

## EXAMEN FINAL CHM-1721B

Professeur: Dr. André Beauchemin  
Date: Jeudi le 21 avril 2016, 9h30-12h30  
Durée: 3 heures

L'utilisation de  
modèles moléculaires  
est permise

Nom \_\_\_\_\_ Prénom : \_\_\_\_\_

Numéro d'étudiant : \_\_\_\_\_ Numéro de siège : \_\_\_\_\_

*L'examen comporte **11 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. La stéréochimie, doit aussi être clairement indiquée.*

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

Il est interdit de se servir de téléphones cellulaires, de dispositifs électroniques non autorisés ou de notes de cours. Les téléphones et les dispositifs doivent être fermés et rangés dans votre sac : vous ne pouvez pas les laisser dans vos poches ou sur votre personne. Sinon, on pourrait vous demander de quitter l'examen immédiatement et des allégations de fraude scolaire pourraient être déposées dont le résultat pourrait être un 0 (zéro) pour l'examen.

### Lire attentivement :

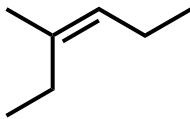
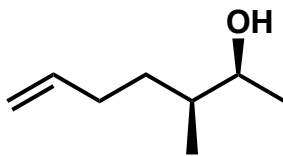
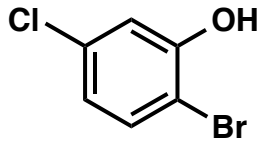
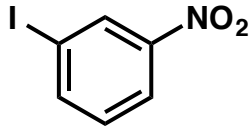
*En apposant votre signature, vous reconnaissez d'avoir lu et que vous vous conformez à l'énoncé ci-dessus.*

Signature: \_\_\_\_\_

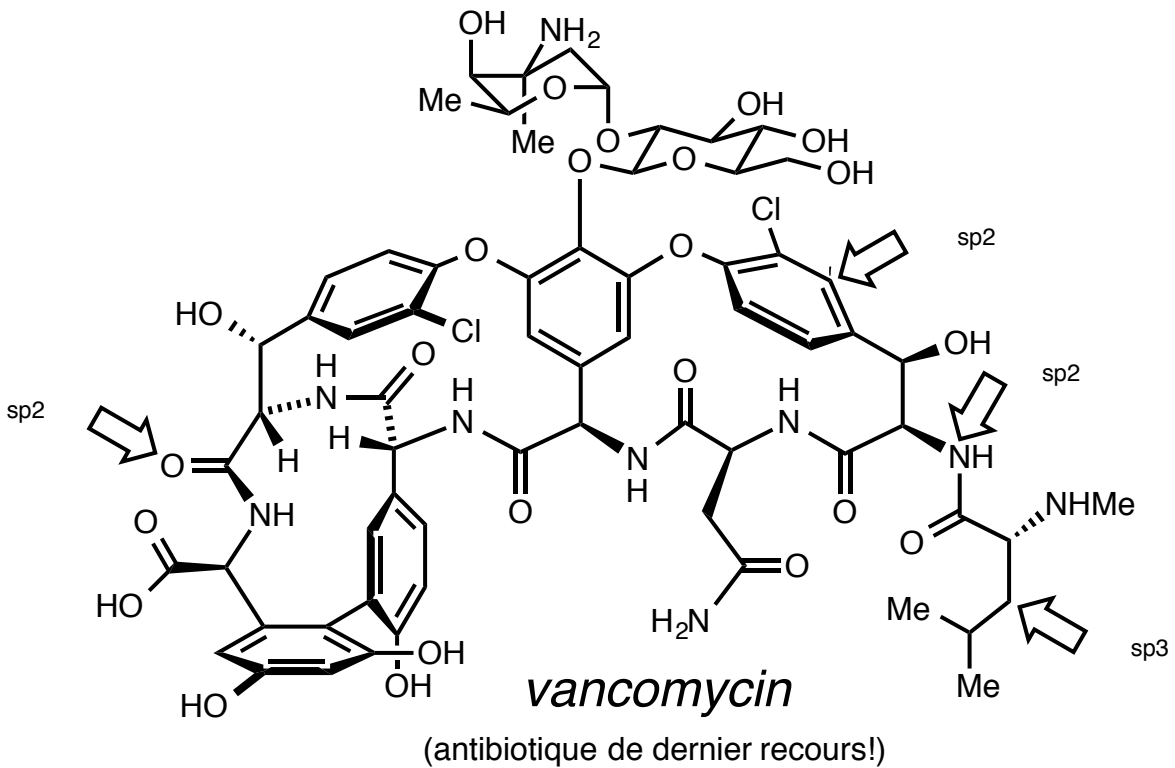
**S'il vous plaît mettez vos initiales dans la case lorsque vous avez vérifié qu'il y a 12 pages à cet examen.**



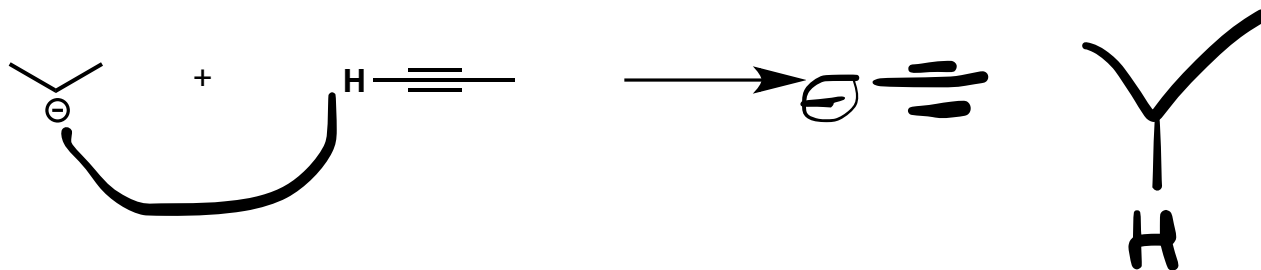
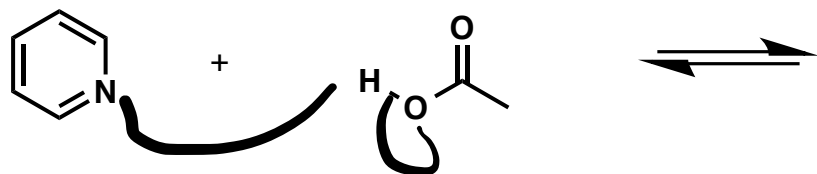
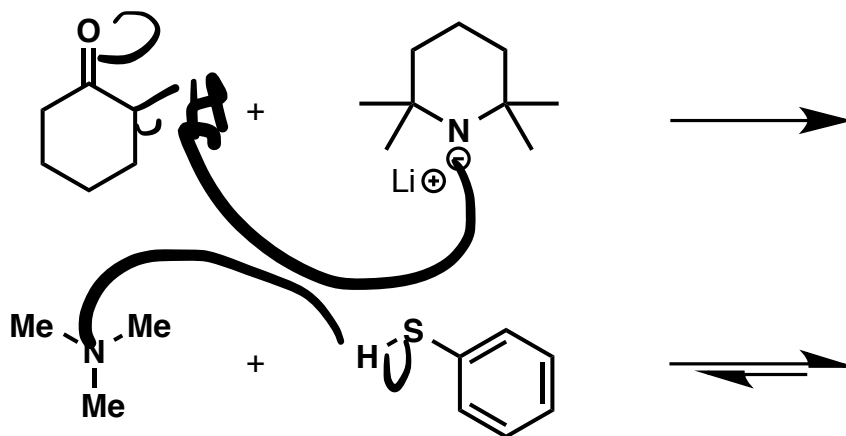
1. Veuillez nommer les molécules suivantes. (4 points)



2. Hybridation! Veuillez indiquer l'hybridation de l'atome indiqué par chaque flèche (4 points)



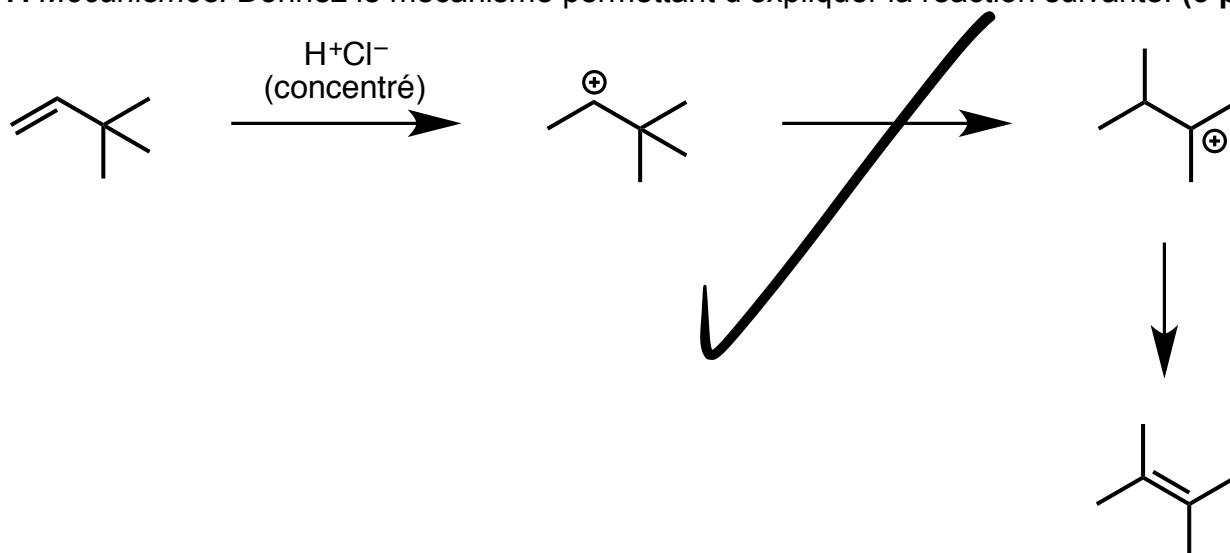
3. Réactions acide-base! Veuillez faire le mécanisme et donner les produits des réactions ci-dessous. (8 points)



4.  $pK_a$ ! À l'aide de la table fournie à la dernière page, veuillez donner les valeurs de  $pK_a$  de 4 acides ou acides conjugués choisis dans les réactions ci-dessus. (4 points)

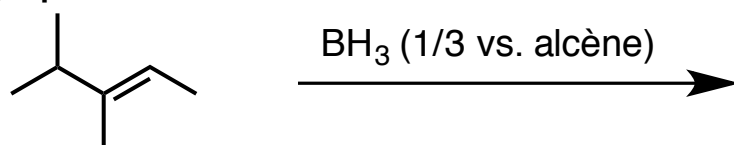


7. Mécanismes. Donnez le mécanisme permettant d'expliquer la réaction suivante. (3 pts)



8. Mécanismes et produits. Donnez le mécanisme et la structure du produit principal des réactions ci-dessous. Si approprié, veuillez indiquer toutes les structures de résonance possibles. (24 pts)

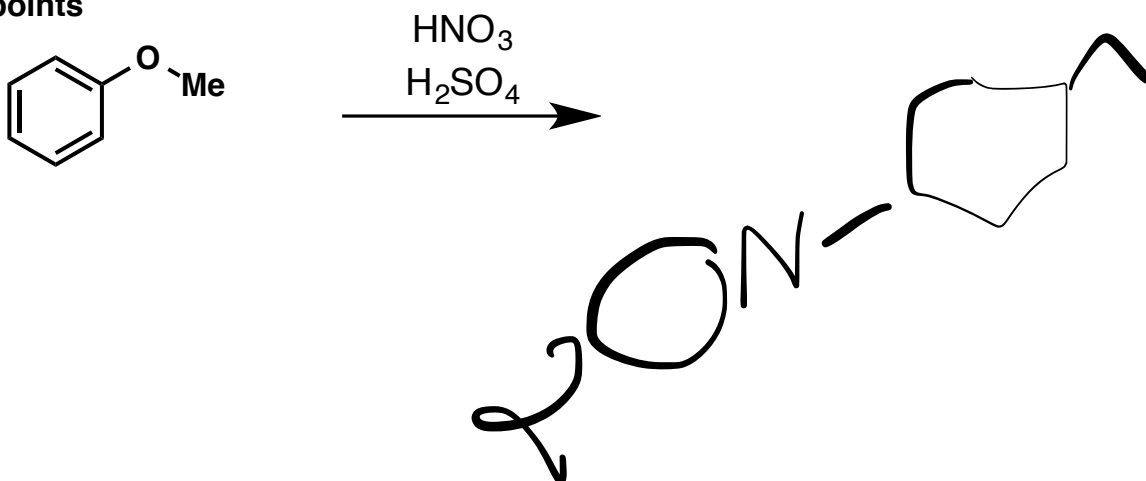
a) 6 points



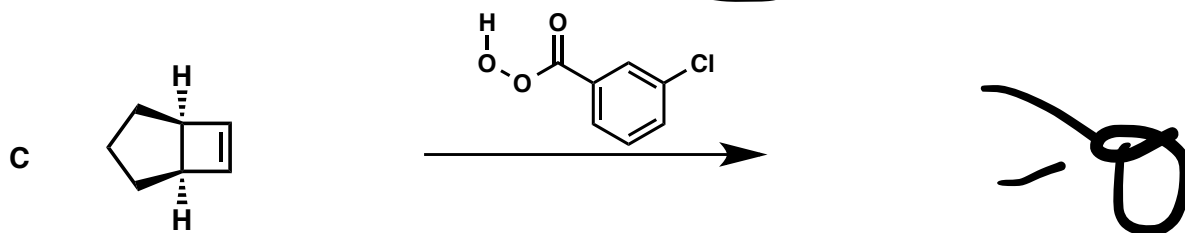
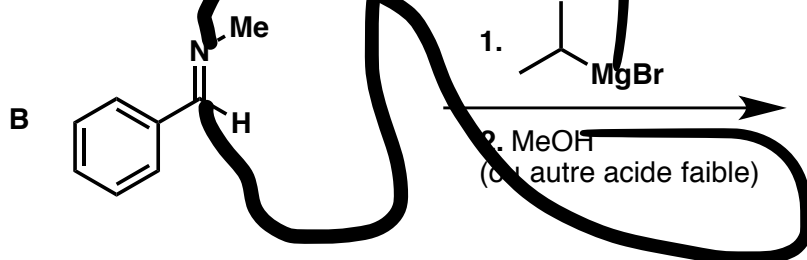
b) 9 points

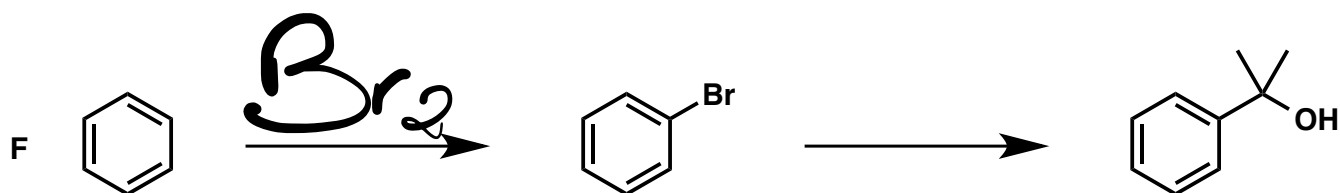


c) 9 points



9. Réactifs et produits. Veuillez remplir les trous dans les réactions ci-dessous. Il est possible que plus qu'une étape soit nécessaire pour former le produit indiqué. (28 points)

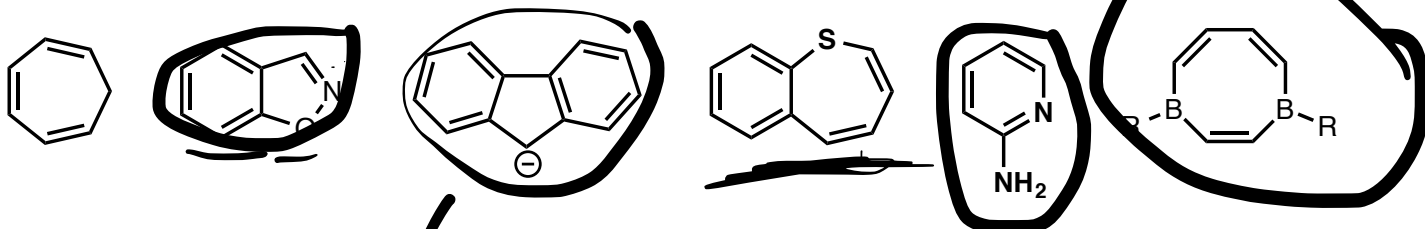




Dans quelles réactions y a-t-il un mélange d'énantiomères? (2 points)

Dans quelle(s) réaction(s) pourrait-il y avoir un (des) diastéréoisomère(s) de formé(s)? (2 pts)

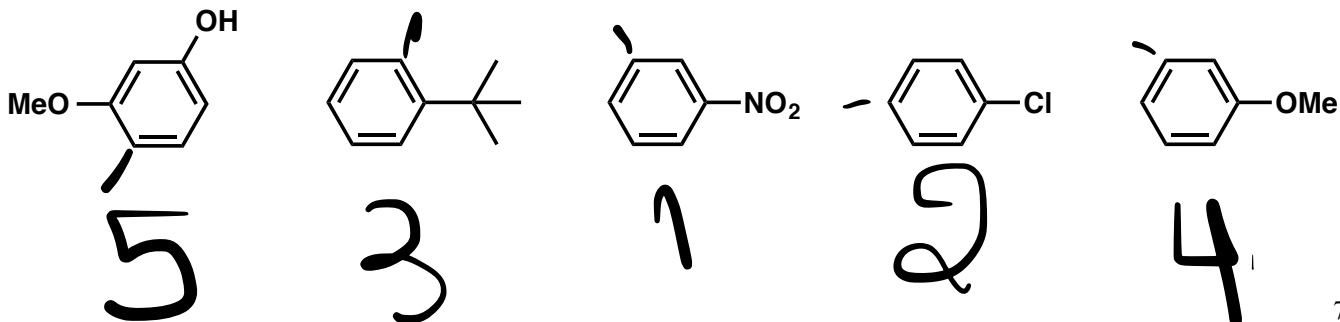
10. Encerclez le ou les noyaux aromatiques, soulignez le ou les noyaux anti-aromatiques et laissez le ou les noyaux non aromatiques tels quels. (6 points)



Pour un composé *aromatique* de votre choix, indiquez votre démarche et la règle utilisée pour déterminer si le composé est aromatique. (2 points)

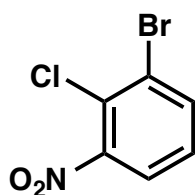
14e  $n = 3$

11. Réactivités relatives. Veuillez classer les composés ci-dessous en ordre de réactivité sous des conditions de chloration :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ . 1 : moins réactif; 5 : plus réactif (5 points)

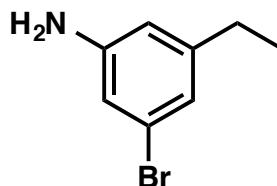


**12. Synthèse.** Élaborez une synthèse efficace d'une seule des molécules ci-dessous à partir du benzène (à votre choix). Les mécanismes ne sont pas requis. **(12 points)**

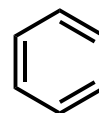
Préparez:



ou

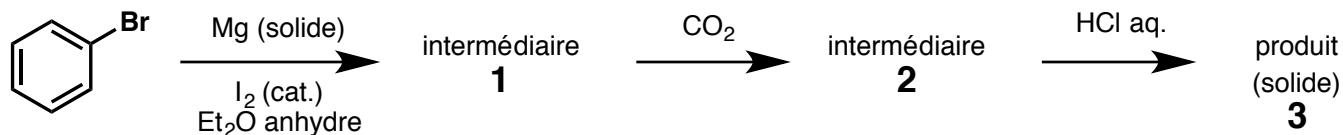


à partir de:



**Note :** Ces produits ne peuvent pas être préparés efficacement en trois étapes. Ceci mènerait à un très faible rendement. Une ou des étapes supplémentaires sont nécessaires pour obtenir le produit voulu comme produit majoritaire!

13. Laboratoire CHM1721. Expérience #5 – Réactif de Grignard. (25 points)



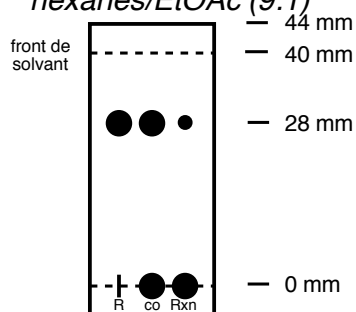
a) Veuillez donner les structures de **1**, **2** et **3**. (3 points)

b) Pourquoi avez-vous ajouté de l'iode dans la première étape? (2 points)

c) Pourquoi était-il important d'utiliser de l'éther anhydre lors de la formation de **1** et **2**? Soyez aussi précis que possible en mentionnant la réaction qui pourrait se produire si des traces d'eau étaient présentes... (2 points)

d) CCM. L'analyse de la réaction par chromatographie sur couche mince peut permettre d'analyser cette réaction. Ci-dessous, calculez les  $R_f$  du bromobenzène et du produit de la réaction. Montrez vos calculs. (3 points)

CCM dans un mélange  
hexanes/EtOAc (9:1)



$R_f$  bromobenzène: \_\_\_\_\_ =  $R_f$  produit: \_\_\_\_\_ =

**e)** En discutant avec votre "TA", elle vous suggère de changer le solvant d'élution pour vous assurer que la tache sur la ligne de base est bien celle du produit. Quel solvant ajouteriez vous, hexanes ou EtOAc? Justifiez brièvement votre réponse en expliquant comment la chromatographie sur couche mince fonctionne. Aussi, pourquoi est-ce que le produit est plus "bas" sur la CCM???( **5 points**)

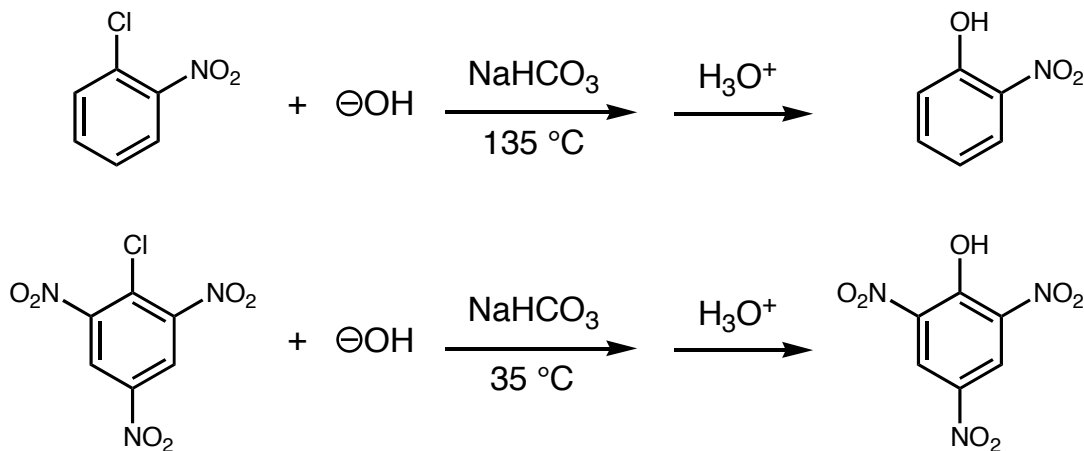
**f)** L'analyse ci-dessus confirme que la tache plus importante sur la ligne de base est bien le produit désiré. Vous êtes content(e) car c'est la plus belle CCM de votre section! Qu'est ce que la CCM ci-dessus vous indique sur le progrès de la réaction? (**3 points**)

**g)** La procédure expérimentale implique le traitement du mélange brut de la réaction en faisant une extraction aqueuse basique. Indiquez comment ceci vous permet de séparer le produit du bromobenzène à l'aide d'un diagramme de séparation. (**5 points**)

**h)** Quelle étape faites vous pour purifier le solide obtenu après l'extraction? (**2 points**)

#### 14. BONUS (6 points)

La majeure partie des chapitres sur la réactivité des composés aromatiques portait sur les réactions de substitution aromatique électrophile. Par contre, les réactions de substitution aromatique nucléophile sont aussi possibles, et deux exemples sont donnés ci-dessous.



Expliquez la réactivité suivante à l'aide d'un mécanisme détaillé (**4 points**) et expliquez brièvement pourquoi la seconde réaction se produit à des températures beaucoup plus basses (**2 point**).

**Bon été, et bon succès l'an prochain!**

*Note : Les notes seront sur Blackboard dès que possible. Des disponibilités seront aussi affichées pour venir consulter votre examen final.*

# Tableau périodique des éléments

1 (Ia)												18 (VIIa)					
1,01 H												4,00 He					
6,94 Li	9,01 Be											10,81 B	12,01 C	14,01 N	16,00 O	19,00 F	20,18 Ne
22,99 Na	24,31 Mg											26,98 Al	28,09 Si	30,97 P	32,07 S	35,45 Cl	39,95 Ar
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
85,47 Rb	87,62 Sr	88,91 Y	91,22 Zr	92,91 Nb	95,94 Mo	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	
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*	210,08 At*	222,02 Rn*
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						

Masse atomique relative, donnée avec deux décimales →  $M_r$   
 ← Symbole de l'élément X  
 Nombre atomique → Z

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<sub>a</sub> approx

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