

## Glossaire de chimie organique

**Hétéroatome:**

Tout ce qui n'est pas Carbone ou hydrogène.

**Coupure homolytique:**

Rupture d'une liaison avec formation de deux radicaux.

Exemple: Halogénéation des alcanes.

**Coupure hétérolytique:**

Rupture d'une liaison avec formation de deux ions.

Exemple: SN1.

**Hydrolyse et hydratation :**

On parle d'hydrolyse lors de la coupure par l'eau d'une molécule tandis que l'hydratation correspond à l'addition d'eau sur une molécule.

Exemple : hydrolyse d'un ester en acide et en alcool; hydratation d'un alcène en alcool.

**Doublet libre:**

Se dit d'une paire d'électrons appartenant à un atome et non engagée dans une liaison chimique.

Exemple: NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>-(groupe d'atome), H<sub>2</sub>O, ROH, RO-(groupe d'atome) etc..

**Doublet de charge:**

Paire d'électrons, non engagée dans une liaison, mais dont **un** des électrons n'appartient pas à l'atome qui porte ce doublet.

Exemple: Doublet de OH<sup>-</sup>, Doublet de l'alcoolate RO<sup>-</sup> ..

**Nucléophile:**

Espèce qui possède un doublet libre ou un doublet de charge. Il aime les noyaux (charges plus).

Exemple: Amine, Halogénures, alcool, eau, hydroxyde, etc....

**Electrophile:**

Espèce qui possède une lacune électronique ou qui possède une charge partielle +delta sur un de ses atomes.

Exemple: Carbone du carbonyle, Carbone d'une liaison C-Cl, Carbocation.

**Acide de Lewis :**

On appelle acide de Lewis une espèce qui cherche à accepter un doublet. C'est le pendant thermodynamique de la notion cinétique d'électrophile.

Exemple : AlBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>.

**Base de Lewis :**

On appelle base de Lewis une espèce qui peut donner un doublet de charge ou un doublet libre. C'est le pendant thermodynamique de la notion cinétique de nucléophile.

Exemple : O des alcools, N des amines, O<sup>-</sup> des alcoolates, O de H<sub>2</sub>O etc..

**Valence :**

C'est le nombre de liaisons simples que peut engager un élément. On dit parfois covalence.

Exemple : Le carbone est tétravalent, le soufre peut être divalent ( $\text{H}_2\text{S}$ ), tétravalent ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) ou hexavalent ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Liaison  $\sigma$ :**

Liaison simple assurée par un doublet d'électrons. Une liaison  $\sigma$  possède une symétrie de révolution par rapport à l'axe internucléaire. On parle de squelette  $\sigma$ .

**Liaison  $\pi$ :**

Liaison supplémentaire. N'intervient que s'il a déjà une liaison  $\sigma$  entre les deux atomes. Possède une symétrie par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire (plan  $\pi$ ).

**Mésomérie:**

La mésomérie permet de rendre compte de la délocalisation des électrons  $\pi$  (liaisons  $\pi$ , doublets libres et électrons célibataires normaux au plan  $\pi$ ). Les formes mésomères doivent respecter la règle de l'octet. Plus une molécule en possède, plus elle est stable. Plus une forme est chargée (ou plus elle possède d'électrons célibataires), moins elle est "probable". **Pour la mésomérie, une molécule est à la fois l'ensemble de toutes ses formes mésomères, au prorata de leurs poids respectifs.**

**Résonance:**

On peut dire, depuis Linus Pauling, que les formes mésomères d'une molécule sont en résonance. On remplace parfois le terme mésomérie par le terme résonance. Mais selon les auteurs les plus récents, la résonance traduit qu'une molécule réelle diffère de l'ensemble de ses formes mésomères, car elle est plus stable que n'importe laquelle de ses formes mésomères. L'écart entre l'énergie de la plus stable des formes mésomères et la molécule réelle se nomme énergie de résonance.

Cette énergie se détermine actuellement comme l'écart entre l'enthalpie d'hydrogénation de la molécule réelle, grandeur mesurable, et l'enthalpie d'hydrogénation de la forme mésomère la plus stable, grandeur calculée.

**Aromaticité:**

Une molécule dont l'énergie de résonance dépasse largement les 15 à 20 KJ par mole de paire d'électrons  $\pi$ , est aromatique. Le critère de Hückel permet de les identifier rapidement: il faut que la molécule présente un système cyclique, entièrement conjugué (donc plan) à  $4n + 2$  électrons  $\pi$ . Le benzène est l'archétype des composés aromatiques. Son énergie de résonance est de  $150 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

**Conjuguée:**

Se dit d'une molécule qui présente une alternance de liaisons doubles et simples. La conjugaison "abaisse" l'énergie de **15 à 20 kJ/mol** par paire d'électrons conjugués (comptés au delà des deux premiers).

Exemple: Le buta-1,3-diène est conjugué. le penta-1,3-diène également. Le buta-1,2-diène ne l'est pas. Le penta-1,4-diène ne l'est pas. Le propène l'est.

**Stéréochimique:**

Se rapporte à l'isomérisation due à des différences d'organisation des liaisons dans l'espace, pour des isomères présentant la même connectivité et des liaisons de même multiplicité.

Exemple: [Z] But-2-ène et [E] but-2-ène ; [R-2] pentan-2-ol et [S-2] pentan-2-ol.

**Stéréosélective:**

Une réaction est stéréosélective si, donnant a priori deux ou plusieurs produits distincts seulement par leur stéréochimie, elle conduit préférentiellement à certains d'entre eux. Elle peut être stéréosélective à 100 % ou à  $x (>50) \%$ .

Exemple: La réaction  $\text{S}_\text{N}2$  est 100% stéréosélective. La synthèse des protéines dans l'organisme est 100% stéréosélective.

l'addition de H<sub>2</sub> sur un alcyne est stéréosélective à 100 % mais pas stéréospécifique (il n'y a pas d'alcyne stéréoisomère)

### **Stéréospécifique:**

Une réaction est stéréospécifique si des réactifs qui ne diffèrent que par leur stéréoisométrie sont transformés en des produits stéréochimiquement distincts. Selon cette définition, tout processus stéréospécifique est forcément stéréosélectif, mais l'inverse **peut** ne pas être vrai.

Exemple: La SN<sub>2</sub> est stéréospécifique à 100 %.

### **Contrôle thermodynamique:**

Quand une réaction est sous contrôle thermodynamique, les produits réactionnels sont obtenus dans des proportions imposées par les constantes d'équilibre qui régissent le système.

Exemple: Les réactions d'éliminations type E<sub>1</sub> sont sous contrôle thermodynamique

### **Contrôle cinétique:**

Quand une réaction est sous contrôle cinétique, les produits réactionnels sont obtenus dans des proportions imposées par les vitesses relatives des réactions parallèles (dans le sens direct) dont ils sont issus.

Exemple: L'hydratation des alcènes est sous contrôle cinétique.

### **Labilité :**

La labilité caractérise une espèce qui réagit facilement. C'est une notion cinétique, elle ne doit donc pas être employée à la place d'instabilité (notion thermodynamique).

Exemple : Les protons portés par les atomes O et N sont en général labiles. Ils sont donc aisément échangés. Il n'en est pas de même pour ceux portés par un atome de carbone, ils peuvent donc être acides (notion thermodynamique) mais ils ne sont pas labiles.. L'arrachement d'un H à un C est souvent un acte cinétiquement limitant.

### **Régiosélectif:**

Une réaction régiosélective est caractérisée par une modification chimique préférentielle de l'un des sites réactifs potentiels de la molécule. On peut être totalement (100 %) ou partiellement régiosélectif.

Exemple: L'addition de HCl sur un alcène dissymétrique (comme le propène) est 100% régiosélective.

### **Principe de Hammond:**

Dans une réaction élémentaire : réactif --> produit, l'état de transition ressemble à celui qui, de produit ou de réactif, est le plus proche de lui en énergie. C'est à dire que tout effet qui stabilise celui là, stabilisera aussi l'état de transition et donc abaissera l'enthalpie libre d'activation.

Exemple: Il permet d'expliquer la règle de Markovnikov et l'effet Karasch.

### **Enantiométrie:**

Relation d'image à objet entre deux espèces.

Exemple: entre deux hélices, l'une à pas droit l'autre à pas gauche.

### **Chiralité:**

Caractéristique d'un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. **Une molécule est chirale si tous ses conformères le sont. Une molécule est l'ensemble de ses conformères.**

Exemple: Main droite et main gauche.

### **Diastéréoisométrie:**

Relation entre deux molécules stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères l'une de l'autre.

Exemple: Entre le [R-2,S-3]-3-Chlorobutan-2-ol et le [R-2,R-3]-3-chlorobutan-2-ol. Entre le [Z]pent-2-ène et le [E]pent-2-ène.

### **Like et unlike:**

Quand une molécule présente deux C asymétriques, la paire d'énantiomères de configuration absolue R,R ou S,S est dite la paire like, l'autre est la paire unlike (S,R et R,S). Entre Like et unlike, il y a donc des relations de diastéréoisomérisation.

Exemple: [R-2,S-3]-2-Chlorobutan-3-ol et [S-2,R-3]-2-chlorobutan-3-ol = paire unlike

### **Méso:**

Ce dit d'un composé présentant deux carbones asymétriques adjacents, **identiques** et de configurations opposées (l'un est R l'autre est S). Ce produit est alors achiral. Seule la paire unlike **peut** se résumer à un seul composé méso.

Exemple: La "paire unlike" [R-2,S-3]butane-2,3-diol et [S-2,R-3] est en fait un composé unique : le butane-2,3-diol méso.

### **Stéréoisomères :**

Deux composés isomères qui possèdent le même enchaînement atomique et qui ne diffèrent que par l'agencement spatial des atomes sont dits stéréoisomères.

Exemples : alcènes Z et E, carbones chiraux R et S, deux conformations de l'éthane etc...

### **Conformère :**

On appelle conformères des stéréoisomères qui se transforment l'un en l'autre par rotation autour de liaisons  $\sigma$ . En général, une formule moléculaire possède un nombre infini de conformères. Certaines conformations particulières sont nommées : gauche, anti(périplanaire), syn (périplanaire), éclipsée, décalée ..

Exemple : la famille des conformères du butane.

### **Isomères de configuration :**

Deux stéréoisomères qui ne sont pas conformères sont stéréoisomères de configuration. On ne dit pas configuré ou équivalent.

Exemple : les butane-2,3-diol (R,S), (R,R) et (S,S).

### **Erythro**

On nomme en général (et par extension du concept) erythro la paire racémique de type (R,S), (S,R). Seul l'erythro peut être méso si les deux carbones chiraux sont identiques.

### **Thréo :**

On nomme en général (et par extension du concept) thréo la paire de racémique (R,R) et (S,S).

Les termes erythro et thréo ont été utilisés avec un classement empirique des substituants des carbones chiraux bien avant l'introduction des règles de Cahn Ingold et Prelog (R,S). Erythro et thréo proviennent de deux sucres en C<sub>4</sub>, l'érythrose et le thréose.

### **Stérique :**

Relatif à la configuration d'un composé chimique dans les trois dimensions de l'espace (le petit Robert édition 1985).

### **Principe de Curie :**

Le principe de Curie dit qu'un phénomène ne peut pas être plus dissymétrique que sa cause. Ainsi une synthèse ne peut pas partir de réactifs achiraux et de conditions achirales et créer un mélange de composés qui ne soit pas globalement racémique.

Par exemple, la chloration du butane ne peut donner un excès de [R-2]-2-chlorobutane par rapport au [S-2]-2-chlorobutane.

Inversement, un phénomène peut être plus symétrique que sa cause. Ceci est illustré par la racémisation qui accompagne la SN<sub>1</sub>.

Glossaire chimie organique