

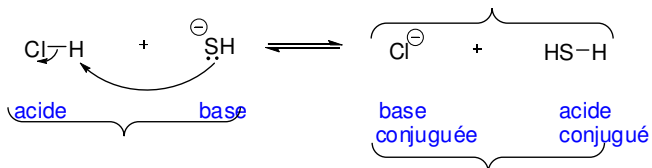
CHM 1721B
Examen de mi-session - **RÉPONSES**
13 mars, 2009

Note: Les points sont donnés 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. **(3 points)**
- e.

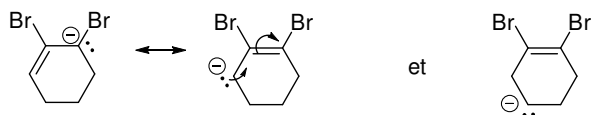
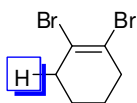


Comparaison des bases. Le Cl et le S sont dans la même rangée du tableau périodique. Le Cl est plus électronégatif que le HS⁻ et donc le Cl⁻ peut mieux disperser/stabilisé les électrons. L'équilibre favorise le côté des produits.

Réponse alternative: comparaison des pK_a des acides (les valeurs des pK_a doivent être citées et il faut spécifier lequel des acides est le plus stable)

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)**



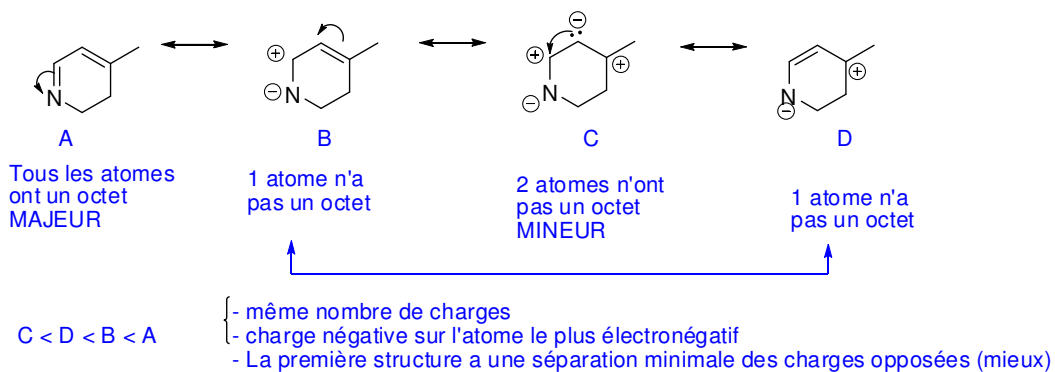
(La structure de résonance doit être dessinée)

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

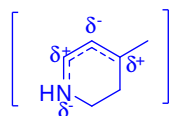
La première base est plus stable que la deuxième, donc le proton indiqué est le plus acide.

Réponse alternative: la première base est mieux stabilisée par l'effet inductif des bromes puisque les électrons sont plus proches de cet atome que les électrons dans la deuxième base.

- c. Dessinez toutes les structures de résonance pour la molécule ci-dessous en incluant des flèches recourbées pour démontrer le mouvement des électrons. (7 points)
- d. Classez les structures de résonance en ordre d'importance. (1 point)
- e. Justifiez vos choix dans la partie b. (5 points)



- f. Dessinez la structure de résonance hybride. (2 points)



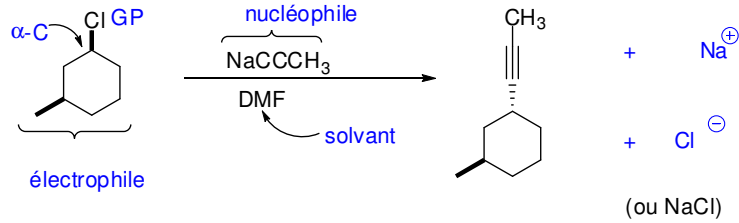
- g. Expliquez la signification de la structure hybride. (1 point)

C'est la vraie structure de la molécule (un mélange des structures contributives de résonance)

3.

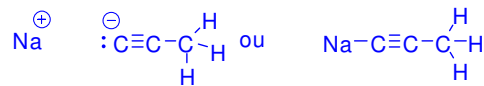
a. Identifiez le rôle de chacune des composantes de la réaction suivante (électrophile, groupe partant, etc.). (5 points)

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

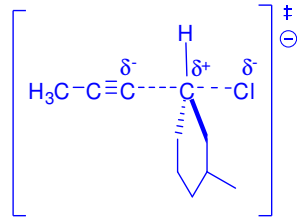


c. De quel type de réaction s'agit-il? (1 point) $\text{S}_{\text{N}}2$

d. Dessinez la structure de Lewis du nucléophile. (2 points)



e. Dessinez l'état de transition de l'étape déterminante de la vitesse. (5 points)



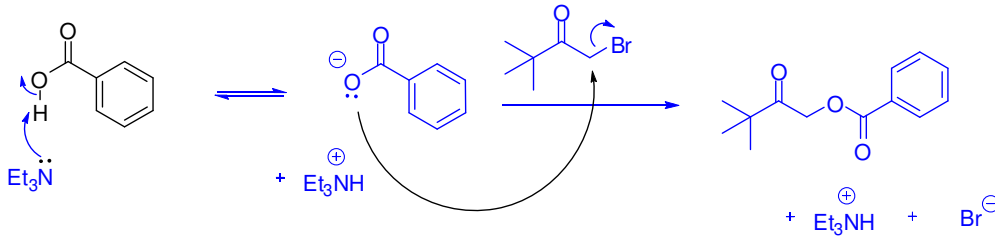
f. Quel(s) produit(s) est/sont soluble(s) dans un solvant organique? (2 points)

L'alcyne (produit final) seulement

g. Quel(s) produit(s) est/sont soluble(s) dans l'eau? (2 points)

NaCl (ou Na^+ , Cl^-)

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



5.

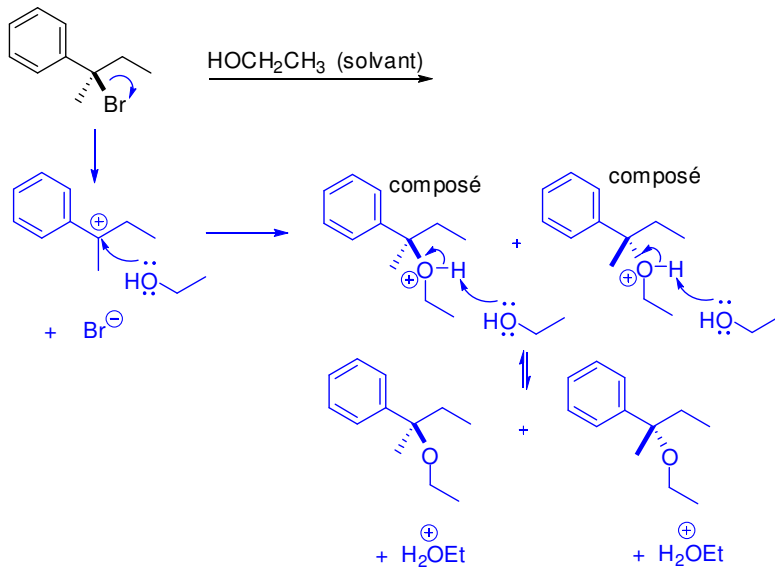
a. Encerclez le meilleur nucléophile parmi chaque paire. (3 points)

- i. $\boxed{\ominus \text{NHCH}_3}$ vs NH_2CH_3
- ii. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ vs $\boxed{\text{P}(\text{CH}_3)_3}$
- iii. $\boxed{\text{NH}_2\text{CH}_3}$ vs $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

b. Expliquez brièvement votre réponse dans la **partie iii.** (2 points)
 . (note : il faut faire une comparaison à l'autre nucléophile)

L'azote nucléophile est plus encombré dans le triméthylamine que dans le méthylamine et a plus de difficulté accéder au carbone alpha (ou : l'état de transition est très encombré quand le triméthylamine est le nucléophile, ce qui augmente l'énergie d'activation de la réaction comparé à l'énergie d'activation avec le méthylamine comme nucléophile)

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 de l'éthanol? (1 point)

Aucun effet

c. Nommez le réactif qui agit en tant qu'électrophile. (2 points)

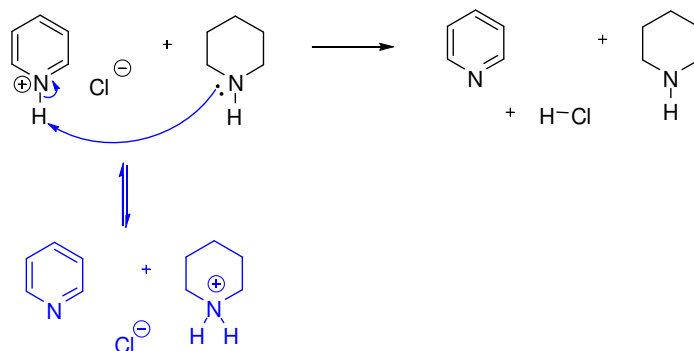
(R)-2-bromo-2-phénylbutane

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

Énantiomères

7. Les produits indiqués dans la réaction suivante ne sont pas les produits majoritaires à l'équilibre.

a. Donnez un mécanisme pour montrer la formation des produits majoritaires. (6 points)



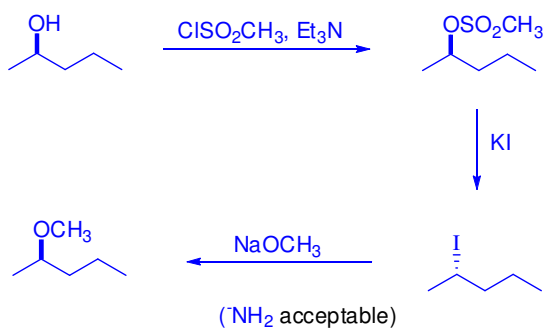
b. Pourquoi la réaction que vous avez montrée est-elle la plus favorable? (3 points)

La pyridine protonée a un pKa de 5, tandis que l'amine protoné a un pKa de 9 – 11.

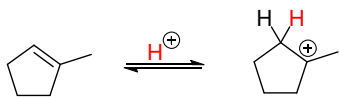
L'équilibre favorise le côté de l'acide le plus faible (ou favorise les produits), l'amine protoné.

8. Proposez une synthèse du (*R*)-2-méthoxypentane à partir du (*R*)-pentan-2-ol. Spécifiez tous les réactifs utilisés et tous les intermédiaires obtenus. Vous pouvez utiliser tous les réactifs requis. (7 points)

Un exemple spécifique doit être donné pour chaque réactif



BONUS! Les électrons π des alcènes subissent aussi des réactions acide/base. Donnez le produit majeur de protonation de l'alcène suivant. (2 points)



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