

Tests caractéristiques des aldéhydes et des cétones

Tableau récapitulatif – généralisation :

Reproduire et remplir le tableau suivant en indiquant si chaque test est positif ou négatif

	Test à la DNPH	Test au réactif de Tollens
Aldéhyde $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+	+
Cétone $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	+	-

Oxydation d'alcools

Pour identifier deux alcools isomères de formule $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, on les soumet à une réaction d'oxydation ménagée par le permanganate de potassium en milieu acide.

L'alcool A conduit à un composé organique C tandis que l'alcool B conduit à un produit unique D.

C donne un dépôt d'argent avec le réactif de Tollens. D réagit avec la DNPH, mais ne réagit pas avec le réactif de Tollens.

On appelle oxydation ménagée une oxydation qui n'entraîne aucune rupture de liaison C – C dans la molécule.

1. Quelles sont les formules semi-développées des alcools de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Nommer ces molécules.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Butan-1-ol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Butan-2-ol
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-méthylpropan-1-ol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-méthylpropan-2-ol

2. Quelle est la formule de C, sachant que son squelette est ramifié. Justifier et nommer C. Identifier A.

D'après les informations données dans l'énoncé, C est un aldéhyde. La fonction carbonyle (C=O) se situe donc en bout de chaîne carbonée.

C est le résultat de l'oxydation ménagée d'un alcool A dont la fonction hydroxyle (-OH) est en bout de chaîne.

On sait par ailleurs que sa chaîne est ramifiée (information de l'énoncé).

A est donc le 2-méthylpropan-1-ol :	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C est donc le 2-méthylpropanal :	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

3. Identifier et nommer la molécule D.

Identifier B.

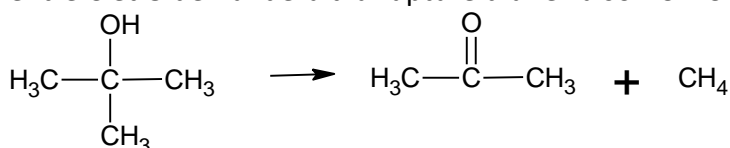
D'après les informations données dans l'énoncé, D est une cétone. La fonction carbonyle (C=O) se situe donc dans la chaîne carbonée.

D est le résultat de l'oxydation ménagée d'un alcool B dont la fonction hydroxyle (- OH) n'est pas en bout de chaîne.

Les deux alcools ayant un groupe hydroxyle au milieu de la chaîne sont le butan-2-ol et le 2-méthylpropan-2-ol. Seul le butan-2-ol peut subir une oxydation ménagée

B est donc le butan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
D est la butanone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$

Remarque : le 2-méthylpropan-2-ol ne peut subir une oxydation : l'établissement d'une double liaison entre C et O demanderait la rupture d'une liaison C - C ; il ne s'agit plus d'une oxydation ménagée...

4. Etablir les demi-équations rédox correspondant à la transformation de A en C et de B en D lors de la réaction avec permanganate de potassium (on rappelle le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).
(voir tableau ci-dessous)

5. Voici deux définitions :

- « alcool primaire » : alcool dont le groupement -OH est situé au bout d'une chaîne carbonée
 - « alcool secondaire » : alcool dont le groupement -OH est situé au milieu d'une chaîne carbonée
- Compléter le tableau suivant :

	S'oxyde en ...	Equation de la réaction
Un alcool primaire $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$...Aldéhyde	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Un alcool secondaire $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array}$...cétone	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Un alcool tertiaire $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	X	Pas de réaction

6. Quel est le résultat de l'oxydation ménagée du méthylpropan-2-ol ?

Pas de réaction ; il s'agit d'un alcool tertiaire.

Application : Alarme chez les fourmis :

Certains insectes peuvent sécréter des substances chimiques, en très petites quantités (de l'ordre du nanogramme), appelées phéromones. Ces substances sont utilisées pour la communication entre individus. Elles servent de marqueur de piste, de signal d'alarme, d'attracteurs sexuels...

On cherche à déterminer la formule de la phéromone secrétée par la fourmi en cas de danger. On appelle A cette substance. Sa formule est notée $C_xH_yO_z$. Sa masse moléculaire est $114\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. La combustion complète de $m_A=2,28\text{ mg}$ conduit à la formation de $6,16\text{ mg}$ de dioxyde de carbone et $2,52\text{ mg}$ d'eau. Quelle est la formule brute de A ?

Calculons les quantités de matières correspondant aux différentes masses :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad \text{A.N.} \quad n_A = \frac{2,28}{114} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad \text{A.N.} \quad n_{CO_2} = \frac{6,16}{44} = 0,14 \text{ mmol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad \text{A.N.} \quad n_{H_2O} = \frac{2,52}{18} = 0,14 \text{ mmol}$$

On utilise un tableau d'avancement, établi avec la réaction de combustion de la molécule :

	$C_xH_yO_z$	+	$? O_2$	\rightarrow	$X CO_2$	+	$\frac{Y}{2} H_2O$
x=0	0,020	/			0		0
x	$0,020 - x$				$X \cdot x$		$\frac{Y}{2} \cdot x$
x_{max}	$0,020 - x_{max} = 0$				$X \cdot x_{max} = 0,14$		$\frac{Y}{2} \cdot x_{max} = 0,14$

Détermination de x_{max} :

$$0,020 - x_{max} = 0 \quad \text{donc} \quad x_{max} = 0,020 \text{ mol}$$

Détermination de X :

$$X \cdot x_{max} = 0,14 \quad \text{donc} \quad X = \frac{0,14}{x_{max}} \quad \text{A.N.} \quad X = \frac{0,14}{0,020} = 7$$

Détermination de Y :

$$\frac{Y}{2} \cdot x_{max} = 0,14 \quad \text{donc} \quad Y = \frac{2 \times 0,14}{x_{max}} \quad \text{A.N.} \quad Y = \frac{2 \times 0,14}{0,020} = 14$$

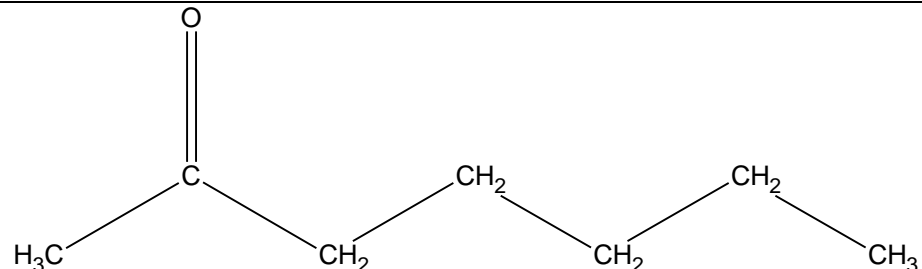
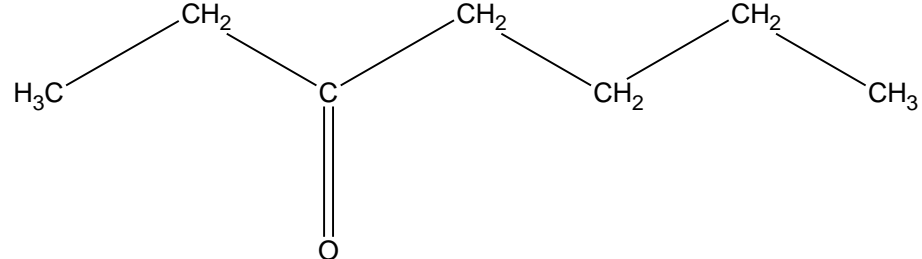
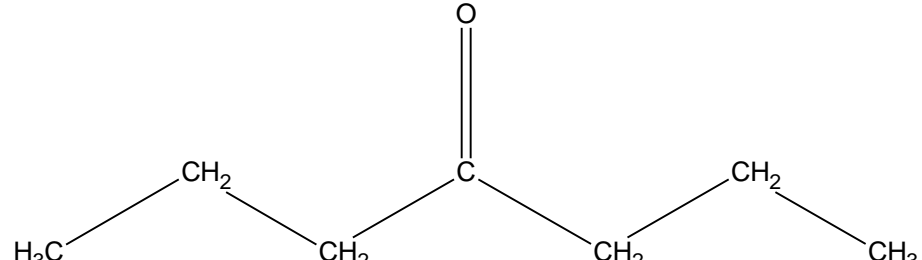
Détermination de Z :

A partir de la masse molaire :

$$M_A = 7M_C + 14M_H + Z \cdot M_O \quad \text{d'où} \quad Z = \frac{M_A - 7M_C - 14M_H}{M_O} \quad \text{A.N.} \quad Z = \frac{114 - 7 \times 12 - 14}{16} = 1$$

La formule de l'hydrocarbure est : $C_7H_{14}O$

2. A donne un test positif avec la DNPH et un test négatif avec le réactif de Tollens. Que peut-on en déduire ?
A est donc une cétone.
3. La molécule est linéaire. Déterminer les différents isomères possibles, écrire leurs formules développées et leurs noms systématiques.

 <p>Chemical structure of Heptan-2-one: A seven-carbon chain with a carbonyl group (C=O) at the second carbon. The chain is labeled H₃C, C, CH₂, CH₂, CH₂, CH₂, CH₃.</p>	Heptan-2-one
 <p>Chemical structure of Hept-3-one: A seven-carbon chain with a carbonyl group (C=O) at the third carbon. The chain is labeled H₃C, CH₂, C, CH₂, CH₂, CH₂, CH₃.</p>	Hept-3-one
 <p>Chemical structure of Hept-4-one: A seven-carbon chain with a carbonyl group (C=O) at the fourth carbon. The chain is labeled H₃C, CH₂, CH₂, C, CH₂, CH₂, CH₃.</p>	Hept-4-one