

UE1 - Chimie

Annales Classées

Réactivité des fonctions électrophiles

CORRIGE

TABEAU DE REPONSES

UNIVERSITE DE PARIS

Session 1		
2023	2022	2021
Q13 : ABE	Q8 : ACD	Q16 : ACE
Q14 : AE	Q9 : CE	Q17 : CD
Q15 : AB	Q10 : ABE	Q18 : BD
Q16 : CD	Q11 : ABDE	Q20 : ACE
Q17 : ABCE	Q12 : AD	Q21 : AD
Q18 : DE	Q13 : ABC	Q22 : BCE
	Q14 : BE	Q23 : ABCD
	Q15 : AE	

Session 2		
2023	2022	2021
Q9 : ABC	Q9 : ABC	Q5 : ABE
Q10 : ABD	Q10 : ABDE	Q6 : BD
Q11 : ACD	Q11 : CD	Q7 : E
Q12 : ADE	Q12 : ABDE	Q8 : AC
Q13 : ABDE	Q13 : AD	Q9 : BCE
Q14 : ABC	Q14 : BCD	Q14 : BD
Q15 : AB	Q15 : ABC	

UNIVERSITE PARIS V

2020	2019	2018	2017	2016	2015	2014	2013	2012	2011
Q4 : AD	Q27 : CDE	Q15 : AD	Q4 : AD	Q19 : CD	Q8 : DE	Q6 : BD	Q13 : D	Q1 : D	Q19 : C
Q5 : BE	Q28 : BC	Q24 : E	Q8 : B	Q20 : DE	Q9 : ABE	Q12 : CE	Q14 : ACDE	Q6 : C	Q26 : AC
Q12 : DE	Q41 : ABDE	Q25 : CD	Q9 : BC	Q21 : E	Q10 : AD	Q14 : C	Q17 : ABE	Q7 : ABCD	Q27 : E
Q14 : BC	Q47 : ACE		Q11 : AD	Q24 : ABDE	Q14 : DE	Q17 : CDE	Q25 : CE	Q13 : BD	Q28 : ABC
Q15 : DE	Q49 : CE		Q12 : ACE	Q25 : BD	Q15 : B	Q18 : BDE		Q14 : DE	Q29 : AD
	Q50 : B		Q13 : B	Q28 : D	Q17 : AD			Q16 : AC	
			Q14 : ADE	Q29 : BE	Q19 : A			Q17 : BD	
				Q30 : ABD	Q20 : BD			Q22 : BD	
					Q21 : CD			Q23 : AC	
					Q22 : BD				

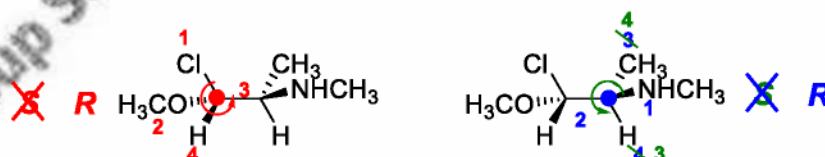
UNIVERSITE PARIS VII

2020	2019	2018	2017	2015	2013	2012
Q12 : CD	Q5 : E	Q18 : BD	Q12 : BD	Q11 : BD	Q8 : BE	Q19 : D
Q14 : C	Q7 : BD	Q19 : AC	Q15 : C		Q9 : BD	
Q18 : AB	Q10 : AC					
	Q17 : D					

Question 13 :

Réponse : ABE

A. Vrai



B. Vrai : Une élimination selon un mécanisme bimoléculaire est une E2, qui procède selon une conformation anticoplaire entre H et Cl.

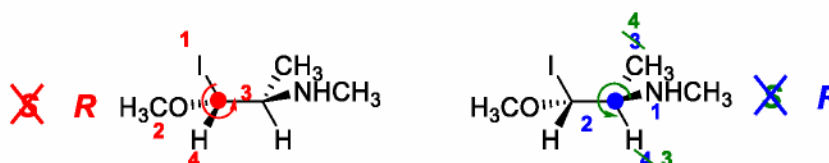


On forme **exclusivement un seul alcène**

C. Faux : Une élimination selon un mécanisme monomoléculaire est une E1, qui conduit à deux alcènes : 50% Z et 50% E :



D. Faux :

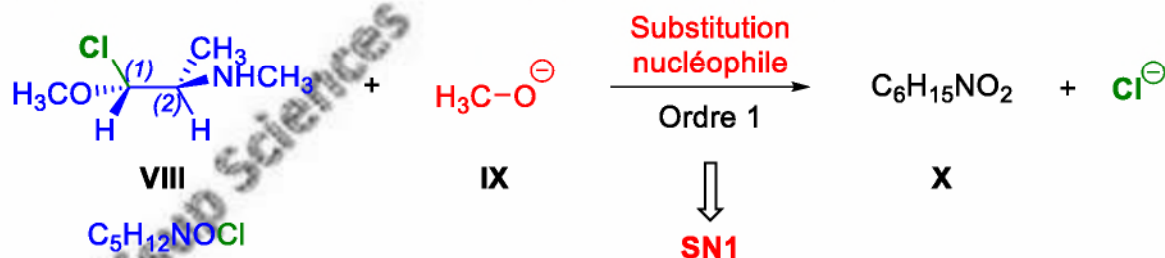


E. Vrai : Le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'iode permet d'augmenter l'aptitude nucléofuge du groupe partant, ce qui **augmente la vitesse** de réaction de substitution nucléophile.

Question 14 :

Réponse : AE

Détermination du produit de la réaction et du type de réaction :

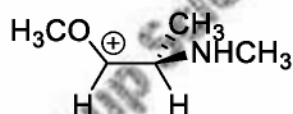


A. Vrai : Une réaction de type SN1 passe par la formation d'un carbocation intermédiaire.

B. Faux : Une réaction de type SN1 est d'ordre 1. La vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en dérivé halogéné, c'est-à-dire en composé VIII.

C. Faux : Une réaction de type SN1 se déroule en **deux étapes**.

D. Faux : Au niveau orbitalaire, l'un des doublets non liants de l'atome d'oxygène du composé IX vient **peupler l'orbitale 2p** du carbocation formé :



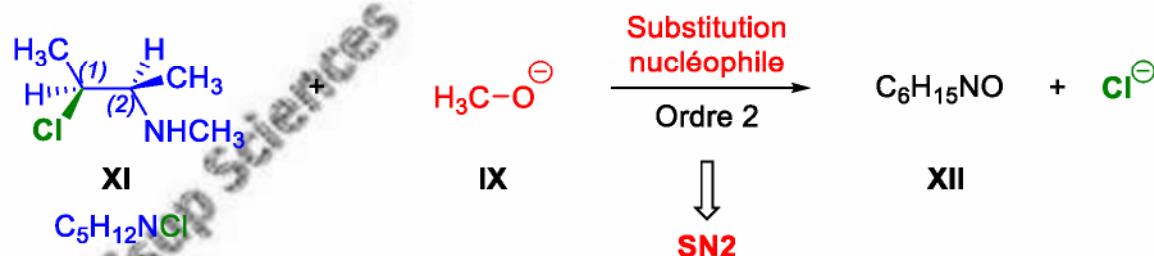
E. Vrai : On a la forme mésomère suivante :



Question 15 :

Réponse : AB

Détermination du produit de la réaction et du type de réaction :



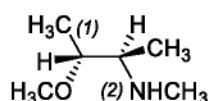
A. Vrai : Une réaction de type SN2 se déroule en une seule étape. Elle passe donc par un seul état de transition.

B. Vrai : Une réaction de type SN2 est d'ordre 2. La vitesse de la réaction dépend à la fois de la concentration en dérivé halogéné, c'est-à-dire en composé **XI**, et de la concentration en nucléophile, c'est-à-dire en composé **IX**.

C. Faux : Le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'iode permet d'augmenter l'aptitude nucléofuge du groupe partant. La **vitesse** de réaction de substitution nucléophile est donc **plus élevée**.

D. Faux : Au niveau orbitalaire, l'un des doublets non liants de l'atome d'oxygène du composé **IX** vient **peupler l'orbitale σ^* C(1)-Cl** du composé **XI**.

E. Faux : La structure du composé **XII** est :



La configuration absolue de l'atome de carbone C(1) est inversée, alors que la configuration absolue de l'atome de carbone C(2) est identique.

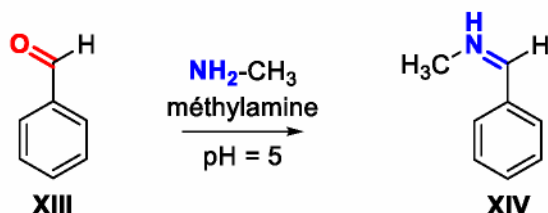
Question 16 :

Réponse : CD

A. Faux : L'atome de carbone de la fonction aldéhyde C=O est **électrophile**.

B. Faux : L'atome d'azote de l'amine est **nucléophile**.

C. Vrai : La réaction entre un aldéhyde et une amine primaire conduit à la formation d'une imine, composé présentant une double liaison C=N :



La double liaison C=N est bien conjuguée avec le cycle aromatique.

D. Vrai et E. Faux : D'après le mécanisme de la réaction de formation d'une imine, **l'atome d'azote de l'amine n'est pas déprotoné**, car la réaction a lieu en catalyse acide faible. En revanche, c'est la **fonction carbonyle C=O qui est protonée**.

Question 17 :

Réponse : ABCE

A. Vrai

B. Vrai

C. Vrai : Lors de la réaction, une **molécule d'eau est éliminée**. Cela correspond donc à une déshydratation.

D. Faux : La réaction a lieu en catalyse acide faible. L'ion HO^- , mauvais groupe partant, ne peut pas être formé.

E. Vrai : La réaction a lieu pour un **pH compris entre 4 et 6**.

Question 18 :

Réponse : DE

A. Faux : La réaction présentée dans l'équation 4 correspond à la transformation d'un aldéhyde en alcool. Il s'agit donc d'une réaction de réduction : le composé **XIII** est **réduit**.

B. Faux et C. Faux : Les réactions de réduction des aldéhydes et cétones peuvent être réalisées en utilisant **NaBH₄** ou **LiAlH₄**, puis une étape **d'hydrolyse acide** permet d'obtenir l'alcool attendu.

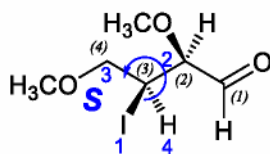
D. Vrai : NaBH₄ **peut être utilisé avec des solvants protiques**, ce qui est le cas de l'eau.

E. Vrai : LiAlH₄ doit être utilisé dans un **solvant aprotique**.

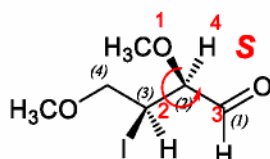
Question 8 :

Réponse : ACD

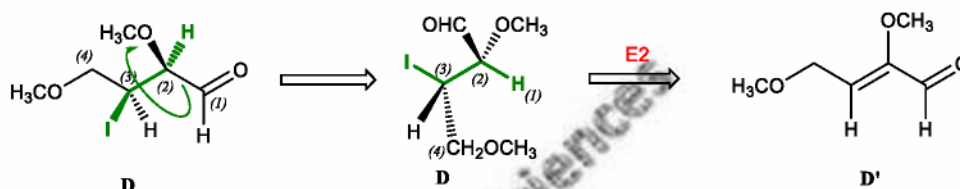
A. Vrai



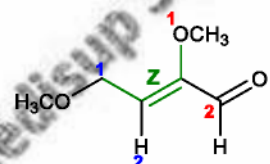
B. Faux



C. Vrai : L'élimination de HI selon un mécanisme E2 procède selon une conformation anticoplanaire entre H et I. On forme donc l'alcène suivant :



D. Vrai

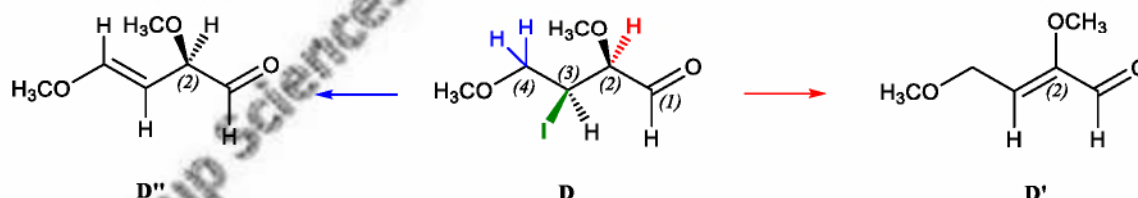


E. Faux : En remplaçant l'atome d'iode par un atome de chlore, on obtient un composé avec un moins bon nucléofuge. La réaction d'élimination de HCl sera donc **moins rapide** que celle de HI.

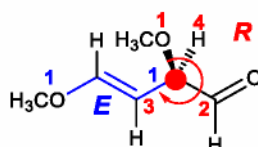
Question 9 :

Réponse : CE

A. Faux : Un mécanisme E2 peut conduire à la formation de **D''** en cas d'élimination de H(4)I et de **D'** en cas d'élimination de H(2)I :



B. Faux



C. Vrai : La formation d'un composé conjugué est favorisée, car le composé formé est **plus stable**. Or, dans le composé **D''**, la double liaison C=C formée est conjuguée avec la double liaison C=O.

D. Faux : Le groupement OCH_3 , porté par le carbone C(2) de **D'** est un groupement mésomère **donneur**.

E. Vrai : L'hybridation sp^3 du carbone C(2) conduit à un enchaînement $\pi\text{-}\sigma\text{-}\sigma\text{-}\pi$, ce qui ne permet **pas de conjugaison**.

Question 10 :

Réponse : ABE

A. Vrai

B. Vrai : L'élimination E2 a lieu en une seule étape, donc **un seul état de transition**.

C. Faux : L'élimination E2 a lieu en une seule étape. Il n'y a donc pas d'intermédiaire réactionnel.

D. Faux : Au cours de la réaction de formation de **D'**, il y a un recouvrement orbitalaire entre l'orbitale σ de la liaison C(2)-H et l'orbitale σ^* de la liaison C(3)-I.

E. Vrai : Au cours de la réaction de formation de **D'**, la base attaque l'atome d'hydrogène de C(2)-H. D'un point de vue orbitalaire, cela correspond donc à un recouvrement orbitalaire entre l'orbitale contenant un doublet non liant de l'atome oxygène de EtO^-Na^+ et l'orbitale σ^* de la liaison C(2)-H du composé **D**.

Question 11 :

Réponse : ABDE

A. Vrai

B. Vrai

C. Faux : L'atome d'oxygène de la fonction carbonyle C=O est de type AL1E2. Il est donc **hybridé sp^2** .

D. Vrai

E. Vrai

Question 12 :

Réponse : AD

Détermination de la structure du composé G :

La réaction entre la cétone E et l'amine primaire F conduit à la formation d'une imine :



A. Vrai : Dans le composé G, l'atome d'azote est de type AL2E1. Il est hybridé **sp^2** .

B. Faux : La réaction de formation de G à partir de E et F se fait à pH compris **entre 4 et 6**.

C. Faux : Lors de la réaction de formation de G à partir de E et F, c'est une molécule d'eau **H₂O** qui est éliminée.

D. Vrai : D'après le mécanisme de formation d'une imine, lors de l'étape d'addition de l'amine sur la fonction C=O, l'atome de carbone C(1) change d'hybridation, et passe d'une hybridation sp^2 à une hybridation sp^3 . A l'inverse, lors de l'étape d'élimination, l'atome de carbone C(1) change d'hybridation et passe d'une hybridation sp^3 à une hybridation sp^2 .

E. Faux : La réaction de formation de G à partir de E et F est constituée d'une réaction d'addition **et d'une réaction d'élimination**.

Question 13 :

Réponse : ABC

A. Vrai : La transformation du composé **G** en **H** correspond à la réduction d'une imine en amine. Cette réaction peut être effectuée en traitant **G** par du borohydrure de sodium (NaBH_4) puis en hydrolysant le mélange réactionnel.

B. Vrai : La transformation du composé **G** en **H** correspond à la réduction d'une imine en amine. Cette réaction peut être effectuée en traitant **G** par du LiAlH_4 puis en hydrolysant le mélange réactionnel.

C. Vrai

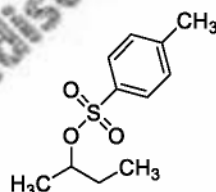
D. Faux : La réaction de réduction d'une imine en amine peut être réalisée par une réaction avec LiAlH_4 ou NaBH_4 , suivie d'une hydrolyse acide.

E. Faux : En cas de réaction du composé **G** avec de l'eau légèrement acide, on forme la cétone **E** correspondante.

Question 14 :

Réponse : BE

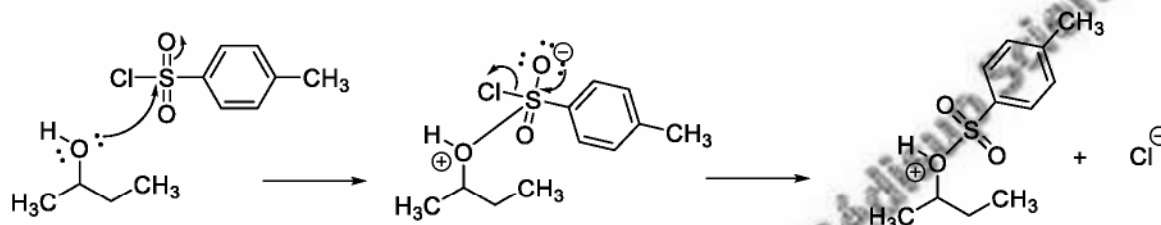
A. Faux : Lors de la première étape de la réaction, on forme le composé suivant :



Il a pour formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$.

B. Vrai

C. Faux : Lors de la première étape, le mécanisme est le suivant :



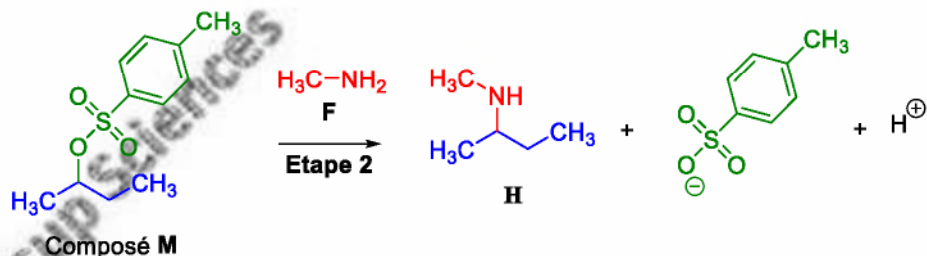
D. Faux : Le groupement CH_3 présente un **effet inductif donneur** qui **déstabilise** le carbanion X.

E. Vrai

Question 15 :

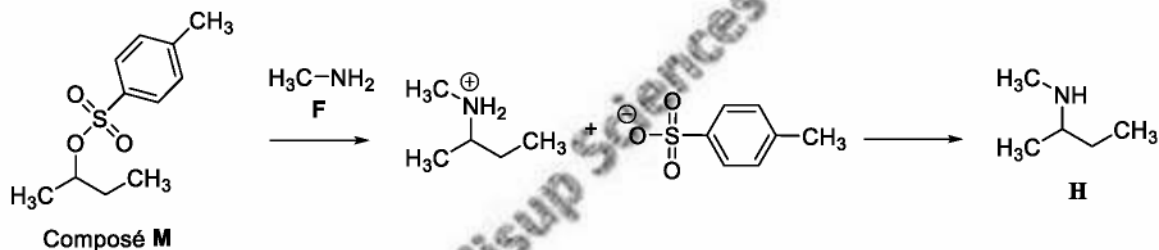
Réponse : AE

Détermination de la seconde étape :



A. Vrai : La seconde étape correspond à la substitution nucléophile du groupement $-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ par le groupement $-\text{NHCH}_3$. Cette réaction suit une cinétique du deuxième ordre. Il s'agit donc d'une $\text{S}_{\text{N}}2$.

B. Faux : Cette réaction procède en **deux étapes** : la première étape correspond à la réaction de substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$ et la seconde étape correspond à une étape acido-basique permettant de former le composé **H** attendu :



C. Faux : Cette réaction n'est pas élémentaire, car elle procède en deux étapes. De plus, elle est bimoléculaire, car elle implique 2 réactifs.

D. Faux : Cette réaction procède en deux étapes. Elle passe donc par la formation de deux états de transition.

E. Vrai : Cf item B

Question 16 :

Réponse : ACE

A. Vrai : La réaction de formation de **A** correspond à la formation d'une imine à partir d'un aldéhyde et d'une amine primaire. Au cours de la réaction, une molécule d'eau est éliminée.

B. Faux : La réaction de formation de **A** a lieu en catalyse acide faible.

C. Vrai

D Faux : Au cours de la réaction de formation de **A**, HO^- n'est **pas formé**.

E Vrai

Question 17 :

Réponse : CD

A. Faux, B. Faux et C. Vrai : Au cours de la réaction, la fonction imine $\text{C}=\text{N}$ du composé **A** joue le rôle d'électrophile et la fonction amine NH_2 de la tyrosine joue le rôle de nucléophile. Par conséquent, c'est le **mécanisme C**, dans lequel le nucléophile attaque l'électrophile, qui est correct.

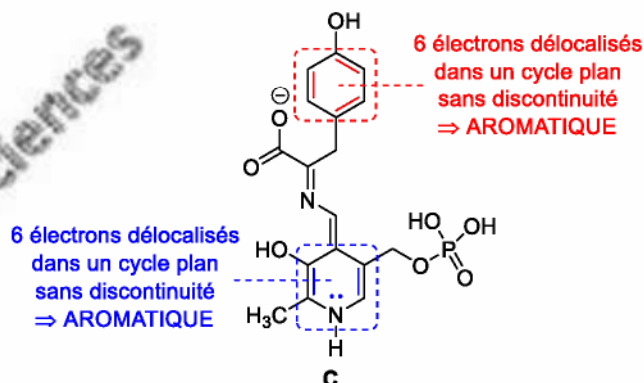
D. Vrai : La formation d'une imine a lieu à un **pH compris entre 4 et 6**.

E. Faux : Dans cette réaction, la fonction amine de la tyrosine joue le rôle de **nucléophile**.

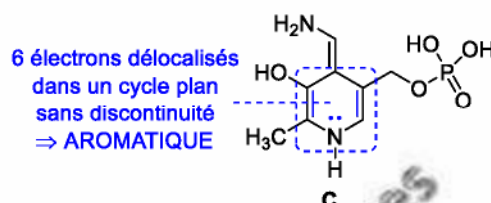
Question 18 :

Réponse : BD

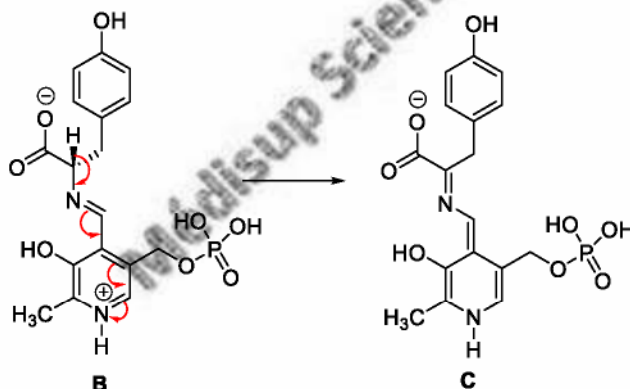
A. Faux : La molécule C possède 2 cycles aromatiques.



B. Vrai :



C. Faux : Le passage de la molécule B à la molécule C suit le réarrangement suivant :



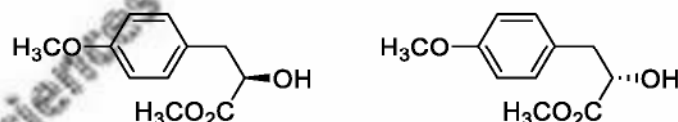
D. Vrai : Lors du passage de B à C, H^+ est éliminé. Une **base est nécessaire** pour arracher ce proton.

E. Faux : La transformation de la molécule C en 4-HPP et PMP correspond à la réaction inverse de formation d'une imine. Par conséquent, une molécule d'eau est **consommée** au cours de la réaction.

Question 20 :

Réponse : ACE

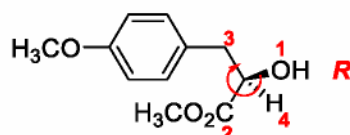
A. Vrai et B. Faux : Hors de l'enzyme, la réaction de réduction n'est pas stéréosélective : deux alcools sont obtenus :



Les deux alcools sont images l'un de l'autre dans un miroir : ils sont énantiomères.

C. Vrai : Au sein de l'enzyme, la réaction est stéréosélective. Un alcool peut être exclusivement obtenu.

D Faux : D'après le schéma représenté, l'hydrure de NADH vient attaquer la fonction carbonyle C=O en dessous. On forme donc exclusivement l'alcool suivant :

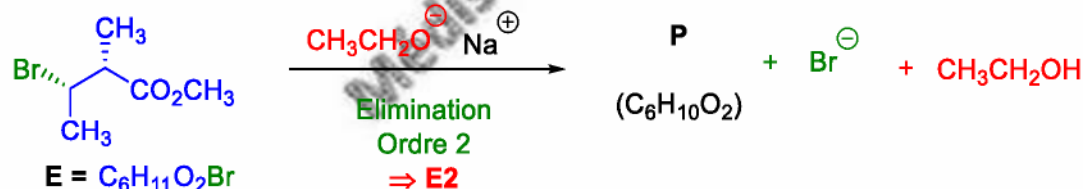


E Vrai

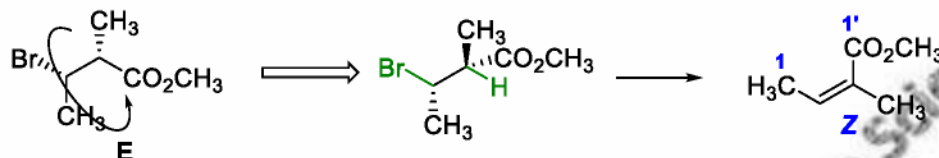
Question 21 :

Réponse : AD

Détermination du type de réaction :



A. Vrai et B. Faux : Une élimination E2 procède selon une conformation anticoplanaire entre H et Br. On forme donc l'alcène suivant :



C. Faux : Il s'agit d'une élimination d'ordre 2.

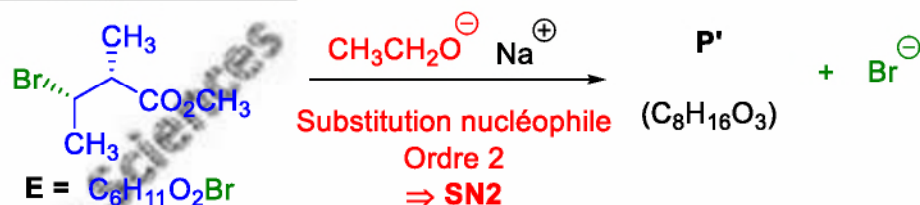
D. Vrai : Au cours de la réaction de formation de **P**, la base $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ attaque l'atome d'hydrogène de C-H. D'un point de vue orbitalaire, cela correspond donc à un recouvrement orbitalaire entre l'orbitale contenant un doublet non liant de l'atome oxygène de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ et l'orbitale σ^* de la liaison C-H du composé **E**.

E. Faux : Au cours de la réaction de formation de **P**, il y a un recouvrement orbitalaire entre l'orbitale σ de la liaison C-H et l'orbitale σ^* de la liaison C-Br.

Question 22 :

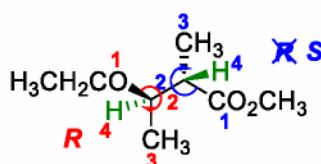
Réponse : BCE

Détermination du type de réaction :



A. Faux : Une SN2 conduit à un **unique stéréoisomère de configuration**.

B. Vrai : Une SN2 procède avec une inversion de Walden. Le composé **P'** obtenu a pour structure :



C. Vrai

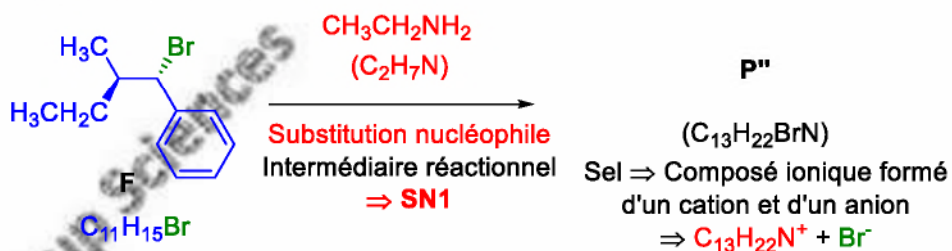
D. Faux : La SN2 procède en une seule étape. Il n'y a donc **pas** de formation d'un **intermédiaire réactionnel**.

E. Vrai

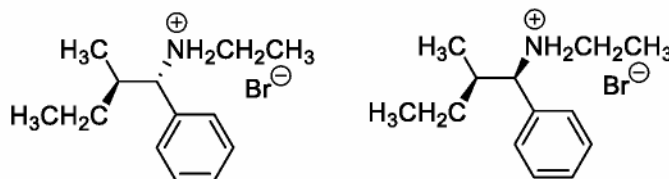
Question 23 :

Réponse : ABCD

Détermination du type de réaction :



A. Vrai : La réaction procède par une SN1. Le sel P'' correspond donc au mélange suivant :



Les deux composés sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans le miroir. Il s'agit de **diastéréomères**.

B. Vrai

C. Vrai

D Vrai

E Faux : Un intermédiaire réactionnel se caractérise par un **minimum** énergétique local