

**CHM 2523 LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE**

**EXAMEN DE MI-SESSION – NOVEMBRE 2013**

Professeure: Katherine McGilvray

Date: le samedi 2 novembre, 2013 9h30 à 11h00

Durée: 90 minutes

SVP, vérifier que ce document contient 9 pages

Nom: \_\_\_\_\_ # d'étudiant: \_\_\_\_\_

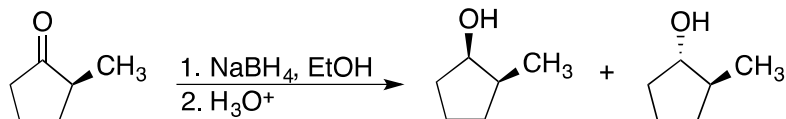
Section: \_\_\_\_\_ Votre démonstrateur: \_\_\_\_\_

QUESTION	PONDÉRATION	POINTS
1	7	
2	8	
3	10	
4	6	
5	7	
6	6	
7	8	
<b>TOTAL</b>	<b>50</b>	<b>/50</b>

*N.b.: Q7 contient une question de 3 pts bonis!*

*Bonne chance !!*

1. (7 points) Une étudiante a dissous 1,08 mL de 2-méthoxycyclopentone (MM= 98,14 g/mol,  $\rho = 0,917$  g/mL) dans un ballon de 50 mL contenant 20 mL de l'éthanol. 0,25 g de  $\text{NaBH}_4$  (37,83 g/mol) a été ensuite ajouté en petites portions. La réaction a été agitée pendant 15 minutes à la température de la pièce, suivi par l'ajout de 10 g de glace et 10 mL d'eau. 1,0 mL de l'acide HCl 3 M a été ajouté goutte à goutte avec une formation d'une émulsion/mousse pendant cinq minutes, et 5 mL d'eau additionnel a été. Suite au parachèvement, 0,48 g du produit syn (celui à la gauche) et 0,32 g du produit anti (celui à la droite) ont été isolé et récupéré, où elle fallait gratter le ballon avec une tige de verre pour réussir à recrystalliser le produit syn.



a) Calculer la conversion de la réaction. (2 points)

Option 1:

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} \quad n_{\text{SM}} &= \frac{\text{mass}}{\text{molar mass}} \\
 &= \frac{\text{density} \times \text{volume}}{\text{molar mass}} \\
 &= \frac{(1.08 \text{ mL})(0.917 \text{ g/mL})}{98.14 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.0101 \text{ mol} \\
 \textcircled{1} \quad \text{Theoretical yield} &= n_{\text{SM}} \times \text{MM}_p \\
 &= (0.0101 \text{ mol})(100.16 \text{ g/mol}) \\
 &= 1.01 \text{ g} \\
 \textcircled{1} \quad \% \text{ yield} &= \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \\
 &= \frac{0.48 \text{ g} + 0.32 \text{ g}}{1.01 \text{ g}} \\
 &= 79 \%
 \end{aligned}$$

Option 2:

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} \quad n_{\text{SM}} &= \frac{\text{mass}}{\text{molar mass}} \\
 &= \frac{\text{density} \times \text{volume}}{\text{molar mass}} \\
 &= \frac{(1.08 \text{ mL})(0.917 \text{ g/mL})}{98.14 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.0101 \text{ mol} \\
 \textcircled{1} \quad n_p &= \frac{m_{\text{syn}} + m_{\text{anti}}}{\text{molar mass}} \\
 &= \frac{0.48 \text{ g} + 0.32 \text{ g}}{100.16 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.0080 \text{ mol} \\
 \textcircled{1} \quad \% \text{ yield} &= \frac{n_p}{n_{\text{SM}}} \\
 &= \frac{0.0080 \text{ mol}}{0.0101 \text{ mol}} \\
 &= 79 \%
 \end{aligned}$$

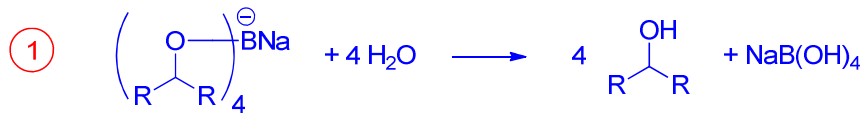
b) Déterminer la diastéréosélectivité de la réaction. (2 points)

$$\frac{\text{syn}}{\text{anti}} = \frac{0.48 \text{ g}}{0.32 \text{ g}} = 3:2 \quad \textcircled{1}$$

c) Suite à la réaction, l'eau, la glace, et le HCl sont ajoutés dans les étapes de parachèvement. Pourquoi? Expliquer avec des mots et une équation balancée. (2 points)

IL Y A DEUX RÉPONSES POSSIBLES POUR CETTE QUESTION

① L'eau, la glace, et le HCl sont ajoutés afin d'hydrolyser l'ester de borate et forment le produit alcoolique



OR

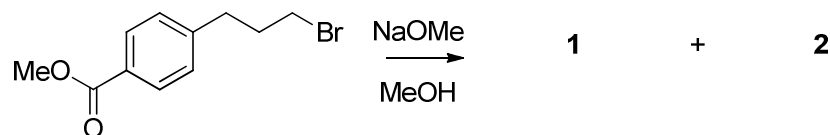
0.5 chacun { Le HCl et l'eau sont ajoutés afin d'atténuer le NaBH<sub>4</sub> en excès  
 La glace est utilisée afin de contenir la chaleur de la réaction exothermique mentionnée ci-dessous



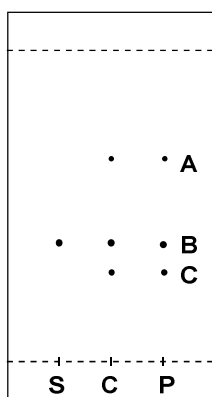
d) Expliquer comment gratter le ballon peut aider à former des cristaux. (1 point)

① Gratter produit des petits défauts qui agissent comme nouvelle surface pour la formation des cristaux

2. (8 points) **élimination et substitution**: En effectuant la réaction montré ci-dessous, un étudiant décide de visualiser le progrès de la réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince. La plaque CCM pour la réaction est montré.



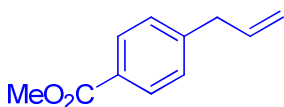
a) Calculer les valeurs  $R_f$  pour les spots A et B. Montrer vos calculs. (1 point)



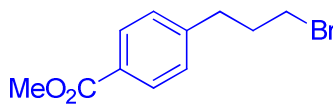
$$\begin{array}{cc}
 \frac{A}{R_f = \frac{27}{41}} & \frac{B}{R_f = \frac{16}{41}} \\
 = 0.66 & = 0.39 \\
 \underbrace{\hspace{10em}} & \\
 0.5 \text{ pts each} & 
 \end{array}$$

b) Dessiner la structure du réactif ainsi que les produits **1** et **2** qui correspondent aux spots A, B, et C. (2 points) 2 points for all 3; 1 point for 2/3

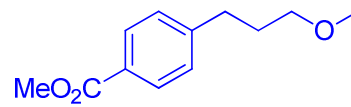
A:



B:



C:



c) À l'aide des mots clés, justifiez *brièvement* votre choix dans la partie b) en vous basant sur les principes de la séparation de la chromatographie sur couche mince (3 points)

① Composés polaires forment des ponts hydrogènes avec la phase stationnaire du silice polaire

① Composé B est le matériaux du départ, comme indiqué dans la colonne S

0.5 chacun

A est l'alcène; aucune liaison hydrogène, alors valeur de  $R_f$  le plus élevé

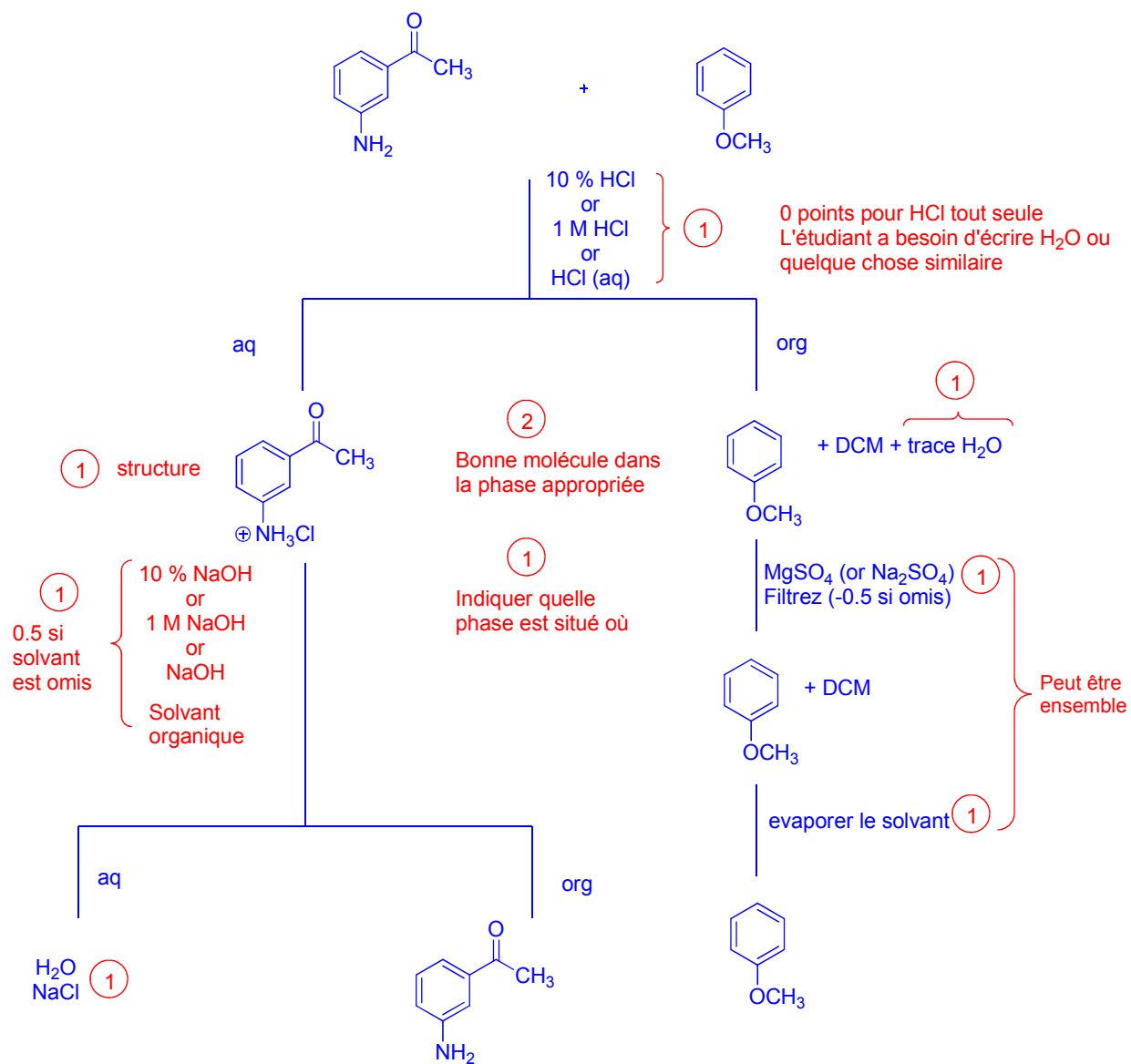
C est l'éther; accepteur de liaison hydrogène, donc composé le plus polaire. Valeur de  $R_f$  le plus bas.

d) L'étudiant veut favoriser le produit d'élimination dans la réaction ci-haut. Suggérer deux changements qu'il peut faire aux conditions pour augmenter le rendement du produit d'élimination. Spécifiez vos choix. (2 points)

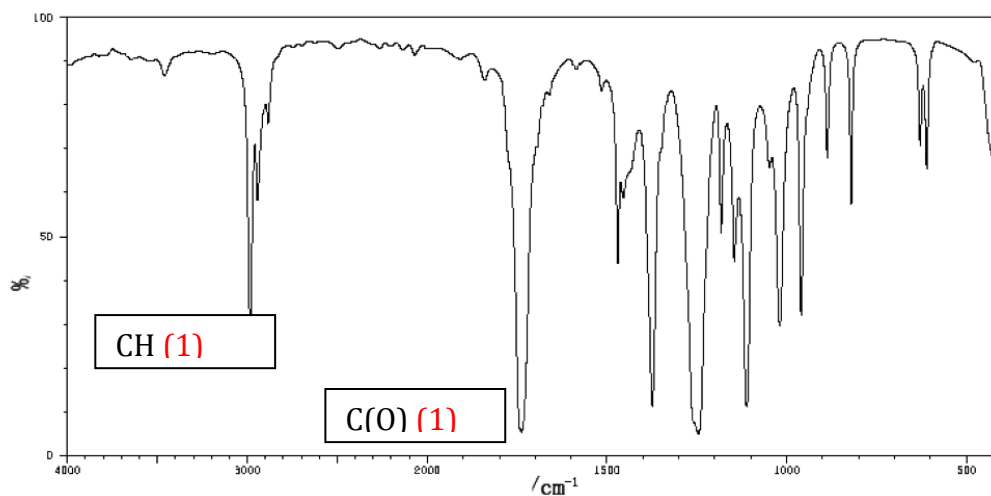
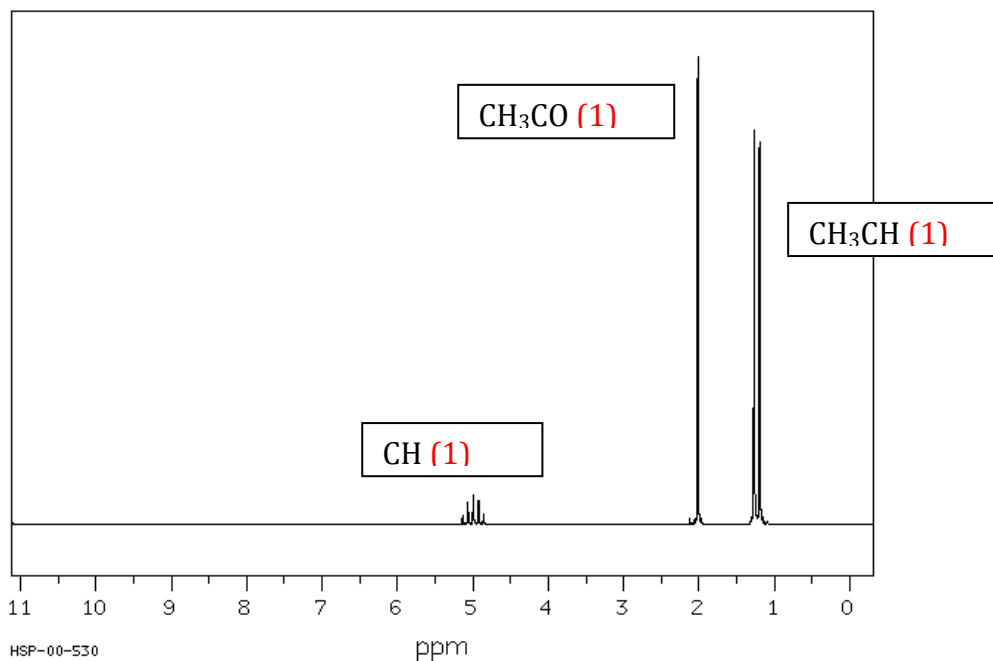
① Augmente la température de la réaction

① Utilise un base plus forte ou plus encombré

1. **Séparations (10 points).** À l'aide d'un diagramme, indiquez une méthode pour séparer les composés suivants d'un mélange dans le dichlorométhane. Isolez chacun comme produit brut. (Recristallisation pas nécessaire.)

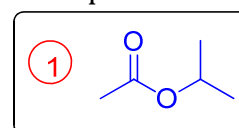


4. (6 points) L'acétate de sodium,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , a été dissous dans le 2-bromopropane dans un ballon, et le mélange a été laissé à agiter pour 20 minutes à la température de la pièce jusqu'à ce qu'un échantillon a été retiré pour l'analyse de spectroscopie  $^1\text{H}$  RMN et IR. Déterminer la structure du produit majeur et justifier votre choix basé sur les spectres montrés ci-dessous. Assigner chaque pic dans le spectre RMN, ainsi que les pics distincts dans le spectre IR.

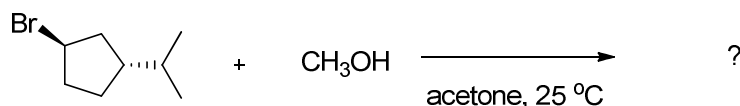


3460	84	1584	84	1146	42	629	68
2984	27	1514	79	1111	10	611	62
2944	55	1470	42	1049	84	426	66
2884	72	1466	67	1020	28		
1841	81	1374	10	960	31		
1736	5	1248	4	886	86		
1590	86	1183	48	821	66		

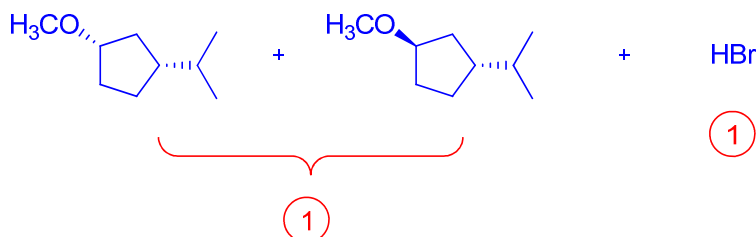
produit



5. (7 points) *L'analyse mécanistique et cinétique des réactions*



- a) Indiquer le(s) produit(s) de substitution ainsi que des coproduits dans la réaction ci-haut. (2 points)



- b) À l'aide des expériences que vous avez effectuées dans ce cours, décrivez brièvement un protocole/genre d'expériences (120 minutes max.) pour vous aider à déterminer le mécanisme de la réaction. Soyez spécifique avec les étapes d'analyse. (5 points)

- ① Suivre la formation du HBr sur un période de temps pour déterminer les cinétiques
- ① L'expérience doit avoir [alkyl halide] = [MeOH]
- ① Prends des aliquotes et titré ces derniers avec NaOH à des interval réguliers
- ① Faire un graphique: a) ln[HBr] vs t = 1<sup>ere</sup> ordre  
b) 1/[HBr] vs t = 2<sup>ieme</sup> ordre
- ① Le ligne la mieux ajusté indiquera si le mécanisme est S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2

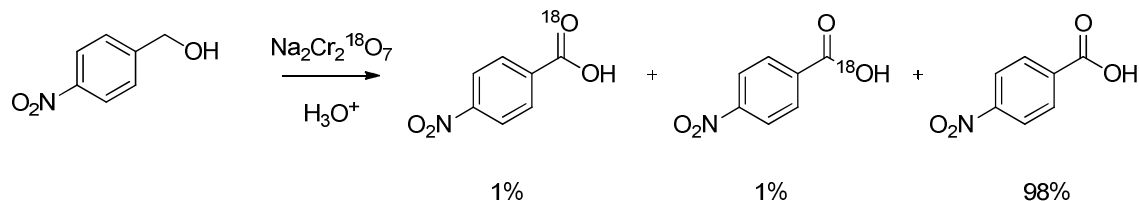
- c) Expliquer comment vous pourriez utiliser le RMN pour valider vos conclusions mécanistiques. (1 point)

- ① { Le diastereoisomers montra deux spectres de RMN différent  
 S<sub>N</sub>1 = deux spectres différent  
 S<sub>N</sub>2 = un spectre seulement

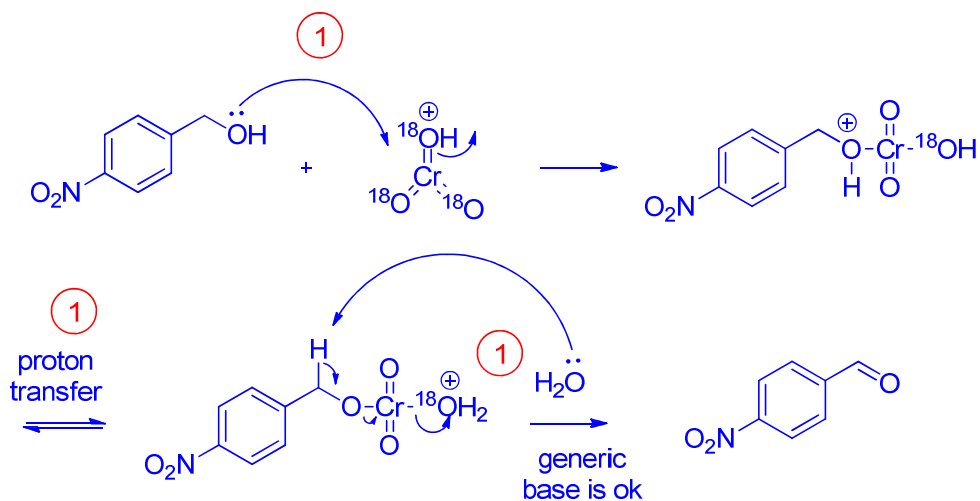
**MAINTENANT 1 POINT BONI**

6. (6 points) Une manière d'étudier le mécanisme d'une réaction est avec l'ajout des atomes radio-étiquetés. Par exemple, l'atome  $^{18}\text{O}$  est souvent utilisé pour suivre les voies d'une réaction.

Un étudiant suppose que la source de l'oxygène dans le carbonyle de l'acide carboxylique vient du chromate, et met en place l'expérience à l'aide du dichromate de sodium radio-étiqueté. Après avoir effectué l'expérience comme indiqué dans le manuel de laboratoire, il observe les résultats suivants:



a) À l'aide d'un mécanisme, expliquer pourquoi le produit majeur ne contient pas d'oxygène radio-marqué. (5 points)



① Le  $^{18}\text{O}$  n'est pas incorporé dans le produit car l'alcool est la source d'oxygène dans l'acide carboxylique du produit

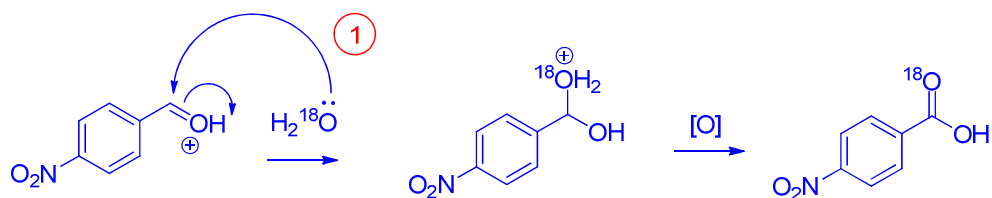
b) Pourquoi un petit quantité de produits de l'acide p-nitrobenzoïque a formé avec le  $^{18}\text{O}$  radio-marqué? (1 point)

SI LES POINTS APPARAISSENT DANS LA SECTION (a) CI-HAUT, ALLOUEZ LES POINTS

① Le  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  radio-marqué est produit dans le mécanisme d'oxydation en petite quantité

①  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  peut attaquer l'aldéhyde pour former un diol qui peut être oxydé à l'acide carboxylique

OU les étudiants peuvent répondre avec le mécanisme ci-dessous



## 7. Pot-pourri (8 points)

a) (3 points) Une compétition de réactions de substitution et élimination se présente souvent en donnant un mélange de produits, particulièrement avec les substrats secondaires, tel que le 3-chloropentane. Classer les nucléophiles/bases suivantes en ordre décroissant (meilleur au pire) pour favoriser exclusivement une réaction de substitution, et expliquer brièvement votre choix.



Ordre

2

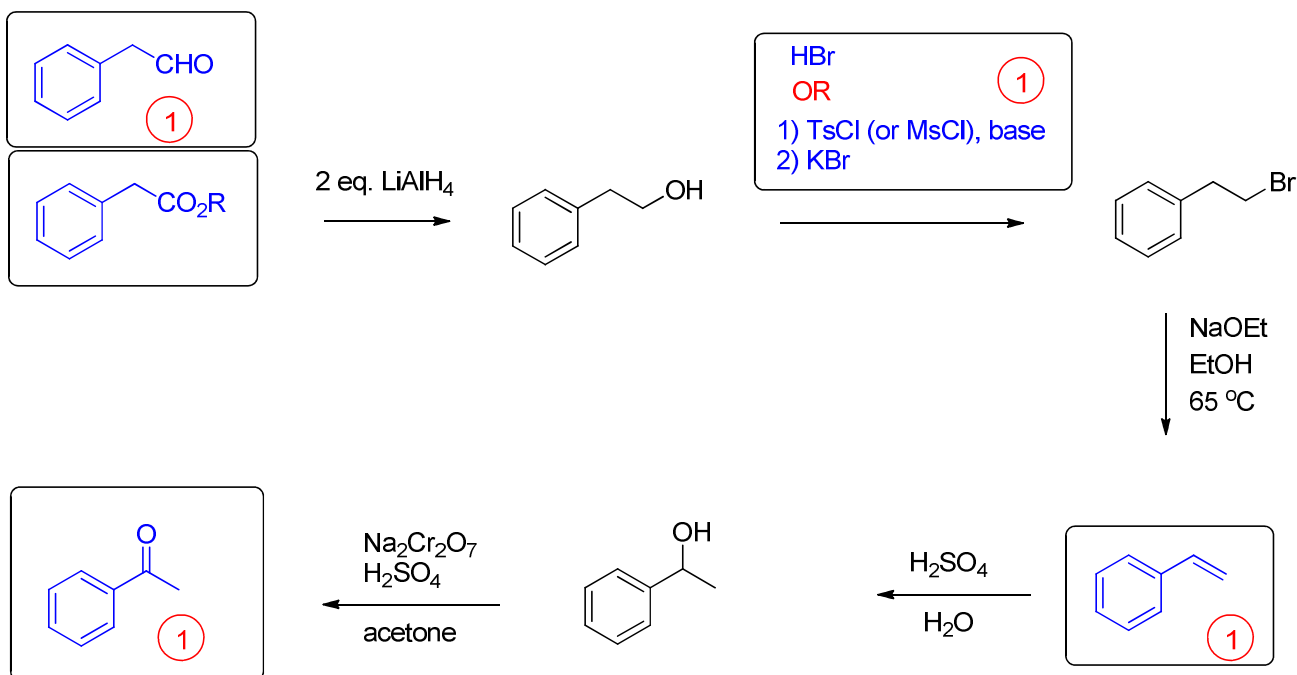
Les bases fortes doivent être évité pour favoriser  $\text{S}_{\text{N}}2$  exclusivement

1

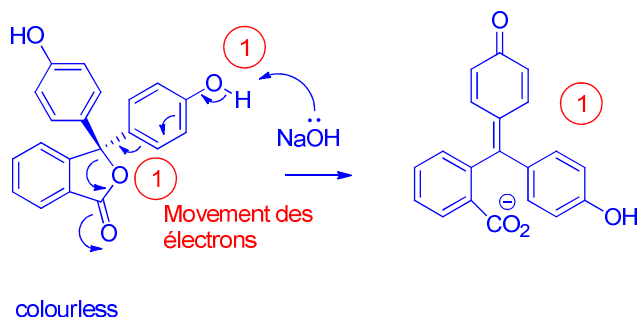
b) Pourquoi le thé a été bouilli pour l'expérience avec le caféine. Pourquoi a-t-il ensuite été refroidi dans un bain de glace? (1 point)

0.5 each {  
 Le thé est bouilli parce que le caféine est plus soluble dans l'eau chaude que l'eau froide  
 Le DCM à un point d'ébullition de 40 °C et le solvant s'évapore dès qu'il est transféré

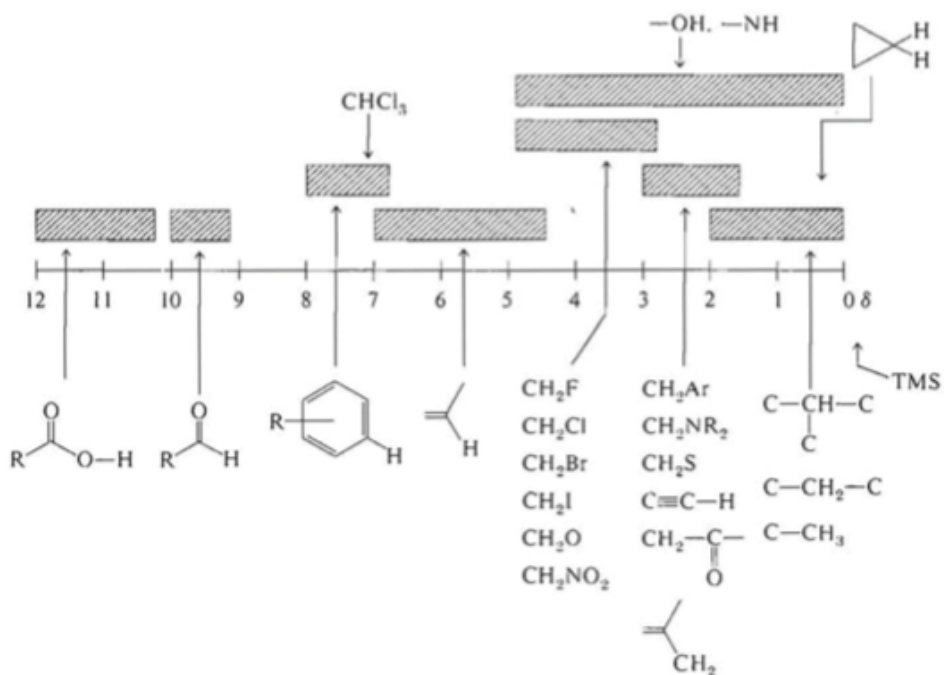
c) Remplissez les boites ci-dessous avec les réactifs et produits pour effectuer la synthèse de plusieurs étapes (4 points)



**BONI :** Le phenolphthalein est un genre d'indicateur utilisé dans les titrations. C'est un composé incolore dans les solutions acides ou neutre, et devient rose dans un milieu basique. Donner la structure de la molécule rose, et montre le mécanisme pour arriver à ce forme. **(3 points)**.



### <sup>1</sup>H NMR



**Table 1** Absorption frequencies of some common bonds (shown in bold type)

<i>bond</i>		<i>type of compound</i>	<i>frequency</i>
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	(stretch)	alkanes	2800–3000
$=\text{C}-\text{H}$	(stretch)	alkenes, aromatics	3000–3100
$\equiv\text{C}-\text{H}$	(stretch)	alkynes	3300
$-\text{O}-\text{H}$	(stretch)	alcohols, phenols	3600–3650 (free) 3200–3500 (H-bonded) (broad)
$-\text{O}-\text{H}$	(stretch)	carboxylic acids	2500–3300
$-\text{N}-\text{H}$	(stretch)	amines	3300–3500 (doublet for $\text{NH}_2$ )
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	(stretch)	aldehydes	2720 and 2820
$\begin{array}{c}   &   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   &   \end{array}$	(stretch)	alkenes	1600–1680
$\begin{array}{c}   &   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   &   \end{array}$	(stretch)	aromatics	1500–1600
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	(stretch)	alkynes	2100–2270
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	(stretch)	aldehyde, ketones, carboxylic acids	1680–1740
$-\text{C}\equiv\text{N}$	(stretch)	nitriles	2220–2260
$\text{C}-\text{N}$	(stretch)	amines	1180–1360
$-\text{C}-\text{H}$	(bending)	alkanes	1375 (methyl)
$-\text{C}-\text{H}$	(bending)	alkanes	1460 (methyl and methylene)
$-\text{C}-\text{H}$	(bending)	alkanes	1370 and 1385 (isopropyl split)