

EXAMEN MI-SESSION CHM-1721B

Professeur: Dr. André Beauchemin
Date: Vendredi le 18 mars 2016 (16h00)
Durée: 80 minutes

version
2

L'utilisation de
modèles moléculaires
est permise

Nom _____ Prénom : _____
Numéro d'étudiant : _____ Numéro de siège : _____

CORRIGÉ

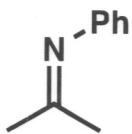
L'examen comporte **8 pages et une page d'annexe**. Veuillez vous en assurer.

La pondération relative des questions ci-dessous pourrait varier légèrement. Les mécanismes doivent être indiqués avec des flèches courbées, et toutes les structures de résonances doivent être représentées lorsque ceci permet d'indiquer la stabilité d'un réactif, d'un intermédiaire ou d'un produit.

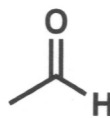
En continuant cet examen vous reconnaissez ne pas avoir votre cellulaire sur vous. L'avoir sur vous est interdit, et pourrait mener à une accusation de fraude académique!

L'utilisation de feuille(s) brouillon n'est pas permise. Vous pouvez cependant détacher la dernière feuille de l'examen, et vous en servir comme brouillon.

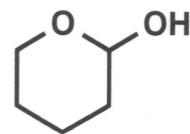
1. Veuillez nommer, le plus précisément possible, les groupements fonctionnels suivants. (3 points)



IMINE



ALDÉHYDE

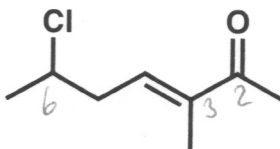


HEMI-ACÉTAL

2. Veuillez nommer les molécules suivantes. (4 points)



3-méthyl cyclopent-3-én-(1)-one
sous-entendu!



6-chloro-3-méthylhept-3-én-2-one

5. Réaction acide-base! SVP considérer les réactifs ci-dessous. (10 points)



- a) Veuillez dessiner le mécanisme et les produits de la réaction suivante. (5 points)
 b) Identifier le rôle de chaque réactif / produit: acide, base, acide conjugué, base conjuguée. (2 points)

acide (0.5 pt) base (0.5) base conjuguée (0.5) acide conjugué (0.5)

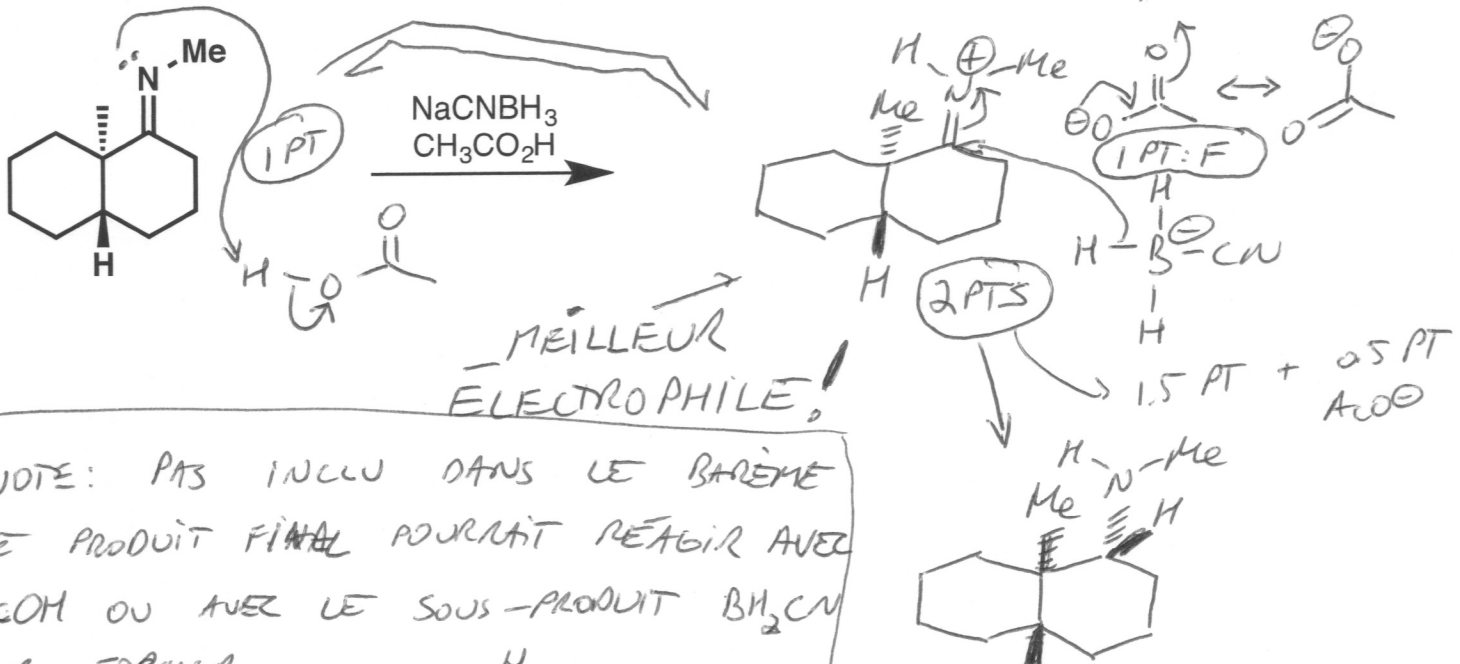
- c) Indiquez si l'équilibre favorise les réactifs ou les produits. (1 point)

Produits

- d) Justifiez votre réponse indiquée en (c) à l'aide des concepts vus en classe. (2 points)

1) la charge négative est sur l'oxygène, qui est plus électronegatif (1 PT)
 2) Il y a de la résonance dans l'anion du produit, ce qui le stabilise

6. Veuillez indiquer le produit et le mécanisme de la réaction suivante. (7 points)



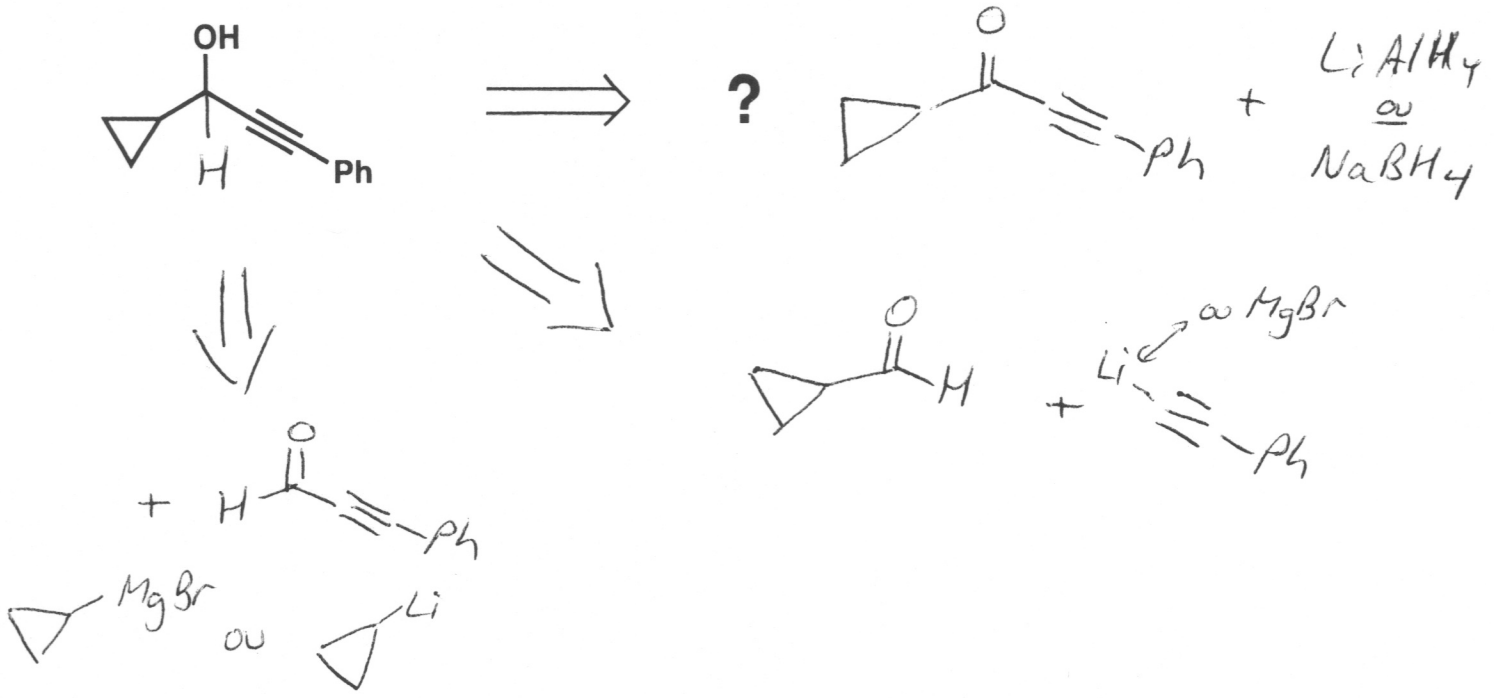
MEILLEUR ELECTROPHILE!

NOTE: PAS INCLU DANS LE BARÈME
 LE PRODUIT FINAL POURRAIT RÉAGIR AVEC
 ACOH OU AVEC LE SOUS-PRODUIT BH_2CN
 POUR FORMER
 $R-N^+(H)_2Me$ OU $R-N^+(H)Me_2$ \rightleftharpoons $R-N^+(H)Me_2$ $B^-(CN)H_2$

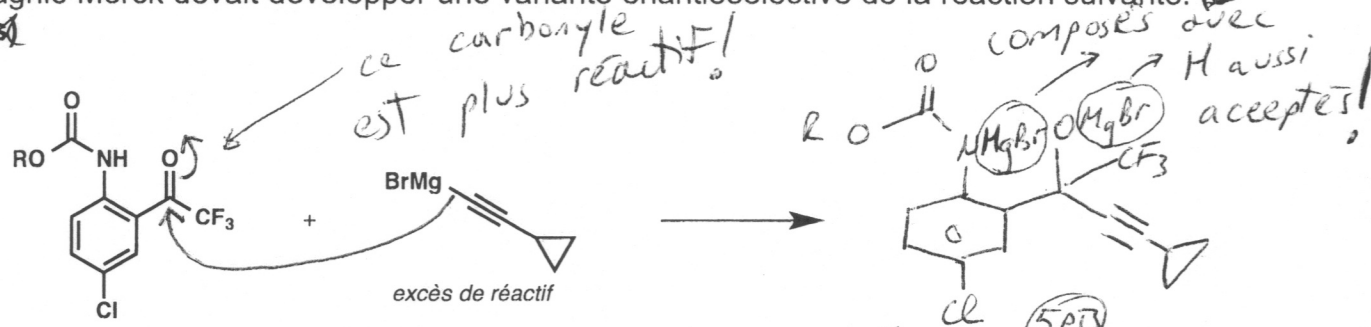
CECI SERAIT NEUTRALISÉ LORS DU
 PARACHÈVEMENT AQUEUX.

3 PTS PRODUIT
 (2 PTS SI AUCUNE OU MAUVAISE STÉRÉOCHIMIE)

7. Retrosynthèse. Donnez deux paires de réactifs permettant d'assembler le produit suivant à l'aide de réactions vues en classe. Chaque paire doit faire un lien différent, mais il n'est pas nécessaire d'indiquer le parachèvement à la fin de la réaction. (8 points)

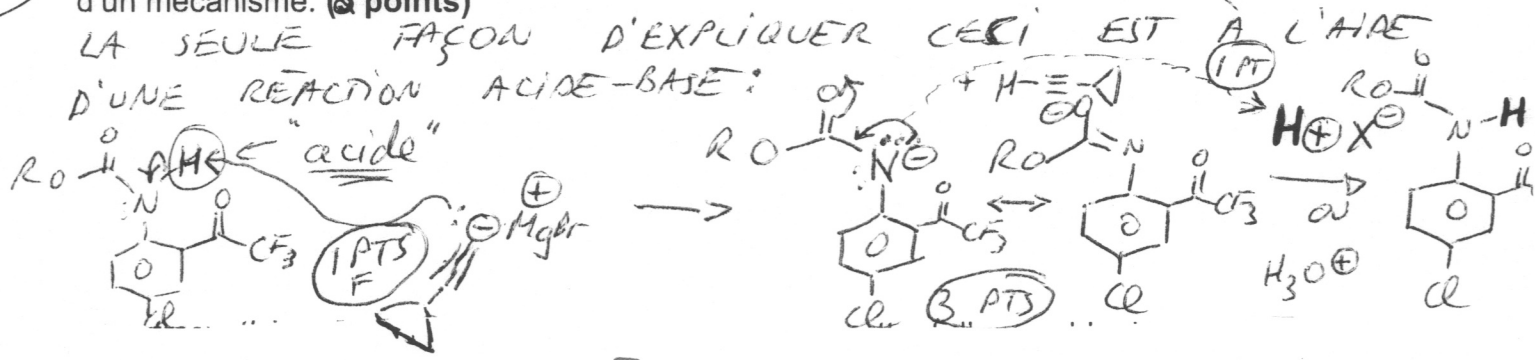


8. Dans le cadre de la synthèse d'Efavirenz, un inhibiteur de la transcription inverse du VIH, la compagnie Merck devait développer une variante énantiosélective de la réaction suivante. (5 points)



a) Ci-dessus, veuillez donner le mécanisme et le produit de la réaction suivante. (5 points)

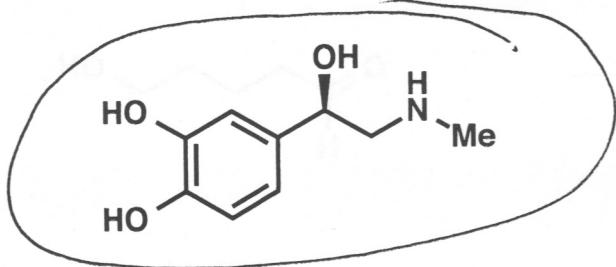
b) La réaction ci-dessus nécessite un excès de réactif, car sinon le produit de départ sera obtenu suite au parachèvement (HX aq.) à la fin de la réaction. Veuillez expliquer ceci à l'aide d'un mécanisme. (3 points)



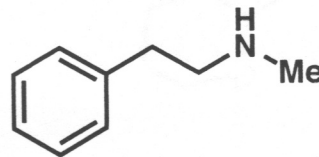
NOTE: TEL QUE DISCUTÉ EN CLASSE LA PONDERATION DE CETTE QUESTION A ÉTÉ AJUSTÉE...

9. (5 points)

a) Encerchez la base la plus faible.



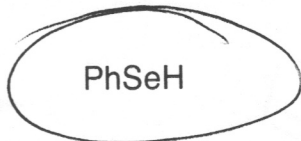
vs.



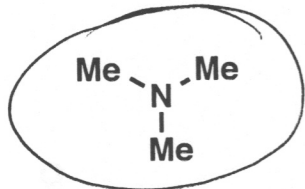
b) Encerchez l'acide le plus fort.



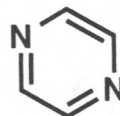
vs.



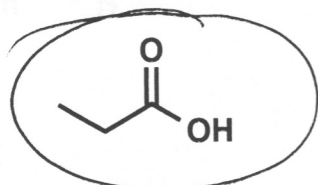
c) Encerchez la base la plus forte.



vs.



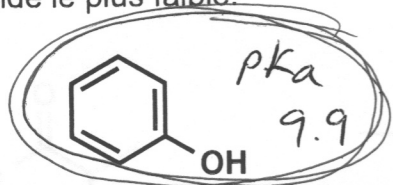
d) Encerchez l'acide le plus fort.



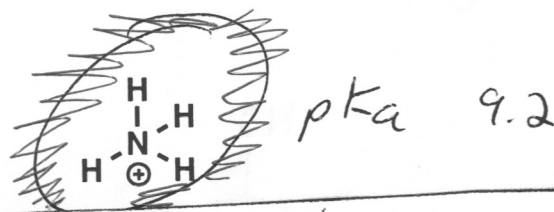
vs.



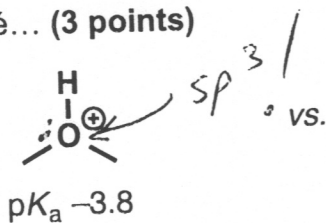
e) Encerchez l'acide le plus faible.



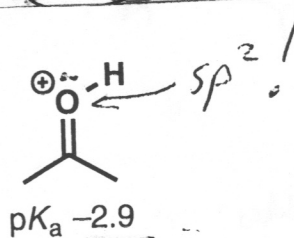
vs.



10. Petit retour sur l'acidité... (3 points)



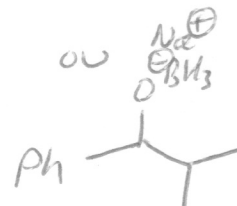
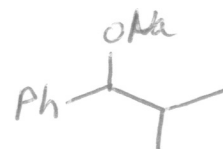
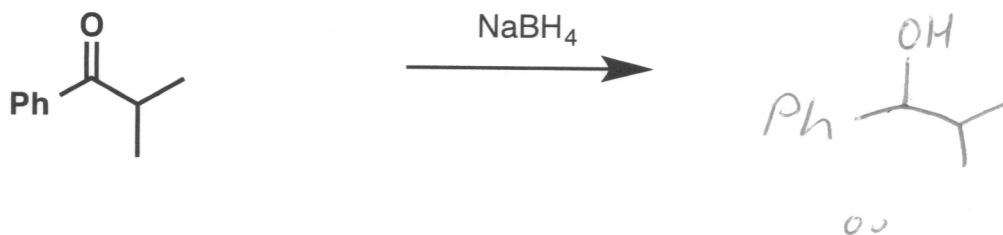
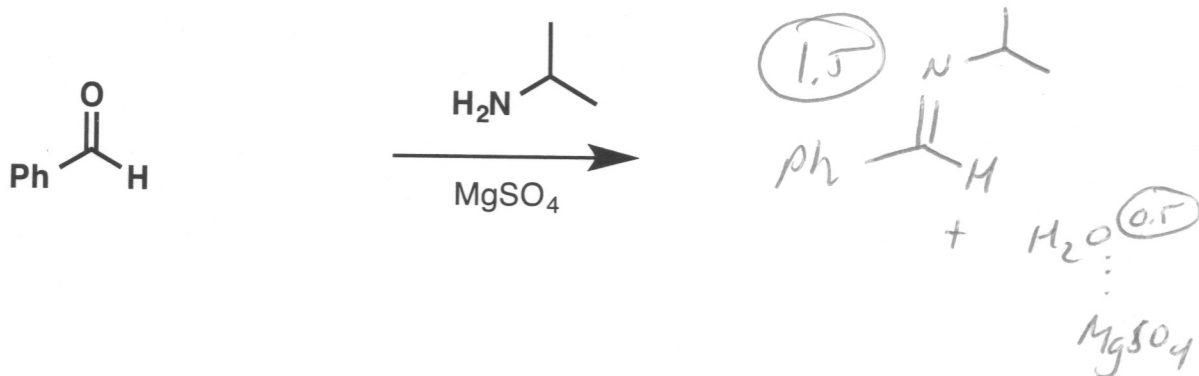
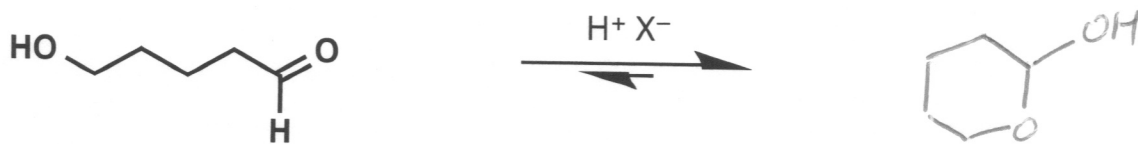
vs.



Expliquez pourquoi les pK_a ci-dessus peuvent paraître surprenants considérant l'hybridation des atomes d'oxygène dans chaque molécule, et ce qui permet d'expliquer que le pK_a du carbonyle protonné soit plus élevé. (1.5 PT)

NORMALEMENT, SELON L'HYBRIDATION, PLUS UN COMPOSÉ EST LIÉ À UN ATOME AYANT DU CARACTÈRE S, PLUS IL EST ACIDE (sp plus acide que sp^2 plus acide que sp^3). ICI, C'EST LE CONTRAIRE! MAIS IL Y A RÉSONANCE! (1.5 PT) DONC $H-Osp^2$ PLUS STABLE...

11. Veuillez remplir les trous dans les réactions ci-dessous. (8 points)

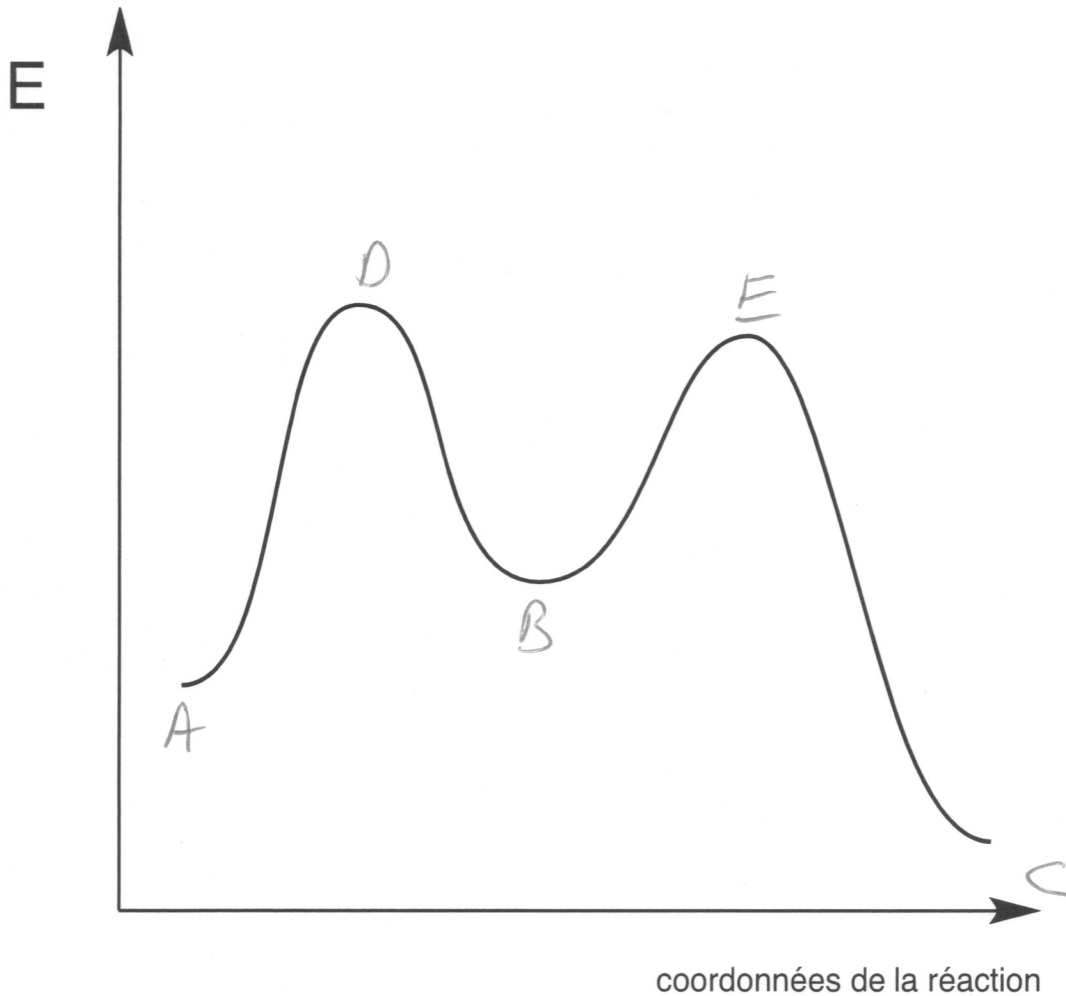


12. Pour la réaction hypothétique suivante : (9 points)



Sur le diagramme d'énergie ci-dessous, veuillez placer :

a) A, B, C et les états de transition D et E [c'est à dire pour la réaction de $A \leftrightarrow B$ (D) et $B \rightarrow C$ (E)] (5 points)



b) Quelle est l'étape la plus lente? (2 points)



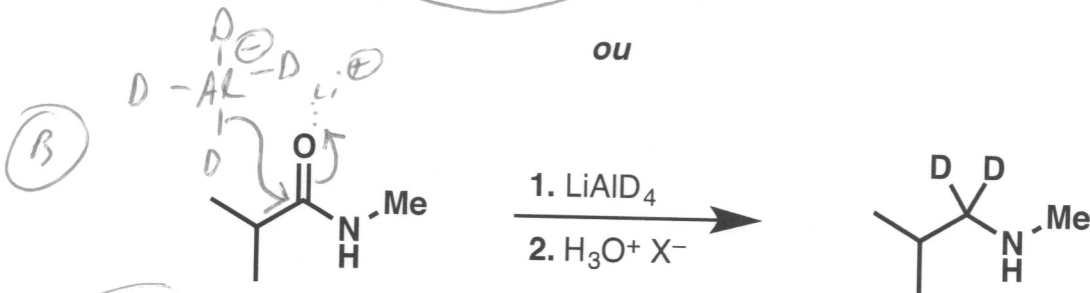
CAR ÉTAT DE TRANSITION PLUS INSTABLE

c) Quel est le produit le plus stable? (2 points)

C

13. BONUS (3 points)

Les observations inattendues sont assez courantes en laboratoire, et surtout dans les molécules complexes et polyfonctionnalisées! Les réactions suivantes indiquent deux réactifs deutérés donne un indice quant au mécanisme de la réaction.



Pour la réaction de votre choix, veuillez donner un mécanisme qui permet d'expliquer la formation du produit observé. Veuillez aussi expliquer la réactivité observée en une seule phrase!!!



EXPLICATION : ICI, LE CARBONYLE EST ENCOMBRÉ, LE GRIGNARD AUSSI, ALORS L'ADDITION SUR LE CARBONYLE EST PLUS LENTE QUE LA DÉPROTONATION.

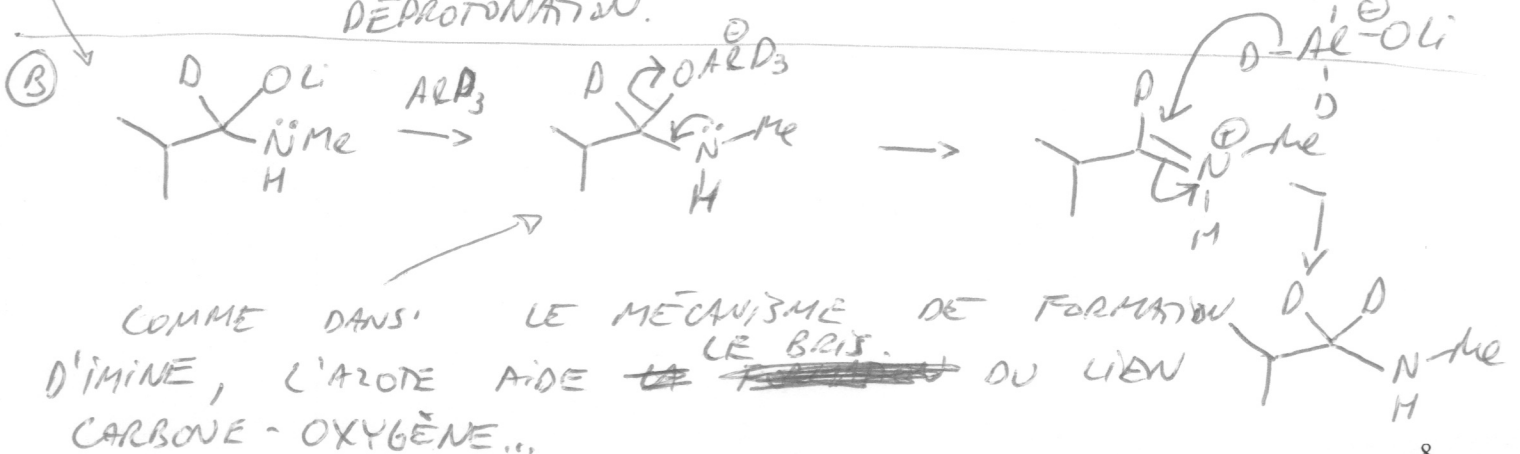


Tableau périodique des éléments

Masse atomique relative, donnée avec deux décimales																		<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>M_r</td></tr> <tr><td>X</td></tr> <tr><td>Z</td></tr> </table>		M _r	X	Z	Symbole de l'élément	
M _r																								
X																								
Z																								
Nombre atomique																								
1 (Ia)																	18 (VIIa)							
1,01 H	2 (IIa)															13 (IIIa)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIa)	17 (VIIa)	2 He			
6,94 Li	9,01 Be															10,81 B	12,01 C	14,01 N	16,00 O	19,00 F	4,00 Ne			
3	4															5	6	7	8	9	10			
22,99 Na	24,31 Mg	3 (IIIb)	4 (IVb)	5 (Vb)	6 (VIb)	7 (VIIb)	8 (VIIIb)			11 (Ib)	12 (IIb)	13 (IIIa)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIa)	17 (VIIa)	18 (VIIIa)							
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	20	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	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54							
132,91 Cs	137,33 Ba	57-70 Lu	174,97 Hf	178,49 Ta	180,95 W	183,85 Re	186,21 Os	190,21 Ir	192,22 Pt	195,08 Au	196,97 Hg	200,59 Tl	204,38 Pb	207,21 Bi	208,98 Po*	At*	Rn*							
55	56	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	88	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	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Ac*	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Acide

pK_a approx

HSbF ₆	< -12
HI	-10
H ₂ SO ₄	-9
HBr	-9
HCl	-7
C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5
(CH ₃) ₂ OH	-3.8
(CH ₃) ₂ C=OH	-2.9
CH ₃ OH ₂	-2.5
H ₃ O ⁺	-1.74
HNO ₃	-1.4
CF ₃ CO ₂ H	0.18
HF	3.2
C ₆ H ₅ CO ₂ H	4.21
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	4.63
CH ₃ CO ₂ H	4.75
H ₂ CO ₃	6.35
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9.0
NH ₄ ⁺	9.2
C ₆ H ₅ OH	9.9
HCO ₃ ⁻	10.2
CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6
H ₂ O	15.7
CH ₃ CH ₂ OH	16
(CH ₃) ₃ COH	18
CH ₃ COCH ₃	19.2
HC≡CH	25
H ₂	35
NH ₃	38
CH ₂ =CH ₂	44
CH ₃ CH ₃	50