



Structures de Lewis

- Gilbert Lewis a proposé *la règle de l'octet*:
 - les molécules stables ont _____ sur la couche de valence
 - les atomes forment des liaisons pour adopter cette configuration électronique stable
 - liaisons ioniques ou liaisons covalentes
- Structures de Lewis :
 - basées sur la stabilité des _____.
 - montrent tous les électrons dans la couche de valence de chaque atome

Exemple d'une structure de Lewis

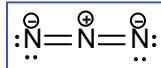
- e.g. : l'anion azidure, N_3^-
 - comptez le nombre d'électrons
 - $(3 \times 5 \text{ par N}) + 1 \text{ pour la charge} = 16 \text{ é}$
 - reliez chaque atome par un doublet



- placez les électrons qui restent



- calculez la charge formelle



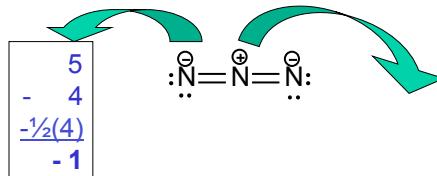
3



Charge formelle

- la charge de chaque atome

$$\begin{aligned} \text{Charge formelle} &= (\text{nombre d'électrons de valence}) \\ &\quad - (\text{nombre d'électrons non-liants}) \\ &\quad - \frac{1}{2}(\text{nombre d'électrons liants}) \end{aligned}$$

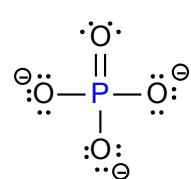


4



Exceptions à la règle de l'octet

- la règle de l'octet ne s'applique qu'aux éléments de la deuxième période du tableau périodique (C, N, O, etc.)
 - 1 orbitale 2s + 3 orbitales 2p = 8 électrons
- les éléments possédant aussi des orbitales *d* peuvent contenir plus de 8 électrons dans leur couche de valence
 - e.g.: phosphate, PO_4^{3-}

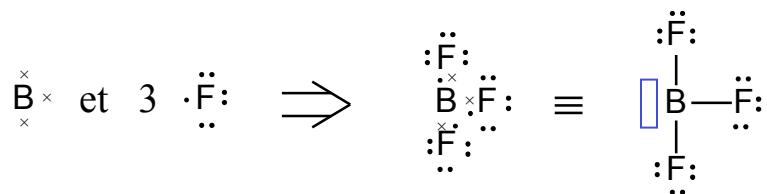


5



Molécules à couche incomplète

- où il n'y a pas assez d'électrons pour avoir un octet complet pour chaque atome
 - e.g. : BF_3

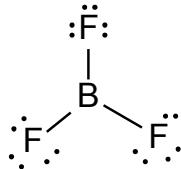


6

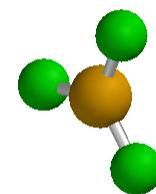


Trifluorure de bore (BF_3)

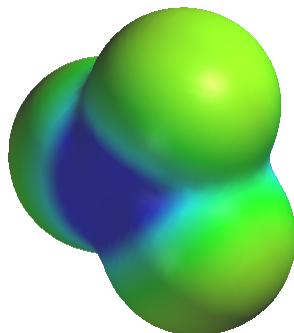
- possède un octet _____.



*structure
de Lewis*



boules et tiges



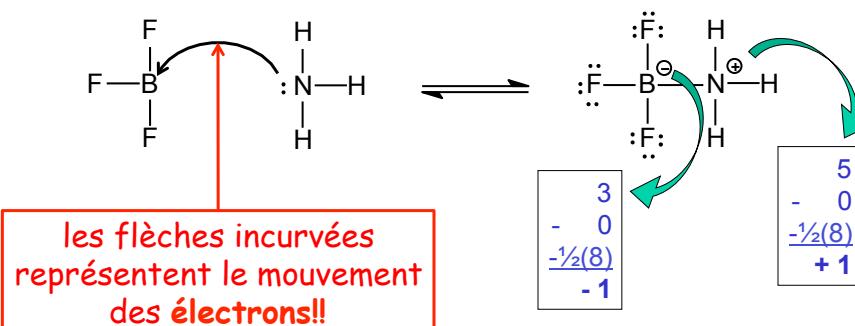
densité électronique

7



Réaction acide-base de Lewis

- partage d'une paire d'électrons



8



La résonance

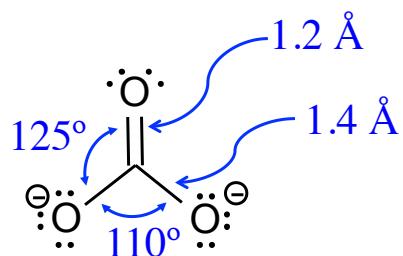
- concept développé par Linus Pauling pour expliquer les structures qui ne peuvent pas être expliquées par les simples structures de Lewis

9



Structures de résonance : CO_3^{2-}

- structure de Lewis :

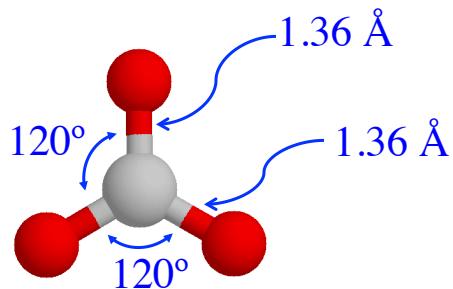


10



Structures de résonance : CO_3^{2-}

- structure *réelle* :

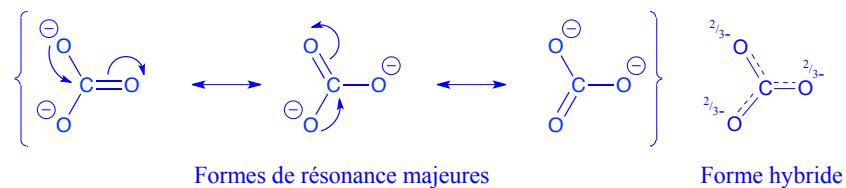


11



Hybride de résonance : CO_3^{2-}

- la structure réelle correspond à un _____ de résonance de trois formes

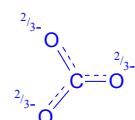
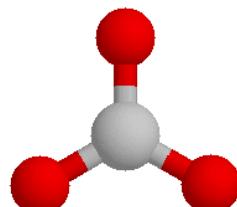
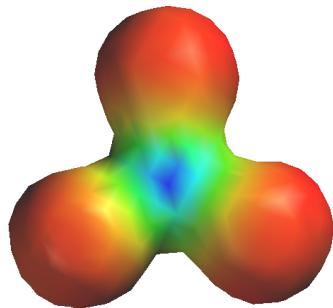


12



Hybride de résonance : CO_3^{2-}

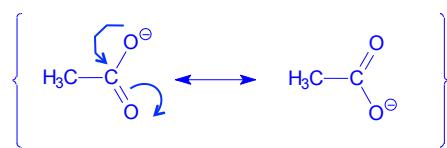
- structure réelle correspond à un _____ de résonance de trois formes



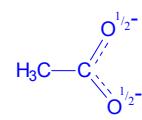
Forme hybride

13

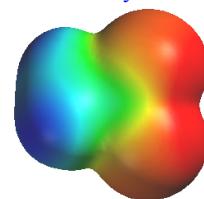
Structures de résonance : CH_3CO_2^-



Formes de résonance majeures



Forme hybride



14

Règles des formes de résonance

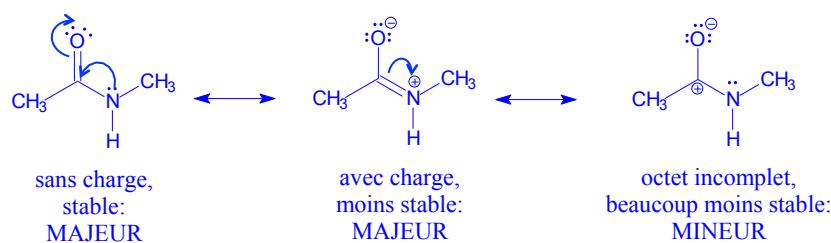
- même connectivité
- noyaux ne changent pas de place
- les _____ et les électrons dans les _____ se délocalisent
- majeur vs mineur : importance *relative*
 - octet incomplet
 - séparation de charge
 - électronégativité

15



Formes majeures et mineures

- en comparaison avec les autres formes
 - e.g. : *N*-méthylacétamide, $\text{CH}_3\text{NHCOCCH}_3$

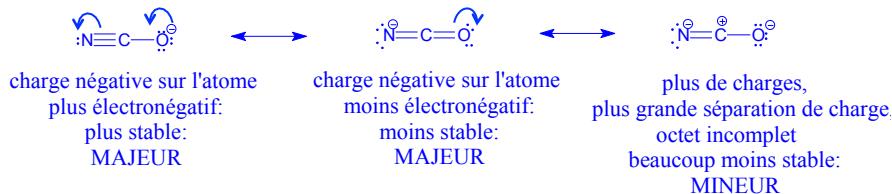


16



Formes majeures et mineures

- en comparaison avec les autres formes
 - e.g. : isocyanate



17



Mécanique quantique

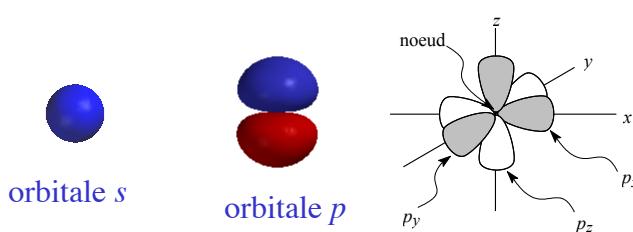
- de Broglie: le mouvement des électrons peut être décrit par des équations mathématiques (*équation d'ondes*)
- Schrödinger: ce mouvement est relié à une série de niveaux d'énergie (*solutions de l'équation d'ondes*)
- Heisenberg et Born: la position exacte d'un électron ne peut pas être déterminée (*région de probabilité*)

18



Orbitales atomiques

- les régions d'espace autour du noyau où il est *probable* de trouver l'électron
- solutions* _____ de l'équation d'ondes

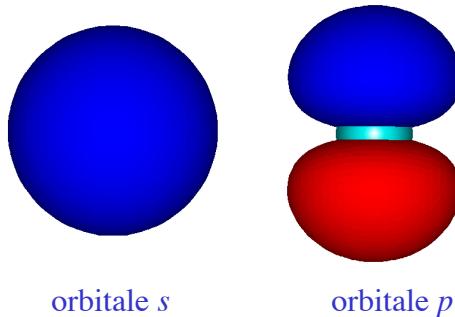


19



Densité électronique des orbitales

- les électrons dans les orbitales *s* sont plus près du noyau que ceux dans les orbitales *p*
 - et donc *plus* _____ en énergie



20



Règles électroniques

- Principe aufbau: les orbitales de **basse énergie** sont remplies en premier
- Principe d'exclusion de Pauli: deux électrons dans la même orbitale doivent avoir des **signes opposés** ($\uparrow\downarrow$)
- Règle de Hund: lorsque des orbitales d'égales énergie sont disponibles, **chacune doit recevoir un électron avant qu'une n'en reçoive deux**

21



Orbitales moléculaires

- tiennent compte du mouvement des électrons dans une orbitale atomique
- formées lors de la combinaison des orbitales atomiques
- le nombre d'orbitales moléculaires créées est égale au nombre d'orbitales atomiques qui se sont combinés

22



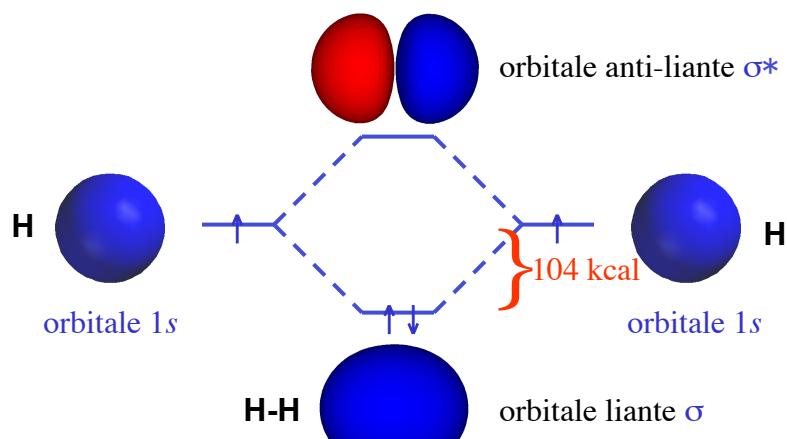
Combinaison des orbitales atomiques

- recouvrement _____ donne des orbitales *liantes* (plus basses en énergie)
 - occupent l'espace entre les noyaux
- recouvrement _____ donne des orbitales *anti-liantes* (plus hautes en énergie)
 - n'occupent pas l'espace entre les noyaux

23



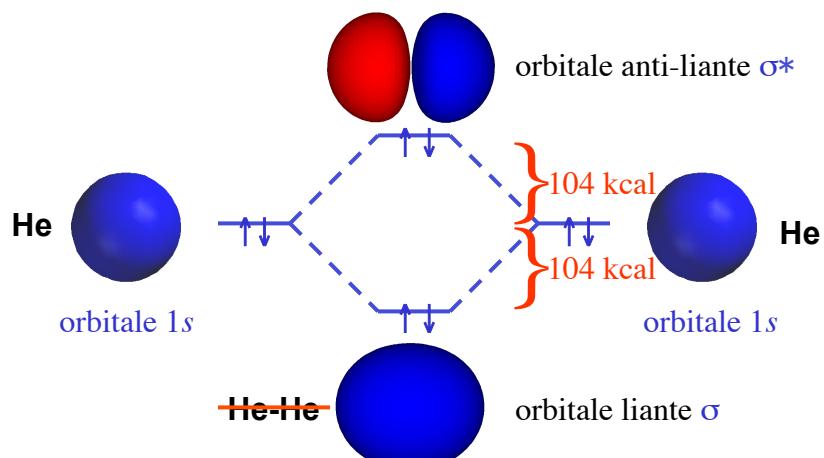
Lien σ entre deux orbitales s : H₂



24



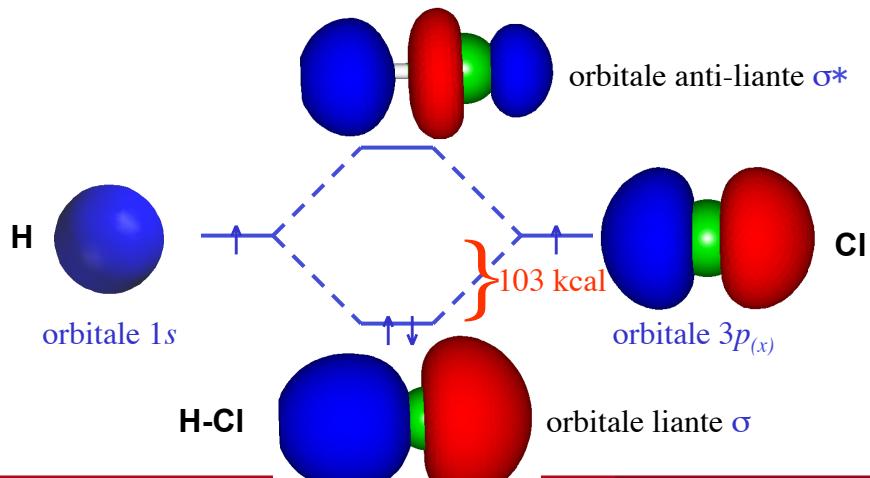
Lien σ entre deux orbitales s : He₂



25



Lien σ entre des orbitales s et p : HCl



26



Orbitales hybrides : sp^3

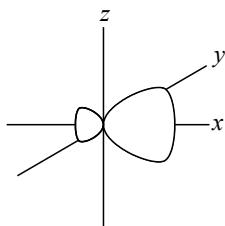
- configuration électronique du carbone ($1s^22s^22p^2$) implique que seulement trois orbitales atomiques peuvent former des liens
- MAIS on sait que le carbone est tétravalent
- l'hybridation des orbitales $2s$ et $2p$ (3) donne **4 orbitales hybrides sp^3** .

27

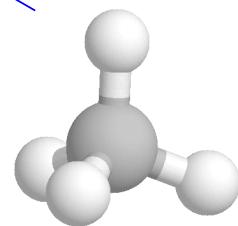
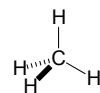
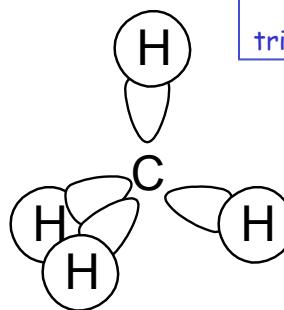


Carbone tétraédrique

$$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z \xrightarrow{\text{quatre combinaisons mathématiques}} \text{quatre orbitales hybrides en } sp^3$$



forme
tridimensionnelle

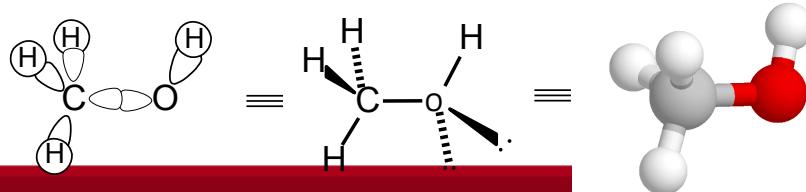
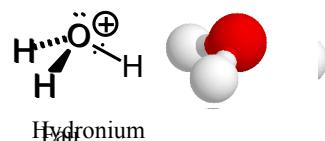
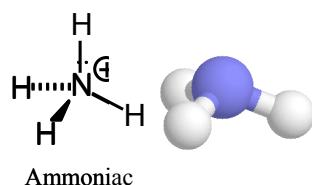


28



Composés des atomes sp^3

- considérons C, N, et O entre autres

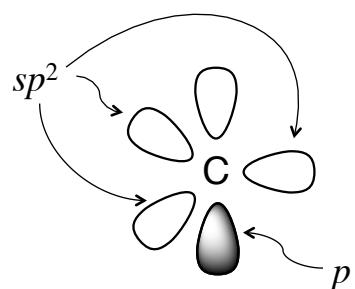


29

uOttawa

Orbitales hybrides : sp^2

- la combinaison mathématique de :
 - 1 orbitale s + 2 orbitales p donne :
 - 3 orbitales hybrides sp^2 équivalents
- la géométrie sp^2 est trigonale
- il reste encore aussi une orbitale p pour former une liaison

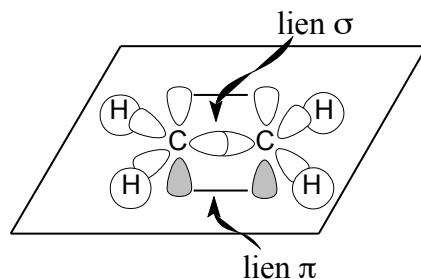
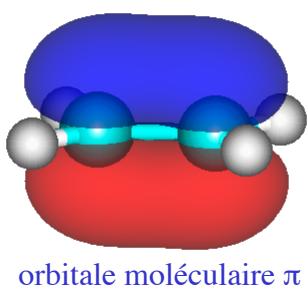


30

uOttawa

Composés des atomes sp^2

- l'hybridation sp^2 conduit à la formation d'un lien double
- e.g. éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

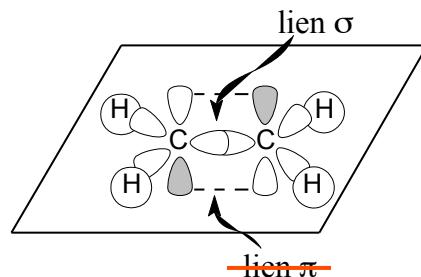
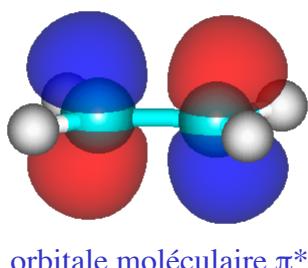


31



Composés des atomes sp^2

- l'hybridation sp^2 conduit à la formation d'un lien double
- e.g. éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

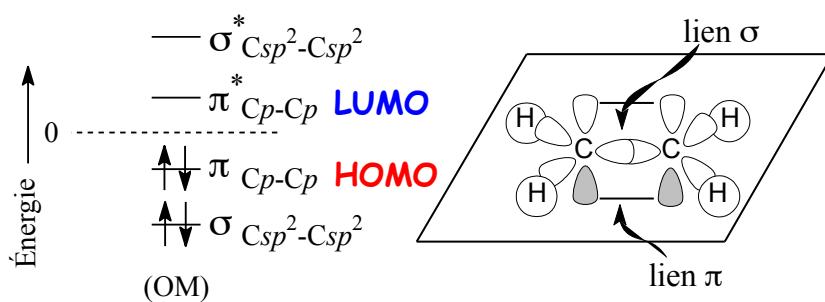


32



Orbitales moléculaires : éthylène

- les orbitales atomiques (OA) de plus basse énergie forment des orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie
- e.g. les liens C-C d'éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:

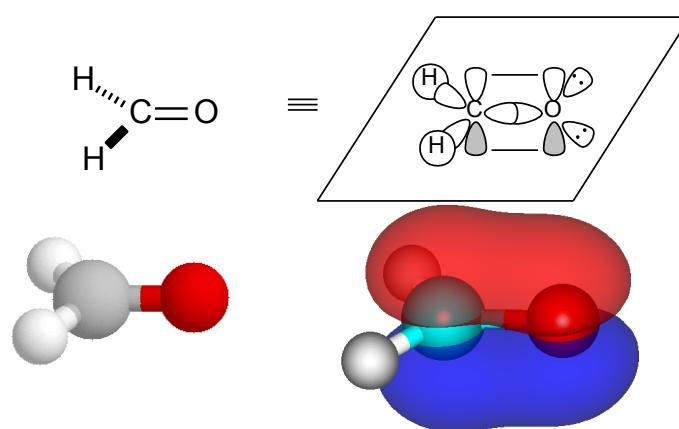


33



Composés des atomes sp^2

- e.g. formaldéhyde, $\text{H}_2\text{C=O}$

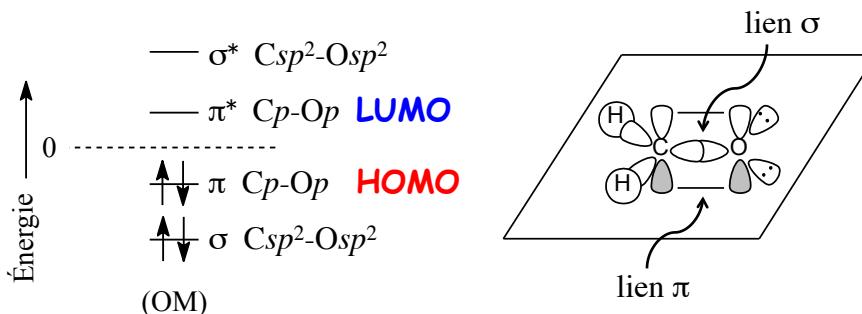


34



Orbitales moléculaires : formaldéhyde

- les orbitales atomiques (OA) de plus basse énergie forment des orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie
- e.g. les liens C-O de formaldéhyde, $\text{CH}_2=\text{O}$:

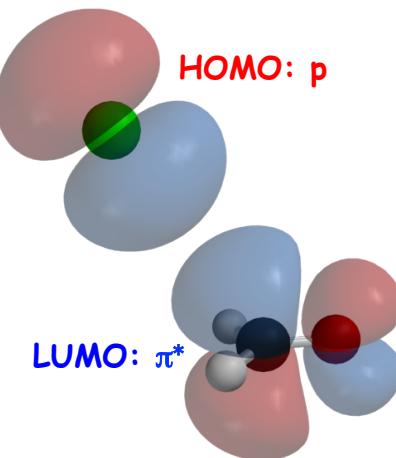


35



Attaque nucléophile sur un carbonyle

- quand un nucléophile attaque un carbonyle, sa paire d'électrons de plus _____ énergie est ajoutée à une orbitale vide, de plus _____ énergie : la _____.
- la géométrie de cette orbitale détermine la trajectoire de l'approche du nucléophile
 - l'angle 'Bürgi-Dunitz' pour l'attaque sur un carbonyle est de _____.

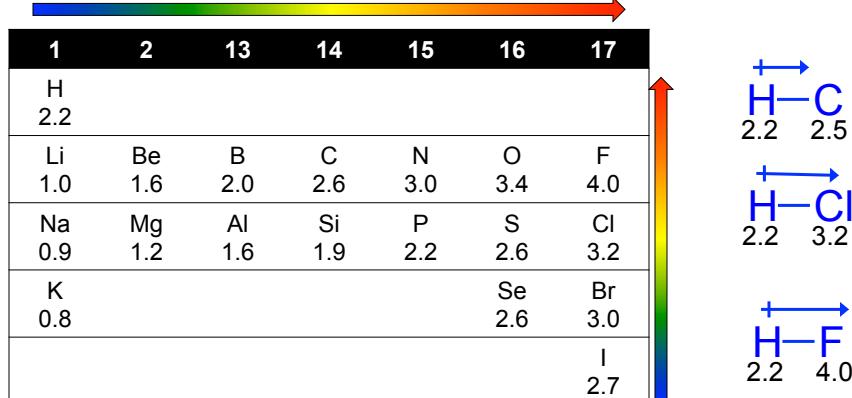


36



Électronégativité

- tendance relative d'un élément à attirer les électrons partagés d'une liaison covalente
- influence le degré de polarisation d'une liaison

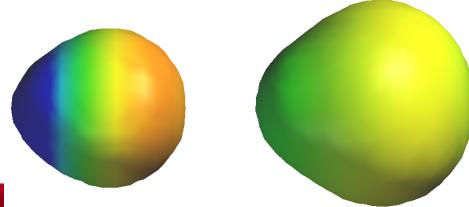
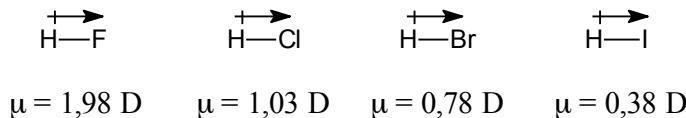
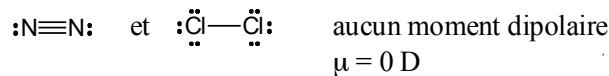


37



Moments dipolaires

- moments diatomiques

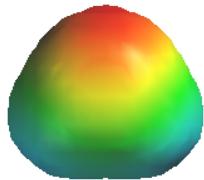
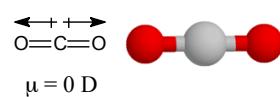
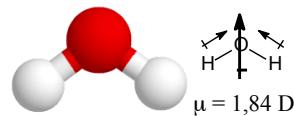


38



Moments dipolaires

- moments dipolaires moléculaires
- somme vectorielle de tous les moments dipolaires de tous les liens

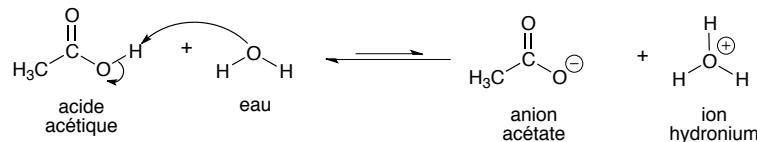


39



Acides et bases de Brønsted-Lowry

- participent au *transfert d'un proton*
 - acide = donneur de proton
 - base = accepteur de proton

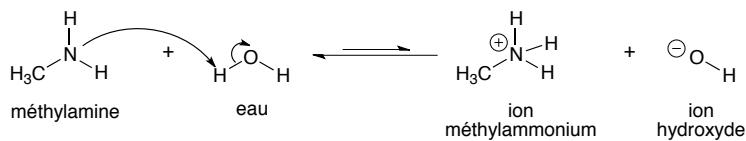


40



Acides et bases de Brønsted-Lowry

- participent au *transfert d'un proton*
 - acide = donneur de proton
 - base = accepteur de proton

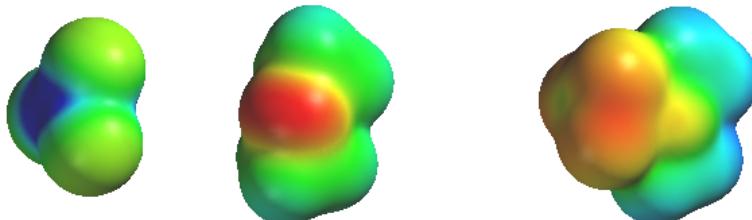


41



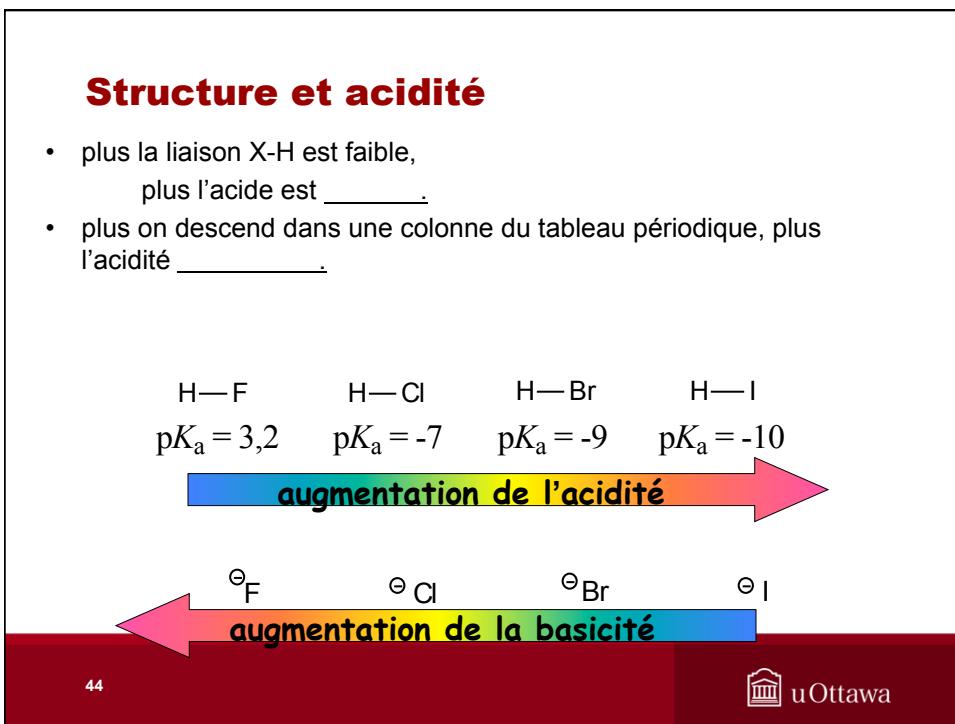
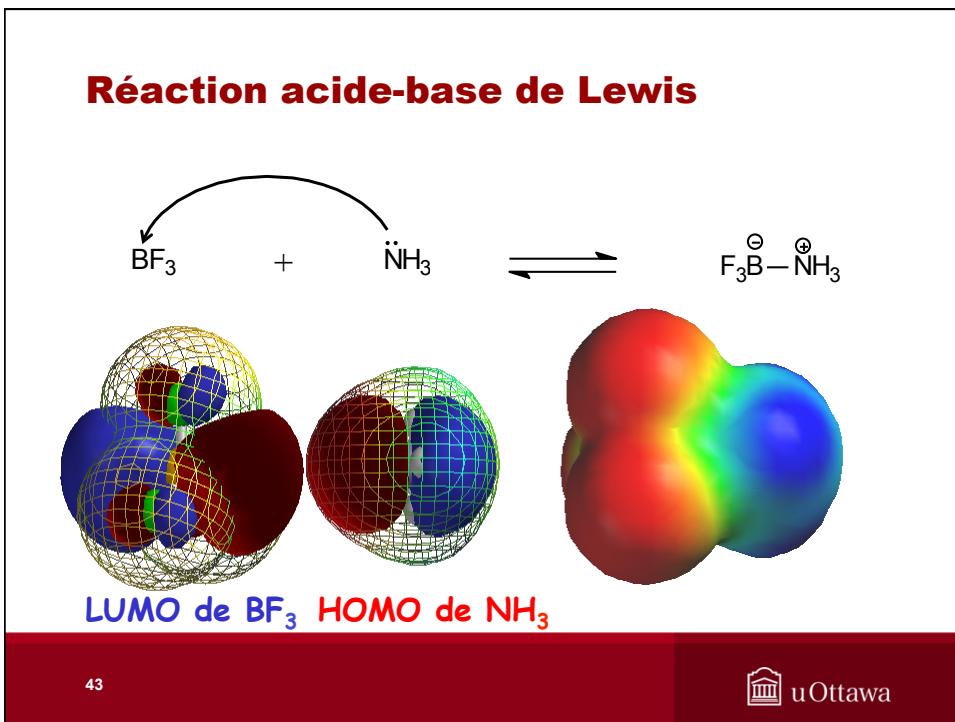
Acides et bases de Lewis

- participent au *partage d'une paire d'électrons*
 - acide = _____ de paire d'électrons
 - base = _____ de paire d'électrons



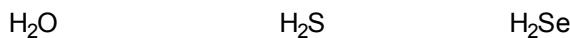
42





Structure et acidité

- plus la liaison X-H est faible,
plus l'acide est _____.
- plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus
l'acidité _____.



augmentation de l'acidité



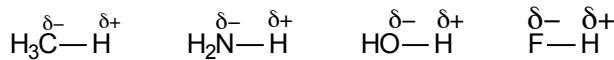
augmentation de la basicité

45



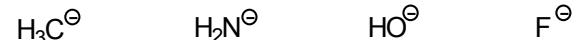
Structure et acidité

- plus la liaison X-H est faible,
plus l'acide est _____.
- l'acidité _____ de gauche à droite dans un rang du tableau périodique



$$\text{p}K_a = 48 \qquad \text{p}K_a = 38 \qquad \text{p}K_a = 15,7 \qquad \text{p}K_a = 3,2$$

augmentation de l'acidité



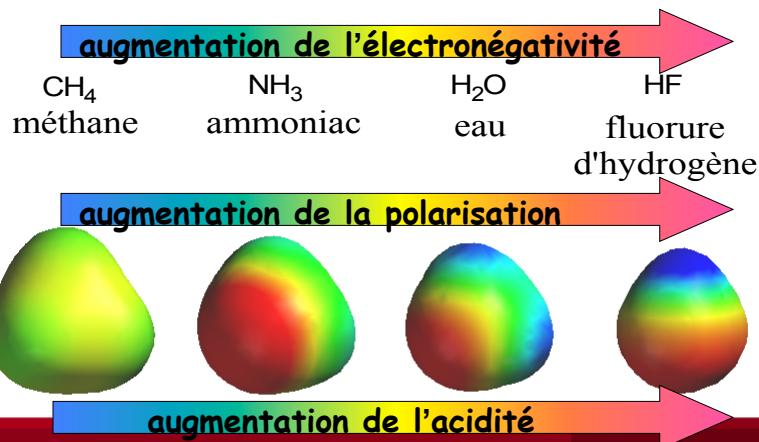
augmentation de la basicité

46



Électronégativité et acidité

- l'électronégativité de l'atome relié au H est le facteur majeur qui affecte l'acidité

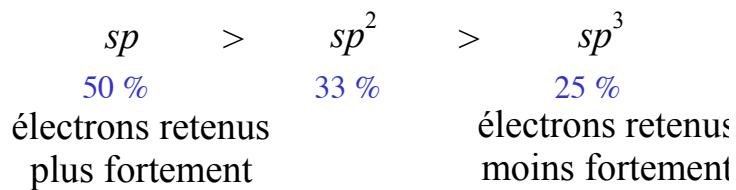


47



Hybridation et acidité

- l'état d'hybridation d'un atome affecte aussi son électronégativité effective
- ceux avec plus de caractère s sont plus électro-négatifs

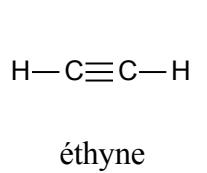


48

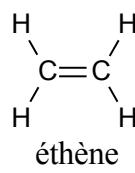


Hybridation et acidité

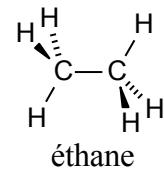
- considérons l'acétylène, l'éthylène et l'éthane



sp
 $\text{p}K_{\text{a}} = 25$



sp^2
 $\text{p}K_{\text{a}} = 44$



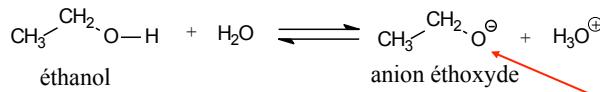
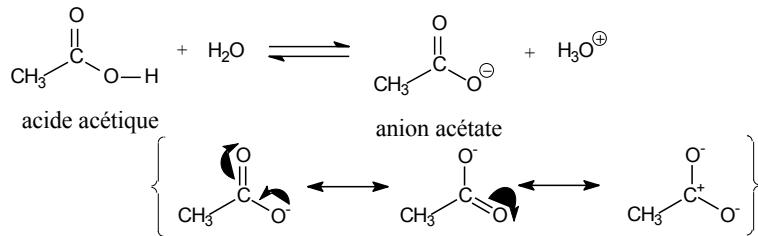
sp^3
 $\text{p}K_{\text{a}} = 50$

49

 uOttawa

Effet de résonance

- les anions carboxylates sont stabilisés par la résonance :



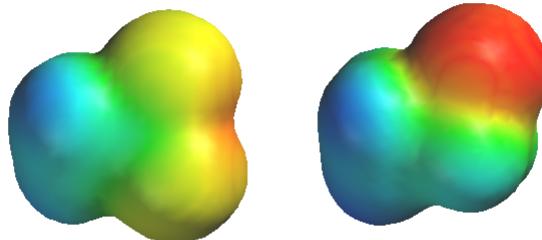
pas de résonance

50

 uOttawa

Effet inductif

- les atomes électronégatifs attirent la densité électronique dans une molécule
- cette attraction a lieu à travers l'espace et au long des liaisons
- l'effet inductif _____ en fonction de distance
- e.g.: la liaison C=O du groupe carbonyle est très polarisée
 - diminution de la densité électronique du H
 - délocalisation (et donc stabilisation) de la charge négative de l'anion carboxylate

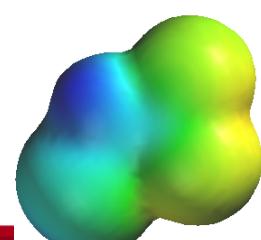
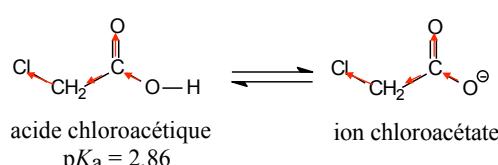
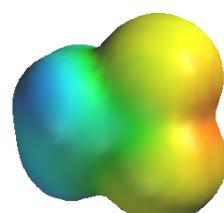
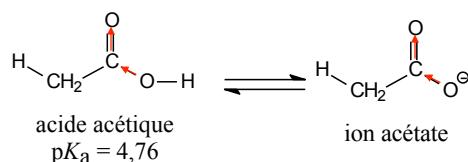


51



Effet inductif

- augmenté par des substituants électroattracteurs :

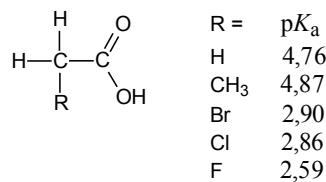


52

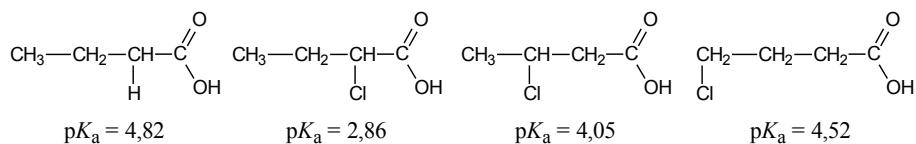


Effet inductif

- dépend de l'électronégativité du substituant



- _____ en fonction de la distance

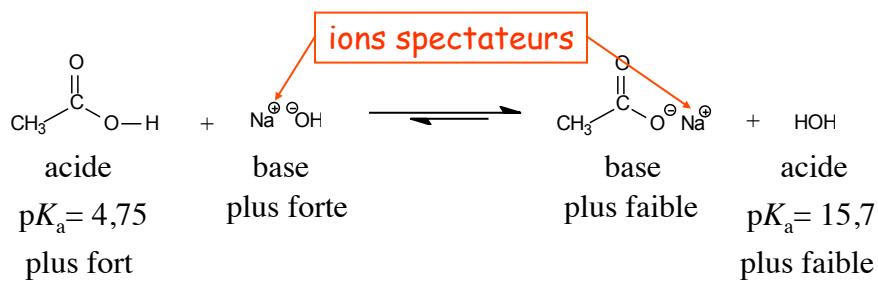


53



Prédire le cours d'une réaction

- les réactions acide-base sont des *processus à l'équilibre*
- I' _____ et la _____ sont les espèces principales en solution*

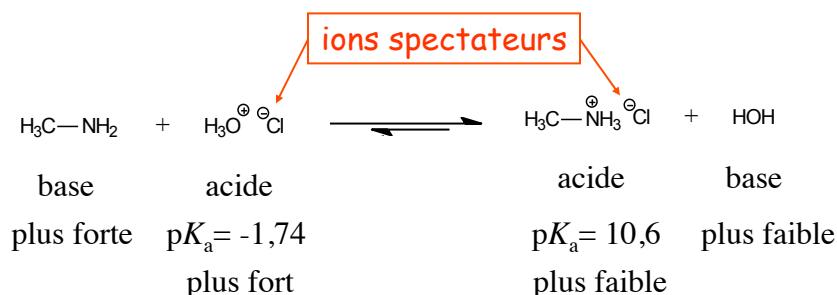


54



Prédire le cours d'une réaction

- les réactions acide-base sont des *processus à l'équilibre*
- I' _____ et la _____ sont les espèces principales en solution*



55



Chiralité

- un objet qui n'est pas _____ à son image miroir est *chiral*
- (*cheir*, grec, main)
 - e.g. :
 - une main
 - une vis :

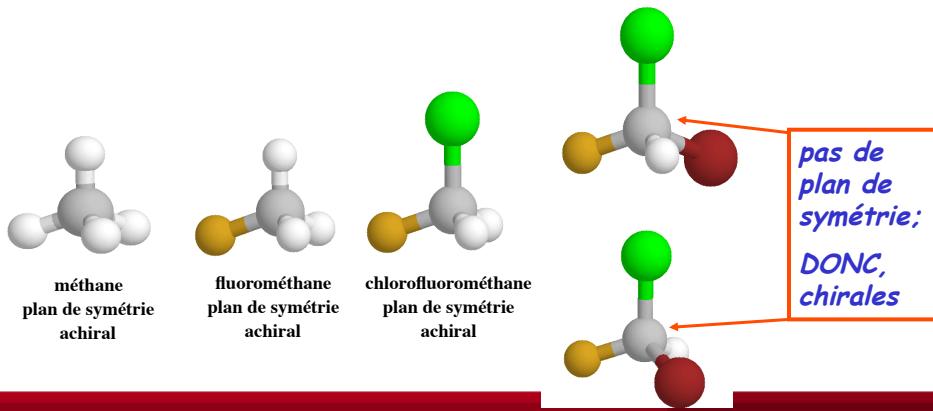


56



Test de chiralité

- si un objet possède un plan de symétrie, il est _____.

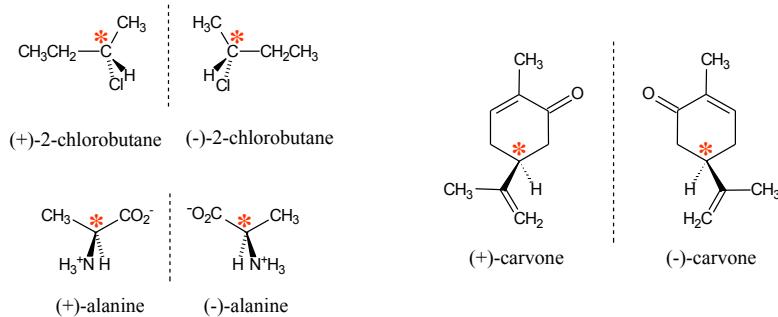


57



Stéréocentres

- un carbone lié à quatre substituants différents
(carbone _____)
- un *centre* _____.



58



Configuration *versus* conformation

- *configuration* est la disposition spatiale des groupes autour d'un centre stéréogénique
(*liaisons fixes*)
- *conformation* est l'arrangement spatial des groupes grâce aux rotations autour des liaisons simples
(équilibre dynamique)

59



Nomenclature des stéréoisomères

- convention *R* et *S* pour indiquer la *configuration absolue* d'un stéréocentre
- Cahn, Ingold et Prelog ont écrit des règles pour assigner la lettre *R* ou *S*
 - *R* = *rectus* (latin, droit)
 - *S* = *sinister* (latin, gauche)
- ces règles établissent l'ordre de préséance des groupes autour d'un stéréocentre



60



Règles de Cahn-Ingold-Prelog

- Priorité plus haute assignée aux atomes de numéro atomique plus élevés.

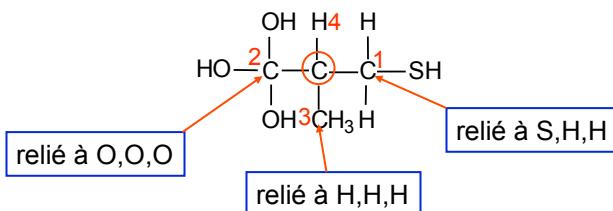
- e.g. : I > Br > Cl > F > O > N > C > B > H
- aussi : T > D > H

61



Règles de Cahn-Ingold-Prelog

- Si deux atomes identiques sont attachés au stéréocentre, on examine alors chacun des atomes voisins sur les chaînes.

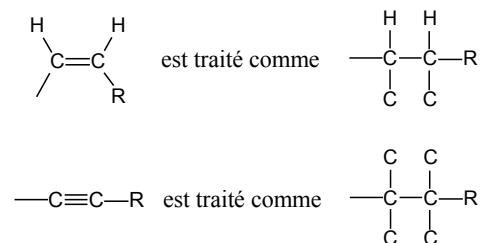


62



Règles de Cahn-Ingold-Prelog

3. Un lien double compte pour deux liens simples pour chacun des atomes impliqués.

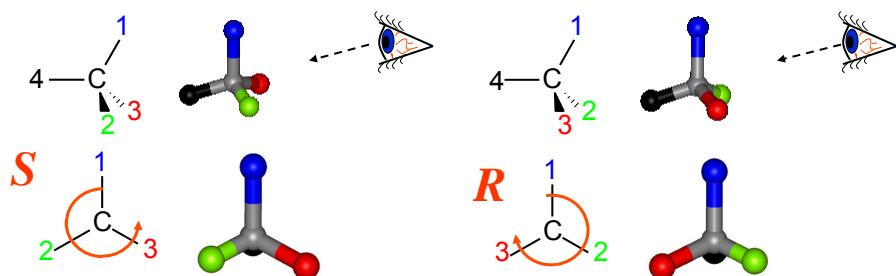


63



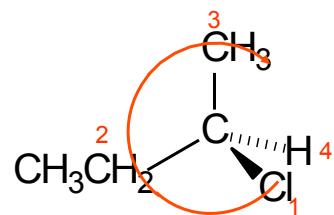
Règles de Cahn-Ingold-Prelog

4. On regarde la molécule dans l'axe du stéréocentre lié à l'atome de plus basse priorité (en arrière) et on vérifie l'ordre des trois groupes.



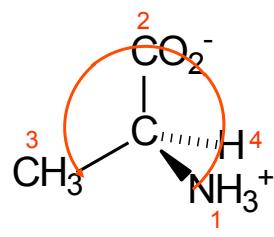
64



Exemples de configuration absolue

(R)-(-)-2-chlorobutane

65

**Exemples de configuration absolue**

(S)-(+)-alanine

66



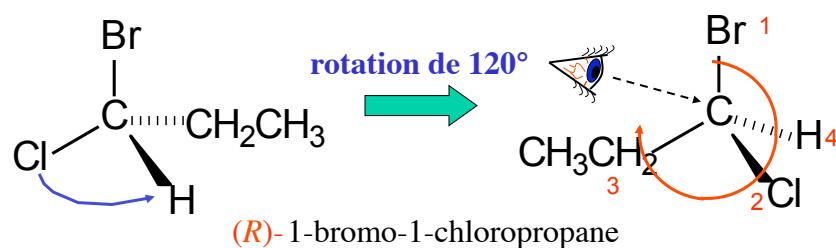
«Mauvaises orientations»

- qu'est-ce qu'on fait si une molécule n'est pas orientée avec le groupe de plus basse priorité à l'arrière ? ?
- trois suggestions :
 - 1) tourner (redessiner) la molécule (modèle)
 - 2) changer le point d'observation
 - 3) inverser la convention

67

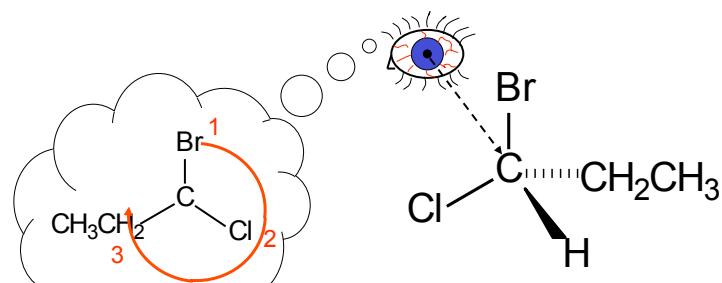


Tourner la molécule



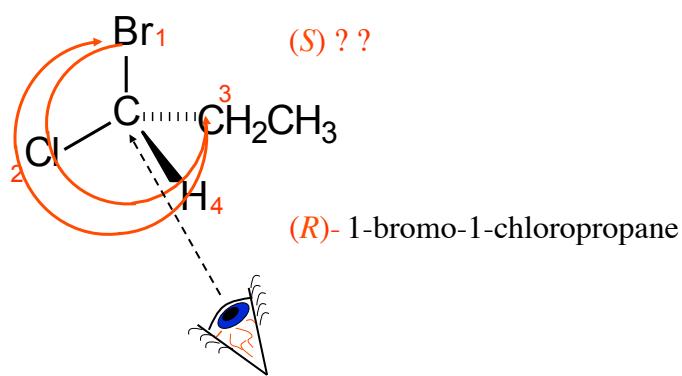
68



Changement de position

(R)-1-bromo-1-chloropropane

69

**Inversion de la convention**

(R)-1-bromo-1-chloropropane

70



Énantiomères et diastéréomères

- énantiomères sont des stéréoisomères qui sont des _____ l'un de l'autre
 - propriétés physiques identiques (à l'exception de la rotation spécifique)
- diastéréomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères
 - propriétés physiques _____.

71



Activité optique

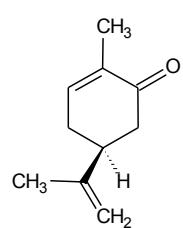
- deux énantiomères ont des propriétés physiques identiques, à l'exception du sens de leur activité optique
- l'activité optique est le pouvoir de dévier le plan de la lumière polarisée planaire

72

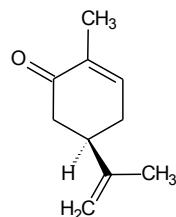


Pouvoir rotatoire spécifique

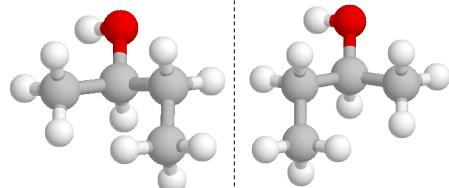
- propriété physique qui distingue des énantiomères



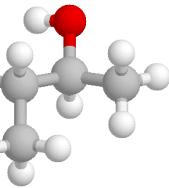
p.éb. = 231 °C
 $[\alpha]_D^{20} = +62,07^\circ$
 (graines de carvi)



p.éb. = 231 °C
 $[\alpha]_D^{20} = -62,07^\circ$
 (menthe verte)



$[\alpha]_D^{25} = -13.52^\circ$



$[\alpha]_D^{25} = +13.52^\circ$

73

uOttawa

Mélange racémique

- un mélange 50-50 de deux énantiomères
 - leurs déviations d'un plan de lumière polarisée *s'annulent*
- optiquement _____
- indiqué par le préfixe (±)
 - e.g. (±)-2-bromobutane

74

uOttawa

Excès énantiomérique

- un mélange de deux énantiomères qui est prédominé par un énantiomère
- l'activité optique est proportionnel au pourcentage de l'espèce en excès
- **excès énantiomérique = ee**

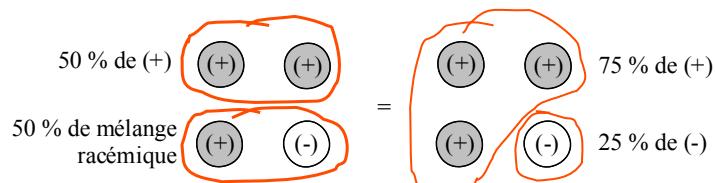
75



Pureté optique

$$\% \text{ ee} = \frac{\text{pouvoir rotatoire du mélange} \times 100}{\text{pouvoir rotatoire de l'énanthiomère pur}}$$

e.g.: 50% ee :

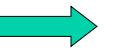


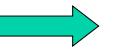
76



Pureté optique

$$\% \text{ ee} = \frac{\text{pouvoir rotatoire du mélange} \times 100}{\text{pouvoir rotatoire de l'énanthiomère pur}}$$

e.g.: 60 % de (+)  40 % de (-)  20 % ee (+)

e.g.: 10 % ee (+)  90 % de (\pm)  45 % de (-)



55 % de (+)