

# RÉUSSIR UN QCM AVEC UNE RÉACTION

1<sup>e</sup> cas : SN/E

2<sup>e</sup> cas : réactivité  
avancée

---

# LES RÈGLES DE RÉACTIVITÉ EN CHIMIE ORGA

- Les nucléophiles attaquent les électrophiles
- Les bases attaquent les acides
- Les réducteurs attaquent les oxydants (inintéressant en p1)
  
- Les nucléophiles : Riche en électrons, donne un doublet. Plus l'atome est **gros** et **moins électronégatif**, plus il est **nucléophile**. Diminue avec **encombrement stérique**. Augmente **vers le bas et la gauche** du tableau périodique.
- Les électrophiles : Pauvres en électrons, possèdent une lacune ou une polarisation  $\delta+$

---

# LES RÈGLES DE RÉACTIVITÉ EN CHIMIE

## ORGA

### Substitution Nucléophile 1

2 étapes → carbocation intermédiaire.

- **Ordre 1** :  $v = k[RX]$ .
- Non stéréospécifique (racémisation).

Favorisée si :

- **substrat tertiaire** (carbocation stable),
- **bon nucléofuge**,
- **solvant polaire protique**.

### Substitution Nucléophile 2

1 seule étape (concertée).

- **Attaque arrière (180°)** → **inversion de Walden**.
- **Ordre 2** :  $v = k[Nu][RX]$ .

Favorisée si :

- substrat **primaire**, peu encombré,
- **bon nucléophile**, mauvais solvant protique (ex. DMSO),
- **groupe partant moyen à bon** ( $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ).

---

# LES RÈGLES DE RÉACTIVITÉ EN CHIMIE

## ORGA

### Elimination 1

2 étapes, via carbocation.

- **Non stéréospécifique.**
- Règle de **Zaitsev** : l'alcène le plus substitué est majoritaire.

Favorisée si :

- **substrat tertiaire** ou secondaire → stabilisation du carbocation
- **bon groupe partant** ( $I^-$ ,  $Br^- \dots$ )
- **base faible / faible nucléophile** ( $H_2O$ ,  $ROH \dots$ )
- **solvant polaire protique** ( $H_2O$ ,  $ROH$ , acide) → stabilise les ions formés.

### Elimination 2

1 étape concertée, anti-périplanaire.

- $v = k[base][RX]$ .
- **Stéréospécifique (anti).**

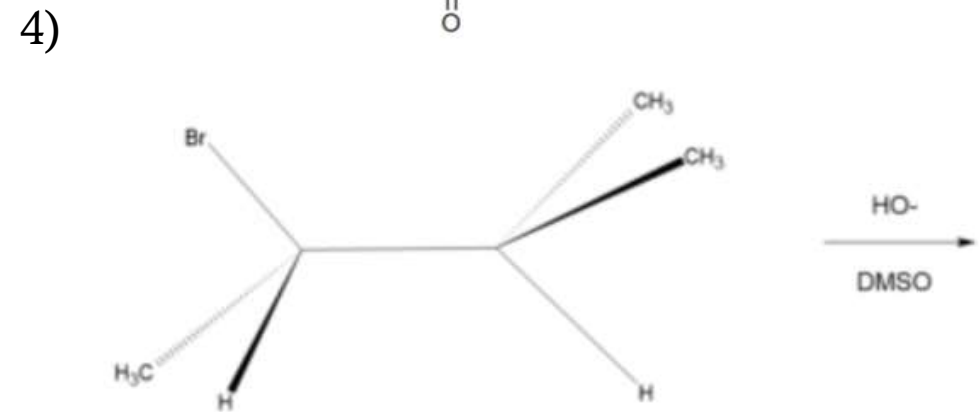
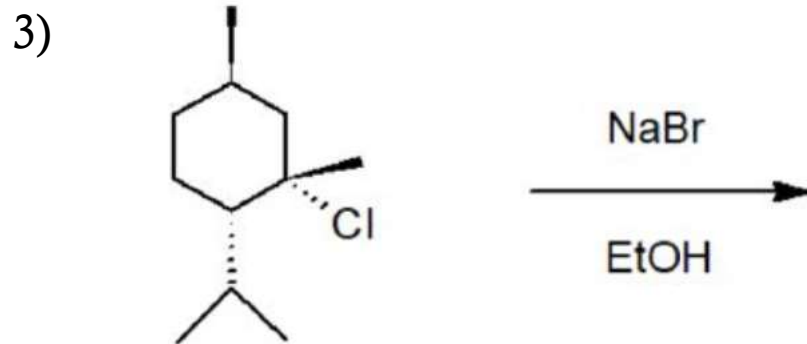
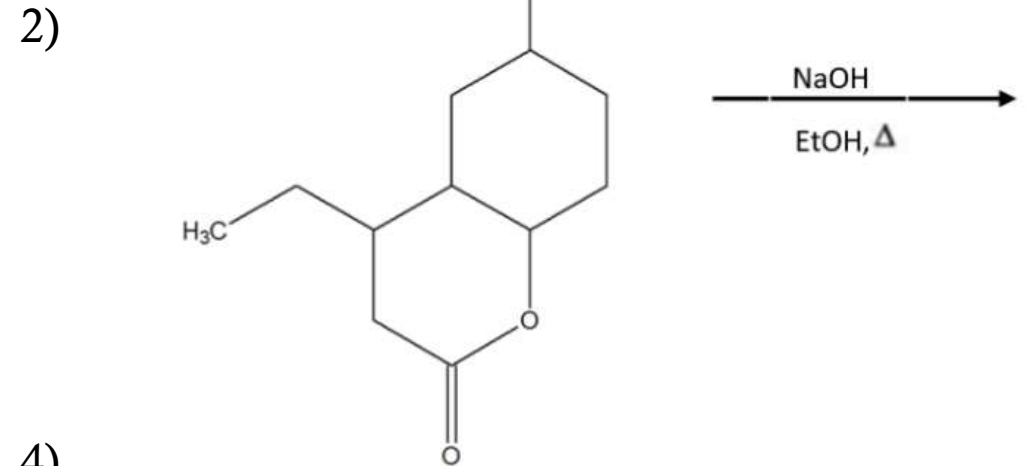
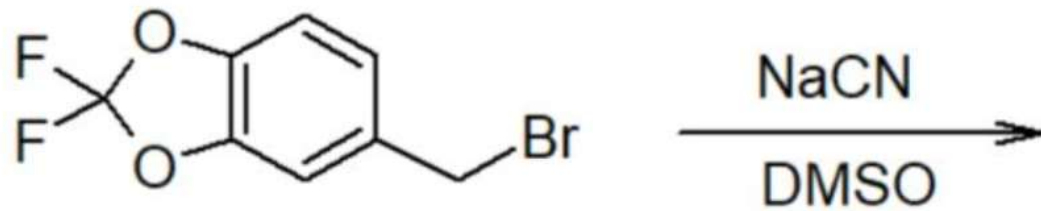
Favorisée si :

- **base forte, substrat peu encombré,**
- **solvant aprotique.**

---

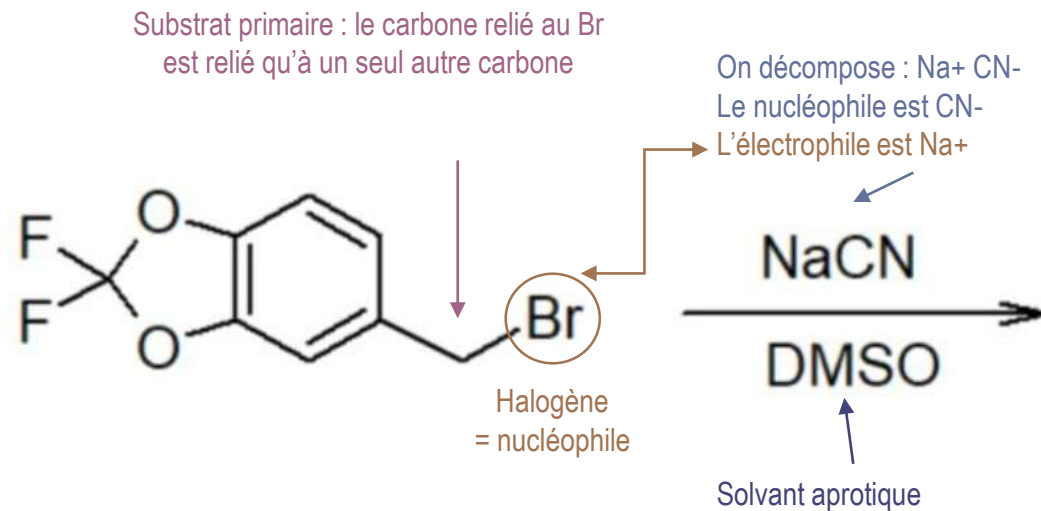
# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE

## 1) NOUS ?



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

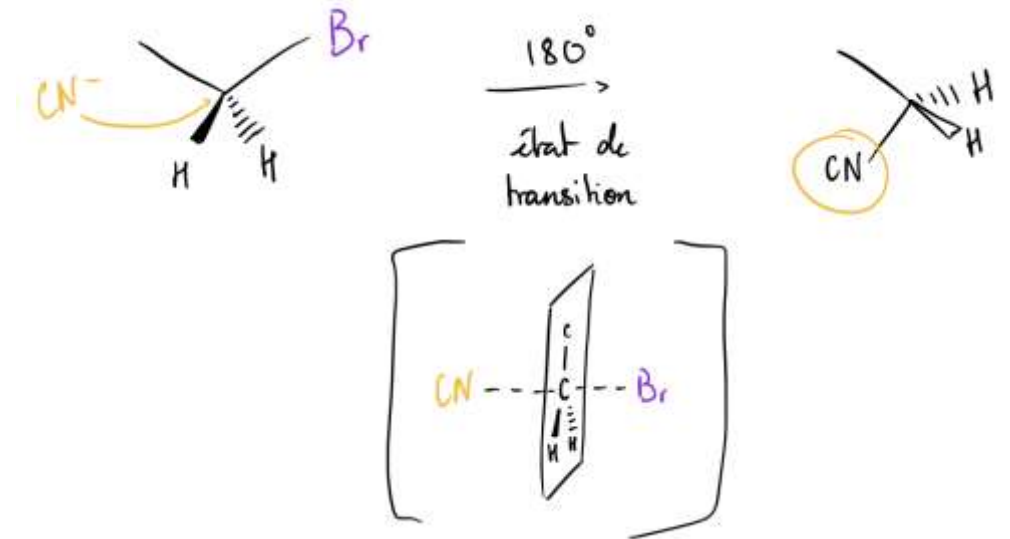
1 – Déterminer la nature de la réaction



=  $\text{S}_{\text{N}}2$

2 – être capable de prédire le produit

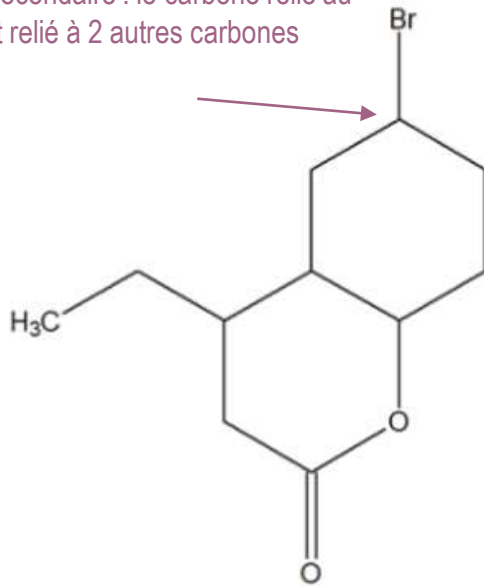
- $\text{S}_{\text{N}}2$  = attaque en anti !



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

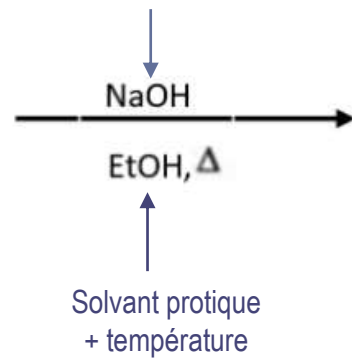
## 1 – Déterminer la nature de la réaction

Substrat secondaire : le carbone relié au Cl est relié à 2 autres carbonnes



= E1

On décompose : Na+ HO-  
HO- est une base



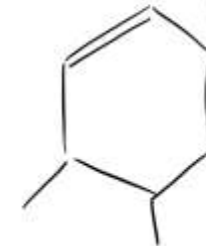
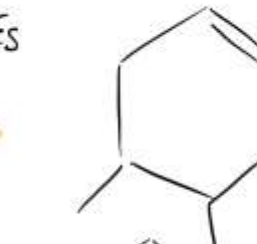
Solvant protique  
+ température

## 2 – être capable de prédire le produit

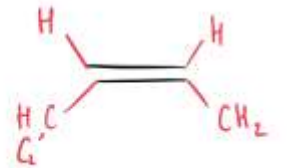
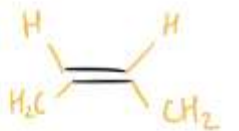
- E1 : 2 alcènes possibles mais le + substitué est majoritaire



2 possibilités



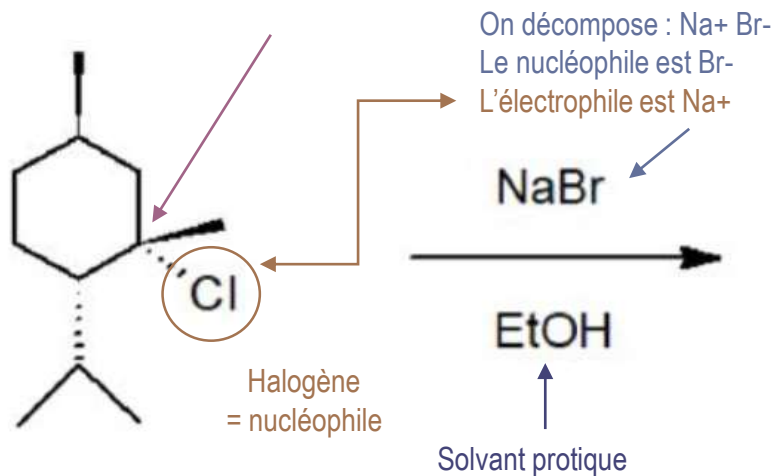
les substituants :



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

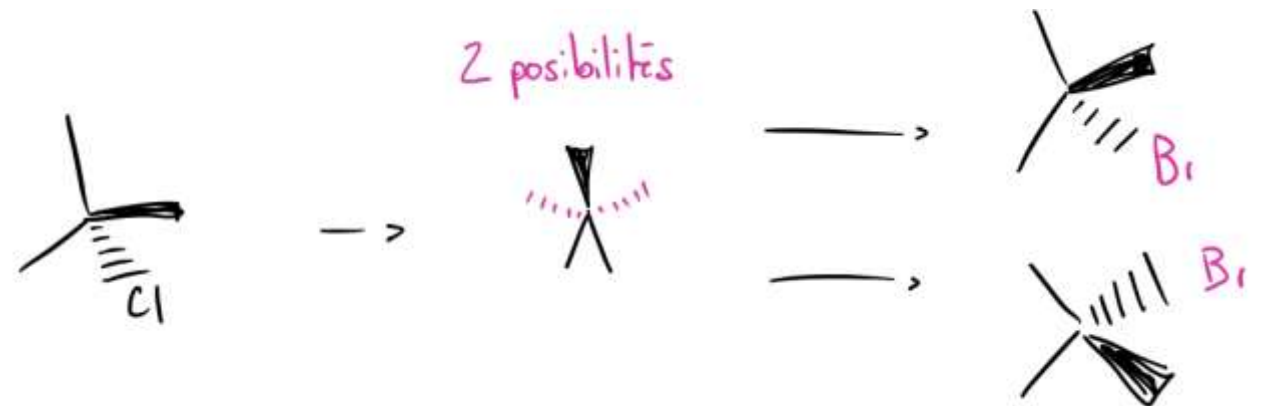
Substrat tertiaire : le carbone relié au Cl est relié à 3 autres carbonnes



= SN1

2 – être capable de prédire le produit

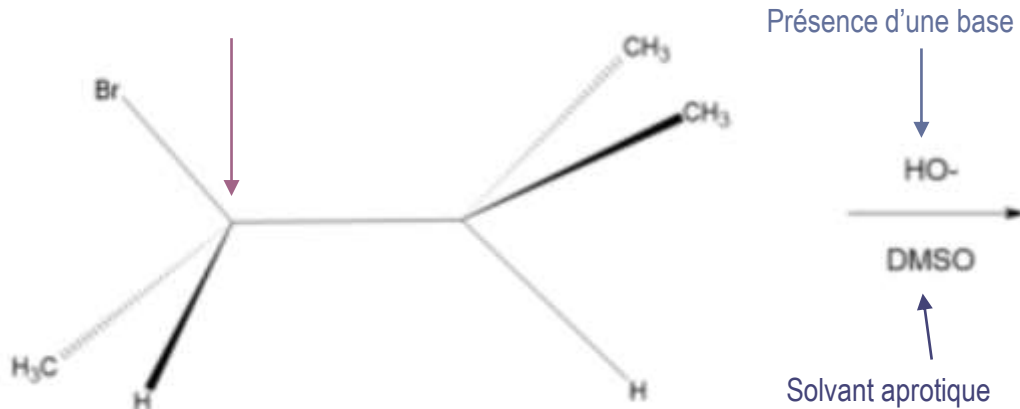
- SN1 : mélange racémique ( 50% inversion, 50% de rétention )



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

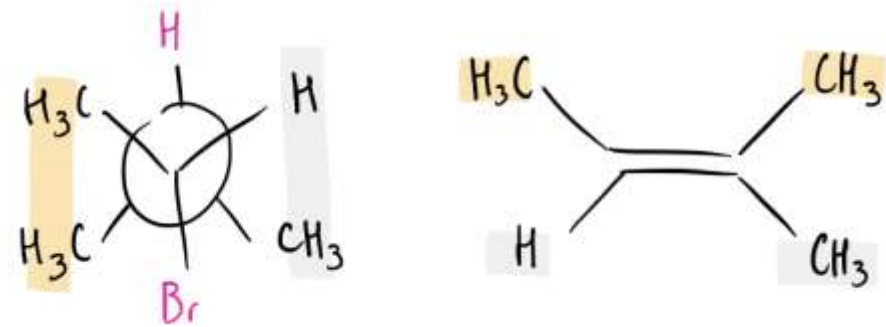
Substrat secondaire : le carbone relié au Br est relié à 2 carbones



= E2

2 – être capable de prédire le produit

- E2 = élimination en anti
- Technique : passer en repes de Newman et tourner la molécule si besoin pour que l'halogène (le nucléofuge) soit en anti = opposé du H partant



---

# LA RÉACTIVITÉ AVANCÉE : RAPPEL

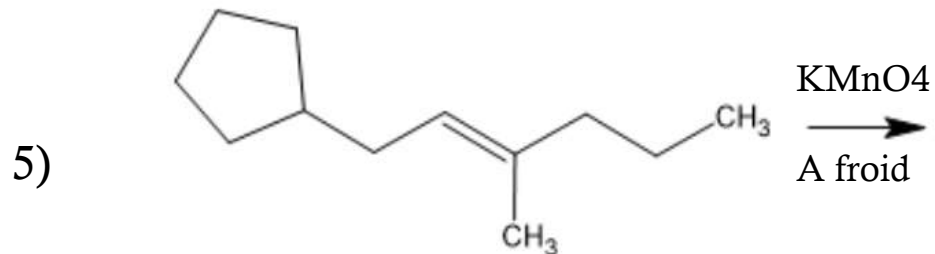
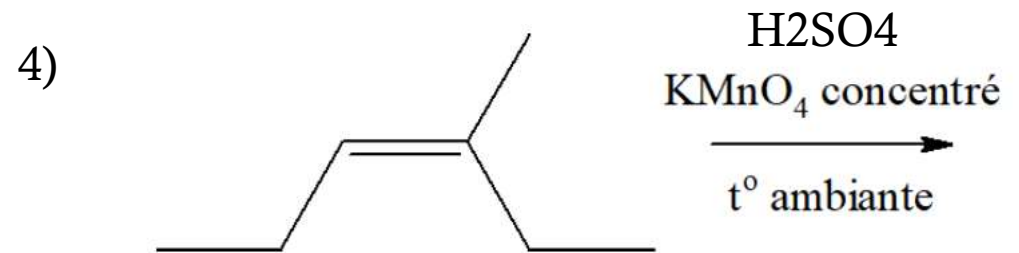
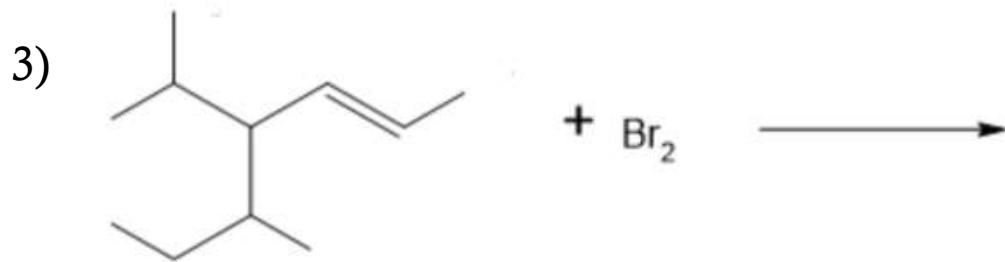
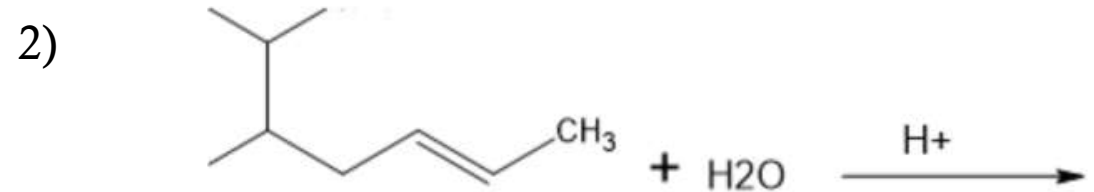
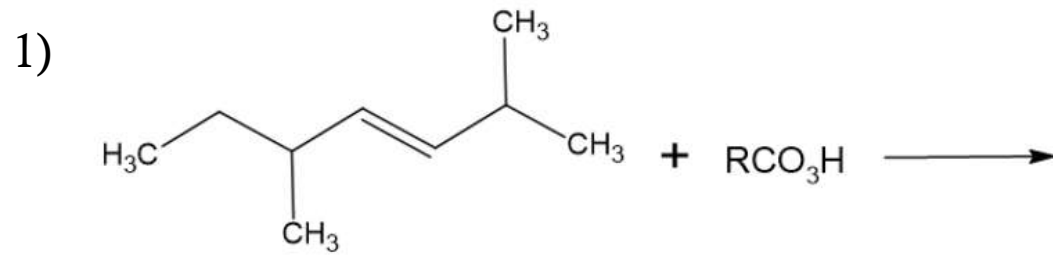
- Les additions :
  - Dihydrogénation : cis addition de 2 H sur un alcène.  
! présence obligatoire de catalyseur métallique : Pd/C, Ni Ra, PtO<sub>2</sub>! + pression en jeu
  - Hydratation : addition de H-H<sub>2</sub>O (= eau en milieu acide)      *intermédiaire : carbocation plan*
  - Hydrohalogénéation : addition de H-X      *intermédiaire : carbocation plan*
  - Dihalogénéation : trans addition de 2 X      *intermédiaire : ion ponté*  
attention si solvant en excès : l'eau formera des halogénoalcools  
l'alcool formera des halogénoéthers

---

# LA RÉACTIVITÉ AVANCÉE : RAPPEL

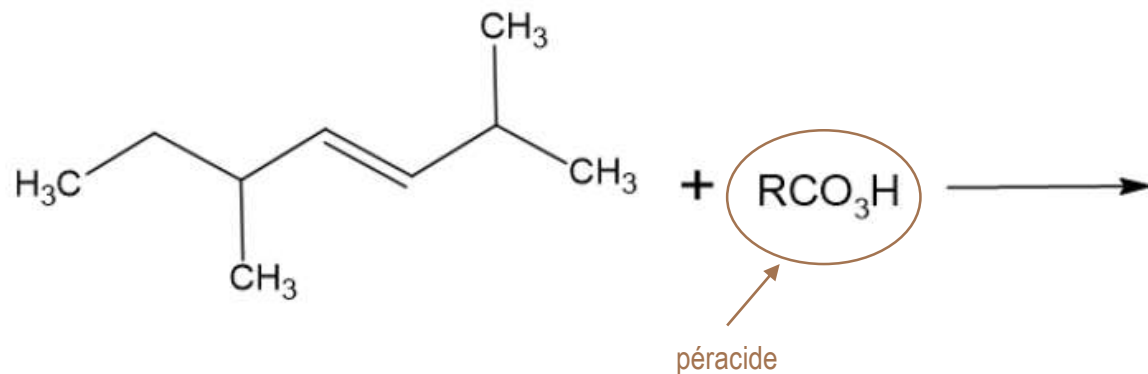
- Les oxydations douces :
  - Epoxydation : R-COOOH + alcène pour former des diols
  - Dihydroxylation :  $\text{KMnO}_4$  à froid ou  $\text{OsO}_4$  = cis addition pour avoir des diols
  
- Les oxydations fortes = clivage :
  - Avec  $\text{OsO}_4$  +  $\text{NaIO}_4$  : cétone ou aldéhyde
  - Avec  $\text{KMnO}_4$  : sur oxydation : acide carboxylique ou cétone
  - Ozonolyse : avec  $\text{O}_3$  : cétone ou aldéhyde

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

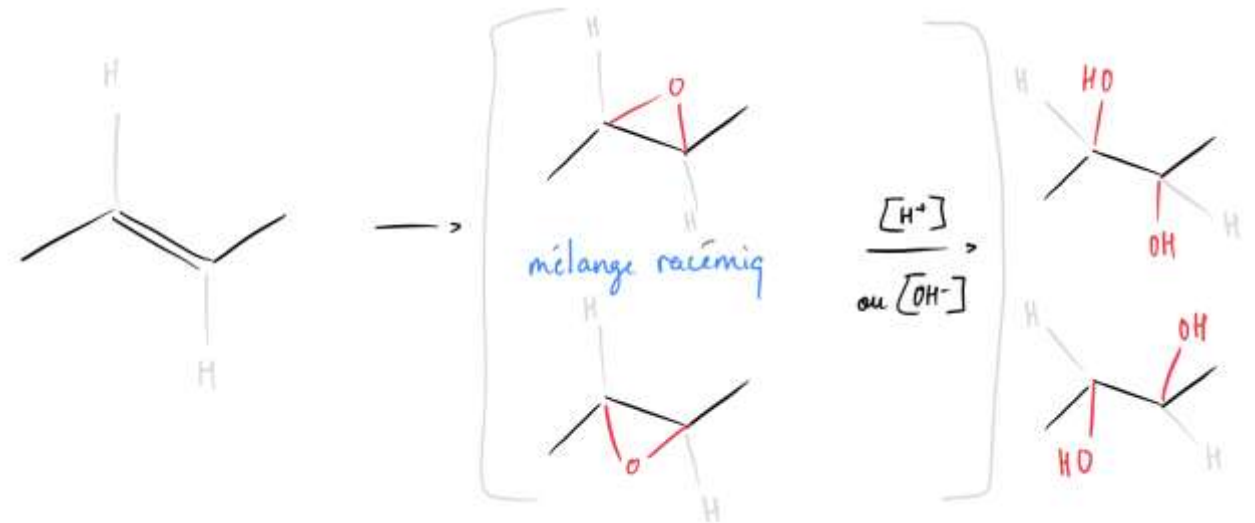
1 – Déterminer la nature de la réaction



= Epoxydation

2 – être capable de prédire le produit

- On isole la double liaison pour s'y retrouver :
- Mécanisme concerté (= zéro rotation)

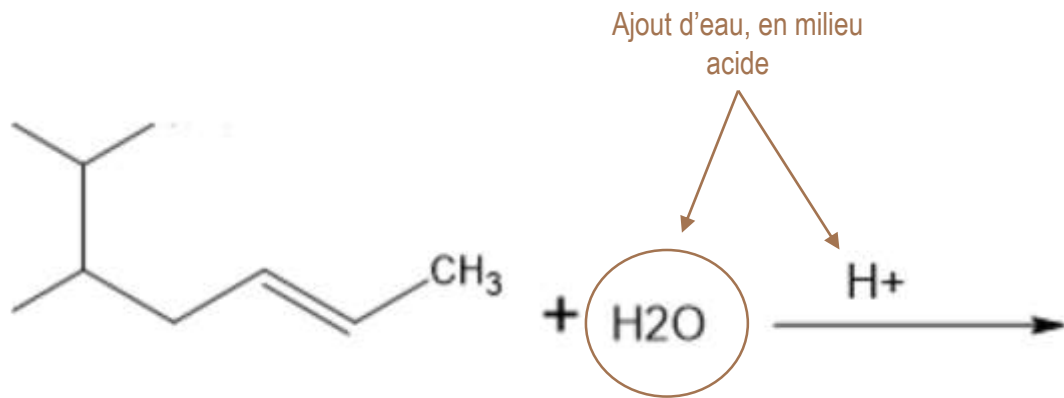


- Époxyde ouvert en milieu acide ou basique = même résultat = diols (2 fonctions alcool)

---

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

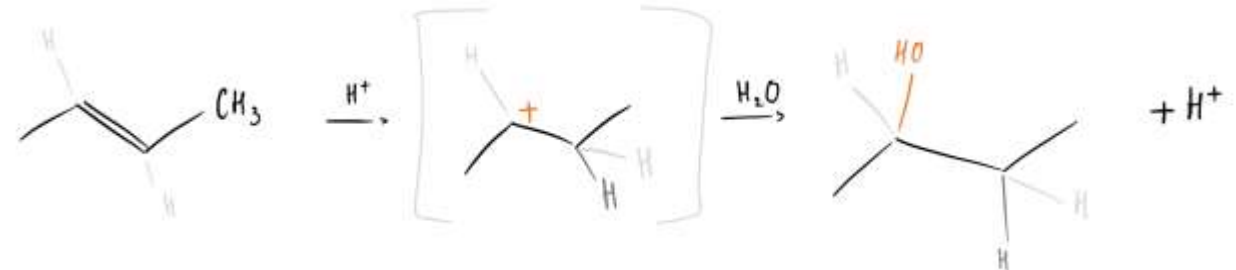
1 – Déterminer la nature de la réaction



= Hydratation

2 – être capable de prédire le produit

- Règle de Markownikov : on obtient le carbocation le plus stable (H s'ajoute au C le moins substitué pour que le C<sup>+</sup> soit le plus substitué)
- Ajout du OH >> non stéréospécifique (en cis ou trans)

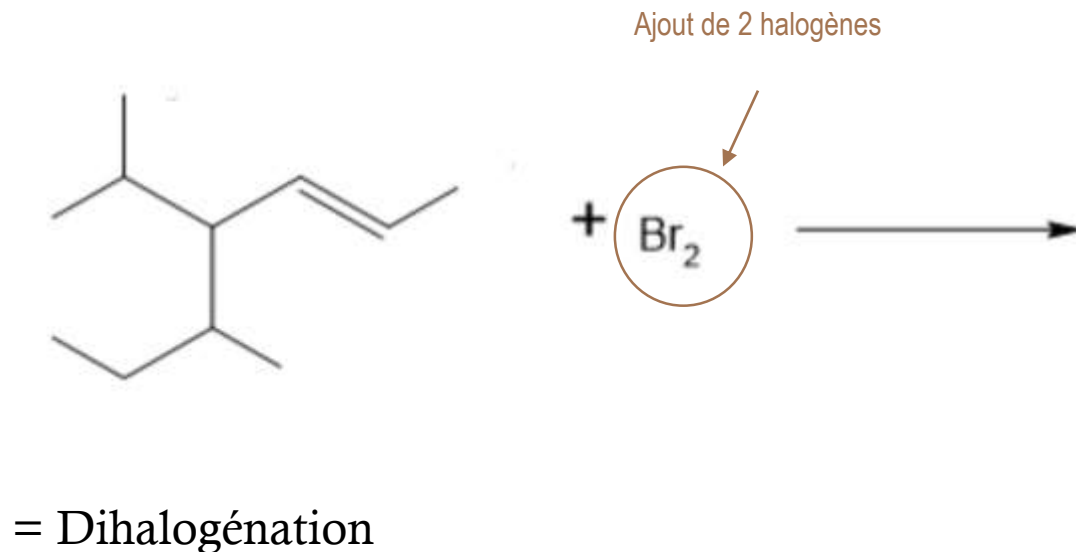


---

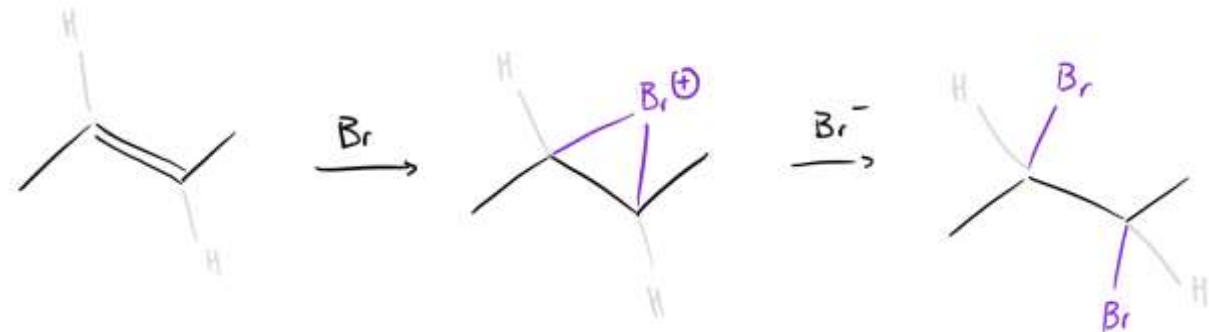
# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

2 – être capable de prédire le produit



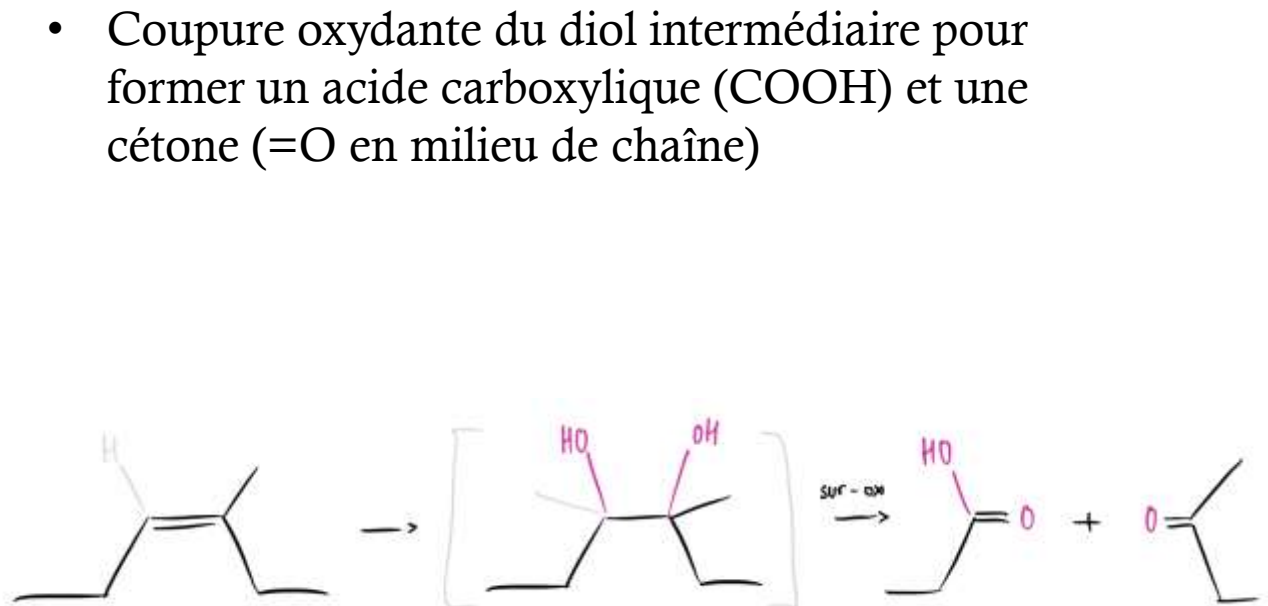
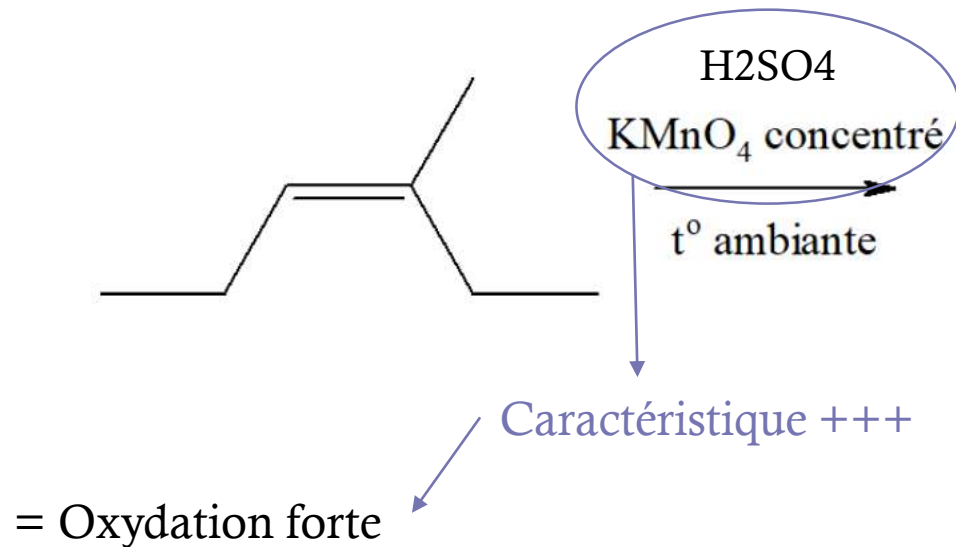
- Trans addition = stéréospécifique
- Passage par un ion ponté
- La seconde étape similaire à une SN2 : Le  $\text{Br}^-$  attaque par l'arrière (anti par rapport au pont), la liaison  $\text{Br}-\text{C}$  du bromonium se **romp** au même moment = une **inversion stéréochimique** sur le carbone attaqué.



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

2 – être capable de prédire le produit



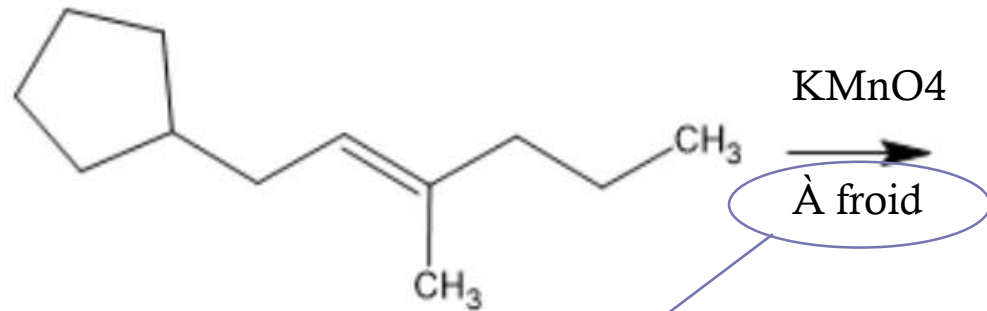
/!\  $\text{KMnO}_4$  à froid  $\neq$   $\text{KMnO}_4$  en milieu acide

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

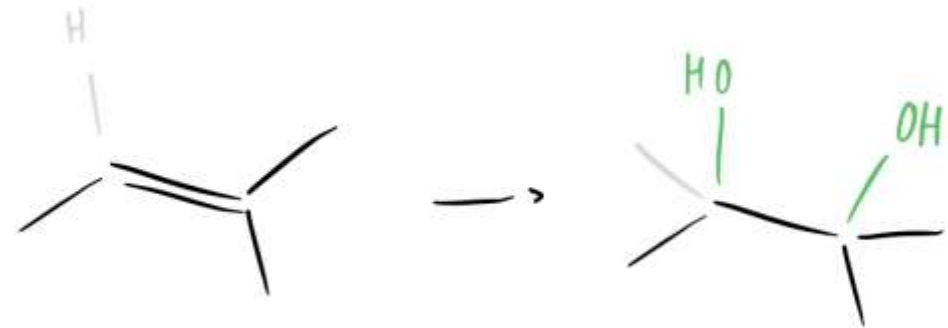
1 – Déterminer la nature de la réaction

2 – être capable de prédire le produit

- Mécanisme concerté avec une cis addition de OH



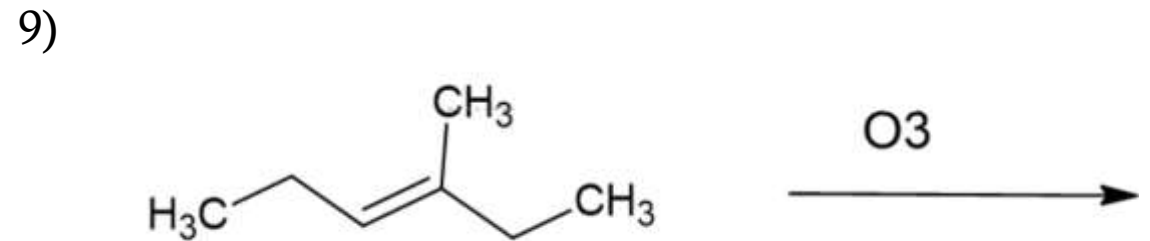
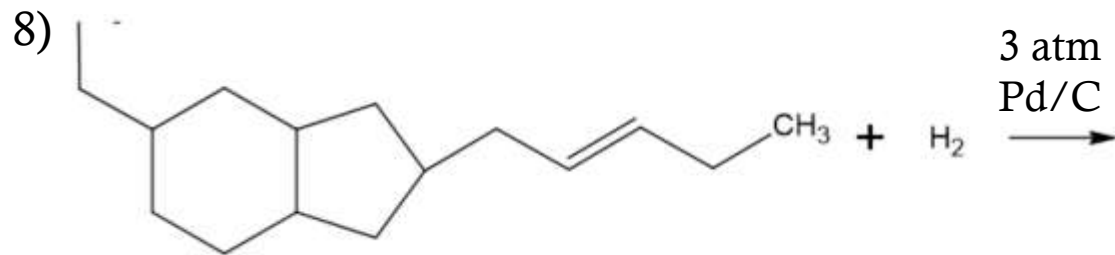
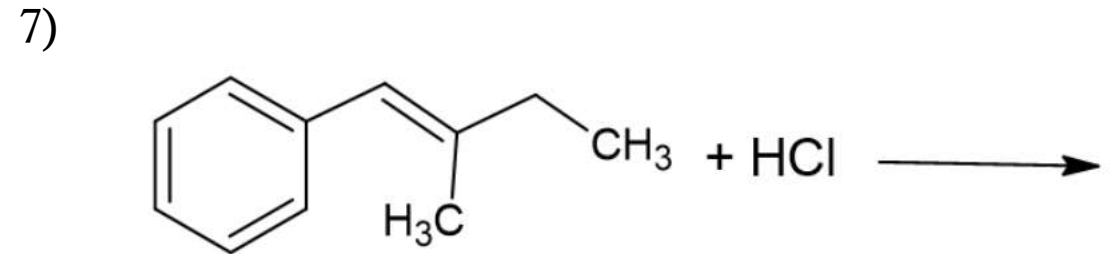
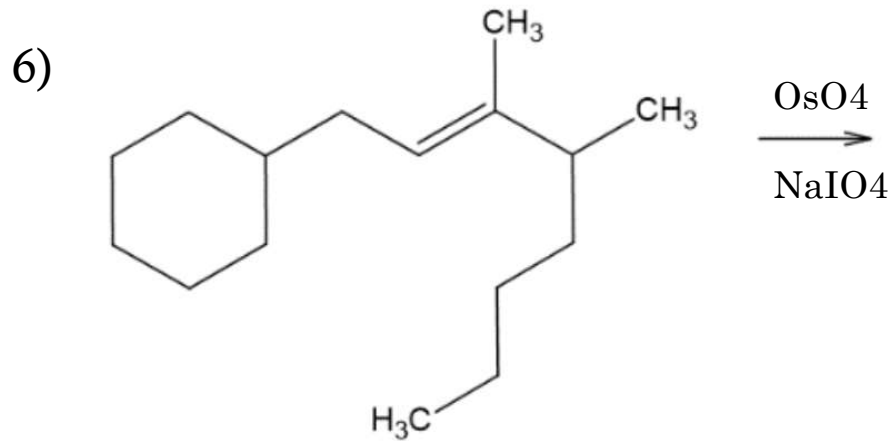
= Dihydroxylation



/ ! \ KMnO<sub>4</sub> à froid  $\neq$  KMnO<sub>4</sub> en milieu acide

---

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE

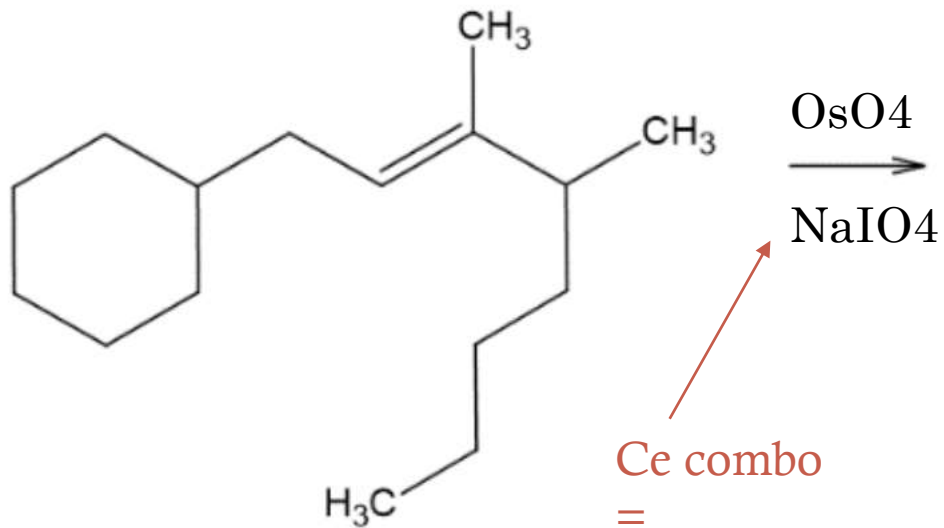


---

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

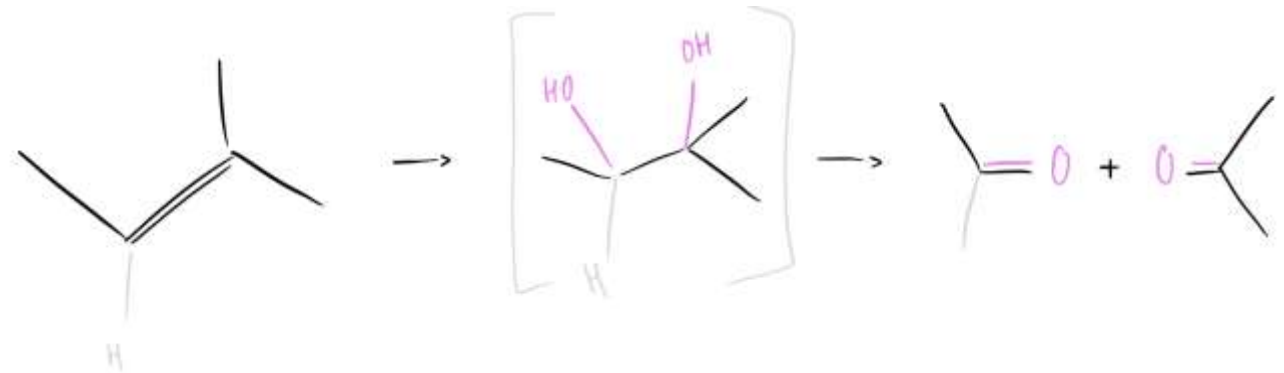
1 – Déterminer la nature de la réaction

2 – être capable de prédire le produit



= Coupure forte

- Coupure oxydante du diol intermédiaire
- Obtention des fonctions cétone et aldéhyde

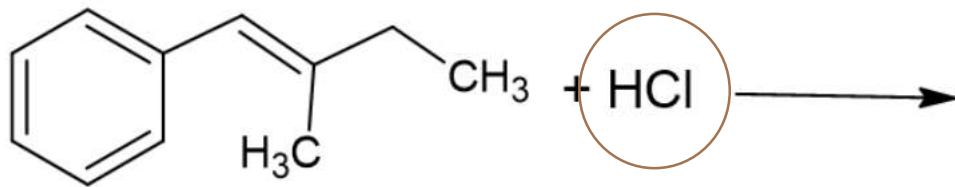


---

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

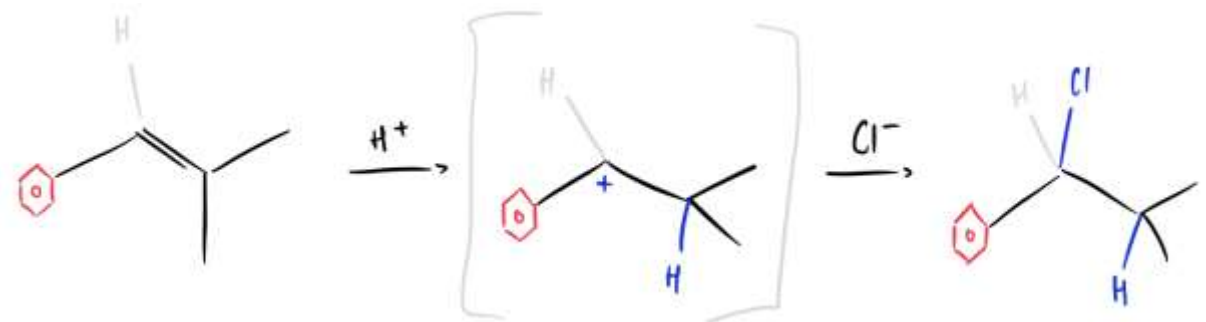
2 – être capable de prédire le produit



H = hydro  
Cl = halogène

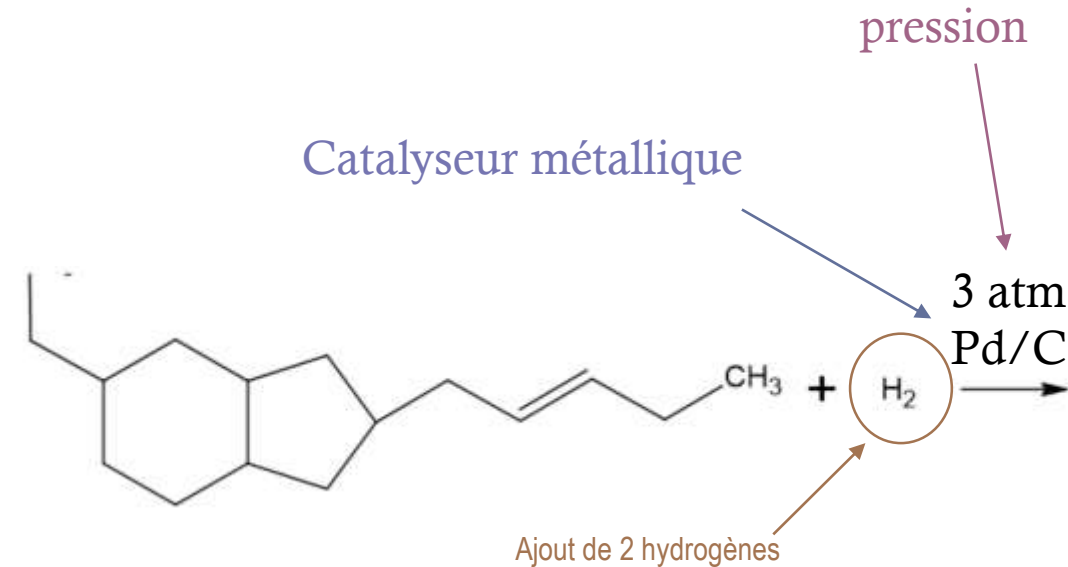
= Hydrohalogénéation

- Passage par un carbocation plan le plus stable, ici le carbone relié au phényl car mésomérie stabilise +++
- Non stéréospécifique = le Cl peut être rajouté en haut (comme ici) ou en bas



# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

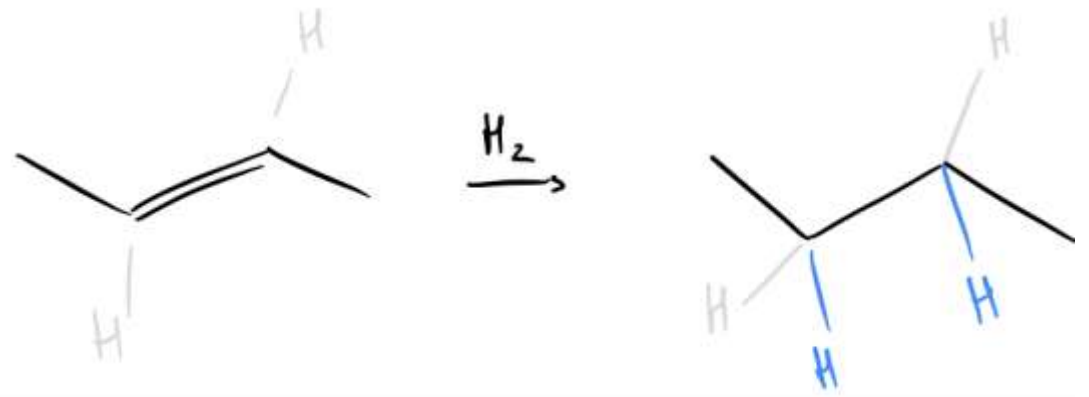
1 – Déterminer la nature de la réaction



= Hydrogénation

2 – être capable de prédire le produit

- On enlève la double liaison en ajoutant 2 H
- Comme les H ne sont pas visible sur la formule topologique, c'est comme si on faisait disparaître la double liaison
- CIS addition = stéréospécifique



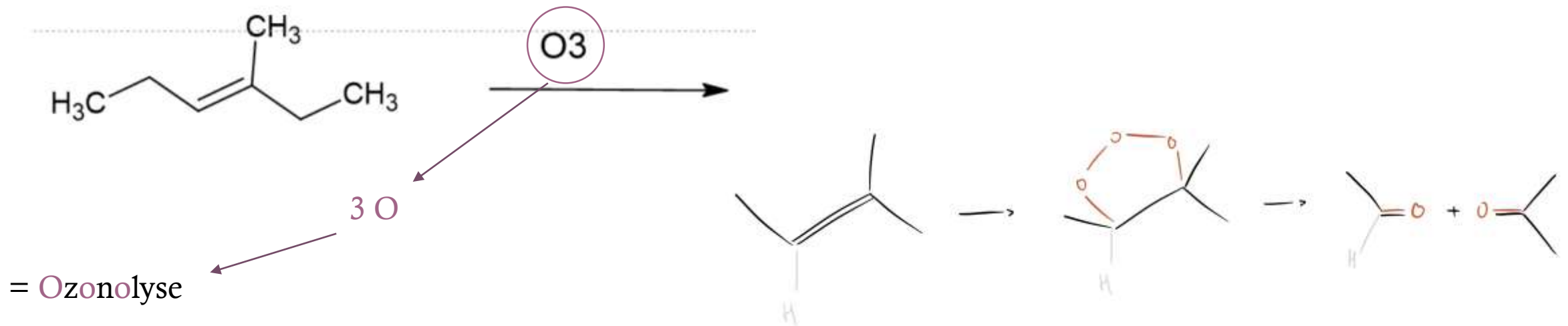
---

# QUE FAIRE LORSQU'ON L'A EN FACE DE NOUS ?

1 – Déterminer la nature de la réaction

2 – être capable de prédire le produit

- Intermédiaire INstable qui mène à une coupure oxydante
- Obtention de cétones et d'aldéhydes



# MES DERNIERS TIPS :

Entrenez-vous, au début lisez les qcms annales avec votre cours à côté, juste pour que l'apprentissage ne vous freine pas dans votre compréhension.

Vous devez comprendre les réponses et savoir pourquoi un item est vrai/faux.

Puis petit à petit vous aurez de moins en moins besoin de voir ou vérifier avec votre cours, car vous auriez compris.

La chimie c'est comme le vélo, au début on a besoin de petites roues, mais une fois lancé, c'est gagné. Et bien sûr avant d'enlever les petites roues il faut s'assurer de bien comprendre donc posez vos questions ;)

- Ne pas se comparer ( le paraître est très différent de la réalité )
- Ne pas avoir de regret, se donner à fond
- Demander de l'aide +++
- S'entourer de gens motivés
- Prendre du temps pour se ressourcer !

---

Et on n'oublie pas, vive la chimie !!!!