

Examen de mi-session #2
16 mars 2012

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

Nom de famille: _____ Prénom: _____

Numéro d'étudiant(e): _____

1.

- 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)**

Partie a: 1 point par structure (-1 par structure impossible): Total 4 pts
 1 point pour les flèches recourbées montrant le mouvement des électrons
 1 point: flèches de résonance \longleftrightarrow

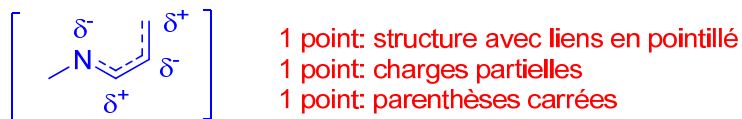
A
B
C
D

① Tous les atomes ont un octet MAJEUR
1 atome n'a pas un octet
① 2 atomes n'ont pas un octet MINEUR
1 atome n'a pas un octet

① { - même nombre de charges
 - charge négative sur l'atome le plus électronégatif
 ① - La première structure a une séparation minimale des charges opposées (mieux)

① C < D < B < A

- Dessinez la structure de résonance hybride. **(3 points)**

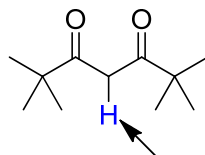


- Expliquez ce que représente la structure hybride. **(1 point)**

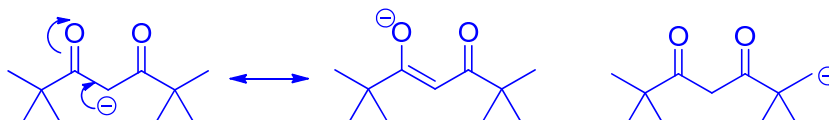
C'est la structure réelle de la molécule.

2.

- a. Identifiez le proton le plus acide de la molécule ci-dessous. (1 point)



- b. Expliquez votre réponse en comparant les différentes bases conjuguées. (6 points)

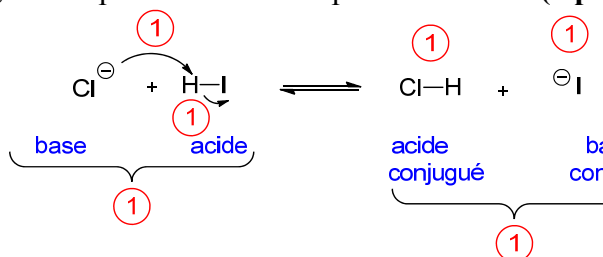


1 point pour chaque base conjuguée (3 pts).

La base conjuguée à gauche est stabilisée par résonance (1 point), tandis que la base conjuguée à droite ne l'est pas (1 point). La base conjuguée à gauche est plus stable (1 point), donc le proton est plus acide.

3.

- 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 : Utilisez la méthode de comparaison des bases, et non pas les valeurs de pKa des acides. (2 points)

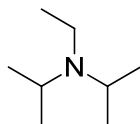


Réponse:

Comparaison des bases.

Le Cl et le I sont dans la même colonne du tableau périodique. Le I est plus gros que le Cl (1 point) et donc le I peut mieux stabiliser les électrons car ils sont dispersés sur une plus grande surface (1 point). L'iodure est donc une base moins forte que le chlorure, ce qui fait en sorte que l'équilibre favorise le côté des produits (1 point).

4. La *N,N*-diisopropyléthylamine, également appelée base de Hünig, est une base non nucléophile. Expliquez pourquoi. (2 points)



N,N-diisopropyléthylamine

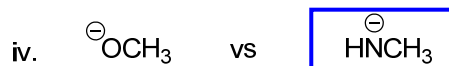
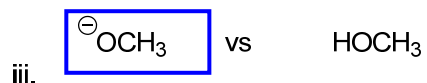
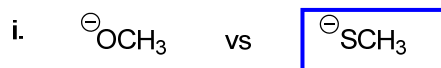
Réponse:

La *N,N*-diisopropyléthylamine contient un atome d'azote, qui est basique. (1 point)

Par contre, celui-ci est encombré, ce qui en fait un mauvais nucléophile. (1 point)

5.

- a. Encerclez le meilleur nucléophile parmi chaque paire. (4 points)



- b. Expliquez brièvement votre réponse donnée pour la **partie i**. (3 points)

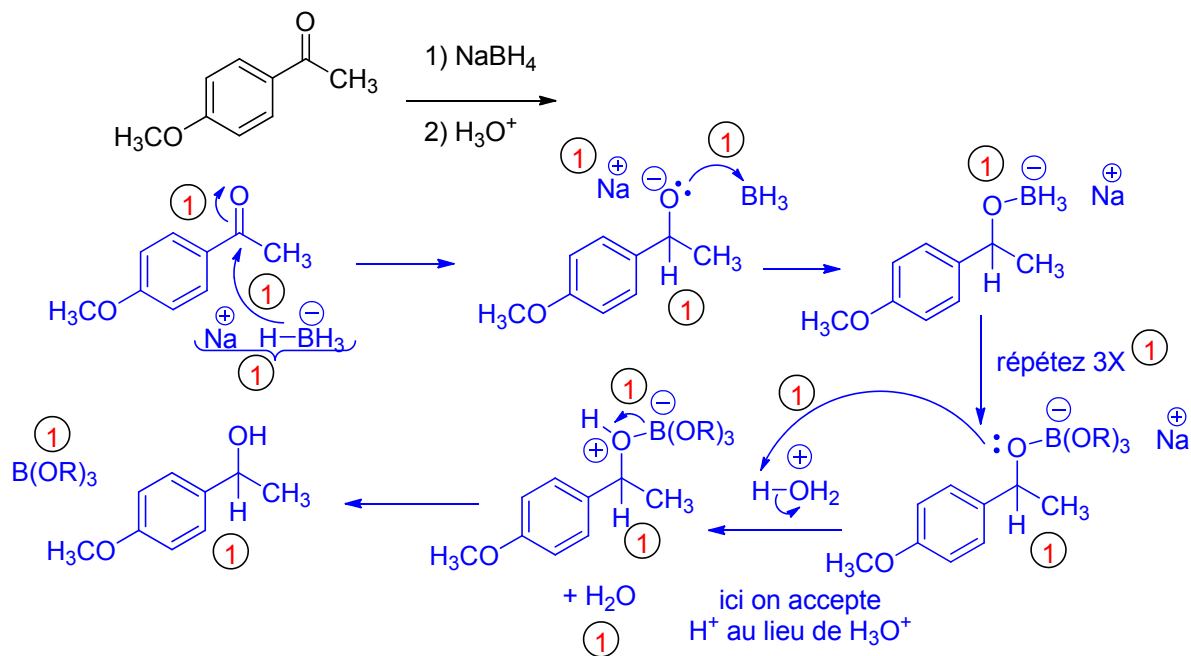
L'atome de soufre est plus gros que l'atome d'oxygène (1 point). Le **S** est plus capable de relâcher ses électrons de valence que l'O (1 point). Il est donc plus polarisable (1 point), ce qui lui permet de former une liaison covalente avec l'électrophile plus facilement.

6. En solution aqueuse, il est impossible d'employer une base qui est plus forte que l'ion hydroxyde (HO^-). Expliquez pourquoi. (2 points)

Réponse:

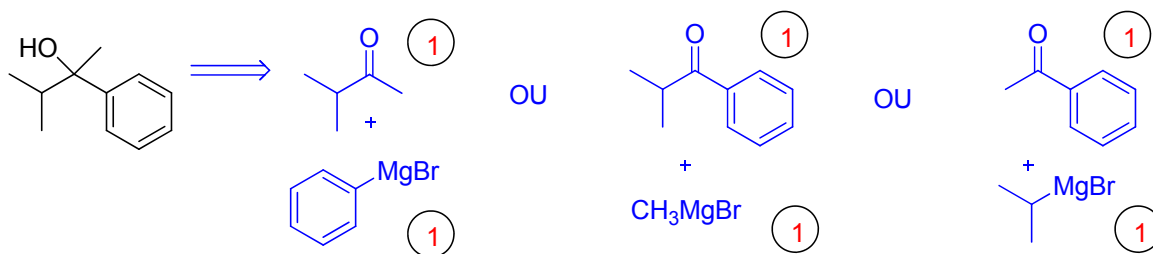
Dans une solution aqueuse, une base plus forte que l'ion hydroxyde réagira avec l'eau (1 point), ce qui mènera à la formation d'ion hydroxyde. C'est l'effet de nivellement du solvant (1 point).

7. Donnez un mécanisme et le produit pour chaque réaction. Veuillez indiquer TOUS les produits obtenus. (15 points)



-5 points total si un seul énantiomère est montré
-1 point pour chaque erreur additionnelle

8. a. Donnez toutes les paires de réactifs (aldéhyde ou cétone ET réactif de Grignard) qui pourraient être utilisées pour former l'alcool suivant. (6 points)

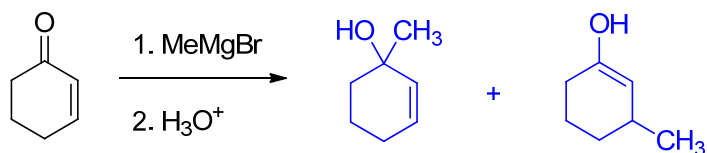


- b. Quel type de solvant serait-il préférable d'utiliser pour cette réaction? Expliquez pourquoi. (2 points)

Réponse: Un solvant polaire aprotique (1 point) car un solvant polaire protique réagirait avec le réactif de Grignard (1 point).

BONUS.

La réaction de la cétone ci-dessous avec un réactif de Grignard mène à deux produits organiques qui sont des *isomères de constitution*. Dessinez-les, en ne tenant pas compte de la stéréochimie. (2 points)



2 points seulement si les deux structures sont correctes.
0 point si seulement l'alcool, et non l'énol, sont montrés.

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).