

---

**EXAMEN de MI-SESSION**

---

NOM **CORRIGÉ** \_\_\_\_\_ PRÉNOM \_\_\_\_\_ NUMÉRO D'ÉTUDIANT \_\_\_\_\_

SIGLE du COURS: CHM 2520 NOM du PROFESSEUR: J. Keillor

TITRE du COURS: Chimie organique II SALLE: FSS 2005

DATE de L'EXAMEN: 22 octobre 2013 DURÉE: 80 minutes

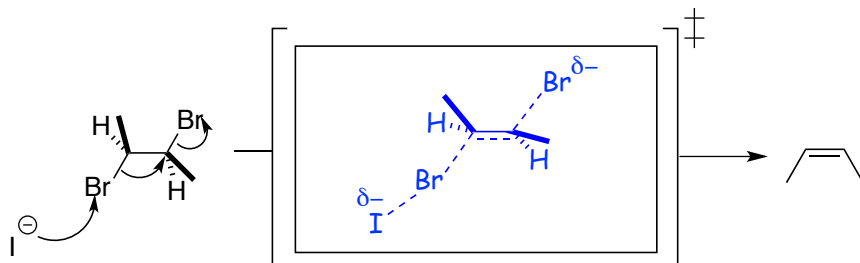
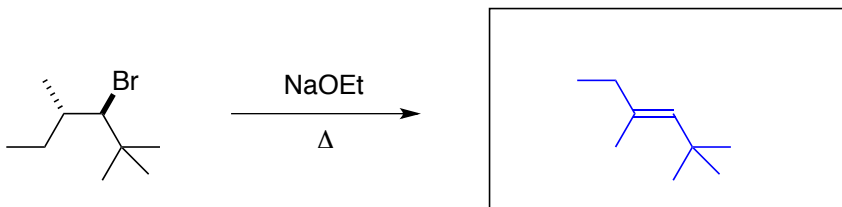
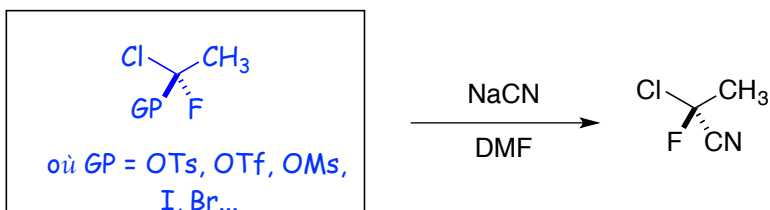
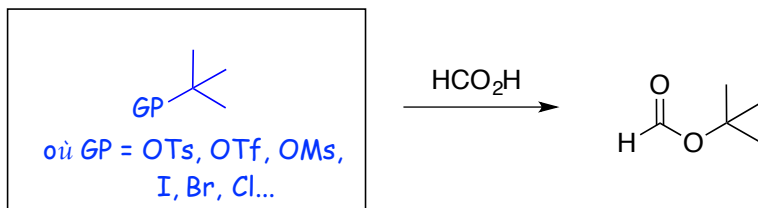
---

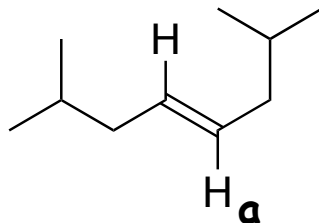
- **AUCUNE DOCUMENTATION N'EST PERMISE.**
- **LES MODÈLES MOLÉCULAIRES SONT PERMIS.**
- **Répondez directement sur le questionnaire.**
- **Écrivez vos NOM, PRÉNOM et NUMÉRO D'ÉTUDIANT sur la première page.**
- **LE PRÊT OU L'EMPRUNT DE MACHINES ÉLECTRONIQUES DURANT L'EXAMEN EST STRICTEMENT DÉFENDU.**
- **L'USAGE DE CALCULATRICE PROGRAMMABLE EST INTERDIT.**

Question	Sujet	Note
1	Réactions de synthèse	/ 12
2	Divers	/ 9
3	Mécanisme	/ 10
4	Mécanisme	/ 20
5	Mécanisme	/ 9
6	Structure	/ 20
7	Structure	/ 20
	<b>TOTAL:</b>	<b>/100</b>

**QUESTION 1** (12 points)

Complétez chacune des réactions suivantes (i.e. remplissez les boîtes).



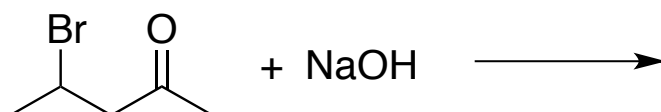
**QUESTION 2** (9 points)

- (i) Le composé montré ci-dessus présente combien de signaux dans son spectre RMN-<sup>1</sup>H? Encerchez la bonne réponse :

- a)  4  
 b)  6  
 c)  8  
 d)  10

- (ii) Considérons le signal **a** du composé montré ci-dessus. Quel motif de fragmentation présente-t-il ? Encerchez la bonne réponse :

- a)  doublet  
 b)  quadruplet  
 c)  triplet  
 d)  doublet de triplets



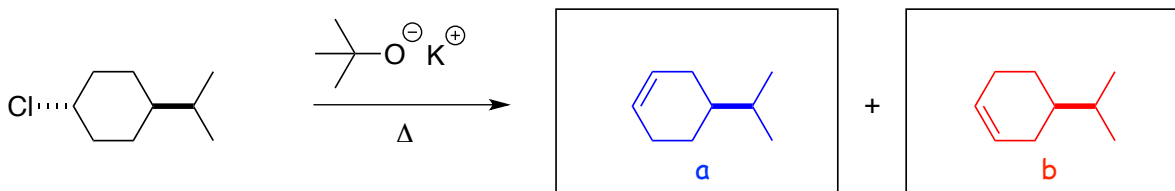
- (iii) Supposons que l'on fasse réagir le 4-bromopentan-2-one avec du NaOH (voir ci-dessous). La vitesse réactionnelle observée est égale à  $3 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$  quand la concentration du 4-bromopentan-2-one est de 0,1 M et  $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ M}$ . Selon ce que vous savez du mécanisme de la réaction attendue, quelle est la vitesse réactionnelle lorsque la concentration du 4-bromopentan-2-one est de 0,2 M et  $[\text{NaOH}] = 0,3 \text{ M}$ ? Encerchez la bonne réponse :

- a)   $v = 6 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$   
 b)   $v = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$   
 c)   $k = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$   
 d)   $v = 9 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

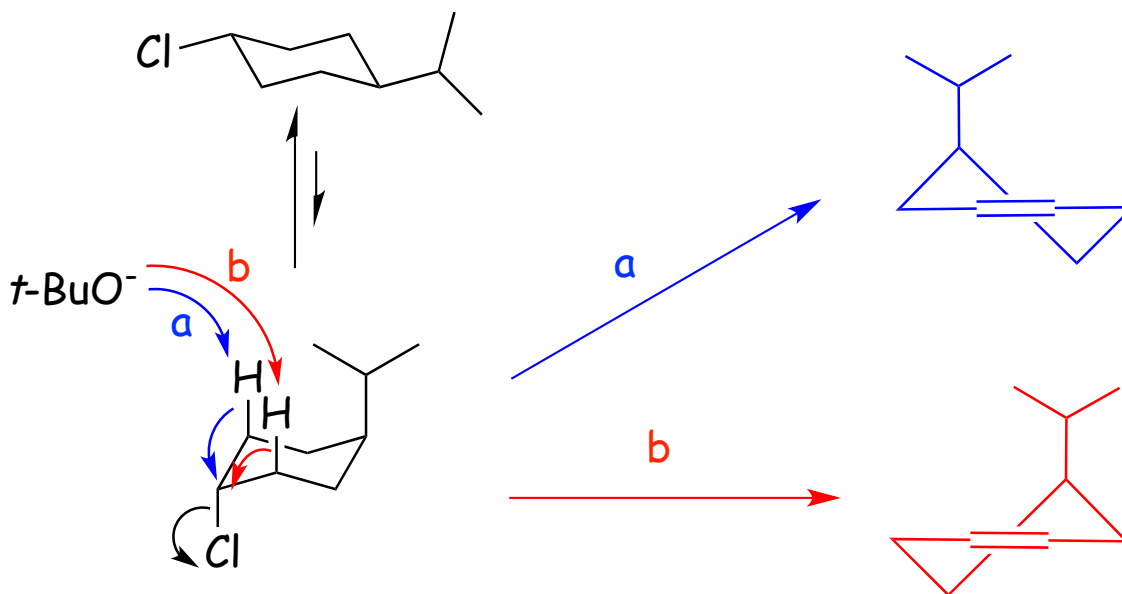
**QUESTION 3** (10 points)

La réaction du 1-chloro-4-isopropylcyclohexane avec le *tert*-butoxyde de potassium (ci-dessous) mène à la formation de deux produits.

- a) Complétez la réaction en dessinant la structure de chacun des produits finaux dans les boîtes ci-dessous.



- b) Proposez un mécanisme pour la formation de chacun des produits, en prenant soin d'y inclure l'équilibre conformationnel du produit de départ.

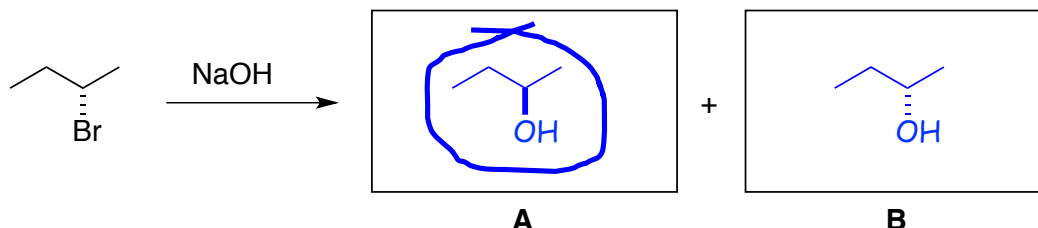


- c) Est-ce que la solution des produits finaux sera optiquement active? Expliquez votre réponse.

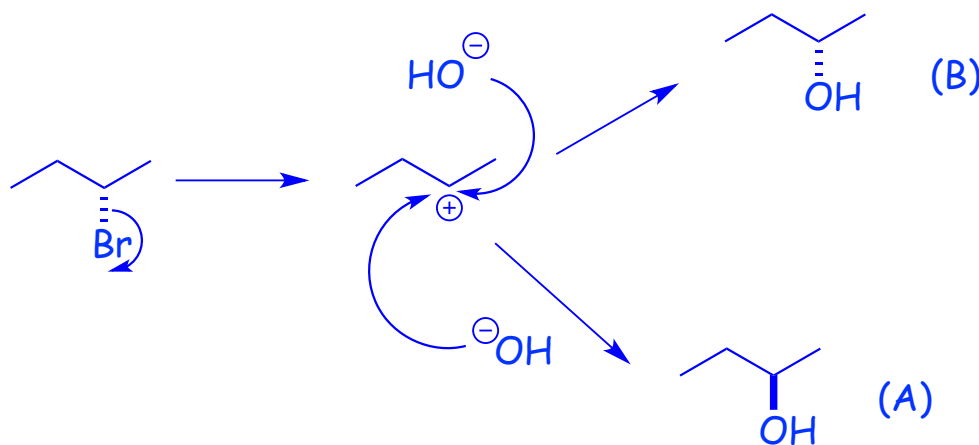
Non. Les deux produits sont des énantiomères, mais ils sont formés en proportion égale (chacun des protons étant également facile à arracher). Alors la solution des produits finaux est un mélange racémique qui est optiquement inactif.

**QUESTION 4** (20 points)

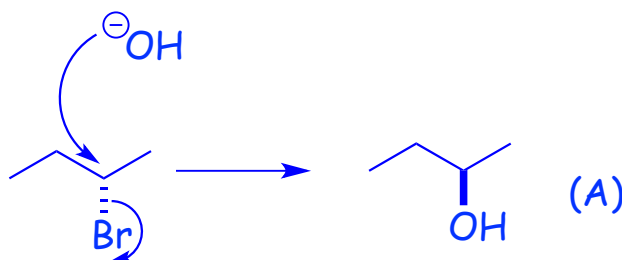
La réaction du le bromure de (*S*)-*sec*-butyle avec l'hydroxyde de sodium (ci-dessous), mène à la formation de deux produits de substitution, **A** et **B**, dont la proportion relative dépend de la concentration réactionnelle de NaOH. À 100 mM de NaOH, l'excès énantiomérique (ee) de la solution des produits finaux est de 66%, tandis qu'à 1 mM de NaOH, l'ee chute à 2%.



- Complétez la réaction en dessinant la structure de chacun des deux produits **A** et **B**.
- Des deux produits que vous avez dessinés, encerclez celui qui est le produit majeur.
- Proposez un mécanisme qui explique la formation du produit mineur.  
Le produit mineur (B) est seulement formé selon une réaction  $S_N1$  :

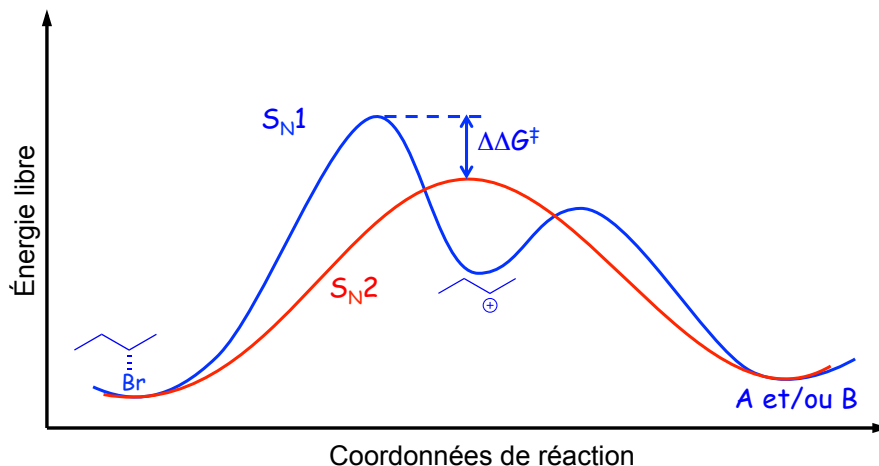


- Proposez un mécanisme pour la réaction qui mène à la formation du produit majeur.  
Le produit majeur (A) est formé également selon une réaction  $S_N2$  :

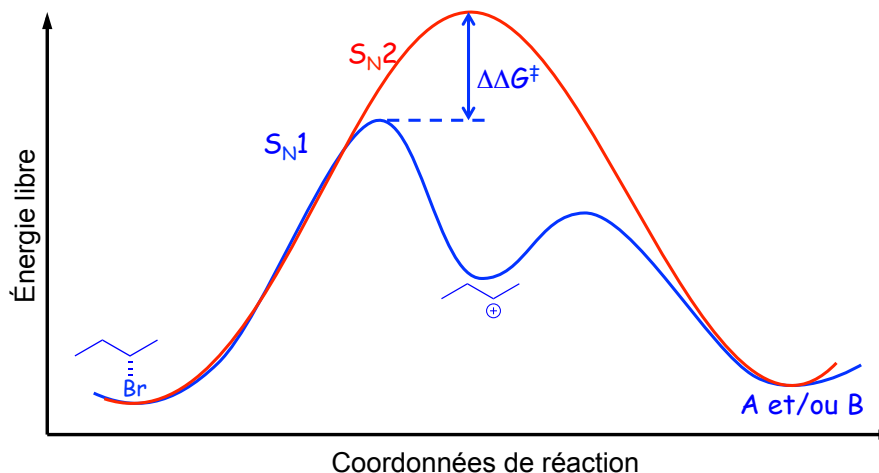


**QUESTION 4** (suite)

- e) Dessinez, sur le graphique ci-dessous, un diagramme d'énergie pour chacun des deux mécanismes que vous avez proposés dans les parties c) et d) lorsque la réaction est effectuée avec 100 mM de NaOH (ee de 66%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les deux graphiques.



- f) Dessinez, sur le graphique ci-dessous, un diagramme d'énergie pour chacun des deux mécanismes que vous avez proposés dans les parties c) et d) lorsque la réaction est effectuée avec 1 mM de NaOH (ee de 2%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les deux graphiques.

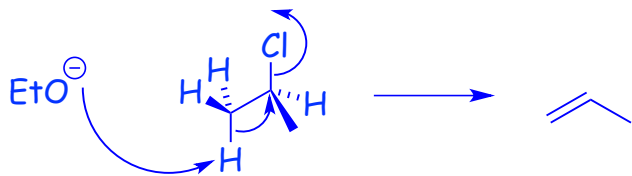
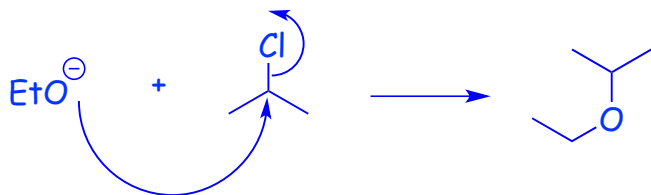
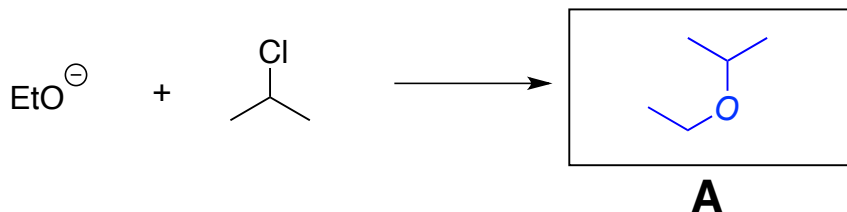
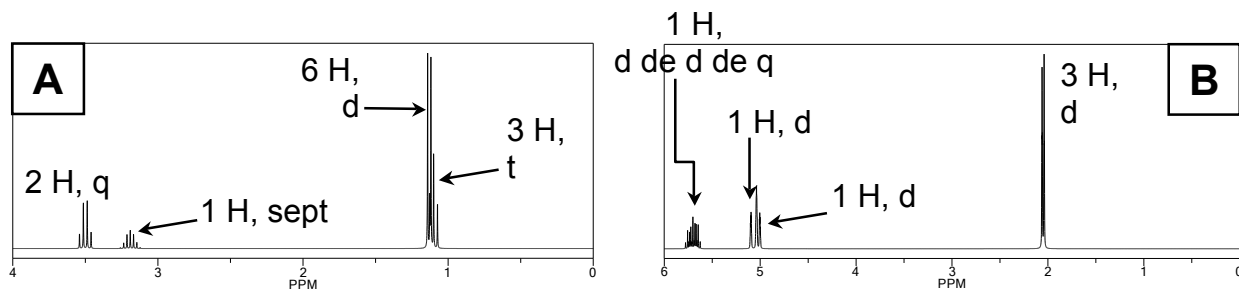


- g) Expliquez brièvement pourquoi le produit majeur est formé encore plus majoritairement à 100 mM de NaOH, en faisant référence aux graphiques complétés ci-dessus. L'excès énantiomérique est proportionnel à la proportion de la réaction  $S_N2$ , dont la vitesse dépend de la concentration du nucléophile. À 100 mM de NaOH, la réaction  $S_N2$  (66%) est deux fois plus rapide que la réaction  $S_N1$  (34%); sa barrière d'activation est plus basse. À 1 mM de NaOH, la réaction  $S_N2$  (2%) est 49 fois plus lente que la réaction  $S_N1$  (98%); sa barrière d'activation est plus haute.

**QUESTION 5** (9 points)

La réaction du 2-chloropropane avec le NaOEt donne un mélange de deux produits, **A** et **B**, dont les spectres de RMN-<sup>1</sup>H sont montrés ci-dessous.

Complétez chacune des deux réactions en précisant la structure du produit et donnez le mécanisme pour sa formation. Notez bien qu'il *n'est pas* nécessaire de donner une analyse des spectres; ils sont présentés tout simplement pour vous aider à identifier les réactions.

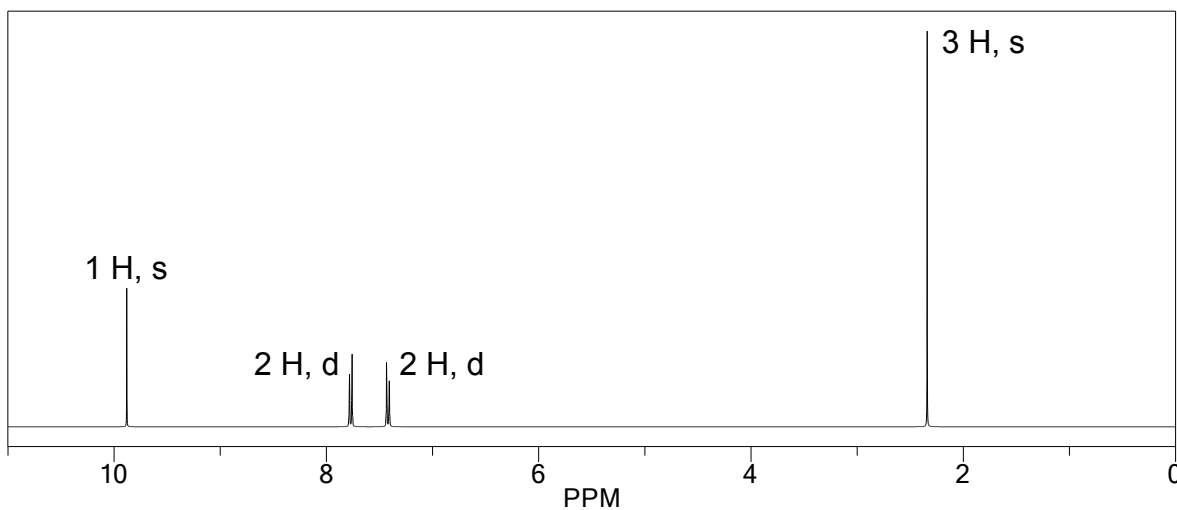
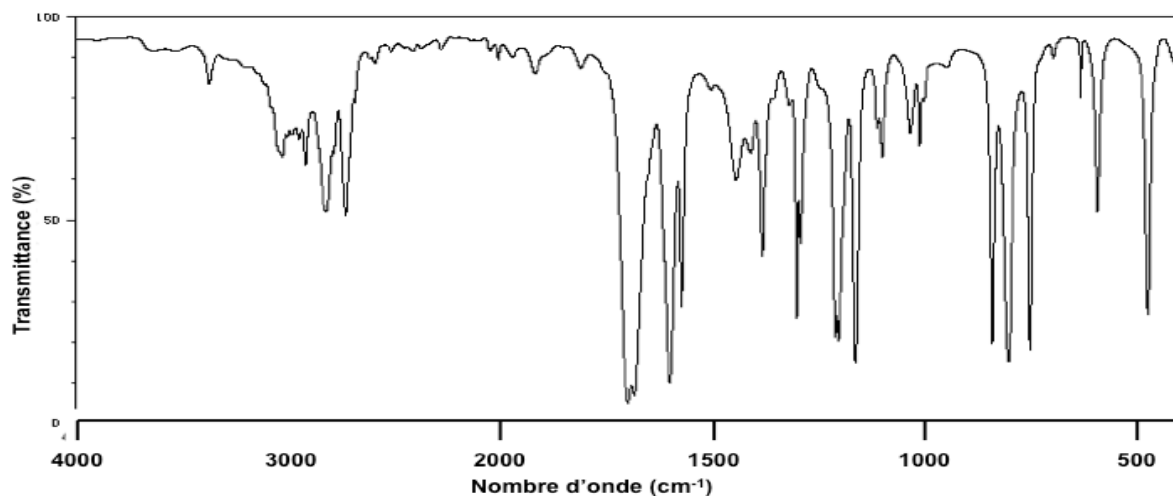


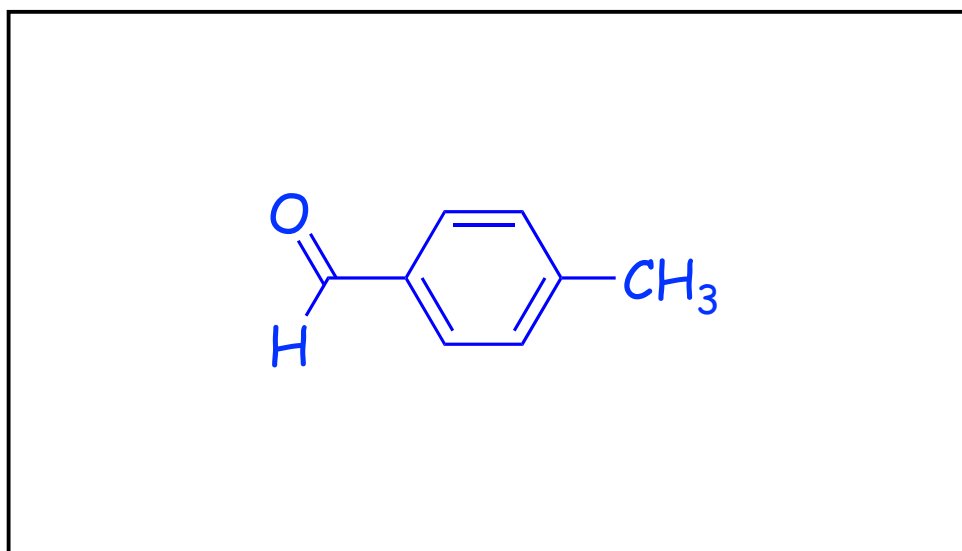
**QUESTION 6** (20 points)

Le spectre IR et le spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ , sont montrés ci-dessous.

Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**. Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR
- l'analyse du patron de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux, en indiquant brièvement votre raisonnement



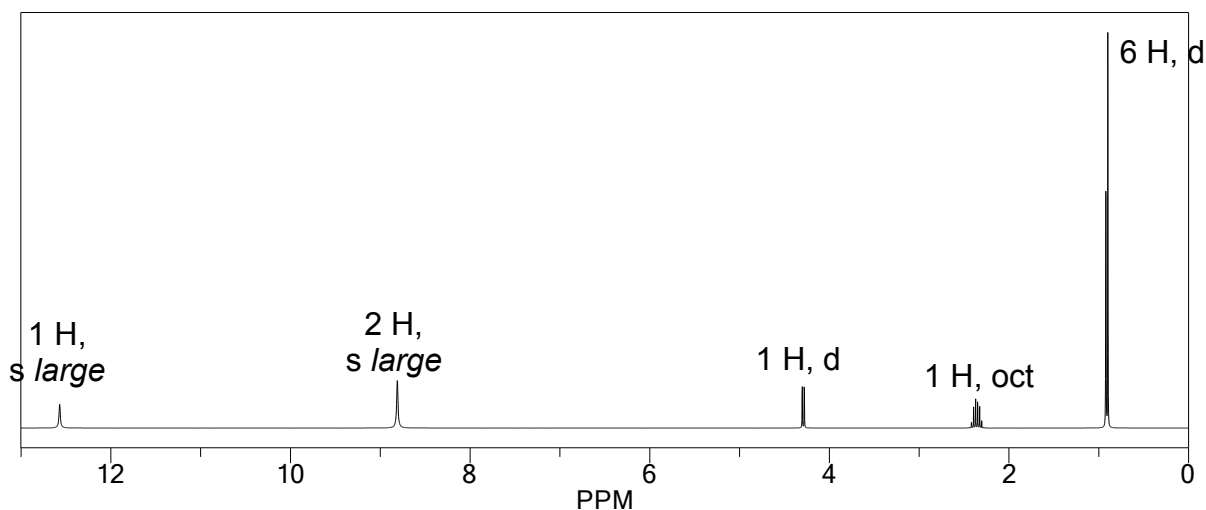
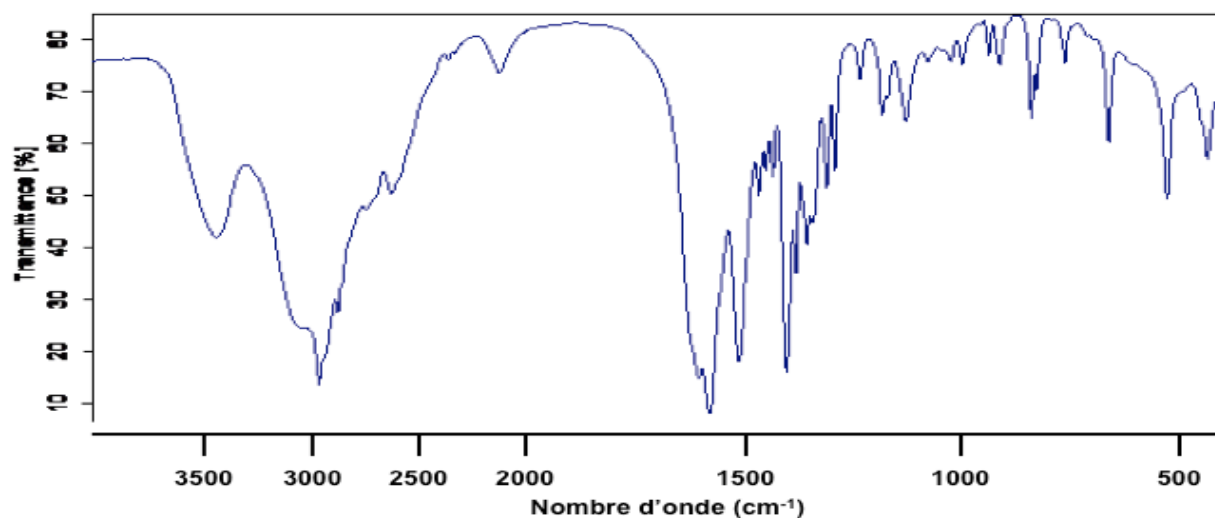
**QUESTION 6** (suite)**Réponse finale :**

**QUESTION 7** (20 points)

Le spectre IR et le spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , sont montrés ci-dessous.

Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**. Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR
- l'analyse du patron de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux, en indiquant brièvement votre raisonnement.



**QUESTION 7** (suite)

**Réponse finale :**

