

1/	B	2/	ACD	3/	B	4/	BC	5/	ABCD	6/	E	7/	ABC	8/	C
----	---	----	-----	----	---	----	----	----	------	----	---	----	-----	----	---

« Vous avez bien compris que ce qui me tenait à cœur ce sont les définitions nucléophiles/nucléofuges. »

QCM 1 : B

A) Faux : il s'agit d'un ion énolate, il est donc formé par une base forte. Rappel : sur un groupement carbonyles, on a deux réactions en compétition : si on a un nucléophile fort on va faire une addition nucléophile, mais si on a une base forte on déprotonne en alpha pour former l'énolate.

B) Vrai

C) Faux : Vous devez savoir qu'un atome d'oxygène avec une charge – possède trois doublets non liants. Il est donc AXE3. C'est un ion énolate \Leftrightarrow il a été formé par délocalisation d'électrons, c'est une forme mésomère. Donc on descend l'état d'hybridation : sp^2 (déloc). Donc jusque-là c'est bon. Mais vous devez savoir qu'un doublet non liant qui est délocalisé est situé dans une orbitale p pure ! Il faut que toutes les orbitales soient parallèles les unes aux autres pour que les électrons se délocalisent.

D) Faux : C'est bien au niveau de carbone 3 qu'on aura une réactivité, en revanche ce ne sera pas électrophile mais nucléophile.

E) Faux

QCM 2 : ACD

A) Vrai : a \rightarrow azote b \rightarrow carbone de gauche c \rightarrow carbone de droite d \rightarrow H en arrière

B) Faux : a \rightarrow c de droite (en avant) b \rightarrow c de gauche c \rightarrow c du haut d \rightarrow H en arrière

C) Vrai : a \rightarrow oxygène b \rightarrow carbone du haut c \rightarrow carbone de gauche d \rightarrow H en arrière

D) Vrai : a \rightarrow azote b \rightarrow carbone du haut c \rightarrow carbone droite d \rightarrow H en **avant**

E) Faux

On vous rappelle la vidéo des 5 minutes du tutorat sur R et S / Z et E ☺

QCM 3 : B

A) Faux : Le THF est un solvant aprotique ! Hop petit rappel :

\rightarrow **Protiques** : Ils sont donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes.

H₂O, CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃CO₂H

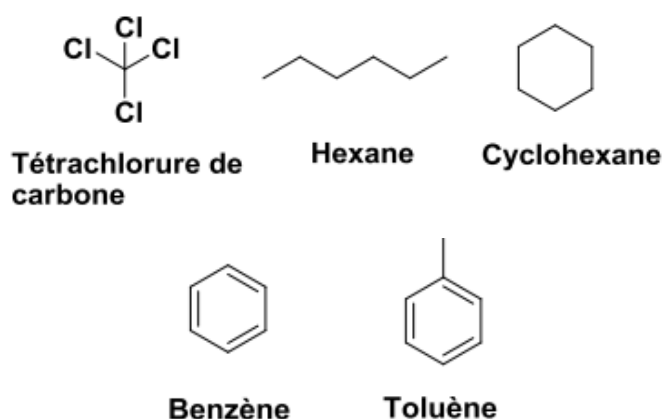
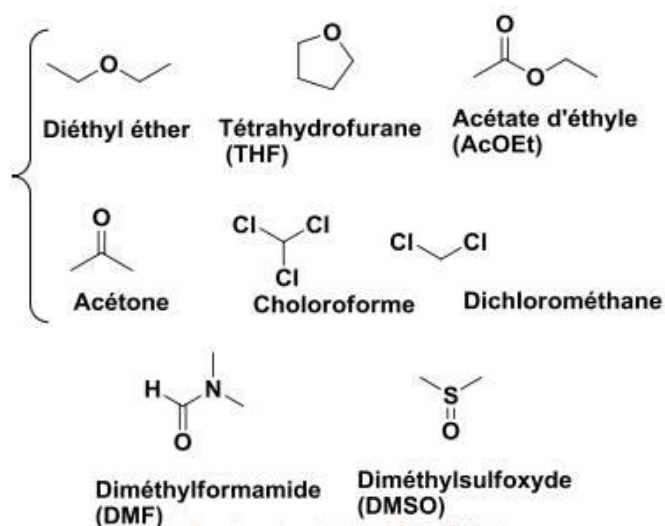
\rightarrow **Aprotiques** :

Polaires : Ils sont seulement accepteurs de liaisons hydrogènes.

Diéthyl éther ; THF ; Acétate d'éthyle ; Acétone ; Chloroforme ; Dichlorométhane ; DMF et DMSO.

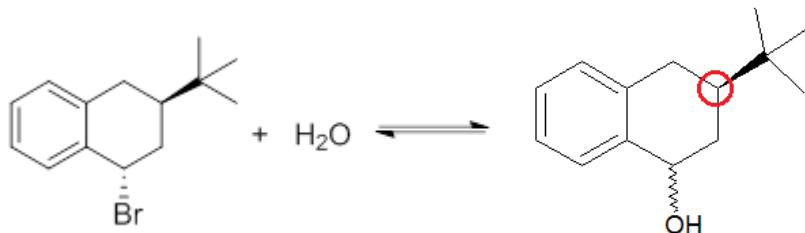
Apolaires : Ils n'ont pas de moment dipolaire permanent.

Tétrachlorure de carbone ; hexane ; cyclohexane ; benzène et toluène.



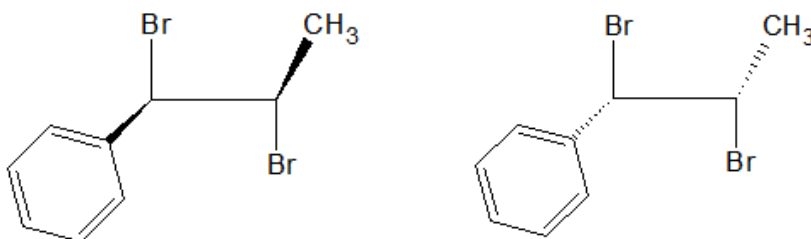
- B) Vrai : Plus la taille augmente et plus les doublets sont disponibles pour attaquer des centres
- C) Faux : Plus le site est encombré par d'autres groupements autour, moins il est disponible pour aller attaquer un centre delta+ (exemple de *TBuOK*)
- D) Faux : C'est bien une base forte, mais pour être un bon nucléofuge il faut être une base faible. De plus c'est un alcool, il est difficile à substituer : c'est un mauvais nucléofuge.
- E) Faux

QCM 4 : BC



- A) Faux : Il s'agit d'une réaction d'une SN : on n'a rien en faveur d'une élimination (pas de chauffage ni de base forte)
- B) Vrai : Nombre d'état de transition = nombre d'étapes de la réaction. Ici le carbocation formé dans le cas d'une SN1 est bien stabilisé par mésomérie grâce au site aromatique. Donc on a bien mécanisme de type SN1, passant par deux états de transition.
- C) Vrai : attention à bien différencier intermédiaire réactionnel et état de transition !
- D) Faux : On passe par un carbocation plan, donc on forme deux produits (un coup l'OH en avant, un coup l'OH en arrière). Mélange racémique = formation d'énantiomères en proportion équimolaire. Or ici, on ne forme pas des énantiomères mais des diastéréoisomères : attention aux éventuels autres carbones asymétriques de la molécule ! Ici on a un deuxième carbone asymétrique (entouré en rouge), qui ne subit aucune réaction et qui ne change pas de configuration. On obtient donc deux diastéréoisomères → pas de mélange racémique.
- E) Faux

QCM 5 : ABCD

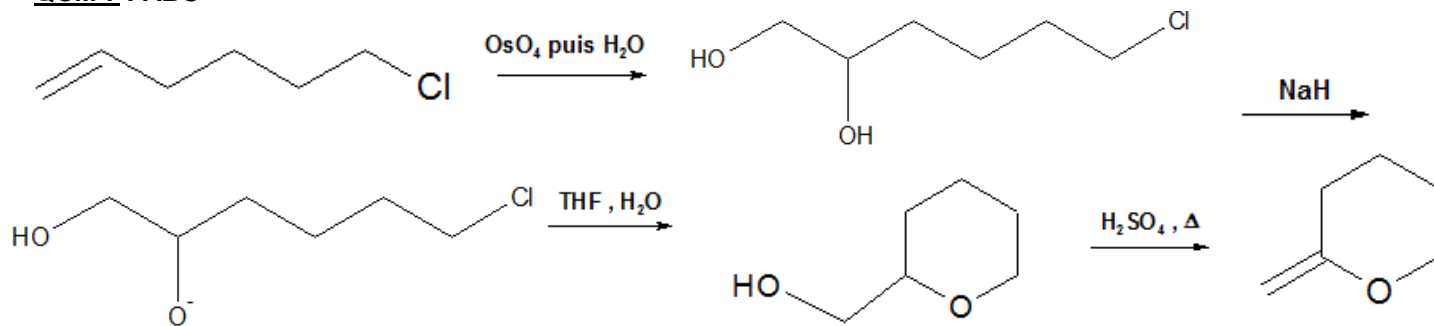


- A) Vrai : Réaction de dihalogénéation. Rappel : deux mécanismes possibles pour la double liaison C=C : passage par un carbocation, ou par un ion ponté si les atomes sont assez volumineux (c'est le cas du brome)
- B) Vrai : Nb : addition électrophiles sur les doubles liaisons C=C / additions nucléophiles sur les dérivés carbonyles
- C) Vrai : L'addition du Br₂ se fait en ANTI = dans le même plan, mais opposés. Puis on met dans le même plan (une fois en avant, une fois en arrière) ce qui était du même côté de la double liaison (ici phényle et méthyle). Puis il suffit de déterminer les configurations absolues.
- D) Vrai : Il est hors de question, sans FeBr₃, de mettre un brome sur l'aromatique. L'halogénéation des cycles aromatiques est possible justement en présence de Br₂ et de FeBr₃ (catalyseur). Et ce sera bien une réaction de substitution électrophile aromatique.
- E) Faux

QCM 6 : E

- A) Faux : L'osmylation (OsO₄) passe par un mécanisme où les deux O viennent sur la même face de la double liaison = mécanisme SYN. On fera bien un diol vicinal, mais syn.
- B) Faux : Cela conduit à une imine !
- C) Faux : NaH n'est qu'une base : elle ne peut que déprotonner le dérivé carbonyle en alpha. L'alcool secondaire peut être obtenu avec NaBH₄ (donneur d'hydruure nucléophile).
- D) Faux : C'est une addition nucléophile d'un alcool sur un aldéhyde qui conduit à une fonction hémiacétale.
- E) Vrai

QCM 7 : ABC



NB : Dans vos cours c'est OsO_4 et Zn/Cl mais il est plus juste de mettre H_2O : donc c'est la même réaction, ça donne la même chose, le prof a juste remplacé Zn/Cl par H_2O . De toute façon dites-vous bien que chaque étape donnera un produit, pas de piège là-dessus, donc ne vous offusquez pas s'il met de la chaleur en plus, ou s'il n'y a pas écrit « excès ».

A) Vrai : C'est une réaction d'osmylation. Rappel : deux types d'osmylation, avec $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ on forme un diol / avec $\text{OsO}_4 + \text{NaIO}_4$ on coupe (coupure oxydante). On crée un carbone asymétrique, on attaque de part et d'autre de la double liaison donc on forme bien deux énantiomères.

B) Vrai : NaH est une base forte, elle va arracher un proton. Lequel ? le plus acide, donc celui d'un des deux O. Donc pas d'élimination car la base forte va arracher le proton le plus acide. On forme un alcoolate. « J'insiste là-dessus, c'est pas par hasard ». Ensuite on a une réaction intramoléculaire : substitution nucléophile d'ordre 2 (dérivé halogéné primaire), donc cyclisation. Ce qui nous mène bien à une fonction éther oxyde (pour info c'est un tétrahydropyran). NB : on préfère former des cycles à 6 qu'à 7.

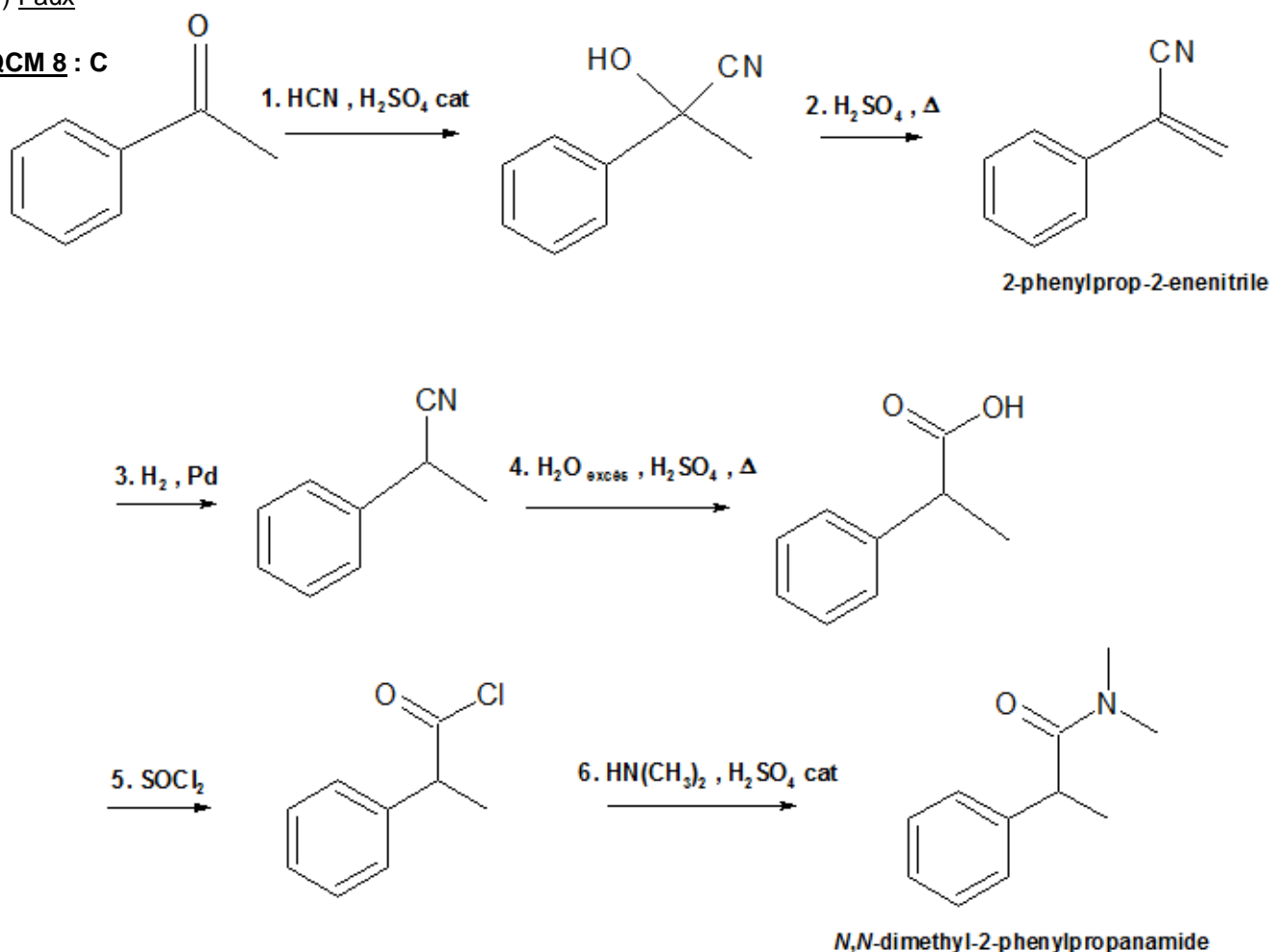
C) Vrai : H_2SO_4 et on chauffe, on a un alcool. Donc il se protonne pour former un ion (H_3O^+), qui est un bon nucléofuge. On est bien sous contrôle thermodynamique. Ces réactions où on forme/casse des liaisons carbone – oxygène sont sous contrôle thermodynamique (comme l'estérification, l'hydratation..).

D) Faux : On chauffe. C'est une réaction de déshydratation.

NB : hydrolyse = on casse une liaison sigma / déshydratation = on casse une liaison pi

E) Faux

QCM 8 : C



A) Faux : HCN on l'a vu qu'une fois dans tout le cours, c'est pour transformer des aldéhydes ou des cétones en cyanhydrine. On joue sur la nucléophilie de CN^- . La catalyse sert à activer l'électrophilie du C. Même si on est en milieu acide, il y aura un peu de CN^- qui va venir s'additionner sur le carbonyle : addition nucléophile du nitrile sur le carbonyle.

B) Faux : H_2SO_4 et on chauffe (sans eau ! sinon on aurait eu l'hydrolyse du nitrile en acide carbo). On va déshydrater.

Réaction 3 : dihydrogénation

C) Vrai : Réaction 4 : hydrolyse d'un nitrile, et vous savez que l'hydrolyse de tout dérivé acide conduit à l'acide carbo correspondant.

Réaction 5 : on remplace un OH par un Cl pour former un chlorure d'acyle.

D) Faux : On forme une amide !

E) Faux

QUESTIONS

Quels pKa à connaître ?

Acide carboxylique = 5 et Amine = 9

Par contre vous devez connaître quelles sont les bases fortes et les acides forts (sans connaître leurs pKa)

Donc pour rappel :

Bases fortes : NaH, OH^- , NaOH, KOH, TBuOK, MeONa, LDA

Acides forts : H_2SO_4 , HNO_3 , H_3BO_4 , HCl

Item D du QCM 8 : Pourquoi on ne forme pas une énamine ?

On passe par un chlorure d'acyle (SOCl_2 + acide carbo), qui est très très réactif vis-à-vis de la substitution nucléophile. Dans l'étape 6 on met une amine comme nucléophile : cette amine ne demande qu'une chose, venir substituer le chlore. Donc c'est ce qu'il passe. Alors attention, oui on a une amine secondaire mais on réagit sur un dérivé d'acide, on réagit pas sur un carbonyle (auquel cas effectivement on formerait une énamine). Mais ici on part d'un chlorure d'acyle, donc amide.

QCM 5 : Pour l'item D n'est pas faux ? On ne tient pas compte des substituants pour un aromatique ?

Pour se poser la question d'une substitution électrophile aromatique, on ne tient compte que de la partie aromatique de la molécule, on n'est pas obligé de prendre en compte toute la molécule : ici le benzène est bien aromatique. Donc en ajoutant FeBr_3 au Br_2 cela peut conduire à une telle réaction. « je ne sais absolument pas si j'ai répondu à la question, mais c'est ma réponse parce que j'en ai pas d'autres ! »

Toujours QCM 5 : le méthyle est hybridé sp^3 , donc pas aromatique ?

Il faut faire la distinction entre une molécule qui est aromatique, et une partie d'une molécule qui est aromatique. Ici, vous avez une molécule dans son ensemble qui n'est pas aromatique, mais par contre elle possède une partie qui elle est bien aromatique ! Donc on ne peut pas dire que la molécule dans sa globalité est aromatique, mais la partie qui l'est peut très bien subir des réactions de substitutions électrophiles aromatiques. Il suffit d'une partie de la molécule qui soit aromatique.

Exemple du tryptophane « bon je vais pas tout dessiner.. bon trop tard » : c'est une molécule qui est dit aromatique, mais en réalité il n'y a que son noyau indole qui l'est. La molécule dans son ensemble n'est pas aromatique à proprement parler. (*Déconnez pas, si en bioch y'a une question portant sur l'aromaticité des AA, considérez bien que le tryptophane est aromatique !*)

H_2SO_4 : utilisé dans les oxydations et pour « activer » les alcools, comment distinguer les deux cas ?

H_2SO_4 est un acide et seulement un acide.

- Si on met un alcool avec H_2SO_4 et de la chaleur : déshydratation (attention rien à voir avec une réaction d'oxydo-réduction).
- Si on met un alcool avec KMnO_4 (ou autre) et H_2SO_4 : c'est KMnO_4 l'oxydant, H_2SO_4 est simplement une catalyse acide.

Est-ce que la régiosélectivité (Zaystev) est toujours respectée dans une E2 ?

Non, l'exception ce sont les cycles ! Dans une E2 on privilégiera l'élimination du H en bêta anti-coplanaire. Quand on est pas dans un cycle on peut faire des rotations afin de respecter aussi Zaystev, mais dans un cycle c'est impossible.

Merci beaucoup d'être venus ! Le professeur était ravi de voir qu'il y avait un peu plus de monde que les autres années. En tout cas ce sujet est vraiment vraiment représentatif de ce que vous aurez au concours donc n'hésitez pas à le faire et à le re refaire et bien sûr à nous poser toutes les questions que vous voulez !

On vous souhaite plein plein de courage et donnez tout pour ces derniers jours !!!

♣️♥️ LOVE ♥️♣️