

B) Théorie VSEPR et géométrie des molécules

Cette méthode permet de définir la forme de la molécule dans l'espace. Elle est basée sur la répulsion entre les électrons des différents atomes.

Avec :

- **A** l'atome central
- **X** les différentes directions vers les atomes et l'indice **n** indique le nombre de ces directions. (= le nombre d'ATOME lié à A)
- **E** les doublets non liants, et l'indice **m** le nombre de ces doublets

La figure de répulsion des électrons autour de l'atome central est définie par la valeur de n+m

- $n+m = 2 \rightarrow$ forme linéaire (ex = C_2H_4)
- $n+m = 3 \rightarrow$ forme trigonal plan (ex = CO)
- $n+m = 4 \rightarrow$ forme tétraédrique (ex = CH_4)

C) Orbitales atomiques et moléculaires

Il existe deux grands types d'orbitales atomiques (OA), qui représentent des niveaux d'énergie quantifiés. Ce sont des régions de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est importante.

Elles sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions :

- les orbitales s (sphérique)
- les orbitales p (en pelote = géométrie axiale)

Les électrons dans les OA s seront toujours localisés,
Les électrons situés dans les OA p pures ou OM Π vont pouvoir se délocaliser.

Les orbitales moléculaires (OM) sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) entre deux atomes différents. Elles forment les liaisons chimiques entre ces deux atomes.

Il en existe deux types : σ et Π .

- Un recouvrement axial (*sens de la liaison*) entre 2 OA s / 2 OA p / 1 OA s et 1 OA p formera 2 OM σ
- Un recouvrement latéral (*perpendiculaire à la liaison*) entre 2 OA p formera 2 OM Π

L'OM la plus basse en énergie est liante et stabilise l'édifice,
L'OM la plus haute en énergie est anti-liante et le déstabilise.

- Une liaison simple est constituée de 2 électrons σ
- Une liaison double est constituée de 2 électrons σ et de 2 électrons Π
NB : c'est le recouvrement latéral des 2 OA p pures de chaque atome qui permet de former la liaison double
- Une liaison triple est constituée de 2 électrons σ et de 4 électrons Π

Les liaisons σ sont de plus forte énergie que les Π

Mais les liaisons doubles sont de plus forte énergie que les simples.

D) Hybridation

L'hybridation correspond à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques d'une couche électronique d'un même atome. On parle alors d'orbitales hybrides (OH), de même énergie. Cela permet d'avoir des liaisons identiques, symétriques, autour d'un atome.

On observe cette hybridation entre les OA s et une, deux ou trois OA p, ce qui conduira à trois formes d'hybridation : sp, sp² et sp³.

La théorie VSEPR permet de définir l'état d'hybridation : on calcule n+m -1.

$n+m = 2 \rightarrow$ hybridation sp

$n+m = 3 \rightarrow$ hybridation sp²

$n+m = 4 \rightarrow$ hybridation sp³

E) Représentation

LES DIFFERENTES FORMULES :

Formule Brute :

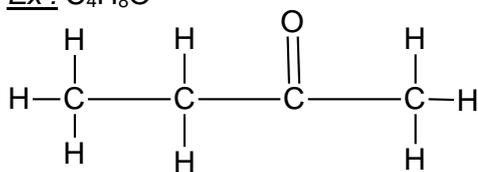
Expression simple des éléments constitutifs de la molécule.

Ex : méthane CH₄, benzène C₆H₆ ...

Formule Développée :

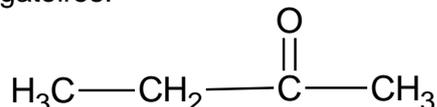
On représente tous les électrons de valence, toutes les liaisons.

Ex : C₄H₈O



Formule semi-développée :

On ne représente plus les liaisons X-H ; et les DNL ainsi que les cases vacantes ne sont pas obligatoires.

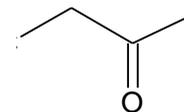


Formule Topologique :

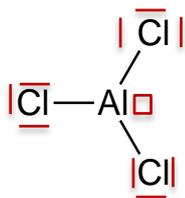
Seules les différentes fonctions sont représentées ainsi que les hydrogènes liés à ces fonctions.

Les liaisons C-H sont absentes.

Les liaisons C-C sont matérialisées par des traits en zigzag.



LES DIFFERENTS MODELES :



Lewis :

On spécifiera tout :

Atomes, liaisons, charges formelles, doublets non liants et cases vacantes

Cram :

Indique une notion d'espace.

On ne représentera ni les doubles liaisons, ni les cases vacantes, ni les DNL.

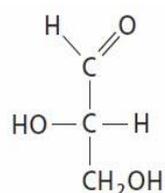
Liaison en avant du plan



Liaison en arrière du plan



Liaison dans le plan



L-Glyceraldéhyde

Fisher :

Utilisé en biochimie (acide aminé et sucres)

Liaisons en avant du plan horizontalement

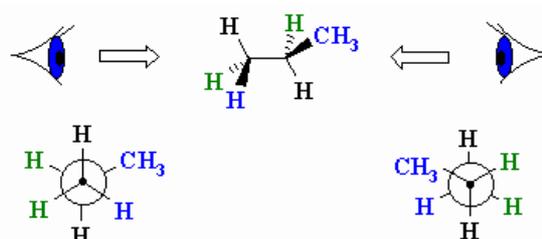
Liaisons en arrière du plan verticalement

Newman

Projection dans un axe perpendiculaire à l'axe d'une liaison

Utiliser pour étudier les conformations des molécules

Montre les libres rotations autour des liaisons σ



II/ Nomenclature

A) Règles à appliquer

- Identifier toutes les fonctions.
- Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
- Placer le nom de la fonction principale en suffixe.
- Placer le nom des fonctions secondaires en préfixe (par ordre alphabétique).
- Identifier la chaîne carbonée :
 - la plus insaturée
 - la plus longue
 - la plus substituée qui porte la fonction principale
- La numéroté de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
- Placer les insaturations (-èn) entre l'hydrure parent et le suffixe.
- Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique. (version officiel mais en vrai on s'en bat...)

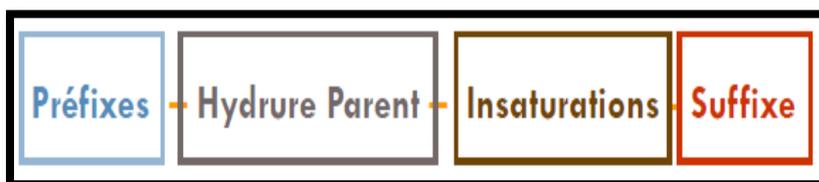


Tableau des fonctions par ordre de priorité :

Acide Carboxylique (Acide <u>-oïque</u>)		Aldéhyde (-al, <u>formyl-</u>)		Alcool (-ol, <u>hydroxy-</u>)	
Acide Sulfonique		Cétone (-one, <u>oxo-</u>)		-Thiol <u>Sulfanyl-</u>	
Ester (-oate de <u>-yle</u>)		Imine (-imino)		-Amine <u>Amino-</u>	
Halogénure d'acyle		Acétal		Ether oxyde	
-Amide		<u>Hémiacétal</u>		Sulfure	
-Nitrile <u>cyano-</u>				Peroxyde	
				Epoxyde	

Les fonctions halogéno (F, Cl, I, Br..) et nitro (NO₂) sont toujours en préfixe.

B) Chaîne carbonée

Méthane (Méthyl-)		Nonane (Nonyl-)	C9
Ethane (Ethyl-)		Décane (Décyl-)	C10
Propane (Propyl-)		Cyclohexane (Cyclohexyl-)	
Butane (Butyl-)		Benzène (Phényl-)	
Pentane (Pentyl-)		Naphtalène (Naphtyl-)	
Hexane (Hexyl-)		Pyrrôle	
Heptane (Heptyl-)	C7	Furane	
Octane (Octyl-)	C8	Pyridine	

NB : si on a une chaîne carbonée **en substituant** (\Leftrightarrow ce n'est ni la plus longue, ni la plus insaturée, ni la plus substituée), elle sera nommée **-yle** et non plus **-ane**.

En cas d'insaturation, qui sera alors **toujours sur la chaîne principale** :

- **Alcène** : **-èn** à la place de **-an**, entre le nom de la chaîne carbonée et celui de la fonction principale.
- **Alcyne** : **-yn** à la place de **-an**.

III/ Effets électroniques

A) Définitions

Nucléophile :

Composé chimique **attiré par les espèces chargées +** (« qui aime les noyaux », qui aime le +).

Un site nucléophile possède donc une charge formelle ou partielle - (I-, O-...) ou un doublet non liant. (OH, NH...)

La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche du TPE.

Les atomes volumineux sont plus nucléophiles.

La nucléophilie est très sensible à l'encombrement stérique, plus il y a de gêne, moins la molécule sera nucléophile.

Une espèce chargée - sera plus nucléophile que son homologue neutre.

/! \ Nucléophilie \neq Basicité

La nucléophilie est liée à la disponibilité du doublet = grandeur cinétique **IRREVERSIBLE**.

La basicité est liée au pK_a = équilibre thermodynamique **REVERSIBLE**.

Electrophilie :

Composé chimique **attiré par les espèces chargées -** (« qui aime les e^- », qui aime le -).

Un site électrophile possède donc une charge formelle ou partielle positive ou une case vacante. (ex = acide de Lewis = $AlCl_3$, BH_3)

Rappel :**Electronégativité :**

Grandeur qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons d'une liaison chimique. Elle augmente vers le haut et la droite du tableau périodique.

B) Effet inductif (Id)

La liaison entre deux éléments d'électronégativité différente sera polarisée. Les électrons seront attirés par l'élément avec l'électronégativité la plus importante.

L'effet inductif :

- Se propage à travers les **liaisons σ** uniquement
- A une faible propagation (2 ou 3 liaisons au plus)
- Est d'autant plus marqué par la présence de **charges formelles**

Groupements inductifs donneurs (Id+)

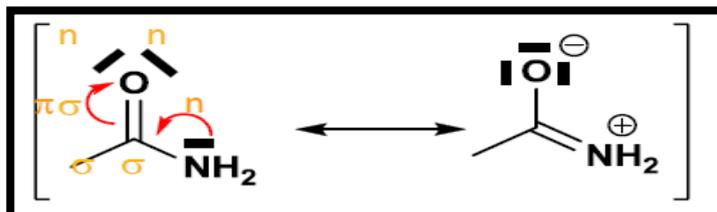
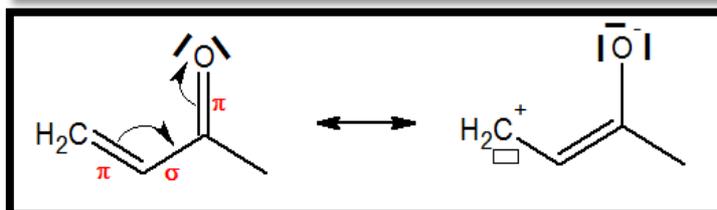
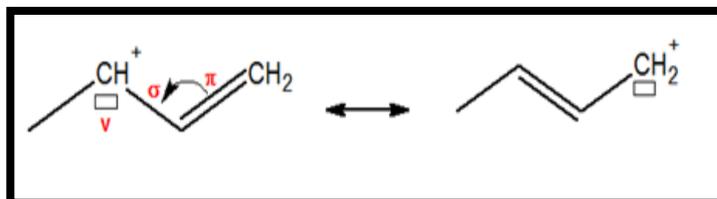
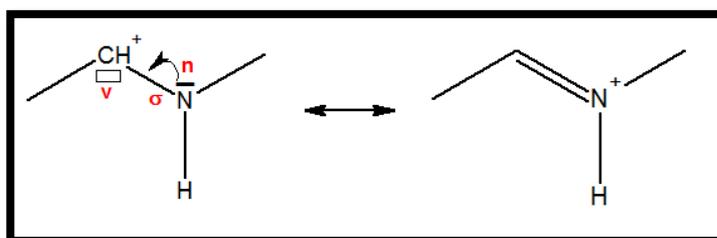
Augmentent la densité électronique de l'atome sur lequel ils agissent (plus rare que Id-...)
-O⁻ ; -R (= CH₂, CH₃...)

Groupement inductifs accepteurs (Id-)

Diminuent la densité électronique de l'atome sur lequel ils agissent
-O ; -N ; -F ; -Cl ; -S (halogènes ++)

C) Effet mésomère

C'est une **délocalisation d'électrons** (liaisons Π , ou doublets non liants). Il se produira quand on a une alternance :

1. π - σ -n2. π - σ - π 3. v- σ - π 4. n- σ -v

On trouve des groupements donneurs (M+) :

- $-O^-$; $-OH$; $-NR_2$; $-X$ (*halogènes*) ; $-S^-$

(globalement, tous les hétéroatomes avec une liaison simple)

Et des groupements accepteurs (M-) :

- $C=O$; $-CHO$; $-CO_2H$; $-COO^-$; CN ; $-NO_2$

(globalement, tous les hétéroatomes avec une liaison multiple)

La propagation de l'effet mésomère **n'est pas atténuée ++**

Les effets mésomères sont toujours plus forts que les effets inductifs, sauf pour les halogènes !

D) Encombrement stérique

Il s'agit d'un encombrement spatial causé par des interactions entre les nuages électroniques des atomes (répulsion de van der Waals).

Plus l'atome est volumineux plus la gêne stérique augmente et déstabilise la structure moléculaire.

Rappel : la nucléophilie diminue avec l'encombrement stérique

Il évolue vers le **bas et la droite du tableau.**

