Comment se nomme la fonction chimique formée ?
- 4) Citer le nom de toutes les fonctions chimiques présentes dans la molécule **c**. Faites de même pour la synparvolide B.

5) En milieu acide et en présence d'eau, le composé **c** réagit pour former l'intermédiaire **d**. Représenter la structure de **d** et expliciter le mécanisme détaillé de sa transformation.

6) Quel est l'intérêt des réactions **I** et **II** dans la synthèse de la synparvolides B ?

Exercice 3 : D-Galactose

Le D-galactose est présent à l'état naturel dans le lait (associé au glucose, il forme un disaccharide : le lactose) mais aussi dans les cellules de l'épithélium intestinal (associé aux lipides, il forme les galactolipides : ils permettent la reconnaissance moléculaire au niveau des membranes cellulaires).



1) Rappeler la relation stéréochimique entre le D-galactose et le D-glucose.

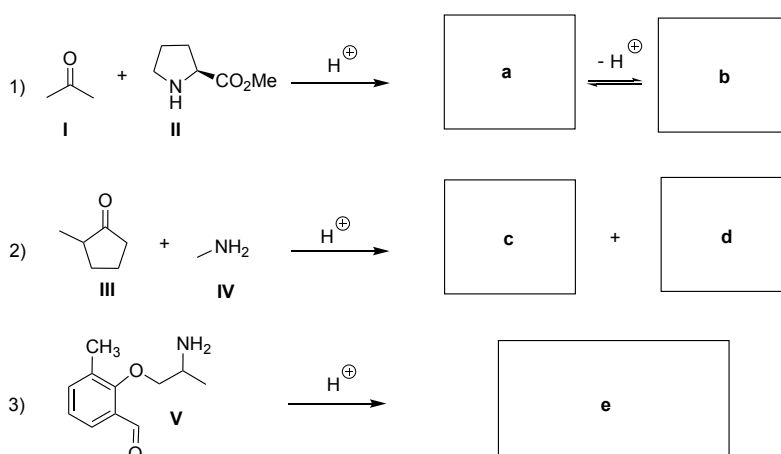
2) A partir de la projection de Fisher du D-galactose, déterminer sa conformation convexe en plaçant les groupements hydroxyles et les hydrogènes manquants. Déterminer la configuration absolue de chaque centre stéréogène.

3) Écrire le mécanisme de cyclisation du D-galactose à partir de la forme convexe et donner la représentation en perspective (conformation chaise) de l' α -D-galactose et du β -D-galactose.

4) Après cyclisation, quelle nouvelle fonction chimique est obtenue ?

5) Déterminer la configuration absolue du nouveau centre stéréogène formé pour chacune des deux molécules obtenues après cyclisation.

Exercice 4 : Réactivité des amines avec des carbonyles



1) Les molécules **I** et **II** réagissent en milieu acide pour former **a**. Détailler le mécanisme de formation de l'espèce chargée **a**. Cette espèce, en perdant un proton, est en équilibre avec une espèce neutre **b**. Dessiner la structure de **b** et détailler son mécanisme de formation.

2) Les molécules **III** et **IV** réagissent dans les mêmes conditions pour former deux isomères **c** et **d**. Dessiner leur structure. Quelle fonction chimique est obtenue après cette transformation ? Parmi ces deux molécules, laquelle est la plus stable ?

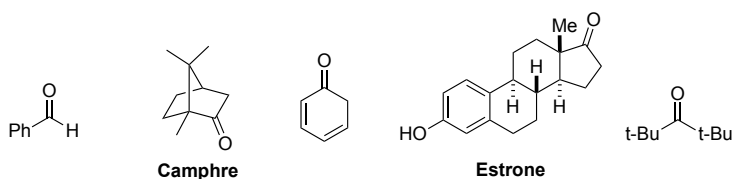
3) La molécule **V** réagit avec elle-même pour conduire à la formation de **e** en milieu acide. Dessiner la structure de **e**.

Exercice 5 : Équilibre céto-énolique

1) La pentane-2,4-dione existe sous deux formes en équilibre, 1 et 1'. Donner la structure de ces deux composés. Comment nomme-t-on l'équilibre entre ces deux molécules ?

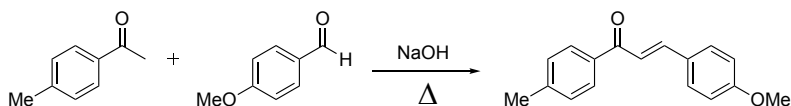
2) Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de 1' à partir de 1 en milieu acide.

3) Pour chacune des molécules suivantes, dessiner, si elle existe, la forme énol.



Exercice 6 : Aldolisation en milieu basique

Les chalcones constituent une famille de composés ayant un rôle important en biologie. Ces énonés aromatiques ont des propriétés antibactériennes, fongicides, antitumorales et anti-inflammatoires.



Lorsque la réaction d'aldolisation est réalisée en milieu basique et chauffée, la déshydratation de l'aldol permet la formation du composé carbonyle α,β -insaturé correspondant.

Écrire le mécanisme de formation du produit ci-dessus.