

TD de chimie n°5 : Protection/Déprotection – Synthèse multi-étapes

TD : exercices n°2-3-5

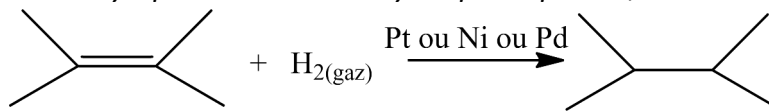
Extrait du programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Protection-déprotection Protection-déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol par acétalisation ; conditions expérimentales. Protection-déprotection du groupe hydroxyle : synthèse et hydrolyse d'esters, synthèse d'éther-oxydes. Protection-déprotection du groupe amino : synthèse et hydrolyse d'amides.	Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes, une banque de réaction étant fournie le cas échéant. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe carboxyle, d'un groupe amino, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.
Synthèse multi-étapes Modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées. Rendement, optimisation, prise en compte de l'impact environnemental.	Analyser une synthèse multi-étapes fournie en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, activation, protection de groupes caractéristiques, rendement, sélectivité. Proposer ou justifier, éventuellement en s'appuyant sur une banque de réactions fournie, une méthode de modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées adaptée à une synthèse multi-étapes. Concevoir une stratégie de synthèse simple en tenant compte des impacts environnementaux.

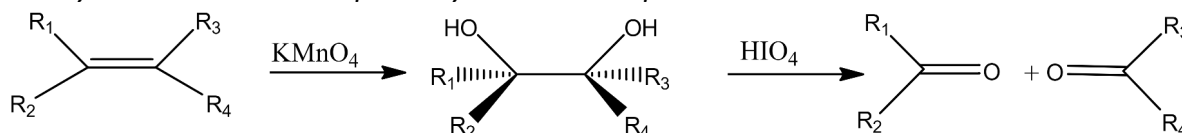
- Pour toutes les synthèses demandées, préciser pour chaque étape les réactifs, les conditions opératoires particulières (température, catalyseur, solvant, ...) et le type de réaction.
- Justifier la sélectivité (régiosélectivité ou stéréosélectivité) lorsque le problème se pose.
- Si plusieurs voies sont envisageables, choisir si possible celle qui devrait permettre le meilleur rendement.
- On peut toujours utiliser les solvants et réactifs usuels (APTS, LDA, NaBH₄, LiAlH₄, éther, THF etc...) ainsi que la banque de réactions.

Banque de réactions des alcènes :

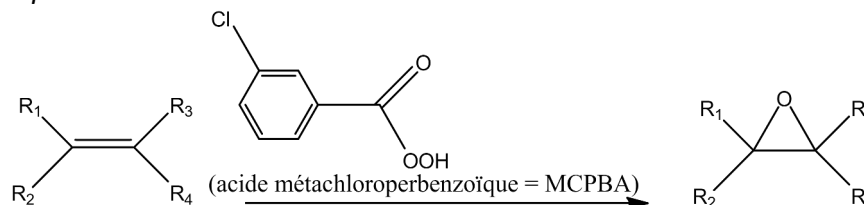
- Hydrogénation catalytique en alcane catalysée par le platine, le nickel ou le palladium :



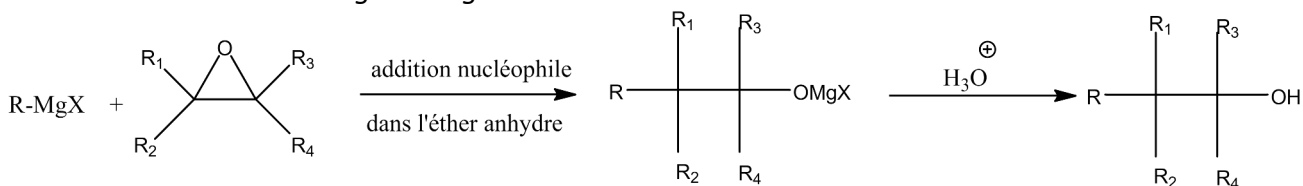
- Oxydation en diol et coupure oxydante du diol par HIO_4 :

Banque de réactions des époxydes :

- Préparation à partir d'un alcène :



- Réaction avec un organomagnésien :

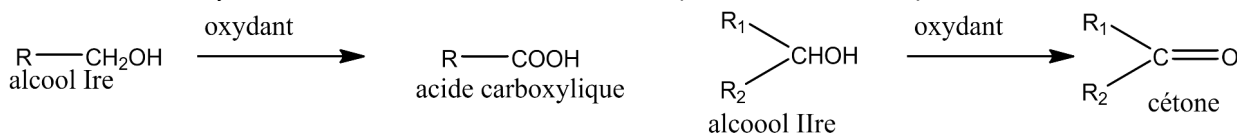


L'addition nucléophile de l'organomagnésien est **régiosélective** et s'effectue préférentiellement sur le carbone de l'époxyde le moins encombré.

Banque de réactions des alcools :

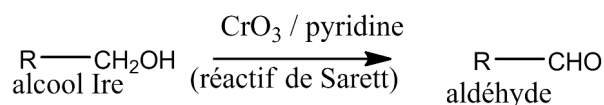
- Chaîne d'oxydation des alcools :

Avec les oxydants minéraux usuels en solution (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) :



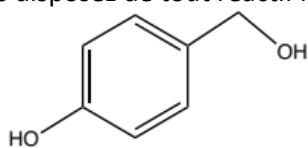
L'oxydant n'a aucun effet sur un alcool tertiaire.

- Action du réactif de Sarett (CrO_3 dans la pyridine) sur un alcool primaire :

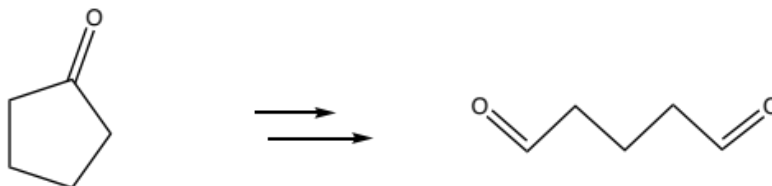


Exercice 1

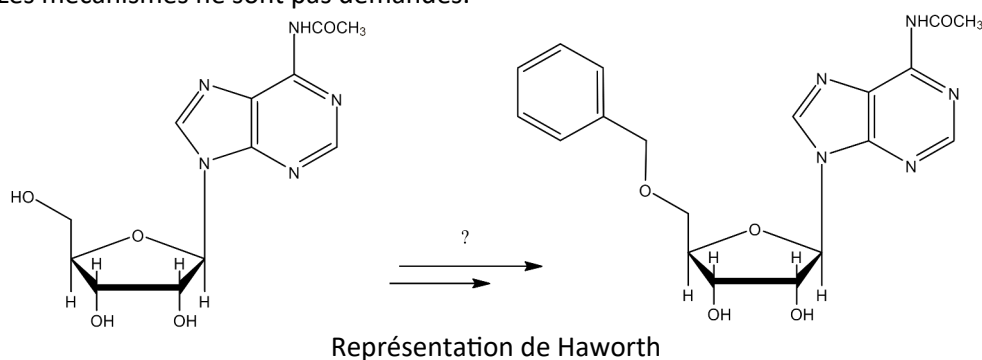
Proposer une stratégie de synthèse. Vous disposez de tout réactif minéral souhaité et de 4-bromophénol.

**Exercice 2**

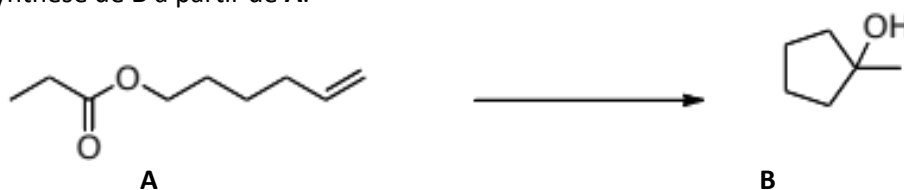
Proposer une stratégie de synthèse. Vous disposez de tout réactif minéral souhaité. On pourra utiliser une coupure oxydante.

**Exercice 3**

Proposer une stratégie de synthèse pour transformer la N-acétyladénosine, un nucléoside, en son éther benzylique. Les mécanismes ne sont pas demandés.

**Exercice 4**

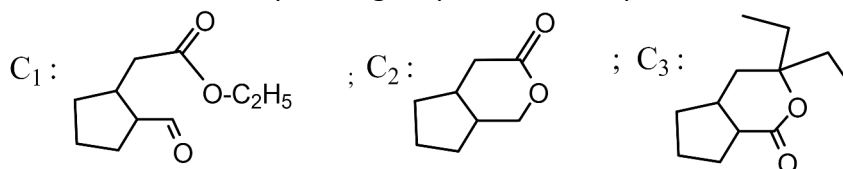
Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**.

**Exercice n°5**

1. Proposer un moyen d'effectuer la transformation suivante : A : $\rightarrow$: B

Indication : utiliser une coupure oxydante

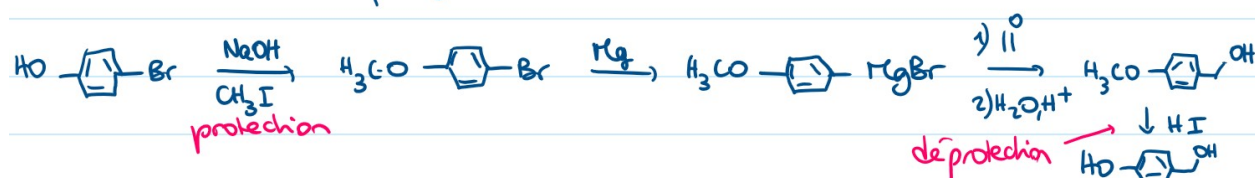
2. En utilisant tout composé organique, comment passer de C_1 à C_2 ? de C_1 à C_3 ?



Éléments de correction

Exercise 1

4- bromophénol : Oc1ccc(Br)cc1



Exercise 4

On dénombre 6 carbones dans B, comme dans la chaîne alkyle de A.
→ on commence par hydrolyser l'ester. Il peut ensuite trouver un moyen de faire une réaction intramoléculaire:

