

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Les grands mécanismes réactionnels

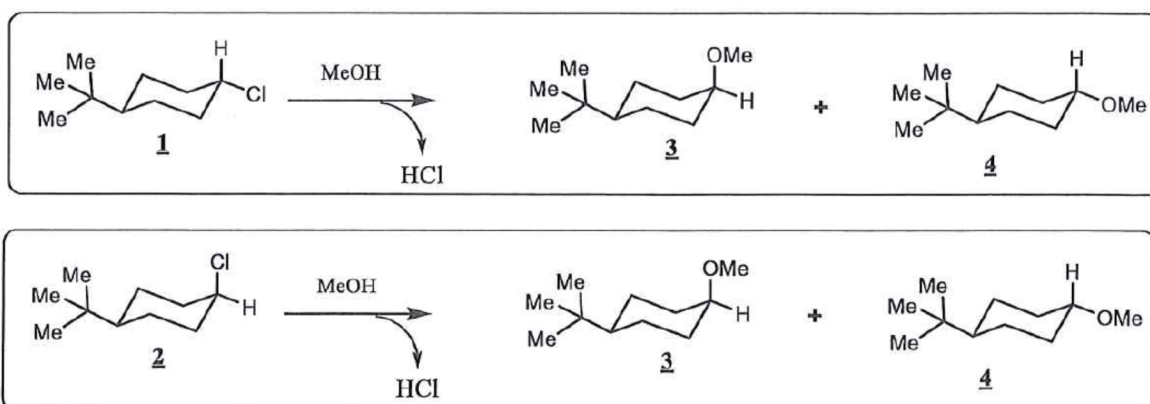
SUJET

2023 Session 1

Exercice 3

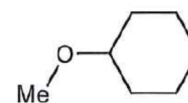
On s'intéresse aux propriétés stéréochimiques et chimiques de quelques composés organiques. Les questions sont indépendantes, ainsi que la numérotation des molécules.

Question 39 : Quelle est ou quelles sont la(es) proposition(s) correcte(s) à propos des deux réactions ci-après, qui ont été réalisées dans des conditions favorisant un mécanisme de type S_N1 ?



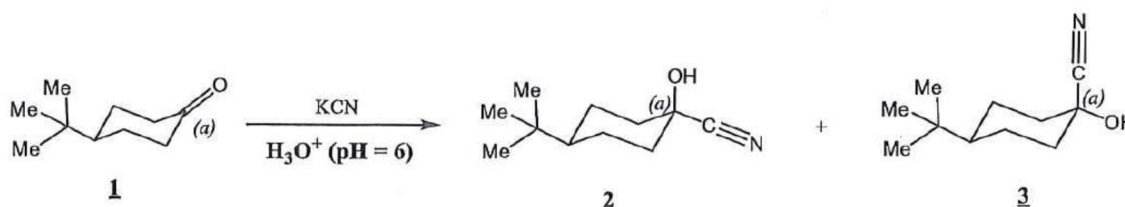
- A) **1** et **2** sont deux diastéréoisomères et **1** est le plus stable.
- B) Les deux réactions passent par le même intermédiaire.
- C) **2** étant plus stable que **1**, l'isomère **2** réagit plus vite que **1**.
- D) L'enthalpie libre d'activation est plus élevée avec l'isomère **2** qu'avec l'isomère **1**.
- E) Les produits **3** et **4** ont la même stabilité, ils sont donc obtenus en quantité équimolaire.

Question 40 : Quelle est parmi les méthodes ci-après celle qui permet d'obtenir uniquement l'éther ci-contre, comme seul produit organique ?



- A) $\text{Me-Br} + \text{O}^{\ominus}\text{-Cyclohexyl} \longrightarrow$
- B) $\text{Me-O}^{\ominus} + \text{Br-Cyclohexyl} \longrightarrow$
- C) $\text{Me-OH} + \text{HO-Cyclohexyl} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- D) $\text{Me-Br} + \text{Br-Cyclohexyl} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$
- E) $\text{Me-O}^{\ominus} + \text{HO-Cyclohexyl} \longrightarrow$

Question 41 : A propos de la réaction ci-après, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

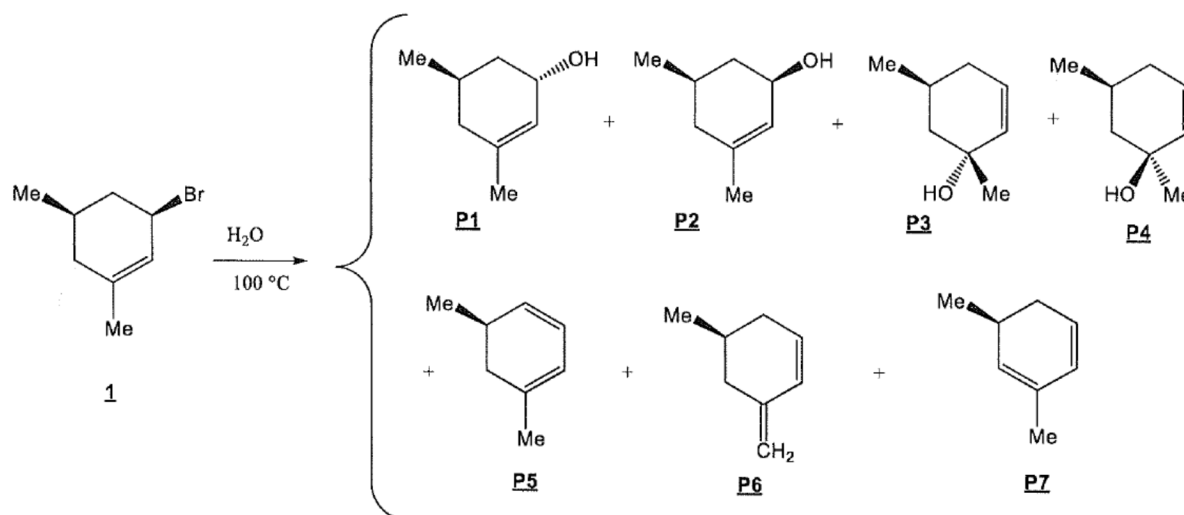


- A) Cette réaction débute par une étape de protonation du carbonyle, suivie de l'addition de l'anion cyanure (CN^-).
- B) Cette réaction débute par l'addition de l'anion cyanure (CN^-), sur le carbonyle, suivie par la protonation de l'atome d'oxygène.
- C) L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction implique une orbitale sp de l'atome d'azote et une $\sigma^*(\text{C-O})$.
- D) L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction implique une orbitale sp du site nucléophile et une π^* du site électrophile.
- E) Lors de cette réaction, l'atome de carbone (a) du réactif **1** subit une oxydation.

2022 Session 1

Exercice 3

Le chauffage du dérivé bromé **1**, à 100°C dans l'eau, conduit au mélange des sept produits représentés ci-après (**P1** – **P7**).



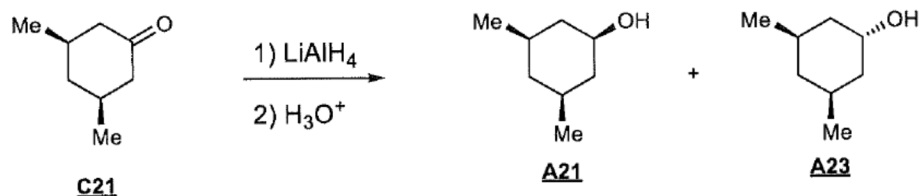
Question 38 : A propos des alcools **P1** – **P4**, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les alcools **P1** et **P2** ont le même pouvoir rotatoire en valeur absolue.
- B) Les deux alcools **P3** et **P4** sont anomères.
- C) La formation de l'alcool **P1** passe forcément par un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$, et celle de **P2** forcément par un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}1$.
- D) La formation des quatre alcools **P1** – **P4** passe par un intermédiaire commun stabilisé par mésomérie.
- E) La formation de **P3** implique un mécanisme en deux étapes élémentaires seulement.

Question 39 : A propos des composés **P1** – **P7**, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les trois diènes **P5** – **P7** sont des isomères de position.
- B) Bien que passant par le même intermédiaire, la formation de **P3** implique trois étapes élémentaires, tandis que celle de **P5** n'implique que deux étapes élémentaires.
- C) Le pH du milieu réactionnel de cette transformation (**1** $\rightarrow$ **P1** – **P7**) reste constant tout au long de la réaction.
- D) L'étape cinétiquement limitante de cette transformation (**1** $\rightarrow$ **P1** – **P7**) est unimoléculaire.
- E) Le diène **P6** est majoritaire car il est le plus stable des trois diènes (**P5** – **P7**).

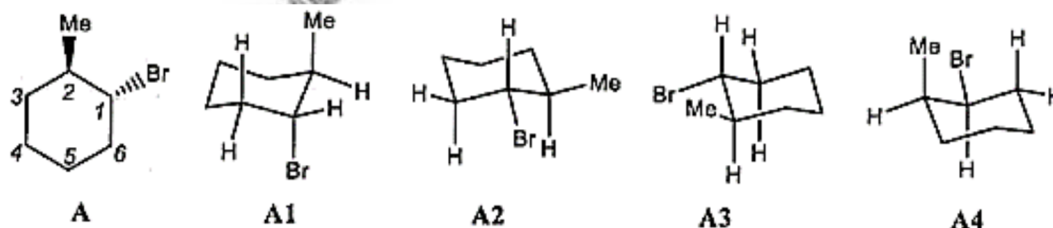
Question 41 : A propos de la transformation ci-après, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?



- A) Dans cette réaction, la molécule **C21** met en jeu une orbitale de type σ^* .
 B) Dans cette réaction, la molécule **C21** met en jeu une orbitale de type π^* .
 C) L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction ne dépend que de la concentration de **C21**.
 D) Les deux alcools **A21** et **A23** sont deux diastéréoisomères ayant le même pouvoir rotatoire.
 E) En admettant que les volumes d'un groupement méthyle CH_3 et d'un groupement hydroxyle OH sont comparables, l'alcool **A23** a son groupe hydroxyle en position axiale, dans sa conformation chaise la plus stable.

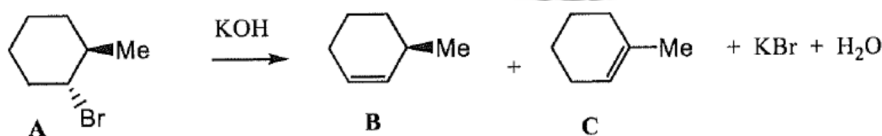
Exercice 4

On s'intéresse à la réactivité du dérivé bromé **A** ci-dessous :



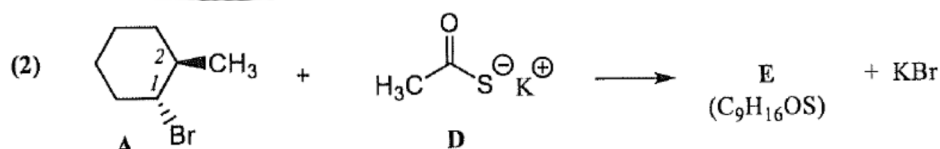
Question 11 : Le traitement du composé **A** par la potasse (KOH) donne lieu à une réaction (1) d'élimination bimoléculaire, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) à propos de cette réaction (1) ?

A) Cette élimination conduit au mélange des deux alcènes **B** et **C** comme suit :



- B)** En accord avec la règle de Zaitsev, cette élimination conduit majoritairement à l'alcène **C**.
- C)** En accord avec la loi cinétique de cette réaction, seul l'alcène **B** peut résulter de cette élimination.
- D)** Seule la conformation **A1** peut participer à cette élimination bimoléculaire.
- E)** Cette élimination bimoléculaire peut impliquer l'un ou l'autre des deux atomes d'hydrogène de la position 6 de **A**.

Le dérivé bromé **A** a été mis en réaction avec le thioacétate de potassium (**D**) pour conduire au produit **E** de formule brute $C_9H_{16}OS$, selon la réaction (2) ci-après ; on admettra une cinétique d'ordre 2 pour cette réaction. On rappelle que le soufre se situe sous l'oxygène dans la classification périodique.



Question 12 : A propos de la réaction (2) ci-dessus, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) D'après la formule brute du composé **E** et la loi cinétique de la réaction (2), il est parfaitement possible de déterminer la formule développée de **E**, ainsi que le mécanisme de sa formation.
- B) Le réactif **D** peut être représenté sous deux formes mésomères identiques.
- C) L'atome d'oxygène étant plus électronégatif et moins polarisable que l'atome de soufre, le réactif **D** se comporte comme nucléophile grâce à son atome d'oxygène.
- D) L'atome de soufre étant moins électronégatif et plus polarisable que l'atome d'oxygène, le réactif **D** se comporte comme nucléophile par son atome de soufre.
- E) En multipliant la concentration du dérivé bromé **A** par 2, la vitesse de cette réaction sera accélérée par un facteur 4.

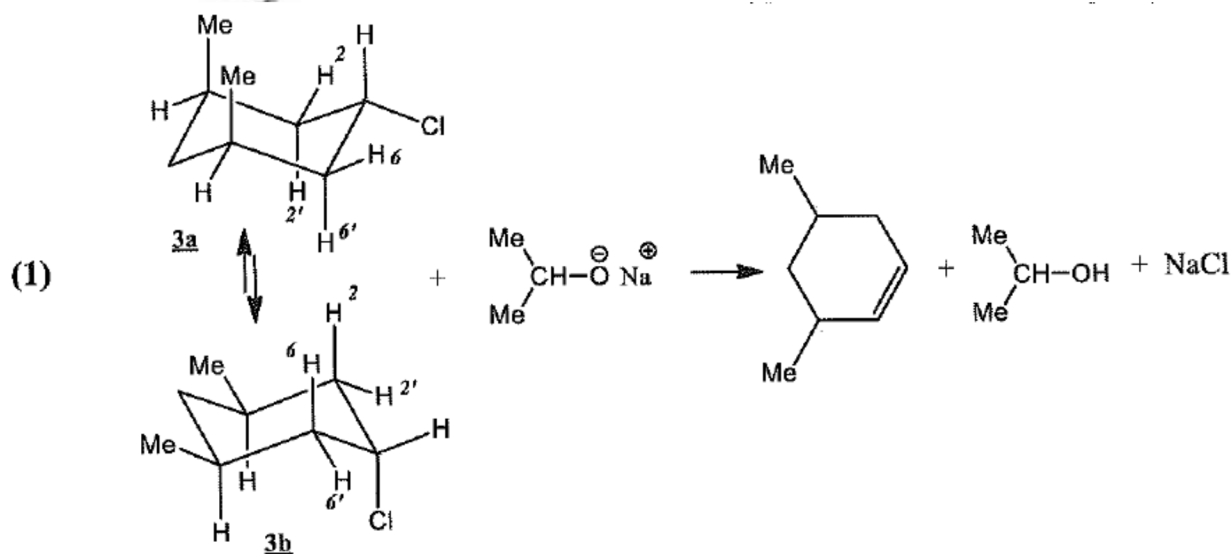
Question 13 : A propos de la réaction (2) ci-dessus, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le composé **E** est de configuration absolue (*1S*, *2R*), et de configuration relative *cis*, en ayant les deux substituants orientés du même côté du cycle.
- B) Cette réaction se caractérise par deux états de transition.
- C) L'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante est chargé positivement.
- D) La réaction (2), met en jeu, entre autres, un recouvrement entre une orbitale $\sigma_{(C-Br)}$ et une orbitale $\pi^*_{(C=O)}$.
- E) La réaction (2), met en jeu, entre autres, un recouvrement entre une orbitale $\sigma^*_{(C-Br)}$ et une orbitale non-liante de l'atome de soufre.

2021 Session 1

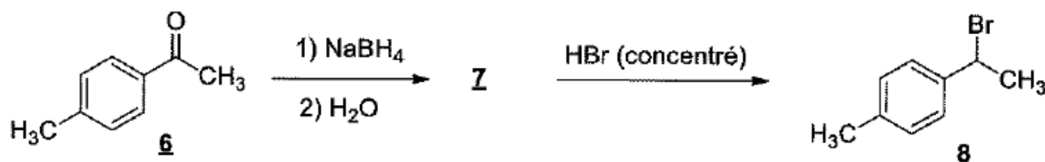
Exercice 2

Question 44 : Sachant que la réaction (1) ci-dessous se caractérise par une loi de vitesse de la forme $v = k[3][(\text{CH}_3)_2\text{CHONa}]$, et que le composé **3** est sous forme de deux conformères en équilibre, **3a** et **3b**, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?



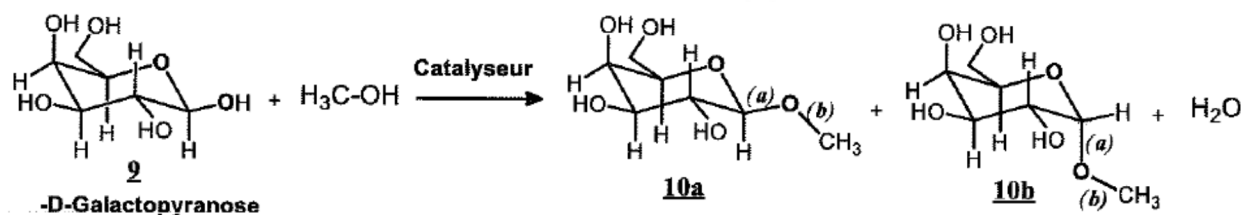
- A) La réaction (1) passe par un carbocation intermédiaire.
- B) D'après la loi de vitesse de la réaction (1), seul le conformère **3a** peut réagir.
- C) D'après la loi de vitesse de la réaction (1), seul le conformère **3b** peut réagir.
- D) Cette réaction peut mettre en jeu aussi bien les protons H-2 et H-6, que H-2' et H-6'.
- E) Seuls les protons H-2 et H-6 peuvent participer à cette réaction.

Question 45 : A propos de la séquence réactionnelle ci-après, où NaBH_4 est un donneur d'ions hydrure (H^-), quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?



- A) La transformation **6** $\rightarrow$ **7** est une réaction d'oxydo-réduction.
- B) La transformation **6** $\rightarrow$ **7** met en jeu une étape de type réaction acide-base.
- C) La transformation **6** $\rightarrow$ **7** met en jeu une étape d'addition nucléophile.
- D) La transformation **7** $\rightarrow$ **8** est une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}1$.
- E) La transformation **7** $\rightarrow$ **8** se fait avec rétention de configuration relative.

Question 46 : A propos de la réaction ci-après, quelle est la proposition exacte ?

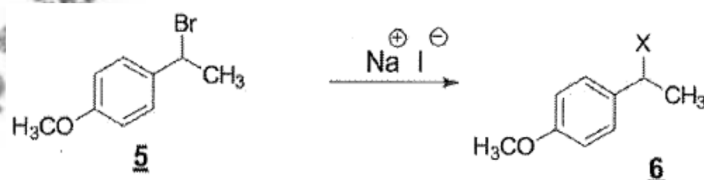


- A) En catalyse acide, le mécanisme de cette réaction implique la formation de la liaison C–O (**b**) dans le cas de l'anomère **10a**, et la liaison C–O (**a**) dans le cas de l'anomère **10b**.
- B) L'anomère **10b** est plus stable que l'anomère **10a**.
- C) En catalyse acide, seul l'anomère **10b** se forme, selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.
- D) En catalyse acide, cette réaction passe par un intermédiaire présentant un atome de carbone hybridé sp^2 .
- E) Cette réaction peut être réalisée aussi bien en catalyse basique qu'en catalyse acide.

2021 Session 2

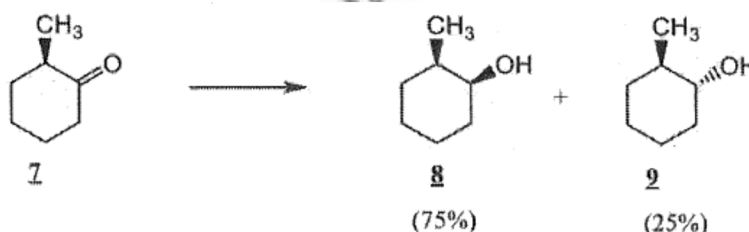
Exercice 5

Question 41 : A propos de la transformation de 5 schématisée ci-après dont la vitesse ne dépend que de [5], quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



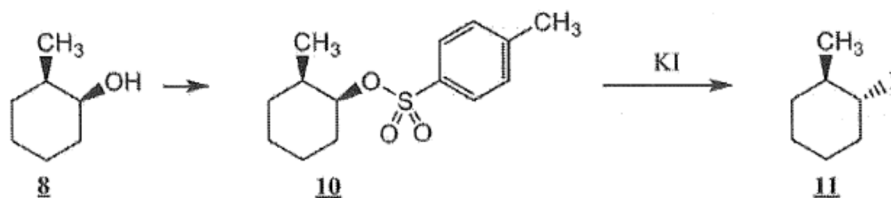
- A) La transformation 5 $\rightarrow$ 6 est une S_N2 .
- B) Dans le composé 6, le substituant X = Na.
- C) La transformation 5 $\rightarrow$ 6 est stéréosélective.
- D) L'activité optique du composé 6 est la même que l'on mène la réaction à partir du stéréoisomère de configuration R ou S pour 5.
- E) Cette réaction procède *via* un seul état de transition.

Question 42 : A propos de la réaction ci-après, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) Le composé 8 se nomme (1S, 2R)-2-méthylcyclohexan-1-ol.
- B) Le composé 9 se nomme (1R, 2S)-1-méthyl-2-hydroxycyclohexane.
- C) Le composé 7 se nomme le (2R)-2-méthylcyclohexan-1-al.
- D) La transformation 7 $\rightarrow$ 8 + 9 n'est pas stéréosélective.
- E) L'utilisation du borohydrure de sodium (NaBH_4), dans le méthanol peut permettre la transformation 7 $\rightarrow$ 8 + 9.

Question 43 : A propos de la réaction ci-après, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) La transformation **8** $\rightarrow$ **11** a lieu avec inversion de configuration relative et absolue.
- B) Le composé **11** peut être également obtenu directement de l'alcool **8**, en traitant ce dernier par l'iodure de sodium (NaI).
- C) Dans la conformation la plus stable de **8**, les deux substituants du cycle sont orientés en position équatoriale.
- D) Dans la conformation la plus stable de **11**, les deux substituants du cycle sont orientés en position équatoriale.
- E) L'étape cinétiquement déterminante de la transformation **10** $\rightarrow$ **11** met en jeu une orbitale σ^* (C-O).