

EXAMEN MI-SESSION CHM-1721A

Professeur: Dr. André Beauchemin

Date: Vendredi le 16 mars 2018 (8h00 ou 8h30)

Durée: 80 minutes (+30 si arrivée à 8h00)

L'utilisation de
modèles moléculaires
est permise

Veillez lire ci-dessous:

Les téléphones cellulaires, les appareils électroniques non autorisés ou les notes de cours (et autres notes) ne sont pas autorisés pendant cet examen. Les téléphones et les appareils doivent être éteints et rangés dans votre sac. Ne les gardez pas en votre possession, par exemple dans vos poches. Si vous êtes pris avec un tel appareil ou document, des allégations de fraude scolaire seront déposées, ce qui pourrait entraîner l'obtention d'un 0 (zéro) pour l'examen.

En apposant votre signature ci-dessous, vous reconnaissez avoir lu et vous assurer de respecter l'énoncé ci-dessus.

Signature: _____

Nom : _____

Prénom : _____

Numéro d'étudiant : _____

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

À noter: la pondération relative des questions ci-dessous pourrait varier légèrement.

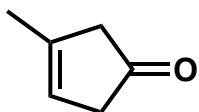
L'utilisation de feuille(s) brouillon n'est pas permise. Vous pouvez cependant détacher la dernière feuille de l'examen et vous en servir comme brouillon.

Question	Pts
1	6
2	5
3	4
4	10
5	13
6	12
7	8
8	9
9	10
10	8
11 (Bonus)	4
Total	85 (+4 bonus)

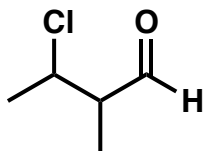
oops...

le total est bien sur 85!

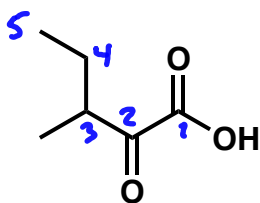
1. Veuillez nommer les molécules suivantes. (6 points)



3-méthylcyclopent-3-én-1-one



3-chloro-2-méthylbutanal



acide 3-méthyl-2-oxopentanoïque

2. (5 points)

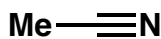
a) Encerchez la base la plus forte.



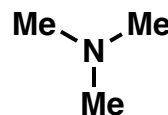
vs.



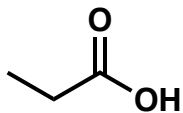
b) Encerchez la base la moins forte



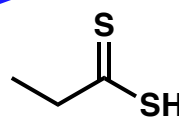
vs.



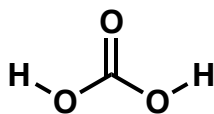
c) Encerchez l'acide le plus fort.



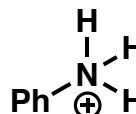
vs.



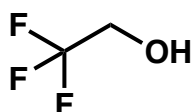
d) Encerchez l'acide le plus fort.



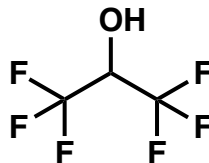
vs.



e) Encerchez l'acide le plus faible

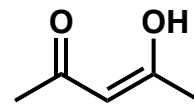
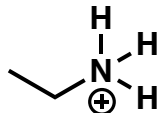
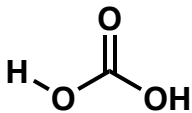
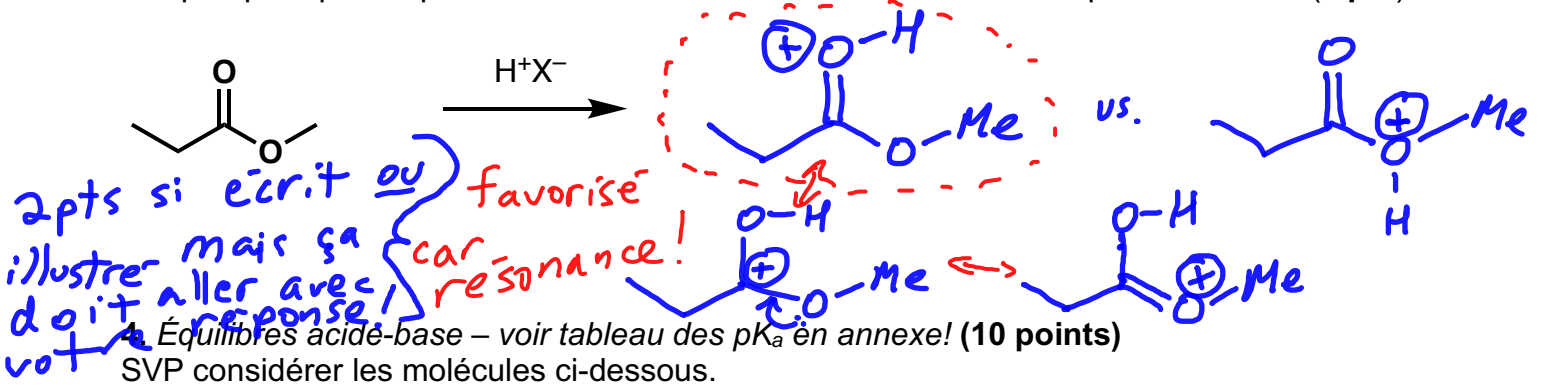


vs.



3. Petit retour sur l'acidité... (4 points)

La molécule ci-dessous peut réagir avec H^+ sur deux atomes différents. Toutefois, un des produits possibles est plus stable que l'autre. Veuillez donner le produit le plus stable (2 pts) et indiquer pourquoi ce produit est favorisé en vous servant d'un concept vu en classe (2 pts).



Veuillez indiquer ci-dessous les valeurs de pK_a obtenues à partir du tableau (molécules les plus semblables). Pour la molécule de gauche, vous devez donner le pK_a du deuxième proton acide (donc après déprotonation du premier H acide). (4 points)

1 PT / CHAQUE
 pKa 1: 6.35 pKa: 10.6 pKa: ~9.9 (si $PhOH$ comme ref)

pKa 2: 10.2 9.0 aussi accepté car

Veuillez indiquer sous quelle forme se trouve chaque molécule à pH 2. (3 points)

on accepte les deux! $H_2O + CO_2$

CC[NH3+] CC(=O)C(O)=C

Forme le même anion!

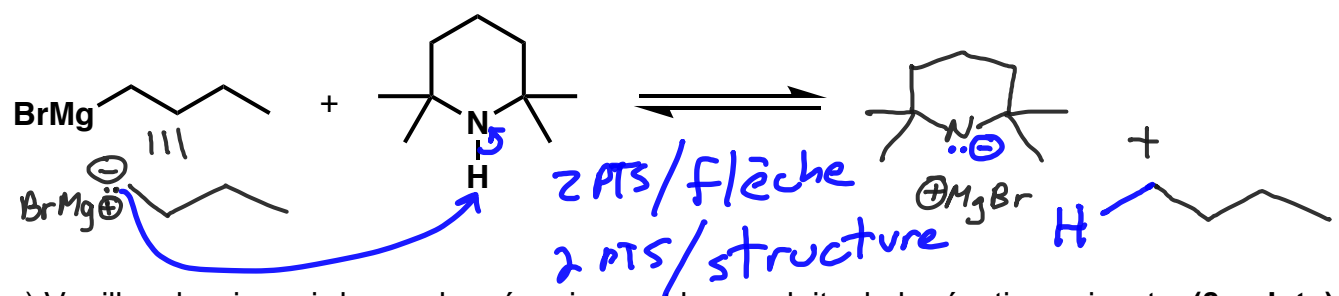
Veuillez indiquer sous quelle forme se trouve chaque molécule à pH 10. (3 points)

[O-]C(=O)O CC[NH3+] CC(=O)C(O)[O-]

(ou struct. de résonance)

MAX 4/8 si Br⁻ EST UTILISÉ COMME BASE / -0.5 si CONTRE-ION ABSENT

5. Réaction acide-base! SVP considérer les réactifs ci-dessous. (13 points)



a) Veuillez dessiner ci-dessus le mécanisme et les produits de la réaction suivante. (8 points)

b) Identifier le rôle de chaque réactif /produit: acide, base, acide conjugué, base conjuguée. (2 points)

0.5 PT/chaque
 base acide base conjuguée acide conjugué

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

les produits

d) Justifiez brièvement votre réponse donnée en c) à l'aide des concepts vus en classe. (2 pts)

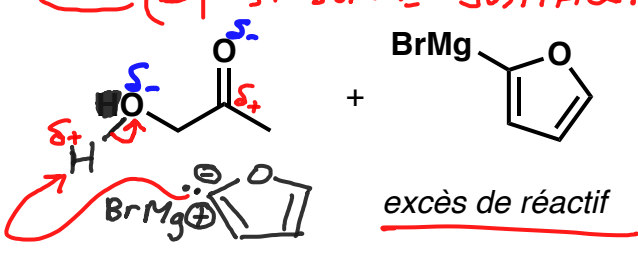
A) En comparant les X⁻: (à l'intérieur d'une rangée)

OU

la charge sur l'atome le plus électro-négatif est favorisée car plus stable

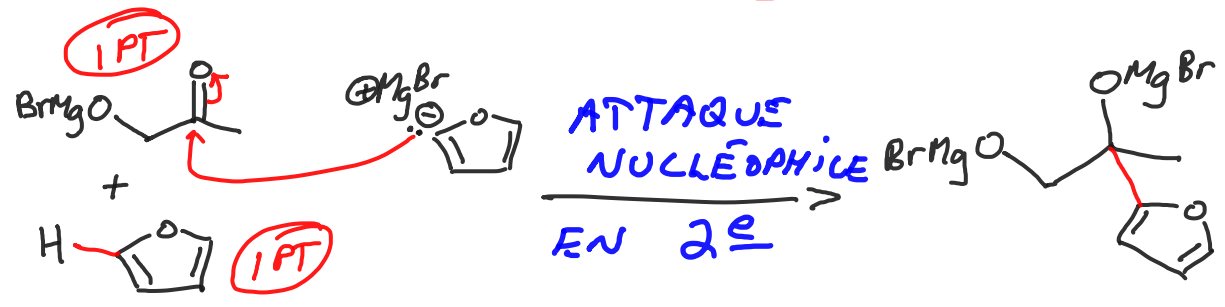
B) En comparant les acides: la formation de l'acide le plus faible sera favorisée. L'acide ayant le pKa le plus haut sera favorisé

6. Veuillez indiquer les produits et le mécanisme de la réaction suivante. (12 points)



2 PTS PAR FLÈCHE (x4)
 2 PTS PRODUIT
 2 PTS INTERMÉDIAIRES (1+1)

DEPROTONATION/EN PREMIER!

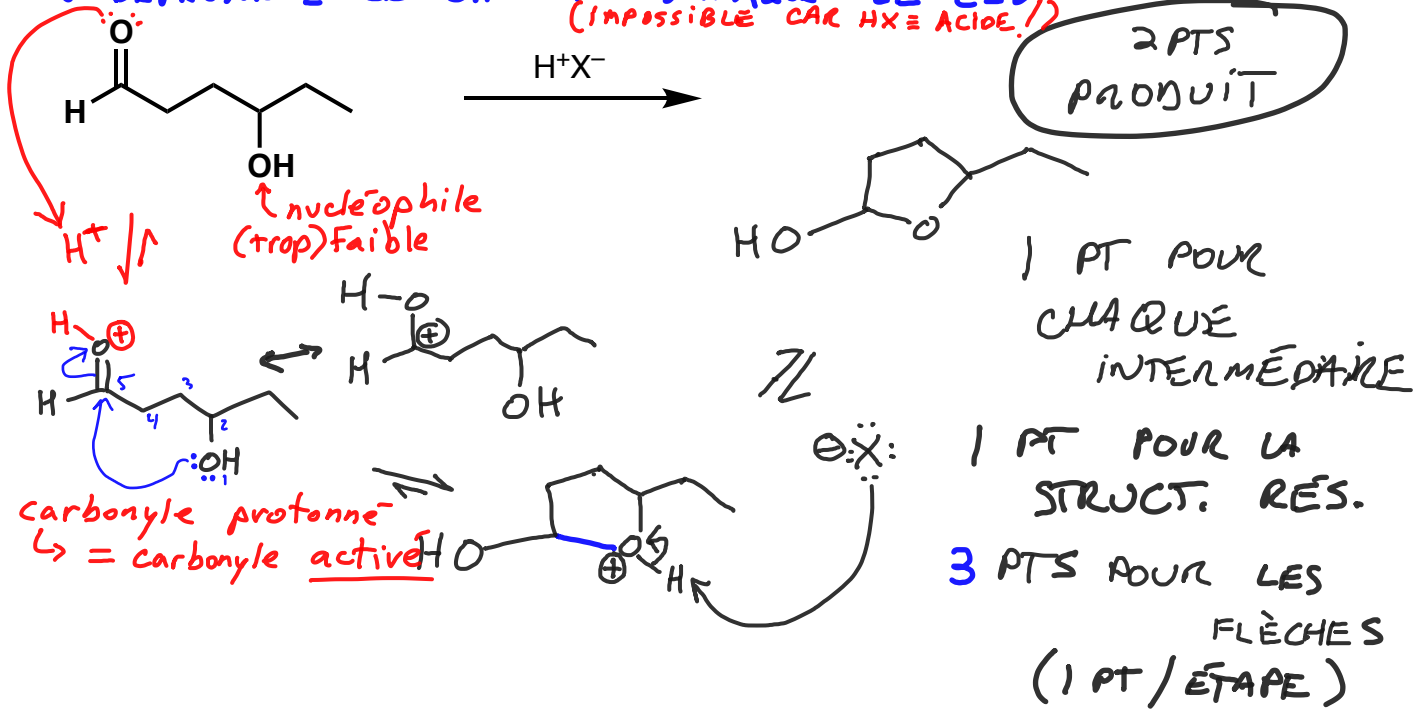


Note: pour simplifier le mécanisme, il n'y a pas d'étape de neutralisation (parachèvement). Veuillez vous assurer que la structure de vos produits n'indique pas que cette étape a lieu!

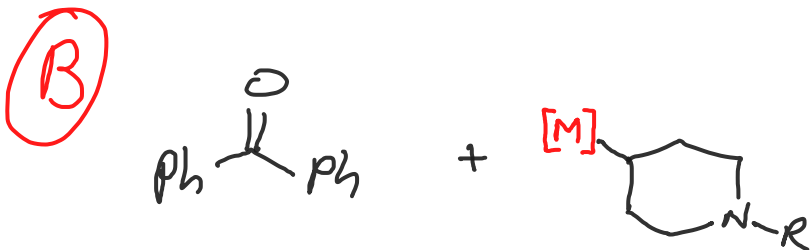
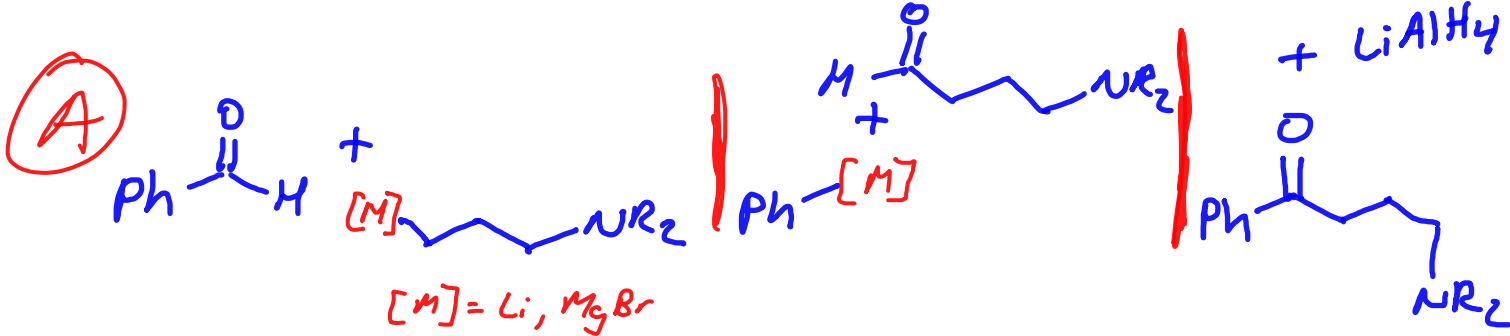
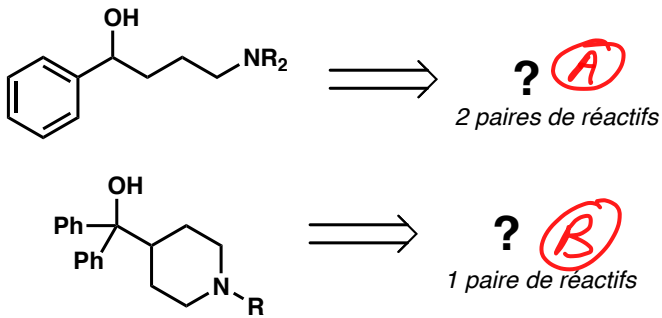
AUTRES ERREURS: -6 si DEPROTONATION OU ADDITION 1,2 ARSEURE
 -0.5 si CONTRE-ION ABSENT; -4 si ADDITION SUR C=O AVANT RXN ACIDE-BASE
 -4 si ON UTILISE LA MÊME STRUCTURE OU RMgBr POUR LES DEUX ÉTAPES.

AUTRES ERREURS: -2 PTS SI ATTAQUE DU -OH SUR C=O SANS ACTIVATION
 -2 SI DÉPROTONATION FINALE ABSENTE

7. Veuillez indiquer le produit et le mécanisme de la réaction suivante. (8 points)
 -2 SI ON DÉPROTONNE LE -OH AVANT D'ATTAQUER LE C=O (IMPOSSIBLE CAR HX ≡ ACIDE!)



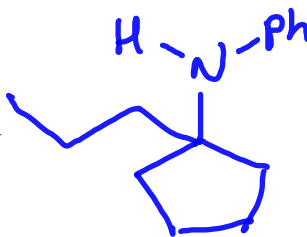
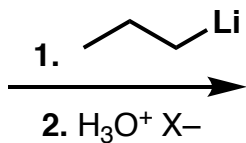
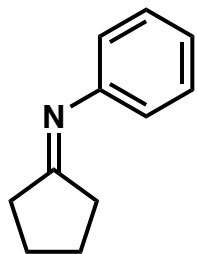
8. Rétrosynthèse. La structure encadrée ci-dessous est le médicament Allegra (fexofenadine).
 Donnez trois paires de réactifs permettant d'assembler les alcool plus simples suivants à l'aide de réactions vues en classe. Chaque paire doit faire un lien différent, mais il n'est pas nécessaire d'indiquer le parachèvement à la fin de la réaction. (9 points)



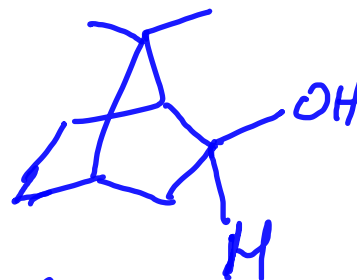
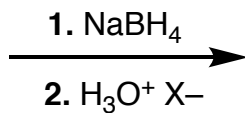
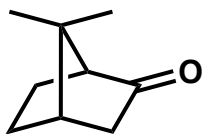
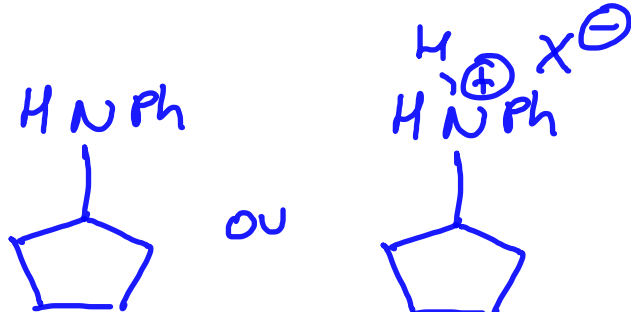
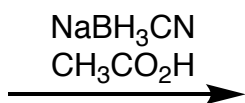
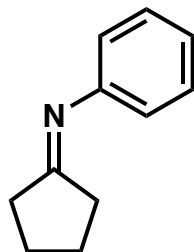
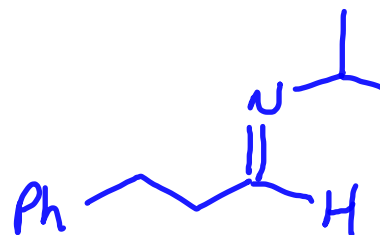
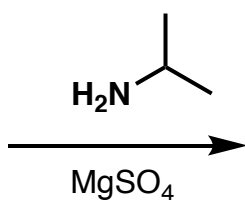
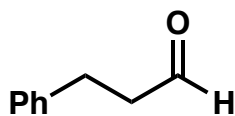
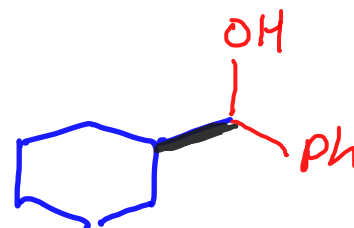
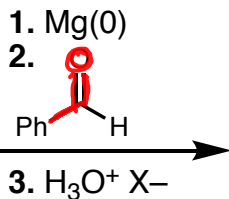
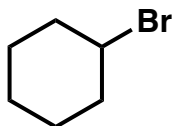
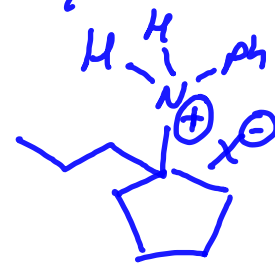
1.5 PAR RÉACTIF PERMETTANT DE FAIRE LE PRODUIT!

9. Veuillez remplir les trous dans les réactions ci-dessous. (10 points)

2 PTS / CHAQUE

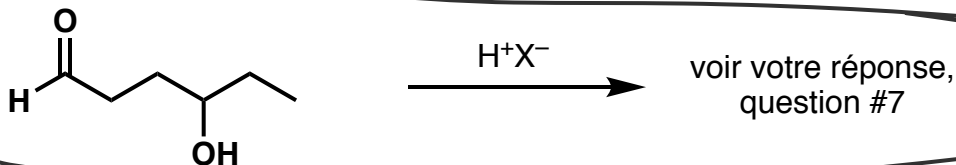
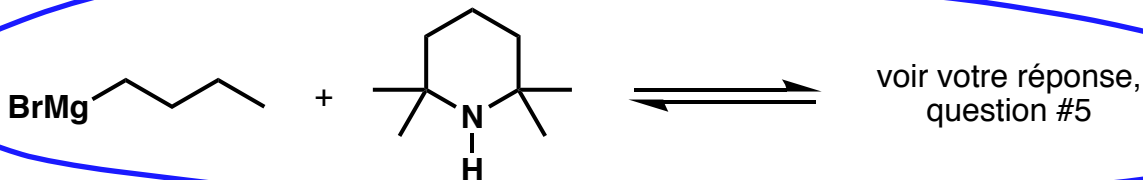


ou

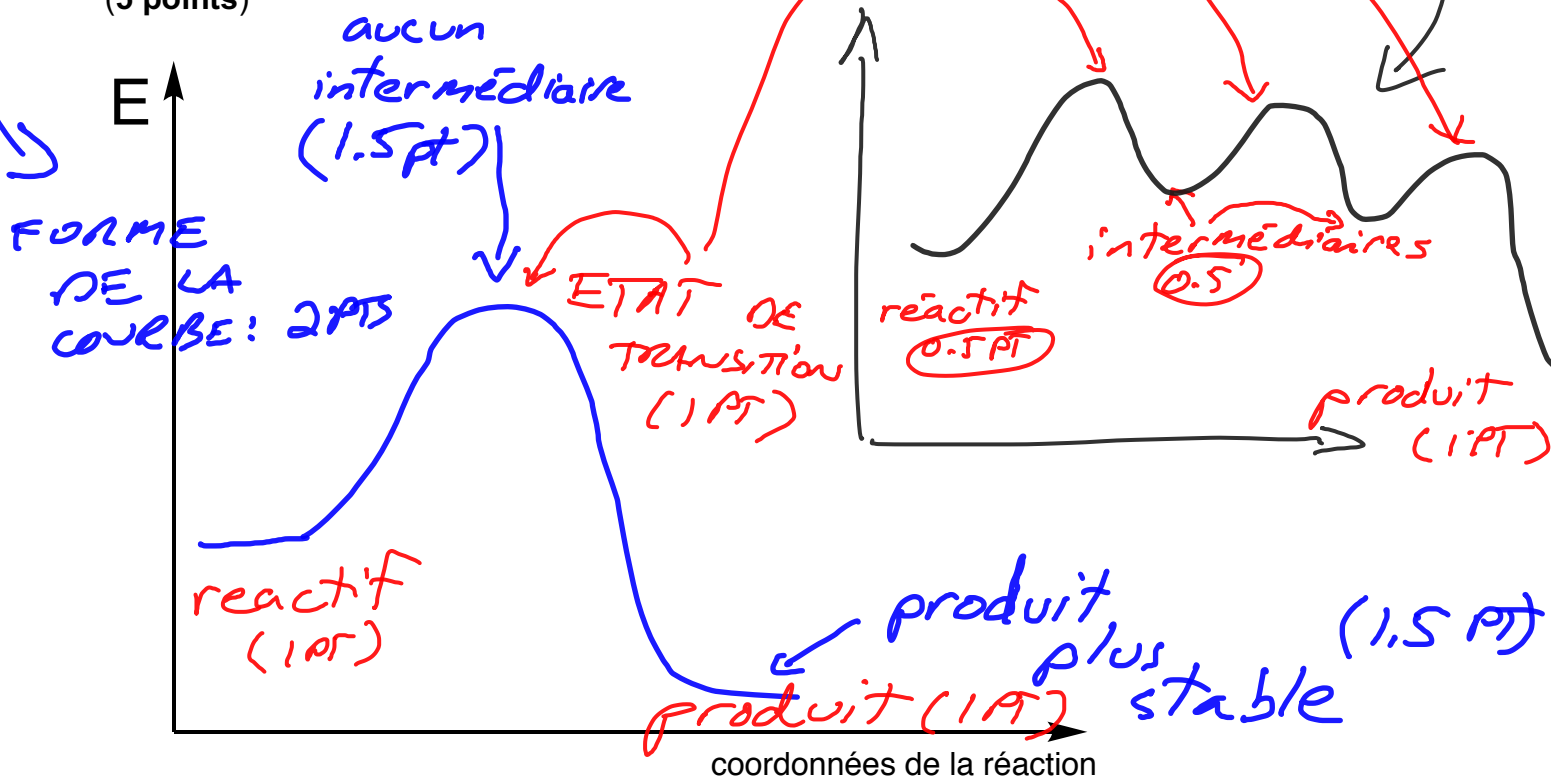


réduction de la face la plus accessible

10. Pour la réaction de votre choix ci-dessous : (8 points)



a) Veuillez **ENCERCLER** la réaction choisie ET dessiner son diagramme d'énergie ci-dessous. (5 points)

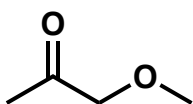


b) Veuillez indiquer où sont les réactifs, les produits, l'état (les états) de transition, et l'intermédiaire (s'il y en a un) sur votre diagramme d'énergie. (3 points)

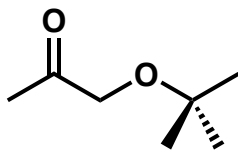
VOIR EN ROUGE! LE BARÈME
 VARIE SELON LA FORME
 DE VOTRE DIAGRAMME!

11. BONUS (4 points)

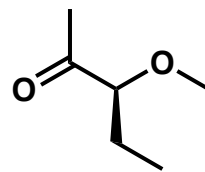
Les réactions d'additions de nucléophiles comme des organomagnésien (par exemple RMgBr) a fourni un outil très utile en chimie organique. Dans le cours CHM3520, on vous indiquera comment il est possible d'additionner ces réactifs de façon diastéréosélective, sur des cétones comme **C**.



A

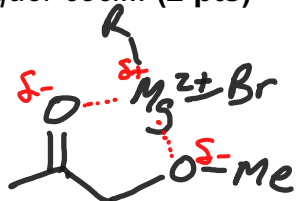


B



C

a) Comment pouvez-vous expliquer que les additions d'un organomagnésien sur **A** est environ 100 fois plus rapide que sur **B**??? Indice: seulement une structure et une courte phrase peuvent expliquer ceci... (2 pts)

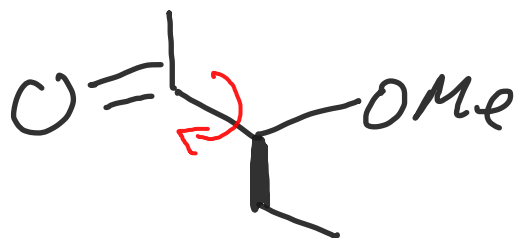


→ ceci active le carbonyle!

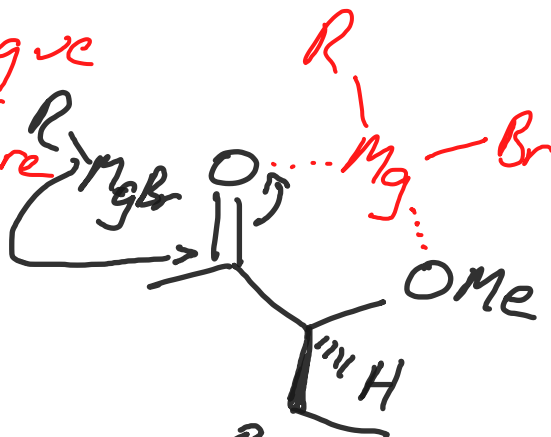
cette structure, un "chélate", peut se former plus facilement car le méthyle est moins encombré que le tert-butyle

b) En vous basant sur la structure suggérée pour **B**, veuillez indiquer quel diastéréoisomère est formé majoritairement pour la réaction de EtMgBr avec **C**. (2 pts)

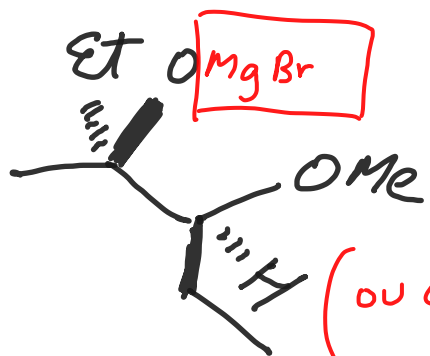
a)



attaque facile par l'arrière



gêne l'approche par la face du haut



(ou OH après parachèvement)

Tableau périodique des éléments

Masse atomique relative, donnée avec deux décimales																		M_r X ← Symbole de l'élément Z		← Nombre atomique	
1 (Ia)																	18 (VIIIa)				
1,01 H																	4,00 He				
1																	2				
6,94 Li	9,01 Be															10,81 B	12,01 C	14,01 N	16,00 O	19,00 F	20,18 Ne
3	4															5	6	7	8	9	10
22,99 Na	24,31 Mg															26,98 Al	28,09 Si	30,97 P	32,07 S	35,45 Cl	39,95 Ar
11	12															13	14	15	16	17	18
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	174,97 Lu	178,49 Hf	180,95 Ta	183,85 W	186,21 Re	190,21 Os	192,22 Ir	195,08 Pt	196,97 Au	200,59 Hg	204,38 Tl	207,21 Pb	208,98 Bi	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*	232,04 Th	231,04 Pa	238,03 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 O ⁺ H 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