

5 Réductions sélectives et protection

EN AUTONOMIE

Pour conduire une synthèse à partir d'un composé polyfonctionnel, le chimiste peut utiliser des réactifs chimiosélectifs ou bien protéger certaines fonctions. Qu'est-ce que la protection de fonction ? Dans quel cas l'utilise-t-on ?

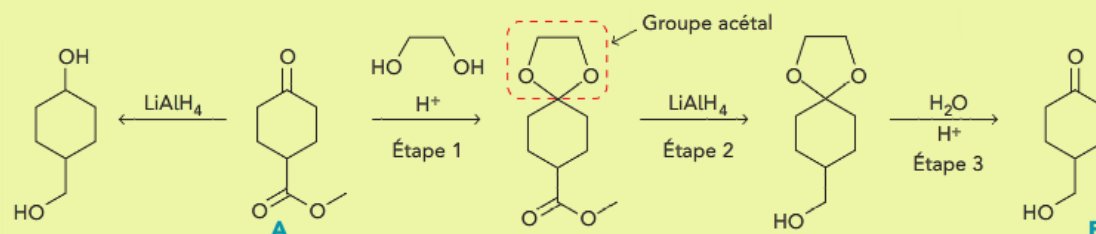
Compétence exigible au baccalauréat

- Extraire et exploiter des informations sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs et sur la protection de fonctions pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.

Une réaction est **sélective** lorsque, parmi plusieurs groupes fonctionnels, d'une même molécule, l'un d'eux réagit **préférentiellement** avec le réactif considéré. Ce réactif est dit **chimiosélectif**.

	Aldéhyde	Cétone	Ester	Amide	Acide carboxylique
NaCNBH ₃	réduit	réduit	réduit	réduit	réduit
NaBH ₄	réduit	réduit	réduit	réduit	réduit
LiBH ₄	réduit	réduit	réduit	réduit	réduit
LiAlH ₄	réduit	réduit	réduit	réduit	réduit
BH ₃	réduit	réduit	réduit	réduit	réduit
	R-CH ₂ -OH	R-CH(OH)-R	R-CH ₂ -OH	R-CH ₂ -NR ₂	R-CH ₂ -OH

Doc. 4 Chimiosélectivité (extrait de J. Clayden, *Chimie organique*, De Boeck, 2003, p. 622).



Doc. 5 Synthèse multi-étape.

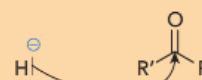
- La transformation d'une cétone $R-CO-R'$ en alcool $R-CHOH-R'$ est appelée réduction. Justifier en écrivant la demi-équation électronique.
- Pourquoi dit-on que la réduction de A par $LiAlH_4$ est non sélective ?
 - Nommer deux réactifs chimiosélectifs vis-à-vis de A. Quels sont alors les produits B' et B'' formés ?
- Comment doit-on choisir la durée et la température de la réaction pour réduire A sélectivement avec $NaBH_4$?

- Expliquer pourquoi il aurait été préférable d'utiliser un réactif chimiosélectif vis-à-vis de A pour obtenir B, plutôt que de réaliser les étapes 1, 2 et 3. Est-ce qu'un tel réactif est présent dans le document 4 ?

Un pas vers le cours...

- Dans la synthèse multi-étape ci-dessus (doc. 5), le groupe acétal est appelé « groupe protecteur ». Proposer une définition d'un groupe protecteur.

Les hydrures métalliques tels que LiH (hydruure de lithium), $NaBH_4$ (tétrahydruoborate de sodium) ou $LiAlH_4$ (tétrahydruoaluminate de lithium) sont des donneurs potentiels d'hydruure H^- . Ils réagissent avec les aldéhydes et les cétones qu'ils réduisent en alcools.



Extrait de P. Arnaud, *Chimie organique*, Dunod, 1997, p. 339.

Le DIBAL est un réducteur qui réduit les esters en aldéhydes. Il ne réduit pas les cétones.