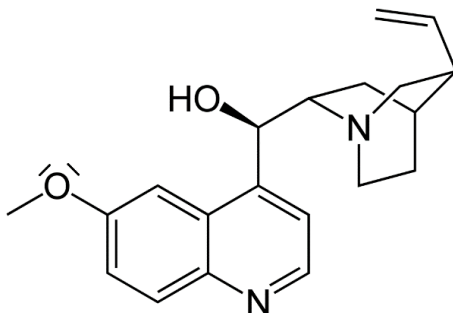


## Questions posées pendant l'année

**Question 1 :** Dans la molécule de quinine ci-dessous, la **mésomérie n- $\sigma$ - $\pi$**  est-elle possible avec le **doublet non-liant de l'oxygène** et les **doubles liaisons du cycle** ?

Il semble que le doublet non-liant peut se délocaliser, mais la forme limite impliquerait un oxygène qui ferait 3 liaisons, ce qui ne respecte pas la règle de l'octet.



**Réponse :** Oui, on peut parfaitement délocaliser les doublets non-liants de l'oxygène (l'oxygène sera chargé + mais respectera toujours la règle de l'octet).

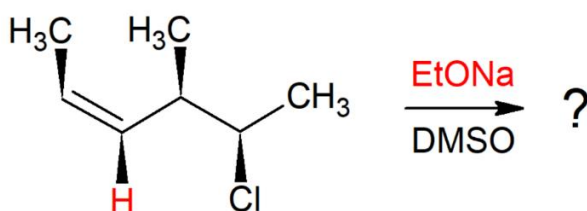
*A ce moment -là, un PACES demande d'expliquer comment savoir si un doublet non-liant est délocalisable ou pas.*

**Réponse :** Normalement, par défaut, tous les doublets non-liants sont délocalisables, mais il faut que le doublet non liant soit dans la même orbitale (= le même plan orbitalaire).

Dans le cas de l'oxygène, il n'y a pas de contrainte. Dans le cas de l'azote, il est contraint s'il est dans un cycle plan, car à cause du fait que ce soit un cycle aromatique, toutes les liaisons seront dans des orbitales sp mais le DNL sera dans une orbitale p pure. A ce moment-là, les orbitales seront perpendiculaires et il n'y a pas de délocalisation. Donc ça dépend dans quelle orbitale se trouve le doublet non-liant.

*En gros, reprenez que si l'azote est dans un cycle aromatique plan, le DNL ne sera pas délocalisable, mais sinon par défaut le DNL est toujours délocalisable.*

**Question 2 :** À propos de cette réaction dans un QCM tombé au tutorat :



J'ai expliqué qu'il s'agissait d'une **E2** car on avait une base forte peu nucléophile, un solvant polaire aprotique et un nucléofuge moyen. Cependant, lors de la formation du produit on a une **mésomérie stabilisatrice** (qui est un facteur favorisant les réactions d'ordre 1).

Un PACES nous demande si la mésomérie prime sur les autres facteurs, ainsi on aurait une E1 et non une E2 ?

**Réponse :** C'est bien une E2 car on a un maximum de facteurs qui favorisent la E2 : nucléofuge moyen, solvant polaire aprotique et une base forte. Même si on a une stabilisation du carbocation par mésomérie, ça reste une E2.

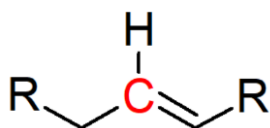
**Question 3 :** À propos de l'item suivant : « Une molécule chirale et son image possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques », les étudiants se demandent s'il est à compter juste ou non dans la mesure où une molécule chirale et son image dévient la lumière polarisée différemment.

→ La déviation de la lumière est-elle donc envisagée comme une propriété **physique** (rendant l'item faux) ?

→ La déviation de la lumière est-elle donc envisagée comme une propriété **physico-chimique** ? Et dans ce cas-là l'item doit-il être compté vrai ?

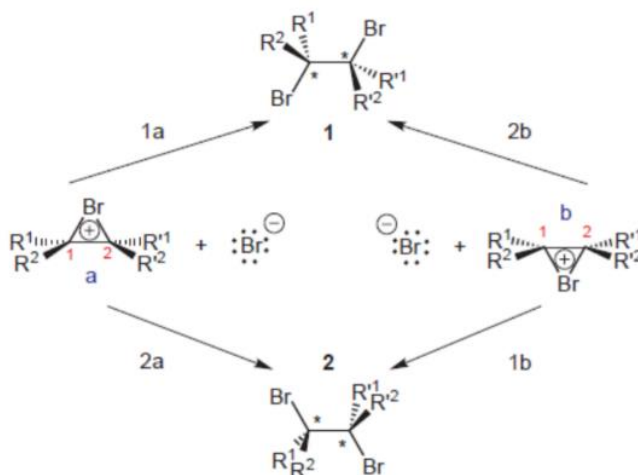
**Réponse :** Objectivement, c'est un peu ambiguë, le prof ne posera pas la question. Généralement, on ne considère pas la déviation de la lumière comme une propriété physico-chimique. Les propriétés physico-chimiques c'est plutôt des choses comme la température d'ébullition par exemple. Mais le prof répète que ça peut prêter à confusion, il ne posera pas une question comme ça.

**Question 4 :** Confirmez-vous que le carbone représenté en rouge ci-dessous est secondaire et non tertiaire ?



**Réponse :** Non, ce carbone est TERTIAIRE +++ car avec la double liaison c'est comme s'il était relié à 3 carbones ! (Désolés de vous avoir dit l'inverse et de l'avoir fait tomber au tutorat... le prof a bien dit plusieurs fois qu'il était tertiaire !).

**Question 5 :** Dans le cours sur les alcènes, lorsqu'on parle de l'addition de di-halogènes, vous précisez que sans solvant on considère que l'on obtient seulement **deux produits** comme le montre l'image ci-dessous :



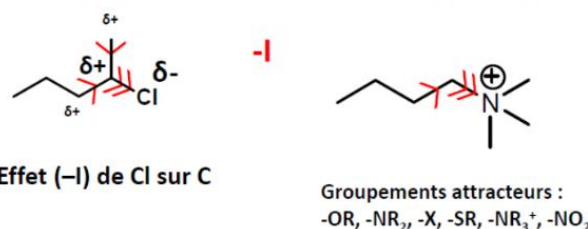
Pour l'addition de di-halogènes en présence de solvant polaire protique (EtOH, H<sub>2</sub>O, etc.) où l'on forme des halogénoalcools ou des halogénoéthers, obtient-on également **deux produits** comme dans la réaction sans solvant ou bien **quatre produits** ?

**Réponse :** On obtient 4 produits ++ car on n'a plus deux fois un halogène qui attaque, mais un halogène puis le solvant.

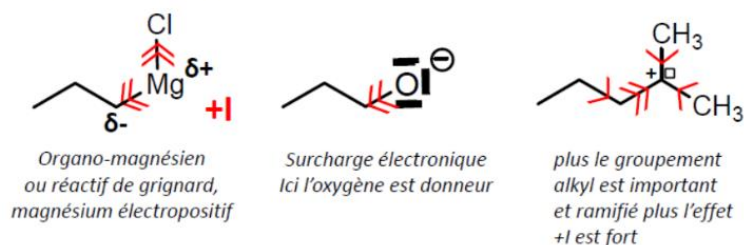
**Question 6 :** À propos de la diapositive suivante :

### Effets électroniques : L'effet inductif

L'effet inductif attracteur (-I) qui va résulter de la présence d'atomes électronégatifs



L'effet inductif donneur (+I) qui va résulter de la présence d'éléments électropositifs ou de groupements riches en électrons.

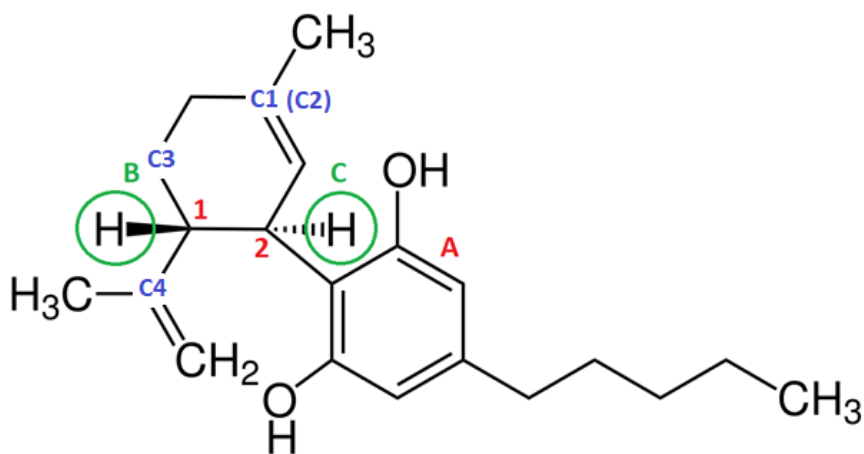


Les étudiants ne comprennent pas le cas du carbocation : il est placé dans la catégorie exerçant des effets inductifs **donneurs** car il est électropositif. Pourtant les flèches montrent qu'il **reçoit** un effet inductif donneur de la part des autres carbones, ce qui voudrait dire que le carbocation est plutôt attracteur. Pourriez-vous préciser cette notion ?

**Réponse :** Si on considérait le carbocation comme un groupement, effectivement il serait attracteur par effet inductif.

Mais c'est pas ça qu'on regarde généralement, on regarde les effets des substituants du carbocation. On ne s'intéresse jamais au carbocation en tant que substituant dans ce type d'effet, donc ici les substituants sont les carbones qui sont ici donneurs. La question ne se pose donc pas.

### Question 7 :



Dans le cas de la molécule suivante, on cherche la configuration absolue du **carbone asymétrique n°2** :

**1er degré** : on a notre C\* lié à 1 H et 3 C. On a donc le H numéroté 4 et indétermination au niveau des 3 C.

**2nd degré** : on a le C en haut relié à 2 C (C1 et C2 fictif), le C à gauche relié également à 2 C (C3 en haut et C4 en bas), et le C en bas lié à 3 C. On a donc le C du bas numéroté 1 et toujours indétermination au niveau des 2 autres C.

**C'est au 3ème degré que le problème se pose** : On a C1 lié à 2 C, C3 lié à 1 C et C4 lié à 3 C. En ce qui concerne le C2 fictif :

→ Doit-on **compter ses liaisons**, qui sont donc identiques à celles de C1 ? Dans ce cas-là on a 4 C pour le C du haut, 4 C pour le C de gauche et donc toujours indétermination au niveau de ces 2 C, il faut donc aller au 4<sup>ème</sup> degré.

→ Ou bien comme son nom l'indique le C2 est fictif est doit-on **compter seulement les liaisons du C1** ? Dans ce cas-là on a 2 C pour le C du haut, 4 C pour le C de gauche qui est donc plus lourd.

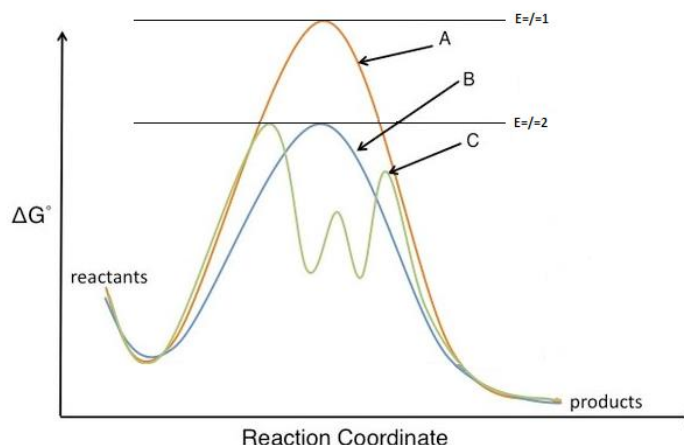
**Réponse** : Le dernier groupement (n°4) est le H entouré en vert (c).

Le n°1 est celui du bas car c'est le seul substituant où il n'y a pas de H, mais que des carbones.

Les deux autres substituants voient chacun 1H et 2C donc il faut aller au rang d'après.

Le C1 voit directement un CH<sub>3</sub> alors que le C4 voit des CH<sub>2</sub>, c'est donc le carbone avec le numéro 1 en rouge qui est en 2<sup>ème</sup>, et le carbone du haut est en 3<sup>ème</sup>. On tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, c'est R.

**Question 8** : En ce qui concerne le profil réactionnel ci-dessous :



Est-ce que l'item suivant : « **Les voies B et C sont cinétiquement équivalentes** », serait à compter juste ?

→ Est ce qu'on doit faire la **somme de toutes les  $E_a$**  ?

→ Est ce qu'on doit prendre en compte seulement la **1ère  $E_a$**  ?

→ Est ce qu'on doit prendre en compte seulement l' **$E_a$  la plus élevée** ?

**Réponse** : Les voies B et C ne sont PAS cinétiquement équivalentes. Pour la B, on a une seule énergie d'activation alors que pour la C, on a une première énergie d'activation puis on en a une deuxième et une troisième. On a toute une série d'énergies d'activation qui font que cinétiquement c'est pas la même chose. Il faut faire la somme de toutes les  $E_a$ , on voit bien que ce n'est pas équivalent.

**Question 9** : Dans la dernière ronéo il est écrit qu'il ne faut pas confondre benzyl (benzène + substituant) et phényl (benzène en substituant) mais comment sait-on si le benzène correspond à la chaîne principale ou au substituant ?

**Réponse** : Ca va dépendre de la nature de la molécule. C'est en fonction de la chaîne alkyl la plus longue et d'où se trouve la fonction principale que l'on sait si le benzène est un substituant ou s'il correspond à la chaîne principale.

*En fait, si l'on a pas de fonction plus prioritaire que le benzène, il sera la fonction principale, mais à partir du moment où l'on a une fonction chimique qui est plus prioritaire que le benzène, il sera considéré comme un substituant.*

**Question 10** : Lorsque vous donnez l'item suivant « La molécule possède une fonction acide », que doit-on chercher précisément ?

Nous avons répondu aux PACES que « fonction acide » correspondait à la fonction acide **carboxylique** (ou à la fonction acide **sulfonique**), confirmez-vous notre version ?

**Réponse** : Souvent, lorsque le prof demande fonction acide, c'est la fonction acide carboxylique +++ Si le cas de la fonction acide sulfonique se présentait, il préciserait l'item pour pas qu'il y ait d'ambiguïté. Mais effectivement si on demande une fonction acide et qu'il y a un acide sulfonique ce serait juste, mais le prof préciserait la question. *Donc retenez que « fonction acide » = acide carboxylique.*

**Question 11** : Si une molécule possède par exemple **deux** fonctions alcool, l'item « La molécule suivante possède une fonction alcool » est-il à compter juste ou faux ?

**Réponse** : FAUX ++ S'il y a deux fonctions alcool, il attend que l'on donne le nombre exact de fonctions alcool.

*(Nous avons posé cette question dans un DM où l'item était « la molécule possède un alcène » alors qu'il y avait plusieurs alcènes, nous l'avions compté juste mais du coup c'est bien faux).*

**Question 12 +++** : Comptez-vous accorder de l'importance à la notion de stéréospécificité / stéréosélectivité ?

**Réponse** : « OUBLIEZ » +++

## Questions posées par les étudiants pendant la SDR

**Question 1** : Pourquoi on n'a jamais de carbone primaire dans une SN1 ?

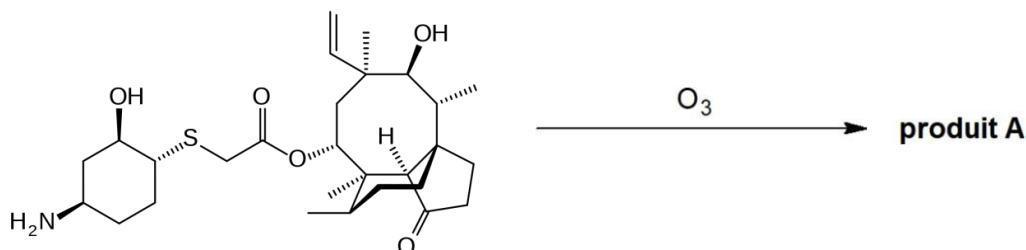
**Réponse** : Car il n'est pas assez stabilisé, un carbone primaire est instable car il n'a pas assez de substituants pour stabiliser la charge +, et donc à notre niveau, on considère qu'il n'y a jamais de SN1 sur carbone primaire.

**Question 2** : Pour les configurations R/S, si le dernier groupement est dans le plan, on fait comment ?

**Réponse** : Si le dernier groupement est dans le plan, c'est qu'il y en a forcément d'autres en avant ou en arrière. C'est à vous de repositionner la molécule pour que vous l'ayez en arrière.

**Question 3 :** Dans ce QCM du concours, par rapport à l'ozonolyse : lors de la coupure oxydante on obtient un carbone primaire oxydé en carboxyle, mais pour l'autre carbone (le carbone nullaire), a-t-on une oxydation ou pas ?

**QCM 11.** Une fonctionnalisation ultérieure du lefamulin peut être envisagée suivant la réaction ci-dessous. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :



- A. En présence de  $\text{Me}_2\text{S}$ , le produit **A** contient une fonction aldéhyde nouvellement formée.
- B. En présence de  $\text{Me}_2\text{S}$ , le produit **A** contient une fonction acide nouvellement formée.
- C. La réaction étudiée est une réaction d'hydroxylation.
- D. La réaction étudiée est une réaction d'oxydation.
- E. Les propositions A, B, C et D sont fausses.

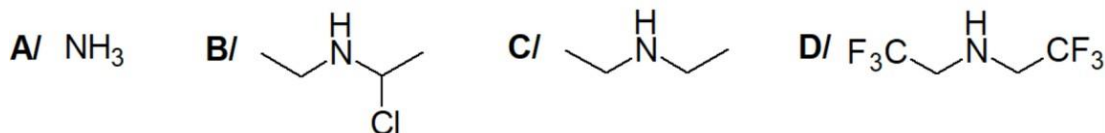
**Réponse :** Oui, au final on a une oxydation et on forme de l'acide formique (= acide méthanoïque).

**Question 4 :** Les  $\text{S}_{\text{N}}1$  et les  $\text{E}_{\text{1}}$  ne sont jamais stéréosélectives ?

**Réponse :** Non puisqu'on obtient un mélange racémique, mais le prof répète de laisser tomber les notions de stéréosélectivité, il n'y a pas de questions dessus ++

**Question 5 :** Concernant le QCM suivant, pourquoi la molécule A est plus ou moins basique que la molécule B ?

**QCM 10.** On s'intéresse à la basicité des composés ci-dessous. Indiquez quel est le classement des bases par ordre de basicité décroissante :



- A.  $\text{A} < \text{B} < \text{C} < \text{D}$
- B.  $\text{C} < \text{D} < \text{B} < \text{A}$
- C.  $\text{D} < \text{B} < \text{A} < \text{C}$
- D.  $\text{C} < \text{A} < \text{B} < \text{D}$
- E. Les propositions A, B, C et D sont fausses.

**Réponse :** Dans un cas, on a un effet attracteur et un effet inducteur. Dans l'autre cas, les H ne vont pas attirer. Donc  $\text{NH}_3$  est plus basique que la molécule B.

**Question 6** : Le groupement -OH peut-il être considéré comme un acide ?

**Réponse** : Non, à la limite le -OH est une base faible, il peut être capteur de protons, mais ce n'est pas un acide.

Quand le prof parle de la fonction -OH, il dira toujours fonction hydroxyle. Lorsqu'il parle de fonction acide c'est vraiment l'acide carboxylique.

**Question 7** : Quelle est la distinction entre électrophile et électronégativité ?

**Réponse** : L'électronégativité c'est la capacité à attirer les électrons. Un électrophile c'est un composé déficitaire en électrons. Ça n'a rien à voir, c'est deux notions complètement différentes.

Les électrophiles sont des composés qui vont attirer les nucléophiles qui sont par défaut déficitaires en électrons, mais l'électronégativité c'est une notion qui concerne les atomes qui vont attirer les électrons.

**Question 8** : Faut-il connaître tous les pKa ?

**Réponse** : Non, il faut apprendre celui des acides carboxyliques (entre 4 et 5),  $\text{NH}_3$  c'est aux alentours de 9, le reste n'est pas à retenir, si on a besoin d'autres valeurs de pKa elles vous seront données.

**Question 9** : La dihydrogénation est-elle sous contrôle cinétique ou thermodynamique ?

**Réponse** : Elle est sous contrôle thermodynamique.

**Question 10** : Y'a-t-il une méthode pour bien retenir tous les nucléofuges ?

**Réponse** : Non, il n'y a pas d'autre méthode que de les apprendre par cœur. Effectivement, la taille de la molécule joue, mais il vaut mieux les connaître.

**Question 11** : Un azote qui fait une double liaison C=C et lié à un H est-il secondaire ?

**Réponse** : Oui, du moment qu'il est lié à deux carbones, que ce soit l'équivalent de deux carbones par une liaison double ou deux liaisons simples, il sera secondaire++

**Question 12** : Est-ce que l'enrichissement en électrons caractérise la force d'une base ?

**Réponse** : Au sens de Bronsted, si vous enrichissez en densité électronique, vous augmentez la force d'une base. C'est la densité électronique (et pas l'enrichissement en électrons) qu'il faut considérer. Plus c'est dense électroniquement, plus c'est basique.