

**FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**CHM 302  
Techniques de chimie organique et inorganique  
Travaux pratiques**

**EXAMEN FINAL**

**Chargés de cours:**  
Nicole Wilb et Pierre Baillargeon

**Date:** 4 décembre 2009

**Lieu:** D7-3021

**Heure:** 13h30 à 16h

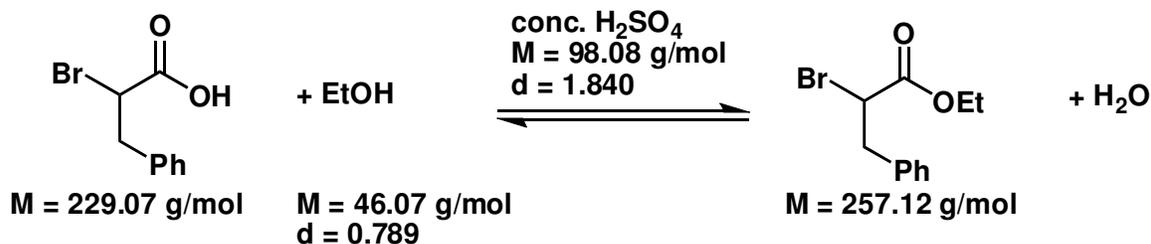
**Durée:** 2.5 heures

**Documents autorisés : Tables de référence des notes de cours (p 37-63)**

**L'examen est noté sur 80 et compte pour 40% de la note finale.**

**QUESTION 1 : (21 points)**

Soit la réaction d'estérification suivante :



Ce protocole a été suivi :

À une solution de 6.44 g d'acide carboxylique dans 56 mL d'éthanol absolu a été ajouté 0.85 mL d'acide sulfurique concentré. La solution a été portée à reflux durant deux heures. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM. La solution a ensuite été refroidie à température de la pièce et évaporée à sec. Le résidu a été dissous dans l'éther diéthylique (100 mL), lavé avec une solution aqueuse à 5% de NaHCO<sub>3</sub> (2 x 50 mL), une solution saturée en NaCl (50 mL) et séchée avec du MgSO<sub>4</sub> anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, 3.1 g d'une huile ont été obtenus. Le brut a été purifié par chromatographie éclair (cyclohexane/AcOEt 99 :1) pour donner l'ester pur.

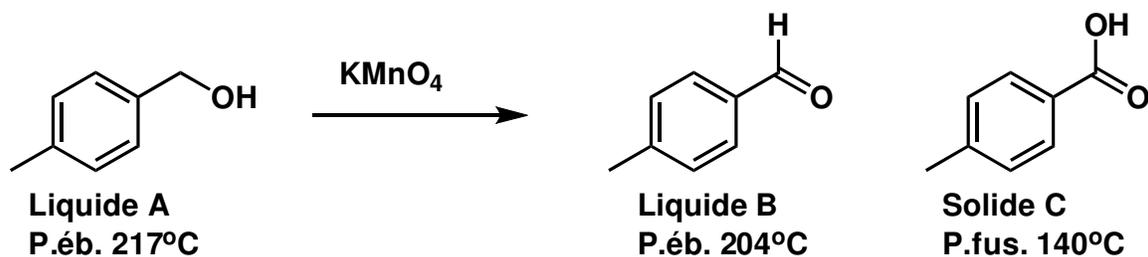
**1.1** Reproduisez le tableau des rapports molaires que vous feriez dans votre cahier de laboratoire lors de la préparation de cette réaction. Tous les réactifs proviennent de la compagnie Aldrich. (5 pts)

**1.2** Calculez le rendement brut de la réaction. (1 pt)

- 1.3 Sachant que le rendement final est de 34%, calculez la quantité d'ester obtenue. (1 pt)
- 1.4 Donner une raison probable qui explique pourquoi le rendement est si faible. (2 pts)
- 1.5 Dans le cas où il restait de l'acide carboxylique de départ, où se trouve-t-il à la fin du work-up décrit ? Quelles étapes ajouteriez-vous pour le récupérer ? (3 pts)
- 1.6 Imaginons que vous avez ainsi récupéré 2 g d'acide carboxylique, quel est le rendement corrigé de la réaction ? (2 pts)
- 1.7 Pourquoi faut-il évaporer le solvant de réaction avant de faire l'extraction liquide-liquide ? (2 pts)
- 1.8 Est-ce que la phase étherée est au-dessus ou en-dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ? (1 pt)
- 1.9 Combien de signaux (pics) prévoyez-vous pour le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ester ? Dessinez la molécule avec tous ses protons, donnez la multiplicité et l'intégration de chaque signal. Ne vous préoccupez pas des déplacements chimiques. (4 pts)

**QUESTION 2 (17 points)**

L'oxydation de 10 g de l'alcool **A** par le  $\text{KMnO}_4$  conduit à la formation de l'aldéhyde **B** et de l'acide carboxylique **C** :



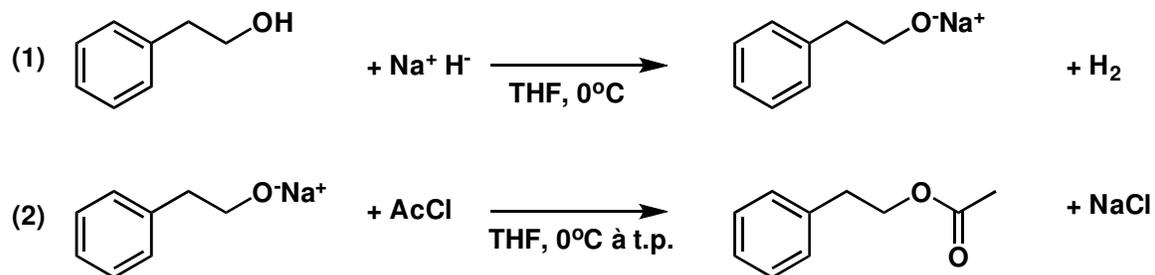
- 2.1 Décrivez en détails la méthode la plus rapide et rigoureuse pour séparer et isoler les produits **B** et **C**. Bien sûr, vous avez à votre disposition les solutions acides, basiques, les solvants organiques etc. (tout ce dont vous avez besoin). (5 pts)
- 2.2 Justifiez votre séparation à l'aide des pKa des produits d'intérêt et des réactions chimiques qui ont lieu. Précisez le pH des solutions acides ou basiques que vous utiliseriez. (4 pts)
- 2.3 La réaction n'était pas terminée et il reste de l'alcool **A** de départ. Compte tenu de votre procédure de séparation de **B** et **C**, où se retrouve l'alcool qui n'a pas réagi? Justifiez votre réponse. (2 pts)

2.4 L'acide carboxylique **C** peut être recristallisé dans un mélange AcOEt / hexanes. Décrivez les étapes de cette recristallisation. (4 pts)

2.5 Proposez une méthode de purification de **B** selon que vous avez beaucoup ou peu de produit brut. (2 pts)

### QUESTION 3 (16 points)

Soit la réaction suivante en deux étapes :



3.1 Identifiez l'acide et la base des deux couples acide-base impliqués dans la première étape. (2 pts)

3.2 À l'aide de la table des pKa, déterminez la constante d'équilibre Keq de la première étape. (3 pts)

3.3 Pourquoi la première étape ne peut-elle être réversible ? (2 pt)

3.4 Quel type de mini work-up allez-vous faire pour suivre la deuxième étape par CCM (neutre, acide ou basique) ? Justifiez votre réponse. Pourquoi pourriez-vous « spotter » directement le mélange réactionnel ? (3 pts)

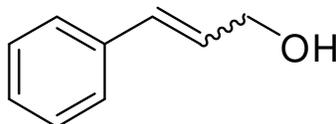
3.5 Si vous vouliez suivre la réaction par CPV, quel produit sortirait en premier sur une colonne polaire, l'alcool de départ ou l'ester formé ? Pourquoi ? (2 pts)

3.6 Vous avez trouvé dans la littérature que l'ester distille à 85-87 °C sous un vide de 5 mmHg. Quel va être son point d'ébullition sous le vide de la trompe à eau (environ 20 mmHg)? (2 pts)

3.7 La réaction n'était pas complète, mais vous l'avez arrêtée et isolé le mélange de produits. Les points d'ébullition de l'alcool de départ et de l'ester formé sont trop proches pour les séparer par distillation. Vous envisagez de purifier l'ester par chromatographie éclair. Comment allez-vous choisir votre éluant? Quel produit éluera en premier? (2 pts)

#### QUESTION 4 (16 points)

Vous trouverez en annexe les spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) et IR (KBr) du cinnamyl alcool ci-dessous :



**4.1** Attribuez les pics IR suivants : 3340, 3069, 2890, 1666, 1494, 1449, 1011 et  $692\text{ cm}^{-1}$ . (4 pts)

**4.2** Vous pensez que le pic large à 1.69 ppm sur votre spectre RMN  $^1\text{H}$  correspond au proton de l'hydroxyle. Quelle expérience vous permet de prouver cela ? Quelle réaction chimique se produit alors ? (2 pts)

**4.3** Faites le calcul du déplacement chimique théorique pour tous les protons de la molécule, sauf le OH. Indiquez les protons par une lettre, notez le calcul et la valeur trouvée. (3 pts)

**4.4** Dessinez la structure sur votre spectre RMN et attribuez les signaux aux protons de la molécule. N'oubliez pas de glisser votre feuille clairement identifiée (nom + matricule) dans votre cahier de réponses. (2 pts)

**4.5** Faire l'interprétation complète du spectre RMN  $^1\text{H}$  fourni (déplacement chimique, multiplicité, constante de couplage, intégration) comme vous le feriez dans votre cahier ou pour une publication ( $\delta =$ ). (3 pts)

**4.6** Est-ce-que la double liaison est *cis* ou *trans* sur la molécule ? Pourquoi ? (2 pts)

**QUESTION 5 (10 points)****Vrai ou faux (aucune justification nécessaire):**

- 5.1 Le tétrahydrofurane est miscible à l'eau.
- 5.2 Le pH d'une solution 1M de NaOH est égale à 13.
- 5.3 Le point de fusion d'un produit impur est inférieur à celui du même produit pur.
- 5.4 Le dichlorométhane est moins dense que l'eau.
- 5.5 La molécule  $C_4H_6O_2$  possède trois insaturations.
- 5.6 Une mante chauffante est un appareil électrique qui se branche directement dans une prise de courant.
- 5.7 La soude est un produit corrosif qui peut attaquer la peau et les yeux.
- 5.8 Le débit de l'éluant peut influencer une séparation lors de la chromatographie éclair.
- 5.9 R étant constant, l'alcool  $R-CH_2OH$  est moins polaire que l'ester  $R-CO_2Et$ .
- 5.10 En CLHP phase inverse, l'alcool sort avant l'ester.

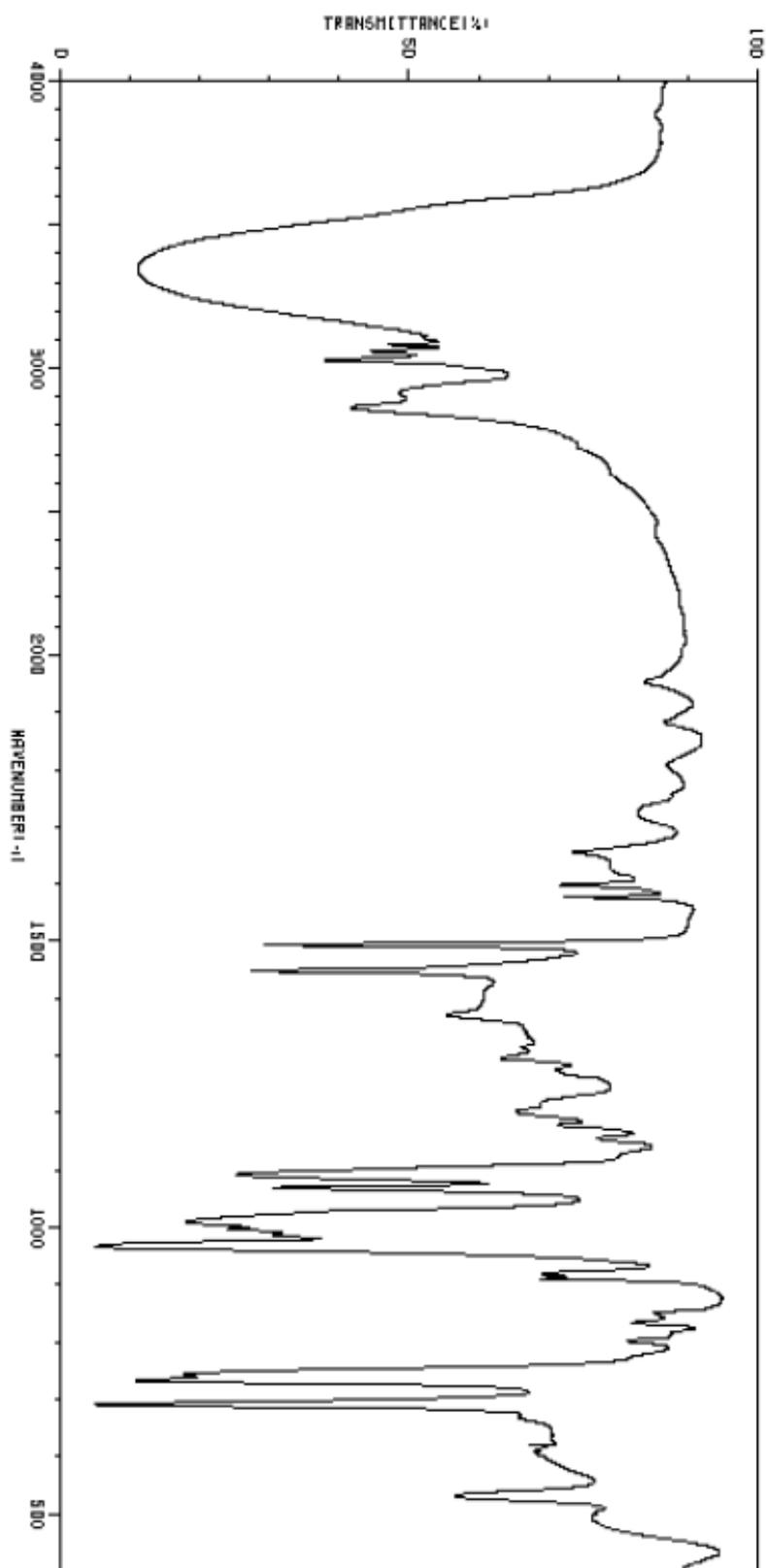
**Bonne fin de session.**

**Joyeuses fêtes à tous !**

**Annexes :****Liste des pics du spectre RMN  $^1H$  :**

Index	ppm	Hertz	Height
Manual	7.400	2963.232	78.876
Manual	7.379	2955.066	130.782
Manual	7.343	2940.387	70.239
Manual	7.325	2933.106	114.948
Manual	7.305	2925.313	55.005
Manual	7.266	2909.745	41.725
Manual	7.259	2906.715	32.730
Manual	7.249	2902.628	44.496
Manual	7.231	2895.712	17.199
Manual	6.639	2658.471	35.770
Manual	6.599	2642.479	43.863
Manual	6.402	2563.818	31.698
Manual	6.390	2558.634	58.830
Manual	6.375	2552.827	30.526
Manual	6.364	2548.402	23.205
Manual	6.350	2542.664	36.725
Manual	6.335	2536.975	15.831
Manual	4.333	1735.176	119.370
Manual	4.319	1729.544	90.588
Manual	1.686	675.051	29.956

**Spectre IR :**



# Spectre RMN $^1\text{H}$ :

Nom :

Matricule :

