

## Chapitre VII: Mécanismes réactionnels en chimie organique

### I: Isoméries et Stéréo-isoméries

Les composés qui ont la même formule brute mais des formules développées différentes sont appelés « des isomères ». Ils diffèrent par la nature des liaisons chimiques (isométrie plane) ou par l'arrangement spatial des atomes (stéréoisométrie). On distingue deux grands types d'isoméries :

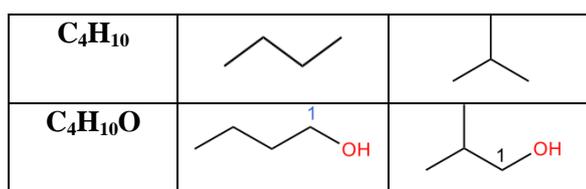
- L'isométrie plane (structurale ou de constitution).
- L'isométrie stérique ou stéréoisométrie

#### I.1. Isométrie plane ou isométrie de constitution

On appelle isomères de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue trois types d'isométrie :

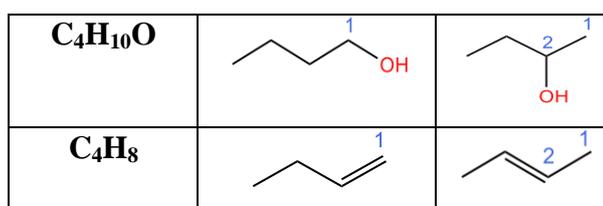
**a) Isométrie de chaîne (de squelette) :** Les isomères de chaîne diffèrent entre eux par l'assemblage des atomes de carbone qui forment ce qu'on nomme la chaîne carbonée ou le squelette carboné de la molécule. Les fonctions qu'ils portent sont identiques et en nombre égal. Les propriétés chimiques de ces isomères sont très proches.

*Exemples :*



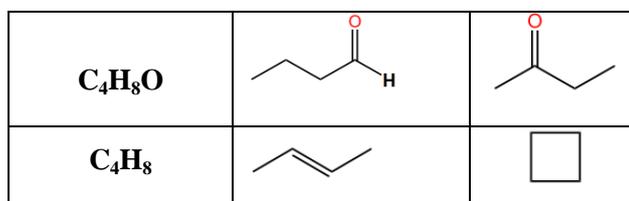
**b) Isométrie de position :** Les fonctions et le squelette sont identiques, seules les positions des fonctions et d'insaturations sur le squelette sont différentes.

*Exemples :*



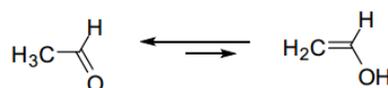
**c) Isométrie de fonction:** Les isomères de fonction ont des groupements fonctionnels différents.

*Exemples :*



**Cas particulier (Tautomérie) :** La tautomérie est un équilibre rapide du à la migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel. Ce phénomène est rencontré dans les composés qui présentent un hydrogène acide (mobile) tels que les aldéhydes et les cétones.

*Exemple :*



## II. Stéréochimie ou stéréo-isomérie : (stéréo signifie dans l'espace)

On parle de stéréochimie si on étudie l'arrangement (disposition géométrique) des atomes dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isomères peuvent apparaître :

- *Isomérisie de conformation*
- *Isomérisie de configuration*

### II.1. Représentation des molécules dans l'espace :

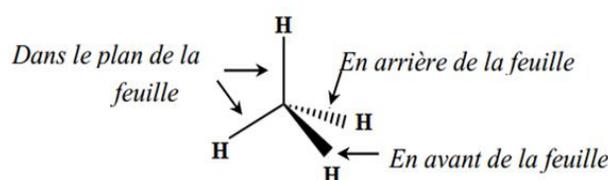
Il existe plusieurs manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace : Représentation perspective (cavalière), représentation projective ou de Cram, projection de Newman, projection de Fischer.

#### a) Représentation de Cram (projective ou Coin Volant)

La représentation de Cram permet de représenter une molécule avec ces différentes liaisons dans l'espace, par convention:

- Une liaison dans le plan de la feuille est représentée par un trait simple (—).
- Une liaison qui est dirigée vers le lecteur est représentée par un triangle plein (▴).
- Une liaison qui s'éloigne du lecteur est représentée par un triangle hachuré (▤).

**Exemple:** molécule de méthane  $\text{CH}_4$  (atome de carbone hybridé  $\text{sp}^3$ )



#### b) Représentation perspective (ou perspective cavalière) :

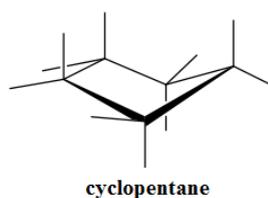
On appelle conformation d'une molécule les différentes dispositions des substituants qui la composent, par suite de la libre rotation autour d'une liaison C-C.

**Exemple:** la molécule de l'éthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ :

L'éthane peut être représenté en perspective sous deux formes : **éclipsée** et **décalée**.



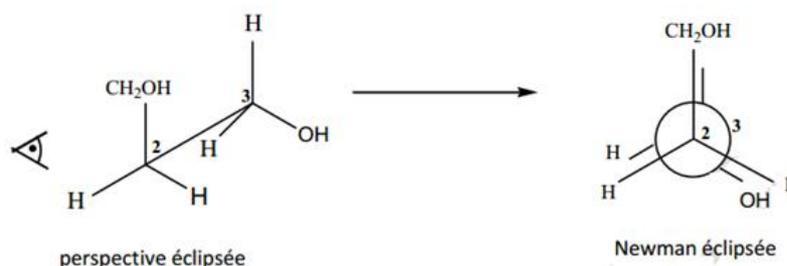
Cette représentation est également très utilisée pour les molécules cycliques :



#### c) Projection de Newman

C'est une représentation dans laquelle on regarde selon l'axe de la liaison C-C suivant un plan de projection orthogonal à l'axe de la liaison dont ils sont projetés en même point; les deux carbones sont représentés par un centre et un cercle. En outre les liaisons forment des angles de  $120^\circ$  entre elles.

**Exemple: propane-1,3-diol**  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$



d) **Projection de Fisher :**

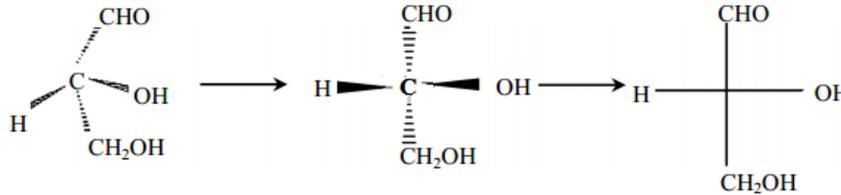
Toutes les liaisons sont projetées selon des traits verticaux en arrière du plan et horizontaux en avant du plan.

La chaîne principale la plus longue doit être présentée verticalement dont le substituant qui contient le degré d'oxydation le plus élevé est placé en haut de la molécule.

Cette représentation est généralement utilisée avec les sucres et les acides aminés.

**Exemple :** 2,3-dihydroxypropanal.

L'atome de carbone du groupe  $\text{-CHO}$  porte le numéro 1.



## II.2. Isomérisation de configuration

On appelle configuration d'une molécule, de constitution définie, la disposition de ses atomes dans l'espace (sans tenir compte des différentes rotations).

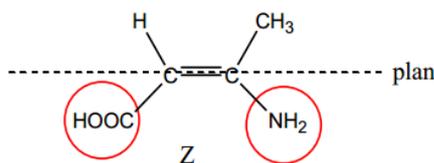
Les stéréoisomères de configuration ne sont pas superposables, ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes et pour passer d'une configuration à une autre il faut rompre les liaisons ce qui demande de grande énergie. On distingue deux types d'isomérisation de configuration :

- Isomérisation géométrique (Z/ E) et cis/ trans)
- Isomérisation optique (S/ R)

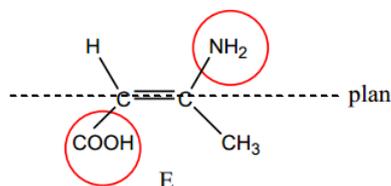
### 1) Isomérisation géométrique ou isomérisation (Z/E)

Il s'agit donc d'un cas particulier d'isomérisation possible dans une molécule comportant une double liaison entre les deux carbones liés à des atomes ou groupes chimiques différents. Cette double liaison empêche la libre rotation. Ce sont donc des diastéréoisomères (Z/E) ayant des propriétés physico-chimiques différentes (comme la température d'ébullition).

- **La configuration Z :** Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du même côté du plan formé par la double liaison. Z (nom allemand Zusammen signifie « ensemble »)



- **La configuration E :** Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du côté opposé de l'autre par le plan formé par la double liaison. (E vient de l'allemand entgegen signifie « opposé »)



**NB** : Il faut toutefois noter qu'il n'y a pas forcément concordance entre l'ancienne nomenclature (cis , trans) et la nouvelle (Z, E). Par ailleurs, il est important de savoir que la désignation des configurations nécessite un classement des substituants portés par chaque atome de carbone hybridé en  $sp^2$  (ou du composé cyclique) selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog.

❖ **Règles de priorité de CIP (Cahn, Ingold et Prelog).**

Le mode de classement des substituants par ordre de priorité est basé selon les règles de CIP.

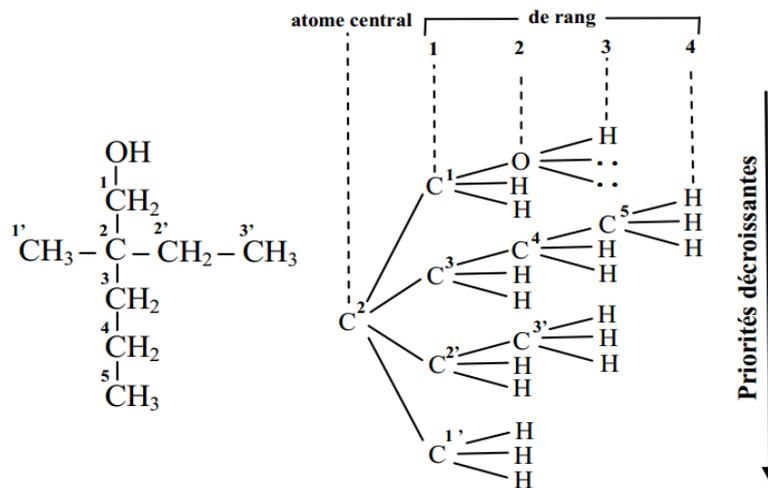
- **Règle 1**: plus le numéro atomique Z de l'atome relié au carbone  $Sp^2$  est élevé, plus le substituant est prioritaire.



- **Règle 2** : si deux atomes ayant même numéro atomique interviennent sur le même centre d'isomérisation, on regarde les autres atomes auxquels ils sont liés et la **règle 1** s'applique.



**Exemple** : 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol



**L'ordre séquentiel des substituants** :  $-CH_2OH > -CH_2-CH_2-H_3 > -CH_2-CH_3 > -CH_3$

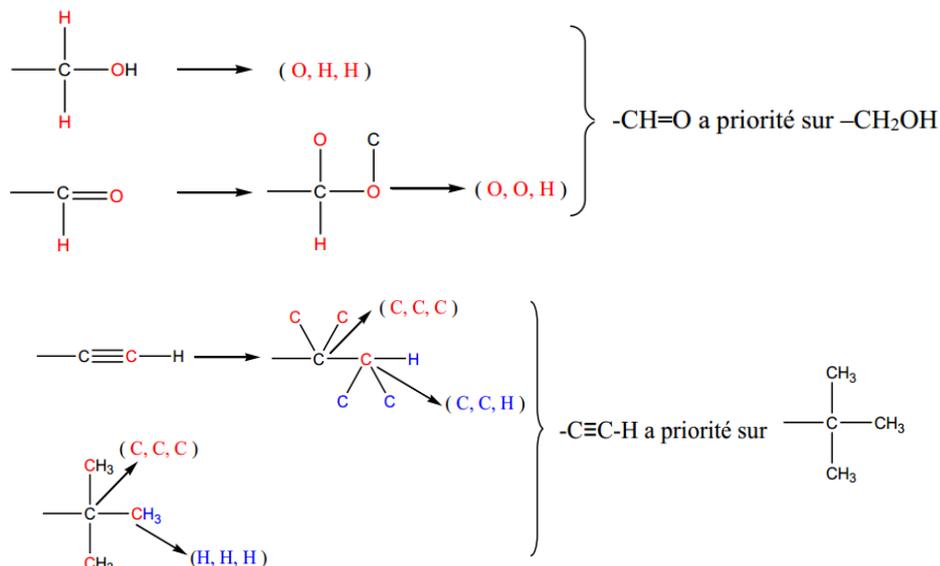
- **Règle 3** : Si un carbone porte un atome doublement (ou triplement) lié, ce dernier intervient pour deux (ou trois) fois.

**Exemple** :



-**C=A**: A est doublé c'est-à-dire relié à deux atomes de même nature.

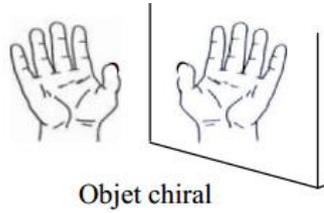
-**C≡A** : A est triplé c'est-à-dire à trois atomes de même nature.



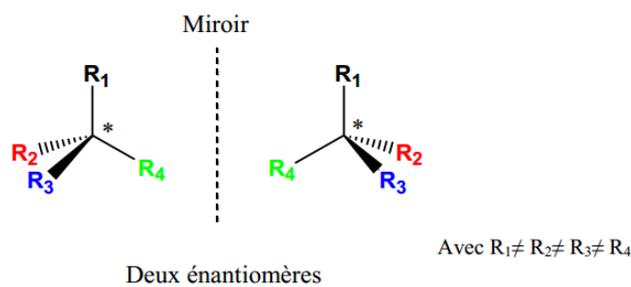
2) *Isomérisme optique*

L'isomérisme optique, intervient à chaque fois qu'une molécule *ne possède ni plan, ni centre de symétrie*. Une telle molécule est dite **chirale** (du nom grec *cheir* : la main) c'est-à-dire non superposable à son image dans un miroir plan.

La main gauche est l'image de la droite dans un miroir, mais on ne peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens.

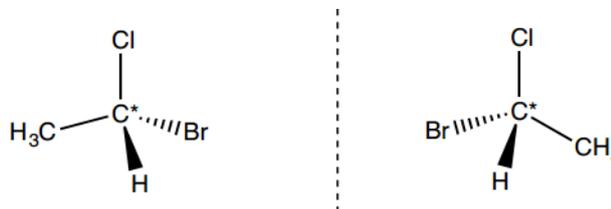


L'origine la plus courante de l'isomérisme optique (chiralité) est la présence d'un **carbone asymétrique**. Par définition, un **carbone asymétrique** (centre chiral) est un atome hybridé  $sp^3$ , portant quatre substituants différents et noté : **C\***.



Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères** ou **isomères optiques**.

*Exemple :*

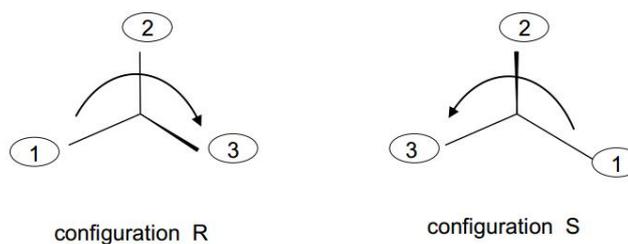


Détermination des configurations absolues R ou S

Après avoir fait le classement des 4 groupements du carbone asymétrique on passe maintenant à chercher sa configuration absolue désigné par la lettre R ou S. Pour cela on adopte les démarches suivantes :

a) Si le dernier groupement (le 4<sup>ème</sup>) est en arrière du plan donc il n'apparaît pas et on aura devant nous les trois qui restent : On suit le sens de rotation des groupements 1, 2 et 3 et on lit directement la configuration (R ou S).

Lorsque la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone est dit de configuration absolue **R** (du latin *rectus*, qui signifie «droite»). Dans le cas contraire, vers la gauche, le carbone asymétrique est dit de configuration absolue **S** (du latin *sinistre*, qui signifie «gauche»).

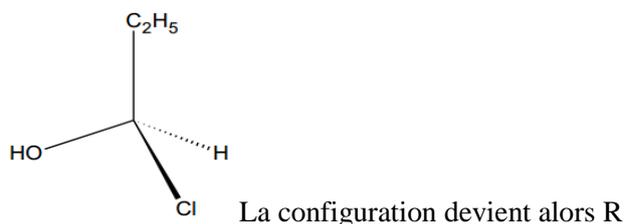
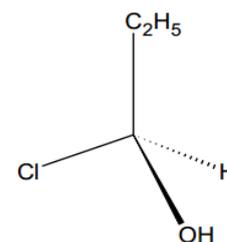


Dans la lecture de la configuration, on ignore le 4<sup>ème</sup> groupement car on ne le voit pas du moment qu'il est en arrière du plan, donc on lit juste 1→2→3.

**Remarque :** Une permutation entre deux groupements d'un C\* inverse sa configuration.

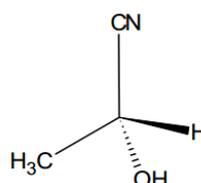
Comme : Cl > OH > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > H et le H est en arrière, donc on trouve une configuration S

✓ Si on permute par exemple entre le Cl et le OH

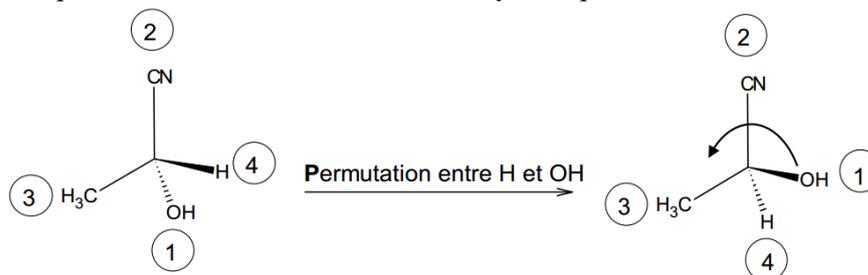


- b) Dans le cas où le 4<sup>ème</sup> groupement n'est en arrière, on fait une procédure de 3 étapes :
- Permuter entre le 4<sup>ème</sup> groupement avec celui qui est en arrière pour pouvoir lire la configuration,
  - Lire la configuration du C\*,
  - Inverser la configuration trouvée Puisqu'on a fait une permutation et celle-ci entraîne le changement de la configuration de la molécule de départ. C'est pour cela qu'on doit inverser la configuration lue.

**Exemple :**



Dans cette molécule, le 4<sup>ème</sup> groupement est en avant de la représentation c'est-à-dire devant le triangle 1,2,3 donc ce n'est pas un carbone asymétrique S mais au contraire un carbone asymétrique R.



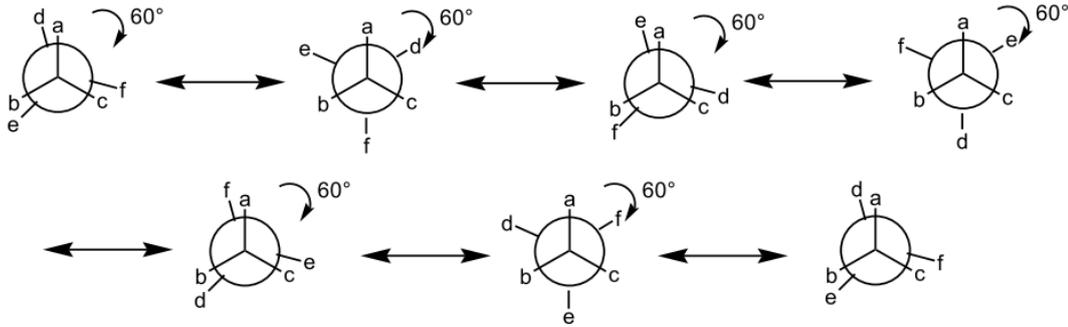
Lecture de la configuration, on trouve S

Inversion de la configuration qui attribue à cette molécule ; une configuration R

### II.3. Isomérisie de conformation :

On appelle conformation d'une molécule les différentes dispositions des substituants qui la composent, par suite de la libre rotation autour d'une liaison C-C. Le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple (liaison  $\sigma$ ), sans rupture de liaison. Ce passage ne nécessite que quelques KJ et se fait rapidement à température ambiante et le même composé existe successivement sous différentes conformations en équilibre entre elles.

D'une manière générale, les différents conformères d'une même molécule ne constituent pas des espèces chimiques distinctes. En effet, la faible barrière énergétique qui les sépare, ne permet pas de les séparer dans les conditions ordinaires (25°C, 1 atm).

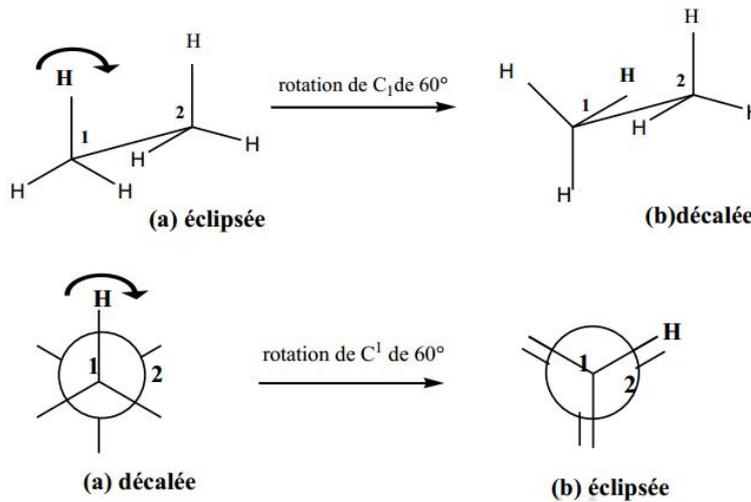


**Remarque :**

**Conformation décalée:** éloignement maximal des substituents des 2C.

**Conformation éclipsée:** masquage des substituents des 2C.

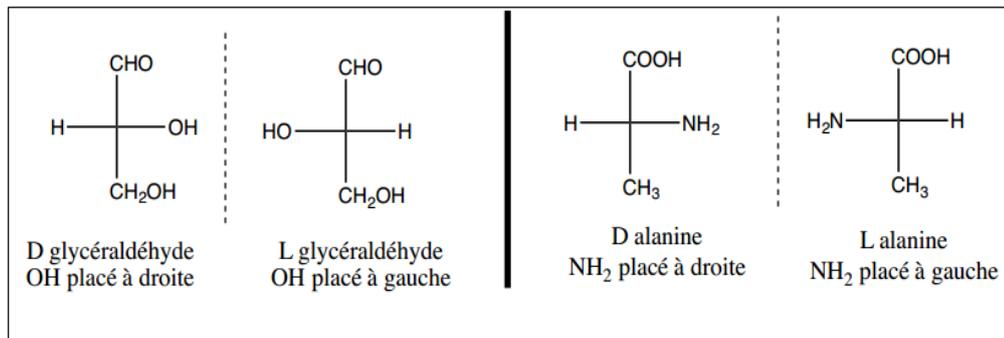
**Exemple :** Cas de la molécule de l'éthane :  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



- Une rotation d'un angle  $\alpha = \pi / 3$  autour de l'axe (liaison)  $\text{C}_1\text{C}_2$  permet de passer de (a) à (b).
- L'arrangement des atomes est différent dans (a) et (b) donc ce sont des stéréo-isomères.
- Pour passer de (a) à (b) aucune liaison n'a été rompue, il a suffit d'une simple rotation donc ce sont des stéréo-isomères conformationnels (conformères).
- La conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée.
- L'angle de rotation  $\alpha$  varie de  $0 \dots 2\pi$  donc on aura pour chaque valeur de  $\alpha$  un conformère.

**Nomenclature D et L de Fischer**

Cette nomenclature a été introduite par FISCHER, elle est très utilisée dans le cas de molécules d'intérêt biologique tels que les oses et les acides aminés.



Si une molécule possède un  $\text{C}^*$ , elle possède 2 stéréoisomères ou énantiomères. Si elle possède  $n \text{ C}^*$ , elle possédera  $2^n$  énantiomères.

Selon la projection de Fischer quand -OH se situe à droite on a la nomenclature D, s'il est situé à gauche on a L. Par référence au D-glycéraldéhyde, si une molécule appartient à la famille des oses et contient plusieurs C\*, le -OH du carbone (n-1) est situé à droite.

Le groupe amino est pris comme référence dans le cas des acides aminés.

### III.3. Principales réactions en chimie organique et leurs mécanismes

Une réaction chimique consiste en la rupture de certaines liaisons (celle des réactifs) et la formation de nouvelles liaisons (celle des produits) de façon à arriver à un arrangement plus stable des différents atomes mis en jeu. (REACTIFS → PRODUITS). En chimie organique, on peut regrouper les réactions en quatre grandes catégories :

#### VII.3.1. Réactions d'Addition:

Dans ce type de réaction on a l'addition d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur une molécule :  $A + B \rightarrow C$ . En générale, ce type de réaction concerne les composés insaturés (double ou triple liaison).



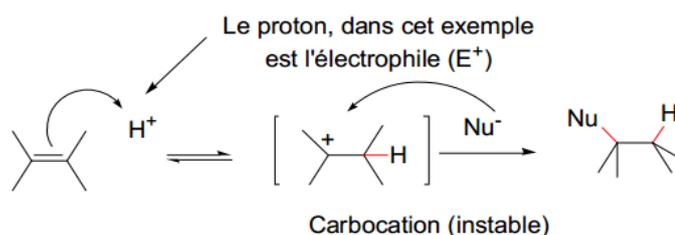
Au cours d'une réaction chimique, il y aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles  $\text{E}^+$  « **pauvre en électron** » et des entités chargées négativement dites nucléophiles ( $\text{Nu}^-$ ) « **riche en électron** » ou bien des radicaux. La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

On distingue trois grands types d'addition : électrophile, nucléophile et radicalaire

##### ➤ *Addition électrophile (AE)*

Elle est généralement rencontrée lors d'une addition classique en milieu ionique d'une entité électrophile (E) sur une molécule à doubles ou triples liaisons ( $\text{C}=\text{C}$  ou  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) qui jouent le rôle de nucléophiles. La réaction débute par l'attaque électrophile (d'où le nom AE) suivie d'une compensation nucléophile.

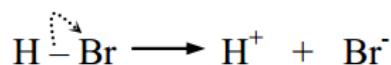
Notons que le réactif est composé de deux parties : électrophile (E) et nucléophile (N) pour assurer la neutralité électronique de l'espèce résultante. Dans le cas des composés éthyléniques ou acétyléniques simples, la partie électrophile du réactif se fixe sur le carbone de la liaison multiple le moins substitué.



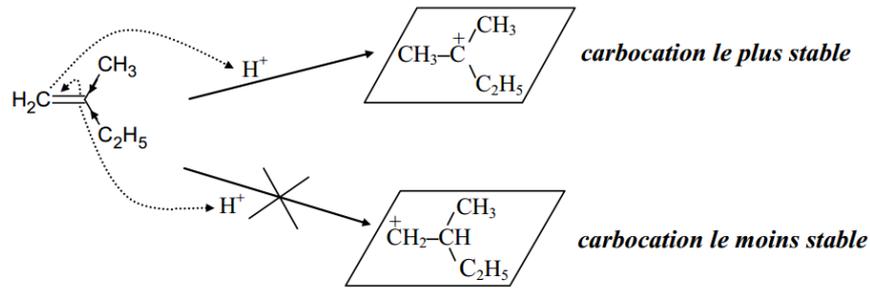
Le bilan est une addition de  $\text{Nu}^-$  et  $\text{H}^+$  sur la double liaison. Deux liaisons  $\sigma$  sont formées, une liaison  $\pi$  est détruite, le processus débute sous l'action d'un électrophile, c'est donc une **addition électrophile**.

*Exemple :* addition de HBr sur le 2-méthylbutène

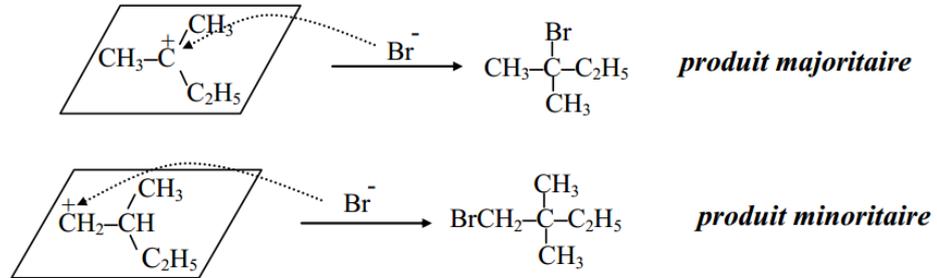
- le réactif HBr présente l'entité électrophile  $\text{H}^+$  et l'entité nucléophile  $\text{Br}^-$



- la réaction débute par l'attaque électrophile de  $\text{H}^+$  et la formation d'un carbocation plan le plus stable qui suit la règle de Markovnikov (carbocation le plus substitué).

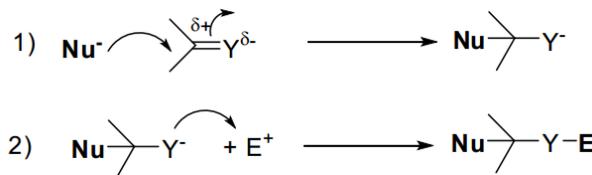


- suivie par une compensation nucléophile de Br<sup>-</sup>.



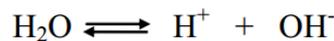
➤ **Addition nucléophile (AN).**

Ce type d'addition est le plus souvent rencontré dans le cas de l'addition sur les carbones oxygénés (cétone, aldéhyde, acide, ester,...) et aussi sur les imines (C=N) ou les nitriles (C≡N). Cette réaction débute par l'addition de la partie nucléophile (d'où le nom AN) suivie de la compensation électrophile (le plus souvent H<sup>+</sup>).

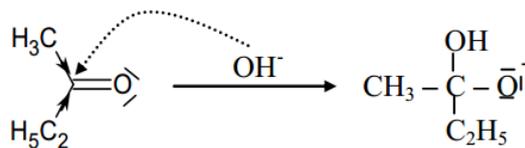


**Exemple :** addition de H<sub>2</sub>O sur le butan-2-one

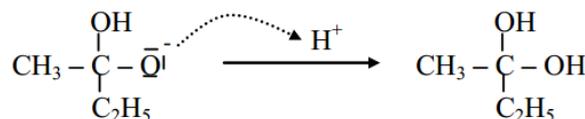
- la molécule H<sub>2</sub>O présente l'entité nucléophile OH<sup>-</sup> et l'entité électrophile H<sup>+</sup>



- la réaction débute par l'attaque nucléophile de OH<sup>-</sup>



- suivie par une compensation électrophile de H<sup>+</sup>

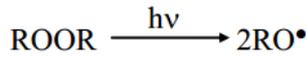


➤ **Addition radicalaire :(anti Markovnikov)**

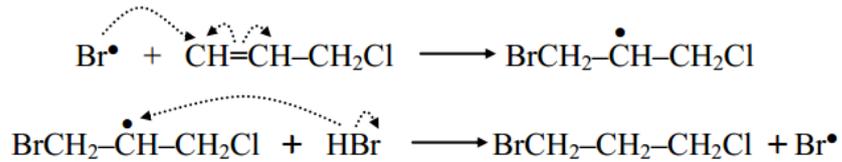
C'est une réaction en chaîne, passe par plusieurs étapes : amorçage ou initiation, propagation et la terminaison (cours cinétique). Ces réactions sont catalysées par des peroxydes (initiateurs des radicaux).

**Exemple :** Addition de HBr sur le 3-chloropropène en présence du peroxyde. Le mécanisme se déroule en trois étapes

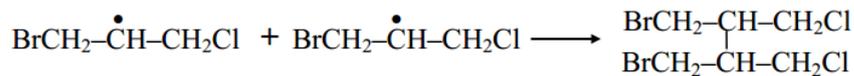
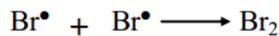
- la première étape est l'étape d'initiation lors de laquelle les radicaux libres se forment.



• Suivie de l'étape de propagation. Cette étape débute par l'attaque du radical  $\text{Br}^\bullet$  sur la double liaison qui suit la règle anti-Markovnikov. De sorte que l'attaque de  $\text{Br}^\bullet$  s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins substitué (porte le plus d'hydrogène) afin que le radical libre soit porté sur le carbone le plus substitué. En suite, l'hydrogène portant un radical va former une liaison avec le carbone lui même portant un radical. Ainsi, le produit majoritaire est celui dans lequel le H se fixe sur le carbone central.



- En dernière, l'étape de terminaison qui consiste à la recombinaison des radicaux. Lorsque tout le brome ou tous les alcènes sont consommés la réaction s'arrête (réaction en chaîne).

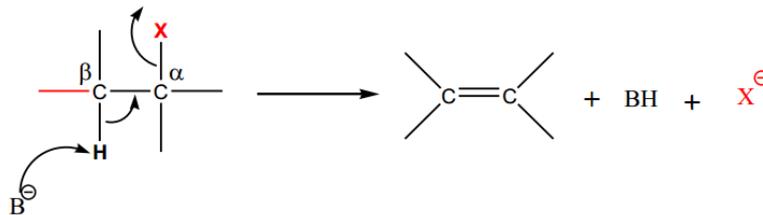


### III.3.2. Réactions d'élimination:

Les réactions d'élimination (ou  **$\beta$ -élimination**) sont l'inverse des réactions d'addition : retrait d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur une molécule:  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ .



C'est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool... ) en alcène très souvent. Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons  $\sigma$  par une liaison  $\pi$ , le schéma général est le suivant :

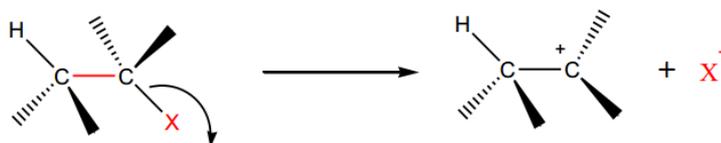


Les réactions d'élimination sont favorisées par une élévation de température et la présence de groupements basiques puissants : la soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) ; la potasse ( $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) ; les ions alcoolates ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{RO}^-$ ). Concernant ce type de réaction, deux mécanismes différents sont envisagés :

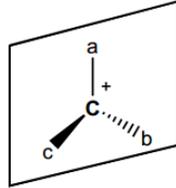
- Départ de  $\text{X}^-$  et formation d'un carbocation « mécanisme  $\text{E}_1$  »
- Départ de H et  $\text{X}^-$  au même temps « mécanisme  $\text{E}_2$  »

➤ **Mécanisme  $\text{E}_1$  (élimination unimoléculaire) :** La réaction s'établit en deux étapes

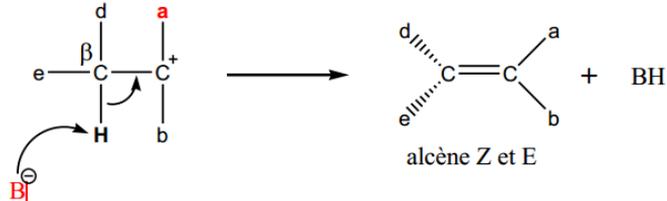
- 1<sup>ère</sup> étape :** formation d'un carbocation « étape lente, étape déterminante »



La liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique. → formation d'un carbocation plan.

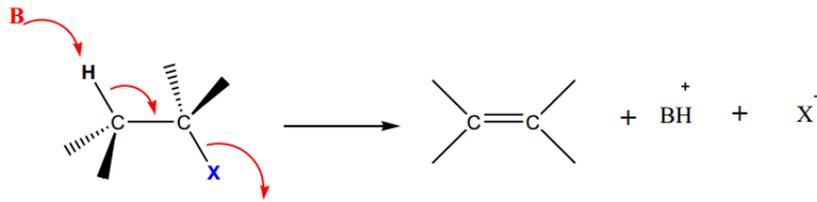


- **2<sup>ème</sup> étape rapide** : arrachement du proton porté par un carbone adjacent (en β) à la liaison C-X, pour conduire à un alcène.

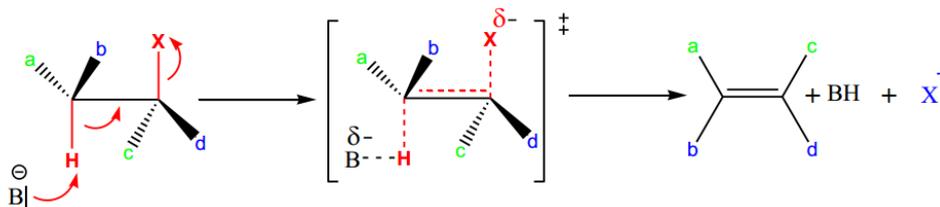


➤ **Mécanisme E<sub>2</sub> (élimination bimoléculaire)**

Le mécanisme E<sub>2</sub> est concerté (départ de H et X se fait au même temps) : passage par un état de transition.



L'attaque de la base et la rupture des liaisons C-X et C-H se font simultanément : la base attaque de la liaison C-H qui s'affaiblit, pendant que la liaison C-X se polarise.



Les liaisons C-X et C-H doivent être antipériplanaires (même plan), X et H doivent se trouver sur deux côtés opposés (en position anti).

**III.3.3. Réactions de Substitution :**

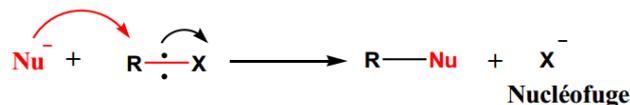
Il s'agit d'une réaction dans laquelle un atome ou groupe d'atomes d'un composé chimique est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes :  $A - B + C \rightarrow A - C + B$ .

**Exemple** :  $CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$

Selon les entités réactives, nous distinguons trois types de mécanismes de substitution : nucléophile (SN), électrophile (SE) et même radicalaire (SR).

**a) Réaction de substitution nucléophile (SN):**

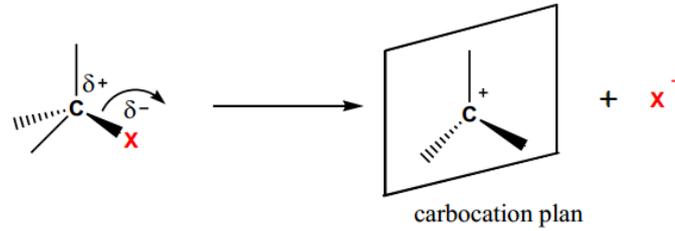
La réaction de substitution nucléophile est le résultat de l'attaque d'une entité riche en électrons « nucléophile Nu<sup>-</sup> » sur un site pauvre en électrons et du départ de ce dernier appelé Nucléofuge DN entraîne avec lui le doublet qui le liait au carbone.



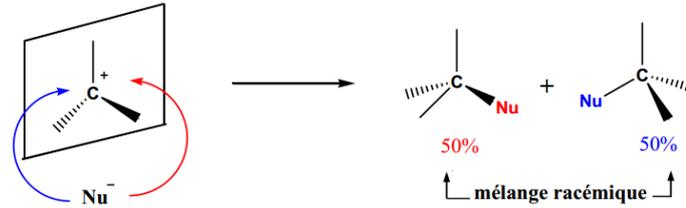
La substitution nucléophile est représentée par deux mécanismes différents : substitution Nucléophile d'ordre 1 (SN<sub>1</sub>) et substitution Nucléophile d'ordre 2 (SN<sub>2</sub>).

- **Mécanisme SN<sub>1</sub>**: Ce mécanisme, se déroule en deux étapes :

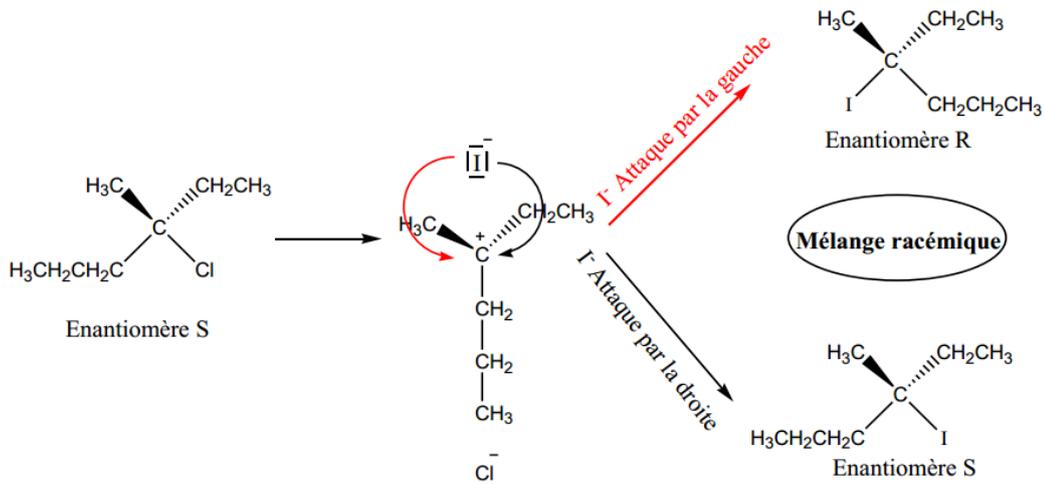
- Première étape lente (limitante par sa vitesse) départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.



- Deuxième étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.



**Exemple:**



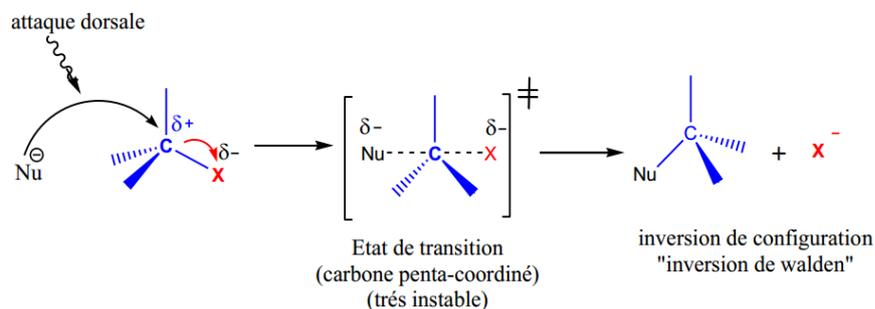
**Observation :**

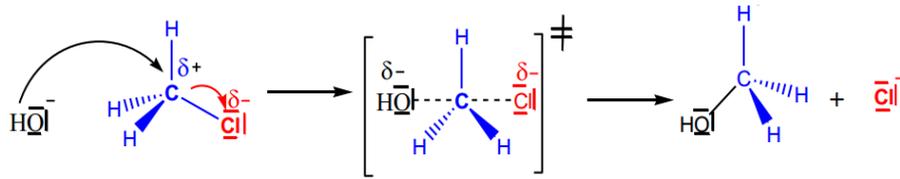
- Le carbocation formé est hybridé  $sp^2$ , il sera attaqué par le nucléophile des deux côtés du plan « **il faut faire attention à la stéréochimie du carbone attaqué surtout si on a des carbones asymétriques** ».

- La réaction est favorisée par un solvant polaire protique, un bon nucléofuge et par un carbone tertiaire ou secondaire.

- **Vitesse de réaction :** la  $SN_1$  est dite d'ordre 1 car la loi de vitesse est de premier ordre :  $V = k [R-X]$ .

➤ **Mécanisme  $SN_2$  :** La réaction se déroule par l'attaque du nucléophile et le départ nucléofuge au même temps. Il faut retenir que pour des raisons stérique, le nucléophile opère par une attaque arrière par rapport au nucléofuge, ce qui entraîne une inversion de configuration dite inversion de **WALDEN** (inversion comparable à celle du retournement de parapluie). De plus, une réaction  $SN_2$  est d'autant plus facile que le nucléophile est plus fort et que le nucléofuge est plus faible et plus stable sous forme libre.





**Observation :**

- La réaction est favorisée par un solvant polaire aprotique, un bon nucléofuge et par un carbone nulaire (non substitué) ou primaire.

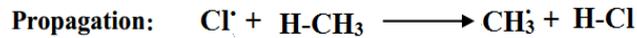
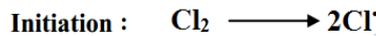
- **Vitesse de réaction :** la SN<sub>2</sub> est dite d'ordre 2 car la loi de vitesse est de second ordre :

$$V = k [R-X] [Nu].$$

**c) substitution radicalaire :**

La substitution radicalaire est une réaction en chaîne, où un ou plusieurs atomes d'hydrogènes d'un composé saturé peuvent être remplacés par un ou plusieurs atomes ou groupements.

**Exemple :** La chloration du méthane



Ces deux réactions vont se répéter un grand nombre de fois jusqu'à l'épuisement du substrat.

**Terminaison :** dans cette étape, il y'aura la disparition de tous les radicaux restants.

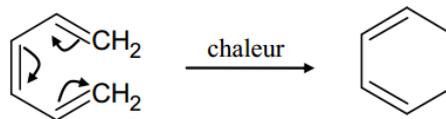
**III.3.4. Réactions de réarrangement (ou transposition) :**

Au sein d'une même molécule, certains atomes ou un groupe d'atomes changent de position et forment de nouvelles liaisons.



Ce type de réaction se déroule généralement sous certaines conditions : chaleur, UV, catalyseurs, etc... Les carbocations de départ, et ceux ainsi stabilisés par transposition, peuvent réagir avec un nucléophile du milieu ou perdre un proton s'il existe des atomes d'hydrogène sur le ou les carbone α avec formation d'alcènes.

**Exemple:**



Les principaux mécanismes de réarrangement rencontrés sont :

➤ **Réarrangements nucléophiles ou anionotropiques :** ils sont très fréquents. Le groupe qui migre est un nucléophile, telque : R<sup>-</sup> et H<sup>-</sup>, car il entraîne dans sa migration le doublet de liaison,

➤ **Réarrangements électrophiles ou cationotropiques :** ils sont très rares. Le groupe qui migre est un électrophile, telque : R<sup>+</sup> et H<sup>+</sup>, car il n'entraîne pas son le doublet de liaison.

➤ **Réarrangements radicalaires :** ils sont rares. Le groupe qui migre est un radical : R<sup>•</sup> ou H<sup>•</sup>, car il n'entraîne qu'un seul électron de liaison.

D'autres types de réactions sont parfois cités: oxydations, réduction, condensations, cyclisation, etc... Mais ces réactions comportent en général plusieurs étapes successives qui entrent dans la classification précédente (par exemple, une oxydation peut résulter d'une substitution suivie d'une élimination).