

Fiche Récapitulative : Réactivité Avancée

Plan

I – Réactivité des Alcanes

- A – Réaction de Combustion
- B- Réaction de Substitution Radicalaire

II – Réactivité des Alcènes

- A – Réaction d'Addition
 - 1 – H-X
 - 2 – Eau en milieu acide
 - 3- Di-X sans solvant
 - 4 – Di-X avec solvant polaire protique
 - 5 – H₂ (catalyse)
- B – Réaction d'Oxydation
 - 1 – Formation d'époxydes
 - 2 – Di-hydroxylation
 - 3 – Coupures oxydantes
 - a) OsO₄ et NaIO₄
 - b) KMnO₄ : concentré et en milieu acide
 - c) O₃ : seul ou en milieu réducteur
- C – Ouverture d'Époxydes
 - 1 – En milieu acide
 - 2 – En milieu basique
 - 3 – En présence d'un nucléophile fort

III – Réactivité des Alcynes

- A – Réaction de Dihydrogénation

IV – Réactivité des Alcools

- A – Acidité
- B – Basicité
- C – Nucléophilie
 - 1 – Synthèse de Williamson (alcoolate)
 - 2 – SN sur un dérivé X tertiaire (alcools)
- D – Électrophilie
 - 1 – Déshydrat intermol (acide non nucléophile)
 - 2 – Déshydrat intermol (acide nucléophile)
- E – Réaction d'Élimination
 - 1 – Déshydrat intramol (acide non nucléophile)
- F – Réaction d'Activation Électrophile
- G – Réaction d'Oxydation
 - 1 – Oxydants forts
 - 2 – Oxydants doux

V – Réactivité des Amines

- A – Acidité
- B – Basicité
- C – Nucléophilie
 - 1 – Synthèse de Hoffman
- D – Électrophilie

VI – Réactivité des Carbonyles

- A – Réaction d'Addition
 - 1 – Sans activation de la fonction carbonyle
 - a) Ion cyanure
 - b) Composé organométallique
 - c) Ion alcynure
 - 2 – Avec activation de la fonction carbonyle
 - a) Alcool
 - b) Amine primaire
 - b bis) Réaction de Strecker
 - c) Amine secondaire
- B – Réaction d'Oxydo-Réduction
 - 1 – Réduction par hydrures mixtes
 - 2 – Oxydation de Baeyer-Villiger
- C – Réaction d'Acido-Basicité
 - 1 – Équilibre céto-énolique
 - 2 – Addition d'énols et énolates
 - a) Aldolisation / Cétolisation
 - b) Crotonisation
 - 3 – Alkylation
 - 4 – Halogénéation

VII – Réactivité des Carboxyles

- A – Réaction d'Addition / d'Élimination
- B – Réaction d'Estérification
 - 1 – À partir d'alcool
 - 2 – À partir de chlorure d'acyles
- C – Réaction d'Hydrolyse
 - 1 – En milieu acide
 - a) Ester
 - b) Amide
 - 2 – En milieu basique : saponification
- D – Attaque Nucléophile d'Organomagnésiens
- E – Réaction de Transestérification
- F – Réaction de Réduction
- G – Mobilité du H en α
 - 1 – Condensation de Claisen (intermol)
 - 2 – Condensation de Dieckman (intramol)
 - 3 – Synthèse malonique
 - 4 – Décarboxylation d'un 1,3-cétoester

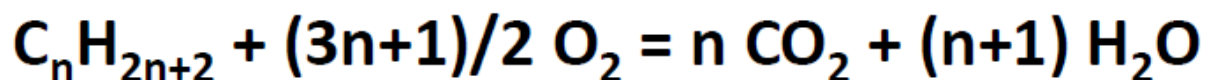
VIII – Réactivité des Aromatiques

- A – Réaction d'Halogénéation
- B – Réaction de Nitration
- C – Réaction de Sulfonation
- D – Alkylation de Friedel-Crafts

I – Réactivité des Alcanes

A – Réaction de Combustion

Bilan de la réaction :

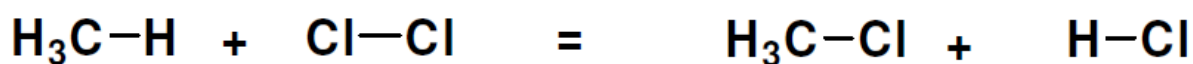


Caractéristique :

- Très exothermique

B – Réaction de Substitution Radicalaire

Bilan de la réaction :



Caractéristiques :

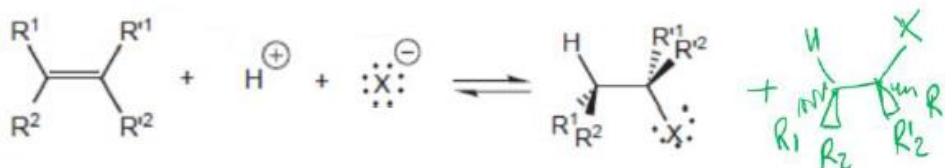
- Très exothermique
- Initiée par : chauffage ou irradiation
- 3 étapes : initiation → propagation → terminaison
- 3 produits possibles : di-halogène + halogéno-alcane + dimères d'alcanes

II – Réactivité des Alcènes

A – Réaction d'Addition

1 – H-X

Bilan de la réaction :

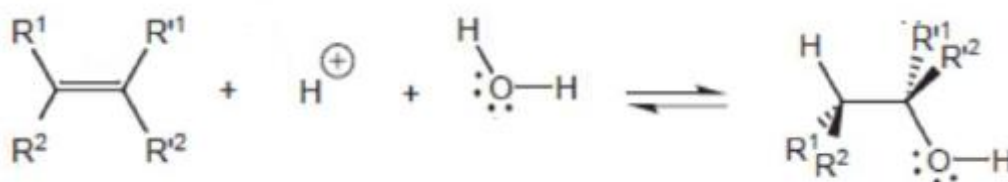


Caractéristiques :

- Formation d'halogéno-alcane
- Alcènes → Nucléophiles et Composés H-X → Électrophiles
- Régiosélectivité → Règle de Markovnikov : formation du carbocation le plus stable (le plus substitué)
- Contrôle cinétique

2 – Eau en milieu acide

Bilan de la réaction :

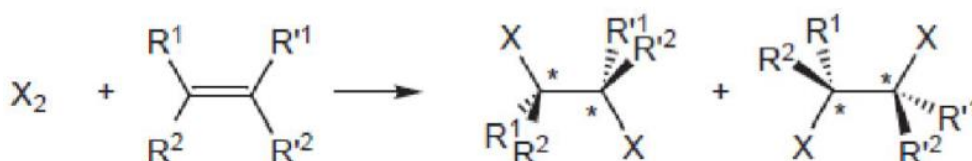


Caractéristiques :

- Formation d'alcool
- Catalyse acide : H+ régénéré et vitesse accélérée

3 – Di-X sans solvant

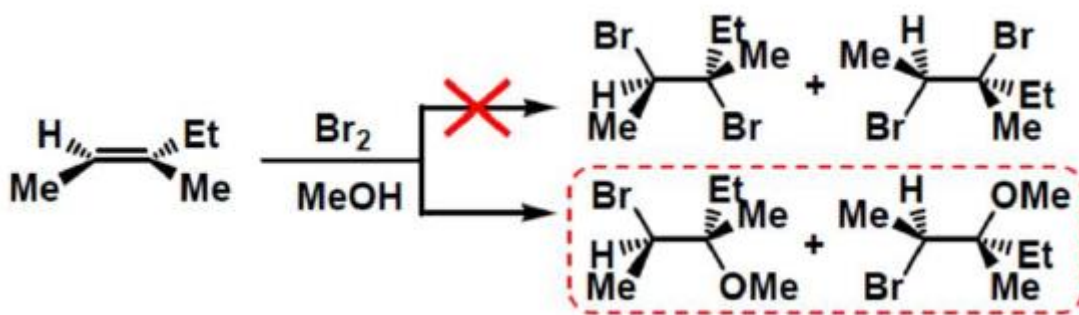
Bilan de la réaction :



Caractéristiques :

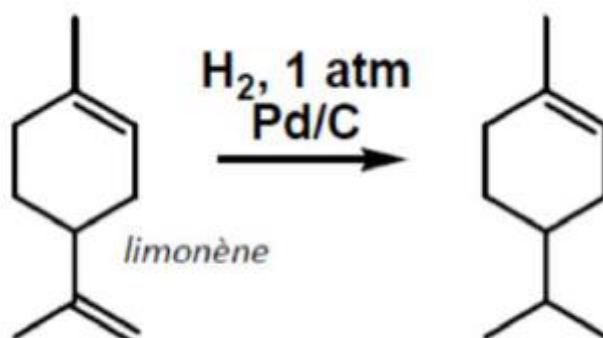
- Formation de di-halogéno-alcane
- Réaction :
 - Totale → Cl_2 ou Br_2
 - Incomplète → I_2
- Particularité Br_2 : ion intermédiaire bromonium ponté + attaque en anti
- 1^{ère} étape cinétiquement déterminante
- Mélange racémique
- Trans-addition → stéréospécificité

4 – Di-X avec solvant polaire protique

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Formation de di-halogéno-alcane
- Compétition entre le solvant et le X^- → utilisation d'un solvant non nucléophile
- Produits selon le solvant :
 - Eau → Halogéno-alcools
 - Alcool → Halogéno-éthers
- Formation d'époxydes à partir d'halogéno-alcools (= halohydrines)

5 – H_2 (catalyse)

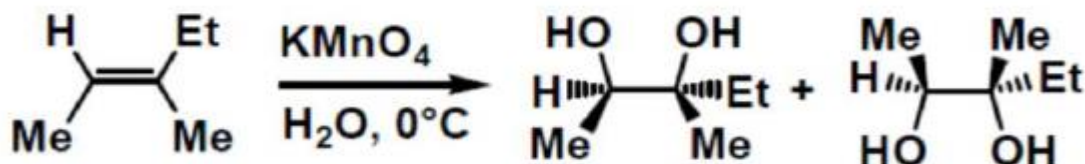
Bilan de la réaction :

Caractéristiques :

- Formation d'alcane
- Thermodynamiquement favorisée
- Catalyseurs hétérogènes : Pd/C + NiRa + PtO₂
- 2 étapes : (physiosorption → chimisorption (=adsorption) → réaction
- Stéréospécificité : attaque en syn
- Régiosélectivité : sensibilité à l'encombrement
 - liaison di-substituée → 1 atm
 - liaison tri-substituée → > 5 atm

B – Réaction d'Oxydation**1 – Formation d'époxydes****Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Agent oxydant + alcène = époxyde
- Utilisation de peracides (mCPBA par exemple)
- Stéréosélectivité : stéréochimie conservée
- Régiosélectivité : double liaison la plus substituée
- Époxydes = intermédiaires importants en synthèse

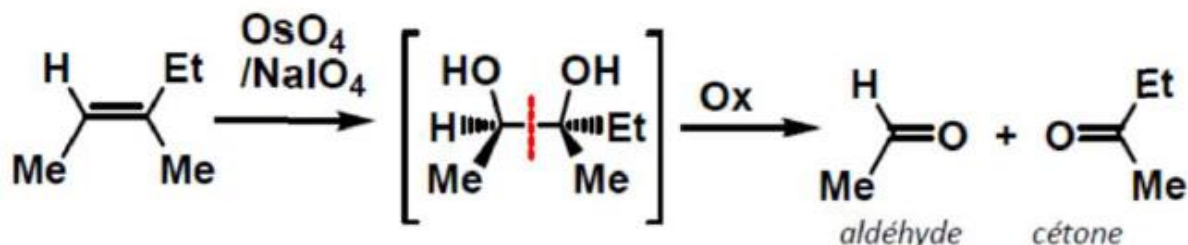
2 – Di-hydroxylation**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation de cis-diol
- Utilisation d'oxydants :
 - KMnO₄ dilué à froid
 - OsO₄ en conditions réductrices
- Stéréospécificité : syn-hydroxylation

3 – Coupures oxydantes

a) OsO₄ et NaIO₄

Bilan de la réaction :

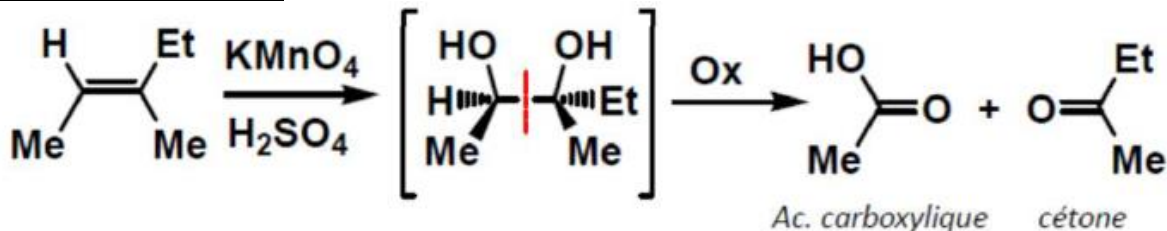


Caractéristiques :

- Formation de :
 - acides carboxylique (C primaire)
 - cétone (C secondaire)
- Coupure oxydante forte

b) KMnO₄ : concentré et en milieu acide

Bilan de la réaction :

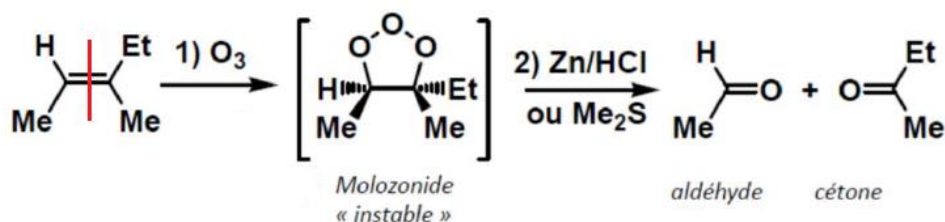


Caractéristiques :

- Formation de :
 - aldéhyde (C primaire)
 - cétone (C secondaire)
- Coupure oxydante douce

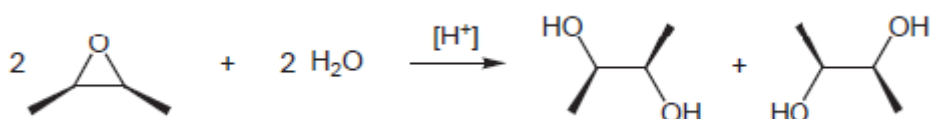
c) O₃ : seul ou en milieu réducteur

Bilan de la réaction :

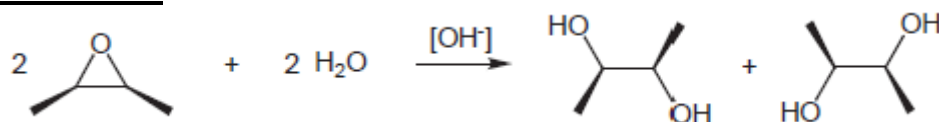


Caractéristiques :

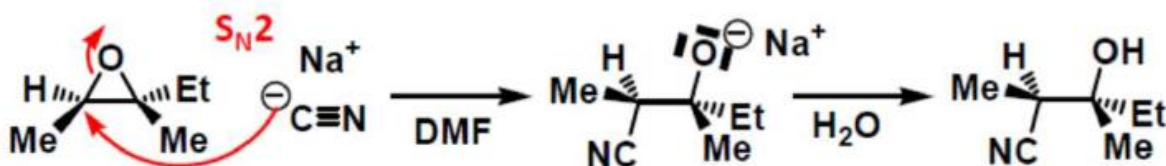
- Formation de :
 - aldéhyde ou cétone : O_3 en milieu réducteur (coupure oxydante douce)
 - acide carboxylique : O_3 seul (coupure oxydante forte)

C – Ouverture d'Époxydes**1 – En milieu acide****Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation de trans-diol
- 3 étapes : activation électrophile → substitution nucléophile → restitution proton

2 – En milieu basique**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation de trans-diol
- 2 étapes : substitution nucléophile → arrachement proton à une molécule d'eau

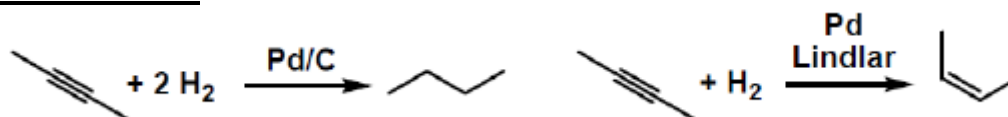
3 – En présence d'un nucléophile fort**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Attaque du carbone le moins substitué
- Mécanisme S_N2

III – Réactivité des Alcynes

A – Réaction de Dihydrogénation

Bilan de la réaction :



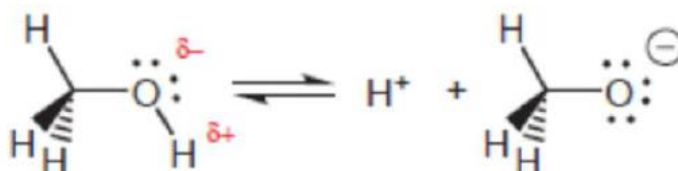
Caractéristiques :

- 2 types :
 - complète : Pd/C normal + formation d'alcane
 - incomplète : Pd/C empoisonné (Pd de Lindlar) + formation d'alcène
- Réaction incomplète stéréospécifique : syn-addition → alcène Z

IV – Réactivité des Alcools

A – Acidité

Bilan de la réaction :

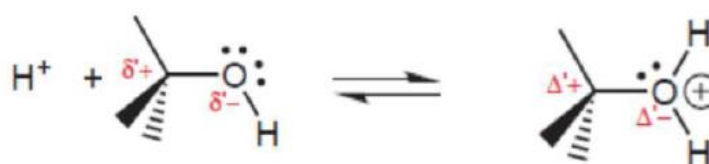


Caractéristiques :

- pKa (alcools) \approx 16-18 et pKa (phénols) \approx 10
- Liée à la polarisation de la liaison O-H
- Alcools → acides faibles et Alcoolates → bases fortes
- Déprotonation quantitative réalisée par des : bases fortes ou organométalliques

B – Basicité

Bilan de la réaction :

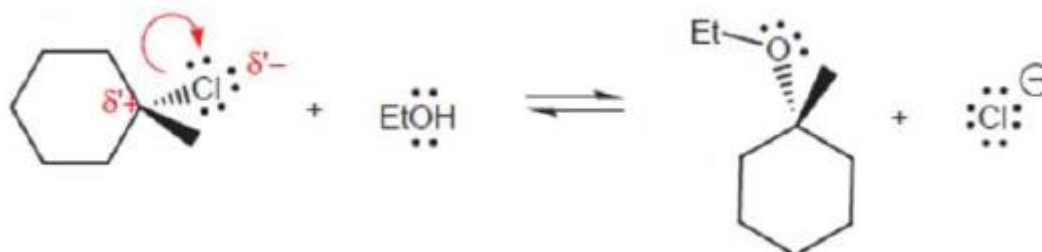


Caractéristiques :

- Liée à l'existence du DNL sur l'atome d'O
- Alcools → bases faibles et Oxoniums → acides forts

C – Nucléophilie1 – Synthèse de Williamson (alcoolate)**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation d'éther-oxyde à partir d'alcoolate et de dérivé halogéné
- Dérivé halogéné (= halogénure d'alkyle) :
 - primaire → SN2
 - secondaire ou tertiaire + chauffage → E

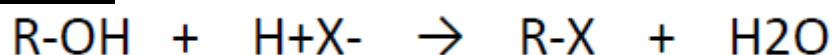
2 – Substitution nucléophile sur un dérivé X tertiaire (alcools)**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Mécanisme de type SN1
- Mélange racémique

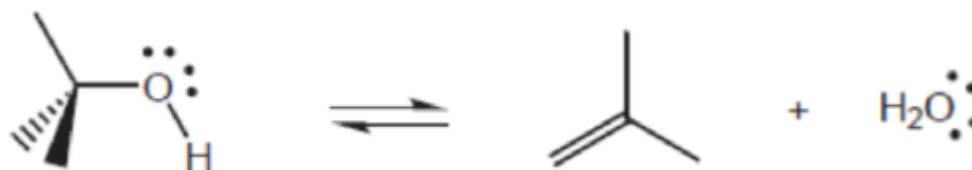
D – Électrophilie1 – Déshydratation intermoléculaire avec un acide non nucléophile

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Formation d'éther
- Catalyse acide
- Réaction différente selon la classe de l'alcool :
 - Alcool primaire → mécanisme de SN2
 - Alcool secondaire ou tertiaire → mécanisme de SN1

2 – Déshydratation intermoléculaire avec un acide nucléophile**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation d'halogéno-alcane
- Pas de catalyse acide
- Réaction différente selon la classe de l'alcool (pareil qu'au-dessus)

E – Réaction d'Élimination1 – Déshydratation intramoléculaire avec un acide non nucléophile**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation d'alcène
- Forte concentration d'acide + chauffage
- Compétition avec la SN
- Régiosélectivité → Règle de Zaitsev : formation de l'alcène le plus stable (le plus substitué)

F – Réaction d'Activation Électrophile

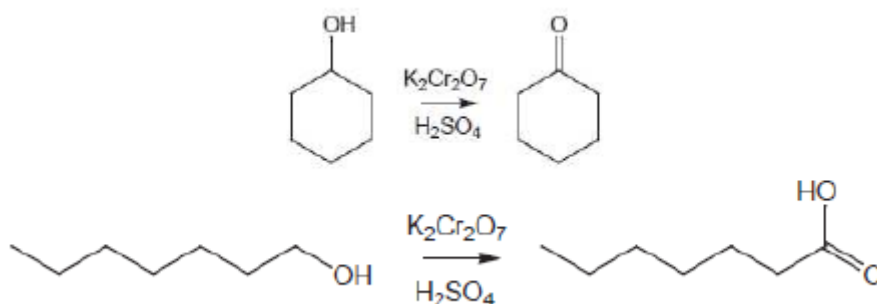
Caractéristiques :

- 2 manières possibles :
 - chlorure de tosyle (TsCl)
 - chlorure de thionyle (SOCl₂)

G – Réaction d'Oxydation

1 – Oxydants forts

Bilan de la réaction :

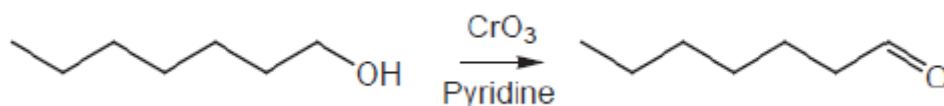


Caractéristiques :

- $K_2Cr_2O_7$ ou $KMnO_4$
- Produit différent selon la classe de l'alcool :
 - Alcool primaire → Acide carboxylique
 - Alcool secondaire → Cétone

2 – Oxydants doux

Bilan de la réaction :



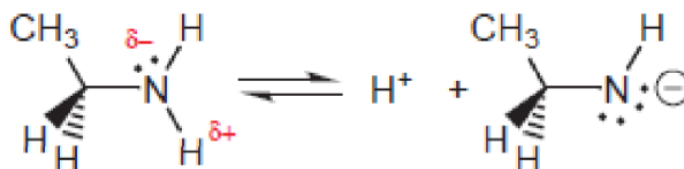
Caractéristiques :

- CrO_3 en présence de pyridine
- Produit différent selon la classe de l'alcool :
 - Alcool primaire → Aldéhyde
 - Alcool secondaire → Cétone

V – Réactivité des Amines

A – Acidité

Bilan de la réaction :

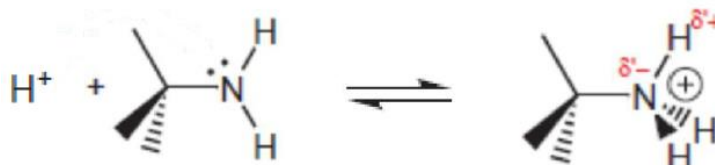


Caractéristiques :

- $pK_a (NH_3 / NH_2^-) \approx 35-38$
- Liée à la polarisation de la liaison N-H
- Amines \rightarrow acides très faibles
- Amines tertiaires \rightarrow pas d'acidité

B – Basicité

Bilan de la réaction :

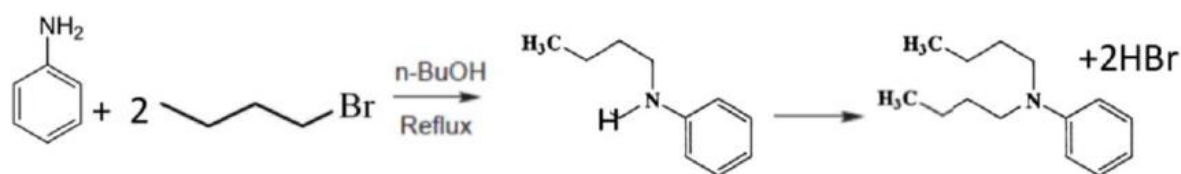


Caractéristiques :

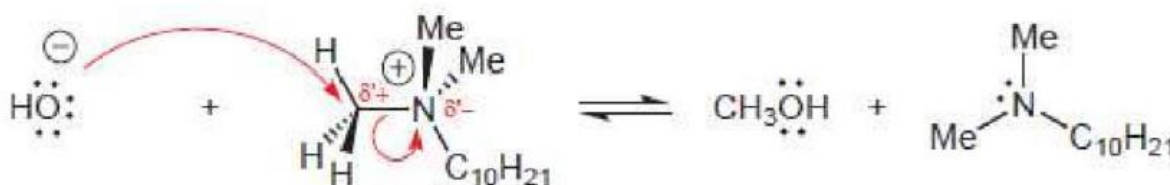
- $pK_a (NH_4^+ / NH_3) \approx 9$
- Liée à l'existence du DNL sur l'atome de N
- Amines \rightarrow bases faibles
- Amines aromatiques beaucoup moins basiques : mésomérie au sein du cycle \rightarrow DNL peu disponible

C – Nucléophilie

1 – Synthèse de Hoffman

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Formation d'amine tertiaire à partir d'amine primaire et d'halogéno-alcane
- Di-alkylation d'amine primaire par mécanisme de SN
- 2 étapes : 1^{ère} SN (\rightarrow amine secondaire) puis 2^{ème} SN (\rightarrow amine tertiaire)

D – Électrophilie**Bilan de la réaction :****Caractéristique :**

- Ions amidures \rightarrow très mauvais groupements partants

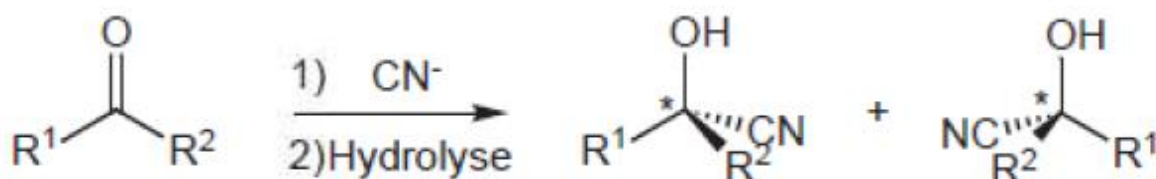
VI – Réactivité des Carbonyles

A – Réaction d'Addition Nucléophile

1 – Sans activation de la fonction carbonyle

a) Ion cyanure

Bilan de la réaction :

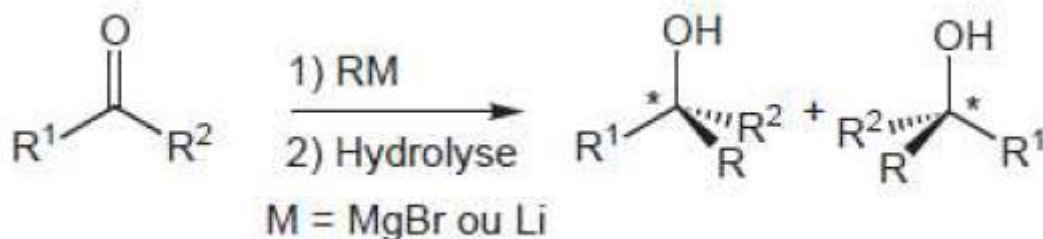


Caractéristiques :

- Formation de cyanhydrines
- Mélange racémique

b) Composé organométallique

Bilan de la réaction :

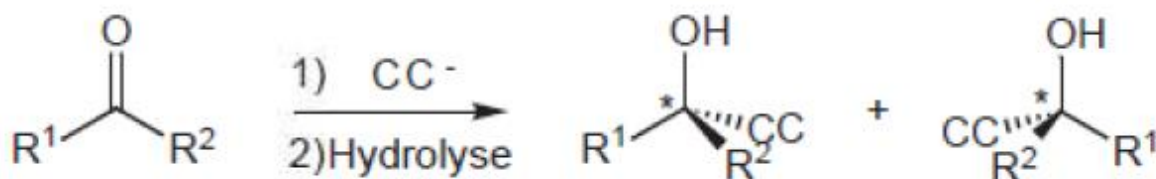


Caractéristiques :

- Ajout d'une ramification carbonée
- Mélange racémique
- Différents types d'organométalliques :
 - Organomagnésiens (RMgX)
 - Organolithiens (RLi)
- Les RLi sont des nucléophiles plus forts que les RMgX

c) Ion alcynure

Bilan de la réaction :



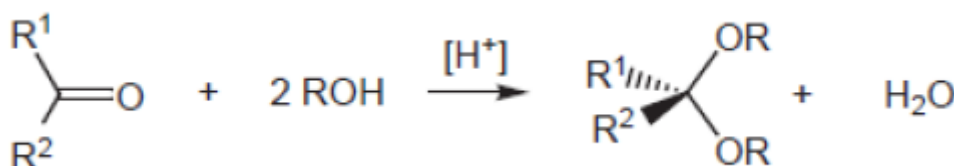
Caractéristiques :

- Ajout d'un alcynure
- Mélange racémique

2 – Avec activation de la fonction carbonyle

a) Alcool

Bilan de la réaction :

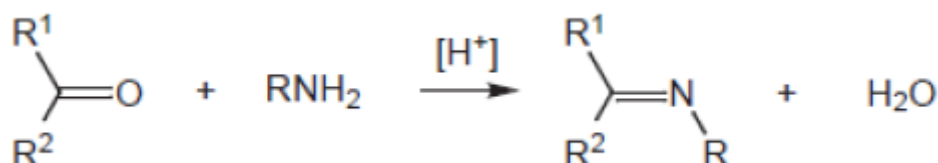


Caractéristiques :

- Formation d'un acétal
- Réaction réversible si milieu réactionnel : acide + riche en eau
- Utilisation d'acides secs pour un meilleur rendement
- Intermédiaire réactionnel = Hémiacétal (on ne s'arrête pas à lui)
- Applications :
 - protection de dérivés carbonylés
 - cyclisation des sucres de l'organisme

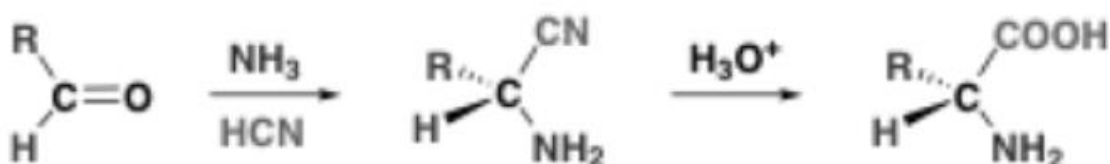
b) Amine primaire

Bilan de la réaction :

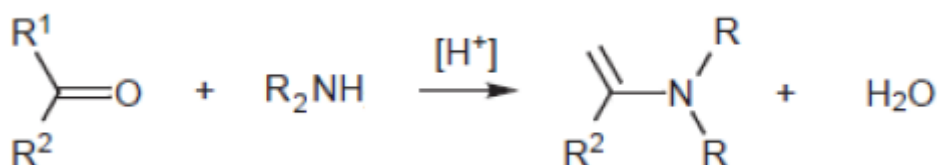


Caractéristiques :

- Formation d'imine
- Réaction réversible si milieu réactionnel : acide + riche en eau (*encore*)
- Utilisation d'acides secs pour un meilleur rendement (*et encore*)
- Détermination de la configuration relative Z/E de la double liaison C=N
- Rôle important des imines en biologie

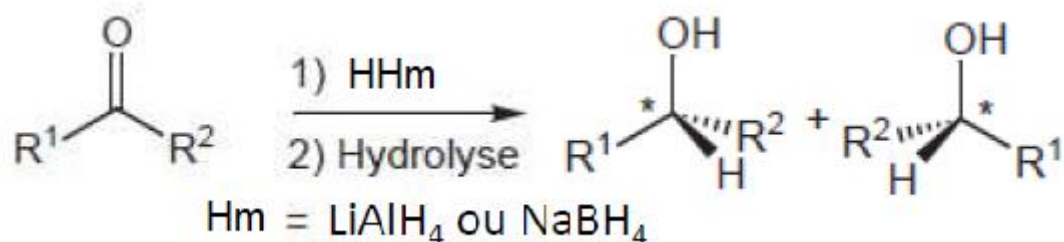
b(bis) Réaction de Strecker**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation d'acides α -aminés (acides aminés de synthèse)
- Mélange racémique
- Peu utilisée aujourd'hui

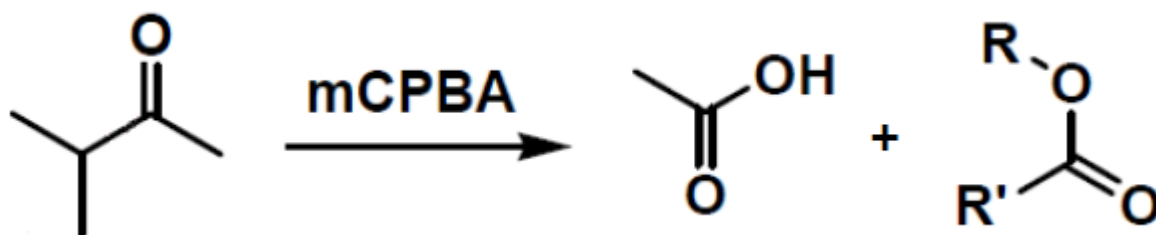
c) Amine secondaire**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Formation d'énamine
- Réaction réversible si milieu réactionnel : acide + riche en eau (*toujours*)
- Utilisation d'acides secs pour un meilleur rendement (...)
- On forme l'énamine la moins substituée

B – Réaction d'Oxydo-Réduction**1 – Réduction par hydrures mixtes**

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Classe de l'alcool produit différente selon le carbonyle que l'on réduit :
 - Aldéhyde → Alcool primaire
 - Cétone → Alcool secondaire
- Mélange racémique
- Attaque nucléophile irréversible
- On peut réduire les imines en amines

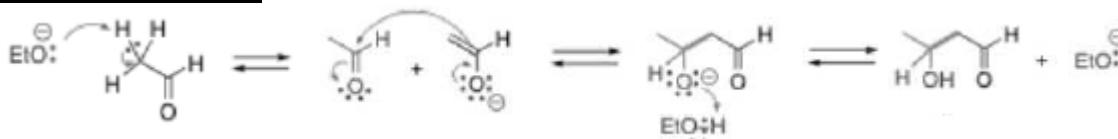
2 – Oxydation de Baeyer-Villiger
Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Produit différent selon le carbonyle qui réagit :
 - Alcène → Époxyde
 - Carbonyle → Ester
- Régiosélectivité : on formera l'ester le plus substitué

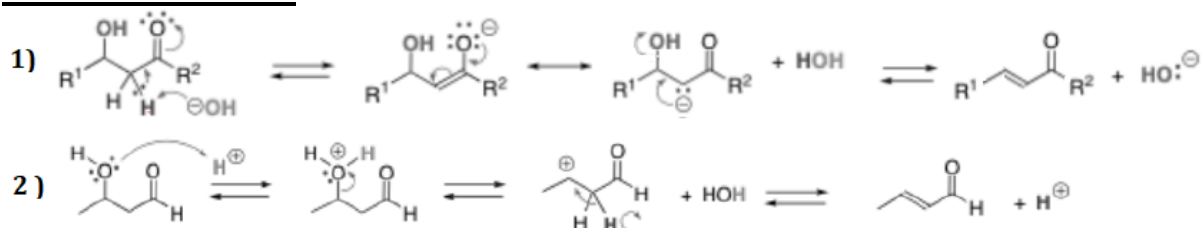
C – Réaction d'Acido-Basicité
1 – Équilibre céto-énolique

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Mise en évidence de l'acidité du proton en α
- pK_a (H en α) $\approx 20 \rightarrow$ carbonyles sont des acides faibles \rightarrow nécessité de bases fortes peu nucléophiles (LDA, tBuOk, BuLi, NaH)
- Forme énolique minoritaire
- Passage d'une forme à l'autre par tautomérie
- Énolisation catalysée par des acides ou des bases

2 – Addition nucléophile des énols et énolates**a) Aldolisation / Cétolisation****Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

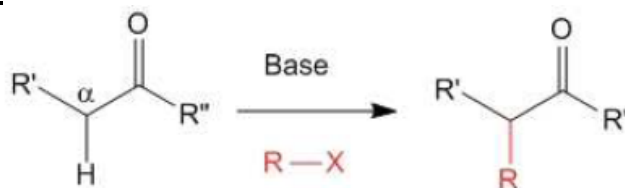
- Produit différent selon le type de réaction :
 - \rightarrow Aldolisation (exemple ci-dessus) : Aldéhyde \rightarrow Aldol
 - \rightarrow Cétolisation (idem que l'exemple avec un R à la place du H terminal) : Cétone \rightarrow Cétol
- Juxtaposition d'un carbonyle et d'un hydroxyle en position malonique (les 2 fonctions sont en β l'une par rapport à l'autre)

b) Crotonisation**Bilan de la réaction :**

Caractéristiques :

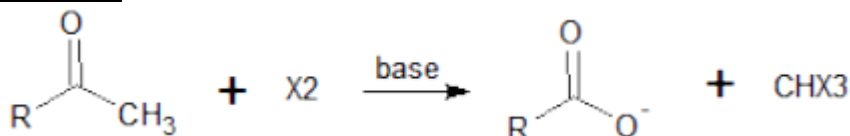
- Formation d'un carbonyle α, β insaturé (crotonaldéhyde par exemple)
- Chauffage des aldols / cétoles
- Milieu basique (1) :
 - Élimination de type E1Cb (départ spontané de l'OH → exception)
- Milieu acide (2)

3 – Alkylation

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Mélange racémique
- Moyen efficace de créer une liaison C-C (difficile en routine)

4 – Halogénéation

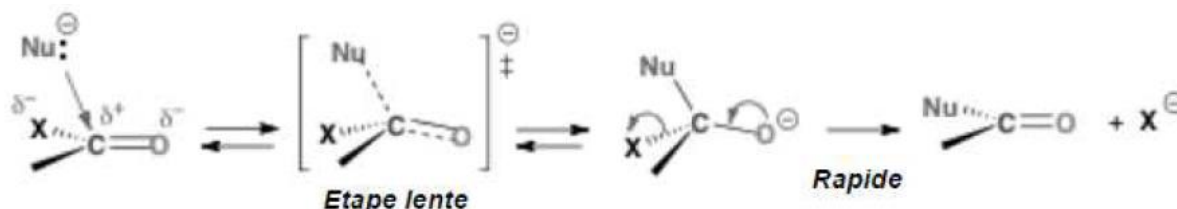
Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Produit différent selon le milieu réactionnel :
 - Milieu basique → dérivé tri-halogéné
 - Milieu acide → dérivé mono-halogéné
- Présence obligatoire d'un réactif méthyl-cétone

VII – Réactivité des Carboxyles

A – Réaction d'Addition / d'Élimination

Bilan de la réaction :



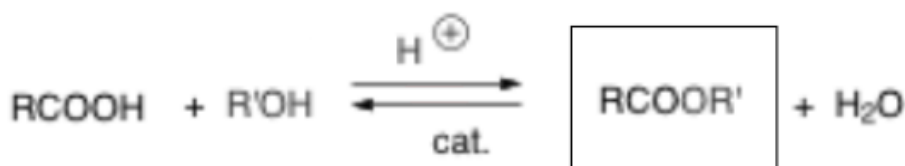
Caractéristiques :

- 1^{ère} étape cinétiquement déterminante
- Réactivité de l'espèce différente selon la stabilité du nucléofuge :
 - chlorures d'acides → très réactifs
 - esters → moyennement réactifs

B – Réaction d'Estérification

1 – À partir d'alcool

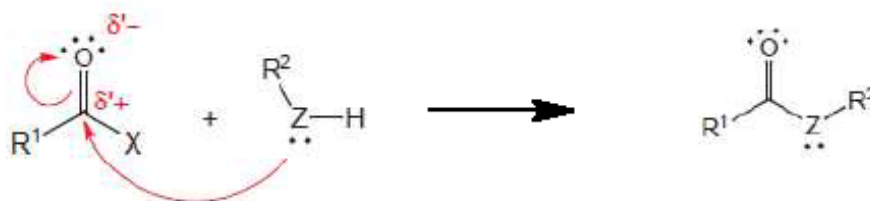
Bilan de la réaction :



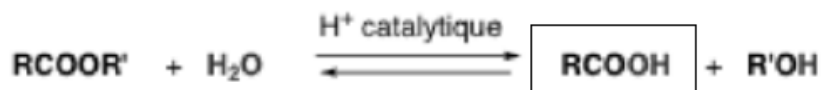
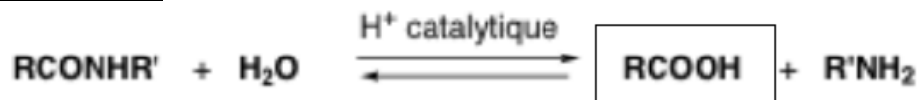
Caractéristiques :

- Réversible :
 - Excès d'alcool → Ester
 - Eau + H⁺ → Acide carboxylique
- Contrôle thermodynamique
- Catalyse acide
- Les phosphates (importants en biologie) sont des esters de l'acide phosphorique

2 – À partir de chlorure d'acyle

Bilan de la réaction :**Caractéristiques :**

- Produit différent selon le nucléophile de départ :
 - Alcool → Ester
 - Amine → Amide
- Estérification rendue irréversible
- À la fois cinétiquement et thermodynamiquement favorisée
- Chlorures d'acyles synthétisés à partir de : $\text{SOCl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl} + \text{acide carbo}$

C – Réaction d'Hydrolyse**1 – En milieu acide****a) Ester****Bilan de la réaction :****b) Amide****Bilan de la réaction :**

2 – En milieu basique : saponification

Bilan de la réaction :

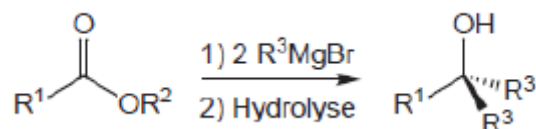


Caractéristiques :

- Formation d'un carboxylate (\neq acide carboxylique dans les 2 cas précédents)
- Plus stable que les 2 précédentes
- Applications :
 - Fabrication du savon
 - Hydrolyse de l'acétylcholine (action neurotoxique du Gaz Sarin → paralysie complète)

D – Attaque Nucléophile d'Organomagnésiens

Bilan de la réaction :



Caractéristiques :

- Formation d'alcools tertiaires
- Carbonyle plus réactif que l'ester

E – Réaction de Transestérification

Bilan de la réaction :

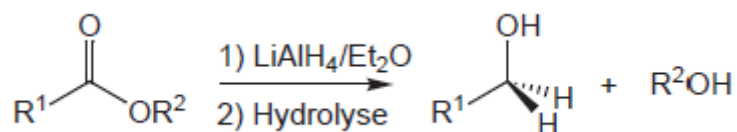


Caractéristiques :

- Alcoolate en excès
- Substitution à l'aide d'attaque nucléophile (\neq SN)
- Réaction équilibrée quand les alcoolates (nucléophiles et nucléofuges) sont de force équivalente

F – Réaction de Réduction

Bilan de la réaction :



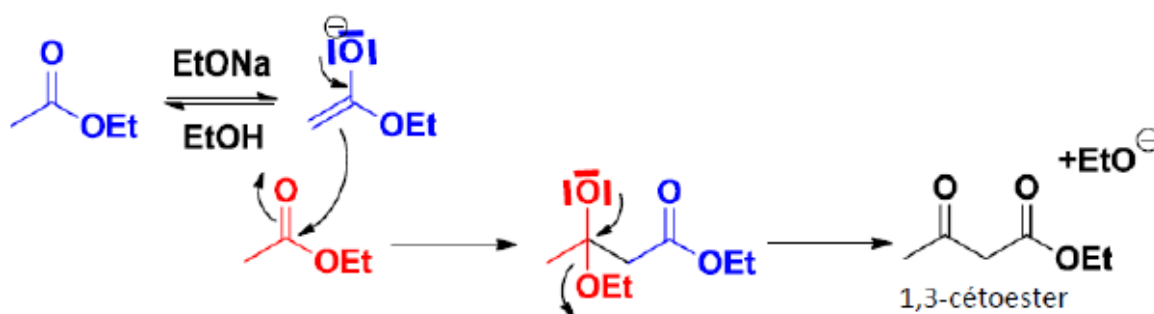
Caractéristiques :

- Formation d'alcool
- Esters réduits seulement avec LiAlH_4 (tétrahydroaluminure de lithium)

G – Mobilité du H en α

1 – Condensation de Claisen (intermoléculaire)

Bilan de la réaction :

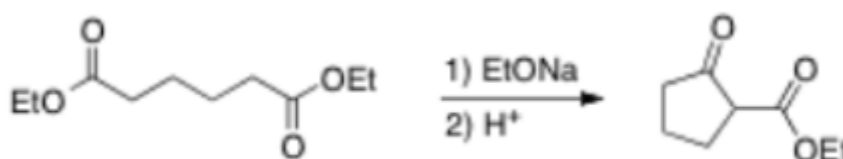


Caractéristiques :

- Formation d'un 1,3-cétoester
- Compétition avec la transestérification : utilisation de l'alcoolate correspondant au groupement alkyle de l'ester comme base pour former l'énolate

2 – Condensation de Dieckman (intramoléculaire)

Bilan de la réaction :

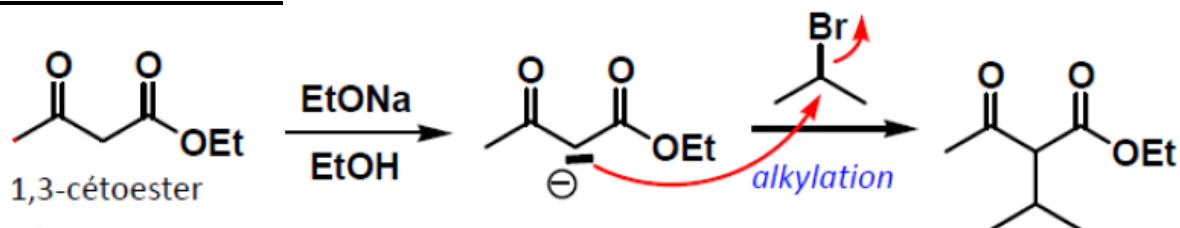


Caractéristique :

- Formation d'un 1,3-cétoester

3 – Synthèse malonique

Bilan de la réaction :

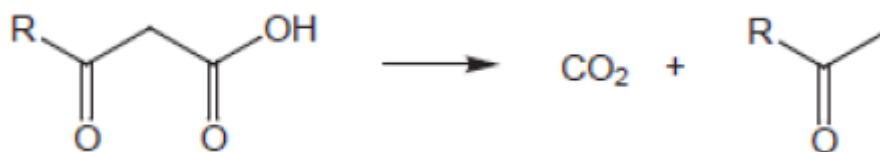


Caractéristiques :

- Alkylation d'un 1,3-cétoester
- Application : synthèse des acides gras saturés

4 – Décarboxylation du 1,3-cétoester

Bilan de la réaction :



Caractéristiques :

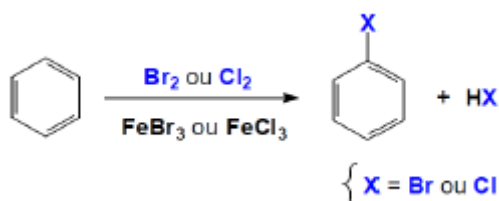
- Formation de CO_2 et d'un carbonyle
- Acétalisation : protection de la fonction carbonyle \rightarrow réduction de l'ester seulement \rightarrow suppression de l'acétal à l'aide d'acide concentré

VIII – Réactivité des Aromatiques

Je ne vous détaille pas les caractéristiques de chaque réaction, connaissez les 4 noms ci-dessous et revoyez vite fait la ronéo et/ou le diapo si vous êtes vraiment chauds.

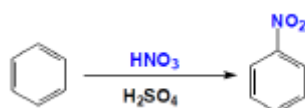
A – Réaction d'Halogénéation

Bilan de la réaction :



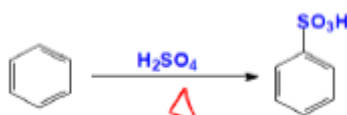
B – Réaction de Nitration

Bilan de la réaction :



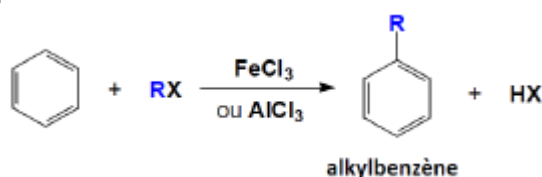
C – Réaction de Sulfonation

Bilan de la réaction :



D – Alkylation de Friedel-Crafts

Bilan de la réaction :



On arrive à la fin de cette fiche très récapitulative ! Alors oui c'est 25 pages mais il y a beaucoup de schémas et les titres prennent beaucoup de place également...

Vous l'avez donc compris ce n'est pas complet mais ça vous permet d'avoir une globale de la réactivité avancée en chimie organique.

Petit moment cucul désormais :

Allez là concrètement il vous reste 2 jours avant le concours : on dort bien, on se rassure et surtout (et attention ça peut faire bizarre...) on PROFITE ! Mardi, on peut se le dire, c'est un jour important, et si vous le prenez du bon côté, ce sont des sensations et des émotions que vous n'oublierez jamais (vous êtes doublant je ne vous apprend rien, mais si on peut changer son approche c'est cool).

Pas de dédicace, c'est vous les stars.