



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

Sommaire :

I L'électronégativité et la polarisation des liaisons

- L'électronégativité
- Polarisation des liaisons

II Les effets électroniques

- L'effet inductif
- L'effet mésomère

III Les interactions non-covalentes ou moléculaires

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

IV La solvation

Electronégativité et la polarisation des liaisons

L'électronégativité

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

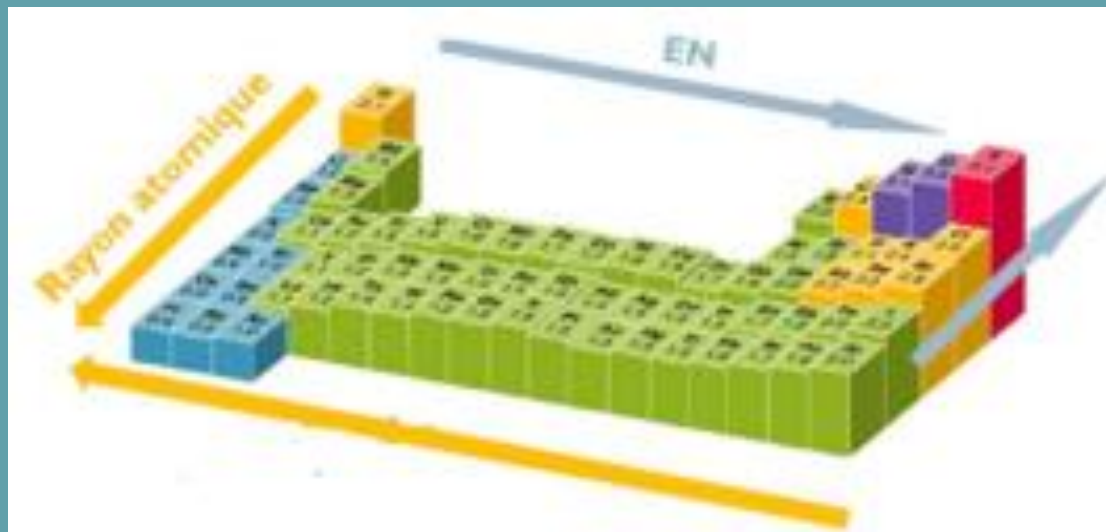
Valeurs à retenir

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

Grandeur sans unité, 2 échelles :

-Mulliken : énergie d'ionisation

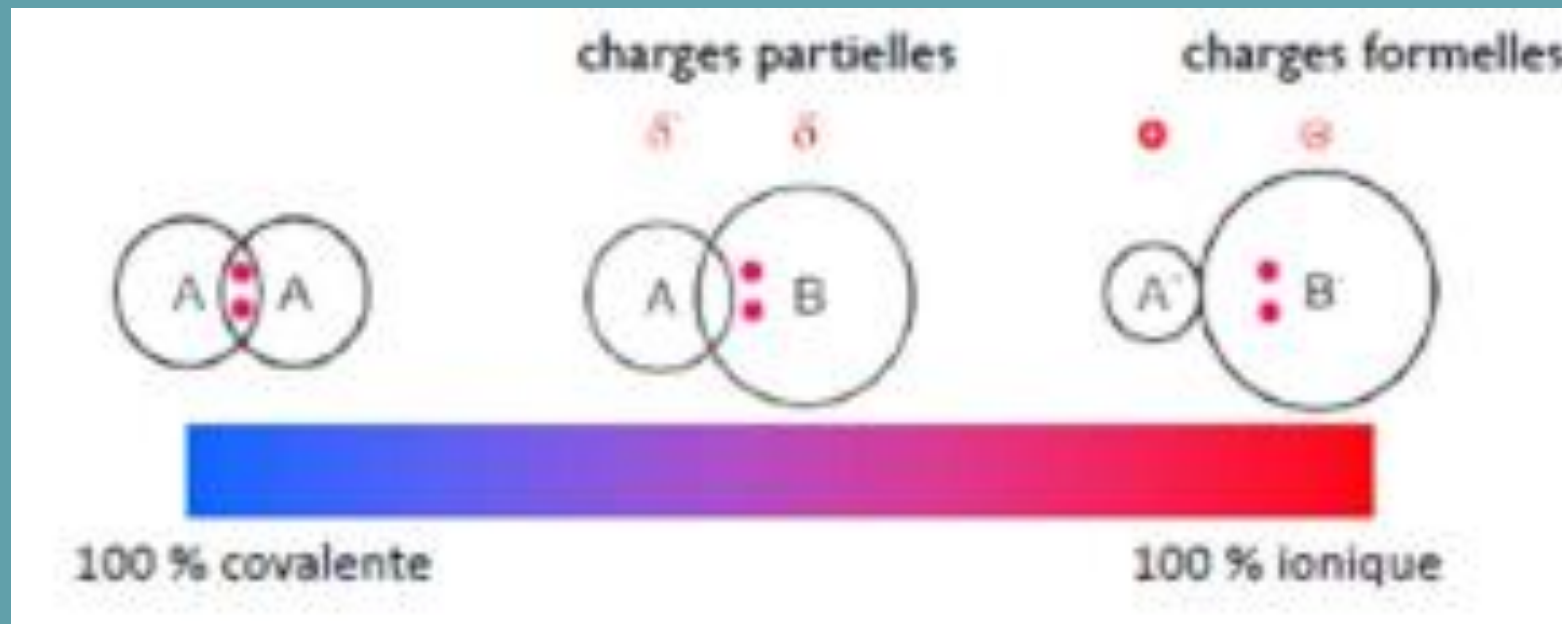
-Pauling : énergie pour casser une liaison (+ utilisé)



χ

*Petit mémo pour retenir l'ordre :
Fier, ONCle BrIS (nous) Chercha à
l'Hôtel de Paris*

Polarisation des liaisons



Un site électrophile est un site pauvre en électrons +++

Un site nucléophile est un site riche en électrons +++

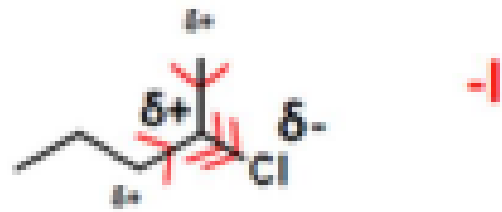
(très important pour la réactivité)

Les effets électroniques

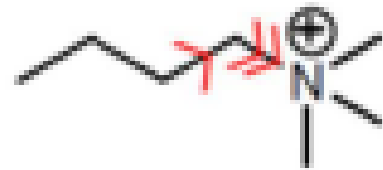
L'effet inductif :

- Ne se produit qu'au niveau des liaisons simples, appelées liaisons sigma (σ)
- S'atténue avec la distance (3-4 liaisons)
- Les électrons sont attirés

L'effet inductif attracteur $-I$:



Effet ($-I$) de Cl sur C

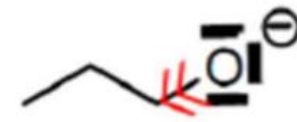


Groupelements attracteurs :
 $-OR$, $-NR_2$, $-X$, $-SR$, $-NR_3^+$, $-NO_2$

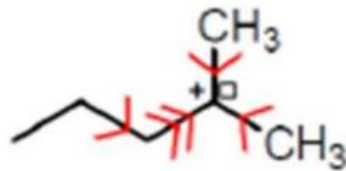
L'effet inductif donneur $+I$:



Organo-magnésien
ou réactif de grignard,
magnésium électropositif



Surcharge électronique
Ici l'oxygène est donneur

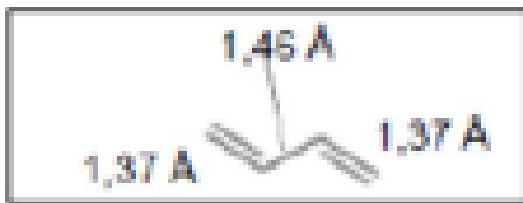


plus le groupement
alkyl est important
et ramifié plus l'effet
 $+I$ est fort

La mésomérie :

- Se produit sur les liaisons doubles appelées liaisons pi (π)
- Ne s'atténue pas avec la distance, dure sur tout le système conjugué
- Les électrons sont délocalisés c'est-à-dire qu'ils se déplacent sur le système conjugué

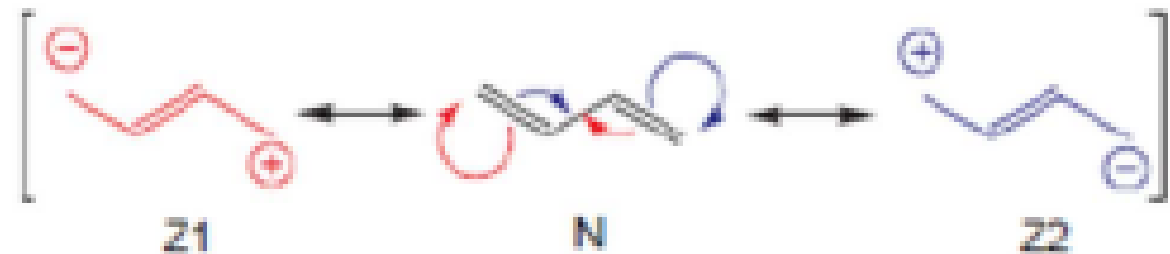
Comment on s'en est rendu compte ?



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



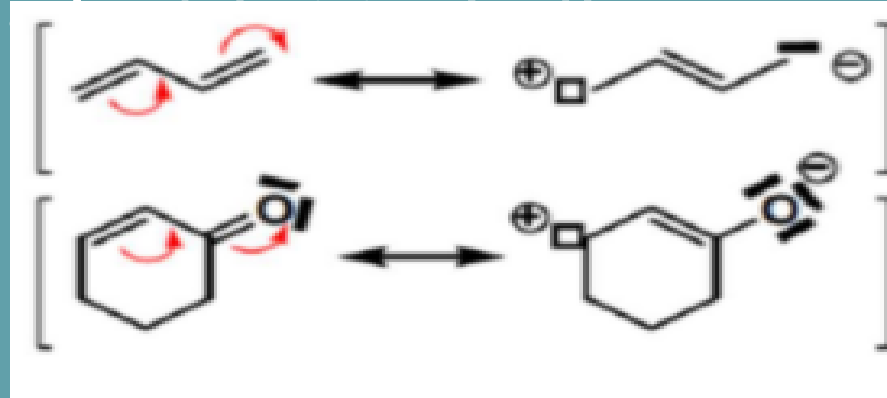
Représentation formes limites et hybride de résonance :



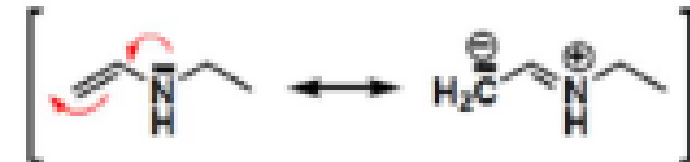
Mais quand ce phénomène se passe-t-il ?

3 cas possibles

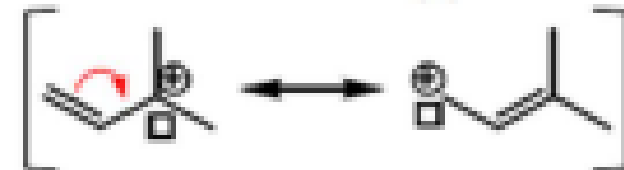
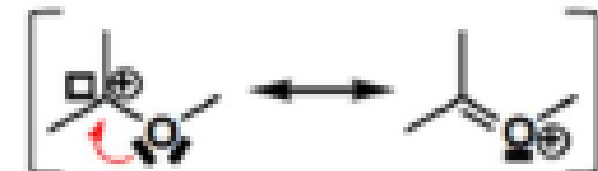
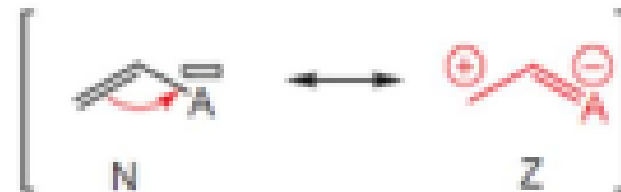
$\pi - \sigma - \pi$



$\pi - \sigma - n$



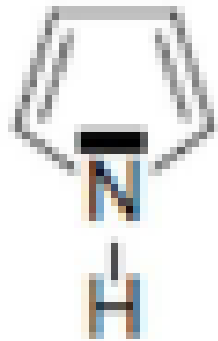
$\pi - \sigma - v$



/!\ Pour qu'il y ait mésomérie et que les électrons se déplacent il faut que les orbitales p impliquées dans les liaisons soient parallèles entre elles, coplanaires, autrement dit, que les doublets non liants soient dans une « p pure » /!\

Exemple pour illustrer cette règle :

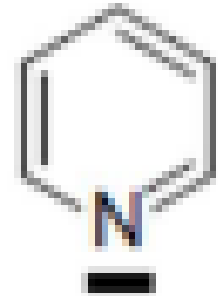
$AX_3E - sp^2$
alternance π
Doublet n dans
orbitale p
délocalisé



pyrrole

\neq

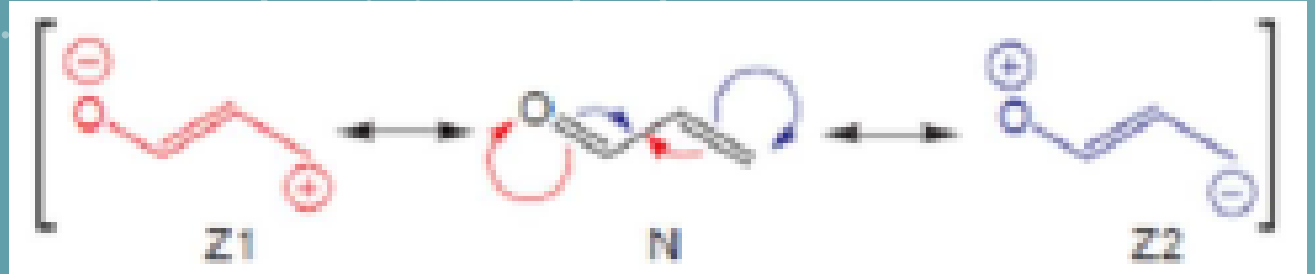
$AX_3E - sp^2$
Doublet n dans
orbitale hybride sp^2
non délocalisé



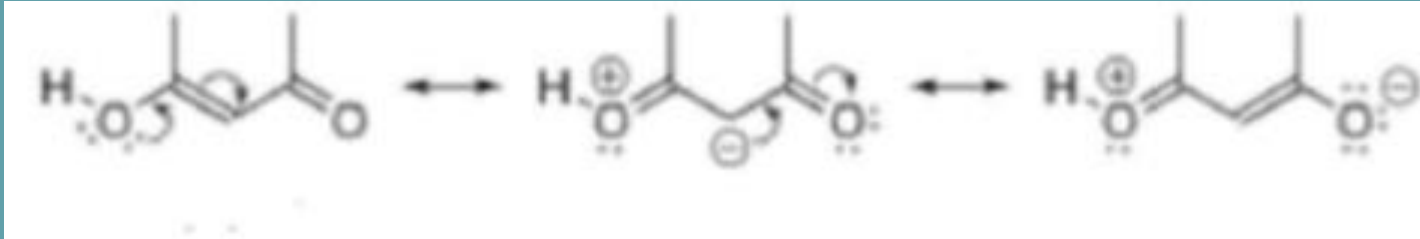
Pyridine

Comment représenter les formes mésomères ?

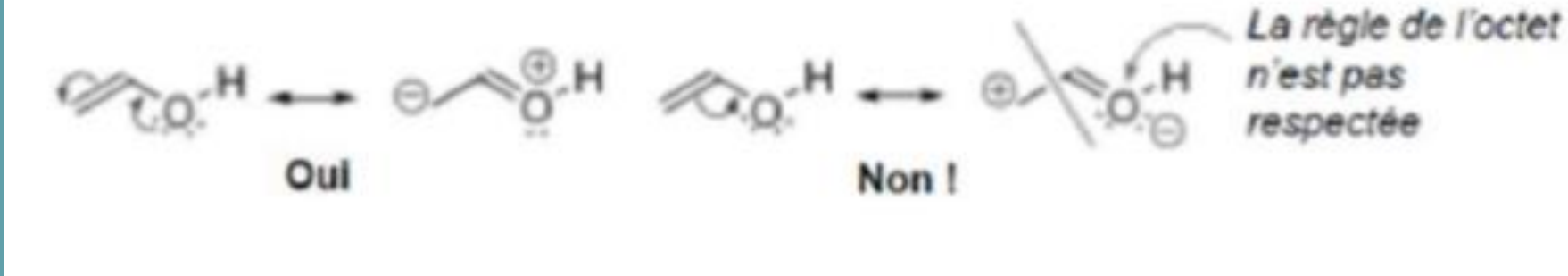
Mettre les formes limites entre crochets



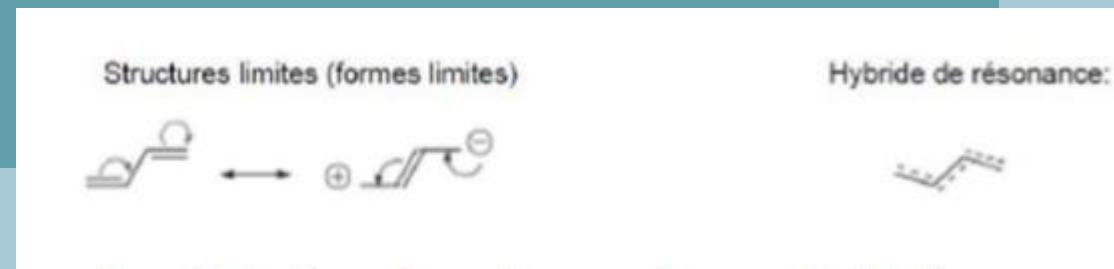
Respect des charges initiales



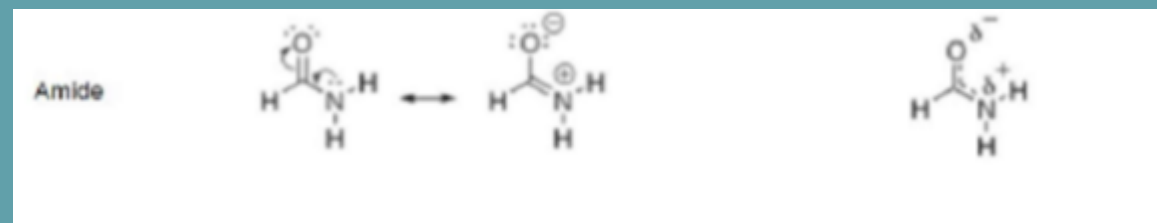
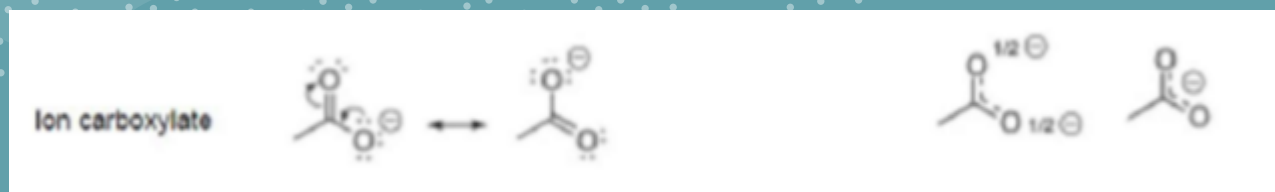
Respect de la règle de l'octet



La forme la plus contributive sera toujours la forme neutre par rapport à celle chargée



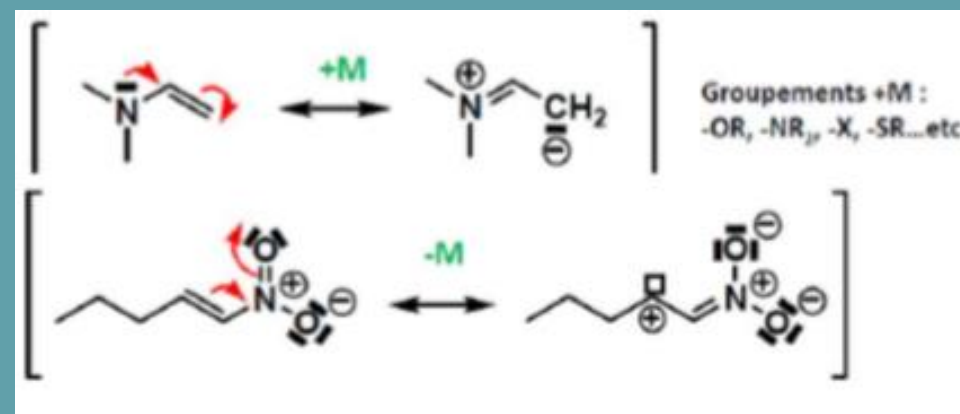
Quelques exemples
pour l'écriture des
charges :



Il existe aussi deux types d'effets mésomères

Effet mésomère
donneur +M

Effet mésomère
accepteur -M



Les effets mésomères sont toujours plus
puissants, intenses que les effets inductifs

Passons désormais à
quelques exemples de
délocalisation !

Les interactions non-covalentes ou moléculaires

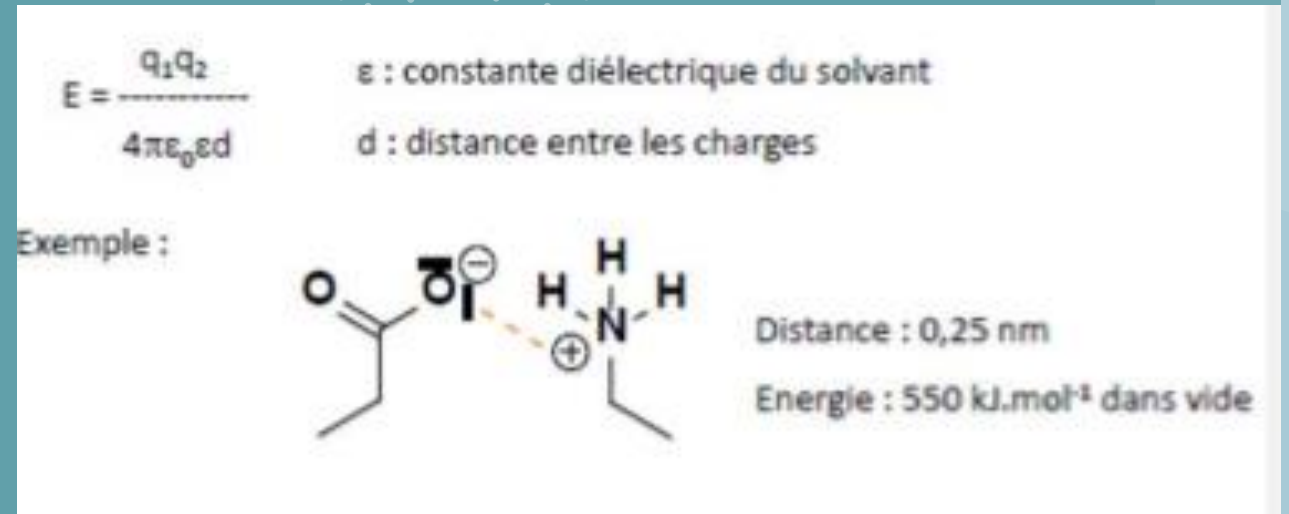
Les effets électroniques présents dans une molécule vont induire la création d'interactions avec d'autres molécules. Ces interactions sont à la base de la structuration de la matière (Adn, protéines ...)

Ces interactions sont de très faible énergie, contrairement aux liaisons covalentes (rapport x10), nous verrons 4 types d'interactions :

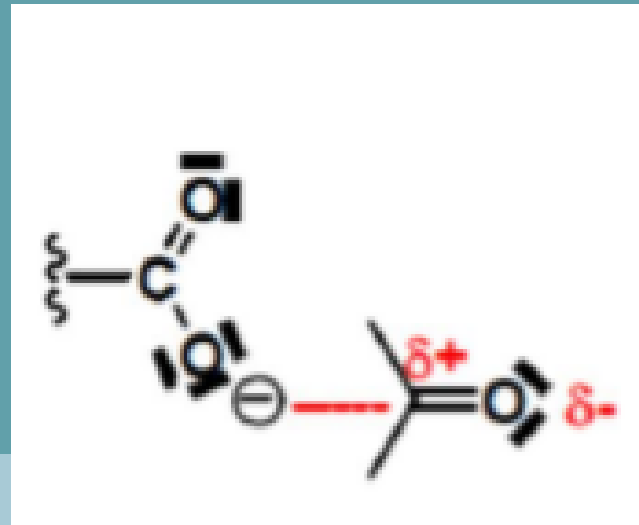
- Électrostatique
- De Van der Waals
- Liaison hydrogène
- Hydrophobe

Les interactions électrostatiques

Entre deux charges opposées :
(Ex: entre AA)



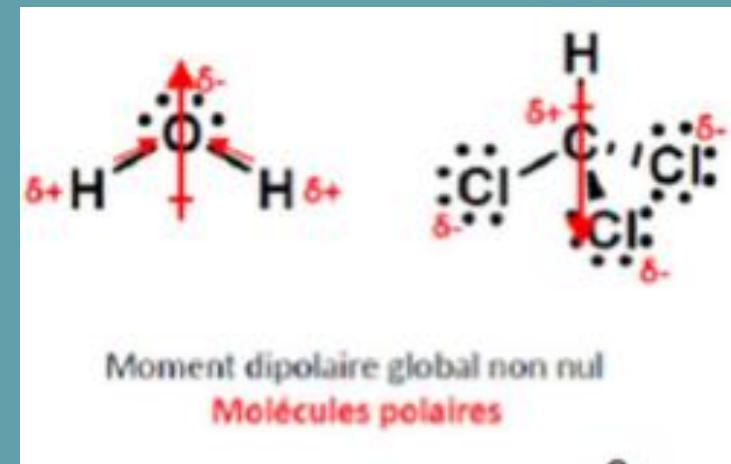
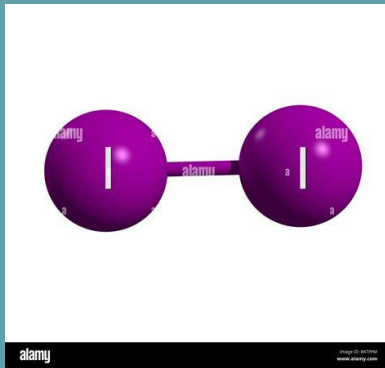
Entre une charge et un dipôle permanent :



Polarité des molécules

La polarité des molécules est due à l'électronégativité qui va induire une différence de répartition des électrons dans la molécule, cette polarisation étant permanente.

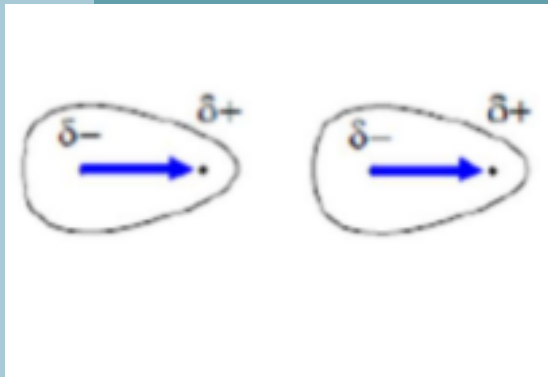
Ex :



Les interactions de Van der Waals

Elles sont dues à un champ électrique venant d'une charge ou d'un dipôle voisin provoquant une modification du nuage électronique de la molécule. Elles sont de 3 types:

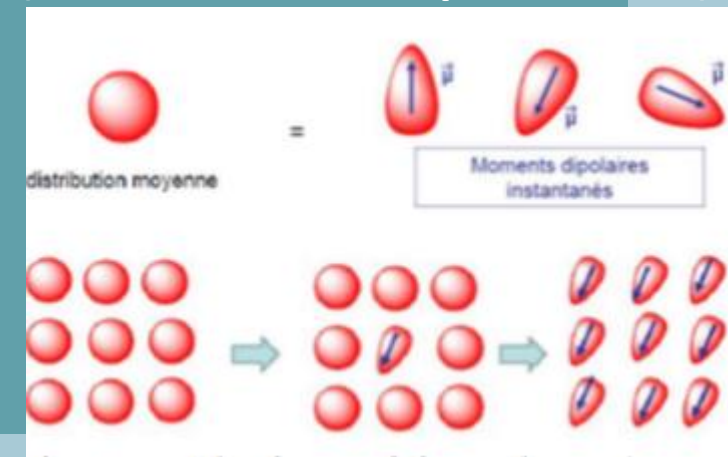
Interaction de Keesom:
(force d'orientation)



interaction de Debye:
(force d'induction)



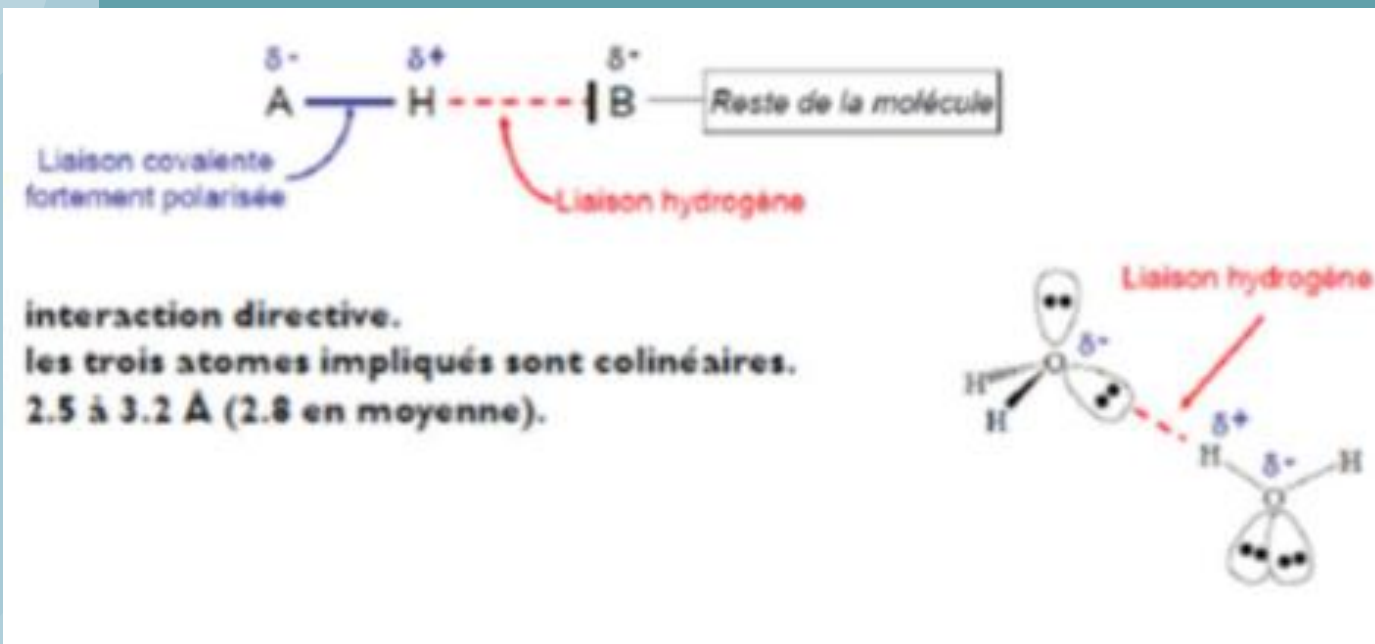
interaction de London:
(force de dispersion)



Les interactions de Van der Waals sont la somme de ces 3 interactions et s'exercent à très courte distance ($1/R^7$)

La liaison hydrogène

C'est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. C'est la plus forte des liaisons non-covalentes, elle est très importante dans la structuration de la matière.



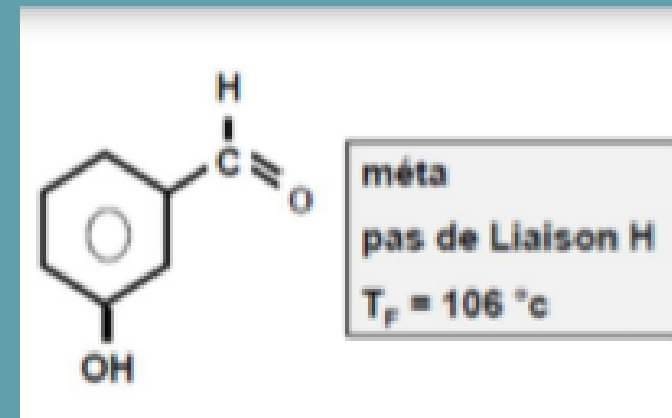
C'est une interaction directive c'est-à-dire qu'elle se fait dans une certaine direction; il faut que tout soit colinéaire (aligné) !

Cas intéressants :

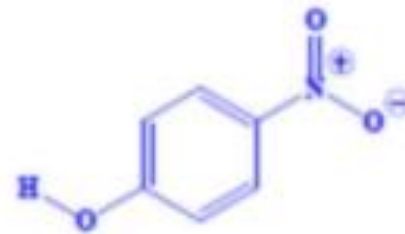
Impact des liaisons hydrogènes sur la température de fusion chez l'acide salicylique :



\neq



Impact des liaisons hydrogènes sur la solubilité du nitrophénol dans l'eau :



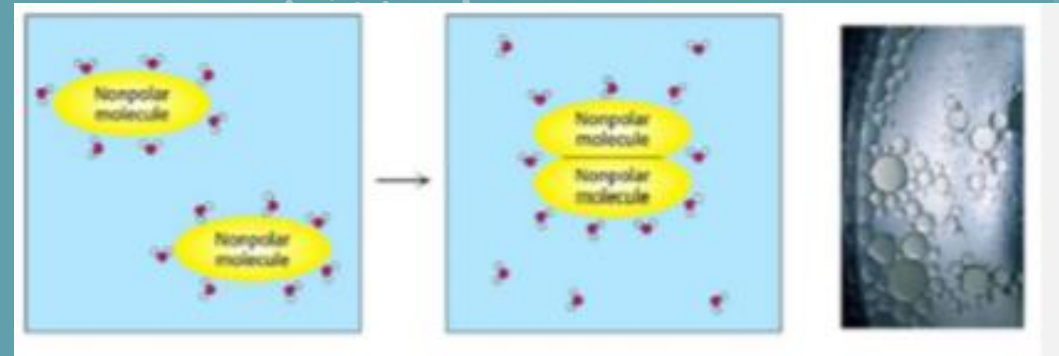
formation de liaisons hydrogènes
avec l'eau - très soluble dans l'eau



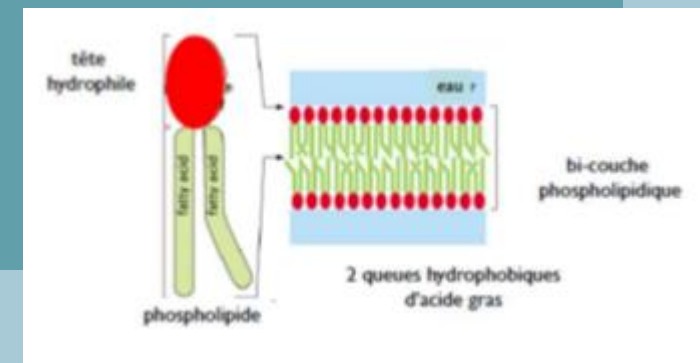
formation de liaisons hydrogènes
intramoléculaires - peu soluble dans l'eau

Les interactions hydrophobes :

L'effet hydrophobe est une interaction structurante permettant aux surfaces non polaires de minimiser leurs contacts avec l'eau. Il ne s'agit pas d'une force de répulsion mais belle et bien d'une force d'attraction +++ entre les molécules hydrophobes.



Cette interaction est aussi essentielle à la formation des membranes cellulaires !



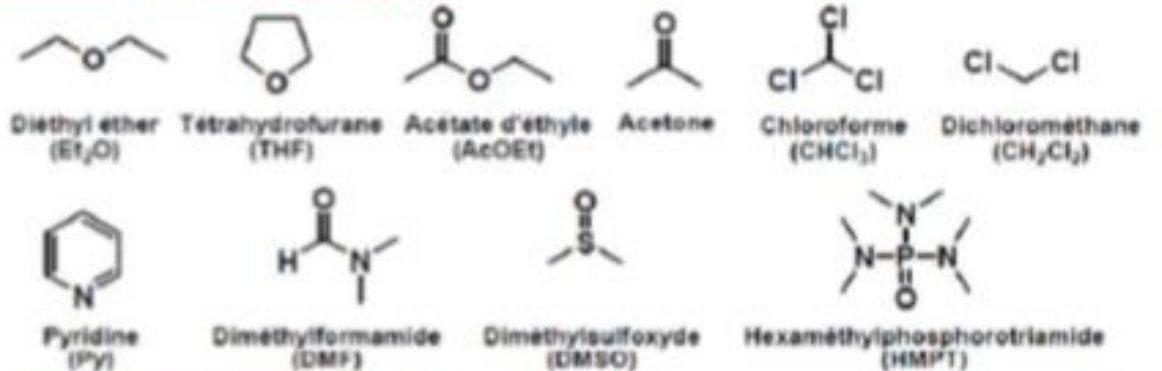
La solvatation

En chimie les réactions se déroulent dans un solvant, il en existe 3 types très importants à connaître notamment pour la réactivité :

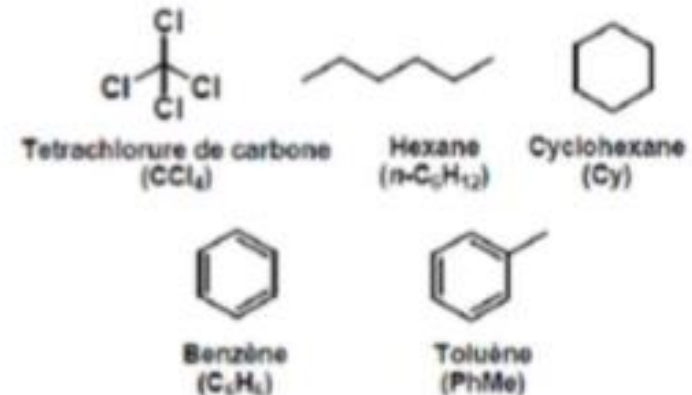
On va choisir un de ces solvants en fonction des différentes réactions

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

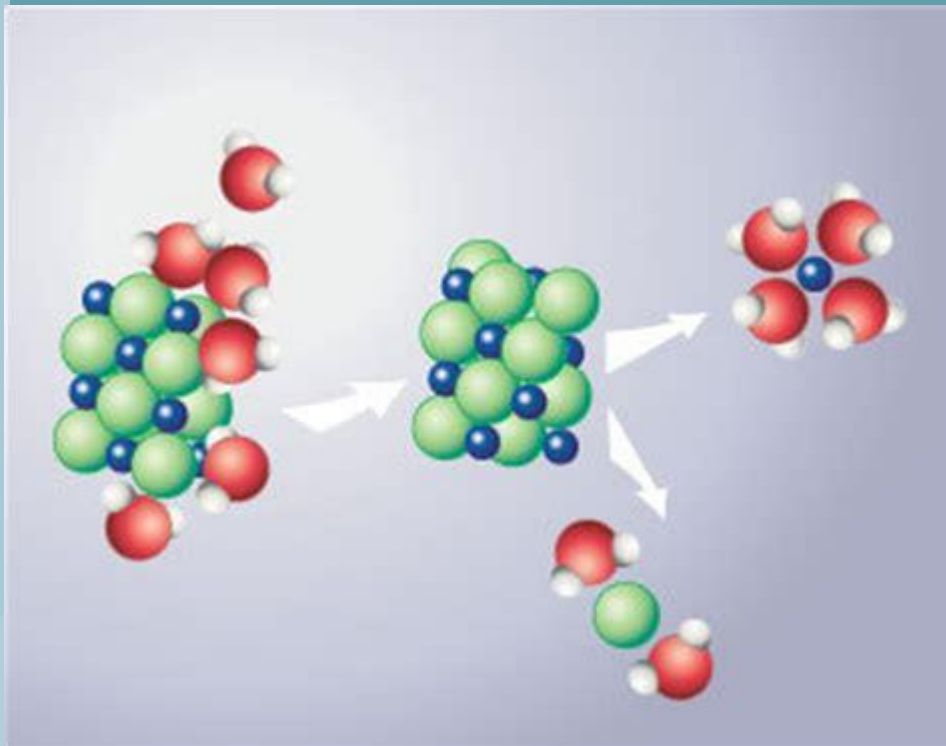
2- **Solvants polaires aprotiques** qui sont accepteurs de liaisons H



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



L'eau est un solvant peu utilisé en chimie organique contrairement au méthanol ou dichlorométhane. Cependant de part sa grande constante diélectrique (78,5), elle est utilisée pour solvater, dissoudre certains composés comme par exemple le sel de table NaCl en Na^+ et Cl^- .



Pour finir, plus un atome ou ion est petit et chargé, plus il sera solvaté fortement !

Quelques QCM :

QCM 1 : A propos de l'électronégativité, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) L'électronégativité n'a pas d'unité
- B) L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite
- C) L'électronégativité diminue de haut en bas
- D) L'échelle de Mulliken est la plus utilisée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1 : A propos de l'électronégativité, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) L'électronégativité n'a pas d'unité
- B) L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite
- C) L'électronégativité diminue de haut en bas
- D) L'échelle de ~~Mulliken~~ est la plus utilisée Pauling
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2 : A propos des effets électroniques, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) La mésomérie se déroule au niveau des liaisons simples
- B) La mésomérie s'atténue avec la distance
- C) Dans l'effet inductif les électrons se déplacent dans le système conjugué
- D) L'effet inductif est plus puissant que l'effet mésomère
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2 : A propos des effets électroniques, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) La mésomérie se déroule au niveau des liaisons simples L'effet inductif
- B) La mésomérie s'atténue avec la distance L'effet inductif
- C) Dans l'effet inductif les électrons se déplacent dans le système conjugué La mésomérie
- D) L'effet inductif est ~~plus~~ puissant que l'effet mésomère moins
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 3 : A propos des interactions non-covalentes ou moléculaires et de la polarité, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) La molécule d' H_2O est polaire
- B) Les interactions de Keesom se font entre un dipôle et un dipôle induit
- C) Pour qu'une liaison hydrogène se fasse il faut que les atomes soient colinéaires
- D) L'interaction hydrophobe résulte d'une répulsion entre les molécules d'eau et d'alcanes
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 3 : A propos des interactions non-covalentes ou moléculaires et de la polarité, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

A) La molécule d' H_2O est polaire

B) Les interactions de ~~Keesom~~ se font entre un dipôle et un dipôle induit Debye

C) Pour qu'une liaison hydrogène se fasse il faut que les atomes soient colinéaires

D) L'interaction hydrophobe résulte d'une ~~répulsion entre les molécules d'eau et d'alcanes~~
attraction des molécules d'alcanes +++

E) Les propositions A, B, C et D sont fausses



DARK AND DIFFICULT TIMES
LIE AHEAD.

FINNNNN

Harry Potter