

Correction Chimie-Organique (Tutorat n°3)

QCM 1: E

1. Faux, la dihalogénéation des alcynes fournit les alcènes E. Attention à ne pas confondre avec l'hydrogénation des alcynes avec le Pd Lindlar qui donne des alcènes Z.
2. La nucléophilie est une grandeur purement cinétique et la nucléofugacité est une grandeur purement thermodynamique.
3. Les hydrures métalliques comme NaH, CaH₂ et KH, les anions sont très petits, la nucléophilie augmente avec la taille de l'atome, donc ils sont surtout utilisés comme base, pK_a avoisinant les 35. Pour devenir nucléophile, on augmente la taille de la charge -, en utilisant Na BH₄, et LiAlH₄.
4. mCPBA est un puissant oxydant, il peut oxyder la fonction carbonyle en formant un ester, soit former un époxyde à partir d'un alcène. Il est utilisé en milieu non-biologique et ne nécessite pas de catalyseur pour être actif.
5. Un aldol est un aldéhyde avec un alcool en Béta. La transformation d'une amine en aldéhyde est la première étape de l'entrecroisement des fibres de collagène, les deux molécules d'aldéhydes réagissent entre elles pour former l'aldol lors de la deuxième étape (aldolisation).

QCM 2: B

On s'intéresse à l'acidité au sens de Brønsted, au proton, H⁺. On s'intéresse soit à la stabilité de la base conjuguée, soit au caractère labile du H, à chacun convient d'utiliser la méthode qu'il veut. **L'acidité augmente avec les inductif et mésomères attracteur.**

- 1- CH₃ inductif donneur 2- NO₂ est le plus puissant mésomère attracteur !!!
3. L'azote est trop loin pour de la mésomérie. C'est un hétéroatome, inductif attracteur.
4. COOH mésomère attracteur, moins puissant que NO₂.
5. Le soufre est mésomère donneur, donc déstabilise plus la charge négative de l'alcoolate (base conjuguée).

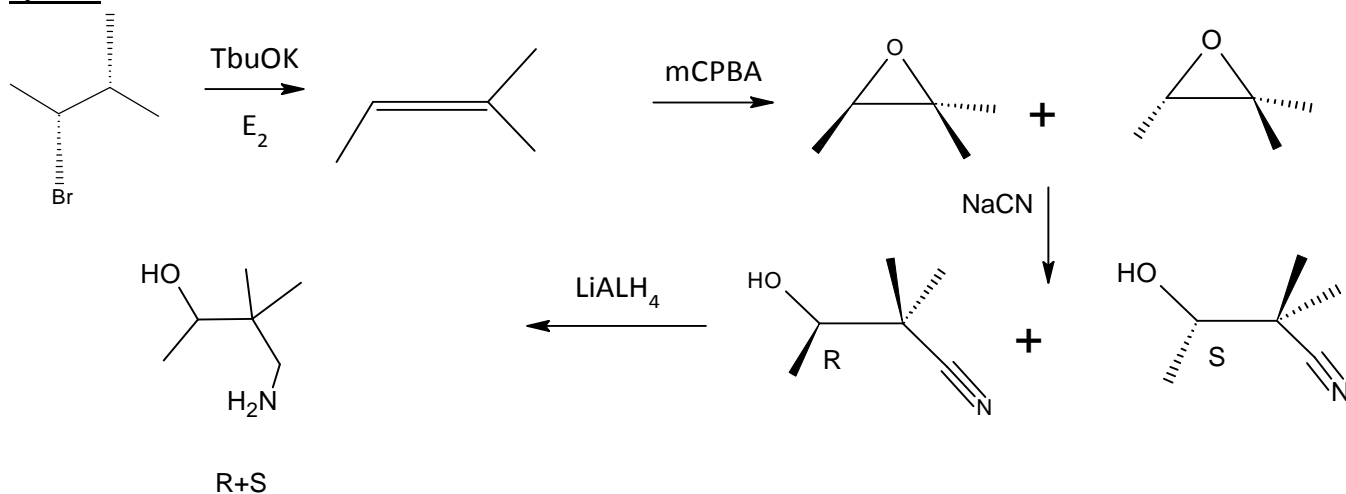
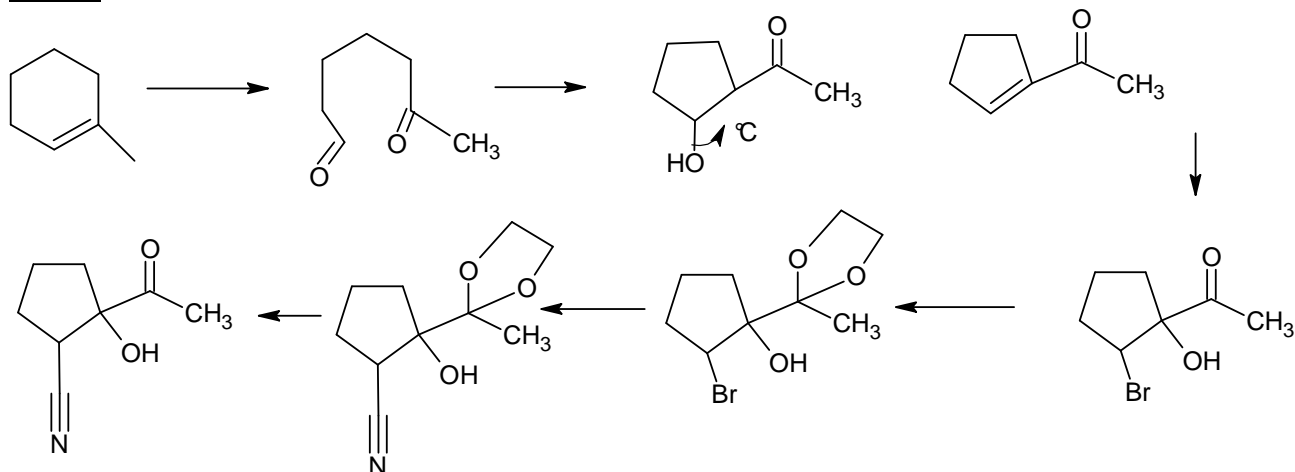
QCM 3: C

1. La réaction 4 correspond à l'hydratation des alcynes, qui donne un énol, puis une cétone (tautomérie céto-énolique), mais attention, il faut une catalyse par les ions Hg²⁺ (sel mercurique).
2. les époxydes sont très tendus, une SN est très facile. L'hydrolyse des époxydes conduit aux diols vicinaux (2 OH sur 2 carbones adjacents).
3. Le proton en β des carbonyles est très acide, avec une base comme tBuOK on arrive à la formation d'un énolate! Le carbone delta – de la double liaison réagit avec le carbone delta + lié à l'iode dans l'iodure d'éthyle (EtI), on fait une SN₂ car on a un halogénoalcane 1°. Création d'une liaison C-C, très stable. Le produit obtenu est bien le 3-méthylpent-2-one.
4. La réaction 2 est bien une alkoxybromation. Cependant ne pas oublier que l'on passe par un ion ponté, ce qui implique l'ouverture en Anti, on a donc une réaction stéréosélectivité et même une stéréospécificité : ANTI.
5. Le proton en β des carbonyles est très acide, un pK_a aux alentours de 25, on l'arrache avec une base forte, LDA. Le Cl est un mauvais nucléofuge, on fait une E1cb. Ensuite il s'agit d'une addition sur un carbonyle αβ insaturé et les organolithiens sont les rares nucléophiles à réagir en 1-2, car généralement les nucléophiles réagissent en 1,4. On obtient donc le 1-éthylcyclohex-2-én-ol.

QCM 4: B

QCM9 : E

1. F Sa fonction thiol !
2. V Une amine devient carbonyle pour faire une aldolisation croisée.
3. V Pas stéréospécifique parce que l'enzyme ne peut pas réagir avec le stéréoisomère du substrat.
4. V (voir poly)
5. V voir votre cher tuteur de bioch ou Giudi ou Thomas!

QCM 5 : A**QCM6 : D****QCM7 : A** Voir poly ou glycolyse.**QCM8 : B** attention à ce petit qcm vicieux.

Qui dit mélange racémique dit mélange équimolaire des stéréoisomères, cependant qui dit stéréoisomères dit carbone asymétrique d'abord!

Puis pour avoir un mélange équimolaire 50-50 il faut une réaction non stéréosélective.

1 : NO₃⁻ mauvais nucléophile (voir tableau) SN1

2 : On fait un E2 ici mais on a que l'alcène E plus stable ! Si on avait eu autant de Z que de E : racémique

3 : Avec le carbocation stabilisé par mésomérie SN1 (pas stéréosélective) mais PAS C*

4 : Réaction vue et revue (mais qui a vu verra n'est-ce pas ?) SN1. Ici on forme l'alcool primaire et le secondaire le primaire par définition n'est pas asymétrique mais l'autre oui !

5 : Sn1 certes mais pas de C*

QCM10 : C correction après tutorat