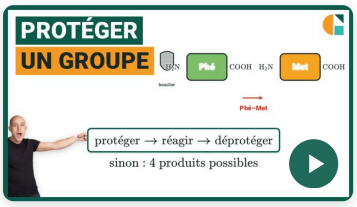
Protéger puis déprotéger un groupe caractéristique dans une synthèse

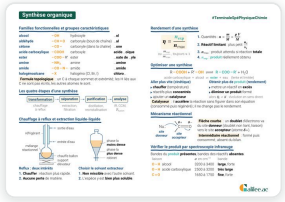
Synthèse organique • Compétence 11 • Terminale spécialité physique-chimie



Vidéo du cours et deux exercices gratuits supplémentaires !

Exercices corrigés pas à pas, sur la page de la compétence.

galilee.ac/V/T9-11



La fiche de cours

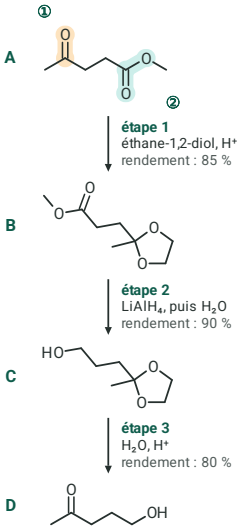
Tout le chapitre sur une page.

galilee.ac/F/synthese-organique

Exercice 1

Un ester transformé, une cétone protégée

On veut transformer le groupe ② de la molécule A en alcool sans modifier le groupe ①. La voie suivie est représentée ci-contre : étape 1 (A → B) : éthane-1,2-diol, H^+, rendement $85\ \%$; étape 2 (B → C) : $LiAlH_4$, puis H_2O, rendement $90\ \%$; étape 3 (C → D) : H_2O, H^+, rendement $80\ \%$. Donnée : le rendement global d'une synthèse en plusieurs étapes est le produit des rendements des étapes.



1) Donner le numéro de l'étape de protection. Justifier.

2) Nommer la famille du groupe protégé et expliquer pourquoi il faut le protéger.

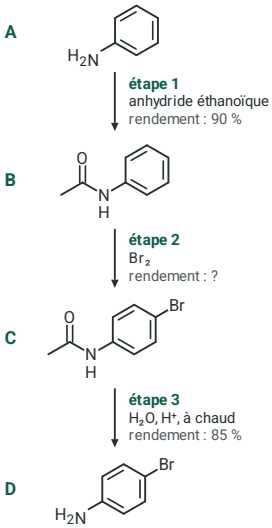
3) Donner le numéro de l'étape de déprotection.

4) Calculer le rendement global de la synthèse.

Banque de réactions	
(a)	cétone + éthane-1,2-diol ⇄ acétal + eau (catalyse acide)
(b)	acétal + eau → cétone + éthane-1,2-diol (catalyse acide)
(c)	$LiAlH_4$ transforme un ester en alcool, et une cétone en alcool ; il ne réagit pas avec un acétal
(d)	acide carboxylique + alcool ⇄ ester + eau

Exercice 2 Un seul brome sur l'aniline

On veut fixer un seul atome de brome sur le cycle de l'aniline $C_6H_5-NH_2$. La voie suivie est représentée ci-contre : étape 1 (A → B) : anhydride éthanoïque, rendement $90\ \%$; étape 2 (B → C) : Br_2 ; étape 3 (C → D) : H_2O, H^+, à chaud, rendement $85\ \%$. Le rendement global mesuré vaut $55{,}1\ \%$; celui de l'étape où le brome se fixe n'est pas connu.



1) Dire combien d'atomes de brome se fixeraient sur le cycle si le dibrome réagissait directement avec l'aniline.

2) Donner le numéro de l'étape de protection.

3) Donner le numéro de l'étape de déprotection.

4) Nommer la famille du groupe azoté pendant que le brome se fixe.

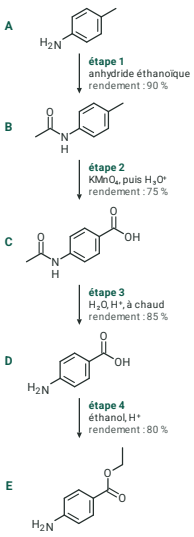
5) Calculer le rendement de l'étape où le brome se fixe.

Banque de réactions	
(a)	amine + anhydride éthanoïque → amide + acide éthanoïque
(b)	amide + eau → amine + acide carboxylique (milieu acide, à chaud)
(c)	Br_2 remplace un H du cycle par Br ; si le cycle porte une amine, trois H sont remplacés à la fois ; s'il porte un amide, un seul

Exercice 3

Type bac : la benzocaïne

La benzocaïne (E) est un anesthésique local. On la prépare à partir de $7{,}50\ \text{g}$ de la molécule A, par la voie représentée ci-contre : étape 1 (A → B) : anhydride éthanoïque, rendement $90\ \%$; étape 2 (B → C) : KMnO_4, puis H_3O^+, rendement $75\ \%$; étape 3 (C → D) : H_2O, H^+, à chaud, rendement $85\ \%$; étape 4 (D → E) : éthanol, H^+, rendement $80\ \%$. Données : $M(\text{A}) = 107{,}0$; $M(\text{benzocaïne}) = 165{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Banque de réactions	
(a)	amine + anhydride éthanoïque → amide + acide éthanoïque
(b)	amide + eau → amine + acide carboxylique (milieu acide, à chaud)
(c)	KMnO_4 transforme un groupe $-\text{CH}_3$ porté par le cycle en $-\text{COOH}$; il détruit une amine, mais ne réagit pas avec un amide
(d)	acide carboxylique + alcool ⇄ ester + eau

1) Donner le numéro de l'étape de protection.

2) Nommer la famille du groupe protégé et justifier sa protection.

3) Donner le numéro de l'étape de déprotection.

4) Identifier la réaction de la dernière étape et dire si c'est une protection.

5) Calculer le rendement global de la synthèse.

6) Calculer la masse de benzocaïne que l'on peut espérer obtenir.

Protéger puis déprotéger un groupe caractéristique dans une synthèse

Synthèse organique • Compétence 11 • Terminale spécialité physique-chimie

Exercice 1 Un ester transformé, une cétone protégée

1) À l'étape 1, la molécule A réagit avec l'éthane-1,2-diol en milieu acide : c'est la réaction (a) de la banque. Le groupe carbonyle ① devient un acétal, que l'on retrouve inchangé dans la molécule C. L'étape de protection est l'étape 1.

étape 1

2) Le groupe ① est un groupe carbonyle porté par un carbone lié à deux autres carbones : la famille est celle des cétones. D'après la réaction (c), sans protection, $\mathrm{LiAlH_4}$ transformerait aussi cette cétone en alcool.

cétone

3) À l'étape 3, l'acétal réagit avec l'eau en milieu acide, réaction (b) : le groupe carbonyle de la cétone réapparaît. L'étape de déprotection est l'étape 3. Entre les deux, l'étape 2 est la réaction voulue : l'ester devient un alcool.

étape 3

4) Le rendement global est le produit des rendements des 3 étapes, écrits sous forme décimale :

$\eta = 0{,}85 \times 0{,}90 \times 0{,}80$

$\eta = 0{,}612 = 61{,}2\ \%$

Exercice 2 Un seul brome sur l'aniline

1) L'aniline porte une amine sur le cycle. D'après la réaction (c), trois atomes d'hydrogène du cycle sont alors remplacés à la fois : 3 atomes de brome se fixent, au lieu d'un seul.

3 atomes de brome

2) À l'étape 1, l'amine de la molécule A réagit avec l'anhydride éthanoïque, réaction (a) : elle devient un amide. L'étape de protection est l'étape 1.

étape 1

3) À l'étape 3, l'amide est hydrolysé, réaction (b) : le groupe amine réapparaît. L'étape de déprotection est l'étape 3.

étape 3

4) Le brome se fixe à l'étape 2, sur la molécule B : le groupe azoté y est un amide, et un seul atome de brome se fixe.

amide

5) On note η le rendement cherché. Le produit des rendements connus vaut

$0{,}90 \times 0{,}85 = 0{,}765$

Le rendement global est ce produit multiplié par η, donc

$\eta = \dfrac{0{,}551}{0{,}765} \approx 0{,}720 = 72{,}0\ \%$

Exercice 3 Type bac : la benzocaïne

1) À l'étape 1, la molécule A réagit avec l'anhydride éthanoïque, réaction (a) : son groupe $-NH_2$ devient un amide. Ce groupe $-NH_2$ se retrouve dans la molécule D : l'étape de protection est l'étape 1.

étape 1

2) Le groupe $-NH_2$ lié à un atome de carbone est le groupe d'une amine. D'après la réaction (c), $KMnO_4$ détruirait cette amine ; il ne réagit pas avec l'amide.

amine

3) À l'étape 3, l'amide est hydrolysé, réaction (b) : le groupe amine réapparaît. L'étape de déprotection est l'étape 3. Entre les deux, l'étape 2 est l'oxydation voulue du groupe $-CH_3$ en $-COOH$.

étape 3

4) La dernière étape est une estérification, réaction (d). L'ester formé est celui de la benzocaïne : il reste dans le produit final. Ce n'est pas une protection, c'est la formation du produit voulu.

estérification : pas une protection

5) Le rendement global est le produit des rendements des 4 étapes :

$\eta = 0{,}90 \times 0{,}75 \times 0{,}85 \times 0{,}80$

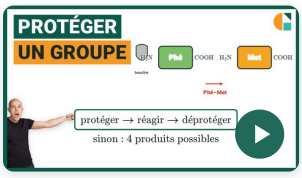
$\eta = 0{,}459 = 45{,}9\ \%$

6) Une mole de A donne au mieux une mole de benzocaïne. On calcule la quantité de A, puis celle de benzocaïne avec le rendement global, puis la masse :

$n_A = \dfrac{7{,}50}{107{,}0} \approx 0{,}0701\ \text{mol}$

$n = 0{,}0701 \times 0{,}459 \approx 0{,}0322\ \text{mol}$

$m = 0{,}0322 \times 165{,}0 \approx 5{,}31\ \text{g}$



Vidéo du cours et deux exercices gratuits supplémentaires !

Exercices corrigés pas à pas, sur la page de la compétence.

galilee.ac/V/T9-11

Protection et déprotection : exercices corrigés PDF (Terminale spécialité physique-chimie). Protéger un groupe caractéristique : quand un réactif agirait sur deux groupes d'une molécule, on transforme d'abord celui que l'on veut garder en un groupe qui ne réagit pas (cétone en acétal, amine en amide, alcool en ester), on réalise la transformation voulue, puis on régénère le groupe de départ : c'est la déprotection. Chaque étape ajoutée abaisse le rendement global, produit des rendements des étapes. Méthode en vidéo et exercices interactifs corrigés sur galilee.ac.