

Nous avons vu précédemment la structure des atomes en s'intéressant à la couche de valence et leur structure, ainsi que la façon dont ils se liaient entre eux pour former des liaisons. A part les gaz rares, très peu d'atomes sont stables seuls. La liaison, qui est la mise en commun des électrons de valence (ou de la couche externe), est un compromis entre les forces de répulsion et les forces d'attraction. Ce compromis tend à un minimum d'énergie qui correspond à la longueur de la liaison, exprimée en Angström (Å). Cependant, dans ce partage d'électrons (dans le cadre de la formation de la liaison), les électrons ne sont pas répartis de manière homogène et ils ont tendance à se déplacer dans certaines liaisons. Tout ceci est dû aux phénomènes d'électronégativité et aux effets électroniques

Electronégativité, effets électroniques, liaisons non-covalentes & solvation en chimie organique

L'électronégativité et la polarisation des liaisons

1. L'électronégativité

Électronégativité χ = grandeur sans unité qui va mesurer l'aptitude du noyau d'un élément (atome) à attirer les électrons vers lui. Plus il est électronégatif, plus il a tendance à attirer les électrons.

Il existe différentes échelles pour mesurer l'électronégativité :

➤ **L'échelle de Mulliken** : elle est basée sur l'énergie d'ionisation (= énergie qu'il faut apporter à un atome pour arracher un électron, l'ioniser) et l'affinité électronique

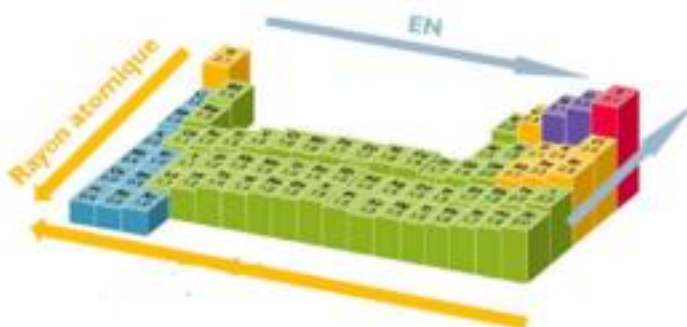
➤ **L'échelle de Pauling (+ utilisée)** : elle est basée sur les énergies de dissociation des liaisons (= énergie qu'il faut fournir pour séparer les atomes entre eux).

Ces échelles attribuent une valeur à chaque élément de la classification périodique. Les valeurs absolues peuvent varier, mais la valeur relative par rapport aux autres atomes reste la même.

Ce qui est important à retenir dans ce phénomène d'électronégativité, c'est que :

- Dans une même colonne du tableau périodique (= un même groupe), l'électronégativité décroît lorsque le numéro atomique croît, car le noyau atomique a tendance à « s'éloigner » des électrons de valence puisque l'atome est de plus en plus gros lorsqu'on descend dans le tableau.

- Sur une même ligne (= une même période), l'électronégativité croît avec le numéro atomique car la charge électrique du noyau



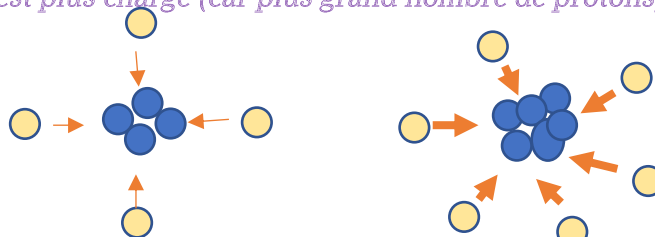
atomique (donc le nombre de protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.

Ainsi, nous aurons une électronégativité qui va **augmenter de la gauche vers la droite et du bas vers le haut du tableau périodique.** ++ Les éléments les plus électronégatifs sont donc ceux situés en haut à droite (fluor, oxygène, azote, chlore, etc.). Ces éléments-là auront le plus tendance à attirer les électrons vers eux par rapport à ceux de l'autre côté du tableau.

(Petite explication supplémentaire :

L'électronégativité croît en allant vers la droite car pour une même distance aux électrons (car même ligne) le noyau est plus chargé (car plus grand nombre de protons) donc les électrons sont plus attirés.

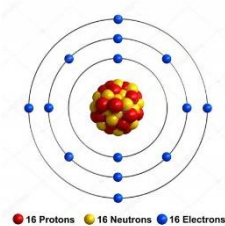
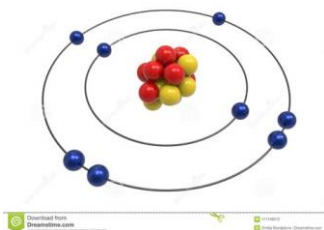
● Électrons
● Protons



Référence de l'échelle : l'Hydrogène à $\chi = 2,1$
Valeurs à retenir

Fluor (F) :	4,0
Oxygène (O) :	3,5
Azote (N) :	3,0
Chlore (Cl) :	3,0
Brome (Br) :	2,8
Iode (I) :	2,5
Soufre (S) :	2,5
Carbone (C) :	2,4
Hydrogène (H) :	2,1
Phosphore (P) :	2,1

On voit bien sur ce schéma que malgré le fait que les électrons soient sur la même couche, ils sont plus attirés à droite car le noyau est plus volumineux



L'électronégativité diminue sur une même colonne avec le numéro atomique car comme on le voit sur le schéma les électrons de la couche de valence (dernière couche) sont à une distance différente du noyau du fait de l'ajout d'une couche entre le soufre et l'oxygène ici. Donc $O > S \chi$

Lorsqu'on regarde les éléments que l'on rencontre le plus couramment, il est important de retenir quelques valeurs.

L'hydrogène, qui est la référence de l'échelle, possède une électronégativité de **2,1** dans l'échelle de Pauling. Le fluor est à **4** : la différence est importante.

On a aussi l'oxygène à **3,5**, qui est l'une des plus fortes valeurs, l'azote et le chlore sont à **3**, et on voit qu'un autre élément qu'on rencontre souvent, le carbone, est à **2,4**. Le carbone est donc **moins électronégatif** que l'azote ou l'oxygène, voire les autres halogènes comme le chlore, le brome ou le fluor.

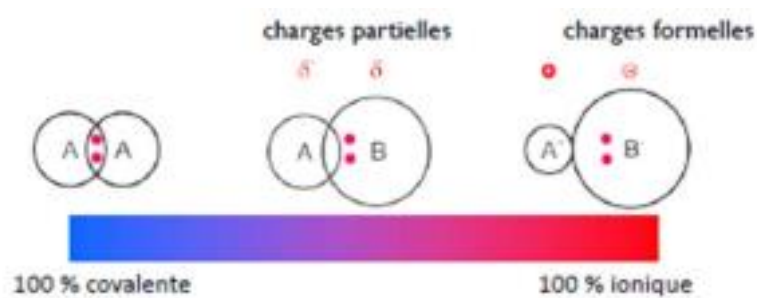
On va donc distinguer des éléments très électronégatifs situés en haut à droite du tableau périodique, et des éléments très électropositifs en bas à gauche. Cette corrélation entre structure électronique, électronégativité et règle de l'octet va exercer une forte influence sur la **réactivité** des molécules et des atomes.

(Petit mémo pour retenir l'ordre de grandeur : Fier, ONCle BrIS nous Chercha à l'Hôtel de Paris ($F > O > N > Cl > Br > I > S > C > H > P$))

2. Polarisation des liaisons

Si deux atomes sont liés par une liaison covalente, et qu'ils sont identiques, les électrons seront alors équitablement répartis entre les deux atomes. La liaison sera non polarisée et 100% covalente.

Par exemple : la molécule de dichlore (Cl-Cl) possède deux atomes identiques, les deux atomes attirent les électrons de la même façon car leur électronégativité est la même.



En revanche, s'il existe une différence d'électronégativité entre deux atomes, elle va générer une polarisation plus ou moins importante, et les électrons vont se répartir de façon différente en fonction de l'électronégativité de l'atome. → Si l'un des deux atomes est plus électronégatif que l'autre (ici B est plus électronégatif que A), il va avoir tendance à attirer un peu plus les électrons vers lui. On aura alors l'apparition de charges partielles δ^- (excès d'électrons) et δ^+ (déficit d'électrons).

- o A va être déficitaire en électrons et sera le δ^+
- o B sera excédentaire en électrons et donc δ^-

On a donc l'apparition de sites déficitaires, aussi appelés sites électrophiles, et des sites excédentaires en électrons qui sont des sites dits nucléophiles.

Ce déficit ou cet excès d'électrons vont avoir une importance dans la réactivité : les sites électrophiles ont tendance à se faire attaquer par des sites plus riches en électrons, les nucléophiles.

Dans un cas extrême, l'atome le plus électronégatif a récupéré tous les électrons de la liaison et on a une apparition de charges formelles avec un atome chargé négativement et un atome chargé positivement. La liaison ne sera plus considérée comme covalente mais comme une liaison ionique. C'est le cas par exemple des sels (NaCl , avec le Na qui donne un électron au profil du Cl)

On s'aperçoit ainsi que la liaison covalente n'est jamais strictement covalente à 100%, il y a toute une échelle de répartition des électrons avant d'atteindre une liaison ionique. On parle de covalence variable.

Les effets électroniques

L'électronégativité est à l'origine de deux effets importants en chimie : l'effet inductif et l'effet mésomère (= mésomérie), qui eux-mêmes vont exercer une forte influence sur la réactivité chimique.

1. L'effet inductif

C'est la traduction au travers de la liaison de la différence d'électronégativité entre deux atomes liés entre eux. Cette différence d'électronégativité sera à l'origine d'une polarisation locale qui se propage le long des liaisons simples situées au voisinage de l'élément électronégatif.

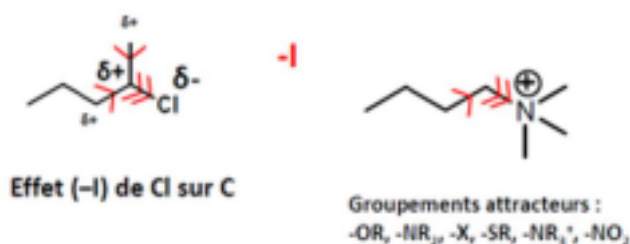
L'effet inductif se propage au travers de la liaison sigma (σ), il correspond à un déplacement de la densité électronique des électrons impliqués dans des liaisons sigma sur un squelette moléculaire. Cet effet va donc être ressenti par les autres atomes. Cependant, son intensité va diminuer très rapidement avec la distance, c'est-à-dire avec

le nombre de liaisons. C'est un effet à courte portée, qui ne se ressent plus au bout de 3-4 liaisons.

On va distinguer deux types d'effets inductifs :

- ♣ L'effet inductif **attracteur/accepteur** d'un groupement ou atome, noté **-I**
- ♣ L'effet inductif donneur d'un groupement ou atome, noté **+I**

A) L'effet inductif attracteur



Si on regarde ici l'atome de chlore, il a une électronégativité bien plus importante que l'atome de carbone. Il aura donc tendance à **attirer** les électrons vers lui, il exerce un effet inductif **attracteur** (-I). La liaison sera ainsi polarisée.

Le premier carbone lié directement au chlore va subir un **fort** effet inductif attracteur. En revanche, les atomes qui sont situés un peu plus loin vont subir un effet inductif attracteur **un peu plus faible** (car l'effet inductif est atténué au travers des liaisons). On aura donc un déficit d'électrons noté δ^+ très marqué sur le premier carbone, et un peu plus faible sur les deux autres.

Si on regarde cette amine quaternaire, on aura aussi un effet inductif **attracteur**, avec un fort effet sur le premier carbone (δ^+ très marqué), et un effet un peu moins fort sur le suivant.

Les groupements ayant un effet inductif attracteur (-I) sont les suivants : **-OR**, amine secondaire (**-NR₂**), halogène (**-X**), soufre (**-SR**), amine quaternaire (**-NR₃⁺**) ou nitro (**-NO₂**).

B) L'effet inductif donneur

Dans le sens inverse, on va avoir des groupements qui vont être **donneurs** d'électrons, ils auront un effet inductif (+I) qui est dû à la présence **d'éléments électropositifs. ++** Il y aura tendance à la création de groupement nucléophile.



♣ Dans le cas de cette molécule de type **R-Mg-X**, que l'on appelle **magnésien** ou encore **réactif de Grignard**, le magnésium Mg est électropositif, c'est-à-dire que son électronégativité est beaucoup plus faible que celle du chlore ou du carbone qui lui sont liés. Ainsi, dans ce cas, **le carbone se retrouvera avec un excès d'électrons** noté δ^- .

♣ Sur la deuxième molécule (de forme **-RO-** aussi appelée alcoolate), on a là aussi, du fait de la présence du **O⁻** qui est très riche en électrons une surcharge électronique, et bien que l'électronégativité de l'oxygène soit supérieure à celle du carbone, du fait de la surcharge électronique due à la charge négative, l'oxygène sera donneur et le carbone sera δ^- .

♣ Si on regarde maintenant la 3^{ème} molécule qui est un **carbocation** (=un carbone en déficit d'électrons, qui possède une case vacante, le carbone en déficit d'électrons va avoir un effet inductif attracteur (+I), mais les **carbones autour seront donneurs**. Plus le groupement alkyl est important et ramifié, plus l'effet +I est fort.

2. La mésomérie

L'autre effet électronique dû à la différence d'électronégativité est la **mésomérie**.

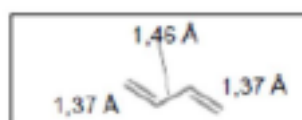
Dans de nombreuses molécules, on représente les doubles liaisons sous la forme d'une écriture unique pour simplifier l'écriture. Cependant, ce n'est **pas suffisant** pour rendre vraiment compte de la réalité et expliquer certaines caractéristiques ou propriétés de ces molécules.

Si on prend l'exemple ci-dessous du 1,3-butadiène, on a deux liaisons doubles (π) et une liaison simple (σ).

→ Théoriquement les liaisons **simples (σ)** mesurent **1,54 Å** et que les **liaisons doubles** mesurent **1,34 Å**.

→ Mais lorsqu'on fait la mesure des liaisons dans le 1,3-butadiène, on s'aperçoit que les liaisons **doubles** font **1,37 Å** et que la liaison **simple** mesure **1,46 Å**.

Les doubles liaisons étant plus énergétiques, elles sont plus courtes.



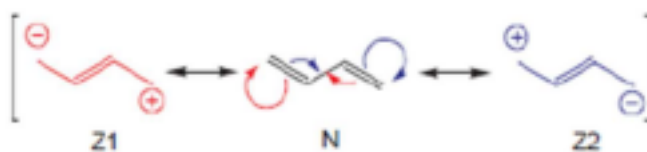
Chaque liaison du butadiène a un caractère intermédiaire entre simple et double:



Pour la liaison simple, on est en dessous de la valeur moyenne habituellement observée, et pour la liaison double on est au-dessus. Nous avons en fait un caractère un peu hybride des liaisons, c'est-à-dire que la liaison simple n'est pas vraiment une liaison simple. Ceci est dû aux effets mésomères, qui font que les électrons se déplacent sur les liaisons. Pour avoir une représentation plus juste, on peut utiliser ce qu'on appelle « **l'hybride de résonance** » où l'on va avoir les électrons qui sont **délocalisés (=ils se déplacent)** sur **l'ensemble de la structure**.

En effet, nous avons dessiné dans le petit encadré une structure du butadiène appelée structure « **limite** ». Mais on peut avoir une **délocalisation (=un déplacement)** des **électrons**, pour former **d'autres structures limites** :

♣ On peut avoir la structure **Z1** ici qui fait apparaître une double liaison au milieu et des charges positives et négatives aux extrémités de la structure ;



♣ Ou dans l'autre sens, on peut aussi avoir la structure limite **Z2** qui fait toujours apparaître une double liaison au milieu et des charges + et - aux extrémités (mais elles sont inversées par rapport aux charges de Z1).

Les **structures limites ne représentent pas la molécule réelle ++** qui est à considérer comme une moyenne de toutes ces structures, dite **mésomère** (du grec méso=milieu) et qui est donc mieux représentée par l'hybride de résonance. La structure prédominante sera la structure neutre, car plus stable.

On va représenter ces différentes structures avec une double flèche entre chaque structure. L'ensemble des structures limites est placé entre crochets.

La mésomérie va donc être **un déplacement d'électrons appartenant à des liaisons multiples (π) ou à des doublets non liants (p ou n) sur un squelette moléculaire**. Ces

électrons π ou p sont **beaucoup plus mobiles que les électrons σ** et peuvent facilement circuler sur tout un squelette carboné. Ceci va être important pour la stabilité des molécules, ainsi que leur réactivité.

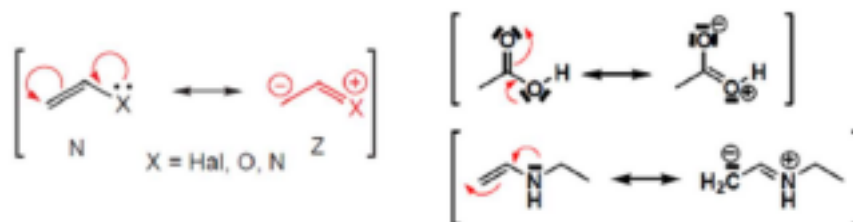
Cependant, il n'est pas possible de délocaliser des électrons de n'importe quelle double liaison. Pour que les électrons de ces doubles liaisons puissent se déplacer, il faut que les systèmes (π ou p) soient **conjugués++**, c'est-à-dire **séparés par une liaison σ** . Les différents types de systèmes conjugués :

⊗ **$\pi-\sigma-\pi$: deux doubles liaisons** (qui ne sont pas forcément des carbones) sont conjuguées comme on peut le voir ci-dessous.

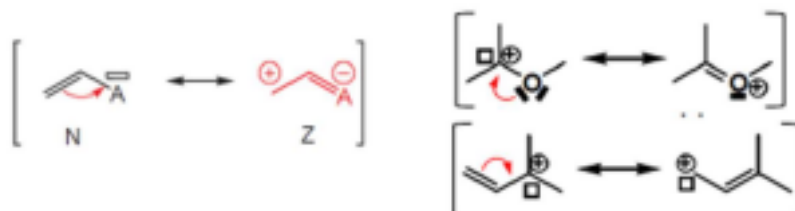
△ Dans l'exemple du 1,3-butadiène (première molécule), on peut déplacer les électrons dans un sens (pour obtenir Z1) ou dans l'autre sens (pour obtenir Z2).

Cependant, dans le cas de la seconde molécule, **on ne pourra déplacer les électrons que dans un seul sens** (montré par les flèches) car l'oxygène a toujours tendance à attirer les électrons vers lui. Il est en effet plus électronégatif que le carbone et ne va donc pas céder ses électrons.

⊗ **$\pi-\sigma-n$: un doublet non-liant et une double liaison conjuguée** (X représente tout atome comportant des doublets non-liants : oxygène, halogène ou azote).



⊗ **$\pi-\sigma-v$: un doublet non-liant et une lacune électronique (ou case vacante) conjugués.**



△ **Une charge positive n'implique pas forcément une case vacante !** Par exemple, l'ammoniac $R-NH_3^+$ n'a pas de case vacante. Et attention à ne pas oublier l'apparition des charges dans ces systèmes.

Ces effets mésomères permettent la conjugaison. La conjugaison, qui permet la délocalisation sur les orbitales p adjacentes, est possible seulement si les **orbitales p sont parallèles entre elles**, c'est-à-dire que toutes les liaisons impliquées doivent être coplanaires, sinon les électrons ne peuvent pas se déplacer.

De ce fait, la délocalisation d'un doublet non-liant n'est possible **que s'il se trouve dans une orbitale p pure**. S'il se trouve dans une orbitale sp^2 , il ne sera pas délocalisable puisque les orbitales ne seront pas coplanaires.

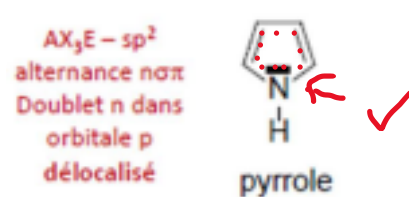
Deux exemples pour illustrer ça :

Exemple 1 : Pyrrole

Dans le cas du pyrrole, on a notre atome d'azote qui est de structure VSEPR AX₃E, et son hybridation est de type sp². On a une alternance $\pi-\sigma-\pi$, le système est donc **conjugué**. L'azote aura 3 orbitales sp² et chacune de ces orbitales est reliée à un atome (deux carbones et un hydrogène).

Il ne reste donc que l'orbitale p pure, dans laquelle le doublet non-liant se trouve. Ce doublet non-liant va donc pouvoir interagir avec les électrons de l'orbitale p de la double liaison adjacente, et donc **se délocaliser**.

(Petite explication supplémentaire : Si vous vous souvenez de ce que je vous avais dit sur le cours sur AX_mEn et de la technique que je vous avais donnée pour l'hybridation (m+n-1) pour savoir sp combien, je vous avais précisé que ça marchait sauf quand il y a mésomérie, ce qui est le cas dans cet exemple. Si on utilise la technique on aurait dit sp³ or ce qui est important ici est le fait qu'il y a une conjugaison (mésomérie) $\pi-\sigma-\pi$ et $\pi-\sigma-\pi$ or comme dit au-dessus pour qu'il y ait conjugaison il faut que le doublet non liant (DL) soit dans une « p pure » donc non hybridé, il faut donc non plus une sp³ mais sp² pour que le DL soit dans la p pure.



Azote sans conjugaison, mésomérie, mais lié à d'autres atomes donc en sp³

Orbitales sp² + p pure



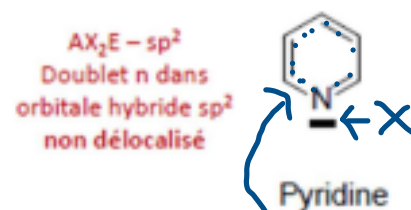
Azote avec conjugaison donc en sp²

Exemple 2 : Pyridine

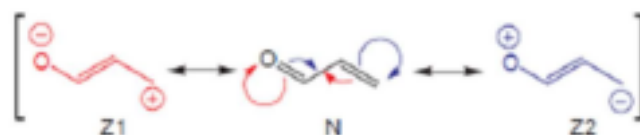
On regarde maintenant l'atome d'azote dans la pyridine. Cette fois-ci on est dans une structure AX₂E avec toujours une hybridation sp², mais cette fois le doublet n ne sera pas dans une orbitale p pure mais dans une orbitale sp² car ce sont les électrons de la double liaison qui sont situés dans l'orbitale p pure. Le doublet est alors forcément dans l'orbitale sp² et ne peut pas participer à la délocalisation puisqu'il ne se trouve pas dans une orbitale coplanaire.

(Ici la règle que je vous avais énoncé au cours sur AX_mEn fonctionne car le doublet non liant de l'azote ne participe pas à la mésomérie donc il n'a pas besoin d'être dans une p pure puisque de toute façon c'est la double liaison qui y est. Ça donne bien AX₂E donc sous-catégorie de AXE₃ donc sp² (3-1).

Mais alors, comment savoir quand un DL ne participe pas à la mésomérie. Petite technique, d'abord commencer par le schéma $\pi-\sigma-\pi$ puis une fois que vous avez fini, passer à $\pi-\sigma-\pi$. pour qu'une $\pi-\sigma-\pi$ fonctionne il faut que la liaison simple σ ne soit pas déjà conjuguée comme c'est le cas dans la pyridine, si elle n'est pas déjà conjuguée alors il peut y avoir mésomérie $\pi-\sigma-\pi$ comme pour le pyrrole !



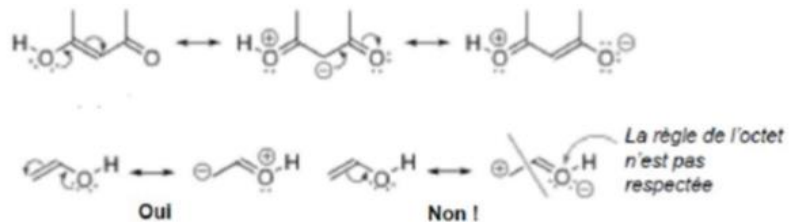
La délocalisation des électrons conduit généralement à une **stabilisation des composés**. Les électrons ne sont cependant pas répartis de manière homogène, il y a un « poids » différent de chaque forme : la forme **neutre est généralement la forme prédominante** par rapport aux formes chargées qui seront légèrement déstabilisées du fait de l'apparition de charges.



Cependant, on voit que sur les extrémités on a tantôt l'apparition d'une charge -, tantôt l'apparition d'une charge +. Finalement on aura globalement **une neutralité des charges** mais les **électrons seront répartis sur l'ensemble de la structure**. Dans cet exemple, ce qu'il faut savoir aussi c'est que la forme Z1 sera plus contributive (= sera plus présente) que la Z2 car l'oxygène est électronégatif ; il est donc plus logique qu'il soit chargé négativement que positivement.

Le prof répète avec cet exemple que la **forme neutre est toujours plus contributive que la forme chargée** :

⚠ En particulier avec l'oxygène, il est important de veiller **à respecter la règle de l'octet** : certaines formes ne seront pas possibles, puisque l'on aura un **excès d'électrons** et la règle de l'octet ne sera plus respectée.



Structures limites (formes limites)



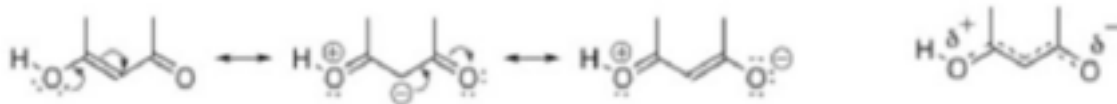
Hybride de résonance:



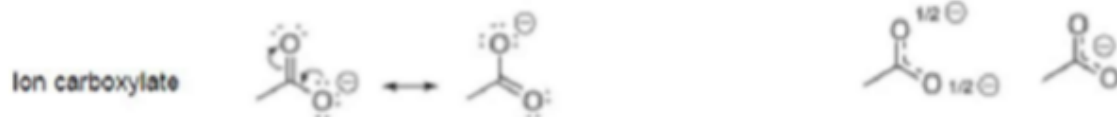
On revoit maintenant des exemples

d'hybrides de résonance qui représentent la molécule moyenne où les électrons sont répartis sur l'ensemble de la structure

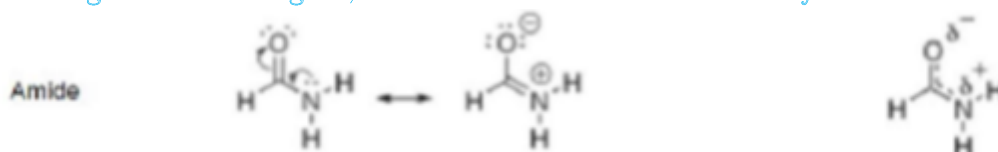
Exemple 1 : Ici, on s'aperçoit que quelles que soient les formes, on a toujours une charge + sur l'oxygène de gauche et une charge - sur l'oxygène de droite. On aura donc dans son hybride de résonance la présence de charges partielles $\delta+$ et $\delta-$.



Exemple 2 : Ici, qu'importe la forme, on aura soit une charge - sur l'oxygène du bas, soit sur l'oxygène du haut. On a donc quoi qu'il arrive une charge - sur la molécule, ainsi l'hybride de résonance est représenté avec une charge - répartie sur tout le squelette. On matérialise soit par une charge - qui se retrouve au milieu soit par « $\frac{1}{2}$ - » réparti sur chaque oxygène.



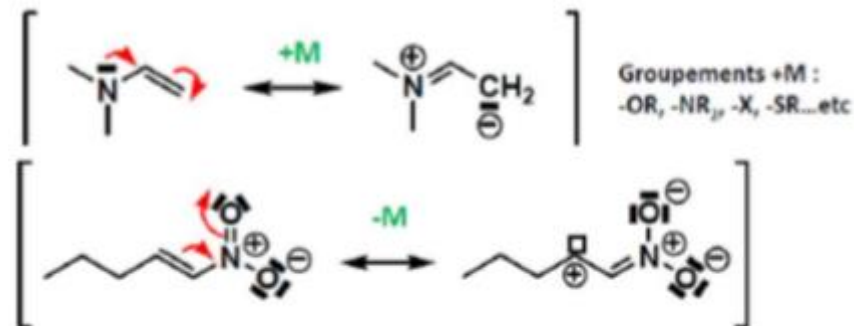
Exemple 3 : Idem ici pour l'amide, on a une délocalisation des électrons avec apparition de charges + et de charges -, et on a donc un $\delta+$ et un $\delta-$ sur l'hybride de résonance.



De la même façon qu'on avait un effet inductif donneur et attracteur, on observe aussi un **effet mésomère donneur et un effet mésomère attracteur** en fonction du groupement qui va donner ses électrons ou les prendre.

⊞ Pour les structures qui possèdent un **doublet non-liant** (comme l'azote ici, ou bien les groupements -OR, les halogènes, etc.), on a un effet mésomère **donneur (+M)** car ces doublets ont tendance à balancer sur le squelette moléculaire : ils ont tendance à donner des électrons.

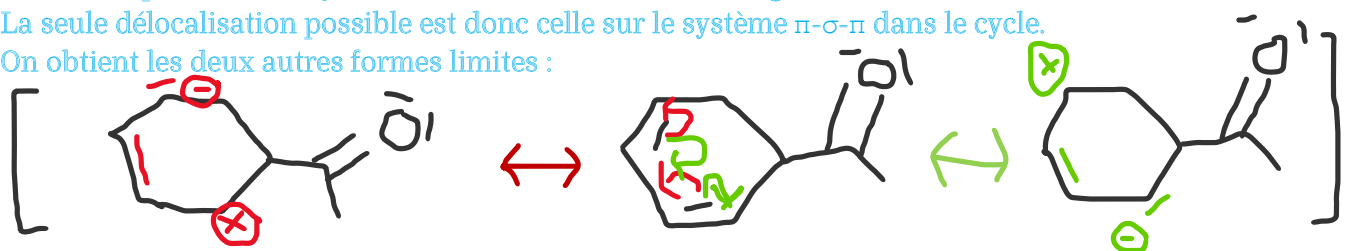
⊞ On va aussi avoir des effets mésomères **accepteurs -M**, comme ici dans le cas du groupement nitro (on le considère comme une pompe à électron).



⚠ Les effets mésomères sont toujours plus intenses que les effets inductifs ++ : en effet, alors que les effets inductifs s'atténuent le long des liaisons, les effets mésomères conservent la même intensité quelle que soit la longueur du squelette carboné, pourvu qu'il puisse y avoir délocalisation. Ils ne s'atténuent donc pas avec la longueur. On dit que les effets mésomères l'emportent sur les effets inductifs.

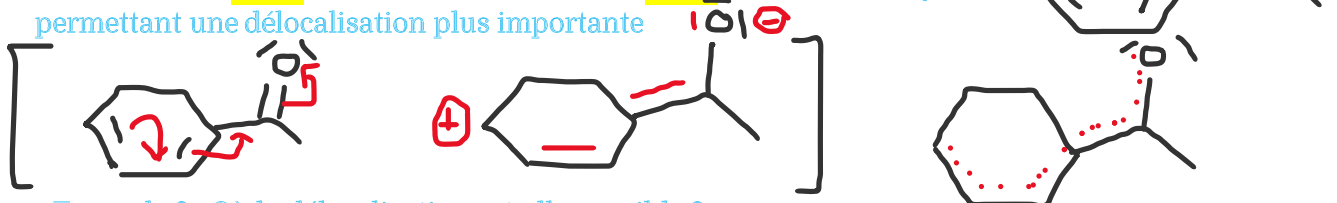
Exemples pour étudier la délocalisation : (désolé i ce n'est pas très propre je l'ai fait au pavé tactile...)

- Exemple 1 : Sur cette molécule, où la délocalisation est-elle possible ? Dans le cycle, on a un enchaînement $\pi-\sigma-\pi$ qui permet une délocalisation. On a aussi un doublet non-liant mais il ne peut pas être délocalisé car il n'est pas dans un système $\pi-\sigma-\pi$, il est dans une configuration $\pi-\sigma-\sigma-\pi$. La seule délocalisation possible est donc celle sur le système $\pi-\sigma-\pi$ dans le cycle. On obtient les deux autres formes limites :



- Exemple 2 : La délocalisation est-elle possible ?

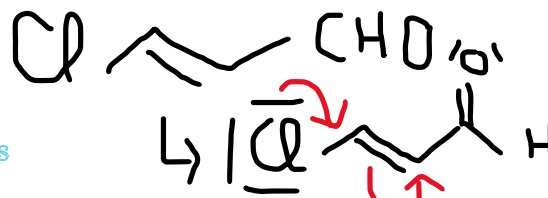
On reprend la même molécule en déplaçant les doubles liaisons (c'est un isomère de position (cours de camnésie)). On a toujours un enchaînement $\pi-\sigma-\pi$ mais aussi un deuxième $\pi-\sigma-\pi$ avec le carbonyle permettant une délocalisation plus importante



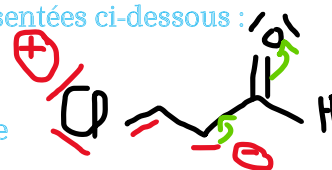
- Exemple 3 : Où la délocalisation est-elle possible ?

Sur cette molécule-là, que l'on peut aussi représenter en faisant apparaître les doublets non-liants du chlore (un halogène) et en dessinant la structure CHO qui est un aldéhyde, on s'aperçoit

qu'il y a un enchaînement $n-\sigma-\pi$, mais il y a aussi un enchaînement $\pi-\sigma-\pi$! En effet, le chlore a des doublets non-liants/des doublets p qui vont pouvoir participer à la délocalisation. (Pas oublier les doublets non liants)
On va donc avoir de nombreuses délocalisations possibles représentées ci-dessous :

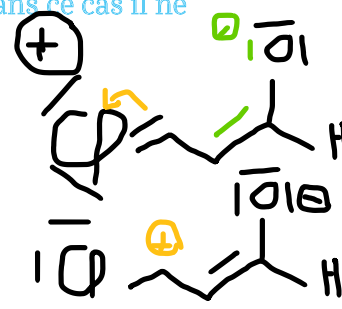


- D'abord une délocalisation entre l'atome de chlore et la double liaison, avec apparition d'une charge + sur le chlore et une charge - sur le carbone.



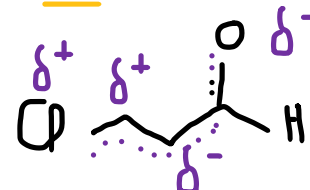
Le prof rappelle que si une molécule est neutre de base, alors ses autres formes limites doivent aussi être neutres ; ainsi, si l'on a apparition d'une charge - lors d'une délocalisation, il y a aussi obligatoirement apparition d'une charge +. (Δ La délocalisation n'est possible que dans le sens où le chlore est donneur, il ne peut pas être receveur d'électrons car dans ce cas il ne respecterait pas la règle de l'octet !)

- On peut aussi avoir une délocalisation sur le système $\pi-\sigma-\pi$ avec apparition d'une charge + sur le carbone et d'une charge - sur l'oxygène



- On peut aussi avoir une délocalisation qui se passe en un seul coup sur l'ensemble de la structure, et on pourra alors observer cette structure ci-contre.

L'hybride de résonance serait représenté ainsi avec une délocalisation sur l'ensemble de la structure et apparition de charges partielles à différents endroits de la molécule.



Il faut être vigilant à l'ensemble des délocalisations et des effets mésomères possibles.

3. Stabilité des intermédiaires réactionnels

Les effets électroniques sont présents sur toutes les espèces chimiques ++ et vont être essentiels car ils vont diriger leur réactivité. Etablir la nature des effets électroniques va permettre de déterminer les zones riches ou les zones pauvres en électrons qui sont susceptibles d'entrer en réaction, que l'on appelle des « sites réactionnels ». Cela va également permettre de déterminer la stabilité des intermédiaires réactionnels et donc de prévoir quel produit sera privilégié dans une réaction en fonction des différents intermédiaires réactionnels possibles, le sens de la réaction mais aussi de savoir si elle est possible ou non.

Les interactions non-covalentes ou moléculaires

Les effets électroniques au sein d'une molécule induisent la création d'interactions moléculaires ou non-covalentes avec d'autres molécules. Ces interactions entraînent des conséquences très importantes en chimie sur la structuration de la matière et en biologie avec la structuration des protéines et de la cellule.

Ce sont des interactions de **faible énergie** contrairement à la liaison covalente (*en effet la liaison covalente possède une énergie de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol⁻¹ alors que ces interactions sont plutôt de l'ordre de quelques dizaines de kJ.mol⁻¹*).

Parmi ces interactions non-covalentes ou moléculaires, on distingue :

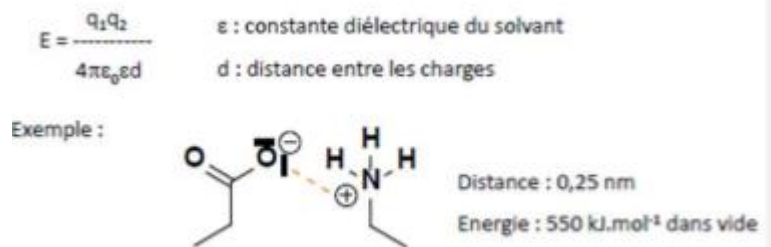
- Les interactions électrostatiques ;
- Les interactions de Van der Waals ;
- La liaison hydrogène ;
- Les interactions hydrophobes.

1. Les interactions électrostatiques

Ce sont des interactions qui peuvent avoir lieu :

A) Entre deux charges : une charge + et une charge -

Les deux charges étant de signes opposés, cette interaction va attirer les deux structures l'une vers l'autre et créer une « pseudo liaison » entre les deux (). Elle est fonction à la fois de la **distance** et **de la constante diélectrique du solvant**. Elle est, par exemple, plus forte dans le vide que dans d'autre système.



Ici, on a par exemple une interaction entre un ion carboxylate R

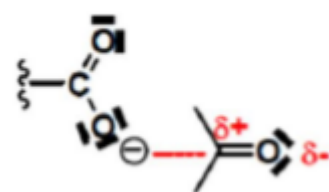
COO⁻ et une amine quaternaire R-NH₃⁺. Cette énergie dans le vide est de 550 kJ.mol⁻¹.

Cependant, **dans l'eau, cette interaction sera plus faible** car la constante diélectrique est très élevée, donc l'énergie sera diminuée et ne sera plus que de 4 kJ.mol⁻¹.

Dans le cas d'une molécule macrobiologique comme une protéine, ceci est important pour la structuration : les acides aminés ayant des fonctions acides ou amines vont pouvoir être ionisés différemment en fonction de leur pKa. Cette interaction est **beaucoup plus faible en périphérie** (car il y a de l'eau autour) **que dans le cœur** de la protéine. *Par exemple, entre deux acides aminés à l'intérieur d'une protéine comme la lysine et l'aspartate, l'interaction sera peu solvatée (il y a peu d'eau autour), elle sera donc forte (de l'ordre de 230 kJ.mol⁻¹), cela devient alors une interaction structurante pour la protéine dans son intérieur éloigné de l'eau.*

B) Entre une charge et un dipôle permanent

Si on regarde l'exemple suivant, on voit un groupement carbonyle C=O. On a une **différence d'électronégativité importante entre le carbone et l'oxygène** qui fait que les électrons sont beaucoup plus attirés par l'atome d'oxygène que par l'atome de carbone. On a donc une liaison qui est **polarisée** où le carbone aura un déficit d'électrons et l'oxygène aura un excès d'électrons du fait de la différence d'électronégativité : c'est donc un dipôle permanent (puisque l'électronégativité ne va pas varier).



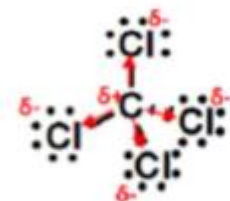
Ce carbone appauvri en électrons (donc possédant une charge partielle δ^+) va pouvoir entrer en interaction avec une charge $-$. Inversement, l'oxygène qui est enrichi en électrons (δ^-) pourra entrer en interaction avec une charge $+$. C'est une interaction charge-dipôle permanent.

C) Polarité des molécules

Cette différence de répartition des électrons induit une polarité des molécules (c'est ce qu'on vient de voir avec le groupement carbonyle), on a une polarisation de la molécule qui est permanente.

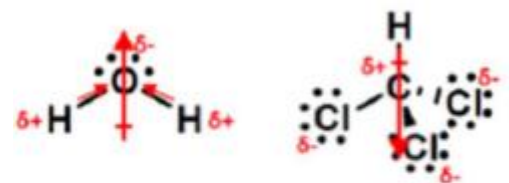
- Si on prend une molécule covalente diatomique (par exemple la molécule de diiode I_2) possédant des atomes identiques ou de même électronégativité, la liaison ne sera pas polarisée car la répartition des charges sera statistiquement symétrique, il n'y aura pas un atome qui attire plus les électrons par rapport à l'autre puisqu'il n'y a pas de site déficitaire.

- Dans le cas d'une molécule polyatomique faite d'atomes d'électronégativités différentes mais dont la forme est symétrique (par exemple le tétrachlorure de carbone CCl_4 ci-contre), les liaisons sont individuellement polarisées car il y a une forte différence d'électronégativité entre le carbone et le chlore. Mais la molécule dans son ensemble n'est pas polarisée (elle est donc apolaire) car les moments dipolaires individuels vont d'annuler dans l'espace du fait de la symétrie de la molécule ++ lorsqu'on en fait la somme, le moment dipolaire global sera nul.



Moment dipolaire global nul
Molécule apolaire

- Maintenant si on regarde une molécule covalente non symétrique (par exemple la molécule d'eau H_2O ou le trichlorure de carbone $CHCl_3$) : si leurs atomes sont d'électronégativités différentes, la répartition des charges sera alors dissymétrique, et dans ce cas on aura une molécule polarisée, car la répartition dissymétrique des charges va induire un moment dipolaire permanent μ non nul (en Debye D), dont la valeur sera proche de la différence d'électronégativité. C'est le cas de l'eau, avec l'oxygène et l'hydrogène qui ont une grande différence d'électronégativité.



Moment dipolaire global non nul
Molécules polaires

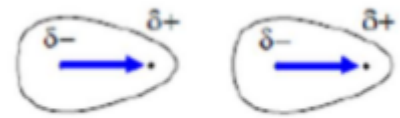
La molécule de $HCCl_3$ comporte aussi un moment dipolaire non nul du fait de sa dissymétrie et des différences d'électronégativité des différents atomes. Les moments dipolaires se dirigent du H vers le C, et du C vers les Cl.

2. Les interactions de Van der Waals

On observe aussi, du fait de ces moments dipolaires permanents, un ensemble d'interactions que l'on appelle interactions de Van der Waals. Elles résultent de la déformation du nuage électronique des molécules sous l'influence d'un champ électrique créé par une charge ou un dipôle voisin, mais restent importante pour la structuration des molécules. Elles se divisent en 3 types :

A) Les interactions de Keesom

Ce sont des interactions dipôle-dipôle, aussi appelées « **forces d'orientation** » qui vont se produire entre deux molécules possédant un moment dipolaire permanent, c'est-à-dire entre une charge partielle positive et une charge partielle négative, qui vont orienter les molécules polaires. La partie δ^+ interagit avec la partie δ^- de l'autre molécule, on a une interaction de différence d'électronégativité.



B) Les interactions de Debye

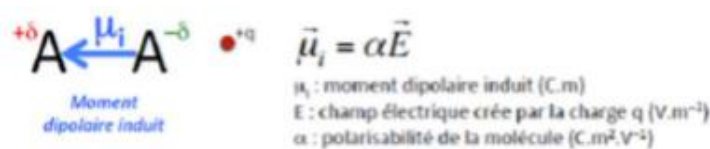
Ce sont des interactions dipôle-dipôle induit, aussi appelées « **forces d'induction** » qui se font entre une molécule polaire et une molécule neutre apolaire.



Si on rapproche ces deux molécules, le **site déficitaire en électrons** de la molécule polaire va avoir tendance à attirer les électrons de la

molécule apolaire, et ainsi générer un excès d'électrons d'un côté et un déficit d'électrons de l'autre côté en modifiant la répartition des électrons. On a donc un moment dipolaire induit grâce au moment dipolaire permanent.

On introduit ici la notion de polarisabilité : une molécule qui n'est **pas forcément polaire de base** peut être polarisée par une autre molécule car son nuage électronique est sensible à la présence d'un champ électrique externe. Un nuage d'électron est dit polarisable, on peut influencer sa direction et son sens grâce à une charge ou un autre moment dipolaire le déformant.



→ La présence d'une charge q près d'une molécule neutre non polaire crée un champ électrique polarisant (E). La molécule placée dans ce champ voit alors son nuage électronique se déformer sous l'action du champ : un moment

dipolaire induit apparaît.

C) Les interactions de London

Si on regarde un ensemble de molécules dont **la distribution moyenne est nulle**, cela signifie que l'on a des molécules dont la **somme des moments dipolaires instantanés s'annule**. Mais à différents instants t , il est hétérogène.



A un moment donné, lorsqu'un dipôle instantané (très bref) apparaît, il peut potentiellement générer, par polarisation des autres nuages électroniques, un **ensemble de dipôles instantanés qui seront dans la même direction**.



C'est ce qu'on appelle les interactions de London qui sont des interactions dipôle instantané-dipôle instantané, aussi appelées « **forces de dispersion** » : la distribution moyenne est nulle,

mais à un moment donné, on va générer un champ qui va polariser toutes les molécules dans le même sens. *Le terme force de dispersion est impropre car ce sont des forces d'attraction et après il peut y avoir une organisation différente.*

En phase liquide (contrairement à ce que l'on observe dans le vide), toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'interaction entre ces deux molécules, également appelée énergie de Van der Waals, est la somme des énergies de ces 3 interactions

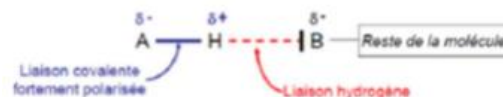
Energie de Van der Waals = énergie de Keesom + énergie de Debye + énergie de London

Une force d'attraction intermoléculaire, dite force de Van der Waals, dérive de cette énergie potentielle, elle varie en $1/R^7$, c'est-à-dire qu'elle est très sensible à la distance et les interactions de Van der Waals sont donc des **interactions à très courte portée++**.

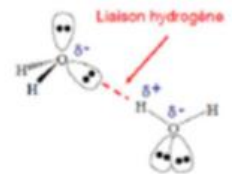
3. La liaison hydrogène

Il s'agit d'un **cas particulier d'interaction dipôle-dipôle**. C'est **la plus forte** des liaisons intermoléculaires ou non covalentes (elle varie entre 5 et 30 kJ.mol⁻¹ contrairement aux autres qui se situent généralement en dessous de 5). Elle a un impact considérable sur la structuration de la matière

Elle s'observe uniquement entre une molécule qui possède **un atome d'hydrogène lié à un atome X très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome Y possédant un doublet non-liant** (F, O ou N). On a donc la présence d'une liaison fortement polarisée avec un atome très électronégatif qui va attirer les électrons vers lui et créer un déficit d'électrons sur l'atome d'hydrogène, et de l'autre côté un site riche en électrons grâce à son doublet non-liant qui va interagir avec. Cela forme la liaison hydrogène.



interaction directive.
les trois atomes impliqués sont colinéaires.
2,5 à 3,2 Å (2,8 en moyenne).



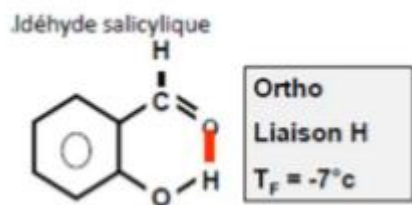
Il s'agit d'une interaction dite **directive** : pour qu'elle puisse avoir lieu, les trois atomes impliqués doivent être **colinéaires** (= alignés), avec une longueur de liaison hydrogène qui varie entre 2,5 et 3,2 Å. On la retrouve principalement dans l'eau.

Cette liaison hydrogène est **essentielle en biologie**, elle sert par exemple :

- ♣ À la liaison entre un **site actif et un médicament**, (Pharma)
- ♣ À la **complémentarité des bases de l'ADN** : en effet, la reconnaissance entre une adénine et une thymine est basée sur le fait qu'il y a deux liaisons hydrogènes qui se forment, alors qu'il y en a trois entre une guanine et une cytosine. (Biomol)
- ♣ Ou encore à la **structuration de protéines** : par exemple les hélices, le plus souvent alpha, sont formées par la création de liaisons hydrogènes entre un groupement carbonyle (résidu i) d'une liaison peptidique et l'azote qui se situe en i+4. En plus, cette structure sera très compacte et va maximiser aussi les interactions de Van der Waals. Ces interactions structurent aussi les feuilletts. (Bioch)

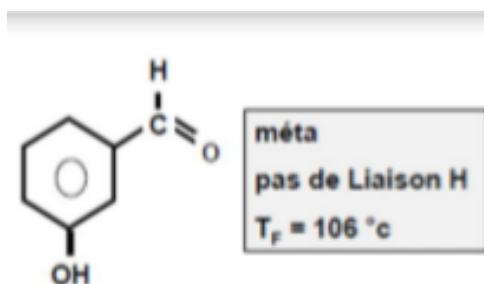
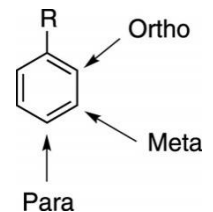
La liaison hydrogène intramoléculaire

La liaison hydrogène peut-être intermoléculaire (entre) ou intramoléculaire (dans), et elle joue un rôle important car elle entraîne des conséquences sur les propriétés physico-chimiques, comme la température du point de fusion, des molécules et également sur leur réactivité. On va ainsi observer des différences importantes dans une même molécule (par exemple l'acide salicylique) entre ses différentes formes.



est liquide à température ambiante).

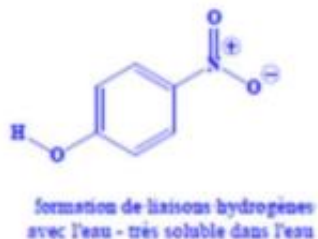
> Dans le cas de la forme ortho (le carbonyle et l'alcool sont à côté), on va avoir une liaison hydrogène intramoléculaire entre le H de l'alcool et le DNL du carbonyle, ce qui va faire que les molécules interagissent peu entre elles, et donc leur température de fusion sera faible (elle est de -7°C , donc l'ortho-acide salicylique



> Dans le cas de la forme méta (le carbonyle et l'alcool sont séparés par un carbone), il ne peut pas y avoir de liaison hydrogène intramoléculaire du fait de la distance entre le carbonyle et l'alcool. Il y aura donc présence cette fois de liaisons hydrogènes intermoléculaires avec d'autres molécules, il y aura beaucoup d'interactions entre les molécules, cela va former un réseau structuré et ainsi augmenter fortement la température de fusion car il faudra beaucoup de

chaleur pour pouvoir casser toutes ces liaisons intermoléculaires : ce réseau est plus cohérent (elle est de 106°C , le composé est solide à température ambiante).

On a un deuxième exemple avec le nitrophénol :



- Le para-nitrophénol (le nitro et l'alcool sont opposés) forme des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec l'eau → il sera donc très soluble dans l'eau ;
- L'ortho-nitrophénol (le nitro et l'alcool sont à côté) forme une liaison hydrogène intramoléculaire, il est donc peu soluble dans l'eau, puisque les liaisons qui

auraient pu se faire avec l'eau sont déjà mobilisées.

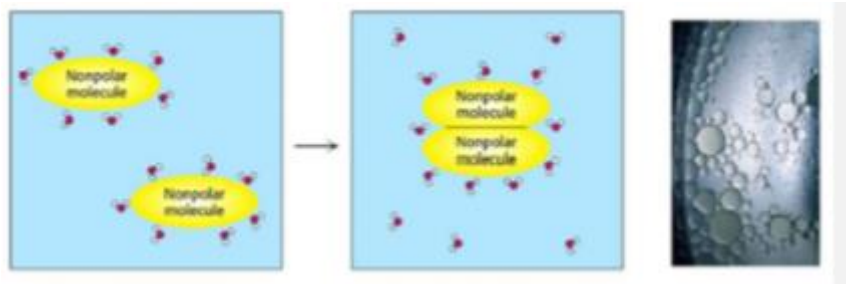
4. Les interactions hydrophobes

L'effet hydrophobe est une autre interaction structurante, il correspond à l'ensemble des facteurs qui permettent aux surfaces non polaires de minimiser leurs contacts avec l'eau.

L'hydrophobie ne résulte pas d'une répulsion entre les molécules d'eau et d'alcane, mais bien de forces d'attraction ! Ce n'est une répulsion mais un jeu de force d'attraction entre les molécules de mêmes natures qui ont tendance à s'attirer et se regrouper entre elles. Elle est donc due à l'affinité entre molécules non polaires qui crée cet effet hydrophobe : en effet, les molécules d'eau vont avoir tendance à s'attirer les unes des autres par des liaisons hydrogène, alors que les liens de type dipôle-dipôle induit entre les molécules

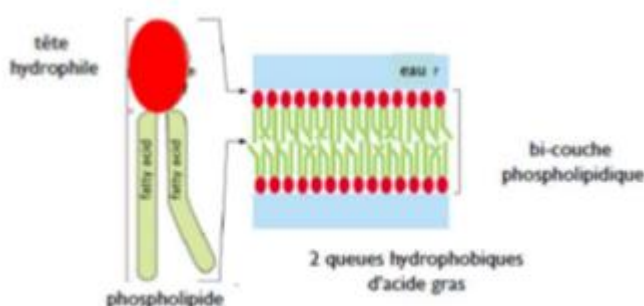
d'eau et d'alcane sont beaucoup plus faibles, et les alcanes vont donc plutôt se structurer entre eux.

Ici par exemple, vous avez la structuration de gouttelettes de lipides dans de l'eau. Les lipides vont se regrouper entre eux par affinité, et les molécules d'eau vont s'associer entre elles, tout autour, pour former un réseau de liaisons hydrogènes.



Ces interactions sont aussi essentielles en biologie : ce sont elles qui structurent la composition des membranes des cellules.

Les membranes cellulaires sont composées de bicouches de phospholipides possédant une tête hydrophile ayant une bonne affinité avec l'eau, et une queue hydrophobe qui va permettre aux deux parties de s'associer entre elles et de former cette double couche responsable de l'organisation des membranes cellulaires.



Le repliement des protéines est aussi en partie dû à ces interactions hydrophobes pour minimiser l'interaction avec ces molécules d'eau.

Elles permettent d'expliquer des phénomènes rencontrés dans la vie de tous les jours. (Attention, le moment apéro arrive) On s'est aperçu lorsqu'on mettait un peu dans le whisky, on avait un goût et des saveurs beaucoup plus prononcées que pour le whisky seul. Un certain nombre de molécules qui sont à l'origine du goût du whisky, lorsque l'on rajoute de l'eau, vont se retrouver à la surface de l'eau et vont se mettre en interface air-alcool, alors que lorsqu'on n'a pas d'eau, il n'y a pas de tendance au regroupement, n'augmentant pas le goût. Mais ceci ne marche pas avec d'autres boissons, qui aboutit simplement à un mélange.

La solvation

Ces interactions moléculaires vont aussi être responsables du phénomène de solvation que l'on a pu voir tout à l'heure dans le nitrophénol.

En chimie organique, les réactions sont généralement conduites en solution, en utilisant des solvants. Il faudra toujours choisir judicieusement le bon solvant à utiliser en fonction de la molécule à mettre en solution.

On définit 3 catégories de solvants :

➤ **Solvants polaires protiques** : ils ont un moment dipolaire permanent et sont **donneurs de liaisons hydrogène**.

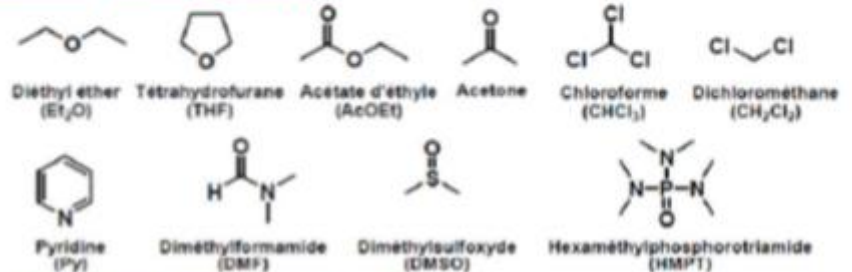
➤ **Solvants polaires aprotiques** : ils ont eux aussi un moment dipolaire permanent, mais ne sont **pas donneurs de liaisons hydrogènes**, **uniquement accepteurs**.

➤ **Solvants apolaires** : ils n'ont pas de moment dipolaire permanent (ou très faible) et **ne créent pas de liaisons hydrogène**.

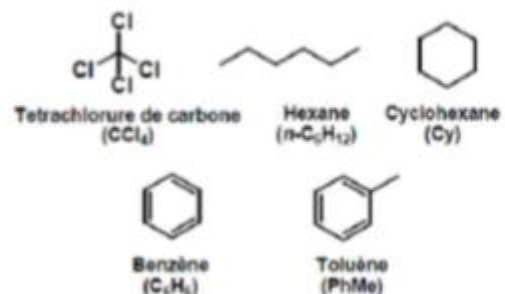
Très important pour la suite et notamment la réactivité !!!

1- **Solvants polaires protiques** qui sont donneurs de liaisons H : H_2O , MeOH, EtOH, CH_3COOH

2- **Solvants polaires aprotiques** qui sont accepteurs de liaisons H



3 - **Solvants apolaires** : pas de moments dipolaires permanents (ou très faible)

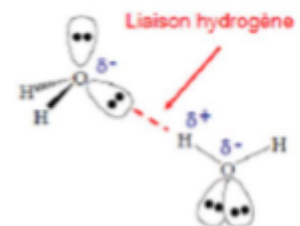


Le choix du solvant pour une réaction dépend de **la nature du soluté**. La miscibilité des solutés dans les solvants va dépendre des interactions :

- Pour **un composé polaire** → on utilisera un solvant polaire (protique ou non)
- Pour **un composé ionique** → on utilisera plutôt un solvant polaire plutôt protique
- Pour **un composé apolaire** → on utilisera un solvant apolaire ou peu polaire.

Retour sur les liaisons H...

On utilise peu souvent l'eau en tant que solvant en chimie organique, contrairement au méthanol, dichlorométhane. Les molécules d'eau sont polaires ($\mu=1,85D$) et constituent un milieu de forte constante diélectrique ($\epsilon=78,5$) (**c'est-à-dire que l'eau par rapport au vide va réduire les forces d'attraction intermoléculaire de 78,5 ; voilà pourquoi elle est capable de solvater facilement des sels, à titre de comparaison la constante diélectrique du méthanol est de 33,6 (Pharmacie) !!**). Grâce à ses propriétés, **l'eau est un excellent solvant pour les molécules polaires** qui sont capables de former des liaisons hydrogènes, **ou pour les sels** qui sont des dipôles.



Les interactions stabilisantes entre l'eau et le composé ionique ou polaire entraîne un phénomène de **solvatation des ions en solution**. C'est pourquoi l'eau est capable de dissocier les molécules d'un réseau cristallin comme le sel de cuisine (Na^+Cl^-).

Plus un atome ou ion est chargé et petit, plus il sera solvatoé fortement ++

Toujours pareil, si vous ne comprenez pas quelque chose, allez poser la question sur le forum, on sera là pour vous répondre !

Pas trop de temps pour des dédis, juste force à vous en espérant que la tut'entrée vous aura plu et aidé.