

**CHM 2520C**  
**Examen de mi-session no.2**  
**le jeudi 15 juin 2017**

Prénom: \_\_\_\_\_ Nom de famille: \_\_\_\_\_

No. d'étudiant: \_\_\_\_\_ Siègè: \_\_\_\_\_

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 106												

Nombre total approximatif de marques: 75

Les marques sont données à titre indicatif et peuvent être modifiées.

Vous pouvez écrire en stylo ou au crayon.

Les modèles moléculaires peuvent être utilisés, mais pas partagés.

Les calculatrices ou tout autre appareil électronique ne peuvent être utilisés pour aucune raison.

Il y a un tableau pKa sur la dernière page.

**Assurez-vous que votre copie de l'examen contient 13 pages.**

1. Dessinez les molécules suivantes en incluant la stéréochimie où nécessaire. (6 points)

a. 1(R)-chloro-3(R)-thiocyclohexane

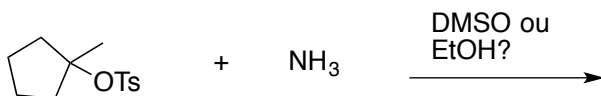
b. (5E)-5-éthyle-7-méthyl-oct-5-èn-2-yne

2. Pour les réactions suivantes, indiquez l'ensemble de conditions réactionnelles qui permettrait d'obtenir la réaction la plus rapide. Justifiez votre choix. (6 points)

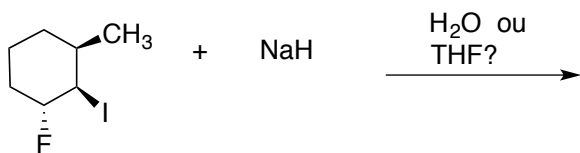
a.



b.

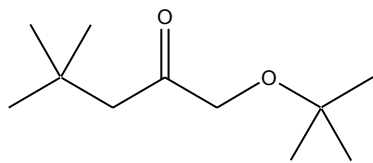


c.

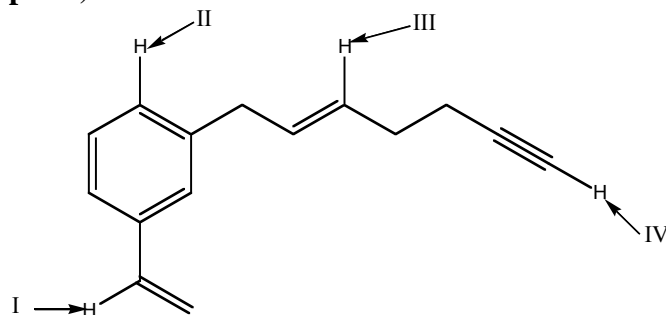


3. Le (*S*)-2-bromobutane et l'hydroxyde de sodium sont combinés dans de l'acétone à température ambiante et laissés réagir pendant 60 minutes. Illustrer le mécanisme de la réaction de substitution en utilisant les orbitales moléculaires impliqués dans la formation des liens, en vous assurant d'étiqueter chaque orbite de vos réactifs et de vos produits. (6 points)

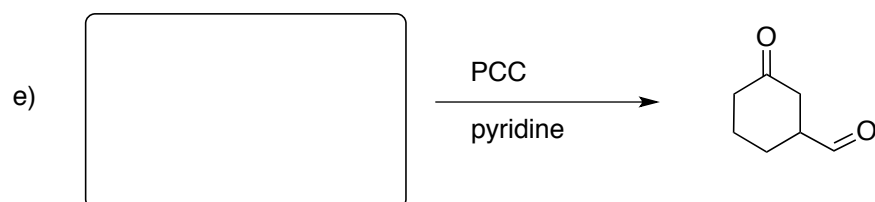
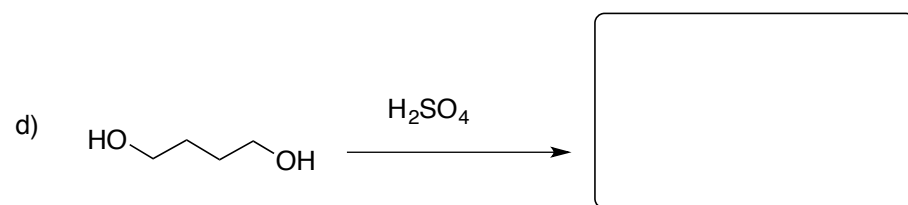
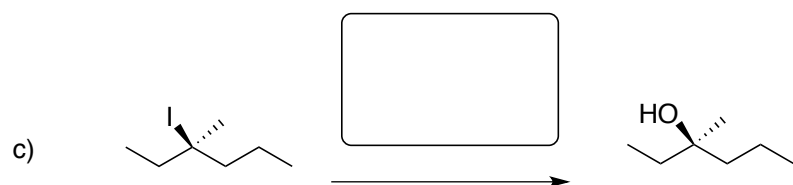
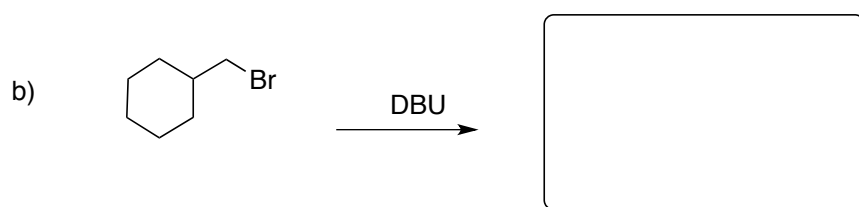
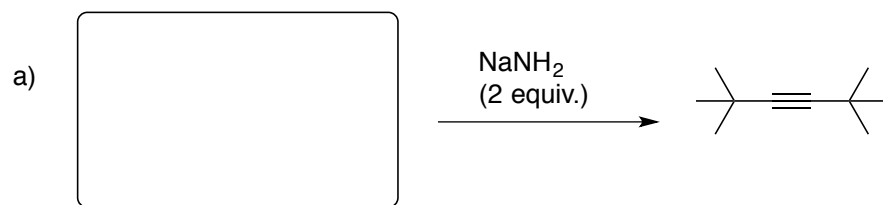
4. Combien de signaux attendez-vous dans le spectre de  $^1\text{H}$  RMN du composé suivant? (2 points)



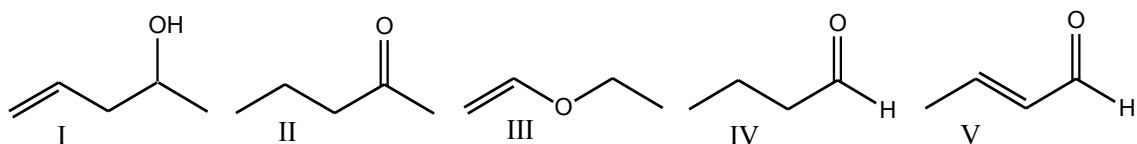
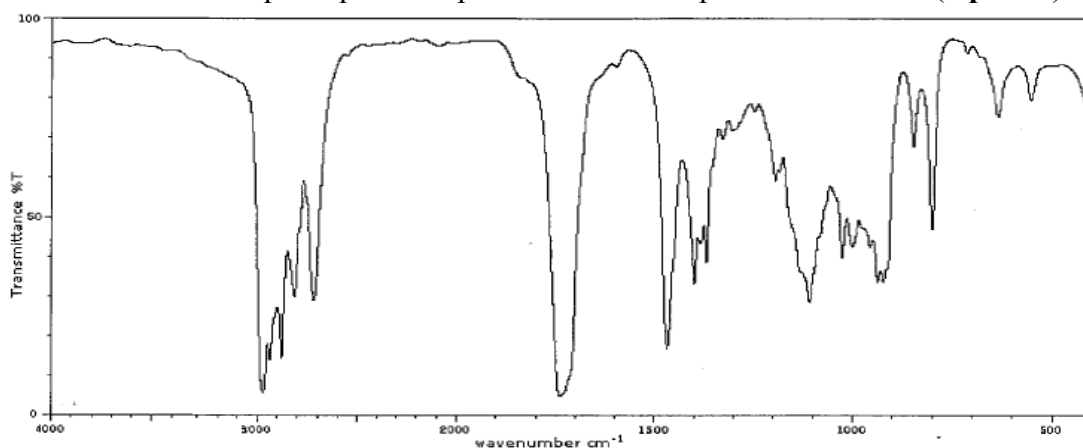
5. Encerclez le proton (numéroté I-IV) qui apparaîtrait le plus blindé dans le spectre RMN  $^1\text{H}$ ? (1 point)



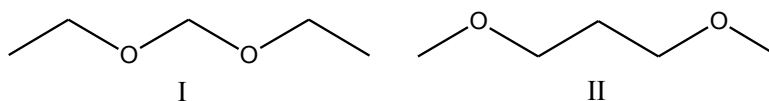
6. Remplir les boîtes avec les composés manquants pour donner des produits majoritaires.  
(10 points)



7. Encerchez le composé qui correspond le mieux au spectre IR suivant. (2 points)



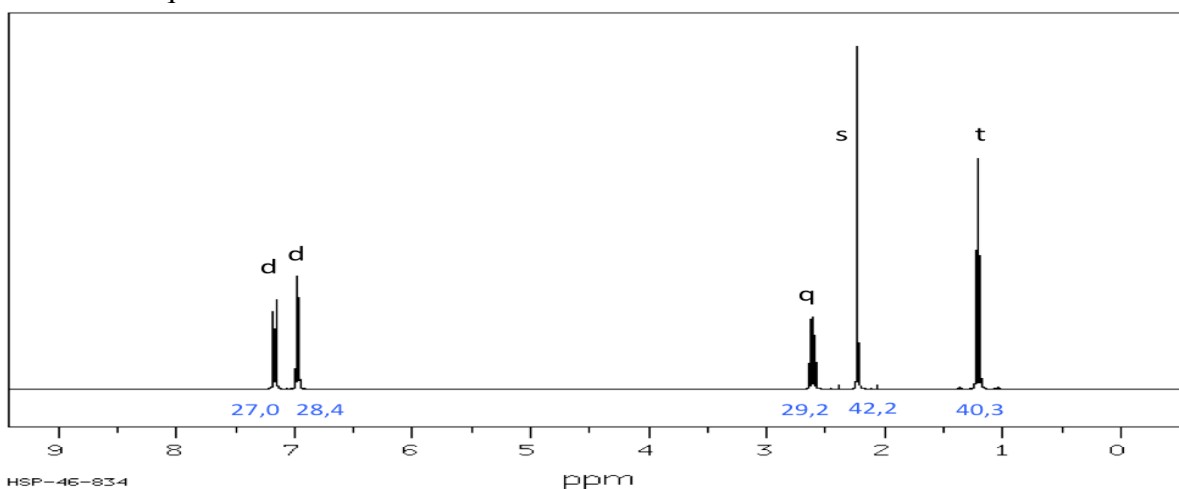
8. Comment utiliseriez-vous la spectroscopie  $^1\text{H}$  RMN pour distinguer entre les composés I et II? Quelles différences pouvez-vous anticiper entre les spectres de chaque composé? (6 points)



9. Le spectre IR et le spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<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



a) Déterminer le nombre de protons donnant lieu à chaque signal <sup>1</sup>H RMN (2 points)

Déplacement chimique (ppm)	Intégration
1,21	
2,30	
2,61	
6,97	
7,16	

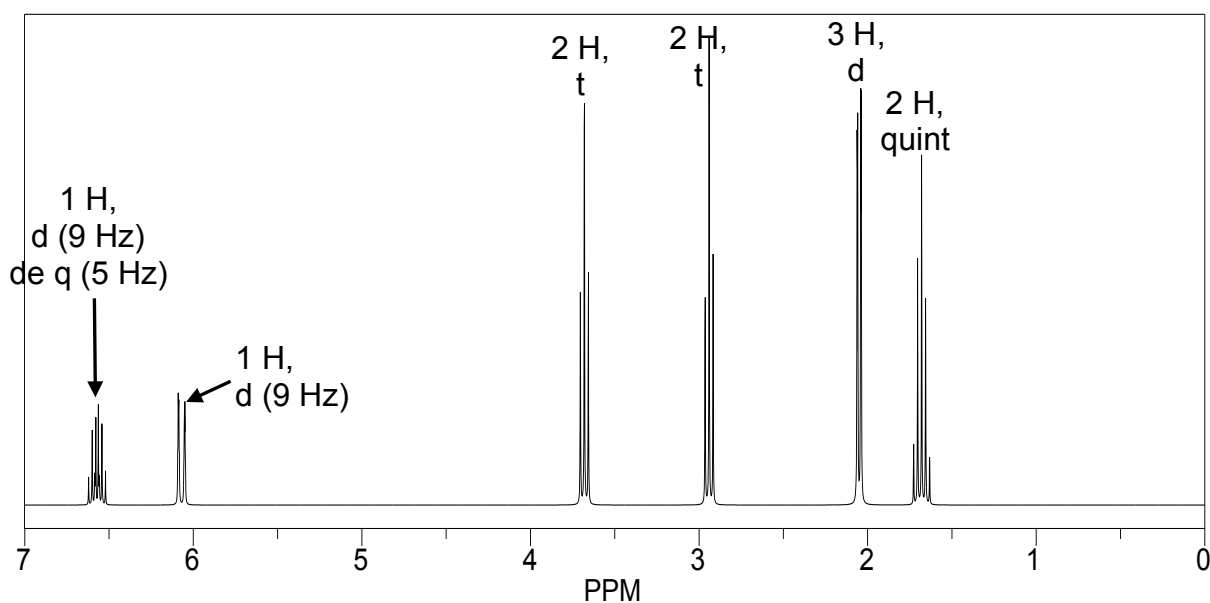
b) Déterminer la structure du composé (8 points)

Structure moléculaire du composé:

An empty rectangular box with a thin black border, intended for drawing the molecular structure of a compound.

10. Le spectre IR d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $C_7H_{11}ClO$ , présente une bande intense à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . 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:

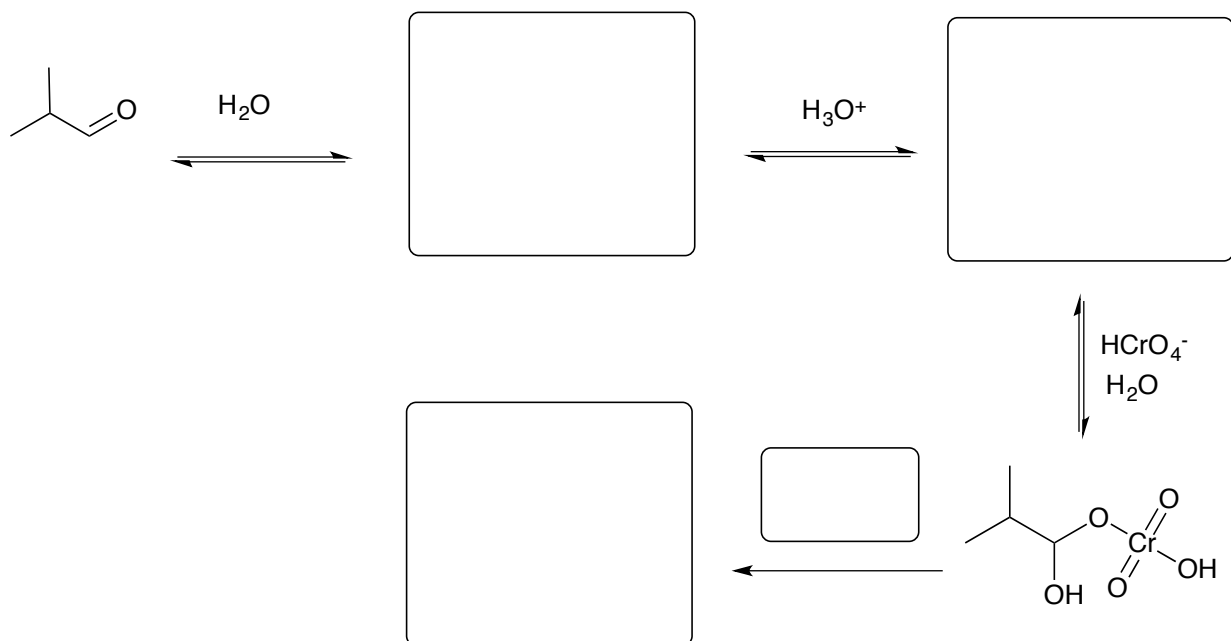
- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule
- l'analyse de la bande importante du spectre IR
- l'analyse du patron de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux, en indiquant brièvement votre raisonnement.



Structure moléculaire du composé:

(SUITE)

11. a) L'oxydation de Jones d'un alcool primaire est une méthode pour la préparation d'aldéhydes impliquant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueux et le chromate de sodium  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Un défi de l'utilisation de ces réactifs, cependant, est la probabilité d'une suroxydation. Fournir un mécanisme pour cette étape de sur-oxydation en fournissant les réactifs et intermédiaires nécessaires dans les boîtes ci-dessous. Assurez-vous d'inclure des flèches mécanistes pour montrer le flux d'électrons pour chaque étape de votre mécanisme. *Remarque: Vous n'avez PAS besoin de montrer des flèches pour l'ajout de  $\text{HCrO}_4^-$  à votre intermédiaire.* (5 points)



b) Quel(s) réactif(s) pouvez-vous suggérer pour un rendement supérieur de l'aldéhyde désiré à partir du 2-méthyl-1-propanol par rapport à l'oxydation de Jones? (2 points)

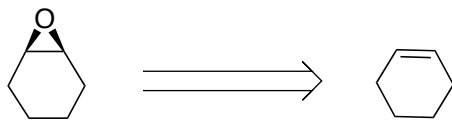
12. Fournir une synthèse de l'alcyne suivant, ci-dessous, à partir de l'alcool fourni et de tout autres réactifs. (7 points) Inclure une analyse (identifier les liens brisés dans le matériel de départ, les liens formés dans le produit, la stéréochimie et la régiochimie, selon le cas. (3 points) Remarque: Une analyse rétrosynthétique et des mécanismes sont nécessaires, mais vous pouvez les utiliser si vous le souhaitez.



L'analyse:

Synthèse:

**BONI:** Proposez une voie de synthèse pour le produit à la GAUCHE à partir du réactif à la DROITE. Indiquez tous les réactifs et intermédiaires. Un mécanisme n'est PAS requis. (3 points)

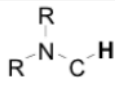
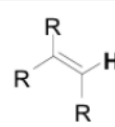
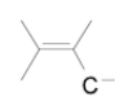
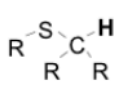
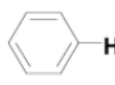
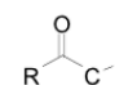
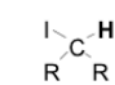
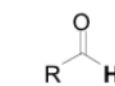
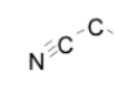
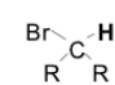
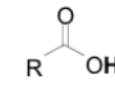
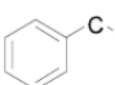
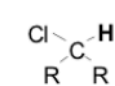
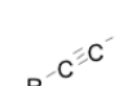
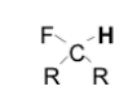
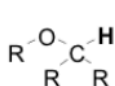
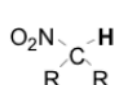


Acid	pK <sub>a</sub> value (H <sub>2</sub> O solvent)	Acid	pK <sub>a</sub> value (H <sub>2</sub> O solvent)
HI	-10		9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3		9.9
HBr	-9		10.6
HNO <sub>3</sub>	-1.3	H <sub>2</sub> O	15.7
HCl	-8		17
HF	3.17		20
	-3.8		24
	-2.6	H <sub>2</sub>	36
	-6.2	NH <sub>3</sub>	38
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1.7		50
CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-2.2		51
	4.76		

## IR Key Absorptions ( $\text{cm}^{-1}$ ):

C-H Alkyl	C-H	2850-2960	m, sharp
C-H $\text{sp}^2$	C-H	just >3000	m, sharp
Alcohol	RO-H	3200-3650	s, broad
Carboxylic acid	RC(=O)O-H	2500-3300	s, broad
Amine	R <sub>2</sub> N-H	3300-3500	s, broad
<b>*Carbonyl</b>	R <sub>2</sub> C=O	1650-1780	s, sharp
Nitrile	RC≡N	2220-2260	v, sharp
Alkynyl	C≡C-H	~3300	m, sharp
Alkynyl	C≡C	2100-2260	v, sharp

## Typical proton NMR chemical shifts

$\text{RCH}_n$ 0.7 - 1.7	 2.2 - 2.9	 4.5 - 7.0
 1.6 - 2.6	 2.0 - 3.0	 6.5 - 8.0
 2.1-2.5	 2.0 - 4.0	 9.0 - 10.0
 2.1 - 3.0	 2.7 - 4.1	 11.0 - 12.0
 2.3 - 2.7	 3.1 - 4.1	<b>OH, NH: variable</b>
 1.7 - 2.7	 4.2 - 4.8	
	 3.0 - 5.0	
	 4.1 - 4.3	