

---

**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: UCU AUD

DATE de L'EXAMEN: 21 octobre 2014 HEURE: 13h00 à 14h20

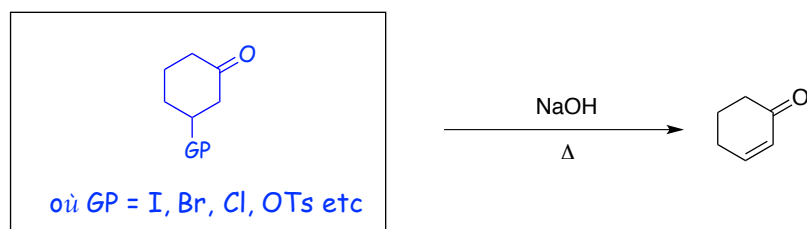
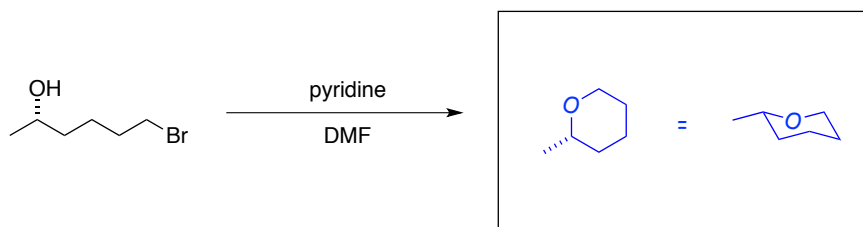
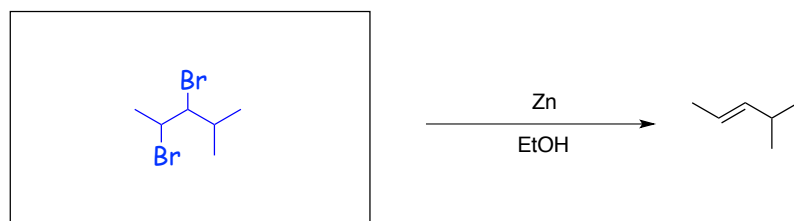
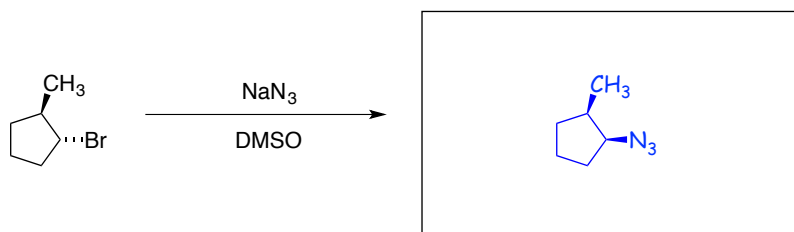
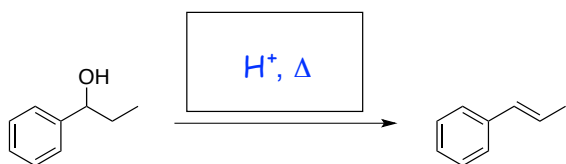
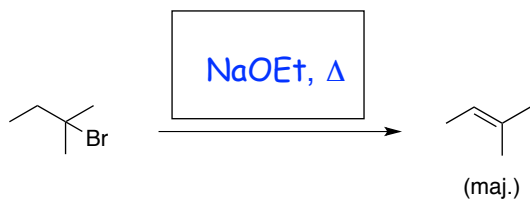
---

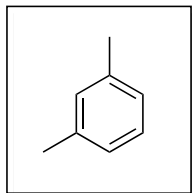
- **AUCUNE DOCUMENTATION N'EST PERMISE.**
- **LES MODÈLES MOLÉCULAIRES SONT PERMIS.**
- **Répondez directement sur le questionnaire.**
- **Écrivez vos NOM, PRÉNOM et NUMÉRO D'ÉTUDIANT sur la première page.**
- **LE PRÊT OU L'EMPRUNT DE MACHINES ÉLECTRONIQUES DURANT L'EXAMEN EST STRICTEMENT DÉFENDU.**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

Question	Sujet	Note
1	Réactions de synthèse	/ 18
2	Divers	/ 14
3	Mécanisme	/ 10
4	Mécanisme	/ 18
5	Structure	/ 20
6	Structure	/ 20
	<b>TOTAL:</b>	<b>/100</b>

**QUESTION 1** (18 points)

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



**QUESTION 2** (14 points)

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

a) 3

**b) 4**

c) 5

d) 6

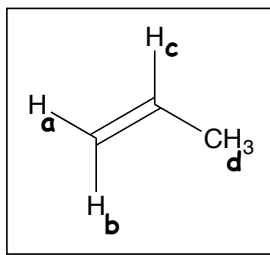
(ii) Dans une solution réactionnelle de 100 mM (*S*)-2-bromobutane et 100 μM NaOH, le 2-butanol est formé à une vitesse de  $3,0 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$  et avec un excès énantiomérique de 0 %. Selon ce que vous savez du mécanisme de la réaction observée, quelle est la vitesse réactionnelle lorsque la concentration du (*S*)-2-bromobutane est de 200 mM et [NaOH] = 50 μM? Encerchez la bonne réponse :

a)  $3,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

b)  $1,5 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

c)  $3,0 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

**d)  $6,0 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$**

**QUESTION 2** (suite)

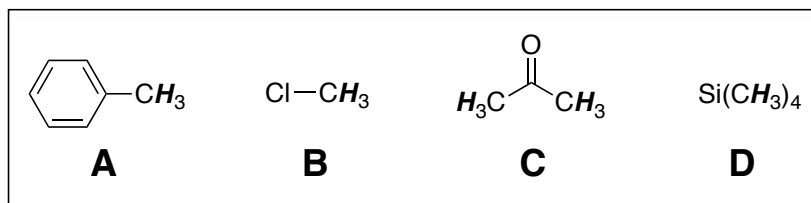
(iii) Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé montré ci-dessus (soit le propène) présente quatre différentes constantes de couplage ( $J$ ). Rangez-les en ordre croissant de  $J$  (de 1 à 4).

$$J_{ab} : \underline{1}$$

$$J_{ac} : \underline{3}$$

$$J_{bc} : \underline{4}$$

$$J_{cd} : \underline{2}$$



(iv) Les groupements méthyles des quatre composés montrés ci-dessus (**A-D**) ont des déplacements chimiques ( $\delta$ ) différents. Rangez-les en ordre croissant de  $\delta$  (de 1 à 4).

$$\mathbf{A} : \underline{3}$$

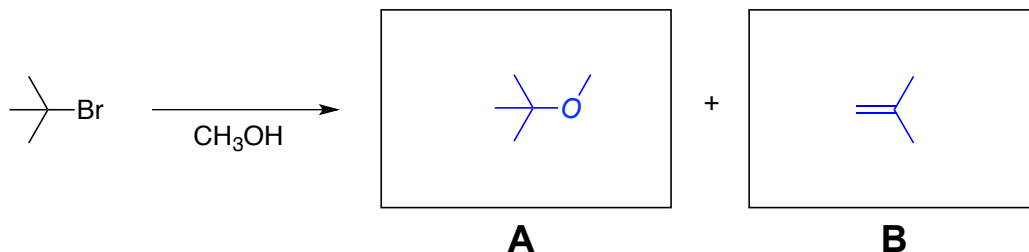
$$\mathbf{B} : \underline{4}$$

$$\mathbf{C} : \underline{2}$$

$$\mathbf{D} : \underline{1}$$

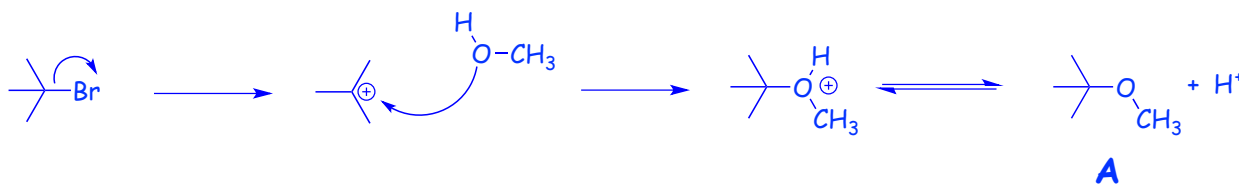
**QUESTION 3** (10 points)

Quand on met le bromure de *tert*-butyle dans le méthanol, il réagit de deux différentes façons :

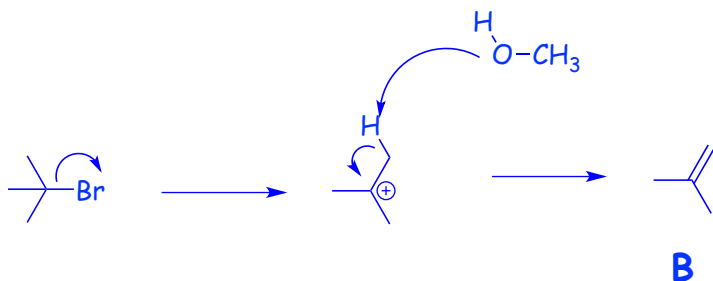


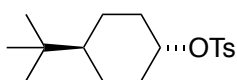
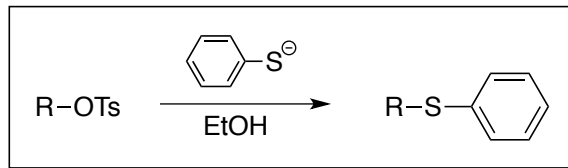
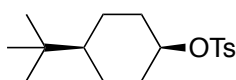
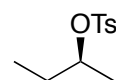
a) Complétez les deux réactions ci-dessus en dessinant la structure de chacun des produits **A** et **B**. (i.e. remplissez les boîtes).

b) Dessinez le mécanisme pour la formation du produit **A**.



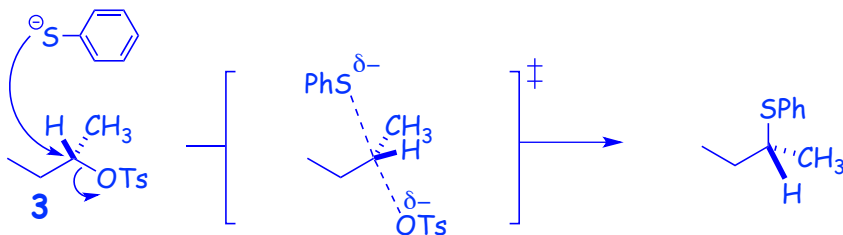
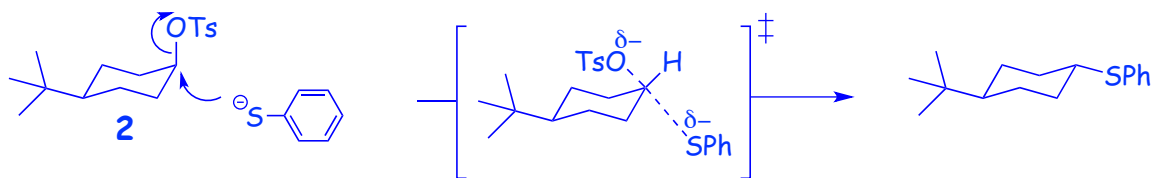
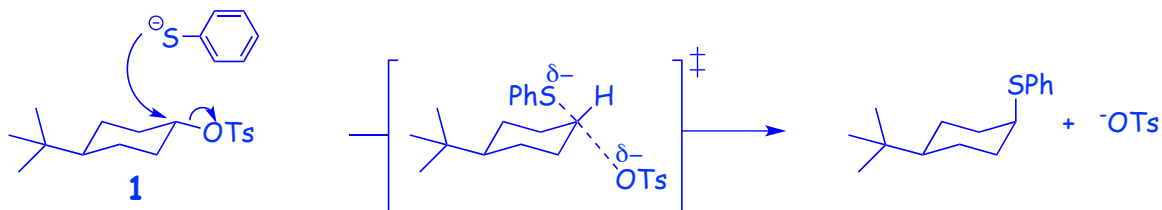
b) Dessinez le mécanisme pour la formation du produit **B**.



**QUESTION 4** (18 points)**1****2****3**

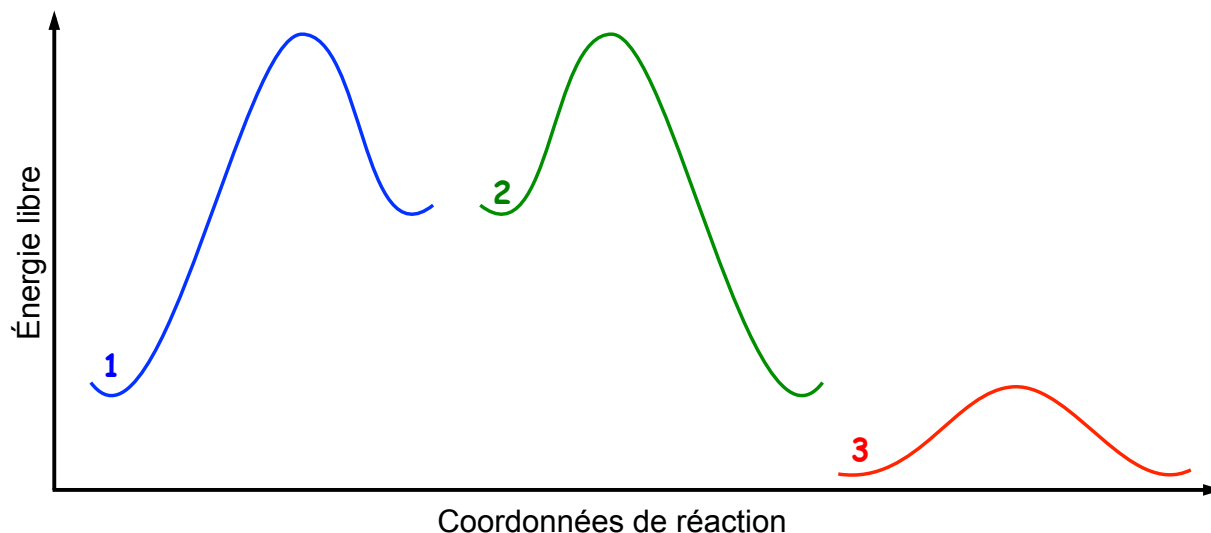
En 1957, Eliel et Ro ont publié les résultats de leurs études cinétiques des réactions de *substitution bimoléculaire* d'une série de tosylates alkylés (*J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5995). Pour les tosylates **1**, **2** et **3** (voir ci-dessus), ils ont déterminé que les valeurs relatives des constantes de vitesse égalent à 1, ~19 et ~80, respectivement.

- a) Dessinez le mécanisme de la réaction de chacun des tosylates **1-3**. Prenez soins d'indiquer la conformation la plus stable de chaque réactif et dessinez le complexe activé à l'état de transition.



**QUESTION 4** (suite)

- b) Dessinez, sur le graphique ci-dessous, un profil d'énergie pour chacun des trois mécanismes que vous avez proposés dans la partie a). Faites attention aux énergies libres relatives des produits de départ et des états de transition entre les trois profils.



- c) En considérant vos réponses aux parties a) et b), expliquez l'ordre de vitesses relatives observé pour les tosylates **1-3**.

Le groupement *t*-butyle est si volumineux qu'il reste toujours en équatorial; la chaise est donc figée.

Dans le composé **1**, le tosylate est en position équatoriale, ce qui est plus stable. Dans le composé **2**, le tosylate est en position axiale, ce qui est moins stable.

L'état de transition est similaire pour les deux, alors la barrière d'activation est plus grande pour le composé **1**, alors il réagit moins vite que le composé **2**.

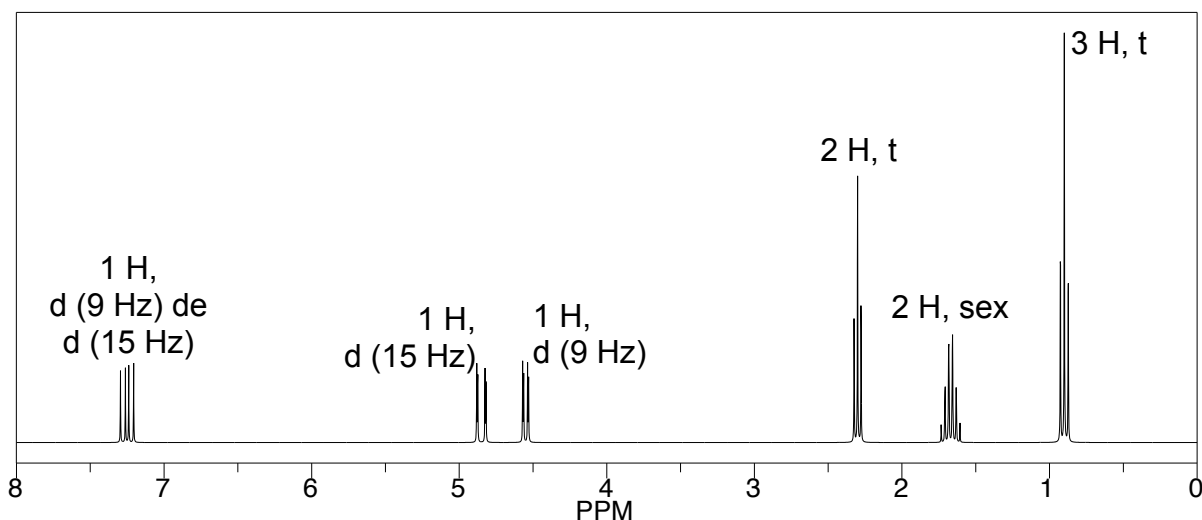
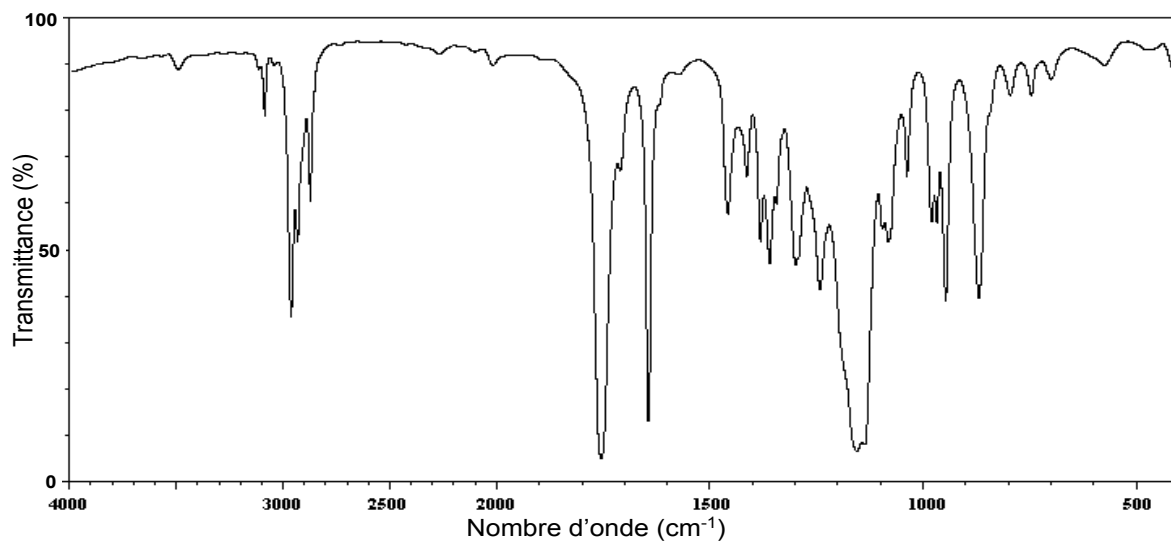
Le composé acyclique est plus stable et il y a moins d'encombrement stérique pour l'attaque alors la barrière d'activation est encore plus petite et **3** réagit encore plus vite.

**QUESTION 5** (20 points)

Le spectre IR et le spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , sont montrés ci-dessous.

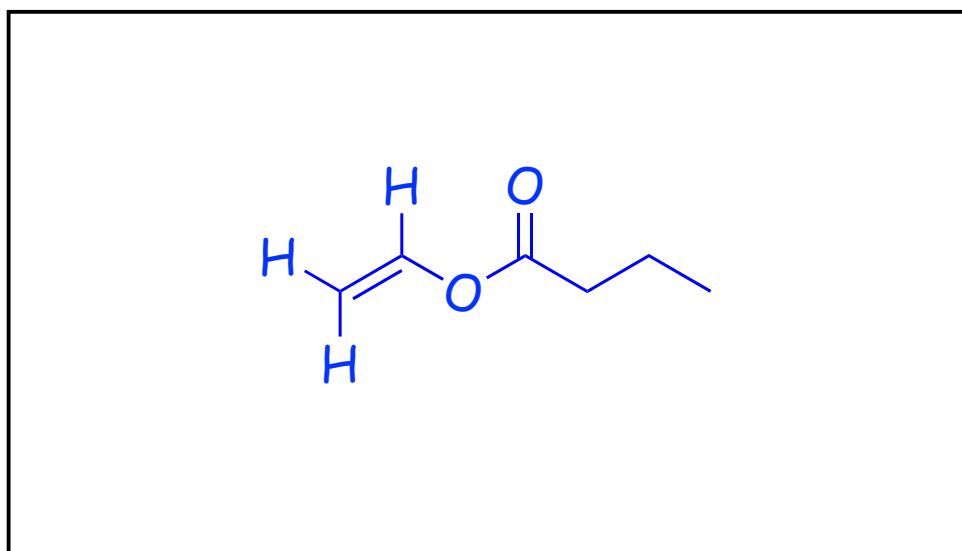
Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**. Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

- 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 5** (suite)

Réponse finale :

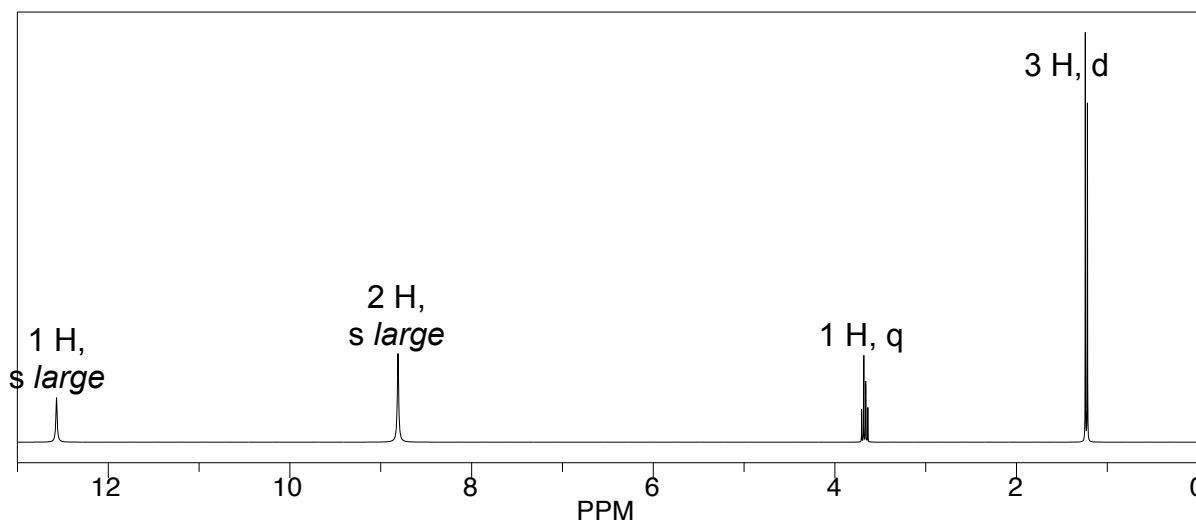
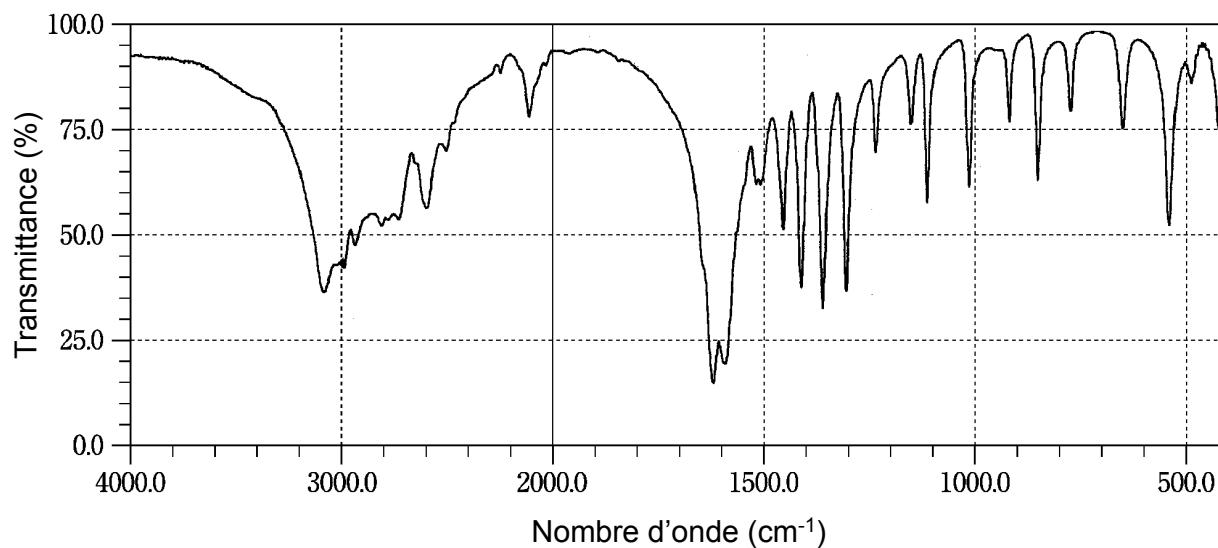


**QUESTION 6** (20 points)

Le spectre IR et le spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, 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 :**

