

Effets électroniques, liaisons, solvants

Rappel : les atomes (*sauf les gaz nobles*) ne sont pas stables seuls, ils doivent s'assembler entre eux pour former des **liaisons (=mise en commun d'électrons de valence avec une distance qui correspondrait au compromis entre force d'attraction et de répulsions, donc un minimum d'énergie).**

Lorsque deux atomes d'une liaison sont différents, certes ils vont partager les électrons de la liaison, mais ils n'auront pas le même nombre de protons ou de neutrons, dès lors ils auront un comportement différent vis-à-vis de l'attractivité des électrons.

- Ainsi au sein d'une même liaison, les électrons partagés ne seront PAS repartis de façon homogène entre les deux atomes. Ils seront bien dans les orbitales mais ils ne seront pas strictement répartis entre les 2.

- Deuxièmement, les électrons ont la possibilité de se déplacer le long des liaisons.

→ Ces éléments-là sont contrôlés par l'électronégativité à l'origine de nombreux effets électroniques.

I – L'électronégativité

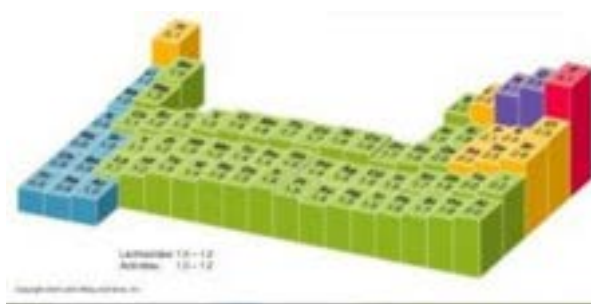
Electronégativité : grandeur sans unité qui cherche à mesurer l'aptitude d'un noyau à attirer les électrons vers lui.

Cette électronégativité est organisée suivant une échelle avec des référentiels différents :

- **Mulliken** : base l'électronégativité sur l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique

- **Pauling** : base l'électronégativité sur l'énergie de dissociation des liaisons.

Peu importe l'échelle utilisée, on retrouve toujours le même classement.



Ici le tableau périodique en 3D en tenant compte de l'électronégativité.

Sur une même colonne, le rayon atomique est croissant vers le bas, puisque ce rayon augmente, les électrons vont s'éloigner du noyau et seront moins retenus.

→ Plus un atome est gros (volumineux), moins il est électronégatif.

Et oui, si ton atome a tout pleins d'électrons, il va falloir les mettre quelque part, donc on va les mettre sur des orbitales de + en + éloignées du noyau. Plus la distance entre les protons (noyau) et les électrons est élevée, moins la force d'attraction sera puissante. Ainsi, les électrons les plus éloignés du noyau seront les plus faiblement liés et auront tendance à plus facilement partir. Or l'électronégativité c'est « attirer » des électrons, pas les faire partir.

On constate bien que l'électronégativité augmente de bas en haut du tableau périodique, c'est ainsi **contraire** à l'augmentation du rayon atomique.

De la même façon sur une même ligne, **l'électronégativité va augmenter de gauche à droite**, en effet, la charge électrique du noyau (nombre de protons) va augmenter vers la droite, on aura ainsi plus tendance à attirer les électrons vers le noyau.

→ **On a donc l'électronégativité qui augmente en diagonale de bas à gauche vers le haut à droite.**

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 distingue donc le **Fluor, Oxygène et Azote** qui font partis des atomes les **+ électronégatifs**.

« Les valeurs ne sont pas à apprendre par cœur, mais l'ordre/ le classement est important à savoir ! » - Pr. Azoulay

Petit mémo pour retenir l'ordre :

F → O → N → Cl → Br → I → S → C → H → P

Fier ONCLe BrIS nous Chercha à l'Hôtel de Paris (merci à vos vieux de chimie)

- Certains éléments peuvent être électropositifs (*en bas à gauche*), ce sont en fait des éléments qui auront tendance à s'ioniser sous forme d'ions positifs (*ils vont facilement perdre un électron*) = **cations**.
- Tandis qu'en haut à droite on va plus avoir des atomes qui vont capter les électrons et à former des ions négatifs = **anions**.

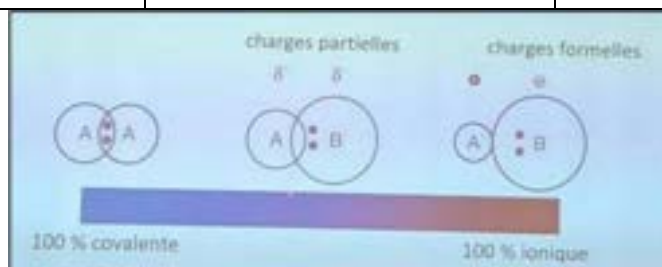
Cette électronégativité impacte la structure électronique et la réactivité.

A propos de la répartition des électrons au sein d'une liaison, en fonction de l'électronégativité des atomes de la liaison, on aura une répartition des électrons qui sera différente.

○ Exemples :

2 atomes strictement identiques = même électronégativité. La molécule est « diatomique »	2 atomes différents : 1 atome est + électronégatif que l'autre	2 atomes différents avec une grande différence d'électronégativité
Les électrons seront bien au milieu des 2 atomes, aucun n'attire les électrons plus que l'autre	Les électrons seront plus attirés par (et donc + proche de) l'atome le + électronégatif. La répartition des électrons n'est plus homogène.	Séparation complète des électrons, un atome récupère les 2 électrons, l'autre a perdu le sien.
La liaison est <u>non polarisée</u> = Les électrons sont	Déséquilibre de la présence des électrons = <u>apparition de</u>	Apparition de <u>charges formelles</u> = sels (ionisation)

<i>équitablement répartis entre les deux atomes</i>	charges partielles (polarisation)	<i>Ex : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+$ et Cl^-</i>
---	---	--



A propos des charges partielles :

Là où on a un excès en densité électronique : delta –

- ➔ Site **excédentaire** en électrons → **NUCLEOPHILE** (= préfère aller chercher les charges + du noyau car il a déjà pleins de charges -)

Là où on a un déficit en densité électronique : delta +

- ➔ Site **déficitaire** en électrons → **ELECTROPHILE** (= aime les électrons, veut des électrons)

Ainsi, on a une liaison 100% covalente si on a 2 atomes strictement identiques. Pour le reste on va avoir une évolution, on maintient la liaison covalente qui sera un petit peu déséquilibrée. A l'extrême on va parler de « **liaison ionique** », même si le terme le + correct serait « **interaction ionique** », avec répartition de charges complètes.

II – Effets électroniques

Cette électronégativité va donc impacter les liaisons.

Comment va-t-il impacter ? Via des effets électroniques qu'on peut regrouper en 2 grandes familles :

- Effet inductif
- Effet mésomère

a) Effet inductif

Les **effets inductifs** sont dus à la différence d'électronégativité entre 2 atomes ou 2 groupements d'atomes par rapport aux autres. Cela entraîne une polarisation locale qui se propage le long de liaisons simples situées au voisinage de l'atome électronégatif.

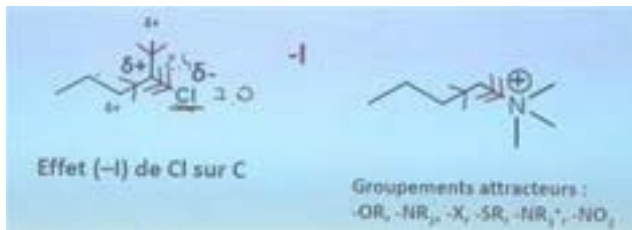
- ➔ Contrairement à l'effet mésomère, il n'y a ici pas de déplacement des électrons le long de la molécule.

On joue simplement sur le déplacement de la densité électronique des électrons impliqués dans la liaison σ sur le squelette moléculaire. Avec la distance (les liaisons), l'effet inductif **diminue +++**.

On va avoir une répartition des électrons dans les orbitales atomiques un peu dissymétrique entre les atomes.

On distingue :

- L'effet inductif **attracteur** (accepteur) noté **-I**
- L'effet inductif **donneur** noté **+I**



○ Exemple : l'effet attracteur -I

Ici le Cl est un atome +++ électronégatif (environ 3 pour le Cl et 2,4 pour le C). Ainsi le Chlore va tirer les électrons vers lui (δ^-) et induire un déficit électronique sur le carbone C (traduit par δ^+).

➔ Cependant cet effet est bien atténué au bout de 2 carbones.

➔ Les halogènes ont alors un effet inductif attracteur -I.

De la même façon, les groupements chargés positivement vont, du fait de leur charge positive avoir tendance à tirer les électrons vers eux.

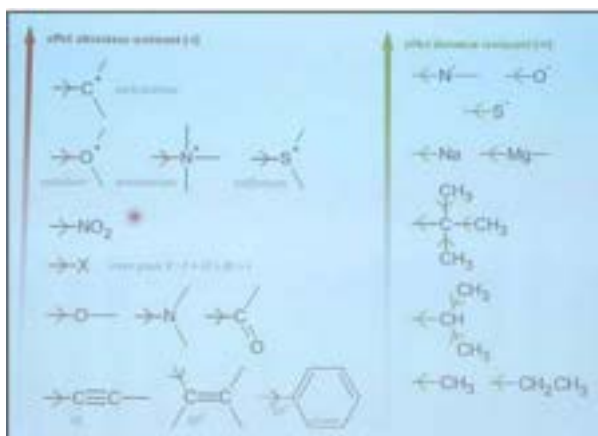


○ Exemple : effet donneur +I

Le Mg (métal) a une **électronégativité relativement basse (1,3)** par rapport au Cl et au C. Il aura alors tendance à donner ces électrons.

Le carbone se comportera donc différemment car il ne sera plus déficitaire mais enrichi (δ^-).

On a aussi un groupement RO⁻ (alcoolate) qui possède une **forte densité électronique**, il aura alors tendance à donner ses électrons au carbone voisin. Ou enfin, le cas du **carbocation** (un carbone lié à 3 atomes, on lui a piqué son électron pour faire sa 4^e liaison, il est donc chargé positivement), lui va chercher à tirer sur les électrons des atomes voisins pour se stabiliser. Cette charge positive se stabilise car les groupements alkyls (*pleins de carbones*) sont **donneurs d'électrons** = effet +I sur le carbocation (*les carbones sont trop peu électronégatifs, ils vont facilement accepter de donner leurs électrons*). *Donc alkyls donneur +I*



Si on regarde le classement des effets inductifs, on constate que les carbocations sont les plus forts attracteurs (*bon ensuite le prof lit juste le schéma*)

En comparaison les donneurs vont avoir une densité électronique forte *ex : alcoolate ...*

Parmi les donneurs on aura aussi les atomes dits « **électropositifs** », les groupements alkyls.

Plus l'atome est **substitué** par des groupement alkyls, plus l'effet inductif donneur sera **fort +++**. = On peut classer les effets des groupements alkyls.

b) Mésonérie

Dans de nombreuses molécules, une écriture unique (*pour représenter précisément les liaisons et les doubles liaisons de façon localisées*) ne suffit pas pour rendre compte des caractéristiques et des spécificités de celle-ci. Des études sur la longueur de liaison à fait s'apercevoir que certaines choses ne collaient pas avec la réalité.

- De manière générale, **une liaison simple** C – C a une longueur de 1,54 Å.
- Tandis **qu'une double liaison** C = C a une longueur de 1,34 Å.

○ Exemple du 1,3-butadiène : liaison délocalisée



On constate que le butadiène a une liaison simple de 1,46 Å et la double de 1,37 Å. Ceci amène à dire que **les doubles liaisons sont plus importantes qu'une double liaison classique**. Par contre, la liaison simple est plus courte que la liaison simple « type ». Cette représentation n'est donc pas « vraie ».

➔ Comment traduire l'incohérence entre nos observations et les données théoriques?

On a un phénomène de **mésomérie** où les électrons des doubles liaisons peuvent se déplacer au sein des molécules. En effet, on va pouvoir avoir un basculement du doublet avec la double liaison qui se retrouve au milieu et apparition de charges (car la molécule était neutre au départ) – voir la photo dessous.

Pour approcher au plus près la molécule réelle, l'écriture de plusieurs « **structures limites** » s'avère nécessaire. Cette écriture implique un mouvement d'électron → la **délocalisation +++**.



➔ Aucune structure limite ne représente la molécule réelle considérée comme « **mésomère** ». Les <-> servent à lister les structures limites, toutes ces structures sont placées entre crochets.

La forme **principale** est celle du milieu, la forme **neutre** car celle-ci est plus **stable**. Mais on a aussi l'existence des structures gauche et droite. Si on fait la moyenne des longueurs de liaison on a donc :

- Une liaison simple un peu plus courte

- Une liaison double un peu plus longue

→ Comment ce phénomène de mésomérie se traduit sur les autres molécules ?

Mésomérie : **déplacement d'électrons π** (double liaison) ou **p (DNL)** sur un squelette moléculaire. Vous ne touchez évidemment pas les électrons des liaisons σ qui ne peuvent pas se déplacer.

En effet, l'énergie des doubles liaisons est beaucoup moins forte ce qui permet d'avoir ce déplacement. On va alors avoir un **déplacement d'électrons π** OU AUSSI **de doublets non-liants** (DNL) de la molécule sur la chaîne carbonée.

Pour que les électrons puissent se déplacer, le système doit être « **conjugué** » = **les électrons π doivent être séparés par 1 seule liaison σ + + + +**.

On retrouve différent type de système conjugué :

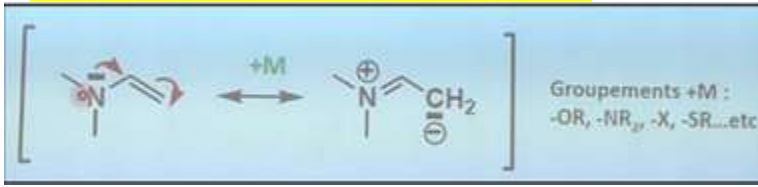
π-σ-π	2 doubles liaisons conjuguées (séparés par une liaison sigma/simple)	
π-σ-N	DNL avec une double liaison séparée par une liaison simple On aura donc souvent les DNL de l'oxygène et de l'azote.	
π-σ-V	avec une lacune électronique (case vide) qui permet le déplacement.	

/ ! \ attention une double liaison peut se faire aussi avec des hétéroatomes, comme ici avec le carbonyle (on peut avec une double liaison avec autre chose que le carbone. Le système π , nous l'avons vu ne se restreint pas à la liaison $C = C$, c'est la nature des orbitales, dans lesquelles se trouvent les électrons. Donc des orbitales p pures appariées.

Rappel : ce n'est pas parce qu'on a une charge positive qu'il y a forcément une case vacante !
ex : $R-NH_3^+$

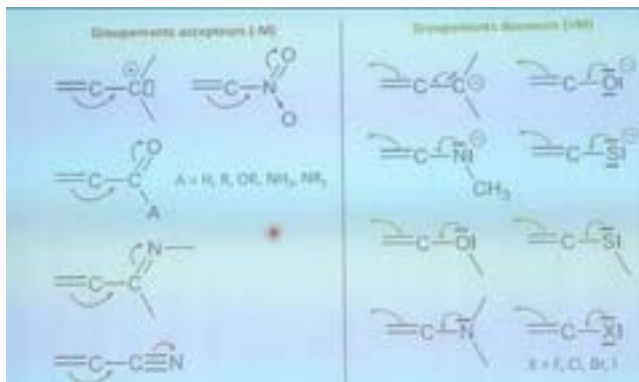
Comme dans l'effet inductif, on va retrouver des effets mésomères attracteurs et mésomères donneurs.

- Les groupements mésomères donneurs +M : possèdent un atome portant des doublets d'électrons directement reliés par une liaison, pouvant conduire à une délocalisation ou à une extension de délocalisation par donation de la paire d'électrons. ex : présence de DNL



la paire d'électrons. ex : présence de DNL

Les groupements mésomères attracteurs -M : par exemple le groupement NO₂ grâce à ses atomes très électronégatifs va permettre d'attirer les électrons vers lui.

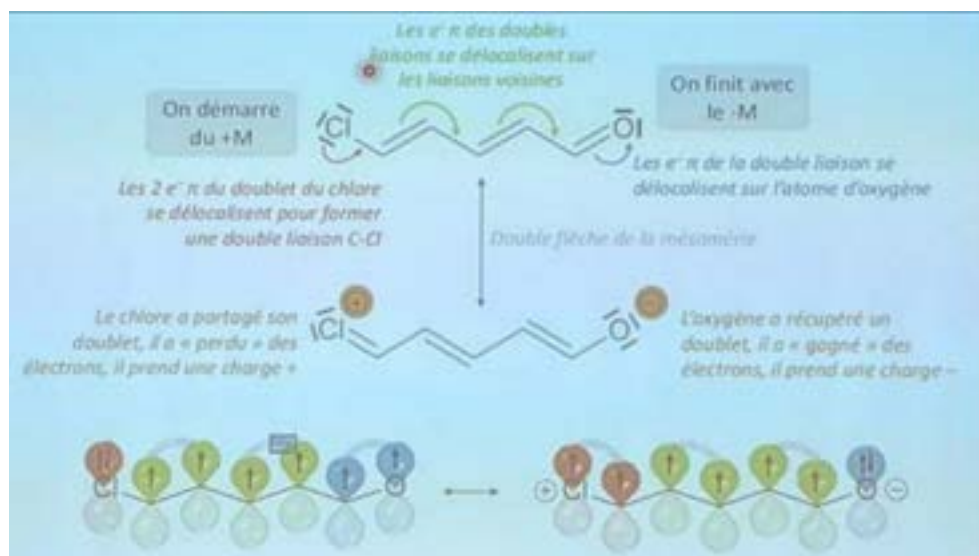


On a de nouveau un classement (pas par force comme précédemment) entre les groupements accepteurs et donneurs. Il est très lié à l'électronégativité, ici c'est un déplacement, les électrons pourront ou non se déplacer dans un sens ou dans l'autre.

ATTENTION : un groupement donneur ne va pas devenir accepteur.

→ Comment organiser la délocalisation des électrons ?

On va toujours chercher à démarrer avec un effet donneur +M vers le -M.



Ici par exemple, on commence avec le Cl et on termine toujours avec le groupement accepteur (ici l'oxygène). On a plusieurs étapes, ici tout est fait de façon concomitante pour aboutir à cette forme mésomère. On respecte la règle de l'octet.

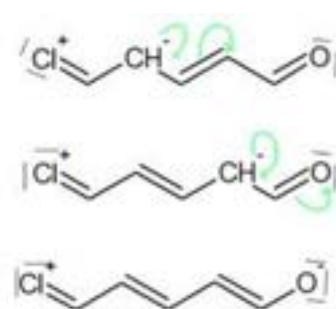
→ Pour aboutir à cela on va passer par pleins de formes **mésomères intermédiaires** :

Evidemment, cette délocalisation est possible car tous les électrons sont dans un système π conjugué permettant la délocalisation.

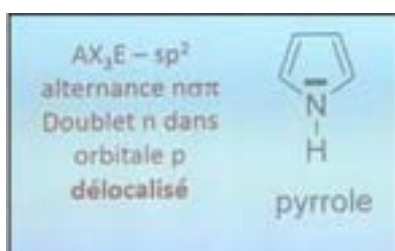
Conjugaison : délocalisation d'électrons sur toutes les orbitales p adjacentes de l'enchaînement d'atomes.

Pour conjuguer tous les électrons, ceux-ci doivent

- se retrouver tous dans le même type d'orbitale = **les orbitales p**
- avoir les orbitales **p parallèles**



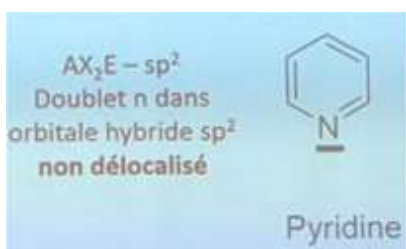
Dans le cas d'un DNL, ils ne peuvent pas toujours se délocaliser. Pourquoi ? Car ils ne sont pas toujours dans l'orbitale requise pour la délocalisation.



Par exemple, dans le cas du pyrrole on a une hybridation de l'atome d'azote de façon **sp²**. On aura donc 3 orbitales sp (qui correspondent aux 3 liaisons simples) et une orbitale p pure qui accueille le DNL.

Il peut donc basculer sur le système car il y a un enchaînement avec des orbitales p.

(Petite explication supplémentaire : Si vous vous souvenez de ce que je vous avais dit sur le cours sur AX_mE_n et de la technique que je vous avais donné pour l'hybridation $(m+n-1)$ pour savoir sp combien, je vous avais précisé que ça marchait ; sauf quand il y a mésométrie, ce qui est le cas dans cet exemple. Si on utilise la technique on aurait dit sp^3 or ce qui est important ici est le fait qu'il y a une conjugaison (mésométrie) $n - \sigma - \pi$ et $\pi - \sigma - \pi$ or comme dit au-dessus pour qu'il y ait conjugaison il faut que le doublet non-liant soit dans une p pure donc non hybridé, il faut donc non plus une sp^3 mais une sp^2 pour que le doublet non-liant soit dans la p pure.)



Par contre dans la pyridine, on a toujours une structure sp^2 , mais on aura notre p pure qui sera mobilisée pour la double liaison. Ainsi notre DNL sera dans une orbitale hybride sp . Le DNL n'étant pas dans une orbitale p (comme toutes les autres) ne peut pas se délocaliser.

(Ici la règle que je vous avais énoncé au cours sur AX_mE_n fonctionne car le doublet non-liant de l'azote ne participe pas à la mésométrie 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 AX_2E donc sous-catégorie de AX_3 donc sp^2 (3-1).

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

→ Du fait de son positionnement dans les orbitales p pures, le DNL sera ou non délocalisable.

Les effets électroniques dans une molécule sont un résultat global d'effet inductif et d'effet mésomère.

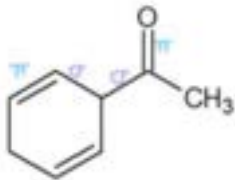
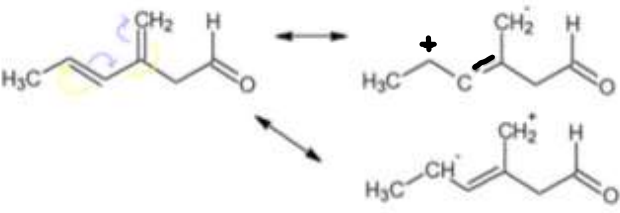
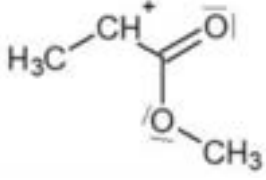
- De façon générale on retrouve plus souvent des effets mésomères que des effets inductifs car les électrons π sont beaucoup + mobiles que les électrons σ .
- Chez un halogène, on peut retrouver des effets inductifs et mésomère, mais c'est l'effet inductif qui va l'emporter.
- L'effet inductif ne s'exerce que sur une courte distance
- Tandis que l'effet mésomère s'exerce à longue distance

○ Quelques exemples :

On observe ces molécules, présentent-elles un effet mésomère ?

Si oui, sur quelle partie de la molécule s'exerce-t-il ?

Il faut regarder si nous avons un enchainement qui pourrait correspondre et caractériser un effet mésomère (ex : $\pi-\sigma-\pi$; $\pi-\sigma-N$; $\pi-\sigma-V$).

	<p>Pas de mésomérie</p>	<p>Ici, il n'y a pas d'effet mésomère, on n'a pas d'enchainement : $\pi-\sigma-\pi$ Mais plutôt un enchainement : $\pi-\sigma-\sigma-\pi$</p>
	<p>Mésomérie</p>	<p>On a bien un système $\pi-\sigma-\pi$ On n'aura pas d'effet mésomère avec l'oxygène On aura 2 formes différentes de mésomères, en effet, on peut répéter le même schéma dans les 2 sens.</p>
	<p>Mésomérie</p>	<p>Ici on a un piège : On a le schéma $\pi-\sigma-V$ Cependant, ici on a un groupement carbonyle qui est attracteur par effet mésomère. Il ne distribuera pas ses électrons. Il ne peut pas récupérer de charges positive avec ces DNL.</p>

		<p>Par contre il y a quand même un effet mésomère dans la molécule, sur l'oxygène on a toujours les DNL.</p> <p>On a donc π-σ-n et entre les deux on peut avoir donc un effet mésomère</p> <p>On a donc bien un effet mésomère mais pas avec le carbocation.</p>
	<p>Mésomérie</p>	<p>Ce cas est plus simple</p> <p>On a des DNL (π-σ-n)</p> <p>On a alors possibilité de donner les électrons.</p> <p>Attention, on peut le faire dans un sens mais pas dans l'autre ici. On se retrouve avec le Chlore qui se retrouve avec plus</p> <p>suffisamment de cases, pour accueillir tous les électrons, on va alors dépasser la règle de l'octet = ce n'est PAS possible.</p> <p>Le Cl est donneur par effet mésomère, mais pas attracteur, on ne peut pas aller dans l'autre sens.</p> <p>Par contre, lorsqu'on a des doubles liaisons ça ne pose pas de problème de faire dans les 2 sens.</p> <p>Il faut donc faire attention à l'atome, son effet et au nombre d'électrons (si on respecte bien la règle de l'octet)</p>

Ces effets électroniques ont un impact sur la stabilité des intermédiaires réactionnels. En effet, ils vont à la fois diriger la réactivité, mais aussi pouvoir permettre en fonction d'un enrichissement/ appauvrissement en électron de stabiliser certaines espèces.

Etablir la nature de ces effets permettra de définir les zones riches ou pauvres en électrons de la molécule **susceptibles d'entrer en réaction** = ce sont les **« sites réactionnels »**

On pourra ainsi **prédire** le chemin et le produit de la réaction qui sera privilégié.

III - Les différentes interactions

On a d'autres effets électroniques que les effets mésomères et les effets inductifs, en effet on trouve aussi **les interactions non-covalentes +++** (= *qui ne se traduisent pas au travers d'une liaison σ ou d'une liaison π*). Ces interactions non-covalentes sont **essentielles** pour la structuration de la matière et de grosses molécules. Ces effets électroniques entraîneront alors des conséquences sur les interactions des molécules.

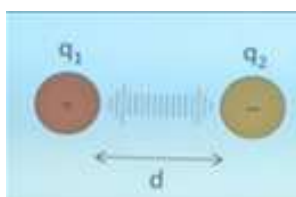
Les liaisons non-covalentes sont des interactions de **faible énergie**, en opposition aux liaisons covalentes.

Parmi ces effets électroniques que sont les liaisons non-covalentes on en distingue 4 :

- Les interactions électrostatiques
- Les interactions de Van der Waals
- Les liaisons hydrogène (cas très particulier + essentiel +++)
- Les interactions hydrophobes

a) Les interactions électrostatiques

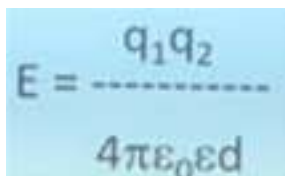
1) L'interaction charge – charge



Ces interactions se font entre deux charges + et – par exemple.

« les 2 + ou les 2 – se repoussent tandis que le + et le – **vont s'attirer** »

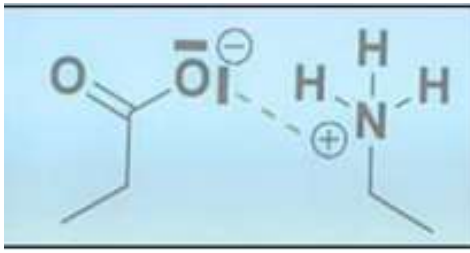
Cette interaction va être caractérisée de « **ionique** », certains utilisent même le nom de « **liaison ionique** ».


$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d}$$

Cette énergie dépend donc de :

- La charge q
- La distance d
- La constante diélectrique du solvant ϵ

→ **La nature de cette liaison sera donc fortement dépendante de l'environnement dans lequel se trouve la charge.**



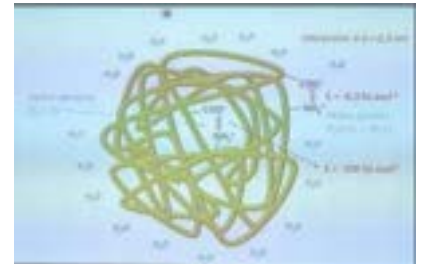
Dans le **vide**, la **constante diélectrique est très faible**, l'énergie d'interaction de ce carboxylate et de cet ammonium quaternaire est très forte (550kJ/mol), c'est bien plus qu'une liaison covalente (entre 250 et 400 kJ/mol). *Dans le vide, cette interaction est très forte car la constante diélectrique est quasiment nulle. Cependant, dans l'eau avec une constante diélectrique*

très forte, cette énergie sera relativement faible (4kJ/mol).

Ceci contribue par exemple à la construction des **protéines**.

Une protéine est une grosse « pelote » d'AA structuré de façon tridimensionnelle qui va souvent se trouver en milieu aqueux.

→ Sur la **couche extérieure** de la protéine, on peut retrouver des AA chargés avec des interactions relativement **faibles** de l'ordre de la dizaine de kJ/mol car nous sommes dans l'eau avec une constante diélectrique relativement forte. On a donc des interactions faibles.



→ A **l'intérieur de la protéine**, il n'y a pas d'eau, le milieu est très apolaire (*on n'est pas dans le vide mais la constante diélectrique est tout de même très faible*). Dans ce cas-là, les interactions qui dépendent à la fois de la distance et de la constante diélectrique seront beaucoup plus forte. *Par exemple, on estime qu'une interaction entre une lysine et un arginine sera de l'ordre de 230kJ/mol, donc quasiment une liaison covalente.*

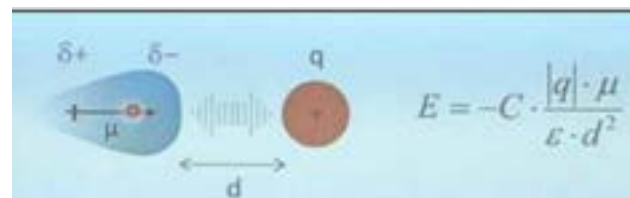
Cette liaison est ainsi très structurante pour la protéine, cela va pouvoir la contenir, la conditionner sous une certaine forme.

→ On a vraiment des interactions différentes entre les groupements chargés en surface de la protéine, et ceux à l'intérieur de la protéine.

2) L'interaction charge – dipôle permanent

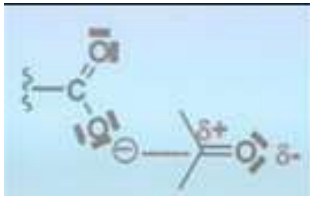
On peut aussi retrouver des interactions charge – dipôle permanent.

On a donc une molécule qui présente un dipôle avec une charge. *Mais l'interaction sera moins forte que la charge - charge*



Dipôle: la présence d'électronégativité au sein de la molécule va faire qu'on retrouvera des charges partielles δ^+ et δ^- . La charge δ^- aura tendance donc à interagir avec une entité chargée positivement.

○ Exemple :

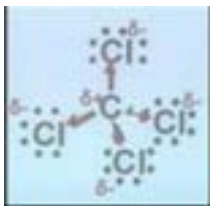


Le groupement carboxylate (chargé) va interagir avec un groupement carbonyle (dipôle). La différence d'électronégativité entre le C et l'O du carbonyle crée un centre électrophile (veut des électrons). L'oxygène attire les électrons vers lui et devient un centre enrichi en électrons, contrairement au carbone qui entre en déficit.

L'apparition de ces mouvements dipolaires permet de comprendre la polarité des molécules.

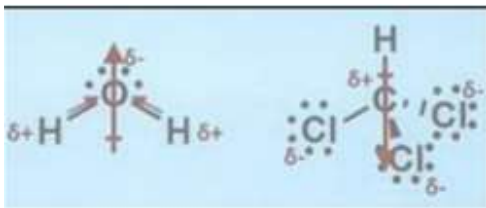
- Comme vu précédemment, au sein de molécules diatomiques (ex : I₂) on aura la même électronégativité, donc aucune polarisation.
- En revanche, par exemple pour la liaison C – Cl, on a le Cl qui a une électronégativité supérieure au carbone. On va alors avoir apparition de charges partielles, cette différence de densité électronique va alors créer un moment dipolaire le long de la liaison.

Ce moment dipolaire entraînera des conséquences sur la molécules dans son ensemble. En effet, on est dans quelque chose de purement mathématiques, lorsqu'on va additionner les vecteurs.



○ Exemple : chez le CCl₄ (tétrachlorure de carbone), on observe des moments dipolaires dans des sens opposés, lors de la somme spatiale de ces vecteurs on observe qu'ils s'annulent tous ensemble, le moment dipolaire global de la molécule est donc nul.

Aucune direction ou sens global ne prime. Cette molécule est donc dite apolaire car elle n'a pas de moment dipolaire global permanent.



○ Exemple :

Cette fois-ci on a une molécule qui n'est plus symétrique avec des atomes d'électronégativité différente. De nouveau on a une répartition des charges dissymétriques.

▪ Cette fois-ci lorsqu'on regarde la molécule d'eau on s'aperçoit que les moments dipolaires de chaque liaison vont dans le même sens, la somme de ces vecteurs est donc cumulative et va donc donner un moment dipolaire global permanent μ (en débye D) on dit alors que la molécule est polaire, elle présente une polarité constante.

▪ De la même façon avec la molécule de droite, le chloroforme, on observe 3 moments dipolaires qui vont dans le même sens, vers le bas entre carbone et chlore. De plus on a un autre moment dipolaire qui va aussi vers le bas entre l'hydrogène et le carbone. Ainsi on a globalement un moment dipolaire permanent qui pointe vers le bas. Ce moment-là fait que la molécule présente une certaine polarité.

b) Les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals participent aussi à la structure 3D des molécules. 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.**

On a 3 types d'interactions de Van der Waals :

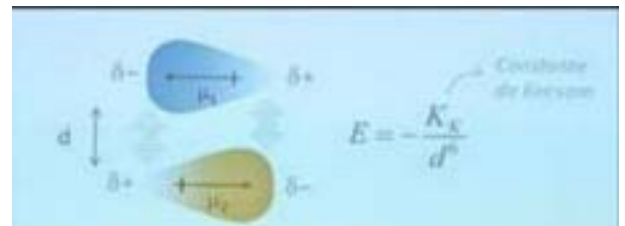
1. Dipôle permanent – dipôle permanent : interaction de Keesom
2. Dipôle permanent – dipôle induit : interaction de Debye
3. Dipôle instantané – dipôle instantané : Interaction de London

1. Les interactions de Keesom (dipôle – dipôle)

Lorsqu'on a des interactions **entre deux dipôles permanents**, on aura donc une interaction entre un côté riche en électrons d'une molécule, et un côté pauvre en électrons d'une autre molécule.

C'est donc une interaction entre charges partielles

qui a lieu et qui organisera les molécules dans un milieu. Les molécules ne se placeront pas de façon aléatoire, elles vont se structurer pour répondre à ces interactions-là.



2. Les interactions de Debye (Dipôle permanent – dipôle induit)

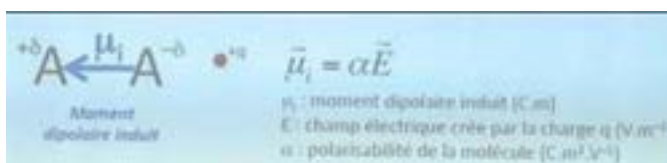
Elles sont aussi appelées « forces d'induction ».



On a une molécule qui présente un **moment dipolaire**, en présence et à l'approche d'une molécule **apolaire**, la répartition non homogène de la molécule polaire va induire une **répartition différente au sein de la molécule apolaire**. On va alors créer un **dipôle induit**.

Dipôle induit : la molécule ne présente pas de moment dipolaire, cependant, en présence d'une molécule polaire elle va avoir une répartition des charges différentes.

Polarisabilité : Possibilité de **modifier** la répartition des électrons au sein de la molécule. Un nuage électronique va parfois être **sensible à un champ électrique externe**. On dit que ce nuage électronique est polarisable. On aura alors une déformation du nuage et donc un moment dipolaire.



3. Interaction de London (dipôle instantané – dipôle instantané)

Elles sont appelées force de « **dispersion** »

Globalement, les molécules ne sont pas toujours polaires. Cependant, c'est toujours selon une probabilité moyenne que l'on voit des électrons. A un temps t donné on aura donc les électrons plutôt d'un côté ou plutôt de l'autre. **On a donc l'apparition de moments dipolaires instantanés de façon récurrente.**

En moyenne on n'a pas quelque chose de constant, c'est quelque chose de très transitoire.

Lorsqu'on a plusieurs molécules réparties comme ceci :

On peut avoir un moment dipolaire instantané qui va générer du fait de l'interaction avec les autres molécules, une **réorganisation des électrons au sein de ces molécules apolaires**. Ceci va donc créer tout un ensemble de dipôles instantanés qui vont interagir entre eux et structurer d'une certaine façon l'organisation.



En fait vous imaginez que c'est un effet de foule, si une molécule présente un moment dipolaire instantané, les autres autour vont suivre.

En résumé, en phase liquide, les molécules vont en permanence interagir avec les molécules des alentours. Ainsi, **l'énergie potentielle d'interaction sera la combinaison de toutes ces interactions de Van der Waals.**

- ➔ On aura un ensemble de paramètres, Keesom, Debye, London pour former un réseau d'interaction.

Cet ensemble varie en fonction du diamètre à la puissance 7 et donc du rayon à la puissance 6. Cet effet-là est donc très sensible à la distance et se perd très rapidement.

- ➔ Ce sont donc des interactions à **très courte portée**. Les molécules doivent être très proches pour avoir lieu.

c) La liaison hydrogène

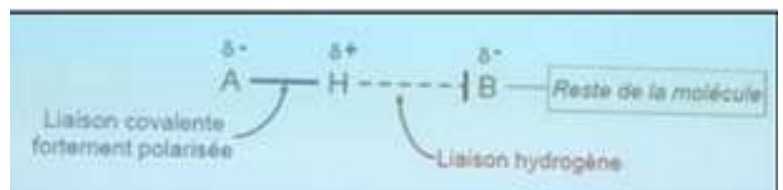
La liaison hydrogène est un cas particulier de **l'interaction dipôle – dipôle**.

Elle a des conséquences sur l'ensemble des systèmes vivants.

C'est une **liaison ++++ forte** pour une liaison **INTER**-moléculaire (30kJ/mol)!

Elle se manifeste entre :

- **Un hydrogène**
- **Un élément possédant un DNL**



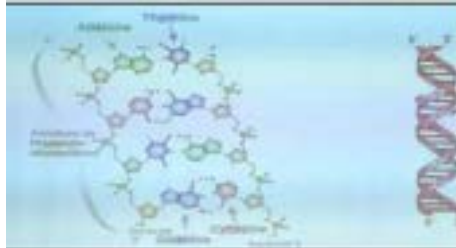
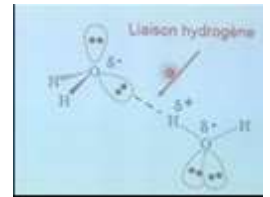
La particularité de cette liaison est qu'elle

est dite « **directive** » càd que les 3 atomes impliqués doivent être **colinéaires +++**

On ne peut observer cette liaison qu'avec des atomes **d'oxygène, d'azote** et de **Fluor** parfois. On n'aura pas de liaison hydrogène impliquée avec d'autres atomes.

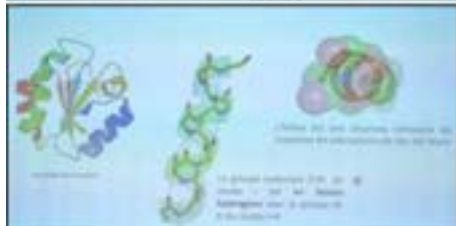
○ Exemple :

Dans l'eau on aura un réseau continu de liaisons hydrogènes qui vont structurer le liquide. C'est la raison pour laquelle l'eau est liquide, cette liaison à température ambiante et à pression atmosphérique va alors permettre de structurer la matière.



Ces liaisons sont fondamentales en biologie, elles vont assurer la complémentarité des bases de l'ADN. Entre une Adénine et une Thymines on aura 2 liaisons hydrogènes, tandis qu'entre la Guanine et la Cytosine on aura 3 liaisons hydrogènes.

→ C'est ce qui permet le bon appariement des bases.



Dans les protéines les liaisons hydrogènes sont fondamentales à la structuration des hélices. Comme dit précédemment, les protéines sont des enchaînements d'AA reliés entre eux par des liaisons peptidiques (=amide). Dans cette liaison amide on aura le carbonyle C=O qui interagira avec l'H d'une autre

fonction amide en $i+4$ (c'est-à-dire que tous les 4 AA on aura une liaison hydrogène entre l'oxygène du carbonyle et l'H de l'amide).

→ Ces liaisons permettront la **structuration** et la **stabilisation** de l'hélice.

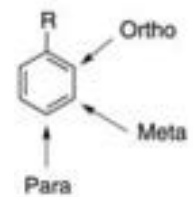
En plus de ça on aura des interactions de Van der Waals qui permettront une **minimisation de l'énergie** toujours dans le but de structurer la molécule.

○ On va aussi avoir des impacts **physico-chimiques**.

En effet, les liaisons H auront un impact sur la nature et les propriétés physico-chimiques.

Exemple : ici, l'acide salicylique on a 2 isomères de position.

- **L'isomère ORTHO** (les 2 substituants sont liés à des carbones qui se suivent dans le cycle)
- **L'isomère META** (les 2 substituants sont liés à deux carbones du cycle qui sont séparés par 1 seul carbone intermédiaire)



L'isomère ORTHO	L'isomère META
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Possibilité d'avoir des liaisons hydrogènes INTRA-moléculaires (vu que les substituants sont proches) (interaction entre l'H de l'alcool et l'O du carbonyle). ▪ Dans le cas où on n'a pas de liaison INTERmoléculaire, on aura une cohésion du solide très faible, d'où une température 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nous sommes trop loin, il n'y aura pas de liaisons INTRA-moléculaires, mais des liaisons INTER-moléculaires avec une autre molécule. ▪ Là on a des liaisons H INTERmoléculaires, on structure le solide,

de fusion de -7°C , cet isomère-là est liquide à température ambiante.

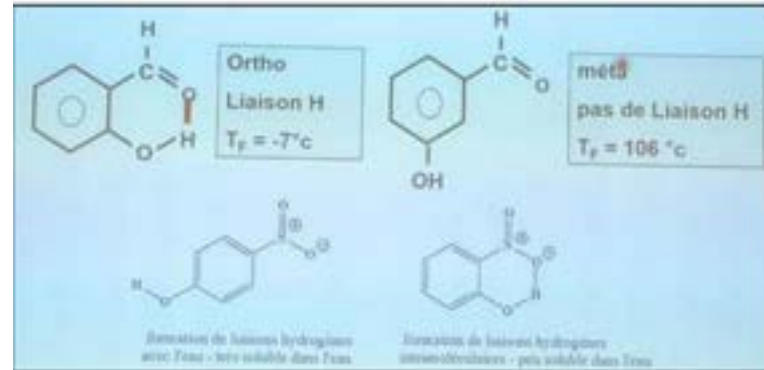
on aura des interactions fortes entre toutes les molécules.

- Ces interactions fortes vont se traduire par une température de fusion de 106°C . Le META est solide à température ambiante

INTRA : dans la même molécule

INTER : entre deux molécules différentes

On constate que ces liaisons entre 5 et 30kJ/mol ont des conséquences très importantes au niveau des propriétés physico- chimiques des molécules.



▪ On peut aussi avoir un effet sur l'état ou la solubilité de la molécule. Le nitrophénol (en bas à gauche) lorsque le groupement nitro est en **PARA (= à l'opposé)** de l'alcool, on ne pourra pas avoir de liaisons moléculaires *INTRAmoléculaire, mais des liaisons INTERmoléculaires*.

➔ Cet isomère pourra donner ou accepter des liaisons hydrogène avec l'eau, il sera donc **très soluble** dans l'eau.

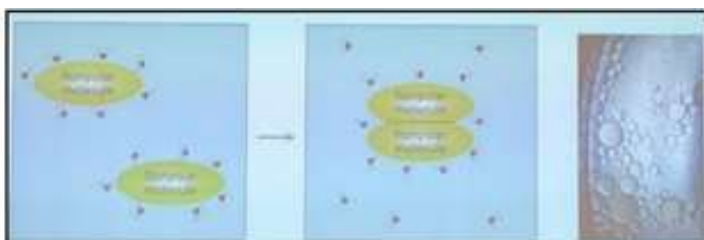
▪ Cependant à droite, lorsque le groupement nitro est en **ORTHO** on aura des liaisons INTRAmoléculaires possibles. Pour cet isomère, du fait de la liaison INTRAmoléculaire on sera moins disposé à former des liaisons avec les molécules aux alentours, en particulier avec l'eau. L'eau est un donneur de liaisons hydrogènes.

➔ Ainsi, si on a peu d'interactions avec l'eau on aura une **faible solubilité**.

d) Les interactions hydrophobes

Ce nom est un peu impropre, il faudrait parler « **d'effet** » hydrophobe plutôt qui permettent aux substances non polaires de minimiser les contacts avec l'eau.

➔ **ATTENTION** : les liaisons hydrophobes NE résultent PAS de répulsions entre les **molécules d'eau et d'alcane** !



Les liaisons hydrophobes sont toujours des **forces d'attractions**.

L'hydrophobie, c'est lorsque des groupements de même nature ont tendance à s'attirer.

Et non pas de des groupements de nature opposés se repoussent !

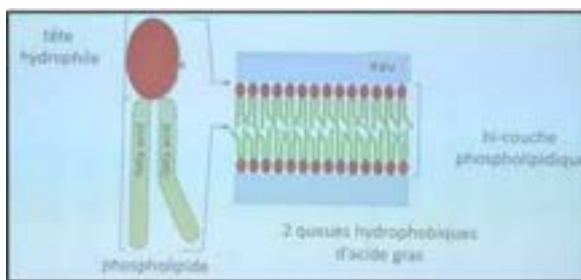
○ Par exemple : lorsque vous mettez de l'huile dans l'eau ce n'est pas miscible. Pourquoi ? Parce que l'huile va être attirée par l'huile et l'eau par l'eau, il n'y a pas de force de répulsion entre eau et huile.

Dans l'eau, les molécules apolaires sont entourées d'une couche d'eau et vont avoir tendance à se regrouper entre elles pour s'associer. Ces molécules apolaires ont des similarités communes donc des interactions de nature similaires.

Les interactions hydrophobes sont également fondamentales en biologie.

Par exemple, les membranes cellulaires sont constituées d'une bicouche de phospholipides.

Phospholipide : composé amphiphile (tête hydrophile qui aime l'eau, souvent une fonction acide carboxylique + reste de la molécule = chaîne « grasse » carbonée hydrophobe)



Ainsi dans les membranes, on aura les chaînes « grasses » qui s'associent entre elles pour minimiser l'énergie du système. A l'extérieur ou à l'intérieur de la cellule on va exposer la tête hydrophile des phospholipides. On aura donc cette structuration-là qui permettra de constituer les membranes cellulaires.

Petite info insolite du prof : Si vous voulez révéler l'arôme du whisky il faut rajouter de l'eau, pourquoi ? En ajoutant de l'eau on va avoir une fine couche d'eau qui va se mettre à la surface. Celle-ci va permettre aux molécules qui expriment l'odeur du whisky de se retrouver en surface en fonction des jeux d'interaction hydrophobes et donc d'exalter les arômes du whisky.

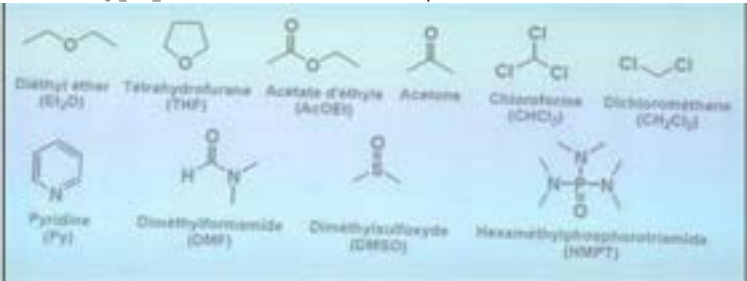
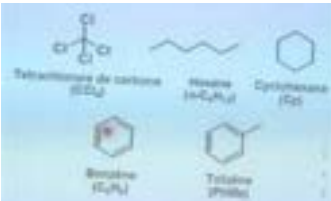
→ « évidemment je ne vous pousse pas à boire »

Pourquoi ? la molécule est miscible avec l'eau et va donc remonter à la surface, par contre dans d'autres solutions alcooliques on a des solutions hétérogènes qui vont contribuer à l'opacité de la boisson.

III - Les solvants

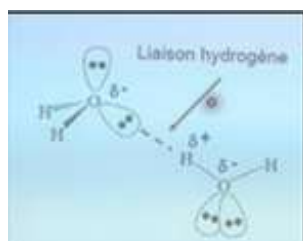
Revenons aux solvants qui ne sont « surtout pas à boire », nous pouvons les classer en différentes catégories en fonction de leurs interactions et de leur polarité.

	Protique	<p>→ Donneurs de liaisons hydrogènes Ex : H₂O, MeOH, EtOH, CH₃COOH Les choses allant de pair, les molécules polaires ioniques nécessiteront un solvant polaire protique Ex : le sel de cuisine se solubilise très bien dans l'eau. On aura une interaction charge – dipôle permanent.</p>
--	----------	--

Solvants polaires	Aprotiques	<p>Ils ont un moment dipolaire, mais ils ne peuvent pas donner de liaisons hydrogènes (manque d'H disponibles) → Accepteurs de liaisons hydrogènes On les utilise pour des molécules polaires <i>Ex : Par contre le sel de cuisine ne se solubilise pas dans l'huile, typiquement un solvant apolaire.</i></p> 
Solvants apolaires		<p>Les solvants apolaires pourront solubiliser des molécules pas ou peu polaires. <i>Ex : quand vous faites de la vinaigrette vous aurez l'huile et le vinaigre qui ne sont pas miscibles, on joue donc sur ces propriétés là pour structurer les sauces.</i></p> 

Le choix du solvant est donc important, il dépend de la **miscibilité du soluté dans le solvant**. Il faudra faire attention à sélectionner une molécule avec lequel le solvant puisse interagir. Et éviter des actions de répulsions qui nous empêcheraient de solubiliser notre composé.

Apprenez bien les différents types de solvants vous en aurez besoin dans le cours substitution nucléophile et élimination



Enfin, on rappelle que **l'eau** est un très **bon solvant des molécules très polaires** du fait des liaisons hydrogènes.

Les interactions stabilisantes entre l'eau et le composé ionique ou polaire implique le phénomène de solvatation des ions en solution

L'eau est capable de dissocier les molécules d'un réseau cristallin, **plus l'ion chargé est PETIT plus il sera solvato FACILEMENT.**