

**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

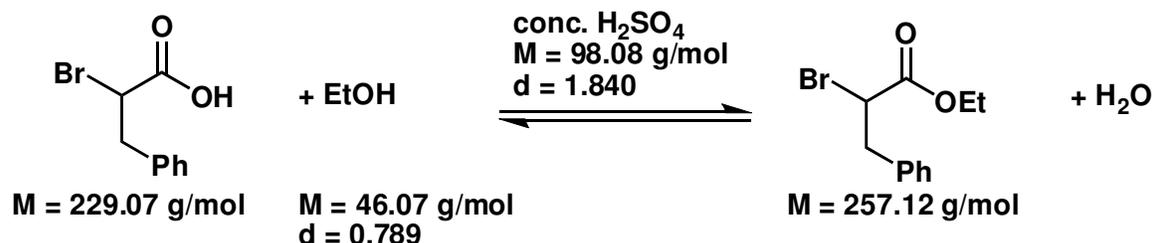
Durée: 2.5 heures

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 NaHCO₃ (2 x 50 mL), une solution saturée en NaCl (50 mL) et séchée avec du MgSO₄ 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)

-0.5 pt par erreur, -1 pt s'il manque la colonne source, -0.5 pt s'il manque une unité

Produit	M g/mol	d	m (g)	V (mL)	n (mmol)	# eq.	Source
Acide carboxylique	229.07	/	6.44	/	28.11	1	Aldrich
H ₂ SO ₄	98.08	1.84	1.56	0.85	15.95	0.56	Aldrich
EtOH	46.07	0.789	44.18	56	959.06	34.11	Aldrich
Ester	257.12	/	7.23	/	28.11	1	Nom-page

Les colonnes m et V peuvent être combinées en une colonne quantité.

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

$$R \text{ brut} = 3.1 / 7.23 = 43\%$$

1.3 Sachant que le rendement final est de 34%, calculez la quantité d'ester obtenue. (1 pt)

$$m = 7.23 \times 0.34 = 2.46 \text{ g}$$

1.4 Donner une raison probable qui explique pourquoi le rendement est si faible. (2 pts)

Réaction non complète

ou Réaction en équilibre

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)

L'acide est dans la **phase aqueuse basique** (NaHCO₃). (1 pt)

Pour le récupérer, il faut **neutraliser** la phase aqueuse avec de l'**acide**, puis **extraire** (2-3 fois) la phase aqueuse avec un **solvant organique**. Ces phases organiques combinées sont lavées, séchées, filtrées et évaporées pour donner l'acide carboxylique de départ. (2 pts pour acide et extraction)

1.6 Imaginons que vous avez ainsi récupéré 2 g d'acide carboxylique, quel est le rendement corrigé de la réaction ? (2 pts)

Nouvelle masse attendue au départ de 4.44 g d'acide carboxylique :

$$(4.44 / 229.07) \times 257.12 = 4.98 \text{ g}$$

$$\text{Rendement corrigé} = 2.46 / 4.98 = 49\%$$

Avec le nombre de moles : ester : $n = 2.46 / 257.12 = 9.57 \text{ mmol}$ (même commentaire)

$$\text{acide : } n = 4.44 / 229.07 = 19.38 \text{ mmol}$$

$$\text{Rendement corrigé} = 9.57 / 19.38 = 49\%$$

1.7 Pourquoi faut-il évaporer le solvant de réaction avant de faire l'extraction liquide-liquide ? (2 pts)

L'éthanol est miscible à l'eau, il n'y aura pas de séparation de phase.

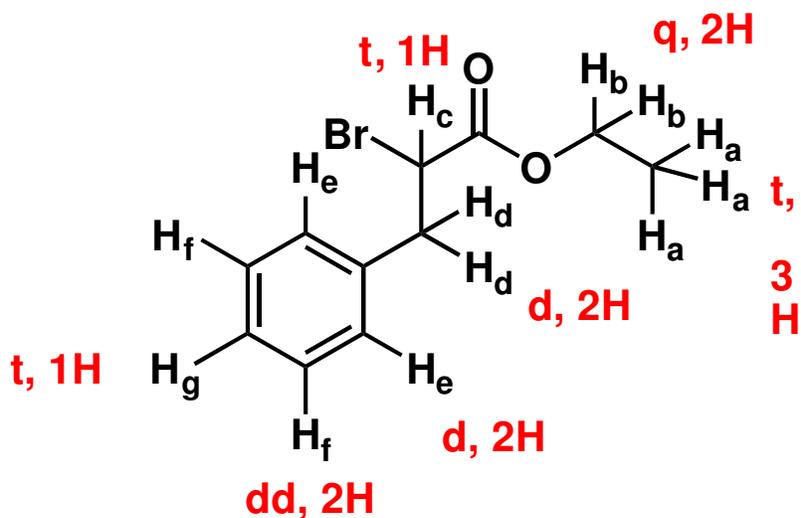
1.8 Est-ce que la phase étherée est au-dessus ou en-dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ? (1 pt)

Au-dessus ; densité (éther) = 0.71

1.9 Combien de signaux (pics) prévoyez-vous pour le spectre RMN ^1H 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)

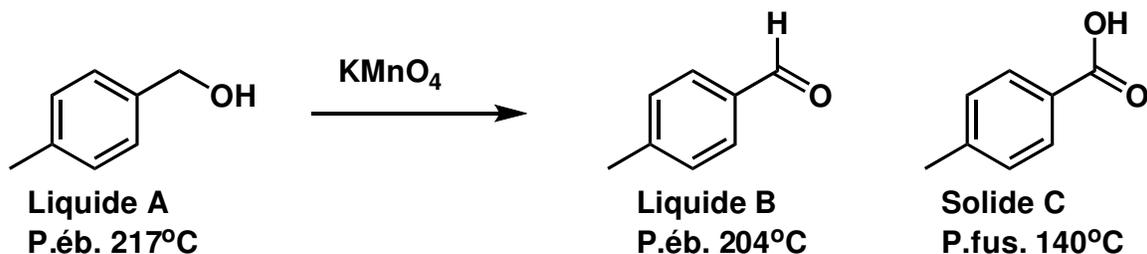
7 signaux, ou 5 si l'on considère que les protons aromatiques vont sortir en 1 pic. (0.5 pt)

0.5 pt par signal correct (multiplicité + intégration)



QUESTION 2 (17 points)

L'oxydation de 10 g de l'alcool **A** par le 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)

1 pt pour chaque étape :

- 1) le mélange **B** + **C** est solubilisé dans un solvant organique
- 2) **C** est extrait avec une phase aqueuse basique; les phases sont séparées
- 3) ajout d'acide pour reprotoner le carboxylate
- 4) ajout de solvant organique pour l'extraire
- 5) les étapes de lavage, séchage et évaporation pour chaque phase organique:

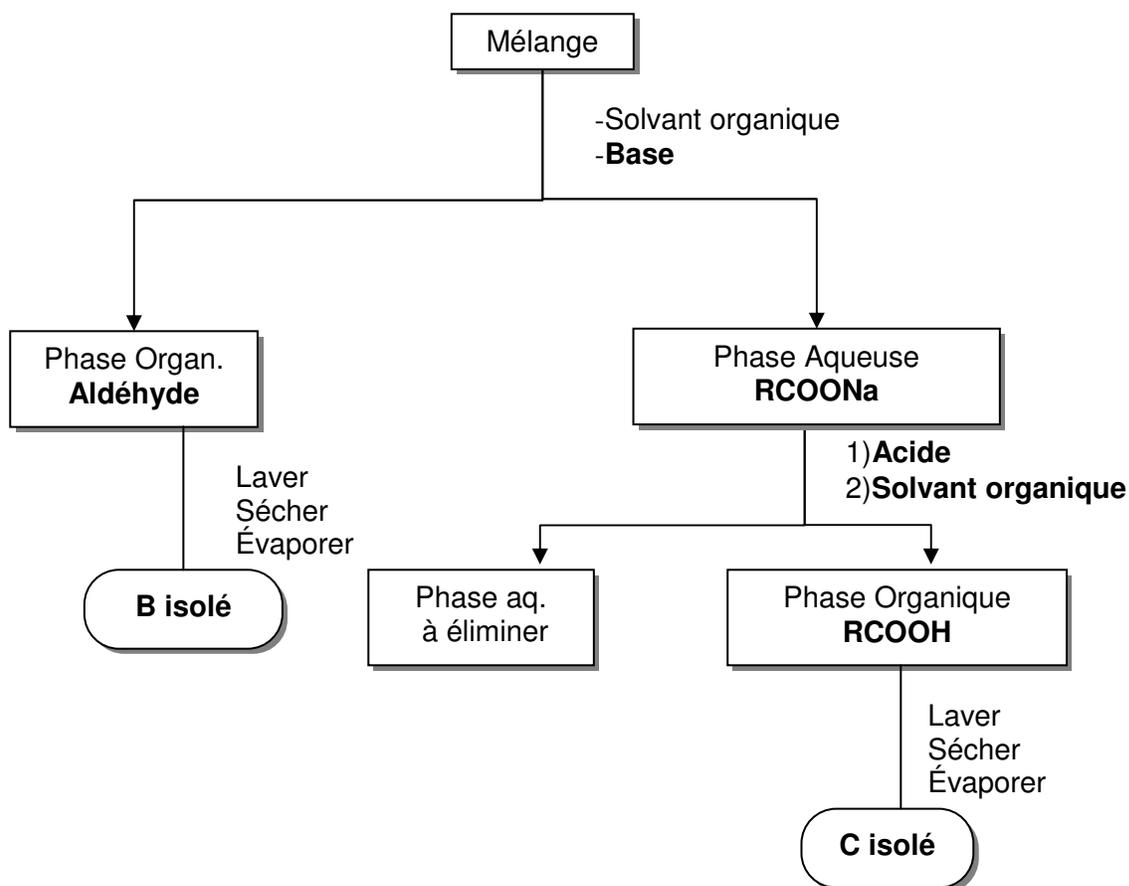
Le mélange de **B** et **C** est solubilisé dans un solvant organique (AcOEt , Et_2O ...).

La solution est lavée 2-3x avec une solution aqueuse basique : **C** se retrouve en phase aqueuse sous forme de carboxylate, **B** reste en phase organique.

La phase organique est lavée (eau), séchée (MgSO_4), filtrée et évaporée pour donner **B** isolé.

La phase aqueuse est neutralisée avec une solution aqueuse acide jusqu'à atteindre un pH de 1. L'acide carboxylique est extrait 2-3x avec du solvant organique. Ces phases organiques combinées sont lavées (eau), séchées (MgSO_4), filtrées et évaporées pour donner **C** isolé.

Réponse acceptée sous forme de schéma :



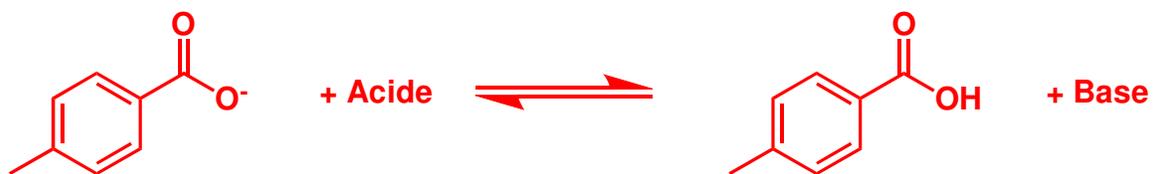
2.2 Justifiez votre séparation à l'aide des pKa des produits d'intérêt et des réactions chimiques qui ont lieu. Précisez le pH des solutions acides ou basiques que vous utiliseriez. (4 pts)

1 pt pour le pKa, 1 pt pour les 2 réactions et 1 pt par proposition de pH.

pKa (acide benzoïque) = 4.2 (entre 4 et 5 dans la table)



L'acide est totalement déprotoné si le pH de la solution basique est supérieur à 7.2 (entre 7 et 8) (par exemple NaOH 0.1M, ou solution de carbonate de sodium).



L'acide est totalement reprotoné si le pH de la solution acide est inférieur à 1.2 (entre 1 et 2) (par ex. HCl aq 1M)

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)

L'alcool sera mélangé à l'aldéhyde. (1 pt)

pKa (alcool/alcoolate) = 16 : la solution aqueuse basique n'est pas en mesure de déprotoner l'alcool, qui reste avec le neutre en phase organique. (1 pt)

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

C doit être solubilisé dans un **minimum d'AcOEt chaud** (0.5 pt).

De **l'hexane chaud** est ajouté jusqu'à **apparition d'un trouble** (sursaturation) (0.5 pt).

Quelques **gouttes d'AcOEt** sont encore ajoutées pour dissiper le trouble (0.5 pt).

La solution est **refroidie lentement** à température de la pièce jusqu'à apparition de cristaux (0.5 pt)..

La cristallisation est poursuivie dans un **bain de glace** (0.5 pt).

Les cristaux sont filtrés sur un **Büchner** (0.5 pt), **lavés avec de l'hexane froid** (0.5 pt) et **séchés** (four, pompe...) (0.5 pt).

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

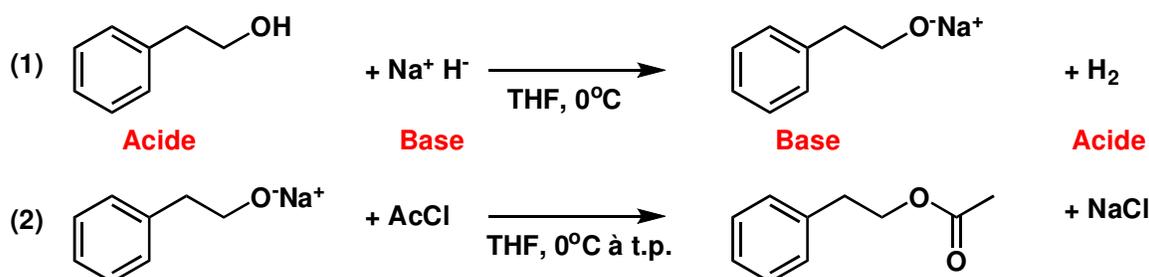
B est un **liquide** : si quantité suffisante (quelques grammes), il peut être purifié par **distillation sous vide** ou à pression atmosphérique (1 pt).

Sinon, purification par **chromatographie éclair** (1 pt)

Si **B** est contaminé par **A**, pas de séparation par distillation, mais bonne séparation par chromatographie éclair (**B** est moins polaire que **A**).

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)

Voir ci-dessus, 0.5 pt par identification correcte

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

$$\text{pKa}_1 (\text{ROH}/\text{RO}^-) = 16$$

$$\text{pKa}_2 (\text{H}_2/\text{H}^-) = 35$$

$$K_e = [\text{RO}^-] \times [\text{H}_2] / [\text{ROH}] \times [\text{H}^-] = K_{a1} / K_{a2} = 10^{-16} / 10^{-35} = 10^{19}$$

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

Parce que H₂ est un gaz (2 pt)

1 pt si la réponse est : parce que la constante d'équilibre est si élevée

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)

Mini work-up acide ou neutre pour reprotoner l'alcoolate (pH < pKa -3, soit 13) afin de le voir migrer sur la CCM : prendre un aliquot de la réaction, ajouter une phase aqueuse (acide ou H₂O seul), puis un solvant organique et spotter le surnageant. (2 pts)

Vu que la **silice est acide**, on pourrait directement spotter le mélange réactionnel sur la CCM, l'alcoolate se ferait reprotoner par la silice. (1 pt)

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)

La colonne polaire retient plus les produits polaires, l'ester sortirait donc en premier.

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)

T éb (P atm) = 220 °C

T éb (20 mmHg) = 110 °C

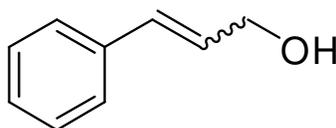
3.7 La réaction n'était pas complète, mais vous l'avez arrêtée et isolé le mélange de produits. Les points d'ébullition de l'alcool de départ et de l'ester formé sont trop proches pour les séparer par distillation. Vous envisagez de purifier l'ester par chromatographie éclair. Comment allez-vous choisir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

Trouver un éluant qui donne un Rf d'environ 0.3 pour le produit le moins polaire (l'ester) (1 pt).

L'ester sortira en premier (1 pt).

QUESTION 4 (16 points)

Vous trouverez en annexe les spectres RMN ^1H (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 cm^{-1} . (4 pts) (0.5 pt par bonne attribution, pas besoin de préciser le type de vibration)

3340 : élongation O-H

3069 : élongation $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$

2890 : élongation $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$

1666 : élongation $\text{C}=\text{C}$ (trans, pas nécessaire de préciser)

1494 : élongation $\text{C}=\text{C}$ du phényle

1449 : élongation C=C du phényle

1011 : élongation C-OH

692 : déformation CH hors du plan (isomère trans)

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

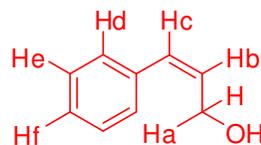
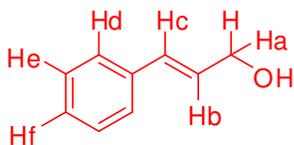
Ajouter du D_2O dans le tube RMN et voir si l'intégration du pic diminue ou si le pic disparaît (1 pt et 1 pt pour la réaction)



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)

0.5 pt par proton correct

À ce stade, les étudiants n'ont peut-être pas déterminé si l'alcène est *cis* ou *trans*. Les 2 réponses seront acceptables pour les protons *b* et *c* de l'alcène.



$$\delta_{\text{Ha}} = 1.20 + 2.30 + 0.75 = 4.25$$

$$\text{trans } \delta_{\text{Hb}} = 5.25 + 0.64 + 0.36 = 6.25$$

$$\text{cis } \delta_{\text{Hb}} = 5.25 + 0.64 - 0.07 = 5.82$$

$$\text{trans } \delta_{\text{Hc}} = 5.25 + 1.38 - 0.01 = 6.62$$

$$\text{cis } \delta_{\text{Hc}} = 5.25 + 1.38 - 0.02 = 6.61$$

$$\delta_{\text{Hd}} = 7.26 + 0.06 = 7.32$$

$$\delta_{\text{He}} = 7.26 - 0.03 = 7.23$$

$$\delta_{\text{Hf}} = 7.26 - 0.10 = 7.16$$

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)

Enlever 0.5 pt par erreur ou omission (OH par exemple)

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

Enlever 0.5 pt par erreur ou omission (CDCl_3 ou 400 MHz par exemple); pas besoin d'attribuer les pics.

δ (CDCl_3 , 400 MHz) = 7.40-7.23 (m, 5H), 6.62 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.37 (dt, 1H, $J = 16.0, 5.6$ Hz), 4.33 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz), 1.69 (s, 1H).

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

trans (1 pt)

Une seule de ces réponses est acceptable pour l'autre point :

RMN : Constante de couplage de 16 Hz

Déplacements chimiques obtenus fittent avec ceux calculés pour la double *trans*

IR : pic à 1666 cm^{-1} : élongation C=C (*trans*)

pic à 692 cm^{-1} : déformation CH hors du plan (isomère *trans*)

QUESTION 5 (10 points)

Vrai ou faux (aucune justification nécessaire):

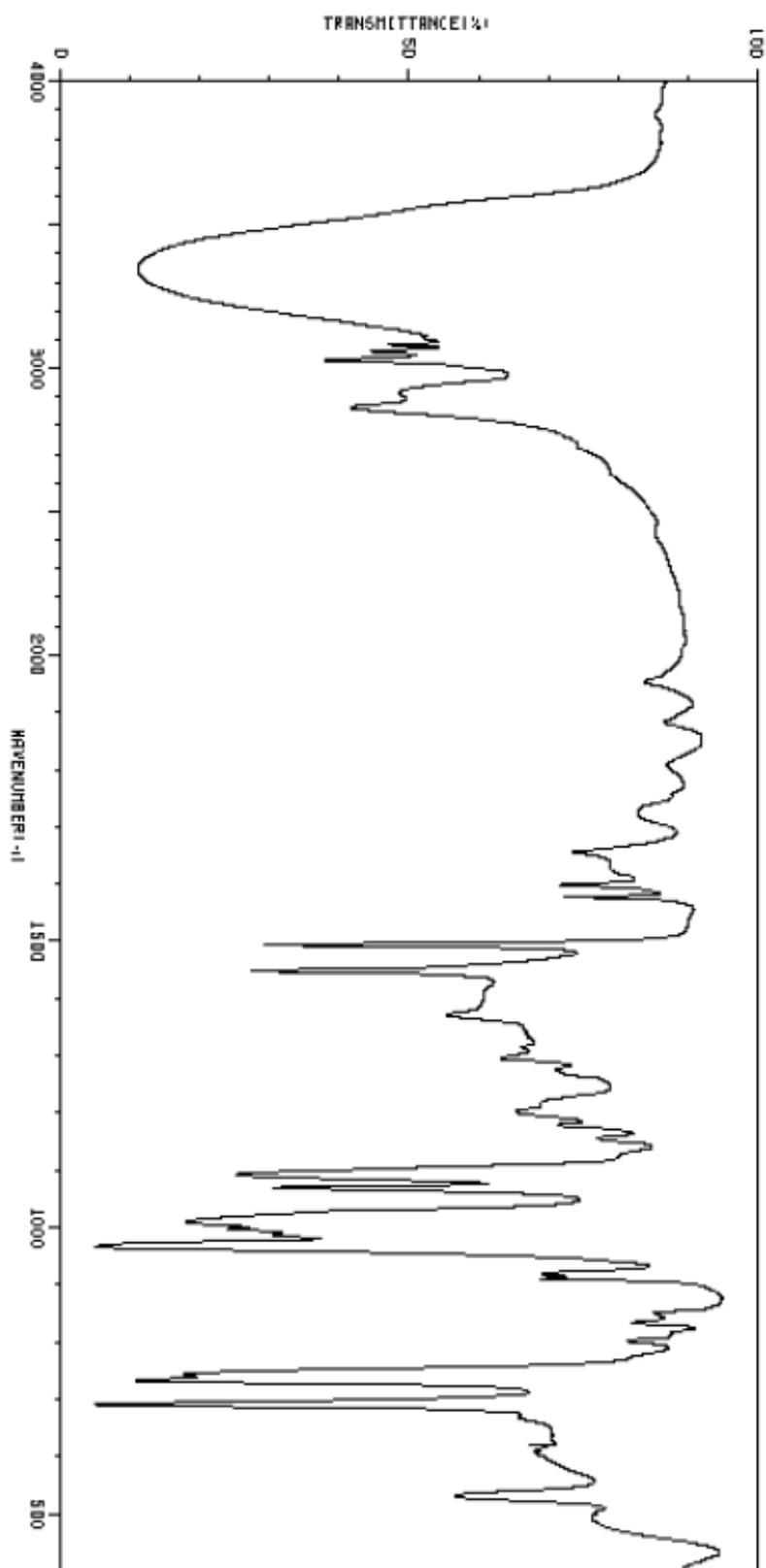
- 5.1 Le tétrahydrofurane est miscible à l'eau. **Vrai**
- 5.2 Le pH d'une solution 1M de NaOH est égale à 13. **Faux (14)**
- 5.3 Le point de fusion d'un produit impur est inférieur à celui du même produit pur. **Vrai**
- 5.4 Le dichlorométhane est moins dense que l'eau. **Faux**
- 5.5 La molécule $C_4H_6O_2$ possède trois insaturations. **Faux**
- 5.6 Une mante chauffante est un appareil électrique qui se branche directement dans une prise de courant. **Faux**
- 5.7 La soude est un produit corrosif qui peut attaquer la peau et les yeux. **Vrai**
- 5.8 Le débit de l'éluant peut influencer une séparation lors de la chromatographie éclair. **V**
- 5.9 R étant constant, l'alcool $R-CH_2OH$ est moins polaire que l'ester $R-CO_2Et$. **Faux**
- 5.10 En CLHP phase inverse, l'alcool sort avant l'ester. **Vrai**

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 ^1H :

Nom :

Matricule :

