

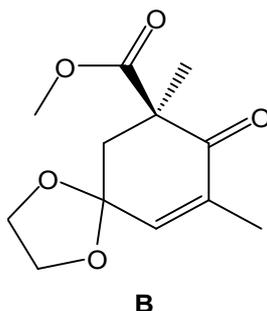
**TD n°09**  
**ORGA2 – OXYDORÉDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE**

**Exercice ORGA2-1 : Oxydation par le dioxyde de manganèse**

L'oxydation du 3-méthylbut-2-én-1-ol par le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  conduit à un unique produit **A**, de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  et dont le spectre IR présente deux bandes caractéristiques à  $1683$  et  $1623 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN de **A** comporte trois signaux : un doublet intégrant pour 1H à  $9,9 \text{ ppm}$  ; un doublet intégrant pour 1H à  $5,9 \text{ ppm}$  et un singulet intégrant pour 6H à  $2,1 \text{ ppm}$ .

1. Quelles sont les fonctions du 3-méthylbut-2-én-1-ol susceptibles de s'oxyder ?
2. À partir des données spectroscopiques, identifier **A**. Commenter spécifiquement les valeurs des bandes d'absorption IR.
3. Déterminer les nombres d'oxydation du carbone fonctionnel de 3-méthylbut-2-én-1-ol et de **A**.
4. Écrire l'équation équilibrée symbolisant l'oxydation de **A**, sachant qu'en fin de réaction, le manganèse est récupéré sous la forme d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ .
5. Proposer un autre réactif qui pourrait ici remplacer  $\text{MnO}_2$ . Sachant que le 3-méthylbutan-1-ol ne réagit pas dans des conditions similaires, quelle est la chimiosélectivité de  $\text{MnO}_2$  ?

Une des étapes de la synthèse du phaséate de méthyle (métabolite de l'acide abscissique, qui est une hormone favorisant les dormances des graines d'hiver) utilise l'intermédiaire **B** ci-dessous.



Le traitement de **B** par le tétrahydroaluminat de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ), suivi d'hydrolyse prudente, conduit à **C**, de formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , possédant une bande IR à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et pas de bande autour de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . **C** réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  pour conduire à **D**, de formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , dont le spectre IR comporte, entre autres, une bande large vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et une bande fine et intense à  $1678 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN de **D** ne présente pas de signal vers  $10 \text{ ppm}$ .

6. Donner la formule de **C**. Quelle est la nature de la transformation de **B** en **C** ?
7. Peut-on remplacer  $\text{LiAlH}_4$  par  $\text{NaBH}_4$  ?
8. Identifier **D**.
9. Pourquoi l'hydrolyse doit-elle être « prudente » lors de l'obtention de **C** ?