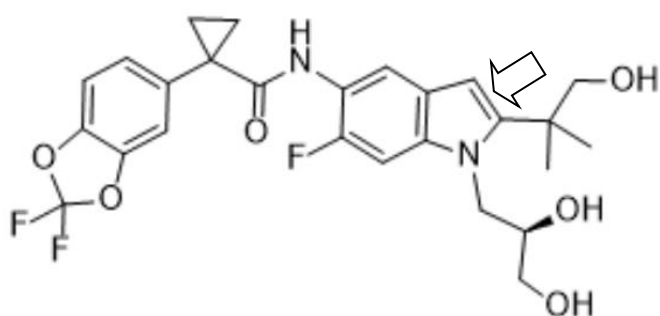


Correction Concours d'Orga 2018-2019

1/		2/		3/		4/		5/	
6/		7/		8/	AC	9/	ACD	10/	C
11/	AD	12/	AB	13/	AC	14/	BC	15/	ABCD
16/		17/		18/		19/		20/	
21/		22/		23/		24/		25/	
26/		27/		28/		29/		30/	
31/		32/		33/		34/		35/	
36/		37/		38/		39/		40/	

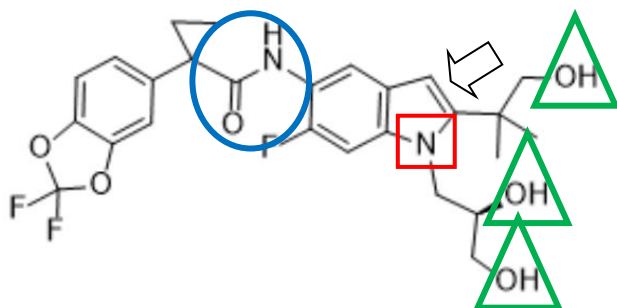
QCM 8 : Le Symkevi®, un nouveau traitement pour la mucoviscidose, a obtenu très récemment l'autorisation de mise sur le marché européen. C'est une combinaison de deux molécules : l'ivacaftor et le tezacaftor. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :



tezacaftor

- A) Le tezacaftor possède une fonction amide.
 B) La double liaison indiquée par la flèche est de configuration relative E.
 C) Le tezacaftor possède trois fonctions alcool.
 D) Le tezacaftor possède une fonction amine secondaire.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 8 : AC



A) Vrai : C'est la fonction qui est encerclée ci-dessus.

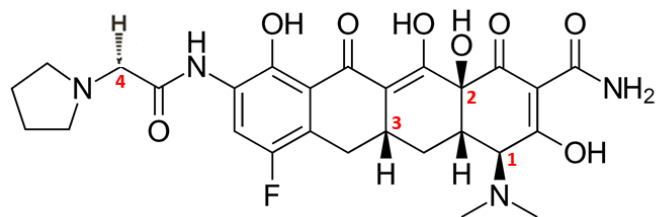
B) Faux : Elle est de configuration relative Z. Pour connaître la configuration relative de la double liaison C : d'abord, on vérifie que les substituants de l'alcène soient bien deux à deux différents, pour qu'on puisse parler de configuration relative Z/E ; c'est le cas. Ensuite, en haut de l'alcène, on a un C vs un H. Le numéro atomique du C est plus grand que le numéro atomique du H, donc selon la règle CIP, c'est le C qui est prioritaire. De ce côté la flèche va vers la gauche. En bas on a un C vs un N. Donc là encore, selon la même règle, c'est le N qui est prioritaire. De ce côté la flèche va vers la gauche. Ce qui donne deux flèches regardant du même côté, configuration Z.

C) Vrai : Ce sont les fonctions qui sont encadrées ci-dessus avec un triangle.

D) Faux : Attention l'amine est la fonction qui est encadrée par un carré. C'est une amine tertiaire, car elle est reliée à trois carbones.

E) Faux.

QCM 9 : On s'intéresse à la stéréochimie de l'eravacycline. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

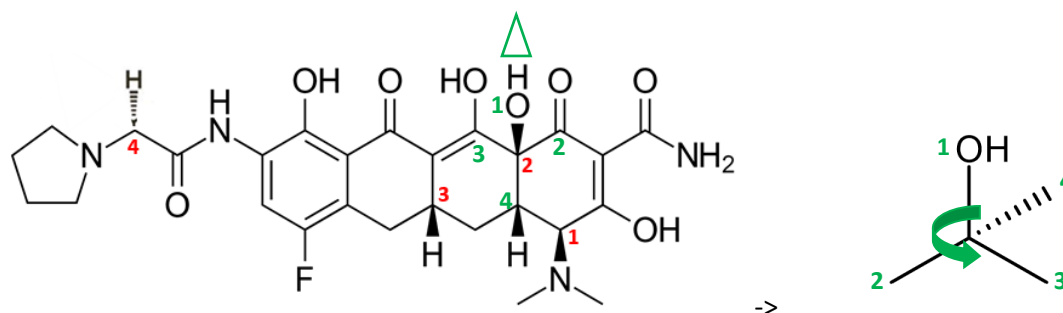


- A) Le carbone 1 est de configuration absolue *Sinister* (S).
 B) Le carbone 2 est de configuration absolue *Rectus* (R).
 C) Le carbone 3 est de configuration absolue *Rectus* (R).
 D) Le carbone 4 est achiral.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 9 : ACD

A) Vrai : Le 4^{ème} groupement est en arrière, car l'azote est en avant ! Du coup on fait notre configuration sans tenir compte du 4^{ème} groupement et on n'inversera pas à la fin. Comment procède-t-on ? Je vérifie que mon carbone est asymétrique (hybridé sp^3 avec 4 groupements différents), ensuite je numérote ses groupements dans l'ordre décroissant du numéro atomique Z : 1N 2/3C de droite ou de gauche 4H. Comme il y a indétermination pour la place 2/3 (vu qu'on a deux C qui ont le même numéro atomique), on regarde aux atomes d'après, le numéro atomique le plus grand. Le C de droite est lié à un O et deux C (double liaison C=2C). Le C de gauche à deux C. O>C. On a donc 1N 2C de droite 3C de gauche. On tourne dans le sens anti-horaire, donc S.

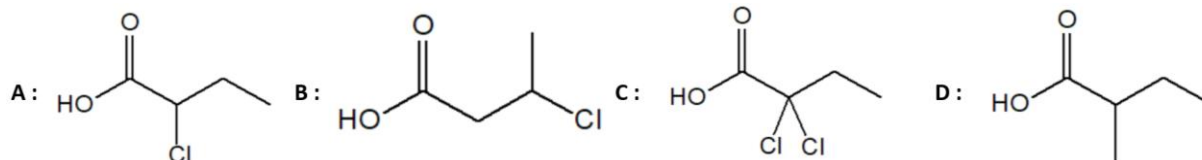
B) Faux : Le 4^{ème} groupement est DANS LE PLAN !!! Du coup on fait notre configuration sans tenir compte du 4^{ème} groupement et on le mettra en arrière à la fin. Comment procède-t-on ? Je vérifie que mon carbone est asymétrique (hybridé sp^3 avec 4 groupements différents), ensuite je numérote ses groupements dans l'ordre décroissant du numéro atomique Z : 1O 2/3/4C de droite ou de gauche ou d'en bas. Comme il y a indétermination pour la place 2/3/4 (vu qu'on a trois C qui ont le même numéro atomique), on regarde aux atomes d'après, le numéro atomique le plus grand. Le C de droite est lié à deux O (double liaison O=2O) et un C. Le C de gauche à un O et deux C (double liaison C=2C). Et le C d'en bas est lié à deux C. 2O>1O>2C. On a donc 1O 2C de droite 3C de gauche et 4C d'en bas. On doit donc mettre le 4^{ème} groupement (qui est dans le plan) en arrière, on place notre point de vue au niveau de l'œil représenté sur le schéma par un triangle et on voit ceci, on tourne dans le sens anti-horaire donc S.



C) Vrai : Le 4^{ème} groupement est en avant ! Du coup on fait notre configuration sans tenir compte du 4^e groupement et on inversera la configuration absolue à la fin. Comment procède-t-on ? Je vérifie que mon carbone est asymétrique (hybridé sp^3 avec 4 groupements différents), ensuite je numérote ses groupements dans l'ordre décroissant du numéro atomique Z : 1/2/3C d'en haut, de gauche ou de droite 4H. Comme il y a indétermination pour la place 1/2/3 (vu qu'on a trois C qui ont le même numéro atomique), on regarde aux atomes d'après, le numéro atomique le plus grand. Le C d'en haut est lié à trois C (double liaison C=2C). Le C de droite est lié à un C, comme le C de gauche. 3C>1C. On a donc 1C d'en haut 2/3C de gauche ou de droite. Comme il y a indétermination, on poursuit. Dans la suite (3^{ème} rang) du C de gauche, on a trois C. Dans celle de droite, on a deux C. 3C>2C. On a donc 1C d'en haut 2C de gauche 3C de droite. On tourne dans le sens anti-horaire, MAIS COMME LE 4^{ème} GROUPEMENT EST EN AVANT ON INVERSE ET ON OBTIENT, R.

- D) Vrai : Le carbone 4 est achiral, car il possède deux groupements similaires ; les deux H.
 E) Faux.

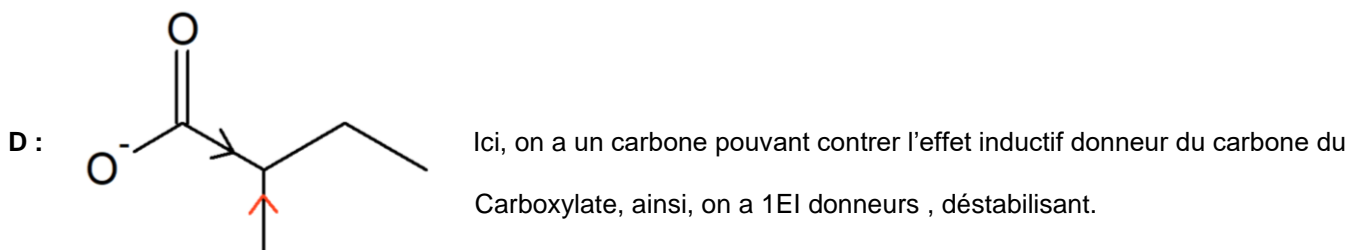
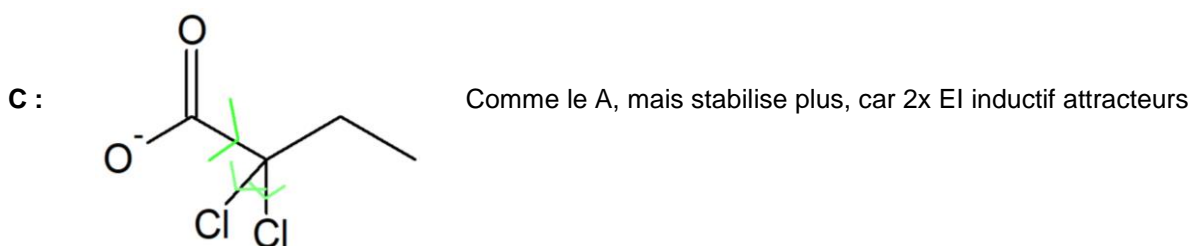
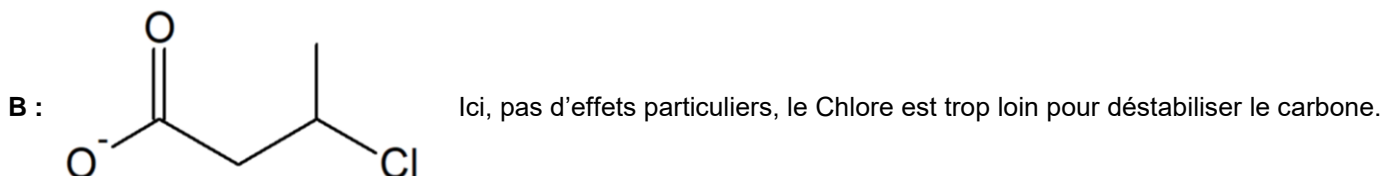
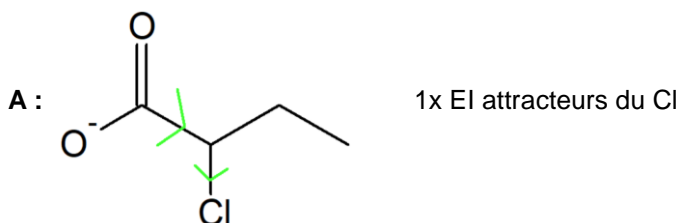
QCM 10 : On s'intéresse à l'acidité des composés ci-dessous. Indiquez quel est le classement des acides par ordre d'acidité décroissante :



- A) $A < B < C < D$.
 B) $D < C < B < A$.
 C) $D < B < A < C$.
 D) $D < A < B < C$.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 10 : C

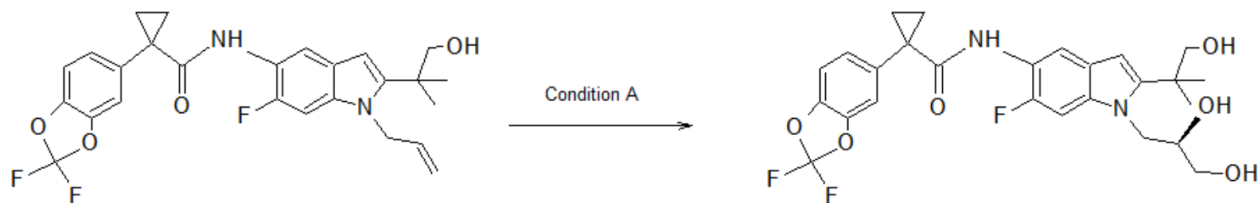
Vraiment, tout ce qu'on a fait au tutorat est tombé au concours... Donc pour faire cet exercice, on rappelle qu'il faut regarder quelle base conjuguée est la plus stable : plus la base conjuguée est stable, plus l'acide est fort (aura tendance à aller vers la base). Ainsi, on sait que comme le carbone de la base est enrichi en électrons, on regarde et on classe les effets électroniques stabilisant / déstabilisants la base :



Ainsi, on a : A stabilisé, B pas stabilisé, C très stabilisé, D déstabilisé. Donc par ordre de stabilité, on a : $C > A > B > D$, ainsi, on a ce même ordre d'acidité. Certains à la sortie m'ont dit qu'ils avaient mis E parce que l'ordre n'était pas en ordre décroissant mais en ordre croissant... Les gars, le prof ferait jamais de piège comme ça. Réponse **C**.

- A) Faux.
 B) Faux.
 C) Vrai.
 D) Faux.
 E) Faux.

QCM 11 : La synthèse d'analogues du tezacaftor peut être envisagée suivant le schéma ci-dessous. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

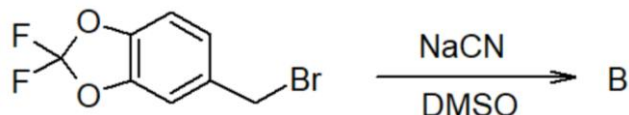


- A) La condition **A** est KMnO_4 dilué dans l'eau à 0°C .
 B) La condition **A** est KMnO_4 en présence de H_2SO_4 .
 C) La réaction étudiée est une réaction d'hydrogénation.
 D) La réaction étudiée est une réaction d'oxydation.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 11 : AD

- A) Vrai : On vous l'a fait tomber exactement pareil ce QCM, le piège possible c'était soit entre KMnO_4 à froid dilué, ou alors en présence d'acide concentré. Ici, on a une di-hydroxylation d'un alcène sur la molécule, donc la réponse était A.
 B) Faux : On aurait eu une coupure oxydante dans ces conditions.
 C) Faux : On a une di-hydroxylation.
 D) Vrai : Cette réaction est parmi les réactions d'oxydation des alcènes (diapo 5 p32 « les alcènes réactions d'oxydation » dihydroxylation des alcènes : formation des diols).
 E) Faux.

QCM 12 : Une des voies de synthèse possible du tezacaftor débute par la réaction ci-dessous. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

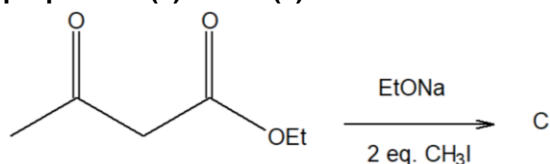


- A) Le composé **A** est une molécule dite électrophile.
 B) La réaction conduisant au composé **B** est une substitution nucléophile d'ordre 2.
 C) La réaction conduisant au composé **B** est une substitution nucléophile d'ordre 1.
 D) Le DMSO est un solvant polaire protique.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 12 : AB

- A) Vrai : La réaction est une substitution nucléophile (S_N), le NaCN (nucléophile) attaque la molécule A (électrophile).
 B) Vrai : C'est une $\text{S}_\text{N}2$, de type 2 = d'ordre 2. Car le carbone électrophile est un carbone primaire +++ Cette raison suffit mais on peut aussi rajouter qu'on a un bon nucléophile CN^- et un solvant polaire aprotique DMSO.
 C) Faux : Cf item B.
 D) Faux : Aprotique.
 E) Faux.

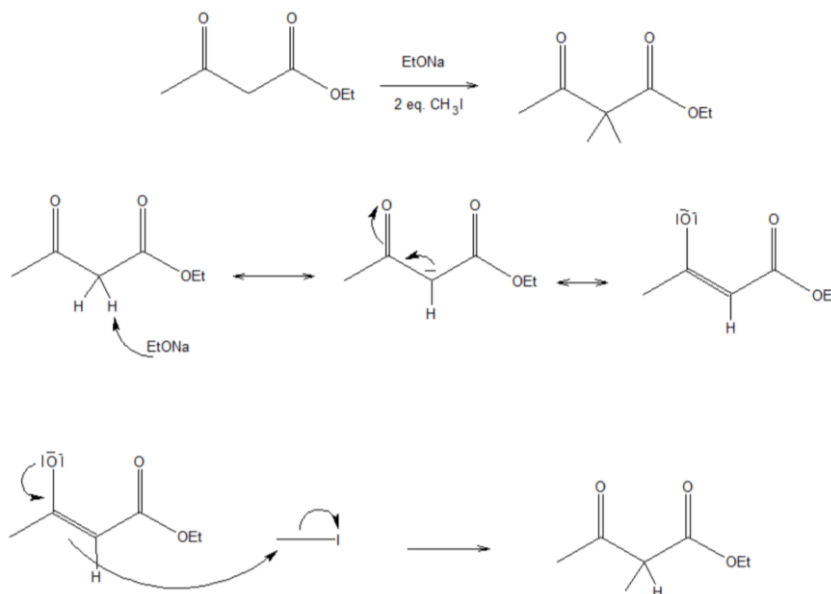
QCM 13 : On s'intéresse à la synthèse d'un des fragments du tezacaftor ci-dessous. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :



- A) Le produit **C** obtenu est le 2,2-diméthyl-3-oxobutanoate d'éthyle.
 B) EtONa est une base faible.
 C) EtONa est une base forte.
 D) Le produit **C** est énantiomériquement pur.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 13 : AC

Ceux qui ont vu le tut live, vous avez pu voir qu'on a traité les réactions de formation des énolates et leurs propriétés nucléophiles. Du coup, dessinons le mécanisme :



Nous avons comme molécule un 1,3 cétoester. Ici, la propriété qu'il faut voir c'est l'acidité accrue des protons situé sur le carbone 2 (entre la cétone et l'ester). On met ce composé en présence d'une base forte, l'EtONa, donc on va arracher dans un premier temps le proton et former l'énolate. Cet énolate possède des propriétés nucléophiles, donc, il va réaliser une SN₂ avec le CH₃-I et va permettre l'alkylation de notre composé. On réalise deux fois cette réaction, car il y a deux protons sur ce carbone n°2. On arrache les protons ici, et pas ceux à gauche de la cétone, car l'ester va accroître l'acidité du proton. Je n'ai dessiné le mécanisme qu'une fois, mais en gros on a cette réaction deux fois. Ainsi, le composé C formé est celui au bout de la flèche.

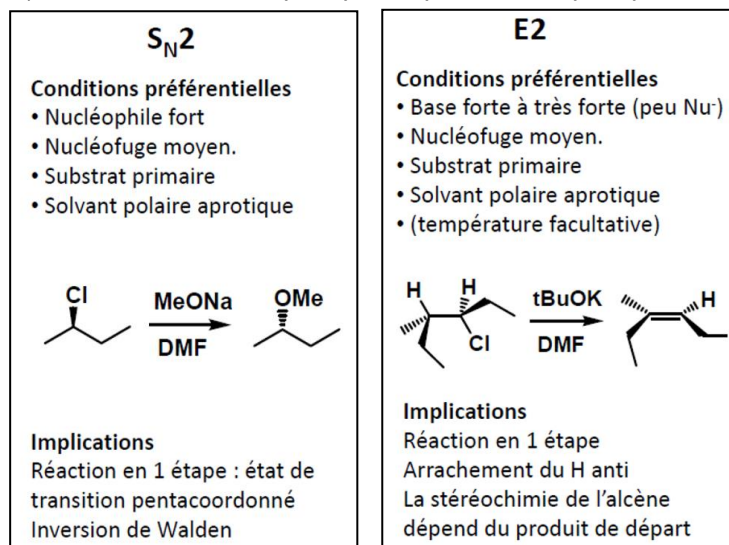
- A) Vrai : Déjà, le composé formé est bien un butane. On a -oate d'éthyle, car la fonction principale est un ester lié à un ethyle. 3-oxo car on a une cétone en position 3, puis 2,2 diméthyl car effectivement, on a deux composés méthyls en position 2. Donc on a bien un 2,2-Diméthyl-3-oxobutanoate d'éthyle.
 B) Faux.
 C) Vrai.
 D) Faux : Alors même si on a un mécanisme de SN₂ et qu'un seul produit est formé, celui-ci n'est pas un énantiomère, car il n'y a pas de carbones asymétriques sur le produit (ni R ni S). Donc, pour nous, cette réponse est fausse.
 E) Faux.

QCM 14 : Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Dans une élimination d'ordre 1, la vitesse de la réaction dépend de la concentration du réactif et de la base.
 B) Un carbocation possède une orbitale vacante.
 C) Les solvants polaires aprotiques favorisent la SN₂ et la E2.
 D) Lors d'une élimination de type 2, l'atome d'Hydrogène et le groupement partant doivent être en synpériplanaires.
 E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 14 : BC

- A) Faux : Dans une élimination d'ordre 1, la vitesse de la réaction dépend seulement de la concentration du réactif. Diapo 4 p8, « [E1] pour cette réaction on observe une cinétique d'ordre 1 du type : $v = k [RX]$ ».
- B) Vrai.
- C) Vrai : Pour l'SN2 diapo 3 p51 et pour l'E2 diapo 4 p11.



- D) Faux : Diapo 4 p5 : « [E2] H et X doivent être en antipériplanaires ».
- E) Faux.

QCM 15 : Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Des isomères sont des espèces chimiques de même formule brute.
- B) La liaison hydrogène est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle.
- C) La différence d'énergie entre réactif et état de transition (E_a) aura une influence sur la cinétique de la réaction.
- D) Une température élevée favorise l'élimination par rapport à la substitution nucléophile.
- E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

QCM 15 : ABCD

- A) Vrai : Diapo 1 p34.
- B) Vrai : Diapo 2 p27.
- C) Vrai : Diapo 3 p8.
- D) Vrai : Diapo 4 p13. Le prof et nous-même on a bien insisté sur cette notion...
- E) Faux.