

Fiche Récapitulative : Réactivité Avancée

Plan

I – Réactivité des Alcanes

A – Réaction de Combustion

B- Réaction de Substitution Radiculaire

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 (alcooolates)

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

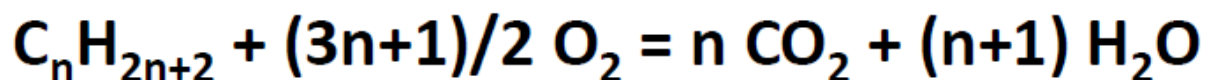
C – Nucléophilie

1 – Synthèse de Hoffman

D – Électrophilie

I – Réactivité des Alcanes**A – Réaction de Combustion**

Bilan de la réaction :

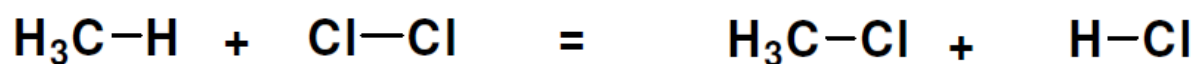


Caractéristique :

- Très exothermique

B – Réaction de Substitution Radicalaire

Bilan de la réaction :



Caractéristiques :

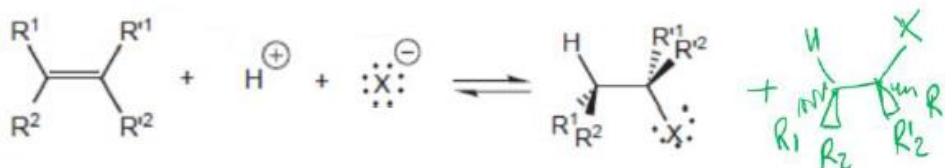
- Très exothermique
- Initiée par : chauffage ou irradiation
- 3 étapes : initiation → propagation → terminaison
- 3 produits possibles : di-halogène + halogéno-alcane + dimères d'alcanes

II – Réactivité des Alcènes

A – Réaction d'Addition

1 – H-X

Bilan de la réaction :

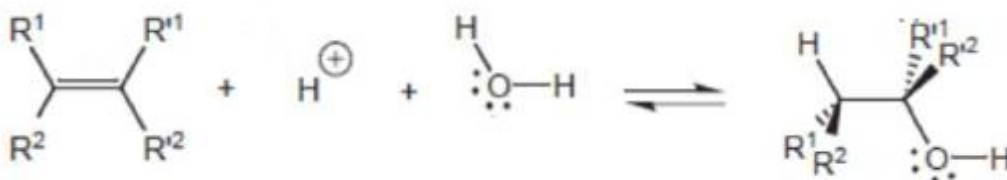


Caractéristiques :

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

2 – Eau en milieu acide

Bilan de la réaction :

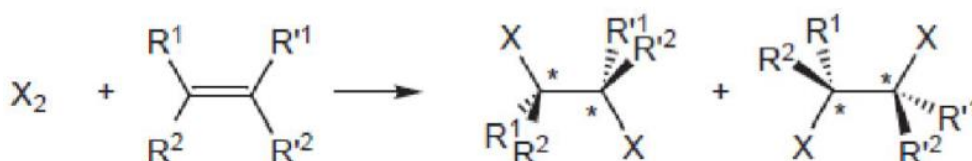


Caractéristiques :

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

3 – Di-X sans solvant

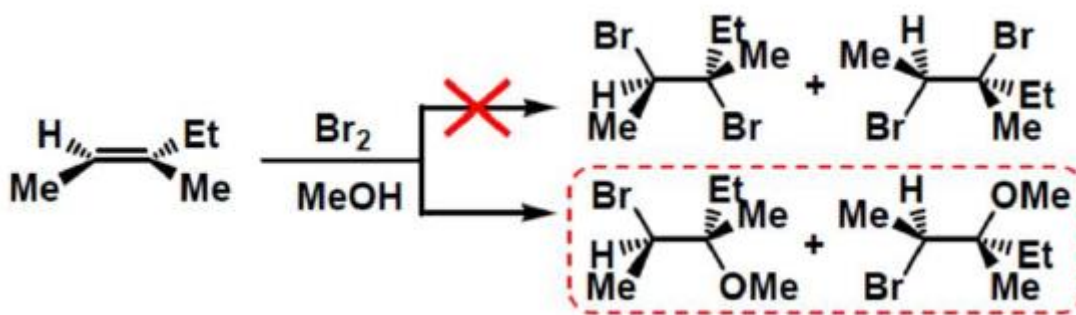
Bilan de la réaction :



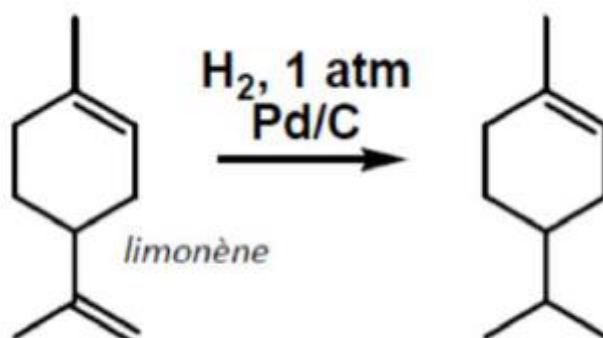
Caractéristiques :

- 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)

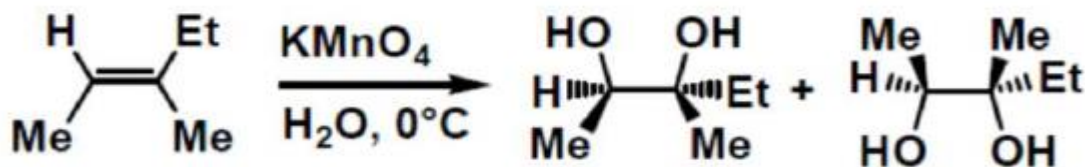
5 – H_2 (catalyse)**Bilan de la réaction :**

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

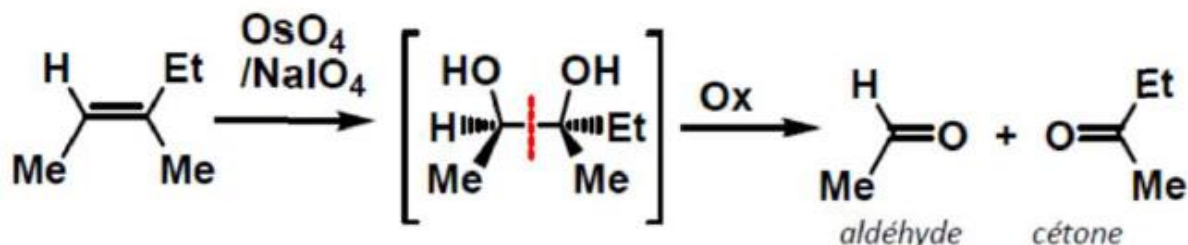
2 – Di-hydroxylation**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- 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 :

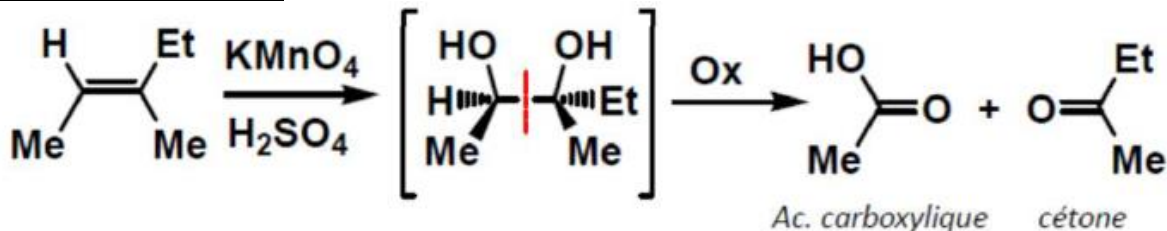


Caractéristiques :

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

b) KMnO₄ : concentré et en milieu acide

Bilan de la réaction :

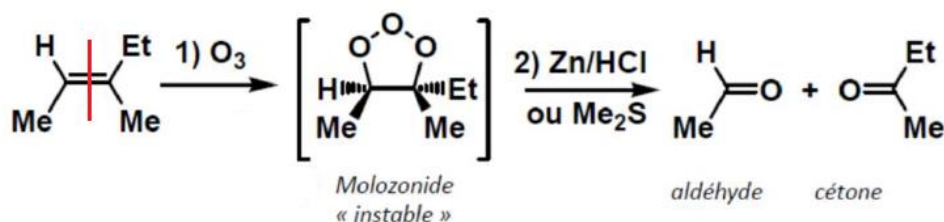


Caractéristiques :

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

c) O₃ : seul ou en milieu réducteur

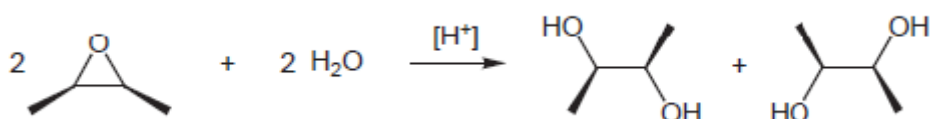
Bilan de la réaction :



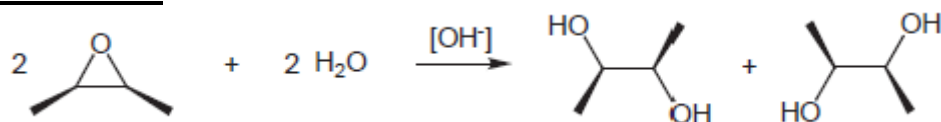
Caractéristiques :

- Formation de :

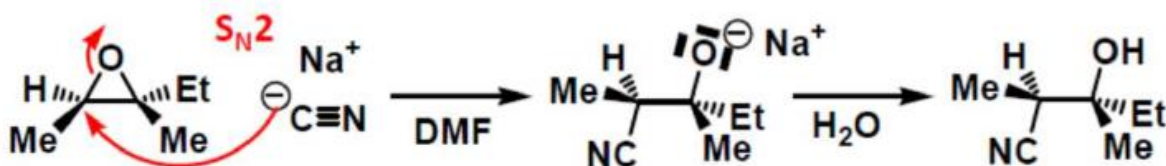
- aldéhyde ou cétone : O_3 en milieu réducteur (coupure oxydante douce)
- acide carboxylique : O_3 seul (coupure oxydante forte)

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

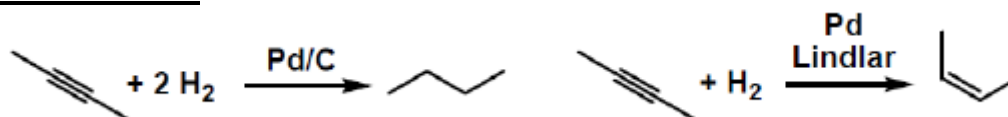
3 – En présence d'un nucléophile fort**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- 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

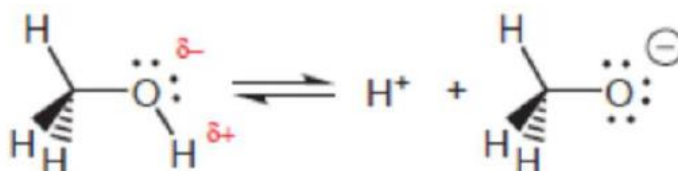
→ incomplète : Pd/C empoisonné (Pd de Lindlar) + formation d'alcène

- 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

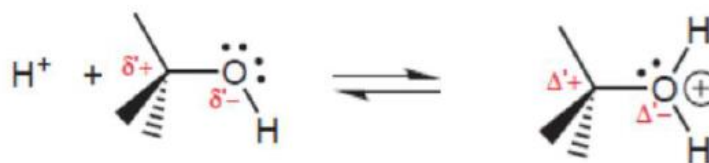
- Liée à la polarisation de la liaison O-H

- Alcools → acides faibles et Alcoolates → bases fortes

- Déprotonation quantitative réalisée par des : bases fortes ou organométalliques

B – Basicité

Bilan de la réaction :

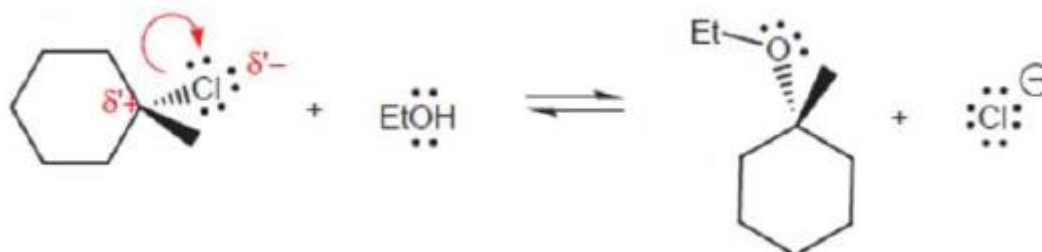


Caractéristiques :

- 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

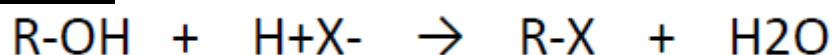
2 – Substitution nucléophile sur un dérivé X tertiaire (alcools)**Bilan de la réaction :****Caractéristiques :**

- Mécanisme de type SN1
- Mélange racémique

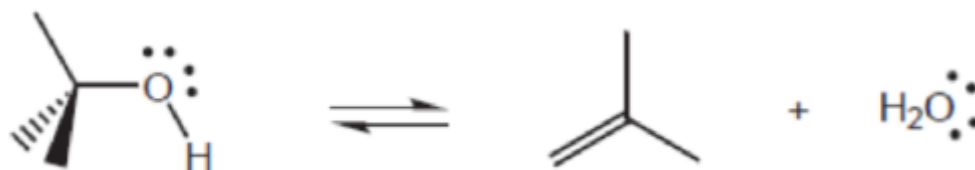
D – Électrophilie1 – Déshydratation intermoléculaire avec un acide non nucléophile

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

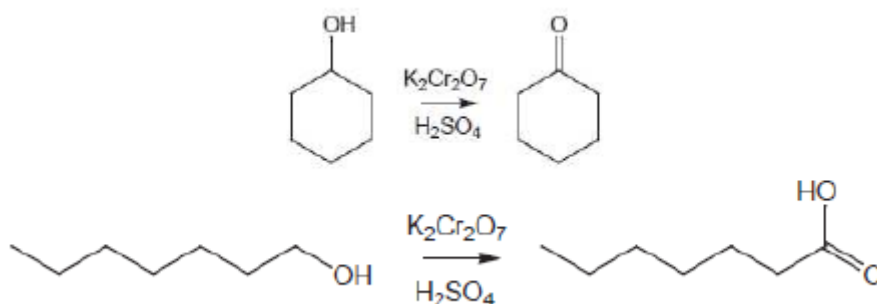
Caractéristiques :

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

G – Réaction d'Oxydation

1 – Oxydants forts

Bilan de la réaction :

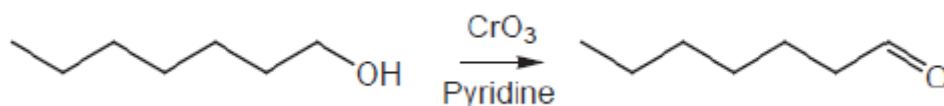


Caractéristiques :

- $K_2Cr_2O_7$ 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 :



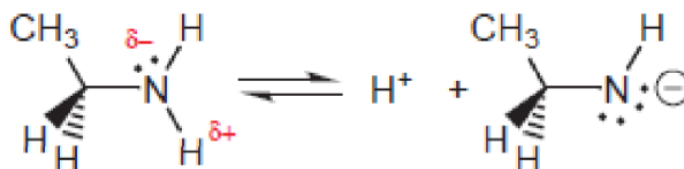
Caractéristiques :

- 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 :

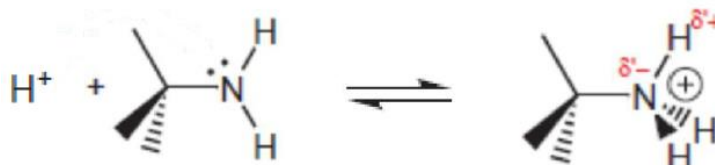


Caractéristiques :

- pKa (NH₃ / NH₂⁻) ≈ 35-38
- Liée à la polarisation de la liaison N-H
- Amines → acides très faibles
- Amines tertiaires → pas d'acidité

B – Basicité

Bilan de la réaction :

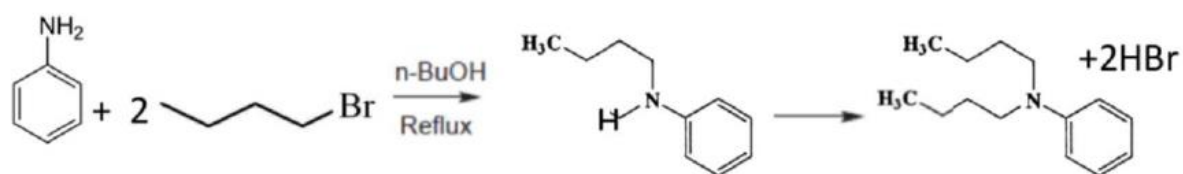


Caractéristiques :

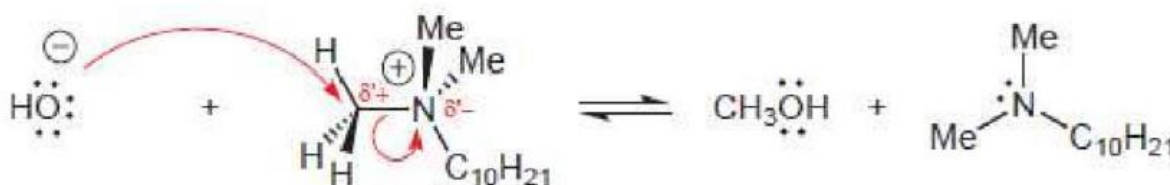
- pKa (NH₄⁺ / NH₃) ≈ 9
- Liée à l'existence du DNL sur l'atome de N
- Amines → bases faibles
- Amines aromatiques beaucoup moins basiques : mésomérie au sein du cycle → DNL peu disponible

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 S_N
- 2 étapes : 1^{ère} S_N (\rightarrow amine secondaire) puis 2^{ème} S_N (\rightarrow amine tertiaire)

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

- Ions amidures \rightarrow très mauvais groupements partants