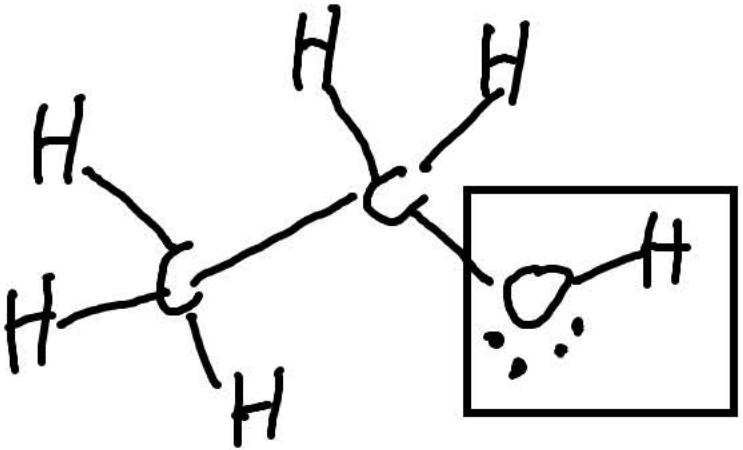
alcool: éthanol



alcool

≡

structure simplifiée .

Me = méthyl = CH3

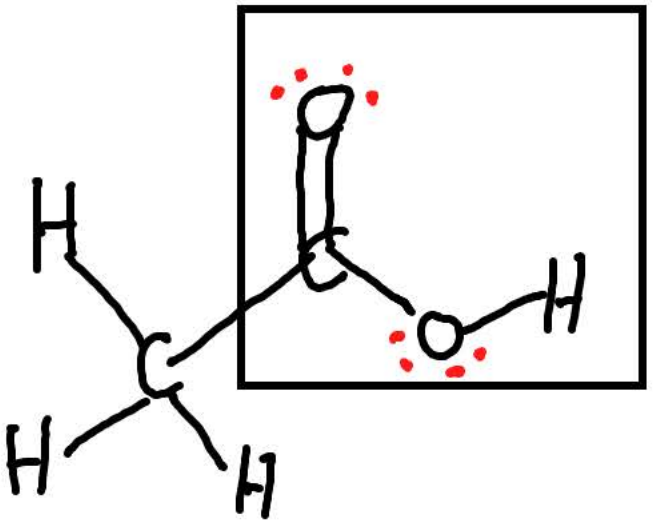
Et = éthyl C2H5

≡

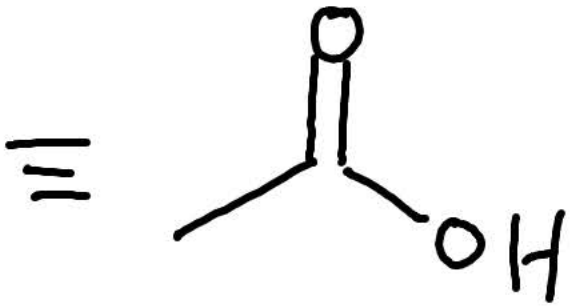
≡

≡ EtOH

acide acétique: acide carboxylique



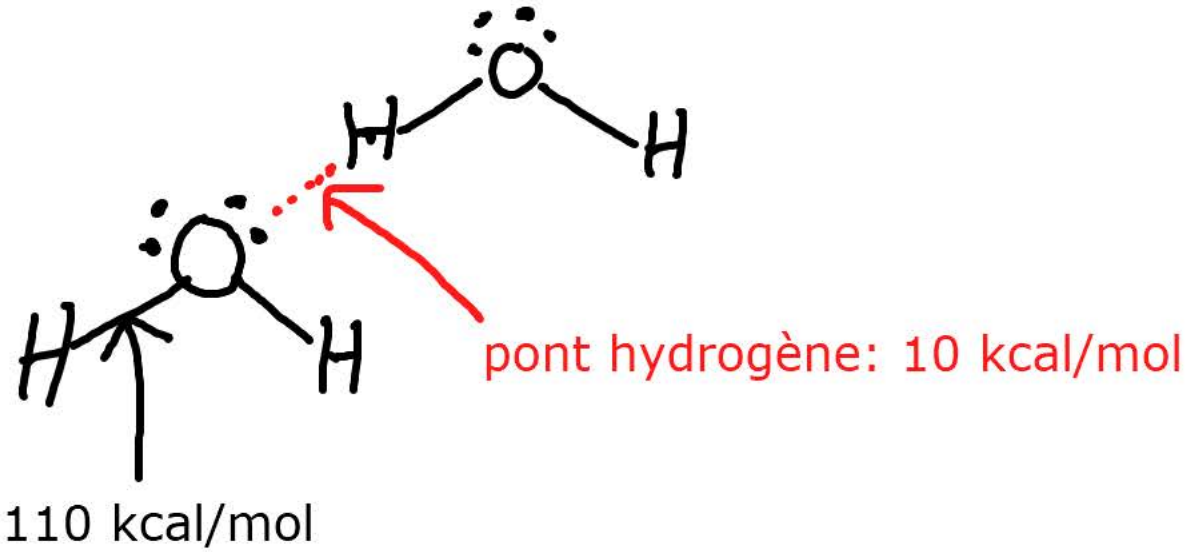
acide carboxylique



$\equiv -COOH$

$\equiv -CO_2H$

liaison covalente vs pont hydrogène: l'eau

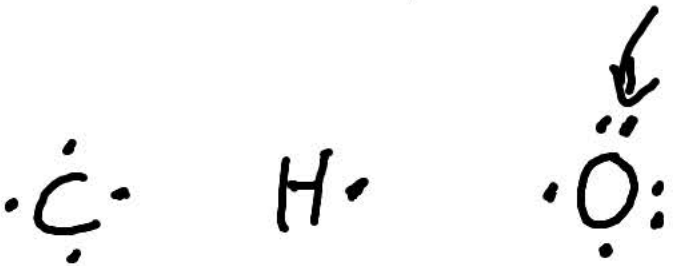


éthanol: de la formule brute à la structure

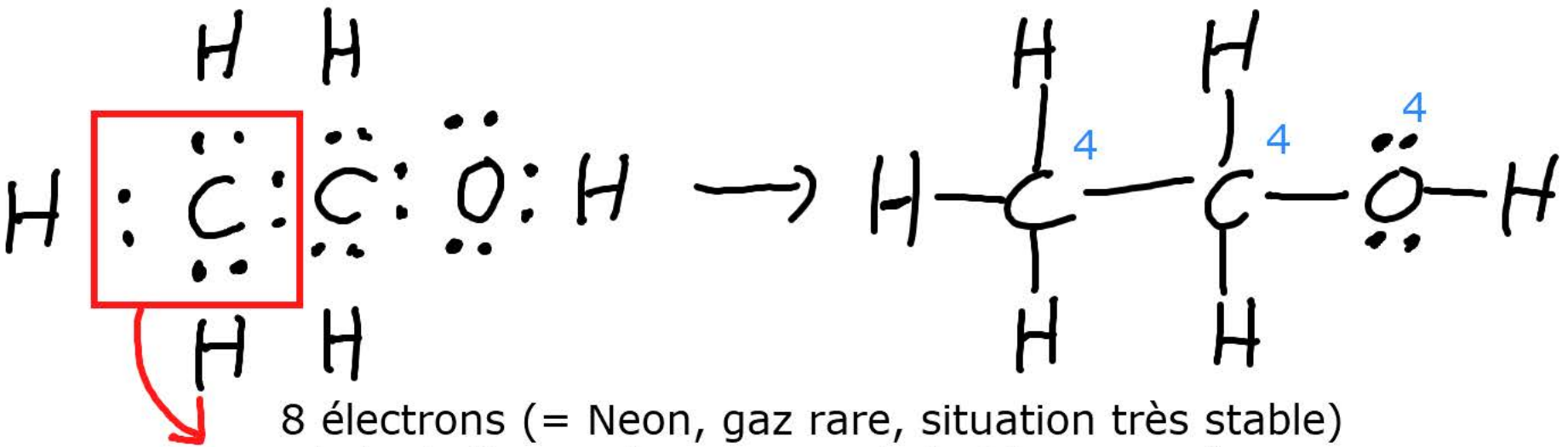
C_2H_6O

paire d'électrons, non liante

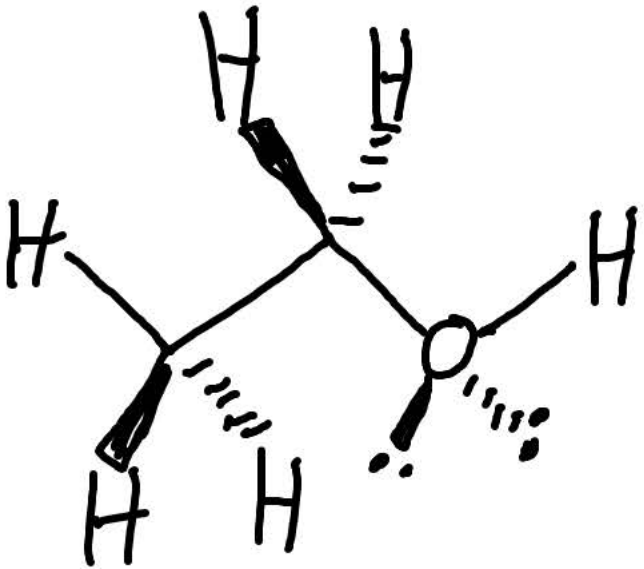
électrons de valences



O ne fait que 2 liaisons



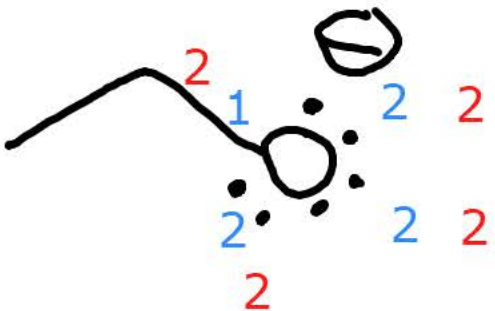
8 électrons (= Neon, gaz rare, situation très stable)
Règle de l'octet: les atomes de la 2ème rangée essaie d'atteindre 8 électrons



oxygène: tétrahèdre avec les paires
Géométrie coudée sans les paires

compter les électrons

7 électrons proche, l'oxygène en a 6: une charge formelle de -1



8 électrons en incluant les liaisons
Octet est respecté

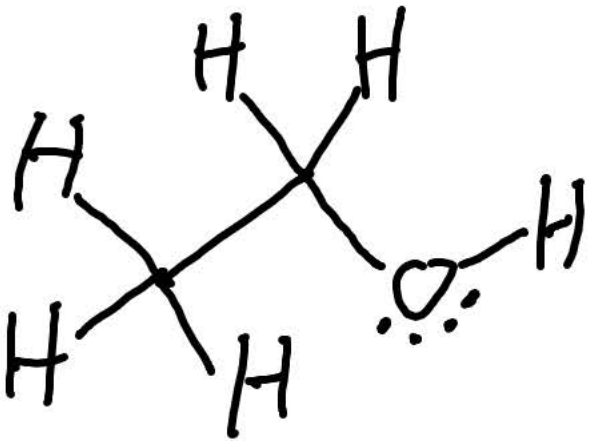
éthanlo et degré d'insaturation

C2H6O

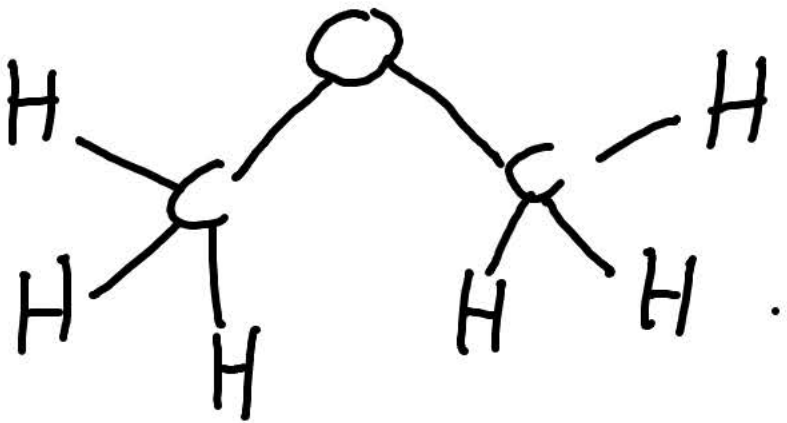
$$I = (2 + 2 \cdot \overset{C=2}{N_4} + 1 \cdot \overset{=0}{N_3} + 0 \cdot \overset{O=1}{N_2} - 1 \cdot \underset{H=6}{N_1})/2 = 0$$

pour l'éthanol, il n'y a pas d'insaturation!

Isomères de constitution de l'éthanol



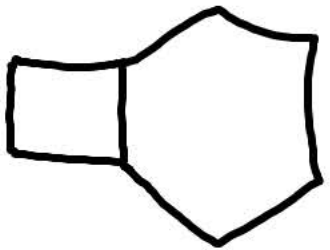
éthanol
Teb = 80 °C



dimethyl ether, Teb = -24 °C

exemples d'insaturations

I = 1

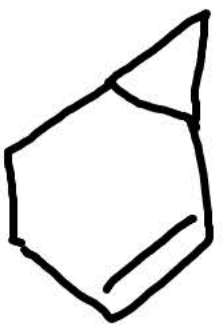


I = 2

I = 1

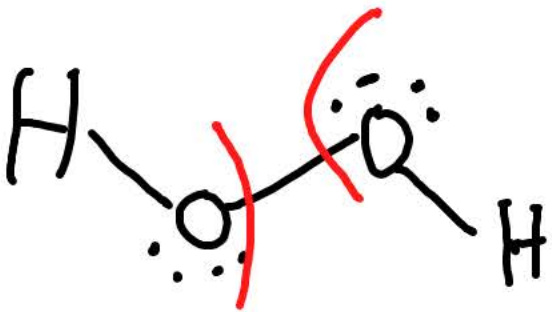
I = 2

I = 2



I = 3

répulsions d'électrons (cas 2)



pas favorable

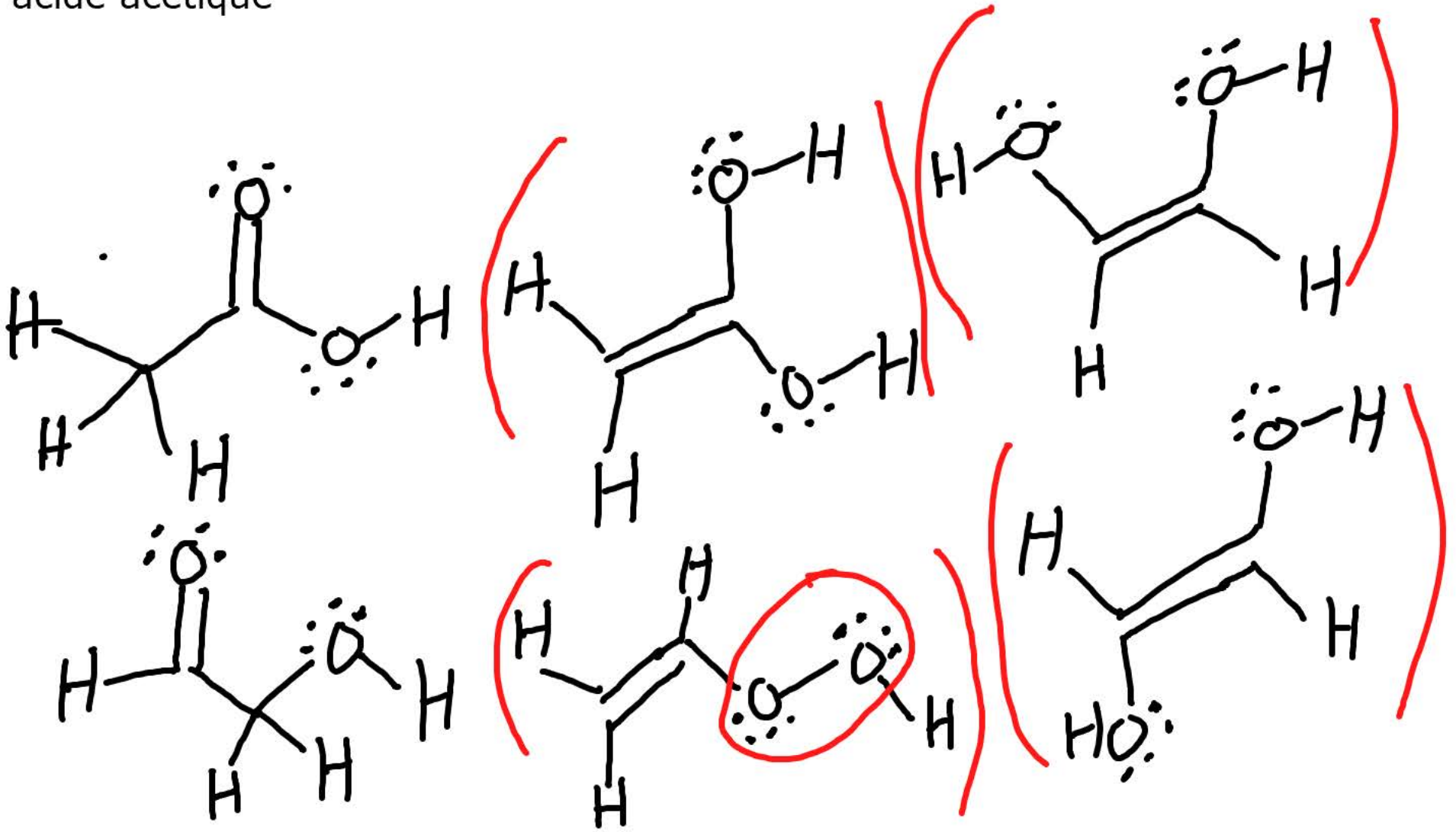
petits cycles (cas 3)

pas favorable

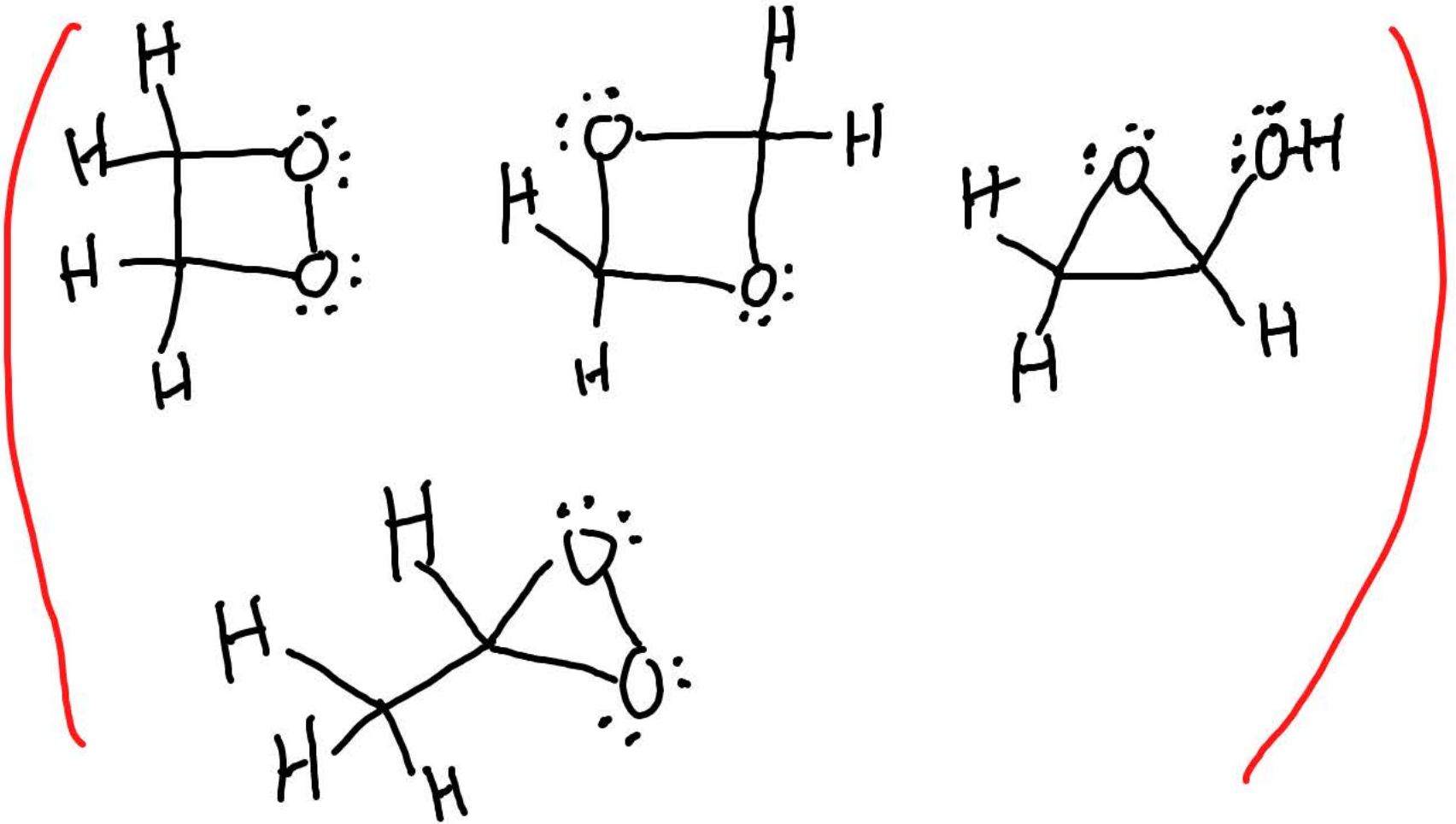
double liaisons C=O (cas 4)

$$C=O > C=N, C=C$$

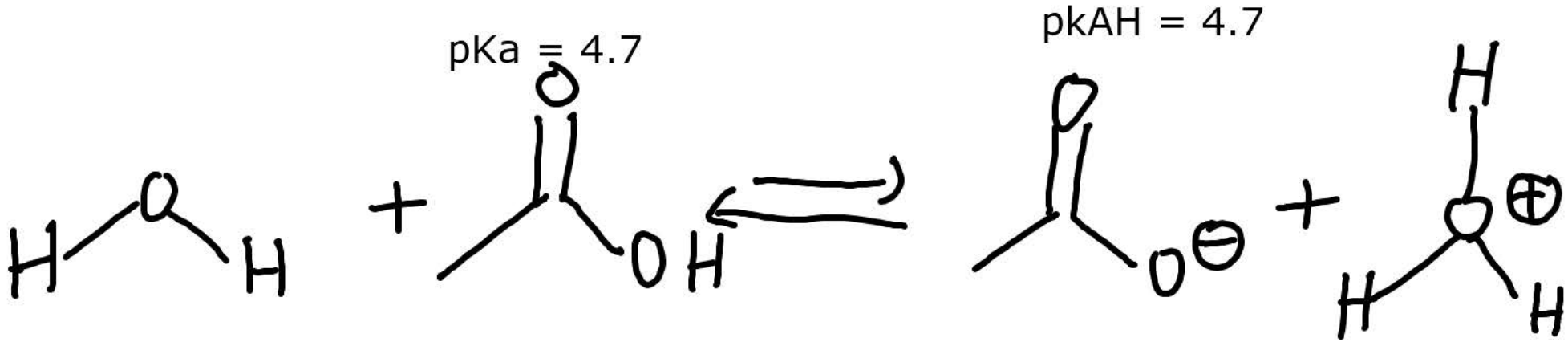
acide acétique



cyclique



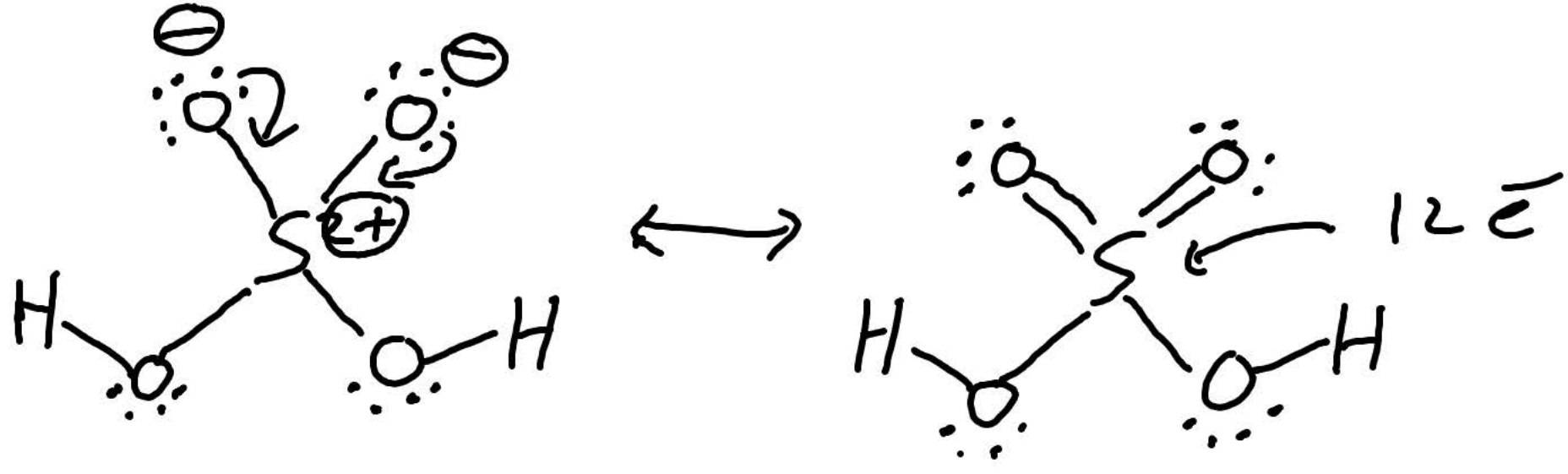
PkA et pkAH



PkA pour l'acide acétique: 4.7
Acidité du milieu: pH
si ph = 4.7, alors l'équation est équilibrée
pH < 4.7: à gauche de l'équation
pH > 4.7: à droite de l'équation

pkAH = pkA de la molécule protonée

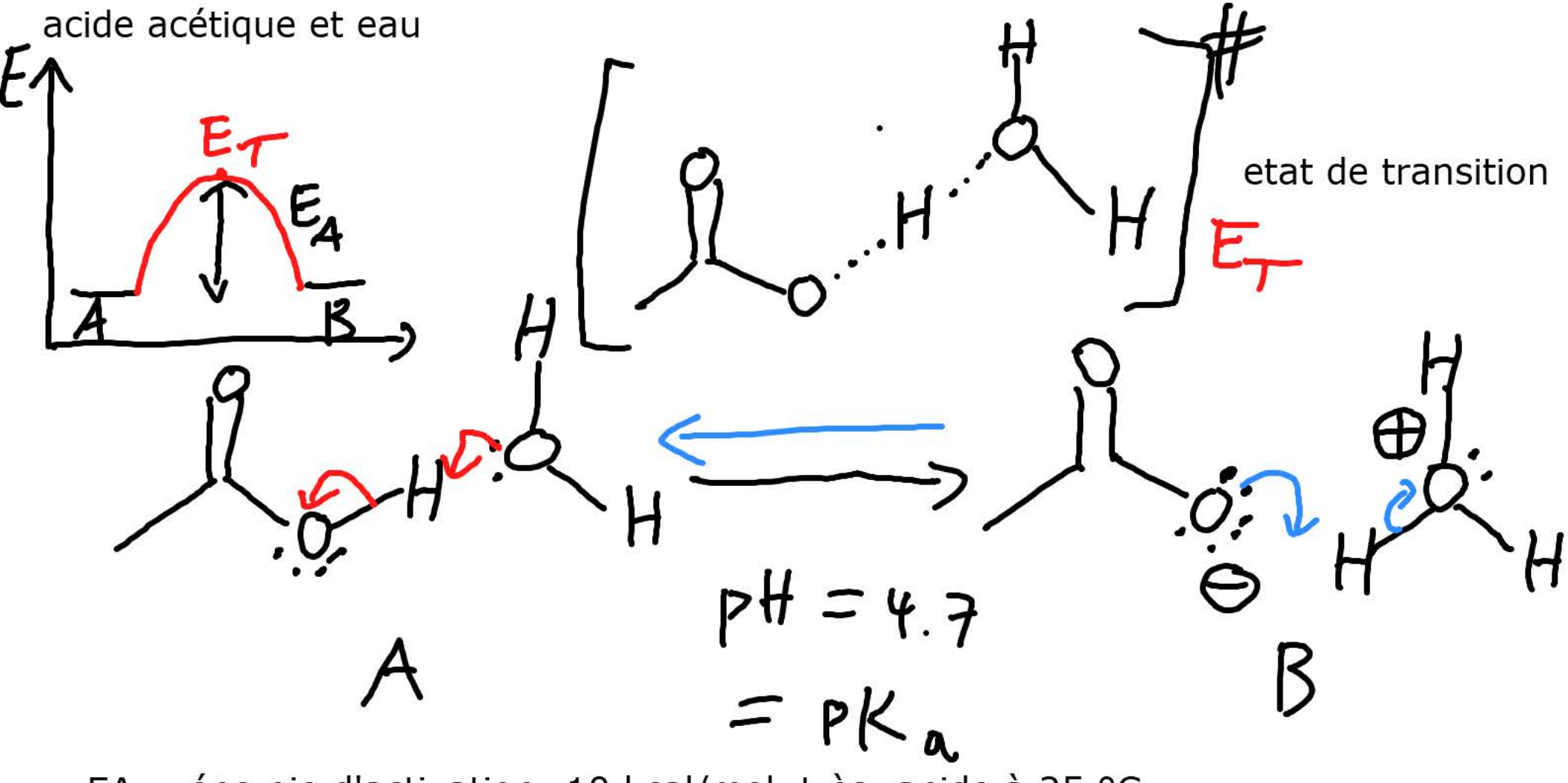
exemple pour la 3ème période: H2SO4



beaucoup de charges

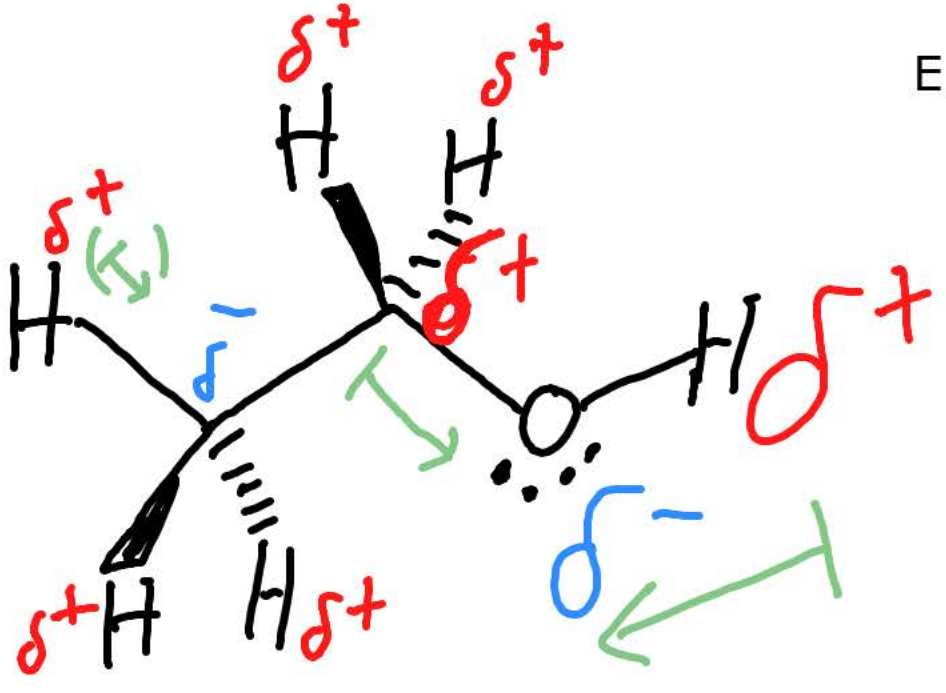
favorisé, même avec 12 électrons (3ème rangée)

acide acétique et eau



EA = énergie d'activation: 10 kcal/mol, très rapide à 25 °C

molecular mapping de l'éthanol

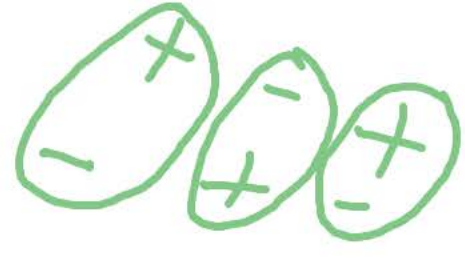


EN: H = 2.1, C = 2.5, O = 3.5

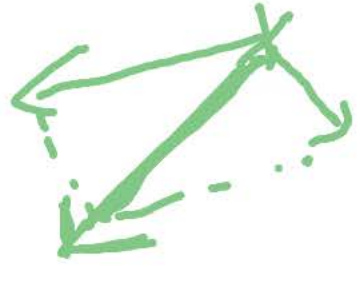
Différence d'EN:
C-C = 0, non polaire
C-H = 0.4, peu polaire
C-O = 1.0, polaire
O-H = 1.4, très polaire

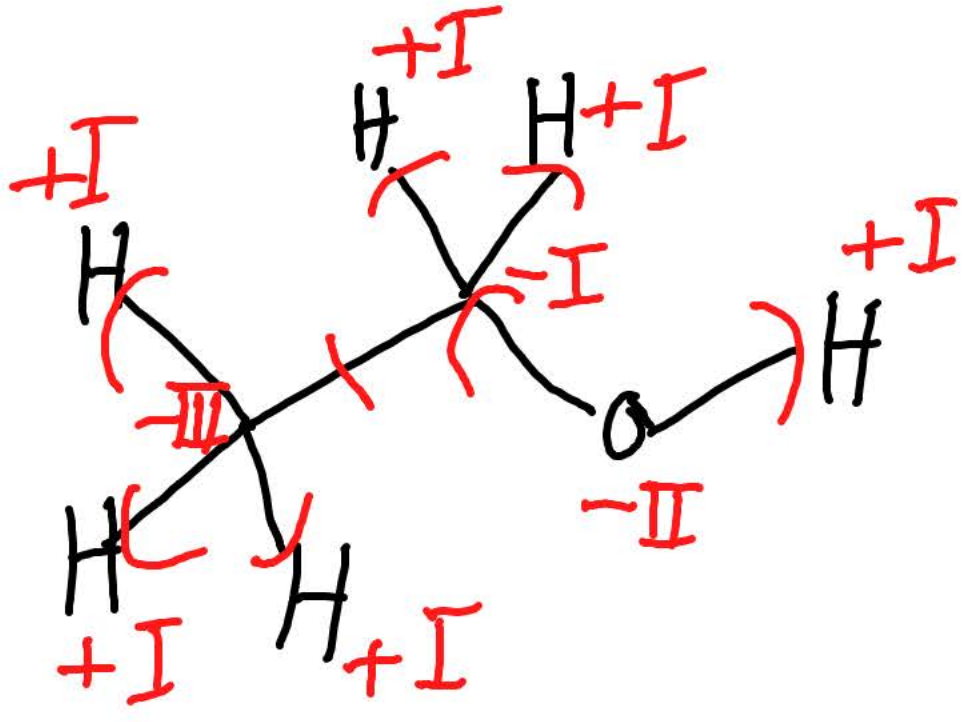
dipole = vecteur, longueur = force,
et la direction à la liaison

interactions dipolaires



vecteur global

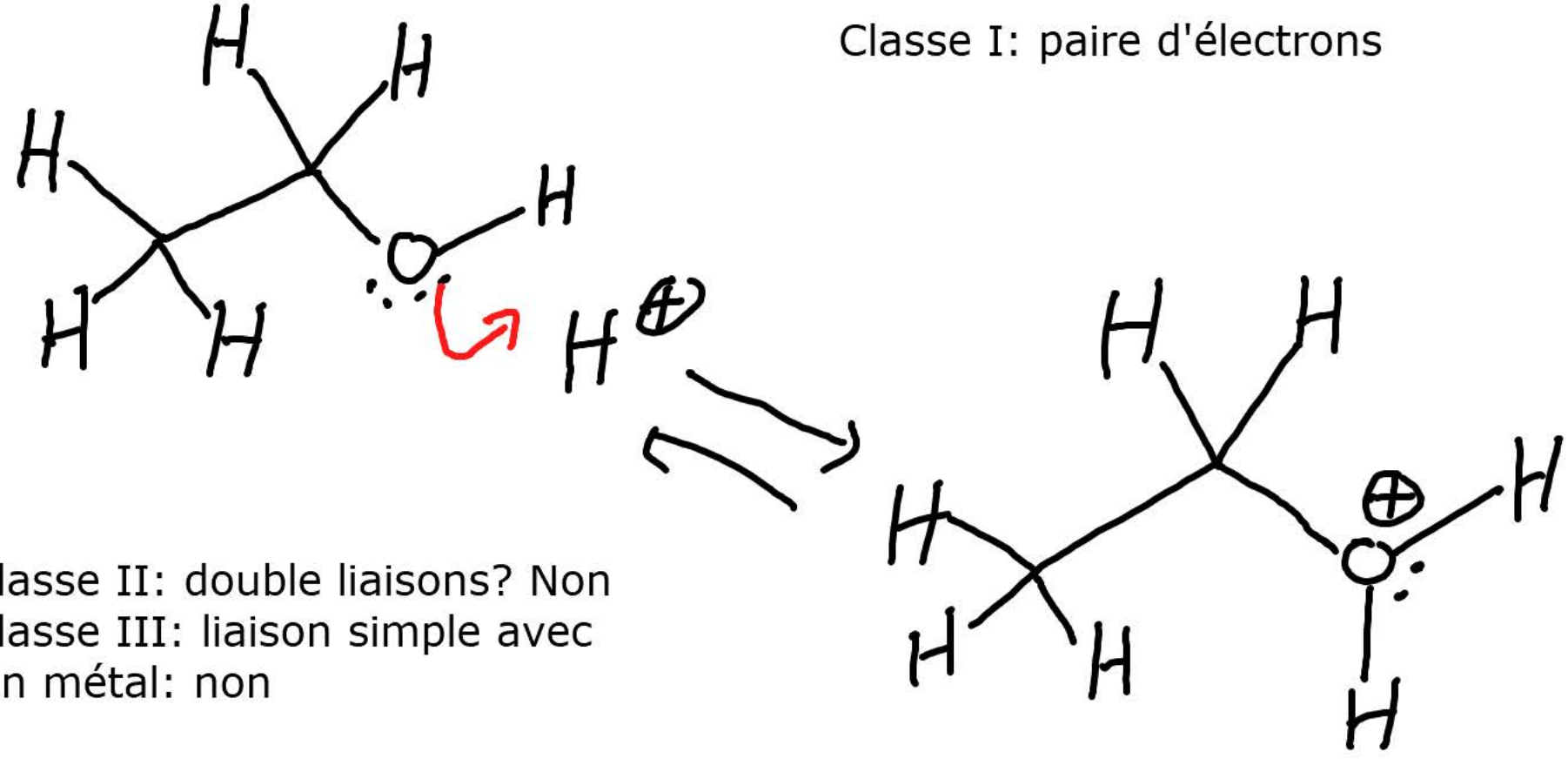




etat d'oxydation: on attribue complètement l'électron à l'atome le plus électronégatif

L'éthanol comme nucléophile, électrophile: H+

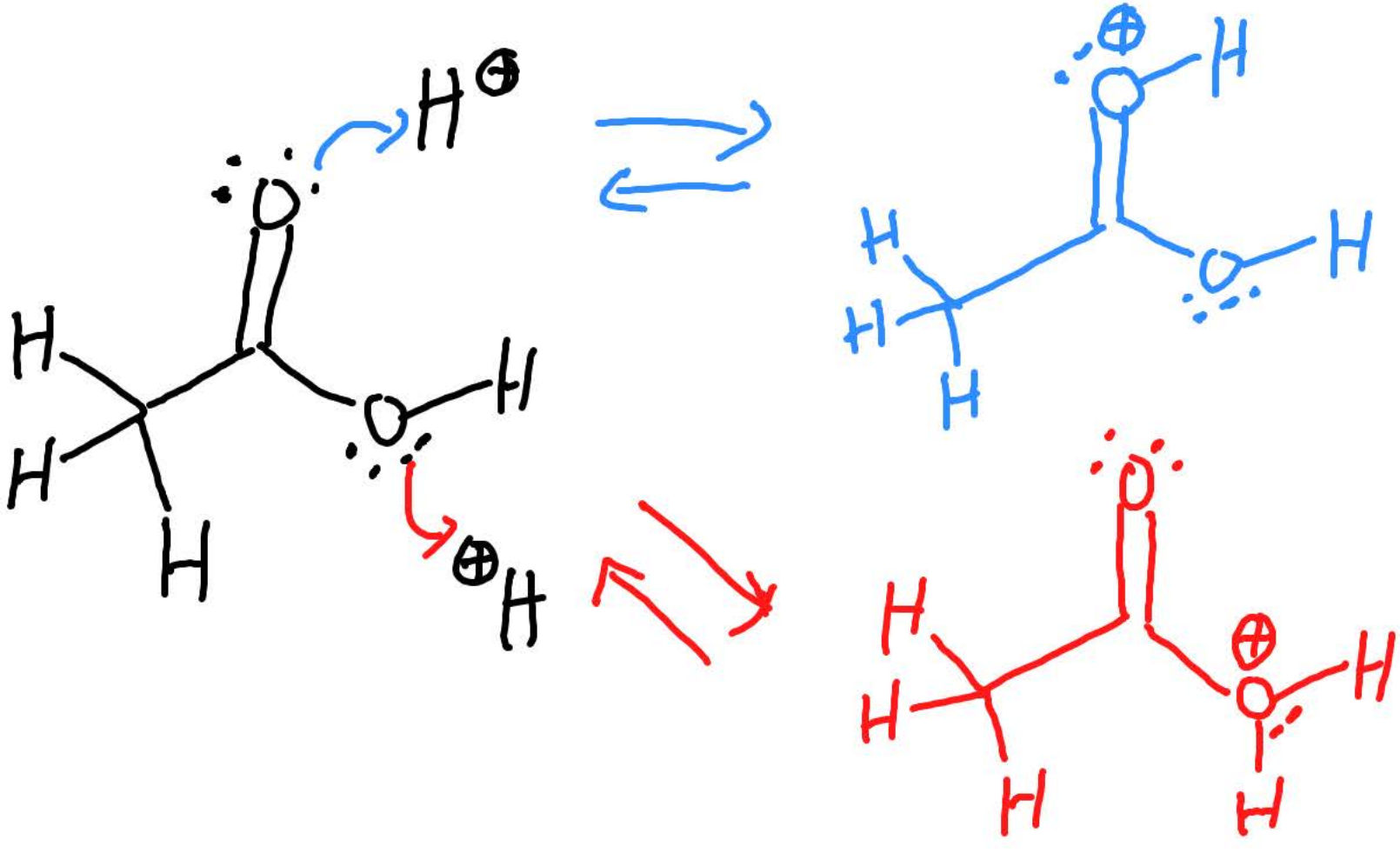
Classe I: paire d'électrons



classe II: double liaisons? Non
classe III: liaison simple avec un métal: non

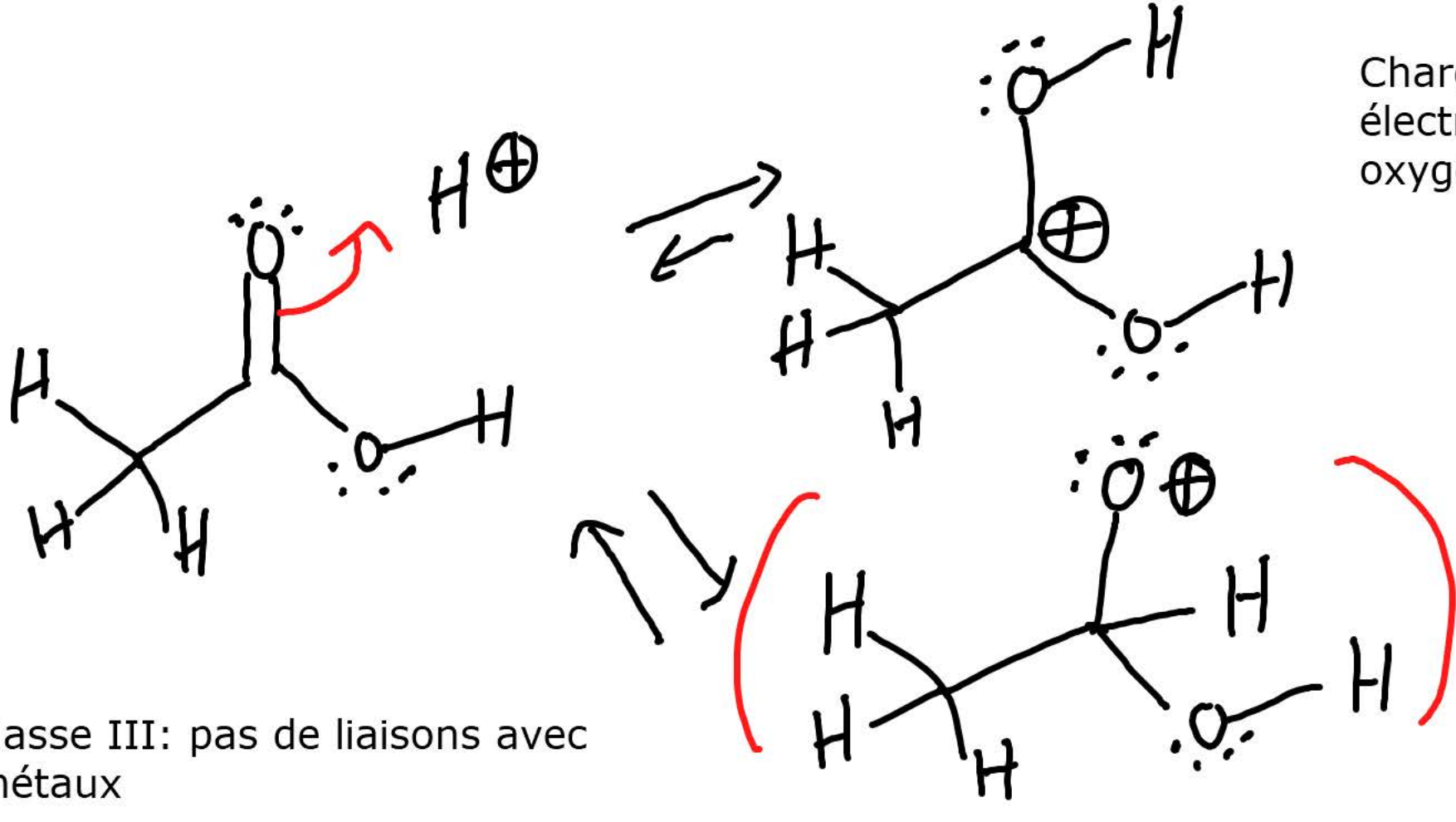
acide acétique comme nucléophile. Electrophile: H+

classe I: paire d'électrons



mieux
basée sur l'analyse des résonances...

classe II: liaisons multiples



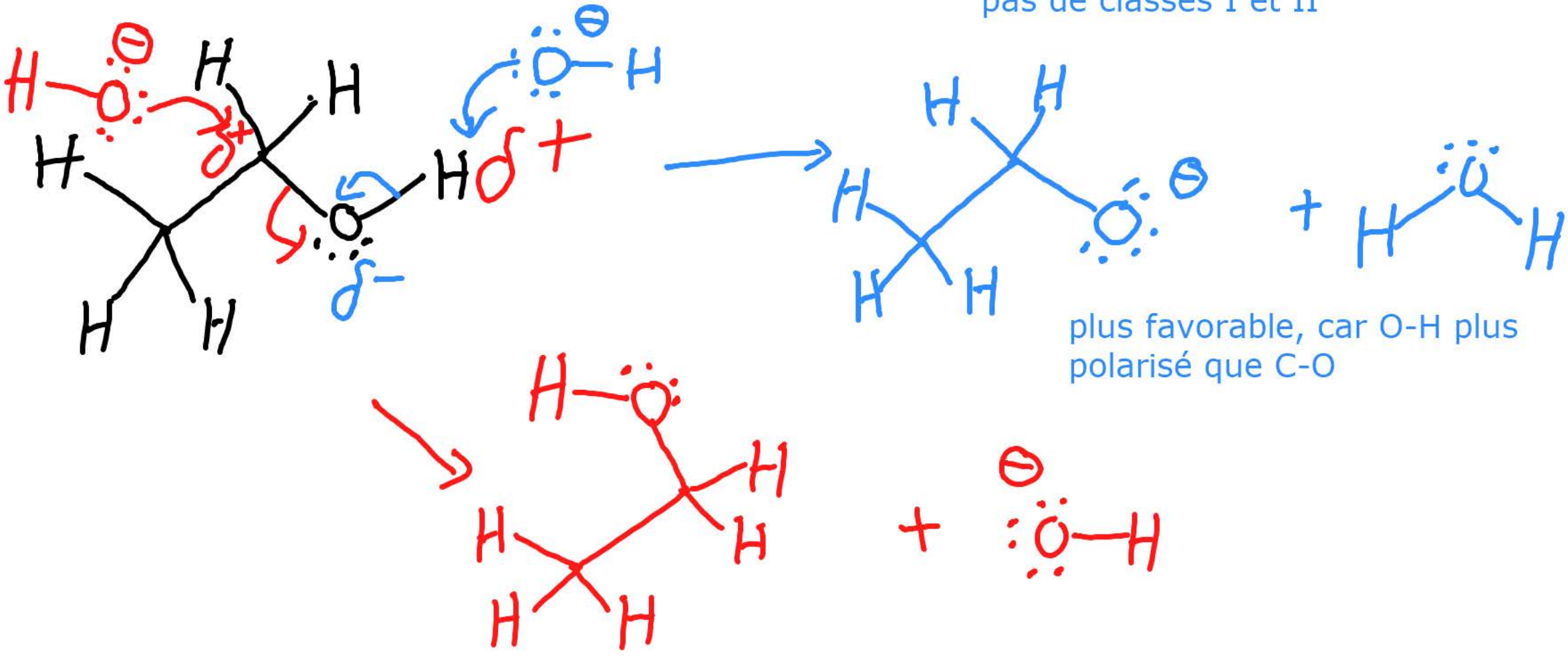
Charge positive sur C moins électronégatif mieux que sur oxygène

classe III: pas de liaisons avec métaux

éthanol comme électrophile

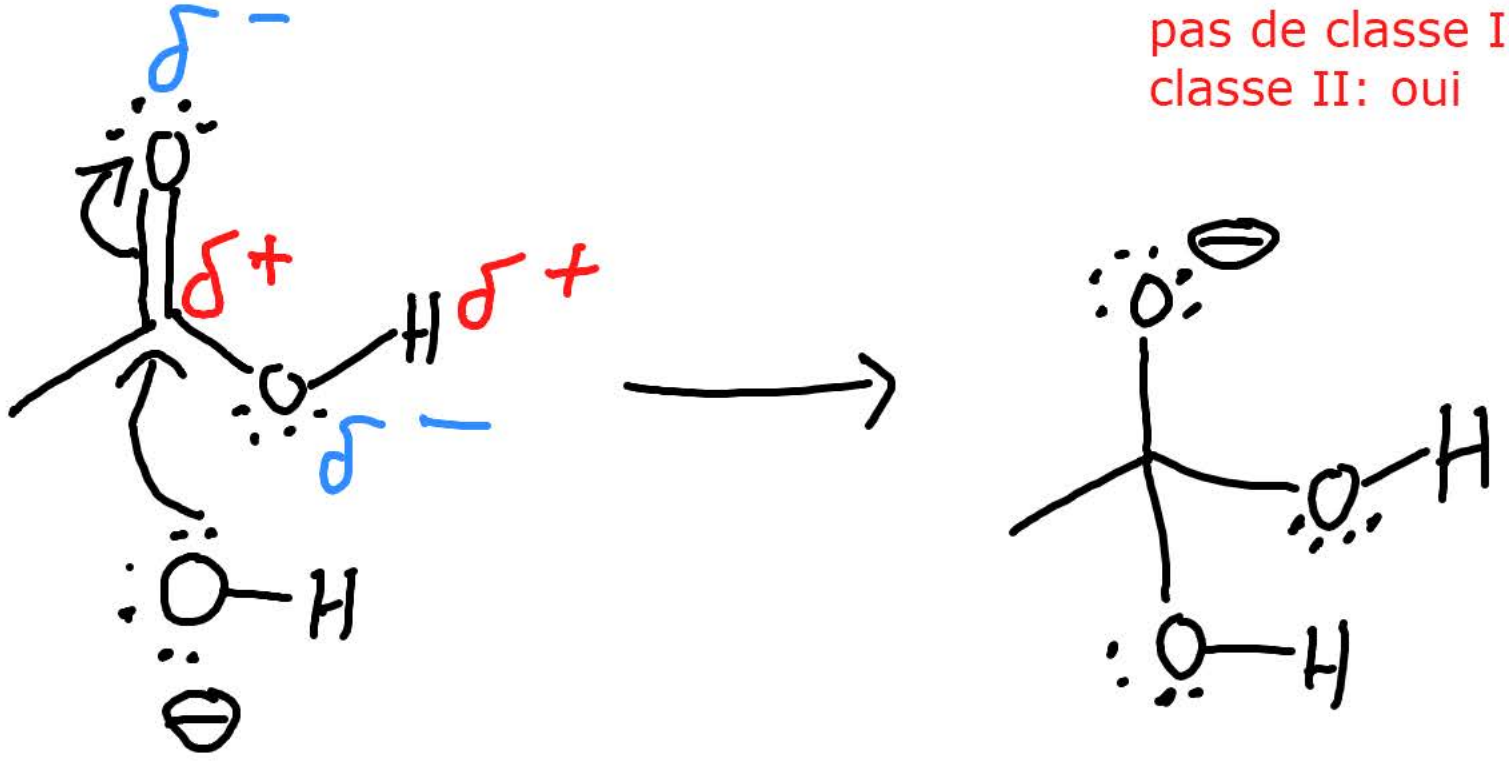
nucléophile: HO-

pas de classes I et II



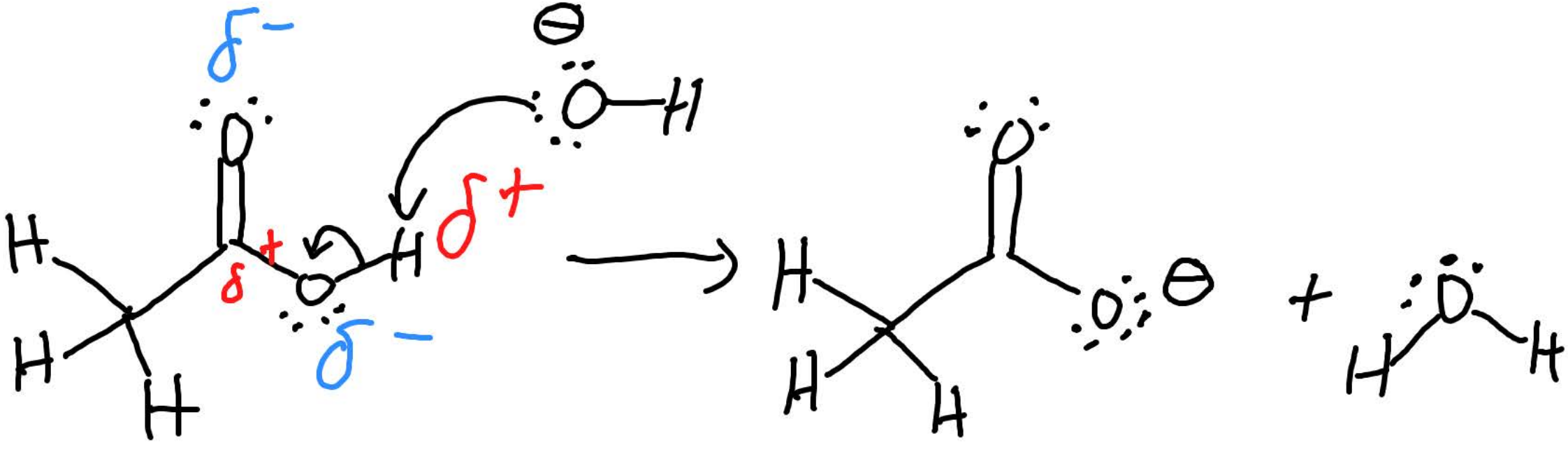
plus favorable, car O-H plus polarisé que C-O

acide acétique comme électrophile, nucléophile avec HO-



pas de classe I
classe II: oui

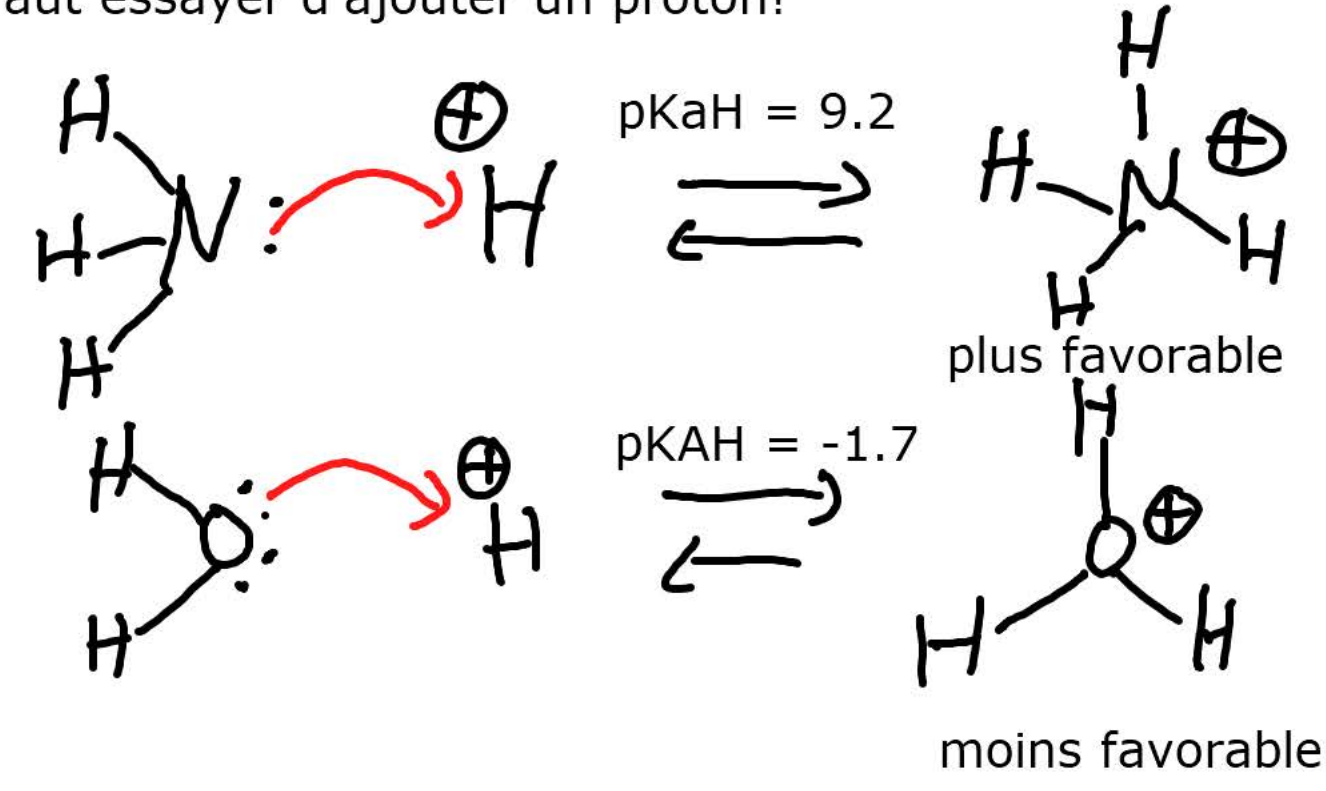
classe III: liaisons simples



réaction acide-base

Qui est plus basique: NH3 ou H2O

Il faut essayer d'ajouter un proton!



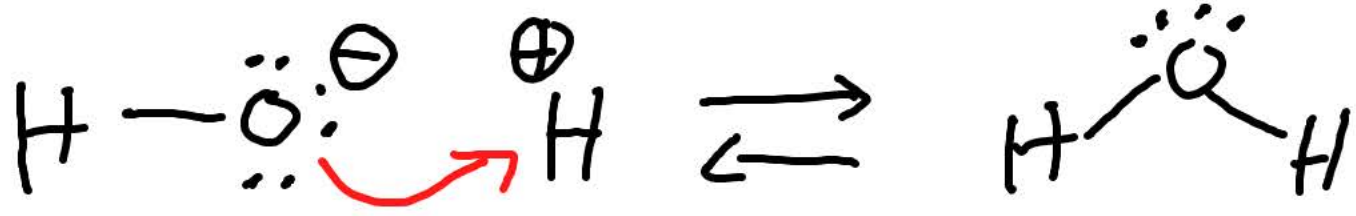
plus basique = "plus à droite"

O est plus EN que N

O stabilise mieux les électrons/les charges négatives, et moins les charges positives

conclusion: NH3 est plus basique

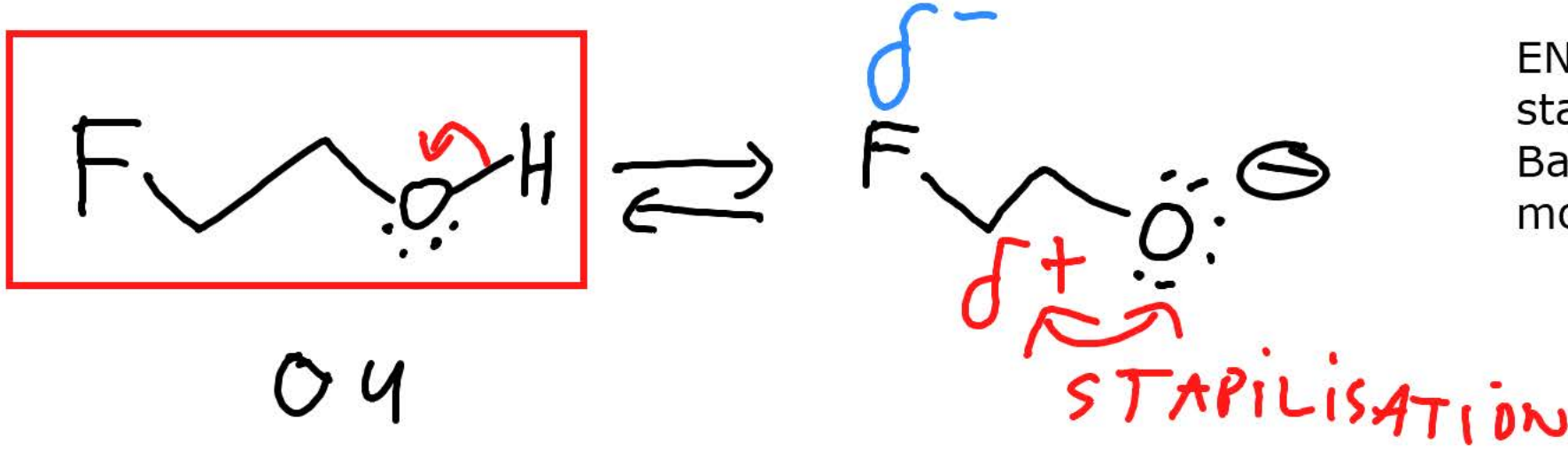
Qui est plus basique: HO- ou NH3?



PkA = 15.7

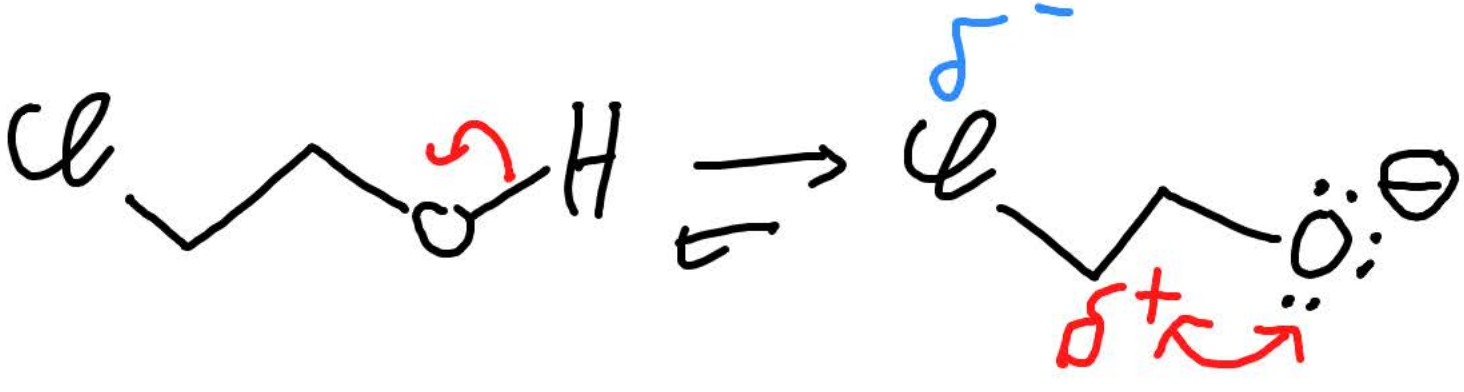
O est plus EN, donc moins basique que N
HO- à une charge négative, NH3 est neutre
L'expérience montre que la charge domine dans ce cas, HO- est plus basique

Qui est plus acide? (il faut donc enlever un proton)



EN(F) > EN(Cl)
stabilisation plus forte pour F
Base plus stable, Donc la molécule est plus acides

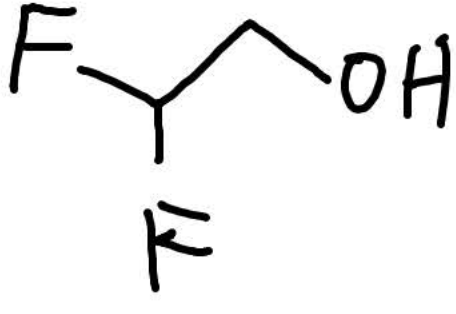
ou



Effet de distance:

plus acide que

Effet du nombre:



plus acide que

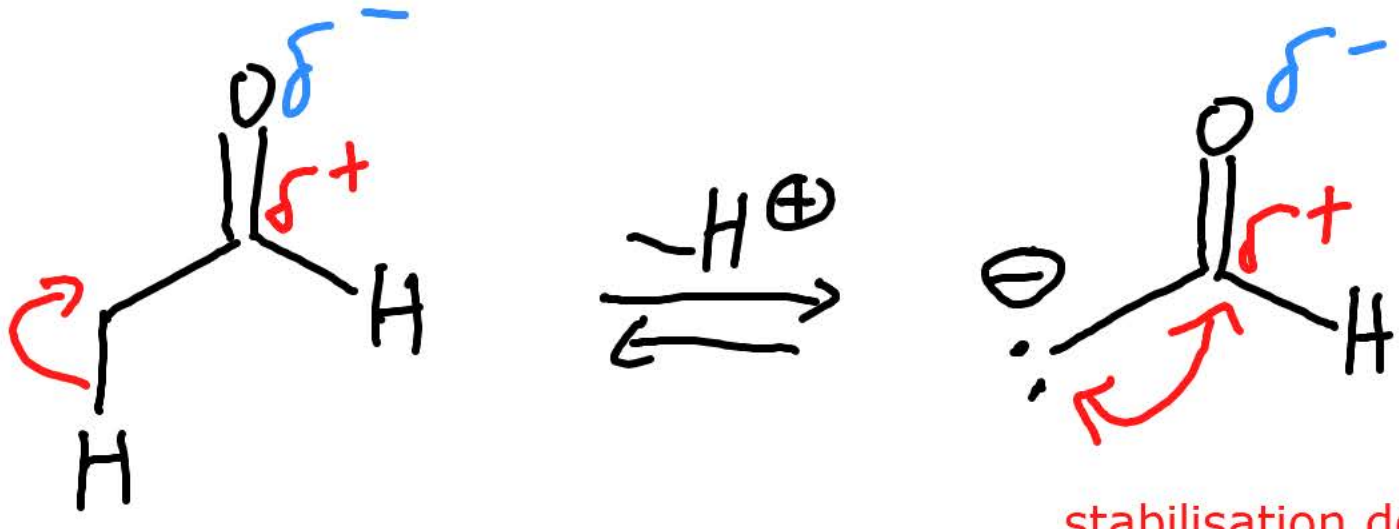
qui est plus acide?

PkA = 16

pKA = 11

EN(O) > EN (S), O stabilise mieux la charge moins, EtOH devrait être plus acide

100'000 fois plus acide avec le soufre! Contradiction!



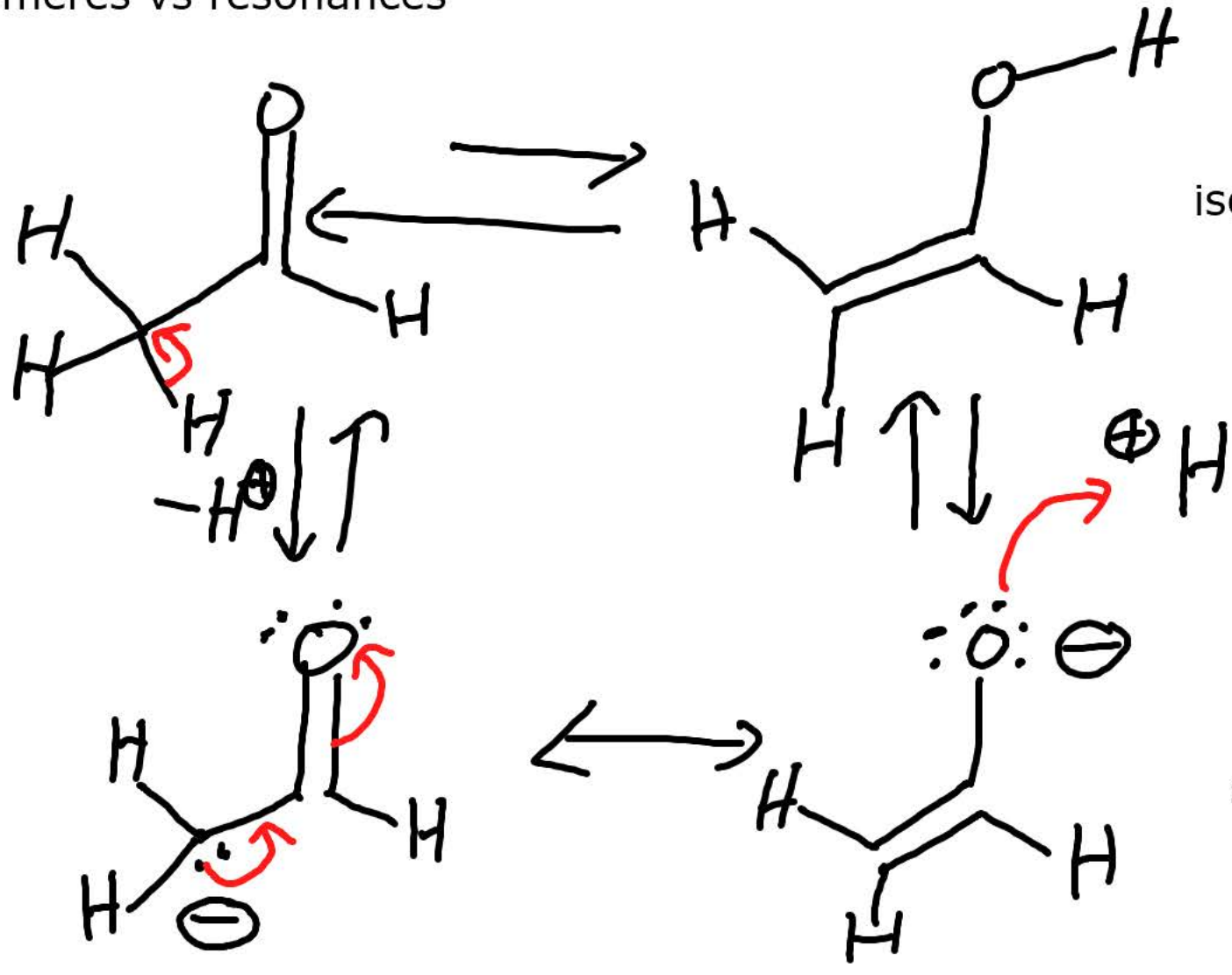
stabilisation de la base

estimation du pkA? methane
45-5 = 40?

mesuré en laboratoire: 15

"quelque chose" stabilise notre base

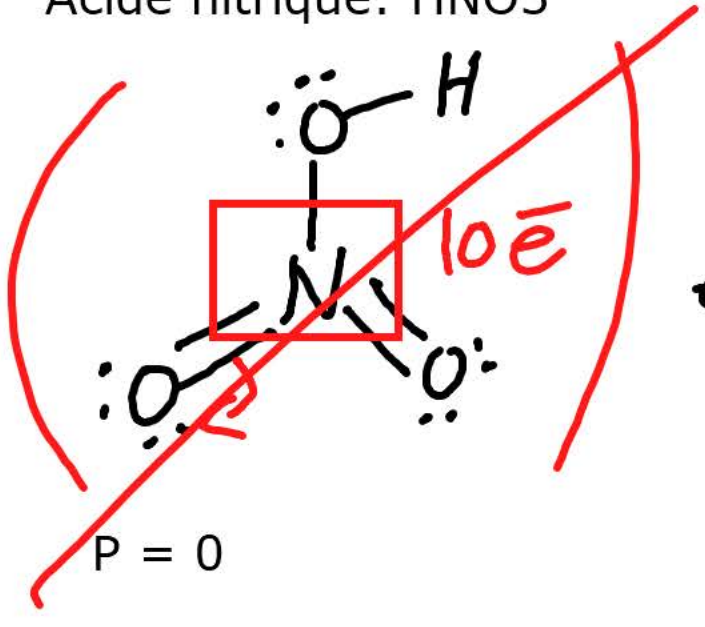
Isomères vs résonances



isomère de constitutions

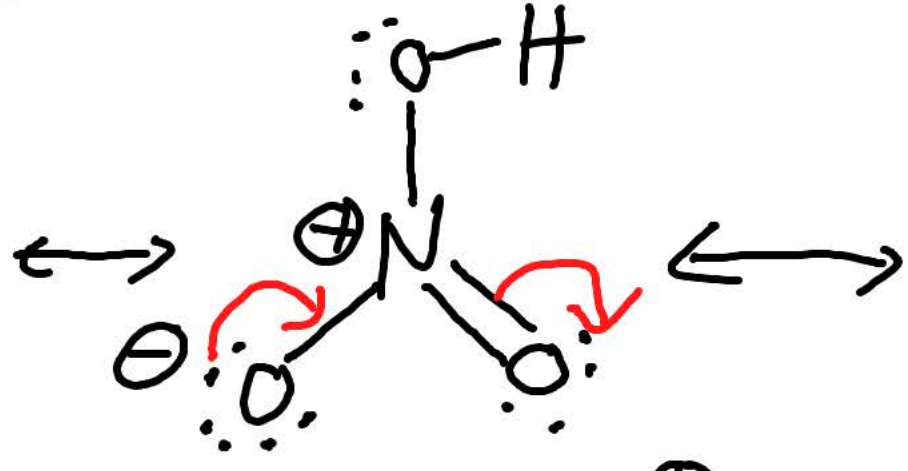
structures de résonance

Acide nitrique: HNO3

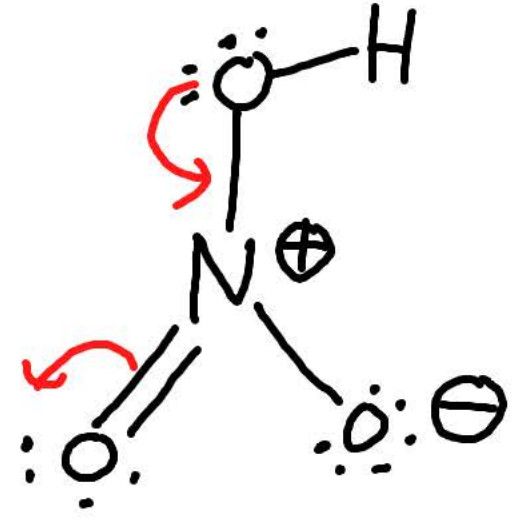


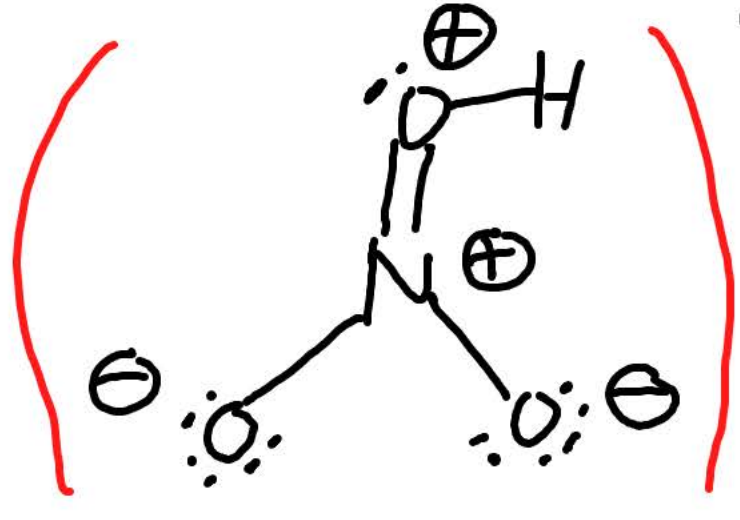
P = 0

P = 0.49



P = 0.49

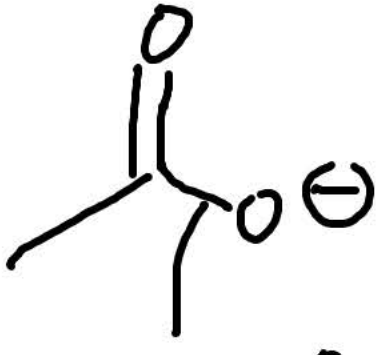




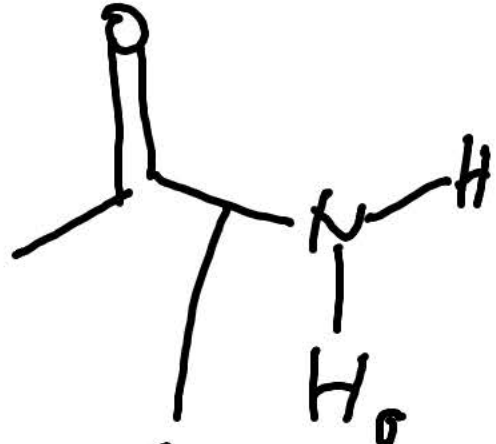
P < 0.02

4 charges, défavorable

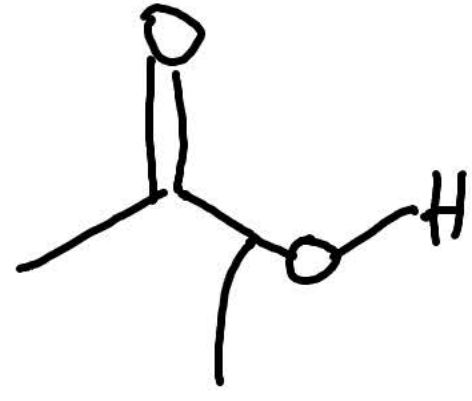
longueur de liaisons



1.27 Å

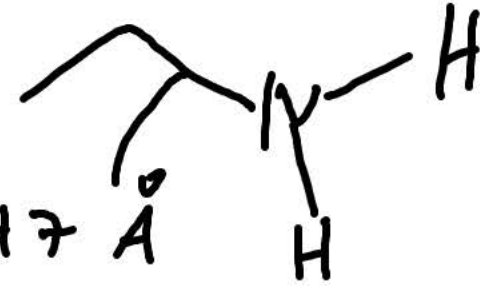


1.36 Å

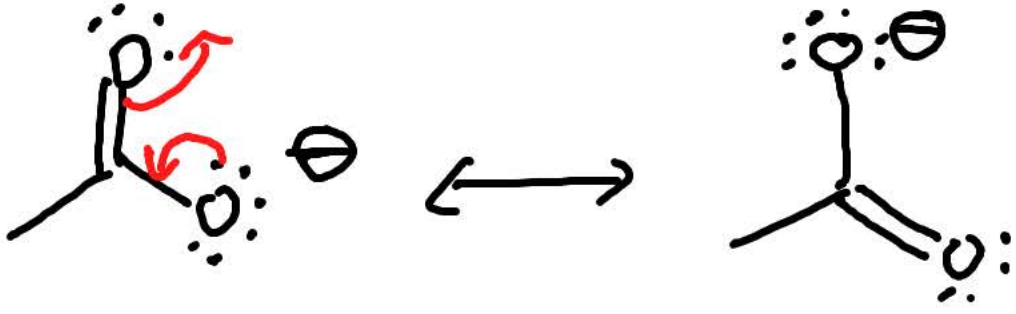


1.36 Å

1.43 Å

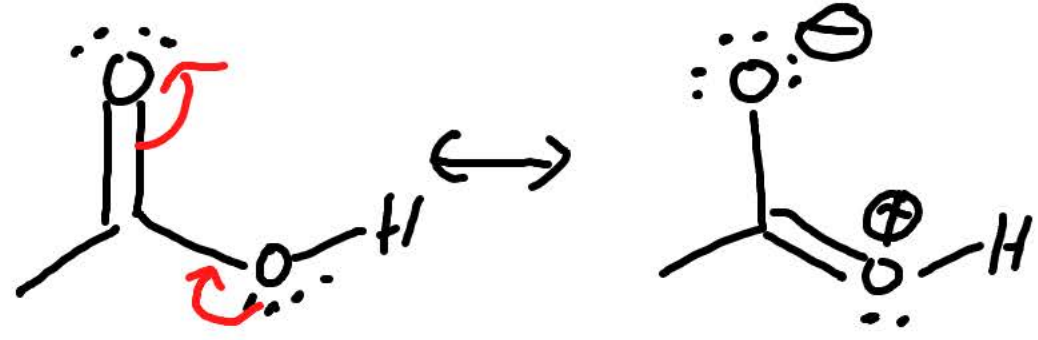


1.47 Å



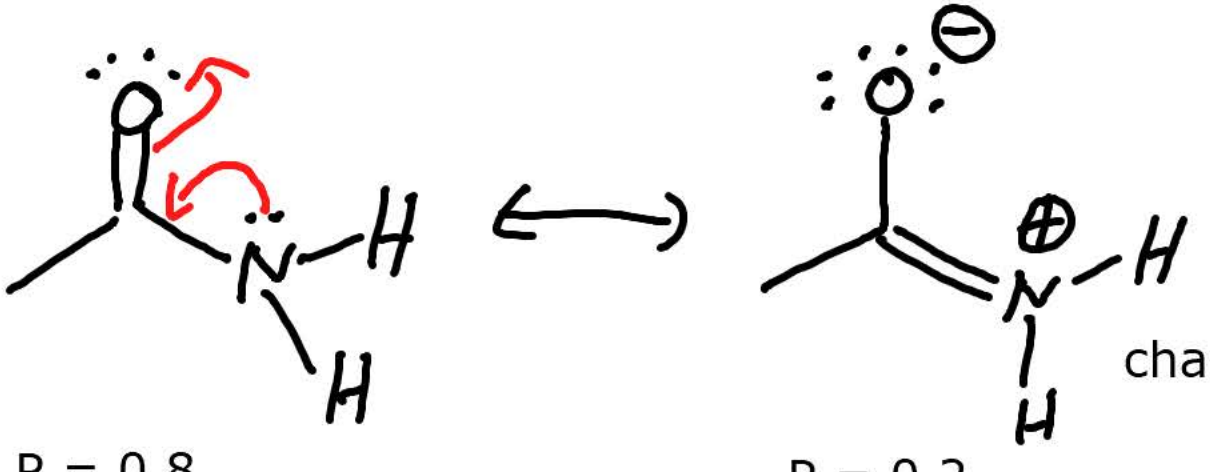
P = 0.5 P = 0.5

identique, stabilisation maximale



P = 0.90 P = 0.10

charge positive sur O

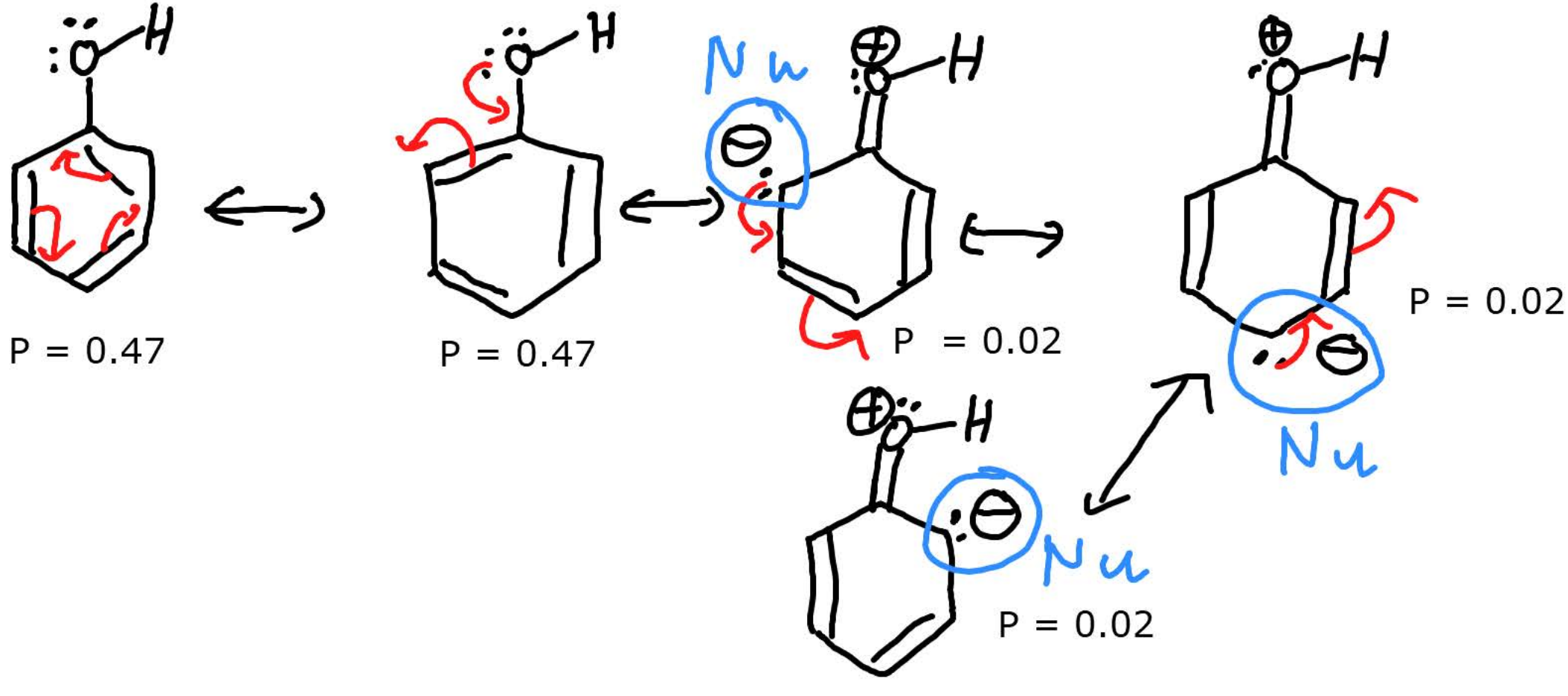


mieux d'avoir la charge positive sur N, moins électronégatif

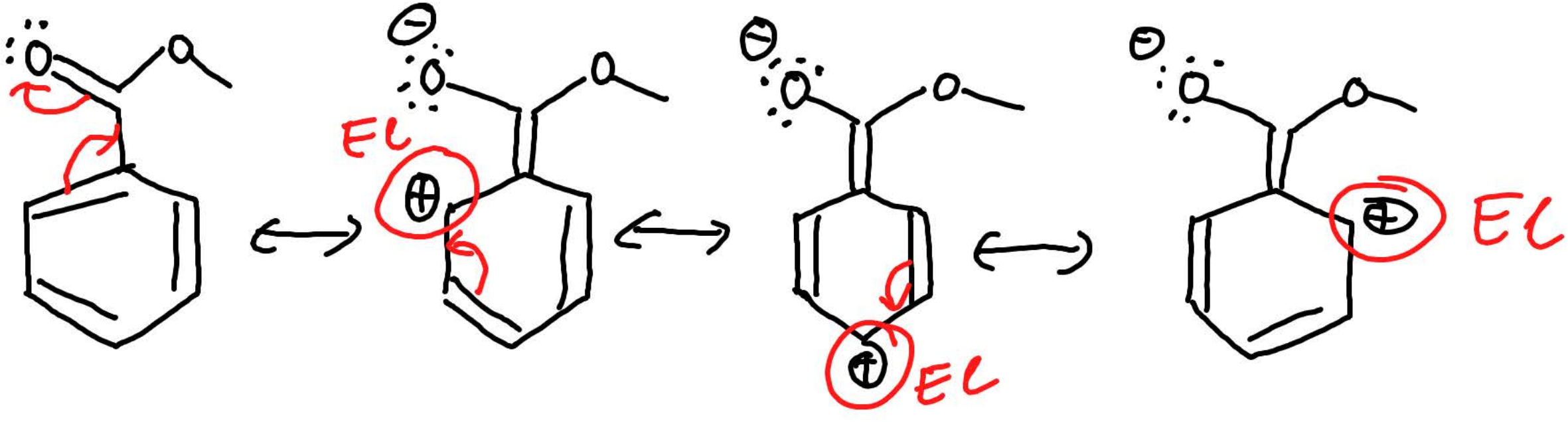
charge positive sur N

P = 0.8 P = 0.2

Cas particulier: le benzène 1) groupe donneur d'électrons

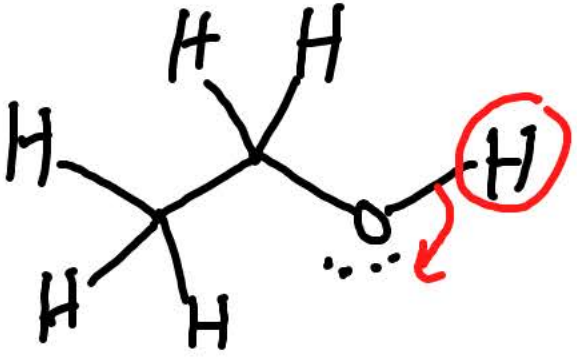


cas 2: group attracteur

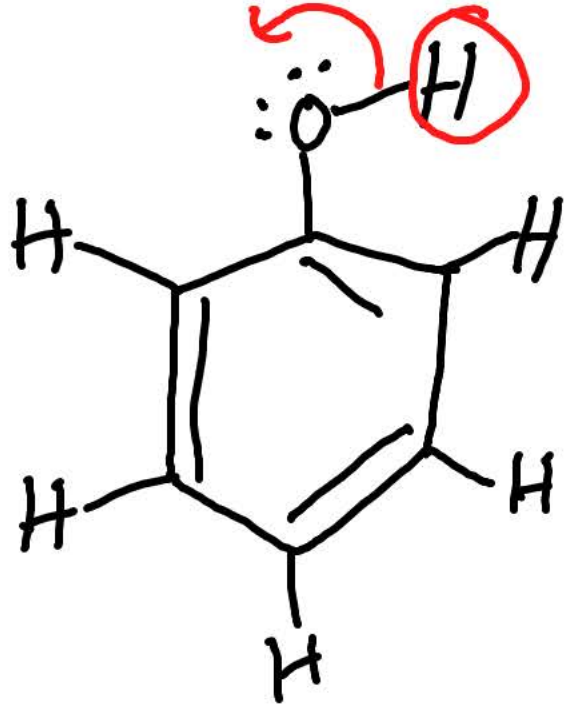


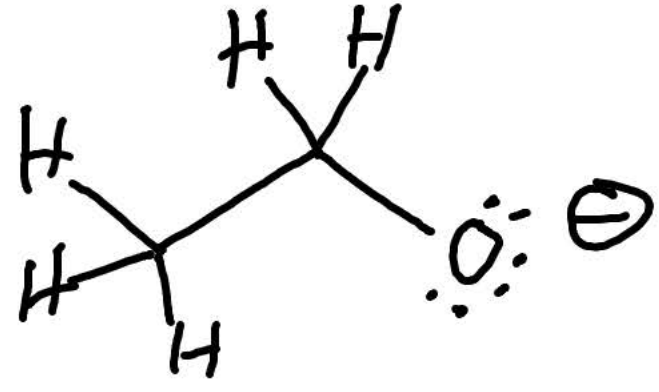
éthanol vs phénol: qui est plus acide

on enlève un proton

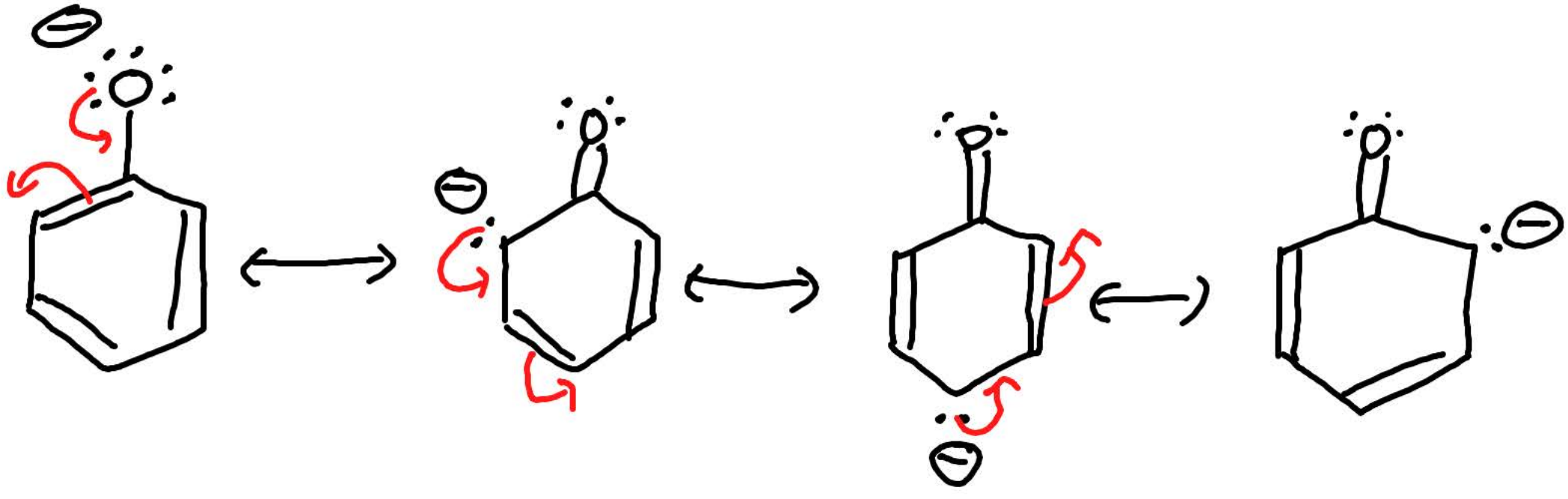


PkA = 16





pas de structures de résonances

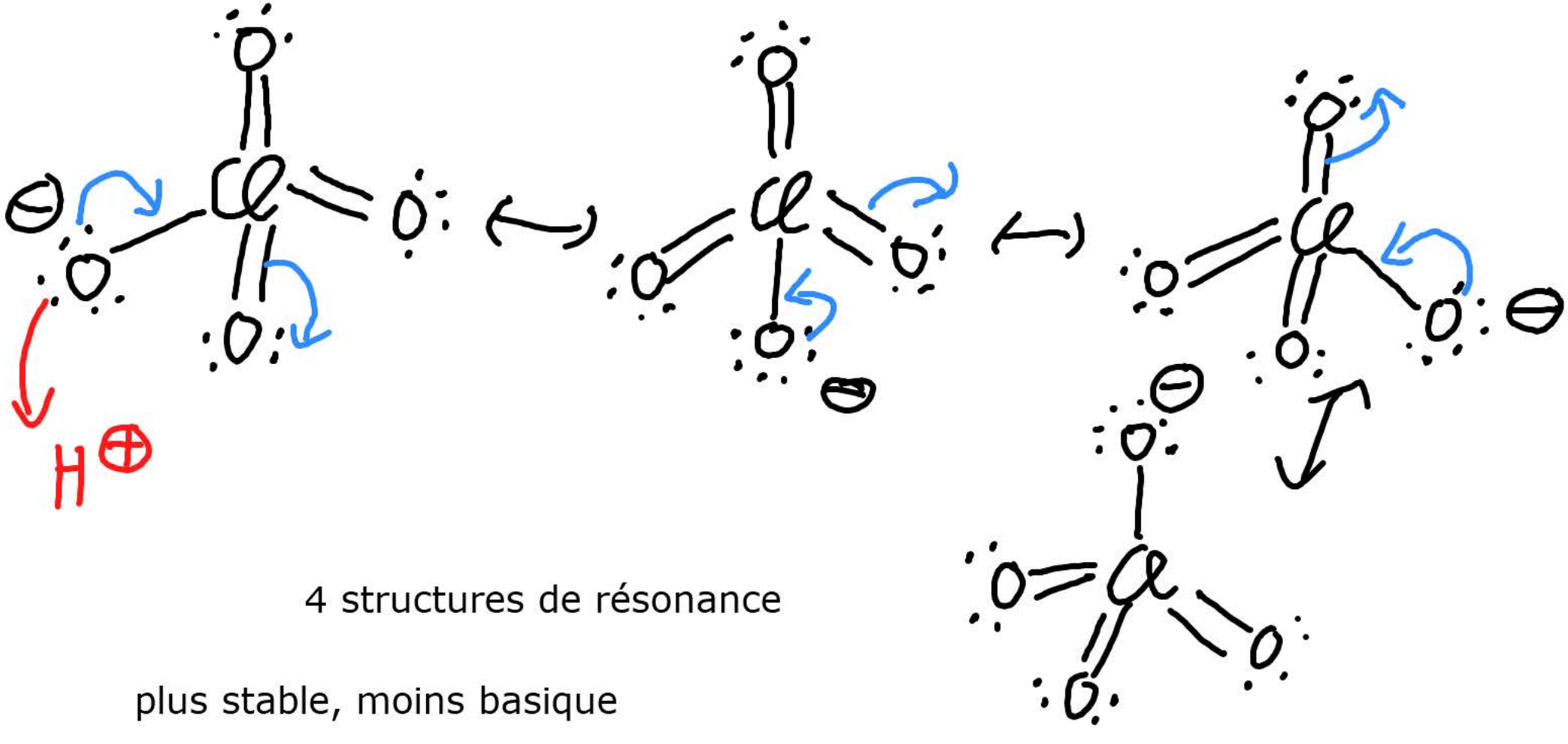


3 structures de résonances en plus, sans générer de charge
Stabilisation de la base
Acide est plus fort

PkA = 10

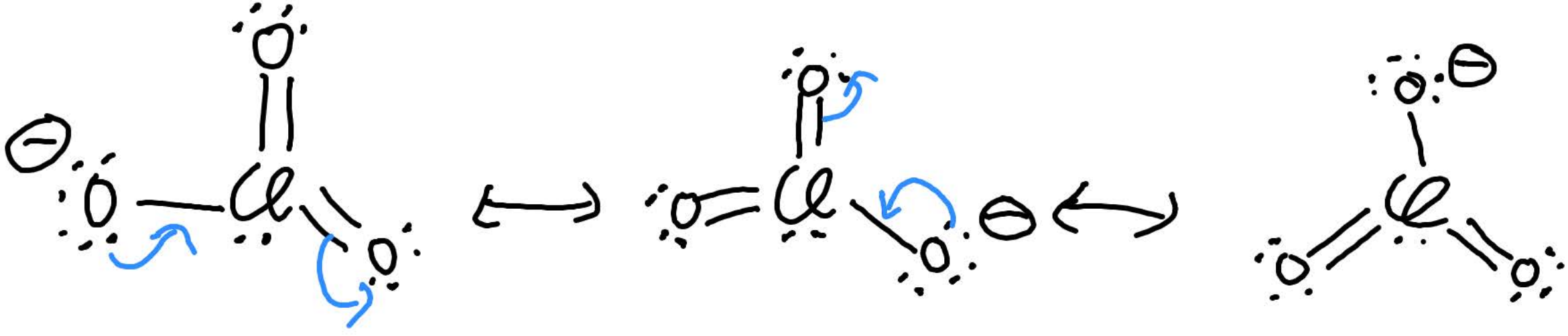
Le phénol est un million de fois plus acide que l'éthanol

Qui est plus basique ClO4- ou ClO3-



4 structures de résonance

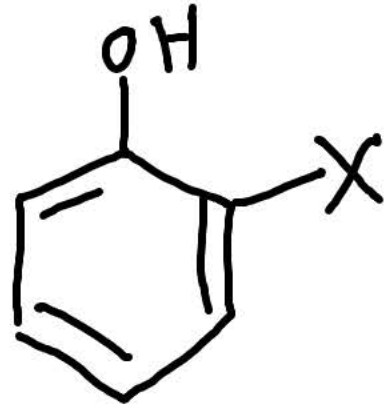
plus stable, moins basique

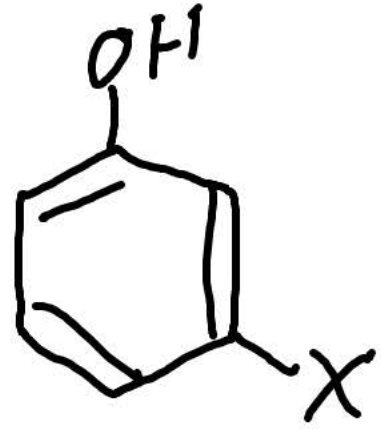


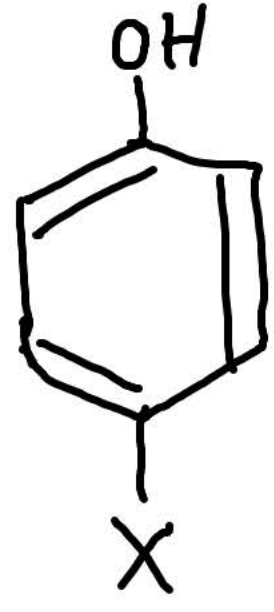
3 structures de résonance

ClO3- est plus basique!

PkA = 10

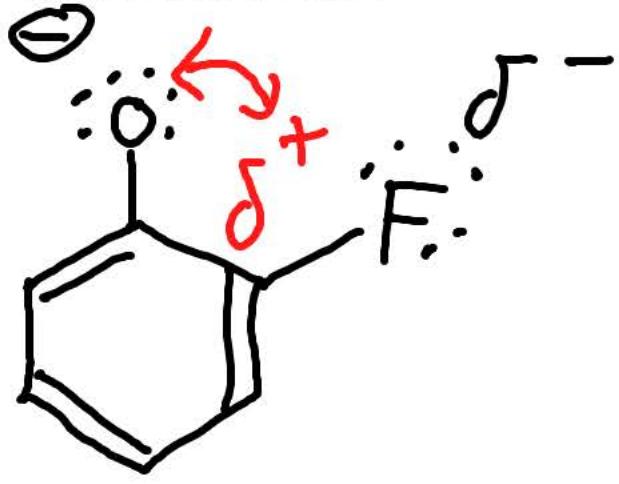




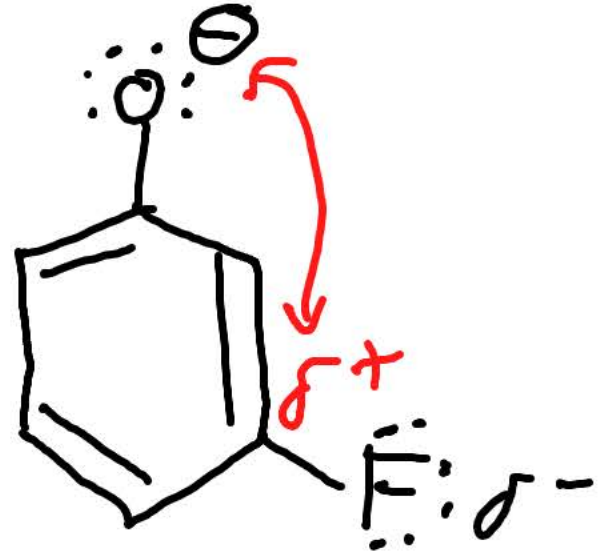


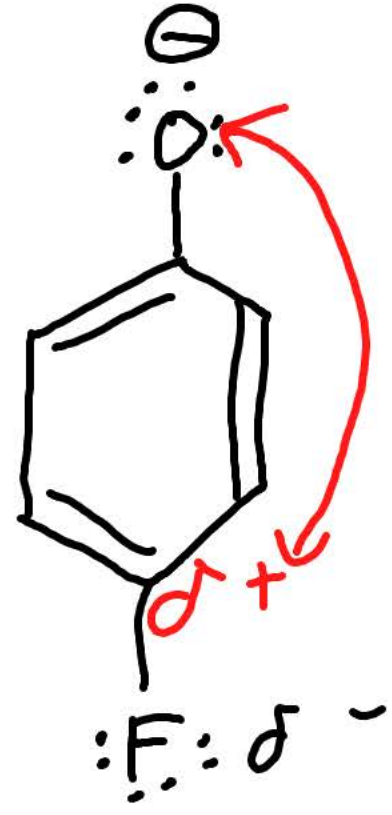
X = F	pKA = 8.7	pKA = 9.3	pKA = 9.7
X = NO2	pKa = 7.2	pKA = 8.4	pKA = 7.2

F très EN: effets inductifs?



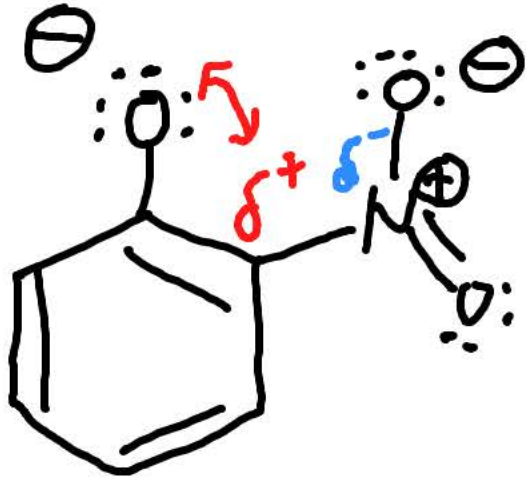
effet stabilisant



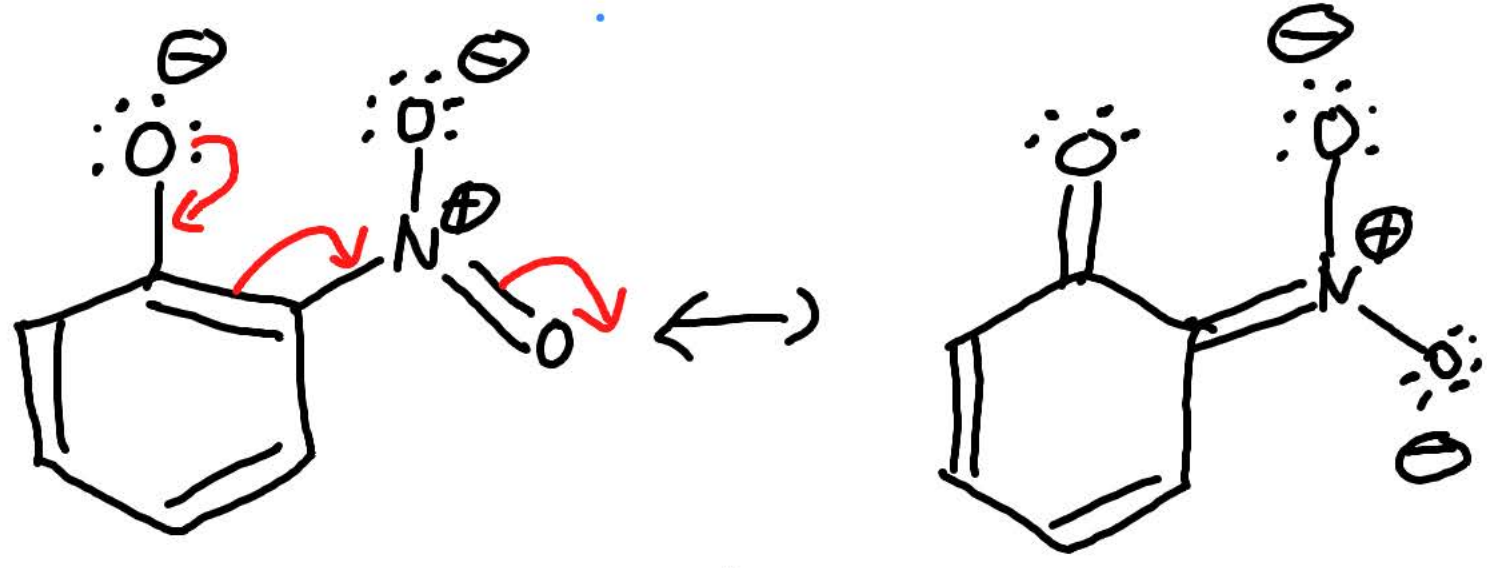


distance augmente,
stabilisation diminue

plus la base est stable, plus l'acide est fort

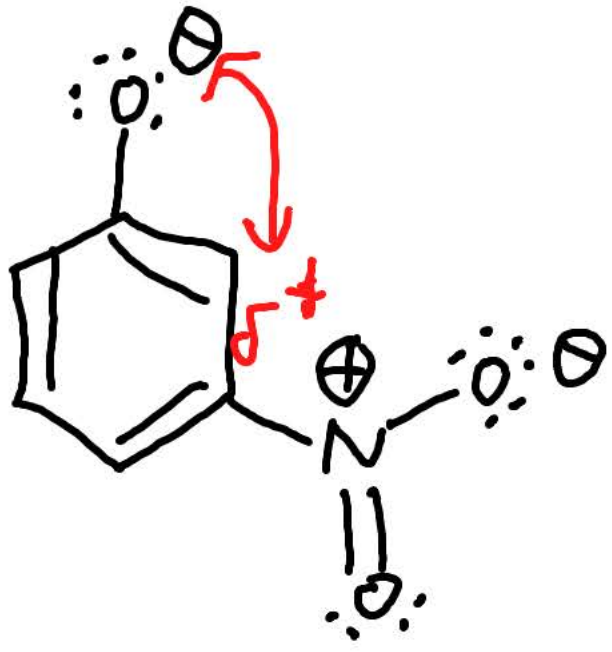


stabilisation par effet inductif
mais pas suffisant

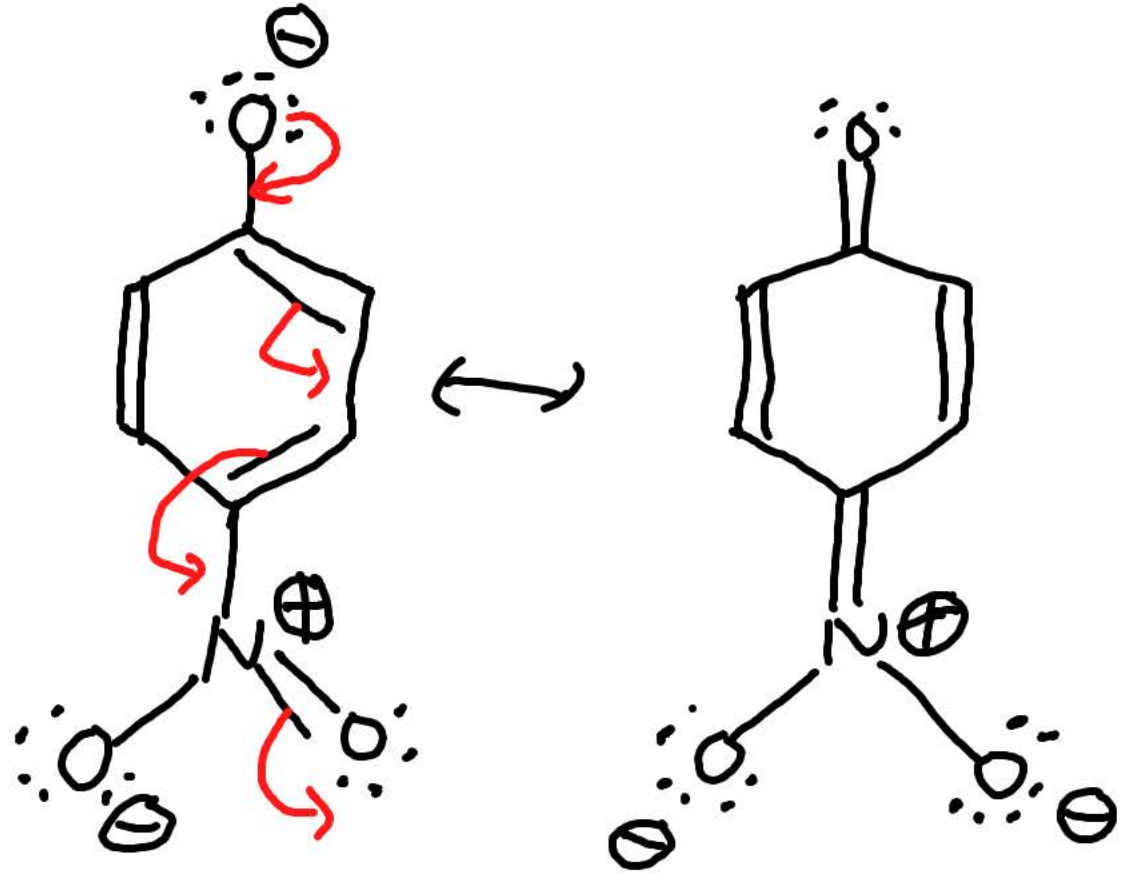


stabilisation par résonance

base plus stable, molécule plus acide



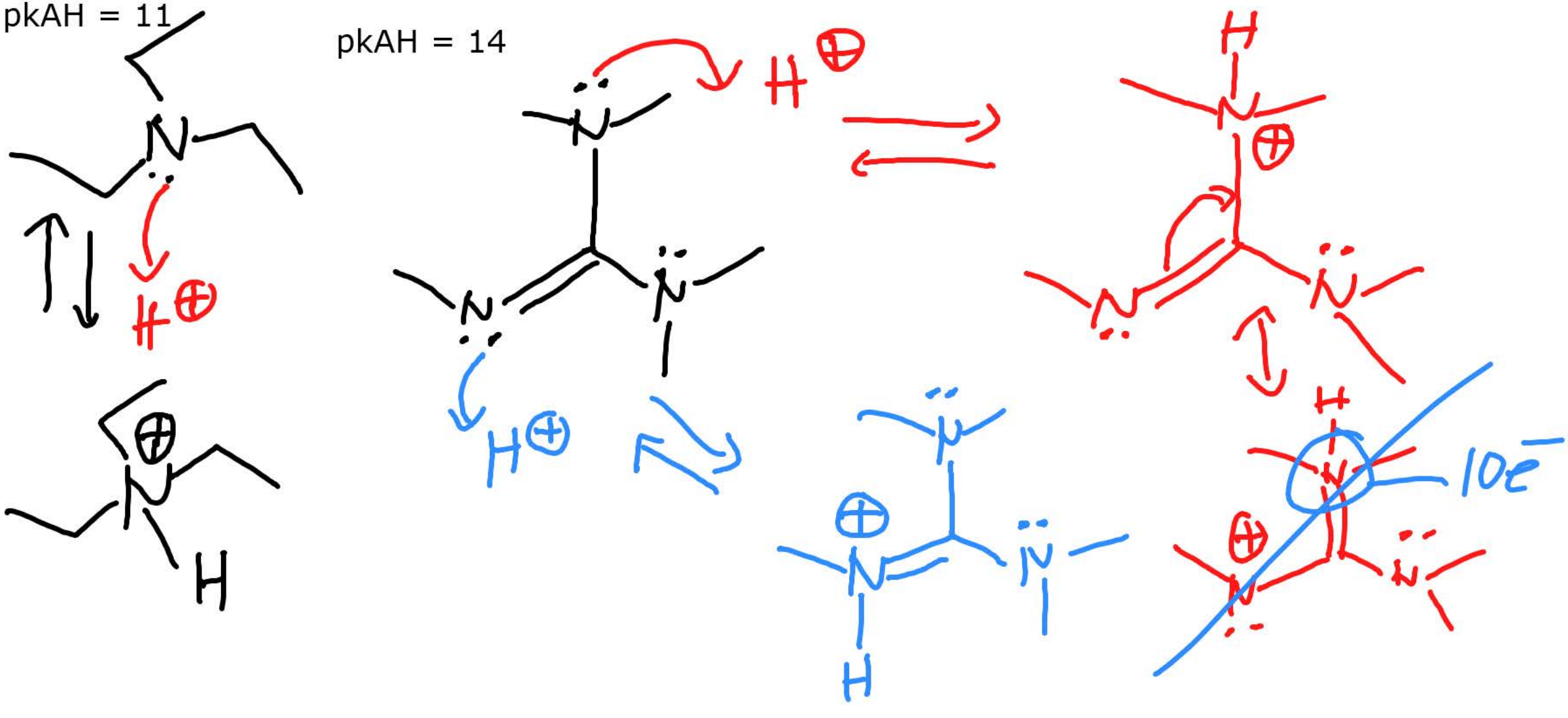
effet inductif,
mais pas de structure de
résonance avec NO2

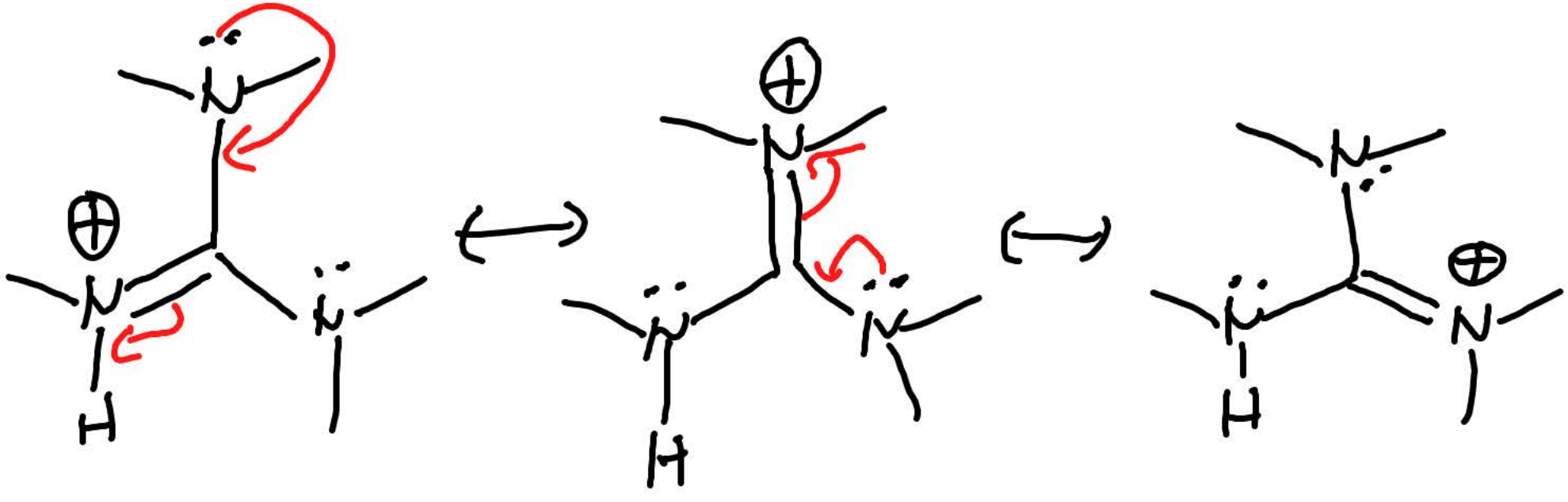


Bonne stabilisation par résonance
Base plus stable, acide plus fort

pkAH = 11

pkAH = 14

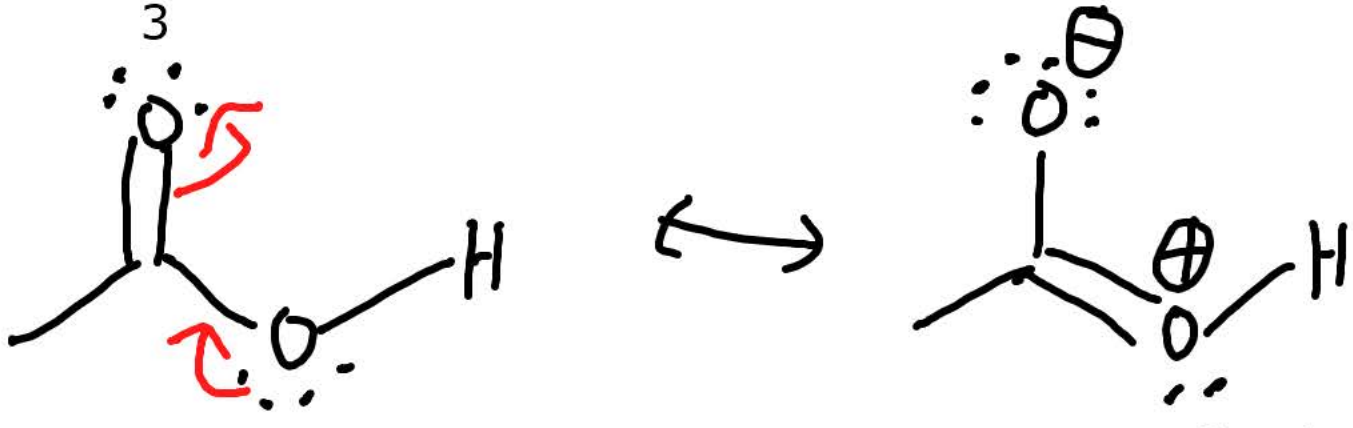




3 structures de résonance
"quasi-identique"

acide très stable, base forte

planarité et résonance



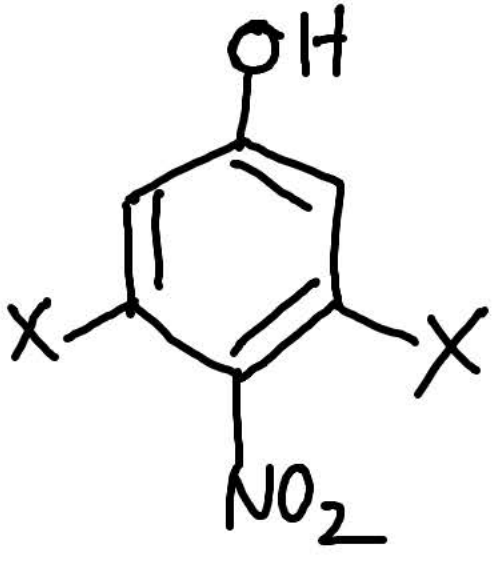
pourtant aussi trigonale planaire!

3 substituants sur O

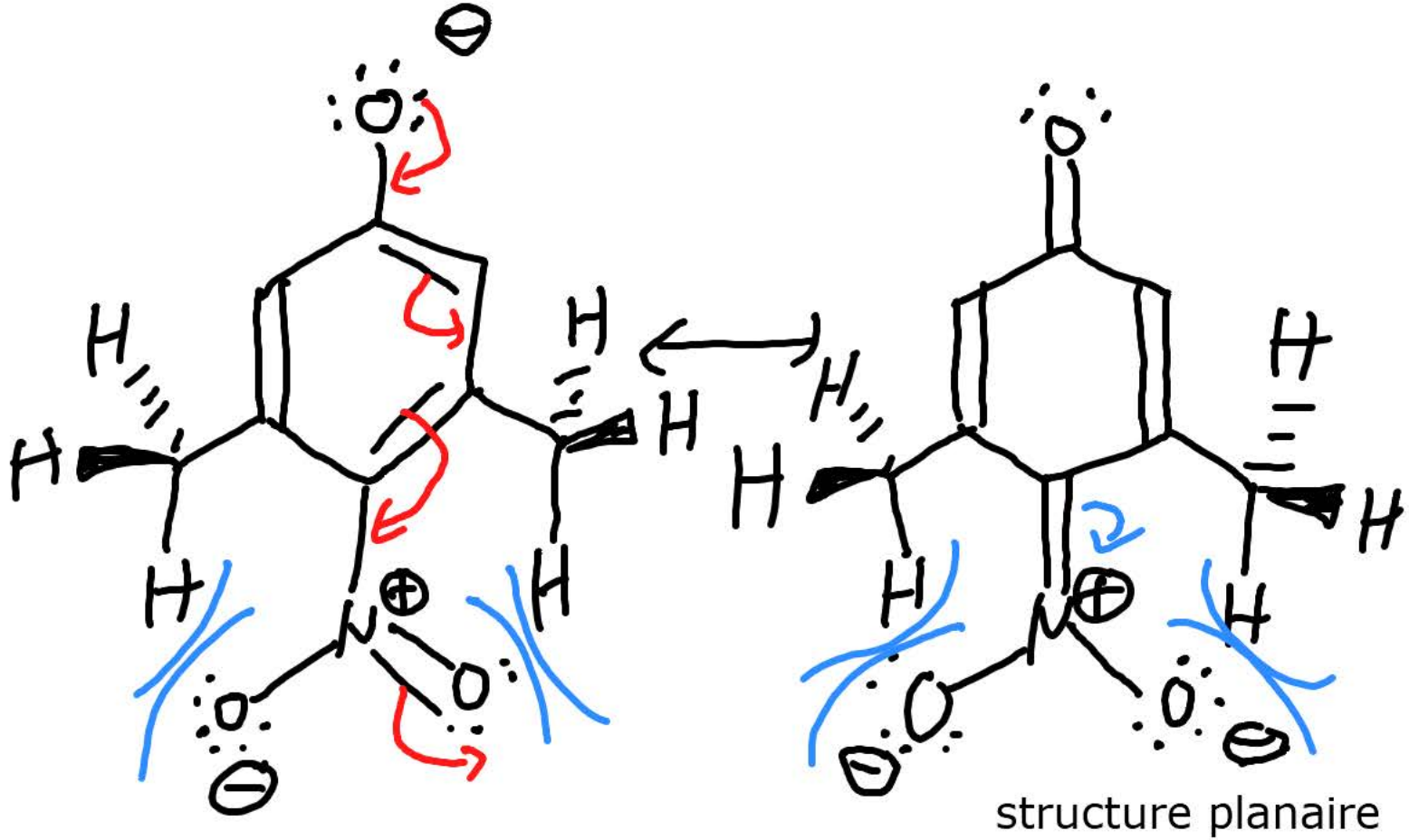
trigonale planaire
pour permettre la résonance

3 substituants: trigonale planaire
4 substituants: tétrahédrique

résonance et planarité



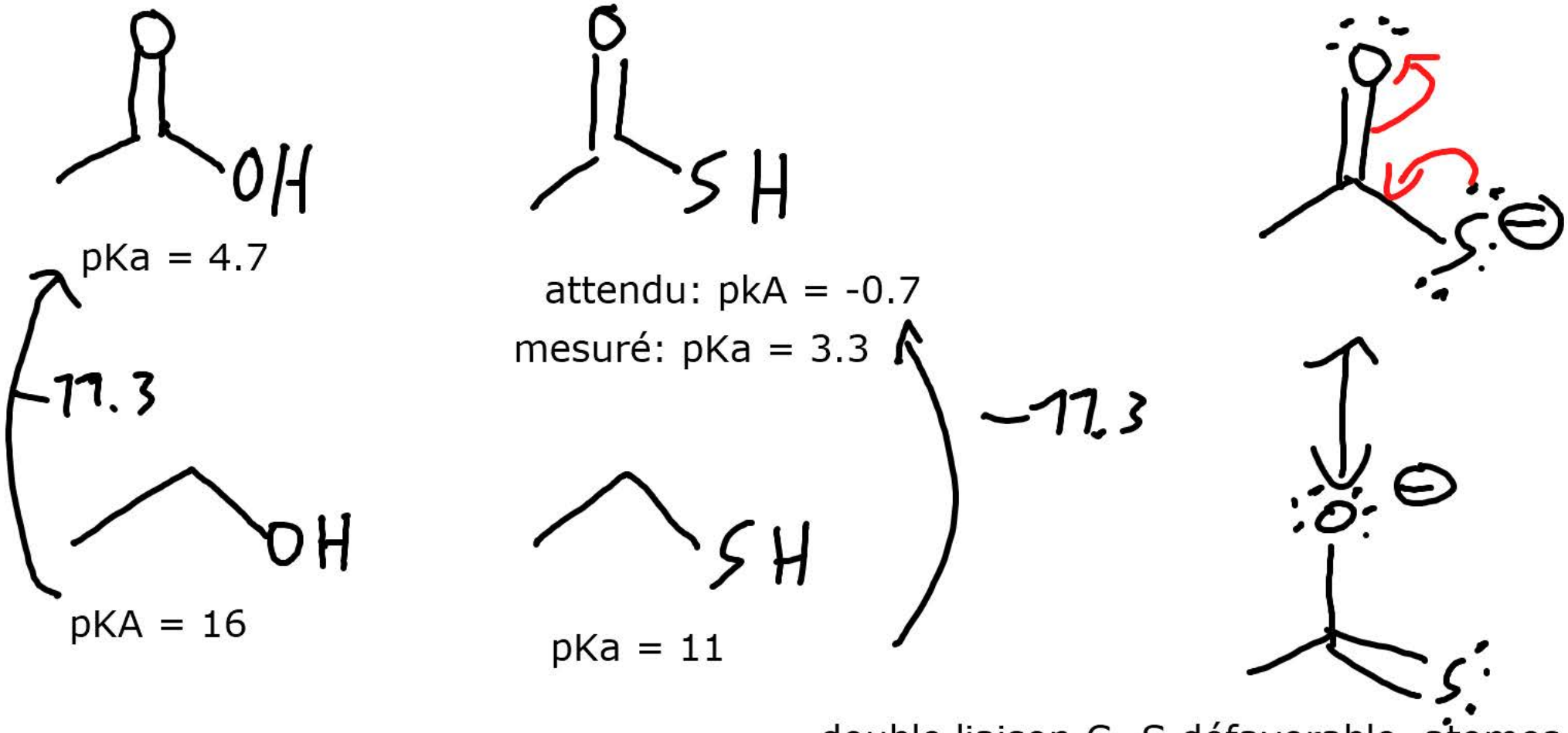
X = H, pKa = 7.2
X = CH3, pKa = 8.3



L'encombrement stérique force le nitro hors du plan et perturbe la résonance

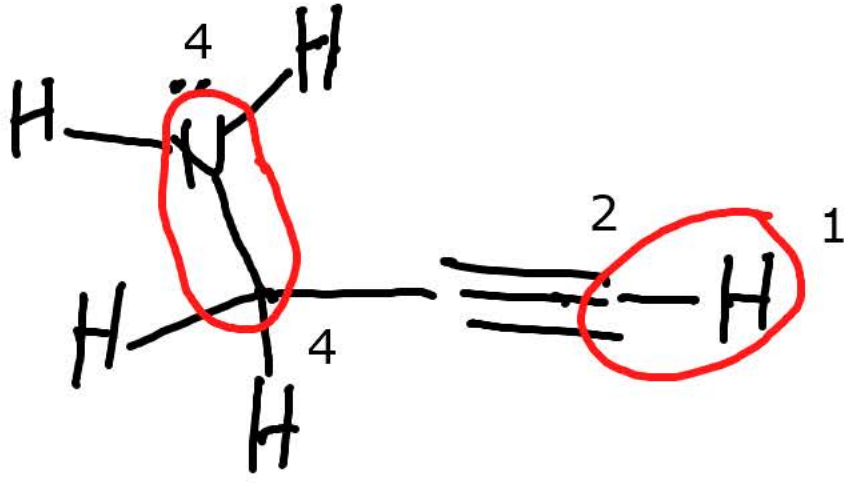
base moins stable, l'acide moins fort

Taille des atomes et résonance



double liaison C=S défavorable, atomes de taille différente

Dessiner et comparer les diagrammes d'orbitales des liaisons entourées



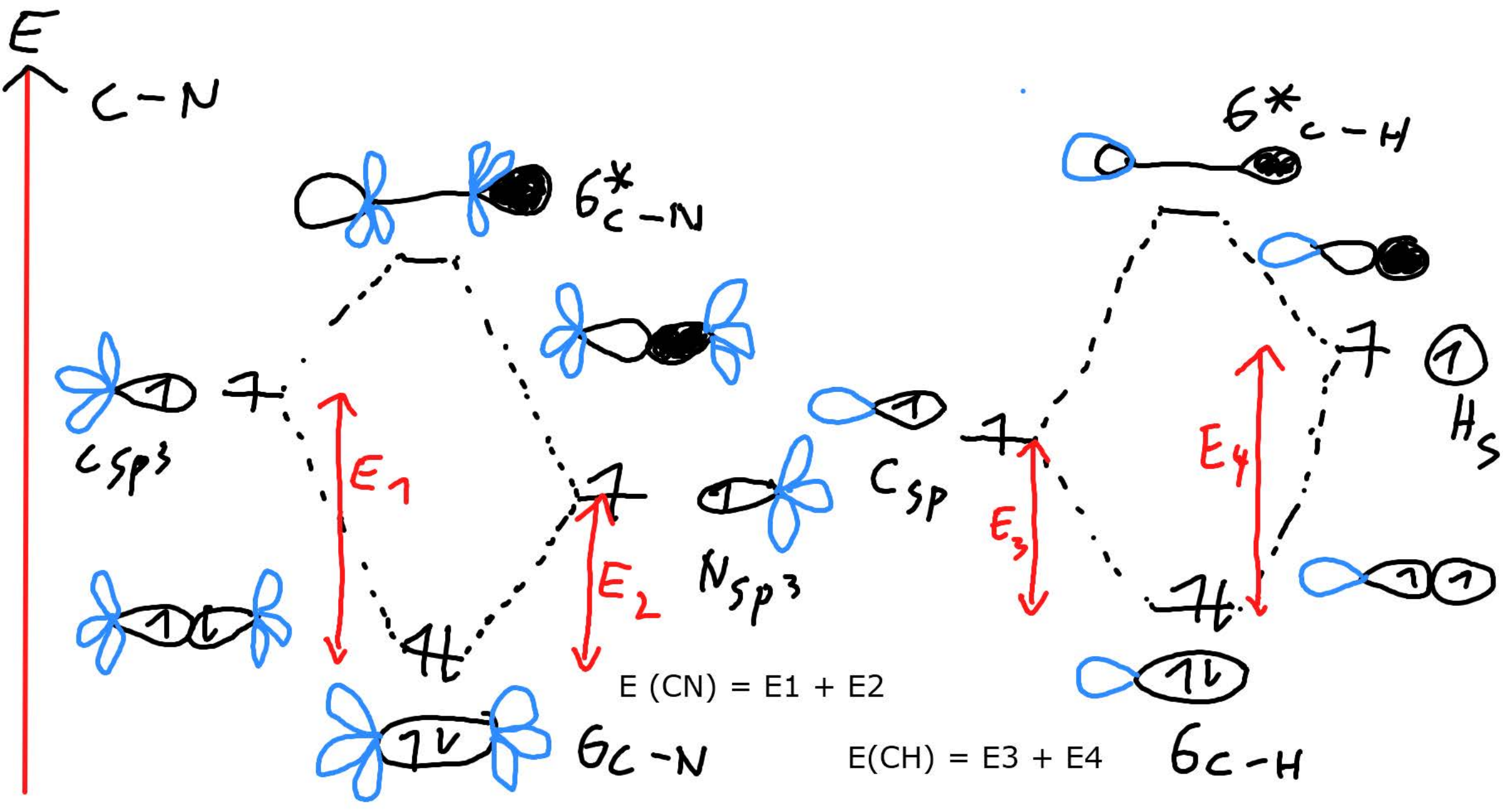
C-N: C(Sp3) et N(sp3)
C-H: C(sp) et H (S)

etape 1: déterminer les orbitales atomiques avec hybridisation

4 substituants: sp3
3 substituants: sp2
2 substituants: sp
hydrogène: s

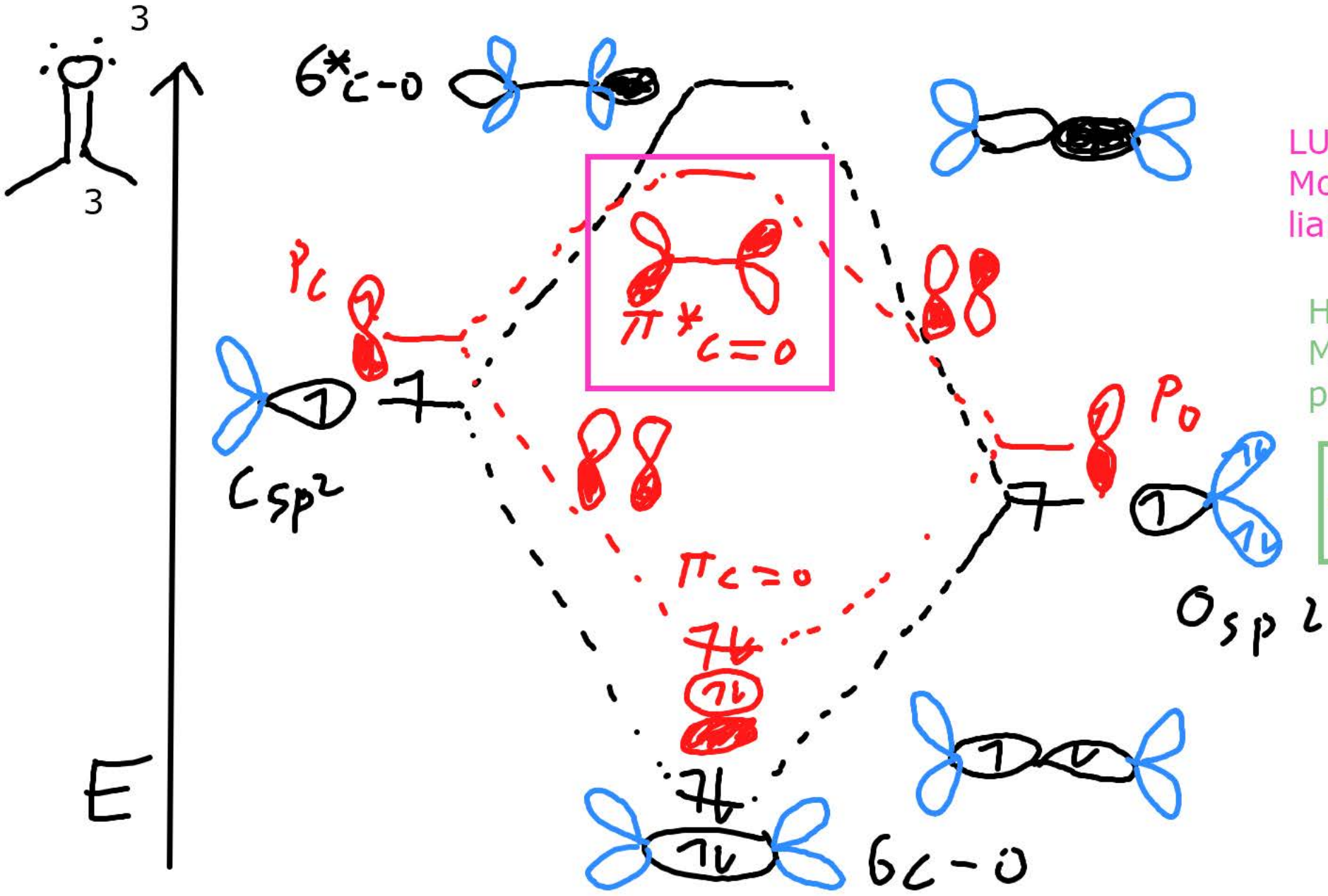
étape 2: énergie des orbitales?

H(S) > C(sp3) >C(sp) > N(sp3)



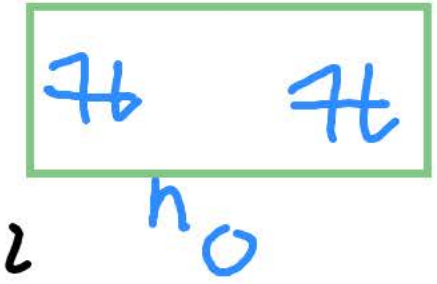
E (CN) = E1 + E2

E(CH) = E3 + E4



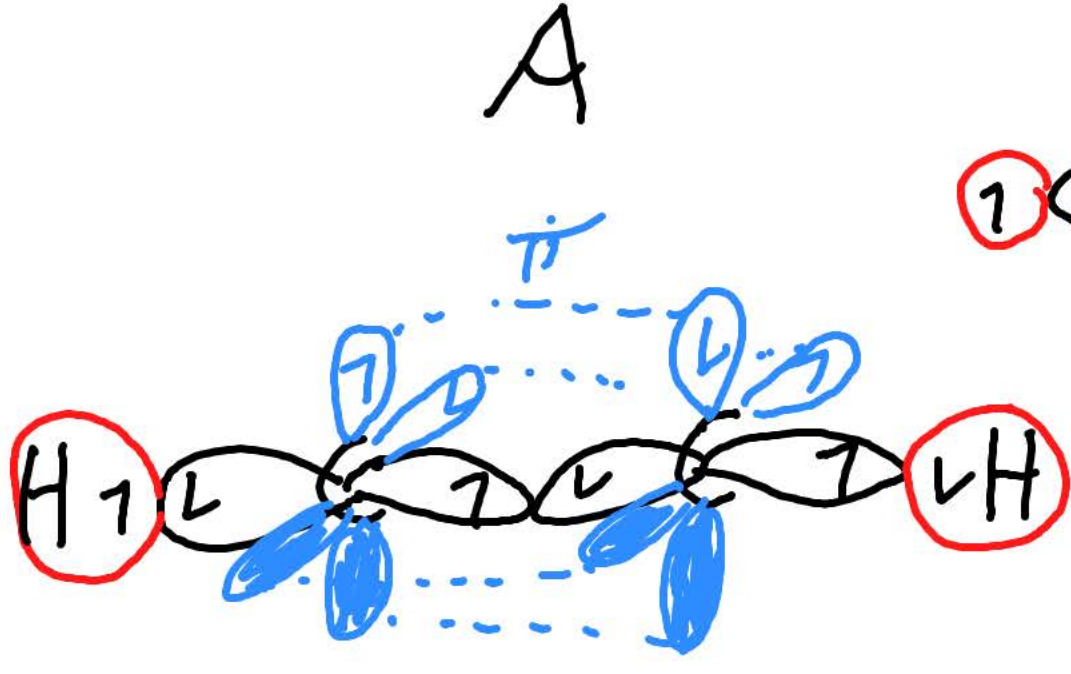
LUMO: Lower Unoccupied Molecular Orbital: pi anti-liante (C=O)

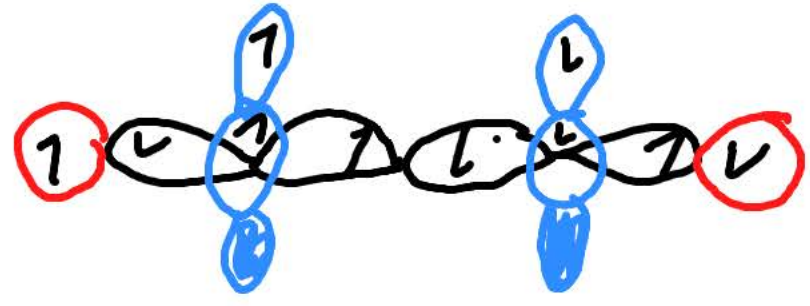
HOMO : Higher Occupied Molecular Orbital: nO, position nucléophile

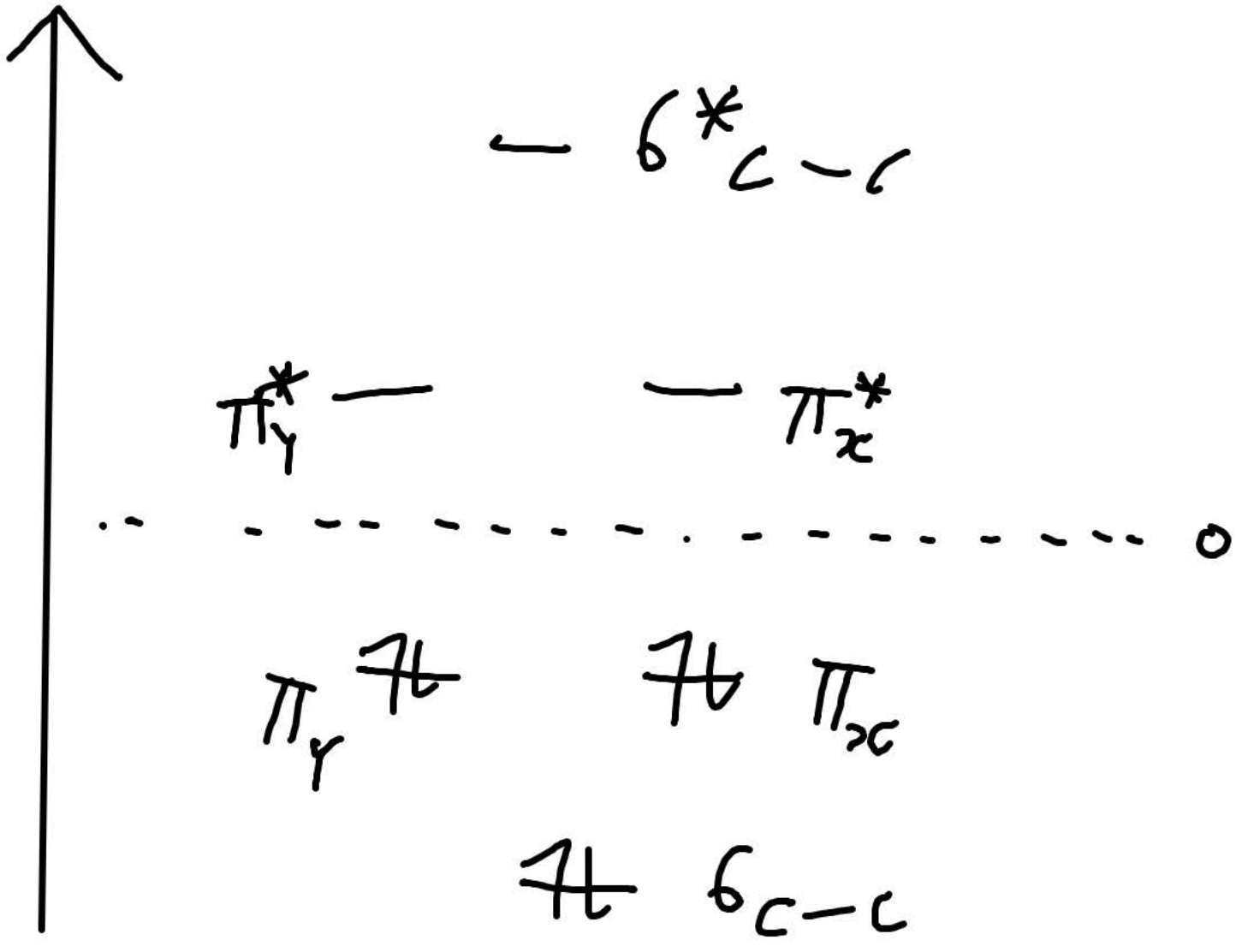


paires d'électrons libres (n = non liant)

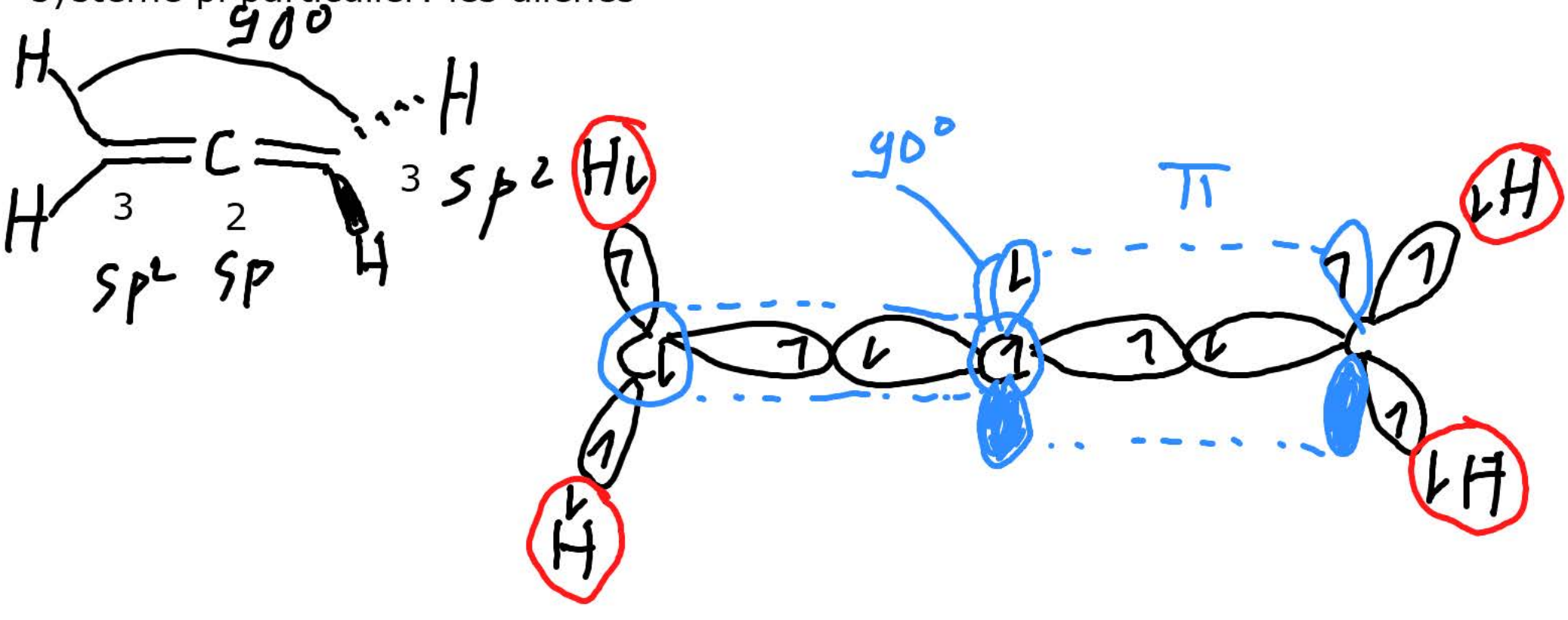
cas de l'acétylène



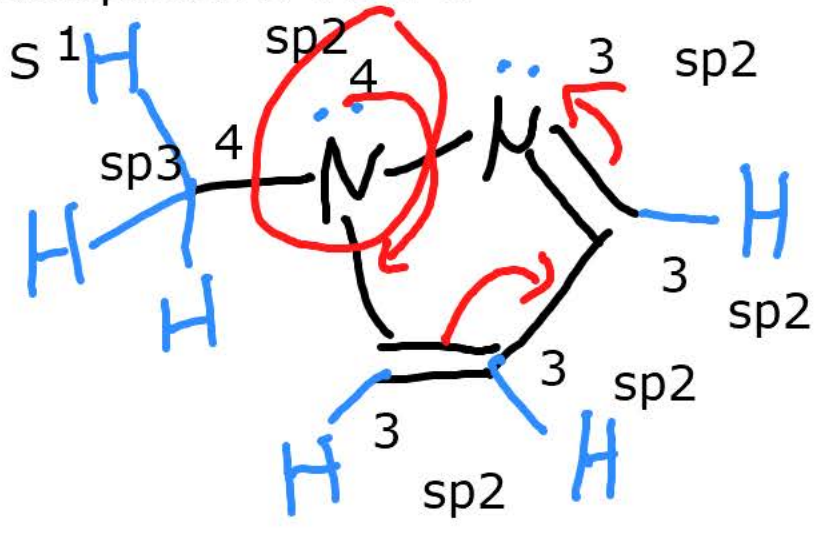


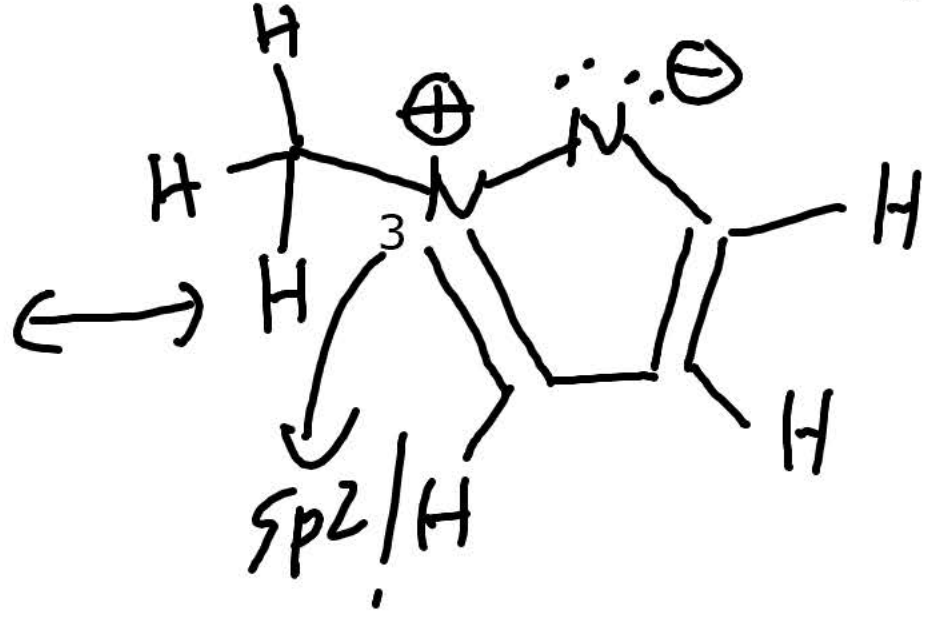

σ^*_{C-C}
π^*_y
π^*_x
π_y
π_x
σ_{C-C}

système pi particulier: les allènes



Quel est l'hybridation des atomes? Dessiner les interactions orbitalaires et justifier les exceptions à VSEPR

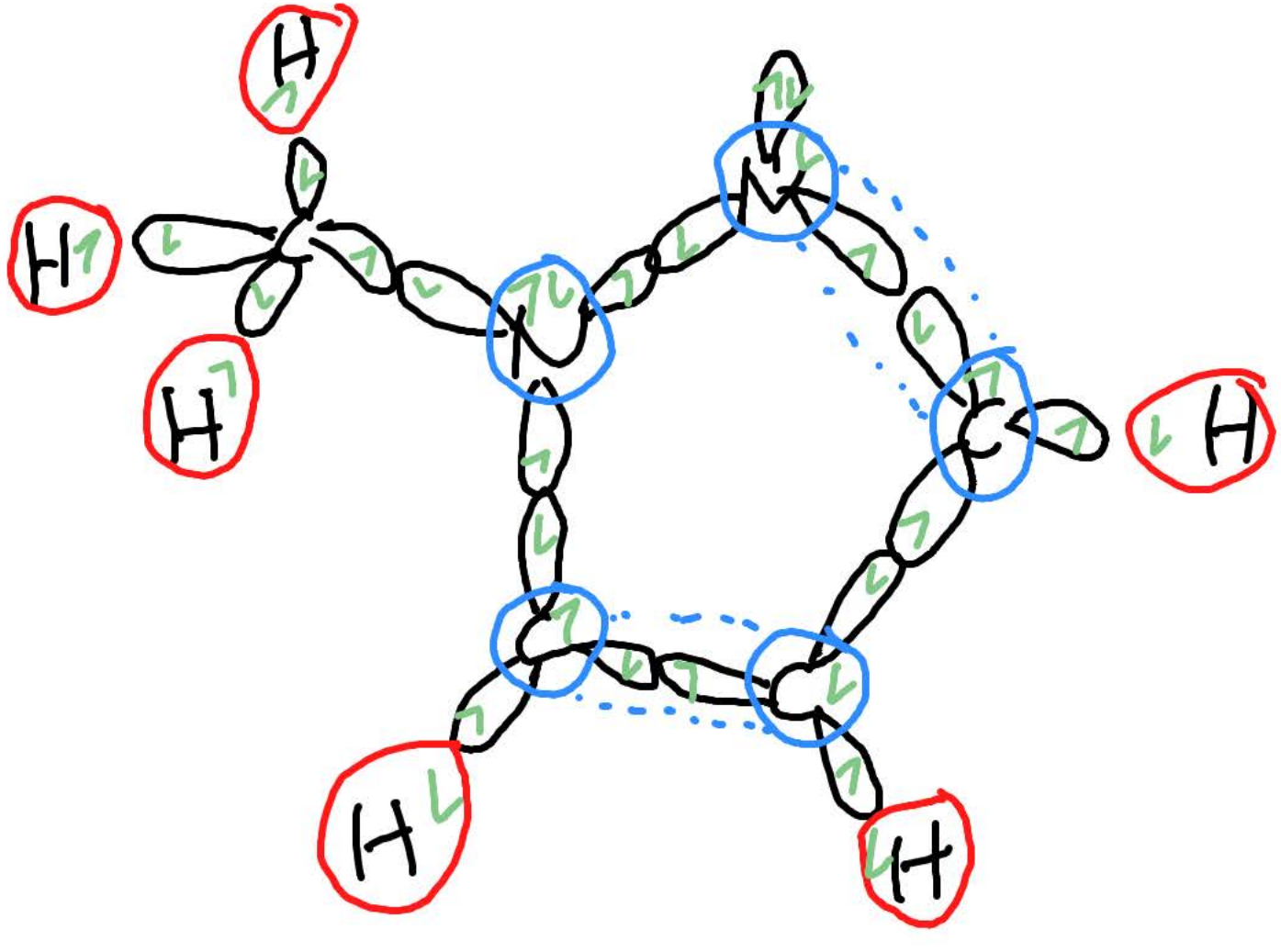




Selon VSEPR:
4 substituants: sp3
3 substituants: sp2
2 substituants: sp

Attention aux exceptions
sp2 pourrait être nécessaire
pour permettre des
résonances!

hydrogen: S



interactions orbitalaires

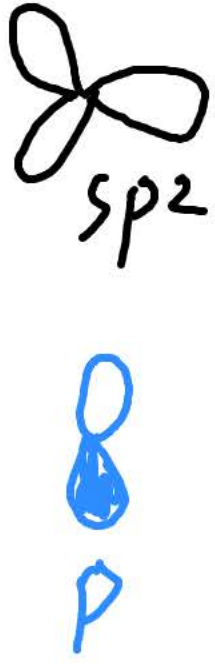
4 étapes d'analyse des orbitales

Liaisons

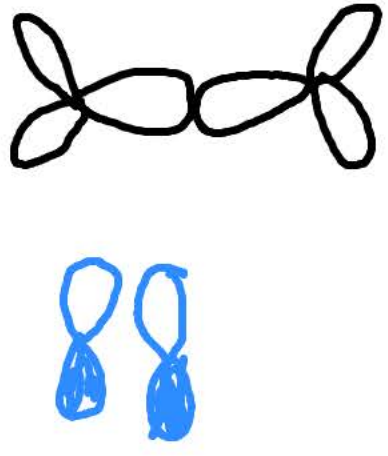
Résonance

1) atomes

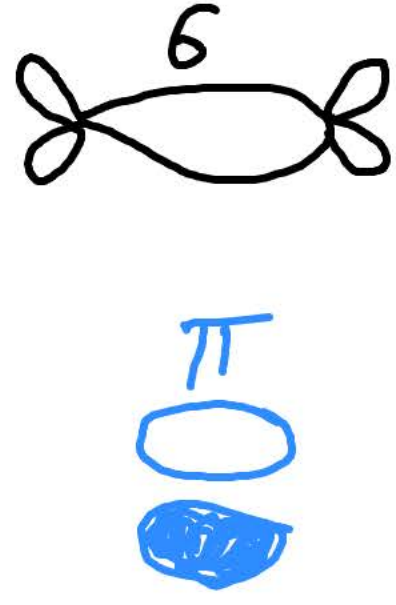
exemples



2) interaction orbitalaires entre atomes



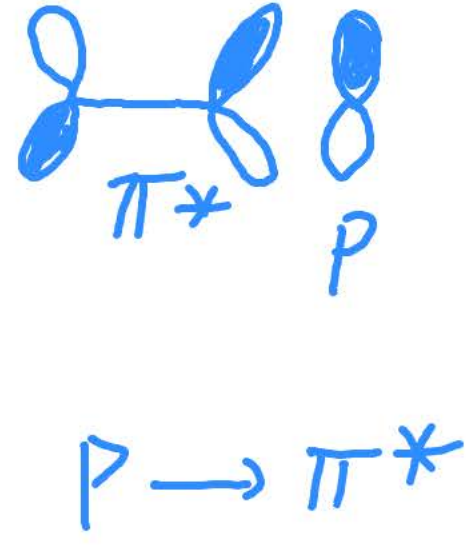
3) orbitales moléculaires



pour systèmes simples

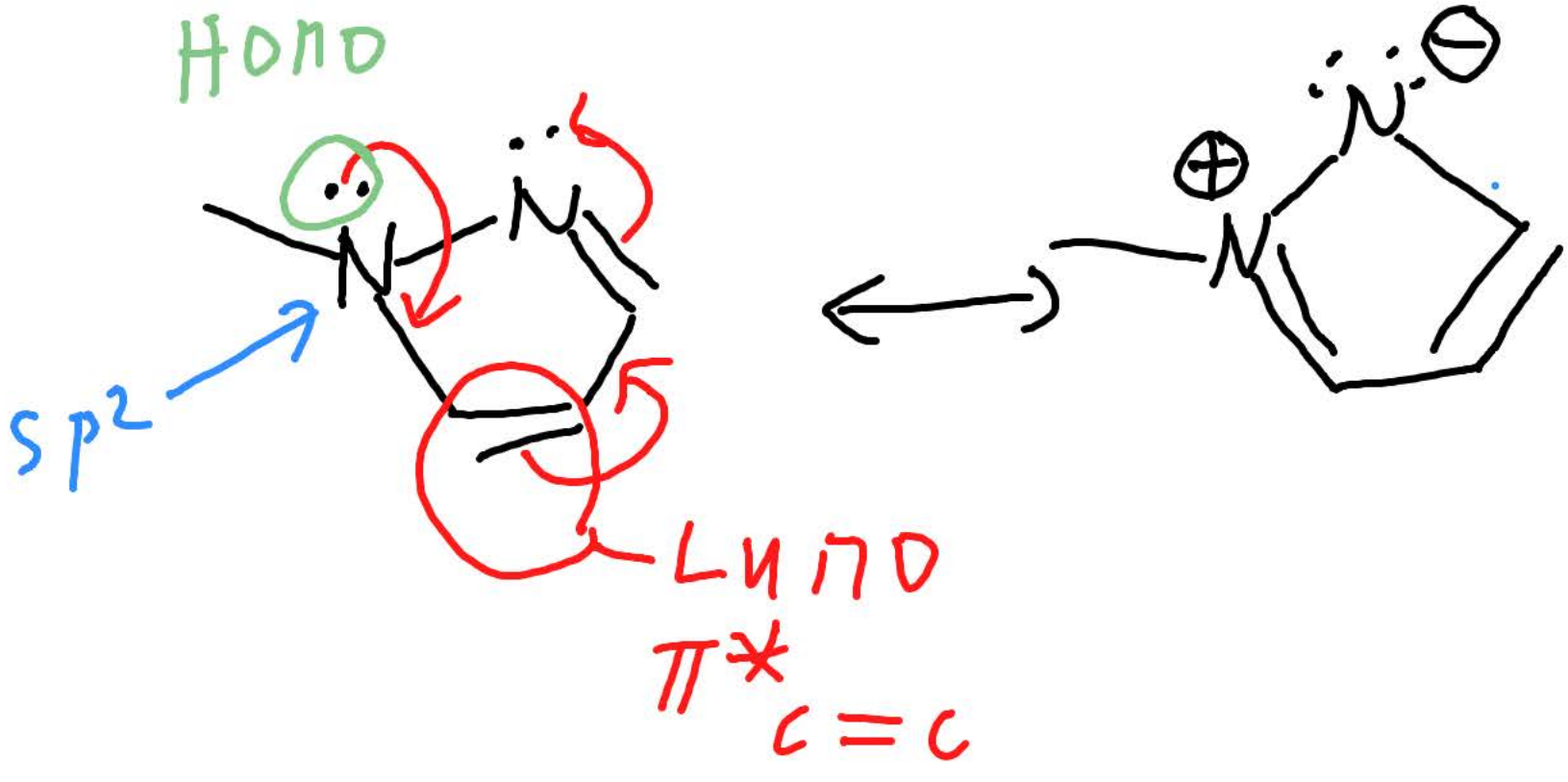
70-120 kcal/mol

4) interactions orbitalaires secondaires (non liaisons)

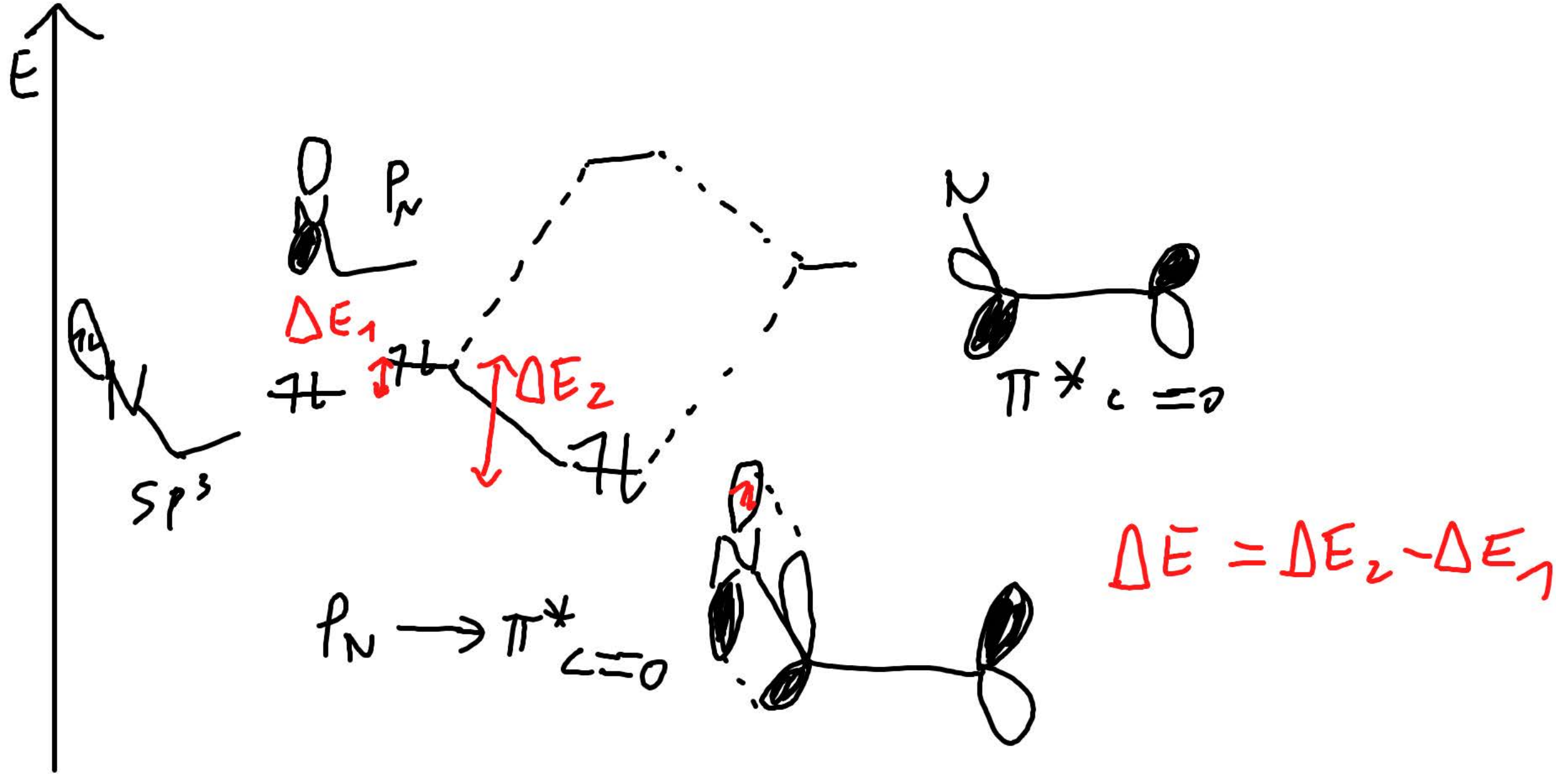


1-20 kcal/mol

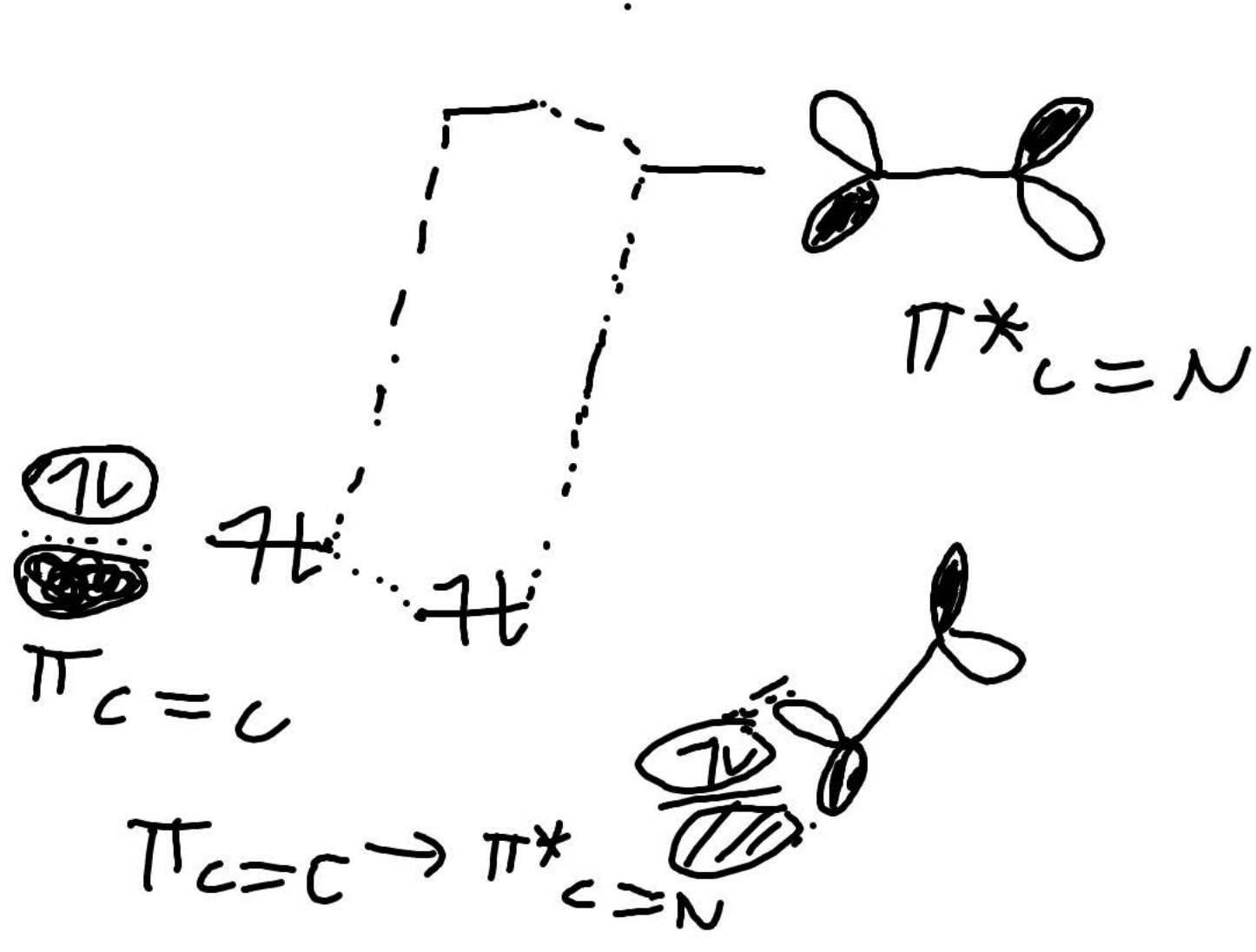
électrons utilisés pour former
une nouvelle liaison



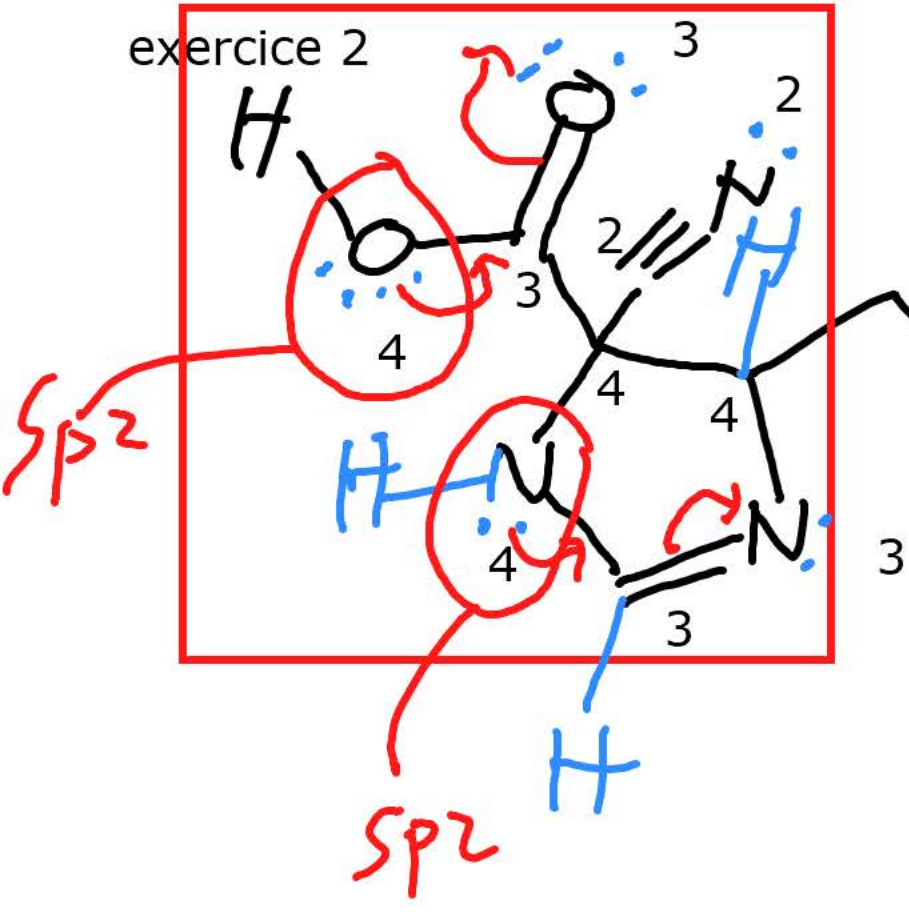
LUMO reçoi les électrons =
Double liaison brisée


E
p_N
ΔE_1
π
π
ΔE_2
π
sp^3
N
$\pi^*_{C=O}$
$p_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$
$\Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1$

LUMO
π*
C=N
HOMO
π
C=C

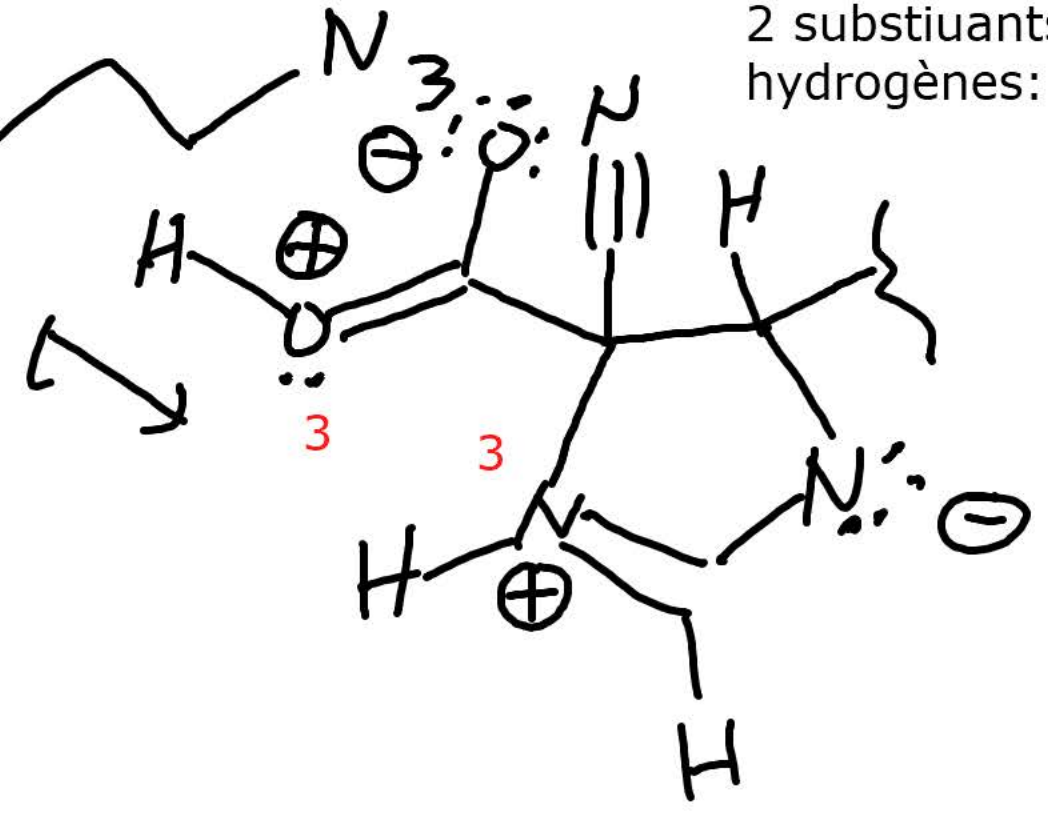

π*
C=N
π
π
π
C=C
π
C=C → π*
C=N

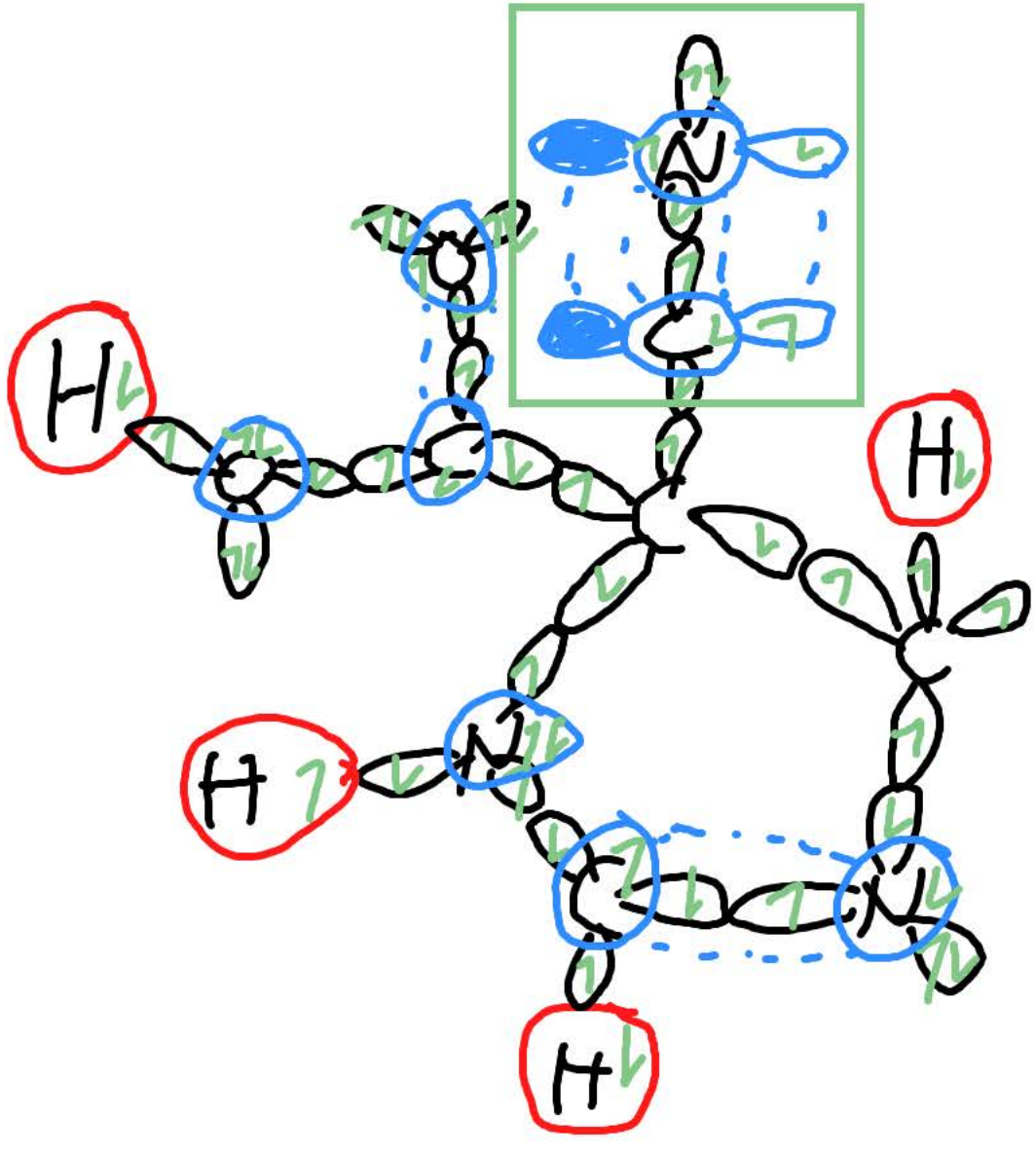
exercice 2

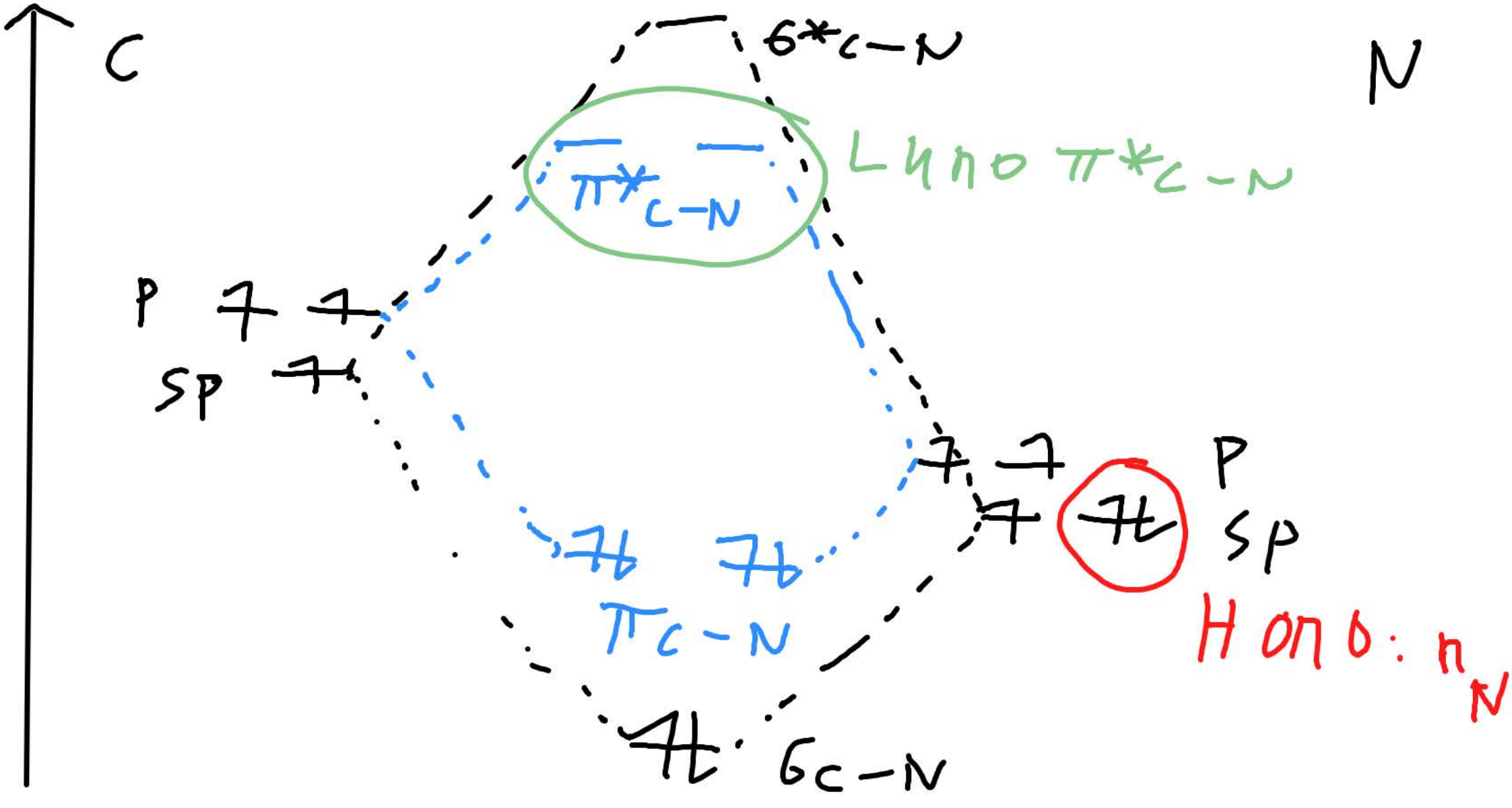


Exceptions? sp3 pourrait être sp2 à cause des résonance :regarder les pairès d'électrons pour identifier les résonances!

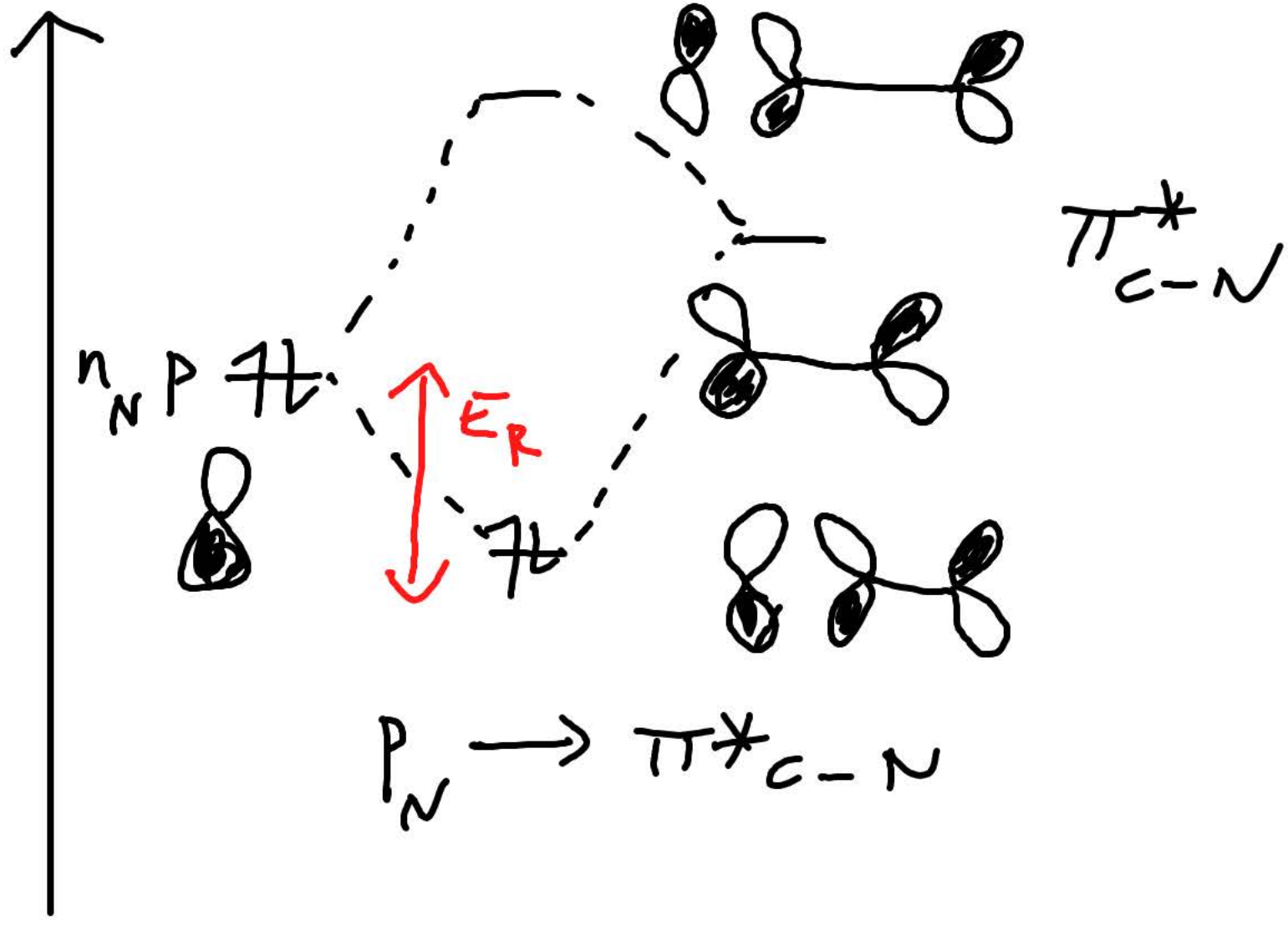
2.1 Hybridation avec exception selon VSEPR:
4 substituants: sp3
3 substituants: sp2
2 substiuants: sp
hydrogènes: s

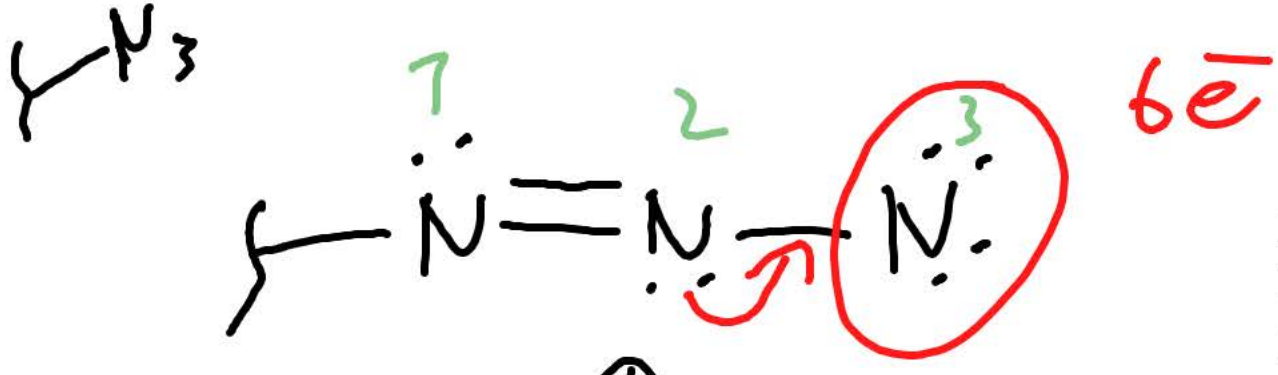



H
H
H
H
N
C


C
N
σ*C−N
LUMO π*C−N
π*C−N
p
sp
p
sp
HOMO: nN
π C−N
σC−N

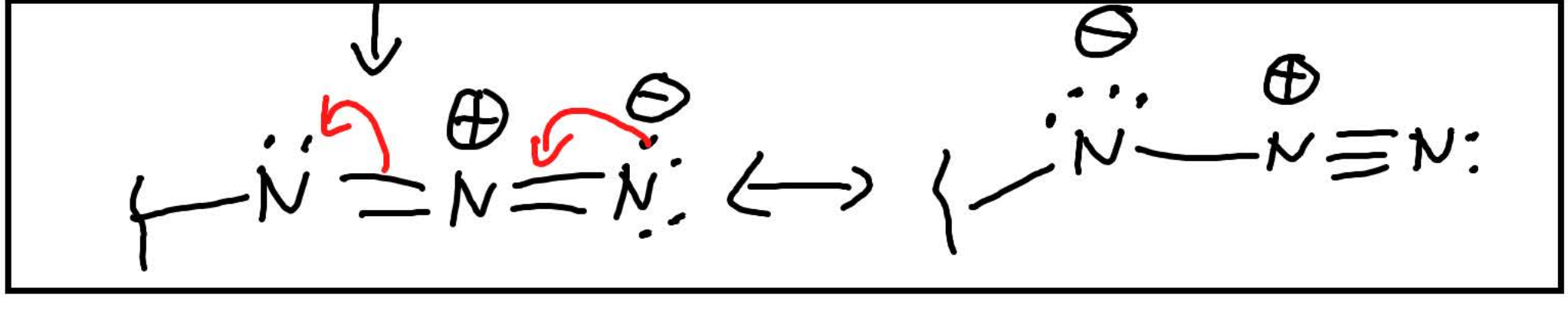
départ HOMO
n_N
arrivée LUMO
$\pi^*_{C=N}$


n_N p
E_R
π^*_{C-N}
$p_N \longrightarrow \pi^*_{C-N}$



octet pas atteint

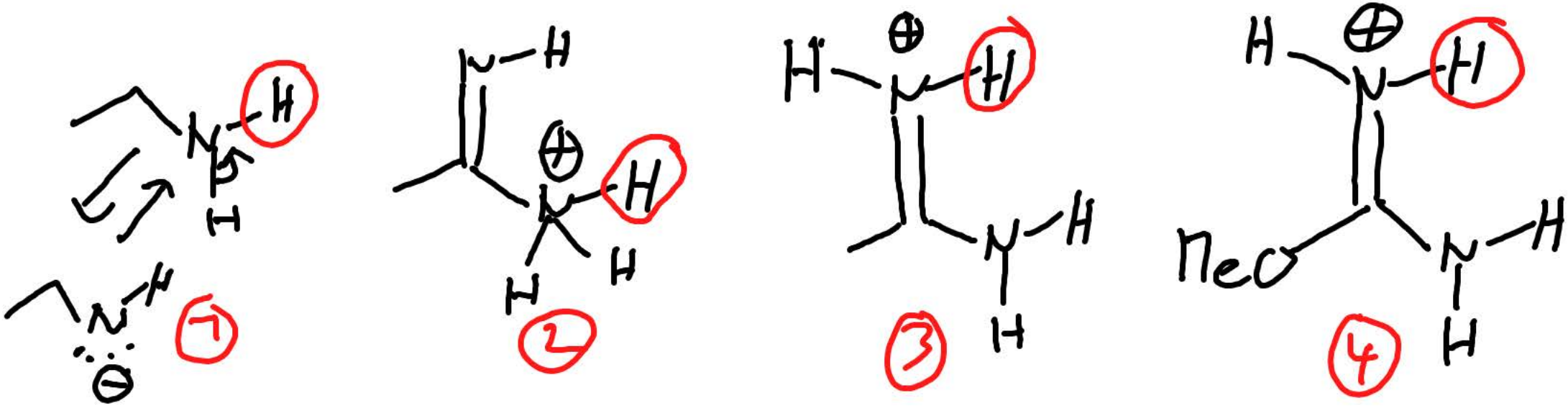
N12: double ou simple
N23: double ou triple
Donc N23 est plus court



octet respecté! 1 liaison en plus: meilleure structure

également très bon

Exercice 1.2: classer par ordre d'acidité croissante: Il faut enlever un proton!



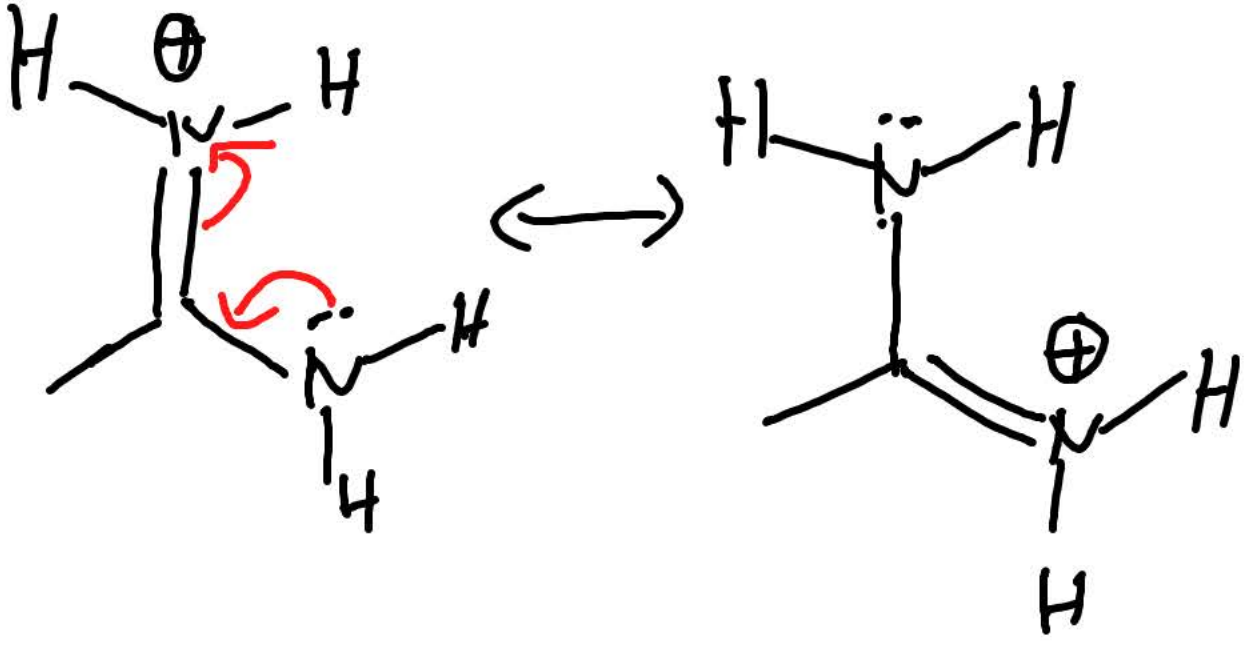
électronégativité: est-ce qu'on a des H sur des hétéroatomes? plus acide!

plus favorable d'obtenir une base neutre que chargée (sur le même atome)

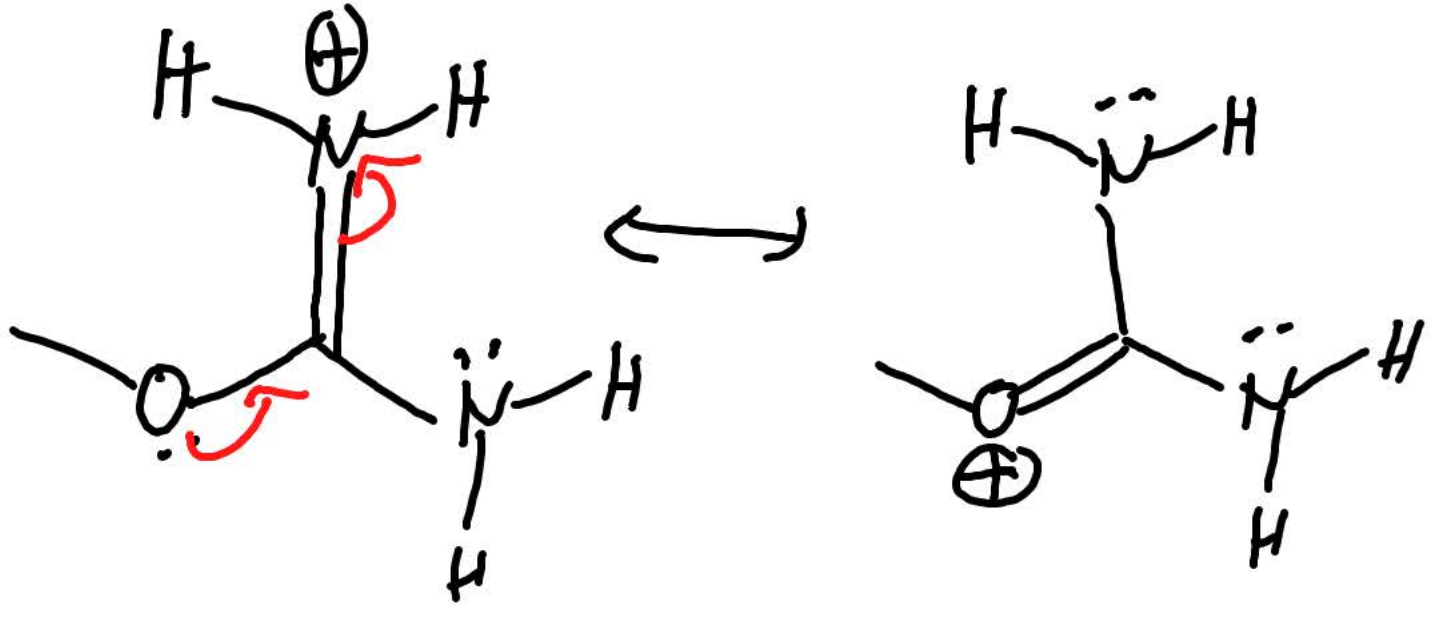
Donc 1 est le moins acide

1 < 4 < 3 < 2

Est-ce qu'on a des structures de résonances? pas pour 2.



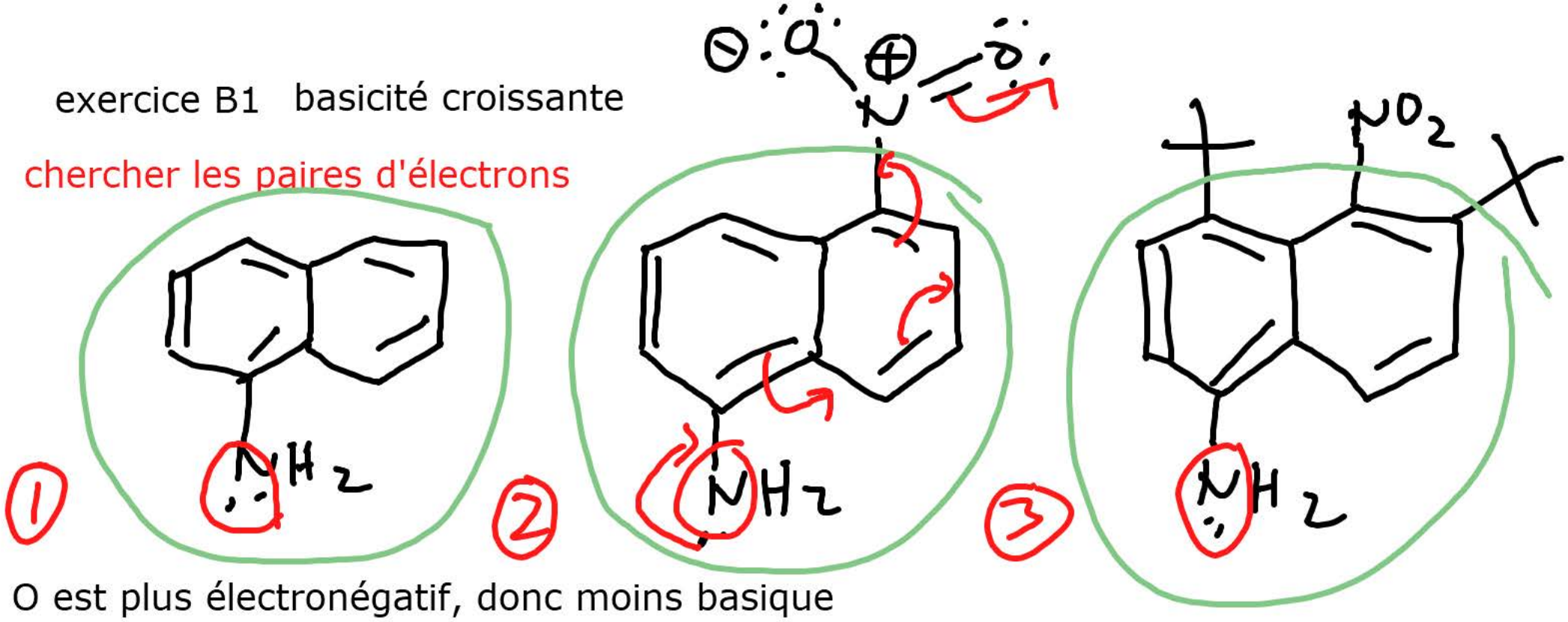
acide stabilisé, moins acide!



1 structure de résonance en plus, encore moins acide

exercice B1 basicité croissante

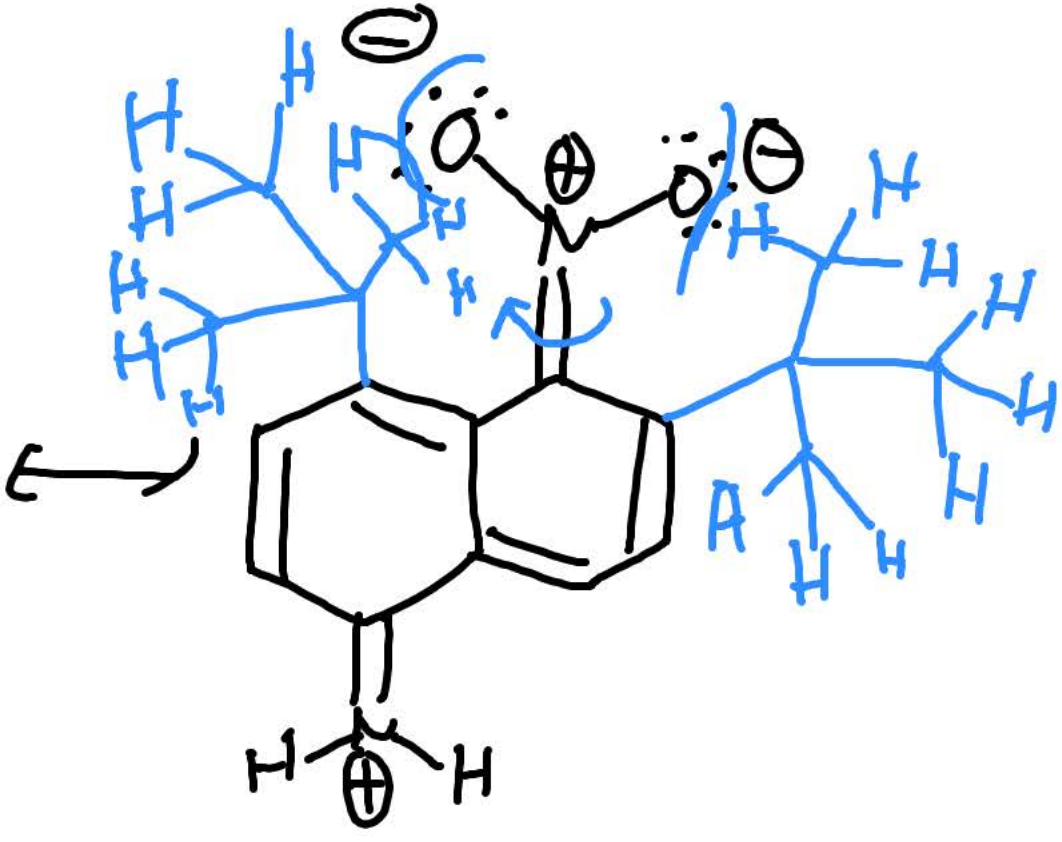
chercher les paires d'électrons



O est plus électronégatif, donc moins basique

sytème commun: ne peut pas permettre d'explique des différences!

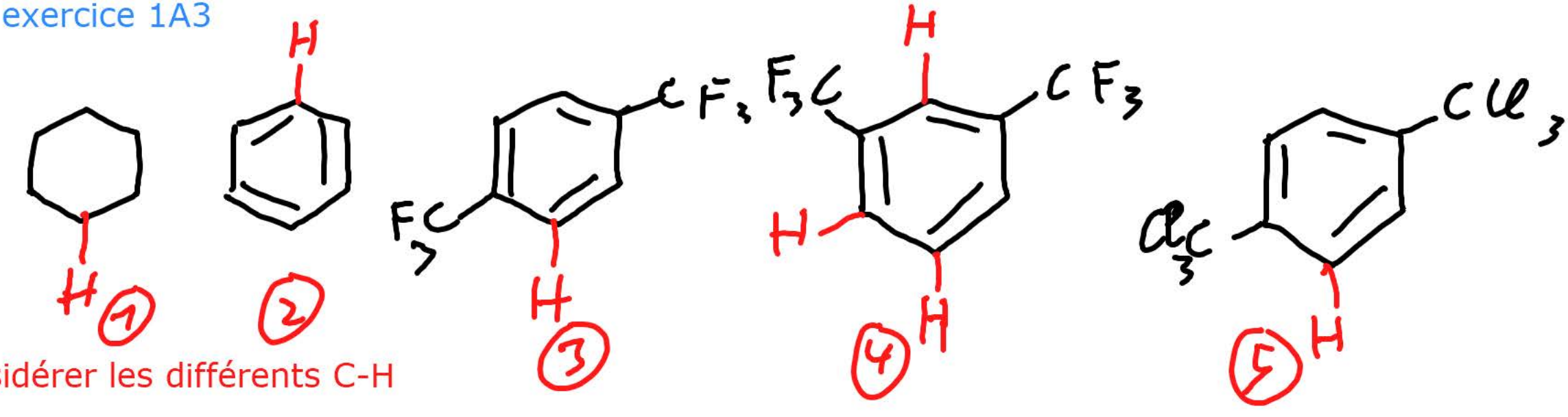
2 < 3 < 1



les grands groupes tBu pousse le nitro hors du plan. Donc la résonance est moins importante. La base est moins stabilisée, donc plus basique

base est stabilisée, donc la molécule est moins basique

exercice 1A3

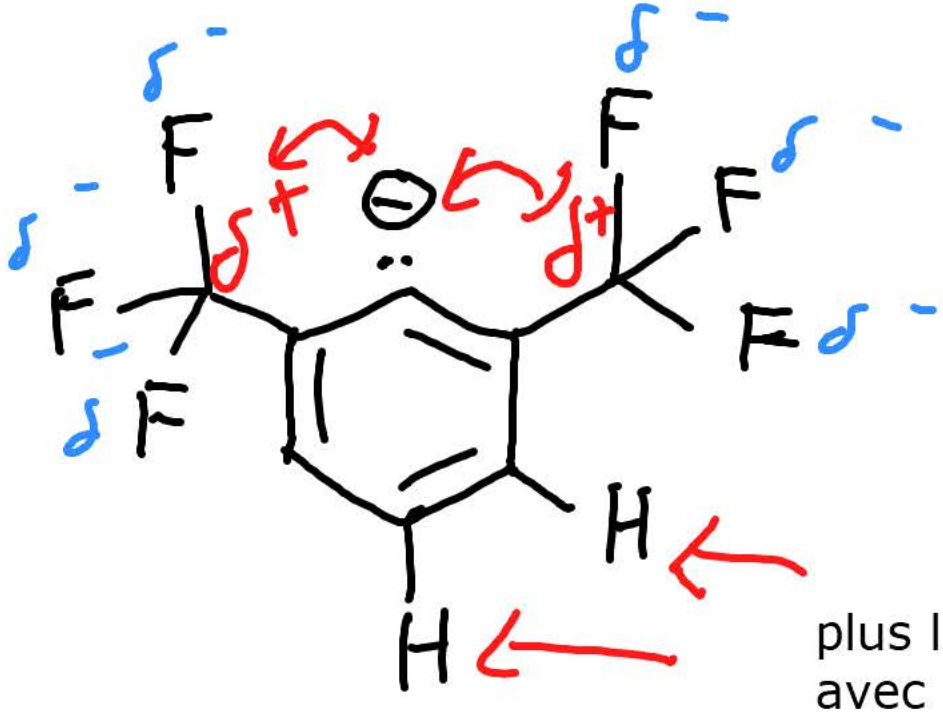


considérer les différents C-H

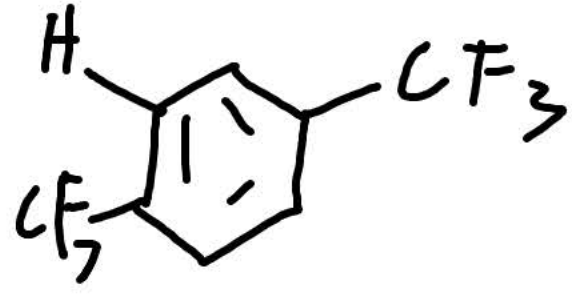
hybridation: 1 est sp3, 2-5 sont sp2
les carbones sp2 stabilisent mieux les charges moins que sp3 (plus électronégatifs), base plus stable, acide plus fort: 1 est le moins acide

regarder les effets inductifs

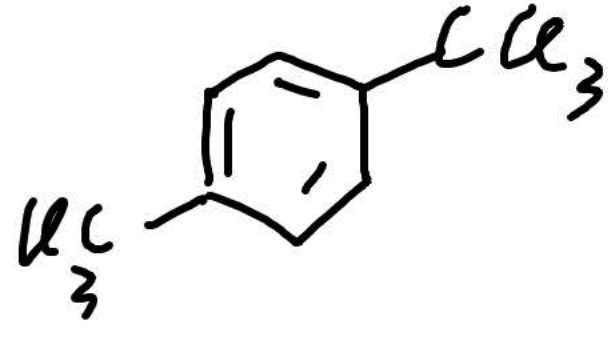
1 < 2 < 5 < 3 < 4



effet inductif moins fort
(groupe plus éloigné)



plus loin, effet inductif diminue
avec la distance



stabilisation par effet inductif,
base stable, la molécule est
plus acide

effet inductif moins fort (Cl
moins électronégatif que F)