

J. MATHIEU et R. PANICO

**MÉCANISMES
RÉACTIONNELS**
en
**CHIMIE
ORGANIQUE**



HERMANN

TABLE DES MATIÈRES

1 - RAPPEL DES NOTIONS FONDAMENTALES

1.1 - ÉLECTRONÉGATIVITÉ DES ÉLÉMENTS

1.2 - TYPES DE LIAISONS

- 1.2.1 - Liaisons ioniques
- 1.2.2 - Liaisons covalentes
- 1.2.3 - Liaisons multiples
- 1.2.4 - Doublets libres
- 1.2.5 - Liaisons coordinatives
- 1.2.6 - Complexes
- 1.2.7 - Liaisons hydrogènes
- 1.2.8 - Énergie de liaison

1.3 - ACIDITÉ-BASICITÉ

1.4 - OXYDANTS ET RÉDUCTEURS

1.5 - DEGRÉS D'OXYDATION

1.6 - CLASSIFICATION DES RÉACTIONS ORGANIQUES

- 1.6.1 - Classification selon les modifications du squelette carboné
- 1.6.2 - Classification selon l'affinité des entités réactives
- 1.6.3 - Classification selon le critère d'oxydo-réduction
- 1.6.4 - Classification selon le déplacement des atomes
- 1.6.5 - Classification d'après la cinétique de la réaction
- 1.6.6 - Variation du degré d'oxydation lors des modifications du squelette.

2 - ORBITALES ET LIAISONS

2.1 - ORBITALES ATOMIQUES

- 2.1.1 - Atome d'hydrogène
- 2.1.2 - Atomes autres que l'hydrogène
- 2.1.3 - Symétrie des orbitales
- 2.1.4 - Hybridation des orbitales

2.2 - ORBITALES MOLÉCULAIRES

- 2.2.1 - Orbitales liantes et orbitales antiliantes
- 2.2.2 - Orbitales des liaisons simples
- 2.2.3 - Orbitales des liaisons multiples
- 2.2.4 - Orbitales du carbonyle
- 2.2.5 - Orbitales des systèmes conjugués
- 2.2.6 - Orbitales de liaison des complexes organométalliques

2.3 - INTERVENTION DES ORBITALES AU COURS DES RÉACTIONS

- 2.3.1 - Contrôle stéréoelectronique des réactions
- 2.3.2 - Influence du niveau énergétique des orbitales sur le caractère "dur" ou "mou" des acides et des bases.

2.4 - RÉSONANCE ET MÉSOMÉRIE

- 2.4.1 - Formules limites
- 2.4.2 - Conditions de la résonance
- 2.4.3 - Participation des orbitales d aux formes résonnantes
- 2.4.4 - Participation des orbitales vacantes à la résonance
- 2.4.5 - Conséquences chimiques de la résonance
- 2.4.6 - Conséquences physiques de la résonance

2.5 - CONJUGAISON

- 2.5.1 - Conjugaison linéaire
- 2.5.2 - Conjugaison croisée
- 2.5.3 - Homoconjugaison
- 2.5.4 - Hyperconjugaison

2.6 - AROMATICITÉ

3 - COORDONNÉES ET GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRES

3.1 - FACTEURS DÉFINISSANT LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

- 3.1.1 - Longueur des liaisons
- 3.1.2 - Angles de valence
- 3.1.3 - Angle de torsion

3.2 - FACTEURS MODIFIANT LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

3.2.1 - Volume des atomes

3.2.2 - Moment dipolaire

3.2.3 - Liaison hydrogène

3.3 - ISOMÉRIE CIS-TRANS

3.4 - MODÈLES MOLÉCULAIRES

3.5 - CONFORMATION DES CYCLES

3.5.1 - Cyclohexane

3.5.2 - Dérivés du cyclohexane

3.5.3 - Cyclopentane

3.5.4 - Cycles moyens

3.5.5 - Hétérocycles

3.5.6 - Cycles accolés - Transmission conformationnelle

3.5.7 - Influence de la conformation sur la réactivité

4 - CHIRALITÉ ET CONFIGURATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES

4.1 - CONFIGURATION DE L'ATOME DE CARBONE ASYMÉTRIQUE

4.1.1 - Définitions

4.1.2 - Représentation conventionnelle du carbone asymétrique

4.1.3 - Configuration absolue

4.2 - CHIRALITÉ DUE AUX HÉTÉROATOMES

4.2.1 - Atomes quadriliés

4.2.2 - Atomes triliés

4.2.3 - Atomes pentaliés

4.3 - CHIRALITÉ AXIALE

4.4 - DIASTÉRO-ISOMÉRIE

4.4.1 - Isomérisme "Érythro-Thréo"

4.4.2 - Cas de plusieurs carbones asymétriques

4.5 - HOMOTOPIE - ÉNANTIOTOPIE - DIASTÉROTOPIE

4.6 - DÉDOUBLEMENT (OU RÉOLUTION) DES RACÉMIQUES

4.6.1 - Méthodes de dédoublement des racémiques

4.7 - RACÉMISATION

4.7.1 - Atomes tétraliés

4.7.2 - Atomes triliés

4.7.3 - Atomes pentaliés

4.7.4 - Molécules présentant plusieurs centres d'asymétrie.

4.8 - ÉLÉMENTS ET GROUPES DE SYMÉTRIE

- 4.8.1 - Opérations de symétrie
- 4.8.2 - Éléments de symétrie
- 4.8.3 - Groupes de symétrie
- 4.8.4 - Nombres de symétrie

5 - EFFETS STÉRIQUES ET ÉLECTRONIQUES

5.1 - EFFETS STÉRIQUES

- 5.1.1 - Encombrement stérique
- 5.1.2 - Tension
- 5.1.3 - Proximité

5.2 - EFFETS ÉLECTRONIQUES

- 5.2.1 - Effets inducteurs
- 5.2.2 - Effets mésomères et électromères
- 5.2.3 - Transmission des effets électroniques
- 5.2.4 - Conséquences des effets électroniques sur les propriétés physiques et chimiques des molécules
- 5.2.5 - Évaluation quantitative des effets électroniques

6 - ÉLÉMENTS DES RÉACTIONS - ÉTAT DE TRANSITION

6.1.- ÉLÉMENTS DES RÉACTIONS IONIQUES

- 6.1.1 - Départ électrofuge DE
- 6.1.2 - Départ nucléofuge DN
- 6.1.3 - Attaque nucléophile AN
- 6.1.4 - Attaque électrophile AE

6.2 - DÉCOMPOSITION DES RÉACTIONS IONIQUES EN LEURS ÉLÉMENTS

- 6.2.1 - Réactions de substitution
- 6.2.2 - Réactions d'addition
- 6.2.3 - Réactions d'élimination
- 6.2.4 - Réactions complexes

6.3 - DÉTERMINATION DU CARACTÈRE ÉLECTROPHILE OU NUCLÉOPHILE D'UNE RÉACTION

6.4 - ÉTAT DE TRANSITION

- 6.4.1 - Définitions
- 6.4.2 - Application à l'étude des réactions
- 6.4.3 - Intermédiaires de réactions
- 6.4.4 - Postulat de Hammond
- 6.4.5 - Réactions cinétiquement et thermodynamiquement contrôlées
- 6.4.6 - Principe de Curtin-Hammett

7 - ENTITÉS ORGANIQUES RÉACTIVES

7.1 - ENTITÉS NÉGATIVES

- X 7.1.1 - Carbanions
- 7.1.2 - Anions énolates
- 7.1.3 - Anions phénolates
- 7.1.4 - Oxanions
- 7.1.5 - Anions amidures et structures apparentées
- 7.1.6 - Anions-radicaux
- 7.1.7 - Dianions

7.2 - ENTITÉS POSITIVES

- X 7.2.1 - Carbocations
- 7.2.2 - Cations immonium
- 7.2.3 - Cations iménium (ou aménium)
- 7.2.4 - Cations diazonium
- 7.2.5 - Cations oxénium
- 7.2.6 - Cations-radicaux

7.3 - ENTITÉS NEUTRES

- + 7.3.1 - Radicaux libres hétéroatomiques -Z•
- X 7.3.2 - Radicaux libres carbonés
- 7.3.3 - Diradicaux
- 7.3.4 - États photoactivés
- 7.3.5 - Carbènes
- 7.3.6 - Nitrènes
- 7.3.7 - Diazènes et diazoalcanes
- 7.3.8 - Arynes
- 7.3.9 - Ylures

8 - SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

8.1 - GÉNÉRALITÉS

- 8.1.1 - Mécanismes des réactions de substitution nucléophile
- 8.1.2 - Facteurs influençant la facilité de la réaction

8.2 - RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AU NIVEAU D'UN ATOME DE CARBONE sp^3

- 8.2.1 - Mécanismes de substitution
- 8.2.2 - Types de substitution

8.3 - RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AU NIVEAU D'UN ATOME DE CARBONE sp^2

- 8.3.1 - Substitution nucléophile de dérivés carboxyliques
- 8.3.2 - Substitution nucléophile de dérivés carbonyles
- 8.3.3 - Substitution de dérivés vinyliques
- 8.3.4 - Substitution de dérivés aromatiques

8.4 - RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AU NIVEAU D'UN ATOME DE CARBONE sp

8.4.1 - Substitution nucléophile de dérivés acétyléniques

8.4.2 - Substitution nucléophile de dérivés cyaniques

8.5 - RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AU NIVEAU D'HÉTÉROATOMES

8.5.1 - Substitution sur un atome d'halogène

8.5.2 - Substitution sur un atome de bore

8.5.3 - Substitution sur un atome de soufre

8.5.4 - Substitution sur un atome de phosphore

8.5.5 - Substitution sur un atome de silicium

8.6 - SUBSTITUTION DE GROUPES NUCLÉOPHILES ACIDO-CATALYSÉE

8.6.1 - Substitution des dérivés carboxylés

8.6.2 - Substitution des dérivés carbonylés

8.6.3 - Substitution des dérivés hydroxylés

8.6.4 - Substitution au niveau d'un atome de carbone saturé

8.7 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

9 - SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE

9.1 - GÉNÉRALITÉS

9.1.1 - Types de réactions

9.1.2 - Facteurs influençant la facilité de la réaction

9.2 - SUBSTITUTION AU NIVEAU DES ATOMES DE CARBONE sp^2

9.2.1 - Substitution de dérivés aromatiques

9.2.2 - Substitution sur les doubles liaisons

9.3 - SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE AU NIVEAU D'ATOMES DE CARBONE sp^3

9.3.1 - Types de réactions

9.4 - SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE AU NIVEAU D'HÉTÉROATOMES

9.4.1 - Substitution du proton

9.4.2 - Substitution de carbocations

9.5 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

10 - ADDITIONS NUCLÉOPHILES

10.1 - GÉNÉRALITÉS

10.1.1 - Facteurs influençant la facilité de la réaction

10.2 - ADDITION SUR LES ATOMES DE CARBONE sp^2

- 10.2.1 - Stéréochimie de l'addition
- 10.2.2 - Additions sur la double liaison >C=O
- 10.2.3 - Additions sur les doubles liaisons >C=N-
- 10.2.4 - Additions aux doubles liaisons >C=C<
- 10.2.5 - Addition sur les noyaux aromatiques

10.3 - ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUR LES ATOMES DE CARBONE sp

- 10.3.1 - Dérivés acétyléniques $\text{-C}\equiv\text{C-C}^{\text{I}}=\text{Y}$
- 10.3.2 - Nitriles
- 10.3.3 - Cétènes
- 10.3.4 - Dérivés du 4ème degré d'oxydation du type Y=C=Y^{I}

10.4 - ADDITION SUR LES CYCLES TRIGONAUX

10.5 - SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE

10.6 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

11 - ADDITIONS ÉLECTROPHILES

11.1 - GÉNÉRALITÉS

- 11.1.1 - Types d'additions électrophiles
- 11.1.2 - Facteurs influençant la facilité de la réaction

11.2 - RÉACTIONS D'ADDITION SUR DES ATOMES sp^2

- 11.2.1 - Stéréochimie
- 11.2.2 - Additions sur les oléfines
- 11.2.3 - Additions sur les énols et les structures apparentées
- 11.2.4 - Additions sur les systèmes conjugués
- 11.2.5 - Additions sur les noyaux aromatiques
- 11.2.6 - Additions aux doubles liaisons >C=Y

11.3 - RÉACTIONS D'ADDITION SUR LES ATOMES HYBRIDÉS sp

- 11.3.1 - Hydrocarbures acétyléniques
- 11.3.2 - Additions sur les nitriles
- 11.3.3 - Additions sur les allènes
- 11.3.4 - Additions sur les carbodiimides

11.4 - ADDITIONS SUR LES CYCLES TRIGONAUX

11.5 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

12 - ÉLIMINATIONS IONIQUES

12.1 - GÉNÉRALITÉS

12.1.1 - Types de réactions d'élimination

12.1.2 - Facteurs influençant la facilité de l'élimination

12.2 - FORMATION DE LA DOUBLE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE

12.2.1 - Rapport élimination-substitution

12.2.2 - Sens de l'élimination

12.2.3 - Stéréochimie de l'élimination

12.2.4 - Élimination de H-Y

12.2.5 - Élimination réductrice

12.2.6 - Élimination d'hétéroéléments électrofuges

12.2.7 - Éliminations-1,4 et 1,6

12.2.8 - Éliminations dans les dihalogénocyclopropanes

12.3 - FORMATION DES DOUBLES LIAISONS $>C=O$ ET $>C=N-$

12.4 - FORMATION DES TRIPLES LIAISONS

12.4.1 - Alcynes

12.4.2 - Nitriles

12.5 - FRAGMENTATION

12.5.1 - Fragmentation débutant par un départ électrofuge

12.5.2 - Fragmentation débutant par un départ nucléofuge

12.5.3 - Fragmentation débutant par une attaque nucléophile

12.6 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

13 - TRANSPOSITIONS IONIQUES

13.1 - GÉNÉRALITÉS

13.2 - MIGRATION D'UN RESTE CARBONÉ D'UN ATOME DE CARBONE A UN AUTRE ATOME DE CARBONE

13.2.1 - Réarrangements électrophiles aliphatiques

13.2.2 - Transpositions électrophiles en série aromatique

13.2.3 - Réarrangements nucléophiles

13.3 - MIGRATION D'UN RESTE CARBONÉ D'UN ATOME DE CARBONE A UN HÉTÉROATOME

13.3.1 - Transpositions électrophiles en série aliphatique

13.3.2 - Transpositions nucléophiles

13.4 - MIGRATION D'UN RESTE CARBONÉ D'UN HÉTÉROATOME A UN ATOME DE CARBONE

13.4.1 - Transpositions nucléophiles

13.4.2 - Transpositions électrophiles

13.5 - MIGRATION D'UN RESTE CARBONÉ D'UN HÉTÉROATOME
A UN AUTRE HÉTÉROATOME

13.5.1 - Migration d'aryles (transposition de Smiles)

13.5.2 - Migration d'acyles

13.5.3 - Migration d'alkyles

13.6.- MIGRATION D'UN RESTE HÉTÉROATOMIQUE D'UN
HÉTÉROATOME A UN ATOME DE CARBONE

13.7 - MIGRATION D'UN RESTE HÉTÉROATOMIQUE D'UN
ATOME DE CARBONE A UN AUTRE ATOME DE CARBONE

13.7.1 - Transposition allylique

13.7.2 - Transposition des α -halogéno cétones

13.7.3 - Transposition en série aromatique

13.8 - PROTOTROPIE

13.9 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

14 - RÉACTIONS THERMIQUES

14.1 - GÉNÉRALITÉS

14.2 - OUVERTURE ET FERMETURE DE CYCLES

14.2.1 - Isomérisation cycle \rightleftharpoons chaîne

14.3 - CYCLOADDITIONS

14.3.1 - Cycloadditions à 4 centres

14.3.2 - Cycloadditions à 6 centres

14.3.3 - Cycloadditions à 5 centres

14.4 - FRAGMENTATION DES CYCLES

14.5 - ADDITIONS THERMIQUES

14.6 - ÉLIMINATIONS THERMIQUES

14.6.1 - à 6 centres

14.6.2 - à 5 centres

14.6.3 - à 4 centres

14.7 - TRANSPOSITIONS ET MIGRATIONS

14.7.1 - Transpositions de systèmes allyliques

14.7.2 - Migrations concertées de restes non allyliques

14.8 - RÈGLES DE SÉLECTION

14.9 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

15 - RÉACTIONS RADICALAIRES

15.1 - GÉNÉRALITÉS

15.2 - CLIVAGE RADICALAIRE

15.3 - COUPLAGE RADICALAIRE

15.3.1 - Radicaux formés par réduction

15.3.2 - Radicaux formés par oxydation

15.4 - SUBSTITUTIONS RADICALAIRES ALIPHATIQUES

15.4.1 - Substitution d'hydrogène

15.4.2 - Substitution d'autres éléments

15.5 - SUBSTITUTION RADICALAIRE EN SÉRIE AROMATIQUE

15.5.1 - Substitution de l'hydrogène

15.6 - ADDITIONS RADICALAIRES

15.6.1 - Addition d'hétéroatomes

15.6.2 - Addition de restes carbonés

15.6.3 - Télomérisation et polymérisation

15.7 - ÉLIMINATIONS RADICALAIRES

15.8 - TRANSPOSITIONS RADICALAIRES

15.8.1 - Migration de restes carbonés d'un atome de carbone à un autre atome de carbone

15.8.2 - Migration de restes carbonés d'un hétéroatome à un atome de carbone

15.8.3 - Migration de restes hétéroatomiques d'un hétéroatome à un atome de carbone

15.9 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

16 - RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES

16.1 - GÉNÉRALITÉS

16.1.1 - Transitions électroniques - Etats excités

16.1.2 - Transfert d'énergie électronique

16.1.3 - Mécanisme des réactions photochimiques

16.2 - PHOTOCYCLISATIONS

16.2.1 - Photocyclisations de diènes conjugués

16.2.2 - Photocyclisations de diènes non conjugués

16.3 - CYCLOADDITIONS PHOTOCHIMIQUES

16.3.1 - Photodimérisation

16.3.2 - Cycloaddition de composés carbonylés et d'oléfines

16.3.3 - Cycloadditions du benzène et des dérivés éthyléniques

16.4 - PHOTOADDITIONS

16.5 - PHOTOCIVAGES ET PHOTOELIMINATIONS

16.5.1 - Photocivage de diènes cycliques

16.5.2 - Photocivage de dérivés carbonylés

16.5.3 - Photoélimination

16.6 - PHOTO-ISOMÉRISATION ET PHOTORÉARRANGEMENTS

16.6.1 - Photo-isomérisation cis-trans

16.6.2 - Photoréarrangement des structures

16.7 - PHOTOOXYDATION ET PHOTORÉDUCTION

16.7.1 - Photooxydation

16.7.2 - Photoréduction

16.8 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

17 - RÉACTIONS D'INSERTION ET D'EXTRUSION

17.1 - GÉNÉRALITÉS

17.1.1 - Réactions d'insertion

17.1.2 - Réactions d'extrusion

17.2 - INSERTIONS CONCERTÉES SUR LES DOUBLES LIAISONS

17.2.1 - Facteurs influençant la facilité d'insertion

17.2.2 - Insertion de carbone

17.2.3 - Insertion d'azote

17.2.4 - Insertion d'oxygène

17.3 - INSERTION SUR LES DOUBLES LIAISONS PAR ATTAQUE AN ET DÉPART D_N

17.3.1 - Structures et réactifs

17.3.2 - Insertion de carbone

17.3.3 - Insertion d'azote

17.3.4 - Insertion d'oxygène

17.3.5 - Insertion du soufre

17.4 - RÉACTIONS D'INSERTION SUR LES LIAISONS >C-H

17.4.1 - Carbènes

17.4.2 - Nitrènes

17.5 - INSERTION DANS UNE LIAISON >C-C<

17.5.1 - Carbènes

17.6 - INSERTION DANS LES AUTRES LIAISONS

17.6.1 - Carbènes

17.6.2 - Nitrènes

17.6.3 - Oxygène

17.7 - RÉACTIONS D'EXTRUSION

17.7.1 - Formation d'une liaison σ par extrusion

17.7.2 - Formation d'une liaison π par extrusion

17.7.3 - Formation de diènes par extrusion

17.8 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

18 - RÉACTIONS DE RÉDUCTION

18.1 - GÉNÉRALITÉS

18.2 - RÉACTIONS DE RÉDUCTION AU NIVEAU DES ATOMES DE CARBONE

18.2.1 - Réduction par don d'ion hydrure H^-

18.2.2 - Réduction par don d'électrons

18.2.3 - Réduction par l'hydrogène

18.2.4 - Réducteurs divers

18.3 - RÉACTIONS DE RÉDUCTION AU NIVEAU D'HÉTÉROATOMES

18.4 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

19 - RÉACTIONS D'OXYDATION

19.1 - GÉNÉRALITÉS

19.2 - RÉACTIONS D'OXYDATION AU NIVEAU DES ATOMES DE CARBONE

19.2.1 - Oxydation par attaque électrophile d'un doublet n

19.2.2 - Oxydation par attaque électrophile d'un doublet π

19.2.3 - Oxydation par attaque électrophile d'un doublet σ d'une liaison >C-H (départ d'ion hydrure)

19.2.4 - Oxydation résultant d'une attaque nucléophile primaire

19.2.5 - Oxydation par attaque radicalaire d'un doublet n

19.2.6 - Oxydation par attaque radicalaire d'un doublet π

19.2.7 - Oxydation par attaque de doublets σ de liaisons >C-H

19.2.8 - Déshydrogénation

19.3 - RÉACTIONS D'OXYDATION AU NIVEAU DES HÉTÉROATOMES

19.4 - SÉLECTION DE CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

20 - SOLVANTS

20.1 - PROPRIÉTÉS DES SOLVANTS

- 20.1.1 - Solubilisation des réactifs
- 20.1.2 - Moments dipolaires
- 20.1.3 - Constante diélectrique
- 20.1.4 - Point d'ébullition
- 20.1.5 - Basicité du solvant
- 20.1.6 - Acidité du solvant
- 20.1.7 - Caractère amphotère des solvants protiques
- 20.1.8 - Solvants chélatants
- 20.1.9 - Pouvoir donneur du solvant

20.2 - INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES ENTITÉS RÉACTIVES

- 20.2.1 - Complexation du cation
- 20.2.2 - Formation de cage de solvant
- 20.2.3 - Formation et dispersion d'aggrégats

20.3 - INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE DE RÉACTION

- 20.3.1 - Influence du solvant sur les états de transition
- 20.3.2 - Influence du solvant sur les départs nucléofuges
- 20.3.3 - Influence du solvant sur les départs électrofuges
- 20.3.4 - Influence du solvant sur les attaques nucléophiles
- 20.3.5 - Influence du solvant sur les attaques électrophiles

20.4 - INFLUENCE DU SOLVANT SUR LE COURS DES RÉACTIONS

- 20.4.1 - Orientation de la réaction d'alkylation : \underline{C} - et \underline{O} -alkylation
- 20.4.2 - Autres influences sur le cours des réactions
- 20.4.3 - Stéréochimie

20.5 - INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ÉTAT DES MOLÉCULES

- 20.5.1 - Énolisation
- 20.5.2 - Conformation