

**FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

CHM 302

Techniques de chimie organique et inorganique

Travaux pratiques

Coordonnateur: Jean-Marc CHAPUZET

Date: Jeudi 2 Décembre 2004

Local: D7-3012; D7-3014 et D7-3017

Heure: 13h30 à 16h00

Modèles moléculaires, tableau des pKa, IR et RMN, nomogramme T°/P autorisés

Exercice No 1 (70 points)

Vous devez synthétiser le cyano-ester **2** à partir du bromo-ester **1** (attention **1** un solide ! Cette information vous servira plus loin dans l'exercice) selon le protocole indiqué ci-dessous. Le mécanisme de cette réaction est donné en fin d'exercice pour vous aider à répondre à certaines questions.

Dans un ballon de 50 mL, on dissout 2.5 g du bromo-ester **1** dans 15 mL d'éthanol. On ajoute ensuite 1.40 g de KCN préalablement dissout dans 5 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant environ 20 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase vapeur.

A) Dresser le tableau des rapports molaires de la réaction réalisée à l'aide des informations données en fin d'exercice.

B) Faites le schéma détaillé du montage utilisé. Pourquoi la réaction est elle réalisée à reflux ?

C) L'avancement de cette réaction ne peut pas être suivi par CCM parce que la polarité de la molécule **1** et de la molécule **2** est identique et parce que ces produits sont révélés par les mêmes révélateurs. Pour suivre l'avancement de cette réaction par chromatographie en phase vapeur (CPV), vous avez à votre disposition un appareil muni d'une colonne non polaire (rappel : les produits doivent préalablement être dilués dans un solvant organique pour être injectés en CPV).

- Quel sera le facteur qui influencera la séparation des molécules **1** et **2** par CPV ?

- Comme ces deux molécules n'ont jamais été synthétisées, vous ne pouvez pas avoir accès à l'information nécessaire pour prévoir l'ordre de sortie de ces deux produits. Est-ce si grave ? Comment

allez-vous procéder pour suivre cette réaction, c'est-à-dire pour savoir qu'elle est terminée ? Attention : on ne peut pas injecter le milieu réactionnel directement dans le CPV car il y a du KCN et je vous rappelle que l'éthanol est miscible dans l'eau.

Lorsque la réaction est terminée, l'éthanol est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu après évaporation est dilué dans 50 mL d'eau et on procède ensuite à une extraction avec de l'acétate d'éthyle (3 x 25 mL). Les phases organiques combinées sont traitées à la saumure puis avec du sulfate de magnésium anhydre puis filtrées. Le solvant est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

D) Après évaporation de l'éthanol, quel(s) produit(s) est (sont) solubilisé(s) dans l'eau ? Justifiez votre réponse.

E) Pourquoi procède-t-on à trois extractions à l'acétate d'éthyle ?

F) Pourquoi les phases organiques sont-elles traitées à la saumure ?

G) Pourquoi sont-elles ensuite traitées avec du sulfate de magnésium anhydre ? Indiquer la structure détaillée du sulfate de magnésium. Y a-t-il une réaction chimique avec le sulfate de magnésium ?

Le produit solide brut obtenu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice.

H) Quel est le critère pour choisir l'éluant qui sera utilisé lors de la chromatographie sur gel de silice ?

I) Le produit à purifier n'est pas soluble dans l'éluant. Comment procédez-vous pour le déposer sur la colonne de silice ?

Après purification par chromatographie éclair, vous obtenez 1.35 g de produit (une seule tache en CCM) et vous enregistrez le spectre RMN ^1H 300 MHz du produit obtenu (voir annexe 1).

J) Calculer le déplacement chimique de tous les protons de la molécule **2**. L'effet du groupement CN sur les protons aliphatiques est le même que celui du groupement COOH et l'effet du groupement CH_2CN sur les protons aromatiques est le même que celui du groupement CH_2CH_3 .

K) Calculer le déplacement chimique de tous les protons de la molécule **3**.

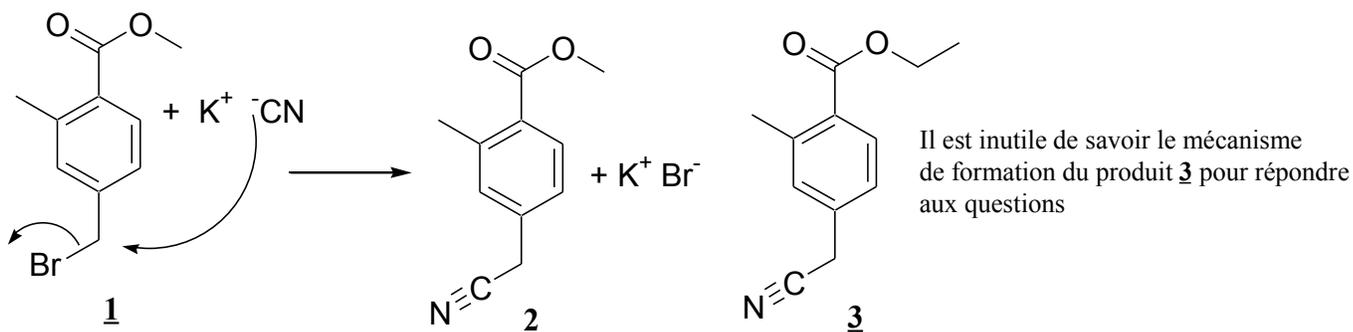
L) À la lumière de vos réponses aux deux questions précédentes, indexer en détails le RMN ^1H 300 MHz fourni à l'annexe 1. Sur le spectre, **pour chaque signal**, indiquer la multiplicité, le déplacement chimique observé, les constantes de couplage observées. N'oubliez pas de détacher le spectre et de le glisser dans votre cahier réponse sans oublier d'indiquer votre nom.

M) L'analyse détaillée du RMN fourni vous indique le mélange obtenu contient 83% du produit 2 et 17% du produit 3. Ceux sont des pourcentages molaires. Calculer le rendement en produit 2+3 combinés de la réaction.

N) Trouvez-vous normal que ces deux produits 2 et 3 ne soient pas séparés lors de la chromatographie éclair sur gel de silice ?

O) D'après vous, les produits 2 et 3 sont-ils facilement différenciables par spectroscopie IR ?

P) À quelle position prévoyez-vous observer la bande carbonyle de ces 2 composés ? Pourquoi se trouve t-elle « si basse » ? Justifiez votre réponse à l'aide du modèle de Hooke.



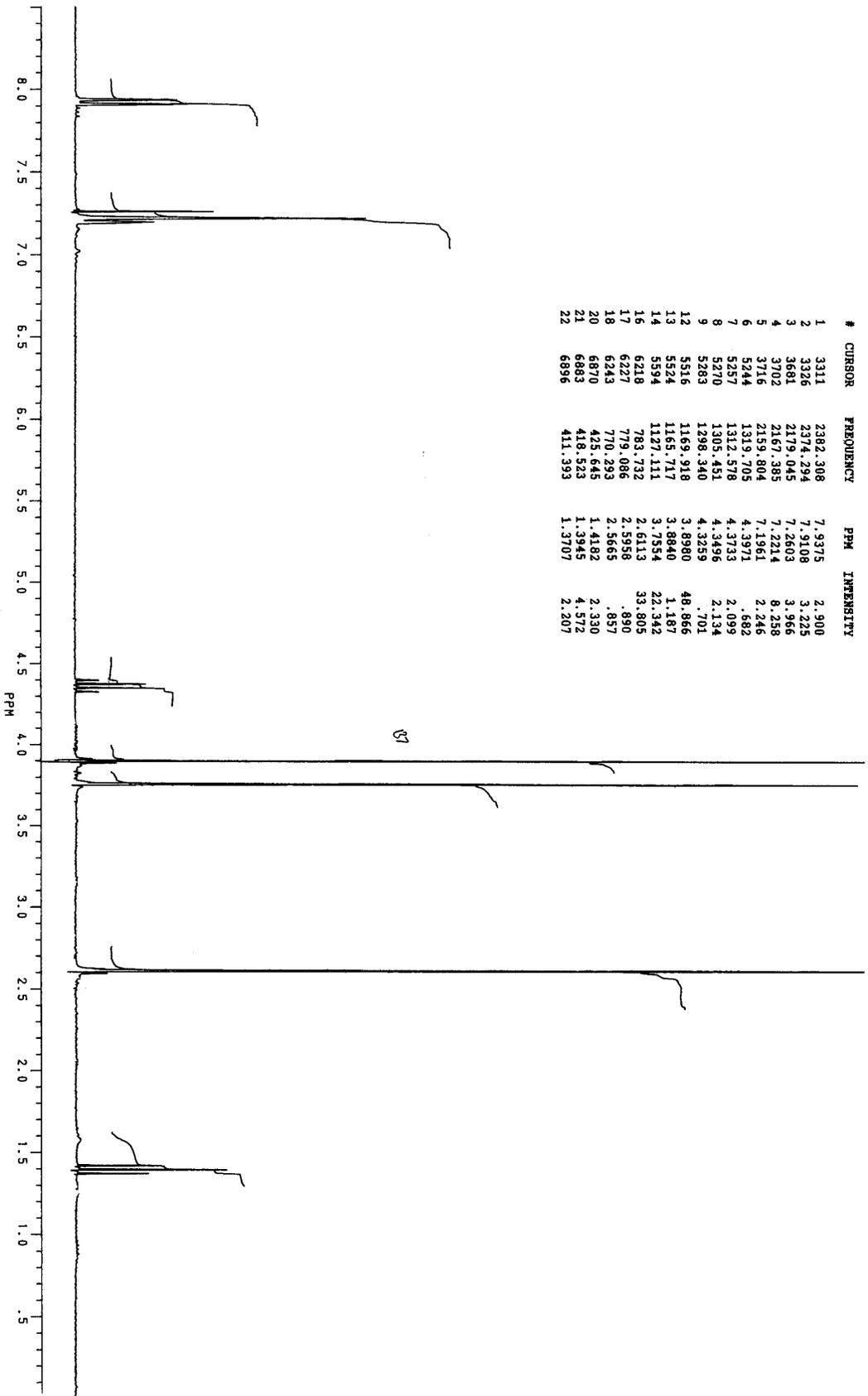
M. M. = 243.10 g/mole

M. M. = 189.21 g/mole

M. M. = 203.24 g/mole

45,983-6 Ethyl alcohol, 200 proof, anhydrous, 99.5+% [64-17-5] (ethanol) C₂H₅OH
 ★ FW 46.07 bp 78° n_D 1.3600 d 0.790 Fp 62°F(16°C) Merck Index 13,3795
 RTECS# KQ6300000 HIGHLY TOXIC FLAMMABLE LIQUID
 Prices include Federal Tax.
 Water <0.005% Evapn. residue <0.0005%

20,781-0 Potassium cyanide, 97%, A.C.S. reagent [151-50-8] KCN FW 65.12 mp 634°
 ★ d 1.520 Fieser 5,553 7,299 8,409 10,324 11,433 12,405 Merck Index 13,7709
 FT-IR 1(2),1250C Safety 2,2898B R&S 1(3),3367B RTECS# TS8750000
 HIGHLY TOXIC IRRITANT
 Assay ≥96.0% Pb ≤2 ppm
 Total Fe ≤0.03% PO₄³⁻ ≤0.005%
 Cl⁻ ≤0.5% S²⁻ ≤0.003%
 Na ≤0.5% SO₄²⁻ ≤0.04%
 SCN⁻: to pass (lim. ~0.02%)



#	CURSOR	FREQUENCY	PPM	INTENSITY
1	3311	2382.308	7.9375	2.900
2	3326	2374.294	7.9108	3.225
3	3681	2179.045	7.2603	3.966
4	3702	2167.385	7.2214	8.258
5	3716	2159.804	7.1961	2.246
6	5244	1319.705	4.3971	.682
7	5257	1312.578	4.3733	2.099
8	5270	1305.451	4.3496	2.134
9	5283	1298.340	4.3259	.701
12	5516	1169.918	3.8980	48.866
13	5524	1165.717	3.8840	1.187
14	5594	1127.111	3.7554	22.942
16	6218	783.732	2.6113	35.805
17	6227	779.086	2.5958	.890
18	6243	770.293	2.5665	.857
20	6870	425.645	1.4182	2.330
21	6883	418.523	1.3945	4.572
22	6898	411.393	1.3707	2.207

Exercice No 2 (35 points)

Q) Pourquoi doit-on toujours calculer le rendement en produit brut de notre réaction avant de passer à l'analyse de la pureté du produit obtenu et à sa purification éventuelle ?

R) Quelle est l'influence de la présence d'impuretés sur la fusion d'un produit organique ?

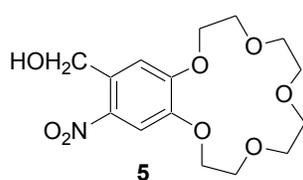
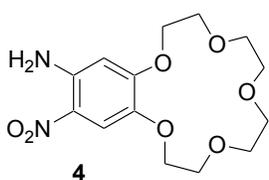
S) Pourquoi doit-on parfois recourir à une recristallisation à 2 solvants pour purifier un produit organique ?

T) Un collègue vient vous voir pour un conseil. On vient de lui donner 50 mL d'une solution aqueuse acide (pH = 1.5) qui contient du chlorure de sodium (NaCl) et le composé **4**, l'éther-4'-amino-5'-nitrobenzo-15-couronne-5.

- Sous quelle forme (neutre, protonée, déprotonnée) le composé **4** existe-t-il dans la solution aqueuse ? Justifiez votre réponse.

- Votre collègue doit isoler le composé **4**. Expliquez-lui de façon détaillée comment vous allez procéder. Bien sûr, pour effectuer cette opération, vous avez à votre disposition les solutions usuelles présentes dans un laboratoire de chimie organique (solvants organiques, solutions aqueuses acides, solutions aqueuses basiques etc...). Lorsque cela est nécessaire, justifiez votre réponse à l'aide d'une réaction chimique.

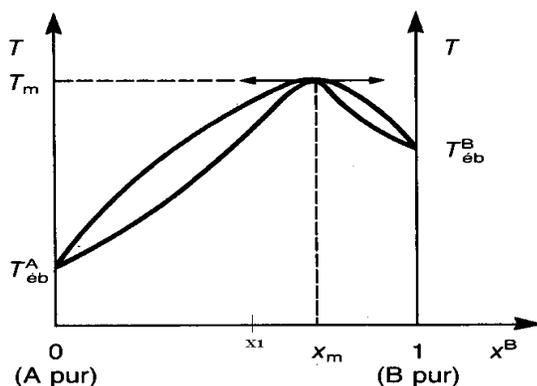
- Dans le mélange initial, il y avait également du composé **5**. Compte tenu de votre réponse à la



question précédente, les composés **4** et **5** seront-ils toujours ensemble à la fin de la procédure ? Justifiez votre réponse.

U) D'après le diagramme ci-dessous, est-il possible d'obtenir le composé B pur par distillation fractionnée à partir du mélange X₁ ?

Justifiez votre réponse.



Bonne fin de session à toutes et à tous !

Bonne session d'hiver !