

CHM 2520C – EXAMEN MISESSION #2

Date : 18 Juin 2019 Durée : 90 minutes

Professeur : Claudia El Nachef

Prénom: _____

Nom de famille: _____

Numéro d'étudiant(e): _____

- Nombre total de points est : 73
- Les modèles moléculaires sont permis.
- Vous pouvez écrire en stylo ou en crayon.
- Vous devez soumettre tout brouillon avec la copie de contrôle.
- Vous trouverez la table simplifiée de pKa, Infrarouge et ^1H RMN sur les 2 dernières pages.

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												

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	71 Lu
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	103 Lr

Les téléphones cellulaires, les appareils électroniques non autorisés ou les notes de cours (à moins qu'il s'agisse d'un examen à livre ouvert) ne sont pas autorisés pendant cet examen. Les téléphones et les appareils doivent être éteints et rangés dans votre sac. Ne les gardez pas en votre possession, par exemple dans vos poches. Si vous êtes pris avec un tel appareil ou document, des allégations de fraude scolaire seront déposées, ce qui pourrait entraîner l'obtention d'un 0 (zéro) pour l'examen.

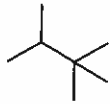
En apposant votre signature ci-dessous, vous reconnaissez avoir lu et vous assurer de respecter l'énoncé ci-dessus.

Signature: _____

BONNE CHANCE!

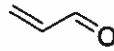
1. Quel est le nombre de signaux qui sera observé pour chacune des molécules suivantes dans le spectre RMN de ^1H ? (6 points)

a.



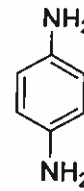
3

b.



4

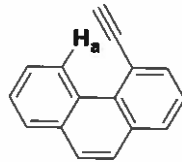
c.



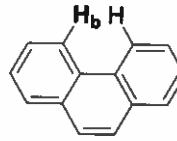
2

2 pts
chacun

2. Quel est le proton le plus déblindé dans les deux structures suivantes : H_a de la structure I ou H_b de la structure II? Expliquer brièvement votre raisonnement. (4 points)



I



II

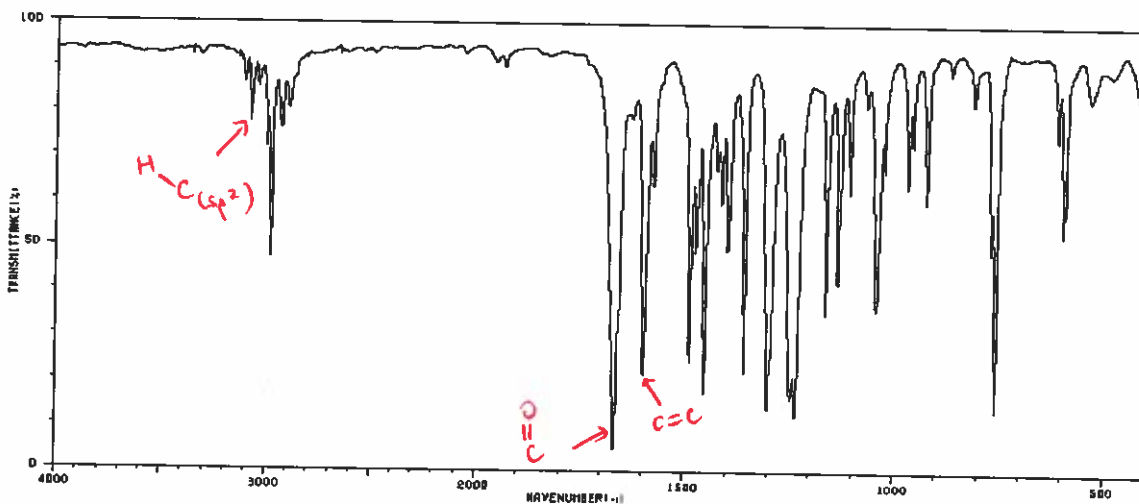
①

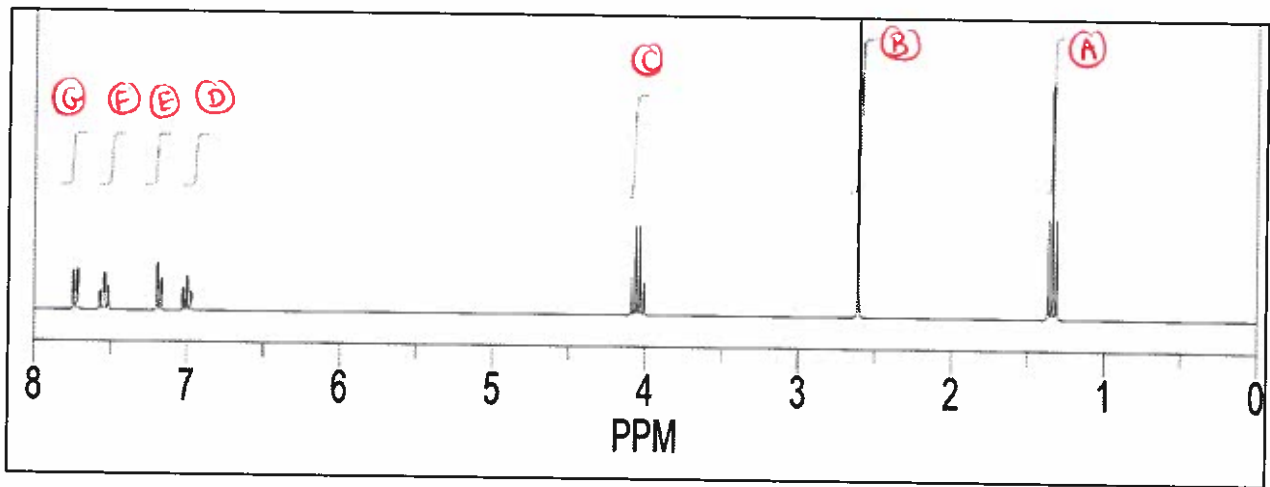
H_a est le plus déblindé à cause de l'anisotropie magnétique de l'alcyne.

②

H_a se trouve dans la zone de déblindage de l'alcyne où le champ magnétique induit est aligné avec le champ externe appliqué B_0 .

3. Le spectre IR et le spectre RMN- ^1H d'un inconnu, dont la formule moléculaire est de $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, sont présentés ci-dessous. Les questions qui suivent vous guideront dans la détermination de la structure. (15 points en total)





a- Déterminez le degré d'insaturation de l'inconnu. Montrez votre calcul. (2 points)

$$DI = \frac{2C + 2 - H + N - X}{2} = \frac{2 \times 10 + 2 - 12 + 0 - 0}{2} = 5$$

b- Analysez trois bandes significatives dans le spectre IR qui aideront à conclure sur les fonctions qui existent dans cette molécule. (3 points)

- ① $\bar{\nu}_{C=O} \approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ bande d'élongation du carbonyle.
- ① $\bar{\nu}_{C=C} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ " " de la double liaison C-C
- ① $\bar{\nu}_{H-C(sp^2)} \approx 3050 \text{ cm}^{-1}$ " " de la liaison H-C(sp²)

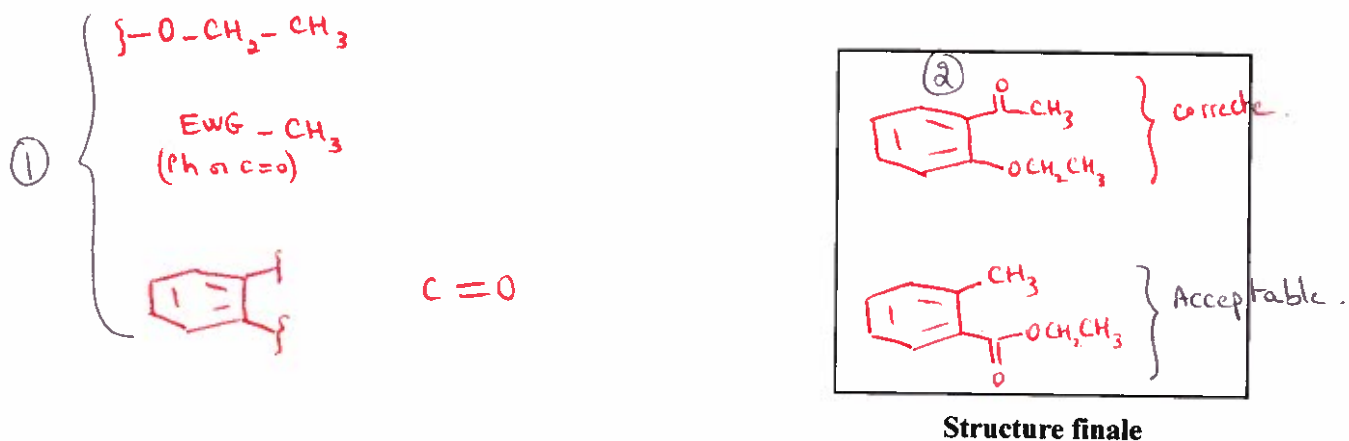
c- Remplissez le tableau ci-dessous avec l'analyse de chacun des signaux du spectre RMN de ¹H. (7 points)

$\frac{1}{4}$ par signal $\frac{3}{4}$ \rightarrow $\frac{1}{4}$ pour protons voisins, $\frac{1}{2}$ pour interprétation de δ (ppm) et conclusion (à l'exception de B)

Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplécité	Commentaires
A	1.35	3	t	CH ₃ à côté de 2H \Rightarrow $\frac{3}{4}$ CH ₃ -CH ₂
B	2.60	3	s	CH ₃ à côté de zéro H / et CH ₃ -EWG $\left\{ \begin{array}{l} \text{EWG: Ph} \\ \text{ou C=O} \end{array} \right. \Rightarrow$ $\frac{1}{4}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C(=O)-CH}_3 \\ \text{Ph-CH}_3 \end{array} \right.$ groupe attracteur d'e ⁻
C	4.05	2	q	CH ₂ à côté de 3H / et CH ₂ -EWG $\left\{ \begin{array}{l} \text{EWG: } \frac{1}{4} \\ \text{oxygène} \end{array} \right. \Rightarrow$ $\frac{1}{4}$ O-CH ₂ -CH ₃ (groupe attracteur d'e ⁻)
D	7.00	1	t	Benzène disubstitué et ortho sans plan de symétrie \downarrow
E	7.20	1	d	
F	7.55	1	t	
G	7.70	1	d	

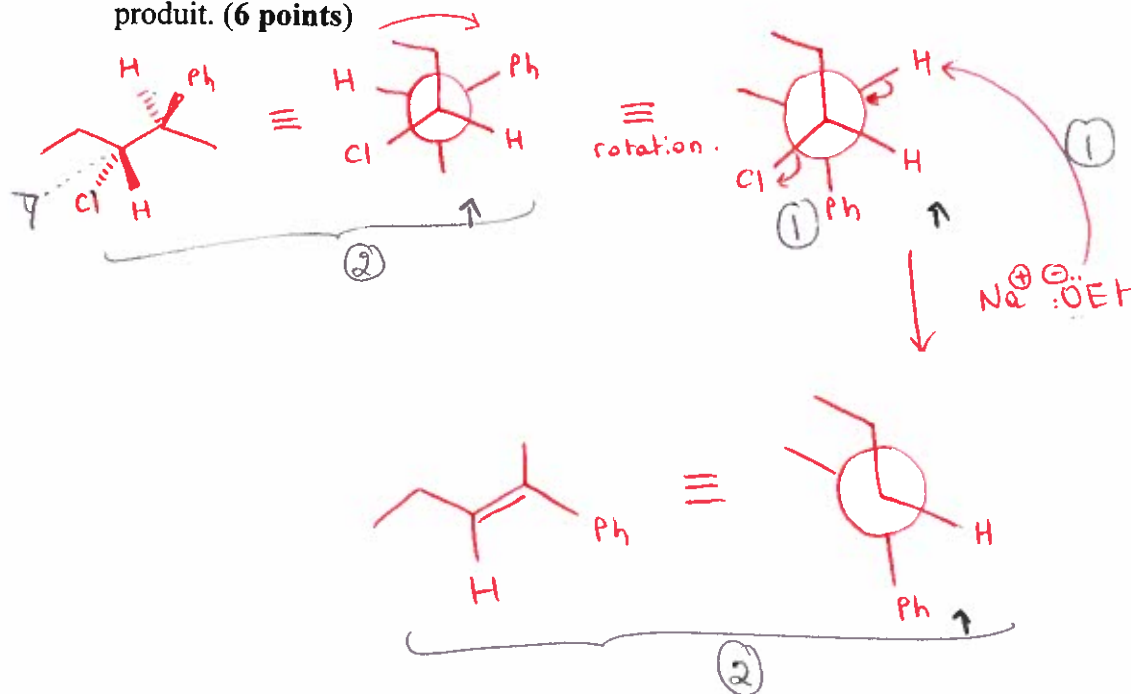
d- Identifiez les fragments possibles puis dessinez la structure finale de l'inconnu dans la case ci-dessous. (3 points)

NB : la somme des fragments doit correspondre à la formule moléculaire.



4. Quand (3R,4R)-3-chloro-4-phénylpentane est traité avec de l'éthoxide de sodium, des alcènes sont générés en plus du produit de substitution.

a- Présentez le mécanisme du produit majoritaire de cette réaction. Veuillez inclure les projections de Newman : (i) du réactif, (ii) de la conformation réactive et (iii) du produit. (6 points)

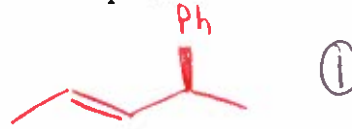


b- Quel type de réaction a lieu dans la question (a)? (1 point)

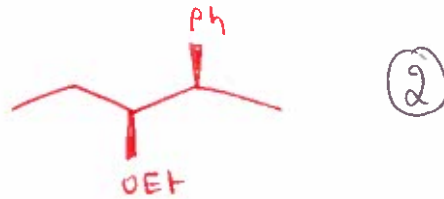
Élimination E2 ①

c- Déterminez (*sans mécanisme*) tous les autres produits minoritaires de cette réaction. (4 points)

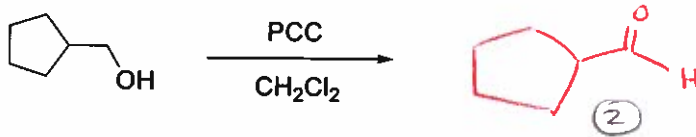
E2 Produits Hoffman :



Produit S_N2 :



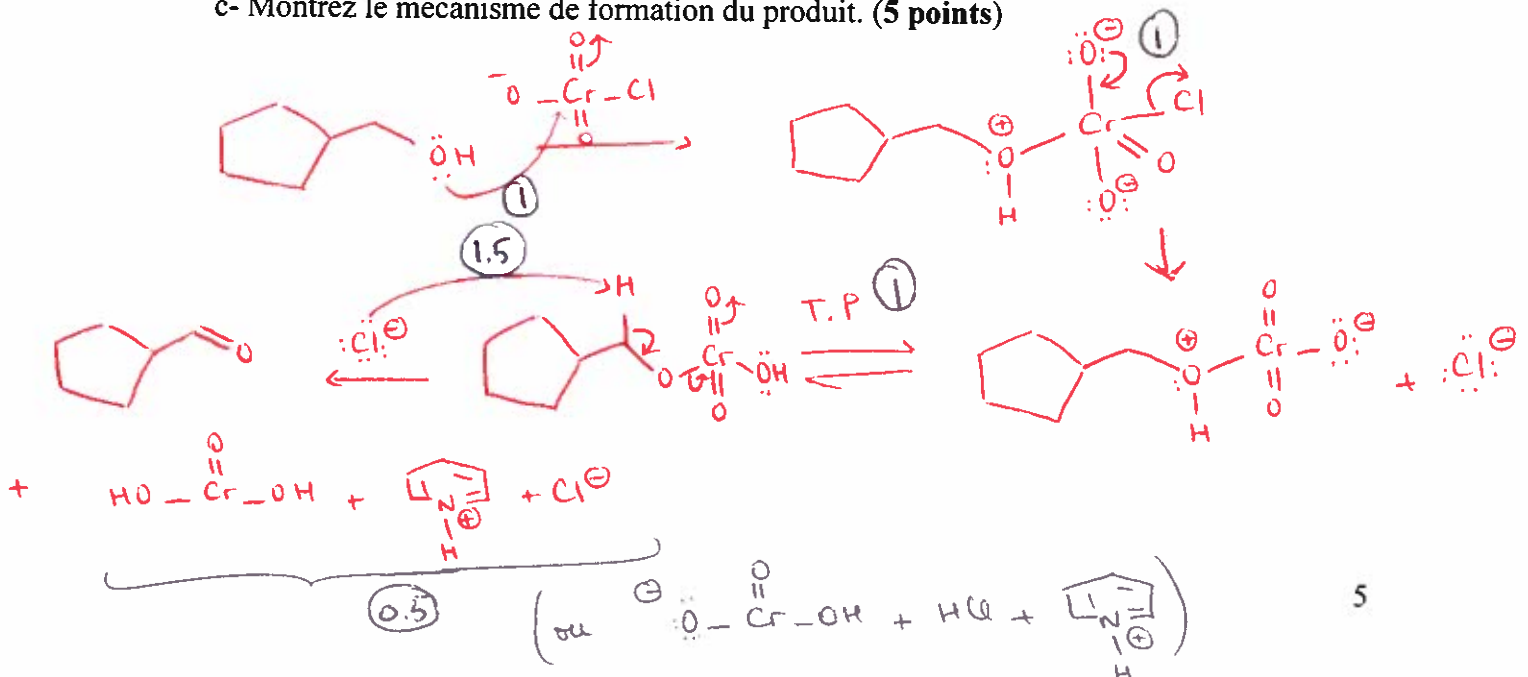
5. a- Quel est le produit formé sous les conditions suivantes? (2 points)



b- PCC est l'acronyme de quelle molécule? Dessinez la structure. (2 points)



c- Montrez le mécanisme de formation du produit. (5 points)

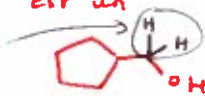


d- En utilisant les deux méthodes spectroscopiques (l'infrarouge et le proton RMN) comment pouvez vous conclure que la réaction a eu lieu? Présentez **deux points** de différence observés avec des valeurs précises **pour chaque méthode d'analyse.** (4 points)

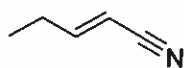
n'importe quel "2"
① pt chacun

IR: Disparition d'une large bande d'élongation de O-H $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$
Apparition d'une bande intense et étroite de C=O $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$
Apparition d'une bande moyenne de H-CO (aldéhyde) $\approx 2800 \text{ cm}^{-1}$

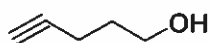
n'importe quel "2"
① pt chacun

RMN: Disparition d'un singulet large qui correspond à O-H.
- Disparition d'un signal dans la région 3.5 à 4.5 ppm qui est un triplet dont l'intégration est pour 2H et qui correspond à: 
- Apparition du proton aldéhydique $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}} \approx 9-10 \text{ ppm}$
- Nombre de signaux va diminuer (réactif de départ: 5 produit: 4)

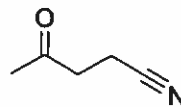
6. Encerclez la molécule qui correspond au spectre infrarouge ci-dessous. Montrez sur le spectre les bandes significatives qui ont mené à votre conclusion (4 points)



A ②

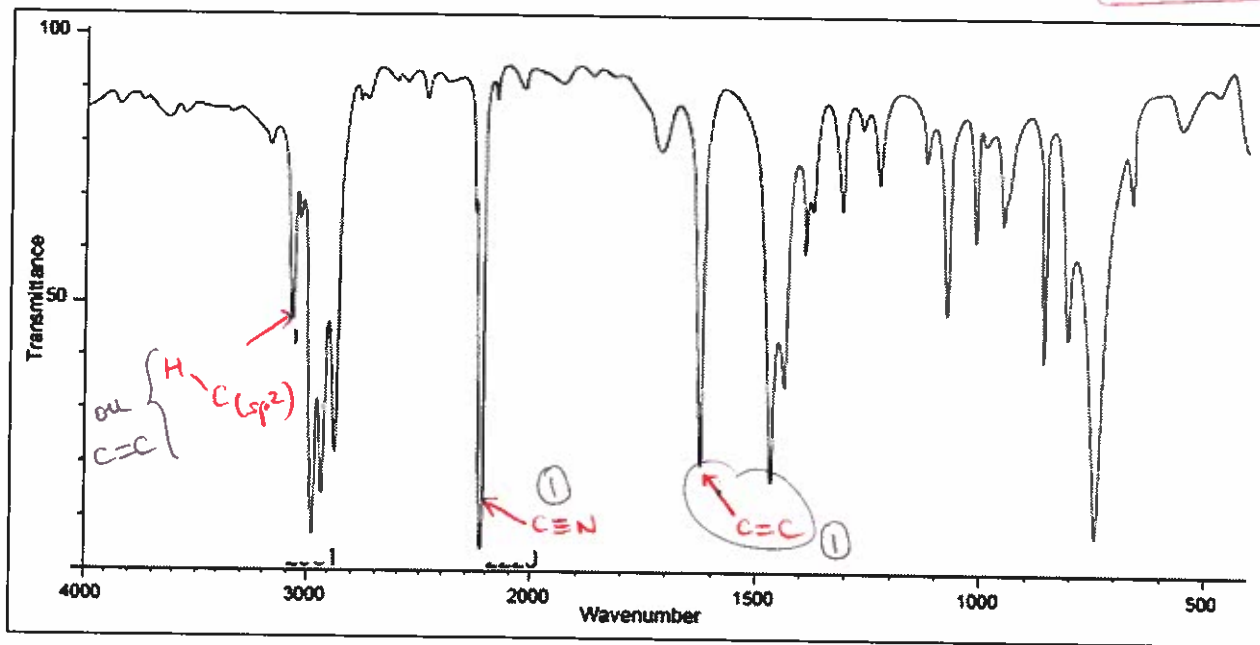


B

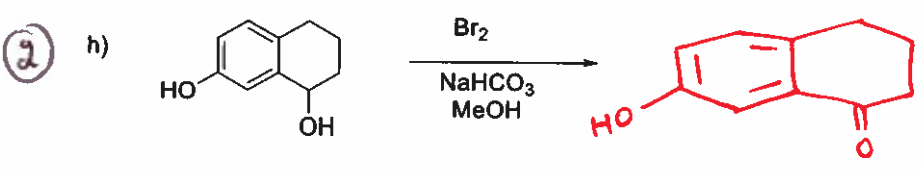
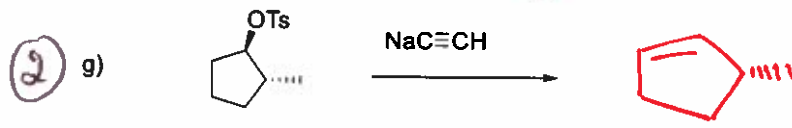
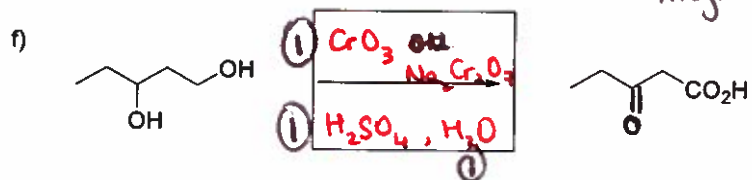
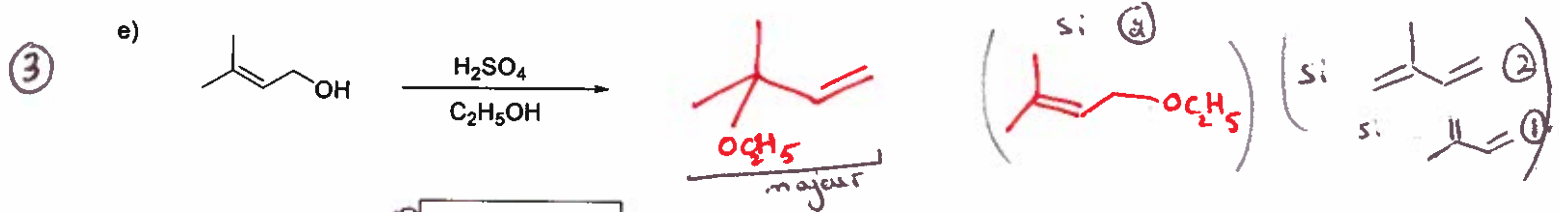
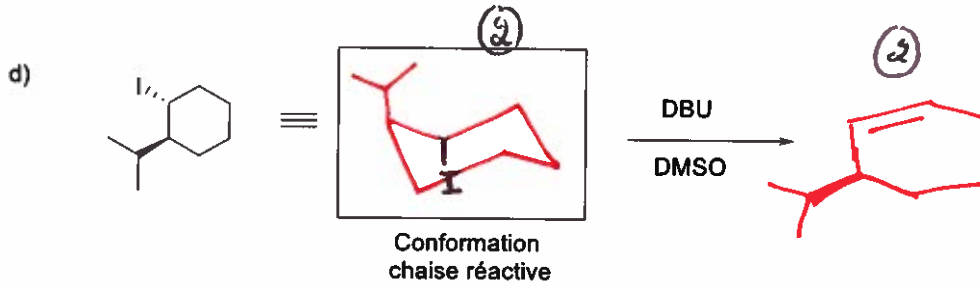
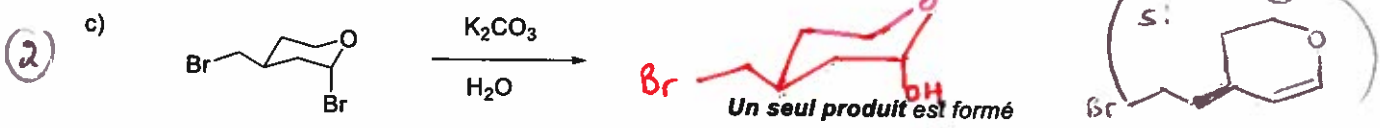
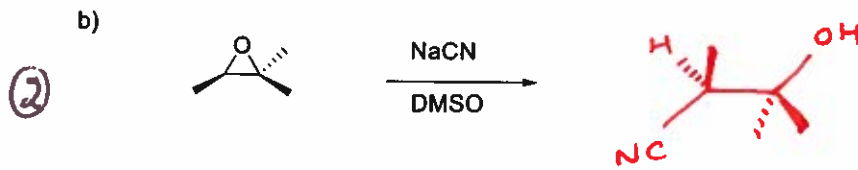
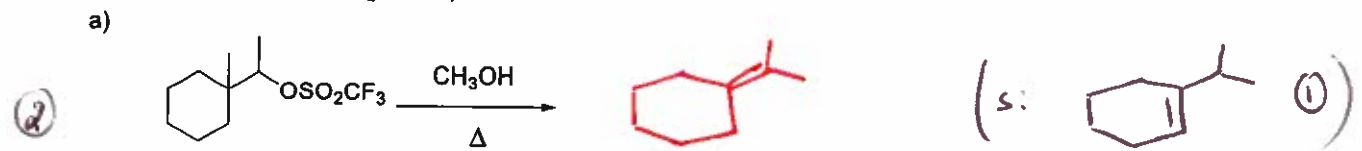


C

si C ①



7. Dessinez le(s) produit(s) majoritaire(s) ou les conditions réactionnelles des réactions suivantes. (20 points)

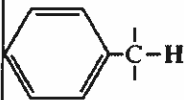
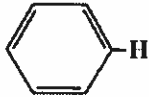
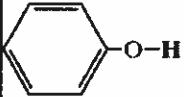
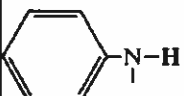


pK _a Table			
Acid	pK _a value (H ₂ O solvent)	Acid	pK _a value (H ₂ O solvent)
HI	-10		9
HBr	-9		9.9
HCl	-8		10.6
	-6.2		15.7
	-3.8		17
H ₂ SO ₄	-3		20
	-2.6		24
CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.2		36
H ₃ O ⁺	-1.7		38
HNO ₃	-1.3		50
HF	3.17		51
	4.76		

Bandes importantes d'absorption IR (cm⁻¹):

C-H Alkyl	C-H	2850-2960	moyenne, étroite
Alcène	C-H	≥3000	moyenne, étroite
	C=C	1650	faible, étroite
Alcool	RO-H	3200-3650	intense, large (<i>en présence de liens d'H</i>)
Acide carboxylique	RC(=O)O-H	2500-3300	intense, large
Amine	R ₂ N-H	3300-3500	moyenne
*Carbonyl	R ₂ C=O	1650-1780	intense, étroite
Nitrile	RC≡N	2220-2260	intense, étroite
Alcyne	C≡C-H	~3300	moyenne, étroite
	C≡C	2100-2260	faible, étroite
Éther	C-O-C	~1200	intense, étroite
Phényl	C=C	1450-1600	moyenne
	C-H	3030	faible ou moyenne
Nitro	NO ₂	1350-1560	intense
Aldéhyde	H-C=O	2830-2695	Moyenne

Tableau de valeurs approximatives de déplacement chimiques des protons les plus communs.

$R-CH_3$		0.7 - 1.3	$R-\overset{ }{N}-\overset{ }{C}-H$	2.2 - 2.9
$R-CH_2-R$		1.2 - 1.4	$R-S-\overset{ }{C}-H$	2.0 - 3.0
R_3CH		1.4 - 1.7	$I-\overset{ }{C}-H$	2.0 - 4.0
$R-\overset{ }{C}=\overset{ }{C}-\overset{ }{C}-H$		1.6 - 2.6	$Br-\overset{ }{C}-H$	2.7 - 4.1
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{C}-H, H-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{C}-H$		2.1 - 2.4	$Cl-\overset{ }{C}-H$	3.1 - 4.1
$RO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{C}-H, HO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{C}-H$		2.1 - 2.5	$R-\overset{O}{\parallel}{S}-O-\overset{ }{C}-H$	ca. 3.0
$N\equiv C-\overset{ }{C}-H$		2.1 - 3.0	$RO-\overset{ }{C}-H, HO-\overset{ }{C}-H$	3.2 - 3.8
		2.3 - 2.7	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-\overset{ }{C}-H$	3.5 - 4.8
$R-C\equiv C-H$		1.7 - 2.7	$O_2N-\overset{ }{C}-H$	4.1 - 4.3
$R-S-H$	var	1.0 - 4.0 ^b	$F-\overset{ }{C}-H$	4.2 - 4.8
$R-\overset{ }{N}-H$	var	0.5 - 4.0 ^b	$R-\overset{ }{C}=\overset{ }{C}-H$	4.5 - 6.5
$R-O-H$	var	0.5 - 5.0 ^b		6.5 - 8.0
	var	4.0 - 7.0 ^b	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-H$	9.0 - 10.0
	var	3.0 - 5.0 ^b	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	11.0 - 12.0
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{N}-H$	var	5.0 - 9.0 ^b		