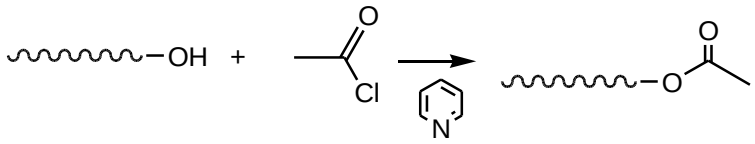
FONCTIONS DE PROTECTION EN CHIMIE ORGANIQUE

Notions et contenus	Capacités exigibles
Protection-déprotection	
Protection-déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol ; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide.	Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.
Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.	Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle. Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.

I- protection d'un alcool

A) Esterification (Chap O-4)

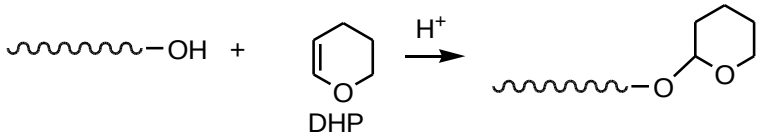
Par action d'un AC ou un dérivé d'acide
Par exemple :



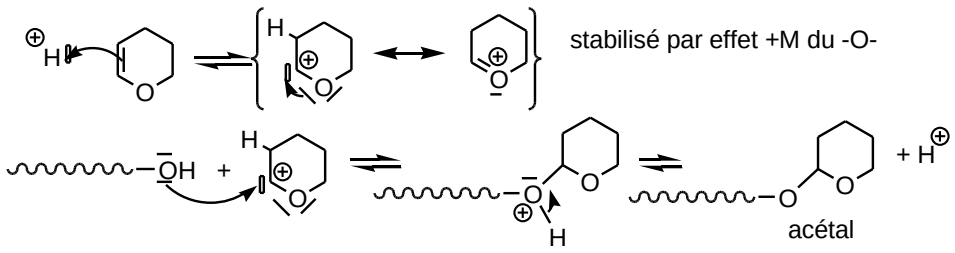
Condition de régénération: hydrolyse acide ou basique (saponification)

B) Acétalisation (≈ S-6)

Le réactif le plus couramment utilisé est le DHP : dihydropyrane
Bilan :



Mécanisme :



Condition de régénération: hydrolyse acide

C) Formation d'un éther benzylique (S-6)

Bilan : $ROH + Ph\text{-}CH_2\text{-}Br + H^- \rightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}Ph + H_2 + Br^-$

Mécanisme : synthèse de Williamson avec formation en 1iere étape de l'alcoolate RO^- par réaction A/B avec H^- puis S_N

Condition de régénération: action de H_2 sur Pd :
$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}Ph + H_2 \rightarrow ROH + Ph\text{-}CH_3$

D) Banque de réactions :

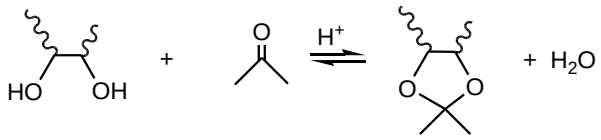
ex : Centrale PC 2022 : Plusieurs groupements protecteurs des groupes caractéristiques hydroxyle sont proposés dans le tableau 1.

Groupement protecteur	Conditions de protection	Conditions de déprotection
Bromure de benzyle	R – OH $\xrightarrow[2)\ BrCH_2Ph]{1)\ NaH}$ R—O—Ph	H_2 sur Pd
Chlorure de triméthylsilyle	R – OH $\xrightarrow[pyridine]{ClSi(CH_3)_3}$ R—O—Si—	Bu_4NF
Chlorométhyloxyméthane	R – OH $\xrightarrow[2)\ ClCH_2OCH_3]{1)\ NaH}$ R—O—O—	Solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4
Chlorure d'*o*-nitrobenzyle	R – OH $\xrightarrow[2)\ Cl-C_6H_4-NO_2]{1)\ NaH}$ R—O—C_6H_4—NO_2	Lumière ($\lambda \approx 300$ nm)

Tableau 1

II- Protection d'un diol vicinal : acétalisation par la propanone (S-6)

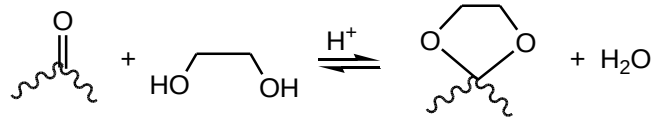
Bilan :



Condition de régénération : hydrolyse acide

III- Protection d'un carbonyle : acétalisation par l'éthane-1,2-diol (S-6)

Bilan :

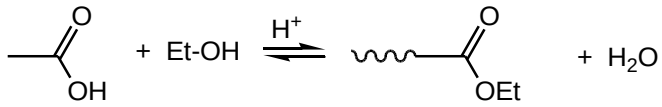


Condition de régénération : hydrolyse acide

Rmq : on peut aussi utiliser un thiol qui résistera à des conditions acides, pour le régénérer, on effectue une hydrolyse avec un sel de cuivre II.

IV- Protection des AC : estérification (chap O-4)

Bilan :

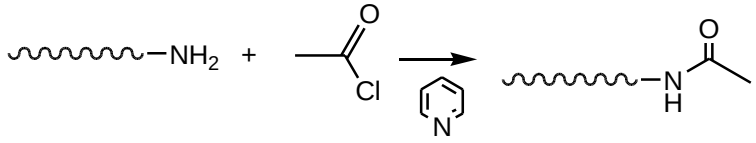


Condition de régénération : hydrolyse acide ou basique (saponification)

V- Protection des amines : amidification (chap O-4)

Par action d'un AC ou un dérivé d'acide

Par exemple :



Condition de régénération : hydrolyse acide ou basique