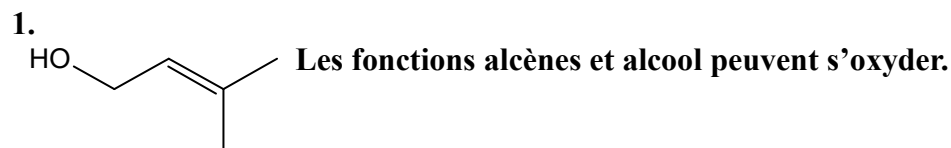
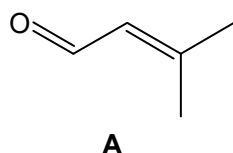


TD n°09 – CORRECTION
ORGA2 – OXYDORÉDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE

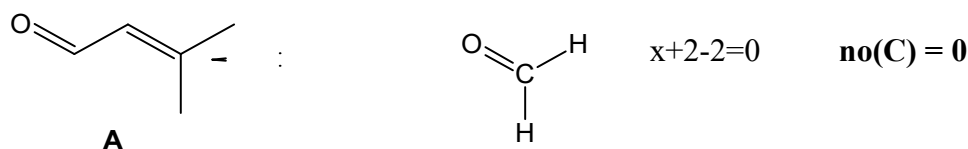
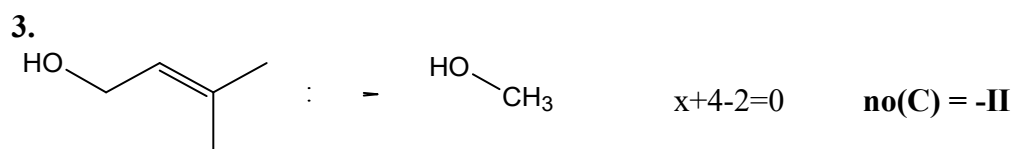
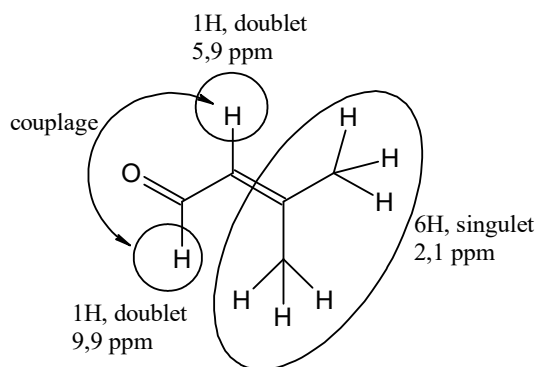
Correction Exercice ORGA2-1 : Oxydation par le dioxyde de manganèse



2. Les deux bandes de A correspondent à une fonction carbonyle (C=O) à 1683 cm^{-1} et une fonction alcène (C=C) à 1623 cm^{-1} .



Vérification avec le spectre RMN



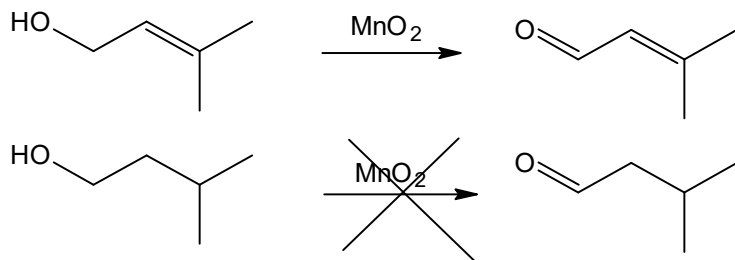
4. Il faut raisonner sur les formules brutes des espèces organiques.
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

bilan : $\text{MnO}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{C}_5\text{H}_8\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

5.

On pourrait utiliser le réactif de Corey (PPC : $\text{CrO}_3 \text{ PyrH}^+ \text{Cl}^-$).

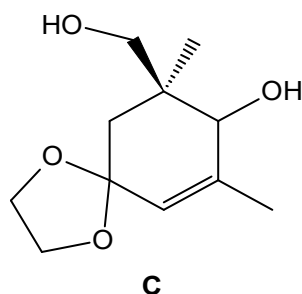
En revanche, MnO_4^- en milieu acide et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide ne conviennent pas, il y aurait suroxydation en acide carboxylique.



MnO_2 oxyde les alcools dits allyliques, c'est à dire $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (alcool à une liaison d'une liaison double)

6.

LiAlH_4 réduit les fonctions ester et cétone de B en alcool. Le passage **B** $\rightarrow$ **C** est une **réduction**.



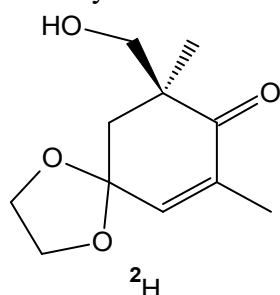
Formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$
bande IR à 3400 cm^{-1} : liaison O-H
pas de bande vers 1700 cm^{-1} : absence liaison $\text{C}=\text{O}$

7.

On ne peut pas utiliser NaBH_4 car il n'est pas assez réactif pour réduire la fonction ester.

8.

MnO_2 oxyde la fonction alcool allylique.



formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$
bande IR à 3400 cm^{-1} : liaison O-H
bande IR à 1678 cm^{-1} : liaison $\text{C}=\text{O}$
RMN absence de signal à 10 ppm : pas d'aldéhyde (la fonction alcool primaire n'est pas oxydée)

9.

L'hydrolyse de **C** doit être prudente pour ne pas hydrolyser la fonction acétal qui protège la fonction carbonyle.

Si la fonction acétal est hydrolysée, on obtient une cétone conjuguée. L'oxydation par MnO_2 n'est peut être plus possible car la molécule ne présente plus une fonction alcool allylique mais une fonction alcool sur une énone.

Une autre raison tient peut être au fait que l'on souhaite conserver cette protection pour ensuite faire réagir une seule des fonctions cétone.