

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
CHM 302

Techniques de chimie organique et inorganique
Travaux pratiques

Coordonnateur: Jean-Marc CHAPUZET

Date: Jeudi 30 Novembre 2006

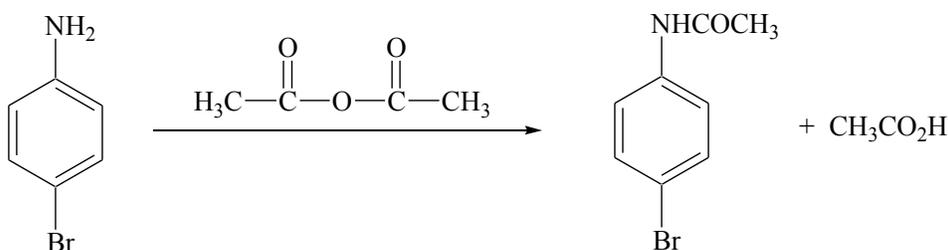
Local: D7-3012; D7-3014 et D7-3017

Heure: 13h30 à 16h00

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

Exercice No 1 (42 points)

Réaction:



Matières premières:

4-Bromoaniline: 2.5 g

Anhydride acétique: 2.5 mL

NaOAc.3H₂O: 2.2 g

HCl conc.: 1.3 mL

Éthanol: 50 mL

Charbon activé: une pointe de spatule

Protocole expérimental

Mesurer une quantité de 2.5 g de 4-bromoaniline avec précision (balance analytique) et déposer la dans un erlenmeyer de 125 mL. Ajouter environ 50 mL d'eau distillée, puis 1.3 mL d'acide chlorhydrique concentré. A l'aide d'un barreau magnétique, compléter la dissolution de l'amine. Réchauffer légèrement au besoin et ajouter encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique s'il le faut.

Traiter la solution avec du charbon activé (environ une pointe de spatule). Agiter ce mélange hétérogène durant 5 à 10 minutes. Filtrer le tout dans un erlenmeyer de 250 mL en utilisant 2 papiers-filtres flûtés enchâssés l'un dans l'autre et un entonnoir. Si la solution présente encore une forte coloration, répéter le traitement au charbon activé (consulter votre démonstrateur).

Peser 2.2 g d'acétate de sodium et le placer dans un erlenmeyer de 125 mL avec 20 mL d'eau distillée et garder cette solution pour la prochaine opération.

A la solution d'hydrochlorure de 4-bromoanilinium dans un erlenmeyer de 250 mL, sous la hotte, ajouter 2.5 mL d'anhydride acétique, à l'aide d'un cylindre gradué de 10 mL (ou une pipette graduée). Agiter (plaque agitatrice et barreau

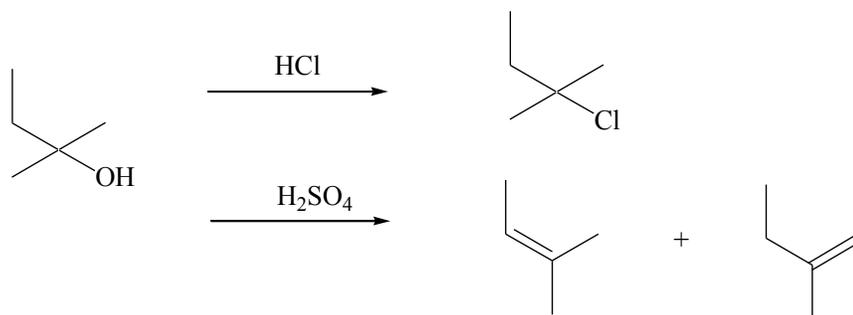
magnétique) quelques secondes et ajouter rapidement la solution d'acétate de sodium tout en agitant fortement. La réaction étant rapide, on peut observer la précipitation du produit de la réaction. Agiter la solution durant 10 minutes et placer l'erenmeyer dans un bain de glace durant 10 minutes pour compléter la précipitation de l'amide formé. Filtrer le solide sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner (filtre de papier) et d'une fiole à succion fixée avec une pince. Laver le solide sur le filtre avec quelques mL d'eau froide (environ 10-15 mL). Laisser sécher le solide sur le filtre environ 5 minutes. Calculer le rendement en produit brut de la réaction. Le produit final est recristallisé dans un mélange EtOH/H₂O

Après recristallisation, Filtrer sous vide le solide blanc cristallin (Büchner, papier filtre, fiole à succion fixée avec une pince). Sécher le produit à l'étuve (~60°C, 30 min).

- 1) À partir de 10 g de 4-bromoaniline, combien peut-on obtenir de 4-bromoacétanilide si le rendement de la réaction est de 60% ?
- 2) Pourquoi « réchauffer légèrement au besoin et ajouter de l'acide chlorhydrique » lors de la purification de l'amine de départ ? Écrire la réaction qui se produit et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 3) Pourquoi ajouter du charbon activé ? Comment agit-il ?
- 4) Quelle conclusion peut-on tirer si le point de fusion mesuré est plus faible que celui de la littérature ? Justifiez votre réponse.
- 5) Le produit est purifié par recristallisation (voir plus haut). Décrivez en détails le protocole à suivre pour faire cette purification à deux solvants.
- 6) Pourquoi a-t-on parfois recours à la recristallisation à deux solvants plutôt qu'à un seul solvant ?
- 7) Un étudiant a commis une petite erreur, il a ajouté 2.6 mL d'acide chlorhydrique concentré plutôt que 1.3 mL. Combien d'équivalents d'acide a-t-il utilisé par rapport au produit limitant ? S'il ne change rien, la réaction de formation de l'amide aura-t-elle lieu ? Expliquez votre réponse à l'aide de réactions chimiques. Quelle modification au protocole doit-il faire afin de réaliser la synthèse de l'amide désiré ?

Exercice No 2 (30 points)

Réaction :



Matières premières :

Expérience 1

2-Méthylbutan-2-ol : 15 mL

Acide chlorhydrique concentré : 40 mL

Expérience 2

2-Méthylbutan-2-ol : 9 mL

Acide sulfurique 6 M : 14 mL

Bicarbonate de sodium 10 % : 25 mL

Chlorure de calcium anhydre

Pierres à ébullition

Protocole expérimental de l'expérience 1

Placer 40 mL d'acide chlorhydrique concentré et 15 mL de 2-méthylbutan-2-ol dans une fiole de 125 mL. Ajouter un agitateur magnétique et agiter pendant 15 minutes sous la hotte. L'avancement de la réaction est suivi par CCM. Lorsqu'elle est terminée, transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décantation et rincer la fiole avec un peu d'eau. Laisser reposer et retirer la phase aqueuse. Laver la phase organique avec deux portions de 10 mL de bicarbonate de sodium à 10% (attention à la pression!). Placer la solution organique dans un erlenmeyer, sécher sur chlorure de calcium anhydre; agiter de temps en temps. Filtrer par (entonnoir + papier filtre) gravité de façon à ce que le liquide s'écoule dans un ballon taré et sec de 50 mL; ne pas rincer avec un solvant. Peser.

8) Proposez un mécanisme pour la réaction de formation du produit chloré.

9) Lorsque la réaction est terminée, aucune extraction liquide liquide n'est réalisée en fin de réaction : pourquoi ? Pour répondre à cette question, tenez compte de la deuxième réaction effectuée et justifiez votre réponse à l'aide de constantes physiques précises.

Protocole expérimental de l'expérience 2

Dans un ballon de 50 mL surmonté d'une colonne à distiller de type Vigreux (montage mono pièce) et placé dans un mélange eau glace, verser 14 mL d'acide sulfurique 6 M puis ajouter lentement 9 mL de 2-méthylbutan-2-ol sous agitation. Compléter le montage à distillation en plaçant un vial récepteur dans la glace (voir photo ci-dessous).

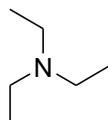
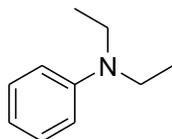
Procéder à la distillation des hydrocarbures (30-43°C). Le rendement en produit est calculé. Le mélange d'hydrocarbures obtenu est analysé par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. Le spectre IR et RMN ¹H 60 MHz du mélange sont enregistrés.

10) Dessinez le montage complet nécessaire à la réalisation de cette expérience.

11) Le mélange des deux alcènes formés est injecté en chromatographie en phase vapeur sur une colonne non polaire. Est-il **indispensable** de diluer l'échantillon dans un solvant organique volatil ? Quel est l'ordre de sortie attendu pour les deux alcènes. Justifiez votre réponse.

12) Le mélange des deux alcènes est contaminé par l'alcool de départ. Ce mélange de 3 produits est injecté sur la même colonne non polaire. Sur le chromatogramme, où se trouve l'alcool par rapport aux deux alcènes ? Justifiez votre réponse.

Exercice No 3 (25 points)



Un étudiant désire séparer les deux produits présentés à gauche.

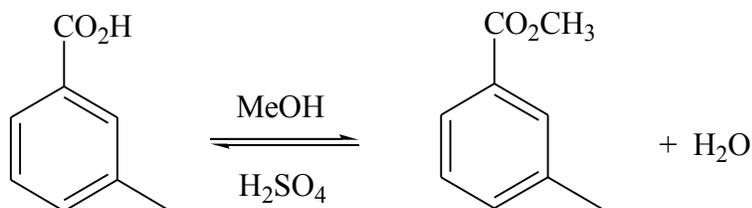
13) Écrivez un protocole détaillé pour réaliser cette séparation par extraction liquide liquide. Justifiez votre réponse.

14) Le même mélange de produits est séparé par chromatographie éclair sur silice.

Comment l'étudiant va-t-il choisir l'éluant pour effectuer cette séparation ? L'étudiant peut-il déposer le mélange à séparer sur la colonne sans le diluer dans un solvant organique ? Justifiez votre réponse.

Exercice No 4 (38 points)

Réaction :



Matières premières:

Acide 3-méthyl benzoïque : 2.3 g

Méthanol: 50 mL

Acide sulfurique conc.: 3.0 mL

Acide sulfurique 10 N: 5-10 mL

Carbonate de sodium, 5%: ~ 60 mL

Acétate d'éthyle : 175 mL

Sulfate de magnésium anhydre :

Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 mL muni d'un barreau magnétique, on place 50 mL de méthanol et 2.3 g d'acide 3-méthyl benzoïque. L'acide sulfurique concentré (3.0 mL) est ajouté lentement sous agitation, avec une pipette Pasteur. Le ballon réactionnel est surmonté d'un réfrigérant et le mélange est porté au reflux pendant 1h30 (suivi par CCM). Lorsque la réaction est terminée ou après un maximum de 1h30 de reflux, le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif et le solide obtenu est dissout dans environ 75 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 3 portions (20 mL) de Na_2CO_3 5%, une portion (20 mL) d'eau, séchée avec sulfate de magnésium anhydre puis concentrée sous vide (évaporateur rotatif) dans un ballon préalablement pesé. Le rendement en produit brut est calculé. La phase aqueuse basique est conservée pour un traitement ultérieur*. Le produit brut est purifié par distillation sous pression réduite ($P = 10$ mm Hg) en regroupant le produit de plusieurs étudiants. N'oubliez pas de noter la température d'ébullition ! Le produit purifié est pesé et le rendement en produit isolé est calculé. Le spectre IR et le spectre RMN ^1H 60 MHz sont enregistrés.

*La phase aqueuse basique est acidifiée (H_2SO_4 10 N, 5 à 10 mL, $\text{pH} \sim 2$, dégagement important de CO_2) et extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 25 mL). Après lavage, séchage avec du sulfate de magnésium, filtration et évaporation du solvant, on détermine le poids du produit brut récupéré et on analyse par CCM en comparant avec l'acide carboxylique de départ.

- 15) Pourquoi ajouter de l'acide sulfurique ? Est-il un catalyseur dans cette réaction ? Justifiez votre réponse.
- 16) Quel est le réactif en excès ? Pourquoi cet excès ?
- 17) Pourquoi chauffer le mélange réactionnel à reflux ?
- 18) Pourquoi laver la phase organique avec la solution aqueuse de carbonate de sodium ? Justifiez votre réponse à l'aide des réactions chimiques mises en jeu.
- 19) Pourquoi la phase aqueuse basique est-elle acidifiée jusqu'à $\text{pH} = 2$? Justifiez votre réponse.

- 20) La température d'ébullition du 3-méthyl benzoate de méthyle est de 220°C à la pression atmosphérique, évaluer, à l'aide du nomogramme T/P, la température d'ébullition sous une pression de 10 mm Hg. Pourquoi a-t-on parfois recourt à la distillation sous pression réduite plutôt qu'à une distillation à pression atmosphérique ?
- 21) L'étudiant récupère 0.3 g d'acide 3-méthylbenzoïque qui n'a pas réagi et 1.9 g d'ester. Calculer le rendement corrigé de la réaction, c'est-à-dire en tenant compte de la quantité d'acide carboxylique récupéré.

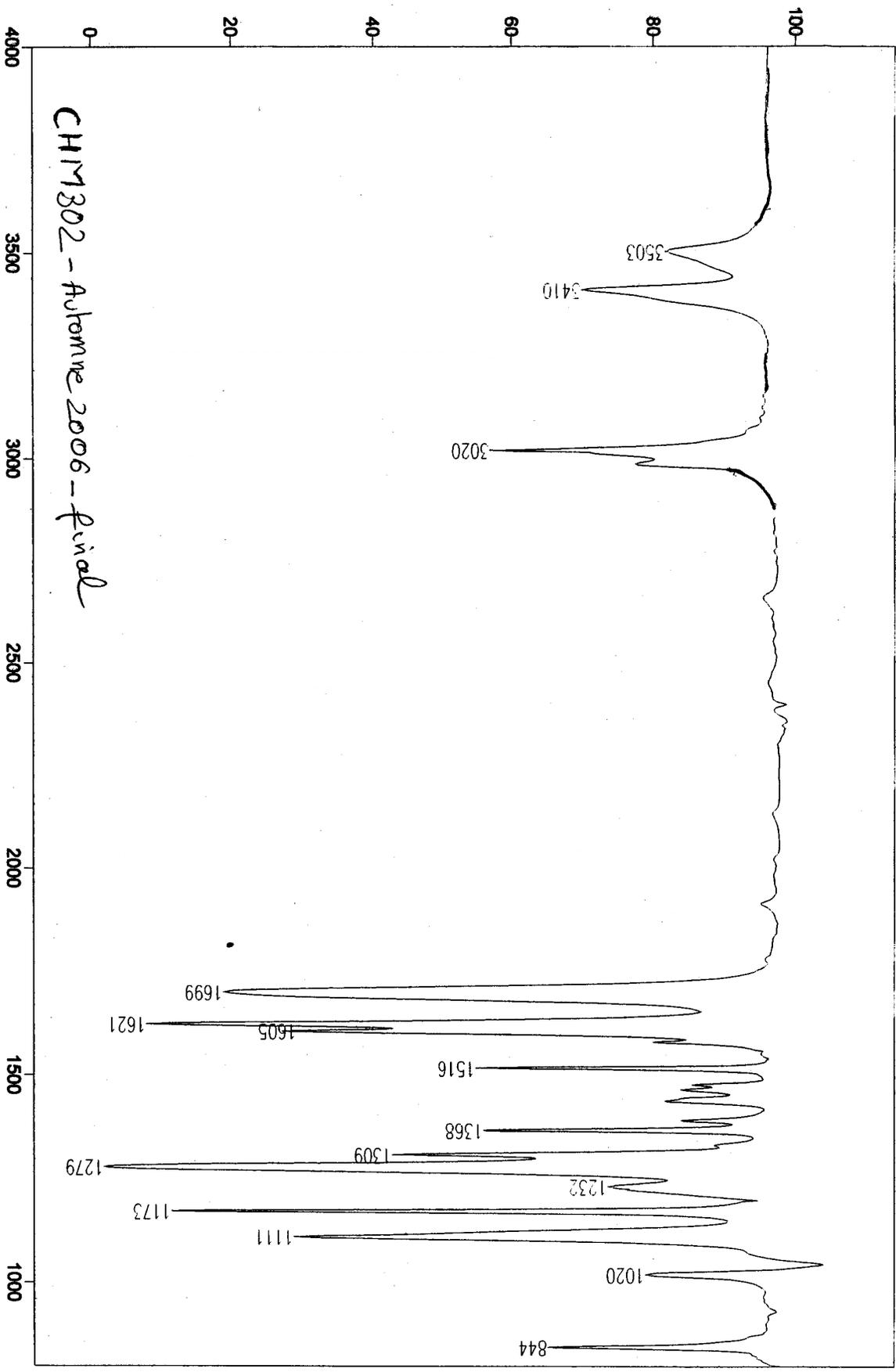
Exercice No 5 (40 points)

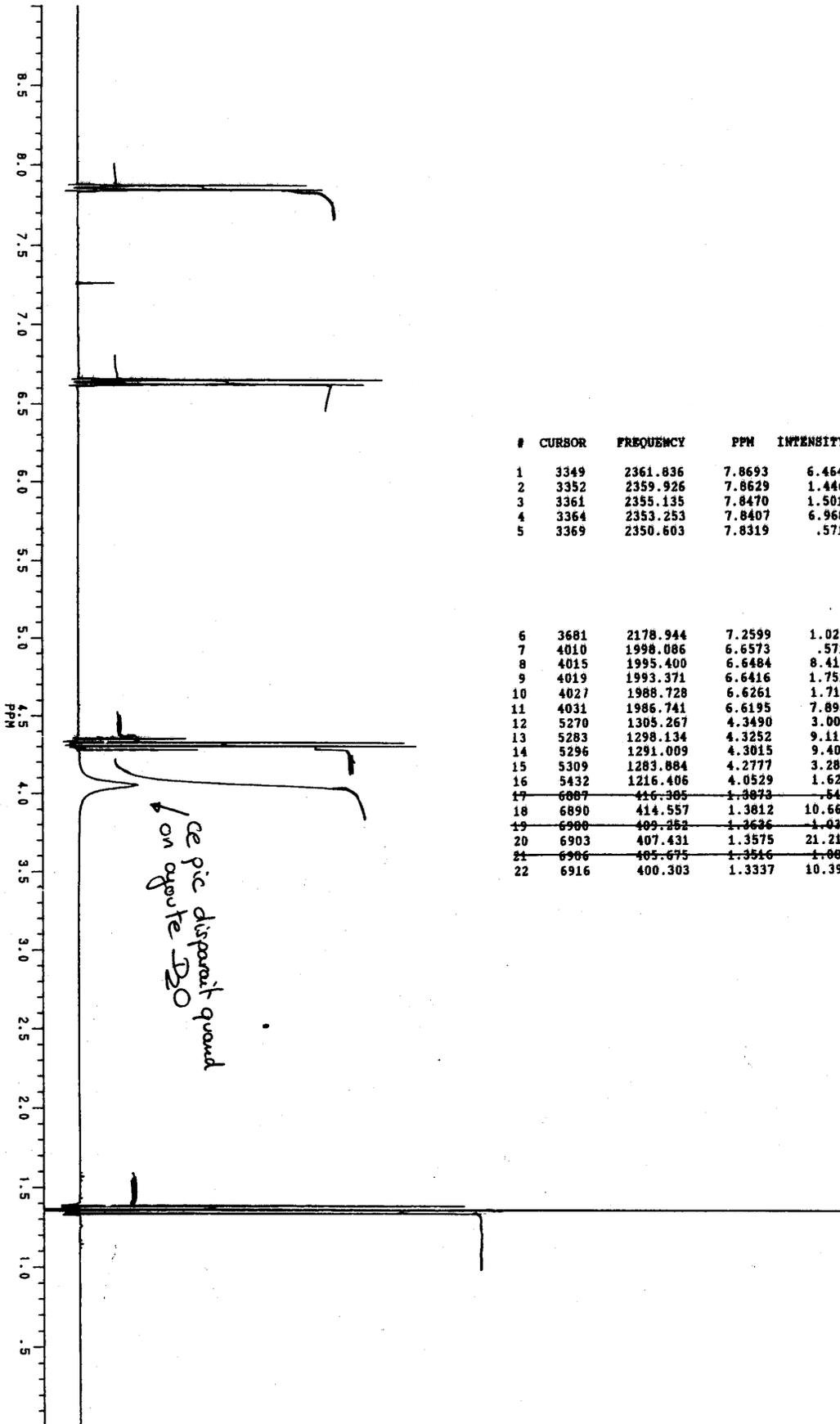
Vous devez identifier la structure détaillée de la molécule $C_9H_{11}NO_2$ à partir des spectres RMN 1H 300 MHz ($CDCl_3$) et infra rouge à votre disposition.

- 22) Quel est le degré d'insaturation (DI) de la molécule
- 23) En spectroscopie infrarouge, on note la présence d'un pic unique à 844 cm^{-1} dans la zone des empreintes digitales. Quelles sont les deux possibilités de structure générale envisageables pour la molécule inconnue si l'on tient compte de cette information ? Combien d'insaturations cela fait-il ?
- 24) À quel groupement fonctionnel basique les deux bandes à 3503 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} correspondent-elles ? Pourquoi y a-t-il deux bandes ?
- 25) À quel groupement fonctionnel les bandes à 1699 cm^{-1} et 1279 cm^{-1} correspondent-elles ? Combien d'insaturations cela fait-il ?
- 26) À quel produit appartient le singulet à $\delta = 7.26\text{ ppm}$? Le pic large à $\delta = 4.05\text{ ppm}$ disparaît lorsque l'on ajoute de l'eau lourde (D_2O). Quelle réaction chimique se produit (attention tenez compte de votre réponse à la question 24) ?
- 27) En RMN 1H , on note la présence d'un triplet ($\delta = 1.35\text{ ppm}$) et d'un quadruplet ($\delta = 4.31\text{ ppm}$). Traduire cette information en termes de structure de la molécule inconnue.
- 28) En tenant compte de l'intégration de chacun des signaux en RMN 1H , vous pouvez maintenant supprimer une des deux structures proposées à la question 23. Expliquez votre réponse.
- 29) Proposer une structure finale pour l'inconnu. Calculez la constante de couplage dans le triplet ($\delta = 1.35\text{ ppm}$) et dites moi à quoi correspondent les pics à 1621 cm^{-1} et 1605 cm^{-1} .

Bonne fin de session à toutes et à tous !

Bonne session d'hiver !





| # | CURSOR | FREQUENCY | PPM | INTENSITY |
|----|--------|-----------|--------|-----------|
| 1 | 3349 | 2361.836 | 7.8693 | 6.464 |
| 2 | 3352 | 2359.926 | 7.8629 | 1.446 |
| 3 | 3361 | 2355.135 | 7.8470 | 1.501 |
| 4 | 3364 | 2353.253 | 7.8407 | 6.968 |
| 5 | 3369 | 2350.603 | 7.8319 | .571 |
| 6 | 3681 | 2178.944 | 7.2599 | 1.029 |
| 7 | 4010 | 1998.086 | 6.6573 | .571 |
| 8 | 4015 | 1995.400 | 6.6484 | 8.418 |
| 9 | 4019 | 1993.371 | 6.6416 | 1.752 |
| 10 | 4027 | 1988.728 | 6.6261 | 1.713 |
| 11 | 4031 | 1986.741 | 6.6195 | 7.896 |
| 12 | 5270 | 1305.267 | 4.3490 | 3.006 |
| 13 | 5283 | 1298.134 | 4.3252 | 9.113 |
| 14 | 5296 | 1291.009 | 4.3015 | 9.402 |
| 15 | 5309 | 1283.884 | 4.2777 | 3.281 |
| 16 | 5432 | 1216.406 | 4.0529 | 1.627 |
| 17 | 6087 | 416.305 | 1.3873 | .546 |
| 18 | 6890 | 414.557 | 1.3812 | 10.662 |
| 19 | 6900 | 409.252 | 1.3636 | 1.023 |
| 20 | 6903 | 407.431 | 1.3575 | 21.217 |
| 21 | 6906 | 405.675 | 1.3516 | 1.000 |
| 22 | 6916 | 400.303 | 1.3337 | 10.399 |

ce pic disparait quand
on ajoute D₂O