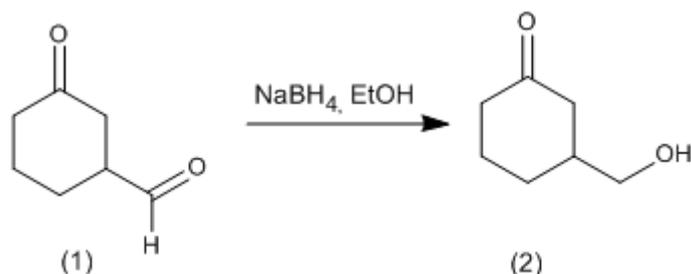


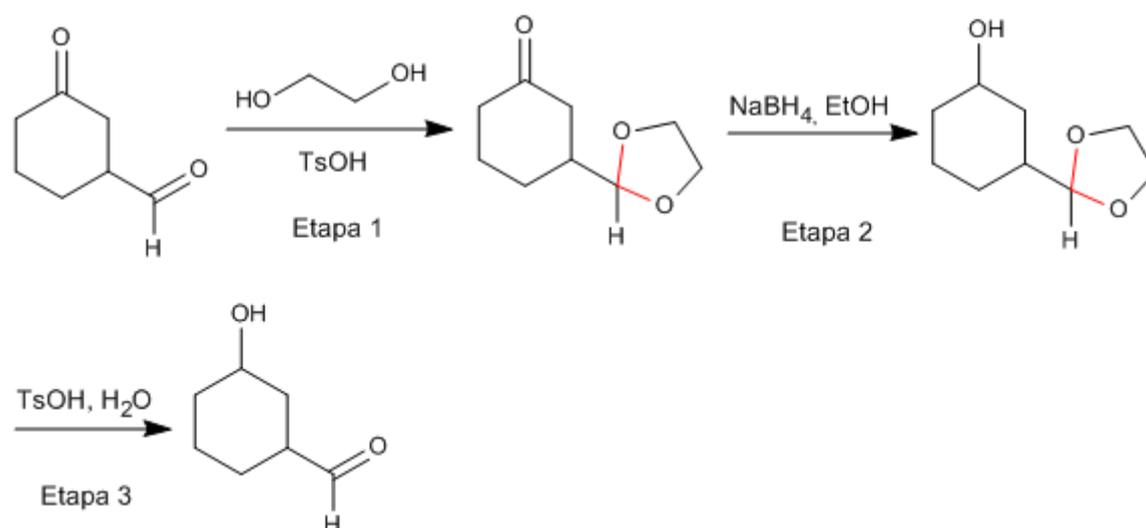
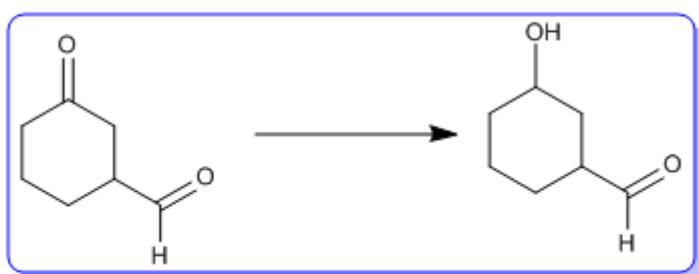
Necesidad de los grupos protectores en síntesis orgánica

<http://www.quimicaorganica.net/necesidad-de-los-grupos-protectores.html>
Enviado por Germán Fernández en Sáb, 28/04/2012 - 00:48



El NaBH_4 es capaz de reducir de forma selectiva el cetoaldehído (1) a la hidroxicetona (2), aprovechando que el grupo aldehído presenta una reactividad superior a la cetona.

Sin embargo, la reducción de la cetona a alcohol sin "tocar" el grupo aldehído no es posible directamente y requiere el uso de grupos protectores.



Etapa 1. Protección selectiva del grupo aldehído por conversión en acetal cíclico.

Etapa 2. Reducción de la cetona a alcohol.

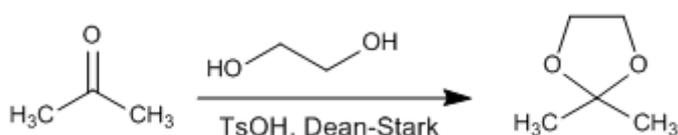
Etapa 3. Desprotección del aldehído en medio ácido acuoso.

La mayor reactividad del aldehído permite su protección de forma selectiva en presencia de la cetona. Los acetales cíclicos son muy estables en medios básicos, "ocultando" los grupos que protegen de los reactivos empleados

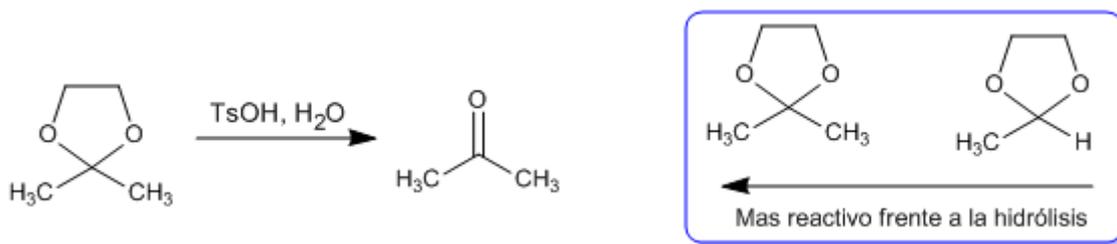
Protección de Aldehídos y Cetonas

Enviado por Germán Fernández en Dom, 29/04/2012 - 19:13

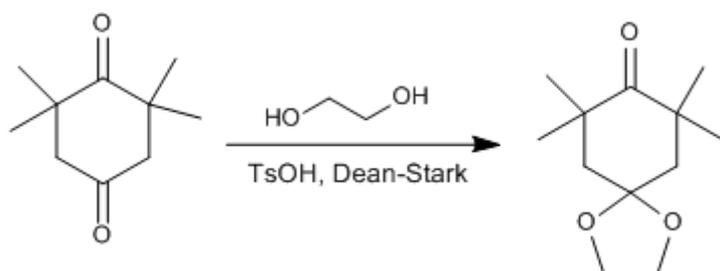
Los aldehídos y cetonas se suelen proteger mediante la formación de acetales, por reacción con dioles en medio ácido. El desplazamiento del equilibrio se realiza eliminando el agua formada en la reacción, mediante el empleo de desecantes (tamices moleculares, sales anhidras) o bien utilizando la trampa Dean-Stark.



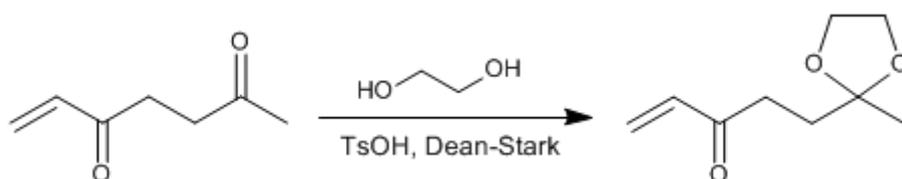
La desprotección se realiza mediante hidrólisis ácida, en condiciones suaves, desprotegiendo más rápido los acetales más sustituidos.



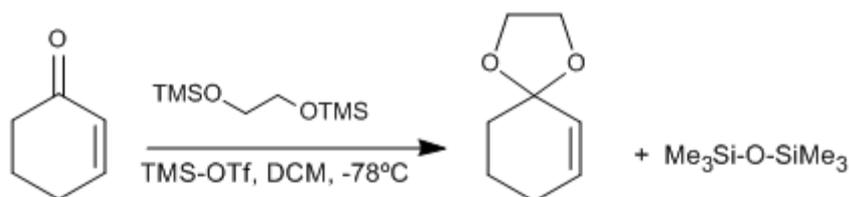
Los carbonilos menos impedidos estéricamente se protegen de forma selectiva.



Los carbonilos α,β -insaturados protegen más lentamente que los que no lo son, debido a su mayor estabilidad. Esta propiedad permite proteger de forma selectiva el carbonilo que no está vecino al doble enlace.



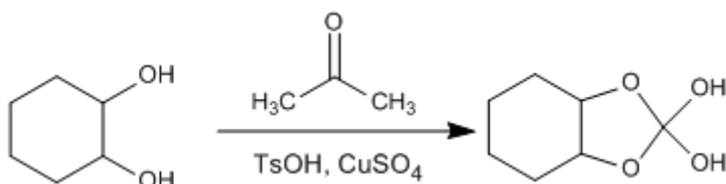
La acetalización de Noyori permite formar acetales sin necesidad de catálisis ácida



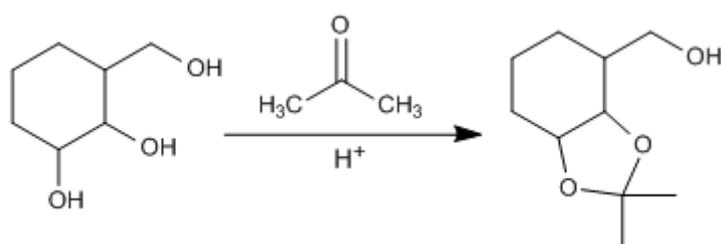
Protección de dioles

Enviado por Germán Fernández en Dom, 29/04/2012 - 20:57

Los 1,2 y 1,3-dioles se protegen en forma de acetales, por reacción con propanona en presencia de catálisis ácida. La reacción requiere un deshidratante para eliminar el agua producida, favoreciendo el desplazamiento de los equilibrios.

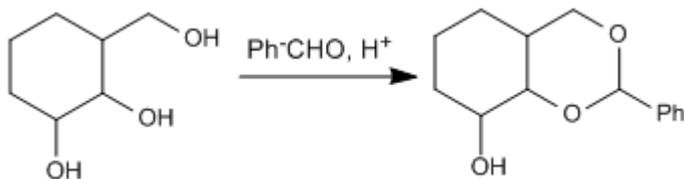


La propanona permite proteger de forma selectiva 1,2-dioles en presencia de 1,3-dioles.

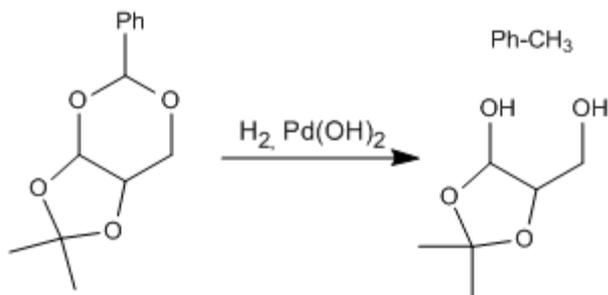


La desprotección se realiza en medio ácido suave, siendo suficiente el empleo de ácido acético acuoso.

La protección con benzaldehído genera los benciliden acetales, que pueden emplearse para proteger 1,3-dioles, selectivamente en presencia de 1,2-dioles.



En el caso de los acetales de bencilideno la desprotección puede realizarse por hidrogenación catalítica, obteniéndose el diol y tolueno.



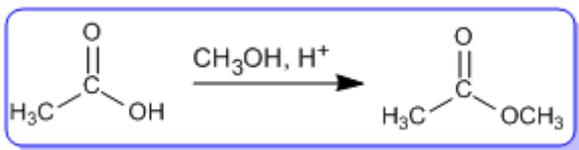
Esta desprotección respeta el acetal de la propanona, hidrogenando exclusivamente la posición bencílica.

Protección de ácidos carboxílicos

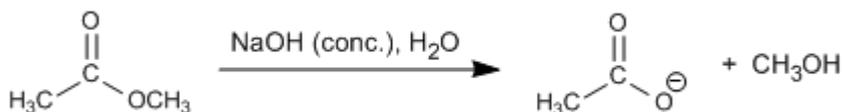
Enviado por Germán Fernández en Dom, 29/04/2012 - 22:32

Los ácidos carboxílicos se protegen transformándolos en ésteres, por reacción con alcoholes en presencia de catalizador ácido.

Así, el ácido acético reacciona con metanol en presencia de sulfúrico catalítico para formar etanoato de metilo

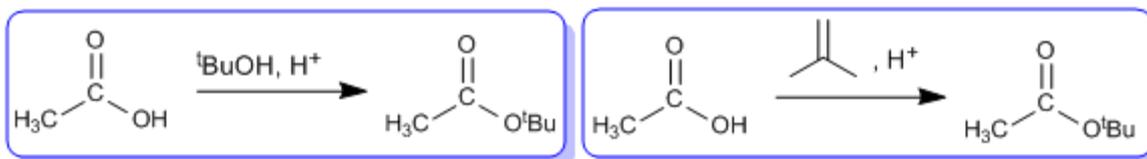


La desprotección requiere de medios muy ácidos o básicos que pueden afectar negativamente a otros grupos que presente la molécula.

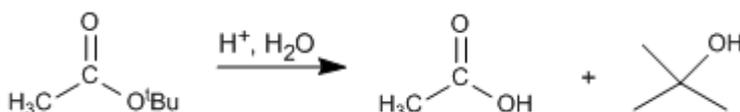


Para resolver este problema se emplean los ésteres de tert-butilo que hidrolizan en condiciones mucho más suaves, debido a la gran estabilidad del catión tert-butilo

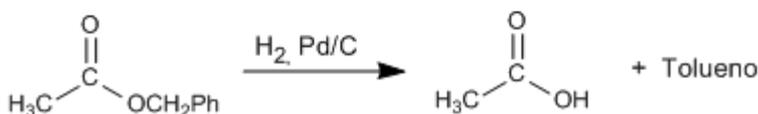
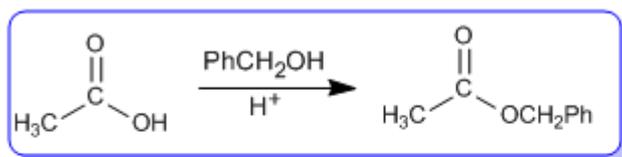
El grupo protector se puede formar por reacción con tert-butanol o 2-metilpropeno en medio ácido.



El importante volumen del grupo tert-butilo evita que los nucleófilos ataquen al carbonilo, haciéndolo resistente a la hidrólisis ácida, aunque rompe en medios ácidos con facilidad.



Para terminar, comentaremos la protección de ácidos con alcohol bencílico, que da lugar a los ésteres de bencilo. La desprotección se puede realizar por hidrogenólisis (hidrogenación paladio). Esta desprotección se realiza en condiciones neutras y a temperatura ambiente.

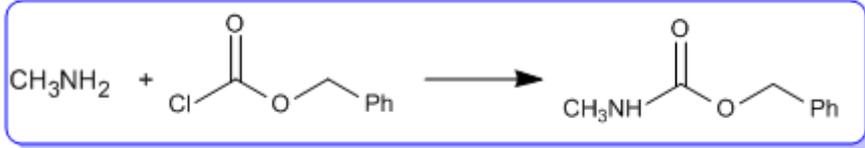


Protección de aminas

Enviado por Germán Fernández en Dom, 29/04/2012 - 23:33

La nucleofilia y basicidad del grupo amino obliga a protegerlo en numerosas síntesis orgánicas. Esta protección se realiza uniendo al nitrógeno un grupo electrón atractor que disminuya su reactividad.

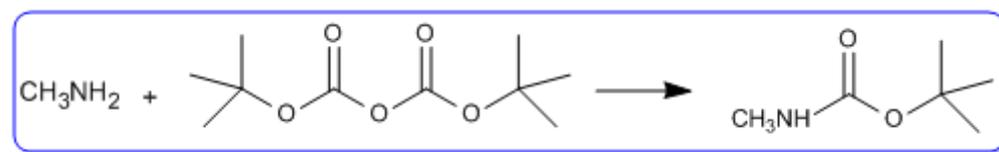
a) Protección de aminas con CBZ-Cl (Cloroformiato de bencilo)



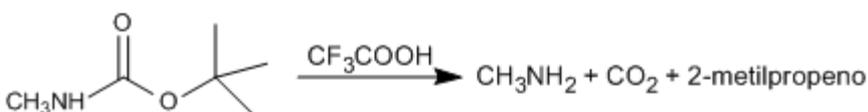
La desprotección se realiza por hidrogenación catalítica o hidrólisis



b) Protección con (BOC)₂O

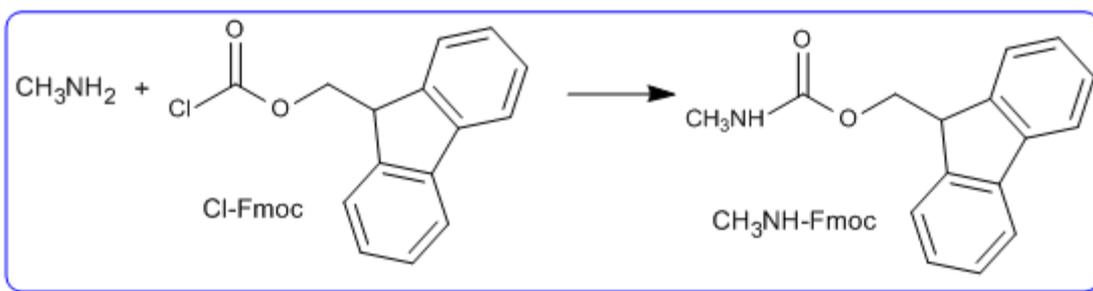


La desprotección se realiza en un medio ácido suave, CF₃COOH.



c) Protección con Fmoc (fluorenilmetiloxicarbonilo)

El Fmoc es resistente a los medios ácidos y desprotege en medios básicos suaves (Et₃N)



Desprotección

