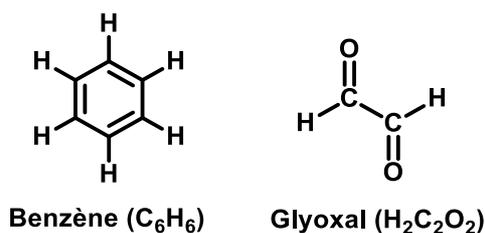


Corrigé TD 4 Atomistique :

Hybridation - Influence de l'environnement - Formes mésomères

Exercice IV-1 :

Soient le benzène C_6H_6 , le glyoxal $H_2C_2O_2$ qui ont respectivement pour formule développée plane :

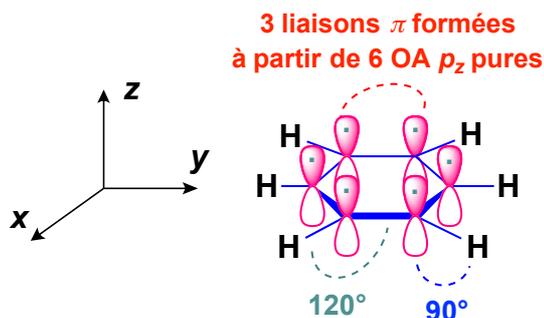


Dans chaque cas :

- 1 – Quels sont les états d'hybridation des atomes ?
- 2 – Dessiner une représentation spatiale des molécules de *type Cram*, en mettant en évidence les électrons σ , les électrons π , les doublets non liants (s'il y a lieu), les angles de liaisons et les axes des orbitales pures.
- 3 – Quel est le nombre d'atomes coplanaires ?
- 4 – Combien d'électrons participent à la délocalisation ?
- 5 – Dans le cas du glyoxal :
 - a) Où sont situés les doublets libres et la rotation entre les atomes de carbone est-elle libre ou empêchée ?

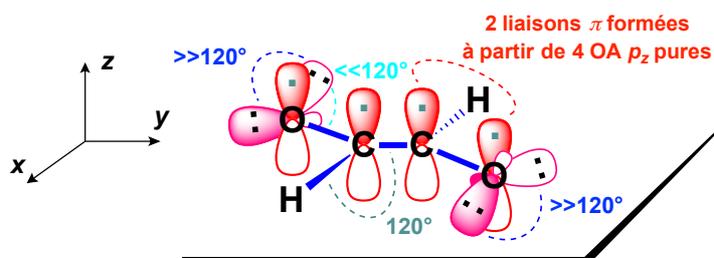
Benzène (C_6H_6)

- 6H \Rightarrow type AX \Rightarrow hybridés s
- 6C (C=C) \Rightarrow AX₃ \Rightarrow n+m=3 \Rightarrow hybridés sp^2
 - ❖ 12 atomes coplanaires
 - ❖ 6 e⁻ participent à la délocalisation



Glyoxal ($H_2C_2O_2$)

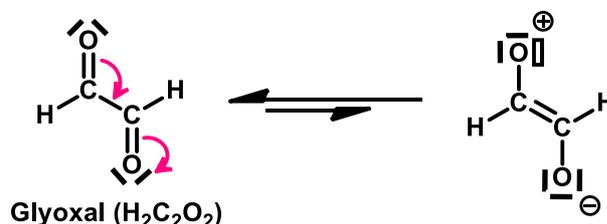
- 6H \Rightarrow type AX \Rightarrow hybridés s
- 2C (C=O) \Rightarrow AX₃ \Rightarrow n+m=3 \Rightarrow 3 directions & 3 OA équivalentes \Rightarrow mélange d'1 OA s et de 2 OA p ($p_x + p_y$) \Rightarrow hybridés sp^2
- 2O (C=O) \Rightarrow AXE₂ \Rightarrow n+m=3 \Rightarrow hybridé sp^2



- ❖ 6 atomes coplanaires
- ❖ 4 e⁻ participent à la délocalisation
- ❖ Les doublets libres sont situés dans les orbitales hybridées sp^2 contenu dans le plan

b) La molécule de glyoxal présente-elle le phénomène d'isomérisation ? De quel type ?

- ❖ Oui, phénomène d'isomérisation de type mésomérisation, en effet les 4 e⁻ peuvent se balader sur les 4 atomes O-C-C-O via les orbitales pures p_z

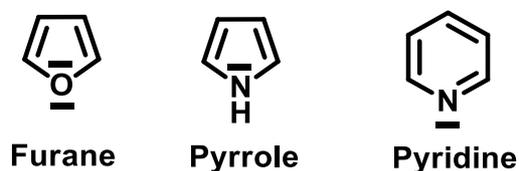


6 – Ces molécules sont-elles aromatiques ?

- ❖ Selon la règle de Hückel, seul le benzène est une molécule aromatique car :
 - c'est un composé cyclique
 - chaque constituant du cycle (à savoir les 6 atomes de C) participe à la conjugaison (l'hybridation des atomes est de type sp² et le cycle est alors plan et entièrement conjugué)
 - le nombre d'électrons conjugués répond à la règle de Hückel à savoir 4N+2= 6 e⁻ π (=> N=1)

Exercice IV-2 :

Soient trois hétérocycles à un cycle : le pyrrole (formule brute C₄H₅N), la pyridine (formule brute C₅H₅N) et le furane (formule brute C₄H₄O).



1 – Déterminer le nombre de centres d'insaturation.

Rappel de la définition du degré d'insaturation :

Degré d'insaturation : Le degré d'insaturation d'une molécule représente le nombre d'insaturations présentes dans une molécule en fonction de sa formule brute. Une insaturation est une double liaison carbone-carbone, une double liaison carbone-oxygène, un cycle (peu importe la taille de ce dernier). Ainsi le benzène admet, selon notre définition, 4 insaturations, 3 vraies insaturations dues aux doubles liaisons carbone-carbone, plus une insaturation liée au cycle. Ce degré est obtenu par la relation suivante :

$$D.I. = 1 + \text{nombre d'atome tétravalent} + \frac{\text{nombre d'atome trivalent}}{2} - \frac{\text{nombre d'atome monovalent}}{2}$$

| Atomes tétravalents | Atomes trivalents | Atomes monovalents |
|---------------------|---------------------------------------|--|
| C, Si, Ge, Sn, Pb | B, Al, Ga, In, Tl N, P, As, Sb, Bi | H Li, Na, K, Rb, Cs, Fr F, Cl, Br, I, At |

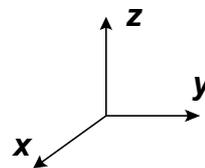
Furane => D.I. = 3 (2 doubles liaisons et un cycle)
 Pyrrole => D.I. = 3 (2 doubles liaisons et un cycle)
 Pyridine => D.I. = 4 (3 doubles liaisons et un cycle)

2 – Dessiner une représentation spatiale de ces molécules en mettant en évidence pour chacune de ces trois molécules :

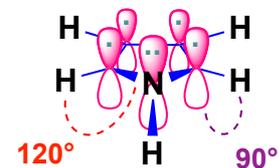
- l'hybridation des atomes
- le nombre d'atomes coplanaires
- les différentes valeurs des angles
- le nombre d'électrons σ
- les doublets non liants
- le nombre d'électrons π , et parmi ces électrons spécifiez ceux qui sont délocalisés

Pyrrole =>

- ❖ 4C => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²
- ❖ 5H => AX => n+m=1 => hybridé s
- ❖ N => AX₃E₁ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ => Toutefois par délocalisation



6 électrons π délocalisés sur 5 OA p_z pures

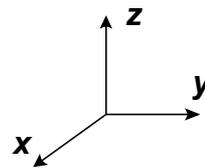


de son doublet libre, le cycle va devenir aromatique => stabilité énergétique, ainsi s'opère un changement d'hybridation => hybridé sp² => en effet, un cycle aromatique est plus stable que son homologue saturé.

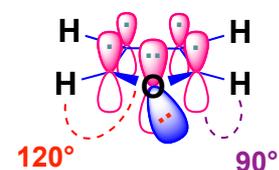
- ❖ Donc, le doublet libre de l'N se trouve dans l'orbitale p_z pure (perpendiculaire au plan)
- ❖ Nb e⁻ σ : 20 Nb e⁻ π : 6
- ❖ 10 atomes coplanaires
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ en vert les électrons π

Furane =>

- ❖ 4C => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²
- ❖ 4H => AX => n+m=1 => hybridé s
- ❖ O => AX₂E₂ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ => Toutefois par délocalisation



6 électrons π délocalisés sur 5 OA p_z pures

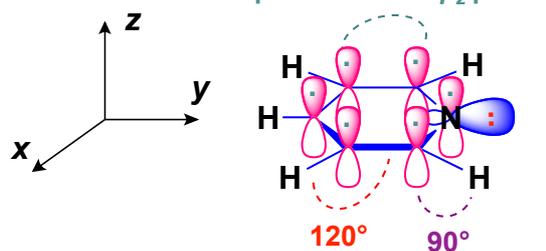


d'un de ses doublets libres, le cycle va devenir aromatique => stabilité énergétique, ainsi s'opère un changement d'hybridation => hybridé sp² => en effet, un cycle aromatique est plus stable que son homologue saturé.

- ❖ Un des 2 doublets libres de l'O se trouve dans l'orbitale p_z pure (perpendiculaire au plan) et l'autre se trouve dans l'orbitale hybride sp² (celle en bleu) se situant dans le plan et à l'extérieur du cycle
- ❖ Nb e⁻ σ : 18 Nb e⁻ π : 6
- ❖ 9 atomes coplanaires
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ en vert les électrons π

Pyridine =>

- ❖ $5C \Rightarrow AX_3 \Rightarrow n+m=3 \Rightarrow 3$ directions & 3 OA équivalentes \Rightarrow mélange d'1 OA s et de 2 OA p ($p_x + p_y$) \Rightarrow hybridé sp^2
- ❖ $5H \Rightarrow AX \Rightarrow n+m=1 \Rightarrow$ hybridé s
- ❖ $N \Rightarrow AX_2E_1 \Rightarrow n+m=3 \Rightarrow 3$ directions & 3 OA équivalentes \Rightarrow mélange d'1 OA s et de 2 OA p \Rightarrow hybridé sp^2
- ❖ Le doublet libre de l'N se trouve dans une orbitale hybride sp^2 située dans le plan et à l'extérieur du cycle.
- ❖ $Nb e^- \sigma : 22$ $Nb e^- \pi : 6$
- ❖ 11 atomes coplanaires
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ en vert les électrons π



3 – Ces molécules sont-elles aromatiques ?

Ces trois molécules sont bien aromatiques, en effet :

- ce sont bien des cycles
- chaque atome des cycles participe à la conjugaison ; les cycles sont donc entièrement conjugués ; ils sont bien plans (tous les atomes de C, d'N et d'O sont hybridés sp^2)
- il y a 6 $e^- \pi$ conjugués pour chacun des cycles, qui répondent à la règle de Hückel à savoir $4N + 2 = 6$ donc $N = 1$

4 – Le pyrrole et la pyridine sont-ils basiques ? Justifier.

Etant donné que le doublet libre de l'N du pyrrole est délocalisé sur le système π , il est beaucoup moins disponible pour capter un proton que celui de la pyridine, qui se trouve dans une orbitale hybride sp^2 se situant à l'extérieur du cycle. La pyridine est donc plus basique que le pyrrole, c'est une base faible ($pK_a \approx 5.2$).

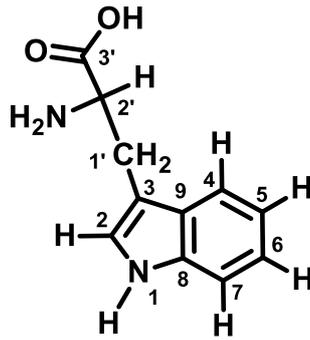
N.B. : Dans la réalité, l'N du pyrrole n'est pas du tout basique, il peut même perdre plutôt facilement son proton N-H ($pK_a \approx 16.5$) en présence d'une base forte.

Exercices supplémentaires

Exercice IV-3 :

Le tryptophane est un acide aminé dont la formule semi-développée est représentée ci-dessous :

Sachant que l'hydrogène porté par l'atome d'azote N1 est coplanaire aux atomes C2, C8 et N1.



1 – Déterminer l'hybridation des onze atomes de carbone de la molécule.

12 H => type AX => hybridés s

C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C3' => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridés sp²

C1', C2' => AX₄ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridés sp³

O (C=O) => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²

O (OH) => AX₂E => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ => Toutefois par délocalisation d'un doublet libre sur la liaison C=O, l'O (OH) va changer d'hybridation => il devient alors hybridé sp² => en effet, plus d'atomes participent à la délocalisation et plus le système est stabilisé.

2 – Déterminer l'hybridation de l'atome d'azote N1 et celle de l'atome d'azote de la fonction amine primaire portée par C'2.

N (NH₂) => AX₃E => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³

N1 => AX₃E => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ Toutefois par délocalisation de son doublet libre dans le cycle, l'N va changer son état d'hybridation => et devient alors hybridé sp² => il va ainsi permettre au système bicyclique (indole) de devenir aromatique.

3 – En déduire la nature des orbitales "contenant" les paires d'électrons non liants des atomes d'azote.

Le doublet électronique de l'atome d'azote de la fonction NH₂ est contenu dans une orbitale hybride sp³. Quant à celui de l'atome N1, il est délocalisé sur le système π du motif indole et se trouve ainsi dans l'orbitale pure p_z (perpendiculaire au plan).

4 – Comparer la basicité de Brønsted (aptitude à capter un proton) des deux fonctions azotées considérées aux b) et c).

Etant donné que le doublet libre de N1 est délocalisé sur le système π, il est beaucoup moins disponible pour capter un proton, contrairement à celui de la fonction NH₂ qui est beaucoup plus localisé et plus concentré sur l'atome d'azote, et donc plus basique. Dans la réalité, si l'azote NH₂ est bien basique, l'atome N1 ne l'est pas du tout, il peut même perdre plutôt facilement son proton N-H (pK_a ≈ 16) en présence d'une base forte.

5 – Quel est le nombre d'électrons π ? Certains de ces électrons π sont-ils délocalisés ?

❖ Nb e⁻ π : 4 sur la fonction acide carboxylique et 10 sur le motif indole (soit 14 en tout)

Les 4 e⁻ π de la fonction acide carboxylique sont délocalisés sur le système O-C3'-O.

Les 10 e⁻ π du motif indole sont quant à eux délocalisés sur les atomes N1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9.

6 – Cette molécule a-t-elle un caractère aromatique ?

❖ Ce système bicyclique (« indole) est bien aromatique, en effet :

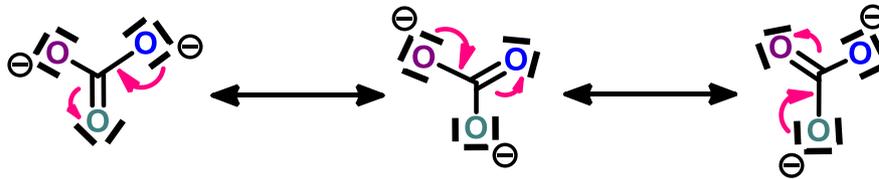
- ce sont bien 2 cycles
- chaque atome des cycles participe à la conjugaison ; les cycles sont donc entièrement conjugués ; ils sont bien plans (tous les atomes sont hybridés sp²)
- il y a 10 e⁻ π conjugués, qui répondent à la règle de Hückel à savoir 4 N + 2 = 10 donc N = 2

Exercice IV-4 : Formes mésomères et hybride de résonance

Soit l'ion carbonate CO₃²⁻ :

1 – Écrire la structure de Lewis de cet ion sachant que chaque atome d'oxygène est exclusivement lié au carbone. Combien de structures différentes peut-on écrire ?

Structure de Lewis de l'ion CO₃²⁻ sous ses 3 formes mésomères



2 – Quelle est l'hybridation de chaque atome de cet ion ?

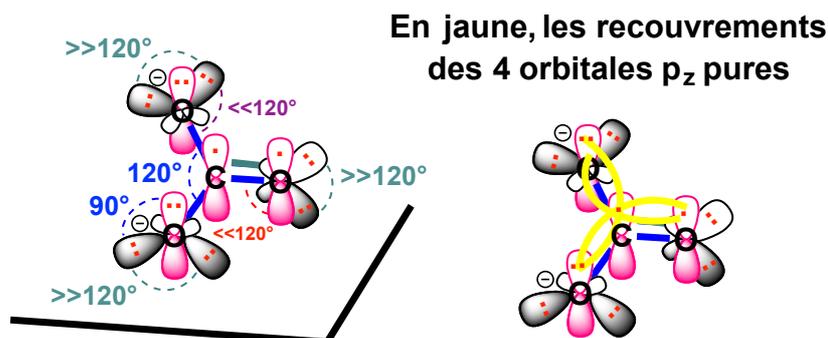
C (C=O) => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²

O (C=O) => AXE₂ => n+m=3 => hybridé sp²

2O⁻ (OH) => AX₂E₂ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ => Toutefois par délocalisation d'un de leurs 3 doublets libres sur la liaison C=O, l'O va changer d'hybridation => il devient alors hybridé sp² => en effet, plus d'atomes participent à la délocalisation et plus le système est stabilisé.

3 – Dessiner pour chaque atome, les orbitales atomiques hybridées et non hybridées (on considérera pour la représentation le cas où tous les atomes d'oxygène sont sp²). Construire l'ion en mettant en évidence les recouvrements des orbitales atomiques.

Par souci de compréhension, les orbitales hybrides sp² permettant l'établissement des liaisons σ n'ont pas été représentées sur le schéma ci-dessous.



4 – Que peut-on en déduire concernant les distances carbone-oxygène dans l'ion CO_3^{2-} ? Ce résultat était-il prévisible à partir de la structure de Lewis ?

En ce qui concerne les distances carbone-oxygène dans l'ion CO_3^{2-} , elles seront identiques du fait que la délocalisation des 6 e- π s'effectue sur les 4 atomes de la molécule (hybride de résonance). Cela était prévisible, à partir du moment où l'on dessine la structure de Lewis en équilibre entre ses 3 formes mésomères.

Exercice IV-5 : Mésonérie

1 – Ecrire les formes limites de résonance des molécules suivantes après avoir déterminé l'hybridation des différents atomes : chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$: benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$.

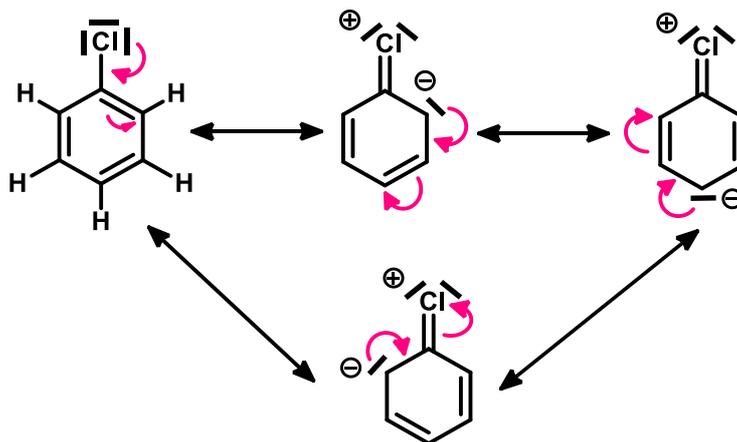
Chlorobenzène : 5H => type AX => hybridés s

6C (cycle) => AX_3 => $n+m=3$ => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p ($p_x + p_y$) => hybridés sp^2

Cl => AXE_3 => $n+m=4$ => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp^3 => Toutefois par délocalisation d'un de ses doublets libres sur le cycle plan, le Cl va changer d'hybridation => il devient alors hybridé sp^2 => en effet, plus d'atomes participent à la délocalisation et plus le système est stabilisé.

Formes limites de résonance du Chlorobenzène

**Le Chlore a un effet mésomère donneur +M
=> délocalisation du doublet libre en direction du cycle**



Benzaldéhyde : 5H => type AX => hybridés s

O (C=O) => AXE_2 => $n+m=3$ => hybridé sp^2

6C (cycle) => AX_3 => $n+m=3$ => hybridés sp^2

Formes limites de résonance du Benzaldéhyde

**La fonction aldehyde (CHO) a un effet mésomère attracteur -M
=> délocalisation de la charge + (lacune) sur l'ensemble du cycle**

