

EXAMEN #2 CHM2520A

Professeur: Dr. Matthew Lafrenière
 Date: Jeudi le 15 novembre 2018 (11h30)
 Durée: 80 minutes

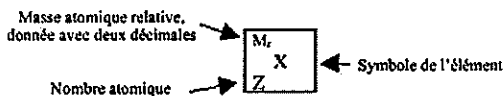
Nom : Carriège

Prénom : _____

Numéro d'étudiant : _____

Tableau périodique des éléments

1 (Ia)	2 (IIa)											13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIa)	18 (VIIIa)	
1,01 H												10,81 B	12,01 C	14,01 N	16,00 O	19,00 F	20,18 Ne	
6,94 Li	9,01 Be											26,98 Al	28,09 Si	30,97 P	32,07 S	35,45 Cl	39,95 Ar	
22,99 Na	24,31 Mg	3 (IIIB)	4 (IVb)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIb)			11 (IB)	12 (IIB)	13	14	15	16	17	18	
39,10 K	40,08 Ca	44,96 Sc	47,88 Ti	50,94 V	52,00 Cr	54,94 Mn	55,85 Fe	58,93 Co	58,69 Ni	63,55 Cu	65,39 Zn	69,72 Ga	72,61 Ge	74,92 As	78,96 Se	79,90 Br	83,80 Kr	
19 K	20 Ca	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
85,47 Rb	87,62 Sr	88,91 Y	91,22 Zr	92,91 Nb	95,94 Mo	Tc*	101,07 Ru	102,91 Rh	106,42 Pd	107,87 Ag	112,41 Cd	114,82 In	118,71 Sn	121,75 Sb	127,60 Te	126,90 I	131,29 Xe	
37 Rb	38 Sr	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
132,91 Cs	137,33 Ba	57-70	174,97 Lu	178,49 Hf	180,95 Ta	183,85 W	186,21 Re	190,21 Os	192,22 Ir	195,08 Pt	196,97 Au	200,59 Hg	204,38 Tl	207,21 Pb	208,98 Bi	Po*	At*	Rn*
55 Cs	56 Ba		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Fr*	Ra*	89-102	Lr*	Rf*	Db*	Sg*	Bh*	Hs*	Mt*	Uun*	Uuu*	Uub*						
87 Fr*	88 Ra*		103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						



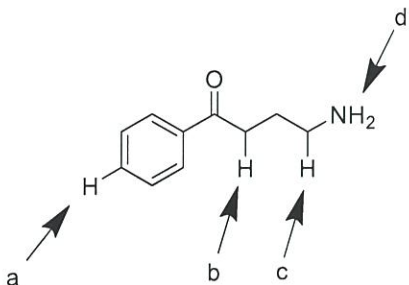
138,92 La	140,12 Ce	140,91 Pr	144,24 Nd	Pm*	150,36 Sm	151,97 Eu	157,25 Gd	158,93 Tb	162,50 Dy	164,93 Ho	167,26 Er	168,93 Tm	173,04 Yb
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm*	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
Ac*	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*
89 Ac*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np*	94 Pu*	95 Am*	96 Cm*	97 Bk*	98 Cf*	99 Es*	100 Fm*	101 Md*	102 No*

Question	Points disponibles	Points obtenus
1	4	
2	3	
3	18	
4	20	
5	20	
6	10	
7 (Bonus)	5	

Points total (/75 + 5 points bonus):

64 + 11 points bonus.

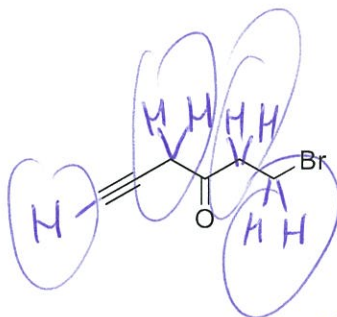
1. Étant donné les hydrogènes indiqués, ordonnez-les du plus au moins blindés dans une expérience de RMN (4 points).



Bonne

Plus blindé d > b > c > a moins blindé (ou déblindé)

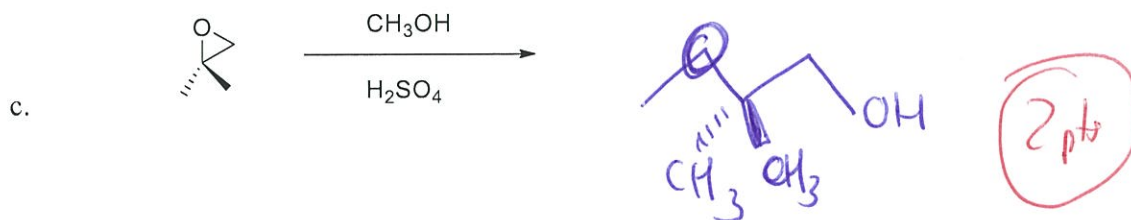
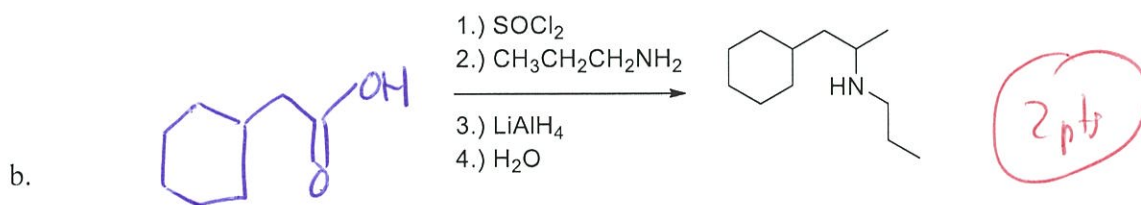
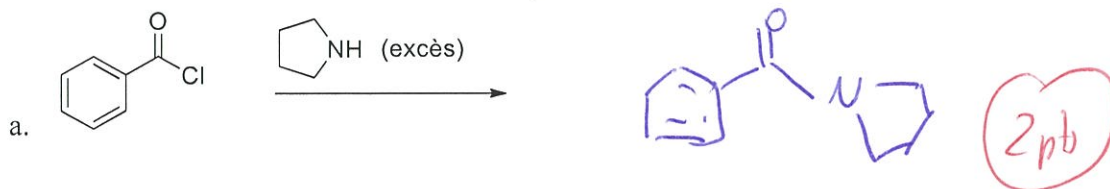
2. Combien de signaux attendez-vous dans le spectre ^1H RMN du composé suivant (3 points)? Encerclez votre réponse.

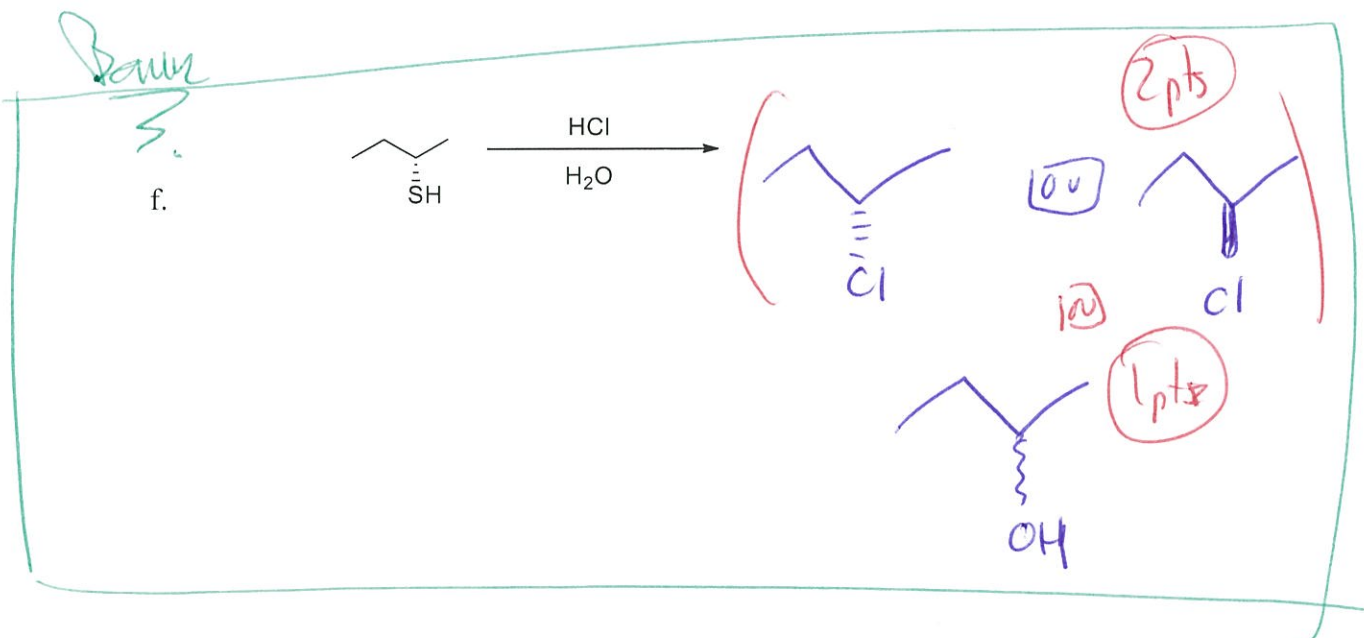
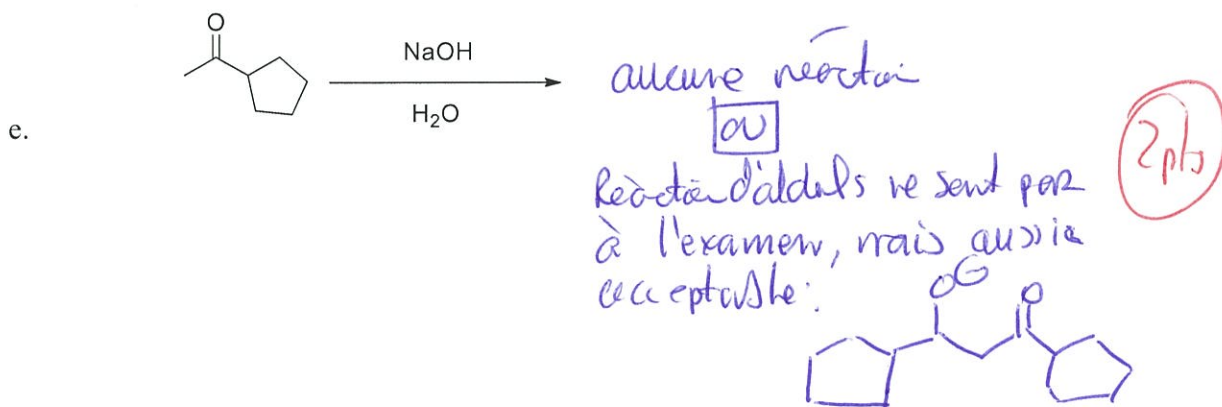
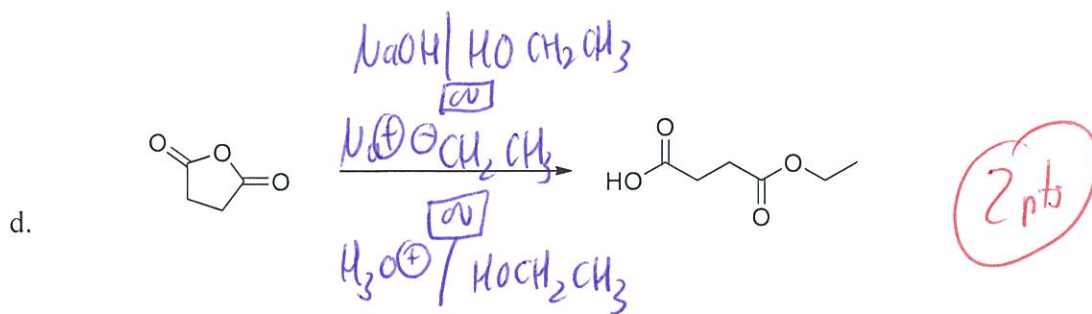


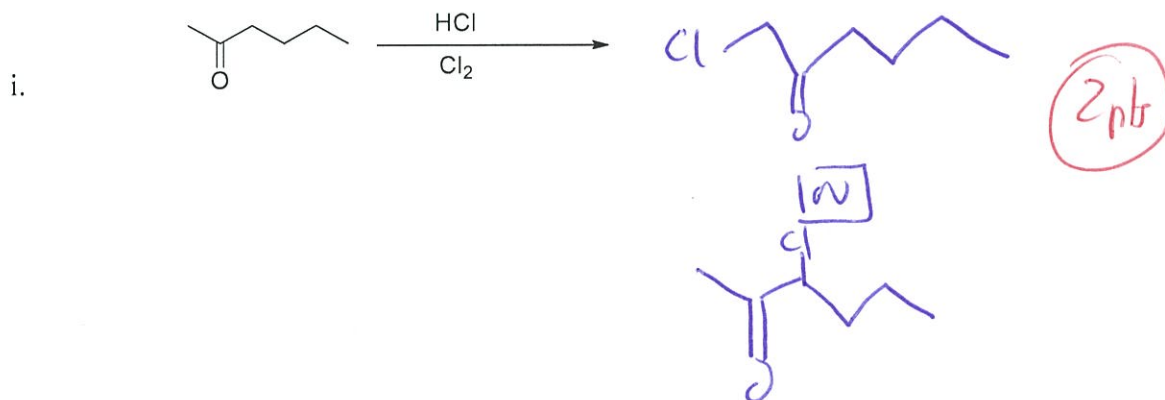
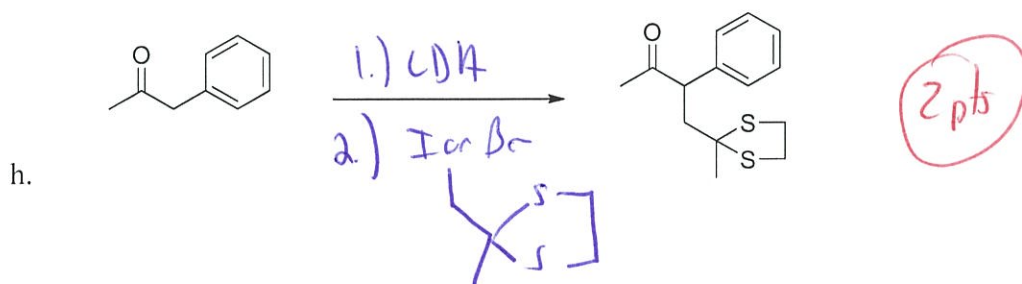
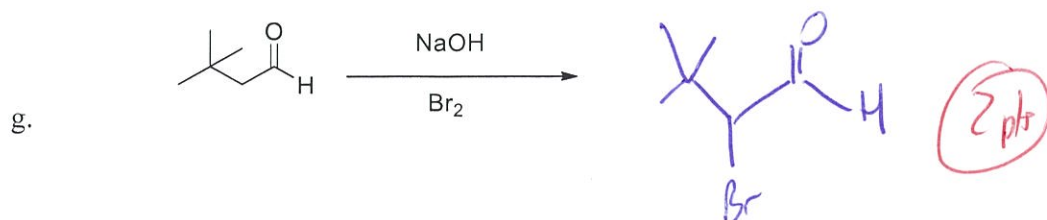
3 pts

4 signaux

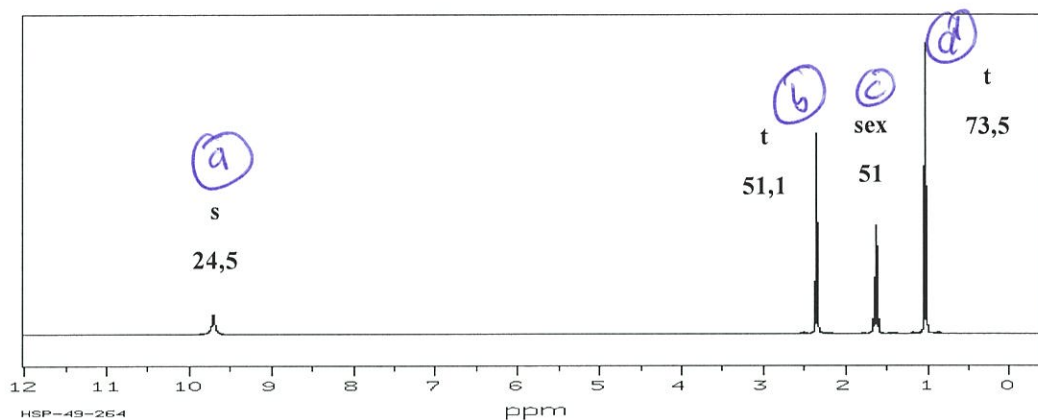
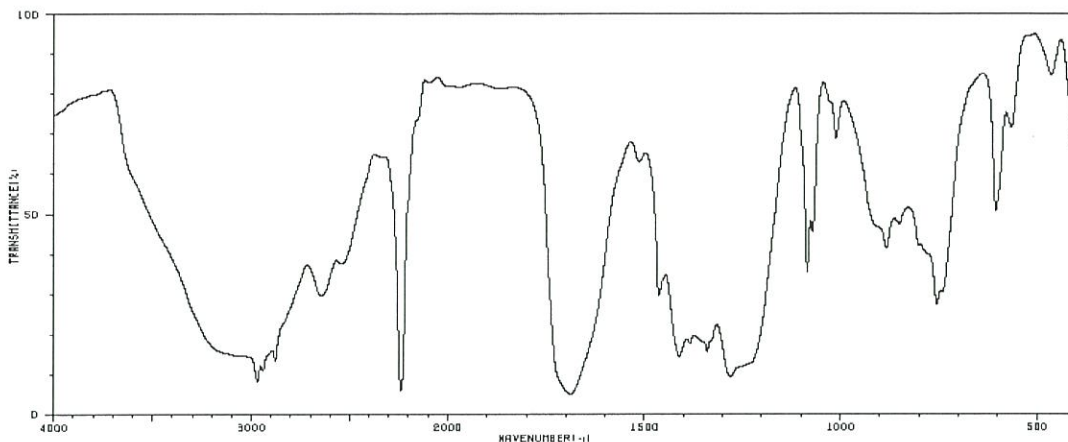
3. Remplissez les informations qui manquent ci-dessous pour compléter les réactions indiquées. Assurez-vous de ne fournir que le(s) produit(s) majeur(s) et encerclez votre réponse finale. Si aucune réaction n'est possible, écrivez "aucune réaction n'est possible". (18 points)







4. Les spectres IR et RMN d'un composé inconnu sont indiqués ci-dessous. Le composé inconnu a une formule moléculaire de $C_6H_8O_2$. Répondez aux questions suivantes (20 points).



- a. Calculez le nombre d'insaturations (NDI) de la molécule (3 points).

$$C_6H_8O_2 : \frac{2(6) + 2 - 8}{2} = 3 \quad (3 \text{ pts})$$

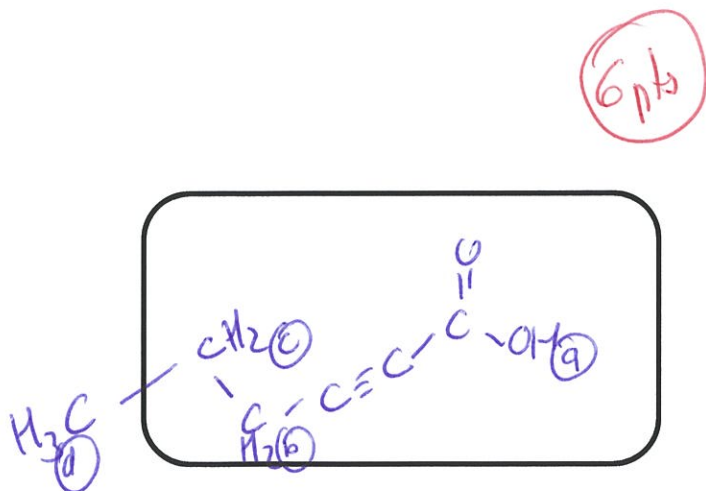
- b. Indiquez les pics **importants** trouvés dans le spectre IR (3 points).

$C=O \cong 1700 \text{ cm}^{-1}$ (1 pt)
 $C \equiv C \cong 2200 \text{ cm}^{-1}$ (1 pt)
 $C-H \cong 2600 \text{ cm}^{-1}$ (0.5 pt)
 $O-H \cong 3000 \text{ cm}^{-1}$ (0.5 pt)

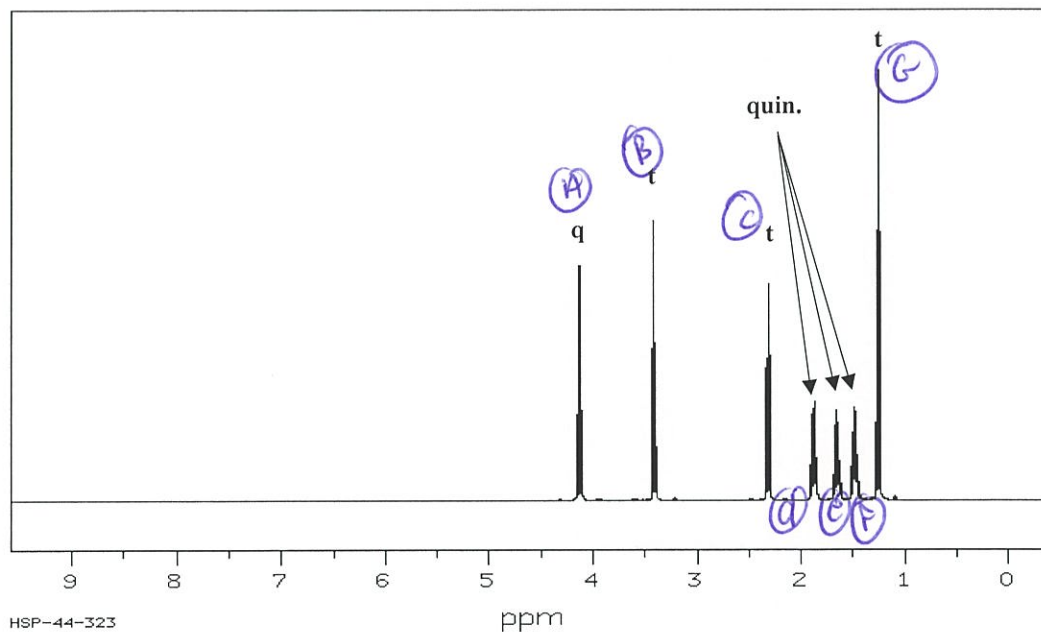
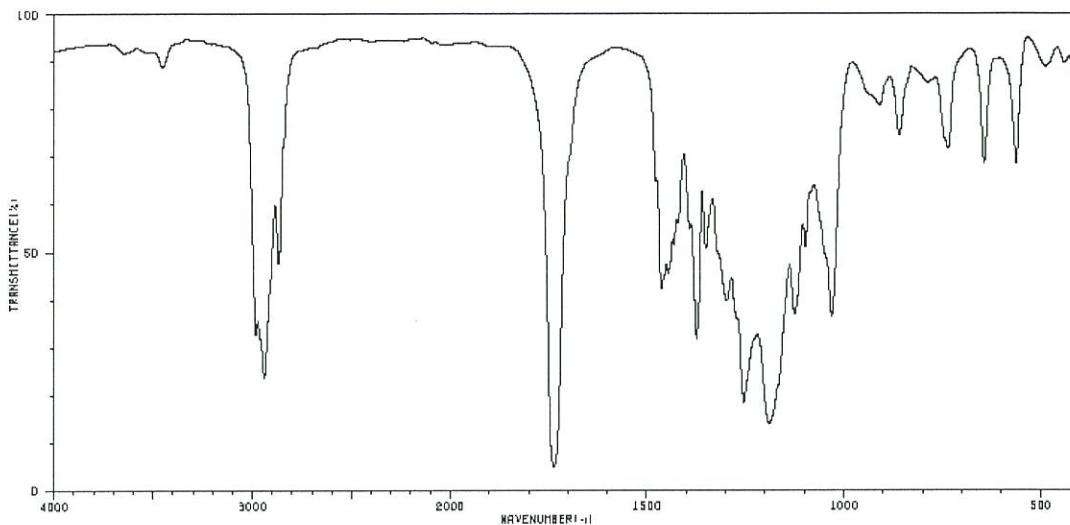
- c. Déterminez le nombre de protons donnant lieu à chaque signal ^1H RMN et indiquez le nombre de protons voisins pour chaque déplacement chimique (8 points).

Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Voisins
9,70	1 (1)	0 (1)
2,35	2 (1)	2 (1)
1,63	2 (1)	5 (1)
1,02	3 (1)	2 (1)

- d. Déterminez la structure du composé (Placez votre structure finale dans la boîte ci-dessous) (6 points).



5. Les spectres IR et RMN d'un composé inconnu sont indiqués ci-dessous. Le composé inconnu a une formule moléculaire de $C_8H_{15}BrO_2$. Répondez aux questions suivantes (20 points).



- a. Calculez le nombre d'insaturations (NDI) de la molécule (3 points).

$$C_8H_{15}BrO : \frac{2(8) + 2 - 1 - 15}{2} = 1$$

3 pts

- b. Indiquez les pics **importants** trouvés dans le spectre IR (3 points).

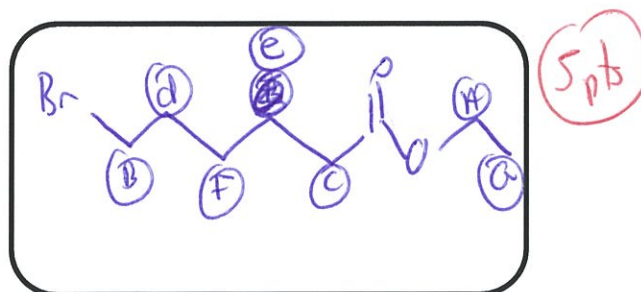
C=O $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ (1.5 pts)
 C-H $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ (1.5 pts)

- c. Indiquez le nombre de protons voisins pour chaque déplacement chimique (7 points).

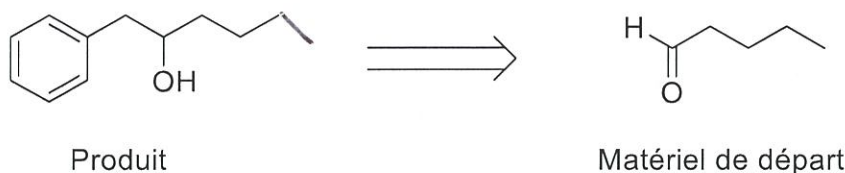
Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Voisins
4,13	2	3 (1)
3,41	2	2 (1)
2,32	2	2 (1)
1,88	2	4 (1)
1,66	2	4 (1)
1,48	2	4 (1)
1,26	3	2 (1)

- d. Déterminez la structure du composé (Placez votre structure finale dans la boîte ci-dessous) (5 points) et aussi nommez la structure (2 points).

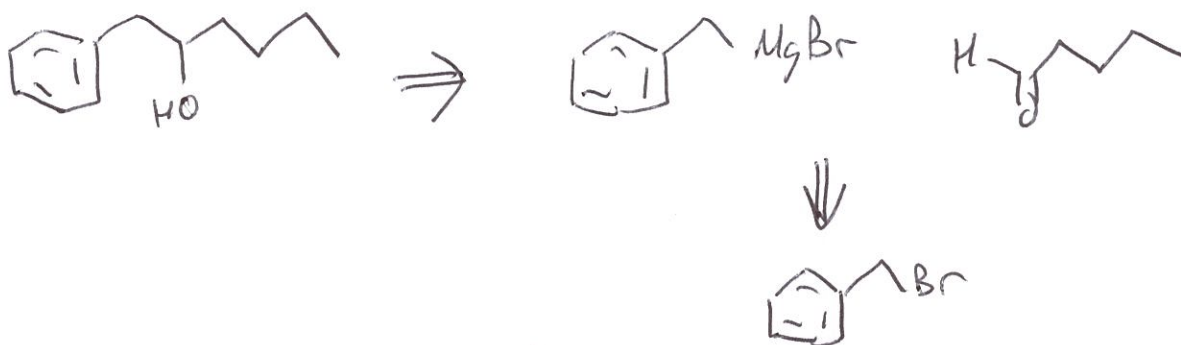
ethyl 6-bromohexanoate. (2 pts)



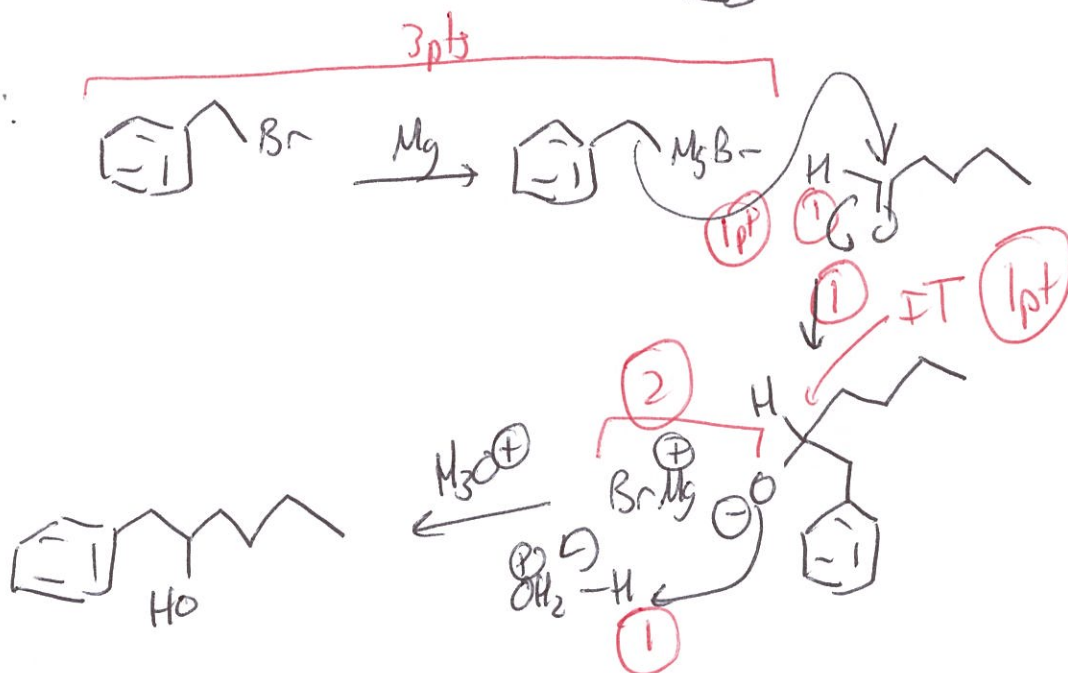
6. Proposez une synthèse efficace pour la molécule (produit) indiquée ci-dessous en utilisant le matériel de départ. Un mécanisme est nécessaire (10 points).



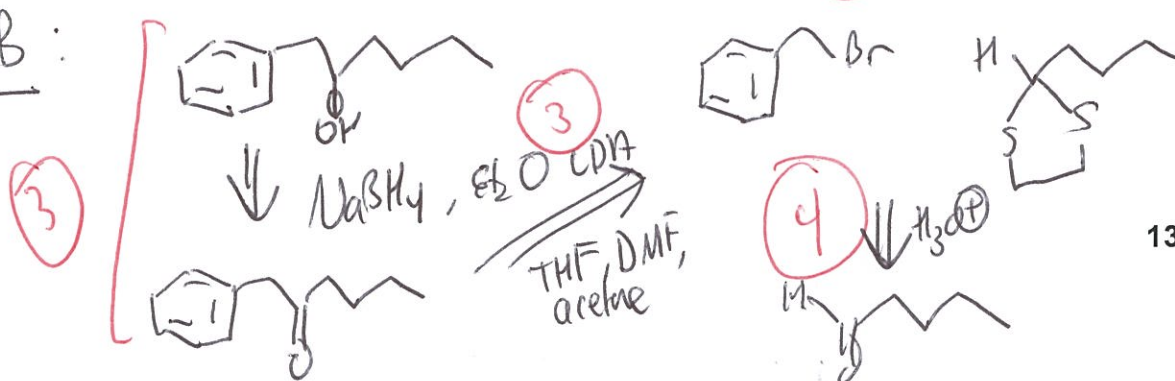
Options 1 :



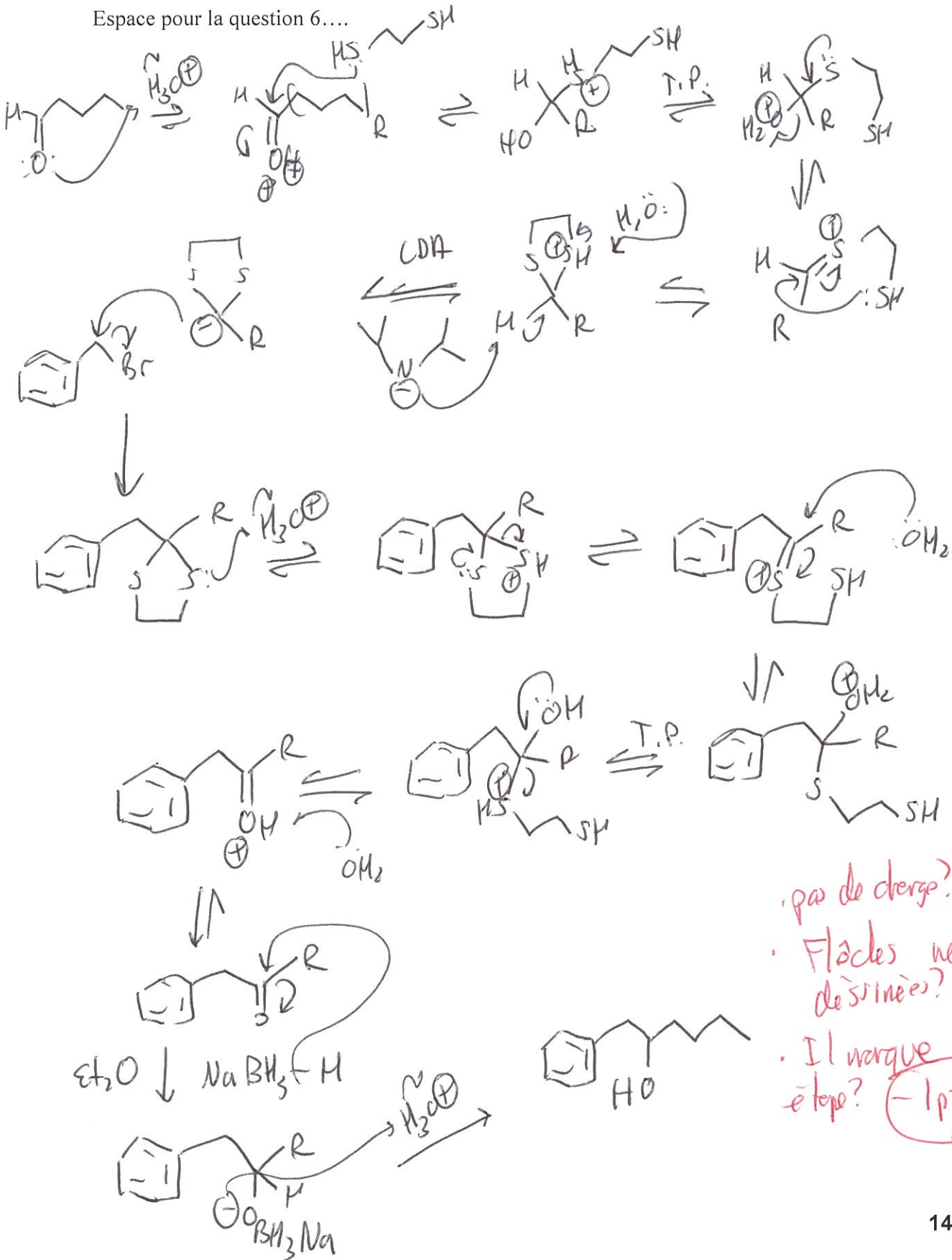
↳ mécanisme:



Option B :

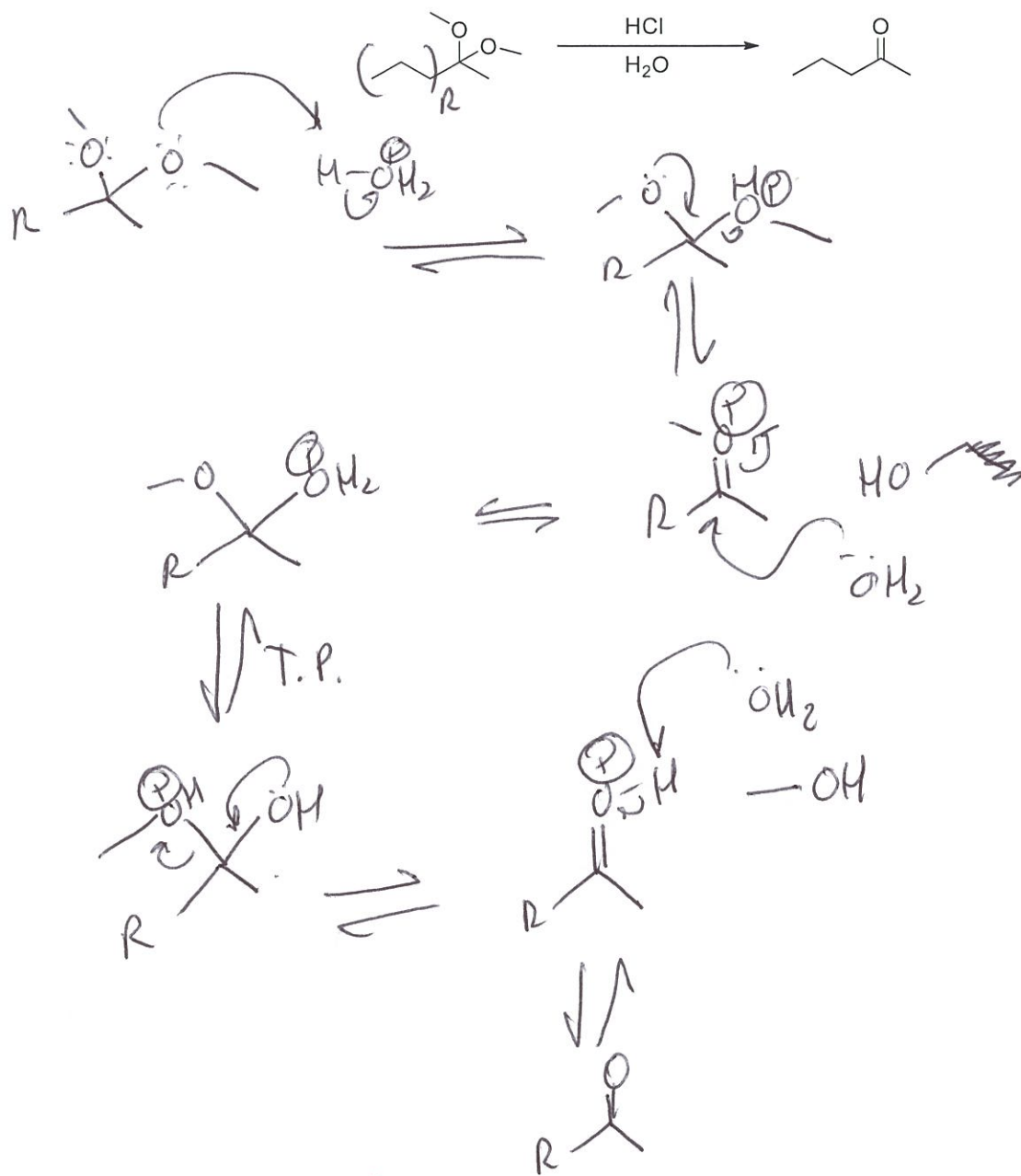


Espace pour la question 6....



pas de charge? (-1)
 Flèches mal dessinées? (-2)
 Il manque un étape? (-1pt/étape)

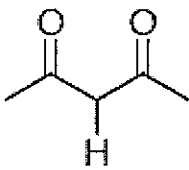
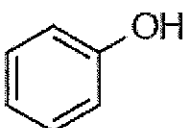

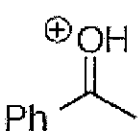
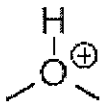
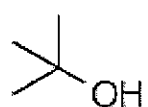
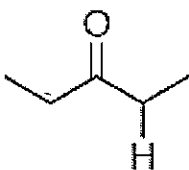
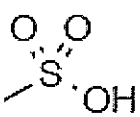


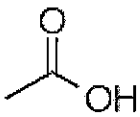
7. (Question de bonus) Fournissez le mécanisme pour la déprotection de l'~~semi~~-acétal ci-dessous (5 points).



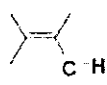
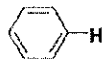
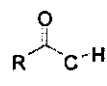


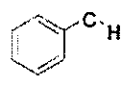
pas de charges? (-0.5)

Flèches mal dessinées? (-1)

il manque une étape? -1/étape

Acide	valeur pKa (solvant = H ₂ O)	Acide	valeur pKa (solvant = H ₂ O)
HI	-10		9
HBr	-9		9.9
HCl	-8		10.6
	-6.2	H ₂ O	15.7
	-3.8		17
H ₂ SO ₄	-3		20
	-2.6	H—C≡C—H	24
CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.2	H ₂	36
H ₃ O ⁺	-1.7	NH ₃	38
HNO ₃	-1.3		50
HF	3.17		51
	4.76		

Typical proton NMR chemical shifts

RCH_n 0.7 - 1.7	$\begin{matrix} R \\ \\ R-N-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 2.2 - 2.9	$\begin{matrix} R \\ \\ R-C=C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 4.5 - 7.0
 1.6 - 2.6	$\begin{matrix} R \\ \\ R-S-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 2.0 - 3.0	 6.5 - 8.0
 2.1-2.5	$\begin{matrix} I \\ \\ R-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 2.0 - 4.0	 9.0 - 10.0
$N\equiv C-C-H$ 2.1 - 3.0	$\begin{matrix} Br \\ \\ R-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 2.7 - 4.1	 11.0 - 12.0
 2.3 - 2.7	$\begin{matrix} Cl \\ \\ R-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 3.1 - 4.1	OH, NH: variable
$R-C\equiv C-H$ 1.7 - 2.7	$\begin{matrix} F \\ \\ R-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 4.2 - 4.8	
	$\begin{matrix} R-O-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 3.0 - 5.0	
	$\begin{matrix} O_2N \\ \\ R-C-H \\ \\ R \end{matrix}$ 4.1 - 4.3	

IR Key Absorptions (cm^{-1}):

C-H Alkyl	C-H	2850-2960	m, sharp
C-H 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 ₂ N-H	3300-3500	s, broad
*Carbonyl	R ₂ 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