

---

**EXAMEN de MI-SESSION**

---

NOM **CORRIGÉ** \_\_\_\_\_ PRÉNOM \_\_\_\_\_ NUMÉRO D'ÉTUDIANT \_\_\_\_\_

SIGLE du COURS: CHM 2520 NOM du PROFESSEUR: J. Keillor

TITRE du COURS: Chimie organique II SALLE: UCU AUD

DATE de L'EXAMEN: 30 octobre 2012 HEURE: 13h00 à 14h20

---

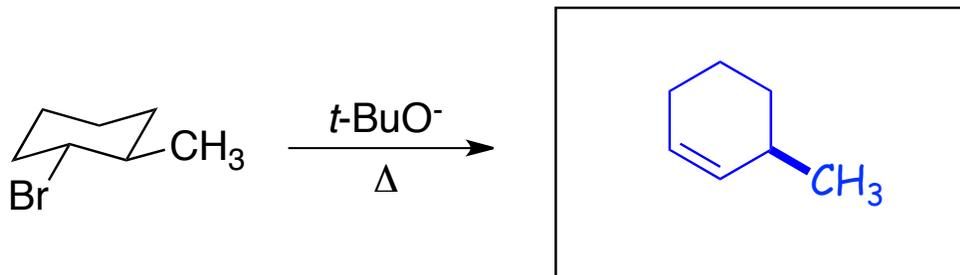
- **AUCUNE DOCUMENTATION N'EST PERMISE.**
- **LES MODÈLES MOLÉCULAIRES *SONT PERMIS*.**
- **Répondez directement sur le questionnaire.**
- **Écrivez vos NOM, PRÉNOM et NUMÉRO D'ÉTUDIANT sur la première page.**
- **LE PRÊT OU L'EMPRUNT DE MACHINES ÉLECTRONIQUES DURANT L'EXAMEN EST STRICTEMENT DÉFENDU.**
- **L'USAGE DE CALCULATRICE PROGRAMMABLE EST INTERDIT.**

Question	Sujet	Note moyenne
1	Réactions de synthèse	51%
2	Divers	54%
3	Mécanisme	40%
4	Mécanisme	57%
5	Assignment	88%
6	Structure	71%
7	Structure	68%
	<b>TOTAL:</b>	<b>61%</b>

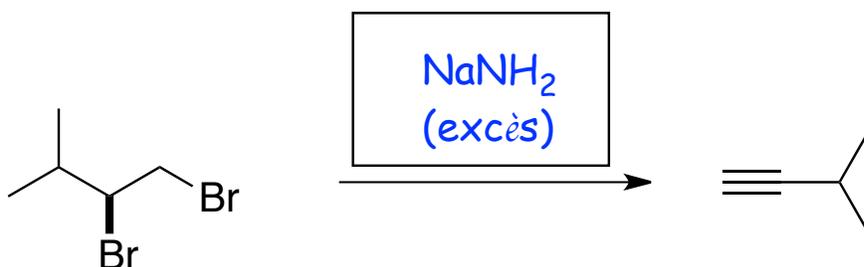
**QUESTION 1** (12 points)

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

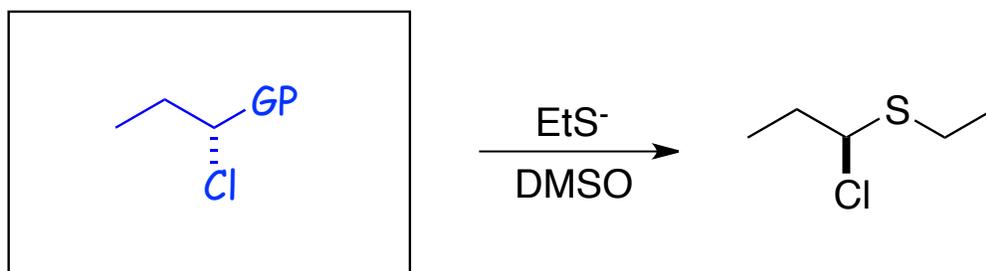
3 pts ch.



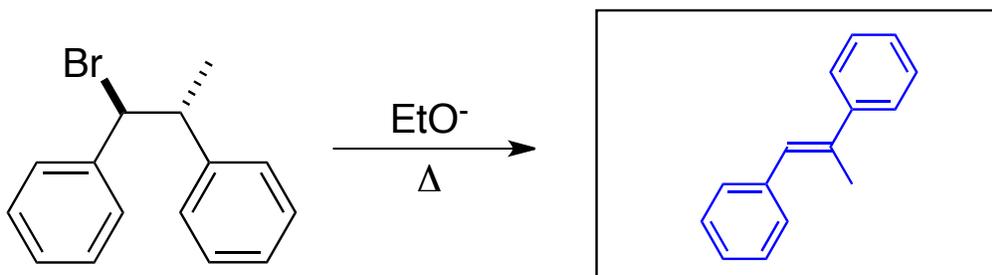
(1 pt. si mauvaise configuration)



(2 pts si on ne précise pas 'excès' ou '3 eq')



où GP = OTf, OTs, OMs, I ou Br  
(1 pt. pour mauvaise configuration)

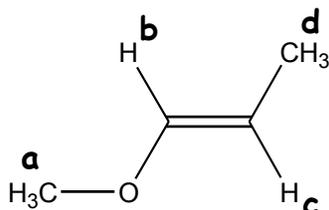


(1 pt. si mauvaise configuration)

**QUESTION 2** (12 points)

(i) Le composé montré ci-dessous présente quatre signaux (**a**, **b**, **c** et **d**) dans son spectre RMN-<sup>1</sup>H. Quel est l'ordre relatif des déplacements chimiques de ces quatre signaux ? Encerclez la bonne réponse :

3 pts ch.



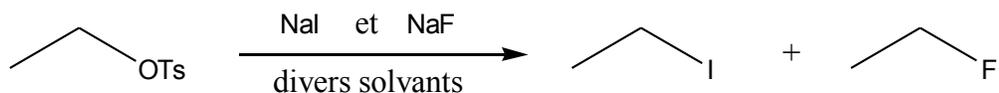
- a) (grand  $\delta$ ) **c** > **b** > **a** > **d** (petit  $\delta$ )
- b) (grand  $\delta$ ) **b** > **c** > **d** > **a** (petit  $\delta$ )
- c) (grand  $\delta$ ) **b** > **c** > **a** > **d** (petit  $\delta$ )**
- d) (grand  $\delta$ ) **c** > **b** > **d** > **a** (petit  $\delta$ )

(ii) Considérons le signal **c** du composé montré ci-dessus. Quel motif de fragmentation présente-t-il ? Encerclez la bonne réponse :

- a) doublet
- b) quadruplet
- c) quintuplet
- d) doublet de quadruplets**

**QUESTION 2** (suite)

- (iii) Pour la réaction  $S_N2$  suivante, effectuée en présence d'un mélange de NaI et NaF, le produit qui prédomine le mélange de produits finaux dépend du solvant utilisé. Encerclez la réponse qui précise correctement quel produit majeur sera obtenu avec quel solvant :



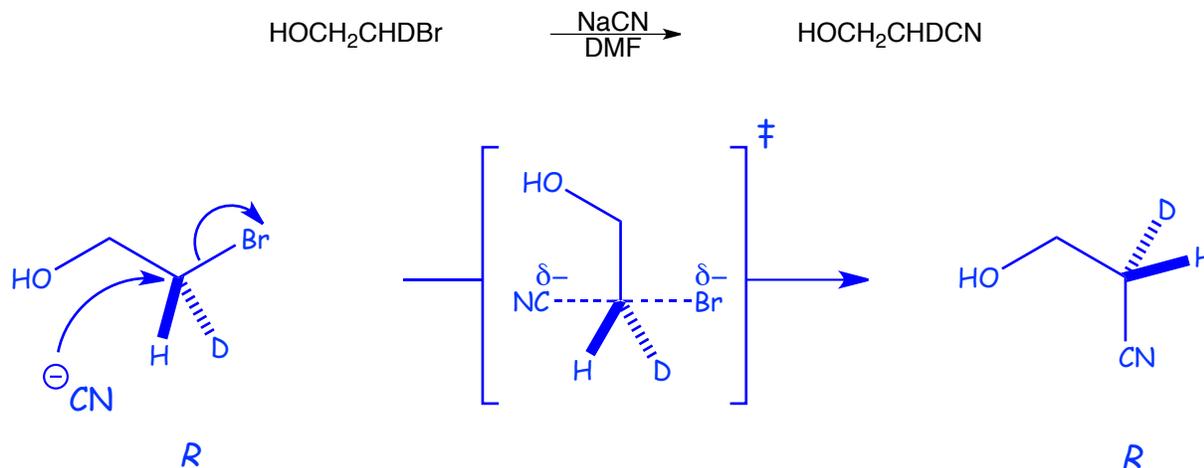
- a) EtI dans le MeOH ; EtF dans le DMF.
- b) EtI dans l'acétone ; EtF dans l'eau.
- c) EtF dans l'éthanol ; EtI dans le *t*-BuOH.
- d) EtF dans le DMSO ; EtI dans le CH<sub>3</sub>CN.
- (iv) Supposons que l'on fasse réagir NaN<sub>3</sub> avec (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl. La vitesse réactionnelle observée est égale à  $6 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$  quand  $[\text{NaN}_3] = 0,1 \text{ M}$  et  $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = 0,2 \text{ M}$ . Selon ce que vous savez du mécanisme de la réaction attendue, quelle est la constante de vitesse de la réaction ? Encerclez la bonne réponse :

- a)  $k = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- b)  $k = 3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- c)  $k = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- d)  $K = 5 \text{ M}^{-1}$

**QUESTION 3** (9 points)

Lorsque le (*R*)-2-bromo-2-deutéroéthanol est traité avec le NaCN dans le DMF, seulement le (*R*)-2-deutéro-3-hydroxypropanenitrile est obtenu (voir ci-dessous).

- a) Proposez un mécanisme qui explique la formation du produit, en prenant soin de dessiner le complexe activé à l'état de transition de l'étape limitante et de représenter clairement la configuration de chaque espèce.



1 pt./structure (configuration)

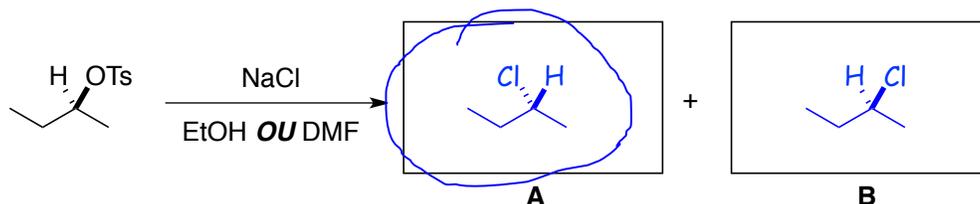
3 pts. pour complexe activé : géométrie, liens partiels, charges partielles

- b) En tenant compte du mécanisme que vous avez proposé, expliquez brièvement pourquoi le produit de départ et le produit final sont tous deux de configuration absolue *R*.

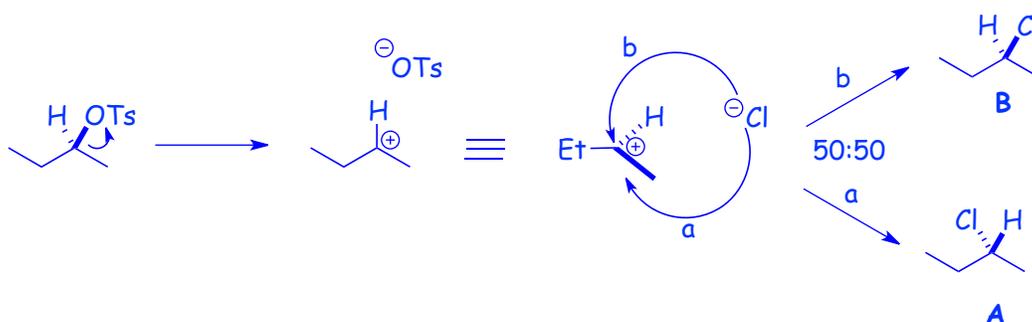
C'est un mécanisme  $S_N2$  et donc il y a bel et bien inversion complète du stéréocentre (par rapport au positionnement du groupe partant et du nucléophile). (2 pts.) Par contre, la configuration absolue du produit est '*R*', tout comme celle du produit de départ, car le groupement CN n'a pas la plus haute priorité dans le produit, selon la convention Cahn-Ingold-Prelog, mais le groupe partant  $\text{Br}^-$  avait bien la plus haute priorité dans le produit de départ. (2 pts.)

**QUESTION 4** (21 points)

Dans la réaction ci-dessous, le tosylate de (*S*)-*sec*-butyle réagit avec le cyanure de sodium pour donner deux produits de substitution, A et B, dont la proportion relative dépend du solvant utilisé. Dans l'éthanol, l'excès énantiomérique de la solution des produits finaux est de 20%, tandis que dans le DMF cet excès énantiomérique monte à 85%.

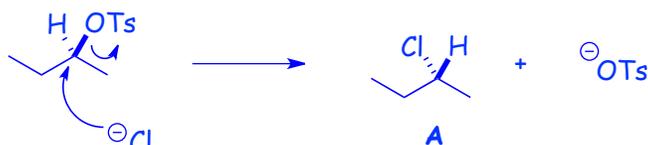


- Complétez la réaction en dessinant la structure de chacun des deux produits A et B.  
**1 pt. ch.**
- Des deux produits que vous avez dessinés, encerclez celui qui est le produit majeur.  
**1 pt.**
- Proposez un mécanisme qui explique la formation du produit mineur.



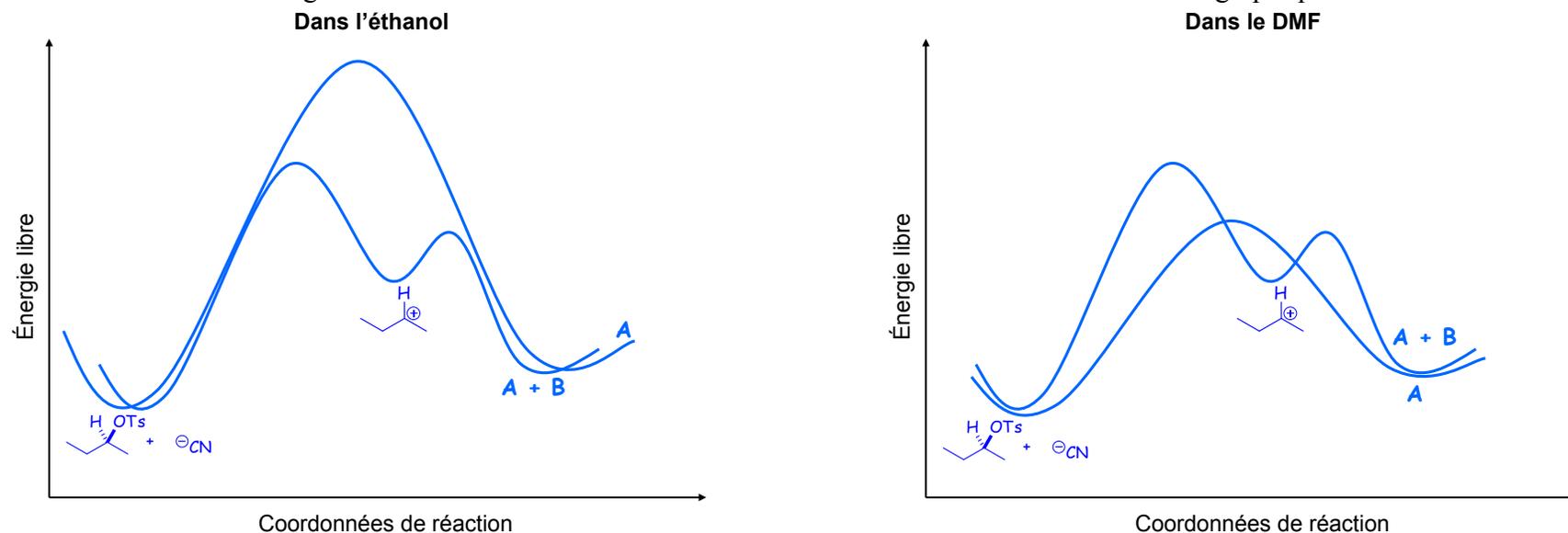
**1 pt./flèche, 1 pt. pour intermédiaire, 1 pt. pour configuration = 4 pts.**

- Proposez un mécanisme pour la réaction qui mène à la formation du produit majeur.  
**1 pt./flèche, 1 pt. pour configuration = 3 pts.**



**QUESTION 4** (suite)

- e) Dessinez, sur le graphique ci-dessous à gauche, un diagramme d'énergie pour chacun des deux mécanismes que vous avez proposés dans les parties c) et d) lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol. Dessinez aussi, sur le graphique ci-dessous à droite, un diagramme d'énergie pour chacun de ces deux mécanismes lorsque la réaction est effectuée dans le DMF. Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les deux graphiques.



6 pts : 1 pour  $S_N2$ , 2 pour  $S_N1$  (int.), 2 pour énergies relatives ( $S_N1$  vs  $S_N2$ ), 1 pour  $S_N2$  plus lente dans le DMF

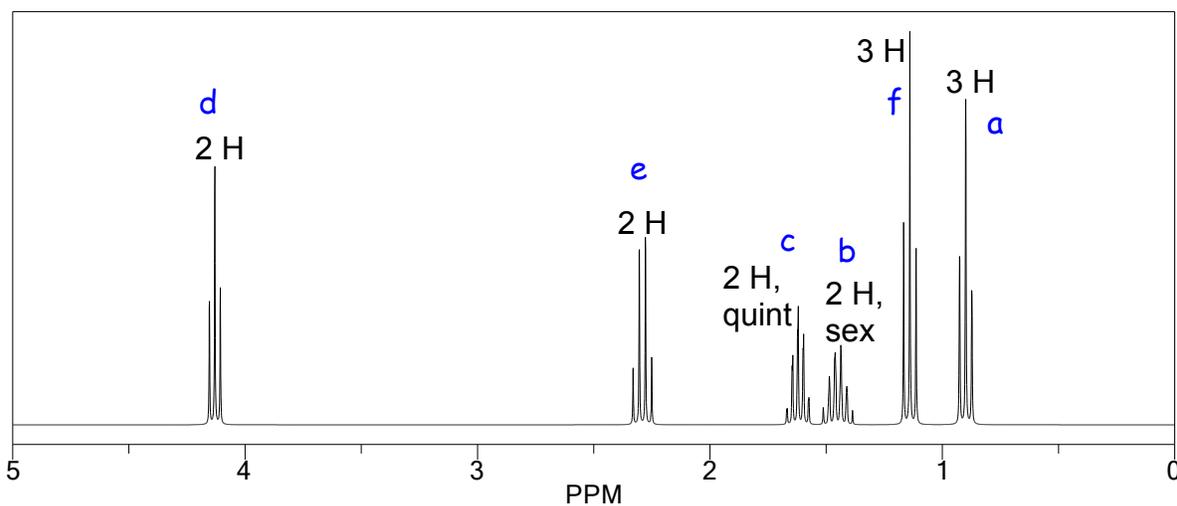
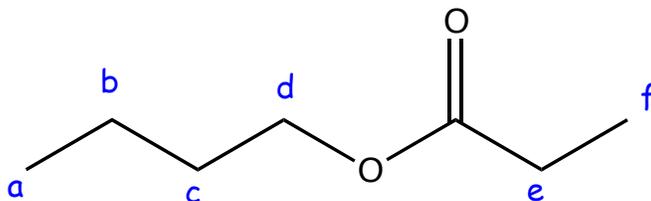
- f) Expliquez brièvement pourquoi le produit majeur est formé même plus majoritairement dans le DMF, en faisant référence aux graphiques que vous avez complétés ci-dessus.

Pour un substrat secondaire, les réactions  $S_N1$  et  $S_N2$  sont toujours en compétition. Dans l'éthanol, un solvant polaire protique, le  $\text{CN}^-$  est fortement solvato et moins nucléophile. La réaction  $S_N2$  est donc plus **lente** et la réaction  $S_N1$  prédomine, donnant un mélange de produits dont l'excès énantiomérique est **faible**. Dans le DMF, un solvant polaire aprotique (1 pt), le  $\text{CN}^-$  est faiblement solvato et plus nucléophile (2 pts). L'état de transition de la réaction  $S_N2$  est donc plus basse en énergie (1 pt) et la réaction est plus **rapide** (1 pt) et prédomine, donnant un mélange de produits dont l'excès énantiomérique est **fort**.

**QUESTION 5** (6 points)

La structure du propanoate de butyle ( $C_7H_{14}O_2$ ) et son spectre RMN- $^1H$  sont montrés ci-dessous. Assignez chaque signal sur le spectre aux protons qui y donnent lieu.

1 pt./signal



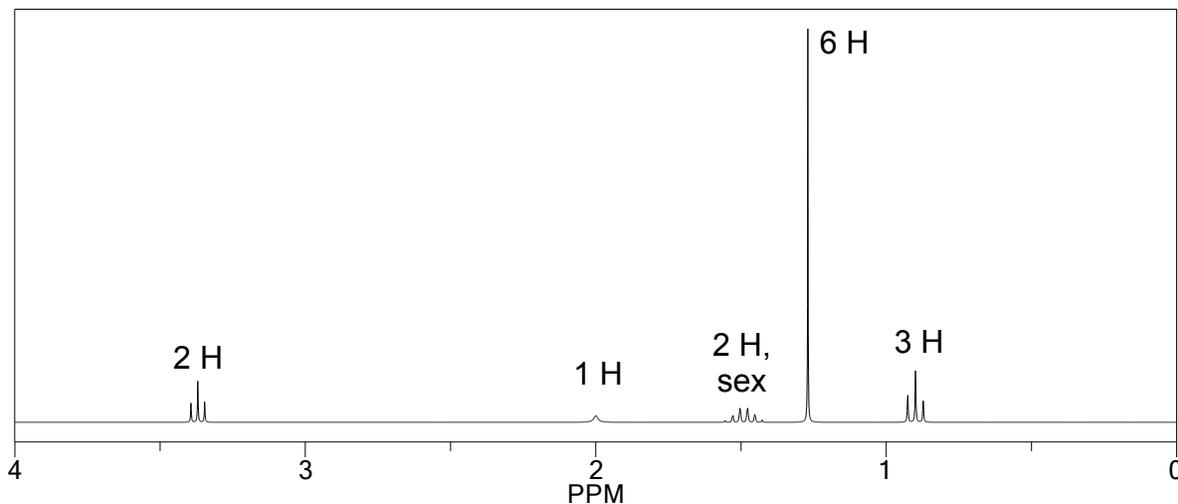
**QUESTION 6** (20 points)

Le spectre IR d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $C_6H_{14}O_2$ , présente une bande large de  $3500$  à  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN- $^1H$  du composé est montré ci-dessous.

Analysez les spectres et dessinez la structure du composé. 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:

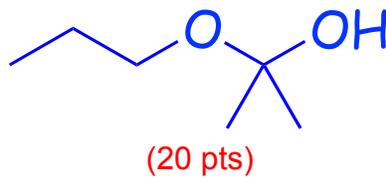
- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule (1 pt)
- l'analyse de la bande importante dans le spectre IR (2 pts)
- l'analyse du patron de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN (3 pts)
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux, en indiquant brièvement votre raisonnement. (3 pts)

(Au total, 9 pts partiels possibles)



**QUESTION 6**

(suite)



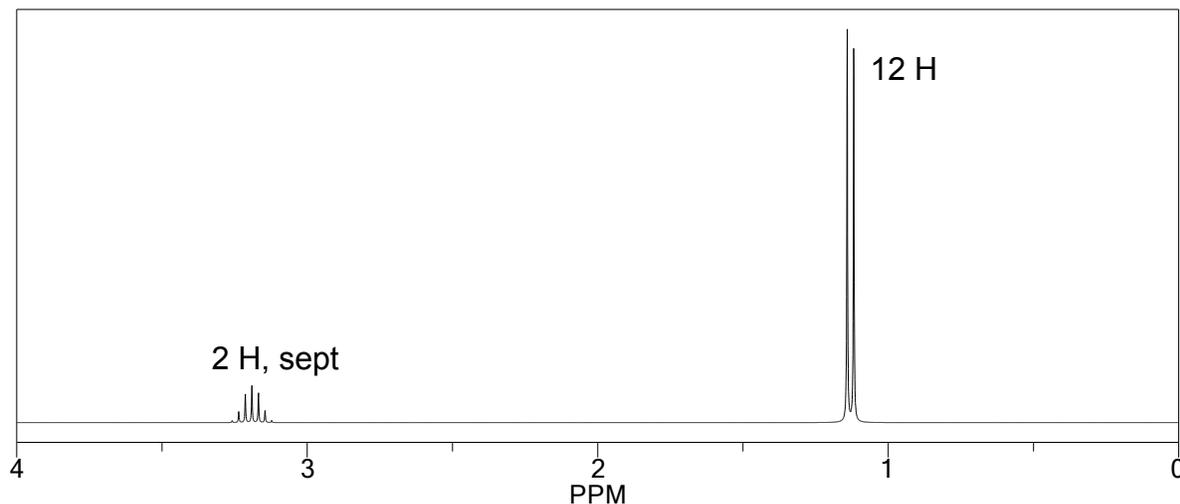
**QUESTION 7** (20 points)

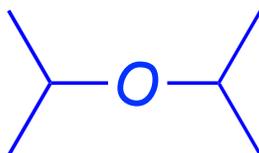
Le spectre IR d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est  $C_6H_{14}O$ , ne présente aucune bande large de 3500 à 3300  $cm^{-1}$ . Le spectre RMN- $^1H$  du composé est montré ci-dessous.

Analysez les spectres et dessinez la structure du composé. 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 (1 pt)
- l'analyse de la manque de bande importante dans le spectre IR (2 pts)
- l'analyse du patron de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN (2 pts)
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux, en indiquant brièvement votre raisonnement. (3 pts)

(Au total, 8 pts partiels possibles)



**QUESTION 7** (suite)

(20 pts)