

Atomistique et liaisons chimiques
 Qu'est ce que la stéréochimie ?
 Conformation
 Isomérisation optique
 Stéréochimie des cycles

- Acquérir les connaissances élémentaires des liaisons chimiques.
- Connaître les conformations privilégiées dans des molécules acycliques ou cycliques, les relations stériques entre différents stéréoisomères, les configurations absolues.

NOTIONS FONDAMENTALES D'ATOMISTIQUE ET DE LIAISONS CHIMIQUES

a) Principe général

- La matière est formée d'**atomes** qui réagissent entre eux pour former des édifices appelés **molécules**. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de **liaisons chimiques**. Un atome neutre se compose d'un noyau contenant Z protons chargés positivement (Z étant le **numéro atomique**), N neutrons (neutres) et d'un nuage électronique constitué de Z électrons chargés négativement.
- Un électron est décrit par la **mécanique quantique**. Contrairement à la description classique, on ne pourra pas localiser un électron par ses coordonnées x, y, z . On pourra uniquement définir une *zone de probabilité de présence* qui portera le nom d'**orbitale**. Cette zone est définie par le carré Ψ^2 d'une fonction $\Psi(x, y, z)$ appelée **fonction d'onde** qui est le résultat de l'**équation de Schrödinger** que l'on écrit en abrégé : $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ (H désigne ce que l'on appelle l'**opérateur hamiltonien** et E l'énergie). Cette équation ne peut être

résolue exactement que pour des systèmes à un seul électron. Sa résolution exacte ou approchée fait toujours apparaître des nombres entiers ou demi-entiers appelés **nombres quantiques**.

b) Les orbitales atomiques

Une orbitale atomique est la zone de probabilité de présence d'un électron dans un atome.

Quatre nombres quantiques sont attachés à une orbitale atomique :

- **le nombre quantique principal n** ($n = 1, 2, 3, \dots$) définit classiquement une **couche**, la taille de l'orbitale et les niveaux d'énergie E qui sont proportionnels à $-1/n^2$;
- **le nombre quantique azimutal l** ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) définit classiquement une **sous-couche** et la forme de l'orbitale (tableau 2.1) ;
- **le nombre quantique magnétique m** ($-l \leq m \leq +l$) définit la **position de l'orbitale** atomique dans l'espace ;
- **le spin s** rend compte de la rotation de l'électron sur lui-même, il ne peut prendre que les deux valeurs $+1/2$ (état α noté \uparrow) et $-1/2$ (état β noté \downarrow). Deux électrons de même spin sont dits **parallèles** et deux électrons de spins opposés sont dits **antiparallèles** ou **appariés**.

Les principales orbitales rencontrées en chimie organique sont représentées sur le *tableau 2.1*.

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, les électrons se placent dans les orbitales atomiques selon le **principe d'édification** :



- Les électrons commencent à occuper les orbitales de plus basse énergie.
- Ils y entrent par paires avec des spins opposés (Principe d'exclusion de Pauli).
- S'il y a plusieurs électrons dans une même sous-couche, ils occuperont le plus d'orbitales possibles avec des spins parallèles.

Nous donnons quelques exemples dans le tableau 2.2 où les carrés représentent les orbitales ou **cases quantiques** si l'on se place du point de vue des niveaux d'énergie.

TABLEAU 2.1 DIFFÉRENTES ORBITALES ATOMIQUES RENCONTRÉES EN CHIMIE ORGANIQUE
(LE SIGNE + OU – DESSINÉ SUR L'ORBITALE ATOMIQUE INDIQUE
LE SIGNE MATHÉMATIQUE DE LA FONCTION D'ONDE).

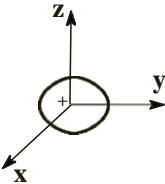
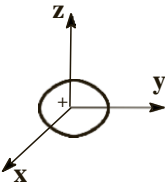
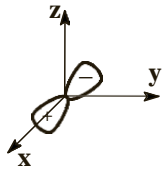
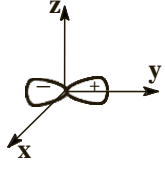
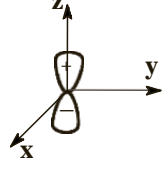
| n | l | m | forme de l'orbitale atomique | symbole |
|---|---|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | 0 | 0 |  | 1s |
| 2 | 0 | 0 |  | 2s |
| 2 | 1 | -1 |  | 2p _x |
| 2 | 1 | 0 |  | 2p _y |
| 2 | 1 | 1 |  | 2p _z |

TABLEAU 2.2 CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DE QUELQUES ÉLÉMENTS.

| élément | numéro atomique | cases quantiques | | | configuration électronique |
|---------|-----------------|------------------|----|----|----------------------------|
| | | 1s | 2s | 2p | |
| H | 1 | | | | $1s^1$ |
| He | 2 | | | | $1s^2$ |
| Li | 3 | | | | $1s^2 2s^1$ |
| C | 6 | | | | $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| N | 7 | | | | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| O | 8 | | | | $1s^2 2s^2 2p^4$ |

c) Description de la liaison chimique par la théorie des orbitales moléculaires

Pour rendre compte de la formation de la liaison chimique, il faudra décrire la molécule par une nouvelle orbitale qui sera un « mélange » des orbitales atomiques (mathématiquement le terme « mélange » signifie combinaison linéaire d'orbitales atomiques).

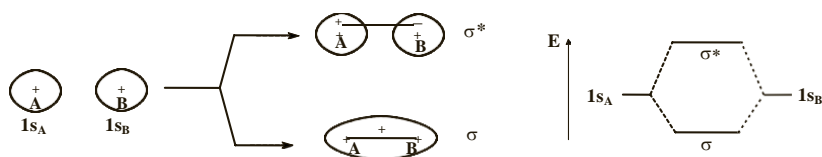
Dans une molécule, l'orbitale atomique de chaque électron va se délocaliser partiellement ou totalement sur la molécule tout entière et c'est cette nouvelle orbitale délocalisée qui porte le nom d'**orbitale moléculaire**.

Les calculs montrent qu'un mélange de deux orbitales atomiques mène à deux orbitales moléculaires. L'une a une énergie inférieure à celles des orbitales atomiques de départ et porte le nom d'**orbitale liante** tandis que l'autre correspond à une énergie supérieure à celles des orbitales atomiques de départ et porte le nom d'**orbitale anti-liante**. Bien évidemment, on appliquera le principe d'édification à ces nouvelles orbitales.

Pour qu'une molécule soit stable, il faut avoir un bilan énergétique liant. Si le recouvrement est axial, on a une liaison dite σ , si le recouvrement est latéral, la liaison sera dite π .

Nous avons représenté quelques recouvrements typiques sur la figure 2.1.

> Recouvrement axial



> Recouvrement latéral

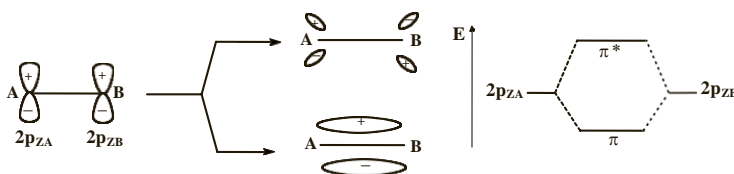


Figure 2.1 Exemples de recouvrements.

À ce niveau, plusieurs remarques sont à faire :

- > dans une molécule donnée, la **liaison** π est toujours d'un niveau énergétique supérieur à la **liaison** σ liante ;
- > l'existence d'une liaison π suppose la présence d'une liaison σ , c'est la raison pour laquelle on parle parfois de « **double liaison** » ;
- > il peut y avoir simultanément deux liaisons π dans deux plans perpendiculaires ;
- > la présence uniquement d'une liaison σ entre deux atomes permet la libre rotation, alors que la présence d'une liaison π l'empêche ;
- > l'effet antiliant est plus important que l'effet liant, c'est-à-dire qu'en valeur absolue la perte d'énergie provoquée par l'orbitale antiliante est plus importante que le gain d'énergie provoqué par l'orbitale liante.
- > Une orbitale π possède une **surface nodale** c'est-à-dire un plan où la probabilité de présence de l'électron est nulle.

d) Détermination de la géométrie d'une molécule — Hybridation des orbitales

Pour comprendre la géométrie d'une molécule, on se demande comment vont se réarranger les orbitales atomiques pour pouvoir former des liaisons. On parlera alors d'**hybridation** des orbitales atomiques et ce sont ces nouvelles orbitales hybrides qui vont intervenir pour former des liaisons.



Les orbitales hybrides sont construites selon les **règles de Pauling** :

- Toutes les orbitales atomiques de la couche de plus haute énergie sont mélangées.
- Ces nouvelles orbitales auront un caractère directionnel le plus prononcé possible et c'est cette orientation qui détermine la géométrie de la molécule.
- Ces nouvelles orbitales pourront former des liaisons par recouvrement avec les orbitales des atomes voisins.
- Le nombre d'hybrides formé et leur direction seront déterminés par le nombre d'atomes voisins.
- Le type d'hybridation est indépendant de la nature de l'atome, mais par contre un atome donné peut avoir différents types d'hybridation possibles.

Nous présentons sur le *tableau 2.3* les différents types d'hybridation de l'atome de carbone. Il y a trois types d'hybridation qui correspondent à différents mélanges d'orbitales atomiques et confèrent une géométrie tétraédrique, plane ou linéaire.



Dans le cas de l'azote, qui a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, le principe sera exactement le même. Pour former les hybrides sp^3 , l'orbitale $2s$ se mélange avec les trois orbitales $2p$. À l'état neutre, il n'y aura que trois liaisons car une des orbitales hybrides est déjà saturée avec ses deux électrons. Une telle orbitale porte le nom de **doublet libre** ou **doublet n**, ou encore d'orbitale non liante. La molécule d'ammoniac constitue un exemple type (*fig. 2.2*).

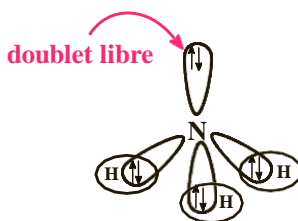


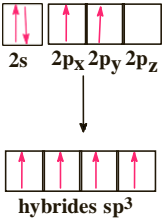
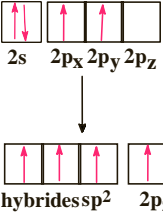
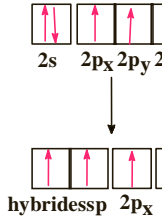




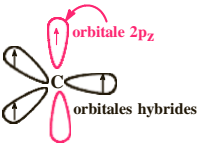
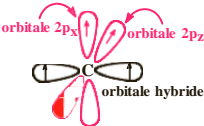
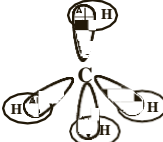

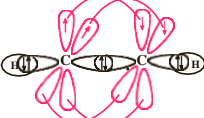
Figure 2.2 La molécule d'ammoniac (seuls les grands lobes des orbitales hybrides sont représentés).

Il en est de même pour l'oxygène dans la molécule d'eau, mais cette fois-ci, il y aura deux doublets libres



Il existe une méthode simple pour déterminer dans le cas du carbone, de l'azote et de l'oxygène le degré d'hybridation d'un atome dans une molécule.

TABLEAU 2.3 LES DIFFÉRENTES HYBRIDATIONS DU CARBONE.

| | tétragonale (sp^3) | trigonale (sp^2) | digonale (sp) |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| réarrangement | <p>Les orbitales 2s se mélangent avec les trois orbitales 2p.</p>  | <p>L'orbitale 2p_z ne s'hybride pas. L'orbitale 2s se mélange avec deux orbitales 2p.</p>  | <p>Les orbitales 2p_x et 2p_y ne s'hybrident pas. L'orbitale 2s se mélange avec une orbitale 2p.</p>  |
| caractéristiques et forme | <p>Environ 25 % de caractère s et 75 % de caractère p</p>  | <p>Environ 33 % de caractère s et 66 % de caractère p</p>  | <p>50 % de caractère s et 50 % de caractère p</p>  |
| géométrie ^a | <p>Tétraèdre régulier</p>  | <p>Plane, angles entre hybrides de l'ordre de 120°</p>  | <p>Linéaire</p>  |
| exemples ^a | <p>Méthane</p>  | <p>Éthène</p> <p>Recouvrement latéral</p>  | <p>Éthyne</p> <p>Recouvrements latéraux</p>  |

a. Seuls les grands lobes des orbitales hybrides ont été représentés.

En désignant par n le nombre de voisins de l'atome dont on cherche l'état d'hybridation et par p le nombre de doublets libres, la somme $n + p$ va déterminer l'état d'hybridation selon la règle suivante :

$n + p = 4$ hybridation sp^3

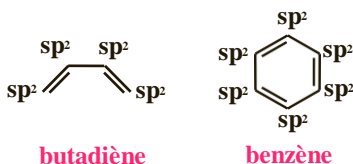
$n + p = 3$ hybridation sp^2 +

$p = 2$ hybridation sp

e) Les molécules conjuguées

Les **molécules conjuguées** sont des molécules qui dans leur formulation classique présentent une alternance de liaisons σ et π .

Le **benzène** et le **but-1,3-diène** (appelé usuellement **butadiène**) constituent des prototypes classiques de telles molécules. Tous les atomes de carbone de ces molécules sont hybridés sp^2 ; cependant, sur le plan expérimental, il a été montré qu'une simple liaison σ carbone-carbone a pour longueur 1,53 Å alors qu'une liaison π est plus courte et mesure 1,34 Å. Pour le butadiène comme pour le benzène, on observe que toutes les liaisons ont des longueurs intermédiaires entre les liaisons σ et π . En outre, dans le cas du benzène, toutes les liaisons ont la même longueur.



L'interprétation de ce résultat consiste à postuler que toutes les liaisons ont acquis un caractère π plus ou moins important lié à la délocalisation du nuage π sur toute la chaîne carbonée. C'est la raison pour laquelle on symbolise parfois la délocalisation du nuage π en représentant le butadiène et le benzène de la manière suivante :



Nous reviendrons largement sur ces notions de **conjugaisons** au chapitre 3 car l'importance du caractère π varie en fonction de la liaison et une conjugaison peut être obtenue par délocalisation d'un doublet n porté par un hétéroatome. Cette délocalisation est également favorable en énergie. Par rapport à des liaisons π localisées, on

stabilise le butadiène de $13,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le benzène de $150,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce gain d'énergie par rapport aux liaisons π localisées porte le nom d'**énergie de résonance**. Cette stabilisation augmente avec la longueur de la délocalisation, comme le montre la comparaison entre le butadiène et le benzène.

f) Les interactions de faibles énergies

À côté des liaisons entre atomes il existe des interactions de faibles énergies.

- > Les **interactions de van der Waals** sont dues à des interactions entre des atomes ou des groupements d'atomes non liés. Elles sont légèrement attractives à longue distance ($d > 2,8 \text{ \AA}$) et surtout très répulsives à courte distance ($d < 2,8 \text{ \AA}$) en raison de l'impossibilité de recouvrement d'orbitales saturées en électrons. L'importance de cette répulsion est liée à la taille du groupement d'atomes ; on parle alors d'**encombrement stérique** ou de **gène stérique**.
- > Les **liaisons hydrogène** sont dues à des interactions entre une zone de forte densité électronique (notée δ^\ominus) comme un doublet et un centre déficitaire en densité électronique (noté δ^\oplus) comme le montre l'exemple de la *figure 2.3*.



Figure 2.3 Liaison hydrogène entre l'ammoniac et le méthanol.

Ces liaisons hydrogène sont longues (entre $2,6$ et $3,1 \text{ \AA}$) et ont une géométrie bien déterminée. Elles sont de nature essentiellement électrostatique, mais leur caractère directionnel implique un **très léger caractère covalent**. Ces interactions **stabilisent** un système de 12 à $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- > Les **interactions dipolaires** sont des interactions également stabilisantes (environ $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) d'origine purement électrostatique résultant de l'interaction des moments dipolaires de molécules dissymétriques (*fig. 2.4*).

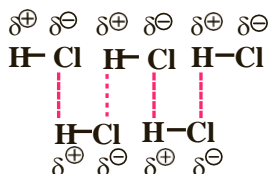


Figure 2.4 Interactions dipolaires du chlorure d'hydrogène.

QU'EST-CE QUE LA STÉRÉOCHIMIE ?

Précisons quelques compléments sur une notion qui doit être maintenant familière au lecteur à savoir l'isomérisie. Il est d'usage de classer les isomérisies en plusieurs types :

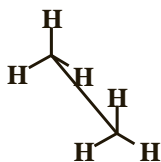
- L'**isomérisie de constitution**, c'est le cas le plus général. Les fonctions et les enchaînements de chaînes carbonées sont différents comme dans le cas du **cyclohexanol** et de l'**hexanone**.
- L'**isomérisie de squelette**, ce sont des isomères qui ont les mêmes fonctions, mais qui se différencient par un enchaînement différent des atomes de carbone ; c'est le cas par exemple du **pentan-1-ol** et du **2-méthylbutan-1-ol**.
- L'**isomérisie de position** correspond au cas où les fonctions et le squelette carboné sont les mêmes mais où la fonction principale occupe des positions différentes sur cette chaîne carbonée. Ainsi, le **butan-1-ol** et le **butan-2-ol** sont des isomères de position.
- L'**isomérisie stérique** ; dans ce cas les fonctions sont identiques, l'enchaînement des carbones est le même mais la disposition relative des atomes dans l'espace est différente ; c'est ce type d'isomérisie qui constitue la stéréochimie et dont l'étude constitue la suite de ce chapitre.

CONFORMATION

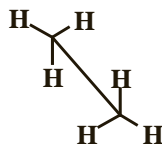
a) Définition

Une conformation est un arrangement possible obtenu par rotation autour d'une liaison simple σ .

Considérons, par exemple, l'**éthane** et faisons tourner les deux groupes méthyle par rapport à la liaison C-C (fig. 2.5).



Conformation éclipsée



Conformation décalée

Figure 2.5 Conformations de l'éthane.

Si les hydrogènes sont les uns en face des autres, on dira que l'on a une **conformation éclipsée**, sinon, la conformation est dite **décalée**.

b) Représentation des conformations

- La **représentation en perspective** donnera une image de la molécule qui pourra être parlante. Il existe de nos jours de nombreux logiciels informatiques capables de représenter les différentes conformations. Cependant, pour appréhender plus facilement certaines propriétés moléculaires, il peut être utile d'avoir recours à des représentations plus simplifiées.
- La **représentation de Cram** (ou représentation projective) : ici les liaisons dans le plan, en arrière et en avant sont représentées respectivement par des traits continus, des pointillées et des triangles. Avec ces conventions les conformations éclipsées et décalées de l'éthane sont représentées sur la *figure 2.6*.



Figure 2.6 Représentations de Cram des conformations de l'éthane.

- La **représentation de Newman** : cette représentation est particulièrement bien adaptée pour décrire sans ambiguïté les différentes conformations d'une molécule.



Une telle représentation s'obtient en regardant la molécule suivant l'axe C-C et en plaçant ce dernier perpendiculairement au plan de la feuille.



Pour se fixer les idées, nous donnons sur la *figure 2.7* les représentations éclipsées et décalées de l'éthane.

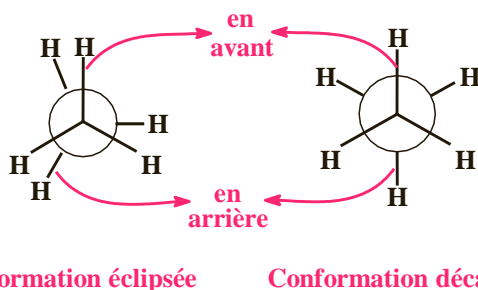


Figure 2.7 Représentations de Newman des conformations de l'éthane.

c) Étude du point de vue énergétique

Cas de l'éthane et du propane

Sur la molécule d'éthane faisons tourner d'un angle θ (**angle de torsion**) un groupement méthyle par rapport à l'autre. En conformation éclipsée, les atomes d'hydrogène sont proches, on a des interactions répulsives de Van der Waals. Lorsque θ augmente les hydrogènes vont s'éloigner et l'énergie diminuer pour atteindre un minimum à $\theta = 60^\circ$ (fig. 2.8) et ainsi de suite.

Les barrières d'énergie entre formes éclipsées et décalées étant faibles ($12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'éthane) on a un équilibre rapide entre les différentes formes décalées.

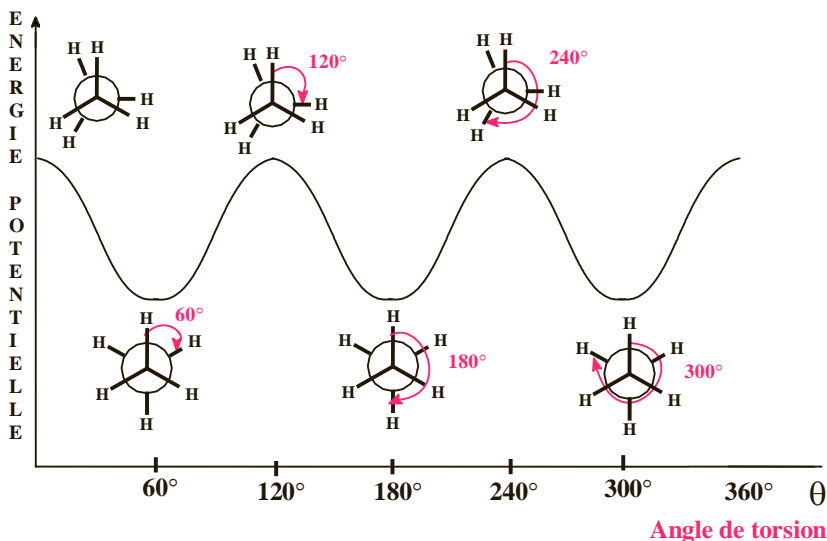


Figure 2.8 Diagramme d'énergie potentielle associée aux conformations de la molécule d'éthane.

Pour le **propane**, on a le même phénomène avec une barrière d'énergie plus importante entre les formes éclipsées et décalées plus importante ($14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cas de plusieurs conformations décalées

Envisageons le cas du **butane** qui, rappelons-le, a pour formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Nous montrons sur la *figure 2.9* les représentations de Newman des différentes conformations de cet alcane le long de la liaison $\text{C}_2\text{-C}_3$.

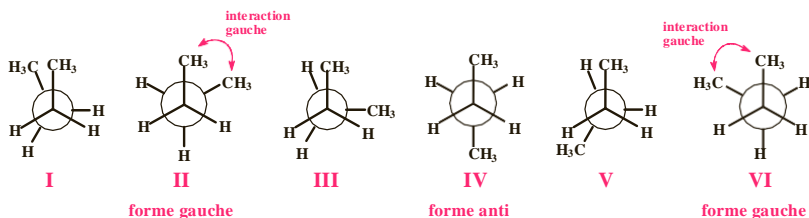


Figure 2.9 Représentations de Newman des différentes conformations du butane.

L'examen de ces différentes conformations montre qu'elles ne sont pas toutes identiques. Ainsi, si on envisage les conformations éclipsées I, III et V, on voit que I fait intervenir une interaction répulsive forte méthyle-méthyle en raison de la taille de ces groupements, alors que pour III et V, les interactions méthyle-hydrogène sont moins importantes ; on aura donc sur le diagramme d'énergie deux maxima d'intensité différente.

De même, en comparant les formes décalées IV avec II et VI, on voit que dans IV les deux groupements méthyles sont plus éloignés que dans II ou VI ; on aura donc un minimum relatif de plus basse énergie que pour II et VI (*fig. 2.10*). Dans ces deux derniers cas, les interactions entre les groupements méthyles portent le nom d'**interactions gauches**. Par définition, la forme IV porte le nom de **forme anti** et les formes II et VI le nom de **formes gauches**.

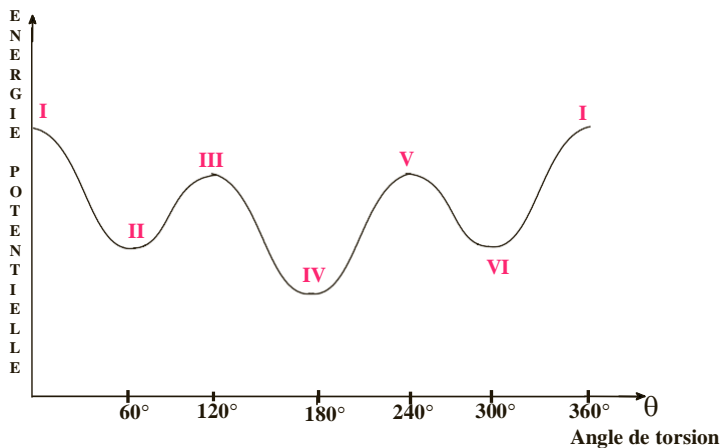


Figure 2.10 Diagramme d'énergie potentielle associée aux conformations de la molécule de butane.

Que se passe-t-il avec des hétéroatomes ?

Prenons, par exemple, le cas du **1,2-dibromoéthane**. Cette molécule dans sa forme gauche (*fig. 2.11*) possède un fort moment dipolaire dû à la polarité des liaisons C–Br. Il est bien évident que qualitativement le diagramme d'énergie sera sensiblement identique à celui du butane.

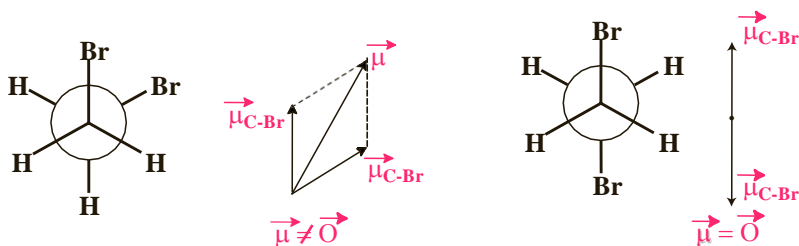


Figure 2.11 Conformations gauche et anti du 1,2-dibromoéthane.

Cependant, dans un solvant très polaire (c'est-à-dire à fort moment dipolaire) tel que l'**éthanol**, le **DMF** ou le **DMSO**¹ les formes gauches seront un peu plus favorisées en dépit des interactions répulsives de Van der Waals, en raison des interactions dipôles-dipôles entre le solvant et le soluté dans sa forme gauche.

Le phénomène sera différent avec un diol tel que l'éthane-1,2-diol (ou éthylène glycol). La forme gauche va dans ce cas prédominer en raison de l'effet stabilisant de la liaison hydrogène (*fig. 2.12*).

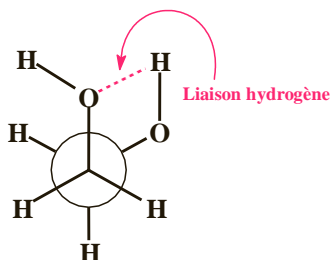


Figure 2.12 Forme gauche de l'éthane-1,2-diol (représentation de Newman).

1. DMF=diméthylformamide, DMSO=diméthylsulfoxyde

ISOMÉRIE OPTIQUE

a) Notions fondamentales

Lumière polarisée

Classiquement la lumière est considérée comme formée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} qui oscillent dans deux plans perpendiculaires (P) et (P'). Avec de la lumière monochromatique ordinaire, ces oscillations ont lieu dans toutes les directions, c'est-à-dire que (P) et (P') ne sont pas fixes (ils peuvent être dans toutes les directions de l'espace).

Une lumière sera dite **polarisée** si on sélectionne, parmi tous ces plans, ceux qui sont dans une position déterminée par un polariseur.

Activité optique

Introduisons une substance donnée dans une cuve transparente de longueur l (fig. 2.13). Pour certaines molécules, lorsque l'on envoie un faisceau monochromatique de lumière polarisée, il y a rotation des plans de polarisation d'un angle α . On dira alors que la substance considérée est douée d'un **pouvoir rotatoire** ou encore qu'elle est **optiquement active**.

- Si, pour un observateur placé devant le faisceau lumineux, le plan de polarisation est dévié vers la droite, le composé sera dit **dextrogyre** ou encore (+), l'angle de déviation α du plan de polarisation sera alors conventionnellement positif.
- Dans le cas contraire (plan de polarisation dévié vers la gauche), α sera négatif et le composé sera dit **lévogyre** ou encore (-).
- Quantitativement, α vérifie la **loi de Biot** :

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D l c}{100}$$

Dans cette relation, l est la longueur de la cuve (en dm), c la concentration (en gramme par 100 cm³ de solvant) et $[\alpha]_D$ est une constante caractéristique d'une substance donnée en degrés qui porte le nom de **pouvoir rotatoire spécifique**. Les mesures se font à la longueur d'onde de la raie D du sodium (589 nm).

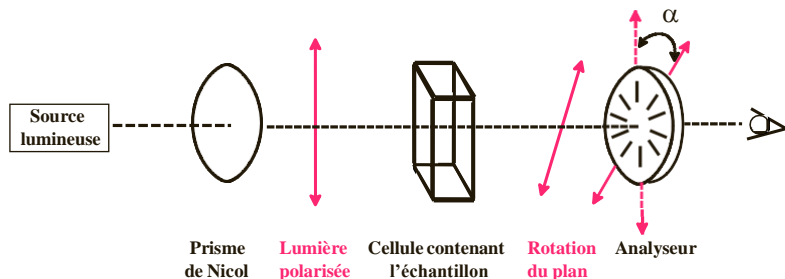


Figure 2.13 Déviation du plan de polarisation par une substance optiquement active.

Isomérisie optique

Si deux isomères d'un composé dévient le plan de polarisation de la lumière polarisée l'un d'un angle $+\alpha$, l'autre d'un angle $-\alpha$, ces deux composés sont dits **inverses optiques** ou **isomères optiques** ou **antipodes optiques** ou encore **énantiomères**.

Un mélange équimoléculaire de deux énantiomères ne va pas dévier le plan de polarisation ($\alpha = 0$), on a alors un mélange **racémique**.

Conditions structurales pour avoir une isomérisie optique

Ces conditions sont régies par le **principe de Pasteur**.

Deux molécules sont énantiomères si elles sont **chirales**, c'est-à-dire que leurs géométries sont images l'une de l'autre dans un miroir et qu'elles ne sont pas superposables.

Cette condition de chiralité peut être énoncée de manière tout à fait équivalente :

Un objet (ou une molécule) est **chiral** s'il ne présente ni plan ni centre de symétrie.

L'action des molécules chirales sur la lumière polarisée est qualitativement expliquée par une interaction spécifique entre le champ électrique lumineux et le champ électrique moléculaire.



Précisons que deux énantiomères ont exactement les mêmes propriétés chimiques et physiques à l'exception, bien évidemment, du pouvoir rotatoire.

b)

Isomérisation optique avec un seul carbone asymétrique

Définition — Notion de configuration

Un carbone asymétrique est un carbone sp^3 qui porte quatre substituants différents.

Considérons un atome de carbone dans une molécule (fig. 2.14) portant quatre substituants différents **a**, **b**, **c** et **d**. Représentons les deux images dans un miroir. On a donc deux énantiomères I et II. On voit sur ce schéma que I et II ne sont pas superposables ce qui est tout à fait équivalent au fait de dire qu'ils n'ont ni plan ni centre de symétrie. Dans la molécule I, inversons deux substituants (**a** et **b** par exemple), on obtient alors la molécule II. Il y a donc deux arrangements possibles autour du carbone asymétrique (noté parfois C^*) ; chacun de ces arrangements porte le nom de **configuration**.

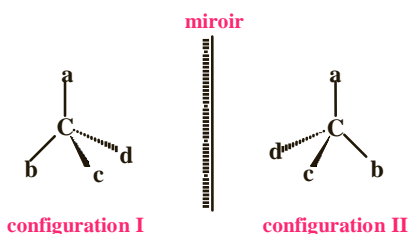


Figure 2.14 Les deux configurations possibles avec un seul carbone asymétrique.

Pour passer de la configuration I à la configuration II, il a fallu rompre des liaisons contrairement au passage d'une conformation à une autre qui ne nécessite qu'une simple rotation autour d'une liaison σ .



Plus généralement, à chaque fois qu'il y a passage d'un isomère stérique à un autre avec ruptures de liaisons, on dira que l'on a des **stéréoisomères**.

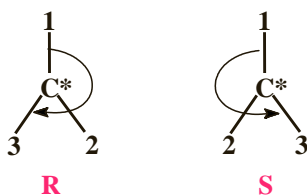
Configurations absolues — Règles de Cahn, Ingold et Prelog

Comme nous l'avons vu précédemment, une molécule possédant un carbone asymétrique mène à deux configurations. On va maintenant définir les règles de Cahn, Ingold et Prelog qui permettent de distinguer univoquement les configurations.



- On classe les quatre atomes directement liés au carbone asymétrique selon leurs poids atomique croissant en affectant le numéro 1 au plus lourd et le numéro 4 au plus léger.

- On place le substituant numéro 4 derrière et on regarde les trois autres. Si la séquence 1-2-3 va dans le sens des aiguilles d'une montre on dira que l'on a un composé **R** (Rectus), dans le cas contraire on a un composé **S** (Sinister) :



On a ainsi nommé les arrangements autour du carbone asymétrique et on a défini deux **configurations absolues**. Nous avons représenté quelques exemples sur la *figure 2.15*.



Dans le cas du **butan-2-ol** il y a équivoque car le carbone asymétrique a deux atomes directement liés identiques (des carbones dans le cas présent). Dans ce cas on applique dans l'ordre hiérarchique les règles suivantes :

- On regarde l'atome le plus lourd suivant. Ainsi, le groupement éthyle (CH_3CH_2-) sera prioritaire par rapport au groupement méthyle (CH_3-).
- Une double liaison équivaut à deux substituants, une triple liaison à trois substituants. Ainsi le groupement vinylique ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) sera prioritaire par rapport au groupement éthyle (CH_3CH_2-).
- Une double liaison l'emportera par rapport à des simples liaisons. Ainsi le groupement vinylique ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) sera prioritaire par rapport au groupement isopropyle ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$).

Ces règles ne s'appliquent qu'en cas d'ambiguïté ; on n'appliquera la règle $n + 1$ que si la règle n ne lève pas cette ambiguïté.

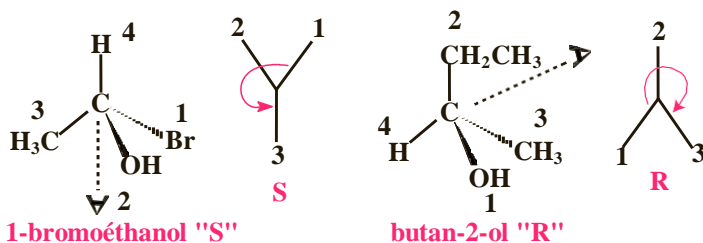


Figure 2.15 Exemples de configurations absolues.



Il n'y a pas de relation générale entre la configuration absolue et le pouvoir rotatoire. Cela signifie qu'en aucun cas on ne peut affecter *a priori* un pouvoir rotatoire à une molécule de configuration absolue donnée (R ou S).

Représentation de Fisher

Cette représentation est particulièrement adaptée aux cas de molécules possédant des carbones asymétriques. Le but est de représenter dans le plan le carbone tétraédrique. A cet effet nous allons appliquer **dans l'ordre** les règles suivantes :



- On place le carbone asymétrique au centre ; toutes les liaisons qui sont en avant du plan seront représentées horizontalement, toutes les liaisons en arrière du plan seront verticales.
- La chaîne carbonée la plus longue sera verticale.
- La fonction la plus oxygénée sera autant que possible vers le haut.

Nous avons indiqué deux exemples de telles représentations sur la *figure 2.16*.

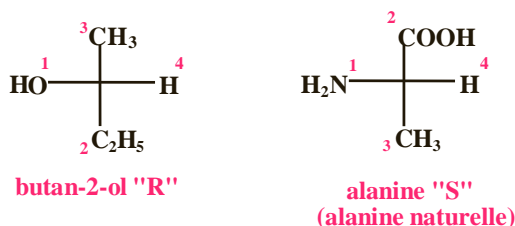


Figure 2.16 Représentation de Fisher du butan-2-ol et de l'alanine.

c)

Isomérisme optique avec deux carbones asymétriques

Énantiomérisme et diastéréoisomérisme

Considérons une molécule comprenant deux carbones asymétriques du type $abcC^*-C^*a'b'c'$. On a bien évidemment une molécule optiquement active car elle ne présente ni plan, ni centre de symétrie. On a représenté sur la *figure 2.17* les deux énantiomères **I** et **II** de cette molécule dans leur conformation éclipsée pour plus de clarté. **I** et **II**, images l'une de l'autre dans un miroir représentent deux arrangements possibles autour des deux carbones asymétriques.

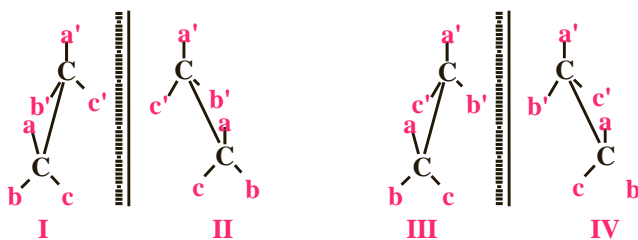


Figure 2.17 Stéréoisomères avec deux carbones asymétriques.

Dans **I**, par exemple, inversons la position des substituants **b'** et **c'** ; on a alors un composé **III** (fig. 2.17) qui possède un nouvel arrangement des six substituants **a**, **b**, **c**, **a'**, **b'** et **c'** autour des deux carbones asymétriques mais **III** n'est bien évidemment énantiomère ni de **I** ni de **II**. On dira que **III** est un **diastéréoisomère** de **I** et **II**. **III** n'ayant ni plan, ni centre de symétrie, il aura un énantiomère **IV**. La figure 2.18a résume les différentes relations de stéréoisomérisie des composés **I**, **II**, **III** et **IV**.

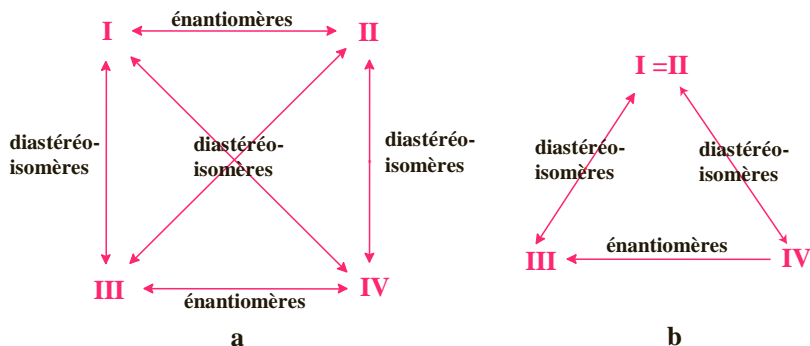


Figure 2.18 Différentes relations de stéréoisomérisie des composés **I**, **II**, **III** et **IV**. (a) Cas général. (b) Cas où les substituants liés aux carbones asymétriques sont deux à deux identiques ($a = a'$, $b = b'$, $c = c'$).

! Il existe un cas particulier important. Si, dans les composés de la figure 2.17 les substituants sont deux à deux identiques ($a = a'$, $b = b'$, $c = c'$), le composé **I** présente alors un plan de symétrie (le plan perpendiculaire en son milieu à la liaison C_1-C_2), **I** et **II** sont alors optiquement inactifs et identiques (ils seront alors dits **méso**) ; **III** et **IV** ne présentant ni plan ni centre de symétrie restent énantiomères. Les différentes relations de stéréoisomérisie des composés sont sur la figure 2.18b.

Exemples

Intéressons-nous aux différents stéréoisomères des **aldotéoses** qui sont des glucides de formule générale $HOCH_2-CHOH-CHOH-CHO$. Sur la figure 2.19, nous donnons les représentations de Fisher des quatre stéréoisomères : **I** et **II** sont énantiomères, de même que **III** et **IV**.

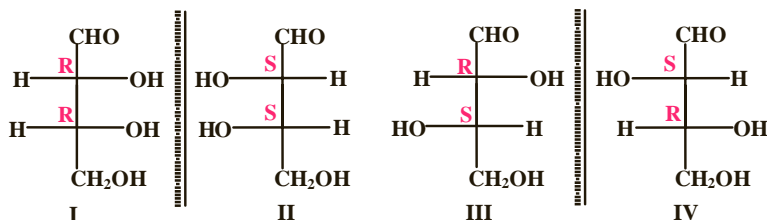


Figure 2.19 Différents stéréoisomères de l'aldose (représentations de Fisher).

Si on fait réagir de l'**acide nitrique** sur le mélange des quatre stéréoisomères, on oxyde en acide carboxylique simultanément les fonctions alcool primaire et aldéhyde. On obtient les trois stéréoisomères de l'**acide tartrique** (figure 2.20). **I** et **II** mènent chacun à l'isomère méso **I'** optiquement inactif et **III** et **IV** conduisent aux deux énantiomères **II'** et **III'**

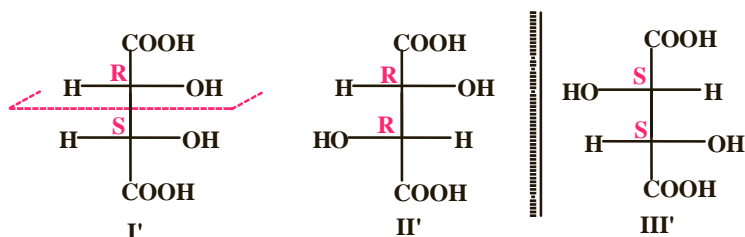


Figure 2.20 Stéréoisomères de l'acide tartrique.

d) Isomérisme optique avec plus de deux carbones asymétriques

Généralités et exemples

En étendant les raisonnements précédents à n carbones asymétriques on montre que l'on aura au maximum 2^n stéréoisomères soit 2^{n-1} couples d'énantiomères.



Prenons l'exemple des sucres en C_6 c'est-à-dire des composés de la forme $\text{HOCH}_2\text{---}(\text{CHOH})_4\text{---CHO}$. Il y a quatre carbones asymétriques, on aura donc $2^4 = 16$ stéréoisomères soit 8 couples d'énantiomères. Sur la figure 2.21 nous avons indiqué les représentations de Fischer des deux énantiomères du **glucose** et des deux énantiomères du **mannose** qui sont des sucres très répandus dans la nature. Notons que sur ce schéma seul l'énantiomère **I** du glucose et **III** du mannose sont naturels, **II** et **IV** ne sont accessibles que par synthèse. Entre ces différents sucres, il y aura des relations de diastéréoisomérisme.

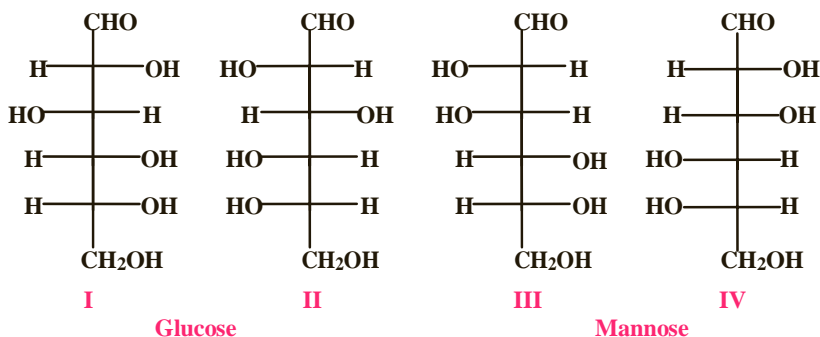


Figure 2.21 Énantiomères du glucose (I et II) et du mannose (III et IV).

Notion de série D et L

Ce classement, ou plutôt cette nomenclature ne s'applique qu'aux sucres et aux acides aminés.

Un **sucré** sera D ou L selon que son carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction aldéhyde portera le groupement hydroxyle à droite ou à gauche dans la représentation de Fisher.

Ainsi sur la *figure 2.21*, **I** est le **D-glucose** et **II** le **L-glucose** alors que **III** et **IV** représentent respectivement le **D** et le **L-mannose**. Remarquons que les sucres naturels appartiennent le plus souvent à la série D.

Pour les acides aminés (fonction carboxyle et fonction amine primaire fixées sur un même carbone) on aura une règle analogue :

Un **acide aminé** sera D ou L selon que le groupement NH_2 situé en α du groupement carboxyle sera à droite ou à gauche dans la représentation de Fisher.

Nous avons porté sur la *figure 2.22* les L et D-**thréonine**.

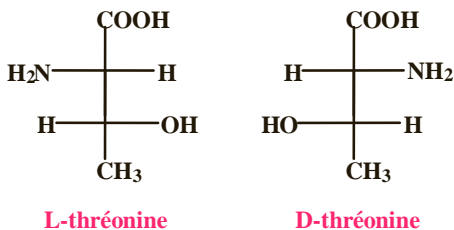


Figure 2.22 L et D-thréonine.

Remarquons que les acides aminés naturels appartiennent exclusivement à la série L.

e) Propriétés physiques et chimiques des énantiomères et des diastéréoisomères

Nous avons vu précédemment que deux énantiomères ne se différenciaient que par une seule propriété : le pouvoir rotatoire. Par contre les diastéréoisomères peuvent avoir des propriétés aussi bien physiques que chimiques tout à fait différentes, ce qui implique que deux diastéréoisomères pourront être séparés au laboratoire sans trop de problèmes.

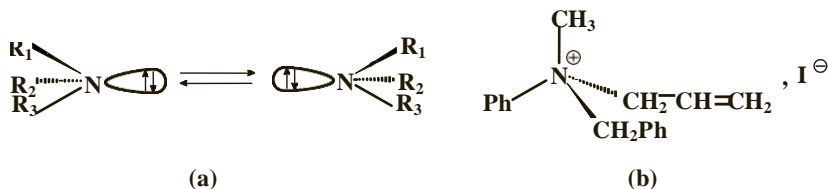
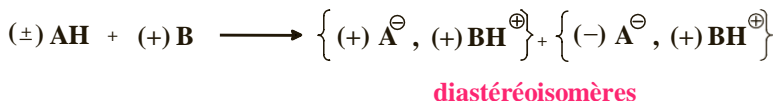


Figure 2.23 (a) Phénomène d'inversion de l'azote. (b) Exemple de sel d'ammonium quaternaire chiral.

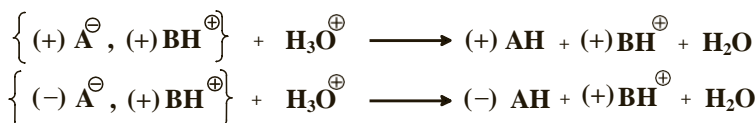
g) Séparation de mélanges racémiques et élaboration de molécules optiquement actives

Extraction d'énantiomères de mélanges racémiques

La première méthode est chimique et consiste à séparer deux énantiomères. Le principe est de *transformer un mélange racémique en mélange de diastéréoisomères*. Supposons que l'on ait un mélange racémique d'acides (\pm) **AH** à séparer. Il s'agit de faire réagir sur ce mélange une base (+) **B** énantiomériquement pure, en général une amine naturelle (quinine, cinchonine), de façon à former un sel qui sera constitué d'un mélange de diastéréoisomères :



Les deux sels formés qui sont des diastéréoisomères pourront être séparés par exemple par cristallisation. Les deux énantiomères de **AH** pourront être ensuite régénérés par simple hydrolyse en présence d'un acide fort.



La seconde méthode est empruntée à la biochimie. Une enzyme ou une bactérie mise en présence d'un mélange racémique peut réagir sur un seul antipode optique. On pourra ainsi isoler l'autre énantiomère.

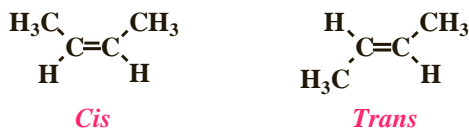
Synthèse de molécules optiquement actives

Les méthodes de synthèse de molécule optiquement actives, dont nous décrivons quelques exemples dans les chapitres ultérieurs reposent sur trois stratégies.

- La première consiste à modifier chimiquement des composés optiquement actifs naturels facilement accessibles (sucres, acides aminés...) en utilisant des réactions stéréospécifiques, c'est-à-dire qui modifient le substrat sans le racémiser.
- La deuxième stratégie vise à synthétiser des mélanges racémiques ou des mélanges de diastéréoisomères et à séparer les produits obtenus par une des méthodes décrites précédemment.
- Enfin un certain nombre de réactions peuvent induire un énantiomère bien déterminé si elles sont catalysées par des enzymes spécifiques.

ISOMÉRIE GÉOMÉTRIQUE

Considérons par exemple les deux alcènes suivants :



Dans le but-2-ène *cis* les deux groupements méthyle se trouvent dans le même demi-plan limité par la double liaison ; par contre dans le but-2-ène *trans*, les groupements méthyle se situent dans deux demi-plans différents par rapport à la double liaison. Enfin en raison des interactions éclipsées entre les groupements en position *cis*, un composé *trans* sera généralement plus stable qu'un composé *cis*. Ce type de diastéréoisomérisation s'applique à de nombreux autres cas où nous sommes en présence d'une ou plusieurs doubles liaisons. Nous en avons donné quelques exemples sur la figure 2.24.

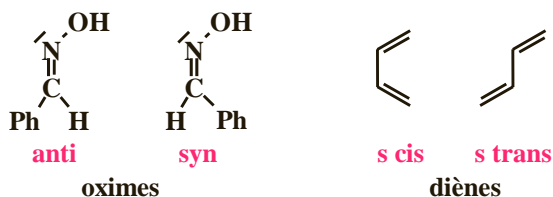
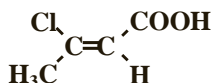
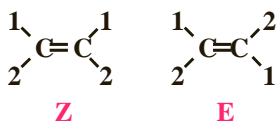


Figure 2.24 Exemples d'isomérisation géométrique dans les oximes et dans les diènes.

Les nomenclatures précédentes peuvent présenter certaines ambiguïtés comme sur la molécule ci-dessous :



Pour lever cette indétermination utilisons la nomenclature **Z** et **E**. Pour cela les substituants liés à chacun des carbones sp^2 sont numérotés séparément selon les règles de priorités de Cahn, Ingold et Prelog vues précédemment. Les deux cas suivants peuvent alors se présenter :



Si les deux groupements prioritaires sont dans le même demi-plan limité par la double liaison le diastéréoisomère sera dit **Z** (*zusammen*), dans le cas contraire il sera dit **E** (*entgegen*). Avec cette nomenclature la molécule précédente sera **Z**.

STÉRÉOCHIMIE DES CYCLES

Nous allons surtout nous intéresser aux carbures alicycliques c'est-à-dire aux cycles ne comprenant pas de doubles liaisons. Le comportement stéréochimique de ces composés a une grande importance car les mêmes motifs géométriques se retrouvent dans beaucoup d'autres fonctions. Compte tenu de l'angle d'environ 109° des liaisons formées par des carbones sp^3 ces composés ne sont en général pas plans. Nous commencerons par étudier le cyclohexane car il permet d'aborder plusieurs points importants relatifs à la géométrie des cycles.

a) Le cyclohexane et ses dérivés

Sur le papier le cyclohexane peut être très simplement écrit sous sa forme plane (*fig. 2.25a*).

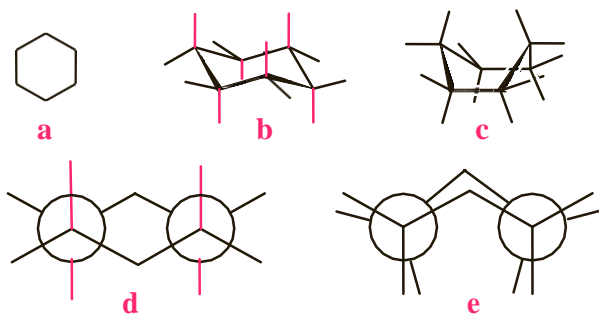


Figure 2.25 Le cyclohexane. **(a)** Représentation plane. **(b)** Conformation « chaise ». **(c)** Conformation « bateau ». **(d)** Représentation de Newman de la conformation « chaise ». **(e)** Représentation de Newman de la conformation « bateau ».

L'analyse structurale de ces cycles en tenant compte de l'angle de valence d'environ 109° fait apparaître une *infinité de conformations*.

- Celle qui est thermodynamiquement la plus stable porte le nom de conformation « **chaise** » (fig. 2.25b).
- Il existe également une conformation « **bateau** » moins stable en raison des **interactions éclipsées** entre les hydrogènes (fig. 2.25c).
- Sur la forme chaise, il existe deux types d'hydrogènes : les hydrogènes **axiaux** (représentés en rouge) qui sont perpendiculaires au plan moyen de la molécule et les hydrogènes **équatoriaux** (représentés en noir) qui sont dans le plan moyen de la molécule (fig. 2.25b). Il y a donc six liaisons équatoriales et six liaisons axiales. Ces différentes conformations peuvent être décrites par la représentation de Newman (fig. 2.25d et 2.25e).
- Il existe **deux formes chaises** (fig. 2.26) en équilibre dont les hydrogènes passent rapidement et alternativement de la position axiale à la position équatoriale.

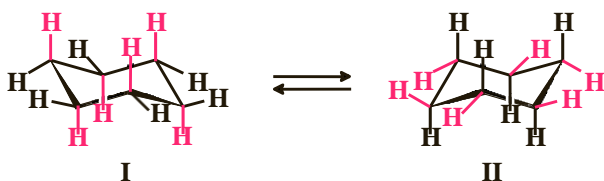


Figure 2.26 Équilibres conformationnels entre les deux formes chaises du cyclohexane.

Cette inversion des formes chaises se fait par passage à travers une infinité de formes flexibles dont la forme bateau est un élément particulier. Dans le cas du cyclohexane les deux formes chaises I et II sont équiprobables car elles ont la même stabilité. Il n'en est pas de même lorsque dans le cyclohexane un atome d'hydrogène est remplacé par un substituant R (fig. 2.27). Le substituant R pourra bien sûr être en position axiale ou équatoriale.

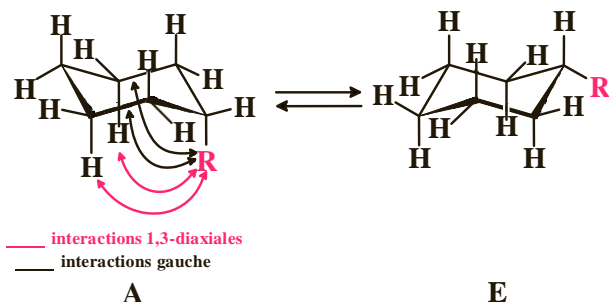


Figure 2.27 Équilibre **chaise** ⇌ **chaise** des cyclohexanes substitués.

Dans ce cas, le conformère portant le substituant **R** en **position équatoriale** (noté E sur la figure 2.27) sera *thermodynamiquement plus stable* que le conformère portant le substituant R en **position axiale** (noté A sur la figure 2.27). Pour le conformère A il y a un encombrement stérique entre le substituant R et les hydrogènes axiaux se trouvant dans le même demi-espace que R — cette interaction porte le nom d'**interaction 1,3-diaxiale**. Par ailleurs, les deux **interactions gauches** contribuent également à cette déstabilisation de la conformation axiale. Cette préférence équatoriale est d'autant plus accentuée que l'encombrement stérique du substituant R est important.

b) Quelques autres exemples de cyclanes

Il existe une multitude d'autres cycles simples ou accolés dont nous donnons quelques exemples ci-dessous.



cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



décaline



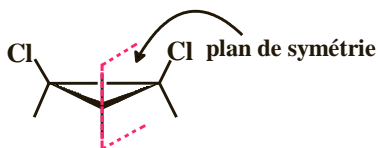
norbornane



adamantane

c) Stéréoisomérisie dans les cycles

Comme pour les composés acycliques, les composés cycliques substitués peuvent donner lieu à des stéréoisomérisies. Prenons le cas du 1,2-dichlorocyclopropane. Les chlores peuvent être de part et d'autre du plan — on aura alors un composé *trans* — ou du même côté — on dira que l'on a un composé *cis*.

*trans* RR*trans* SS*cis*

Ce type d'isomérisie peut impliquer un phénomène d'énantiomérisie. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus, les dérivés cyclopropaniques ont leurs deux carbones portant les chlores asymétriques. Le composé *cis*, qui est en fait un composé *méso* présente un plan de symétrie ; il est donc optiquement inactif. Par contre, le composé *trans* qui ne présente aucun plan de symétrie est optiquement actif et peut se dédoubler en ses deux énantiomères RR et SS.



Ce problème reste le même avec des cyclohexanes disubstitués. Par exemple (fig. 2.28) le 1,2-diméthylcyclohexane *trans* sera axial-axial ou équatorial-équatorial et le *cis* axial-équatorial ou équatorial-axial. Chacun possède deux carbones asymétriques et seul le *trans* est optiquement actif.

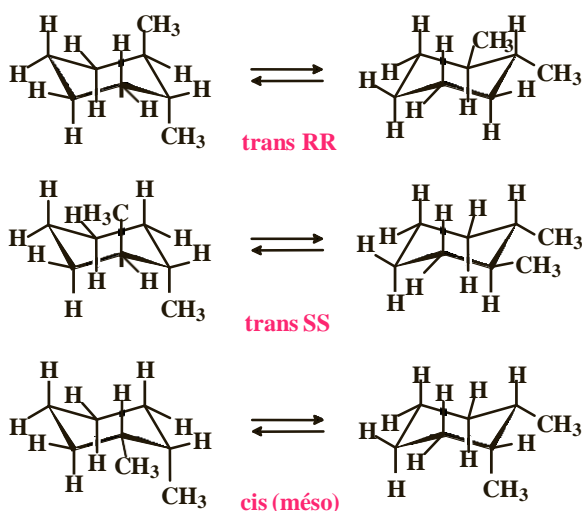


Figure 2.28 Cyclohexanes disubstitués-1,2.



Il est important de se souvenir que les isomérisies optiques ou géométriques sont indépendantes des conformations.

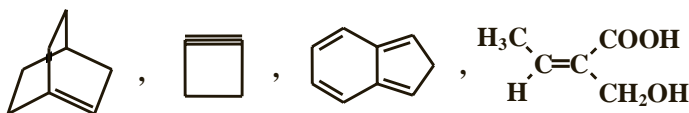


POINTS-CLEFS

- La stéréochimie revêt une importance fondamentale en chimie organique.
- La stéréochimie comprend deux volets : les conformations et les stéréoisomères.
- Les stéréoisomérisies déterminent des configurations qui peuvent mener au phénomène d'isomérisie optique.

EXERCICES

En vous basant sur la théorie de l'hybridation indiquer si selon vous on peut raisonnablement envisager la synthèse des composés suivants :



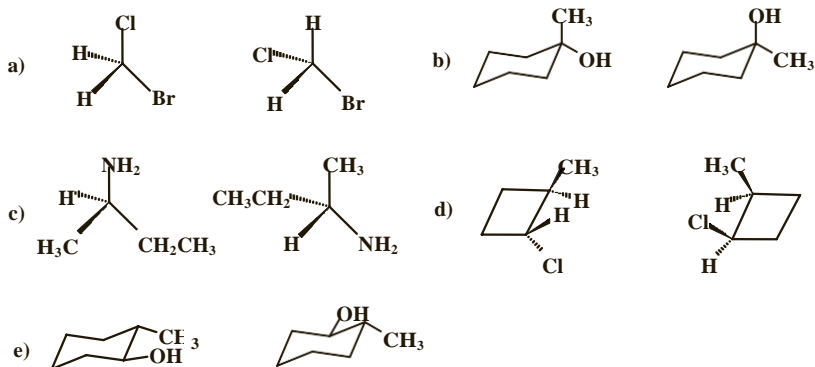
Indiquer le degré d'hybridation de tous les atomes de carbone de la molécule de propanediène (allène). On indiquera également sur un schéma l'arrangement du nuage π .

Après avoir précisé le type d'hybridation pour les atomes autres que l'hydrogène, prévoir la géométrie des composés suivants :



L'éphédrine est un composé naturel qui accroît fortement la tension artérielle et qui a pour formule $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NHCH}_3)\text{-CHOH-C}_6\text{H}_5$. Donner la représentation de Fischer de tous les stéréoisomères de ce composé en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques. Indiquer ensuite la représentation de Newman d'un conformère stable de l'éphédrine de configuration absolue RR.

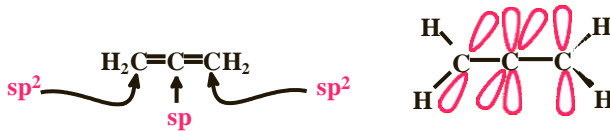
Les paires de composés ci-dessous sont-elles énantiomères, conformères, diastéréoisomères ou identiques ?



SOLUTIONS

2.1 Seuls les deux derniers composés de la liste peuvent être synthétisés. Les deux premiers ont des géométries qui ne correspondent pas au degré d'hybridation sp^2 ou sp .

2.2



2.3 H_3O^+ : sp^3 tétraédrique ;

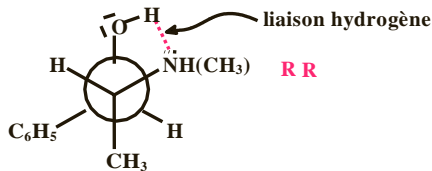
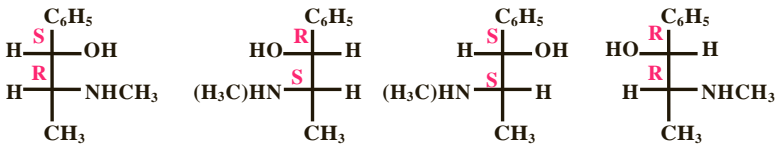
$(CH_3)_4N^+$ azote sp^3 tétraédrique, carbone sp^3 tétraédrique ;

BH_3 sp^2 plan avec liaisons à 120° ;

CO_2 carbone sp , oxygène sp molécule linéaire ;



2.4



2.5 a) Identiques.

b) Conformères.

c) Énantiomères.

d) Diastéréoisomères.

e) Énantiomères.

CHAPITRE 3

Facteurs électroniques d'équilibre et de réactivité

PLAN

Polarisation des liaisons
Effets inductifs
Effets mésomères
Acides et bases
Tautomérie

OBJECTIFS

- Assimiler des méthodes simples pour rendre compte qualitativement des déplacements électroniques et de l'apparition de charges partielles au niveau des atomes.
- Connaître quelques applications de ces concepts pour comprendre le comportement d'une molécule au cours d'une transformation chimique.

NOTION DE POLARISATION DES LIAISONS

Il est connu qu'une liaison peut aller de la covalence pure (symétrie de répartition des charges comme dans Cl–Cl) à une liaison purement ionique (transfert d'électron d'un atome sur un autre atome comme dans Na⁺Cl⁻). Entre ces deux extrêmes, tous les intermédiaires sont possibles. Il existe une dissymétrie de la répartition du nuage électronique, qui crée des charges partielles positives (δ^{\oplus}) et négatives (δ^{\ominus}) sur chacun des atomes. Les exemples du *tableau 3.1* illustrent ce phénomène. On observe en outre dans le chlorure de vinyle un très léger caractère π au niveau de la liaison C–Cl. Une telle liaison sera dite **polarisée**.

TABLEAU 3.1 EXEMPLES DE LIAISONS POLARISÉES.

| chlorométhane | chlorure de vinyle |
|---------------|--------------------|
| | |

Il est important de connaître cette répartition des charges partielles pour comprendre le déroulement d'une réaction organique. Nous nous proposons dans ce chapitre de décrire des méthodes simples permettant de rendre compte de l'apparition de charges partielles et de la délocalisation du nuage électronique dans le cas des liaisons π et des doublets libres. Deux effets seront étudiés séparément : l'**effet inductif** qui s'applique aux liaisons σ et l'**effet mésomère** qui s'applique aux liaisons π et aux doublets libres en conjugaison avec ces dernières.

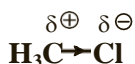
EFFETS INDUCTIFS (OU INDUCTEURS)

a) Principe

Cet effet va rendre compte du déplacement du nuage électronique à travers la liaison σ .

L'atome le plus électro-négatif va attirer une partie du nuage électronique de la liaison σ (effet attracteur, noté $-I$) et l'atome le plus électropositif va au contraire donner une partie du nuage électronique σ (effet donneur, noté $+I$).

Par exemple, dans le chlorométhane, le chlore, qui est plus électro-négatif que le carbone, attire une partie du nuage électronique de la liaison C-Cl :



La flèche le long de la liaison représente le sens du déplacement électronique. En chimie organique, la détermination des caractères donneurs ou attracteurs des substituants, est basée sur une échelle d'électronégativité référencée par rapport à l'hydrogène (tableau 3.2).

TABLEAU 3.2 TABLE DES EFFETS INDUCTIFS (R DÉSIGNE UN SUBSTITUANT ALKYLE).

| SUBSTITUANTS ATTRACTEURS (-I) | SUBSTITUANTS DONNEURS (+I) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\rightarrow \text{NR}_3^{\oplus} > \rightarrow \text{PR}_3^{\oplus} > \rightarrow \text{OR}_2^{\oplus} > \rightarrow \text{SR}_2^{\oplus}$ $\rightarrow \text{OR}_2 > \rightarrow \text{OH} > \rightarrow \text{OR}$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{OR} > \rightarrow \text{NR}_2$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{Cl} > \rightarrow \text{Br} > \rightarrow \text{I}$ $\rightarrow \text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}} > \rightarrow \text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}} > \rightarrow \text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$ $\text{H} \quad \text{R} \quad \text{OR}$ $\rightarrow \text{C} \equiv \text{C} \quad \text{R} > \rightarrow \text{RC} \equiv \text{CR}_2$ $\rightarrow \text{NO}_2 > \rightarrow \text{CN}$ | <p>Métal</p> $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{CH}_2 > \text{R}-\text{CH}_2 > \text{CH}_3$ |

 Exemples :



b) Effet inductif et longueur de chaîne

L'effet inductif s'atténue avec la longueur de la chaîne **carbonée**.

Après le troisième atome de carbone, on considère qu'il n'y a plus d'effet inductif. Prenons l'exemple du 1-bromobutane :



D'après cette règle seules les charges partielles positives des carbones 1, 2 et 3 seront perturbées par l'effet attracteur du brome avec $\delta'''^{\oplus} < \delta''^{\oplus} < \delta'^{\oplus}$. Bien entendu le bilan global en charges est neutre.

3.3 EFFETS MÉSOMÈRES OU RÉSONANCE

Cet effet **s'applique aux liaisons π** , qu'elles soient localisées entre deux atomes ou délocalisées pour former des molécules conjuguées ainsi qu'aux doublets libres contigus à une double liaison. Bien que

les deux termes « effet mésomère » et « résonance » soient synonymes, le premier désignera plutôt l'aspect structure électronique et le second l'aspect énergétique.

a) But de la méthode

Les formules classiques sont parfois insuffisantes pour représenter un composé. Prenons le cas du benzène. Nous avons vu au *chapitre 2* que, dans cette molécule, il y a six liaisons identiques dues à la délocalisation du nuage π , et que l'énergie π de ce composé est d'environ $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ inférieure à l'énergie de trois liaisons π localisées. Pour représenter cette molécule, on peut matérialiser la conjugaison par un rond (*chapitre 2*, § 1.4) Prenons maintenant le cas du chlorure de vinyle :



Un problème de représentation de sa structure électronique se pose car, comme nous l'avons mentionné plus haut, le léger caractère π observé de la liaison C-Cl montre une délocalisation d'un doublet n du chlore et du nuage π .



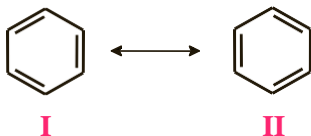
Le but de la méthode de la mésomérie est de rendre compte précisément de la délocalisation du nuage π ainsi que de l'apparition de charges partielles liées à cette délocalisation.

b) Principes de base

On énoncera tout d'abord les deux règles fondamentales de la mésomérie en rappelant que celle-ci ne concerne que les électrons π et les doublets libres (doublets n).

1. Plusieurs formules classiques, appelées formes limites ou formes mésomères, sont écrites séparées par une double flèche \leftrightarrow .
2. On dira que ce composé a simultanément (peut-être à des degrés divers) les propriétés de toutes ces formes limites.

Ainsi, dans le cas du benzène, on écrira :



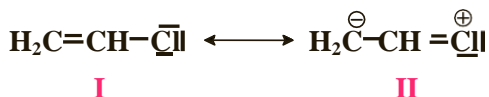
On montre ainsi que le nuage π de la molécule est délocalisé sur tout le cycle. Dans ce cas, comme nous l'avons vu, il est possible d'écrire :



car les formes **I** et **II** sont totalement équivalentes. Cependant il n'est pas toujours possible d'avoir une telle simplification d'écriture car il n'y a pas nécessairement équivalence entre les liaisons π .



À cet effet, reprenons l'exemple du chlorure de vinyle. Nous pouvons écrire deux formes limites :



La forme **II** présentant une liaison π entre le carbone et le chlore aura une probabilité d'exister bien inférieure à la forme **I**. Le chlorure de vinyle existe sous les deux formes **I** et **II** à la fois mais la forme **I** est hautement plus probable ; on dira qu'elle a un **poinds statistique** plus important. On rend compte ainsi du caractère π extrêmement faible de la liaison C-Cl.

c) Règles pour écrire les formes limites

L'écriture des formes limites obéit à un certain nombre de règles :

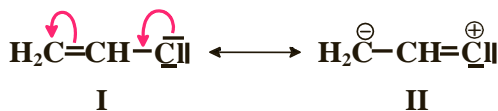
1. La valence des atomes doit être respectée.
2. Le nombre d'électrons célibataires doit être le même dans toutes les formes limites.
3. Respecter l'effet donneur (+ M) et attracteur (- M) des substituants (*tableau 3.3*).

Sur le *tableau 3.3*, nous avons regroupé les différents **effets attracteurs** et **donneurs** des principaux groupements rencontrés en chimie organique en représentant par des flèches les déplacements électroniques.

TABLEAU 3.3 TABLE DES EFFETS MÉSOMÈRES (R DÉSIGNE UN SUBSTITUANT ALKYLE).

| SUBSTITUANTS ATTRACTEURS (-M) | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{N}^+\text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R} \end{array}$ | | | |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ | ou | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N}^+\text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ominus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \text{N}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{R} \end{array}$ | | | | | |
| SUBSTITUANTS DONNEURS (+M) | | | | | | |
| $\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N}^- \\ \\ \text{N} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{X}^- \\ \\ \text{X} \end{array}$ | | | |
| $\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{I} \end{array}$ | | | |
| $\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ | | | | |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^-\text{H}_2 \end{array}$ | | | | | |

Reprenons l'exemple du chlorure de vinyle :



Le chlore est donneur, c'est-à-dire qu'il cède son doublet à la liaison Cl-C. À ce stade, la tétravalence du carbone C1 n'est pas respectée (règle **1**). La liaison π va donc être repoussée sur l'un des carbones et impliquer ainsi une charge négative sur ce dernier et une charge positive sur le chlore dans la forme **II**. Cependant en aucun cas ce composé ne pourrait s'écrire sous la forme biradicalaire $\text{H}_2\text{C}^{\bullet}-\text{CH}=\text{Cl}^{\bullet}$ car une telle écriture ne respecterait pas la règle **2**.

d) Poids statistique des formes limites



Déterminer le poids statistique d'une forme limite, c'est déterminer sa stabilité par rapport aux autres formes.

Nous allons énumérer une série de règles de stabilité qui nous permettra de déterminer la ou les formes limites qui ont le plus grand poids statistique.

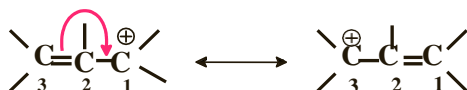
1. La stabilité augmente avec le nombre de liaisons covalentes.
2. La stabilité augmente quand la séparation des charges augmente.
3. La charge négative doit être autant que possible sur l'atome le plus électronégatif et la charge positive sur l'atome le plus électropositif.
4. La stabilité est maximale pour les formules planes en raison du caractère π des liaisons impliquées.

Ainsi dans le chlorure de vinyle vu précédemment, la forme **II** aura un poids statistique très faible car elle implique une charge positive (règle 3) sur le chlore qui, comme on le sait, est électronégatif. Ce résultat montre que le **caractère π de la liaison Cl-C est extrêmement faible** et que les charges, elles-mêmes très modestes, se **localisent sur le chlore et le carbone directement lié au chlore**.

e) Exemples fondamentaux

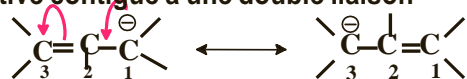
Dans ce qui suit, nous présentons quelques exemples fondamentaux.

Charge positive contiguë à une double liaison



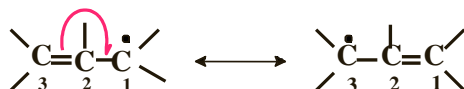
Ce résultat montre clairement que la charge positive se répartit sur les carbones 1 et 3 et que le nuage π est délocalisé sur les trois carbones.

Charge négative contiguë à une double liaison



Cette fois-ci, c'est la charge négative qui est délocalisée sur les carbones 1 et 3 et comme précédemment le nuage π est délocalisé sur les trois carbones.

Électron célibataire contigu à une double liaison



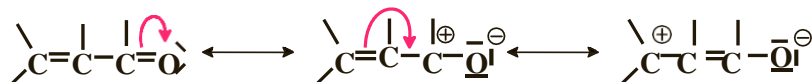
Remarquons que l'on écrit des **demi-flèches** car, contrairement aux cas précédents, on ne déplace qu'un seul électron à la fois. L'électron célibataire se répartit entre les carbones 1 et 3.

Atome muni d'un doublet contigu à une double liaison



Ce cas de figure généralise l'exemple du chlorure de vinyle vu précédemment. Il y a délocalisation du doublet sur la liaison C-A. Cette délocalisation est faible car dans la deuxième forme on a une charge positive sur un atome électro-négatif (A).

Cas de deux doubles liaisons alternées



Nous avons trois formes limites. On montre bien la délocalisation du nuage π tout au long de la chaîne et une localisation de la charge négative sur l'oxygène alors que les charges positives sont réparties sur les carbones 1 et 3.

Double liaison portant des groupements alkyles

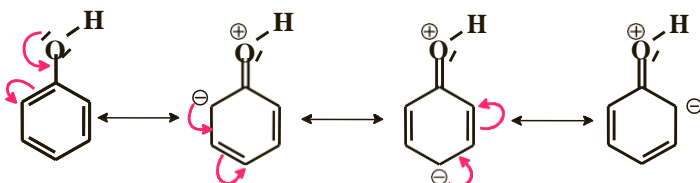
Considérons la molécule de propène. L'effet inductif donneur du groupement méthyle va se transmettre sur la double liaison (**hyper-conjugaison**) et provoquer le déplacement du nuage π :



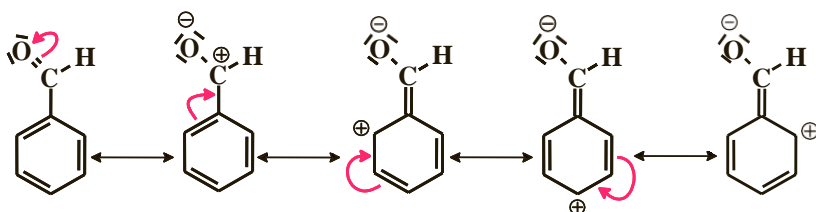
Cycles aromatiques substitués

Un cycle conjugué qui a $4n + 2$ (n est un nombre entier) électrons π en conjugaison est particulièrement stable (règle de Hückel) ; il sera dit **aromatique**. Le prototype de ces cycles aromatiques est le benzène avec ses six électrons π . Nous donnons ci-dessous quelques exemples de formes limites de benzènes substitués.

> Phénol



> Benzaldéhyde



L'examen de ces formes limites montre qu'un **substituant électrodonneur** fixé sur un phényle (cas du phénol) induit des **charges partielles négatives en positions ortho et para** du substituant, alors qu'un **groupement électroattracteur** sur un phényle (cas du benzaldéhyde) va perturber les **positions ortho et para** en induisant des **charges partielles positives** sans modifier les positions *méta*.

f) Remarques d'ordre énergétique

1. Il n'y a résonance qu'entre formes limites d'énergie analogue.
2. Entre deux composés, toutes choses étant égales par ailleurs, le composé le plus stable est celui qui a le plus de formes limites.
3. L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inducteur.

QUELQUES APPLICATIONS

a) Forces relatives des acides et des bases — Acides et bases de Brönsted

Principe général

Un **acide** est un composé qui peut céder un proton et une **base** un composé qui peut en gagner.

Quand un acide neutre s'ionise, il donne un anion et un proton H^+ . On a donc formation d'une base que l'on appelle base conjuguée de l'acide. La réaction étant équilibrée, cet anion peut à son tour se combiner au proton pour redonner l'acide de départ :



Par exemple les acides carboxyliques s'ionisent de la manière suivante :



Remarquons qu'un acide peut être lui-même chargé ; l'équilibre s'écrit alors :



C'est le cas des ions ammonium :



La force de l'acide faible est caractérisée par la constante K_a définie par l'équation générale de l'équilibre :

$$K_a = \frac{|\text{A}^{\ominus}| |\text{H}^{\oplus}|}{|\text{AH}|}$$

On utilise généralement la grandeur : $\text{p}K_a = -\log K_a$ pour quantifier la force des acides ; plus le $\text{p}K_a$ est élevé plus l'acide est faible. Avant d'appliquer ces résultats à des exemples de molécules organiques, plusieurs remarques s'imposent :

- D'après la formule (3), un acide **fort** aura une base conjuguée **faible** et, réciproquement, une base **forte** aura un acide conjugué **faible**.
- On écrit toujours l'équilibre dans le sens de l'**acide vers la base**.
- Pour écrire rigoureusement ces équilibres, il faudrait tenir compte du solvant. Par exemple l'équilibre dans l'eau devrait s'écrire :

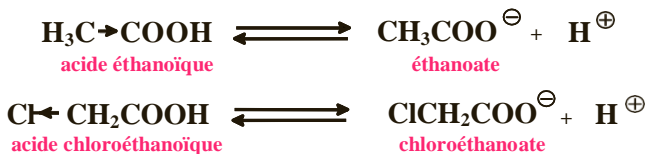


L'eau n'étant pas toujours le solvant, on remplace l'équation précédente par l'équation (1) ci-dessus.

- La force de l'acide est liée à la **stabilité de la base conjuguée** — en d'autres termes, plus la base conjuguée A^- est stable, plus l'acide correspondant est fort.

Exemples d'acides

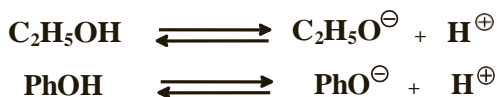
Considérons tout d'abord l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,76$) et l'acide chloroéthanoïque ($pK_a = 2,86$). Nous allons expliquer cette différence d'acidité à l'aide des effets inducteurs. On a bien évidemment les équilibres :



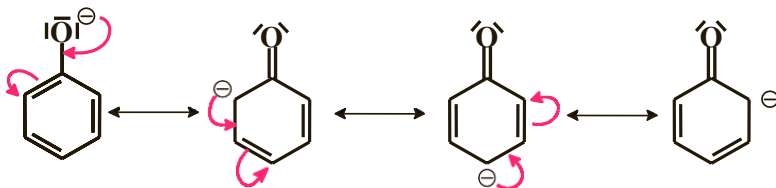
La force de ces deux acides est liée à la stabilisation de leur base conjuguée $\text{CH}_3\text{---COO}^-$ (ion éthanoate) et $\text{ClCH}_2\text{---COO}^-$ (ion chloroéthanoate). Ce dernier sera le plus stable car l'effet attracteur du chlore diminue la densité de charge négative au niveau du groupement carboxyle stabilisant ainsi l'anion chloroéthanoate. Au contraire, dans le cas de l'acide éthanoïque, l'effet donneur du groupement méthyle augmentera la densité de charge de l'ion éthanoate au niveau du carboxyle en diminuant sa stabilité. On a ainsi donné une explication qualitative, simple, de la différence d'acidité entre les deux acides.

D'une manière plus générale, un **groupement électrodonneur diminue l'acidité d'un acide carboxylique**, alors qu'un **groupement électroattracteur aura tendance à l'augmenter**. Enfin, l'acide éthanoïque étant un acide faible, remarquons que sa base conjuguée qui est l'ion éthanoate est une base relativement forte, alors que l'ion chloroéthanoate est une base relativement faible. Dans l'exemple précédent, seuls intervenaient les effets inducteurs.

Comparons maintenant le phénol ($pK_a = 9$) et l'éthanol qui a un caractère acide beaucoup plus faible ($pK_a = 18$). Pour ces deux composés, les équilibres acido-basiques sont les suivants :



L'ion éthanolate $C_2H_5O^-$ n'a qu'une seule forme limite alors que l'ion phénate PhO^- en possède quatre :



L'ion phénate présentant plus de formes limites que l'ion éthanolate, il est beaucoup plus stable ; par conséquent le phénol sera plus acide que l'éthanol et l'éthanolate plus basique que le phénate. De la même manière, en comptant le nombre de formes limites, on pourrait montrer que le 4-nitrophénol ($pK_a = 7,15$) est plus acide que le phénol ($pK_a = 9$).

Exemples de bases

Le caractère basique d'un composé provient comme nous l'avons mentionné plus haut de l'aptitude de ce composé à fixer un proton. Ce proton se fixera sur un doublet libre. Ainsi pour l'ammoniac on a l'équilibre :



L'ion ammonium NH_4^+ est l'acide conjugué de l'ammoniac^a. Ce dernier en raison du doublet de l'azote, pourra fixer un proton et aura ainsi un caractère basique ($pK_a = 9,2$). Prenons maintenant l'exemple de la diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Celle-ci a un pK_a de 10,8 ; elle est donc plus basique que l'ammoniac. On a l'équilibre :

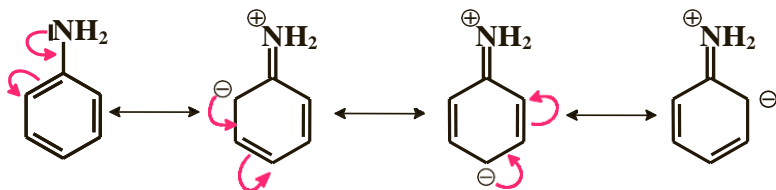


La densité de charge au niveau du doublet de l'azote de la diméthylamine est augmentée par rapport à celle de l'ammoniac en raison de l'effet donneur des groupements méthyles et la force de la base sera ainsi augmentée.

Les amines aromatiques, quant à elles, seront **sensiblement moins basiques** que les amines aliphatiques en raison de la délocalisation du doublet de l'azote sur le groupement phényle. Prenons l'exemple de l'aniline Ph-NH_2 dont le pK_a a pour valeur 4,6. Pour cette amine on a l'équilibre habituel :



L'écriture des formes limites de l'aniline conduit à :



L'analyse de ces structures montre une délocalisation du doublet libre de l'azote donc une diminution de sa densité électronique impliquant un caractère basique plus faible.

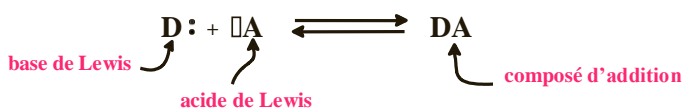
Remarquons que les effets électroniques jouent un rôle primordial quant au pK_a , d'autres facteurs peuvent intervenir tels que le **solvant**, l'**encombrement stérique** ou encore l'intervention de **liaisons hydrogène**.

a. Rappelons une fois encore que, conventionnellement, un équilibre acido-basique s'écrit avec la forme acide à gauche.

b) Forces relatives des acides et des bases — Acides et bases de Lewis

Lewis a généralisé le phénomène en donnant une définition plus étendue de la notion d'acide et de base de la manière suivante :

Un acide est un accepteur d'électrons alors qu'une base est un donneur d'électrons.



Parmi les acides de Lewis les plus courants, figurent le chlorure d'aluminium (AlCl_3), le chlorure de fer III (FeCl_3), le chlorure d'étain (SnCl_4), le chlorure de zinc (ZnCl_2) ou encore le fluorure de bore (BF_3). Les bases de Lewis sont les donneurs de doublets comme les amines (R_3N) ou les phosphines (R_3P).



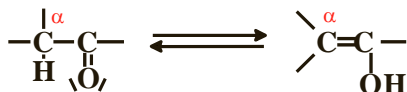
Exemple :



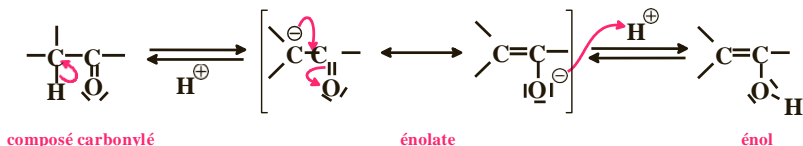
c) Tautomérie

Deux composés sont tautomères s'ils sont isomères de structure et en équilibre.

Quand une tautomérie résulte du déplacement d'un proton (ce qui est le cas le plus fréquent) on parle de **prototropie**. L'exemple le plus connu de tautomérie est l'**équilibre céto-énolique**. Dans le cas d'une cétone (ou d'un aldéhyde) possédant un atome d'hydrogène sur le carbone situé en position α par rapport au groupement carbonyle, différentes méthodes spectroscopiques ont montré que l'on pouvait observer l'équilibre :



Ce phénomène peut s'expliquer simplement. En effet, le groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ étant attracteur, le proton H_{α} a un caractère acide :

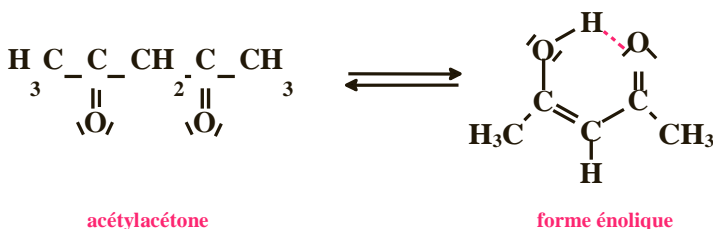


On a formation d'un ion énolate stabilisé par résonance ; l'énol se formera alors par simple attraction coulombienne entre le proton H^+ et la charge négative portée par l'oxygène. Cet équilibre sur lequel nous reviendrons est extrêmement sensible à différents paramètres

tels que le pH, la polarité du solvant ou encore la nature du composé carbonylé. Ainsi, en milieu neutre, un composé monocarbonylé aliphatique s'énolise très peu. Pour l'acétone on a environ 0,00025 % de forme énolique :



Par contre pour une dicétoone telle que l'acétylacétone le taux de forme énolique peut être de l'ordre de 80 % en raison de l'apparition de liaisons hydrogène intramoléculaires qui stabilisent le système :



POINTS-CLEFS

- Deux effets servent à décrire la répartition des densités de charges : les effets inducteurs et les effets mésomères.
- L'effet inducteur s'applique aux liaisons σ .
- L'effet mésomère aux liaisons π , π conjugués et aux doublets.
- Ces effets nous permettent de comprendre les forces relatives de plusieurs acides ainsi que la tautomérie

EXERCICES

3.1 On donne les acides pentanoïque, méthylpropanoïque, éthanoïque, chloroéthanoïque, iodoéthanoïque, bromoéthanoïque, dichloroéthanoïque ainsi que les pKa : 4,86 ; 4,82 ; 4,76 ; 3,16 ; 2,90 ; 2,86 ; 1,29. En vous basant sur la théorie des effets électroniques, attribuez un pKa à chaque acide.

Classer en le justifiant les composés suivants par acidité croissante : phénol, 4-méthoxyphénol, phénylméthanol.

Soit la cétone Ph-CO-CH(CH₃)(C₂H₅) de configuration R. Mis en solution, ce composé finit par se racémiser. Pourquoi ?

Écrire les formes limites du but-1,3-diène. En se souvenant que l'acide chlorhydrique en solution forme des ions H⁺ et Cl⁻ en déduire la structure des produits obtenus par action de l'acide chlorhydrique sur ce diène.

SOLUTIONS

3.1

| acide | penta- noïque | Méthyl propanoïque | étha- noïque | chloro éthanoïque | iodo éthanoïque | bromo éthanoïque | dichloro éthanoïque |
|-------|------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------------------|
| pKa | 4,82 | 4,86 | 4,76 | 2,86 | 3,16 | 2,90 | 1,29 |

phénylméthanol < 4-méthoxyphénol < phénol.

La forme énol est plane donc symétrique, par conséquent le proton lors du retour à la forme cétone se fixera sur le C α indifféremment sur l'une des deux faces de l'énol.



L'addition d'HCl mène aux deux composés : H₂C=CH-CClH-CH₃ et H₂CCl-CH=CH₂

