

---

**EXAMEN de MI-SESSION**


---

NOM Corrigé PRÉNOM \_\_\_\_\_ NUMÉRO D'ÉTUDIANT \_\_\_\_\_

SIGLE du COURS: CHM 2520 3X NOM du PROFESSEUR: I. Dion

TITRE du COURS: Chimie organique II SALLE: SMD 425

DATE de L'EXAMEN: 27 juin 2013 HEURE: 10h00 à 11h30

---

- **AUCUNE DOCUMENTATION N'EST PERMISE.**
- **LES MODÈLES MOLÉCULAIRES SONT PERMIS.**
- **Répondez directement sur le questionnaire. Indiquez CLAIEMENT si une réponse est au VERSO d'une page.**
- **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	
1	Substitution et Élimination	/ 10
2	Synthèse	/ 10
3	Mécanistique	/ 8
4	Mécanisme	/ 12
5	Spectroscopie	/ 20
6	Élucidation de structure	/ 20
	<b>TOTAL:</b>	<b>/ 80</b>

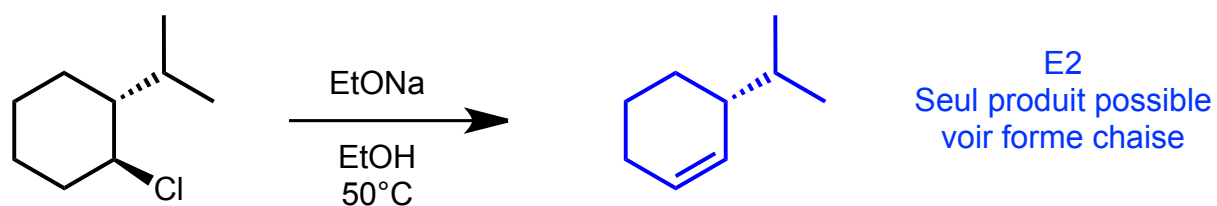
### 1) Substitution et Élimination (10 points)

Indiquez le produit majoritaire des réactions suivantes. Spécifiez s'il s'agit d'une réaction  $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1, E2 ou E1cb. (1 pt produit, 1 pt type de réaction) (-1 par problème de chiralité)

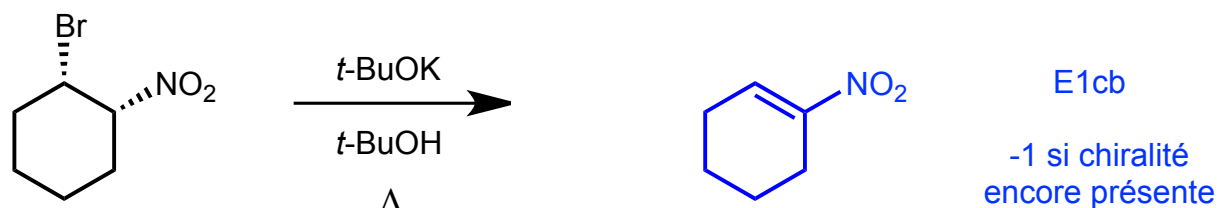
a)



b)



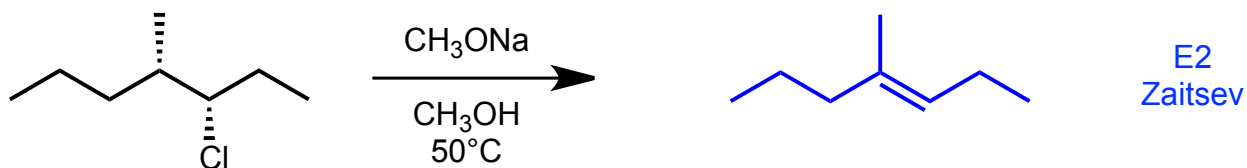
c)



d)

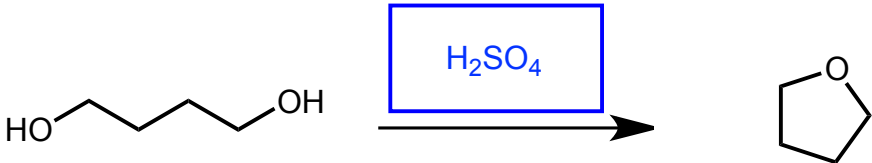
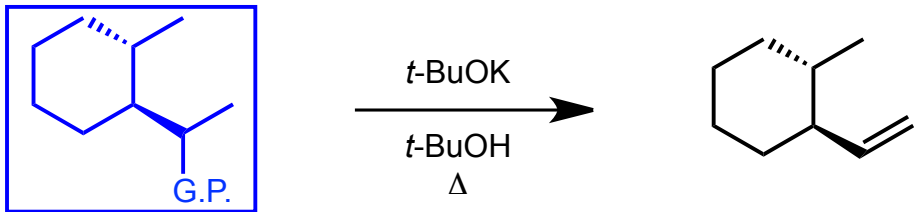
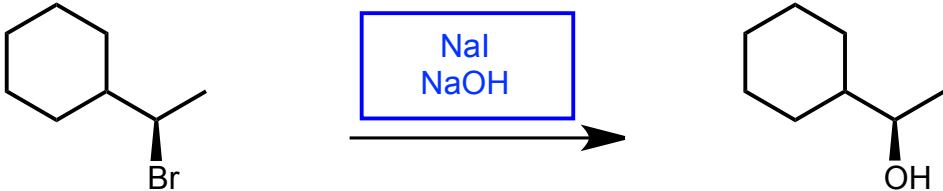
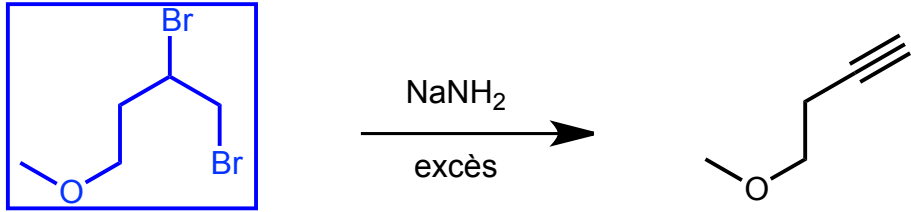
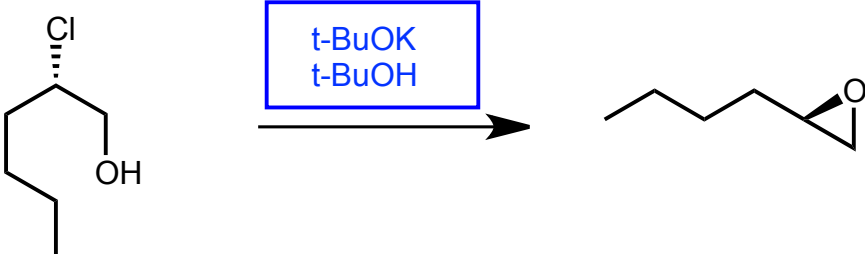


e)



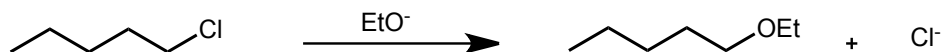
**2) Synthèse (10 points)**

Complétez chacune des réactions suivantes (i.e. remplissez les cases vides). (2 pts par réponse)

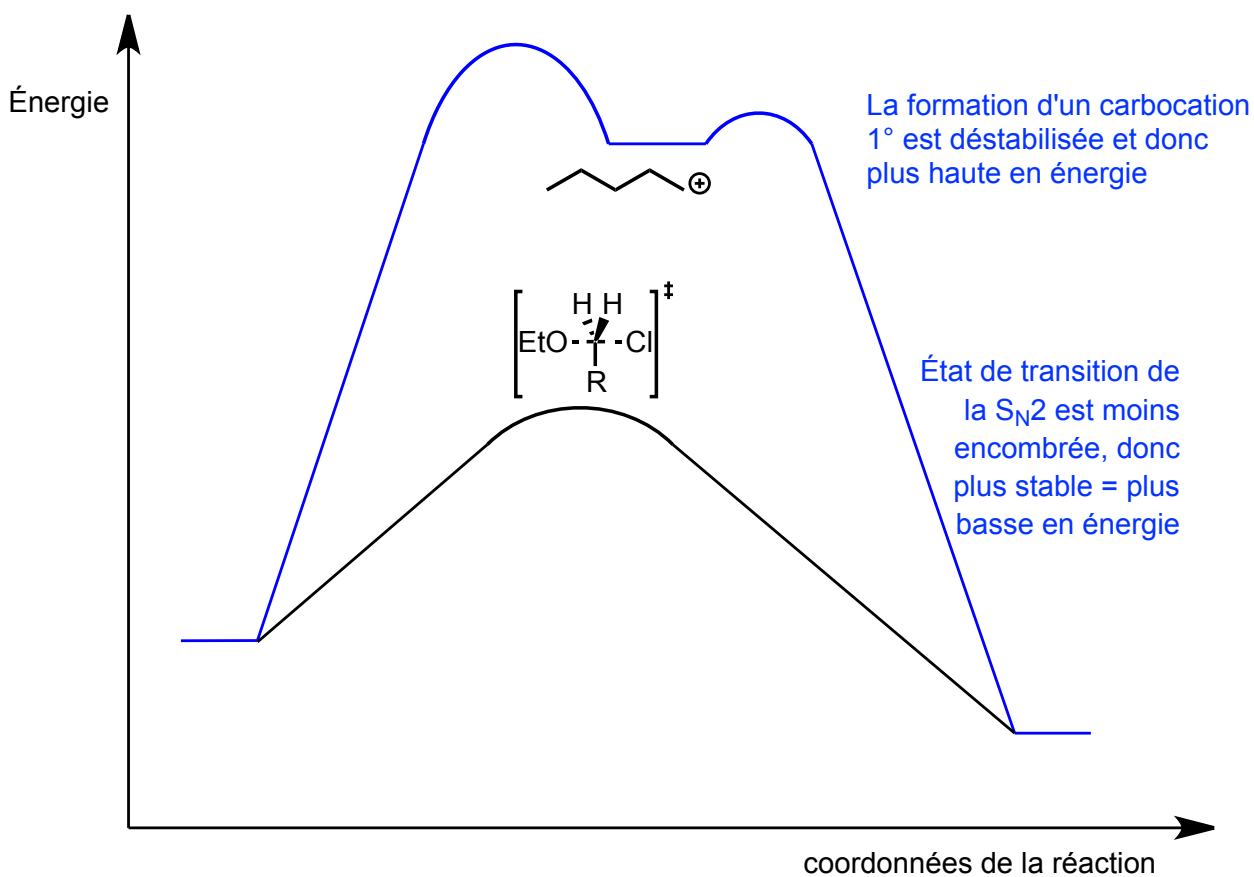
- a)  -1 si chaleur indiquée
- b)  Tout G.P. sauf OH ou NH<sub>2</sub> est accepté
- c)  Accepté en 2 étapes
- d) 
- e)  autres bases acceptées sauf base forte non-encombrée (EtONa, ...) car risque de substitution trop élevé

### 3) Mécanistique (8 points)

La réaction suivante se produit via un mécanisme  $S_N2$ :



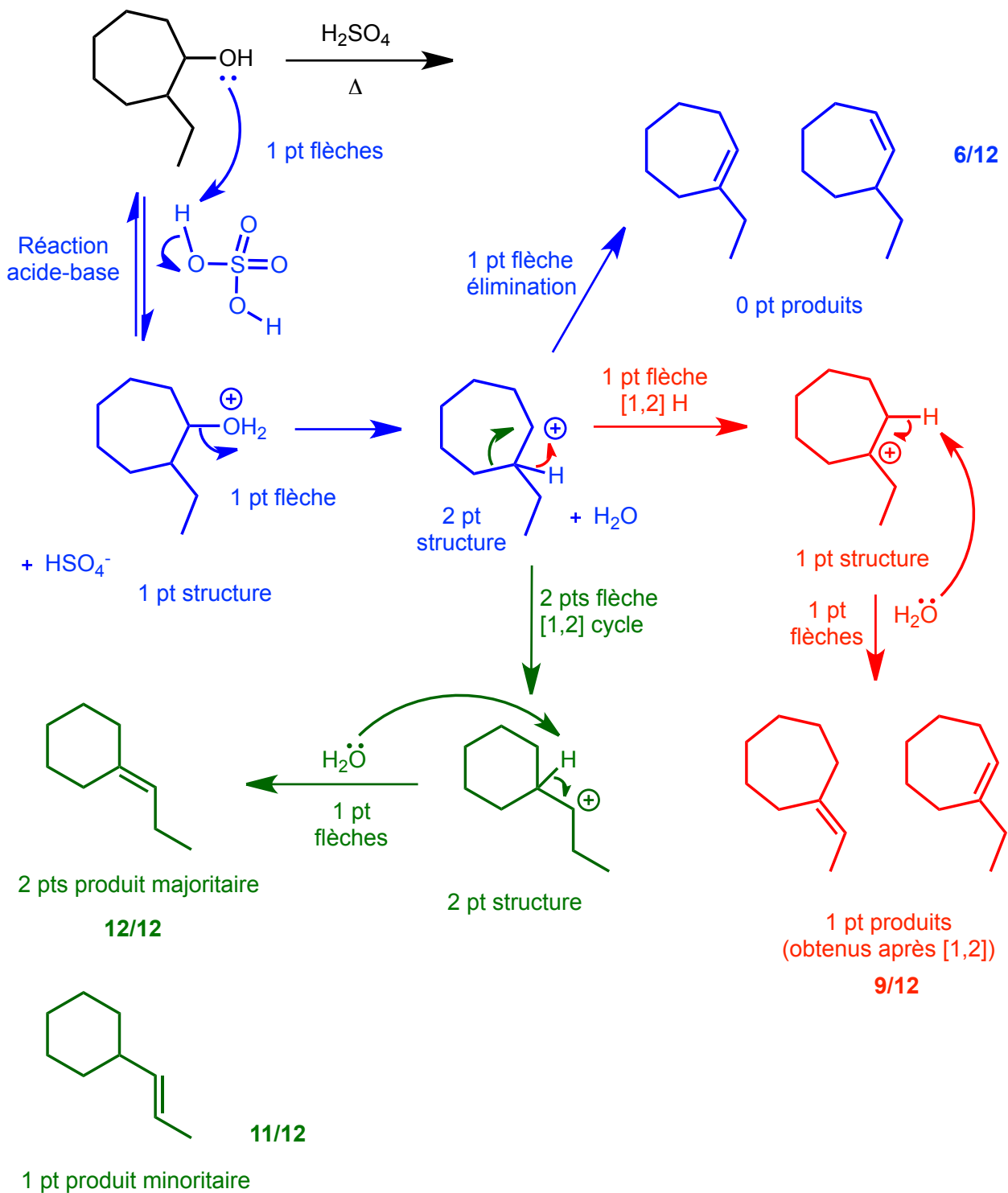
Expliquez, à l'aide d'un diagramme d'énergie, pourquoi la réaction ne se produirait pas via un mécanisme  $S_N1$ . Assurez-vous de représenter les intermédiaires et états de transitions nécessaires à l'explication.



- 2 pts pour les deux courbes (une courbe de type  $S_N1$  et une de type  $S_N2$ )
- 1 pt produits finaux plus bas en énergie que produits de départ
- 2 pts pour la hauteur relative des courbes ( $S_N1$  + haute que  $S_N2$ )
- 2 pts pour les intermédiaires ( $C^+$  et E.T.)
- 1 pt pour justifier pourquoi la courbe  $S_N1$  est plus haute (stabilité du carbocation)

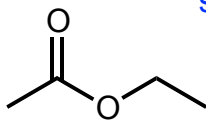
**4) Mécanisme (12 points)**

Donnez le produit majoritaire et le mécanisme de la formation de ce produit pour la réaction suivante:



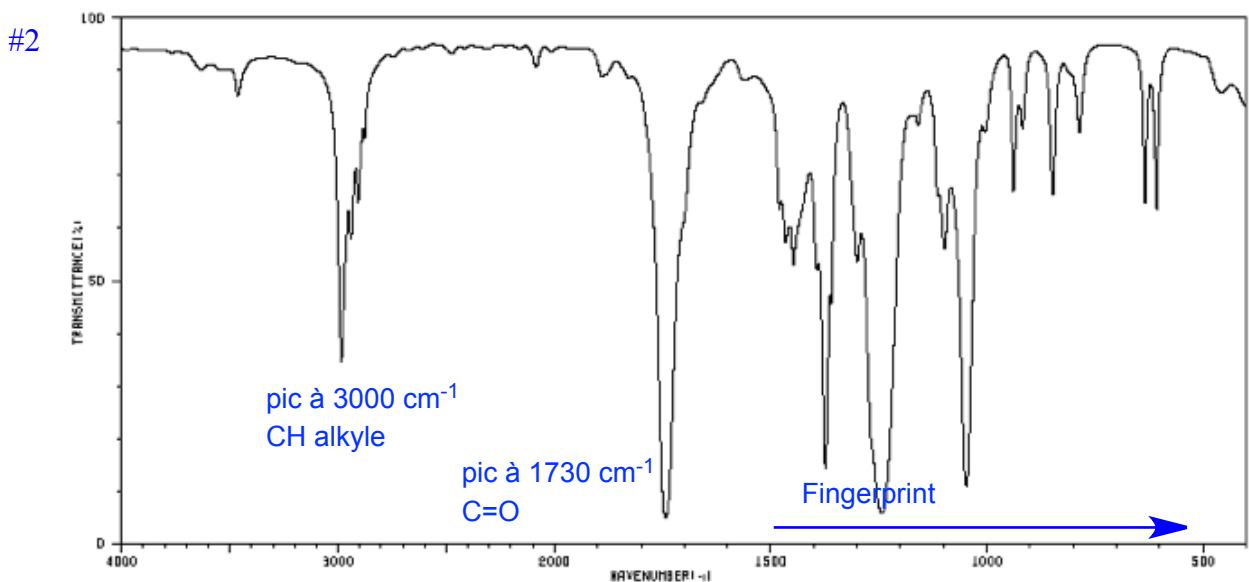
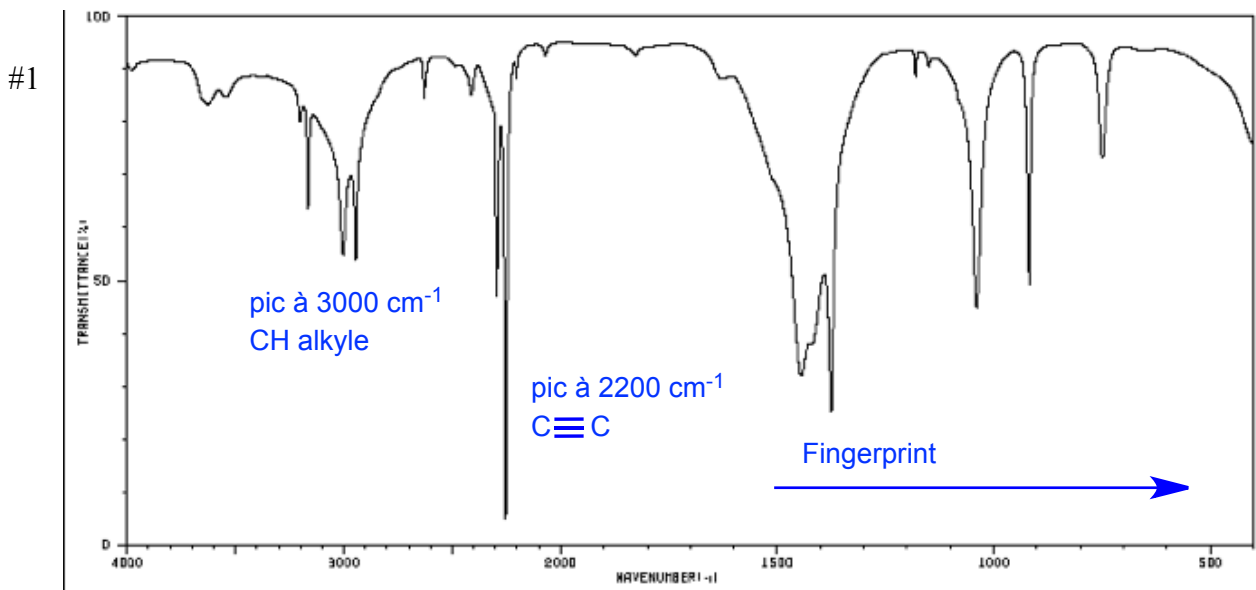
### 5) Spectroscopie (20 points)

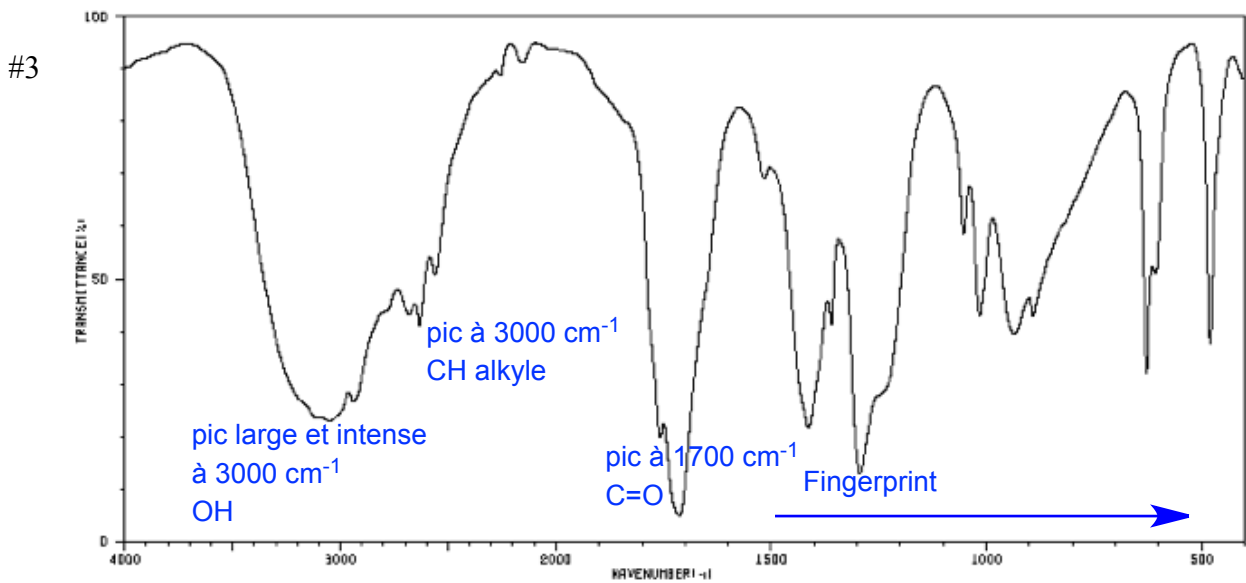
a) Identifiez les groupements fonctionnels importants **dans chacun des** trois spectres infrarouges suivants. Par la suite, associez la molécule ci-dessous à son spectre. (8 points) (2 pts par spectre pour assignation, 2pts pour associer molécule à spectre #2)



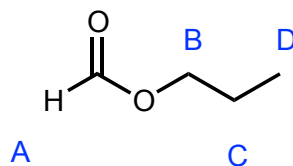
signaux attendus: - carbonyl à  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$   
- CH à  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$

spectre : #2 (2 pts)





b) Dessinez le spectre RMN  $^1\text{H}$  attendu pour la molécule suivante: (12 points)



4 signaux:

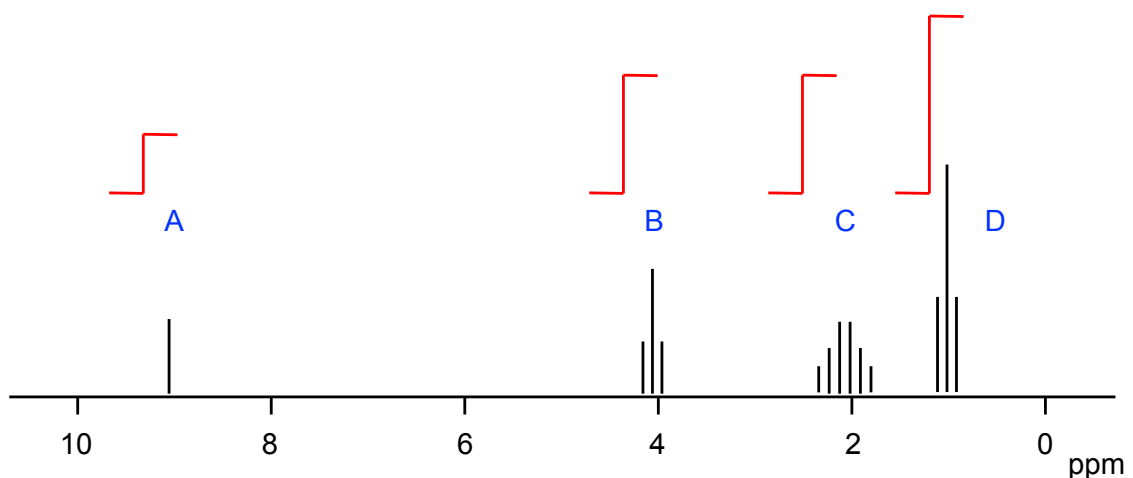
- 4 pts pour déplacement
- 4 pts pour multiplicité
- 4 pts pour intégration

A -> Intégration: 1H  
 $\delta$ : aldéhyde:  $\sim 9$  ppm  
 multiplicité:  $n+1=1$  singulet

C -> Intégration: 2H  
 $\delta$ : près O:  $\sim 2$  ppm  
 multiplicité:  $n+1=6$  sextuplet

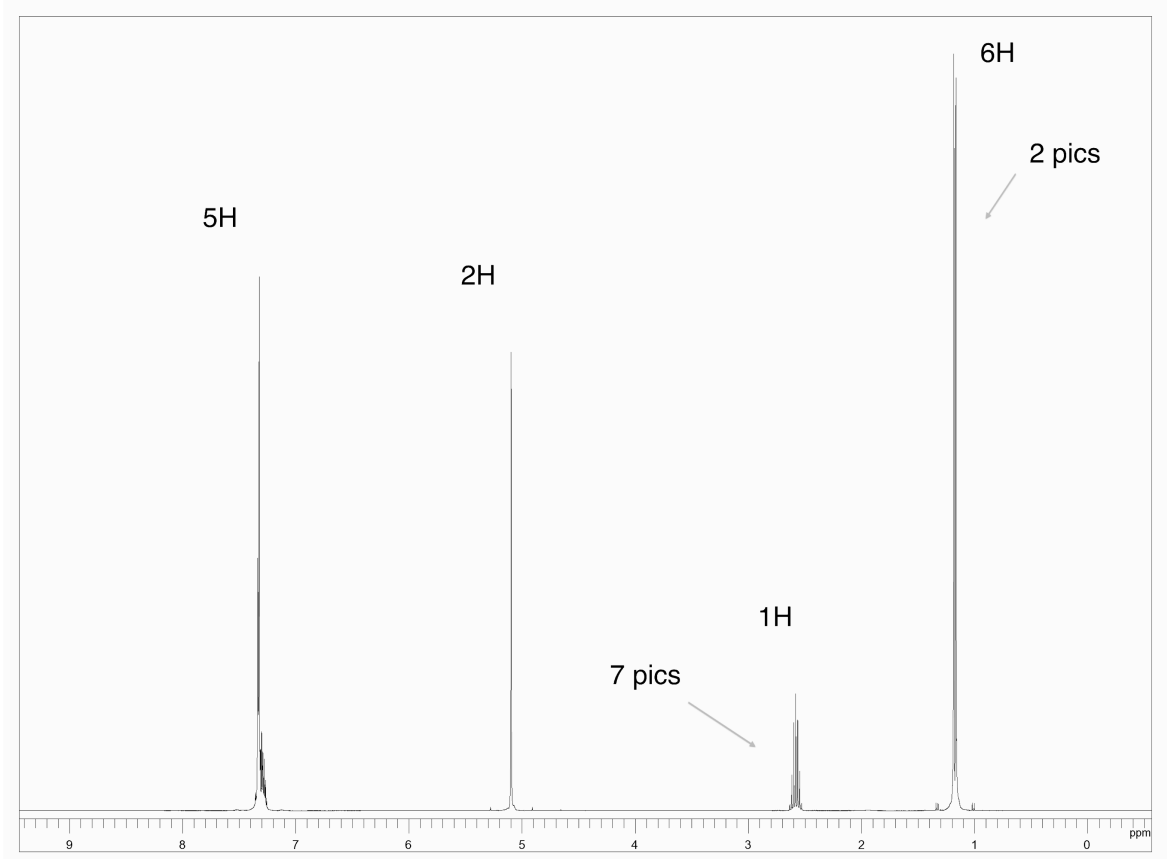
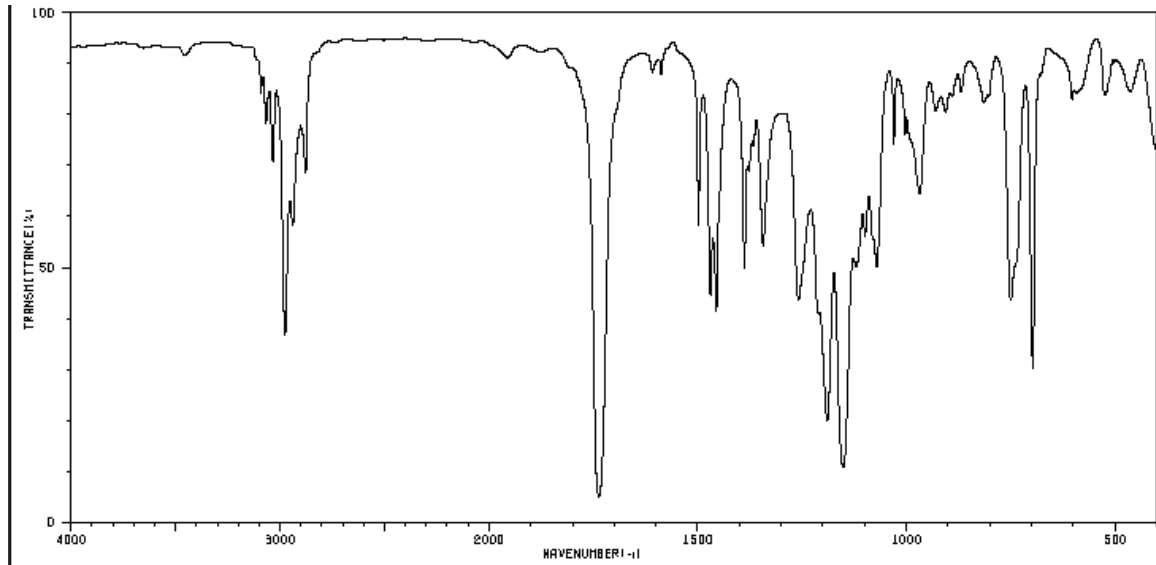
B -> Intégration: 2H  
 $\delta$ : à côté O:  $\sim 4$  ppm  
 multiplicité:  $n+1=3$  triplet

D -> Intégration: 3H  
 $\delta$ :  $\sim 1$  ppm  
 multiplicité:  $n+1=3$  triplet



**6) Éluclation de structure (20 points)**

Élucidez la structure de l'inconnu grâce à sa formule ( $C_{11}H_{14}O_2$ ), au spectre RMN  $^1H$  et IR. Expliquez clairement et brièvement chaque étape de votre raisonnement. (Les valeurs de référence dont vous avez besoin se trouvent en annexe).



### 6) Élucidation de structure (suite)

1) D.I.:

$$D.I. = (2 \cdot 11 + 2 - 14) / 2 = (24 - 14) / 2 = 10 / 2 = 5 \text{ insaturations} \quad (1 \text{ pt})$$

5 insaturations = 5 doubles, 4 doubles + 1 cycle, .... possibilité aromatique présent  
(1pt)

2) IR:

pic étroit à  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  = CH alkyle (1pt)

pic étroit et intense à  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  = C=O carbonyle (1pt)

Aucun OH, aucun NH, aucune triple liaison

(1pt)

(1pt)

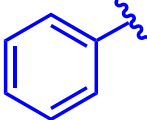
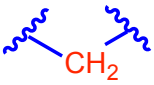
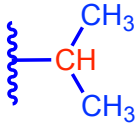
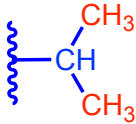
3) RMN:

(1pt)

(2pts)

(2pts)

(3pts)

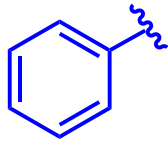
Signal	$\delta$	Intégration	Multiplicité	Commentaires
A	7.3 ppm	5H = 5xCH	multiplet n = ? voisins	région aromatique Phényle monosubstitué? 
B	5.1 ppm	2H = CH <sub>2</sub>	singulet n = 0 voisin	$\delta$ très élevé à côté groupement(s) électroattracteur(s) 
C	2.6 ppm	1H = CH	septuplet n = 6 voisins	$\delta$ un peu haut, près groupement électroattr., mais pas à côté 
D	1.2 ppm	6H = 2xCH <sub>3</sub>	douplet n = 1 voisin	région blindée, pas à côté d'un groupement électroattracteur. 

**6) Élucidation de structure (suite)**

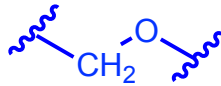
4) Fragments:

(1pt, à côté oxygène)

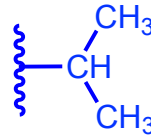
RMN:



(1pt)



(1pt)



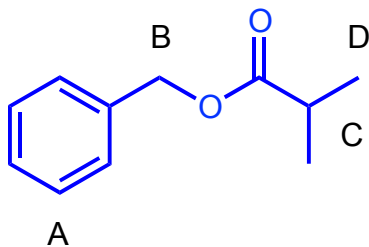
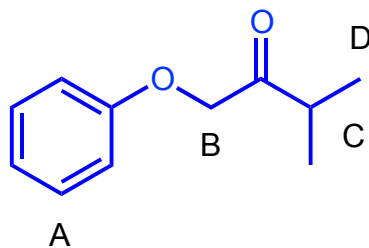
(1pt)

IR:

Formule:  $C_{11}H_{14}O_2$  pour l'instant: 11 C, 2 O, 14 H

On a tous les morceaux!

5) Structure de l'inconnu: (2 pts)

ou

Signal B = entre 2 groupements électroattracteurs, augmente déplacement chimique

Signal C = ne peut pas être à côté O, car déplacement chimique trop bas.

## Annexe

### Tableau périodique des éléments

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 106												

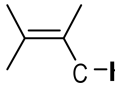
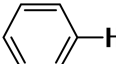
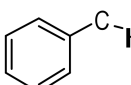
### Formule degré d'insaturation:

$$D.I. = (2 \cdot C + 2 + N - H - X) / 2$$

### Absorptions importantes en IR (cm<sup>-1</sup>):

Alkyle	C-H	2850-2960
Alcool	RO-H	3200-3650
Amine	R <sub>2</sub> N-H	3300-3500
Carbonyle	R <sub>2</sub> C=O	1650-1780
Nitrile	RC≡N	2220-2260
Alcynyle	C≡C	2100-2260

### Déplacements chimiques communs en RMN $^1\text{H}$

$\text{R}-\text{C}-\text{CH}_n$ 0.7 - 1.7	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 2.2 - 2.9	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{R} \end{array}$ 4.5 - 7.0
 1.6 - 2.6	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{S}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 2.0 - 3.0	 6.5 - 8.0
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ 2.1-2.5	$\begin{array}{c} \text{I}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 2.0 - 4.0	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 9.0 - 10.0
$\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 2.1 - 3.0	$\begin{array}{c} \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 2.7 - 4.1	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 11.0 - 12.0
 2.3 - 2.7	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 3.1 - 4.1	
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 1.7 - 3.6	$\begin{array}{c} \text{F}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 4.2 - 4.8	
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 3.0 - 5.0	
	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 4.1 - 4.3	