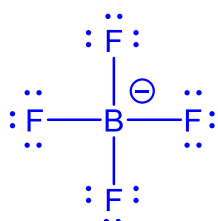


→ **Structure de Lewis**

(a) Représentez la structure de Lewis de l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) en prenant soin d'indiquer la charge formelle de chaque atome s'il y a lieu.



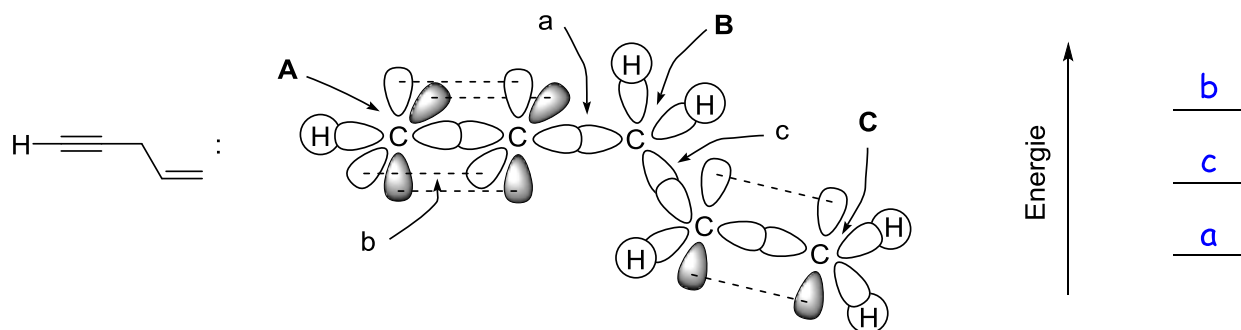
Charge formelle de l'atome de bore :

nombre d'électrons de valence :	3
+ nombre d'électrons non-liants :	0
- $\frac{1}{2}$ nombre d'électrons liants :	-4
	= -1

(b) Donner la géométrie de l'anion BF_4^- : tétraédrique

→ **Représentation orbitale**

Considérons la représentation orbitale du pent-1-en-4-yne ci-dessous :



(a) Quelle est l'hybridation de l'atome de carbone **A** ? sp

(b) Quelle est la géométrie autour de l'atome de carbone **B** ? tétraédrique

(c) Quelle est l'hybridation de l'atome de carbone **C** ? sp^2

(d) De quel type est la liaison **a** (liaison et orbitales impliquées) ? σ ($Csp\ Csp^3$)

(e) De quel type est la liaison **b** (liaison et orbitales impliquées) ? π ($Cp\ Cp$)

(f) De quel type est la liaison **c** (liaison et orbitales impliquées) ? σ ($Csp^2\ Csp^3$)

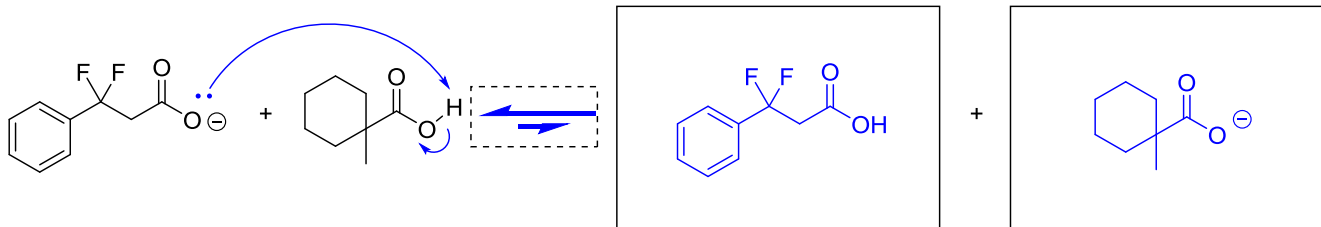
(g) Indiquez, sur le diagramme simplifié et partiel d'orbitales moléculaires à droite du schéma, où se trouve comparativement chacune des orbitales liantes qui correspondent aux liaisons **a**, **b**, et **c**.

QUESTION 2

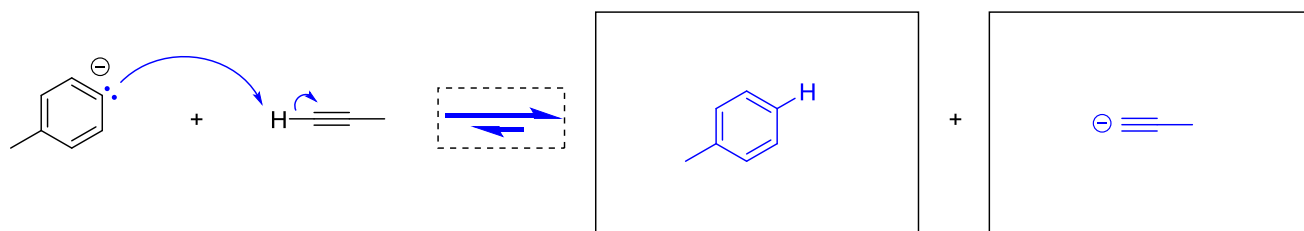
Réactions acide-base

/ 8 pts

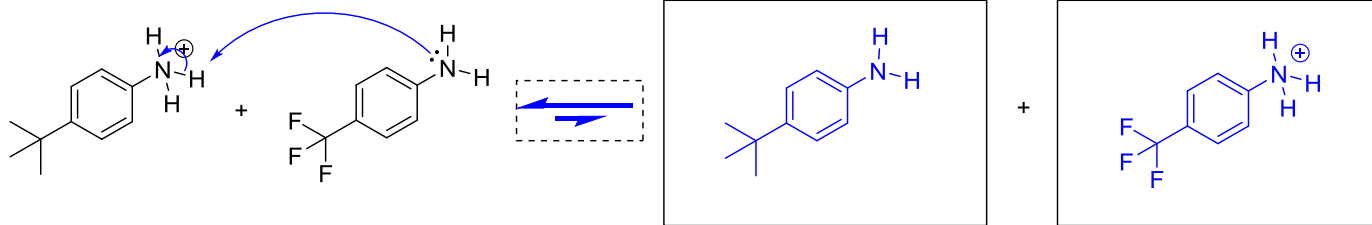
Complétez chacune des réactions suivantes en utilisant des flèches incurvées et remplissez les « boîtes ». Indiquez dans le cadre en pointillés à l'aide de flèches de longueurs inégales (\rightleftharpoons ou \leftleftharpoons) de quel côté l'équilibre sera déplacé. Justifiez votre réponse dans l'espace blanc sous l'équation.



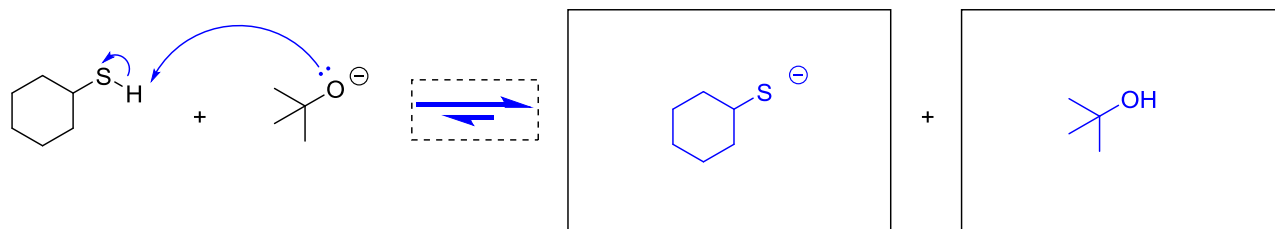
Les atomes de fluor et le noyau aromatique exercent un effet inductif attracteur d'électrons qui va se faire sentir jusqu'à la liaison O-H et l'affaiblir. A contrario, le groupe cyclohexyle va exercer un effet inductif donneur. L'acide fluoré sera donc plus fort que le dérivé acide portant un groupe cyclohexyle.



Le composé aromatique est hybridé sp^2 alors que l'alcyne est hybridé sp . Plus le caractère « s » est marqué, plus le composé est acide. L'alcyne est donc un composé plus acide que l'aromatique



Le groupe *tert*-butyle en position *para* du noyau aromatique exerce un effet inductif donneur d'électrons alors que le groupement CF_3 exerce un effet inductif attracteur d'électrons. L'ammonium portant le groupe CF_3 sera donc plus acide que celui portant un groupe *tert*-butyle.



L'acidité augmente quand on descend une colonne du tableau périodique. Le thiol sera donc plus acide que l'alcool.

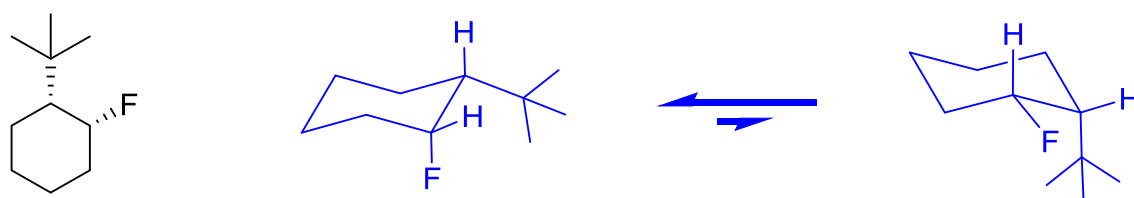
QUESTION 3

Conformation / Stéréochimie

/ 14 pts

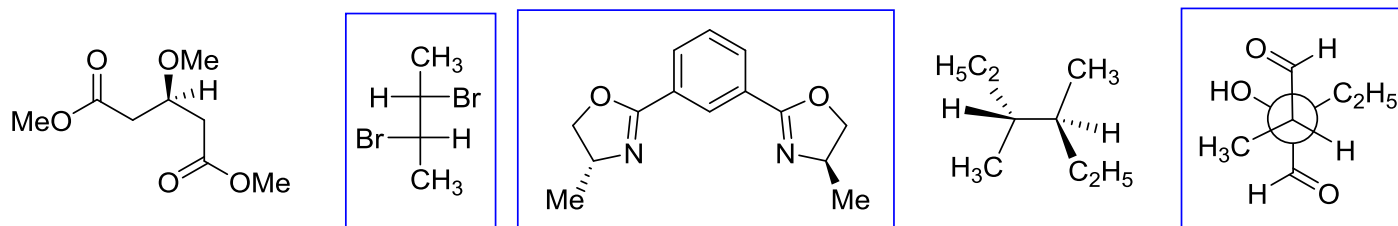
→ Conformation

Représentez l'équilibre conformationnel du composé ci-dessous. Utilisez des flèches de longueurs inégales (\rightleftharpoons) pour indiquer de quel côté l'équilibre sera déplacé.

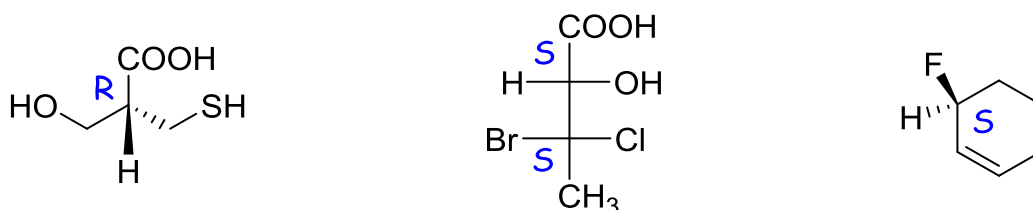


→ Stéréochimie

(a) Encerclez parmi les composés dessinés ci-dessous ceux qui sont chiraux :



(b) Précisez la configuration absolue de chacun des stéréocentres des molécules suivantes.

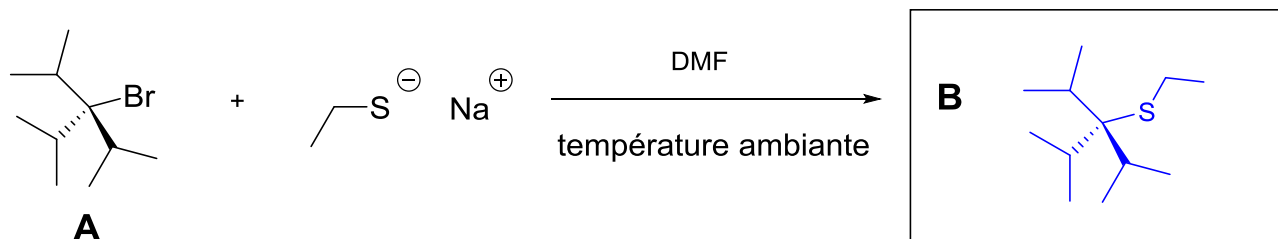


QUESTION 4

Cinétique

/ 10 pts

La réaction de substitution de 1,0 mM du composé **A** (voir équation ci-dessous) avec 1,0 M d'éthanethiolate de sodium (NaSEt, voir équation ci-dessous) dans le DMF à température ambiante fournit le produit **B**. Cette réaction possède une constante de vitesse k de $5,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$.



(a) Dessinez dans le cadre de la réaction (voir ci-dessus) la structure du produit **B** formé lors de cette réaction.

(b) Selon ce que vous savez du mécanisme de cette réaction, quelle est sa vitesse initiale? Encerclez la bonne réponse :

- i) $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- ii) $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iii) $5,0 \times 10^{-1} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iv) $2,5 \times 10^2 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

(c) Selon ce que vous savez du mécanisme de cette réaction, quelle sera sa vitesse initiale lorsque la concentration de **A** reste inchangée (1.0 mM) et celle en ethanethiolate de sodium est doublée (2,0 M) ? Encerclez la bonne réponse :

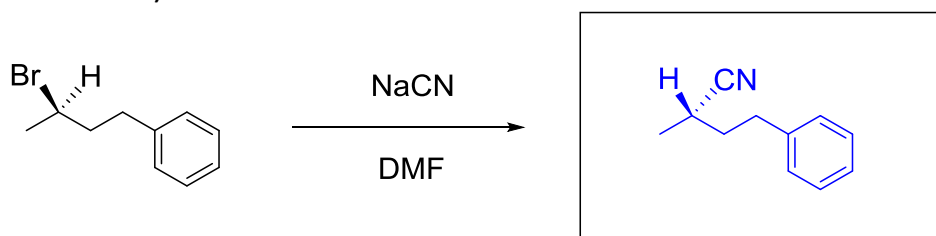
- i) $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- ii) $2.0 \times 10^{-1} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iii) $5,0 \times 10^{-1} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iv) $1,0 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

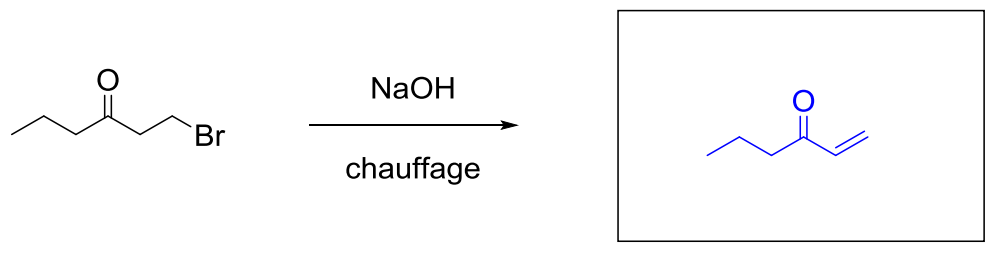
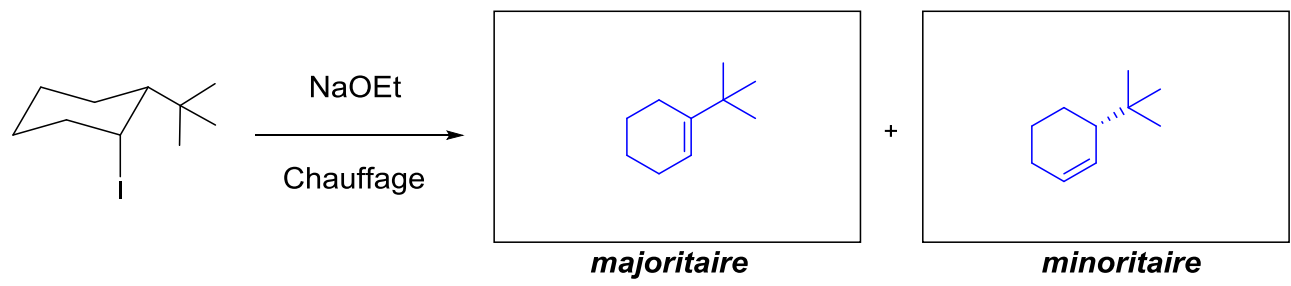
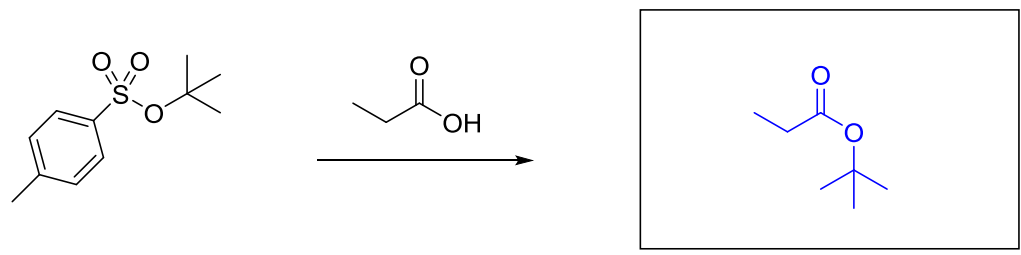
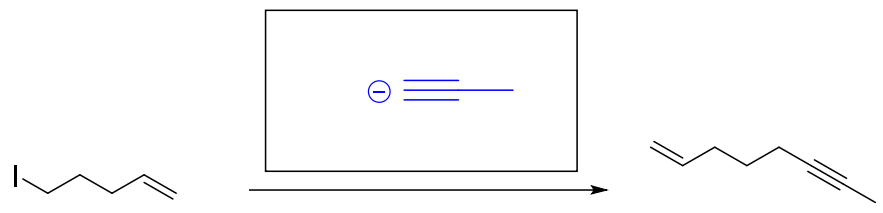
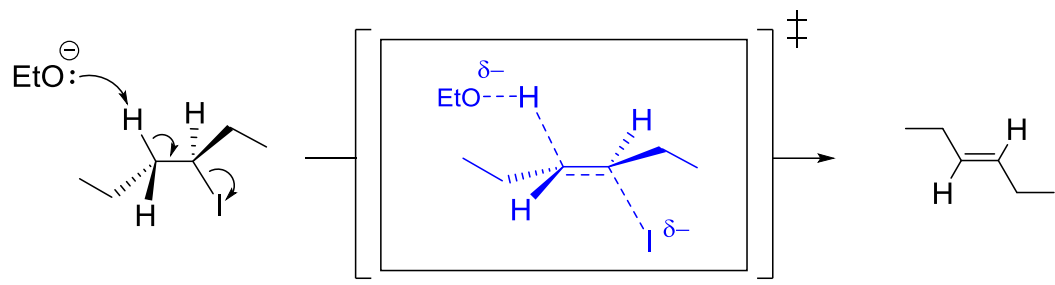
QUESTION 5

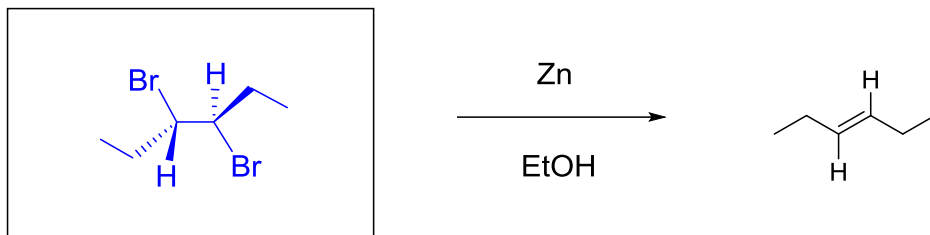
Réactions de synthèse

/ 30 pts

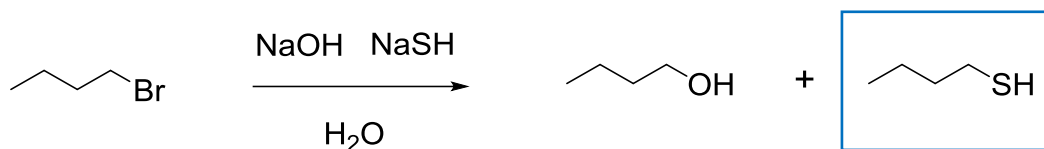
(a) Complétez chacune des réactions suivantes (c'est-à-dire remplissez les « boîtes »)







(b) La réaction du bromure de butyle en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'hydrosulfure de sodium (NaSH) dans l'eau fournit un mélange de deux produits de substitution (le butan-1-ol et le butane-1-thiol, voir équation ci-dessous). L'un de ces deux produits est formé de manière très majoritaire. Encerclez ce produit majoritaire.

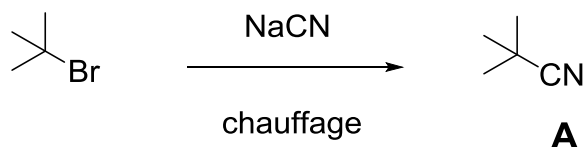


QUESTION 6

Mécanismes

/ 30 pts

(a) Le 2-bromo-2-méthylpropane réagit avec le cyanure de sodium sous forme de réaction S_N1 pour donner le nitrile correspondant **A** (voir équation ci-dessous). Cette réaction est globalement exergonique.

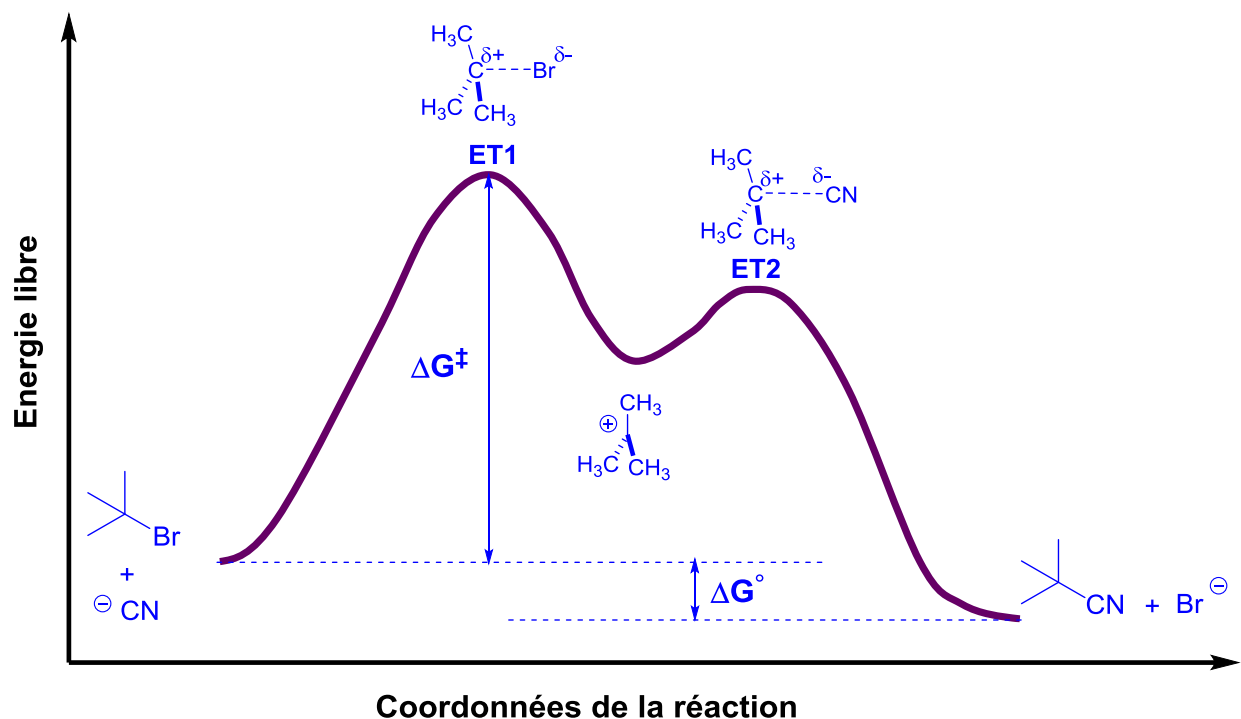


(i) Dessinez sur le graphique ci-dessous, un profil d'énergie pour cette réaction.

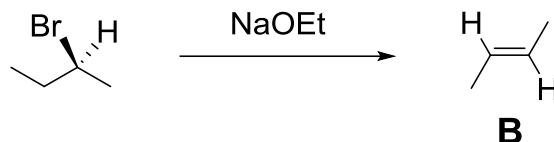
(ii) Sur ce profil :

- positionnez et dessinez les réactifs et le produit,
- positionnez et dessinez le ou les intermédiaires (s'il en existe),

- positionnez le ou les états de transitions que vous noterez successivement ET1 (pour le premier), ET2 (pour le deuxième), ET3 (pour le troisième), etc...
- positionnez et dessinez le ou les complexes activés aux états de transitions,
- positionnez (à l'aide d'une flèche) l'énergie libre d'activation de la réaction que vous noterez ΔG^\ddagger ,
- positionnez à l'aide d'une flèche la variation d'énergie libre de la réaction que vous noterez ΔG° .



(b) Le (\pm)-2-bromobutane réagit avec l'éthanoate de sodium (NaOEt) sous forme de réaction E2 pour donner l'alcène correspondant **B** de configuration *trans* (voir équation ci-dessous). Cette réaction est globalement exergonique.



(i) Dessinez sur le graphique ci-dessous, un profil d'énergie pour cette réaction.

(ii) Sur ce profil :

- positionnez et dessinez les réactifs et le produit,
- positionnez et dessinez le ou les intermédiaires (s'il en existe),
- positionnez le ou les états de transitions que vous noterez successivement ET1 (pour le premier), ET2 (pour le deuxième), ET3 (pour le troisième), etc...
- positionnez et dessinez le ou les complexes activés aux états de transitions,
- positionnez à l'aide d'une flèche l'énergie libre d'activation de la réaction que vous noterez ΔG^\ddagger ,
- positionnez à l'aide d'une flèche la variation d'énergie libre de la réaction que vous noterez ΔG° .

