

1	30	3	15	5	10	Note	100
2	25	4	20				

### COR 306

#### Chimie Organique

Professeur : Yves Dory

Examen : INTRA

Date : Vendredi 26 février 2010

Documentation permise : Aucune

Durée : 13h30 à 15h20 (110 minutes)

NOM: \_\_\_\_\_

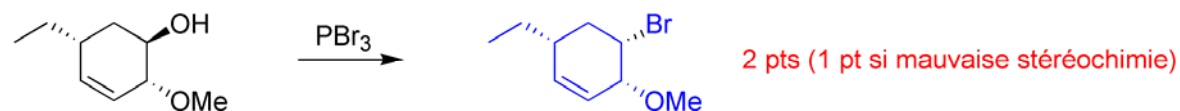
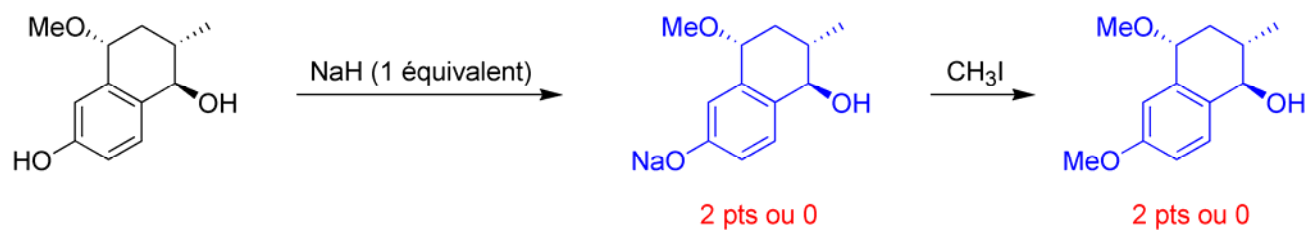
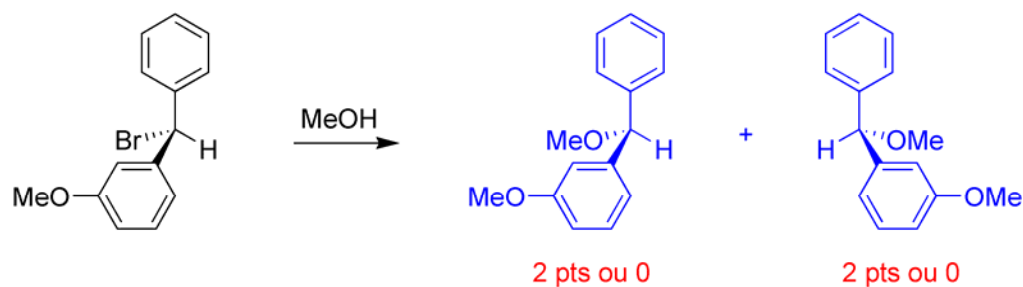
Matricule: \_\_\_\_\_

*Ce questionnaire comprend 5 questions réparties sur 10 pages (pages 2 à 11) pour un total de 100 points.*

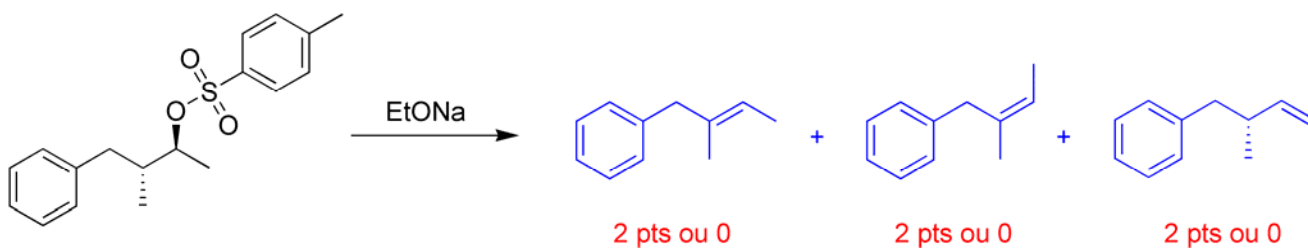
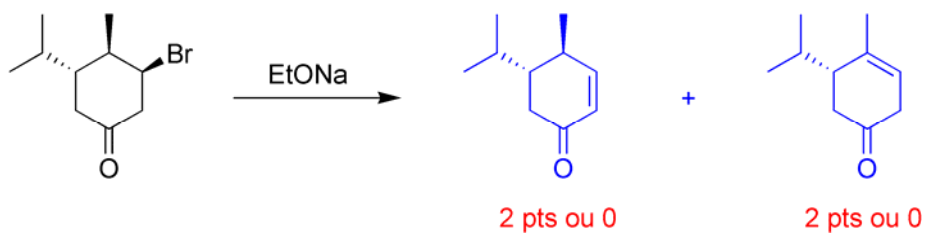
*Vous trouverez en annexe une table des pKa que vous aurez besoin pour cet examen ainsi qu'un tableau périodique.*

**Question 1** (30 points)

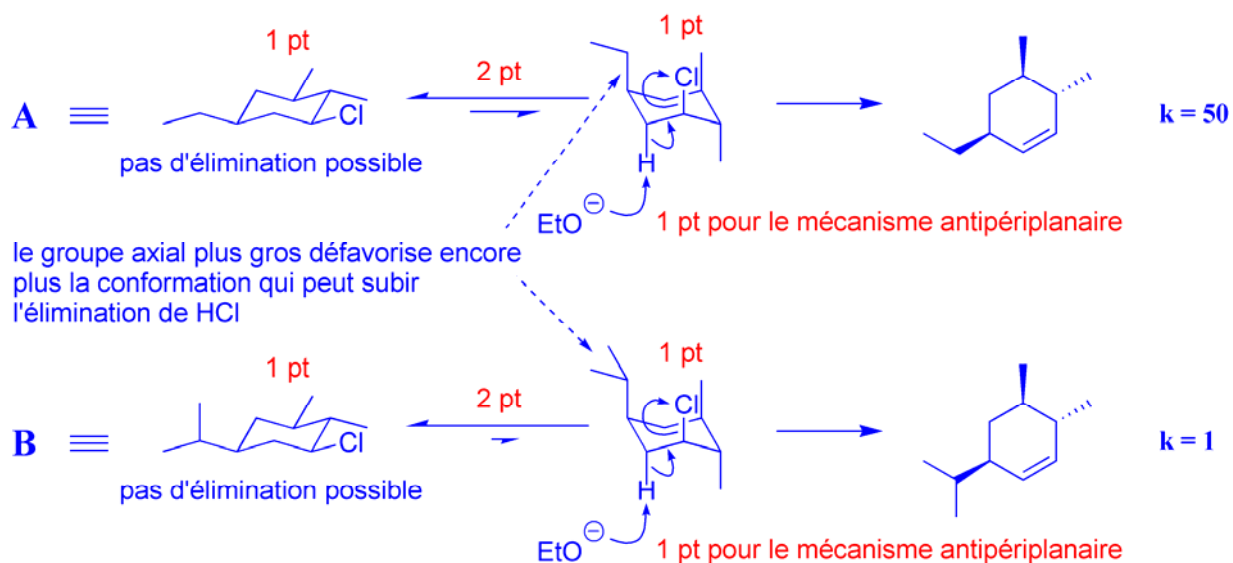
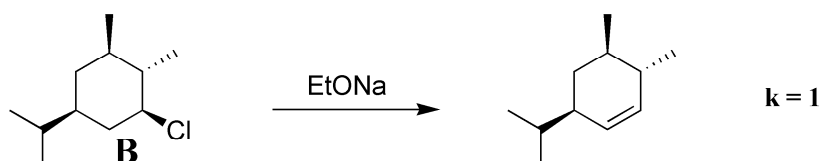
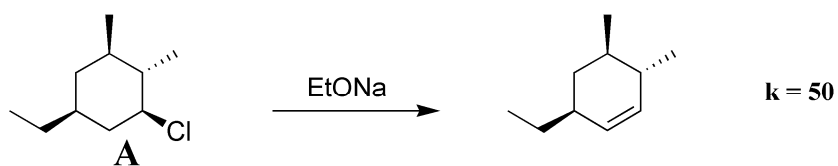
- a) Donnez les produits de substitution des réactions suivantes. Indiquez la stéréochimie de tous les diastéréoisomères (ou énantiomères) possibles. Le mécanisme n'est pas nécessaire pour cette question. (10 pts)



b) Donnez tous les produits d'élimination des réactions suivantes. Considérez tous les types d'élimination possible : produits Zaitsev et Hoffmann ainsi que l'élimination synpériplanaire et antipériplanaire. Le mécanisme n'est pas nécessaire pour cette question. (10 pts)

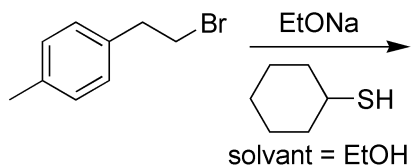


- c) Expliquez pourquoi la molécule **A** réagit 50 fois plus rapidement que la molécule **B** dans les conditions de réaction suivantes. (10 pts)



**Question 2** (25 points)

Considérez la réaction de substitution suivante :

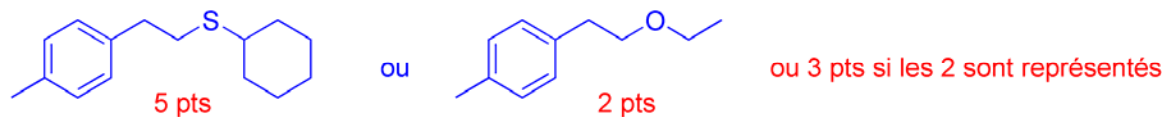


- a) Donnez l'équation de l'équilibre acide-base qui est "masquée" dans cette réaction. Indiquez quelles espèces seront favorisées par cet équilibre selon la table de pKa en annexe. (5 pts)

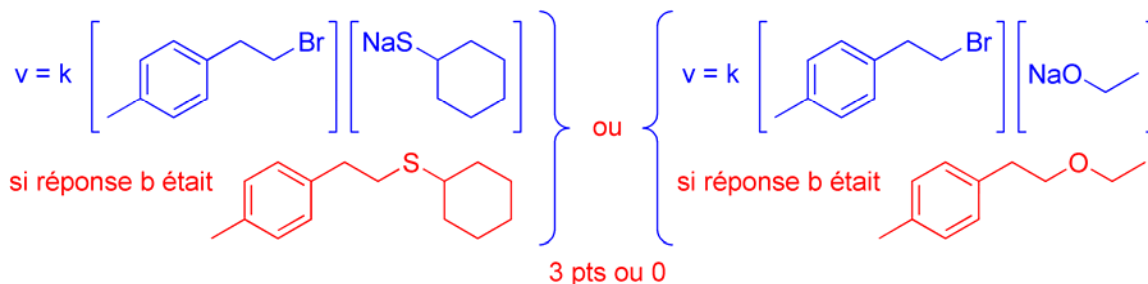


3 pts pour les espèces en jeu (1 pt de moins par espèce manquante)

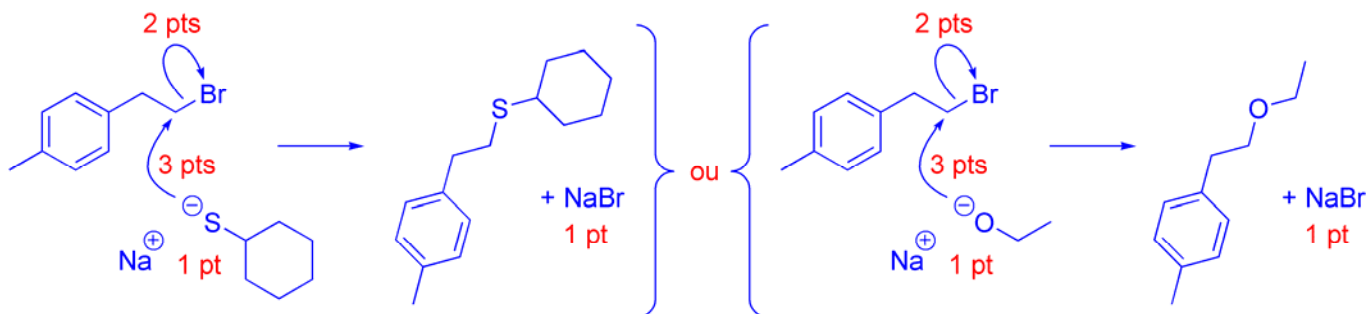
- b) Quel est le produit de cette réaction de substitution. (5 pts)



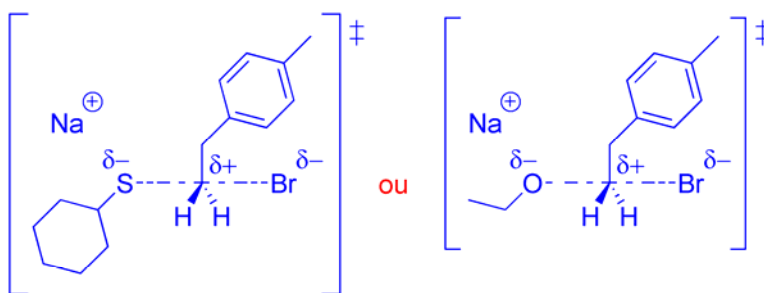
- c) Écrivez l'équation générale qui exprime la vitesse de cette réaction. (3 pts)



- d) Décrivez un mécanisme détaillé et électriquement neutre pour cette réaction de substitution. Dessinez vos flèches de façon claire et précise pour le correcteur. (7 pts)



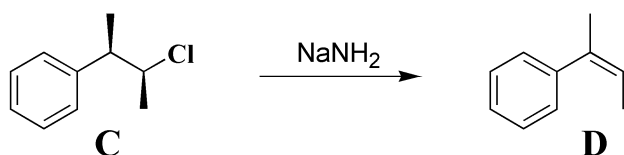
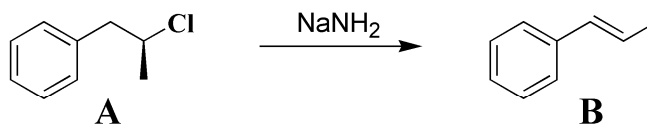
- e) Pour chaque étape du mécanisme, dessinez ce à quoi ressemble l'état de transition (en 3 dimensions). Indiquez clairement les charges partielles ( $\delta^+$  et  $\delta^-$ ) là où c'est nécessaire. (5 pts)



2 pts pour les charges et charges partielles (4 fois 0.5 pt)  
2 pts pour l'hybridation  $sp^2$  du C électrophile  
1 pt pour les parenthèses carrées et le symbole de l'ET

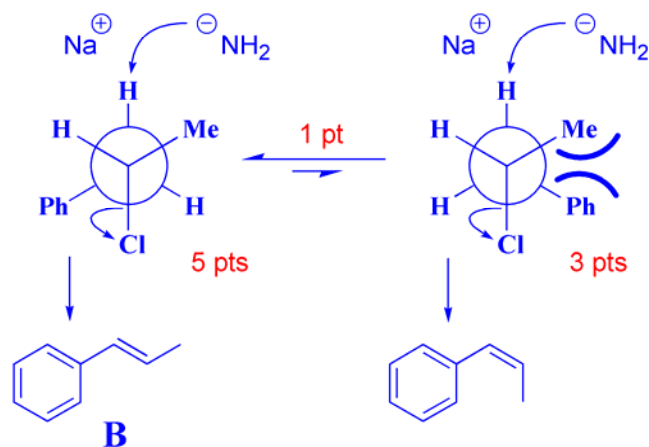
**Question 3 (15 points)**

Expliquez clairement pourquoi le chlorure **A** donne uniquement le produit *trans* **B** alors que le chlorure **C** donne uniquement le produit *cis* **D**. Les substrats de départ **A** et **C** sont optiquement purs.

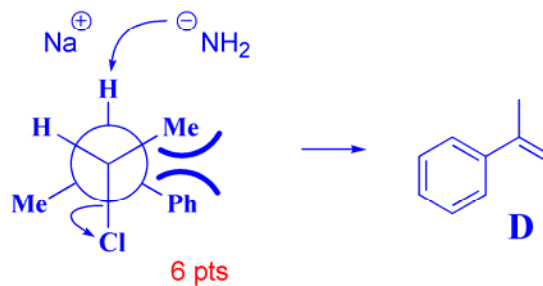


Pour **A** il y a 2 conformations qui permettent l'arrangement antipériplanaire entre H et Cl. Celle de gauche moins encombrée et donc plus stable conduit au seul produit obtenu.

Il n'y a pas de point en – si le mécanisme avec la base n'est pas montré.



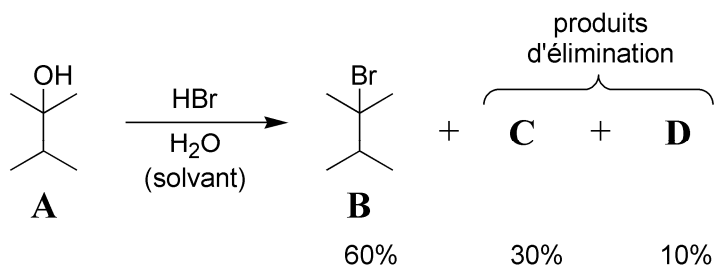
Pour **C** il n'y a qu'1 conformation qui permette l'arrangement antipériplanaire entre H et Cl.



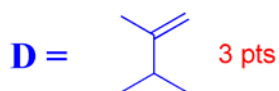
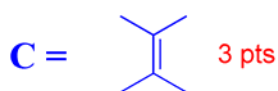
**Question 3** (suite)

**Question 4** (20 points)

L'alcool **A** réagit avec l'acide bromhydrique (HBr) pour donner 60% du bromure **B**, 30% d'un produit d'élimination **C** et 10% d'un autre produit d'élimination **D**.



a) Donnez la structure des produits d'élimination **C** et **D**. (6 pts)



b) Selon la liste des pK<sub>a</sub> en annexe, quelle est l'espèce qui agit comme base dans la réaction d'élimination pour former **C** et **D**. (3 pts)

H<sub>2</sub>O 3 pts

HCl 0 pts

c) Dessinez le diagramme d'énergie pour la réaction  $A \rightarrow B + C + D$ . (11 pts)

- Indiquez, sur le diagramme, la structure des intermédiaires s'il y a lieu.
- Indiquez l'étape qui détermine la vitesse de la réaction (étape déterminante).
- N'indiquez pas la structure de ou des états de transition, c'est-à-dire ce à quoi il(s) ressemble(nt).
- Le bromure **B** est thermodynamiquement plus stable que **C** et **D**.
- La réaction est irréversible.

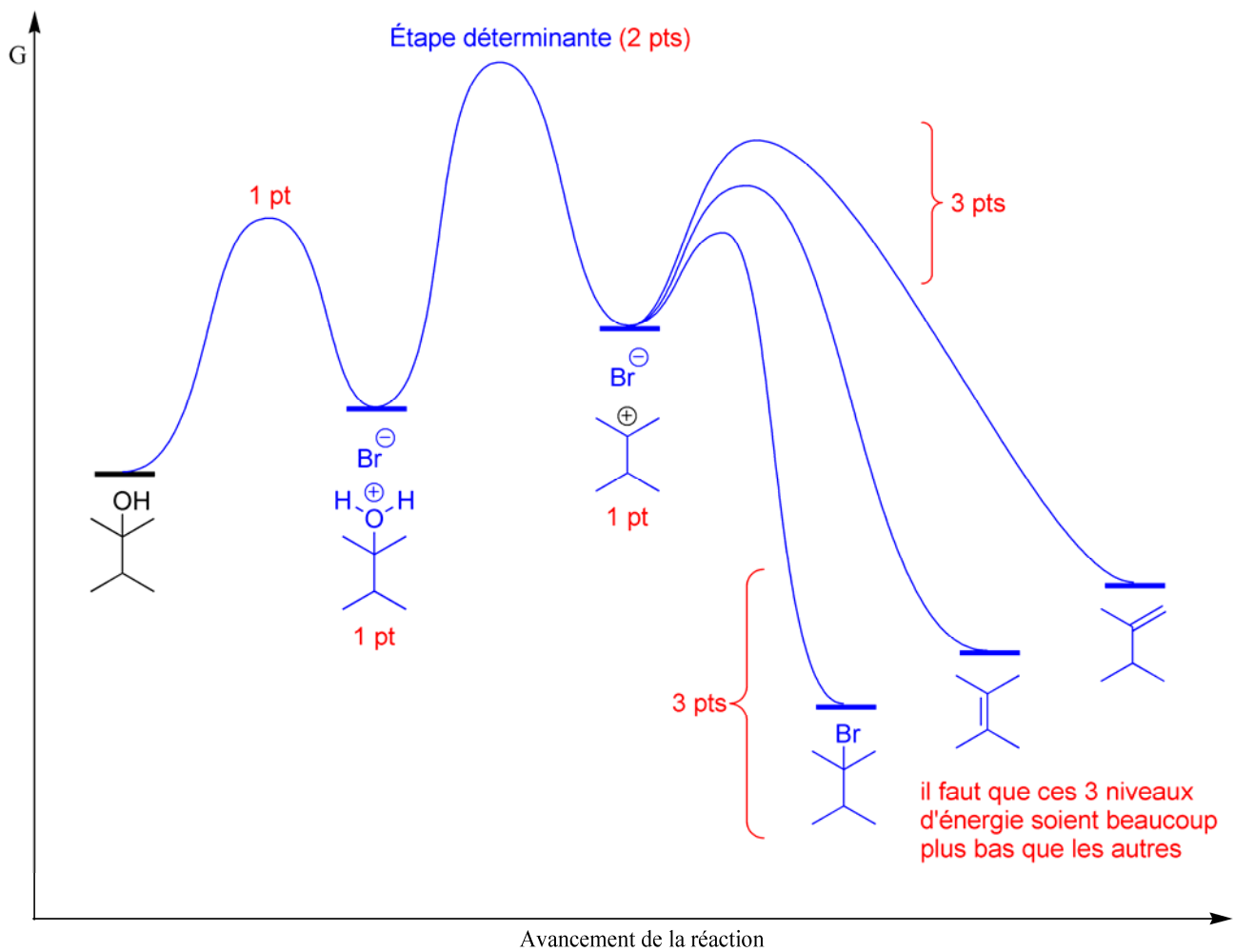
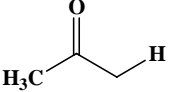
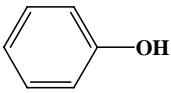




Table de pKa			
Substrat	pKa	Substrat	pKa
HBr	-9	H <sub>2</sub> O	15
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-2	Cétone 	20
Thiol (ex. : CH <sub>3</sub> SH)	7	H <sub>2</sub>	35
Phénol 	10	NH <sub>3</sub>	38
Alcool (ex : CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	15		

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	** [Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	[Empty]	