

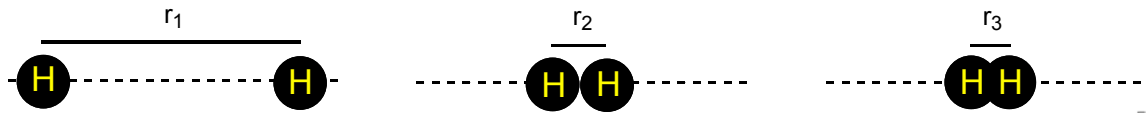
Les molécules en mouvement

LES MOLÉCULES : DES OBJETS DÉFORMABLES

Les molécules sont des assemblages d'atomes sujets à des échanges d'énergie. Elles sont animées de mouvements incessants à température ambiante.

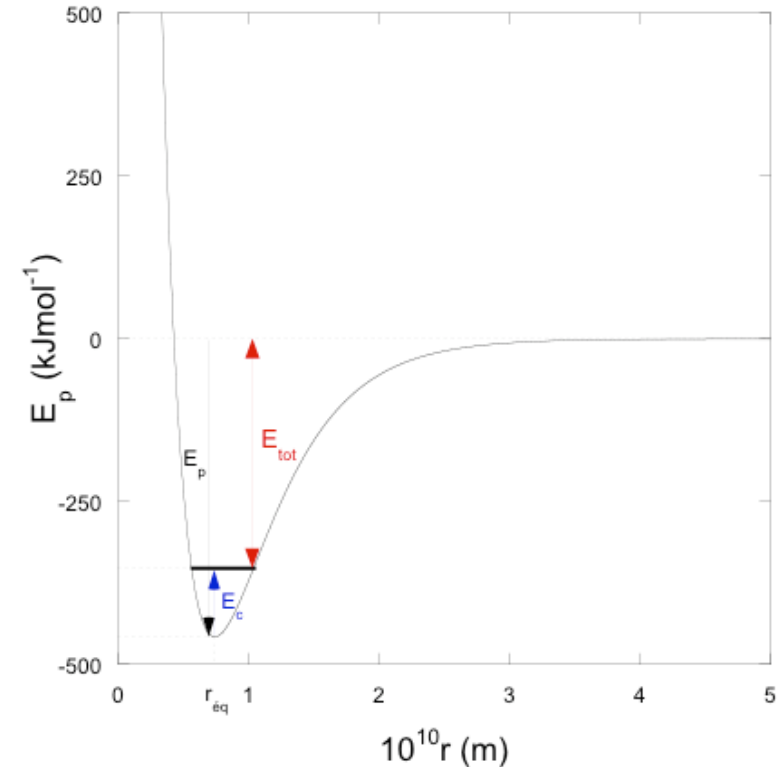
Deux contributions énergétiques à l'énergie interne d'une molécule :

- **l'énergie potentielle E_p** . Liée aux interactions entre les atomes qui constituent la molécule, elle dépend uniquement de leur position relative. Exemple : assemblage de deux atomes d'hydrogène.



$$E_p(r_1) > E_p(r_2) \text{ et } E_p(r_3) > E_p(r_2)$$

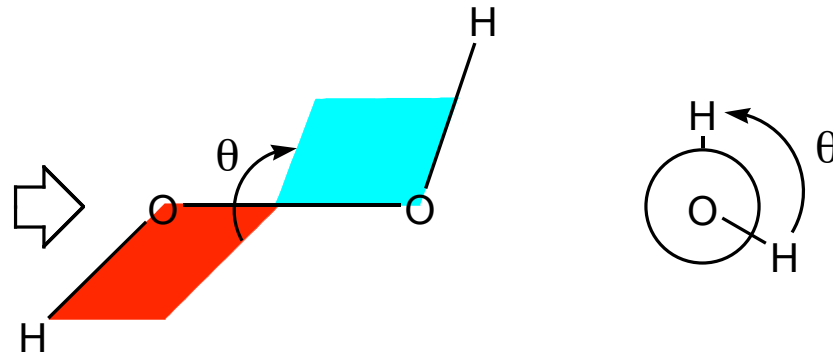
La déformation de la molécule de dihydrogène est évaluée à l'aide de la longueur de liaison H-H : $r - r_{\text{éq}}$.



ÉNERGIE POTENTIELLE (SUITE)

Lorsque la molécule contient un grand nombre d'atomes, un nouveau type de déformation moléculaire s'ajoute aux vibrations : les rotations internes, paramétrées par un angle.

Exemple : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .



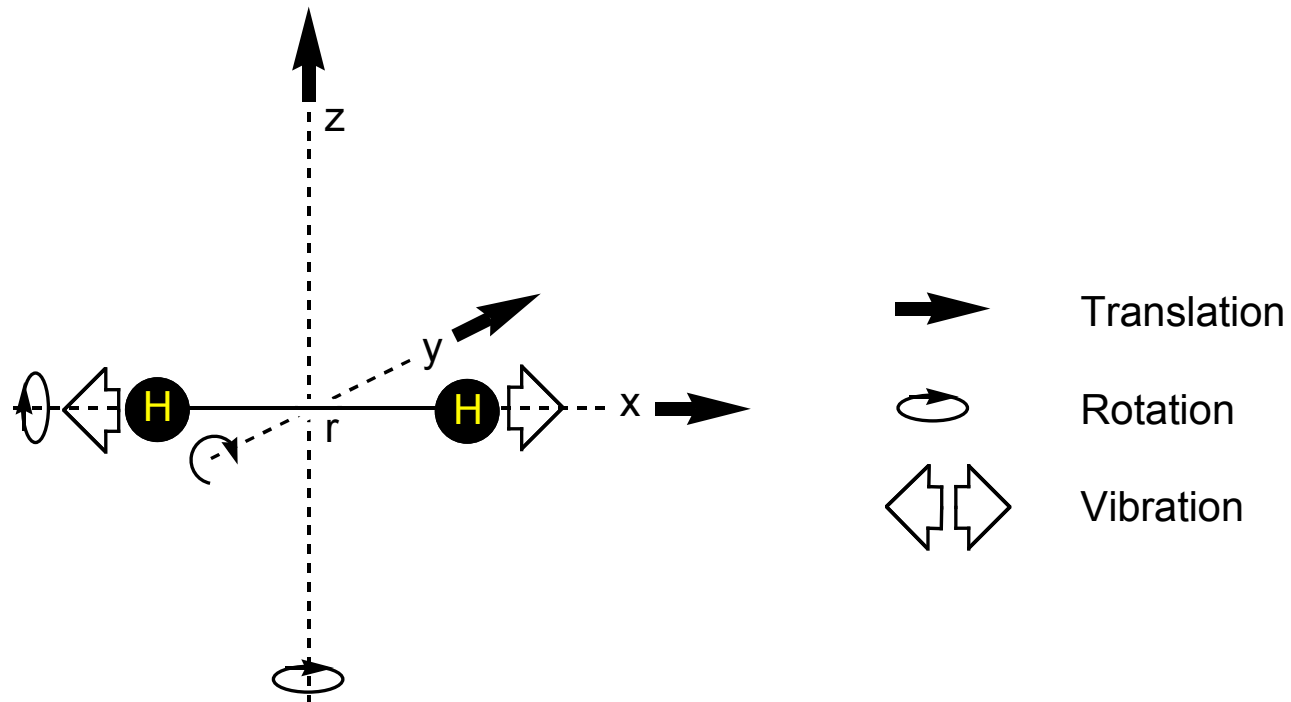
De même que pour l'élongation, on peut atteindre la courbe d'énergie potentielle $E_p(\theta)$.

D'une manière générale, on peut définir une courbe d'énergie potentielle par mode de déformation moléculaire, évaluée à l'aide d'une coordonnée appelée coordonnée réactionnelle.

ÉNERGIE CINÉTIQUE

- **l'énergie cinétique.** Elle résulte du mouvement de la molécule et fait intervenir les différents modes de déformation de la molécule.

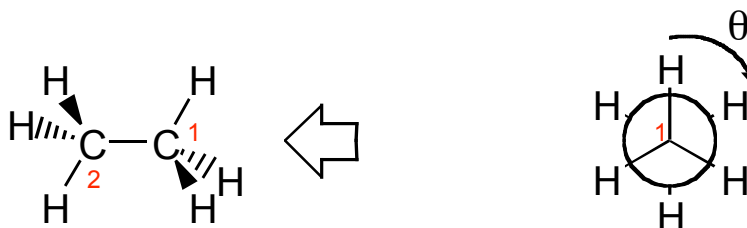
Exemple : molécule de dihydrogène H_2 : Trois contributions à l'énergie cinétique.



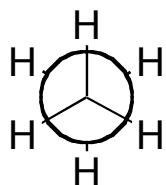
L'énergie cinétique augmente avec la température (elle est de l'ordre de RT par mode de déformation ou R désigne la constante des gaz parfaits ; $R = 8,32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

LA ROTATION INTERNE DE L'ÉTHANE

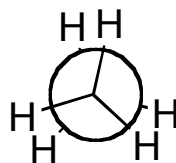
L'éthane



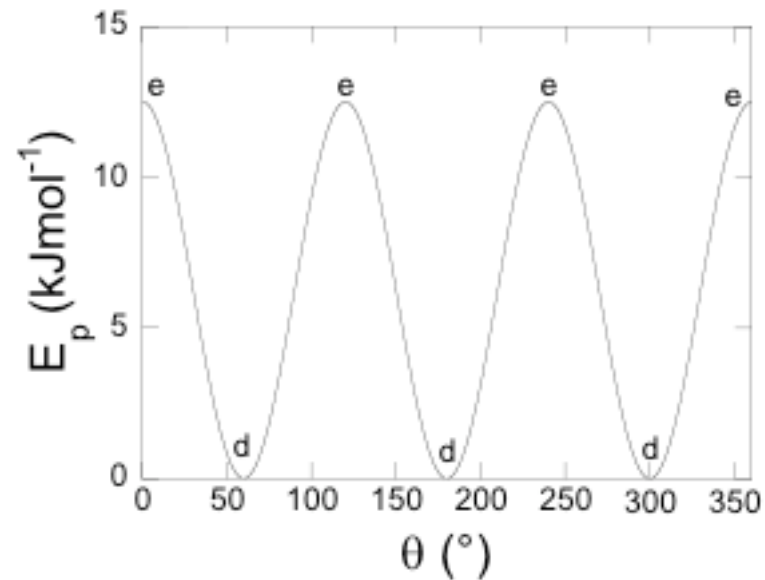
L'angle dièdre θ entre les plans $\text{H-C}_1\text{-C}_2$ et $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}$ est utilisé comme paramètre pour évaluer la variation d'énergie potentielle associée à la déformation moléculaire par rotation interne.



Conformères décalés d
 $\theta = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$



Conformères éclipsés e
 $\theta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$



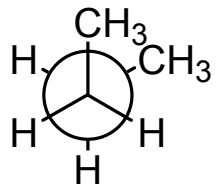
L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE (I)

Un facteur répulsif qui tend à éloigner les groupements encombrants.

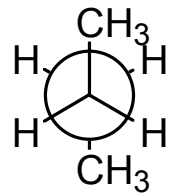
Premier exemple: le butane

Les conformations éclipsées sont d'énergie potentielle plus élevée que les conformations décalées

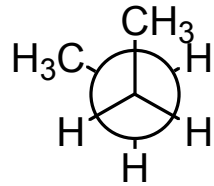
Contrairement à l'éthane, deux conformères gauches (g) et un conformère anti (t):



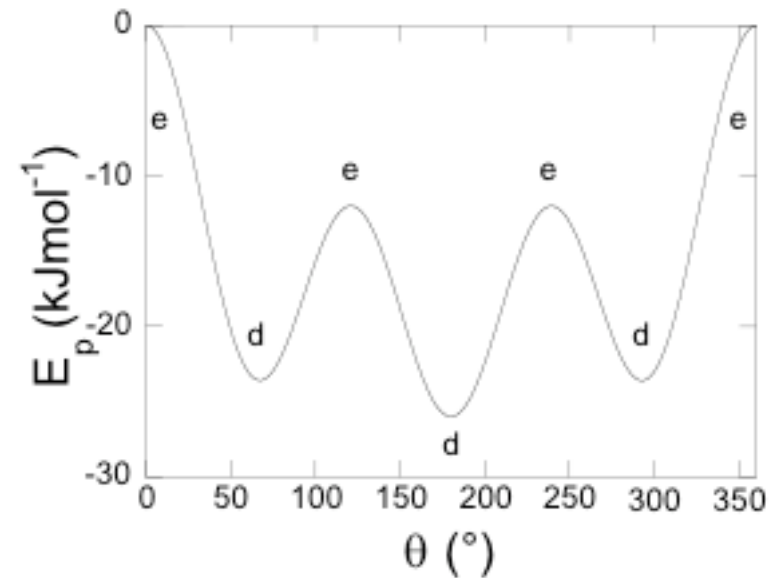
g $\theta = 60^\circ$



t $\theta = 180^\circ$



g $\theta = 300^\circ$

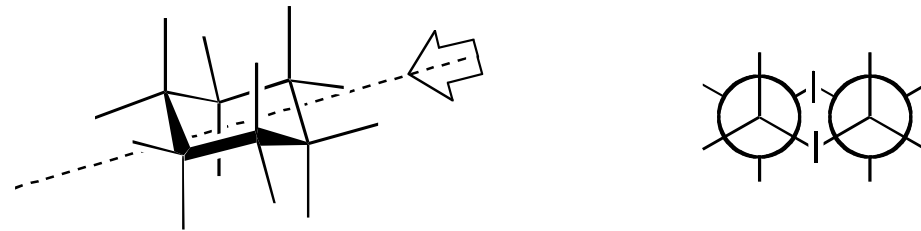


L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE (II)

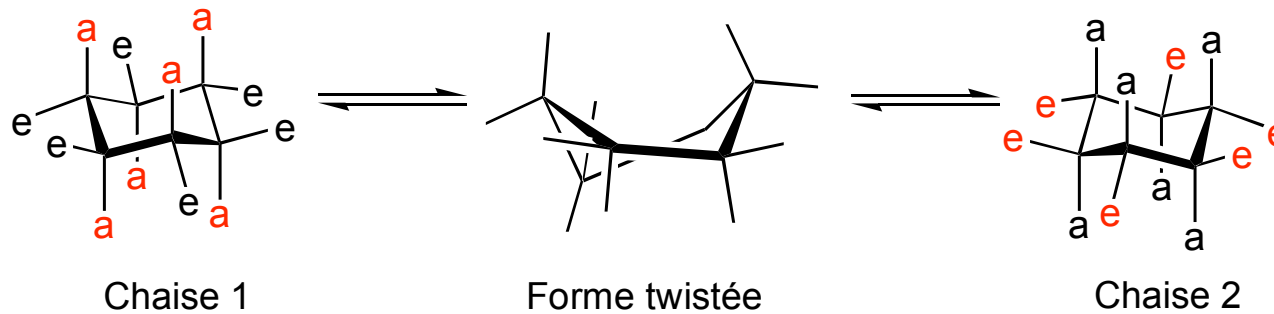
Deuxième exemple: le cyclohexane

Les conformères les plus stables sont de type "chaise" ; ils représentent environ 99% de la population totale des conformères à température ambiante.

Les conformères de type chaise ne présentent pas d'interaction d'éclipse.

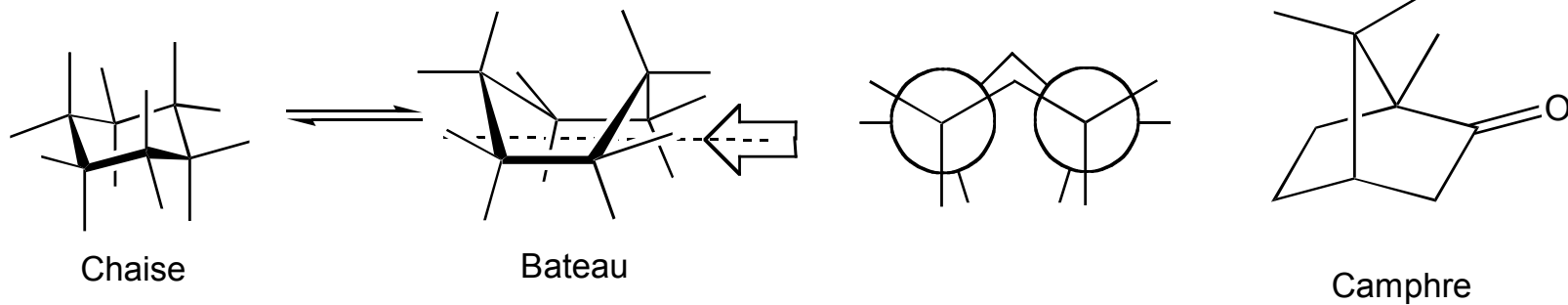


Interconversion entre conformères chaise du cyclohexane.



L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE (III)

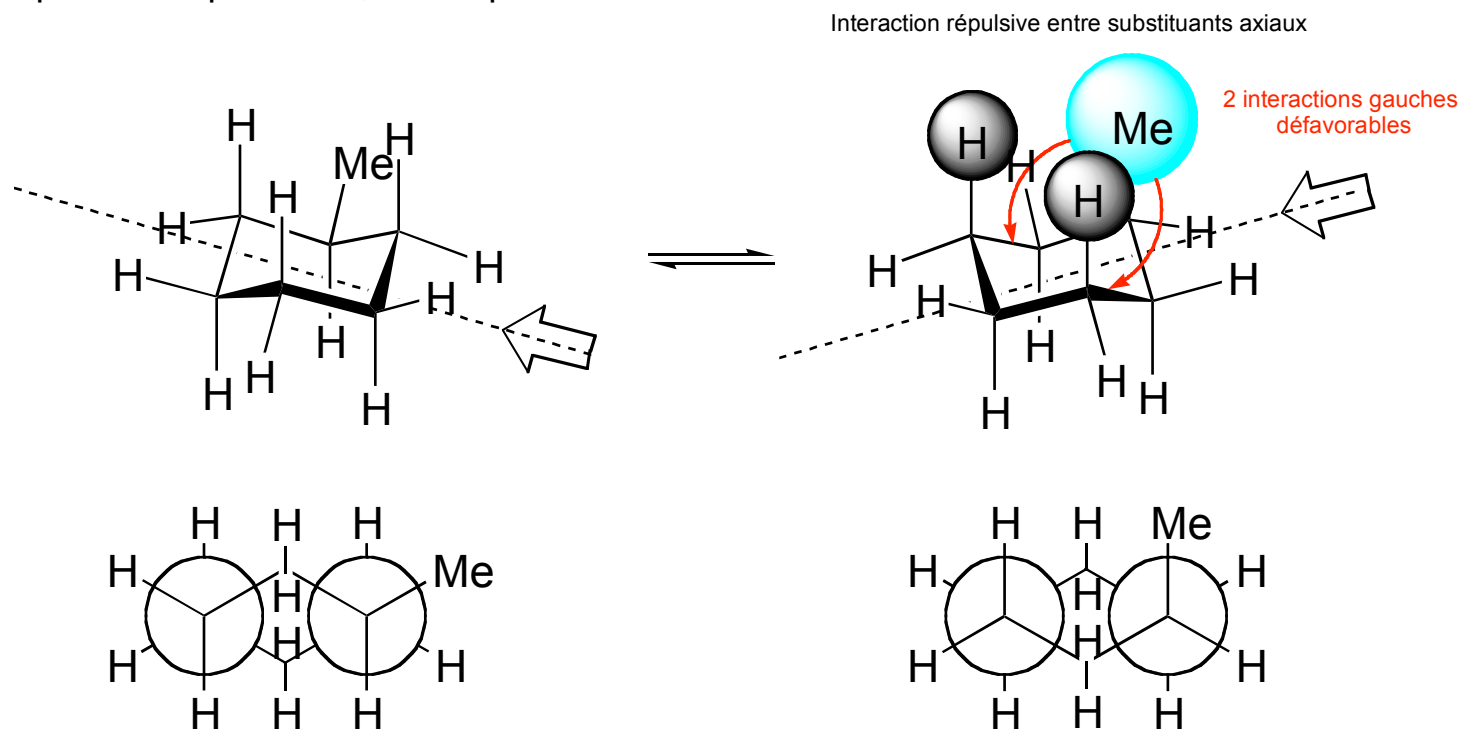
Du fait du grand nombre d'interactions d'éclipse, les conformères de type "bateau" sont très peu abondants sauf dans certains polycycles comme dans le camphre par exemple.



L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE (IV)

Troisième exemple: le méthylcyclohexane

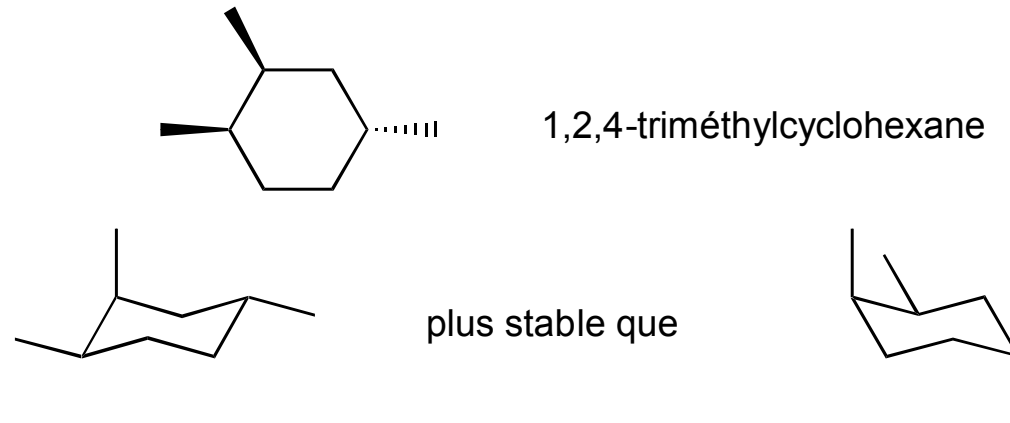
Deux conformères chaises privilégiés dans lesquels le groupe méthyle occupe soit la position équatoriale, soit la position axiale.



Le conformère chaise le plus stable est celui dans lequel le groupe méthyle est en position équatoriale

L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE (V)

D'une manière générale, les conformères chaises de molécules de cyclohexanes polysubstitués les plus stables du point de vue de l'encombrement stérique sont ceux dont la majorité des substituants sont en position équatoriale. Exemple :

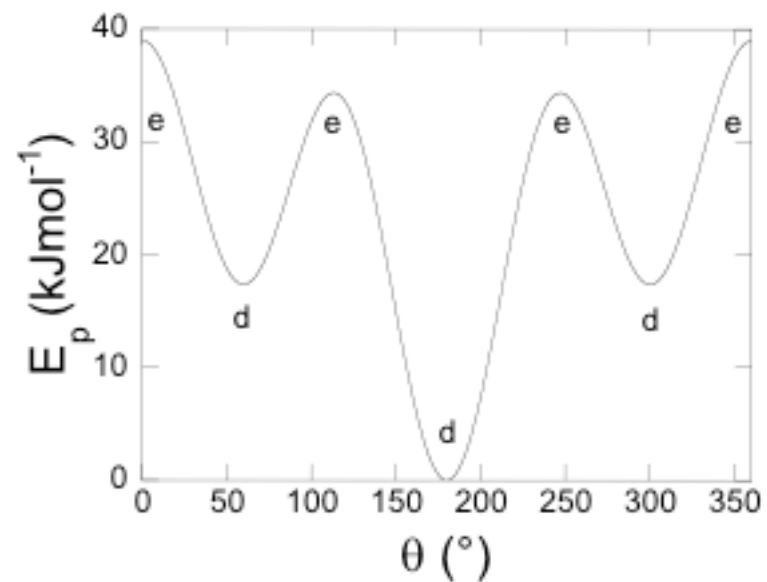
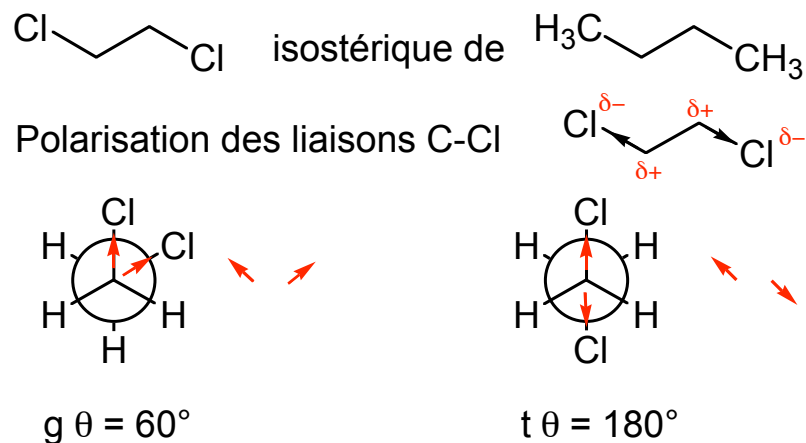


L'EFFET INDUCTIF (I)

Il s'agit d'un effet qui fait intervenir l'électronégativité des atomes.

Une différence d'électronégativité entre des atomes liés provoque la polarisation de la liaison.

Elle est à l'origine de l'apparition d'un dipôle pouvant déterminer des interactions électrostatiques.



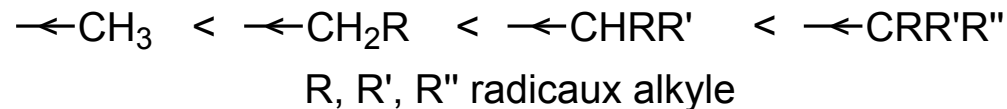
L'EFFET INDUCTIF (II)

L'effet inductif est qualifié en référence à la polarisation produite par un atome d'hydrogène.

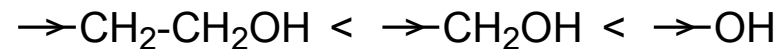
On a des atomes ou groupements attracteurs (c'est-à-dire plus attracteurs que H) qui exercent un effet -I.
Exemples : F, Cl, Br, OH, NH₂, CN, NO₂, NH₃⁺

On a des atomes ou groupements donneurs (c'est-à-dire plus donneurs que H) qui exercent un effet +I.
Exemple : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH₃, C₂H₅, (CH₃)₃C...)

- les effets inductifs sont additifs. Exemple :



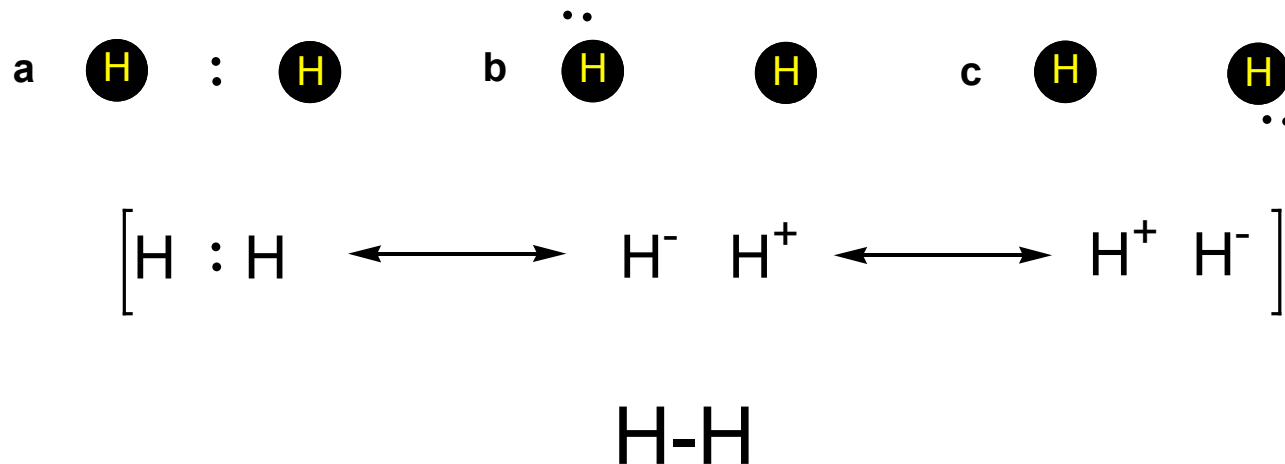
- les effets inductifs se communiquent au travers des liaisons chimiques. L'effet s'atténue cependant dès la seconde liaison et est essentiellement inexistant au delà. Exemple :



L'EFFET MÉSOMÈRE (I)

La molécule envisagée comme moyenne de structures limites

L'exemple de la molécule de dihydrogène



Aucune structure limite ne représente la molécule réelle qui est à considérer comme **mésomère** entre des structures limites

Le symbole \leftrightarrow est utilisé pour dresser la liste des structures limites

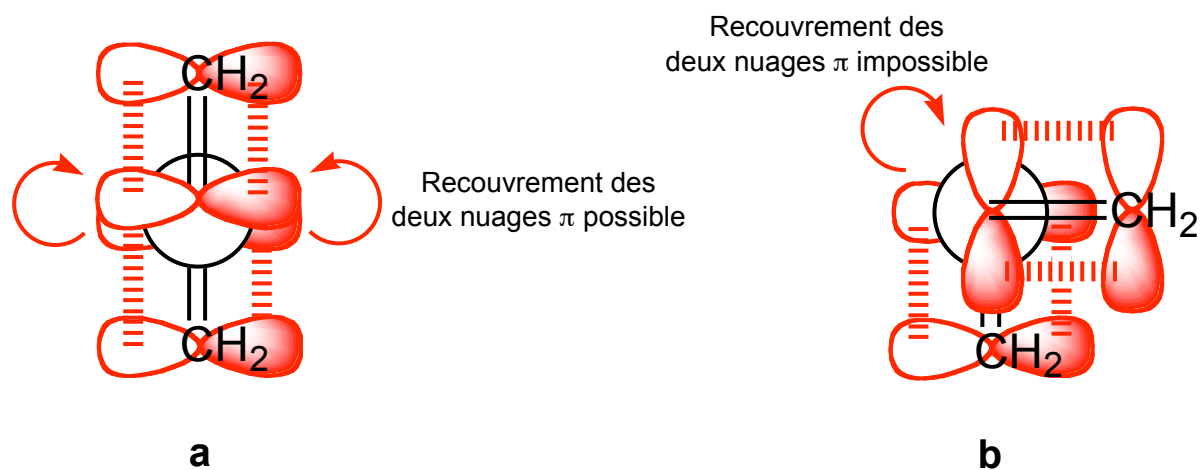
L'ensemble des structures limites entre crochets est utilisé pour représenter la molécule réelle

L'EFFET MÉSOMÈRE (II)

Mésomérie et molécules conjuguées

Dans une molécule conjuguée, la planarité du squelette σ permet de délocaliser des électrons appartenant à des orbitales atomiques de type p.

Cas du butadiène :



L'EFFET MÉSOMÈRE (III)

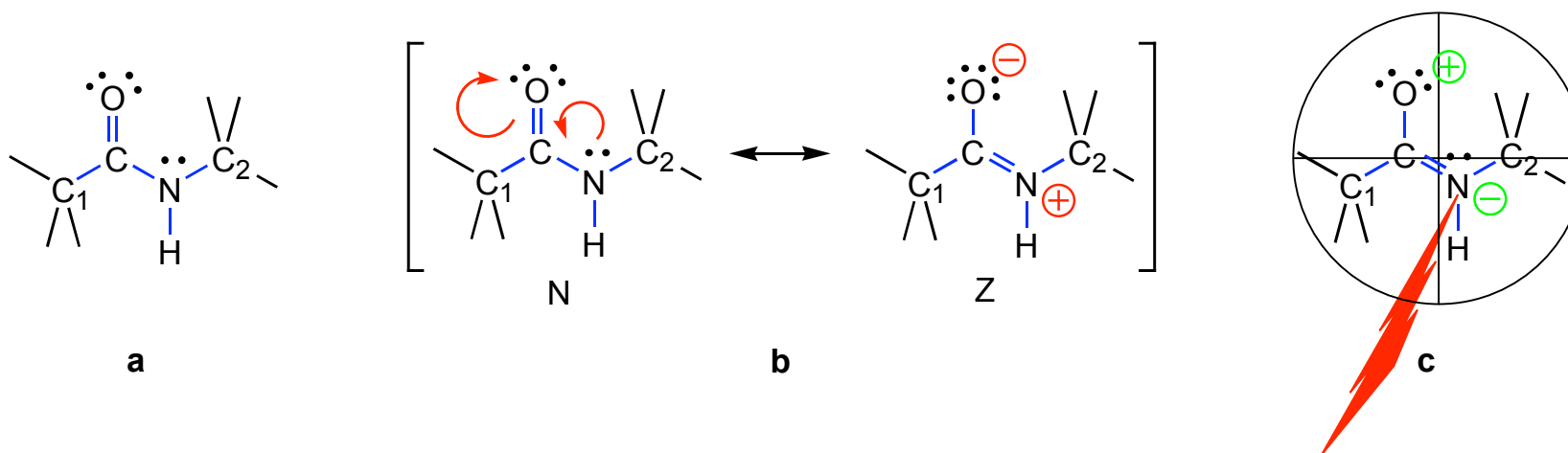
L'écriture de structures limites permet de rendre compte d'observations expérimentales.

L'exemple de la liaison peptidique

Les atomes de la liaison peptidique sont situés dans le même plan

La liaison CN est plus courte que dans les amines

La liaison CO est plus longue que dans dérivés carbonylés



La forme mésomère **b** rend compte des trois observations

La structure limite **c** ne satisfait pas à la règle de l'octet

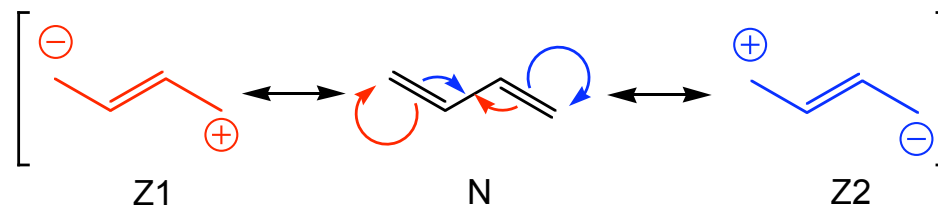
L'EFFET MÉSOMÈRE (IV)

Quelles structures limites pour décrire la forme mésomère?

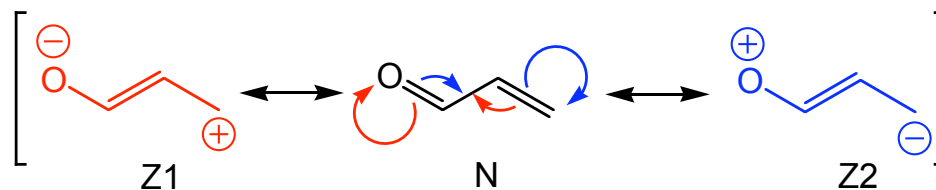
Une forme mésomère implique les structures limites les plus stables, qui sont associées à de grands coefficients de pondération.

Les trois règles d'évaluation des énergies des structures limites:

1. Les structures limites respectant la règle de l'octet pour tous les atomes sont les plus stables (*vide supra*)
2. Diminuer le nombre de liaisons chimiques ou provoquer une séparation de charges augmentent l'énergie



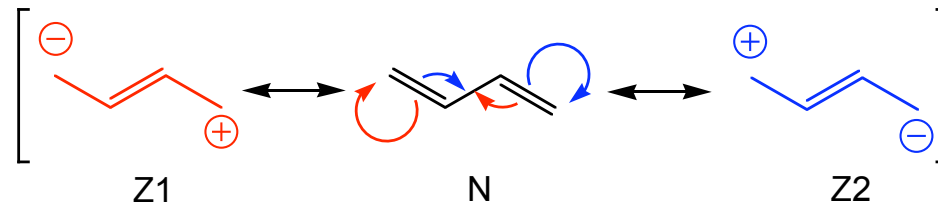
3. À nombre de liaisons et séparation de charges identiques, les structures limites respectant les préférences électroniques sont les plus stables



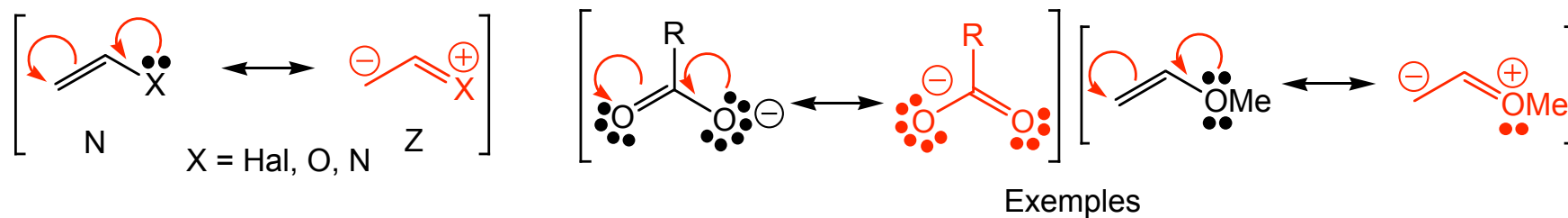
L'EFFET MÉSOMÈRE (V)

Les systèmes génériques de la mise en œuvre de la mésomérie

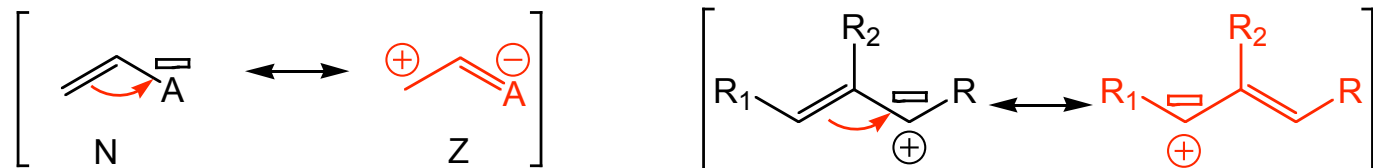
1. Deux doubles liaisons conjuguées



2. Une double liaison et un doublet non liant conjugués



3. Une double liaison et une lacune électronique conjuguées



Exemples: stabilisation des carbocations allyliques et benzyliques

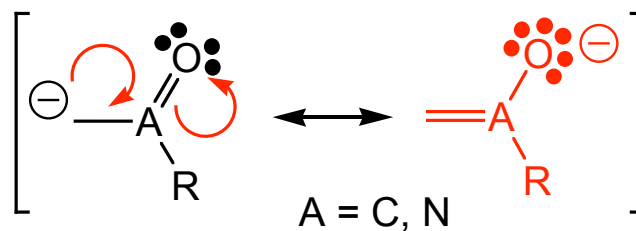
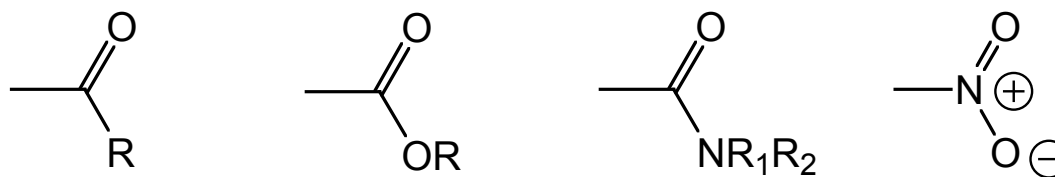
L'EFFET MÉSOMÈRE (VI)

Groupes mésomères donneurs/accepteurs

Mésomères donneurs (+M), porteurs de doublets non liants ou d'une double liaison.
Ils stabilisent les carbocations par délocalisation de la charge positive



Mésomères accepteurs (-M) pouvant délocaliser deux électrons sur un espace de conjugaison.
Ils stabilisent les charges négatives en position α



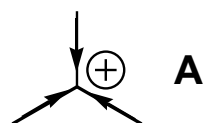
L'EFFET MÉSOMÈRE (VII)

Mésomérie et stabilité

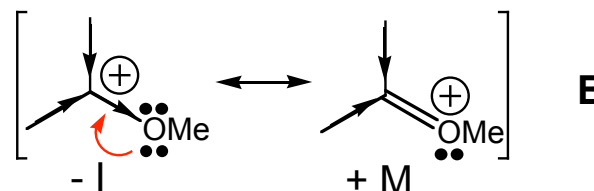
L'énergie d'une forme mésomère est toujours inférieure à celle des structures limites utilisées pour la construire

Une molécule est d'autant plus stable qu'elle est décrite par un nombre important de structures limites

D'une manière générale, les effets mésomères sont dominants quand un groupe présente des effets antagonistes des points de vue: encombrement stérique, inductif, et mésomère



Carbocation stabilisé par les effets inductifs donateurs des 3 groupes méthyle



Carbocation:
- stabilisé par les effets inductifs donateurs des 2 groupes méthyle,
- stabilisé par effet mésomère donneur du groupe méthoxy (supérieur à la déstabilisation par effet inductif attracteur du même groupe)

Le carbocation **B** est plus stable que le carbocation **A**

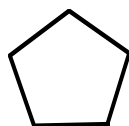
TENSIONS DE CYCLES



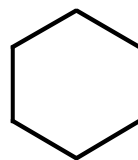
Cyclopropane



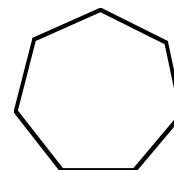
Cyclobutane



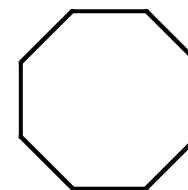
Cyclopentane



Cyclohexane



Cycloheptane



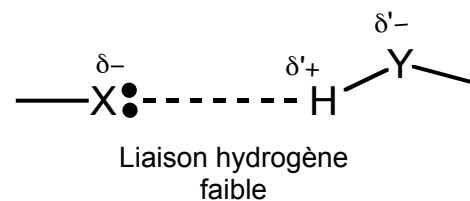
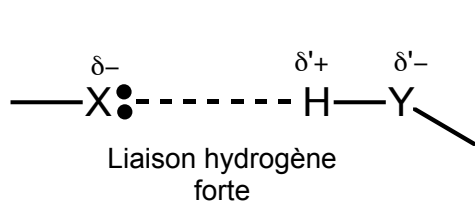
Cyclooctane

Ramenés à un groupe méthylène, les cycles à 5 et 6 atomes de carbone sont les plus stables

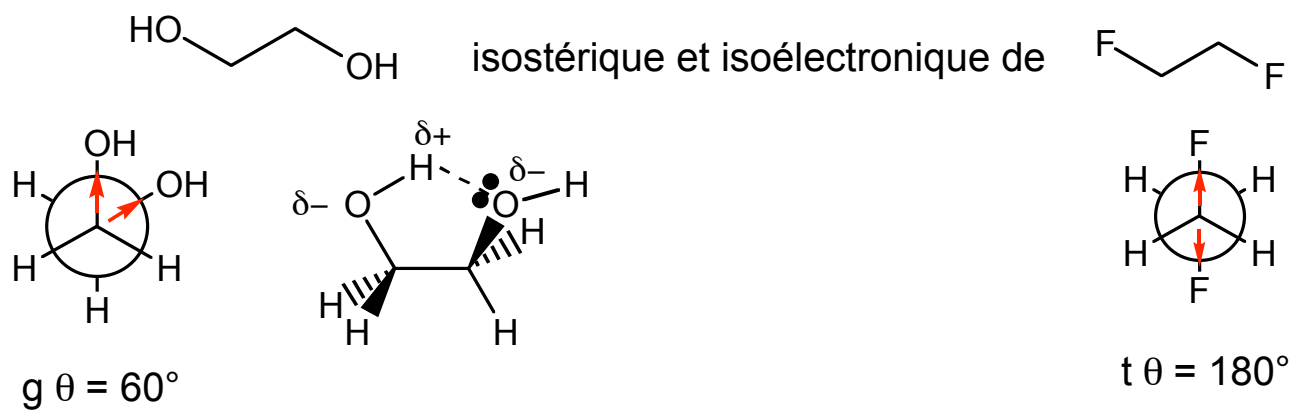
LA LIAISON HYDROGÈNE

Les ingrédients

Une liaison entre un atome X fortement électronégatif (F, O, H) et un atome d'hydrogène, lui-même lié à un atome Y fortement électronégatif (F, O, N)



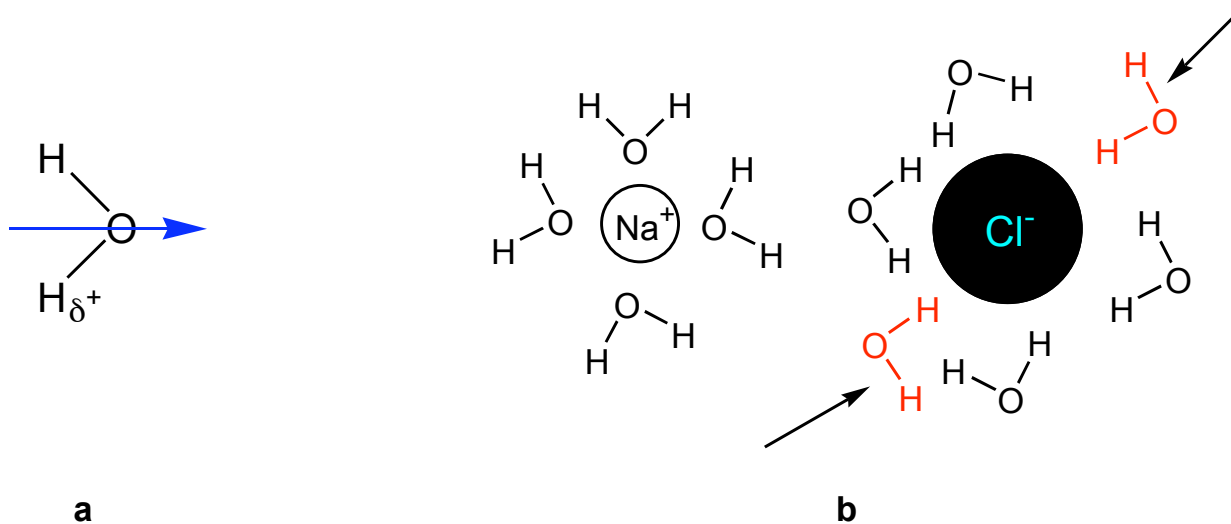
La liaison hydrogène peut parfois déterminer les conformations privilégiées



LE SOLVANT

Le solvant altère les comportements observés en phase gazeuse, en particulier en présence d'ions

Exemple: Solvatation d'ions dans l'eau



Les solvants polaires stabilisent les ions par interaction ion-dipôle

Les solvants protiques stabilisent les anions par liaison hydrogène