



Durant cette TTR vous avez jusqu'à présent :

Comment est construit un atome et comment est-ce qu'on « range » les électrons sur des orbitales

Quelle est la géométrie d'une molécule en fonction de ses liaisons et ses DNL grâce au modèle VSEPR

Que les molécules ne sont pas qu'en 2D mais aussi en 3D et qu'elles pouvaient tourner et bouger (stéréochimie et isomérisation)

Maintenant on va voir que les électrons sont capables de se déplacer au travers des liaisons moléculaires ; c'est ce qu'on appelle :

## Électronégativité, Effets électronique, Liaisons (et solvants) :

### I. Électronégativité et polarisation des liaisons

#### A. Électronégativité :

On va commencer ce cours par une définition SUPER importante celle de l'électronégativité : **l'électronégativité** est une grandeur **sans unité** qui traduit la capacité qu'a un atome **à attirer les électrons à lui**. Plus un atome a **une valeur d'électronégativité élevée plus il attire des électrons**.

Pour mesurer l'électronégativité on peut se baser sur plusieurs échelles :

- **Échelle de Mulkien** : elle est basée sur l'énergie d'**ionisation** (= capacité à arracher un électron de l'attraction du noyau d'un atome).
- **Échelle de Pauling (la + utilisée)** : basée sur l'énergie de **dissociation des liaisons** (=énergie qu'il faut fournir pour séparer 2 atomes entre eux).

Ces échelles vont donner une valeur d'électronégativité à chaque élément du tableau périodique. Même si les valeurs absolues peuvent varier les valeurs relatives entre les éléments restent les mêmes. Il est donc possible de classer les éléments en fonction de leur électronégativité pour se faire il faut suivre plusieurs règles :

- Dans une même colonne du tableau périodique (=même famille *ex* : **halogènes**) **l'électronégativité décroît** lorsque le nombre de nucléons **croît**. Pourquoi ? Car plus on va avoir de nucléons (A) plus le noyau sera massif et aura tendance à éloigner les électrons de valence qui pourront donc être ionisés plus facilement.  
Petite explication supplémentaire : Prenez par exemple le polonium et l'oxygène : Comme  $A(\text{Po})=209$  ces électrons vont être dans des couches très externes donc ils vont être faiblement liés au noyau donc on va facilement pouvoir les arracher alors que  $A(\text{O})=16$  donc ces électrons de valence sont dans la couche L donc encore très liés au noyau donc il est plus électronégatif que le Polonium.
- Dans une même ligne du tableau l'électronégativité croît avec le numéro atomique (Z) car la charge positive du noyau augmente avec le nombre de protons et va donc pouvoir attirer plus d'électrons

#### Moment récap :

Avec tout ce que l'on vient de dire j'en déduis que **l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut**. **ATTENTION les gaz nobles seront TOUJOURS moins électronégatifs par rapport aux halogènes**



Si je regarde attentivement le tableau j'observe que les halogènes sont les éléments les plus électronégatifs car ce sont les éléments les plus à droite et parmi eux le fluor et tout en haut. L'élément le plus électronégatif est donc le fluor.

Moment Mnémo :

Pour retenir quels sont les éléments les plus électronégatifs :

Fier ONCle BrIS nous Chercha à Hôtel de Paris ( $F > O > N > Cl > Br > I > S > C > H > P$ )

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

Tous ces éléments ont donc tendance à attirer fortement les électrons par rapport aux autres du tableau périodique. Si on s'intéresse aux éléments que l'on rencontre le plus régulièrement dans une molécule il est important de connaître quelques valeurs. L'hydrogène est l'élément de référence de l'échelle avec une valeur de 2,1 selon l'échelle de [Pauling](#). Le fluor lui a une valeur de 4 : la différence entre H et F est donc très importante selon cette échelle. L'oxygène quant à lui a une valeur de 3,5 ce qui est aussi très fort. Enfin, l'azote et le chlore ont tous deux une valeur de 3 tandis que le carbone a une valeur de 2,4. On en déduit que le carbone, élément que l'on rencontre le plus en chimie, est donc moins électronégatif que l'oxygène, l'azote et tous les halogènes.

## B. Polarisation :

Si deux atomes sont **identiques** et qu'ils sont **liés par une liaison covalente** alors les électrons sont répartis de manière équitable (50% à l'un et 50% à l'autre), on dit que la liaison est **non polarisée et 100% covalente**.

Exemple : La molécule de dichlore contient deux atomes de chlore donc comme ils sont identiques chacun partage son électron célibataire de manière équivalente car leur électronégativité est la même et donc ils attirent les électrons de la même manière.

Cependant, si les atomes sont différents alors leur électronégativité est différente et cela va induire une **polarisation** de la liaison qui sera plus ou moins forte en fonction de la différence d'électronégativité entre les 2 atomes liés. Les électrons vont se répartir en fonction de l'électronégativité de chaque atome. Ce qu'il faut retenir c'est que l'atome le plus électronégatif de la liaison va amener les électrons de la liaison vers lui. D'après notre image comme B attire plus d'électrons que A on en déduit que B est plus électronégatif que A. On va alors observer l'apparition de charge partielle :



- A étant moins électronégatif que B va « perdre » ses électrons au profit de B, il a donc moins d'électrons, il est **en défaut d'électrons**, il porte alors une **charge partielle positive ( $\delta^+$ )**
- B attire davantage les électrons que A il est **en excès d'électrons** il porte alors une **charge partielle négative ( $\delta^-$ )**

Dans le cas le plus extrême, il y a une telle différence d'électronégativité que l'atome le plus électronégatif va récupérer TOUS les électrons de la liaison et cette fois-ci on a l'apparition de charge **formelle** avec un atome chargé **positivement** et l'autre **négativement**. La liaison n'est plus considérée comme covalente mais comme une **liaison ionique**

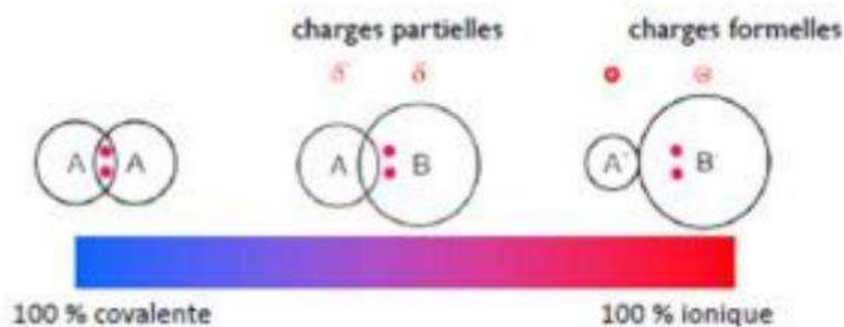
Petite explication : On prend NaCl :

1. Na est électropositif il **DONNE** ses électrons de valence au lieu d'en attirer d'autres
2. Cl est très électronégatif (voir mnémo) il attire tous les électrons
3. Cl récupère tous les électrons de valence de Na si bien que la liaison est très facile à rompre et va donner des IONS d'où le nom ionique= qui crée des ions
4. A la fin tout le monde est content car  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont stables car ils ont leur couche de valence est identique à celle de leur gaz noble le plus proche

### Moment récap :

Il existe donc trois types de liaison :

1. **Non polarisée et 100% covalente** qui n'existe que lorsque **les atomes liés sont IDENTIQUES**
2. **Covalente et polarisée** : avec 2 atomes différents qui **créer des charges PARTIELLES**
3. **Ionique** : Lorsqu'il y a une trop grande différence d'électronégativité entre les 2 atomes et qui **créer des charges totales et in fine des IONS**



Avec les 2 derniers types de liaisons on a donc l'apparition de sites **déficitaires** et **excédentaires** en électron au sein de la molécule. On appelle ces sites respectivement des sites **nucléophiles** et **électrophiles**. A quoi ça sert ? Il faut savoir que ces sites sont extrêmement importants pour la réactivité car les sites nucléophiles (riches) vont avoir tendance à attaquer les sites électrophiles (pauvres) *ce qui va créer des nouvelles molécules vous reverrez tout cela quand on parlera de réactivité...*

## II. Les effets électroniques

Les effets électroniques majeurs que l'on va étudier sont de deux types : l'effet inducteur et l'effet mésomère ou mésomérie qui eux aussi ont un impact important pour la réactivité.

### A. Effet Inductif

L'effet inductif est dû à la différence d'électronégativité au sein de la molécule. Cette différence d'électronégativité sera à l'origine d'une polarisation locale qui se propagera le long des liaisons simples situées près de l'élément électronégatif. Cela aura pour conséquence de créer des « mouvements d'électrons » au sein de la molécule. L'effet inductif ne se propage **QUE** le long de la **liaison simple ( $\sigma$ )**. Il correspond à un déplacement de la densité électronique des électrons impliqués dans des liaisons sigma sur un squelette moléculaire (de manière simplifiée : l'électronégativité ne s'arrête pas à une liaison simple mais se « propage » le long de la molécule). Cependant, cet effet est de courte portée et l'intensité de l'effet inductif va diminuer très rapidement avec la distance soit avec le nombre de liaisons. En effet, au bout de 3 à 4 liaisons l'effet inductif n'est plus ressenti. Il existe deux types d'effet inductif :

- L'effet inductif **attracteur/accepteur** qu'on abrège en **I-**.
- L'effet inductif **donneur** qu'on abrège en **I+**.

Moment Mnémo :

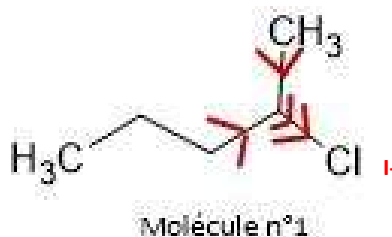
Pour ne pas confondre entre I+ et I- il faut se souvenir qu'on parle d'ÉLECTRONS :

- L'**attracteur** attire (logik) les électrons donc va être chargé **NÉGATIVEMENT (I-)**
- Le **donneur** donne (logik) les électrons donc il va être chargé **POSITIVEMENT (I+)**

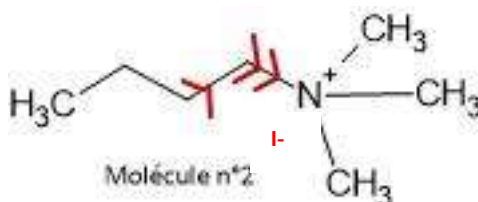
### 1. Effet Inductif Attracteur :

Si on prend la molécule n°1 on voit du chlore. Ce chlore est très électronégatif par rapport au carbone, il va donc attirer fortement les électrons de la liaison Cl—C car il a un effet **inductif attracteur I-** créant ainsi une liaison polarisée. En plus de cela Cl va avoir la capacité d'attirer vers lui les électrons des liaisons C—C adjacentes. Comme ces carbones sont plus loin, ils vont moins subir l'effet inductif attracteur par rapport au

premier carbone. On va donc avoir un déficit en électrons sur les carbones qu'on va noter  $\delta^+$  qui sera très marqué pour le premier carbone est un peu moins pour les suivants.



Si on regarde la molécule n°2, avec notre amine quaternaire on observe qu'elle porte une charge formelle + car son DNL est devenu liant. Comme elle chargée + elle cherche à être redevenir neutre d'un point de vue électrique, elle va donc avoir un **effet inductif attracteur (I-)** pour retrouver cette neutralité électrique. Comme dit précédemment cet effet sera très fort sur le carbone adjacent mais avec la distance cet effet faiblit fortement c'est pour cela qu'il sera beaucoup plus faible voire inexistant pour les carbones éloignés.

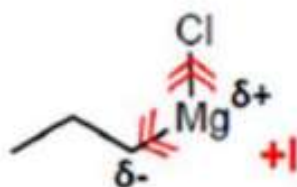


Les groupements ayant un **effet inducteur attracteur (I-)** sont : **-OR, Amine secondaire (NR2), halogène (-X), soufre (-SR), Amine tertiaire (-NR3) ou nitro (-NO2).**

## 2. Effet inductif donneur

C'est l'effet complètement opposé, on va avoir des atomes ou des groupes qui vont **être capable de donner des électrons** ce qui va créer **cet effet inductif donneur (I+)**. Cela est en partie à la présence d'éléments **électropositifs**. Avec l'effet inductif donneur on va enrichir un site en électrons qui va donner un site nucléophile.

- Pour la molécule n°1 ; on observe le groupe **R—Mg—X** qui s'appelle **magnésien** ou encore **réactif de Grignard**. Le MG est un élément électropositif, c'est-à-dire que son électronégativité est très faible par rapport à celle du chlore et du carbone auquel il est lié. Il va alors donner ses électrons aux carbones et au chlore, le carbone en excès d'électrons portera une charge partielle  $\delta^-$ . Comme Mg donne ses électrons cela crée donc **l'effet inductif donneur (I+)**.

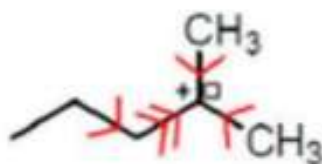


- Avec la molécule n°2 on voit le groupement RO avec O possédant une seule liaison simple et 3 DNL. Il est donc en excès d'électrons, il possède une charge formelle -. Comme il veut retrouver sa neutralité électrique il va chercher à se débarrasser de son excès d'électrons en les donnant aux atomes adjacents (surprise c'est un **effet inductif donneur**) et ceux malgré son électronégativité plus élevée

que le carbone. Comme le carbone « récupère » les électrons de l'oxygène il se retrouve avec un léger excès d'électrons soit une charge partielle  $\delta^-$ .

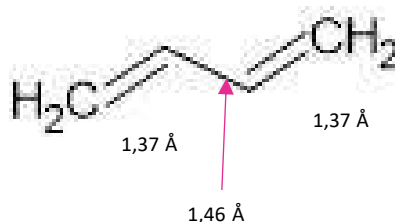


- Pour la troisième molécule il s'agit d'un **carbocation ++++** (=carbone en déficit d'électrons qui possède une case vacante) Le carbone avec une case vacante va avoir un **effet inductif attracteur** (logique si vous avez suivi ce que j'ai écrit un peu plus haut) mais les carbones adjacents eux auront un **effet inductif donneur (I+)**. Pour un carbocation il faut savoir que **plus le groupement alkyl est ramifié et important plus l'effet I+ est important**.



## B. Effet Mésonère :

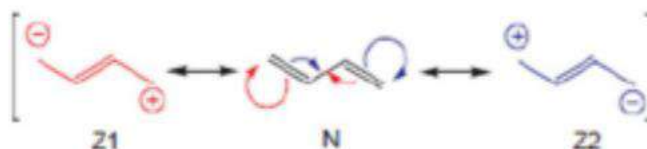
Il existe un deuxième effet que nous allons voir dû à la différence d'électronégativité : la mésomérie. De manière générale lorsque l'on veut représenter une double liaison on le fait sous la forme d'une écriture unique pour simplifier. Néanmoins, cela ne suffit pas pour rendre compte de ce qui se passe dans la réalité et expliquer les propriétés et caractéristiques d'une molécule.



Si on prend l'exemple du 1,3-butadiène on a **deux liaisons doubles ( $\pi$ )** et une **liaison simple ( $\sigma$ )**. D'après ce que vous avez vu sur les liaisons avec la TTR vous auriez tendance à dire que la **liaison simple mesure 1,54 Å** et que les **liaisons doubles mesurent 1,34 Å**. MAIS si on mesure la vraie distance de ses liaisons on se rend compte que les **liaisons doubles mesurent 1,37 Å** et les **liaisons simples 1,46 Å**. On remarque donc que la liaison double est au-dessus de la valeur normale et les liaisons simples en dessous un peu comme si on avait **un hybride de chaque liaison** ; comme si les liaisons étaient à la fois simples et doubles. Ceci est dû à l'effet mésonère qui va permettre de se déplacer de liaisons en liaisons. Si on veut vraiment traduire ce qui se passe dans la réalité on peut écrire la molécule sous forme « **d'hybride de résonance** » où l'on représente le **trajet des électrons en pointillés le long du squelette moléculaire**.



Avec cette forme on constate que les électrons vont se délocaliser (se déplacer) le long de la molécule. Enfin, une autre possibilité de montrer la mésomérie (et la + utilisée) en médecine est de dessiner les formes limites de résonance :



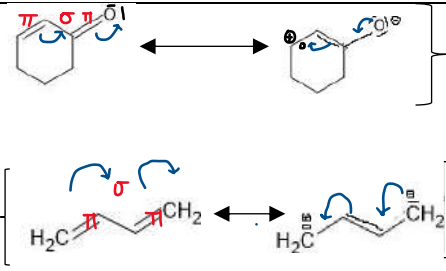
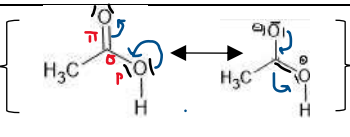

L'avantage de cette forme limite est de mieux montrer les possibles déplacements des électrons sur la molécule et ainsi on peut comprendre comment est-ce que l'on passe d'une forme limite à l'autre.

- Si on regarde la forme Z1 le carbone chargé - va donner son doublet non liant au carbone 2 ce qui crée une double liaison  $C1=C2$ . La double liaison  $C2=C3$  va alors se déplacer pour aller de C3 à C4 et C4 retrouve ses électrons manquants, on arrive à la forme N.
- Si on veut passer de N à Z2 on bascule la double liaison  $C1=C2$  sur  $C2=C3$ , C1 se retrouve alors en déficit de charge donc apparition d'une charge +. La double liaison  $C3=C4$  se déplace jusqu'à C4 à cause de « l'effet domino » C4 se retrouve alors en excès d'électrons d'où l'apparition d'une charge -.
- Pour passer de Z2 à N c'est un peu comme  $Z1 \rightarrow N$  : C4 donne son DNL pour créer une double liaison  $C3=C4$  la DL  $C2=C3$  se retrouve en  $C1=C2$  ; C4 perd son DNL et C1 regagne des électrons ce qui crée une disparition des charges.

Il faut bien se rappeler que **les formes limites ne représentent PAS la molécule réelle** sa vraie forme serait plutôt une moyenne de toutes les structures intermédiaires possibles d'où le nom mésomère (car méso=milieu en grec). L'hybride de résonance décrit donc mieux le trajet réel des électrons néanmoins l'avantage de la forme mésomère c'est qu'on peut mieux comprendre le mouvement de ceux-ci (et ça permet de faire des QCMs plus difficile). Parmi toutes les formes mésomères qui existent c'est la forme neutre qui sera majoritaire car c'est elle qui est la plus stable. Pour bien représenter les formes mésomériques limites on les met entre crochets et on met des doubles flèches pour passer d'une forme à une autre. Finalement, la mésomérie est un déplacement d'électrons le long de **liaisons multiples ( $\pi$ )**, des **doublets non liants (DNL)** ou **des lacunes électroniques (=cases vacantes) (p ou v)**. Ce ne sont **QUE** ces électrons qui vont bouger ( **$\pi$ , p, v**) qui vont bouger car les **électrons  $\sigma$**  sont beaucoup moins mobiles. Il faut bien retenir cette notion car cela va être important pour la stabilité des molécules mais aussi pour les règles de déplacement via mésomérie.

En effet, ce n'est pas n'importe quel électrons de DNL, DL ou encore de case vacante qui peuvent bouger via mésomérie il y a des règles à respecter. Pour qu'un électrons se délocalisent (bouge) il faut que les systèmes ( **$\pi$ , p, v**) soient **CONJUGUÉS**. C'est-à-dire qu'ils doivent être séparés entre eux par une **liaison  $\sigma$** . Il existe trois types de systèmes conjugués :



$\pi - \sigma - \pi$	2 doubles liaisons <b>conjuguées</b> (=séparées par une <b>liaison simple/ <math>\sigma</math></b> )	
$\pi - \sigma - p$	Une double liaison et un DNL <b>conjugués</b> (=séparés par une <b>liaison simple/ <math>\sigma</math></b> )	
$\pi - \sigma - \nu$	Une double liaison et une lacune électronique <b>conjuguées</b> (=séparées par une <b>liaison simple <math>\sigma</math></b> )	

**/!\Attention /!\** un DNL ne se fait pas qu'avec des atomes **identiques** mais aussi avec des **hétéroatomes**. Comme on peut le voir avec l'image on a une DNL C=O. Il faut juste s'assurer de respecter la règle de l'octet (par exemple C=O est possible mais pas C=OH). Et donc on pourra quand même avoir le système  $\pi - \sigma - \pi$  même si il y a des **hétéroatomes**.

**Rappel : Ce n'est pas parce qu'on a une charge positive qu'on a une case vacante.**

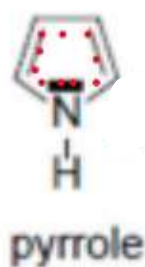
### Moment Mnémo :

Pour savoir s'il y a mésomérie ou pas penser à l'effet « domino ». Je pars d'une DNL, DL ou lacune pour aller, idéalement ; à l'autre bout de la molécule. Comme les dominos s'ils sont trop loin ou trop prêt ça ne fonctionne pas il faut la distance parfaite et cette distance parfaite c'est la liaison simple qui sépare deux DNL, DL case vacante.

Pour être certain qu'un atome va subir l'effet mésomère il faut que ses électrons soient délocalisés c'est-à-dire qu'ils soient dans des orbitales p pures. Lorsqu'il y a plusieurs atomes possédant des électrons dans des orbitales p pures cela va créer la conjugaison nécessaire à la mésomérie et donc in fine au déplacement des électrons. Lorsque les électrons se situent en p pures ils vont être coplanaires ce qui va rendre possible leur déplacement. Si on a des électrons en  $sp^2$  il n'y a plus de conjugaison et la mésomérie n'est donc plus possible. Si on utilise des exemples pour illustrer tout ça :

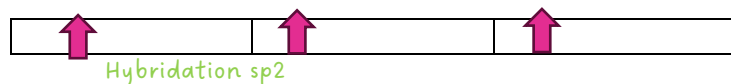
### Exemple n°1 :





Si on prend la molécule de pyrrole il y a deux DL et un atome d'azote avec un DNL. Il faut donc être capable de déterminer si les électrons du DNL sont capables de se délocaliser sur une orbitale p pure pour avoir un effet de mésomérie. L'azote a une géométrie VSEPR de AX3E donc son hybridation est de type sp2. On a bien une alternance  $\pi - \sigma - \pi$  le système est donc bien **conjugué**. L'azote a trois orbitales sp2 reliées à chacun des atomes (2C et 1H). Il ne reste plus que l'orbitale p pure avec le DNL à l'intérieur. Ce DNL va pouvoir interagir avec les électrons en p pure des doubles liaisons et on aura donc un **effet mésomère**.

Explication supplémentaire : En théorie avec la technique VSEPR pour connaître le type de sp il suffit de faire AXmEn puis (m+n-1). SAUF pour la mésomérie car si on suivait la méthode on serait hybridé sp3. Pour qu'il y ait délocalisation on ne peut pas être sp3 mais sp2+p pure. Un électron va se délocaliser et c'est comme ça qu'il y a mésomérie



Exemple n°2 :



Si on prend cette fois-ci la pyridine on retrouve notre azote avec un DNL ainsi que trois doubles liaisons. On sait déjà que les électrons sont sur l'orbitale p pure pour les DL reste à savoir si c'est le cas pour l'azote. Si on regarde la VSEPR de l'azote cette fois il est AX2E, son hybridation est toujours sp2. MAIS ici le doublet n ne pourra pas s'hybrider en p pure et devra rester en sp2 car ce sont les électrons de la double liaison N=C qui sont dans l'orbitale p pure. Comme on ne peut pas avoir de orbitale p pure les électrons ne pourront pas se délocaliser et ces électrons ne participeront pas à la mésomérie car ils ne seront pas coplanaires.

Explication supplémentaire : Certes le DNL ne fait pas partie de la mésomérie mais ça ne veut pas dire qu'il n'y en a pas ! Si vous faites la molécule et que vous commencez à légèrer les  $\pi$  et les  $\sigma$  vous verrez qu'il y aura conjugaison et mésomérie avec les électrons des doubles liaisons **UNIQUEMENT**.



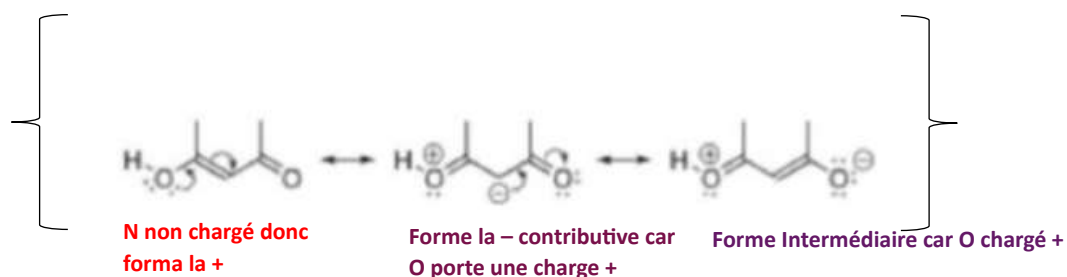
### Moment récap :

Les deux explications suup° c'est de la théorie pour comprendre comment ça fonctionne Pour les QCMs ne vous embêtez pas à connaître la VSPER c'est beaucoup trop long utilisez vraiment mon mnémo « domino » et faites le schéma  $\pi - \sigma - \pi$  pour gagner du temps et répondre vite.

Donc si vous voulez aller vite vous prenez votre molécule et vous nommez les liaisons et les DNL et vous verrez le système conjugué apparaître.

Mais finalement à quoi ça sert ma mésomérie ? Cela va permettre la **stabilisation** de la molécule via la **délocalisation des électrons**. Comme les électrons sont délocalisés ils vont bouger et il y aura un « poids » différents pour chaque forme. Le but de la mésomérie va donc être de chercher la **stabilité électrique** via la délocalisation des électrons pour redevenir **neutre**. Donc ce se seront ces formes qui seront prédominantes car plus stables par rapport aux formes chargées qui seront légèrement déstabilisées dû à l'apparition de charges.

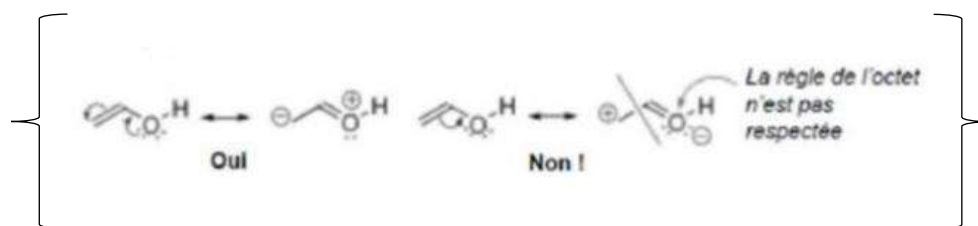
Si on prend les formes limites on a l'apparition de charges formelles + et/ou -. Même si avec ces charges on aura globalement une neutralité électrique MAIS les électrons ne seront pas répartis de manière homogène sur l'ensemble de la structure. Dans l'exemple ci-dessous il faut savoir que la forme Z1 sera la plus contributive (=la plus présente) par rapport à la forme Z2 car l'oxygène est l'atome le plus électronégatif ; il est donc logique qu'il soit chargé négativement plutôt que positivement.



Le prof répète avec cet exemple une phrase très importante à retenir :

**La forme neutre est TOUJOURS la plus contributive**

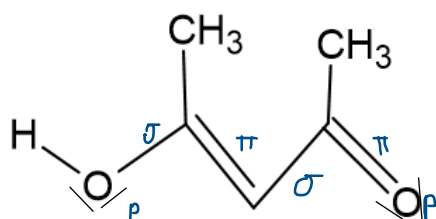
/!\ Lorsque vous voyez de l'oxygène penser à vérifier la **règle de l'octet** : certaines seront tout simplement impossible car il sera en **excès d'électrons** et ne respectera la plus cette règle !



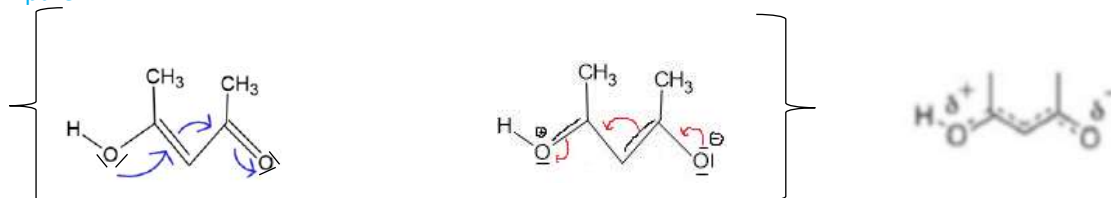
C'est le moment de s'entraîner avec des exemples 😊 (je sais c'est génial) !!

Exemple n°1 :

1° on regarde la conjugaison du système ici ce sera soit DL soit DNL on a :



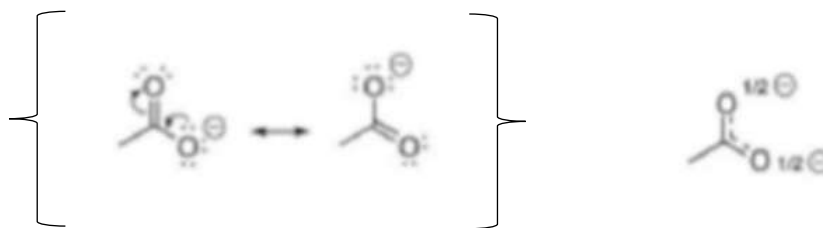
La règle de conjugaison est respectée, ici les DNL des deux oxygènes pourront se délocaliser dans une orbitale p pure.



Le DNL de l'oxygène de gauche se délocalise et donne une double liaison C=O (il ne peut pas aller à gauche car O=H est impossible) La double liaison C=C par « effet domino » va se décaler vers la droite et la DL C=O se décale aussi et donne une liaison simple et surcharge O en électrons créant l'apparition d'une charge négative. Le O du début perd un DNL donc apparition d'une charge +. Si on veut repasser sur la forme neutre Le O de droite va donner son DNL en trop pour recrée la double liaison C=O droite. La double liaison adjacente bascule à gauche recréant la liaison C=C et la liaison C=O droite redevient un DNL de l'oxygène de droite. Si on s'intéresse à l'hybride de résonance à droite il y aura toujours un excès de charge à droite et un déficit à gauche donc charge partielle  $\delta^+$  à gauche et  $\delta^-$  à droite.

Exemple n°2 :

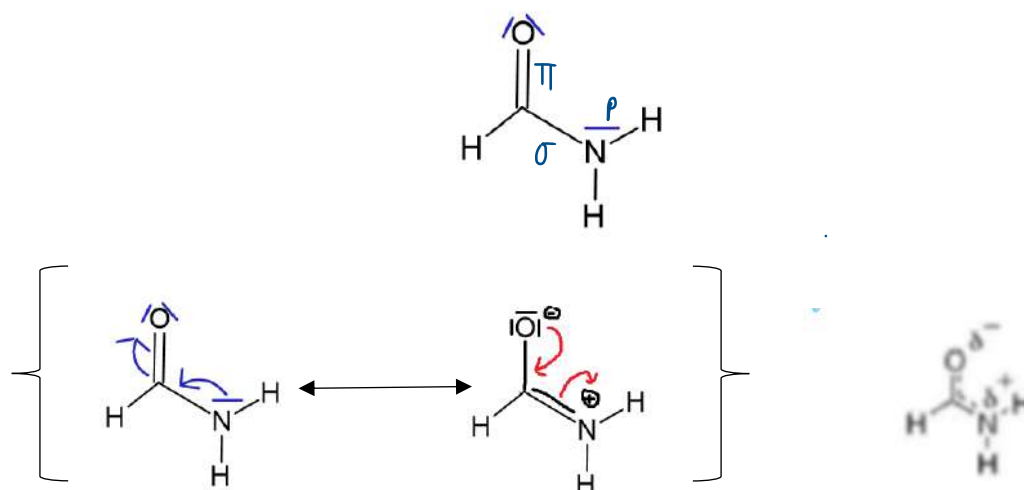
On prend l'ion carboxylate



Peu importe la forme ici il y aura toujours une charge - sur un des deux oxygènes. Ainsi s'il l'on veut faire l'hybride de résonance on sait qu'il y aura une charge partielle  $\delta^-$ . Cette charge doit se répartir de manière équitable sur tout le système conjugué on a donc 50% de chance qu'elle soit sur le O du haut ou celui du bas on a donc cet hybride de résonance.

Exemple 3 :

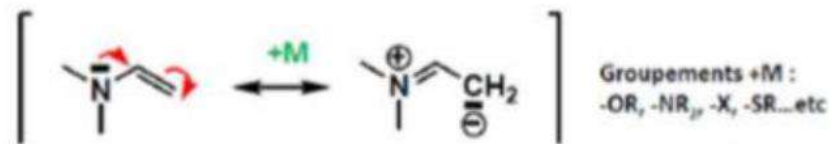
Amide



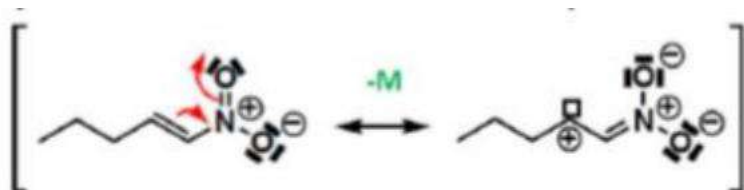
On part de l'amide. Ici comme O a déjà une double liaison ses DNL ne seront pas une orbitale p pure. Comme O est plus électronégatif que l'azote c'est l'azote qui donne son DNL. En donnant son DNL il crée une double liaison  $N=C$ . La double liaison  $C=O$  bascule vers O pour en faire un troisième DNL. Pour retourner à la forme neutre O donne simplement son DNL pour recréer la liaison  $C=O$  puis la liaison  $C=N$  redevient le DNL de l'azote. Concernant l'hybride de résonance, l'azote aura toujours une charge positive et O une charge négative il faut donc le marquer sur l'hybride.

De la même façon qu'on a des effets inducteurs donneurs et attracteurs il existe des effets mésomères **donneur** et **attracteur** (pour votre plus grand plaisir j'en suis certain).

- Pour les groupes possédant des **doublets non liants** (comme l'azote ou le groupement OR) on aura un effet mésomère **donneur ( $M^+$ )** car les électrons ont tendance à « balancer » sur le squelette moléculaire et comme **la liaison se déplace avec eux elle donne les électrons**.



- On peut aussi avoir des effets mésomères **accepteur/attracteur (M-)** comme c'est le cas du groupe **nitro (NO<sub>2</sub>)** qu'on surnomme « pompe à électrons ».

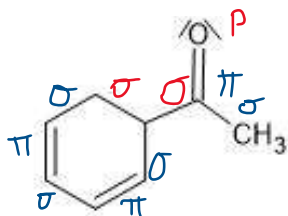


**/!\ L'effet mésomère sera TOUJOURS plus intense que l'effet inductif. En effet, si l'effet inductif disparaît avec la distance ce n'est pas le cas de l'effet mésomère qui conservent la même intensité quel que soit la distance tant qu'il y a un système conjugué. Ainsi on dit que l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif**

Par exemple si vous avez une molécule de 50 liaisons totalement conjuguée au bout de 3 à 4 liaisons il n'y aura plus d'effet inductif alors que l'effet mésomère sera identique sur toute la longueur du squelette.

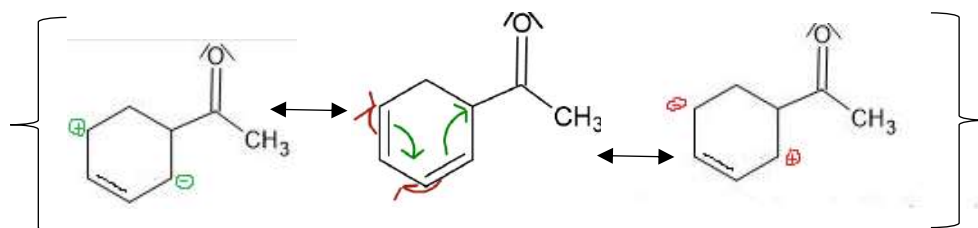
Exemple sur la délocalisation (parce qu'il n'y a jamais assez d'exemples 😊)

- ✓ Exemple 1 :

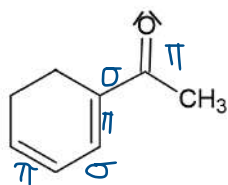


1-(cyclohexa-2,4-dien-1-yl)ethan-1-one

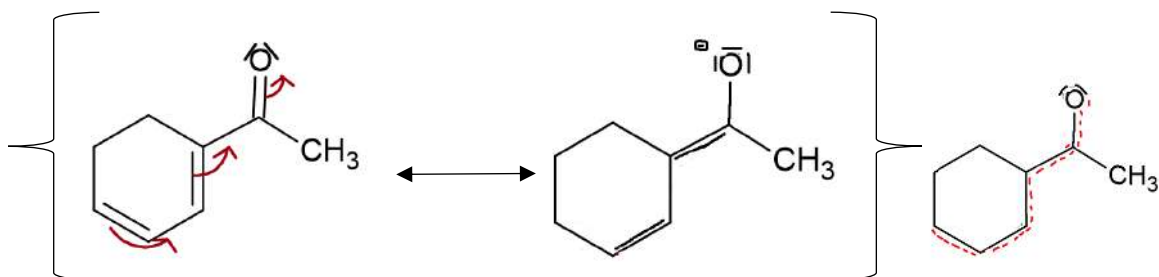
- ✓ Comme d'habitude on commence par nommer les liaisons pour voir le système conjugué. Cela nous permet de constater que la double liaison ne fait **PAS** partie du système conjugué. On peut ensuite faire les mouvements d'électrons :



- ✓ Exemple n°2 :

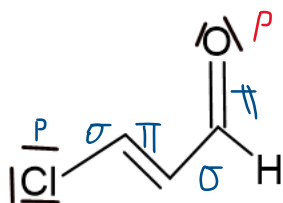


1-(cyclohexa-1,3-dien-1-yl)ethan-1-one



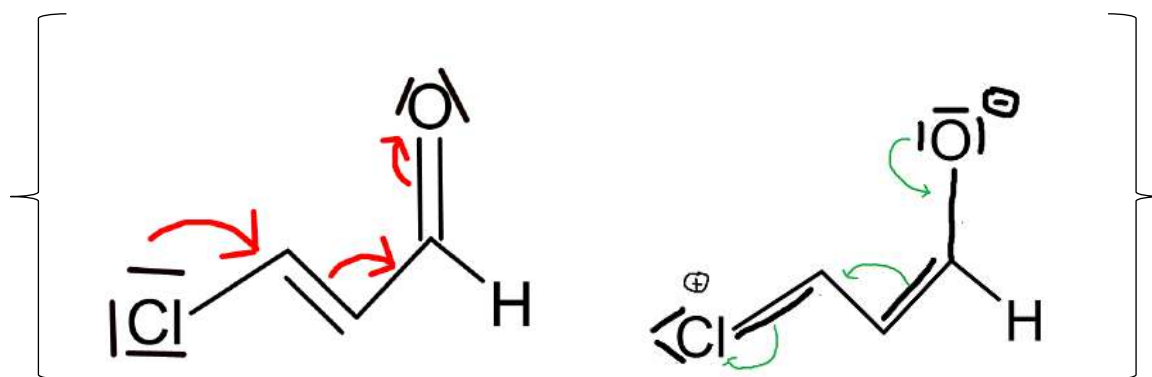
Ici c'est la double liaison  $C=O$  qui participe au système conjugué mais pas les électrons des doublets non liant de l'oxygène qui ne sont pas délocalisés car ils sont restés dans une orbitale p pure. Avec la mésomérie la double liaison  $C=O$  devient un DNL de l'oxygène. Ce même DNL peut être remis à contribution pour retrouver la forme mésomère neutre.

✓ Exemple n°3 :

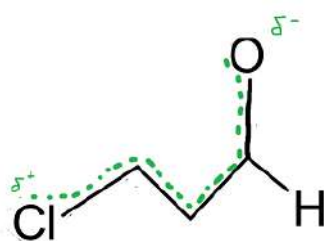


(2E)-3-chloroprop-2-enal

Pour cette molécule on a du chlore qui est un halogène ainsi qu'un groupe CHO. Si on dessine les DNL et les DL on s'aperçoit que le système conjugué traverse toute la molécule car on a à la fois un enchaînement  $\pi - \sigma - p$  et aussi  $\pi - \sigma - \pi$ .



Cl étant un halogène il a déjà 3 DNL, comme il ne peut pas accepter d'autres électrons sans quitter la molécule il va donner un de ses doublet en p pure. Une charge + va apparaître au niveau de Cl et par « effet domino » les double liaisons vont basculer vers la droite jusqu'à ce que la double liaison C=O devienne un DNL de O. Si on veut retrouver la forme mésomère neutre c'est O qui doit donner son DNL supplémentaire responsable de sa charge -. Les liaisons se rabattent à nouveau mais cette fois vers la gauche jusqu'à ce que la liaison Cl=C redevienne le DNL de Cl. Pour l'hybride Cl va toujours donner ses électrons et O les récupérer on a alors :



Pour être certain de faire les formes mésomères limites il faut TOUJOURS représenter les DNL, DL et case vacante pour être sûr de ne rien rater.

### C. Stabilité des Intermédiaires Réactionnels

Tous les effets électroniques que l'on vient de voir sont présent sur **toutes les espèces chimiques+++** et vont être nécessaire car ils vont influencer sur la **réactivité de la molécule**. En effet avec la mésomérie et les effets inducteurs on va être capable de déterminer les **sites riches et pauvres en électrons** de la molécule ces sites sont **des sites dits « réactionnels »**. Une fois que l'on a identifié ces sites on va pouvoir déduire **comment la molécule réagit** et prédire ainsi la **structure des intermédiaires réactionnels**. Lorsque l'on a la structure de l'intermédiaire on peut en déduire **sa stabilité** ce qui va permettre de savoir **quel produit sera privilégié** par rapport à un autre. Avec tout cela on peut donc savoir **le produit final, les intermédiaires réactionnels possibles, le sens de la réaction mais aussi si la réaction est possible ou non**.

## III. Les Interactions moléculaires ou non-covalentes

Les effets électroniques au sein d'une molécule, en plus d'avoir un impact sur la réactivité, induisent la création **d'interactions moléculaires** qu'on appelle aussi **non covalentes** avec d'autres molécules. Ces interactions vont entraîner des conséquences très importantes sur la **structure de la matière** notamment en biologie avec la



**formation de protéines.** Ces interactions vont être de **faibles énergie** par rapport aux liaisons covalentes (si une liaison covalente a une énergie de l'ordre d'une centaine de kJ ce n'est qu'une **dizaine de kJ** pour les interactions non covalentes). Il existe plusieurs interactions moléculaires et pour la TTR on va n'en voir que 2 :

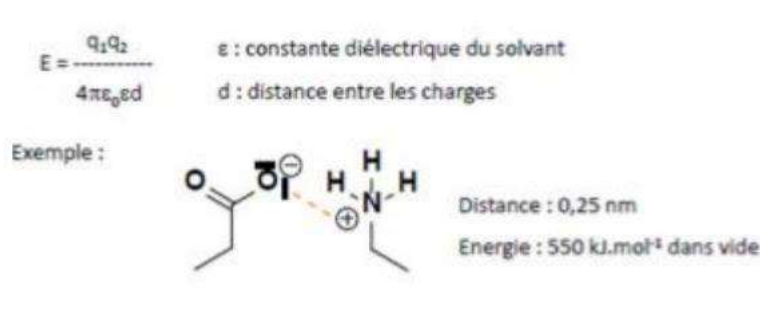
- ❖ Interactions électrostatiques
- ❖ **Liaison hydrogène**

## 1. Interactions électrostatiques

Ce sont des interactions qui peuvent avoir lieu entre :

### 1. Deux charges : charge + et charge -

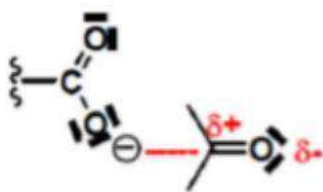
Comme on a **deux charge opposées** sur deux molécules différentes cela va créer une interaction qui va **attirer** les deux structures ce qui in fine va donner une « **pseudo liaison** » entre les deux. Cette interaction varie en fonction de **la distance et de la constante diélectrique du solvant**. Par exemple cette interaction sera la + élevée dans le **vide** que dans toute autres systèmes grâce à cette constante.



Dans l'exemple ci-dessus on a l'oxygène du **carboxyle(RCOO-)** qui porte une charge -et un azote d'une **amine quaternaire (RNH3+)** portant une charge +. Dans **le vide** cette interaction aura une **valeur de 550kJ/mol**. Néanmoins, si on se place dans **l'eau** avec la même distance on aura une interaction plus faible car la **constante diélectrique est plus élevée** ce qui fait diminuer **la valeur de E** (voir l'équation sur la photo) ce qui donne une énergie de seulement **4kJ/mol** ce qui est beaucoup plus faible. Cette interaction électrostatique charge/charge va être très utile notamment pour la **structuration des protéines** qui sont des macromolécules. En effet pour faire une protéine il faut des acides aminés qui portent des fonctions acides ou amines qui s'ionisent différemment en fonction de leur pKa. Il faut noter que cette interaction sera beaucoup plus faible en périphérie qu'au cœur de la protéine car il y a de l'eau en périphérie.

Par exemple entre deux AAs au centre de la protéine comme la lysine et l'aspartate l'interaction sera peu solvatée (car peu d'eau autour) ce qui lui donnera une valeur de 230kJ/mol cela va devenir une interaction structurante de la protéine dans sa partie éloignée de l'eau.

### 2. Entre une charge et une dipôle permanente

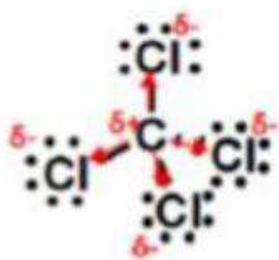


Si on observe l'exemple on a une molécule avec une charge négative portée par  $\text{RCOO}^-$  ainsi qu'une molécule propan-2-one. Du fait de la grande différence d'électronégativité entre le C et le O celui-ci va avoir tendance à attirer les électrons à lui. La **liaison  $\text{C}=\text{O}$  est donc polariser** et **l'oxygène va alors porter une charge partielle  $\delta^-$**  et le **C une charge partielle  $\delta^+$** . **Comme l'électronégativité ne varie pas on aura une dipôle permanente (elle ne pourra pas disparaître)**. Ainsi la charge formelle  $-$  du O va pouvoir rentrer en interaction avec la charge partielle  $+$  du carbone. A l'inverse on peut également supposer une interaction entre  $\delta^-$  de l'oxygène et une charge formelle  $+$  (comme avec une amine quaternaire). C'est ce phénomène qui est appelé **interaction charge-dipôle permanente**

### 3. Polarité des molécules

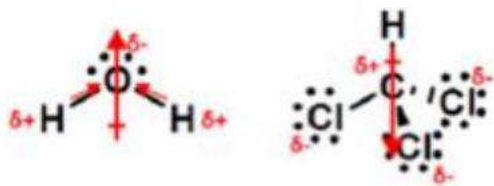
Avec la différence d'électronégativité, on l'a vu en début du cours, cela crée une liaison polarisée. Néanmoins, il ne faut pas que s'arrêter sur une liaison. Si on regarde la **molécule dans sa globalité**, toujours à cause de la différence d'électronégativité, il y aura une **différence de répartition des électrons** avec des endroits avec beaucoup d'électrons et d'autres avec peu d'électrons. Cette différence de répartition crée une **polarisation permanente** de la molécule.

- ✚ Si on a une molécule diatomique covalente ( $\text{Cl}-\text{Cl}$ ) avec des atomes identiques avec la même électronégativité ( $\text{Cl}-\text{Cl}$ ) il n'y a **PAS** de polarité car la répartition des charges sera strictement symétrique car il n'y aura pas d'atomes qui attirera plus d'électrons qu'un autre.
- ✚ Dans le cas d'une molécule polyatomique avec des atomes possédant des électronégativités différentes mais dont la forme est **SYMÉTRIQUE** :



Ici on a du tétrachlorure les liaisons sont polarisées car les Cl étant beaucoup plus électronégatif que C les électrons vont être attirés par les Cl qui se retrouveront en excès et C en déficit. Comme **la molécule est symétrique elle n'est pas polarisée**, on dit qu'elle est **apolaire** car les moments dipolaires individuels vont **s'annuler** dans l'espace à cause de la symétrie de la molécule. Lorsque l'on fait **la somme des moments dipolaires le résultat sera nul**.

- ✚ Maintenant si on prend une molécule polyatomique avec des atomes possédant des électronégativités différentes mais dont la forme **N'EST PAS SYMÉTRIQUE** :

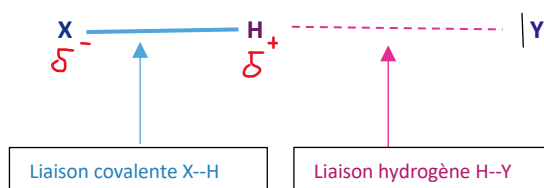


Dans cet exemple on a pris de l'eau et du trichlorure de carbone. **O et Cl étant respectivement plus électronégatif** que **H et C** se sont eux qui vont **recupérer les électrons et portée la charge δ-**. Comme ici les molécules ne sont pas symétriques **la répartition des charges sera donc dissymétrique** ce qui donnera une **molécule polaire**. La répartition inégale des charges va créer **un moment dipolaire μ non nul** dont la valeur sera proche de celle d'électronégativité. Pour connaître **le sens de ces moments dipolaires μ on part de la charge δ+ pour aller vers δ-**.

## • Liaison Hydrogène

Tenez bon c'est la dernière partie

Il s'agit d'un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. Elle se produit uniquement lorsqu'un un **hydrogène** est lié un **atome très électronégatif (F>O>N>Cl)** et un atome **Y** possédant un doublet non liant. Il s'agit de **la plus forte des liaisons intermoléculaires ou non covalente avec une énergie comprise entre 5 et 30 kJ/mol** contrairement aux autres qui se situent en dessous de 5. Ces liaisons hydrogènes vont être **très importantes pour la structuration de la matière**.

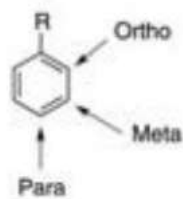


On a donc la présence d'une liaison très polarisée X—H avec l'atome électronégatif qui va attirer les électrons de la liaison H qui sera en déficit d'électrons et donc avoir une charge partielle  $\delta^+$ . De l'autre côté on aura l'atome Y riche en électrons grâce à son doublet non liant ce qui va créer la liaison hydrogène. C'est une liaison qui est **directive** : pour qu'elle puisse avoir lieu **les trois atomes doivent être colinéaires (=alignés)** +++ avec une longueur qui varie entre **2,5 et 3,2 Å**. On va retrouver ce type de liaison surtout dans l'eau. Cette liaison hydrogène est essentielle en biologie puisqu'elle sert à :

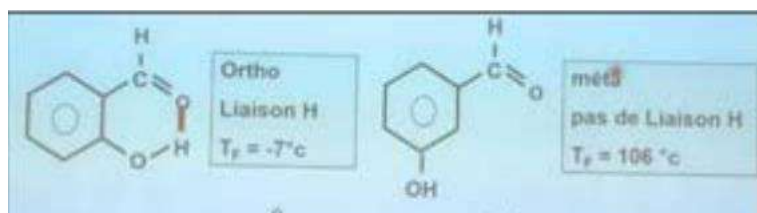
- La liaison entre un site actif et le médicament
- Complémentarité des bases de l'ADN : La reconnaissance A et T nécessite trois liaisons hydrogènes et C et G 2 liaisons hydrogènes.

## *Liaison hydrogène intramoléculaire*

Les liaisons hydrogènes peuvent **intermoléculaires (entre les molécules)** mais aussi **intramoléculaires (dans la molécule)** ce qui va entraîner des conséquences physico-chimiques importantes :



Ici on a de l'acide salicylique il y a deux isomères de position possible :



- L'isomère **ortho** : les 2 substituants sont liés à des carbones qui se suivent dans le cycle.
- L'isomère **méta** : les 2 substituants sont liés à deux carbones du cycle qui sont séparés par 1 seul carbone intermédiaire.

Isomère Ortho	Isomère Méta
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité d'avoir des liaisons hydrogène <b>intramoléculaires</b> (vu que les substituants sont proches) (interaction entre le H de l'alcool et le O du carbonyle)</li> <li>• Dans le cas où il n'y a <b>PAS</b> de liaison <b>intermoléculaires</b> ce qui induit une faible cohésion du solide d'où une température de fusion de -7°C. A température ambiante il sera donc dans l'état <u>liquide</u>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• On se situe trop loin pour qu'il y ait des liaisons <b>intramoléculaires</b>, mais il est possible d'avoir des liaisons <b>intermoléculaires</b> avec une autre molécule.</li> <li>• On a des liaisons hydrogènes <b>intermoléculaires</b>, on structure le solide</li> <li>• On aura des interactions fortes entre toutes les molécules. Ces interactions fortes vont se traduire par une température de fusion de 106°C. L'isomère <b>Méta</b> est solide à température ambiante</li> </ul>

On peut aussi avoir un effet sur la solubilité de la molécule. On peut prendre comme exemple le nitrophénol :



- Le nitrophénol (en bas à gauche) lorsque le groupement nitro est en position **para (à l'opposé)** de l'alcool ne pourra pas avoir de liaisons **intramoléculaires** moléculaires (car trop éloignés) mais des liaisons **intermoléculaires**. Cet isomère pourra donner ou accepter des liaisons hydrogènes avec l'eau. Il sera donc très soluble avec celle-ci.
- Cependant à droite, lorsque le groupement nitro est en **ortho** on aura des liaisons **intramoléculaires** possibles. Pour cet isomère, du fait de la liaison **intramoléculaires** on sera moins disposé à former des liaisons avec les molécules aux alentours, en particulier avec l'eau car cette molécule est un donneur de liaisons hydrogènes. Ainsi on aura peu d'interaction avec l'eau ce qui explique sa faible solubilité.

Dédicaces :

Déjà première dédicace à vous qui avez lu tout le cours et qui êtes allés à la TTR : bravo à vous ! Même si ça peut faire beaucoup d'informations d'un coup prenez le temps de bien comprendre et apprendre le cours, si vous avez des question il y a le forum donc n'hésitez pas. Prenez aussi un peu de temps pour vous avant la VRAIE rentrée pour vous détendre un peu car vous aurez de moins en moins l'opportunité de le faire. Normalement une fiche Récap' de tout ça devrait sortir où je mettrai les infos les + importantes donc pas de stress.

Dédicace à mes co'tut qui sont vraiment incroyables. On va préparer pleins de choses qui vont vous faire ADOREZ la chimie. On va vous mettre des paillettes dans votre vie !

Dédicace aussi à Houcine et Yacine : ça y est on est ENFIN tuteur !!! Après ces soirées QCMs démoniaques, les TP infernales de SV, les coups de stress, les révisions à l'arrache (on se rappelle d'OVA), les cours de médecine...on peut enfin porter le t-shirt du tut'. Après dommage que vous soyez dans une matière moins bien que la Sainte Chimie

Dédicace aussi à mes parents, ma sœur et mon frère parce que sans eux et surtout sans leur soutien inconditionnel et leur encouragement je ne serai pas là (je serai déjà mort de faim d'ailleurs donc je suis bien obligé de leur faire une dédi...)

Suite au prochain épisode 😊 et je vous laisse avec la devise des JO : Plus Vite, Plus Haut, Plus Fort

*Fin*