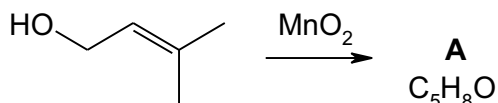


## Corrigé exercice 35

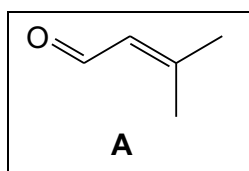
### OXYDATION PAR LE DIOXYDE DE MANGANÈSE



- 1) A priori, le 3-méthylbut-2-én-1-ol possède deux fonctions susceptibles de s'oxyder :
- la fonction **alcène** ; mais on sait que cela conduit soit à un diol, et **A** n'a qu'un atome O, soit à une coupure oxydante, mais **A** possède toujours 5 atomes C... ce n'est donc pas a priori l'alcène qui s'oxyde ;
  - la fonction **alcool primaire** ; on sait qu'elle peut a priori s'oxyder en aldéhyde ou en acide carboxylique, mais comme **A** ne possède qu'un seul atome O, ce ne peut pas être un acide carboxylique.

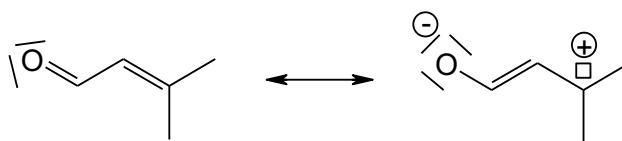
Il pourrait aussi s'agir d'une oxydation plus complexe, non vue en cours, mais on va vérifier à la question suivante que l'hypothèse de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde est compatible avec les résultats expérimentaux.

- 2) **A** est l'aldéhyde suivant (3-méthylbut-2-éнал) :

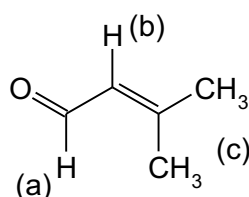


En effet :

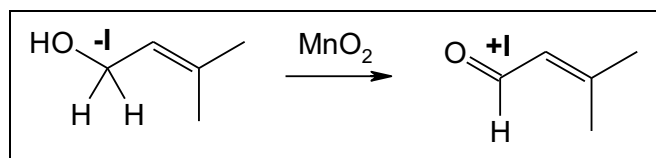
- Cette molécule est acyclique et possède deux liaisons doubles ; ceci est compatible avec la formule brute, qui montre un degré d'insaturation de 2 (une molécule saturée à 5 atomes C aurait  $2 \times 5 + 2 = 12$  atomes H ; il en manque donc 4 soit  $DI = 2$ ).
- Le spectre IR possède deux bandes aux fréquences d'élongation caractéristiques des liaisons C = C et C = O conjuguées, respectivement  $1623$  et  $1683 \text{ cm}^{-1}$  ; les fréquences sont abaissées par rapport à des liaisons isolées car les liaisons ont un léger caractère de liaison simple dans l'hybride des deux formules mésomères :



- Le spectre RMN montre bien un proton (a) d'aldéhyde à  $\delta = 9,96$  ppm, couplé avec un proton vinylique (b) à  $\delta = 5,88$  ppm, leur couplage donnant un doublet pour chaque signal. Par ailleurs, les 6 protons des groupes méthyle (c) donnent bien un signal proche d'un singulet, car ils sont presque isochrones et car il n'y a pas de proton sur le C adjacent (les deux groupes méthyle sont en fait *diastéréotopiques*, l'un d'entre eux est en effet plus proche du groupe carbonyle que l'autre...). Le léger déblindage à  $\delta = 2,1$  ppm est dû à la proximité de la liaison double.

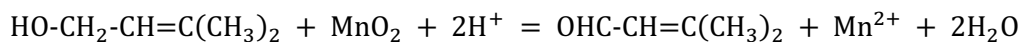


- 3) Le nombre d'oxydation passe de  $-I$  dans cet alcool primaire à  $+I$  dans l'aldéhyde :



4) Le nombre d'oxydation du manganèse passe de +IV dans  $\text{MnO}_2$  à +II dans  $\text{Mn}^{2+}$ . Comme l'alcool gagne, lui, deux degrés d'oxydation, on en déduit que la stœchiométrie est de 1:1 entre les deux réactifs.

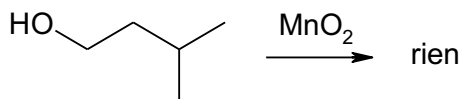
On équilibre avec  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ... en faisant l'hypothèse qu'on est en milieu acide aqueux...



... mais en fait  $\text{MnO}_2$  est utilisé dans des solvants organiques et non pas dans l'eau, il faudrait donc adapter cette équation au solvant utilisé.

5) On pourrait utiliser un autre oxydant, en milieu non aqueux pour éviter que l'aldéhyde ne s'oxyde en acide carboxylique : iode (+V) dans le periodinane de Dess-Martin (DMP), chrome (+VI) dans  $\text{CrO}_3$  dans la pyridine (réactif de Collins et Sarett), et bien d'autres...

Les oxydants cités précédemment convertissent tous les alcools primaires en aldéhydes, mais concernant  $\text{MnO}_2$ , l'énoncé indique que cela ne fonctionne pas dans la réaction suivante :

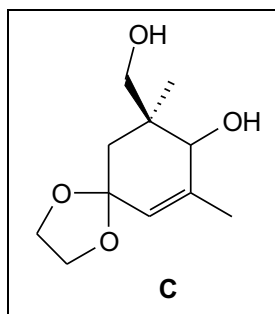


Visiblement,  $\text{MnO}_2$  n'oxyde que les alcools situés à une liaison d'une liaison double (on parle d'alcools **allyliques**). Il laisse intacts les autres alcools, il est donc **chimiosélectif**.

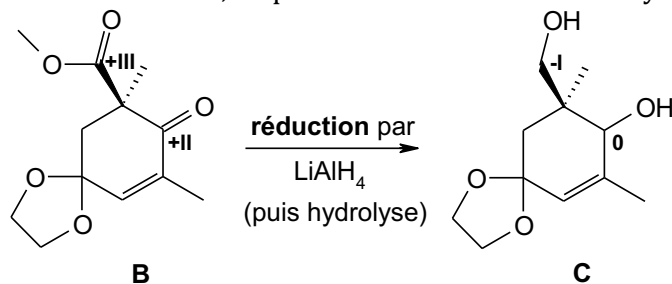
6) L'absence d'absorption IR autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  et la présence d'une bande vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour C suggère que les groupes  $\text{C}=\text{O}$  de B ont été remplacés par des groupes OH.  **$\text{LiAlH}_4$  est un réducteur**, comme  $\text{NaBH}_4$ , mais **plus puissant et moins chimiosélectif, puisqu'il réduit les fonctions cétone, mais aussi les fonctions ester**.

La formule brute de C montre également la perte d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène par rapport à B, qui correspondrait au groupe  $\text{CH}_3\text{O}$  de l'ester, perdu lors de la réduction.

Le degré d'insaturation de C étant de 3 (avec 11 atomes C, il faudrait  $2 \times 11 + 2 = 24$  atomes H pour saturer, et il y en a 18), les deux cycles et la fonction alcène sont bien conservés.

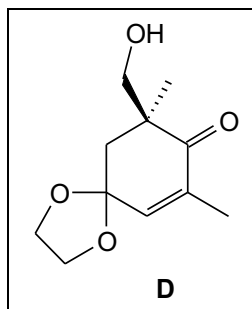


Le passage de B à C est bien une réduction, on peut utiliser les nombres d'oxydation pour le prouver :



7)  $\text{NaBH}_4$  ne réduit pas toujours les esters. C'est un réducteur moins puissant que  $\text{LiAlH}_4$ . Il n'est pas certain qu'on pourrait l'utiliser ici pour obtenir C.

8) On utilise les résultats du début de l'énoncé, où l'on a appris que  $\text{MnO}_2$  était un oxydant chimiosélectif des fonctions alcool allyliques, ce qui est le cas du groupe OH du cycle, situé à une liaison de la fonction alcène. On en déduit la nature de **D** :



La formule brute révèle un degré d'insaturation de  $DI = 4$ , puisqu'avec 11 atomes C, il faudrait  $2 \times 11 + 2 = 24$  atomes H pour obtenir la saturation et on n'en a que 16. Or **D** possède 2 cycles et deux liaisons doubles, ce qui correspond bien à  $DI = 4$ .

Les données spectroscopiques confirment également cette structure : on a conservé l'une des fonctions alcool (bande IR vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) et on a maintenant une bande fine et intense à  $\nu = 1678 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques d'une cétone conjuguée.

9) L'hydrolyse doit être prudente lors de l'obtention de **C**, car on veut conserver la fonction acétal. Or celle-ci s'hydrolyse assez facilement en milieu aqueux si la concentration en  $\text{H}^+$  (catalyseur) et/ou la température sont trop élevées.