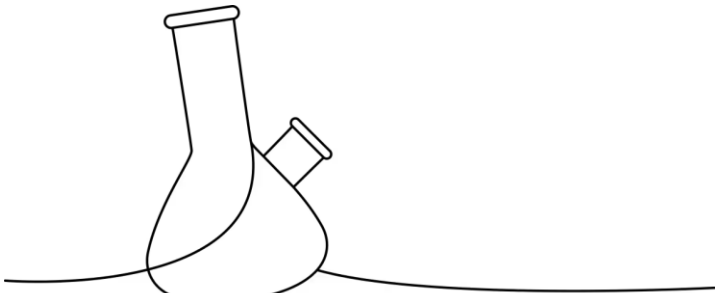


Aide qcm réactivité partie 2 (et la dernière)



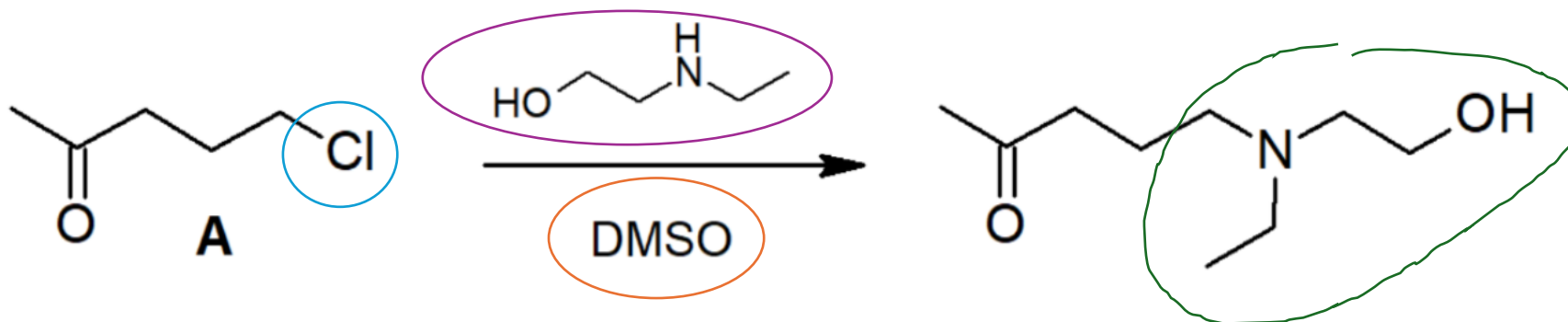
Par où commencer ?

Peut-être par le commencement ? Comment lire une réaction ?

Prenons cette réaction de l'examen de 2020

Au-dessus de la flèche : ce qui joue dans la réaction = le(s) réactif(s) (les bases, les nucléophiles, etc) On les retrouve la majorité du temps dans les produits (parfois seulement une partie du composé)

Être capable de voir ce qui a été ajouté : un atome, une molécule, une double liaison, une simple à la place d'une double, etc pour orienter la reconnaissance de la réaction !

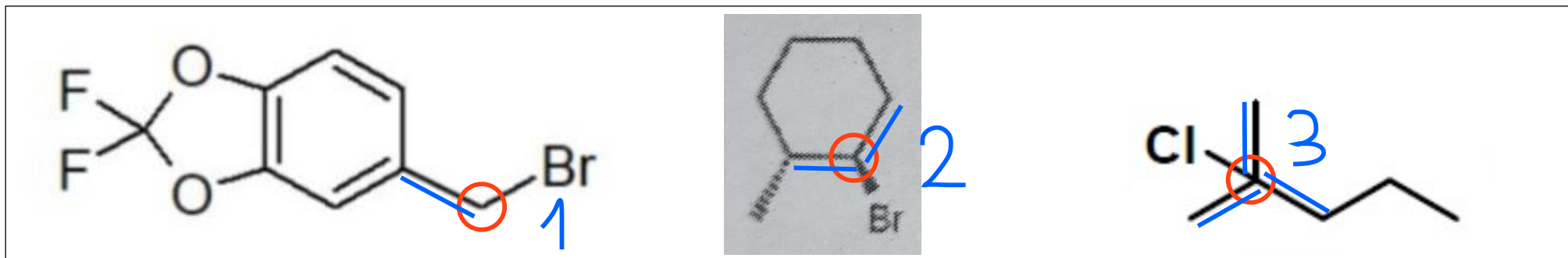


Être capable de voir ce qui change avec le produit, ce qui ne se retrouve plus après la flèche pour comprendre le mécanisme employé !

Au-dessous de la flèche : ce qui ne joue pas dans la réaction mais influe tout de même sur cette dernière. On retrouve les solvants, les catalyseurs, le milieu de la réaction

Disclaimer : c'est une généralité mais attention s'il y a des exceptions (de la part de tut ou quoi)

Petit récap sur les substrats primaire / secondaire / tertiaire :



1) On identifie l'atome d'intérêt, celui qui très probablement se retrouve au cœur de la réaction et qu'on ne retrouve pas dans les produits

2) On se focus sur le carbone auquel il est rattaché

3) On compte le nombre de liaison (hors hydrogène) que ce dernier fait (sans compter notre atome d'intérêt) :

1 liaison = primaire, 2 liaisons = secondaire, 3 liaisons = tertiaire

A quoi ça sert ? Comprendre la réactivité, voyons des exemples :

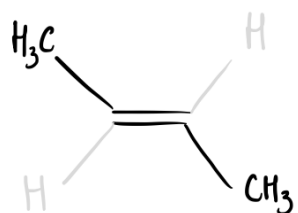
Les substrats primaires sont peu encombrés donc les attaques nucléophiles peuvent se faire facilement, il y a de la place donc réaction de type 2 car elle se fait en une seule étape.

Les substrats tertiaires, eux, sont très encombrés donc l'attaque est plus difficile, il faut alors passer par une étape intermédiaire, avec un carbocation qui de par sa charge, facilite l'attaque du nucléophile (ou autre).

Pour les alcools et l'oxydation, avec des alcools primaires, on a plus de possibilité d'oxydation car le carbone est lié à plusieurs H. Car on rappelle que l'oxydation c'est 2 actions : perdre un H ou gagner un O. C'est pour ça que les alcools tertiaires (n'ont pas d'H) ne peut pas s'oxyder !

Petit récap sur les alcènes substitués :

Il faut regarder la double liaison (se concentrer que dessus, l'isoler) : à quoi est-elle reliée ?



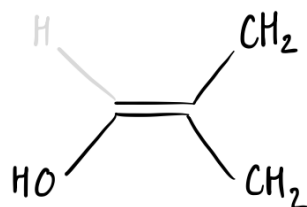
Ici on a :

2 H (ne valent rien)

2 CH₃

= bi substituée

= 2 substituants



Ici on a :

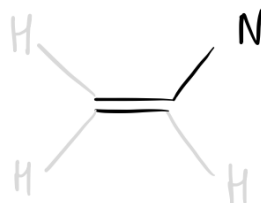
1 H (ne vaut rien)

2 CH₂ (mieux que CH₃)

1 OH = non carboné

= bi substituée

= 2 substituants carbonés



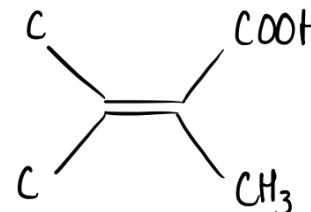
Ici on a :

3 H (ne valent rien)

1 N = non carboné

= très peu substituée

= 1 substituant mais pas carboné



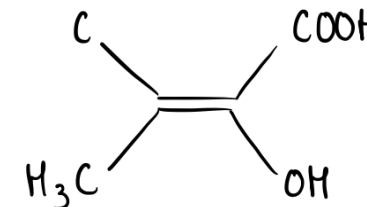
Ici on a :

3 C (dont 2 quaternaires)

1 COOH

= tétra substituée

= 4 substituants



Ici on a :

2 C (dont 1 quaternaire)

1 COOH

1 OH = non carboné

= tri substituée

= 3 substituants carbonés

Pour classer les alcènes les plus substitués, on se base sur les substituants carbonés (jouerons un rôle dans la stabilité de carbocations) :

On a alors ici 3 (monosubstituée non carbonée) < 2 = 1 (bi substituées) < 5 (tri substituée) < 4 (tétra substituée)

On parle souvent du fait que « On a une majorité d'alcène le plus substitué », j'espère que ça vous aura aidé.

Attention : ici forme topologique, donc j'ai mis les H en « transparence pour vous aider » et j'ai « isolé » l'alcène donc si il y a des C ou N seul c'est qu'ils sont après reliés à des carbonés, etc.

Tableau sur les réactions

Réaction	type	Substrat	Solvant/milieu	Produit	Particularité
SN1	Substitution nucléophile monomoléculaire	Halogénoalcane tertiaire	Protique (H ₂ O, EtOH)	Dérivé substitué	Carbocation intermédiaire, racémisation
SN2	Substitution nucléophile bimoléculaire	Halogénoalcane primaire	Aprotique (DMSO, DMF)	Dérivé substitué	Mécanisme concerté, inversion de Walden
E1	Élimination monomoléculaire	Halogénoalcane tertiaire	Protique (H ₂ O, EtOH)	Alcène	Carbocation intermédiaire, règle de Zaitsev, contrôle thermodynamique
E2	Élimination bimoléculaire	Halogénoalcane primaire	Aprotique (DMSO, DMF) + base forte	Alcène	Anti-élimination, stéréospécifique, contrôle cinétique
Hydrogénat^o	Addition	Alcène	Catalyseurs métalliques (Pd/Ni/Pt)	Alcane	CIS-addition, stéréospécifique, pression
Hydrohalogénat^o	Addition	Alcène	H ⁺	Halogénoalcane	Règle de Markownikov, via carbocation intermédiaire

Hydratat°	Addition	Alcène	Milieu acide (H_2SO_4 , H_3O^+)	Alcool	Règle de Markownikov, catalyse acide
Dihalogénat°	Addition	Alcène	X_2 (Cl_2 , Br_2)	Dihalogénoalcane	Intermédiaire bromonium, anti-addition, stéréospécifique
Halogénohydriniséat° = Dihalogénat° dans un solvant protique	Addition	Alcène	$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (ou ROH), solvant protique	Halogénoalcool / halogénoéther	Réaction anti, compétition solvant/nucléophile
Epoxydat°	Oxydation douce	Alcène	Peracide (mCPBA, RCO_3H)	Epoxyde	Stéréosélective (trans), conservation de la géométrie
Ouverture d'époxyde (acide)	Substitution	Époxyde	Milieu acide (H^+ , H_2O)	Diol	Attaque nucléophile après protonation, régiosélective
Ouverture d'époxyde (base)	Substitution	Époxyde	Milieu basique (OH^-)	Diol	Attaque $\text{S}_\text{N}2$, anti, stéréospécifique
Dihydroxylation	Oxydation	Alcène	KMnO_4 (froid) ou OsO_4	Diol (cis)	Cis-addition

Coupure	Oxydation forte	Alcène	$\text{OsO}_4 + \text{NaIO}_4$	Cétone / Aldéhyde	Diol intermédiaire
Coupure	Oxydation forte	Alcène	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Cétone / Ac. carboxylique	Diol intermédiaire
Coupure (Ozonolyse)	Oxydation forte	Alcène	O_3 puis Zn/HCl ou Me_2S	Aldéhydes / Cétones	Conditions réductrices → aldéhydes

Côté alcool :

Réaction	Type	Substrat	Solvant/milieu	Produit	Particularité
Déprotonation	Acido-basique	Alcool (ROH)	Base forte (NaH, KH, R-Li)	Alcoolate (RO ⁻)	Rend l'alcool + réactif
Protonation	Acido-basique	Alcool (ROH)	Milieu acide (H ⁺)	Ion oxonium (ROH ₂ ⁺)	Rend l'alcool + réactif
Réaction de Williamson	Substitution nucléophile (SN2)	Alcoolate + Halogène primaire	Solvant aprotique (éther, DMSO)	Éther (R-O-R')	Mécanisme concerté, inversion de Walden
Substitution par un alcool (SN1)	Substitution nucléophile	Halogène tertiaire + Alcool	Solvant protique (EtOH, H ₂ O)	Éther ou alcool substitué	Carbocation plan, régiosélectif, mélange racémique
Déshydratation intermoléculaire (acide non nucléophile)	Condensation (SN)	2 Alcools	Milieu acide (H ₂ SO ₄)	Éther + H ₂ O	SN2 si primaire, SN1 si tertiaire
Déshydratation intermoléculaire (acide nucléophile)	Substitution électrophile	Alcool	HX (Cl, Br, I)	Halogénoalcane + H ₂ O	SN1 ou SN2 selon degré
Déshydratation intramoléculaire	Élimination 1	Alcool tertiaire	H ₂ SO ₄ concentré + chaleur	Alcène + H ₂ O	Produit majoritaire = alcène le plus substitué
Tosylation (activation électrophile)	Substitution / activation	Alcool + TsCl	Pyridine (base faible)	Tosylate (ROTs)	Rend OH → bon groupe partant (OTs)
Activation électrophile par SOCl₂	Substitution nucléophile	Alcool	SOCl ₂	Halogénoalcane + SO ₂ + HCl	Réaction concertée, type SN2

Tu te perds sur stéréospécifique/sélectif ? Régio et autre ?

	Définition	- spécifique	- sélectif
Définitor		ne produit qu'un seul	produit préférentiellement
Stéréo -	produit des stéréoisomères	ex : seulement carbone avec configuration S	ex : carbone de configuration S (70%) et R (30%)
Régio -	produit des isomères de position	ex : C ₆ ClH ₁₃ où le Cl est positionné sur le carbone 4	ex : C ₆ ClH ₁₃ où le Cl est positionné sur le carbone 4 (85%) et les autres 15% sur le carbone 3
Chimio -	modifie qu'une fonction /partie de la molécule	ex : BrC ₃ ClH ₆ où on choisit d'attaquer le Br	ex : BrC ₃ ClH ₆ où le Br est attaqué dans 67% des cas et le Cl dans 33% des cas

Ainsi :

Type de sélectivité	Réactions concernées
Stéréospécifiques	Hydrogénation (syn), Dihalogénéation (anti), Époxydation (syn), Dihydroxylation (syn), SN2 (inversion), E2 (anti)
Stéréosélectives	Dihalogénéation (préférence anti)
Régiosélectives	Hydrohalogénéation, Hydratation, si pression -> Hydrogénation, Halogénohydrinisation (= dihydroxylation dans solvant protique), Ouverture d'époxyde, E1 (règle de Zaitsev)
Non sélectives	SN1, Combustion, Coupure oxydante (rupture complète)

La stabilité des molécules

Règle : pour stabiliser une molécule, on veut qu'elle soit la plus neutre possible

Si on a une molécule avec une charge moins, on va vouloir l'associer avec une charge plus, et inversement.

Effet	Nature	Exemple	Conséquence
-I (inductif attracteur)	Atomes électronégatifs (F, Cl, NO ₂)	C-Cl	Appauvrit le site voisin en e ⁻
+I (inductif donneur)	Groupes alkyles	-CH ₃	Stabilise un carbocation
+M (mésomère donneur)	Atome avec doublets (-OH, -OR, -NH ₂)	-OH	Donne des e ⁻ par délocalisation
-M (mésomère attracteur)	Atome avec π ou lacune (-NO ₂ , -COOH)	-COOH	Attire les e ⁻ , stabilise un carbanion

Les effets inductifs **attracteurs** (de e⁻) = groupements plus *électronégatifs* que le carbone et les groupements chargés +

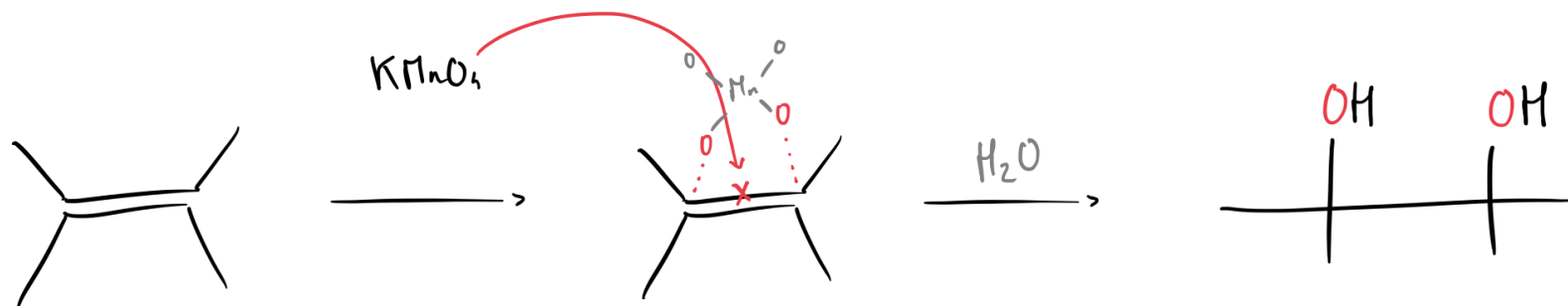
Les effets inductifs **donneurs** (de e⁻) = les métaux *alcalins* (Na, Li,...), les *alcalino terreux* (Mg) les groupes *alkyles* (CH₃, CH₂) et les atomes portant la charge formelle -

On passe à un récap + spécifique ☺

Petit zoom sur la dihydroxylation

1) Solvant : KMnO_4 à froid ou $\text{OsO}_4 + (\text{Zn}/\text{HCl})$.

2) Comprendre que les O proviennent de la même molécule donc CIS-addition



3) On forme ainsi 2 fonctions alcool (ol) = diol (2 x ol)

4) C'est une **oxydation douce** (quand c'est fort = coupure oxydante forte -> pas le cas ici)

A la suite, Bonus : les pièges classiques

	Piège	Objectif du prof	Rappel
Confusion entre types de rupture	dire qu'un carbocation se forme par rupture homolytique	vérifier que tu sais ce que signifient « homo » = partage égal, et « hétéro » = partage inégal d'électrons	carbocation = rupture hétérolytique, car le carbone perd le doublet.
Mauvaise interprétation de l'effet inductif	penser que l'effet +I des groupements alkyles accentue la charge positive du carbocation	le prof veut voir si tu comprends le rôle des effets inductifs et mésomères dans la stabilité des intermédiaires.	en réalité : il stabilise cette charge (il la disperse)
Confusion entre oxydation et réduction	inverser les sens : - Oxydation - Réduction	consiste souvent à proposer des réactifs contradictoires (KMnO_4 vs LiAlH_4 : n'auront pas le même rôle dans les red-ox)	- Oxydation = gain d'O ou perte d'H - Réduction = gain d'H ou perte d'O
Confondre les rôles électrophile / nucléophile	faire croire que Br^- est électrophile, alors que c'est nucléophile	le professeur teste si tu reconnais le rôle des espèces selon leur charge et leur comportement réactionnel.	les cations seront électrophiles (attirés par les charges moins) et les anions comme le Br^- , sont nucléophiles
Pièges sur la géométrie / hybridation	inverse les propriétés des carbocations, carbanions, etc	le prof mélange souvent ces infos pour semer la confusion	Carbocation → hybridation sp^2 , géométrie plane Carbanion → hybridation sp^3 , géométrie tétraédrique (souvent pyramidale)
Pièges de vocabulaire cinétique / thermodynamique	dire qu'une réaction est sous contrôle cinétique sans justification	Le prof vous teste sur vos connaissances et votre compréhension sur les mécanismes fondamentaux	Si le produit formé est le plus stable → contrôle thermodynamique Si c'est le plus rapide à se former → contrôle cinétique.

C'est fini pour moi les loulous,

Bossez bien la chimie, c'est indispensable et ça fera la différence contre ceux qui l'impassent, ou ne s'y mettent pas à fond). Le professeur a l'habitude de faire le même « style » de qcm chaque année donc si vous faites les annales, ça vous aidera +++

Tenez bon, c'est bientôt fini ☺

BISOUS

