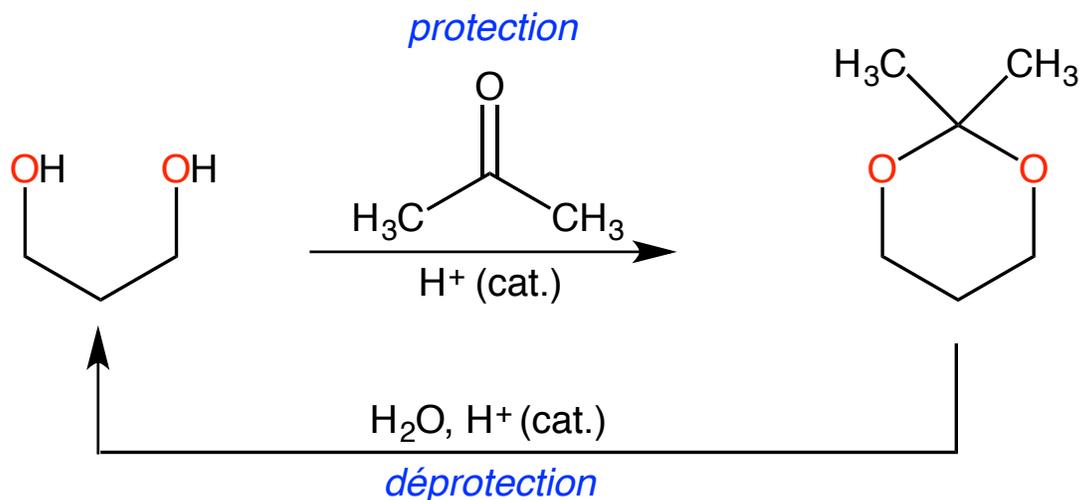
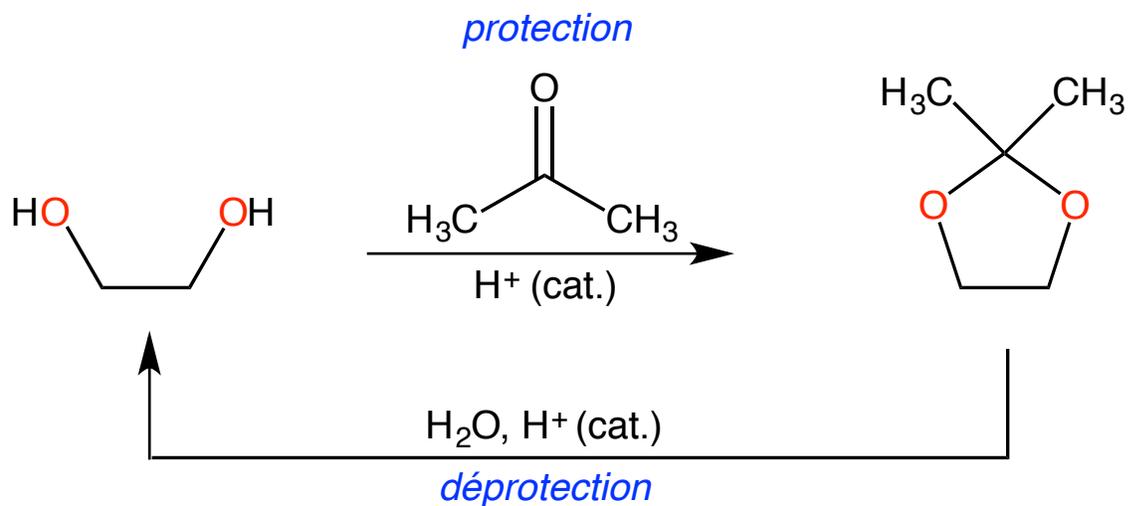


13. Groupes protecteurs en chimie organique (suite)

13.2. Protection des diols

Un diol peut servir de groupe protecteur d'un carbonyle (paragraphe 12.1.) et donc, à l'inverse, un dérivé carbonylé peut servir de groupe protecteur d'un diol (diol-1,2 ou diol-1,3). C'est dans les deux cas, la réaction d'acétalisation qui est utilisée. La seule différence est qu'ici c'est le diol qui est considéré comme le substrat (dans 12.1., c'était le dérivé carbonyle).



13. Groupes protecteurs en chimie organique (suite)

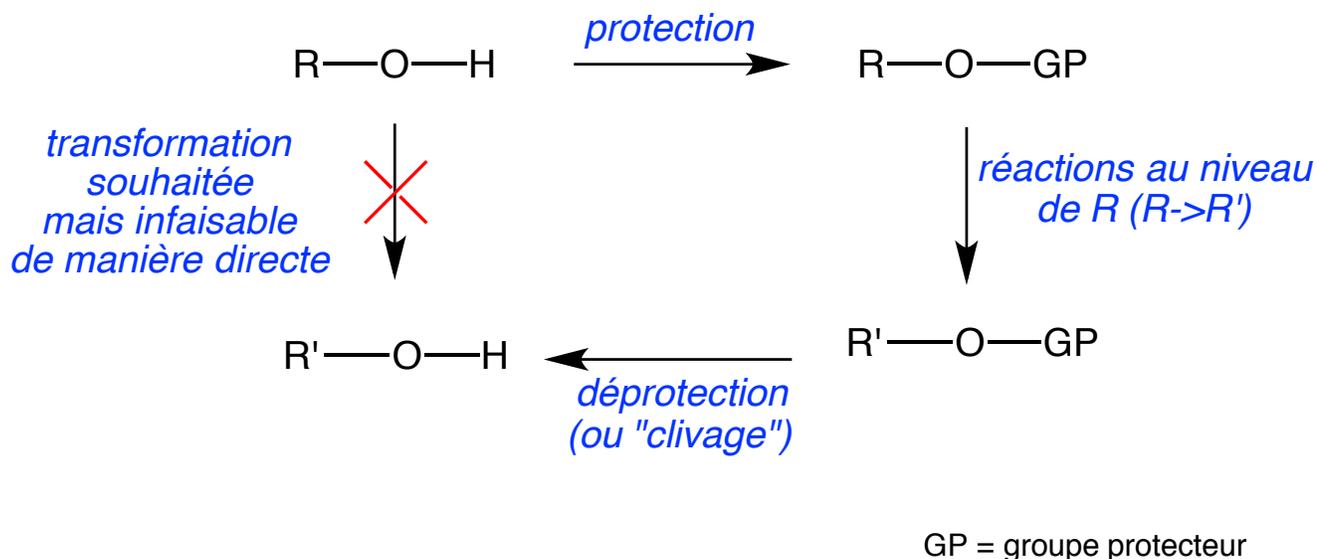
13.3. Protection des alcools

Dans certains cas, il faut protéger les alcools car ils peuvent être incompatibles avec d'autres réactifs. Cette incompatibilité est due à l'acidité de l'alcool (H acide) et à la nucléophilie de l'alcool (paires libres sur l'oxygène).

- | | | | |
|---|-----------------------|---|---|
| { | - <i>acidité</i> | ☞ | problèmes d'incompatibilité en présence d'une base |
| | - <i>nucléophilie</i> | ☞ | problèmes d'incompatibilité en présence d'un électrophile |

⇒ Pour ces 2 raisons, il faut souvent protéger les alcools.

Principe



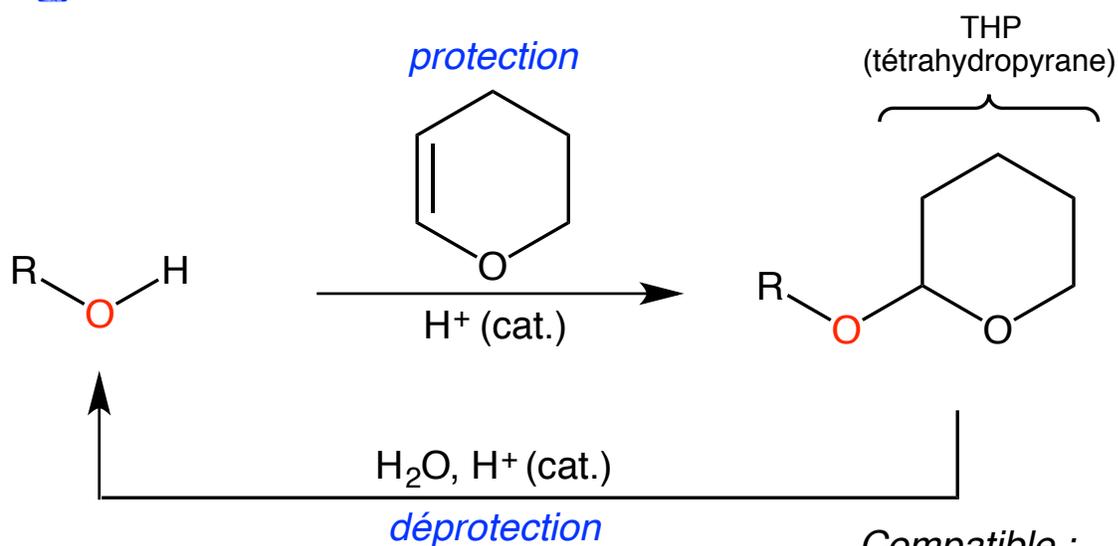
N.B. Pour que le processus ait un sens, il faut pouvoir protéger et pouvoir déprotéger par la suite ! (*choix judicieux du GP !*)

13.3. Protection des alcools (suite)

☞ Protection des alcools

- en acétals
- en éthers benzyliques
- en éthers silylés

☒ en acétals



Compatible :

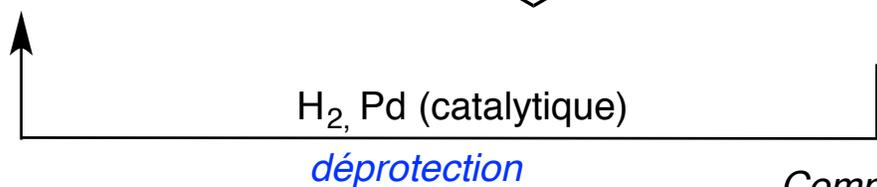
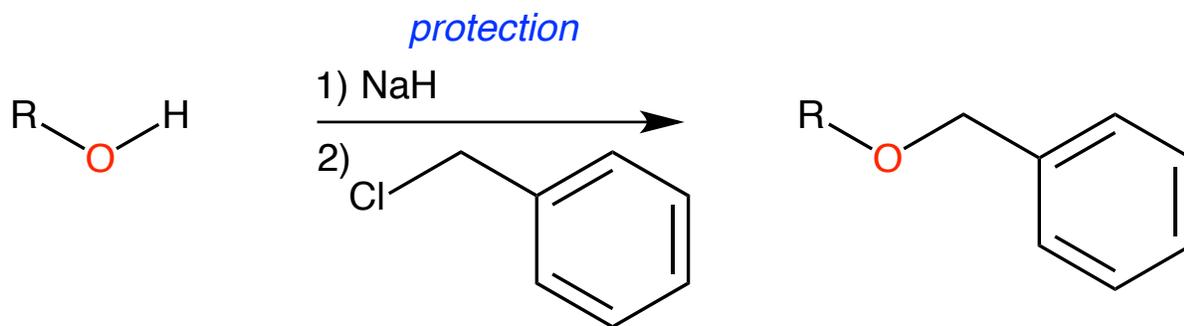
- organométalliques
- oxydations
- réductions

Mécanisme :

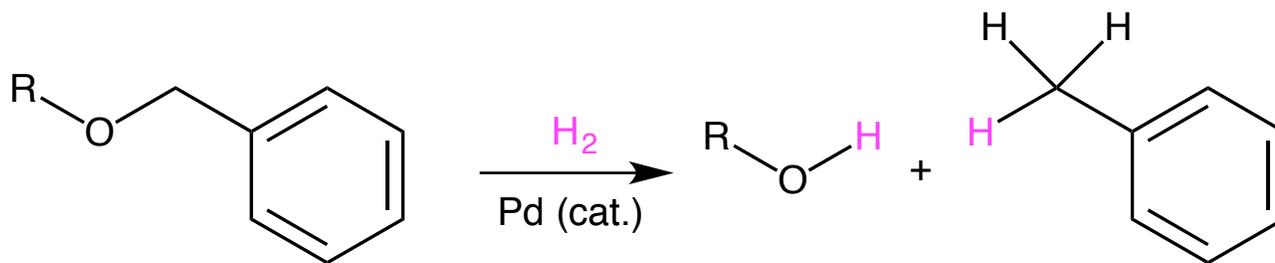
13.3. Protection des alcools (suite)

☞ Protection des alcools (suite)

☑ en éthers benzyliques



Compatible :
- organométalliques
- oxydations
- réductions

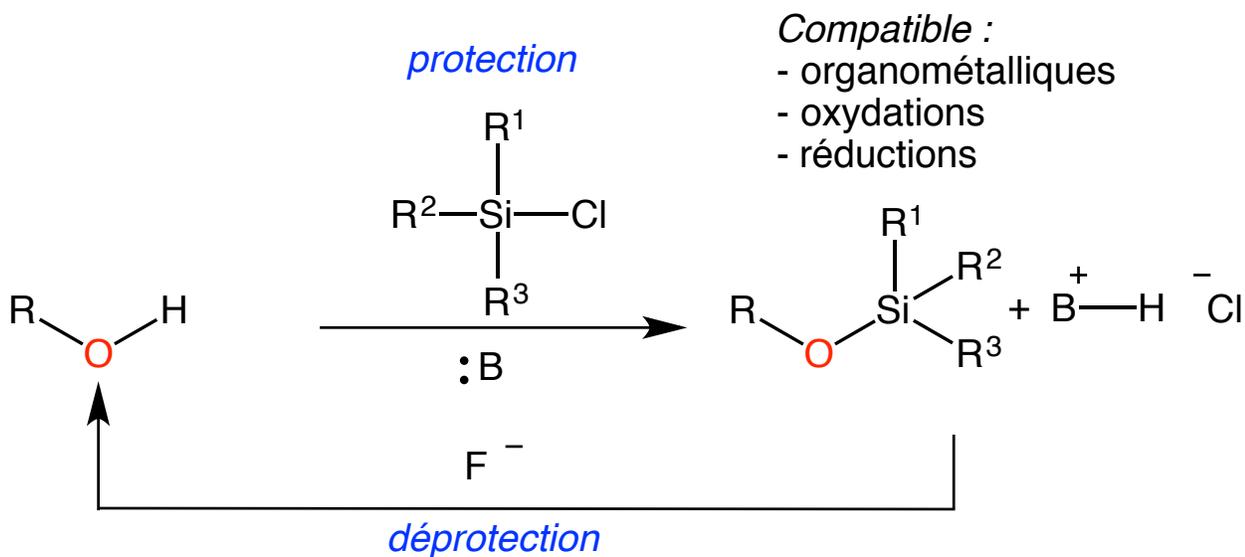


= *déprotection par hydrogénolyse*

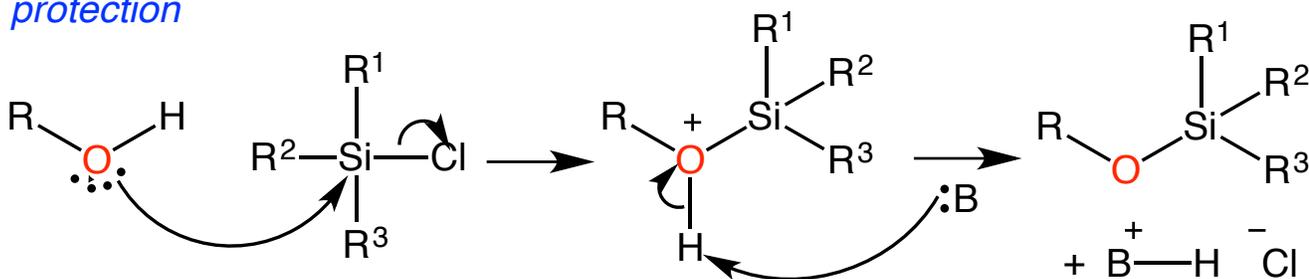
13.3. Protection des alcools (suite)

☞ Protection des alcools (suite)

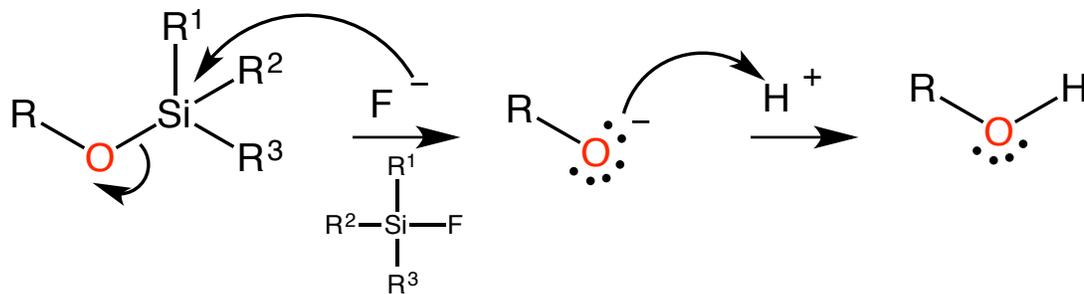
☑ en éthers silylés



protection



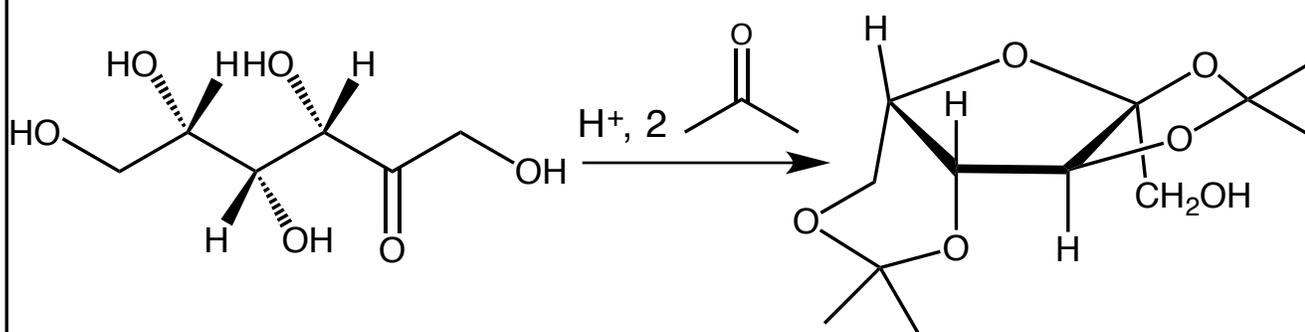
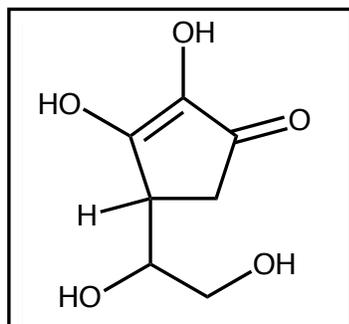
déprotection



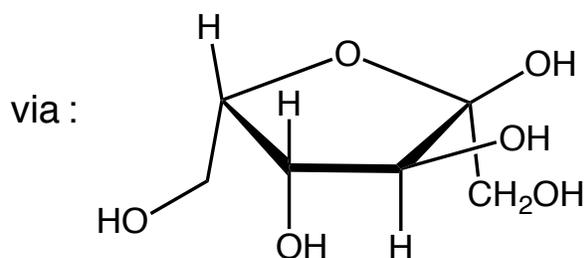
(mécanismes simplifiés)

13.4. Intervention de groupes protecteurs dans la synthèse de produits naturels

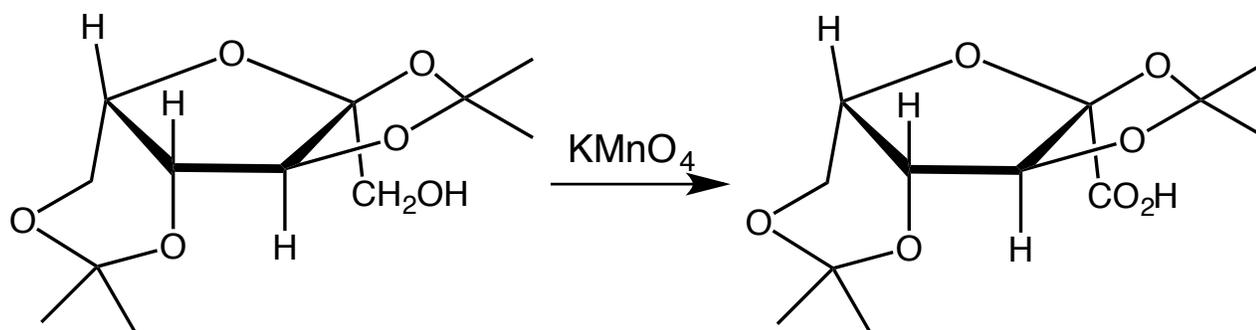
☞ Exemple : dans la synthèse de la vitamine C



sorbose

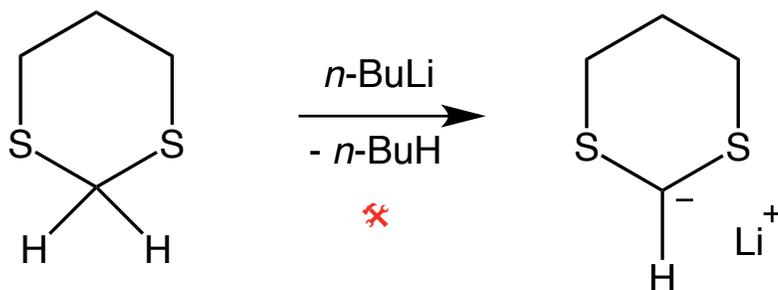


- d'abord formation de l'hémiacétal cyclique (**intramoléculaire**)
- puis formation de 2 acétals (**intermoléculaire**)



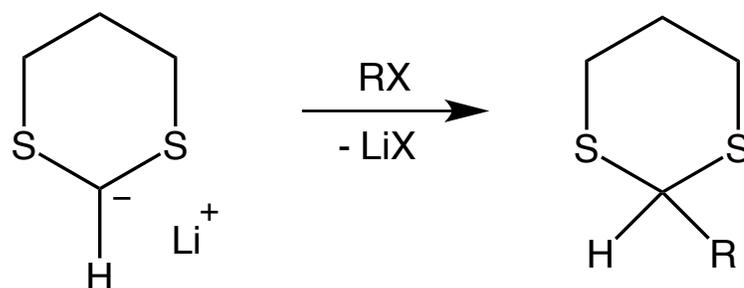
14. Utilisations synthétiques des thioacétals cycliques

Les thioacétals cycliques sont acides.

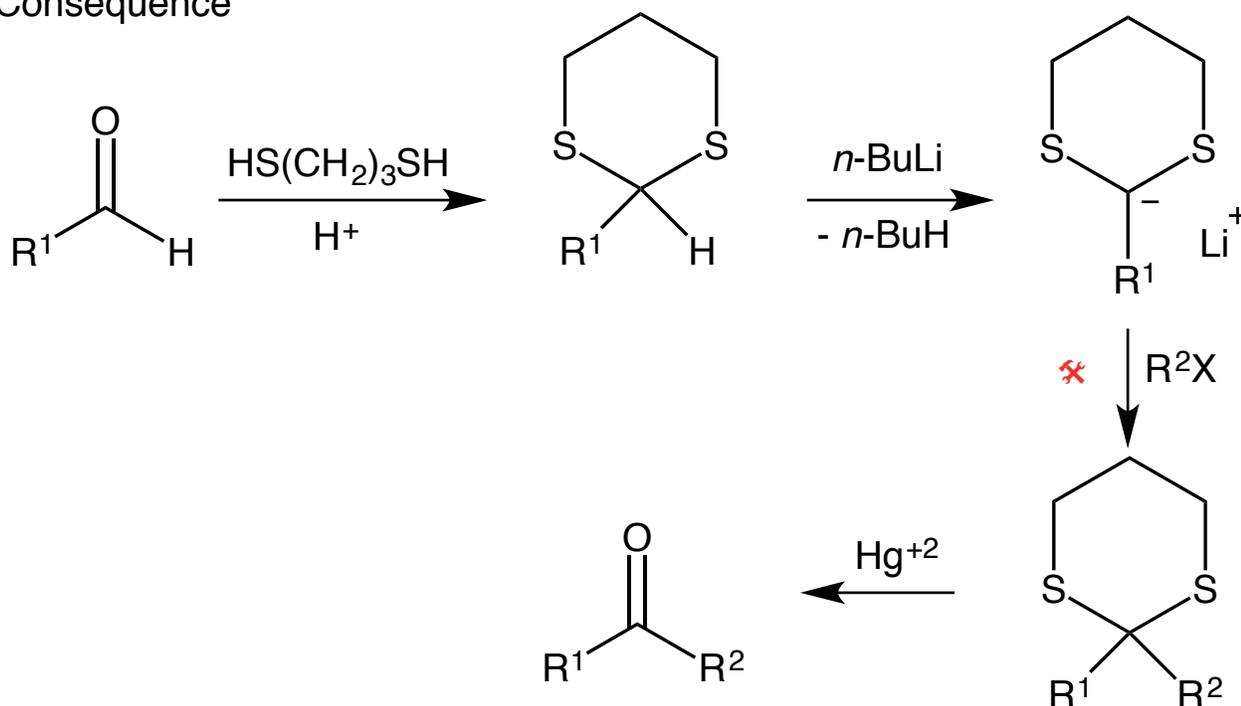
métallation

Corey, Prix Nobel 1990

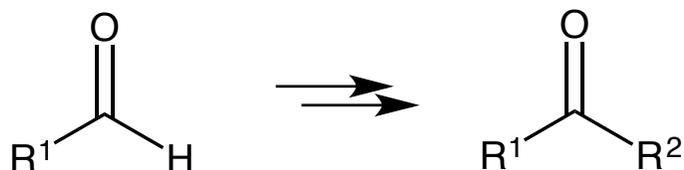
(Seebach, Corey, **1975**)

alkylation

Conséquence

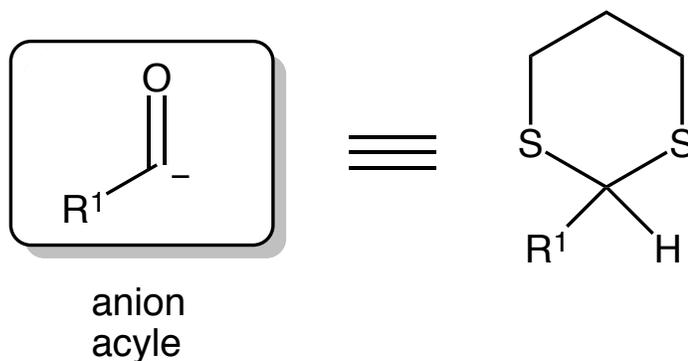


Globalement, la transformation suivante a été réalisée :

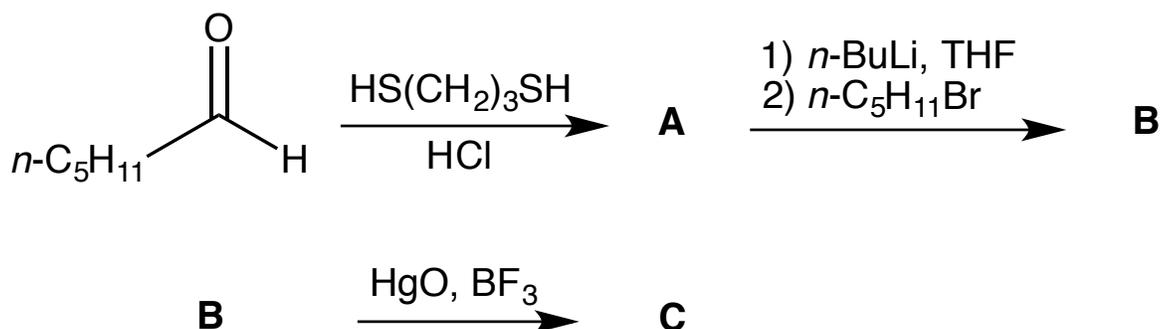


... transformation qui n'est pas possible en 1 seule étape !
(le proton de l'aldéhyde n'est pas acide !)

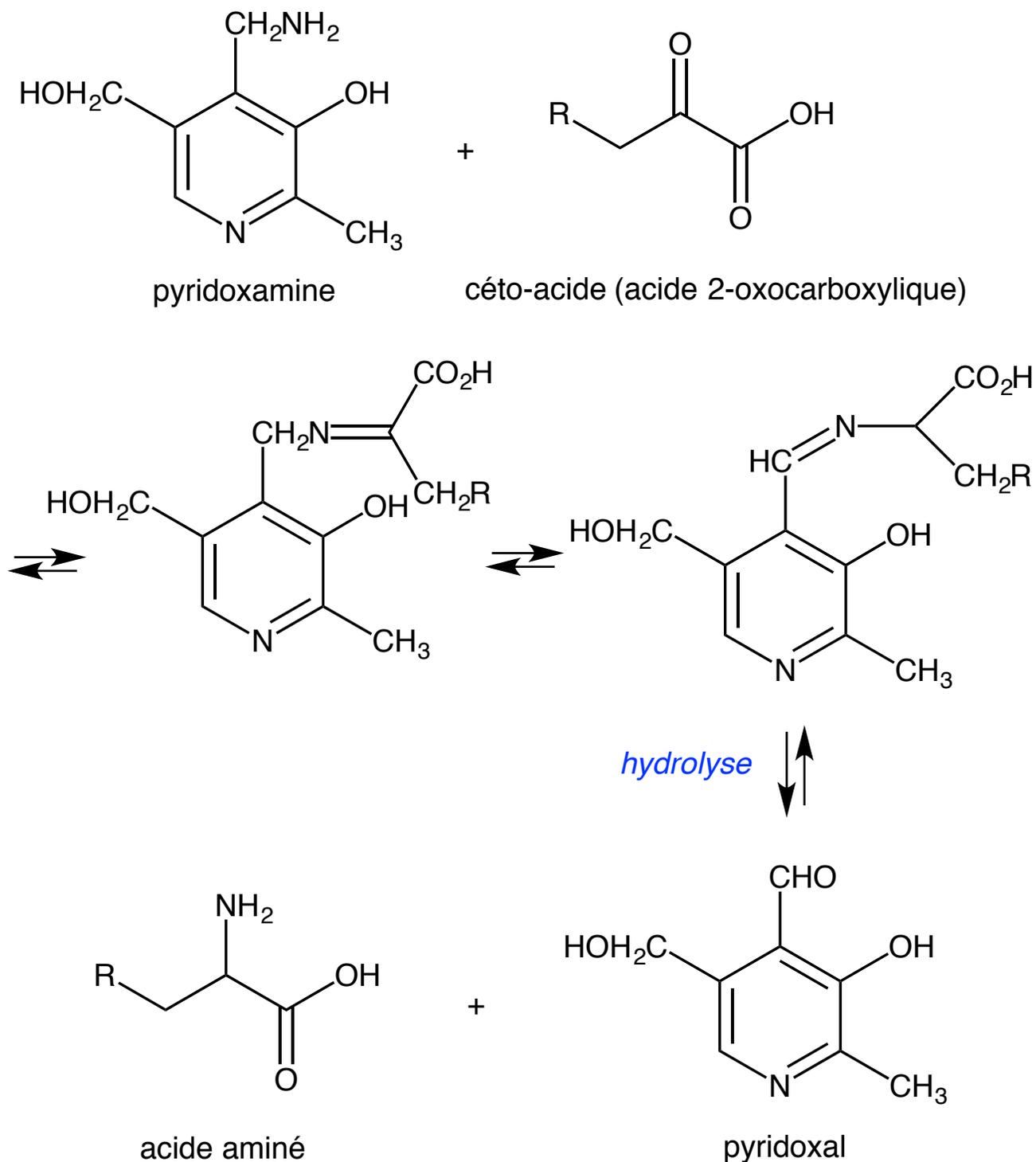
C'est comme si on avait fait l'anion acyle hypothétique.
Le thioacétal cyclique est un équivalent d'anion acyle (ou anion acyle masqué).



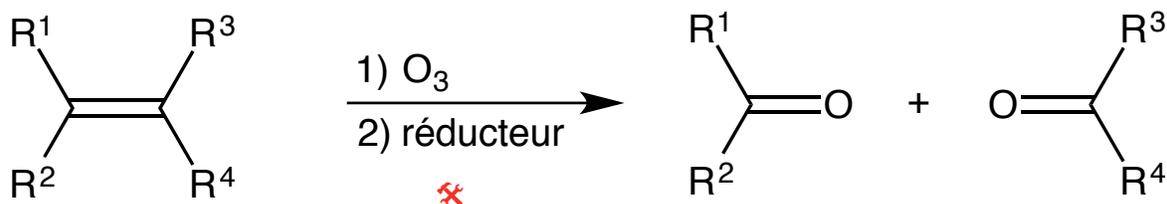
Problème



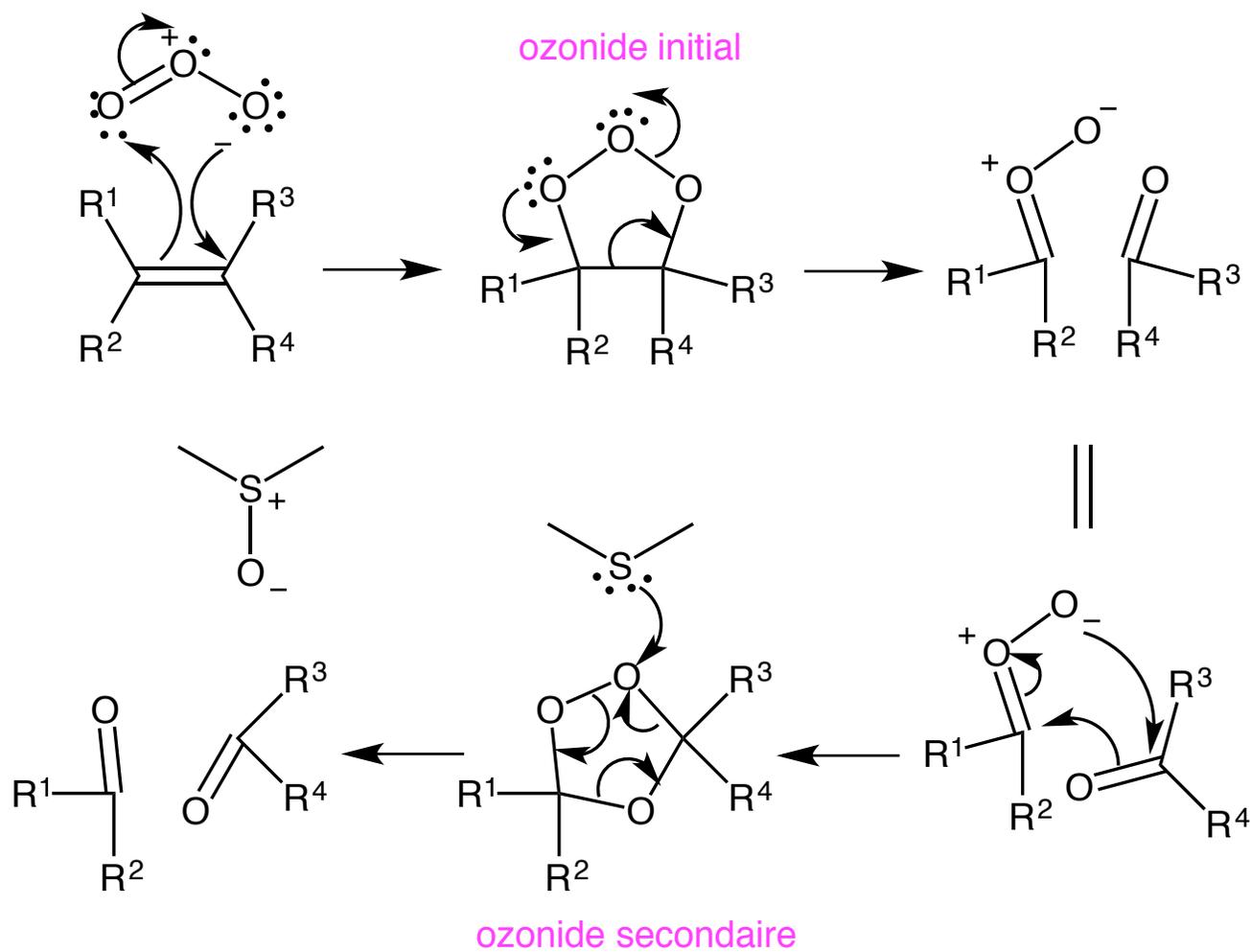
15. Transformations biochimiques faisant intervenir des imines



Rappel mécanistique : réaction d'ozonolyse

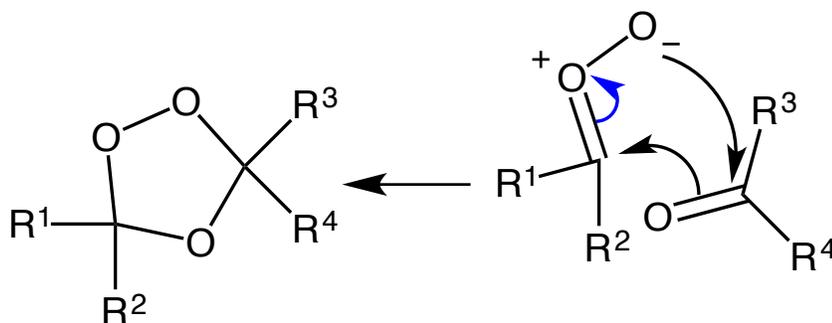


réducteur = Zn/CH₃CO₂H ou S(CH₃)₂

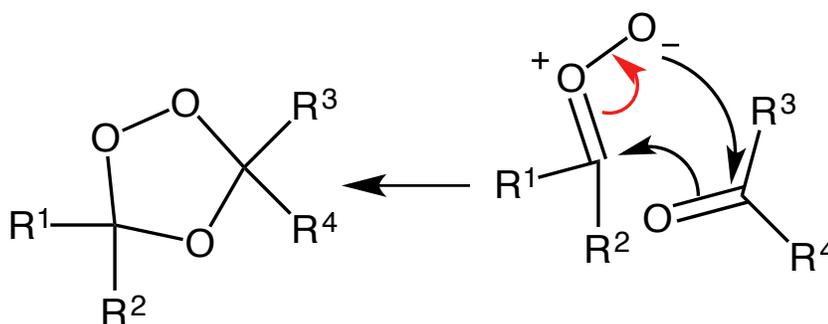


Rappel mécanistique : réaction d'ozonolyse

Le mécanisme doit être écrit comme ceci (flèche qui arrive sur l'oxygène O⁺) :

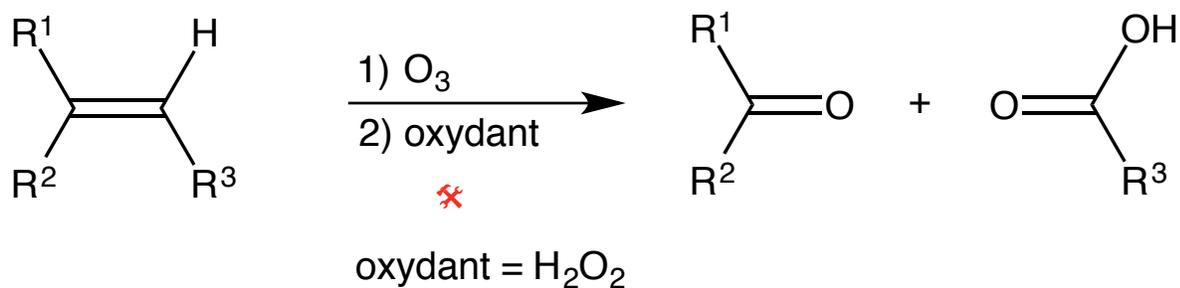


au lieu de ceci qui n'est pas correct :



Rappel mécanistique : réaction d'ozonolyse

Dans certains cas, la seconde étape est un traitement oxydant :

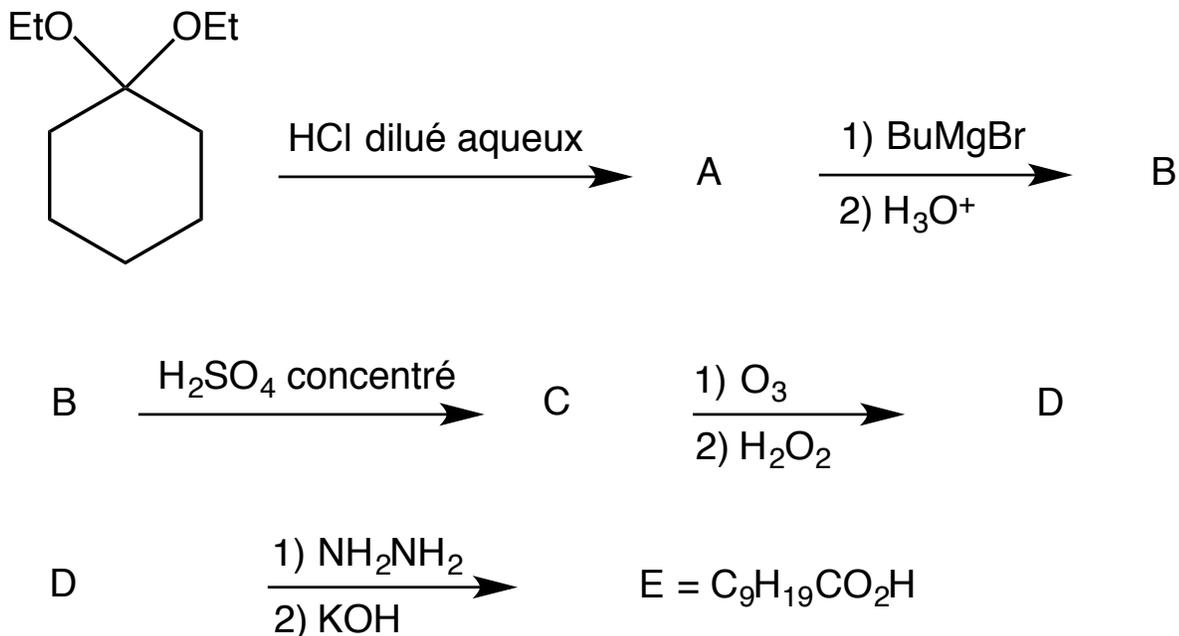


Le mécanisme ne sera pas détaillé dans ce cours.

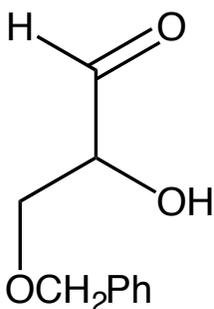


Problèmes récapitulatifs

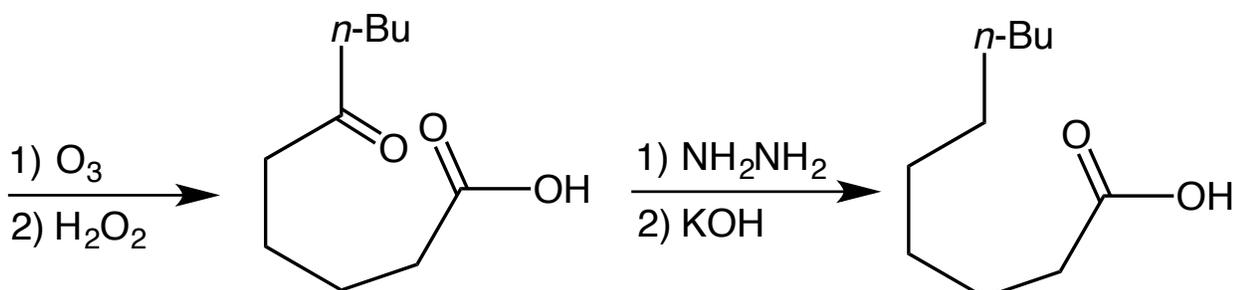
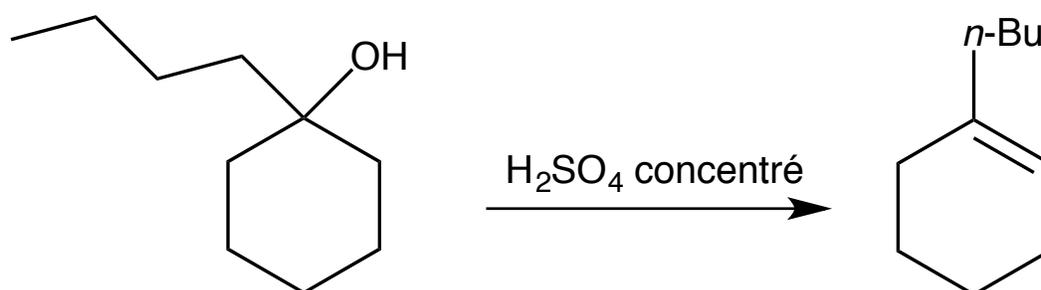
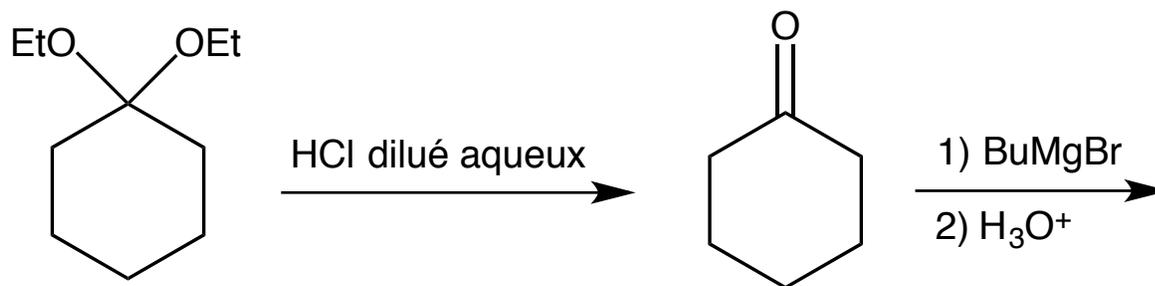
1. Écrivez les structures des produits A, B, C, D et E ainsi que les mécanismes complets.



2. Le composé suivant subit une dimérisation qui le convertit en 4 diastéréoisomères. Écrivez les réactions impliquées ainsi que les structures des 4 diastéréoisomères obtenus.

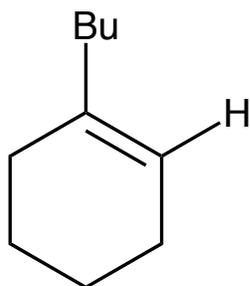
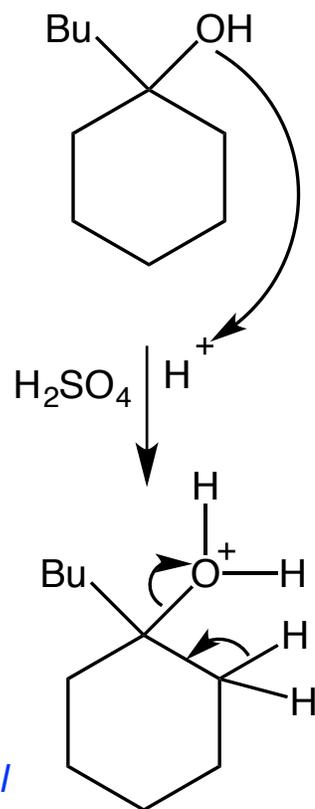
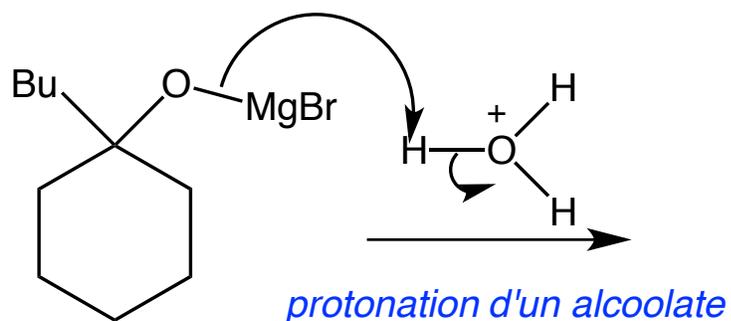
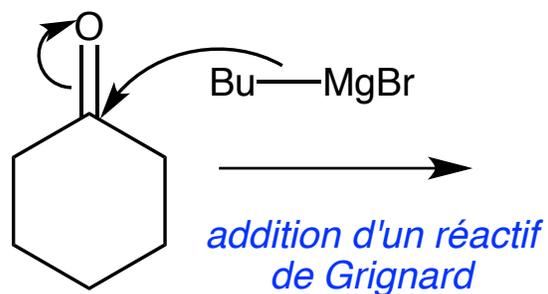
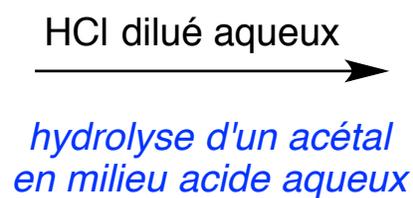
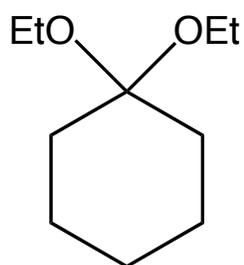


Solution au problème récapitulatif 1.



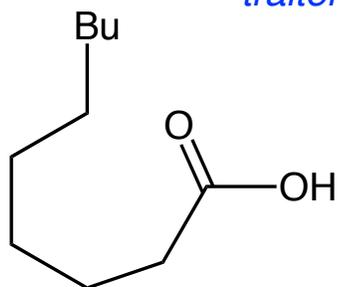
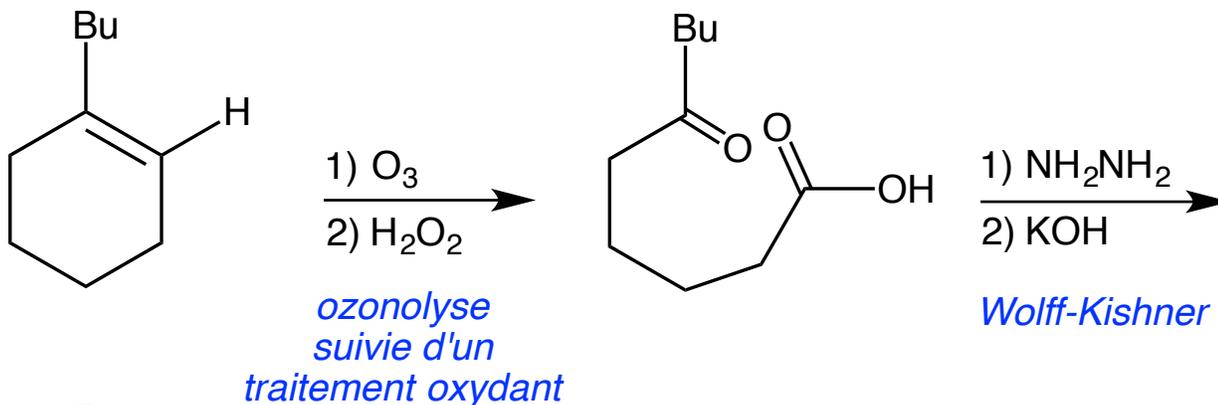
Solution au problème récapitulatif 1.

Mécanismes

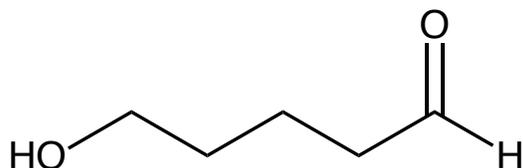


Solution au problème récapitulatif 1.

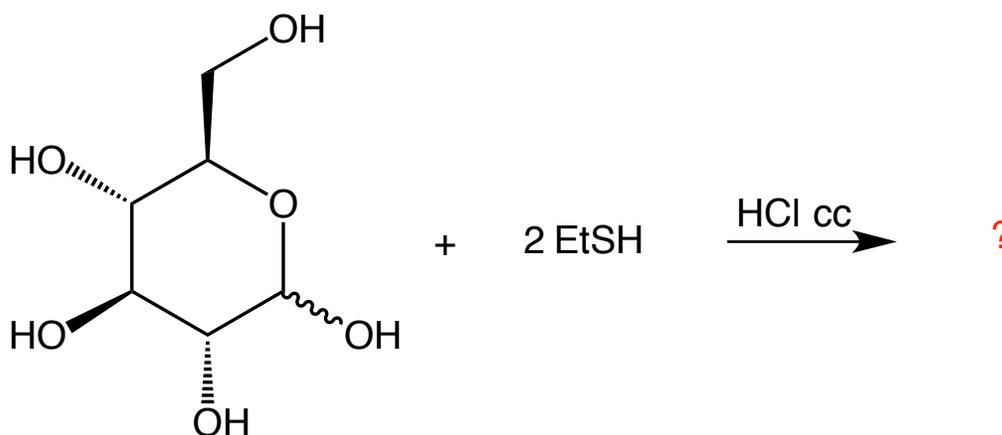
Mécanismes (suite)



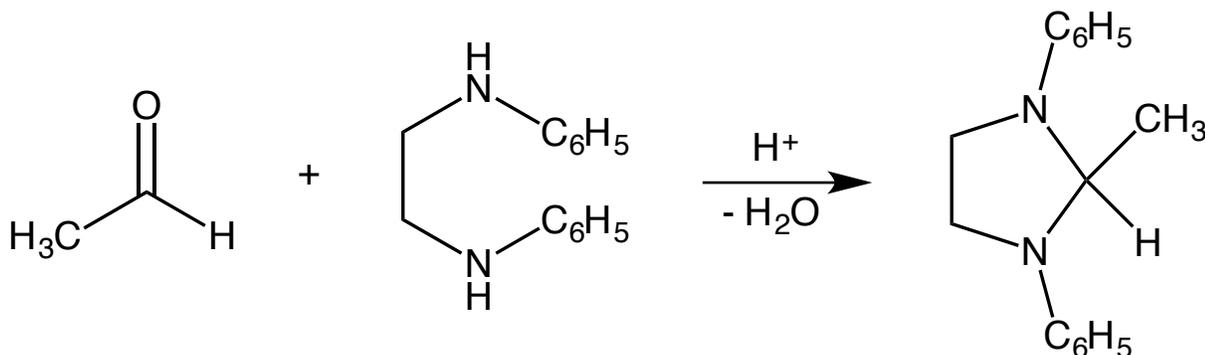
3. Le δ -hydroxyvaléraldéhyde peut se cycliser. Écrivez le produit de cyclisation en dessinant tous les énantiomères et diastéréoisomères.



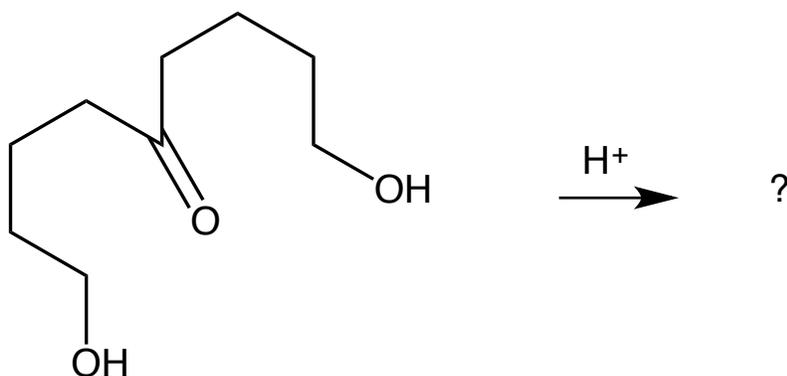
4. Écrivez le produit de la réaction suivante.



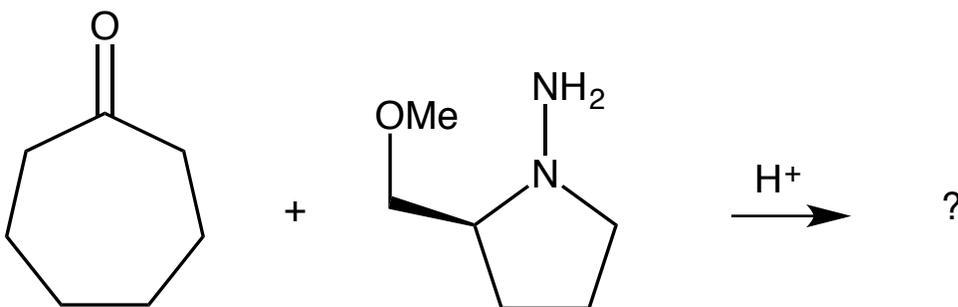
5. Certains aldéhydes (l'acétaldéhyde est représenté ici) ont été convertis en imidazolines selon la réaction suivante. Le produit est un analogue azoté d'un acétal. Écrivez le mécanisme détaillé de cette réaction.



6. Donnez le produit de la réaction suivante et son mécanisme détaillé.



7. Donnez le produit de la réaction suivante et son mécanisme détaillé.





[Problème 16.5 \(S\)](#)

(révision)



[Problème 16.6 \(S\)](#)

(révision)



[Problème 16.9 \(S\)](#)



[Problème 16.10 \(S\)](#)



[Problème 16.11 \(S\)](#)



[Problème 16.14 \(S\)](#)



[Problème 16.15 \(S\)](#)



[Problème 16.45 \(S\)](#)



[Problème 16.46 \(S\)](#)

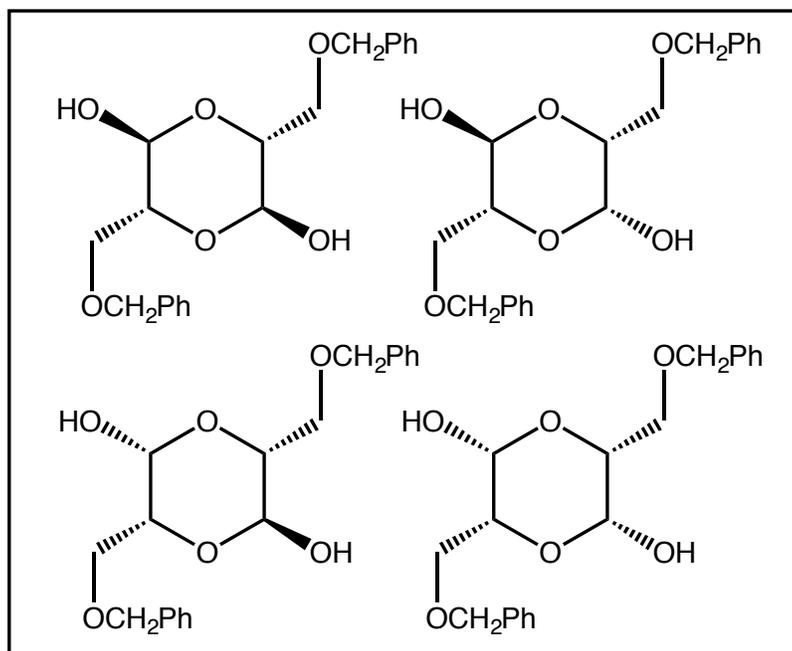
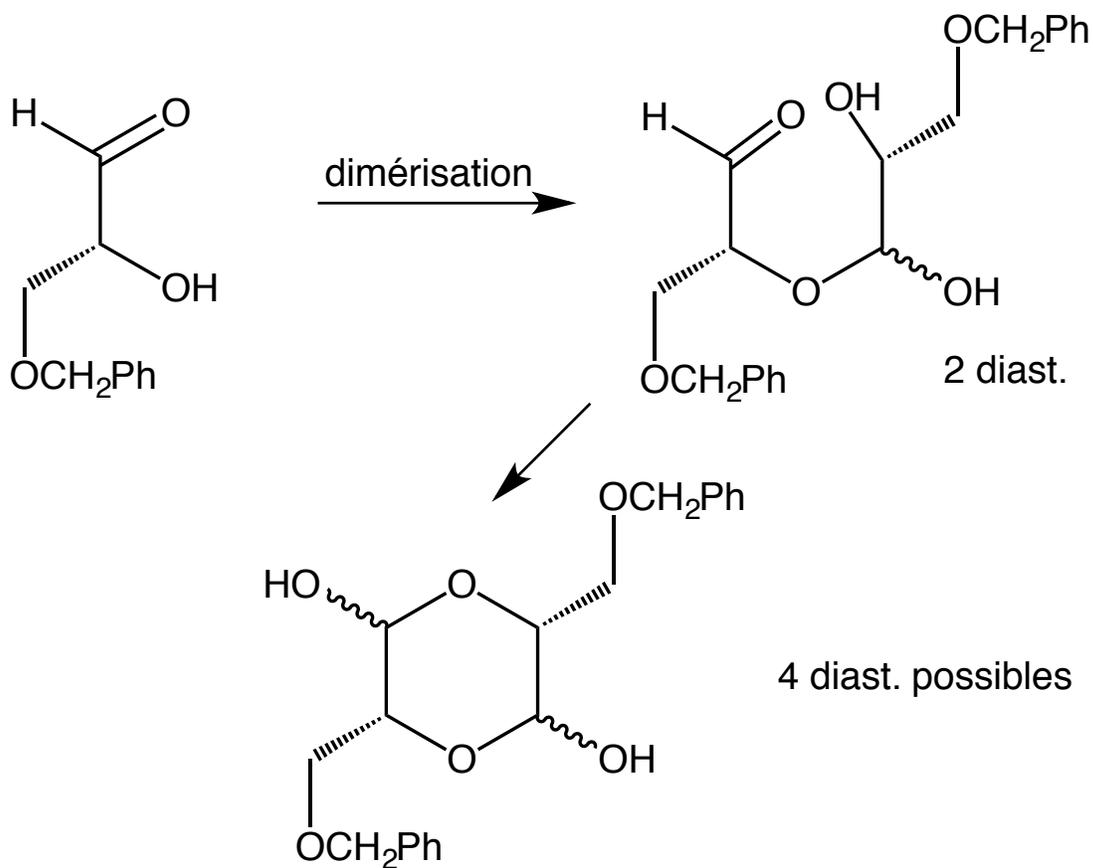


[Problème 16.49 \(S\)](#)

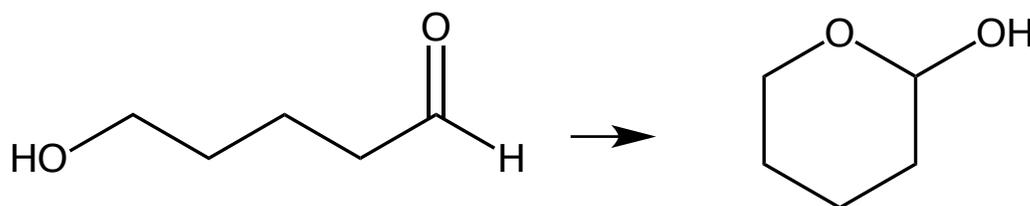
[Solutions des problèmes : voir CD-ROM](#)

Solution aux problèmes récapitulatifs

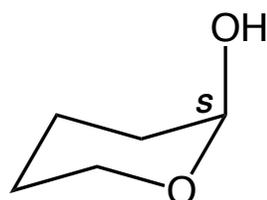
2.



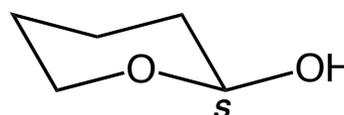
3.



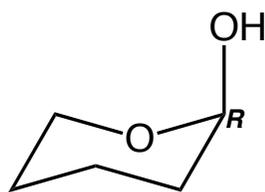
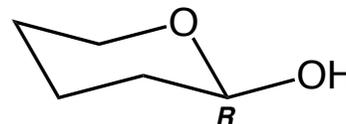
78 % axial

**A**

22% équatorial

**B**

plan miroir

**C****D**

plan miroir

Pour des raisons électroniques (non vues ici), l'hydroxyle axial est favorisé par rapport à l'équatorial (rapport 78/22).

A et **B** sont des conformères. **C** et **D** sont des conformères.

A et **C** sont des énantiomères. **B** et **D** sont des énantiomères.

Il n'y a pas de diastéréoisomères.

Les structures **A**, **B**, **C** et **D** sont donc présentes dans un rapport 39/11/39/11.

Pour les exercices 4, 5, 6 et 7, les mécanismes des réactions ne sont pas indiqués de manière détaillée ci-dessous. Seules les étapes clés sont présentées. Le mécanisme complet et détaillé est néanmoins à connaître.