

Résumé des mécanismes en utilisant la notation de Lewis vus durant le cours chimie générale avancée II

R = carbone substitué, X,Y = hétéroatomes (substitués ou non, N, O, Cl, F,...), M = métal ou B, Si (substitué ou non), Nu = nucléophile, El = électrophile

La numérotation du script correspond à la version sans quizz, celle des exemples au document combinant tous les exemples. Ce document est une "version beta" qui peut certainement être améliorée en ajoutant plus d'exemples provenant du script, des exemples sur tablette ou des exercices, et en corrigeant d'éventuelles erreurs d'attribution.

Remarques

- Si un mécanisme est dessiné avec un hétéroatome (X ou Y), cela ne signifie pas qu'il ne peut pas se produire avec un carbone, mais qu'il est seulement plus fréquent avec un hétéroatome, souvent pour des raisons d'électronégativité
- Concernant les charges: seulement certaines possibilités sont dessinées, mais bien sûr d'autres sont également possibles tant que la charge globale est conservée (cette diversité est apparente dans les exemples cités)
- La structure des états de transitions n'est pas décrite dans ce résumé
- Pour gagner du temps plusieurs de ces mécanismes fondamentaux sont souvent combinés en une succession de flèches au lieu de stopper à chaque étape

1. Une liaison sigma uniquement

1.1 Clivage

1.1.1 Homolytique

Initiation par la lumière de réactions radicalaires, réactions à haute température



script: 1.23, 4.25, exemples: 51, 60, 66, 71, 97, 264, exercices: 4.3, 5.4, 9.4

1.1.2 Hétérolytique

- Déprotonation si H⁺ considéré comme group partant



script: 4.21, 4.22, 4.28, 5.73 exemples: 99, 128, 204, 208, 219, 229, 246, exercices: 5.3, 6.1, 6.2, 7.2, 11.1

- Dissociation hétérolytique (E1, SN1,...)



script: 5.25, 5.27, 5.55, 5.56, 5.69 exemples: 174, 175, 184, 203, 226, 227, exercices: 8.3, 10.1, 11.1, 11.2, 11.3, 12.2

1.2 Formation

1.2.1 Homolytique

-Recombinaison de radicaux, terminaison



script: 1.26, 1.35, exemples: 70, 72, 73, exercices: 4.3

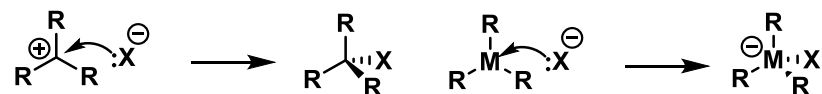
1.2.2 Hétérolitique

-Protonation si H^+ considéré comme acide



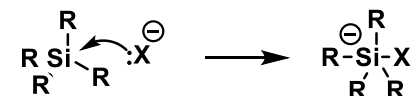
script: 4.38, 5.55, 5.56, 5.69, 5.73, exemples: 128, 183, 194, 203, 228, exercices: 6.2, 7.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3, 12.2

- Attaque sur atome n'ayant pas atteint l'octet (carbocation, B ou Al avec 3 substituants)



script: 4.18, 4.21, 4.22, 4.35, 5.25, 5.27, 5.32, 5.51, 5.56 exemples: 82, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 108, 125, 127, 133, 161, 175, 192, 193, 235, 261, exercices: 5.2, 5.3, 5.4, 6.1, 7.2, 8.3, 10.1, 10.3, 11.2, 12.2

- Attaque sur les atomes à partir de la 3^{ème} rangée (Si, P,...)



exemples: 208, 226, 256, exercices: 11.3

Attention pas possible sur les atomes de la 2^{ème} rangée avec un octet complet!!!

2. Multiples liaisons sigma (clivage et formation): substitutions

2.1 Homolytique

- "Substitution radicalaire", en particulier abstraction de H et propagation



script: 1.23, 1.35, 4.25, exemples: 53,54,61,62,64, 66, 67, 68, 69, 70, 72, 97, 264, 265, exercices: 4.3, 5.4, 9.4

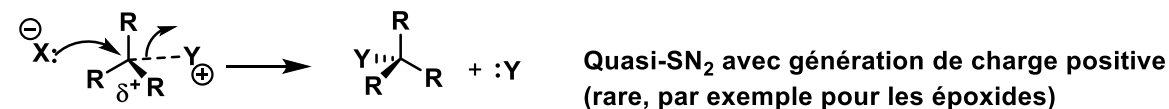
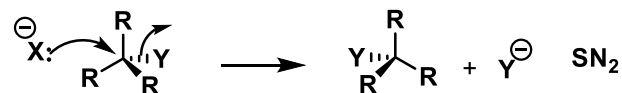
2.2 Hétérolytique

- Réaction acide/base en incluant la base conjuguée liée au proton



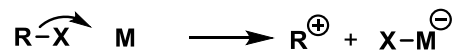
script: 5.25, 5.51, 5.63, exemples: 114, 121, 122, 127, 129, 130, 164, 165, 175, 181, 191, 205, 207, 209, 211, 213, 217, 221, 222, 223, 225, 226, 227, 232, 251, 253, 258, 259, 261, 269, 270, exercices: 5.3, 6.1, 6.2, 6.3, 7.2, 7.3, 8.1, 10.1, 11.1, 11.3, 12.1

- Réaction de substitution SN2 et "quasi-SN2"



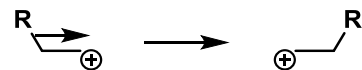
script: 4.26, 4.28, 4.38, 4.52, 5.11, 5.12, 5.14, 5.20, 5.55, 5.63, 5.68, 5.69, 5.70, 5.72, 5.73, 5.76, exemples: 98, 99, 109, 117, 121, 162, 163, 165, 171, 172, 180, 181, 208, 209, 211, 212, 214, 221, 225, 229, 230, 232, 233, 235, 251, 253, 254, 258, 269, exercices: 5.3, 6.1, 6.2, 6.3, 7.2, 8.1, 8.3, 9.3, 10.1, 11.1, 11.2, 11.3, 12.1, 12.2

-Abstraction d'halogènes



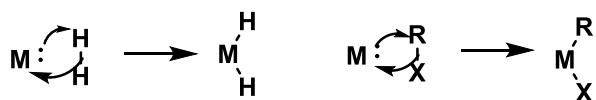
exemples: 134, 263, exercices: 7.3

- Migration 1-2



script: 5.56, 5.57, exemples: 89, 90, 91, 92, 135, exercices: 5.4, 10.3, 12.2

- Addition oxidante sur les métaux



script: exemples: 102, 124, 143, 201, 234, exercices: 6.3, 7.3, 8.1, 11.1, 11.2, 12.1, 12.2

-Elimination réductrice sur les métaux



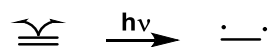
script: exemples: 102, 124, 143, 234, exercices: 6.3, 7.3, 8.1, 12.1, 12.2

3. Une liaison pi

Utilisé surtout pour les structures de résonance, pas les réactions!

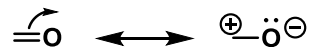
3.1 Clivage

3.1.1 Homolytique: activation des doubles liaisons par la lumière



exemples: 72,

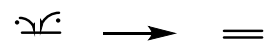
3.1.2 Hétérolytique: pas de vrai réactions, mais dessin des structures de résonance



script: 1.24, exemples: 5, 125, 257, exercices: 1.2

3.2 Formation

3.1.1 Homolytique: recombinaison des radicaux



3.1.2 Hétérolytique: structures de résonance

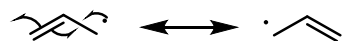


script: 1.24, 4.62, exemples: 5, 125, exercices: 1.2

4. Multiples liaisons pi (clivage et formation)

Utilisé uniquement pour les structures de résonance, pas les réactions!

4.1 Homolytique: stabilisation des radicaux par résonance



exemples: 64,65, 68, 264, exercices: 1.2

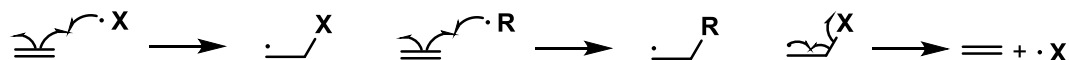
4.2 Hétérolytique: stabilisation des cations et anions



script: 1.24, 4.62, exemples: 94,95, 129, 161, 263, exercices: 1.2, 8.1, 10.1

5. Clivage et formation de liaisons pi est sigma avec deux liaisons: additions et éliminations

5.1 Homolytique: additions et éliminations radicalaires



script: 4.25, exemples: 96, 97, exercices: 5.4, 7.2

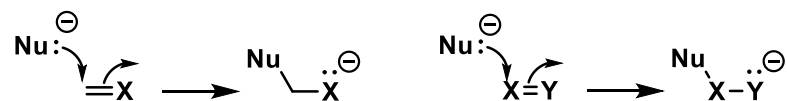
5.2 Hétérolytique

- Addition électrophilique sur les alcènes



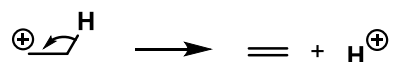
script: 4.18, 4.19, 4.21, 4.62, exemples: 94, 125, 127, exercices: 5.2, 5.3, 5.4, 6.1, 7.2, 12.2

- Addition nucléophile sur les doubles liaisons avec hétéroatomes (rare mais pas impossible sur les liaisons C=C):



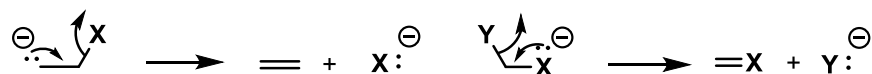
script: 5.51, 5.52, 5.62, exemples: 113, 116, 133, 160, 191, 193, 205, 206, 207, 211, 214, 217, 219, 220, 223, 236, 245, 258, 260, 261, 267, 270, exercices: 6.1, 6.2, 7.3, 8.1, 9.2, 9.4, 11.1, 11.2, 11.3, 12.1, 12.2

- Elimination E1



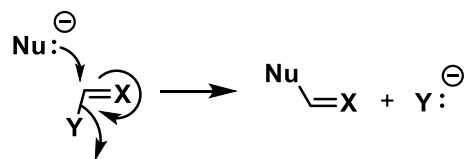
script: 5.32, exemples: 174, 184, 185, exercices: 11.2, 11.3

- Elimination en position alpha d'hétéroatomes et E1c pour les carbones



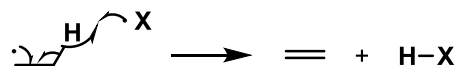
script: 5.62, exemples: 113, 116, 117, 133, 176, 193, 205, 207, 221, 235, 245, 258, 260, exercices: 6.1, 7.3, 9.2, 9.4, 11.1, 11.3, 12.1, 12.2

Remarque: cette étape est souvent utilisée en combinaison avec l'addition d'un nucléophile sur un système C=X. Le "raccourci" ci-dessous est alors parfois dessiné. La flèche qui passe autour de X signifie qu'il y a d'abord addition, puis élimination. La réaction de substitution directe est en général très difficile.



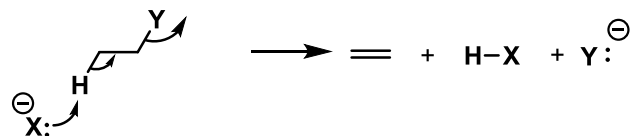
6. Clivage et formation de liaisons pi et sigma avec plus de deux liaisons

-Elimination radicalaire avec abstraction d'hydrogène:



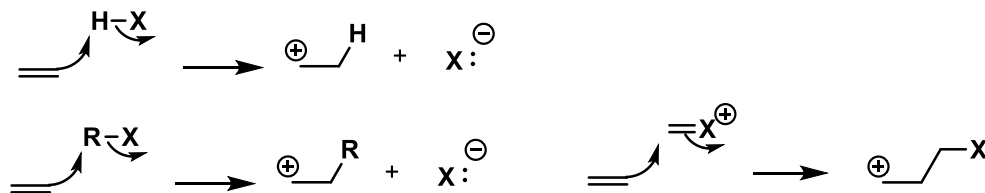
script: exemples: 66, 67, 71, 73, exercices: 4.4

-Réaction E2



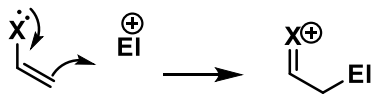
script: 5.34, 5.36, exemples: 167, 168, 169, 171, 172, 178, 179, 182, 206, 249, exercices: 9.2, 9.3, 9.4, 10.1, 10.3, 11.2, 12.1, 12.2

- Protonation, substitution ou addition avec des systèmes pi comme nucléophiles



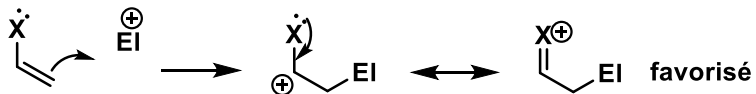
exemples: 82, 89, 92, 263, exercices: 10.1

- Addition avec stabilisation par une paire d'électrons

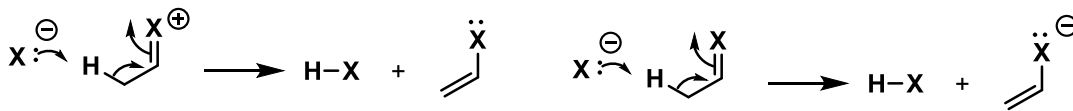


exemples: 128, 134, 137, 138, 139, 160, exercices: 7.3

Remarque: il est également correct de considérer cette réaction en 2 étapes plus simples, mais c'est rarement fait en pratique:

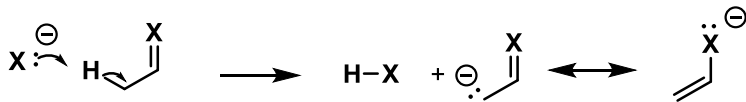


- Déprotonation assistée par système C=X adjacent

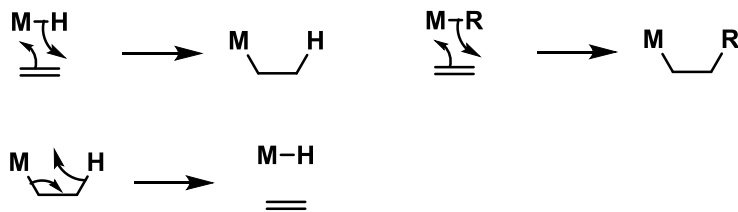


exemples: 133, 134, 136, 137, 138, 139, 160, 176, 263, exercices: 7.3, 10.1,

Remarque: il est également correct de considérer cette réaction en 2 étapes plus simples, mais c'est rarement fait en pratique:



- Insertion et beta-élimination avec les métaux, le bore



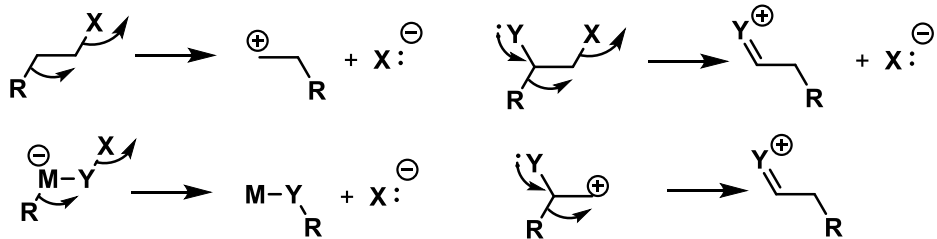
script: 4.30, exemples: 102, 103, 105, 106, 124, 202, 234, exercices: 6.1, 6.3, 7.2, 7.3, 8.1, 12.1, 12.2

- Transmétallation



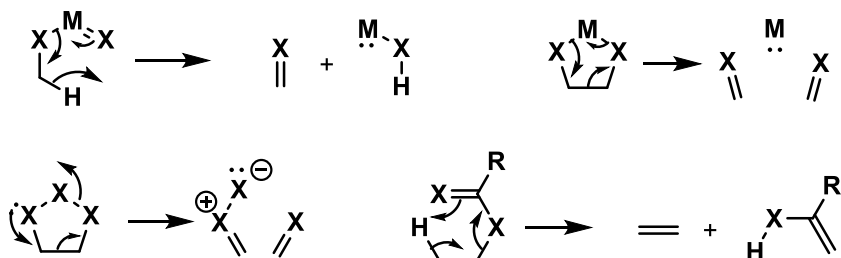
exemples: 143

- Migration-élimination



script: 4.35, exemples: 108, 203, exercices: 6.1, 7.2, 11.1, 11.2, 12.1

- Elimination concertée cyclique (par cycle à 5 ou à 6)

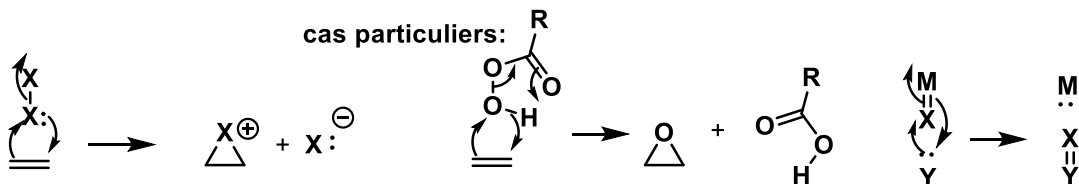


script: 4.40, 5.59, 5.62, 5.63, exemples: 116, 215, 218, 222, 224, 259, 260, 270, exercices: 6.1, 6.2, 9.2, 11.1, 12.1, 12.2

Remarque: difficile à généraliser, un très grand nombre d'autres possibilités!

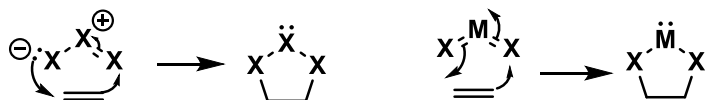
- Réaction concertée cyclique:

- Formation de cycle à 3 atomes (bromination, époxydation)



script: 4.26, 4.37, exemples: 98, 111, 231, exercices: 5.3, 6.1, 6.2, 6.3, 7.2, 10.1, 11.3

- Formation de cycles à 5 atomes



script: 4.39, 4.40, 4.61, exemples: 113, 116, 260, 266, exercices: 6.1, 6.2, 7.3, 9.2, 9.4, 10.1