

EXAMEN de MI-SESSION

NOM _____ PRENOM _____ N° ETUDIANT _____

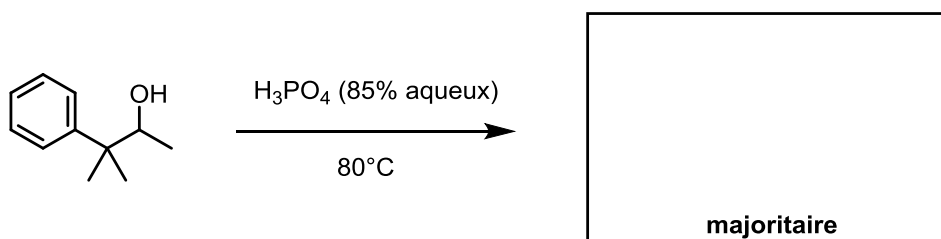
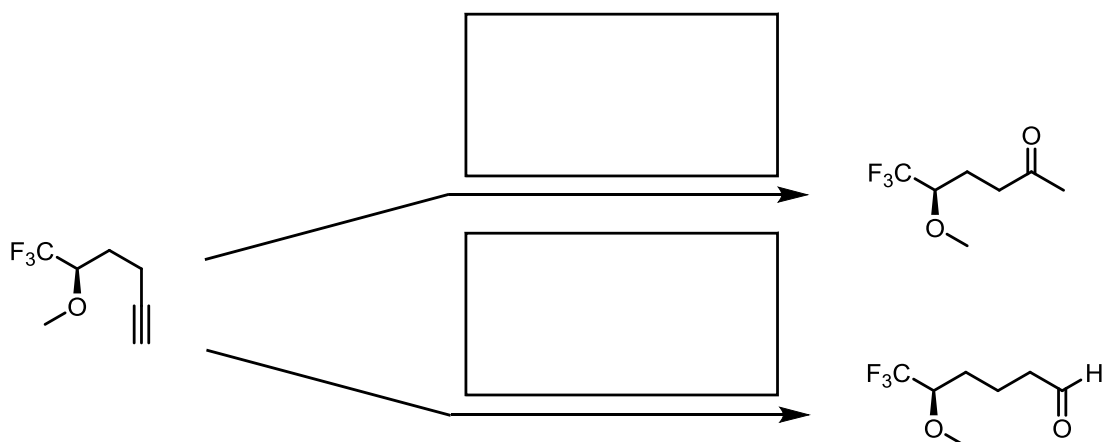
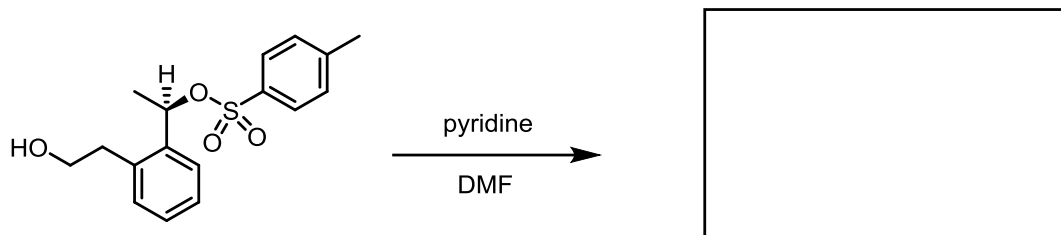
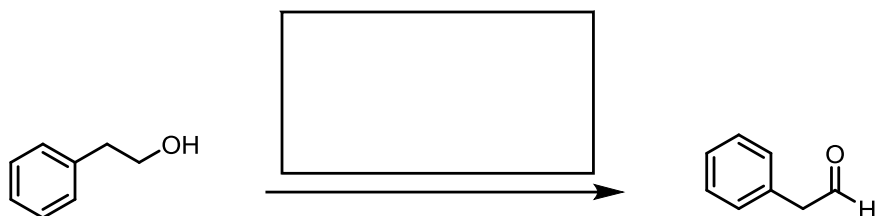
SIGLE du COURS:	CHM 2520	NOM du PROFESSEUR	F. Gagosz
TITRE du COURS:	Chimie organique II	SALLE:	MNT 202/203
DATE de L'EXAMEN:	6 novembre 2016	HEURE:	17h30 à 19h30

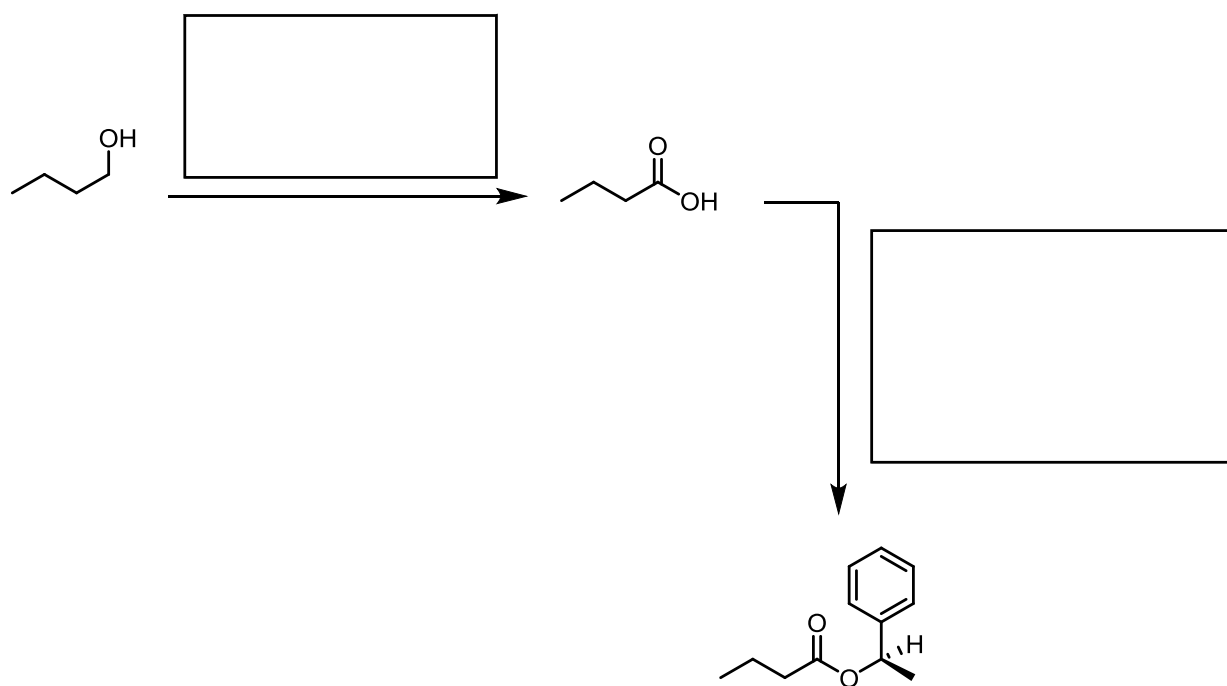
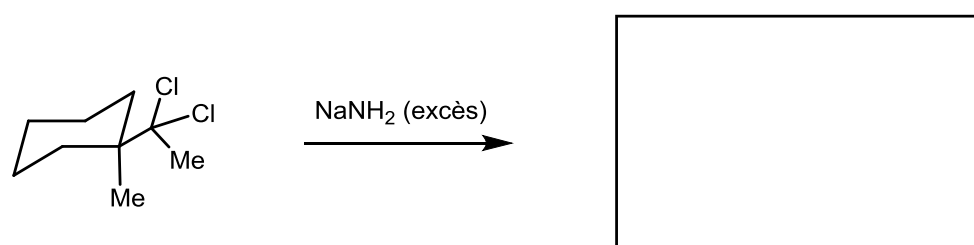
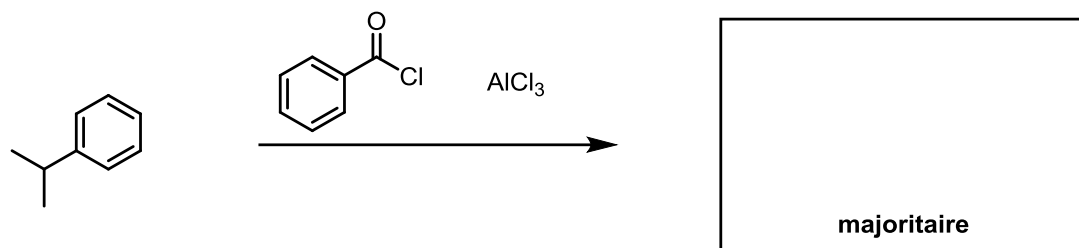
- **AUCUNE DOCUMENTATION N'EST PERMISE**
- **L'UTILISATION DE MODÈLES MOLÉCULAIRES EST AUTORISÉE**
- **Répondez directement sur le questionnaire**
- **Écrivez vos NOM, PRÉNOM et NUMÉRO D'ÉTUDIANT sur la 1ère page**
- **LE PRÊT OU L'EMPRUNT DE MACHINES ÉLECTRONIQUES DURANT L'EXAMEN EST STRICTEMENT DÉFENDU**
- **L'USAGE DE CALCULATRICES PROGRAMMABLES EST INTERDIT**
- **L'USAGE DE TELEPHONES PORTABLES EST STRICTEMENT INTERDIT**
- **PENSEZ A SIGNER LA FEUILLE DE PRESENCE EN REMETTANT VOTRE COPIE**

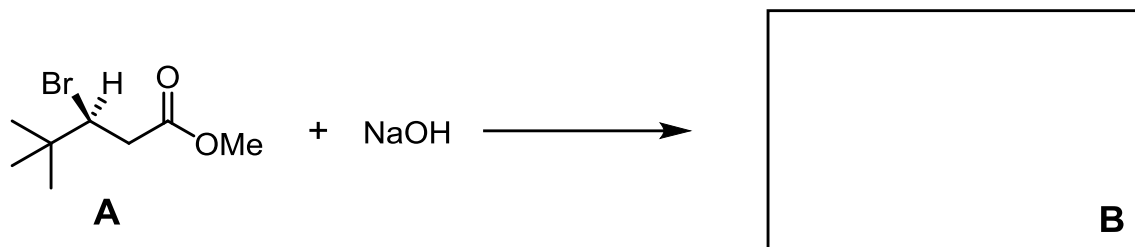
Question	Sujet	Note
1	Réactions de synthèse	/ 18
2	Cinétique	/ 6
3	RMN	/ 14
4	Mécanisme 1	/ 20
5	Mécanisme 2	/ 12
6	Structure 1	/ 20
7	Structure 2	/ 20
TOTAL:		/ 110

QUESTION 1**Réactions de synthèse****/ 18 pts**

(a) Complétez chacune des réactions suivantes (c'est-à-dire remplissez les « boîtes »)





QUESTION 2**Cinétique****/ 6 pts**

La réaction du bromoester **A** (voir équation ci-dessus) avec du NaOH fournit très majoritairement un produit **B**.

La vitesse réactionnelle observée est égale à $3 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ quand la concentration de **A** est de 0,1 M et $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ M}$.

(a) Dessinez dans le cadre de la réaction (voir ci-dessus) la structure du produit très majoritaire **B** formé lors de cette réaction.

(b) Selon ce que vous savez du mécanisme de la réaction attendue, quelle est la vitesse réactionnelle lorsque la concentration de **A** est $2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{NaOH}] = 0,3 \text{ M}$. Encerclez la bonne réponse :

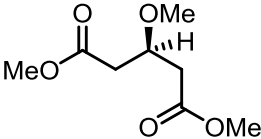
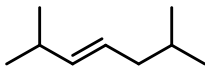
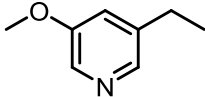
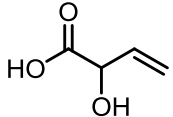
- i) $v = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- ii) $v = 6,0 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iii) $k = 4,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- iv) $v = 9,0 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

(c) Proposez dans le cadre ci-dessous une structure pour le composé minoritaire **C** formé lors de cette réaction :

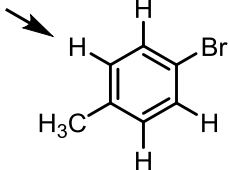
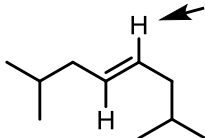
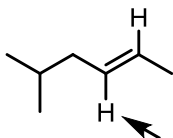
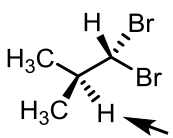


QUESTION 3**RMN****/ 14 pts**

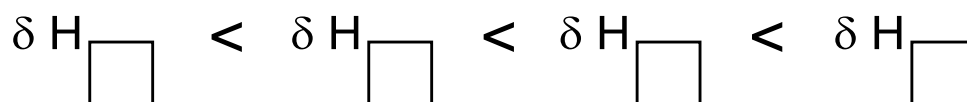
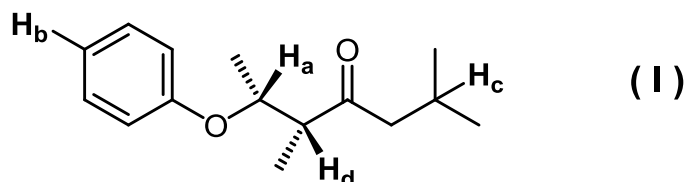
(a) Pour chacun des composés **A**, **B**, **C** et **D**, donnez le nombre de signaux présents dans son spectre de RMN ^1H . Encerclez la bonne réponse :

 <p>A</p>	 <p>B</p>	 <p>C</p>	 <p>D</p>
(a) 3	(a) 6	(a) 4	(a) 3
(b) 4	(b) 7	(b) 6	(b) 4
(c) 5	(c) 8	(c) 8	(c) 5
(d) 6	(d) 9	(d) 10	(d) 6

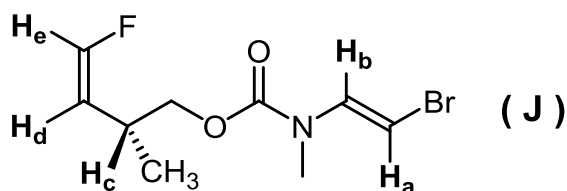
(b) Pour chacun des composés **E**, **F**, **G**, **H**, donnez le motif de fragmentation du signal de l'hydrogène désigné par la flèche :

 <p>E</p>	 <p>F</p>	 <p>G</p>	 <p>H</p>
(a) doublet	(a) doublet	(a) doublet	(a) quadruplet
(b) triplet	(b) triplet	(b) triplet	(b) quintuplet
(c) doublet de doublets	(c) quadruplet	(c) quadruplet	(c) septuplet
(d) doublet de quadruplets	(d) doublet de triplets	(d) doublet de triplets	(d) octuplet

(c) Considérons le composé **I** ci-dessous. Les atomes d'hydrogène **H_a**, **H_b**, **H_c** et **H_d** ont des déplacements chimiques (δ) différents. Rangez ces atomes en ordre croissant de δ : remplissez les boîtes avec les lettres **a**, **b**, **c** et **d** correspondant aux atomes d'hydrogène **H_a**, **H_b**, **H_c** et **H_d**.



(d) Considérons le composé **J** ci-dessous et les constantes de couplage **J_{ab}**, **J_{cd}**, **J_{ce}** et **J_{de}**. Rangez ces constantes en ordre croissant : remplissez les boîtes avec **ab** (pour **J_{ab}**), **cd** (pour **J_{cd}**), **ce** (pour **J_{ce}**) et **de** (pour **J_{de}**).

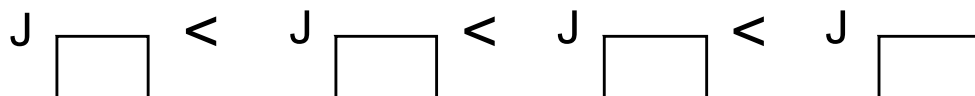


J_{ab} (entre **H_a** et **H_b**)

J_{cd} (entre **H_c** et **H_d**)

J_{ce} (entre **H_c** et **H_e**)

J_{de} (entre **H_d** et **H_e**)



QUESTION 4**Mécanisme 1****/ 20 pts**

La réaction du le bromure de (*S*)-*sec*-butyle avec l'hydroxyde de sodium (ci-dessous), mène à la formation de deux produits de substitution, **A** et **B**, dont la proportion relative dépend de la concentration du milieu réactionnel en NaOH. À 100 mM de NaOH, l'excès énantiomérique (ee) de la solution des produits finaux est de 66%, tandis qu'à 1 mM de NaOH, l'ee chute à 2%.



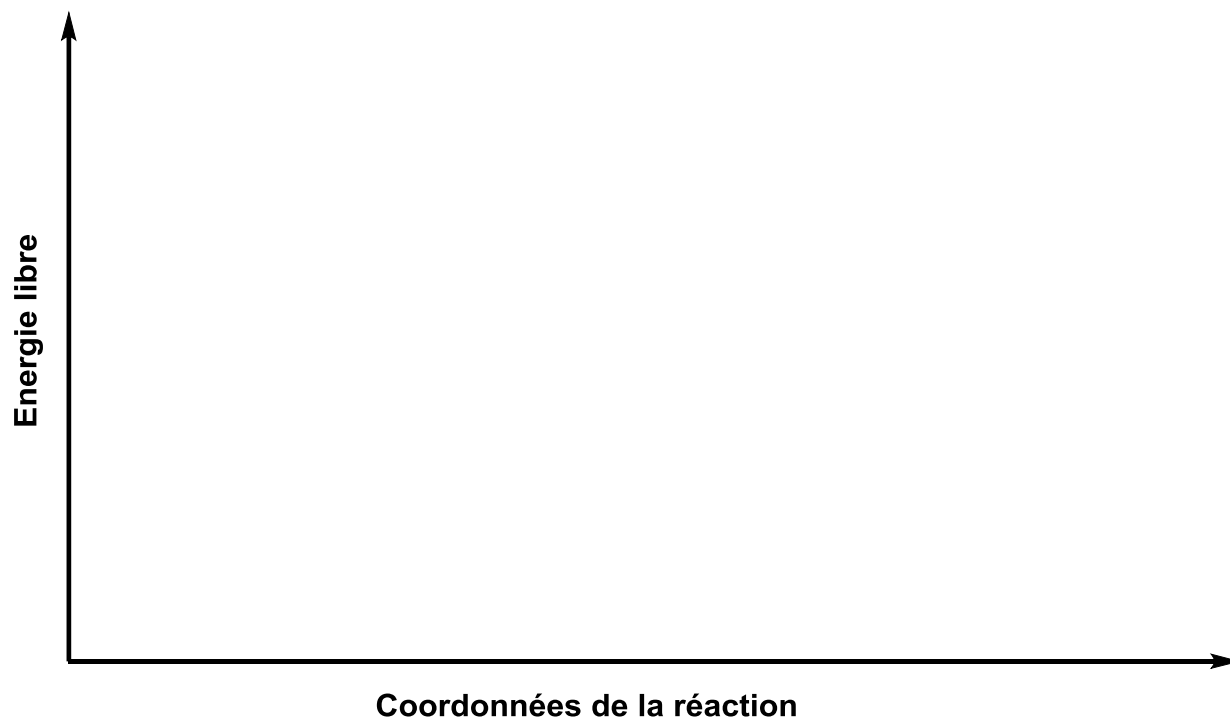
(a) Complétez la réaction en dessinant la structure de chacun des deux produits **A** et **B**.

(b) Des deux produits que vous avez dessinés, encerclez celui qui est le produit majoritairement formé.

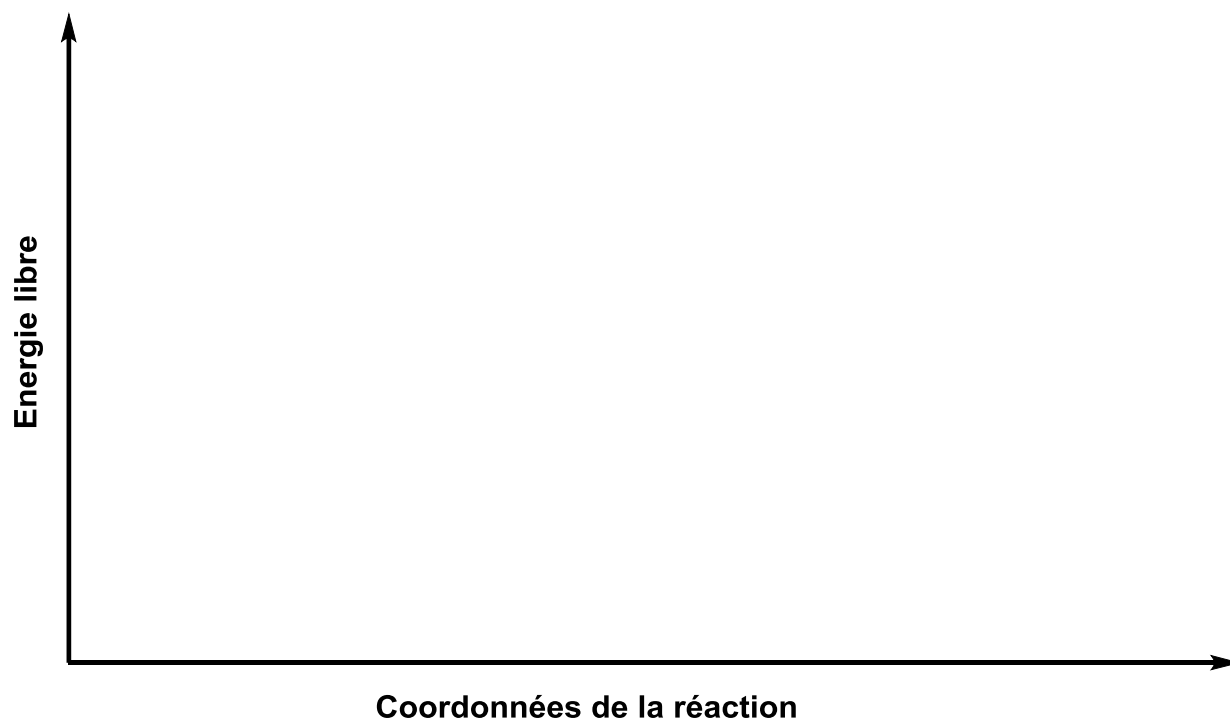
(c) Proposez un ou des mécanisme(s) expliquant la formation du produit minoritaire. Nommez ce (ou ces) mécanisme(s).

(d) Proposez un ou des mécanisme(s) expliquant la formation du produit majoritaire. Nommez ce (ou ces) mécanisme(s).

(e) Dessinez sur le même graphique ci-dessous un profil d'énergie simplifié pour chacun des mécanismes proposés dans les parties (c) et (d) lorsque la réaction est effectuée avec 100 mM de NaOH (ee de 66%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les profils. On ne positionnera sur ces profils que les produits de départ, les produits d'arrivée et les possibles intermédiaires.



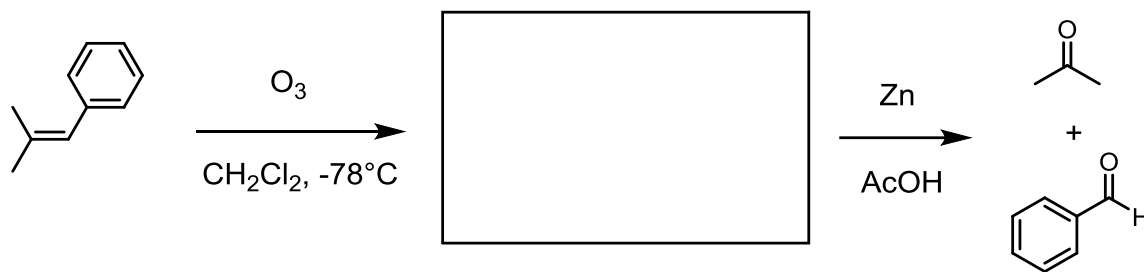
(f) Dessinez sur le même graphique ci-dessous un profil d'énergie simplifié pour chacun des mécanismes proposés dans les parties (c) et (d) lorsque la réaction est effectuée avec 1 mM de NaOH (ee de 2%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les profils. On ne positionnera sur ces profils que les produits de départ, les produits d'arrivée et les possibles intermédiaires.



(g) Expliquez brièvement pourquoi le produit majeur est formé encore plus majoritairement à une concentration en NaOH de 100 mM, en faisant référence aux graphiques complétés ci-dessus.

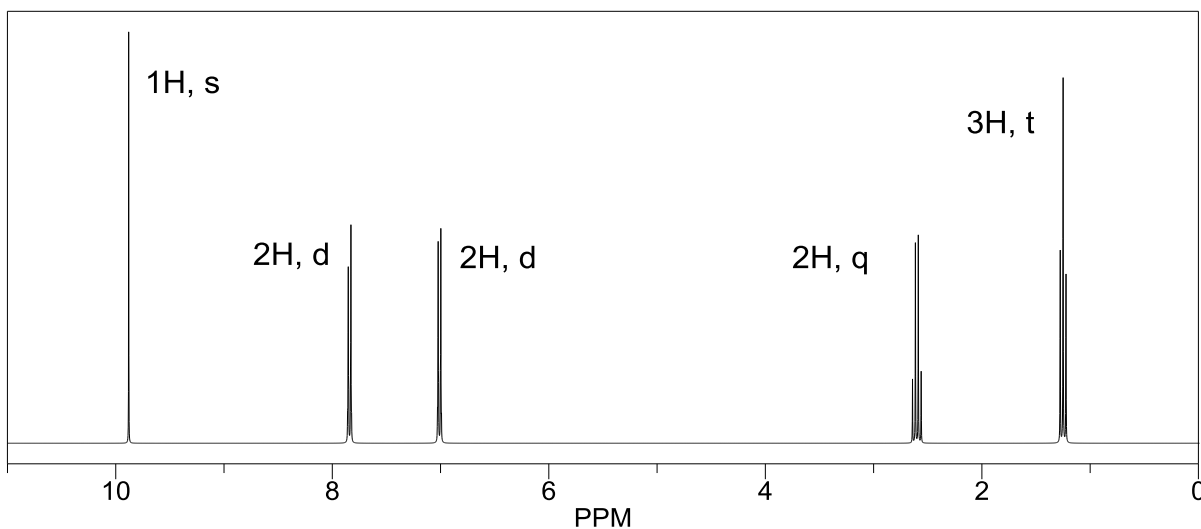
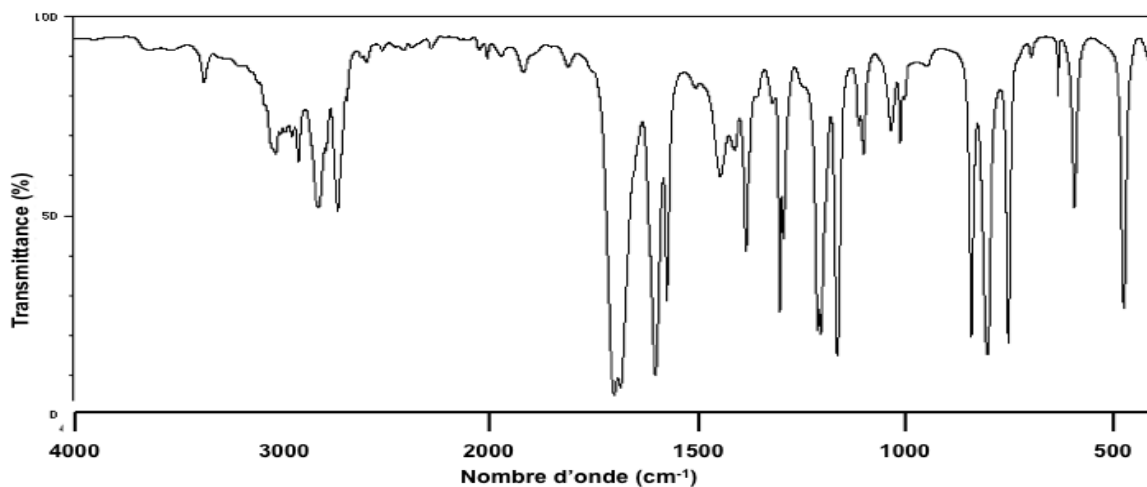
QUESTION 5**Mécanisme 2****/ 12 pts**

Complétez la première étape de la réaction suivante en dessinant le produit attendu dans la boîte et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer la formation de ce produit.



QUESTION 6**Structure 1****/ 20 pts**

Les spectres IR et RMN-¹H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est **C₉H₁₀O**, sont présentés 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 (détail du calcul)
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR
- l'analyse des motifs 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 (c'est-à-dire à quels H de la structure correspondent les signaux du spectre RMN), en indiquant brièvement votre raisonnement.

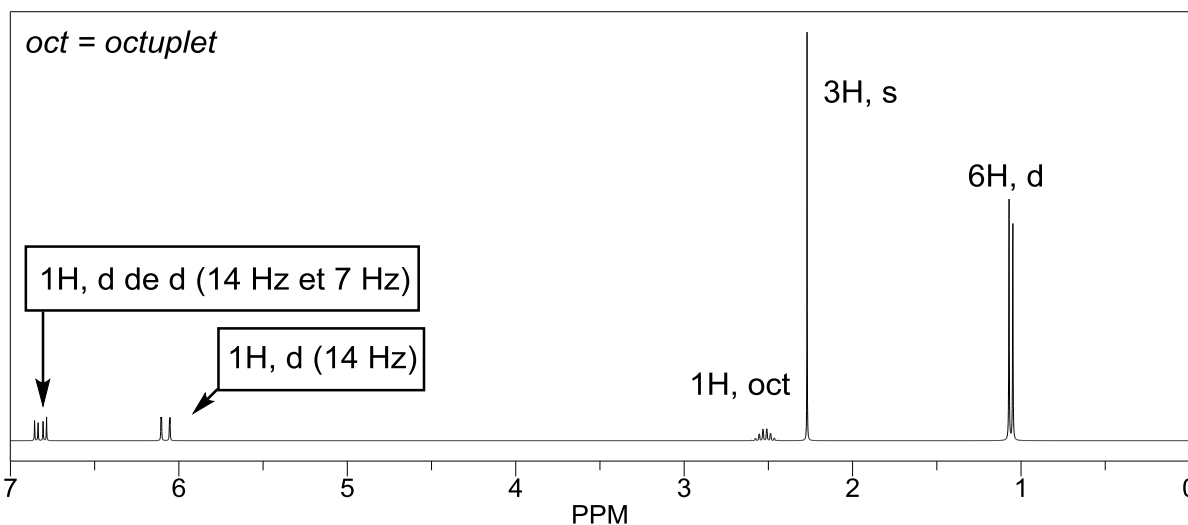
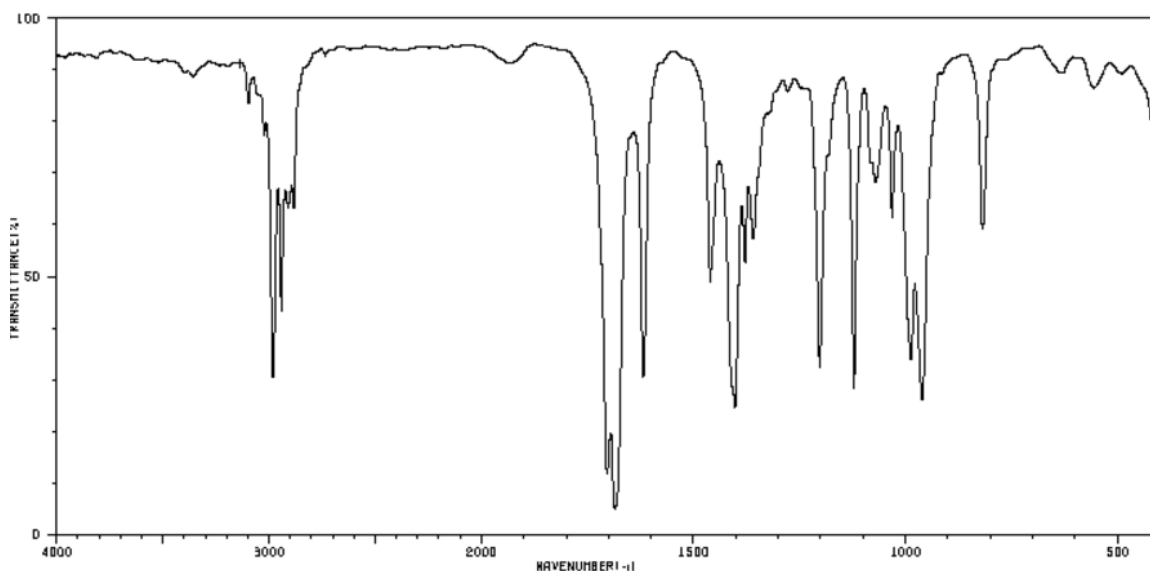
Attention ! Une structure bonne sans explication ne donnera pas l'intégralité des points.

Réponse finale



QUESTION 7**Structure 2****/ 20 pts**

Les spectres IR et RMN- ^1H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, sont présentés 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 (détail du calcul)
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR

- l'analyse des motifs 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 (c'est-à-dire à quels H de la structure correspondent les signaux du spectre RMN), en indiquant brièvement votre raisonnement.

Attention ! Une structure bonne sans explication ne donnera pas l'intégralité des points.

Réponse finale

