

CHM 1721
Examen de mi-session
11 mars 2011

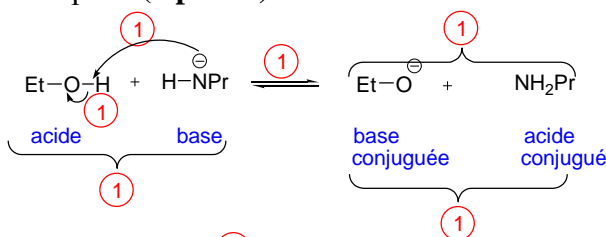
Note: Les points sont indiqués comme guide et des variations mineures sont possibles.

Nom de famille: _____ Prénom: _____

Numéro d'étudiant(e): _____

1.

- a. Donnez le mécanisme et les produits pour la réaction suivante. **(4 points)**
- b. Identifiez la base, l'acide, la base conjuguée et l'acide conjugué. **(2 points)**
- c. Décidez si l'équilibre favorisera le côté des réactifs ou des produits. **(1 point)**
- d. Justifiez le choix que vous avez fait dans la partie c. NOTE : Il n'est pas suffisant de mentionner les valeurs de pKa. **(2 points)**



1

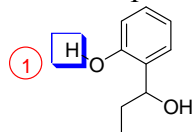
Comparaison des bases. Le O et le N sont dans la même rangée du tableau périodique. Le O est plus électronégatif que le N et donc le O peut mieux stabiliser les électrons. L'équilibre favorise le côté des produits.

1

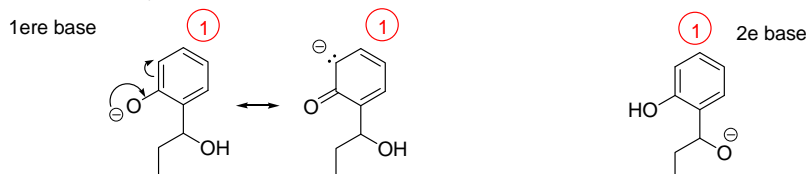
Réponse alternative: comparaison des pKa des acides (les valeurs des pKa doivent être citées et il faut spécifier lequel des acides est le plus stable). L'équilibre favorise le côté de l'acide le plus faible. 1

2.

- a. Identifiez le proton le plus acide dans la molécule ci-dessous. **(1 point)**
- b. Expliquez votre réponse en comparant les différentes bases conjuguées. **(6 points)**



Dessinez les deux bases conjuguées (1 point chaque, -1 pour chaque structure additionnelle (i.e. carbanion sp³) ou incorrecte)



(Une structure de résonance doit être dessinée)

1

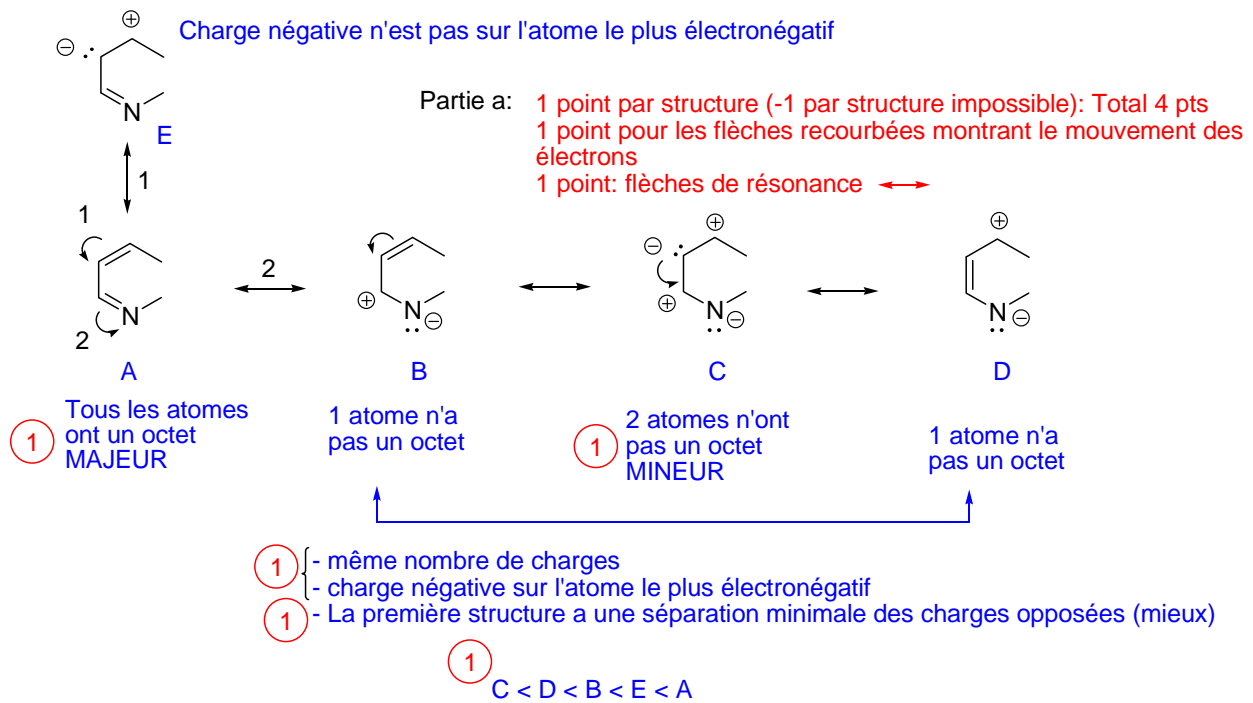
La première base est stabilisée par la résonance, tandis que la deuxième ne l'est pas.

1

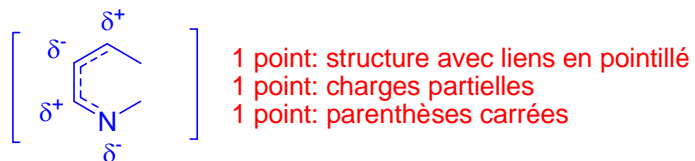
La première base est plus stable que la deuxième, donc le proton indiqué est le plus acide.

3.

- Dessinez toutes les structures de résonance pour la molécule ci-dessous en incluant des flèches recourbées pour démontrer le mouvement des électrons. Indice : Il y en a 4. **(6 points)**
- Classez les structures de résonance en ordre d'importance. Ex : A < B < C < D. **(1 point)**
- Justifiez votre classement. **(4 points)**



- Dessinez la structure de résonance hybride. N'oubliez pas les charges partielles! **(3 points)**

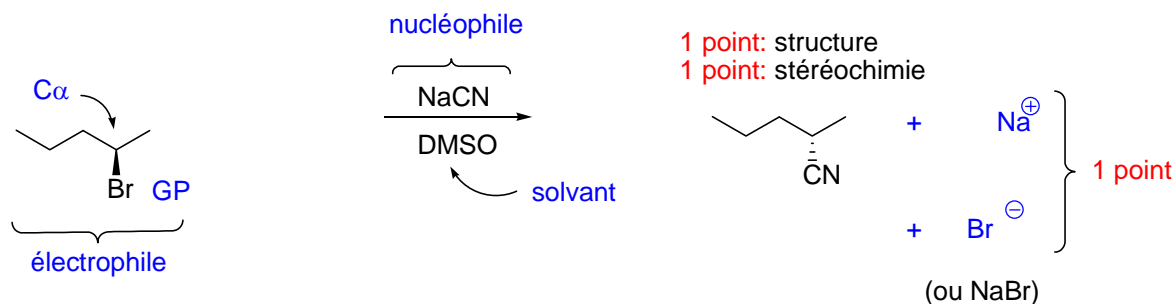


- Expliquez ce que représente la structure hybride. **(1 point)**

C'est la structure réelle de la molécule.

4.

a. Donnez tous les produits de la réaction. (3 points)



b. Identifiez le rôle de chacune des composantes de la réaction suivante (électrophile, groupe partant, etc). Indice : Il y en a 5. (5 points)

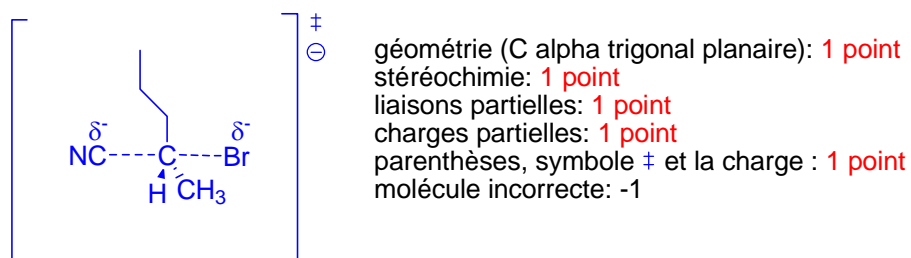
Voir réponse a. Le groupe partant est Br^- (ion bromure) et non Br (atome de brome).

c. De quel type de réaction s'agit-il? (1 point) $\text{S}_{\text{N}}2$

d. Quel type de solvant est requis pour faire une réaction de ce type? (2 points)

Solvant polaire (1 point) aprotique (1 point)

e. Dessinez l'état de transition de l'étape déterminante de la vitesse. N'oubliez pas les charges partielles! (5 points)



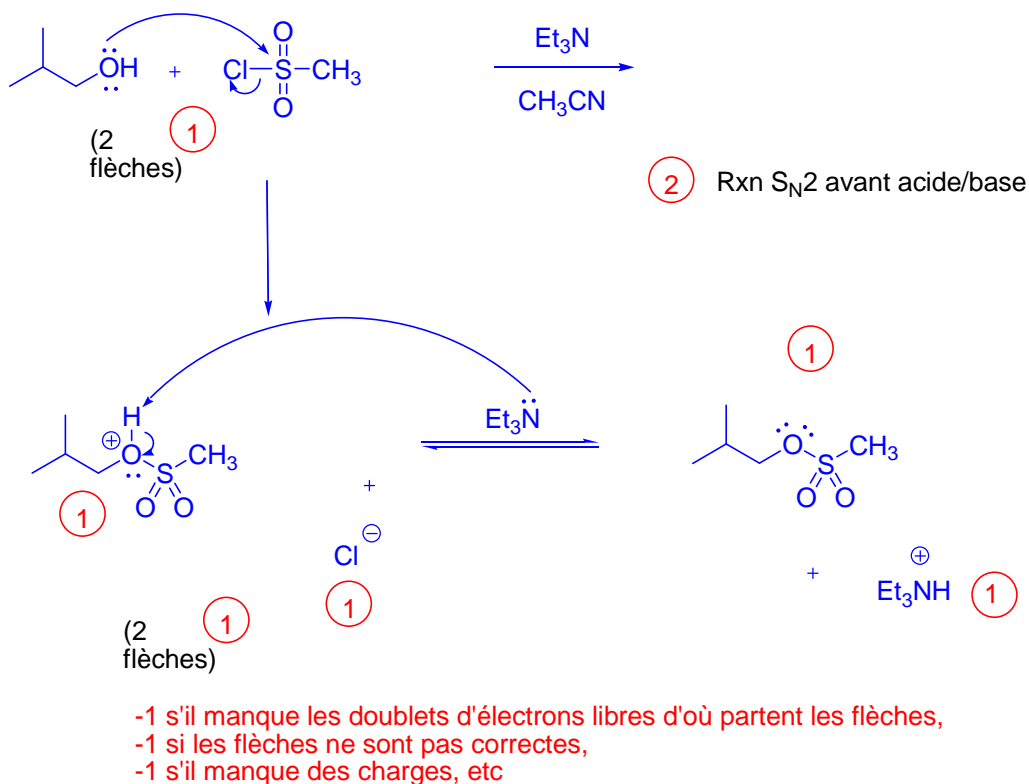
f. De quelle direction se fait l'attaque nucléophile lors d'une réaction de ce type? (2 points)

Antipériplanaire (2 points)

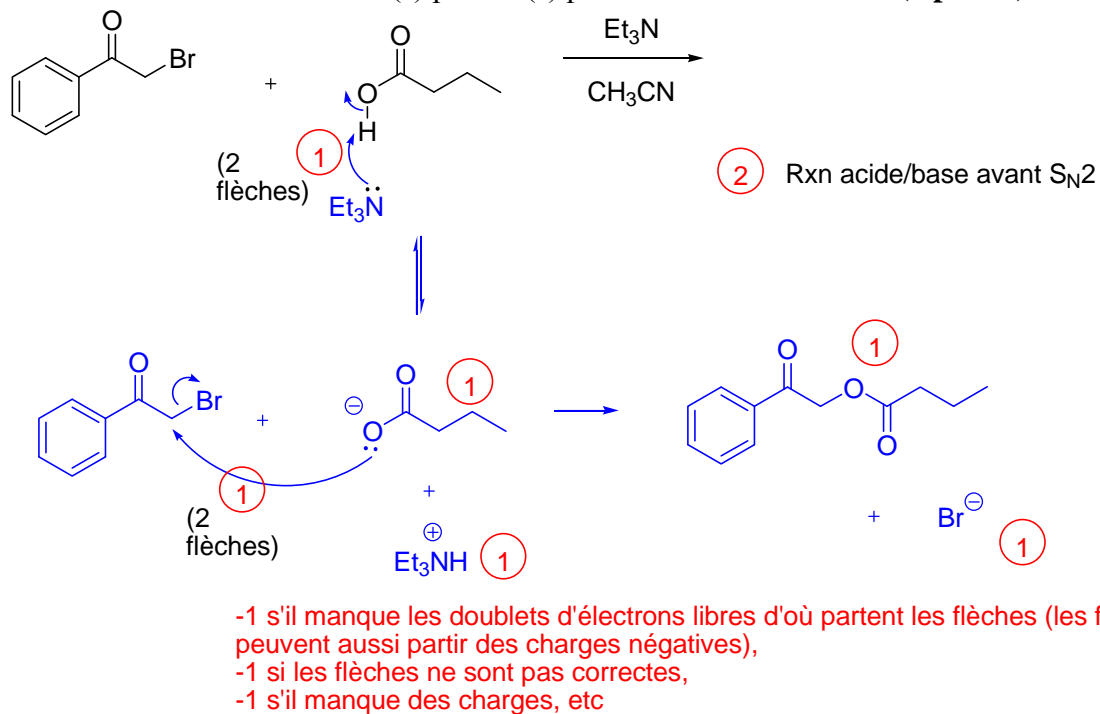
ou

par l'arrière ou du côté opposé (1 point)

5. Donnez le mécanisme et le(s) produit(s) pour la réaction suivante. (8 points)



6. Donnez le mécanisme et le(s) produit(s) pour la réaction suivante. (8 points)



7.

a. Encerchez le meilleur nucléophile parmi chaque paire. (3 points)



b. Expliquez brièvement votre réponse donnée pour la partie iii. (2 points)

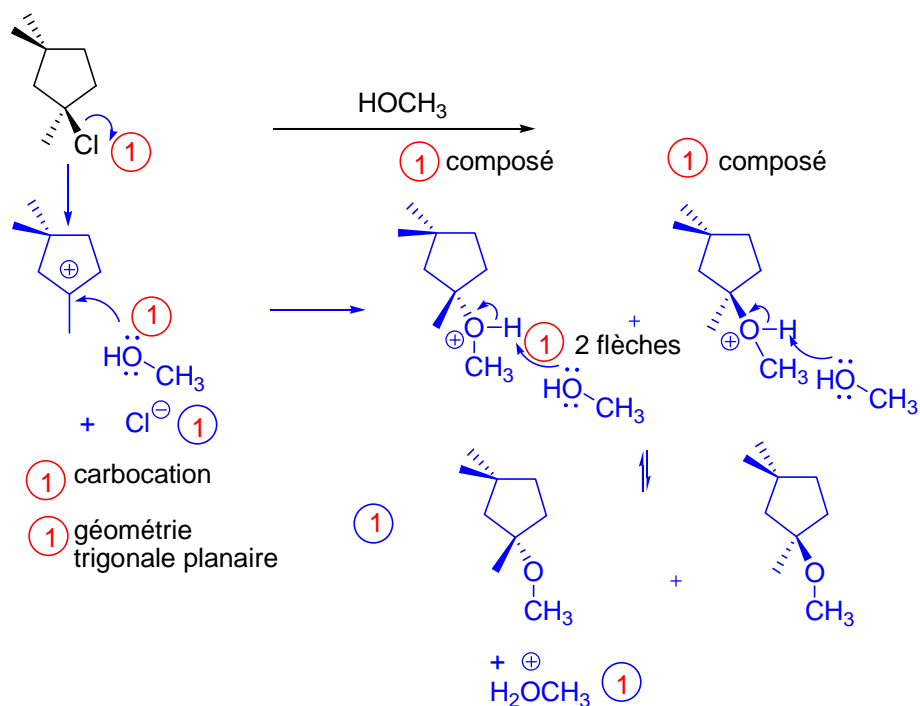
L'oxygène nucléophile est plus encombré dans le *t*-butoxyde que dans le méthoxyde (1 point) et par conséquent a plus de difficulté à accéder au carbone alpha (1 point)

ou

l'état de transition est très encombré (1 point) quand le *t*-butoxyde est le nucléophile, ce qui augmente l'énergie d'activation de la réaction (1 point) comparé à l'énergie d'activation avec le méthoxyde comme nucléophile)

8.

a. Donnez le mécanisme et le(s) produit(s) pour la réaction suivante. (10 points)



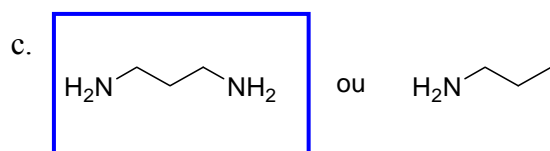
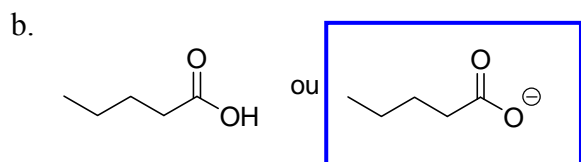
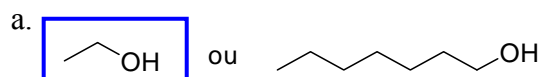
b. Quel serait l'effet sur la vitesse de la réaction si l'on doublait la concentration du méthanol? (1 point)

Aucun effet

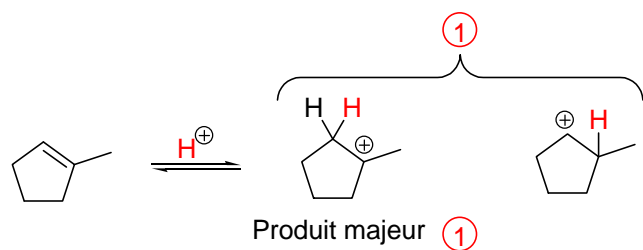
c. Quelle est la relation entre les produits organiques de la réaction? (2 points)

Ce sont des énantiomères (2 points), stéréoisomères ou isomères (1 point)

9. Quelle molécule parmi les paires suivantes est *plus* soluble dans l'eau? Encerchez la bonne réponse. (3 points)



BONUS! Les électrons π des alcènes subissent aussi des réactions acide/base. Donnez les produits de la réaction de protonation de l'alcène suivant, identifiez le produit majeur et justifiez votre réponse. (3 points)



Un carbocation 3° est plus stable qu'un carbocation 2° ①

Général : Pour tout l'examen, des points additionnels ont été enlevés si vous avez dessiné des carbones à 5 liens ou des flèches incurvées qui partent de noyaux et finissent sur des électrons (ces flèches sont à l'envers).