
EXAMEN FINAL

NOM CORRIGÉ **PRÉNOM** _____ **NUMÉRO D'ÉTUDIANT** _____

SIGLE du COURS: CHM 2520

NOM du PROFESSEUR: J. Keillor

TITRE du COURS: Chimie organique II

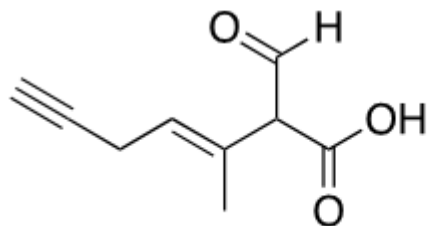
SALLE: SCS 1 & 2

DATE de L'EXAMEN: 9 décembre 2014

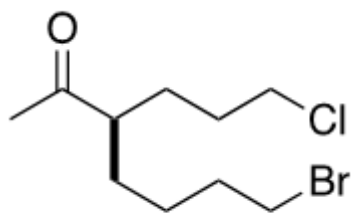
HEURE: 14h00 à 17h00

QUESTION 1 (8 points)

a) Nommez les molécules suivantes :

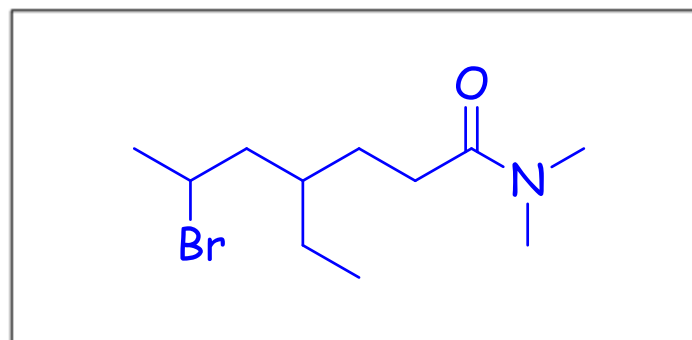


acide (*E*)-2-formyl-3-méthylhept-3-én-6-ynoïque

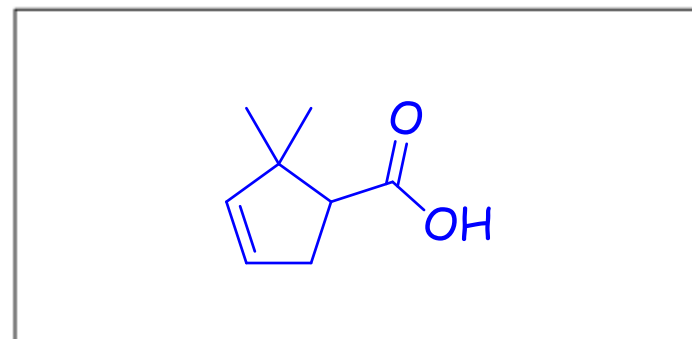


(*R*)-7-bromo-3-(3-chloropropyl)heptan-2-one

b) Dessinez les molécules nommées ci-dessous :



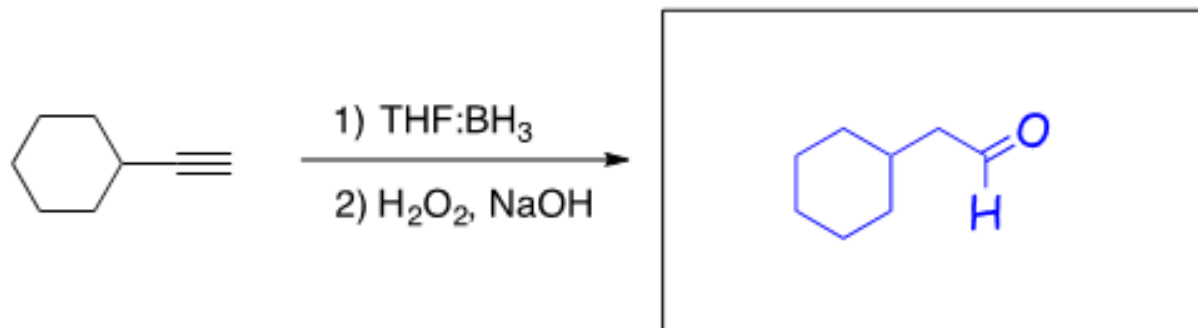
6-bromo-4-éthyl-*N,N*-diméthylheptanamide

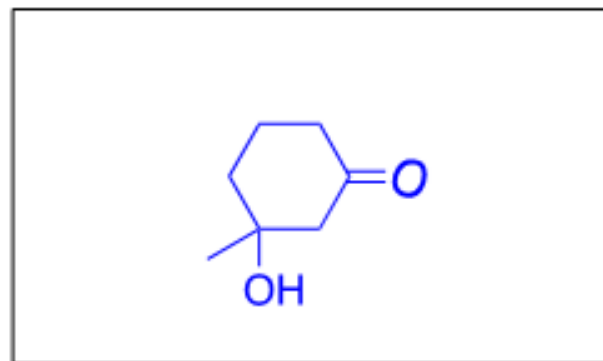
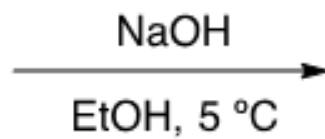
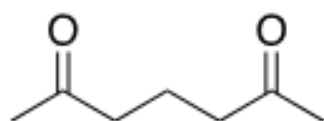
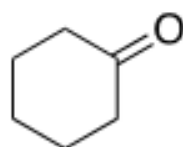
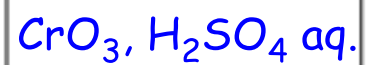
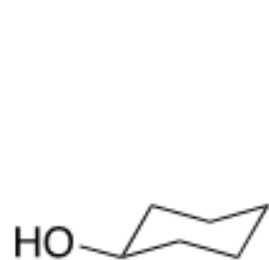
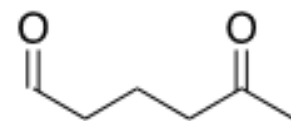
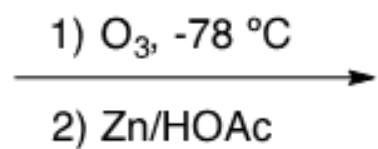
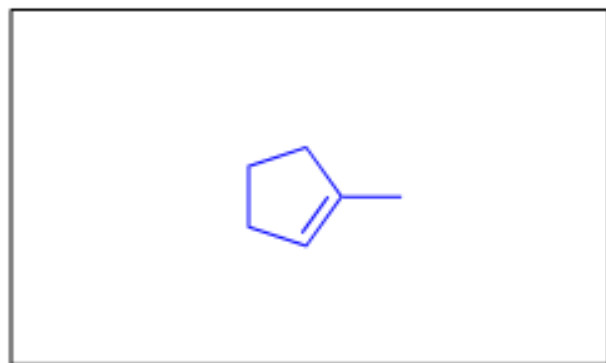


acide 2,2-diméthylcyclopent-3-èncarboxylique

QUESTION 2 (10 points)

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

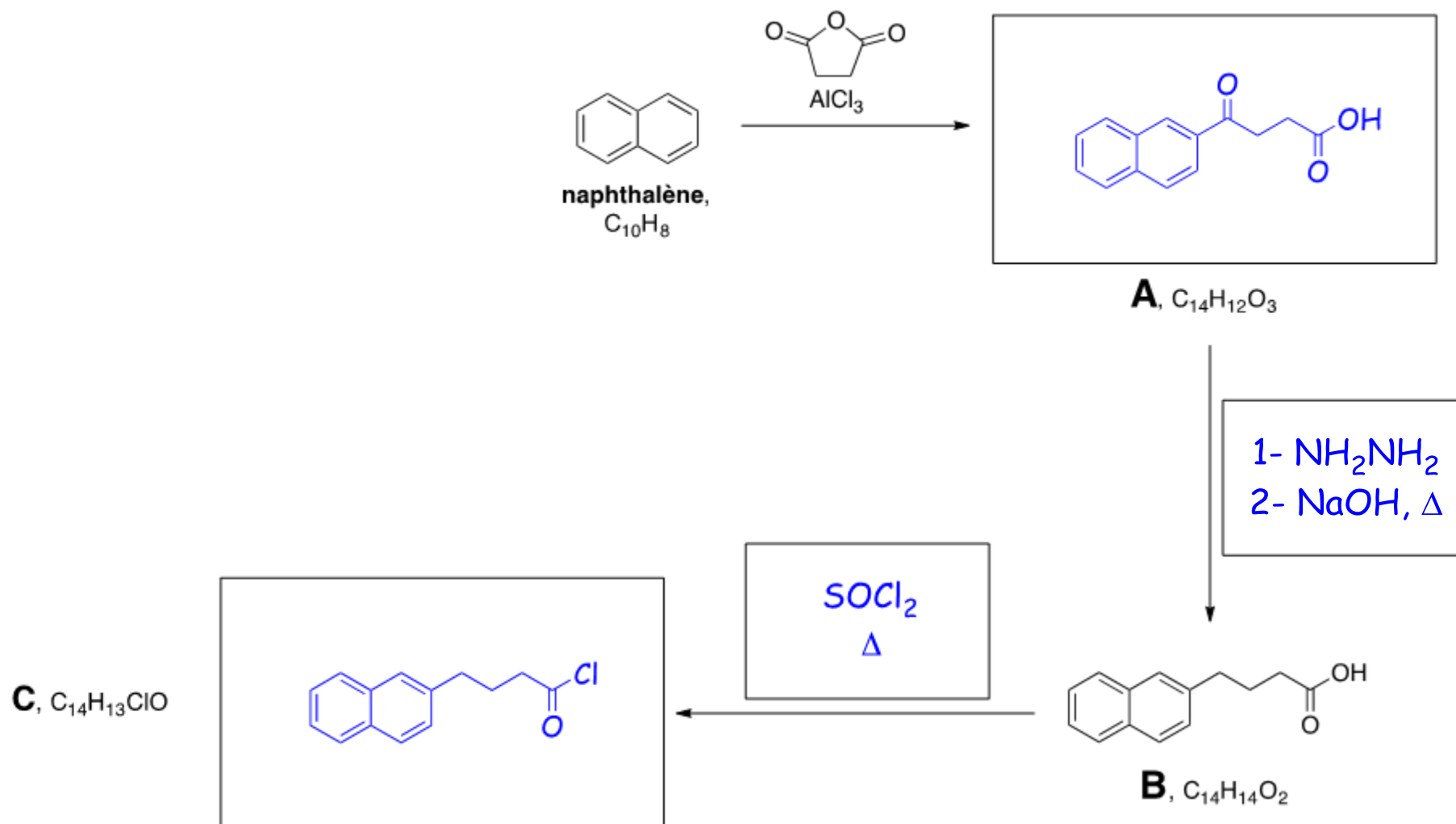




QUESTION 3

(10 points)

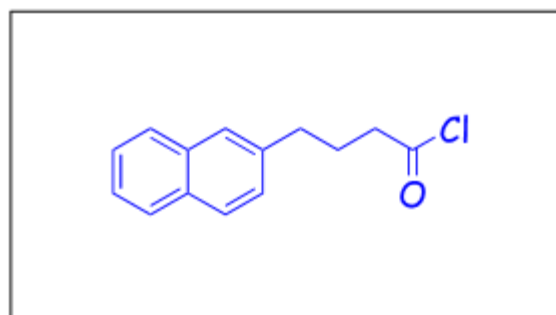
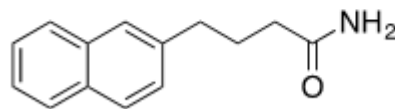
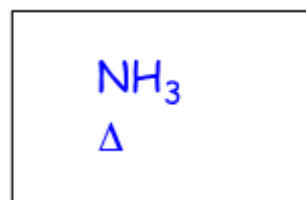
Dans mon groupe de recherche, un étudiant a récemment synthétisé l'**amide D**, qui sert comme un substrat artificiel pour la transglutaminase, une enzyme importante. Il a utilisé une voie de synthèse qui comprend plusieurs réactions que vous avez vues pendant le cours. Précisez cette voie de synthèse, à partir du naphthalène, en remplissant les boîtes ci-dessous.



QUESTION 3

(10 points)

Dans mon groupe de recherche, un étudiant a récemment synthétisé l'**amide D**, qui sert comme un substrat artificiel pour la transglutaminase, une enzyme importante. Il a utilisé une voie de synthèse qui comprend plusieurs réactions que vous avez vues pendant le cours. Précisez cette voie de synthèse, à partir du naphthalène, en remplissant les boîtes ci-dessous.

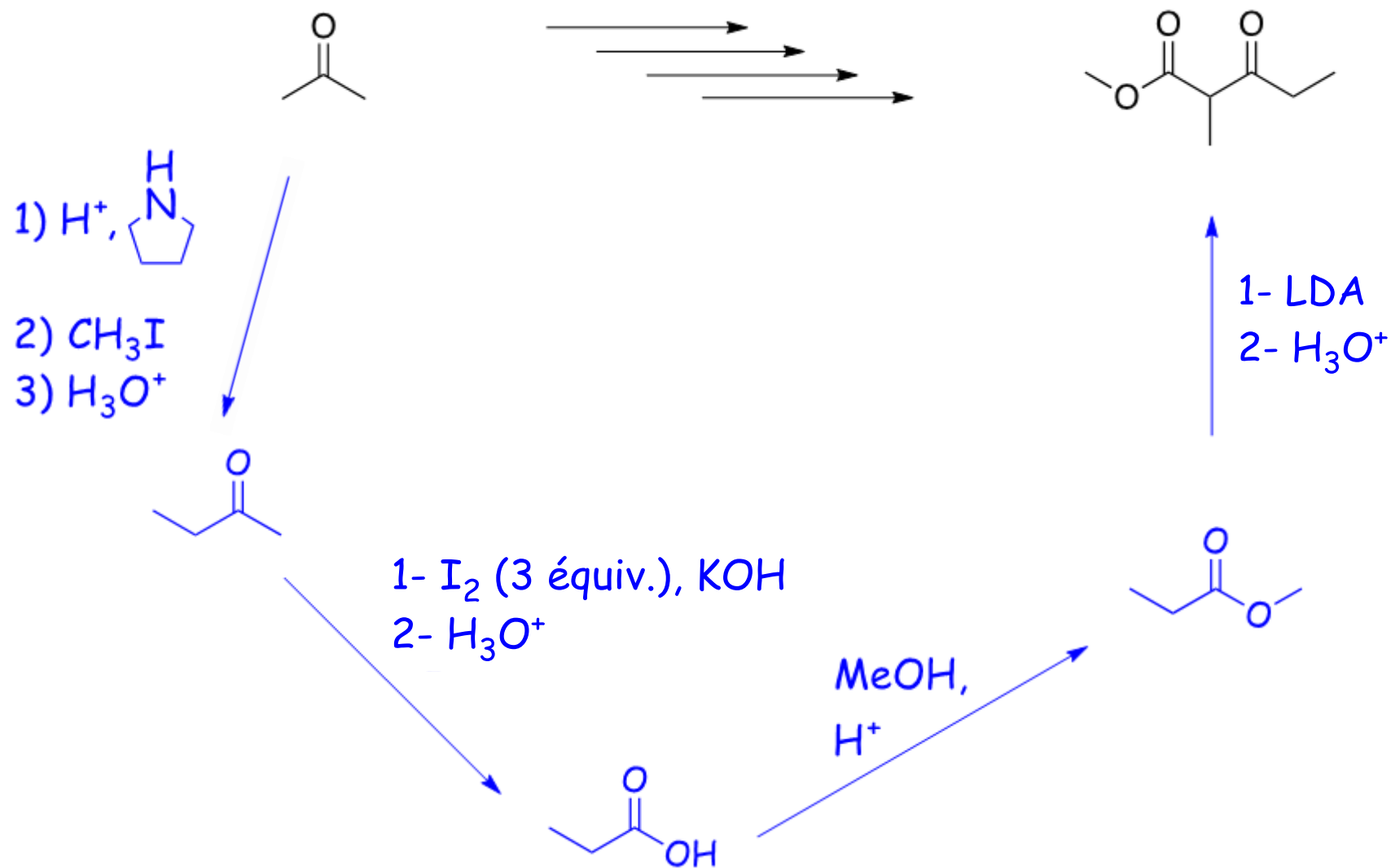
**C**, $C_{14}H_{13}ClO$ **D**, $C_{14}H_{15}NO$

QUESTION 4

(12 points)

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

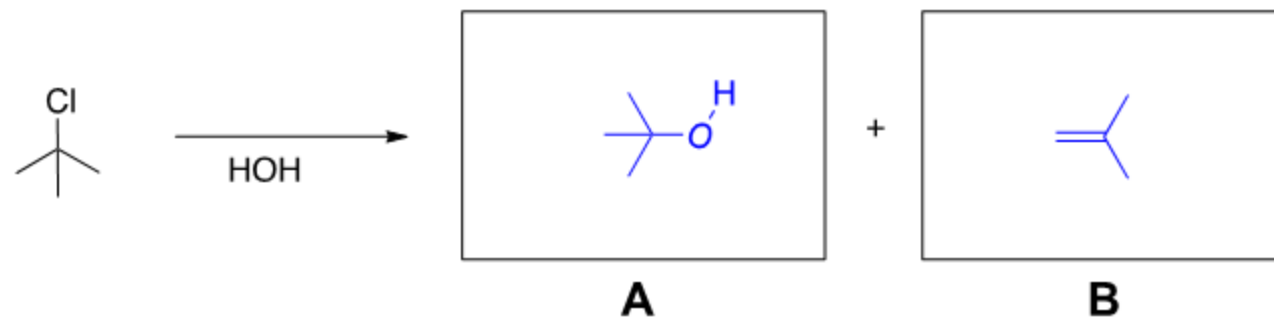
N.B. : Il n'est pas nécessaire de montrer des mécanismes.



QUESTION 5

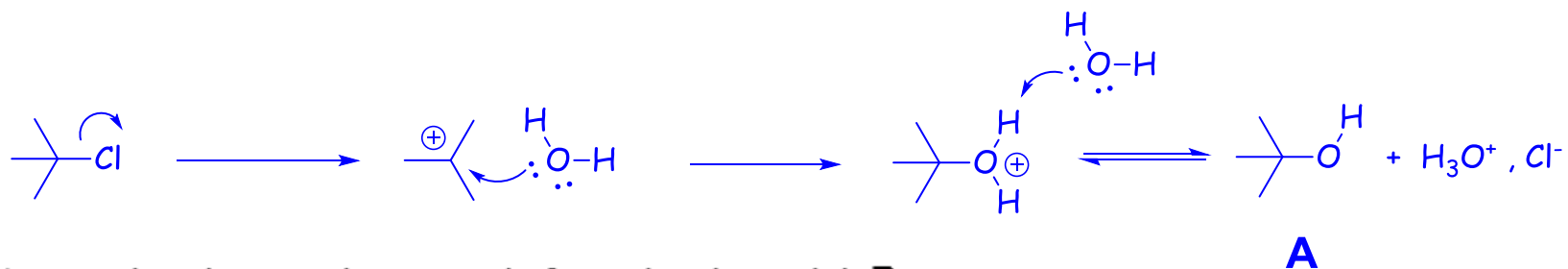
(9 points)

Quand on met le chlorure de *tert*-butyle dans l'eau, il réagit de deux différentes façons :

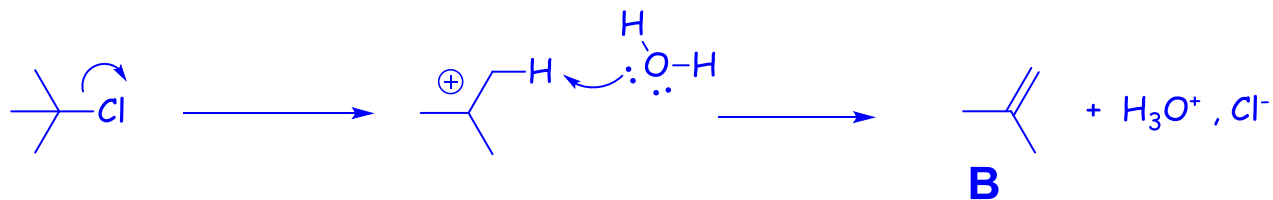


a) Complétez les deux réactions ci-dessus en dessinant la structure de chacun des deux différent produits **A** et **B**. (i.e. remplissez les boîtes).

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



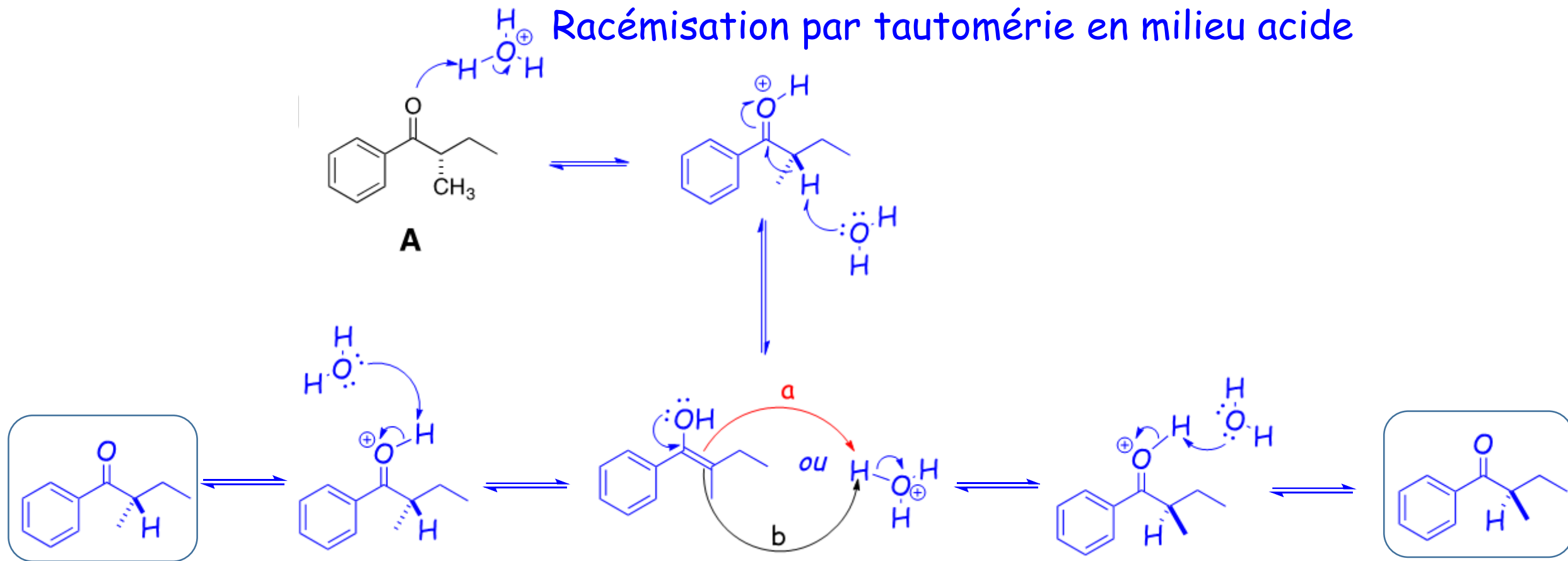
b) Dessinez le mécanisme pour la formation du produit **B**.



QUESTION 6

(12 points)

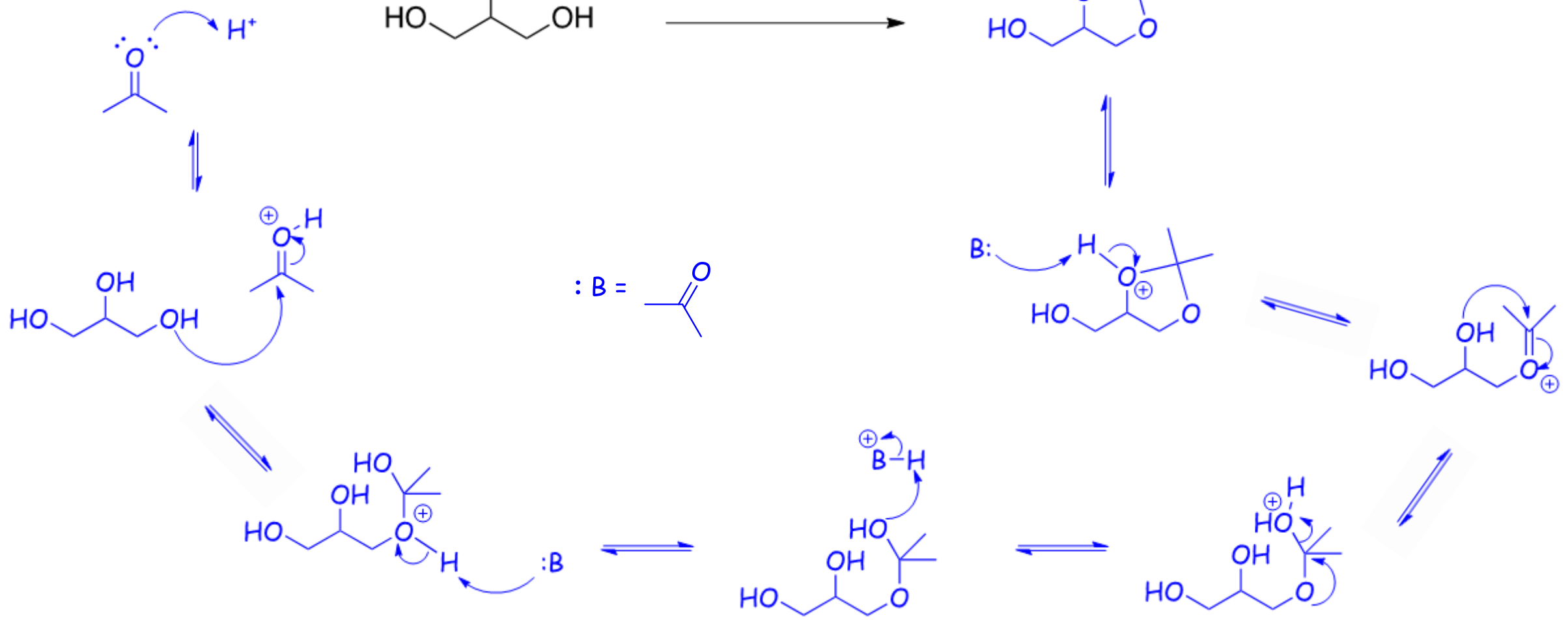
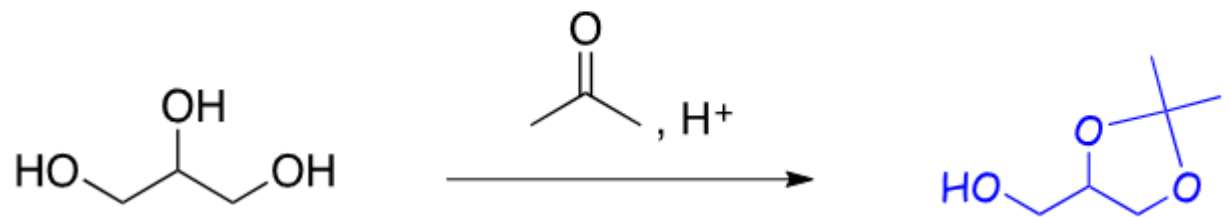
Si on met la cétone **A** (voir ci-dessous) en solution aqueuse, l'excès énantiomérique (*ee*) est de 100%. Quand on ajoute à cette solution un acide fort, le *ee* diminue jusqu'à 0%. Précisez le nom de ce phénomène et proposez un mécanisme pour l'expliquer.



On forme un mélange 50:50 des deux produits

QUESTION 7 (17 points)

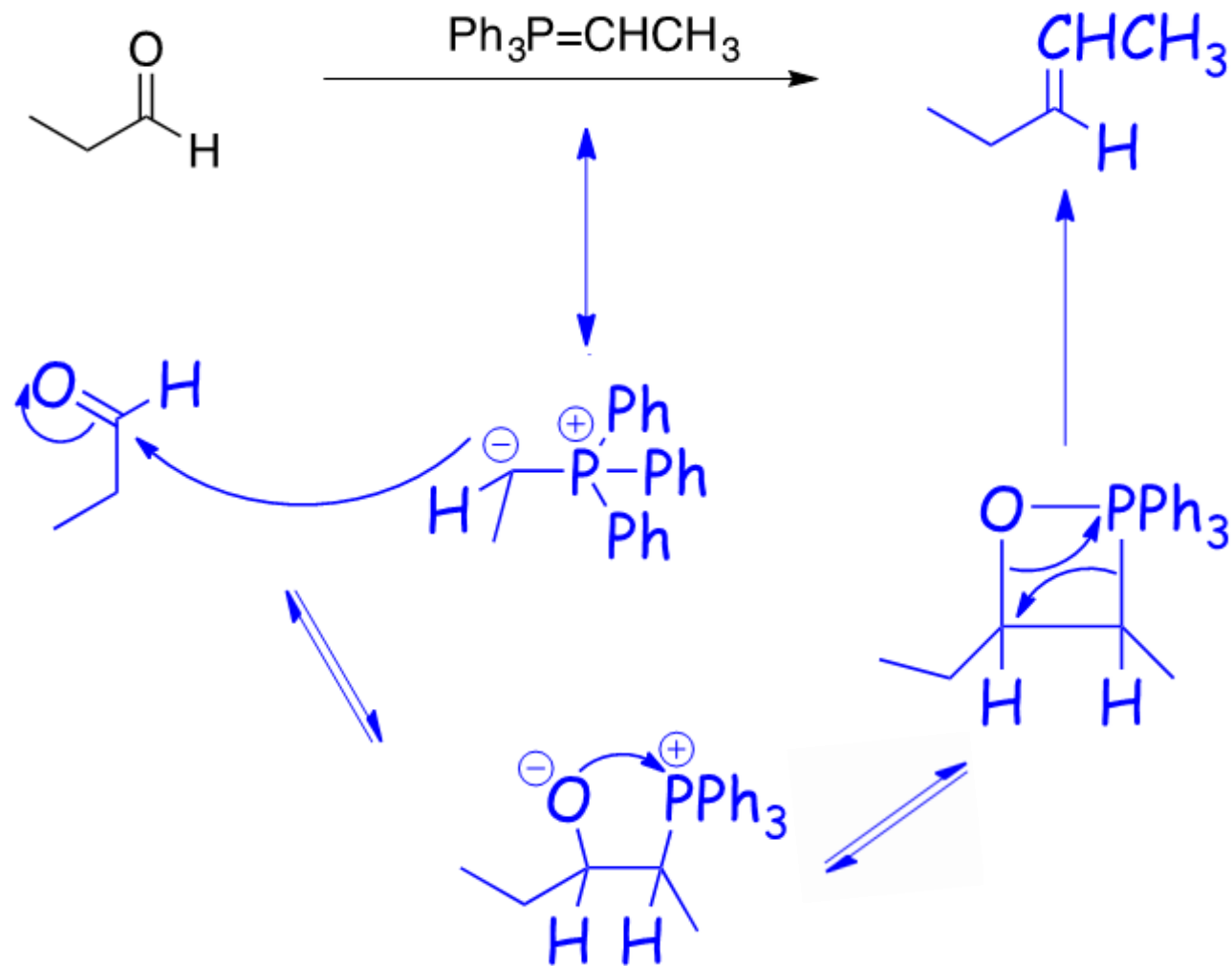
Complétez la réaction suivante en dessinant le produit majeur attendu, et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer sa formation.



QUESTION 8

(8 points)

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



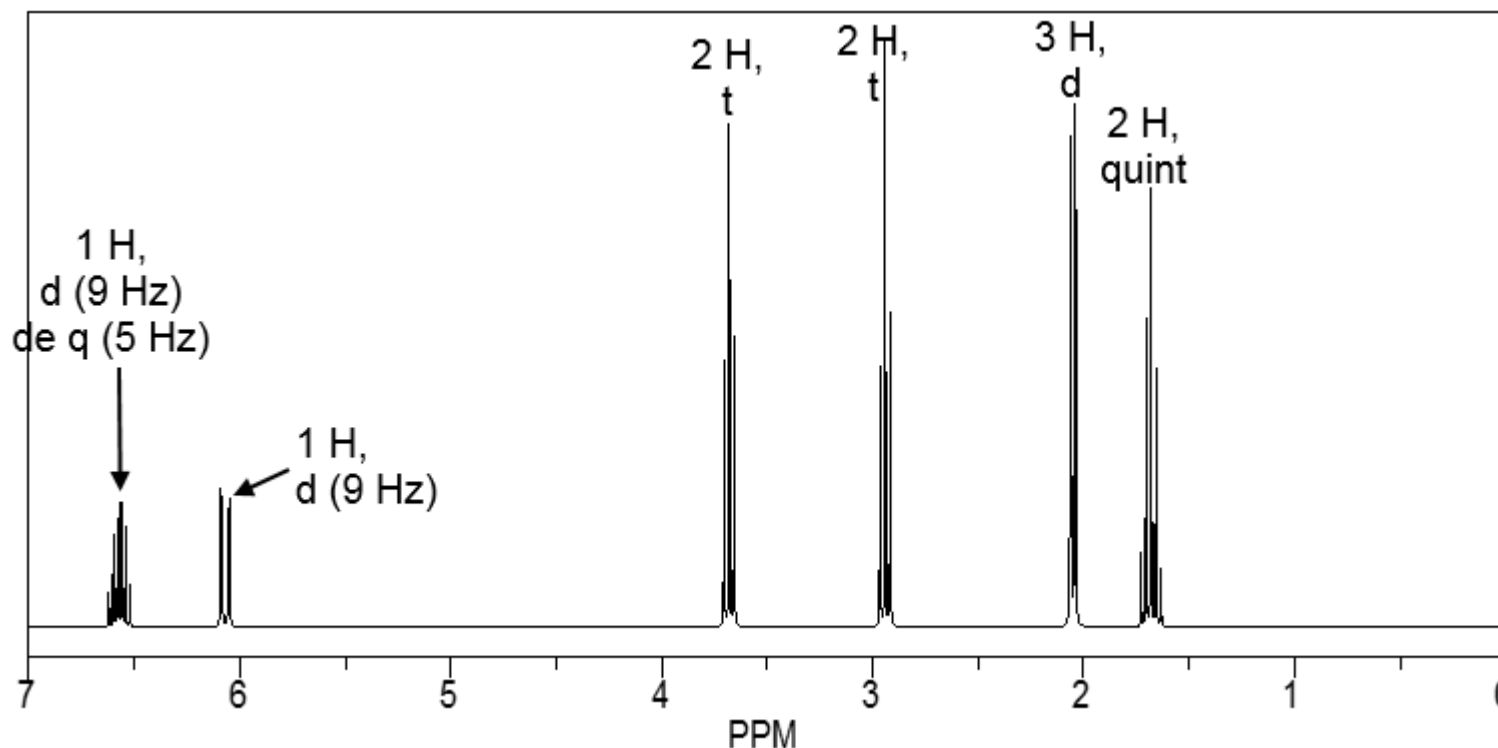
QUESTION 9

(14 points)

Le spectre IR d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $C_7H_{11}ClO$, présente une bande intense à 1720 cm^{-1} . Le spectre RMN- 1H du composé est montré 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 de la bande importante du 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 9

(14 points)

Le spectre IR d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $C_7H_{11}ClO$, présente une bande intense à 1720 cm^{-1} . Le spectre RMN- 1H du composé est montré ci-dessous.

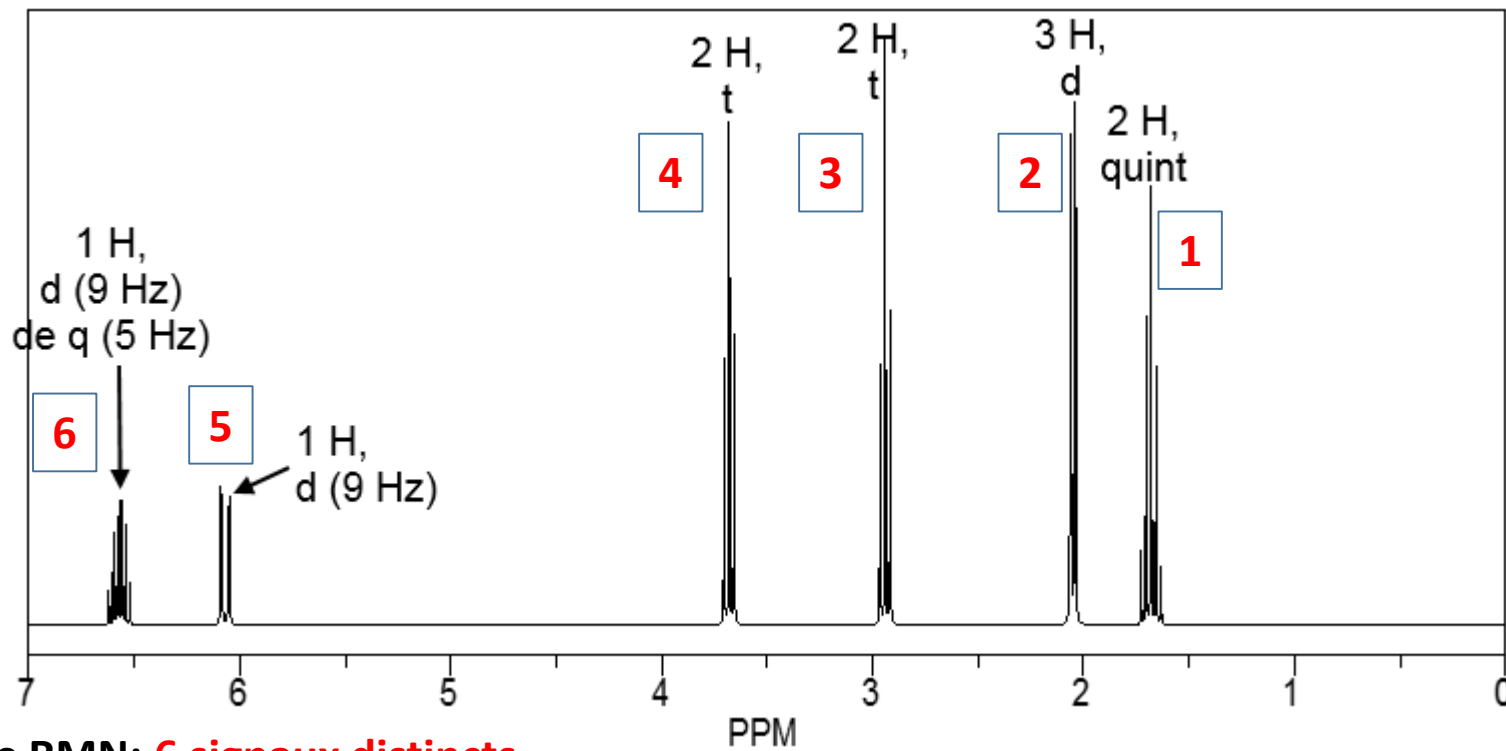
Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**. Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule
- l'analyse de la bande importante du 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: $[(7 \times 2) + 2 - 1 - 11] / 2 = 2$

2- Analyse du spectre IR: 1720 cm^{-1} (intense) \rightarrow sûrement une liaison C=O

Comme le N° insaturations = sûrement 1 C=O et 1 C=C



3- Analyse du spectre RMN: 6 signaux distincts

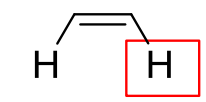
1- $\approx 1,7$ ppm, un peu déblindé, 2H, quintuplet \rightarrow 4 voisins : $\text{H}_2\text{C}-\boxed{\text{C}}-\text{CH}_2$

2- $\approx 2,0$ ppm, un peu déblindé, 3H, doublet \rightarrow 1 voisin : $\text{HC}-\boxed{\text{CH}_3}$

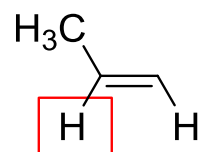
3- $\approx 3,0$ ppm, déblindé, 2H, triplet \rightarrow 2 voisins : $-\boxed{\text{C}}-\text{CH}_2$

4- $\approx 3,6$ ppm, déblindé, 2H, triplet \rightarrow 2 voisins : $-\boxed{\text{C}}-\text{CH}_2$

5- ≈ 6 ppm, très déblindé, 1H, doublet \rightarrow 1 voisin avec une constante de 9 Hz donc relation CIS :



6- ≈ 6 ppm, très déblindé, 1H, d de q \rightarrow 1 voisin avec une constante de 9 Hz donc en relation CIS et 3 voisins avec une constante de couplage de 5 Hz



2 hydrogènes sur un alcène

3- Analyse du spectre RMN: 6 signaux distincts

1- $\approx 1,7$ ppm, un peu déblindé, 2H, quintuplet \rightarrow 4 voisins : $\text{H}_2\text{C}-\boxed{\text{C}(\text{H}_2)}-\text{CH}_2$

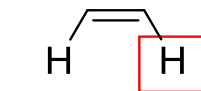
2- $\approx 2,0$ ppm, un peu déblindé, 3H, doublet \rightarrow 1 voisin : $\text{HC}-\boxed{\text{CH}_3}$

3- $\approx 3,0$ ppm, déblindé, 2H, triplet \rightarrow 2 voisins : $-\boxed{\text{C}(\text{H}_2)}-\text{CH}_2$

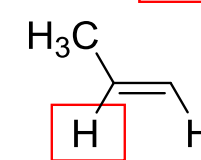
4- $\approx 3,6$ ppm, déblindé, 2H, triplet \rightarrow 2 voisins : $-\boxed{\text{C}(\text{H}_2)}-\text{CH}_2$

2 hydrogènes
sur un alcène

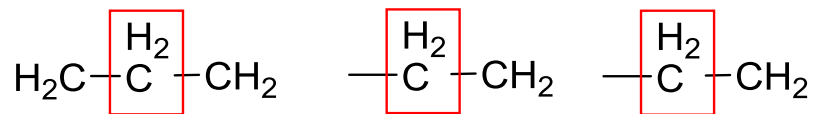
5- ≈ 6 ppm, très déblindé, 1H, doublet \rightarrow 1 voisin avec une constante de 9 Hz donc relation CIS :



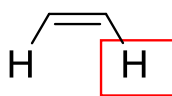
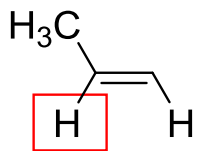
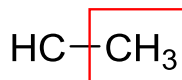
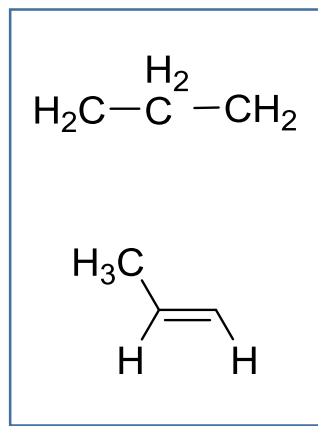
6- ≈ 6 ppm, très déblindé, 1H, d de q \rightarrow 1 voisin avec une constante de 9 Hz donc en relation CIS et 3 voisins avec une constante de couplage de 5 Hz



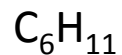
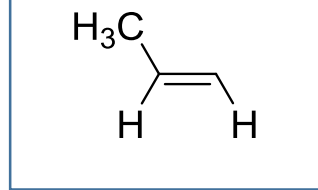
4- Assemblage des fragments



\rightarrow



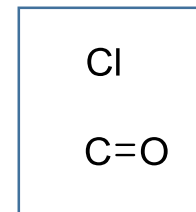
\rightarrow



Formule brute:

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO} \rightarrow$ reste COCl

\rightarrow

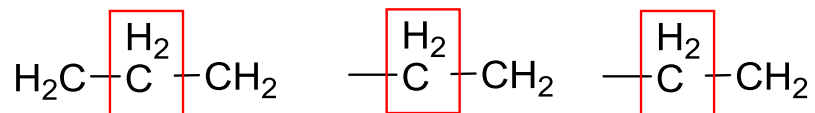


N° instaurations: 2

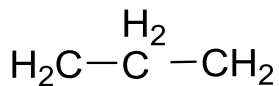
1 C=C d'après RMN

et une C=O d'après IR

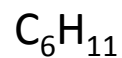
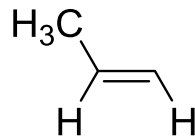
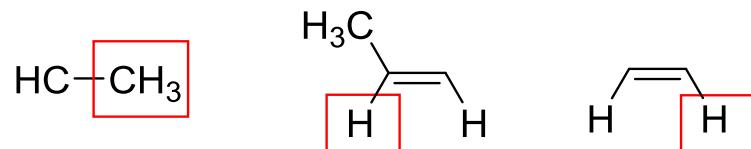
4- Assemblage des fragments



→



→



Formule brute:

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO} \rightarrow$ reste COCl

→

Cl

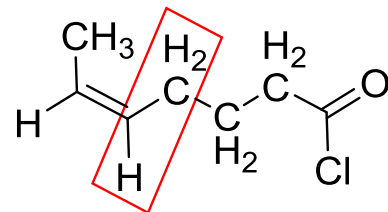
C=O

N° insaturations: 2

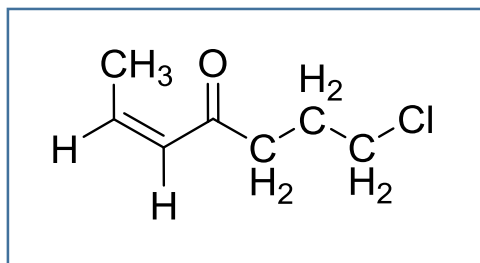
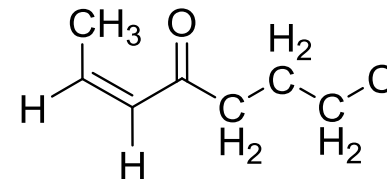
1 C=C d'après RMN

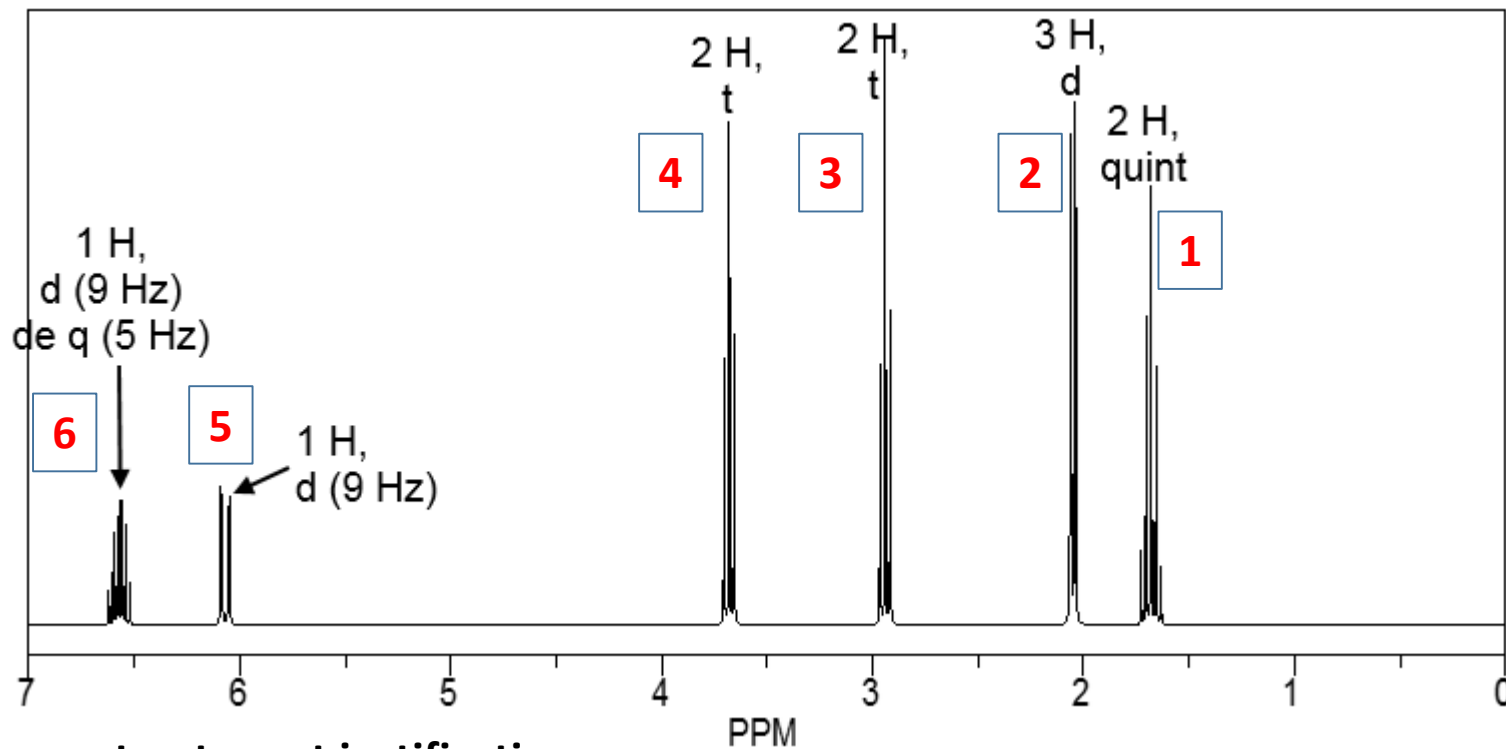
et une C=O d'après IR

5- Proposition de structure: → deux possibilités

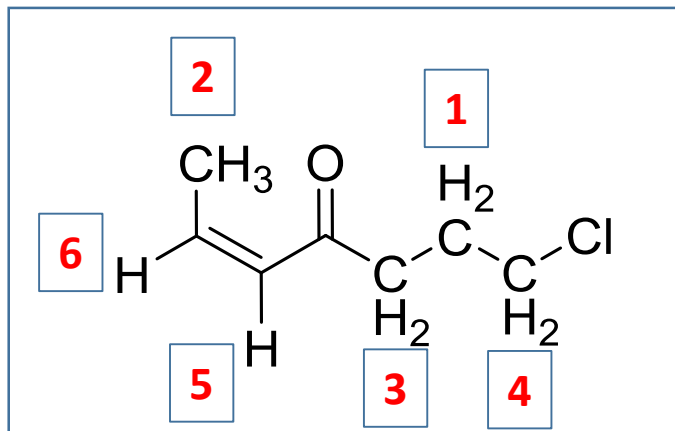


non car sinon couplage !





6- report des signaux sur structure et justification:



- Proposition en accord avec le N° insaturations (2) et l'IR (C=O)
- H N°1 un peu déblindé car subit un peu l'effet électroattracteur du Cl et du C=O
- H N°3 déblindé car à côté du C=O et subit un peu l'effet électroattracteur du Cl
- H N°4 déblindé car subit l'effet électroattracteur du Cl porté par le même carbone
- H N°2 un peu déblindé car sur une position vinylique
- H N°5 vinylique en position relative CIS / H N°6 car constante de couplage 9Hz
- H N°6 vinylique en position relative CIS / H N°6 car constante de couplage 9Hz et plus déblindé que H N°6 car effet mésomère attracteur du C=O

