

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

CHM 302

Techniques de chimie organique et inorganique

Travaux pratiques

Coordonnateur: Jean-Marc CHAPUZET

Date: Jeudi 1 Décembre 2005

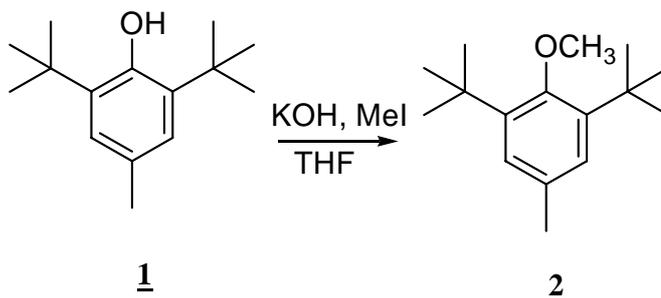
Local: D7-3011; D7-3012 et D7-3013

Heure: 13h30 à 16h00

Tableau périodique, tableau des pKa, IR et RMN, nomogramme T°/P et catalogue Aldrich sont autorisés

Exercice No 1 (70 points)

Vous devez synthétiser l'éther méthylique 2 (non disponible chez Aldrich) à partir du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol 1.



M. M. = 234.38 g/mole

A) Calculer le déplacement attendu pour chacun des protons du phénol 1. Le spectre RMN ¹H 300 MHz de ce phénol 1 est fourni en fin d'examen. Sur le spectre, **pour chaque signal**, indiquer la multiplicité, le déplacement chimique observé et le déplacement chimique calculé, 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.

B) Sur le spectre RMN fourni, il est indiqué qu'un pic disparaît lorsque l'on ajoute D₂O. À quoi sert cette petite expérience ? Une réaction chimique se produit elle ? Si oui, laquelle ? Pour quels types de protons cette expérience est elle utile ?

C) Comment la fonction alcool (OH) se distingue t'elle en spectroscopie IR ? Décrire la différence attendue entre un spectre enregistré en solution concentrée (ou même avec produit non dilué) et un spectre obtenu en solution diluée.

D) Sur le spectre IR, indiquer les bandes principales observées et le type de vibration associée à chaque pic identifié. Compte tenu de votre réponse à la question C, quelle explication pouvez vous fournir pour justifier le spectre particulier du phénol 1 qui a été enregistré en solution diluée. N'oubliez pas de détacher le spectre et de le glisser dans votre cahier réponse sans oublier d'indiquer votre nom.

Dans un ballon de 50 mL, on dissout 2.21 g du phénol 1 dans 15 mL de tétrahydrofurane (THF) (**un solvant organique volatil miscible à l'eau**). On ajoute ensuite 0.62 g de KOH préalablement dissout dans 5 mL de THF. Le mélange est agité pendant environ 15 minutes.

E) Dresser le tableau des rapports molaires de la réaction réalisée à l'aide des informations collectées dans votre catalogue Aldrich. N'oubliez pas de colonne !

F) Quelle réaction se produit lorsque l'on mélange le KOH et le phénol 1 ? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

On ajoute ensuite 0.75 mL d'iodure de méthyle (MeI) goutte à goutte et on porte le mélange à reflux. Au cours de la réaction avec MeI, il y a formation de KI (cette information est importante pour la suite des questions).

G) Quelle quantité maximale de KI sera formée au cours de la réaction ?

H) Faites le schéma détaillé du montage utilisé pour le reflux. Pourquoi la réaction d'éthérisation est elle réalisée à reflux ?

I) Classer le phénol 1, l'éther méthylique 2 et l'iodure de méthyle par ordre de polarité croissante.

J) Avec quel(s) révélateur(s) pouvez vous observer les produits 1 et 2 ? Avec quel(s) révélateur(s) pouvez vous observer MeI ? Justifiez vos réponses.

K) Pour le suivi de l'avancement de la réaction d'éthérisation (réaction avec MeI), l'étudiant prend un échantillon du milieu réactionnel et ajoute une solution aqueuse acide (pH = 4). Pourquoi ajoute t'il cette solution aqueuse acide ? Dessiner la CCM attendue en tenant compte de vos réponses aux questions I et J.

Lorsque la réaction est terminée, le milieu réactionnel est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif ($P = 5 \text{ mm Hg}$).

L) Quel(s) produit(s) est(sont) éliminés par cette évaporation ? Justifiez votre réponse.

Le résidu obtenu après évaporation est dilué dans 50 mL d'une solution aqueuse basique ($\text{pH} = 13$) et on procède ensuite à une extraction avec du dichlorométhane (CH_2Cl_2) (3 x 25 mL). Les phases organiques combinées sont traitées avec du sulfate de sodium anhydre puis filtrées. Le solvant est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

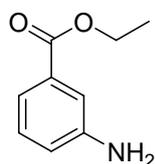
M) Après passage à l'évaporateur rotatif, quel(s) produit(s) est(sont) solubilisé(s) dans l'eau ? Justifiez votre réponse.

N) Pourquoi procède-t-on à trois extractions au dichlorométhane ? Au cours de ces extractions, quelle phase se trouve au dessus et quelle phase se trouve en dessous ?

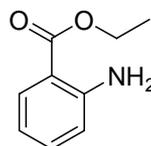
O) Pourquoi la phase organique est elle traitée avec du sulfate de sodium anhydre ? Indiquer la structure détaillée du sulfate de sodium et la réaction qui a lieu.

P) Après évaporation du solvant, on obtient 2.30 g de produit solide. Quel est le rendement en produit brut ? Le point de fusion du produit brut mesuré par l'étudiant est très proche du point de fusion rapporté dans la littérature (inutile de connaître les valeurs). Comparer la valeur du point de fusion mesuré par l'étudiant à celle du point de fusion rapporté dans la littérature et expliquez votre réponse. Malgré la très faible différence de point de fusion observée, l'étudiant décide de réaliser une recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Après recristallisation, il obtient 1.40 g. Que pensez vous de ce résultat ? Que s'est il passé ? Que proposez vous comme solution ? Quel est le rendement en produit isolé ?

Exercice No 2 (30 points)



$T^{\circ}\text{éb: } 295^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$
 $d = 1.107$



$T^{\circ}\text{éb: } 270^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$
 $d = 1.117$

Q) Les produits **3** et **4** sont ils séparables par chromatographie éclair sur gel de silice ? Justifiez votre réponse.

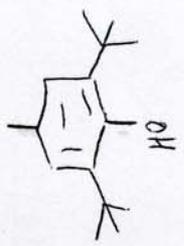
- R) Les produits **3** et **4** sont ils séparables par extraction liquide liquide ? Justifiez votre réponse.
- S) Doit on toujours diluer l'échantillon à analyser pour l'injecter dans un chromatographe en phase vapeur ? Expliquez votre réponse
- T) Vous injectez en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne non polaire, un mélange équimolaire de **3** et **4** dilué dans l'acétate d'éthyle. Dessinez le chromatogramme attendu en justifiant les différents aspects représentés (temps de rétention, surface des pics).
- U) Quelle technique choisiriez vous pour séparer 50 g du mélange de **3** et **4** ? Justifiez votre réponse.
- V) Dans un protocole vous constatez que lorsque la réaction est terminée, l'expérimentateur ajoute de la saumure puis réalise une extraction à l'éther diéthylique. Quel est le rôle de la saumure dans ce cas ?
Au contraire, dans un second protocole, vous constatez que l'expérimentateur réalise une extraction à l'acétate d'éthyle puis traite ensuite la phase organique avec la saumure. Quel est le rôle de la saumure dans ce cas ?
- W) Quelle est l'influence de la conjugaison sur la position de la bande carbonyle en IR ? Justifiez votre réponse à l'aide du modèle de Hooke.

Bonne fin de session à toutes et à tous !

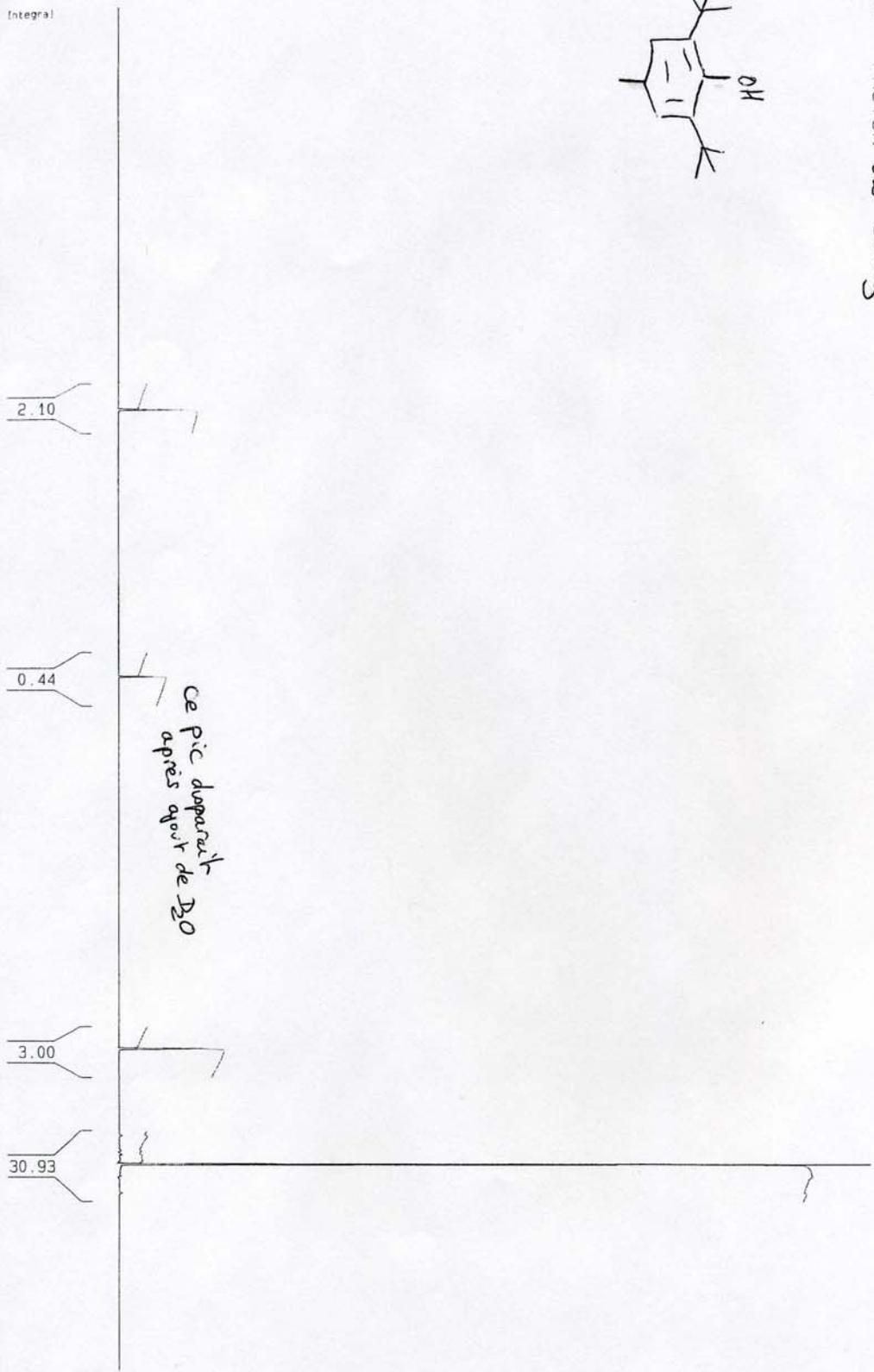
Bonne session d'hiver !

NOM :
 Matière :

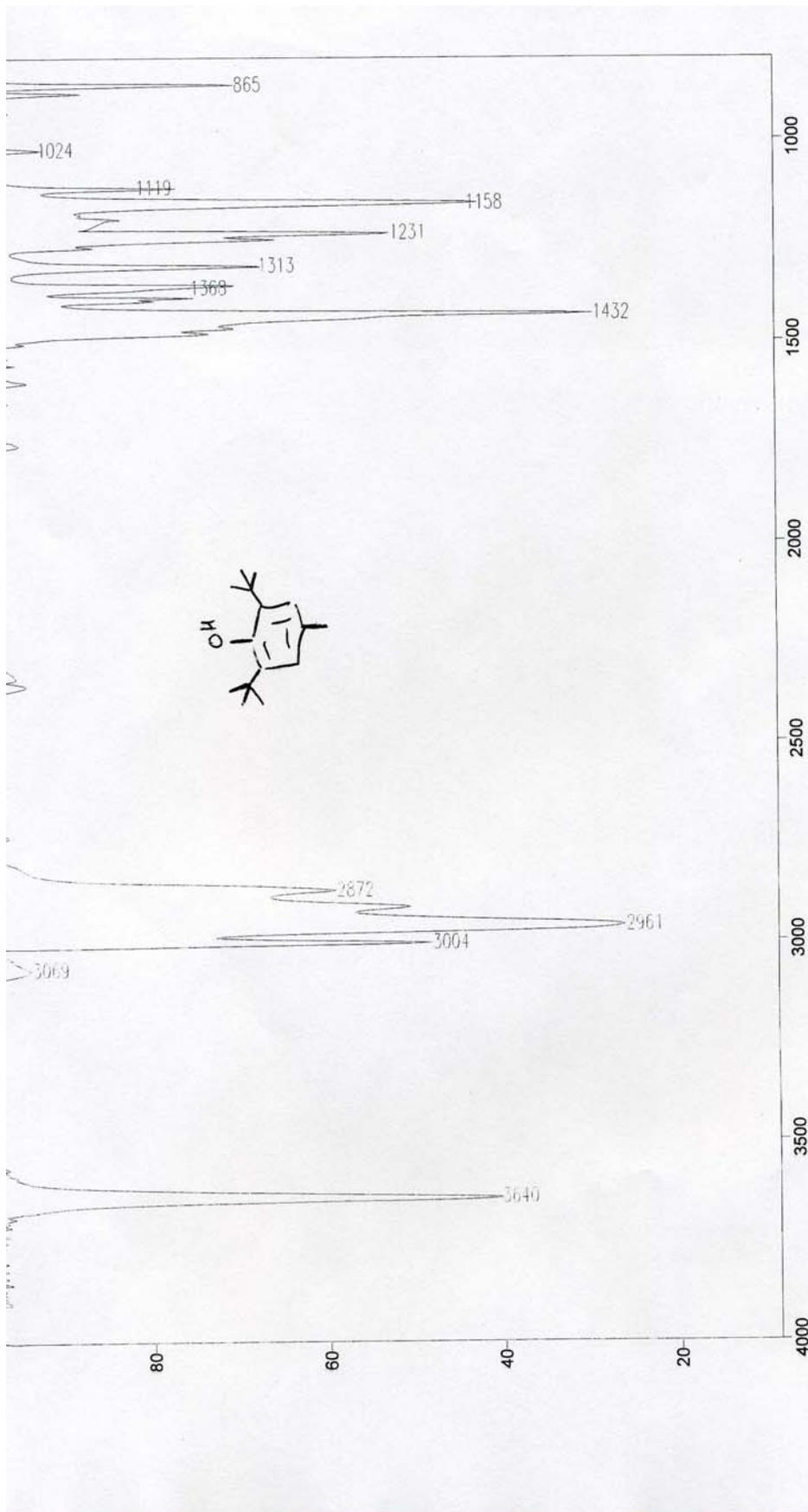
Spectre PROTON de cod3



#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	[PPM]	INTENSITY
1	3793.1	2117.903	7.0565	0.90
2	4870.2	1525.610	5.0831	0.59
3	6363.1	704.704	2.3480	1.51
4	6821.9	452.420	1.5074	13.59



(5)



• Spectre enregistré dans le CHCl₃

Transmission / Wavenumber (cm-1)

File # 1 : PRODUIT2

Peak 1 X=865 Width=0.00E+999 Area=-0.00E+999 Qty=0

Paged Y-Zoom CURSOR

2005-11-21 14:29 Res=4 cm-1

NOM: ?