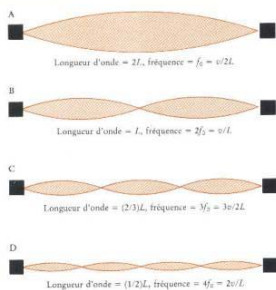


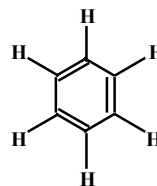
Chapitre III : au-delà de la liaison

A – Résonance et Mésonérie



La résonance : exemple du benzène

Forme de Lewis :



Le plus souvent écrit sous la forme :



La résonance : exemple du benzène

Tous les carbones sont sp^2

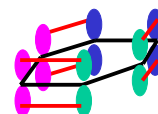
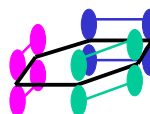


La résonance : exemple du benzène

Tous les carbones sont sp^2



Formes équivalentes : formes de Kékulé du benzène



On dit que la structure du benzène résonne entre ces deux formes
Elles sont appelées **formes limites de résonance**
ou **formes mésomères limites**

La résonance : exemple du benzène



Formes équivalentes : formes de Kékulé du benzène

La résonance : exemple du benzène

Tous les carbones sont sp^2

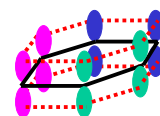


ou



hybrides de résonance

$d_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$



La résonance :

Elle existe donc quand il y a possibilité de délocalisation électronique d'un système d'électron π , *i.e.* existence de système π conjugués.

Elle consiste en la possibilité d'écrire de façon différente la **fonction d'onde moléculaire**, tout en rendant compte des propriétés chimiques de la molécule.

La **fonction d'onde totale** peut alors être considérée comme une **combinaison** des différentes fonctions d'onde décrivant chacune des formes mésomères.

Résonance et stabilisation énergétique:



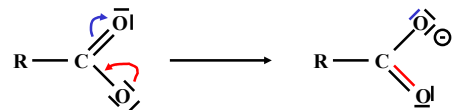
Résonance et aromaticité :

Pour être **aromatique**, un composé doit obéir aux trois règles suivantes :

- il est cyclique,
- chaque constituant du cycle participe à la conjugaison (l'hybridation des atomes est de type sp^2 et le cycle est alors plan). Le cycle est entièrement conjugué.
- le nombre d'électrons conjugués répond à la **règle de Hückel** :

$$\text{Nombre d'électrons conjugués} = 4N + 2 \quad (N = 1, 2, \dots)$$

Formes mésomères du groupement carboxylate



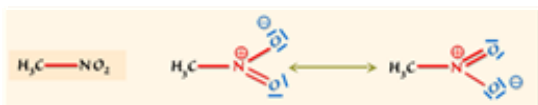
Formes mésomères limites



Formes mésomères du groupement nitro

D'après l'expérience les deux liaisons NO sont équivalentes (1,21 Å) alors que N-O : 1,46 et N=O : 1,14.

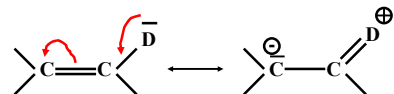
Il faut donc une description équivalente des deux liaisons NO



De plus, le moment dipolaire est orienté selon l'axe CN

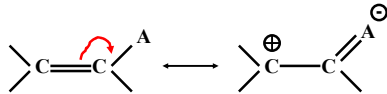
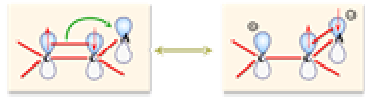
Effets mésomères donneurs (+M)

Si l'orbitale p du substituant possède deux électrons, il est donneur d'électrons. On le note **D** et on dit que son effet est **+M**.



Effets mésomères accepteurs (-M)

Si l'orbitale p du substituant ne contient pas d'électron, il est accepteur d'électrons. On le note A et on dit que son effet est -M.



B – Effets inductifs

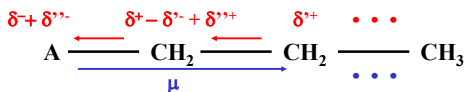
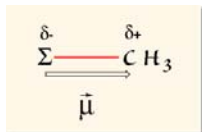
Un atome ou un groupe d'atomes exerçant un effet inductif conduit à une propagation de la polarisation transmise à plusieurs liaisons voisines à travers les canaux σ .

L'origine de cet effet réside dans la nature électropositive ou négative du groupement.

On distingue un effet inductif attracteur -I et un effet inductif donneur +I

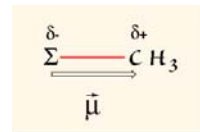
Effets Inductifs Attracteurs (-I)

L'effet inductif -I est produit par des groupements plus électronégatifs que le carbone.



Effets Inductifs Attracteurs (-I)

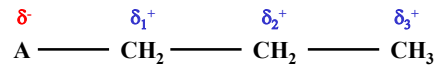
L'effet inductif -I est produit par des groupements plus électronégatifs que le carbone.



$$\delta^- = \delta_1^+ + \delta_2^+ + \delta_3^+$$

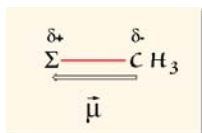
et

$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$$



Effets Inductifs Donneurs (+I)

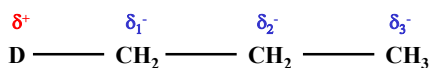
L'effet inductif +I est produit par des groupements moins électronégatifs que l'hydrogène ou le carbone.



$$\delta^+ = \delta_1^- + \delta_2^- + \delta_3^-$$

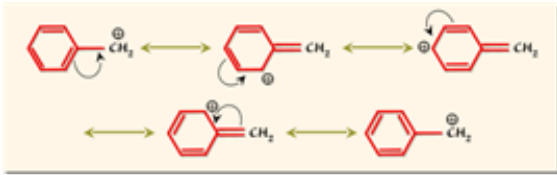
et

$$\delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$$



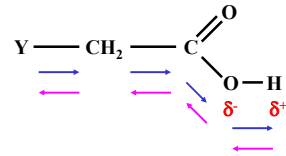
C – Implications sur la réactivité

Effet Mésonère : exemple de systèmes conjugués



Orientation des réactions d'addition nucléophile

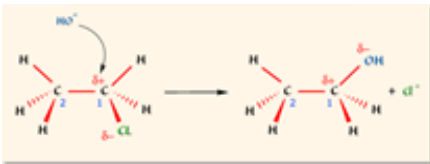
Effet Inductif : force des acides carboxyliques



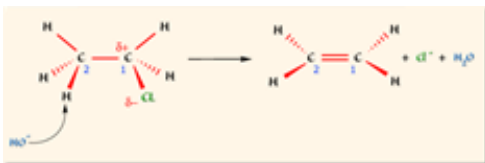
Y : inductif donneur → à l'encontre de la polarisation de OH
→ molécule moins acide

Y : inductif attracteur → polarise encore plus OH
→ molécule plus acide

Effet Inductif : Substitution nucléophile



Effet Inductif : Elimination

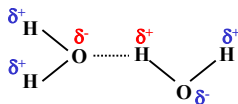


Chapitre IV : Liaisons

A – Les liaisons hydrogène

Définition

Interaction électrostatique entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène lié à un autre atome électronégatif



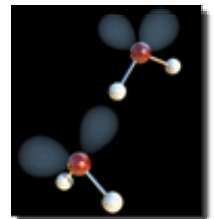
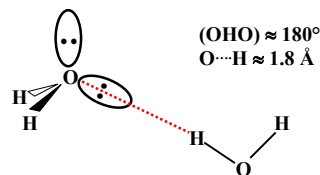
La **polarisation des liaisons** entraîne la formation de la liaison hydrogène

Cette liaison sera d'autant plus forte que les atomes lourds seront électronégatifs

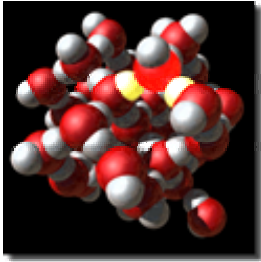
H—F	H—O	H—N
-30kJ/mole	-20kJ/mole	-10 kJ/mole

Caractéristiques structurales : orientation et distance

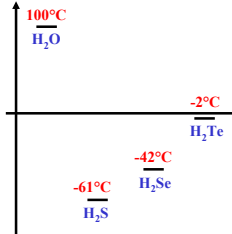
L'interaction se fait le long d'un doublet libre



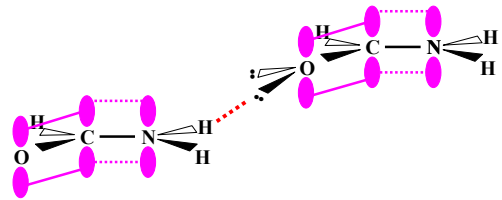
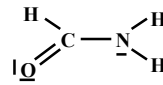
Phénomènes coopératifs dans l'eau



Points d'ébullition (colonne de l'oxygène)

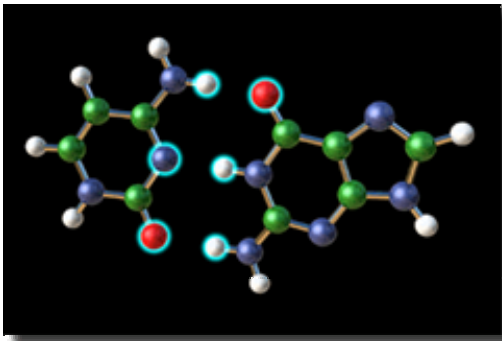


Liaisons hydrogène intermoléculaires

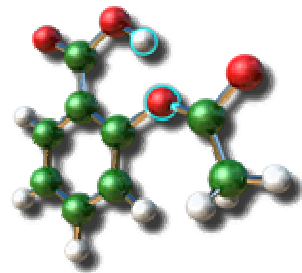


Tous les atomes sont coplanaires

Liaisons hydrogène intermoléculaires

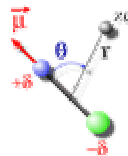


Liaison hydrogène intramoléculaire



B - Liaisons fortes faibles

Interaction charge-dipôle



$$E_{cd}(r) = -\frac{z e \mu \cos \theta}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

Généralement $E_{cd} \neq 0$
(car les distances entre la charge et chacun des pôles ne sont pas égales)

Un anion se placera du côté δ^-

Un cation se placera du côté δ^+

exemple de NaCl dans l'eau

Interaction dipôle-dipôle



Entraîne une organisation interne du solvant



ou

$$E_{dd}(r) = -\left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4 \pi \epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{3kT r^6}$$



avec $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Cette interaction est à très courte portée puisqu'elle décroît en $1/r^6$

Répulsion

de Pauli : Lorsque deux molécules se rapprochent, il apparaît une force répulsive liée au recouvrement de ces orbitales "pleines".

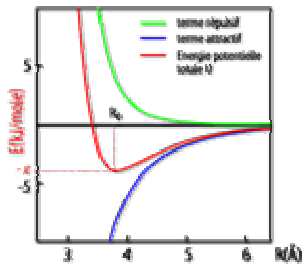
Elle se traduit énergétiquement par une contribution positive et donc répulsive à l'énergie du complexe, d'autant plus grande que la distance entre les fragments est courte.

électrostatique : Il y a attraction entre le nuage électronique d'une molécule et les noyaux de l'autre molécule. Mais les noyaux des deux molécules se repoussent, tout comme les nuages électroniques.

Le bilan global de ces interactions électrostatiques est répulsif à courte portée.

$$E_{rep} = A \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \quad \text{ou} \quad E_{rep} = \frac{\sigma}{r^n} \quad \text{avec } n=12$$

Interaction de Van der Waals



regroupe l'ensemble des liaisons faibles non directionnelles entre atomes ou molécules neutres.

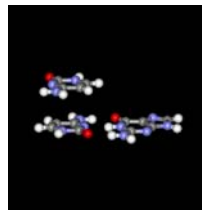
$$U = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

1^{er} terme répulsif

2^{ème} terme attractif

Conséquences structurales

Interaction π/π



Dimère de benzène : -12 kJ.mol^{-1}
Interaction CC ADN : -50 kJ.mol^{-1}

Interaction σ/π

