

# TUTORAT UE 1

## 2011-2012 – Chimie organique

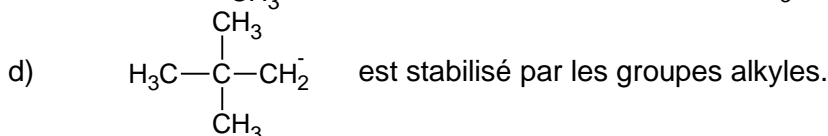
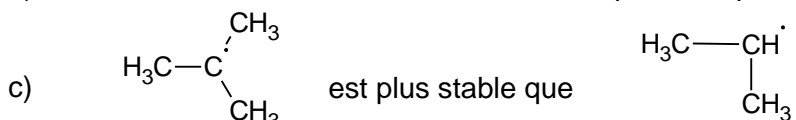
### Séance n°4 – Semaine du 17/10/2011

#### **Effets électroniques et mécanismes – Pr R. Escale**

Séance préparée par Barau Jérémy, Boronat Pierre, Catry Alizée, Delamon Guillaume, Cassar Adrien, Viard Jérôme (ATP)

#### QCM n°1 : Parmi les réponses suivantes lesquelles sont exactes ?

- a) Un groupement éthyle est plus électrodonneur qu'un groupement ter-butyle.  
b) Le fluor a un effet inductif électroattracteur plus fort qu'une amine.



- e) L'effet inductif permet de stabiliser le carbocation terbutylique.  
f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

#### QCM n°2 : Effet mésomère :

- a) L'effet mésomère est du à la délocalisation des électrons  $\sigma$  et  $\pi$ .  
b) L'effet inductif est toujours prépondérant sur l'effet mésomère.  
c) L'effet mésomère peut s'adresser à un électron libre d'un radical.  
d) Dans le chloroéthylène le chlore possède un effet mésomère  $-M$ .  
e) Un atome ayant un effet inductif attracteur peut posséder un effet mésomère donneur.  
f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

#### QCM n°3 : Concernant la substitution nucléophile de type 2 par réaction du (R)-2-bromobutane avec l'acétate de sodium, quelles sont la ou les proposition(s) exacte(s) ?

- a) La réaction comporte deux étapes.  
b) Il y a toujours inversion R/S.  
c) Il y a toujours inversion de Walden. C'est pourquoi on obtient le (S)-butan-2-ol  
d) On passe par un état de transition.  
e) On passe par un intermédiaire réactionnel comportant un carbocation plan.  
f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

#### QCM n°4 : Elimination de type 1 : Quelles sont les propositions exactes ?

- a) L'élimination de type 1 (E1) se déroulant en deux étapes, elle suit une cinétique d'ordre 2.  
b) Lors d'une E1 sur du (2R,3S)-2-iodo-3-méthylpentane, on obtient 50 % de 3-méthylpent-1-ène et 50 % de 3-méthylpent-2-ène.

- c) Lors d'une E1 sur le (R)-3-iodo-3-méthylhexane, on obtient un mélange de stéréoisomères.
- d) Le (R)-1-iodo-1-phényléthane subit une E1 et conduit à un mélange de phényléthène Z et de phényléthène E.
- e) L'E1 n'est pas stéréospécifique car elle passe par un intermédiaire réactionnel carbocation.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°5 : Soit la réaction du (Z)-3-méthylhex-3-ène avec l'acide chlorhydrique dans l'eau: Quelle(s) est (sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?**

- a) C'est une réaction d'addition électrophile.
- b) Le produit majoritairement obtenu possède un carbone asymétrique.
- c) Cette réaction est stéréospécifique, donc on obtient un seul stéréoisomère.
- d) Lors de cette réaction, il y a formation d'un carbocation intermédiaire.
- e) Cette réaction est régiosélective, donnant majoritairement le 3-méthylhexan-3-ol en mélange racémique.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°6 : Quelle(s) est (sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?**

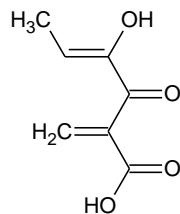
- a) L'acétalisation consiste en une réaction d'addition électrophile d'un alcool sur un composé carbonyle.
- b) La réaction en milieu acide d'un composé carbonyle avec une mole d'alcool conduit à un acétal.
- c) En milieu acide et en présence d'un excès d'alcool, l'acétalisation n'est pas réversible : d'un hémiacétal, on passe à un acétal.
- d) La mise en présence de formol (ou méthanal) et d'acide cyanhydrique donne un mélange racémique de 2-hydroxyéthanenitrile.
- e) La réaction entre le propionaldéhyde (ou propanal) et la diméthylamine conduit à la formation d'un mélange Z/E d'imines.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°7 : Effet inductif : Parmi les réponses suivantes lesquelles sont exactes ?**

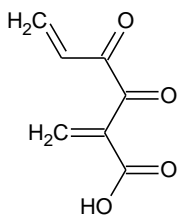
- a)  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  est plus acide que  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$
- b)  $\text{H}_2\overset{\text{F}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  est plus acide que  $\overset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- c)  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  est plus acide que  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{COOH}$

- d) Le pKa de l'acide fluoroacétique est plus grand que le pKa de l'acide bromoacétique.
- e) Le pKa de l'acide 2,2-diméthylpropanoïque a un pKa plus grand que l'acide propanoïque.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

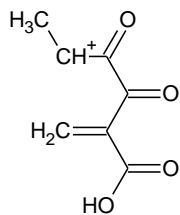
**QCM n°8 : Mésonérie : Quelles sont les formes limites de résonance possibles :**



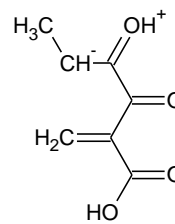
Molécule de départ



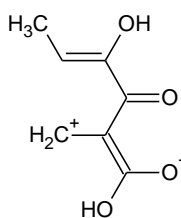
A



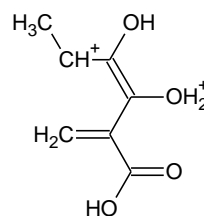
B



C



D



E

**QCM n°9 : Supposons les différentes réactions suivantes et leurs produits éventuels :**

- Réaction 1 : (R)-1-bromo-1,3,3-triméthylcyclohexane + OH<sup>-</sup> → 1,3,3-triméthylcyclohexanol

- Réaction 2 : (R)-2-bromohex-3-ène + OH<sup>-</sup> → hex-3-èn-2-ol + hex-4-èn-3-ol

- Réaction 3 : (S)-2-chloro-3,3-diméthyl-2-phénylbutane + OH<sup>-</sup> → 3,3-diméthyl-2-phénylbutan-2-ol + 3,3-diméthyl-2-phénylbut-1-ène

**Quelles sont les propositions exactes ?**

- Toutes ces réactions sont des substitutions nucléophiles conduisant à des mélanges racémiques.
- Dans la réaction 2, on obtient un mélange de 4 molécules car le carbocation intermédiaire est stabilisé par résonance.
- Si la réaction 3 est une SN1 pure, on obtient un mélange de 3 molécules.
- Plus l'encombrement stérique du produit de départ est important, plus la substitution nucléophile de type 2 est favorisée par rapport à la SN1.
- Une réaction de type SN1 est une réaction stéréospécifique.
- Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°10 : Elimination de type 2 :**

- Lors d'une élimination de type 2 (E2), le nucléofuge et le proton doivent être en position éclipsée
- L'E2 se déroulant en 1 étape, elle suit une cinétique d'ordre 1.
- Le (2R,3S)-2-chloro-3-méthylpentane réagit avec du CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ONa et donne du 3-méthylpen-2-ène Z.
- Une E2 sur le (R)-2-chlorobutane, celui-ci disposant de 2 H pouvant servir à une élimination, donnera donc 50% de (Z)-but-2-ène et 50% de (E)-but-2-ène.

- e) Une E2 est régiosélective car elle suit la règle de Markovnikov.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°11 : Concernant les Additions électrophiles en général : Quelle(s) est (sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?**

- a) Le butanol peut-être obtenu majoritairement par l'action de l'eau en milieu acide sur le but-1-ène.
- b) Dans l'eau, le dibrome se dissocie pour donner, par rupture homolytique, un anion Br<sup>-</sup> et un cation Br<sup>+</sup>.
- c) Lors de l'addition de dibrome sur le (Z)-1,2 dideutéroéthène en milieu polaire, il y a la formation d'un intermédiaire réactionnel ponté. C'est pourquoi on obtient le diastéréoisomère (1R\*,2S\*)-1,2-dibromo-1,2-dideutéroéthane en mélange racémique.
- d) Les hydracides réagissent sur les alcènes selon des transadditions.
- e) L'addition de dibrome sur le (Z)-1-2 dideutéroéthène est régiosélective.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°12 : Quelle(s) est (sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?**

- a) Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour former un éther par addition nucléophile et élimination nucléophile.
- b) La mise en présence d'un chlorure d'acide avec une amine ne conduit à aucune nouvelle molécule.
- c) Un acide carboxylique mis en présence d'un alcool conduit à un ester seulement si l'alcool est secondaire.
- d) Les réactions d'estérification passent par un intermédiaire tétraédrique, mais pas les réactions d'amidification ou de saponification.
- e) Seules les associations « acides carboxyliques + alcools » conduisent aux esters.
- f) Toutes les propositions précédentes sont fausses.