

Glossaire des termes utilisés en chimie organique physique

par **John S. LOMAS**

*Directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique
Université de Paris VII*

Jean-Claude RICHER

*Professeur titulaire de chimie organique à l'université de Montréal
Secrétaire de la division de chimie organique de l'Union internationale de chimie pure
et appliquée*

Marie-Françoise RUASSE

*Directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique
Université de Paris VII
Membre de la commission III-2 de l'Union internationale de chimie pure et appliquée*

et **Jean TOULLEC**

*Directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique
Université de Versailles
Membre de la commission spécialisée de terminologie et de néologie de la chimie*

*Traduction française de **Glossary of terms used in physical organic chemistry**
(Recommandations IUPAC 1994), document de l'Union internationale de chimie pure
et appliquée (Division de chimie organique - Commission de chimie organique physique)
préparé sous la direction de P. MÜLLER, professeur au département de chimie organique
à l'université de Genève.*

1. Avant-propos	K 245 - 3
1.1 Remarques générales.....	— 3
1.2 Organisation, abréviations et symboles de l'édition française.....	— 4
2. Glossaire des termes de chimie organique physique	— 4
Références bibliographiques	— 58

Ce glossaire contient des définitions et notes explicatives concernant les termes utilisés dans le contexte de la recherche et des publications en chimie organique physique. Son but est de servir de guide à la terminologie de la chimie organique physique, cela afin d'atteindre un très large consensus quant aux définitions des termes courants et sur l'abandon de ceux qui ne sont pas satisfaisants. Par suite du développement de la chimie organique physique et de l'utilisation croissante de la terminologie de la chimie organique physique dans d'autres domaines de la chimie, l'édition 1994 [Pure Appl. Chem. 66, p. 1 077 (1994)] est très élargie par rapport à l'édition précédente, et ce glossaire inclut aussi des termes provenant de domaines voisins. Quelques définitions ont été modifiées, d'autres complètement révisées à la suite des commentaires exprimés par la communauté scientifique.

Notations et symboles	
Symbole	Désignation
A	facteur préexponentiel dans l'équation d'Arrhenius (voir : <i>énergie d'activation</i>)
α	ordre de réaction par rapport au réactif A ou coefficient de Brønsted (voir : <i>ordre de réaction ; relation de Brønsted</i>)
β	ordre de réaction par rapport au réactif B, ou coefficient de Brønsted (voir : <i>ordre de réaction ; relation de Brønsted</i>)
C_p	capacité thermique (à pression constante)
E_a	énergie d'activation (voir : <i>énergie d'activation</i>)
G	énergie de Gibbs ou enthalpie libre
H	enthalpie
h	constante de Planck
K	constante d'équilibre
k	constante de vitesse (voir : <i>ordre de réaction</i>)
k_B	constante de Boltzmann
λ	longueur d'onde
ν	fréquence
o	(exposant) se rapporte à l'état thermodynamique standard
p	pression
R	constante molaire des gaz
S	entropie
T	température thermodynamique
t	temps
ν	vitesse de réaction (voir : <i>vitesse de réaction</i>)
$[X]$	concentration en X
γ	coefficient d'activité sur la base des molarités
\ddagger	(exposant) se rapporte à l'état de transition
\leftrightarrow	délocalisation

1. Avant-propos

De même que le « *Glossary of terms used in physical organic chemistry* », publié en 1994 par la Commission III.2 de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, est une révision et une extension de celui édité en 1983 [182], cette nouvelle version en langue française vient en prolongement de la publication française précédente (Glossaire des termes de chimie organique physique, J.S. Lomas, M.-F. Ruasse et J. Toullec, *l'Actualité Chimique*, supplément au n° 6, 1985).

Par ailleurs, les auteurs tiennent à remercier tous ceux qui les ont aidés dans la préparation de ce document. Ils expriment leur reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean Rigaudy, Président de la Commission spécialisée de terminologie et de néologie de la chimie sous les auspices de la Délégation générale à la langue française, pour ses remarques fructueuses.

Composition de la Commission pendant la préparation du glossaire (1987-93)

Président : 1987-93 P. Müller (Suisse).

Secrétaires : 1987-91 M.P. Doyle (États-Unis) ; 1991-1993 W. Drenth (Pays-Bas).

Membres titulaires : P.N.I. Ahlberg (Suède, 1987-91) ; E.A. Halevi (Israël, 1987-89) ; J.M. McBride (États-Unis, 1987-93) ; V. Minkin (URSS, 1991-93) ; O.M. Nefedov (URSS, 1987-91) ; M. Oki (Japon, 1987-91) ; J. Shorter (R-U, 1989-93) ; Y. Takeuchi (Japon, 1991-93) ; Z. Rappoport (Israël, 1991-93).

Membres associés : P.N.I. Ahlberg (Suède, 1991-93) ; T.A. Albright (États-Unis, 1987-91) ; W. Drenth (Pays-Bas, 1987-91) ; E.A. Halevi (Israël, 1989-93) ; R.A.Y. Jones (R-U, 1987-89) ; V. Minkin (URSS, 1987-91) ; O.M. Nefedov (URSS, 1991-93) ; C. Perrin (États-Unis, 1991-93) ; D. Raber (États-Unis, 1991-93) ; K. Schwetlick (RDA, 1987-89) ; Y. Takeuchi (Japon, 1987-91) ; P. Van Brandt (Belgique, 1987-93) ; J.R. Zdysiewicz (Australie, 1989-93).

Représentants nationaux : J.-L. Abboud Mas (Espagne, 1991-93) ; E. Baciocchi (Italie, 1989-93) ; M.V. Bhatt (Inde, 1989-91) ; X. Jiang (Chine, 1987-93) ; J.J.E. Humeres Allende (Brésil, 1991-93) ; P. Laszlo (Belgique, 1987-91) ; D.J. McLennan (Nouvelle Zélande, 1987-91) ; Z. Rappoport (Israël, 1989-91) ; R. Sabbah (France, 1989-93) ; B.E. Smart (États-Unis, 1987-91) ; J.A. Silva Cavaleiro (Portugal, 1991-93) ; J. Suh (République de Corée, 1989-93) ; O. Tarhan (Turquie, 1989-91) ; T.T. Tidwell (Canada, 1991-93) ; M. Tisler (Yougoslavie, 1987-93) ; J. Zavada (Tchécoslovaquie, 1987-89) ; J.R. Zdysiewicz (Australie, 1987-89).

Membres du groupe de travail 1987-1993

Président : P. Müller (Suisse).

Membres : P.N.I. Ahlberg (Suède) ; M.P. Doyle (États-Unis) ; W. Drenth (Pays-Bas) ; E.A. Halevi (Israël) ; R.A.Y. Jones (R-U) ; J.M. McBride (États-Unis) ; V. Minkin (URSS) ; M. Oki (Japon) ; Y. Takeuchi (Japon) ; J.R. Zdysiewicz (Australie).

1.1 Remarques générales

Le « Glossaire des termes utilisés en chimie organique physique » a été publié sous forme provisoire en 1979 [IUPAC physical organic glossary (1979)] [202] et, dans sa forme finale, en 1984 [182]. Un rapport historique des méthodes et des progrès réalisés jusqu'à cette époque avait été esquissé dans la publication provisoire. La commission III.2 (Chimie organique physique) de l'UICPA a publié en 1983 une nouvelle version où étaient pris en compte un certain nom-

bre de commentaires exprimés à la suite de la publication de la version provisoire. Les termes définis dans le glossaire de 1983 ont été incorporés dans le « Compendium of chemical terminology » de l'UICPA (1987) (Victor Gold Book) [144].

La version révisée présentée ici a été entreprise avec l'objectif à long terme de réaliser un compendium de terminologie de chimie organique. Pour cette raison, les critères d'inclusion ont été considérablement élargis.

Pour l'édition de 1983, les critères étaient les suivants :

a) sens non donné ou très différent de celui des dictionnaires non scientifiques et des ouvrages de référence ;

b) signification ambiguë ou imprécise.

Le présent compendium tente de couvrir un champ plus large sans toutefois inclure des termes triviaux ou ceux dont la définition a déjà été approuvée par l'UICPA. En particulier sont introduits des termes utilisés par des physicochimistes organiciens et provenant de domaines voisins. À l'exception de quelques termes de la spectroscopie RMN, la terminologie des diverses méthodes spectroscopiques intéressant les organiciens n'est pas traitée dans ce document, mais elle pourrait faire l'objet d'une étude séparée. Par principe, et sauf quelques exceptions, les réactions nommées par référence à leurs auteurs (comme la réaction de Diels-Alder), ainsi que la représentation symbolique des mécanismes réactionnels (S_N1 , etc.) n'ont pas été incluses dans ce document, ces sujets ayant été traités dans d'autres rapports de la Commission III.2 [IUPAC reaction mechanisms (1989) [40], IUPAC terminology for transformations (1989) [2].

Les définitions ont été élaborées en collaboration avec d'autres commissions de la Division de chimie organique qui traitent de terminologie [par exemple : IUPAC photochemical glossary (1988) [65], ainsi que son édition révisée (1992) [30], commission III.3 ; IUPAC terminology of stereochemistry (1993) [21], projet commun des commissions III.1 et III.2 et IUPAC class names (1993) [19] projet commun des commissions III.1 et III.2] et avec celui de la commission I.5. Les divergences entre commissions ont été éliminées. Lorsqu'il existait des recouvrements ou des divergences entre les définitions du glossaire de 1983 et celles publiées plus récemment, les meilleurs définitions disponibles ont été incorporées dans le texte actuel, en faisant référence à leur origine. Par ailleurs, ce glossaire n'a pas été étendu au domaine des autres commissions ou des groupes de travail déjà actifs. Il est à espérer qu'un compendium regroupant les divers glossaires déjà approuvés pourra être publié par la suite.

L'objectif du présent glossaire est de servir de guide à la terminologie de la chimie organique physique dans le but d'atteindre un large consensus sur des définitions de termes utiles et sur l'abandon de celles qui ne sont pas satisfaisantes. La Commission désire insister sur le fait qu'elle ne peut pas (et ne désire pas) imposer de règles ou de restrictions qui pourraient nuire, plutôt que d'aider, à la formulation précise de nouvelles idées.

En général sont préférées les définitions basées sur des observations expérimentales aux définitions formulées en termes de modèles théoriques. La Commission a aussi essayé d'éviter de prendre parti dans des problèmes de désaccord scientifique et non sémantique.

Nota : la Commission a le plaisir de reconnaître les généreuses contributions de nombreux scientifiques qui l'ont aidée en proposant (ou en définissant) de nouveaux termes ou en critiquant les définitions qui avaient déjà été établies. Les personnes suivantes ont contribué à cette révision :

I.P. Beletskaya ; T.W. Bentley ; C.F. Bernasconi ; E. Bunzel ; C. Eaborn ; J.F. Gal ; S. Hoz ; W.P. Jencks ; N. Kallay ; N.J. Leonard ; R.M. Magid ; P.C. Maria ; R.T. Myers ; C. Reichardt ; J.D. Roberts ; M.F. Ruasse ; H. Zollinger.

La Commission tient aussi à exprimer sa gratitude à Madame M. Wyss et au Dr. S. Motallebi pour l'aide apportée dans la préparation du manuscrit de ce glossaire.

1.2 Organisation, abréviations et symboles de l'édition française

Le lecteur de ce glossaire trouvera les termes français **dans leur ordre alphabétique** avec, en regard, les termes anglais correspondants. Par opposition au texte anglais qui, dans les locutions telles que « isotope effect » ou « least nuclear motion, principle of », donne une priorité naturelle ou artificielle aux mots les plus importants, nous avons conservé en français l'ordre naturel des mots : « effet isotopique » et « principe de moindre mouvement ».

Conformément au texte anglais, nous avons choisi de placer les termes ayant une première lettre grecque après ceux en lettres romaines. Ainsi, « complexe π » vient à la suite de « complexe successeur » et non pas entre « complexe hétérobimoléculaire » et « complexe précurseur ». Par contre, les quelques entrées ne se rapportant qu'à une ou deux lettres grecques, « éta », « hpto », « mu » et « sigma, pi », se trouvent sous cette forme dans l'ordre alphabétique.

En cas de **synonymes**, la définition est présentée à la suite du terme que nous considérons le plus fréquemment utilisé, le mieux adapté ou historiquement le mieux justifié.

Exemples : alors que la traduction littérale de « driving force of a reaction » est « force motrice d'une réaction », la définition correspondante est donnée sous la rubrique « affinité d'une réaction » puisque les manuels français utilisent ce terme. En revanche, en anglais, « affinity of a reaction » n'est qu'un synonyme peu connu. De même, la traduction française du terme anglais « free energy », désigné par G , est « enthalpie libre », alors que « énergie libre » correspond à une grandeur thermodynamique différente.

Malgré de nécessaires adaptations de vocabulaire, nous avons cherché à réaliser une traduction aussi fidèle que possible, cela afin de conserver au mieux l'esprit et la forme des définitions. Cependant, il nous est apparu que cette approche conduisait quelquefois à entériner une erreur ou une imprécision. Des **notes de traduction**, introduites par « **N.d.T.** », ont été ajoutées lorsque le texte français s'écarte sensiblement de la version anglaise. Par ailleurs, quelques modifications de forme, sinon de fond, se sont révélées nécessaires pour certains termes apparentés et apparaissant les uns à la suite des autres.

Exemple : les définitions de « acide », « acide de Brønsted » et « acide de Lewis » ont été homogénéisées.

Les mots en **italique** dans le corps d'une définition, ainsi que ceux cités à la fin, renvoient à leurs définitions.

Dans ces citations internes il n'est pas fait de distinction entre singulier et pluriel.

Les **références** à la littérature orientent le lecteur soit vers la publication d'origine où les termes ont été tout d'abord définis, soit à des publications les ayant utilisés de façon pertinente. Les **numéros** entre crochets renvoient à ces références bibliographiques.

Lorsque des mots sont **en gras**, cela signifie qu'ils sont importants dans le contexte précis de la définition.

Les **guillemets** indiquent qu'il n'y a pas d'autre information disponible quant à la définition du terme entouré.

Un **astérisque (*)** à la suite d'un terme implique que la Commission recommande que ce terme ne soit plus employé.

En accord avec la pratique courante, les formules des composés aromatiques sont généralement représentées par des **structures de Kekulé**. Un hexagone simple contenant un cercle plein est utilisé dans les cas où l'on veut mettre l'accent sur la délocalisation des électrons. Un cercle complet est aussi utilisé dans le cas des ions aromatiques monocycliques ; toutefois, les dérivés aromatiques

ortho-condensés sont représentés par des structures de Kekulé, puisque chaque cercle impliquerait alors la présence dans chaque hexagone de 6 électrons π . Ainsi, le naphthalène avec deux cercles semblerait posséder 12 électrons π au lieu de 10.

Des lignes en **tiré court** indiquent la délocalisation d'une charge positive ou négative ou encore celle du spin d'un électron non apparié.

Une **flèche incurvée à une seule tête** représente le mouvement formel d'une paire d'électrons, tandis qu'une **flèche à deux têtes** entre formules symbolise la résonance.

En accord avec les recommandations de l'IUPAC [1], le symbole \ddagger associé aux états de transition est utilisé comme préfixe des symboles des grandeurs concernées, par exemple, $\Delta^\ddagger G$ et non ΔG^\ddagger , d'usage plus courant.

Les positions relatives sont indiquées par des chiffres arabes suivis du signe / [2].

Exemple : une 1/4-dibromoaddition peut se rapporter à une addition sur les positions 9 et 10 de l'antracène ou sur les positions 2 et 5 de l'hexa-2,4-diène.

2. Glossaire des termes de chimie organique physique

ablation ; detachment

Inverse d'une *fixation*.

Voir aussi : *fixation d'électron*.

ablation d'électron ; electron detachment

Inverse d'une *fixation d'électron*.

accélération synartétique ; synartetic acceleration

Voir : *participation de groupe voisin*.

accepteur d'électron ; electron acceptor

1. *Entité moléculaire ou espèce chimique* à laquelle il est possible de transférer un électron.

Exemple : le 1,4-dinitrobenzène ou le dication 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium.

2*. *Acide de Lewis*. L'usage dans ce sens est à éviter.

accepteur d'une paire d'électrons ; electron-pair acceptor

Synonyme d'*acide de Lewis*.

à champ fort (ou à champ élevé) ; upfield

Voir : *déplacement chimique*.

acide ; acid

Entité moléculaire ou espèce chimique capable de donner un *hydron* (proton) (voir : *acide de Brønsted*) ou de former une *liaison covalente* avec une paire d'électrons (voir : *acide de Lewis*).

Voir aussi : *acide dur*.

acide de Brønsted (acide de Brönsted) ; Brønsted acid (Brönsted acid)

Entité moléculaire ou espèce chimique capable de donner un *hydron* (proton) à une *base* (c'est-à-dire un « donneur d'hydron »).

Exemple : H_2O , H_3O^+ , CH_3CO_2H , H_2SO_4 , HSO_4^- , HCl , CH_3OH et NH_3 .

Voir aussi : *paire d'acide et base conjugués*.

acide de Lewis ; Lewis acid

Entité moléculaire ou espèce chimique qui accepte un doublet électronique et qui est donc capable de réagir avec une *base de Lewis*

pour former un *adduit de Lewis* par mise en commun du doublet fourni par la base. Par exemple :



Acide de Lewis Base de Lewis Adduit de Lewis

Voir aussi : *coordination* ; *liaison dipolaire*.

acide dur ; hard acid

Acide de Lewis dont le centre accepteur d'électrons est de faible *polarisabilité*. Toutes choses étant pratiquement égales par ailleurs, les complexes entre acide dur et *base dure* ou bien ceux entre acide mou et base molle possèdent une stabilisation supplémentaire [quelquefois appelée règle « HSAB » (**NdT** : sigle provenant de l'expression anglaise *Hard and Soft Acids and Bases*)]. Par exemple, les acides durs préfèrent s'associer aux bases dures possédant des sites basiques O ou N plutôt qu'aux bases molles analogues portant des sites S ou P. Inversement, les « acides mous » possèdent des centres accepteurs de forte polarisabilité et manifestent un comportement inverse quant à leurs aptitudes à la *coordination*. Il n'existe pas de grandeur quantitative pour exprimer ces préférences. Consulter aussi les références [3] [4] et [5].

Voir aussi : *ion métallique de classe (a)*.

acide magique ; magic acid®

Voir : *superacide*.

acide mou ; soft acid

Voir : *acide dur*.

acidité ; acidity

1. D'un composé

Pour les *acides de Brønsted*, tendance d'une *entité moléculaire* ou d'une *espèce chimique* à se comporter en donneur d'*hydron*. Elle peut être exprimée quantitativement par la constante de dissociation acide du composé dans l'eau ou dans tout autre milieu spécifié. Pour les *acides de Lewis*, elle se rapporte aux constantes d'association de leurs *adduits de Lewis* et de leurs *adduits π*.

2. D'un milieu

Ce terme est réservé essentiellement à un milieu contenant des acides de Brønsted ; dans ce cas, il exprime l'aptitude du milieu à céder un *hydron* à une base prise comme référence. L'acidité du milieu est exprimée quantitativement par la *fonction d'acidité* appropriée.

acidité de Lewis ; Lewis acidity

Du point de vue thermodynamique, tendance d'une *entité moléculaire* ou d'une *espèce chimique* à agir en tant qu'*acide de Lewis*. Cette propriété peut être définie de façon relative en mesurant les constantes d'équilibre de formation d'*adduits de Lewis* entre une série d'acides de Lewis et une *base de Lewis* commune, prise comme référence.

Voir aussi : *électrophilie* ; *nombre accepteur*.

acidité d'excès ; excess acidity

Voir : *équation de Cox-Yates* ; *équations de Bunnett-Olsen*.

acidité en phase gazeuse ; gas-phase acidity

En valeur négative, variation d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) ($\Delta_r G^\circ$) associée à la réaction :



en phase gazeuse.

Consulter aussi la référence [6].

acte (ou événement) chimique microscopique ; microscopic chemical event

Voir : *molécularité* ; *réaction chimique*.

addend ; addend

Voir : *réaction d'addition*.

N.d.I.R. : il n'existe pas de traduction satisfaisante en français.

addition ; addition

1. Abrégé pour *réaction d'addition* ou *transformation d'addition*.

2. Terme imprécis pour désigner la formation d'un *adduit* (pour un

exemple, voir : *acide de Lewis*).

3. Terme imprécis pour désigner toute *association* ou *fixation*.

addition anti-Markownikoff ; anti-Markownikoff addition

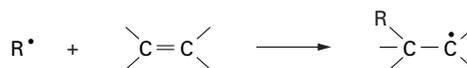
Voir : *règle de Markownikoff*.

addition oxydante ; oxidative addition

Insertion d'un métal d'un complexe métallique dans une *liaison covalente* impliquant, sur le plan formel, soit une perte globale de deux électrons de la part d'un seul métal, soit la perte d'un électron de la part de chacun de deux métaux, c'est-à-dire :

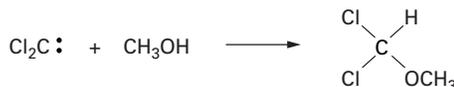


En chimie radicalaire, le terme signifie l'addition d'un *radical* libre sur une double liaison carbone-carbone, dans des conditions oxydantes. Par exemple :



addition α (addition alpha) ; α-addition (alpha-addition)

Réaction chimique entre deux ou trois *entités moléculaires* conduisant à un seul produit par formation de deux nouvelles *liaisons* centrées sur le même atome d'une des entités moléculaires initiales. Le synonyme « 1/1/addition » est aussi utilisé [2]. Par exemple :



Note : on peut considérer cet exemple particulier comme une *réaction d'insertion*. En chimie inorganique, les réactions d'addition α, généralement sur un atome métallique central, sont connues sous le nom « d'additions oxydantes ».

L'addition α est l'inverse d'une *élimination α* ou 1/1/élimination.

Voir aussi : *réaction d'addition* ; *réaction d'élimination*.

adduit ; adduct

Espèce chimique nouvelle, AB, dont chaque *entité moléculaire* est formée par combinaison directe de deux entités moléculaires distinctes, A et B, de sorte qu'il y ait changement de *connectivité*, mais pas de perte d'atomes au sein des entités A et B. Il existe aussi des stœchiométries différentes de 1:1, par exemple, un bis-adduit (2:1). Quand A et B sont des *groupes* appartenant à la même entité moléculaire, il peut se former un « adduit *intramoléculaire* ».

Adduit est un terme général qui devrait être utilisé, chaque fois qu'il est approprié, de préférence à celui moins explicite de *complexe*. Il est aussi utilisé d'une façon spécifique pour les produits d'une *réaction d'addition*. Pour des exemples, voir : *adduit de Lewis* ; *adduit de Meisenheimer* ; *adduit π* ; *adduit σ*.

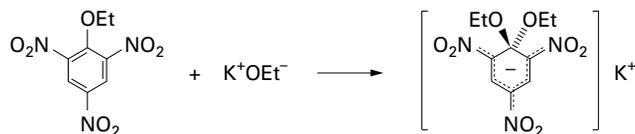
adduit de Lewis ; Lewis adduct

Adduit formé par combinaison d'un *acide de Lewis* et d'une *base de Lewis*.

adduit de Meisenheimer ; Meisenheimer adduct

Adduit de Lewis comportant le groupe cyclohexadiényle et formé à partir d'un *nucléophile (base de Lewis)* et d'un composé *aromatique* ou *hétéroaromatique* ; on l'appelle aussi « adduit de Jackson-Meisenheimer ». À l'origine, l'expression « complexe de Meisenheimer » était réservée aux *adduits* formés entre des ions alcoolates et des éthers aromatiques substitués par des groupes

nitro. Par exemple :



Les adduits cationiques analogues, tels que :



et considérés comme des *intermédiaires* réactionnels intervenant au cours des *réactions de substitution aromatique électrophile*, sont appelés « intermédiaires de Wheland » et quelquefois, d'une façon inappropriée, « complexes σ ».

Consulter aussi les références [7] et [8].

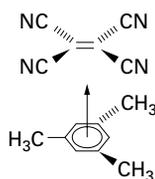
Voir aussi : *adduit σ* .

adduit de spin ; spin adduct

Voir : *piégeage de spin*.

adduit π (adduit pi) ; π -adduct (pi-adduct)

Adduit formé entre un donneur d'une paire d'électrons et un accepteur, tel que les couples des orbitales du donneur et de l'accepteur soient respectivement π et σ , σ et π ou π et π . Par exemple :



Un tel adduit est souvent nommé « *complexe π* » mais, puisque les liaisons ne sont pas nécessairement faibles, il est préférable d'éviter le terme « *complexe σ* », conformément aux recommandations de ce glossaire.

Voir aussi : *coordination*.

adduit σ (adduit sigma) ; σ -adduct (sigma-adduct)

Produit formé par *fixation* d'un *groupe entrant électrophile* ou *nucléophile*, ou encore d'un *radical*, sur un atome de carbone du cycle d'une espèce *aromatique* de telle façon qu'une nouvelle liaison σ soit formée et que la *conjugaison* initiale soit interrompue. Le terme « *complexe σ* » est généralement utilisé mais, compte tenu des définitions de ce glossaire, le terme « *adduit* » est plus approprié. On peut utiliser ce terme pour désigner de façon générale les adduits analogues, formés à partir de systèmes insaturés (et conjugués).

Voir aussi : *adduit de Meisenheimer*.

affinité d'une réaction, A (unité SI : $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; affinity of a reaction, A (unit SI : $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Diminution d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) au cours d'une *réaction chimique* lorsque l'on passe des réactifs aux produits ($-\Delta_r G$).

affinité électronique ; electron affinity

Énergie libérée lors de la *fixation d'un électron* supplémentaire sur une *entité moléculaire*, le plus souvent électriquement neutre, lorsque l'électron ne possède pas d'excès d'énergie. La mesure directe de cette quantité implique que les entités moléculaires soient en phase gazeuse.

affinité protonique (ou affinité pour le proton) ; proton affinity

En valeur négative, variation d'enthalpie associée à la réaction en phase gazeuse (réelle ou hypothétique) entre un proton (plus correctement, un *hydron*) et l'*espèce chimique* concernée, le plus souvent électriquement neutre, pour former l'acide conjugué correspondant (voir : *paire d'acide et base conjugués*).

Consulter aussi la référence [9].

Voir aussi : *basicité en phase gazeuse*.

agostique ; agostic

Ce terme qualifie les structures dans lesquelles un atome d'hydrogène est lié à la fois à un atome de carbone et à un atome métallique. Il est aussi utilisé pour caractériser l'interaction entre une liaison C—H et un centre métallique insaturé, ainsi que pour décrire une liaison analogue entre un métal de transition et des composés possédant le groupe Si—H. On utilise aussi l'expression « *pont μ -hydrido* » pour décrire l'hydrogène servant de pont. Consulter aussi les références [10] et [11].

alcoolise ; alcoholysis

Voir : *solvolyse*.

alternant ; alternant

Un *système conjugué* d'électrons π est qualifié d'*alternant* si les atomes peuvent être classés en deux ensembles de sorte qu'aucun des atomes de l'un des ensembles ne soit lié directement à un autre atome du même ensemble :

Système alternant



Système non alternant



(deux atomes ne portant pas d'astérisque sont directement liés entre eux)

ambident ; ambident

Qualifie une *espèce chimique* dont chaque *entité moléculaire* possède deux sites distincts en forte interaction et susceptibles, au cours d'une réaction, d'être l'un ou l'autre le siège d'une nouvelle *liaison*. Ces centres doivent être reliés de telle façon que la réaction sur l'un empêche ou retarde fortement l'attaque subséquente sur l'autre. Le plus souvent, ce terme concerne les *nucléophiles* conjugués, tels les γ -pyridones et l'ion énoolate :



(ce dernier pouvant réagir avec les *électrophiles* soit par l'atome de carbone en β , soit par l'atome d'oxygène), mais il peut aussi qualifier des espèces telles que l'ion cyanure, l'ion cyanate, l'ion thiocyanate, l'ion sulfinate, l'ion nitrite et les hydrazines dissymétriques, dans lesquelles les deux sites sont vicinaux. Les esters d'acides carboxyliques du type $\text{RC}(\text{O})\text{OCR}'_3$, qui réagissent avec les nucléophiles soit par le carbone du carbonyle, soit par celui du groupe alkoxy, sont des exemples d'électrophiles ambidents.

Lorsque l'interaction entre les centres réactionnels est faible ou inexistante, par exemple dans le cas de dianions d'acides carboxyliques, les entités moléculaires ne sont pas considérées comme ambidentes. Le qualificatif de « *bifonctionnel* » est alors mieux adapté.

La racine latine implique **deux** centres réactionnels, mais le terme a, dans le passé, été appliqué à tort à des espèces chimiques ayant plus de deux centres. Dans de tels cas, le terme « *polycoordinant* » (ou, encore mieux, « *multicoordinant* ») serait plus approprié.

Consulter aussi les références [12] et [13].

Voir aussi : *chélation*.

ambiguïté cinétique ; kinetic ambiguity

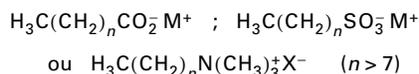
Synonyme d'*équivalence cinétique*.

amorçage ; initiation

Réaction ou processus de formation de *radicaux* libres, ou d'autres *intermédiaires* réactionnels réactifs, lorsque ceux-ci entraînent une *réaction en chaîne*. Par exemple, dans le cas de la chloration des alcanes selon un *mécanisme* radicalaire, la *dissociation* du chlore moléculaire constitue l'étape d'amorçage.

amphiphile (n. ou adj.) ; amphiphilic

Désigne ou qualifie un composé qui contient un cation ou un anion organique volumineux possédant une longue chaîne hydrocarbonée linéaire comme :



L'existence dans la molécule de régions polaires (hydrophiles) et non polaires (hydrophobes) distinctes favorise la formation de *micelles* en solution aqueuse diluée.

N.d.T. : il existe aussi des amphiphiles non ioniques, tels que les polyéthers et les alcools primaires à longue chaîne. Des composés ramifiés ayant les mêmes caractéristiques sont aussi généralement considérés comme des amphiphiles.

amphotère ; amphoteric

Qualifie une *espèce chimique* qui se comporte à la fois comme un *acide* et comme une *base*. Cette propriété dépend du milieu dans lequel l'espèce est étudiée ; par exemple, H_2SO_4 est un acide dans l'eau, mais il devient amphotère dans les *superacides*.

analogue d'état de transition ; transition state analogue

Substrat conçu pour imiter les propriétés ou la géométrie de l'état de transition d'une réaction.

analyse corrélacionnelle (ou analyse de corrélation) ; correlation analysis

Utilisation de corrélations empiriques établissant des relations entre un ensemble de données expérimentales et un autre, dans le but d'évaluer quantitativement les facteurs sous-jacents aux phénomènes impliqués. En chimie organique, l'analyse corrélacionnelle utilise souvent les *relations linéaires d'énergie de Gibbs* (enthalpie libre) pour les vitesses ou les équilibres de réactions ; toutefois, le terme s'applique aussi aux analyses analogues de propriétés physiques (le plus souvent spectroscopiques) et d'activité biologique. Consulter aussi les références [14] et [15].

Voir aussi : *relations quantitatives structure-activité*.

analyse de forme de raies ; line-shape analysis

Détermination des *constantes de vitesse* d'un échange chimique à partir de la forme des raies spectroscopiques correspondant à des processus dynamiques. La méthode est le plus souvent employée en spectroscopie RMN.

anion-radical (ou anion radicalaire) ; radical anion, anion radical
Voir : *ion-radical*.

annellation (ou annulation*) ; annulation (or annelation)

Transformation impliquant la fusion d'un nouveau cycle à une molécule par le biais de la formation de deux nouvelles liaisons. Certains auteurs utilisent le terme « annellation » pour l'ajout d'un cycle à un cycle déjà existant et « annulation » pour la formation d'un cycle à partir d'un ou de plusieurs précurseurs acycliques ; toutefois, cette distinction n'est pas générale.

N.d.T. : en français, le terme « annulation », considéré en anglais comme le synonyme le plus correct, n'est pas recommandé. Le terme « annelation » est utilisé en allemand.

Consulter aussi les références [16] et [17].

Voir aussi : *cyclisation*.

annulène ; annulene

Désigne un hydrocarbure monocyclique dit « mancude » (d'après l'acronyme anglais de « **MA**ximum **N**umber of **Non**Cumulative **D**ouble bonds ») ne portant pas de chaîne latérale, de formule générale C_nH_n (n est un nombre pair) ou C_nH_{n+1} (n est un nombre impair).

N.d.T. : par analogie avec « mancude », l'acronyme « madonc », pour nombre « **MA**ximal de **DO**ubles liaisons **Non** Cumulées », a été utilisé en français (voir [18]).

On peut noter que, dans la nomenclature systématique, un annulène comportant au moins sept atomes de carbone peut être dénommé « [n]annulène » où n est le nombre d'atomes de carbone.

Exemple : [9]annulène pour le cyclonona-1,3,5,7-tétraène.

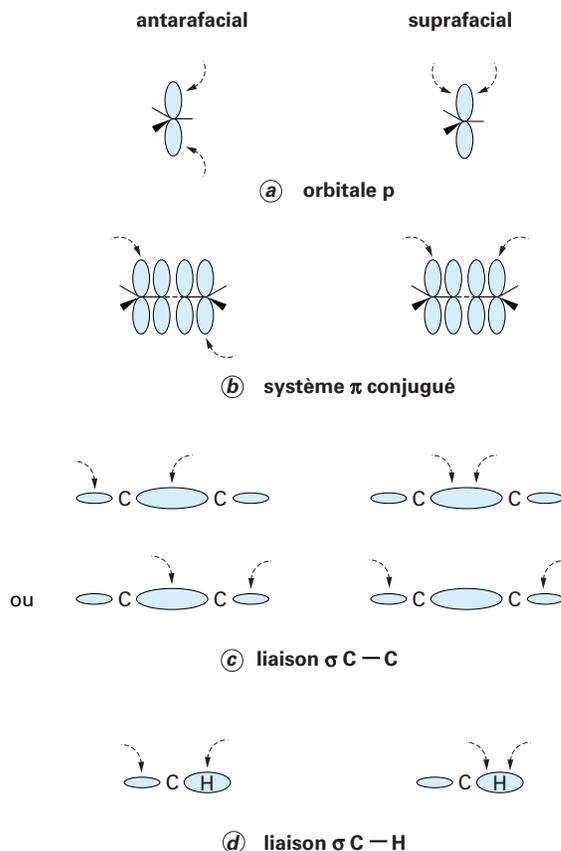
Consulter aussi les références [19] et [207].

Voir : *aromatique* ; *règle ($4n + 2$) de Hückel*.

antarafacial, suprafacial ; antarafacial, suprafacial

Lorsqu'une partie d'une molécule (appelée ici « fragment moléculaire ») subit deux changements dans sa façon de se lier (cette expression comprend la disparition d'une *liaison* ou la formation d'une liaison là où il n'en existait pas) avec un ou deux centres externes à ce fragment, ces changements de liaison peuvent être corrélés selon deux modes géométriquement distincts. Si ces changements se produisent sur des faces opposées du fragment moléculaire, on les qualifie par le terme « antarafacial » et s'ils se produisent sur une même face par « suprafacial ». Le concept de « face » ressort clairement des diagrammes (a) et (b) ci-dessous dans le cas de squelettes plans ou approximativement plans présentant des orbitales p isolées ou combinées.

Cependant, les termes « antarafacial » et « suprafacial » sont aussi utilisés lorsque les changements de liaison concernent un fragment moléculaire comprenant deux atomes liés seulement par une liaison σ . Il est alors de coutume de faire référence aux phases de l'orbitale liante de symétrie locale σ . Ainsi, lorsque les deux changements mettent en jeu des sites orbitaux de même signe de fonction d'onde, on utilise le qualificatif de « suprafacial » tandis que, dans le cas contraire, le terme « antarafacial » est employé. Ces deux possibilités sont schématisées dans les diagrammes (c) et (d) dans le cas de liaisons C—C et C—H. Un processus suprafacial impliquant une liaison σ entre deux atomes de carbone saturés peut conduire à deux résultats stéréochimiques différents, c'est-à-dire soit à une rétention de configuration, soit à une inversion des deux centres impliqués. Par contre, un processus antarafacial s'accompagne nécessairement de l'inversion de l'un des centres et de la rétention de l'autre.



Pour des exemples d'utilisation de ces termes, voir : *cycloaddition* ; *réarrangement sigmatropique*.
Voir aussi : *anti, syn* ; *sigma, pi*.

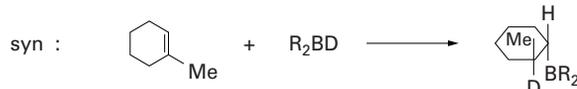
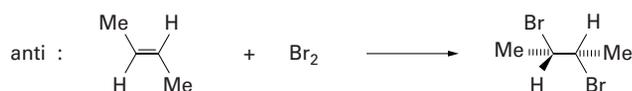
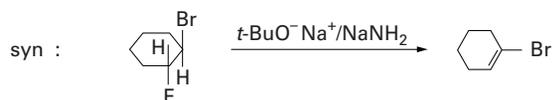
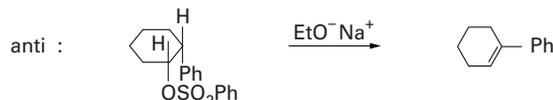
anti, syn ; anti, syn

Dans la représentation des relations stéréochimiques, « anti » signifie « sur les faces opposées » d'un plan de référence et, à l'inverse, « syn » signifie « du même côté ». Cela est précisé dans les exemples suivants :

a) deux substituants portés par des atomes reliés par une *liaison* simple sont anti si l'angle dièdre (angle de torsion) formé par les liaisons entre les substituants et les atomes est supérieur à 90° ; ils sont syn si cet angle est inférieur à 90°. Une distinction supplémentaire est introduite entre « antipériplanaire » et « synpériplanaire », ainsi qu'entre « anticlinal » et « synclinal » ; Consulter aussi les références [20] [21] [22] et [208].

b) dans la littérature ancienne, les termes « anti » et « syn » étaient utilisés pour désigner les stéréoisomères des oximes et des dérivés apparentés. Ces désignations ont maintenant été remplacées respectivement par les termes « trans » et « cis » ou « E » « Z » ;

c) lorsque les termes sont utilisés dans le contexte de *réactions chimiques* ou de *transformations*, ils désignent les orientations relatives des substituants dans le substrat ou dans le produit :

1. Addition sur une double liaison carbone-carbone :**2. Élimination formant une oléfine :**

Consulter aussi la référence [20].

Dans les exemples décrits en **1** et **2**, les processus anti sont toujours *antarafaciaux* et les processus syn *suprafaciaux*. On se reportera aussi aux références [21] et [208] pour d'autres significations du terme.

antiaromatique ; antiaromatic

Voir : *aromatique*.

approximation de Bodenstein, Bodenstein approximation

Voir : *état stationnaire*.

aptitude migratoire ; migratory aptitude.

Caractérise la tendance relative d'un *groupe* à participer à un *réarrangement*. Dans les réarrangements *nucléophiles* (*migration* vers un centre déficient en électrons), l'aptitude migratoire d'un groupe est vaguement associée à sa capacité à stabiliser une charge positive partielle ; toutefois, on connaît des exceptions et la position de l'hydrogène dans une série est souvent imprévisible.

aquation ; aqutation

Incorporation d'une ou plusieurs molécules **entières** d'eau à une autre espèce, avec ou sans déplacement d'un ou de plusieurs autres atomes ou *groupes*.

Exemple : l'incorporation de l'eau dans la sphère interne de coordination d'un *complexe* inorganique est une réaction d'aquation.

Voir aussi : *hydratation*.

aromaticité ; aromaticity

Voir : *aromatique*.

aromaticité de Möbius ; Möbius aromaticity

Lorsque, dans un ensemble monocyclique d'orbitales, il existe un seul recouvrement d'orbitales en opposition de phases (ou, plus généralement, un nombre impair de recouvrements d'orbitales en opposition de phases), on observe une variation du caractère *aromatique* inverse de celle manifestée par des systèmes de Hückel ; le système est stabilisé (caractère aromatique) lorsqu'il comporte $4n$ électrons π , tandis qu'il est déstabilisé (caractère antiaromatique) pour $4n + 2$ électrons π . Dans l'état excité, les systèmes de Möbius à $4n + 2$ électrons π sont stabilisés alors que les systèmes à $4n$ électrons π sont déstabilisés. On ne connaît pas d'exemple de système de Möbius à l'état fondamental, mais ce concept a été appliqué aux *états de transition de réactions péricycliques* [voir : *aromatique 3*]. Le nom est dérivé de l'analogie topologique entre un tel arrangement d'orbitales et une bande de Möbius.

Consulter aussi les références [23] et [24].

Voir aussi : *orbitale moléculaire* ; *règle (4n + 2) de Hückel*.

aromatique ; aromatic

1. Au sens traditionnel, « ayant une chimie telle que celle, typique, du benzène ».

2. On dit qu'une *entité moléculaire* comportant un *système conjugué* cyclique possède un caractère aromatique quand, en raison d'une *délocalisation*, sa stabilité est nettement plus élevée que celle d'une structure hypothétique classique (par exemple, une *structure de Kekulé*). Si, au contraire, cette entité est de plus haute énergie (moins stable) qu'une structure classique hypothétique, elle est dite « antiaromatique ».

La méthode la plus fréquemment utilisée pour mettre en évidence l'aromaticité repose sur l'observation d'une diatropie dans le spectre RMN de ^1H .

Consulter aussi les références [25] et [26].

Voir aussi : *aromaticité de Möbius* ; *règle (4n + 2) de Hückel*.

3. L'usage des termes « aromatique » et « antiaromatique » a été étendu aux *états de transition des réactions péricycliques* pour désigner leur stabilisation ou leur déstabilisation. Bien que la structure de référence hypothétique soit alors moins évidente, l'utilisation de ces termes se fonde sur la *règle (4n + 2) de Hückel* et sur la topologie du recouvrement orbitalaire dans l'état de transition. Les réactions de molécules dans leurs états fondamentaux faisant intervenir des états de transition antiaromatiques sont beaucoup plus difficiles – quand elles se font – que celles comportant des états de transition aromatiques.

Consulter aussi les références [24] et [27].

aryne ; aryne

Hydrocarbure dérivé d'un arène par enlèvement de deux atomes d'hydrogène à deux atomes de carbone voisins, donc un 1,2-didéhydroarène. Les aryènes sont généralement représentés par une liaison triple formelle. Les composés hétérocycliques analogues sont dénommés « hétéroaryènes » ou « hétéaryènes ». Par exemple, le *benzyne* :



Les aryènes sont généralement des espèces chimiques *transitoires*. Consulter aussi les références [19] et [207].

assistance anchimère (ou assistance anchimérique) ; anchimeric assistance

Voir : *participation de groupe voisin*.

association ; association

Assemblage en agrégats d'*entités moléculaires* distinctes. En particulier, assemblage par attraction électrostatique d'ions libres de charges opposées sous forme de *paires d'ions* ou d'ensembles plus importants, tels que les agrégats d'ions appelés « clusters » dont la structure n'est pas nécessairement bien définie. Le terme désigne l'inverse d'une *dissociation*, mais il n'est généralement pas utilisé pour la formation d'*adduits* par *colligation* ou *coordination*.

attaque ipso ; ipso-attack

Fixation d'un *groupe* entrant en une position d'un composé *aromatique* déjà substituée par un *groupe* ou par un atome autre que l'hydrogène. Le groupe entrant peut déplacer le *substituant*, mais il peut aussi être expulsé ou migrer vers une position différente au cours d'une étape ultérieure. Le terme « substitution ipso » n'est pas utilisé parce qu'il est synonyme de « substitution ». Par exemple :



E^+ est ici un *électrophile* et Z est un substituant différent de H
Voir aussi : *cinésubstitution* ; *télesubstitution*.

automérisation ; automerization

Synonyme de *réarrangement dégénéré*.

autoprotolyse ; autoprotolysis

Réaction de transfert de proton (*hydron*) entre deux molécules identiques (généralement d'un solvant), l'une agissant comme *acide de Brønsted* et l'autre comme *base de Brønsted* :

**azacarbène*** ; azacarbene*

Voir : *nitrène*.

azène* ; azene*

Voir : *nitrène*.

azylène* ; azylene*

Voir : *nitrène*.

barrière intrinsèque ; intrinsic barrier

Énergie de Gibbs d'activation (enthalpie libre d'activation ($\Delta^\ddagger G$) dans le cas limite où $\Delta_r G^\circ = 0$, c'est-à-dire quand on élimine l'effet de l'*affinité* thermodynamique (force motrice) de la réaction. D'après l'*équation de Marcus*, la barrière intrinsèque est reliée à l'*énergie de réorganisation* λ de la réaction par l'équation :

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \lambda/4$$

Consulter aussi les références [28] et [29].

base ; base

Entité moléculaire ou *espèce chimique* qui possède une paire d'électrons disponible et capable de former une *liaison covalente* avec un *hydron* (proton) (voir : *base de Brønsted*) ou avec l'orbitale vacante d'une autre espèce (voir : *base de Lewis*).

Voir aussi : *base dure* ; *superbase*.

base de Brønsted (base de Brønsted) ; Brønsted base (Brønsted base)

Entité moléculaire ou *espèce chimique* capable d'accepter un *hydron* (proton) d'un acide (c'est-à-dire un « accepteur d'hydron »).

Exemple : OH^- , H_2O , CH_3CO_2^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} et Cl^-

Voir aussi : *paire d'acide et base conjugués*.

base de Lewis ; Lewis base

Entité moléculaire ou *espèce chimique* susceptible de fournir une paire d'électrons et ainsi capable de former un *adduit de Lewis* par *coordination* avec un *acide de Lewis*.

base dure ; hard base

Base de Lewis dont le centre donneur d'électrons (par exemple, un atome d'oxygène) est de faible *polarisabilité*. La définition inverse s'applique à « base molle ».

Voir aussi : *acide dur*.

base molle ; soft base

Voir : *base dure*.

basicité ; basicity

Pour les *bases de Brønsted*, tendance d'une *entité moléculaire* ou d'une *espèce chimique* à agir en tant qu'accepteur d'*hydron* (proton). La basicité est normalement exprimée par l'*acidité* de l'acide conjugué (voir : *paire d'acide et base conjugués*). Pour les *bases de*

Lewis, elle se rapporte aux constantes d'association de leurs *adduits de Lewis* et de leurs *adduits* π .

basicité de Lewis ; Lewis basicity

Du point de vue thermodynamique, tendance d'une *entité moléculaire* ou d'une *espèce chimique* à agir en tant que *base de Lewis*. Cette propriété peut être définie de façon relative en mesurant les constantes d'équilibre de formation d'*adduits de Lewis* entre une série de bases de Lewis et un *acide de Lewis* commun, pris comme référence.

Voir aussi : *nombre donneur* ; *nucléophilie*.

basicité en phase gazeuse ; gas-phase basicity

En valeur négative, variation d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) ($\Delta_r G^\circ$) associée à la réaction :



en phase gazeuse. On l'appelle aussi « basicité absolue » ou « basicité intrinsèque ».

Voir aussi : *affinité protonique*.

benzyne ; benzyne

1,2-Didéhydrobenzène (l'*aryne* dérivé du benzène) et ses dérivés de substitution. Les termes « *m*-benzyne » et « *p*-benzyne » sont quelquefois utilisés respectivement pour les 1,3- et 1,4-didéhydrobenzènes.

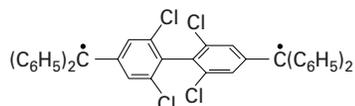
Consulter aussi les références [19] et [207].

bimoléculaire ; bimolecular

Voir : *molécularité*.

biradical ; biradical

Entité moléculaire à nombre pair d'électrons comprenant deux *centres radicalaires* (éventuellement délocalisés) qui agissent presque indépendamment l'un de l'autre. Par exemple :



On nomme « biradicaloïdes » des espèces dans lesquelles les deux centres radicalaires interagissent notablement. Si les deux centres radicalaires sont situés sur le même atome, on utilise alors, plus correctement, leurs noms génériques : *carbènes*, *nitrènes*, etc.

L'état triplet de plus basse énergie d'un biradical se trouve au-dessous ou, au plus, juste au-dessus de son état singulet le plus bas (la différence d'énergie entre les deux états est généralement comparée à $k_B T$, le produit de la constante de Boltzmann k_B et de la température absolue T). Les états des biradicaux dont les centres radicalaires interagissent d'une façon particulièrement faible sont le plus facilement perçus comme s'il s'agissait de deux électrons célibataires localisés.

Les descriptions théoriques des états de basse énergie de biradicaux indiquent la présence de deux valences insaturées (les biradicaux comportent une liaison de moins que ce qui est permis par les règles de valence) : les structures prédominantes écrites selon le formalisme de la théorie du lien de valence portent deux points ; les configurations orbitales de basse énergie ont seulement deux électrons dans deux *orbitales moléculaires* à peu près non liantes ; deux des orbitales naturelles ont des taux d'occupation proches de l'unité, etc.

Consulter aussi la référence [30].

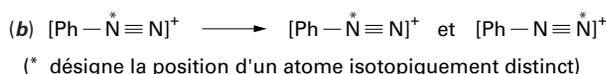
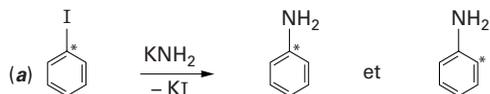
blindage ; shielding

Dans le contexte de la spectroscopie RMN, le blindage est l'effet des électrons des couches électroniques du noyau observé et de ses voisins sur le champ magnétique externe. Le champ externe induit des phénomènes de circulation au sein du nuage d'électrons. Le moment magnétique qui en résulte est orienté dans la direction opposée à celle du champ externe ; le champ local au niveau du noyau concerné est donc affaibli, même s'il peut être renforcé au niveau d'autres noyaux (« déblindage »).

Le phénomène de blindage est à l'origine de la dépendance qui existe entre la structure et les fréquences de résonance des noyaux. Voir : *déplacement chimique*.

brassage ; scrambling
Voir : *brassage isotopique*.

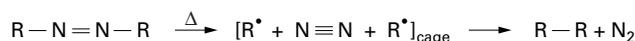
brassage isotopique ; isotopic scrambling
Obtention d'une distribution isotopique correspondant à un état d'équilibre, ou bien évolution vers cette distribution, soit au sein d'un groupe donné d'atomes d'une *espèce chimique*, soit au sein d'un ensemble d'espèces chimiques. Par exemple :



Voir aussi : *facteur de distribution isotopique*.

BV ; LUMO
Voir : *LUMO* ; *orbitales frontières*.

cage ; cage
Agrégat de molécules, généralement en phase condensée, qui entoure les fragments obtenus, par exemple, par *dissociation* thermique ou photochimique. Puisque la cage empêche la séparation des fragments par diffusion, ils peuvent réagir préférentiellement l'un avec l'autre (« effet de cage ») sans redonner nécessairement le précurseur. Par exemple :



Voir aussi : *recombinaison géminée*.

calculs de champ de force ; force-field calculations
Voir : *calculs de mécanique moléculaire*.

calculs de mécanique moléculaire ; molecular mechanics calculations
Méthode empirique de calcul mise au point dans le but d'obtenir des valeurs approchées de l'énergie et des coordonnées internes de conformations moléculaires. La méthode est basée sur l'hypothèse qu'il existe des valeurs « naturelles » des longueurs et des angles de liaisons et que des écarts par rapport à ces valeurs entraînent des *tensions*. On suppose aussi l'existence d'interactions de torsion ainsi que de forces d'attraction et/ou de répulsion de type van der Waals (voir : *forces de van der Waals*) ou de type dipolaire entre atomes non liés. La méthode est aussi connue sous le nom de « calculs de champ de force (empirique) ». Consulter aussi la référence [31].

capacité thermique d'activation (ou capacité calorifique d'activation), $\Delta^\ddagger C_p$ (unité SI : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ; heat capacity of activation, $\Delta^\ddagger C_p$ (SI unit : $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Quantité s'exprimant par les équations :

$$\Delta^\ddagger C_p = \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger S}{\partial T} \right)_p$$

en fonction de sensibilités de $\Delta^\ddagger H$ (*enthalpie d'activation*) et de $\Delta^\ddagger S$ (*entropie d'activation*) aux variations de température. Lorsque la constante de vitesse peut être exprimée sous la forme :

$$\ln k = a/T + b + c \ln T + dT$$

alors :
$$\Delta^\ddagger C_p = (c-1)R + 2dT$$

Consulter aussi la référence [32].

carbanion ; carbanion
Nom générique des anions comportant un nombre pair d'électrons

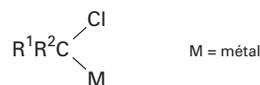
et qui ont une paire d'électrons non partagée, localisée sur un atome de carbone trivalent (par exemple, Cl_3C^- ou $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ ou [lorsque les ions sont mésomères (voir : *mésomérie*), comme dans l'exemple ci-dessous] des anions dans lesquels au moins une des *structures limites* de poids important possède un atome de carbone trivalent portant une paire d'électrons non partagée.



Voir aussi : *ion-radical*.

carbène ; carbene
Nom générique de l'espèce H_2C : et de ses dérivés de substitution qui comportent un atome de carbone bivalent, électriquement neutre, sur lequel sont localisés deux électrons non liants. Les électrons non liants peuvent avoir de spins antiparallèles (état singulet) ou parallèles (état triplet). L'emploi du synonyme « méthylène » en tant que terme générique n'est pas recommandé. Voir : *biradical*.

carbénolide ; carbenoid
Espèce chimique qui ressemble à un carbène, mais dont les propriétés et la *réactivité* diffèrent de celles du carbène libre lui-même. Par exemple :



carbocation ; carbocation
Cation contenant un nombre pair d'électrons et dont une part importante de l'excès de charge positive est située sur un ou plusieurs atomes de carbone. C'est un terme général englobant les *ions carbénium*, tous les types d'*ions carbonium*, les cations vinyliques, etc. Le nom des carbocations peut être formé en ajoutant le mot « cation » au nom du *radical* correspondant [20], [33], [34]. De tels noms n'impliquent aucune précision quant à la structure (par exemple, si des atomes de carbone tri- ou pentacoordinés sont présents). Consulter aussi la référence [35]. Voir aussi : *carbocation ponté* ; *ion-radical*.

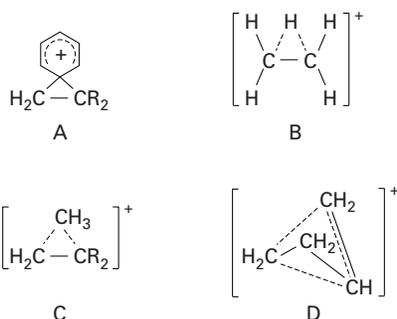
carbocation non classique ; nonclassical carbocation
Carbocation qui, à l'état fondamental, possède des électrons liants π ou σ délocalisés (formant des ponts).

Note : les carbocations allyliques et benzyliques ne sont pas considérés comme non classiques.

Consulter aussi la référence [36].

carbocation ponté ; bridged carbocation
Carbocation, réel ou hypothétique, ayant deux ou plusieurs atomes de carbone qui seraient appelés « *centres carbénium* » si le carbocation était décrit par deux ou plusieurs *formules de Lewis*, mais qui, au contraire, est représenté par une structure dans laquelle un groupe (un atome d'hydrogène ou un résidu hydrocarboné portant éventuellement des *substituants* dans des positions autres que celle de l'atome pont) constitue un pont entre ces divers centres carbénium potentiels. On peut distinguer les « carbocations pontés à nombre suffisant d'électrons » des « carbocations pontés déficients en électrons ». Pour les premiers, on peut citer, à titre d'exemple, les ions pontés par un groupe phényle, tels que le composé A dont le nom trivial est « ion phénonium » ; ils sont classés sans ambiguïté parmi les *ions carbénium*. Par contre, ceux de la deuxième catégorie impliquent nécessairement des liaisons à trois centres. Ainsi les structures C et D contiennent des atomes de carbone pentacoordinés et le carbocation « à pont d'hydrogène » B comporte un hydrogène dicoordiné. Dans les carbocations pontés, on observe généralement une hypercoordination : dicoordination dans le cas de l'hydrogène ; pentacoordination, mais aussi coordinations de

degrés plus élevés, dans le cas du carbone.



Consulter aussi la référence [37].

Voir aussi : *ion carbonium* ; *liaison multicentrée* ; *participation de groupe voisin*.

carbyne ; carbyne
Nom générique de



et de ses dérivés de substitution, par exemple,
 $\text{EtO}_2 - \text{C}\ddot{\cdot}$

comportant un atome de carbone univalent, électriquement neutre, sur lequel sont localisés trois électrons non liants. L'emploi du synonyme « méthylidyne » en tant que terme générique n'est pas recommandé.

catalyse ; catalysis
Action d'un *catalyseur*.

catalyse acide générale ; general acid catalysis
Catalyse d'une *réaction chimique* par une série d'*acides de Brønsted* (pouvant inclure l'ion H^+ solvaté), telle que la vitesse de la partie catalysée de la réaction s'exprime sous la forme du produit de $\sum k_{\text{HA}} [\text{HA}]$ par une fonction quelconque des concentrations des *substrats*. Les acides HA se retrouvent inchangés après la réaction globale. Expérimentalement, on distingue la catalyse acide générale de la *catalyse spécifique* par les *ions lyonium* en étudiant l'influence de la concentration d'un tampon sur la *vitesse de réaction*.
Voir aussi : *catalyse* ; *catalyse intramoléculaire* ; *catalyse spécifique* ; *coefficient catalytique* ; *pseudocatalyse*.

catalyse basique générale ; general base catalysis
Catalyse d'une *réaction chimique* par une série de *bases de Brønsted* (pouvant inclure l'*ion lyate*), telle que la vitesse de la partie catalysée de la réaction s'exprime sous la forme du produit de $\sum k_{\text{B}} [\text{B}]$ par une fonction quelconque des concentrations des *substrats*.
Voir aussi : *catalyse acide générale*.

catalyse bifonctionnelle ; bifunctional catalysis
Catalyse (généralement pour un transfert d'*hydron*) par une *espèce chimique* bifonctionnelle selon un *mécanisme* impliquant dans l'*étape cinétiquement déterminante* les deux *groupes fonctionnels*. Il en résulte que le *coefficient catalytique* est supérieur à celui attendu si la catalyse ne faisait intervenir que des espèces ne possédant qu'un seul de ces groupes fonctionnels. Cette expression ne doit pas être utilisée pour désigner l'action concertée (voir : *processus concerté*) de deux catalyseurs différents (« catalyse concertée »).

catalyse intramoléculaire ; intramolecular catalysis
Accélération d'une *transformation chimique* en un site d'une *entité moléculaire*, due à l'intervention d'un autre *groupe fonctionnel* (dit « catalytique ») appartenant à la même entité, sans que ce groupe semble, dans le produit de la réaction, avoir été modifié. On doit restreindre l'emploi de cette expression aux cas où il est possible d'observer également une *catalyse intermoléculaire* par des *espèces chimiques* portant le même groupe catalytique. La catalyse intramoléculaire peut être détectée et exprimée sous une forme

quantitative en comparant la vitesse de la réaction à celle d'un composé modèle ne présentant pas le groupe catalytique, mais étant par ailleurs en tous points comparable, ou bien par mesure d'une *molarité équivalente* du groupe catalytique.
Voir aussi : *participation de groupe voisin*.

catalyse micellaire ; micellar catalysis
Accélération d'une *réaction chimique* en solution par l'ajout d'un agent tensioactif en concentration supérieure à celle de la *concentration micellaire critique* ; la réaction peut alors s'effectuer dans l'environnement des agrégats (*micelles*) de l'additif. L'accroissement de vitesse peut provenir, par exemple, d'une plus forte concentration des réactifs dans cet environnement, d'une orientation ou d'une solvataion plus favorable des espèces ou encore d'une augmentation des *constantes de vitesse* dans la pseudophase micellaire constituée par les agrégats de l'agent tensioactif. La formation de micelles peut aussi provoquer une diminution de la *vitesse de réaction*.

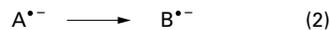
Voir aussi : *catalyseur*.

catalyse nucléophile (ou catalyse nucléophilique) ; nucleophilic catalysis
Catalyse par une *base de Lewis* impliquant la formation d'un *adduit de Lewis* comme *intermédiaire réactionnel*. Par exemple, l'*hydrolyse* de l'anhydride acétique en solution aqueuse est catalysée par la pyridine selon le mécanisme suivant :



Voir aussi : *électrophile* ; *nucléophilie*.

catalyse par transfert d'électron ; electron-transfer catalysis
Le terme indique qu'il existe une séquence de réactions telles que celles représentées dans les équations (1) (2) (3) et qui, à partir de A, conduisent à B :



Une séquence analogue impliquant des cations radicaux ($\text{A}^{\cdot+}$ et $\text{B}^{\cdot+}$) est aussi observée.

L'exemple le plus typique de catalyse par transfert d'électron est la réaction $\text{S}_{\text{RN}}1$ (ou $\text{T} + \text{D}_{\text{N}} + \text{A}_{\text{N}}$) [40] des halogénures aromatiques. L'origine du terme provient de l'analogie avec la catalyse acide-base, un électron remplaçant le proton. Toutefois, il existe une différence entre les deux mécanismes catalytiques puisque l'électron n'est pas un vrai catalyseur ; il se comporte plutôt comme l'*initiateur* d'une *réaction en chaîne*. Le terme « réaction en chaîne induite par transfert d'électron » serait plus approprié pour la situation décrite par les équations (1) (2) (3).
Consulter aussi la référence [38].

catalyse par transfert de phase ; phase-transfer catalysis
Phénomène d'accélération d'une réaction entre *espèces chimiques* se trouvant dans des phases différentes (liquides non miscibles ou liquide et solide) provoquée par l'ajout d'une faible quantité d'un agent catalytique (appelé « *catalyseur* de transfert de phase »). Ce dernier fait passer l'un des réactifs, le plus souvent un anion, d'une phase à l'autre (à travers l'interface) permettant ainsi le déroulement de la réaction. Ces catalyseurs sont des sels d'*ions onium* (par exemple, les sels de tétraalkylammonium) ou des agents complexants des cations minéraux (par exemple, les éthers *couronnes*). Le cation du catalyseur n'est pas consommé par la réaction, bien qu'il y ait un échange d'anions.

catalyse spécifique ; specific catalysis
Accélération d'une réaction par un seul *catalyseur* plutôt que par une famille de catalyseurs. Le plus souvent, cette expression est utilisée pour désigner la catalyse par l'ion hydroxonium ou par l'ion hydroxyde ou, d'une façon plus générale, par l'*ion lyonium* ou par

l'ion lyate.

Voir aussi : *catalyse acide générale* ; *catalyse basique générale* ; *pseudocatalyse*.

catalyseur ; catalyst

Substance qui participe à une *réaction chimique* donnée en l'accélération sans que sa quantité soit globalement modifiée. Au niveau moléculaire, le catalyseur est utilisé et régénéré au cours de chaque ensemble des *actes chimiques microscopiques* transformant une *entité moléculaire* de réactif en produit.

Voir aussi : *catalyse acide générale* ; *catalyse basique générale* ; *catalyse bifonctionnelle* ; *catalyse intramoléculaire* ; *catalyse micellaire* ; *catalyse par transfert d'électron* ; *catalyse par transfert de phase* ; *catalyse spécifique* ; *cinétique de Michaelis-Menten* ; *coefficient catalytique* ; *pseudocatalyse* ; *réaction autocatalytique* ; *vitesse de réaction*.

cation-radical (ou cation radicalaire) ; cation radical

Voir : *ion-radical*.

cation-radical distonique (ou cation radicalaire distonique) ; distonic radical cation

Cation-radical dans lequel le site radicalaire et le site chargé sont séparés.

Consulter aussi la référence [39].

centre carbénium ; carbenium centre

Atome de carbone tricoordiné d'un *ion carbénium* sur lequel on peut considérer d'une façon formelle que l'excès de charge positive de l'ion (autre que celui situé sur des hétéroatomes) est concentré, c'est-à-dire l'atome de carbone qui possède une orbitale p vacante.

Note : il n'est pas toujours possible d'identifier un tel atome.

Souvent, cette attribution formelle de la charge ne correspond pas à sa distribution réelle.

centre radicalaire ; radical centre(s)

Atome ou groupe d'atomes d'un *radical* polyatomique sur lequel un électron célibataire est en grande partie localisé. La *fixation* d'un atome univalent sur un centre radicalaire conduit à une molécule pouvant être décrite par une *formule de Lewis* où chaque atome possède une valence normale stable.

champ faible ; downfield

Voir : *déplacement chimique*.

changement primitif ; primitive change

Une *réaction élémentaire* peut en principe être décomposée en changements moléculaires plus simples sur le plan conceptuel : rupture de *liaison*, formation de *liaison*, rotation interne, changement de longueur d'une *liaison* ou de l'angle entre deux *liaisons*, *migration* de *liaison*, redistribution de charge, etc. Un tel changement moléculaire simple est appelé « changement primitif ».

Ce concept est utile pour la description verbale et détaillée des réactions élémentaires. Cependant, un changement primitif n'est pas un processus qui peut être observé *isolément* en tant que composante d'une réaction élémentaire.

Consulter aussi la référence [40].

charge effective ; effective charge

La variation de charge effective est une quantité obtenue par comparaison des *effets polaires* de substituant sur les énergies de Gibbs (enthalpies libres) dérivées de constantes de vitesse ou d'équilibre d'un processus avec ceux observés pour un équilibre d'ionisation de référence. Si la charge effective des différents états de l'équilibre de référence est bien définie, il est alors possible de chiffrer les charges effectives pour les différents états de la réaction ou de l'équilibre considéré.

Consulter aussi les références [41] et [42].

chélation ; chelation

Formation ou présence de *liaisons* (ou autres forces attractives) entre un atome central unique et deux ou plusieurs *sites liants* distincts d'un même *coordinat* (ligand). Une *entité moléculaire* comportant une chélation, ainsi que l'*espèce chimique* correspondante, est appelée « chélate ». Les termes « bicoordinant » (ou « dicoordinant »), « tricoordinant », « tétracoordinant » et « multicoor-

dinant » sont utilisés pour indiquer le nombre de sites liants potentiels du coordinat dont au moins deux doivent être utilisés pour former un chélate.

Exemple : l'éthylènediamine bicoordinante forme avec Cu(II) un chélate dans lequel les deux atomes d'azote de l'éthylènediamine sont liés au cuivre.

On limite souvent l'utilisation de cette expression au cas d'un atome central métallique.

L'expression « sites liants distincts » est destinée à exclure les cas tels que $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^-$, le ferrocène ou le chrome tricarbonylbenzène, qui ne sont normalement pas considérés comme des chélates. On considère que les différents coordinats, l'éthylène, le groupe cyclopentadiényle et le benzène présentent chacun un seul site liant vis-à-vis de l'atome métallique (voir : *hapto*).

Voir aussi : *cryptand*.

chemin réactionnel ;

1. Synonyme de *mécanisme*.
2. Trajectoire sur la *surface d'énergie potentielle*.
3. Séquence d'étapes dans le déroulement d'une synthèse.

chimiosélectivité, chimiosélectif ; chemoselectivity, chemoselective

La chimiosélectivité d'un réactif chimique caractérise son aptitude à réagir avec un *groupe fonctionnel* donné plutôt qu'avec un ou d'autres groupes fonctionnels différents. Un réactif a une forte chimiosélectivité lorsqu'il réagit seulement avec un nombre limité de groupes fonctionnels différents.

Exemple : le borohydrure de sodium est un agent réducteur plus chimiosélectif que l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Ce terme n'est pas défini plus quantitativement.

Le terme a aussi été appliqué à des *intermédiaires* ou à des molécules qui réagissent sélectivement vis-à-vis de réactifs chimiquement différents.

Quelques auteurs utilisent le terme « chimiospécificité » pour une chimiosélectivité à 100 %. Toutefois, cet usage n'est pas souhaitable. Consulter aussi la référence [43].

Voir aussi : *régiosélectivité* ; *stéréosélectivité* ; *stéréospécificité*.

chimiospécificité* ; chemospecificity*

Voir : *chimiosélectivité*.

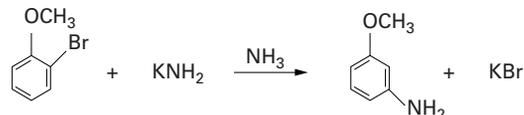
chromophore ; chromophore

Partie (atome ou groupe d'atomes) d'une *entité moléculaire* dans laquelle la transition électronique responsable d'une raie spectrale particulière est plus ou moins localisée. Le terme vient de la chimie des colorants et il se rapportait à l'origine aux groupes d'une molécule qui sont responsables de la couleur.

Consulter aussi la référence [44].

cinésubstitution ; cine-substitution

Réaction de substitution d'un composé généralement *aromatique*, dans laquelle le *groupe entrant* se place en position adjacente à celle occupée par le *groupe partant*.



Voir aussi : *télesubstitution*.

cinétique de Michaelis-Menten ; Michaelis-Menten kinetics

On parle de cinétique de Michaelis-Menten lorsque la *vitesse de réaction* initiale (v) varie selon la loi :

$$v = V[S]/(K_m + [S])$$

(équation de Michaelis-Menten) en fonction de la concentration $[S]$ d'un *substrat*, présent en large excès par rapport à une enzyme ou autre *catalyseur* (ou réactif) E .

Cette loi, qui exprime l'apparition d'une « saturation » à des valeurs élevées de $[S]$, fait intervenir les paramètres V , vitesse limite à satu-

ration (c'est-à-dire pour $[S] \gg K_m$) et K_m , concentration du substrat pour que v soit égal à $V/2$.

Cette définition est empirique ; elle s'applique à toute réaction dont la vitesse initiale vérifie une équation de cette forme. Les symboles V_{\max} ou v_{\max} sont quelquefois utilisés à la place de V . Les paramètres V et K_m (« constante de Michaelis ») de l'équation peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant v^{-1} en fonction de $[S]^{-1}$ (« tracé de Lineweaver-Burk ») ou à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de v en fonction de $v/[S]$ (« tracé d'Eadie-Hofstee »). On peut aussi appliquer l'équation de Michaelis-Menten quand E est présent en large excès ; dans ce cas, la concentration $[E]$ apparaît dans l'équation à la place de $[S]$.

L'expression a aussi été quelquefois utilisée pour décrire des réactions qui s'effectuent selon le schéma suivant :



auquel cas

$$K_m = (k_{-1} + k_{\text{cat}})/k_1 \text{ (conditions dites « de Briggs-Haldane »)}.$$

Elle concerne le plus souvent le cas particulier où $k_{-1} \gg k_{\text{cat}}$, c'est-à-dire $K_m = k_{-1}/k_1 = K_s$ (conditions de Michaelis-Menten).

K_m est alors une véritable constante de dissociation.

Voir aussi : *étape cinétiquement déterminante*.

clathrate ; clathrate

Voir : *composé d'inclusion* ; *hôte*.

coefficient catalytique ; catalytic coefficient

Si la *vitesse d'une réaction* v peut s'exprimer sous la forme :

$$v = (k_0 + \sum_i k_i [C_i]^{n_i}) [A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

A, B... sont les réactifs et C_i l'un des *catalyseurs* d'un ensemble ; on appelle « coefficient catalytique du catalyseur C_i » le facteur de proportionnalité k_i .

Normalement l'ordre de réaction partiel n_i pour le catalyseur est égal à l'unité, de sorte que k_i est un coefficient de vitesse d'ordre ($\alpha + \beta + \dots + 1$). Le facteur de proportionnalité k_0 est le coefficient de vitesse d'ordre ($\alpha + \beta + \dots$) de la composante non catalysée de la réaction globale.

coefficient de transmission ; transmission coefficient

Voir : *état de transition*.

coefficient de vitesse ; rate coefficient

Voir : *équivalence cinétique* ; *ordre de réaction*.

coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre ; pseudo-first order rate coefficient

Voir : *ordre de réaction*.

coefficient stœchiométrique ; stoichiometric number

Voir : *vitesse de réaction*.

colligation ; colligation

Formation d'une *liaison covalente* par combinaison ou recombinaison de deux *radicaux* (l'inverse d'une *homolyse unimoléculaire*). Par exemple :



complexe ; complex

Entité moléculaire formée par *association* lâche de deux ou plusieurs entités moléculaires ioniques ou neutres, ou bien l'*espèce chimique* correspondante. La liaison entre les entités qui la composent est généralement plus faible qu'une *liaison covalente*.

Ce terme a également été utilisé avec des nuances variées dans des contextes très divers. Aussi vaut-il mieux l'éviter s'il existe un autre terme équivalent plus explicite. En chimie inorganique, on recommande le terme « entité de coordination » plutôt que celui de « complexe » [45] [206]. Pour un usage différent du terme « complexe » en chimie inorganique, consulter aussi la référence

[46], règle 2.24.

Voir aussi : *adduit* ; *adduit π* ; *adduit σ* ; *complexe d'activation* ; *complexe de rencontre* ; *complexe de transfert de charge* ; *complexe d'inclusion* ; *complexe donneur-accepteur d'électrons* ; *état de transition*.

complexe à coordination insaturée ; coordinatively unsaturated (complex)

Complexe de métal de transition possédant moins de *coordinats* (ligands) que dans le complexe à *coordination saturée*. Généralement, ces complexes possèdent moins de 18 électrons dans la couche de l'atome métallique central.

complexe à coordination saturée ; coordinatively saturated (complex)

Complexe de métal de transition possédant formellement 18 électrons dans la couche de l'atome métallique central.

complexe activé ; activated complex

Ensemble d'atomes qui correspond à une région arbitraire infinitésimale près du (ou au) point de selle (col) (ensemble d'atomes qui correspond à une région arbitraire au col d'une surface) d'une *surface d'énergie potentielle*, souvent représenté par le symbole ‡ (en exposant).

Voir aussi : *état de transition*.

complexe de rencontre (ou complexe de collision) ; encounter complex

Complexe entre entités moléculaires, formé à une *vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre*, intervenant comme *intermédiaire* dans un *mécanisme réactionnel*. Un complexe issu de deux entités moléculaires est appelé « paire de rencontre ». Il est parfois utile, par exemple pour décrire les mécanismes impliquant des *préassociations*, de faire la distinction entre « paire de rencontre » et « complexe de rencontre », ce dernier comportant plus de deux entités.

complexe de transfert de charge ; charge transfer complex

Adduit à l'état fondamental dont le spectre d'absorption présente une bande de transfert de charge.

Consulter aussi la référence [30].

complexe donneur-accepteur d'électrons* ; electron-donor-acceptor complex*

Expression quelquefois utilisée à la place de *complexe de transfert de charge* ou d'*adduit de Lewis*. Son usage est à déconseiller.

Voir aussi : *adduit* ; *coordination*.

complexe hétérobimétallique ; heterobimetallic complex

Complexe métallique comportant deux atomes métalliques différents.

complexe précurseur ; precursor complex

Voir : *complexe de rencontre*.

complexe successeur ; successor complex

Paire d'*ions-radicaux* qui se forme par transfert d'un électron d'un donneur D à un accepteur A après la rencontre par diffusion de ces entités pour former le complexe précurseur ou *complexe de rencontre* :



complexe π (complexe pi)* ; π -complex (pi-complex)*

Voir : *adduit π* .

composé cage ; cage compound

Composé polycyclique ayant la forme d'une cage [47]. Ce terme a aussi été utilisé pour les *composés d'inclusion*.

composé d'inclusion (ou complexe d'inclusion) ; inclusion compound (or inclusion complex)

Complexe dont l'un des composants (« l'*hôte* ») forme une cavité ou, dans le cas d'un cristal, un réseau cristallin définissant des espaces en forme de longs tunnels ou de canaux dans lesquels sont logées les *entités moléculaires* d'une seconde *espèce chimique* (« l'*invité* » ou « l'*espèce incluse* »). Il n'y a pas de *liaison covalente* entre l'hôte et l'invité, l'attraction étant généralement due à des *for-*

ces de van der Waals. Si les cavités du cristal sont fermées de tous les côtés, l'invité est « piégé », comme dans une cage, et les composés obtenus sont désignés par les termes « clathrates » ou « composés cages ».

composé zwitterionique ; zwitterionic compound
Composé neutre portant des charges électriques de signes opposés, délocalisées ou non sur des atomes adjacents ou non adjacents. Les composés zwitterioniques n'ont aucune *structure limite* non chargée. On les appelle parfois « sels internes », « ampholytes », ou encore « ions dipolaires » (un nom inapproprié).

Exemple : $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$, la glycine.

Voir aussi : *ylure*.

comproportionation ; comproportionation
Inverse d'une *dismutation*. Le terme « symproportionation » est aussi utilisé.
Consulter aussi la référence [48].

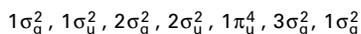
concentration micellaire critique (cmc) ; critical micelle concentration (cmc)

Il existe un domaine relativement étroit de concentrations entre la limite au-dessous de laquelle on ne détecte pratiquement pas de *micelles* et celle au-dessus de laquelle pratiquement toutes les molécules supplémentaires d'agent tensioactif forment des micelles. Lorsque l'on trace les courbes de diverses propriétés de solutions d'agents tensioactifs en fonction de la concentration, celles-ci semblent varier d'une façon différente au-dessus et au-dessous de ce domaine. Si l'on extrapole les variations d'une telle propriété au-dessus et au-dessous de cette zone jusqu'à ce qu'elles se croisent, on peut obtenir une valeur connue sous le nom de « concentration critique de micellisation » (concentration micellaire critique), symbole : c_M , abréviation : cmc (ou c.m.c.). Puisque les valeurs obtenues à partir de différentes propriétés ne sont pas parfaitement identiques, on doit indiquer clairement la méthode utilisée pour la détermination d'une cmc.

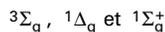
Consulter aussi la référence [49].

Voir aussi : *micelle inverse*.

configuration électronique ; electronic configuration
Distribution, selon le principe de Pauli, des électrons d'un atome ou d'une *entité moléculaire* sur un ensemble de fonctions d'onde monoélectroniques appelées « orbitales ». Pour une configuration donnée, il peut en résulter plusieurs états de multiplicités différentes. Par exemple, la configuration électronique fondamentale de la molécule d'oxygène (O_2) est :



à laquelle correspondent les multiplets :



Consulter aussi la référence [30].

configuration moléculaire ; molecular configuration
Dans le contexte de la stéréochimie, terme appliqué uniquement aux arrangements dans l'espace des atomes d'une *entité moléculaire* qui permettent de distinguer entre eux des stéréo-isomères dont l'isomérisation n'est pas la conséquence de différences de conformation.

Consulter aussi les références [21] et [208].

conformation ; conformation
Arrangement dans l'espace des atomes qui permet une distinction entre des stéréo-isomères pouvant être interconvertis par des rotations autour de liaisons simples formelles. Quelques auteurs étendent l'usage de ce terme de façon à inclure les inversions au niveau des centres de bipyramides trigonales et d'autres « réarrangements polytopes ».

Consulter aussi les références [21] et [208].

conjugaison ; conjugation

Voir : *système conjugué*.

conjugaison croisée ; cross-conjugation

Dans un système $\text{XC}_6\text{H}_4\text{GY}$, il s'agit de la conjugaison impliquant le substituant X, le cycle benzénique et le groupe GY, ce dernier comportant le site réactionnel Y et la chaîne G assurant sa connexion avec le cycle. Cela impose que X soit un groupe +R si GY est un groupe -R ou bien que X soit -R si GY est +R. Dans les corrélations de Hammett, cette situation peut nécessiter l'utilisation de constantes de substituant exaltées, par exemple σ^+ et σ^- , comme dans le cas de substitutions aromatiques nucléophiles et électrophiles. Le terme « conjugaison croisée » a aussi été utilisé pour décrire les interactions se produisant dans les systèmes 2-phényllallyliques et apparentés.

Consulter aussi la référence [50].

connectivité ; connectivity

Dans un contexte chimique, information contenue dans une *formule développée* écrite en omettant toute indication sur la *multiplicité des liaisons*.

conrotatoire ; conrotatory

Voir : *réaction électrocyclique*.

constante d'autoprotolyse ; autoprotolysis constant

Produit des activités (ou, plus approximativement, celui des concentrations) des espèces produites par *autoprotolyse*. Pour les solvants dans lesquels aucun autre processus d'ionisation n'intervient de façon significative, cette expression est synonyme de « produit ionique ». La constante d'autoprotolyse de l'eau K_w est égale au produit des activités :

$$a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-) = 1,0 \times 10^{-14}, \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

constante de couplage (ou constante de couplage spin-spin), J [unité SI : Hz (RMN)] ; coupling constant (spin-spin coupling constant), J [SI unit : Hz (NMR)]

En spectroscopie de résonance magnétique, quantité exprimant le couplage spin-spin nucléaire, noyau-électron (couplage hyperfin) et électron-électron (couplage fin en RPE). Les constantes de couplage « indirectes » ou scalaires de la RMN sont, en première approximation, indépendantes du champ magnétique externe et sont exprimées en hertz.

constante de Hansch ; Hansch constant

Grandeur qui exprime la capacité d'un soluté à établir des *interactions hydrophobes (lipophiles)*, basée sur le coefficient de partage P d'un soluté entre l'octan-1-ol et l'eau. La façon la plus générale d'utiliser P en *analyse corrélative*, *relations quantitatives structure-activité*, etc. est de le faire intervenir sous la forme de $\lg P$.

Toutefois, le comportement des dérivés du benzène peut aussi être exprimé par une échelle de constantes de *substituant*, π , définie d'une façon analogue à l'échelle σ de Hammett. Il existe diverses échelles de constantes π selon la série de substrats utilisée comme référence.

Consulter aussi la référence [51].

constante de vitesse, k [unité SI : $\text{s}^{-1} \cdot (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1}$] ; rate constant, k [SI unit : $\text{s}^{-1} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})^{n-1}$]

Voir : *ordre réactionnel*.

constante diélectrique ; dielectric constant

Grandeur caractérisant l'effet d'un *milieu* sur l'énergie potentielle d'interaction entre deux charges. Elle est mesurée en comparant la capacité d'un condensateur en la présence et en l'absence d'un échantillon.

constante ρ (constante rho) ; ρ -value (rho-value)

Paramètre exprimant la susceptibilité de la constante de vitesse, ou de la constante d'équilibre, à l'influence des *groupes substituants* pour une réaction organique particulière impliquant une famille de *substrats*. Elle a été définie par Hammett à partir de l'équation ρ - σ empirique de forme générale :

$$\lg(k_X/k_H) = \rho\sigma_X$$

pour exprimer l'effet d'un substituant en positions *méto* ou *para* d'un cycle sur les réactions de la chaîne latérale d'un système *aro-*

matique. Dans cette équation σ_X est une constante caractéristique du substituant X et de sa position dans la molécule du réactif.

Plus généralement, des constantes ρ (portant alors des indices ou des exposants appropriés) sont employées pour caractériser n'importe quels effets de substituant, ceux-ci étant exprimés pour différentes familles de composés, aromatiques ou non, sous forme de constantes σ modifiées entrant dans les équations $\rho\text{-}\sigma$ empiriques.

La valeur de ρ est positive quand les substituants de constante σ positive accélèrent la réaction ou augmentent sa constante d'équilibre. Puisque, par définition, les substituants qui augmentent l'acidité de l'acide benzoïque ont une valeur σ positive, ces substituants sont considérés comme attracteurs de électrons du cycle aromatique. Par conséquent, une réaction qui présente une valeur de ρ positive passe par un *état de transition* (ou donne un produit réactionnel) dont la différence d'énergie avec les réactifs décroît quand la densité électronique du centre réactionnel du substrat diminue.

Voir aussi : *équation de Hammett* ; *équation de Taft*.

constante σ (constante sigma) ; σ -constant (sigma-constant)

De façon spécifique, constante de substituant relative aux substituants *méta* ou *para* du benzène, définie par Hammett sur la base des valeurs de $\lg(K_a/K_a^0)$, où K_a et K_a^0 sont respectivement les constantes d'ionisation, dans l'eau à 25 °C, d'un acide benzoïque substitué en *méta* ou en *para* et de l'acide benzoïque lui-même.

Ce terme sert aussi pour une description générique des constantes électroniques de substituant apparentées, telles que σ^+ , σ^- et σ^0 , basées sur d'autres séries de réactions standards. On utilise aussi ce terme pour des constantes qui représentent des effets électroniques séparés les uns des autres, telles que σ_I et σ_R . Pour cette raison, il pourrait être préférable de toujours écrire le terme dans sa totalité (c'est-à-dire, « constante sigma de Hammett ») et de restreindre le terme « constante σ » à l'échelle des constantes de substituants basée sur les acides benzoïques.

Une valeur positive élevée de σ implique un pouvoir électroattracteur important, par rapport à H, par effet inductif et/ou de résonance. Inversement, une valeur très négative de σ implique un grand pouvoir électrodonneur de X par rapport à H.

Consulter aussi les références [14] [15] [52] et [53].

Voir aussi : *constante ρ* ; *équation de Hammett* ; *équation de Taft*.

constitution ; constitution

Description de l'identité et de la *connectivité* (ainsi que de la multiplicité des liaisons correspondantes) des atomes dans une *entité moléculaire* (en omettant toute distinction relative à leur arrangement dans l'espace).

contrôle cinétique (de la composition des produits) ; kinetic control (of product composition)

Expression caractérisant les conditions (γ compris le temps de réaction) qui permettent d'obtenir des produits réactionnels dans des proportions imposées par les vitesses relatives des réactions parallèles (directes) conduisant aux produits plutôt que par les constantes globales d'équilibre relatives à leur interconversion.

Voir : *contrôle thermodynamique*.

contrôle orbitalaire ; orbital steering

Concept exprimant le fait que la stéréochimie d'approche de deux espèces qui réagissent est imposé par le recouvrement le plus favorable des *orbitales* appropriées.

contrôle par le développement des produits ; product development control

Terme utilisé dans le cas de réactions sous *contrôle cinétique* pour lesquelles la *sélectivité* varie en parallèle avec les stabilités (thermodynamiques) relatives des produits. Le contrôle par le développement des produits est généralement associé à un *état de transition* intervenant tardivement sur la *coordonnée réactionnelle*.

Voir aussi : *contrôle stérique d'approche* ; *contrôle thermodynamique*.

contrôle par la diffusion macroscopique ; macroscopic diffusion control

Voir : *contrôle par le mélange*.

contrôle par la diffusion microscopique (ou contrôle par les rencontres) ; microscopic diffusion control (encounter control)

Conséquence, au plan expérimental, du fait que la vitesse d'une *réaction chimique* bimoléculaire en milieu homogène ne peut pas excéder la vitesse de rencontre des *entités moléculaires* réactionnelles.

Si l'on suppose qu'une réaction *bimoléculaire* en milieu homogène se produit instantanément lorsque deux entités moléculaires réagissantes se rencontrent, la vitesse de la réaction est contrôlée par la fréquence de rencontre (voir : *vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre*) qui est imposée uniquement par les vitesses de diffusion des réactifs. On dit aussi d'une telle vitesse hypothétique entièrement contrôlée par la diffusion qu'elle correspond à un « contrôle total par la diffusion microscopique » et elle représente la limite asymptotique de la *vitesse de réaction* lorsque la *constante de vitesse* pour la conversion chimique de la *paire de rencontre* en produit (ou produits) devient grande par rapport à la vitesse de séparation (ou de diffusion) de la paire de rencontre.

On dit qu'il y a « contrôle partiel par la diffusion microscopique » pour une réaction en phase homogène, lorsque les vitesses de conversion chimique et de séparation sont du même ordre de grandeur. Le degré de contrôle par la diffusion microscopique ne peut habituellement pas être déterminé avec précision.

Voir aussi : *contrôle par le mélange*.

contrôle par le mélange ; mixing control

Plafonnement expérimental d'une *vitesse de réaction* en solution par la vitesse de mélange des solutions des deux réactifs. Cela est possible même lorsque la constante de vitesse de la réaction est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle d'une réaction dont la vitesse est contrôlée par la fréquence de rencontre (voir : *vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre*). Dans des systèmes hétérogènes (solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz), on rencontre aussi des effets analogues (quelquefois même plus importants) de plafonnement des vitesses de réaction par la vitesse de mélange.

Voir : *contrôle par la diffusion microscopique* ; *écoulement bloqué*.

contrôle par les équilibres ; equilibrium control

Voir : *contrôle thermodynamique*.

contrôle par le transport massique ; transport control

Voir : *contrôle par la diffusion microscopique*.

contrôle stéréoélectronique ; stereoelectronic control

Contrôle de la nature des produits d'une *réaction chimique* (ou de sa vitesse) par des facteurs *stéréoélectroniques*. L'expression est généralement appliquée dans le cadre d'une approximation orbitalaire. On considère alors les variations des énergies des *orbitales moléculaires* en fonction de la position relative des noyaux (le long d'une *coordonnée réactionnelle*) comme des conséquences des variations du recouvrement des orbitales de base.

contrôle stérique d'approche ; steric-approach control

Contrôle de la *stéréosélectivité* d'une réaction par une gêne stérique à l'attaque du réactif qui est alors orienté vers la face la moins encombrée de la molécule. La formation de liaison(s) partielle(s) doit être suffisamment avancée au niveau de l'*état de transition* pour que le contrôle stérique puisse avoir lieu.

Voir aussi : *contrôle par le développement des produits*.

contrôle thermodynamique (de la composition des produits) ; thermodynamic control (of product composition)

Terme caractérisant les conditions qui conduisent à des produits réactionnels dans des proportions imposées par la constante d'équilibre associée à leur interconversion (et/ou à l'interconversion des *intermédiaires* réactionnels qui se forment au cours de ou après l'*étape cinétiquement déterminante* de la réaction). (Certains auteurs préfèrent nommer ce phénomène « contrôle par les équilibres ».)

Voir aussi : *contrôle cinétique*.

convention gauche-droite ; left-to-right convention

Présentation des formules structurales des réactifs telle que les liaisons qui sont créées ou qui se coupent forment un arrangement linéaire dans lequel les électrons se déplacent de gauche à droite. Consulter aussi la référence [40].

coordinat (ou ligand) ; ligand

Si, dans une *entité moléculaire* polyatomique, il est possible de désigner un atome « central », les atomes ou les *groupes* qui lui sont liés sont nommés « coordinats » (ligands) [206], [45], règle I-10.23. On utilise généralement ce terme lorsque l'atome « central » est un atome métallique.

En biochimie, on peut considérer qu'une partie d'une entité moléculaire polyatomique est centrale et que les atomes, groupes ou molécules qui y sont liés sont des coordinats [54].

coordinat pontant (ou ligand pontant) ; bridging ligand

Coordinat attaché à ceux ou à plusieurs atomes centraux, généralement métalliques.

Consulter aussi les références [45] et [206].

coordination ; coordination

Formation d'une *liaison covalente* dans laquelle les deux électrons partagés proviennent d'une seule des deux parties ainsi reliées dans l'*entité moléculaire*.

Exemple : réaction entre un *acide de Lewis* et une *base de Lewis* qui donne lieu à la formation d'un *adduit de Lewis*.

Ce terme est aussi attribué à la liaison ainsi formée. Dans le premier sens, il s'agit de l'inverse d'une *hétérolyse unimoléculaire*. Les termes « covalence coordinante » et « lien de coordinance » sont des synonymes désuets. Le synonyme « liaison dative » est aussi désuet.

Note : l'origine des électrons formant la liaison n'a pas, en elle-même, d'influence sur le caractère de la liaison formée. Ainsi, la formation du chlorure de méthyle à partir du cation méthyle et d'un ion chlorure implique une coordination ; la liaison qui en résulte n'est évidemment pas différente de la liaison C—Cl du chlorure de méthyle formée d'une autre façon, par exemple par *colligation* d'un radical méthyle avec un atome de chlore.

Voir aussi : *adduit π* ; *liaison dipolaire*.

coordonnée de transition ; transition coordinante

La *coordonnée réactionnelle* à l'*état de transition*, c'est-à-dire à laquelle une des vibrations est de fréquence imaginaire. Tout mouvement des atomes correspondant à cette vibration conduit soit aux réactifs, soit aux produits.

coordonnée réactionnelle (ou coordonnée de réaction) ; réaction coordinante

Paramètre géométrique qui varie au cours de la conversion d'une (ou de plusieurs) *entité(s) moléculaire(s)* de réactif(s) en une (ou plusieurs) *entité(s) moléculaire(s)* de produit(s) et dont la valeur peut être utilisée pour exprimer le degré d'avancement d'une *réaction élémentaire* (par exemple, une longueur de liaison ou un angle de liaison ou bien encore un ensemble de longueurs de liaisons et/ou d'angles de liaisons ; on fait quelquefois une approximation à l'aide de paramètres non géométriques, tels que l'*indice de liaison* d'une liaison donnée).

Dans le formalisme de la théorie de l'*état de transition*, la coordonnée d'une réaction est celle qui, pour chaque étape réactionnelle et parmi un ensemble de coordonnées curvilignes obtenues à partir des coordonnées conventionnelles des réactifs, varie progressivement de la configuration des réactifs à celle des produits en passant par la configuration de l'état de transition. La coordonnée réactionnelle est en général choisie de façon à décrire le chemin d'énergie potentielle minimale allant des réactifs aux produits.

L'expression a aussi été utilisée comme synonyme de l'expression « *coordonnée de transition* » qui s'applique à la coordonnée dans le voisinage immédiat du maximum d'énergie potentielle. Étant plus spécifique, cette dernière expression est à utiliser de préférence dans ce contexte.

Consulter aussi la référence [55].

Voir aussi : *profil d'énergie potentielle* ; *surface d'énergie potentielle*.

coronate ; coronate

Voir : *couronne*.

cosphère ; cosphère

Voir : *région cybotactique*.

couplage oxydant ; oxidative coupling

Couplage de deux *entités moléculaires* par le biais d'un processus oxydant, généralement catalysé par un dérivé d'un métal de transition et impliquant le dioxygène comme oxydant ; par exemple :

**couplage radicalaire (ou couplage de radicaux)** ; radical combination

Voir : *colligation*.

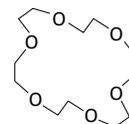
coupure mésolytique ; mesolytic cleavage

Coupure d'une liaison d'un *ion-radical* conduisant à la formation d'un *radical* et d'un ion. Ce terme est le reflet de la dualité mécanistique du processus que l'on peut considérer comme homolytique ou hétérolytique selon la façon dont les électrons sont attribués aux fragments.

Consulter aussi la référence [56].

couronne ; crown

Entité moléculaire comprenant un assemblage cyclique de *coordinats* (ligands) qui contient au moins trois *sites liants* reliés par des *liaisons covalentes* et capables de se lier à l'*invité* (entité moléculaire incluse) occupant une position centrale (ou quasi centrale). Les *adduits* formés sont quelquefois connus sous le nom de « coronates ». Les membres les plus connus de ce groupe sont les polyéthers macrocycliques, par exemple le « 18-couronne-6 », qui contiennent plusieurs motifs $\text{CCR}_2\text{CR}_2\text{O}$ — (dans lesquels R est le plus souvent égal à H) et qui sont connus sous le nom « d'éthers couronnes ».



18-couronne-6

Consulter aussi les références [57] et [58].

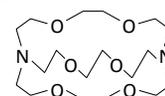
Voir aussi : *hôte*.

covalence coordinante (ou liaison de coordinance ou lien de coordinance) ; coordinate covalence (coordinate link)

Voir : *coordination*.

cryptand ; cryptand

Entité moléculaire comprenant un assemblage cyclique (ou polycyclique) d'au moins trois *sites liants* reliés par des *liaisons covalentes* et qui définit une cavité moléculaire de façon à lier (et ainsi « cacher » dans la cavité) une autre entité moléculaire, l'*invité* (un cation, un anion ou une espèce neutre), plus fortement que ne l'auraient fait les parties séparées de l'assemblage (à une même concentration totale des sites liants). L'*adduit* ainsi formé se nomme « cryptate ». Le terme est généralement limité à des entités moléculaires bicycliques ou oligocycliques comme :



Si l'on peut considérer qu'ils définissent une cavité dans laquelle un invité peut se cacher, on admet quelquefois que les assemblages correspondants de coordinats monocycliques (*couronnes*) appartiennent à ce groupe. Les termes « podands » et « sphérands » sont utilisés pour certains assemblages spécifiques de ligands. Les coordinats polycoordinés cycliques coplanaires, tels que les porphyrines, ne sont généralement pas considérés comme des cryptands. Consulter aussi la référence [59].

Voir aussi : *hôte*.

Pour une contribution à la terminologie en cours de développement, voir aussi [60].

cyclisation ; cyclization

Formation d'un composé cyclique à partir d'une chaîne par formation d'une nouvelle liaison.

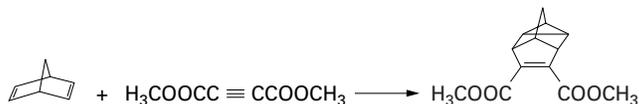
Voir aussi : *annellation*.

cycloaddition ; cycloaddition

Réaction dans laquelle au moins deux molécules insaturées (ou des parties de la même molécule) se combinent avec formation d'un seul *adduit* cyclique dans lequel il y a une réduction nette de la multiplicité des liaisons.

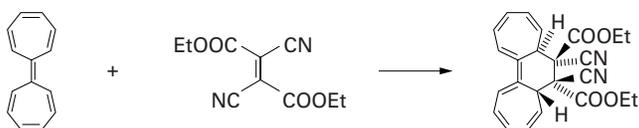
Les deux systèmes suivants de notation ont été utilisés pour la description plus détaillée des cycloadditions ; le second, plus récent [décrit en 2], est préférable.

1. Une cycloaddition ($i + j + \dots$) est une réaction dans laquelle au moins deux molécules (ou parties de la même molécule) fournissent respectivement i, j, \dots atomes liés linéairement. Les extrémités de ces unités sont réunies par de nouvelles liaisons σ de manière à former un cycle contenant ($i + j + \dots$) atomes. Selon cette notation :
a) une réaction de Diels-Alder est un cycloaddition ($4 + 2$) ;
b) la réaction initiale de l'ozone avec un alcène est une cycloaddition ($3 + 2$) ;
c) la réaction présentée ci-dessous est une cycloaddition ($2 + 2 + 2$).



Note : les parenthèses (...) sont utilisées dans cette description basée sur les nombres d'atomes.)

2. Le symbolisme [$i + j + \dots$] pour une cycloaddition indique les nombres i, j, \dots d'électrons des unités qui participent à la transformation des réactifs en produits. Selon cette notation, les réactions (a) et (b) du paragraphe précédent sont toutes deux désignées comme des cycloadditions [$2 + 4$] alors que la réaction (c) est une cycloaddition [$2 + 2 + 2$]. Les symboles a ou s ($a = \text{antarafacial}$ et $s = \text{suprafacial}$) sont souvent ajoutés (généralement sous la forme d'indice) après le nombre pour indiquer la stéréochimie de l'addition à chaque fragment. Un autre indice identifiant les orbitales, par exemple, σ ou π (*sigma*, *pi*) avec leurs significations habituelles, ou bien n (pour une orbitale associée avec seulement un atome), peut aussi être introduit avant le nombre. Ainsi, la réaction de Diels-Alder normale est une cycloaddition [$4_s + 2_s$] ou [$\pi 4_s + \pi 2_s$] tandis que la réaction :



serait une cycloaddition [$14_a + 2_s$] ou [$\pi 14_a + \pi 2_s$].

Note : les crochets [...] sont utilisés dans cette description basée sur le nombre d'électrons.)

Les cycloadditions peuvent être des *réactions péricycliques* ou des *réactions par étapes* (non concertées). Le terme « cycloaddition dipolaire » est utilisé pour des cycloadditions de composés 1,3-dipolaires.

Consulter aussi les références [61], [62] et [63].

cycloaddition dipolaire ; dipolar cycloaddition

Voir : *cycloaddition*.

cycloélimination ; cycloelimination

Inverse d'une *cycloaddition*. On préfère ce terme aux synonymes : « cycloréversion », « rétroaddition » ou « rétrocycloaddition ».

cycloréversion* ; retroreversion*

Voir : *cycloélimination*.

déblindage ; deshielding

Voir : *blindage*.

décalage (entre changements primitifs) ; imbalance

Situation dans laquelle les paramètres réactionnels qui caractérisent les divers processus de formation et de rupture de liaison au cours d'une même *réaction* se sont développés à des degrés différents lorsque l'on arrive à l'*état de transition* le long d'une *coordonnée réactionnelle* définie de façon arbitraire. Par exemple, dans ce qu'on appelle « l'anomalie des nitroalcanes » l'exposant β de Brønsted pour la *réaction d'arrachement* du proton est plus faible que l'exposant α de Brønsted pour le nitroalcane, cela à cause d'un décalage entre le degré de rupture des liaisons et de degré de délocalisation par résonance à l'état de transition. Un tel décalage est courant dans des réactions telles que les *éliminations*, *additions* et autres réactions complexes qui impliquent des transferts de proton (*hydron*) [64].

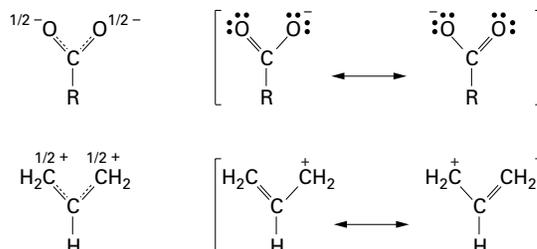
Voir aussi : *principe de la synchronisation imparfaite* ; *synchrone*.

décomposition chimique ; chemical decomposition

Décomposition d'une entité (molécule normale, *intermédiaire* réactionnel, etc.) en au moins deux fragments.

délocalisation ; delocalization

Concept de la mécanique quantique, généralement appliqué en chimie organique pour décrire l'ensemble des liaisons π d'un *système conjugué*. Ces liaisons ne sont pas localisées entre deux atomes, mais chaque lien a un « caractère fractionnaire de double liaison » (voir : *indice de liaison*). Il existe une « énergie de délocalisation » qui correspond à la stabilisation du système par rapport à une situation hypothétique dans laquelle interviendraient des *liaisons covalentes* simples et doubles formelles (localisées). Il y a toujours un certain « degré de délocalisation », celui-ci pouvant être évalué par des calculs de mécanique quantique. Les effets en sont particulièrement évidents dans les systèmes *aromatiques* et dans les *entités moléculaires* symétriques dans lesquelles un *doublet libre* d'électrons ou une orbitale p vacante est conjuguée avec une double liaison (par exemple, les ions carboxylates, les composés nitrés, les énamines ou le cation allylique). Dans de telles espèces, la délocalisation peut être représentée par des liaisons partielles ou par la *résonance* (représentée ici par une flèche à deux têtes) entre des *structures limites* :



Ces exemples illustrent aussi la délocalisation concomitante de la charge dans les systèmes conjugués ioniques. D'une manière analogue, dans les *radicaux conjugués*, il se produit une délocalisation du spin de l'électron célibataire.

Voir aussi : *mésomérie*.

délocalisation n- σ^* (délocalisation n-sigma*) ; n- σ^* delocalization

Délocalisation d'un *doublet libre* d'électrons (n) dans une orbitale σ^* antiliante (σ^*).

Voir : *hyperconjugaison* ; *résonance*.

demi-vie, $t_{1/2}$ (unité SI : s) ; half-life, $t_{1/2}$ (SI unit : s)

Dans une expérience de cinétique, temps requis pour que la concentration d'une *espèce* réagissante donnée tombe à la moitié de sa valeur initiale. Sa relation avec la concentration initiale dépend de l'*ordre de la réaction*. Elle n'est indépendante de la concentration initiale que pour un processus du premier ordre.

Voir aussi : *durée de vie*.

densité de charge ; charge density

Voir : *densité électronique*.

densité de spin ; spin density

Densité électronique relative à l'électron non apparié (électron célibataire) en une position donnée, généralement un atome de carbone, d'un *radical*. Elle est souvent mesurée expérimentalement par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique RPE (ou résonance de spin électronique RSE) par le biais des *constantes de couplage* hyperfin de l'atome ou d'un hydrogène qui lui est attaché. Voir aussi : *centre radicalaire*.

densité électronique ; electron density

Si $P(x,y,z)dx dy dz$ est la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume $dx dy dz$ au point de coordonnées x,y,z d'une entité moléculaire, $P(x,y,z)$ est alors la densité électronique en ce point. Dans de nombreux cas (par exemple, diffraction des rayons X, forces sur les atomes), le système se comporte exactement comme si les électrons étaient répartis suivant une distribution continue de charge. L'expression a souvent été utilisée à tort à la place de *population de charge* négative.

déplacement bathochrome ; bathochromic shift

Déplacement d'une bande spectrale vers de plus basses fréquences (plus grandes longueurs d'onde) sous l'effet d'une substitution ou d'un changement d'environnement. D'une façon informelle, on parle d'un « déplacement vers le rouge ». Le contraire est un *déplacement hypsochrome* (« déplacement vers le bleu »). Consulter aussi la référence [30].

déplacement chimique (RMN), δ (unité SI : 1) ; chemical shift (NMR), δ (SI unit : 1)

Variation de la fréquence de résonance d'un noyau en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), due à son environnement magnétique. Le déplacement chimique d'un noyau dans un composé donné δ est exprimé en ppm par la différence entre sa fréquence, ν_{comp} , et celle du même noyau dans une substance de référence, $\nu_{\text{réf}}$; il est défini par l'équation :

$$\delta = \frac{\nu_{\text{comp}} - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0} \times 10^6$$

dans laquelle ν_0 est la fréquence du spectromètre. En RMN de ^1H et de ^{13}C , les signaux de référence sont généralement ceux du tétraméthylsilane (SiMe_4). Dans la littérature ancienne et dans des solvants tels que D_2O (**N.d.T.** : où l'on ne peut pas employer le SiMe_4) d'autres références sont choisies.

Si un signal de résonance se produit à une fréquence plus faible ou à un champ plus élevé que celui d'un signal de référence arbitrairement choisi, on dit alors que le signal est « à champ fort » ; par contre, si la résonance se produit à une fréquence plus élevée ou à un champ plus bas, on dit que le signal est « à champ faible ». Les valeurs de δ pour les signaux de résonance à des champs respectivement plus élevés et plus bas que celui de SiMe_4 sont négatives et positives.

déplacement hypsochrome ; hypsochromic shift

Déplacement d'une bande spectrale vers de plus hautes fréquences (longueurs d'onde plus faibles) sous l'effet d'une substitution ou d'un changement d'environnement. D'une façon informelle, on parle d'un « déplacement vers le bleu ».

Consulter aussi la référence [65].

Voir aussi : *déplacement bathochrome*.

désélectronation* ; de-electronation*

Voir : *oxydation 1*.

diagramme de More O'Ferrall-Jencks ; More O'Ferrall-Jencks diagram

Visualisation des surfaces d'énergie potentielle d'un système réactionnel sous la forme d'une fonction de deux *coordonnées réactionnelles* données (figure 1). Elle est particulièrement utile pour discuter les effets de structure sur la géométrie de l'*état de transition* de processus se produisant soit par un mécanisme par étapes (voir : *réaction par étapes*), soit de façon concertée (voir : *processus concerté*). L'utilisation de tels diagrammes, à l'origine suggérée pour

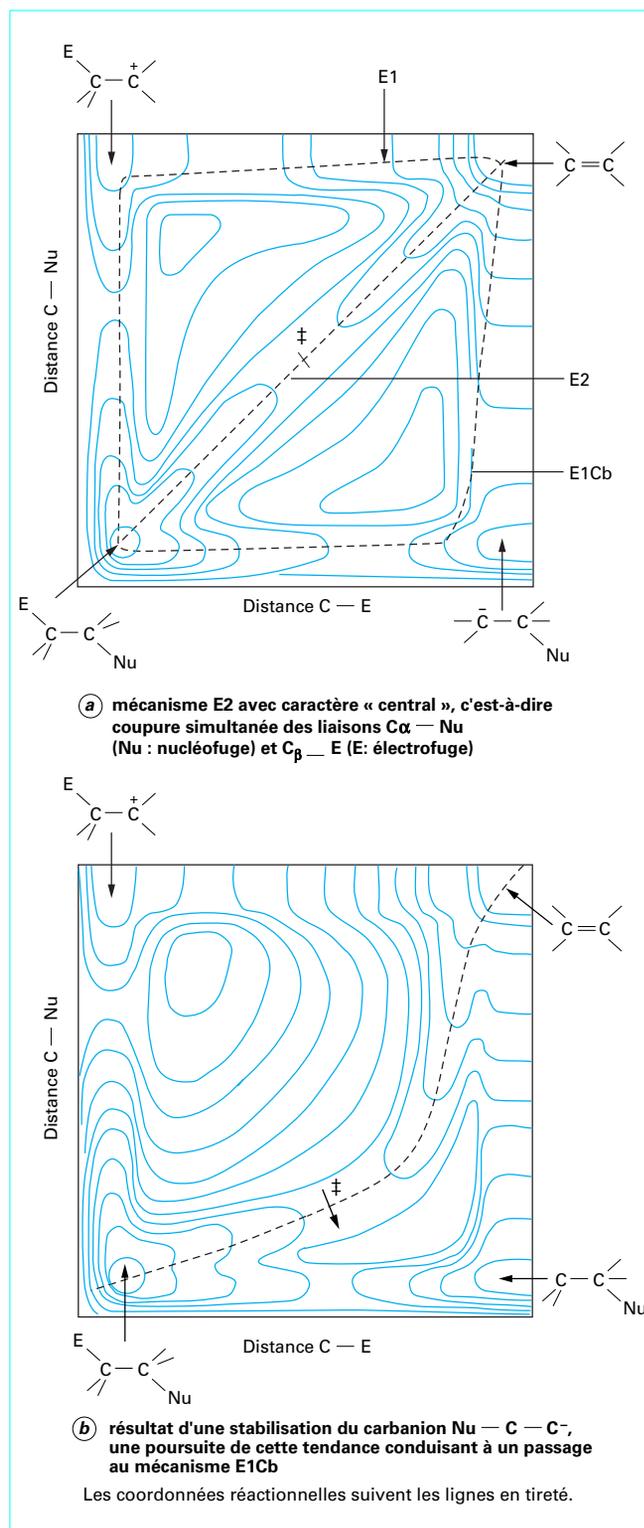


Figure 1 - Diagrammes de courbes de niveau énergétique de More O'Ferrall-Jencks pour les réactions d'élimination β , en fonction des longueurs des deux liaisons rompues. [D'après N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical (1987)] [68]

les réactions d'élimination [66], a été étendue ultérieurement à la catalyse acide-base et à certaines autres réactions [67] et [203].

Des perturbations structurales influant sur les modes de vibration des états de transition provoquent des modifications de la géométrie de l'état de transition. Celles dans le sens de la coordonnée réactionnelle (facteurs stabilisant ou déstabilisant les réactifs ou les produits) provoquent les changements conformes au *principe de Hammond*. Par contre, celles qui sont perpendiculaires à la coordonnée réactionnelle (« effets anti-Hammond » ou « effets perpendiculaires ») provoquent des modifications opposées au comportement de type Hammond, c'est-à-dire que plus le processus associé aux perturbations structurales est facile, plus il sera avancé dans l'état de transition. Consulter aussi la référence [69].

diagramme d'énergie de Gibbs (ou diagramme d'enthalpie libre) ; Gibbs energy diagram

Diagramme représentant, pour une réaction chimique donnée, les énergies de Gibbs (enthalpies libres) relatives des réactifs, états de transitions, intermédiaires et produits réactionnels dans l'ordre où ils interviennent (figure 2). Ces points sont souvent reliés par une courbe continue [profil d'énergie de Gibbs (« profil d'enthalpie libre »)], à laquelle on se réfère encore fréquemment dans l'ordre « profil d'énergie libre », bien que les données expérimentales ne fournissent des informations que sur les énergies de Gibbs relatives des points maximaux et minimaux et non pas sur les configurations intermédiaires. L'abscisse décrit la séquence des réactifs, produits, intermédiaires réactionnels et états de transition, mais elle n'est pas définie, ou l'est seulement de façon imprécise par la *coordonnée réactionnelle* (degré de rupture ou de formation des liaisons). Dans quelques adaptations, les abscisses sont toutefois explicitement définies en termes d'ordres de liaison, d'exposants de Brønsted, etc. Contrairement à ce qui est écrit dans certains manuels, le point d'énergie de Gibbs le plus élevé d'un tel diagramme ne correspond pas nécessairement à l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. Par exemple, dans la réaction par étapes comportant les deux étapes suivantes :



l'un des états de transition, correspondant à l'une des étapes réactionnelles, a (en général) une énergie de Gibbs standard supérieure à l'autre, cela quelle que soit la concentration de D dans le système. Toutefois, la valeur de la concentration de D déterminera laquelle des deux étapes contrôlera la vitesse. Si les concentrations particulières concernées, qui sont des variables, sont choisies pour correspondre à leurs états standards, l'étape cinétiquement déterminante est bien alors celle de plus haut niveau d'énergie Gibbs (cf. figure 2).

Voir aussi : *profil d'énergie potentielle ; surface d'énergie potentielle*.

diamagnétique ; diamagnetic

Qualifie les substances ayant une susceptibilité magnétique négative. Celles-ci sont repoussées hors d'un champ magnétique.

Voir : *paramagnétique*.

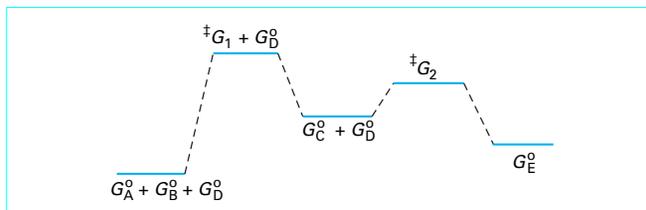


Figure 2 – Diagramme d'énergie de Gibbs

diastéréoisomérisation ; diastereoisomerism

Séréoisomérisation autre que l'énantiomérisation (voir : *énantiomère*). Les diastéréoisomères (ou diastéromères) sont des stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir ; ils sont caractérisés par des différences de propriétés physiques et par quelques différences de comportement chimique vis-à-vis des réactifs achiraux aussi bien que chiraux.

Consulter aussi les références [21] et [208].

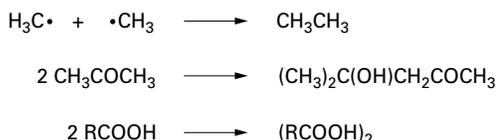
diérophile ; dienophile

Le réactif oléfinique d'une réaction de Diels-Alder.

Voir : *cycloaddition*.

dimérisation ; dimerization

Transformation d'une entité moléculaire A en une entité moléculaire A₂. Par exemple :



Voir aussi : *association*.

diradical* ; diradical*

Voir : *biradical*.

dismutation ; dismutation

Toute réaction chimique du type A + A → A' + A'' où A, A' et A'' sont des espèces chimiques différentes. Par exemple :



L'inverse d'une dismutation se nomme « *comproportionation* ».

La dismutation de radicaux est un cas particulier de cette catégorie de réactions :



Cette dénomination a été étendue de façon moins stricte aux réactions de type plus général :



Note : en chimie inorganique, ce terme est utilisé dans un sens plus restreint.

disproportionation ; disproportionation

Synonyme, peu utilisé en français, de *dismutation*.

disrotatoire ; disrotatory

Voir : *réaction électrocyclique*.

dissociation ; dissociation

1. Division d'une entité moléculaire en au moins deux autres entités moléculaires (ou toute séparation analogue au sein d'une entité moléculaire polyatomique). Cette définition englobe, entre autres, les *hétérolyses* et les *homolyse unimoléculaires* ainsi que la séparation d'une paire d'ions en ions libres.

2. Séparation des constituants de tout agrégat d'entités moléculaires.

Dans les deux sens, une dissociation est l'inverse d'une *association*.

dissociation de liaison ; bond dissociation

Voir : *hétérolyse ; homolyse*. Dans l'usage courant, cette expression s'applique seulement à l'*homolyse*.

donneur d'électron ; electron donor

1. Entité moléculaire ou espèce chimique capable de transférer un électron à une autre entité moléculaire ou espèce chimique.

2. Base de Lewis. L'usage dans ce sens est à éviter.

donneur d'une paire d'électrons ; electron-pair donor

Synonyme de *base de Lewis*.

doublet libre (d'électrons) ; lone (electron) pair

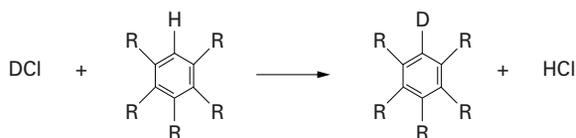
Deux électrons formant une paire localisée dans la couche de valence d'un seul atome. Les doublets libres d'électrons devraient être représentés par deux points.

Les expressions « paire d'électrons non liée » ou « paire d'électrons non partagée » étant plus appropriées, on les retrouve dans plusieurs ouvrages récents.

durée de vie, durée de vie moyenne, τ ; lifetime, mean lifetime, τ
La durée de vie d'une *espèce chimique* qui disparaît selon un processus du premier ordre est le temps nécessaire pour que la concentration de cette espèce diminue d'un facteur 1/e par rapport à sa valeur initiale. D'un point de vue statistique, cela représente l'espérance moyenne de vie d'une espèce excitée. Pour un système réactionnel dans lequel la diminution de concentration d'une espèce chimique donnée obéit à une *loi de vitesse* du premier ordre, la durée de vie est égale à l'inverse de la somme des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre de tous les processus qui provoquent la disparition de l'espèce. Lorsque l'on utilise ce terme pour des processus qui ne sont pas du premier ordre, la durée de vie dépend de la concentration initiale de l'espèce, ou de celle d'un inhibiteur (*piège*); dans ce cas, on devrait plutôt parler de « durée de vie apparente ».

Voir aussi : *demi-vie*; *relaxation chimique*; *vitesse de réaction*.

échange isotopique; isotope exchange
Réaction chimique pour laquelle les *espèces chimiques* correspondant aux produits et aux réactifs ont des compositions isotopiques différentes bien qu'étant chimiquement identiques. Pour une telle réaction, la distribution isotopique des atomes tend vers un état d'équilibre (décrit par les *facteurs de distribution isotopiques*), par suite de transferts d'atomes ou de *groupes* isotopiquement distincts.



écoulement bloqué (ou flux stoppé ou flux interrompu); stopped flow

Technique permettant de suivre le déroulement cinétique de réactions en solution (habituellement pour des durées de réaction de l'ordre de la milliseconde). Deux solutions contenant les réactifs sont mélangées rapidement par leur introduction sous pression dans une chambre de mélange. L'écoulement du mélange le long d'un tube uniforme est ensuite bloqué brutalement et l'évolution de la solution en une position fixe du tube est suivie (en fonction du temps, après l'arrêt du flux) par une méthode d'analyse ayant un faible temps de réponse (par exemple, la photométrie).

Voir : *contrôle par le mélange*.

effet anti-Hammond; anti-Hammond effect

Voir : *diagramme de More O'Ferrall-Jencks*.

effet captodatif; captodative effect

Effet sur la stabilité d'un *radical* centré sur un carbone, induit par l'action combinée d'un substituant électroattracteur (« capteur ») et d'un substituant électrodonneur (« datif »), tous les deux attachés au *centre radicalaire*. Le terme est aussi quelquefois utilisé pour certains composés insaturés.

Consulter aussi les références [70] [71] et [72].

effet cinétique d'électrolyte (ou effet cinétique de force ionique); kinetic electrolyte effect (kinetic ionic-strength effect)

Effet général provoqué par l'ajout d'un électrolyte (c'est-à-dire un effet différent de – ou additionnel à – celui qui résulte de son intervention éventuelle comme réactif ou comme *catalyseur*) sur la constante de vitesse expérimentale d'une réaction en solution. À de faibles concentrations, c'est-à-dire lorsqu'il suffit de considérer les forces électrostatiques à longue distance, l'effet d'électrolyte sur une réaction ne dépend que de la *force ionique* de la solution et non de la nature chimique des ions. Pratiquement, ce domaine de concentration est sensiblement le même que celui dans lequel on peut appliquer la loi limite de Debye-Hückel pour le calcul des coefficients d'activité. À plus fortes concentrations, l'effet de l'électrolyte ajouté dépend aussi de la nature chimique des ions. On peut généralement

interpréter cette action spécifique par l'intervention d'un *chemin réactionnel* dans lequel l'un des ions de l'électrolyte joue le rôle de réactif ou de catalyseur. Dans ce cas, cette action ne peut pas être considérée simplement comme un effet cinétique d'électrolyte.

Les effets cinétiques d'électrolyte sont quelquefois appelés (de façon trop restrictive et, par conséquent, incorrecte) des « effets cinétiques de sel ».

On appelle « effet cinétique primaire d'électrolyte » l'effet cinétique d'électrolyte imputable seulement à l'influence de la force ionique sur les coefficients d'activité des réactifs ioniques et des *états de transition*. Par contre, les « effets cinétiques secondaires d'électrolyte » sont des effets d'électrolyte ayant pour origine l'effet de la force ionique de la solution sur la concentration d'une espèce qui se trouve en *prééquilibre* avec les réactifs et qui intervient ultérieurement dans une *étape cinétiquement déterminante* de la réaction. En pratique, on rencontre fréquemment l'effet de force ionique sur la concentration de l'ion H^+ (intervenant comme catalyseur) formé par l'*ionisation* d'un acide faible en solution tamponnée.

Voir aussi : *effet d'ion commun*; *ordre de réaction*.

effet cinétique primaire d'électrolyte; primary kinetic electrolyte effect

Voir : *effet cinétique d'électrolyte*.

effet d'action de masse; mass-law effect

Effet de l'ajout d'une *espèce chimique* donnée sur la vitesse d'une *réaction composée*, provoqué par des variations de concentration des (ou d'une) espèces entrant dans l'*étape cinétiquement déterminante* lorsqu'elles sont en équilibre avec d'autres espèces non directement impliquées dans la réaction. Les concentrations des espèces réagissantes sont alors imposées par la loi d'action de masse qui stipule, qu'à l'équilibre, le produit des activités (ou des concentrations) de part et d'autre de l'équilibre est constant. Ainsi, pour l'équilibre :



on a :

$$K = [C]^\gamma [D]^\delta / [A]^\alpha [B]^\beta$$

Consulter aussi la référence [73].

Voir aussi : *effet d'ion commun*; *équilibre*.

N.d.T.: bien que le terme défini soit « mass-law effect », seule la dernière partie de cette définition existe dans la version originale du glossaire.

effet de champ; field effect

Effet, symbolisé par F , que l'on peut observer expérimentalement (sur les *vitesse de réaction*, par exemple) et qui résulte d'une interaction électrostatique *intramoléculaire*, à travers l'espace plutôt qu'à travers les liaisons, entre un foyer donné d'une molécule et un pôle ou un dipôle éloigné. L'amplitude de l'effet de champ, appelé également « effet direct », est fonction de la charge unipolaire ou du moment dipolaire, de l'orientation du dipôle, de la distance la plus courte entre foyer et unipôle ou dipôle et de la constante diélectrique apparente. Une approche au calcul de cet effet a été décrite par Kirkwood et Westheimer [74]; d'autres approches ont été élaborées ces dernières années.

Voir aussi : *effet électronique*; *effet inductif*; *effet polaire*.

effet de compensation; compensation effect

Dans de nombreux cas, le tracé de $T\Delta^\ddagger S$ en fonction de $\Delta^\ddagger H$ pour une série de réactions, par exemple pour la même réaction dans une série de solvants, donne une droite de pente approximativement égale à l'unité. Il en résulte que les variations des termes $T\Delta^\ddagger S$ et $\Delta^\ddagger H$ se compensent, au moins partiellement, dans l'expression de $\Delta^\ddagger G (= \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S)$ et que $\Delta^\ddagger G$ est souvent une fonction beaucoup plus simple des variations du solvant (ou de toute autre variation) que ne le sont $T\Delta^\ddagger S$ et $\Delta^\ddagger H$ pris séparément.

Consulter aussi la référence [75].

Voir : *relation isocinétique*.

effet d'élément; element effect

Rapport des constantes de vitesse de deux réactions qui ne diffèrent que par l'identité de l'élément de l'atome du *groupe partant*; par

exemple k_B/k_C . Comme dans le cas des *effets isotopiques*, on considère que l'effet est nul quand ce rapport est égal à un.

effet de résonance ; resonance effect

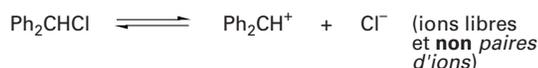
Ce terme est généralement utilisé pour décrire l'influence (sur la réactivité, les spectres, etc.) d'un *substituant* par *délocalisation* d'électrons venant du (ou allant vers le) substituant. L'utilisation de ce terme permet d'éviter la nécessité de faire une distinction entre l'intervention de l'*effet mésomère* et celle de l'*effet électromère*. Un autre terme ayant essentiellement la même signification est « effet de conjugaison ». À une certaine époque, on a aussi utilisé le terme « effet tautomère », maintenant abandonné, parce que la *tautomérie* implique une réorganisation des noyaux atomiques. L'effet de résonance est symbolisé par R.

effet de sel* ; salt effect*

Voir : *effet cinétique d'électrolyte*.

effet d'ion commun (sur les vitesses de réaction) ; common-ion effect (on rates)

Diminution de la *vitesse de réaction* d'un *substrat* RX en solution, provoquée par l'addition au milieu réactionnel d'un électrolyte comportant « l'ion commun » X^- ou X^+ , quand cette réaction implique des *intermédiaires* réactionnels ioniques R^+ ou R^- formés dans un *prééquilibre*. Par exemple, la vitesse de *solvolys*e du chlorure de diphenylméthyle dans un mélange acétone-eau est diminuée par l'addition de sels contenant l'ion commun Cl^- ; il y a diminution de la concentration de quasi-équilibre du cation diphenylméthyle formé selon le schéma :



Ce phénomène est la conséquence directe de l'*effet d'action de masse* sur l'équilibre d'*ionisation* d'une solution électrolytique. D'une façon plus générale, l'effet d'ion commun est l'influence d'un « ion commun » sur la réactivité par suite d'un déplacement de l'équilibre de dissociation. Il peut aussi conduire à une augmentation de la vitesse de réaction.

effet direct ; direct effect

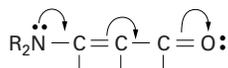
Voir : *effet de champ*.

effet électrolytique cinétique secondaire ; secondary kinetic electrolyte effect

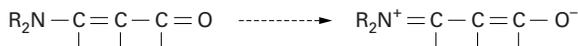
Voir : *effet cinétique d'électrolyte*.

effet électromère* ; electromeric effect*

Effet de *polarisabilité* moléculaire, correspondant à un déplacement *intramoléculaire* d'électrons, caractérisé au niveau d'un atome par le remplacement d'un doublet électronique par un autre au sein de l'octet électronique d'un atome donné. Ce déplacement d'électrons est parfois appelé « mécanisme de conjugaison » et, antérieurement, « mécanisme tautomère ». L'effet électromère peut être symbolisé par des flèches courbes, comme dans le schéma ci-dessous :



qui représente le déplacement **hypothétique** d'électrons



Consulter aussi la référence [76].

Le terme est considéré comme tombant en désuétude ou même désuet (voir : *effet mésomère* ; *effet de résonance*). Il est de coutume depuis longtemps d'utiliser des locutions comme « exaltation de l'effet de résonance de substituant » qui impliquent l'intervention de l'effet électromère, sans que ce terme soit utilisé. Divers traitements théoriques modernes font intervenir des paramètres qui expriment la réponse des substituants à la « demande électronique » ce qui

revient à regrouper l'effet électromère et l'*effet inductomère*. Consulter aussi les références [77], [78] et [79].

effet électronique de substituant : symboles et signes ; electronic effect of substituents : symbols and signs

L'*effet inductif* est universellement représenté par le symbole I. Il est maintenant d'usage d'y inclure les effets transmis par les liaisons et ceux à travers l'espace, mais I est aussi utilisé spécifiquement pour la seule transmission à travers les liaisons, celle à travers l'espace étant alors symbolisée par F (pour *effet de champ* - « field »). Quant à l'influence exercée par les substituants par le biais d'une délocalisation des électrons, les symboles suivants ont été employés par divers auteurs : M (*effet mésomère*), E (*effet électromère*), T (effet tautomère), C (conjugaison), K (« conjuguatif ») et R (*résonance*). Puisque la mode actuelle est d'utiliser le terme « effet de résonance », R est le symbole le plus souvent utilisé, même si M est encore très fréquemment rencontré.

Les deux conventions de signe possibles sont utilisées. La convention de signe d'Ingold attribue un signe **néгатif** à une *électronégativité* par rapport à l'hydrogène et un signe **positif** à l'effet inverse. Ainsi, le groupe nitro est décrit comme électroattracteur à cause de ses effets $-I$ et $-M$; le groupe chloro est un substituant $-I$, $+M$, etc. Pour l'*analyse corrélative* et pour les *relations linéaires d'énergie de Gibbs* (enthalpie libre), il s'est avéré que cette convention était peu commode parce qu'elle était en contradiction avec la convention de signe pour les constantes polaires de substituant (*constantes* σ). Les auteurs intéressés par ces domaines évitent souvent cette contradiction en adoptant la convention de signe inverse, celle associée à l'origine au nom de Robinson. Cette pratique est presque toujours liée à l'utilisation de R pour l'effet de délocalisation des électrons ; ainsi, le groupe nitro est un substituant $+I$, $+R$ alors que le groupe chloro est un substituant $+I$, $-R$.

effet inductif ; inductive effect

Au sens strict, effet de la transmission de charges, par induction électrostatique le long d'une chaîne d'atomes, sur une grandeur expérimentale (*vitesse de réaction*, etc.). Sur le plan théorique, on peut distinguer l'*effet de champ* de l'effet inductif comme modèles des interactions électrostatiques entre un site donné d'une *entité moléculaire* et une charge (unipôle) ou un dipôle séparés du site au sein de la même entité. Les différentes méthodes expérimentales proposées pour distinguer les deux effets ne donnent pas de réponse précise, sauf pour des molécules de géométrie inhabituelle qui peuvent présenter des « effets de champs inverses ». Généralement, l'effet inductif et l'effet de champ sont influencés dans le même sens par des modifications structurales de la molécule, ce qui fait que la distinction entre les deux n'est pas nette. Cette situation a conduit plusieurs auteurs à inclure l'effet de champ dans le terme « effet inductif ». Ainsi, la séparation des *constantes* σ en composantes inductive et de *résonance* n'implique pas que la transmission de la composante de l'effet de *substituant* autre que celle de conjugaison se fasse exclusivement le long des liaisons. Pour indiquer que le terme inductif comprend les deux effets, on utilise quelquefois l'expression « effet dit inductif ».

Certaines approches théoriques modernes suggèrent que « l'effet dit inductif » est le reflet d'un champ plutôt que d'une transmission le long des liaisons.

Consulter aussi les références [73] et [78].

Voir aussi : *effet mésomère* ; *effet polaire*.

effet inductomère ; inductomeric effect

Effet de *polarisabilité* moléculaire intervenant par le mécanisme inductif de déplacement électronique. Le fait d'envisager un tel effet et l'usage du terme qui le décrit ont été considérés comme désuets ; toutefois, au cours des années récentes, des approches théoriques ont réintroduit la notion de polarisabilité de *substituant* comme facteur pouvant influencer la réactivité, etc. et des méthodes ont été proposées pour l'exprimer sous forme de paramètres. Consulter aussi les références [76] et [78].

effet isotopique ; isotope effect

On appelle respectivement « *effet isotopique cinétique* » ou « *effet isotopique thermodynamique* » (ou « d'équilibre ») les effets obser-

vés sur les constantes de vitesse ou d'équilibre de deux réactions qui ne diffèrent l'une de l'autre que par la composition isotopique de l'une (ou plus) des *espèces chimiques*, par ailleurs chimiquement identiques, qui y participent.

effet isotopique cinétique ; kinetic isotope effect

Effet d'une substitution isotopique sur une constante de vitesse. Par exemple, pour la réaction :



l'effet de substitution isotopique sur le réactif A est exprimé par le rapport des constantes de vitesse k^l/k^h dans lequel les exposants l (light = léger) et h (heavy = lourd) désignent les réactions dans lesquelles les molécules de A contiennent respectivement des isotopes léger et lourd.

Dans le contexte de la théorie de l'état de transition, la réaction est écrite sous la forme :



Si l'on néglige l'influence de la masse isotopique sur l'effet tunnel et sur le coefficient de transmission, k^l/k^h peut être considéré comme étant la constante d'équilibre d'une réaction d'échange isotopique entre l'état de transition $[ET]^\ddagger$ et le réactif A substitué isotopiquement et peut être calculé à partir de leurs fréquences vibrationnelles, comme dans le cas d'un effet isotopique thermodynamique.

Des effets isotopiques comme ceux décrits plus haut et impliquant une comparaison directe ou indirecte des vitesses de réaction des isotopologues sont qualifiés « d'intermoléculaires », par opposition aux « effets isotopiques intramoléculaires » pour lesquels un seul substrat réagit pour donner une distribution non statistique des molécules isotopomères (isotopomériques) de produit. Consulter aussi la référence [80].

effet isotopique cinétique inverse ; inverse kinetic isotope effect

Voir : effet isotopique inverse.

effet isotopique cinétique normal ; normal kinetic isotope effect

Voir : effet isotopique cinétique.

effet isotopique cinétique primaire ; primary kinetic isotope effect

Voir : effet isotopique cinétique.

effet isotopique d'équilibre ; equilibrium isotope effect

Voir : effet isotopique thermodynamique.

effet isotopique d'un atome lourd ; heavy atom isotope effect

Effet isotopique dû à des isotopes autres que ceux de l'hydrogène.

effet isotopique du solvant ; solvent isotope effect

Effet isotopique cinétique ou effet isotopique thermodynamique qui provient d'une modification de la composition isotopique du solvant.

effet isotopique intramoléculaire ; intramolecular isotope effect

Effet isotopique cinétique observé lorsqu'un seul substrat dans lequel des atomes isotopiquement différents occupent des sites réactionnels équivalents réagit pour donner une distribution non statistique des produit isotopomères. Dans un tel cas, l'effet isotopique favorisera celui des chemins réactionnels pour lequel les constantes de force relatives au déplacement de noyaux des différents isotopes à l'état de transition sont les plus faibles.

effet isotopique inverse ; inverse isotope effect

Effet isotopique cinétique pour lequel $k^l/k^h < 1$, c'est-à-dire que le substrat le plus lourd (heavy = lourd) réagit plus rapidement que le plus léger (light = léger) contrairement à l'effet isotopique « normal », plus courant, pour lequel $k^l/k^h > 1$. Généralement, l'effet isotopique sera « normal » lorsque les différences de fréquence entre les états de transition isotopiquement différents sont plus faibles que dans les réactifs. À l'opposé, un effet isotopique inverse peut être pris comme une indication que les constantes de force correspondantes augmentent lorsqu'on passe du réactif à l'état de transition.

effet isotopique primaire ; primary isotope effect

Effet isotopique cinétique pouvant être attribué à la substitution isotopique d'un atome participant à une liaison formée ou rompue au

cours de l'étape cinétiquement déterminante ou dans une étape de prééquilibre d'une réaction donnée. L'effet isotopique correspondant sur la constante d'équilibre d'une réaction au cours de laquelle une ou plusieurs liaisons impliquant des atomes isotopiquement différents sont formées ou rompues est appelé « effet isotopique thermodynamique primaire ».

Voir aussi : effet isotopique secondaire.

effet isotopique secondaire ; secondary isotope effect

Effet isotopique cinétique pouvant être attribué à la substitution isotopique d'un atome portant des liaisons qui, pour une réaction donnée, ne sont ni formées ni rompues dans l'étape cinétiquement déterminante ou dans une étape de prééquilibre et qui n'est donc pas un effet isotopique primaire. On parle d'effets isotopiques secondaires α , β , etc. pour indiquer la position relative α , β , etc. de la substitution isotopique par rapport au centre réactionnel. L'effet isotopique correspondant sur la constante d'équilibre d'une telle réaction se nomme « effet isotopique thermodynamique secondaire ».

Les effets isotopiques secondaires ont été discutés en termes d'effets électroniques conventionnels en chimie organique physique, tels que l'effet inductif, l'hyperconjugaison, l'hybridation, etc., puisque ces propriétés sont imposées par la distribution électronique qui, elle-même, dépend des longueurs et des angles de liaison moyens, ceux-ci variant légèrement avec la substitution isotopique. Bien que son usage soit légitime, le terme « effet isotopique électronique » doit être évité car il implique à tort que l'effet isotopique est d'origine électronique plutôt que vibrationnelle.

Voir aussi : effet isotopique stérique.

effet isotopique stérique ; steric isotope effect

Effet isotopique secondaire pouvant être attribué à la différence entre les amplitudes vibrationnelles des isotopologues. Par exemple, les amplitudes moyennes et les amplitudes quadratiques moyennes des vibrations associées aux liaisons CCH sont toutes deux plus grandes que celles des liaisons CCD. L'encombrement apparent plus important des molécules qui contiennent des liaisons CCH peut se manifester par un effet stérique sur une constante de vitesse ou d'équilibre.

effet isotopique thermodynamique (ou effet isotopique d'équilibre) ; thermodynamic isotope effect

Effet d'une substitution isotopique sur une constante d'équilibre. Par exemple, l'effet de substitution isotopique d'un réactif A qui participe à l'équilibre :



est donné par le rapport K^l/K^h entre la constante d'équilibre de la réaction lorsque A contient l'isotope léger (light = léger) et lorsqu'il contient l'isotope lourd (heavy = lourd). Ce rapport peut être exprimé sous la forme de la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique :



dans laquelle les réactifs tels que B non isotopiquement substitués n'apparaissent pas.

Les surfaces d'énergie potentielle des isotopologues sont identiques jusqu'à un degré élevé d'approximation ; les effets isotopiques thermodynamiques ne peuvent donc provenir que de l'effet de la masse des isotopes sur les mouvements des noyaux au sein des réactifs et des produits. On peut les exprimer quantitativement par les rapports de fonctions de partition associées à ces mouvements nucléaires :

$$\frac{K^l}{K^h} = \frac{(Q_{\text{nuc}}^l/Q_{\text{nuc}}^h)_C}{(Q_{\text{nuc}}^l/Q_{\text{nuc}}^h)_A}$$

Bien que la fonction de partition soit un produit des fonctions de partition de translation, rotation et vibration, l'effet isotopique est imposé presque entièrement par la dernière de ces trois contributions et tout particulièrement par les modes vibrationnels impliquant le mouvement des atomes isotopiquement différents. Dans le

cas des atomes légers (c'est-à-dire le protium par rapport au deutérium ou au tritium) à des températures modérées, l'effet isotopique est dominé par les différences d'énergies de point zéro. Consulter aussi la référence [80].

Voir aussi : *facteur de distribution isotopique*.

effet mésomère ; mesomeric effect

Effet (sur des vitesses de réactions, sur des équilibres d'ionisation, etc.) attribué à un *substituant* et dû à un recouvrement de ses orbitales p ou π avec les orbitales p ou π de l'autre partie de l'*entité moléculaire*. Une *délocalisation* est ainsi créée ou étendue et le substituant peut céder ou accepter une charge électronique. L'effet est symbolisé par M.

Dans son sens strict, l'effet mésomère joue sur l'état électronique fondamental de la molécule. Quand la molécule subit une excitation électronique ou lorsque son énergie est augmentée pour atteindre l'*état de transition* d'une *réaction chimique*, l'effet mésomère peut être accru par l'*effet électromère* ; toutefois, ce dernier terme n'est pas très utilisé et les effets mésomères et électromères sont alors réunis sous le terme « *effet de résonance d'un substituant* ».

Voir aussi : *effet de champ* ; *effet électronique* ; *effet inductif*.

effet nivelant ; levelling effect

Tendance d'un solvant à faire en sorte que tous les *acides de Brønsted* dont l'*acidité* dépasse une certaine valeur semblent avoir la même acidité. Cela est dû au transfert total d'un *hydron* à un *solvant protophile* lorsque l'*acidité* de l'acide dissous est plus forte que celle de l'acide conjugué du solvant. Ainsi, le seul acide présent dans ces solutions en quantité significative est l'*ion lyonium*.

Exemple : l'eau en tant que solvant a un effet nivelant sur les acidités de HClO_4 , HCl et HI, les solutions aqueuses de ces acides ayant la même acidité à des concentrations identiques modérément faibles.

Un effet nivelant analogue intervient pour les *bases fortes* dans les *solvants protogènes*.

effet perpendiculaire ; perpendicular effect

Voir : *diagramme de More O'Ferrall-Jencks*.

effet polaire ; polar effect

Pour une molécule RY impliquée dans une réaction, l'effet polaire du groupe R comprend tous les processus par lesquels un *substituant* peut modifier les forces électrostatiques agissant sur le centre réactionnel Y par rapport à la référence R^0Y . Ces forces peuvent être gouvernées par des séparations de charge provenant de différences dans l'*électronégativité* des atomes (conduisant à la présence de dipôles), ou par la présence de charges localisées ou encore par une *délocalisation* d'électrons. Le terme est synonyme « d'*effet électronique* » ou « d'*effet électrique* » de substituants par opposition aux autres effets de substituant, tels que les *effets stériques*.

Cependant, le terme « effet polaire » est parfois utilisé dans le sens de l'influence, autre que stérique, que les substituants non conjugués exercent sur les *vitesses de réaction*, c'est-à-dire que l'on exclut les effets associés à la délocalisation des électrons entre un substituant et le squelette de la molécule auquel il est attaché. Le terme « effet polaire » n'est pas alors synonyme « d'effet électronique ».

Voir aussi : *effet de champ* ; *effet inductif* ; *effet mésomère*.

effet spécial de sel ; special salt effect

Forte augmentation initiale de vitesse que l'on observe dans l'étude de l'*effet cinétique d'électrolyte* sur des réactions de solvolysse lorsqu'on ajoute certains sels d'ions non communs, en particulier LiClO_4 .

effet stérique ; steric effect

Effet, sur une propriété physique ou chimique (caractéristiques structurales, *constantes de vitesse* ou d'équilibre), que provoque l'introduction de *substituants* d'encombrement stérique différent. On attribue l'effet stérique d'une réaction à la différence d'énergie stérique entre, d'une part, les réactifs et, d'autre part, un *état de transition* (ou les produits). Un effet stérique peut conduire à une augmentation (« accélération stérique ») ou à une diminution (« ralentissement stérique ») de la vitesse d'une réaction. L'adjectif

« stérique » ne doit pas être confondu avec « stéréochimique ».

Les effets stériques sont dus à des contributions attribuées à la *tension* en tant que somme :

1. des répulsions entre atomes non liés ;
2. des tensions des angles de valence ;
3. des élongations ou compression de liaisons.

Pour les besoins de l'*analyse corrélationnelle* ou des *relations linéaires d'énergie de Gibbs* (enthalpie libre), diverses échelles de paramètres stériques ont été proposées, notamment les *paramètres A*, les E_s de Taft et les ν de Charton.

Dans une molécule de réactif RY, comparée à une molécule de référence appropriée R^0Y , « l'effet stérique primaire » de R est la conséquence directe de différences de compression dues au fait que R est différent de R^0 dans le voisinage du centre réactionnel Y. Un « effet stérique secondaire » implique des différences dans la modulation de la délocalisation des électrons par des interactions entre atomes non liés.

Quelques auteurs font une distinction entre les « effets stériques » attribués uniquement à des répulsions de van der Waals et les « effets de tension » attribués à des écarts d'angles de valence par rapport à des valeurs « idéales ».

Consulter aussi la référence [79].

Voir : *équation de Taft* ; *forces de van der Waals*.

effet tautomère* ; tautomeric effect*

Voir : *effet électromère*.

effet tunnel ; tunnelling

Processus par lequel une particule, ou un ensemble de particules, traverse une barrière d'une *surface d'énergie potentielle* sans avoir l'énergie requise pour passer au-dessus de cette barrière. Puisque l'effet tunnel diminue lorsqu'on augmente la masse réduite, il trouve son importance dans le contexte des *effets isotopiques* des isotopes de l'hydrogène.

effet α (effet alpha) ; α -effect (alpha-effect)

Pour un *nucléophile α* (nucléophile portant une paire d'électrons non partagée sur une position adjacente au site nucléophile), déviation positive par rapport à une courbe de type Brønsted entre $\lg k_{\text{nuc}}$ et $\text{p}K_{\text{a}}$ établie pour une série de nucléophiles normaux analogues. De façon générale, il s'agit de l'influence de l'atome portant la paire d'électrons non partagée sur la réactivité du site adjacent.

Consulter aussi la référence [81].

Voir aussi : *relation de Brønsted*.

L'emploi du terme a été étendu de façon à inclure l'effet de tout substituant sur un centre réactif adjacent.

Exemple : cas de « l'effet α du silicium ».

électrofuge ; electrofuge

Désigne ou qualifie un *groupe partant* qui n'emporte aucun des deux électrons responsables de la *liaison covalente*.

Exemple : lors de nitration du benzène par NO_2^+ , H^+ est l'électrofuge.

Voir aussi : *électrophile* ; *nucléofuge*.

électronation ; electronation

Voir : *fixation d'électron* ; *réduction*.

électronégativité ; electronegativity

Quantité qui exprime l'aptitude d'un atome ou d'un groupe d'atomes d'une *entité moléculaire* à attirer les électrons du reste de cette entité. Bon nombre d'auteurs, parmi lesquels notamment Pauling et Mulliken, ont donné une définition quantitative de ce terme.

Consulter aussi la référence [25].

électronégativité d'un substituant ; substituent electronegativity
Voir : *électronégativité*.

électrophile (n. ou adj.), **électrophilique** (adj.) ; electrophile, electrophilic

Désigne ou qualifie un réactif qui forme avec un autre réactif, le *nucléophile*, une *liaison* dont les deux électrons liants proviennent du nucléophile.

Une *réaction de substitution* électrophile est une réaction *hétérolyti-*

ble d'utiliser l'expression « énergie d'ionisation » plutôt que celle de « potentiel d'ionisation » d'usage plus ancien, mais pouvant quelquefois induire en erreur.

Voir aussi : *ionisation*.

énophile ; enophile

Voir : *réaction ène*.

enthalpie d'activation, $\Delta^\ddagger H$ (ou enthalpie standard d'activation, $\Delta^\ddagger H^\circ$) (unité SI : $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpy of activation, (standard enthalpy of activation), $\Delta^\ddagger H^\circ$ (SI unit : kJ mol^{-1})

Différence entre l'enthalpie de l'état de transition et celle des réactifs à l'état fondamental, à la même température et à la même pression ; elle est reliée au coefficient de l'effet de température sur la constante de vitesse par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger H &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p - RT \\ &= E_a - RT \\ &= -R \left(\frac{\partial \ln(k/T)}{\partial (1/T)} \right)_p\end{aligned}$$

dans lesquelles E_a est l'énergie d'activation. Si $\ln k$ est exprimé sous la forme :

$$\ln k = (a/T) + b + c \ln T + dT$$

alors :

$$\Delta^\ddagger H = aR + (c - 1)RT + dRT^2$$

tout cela à condition que les constantes de vitesse d'ordre différent de 1 soient exprimées en prenant une unité de concentration indépendante de la température (par exemple, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ à pression et température constantes).

Si l'on fait l'hypothèse que l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation sont indépendantes de la température, on a :

$$\Delta^\ddagger H = -aR$$

Si les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, les enthalpies réelles diffèrent des enthalpies d'activation apparentes par la quantité $(n - 1)\alpha RT^2$ où n est l'ordre de la réaction et α le coefficient d'expansion cubique.

Voir aussi : *énergie de Gibbs d'activation*.

entropie d'activation, $\Delta^\ddagger S$ (ou entropie standard d'activation, $\Delta^\ddagger S^\circ$) (unité SI : $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; entropy of activation (standard entropy of activation, $\Delta^\ddagger S^\circ$) (SI unit : kJ mol^{-1})

Différence entre l'entropie standard de l'état de transition et celle des réactifs à l'état fondamental, à la même température et à la même pression ; elle est reliée à l'énergie de Gibbs d'activation et à l'enthalpie d'activation par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger S &= (\Delta^\ddagger H - \Delta^\ddagger G)/T \\ &= \Delta^\ddagger H/T - R \ln(k_B/h) + R \ln(k/T)\end{aligned}$$

Si $\ln k$ est exprimé sous la forme :

$$\ln k = (a/T) + b + c \ln T + dT$$

alors :

$$\Delta^\ddagger S = R [b - \ln(k_B/h) + (c - 1)(1 + \ln T) + 2dT]$$

tout cela à condition que les constantes de vitesse d'ordre différent de 1 soient exprimées en prenant une unité de concentration indépendante de la température (par exemple, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ à pression et température constantes). La valeur numérique de $\Delta^\ddagger S$ dépend de l'état standard choisi (et donc des unités de concentration utilisées). Si l'on fait l'hypothèse que l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation sont indépendantes de la température, on a :

$$\Delta^\ddagger S = R [b - \ln(k_B/h)]$$

En toute rigueur, la quantité ainsi définie est l'entropie d'activation à pression constante ; on peut en déduire l'entropie d'activation à volume constant.

Les informations apportées par l'entropie d'activation peuvent aussi être déduites du facteur préexponentiel, A (voir : *énergie d'activation*).

entité moléculaire ; molecular entity

Tout atome, molécule, ion, paire d'ions, radical, ion-radical, complexe, conformère, etc. chimiquement et isotopiquement bien défini et qui peut être identifié individuellement en tant qu'entité distincte. Dans ce glossaire, « entité moléculaire » est un terme général pour des entités individuelles, quelle que soit leur nature, alors que le terme *espèce chimique* est réservé aux ensembles d'entités moléculaires. Il faut noter que le nom d'un composé peut se référer à l'entité moléculaire ou à l'espèce chimique.

Exemple : méthane peut signifier une seule molécule de CH_4 (entité moléculaire) ou une quantité molaire, spécifiée ou pas (espèce chimique), intervenant dans une réaction.

La façon de décrire une entité moléculaire dépend du degré de précision imposé par le contexte. Par exemple, l'expression « molécule d'hydrogène » est suffisante dans certains cas pour définir une entité moléculaire particulière ; par contre, dans d'autres contextes, il est nécessaire de préciser l'état électronique, l'état vibrationnel, le spin nucléaire, etc. de la molécule d'hydrogène.

épimère ; epimer

L'un d'une paire de *diastéréoisomères* qui ne possèdent des configurations opposées qu'au niveau de l'un seulement de deux (ou de plusieurs) centres stéréogènes (ou stéréogéniques) tétraédriques présents dans l'entité moléculaire considérée.

Consulter aussi les références [21] et [208].

épimérisation ; epimerization

Interconversion d'épimères par inversion de configuration de l'un des centres stéréogènes (ou stéréogéniques).

équation à deux paramètres de substituant ; dual substituent-parameter equation

Dans un sens général, toute équation qui exprime les effets d'un substituant par deux paramètres. Toutefois, en pratique, le terme est utilisé plus spécifiquement pour une équation qui exprime, de façon condensée, les effets des substituants X sur la réactivité chimique, les propriétés spectroscopiques, etc. d'un groupe sonde Y situé en *méta* ou *para* de X ($i = m$ ou p) sur le benzène ou un autre système aromatique.

$$(P^i = \rho_I \sigma_I^i + \rho_R \sigma_R^i)$$

P^i est la grandeur de la propriété de Y pour le substituant X , exprimée par rapport à celle pour $X = H$. σ_I^i et σ_R^i sont respectivement les constantes inductives ou polaires et de résonance d'un substituant (il existe diverses échelles pour σ_R^i). ρ_I et ρ_R sont les coefficients de régression correspondants.

Consulter aussi les références [77] et [78].

Voir aussi : *équation de Hammett étendue*.

équation d'Arrhenius ; Arrhenius equation

Voir : *énergie d'activation*.

équation de Cox-Yates ; Cox-Yates equation

Forme modifiée des équations de *Bunnett-Olsen* :

$$\lg ([\text{SH}^+] / [\text{S}]) - \lg [\text{H}^+] = m^*X + pK_{\text{SH}^+}$$

X est la fonction des coefficients d'activité $\lg (y_{\text{S}} y_{\text{H}^+} / y_{\text{SH}^+})$, pour une base de référence arbitraire.

La fonction X est appelée « acidité d'excès » parce qu'elle exprime la différence entre l'acidité d'une solution et celle d'une solution idéale de même concentration. En pratique, $X = -(H_0 + \lg [\text{H}^+])$ et $m^* = 1 - \Phi$.

Consulter aussi les références [82], [83] et [84].

équation de Grunwald-Winstein ; Grunwald-Winstein equation
Relation linéaire d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) :

$$\lg(k_s/k_0) = mY$$

exprimant l'influence du *pouvoir ionisant* du solvant sur la vitesse de *solvolysé* d'un *substrat*. Dans cette équation, les constantes de vitesse k_s et k_0 , toutes deux mesurées à 25 °C, sont relatives respectivement à un solvant S quelconque et à un solvant de référence (le mélange éthanol-eau à 80 % en volume). Le paramètre m caractérise le substrat par référence à la valeur de 1 attribuée au chlorure de *tert*-butyle. Y a pour rôle d'exprimer quantitativement le pouvoir ionisant du solvant S. Cette équation a été étendue plus tard par Winstein, Grunwald et Jones [85] pour conduire à la forme :

$$\lg(k_s/k_0) = mY + IN$$

dans laquelle N est la *nucléophilie* du solvant et I un paramètre de susceptibilité. L'équation a aussi appliquée à des réactions autres que la solvolysé. Pour la définition d'autres échelles des paramètres Y , voir les références [86] et [87].

Consulter aussi les références [88] et [89].

Voir aussi : *paramètre E_T de Dimroth-Reichardt* ; *paramètre Z* ; *polarité*.

équation de Hammett (ou relation de Hammett) ; Hammett equation (or Hammett relation)

Équation de la forme :

$$\lg(k/k_0) = \rho\sigma$$

$$\text{ou } \lg(K/K_0) = \rho\sigma$$

exprimant l'influence d'un substituant X en *méta* ou en *para* sur la réactivité du *groupe fonctionnel* Y d'un dérivé du benzène, *m*- ou *p*-XC₆H₄Y.

k et K sont respectivement la constante de vitesse et la constante d'équilibre d'une réaction donnée du composé *m*- ou *p*-XC₆H₄Y, alors que k_0 et K_0 se réfèrent respectivement à la constante de vitesse et à la constante d'équilibre de la même réaction du composé C₆H₅Y, c'est-à-dire pour $X = H$; σ est la constante de substituant caractéristique de *m*- ou *p*-X alors que ρ est la « constante de réaction » (voir : *constante ρ*) caractéristique de la réaction étudiée. On rencontre souvent l'équation de Hammett sous une forme dans laquelle les termes $\lg k_0$ ou $\lg K_0$ apparaissent à droite de l'équation. Par exemple :

$$\lg k = \rho\sigma + \lg k_0$$

$$\lg K = \rho\sigma + \lg K_0$$

Ces termes correspondent alors aux ordonnées à l'origine, où $X = H$, dans une régression de $\lg k$ ou de $\lg K$ en fonction de σ .

Consulter aussi la référence [90].

Voir aussi : *constante σ* ; *équation de Taft* ; *équation de Yukawa-Tsuno*.

équation de Hammett étendue ; extended Hammett equation

Ce terme s'applique d'une façon générale à toute extension multiparamétrique de l'équation de Hammett. Il est quelquefois employé d'une façon plus spécifique pour désigner une forme d'équation à deux paramètres de substituant dans laquelle, au lieu des valeurs relatives au cas où $X = H$, on utilise les valeurs réelles de la propriété corrélée, P , qui dépend du substituant X . On introduit alors un terme h , l'ordonnée à l'origine, qui correspond à la valeur de P pour $X = H$. Par exemple :

$$P = \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_R + h$$

On peut appliquer l'équation de Hammett étendue à des systèmes pour lesquels l'adjonction de termes supplémentaires relatifs à d'autres effets, comme l'*effet stérique*, est appropriée.

Consulter aussi les références [14] [15] et [79].

équation de Henderson-Hasselbach ; Henderson-Hasselbach equation

Équation de la forme :

$$pH = pK_a - \lg([HA] / [A^-])$$

pour le calcul du pH de solutions de rapport $[HA] / [A^-]$ connu.

équation de Marcus ; Marcus equation

Équation générale qui établit une corrélation entre l'énergie de Gibbs d'activation (enthalpie libre d'activation) ($\Delta^\ddagger G$) et l'affinité (force motrice, $\Delta_r G^\circ$) d'une réaction chimique :

$$\Delta^\ddagger G = (\lambda/4) (1 + \Delta_r G^\circ/\lambda)^2$$

dans laquelle λ représente l'énergie de réorganisation et $\Delta_r G^\circ$ l'énergie de Gibbs standard de la réaction, corrigée pour tenir compte du travail électrostatique requis pour rapprocher entre eux les réactifs et les produits. $\lambda/4$ est la *barrière intrinsèque* de la réaction. À l'origine développée pour les réactions de *transfert d'électron dans la sphère externe*, l'équation de Marcus a, par la suite, aussi été appliquée à des réactions de transfert d'atome ou de groupe.

N.d.T. : rigoureusement, $\Delta^\ddagger G$ devrait aussi être corrigé pour tenir compte du travail électrostatique pour rapprocher les réactifs.

Consulter aussi les références [91] et [92].

équation de Ritchie ; Ritchie equation

Relation linéaire d'énergie de Gibbs (d'enthalpie libre) :

$$\lg k_N = \lg k_0 + N_+$$

appliquée aux réactions entre des *nucléophiles* et certains cations organiques relativement stables (par exemple, les cations arénediazonium, triarylméthyle et aryltropylium) dans divers solvants. k_N est la constante de vitesse de la réaction d'un cation donné avec un système nucléophile donné (c'est-à-dire un nucléophile donné dans un solvant donné). k_0 est la constante de vitesse de la réaction du même cation avec l'eau, dans l'eau, et N_+ est un paramètre caractéristique du système nucléophile et indépendant du cation. Un aspect surprenant de cette équation est l'absence devant N_+ d'un coefficient caractéristique du *substrat* (voir, par exemple, s dans l'équation de Swain-Scott), cela bien que les valeurs de N_+ s'échelonnent sur 13 unités logarithmiques. L'équation implique donc un échec flagrant du *principe de réactivité-sélectivité*. L'équation a été étendue tant dans sa forme que dans son domaine d'application. Consulter aussi les références [15], [93], [94] et [95].

équation de Swain-Lupton ; Swain-Lupton equation

Approche à deux paramètres pour l'analyse corrélationnelle des effets de *substituant*, qui implique une constante d'effet de champ (\mathfrak{S}) et une constante de *résonance* (\mathfrak{R}). Le traitement initial a été modifié par la suite.

Consulter aussi les références [96] et [97].

L'approche a été très largement suivie, mais elle a aussi été fortement critiquée [98], [99], [100], [101] et [102].

équation de Swain-Scott ; Swain-Scott equation

Relation linéaire d'énergie de Gibbs (d'enthalpie libre) de la forme

$$\lg(k/k_0) = sn$$

appliquée aux variations de *réactivité* d'un *substrat électrophile* donné vis-à-vis d'une série de réactifs *nucléophiles*. n est caractéristique du réactif (c'est-à-dire exprimant sa *nucléophilie*) tandis que s est caractéristique du substrat (c'est-à-dire exprimant sa sensibilité à la nucléophilie du réactif). Une échelle de valeurs de n est basée sur les coefficients de vitesse k de la réaction du bromométhane avec des nucléophiles, dans l'eau à 25 °C, s étant pris comme égal à 1,00 pour ces réactions et n à 0,00 pour l'hydrolyse. D'autres échelles ont aussi été développées.

Consulter aussi la référence [103].

équation de Taft ; Taft equation

Diverses équations sont associées au nom de R. W. Taft, mais ce terme est le plus souvent utilisé pour désigner une famille d'équa-

tions proposées à la suite de l'analyse par Taft de la *réactivité* d'esters aliphatiques, qui impliquent une constante polaire de substituant σ^* et une constante stérique de substituant E_S :

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_S$$

ou bien pour désigner les formes à un seul paramètre qui s'appliquent lorsqu'on peut négliger l'un des deux termes. Actuellement, la constante σ^* est généralement remplacée par la constante apparentée σ_1 .

Consulter aussi la référence [104].

Voir aussi : *constante ρ* ; *constante σ* ; *équation de Hammett*.

équation de Yukawa-Tsuno ; Yukawa-Tsuno equation

Extension à plusieurs paramètres de l'*équation de Hammett* pour exprimer quantitativement le rôle des *effets de résonance* exaltés sur la *réactivité* des dérivés du benzène substitués en *méta* ou en *para* ; par exemple :

$$\lg k = \lg k_0 + \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$$

$$\text{ou } \lg k = \lg k_0 + \rho[\sigma + r(\sigma^- - \sigma)]$$

Le paramètre r exprime alors l'effet de résonance exalté sur la base des échelles ($\sigma^+ - \sigma$) ou ($\sigma^- - \sigma$).

Voir aussi : *constante ρ* ; *constante σ* .

Consulter aussi les références [53] et [105].

équation ρ - σ (équation rho-sigma) ; $\rho\sigma$ equation (rho-sigma equation)

Voir : *constante ρ* , *constante σ* ; *équation de Hammett* ; *équation de Taft*.

équations de Bunnett-Olsen ; Bunnett-Olsen equations

Équations de corrélation entre $\lg([SH^+]/[S]) + H_0$ ou $\lg([SH^+]/[S]) - \lg[H^+]$ et $H_0 + \lg[H^+]$ pour une base S en solution aqueuse d'acide minéral, dans lesquelles H_0 est la *fonction d'acidité* de Hammett, la fonction $H_0 + \lg[H^+]$ étant équivalente à la fonction $\lg(y_{SYH^+}/y_{SH^+})$ des coefficients d'activité pour les équilibres acide-base des nitroanilines ayant servi de référence pour obtenir H_0 .

$$\lg([SH^+]/[S]) + H_0 = \Phi(H_0 + \lg[H^+]) + \rho K_{SH^+}$$

$$\text{ou } \lg([SH^+]/[S]) - \lg[H^+] = (\Phi - 1)(H_0 + \lg[H^+]) + \rho K_{SH^+}$$

Consulter aussi les références [90] et [106].

Voir aussi : *équation de Cox-Yates*.

équilibre chimique ; chemical equilibrium

Les processus réversibles [processus que l'on peut déplacer dans l'une ou l'autre des deux directions par modification (infinitésimale) d'une des variables] finissent par atteindre un état tel que les vitesses dans les deux directions sont identiques ; il en résulte que le système semble avoir une composition statique correspondant à une énergie de Gibbs (enthalpie libre) G minimale. À l'équilibre, la somme des potentiels chimiques des réactifs est égale à celle des produits de sorte que :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

La constante d'équilibre K est donnée par la loi d'action de masse (voir : *effet d'action de masse*).

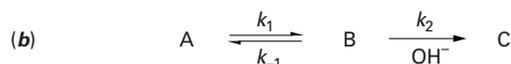
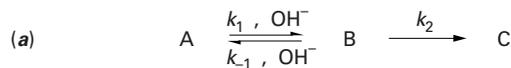
équilibre préalable ; prior equilibrium

Voir : *prééquilibre*.

équivalence cinétique ; kinetic equivalence

Deux schémas réactionnels sont cinétiquement équivalents s'ils impliquent la même *loi de vitesse*.

Par exemple, considérons la réaction de formation de C à partir de A selon les deux schémas (a) et (b) :



Si B est un *intermédiaire* réactionnel qui ne s'accumule pas, les équations cinétiques pour (a) et (b) sont respectivement (1) et (2).

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][OH^-]}{k_2 + k_{-1}[OH^-]} \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][OH^-]}{k_{-1} + k_2 [OH^-]} \quad (2)$$

Ces deux équations, qui expriment $d[C]/dt$, sont toutes deux de la forme générale :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{r [A][OH^-]}{1 + s [OH^-]} \quad (3)$$

où r et s sont des constantes, quelquefois appelées « coefficients de la loi de vitesse ».

Dans les deux cas, les concentrations de OH^- et de A influent sur la vitesse de la même manière, de sorte qu'il n'est pas possible de dire si OH^- catalyse la formation de B, et nécessairement son retour vers A, ou s'il intervient au cours de la deuxième étape, c'est-à-dire pour la formation de C. Les deux schémas sont ainsi cinétiquement équivalents à condition que l'intermédiaire réactionnel ne s'accumule pas.

équivalence magnétique ; magnetic equivalence

On dit que des noyaux ayant la même fréquence de résonance en RMN et des interactions spin-spin identiques avec les noyaux d'un groupe avoisinant sont magnétiquement équivalents. L'interaction spin-spin entre des noyaux magnétiquement équivalents ne peut pas être observée et elle n'a donc pas d'effet sur la multiplicité des signaux RMN respectifs. Des noyaux magnétiquement équivalents sont nécessairement chimiquement équivalents ; l'inverse n'est toutefois pas nécessairement vrai.

espèce ; species

Voir : *espèce chimique*.

espèce chimique ; chemical species

Ensemble d'*entités moléculaires* chimiquement identiques qui, sur une échelle de temps imposée par la nature de l'expérience réalisée, peuvent occuper tout à tour tout un ensemble de niveaux d'énergie moléculaire. Le terme s'applique aussi à un ensemble d'unités structurales atomiques ou moléculaires chimiquement identiques formant un assemblage solide.

Exemple : deux *isomères* conformationnels peuvent s'interconvertir de façon suffisamment lente pour qu'ils puissent être détectés séparément par spectroscopie RMN ; ils doivent alors être considérés comme des espèces chimiques distinctes sur une échelle de temps qui dépend de la radiofréquence du spectromètre utilisé. Au contraire, au cours d'une *réaction chimique* lente, le même mélange de conformères pourra se comporter comme une seule espèce chimique. En d'autres termes, il y a un équilibre pratiquement parfait entre les populations d'entités moléculaires occupant tout l'ensemble des niveaux d'énergie moléculaire associés aux deux conformères.

Sauf lorsque le contexte l'exige, on considère que cette expression se rapporte à une population d'entités moléculaires dont les teneurs en isotopes correspondent aux abondances naturelles. D'après la définition du premier paragraphe, cette expression englobe, d'une part, des substances dont les unités structurales de base ne peuvent pas avoir d'existence propre (par exemple, celles

du graphite, du chlorure de sodium ou d'un oxyde de surface) et, d'autre part, celles pour lesquelles ces unités existent réellement. Dans l'usage courant et dans ce glossaire, les noms chimiques, génériques ou spécifiques, tels que *radical* ou ion hydroxyde, aussi bien que les formules chimiques, concernent soit des espèces chimiques, soit des entités moléculaires.

étape cinétiquement déterminante, étape cinétiquement limitante ; rate-determining step, rate-limiting step

On doit considérer ces termes comme synonymes d'*étape contrôlant la vitesse*. Toutefois, on doit noter que d'autres significations leur ont été données, car il est important d'en être conscient afin d'éviter toute confusion. Par exemple, le terme « étape cinétiquement déterminante » est quelquefois utilisé comme cas particulier d'étape contrôlant la vitesse. Dans ce cas, il est attribué uniquement à une étape initiale lente suivie par des étapes rapides. Une telle étape impose une limite supérieure à la vitesse ; elle est aussi appelée « étape cinétiquement limitante ».

À cause du danger important de confusion lorsqu'on donne des significations particulières à « étape cinétiquement déterminante » et à « étape cinétiquement limitante », on recommande de considérer ces deux termes comme synonymes, cela avec la signification donnée sous le terme « étape contrôlant la vitesse ».

Consulter aussi la référence [107].

Voir : *cinétique de Michaelis-Menten*.

étape contrôlant la vitesse ; rate-controlling step

Une étape qui contrôle (qui détermine ou qui limite) la vitesse d'une réaction composée séquentielle est une *réaction élémentaire* dont la constante de vitesse exerce un effet important – plus important que celui de toute autre constante de vitesse – sur la vitesse globale. Il est recommandé de considérer les expressions « contrôlant la vitesse », « déterminant la vitesse » et « limitant la vitesse » comme synonymes (voir : *étape cinétiquement déterminante*).

Une étape contrôlant la vitesse est définie sur le plan formel en se basant sur une fonction de contrôle (ou facteur de contrôle) (FC) qui, pour une réaction élémentaire de constante de vitesse k_i , peut être exprimée par l'équation :

$$FC = (\partial \ln v / \partial \ln k_i)_{K_j, k_j}$$

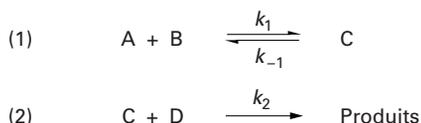
dans laquelle v est la vitesse globale de la réaction.

En effectuant la différentiation partielle, toutes les constantes d'équilibre K_j et toutes les constantes de vitesse, sauf k_i , sont maintenues constantes. La réaction élémentaire ayant le facteur de contrôle le plus élevé exerce l'influence la plus grande sur la vitesse v et, d'une étape ayant un FC beaucoup plus important que celui de toute autre étape, on peut dire qu'elle contrôle la vitesse.

Le fait de définir une étape contrôlant la vitesse de la façon recommandée ici a l'avantage d'établir un lien direct avec l'interprétation des *effets isotopiques cinétiques*.

Se reporter à la référence [107].

Formulée ainsi, cette définition implique que toutes les constantes de vitesse ont les mêmes dimensions. Toutefois, considérons la réaction de A avec B donnant l'intermédiaire C qui, dans une réaction ultérieure avec D, conduit à des produits :



Si on fait l'hypothèse que C atteint un *état stationnaire*, la vitesse observée est donnée par l'équation :

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1} + k_2 [D]}$$

Si $k_2 [D] \gg k_{-1}$, la vitesse observée $v = k_1 [A][B]$ et $k_{\text{obs}} = k_1$ (ordre 2). On dit alors que l'étape (1) est « l'étape contrôlant la vitesse ».

Si $k_2 [D] \ll k_{-1}$, la vitesse observée v est égale à :

$$\begin{aligned} v &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][D] \\ &= K k_2 [A][B][D] \end{aligned}$$

équation dans laquelle K , la constante d'équilibre du *prééquilibre* (1), est égale à k_1/k_{-1} . Il en résulte que $k_{\text{obs}} = K k_2$ (ordre 3). On dit alors que l'étape (2) est « l'étape contrôlant la vitesse ».

Voir aussi : *contrôle par la diffusion microscopique* ; *contrôle par le mélange* ; *diagramme d'énergie de Gibbs*.

étape déterminant les produits ; product-determining step

Étape, d'une *réaction par étapes*, qui impose la distribution des produits. L'étape qui détermine les produits peut être la même que l'*étape cinétiquement déterminante* ou bien une étape ultérieure sur la *coordonnée réactionnelle*.

étape réactionnelle (ou étape d'une réaction) ; reaction step

Réaction élémentaire, constituant l'un des stades d'une *réaction par étapes*, au cours de laquelle un *intermédiaire* réactionnel (ou les réactifs, s'il s'agit de la première étape) est transformé en l'intermédiaire suivant (ou en produits dans le cas de la dernière étape) dans la séquence des intermédiaires entre les réactifs et les produits.

Voir aussi : *étape cinétiquement déterminante* ; *stade réactionnel*.

état de transition ; transition state

Dans les théories s'attachant à la description des *réactions élémentaires*, il est généralement admis qu'entre les réactifs et les produits il existe un état de transition dont l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) molaire est supérieure à celles de l'état initial et de l'état final et par lequel doit passer l'ensemble d'atomes qui constituaient les *entités moléculaires* des réactifs (à l'état fondamental) pour aller des réactifs aux produits et inversement. Dans le formalisme de la théorie de l'état de transition, l'état de transition d'une réaction élémentaire correspond à un ensemble d'états (chacun d'eux étant caractérisé par sa géométrie et son énergie propres) tel qu'un assemblage d'atomes qui y serait placé de façon aléatoire conduirait aux réactifs ou aux produits de cette réaction élémentaire avec la même probabilité. L'état de transition est caractérisé par une, et une seule, fréquence imaginaire. L'assemblage des atomes à l'état de transition peut être appelé « *complexe activé* » (ce n'est cependant pas un *complexe* au sens donné à ce terme dans ce glossaire).

On peut noter que les calculs de constantes de vitesse par la théorie de l'état de transition, fondés sur des *surfaces d'énergie potentielle* calculées, se rapportent au maximum d'énergie potentielle au col, puisque celui-ci est le seul point (« *point de selle* ») où l'on peut admettre que les coordonnées de l'état de transition puissent être séparées. Le rapport entre le nombre d'assemblages d'atomes qui passent le col vers les produits et le nombre de ceux qui atteignent le col à partir des réactifs peut être inférieur à l'unité ; celui-ci est appelé « coefficient de transmission » et noté κ . Il existe aussi des réactions, par exemple les *colligations de radicaux* simples en phase gazeuse, qui ne nécessitent pas « d'activation » et qui, par conséquent, n'impliquent pas d'état de transition.

Voir aussi : *énergie de Gibbs d'activation* ; *principe de Hammond* ; *profil d'énergie potentielle* ; *structure de transition*.

état excité ; excited state

État d'un système dont l'énergie est plus élevée que celle de l'*état fondamental*. Ce terme est le plus souvent utilisé pour caractériser une molécule dans l'un de ses états électroniquement excités ; il peut aussi se rapporter à une excitation vibrationnelle et/ou rotationnelle dans l'état électronique fondamental.

Consulter aussi la référence [108].

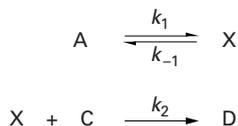
état fondamental ; ground state

État d'un système dont l'énergie de Gibbs est la plus basse possible. Consulter aussi la référence [108].

Voir aussi : *état excité*.

état stationnaire ; steady state, stationary state

1. Dans l'analyse cinétique d'une réaction complexe impliquant des *intermédiaires instables* en faible concentration, la vitesse de formation ou de disparition de chacun de ces intermédiaires est souvent fixée à zéro, ceci de sorte que la *loi de vitesse* puisse être exprimée sous forme d'une fonction des concentrations des *espèces chimiques* présentes en quantité macroscopique. Par exemple, faisons l'hypothèse que X est un intermédiaire instable dans la séquence suivante de réactions :



La loi de conservation de masse exige que :

$$[A] + [X] + [D] = [A]_0$$

qui implique, puisque $[A]_0$ est constant, que :

$$-d[X]/dt = d[A]/dt + d[D]/dt$$

Puisque la concentration $[X]$ est si faible que l'on puisse la négliger, la vitesse de formation de D est essentiellement égale à la vitesse de disparition de A, et la vitesse de variation de $[X]$ peut être prise égale à zéro. En appliquant l'approximation de l'état stationnaire ($d[X]/dt = 0$), on peut éliminer $[X]$ des équations cinétiques, et la vitesse de réaction peut alors être exprimée par l'équation (4) :

$$d[D]/dt = -d[A]/dt = \frac{k_1 k_2 [A][C]}{k_{-1} + k_2 [C]} \quad (4)$$

Nota : l'approximation de l'état stationnaire n'implique pas que $[X]$ soit constant, même approximativement, mais seulement que sa vitesse absolue de variation est beaucoup plus faible que celles de $[A]$ et de $[D]$. Puisque, d'après le schéma réactionnel, $d[D]/dt = k_2 [X][C]$, l'hypothèse selon laquelle $[X]$ est constant conduirait, dans le cas où C est en très large excès, à la conclusion absurde que la formation du produit D continuerait à vitesse constante, même après consommation complète du réactif A.

2. Dans un réacteur ouvert parfaitement agité, régime tel que les concentrations sont toutes indépendantes du temps.

3. En mécanique quantique, état qui n'évolue pas avec le temps.

excimère ; excimer

Dimère excité dans lequel l'interaction entre les composantes à l'état fondamental serait non liante.

Exemple : un complexe formé par interaction d'une *entité moléculaire* excitée avec la même entité à l'état fondamental.

Consulter aussi la référence [30].

Voir aussi : *exciplexe*.

exciplexe ; exciplex

Complexe électroniquement excité de stœchiométrie donnée, dans lequel l'interaction entre les composantes à l'état fondamental serait non liante.

Exemple : un complexe formé par interaction d'une *entité moléculaire* excitée avec une autre entité moléculaire de structure différente à l'état fondamental.

Voir aussi : *excimère*.

Consulter aussi la référence [30].

η (**éta**) ; η -symbol (« eta »)

Voir : *hapto*.

facteur A ; A-factor

Voir : *énergie d'activation*.

facteur de distribution isotopique (ou facteur de séparation isotopique) ; isotopic fractionation factor

Rapport $(x_1/x_2)_A / (x_1/x_2)_B$, dans lequel x_1 et x_2 représentent les fractions isotopiques de deux isotopes caractérisés par les indices 1 et 2, lorsque les deux isotopes se répartissent conformément aux lois

des équilibres, entre deux *espèces chimiques* A et B (ou éventuellement, entre deux sites donnés A et B appartenant à la même espèce ou à des espèces différentes). On rencontre cette expression surtout lorsqu'il s'agit de l'*effet isotopique* d'un solvant partiellement deutéré ; le facteur de distribution Φ s'exprime alors par le rapport :

$$\Phi = (x_D/x_H)_{\text{soluté}} / (x_D/x_H)_{\text{solvant}}$$

pour les atomes d'hydrogène échangeables des espèces chimiques (ou sites) concernées. Ce concept s'applique aussi aux *états de transition*.

Consulter aussi la référence [109].

facteur de sélectivité ; selectivity factor

Expression quantitative de la *sélectivité* pour des *réactions de substitutions aromatiques* (généralement *électrophiles* et pour des dérivés benzéniques monosubstitués). Si le *facteur de vitesse partielle* f représente la *réactivité* d'une position donnée d'un composé aromatique C_6H_5Z par rapport à celle d'un seul site du benzène, le facteur de sélectivité S_f , exprimant l'aptitude du réactif à choisir une des positions *para* ou *méta* de C_6H_5Z , est défini par l'équation :

$$S_f = \lg (f_p^Z / f_m^Z)$$

Consulter aussi la référence [110].

facteur de vitesse partielle ; partial rate factor

Rapport de la vitesse de substitution sur un site donné d'un composé *aromatique* à celle sur **une** position du benzène. Par exemple, le facteur de vitesse partielle (f_p^Z), pour la substitution en *para* de Z dans un benzène substitué C_6H_5Z , s'exprime par la relation :

$$f_p^Z = \frac{6k(C_6H_5Z)}{k(C_6H_6)} \frac{\% \text{ para}}{100}$$

en fonction des *constantes de vitesse* $k(C_6H_5Z)$ et $k(C_6H_6)$ relatives respectivement aux relations globales (c'est-à-dire sur tous les sites) de C_6H_5Z et C_6H_6 , et du *% para* (pourcentage de substitution en *para* dans l'ensemble des produits de C_6H_5Z).

De même, pour une réaction de substitution en *méta*, on a :

$$f_m^Z = \frac{6k(C_6H_5Z)}{2k(C_6H_6)} \frac{\% \text{ méta}}{100}$$

Les symboles p_p^Z , m_m^Z et o_o^Z sont également utilisés. Le terme s'applique aussi à la position *ipso* (voir : *attaque ipso*) et il est possible d'étendre son usage à d'autres *substrats* substitués qui réagissent en différents sites avec le même réactif selon des *réactions parallèles* et la même *loi de vitesse*.

Consulter aussi les références [76] et [110].

Voir aussi : *sélectivité*.

facteur préexponentiel ; pre-exponential factor

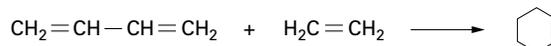
Voir : *énergie d'activation* ; *entropie d'activation*.

fixation ; attachment

Transformation par laquelle une *entité moléculaire* (le *substrat*) est convertie en une autre par suite de la formation d'une *seule liaison* à deux centres entre le substrat et une entité moléculaire différente, sans autre changement de *connectivité* au sein du substrat. Par exemple, la formation d'un cation acyle par fixation de monoxyde de carbone sur un *ion carbénium* R^+ :



Le produit d'une fixation peut être aussi l'*adduit* des deux réactifs, mais tous les adduits ne peuvent pas être représentés comme le résultat d'une fixation. Par exemple, lors de *cycloaddition* suivante de Diels-Alder, le produit est un adduit entre le buta-1,5-diène et l'éthylène :



mais la réaction ne peut pas être considérée comme une fixation puisqu'il y a création de liaisons entre plus de deux centres.
Voir aussi : *colligation* ; *fixation d'électron*.

fixation d'électron ; electron attachment

Transfert d'un électron à une *entité moléculaire* pour donner une autre entité moléculaire dont la charge négative est supérieure en valeur algébrique à celle de l'entité initiale. Ce n'est pas une *fixation* au sens attribué à ce terme dans le glossaire.



Voir aussi : *oxydation 1* ; *réduction*.

fluctuant ; fluxional

On dit qu'une *espèce chimique* est fluctuante si elle subit des *réarrangements dégénérés* rapides (généralement détectables par des méthodes qui permettent d'observer le comportement de noyaux individuels dans l'espèce chimique réarrangée, comme la RMN ou la diffraction des rayons X ; comme le bullvalène (1 209 600 formes interconvertibles des dix groupes CH) :



Le terme est aussi utilisé pour désigner le changement de position des *coordinats* (ligands) dans les complexes et les composés organométalliques. Dans ces cas, le réarrangement n'est pas nécessairement dégénéré.

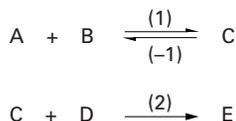
Voir aussi : *tautomérie de valence*.

flux chimique ; chemical flux

Concept, lié à celui de *vitesse de réaction*, qui s'applique spécialement à l'avancement dans une seule direction des étapes réactionnelles d'un système complexe ou bien à l'avancement dans une seule direction d'un système en équilibre dynamique (état où l'on n'observe pas de variation de concentration en fonction du temps). Étant une dérivée par rapport au temps, le flux chimique (φ) a les dimensions d'une quantité de matière transformée par unité de temps et par unité de volume.

La somme de tous les flux chimiques qui consomment B est appelée « flux chimique total de consommation de B » (symbole : $\Sigma\varphi_{-B}$). La formation correspondante de B par des réactions élémentaires concurrentes est le « flux chimique total de formation de B » (symbole $\Sigma\varphi_B$).

Pour le mécanisme suivant :



le flux chimique total de formation de C provient de la seule réaction (1) :

$$\Sigma\varphi_C = \varphi_1$$

tandis que le flux chimique total de consommation de C est la somme des flux de toutes les réactions qui le consomment :

$$\Sigma\varphi_{-C} = \varphi_{-1} + \varphi_2$$

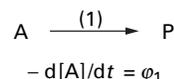
Ici, φ_{-1} est le « flux chimique de la transformation de C en B (et/ou en A) » et φ_2 est le « flux chimique de la transformation de C en E ». La vitesse d'apparition de C est alors exprimée par :

$$d[C]/dt = \Sigma\varphi_C - \Sigma\varphi_{-C}$$

Dans ce système, on peut considérer que φ_1 (ou $\Sigma\varphi_{-A}$) représente la vitesse hypothétique de diminution de concentration de A, due à la réaction unidirectionnelle (1), en l'absence supposée de toute autre

réaction.

Pour la *réaction* irréversible :



Par contre, si deux substances A et P sont en équilibre chimique :



alors :

$$\varphi_A = \varphi_{-A} = \varphi_P = \varphi_{-P}$$

$$\text{et } -d[A]/dt = d[P]/dt = 0$$

Consulter aussi la référence [111].

Voir aussi : *étape cinétiquement déterminante* ; *état stationnaire* ; *ordre de réaction*.

fonction d'acidité ; acidity function

Toute échelle quantitative exprimant en termes thermodynamiques soit l'aptitude d'un milieu à donner ou à accepter un *hydron*, soit une propriété analogue, telle que la tendance de l'*ion lyate* du solvant à former un *adduit de Lewis*. Les fonctions d'acidité ne sont pas des propriétés univoques du milieu seul ; elles dépendent aussi du soluté (ou de la famille de solutés analogues) ayant servi d'indicateur pour la mesure de l'aptitude thermodynamique.

Note : pour les solutions basiques, l'expression « fonction de basicité » est rarement utilisée.

Les fonctions d'acidité habituellement utilisées se rapportent à des solutions basiques ou acides concentrées ; elles sont généralement établies, pour un domaine de composition du système, à partir de mesures de spectrophotométrie UV/Vis ou de spectroscopie RMN des proportions de l'acide conjugué (ou de l'adduit de Lewis) formé, pour une famille de bases indicatrices (ou d'acides indicateurs) de structures semblables, mais de forces différentes. La « fonction d'acidité de Hammett H_0 » est la plus connue de ces fonctions ; elle est définie pour des bases indicatrices neutres, les amines aromatiques primaires. Pour des informations détaillées sur d'autres fonctions d'acidité, sur leur évaluation et sur les limites du concept, voir [112] et [113].

Consulter aussi la référence [90].

fonction d'acidité de Hammett ; Hammett acidity function

Voir : *fonction d'acidité*.

fonction de basicité ; basicity function

Voir : *fonction d'acidité*.

force ionique, I (unité SI : mol · dm⁻³) ; ionic strength, I (SI unit : mol dm⁻³)

Dans une solution d'électrolytes complètement dissociés, la force ionique I est définie par l'équation :

$$I = 0,5 \Sigma_i c_i z_i^2$$

où c_i est la concentration d'un ion i (en mol · dm⁻³), z_i sa charge.

On définit aussi une force ionique sur la base des molalités m_i désignée par μ ou I_m et exprimée par l'équation suivante :

$$\mu = I_m = 0,5 \Sigma_i m_i z_i^2$$

force motrice d'une réaction ; driving force of a reaction

Synonyme d'*affinité d'une réaction*.

forces de dispersion (ou forces dispersives) ; dispersion forces

Voir : *forces de London*.

forces de London ; London forces

Forces d'attraction entre molécules apolaires dues à leurs *polarisabilités* réciproques. Elles sont aussi des composantes des forces entre molécules polaires. Elles sont aussi appelées « forces de dispersion ».

Voir aussi : *forces de van der Waals*.

forces de van der Waals ; van der Waals forces

Forces d'attraction ou de répulsion entre *entités moléculaires* (ou entre *groupes* d'une même entité moléculaire), autres que celles responsables de la formation de *liaisons* ou de celles qui résultent

d'interactions électrostatiques d'ions ou groupes ioniques, soit entre eux, soit avec des molécules neutres. Le terme comprend : les *interactions dipôle-dipôle*, les forces dipôle-dipôle induit et les *forces de London* (forces entre dipôles induits instantanés).

Le terme est quelquefois utilisé dans un sens large pour l'ensemble des forces intermoléculaires d'attraction ou de répulsion non spécifiques.

forces dipôle-dipôle induit ; dipole-induced dipole forces

Voir : *forces de van der Waals*.

forme canonique ; canonical form

Voir : *structure limite*.

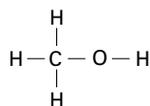
formule de Lewis (ou structure de Lewis) ; Lewis formula (electron dot or Lewis structure)

Structure moléculaire dans laquelle les électrons de la couche de valence sont représentés par des points placés entre les atomes liés de telle sorte que deux points schématisent deux électrons ou une

liaison covalente simple (par exemple, $\text{H}:\ddot{\text{C}}:\text{H}$). Une liaison double est représentée par deux paires de points et une liaison triple par trois paires de points. Des points représentant des électrons non liés de la couche électronique externe sont accolés aux atomes auxquels ils sont associés, mais ne sont pas placés entre les atomes. En prenant pour principe que les électrons d'une liaison se partagent à égalité entre les atomes liés, des charges formelles (par exemple : +, -, 2+, etc.) sont affectées aux atomes pour indiquer la différence entre la charge positive du noyau (nombre atomique) et le nombre total d'électrons (y compris ceux des sphères internes). Les paires d'électrons liants sont souvent indiquées par des traits représentant les liaisons, comme dans une *formule développée*.

formule développée ; line formula

Représentation en deux dimensions d'*entités moléculaires*, dans laquelle on utilise des traits pour indiquer la présence de *liaisons* simples ou multiples entre les atomes, sans indication ou implication concernant leurs orientations dans l'espace. Par exemple, le méthanol est représenté par :



Cette formulation ne doit pas être confondue avec la représentation d'une formule chimique par la « notation linéaire de Wiswesser », une méthode de notation sous la forme d'une chaîne de caractères. Une formule écrite selon cette dernière notation est aussi connue sous le nom de « formule linéaire de Wiswesser ».

fragmentation ; fragmentation

1. Coupure *hétérolytique* d'une molécule selon le schéma général :



où a-b est un *électrofuge* et X une *nucléofuge* (qui se retrouvent parfois dans les produits sous forme combinée), le *groupe* central c-d donnant le fragment insaturé c=d. Par exemple :

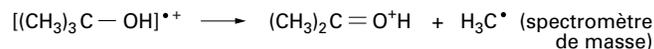


Consulter aussi la référence [114].

2. Décomposition d'un *radical* donnant une molécule (ou un ion) diamagnétique et un radical plus petit. Par exemple :



3. Décomposition d'un *ion-radical*, dans un spectromètre de masse ou en solution, conduisant à un radical et à un ion de plus faible masse moléculaire. Par exemple :



groupe ; group

Ensemble défini d'atomes liés (ou un seul atome) au sein d'une *entité moléculaire*. Selon cette définition, l'usage de ce terme en chimie organique physique et en chimie générale est moins restrictif que celui adopté pour la nomenclature des composés organiques. Consulter aussi [20], section C.

Voir aussi : *substituant*.

groupe accepteur d'électron π (groupe accepteur d'électron π) ; π -electron acceptor group

Désigne des *substituants* susceptibles de provoquer des effets +R (ou -M) (par exemple : NO_2).

Voir : *constante σ* ; *effet électronique* ; *effet polaire*.

groupe donneur d'électron π (groupe donneur d'électron π) ; π -electron donor group

Désigne des *substituants* susceptibles de provoquer des effets -R (ou +M) (par exemple : OCH_3).

Voir : *constante σ* ; *effet électronique* ; *effet polaire*.

groupe entrant ; entering group

Atome ou *groupe* formant, au cours d'une réaction, une *liaison* avec ce que l'on considère comme la partie principale du *substrat*.

Exemple : le *nucléophile* attaquant lors d'une *réaction de substitution* nucléophile bimoléculaire.

Voir aussi : *groupe partant*.

groupe fonctionnel ; functional group

On considère souvent que les composés organiques sont formés d'un squelette relativement non réactif comme, par exemple, une chaîne d'atomes de carbone hybridés sp^3 , et d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels. Le groupe fonctionnel est un atome, ou un groupe d'atomes, qui a des propriétés chimiques semblables chaque fois qu'il est présent dans des composés différents. Il définit les propriétés physiques et chimiques caractéristiques des diverses familles de composés organiques.

groupe partant ; leaving group

Atome ou *groupe*, chargé ou neutre, qui se détache d'un site atomique inclus dans ce qui est considéré comme la partie principale ou restante du *substrat*, au cours d'une réaction donnée.

Par exemple, pour la *solvolyse* hétérolytique du bromure de benzyle dans l'acide acétique :



le groupe partant est Br^- ;

pour la réaction :



c'est Me_3N ;

pour la nitration *électrophile* du benzène, c'est H^+ .

Cette expression n'a de sens que dans le contexte d'une réaction spécifique. L'appellation du groupe partant est en général différente de celle du *substituant* lorsque celui-ci est présent dans le substrat (par exemple, les substituants bromo et triméthylammonio dans les substrats des deux exemples ci-dessus).

Cette expression est utilisée de manière légèrement différente pour la nomenclature (sans implication mécanistique) des *transformations*. Dans ce cas, l'expression « groupe partant » concerne le substituant effectivement présent dans le substrat.

Voir aussi : *électrofuge* ; *groupe entrant* ; *nucléofuge*.

halochromisme ; halochromism

Changement de couleur qui se produit lors de l'ajout d'un *acide* (ou d'une *base* ou encore d'un sel) à une solution d'un composé. Une réaction chimique (par exemple, la formation d'un ion) transforme un composé incolore en un composé coloré.

Consulter aussi les références [115] et [116].

hapto ; hapto

Le symbole hapto, η , avec un exposant numérique, fournit une description topologique de la façon dont se lient des hydrocarbures et autres systèmes à électrons π avec des métaux ; il indique la *con-*

nectivité entre le *coordinat* (ligand) et l'atome central. Par exemple, η^3 indique que trois atomes du *coordinat* sont liés à l'atome central. Consulter aussi les références [45] et [206].

hémileptique* ; hemileptic*
Voir : *homoleptique*.

hétéroconjugaison ; heteroconjugation
1*. Association, par *liaison hydrogène*, d'une base et de l'acide conjugué d'une autre base ($B' \cdots HB^+$ ou $A'H \cdots A^-$). L'origine du terme est liée à la notion de *paire d'acide et base conjugués* et nullement à celle de conjugaison orbitalaire. « Hétéroassociation » est un terme plus approprié.
2*. Certains auteurs utilisent l'expression « système hétéroconjugué » pour des *systèmes conjugués* possédant un hétéroatome (par exemple, la pyridine). Étant donné que cette expression suggère à tort une analogie avec *homoconjugaison* 2, dans un sens différent de celui généralement accepté pour ce terme, cet usage est déconseillé.

hétéroleptique ; heteroleptic
Qualifie un composé d'un métal de transition, ou d'un élément du groupe principal de la classification périodique, qui contient plus d'un type de *coordinats* (ligands).
Voir aussi : *homoleptique*.

hétérolyse, hétérolytique ; heterolysis, heterolytic
Coupure d'une *liaison covalente* entre deux fragments dont l'un seulement conserve la totalité du doublet électronique liant.



De nombreuses réactions *bimoléculaires* en solution sont caractérisées par des coupures hétérolytiques de liaisons (par exemple, les substitutions *électrophiles* ou *nucléophiles*).
Voir aussi : *énergie de dissociation hétérolytique d'une liaison* ; *homolyse*.

HO ; HOMO
Voir : *HOMO* ; *orbitales frontières*.

HOMO ; HOMO (1)
Acronyme anglo-saxon de « *Highest-energy Occupied Molecular Orbital* », souvent utilisé en français à la place de HO, correspondant à « plus *Haute orbitale Occupée* ».
Voir : *orbitales frontières*.

homo ; homo (2)
Préfixe utilisé pour indiquer un homologue supérieur d'un composé.
Voir : *homoaromatique*.

homoaromatique ; homoaromatic
Tandis que, dans une molécule *aromatique*, il y a recouvrement continu des orbitales p tout au long d'un ensemble cyclique d'atomes, une molécule *homoaromatique* comporte une discontinuité formelle due à la présence d'un atome d'hybridation sp^3 en une ou plusieurs positions du cycle. Apparemment, le recouvrement des orbitales p crée un pont entre les atomes de carbone adjacents au centre sp^3 et l'on observe pour le composé des propriétés associées à l'aromaticité. Normalement, on n'observe pas d'homoaromaticité prononcée pour des molécules neutres ; elle apparaît principalement pour des espèces portant une charge électrique formelle, par exemple pour le cation « homotropylium » $C_8H_9^+$:



Des espèces bis-, tris- ... homoaromatiques comportent respectivement deux, trois ... centres sp^3 isolés interrompant séparément le système d'électrons π .
Voir aussi : *homoconjugaison* 2.

homoconjugaison ; homoconjugation
1*. Association par *liaison hydrogène* entre une base et son acide conjugué ($B \cdots HB^+$ ou $AH \cdots A^-$). Le terme « homoassociation » est

plus approprié pour ce phénomène.
2. Recouvrement orbitalaire de deux systèmes π séparés par un groupe, tel que CH_2 , ne pouvant pas intervenir comme relais de conjugaison.
Voir aussi : *homoaromatique* ; *paire d'acide et base conjugués* ; *système conjugué*.

homoleptique ; homoleptic
Qualifie un composé d'un métal de transition, ou d'un élément du groupe principal de la classification périodique, qui ne contient qu'un seul type de *coordinats* (ligands) ; par exemple ; $TaMe_5$.
Voir aussi : *hétéroleptique*.

homolyse ; homolysis
Coupure d'une *liaison* (« coupure homolytique » ou « rupture homolytique ») entre deux fragments, chacun retenant l'un des électrons du doublet responsable de la liaison. L'homolyse d'une liaison (non incluse dans un cycle) conduit à deux *radicaux* lorsqu'elle intervient au cours de la réaction *unimoléculaire* d'une *entité moléculaire* comportant un nombre pair d'électrons appariés :

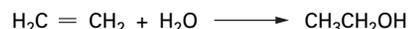


C'est l'inverse d'une *colligation*. L'homolyse est souvent aussi une caractéristique des *réactions de substitution bimoléculaires* (ainsi que d'autres réactions) impliquant des radicaux et des molécules.
Voir aussi : *énergie de dissociation de liaison* ; *hétérolyse*.

hôte ; host
Entité moléculaire formant des *complexes* avec des *invités* (entités moléculaires incluses) organiques ou inorganiques, ou bien *espèce chimique* pouvant accueillir des invités dans les cavités de sa structure cristalline. Comme exemples d'hôtes, on peut citer :
a) les *cryptands* et les *couronnes*, pour lesquels la formation du complexe fait intervenir des interactions stabilisantes ion-dipôle entre des hétéroatomes et des ions positifs ;
b) les molécules liées entre elles par des *liaisons hydrogène* et qui forment des « clathrates » (par exemple, l'hydroquinone et l'eau) ;
c) les molécules qui jouent le rôle d'hôtes dans les *composés d'inclusion* (par exemple, l'urée ou la thiourée).
Dans les clathrates et les composés d'inclusion, la cohésion entre l'hôte et l'invité est assurée par des *forces de van der Waals* et des *interactions hydrophobes*.

hybridation ; hybridization
Combinaison linéaire d'*orbitales atomiques* d'un atome. Les orbitales hybrides sont souvent utilisées en chimie organique pour décrire les *liaisons covalentes* de molécules contenant des atomes tétraédriques (sp^3), trigonaux (sp^2) et digonaux (sp).

hydratation ; hydration
Addition de l'eau ou des éléments de l'eau (c'est-à-dire H et OH) à une *entité moléculaire*. Par exemple l'hydratation de l'éthène :



Le terme est aussi utilisé dans un sens plus restreint pour le processus suivant :



Cet usage est à comparer avec son emploi en chimie inorganique et en chimie physique pour décrire l'état des ions d'un électrolyte en solution aqueuse.
Consulter aussi la référence [117].
Voir aussi : *aquation* ; *solvation*.

hydrolyse ; hydrolysis
Solvolyse par l'eau.

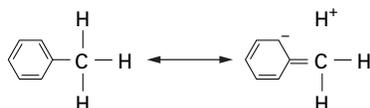
hydron ; hydron
Nom générique pour le mélange des ions $^1H^+$, $^2H^+$ et $^3H^+$ dans leurs abondances naturelles ou lorsqu'il n'est pas nécessaire de faire une distinction entre les isotopes, cela par opposition à proton pour $^1H^+$, deutéron pour $^2H^+$ et triton pour $^3H^+$.
Consulter aussi la référence [118].

hydrophile (n. ou adj.), **hydrophilique** (adj.) ; hydrophilic

Se dit d'une *entité moléculaire* « qui aime l'eau ». La capacité d'une entité moléculaire ou d'un *substituant* d'interagir avec des solvants polaires, en particulier avec l'eau, ou avec d'autres groupes polaires.

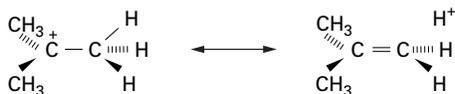
hyperconjugaison ; hyperconjugation

Selon le formalisme où l'on distingue les *liaisons* σ des *liaisons* π , l'hyperconjugaison est l'interaction des liaisons σ (par exemple C—H, C—C, etc.) avec un système π . Cette interaction est habituellement illustrée par des *structures limites* ; par exemple, celles décrites ci-dessous pour le toluène :



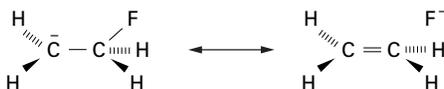
Dans des cas comme celui-ci, on parle parfois « d'hyperconjugaison hétérovalente » ou « d'hyperconjugaison à covalence sacrifiée » puisque la structure limite associée comprend une liaison (à deux électrons) de moins que la *formule de Lewis* normale. Il n'y a actuellement aucune preuve expérimentale en faveur de l'hyperconjugaison à valence sacrifiée dans les hydrocarbures neutres.

Le concept d'hyperconjugaison est aussi étendu aux *ions carbénium* et aux *radicaux*, l'interaction s'établissant alors entre des liaisons σ et une orbitale π ou p vacante ou partiellement occupée. Cela est illustré dans le cas du cation *tert*-butyle par les structures limites suivantes :



Dans ce dernier exemple, puisque la structure limite comprend le même nombre de liaisons à deux électrons que la formule de Lewis normale, on parle quelquefois « d'hyperconjugaison isovalente ». Les deux structures représentées à droite dans les exemples précédents sont des exemples de structures limites comportant une double liaison et une absence de liaison.

On appelle quelquefois « hyperconjugaison négative » l'interaction entre des orbitales π ou p doublement occupées et des orbitales adjacentes antiliantes σ^* comme dans l'anion fluoroéthyle :



Consulter aussi la référence [119].

Voir aussi : *délocalisation n- σ^** ; *sigma*, *pi*.

hyperconjugaison à covalence sacrifiée ; sacrificial hyperconjugation

Voir : *hyperconjugaison*.

hyperconjugaison hétérovalente ; heterovalent hyperconjugation

Voir : *hyperconjugaison*.

hyperconjugaison isovalente ; isovalent hyperconjugation

Voir : *hyperconjugaison*.

hypothèse de Leffler ; Leffler's assumption

Voir : *principe de Hammond*.

hypothèse de Zucker-Hammett ; Zucker-Hammett hypothesis

Si, dans une réaction catalysée par les acides, $\lg k_1$ (constante de vitesse du premier ordre de la réaction) varie linéairement en fonction de H_0 (*fonction d'acidité* de Hammett), l'eau n'est pas impliquée dans l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante. Par contre, si $\lg k_1$ est une fonction linéaire de $\lg [H^+]$, l'eau est alors impliquée. Hammett a lui-même montré que cette hypothèse est incorrecte [[90], 2^e édition].

Consulter aussi la référence [120].

imène* ; imene*

Voir : *nitrène*.

imidogène* ; imidogen*

Voir : *nitrène*.

imine* ; imine*

Voir : *nitrène*.

indice (ou nombre) de coordination ; coordination number

L'indice de *coordination* d'un atome donné d'une *espèce chimique* est le nombre des autres atomes directement liés à cet atome [45], [206].

Exemple : l'indice de coordination du carbone dans le méthane est de quatre ; il est de cinq dans le méthane protoné, CH_5^+ .

L'expression est utilisée dans un sens différent dans la description cristallographique des cristaux ioniques.

indice de liaison ; bond order

Indice théorique du degré de *liaison* entre deux atomes par référence à une liaison simple normale, c'est-à-dire par référence à une liaison qui met en jeu une seule paire d'électrons localisés. Dans la théorie du lien de valence, c'est une moyenne pondérée des *multiplicités de liaison* entre les atomes respectifs dans les *structures limites* (N.d.T. : l'expression « lien de valence » est l'équivalent français du terme anglais « valence bond ».) Dans la théorie des orbitales moléculaires, il est calculé à partir des poids des orbitales atomiques contribuant à chacune des *orbitales moléculaires* occupées.

Exemple : dans la théorie du lien de valence, lorsque l'on néglige toutes les structures excepté celles de Kekulé, l'indice de liaison entre deux atomes de carbone adjacents du benzène est de 1,5 ; dans la théorie des orbitales moléculaires de Hückel, il est de 1,67.

D'autres variantes de la théorie des orbitales moléculaires conduisent à d'autres valeurs pour les indices de liaison.

indice de réactivité ; reactivity index

Tout indice numérique, dérivé de calculs de mécanique quantique, qui permet de prédire les réactivités relatives de différents sites moléculaires. Il existe plusieurs sortes d'indices basés sur diverses théories et associés à différents types de réactions. Les applications les plus fructueuses concernent les *réactions de substitution* sur des *systèmes conjugués* car, dans ce cas, les réactivités relatives sont contrôlées essentiellement par les variations d'énergie des électrons π .

induction asymétrique ; asymmetric induction

Terme traditionnel pour décrire la formation préférentielle, au cours d'une réaction chimique, d'un *énantiomère*, ou d'un diastéréoisomère (voir : *diastéréoisométrie*), plutôt que l'autre, sous l'influence d'une caractéristique chirale du *substrat*, du réactif, du *catalyseur* ou de l'environnement. Le terme se rapporte aussi à la formation, sous une telle influence, d'une nouvelle caractéristique chirale dans une *configuration moléculaire* préférentielle.

Consulter aussi les références [21] et [208].

inerte ; inert

Stable et non réactif dans des conditions données.

inhibition ; inhibition

Diminution de la *vitesse de réaction*, provoquée par l'addition d'une substance (l'inhibiteur) en vertu de son effet sur la concentration d'un réactif, d'un *catalyseur* ou d'un *intermédiaire* réactionnel.

Exemple : par suite de leur aptitude à *piéger les radicaux*, le dioxygène et la *p*-benzoquinone peuvent agir comme inhibiteurs des réactions radicalaires.

Si v et v_0 sont respectivement les vitesses de réaction en présence d'une certaine quantité d'inhibiteur et en son absence, le degré d'inhibition i est donné par l'expression :

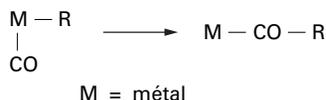
$$i = (v_0 - v) / v_0$$

Voir aussi : *inhibition basée sur le mécanisme*.

inhibition basée sur le mécanisme ; mechanism-based inhibition
Inhibition irréversible d'une enzyme provoquée par sa catalyse de la réaction d'un substrat artificiel. Ce phénomène est aussi appelé « inhibition suicide ».

inhibition suicide ; suicide inhibition
Voir : *inhibition basée sur le mécanisme*.

insertion migratoire ; migratory insertion
Combinaison de réactions de *migration* et d'*insertion*. Le terme est utilisé principalement en chimie organométallique.



instable ; unstable
Contraire de *stable* ; en d'autres termes, l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) molaire de l'*espèce chimique* concernée est plus élevée que celle d'une référence implicite. Ce terme ne doit pas être utilisé comme synonyme de « *réactif* » ou de « *transitoire* », bien que souvent les espèces les plus réactives ou les plus éphémères soient aussi les plus instables. Les espèces chimiques très instables ont tendance à subir des décompositions *unimoléculaires* exothermiques. Généralement, les variations de structure d'espèces chimiques instables d'une même famille jouent moins sur l'énergie des *états de transition* associés à leur décomposition que sur leur stabilité. Une faible stabilité peut donc aller de pair avec une décomposition unimoléculaire relativement rapide.

interaction dipôle-dipôle ; dipole-dipole interaction
Interaction *intermoléculaire* ou *intramoléculaire* entre molécules ou groupes possédant des moments dipolaires électriques permanents. La force de l'interaction dépend de la distance et de l'orientation relative des dipôles. Le terme s'applique aussi aux interactions intramoléculaires entre des liaisons ayant des moments dipolaires permanents.
Voir aussi : *forces de van der Waals*.

interaction hydrophobe (ou interaction hydrophobique) ; hydrophobic interaction
Tendance des hydrocarbures (ou, dans les solutés, des groupes *lipophiles* analogues aux hydrocarbures) à former des agrégats *intermoléculaires* en milieu aqueux (ou des interactions *intramoléculaires* analogues). Le nom provient de l'attribution du phénomène à des répulsions apparentes entre l'eau et les hydrocarbures. Toutefois, le phénomène devrait plutôt être attribué à l'effet des groupes ressemblant aux hydrocarbures sur les interactions entre les molécules d'eau. L'expression « *liaison hydrophobe* » est déconseillée, car elle peut induire en erreur.

intermédiaire ; intermediate
Entité *moléculaire* dont la *durée de vie* est sensiblement plus longue qu'une vibration moléculaire (c'est-à-dire correspondant à un minimum local d'énergie potentielle dont la profondeur est supérieure à $k_B T$), qui se forme (directement ou indirectement) à partir des réactifs et qui réagit ultérieurement pour donner (directement ou indirectement) les produits d'une réaction chimique ; on l'applique aussi à l'*espèce chimique* correspondante. (N.d.T. : dans la version anglaise, la quantité RT est utilisée. Puisqu'il s'agit ici d'une entité moléculaire, on doit employer la quantité microscopique $k_B T$.)
Voir aussi : *étape réactionnelle* ; *réaction élémentaire* ; *réaction par étapes*.

intermédiaire de Wheland ; Wheland intermediate
Voir : *adduit de Meisenheimer* ; *adduit σ* .

intermédiaire tétraédrique ; tetrahedral intermediate
Intermédiaire réactionnel dans lequel l'hybridation d'un atome de carbone, initialement porteur d'une double *liaison* (l'atome de car-

bone du groupe carbonyle en est un exemple typique), est passée de sp^2 à sp^3 .

Exemple : l'aldol au cours de la *réaction de condensation* de l'acétaldéhyde (mais la plupart des intermédiaires tétraédriques ont une existence plus brève).

intermoléculaire ; intermolecular
1. Qualifie tout processus qui implique un transfert (d'atomes, de groupes, d'électrons, etc.) ou toute interaction entre *entités moléculaires* différentes.
2. Adjectif associé à une comparaison entre différentes entités moléculaires.
Voir aussi : *intramoléculaire*.

intramoléculaire ; intramolecular
1. Qualifie tout processus qui implique un transfert (d'atomes, de groupes, d'électrons, etc.) ou toute interaction entre différentes parties d'une même *entité moléculaire*.
2. Adjectif associé à une comparaison entre des atomes ou des groupes présents dans la même entité moléculaire.
Voir aussi : *intermoléculaire*.

inversion de polarité ; umpolung
Tout processus par lequel est permutée la séquence de réactivité normale d'une chaîne dans laquelle les centres donneurs alternent avec les centres accepteurs, cette alternance étant due à la présence d'hétéroatomes O ou N. Le plus souvent, l'inversion de polarité est réalisée en remplaçant provisoirement certains hétéroatomes (N ou O) par des atomes différents, tels que P, S ou Se. La signification originale du terme a été étendue à l'inversion de tout ordre de réactivité généralement admis. Par exemple, la réaction de $R-C \equiv C-X$ ($X = \text{halogénure}$) agissant en tant que précurseur du synthon RCC^+ (c'est-à-dire acétylène *électrophile*) constitue une inversion de polarité par rapport à la réactivité normale, plus habituelle, en tant qu'acétylure, " $R-C \equiv C^-$ " (c'est-à-dire *nucléophile*).
Consulter aussi la référence [121].

invité (ou entité moléculaire incluse) ; guest
Ion ou composé, inorganique ou organique, qui, occupant une cavité, une anfractuosité ou une poche de la structure moléculaire d'une *entité moléculaire* servant d'*hôte*, forme avec elle un *complexe*. Ce peut être aussi un ion ou un composé qui est piégé dans une cavité de la structure cristalline de l'*hôte*.
Voir aussi : *composé d'inclusion* ; *couronne* ; *cryptand*.

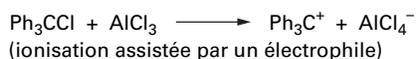
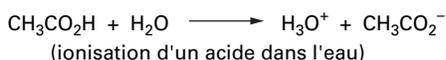
ion carbénium ; carbenium ion
Nom générique des *carbocations*, réels ou hypothétiques, dont l'une au moins des *structures limites* de contribution importante présente un atome de carbone trivalent ayant une orbitale p vacante. (Ce nom implique qu'il s'agit de l'acide conjugué d'un carbène ou de l'un de ses dérivés de substitution.) Cette expression a été proposée (et rejetée) en remplacement « d'*ion carbonium* » dont l'usage est plus traditionnel. Pour éviter toute ambiguïté, le terme « carbénium » ne doit pas être utilisé comme racine pour la nomenclature des carbocations. À cause des difficultés inhérentes à son usage, la nomenclature des ions carbonium a longtemps prêté à confusion. Ainsi, le nom « ion éthylcarbonium » a parfois été utilisé pour désigner soit $CH_3CH_2^+$ (le cation éthyle), soit $CH_3CH_2CH_2^+$ (le cation propyle). Pour la nomenclature des ions carbénium, voir les références [33] et [34].

ion carbonium ; carbonium ion
Ce terme doit être utilisé avec prudence, car il a actuellement plusieurs sens incompatibles. Il ne peut convenir comme racine pour la nomenclature systématique des *carbocations*.
1. Ce terme est le plus souvent utilisé dans la littérature dans son sens traditionnel, celui donné ici à *ion carbénium*.
2. Carbocation, réel ou hypothétique, qui contient au moins un atome de carbone pentacoordiné.
3. Carbocation, réel ou hypothétique, dont la structure ne peut être correctement décrite seulement par des *liaisons* à deux centres et à deux électrons. La structure peut comporter des atomes de carbone

dont l'*indice de coordination* est supérieur à 5. Consulter aussi la référence [35].

ion imidonium* ; imidonium ion*
Voir : *ion nitrénium*.

ionisation ; ionization
Formation d'un ou de plusieurs ions. L'ionisation peut correspondre à divers processus dont, par exemple, la perte d'un électron par une *entité moléculaire* neutre, l'*hétérolyse unimoléculaire* d'une telle entité conduisant à deux ou à plusieurs ions, ou encore à une *réaction de substitution* hétérolytique impliquant des molécules neutres.



Les pertes d'un électron par un cation portant déjà une, deux ... unités de charge sont appelées respectivement seconde, troisième ... ionisation. Cette terminologie sert surtout en spectrométrie de masse.

Voir aussi : *dissociation* ; *énergie d'ionisation*.

ion lyate ; lyate ion
Anion issu d'une molécule de solvant par perte d'un *hydron* (proton).

Exemple : l'ion hydroxyde est l'ion lyate de l'eau.

ion lyonium ; lyonium ion
Cation formé par fixation d'un *hydron* (proton) sur une molécule de solvant.

Exemple : CH_3OH_2^+ est l'ion lyonium du méthanol.

Voir aussi : *ion onium*.

ion métallique de classe (a) ; class (a) metal ion
Ion métallique qui se combine préférentiellement avec des *coordinats* (ligands) dont les atomes liants sont les plus légers de leurs groupes dans la classification périodique des éléments.
Voir aussi : *acide dur* ; *ion métallique de classe (b)*.

ion métallique de classe (b) ; class (b) metal ion
Ion métallique qui se combine préférentiellement avec des *coordinats* (ligands) dont les atomes liants ne sont pas les plus légers de leurs groupes dans la classification périodique des éléments.
Voir aussi : *acide dur* ; *ion métallique de classe (a)*.

ion nitrénium ; nitrenium ion
Cation H_2N^+ et ses dérivés *N*-hydrocarbylés, R_2N^+ , dans lesquels l'azote porte une charge positive et deux électrons non appariés. Synonyme « d'ion aminylium ». Consulter aussi les références [19] et [207].

ion onium ; onium ion
1. Cation (avec son contre-ion) obtenu par addition d'un *hydron* à un hydrure fondamental mononucléaire de la famille de l'azote, des chalcogènes et des halogènes.

Exemple : H_4N^+ , l'ion ammonium.

2. Dérivé formé à partir de l'un des ions fondamentaux mentionnés ci-dessus, par substitution d'un *groupe* univalent.

Exemple : $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{H}$, l'ion diméthylsulfonium ; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$, l'ion tétraéthylammonium.

3. Dérivé formé à partir de l'un des ions fondamentaux mentionnés ci-dessus, par substitution d'un groupe possédant deux ou trois

valences libres sur le même atome. Lorsque c'est possible, ce type de dérivé est désigné par un nom de classe spécifique.

Exemple : $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}_2^+$, un ion iminium.

N.d.T. : « fondamental » a été choisi pour traduire le mot anglais « parent ».

Consulter aussi les références [19] et [207].
Voir aussi : *ion carbénium* ; *ion carbonium*.

ion phénonium ; phenonium ion $\text{Ph}_2\text{C}^+-\text{O}^-$
Voir : *carbocation ponté*.

ion-radical (ou ion radicalaire) ; radical ion
Radical qui porte une charge électrique. Un radical chargé positivement est appelé « cation-radical » (ou éventuellement « radical-cation ») (par exemple, le cation-radical du benzène, $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$). Un radical chargé négativement est appelé « anion-radical » (« radical-anion ») (par exemple, l'anion-radical du benzène, $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$, ou l'anion-radical de la benzophénone). Souvent, mais pas nécessairement, l'électron célibataire et la charge sont associés au même atome.

Sauf si le spin non apparié et la charge peuvent être localisés sur des atomes spécifiques, le point et la charge portés en exposant doivent être placés dans l'ordre $\bullet+$ ou $\bullet-$, par exemple, $\text{C}_3\text{H}_6^{\bullet+}$.

Note : dans la version antérieure de ce glossaire, il était recommandé de placer la désignation de charge directement au-dessus du point placé au centre. Toutefois, cette typographie est maintenant déconseillée à cause de la difficulté de l'étendre aux ions portant plus d'une charge et/ou plus d'un électron célibataire.

En spectrométrie de masse, le symbole de la charge précède le point représentant l'électron célibataire.
Consulter aussi la référence [122].

isoélectronique ; isoelectronic
Deux ou plusieurs *entités moléculaires* sont dites « isoélectroniques » si elles ont le même nombre d'électrons de valence et la même structure, c'est-à-dire le même nombre d'atomes ayant la même *connectivité*, mais différent quant à certains des éléments impliqués. Par exemple :



ainsi que $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ et $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$

sont isoélectroniques. Les entités moléculaires CH_3COCH_3 et $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ ont le même nombre d'électrons, mais ont des structures différentes. Elles ne sont donc pas isoélectroniques.

isoentropique (ou isentropique) ; isentropic
Une série de réactions est dite « isoentropique » si toutes les réactions de cette série ont la même *entropie d'activation*.

isolement dans une matrice ; matrix isolation
Action d'isoler une espèce *réactive* ou *instable* par dilution dans une matrice inerte (argon, azote, etc.), généralement condensée, à basse température, sur une fenêtre ou dans une cellule optique, cela afin de préserver sa structure et de l'identifier par spectroscopie ou par une autre méthode.
Consulter aussi la référence [123].

isolobal ; isolobal
Terme utilisé pour comparer des fragments moléculaires entre eux et avec des espèces courantes de la chimie organique. Deux fragments sont isolobaux si sont semblables le nombre, les propriétés de symétrie, l'énergie approximative et la forme des *orbitales frontières*, ainsi que le nombre d'électrons dans chacune d'entre elles.
Voir aussi : *isoélectronique*.

isomère ; isomer
Une des diverses *espèces chimiques* (ou *entités moléculaires*) qui ont la même composition atomique (la même formule moléculaire), mais des *formules développées* ou stéréochimiques distinctes et qui, par suite, possèdent des propriétés physiques et/ou chimiques différentes.

isomère de valence ; valence isomer
Un parmi divers isomères de constitution pouvant s'interconvertir par des *réactions péricycliques*.

Exemple : le benzène de Dewar, le prismane et le benzvalène sont des isomères de valence du benzène.

Voir : *tautomérie*.

isomérisation ; isomerization
Réaction chimique dont le produit principal est *isomère* du réactif principal. Lorsqu'elle implique la coupure ou la formation de liaisons, une isomérisation *intramoléculaire* est un cas particulier des *réarrangements moléculaires*.

Cependant, une isomérisation n'est pas nécessairement un réarrangement moléculaire (par exemple, dans le cas de l'interconversion d'isomères conformationnels).

isotopologue ; isotopologue
Désigne ou qualifie une des diverses *entités moléculaires* qui ne diffèrent que par la composition isotopique (nombre de substitutions isotopiques).

Exemple : CH₄, CH₃D, CH₂D₂, etc.

isotopomère ; isotopomer
Désigne ou qualifie un des isomères ayant le même nombre de chaque atome isotopiquement distinct, mais à des positions différentes. Le terme résulte de l'association des mots « isotope » et « isomère ».

Les isotopomères peuvent être soit des isomères de constitution (par exemple, CH₂DCH=O et CH₃CD=O), soit des stéréoisomères isotopiques [par exemple : (*R*)- et (*S*)-CH₃CHDOH ou (*Z*)- et (*E*)-CH₃CH=CHD].

Consulter aussi les références [21] et [208].

labile ; labile
Terme imprécis pour qualifier soit une espèce chimique *transitoire* et *instable*, soit, moins couramment, une espèce relativement stable mais *réactive*. On ne doit donc pas l'utiliser sans explication sur le sens qu'on lui donne.

Voir aussi : *inerte* ; *non réactif* ; *persistant*.

liaison ; bond
Il existe une liaison chimique entre deux atomes ou groupe d'atomes lorsque les forces qui agissent entre eux sont telles qu'elles conduisent à la formation d'un agrégat de stabilité suffisante pour qu'il soit commode au chimiste de le considérer comme une *entité moléculaire* indépendante. Dans le contexte de ce glossaire, le terme se rapporte généralement à une *liaison covalente*.

Consulter aussi la référence [124].
Voir aussi : *agostique* ; *coordination* ; *liaison hydrogène* ; *liaison multicentree*.

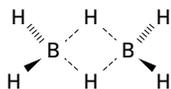
liaison covalente ; covalent bond
Région de densité électronique relativement élevée entre des noyaux et provenant, du moins en partie, d'un partage d'électrons, ce qui se traduit par une force d'attraction et par une distance internucléaire caractéristique.

Voir aussi : *agostique* ; *coordination* ; *liaison hydrogène* ; *liaison multicentree*.

liaison dative* : dative bond*

Voir : *coordi* B---H---B

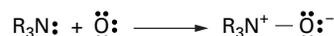
liaison déficiente en électrons ; electron-deficient bond
Liaison simple entre deux atomes adjacents qui est formée par moins de deux électrons, comme dans B₂H₆ :



Les liaisons sont appelées « liaisons à trois centres et à deux électrons ».

liaison dipolaire ; dipolar bond
Liaison formée (réellement ou hypothétiquement) par la *coordina-*

tion de deux entités neutres dont la combinaison conduit à des structures ayant des charges séparées :



Ce terme doit être utilisé de préférence à ces synonymes en désuétude : « liaison de coordinence », « lien de coordinence », « covalence coordinée », « liaison dative » et « liaison semi-polaire ».

liaison hydrogène ; hydrogen bond
Forme d'*association* entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène, lui-même lié à un second atome relativement électro-négatif. Le mieux, c'est de la considérer comme une interaction électrostatique accrue par la faible taille de l'hydrogène, ce qui permet un rapprochement des dipôles ou des charges qui interagissent.

Les deux atomes électronégatifs appartiennent habituellement, mais pas nécessairement, à la première rangée de la classification périodique des éléments (c'est-à-dire N, O ou F). Une liaison hydrogène peut être soit *intermoléculaire*, soit *intramoléculaire*. À quelques exceptions près, impliquant généralement le fluor, l'énergie associée est inférieure à 20 à 25 kJ · mol⁻¹ (5 à 6 kcal · mol⁻¹).

liaison multicentree ; multi-centre bond
Si l'on ne fait intervenir que des *liaisons* à deux électrons localisées sur deux centres, la représentation de certaines *entités moléculaires* n'apparaît pas satisfaisante. Il est alors nécessaire de considérer des liaisons à plusieurs centres dans lesquelles les paires d'électrons occupent des orbitales englobant trois centres atomiques ou davantage. Les liaisons à trois centres du diborane et des *carbocations pontés*, ainsi que les liaisons π délocalisées du benzène, sont des exemples de liaisons multicentrees.

liaison π (liaison pi) ; π-bond (pi-bond)

Voir : *sigma*, *pi*.

liaison σ (liaison sigma) ; σ-bond (sigma-bond)

Voir : *sigma*, *pi*.

lipophile ; lipophilic
Étymologiquement, « ami des graisses ». Appliqué aux *entités moléculaires* (ou à des parties d'entités moléculaires), cet adjectif indique que l'entité a tendance à se dissoudre dans des solvants analogues aux graisses (par exemple, les hydrocarbures).

Voir aussi : *hydrophile* ; *interaction hydrophobe*.

loi de catalyse ; catalysis law

Voir : *relation de Brønsted*.

loi de vitesse (ou équation différentielle empirique de vitesse) ; rate law (or empirical differential rate equation)

Expression de la *vitesse d'une réaction* donnée ne faisant intervenir que des concentrations d'*espèces chimiques* et des paramètres constants (normalement des *coefficients de vitesse* et des *ordres de réaction* partiels). Pour trouver des exemples de lois de vitesse, voir les équations (1), (2) et (3) sous la rubrique *équivalence cinétique* et l'équation (4) sous la rubrique *état stationnaire*.

LUMO ; LUMO

Acronyme anglo-saxon de « **L**owest-energy **U**noccupied **M**olecular **O**rbital », souvent utilisé en français à la place de BV, correspondant à « plus **B**asse orbitale **V**acante »).

Voir : *orbitales frontières*.

marqueur de spin ; spin label

Groupe paramagnétique stable (le radical aminoxyde en est un exemple typique) fixé sur une partie d'une *entité moléculaire* dont on veut étudier l'environnement microscopique. Le spectre RPE du marqueur de spin est alors caractéristique de cet environnement.

Lorsqu'une entité moléculaire paramagnétique simple, **sans** fixation covalente sur l'entité étudiée, est utilisée dans ce but, on appelle souvent ce type de marqueur « sonde de spin ».

mécanisme (ou mécanisme réactionnel) intermédiaires ; mechanism

Pour une réaction, description détaillée du processus transformant

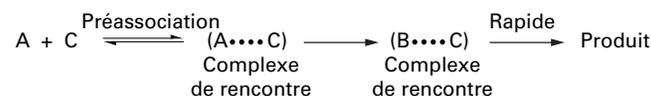
les réactifs en produits et comportant une caractérisation aussi complète que possible de la composition, de la structure, de l'énergie et des autres propriétés des réactionnels, des produits et des états de transition. Pour qu'il soit plausible, le mécanisme d'une réaction doit être en accord avec sa stœchiométrie, avec sa loi de vitesse et avec toutes les données expérimentales disponibles, dont celles qui se rapportent à son déroulement stéréochimique (il convient de remarquer que plusieurs mécanismes peuvent être compatibles avec les données expérimentales). Sont souvent incluses dans la description du mécanisme (par des flèches courbes, par exemple) des déductions quant aux mouvements électroniques qui sont à l'origine de l'interconversion dynamique des entités le long du chemin réactionnel.

On doit noter que, pour beaucoup de réactions, toutes ces informations ne sont pas disponibles et que les mécanismes suggérés sont souvent fondés sur des données expérimentales incomplètes. Il n'est pas approprié d'utiliser le terme « mécanisme » pour désigner une proposition concernant la séquence probable d'un ensemble de réactions par étapes ; il est alors préférable de parler d'une « séquence de réactions » plutôt que d'un mécanisme.

Voir aussi : *diagramme d'énergie de Gibbs*.

mécanisme à spectateur ; spectator mechanism

Mécanisme de préassociation dans lequel une des entités moléculaires, C, déjà présente avec A dans une paire de rencontre lors de la formation de B à partir de A, n'apporte aucune assistance à la formation de B :



La formation de B à partir de A peut elle-même être une réaction bimoléculaire avec un autre réactif. Puisque C ne participe pas à la formation de B, on le décrit comme étant présent à titre de spectateur et le mécanisme est appelé « mécanisme à spectateur ».

Voir aussi : *contrôle par la diffusion microscopique*.

mécanisme concerté forcé ; enforced concerted mechanism

La variation des paramètres réactionnels pour une série de réactions se produisant par des étapes non concertées peut conduire à une situation dans laquelle l'intermédiaire supposé possèdera une durée de vie plus courte que la vibration d'une liaison ; les étapes deviendront alors concertées.

Voir : *diagramme de More O'Ferrall-Jencks ; état de transition*.

mécanisme de conjugaison ; conjugative mechanism

Voir : *effet électronique*.

mécanisme frontière ; borderline mechanism

Mécanisme intermédiaire entre deux extrêmes.

Exemple : une substitution nucléophile intermédiaire entre S_N1 et S_N2 ou intermédiaire entre S_N2 et un mécanisme à transfert d'électron.

mécanisme par transfert monoélectronique ; single-electron transfer mechanism (SET)

Mécanisme réactionnel caractérisé par le transfert d'un seul électron entre espèces et intervenant sur la coordonnée réactionnelle d'une des étapes élémentaires.

mécanisme réactionnel ; reaction mechanism

Voir : *mécanisme*.

mésomérie ; mesomerism

Essentiellement, synonyme de *résonance*. Ce terme est particulièrement associé à l'idée que les électrons π sont moins localisés dans une molécule réelle que dans une formule de Lewis. Il veut sous-entendre que la représentation correcte d'une structure est intermédiaire entre deux ou plusieurs formules de Lewis.

Voir aussi : *aromatique 2 ; délocalisation ; effet mésomère*.

mésophase ; mesophase

Phase d'un composé cristallin liquide intermédiaire entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope.

métal moléculaire ; molecular metal

Matériau non métallique dont les propriétés ressemblent à celles des métaux, généralement à la suite d'un dopage oxydant.

Exemple : polyacétylène à la suite d'un dopage oxydant par de l'iode.

métastable (espèce chimique) ; metastable (chemical species)

Voir : *transitoire*.

métathèse ; metathesis

Processus bimoléculaire entre espèces chimiques semblables faisant intervenir, sur le plan formel, l'échange d'une ou de plusieurs liaisons et conduisant à des produits dans lesquels les liaisons des différents types sont de même nombre et de même nature (ou presque) que dans les réactifs. Par exemple :



(Ce terme provient de la chimie inorganique, avec une signification différente ; cet usage plus ancien ne peut toutefois pas être transposé à la chimie organique.)

méthode de la perturbation isotopique ; method of isotopic perturbation

Mesure, à partir de la différence des déplacements chimiques en RMN, de l'effet isotopique sur un équilibre rapide (dégénéré) entre deux espèces qui sont équivalentes, sauf en ce qui concerne la nature des isotopes. On peut utiliser cette méthode pour faire la distinction entre, d'une part, un mélange en équilibre rapide dont la symétrie est une moyenne en fonction du temps et, d'autre part, une structure unique de symétrie plus élevée.

Consulter aussi la référence [125].

méthylène* ; methylene*

Voir : *carbène*.

méthylidyne* ; methylidyne*

Voir : *carbyne*.

micelle ; micelle

Les agents tensioactifs en solution sont souvent des colloïdes d'association, c'est-à-dire qu'ils ont tendance à former des agrégats de dimensions colloïdales qui existent en équilibre avec les molécules ou les ions à partir desquels ils sont formés. De tels agrégats se nomment « micelles » [49].

Voir aussi : *micelle inverse*.

micelle inverse ; inverted micelle, reverse micelle (or reversed micelle)

La formation réversible de colloïdes d'association à partir d'agents tensioactifs dissous dans des solvants apolaires se traduit par la formation d'agrégats appelés « micelles inverses ». De telles associations sont souvent du type :



et on n'observe donc pas le phénomène de concentration micellaire critique (ni d'effet analogue).

Dans une micelle inverse, les groupes polaires du composé tensioactif sont rassemblés à l'intérieur de l'agrégat, tandis que les groupes lipophiles s'étendent vers et au sein du solvant apolaire.

migration ; migration

1. Transfert (le plus souvent intramoléculaire) d'un atome ou d'un groupe au cours d'un réarrangement moléculaire.

2. Le déplacement d'une liaison vers une autre position de la même entité moléculaire est connu sous le nom de « migration de liaison ».

Les deux types de migration sont, par exemple, représentés dans les réarrangements allyliques :



déplace dans le champ apparent créé par un noyau et par les autres électrons présents.

Voir : *orbitale moléculaire*.

orbitale de type Slater ; Slater-type orbital

Orbitale atomique approximative par laquelle on essaie de tenir compte des répulsions électron-électron par pondération de la charge nucléaire associée à chaque orbitale.

orbitale moléculaire ; molecular orbital

Fonction d'onde monoélectronique décrivant un électron qui se déplace dans le champ apparent des noyaux et des autres électrons d'une *entité moléculaire* polyatomique. Il existe des protocoles permettant de transformer les orbitales moléculaires en fonctions constitutives pour obtenir des « orbitales moléculaires localisées ». Il est aussi possible de caractériser les orbitales moléculaires par le nombre de noyaux (ou « centres ») concernés. On parle ainsi d'orbitales à deux centres, d'orbitales à trois centres, etc., et, en généralisant, d'orbitales à plusieurs centres, souvent exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire d'*orbitales atomiques*.

Une orbitale est généralement schématisée par des courbes le long desquelles la fonction d'onde garde une valeur constante (carte de courbes de niveau) ou bien en indiquant l'enveloppe de la région de l'espace où il existe une forte probabilité (arbitrairement fixée, à 96 % par exemple) de trouver les électrons occupant cette orbitale. On donne aussi généralement le signe algébrique (+ ou -) de la fonction d'onde dans chaque partie de cette région.

orbitales frontières ; frontier orbitals

La plus **Haute orbitale moléculaire Occupée (HO)** (totalement ou partiellement occupée) et la plus **Basse orbitale moléculaire Vacante (BV)** (complètement ou partiellement vacante) d'une *entité moléculaire*. L'examen de la combinaison des orbitales frontières intervenant dans une réaction d'entités moléculaires permet une approche de l'interprétation du comportement réactionnel ; cela est une forme simplifiée de la théorie des perturbations des orbitales moléculaires appliquée aux réactions chimiques.

Consulter aussi les références [129] et [130].

Voir aussi : *orbitale sous-jacente* ; *SOMO*.

orbitale sous-jacente ; subadjacent orbital

Orbitale moléculaire dont le niveau énergétique est immédiatement inférieur à celui de la plus haute orbitale occupée, *HO* (le sigle « **NHOMO** » est quelquefois utilisé, correspondant à la locution « **Next-to-Highest Occupied Molecular Orbital** ») ou bien l'orbitale moléculaire d'énergie immédiatement supérieure à celle de l'orbitale vacante la plus basse, *BV* (le sigle « **SLUMO** » est alors utilisé en anglais, correspondant à « **Second Lowest Unoccupied Molecular Orbital** »). Les orbitales sous-jacentes jouent quelquefois un rôle important dans l'interprétation des interactions par l'approximation des *orbitales frontières*.

Consulter aussi la référence [131].

orbitale π ; π -orbital

Voir : *sigma*, *pi*.

orbitale σ (orbitale sigma) ; σ -orbital (sigma orbital)

Voir : *sigma*, *pi*.

ordre réactionnel (ou ordre de réaction), n (unité SI : 1) ; order of reaction, n (SI unit : 1)

Une réaction est d'ordre α par rapport à A, d'ordre β par rapport à B ... et d'ordre global $n = \alpha + \beta + \dots$ si la vitesse macroscopique de cette réaction v (observée, empirique ou phénoménologique) (voir : *vitesse de réaction*) peut être exprimée par une équation différentielle empirique de vitesse (ou *loi de vitesse*) contenant un terme de la forme $k[A]^\alpha[B]^\beta\dots$, où α, β, \dots sont des exposants constants (c'est-à-dire indépendants des concentrations et du temps) et où k est une constante.

Note : le terme $k[A]^\alpha[B]^\beta\dots$ doit représenter la totalité de l'effet des concentrations [A], [B]... sur la vitesse de réaction.

Les exposants α, β, \dots peuvent être entiers ou fractionnaires, positifs ou négatifs. Ce sont les ordres de réaction par rapport à A, B... ; on les appelle parfois « ordres partiels de réaction ». Les ordres réactionnels déduits de l'effet des concentrations sur les vitesses initiales

de réaction sont appelés « ordres réactionnels relatifs aux concentrations ». Par opposition, les ordres réactionnels déduits des variations de la vitesse au fur et à mesure de l'avancement de la réaction sont nommés « ordres réactionnels relatifs au temps ».

À condition qu'un *flux chimique* puisse être mesuré, il est possible d'utiliser la notion d'ordre réactionnel pour représenter le comportement dynamique de systèmes pour lesquels des changements de concentration et, par conséquent, la vitesse de réaction n'est pas mesurable. Par exemple, s'il existe un équilibre dynamique :



et que le flux puisse être mesuré (par exemple, par une *analyse des formes de raies* des spectres RMN) et relié aux concentrations par l'équation :

$$\varphi_{A/a} = k[A]^\alpha[L]^\lambda\dots$$

on peut définir un ordre α par rapport à A, un ordre λ par rapport à L et un ordre global $n = (\alpha + \lambda + \dots)$.

Le facteur de proportionnalité k indiqué plus haut est appelé « coefficient de vitesse d'ordre n ».

On désigne par « constante de vitesse » ou, d'une façon plus appropriée, « constante de vitesse microscopique » (hypothétique ou mécanistique) le coefficient de vitesse d'une *réaction élémentaire* ou celui d'une réaction supposée telle.

Lorsque la concentration d'une espèce demeure constante (ou approximativement constante) au cours de la réaction, il n'est pas possible de déduire l'ordre réactionnel global des mesures de la « vitesse de formation » ou de la « vitesse de disparition » (d'un produit ou d'un réactif en concentration variable) pour une seule valeur de la concentration. Ainsi, par exemple, si la vitesse globale de réaction est donnée par :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

et si [B] demeure constant, l'ordre de la réaction (par rapport au temps) sera α , tel qu'observé à partir des variations de [A], et la vitesse de consommation de A peut être exprimée sous la forme :

$$v_A = k_{\text{obs}}[A]^\alpha$$

Le facteur de proportionnalité k_{obs} ainsi obtenu est nommé « coefficient apparent de vitesse » ; il est relié au coefficient de vitesse k , d'ordre $(\alpha + \beta)$, par l'équation :

$$k_{\text{obs}} = k[B]^\beta$$

Dans le cas classique où $\alpha = 1$, k_{obs} est souvent nommé « coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre » (k_{p}).

Pour une réaction simple (réaction élémentaire), les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont identiques aux *coefficients stœchiométriques* ; ce sont ainsi nécessairement des nombres entiers positifs. L'ordre global est alors identique à la *molécularité*. Par contre, pour des *réactions par étapes*, il n'y a généralement pas de relation directe entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels. De plus, de telles réactions peuvent obéir à des lois de vitesse plus complexes ; l'ordre réactionnel **apparent** peut dépendre de la concentration des *espèces chimiques* impliquées et du degré d'avancement de la réaction. Il n'est pas alors utile de parler d'ordre de réaction, même si l'on peut déduire des ordres apparents à partir des vitesses initiales.

Pour une réaction par étapes, on peut en principe attribuer un ordre de réaction à chacune des étapes élémentaires.

Voir aussi : *équivalence cinétique*.

oxydation ; oxidation

1. Retrait global et total d'un ou de plusieurs électrons d'une *entité moléculaire* (appelé aussi « désélectronation »).

2. Augmentation du *nombre d'oxydation* de tout atome d'un *substrat* [132].

3. Gain d'oxygène et/ou perte d'hydrogène d'un substrat organique. Les critères **1** et **2** s'appliquent à toutes les oxydations ; le critère **3** s'applique souvent, mais il n'est pas toujours facile à démontrer.

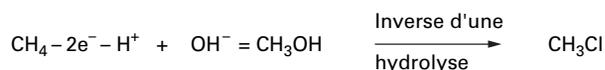
On peut aussi décrire une oxydation comme une *transformation* d'une substance organique que l'on peut disséquer sur le plan formel en étapes ou *changements primitifs*. Ces derniers comprennent le départ d'un ou de plusieurs électrons d'un substrat, suivi ou précédé :

a) d'un gain ou d'une perte d'eau et/ou d'*hydrions* ou encore d'ions hydroxydes ;

b) d'une substitution *nucléophile* par l'eau, ou son inverse ;

c) d'un *réarrangement moléculaire intramoléculaire*.

Cette définition permet de relier à **1**, d'une façon descriptive, l'idée originale d'oxydation (combinaison avec l'oxygène) et ses extensions à l'enlèvement d'hydrogène ainsi que d'autres processus se rapprochant de ce type de transformation (généralement considérés comme des oxydations et effectués par des « agents oxydants » selon l'usage courant en chimie organique). Par exemple, l'oxydation du méthane en chlorométhane peut être considérée comme suit :



paire d'acide et base conjugués ; conjugate acid-base pair
L'acide de Brønsted BH^+ , formé par *fixation* d'un proton sur la base B, est appelé « acide conjugué de B ». De même, B est la base conjuguée de BH^+ . La charge de l'acide conjugué est toujours supérieure d'une unité à celle de la base, mais la valeur absolue des charges est sans importance dans la définition.

Exemple : l'acide de Brønsted HCl et sa base conjuguée Cl^- forment une paire d'acide et base conjugués.

paire de radicaux ; radical pair
Ensemble de deux *radicaux* en solution, situés très près l'un de l'autre au sein d'une *cage* de solvant. Les radicaux peuvent s'être formés simultanément par un processus *unimoléculaire* (par exemple, la décomposition d'un peroxyde), ou s'être réunis par diffusion. Une fois les radicaux réunis, on doit tenir compte de la corrélation de spin entre les électrons célibataires des deux espèces. Celle-ci est responsable du phénomène de *polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement*.

Voir aussi : *recombinaison géminée*.

paire d'ions ; ion pair
Couple d'ions de charges opposées dont la cohésion résulte des forces électrostatiques, sans qu'il y ait formation d'une *liaison covalente*. Dans la pratique, une paire d'ions se comporte comme une seule *entité moléculaire* pour imposer la conductivité, le comportement cinétique, les propriétés osmotiques, etc. Selon Bjerrum, on doit considérer que, lorsque la distance entre les centres des ions de charges opposées (exprimée en picomètres) est inférieure à :

$$q = [(8,36 \times 10^6) z^+ z^- / \epsilon_r T]$$

ceux-ci constituent une paire d'ions (dite « paire d'ions au sens de Bjerrum » [z^+ et z^- : charges ioniques ; ϵ_r : permittivité relative (ou constante diélectrique) du milieu]).

Une paire d'ions dont les constituants sont en contact direct (c'est-à-dire qu'ils ne sont pas séparés par une molécule de solvant ou par une autre molécule) est appelée « paire d'ions intime » ou « paire d'ions de contact ». La paire intime des ions X^+ et Y^- est représentée par X^+Y^- .

Par opposition, une paire d'ions dont les constituants sont séparés par une ou par plusieurs molécules de solvant ou par une autre espèce neutre, est appelée « paire d'ions lâche » et symbolisée par $\text{X}^+ \parallel \text{Y}^-$. Les partenaires d'une paire d'ions lâche peuvent s'échanger facilement avec d'autres ions en solution, qu'ils soient libres ou qu'ils soient engagés dans d'autres paires d'ions lâches. Cet échange peut être décelable (par exemple, par marquage isotopique) et permet ainsi de distinguer expérimentalement une paire d'ions intime d'une paire d'ions lâche.

Une distinction formelle supplémentaire a quelquefois été faite entre deux types de paires d'ions lâches : dans les « paires d'ions

solvant partagé » les constituants ioniques sont séparés par une seule molécule de solvant ; au contraire, dans une « paire d'ions séparés par le solvant » il y a intervention de plusieurs molécules de solvant. Cependant, l'expression « paire d'ions séparés par le solvant » doit être utilisée et interprétée avec précaution puisqu'elle a aussi été largement utilisée de façon moins spécifique en tant que synonyme de « paire d'ions lâche ».

Voir aussi : *dissociation* ; *effet spécial de sel* ; *effet d'ion commun* ; *retour d'une paire d'ions*.

paire d'ions de contact ; contact ion pair

Voir : *paire d'ions*.

paire d'ions intime ; intimate ion pair, tight-ion pair

Voir : *paire d'ions*.

paire d'ions lâche ; loose ion pair

Voir : *paire d'ions*.

paire d'ions séparés par le solvant ; solvent-separated ion pair

Voir : *paire d'ions*.

paire géminée ; geminate pair

Paire d'*entités moléculaires* en solution, très proches l'une de l'autre dans une *cage* de solvant, qui résulte de la réaction (rupture de liaison, transfert d'électron ou transfert de groupe, etc.) d'un précurseur et qui constitue une seule entité cinétique.

Voir aussi : *paire de radicaux* ; *paire d'ions*.

paramagnétique ; paramagnetic

Qualifie les substances ayant une susceptibilité magnétique positive. Celles-ci sont attirées par un champ magnétique.

Voir aussi : *diamagnétique*.

paramètre A ; « A » value

Caractérise la préférence conformationnelle d'un substituant à adopter une position équatoriale au lieu d'une position axiale dans le cas d'un cyclohexane monosubstitué. Ce paramètre stérique de substituant est égal à $\Delta_r G^\circ$ (en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), pour l'équilibre correspondant au passage du substituant sur le cyclohexane de la position équatoriale à la position axiale. Ces paramètres sont aussi connus sous le nom de « paramètres A de Winstein-Holness ». Consulter aussi les références [133] et [134].

paramètre de Hildebrand ; Hildebrand parameter

Paramètre qui exprime la cohésion d'un solvant (énergie requise pour créer une cavité au sein d'un solvant). Consulter aussi la référence [135].

paramètre de solvant ; solvent parameter

L'une des grandeurs quantitatives qui expriment l'aptitude d'un solvant à interagir avec des solutés. De tels paramètres ont été établis sur la base de diverses quantités physico-chimiques, telles que des constantes de vitesse, des déplacements solvatochromiques (voir : *solvatochromie*) dans les spectres UV/Vis, des déplacements de fréquences IR induits par le solvant, etc. Certains paramètres de solvant sont de nature purement empirique, c'est-à-dire qu'ils sont basés directement sur des données expérimentales. On peut estimer qu'un paramètre de solvant de ce type exprime un aspect particulier des interactions solvant-soluté, ou bien on peut le considérer simplement comme une mesure de la *polarité* du solvant. D'autres paramètres de solvant sont établis à partir d'une analyse des résultats expérimentaux. Un tel paramètre est alors considéré comme exprimant un aspect particulier de l'aptitude du solvant à interagir avec des solutés.

Consulter aussi la référence [136].

Voir aussi : *équation de Grunwald-Winstein* ; *paramètre de solvophobie* ; *paramètre E_T de Dimroth-Reichardt* ; *paramètres de solvant de Kamlet-Taft* ; *paramètres de solvant de Koppel-Palm* ; *paramètre Z*.

paramètre de solvophobie ; solvophobicity parameter

Paramètre de solvant défini par l'équation :

$$Sp = 1 - M/M(\text{hexadécane})$$

dérivée de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) pour le transfert ($\Delta_t G^\circ$) d'une série de solutés de l'eau vers divers solvants organiques purs ou en mélange avec l'eau :

$$\Delta_t G^\circ \text{ (vers le solvant)} = MR_T + D$$

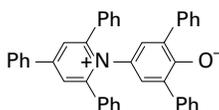
équation dans laquelle R_T est un paramètre caractéristique du soluté et M et D du solvant. Les valeurs de M sont utilisées pour définir un effet de solvophilie du solvant de façon que les valeurs de Sp varient de l'unité (pour l'eau) à zéro (pour l'hexadécane). Consulter aussi la référence [137].

paramètre E_T ; E_T value

Voir : paramètre E_T de Dimroth-Reichardt.

paramètre E_T de Dimroth-Reichardt ; Dimroth-Reichardt parameter

Grandeur caractéristique du *pouvoir ionisant* (grossièrement la *polarité*) d'un solvant, basée sur le nombre d'onde maximal de la bande d'absorption électronique de longueur d'onde la plus élevée de :



dans un solvant donné. E_T , appelé $E_T(30)$ par ses auteurs, est donné par la formule :

$$E_T = 2,859 \times 10^{-3} \nu$$

ou $E_T = 2,859 \times 10^4 \lambda^{-1}$

où E_T est en kcal · mol⁻¹, ν en cm⁻¹ et λ en nm.

L'échelle dite « normalisée » E_T^N est définie comme suit :

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvant}) - E_T(\text{SiMe}_4)}{E_T(\text{eau}) - E_T(\text{SiMe}_4)} = [E_T(\text{solvant}) - 30,7] / 32,4$$

Consulter aussi les références [138] et [139].

Voir aussi : *équation de Grunwald-Winstein ; paramètre Z*.

paramètres de solvant de Kamlet-Taft ; Kamlet-Taft solvent parameters

Paramètres de la relation solvatochromique de Kamlet-Taft qui expriment séparément les contributions des propriétés de donneur de *liaison hydrogène* (α), d'accepteur de *liaison hydrogène* (β) et de *dipolarité/polarisabilité* (π^*) à la *polarité* globale d'un solvant. Consulter aussi la référence [140].

paramètres de solvant de Koppel-Palm ; Koppel-Palm solvent parameters

Paramètres pour exprimer séparément l'aptitude d'un solvant à participer à la fois à des interactions non spécifiques solvant/soluté (permittivité ϵ et indice de réfraction n_D) et à des interactions spécifiques solvant/soluté (basicité du solvant ou nucléophilie B et acidité du solvant ou électrophilie E), toutes deux contribuant à la *polarité* globale du solvant. Consulter aussi la référence [141].

paramètre Z ; Z value

Paramètre caractérisant le *pouvoir ionisant* d'un solvant et basé sur la fréquence du maximum de plus grande longueur d'onde d'absorption électronique de l'iodure de 1-éthyl-2-méthoxycarboxypyridinium dans le solvant considéré. Z est défini par l'équation :

$$Z = 2,859 \times 10^4 \lambda^{-1}$$

où Z est en kcal · mol⁻¹ et λ en nm.

Consulter aussi la référence [142].

Voir aussi : *équation de Grunwald-Winstein ; paramètre E_T de Dimroth-Reichardt*.

paramètre Z de Kosower ; Kosower Z value

Voir : paramètre Z.

participation de groupe voisin ; neighbouring-group participation
Interaction directe entre, d'une part, un centre réactionnel (souvent, mais pas nécessairement, un *centre carbénium* naissant) et, d'autre part, des électrons appartenant à la même molécule et pouvant être ceux du *doublet libre* d'électrons d'un atome ou ceux d'une liaison σ ou π , non conjugué avec le centre réactionnel. On distingue quelquefois les participations n , σ et π .

L'accélération qui résulte de la participation de groupe voisin est connue sous le nom de « d'assistance anchimère » (ou anchimérique). « L'accélération synartétique » en est un cas particulier ; elle résulte de la participation des électrons de la liaison C_β -Y lorsque le substituant Y est fixé sur l'atome de carbone C_β adjacent de l'atome C_α portant le *groupe partant*. Conformément au modèle sous-jacent, les électrons de la liaison C_β -Y sont alors responsables de la formation d'une liaison à trois centres (ou « pont ») qui rassemble (comme l'adjectif « synartétique » le sous-entend) les atomes C_α et C_β entre lesquels se répartit la charge dans le *carbocation ponté* (et à l'*état de transition* qui précède sa formation). L'expression « accélération synartétique » n'est plus très utilisée. Voir aussi : *catalyse intramoléculaire ; liaison multicentree*.

partie ; moiety

En chimie organique physique, ensemble d'atomes d'une molécule ; par exemple, dans un ester du type $R^1\text{COOR}^2$, la partie alcool est $R^2\text{O}$. On ne doit pas utiliser ce terme pour désigner un petit fragment d'une molécule.

période d'induction ; induction period

Phase initiale lente d'une *réaction chimique* qui s'accélère par la suite. On observe souvent des périodes d'induction avec les réactions radicalaires ; elles peuvent aussi se produire pour d'autres systèmes (par exemple, avant que les concentrations de réactifs correspondant à l'*état stationnaire* ne soient atteintes).

périsélectivité ; periselectivity

Différenciation entre deux processus permis par des facteurs de symétrie.

Exemple : celle entre les *cycloadditions* [2 + 4] et [4 + 6] du cyclopentadiène sur la troponone.

persistant ; persistent

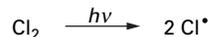
Qualifie les *radicaux* dont la *durée de vie*, en solution diluée dans des solvants inertes, est de plusieurs minutes, ou plus. La persistance est une propriété cinétique ou de réactivité. Par contre, la stabilité d'un radical, une propriété thermodynamique, est exprimée en fonction de la force de la liaison C-H de l'hydrocarbure approprié. La durée de vie d'un radical est fortement influencée par la protection stérique (le « blindage ») du centre radicalaire par des substituants volumineux.

Consulter aussi la référence [143].

Voir aussi : *transitoire*.

photolyse ; photolysis

Coupure d'une ou de plusieurs *liaisons covalentes* d'une *entité moléculaire* consécutive à une absorption de lumière ou bien tout processus photochimique dans lequel une telle coupure joue un rôle essentiel :



Ce terme est utilisé incorrectement pour décrire l'irradiation d'un échantillon ; toutefois, cet usage est accepté dans l'expression « photolyse éclair ».

Consulter aussi la référence [30].

piège (ou capteur) ; scavenger

Substance qui réagit avec (ou qui élimine d'une autre façon) une espèce présente à l'état de traces (comme, par exemple, dans le piégeage de traces d'ions métalliques) ou encore qui piège (ou capture) un *intermédiaire* réactionnel réactif.

Consulter aussi la référence [144].

Voir aussi : *inhibition*.

piégeage (ou capture) ; trapping

Interception d'une molécule *réactive* ou d'un *intermédiaire* réactionnel réactif de façon à l'éliminer du système ou à le transformer en une forme plus *stable*, cela afin de l'étudier ou l'identifier.

Voir aussi : *piège*.

piégeage de spin (ou capture de spin) ; spin trapping

Lors de certaines réactions en solution, un *radical transitoire* réagit avec un réactif diamagnétique pour former un radical plus *persistant* qui, s'accumulant dans le milieu et atteignant une concentration assez élevée, peut être détecté et souvent identifié par spectroscopie RPE. La réaction clé correspond généralement à une *fixation*. On dit alors que le réactif diamagnétique est un « piège à spin » (ou « capteur de spin ») et que le radical persistant formé est un « adduit de spin ». On utilise ce procédé pour suivre des réactions où interviennent des *intermédiaires* réactionnels radicalaires réactifs à des concentrations trop faibles pour qu'il soit possible de les observer directement. Les nitrones et les composés possédant un groupe nitroso porté par un atome de carbone sont des capteurs de spin typiques ; ils réagissent rapidement avec des radicaux réactifs pour former des radicaux nitroxydes. On désigne par « numération de spin » (ou comptage de spin) le processus de capture de spin lorsqu'il est quantitatif, c'est-à-dire quand le réactif diamagnétique capte quasiment tous les radicaux formés dans un système donné. La capture de spin a aussi été adaptée au piégeage de radicaux formés en phases solides et gazeuses. Dans ce cas, l'adduit de spin est transféré dans une solution liquide afin de faciliter l'interprétation du spectre RPE des radicaux obtenus.

point de fusion (corrigé/non corrigé) ; melting point (corrected/uncorrected)

À l'origine, cette expression signifiait que la température avait été (ou non) corrigée pour tenir compte de la colonne émergente d'un thermomètre. Dans l'usage courant, il signifie souvent que l'exactitude du thermomètre a (ou n'a pas) été vérifiée. Cet usage courant est inapproprié et devrait être abandonné.

point isobestique (ou point isobestique) ; isosbestic point

Ce terme est généralement appliqué à une série de spectres d'absorption, tracés sur le même graphique, pour une série de solutions dont les deux composants qui absorbent le plus, A et B, sont à des concentrations telles que leur somme reste constante. Les courbes donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence) pour une telle série de mélanges se coupent en un ou plusieurs points dits « points isobestiques » ou « points isobestiques ».

On observe souvent des points isobestiques lorsque les spectres électroniques sont tracés pour :

- a) une solution où s'effectue une *réaction chimique* (dans ce cas, les deux espèces A et B sont respectivement un réactif et un produit) ;
- b) une solution où A et B sont en équilibre, leurs concentrations respectives étant imposées par la concentration d'un autre composant du mélange, en particulier celle des ions H⁺. C'est le cas, par exemple, lorsque A et B sont les formes acide et basique d'un indicateur de pH auquel correspond l'équilibre :



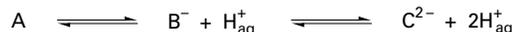
c) un point isobestique peut aussi apparaître dans les spectres d'une série de solutions contenant les deux composants A et B, sans aucun lien entre eux et sans aucune interaction, mais ayant la même concentration globale.

Dans tous ces exemples, A et B peuvent être soit des *espèces chimiques* individuelles, soit des mélanges contenant deux ou plusieurs espèces chimiques en proportions constantes.

Si A et B sont des espèces chimiques individuelles, des points isobestiques apparaîtront à toutes les longueurs d'onde pour lesquelles les coefficients d'absorption molaire (autrefois appelés « coefficients d'extinction ») sont identiques (une équation plus complexe s'applique lorsque A et B sont des mélanges en proportions constantes).

Si les spectres d'absorption considérés ci-dessus ne se coupent pas

en un ou plusieurs points isobestiques, mais sur toute une gamme de longueurs d'onde, cela est de prime abord une preuve ; dans le cas a), de la formation d'un *intermédiaire* réactionnel en concentration appréciable (A → C → B) ; dans le cas b), de l'intervention dans l'équilibre d'une troisième espèce absorbante (par exemple, la formation d'une espèce C par l'équilibre ci-dessous) :



ou, dans le cas c), de l'existence d'une interaction entre A et B :

**polarisabilité ; polarizability**

Aptitude à la déformation du nuage électronique d'une *entité moléculaire* sous l'action d'un champ électrique (tel que celui dû à un réactif chargé se trouvant à proximité). Expérimentalement, elle est exprimée par le rapport entre le moment dipolaire induit (μ_{ind}) et le champ électrique *E* responsable de l'induction :

$$\alpha = \mu_{ind}/E$$

α est exprimé en C² · m² · V⁻¹.

Dans l'usage courant, ce terme se rapporte à la « polarisabilité moyenne », c'est-à-dire à la moyenne des polarisabilités selon les trois axes orthogonaux de la molécule. On peut distinguer, tout au moins en principe, des polarisabilités dans les différentes directions. Par exemple, pour Cl₂, il y a une « polarisabilité longitudinale », le long de la liaison Cl—Cl, et une « polarisabilité transversale » dans la direction perpendiculaire. Dans certaines approches théoriques modernes, la polarisabilité le long de la liaison entre un substituant et le reste de la molécule est considérée comme un facteur influant sur la réactivité chimique, etc., et son expression sous forme de paramètres a été proposée. Consulter aussi les références [76] et [78].

polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement ; CIDNP (chemically induced dynamic nuclear polarization)

Distribution non conforme à la loi de Boltzmann des états de spin nucléaire, produite par des réactions thermiques ou photochimiques, généralement par *colligation* et diffusion, ou par *dismutation* de *paires de radicaux*, détectée en RMN par l'apparition de signaux d'émission ou par l'augmentation de l'intensité de signaux d'absorption.

polarité ; polarity

Lorsqu'il se rapporte à un solvant, terme plutôt mal défini exprimant sa capacité globale de solvatation (pouvoir de solvatation) de solutés (c'est-à-dire : pour les équilibres chimiques, les réactifs et les produits ; pour les vitesses de réaction, les réactifs et le *complexe activé* ; pour l'absorption de lumière, les ions ou molécules dans leurs états fondamentaux et excités). Cette capacité de solvatation dépend à son tour de toutes les interactions intermoléculaires possibles, spécifiques et non spécifiques, entre les ions ou les molécules et les molécules de solvant, à l'exception des interactions conduisant à des modifications chimiques bien déterminées des ions ou molécules du soluté. Parfois, le terme « polarité du solvant » est appliqué d'une façon restrictive aux interactions soluté/solvant non spécifiques, c'est-à-dire aux *forces de van der Waals*.

Consulter aussi les références [136] et [139].

Voir aussi : *équation de Grunwald-Winstein* ; paramètre *E_T* de *Dimroth-Reichardt* ; *paramètres de solvant* de *Kamlet-Taft* ; *paramètre Z* ; *pouvoir ionisant*.

polarité d'un solvant ; solvent polarity

Voir : *polarité*.

polycoordinant ; polydent

Voir : *ambident*.

population de charge ; charge population

Charge électrique nette sur un atome donné d'une *entité moléculaire*, déterminée conformément à une définition *ad hoc*, par exem-

ple, celle de Mulliken [145].

Voir aussi : *densité électronique*.

pouvoir ionisant ; ionizing power

Terme qui désigne l'aptitude d'un solvant donné à faciliter l'*ionisation* d'un soluté neutre ou, moins souvent, chargé. Cette expression a été employée à la fois dans un contexte cinétique et dans un contexte thermodynamique.

N.d.T. : il faut remarquer que « ionisation » n'est pas ici synonyme de *dissociation* et que le pouvoir ionisant d'un solvant doit être distingué de son pouvoir dissociant.

Voir aussi : *équation de Grunwald-Winstein* ; *paramètre E_T de Dimroth-Reichardt* ; *paramètre Z*.

préassociation ; pre-association

Étape sur le *chemin réactionnel* de certaines *réactions par étapes* dans lesquelles l'*entité moléculaire C* est déjà présente sous forme d'un *complexe de rencontre* avec A lors de la formation de B.



Dans un tel mécanisme, l'*entité moléculaire C* peut éventuellement, mais pas nécessairement, faciliter la formation de B à partir de A (cette étape pouvant être elle-même une réaction *bimoléculaire* impliquant un autre réactif).

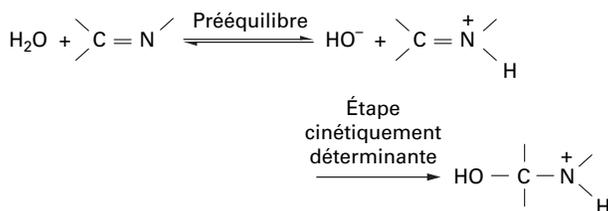
La notion de préassociation est importante lorsque B est de trop courte durée de vie pour que B et C puissent se rencontrer par diffusion.

Voir aussi : *contrôle par la diffusion microscopique* ; *mécanisme à spectateur*.

prééquilibre (ou équilibre préliminaire) ; pre-equilibrium (or prior equilibrium)

Étape réversible rapide qui précède l'*étape cinétiquement déterminante* d'une *réaction par étapes*.

Par exemple :



Voir aussi : *équivalence cinétique*.

principe d'additivité ; additivity principle

Hypothèse selon laquelle chacune des diverses caractéristiques structurales d'une *entité moléculaire* contribue individuellement, et de façon additive, à l'une de ses propriétés. Plus particulièrement, c'est l'hypothèse selon laquelle chacun des *substituants* d'une molécule fondamentale apporte une contribution additive et séparée soit à la variation d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) standard associée à un équilibre, soit à l'*énergie de Gibbs d'activation* (enthalpie libre d'activation) d'une réaction. Pour plus d'information et des exemples, voir Benson [146].

Voir aussi : *transférabilité*.

principe de Bell-Evans-Polanyi ; Bell-Evans-Polanyi principle

Relation linéaire entre l'*énergie d'activation* (E_a) et l'enthalpie de réaction ($\Delta_r H$) qui est quelquefois observée pour une série de réactions étroitement apparentées :

$$E_a = A + B \Delta_r H$$

Consulter aussi les références [50] et [147].

principe de changement minimal de structure ; principle of minimum structural change

Voir : *réarrangement moléculaire*.

principe de Curtin-Hammett ; Curtin-Hammett principle

Dans une *réaction chimique* qui fournit un produit (X) à partir d'un

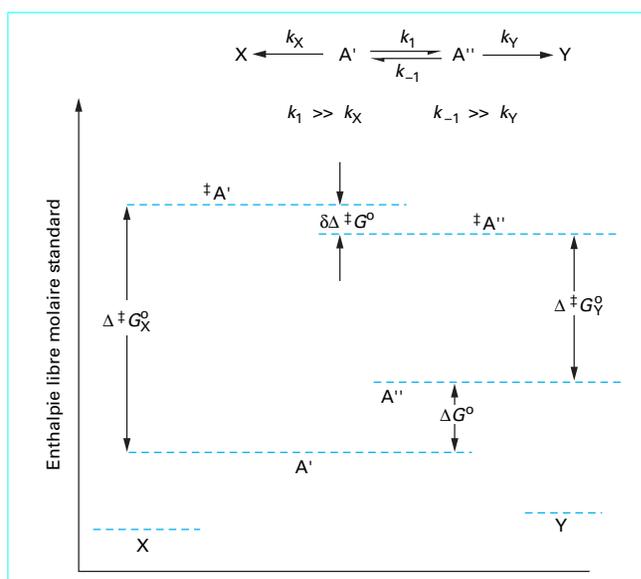


Figure 3 – Principe de Curtin-Hammett (transformation en produits X et Y des isomères A' et A'' qui s'interconvertissent)

isomère conformationnel (A') (conformère) et un produit différent (Y) à partir d'un autre conformère (A'') (et pourvu que les deux conformères s'interconvertissent rapidement par rapport à la vitesse de formation des produits, alors que les produits ne s'interconvertissent pas), la composition des produits n'est pas directement proportionnelle aux concentrations relatives des conformères dans le *substrat* ; elle est contrôlée par la différence d'énergie de Gibbs (enthalpie libre) standard ($\delta\Delta^\ddagger G^\circ$) des *états de transition* respectifs. Il est également vrai que la composition des produits est, sur le plan formel, reliée à la fois aux concentrations relatives des isomères conformationnels A' et A'' (c'est-à-dire la constante de l'équilibre conformationnel) et aux constantes de vitesse respectives de leurs réactions bien que ces grandeurs soient généralement – mais pas toujours – inconnus.

Le diagramme de la figure 3 représente la situation énergétique pour la transformation en produits X et Y des isomères A' et A'' qui s'interconvertissent.

Consulter aussi les références [148] [149] et [150].

principe de Hammond (ou postulat de Hammond) ; Hammond principle (or Hammond postulate)

Hypothèse selon laquelle le passage d'un *état de transition* à un *intermédiaire* réactionnel instable d'énergie voisine (ou à un produit) ainsi que le passage inverse s'effectuent avec seulement une faible réorganisation de la structure moléculaire. Pour l'essentiel, la même idée est contenue dans « l'hypothèse de Leffler », à savoir que l'état de transition présente une ressemblance plus grande avec l'espèce la moins stable (réactif, intermédiaire ou produit réactionnel).

Plusieurs auteurs expriment toutefois l'idée contenue dans ce principe dans les termes de Leffler, mais l'attribuent à Hammond. En corrolaire de ce principe, un facteur stabilisant un intermédiaire réactionnel stabilise aussi l'état de transition conduisant à cet intermédiaire.

L'acronyme « Bemahapothle » (Bell, Marcus, Hammond, Polanyi, Thornton et Leffler) est quelquefois utilisé pour rappeler les contributions de ces auteurs au développement de l'idée originale contenue dans le principe de Hammond.

Consulter aussi les références [41], [151], [152] et [153].

Voir aussi : *diagramme de More O'Ferrall-Jencks*.

principe de la synchronisation imparfaite ; synchronization (principle of nonperfect synchronization)

Principe qui s'applique à des réactions dans lesquelles il n'y a pas de synchronisme entre, d'une part, la formation ou la rupture des liaisons et, par ailleurs, d'autres *changements primitifs* qui jouent sur la stabilité des produits et des réactifs, tels que ceux qui impliquent des modifications de *résonance*, de *solvation*, d'effets électrostatiques, de *liaisons hydrogène* et de *polarisabilité*. Le principe stipule qu'un facteur stabilisant les produits dont le développement est en retard par rapport aux changements de liaisons dans l'*état de transition*, ou bien un facteur stabilisant les réactifs dont la perte est en avance par rapport à ces mêmes changements dans l'état de transition, provoquent tous deux une augmentation de la *barrière intrinsèque* et, par conséquent, une diminution de la « constante intrinsèque de vitesse » de la réaction. L'inverse est vrai pour un facteur stabilisant les produits dont le développement est en avance par rapport aux changements de liaisons, ou bien pour un facteur stabilisant les réactifs dont le développement est en retard. Des effets inverses peuvent être observés dans le cas de facteurs qui déstabilisent les réactifs ou les produits.

N.d.T. : le terme « synchronisme » serait ici mieux adapté que « synchronisation ».

Consulter aussi la référence [64].

Voir aussi : *décalage* ; *synchrone*.

principe d'électronéutralité ; electroneutrality principle

Principe qui exprime le fait que toute substance pure porte une charge nette égale à zéro.

principe de microréversibilité macroscopique ; principle of detailed balancing

Lorsqu'un système réactionnel (comportant un nombre arbitraire de composants chimiques et de *chemins réactionnels*) a atteint son état d'*équilibre*, il y a, pendant un intervalle de temps fini, autant d'atomes, dans leurs *entités moléculaires* respectives, qui passent dans l'une des directions de chaque chemin individuel que dans l'autre. Il en ressort que le chemin réactionnel dans le sens inverse doit être exactement l'inverse du chemin réactionnel dans le sens direct, à condition que le système soit à l'équilibre.

Ce principe est la conséquence pour les systèmes macroscopiques du *principe de réversibilité microscopique*.

N.d.T. : l'expression « principe de la microréversibilité macroscopique » a été choisie comme traduction de « principle of detailed balancing » expression pour laquelle nulle traduction littérale ne semble être utilisée en langue française. Dans le même sens, on utilise souvent l'expression « principe de microréversibilité ». Le qualificatif de « macroscopique » a été ajouté pour éviter toute confusion avec le *principe de réversibilité microscopique*.

principe de moindre mouvement des noyaux ; principle of least nuclear motion

Hypothèse selon laquelle les réactions qui auront les plus faibles *énergies d'activation* seront, pour des réactifs donnés, celles qui feront intervenir le moins de changement dans la position des atomes. Ce principe est souvent appelé plus simplement « principe de moindre mouvement ».

Consulter aussi la référence [154].

principe de réactivité-sélectivité ; reactivity-selectivity principle (RSP)

Ce concept peut être exprimé comme suit : plus une espèce réactionnelle est réactive, moins elle est sélective.

Considérons deux substrats S^1 et S^2 qui réagissent avec deux réactifs R^1 et R^2 selon des réactions du même type, S^2 étant plus réactif que S^1 et R^2 l'étant plus que R^1 dans ce type de réaction. Les réactivités relatives (en unités logarithmiques, voir : *sélectivité*) des quatre réactions possibles peuvent être représentées comme sur la figure 4.

Si les positions de $(S^1 + R^1)$, $(S^2 + R^1)$ et $(S^1 + R^2)$ sont fixées, il existe trois possibilités quant à la position de $(S^2 + R^2)$: dans la situation (1), la sélectivité de R^2 pour les deux substrats, exprimée par a , est la même que celle de R^1 pour les deux substrats ; dans la situation (2), la sélectivité de R^2 pour les deux substrats, exprimée par b , est plus petite que celle de R^1 pour les deux substrats, c'est-à-dire que $b < a$ (situation en accord avec le principe de réactivité-sélectivité) ; dans la situation (3), la sélectivité de R^2 pour les deux substrats,

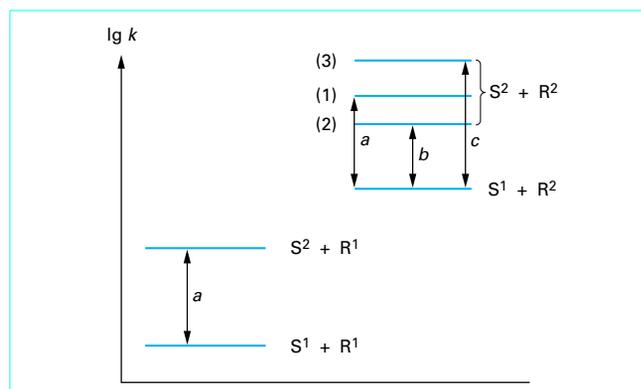


Figure 4 – Réactivités relatives

exprimée par c , est plus grande que celle de R^1 pour les deux substrats, c'est-à-dire que $c > a$ (situation qui peut être décrite comme opposée au principe de réactivité-sélectivité).

Il existe plusieurs exemples de réactions dans lesquelles ce principe est suivi [situation (2)] ; toutefois, il existe aussi plusieurs exemples correspondant aux situations (1) et (3). Le principe de réactivité-sélectivité est en accord avec notre intuition et il est certainement respecté dans le cas limite où la réactivité est contrôlée par la diffusion. Toutefois, sa validité est l'objet d'une grande controverse : « ... et diverses opinions ont été exprimées allant de la déclaration que le principe de réactivité-sélectivité est une loi universelle jusqu'à celle selon laquelle on doit le considérer comme pratiquement inutile comme règle générale » [155].

Consulter aussi les références [110], [156], [157] et [158].

principe de réversibilité microscopique ; principle of microscopic reversibility

Dans une réaction réversible, le mécanisme dans une direction est exactement l'inverse du mécanisme dans l'autre direction. Ce principe ne s'applique pas aux réactions qui sont initiées par une excitation photochimique.

Voir aussi : *principe de microréversibilité macroscopique* ; *réaction chimique*.

processus concerté ; concerted process

On considère que deux ou plusieurs *changements primitifs* sont concertés, ou qu'ils constituent un processus concerté, s'ils interviennent au cours d'une même *réaction élémentaire*. Ces changements sont souvent ; mais pas nécessairement, « énergétiquement couplés ». (Dans ce contexte, l'expression « énergétiquement couplé » signifie que l'*état de transition* pour des changements primitifs simultanés est d'énergie plus faible que celle correspondant à des changements successifs.) Dans un processus concerté, les changements primitifs peuvent être *synchrone*s ou *asynchrone*s.

Voir aussi : *catalyse bifonctionnelle* ; *surface d'énergie potentielle*.

profil d'énergie (ou profil énergétique) ; energy profile

Voir : *diagramme d'énergie de Gibbs* ; *profil d'énergie potentielle*.

profil d'énergie potentielle ; potential-energy profile

Courbe décrivant les variations de l'énergie potentielle du système d'atomes qui constitue les réactifs et les produits d'une réaction en fonction d'une coordonnée géométrique ; elle correspond au passage énergétiquement le plus facile pour aller des réactifs aux produits (c'est-à-dire le long de la courbe obtenue en reliant les chemins de plus grande pente allant de l'*état de transition* aux réactifs et aux produits). Pour une *réaction élémentaire*, la coordonnée géométrique utilisée est la *coordonnée réactionnelle* ; pour une *réaction par étapes*, c'est la suite des coordonnées réactionnelles des *étapes réactionnelles* élémentaires qui se succèdent. Pour décrire approximativement la coordonnée réactionnelle, on utilise parfois un indice quasi-chimique de la progression de la réaction, tel

que le degré de transfert d'un atome ou l'*indice de liaison* d'une *liaison* donnée.

Voir aussi : *diagramme d'énergie de Gibbs*; *surface d'énergie potentielle*.

profil pH-vitesse ; pH-rate profile

Représentation graphique d'une *constante de vitesse* observée ou, plus souvent, de son logarithme décimal, portée en fonction du pH de la solution, les autres variables étant maintenues constantes.

promotion ; promotion

Voir : *pseudocatalyse*.

propagation ; propagation

Voir : *réaction en chaîne*.

protique ; protic

Voir : *solvant protogène*.

protolyse* ; protolysis*

Ce terme a été utilisé comme synonyme de *réaction de transfert de proton*. Son emploi est déconseillé à cause de sa similitude avec les termes *homolyse*, *photolyse*, etc., qui peut induire en erreur.

Voir aussi : *autoprotolyse*.

pseudocatalyse ; pseudocatalysis

Si un acide (ou une base) est présent à une concentration à peu près constante au cours d'une réaction en solution (par suite d'effet tampon ou par l'emploi d'un large excès), on peut observer qu'il accélère la réaction tout en étant consommé au cours du processus. Par suite de la signification bien établie de ces termes en cinétique chimique, l'acide (ou la base) n'est pas un *catalyseur* et le phénomène n'est pas une *catalyse*, bien que le *mécanisme* d'un tel processus soit souvent très voisin de celui d'une réaction catalysée. Il est recommandé d'utiliser le terme « pseudocatalyse » dans cette éventualité ou pour des cas analogues, c'est-à-dire lorsque la réaction n'implique pas d'acide ou de base. Par exemple, alors que le terme *catalyse acide* est bien approprié pour désigner l'accélération par un *acide de Brønsted* de l'hydrolyse d'un ester conduisant à un acide carboxylique et à un alcool, l'accélération de l'hydrolyse d'un amide par le même acide doit être appelée « pseudocatalyse acide ». En effet, le « pseudocatalyseur acide » est consommé par la réaction en raison de la formation d'ions ammonium. Les termes « pseudocatalyse acide générale » et « pseudocatalyse basique générale » peuvent être utilisés par analogie avec ceux de « *catalyse acide générale* » et de « *catalyse basique générale* ».

Les expressions « promue par une base », « accélérée par une base » ou « induite par une base » sont quelquefois utilisées pour des réactions qui sont pseudocatalysées par des bases. Cependant, le terme « promotion » a un sens différent dans d'autres contextes de la chimie.

pseudopéricyclique ; pseudopericyclic

Une *transformation* concertée est dite « pseudopéricyclique » si les *changements primitifs* de liaisons se font au sein d'un arrangement cyclique d'atomes, de sorte qu'il y ait échange des rôles des orbitales liantes et non liantes d'un ou de plusieurs atomes.

La prototropie énole → énole de la pentane-2,4-dione (acétylacétone) répond sur le plan formel à cette définition :



Puisque les *orbitales atomiques* π et σ , dont les rôles sont échangés, sont orthogonales, une telle réaction ne fait pas intervenir un *état de transition* entièrement conjugué (voir : *conjugaison*). Ce n'est donc pas une *réaction péricyclique* : elle n'est pas gouvernée par les règles définissant les restrictions de *symétrie orbitale* afférentes à ce type de réactions.

Consulter aussi la référence [159].

pseudo-unimoléculaire* ; pseudo-unimolecular*

Terme sans signification claire quelquefois utilisé comme synonyme de pseudo-premier ordre.

Voir aussi : *molécularité* ; *ordre de réaction*.

pyrolyse ; pyrolysis

Thermolyse, généralement associée avec une exposition à haute température.

Voir aussi : *pyrolyse éclair sous vide*.

pyrolyse éclair sous vide ; flash vacuum pyrolysis (FVP)

Réaction thermique d'une molécule exposée à un bref choc thermique, à température élevée et généralement en phase gazeuse.

radical (ou radical libre) ; radical (or free radical)

Entité moléculaire, telle que $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{SnH}_3$, ou $\text{Cl}\bullet$, possédant un électron célibataire non apparié.

Note : dans ces formules, le point qui symbolise l'électron célibataire doit être placé de façon à désigner l'atome de plus forte densité de spin.

Les ions métalliques *paramagnétiques* ne sont normalement pas considérés comme des radicaux. Toutefois, dans « l'analogie isolobale » [160], la similarité entre les radicaux et certains ions métalliques paramagnétiques devient évidente.

Tout au moins dans le contexte de la chimie organique physique, il semble souhaitable de ne plus utiliser le qualificatif « libre » pour la dénomination générale de ce type d'*espèces chimiques* et d'entités moléculaires. Ainsi, l'expression « radical libre » pourra avoir un sens plus restrictif pour désigner les radicaux non inclus dans des *paires de radicaux*.

Selon la nature de l'atome central qui possède l'électron célibataire, les radicaux peuvent être décrits comme des radicaux « centrés sur le carbone, l'oxygène, l'azote ou le métal ». Si l'électron célibataire occupe une orbitale possédant un caractère s important ou un caractère p plus ou moins pur, on parle alors de « radicaux σ » ou de « radicaux π ».

Dans le passé, le terme « radical » a été utilisé pour désigner un *groupe substituant* lié à une *entité moléculaire*, cela par opposition à « radical libre ». Un radical libre est maintenant simplement appelé « radical ». Les entités liées peuvent être appelées « groupes » ou « substituants », mais elles ne devraient plus être appelées « radicaux ».

Consulter aussi les références [33] et [34].

Voir aussi : *biradical*.

radical-imine* ; imine radical*

Voir : *nitrène*.

radical libre ; free radical

Voir : *radical*.

radiolyse ; radiolysis

Coupage d'une ou de plusieurs liaisons découlant d'une exposition à un rayonnement de haute énergie. Le terme est aussi souvent utilisé de façon elliptique pour désigner la méthode d'irradiation utilisée (« radiolyse par impulsions ») dans une réaction radiochimique n'impliquant pas nécessairement une rupture de liaison.

réaction ; reaction

Voir : *réaction chimique*.

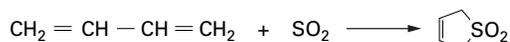
réaction autocatalytique ; autocatalytic reaction

Réaction chimique dans laquelle un produit (ou un *intermédiaire réactionnel*) a aussi le rôle de *catalyseur*. Dans ce cas, on observe souvent qu'à partir d'une vitesse initiale, la *vitesse de réaction* augmente avec le temps.

Voir aussi : *ordre réactionnel*.

réaction chélotrope (ou réaction chélotropique) ; cheletropic reaction

Sorte de *cycloaddition* au cours de laquelle les atomes terminaux d'un système totalement conjugué (voir : *système conjugué*) se lient à un seul atome d'un réactif (« monocentrique ») en formant deux nouvelles liaisons σ . Il y a au plan formel perte d'une liaison π du substrat et augmentation de l'*indice de coordination* de l'atome concerné du réactif. L'*addition* du dioxyde de soufre au butadiène en est un exemple :



Le processus inverse est une « élimination chélotrope ».

Consulter aussi la référence [63].

réaction chélotrope (ou réaction chélotropique) ; chelotropic reaction

Autre nom, étymologiquement plus correct, pour une *réaction chélotrope*.

Consulter aussi la référence [27].

réaction chimique ; chemical reaction

Processus qui a pour résultat la conversion d'une ou de plusieurs espèces chimiques en une ou plusieurs autres espèces chimiques. Les réactions chimiques peuvent être des *réactions élémentaires* ou des *réactions par étapes*. Il faut remarquer que cette définition inclut des *isomérisations* conformationnelles lorsque les conformères peuvent être observés individuellement.

Comme l'indique cette définition, les réactions chimiques décelables concernent des **ensembles d'entités moléculaires**, mais il est souvent commode d'utiliser ce terme dans un sens plus général pour désigner des modifications d'entités moléculaires individuelles, en d'autres termes des actes chimiques microscopiques.

Voir aussi : *réaction d'identité*.

réaction chimique dégénérée ; degenerate chemical reaction

Voir : *réaction d'identité*.

réaction composée (ou réaction composite) ; composite reaction

Réaction chimique pour laquelle la vitesse de disparition d'un des réactifs ou celle d'apparition d'un des produits s'exprime par une loi où apparaissent les constantes de vitesse de plusieurs *réactions élémentaires*. On peut citer par exemple :

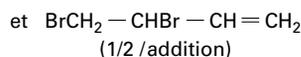
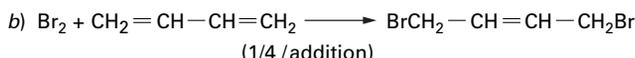
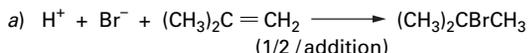
a) les réactions opposées impliquant les *constantes de vitesse* de deux réactions en sens contraire ;

b) les réactions parallèles pour lesquelles la vitesse de disparition de tout réactif dépend des constantes de vitesse de plusieurs réactions simultanées conduisant à différents produits à partir d'un même ensemble de réactifs ;

c) les *réactions par étapes*.

réaction d'addition ; addition reaction

Réaction chimique entre au moins deux *entités moléculaires* donnant un seul produit de réaction contenant tous les atomes de tous les composants, par formation de deux liaisons chimiques et réduction globale de la multiplicité des liaisons au sein d'un, au moins, des réactifs. Le processus inverse est une *réaction d'élimination*. L'addition peut se produire sur un seul site (*addition α* ou 1/1/addition), sur deux sites adjacents (1/2/addition) ou sur deux sites qui ne sont pas adjacents (1/3/addition ou 1/4/addition, etc. ; voir [2]). Par exemple :

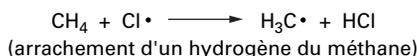
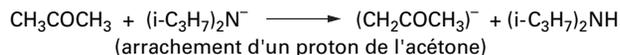


Si le réactif ou la source des « addend » d'une addition ne sont pas spécifiés, la réaction est alors qualifiée de *transformation d'addition*.

Voir aussi : *addition* ; *cycloaddition* ; *réaction chélotrope*.

réaction d'arrachement ; abstraction reaction

Réaction chimique ou *transformation* dans laquelle, pour l'essentiel, un atome (neutre ou chargé) est enlevé d'une *entité moléculaire* selon un processus *bimoléculaire*. Par exemple :



Voir : *ablation*.

réaction de condensation ; condensation reaction

Réaction, généralement par étapes, dans laquelle il se forme un seul produit principal accompagné d'une petite molécule (telle que l'eau, l'ammoniac, l'acide acétique ou le sulfure d'hydrogène) à partir de deux ou de plusieurs réactifs (ou à partir de sites réactionnels séparés au sein d'une même *entité moléculaire*).

Il a été montré que le *mécanisme* de nombreuses réactions de condensation comporte des *réactions d'addition* et des *réactions d'élimination* successives.

Exemple : formation baso-catalysée du (*E*)-but-2-éнал (crotonaldéhyde) à partir de l'acétaldéhyde, par l'intermédiaire du 3-hydroxybutanal (aldol).

La réaction globale est une condensation aldolique (aldolisation).

Le terme est quelquefois appliqué lorsqu'il n'y a pas formation d'eau ou d'autres molécules simples, comme dans le cas de la « condensation » de la benzaldéhyde pour former la benzoïne.

réaction d'élimination ; elimination reaction

Inverse d'une *réaction d'addition* ou d'une *transformation d'addition*.

Dans une réaction d'élimination, deux groupes (appelés en anglais « eliminands ») sont perdus, le plus souvent à partir de deux centres différents (1/2/élimination ou 1/3/élimination, etc. ; voir [2]) avec formation concomitante d'une insaturation (double ou triple liaison) dans la molécule ou formation d'un nouveau cycle.

Si les groupes sont perdus à partir d'un seul centre (*élimination α* ou 1/1/élimination), le produit qui en résulte est un *carbène* ou un « analogue de carbène ».

réaction d'identité ; identity reaction

Réaction chimique dont les produits sont chimiquement identiques aux réactifs.

Exemple : réaction bimoléculaire d'échange réciproque des atomes I entre CH_3I et I^- .

Voir aussi : *réarrangement dégénéré*.

réaction d'insertion ; insertion

Réaction chimique ou *transformation* de modèle général :



au cours de laquelle un atome ou *groupe* Y s'intercale entre X et Z en se liant aux fragments X et Z du réactif XZ. Par exemple, la réaction d'insertion d'un *carbène* :



L'inverse d'une réaction d'insertion est une *transformation d'extraction*.

Voir aussi : *addition α* .

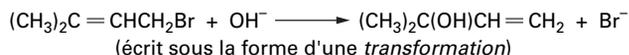
réaction de substitution ; substitution reaction

Réaction élémentaire ou *réaction par étapes* au cours de laquelle un atome ou *groupe* d'une *entité moléculaire* est remplacé par un autre atome ou groupe telle que :



réaction de substitution allylique ; allylic substitution reaction

Réaction de substitution se produisant en position 1/ d'un système allylique, la double liaison se trouvant entre les positions 2/ et 3/. Le *groupe entrant* peut se fixer à l'atome 1/ qui portait le *groupe partant* ou bien venir s'attacher à la position relative 3/, avec un déplacement concomitant de la double liaison de la position 2/3 à la position 1/2 [2]. Par exemple :



réaction de transfert de proton ; proton transfer reaction

Réaction chimique dont le fait essentiel est le transfert *intermoléculaire* ou *intramoléculaire* d'un proton (*hydron*) d'un *site liant* à un

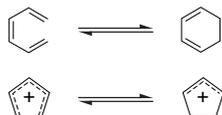
autre. Par exemple :



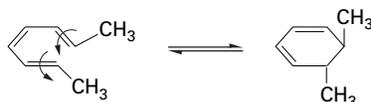
Lors de la description détaillée d'une réaction de transfert de proton, on doit toujours spécifier, surtout lorsqu'il s'agit d'un transfert rapide entre des atomes électronégatifs, si cette expression est utilisée pour qualifier le processus complet [incluant la formation de complexes par *liaison hydrogène*, plus ou moins contrôlée par la fréquence de rencontre, ainsi que la séparation des produits (voir : *contrôle par la diffusion microscopique* ; *vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre*)] ou s'il concerne seulement le transfert du proton en tant que tel (incluant le réarrangement du solvant). Voir aussi : *autoprotolyse* ; *tautomérie*.

réaction électrocyclique ; electrocyclic reaction

Réarrangement moléculaire qui implique la formation d'une liaison σ entre les extrémités d'un système linéaire et totalement conjugué d'électrons π (ou d'un fragment linéaire d'un système π) ainsi qu'une diminution d'une unité du nombre des liaisons π . L'expression désigne aussi le processus inverse. Par exemple :



Si, comme dans les exemples ci-dessous, les substituants aux deux extrémités « réagissantes » du système conjugué subissent une rotation dans le même sens, on dit que la stéréochimie d'un tel processus est « conrotatoire » (ou *antarafaciale*).



Elle est dite « disrotatoire » (ou *suprafaciale*) lorsque la rotation d'une des extrémités se fait dans un sens et celle de l'autre dans le sens contraire, comme pour :



Voir aussi : *réaction péricyclique*.

réaction élémentaire ; elementary reaction

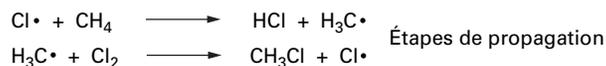
Réaction pour laquelle nul intermédiaire réactionnel n'est détecté, ni n'a besoin d'être postulé, pour décrire la réaction chimique à l'échelle moléculaire. On fait l'hypothèse qu'une réaction élémentaire se produit en une seule étape réactionnelle et qu'elle se produit via un seul état de transition.

Consulter aussi la référence [161].

Voir aussi : *réaction par étapes*.

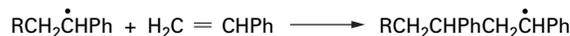
réaction en chaîne ; chain reaction

Réaction au cours de laquelle un ou plusieurs intermédiaires réactionnels réactifs (souvent des radicaux) sont continuellement régénérés, habituellement par la répétition d'un cycle d'étapes élémentaires, les étapes de propagation. Par exemple, pour la chloration du méthane par un mécanisme radicalaire, $\text{Cl}\cdot$ est constamment régénéré par les étapes de propagation de la chaîne :



Dans les réactions de polymérisation en chaîne, les intermédiaires réactifs homologues, formés dans des étapes successives ou dans des cycles, diffèrent par leurs masses moléculaires relatives, par

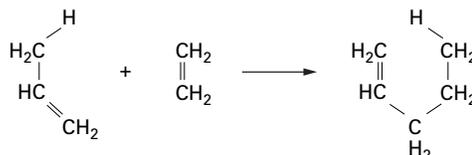
exemple, dans :



Voir aussi : *amorçage* ; *terminaison* ; *transfert de chaîne*.

réaction ène ; ene reaction

Addition d'un composé avec une double liaison ayant un atome d'hydrogène allylique (« l'ène ») sur un autre composé à liaison multiple (« l'énophile »), qui se déroule, comme illustré ci-dessous dans le cas du propène (l'ène) et de l'éthylène (l'énophile), par transfert de l'atome d'hydrogène allylique et réorganisation concomitante de l'ensemble des liaisons. Le processus inverse est une « réaction rétro-ène ».



réaction en une étape ; single-step reaction

Réaction qui s'effectue en passant par un seul état de transition.

Voir aussi : *réaction élémentaire*.

réaction isodesmique ; isodesmic reaction

Réaction (réelle ou hypothétique) dans laquelle les liaisons formées dans les produits sont du même type que celles rompues dans les réactifs. Par exemple :



De tels processus présentent des avantages pour les traitements théoriques. L'équation de Hammett, appliquée à des équilibres [par exemple, à la réaction (a)], concerne essentiellement des processus isodesmiques.

Pour l'utilisation de processus isodesmiques en chimie quantique, voir la référence [205].

réaction multicentree (ou réaction à plusieurs centres)* ; multi-centre reaction*

Synonyme de *réaction péricyclique*. Le nombre de « centres » est égal au nombre d'atomes qui ne sont pas initialement liés, entre lesquels se rompent des liaisons simples ou entre lesquels se forment de nouvelles liaisons à l'état de transition. Ce nombre ne correspond pas nécessairement à la taille du cycle de l'état de transition de la réaction péricyclique. Ainsi, la réaction de Diels-Alder est une « réaction à quatre centres ». Cette terminologie est à présent supplantée par celle développée avec plus de précision pour les différentes réactions péricycliques.

Voir aussi : *cycloaddition* ; *réarrangement sigmatropique*.

réaction narcissique* ; narcissistic reaction*

Réaction chimique que l'on peut considérer comme la conversion d'un réactif en son image dans un miroir, sans rotation ni translation du produit, de sorte que l'*énantiomère* formé coïncide effectivement avec l'image de la molécule initiale par rapport à un plan déterminé. Des exemples en sont donnés sous les rubriques *fluctuant* et *réarrangement dégénéré*.

Consulter aussi la référence [162].

réaction par étapes ; stepwise reaction

Réaction chimique dont le mécanisme comporte au moins un intermédiaire réactionnel et au moins deux réactions élémentaires consécutives.

Voir aussi : *réaction composée*.

réaction péricyclique ; pericyclic reaction

Réaction chimique dans laquelle une réorganisation concertée (voir : *processus concerté*) des liaisons covalentes s'effectue via un ensemble cyclique d'atomes liés de manière continue, tous les atomes étant concernés. Elle peut être conçue comme une réaction dont l'état de transition est cyclique et totalement conjugué (voir :

système conjugué). Le nombre d'atomes dans l'ensemble cyclique est généralement de six, mais il est possible d'avoir des cycles différents. Ce terme regroupe divers processus tels que *cycloadditions*, *réactions chélotropes*, *réactions électrocycliques* et *réarrangements sigmatropiques* (à condition qu'ils soient concertés).

Voir aussi : *réaction multicentree*.

réaction rétro-ène ; retro-ene reaction

Voir : *réaction ène*.

réactions opposées ; opposing reactions

Voir : *réaction composée*.

réactions parallèles ; parallel reactions

Voir : *réaction composée*.

réactivité, réactif ; reactivity, reactive

Lorsqu'ils se rapportent à des *espèces chimiques*, ces termes expriment une propriété cinétique. On dit qu'une espèce chimique est, dans un contexte donné, plus réactive qu'une autre espèce prise pour référence ou qu'elle a une plus grande réactivité, si la *constante de vitesse* est supérieure à celle de la référence dans une *réaction élémentaire* donnée. Ces termes n'ont de sens que par référence à un ensemble de conditions explicitement établies ou supposées implicitement ; ils ne doivent pas être appliqués à des réactions ou aux comportements réactionnels de composés dans un sens général.

On utilise aussi ce terme, mais de façon moins rigoureuse, pour la description phénoménologique de réactions autres qu'élémentaires. Dans ce cas, la propriété concernée peut refléter non seulement des constantes de vitesse, mais aussi des constantes d'équilibre.

Voir aussi : *instable* ; *non réactif* ; *stable*.

réarrangement ; rearrangement

Voir : *réarrangement dégénéré* ; *réarrangement moléculaire* ; *réarrangement sigmatropique*.

N.d.T. : le terme « transposition », recommandé par l'Académie des Sciences, a souvent été utilisé comme synonyme de « réarrangement ».

réarrangement anionotropique (ou anionotropie) ; anionotropic rearrangement (or anionotropy)

Réarrangement selon lequel le groupe migrant se déplace avec sa paire d'électrons d'un atome à un autre.

réarrangement cationotropique (ou cationotropie) ; cationotropic rearrangement (or cationotropy)

Voir : *tautomérie*.

réarrangement dégénéré ; degenerate rearrangement

Réarrangement moléculaire dont le produit principal ne peut pas être distingué (en l'absence de marquage isotopique) du réactif principal. L'expression englobe à la fois les « réarrangements *intramoléculaires* dégénérés » et les réactions qui comportent des transferts *intermoléculaires* d'atomes ou de groupes (« réarrangements *intermoléculaires* dégénérés »). Ces deux processus sont des *isomérisations* dégénérées. Les réarrangements dégénérés peuvent être détectés par des marquages isotopiques ou par les techniques de RMN dynamique. Par exemple, le *réarrangement sigmatropique* [3,3] de l'hexa-1,5-diène (réarrangement de Cope) :



Les termes « automérisation », « isomérisation permutative », « transformation isodynamique » et « topomérisation » sont des synonymes moins appropriés. Consulter aussi la référence [163].

Voir aussi : *fluctuant* ; *réarrangement moléculaire* ; *tautomérie de valence*.

réarrangement dyotropique ; dyotropic rearrangement

Processus non catalysé dans lequel deux liaisons σ migrent simulta-

nément de façon *intramoléculaire* comme :

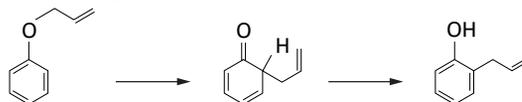


Consulter aussi la référence [164].

réarrangement moléculaire ; molecular rearrangement

Terme traditionnellement appliqué à toute réaction qui implique un changement de *connectivité* (incluant quelquefois l'hydrogène) et qui viole le « principe de changement minimal de structure ». Selon cette hypothèse simpliste, les *espèces chimiques* ne s'isomériseraient pas au cours d'une *transformation*, par exemple une *réaction de substitution*, ou bien le changement d'un *groupe fonctionnel* en un autre ne devrait pas impliquer la formation ou la rupture de *liaisons covalentes* autres que celles strictement nécessaires pour effectuer cette transformation. De même, tout nouveau *substituant* devrait se mettre exactement sur le site précédemment occupé par le groupe déplacé.

Le type le plus simple de réarrangement, par exemple la première étape du réarrangement de Claisen :



correspond à une réaction *intramoléculaire* donnant un produit *isomère* du réactif (cela est un cas particulier « d'isomérisation intramoléculaire »).

Selon cette définition, on qualifie de réarrangement moléculaire des réactions telles que :



où interviennent des *migrations* d'atomes et de liaisons, inattendues d'après le principe de changement minimal de structure. Dans l'exemple indiqué, il est possible de décrire le *stade de réarrangement* sur le plan formel par la « migration 1,2 » d'un ion hydrure entre les deux atomes adjacents au *carbocation* :



De telles migrations se produisent aussi dans les radicaux ; ainsi :

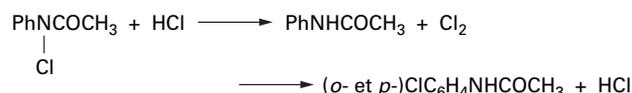


La définition inclut aussi des réactions comme le « réarrangement allylique » suivant :



dans lesquelles il se produit une migration de liaison, le *groupe entrant* se fixant dans une position différente de celle du *groupe partant*.

On distingue « les réarrangements intramoléculaires » (ou « réarrangements moléculaires vrais ») des « réarrangements *intermoléculaires* » (ou « réarrangements apparents »). Dans le premier cas, les atomes ou les groupes communs au réactif et au produit ne se séparent jamais sous forme de fragments indépendants au cours du stade de réarrangement (c'est-à-dire que le changement est intramoléculaire), alors que dans un réarrangement intermoléculaire, comme dans la réaction d'Orton :



le groupe migrant est complètement détaché du *substrat* puis, au cours d'une étape ultérieure, est rattaché dans une position différente.

Consulter aussi la référence [165].

réarrangement prototropique (ou prototropie) ; prototropic rearrangement (or prototropy)

Voir : *tautomérie*.

réarrangement pseudomoléculaire* ; pseudomolecular rearrangement*

Il est recommandé d'éviter cette expression maladroite. Synonyme de « réarrangement intermoléculaire ».

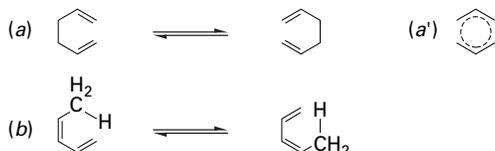
Voir : *réarrangement moléculaire*.

réarrangement sigmatropique ; sigmatropic rearrangement

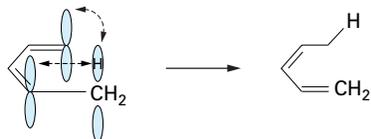
Réarrangement moléculaire qui implique à la fois la formation d'une nouvelle *liaison* σ entre atomes non liés dans les réactifs et la coupure d'une *liaison* σ préexistante. Normalement, dans la molécule concernée, il y a concurremment une relocalisation des *liaisons* π , mais le nombre total de *liaisons* π et σ reste inchangé. À l'origine, et comme de nombreux auteurs continuent à le faire, cette expression était réservée aux *réactions péricycliques intramoléculaires*, mais elle est maintenant employée dans un sens plus général et purement structural.

S'il s'agit d'une réaction intramoléculaire, on peut représenter l'*état de transition* sous forme d'une *association* de deux fragments dont les extrémités sont rattachées par deux *liaisons* σ partielles, l'une en voie de rupture et l'autre en voie de formation (par exemple, dans le diagramme (a') où les deux fragments ont une structure allylique). En considérant uniquement les atomes de l'ensemble cyclique (réel ou hypothétique) qui subit une réorganisation, et en désignant par *i* et *j* le nombre de ces atomes dans les deux fragments, on définit l'ordre du réarrangement sigmatropique comme [*i,j*] (par convention [*i*] \leq [*j*]). Ainsi, le réarrangement (a) est dit d'ordre [3,3] et la réaction (b) est appelée « migration sigmatropique » [1,5] d'hydrogène.

Note : par convention, les *crochets* se rapportent aux nombres d'*atomes*, contrairement à l'usage courant dans le contexte des *cycloadditions*.



On peut aussi ajouter les descripteurs *a* et *s* (*antarafacial* et *suprafacial*) aux nombres *i* et *j*. La réaction (b) est alors un réarrangement sigmatropique [1s,5s] puisqu'elle est *suprafaciale* par rapport à l'atome d'hydrogène et au système pentadiényle :



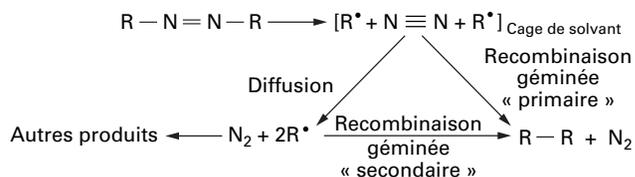
Le préfixe « homo » (qui signifie qu'un atome supplémentaire interrompt la conjugaison ; voir : *homoaromatique*) a souvent été appliqué aux réarrangements sigmatropiques, mais il peut induire en erreur.

Voir aussi : *cycloaddition* ; *tautomérie*.

recombinaison géminée ; geminate recombination

Réaction entre deux *entités moléculaires transitoires* qui se sont formées en solution à partir d'un précurseur commun. Si la réaction intervient avant que la séparation par diffusion ne se produise, on l'appelle « recombinaison géminée primaire ». Si les deux entités qui réagissent l'une avec l'autre ont été séparées et qu'elles se

retrouvent par diffusion, on parle de « recombinaison géminée secondaire ». Par exemple :



réduction ; reduction

Transfert total d'un ou de plusieurs électrons à une *entité moléculaire* (on dit aussi « électronation ») et, de façon plus générale, le contraire des processus décrits sous *oxydation 2* et *3*.

région cybotactique ; cybotactic region

La partie de la solution qui se trouve à proximité d'une molécule de soluté et dans laquelle l'agencement des molécules de solvant est modifié par la présence de la molécule de soluté. L'expression « cosphère de solvant associée à un soluté » a aussi été utilisée.

Consulter aussi les références [166] et [204].

Voir aussi : *solvation*.

régiosélectif ; regioselective

Dans une réaction régiosélective **une** orientation des processus de formation ou de rupture des *liaisons* est privilégiée par rapport à toutes les autres. On dit qu'une réaction est « totalement (100 %) régiosélective » si la discrimination est complète ou « partiellement (x%) régiosélective » si le produit de la réaction sur un site donné prédomine par rapport aux produits de la réaction sur les autres sites. Dans un sens semi-quantitatif, les termes « forte régiosélectivité » et « faible régiosélectivité » sont aussi utilisés pour dénoter le degré de discrimination entre les sites.

(À l'origine, ce terme était employé uniquement pour les *réactions d'addition* de réactifs non symétriques à des alcènes non symétriques.)

Dans le passé, le terme « régiospécificité » avait été proposé pour une régiosélectivité à 100 %. Cette terminologie n'est pas recommandée car elle n'est pas cohérente avec les distinctions entre les termes « *stéréosélectivité* » et « *stéréospécificité* ».

Consulter aussi les références [167] et [168].

Voir aussi : *chimiosélectivité*.

régiosélectivité ; regioselectivity

Voir : *régiosélectif*.

règle (4n + 2) de Hückel ; Hückel (4n + 2) rule

Les systèmes monocycliques plans (ou presque plans) d'atomes d'hybridation sp^2 (ou quelquefois sp) qui contiennent (4n + 2) électrons π (*n* entier positif ou nul) présentent un caractère *aromatique*. La règle est généralement limitée à *n* compris entre 0 et 5.

Cette règle découle des calculs d'orbitales moléculaires de Hückel pour les hydrocarbures monocycliques plans de formule générale $(CH)_m$ (*m* entier, supérieur ou égal à 3), selon lesquels (4n + 2) électrons π sont contenus dans un système à couche complète. Parmi les exemples de systèmes obéissant à la règle de Hückel, on peut citer :



Cation cyclopropényle (*m* = 3, *n* = 0)



Anion cyclopentadiényle (*m* = 5, *n* = 1)



Benzène (*m* = 6, *n* = 1)

Les systèmes contenant 4*n* électrons π , tels que le cyclobutadiène et

le cation cyclopentadiényle, sont « antiaromatiques ». Voir aussi : *aromaticité de Möbius* ; *système conjugué*.

règle de Bredt ; Bredt's rule

On ne peut pas placer l'une des extrémités d'une double liaison en tête de pont d'un système cyclique ponté, à moins que les cycles ne soient assez grands pour que cette double liaison ne provoque pas de *tension excessive*. Ainsi, alors que le bicyclo[2.2.1]hept-1-ène ne peut exister que sous forme *transitoire*, ses homologues supérieurs portant une double liaison en tête de pont ont pu être isolés, par exemple :



Bicyclo[3.3.1]non-1-ène



Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-ène

Consulter aussi les références [169] [170] [171] et [172]. Pour une autre formulation, voir [173].

règle de Hofmann ; Hofmann rule

« L'éthylène est toujours l'oléfine formée de façon prépondérante lors de la décomposition d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire comportant différents groupes alkyles primaires si l'un d'eux est un groupe éthyle. » Énoncée à l'origine sous cette forme restreinte par A.W. Hofmann, cette règle a depuis été étendue et sa formulation modifiée comme suit : « Quand deux ou plusieurs alcènes peuvent résulter d'une *réaction d'élimination* β , l'alcène formé préférentiellement est celui pour lequel le nombre de groupes alkyles fixés aux atomes de carbone de la double liaison est le plus faible. » L'orientation de l'élimination se fait conformément à la règle de Hofmann pour les sels d'ammonium quaternaires, les sels de sulfonium tertiaires et dans un certain nombre d'autres cas.

Consulter aussi la référence [174].

Voir aussi : *règle de Saytzeff*.

règle de Markownikoff (ou règle de Markovnikov) ; Markownikoff rule

« Lors de l'addition d'un halogénure d'hydrogène sur des hydrocarbures insaturés non symétriques, l'halogène se fixe sur l'atome de carbone portant le moins d'atomes d'hydrogène. » Formulée à l'origine par Markownikoff (Markovnikov) pour généraliser les résultats obtenus concernant l'orientation de l'addition des halogénures d'hydrogène sur les alcènes simples, cette règle a été étendue comme suit aux *réactions d'additions* polaires : « lors de l'addition *hétérolytique* d'une molécule polaire sur un alcène ou sur un alcyne, l'atome le plus électronégatif (ou le fragment le plus électronégatif) de la molécule polaire se fixe sur l'atome de carbone portant le moins d'atomes d'hydrogène ». Cette règle est une formulation indirecte de l'observation mécanistique courante que des deux extrémités de la double liaison, celle sur laquelle se fixe le fragment le plus électropositif est celle pour laquelle la fixation de ce fragment conduirait à l'*ion carbénium* le plus *stable*, que cet ion intervienne réellement ou non comme *intermédiaire* réactionnel dans la réaction d'addition. Une addition avec une *régiosélectivité* inverse est généralement appelée « addition anti-Markownikoff ».

Consulter aussi la référence [175].

règle des dix-huit électrons ; eighteen-electron rule

Règle relative à la façon de compter les électrons et à laquelle obéit la grande majorité des *complexes* diamagnétiques stables de métaux de transition. La somme du nombre d'électrons non liés du métal et de celui des électrons des liaisons métal-*coordonat* doit être égal à 18. La règle des dix-huit électrons en chimie des métaux de transition est l'analogue de la « règle de l'octet de Lewis ».

règle de Saytzeff (ou règle de Zaitsev) ; Saytzeff rule

« Lors de la déshydrohalogénéation d'halogénures d'alkyle secondaires ou tertiaires, le départ de l'atome d'hydrogène se fait préférentiellement à partir de l'atome de carbone β le plus substitué (celui qui porte le plus petit nombre d'hydrogènes). » Formulée à l'origine par A. Saytzeff (Zaitsev) pour généraliser l'orientation des *réactions d'élimination* β des halogénures d'alkyle, cette règle a été étendue et formulée comme suit : « lorsque deux ou plusieurs alcènes peuvent être formés par une réaction d'élimination, on obtient principale-

ment l'oléfine thermodynamiquement la plus *stable* ». Parmi les exceptions à cette règle, on trouve les réactions qui suivent la *règle de Hofmann*.

Consulter aussi la référence [176].

Voir aussi : *règle de Markownikoff*.

règles de Baldwin ; Baldwin's rules

Ensemble de règles empiriques relatives à la formation de certains cycles comportant de trois à sept chaînons. Les chemins réactionnels prévus sont ceux dans lesquels la longueur et la nature de la chaîne assurant la liaison permettent aux atomes terminaux de prendre les géométries appropriées pour la réaction. Les cas défavorables impliquent des distorsions importantes des angles de valence et des longueurs de liaison.

Consulter aussi la référence [177].

règles des liaisons réactionnelles ; reacting bond rules

1. Dans le cas d'un déplacement interne d'atomes au sein d'une *entité moléculaire* correspondant à un avancement vers un *état de transition* (maximum d'énergie), toute perturbation qui rend ce déplacement plus difficile fera en sorte qu'il soit plus avancé dans la nouvelle géométrie moléculaire correspondant au maximum d'énergie. Les changements qui rendent ce déplacement moins difficile auront l'effet contraire. (Cette règle correspond au *principe de Hammond*.)

2. Pour un déplacement interne au sein d'une entité moléculaire correspondant à une vibration, toute perturbation qui tend à modifier le point d'équilibre de la vibration dans une direction particulière déplacera effectivement l'équilibre dans cette direction.

3. Les effets sur les liaisons dites « réactionnelles » (liaisons formées ou rompues au cours de la réaction considérée) sont les plus importants. Les liaisons les plus proches du lieu du changement structural sont celles qui sont les plus fortement affectées.

Consulter aussi la référence [178].

Voir aussi : *diagramme de More O'Ferrall-Jencks*.

règles de Woodward-Hoffmann ; Woodward-Hoffmann rules

Voir : *symétrie orbitale*.

relation de Brønsted (relation de Brønsted) ; Brønsted relation (Brønsted relation)

Le nom s'applique à l'une ou l'autre des équations suivantes (ou bien à leurs formes logarithmiques) :

$$k_{HA}/p = G(K_{HA}q/p)^{\alpha}$$

$$k_A/q = G(K_{HA}q/p)^{-\beta}$$

dans lesquelles α , β et G sont des constantes pour une série donnée de réactions ; α et β sont appelés « exposants de Brønsted », k_{HA} et k_A sont les *coefficients catalytiques* (ou « coefficients de vitesse ») des réactions dont les vitesses dépendent de la concentration de HA ou de celle de A^- ou encore de celles de HA et de A^- . K_{HA} , p et q représentent respectivement la constante de dissociation de l'acide HA, le nombre de protons acides équivalents et le nombre de sites basiques équivalents de la base conjuguée A^- . On doit toujours spécifier les valeurs choisies pour p et q .

Note : les désignations des charges sur HA et A^- ne sont données qu'à titre d'exemple.

La relation de Brønsted est souvent appelée « loi de *catalyse* de Brønsted » ou encore « loi de catalyse ». Bien qu'ils puissent être justifiés pour des raisons historiques, ces termes ne sont pas recommandés ; il est bien connu maintenant que les relations de Brønsted s'appliquent à de nombreuses réactions pseudo- ou non catalysées, telles que les simples *réactions de transfert de proton (hydron)*. On utilise quelquefois l'expression « pseudorelation de Brønsted » pour des réactions qui impliquent une *catalyse nucléophile* plutôt qu'une catalyse acide-base. Divers types de paramètres de Brønsted ont été proposés, tels que β_{lg} , β_{nuc} et β_{eq} relatifs respectivement aux *groupes partants*, aux *nucléophiles* et aux *constantes d'équilibre*.

N.d.T. : « lg » désigne « leaving group ».

Voir aussi : *relation linéaire d'énergie de Gibbs*.

relation d'isoéquilibre ; isoequilibrium relationship

Relation analogue à une *relation isocinétique*, mais appliquée à des données relatives à des équilibres. L'équation définissant la température d'isoéquilibre, β , est la suivante :

$$\Delta_r H - \beta \Delta_r S = Cte$$

dans laquelle $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction.

Voir aussi : *relation isocinétique*.

relation isocinétique ; isokinetic relationship

Quand une série de *substrats* de structures analogues subit une même réaction générale, ou lorsque les conditions réactionnelles pour un même substrat sont modifiées systématiquement, il arrive que les *enthalpies* et *entropies d'activation* satisfassent à la relation :

$$\Delta^\ddagger H - \beta \Delta^\ddagger S = Cte$$

dans laquelle β est un paramètre indépendant de la température. On dit que cette équation, ou une forme équivalente, représente une « relation isocinétique ». La température $T = \beta$ (à laquelle tous les substrats d'une série obéissant à la relation isocinétique réagissent à la même vitesse) est appelée « température isocinétique ».

Des relations isocinétiques établies par une corrélation directe entre $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$ sont souvent fausses et les valeurs β calculées sont sans signification parce que les erreurs sur $\Delta^\ddagger H$ sont compensées par celles sur $\Delta^\ddagger S$. Des méthodes satisfaisantes pour établir de telles relations ont été mises au point.

Consulter aussi les références [179] et [180].

Voir aussi : *effet de compensation* ; *relation d'isoéquilibre* ; *relation isosélective*.

relation isosélective ; isoselective relationship

Relation analogue à une *relation isocinétique*, mais s'appliquant à des données sur la *sélectivité* des réactions. À la température isosélective, les sélectivités sont identiques pour la série de réactions concernée.

Consulter aussi la référence [181].

Voir aussi : *relation d'isoéquilibre*.

relation linéaire d'énergie de Gibbs (ou relation linéaire d'enthalpie libre) ; linear Gibbs energy relation

Relation linéaire entre le logarithme des constantes de vitesse ou celui des constantes d'équilibre d'une série donnée de réactions et le logarithme des constantes de vitesse ou d'équilibre d'une autre série, apparentée à la précédente.

La *relation de Brønsted* et l'équation $\rho\sigma$ de Hammett (voir : *constante σ* ; *constante ρ*) sont des exemples typiques de ces relations.

Ce nom provient :

a) de la proportionnalité entre le logarithme d'une constante d'équilibre (à température et pression constantes) et la différence d'énergie de Gibbs (d'enthalpie libre) standard de la réaction ;

b) de la linéarité de la relation entre le logarithme d'une constante de vitesse et l'*énergie de Gibbs d'activation* (l'enthalpie libre d'activation).

N.d.T. : dans la version anglaise de IUPAC physical organic glossary (1983) [182], il avait été suggéré, en conformité avec les recommandations générales de l'Union que l'expression « linear-free energy relation » soit remplacée par « linear Gibbs energy relation » dont l'équivalent français est « relation linéaire d'énergie de Gibbs ». Jusqu'à présent, ce changement n'a pas fait l'unanimité dans la littérature anglo-saxonne et n'est plus recommandé explicitement. Cependant, étant donné que la traduction littérale, « relation linéaire d'énergie libre », prête à confusion car elle suggère que ces relations concernent l'énergie d'Helmholtz [« énergie libre », voir IUPAC manual (1979) [183], traduction française (1982) [184]], il est raisonnable de retenir en langue française l'expression « relation linéaire d'énergie de Gibbs » ou son équivalent : « relation linéaire d'enthalpie libre ». Dans l'ensemble du glossaire, il nous est apparu nécessaire de faire apparaître partout « énergie de Gibbs » (recommandation IUCPA) ainsi que « enthalpie libre » (expression consacrée en langue française).

relation linéaire d'énergie libre ; linear free-energy relation

Voir : *relation linéaire d'énergie de Gibbs*.

relations linéaires d'énergie de solvation ; linear solvation energy relationships

Équations impliquant l'utilisation de *paramètres de solvant* dans des régressions linéaires (simples ou multiples) exprimant l'effet du

solvant sur la *constante de vitesse* ou d'équilibre d'une réaction.

Voir aussi : *paramètre E_T de Dimroth-Reichardt* ; *paramètres de solvant de Kamlet-Taft* ; *paramètres de solvant de Koppel-Palm* ; *paramètre Z* .

relation solvatochromique ; solvatochromic relationship

Relation linéaire d'énergie de Gibbs basée sur la *solvatochromie*.

Voir aussi : *paramètres de solvant de Kamlet-Taft*.

relations quantitatives structure-activité ; quantitative structure-activity relationships (QSAR)

Modèles reliant l'activité biologique à la structure en faisant appel à des régressions quantitatives en fonction de constantes physico-chimiques, de variables indicatrices ou de résultats de calculs théoriques. L'utilisation de ce terme a été étendue par quelques auteurs de façon à inclure la réactivité chimique, c'est-à-dire que l'activité est considérée comme synonyme de réactivité. Toutefois, cette extension n'est pas encouragée.

N.d.T. : le sigle anglais « QSAR » est très fréquemment utilisé en français.

Consulter aussi la référence [185].

Voir : *analyse corrélative*.

relaxation ; relaxation

Passage d'un système excité ou d'un système perturbé d'une autre manière vers l'état (ou à l'état) d'équilibre thermique avec son environnement.

Consulter aussi la référence [65].

Voir : *relaxation chimique*.

relaxation chimique ; chemical relaxation

Si un mélange d'*espèces chimiques* correspondant à une *réaction équilibrée* est perturbé brusquement, en particulier par le changement d'un des paramètres externes (tels que la température, la pression ou le champ électrique), le système se réajustera vers une nouvelle position d'équilibre chimique ou retournera à sa position initiale si la perturbation est temporaire. Ce réajustement est connu sous le nom de « *relaxation chimique* ».

Dans de nombreux cas, et en particulier quand l'équilibre est peu déplacé, l'avancement du système vers son nouvel équilibre peut être exprimé par une loi de premier ordre :

$$[c_t - (c_{eq})_2] = [(c_{eq})_1 - (c_{eq})_2] \exp(-t/\tau)$$

où $(c_{eq})_1$ et $(c_{eq})_2$ sont les concentrations à l'équilibre de l'une des espèces chimiques impliquées dans la réaction, avant et après la perturbation du paramètre externe et c_t sa concentration à l'instant t .

Le paramètre de temps τ appelé « temps de relaxation », est relié de façon simple aux *constantes de vitesse* des réactions chimiques concernées.

On utilise couramment les temps de relaxation, mesurés par les méthodes dites « de relaxation » (faisant intervenir un saut de température, de pression ou de champ électrique, ou encore une perturbation périodique d'un paramètre externe, comme dans le cas des techniques par ultrasons) surtout pour l'étude cinétique des réactions très rapides.

Consulter aussi les références [186] et [187].

rendement optique ; optical yield

Dans une *réaction chimique* impliquant des réactifs et des produits chiraux, rapport entre la pureté optique du produit et celle du précurseur, du réactif ou du *catalyseur*. Ce terme ne doit pas être confondu avec « excès énantiomérique ». Le rendement optique n'est lié en aucune façon au rendement chimique de la réaction.

Consulter aussi les références [21] et [208].

Voir : *stéréosélectivité*.

rendement quantique ; quantum yield

Nombre d'événements définis qui se produisent par photon

absorbé par le système. Le rendement quantique intégral est défini par :

$$\Phi = \frac{\text{nombre d'événements}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Pour une réaction photochimique,

$$\Phi = \frac{\text{moles de réactif consommé ou de produit formé}}{\text{moles de photons absorbés}}$$

Le rendement quantique différentiel est défini par l'équation :

$$\Phi = \frac{d[x]/dt}{n}$$

dans laquelle $d[x]/dt$ est la vitesse de variation de la concentration d'une espèce donnée et n la quantité de photons (moles ou son équivalent en einsteins) absorbés par unité de temps. On peut utiliser Φ pour des processus photophysiques ou des réactions photochimiques.

Consulter aussi la référence [30].

résonance ; resonance

Dans le contexte de la chimie, ce terme se rapporte à la représentation de la structure électronique d'une *entité moléculaire* par plusieurs *structures limites*. On dit qu'il y a « résonance entre structures limites » lorsque la fonction d'onde du système moléculaire est décrite par un « mélange » des fonctions d'onde relatives aux structures limites. Ce concept est à la base de la méthode du lien de valence (voir : *indice de liaison*) de la mécanique quantique. La stabilisation qui résulte de la résonance est conceptuellement reliée à « l'énergie de résonance » en mécanique quantique. Le terme de résonance désigne aussi le phénomène de *délocalisation* lui-même.

Consulter aussi la référence [25].

Voir aussi : *mésomérie*.

résonance sans liaison ; no-bond resonance

Voir : *hyperconjugaison*.

résonance sans liaison n-σ* (résonance sans liaison n-sigma*) ;

n-σ* no bond resonance

Voir : *délocalisation n-σ** ; *hyperconjugaison* ; *résonance*.

retour caché ; hidden return

Voir : *retour d'une paire d'ions*.

retour d'une paire d'ions ; ion pair return

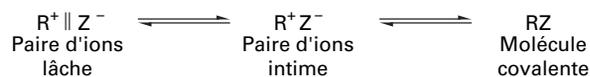
Recombinaison des ions d'une paire d'ions R^+ et Z^- formés par ionisation de RZ.

Si les ions sont associés sous forme d'une *paire d'ions* intime et qu'ils se recombinaient sans qu'il y ait eu séparation préalable pour conduire à une paire d'ions lâche, on parle de « retour interne d'une paire d'ions » :



Cela est un cas particulier d'une « *recombinaison gémignée* primaire ».

Si, par contre, les ions constituent une paire lâche et conduisent à une espèce chimique covalente en formant d'abord une paire d'ions intime, on dit qu'il s'agit d'un « retour externe d'une paire d'ions » :



Cela est un cas particulier d'une « *recombinaison gémignée* secondaire ».

Lorsque la molécule covalente RZ est restituée sans qu'il y ait de preuve directe soit d'une racémisation partielle préalable (dans le cas où R est un groupe chiral approprié), soit de la formation préalable d'une paire d'ions intime, le retour interne de la paire d'ions est quelquefois appelé « retour caché » ou « retour masqué ».

On doit distinguer le « retour externe (unimoléculaire) d'une paire d'ions » du « retour ionique externe (bimoléculaire) », c'est-à-dire du processus (réversible) par lequel des ions dissociés donnent des paires d'ions lâches :



retour interne ; internal return

Voir : *retour d'une paire d'ions*.

retour ionique externe ; external ion return

Voir : *retour d'une paire d'ions*.

réroaddition* ; retroaddition*

Voir : *cycloélimination*.

rétrocycloaddition* ; retrocycloaddition*

Voir : *cycloélimination*.

saut de température ; T-jump

Voir : *relaxation chimique*.

sélectivité ; selectivity

Aptitude d'un réactif à discriminer, lors d'attaques compétitives, entre deux ou plusieurs *substrats* ou encore entre deux ou plusieurs sites d'un même substrat. Elle s'exprime quantitativement par le rapport des *constantes de vitesse* des réactions compétitives ou par son logarithme décimal.

Voir aussi : *facteur de sélectivité* ; *facteur de vitesse partielle* ; *régiosélectivité* ; *relation isosélective* ; *stéréosélectivité*.

sigma, pi (σ, π) ; sigma, pi (σ, π)

Ces termes caractérisent la symétrie : les orbitales moléculaires π sont antisymétriques par rapport à un plan de référence contenant au moins un atome (par exemple, le plan moléculaire de l'éthène) tandis que les orbitales moléculaires σ sont symétriques par rapport à ce plan. Dans la pratique, ces termes sont utilisés soit dans un sens rigoureux pour les orbitales qui englobent la molécule entière, soit pour des orbitales ou des liaisons localisées à deux centres. Il est donc nécessaire de distinguer clairement ces deux cas.

Une liaison π à deux centres a un plan nodal comprenant l'axe internucléaire de liaison, tandis qu'une liaison σ n'a pas de plan nodal. (La liaison δ des entités moléculaires inorganiques et organométalliques présente deux nœuds.) Par analogie, les *radicaux* sont classés en « radicaux σ » et en « radicaux π ».

De telles orbitales à deux centres peuvent faire partie intégrante d'orbitales moléculaires de symétrie σ ou π . Par exemple, le groupe méthyle du propène comprend trois liaisons C—H qui, bien qu'étant de symétrie locale σ (c'est-à-dire, n'ayant pas de plan nodal contenant l'axe intermédiaire), peuvent se combiner pour former un ensemble d'orbitales de groupe ; l'une d'entre elles, ayant une symétrie π par rapport au plan principal de la molécule, peut entrer en interaction avec l'orbitale à deux centres de symétrie π (liaison π) associée aux atomes de carbone doublement liés et conduire à une nouvelle orbitale moléculaire de symétrie π .

Une interaction de ce type entre le groupe CH_3 et la double liaison constitue un exemple de ce que l'on appelle l'*hyperconjugaison*. Cela ne saurait être rigoureusement considéré comme une « conjugaison σ - π » ; les désignations σ et π se rapportent à des plans de référence distincts et les interactions entre orbitales de symétries différentes, par rapport au même plan de référence, sont interdites.

Consulter aussi la référence [188].

silylène ; silylene

1. Nom générique de H_2Si : et de ses dérivés de substitution qui comportent un atome de silicium bivalent, électriquement neutre, sur lequel sont localisés deux électrons non liants. Cette définition est analogue à celle donnée pour *carbène*.

2. Groupe silanediyle (H_2Si), analogue du groupe méthylène (H_2C).

site liant ; binding site

Région particulière (ou atome) d'une *entité moléculaire*, susceptible de participer à une interaction énergétiquement favorable avec une autre entité moléculaire. Un exemple d'une telle interaction est celle intervenant entre le site actif d'une enzyme et son *substrat*. La créa-

tion d'une *liaison hydrogène*, la *coordination* et la formation d'une *paire d'ions* sont des formes typiques d'interaction.

Deux sites liants dans des entités moléculaires différentes sont dits « complémentaires » si leur interaction provoque une stabilisation de l'ensemble.

sites liants complémentaires ; complementary binding sites
Voir : *site liant*.

solvant amphiprotique ; amphiprotic (solvent)
Solvant auto-ionisant qui possède à la fois des caractéristiques des *acides de Brønsted* et des *bases de Brønsted*.

Exemple : H₂O et CH₃OH.

solvant aprotique ; aprotic (solvent)
Solvant non protogène (dans une situation donnée). En présence d'*acides* ou de *bases de Brønsted* extrêmement forts, des solvants normalement aprotiques peuvent accepter ou perdre un proton (*hydron*).

Exemple : l'acétonitrile est le plus souvent un solvant aprotique, mais il est protophile en présence d'acide sulfurique concentré et protogène en présence de *tert*-butylate de potassium. Des considérations semblables s'appliquent au benzène, au trichlorométhane, etc.

Voir aussi : *solvant aprotique dipolaire* ; *solvant protogène* ; *solvant protophile*.

solvant aprotique dipolaire ; dipolar aprotic solvent
Solvant dont la permittivité relative (ou constante diélectrique) est supérieure à 15 environ, car ayant un moment dipolaire permanent important, et qui n'a pas d'atomes d'hydrogène suffisamment labiles pour former de fortes *liaisons hydrogène* (par exemple, le diméthylsulfoxyde). Cette expression et sa variante « solvant aprotique polaire » sont incorrectes et ne devraient pas être utilisées. Ces solvants ne sont généralement pas aprotiques mais protophiles et, au plus, faiblement protogènes. Pour décrire ces solvants, il vaut mieux expliciter leurs caractéristiques essentielles, par exemple, en les qualifiant de dipolaires et non protogènes.

Voir : *solvant aprotique* ; *solvant protogène* ; *solvant protophile*.

solvant aprotique polaire* ; polar aprotic (solvent)*
Voir : *solvant aprotique dipolaire*.

solvant polaire ; polar solvent
Voir : *polarité*.

solvant protogène ; protogenic (solvent)
Solvant capable d'agir en tant que donneur de protons (*hydrons*) fortement ou faiblement acide (comme un *acide de Brønsted*). Ce terme est préférable à son synonyme « protique » et au terme ambigu « acide ». Aussi connu sous le nom de « solvant donneur de liaison hydrogène ».

Voir : *solvant protophile*.

solvant protophile ; protophilic (solvent)
Solvant capable d'agir en tant qu'accepteur de protons (*hydrons*) fortement ou faiblement basique (en tant que *base de Brønsted*). Quelquefois appelé « solvant accepteur de liaison hydrogène ».

Voir aussi : *solvant protogène*.

solvation ; solvation
Toute interaction énergétiquement favorable entre un soluté (ou partie de soluté) et le solvant, ou bien toute interaction similaire entre le solvant et les groupes d'une substance insoluble (par exemple, les groupes ioniques d'une résine échangeuse d'ions). Les interactions sont généralement des forces électrostatiques ou des *forces de van der Waals*, mais elles peuvent aussi recouvrir des effets chimiquement plus spécifiques, tels que la formation de *liaisons hydrogène*.

Voir aussi : *région cybotactique*.

solvatochromie ; solvatochromism
Déplacement (important) de position et, quelquefois, variation d'intensité de la bande d'absorption ou d'émission électronique qui accompagnent un changement de *polarité* du milieu. Une solvatochromie négative (ou positive) correspond à un *déplacement hypso-*

chrome (ou *déplacement bathochrome*) associée à une augmentation (ou diminution) de la polarité du solvant.

Consulter aussi les références [139] et [189].

Voir aussi : *paramètre E_T de Dimroth-Reichardt* ; *paramètre Z*.

solvolyse ; solvolysis
Généralement, *réaction* d'un soluté avec le solvant, ou avec l'*ion lyonium* ou l'*ion lyate*, au cours de laquelle une liaison au moins du soluté est rompue. On emploie plus spécifiquement ce terme pour désigner les *réactions de substitution*, d'*élimination* et de *fragmentation* dans lesquelles une *espèce chimique* du solvant intervient comme *nucléophile* (« l'alcoolyse », si le solvant est un alcool, etc.).

SOMO ; SOMO
Acronyme anglo-saxon de « *Singly Occupied Molecular Orbital* » et qualifiant habituellement, pour un *radical*, par exemple, une orbitale *HO* à moitié occupée.

N.d.T. : il ne semble pas exister d'acronyme équivalent en français.

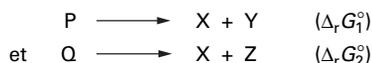
Voir aussi : *orbitales frontières*.

sonication ; sonication
Irradiation par des ondes sonores (souvent des ultrasons), par exemple pour augmenter la *vitesse d'une réaction* ou pour préparer des vésicules dans des mélanges d'eau et d'agent tensio-actif.

spectrométrie de masse par bombardement avec atomes rapides ; fast-atom bombardment (FAB) mass spectroscopy
Méthode dans laquelle les ions sont produits dans le spectromètre de masse à partir de molécules organiques non volatiles ou thermiquement fragiles, en bombardant le composé en phase condensée par des particules neutres riches en énergie.

Consulter aussi la référence [122].

stable ; stable
Lorsqu'il s'agit d'*espèces chimiques*, ce terme concerne une propriété thermodynamique, exprimée quantitativement par des énergies de Gibbs (enthalpies libres) molaires standards relatives. Une espèce A est dite « plus stable » que son isomère B si, dans des conditions données, $\Delta_r G^\circ$ est positif pour la réaction $A \rightarrow B$, réelle ou hypothétique. Si pour les deux réactions :



$\Delta_r G_1^\circ > \Delta_r G_2^\circ$, P est plus stable par rapport au produit Y que ne l'est Q par rapport à Z. Ainsi, que ce soit dans un sens qualitatif ou dans un sens quantitatif, on fait toujours appel à une espèce chimique de référence, indiquée explicitement ou sous-entendue.

Le qualificatif « stable » ne devrait pas être utilisé comme synonyme de « non réactif » ou « moins réactif » puisque cette utilisation crée une confusion entre la thermodynamique et la cinétique. Une espèce chimique plus stable qu'une espèce de référence peut néanmoins être plus *réactive* vis-à-vis d'un réactif donné.

Voir aussi : *inerte* ; *instable*.

stade de réarrangement ; rearrangement stage
Réaction élémentaire ou *stade réactionnel* d'un *réarrangement moléculaire* au cours desquels il y a à la fois formation et rupture de *liaisons* entre des atomes communs à un réactif et à un produit. Si le stade de réarrangement correspond à une seule réaction élémentaire, il s'agit d'une « étape de réarrangement ».

stade réactionnel (ou stade de réaction) ; reaction stage
Ensemble constitué d'une étape ou d'une suite d'*étapes réactionnelles* (pouvant ou ne pouvant pas être distinguées expérimentalement) au cours de laquelle (ou desquelles) un *intermédiaire* réactionnel présumé ou observable se forme ou réagit.

stéréoélectronique ; stereoelectronic
Se rapporte à l'influence de la position relative des noyaux sur les propriétés (en particulier sur l'énergie) d'une *entité moléculaire*, dans un état électronique donné, ou sur celles d'un *état de transition*. Généralement, on considère l'entité dans son état électronique fondamental, mais ce terme s'applique aussi aux états excités. Les effets stéréoélectroniques proviennent de différences dans l'aligne-

ment des orbitales électroniques pour différents agencements des noyaux.

stéréosélectif ; stereoselective

Voir : *stéréosélectivité*.

stéréosélectivité ; stereoselectivity

Formation préférentielle, dans une *réaction chimique*, d'un stéréoisomère de préférence à un autre. Quand les stéréoisomères sont des *énantiomères*, le phénomène est appelé « énantiosélectivité » et il est exprimé quantitativement par l'excès énantiomérique. Lorsqu'il s'agit de diastéréoisomères, on l'appelle « diastéréosélectivité » et il est exprimé quantitativement par l'excès diastéréoisomérique (ou diastéréomérique). On dit qu'une réaction est « stéréosélective à 100 % » si l'un des produits est exclusivement formé, et « partiellement (x%) stéréosélective » s'il est seulement majoritaire. Les termes « forte stéréosélectivité » (ou « stéréosélectivité élevée ») et « faible stéréosélectivité » peuvent aussi être employés dans un sens semi-quantitatif. Consulter aussi les références [21] [148] et [208].

stéréospécificité ; stereospecificity

Voir : *stéréospécificité*.

stéréospécifique ; stereospecific

1. Une réaction est dite « stéréospécifique » si des réactifs qui ne diffèrent que par leur *configuration moléculaire* sont transformés en produits stéréoisomères. Selon cette définition, tout processus stéréospécifique est nécessairement stéréosélectif, mais un processus *stéréosélectif* peut ne pas être stéréospécifique. La stéréospécificité peut être totale (100 %) ou partielle. On a aussi appliqué le terme à des situations où la réaction peut être réalisée avec un seul stéréoisomère. Par exemple, la formation exclusive du *trans*-1,2-dibromocyclohexane lors de la bromation du cyclohexène est un processus stéréospécifique, même si la réaction n'a pas été effectuée avec le (*E*)-cyclohexène.

2. Ce terme a aussi été utilisé pour désigner une réaction de forte stéréosélectivité, mais cet usage n'est pas nécessaire et est déconseillé.

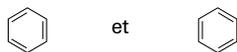
Consulter aussi la référence [148].

Pour l'utilisation du terme « polymérisation stéréospécifique », voir la référence [190].

structure de Kekulé (des composés aromatiques) ; Kekulé structure (for aromatic compounds)

Une des *structures limites* d'une *entité moléculaire aromatique* (telle que le benzène) qui présente une alternance de *liaisons* simples et de liaisons doubles et dans laquelle on suppose que les interactions entre les liaisons multiples sont inexistantes.

Pour le benzène :



sont les structures de Kekulé.

structure de transition ; transition structure

Assemblage d'atomes correspondant au col sur une *surface d'énergie potentielle*. Cet assemblage possède une constante de force négative dans la matrice des constantes de force harmoniques.

Voir aussi : *complexe activité* ; *état de transition*.

structure limite ; contributing structure

La définition est fondée, selon la théorie du lien de valence (voir : *indice de liaison*), sur l'hypothèse que, en mécanique quantique, la fonction d'onde d'une molécule est constituée d'une combinaison linéaire des fonctions d'ondes associées à des structures ne contenant que des *liaisons covalentes* simples, doubles ou triples, pour un appariement donné des spins électroniques. Chacune de ces formules représente une structure limite (aussi appelée « structure de résonance ») dont la contribution à la fonction d'onde totale (degré de cette contribution) est donnée par le carré du coefficient par lequel elle intervient dans la combinaison linéaire. Ainsi, les structures limites (aussi appelées « structures canoniques ») n'ont en elles-mêmes qu'une signification purement formelle : ce sont les composantes à partir desquelles les fonctions d'onde sont construites. Ces

structures peuvent être covalentes (c'est-à-dire non polaires) ou ioniques (c'est-à-dire polaires). Cette représentation est le plus souvent utilisée de façon qualitative, de sorte que l'on parle de « structures limites majoritaires » (ou de « structures limites de poids important ») et de « structures limites minoritaires ». Par exemple, les deux structures suivantes :



sont des structures limites non équivalentes et de poids important de la base conjuguée de l'acétone.

N.d.T. : « structure limite » est la traduction adoptée pour « contributing structure ». Bien que peu utilisée en français, la traduction littérale, « structure contributive », pourrait constituer un terme de remplacement, sans doute plus explicite.

Voir aussi : *délocalisation* ; *résonance* ; *structure de Kekulé*.

substituant ; substituent

Atome ou *groupe* d'atomes que l'on peut considérer comme ayant remplacé l'hydrogène (ou deux atomes d'hydrogène, dans le cas particulier de groupes bivalents) dans l'*entité moléculaire* fondamentale, réelle ou hypothétique.

substrat ; substrate

Espèce chimique à laquelle on s'intéresse particulièrement et dont on examine la réaction avec un autre réactif chimique (par exemple, le composé qui subit une *transformation* sous l'influence d'un *catalyseur*). Ce terme doit être utilisé avec précaution. On doit toujours préciser, sauf si le contexte l'indique de façon évidente, l'espèce chimique de la réaction que l'on considère comme substrat.

superacide ; superacid

Milieu d'*acidité* élevée, généralement supérieure à celle de l'acide sulfurique pur. Les superacides usuels sont obtenus par dissolution d'un *acide de Lewis* puissant (par exemple, SbF_5) dans un *acide de Brønsted* adéquat, tel que HF ou HSO_3F . Le mélange équimolaire de HSO_3F et de SbF_5 est connu sous le nom commercial de « Magic Acid® » (« acide magique » en français).

En biochimie, on emploie quelquefois l'expression « catalyse superacide » pour désigner la catalyse par des ions métalliques, analogue à la catalyse par l'ion hydrogène.

Par analogie, un composé possédant une *basicité* très élevée, tel que le diisopropylamide de lithium, est appelé « superbase ». Consulter aussi les références [191] [192] et [193].

superbase ; superbase

Voir : *superacide*.

suprafacial ; suprafacial

Voir : *antarafacial*.

supramolécule ; supramolecule

Système comportant deux ou plusieurs *entités moléculaires* maintenues ensemble et organisées par des interactions intermoléculaires non covalentes.

Consulter aussi la référence [194].

surface d'énergie potentielle (d'une réaction) ; potential-energy (reaction) surface

Hypersurface géométrique représentant les variations de l'énergie potentielle d'un ensemble de réactifs en fonction de coordonnées caractéristiques de la géométrie moléculaire du système.

Pour des systèmes simples, on peut choisir deux coordonnées de ce type, caractéristiques de deux variables qui évoluent lorsque l'on passe des réactifs aux produits, et représenter l'énergie potentielle sous la forme d'une carte de courbes de niveau.

Pour les *réactions élémentaires* simples, par exemple $\text{A}-\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{B}-\text{C}$, la surface peut représenter l'énergie potentielle pour toute valeur définissant la géométrie du système A, B et C, pourvu que l'angle ABC soit défini.

Pour des réactions plus complexes, on préfère quelquefois choisir deux autres coordonnées ; par exemple, les *indices de liaison* de deux liaisons différentes. Le diagramme est alors souvent conçu pour que les réactifs et les produits soient respectivement situés dans les coins inférieur gauche et supérieur droit. Si la courbe décrite par un point se déplaçant sur le *chemin réactionnel*, des

réactifs vers les produits suit deux côtés adjacents du diagramme, les changements représentés par les deux coordonnées ont lieu séparément et successivement. Si, par contre, cette courbe s'éloigne des bords en traversant l'intérieur du diagramme, les deux changements sont concertés. Pour de nombreuses applications qualitatives, il est commode (bien que cela ne soit pas strictement équivalent) d'utiliser comme troisième coordonnée l'énergie de Gibbs standard (enthalpie libre standard) au lieu de l'énergie potentielle. L'utilisation d'indices de liaison est aussi une simplification excessive puisque, même pour l'état de transition, ces indices ne sont pas bien définis. Certaines réserves quant à l'utilisation des énergies de Gibbs (enthalpies libres) dans de tels diagrammes sont présentées sous la rubrique *diagramme d'énergie de Gibbs*.

Sur la carte des courbes de niveau de l'énergie potentielle, le chemin énergétiquement le plus favorable pour aller des réactifs aux produits définit le *profil d'énergie potentielle*.

Consulter aussi les références [66] [67] [147] et [195].

Voir aussi : *coordonnée réactionnelle*.

symbiose ; symbiosis

Terme appliqué à l'origine pour décrire le rassemblement maximal de *coordinats* (ligands), soit tous durs, soit tous mous, dans un même complexe. Pour les molécules d'hydrocarbure, « symbiose » implique que ceux qui contiennent le nombre maximal de liaisons C—H (par exemple, CH₄) ou C—C (par exemple, Me₄C) soient les plus stables.

Consulter aussi la référence [5].

symétrie orbitale (ou symétrie d'orbitale) ; orbital symmetry

Comportement d'une *orbitale atomique* ou d'une *orbitale moléculaire* localisée lorsqu'on lui applique une opération de symétrie moléculaire qui caractérise sa symétrie orbitale. Par exemple, lors d'une réflexion dans un plan de symétrie approprié, la phase de l'orbitale peut ne pas être modifiée (orbitale symétrique) ou elle peut changer de signe, c'est-à-dire que les lobes positif et négatif sont permutés (orbitale antisymétrique).

Cette notion de symétrie orbitale intervient tout particulièrement pour l'analyse des modifications chimiques impliquant une « conservation de la symétrie des orbitales ». Si un élément de symétrie donné (un plan de symétrie, par exemple) est conservé en suivant une voie réactionnelle, on dit que cette voie est « permise » par le principe de conservation de la symétrie des orbitales si chacune des orbitales occupées du (des) réactif(s) possède la même symétrie qu'une orbitale occupée (simple ou double) semblable du (des) produit(s). Ce principe permet de construire des diagrammes de corrélation qualitatifs indiquant comment se transforment les orbitales moléculaires (et comment varient leurs énergies) au cours de processus chimiques idéalisés (par exemple, pour les *cycloadditions*).

Une *liaison* simple idéalisée est une liaison σ , c'est-à-dire qu'elle est de symétrie cylindrique. Par contre, une orbitale p ou l'orbitale d'une liaison π est de symétrie π ; elle est antisymétrique dans l'opération de symétrie de réflexion par rapport au plan nodal de la molécule (plan contenant les centres atomiques auxquels l'orbitale est associée). Dans le cas de l'éthylène, l'orbitale π liante est symétrique par rapport au plan médian (plan orthogonal à la liaison C—C et la coupant en son milieu) tandis que l'orbitale π^* antiliante est antisymétrique.

Lors de considérations de symétrie orbitale, on fait souvent intervenir des simplifications grossières. Par exemple, on traite les orbitales π du groupe carbonyle comme si elles avaient les mêmes éléments de symétrie que celles de la molécule d'éthylène. On ignore également que le groupe carbonyle du camphre, par exemple, n'a pas de plan de symétrie comme celui du formaldéhyde. Ces considérations simplificatrices constituent néanmoins la base d'une approche permettant de comprendre les règles qui indiquent si une *réaction péricyclique* peut avoir lieu dans des conditions thermiques ou photochimiques.

Consulter aussi les références [63] et [196].

Voir aussi ; *sigma*, *pi*.

symproportionation ; symproportionation

Synonyme de *comproportionation*.

syn ; syn

Voir : *anti*, *syn*.

synchrone ; synchronous

On dit d'un *processus concerté* qu'il est synchrone si les *changements primitifs* concernés (généralement des ruptures ou des formations de *liaisons*) sont à des degrés identiques ou comparables d'avancement à l'état de transition. Ce terme suggère qu'il peut y avoir des changements plus ou moins synchrones. Cependant, l'avancement d'une coupure ou d'une formation de liaison (ou d'un autre changement primitif) n'est pas défini par un paramètre unique, applicable à différentes liaisons ou à différents types de modifications de liaisons. Par conséquent, cette notion ne peut être utilisée que pour des descriptions qualitatives ; elle n'a pas de définition exacte, sauf dans le cas de processus concertés impliquant des changements de deux liaisons identiques.

Voir : *décalage*.

synchronisme ; synchronization

Voir : *principe de la synchronisation imparfaite*.

système conjugué, conjugaison ; conjugated system, conjugation

Dans le sens premier, *entité moléculaire* dont la structure peut être représentée sous la forme d'un système de *liaisons* simples et multiples alternées, par exemple :



Dans les systèmes représentés par de telles structures, la conjugaison est l'interaction d'une orbitale p avec une autre orbitale p à travers une liaison σ interposée. (Dans des entités moléculaires appropriées, des orbitales d peuvent être impliquées.) Le terme a aussi été appliqué à l'interaction analogue impliquant une orbitale p contenant une paire d'électrons non partagée, comme dans :



Voir aussi : *délocalisation* ; *homoconjugaison* ; *résonance*.

tautomérie ; tautomerism

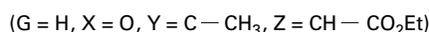
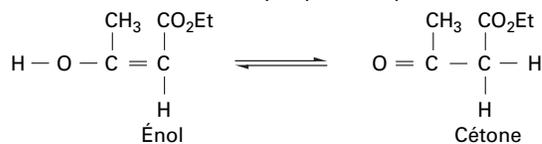
Isomérisie de la forme générale :



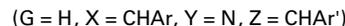
telle que la *transformation* réversible des *isomères* (appelés « tautomères ») soit facile. Les atomes qui relient les groupes X, Y et Z sont habituellement C, N, O ou S alors que G est un *groupe* qui devient *électrofuge* ou *nucléofuge* pendant l'*isomérisation*. Le cas le plus fréquent, celui où l'électrofuge est H⁺, est aussi désigné par « *réarrangement prototropique* » ou « *prototropie* ».

Les exemples ci-dessous illustrent le schéma général.

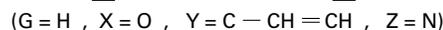
(a) tautomérie céto-énolique, par exemple :



(b)

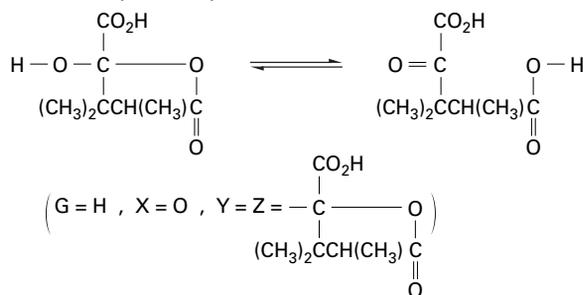


Le groupe Y peut lui-même être une chaîne à trois ou cinq atomes permettant d'étendre la conjugaison, par exemple :



La double liaison entre Y et Z peut éventuellement être remplacée par un cycle. Dans ce cas, le phénomène est appelé « tautomérie

cycle-chaîne », par exemple :



Consulter aussi la référence [76].

Voir aussi : *ambident* ; *réarrangement sigmatropique* ; *tautomérie de valence* ; *tautomérisation*.

tautomérie de valence ; valence tautomerism

Désigne des *isomérisations* ou des *réarrangements dégénérés* simples, réversibles et généralement rapides qui impliquent la formation ou la rupture de *liaisons* simples ou doubles, sans *migration* d'atomes ou de *groupes* d'atomes :



Consulter aussi la référence [197].

Voir aussi : *fluctuant* ; *tautomérie*.

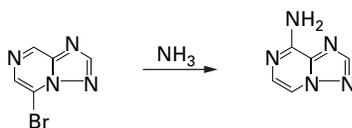
tautomérisation ; tautomerization

Isomérisation par laquelle des tautomères s'interconvertissent. Il s'agit d'un *réarrangement moléculaire hétérolytique*, souvent très rapide.

Voir aussi : *tautomérie*.

télesubstitution ; tele-substitution

Réaction de substitution dans laquelle la position adoptée par le *groupe entrant* est éloignée de plus d'un atome du site où se trouve fixé le *groupe partant*.



Voir aussi : *cinésustitution*.

télomérisation ; telomerization

Formation d'un oligomère d'*addition* ayant toujours les mêmes groupes terminaux X'...X", lors d'une *réaction en chaîne* dans laquelle un *transfert de chaîne* limite la longueur du polymère (« *télomère* ») formé. Un exemple est celui de la polymérisation du styrène dans le bromotrichlorométhane. Dans ce cas, X' = CCl₃ et X" = Br ; le radical •CCl₃ est formé dans l'étape d'*amorçage* et la réaction conduit au télomère Cl₃C[CH₂CHPh]_nBr avec n plus grand que 1 et souvent inférieur à 10 environ (figure 5).

tension (ou contrainte) ; strain

On dit qu'il existe une tension, ou une contrainte, si l'énergie d'une *entité moléculaire* ou d'un *état de transition* est anormalement élevée parce que des longueurs de *liaison*, des angles de valence ou des angles dièdres s'écartent des valeurs de référence.

Quantitativement, la tension est définie par la différence entre l'enthalpie standard de la structure concernée et celle d'une structure de référence non contrainte, réelle ou hypothétique, constituée des mêmes atomes liés par des liaisons de même type. Par exemple, l'enthalpie de formation du cyclopropane est de 53,6 kJ · mol⁻¹, tandis que celle calculée sur la base de trois groupes méthylène « normaux » dans les modèles acycliques est de - 61,9 kJ · mol⁻¹. Ainsi, le cyclopropane est déstabilisé par une énergie de tension de 115,5 kJ · mol⁻¹.

Voir aussi : *calculs de mécanique moléculaire*.

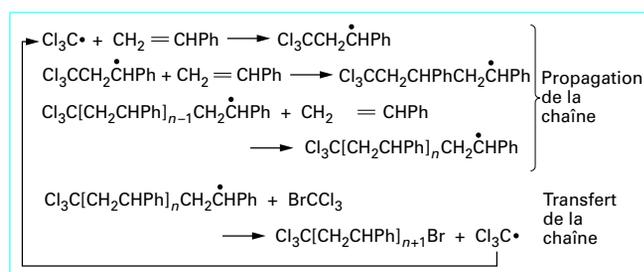


Figure 5 - Exemple de télomérisation

terminaison ; termination

Étapes d'une *réaction en chaîne* au cours desquelles les *intermédiaires* réactionnels *réactifs* sont détruits ou désactivés, ce qui provoque l'arrêt de la chaîne.

thermolyse ; thermolysis

Rupture non catalysée d'une ou de plusieurs *liaisons covalentes* provoquée par l'exposition d'un composé à une température élevée ou bien processus dans lequel une telle rupture joue un rôle essentiel.

Voir aussi : *pyrolyse*.

torquosélectivité ; torquoselectivity

Désigne la préférence pour une rotation des *substituants* « vers l'intérieur » ou « vers l'extérieur » lors de *réactions électrocycliques* d'ouverture, conrotatoires ou disrotatoires.

Consulter aussi la référence [198].

tracé de Lineweaver-Burk ; Lineweaver-Burk plot

Voir : *cinétique de Michaelis-Menten*.

transférabilité ; transferability

Invariance de propriétés associées d'un point de vue conceptuel à un atome ou un fragment présent dans une variété d'*entités moléculaires*. On considère alors que la propriété retenue, telle que l'*électronégativité*, la *nucléophilie*, le *déplacement chimique* en RMN, etc., conserve toujours une valeur à peu près constante en toute circonstance.

transfert de chaîne ; chain transfer

Arrachement de l'un des atomes d'une autre molécule par l'extrémité radicalaire (voir : *radical*) d'une chaîne macromoléculaire croissante. La croissance de la chaîne du polymère est ainsi terminée, mais un nouveau radical, capable de propagation de chaîne et de polymérisation, est simultanément formé. Dans l'exemple de la polymérisation d'un alcène, cité sous la rubrique *réaction en chaîne*, la réaction :



représente un transfert de chaîne. Le radical Cl₃C• induit une nouvelle polymérisation :



Le phénomène se produit aussi dans d'autres réactions en chaîne, telles que les polymérisations cationiques.

Voir aussi : *télomérisation*.

transfert d'électron ; electron transfer

Transfert d'un électron d'une *entité moléculaire* à une autre ou entre deux sites localisés dans la même entité moléculaire.

Voir aussi : *équation de Marcus* ; *transfert d'électron dans la sphère externe* ; *transfert d'électron dans la sphère interne*.

transfert d'électron dans la sphère externe ; outer-sphere (electron transfer)

Réaction dans laquelle un *transfert d'électron* se produit sans ou avec une très faible (4 à 16 kJ · mol⁻¹) interaction électronique entre

les réactifs à l'état de transition. Si, au contraire, le donneur et l'accepteur présentent un fort couplage électronique, on décrit la réaction comme un « transfert d'électron dans la sphère interne ». Les deux termes ont leur origine dans des études concernant les complexes métalliques et il a été suggéré que, pour les réactions organiques, les termes « transfert d'électron non lié » et « transfert d'électron lié » soient utilisés.

Consulter aussi les références [38] et [199].

transfert d'électron dans la sphère interne ; inner-sphere (electron transfer)

Historiquement, *transfert d'électron* entre deux centres métalliques se partageant un *coordinat* ou un atome dans leurs sphères respectives de coordination. Récemment, la définition a été étendue à toute situation dans laquelle il existe une interaction importante ($> 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) entre les centres donneur et accepteur, à l'état de transition.

Consulter aussi la référence [30].

Voir aussi : *transfert d'électron dans la sphère externe*.

transfert de magnétisation ; magnetization transfer

Méthode de la spectroscopie RMN, pour l'étude cinétique d'un échange chimique, fondée sur la perturbation de la magnétisation des noyaux dans un ou plusieurs sites particuliers, suivie de la détermination de la vitesse à laquelle l'équilibre magnétique est rétabli. Les perturbations les plus utilisées sont la saturation et l'inversion, les techniques correspondantes étant souvent appelées « *transfert de saturation* » et « *inversion-récupération sélective* ».

transfert de saturation ; saturation transfer

Terme utilisé en spectroscopie RMN. Lorsqu'un noyau est fortement irradié, sa population de spin peut être transférée partiellement à un autre noyau par un processus d'échange.

Voir : *transfert de magnétisation*.

transformation ; transformation

Conversion d'un *substrat* en un produit donné sans tenir compte ni des réactifs antagonistes mis en jeu, ni des *mécanismes* réactionnels impliqués. Ainsi, la transformation de l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) en *N*-phénylacétamide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$) peut être réalisée en utilisant, par exemple, le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique ou le cétène. Une transformation diffère d'une *réaction chimique* par le fait que la description complète d'une réaction implique une énumération de tous les réactifs et de tous les produits.

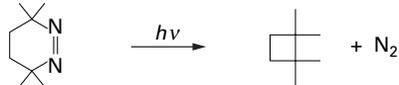
Pour la nomenclature des transformations, voir la référence [2].

transformation d'extrusion ; extrusion transformation

Transformation du type :



ou



au cours de laquelle un atome ou un *groupe* Y, initialement lié à deux autres atomes ou groupes X et Z, est soustrait de la molécule, conduisant à un produit dans lequel X et Z sont liés l'un à l'autre.

La réaction inverse est une *réaction d'insertion*.

Voir : *réaction chélotrope*.

transitoire (espèce chimique) ; transient (chemical) species

Qualifie un *intermédiaire* réactionnel de courte *durée de vie*. Le caractère transitoire ne peut être défini que par référence à une échelle de temps imposée par les conditions de l'expérience et les limites de la technique de détection de l'intermédiaire. Ce terme a ainsi un sens relatif.

On dit quelquefois que des espèces transitoires sont « métastables ». Toutefois, on devrait éviter ce terme parce qu'il associe un terme d'origine thermodynamique à une propriété cinétique, même si la plupart des espèces transitoires sont aussi thermodynamiquement *instables* par rapport aux réactifs et aux

produits.

Voir aussi : *persistant*.

unimoléculaire ; unimolecular

Voir : *moléculaireité*.

valence ; valence

Nombre maximal d'atomes univalents (à l'origine des atomes d'hydrogène ou de chlore) qui peuvent se combiner à un atome d'un élément donné (ou à un *groupe*), ou bien qui peuvent être remplacés par un atome de cet élément.

vitesse contrôlée par la diffusion ; diffusion-controlled rate

Voir : *contrôle par la diffusion microscopique* ; *contrôle par le mélange* ; *vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre*.

vitesse contrôlée par la fréquence de rencontre (ou vitesse contrôlée par la fréquence des collisions) ; encounter-controlled rate

Vitesse de réaction correspondant à la fréquence de rencontre des entités moléculaires réactionnelles. On parle aussi de « *vitesse contrôlée par la diffusion* » puisque la fréquence de rencontre dépend des vitesses de diffusion qui sont elles-mêmes fonction de la viscosité du *milieu* et des dimensions des entités moléculaires des réactifs.

Lorsque la vitesse d'une réaction *bimoléculaire* est contrôlée par la fréquence de rencontre et que cette réaction met en jeu deux solutés dans l'eau, à 25 °C, le calcul des *constantes de vitesse* de second ordre conduit à des valeurs de l'ordre de $10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

N.d.T. : cela n'est vrai que pour les espèces de faible volume moléculaire.

Voir aussi : *contrôle par la diffusion microscopique*.

vitesse de formation (ou vitesse d'apparition) ; rate of appearance

Voir : *vitesse de réaction*.

vitesse de réaction ; rate of reaction

Pour la *réaction chimique* générale :



s'effectuant à volume constant et sans accumulation appréciable d'*intermédiaire* réactionnel, la vitesse de réaction (v) est définie par l'équation :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{p} \frac{d[\text{P}]}{dt} = +\frac{1}{q} \frac{d[\text{Q}]}{dt}$$

où les symboles entre crochets désignent des concentrations (exprimées par convention en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Il est recommandé que l'unité de temps soit toujours la seconde.

N.d.T. : à l'opposé de la littérature anglo-saxonne, les symboles R et r ne sont pas utilisés à la place de v .

Selon cette définition, il existe un facteur constant, l'inverse du coefficient stœchiométrique, p , entre la vitesse de réaction et la vitesse d'augmentation de concentration d'un des produits, P. De la même manière, la vitesse de réaction diffère de la diminution de concentration du réactif A par le facteur $1/a$. On doit noter que tous les coefficients de l'équation stœchiométrique sont positifs et que, par conséquent, les coefficients pour des produits (p, q, \dots) sont de signe contraire à ceux des nombres stœchiométriques définis par le manuel des symboles de l'UICPA [183].

La quantité ξ (= $d\xi/dt$), définie par l'équation :

$$\xi = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_{\text{B}}}{dt} = +\frac{1}{p} \frac{dn_{\text{P}}}{dt} = +\frac{1}{q} \frac{dn_{\text{Q}}}{dt}$$

(où n_{A} désigne la quantité de la substance A, exprimée par convention en moles) peut être appelée « vitesse de conversion » ; elle est appropriée lorsque l'emploi de concentrations n'est pas commode (par exemple, lorsque le volume varie). Pour un système à volume constant, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de conversion par unité de volume, à tout moment de la réaction.

Pour une *réaction par étapes*, cette définition de la vitesse de réaction (et de l'avancement d'une réaction, ξ) ne s'applique que s'il n'y a pas d'accumulation d'un intermédiaire ou de formation de produits secondaires. Par conséquent, il est recommandé de n'utiliser

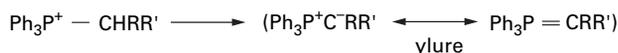
l'expression « vitesse de réaction » que lorsque ces conditions sont vérifiées expérimentalement. Plus généralement et selon l'*espèce chimique* dont on suit les variations de concentration, il est aussi recommandé d'utiliser préférentiellement les termes « vitesse de consommation » (ou « vitesse de disparition ») de A (c'est-à-dire la vitesse de diminution de la concentration de A, $-d[A]/dt$) ou bien « vitesse de formation » (ou « vitesse d'apparition ») de P (c'est-à-dire la vitesse d'augmentation de la concentration du produit P, $d[P]/dt$). Dans certains cas, il peut être approprié de faire référence au *flux chimique*.

Le symbole v (sans lettre en indice) ne doit être utilisé que pour la vitesse de réaction ; v comportant une lettre en indice (par exemple, v_A) doit représenter la vitesse de formation ou de consommation (par exemple, de l'espèce chimique A).

Note : cette définition est en accord avec les recommandations CODATA (1974) [200] et avec celles de l'UICPA [IUPAC manual, appendix V (1981)], [201], mais diffère de la terminologie non conventionnelle du manuel antérieur [IUPAC manual (1979)] [183].

tifs, à la même température et à la même pression, soit :

$$\Delta^\ddagger V = \ddagger V - \sum(rV_R)$$



Dans cette équation, r et V_R sont respectivement le coefficient stœchiométrique du réactif R (voir : *ordre de réaction*) et son volume molaire partiel.

Voir aussi : *durée de vie* ; *ordre de réaction* ; *relaxation chimique*.

volume d'activation, $\Delta^\ddagger V$; volume of activation, $\Delta^\ddagger V$
Quantité définie par l'équation :

$$\Delta^\ddagger V = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T$$

qui exprime la susceptibilité d'une *constante de vitesse* aux variations de pression (quantité utilisée principalement pour des réactions en solution). Les constantes de vitesse de toutes les réactions, sauf celles du premier ordre, doivent être exprimées en adoptant une unité de concentration indépendante de la pression, par exemple $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ à température et pression constantes.

D'après la théorie de l'*état de transition*, le volume d'activation correspond à la différence entre le volume molaire partiel de l'état de transition ($\ddagger V$) et la somme des volumes molaires partiels des réac-

ylure ; ylide

Espèce chimique, réelle ou fictive, formée par perte d'un *hydron* provenant d'un atome directement lié à l'hétéroatome central d'un *ion onium*, par exemple :

Références bibliographiques

Les rapports et les règles préparées par d'autres Commissions de l'UICPA sont marqués d'un astérisque.

- [1] *IUPAC quantities. IUPAC : Physical Chemistry Division : Commission on Physicochemical Symbols, Terminology and Units. « *Quantities, units and symbols in physical chemistry* », (Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N. et Kuchits, K., eds.) (1988), Blackwell, Oxford.
- [2] IUPAC terminology for transformations. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Physical Organic Chemistry. *Terminology for organic chemical transformations*, Pure Appl. Chem., 61, p. 725 (1989). **Transformation**.
- [3] PEARSON (R.G.). – J. Am. Chem. Soc., 85, p. 3533 (1963). **Acide dur**.
- [4] PEARSON (R.G.). – « *Introduction to hard and soft acids and bases* », Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsburg (1973). **Acide dur**.
- [5] HO (T.-L.). – « *Hard and soft acids and bases principle in organic chemistry* », Academic Press, New York (1977). **Acide dur** ; **sybiose**.
- [6] BARTMESS (J.R.) et McIVER (R.T.). – « *Gas-phase ion chemistry* », vol. 2, (BOWERS, M.-T., éd.), Academic Press, New York, chap. 11 (1979). **Acidité en phase gazeuse**.
- [7] JACKSON (C.J.) et GAZZOLO (F.H.). – Am. Chem. J. 23, p. 376 (1900). **Adduit de Meisenheimer**.
- [8] BUNCLE (E.), CRAMPTON (M.R.), STRAUSS (M.J.) et TERRIER (F.). – « *Electron deficient aromatic- and heteroaromatic- base interactions. The chemistry of anionic sigma complexes* », Elsevier, Amsterdam (1984). **Adduit de Meisenheimer**.
- [9] LIAS (S.G.), LIEBMAN (R.P.) et LEVIN (R.P.). – J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, p. 695 (1984). **Affinité protonique**.
- [10] BROOKHART (M.) et GREEN (M.L.H.). – J. Organomet. Chem., 250, p. 395 (1983). **Agostique**.
- [11] LUO (X.-L.) et CRABTREE (R.H.). – J. Am. Chem. Soc., 111, p. 2527 (1989). **Agostique**.
- [12] GOMPPER (R.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3, p. 560 (1964). **Ambident**.
- [13] SMITH (P.A.S.) et DeWALL (G.L.). – J. Am. Chem. Soc., 99, p. 5751 (1977). **Ambident**.
- [14] CHAPMAN (N.B.) et SHORTER (J.). (éds.). – « *Advances in linear free energy relationships* », Plenum, New York (1972). **Analyse corrélative** ; **constante σ** ; **équation de Hammett étendue**.
- [15] CHAPMAN (N.B.) et SHORTER (J.). (éds.). – « *Correlation analysis in chemistry : recent advances* », Plenum, New York (1978). **Constante σ** ; **équation de Hammett étendue** ; **équation de Ritchie**.
- [16] DANHEISER (R.L.), GERE (S.K.) et SARD (H.). – J. Am. Chem. Soc., 104, p. 7670 (1982). **Annellation**.
- [17] JUNG (M.E.). – Tetrahedron, 32, p. 3 (1976). **Annellation**.
- [18] FAVRE (H.). – « *Nomenclature pour la chimie organique* ». Ordre des chimistes du Québec (1992).
- [19] *IUPAC class names. IUPAC : Organic chemistry division. *Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure*. IDCNS and public review (1993). **Annulène** ; **aryne** ; **benzynes** ; **ion nitrenium** ; **ion onium**.
- [20] *IUPAC organic rules. IUPAC Nomenclature of organic chemistry : definitive rules, 1979. Sections A, B, C, D, E, F and H. Pergamon Press, Oxford (1979). **Anti**, **syn**.
- [21] *IUPAC stereochemical terminology. IUPAC : Organic Chemistry Division : *Basic terminology of stereochemistry*. IDCNS and public review (1993). **Anti**, **syn** ; **configuration** ; **conformation** ; **diastéréoisomérisation** ; **épimère** ; **induction asymétrique** ; **isotopomère** ; **rendement optique** ; **stéréosélectivité**.
- [22] KLYNE (W.) et PRELOG (V.). – Experientia, 16, p. 521 (1960). **Anti**, **syn**.
- [23] HEILBRONNER (E.). – Tetrahedron Lett., p. 1923 (1964). **Aromaticité de Möbius**.
- [24] ZIMMERMAN (H.E.). – Acc. Chem. Res., 4, p. 272 (1971). **Aromatique** ; **aromaticité de Möbius**.
- [25] ATKINS (P.W.). – « *Quanta : a handbook of concepts* », Clarendon Press, Oxford (1974). **Aromatique** ; **électronégativité** ; **résonance**.
- [26] GARRATT (P.J.). – « *Aromaticity* », Wiley, New York (1986). **Aromatique**.
- [27] DEWAR (M.J.S.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10, p. 761 (1971). **Aromatique** ; **réaction chélotrope**.
- [28] CANNON (R.D.). – « *Electron transfer reactions* », Butterworths, London (1980). **Barrière intrinsèque**.
- [29] SCHLESNER (C.J.), AMATORE (C.) et KOCHI (J.K.). – J. Phys. Chem., 90, p. 3747 (1986). **Barrière intrinsèque**.
- [30] *IUPAC photochemical glossary. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Photochemistry. *Glossary of terms used in photochemistry*. Draft 1, provisional (1992). **Biradical** ; **complexe de transfert de charge** ; **configuration électronique** ; **déplacement bathochrome** ; **déplacement hypsochrome** ; **excimère** ; **exciplexe** ; **relaxation** ; **rendement**.

- quantique ; transfert d'électron dans la sphère interne.**
- [31] BURKERT (U.) et ALLINGER (N.L.). – « *Molecular mechanics* », ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C. (1982). **Calculs de mécanique moléculaire.**
- [32] KOHNSTAM (G.). – Adv. Phys. Org. Chem., 5, p. 121 (1967). **Capacité thermique d'activation.**
- [33] PANICO (R.) et RICHER (J.C.). – *Nomenclature UICPA des composés organiques*, adaptation française de IUPAC nomenclature guide, Masson, Paris, 1994 (1993).
- [34] *IUPAC nomenclature guide. IUPAC : Organic chemistry division : Commission on Organic Nomenclature. *Guide to IUPAC nomenclature of organic compounds*, Blackwell, Oxford, 1993 (1993). **Carbocation ; ion carbénium ; radical.**
- [35] OLAH (G.A.) et SCHLEYER (P.V.R.). – « *Carbonium ions* », Vol. I-V, Wiley, New York (1972). **Carbocation ; ion carbonium.**
- [36] BARTLETT (P.D.) (éd.). – « *Nonclassical ions* », Benjamin, New York (1965). **Carbocation non classique.**
- [37] OLAH (G.A.), SURYA PRAKASH (G.K.), WILLIAMS (R.E.), FIELD (L.D.) et WADE (K.). – « *Hypervalent chemistry* », Wiley, New York (1987). **Carbocation ponté.**
- [38] EBERSON (L.). – « *Electron transfer reactions in organic chemistry* », Springer, Berlin (1987). **Catalyse par transfert d'électron ; transfert d'électron dans la sphère externe.**
- [39] YATES (B.F.), BOUMA (W.J.) et RADOM (L.). – Tetrahedron, 42, p. 6225 (1986). **Cation-radical distonique.**
- [40] *IUPAC reaction mechanisms. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Physical Organic Chemistry. *System for symbolic representation of reaction mechanisms*. Pure Appl. Chem., 61, p. 23 (1989). **Changement primitif ; convention gauche-droite.**
- [41] WILLIAMS (A.). – Acc. Chem. Res., 17, p. 425 (1984). **Charge effective ; principe de Hammond.**
- [42] WILLIAMS (A.). – Adv. Phys. Org. Chem., 27, p. 1 (1992). **Charge effective.**
- [43] TROST (B.M.). – Acc. Chem. Res., 13, p. 385 (1980). **Chimiosélectivité.**
- [44] WITT (O.M.). – Ber. Deut. Chem. Ges., 9, p. 522 (1876). **Chromophore.**
- [45] *IUPAC inorganic nomenclature. IUPAC : Nomenclature of inorganic chemistry, Recommendations 1990 (Leigh G.J., éd.), Blackwell, Oxford (1990). **Complexe ; hapto ; indice de coordination ; nombre d'oxydation ; oxydation.**
- [46] *IUPAC inorganic rules. IUPAC : Nomenclature of inorganic chemistry. *Definitive Rules 1970* : Butterworths, Londres (1970). **Complexe ; nombre d'oxydation ; oxydation.**
- [47] OLAH (G.A.) (éd.). – « *Cage Hydrocarbons* », Wiley, New York (1990). **Composé cage.**
- [48] HARTMANN (J.), KLENKE (K.) et METZGER (J.O.). – Chem. Ber., 119, p. 488 (1986). **Comproportionation.**
- [49] *IUPAC manual appendix II. IUPAC : *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units. Appendix II. Pure Appl. Chem.*, 31, p. 577 (1972). **Concentration micellaire critique ; micelle.**
- [50] DEWAR (M.J.S.). – « *The molecular orbital theory for organic chemistry* », McGraw-Hill, New York (1969). **Principe de Bell-Evans-Polanyi.**
- [51] HANSCH (C.) et LEO (A.J.). – « *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology* », Wiley, New York (1979). **Constante de Hansch.**
- [52] JOHNSON (C.D.). – « *The Hammett Equation* », Cambridge University Press (1973). **Constante σ .**
- [53] SHORTER (J.). – « *Correlation analysis in organic chemistry : an introduction to linear free energy relationships* », Oxford University Press (1973). **Constante σ ; équation de Yukawa-Tsuno.**
- [54] Biochemical nomenclature. – JCBN/NC-IUBMB Newsletter, « *Biochemical nomenclature and related documents* », 2^e édition, Portland Press, London, p. 335 (1992). **Coordinat.**
- [55] MARCUS (R.A.). – J. Chem. Phys., 45, p. 4493, 4500 (1966). **Coordonnée réactionnelle.**
- [56] MASLAK (P.) et NARVAEZ (J.N.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, p. 283 (1990). **Coupure mésoélectrique.**
- [57] PEDERSEN (C.J.). – J. Am. Chem. Soc., 89, p. 7017 (1967). **Couronne.**
- [58] CRAM (D.J.), HO (S.O.), KNOBLER (C.B.), MAVERICK (E.) et TRUEBLOOD (K.N.). – J. Am. Chem. Soc., 108, p. 2989 (1986). **Couronne.**
- [59] DIETRICH (B.), LEHN (J.-M.) et SAUVAGE (S.P.). – Tetrahedron Lett., p. 2889 (1969). **Cryptand.**
- [60] VÖGTLE (F.). – Inorg. Chim. Acta, 45, p. L65 (1980). **Cryptand.**
- [61] HUISGEN (R.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7, p. 321 (1968). **Cycloaddition.**
- [62] HUISGEN (R.), GRASHEY (R.) et SAUER (J.). – « *The chemistry of alkenes* », (PATAI, S., éd.), Wiley Interscience, London, p. 739 (1964). **Cycloaddition.**
- [63] WOODWARD (R.B.) et HOFFMANN (R.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, p. 781 (1969). **Cycloaddition ; réaction chélotrope ; symétrie orbitale.**
- [64] BERNASCONI (C.F.). – Adv. Phys. Org. Chem., 27, p. 119 (1992). **Décalage ; principe de la synchronisation imparfaite.**
- [65] *IUPAC photochemical glossary. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Photochemistry. *Glossary of terms used in photochemistry*. Pure Appl. Chem., 60, p. 1055 (1988).
- [66] MORE O'FERRALL (R.A.). – J. Chem. Soc. (B), p. 274 (1970). **Diagramme de More O'Ferrall-Jencks ; surface d'énergie potentielle.**
- [67] JENCKS (W.P.). – Chem. Rev., 72, p. 705 (1972). **Diagramme de More O'Ferrall-Jencks ; surface d'énergie potentielle.**
- [68] ISAACS (N.S.). – « *Physical organic chemistry* », Longman, Essex (1987). **Principe de Curtin-Hammett.**
- [69] WINEY (D.A.) et THORNTON (E.R.). – J. Am. Chem. Soc., 97, p. 3102 (1975). **Diagramme de More O'Ferrall-Jencks.**
- [70] BORDWELL (F.G.) et LYNCH (T.-Y.). – J. Am. Chem. Soc., 111, p. 7558 (1989). **Effet captodatif.**
- [71] SUSTMANN (R.) et KORTH (H.G.). – Adv. Phys. Org. Chem., 26, p. 131 (1990). **Effet captodatif.**
- [72] VIEHE (H.G.), JANOUSEK (Z.), MERENYI (R.) et STELLA (L.). – Acc. Chem. Res., 18, p. 148 (1985). **Effet captodatif.**
- [73] GULDBERG (C.M.) et WAAGE (P.). – J. Prakt. Chem., 19, p. 69 (1879). **Effet d'action de masse.**
- [74] KIRKWOOD (J.G.) et WESTHEIMER (F.H.). – J. Chem. Phys., 6, p. 506, 513 (1938). **Effet de champ.**
- [75] CONNOR (K.A.). – « *Chemical kinetics* », VCH, New York, p. 368 (1991). **Effet de compensation.**
- [76] INGOLD (C.K.). – « *Structure and mechanism in organic chemistry* », Cornell University Press, New York (1953). **Effet électromère ; effet inductomère ; facteur de vitesse partielle ; polarisabilité ; tautomérie.**
- [77] EHRENSON (S.), BROWNLEE (R.T.C.) et TAFT (R.W.). – Progr. Phys. Org. Chem., 10, p. 1 (1973). **Effet électromère ; effet inductif ; équation à deux paramètres de substituant.**
- [78] TAFT (R.W.) et TOPSOM (R.D.). – Progr. Phys. Org. Chem., 16, p. 1 (1987). **Effet électromère ; effet inductif ; effet inductomère ; équation à deux paramètres de substituant ; polarisabilité.**
- [79] CHARTON (M.). – Progr. Phys. Org. Chem., 16, p. 287 (1987). **Effet électromère ; effet stérique ; équation de Hammett étendue.**
- [80] WOLFSBERG (M.). – Acc. Chem. Res., 5, p. 225 (1972). **Effet isotopique cinétique ; effet isotopique thermodynamique.**
- [81] HOZ (S.) et BUNCEL (E.). – Isr. J. Chem., 26, p. 313 (1985). **Effet α .**
- [82] COX (R.A.) et YATES (K.). – J. Am. Chem. Soc., 100, p. 3861 (1978). **Équation de Cox-Yates.**
- [83] COX (R.A.) et YATES (K.). – Can. J. Chem., 59, p. 2116 (1981). **Équation de Cox-Yates.**
- [84] LUCCHINI (V.), MODENA (G.), SCORRANO (G.), COX (R.A.) et YATES (K.). – J. Am. Chem. Soc., 104, p. 1958 (1982). **Équation de Cox-Yates.**
- [85] WINSTEIN (S.), GRUNWALD (E.) et JONES (H.W.). – J. Am. Chem. Soc., 73, p. 2700 (1951). **Équation de Grunwald-Winstein.**
- [86] BENTLEY (T.W.) et SCHLEYER (P.V.R.). – Adv. Phys. Org. Chem., 14, p. 1 (1977). **Équation de Grunwald-Winstein.**
- [87] BENTLEY (T.W.) et LLEWELLYN (G.). – Progr. Phys. Org. Chem., 17, p. 121 (1990). **Équation de Grunwald-Winstein.**
- [88] GRUNWALD (E.) et WINSTEIN (S.). – J. Am. Chem. Soc., 70, p. 846 (1948). **Équation de Grunwald-Winstein.**
- [89] FAINBERG (A.H.) et WINSTEIN (S.). – J. Am. Chem. Soc., 78, p. 2770 (1956). **Équation de Grunwald-Winstein.**
- [90] HAMMETT (L.P.). – « *Physical organic chemistry* », 1^{re} et 2^e éditions, McGraw-Hill, New York (1940, 1970). **Équations de Bunnett-Olsen ; équation de Hammett ; fonction d'acidité ; hypothèse de Zucker-Hammett.**
- [91] MARCUS (R.A.). – Annu. Rev. Phys. Chem., 15, p. 155 (1964). **Équation de Marcus.**
- [92] ALBERY (W.J.). – Annu. Rev. Phys. Chem., 31, p. 227 (1980). **Équation de Marcus.**
- [93] RITCHIE (C.D.). – Acc. Chem. Res., 5, p. 348 (1972). **Équation de Ritchie.**
- [94] RITCHIE (C.D.). – Pure Appl. Chem., 50, p. 1281 (1978). **Équation de Ritchie.**
- [95] RITCHIE (C.D.). – Can. J. Chem., 64, p. 2239 (1986). **Équation de Ritchie.**

- [96] SWAIN (C.G.) et LUPTON (E.C.). – J. Am. Chem. Soc., 90, p. 4328 (1968). **Équation de Swain-Lupton.**
- [97] SWAIN (C.G.), UNGER (S.H.), ROSENQUIST (N.R.) et SWAIN (M.S.). – J. Am. Chem. Soc., 105, p. 492 (1983). **Équation de Swain-Lupton.**
- [98] REYNOLDS (W.F.) et TOPSOM (R.D.). – J. Org. Chem., 49, p. 1989 (1984). **Équation de Swain-Lupton.**
- [99] HOEFNAGEL (A.J.), OOSTERBEEK (W.) et WEPSTER (B.M.). – J. Org. Chem., 49, p. 1993 (1984). **Équation de Swain-Lupton.**
- [100] CHARTON (M.). – J. Org. Chem. 49, p. 1997 (1984). **Équation de Swain-Lupton.**
- [101] SWAIN (C.G.). – J. Org. Chem., 49, p. 2005 (1984). **Équation de Swain-Lupton.**
- [102] HANSCH (C.), LEO (A.J.) et TAFT (R.W.). – Chem. Rev., 91, p. 165 (1991). **Équation de Swain-Lupton.**
- [103] SWAIN (C.G.) et SCOTT (C.B.). – J. Am. Chem. Soc., 75, p. 141 (1953). **Équation de Swain-Scott.**
- [104] TAFT (R.W.). – J. Am. Chem. Soc., 74, p. 3120 ; 75, p. 4231 (1952, 1953). **Équation de Taft.**
- [105] YUKAWA (Y.) et TSUNO (Y.). – Bull. Chem. Soc. Jpn, 32, p. 971 (1959). **Équation de Yukawa-Tsuno.**
- [106] BUNNETT (J.F.) et OLSEN (F.P.). – Can. J. Chem., 44, p. 1899, p. 1917 (1966). **Équations de Bunnett-Olsen.**
- [107] *IUPAC chemical kinetics. IUPAC : Physical Chemistry Division : Commission on Chemical Kinetics. *A glossary of terms used in chemical kinetics including reaction dynamics.* Fifth Draft, provisional (1991). **Réaction élémentaire.**
- [108] *IUPAC analytical chemistry. IUPAC : Analytical Chemistry Division, Pure Appl. Chem., 54, p. 1533 (1982). **État excité ; état fondamental.**
- [109] GOLD (V.). – Adv. Phys. Org. Chem., 7, p. 259 (1969). **Facteur de distribution isotopique.**
- [110] STOCK (L.M.) et BROWN (H.C.). – Adv. Phys. Org. Chem., 1, p. 35 (1963). **Facteur de sélectivité ; facteur de vitesse partielle ; principe de réactivité-sélectivité.**
- [111] GOLD (V.). – Nouveau J. Chim., 3, p. 69 (1979). **Flux chimique.**
- [112] ROCHESTER (C.H.). – « *Acidity functions* », Academic Press, New York (1970). **Fonction d'acidité.**
- [113] COX (R.A.) et YATES (K.). – Can. J. Chem., 61, p. 2245 (1983). **Fonction d'acidité.**
- [114] GROB (C.A.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, p. 535 (1969). **Fragmentation.**
- [115] FALBE (J.) et REGITZ (M.) (éds.). – « *Römpf Chemie Lexikon* », 9^e édition, vol. 3. Thieme, Stuttgart (1990). **Halochromisme.**
- [116] REICHARDT (C.), ASHARIN-FORD (S.) et SCHAEFER (G.). – Chem. Ber., 126, p. 143 (1993). **Halochromisme.**
- [117] AHRLAND (S.). – Pure Appl. Chem., 51, p. 2019 (1979). **Hydratation.**
- [118] IUPAC names for hydrogen atoms. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Physical Organic Chemistry. *Names for hydrogen atoms, ions, and groups, and for reactions involving them.* Pure Appl. Chem., 60, p. 1115 (1988). **Hydron.**
- [119] RADOM (L.). – Progr. Theor. Org. Chem., 3, p. 1 (1982). **Hyperconjugaison.**
- [120] LONG (F.A.) et PAUL (M.A.). – Chem. Rev., 57, p. 935 (1957). **Hypothèse de Zucker-Hammett.**
- [121] SEEBACH (D.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, p. 239 (1979). **Inversion de polarité.**
- [122] *IUPAC mass spectroscopy. IUPAC : Physical Chemistry Division : Commission on Molecular Structure and Spectroscopy ; Subcommittee on Mass Spectroscopy. Pure Appl. Chem., 63, p. 1541 (1991). **Spectrométrie de masse par bombardement avec atomes rapides.**
- [123] *IUPAC atmospheric glossary. IUPAC : Applied Chemistry Division : Commission on Atmospheric Chemistry. Glossary on Atmospheric Chemistry Terms, Pure Appl. Chem., 62, p. 2167 (1990). **Isolement dans une matrice.**
- [124] PAULING (L.). – « *The chemical bond* », Cornell University Press, Ithaca, New York (1967). **Liaison.**
- [125] SIEHL (H.U.). – Adv. Phys. Org. Chem., 23, p. 63 (1987). **Méthode de la perturbation isotopique.**
- [126] HANZLIK (R.P.), HOGBERG (K.) et JUDSON (C.M.). – Biochemistry, 23, p. 3048 (1984). **Migration NIH.**
- [127] LWOWSKI (W.). – « *Nitrenes* », Interscience, New York (1970). **Nitrène.**
- [128] GUTMANN (V.). – Coord. Chem. Rev., 18, p. 225 (1976). **Nombre accepteur ; nombre donneur.**
- [129] FUKUI (K.), YONEZAWA (T.) et SHINGU (H.). – J. Chem. Phys., 20, p. 722 (1952). **Orbitales frontières.**
- [130] FLEMING (I.). – « *Frontier orbitals and organic chemical reactions* », Wiley, New York (1976). **Orbitales frontières.**
- [131] BERSON (J.A.). – Acc. Chem. Res., 5, p. 406 (1972). **Orbitale sous-jacente.**
- [132] HENDRICKSON (J.B.), CRAM (D.J.) et HAMMOND (G.S.). – « *Organic chemistry* », 3^e édition, McGraw-Hill, New York. Chapter 18 (1970). **Oxydation.**
- [133] HIRSCH (J.A.). – Top. In Stereochem., 1, p. 199 (1967). **Paramètre A.**
- [134] CAREY (F.A.) et SUNDBERG (R.J.). – « *Advanced organic chemistry, Part A* », Plenum, New York, p. 133-138 (1990). **Paramètre A.**
- [135] CHASTRETTE (M.), RAJZMANN (M.), CHANON (M.) et PURCELL (K.). – J. Am. Chem. Soc., 107, p. 1 (1985). **Paramètre de Hildebrand.**
- [136] REICHARDT (C.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4, p. 29 (1965). **Paramètre de solvant.**
- [137] ABRAHAM (M.H.), GRELLIER (P.L.) et MCGILL (R.A.). – J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, p. 339 (1988). **Paramètre de solvophilie.**
- [138] DIMROTH (K.), REICHARDT (C.), SIEPMANN (T.) et BOHLMANN (F.). – Justus Liebigs Ann. Chem., 661, p. 1 (1963). **Paramètre E_T de Dimroth-Reichardt.**
- [139] REICHARDT (C.). – « *Solvents and solvent effects in organic chemistry* », 2^e édition, VCH, Weinheim, Chap. 7 (1988). **Paramètre de solvant ; paramètre E_T de Dimroth-Reichardt ; polarité ; solvatochromie.**
- [140] KAMLET (M.J.), ABOUD (J.L.M.) et TAFT (R.W.). – Progr. Phys. Org. Chem., 13, p. 485 (1981). **Paramètres de solvant de Kamlet-Taft.**
- [141] KOPPEL (I.A.) et PALM (V.A.). – « *Advances in linear free energy relationships* », (Chapman N.B. et Shorter J., éds.), Plenum, New York, chap. 5 (1972). **Paramètres de solvant de Koppel-Palm.**
- [142] KOSOWER (E.M.). – J. Am. Chem. Soc., 80, p. 3253 (1958). **Paramètre Z de Kosower.**
- [143] GRILLER (D.) et INGOLD (K.U.). – Acc. Chem. Res., 9, p. 13 (1976). **Persistant.**
- [144] *IUPAC compendium. IUPAC : Compendium of Chemical Terminology (Gold V., Loening K.L., McNaught A.D. et Sehmi P., éds.), Blackwell, Oxford (1987). **Piège.**
- [145] MULLIKEN (R.S.). – J. Chem. Phys., 23, p. 1833, 1841, 2338, 2348 (1955). **Population de charge.**
- [146] BENSON (S.W.). – « *Thermochemical kinetics* », 2^e édition, Wiley-Interscience, New York (1976). **Principe d'additivité.**
- [147] JENCKS (W.P.). – Chem. Rev., 85, p. 511 (1985). **Équation de Bell-Evans-Polanyi ; surface d'énergie potentielle.**
- [148] ELIEL (E.L.). – « *Stereochemistry of Carbon Compounds* », McGraw-Hill, New York (1962). **Principe de Curtin-Hammett ; stéréosélectivité ; stéréospécifique.**
- [149] SEEMAN (J.I.), SECOR (H.V.), HARTUNG (H.) et GALZERANO (R.). – J. Am. Chem. Soc., 102, p. 7741 (1980). **Principe de Curtin-Hammett.**
- [150] SEEMAN (J.I.). – Chem. Rev., 83, p. 73 (1983). **Principe de Curtin-Hammett.**
- [151] HAMMOND (G.S.). – J. Am. Chem. Soc., 77, p. 334 (1955). **Principe de Hammond.**
- [152] LEFFLER (J.E.). – Science, 117, p. 340 (1953). **Principe de Hammond.**
- [153] FARCASIU (D.). – J. Chem. Educ., 52, p. 76 (1975). **Principe de Hammond.**
- [154] HINE (J.). – Adv. Phys. Org. Chem., 15, p. 1 (1977). **Principe de moindre mouvement des noyaux.**
- [155] EXNER (O.). – « *Correlation analysis of chemical data* » Plenum, New York ; SNTL, Prague (1988). **Principe de réactivité-sélectivité.**
- [156] ARGILE (A.), CAREY (A.R.E.), FUKATA (G.), HARCOURT (M.), MORE O'FERRALL (R.A.) et MURPHY (M.G.). – Isr. J. Chem., 26, p. 303 (1983). **Principe de réactivité-sélectivité.**
- [157] BUNCLE (E.) et WILSON (H.). – J. Chem. Educ., 64, p. 475 (1987). **Principe de réactivité-sélectivité.**
- [158] JOHNSON (C.D.). – Chem. Rev., 75, p. 755 (1975). **Principe de réactivité-sélectivité.**
- [159] ROSS (J.A.), SEIDERS (R.P.) et LEMAL (D.M.). – J. Am. Chem. Soc., 98, p. 4325 (1976). **Pseudopéricyclique.**
- [160] HOFFMANN (R.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, p. 711 (1982). **Radical.**
- [161] *IUPAC chemical kinetics. IUPAC : Physical Chemistry Division : Commission on Chemical Kinetics. Pure Appl. Chem., 53, p. 764 (1981).
- [162] SALEM (L.). – Acc. Chem. Res., 4, p. 322 (1971). **Réaction narcissique.**
- [163] BINSCH (G.), ELIEL (E.L.) et KESSLER (H.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10, p. 570 (1971). **Réarrangement dégénéré.**
- [164] REETZ (M.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11, p. 129, 130 (1972). **Réarrangement dyotrope.**
- [165] MAYO (P. de). – « *Rearrangements in ground and excited states* », Vols. I-III, Academic Press, New York (1980). **Réarrangement moléculaire.**

- [166] STEWART (G.W.) et MORROW (R.M.). – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 13, p. 222 (1927). **Région cybotactique.**
- [167] ADAMS (D.L.). – J. Chem. Educ., 69, p. 451 (1992). **Régiosélectif.**
- [168] HASSNER (A.). – J. Org. Chem., 33, p. 2684 (1968). **Régiosélectif.**
- [169] BREDT (J.). – Justus Liebigs Ann. Chem., 437, p. 1 (1924). **Règle de Bredt.**
- [170] FAWCETT (F.S.). – Chem. Rev., 47, p. 219 (1950). **Règle de Bredt.**
- [171] WISEMAN (J.R.). – J. Am. Chem. Soc., 89, p. 5966 (1967). **Règle de Bredt.**
- [172] KEESE (R.). – Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11, p. 518 (1972). **Règle de Bredt.**
- [173] WISEMAN (J.R.) et CHONG (J.A.). – J. Org. Chem., 31, p. 7775 (1969). **Règle de Bredt.**
- [174] HOFMANN (A.W.). – Justus Liebigs Ann. Chem., 78, p. 253 ; 79, p. 11 (1851). **Règle de Hofmann.**
- [175] MARKOWNIKOFF (W.). – Justus Liebigs Ann. Chem., 153, p. 256 (1870). **Règle de Markownikoff.**
- [176] SAYTZEFF (A.). – Justus Liebigs Ann. Chem., 179, p. 296 (1875). **Règle de Saytzeff.**
- [177] BALDWIN (J.E.). – J. Chem. Soc. Chem. Commun., 734 (1976). **Règles de Baldwin.**
- [178] THORNTON (E.R.). – J. Am. Chem. Soc., 89, p. 2915 (1967). **Règles des liaisons réactionnelles.**
- [179] EXNER (O.). – Progr. Phys. Org. Chem., 10, p. 411 (1973). **Relation isocinétiq.**
- [180] LEFFLER (J.E.). – J. Org. Chem., 20, p. 1202 (1955). **Relation isocinétiq.**
- [181] GIESE (B.). – Acc. Chem. Res. 17, p. 438 (1984). **Relation isosélective.**
- [182] IUPAC physical organic glossary. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Physical Organic Chemistry. *Glossary of terms used in physical organic chemistry.* Pure Appl. Chem., 55, p. 1281 (1983). **Relation linéaire d'énergie libre.**
- [183] *IUPAC manual. IUPAC : *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units.* Pure Appl. Chem., 51, p. 1 (1979). **Coordinat ; énergie de Gibbs ; vitesse de réaction.**
- [184] *Manuel des symboles et de la terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques.* – L'actualité Chimique Supplément (1982) n° 9, novembre 1982, p. 1.
- [185] CHARTON (M.). – « *The chemistry of double-bonded functional groups* », (Patai S. éd.), Wiley, Chichester, chap. 5 (1989). **Relations quantitatives structure-activité.**
- [186] BERNASCONI (C.F.). – « *Relaxation kinetics* », Academic Press, New York (1976). **Relaxation chimique.**
- [187] LEFFLER (J.E.) et GRUNWALD (E.). – « *Rates and equilibria of organic reactions* », Wiley, New York, pp. 77-86 (1963). **Principe de Hammond ; relaxation chimique.**
- [188] JORGENSEN (W.L.) et SALEM (L.). – « *The organic chemist's book of orbitals* », Academic Press, New York (1973). **Sigma, pi.**
- [189] BUNCEL (E.) et RAJAGOPAL (S.). – Acc. Chem. Res., 23, p. 226 (1990). **Solvatochromie.**
- [190] *IUPAC polymers. IUPAC : Commission on Macromolecular Nomenclature. *Stereochemical definitions and notations relating to polymers.* Pure Appl. Chem., 53, p. 733 (1981). **Stéréospécifique.**
- [191] GILLESPIE (P.J.). – Acc. Chem. Res., 1, p. 202 (1968). **Supercide.**
- [192] OLAH (G.A.). – « *Superacids* », Wiley, New York (1985). **Supercide.**
- [193] OLAH (G.A.) et OLAH (J.A.). – « *Carbonium ions* », Vol. II (Olah, G.A. et Schleyer, P.v.R., éd.), Wiley, New York, p. 715 (1970). **Supercide.**
- [194] LEHN (J.-M.). – Science, 260, p. 1762 (1993). **Supramolécule.**
- [195] ALBERY (W.J.). – Progr. reaction kinetics, 4, p. 353 (1967). **Surface d'énergie potentielle.**
- [196] HALEVI (E.A.). – « *Orbital symmetry and reaction mechanisms. The Ocam's view* », Springer, Berlin (1992). **Symétrie orbitale.**
- [197] TISLER (M.). – Synthesis, p. 123 (1973). **Tautomérie de valence.**
- [198] JEFFORD (C.W.), BERNARDINELLI (G.), WANG (Y.), SPELLMEYER (D.C.), BUDA (A.) et HOUK (K.N.). – J. Am. Chem. Soc., 114, p. 1157 (1992). **Torquoselectivité.**
- [199] LITTLER (J.S.). – « *Essays on free-radical chemistry* », Special Publication N° 24, p. 383. Chemical Society, Londres (1970). **Transfert d'électron dans la sphère externe.**
- [200] CODATA. – Codata Bulletin n° 13, déc. 1974, p. 4. **Vitesse de réaction.**
- [201] *IUPAC manual appendix V. IUPAC : Subcommittee on Chemical Kinetics. *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units. Appendix V. Symbolism and terminology in chemical kinetics.* Pure Appl. Chem., 53, p. 733 (1981). **Vitesse de réaction.**
- [202] IUPAC physical organic glossary. IUPAC : Organic Chemistry Division : Commission on Physical Organic Chemistry. *Glossary of terms used in physical organic chemistry.* Provisional. Pure Appl. Chem., 51, p. 1725 (1979).
- [203] JENCKS (W.P.). – Acc. Chem. Res., 13, p. 161 (1980). **Diagramme de More O'Ferrall-Jencks.**
- [204] KOSOWER (E.M.). – « *An introduction to physical organic chemistry* ». Wiley, New York (1968). **Région cybotactique.**
- [205] HEHRE (W.J.), DITCHFIELD (W.J.), RADOM (L.) et POPL (J.A.). – J. Am. Chem. Soc., 92, p. 4796 (1970). **Réaction isodesmique.**

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [206] JANIN (Y.) et SAMUEL (E.). – K103, *Nomenclature en chimie de coordination*, adaptation française de IUPAC inorganic nomenclature (1990). Techniques de l'Ingénieur, Paris (1995).
- [207] PANICO (R.), RICHER (J.C.) et RIGAUDY (J.). – K230, *Noms des classes fonctionnelles de composées organiques*, adaptation française de IUPAC class names (1993). Techniques de l'Ingénieur, Paris (1994).
- [208] PANICO (R.), RICHER (J.C.) et RIGAUDY (J.). – K240, *Glossaire de stéréochimie*, adaptation française de IUPAC stereochemical terminology (1993). Techniques de l'Ingénieur, Paris (1995).