

EXAMEN FINAL – CHM 2520

DATE: 16 décembre 2015

HEURE: 9h30 à 12h30

SALLE: SCS 1 & 2

PROFESSEUR: J. Keillor

NOM : CORRIGÉ

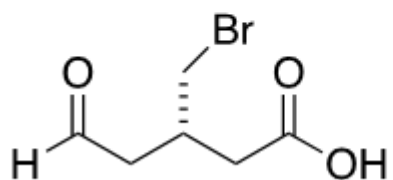
PRÉNOM : _____

NUMÉRO D'ÉTUDIANT : _____

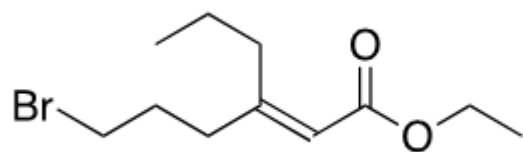
SIÈGE :

QUESTION 1 (16 points)

a) Nommez les molécules suivantes :

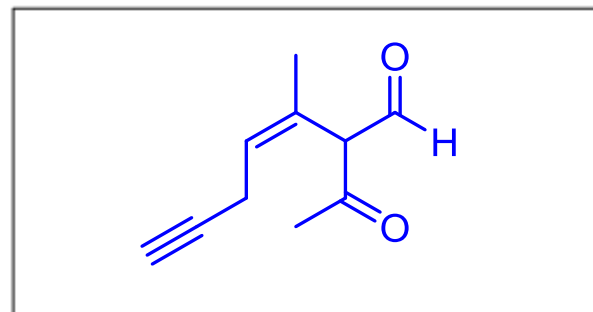


acide (*S*)-3-bromométhyl-5-oxopentanoïque

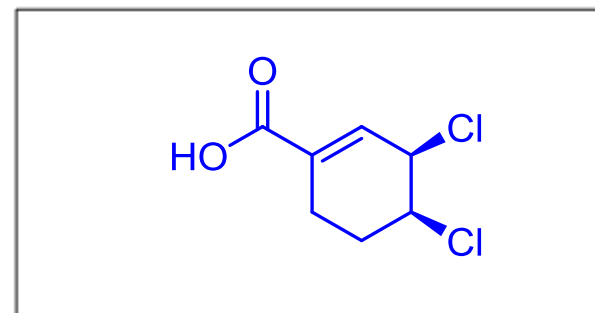


(*E*)-6-bromo-3-propylhex-2-énoate d'éthyle

b) Dessinez les molécules nommées ci-dessous :



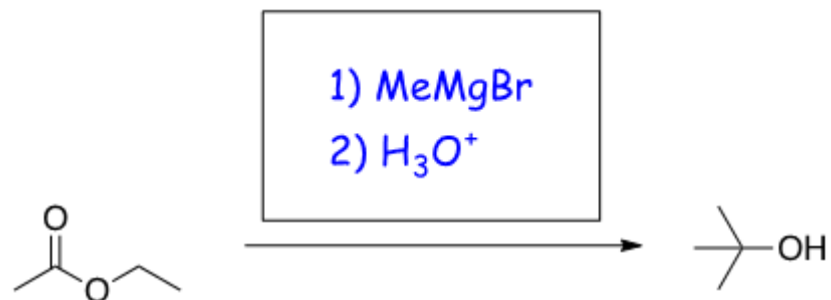
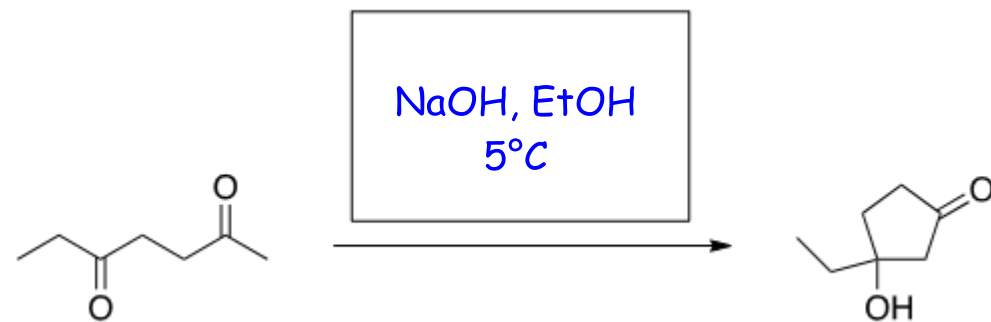
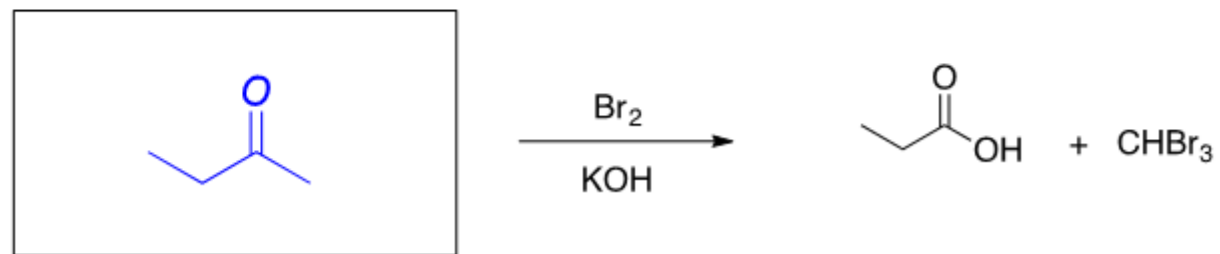
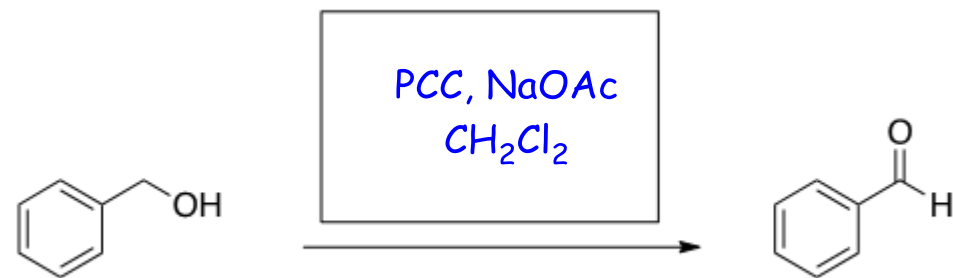
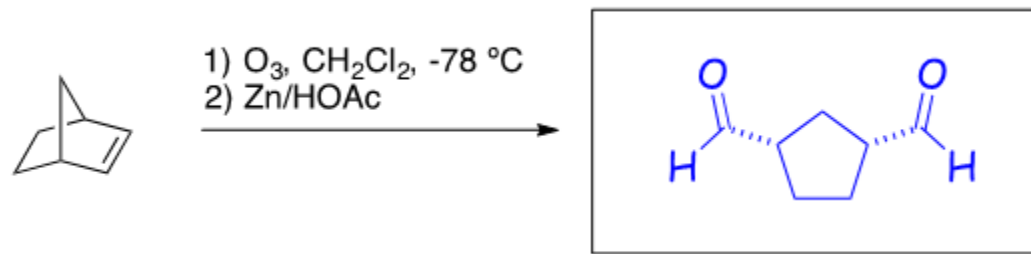
(*Z*)-2-acétyl-3-méthylhept-3-én-6-ynal



acide (*3R*, *4S*)-3,4-dichlorocyclohex-1-èncarboxylique

QUESTION 2 (15 points)

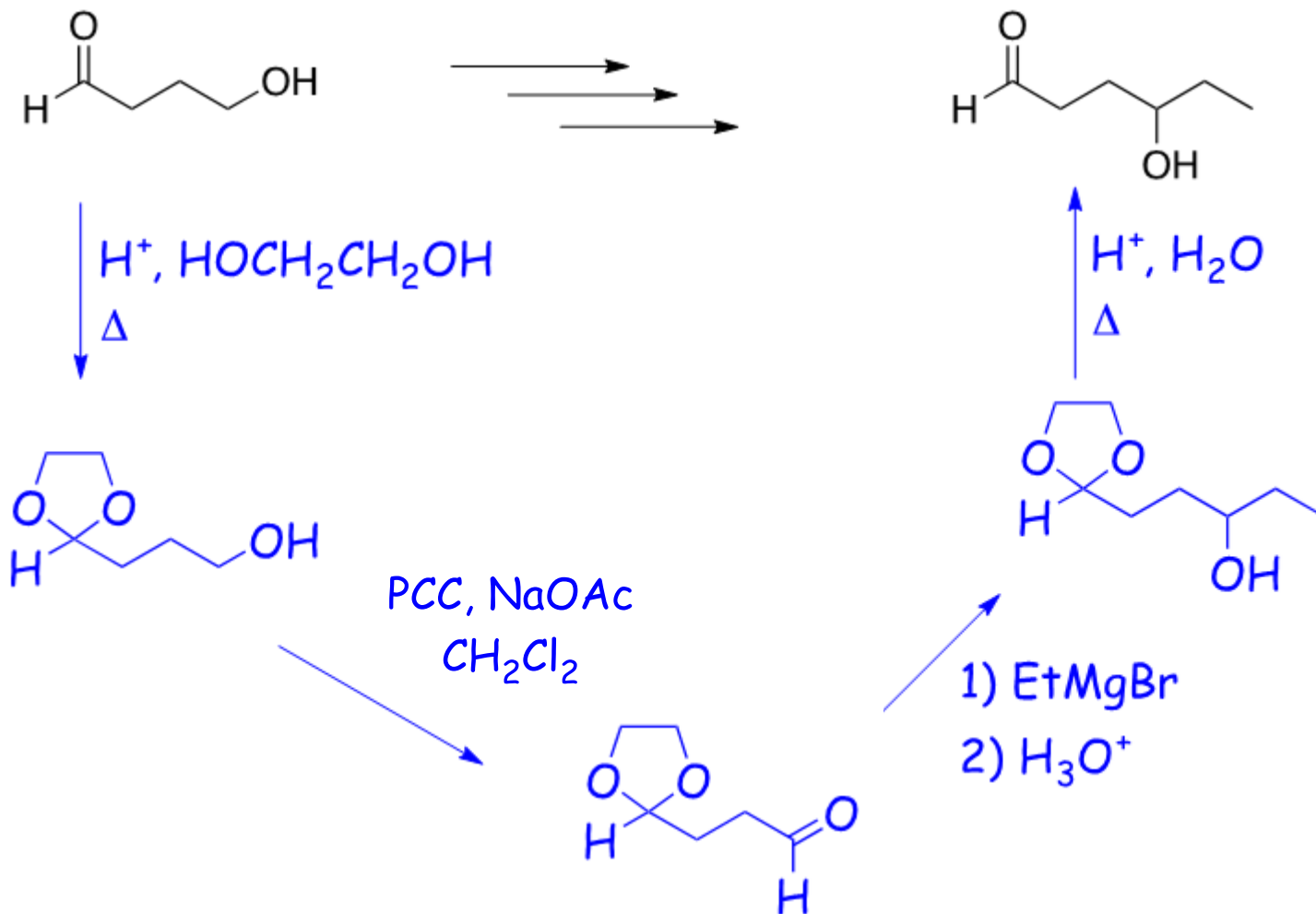
Complétez chacune des réactions suivantes (i.e. remplissez les boîtes).



QUESTION 3

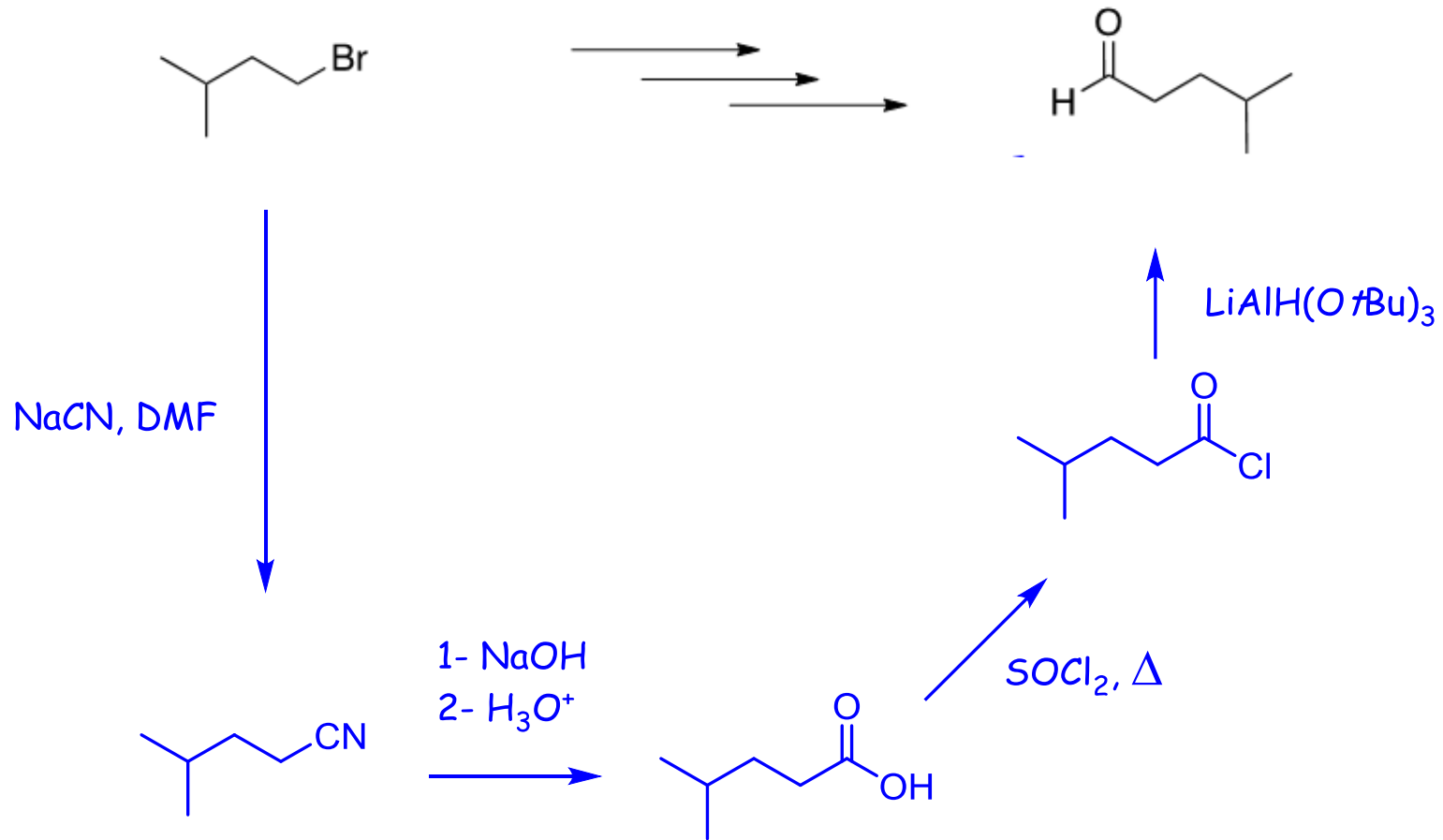
(12 points)

Proposez une synthèse **efficace** du composé ci-dessous, à partir du produit de départ indiqué.
N.B. : Il n'est pas nécessaire de montrer des mécanismes.



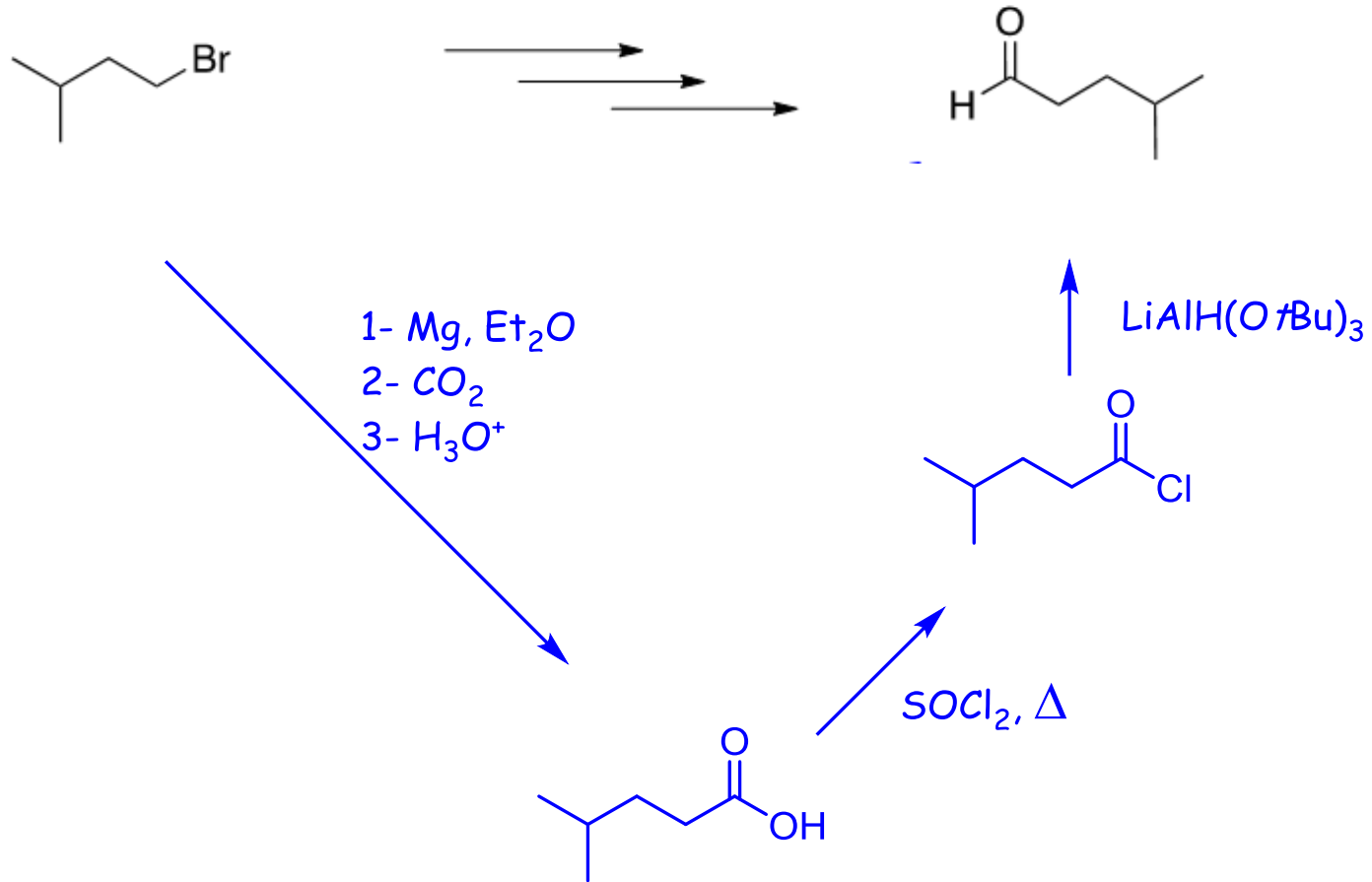
QUESTION 4 (12 points)

Proposez une synthèse efficace du composé ci-dessous, à partir du produit de départ indiqué.
N.B. : Il n'est pas nécessaire de montrer des mécanismes.



QUESTION 4 (12 points)

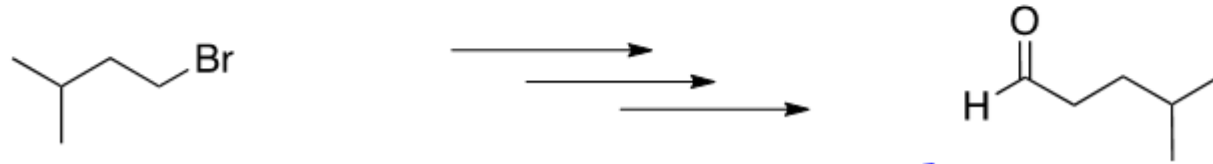
Proposez une synthèse efficace du composé ci-dessous, à partir du produit de départ indiqué.
N.B. : Il n'est pas nécessaire de montrer des mécanismes.



QUESTION 4 (12 points)

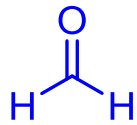
Proposez une synthèse efficace du composé ci-dessous, à partir du produit de départ indiqué.

N.B. : Il n'est pas nécessaire de montrer des mécanismes.

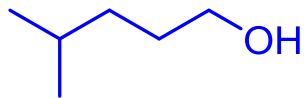


1- Mg, Et₂O

2-



3- H₃O⁺

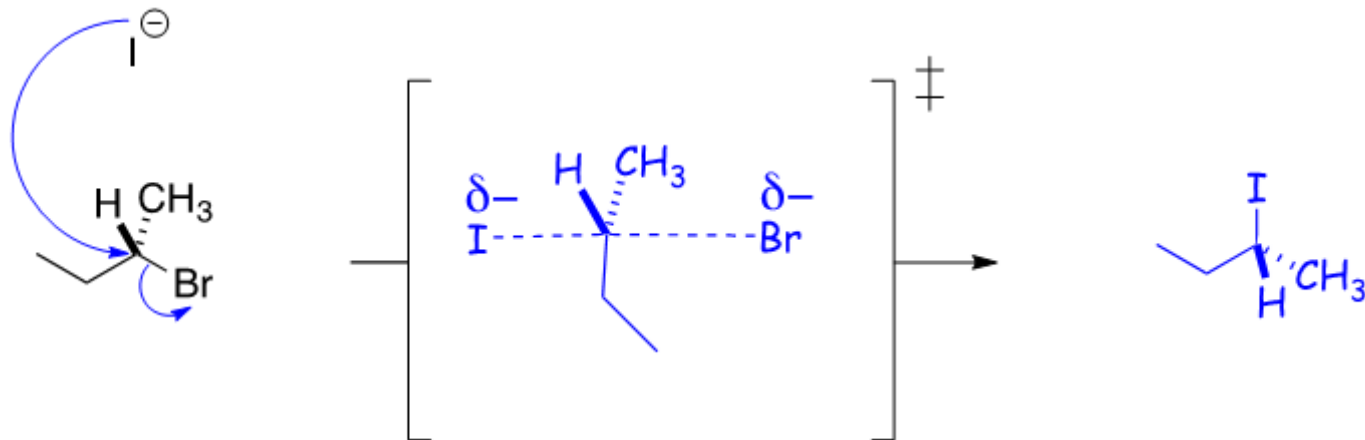


PCC, NaOAc
CH₂Cl₂

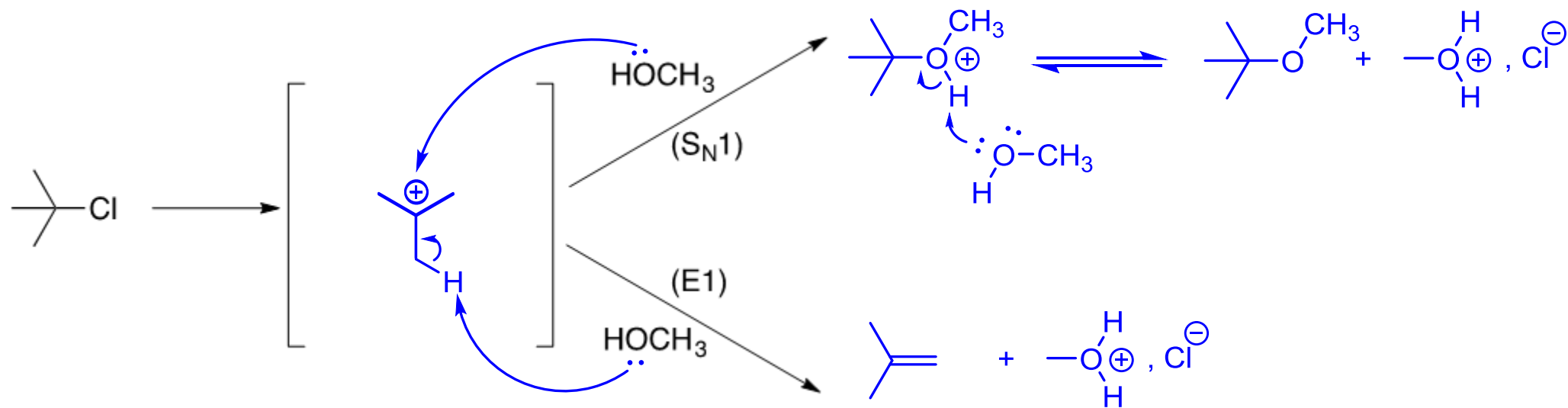
QUESTION 5

(19 points)

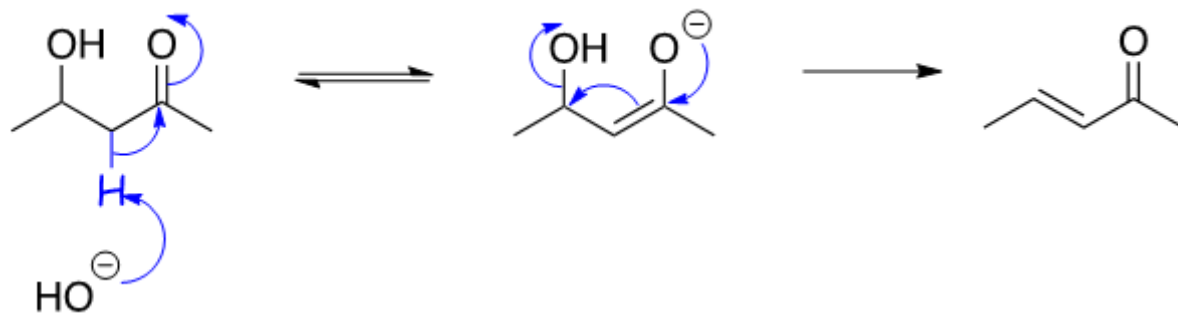
- a) Complétez la réaction ci-dessous, en ajoutant les flèches incurvées qui représentent la réaction de l'iodure avec le (*S*)-2-bromobutane, en dessinant le complexe activé à l'état de transition et en dessinant le produit final attendu.



- b) Complétez les réactions ci-dessous, entre le chlorure de *tert*-butyle et le méthanol, en dessinant l'intermédiaire des réactions S_N1 et $E1$, en dessinant les produits attendus, et en ajoutant les flèches incurvées pour représenter les deux étapes de ces réactions.



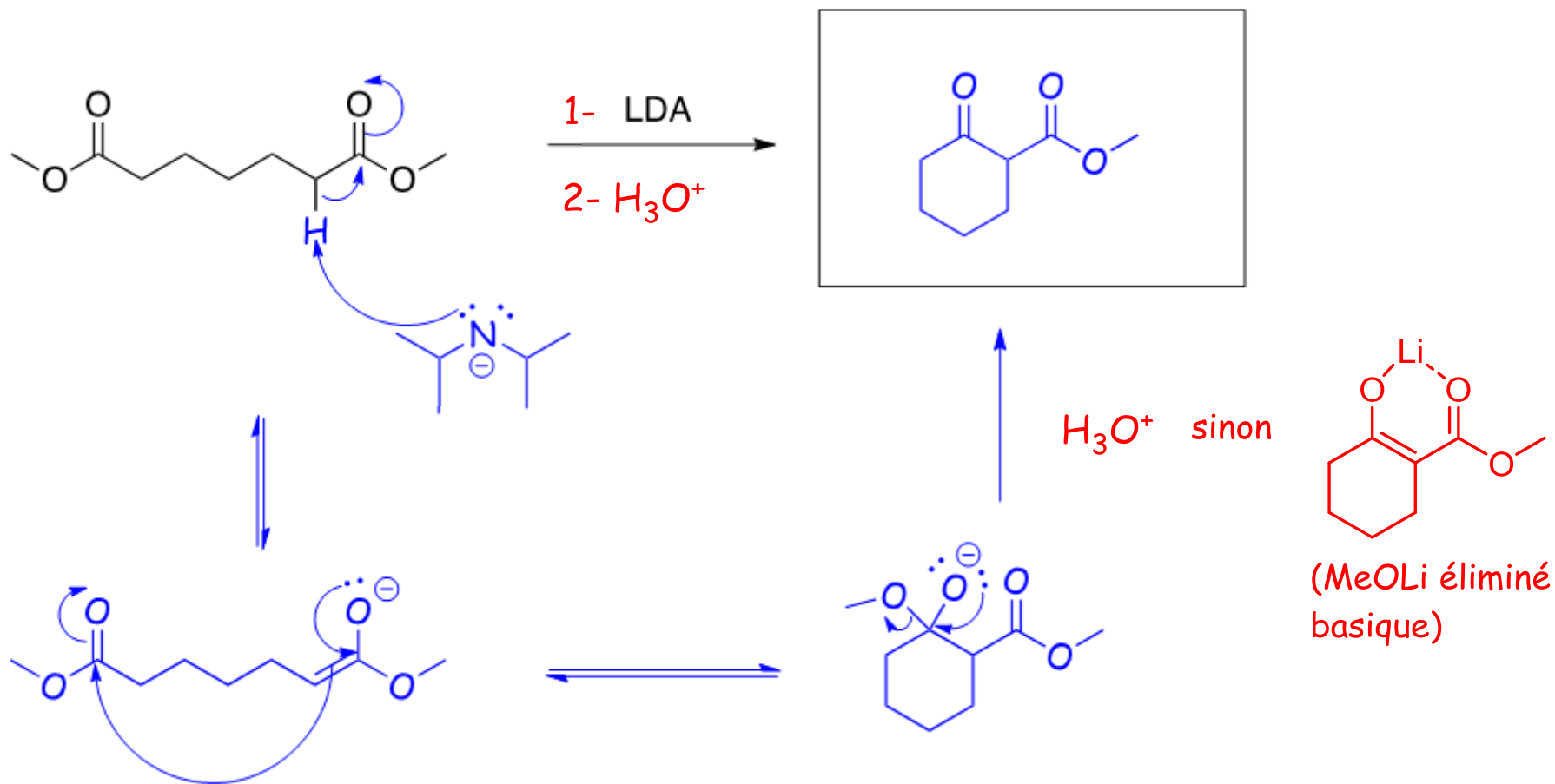
- c) Complétez la réaction ci-dessous, entre l'hydroxyde et le 3-hydroxypentan-2-one, en ajoutant les flèches incurvées pour représenter la réaction qui la lie.



QUESTION 6

(13 points)

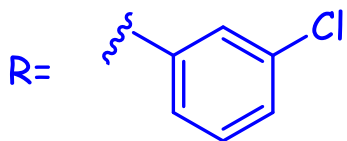
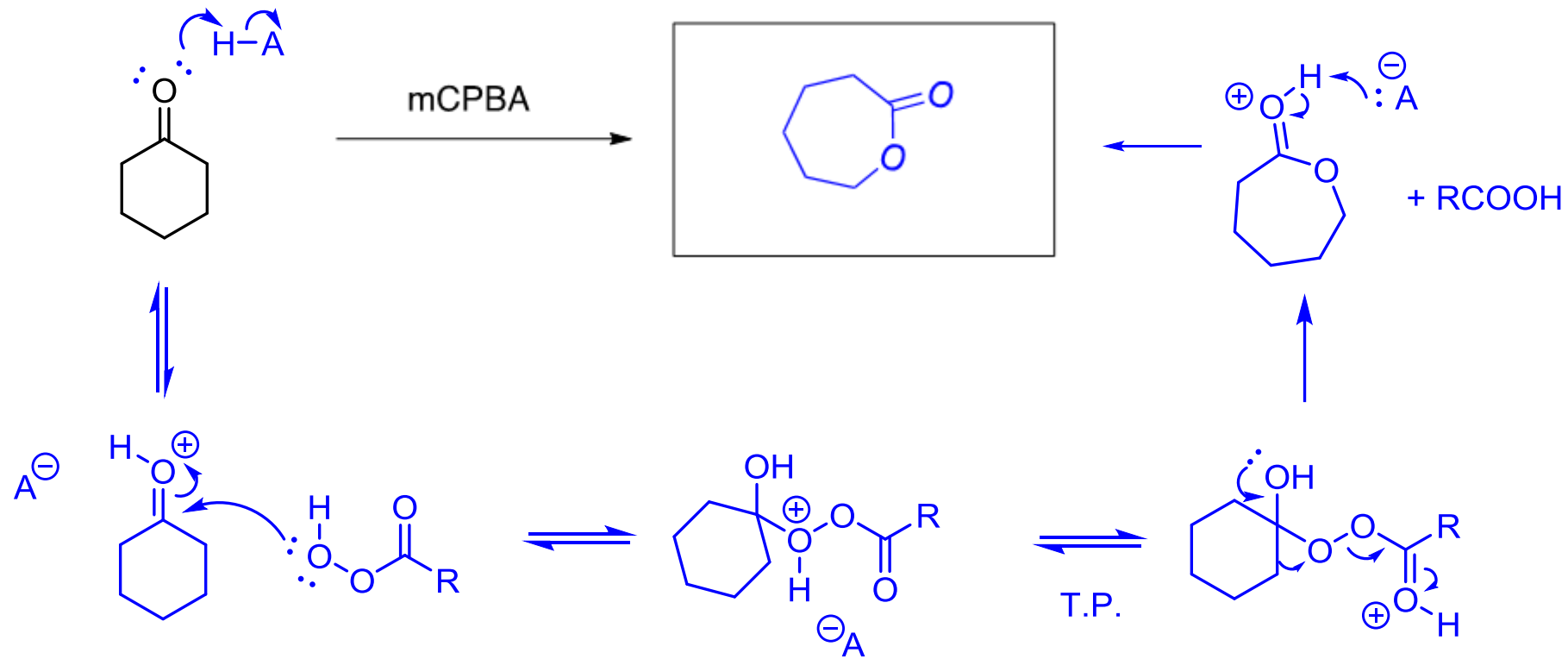
Complétez la réaction suivante en dessinant le produit majeur attendu dans la boîte, et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer sa formation.



QUESTION 7

(13 points)

Complétez la réaction suivante en dessinant le produit majeur attendu dans la boîte, et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer sa formation.

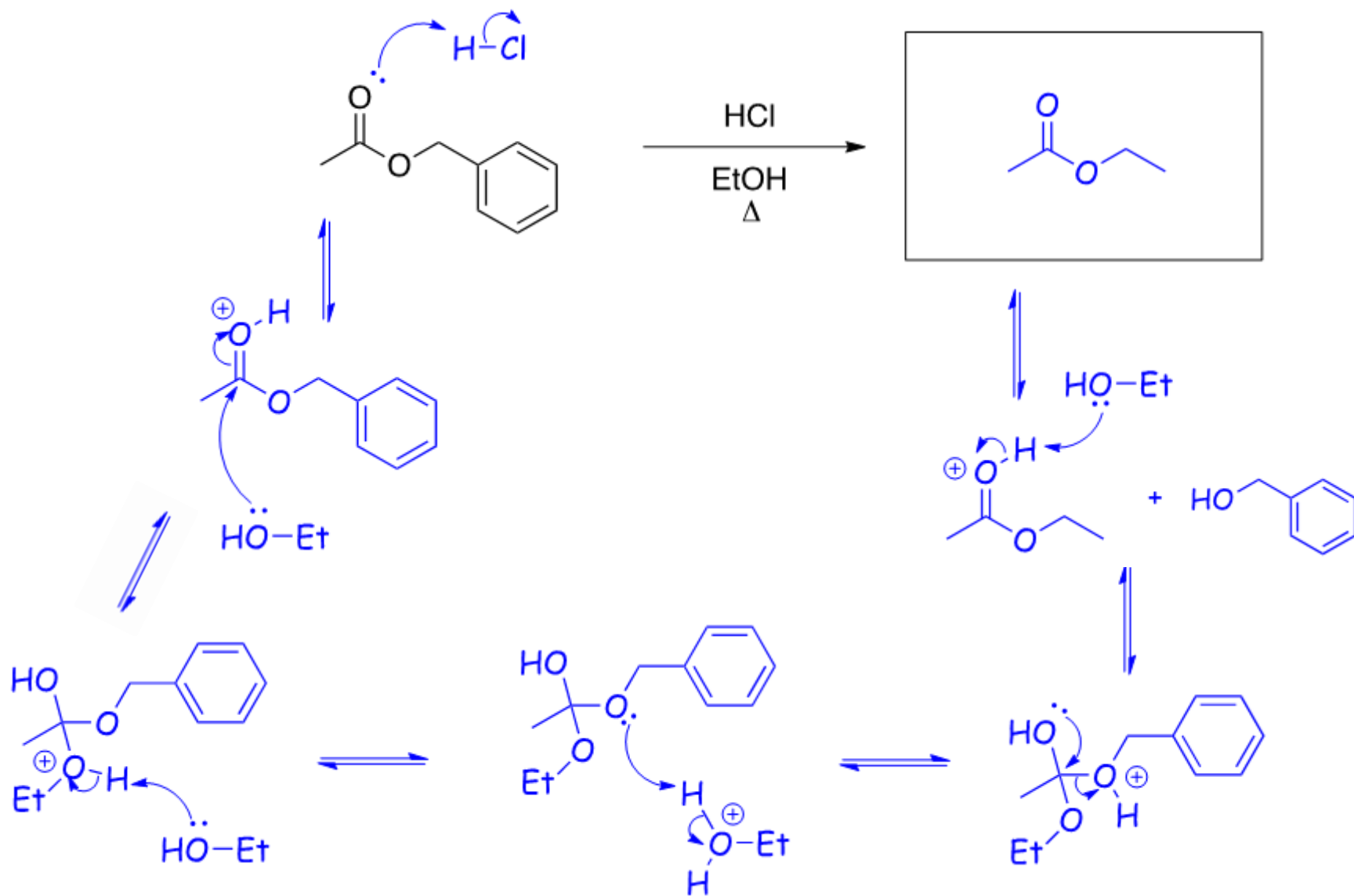


AH = RCOOH ou RCOOOH

T.P. = transfert de proton

QUESTION 8 (17 points)

Complétez la réaction suivante en dessinant le produit carbonylé attendu dans la boîte, et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer sa formation.



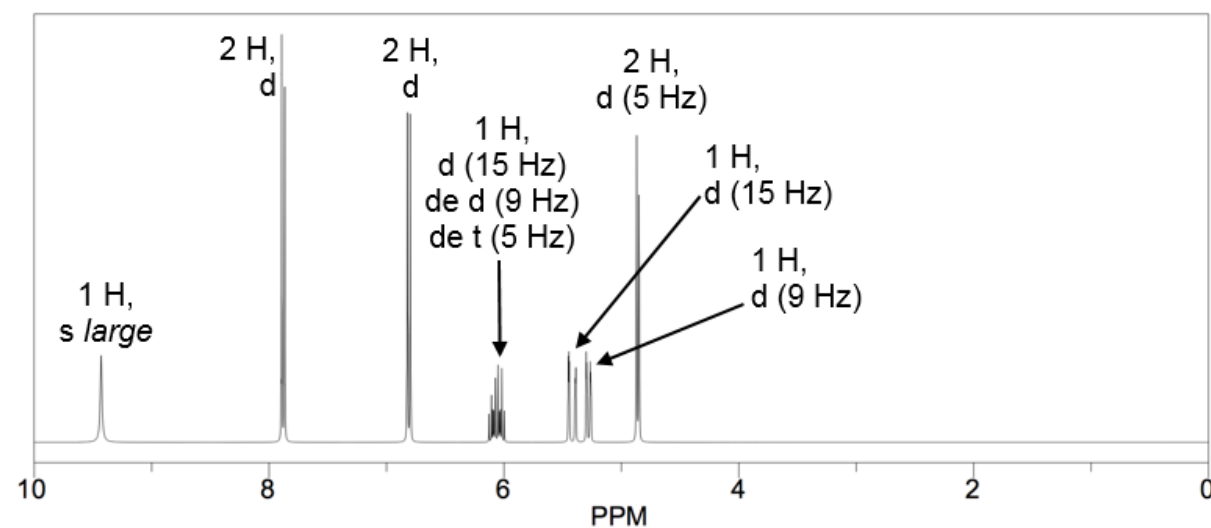
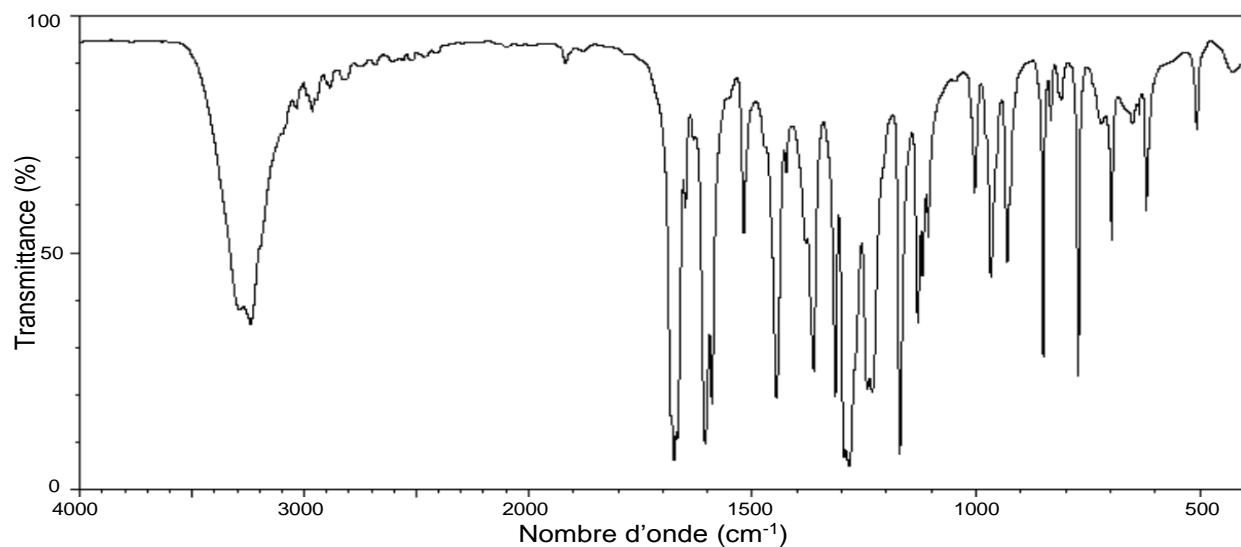
QUESTION 9

(20 points)

Le spectre IR et le spectre RMN- ^1H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, 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.



1- Calcul du nombre d'insaturations:

$$[(10 \times 2) + 2 - 10] / 2 = 6 \rightarrow \text{surement un noyau aromatique}$$

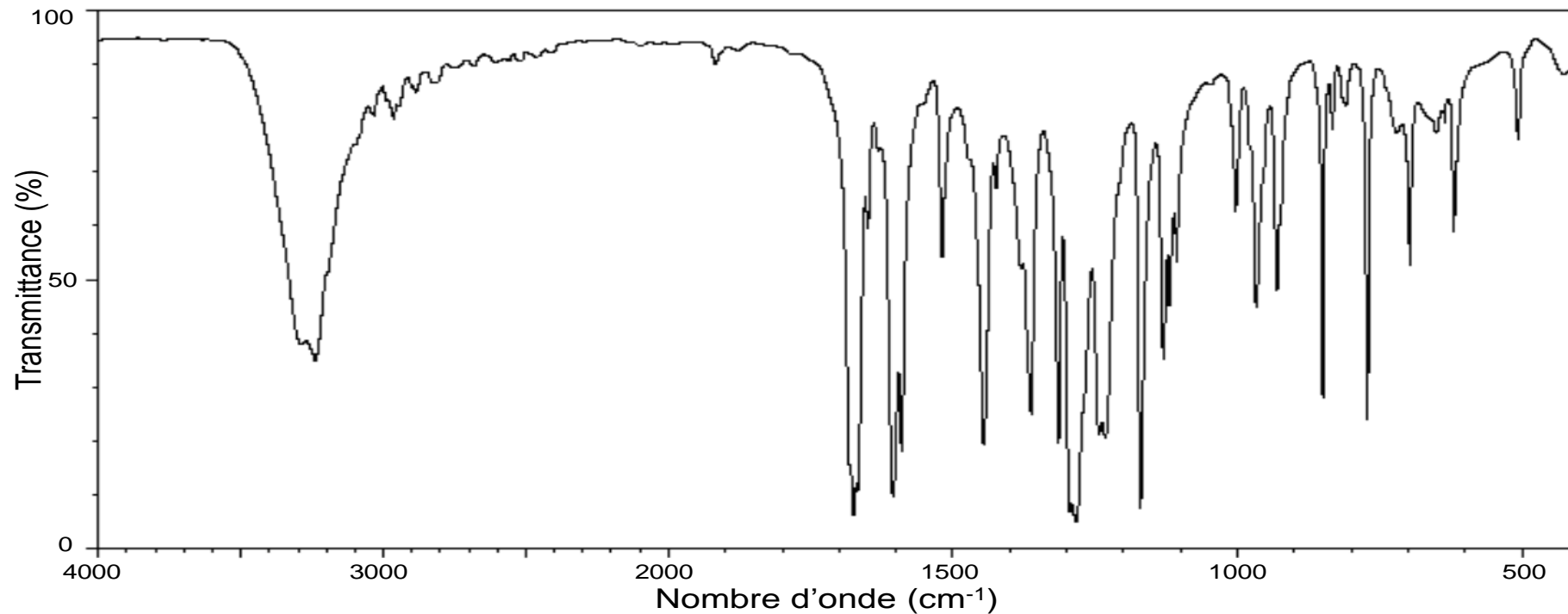
2- Analyse du spectre IR:

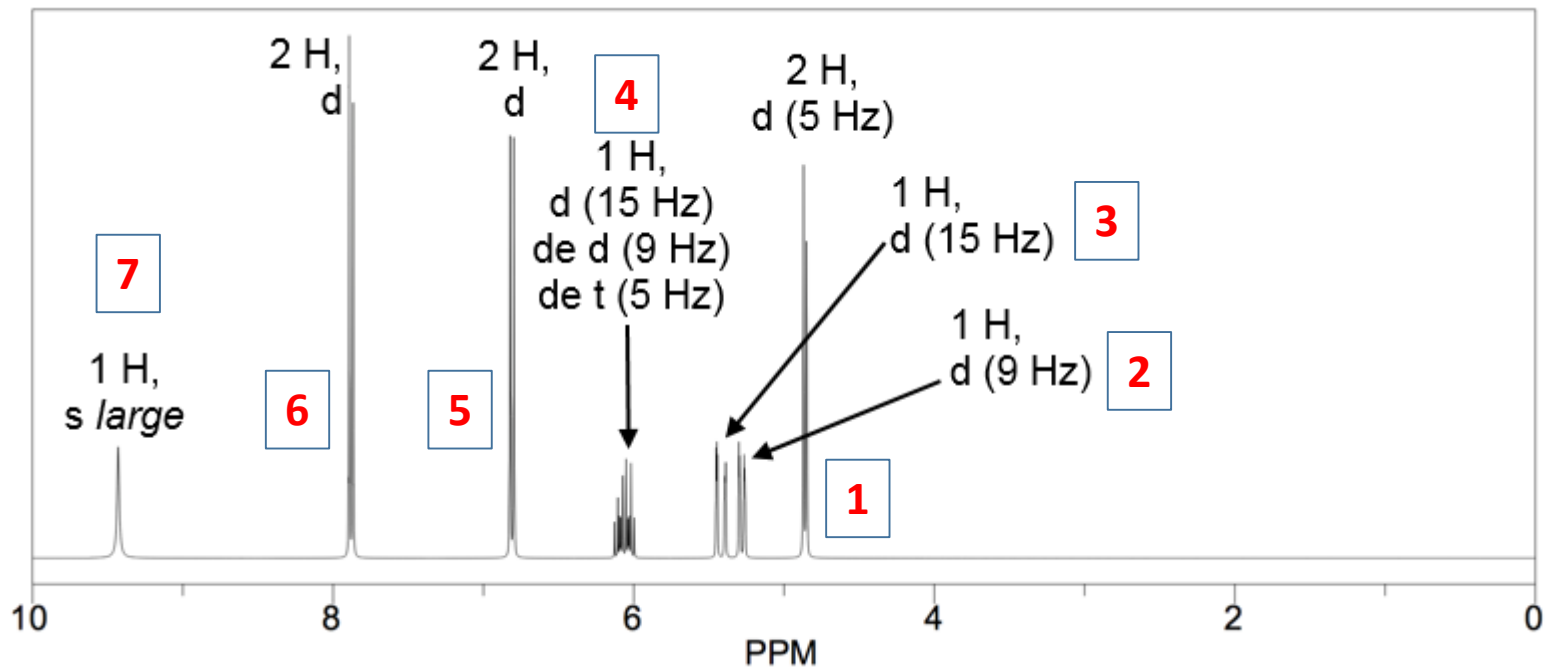
3200 cm⁻¹ (bande large) → O-H

1700 cm⁻¹ → C=O

1600 cm⁻¹ → C=C

Comme le N° insaturations = 6 peut-être un Aromatique (4 insaturations) +
1C=C et 1C=O ou 2 C=O.
un COOH ou un alcool R-OH

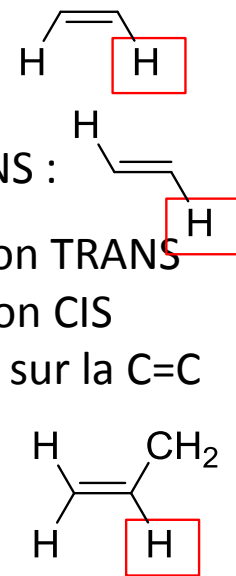


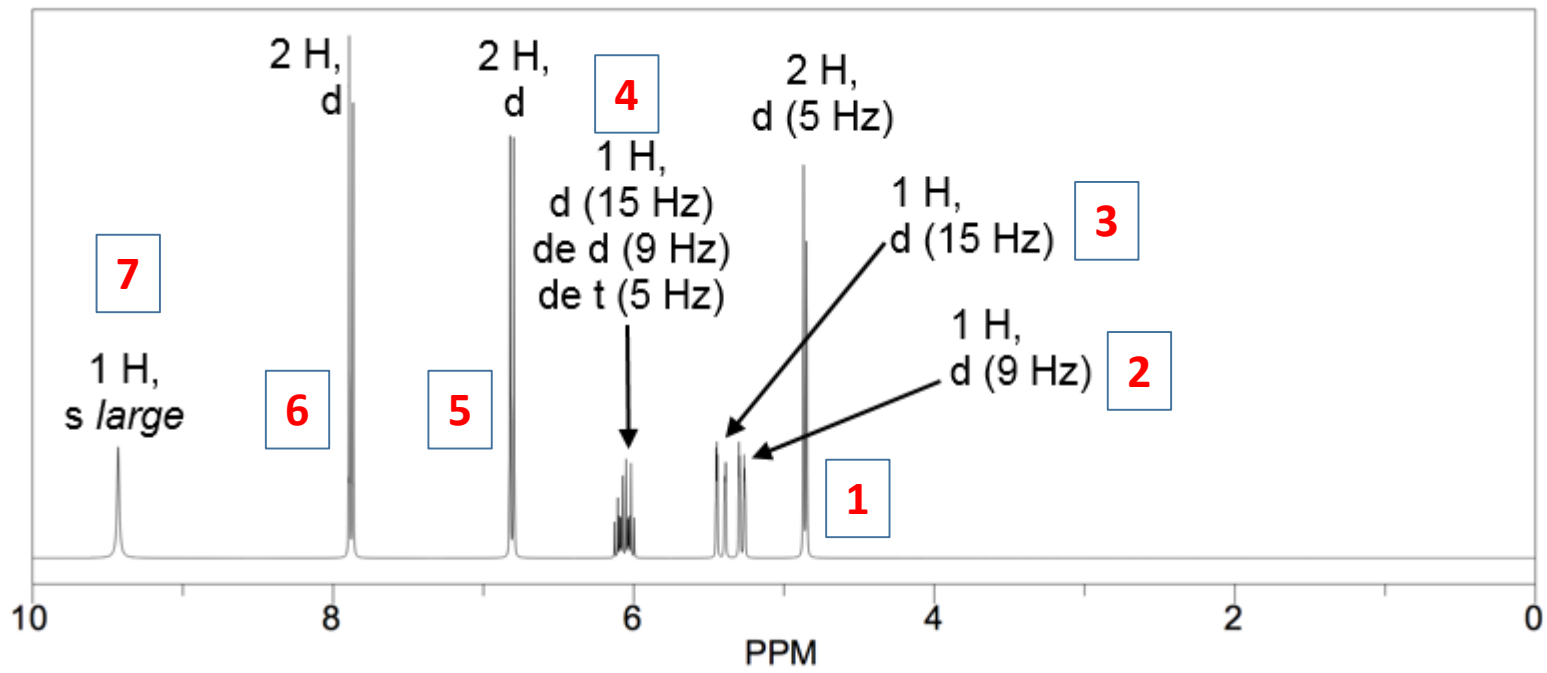


3- Analyse du spectre RMN: 6 signaux distincts

- 1- $\approx 4,8$ ppm, déblindé, 2H, doublet \rightarrow 1 voisin : HC-CH₂
- 2- $\approx 5,3$ ppm, très déblindé, 1H, doublet \rightarrow 1 voisin avec une constante de 9 Hz donc relation CIS :
- 3- $\approx 5,4$ ppm, très déblindé, 1H, doublet \rightarrow 1 voisin avec une constante de 15 Hz donc relation TRANS :
- 4- ≈ 6 ppm, très déblindé, 1H, d de d de t \rightarrow 1 voisin (d) avec une constante de 15 Hz donc en relation TRANS
 , 1 voisins (d) avec une constante de 9 Hz donc en relation CIS
 , 2 voisins (t) avec une constante de 5Hz qui ne sont pas sur la C=C

3 hydrogènes
sur un alcène



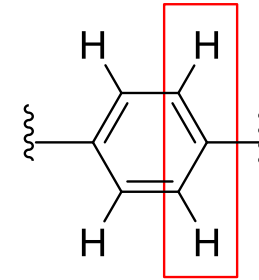
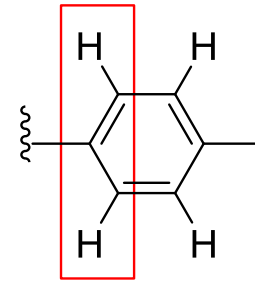


3- Analyse du spectre RMN: 6 signaux distincts

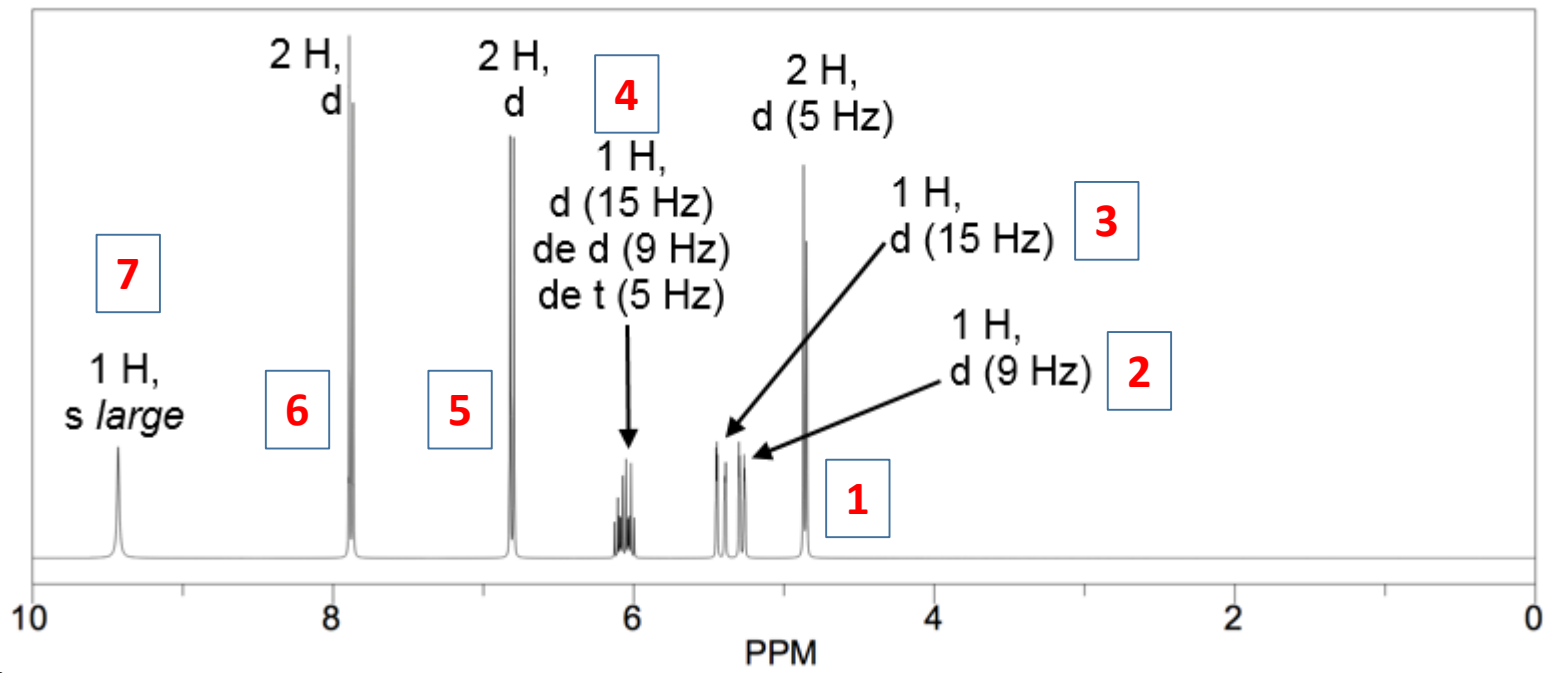
4 hydrogènes
sur un aromatique
2 à 2 équivalents
(substitution para)

5- $\approx 6,8$ ppm, très déblindé, 2H, doublet \rightarrow 1 voisin :

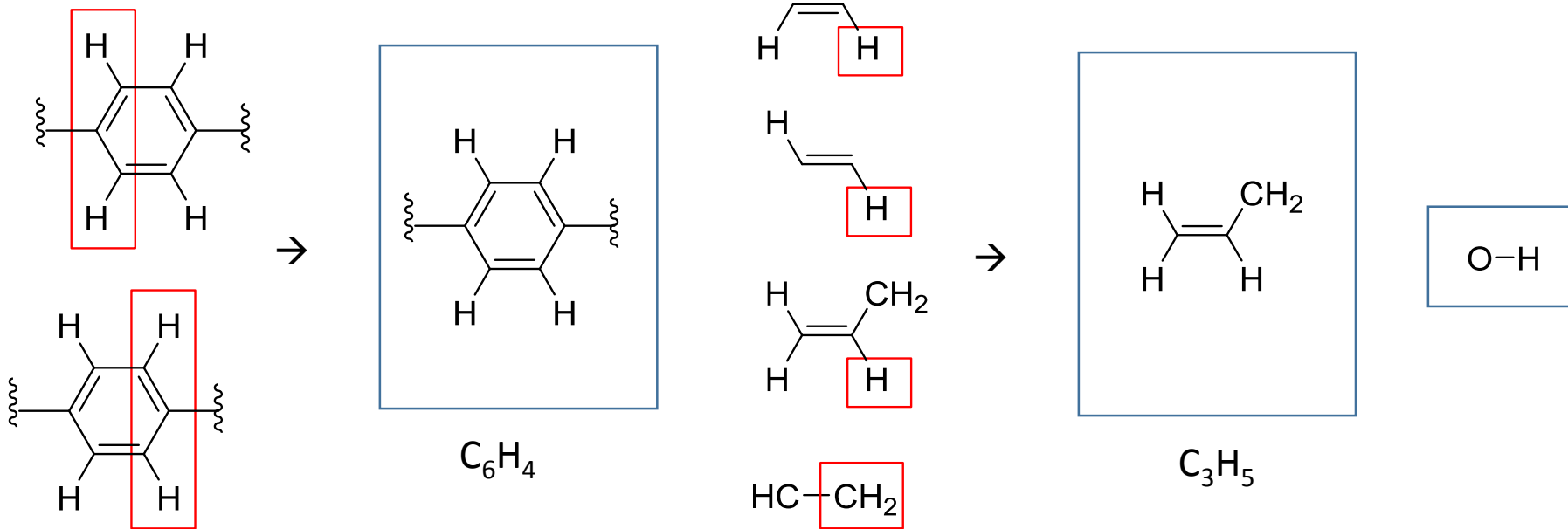
6- $\approx 7,9$ ppm, très déblindé, 2H, doublet \rightarrow 1 voisin :



7- $\approx 9,5$ ppm, très très déblindé, 1H, singulet large \rightarrow 1 H échangeable O-H



4- Assemblage des fragments



Formule brute:

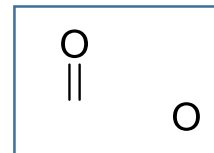
$C_{10}H_{10}O_3 \rightarrow$ reste CO_2

N° insaturations: 6

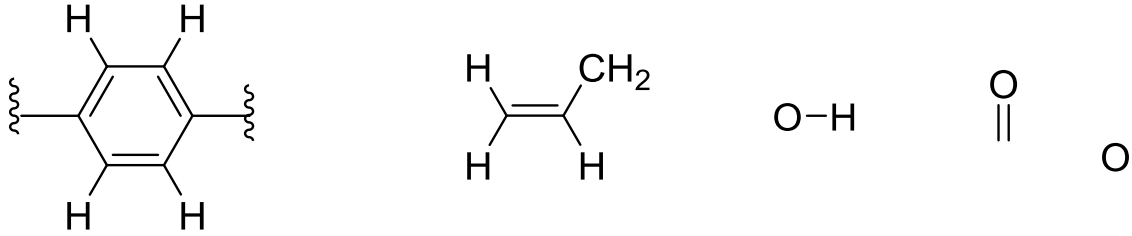
1 C=C d'après RMN

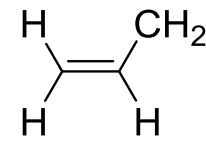
une C=O d'après IR

1 aromatique d'après RMN



4- Assemblage des fragments

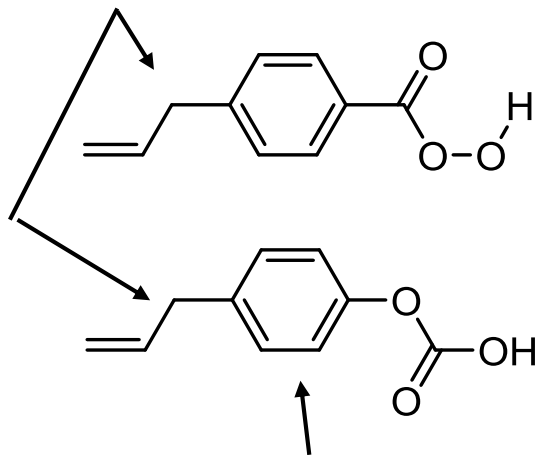


5- Proposition de structure: le CH₂ de  est très déblindé (4,8 ppm) donc pas lié à l'aromatique ni au C=O directement sinon aux alentours de 2,5 ppm.

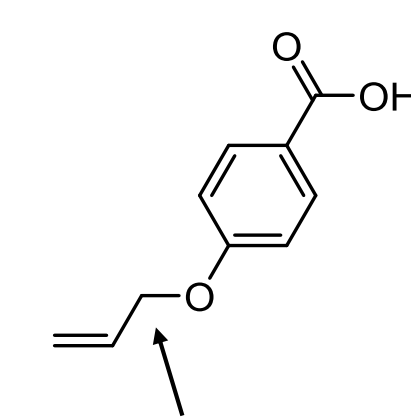
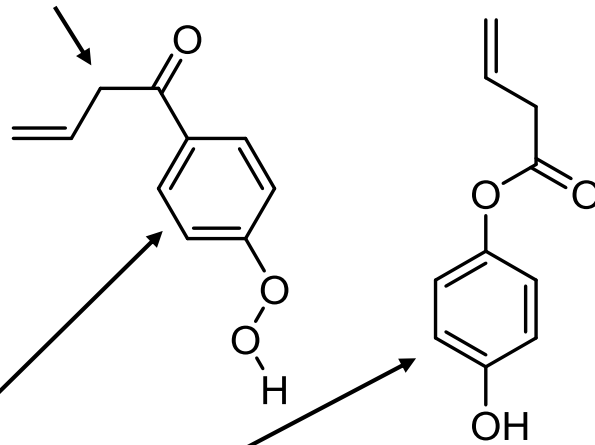
→ si seulement lié à un O, aux alentours de 3,5
→ 4,5 déplacement typique des esters

Pas en accord
Avec $\delta = 4,8$ ppm

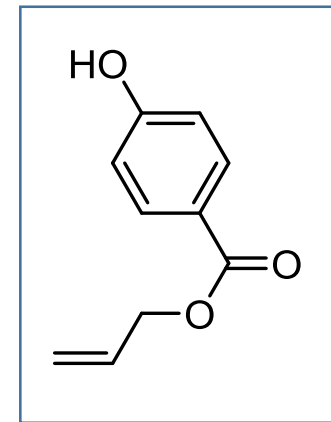
Pas en accord
Avec $\delta = 4,8$ ppm

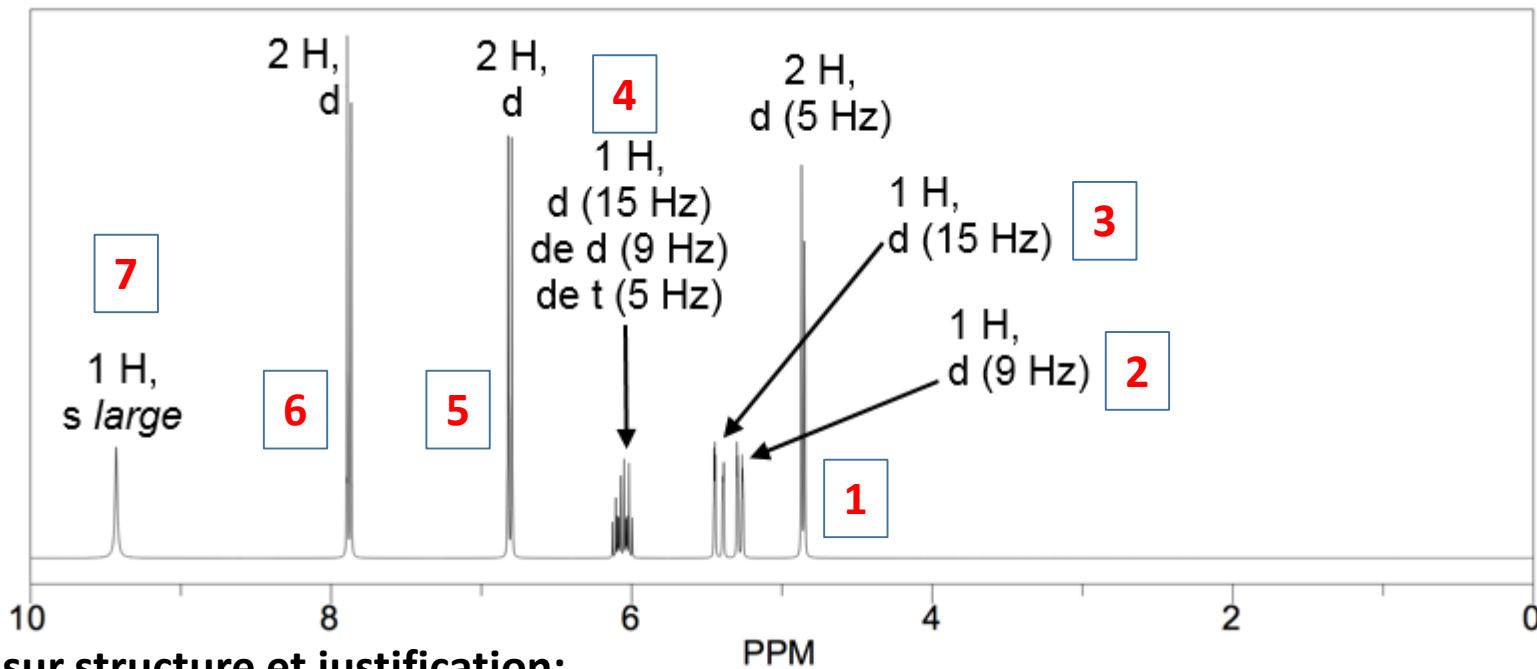


Pas en accord
avec un signal $\delta = 7,9$ ppm

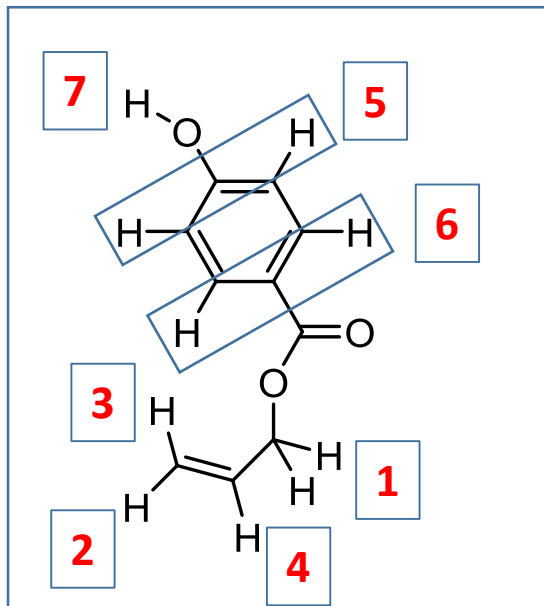


Pas en accord
Avec $\delta = 4,8$ ppm





6- report des signaux sur structure et justification:



- Proposition en accord avec le N° insaturations (6) et l'IR (C=O, O-H, C=C)
 - H N°1 déblindé car subit un peu l'effet électroattracteur de C=C et du O-C=O (ester)
 - H N°2 vinylique en position relative CIS / H N°4 car constante de couplage 9Hz
 - H N°3 vinylique en position relative TRANS / H N°4 car constante de couplage 15Hz
 - H N°4 vinylique avec 2 voisins en CIS et TRANS et deux voisins en position allylique
 - H N°5 aromatiques: un peu en dessous de 7 ppm car subit effet électrodonneur du O-H
-
- H N°6 aromatiques très déblindé car effet mésomère attracteur du C=O
 - H N°7 échangeable typique des H portés par des hétéroatomes, ici O-H.