

## Sujet COB 29

Nom, prénom du Directeur de thèse (titulaire HdR): URBAN Dominique  
E-mail : dominique.urban@u-psud.fr

Nom, prénom du co-encadrant: BOURDREUX Yann  
E-mail : yann.bourdreux@u-psud.fr

Nom et Adresse du laboratoire : (ex : UPS-ICMMO rue du Doyen Poitou-Bât : 420-91405 Orsay Cedex)  
Equipe Glycochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Laboratoire de Synthèse de Biomolécules,  
Bâtiment 430, UPS-ICMMO – UMR 8182 - rue du Doyen Poitou- Bât : 430-91405 Orsay Cedex

Nom, Prénom du directeur du laboratoire (UMR ou équivalent) Pr. Jean-Pierr Mahy  
Nom, Prénom du responsable de l'équipe (reconnue AERES) Pr. David Bonnaffé  
Collaboration éventuelle ou rattachement à un programme:

### Etude de la réaction d'éthérisation réductrice d'acétals silylés Application à la synthèse de composés naturels.

Les réactions de glycosylations représente une des réactions fondamentales en chimie organique notamment dans la synthèse d'oligosaccharides. La sélectivité de la réaction est contrôlée par de nombreux facteurs comme la nature du groupement protecteur en position 2 du sucre donneur, le solvant et la température. Lorsque le sucre donneur ne possède pas de groupement participant en position 2, un mélange de diastéréoisomères est souvent obtenu. Afin d'obtenir sélectivement un seul isomère, nous proposons de substituer la réaction de glycosylation par une réaction d'éthérisation réductrice d'acétal silylé dans lequel la configuration du centre anomère serait déjà fixée. Cette réaction a déjà été exploitée au laboratoire lors de la protection sélective d'hydrates de carbone. Elle a pu être efficacement catalysée par des acides de Lewis doux comme le triflate de cuivre(II) ou le chlorure de fer(III) hexahydrate.<sup>1,2</sup>

L'objectif de la thèse sera donc d'étudier la réaction d'éthérisation réductrice d'acétals silylés en présence de dérivés carbonyles (aldéhydes ou cétones). Cette étude permettra de déterminer les conditions optimales (solvant, température, choix de l'espèce catalytique, du réducteur...) de la réaction. Elle sera dans un premier temps étudiée sur des acétals non fonctionnalisés avant d'être étendue aux acétals dérivés d'hydrates de carbone.

Cette nouvelle approche originale sera ensuite étendue à la synthèse de structures naturelles telles que le sophorolipide, molécule présentant des activités biologiques intéressantes.<sup>3,4</sup>

<http://www.icmmo.u-psud.fr/Labos/LGMM/LSB/index.php>

#### Références bibliographiques (max: 5 dont publications récentes de l'équipe sur le sujet):

1. A. Français, D. Urban, J.-M. Beau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8662-8665.
2. Y. Bourdreux, A. Lemetais, D. Urban, J.-M. Beau, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2146-2148.
3. K. Warabi, W. T. Zimmerman, J. Shen, A. Gauthier, M. Robertson, B. Finlay, R. van Soest, R. J. Andersen, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 102.
4. A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758-8762.