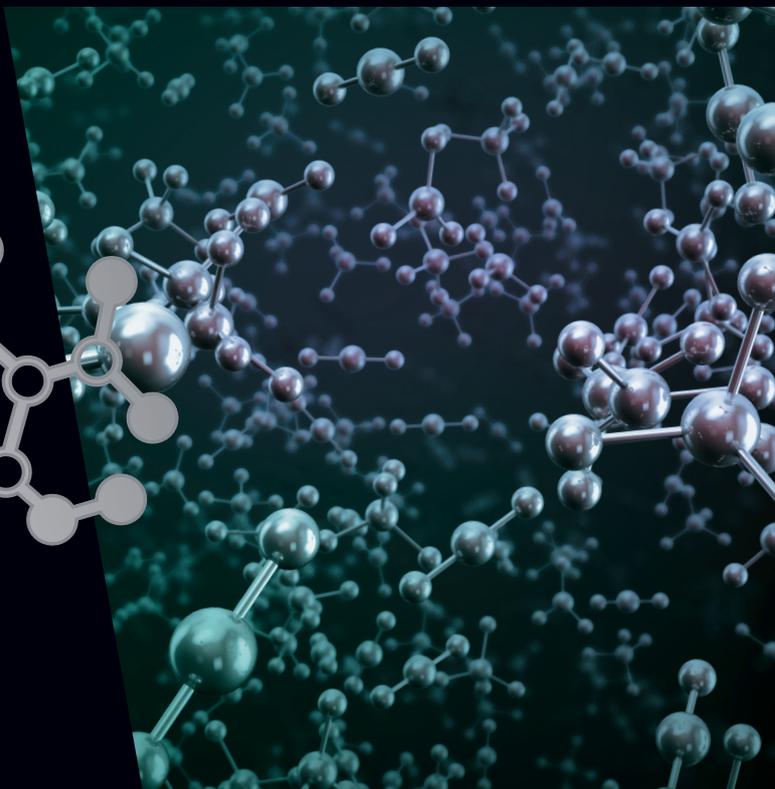
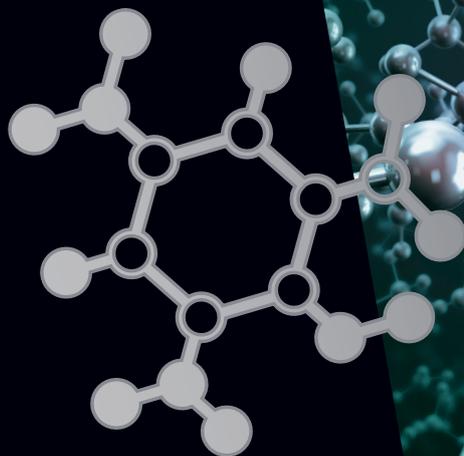


Vollhardt | Schore

Traité de chimie organique

6^e édition

Traduction de Paul Depovere



 de boeck

 NOTO
VERSION NUMÉRIQUE 

Traité de chimie organique

Chez le même éditeur

ATKINS P.W. et DE PAULA J., Chimie Physique, 4^e éd.

ATKINS P.W. et JONES L., Principes de chimie, 3^e éd.

BLIEFERT C., PERRAUD R., Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets, 2^e éd.

CACHAU-HERREILLAT D., Des expériences de la famille Acide-Base.

Comment réussir, exploiter et commenter 40 manipulations de chimie, 3^e éd.

CACHAU-HERREILLAT D., Des expériences de la famille Réd-Ox. Réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie, 2^e éd.

CLAYDEN J., GREEVES N., WARREN S., WOTHERS P., Chimie organique, 2^e éd.

DEPOVERE P., La classification périodique des éléments. La merveille fondamentale de l'Univers, 2^e éd.

DEPOVERE P., Chimie exocharmique, 2^e éd.

DEPOVERE P., Chimie générale, 2^e éd.

DEPOVERE P., Chimie organique, 2^e éd.

DEPOVERE P., À la découverte de la chimie, 2^e éd.

DEPOVERE P., La chimie organique en BD, 2^e éd.

McQUARRIE D.A., ROCK P.A., Chimie générale, 3^e éd.

RABASSO N., Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques, 2^e éd.

RABASSO N., Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique, 2^e éd.

SILVERSTEIN R.M., BASLER C.G., MORILL C.T., Identification spectrométrique de composés organiques, 2^e éd.

SKOOG D., WEST D., HOLLER J., Chimie analytique, 2^e éd.

Vollhardt | Schore

Traité de chimie organique

6^e édition

Traduction de la 6^e édition américaine par Paul Depovere

Ouvrage original

Vollhardt & Schore, *Organic Chemistry. Structure and Function*, sixth edition. First published in the United States by W.H. FREEMAN AND COMPANY, New York. Copyright 2011 by W.H. FREEMAN and COMPANY. All rights reserved.

Vollhardt & Schore, *Organic Chemistry. Structure and Function*, sixth edition. Publié, en premier lieu, par W.H. FREEMAN AND COMPANY, New York. Copyright 2011 par W.H. FREEMAN and COMPANY.

Tous droits réservés.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: www.deboeck.com

© DB SUP s.a., 2015
Fond Jean Pâques, 4 – B-1348 Louvain-la-Neuve

6^e édition

Tous droits réservés pour tous pays.

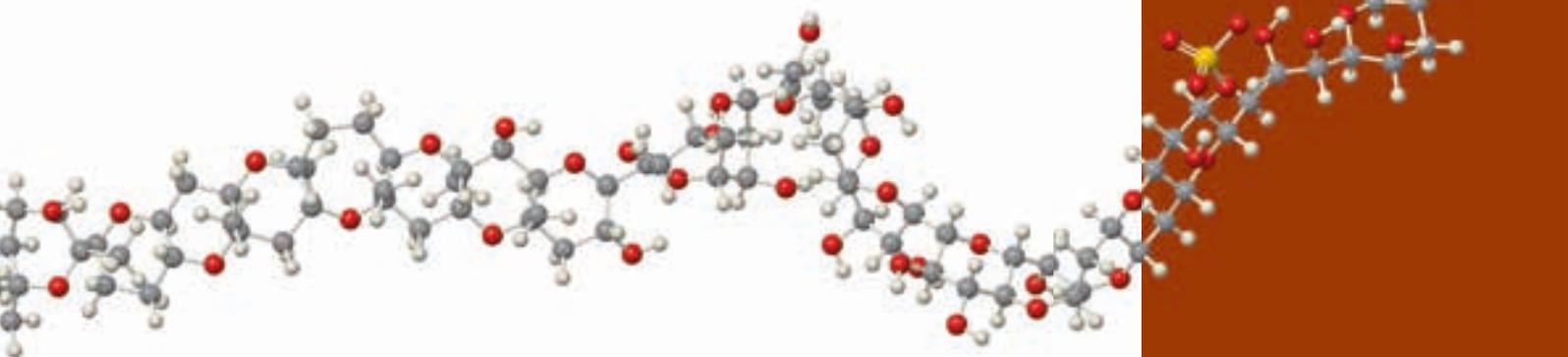
Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Italie

Dépôt légal:
Bibliothèque nationale, Paris: mai 2015
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2015/0074/087

ISBN 978-2-8041-9044-6

S O M M A I R E



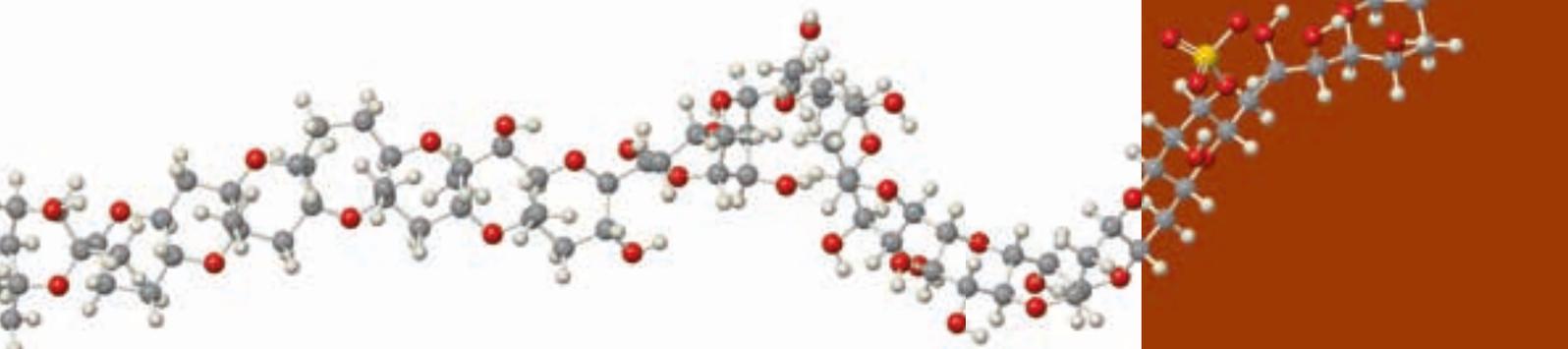
AVANT-PROPOS : Guide de l'utilisateur du "Traité de chimie organique"
vu sous l'angle structural et fonctionnel

xxiii

1	STRUCTURES ET LIAISONS AU SEIN DES MOLÉCULES ORGANIQUES	1
2	STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ	49
3	LES RÉACTIONS DES ALCANES	95
4	CYCLOALCANES	131
5	STÉRÉO-ISOMÉRIE	169
6	LES PROPRIÉTÉS ET LES RÉACTIONS DES HALOGENOALCANES	215
7	AUTRES RÉACTIONS DES HALOGENOALCANES	251
8	LE GROUPE FONCTIONNEL HYDROXYLE : LES ALCOOLS	287
9	AUTRES RÉACTIONS DES ALCOOLS ET LA CHIMIE DES ÉTHERS	333
10	LA DÉDUCTION DES STRUCTURES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE	387
11	LES ALCÈNES : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE	445
	INTERLUDE : Résolution de problèmes en chimie organique	499

12	LES RÉACTIONS DES ALCÈNES	507
13	LES ALCYNES	567
14	LES SYSTÈMES π DÉLOCALISÉS	609
	<i>INTERLUDE : Résumé des mécanismes des réactions organiques</i>	668
15	BENZÈNE ET AROMATICITÉ	673
16	ATTAQUE ÉLECTROPHILE SUR LES DÉRIVÉS DU BENZÈNE	731
17	ALDÉHYDES ET CÉTONES	775
18	ÉNOLS, ÉNOLATES ET CONDENSATION ALDOLIQUE	827
19	LES ACIDES CARBOXYLIQUES	871
20	DÉRIVÉS DES ACIDES CARBOXYLIQUES	925
21	LES AMINES ET LEURS DÉRIVÉS	971
22	LA CHIMIE DES BENZÈNES SUBSTITUÉS	1019
23	ÉNOLATES D'ESTER ET CONDENSATION DE CLAISEN	1081
24	LES GLUCIDES	1117
25	HÉTÉROCYCLES	1165
26	ACIDES AMINÉS, PEPTIDES, PROTÉINES ET ACIDES NUCLÉIQUES	1211
	Réponses aux exercices	1271
	Crédits photographiques	1329
	Index	I-1

TABLE DES MATIÈRES



AVANT-PROPOS : Guide de l'utilisateur du "Traité de chimie organique"
vu sous l'angle structural et fonctionnel

xxiii

1	STRUCTURES ET LIAISONS AU SEIN DES MOLÉCULES ORGANIQUES	1
1-1	L'étendue de la chimie organique : tour d'horizon	2
Encadré 1.1	L'urée : de l'urine à la synthèse de Wöhler pour aboutir aux engrais industriels	4
1-2	Les forces de Coulomb : une vue simplifiée de la liaison	5
1-3	Liaisons ioniques et covalentes : la règle de l'octet	7
1-4	Le modèle de liaison par paire de points électroniques : structures de Lewis	13
1-5	Structures de résonance	18
1-6	Les orbitales atomiques : une description des électrons entourant le noyau selon la mécanique quantique	23
1-7	Orbitales moléculaires et liaisons covalentes	28
1-8	Des orbitales hybrides assurant les liaisons dans les molécules complexes	31
1-9	Structures et formules des molécules organiques	37
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	40
	<i>Concepts importants</i>	43
	<i>Problèmes</i>	44
2	STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ	49
2-1	Aspects cinétiques et thermodynamiques des processus réactionnels simples	50
2-2	Acides et bases : des électrophiles et des nucléophiles	56
Encadré 2.1	Acidité stomacale et digestion	59
2-3	Les groupes fonctionnels : les centres de réactivité	67
2-4	Les alcanes à chaîne droite et les alcanes ramifiés	70
2-5	La nomenclature des alcanes	71

2-6	Structures et propriétés physiques des alcanes	76
Encadré 2.2	« Tromperie sexuelle » à l'aide d'imitations chimiques	79
2-7	Rotation autour des liaisons simples : conformations	79
2-8	La rotation dans les éthanes substitués	82
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	86
	<i>Concepts importants</i>	88
	<i>Problèmes</i>	89
3	LES RÉACTIONS DES ALCANES	95
3-1	La force des liaisons au sein des alcanes : formation de radicaux	96
3-2	Structure des radicaux alkyle : l'hyperconjugaison	99
3-3	Le craquage du pétrole : un exemple de pyrolyse	100
Encadré 3.1	Développement durable et impératif du XXI ^e siècle : pour une chimie « verte »	103
3-4	La chloration du méthane : le mécanisme radicalaire en chaîne	104
3-5	Autres halogénations radicalaires du méthane	109
3-6	La chloration des alcanes supérieurs : réactivité relative et sélectivité	111
3-7	Sélectivité lors de l'halogénéation radicalaire par le fluor ou le brome	115
3-8	Particularités de synthèse dans les halogénations par radicaux libres	116
Encadré 3.2	Chloration, chloral et DDT	118
3-9	L'action des composés chlorés de synthèse sur la couche d'ozone stratosphérique	119
3-10	La combustion mise à profit pour évaluer les stabilités relatives des alcanes	122
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	124
	<i>Concepts importants</i>	126
	<i>Problèmes</i>	127
4	CYCLOALCANES	131
4-1	Noms et propriétés physiques des cycloalcanes	132
4-2	Tension de cycle et structure des cycloalcanes	135
4-3	Le cyclohexane : un cycloalcane sans tension de cycle	140
4-4	Cyclohexanes substitués	144
4-5	Cycloalcanes supérieurs	149
4-6	Alcanes polycycliques	149
Encadré 4.1	Cyclohexane, adamantane et diamantoïdes : molécules « diamants »	151

4-7	Molécules carbocycliques naturelles	152
Encadré 4.2	Le cholestérol : pourquoi est-il préjudiciable et à quel point ?	155
Encadré 4.3	Le contrôle de la fertilité : de la « pilule » au RU-486	156
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	158
	<i>Concepts importants</i>	161
	<i>Problèmes</i>	162
5	STÉRÉO-ISOMÉRIE	169
5-1	Molécules chirales	171
Encadré 5.1	Produits naturels chiraux	173
5-2	Activité optique	174
5-3	Configuration absolue : les règles séquentielles <i>R, S</i>	177
5-4	Projections de Fischer	182
Encadré 5.2	Commentaire historique à propos de la configuration absolue	183
5-5	Molécules présentant plusieurs stéréocentres : diastéréo-isomères	187
Encadré 5.3	Les stéréo-isomères de l'acide tartrique	190
5-6	Les composés méso	191
5-7	Stéréochimie et réactions chimiques	193
Encadré 5.4	Médicaments chiraux : mélanges racémiques ou molécules énantiomériquement pures ?	196
Encadré 5.5	Pourquoi la nature est-elle douée de chiralité ?	199
5-8	Résolution d'un racémique : la séparation des énantiomères	202
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	205
	<i>Concepts importants</i>	207
	<i>Problèmes</i>	208
6	LES PROPRIÉTÉS ET LES RÉACTIONS DES HALOGÉNOALCANES	215
6-1	Les propriétés physiques des halogénoalcane	215
Encadré 6.1	Stéroïdes halogénés mis à profit comme médicaments anti-inflammatoires ou anti-asthmatiques	217
6-2	La substitution nucléophile	218
6-3	Mécanismes réactionnels faisant intervenir des groupes fonctionnels polaires : l'emploi de flèches indiquant le mouvement des électrons	221
6-4	Une première approche du mécanisme de la substitution nucléophile : études cinétiques	223

6-5	Attaque frontale ou dorsale ? La stéréochimie de la réaction S_N2	226
6-6	Conséquences de l'inversion lors des réactions S_N2	228
6-7	Aptitude nucléofuge du groupe sortant et réactivité S_N2	231
6-8	Influence de la nucléophilie sur la réaction S_N2	233
6-9	Influence du groupe alkyle sur la réaction S_N2	240
	Encadré 6.2 Le dilemme du bromométhane : extrêmement utile mais aussi fort toxique	241
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	244
	<i>Concepts importants</i>	245
	<i>Problèmes</i>	246
7	AUTRES RÉACTIONS DES HALOGENOALCANES	251
7-1	Solvolyse des halogénoalcane tertiaires et secondaires	251
7-2	Substitution nucléophile unimoléculaire	252
7-3	Conséquences stéréochimiques des réactions S_N1	256
7-4	Influences du solvant, du groupe sortant et du nucléophile sur la substitution unimoléculaire	258
7-5	Influence de la structure du groupe alkyle sur la réaction S_N1 : la stabilité des carbocations	260
	Encadré 7.1 Substitution S_N1 curieusement stéréosélective lors de la synthèse d'un médicament anticancéreux	263
7-6	Élimination unimoléculaire : E1	264
7-7	Élimination bimoléculaire : E2	267
7-8	Compétition entre substitution et élimination	270
7-9	Résumé de la réactivité des halogénoalcane	273
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	275
	<i>Nouvelles réactions</i>	277
	<i>Concepts importants</i>	277
	<i>Problèmes</i>	278
8	LE GROUPE FONCTIONNEL HYDROXYLE : LES ALCOOLS	287
8-1	La nomenclature des alcools	288
8-2	Structure et propriétés physiques des alcools	289
8-3	Les alcools sont à la fois acides et basiques	292
8-4	Sources industrielles des alcools : le monoxyde de carbone et l'éthène	295
8-5	Synthèse des alcools par substitution nucléophile	295
8-6	Synthèse des alcools : réactions d'oxydoréduction et rapports de parenté entre les alcools et les composés carbonyles	297

Encadré 8.1	Oxydations et réductions biologiques	298
Encadré 8.2	Évaluation de l'alcoolémie par la mesure en alcool de l'air expiré	302
8-7	Les réactifs organométalliques : des sources de carbones nucléophiles pour synthétiser des alcools	304
8-8	Les réactifs organométalliques dans la synthèse des alcools	307
8-9	Alcools plus complexes : une introduction à la stratégie de la synthèse	309
Encadré 8.3	Réactions de couplage catalysées par des métaux de transition	310
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	319
	<i>Nouvelles réactions</i>	322
	<i>Concepts importants</i>	326
	<i>Problèmes</i>	326
9	AUTRES RÉACTIONS DES ALCOOLS ET LA CHIMIE DES ÉTHERS	333
9-1	Les réactions des alcools avec les bases : la préparation des alkoxydes	334
9-2	Préparation des ions alkyloxonium par traitement des alcools à l'aide d'acides forts : réactions de substitution et d'élimination avec des alcools	335
9-3	Réarrangements des carbocations	338
9-4	Formation d'esters – organiques et inorganiques – à partir des alcools et synthèse des halogénoalcanes	344
9-5	Nomenclature et propriétés physiques des éthers	347
9-6	La synthèse des éthers selon Williamson	350
Encadré 9.1	Chimiluminescence des 1,2-dioxacyclobutanes	351
9-7	Les éthers à partir des alcools traités par des acides minéraux	355
9-8	Réactions des éthers	357
Encadré 9.2	Groupes protecteurs en synthèse	359
9-9	Réactions des oxacyclopropanes	360
Encadré 9.3	Résolution cinétique d'un mélange racémique d'oxacyclopropanes soumis à l'hydrolyse	362
9-10	Analogues soufrés des alcools et des éthers	365
9-11	Propriétés physiologiques et usages de certains alcools et éthers	367
Encadré 9.4	Du soufre dans l'ail	371
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	372
	<i>Nouvelles réactions</i>	374
	<i>Concepts importants</i>	376
	<i>Problèmes</i>	377

10	LA DÉDUCTION DES STRUCTURES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE	387
10-1	Tests physiques et chimiques	388
10-2	Qu'est-ce que la spectroscopie ?	388
10-3	Résonance magnétique nucléaire du proton	390
	Encadré 10.1 L'enregistrement d'un spectre de RMN	393
10-4	La mise à profit des spectres de RMN pour analyser la structure des molécules : le déplacement chimique du proton	395
10-5	Tests visant à mettre en évidence l'équivalence chimique	400
	Encadré 10.2 L'imagerie médicale par résonance magnétique	404
10-6	L'intégration	405
10-7	Couplage spin-spin : l'interaction des hydrogènes voisins non équivalents	407
10-8	Couplage spin-spin : quelques complications	414
	Encadré 10.3 La non-équivalence des hydrogènes diastéréotopiques	418
10-9	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13	422
	Encadré 10.4 Corrélation de spectres de RMN : COSY et HETCOR	428
	Encadré 10.5 Caractérisation de la structure de produits naturels : des antioxydants dans les pépins de raisin	430
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	432
	<i>Concepts importants</i>	435
	<i>Problèmes</i>	436
11	LES ALCÈNES : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE	445
11-1	La nomenclature des alcènes	446
11-2	Structure et liaisons en ce qui concerne l'éthène : la liaison π	449
11-3	Propriétés physiques des alcènes	452
11-4	Résonance magnétique nucléaire des alcènes	453
	Encadré 11.1 Les prostaglandines	459
11-5	Hydrogénation catalytique des alcènes : la stabilité relative des doubles liaisons	459
11-6	La préparation des alcènes au départ des halogénoalcènes et des sulfonates d'alkyle : réexamen de l'élimination bimoléculaire	462
11-7	Préparation des alcènes par déshydratation des alcools	466
11-8	La spectroscopie infrarouge	468
11-9	Mesure de la masse moléculaire des composés organiques : la spectrométrie de masse	473

Encadré 11.2 La sécurité au XXI ^e siècle : applications de l'IR et de la SM	475
Encadré 11.3 Le contrôle antidopage par spectrométrie de masse	476
11-10 Diagrammes de fragmentation des molécules organiques	478
11-11 Le degré d'insaturation : un autre paramètre permettant d'identifier la structure d'une molécule	482
<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	484
<i>Nouvelles réactions</i>	486
<i>Concepts importants</i>	487
<i>Problèmes</i>	488
INTERLUDE : Résolution de problèmes en chimie organique	499
12 LES RÉACTIONS DES ALCÈNES	507
12-1 Pourquoi assiste-t-on à des réactions d'addition ? La faisabilité thermodynamique	507
12-2 L'hydrogénation catalytique	509
12-3 Le caractère nucléophile de la liaison π : addition électrophile de la part des halogénures d'hydrogène	512
12-4 La synthèse des alcools par hydratation électrophile : le contrôle thermodynamique d'une réaction	516
12-5 Addition électrophile des halogènes aux alcènes	518
12-6 Généralisation de l'addition électrophile	521
12-7 L'oxymercuration-démércuration : une addition électrophile hors du commun	525
Encadré 12.1 Analogues de l'hormone juvénile servant à combattre les maladies transmises par les insectes	526
12-8 L'hydroboration-oxydation : une manière de réaliser une hydratation anti-Markovnikov stéréospécifique	528
12-9 Mise à profit du diazométhane ou de carbènes dans la synthèse de cyclopropanes	531
12-10 Synthèse d'oxacyclopropanes : époxydation à l'aide d'acides peroxy-carboxyliques	532
12-11 Synthèse de <i>syn</i> -diols vicinaux par oxydation à l'aide de tétroxyde d'osmium	535
Encadré 12.2 Dihydroxylation et oxacyclopropanation énantiosélectives lors de la synthèse de médicaments antitumoraux	536
12-12 Le clivage oxydatif des alcènes : l'ozonolyse	538
12-13 Additions radicalaires : formation d'un produit selon la règle anti-Markovnikov	540
12-14 Dimérisation, oligomérisation et polymérisation des alcènes	542
12-15 La synthèse des polymères	543

Encadré 12.3	Des polymères comme agents de nettoyage des marées noires	545
12-16	L'éthène : une molécule fondamentale dans l'industrie chimique	547
12-17	Les alcènes dans la nature : les phéromones des insectes	548
Encadré 12.4	Mise à profit de métathèses (catalysées par des métaux) chez les alcènes pour construire des cycles moyens et grands	548
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	550
	<i>Nouvelles réactions</i>	553
	<i>Concepts importants</i>	555
	<i>Problèmes</i>	556
13	LES ALCYNES	567
13-1	La nomenclature des alcynes	568
13-2	Propriétés et liaisons au sein des alcynes	568
13-3	Spectroscopie des alcynes	571
13-4	La préparation des alcynes par double élimination	576
13-5	La préparation des alcynes par alkylation des anions alcynyle	577
13-6	Réduction des alcynes : la réactivité relative des deux liaisons π	579
13-7	Réactions d'addition électrophile sur des alcynes	582
13-8	Additions anti-Markovnikov aux liaisons triples	585
13-9	Propriétés chimiques des halogénures d'alcényle	587
Encadré 13.1	Réactions de couplage (catalysées par des métaux) de Stille, Suzuki et Sonogashira	588
13-10	L'éthyne comme produit de base dans l'industrie chimique	590
13-11	Alcynes naturels et alcynes physiologiquement actifs	592
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	594
	<i>Nouvelles réactions</i>	595
	<i>Concepts importants</i>	599
	<i>Problèmes</i>	599
14	LES SYSTÈMES π DÉLOCALISÉS	609
14-1	Recouvrement de trois orbitales p adjacentes : délocalisation électronique du système prop-2-ényle (allyle)	610
14-2	Halogénéation allylique radicalaire	612
14-3	Substitution nucléophile avec les halogénures allyliques : S_N1 et S_N2	614
14-4	Les réactifs organométalliques allyliques : des nucléophiles tricarbonés très utiles	616
14-5	Deux liaisons doubles avoisinantes : diènes conjugués	617

14-6	Attaque électrophile des diènes conjugués : contrôle cinétique et thermodynamique d'une réaction	621
Encadré 14.1	Interaction « face à face » de deux doubles liaisons	622
14-7	Délocalisation au travers de plus de deux liaisons π : conjugaison étendue et cas du benzène	626
14-8	Une transformation particulière des diènes conjugués : cycloaddition de Diels-Alder	628
Encadré 14.2	Polyènes conducteurs : les matériaux du futur ?	630
Encadré 14.3	La réaction de Diels-Alder fait partie de la « chimie verte »	637
14-9	Réactions électrocycliques	640
Encadré 14.4	Électrocyclisations en cascade dans la nature : des immunosuppresseurs à partir de cultures de <i>Streptomyces</i>	644
14-10	Polymérisation des diènes conjugués : les caoutchoucs	647
14-11	Spectres électroniques : spectroscopie ultraviolette et visible	650
Encadré 14.5	La caractérisation de la viniférone grâce aux techniques IR, SM et UV	655
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	656
	<i>Nouvelles réactions</i>	659
	<i>Concepts importants</i>	660
	<i>Problèmes</i>	661
INTERLUDE :	Résumé des mécanismes des réactions organiques	668
15	BENZÈNE ET AROMATICITÉ	673
15-1	La nomenclature des composés benzéniques	674
15-2	Structure et énergie de résonance du benzène : un premier coup d'œil sur l'aromaticité	677
15-3	Les orbitales moléculaires π du benzène	679
15-4	Les caractéristiques spectrales du noyau benzénique	682
15-5	Hydrocarbures benzénoïdes polycycliques	687
Encadré 15.1	Les variétés allotropiques du carbone : le graphite, le diamant et les fullérènes	688
15-6	Autres polyènes cycliques : la règle de Hückel	693
Encadré 15.2	Hydrocarbures accolés contenant à la fois des cycles aromatiques et antiaromatiques	694
15-7	La règle de Hückel s'applique aussi aux molécules chargées	699
15-8	Synthèse des dérivés du benzène : la substitution électrophile sur le noyau aromatique	701
15-9	Halogénéation du benzène : la nécessité d'un catalyseur	704
15-10	La nitration et la sulfonation du benzène	705
15-11	L'alkylation de Friedel-Crafts	708

15-12	Les limitations des alkylations de Friedel-Crafts	712
15-13	L'alcanoylation (acylation) de Friedel-Crafts	714
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	717
	<i>Nouvelles réactions</i>	720
	<i>Concepts importants</i>	722
	<i>Problèmes</i>	722
16	ATTAQUE ÉLECTROPHILE SUR LES DÉRIVÉS DU BENZÈNE	731
16-1	Activation ou désactivation du cycle benzénique par des substituants déjà en place	732
16-2	Orientation par effet inductif des groupes alkyle	734
16-3	Les effets orienteurs de substituants qui sont en résonance avec le cycle benzénique	738
	Encadré 16.1 Nitroarènes en guise d'explosifs : le TNT et l'acide picrique	741
16-4	Attaque électrophile sur des composés benzéniques disubstitués	745
16-5	Stratégies de synthèse aboutissant à des benzènes substitués	749
16-6	Réactivité des hydrocarbures benzénoïdes polycycliques	754
16-7	Hydrocarbures aromatiques polycycliques : substances cancérigènes	758
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	760
	<i>Nouvelles réactions</i>	764
	<i>Concepts importants</i>	765
	<i>Problèmes</i>	766
17	ALDÉHYDES ET CÉTONES	775
17-1	La nomenclature des aldéhydes et des cétones	776
17-2	La structure de la fonction carbonyle	778
17-3	Propriétés spectroscopiques des aldéhydes et des cétones	779
17-4	La préparation des aldéhydes et des cétones	785
17-5	La réactivité de la fonction carbonyle : mécanismes d'addition	787
17-6	L'addition de l'eau aboutissant à des hydrates	789
17-7	L'addition des alcools aboutissant à des hémiacétals et à des acétals	791
17-8	Mise à profit des acétals en tant que groupes protecteurs	793
17-9	Addition nucléophile de l'ammoniac et de ses dérivés	797
	Encadré 17.1 Intervention des imines en biochimie	799
17-10	Désoxygénation de la fonction carbonyle	802
17-11	L'addition du cyanure d'hydrogène aboutissant à des cyanhydrines	804

17-12	Addition des ylures de phosphore : la réaction de Wittig	804
17-13	Oxydation à l'aide d'acides peroxy-carboxyliques : l'oxydation de Baeyer-Villiger	808
17-14	Tests chimiques d'oxydation pour identifier les aldéhydes	809
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	810
	<i>Nouvelles réactions</i>	812
	<i>Concepts importants</i>	815
	<i>Problèmes</i>	815
18	ÉNOLS, ÉNOLATES ET CONDENSATION ALDOLIQUE	827
18-1	L'acidité des aldéhydes et des cétones : ions énolate	828
18-2	Tautomérie céto-énolique	829
18-3	Halogénéation des aldéhydes et des cétones	832
18-4	L'alkylation des aldéhydes et des cétones	834
18-5	Attaque de la fonction carbonyle par les énolates : la condensation aldolique	837
18-6	Condensation aldolique croisée	840
	Encadré 18.1 Intervention d'enzymes dans des condensations aldoliques stéréosélectives	841
	Encadré 18.2 La mise à profit d'enzymes en synthèse : condensations aldoliques croisées stéréosélectives	842
18-7	Condensation aldolique intramoléculaire	843
	Encadré 18.3 Réactions des aldéhydes insaturés dans la nature : la chimie de la vision	844
18-8	Propriétés des aldéhydes et des cétones α,β -insaturés	846
18-9	Additions conjuguées aux aldéhydes et aux cétones α,β -insaturés	848
18-10	Additions-1,2 et -1,4 des réactifs organométalliques	850
18-11	Additions conjuguées d'ions énolate : l'addition de Michael et l'annellation de Robinson	852
	Encadré 18.4 Alexandre Borodine : compositeur, chimiste et professeur pionnier	853
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	856
	<i>Nouvelles réactions</i>	858
	<i>Concepts importants</i>	861
	<i>Problèmes</i>	861
19	LES ACIDES CARBOXYLIQUES	871
19-1	La nomenclature des acides carboxyliques	872
19-2	Structure et propriétés physiques des acides carboxyliques	874
19-3	Spectroscopie et spectrométrie de masse des acides carboxyliques	875

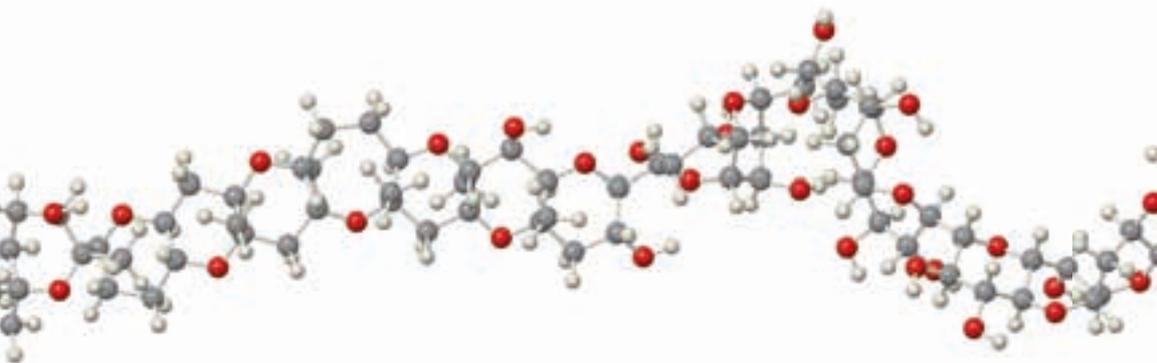
19-4	Le caractère à la fois acide et basique des acides carboxyliques	879
19-5	Méthodes de synthèse industrielle des acides carboxyliques	882
19-6	Méthodes permettant d'introduire un groupe fonctionnel carboxyle	883
19-7	Substitution au niveau du carbone carboxylique : le mécanisme d'addition-élimination	886
19-8	Dérivés des acides carboxyliques : halogénures d'alcanoyle (d'acyle) et anhydrides	889
19-9	Dérivés des acides carboxyliques : les esters	892
19-10	Dérivés des acides carboxyliques : les amides	896
19-11	Réduction des acides carboxyliques par l'hydrure de lithium aluminium	897
19-12	Bromation d'un carbone adjacent au groupe carboxyle : la réaction de Hell-Volhard-Zelinsky	898
19-13	Le rôle biologique des acides carboxyliques	899
	Encadré 19.1 Les sels carboxyliques à longue chaîne peuvent servir de savons	900
	Encadré 19.2 Problèmes de santé avec les acides gras trans	903
	Encadré 19.3 Plastiques, fibres et énergie à partir d'hydroxyesters dérivés de la biomasse	905
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	907
	<i>Nouvelles réactions</i>	910
	<i>Concepts importants</i>	913
	<i>Problèmes</i>	913
20	DÉRIVÉS DES ACIDES CARBOXYLIQUES	925
20-1	Réactivités relatives, structures et spectres des dérivés des acides carboxyliques	926
20-2	La chimie des halogénures d'alcanoyle	930
20-3	La chimie des anhydrides carboxyliques	934
20-4	La chimie des esters	936
20-5	Les esters naturels : cires, graisses, huiles et autres lipides	942
	Encadré 20.1 Une solution verte à la pénurie de pétrole : des carburants à partir d'huiles végétales	944
20-6	Amides : les dérivés les moins réactionnels des acides carboxyliques	944
	Encadré 20.2 La lutte contre les microbes : la concurrence des antibiotiques	946
20-7	Ions amidate et halogénéation de ceux-ci : le réarrangement de Hofmann	950

Encadré 20.3	L'isocyanate de méthyle, des insecticides à base de carbamates et la sécurité au sein des industries chimiques	953
20-8	Les alcanenitriles : une catégorie spéciale de dérivés des acides carboxyliques	953
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	957
	<i>Nouvelles réactions</i>	960
	<i>Concepts importants</i>	963
	<i>Problèmes</i>	964
21	LES AMINES ET LEURS DÉRIVÉS	971
21-1	La nomenclature des amines	972
21-2	Structure et propriétés physiques des amines	973
Encadré 21.1	Amines présentant une activité physiologique et contrôle du poids	974
21-3	Identification du groupe amino par spectroscopie	977
21-4	L'acidité et la basicité des amines	981
Encadré 21.2	Séparation des amines à partir d'un mélange de divers composés organiques grâce à des techniques d'extraction à l'aide de solutions aqueuses	984
21-5	Synthèse d'amines par alkylation	986
21-6	Synthèse d'amines par amination réductrice	989
21-7	Synthèse d'amines à partir des amides carboxyliques	992
21-8	Réactions des sels d'ammonium quaternaires : l'élimination de Hofmann	992
21-9	La réaction de Mannich : alkylation d'énols par des ions iminium	994
21-10	La nitrosation des amines	996
Encadré 21.3	Effet cancérigène des <i>N</i> -nitrosodialcanamines	998
Encadré 21.4	Les amines dans l'industrie : le Nylon	1000
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	1003
	<i>Nouvelles réactions</i>	1006
	<i>Concepts importants</i>	1011
	<i>Problèmes</i>	1011
22	LA CHIMIE DES BENZÈNES SUBSTITUÉS	1019
22-1	La réactivité du carbone phénylméthyle (benzylique) : stabilisation par résonance benzylique	1020
22-2	Oxydations et réductions benzyliques	1024
22-3	La nomenclature et les propriétés des phénols	1026
Encadré 22.1	Deux phénols en vedette : le bisphénol A et le resvératrol	1030

22-4	La préparation des phénols : substitution nucléophile sur aromatique	1030
22-5	La réactivité de la fonction hydroxyle des phénols	1041
	Encadré 22.2 L'aspirine, un alcanolate de phényle qui est physiologiquement actif	1043
22-6	La substitution électrophile sur les phénols	1044
22-7	Une réaction électrocyclique impliquant le cycle benzénique : le réarrangement de Claisen	1048
22-8	L'oxydation des phénols : cyclohexadiènediones (benzoquinones)	1051
	Encadré 22.3 La guerre dans la nature à l'aide d'armes chimiques : le scarabée bombardier	1053
22-9	Processus d'oxydation–réduction dans la nature	1053
22-10	Les sels d'arènediazonium	1058
22-11	Substitution électrophile avec les sels d'arènediazonium : la copulation diazoïque	1061
	Encadré 22.4 William Perkin et l'essor de la chimie industrielle et pharmaceutique	1062
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	1064
	<i>Nouvelles réactions</i>	1066
	<i>Concepts importants</i>	1071
	<i>Problèmes</i>	1071
23	ÉNOLATES D'ESTER ET CONDENSATION DE CLAISEN	1081
23-1	Composés β -dicarbonylés : condensations de Claisen	1082
	Encadré 23.1 Condensations de Claisen en biochimie	1086
23-2	Les composés β -dicarbonylés en tant qu'intermédiaires de synthèse	1090
23-3	La chimie des anions β -dicarbonylés : additions de Michael	1095
23-4	Équivalents d'anions alcanoyle (acyle) : préparation des α -hydroxycétones	1098
	Encadré 23.2 La thiamine : un ion thiazolium naturel et métaboliquement très actif	1100
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	1104
	<i>Nouvelles réactions</i>	1107
	<i>Concepts importants</i>	1109
	<i>Problèmes</i>	1109
24	LES GLUCIDES	1117
24-1	Les noms et les structures des glucides	1117
24-2	Conformations et formes cycliques des oses	1122

24-3	Interconversion des anomères des oses : la mutarotation du glucose	1127
24-4	La chimie polyfonctionnelle des oses : l'oxydation de ceux-ci en acides carboxyliques	1128
24-5	Le clivage oxydatif des oses	1130
24-6	La réduction des monosaccharides aboutit à des alditols	1131
24-7	Condensations du groupe carbonyle avec des dérivés aminés	1132
24-8	Formation d'esters et d'éthers : les glycosides	1133
	Encadré 24.1 Synthèse de la vitamine C : nécessité de l'intervention de groupes protecteurs	1135
24-9	Allongement ou dégradation des glucides, carbone par carbone	1136
	Encadré 24.2 La biosynthèse des glucides	1138
24-10	Comment établir les configurations relatives des aldoses ? Un exercice de logique concernant la détermination des structures	1139
24-11	Glucides naturels plus complexes : les disaccharides	1142
	Encadré 24.3 Substituts de sucre dérivant de glucides	1144
24-12	Polysaccharides et autres glucides naturels	1146
	Encadré 24.4 Acide sialique, grippe aviaire et conception rationnelle de médicaments	1152
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	<i>1153</i>
	<i>Nouvelles réactions</i>	<i>1156</i>
	<i>Concepts importants</i>	<i>1158</i>
	<i>Problèmes</i>	<i>1159</i>
25	HÉTÉROCYCLES	1165
25-1	La nomenclature des hétérocycles	1167
25-2	Hétérocycles non aromatiques	1168
	Encadré 25.1 Tabagisme, nicotine, cancer et chimie pharmaceutique	1170
25-3	Structure et propriétés des hétérocyclopentadiènes aromatiques	1172
25-4	Les réactions des hétérocyclopentadiènes aromatiques	1175
25-5	Structure et préparation de la pyridine : un azabenzène	1179
25-6	Les réactions de la pyridine	1184
	Encadré 25.2 Les sels de pyridinium naturels : le nicotinamide adénine dinucléotide, dihydropyridines et organocatalyse	1186
25-7	Quinoléine et isoquinoléine : les benzopyridines	1188
	Encadré 25.3 Acide folique, vitamine D, cholestérol et la couleur de votre peau	1188
25-8	Les alcaloïdes : des hétérocycles azotés naturels dont l'action physiologique est intense	1191

Encadré 25.4	La nature n'est pas toujours verte : les pesticides naturels	1192
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	1195
	<i>Nouvelles réactions</i>	1198
	<i>Concepts importants</i>	1200
	<i>Problèmes</i>	1200
26	ACIDES AMINÉS, PEPTIDES, PROTÉINES ET ACIDES NUCLÉIQUES	1211
26-1	La structure et les propriétés des acides aminés	1212
	Encadré 26.1 Rôles de l'arginine et de l'oxyde nitrique en biochimie et en médecine	1216
26-2	L'obtention des acides aminés par synthèse : une combinaison de la chimie des amines avec celle des acides carboxyliques	1217
26-3	Synthèse d'acides aminés énantiomériquement purs	1220
	Encadré 26.2 Synthèses d'acides aminés optiquement purs : catalyse par transfert de phase	1222
26-4	Peptides et protéines : des oligomères et des polymères d'acides aminés	1222
26-5	Détermination de la structure primaire d'un polypeptide : l'analyse séquentielle des acides aminés	1230
26-6	Synthèse des polypeptides : une gageure dans l'application des groupes protecteurs	1234
26-7	Synthèse de peptides sur phase solide : le procédé Merrifield	1238
26-8	Polypeptides naturels : transport de l'oxygène par la myoglobine et l'hémoglobine, deux protéines	1239
26-9	La biosynthèse des protéines : les acides nucléiques	1241
	Encadré 26.3 Mise à profit en médecine de bases et de nucléosides synthétiques interférant avec les acides nucléiques	1243
26-10	Synthèse protéique par l'entremise de l'ARN	1246
26-11	Séquençage et synthèse de l'ADN : les pierres angulaires de la technologie génétique	1248
	Encadré 26.4 ADN et identification génétique	1256
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre</i>	1260
	<i>Nouvelles réactions</i>	1262
	<i>Concepts importants</i>	1264
	<i>Problèmes</i>	1264
	Réponses aux exercices	1271
	Crédits photographiques	1329
	Index	I-1



GUIDE DE L'UTILISATEUR DU « TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE » VU SOUS L'ANGLE STRUCTURAL ET FONCTIONNEL

Déjà dans les éditions précédentes de ce *Traité de chimie organique*, nous avons essayé de fournir un canevas logique afin que les étudiants puissent apprendre et comprendre une telle matière. L'idée est que l'examen attentif de la structure d'une molécule organique peut permettre de comprendre comment une telle molécule agira lors d'une réaction chimique donnée. Notre but est donc d'aider les étudiants à assimiler de manière sensée le nombre écrasant de faits présentés dans ce cours et de se faire une opinion cohérente de ce qu'est la chimie organique aujourd'hui. Dans cette sixième édition, nous avons poursuivi ce même objectif, mais en insistant encore davantage sur la méthodologie de résolution des exercices. Certains détails jugés superflus ont été supprimés, afin de mettre surtout l'accent sur les concepts fondamentaux de la réactivité, avec les mécanismes impliqués et les applications qui en découlent. Plus de 100 problèmes nouveaux ont été ajoutés, lesquels insistent notamment sur la chimie verte.

ÉTABLIR UNE CONNEXION ENTRE STRUCTURE ET GROUPE FONCTIONNEL

Dans ce traité, on insistera sur le fait que la structure d'une molécule organique détermine le comportement de celle-ci lors des réactions chimiques. En comprenant le rapport qui existe entre la structure et la fonctionnalité d'une molécule, il devient beaucoup plus facile de résoudre les problèmes pratiques de la chimie organique.

Les cinq premiers chapitres de ce livre fournissent les principes généraux qui permettent d'établir une telle connexion. En particulier, le chapitre 1 montre comment l'électronégativité conditionne la formation des liaisons polaires, ce qui permettra de comprendre la réactivité des atomes polarisés. Le chapitre 2 montre le lien qui existe entre l'acidité et l'électrophilie, de même que celui de leurs pendants, la basicité et la nucléophilie. Le chapitre 3 étudie la relation qui unit la structure des radicaux à leur stabilité relative et à leur réactivité. Le chapitre 4 illustre en quoi la taille d'un cycle affecte les propriétés des systèmes cycliques, tandis que le chapitre 5 fournit une introduction précoce à la stéréochimie. Les chapitres 6 et 7 sont principalement consacrés aux structures des halogénoalcane et à la manière dont ces structures conditionnent le comportement de ces molécules lors des réactions de substitution nucléophile et d'élimination. Les chapitres suivants présentent les divers composés organiques selon la nature de leur groupe fonctionnel, toujours avec la même disposition que celle qui avait été adoptée pour les halogénoalcane : nomenclature, structure, spectroscopie, préparations, réactions et applications biologiques ou autres. Cette insistance sur la structure et la fonctionnalité nous permet de discuter simultanément des mécanismes de chacune des nouvelles réactions importantes, plutôt que de les aborder de manière éparse. Nous sommes persuadés que cette présentation unifiée des mécanismes sera bénéfique pour les étudiants puisqu'elle leur apprendra à comprendre les réactions plutôt que de les mémoriser.

La plus grande anner la société vu dans le chapitre des groupes fonctionnels les alcanes les alcanes substances sont formations. Ces tion, n'ont rien it, il s'agit de s. Bien que ce de manière très le signaler que biochimie (cf. ns l'environne- rrestre) ainsi synthétiques et

es par la rupture d'une liaison, c'est-à-dire par la **dissocia-** aspects énergétiques de ces processus ainsi que les condi- u. La majeure partie de ce chapitre sera consacrée à l'**halo-** action radicalaire au cours de laquelle un atome d'hydrogène . L'halogénéation est une réaction de toute première impor- pe fonctionnel doué de réactivité. L'alcane, devenant ainsi ouvelles transformations chimiques. Pour chacune de ces **mécanisme**, afin de pouvoir expliquer de manière détaillée ns aussi que des alcanes différents, ou encore des liaisons e d'alcane, peuvent réagir à des vitesses différentes et



ctions se déroulent selon un mécanisme bien précis. Ces ment restreint, nous permettent de comprendre comment et roduits elles sont susceptibles de fournir. Dans ce chapitre, e concepts mécanistiques, les effets des produits chimiques tratosphère. Et pour terminer, l'étude de la combustion des u énergétique des molécules organiques.



Largage sous voile d'une stratoforteresse B52B, le 2 juin 2001, de l'avion expérimental hypersonique X-43A de la NASA.

La plupart des avions supersoniques libèrent des gaz d'échappement qui contiennent des molécules telles que l'oxyde nitrique (NO), et dont les réactions radicalaires sont préjudiciables pour la couche d'ozone de la stratosphère terrestre. Dès 1970, les États-Unis abandonnèrent leur projet de construction d'une flotte d'avions supersoniques (SST, Supersonic Transport) pour cette raison précise. Par contre, le X-43A consomme de l'hydrogène en guise de carburant, ce qui n'est nullement préjudiciable. Un tel avion pourrait être le prototype d'une flotte permettant de voler à des vitesses élevées dans des conditions acceptables pour l'environnement. En 2008, Boeing fit voler avec succès le premier avion pourvu de piles à combustible, alimentées par de l'hydrogène.

COMPRENDRE ET VISUALISER LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

L'accent mis, dès les premiers chapitres, sur le rapport existant entre la structure et le comportement d'une molécule vise à encourager les étudiants à élaborer une parfaite compréhension des mécanismes réactionnels, favorisant ainsi la logique plutôt qu'une mémorisation pure et simple. Étant donné que la visualisation de la réactivité chimique peut être difficile pour bon nombre d'étudiants, nous employons divers artifices et autres moyens pédagogiques pour bien faire comprendre les mécanismes réactionnels.

- **Nouveau.** Description étendue et améliorée des **flèches montrant le mouvement des électrons** dans le paragraphe 2.2. Ces flèches réapparaîtront dans le paragraphe 6.3 et seront employées systématiquement dans tous les chapitres suivants.

- **Interlude: Un résumé des mécanismes réactionnels en chimie organique,** juste après le chapitre 14, reprend les types relativement peu nombreux de mécanismes réactionnels qui sous-tendent la majorité des réactions organiques, encourageant de ce fait la compréhension plutôt que la mémorisation.

- Des **modèles moléculaires compacts, ou à boules et bâtonnets, créés par ordinateur,** aident les étudiants à visualiser les facteurs stériques qui conditionnent bon nombre de réactions. Des icônes dans les marges de certaines pages indiquent la nécessité de construire des modèles pour que les étudiants puissent visualiser les structures tridimensionnelles des molécules et en comprendre la dynamique réactionnelle.

- Des **cartes de potentiels électrostatiques** relatives à de nombreux composés aident les étudiants à voir comment la distribution électronique affecte le comportement de ceux-ci lors de diverses interactions.



MÉCANISME

- Des **icônes de mécanisme** dans les marges de certaines pages mettent en exergue les endroits où se situent des mécanismes importants.

- Des **voies réactionnelles faisant office de résumé,** à la fin de certains chapitres, montrent comment il est possible de synthétiser les principaux groupes fonctionnels et quelles sont les applications de ces fonctionnalités en synthèse. Les «**Cartes de préparation**» indiquent les origines possibles d'une fonctionnalité, c'est-à-dire quels en sont les groupes fonctionnels précurseurs. Les «**Cartes de réaction**» montrent ce que peut donner chaque fonctionnalité. Dans ces deux représentations, des flèches sont affublées de coréactifs bien précis et partent de réactifs ou aboutissent à des produits particuliers. Ces flèches sont en outre marquées des numéros des paragraphes ad hoc, afin que le lecteur puisse retrouver dans le texte le passage concerné.

L'emploi de flèches incurvées pour montrer comment les réactifs se transforment en produits

Les liaisons sont constituées d'électrons. Les transformations chimiques sont définies comme étant des processus lors desquels des liaisons sont rompues et/ou formées. Dès lors, *lorsqu'une réaction chimique se produit, des électrons se déplacent.* D'après les règles fondamentales de l'électrostatique, les électrons, du fait de leur charge négative, sont attirés par les sites déficitaires en densité électronique, leur charge négative, sont attirés par les sites déficitaires en densité électronique, c'est-à-dire par les charges positives ou les centres positifs. Qu'il s'agisse d'atomes électrodéficitaires en raison de la présence de voisins fortement électro-négatifs, d'ions porteurs d'une charge positive nette, ou de l'atome δ^+ d'une liaison covalente polaire, tous peuvent constituer la destination d'un mouvement d'électrons. La grande majorité des processus chimiques dont il sera question dans ce traité impliquera le mouvement d'une, voire de plusieurs paires d'électrons.

Une flèche incurvée (\curvearrowright) indiquera le mouvement d'une paire électronique depuis son point d'origine, qu'il s'agisse d'une paire libre ou d'une liaison covalente, vers son site d'arrivée. Le mouvement des paires d'électrons lors de l'interconversion des formes de résonance (Paragraphe 1.5) obéit aux mêmes principes. Cependant, nous savons que les formes de résonance ne représentent pas des entités distinctes. Lorsqu'on se sert de flèches incurvées pour décrire le mouvement d'électrons associé à une réaction chimique, on décrit une *modification réelle des structures*, partant des structures de Lewis des réactifs mis en œuvre à celles des produits. Les exemples ci-dessous illustrent les diverses manières selon lesquelles des flèches incurvées sont employées pour indiquer ces mouvements. Dans chaque cas, une couleur rouge représente une paire électronique qui se déplace.

1. *Dissociation d'une liaison covalente polaire en ions (B étant plus électro-négatif que A)*



Le mouvement d'une paire électronique transforme la liaison covalente A-B en une paire libre sur l'atome B

UNE PÉDAGOGIE AMÉLIORÉE POUR RÉSOUDRE LES PROBLÈMES

Exercice 7-4

Mise en pratique des concepts : conséquences stéréochimiques de la substitution S_N2

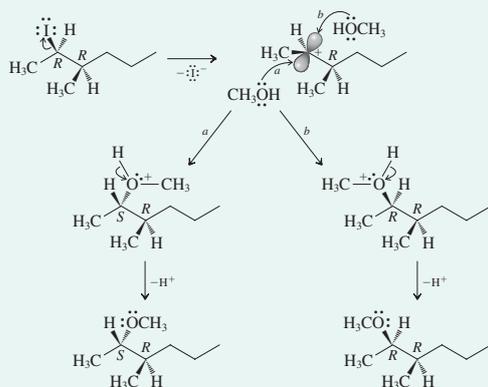
Un chauffage modéré d'une solution de (2*R*, 3*R*)-2-iodo-3-méthylhexane dans du méthanol fournit deux éthers méthyliques stéréo-isomères. Quelle relation existe entre ceux-ci ? Expliquez à l'aide d'un mécanisme.

Stratégie

Le substrat est secondaire ; de ce fait, la substitution peut se dérouler selon un mécanisme S_N1 ou S_N2 . Prenons en considération les conditions réactionnelles pour voir quel est le mécanisme le plus probable et quelles en sont les conséquences.

Solution

- La réaction a lieu dans le méthanol, CH_3OH , qui est un nucléophile faible (ce qui défavorise la S_N2), mais il s'agit d'un solvant pratique, très polaire, bien adapté pour dissocier les halogénoalcane secondaires et tertiaires en ions (ce qui favorise la S_N1).
- Le détachement de l'excellent groupe sortant qu'est I^- à partir du C-2 fournit un cation trigonal plan. Le méthanol peut alors attaquer l'une ou l'autre face de ce cation plan (comparer les étapes 1 et 2 du mécanisme présenté dans le paragraphe 7.2), ce qui crée des ions oxonium stéréo-isomères. L'oxygène positivement chargé rend l'hydrogène qui lui est attaché plus acide. Après l'éjection du proton, on obtient deux éthers stéréo-isomères (étape 3 du mécanisme du paragraphe 7.2, voir aussi figure 7.3). Nous nous trouvons donc ici en présence d'un autre exemple de solvolysé (plus précisément de méthanolyse) parce que le nucléophile est le solvant (méthanol).



(Attention!) Lorsqu'on décrit un mécanisme S_N1 , évitez de commettre les deux erreurs classiques suivantes : (1) ne pas dissocier CH_3OH pour en faire du méthoxyde (CH_3O^-) ainsi qu'un proton avant l'accrochage du carbone cationique. Le méthanol est un *acide faible* dont la dissociation n'est pas favorisée du point de vue thermodynamique. (2) Ne pas dissocier CH_3OH pour en faire un cation méthyle et un ion hydroxyde. Bien que la présence d'un groupe fonctionnel OH dans les alcools puisse vous faire penser aux formules des hydroxydes inorganiques, les alcools ne sont pas des sources d'ions hydroxyde.)

- Les deux éthers isomères sont en fait des diastéro-isomères, en l'occurrence 2*S*, 3*R* et 2*R*, 3*R*. Au niveau du site réactionnel, à savoir le C-2, les configurations *R* et *S* résultent des deux modalités possibles de l'attaque par le méthanol, selon *a* et *b*. Au niveau du stéréocentre C-3, où aucune réaction ne se produit, la configuration *R* d'origine reste inchangée.

Exercice 7-5

Essayez par vous-même

On obtient deux alcools lors de l'hydrolyse de la molécule A (présentée dans la marge). Expliquez.

- **Nouveau.** Interlude: Résolution de problèmes en chimie organique, après le chapitre 11. Dans cet interlude, les divers types de problèmes classiques de la chimie organique sont examinés, tout en expliquant aux étudiants la manière de les aborder.

Approches nouvelles pour aborder les problèmes

- **Nouveau.** Dans cette édition, nous avons reconsidéré tous les exercices au sein des chapitres, appelés « Mise en pratique des concepts ». Chaque exercice débute à présent avec un **paragraphe de stratégie** qui met l'accent sur le raisonnement à adopter pour s'attaquer au problème. Dans la réponse, les étapes sont explicitées soigneusement et en toute logique, de manière à ce que l'étudiant bénéficie d'un bon modèle de résolution.
- **Nouveau.** Présence d'exercices « Essayez par vous-même ». Chaque exercice « Mise en pratique des concepts » est suivi d'un problème « Essayez par vous-même » qui implique le concept qui vient d'être explicité.
- **Nouveau.** Des Mises en garde apparaissent dans de nombreux exercices, alertant les étudiants sur des pièges potentiels et indiquant la manière de les éviter. Les exercices à solutionner sont des questions permettant de se tester à domicile et d'acquérir le sens de la résolution de problèmes plus complexes. Ceci est préférable à des exercices simplifiés artificiellement. En réponse à des avis très favorables au sujet de ce type d'exercices, nous en avons notablement augmenté le nombre.

Interlude

Résolution de problèmes en chimie organique

Après près du tiers du cours de chimie organique de l'année derrière vous, faisons le point quant à votre capacité de résoudre des problèmes et envisageons les remèdes possibles aux difficultés que vous pourriez avoir rencontrées. Voici le plan de cet interlude :

Comprendre la question

Types de problèmes en chimie organique

Une approche générale à la résolution des problèmes : la stratégie « QCIP »

Résoudre des problèmes qui demandent « quelque chose »

Nomenclature

Acidité

Énergie

Stabilité

Spectroscopie

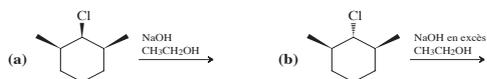
Résoudre des problèmes qui demandent « Comment » et/ou « Pourquoi »

Quel est le produit d'une réaction ?

Comment le produit se forme-t-il ?

De quel(s) réactif(s) avez-vous besoin pour convertir une molécule en telle autre ?

Problème 1.7 Parmi les deux réactions (a) et (b) ci-dessous, laquelle sera la plus rapide? Quel en est le produit? Expliquer.



Que demande-t-on ? « Expliquer ». Et voici votre réponse: il s'agit d'un problème de mécanisme.

Comment débiter? Conne dans l'exemple précédent, il faut caractériser les substrats: il s'agit ici de chloroalcane *secondaires*, avec en outre une gêne stérique sur le carbone adjacent. À nouveau, le réactif est à la fois un puissant nucléophile et une base forte.

Information: une substitution par S_N2 est peu probable; comme dans le problème 1.6, une E2 semble plus favorable (tableau 7.4). Quoi d'autre ?

Procédez en toute logique: servez-vous de l'énoncé en guise de guide vers la résolution. Pourquoi ces deux réactions devraient-elles se dérouler à des vitesses différentes? En quoi ces substrats diffèrent-ils? Réponse: du point de vue de leur stéréochimie. De ce fait, réécrivez ces deux substrats sous forme de cyclohexanes en conformation chaise afin d'y voir plus clair:



- **Nouveau.** La stratégie QCIP. Dès le chapitre 3, nous introduisons une nouvelle approche, puissante, de résolution des problèmes, l'approche QCIP. Nous montrons aux étudiants comment reconnaître les types fondamentaux de questions qu'ils sont susceptibles de rencontrer et nous leur expliquons la stratégie à suivre pour les résoudre dans un nouvel interlude, détaillé, juste après le chapitre 11. La stratégie QCIP encourage les étudiants à se poser les questions suivantes: **Que demande-t-on dans le problème? Comment commencer à solutionner le problème? Quelle Information faut-il chercher? Procéder de manière logique.** Ne pas sauter des étapes! Des solutions à divers problèmes illustrent cette manière de procéder.

- **Beaucoup plus d'exercices.** Nous avons augmenté le nombre des problèmes figurant en fin de chapitres pour donner l'occasion à nos étudiants de s'entraîner davantage à ces résolutions.

Une large gamme de problèmes typiques

Les usagers et autres examinateurs des éditions précédentes ont souvent relevé le fait que les problèmes en fin de chapitres constituaient un point fort de ce livre, tant par la progressivité de leur difficulté que par la variété des applications pratiques qu'ils décrivent.

Des groupes particuliers de problèmes, déjà présents dans l'édition précédente, se retrouvent dans celle-ci :

- Le nombre de **problèmes d'intégration au chapitre** a été doublé. Divers concepts – issus du chapitre concerné ou d'autres chapitres antérieurs – interviennent dans leur résolution, étape par étape. Comme toujours, l'accent est surtout mis sur l'analyse du problème, sur le raisonnement par déduction et sur la logique des conclusions. Certains problèmes plus difficiles sont signalés par l'icône
- Des **problèmes pour équipes** encouragent la discussion et l'apprentissage interactif parmi les étudiants. Certes, ils peuvent être examinés par chacun à domicile, mais ils ont surtout été choisis pour être travaillés en équipe dans un lieu improvisé, tel qu'une bibliothèque, une salle d'étude ou une cafétéria. Le but est de susciter un échange d'informations et d'idées entre les participants.
- Des **problèmes préprofessionnels** sont en outre proposés aux étudiants se destinant à des études en médecine ou autres sciences apparentées, lesquels se présentent avec des réponses à choix multiples, typiques des problèmes du MCAT[®], GRE ou DAT.

UN LIVRE AXÉ SUR DE LA CHIMIE TELLE QU'ELLE EST MISE EN PRATIQUE TOUS LES JOURS

Chaque chapitre de ce traité laisse entrevoir des informations critiques au sujet d'applications biologiques, médicales ou industrielles de la chimie organique, et beaucoup parmi celles-ci sont nouvelles dans cette édition. Certaines se trouvent dans le texte proprement dit, d'autres apparaissent dans les exercices et problèmes et d'autres encore se trouvent dans les encadrés. Les sujets abordés vont de la chimie sous-tendant les effets sur la santé (cholestérol, acides gras trans, extraits de pépins de raisin, thé vert) aux progrès dans la mise au point de méthodes « vertes », environnementalement acceptables, dans l'industrie chimique. En passant, de nouvelles méthodes chimiques de diagnostic et de traitement des maladies sont évoquées, de même que l'emploi de métaux de transition et d'enzymes pour catalyser des réactions dans l'industrie pharmaceutique ou en chimie médicale. Autres applications de la chimie organique, apparaissant constamment tout au long du texte: la synthèse de nouveaux produits et matériaux. Nous insistons sur l'élaboration de bonnes stratégies de synthèse (et sur le contournement des pièges), notamment dans les rubriques « Mise en pratique des concepts » et dans les problèmes d'intégration aux chapitres. On retrouve dans de nombreux chapitres des synthèses ciblées de produits importants en biologie ou en médecine.

LES NOUVELLES APPLICATIONS COMPRENENT :

- Le contrôle antidopage par spectrométrie de masse (chapitre 11, p. 476)
- La synthèse des immunosuppresseurs (chapitre 14, p. 644)
- Une approche verte de l'ibuprofène (chapitre 16, p. 736)
- La différenciation de groupes carbonyle en synthèse (chapitre 17, p. 796)
- Fibres plastiques et énergie à partir d'hydroxyesters dérivant de la biomasse (chapitre 19, p. 905)
- La synthèse de la bufllavine, un produit naturel (chapitre 21, p. 991)
- La production industrielle du phénol à partir de cumène (chapitre 22, p. 1041)
- La synthèse de la phentolamine, un antihypertenseur (chapitre 22, p. 1047)
- La synthèse du resvératrol, un produit naturel (chapitre 22, p. 1073)
- La conception de médicaments et la grippe aviaire (chapitre 24, p. 1152)
- La synthèse de la varénicline (Chantix), un médicament (chapitre 25, p. 1171)
- Une synthèse « superverte » de la pyridine selon Hantzsch (chapitre 25, p. 1182)
- Des réductions organocatalytiques (chapitre 25, p. 1186)
- Catalyse énantiosélective par transfert de phase (chapitre 26, p. 1222).

ENCADRÉ 11-2

La sécurité au XXI^e siècle : applications de l'IR et de la SM

Les méthodes spectroscopiques sont en train de révolutionner notre manière de détecter des substances dangereuses en temps réel. Il existe dans le commerce des caméras de haute technologie, portables, et qui sont capables de détecter et de localiser avec précision, par infrarouge, les mouvements de certains gaz toxiques. Ces appareils surveillent les spectres infrarouges de chaque pixel de l'image saisie par la caméra. De tels détecteurs sont programmés pour alterner le préposé lorsqu'un gaz toxique est présent. La région des empreintes digitales des spectres IR observés est comparée à une banque de données standardisées insérée dans la mémoire de l'appareil.

Des progrès technologiques dans l'identification des substances chimiques via leurs masses moléculaires ont permis de créer la machine à « bouffées » que vous avez sans doute aperçue au point de contrôle sécuritaire d'un aéroport américain. Un passager attend dans le passage voûté de la machine tandis que celle-ci lui envoie une bouffée d'air qui imprègne son corps avant d'être aspirée par un détecteur. Ce détecteur, à la manière d'un spectromètre de masse, ionise les molécules du courant d'air et analyse leurs masses. Par contre, celles-ci ne sont pas distinguées par la courbure que les ions adoptent, sous vide, sous l'effet d'un champ électrique mais plutôt par la rapidité avec laquelle ces ions dérivent au travers d'une série d'anneaux chargés, à la pression atmosphérique ordinaire (d'où le nom de spectrométrie de mobilité ionique, SMI). Cette mobilité ionique, qui dépend de la masse, la forme et la taille des particules, permet d'identifier sans

ambiguïté une molécule par comparaison avec une banque de données standardisées. En 10s ou moins, ces appareils peuvent détecter les ions tant positifs que négatifs provenant d'infimes quantités (moins de 10^{-9} g) de diverses substances (explosifs, substances toxiques, narcotiques illégaux, voire des armes chimiques).



Détecteur de substances explosives en fonctionnement lors du contrôle des passagers à l'aéroport international de San Francisco.

SUJETS NOUVEAUX ET RÉACTUALISÉS

Comme ce fut le cas lors des éditions précédentes, chaque chapitre a été soigneusement réexaminé et réaménagé. Des mises à jour et des améliorations, dont certaines relatives à la chimie « verte », ont été incluses, dont :

- Un nouveau paragraphe : l'emploi de flèches incurvées montre comment les réactifs se transforment en produits (chapitre 2, p. 57)
- Un nouveau paragraphe : développement durable et chimie verte (chapitre 3, p. 103)
- Un nouveau paragraphe : applications et dangers des halogénoalcanes : alternatives plus « vertes » (chapitre 6, p. 217)
- Examen plus approfondi des effets de solvation dans les réactions S_N2 (chapitre 6, p. 235)
- Un nouveau paragraphe : qu'est-ce qui est plus « vert », S_N1 ou S_N2 ? (chapitre 7, p. 263)
- Examen plus approfondi des usages verts de l'éthanol (chapitre 9, p. 368)
- Examen plus approfondi de la résonance magnétique nucléaire (chapitre 10, p. 390)
- Un nouveau paragraphe : les oxydations de Sharpless et la synthèse de médicaments antitumoraux (chapitre 12, p. 536)
- Examen plus approfondi de la réaction de Diels-Alder (chapitre 14, p. 628) et des réactions électrocycliques (chapitre 14, p. 641)
- Examen plus approfondi des annulènes et de l'aromaticité (chapitre 15, p. 697)
- Examen plus approfondi de la stéréochimie de la réaction de Wittig (chapitre 17, p. 806)
- Examen plus approfondi des condensations aldoliques intramoléculaires (chapitre 18, p. 843)
- Un nouveau paragraphe : les substitutions sur les carbones carboxyliques résultent d'additions suivies d'éliminations (chapitre 19, p. 886)

Applications et dangers des halogénoalcanes : alternatives « plus vertes »

Les propriétés des halogénoalcanes ont fait de cette classe de composés une importante source de substances industrielles fort utiles. Par exemple, des bromométhanes liquides, totalement halogénés, comme $CBrF_3$ et $CBrF_2$ (les « Halons »), sont des retardateurs de feu très efficaces. La rupture, sous l'action de la chaleur, de la faible liaison C-Br libère des atomes de brome, lesquels stoppent la combustion en inhibant les réactions radicalaires en chaîne qui ont lieu dans les flammes (voir chapitre 3, problème 40). Mais, tout comme les agents frigorigènes que sont les Fréons, les bromoalcanes détruisent la couche d'ozone (paragraphe 3.9) et ont été supprimés partout sauf dans les extincteurs des moteurs d'avions. Le tribromure de phosphore, PBr_3 , qui est un liquide inoffensif pour l'ozone tout en étant riche en brome, est un candidat de remplacement prometteur. En 2006, une cartouche d'extincteur à base de PBr_3 a été commercialisée sous le nom de PhostrExTM et a été approuvée tant par l'agence de protection américaine de l'environnement (EPA) que par l'administration fédérale américaine de l'aviation (FAA). Cette cartouche est actuellement employée dans l'avion à réaction Éclipse 500.

La polarité de la liaison carbone – halogène rend les halogénoalcanes très utiles pour le nettoyage à sec des vêtements et pour le dégraissage des pièces mécaniques et électroniques. Comme alternative pour ces activités, des solvants fluorés tels que le 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoropentane (CF_3



l'avion à réaction Éclipse 500 au-dessus de San Francisco.

- Examen plus approfondi de la réactivité relative des dérivés des acides carboxyliques (chapitre 20, p. 926)
- Examen plus approfondi du mécanisme de l'hydrolyse des esters en milieu basique (chapitre 20, p. 938)
- Examen plus approfondi de la spectroscopie IR des amines (chapitre 21, p. 977)
- Examen plus approfondi des synthèses de phénols à partir d'halogénoarènes, comprenant un nouveau paragraphe sur la catalyse par Pd (chapitre 22, p. 1038)
- Examen plus approfondi de la reconnaissance des glucides présents sur la surface externe des cellules (chapitre 24, p. 1150).

REMERCIEMENTS

Notre gratitude s'adresse aux professeurs suivants qui ont vérifié le manuscrit de la sixième édition :

Michael Barbush, *Baker University*
 Debbie J. Beard, *Mississippi State University*
 Robert Boikess, *Rutgers University*
 Cindy C. Browder, *Northern Arizona University*
 Kevin M. Bucholtz, *Mercer University*
 Kevin C. Cannon, *Penn State Abington*
 J. Michael Chong, *University of Waterloo*
 Jason Cross, *Temple University*
 Alison Flynn, *Ottawa University*
 Roberto R. Gil, *Carnegie Mellon University*
 Sukwon Hong, *University of Florida*
 Jeffrey Hugdahl, *Mercer University*
 Colleen Kelley, *Pima Community College*

Vanessa McCaffrey, *Albion College*
 Keith T. Mead, *Mississippi State University*
 James A. Miranda, *Sacramento State University*
 David A. Modarelli, *University of Akron*
 Thomas W. Ott, *Oakland University*
 Hasan Palandoken, *Western Kentucky University*
 Gloria Silva, *Carnegie Mellon University*
 Barry B. Snider, *Brandeis University*
 David A. Spiegel, *Yale University*
 Paul G. Williard, *Brown University*
 Shmuel Zbaida, *Rutgers University*
 Eugene Zubarev, *Rice University*

Notre gratitude s'adresse aux professeurs suivants qui ont vérifié le manuscrit de la cinquième édition :

Donald H. Aue, *University of California, Santa Barbara*
 Robert C. Badger, *University of Wisconsin-Stevens Point*
 Masimo D. Bezoari, *Huntingdon College*
 Michael Burke, *North Dakota State College of Science*
 Allen Clabo, *Francis Marion University*
 A. Gilbert Cook, *Valparaiso University*
 Loretta T. Dorn, *Fort Hays State University*
 Graham W. L. Ellis, *Bellarmino University*
 Kevin L. Evans, *Glenville State College*
 John D. Fields, *Methodist College*
 Douglas Flournoy, *Indian Hills Community College*
 Larry G. French, *St. Lawrence University*
 Allan A. Gahr, *Gordon College*
 Gamini U. Gunawardena, *Utah Valley State College*
 Sapna Gupta, *Park University*
 Ronald L. Halterman, *University of Oklahoma, Norman*

Gene Hiegel, *California State University, Fullerton*
 D. Koholic-Hehemann, *Cuyahoga Community College*
 Joseph W. Lauher, *SUNY Stony Brook*
 David C. Lever, *Ohio Wesleyan University*
 Charles A. Lovelette, *Columbus State University*
 Alan P. Marchand, *University of North Texas*
 Daniel M. McInnes, *East Central University*
 S. Shaun Murphree, *Allegheny College*
 Raj Pandian, *University of New Orleans*
 P. J. Persichini III, *Allegheny College*
 Venkatesh Shanbhag, *Nova Southeastern University*
 Douglass F. Taber, *University of Delaware*
 Dasan M. Thamattoor, *Colby College*
 Leon J. Tilley, *Stonehill College*
 Nanette M. Wachter, *Hofstra University*

Peter Vollhardt remercie, en outre, divers collègues (organiciens ou physico-chimistes) de l'UC Berkeley, en particulier les professeurs Bob Bergman, Carolyn Bertozzi, Ron Cohen, Jean Frechet, Steve Pedersen, Rich Saykally, Andrew Streitwieser, Dirk Trauner, Dave Wernner et Evan Williams pour leurs suggestions générales ou précises. Il remercie aussi son assistant administratif, Bonnie Kirk, pour son aide à la logistique de la réalisation du texte encodé et pour les relectures d'épreuves, ainsi que son assistant organicien, Robin Padilla, pour son aide inlassable.

Neil Schore remercie ses collègues organiciens, et en particulier le Dr Melekeh Nasiri, qui l'a aidé sans relâche à relever les incohérences et autres erreurs dans les problèmes de ce traité et dans le solutionnaire.

Notre reconnaissance s'adresse également aux nombreuses personnes qui ont apporté leur aide dans cette édition : Jessica Fiorillo, l'éditeur des acquisitions et Randi Rossignol, l'éditeur d'exploitation de chez W.H. Freeman and Company, qui ont mené à bien cette édition à partir de sa conception ; David Chelton, qui a fait preuve de persévérance et d'humour pour faire avancer notre projet selon le plan préétabli ; Dave Quinn, chargé des relations publiques, qui a établi les contacts avec les médias avec une grande compétence et Brittany Murphy, assistante d'édition, qui a coordonné nos efforts. Grand merci aussi à Blake Logan, le concepteur et à Susan Wein, coordinatrice de production, pour leur travail méticuleux et leur attention aux moindres détails, ainsi qu'à Dennis Free à Aptara, pour sa patience sans limites.

NOTE LIMINAIRE DU TRADUCTEUR

La traduction, pour la sixième fois, de cette nouvelle édition de *Organic Chemistry* de K. Peter C. Vollhardt et Neil E. Schore s'imposait à nouveau impérativement, au vu du succès remporté par les éditions précédentes, appréciées de tous en raison de la qualité pédagogique de leur contenu. Au premier coup d'œil, il m'avait semblé que cette tâche serait presque banale et qu'il suffirait de réactualiser quelque peu la cinquième édition. Quelle ne fut pas ma stupeur en constatant bien vite qu'il n'en était rien ! Si la cinquième édition avait perdu la « mauvaise graisse » des quatre premières, cette sixième édition a été, quant à elle, complètement remaniée. Les auteurs y ont « injecté » des notions, des exemples et des encarts tout à fait nouveaux, notamment en ce qui concerne l'impact de la chimie organique dans la qualité de nos existences (médicaments, plastiques biodégradables, etc.). Ils se sont en outre focalisés sur l'aspect de la synthèse des molécules, en mettant en exergue la manière dont les mécanismes réactionnels permettent de comprendre comment les fonctions chimiques se transforment. À la fin de la plupart des chapitres, des sortes de « cartes routières » donnent un aperçu synoptique de toutes les possibilités de passage d'une fonction à une autre, ce qui est fort utile lorsqu'on analyse, par voie rétrosynthétique, le mode d'obtention le plus adéquat d'une molécule ciblée. Les spectres qui, dans les éditions précédentes, occupaient pratiquement une demi-page, ont été rapetissés, ce qui a permis de gagner énormément de place dans le texte. Les auteurs en ont profité pour ajouter des problèmes dits « d'intégration » au niveau de chaque fin de chapitre, ainsi que des problèmes destinés à des groupes d'étudiants, de manière à ce que « du choc des idées jaillissent les étincelles ! » Ainsi, avec près de cent pages en plus, ce livre est d'une densité scientifique exceptionnelle, chacun des très nombreux sujets abordés y étant présenté avec une rigueur extrême et une grande clarté, le tout dans un contexte d'éveil à la curiosité, grâce notamment à une profusion d'illustrations et de photographies en couleurs. La tâche qui m'incombait s'est, dès lors, avérée être tout aussi lourde que pour les éditions précédentes. L'avantage cependant d'une traduction-adaptation par une seule et même personne est que l'homogénéité des vocables s'en trouve mieux assurée tout au long du texte. J'ai particulièrement veillé à éviter les néologismes inélégants en tentant d'employer les mots français les plus adéquats lorsqu'ils existent ; ainsi *clockwise* (*counterclockwise*), qui signifient dans le sens (contraire) des aiguilles d'une montre, ont été traduits par « dextroverse (sinistroverse) ». Bien sûr, comme d'autres avant moi, il m'a fallu utiliser divers termes anglais plus ou moins bien francisés tels que *protonner*, *annellation*, *métallation*, *adduit*, hydrocarbure *néopentyloïde*, représentation *orbitale* etc. Ces mots, dont la consonance est manifestement française, offrent l'avantage d'exprimer la pensée originale des auteurs de manière tant abrégée que précise et d'éviter l'emploi d'une périphrase qui nuirait à la clarté du concept.

Certains enseignants estiment que les étudiants sont censés maîtriser suffisamment la langue anglaise (ou américaine, ce qui n'est déjà pas pareil* !) pour comprendre le texte original. C'est une erreur d'appréciation ! Que l'on songe aux mots qualifiés de *faux amis*. Par exemple, la phrase « *This molecule will eventually become optically inactive* » ne veut pas dire que la molécule deviendra *éventuellement* optiquement inactive mais bien qu'elle le deviendra sûrement, en définitive. La langue anglaise foisonne de termes de ce genre** : c'est s'illusionner que de penser qu'un étudiant universitaire sera capable d'assimiler les subtilités d'une science tout en évitant les pièges d'une langue !

Au cours de l'élaboration de cette nouvelle traduction, j'ai pu relever près d'une centaine de fautes ou autres coquilles en tous genres qui ont été corrigées, ce qui avantage également la version française par rapport au livre original. Un soin tout particulier a en outre été apporté à la relecture des épreuves.

Qu'il me soit permis, enfin, de signaler une particularité très importante de l'ouvrage : la qualité de son index ! Véritable purgatoire du traducteur, ledit index présente des possibilités d'exploitation exceptionnelles ! Grâce aux multientrées qui se recoupent sans cesse, il est possible de retrouver immédiatement le renseignement souhaité, quel que soit le mot clef auquel on songe. L'index n'est-il pas, en définitive, la lampe d'Aladin qui permet d'éclairer et de guider le lecteur dans les méandres de ce magnifique traité !

(*) Ainsi, par exemple, billion signifie **billion** (10^{12}) en anglais mais **milliard** (10^9) en américain.

(**) En voici des exemples, avec leur sens réel (entre parenthèses) : *actually* (véritablement, réellement), *castor oil* (huile de ricin), *caution* (mise en garde), *dramatic* (spectaculaire), *hardly* (à peine), *library* (bibliothèque), *occupational* (professionnel), *physician* (médecin), etc.

Je tiens à remercier vivement les nombreux collègues de l'Université catholique de Louvain (UCL) et de l'Université Laval (Québec), qui ont eu l'amabilité de m'éclairer sur l'un ou l'autre point précis, ou qui m'ont prodigué de judicieux conseils. À la fin de cette rédaction, je n'oublie pas mes maîtres : les professeurs A. Bruylants et R. Devis qui m'ont appris la rigueur scientifique et la précision linguistique. Ma reconnaissance va également à toute l'équipe des éditions De Boeck Supérieur, en particulier Fabrice Chrétien et Florence Lemoine, qui m'ont soutenu durant ce long périple.

Paul DEPOVERE
Professeur émérite à l'Université catholique
de Louvain (UCL-Bruxelles) et à l'Université
Laval (Québec)

LES AUTEURS

K. PETER C. VOLLHARDT est né à Madrid et fut élevé à Buenos Aires et à Munich. Il fit ses études de chimie à l'Université de Munich et reçut son Ph.D. à l'University College de Londres (Professeur Peter Garratt). Il entreprit ensuite des recherches postdoctorales avec le professeur Bob Bergman (à l'époque) au California Institute of Technology. Il se rendit ensuite, en 1974, à Berkeley, où il se lança dans la mise au point de réactifs organocobaltiques en synthèse organique, dans l'obtention d'hydrocarbures insolites, dans la confection de nouveaux catalyseurs actifs à base de métaux transitionnels, etc. Il a reçu la médaille Adolf Windaus, ainsi que divers prix dont l'ACS Organometallic, la société de promotion des sciences du Japon, les prix Otto Bayer et de l'École A.C. Cope ainsi que de l'Université d'Aix-Marseille. Promu docteur honoris causa de l'université Tor Vergata de Rome, il est actuellement le rédacteur en chef de la revue *Synlett*. Outre ses quelques 320 publications, il s'est fort investi dans le présent *Traité de chimie organique*, lequel a été traduit en treize langues. Peter a épousé une artiste française, Marie-José Sat, qui lui a donné deux enfants, Paloma (née en 1994) et Julien (né en 1997), dont vous pouvez admirer la photo p. 170.

NEIL E. SCHORE est né à Newark, dans le New Jersey, en 1948. Il effectua ses études dans les écoles publiques du Bronx, à New York, puis à Ridgefield, dans le New Jersey, après quoi il acheva avec distinction une licence de chimie à l'Université de Pennsylvanie en 1969. De retour à New York, il travailla avec le professeur Nicholas Turro à l'Université Columbia, étudiant les réactions photochimiques et photophysiques des composés organiques en vue de défendre sa thèse de doctorat. Il rencontra pour la première fois Peter Vollhardt alors que tous deux effectuaient un stage postdoctoral dans le laboratoire du professeur Robert Bergman au Cal Tech., vers les années 1970. Ayant été nommé à la faculté de l'U.C. à Davis en 1976, il a enseigné la chimie organique à plus de 12 000 universitaires de toutes orientations, ce qui lui a valu l'attribution de cinq prix pour ses qualités pédagogiques. Il est l'auteur de plus de 100 articles consacrés à divers secteurs de la synthèse organique. Neil a épousé Carrie Erickson, une microbiologiste à l'École de médecine vétérinaire de l'U.C. à Davis. Ils ont deux enfants, Michael (né en 1981) et Stefanie (née en 1983), qui tous deux ont exécuté des expériences ayant trait au contenu de ce livre.



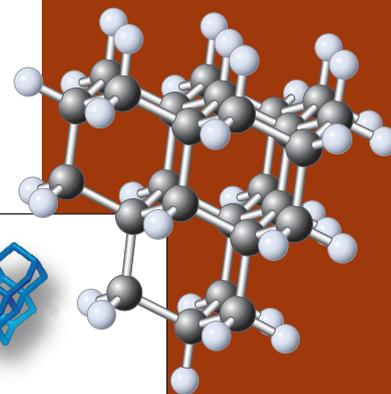
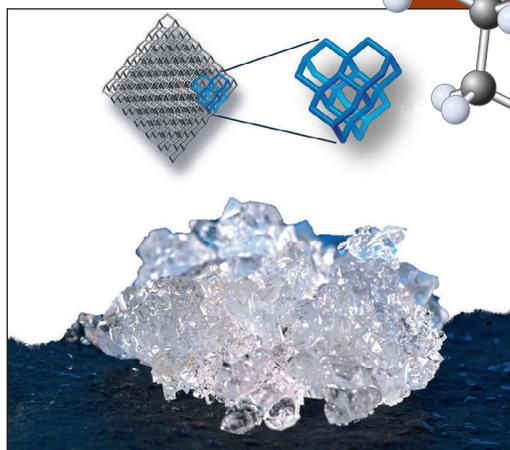
Structure et liaisons au sein des molécules organiques

Comment fonctionne le corps humain? Comment se fait-il que vous êtes courbaturé ce matin après la longue course à pied que vous avez pratiquée hier soir? Que contient le comprimé que vous avez avalé pour vous débarrasser de cette migraine apparue après avoir étudié toute la nuit? Qu'advient-il de l'essence dont vous avez rempli le réservoir de votre voiture? Quelle est la composition moléculaire des vêtements que vous portez? Quelle est la différence entre une chemise en coton et une autre en soie? À quoi est due l'odeur de l'ail? Vous trouverez les réponses à ces questions — et à bien d'autres que vous vous êtes peut-être posées — dans ce livre de chimie organique.

La chimie est la science qui décrit la structure des molécules et les règles qui régissent leurs interactions. Comme telle, elle est à l'interface des domaines concernés par la biologie, la physique et la mathématique. Mais qu'est-ce donc, alors, la chimie organique? Qu'est-ce qui la distingue des autres disciplines de la chimie telles que la chimie physique, la chimie inorganique ou la chimie nucléaire? Une réponse partielle à ces questions est fournie par la définition la plus courante du sujet: *la chimie organique est la chimie du carbone et de ses composés*. De tels composés sont appelés des **molécules organiques**.

Les molécules organiques constituent l'essence même de la vie. Les graisses, les sucres, les protéines ainsi que les acides nucléiques sont des composés dont le constituant principal est le carbone. L'usage quotidien d'innombrables produits chimiques organiques nous semble parfaitement normal. La plupart des vêtements que nous portons sont faits de molécules organiques, certaines d'origine naturelle tels que le coton et la soie, d'autres d'origine synthétique tels que le polyester. Les brosses à dent, dentifrices, savons, shampooings, déodorants et parfums... tous contiennent des composés organiques de même que les meubles, les tapis, le plastique d'un abat-jour ou d'un instrument de cuisine, les peintures, les aliments et d'autres articles à l'infini. Par conséquent, les industries propres à la chimie organique sont parmi les plus grandes au monde, comprenant les raffineries de pétrole, l'agrochimie, les plastiques, les médicaments, peintures et vernis ainsi que l'industrie alimentaire.

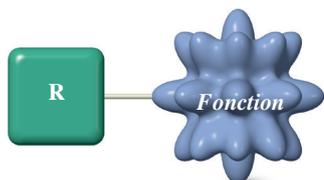
Des substances organiques telles que l'essence, les médicaments, les pesticides et les polymères ont amélioré la qualité de nos existences. Dans certains cas, l'évacuation mal contrôlée des produits chimiques a été la cause d'une pollution de l'environnement, provoquant des détériorations vitales chez les animaux et les végétaux mais aussi des dommages ou des maladies chez les êtres humains. Si on se donne pour objectif la création de molécules intéressantes — avec la possibilité conjointe de contrôler leurs effets — il est indispensable de connaître les propriétés de celles-ci et de bien comprendre leur comportement. Nous devons être à même d'appliquer les principes de la chimie organique.



Le carbone tétraédrique, qui est le fondement de la chimie organique, se présente, dans le diamant, sous la forme d'un réseau de cycles à six pièces. En 2003, une famille de composés appelés *diamantoïdes* fut isolée du pétrole. Les diamantoïdes sont des sous-unités de diamants dans lesquelles les fragments excisés sont recouverts d'atomes d'hydrogène. Les splendides cristaux de pentamantane en sont un exemple (voir le modèle moléculaire en haut à droite et la photographie à gauche; © 2004, Chevron USA Inc. Avec l'amabilité de MolecularDiamond Technologies, ChevronTexaco Technology Ventures LLC). Il s'agit de cinq « cages » du réseau de type diamant. Dans la partie supérieure de la photo, on montre la structure du pentamantane ainsi qu'une superposition de cette molécule sur le réseau du diamant.

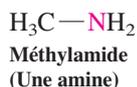
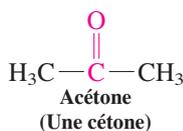
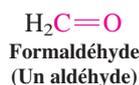
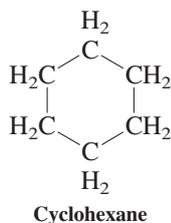
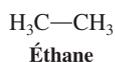


La quasi-totalité de ce que vous voyez sur cette photographie est composée de produits chimiques organiques.



Le canevas carboné fournit la structure

Le groupe fonctionnel confère la réactivité



L'objectif du présent chapitre est d'expliquer comment les notions fondamentales de la structure et des liaisons chimiques s'appliquent aux molécules organiques. Vous allez voir que la plupart de ces concepts ne constituent qu'un rappel de notions qui ont été apprises dans le cadre du cours de chimie générale, à savoir les liaisons au sein des molécules, les structures de Lewis et leurs formes de résonance, les orbitales atomiques et moléculaires ainsi que les géométries que doivent adopter les édifices pluriatomiques.

1-1 L'étendue de la chimie organique : tour d'horizon

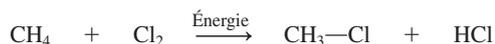
Un des objectifs de la chimie organique est d'établir une relation entre la structure des molécules et les réactions auxquelles celles-ci peuvent donner lieu. Il est ensuite possible de comprendre les mécanismes de chacune des étapes concernées par ces réactions, ce qui permet de concevoir la création de nouvelles molécules grâce à l'application de tels processus.

Ainsi donc, il est tout à fait opportun de classer les molécules organiques en fonction des sous-entités et des liaisons qui conditionnent leur réactivité chimique : ces motifs sont des groupes d'atomes qu'on appelle des **groupes fonctionnels**. Dans ce livre, c'est l'étude des divers groupes fonctionnels et des réactions qu'ils sous-tendent qui servira de fil conducteur.

Ce sont les groupes fonctionnels qui conditionnent la réactivité des molécules organiques

Il sera d'abord question des **alcanes**, qui contiennent l'infrastructure carbonée fondamentale des molécules organiques. Les alcanes sont de simples **hydrocarbures**, c'est-à-dire des composés organiques constitués uniquement d'hydrogène et de carbone — unis par des liaisons simples —, et dépourvus de groupes fonctionnels. Comme pour les autres classes de molécules, on examinera les règles systématiques de leur nomenclature, leurs structures ainsi que leurs propriétés physiques (chapitre 2). L'éthane est un exemple d'alcane. Sa structure mobile constituera le point de départ d'une revue des facteurs thermodynamiques et cinétiques contrôlant les réactions. S'ensuit une discussion au sujet de la force des liaisons au sein des alcanes, liaisons qui peuvent être rompues par la chaleur, par irradiation lumineuse ou par des réactifs chimiques. Tout ceci sera illustré par la chloration des alcanes (chapitre 3).

Une réaction de chloration



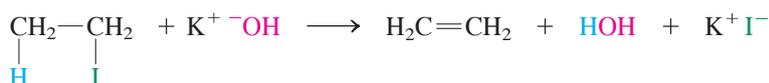
Après cela, nous examinerons les alcanes cycliques (chapitre 4), lesquels contiennent des atomes de carbone formant un cycle. Une telle disposition peut donner lieu à de nouvelles propriétés et à des modifications de la réactivité. L'existence d'un nouveau type d'isomérie chez les cycloalcanes porteurs de deux (ou plus de deux) substituants — selon que ceux-ci sont situés du même côté ou sur des côtés opposés par rapport au plan du cycle — donne l'occasion de présenter dans sa globalité la **stéréo-isomérie**, phénomène que présentent certains composés dotés de la même connectivité mais dans lesquels les divers atomes constitutifs diffèrent par leurs positions spatiales relatives (chapitre 5).

Puis viendra l'étude des halogénoalcanes, à savoir le premier exemple de composés contenant un groupe fonctionnel, en l'occurrence la liaison carbone-halogène. Les halogénoalcanes font l'objet de deux types de réactions organiques : la substitution et l'élimination (chapitres 6 et 7). Dans une réaction de **substitution**, un atome d'halogène se voit remplacé par un autre ; au cours d'un processus d'**élimination**, des atomes adjacents sont ôtés d'une molécule, ce qui se solde par la formation d'une liaison double.

Une réaction de substitution



Une réaction d'élimination



Au même titre que les halogénoalcanes, chacune des grandes classes de composés organiques est caractérisée par un groupe fonctionnel particulier. Ainsi, par exemple, la triple liaison carbone-carbone constitue le groupe fonctionnel des alcynes ; l'éthyne, qui est un alcyne bien connu, est le produit chimique qui sert de combustible dans les chalumeaux des soudeurs (chapitre 13). La double liaison carbone-oxygène joue ce rôle pour les aldéhydes et les cétones, qui sont les produits de départ de bon nombre de procédés industriels (chapitre 17) ; quant aux amines, parmi lesquelles on retrouve des

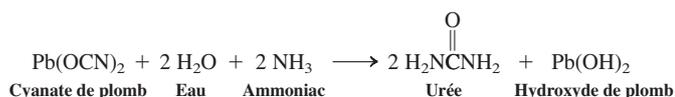
médicaments tels que des décongestionnants nasaux et les amphétamines, celles-ci contiennent de l'azote dans leur groupe fonctionnel (chapitre 21). Nous en viendrons à étudier un certain nombre d'outils qui permettent d'identifier ces sous-entités moléculaires et parmi ceux-ci diverses méthodes de spectroscopie (chapitres 10, 11 et 14), basées sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde précises.

Enfin, nous aborderons l'étude de diverses classes importantes de molécules organiques dont l'importance est primordiale en biologie ou dans l'industrie. Bon nombre de celles-ci, tels les glucides (chapitre 24) et les acides aminés (chapitre 26), contiennent plusieurs groupes fonctionnels. Quoi qu'il en soit, dans *chaque* classe de composé organique, le principe de base reste toujours le même : *la structure d'une molécule a toujours un lien direct avec les types de réactions auxquels celle-ci peut donner lieu.*

La synthèse est la préparation de nouvelles molécules

Les composés carbonés sont qualifiés d'«organiques» parce qu'on pensait à l'origine qu'ils ne pouvaient être produits que par des organismes vivants. En 1828, Friedrich Wöhler* démontra que cette idée était erronée en transformant un sel inorganique — en l'occurrence du cyanate de plomb — en urée, laquelle substance est un produit organique issu du métabolisme protéique des mammifères (Encadré 1.1).

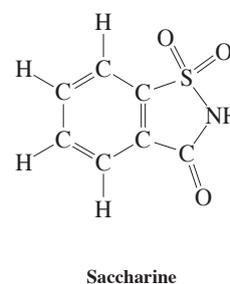
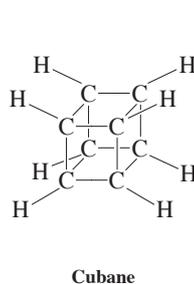
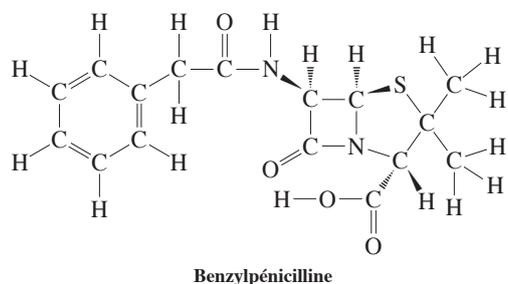
Synthèse de l'urée par Wöhler



La **synthèse**, c'est-à-dire la préparation de molécules, est un très important secteur de la chimie organique (chapitre 8). Depuis la découverte de Wöhler, plus de 35 millions de substances organiques ont été synthétisées à partir de substrats plus simples, tant inorganiques qu'organiques**. Parmi ces substances, on retrouve bon nombre de molécules naturelles comme les pénicillines (une famille d'antibiotiques) mais aussi des composés tout à fait nouveaux. Certains de ceux-ci, tel le cubane qui permit aux chimistes d'étudier des types particuliers de liaisons et de réactivités, présentent un très grand intérêt théorique. D'autres, telle la saccharine qui est un édulcorant artificiel, font actuellement partie intégrante de nos vies de tous les jours.

Classiquement, le but de la synthèse chimique consiste à construire des molécules organiques complexes à partir d'autres qui sont plus simples et plus aisément disponibles. Pour être capable de convertir un type de molécule en un autre, un chimiste doit connaître les réactions organiques. Il doit également comprendre les paramètres physiques qui gouvernent de tels processus, par exemple, les effets de la température, de la pression, du solvant et de la structure moléculaire. Ce type de connaissance est également important lorsqu'on s'intéresse aux transformations biologiques.

Lorsque nous décrivons les caractéristiques chimiques de chaque groupe fonctionnel, nous présenterons en détail les outils qui permettent tant de planifier des synthèses efficaces que de prédire les réactions auxquelles ces groupes donnent lieu dans la nature. Mais comment ? La réponse est à chercher dans l'étude attentive de chacune des étapes des réactions.



Un architecte moléculaire au travail dans son laboratoire de chimie organique.

* Professeur Friedrich Wöhler, 1800-1882, Université de Göttingen, Allemagne. Dans cette note biographique de même que dans les autres à suivre, seul le dernier site d'activité connu du scientifique sera mentionné même si une bonne part de la carrière de celui-ci (ou de celle-ci) puisse s'être passée ailleurs.

** En septembre 2009, le service des Chemical Abstracts recensait plus de 50 millions de substances chimiques.

ENCADRÉ 1-1

L'urée : de l'urine à la synthèse de Wöhler pour aboutir aux engrais industriels

La miction est le processus principal grâce auquel nous éliminons une partie de l'azote de notre organisme. L'urine est produite par les reins, puis stockée dans la vessie, laquelle a tendance à se contracter lorsque son volume excède 200 ml. Un être humain excrète, en moyenne, environ 1,5 l d'urine par jour, dont un des composants majoritaires est l'urée, à raison de 20 g par litre. En vue de comprendre l'origine des calculs rénaux, les premiers (al) chimistes, au XVIII^e siècle, tentèrent d'isoler les composants de l'urine par cristallisation, mais ils se sont trouvés dans une impasse en raison de la cristallisation simultanée du chlorure de sodium, également présent dans l'urine. William Prout*, un chimiste et médecin anglais, semble être le premier à avoir obtenu l'urée à l'état pur en 1817 et à en avoir établi la formule brute (CH₄N₂O). Prout était convaincu de l'origine moléculaire des maladies, ce qui était révolutionnaire à l'époque. Ce point de vue s'opposait à celui des vitalistes, qui estimaient que les fonctions d'un organisme vivant devaient être contrôlées par un « principe vital » et ne pouvaient pas s'expliquer en termes de chimie (ou de physique).

C'est dans ce contexte qu'intervint Wöhler, un chimiste inorganicien, qui, en 1828, tenta d'obtenir du cyanate d'ammonium, NH₄⁺OCN⁻ (également CH₄N₂O) à partir de cyanate de plomb et d'ammoniac et qui, en fait, obtint le même composé que Prout avait caractérisé sous le nom d'urée. À l'un de ses collègues, Wöhler écrit : « Je peux fabriquer de l'urée sans l'intervention d'un rein ou de quelque créature vivante. » Dans son célèbre article « Sur la formation artificielle d'urée », il décrit sa synthèse comme étant « un fait remarquable, vu qu'il s'agit d'un exemple de la création artificielle d'une matière organique à partir de réactifs inorganiques ». Il fit également allusion à l'importance qu'il y a à reconnaître qu'un composé de même formule brute, comme le cyanate d'ammonium, peut avoir des propriétés complètement différentes. Ceci évoque ce qu'on appellera plus tard des composés isomères. La synthèse de l'urée par Wöhler obligera ses collègues vita-

*Dr. William Prout (1785–1850), Royal College of Physicians, London.

listes à accepter le fait que des composés organiques simples pouvaient être synthétisés au laboratoire. Comme vous le verrez dans ce livre, des molécules bien plus complexes que l'urée furent synthétisées dans les décennies qui suivirent. Certaines sont même douées d'auto-réplication, voire de propriétés ressemblant à la vie, de sorte que la limite entre ce qui est inerte et ce qui est vivant est totalement floue.

Mis à part son rôle dans les organismes vivants, l'urée représente un engrais idéal en raison de sa haute teneur en azote. C'est également une matière première dans la confection des plastiques et des colles, un ingrédient de certains produits de toilette et de certains extincteurs. On l'emploie aussi comme antigel pour les routes, à la place du sel gemme. L'urée est obtenue industriellement, à raison de 100 millions de tonnes par an, à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone.



L'effet d'un engrais azoté sur la croissance du blé : champ traité à gauche ; non traité à droite.

En chimie organique, les réactions constituent le vocabulaire tandis que les mécanismes en sont la grammaire

Lorsqu'on présente une réaction chimique, on indique tout d'abord uniquement la nature des composés mis en présence, c'est-à-dire les **réactifs** (qu'on appelle aussi des **substrats**) ainsi que celle des **produits**. Dans la réaction de chloration dont il a été question ci-avant, les substrats — le méthane, CH₄ et le chlore, Cl₂ — peuvent donner lieu à une réaction aboutissant à la formation de chlorométhane, CH₃Cl et de chlorure d'hydrogène, HCl. La transformation globale avait été présentée sous la forme CH₄ + Cl₂ → CH₃Cl + HCl. Quoi qu'il en soit, même une réaction aussi simple que celle-ci peut en réalité se dérouler selon une séquence complexe d'étapes. Les réactifs pourraient avoir formé dans un premier temps une ou plusieurs substances *non détectées* — appelons-les X —, lesquelles se sont rapidement converties en les divers produits observés. Ces détails qui sous-tendent la réaction constituent le **mécanisme réactionnel**. Dans notre exemple, le mécanisme se décrit par une séquence de deux étapes : CH₄ + Cl₂ → X suivie de X → CH₃Cl + HCl. Chaque étape peut jouer un rôle déterminant quant à savoir si la réaction considérée globalement aura lieu ou non.

La substance X mentionnée ci-dessus est un exemple d'un **intermédiaire réactionnel**, lequel est ainsi une espèce qui se forme au cours du chemin menant des réactifs aux produits. Le mécanisme précis de cette réaction de chloration ainsi que la nature exacte des intermédiaires réactionnels impliqués seront décrits dans le chapitre 3.

Comment peut-on décrypter les mécanismes réactionnels? Strictement parlant, il faudrait répondre que c'est impossible. Tout ce que nous pouvons faire, c'est collecter des preuves circonstanciées qui corroborent une certaine séquence d'événements moléculaires qui permettent de faire le lien entre les réactifs de départ et les produits («le mécanisme postulé»). Pour ce faire, on exploite le fait que les molécules organiques ne sont rien d'autre que des groupements d'atomes liés entre eux. Il nous faudra, dès lors, étudier comment, quand et à quelle vitesse les liaisons se rompent et se forment, de quelle manière cela se passe ainsi d'un point de vue tridimensionnel et en quoi les modifications de structure du substrat affectent l'issue des réactions. Bref, s'il est bien vrai qu'il nous est impossible de prouver strictement un mécanisme, nous pouvons néanmoins certainement écarter un bon nombre (si pas toutes) d'alternatives raisonnables et proposer la voie réactionnelle la plus probable.

Somme toute, l'«étude» et la «mise en œuvre» de la chimie organique ressemblent fort à l'apprentissage et au parler d'une langue. Vous avez besoin du vocabulaire (c'est-à-dire des réactions) pour être capable d'employer les mots adéquats, mais il vous faut aussi connaître la grammaire (c'est-à-dire les mécanismes) pour être capable de converser intelligemment. Aucun de ces deux domaines considérés isolément ne peut conférer une connaissance ni une compréhension complètes d'un processus chimique, mais associés ils apportent un mode performant de communication, de rationalisation et d'analyse prédictive.

Avant de commencer notre étude des principes de la chimie organique, passons en revue quelques notions fondamentales concernant la liaison chimique. Ces concepts nous seront fort utiles pour comprendre et prévoir la réactivité chimique ainsi que les propriétés physiques des molécules organiques.

1-2 Les forces de Coulomb : une vue simplifiée de la liaison

Les liaisons entre les atomes sont responsables de leur cohésion au sein d'une molécule. Mais pourquoi y a-t-il des liaisons? Deux atomes ne forment une liaison que si leur interaction est favorable du point de vue énergétique, c'est-à-dire si de l'énergie — par exemple, de la chaleur — est libérée lors de la formation de ladite liaison. Réciproquement, la rupture d'une telle liaison nécessite l'apport d'une quantité identique d'énergie.

Les deux causes principales de cette libération d'énergie associée à la formation d'une liaison découlent de deux lois fondamentales de la physique :

1. Des charges de signes opposés s'attirent mutuellement (les électrons sont attirés par les protons);
2. Des charges de même signe se repoussent (les électrons se dispersent dans l'espace).

Les liaisons résultent de l'attraction coulombienne et d'un échange d'électrons

Chaque atome est constitué d'un noyau contenant des particules électriquement neutres ou neutrons ainsi que des protons chargés positivement. Tout autour du noyau se trouvent des électrons chargés négativement, en nombre identique à celui des protons, de sorte que la charge nette de l'atome est égale à zéro. Lorsque deux atomes se rapprochent, le noyau positif du premier attire les électrons du second; de même, le noyau du second atome attire les électrons du premier. Il en résulte une cohésion des deux noyaux grâce aux électrons qui sont localisés entre eux. Ce type de liaison est décrit par la **loi de Coulomb*** : des charges opposées s'attirent mutuellement avec une force inversement proportionnelle au carré de la distance qui sépare les centres des charges.

Loi de Coulomb

$$\text{Force d'attraction} = \text{constante} \times \frac{\text{charge (+)} \times \text{charge (-)}}{\text{distance}^2}$$

Cette force attractive se traduit par une libération d'énergie lorsque les atomes neutres sont amenés à se rapprocher l'un de l'autre. Cette énergie est appelée **l'énergie de la liaison**.

* Lieutenant-Colonel Charles Augustin de Coulomb, 1736–1806, Inspecteur-Général de l'Université de Paris.



Les séparations de charge sont corrigées par la loi de Coulomb, comme ici au cœur de Paris.

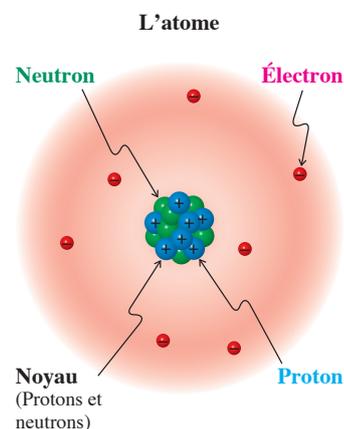
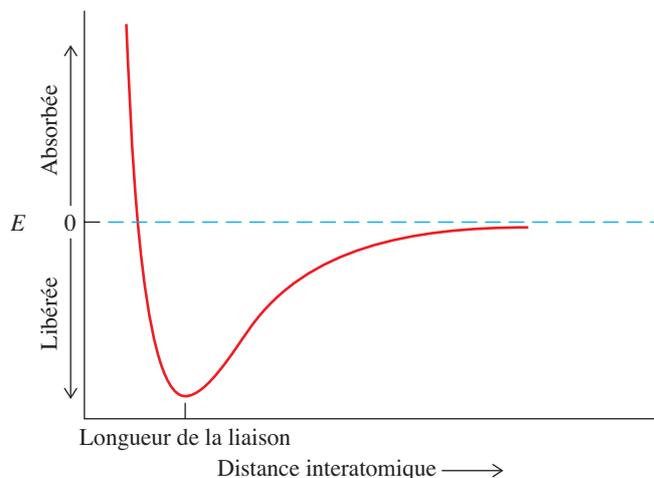


Figure 1-1 La variation d'énergie E résultant du rapprochement de deux atomes. Lorsque ceux-ci sont séparés par une distance correspondant à ce que l'on appelle «longueur de la liaison», le lien maximal est réalisé.



Lorsque les atomes atteignent une certaine proximité, on assiste à une cessation de la libération d'énergie. La distance entre les deux noyaux, à ce moment, est appelée la **longueur de la liaison** (figure 1.1). Si on rapproche davantage les deux atomes l'un de l'autre, on observe une *augmentation* prononcée du niveau d'énergie. Pourquoi? Au même titre que des charges opposées s'attirent, des charges identiques se repoussent. Si les atomes se trouvent trop proches l'un de l'autre, on assiste à la fois à des répulsions d'électrons à électrons et de noyau à noyau avec des forces qui sont plus importantes que la force d'attraction initiale. Lorsque les noyaux se situent à une distance appropriée correspondant à la longueur de la liaison, les électrons sont dispersés tout autour des deux noyaux en question, de sorte que les forces attractives et répulsives se compensent pour réaliser une liaison optimale. Le contenu énergétique du système biatomique atteint alors son niveau minimal, ce qui constitue la situation la plus stable (figure 1.2).

Comme autre possibilité dans ce type de liaison, il existe le cas du transfert complet d'un électron d'un atome vers l'autre. Il en résulte l'apparition de deux *ions* chargés : un ion chargé positivement, c'est-à-dire un *cation*, et un ion chargé négativement, à savoir un *anion* (figure 1.3). À nouveau, la liaison formée résulte d'une attraction purement coulombienne, mais cette fois entre deux ions.

Les modèles de liaisons coulombiennes avec des charges attractives et répulsives des figures 1.2 et 1.3 sont des représentations très simplifiées des interactions justifiant la liaison d'atomes. Quoiqu'il en soit, ces modèles permettent d'expliquer bon nombre de propriétés des molécules organiques.

Figure 1-2 Liaison covalente. Forces d'attraction (traits pleins) et de répulsion (traits hachurés) apparaissant lors de la liaison de deux atomes. Les grands cercles délimitent les zones spatiales où les électrons (qui entourent le noyau) sont présents. Les petits cercles contenant le signe positif représentent le noyau.

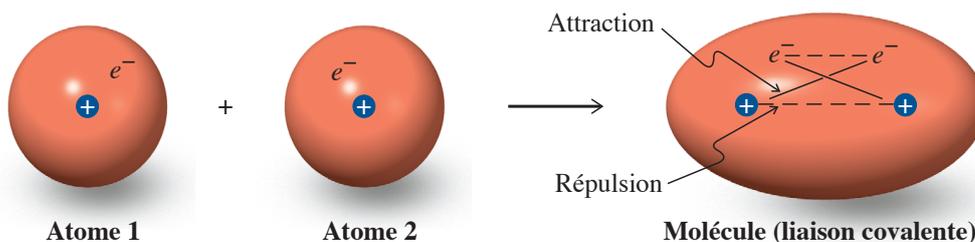
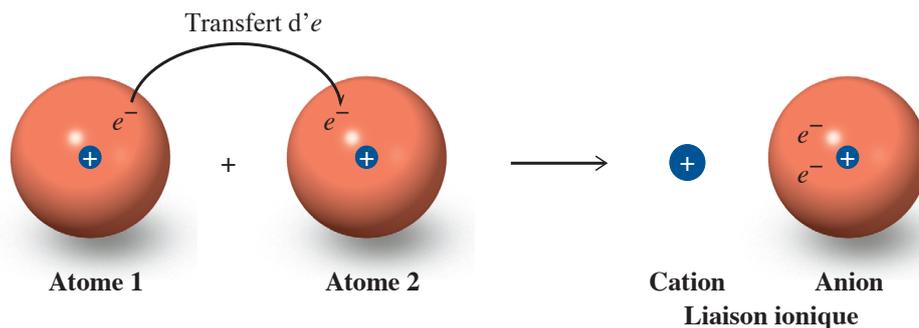


Figure 1-3 Liaison ionique. Le transfert complet d'un électron d'un atome 1 vers un atome 2 constitue un autre type de liaison, à la suite de la création de deux ions dont les charges opposées s'attirent mutuellement.



1-3 Liaisons ioniques et covalentes : la règle de l'octet

Nous avons vu que l'attraction entre des entités chargées négativement et positivement est un critère pour assurer une liaison. Comment faut-il comprendre cette notion dans le cas des molécules réelles ?

Les interactions entre les atomes dans les molécules organiques peuvent être expliquées par deux types extrêmes de liaisons :

1. Une **liaison covalente** résulte de la mise en commun d'électrons (comme le montre la figure 1.2).
2. Une **liaison ionique** est fondée sur l'attraction électrostatique de deux ions dont les charges sont opposées (comme le montre la figure 1.3).

Néanmoins, on verra que de nombreux atomes se lient au carbone d'une manière qui ne correspond pas aux deux cas extrêmes cités ci-dessus : certaines liaisons ioniques présentent un caractère covalent et certaines liaisons covalentes présentent un caractère ionique (c'est-à-dire qu'elles sont polarisées).

Quels sont les facteurs qui justifient l'existence de ces deux types de liaisons ? Pour répondre à cette question, il faut revenir à l'atome et à sa composition. Il est tout d'abord nécessaire de considérer le tableau périodique des éléments et d'examiner comment le remplissage électronique desdits éléments évolue en fonction de leur numéro atomique croissant.

Le tableau périodique sous-tend la règle de l'octet

Le tableau périodique partiel repris dans le tableau 1.1 énumère les éléments les plus couramment rencontrés au sein des molécules organiques : le carbone (C), l'hydrogène (H), l'oxygène (O), l'azote (N), le soufre (S), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I). Certains réactifs, indispensables en synthèse organique et fréquemment employés, contiennent des éléments tels que le lithium (Li), le magnésium (Mg), le bore (B) et le phosphore (P). (Si vous n'êtes pas familiarisés avec ces éléments, vous devrez mémoriser le tableau 1.1.)

Les éléments du tableau périodique sont classés selon l'ordre croissant de leur numéro atomique, c'est-à-dire de leur charge nucléaire (nombre de protons), qui est aussi égal à leur nombre d'électrons. Ce numéro augmente d'une unité d'élément à élément. Un nombre défini d'électrons occupe chaque niveau d'énergie ou « couche », dont la capacité d'hébergement est bien définie. Par exemple, la première couche peut accueillir deux électrons, la deuxième huit et la troisième dix-huit. L'hélium, avec deux électrons dans sa couche électronique, ainsi que les autres gaz nobles, avec huit électrons (qu'on appelle des **octets**) dans leurs couches les plus externes, sont tout particulièrement stables. Cette catégorie d'éléments est caractérisée par une réactivité chimique quasi nulle. Tous les autres éléments, dont le carbone (voir dans la marge) ne possèdent pas d'octets dans leurs couches électroniques externes. *Ceux-ci auront tendance à former des molécules de manière à obtenir un octet dans leur couche externe, bref à atteindre une configuration électronique de type gaz noble.* Dans les deux paragraphes suivants, nous décrirons deux cas-limites qui permettent d'atteindre cet objectif : la formation de liaisons ioniques pures ou de liaisons covalentes pures.

L'atome de carbone

Première couche remplie



Deuxième couche non remplie complètement : quatre électrons de valence

Exercice 1-1

- Redessiner la figure 1.1 dans le cas d'une liaison plus faible que celle qui y est représentée ;
- reproduire le tableau 1.1 par pure mémoire.

Tableau 1-1 Tableau périodique partiel

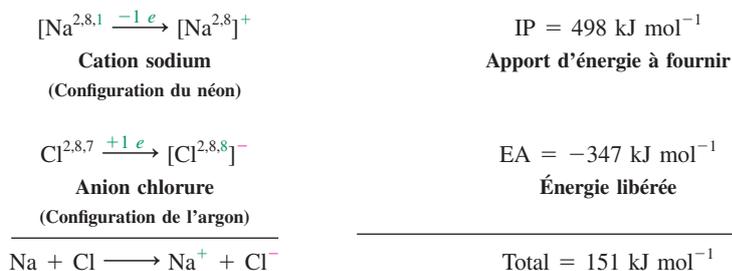
Période							Halogènes	Gaz nobles
Première	H ¹							He ²
Deuxième	Li ^{2,1}	Be ^{2,2}	B ^{2,3}	C ^{2,4}	N ^{2,5}	O ^{2,6}	F ^{2,7}	Ne ^{2,8}
Troisième	Na ^{2,8,1}	Mg ^{2,8,2}	Al ^{2,8,3}	Si ^{2,8,4}	P ^{2,8,5}	S ^{2,8,6}	Cl ^{2,8,7}	Ar ^{2,8,8}
Quatrième	K ^{2,8,8,1}						Br ^{2,8,18,7}	Kr ^{2,8,18,8}
Cinquième							I ^{2,8,18,18,7}	Xe ^{2,8,18,18,8}

Note: Les exposants indiquent le nombre d'électrons présents dans chaque niveau principal de l'atome.

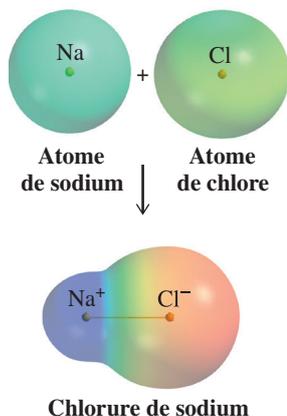
Dans les liaisons ioniques pures, les octets d'électrons résultent d'un transfert de ceux-ci

Le sodium (Na), un métal réactionnel, réagit avec le chlore, un gaz tout aussi réactionnel, de manière violente et engendre une substance stable : le chlorure de sodium. De même, le sodium réagit avec le fluor (F), le brome ou l'iode pour former les sels correspondants, réactions que réalisent également d'autres métaux alcalins, tels le lithium et le potassium (K). Ces transformations se produisent parce que les deux partenaires de la réaction acquièrent le caractère d'un gaz noble grâce au *transfert d'électrons de la couche externe*, qu'on appelle des **électrons de valence**, des métaux alcalins (du côté gauche du tableau périodique) aux halogènes (du côté droit).

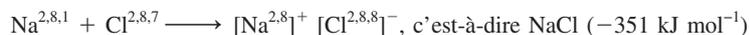
Voyons ce que tout ceci implique en ce qui concerne la liaison ionique d'un sel tel que le chlorure de sodium. Pourquoi l'interaction est-elle favorable du point de vue énergétique ? Il faut tout d'abord considérer que le fait d'arracher un électron à un atome consomme de l'énergie. Cette énergie est le **potentiel d'ionisation** (PI) dudit atome. Dans le cas du sodium gazeux, l'énergie d'ionisation s'élève à 498 kJ mol^{-1} *. D'autre part, de l'énergie peut être libérée lorsqu'un électron est absorbé par un atome. Pour le chlore, cette énergie, qu'on appelle son **électroaffinité** (EA), vaut -347 kJ mol^{-1} . Ces deux processus se traduisent par le transfert d'un électron du sodium vers le chlore. Conjointement, ils requièrent un *apport* net d'énergie s'élevant à $498 - 347 = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Pourquoi, dès lors, les atomes se convertissent-ils si promptement en NaCl ? La raison est l'attraction électrostatique qui s'exerce entre eux, laquelle rassemble ceux-ci sous forme d'une liaison ionique. À la distance interatomique la plus favorable [soit ici environ $2,8 \times 10^{-10} \text{ m}$ en phase gazeuse], une telle attraction libère près de 502 kJ mol^{-1} (cf. figure 1.1). Ce dégagement d'énergie est suffisant pour rendre la réaction du sodium avec le chlore hautement favorable du point de vue énergétique ; il représente, en l'occurrence, $+151 - 502 = -351 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Formation des liaisons ioniques par transfert d'électrons



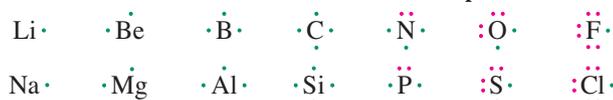
Afin d'acquiescer une couche électronique favorable, plus d'un électron peuvent de la sorte être transférés (ou acceptés). Ainsi, par exemple, le magnésium possède deux électrons dans sa couche de valence. Leur transfert vers un accepteur approprié engendre le cation correspondant qui est doublement chargé avec une structure isoélectronique du néon. C'est ainsi que se forment les liaisons ioniques des sels typiques.

On fait actuellement souvent appel à des contours de potentiel électrostatique pour représenter la manière dont les charges se (re)distribuent au sein des molécules. Ces contours, qui sont dessinés à l'aide d'ordinateurs, ne font pas que montrer l'allure du « nuage électronique » de la molécule. Des couleurs y sont en effet adjointes, lesquelles donnent une idée des déviations par rapport à la neutralité de charge. Un excès de densité électronique, par exemple une charge négative, est représenté par des couleurs allant vers le rouge. Par contre, une diminution de la densité électronique, ce qui peut en définitive correspondre à une charge positive, sera représentée par des teintes bleutées. Les régions caractérisées par une charge neutre sont indiquées en vert. La réaction d'un atome de sodium avec un atome de chlore aboutissant à Na^+Cl^- est illustrée de la sorte dans la marge. Dans le produit obtenu, Na^+ est en bleu, tandis que Cl^- est en rouge.

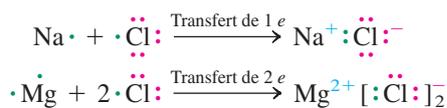
* Dans ce livre, on fera usage, pour exprimer l'énergie, des unités SI (Système International), en l'occurrence ici des kJ mol^{-1} où mol symbolise la mole et où kJ représente des kilojoules. Un joule (J) est l'énergie qu'il faut fournir pour accélérer, chaque seconde, 1 kilogramme de 1 mètre par seconde ($\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$). Le joule peut être considéré comme l'équivalent mécanique de la chaleur. Une kilocalorie (kcal) est l'énergie nécessaire pour augmenter de 1°C 1 kilogramme d'eau. Facteur de conversion : $1 \text{ kJ} = 0,239 \text{ kcal}$.

Une manière plus commode de décrire les électrons de valence consiste à les représenter par des points autour du symbole de l'élément. Dans ce cas, les lettres symbolisent le noyau et tous les électrons des couches internes, le tout étant appelé la **configuration du cœur** de l'élément.

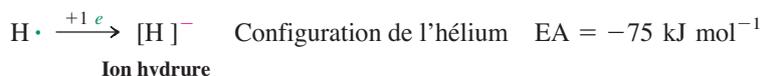
Électrons de valence sous forme de points



Représentation électronique de sels à l'aide de points



L'atome d'hydrogène peut, soit perdre un électron pour devenir un noyau nu, le **proton**, soit accepter un électron pour former l'**ion hydruure**, $[\text{H}:\text{H}]^-$, qui a la même configuration que l'hélium. De fait, les hydruures de lithium, de sodium et de potassium (Li^+H^- , Na^+H^- et K^+H^-) sont des réactifs couramment employés.

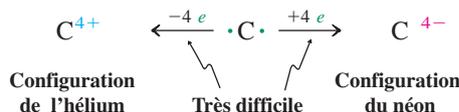


Exercice 1-2

Donner la représentation électronique par points des composés ioniques LiBr , Na_2O , BeF_2 , AlCl_3 et MgS .

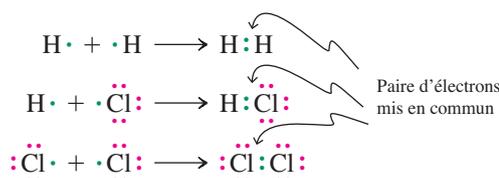
Dans les liaisons covalentes, les octets d'électrons se forment grâce au partage mutuel de ceux-ci

La formation de liaisons ioniques entre deux éléments identiques est difficile parce que le transfert d'électron qu'elles impliquent est en général extrêmement peu favorable. Ainsi, par exemple, dans le cas de H_2 , la formation de H^+H^- nécessiterait un apport énergétique de plus de 1255 kJ mol^{-1} . Pour la même raison, aucune des molécules biatomiques d'halogènes, F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 , ne possède de liaison ionique. La valeur élevée du PI de l'hydrogène empêche également les liaisons des halogénures d'hydrogène d'être purement ioniques. Pour les éléments situés plus au centre du tableau périodique, la formation de liaisons ioniques est inconcevable parce qu'il devient de plus en plus difficile de donner ou d'accepter suffisamment d'électrons pour atteindre la configuration d'un gaz noble. Tel est le cas du carbone. Cet élément devrait se défaire de quatre électrons pour réaliser la configuration électronique de l'hélium ou bien accepter quatre électrons pour devenir électroniquement comparable au néon. Les charges élevées qui apparaîtraient ainsi impliquent que ces processus soient énergétiquement très défavorisés.



Dans de tels cas, on assiste plutôt à la formation d'une **liaison covalente** : les éléments *mettent en commun* des électrons de manière à ce que chacun devienne isoélectronique d'un gaz noble. Comme molécules caractéristiques d'un tel partage, on citera H_2 et HCl . Dans HCl , l'atome de chlore réalise une structure de type octet en mettant un de ses électrons de valence en commun avec l'électron de l'hydrogène. De même, la molécule de chlore, Cl_2 , est diatomique parce que chacun des atomes constitutifs réalise l'octet par partage de deux électrons. De telles liaisons sont appelées des **liaisons covalentes simples**.

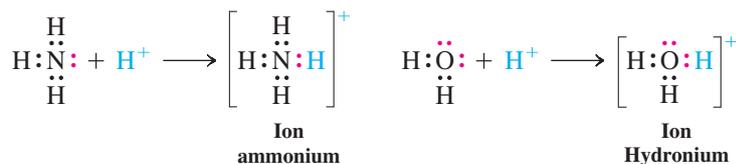
Représentation électronique des liaisons covalentes à l'aide de points



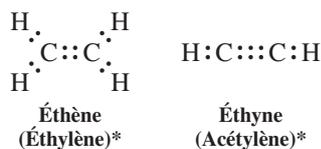
Comme le carbone possède quatre électrons dans sa couche de valence, il lui faudra partager quatre électrons grâce à quatre liaisons simples pour atteindre la configuration du néon, ce qui se réalise dans le méthane. L'azote, avec ses cinq électrons de valence, devra en partager trois, comme dans l'ammoniac tandis que l'oxygène, avec six électrons de valence, ne devra en partager que deux, comme cela se trouve réalisé dans la molécule d'eau.



Un atome peut également fournir à lui seul les deux électrons nécessaires à la liaison covalente. C'est ce qui se passe lorsqu'un proton s'accroche à l'ammoniac, donnant ainsi lieu à la formation de l'ion NH_4^+ , ou à l'eau, aboutissant alors à H_3O^+ .



Outre les liaisons à deux électrons (**liaisons simples**), les atomes peuvent former des liaisons à quatre électrons (**liaisons doubles**) et à six électrons (**liaisons triples**) en vue d'acquiescer des configurations de gaz nobles. Une telle situation d'atomes qui mettent en commun plus d'une paire électronique se retrouve dans l'éthène et l'éthyne.



Les représentations ci-dessus, avec des paires de points électroniques en guise de liaisons, sont en fait appelées des **structures de Lewis**** . Les règles générales de ces formulations seront détaillées dans le paragraphe 1.4.

Exercice 1-3

Écrire la structure électronique, à l'aide de points, des entités suivantes : F_2 , CF_4 , CH_2Cl_2 , PH_3 , BrI , OH^- , NH_2^- et CH_3^- . (Si la question se pose, le premier élément se trouve au centre de la molécule.) Assurez-vous que tous les atomes présentent une structure électronique de type gaz noble.

Dans la plupart des liaisons organiques, les électrons ne sont pas symétriquement partagés : liaisons covalentes polaires

Les deux paragraphes précédents avaient trait aux deux situations extrêmes qui permettent aux atomes de réaliser une liaison tout en atteignant une configuration de gaz noble : la liaison ionique pure et la liaison covalente pure. En réalité, la plupart des liaisons sont d'un type qui se situe entre ces deux extrêmes : on parle de liaisons **covalentes polaires**. Ainsi, les liaisons ioniques dans la plupart des sels présentent un certain caractère covalent ; inversement, les liaisons covalentes contractées par le carbone ont souvent un caractère ionique ou polaire. On se rappellera (paragraphe 1.2) que c'est à la fois la

* En ce qui concerne l'appellation des molécules, on indiquera toujours en premier lieu leur nom systématique (dont les règles seront introduites dans le paragraphe 2.5) puis, entre parenthèses, leur nom qualifié de trivial dont l'usage est resté courant.

** Professeur Gilbert N. Lewis, 1875-1946, Université de Californie, Berkeley.

Tableau 1-2 Électronégativités de quelques éléments

Électronégativité croissante →						
		2,2				
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8						Br 3,0
						I 2,7

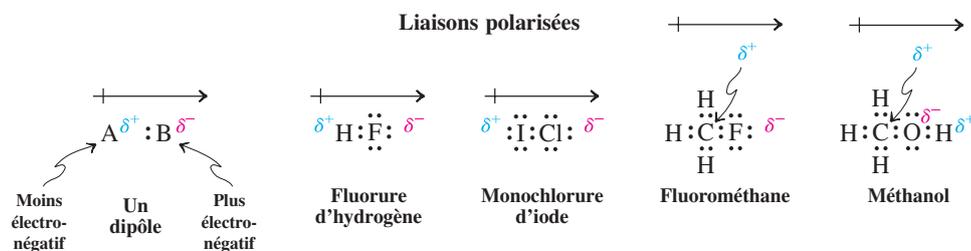
Note: Ces valeurs ont été établies par L. Pauling et ont été remises à jour par A. L. Allred (cf. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, 17, 215).

mise en commun d'électrons *et* l'attraction coulombienne qui contribuent à la stabilité d'une liaison. Quelle est la polarité des liaisons covalentes polaires et quelle est la direction du vecteur de polarité?

Pour répondre à ces questions, il faut prendre en considération le tableau périodique et garder à l'esprit le fait que la charge nucléaire positive des éléments augmente de gauche à droite. C'est pourquoi, les éléments situés à gauche dans le tableau périodique sont souvent qualifiés d'**électropositifs**, électrodonneurs ou «électrorépulseurs», parce que leurs électrons sont moins retenus par le noyau en comparaison de ce qui prévaut pour les éléments de droite. Ces derniers sont, de ce fait, qualifiés d'**électronégatifs**, électroaccepteurs ou «électroattracteurs». Le tableau 1.2 donne, selon une échelle arbitraire, les électronégativités relatives de certains éléments. Sur cette échelle, le fluor, qui est l'élément le plus électronégatif d'entre eux, affiche la valeur 4.

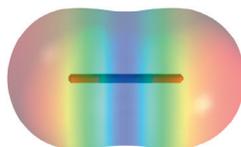
L'examen du tableau 1.2 permet de comprendre aisément pourquoi les liaisons les plus ioniques (les moins covalentes) se rencontrent avec des éléments situés aux deux extrémités (par ex., les sels des métaux alcalins, tel le chlorure de sodium). D'autre part, les liaisons covalentes les plus pures sont formées entre des atomes de même électronégativité (c'est-à-dire des éléments identiques, comme dans H_2 , N_2 , O_2 , F_2 et ainsi de suite, ainsi que dans le cas des liaisons carbone-carbone). Quoiqu'il en soit, la plupart des liaisons covalentes concernent des atomes d'électronégativités différentes, ce qui se traduit par leur **polarisation**. La polarisation d'une liaison est la conséquence du déplacement du centre de densité électronique depuis le milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif. Ceci est indiqué d'une manière tout à fait qualitative en plaçant une charge positive partielle (δ^+), ainsi qu'une charge négative partielle (δ^-), respectivement sur les atomes moins ou plus électronégatifs. Plus la différence des électronégativités est grande, plus la séparation des charges sera importante. En guise de règle empirique, on retiendra que des différences d'électronégativités se situant dans la fourchette 0,3 – 2,0 unités indiquent que les liaisons sont covalentes polaires. Les valeurs inférieures correspondent typiquement à des liaisons covalentes pures et les valeurs supérieures caractérisent des liaisons ioniques pures.

La séparation de charges opposées est ce que l'on appelle un **dipôle** électrique, lequel est symbolisé par une flèche dont l'extrémité non pointue est surchargée d'un petit trait perpendiculaire et qui est dirigée du positif vers le négatif. Une liaison polarisée peut être la cause de la polarité d'une molécule considérée dans son ensemble, comme c'est le cas pour HF, HCl et CH_3F .

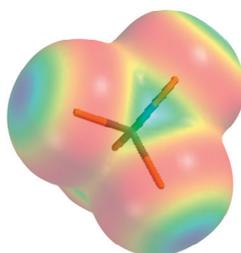
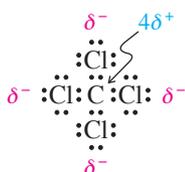


Dans le cas de structures symétriques, par contre, les polarisations des liaisons individuelles peuvent se compenser mutuellement, ce qui entraîne une polarité globale nulle pour de telles molécules, comme, par exemple, CO_2 et CCl_4 (voir dans la marge, page suivante). Pour savoir si une molécule est polaire, il nous faut donc connaître la configuration spatiale de celle-ci, parce que la polarité globale résulte de la somme vectorielle des dipôles relatifs aux diverses liaisons.

Les molécules peuvent avoir des liaisons polaires tout en étant globalement apolaires



Dioxyde de carbone



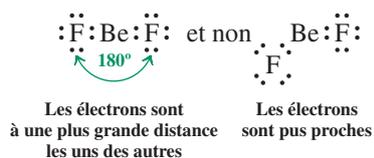
Tétrachlorométhane

Les contours de potentiel électrostatique apparaissant dans la marge illustrent clairement la polarisation qui existe dans CO_2 et CCl_4 , puisqu'on y voit chaque fois l'atome de carbone en bleuté, alors que les atomes qui y sont attachés, plus électronégatifs, sont plutôt rouges. En outre, il est aisé de comprendre comment la géométrie de chacune de ces molécules les rend globalement non polaires. Deux précautions s'imposent lorsqu'on examine de tels contours de potentiel électrostatique : (1) L'échelle de sensibilité de variabilité des couleurs peut varier. Ainsi, la différenciation a été rendue beaucoup plus marquée dans le cas des molécules présentées dans la marge, car les charges ne sont que partielles, en comparaison avec NaCl à la page 8, où les atomes portent des charges entières. De ce fait, comparer des contours de potentiel électrostatique d'un ensemble de molécules à ceux d'un autre, fort différent du point de vue électronique, peut prêter à confusion. La plupart des structures organiques qui seront présentées dans ce livre auront des contours réalisés à une échelle comparable, sauf si une mention signale une différence. (2) En raison de la manière dont le potentiel est calculé en chaque point, celui-ci inclura des contributions en provenance de tous les noyaux et électrons situés à proximité immédiate. En conséquence, les couleurs des régions spatiales entourant les noyaux individuels ne sont pas uniformes.

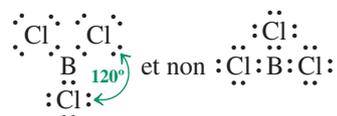
La répulsion des électrons régit la configuration des molécules

Le phénomène de répulsion des électrons (tant liants que non liants) pousse les molécules à adopter une configuration telle que cette répulsion soit minimale. Dans le cas d'espèces diatomiques, comme H_2 ou LiH , il n'y a qu'une liaison et qu'un arrangement possible des deux atomes. Par contre, le fluorure de béryllium, BeF_2 , est une espèce triatomique. Cette molécule sera-t-elle coudée ou linéaire ? La répulsion électronique minimale se trouve réalisée dans une structure linéaire*, parce que les électrons des liaisons de même que les électrons libres sont placés aussi loin que possible l'un de l'autre, à 180° . On s'attend également à une configuration linéaire pour les autres dérivés du béryllium, de même que pour les autres éléments de la même colonne du tableau périodique.

BeF_2 est linéaire

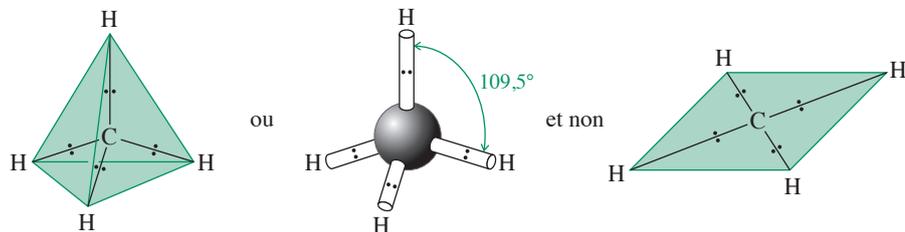


BCl_3 est trigonal



Dans le trichlorure de bore, les trois électrons de valence du bore permettent de former des liaisons covalentes avec trois atomes de chlore. La répulsion des électrons impose la réalisation d'un arrangement **trigonal** régulier, c'est-à-dire que les trois atomes de chlore se trouvent aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est situé le bore. Ainsi, les paires électroniques des liaisons ainsi que les paires libres des atomes de chlore sont à une distance maximale les unes des autres, c'est-à-dire à 120° . Les autres dérivés du bore et les composés analogues avec d'autres éléments de la même colonne du tableau périodique vont normalement à nouveau adopter des structures trigonales.

Si on applique ce raisonnement au carbone, on peut comprendre que le méthane, CH_4 , doit être **tétraédrique** : le meilleur arrangement, pour minimiser les répulsions électroniques, se trouve réalisé lorsque les quatre valences pointent vers les sommets d'un tétraèdre.



Cette méthode de détermination de la configuration d'une molécule basée sur le souci de minimiser la répulsion mutuelle des paires électroniques est appelée la théorie de la *répulsion des paires d'électrons de la couche de valence* ou théorie RPECV. Il est à noter qu'on représente souvent des molécules telles que BCl_3 et CH_4 comme si celles-ci étaient coplanaires avec des liaisons à 90° . Un

* Ceci n'est vrai que pour l'état gazeux. À la température ordinaire, BeF_2 est un solide (on l'emploie dans les réacteurs nucléaires) qui se présente sous forme d'un réseau complexe d'atomes de Be et de F interliés et non sous l'aspect d'une structure triatomique agencée distinctement de manière linéaire.

tel graphisme n'apparaît que pour la facilité typographique. Il ne faut pas confondre de telles représentations avec les configurations moléculaires réelles (trigonale dans le cas de BCl_3 et tétraédrique dans le cas de CH_4).

Exercice 1-4

Montrer la polarisation des liaisons dans les molécules H_2O , SCO , SO , IBr , CH_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 et CH_3Cl en faisant usage de flèches dipolaires pour indiquer le déplacement de la densité électronique. (Dans les quatre derniers exemples, placer le carbone au centre de la molécule.)

Exercice 1-5

L'ammoniac, :NH_3 , n'est pas une molécule trigonale mais bien pyramidale à base triangulaire, avec des angles de liaisons valant $107,3^\circ$. L'eau, $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, n'a pas une structure linéaire mais coudée ($104,5^\circ$). Pourquoi? (**Indication**: Prendre en considération l'effet des paires électroniques libres.)

En résumé, il y a deux types extrêmes de liaisons, les liaisons ioniques et les liaisons covalentes. Ces types de liaisons sont tous deux favorables sur le plan énergétique grâce aux forces de Coulomb et à l'accession à des structures électroniques semblables à celles des gaz nobles. La plupart des liaisons sont mieux décrites par une combinaison de ces deux types: les liaisons covalentes polaires (ou covalentes ioniques). La polarité des liaisons peut donner naissance à des molécules polaires. Ceci dépend de la configuration de la molécule que l'on peut déduire facilement en arrangeant ses liaisons et ses électrons libres de manière à minimiser la répulsion électronique.

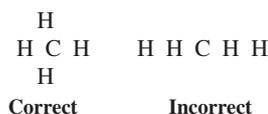
1-4 Le modèle de liaison par paire de points électroniques : structures de Lewis

Les structures de Lewis sont importantes pour prévoir, grâce à la géométrie et à la polarité, la réactivité des composés organiques. Elles seront employées constamment dans ce livre à cet effet. Dans ce paragraphe apparaissent les règles qui permettent d'écrire correctement de telles structures et de comptabiliser les électrons de valence avec précision.

Les structures de Lewis se déduisent grâce à des règles simples

La manière d'écrire correctement des structures où les électrons sont représentés par des points est très aisée, pour autant que l'on observe les règles suivantes.

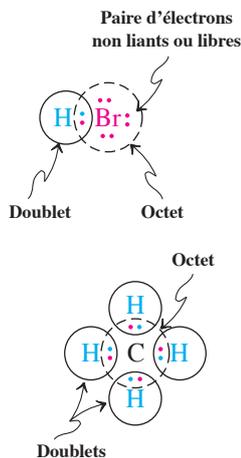
Règle 1. Dessiner le squelette de la molécule. Par exemple, si on considère le méthane: la molécule possède quatre atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone central.



Règle 2. Compter le nombre d'électrons de valence disponibles. Additionner tous les électrons de valence des atomes du composé. Une attention toute particulière doit être accordée aux structures chargées (anions ou cations), où le nombre approprié d'électrons doit être ajouté ou soustrait pour rendre compte des charges excédentaires.

CH_4	4 H	4 × 1 électron = 4 électrons		HBr	1 H	1 × 1 électron = 1 électron	
	1 C	1 × 4 électrons = 4 électrons			1 Br	1 × 7 électrons = 7 électrons	
		Total	8 électrons			Total	8 électrons
H_3O^+	3 H	3 × 1 électron = 3 électrons		NH_2^-	2 H	2 × 1 électron = 2 électrons	
	1 O	1 × 6 électrons = 6 électrons			1 N	1 × 5 électrons = 5 électrons	
	Charge	+1 = -1 électron			Charge	-1 = +1 électron	
		Total	8 électrons			Total	8 électrons

Règle 3. (La règle de l'octet) Représenter chacune des liaisons covalentes par deux électrons appariés, en veillant à attribuer au plus grand nombre d'atomes possible un environnement électronique réalisant l'octet, sauf pour l'hydrogène qui ne nécessite qu'un doublet. S'assurer que le nombre d'électrons employés soit exactement le nombre comptabilisé au niveau de la règle 2. Les éléments situés à droite dans le tableau périodique peuvent avoir des électrons de valence ne participant pas à des liaisons, aussi appelés « **paires électroniques libres** » ou tout simplement « **paires libres** ».

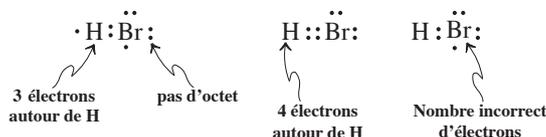


Considérons, par exemple, le bromure d'hydrogène. La paire électronique mise en commun permet à l'hydrogène d'être entouré d'un doublet et au brome de réaliser l'octet, parce que le brome possède en outre trois paires électroniques libres. Par ailleurs, dans le méthane, les quatre liaisons C-H satisfont aux besoins des hydrogènes et en même temps fournissent l'octet au carbone. Des structures de Lewis correctes et incorrectes relatives à HBr sont présentées ci-dessous à titre d'exemples.

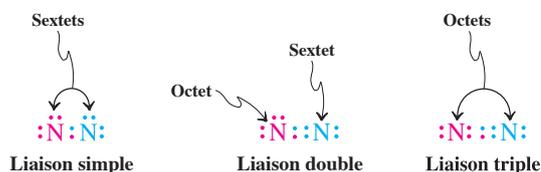
Structure de Lewis correcte



Structures de Lewis incorrectes



Il arrive fréquemment que le nombre d'électrons de valence soit tel que des structures avec des liaisons simples ne satisfont pas à la règle de l'octet. Dans ce cas, des liaisons doubles (deux paires électroniques partagées) ou même triples (trois paires électroniques partagées) s'avèrent nécessaires pour réaliser l'octet. La molécule d'azote, N_2 , avec ses dix électrons de valence, en constitue un exemple. Une liaison simple N-N permettrait seulement aux deux atomes de réaliser un sextet d'électrons tandis qu'une liaison double doterait un seul des deux atomes d'azote d'un octet. Ce n'est que dans une structure avec liaison triple que les deux atomes obéissent à la règle de l'octet. Il existe un moyen simple pour trouver le nombre total de liaisons à attribuer dans une molécule pour que chaque atome satisfasse à la règle de l'octet (ou du doublet). En pratique, après avoir dénombré les électrons disponibles (règle 2), faites la somme de la « demande électronique » totale, c'est-à-dire deux électrons pour chaque atome d'hydrogène et huit pour chaque atome d'un autre élément. Il suffit alors de soustraire les disponibilités de la « demande » et de diviser par deux. Dans le cas de N_2 , il faut 16 électrons, or il n'y en a que 10. Le nombre de liaisons est donc 3.



D'autres exemples de molécules avec des liaisons doubles ou triples sont présentés ci-après.

Structures de Lewis correctes



En pratique, voici une autre filière simple à suivre : commencez tout d'abord par connecter tous les couples d'atomes liés à l'aide de liaisons simples (c'est-à-dire par des paires d'électrons mis en commun); puis, si la structure comporte des électrons en surplus, vous positionnez ceux-ci sous forme de paires électroniques libres de manière à maximiser le nombre d'octets; et enfin, si certains atomes ne respectent pas la règle de l'octet, transformez autant de paires électroniques libres en paires d'électrons mis en commun qu'il le faut pour compléter les couches électroniques jusqu'au stade d'octet (cf. aussi les problèmes d'intégration 1.23 et 1.24).

Exercice 1-6

Écrire les structures de Lewis des molécules suivantes : HI, CH₃CH₂CH₃, CH₃OH, HSSH, SiO₂ (OSiO), O₂, CS₂ (SCS).

Règle 4. *Attribuer les charges aux atomes au sein de la molécule.* Chaque paire électronique libre représente deux électrons dans le décompte des électrons de valence appartenant à un atome d'une molécule tandis que chaque paire d'électrons engagés (mis en commun) dans une liaison n'en représente qu'un. Un atome est chargé si ce total est différent du nombre d'électrons de la couche externe dudit atome à l'état libre, c'est-à-dire non lié. On a donc la formule :

$$\text{Charge formelle} = \left(\begin{array}{l} \text{Nombre d'électrons dans la} \\ \text{couche externe de l'atome} \\ \text{considéré à l'état isolé et neutre} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Nombre d'électrons — non} \\ \text{impliqués dans des liaisons — présents} \\ \text{sur ledit atome au sein de la molécule} \end{array} \right) - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{Nombre d'électrons — impliqués} \\ \text{dans des liaisons — entourant} \\ \text{ledit atome au sein de la molécule} \end{array} \right)$$

ou simplement :

$$\text{Charge formelle} = \text{nombre d'électrons de valence} - \text{nombre d'électrons impliqués dans des paires libres} - \frac{1}{2} \text{nombre d'électrons assurant des liaisons}$$

Le qualificatif *formel* souligne le fait que, dans les molécules, la charge n'est pas localisée sur un seul atome mais se distribue à des degrés divers au niveau de l'entourage de celui-ci.

Ainsi, par exemple, quel est l'atome qui porte la charge positive dans l'ion hydronium ? Chaque atome d'hydrogène apporte une contribution de 1 électron de valence au niveau de la paire d'électrons mis en commun dans sa liaison avec l'oxygène. Étant donné que cette valeur est identique au nombre d'électrons dans l'atome considéré à l'état libre, la charge (formelle) de chaque hydrogène est nulle. Le dénombrement des électrons de l'oxygène dans l'ion hydronium est 2 (la paire libre) + 3 (la moitié des 6 électrons impliqués dans les liaisons) = 5. Cette valeur est inférieure d'une unité au nombre d'électrons qui sont présents dans la couche externe de l'atome libre, ce qui confère donc à cet atome une charge +1. Ainsi donc, la charge positive est attribuée à l'oxygène.

Le cation nitrosyle, NO⁺, constitue un autre exemple. Dans cette molécule, l'azote est porteur d'une paire électronique libre et est triplement lié à l'atome d'oxygène. Le nombre d'électrons de valence attribués à l'azote vaut donc cinq, chiffre qui est identique au décompte relatif à l'atome libre ; dès lors, l'atome d'azote n'est pas chargé. On dénombre un nombre identique (5) d'électrons de valence sur l'oxygène. Étant donné qu'un atome d'oxygène libre doit posséder 6 électrons de valence pour être neutre, l'oxygène de NO⁺ est porteur d'une charge +1. D'autres exemples de molécules chargées sont données ci-après.



Ion hydronium

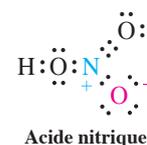
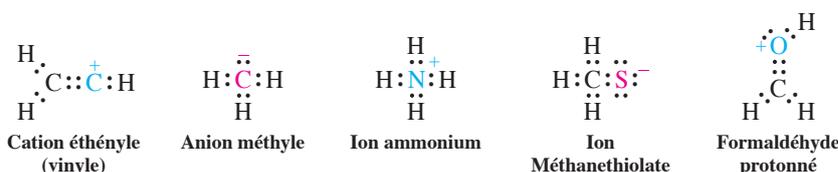


Cation nitrosyle

Structures de Lewis avec séparations de charges



Monoxyde de carbone

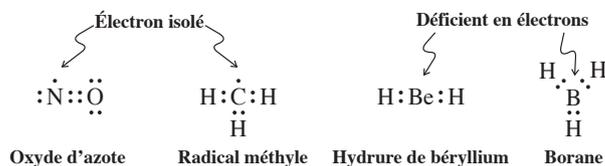


Il arrive parfois que le fait d'appliquer la règle de l'octet aboutisse, même dans les molécules neutres, à l'apparition de charges sur certains atomes. On dit, dans ce cas, que la structure de Lewis présente une **séparation de charges**. Citons, en guise d'exemple, le monoxyde de carbone, CO, ainsi que certains composés contenant des liaisons azote-oxygène, tel l'acide nitrique, HNO₃.

La règle de l'octet ne doit pas toujours être respectée

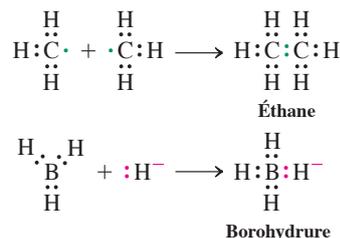
Strictement parlant, la règle de l'octet ne s'applique qu'aux éléments de la seconde période et encore uniquement si un nombre suffisant d'électrons de valence est disponible pour y satisfaire. Ainsi donc, trois exceptions doivent être prises en considération.

1^{re} exception. Vous aurez remarqué que tous les exemples de structures de Lewis «correctes» présentés jusqu'ici contenaient un nombre pair d'électrons, ce qui signifie que ceux-ci pouvaient être répartis sous forme soit de liaisons soit de paires libres. Une telle distribution n'est pas possible dans le cas d'espèces présentant un nombre impair d'électrons, comme c'est le cas avec l'oxyde d'azote (NO) ou avec un groupe méthyle neutre (radical méthyle, $\cdot\text{CH}_3$; cf. paragraphe 3.1).

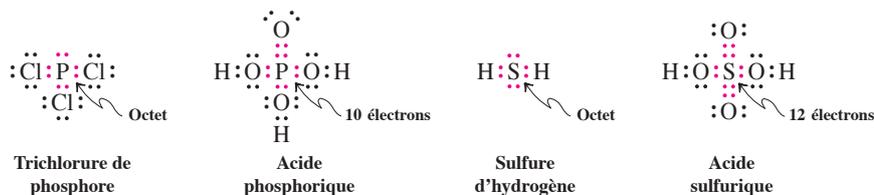


2^e exception. Certains composés des éléments du début de la seconde période, tels que BeH_2 et BH_3 , accusent une déficience en électrons de valence.

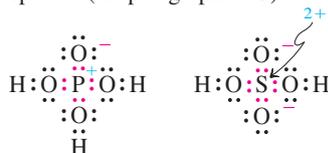
Les composés qui relèvent de ces deux types d'exceptions manifestent les conséquences de leur manquement à la configuration en octet; ils sont exceptionnellement réactifs et se transforment volontiers via des réactions qui leur permettent d'acquérir une structure avec octet. Ainsi, par exemple, $\cdot\text{CH}_3$ se dimérise spontanément en éthane, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, et BH_3 réagit facilement avec les hydrides, H^- , de manière à devenir un borohydride, BH_4^- .



3^e exception. Au-delà de la seconde période, le modèle de Lewis simple ne s'applique plus toujours comme tel, parce que les éléments peuvent être entourés par plus de huit électrons de valence, grâce à ce que l'on appelle une **expansion de la couche de valence**. Par exemple, le phosphore et le soufre (qui se situent en dessous de l'azote et de l'oxygène) sont non seulement, respectivement, trivalents et divalents — ce qui correspond à des dérivés dont la structure de Lewis obéit à la règle de l'octet —, mais en outre ils forment des composés stables de valence supérieure: les acides phosphorique et sulfurique en sont des exemples familiers. Quelques molécules avec octet respecté ou étendu, contenant ces éléments, sont présentées ci-après:



L'explication de cette apparente violation de la règle de l'octet relève d'une description plus sophistiquée de la structure des atomes selon la mécanique quantique (paragraphe 1.6). Quoiqu'il en soit, vous remarquerez que, même dans ces cas, il est possible d'écrire des formes dipolaires dans lesquelles la règle de l'octet de Lewis est respectée (cf. paragraphe 1.5).

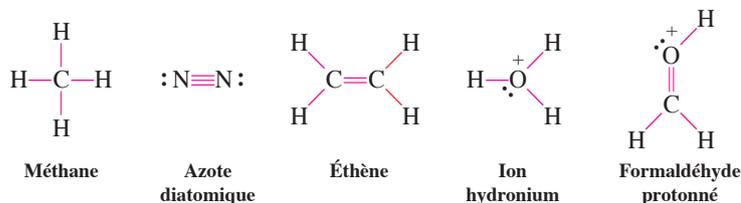


Les liaisons covalentes peuvent être représentées par de simples traits

L'écriture de structures avec des points en guise d'électrons devient vite gênante, en particulier en présence de plus grandes molécules. Une façon simple d'indiquer une liaison covalente consiste à connecter les deux atomes par un simple trait; dans le cas d'une double ou d'une triple liaison, on

placera deux ou trois traits entre les atomes concernés. Les paires électroniques libres sont, soit indiquées par des points, soit omises. L'usage de pareille notation a été suggéré pour la première fois par le chimiste allemand August Kekulé*, bien avant la découverte des électrons de sorte que de telles structures sont souvent appelées **structures de Kekulé**.

Représentation de la liaison covalente par des traits



Exercice 1-7

Mise en pratique des concepts : comment écrire des structures de Lewis ?

Représentez la molécule de HClO_2 (HOClO) par une structure de Lewis, en attribuant la charge adéquate à certains atomes si besoin est.

Stratégie

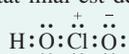
Pour résoudre un tel problème, il faut suivre une par une les règles qui ont été données dans ce paragraphe pour écrire des structures de Lewis

Solution

Le squelette moléculaire (règle 1) est indiqué comme étant non ramifié. La règle 2 nous impose de compter les électrons de valence: H (1), 2 O (12), Cl (7), ce qui donne 20 au total. La règle 3 est rendue assez aisée si on se réfère aux paragraphes qui précèdent immédiatement l'exercice 1.6. Ainsi, combien de liaisons (paires électroniques mises en commun) devons-nous positionner? Les électrons disponibles sont au nombre de 20 (nombre d'électrons de valence). La demande électronique s'élève à 2 pour H et 3×8 , c'est-à-dire 24 pour les trois autres atomes, soit 26 électrons au total. De ce fait, il faut envisager $(26-20)/2 = 3$ liaisons. On commence par connecter chacun des atomes par des liaisons biélectroniques, $\text{H}:\text{O}:\text{Cl}:\text{O}$, ce qui implique 6 électrons. Puis on répartit les 14 électrons restants en vue d'attribuer des octets aux atomes autres que l'hydrogène, en commençant (arbitrairement) par l'oxygène de gauche. Cette opération met en jeu, successivement, 4, 4 et 6 électrons, aboutissant ici à des octets sans qu'il faille mettre des électrons en commun :



Enfin, nous pouvons appliquer la règle 4 en nous servant de la formule donnée, laquelle permet de calculer la divergence existant entre le nombre « effectif » des électrons de valence entourant chaque atome de la molécule et le nombre de ceux-ci dans les atomes isolés. Ainsi, pour H dans HOClO , le nombre d'électrons de valence est 1, ce qui correspond exactement à un atome de H isolé. De ce fait, l'hydrogène est neutre dans cette molécule. Pour l'oxygène voisin, les deux valeurs sont à nouveau pareilles, en l'occurrence 6. Dans le cas du chlore, le nombre réel d'électrons est 6, alors qu'il en faut 7 dans l'atome neutre. Le chlore est donc porteur d'une charge positive. Par contre, en ce qui concerne l'oxygène terminal, les deux nombres sont 7 et 6, ce qui lui confère une charge négative. Le résultat final est dès lors



Exercice 1-8

Essayez par vous-même

Représenter les molécules suivantes par des structures de Lewis, en attribuant les charges adéquates aux atomes si besoin est (l'ordre d'enchaînement des atomes est précisé entre parenthèses si celui-ci n'apparaît pas de manière évidente dans la formule telle qu'elle est écrite couramment): SO , F_2O (FOF), BF_3NH_3 (F_3BNH_3), CH_3OH_2^+ (H_3COH_2^+), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$, CN^- , C_2^{2-} .

* Professeur F. August Kekulé von Stradonitz, 1829-1896, Université de Bonn, Allemagne.

En résumé, les structures de Lewis décrivent les liaisons à l'aide de points électroniques ou par de simples traits. Chaque fois que cela est possible, celles-ci sont écrites de manière à affubler l'hydrogène d'un doublet électronique et les autres atomes d'un octet. Les charges sont attribuées à chaque atome en fonction du nombre d'électrons qui lui sont impartis.

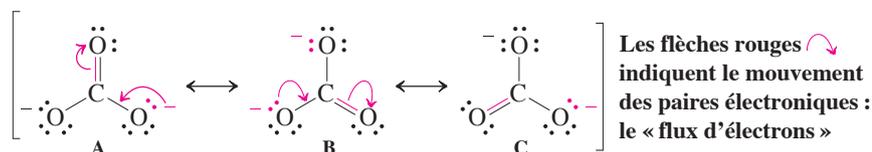
1-5 Structures de résonance

En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par *plusieurs* structures de Lewis.

L'ion carbonate est décrit par plusieurs structures de Lewis correctes

Considérons l'ion carbonate, CO_3^{2-} . D'après l'ensemble des règles qui ont été énoncées au paragraphe précédent, il est possible d'imaginer une structure de Lewis A où chaque atome est entouré par un octet d'électrons. Dans cette structure, les deux charges négatives concernent les deux atomes d'oxygène du bas tandis que le troisième oxygène, en haut, est neutre, doublement lié à l'atome de carbone central et porte deux paires électroniques libres. Mais pourquoi choisir les deux atomes d'oxygène du bas comme porteurs des charges ? Il n'y a vraiment pas de raison particulière pour imposer un pareil choix : il est complètement arbitraire. On aurait tout aussi bien pu écrire les structures B ou C pour décrire l'ion carbonate. Les trois représentations de Lewis sont *équivalentes* et sont appelées **structures de résonance**.

Structures de résonance de l'ion carbonate

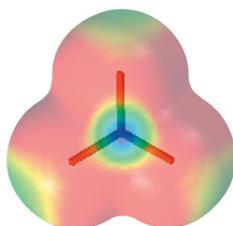


Ces structures de résonance individuelles sont connectées par des flèches à double pointe et le tout est placé entre des crochets. Les structures de résonance présentent la propriété caractéristique d'interconvertibilité, mais *seulement par mouvement de paires électroniques* (ce qui est indiqué à l'aide de flèches rouges), les positions des noyaux devant rester *inchangées* au sein de la molécule. À noter que, pour convertir A en B et B en C, il nous faut déplacer, chaque fois, deux paires d'électrons. Pareil mouvement d'électrons peut être ébauché à l'aide de flèches incurvées ; c'est ce qu'on appelle couramment le « flux des électrons ».

L'usage de flèches incurvées pour décrire le mouvement des paires électroniques est une technique très utile ; celle-ci permet d'éviter l'erreur fréquente qui consiste à modifier le nombre total d'électrons lorsqu'on écrit des structures de résonance. Elle sera également avantageuse lorsqu'il faudra suivre le devenir des électrons lors de la formulation des mécanismes réactionnels (paragraphe 2.2 et 6.3).

Quelle est la structure réelle de l'ion carbonate ?

L'ion carbonate est-il constitué d'un atome d'oxygène neutre attaché au carbone par une liaison double et de deux autres atomes d'oxygène, chaque fois attachés par une liaison simple, tous deux porteurs d'une charge négative comme le suggèrent les structures de Lewis ? *La réponse est non*. Si cela était vrai, les liaisons carbone-oxygène présenteraient des longueurs différentes étant donné que les liaisons doubles sont normalement plus courtes que les liaisons simples. En réalité, l'ion carbonate est *parfaitement symétrique* et contient un carbone central trigonal ; toutes les liaisons C-O présentent une longueur identique, comprise entre celle d'une liaison double et celle d'une liaison simple. La charge négative est distribuée de manière uniforme entre les trois oxygènes : elle est dite **délocalisée**, en accord avec la tendance manifestée par les électrons à se disperser dans l'espace (paragraphe 1.2.). En d'autres mots, aucune des structures de Lewis proposées pour cette molécule n'est le reflet correct de celle-ci. Au contraire, la *structure réelle est un mélange composite de A, B et C*. La visualisation qui en résulte est appelée un **hybride de résonance**. Comme ces trois structures sont équivalentes (c'est-à-dire que chacune de celles-ci est composée du même nombre d'atomes, de liaisons et de

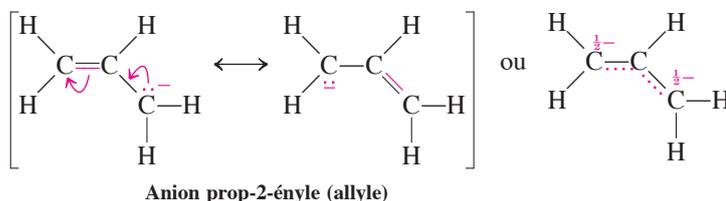
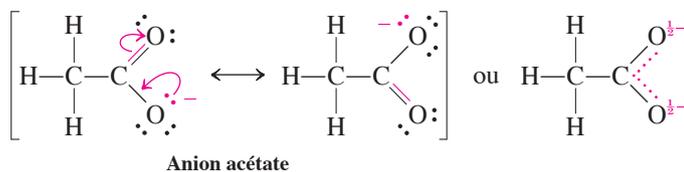


Ion carbonate

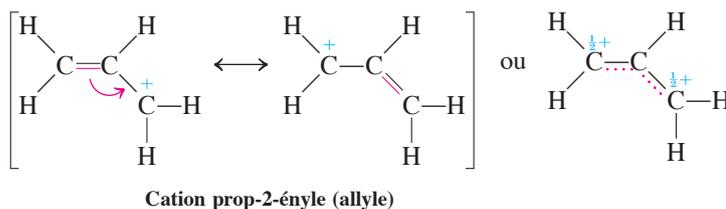
paires électroniques), elles contribuent avec le même poids à la structure réelle de la molécule, mais aucune d'entre elles ne donne, à elle seule, la représentation exacte de celle-ci.

Le mot *résonance* peut vous faire penser que la molécule vibre ou est en équilibre entre l'une ou l'autre forme. Ceci est faux. La molécule ne ressemble *jamais* à une quelconque forme de résonance en particulier. Elle ne présente qu'une structure, à savoir celle de l'hybride de résonance. Au contraire des substances impliquées dans les équilibres chimiques ordinaires, les formes de résonance *n'ont pas* d'existence propre, encore que chacune de celles-ci contribue partiellement à décrire la réalité. La symétrie trigonale de l'ion carbonate est tout à fait évidente lorsqu'on examine l'allure du potentiel électrostatique, tel qu'il apparaît à la page 18.

Une autre convention fréquemment employée pour décrire des hybrides de résonance tels que l'ion carbonate consiste à représenter les liaisons par la combinaison d'un trait plein et d'un trait pointillé. Le signe $\frac{2}{3} -$ indique ici qu'une charge partielle ($\frac{2}{3}$ d'une charge négative) est portée par chaque atome d'oxygène. L'équivalence des trois liaisons carbone-oxygène et des trois oxygènes apparaît clairement lorsqu'on fait usage de cette convention. L'anion acétate et le cation prop-2-ényle (allyle) constituent d'autres exemples d'hybrides de résonance.



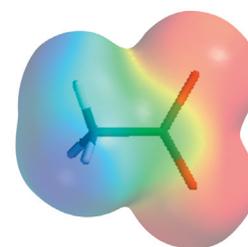
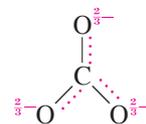
La résonance existe ainsi dans le cas d'entités n'obéissant pas à la règle de l'octet. C'est ainsi, par exemple, que le cation prop-2-ényle (allyle) est stabilisé par résonance.



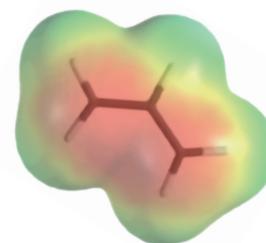
Lorsqu'on écrit des structures de résonance, il faut bien garder à l'esprit (1) qu'un déplacement d'une paire électronique d'un atome vers un autre implique un mouvement de charge; (2) que les positions relatives de tous les atomes doivent rester inchangées (seuls des électrons sont déplacés); (3) que des structures de résonance équivalentes contribuent de manière identique à l'hybride de résonance; et (4) que les flèches qui séparent des structures de résonance sont à double pointe (\leftrightarrow).

Savoir reconnaître et formuler des structures de résonance revêt une grande importance lorsqu'il s'agit de prévoir la réactivité. Ainsi, la réaction du carbonate avec un acide, par exemple, peut concerner deux oxygènes quelconques parmi les trois, ce qui fournit de l'acide carbonique, H_2CO_3 (et en définitive H_2O et CO_2). De même, l'ion acétate se fera protonner sur l'un de ses deux oxygènes, ce qui aboutira à de l'acide acétique (voir dans la marge).

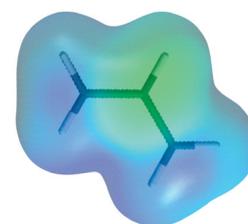
Représentation par ligne pointillée de l'ion carbonate en tant qu'hybride de résonance



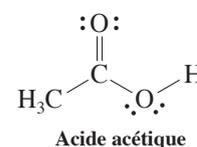
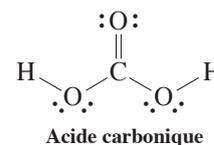
Anion acétate



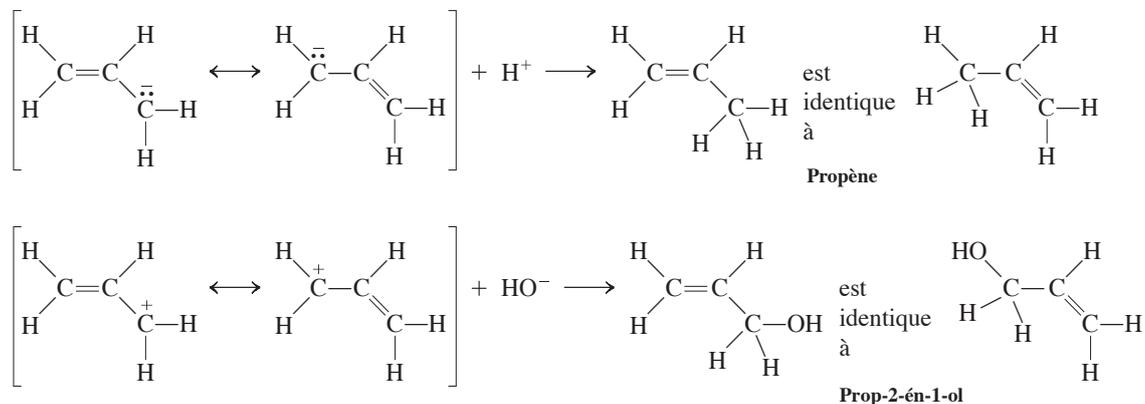
Anion prop-2-ényle



Cation prop-2-ényle



De manière analogue, l'anion prop-2-ényle peut être protonné à l'une ou l'autre de ses extrémités, ce qui fournit du propène, tandis que le cation correspondant peut réagir avec un ion hydroxyde à une extrémité ou l'autre, ce qui aboutit à l'alcool correspondant (voir ci-dessous).

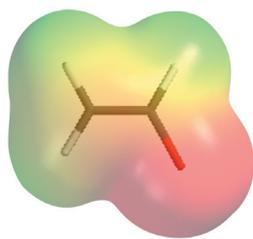


Exercice 1-9

(a) Écrire deux structures de résonance pour l'ion nitrite, NO_2^- . Que peut-on dire à propos de la géométrie de cet anion? Est-elle linéaire ou coudée? (**Indication**: Prendre en considération l'effet de répulsion électronique exercé par la paire libre de l'azote.) (b) La possibilité de réaliser une expansion de la couche de valence augmente le nombre de formes de résonance plausibles, de sorte qu'il est souvent difficile de décider laquelle est la «meilleure». Un des critères suivis consiste à voir si la structure de Lewis prédit les longueurs et les angles des liaisons avec une précision raisonnable. Écrire les formes de résonance (avec octet et expansion de la couche de valence) pour SO_2 (OSO). En examinant la structure de Lewis de SO (exercice 1.8), sa longueur expérimentale de $1,48 \times 10^{-10}$ m, ainsi que la distance S-O mesurée dans SO_2 ($1,43 \times 10^{-10}$ m), laquelle des diverses structures est, selon vous, la «meilleure»?

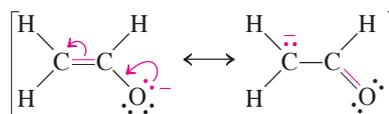
Les structures de résonance ne sont pas toutes équivalentes

Les anions carbonate et acétate de même que le cation prop-2-ényle sont décrits par des structures de résonance qui sont équivalentes. Cependant, de nombreuses molécules peuvent être décrites par des formes de résonance qui ne sont pas équivalentes. L'ion énolate constitue un exemple d'une telle situation. Les deux structures de résonance diffèrent par l'emplacement à la fois de la double liaison et de la charge.



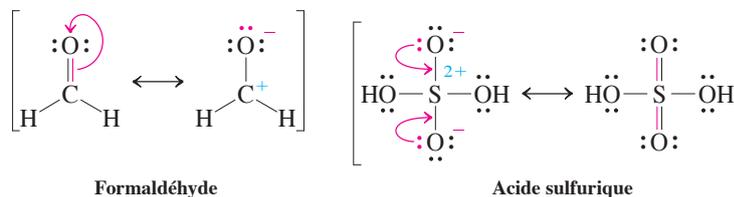
Ion énolate

Les deux structures de résonance non équivalentes de l'ion énolate



S'il est bien vrai que ces formes contribuent toutes deux à la structure réelle de l'anion, l'une d'entre elles sera, comme on le verra, plus contributive que l'autre. La question que l'on se pose est : laquelle? Si on englobe dans nos considérations relatives aux formes de résonance non équivalentes celles qui sont dépourvues d'octets, la question devient beaucoup plus générale.

Structures de résonance [Octet \longleftrightarrow Pas octet]



Formaldéhyde

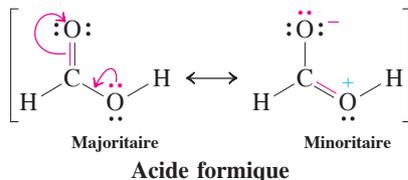
Acide sulfurique

Une telle extension exige que l'on assouplisse notre définition du caractère « correct » ou « incorrect » des structures de Lewis et que l'on regarde sous un angle large *toutes* les formes de résonance comme étant potentiellement contributives à l'image réelle de la molécule considérée. La tâche restante consiste à reconnaître la forme de résonance qui est la plus importante. En d'autres mots, il faut rechercher quelle est la **structure de résonance la plus contributive**. Voici quelques critères utiles à cet effet.

Critère 1. *Les structures présentant un nombre maximal d'octets sont préférentielles.* Dans l'ion énolate, tous les atomes constitutifs, dans chacune des structures, sont entourés par des octets. Considérons, par contre, le cation nitrosyle, NO^+ : la meilleure structure de résonance présente une charge positive sur l'oxygène et des octets d'électrons autour des deux atomes. Dans l'autre structure, la charge positive est positionnée sur l'azote, ce qui se traduit par la présence, au niveau de cet atome, d'un sextet. L'application de la règle de l'octet permet de considérer que la deuxième structure contribue moins à l'hybride de résonance. Bref, la liaison N–O ressemble plus à une liaison triple qu'à une double et une plus grande part de la charge positive se retrouve sur l'oxygène plutôt que sur l'azote. De manière similaire, la structure de résonance dipolaire du formaldéhyde (page 20) laisse entrevoir un sextet d'électrons autour du carbone, ce qui rend cette structure moins contributive dans la résonance. Le fait que les éléments de la troisième période puissent réaliser une expansion de leur couche de valence (paragraphe 1.4) explique que la représentation sans séparation de charges de l'acide sulfurique (avec 12 électrons autour du soufre) soit une forme de résonance plausible, encore que la structure dipolaire avec octet soit meilleure.

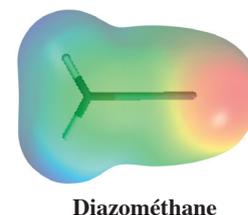
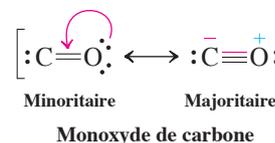
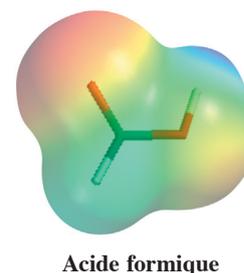
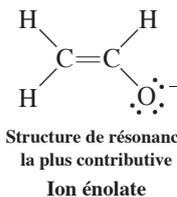
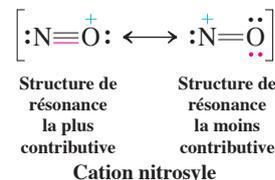
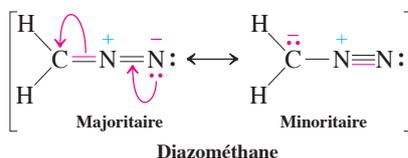
Critère 2. *Les charges doivent être situées de préférence sur des atomes en concordance avec leur électronégativité.* Considérons à nouveau l'ion énolate. Quelle est la structure de résonance la plus adéquate? Selon le critère 2, la première structure est la plus stable parce que la charge négative est située sur l'atome le plus électronégatif, en l'occurrence l'oxygène. De fait, le profil de potentiel électrostatique qui apparaît dans la marge de la page 20 confirme cette attente. Si on envisage à nouveau NO^+ , on pourrait penser que le critère 2 est déroutant : la structure de résonance la plus contributive pour NO^+ présente la charge positive sur l'oxygène qui est l'atome le plus électronégatif ! Dans pareils cas, *la règle de l'octet surpasse le critère d'électronégativité*, c'est-à-dire que le critère 1 est prioritaire vis-à-vis du critère 2.

Critère 3. *Les structures préférées sont celles où la séparation des charges opposées est minimale.* Cette règle est une pure conséquence de la loi de Coulomb : le fait de séparer des charges opposées nécessite de l'énergie ; de sorte que des structures neutres sont plus favorables que des structures avec dipôles. Le cas de l'acide formique, présenté ci-dessous, est un bon exemple. Néanmoins, l'influence de la structure de résonance dipolaire, qui est minoritaire, intervient de manière notoire lorsqu'on examine le profil du potentiel électrostatique (voir dans la marge). La densité électronique au niveau de l'oxygène carbonyle est supérieure à ce qu'elle est sur l'oxygène de l'hydroxyle.



Dans certains cas, afin de réaliser des structures de Lewis avec octet, une séparation de charges est nécessaire, c'est-à-dire que le critère 1 prend la préséance sur le critère 3. Le monoxyde de carbone illustre une telle situation. Comme autres exemples, il y a l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, encore que l'expansion de la couche de valence permette la formulation de structures avec dépassement de l'octet (cf. aussi paragraphe 1.4 et critère 1).

S'il est possible d'écrire diverses structures de résonance avec séparation de charges qui obéissent à la règle de l'octet, la structure la plus favorisée est celle où la distribution des charges est la plus en harmonie avec les électronégativités relatives des atomes constitutifs (critère 2). Dans le diazométhane par exemple, l'azote est plus électronégatif que le carbone, ce qui permet d'effectuer un choix très clair entre les deux structures de résonance (voir aussi le profil du potentiel électrostatique présenté dans la marge).



Exercice 1-10

Mise en pratique des concepts : comment écrire des structures de résonance

Écrire deux structures de résonance obéissant à la règle de l'octet pour le chlorure de nitrosyle, ONCl. Laquelle des deux est la plus contributive ?

Stratégie

Pour formuler toute structure obéissant à l'octet, il faut suivre les règles qui ont été présentées dans le paragraphe 1.4 au sujet de l'écriture des structures de Lewis. Lorsque cette tâche est accomplie, on peut alors appliquer les procédés et critères donnés dans le présent paragraphe pour en déduire les structures de résonance et évaluer celles qui sont les plus contributives.

Solution

- *Règle 1* : Le squelette moléculaire est donné dans l'énoncé de la question.
- *Règle 2* : Dénombrer le nombre des électrons de valence :

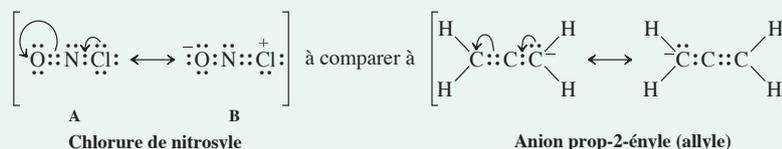
$$N = 5, O = 6, Cl = 7, \text{ total} = 18$$

- *Règle 3* : Combien de liaisons (paires électroniques mises en commun) faut-il placer ? Les électrons disponibles sont au nombre de 18 ; pour trois atomes, l'exigence électronique est $3 \times 8 = 24$ électrons. Nous avons donc besoin de $(24 - 18)/2 = 3$ liaisons. Comme il n'y a que trois atomes, il doit forcément y avoir une double liaison.

Pour distribuer tous les électrons de valence en accord avec la règle de l'octet, on commence par connecter tous les atomes par des liaisons biélectroniques, O:N:Cl, ce qui emploie 4 électrons. Ensuite, on place 2 électrons pour créer une double liaison, que l'on place arbitrairement dans la partie gauche, ce qui donne O::N:Cl. En troisième lieu, on distribue les 12 électrons restants pour conférer des octets à chacun des atomes (à nouveau arbitrairement) en partant de la gauche avec l'oxygène. Ce processus exige tour à tour, 4, 2 et 6 électrons, ce qui aboutit à la structure octétale $\ddot{O}::\ddot{N}:\ddot{Cl}:$, que nous appellerons A.

- *Règle 4* : On attribue les charges formelles éventuelles en notant toute inégalité entre le nombre « effectif » d'électrons de valence autour de chaque atome de A et le nombre réel que possède l'élément à l'état isolé. Pour O, les deux paires libres et la double liaison donne un décompte valentiel de 6, comme c'est le cas d'un O isolé. Pour N, cela donne 5 et pour Cl, on obtient 7, à nouveau comme on le trouve dans ces atomes isolés. Il n'y a donc aucune charge formelle à placer dans A.

- Nous sommes à présent parés pour formuler des structures de résonance pour A en déplaçant des paires électroniques. Essayez de le faire avec tous ces électrons. Vous comprendrez bien vite qu'un seul type de mouvement électronique fournit une structure obéissant parfaitement à l'octet, en l'occurrence le déplacement présenté ci-dessous à gauche, aboutissant à B :



Ce mouvement est similaire à celui que l'on trouve dans l'anion prop-2-ényle (allyle) – qui est présenté ci-avant à droite – ainsi qu'aux autres systèmes allyliques en résonance qui ont été décrits dans ce paragraphe. Comme on est parti d'une formule neutre, le mouvement des électrons propre à la résonance génère des charges : une charge positive là où se trouve l'origine du mouvement électronique, ainsi qu'une charge négative à l'arrivée.

- Laquelle de ces deux structures de résonance pour ONCl est la plus contributive ? En examinant les trois critères présentés dans ce paragraphe, la réponse est aisée : le critère 3 indique qu'une moindre séparation de charges est préférable. Dès lors, la structure neutre A décrit mieux la nature des liaisons dans le chlorure de nitrosyle que la structure B comportant une séparation de charges.

Exercice 1-11

Essayez par vous-même

Écrire les structures de résonance pour les deux molécules suivantes. Indiquer dans chaque cas la structure de résonance la plus favorable et donc la plus contributive. (a) CNO^- ; (b) NO^- .

Dans quelle mesure la reconnaissance d'une forme de résonance majoritaire peut-elle nous aider à prévoir la réactivité d'une molécule ? La réponse n'est pas du tout simple, car cela dépend du réactif, de la stabilité du produit et d'autres facteurs encore. Ainsi, par exemple, nous verrons qu'un ion énolate peut réagir *soit* via son oxygène, *soit* via son carbone avec des entités chargées (ou polarisées) positivement (paragraphe 18.1), malgré que, comme cela a été dit précédemment, la charge négative se trouve surtout concentrée sur l'oxygène. Un autre exemple particulièrement important est celui des composés carbonyles : malgré que la forme prédominante soit celle qui évite une séparation des charges, c'est la structure dipolaire — qui est minoritaire (cf. le cas du formaldéhyde traité ci-avant) — qui est responsable de la réactivité de la double liaison carbone-oxygène. Les espèces riches en densité électronique attaquent le carbone, alors que celles qui sont électrodéficientes seront attaquées par l'oxygène (cf. chapitre 17).

En résumé, il y a des molécules qui ne peuvent être décrites avec précision par une seule structure de Lewis mais qui existent en tant qu'hybrides de plusieurs structures limites de résonance. Afin d'apprécier quelle est la structure la plus contributive dans la résonance d'une molécule donnée, il faut prendre en considération la règle de l'octet, s'assurer que la séparation des charges soit minimale et veiller à ce que les atomes les plus électronégatifs soient porteurs du plus de charge négative et du moins de charge positive, autant que possible.

1-6 Les orbitales atomiques : une description des électrons entourant le noyau selon la mécanique quantique

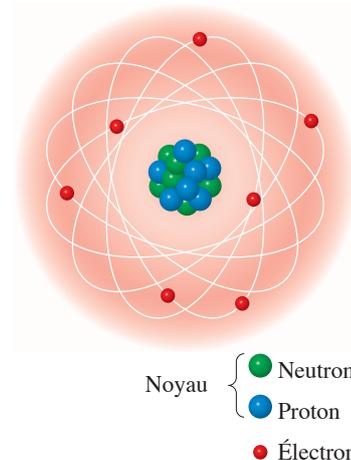
Jusqu'ici, nous avons considéré les liaisons en termes de paires électroniques disposées autour des atomes constitutifs de manière à réaliser le maximum de configurations de type gaz noble (par ex., des octets de Lewis) et à minimiser les répulsions électroniques. Cette approche constitue un outil très utile pour décrire et prédire le nombre ainsi que la localisation des électrons dans les molécules. Néanmoins, elle ne répond pas à certaines questions élémentaires que vous vous êtes sûrement posées en vous penchant sur ce sujet. Ainsi, par exemple, pourquoi certaines structures de Lewis sont-elles « incorrectes » ou, pourquoi en définitive les gaz nobles sont-ils si stables ? Pourquoi certaines liaisons sont-elles plus fortes que d'autres et comment peut-on le savoir ? Qu'est-ce qui rend si favorable la liaison biélectronique et à quoi ressemblent les liaisons multiples ? Pour obtenir quelques réponses à ces questions, il nous faudra tout d'abord mieux comprendre la manière dont les électrons sont distribués autour du noyau, d'un point de vue spatial mais aussi énergétique. Le traitement simplifié de ce sujet, tel qu'il est présenté ici, trouve son fondement dans la théorie de la mécanique quantique développée indépendamment dans les années 1920 par Heisenberg, Schrödinger et Dirac*. Dans cette théorie, l'expression mathématique décrivant le mouvement d'un électron autour d'un noyau apparaît sous forme d'équations très semblables aux équations caractéristiques des ondes. Les solutions de ces équations, qu'on appelle des **orbitales atomiques**, nous permettent de décrire la probabilité de présence de l'électron dans une certaine région de l'espace. L'aspect de ces domaines dépend de l'énergie de l'électron.

L'électron est décrit par des équations d'onde

D'après le modèle classique de l'atome (théorie de Bohr**), les électrons étaient censés se mouvoir autour du noyau selon des trajectoires plus ou moins bien définies. On pensait que leur énergie dépendait de la distance de leur trajectoire par rapport au noyau. Intuitivement, cette conception est très attrayante parce qu'elle correspond à notre compréhension physique de la mécanique classique. Néanmoins, ce concept doit être rejeté pour diverses raisons.

Tout d'abord, l'idée classique d'un électron en mouvement sur son orbite impliquerait (comme le ferait toute charge en mouvement) l'émission d'un rayonnement électromagnétique. Une telle émission occasionnerait une perte d'énergie de la part du système, laquelle perte provoquerait une chute en spirale de l'électron vers le noyau. Or, en fait, cette prédiction est tout à fait en désaccord avec la réalité.

En second lieu, la théorie de Bohr est en désaccord avec le principe d'incertitude de Heisenberg parce qu'elle définit, en même temps, la position précise ainsi que la quantité de mouvement de l'électron.



* Professeur Werner Heisenberg, 1901-1976, Université de Munich, Allemagne, prix Nobel de physique 1932 ; Professeur Erwin Schrödinger, 1887-1961, Université de Dublin, Irlande, prix Nobel de physique 1933 ; Professeur Paul Dirac, 1902-1984, Université de l'État de Floride, Tallahassee, États-Unis, prix Nobel de physique 1933.

** Professeur Niels Bohr, 1885-1962, Université de Copenhague, Danemark, prix Nobel de physique 1922.

Vue classique de l'atome :
des électrons se trouvent en
« orbites » autour du noyau

Un meilleur modèle à prendre en considération est celui qui tient compte du caractère ondulatoire des particules en mouvement. Selon de Broglie, à de la matière de masse m se mouvant à la vitesse v correspond une longueur d'onde λ .

La longueur d'onde de de Broglie*

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

où h est la constante de Planck**. En conséquence, un électron en orbite peut être décrit par des équations du même type que celles employées en mécanique classique pour représenter les ondes (figure 1.4). Ces ondes de matières sont caractérisées par des amplitudes avec alternance de signes positifs et négatifs. Les points où l'onde change de signe sont appelés des **nœuds**. Des ondes qui interagissent en phase se renforcent l'une l'autre comme le montre la figure 1.4 B. Celles qui sont déphasées interfèrent entre elles: il en résulte des ondes moins importantes (voire même réduites à rien), comme dans la figure 1.4 C.

Cette théorie qui décrit le mouvement de l'électron est appelé la **mécanique quantique**. Les équations qui y sont développées, les **équations d'onde**, présentent une série de solutions qu'on appelle des **fonctions d'onde** et qui sont généralement représentées par la lettre grecque psi, ψ . Leurs valeurs en chaque point de l'espace périmoléculaire ne sont le reflet direct d'aucune propriété observable de l'atome. Néanmoins, les carrés (ψ^2) de ces valeurs pour chaque point de l'espace expriment la probabilité de présence d'un électron en ce point. Les conditions limitatives imposées par les réalités physiques de l'atome sont telles qu'on arrive à des solutions accessibles uniquement pour certaines énergies spécifiques du système. Un tel système est dit être **quantifié**.

Exercice 1-12

Donner l'allure, comme dans la figure 1.4, de deux ondes se recouvrant de manière telle que leurs amplitudes s'annulent mutuellement.

* Prince Louis-Victor de Broglie, 1892-1987, prix Nobel de physique 1929.

** Professeur Max K.E.L. Planck, 1858-1947, Université de Berlin, Allemagne, prix Nobel de physique 1918.

Note: Les signes + et - de la figure 1.4 représentent les signes des fonctions mathématiques qui décrivent les amplitudes des ondes et n'ont rien à voir avec des charges électriques

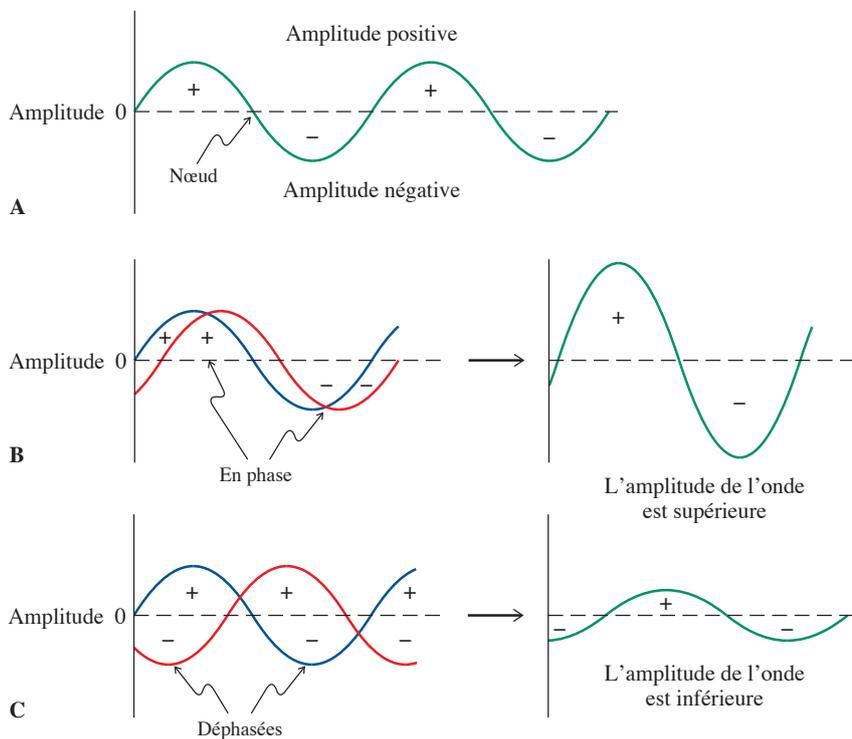


Figure 1-4 (A) Une onde. Les signes des amplitudes ont été attribués arbitrairement. Aux points caractérisés par une amplitude nulle — qu'on appelle des nœuds — l'onde change de signe. (B) Des ondes avec des amplitudes de même signe (en phase) se renforcent l'une l'autre: il en résulte des ondes plus importantes. (C) Des ondes déphasées se soustraient l'une l'autre pour engendrer des ondes plus petites.

Les orbitales atomiques présentent des formes caractéristiques

Lorsqu'on trace le graphe tridimensionnel des fonctions d'onde, on constate que celles-ci ont typiquement l'apparence de sphères ou d'haltères avec des lobes aplatis ou en forme de larmes. Pour la simplicité, on peut considérer que ces dessins artistiques des orbitales atomiques représentent les régions de l'espace où il est probable de rencontrer un électron. Les nœuds y séparent les régions de la fonction d'onde qui sont caractérisées par des signes mathématiques opposés. Au niveau d'un nœud, la valeur de la fonction d'onde est nulle; de ce fait, la probabilité de trouver, à cet endroit, de la densité électronique est égale à zéro. Les fonctions d'onde à énergie élevée présentent plus de nœuds que celles caractérisées par des énergies faibles.

Considérons les formes des orbitales atomiques dans le cas le plus simple, celui de l'atome d'hydrogène, lequel est constitué d'un proton entouré d'un électron. L'unique solution de plus basse énergie pour l'équation d'onde est appelée l'orbitale $1s$, où le chiffre 1 représente le premier (le plus bas) niveau d'énergie. Le sigle orbitalaire indique également la forme et le nombre de nœuds de l'orbitale en question. L'orbitale $1s$ présente une *symétrie sphérique* (figure 1.5) et n'a pas de nœuds. Cette orbitale peut être stylisée sous forme d'une sphère (figure 1.5A) ou peut être tout simplement représentée par un cercle (figure 1.5B).

La fonction d'onde suivante (et de plus haute énergie), l'orbitale $2s$, est, à nouveau, unique et se traduit, elle aussi, par une forme sphérique. L'orbitale $2s$ est plus volumineuse que l'orbitale $1s$; l'électron $2s$, qui est plus énergétique, est, en moyenne, plus éloigné du noyau positif. De surcroît, l'orbitale $2s$ possède un nœud, à savoir une surface sphérique où la probabilité de trouver une quelconque densité électronique est nulle. Cette sphère nodale sépare des régions dans lesquelles la fonction d'onde se présente avec des signes opposés (figure 1.6). Comme c'est le cas pour les ondes classiques, le signe de la fonction d'onde d'un côté ou l'autre du nœud est arbitraire, pour autant qu'il change au niveau dudit nœud. Pour rappel, le signe de la fonction d'onde n'a rien à avoir avec «l'endroit où se trouve l'électron». Comme cela a été mentionné précédemment, la probabilité de présence d'un électron en un point quelconque de l'orbitale est donnée par le carré de la valeur de la fonction d'onde. En outre, le nœud ne représente aucune barrière pour l'électron, lequel, dans cette description, est considéré comme une onde et non comme une particule.

Après l'orbitale $2s$, les équations d'onde qui décrivent l'électron de l'atome d'hydrogène fournissent trois solutions équivalentes d'un point de vue énergétique, les orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Des solutions pareilles, d'égale énergie, sont qualifiées de **dégénérées** (*degenus*, en latin, signifie, sans genre ou d'aucune sorte). Comme le montre la figure 1.7, les orbitales p sont constituées de deux lobes qui ressemblent à un « huit tridimensionnel » ou à un haltère. Une orbitale p est caractérisée par sa direction dans l'espace. Les axes de ces orbitales peuvent être alignés sur n'importe lesquels des axes x , y ou z , d'où l'écriture p_x , p_y et p_z . Les deux lobes de chaque orbitale qui sont de signes opposés sont séparés par un plan nodal qui traverse le noyau de l'atome et qui est perpendiculaire à l'axe de l'orbitale considérée.

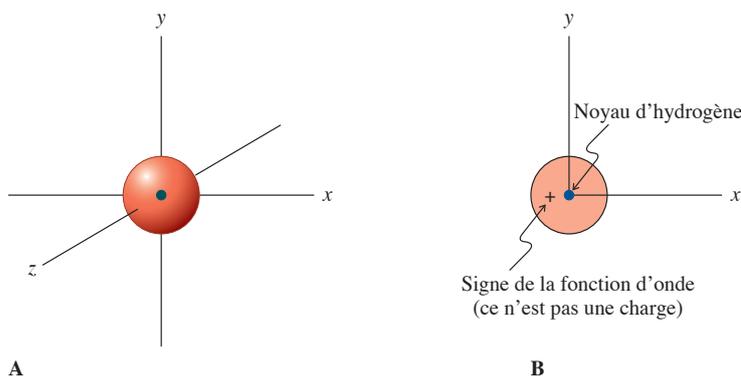


Figure 1-5 Représentation d'une orbitale $1s$: (A) la nature tridimensionnelle de l'orbitale laissant apparaître une symétrie sphérique; (B) une vue simplifiée à deux dimensions. Le signe positif est le signe mathématique de la fonction d'onde et ne traduit pas une charge.

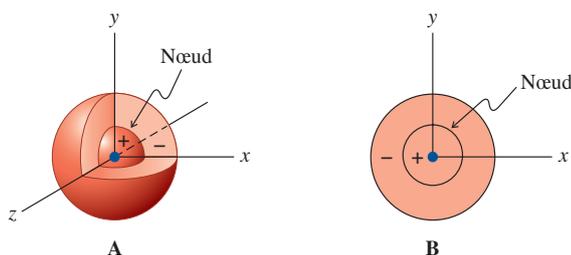


Figure 1-6 Représentations d'une orbitale $2s$. À noter qu'elle est plus volumineuse que l'orbitale $1s$ et qu'on y trouve un nœud. Les signes + et - sont les signes de la fonction d'onde. (A) L'orbitale en trois dimensions, dont une partie a été évidée pour permettre de visualiser le nœud. (B) La représentation plus habituelle de l'orbitale en deux dimensions.

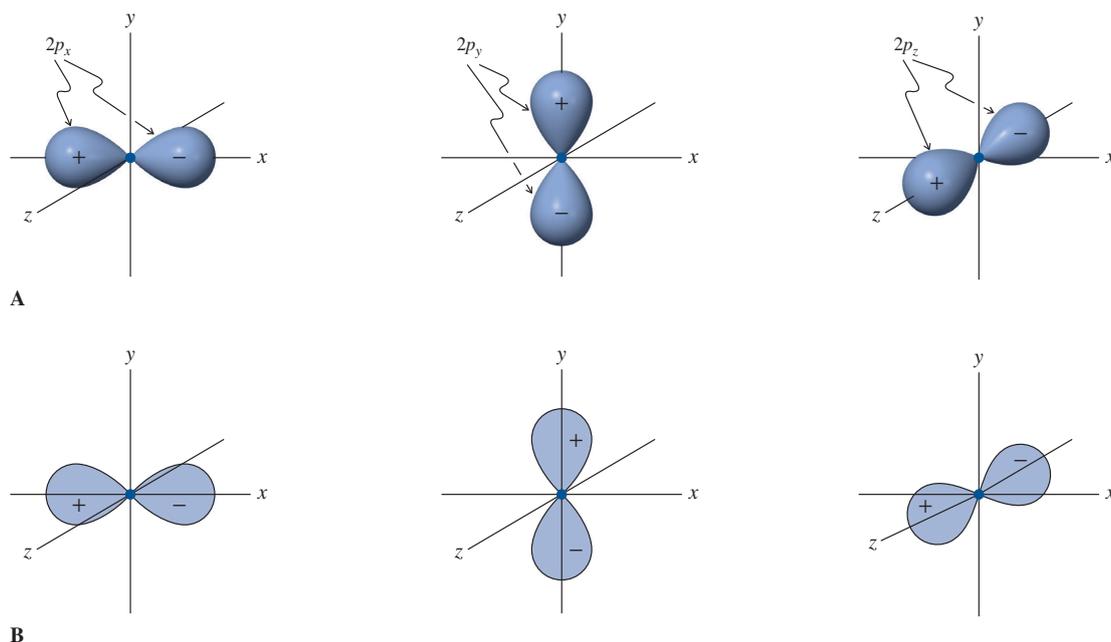
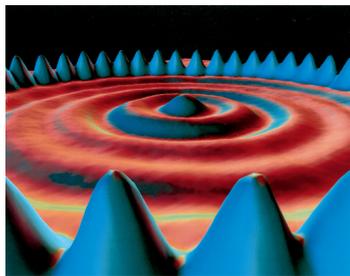


Figure 1-7 Représentations des orbitales $2p$ (A) en trois dimensions et (B) en deux dimensions. On se rappellera que les signes $+$ et $-$ ont trait aux fonctions d'onde et *non* à des charges électriques. Les lobes de signes opposés sont séparés par un plan nodal qui est perpendiculaire à l'axe de l'orbitale. Ainsi, par exemple, l'orbitale p_x est divisée par un plan nodal, en l'occurrence le plan yz .

Les solutions suivantes, de niveau énergétique encore plus élevé, sont les orbitales atomiques $3s$ et $3p$. Leurs formes sont semblables — quoique plus diffuses — à celles de leurs homologues de plus faible énergie et il y a deux nœuds. Les orbitales caractérisées par des énergies encore supérieures ($3d$, $4s$, $4p$, etc.) présentent un nombre accru de nœuds et une grande diversité de formes. Elles ont beaucoup moins d'importance en chimie organique que les orbitales précédentes de moindre énergie. En première approximation, les formes et les propriétés nodales des orbitales atomiques des autres éléments ressemblent assez bien à celles de l'hydrogène. Dès lors, il est tout à fait acceptable d'employer les orbitales s et p dans la description de la configuration électronique de l'hélium, du lithium et ainsi de suite.



Des chercheurs chez IBM ont démontré en 1993 que la description des électrons en termes d'ondes n'est pas qu'une simple construction mathématique et que celle-ci peut être réellement visualisée. À l'aide d'un instrument appelé microscope à balayage à effet tunnel, qui permet d'obtenir des images à l'échelle atomique, ils ont pu obtenir cette vue — améliorée par ordinateur — d'atomes de fer disposés en cercle sur une surface de cuivre. Cette image, qu'ils ont appelée un « corral quantique », laisse entrevoir les électrons se déplaçant par ondes au-dessus de la surface, avec les maxima définissant la trace de ceux-ci dans l'en-tourage des atomes individuels de fer. (Crédit photographique: Dr. Donald Eigler, IBM, San Jose, Californie.)

Le « Aufbauprinzip » régit l'affectation des électrons au sein des diverses orbitales

Les niveaux approximatifs des énergies relatives des orbitales atomiques (jusqu'à $5s$) sont indiqués dans la figure 1.8. Avec l'aide de celle-ci, il est possible de déterminer la configuration électronique de n'importe quel atome du système périodique. Pour ce faire, trois règles sont d'application, qui permettent d'affecter les électrons au sein de leurs orbitales atomiques :

1. Les orbitales de plus faible énergie sont remplies avant celles de plus haute énergie.
2. Aucune orbitale ne peut être occupée par plus de deux électrons d'après le **principe d'exclusion de Pauli***. Qui plus est, ces deux électrons doivent différer par l'orientation de leur moment angulaire intrinsèque, leur **spin**. Deux directions sont possibles pour le spin électronique : celles-ci sont habituellement représentées par des flèches verticales pointant dans des directions opposées. Une orbitale est remplie lorsqu'elle est occupée par deux électrons de spins opposés, que l'on désigne souvent comme des **électrons appariés****.
3. Les orbitales dégénérées, telles que les orbitales p , sont d'abord occupées, chacune, par un électron et chacun de ceux-ci présente le même spin. S'y ajoutent ensuite trois autres électrons avec un spin opposé à celui des électrons de la première série. Cette assertion est fondée sur la **règle de Hund*****.

* Professeur Wolfgang Pauli, 1900-1958, Institut Fédéral Suisse de Technologie, Zurich, prix Nobel de physique 1945.

** N.d.tr.: On dit aussi *électrons appariés*.

*** Professeur Friedrich Hund, 1896-1997, Université de Göttingen, Allemagne.

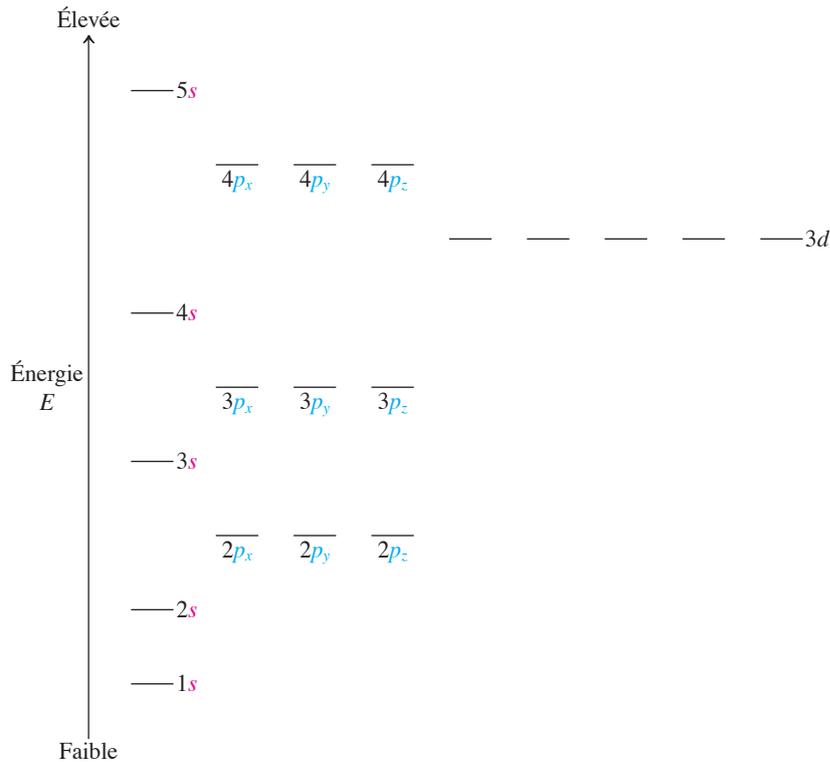


Figure 1-8 Niveaux approximatifs des énergies relatives des orbitales atomiques. Ceux-ci correspondent grosso modo à l'ordre selon lequel lesdites orbitales se remplissent dans les atomes. Les orbitales les moins énergétiques sont remplies les premières; les orbitales dégénérées se remplissent en accord avec la règle de Hund.

Avec ces règles à l'esprit, la détermination de la configuration électronique devient aisée. L'hélium présente deux électrons dans l'orbitale $1s$ et sa structure électronique s'écrit, de manière abrégée, $(1s)^2$. Le lithium $[(1s)^2(2s)^1]$ et le béryllium $[(1s)^2(2s)^2]$ ont, respectivement, un et deux électrons en plus dans l'orbitale $2s$. À partir du bore $[(1s)^2(2s)^2(2p)^1]$, on commence à remplir les trois orbitales $2p$ dégénérées. Ce remplissage continue en passant par le carbone et l'azote à la suite de quoi l'ajout d'électrons de spins opposés dans le cas de l'oxygène, du fluor et du néon aboutit à la saturation de tous les niveaux p . Les configurations électroniques de quatre éléments sont détaillées dans la figure 1.9. Les atomes dont les orbitales atomiques sont complètement remplies sont dits être caractérisés par une **configuration à enveloppe fermée**. C'est le cas, par exemple, de l'hélium, du néon et de l'argon (figure 1.10). Le carbone, par contre, présente une **configuration à enveloppe ouverte**.

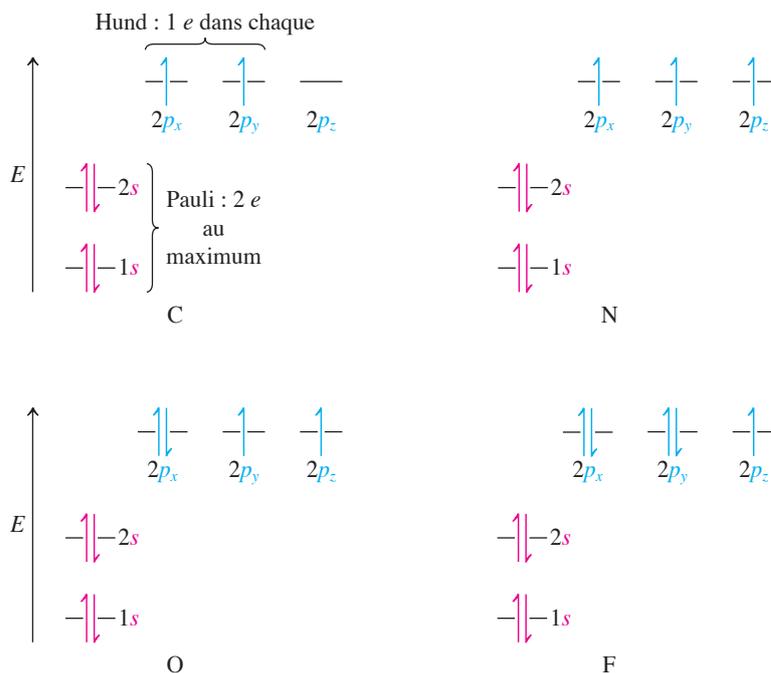
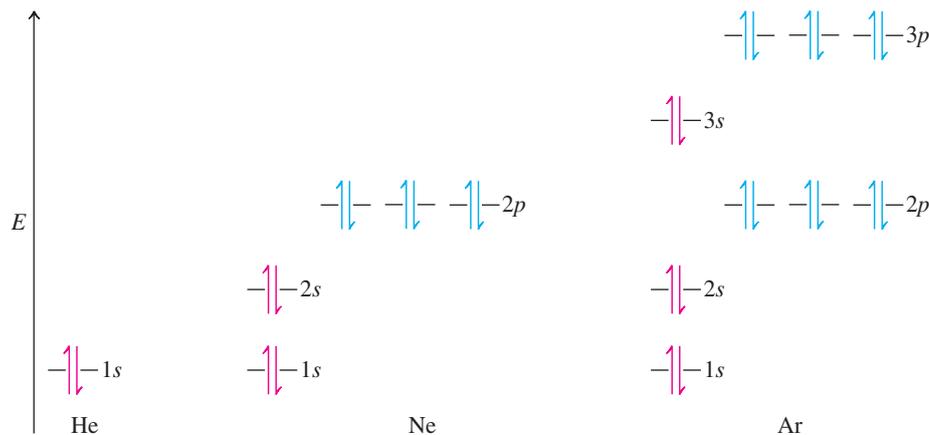


Figure 1-9 Les configurations électroniques les plus stables du carbone, $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, de l'azote, $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$, de l'oxygène, $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et du fluor, $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$. On remarquera que les spins des électrons non appariés des orbitales p obéissent à la règle de Hund et que ceux des électrons appariés des orbitales (remplies) $1s$ et $2s$ obéissent à la fois au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund. L'ordre de remplissage des orbitales p a été choisi arbitrairement selon la séquence p_x, p_y, p_z . Toute autre séquence de remplissage eût été également correcte.

Figure 1-10 Configurations à enveloppe fermée des gaz nobles : hélium, néon et argon.



Le procédé qui consiste à ajouter des électrons un à un à la séquence des orbitales telle qu'il est présenté dans la figure 1.8 est appelé le «**Aufbauprinzip**» (*Aufbau*, en allemand, signifie construction). On comprend aisément que ce «Aufbauprinzip» fournisse un support rationnel à la stabilité du doublet et de l'octet d'électrons. Ces nombres sont nécessaires pour réaliser des configurations à enveloppe fermée. Pour l'hélium, la configuration à enveloppe fermée est une orbitale $1s$ remplie par deux électrons de spins opposés. Dans le néon, les orbitales $2s$ et $2p$ sont occupées par huit électrons surnuméraires ; dans l'argon, les niveaux $3s$ et $3p$ hébergent encore huit autres électrons (figure 1.10). Le fait que des orbitales $3d$ soient disponibles pour les éléments de la troisième période fournit une explication au phénomène d'expansion de la couche de valence (paragraphe 1.4) et à l'assouplissement de l'application stricte de la règle de l'octet au-delà du néon.

On peut obtenir une vérification expérimentale, et notamment quantitative de l'ordre relatif des niveaux d'énergie des orbitales apparaissant dans les figures 1.8 à 1.10 en mesurant les potentiels d'ionisation des électrons correspondants, c'est-à-dire les énergies requises pour arracher ces électrons de leurs orbitales respectives. Il faut plus d'énergie à cet effet pour une orbitale $1s$ que pour une orbitale $2s$. De même, éjecter un électron d'un niveau $2s$ est plus difficile que pour son pendant $2p$, et ainsi de suite. Intuitivement, ceci est facile à comprendre : en passant des orbitales basses aux orbitales plus lointaines, celles-ci deviennent plus diffuses et les électrons qui y sont associés sont localisés (en moyenne) à des distances de plus en plus grandes du noyau chargé positivement. La loi de Coulomb nous indique que de tels électrons seront de moins en moins «retenus» par ledit noyau.

Exercice 1-13

À l'aide de la figure 1.8, écrire les configurations électroniques du soufre et du phosphore.

En résumé, le mouvement des électrons autour du noyau est décrit par des équations d'onde. Leurs solutions, les orbitales atomiques, peuvent être représentées symboliquement par des régions situées dans l'espace, dont chaque point possède une valeur numérique positive, négative ou nulle (au nœud), valeurs dont le carré représente la probabilité d'y trouver l'électron. Le «Aufbauprinzip» nous permet d'établir la configuration électronique de tous les atomes.

1-7 Orbitales moléculaires et liaisons covalentes

Nous allons à présent examiner comment les liaisons covalentes s'établissent par le recouvrement des orbitales atomiques.

La liaison dans la molécule d'hydrogène résulte du recouvrement des orbitales atomiques $1s$

Commençons par considérer le cas le plus simple : la liaison entre les deux atomes d'hydrogène dans H_2 . Dans une structure de Lewis représentant la molécule d'hydrogène, on indique la liaison sous la forme d'une paire d'électrons partagés par les deux atomes de sorte que chacun de ceux-ci adopte la configuration de l'hélium. Mais comment concevoir la molécule H_2 en termes d'orbitales atomiques ?

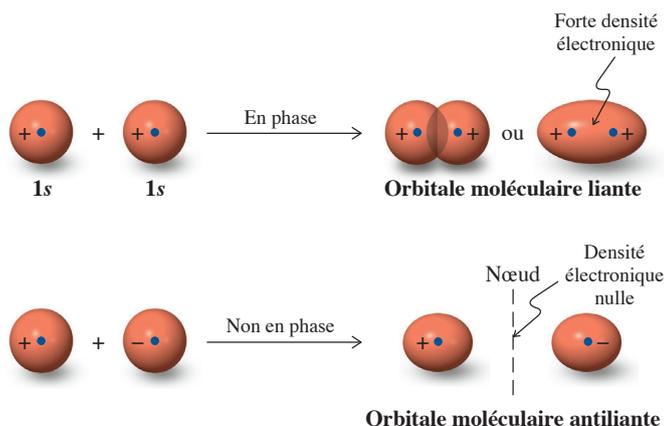


Figure 1-11 Combinaisons en phase (liante) ou non en phase (antiliante) des orbitales atomiques 1s. Les signes + et - représentent les signes de la fonction d'onde et non des charges. Dans les orbitales moléculaires liantes, les électrons accusent une forte probabilité d'occupation de l'espace situé *entre* les noyaux atomiques, ce qui conditionne une liaison efficace (comparer avec la figure 1.2). L'orbitale moléculaire antiliante laisse entrevoir un plan nodal, où la probabilité de rencontrer des électrons est nulle. Dans les orbitales moléculaires antiliantes, les électrons ont plus de chance de se retrouver *en dehors* de l'espace internucléaire et ils ne contribuent dès lors pas à réaliser une liaison.

C'est à Pauling* que l'on doit la réponse à cette question: *les liaisons résultent du recouvrement en phase des orbitales atomiques*. Quelle est la signification de cette phrase? Il faut se rappeler que les orbitales atomiques sont les solutions des équations d'onde. Comme des ondes, elles peuvent interagir de façon à se renforcer (figure 1.4B) si le recouvrement concerne des zones de la fonction d'onde qui présentent le même signe, c'est-à-dire qui sont *en phase*. Mais elles peuvent aussi interagir de manière annihilante si le recouvrement se réalise entre des zones de signe contraire, c'est-à-dire *déphasées* (figure 1.4C).

Le recouvrement en phase des deux orbitales 1s donne naissance à une nouvelle orbitale de plus basse énergie appelée l'**orbitale moléculaire liante** (figure 1.11). Dans cette combinaison liante, la fonction d'onde qui caractérise l'espace internucléaire est considérablement renforcée. Dès lors, la probabilité, en cette région, de rencontrer les électrons occupant cette orbitale moléculaire est très élevée: ceci est la condition indispensable pour établir une liaison entre les deux atomes. Cette description rappelle fortement ce que montre la figure 1.2. Le fait de considérer deux fonctions d'onde de signes *positifs* pour représenter la combinaison en phase des deux orbitales 1s (figure 1.11) est arbitraire. Un recouvrement de deux orbitales de signes *negatifs* conduirait à des résultats identiques. En d'autres mots, c'est le recouvrement entre des lobes *semblables* qui crée la liaison, quel que soit le signe de la fonction d'onde.

Par contre, le recouvrement non en phase entre les mêmes orbitales atomiques provoque une interaction déstabilisante et il en résulte une **orbitale moléculaire antiliante**. Dans cette orbitale moléculaire antiliante, l'amplitude de la fonction d'onde s'annule dans l'espace interatomique, de sorte qu'il y apparaît un nœud (figure 1.11).

Bref, le résultat net de l'interaction des deux orbitales atomiques 1s de l'hydrogène est l'apparition de deux orbitales moléculaires. L'une est liante et plus faible en énergie; l'autre est antiliante et plus élevée en énergie. Comme le nombre total d'électrons disponibles pour le système vaut seulement deux, on comprend que ceux-ci se positionnent dans l'orbitale moléculaire dont le contenu énergétique est le plus faible: la liaison à deux électrons. Il en résulte une diminution de l'énergie totale, rendant ainsi H_2 plus stable que deux atomes d'hydrogène isolés.

Cette différence entre les niveaux d'énergie correspond à la force de la liaison H-H. Une telle interaction peut être décrite schématiquement dans un diagramme d'énergie, comme le montre la figure 1.12A.

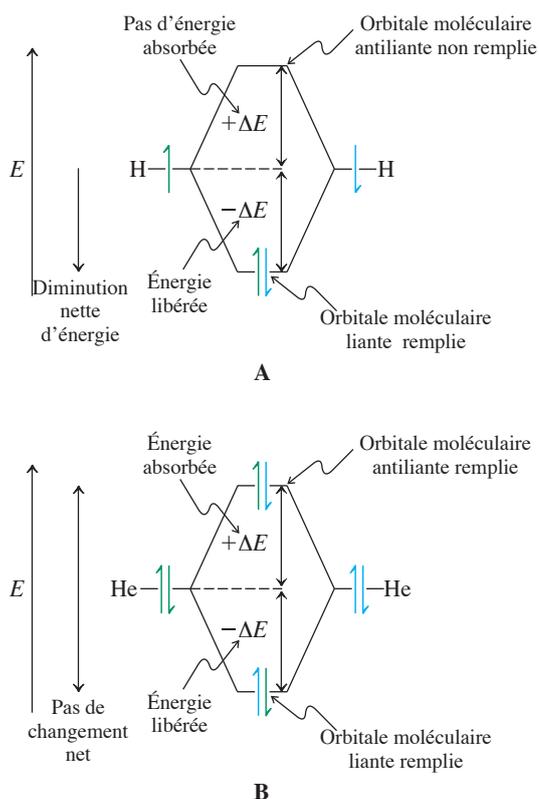
On comprend aisément à présent pourquoi l'hydrogène existe sous forme diatomique (H_2), tandis que l'hélium est un gaz monoatomique. Le recouvrement de deux orbitales atomiques complètement remplies, comme dans He_2 (avec un total de quatre électrons), aboutit à des orbitales — l'une liante et l'autre antiliante — *qui toutes deux sont remplies* (figure 1.12B). De ce fait, la réalisation d'une liaison He-He ne se traduit pas par une diminution de l'énergie totale du système.

Le recouvrement des orbitales atomiques donne naissance à des liaisons sigma et à des liaisons pi

La formation d'orbitales moléculaires à la suite du recouvrement d'orbitales atomiques ne s'applique pas qu'aux orbitales 1s de l'hydrogène mais également à d'autres orbitales atomiques. En général, le recouvrement de n orbitales atomiques, quelles qu'elles soient, fournit n orbitales moléculaires. Dans le cas d'une liaison simple à deux électrons, $n = 2$, de sorte que les deux orbitales moléculaires sont, respectivement, la liante et l'antiliante. La quantité d'énergie dont le niveau liant s'abaisse et dont le

* Professeur Linus Pauling, 1901-1994, Université de Stanford, États-Unis, prix Nobel de chimie 1954 et de la paix 1963.

Figure 1-12 Représentation schématique de l'interaction de deux orbitales atomiques simplement (A) — comme dans H_2 — et doublement (B) occupées — comme dans He_2 — pour engendrer deux orbitales moléculaires (OM). (L'échelle de ces diagrammes n'est pas la même.) La formation d'une liaison H-H est favorable parce qu'on assiste à la stabilisation de deux électrons. Quant à la formation d'une liaison He-He, elle a pour corollaire la stabilisation de deux électrons (dans l'OM liante) mais aussi la déstabilisation de deux autres (dans l'OM antiliante). La création d'une liaison entre deux atomes d'hélium n'aboutit globalement à aucune stabilisation nette. C'est pourquoi l'hélium est monoatomique.



niveau antiliant s'élève est appelée le dédoublement des niveaux d'énergie. Celui-ci, qui est le reflet de la force de la liaison ainsi réalisée, dépend de plusieurs facteurs. Ainsi, par exemple, *le recouvrement est toujours meilleur entre des orbitales de gabarits et d'énergies comparables*. C'est pourquoi, deux orbitales $1s$ interagissent plus efficacement que ne le ferait une orbitale $1s$ avec une orbitale $3s$.

Des *facteurs géométriques* jouent également un rôle significatif dans le degré de recouvrement. Ceci est très important pour les orbitales présentant un caractère directionnel, telles que les orbitales p , qui donnent naissance à deux types de liaisons : l'une où les orbitales atomiques sont alignées selon l'axe internucléaire (cf. A, B, C et D dans la figure 1.13) et une autre, où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à ce même axe (cf. E, figure 1.13). Le premier recouvrement donne lieu à ce qu'on appelle des **liaisons sigma** (σ), le second à des **liaisons pi** (π). Toutes les liaisons simples carbone-carbone sont du type σ , alors que les liaisons doubles et triples ont aussi des composantes π (cf. paragraphe 1.8).

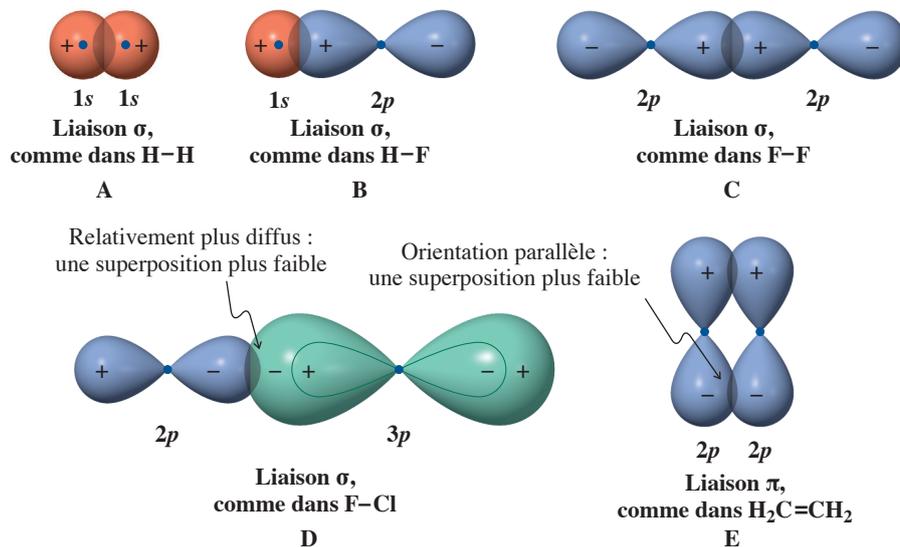


Figure 1-13 Liaisons entre des orbitales atomiques, (A) $1s$ et $1s$ (par ex., H_2); (B) $1s$ et $2p$ (par ex., HF); (C) $2p$ et $2p$ (par ex., F_2); (D) $2p$ et $3p$ (par ex., FCl), alignées selon l'axe internucléaire, réalisant des liaisons σ ; (E) $2p$ et $2p$, perpendiculaires à l'axe internucléaire (par ex. $H_2C=CH_2$, réalisant une liaison π). À noter l'emploi arbitraire de signes 1 et 2 pour indiquer les interactions en phase des fonctions d'onde. En (D), noter la présence d'un « 8 » de l'orbitale $3p$, laquelle est plus diffuse que son pendant $2p$.

Exercice 1-14

Mise en pratique des concepts : diagrammes des orbitales moléculaires avec dédoublement des niveaux d'énergie

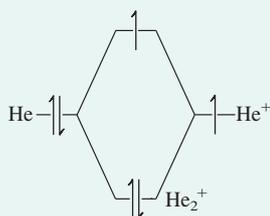
Élaborer un diagramme des orbitales moléculaires avec dédoublement des niveaux d'énergie pour la liaison dans He_2^+ . Cette liaison est-elle favorable ?

Stratégie

Pour déduire les orbitales moléculaires de la liaison hélium-hélium, il faut que nous choisissons les orbitales atomiques appropriées en vue d'imaginer leur recouvrement. Le tableau périodique (tableau 1.1) ainsi que le «Aufbauprinzip» (figure 1.10) nous indiquent que l'orbitale en question est l'orbitale $1s$. Dès lors, une liaison entre deux atomes de He se créera de la même manière qu'une liaison entre deux atomes d'hydrogène (figure 1.11), à savoir par le recouvrement de deux orbitales atomiques $1s$.

Solution

L'interaction en phase aboutira à l'orbitale moléculaire liante de plus basse énergie (par rapport à l'orbitale $1s$ de départ). Par contre, l'interaction déphasée produira l'orbitale moléculaire antiliante de plus haute énergie. Le diagramme d'énergie est pratiquement identique à ceux qui ont été présentés dans la figure 1.12 (A et B), sauf que He_2^+ ne contient que trois électrons. Le «Aufbauprinzip» exige que le remplissage se fasse à partir du niveau énergétique le plus bas. Voilà pourquoi deux électrons (liants) vont se loger dans l'orbitale de plus basse énergie, tandis que le troisième (l'antiliant) va se positionner dans celle d'énergie supérieure.



L'effet global qui résulte de tout cela est celui d'une interaction favorable (au contraire de ce qui se passe avec He_2 neutre, cf. figure 1.12B). De fait, il est possible d'obtenir du He_2^+ en soumettant à une décharge électrique du He^+ en présence de He, ce qui démontre bien que la formation d'une liaison est favorable dans ce cas.

Exercice 1-15

Essayez par vous-même

Élaborez un diagramme des orbitales moléculaires avec dédoublement des niveaux d'énergie pour la liaison dans LiH. Cette liaison est-elle favorable ? (**Attention** : dans ce cas-ci, les énergies des orbitales appelées à se recouvrir ne sont pas les mêmes. **Indication** : consulter le Paragraphe 1.6, surtout au sujet du «Aufbauprinzip». Quelles sont les configurations électroniques de Li et H ? Le dédoublement des niveaux d'énergie d'orbitales d'énergies différentes se fait de manière à pousser vers le haut le niveau le plus élevé et à abaisser celui qui est le plus bas.)

En résumé, nous avons réalisé un grand périple dans la description de la liaison. D'abord, nous concevions les liaisons en termes de forces coulombiennes, puis sous l'angle de la covalence avec le partage de paires d'électrons et à présent nous disposons d'un modèle relevant de la mécanique quantique. Les liaisons résultent du recouvrement des orbitales atomiques. Les deux électrons de la liaison se placent dans l'orbitale moléculaire liante. Comme cette orbitale moléculaire est moins énergétique que ne l'étaient les deux orbitales atomiques au départ, il y a libération d'énergie lors de la formation d'une liaison. Cette diminution de l'énergie du système représente la force de la liaison.

1-8 Des orbitales hybrides assurant les liaisons dans les molécules complexes

Nous allons à présent élaborer des stratégies qui permettent d'expliquer les liaisons dans des molécules plus complexes, toujours en se référant à la mécanique quantique. Comment doit-on faire usage des orbitales atomiques pour concevoir des molécules linéaires (comme BeH_2), trigonales (comme BH_3) et tétraédriques (comme CH_4) ?

Figure 1-14 Promotion d'un électron du béryllium pour permettre d'impliquer deux électrons de valence dans des liaisons.

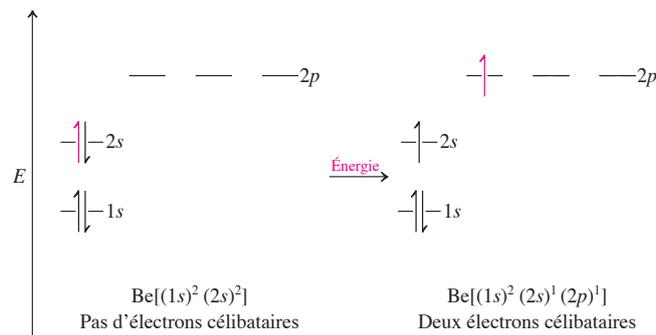
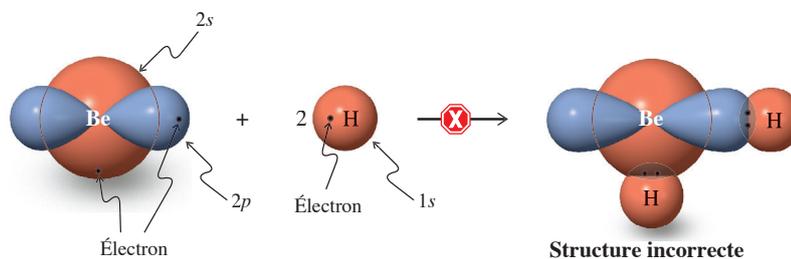


Figure 1-15 Possibilité de liaisons — mais incorrecte — dans BeH_2 par une orbitale $2s$ et une orbitale $2p$ du béryllium, employées séparément. La surface nodale de l'orbitale $2s$ n'est pas représentée. De plus, les deux autres orbitales p vides ainsi que l'orbitale de plus faible énergie, $1s$, qui est remplie, ne sont pas indiquées pour la clarté. Les points sont les électrons de valence.



Considérons la molécule d'hydrure de béryllium, BeH_2 . Le béryllium possède deux électrons dans l'orbitale $1s$ et deux autres électrons dans l'orbitale $2s$. Ne présentant pas d'électrons non appariés*, cet atome est, comme tel, incapable de contracter des liaisons. Cependant, une quantité relativement faible d'énergie est requise pour promouvoir un électron de l'orbitale $2s$ vers un des niveaux $2p$ (figure 1.14), énergie qui sera largement restituée lors de la formation des liaisons. Avec la configuration $1s^2 2s^1 2p^1$, le béryllium est ainsi apte à réaliser des liaisons puisqu'il y a maintenant deux orbitales atomiques, avec un seul électron, disponibles pour un recouvrement.

On pourrait proposer la formation de liaisons, d'une part, par le recouvrement de l'orbitale $2s$ du Be avec l'orbitale $1s$ d'un H et d'autre part, par le recouvrement de l'orbitale $2p$ du Be avec l'orbitale $1s$ d'un second H (figure 1.15). Cette proposition aboutirait à une structure moléculaire présentant deux liaisons différentes, de longueurs inégales et avec vraisemblablement une configuration anguleuse. Par ailleurs, la théorie de la répulsion des électrons prévoit que des composés tels que BeH_2 doivent présenter des structures *linéaires* (paragraphe 1.3). Des expériences avec des composés apparentés confirment cette prédiction et démontrent également que les liaisons contractées par le béryllium sont de longueurs *égales***.

Les orbitales hybrides sp donnent naissance à des structures linéaires

Comment peut-on rendre compte de cette géométrie en termes d'orbitales ? Pour répondre à cette question, il faut faire appel à une approche de la mécanique quantique appelée **hybridation des orbitales**. Tout comme les orbitales atomiques d'atomes différents peuvent se mélanger pour former des orbitales moléculaires, de la même manière des orbitales atomiques d'un même atome peuvent se combiner pour former de nouvelles **orbitales hybrides**.

Pour le béryllium, si on mélange la fonction d'onde $2s$ avec l'une des $2p$, on obtient deux nouvelles orbitales hybrides, qu'on écrit sp et qui possèdent 50 % de caractère s et 50 % de caractère p . Ce mélange réarrange les lobes des orbitales dans l'espace, comme le montre la figure 1.16 : les parties les plus importantes des orbitales, encore appelées lobes frontaux, pointent à 180° l'un de l'autre. Il y a en plus deux petits lobes à l'arrière (un pour chaque hybride sp) dont le signe est opposé. Les deux orbitales restantes p ne sont pas modifiées.

Le recouvrement des lobes frontaux sp avec les orbitales $1s$ de deux hydrogènes permet de former les liaisons dans BeH_2 . L'angle de 180° qui résulte de ce type d'hybridation rend minimale la répulsion des électrons. Les lobes frontaux ainsi hypertrophiés de ces orbitales hybrides permettent en outre de réaliser un meilleur recouvrement que ne le feraient les lobes des orbitales non hybridées ; il en résulte de ce fait une liaison plus solide.

* N.d.tr. : ces électrons non appariés sont aussi appelés des électrons célibataires.

** Ces prédictions ne peuvent pas être vérifiées dans le cas de BeH_2 comme tel, parce que cette molécule se présente sous forme d'un réseau complexe d'atomes de Be et H. Par contre, BeF_2 et $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ existent sous forme de molécules individuelles en phase gazeuse et s'y présentent avec les structures prévues.

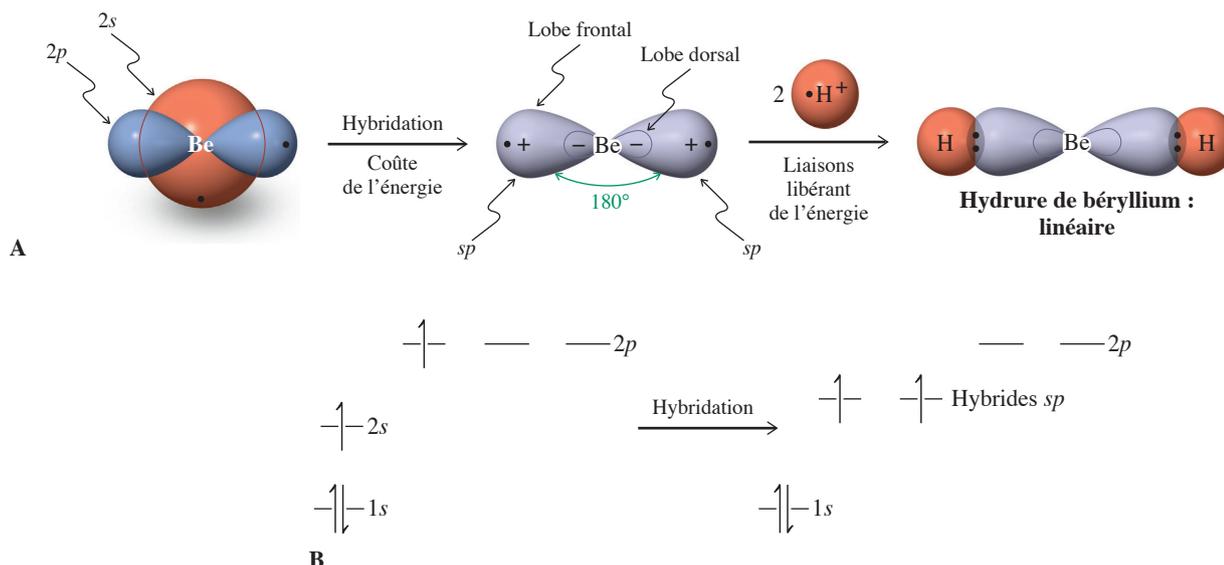


Figure 1-16 La création, par hybridation au sein du béryllium, de deux hybrides sp . (A) Les liaisons qui en résultent confèrent à BeH_2 une structure linéaire. À nouveau, les orbitales p restantes de même que l'orbitale $1s$ ont été omises pour la clarté. Le signe de la fonction d'onde des grands lobes sp est contraire à celui des petits lobes. (B) Les modifications énergétiques accompagnant l'hybridation. L'orbitale $2s$ et une orbitale $2p$ se combinent pour donner deux hybrides sp d'énergie intermédiaire. Les énergies de l'orbitale $1s$ et des orbitales $2p$ restantes sont inchangées.

Il faut remarquer que l'hybridation ne change pas le nombre total des orbitales disponibles pour des liaisons. L'hybridation des quatre orbitales du béryllium fait apparaître une nouvelle série de quatre orbitales : deux orbitales hybrides sp et deux orbitales $2p$ relativement inchangées. On verra par la suite que le carbone met en œuvre des hybrides sp pour former des liaisons triples.

Les orbitales hybrides sp^2 engendrent des structures trigonales

Considérons à présent le groupe des éléments du tableau périodique qui possèdent trois électrons de valence. Quel mode de liaison peut-on concevoir pour le borane BH_3 ? La promotion d'un électron $2s$ du bore vers l'un des niveaux $2p$ fournit les trois orbitales atomiques monoremplies (une $2s$ et deux $2p$) nécessaires pour la formation de trois liaisons. La combinaison de ces orbitales atomiques engendre *trois* nouvelles orbitales hybrides, lesquelles sont désignées par le sigle sp^2 pour indiquer les orbitales atomiques qui les composent 67% de p et 33% de s (figure 1.17). La troisième orbitale p est inchangée de sorte que le nombre total d'orbitales reste le même, en l'occurrence quatre.

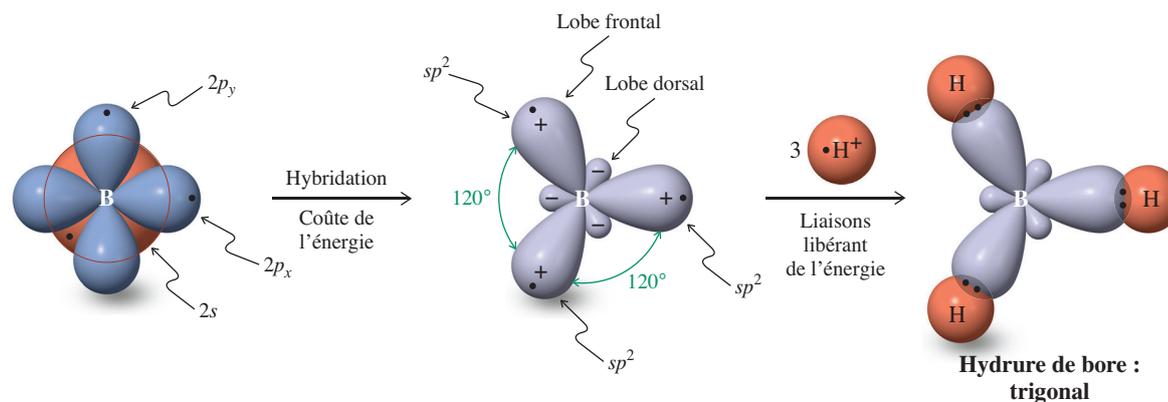


Figure 1-17 Hybridation du bore conduisant à trois hybrides sp^2 . Les liaisons qui en résultent font que la structure de BH_3 est trigonale plane. Il y a trois lobes frontaux d'un signe déterminé et trois lobes dorsaux de signe contraire. L'orbitale p restante (p_z) s'étend perpendiculairement au plan de la molécule (le plan de la page ; un lobe p_z est au-dessus, l'autre en dessous de ce plan) et n'a pas été représentée. Par analogie avec la figure 1.16B, le diagramme énergétique relatif au bore hybridé comprend trois niveaux sp^2 , d'égale énergie et occupés par un seul électron ainsi qu'un niveau $2p$ restant vide, en plus de l'orbitale $1s$ complètement remplie.

Les lobes frontaux des trois orbitales sp^2 du bore recouvrent respectivement les orbitales $1s$ de trois atomes d'hydrogène de manière à former la molécule trigonale plane qu'est BH_3 . À nouveau, l'hybridation rend minimale la répulsion électronique et améliore le recouvrement, bref conditionne des liaisons plus solides. L'orbitale inchangée p qui reste est située perpendiculairement au plan incorporant les hybrides sp^2 . Elle est vide et son rôle dans les liaisons n'est pas significatif.

La molécule BH_3 est **isoélectronique** avec le cation méthyle, CH_3^+ ; cela veut dire que ces deux entités contiennent le même nombre d'électrons. Les liaisons au sein de CH_3^+ nécessitent également l'emploi de trois orbitales hybrides sp^2 et on verra bientôt que le carbone fait appel à des hybrides sp^2 lors de la formation d'une liaison double.

L'hybridation sp^3 rend compte de la configuration des composés carbonés tétraédriques

Considérons l'élément dont les liaisons nous seront d'un intérêt majeur : le carbone. Sa configuration électronique est $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, avec deux électrons non appariés résidant dans deux orbitales $2p$. La promotion d'un électron de $2s$ vers $2p$ a pour conséquence la création de quatre orbitales remplies avec un seul électron apte à former une liaison. Nous avons déjà appris que l'arrangement spatial des quatre liaisons C–H du méthane qui provoque le moins de répulsion électronique est de type tétraédrique (paragraphe 1.3). Pour pouvoir réaliser pareille géométrie, l'orbitale $2s$ du carbone s'hybride avec *chacune des trois* orbitales $2p$ de manière à engendrer *quatre* orbitales équivalentes sp^3 dont la symétrie est tétraédrique, chaque orbitale (avec 75 % de caractère p et 25 % de s) contenant un électron. Le recouvrement de celles-ci avec quatre orbitales $1s$ d'atomes d'hydrogène fournit le méthane avec ses quatre liaisons C–H identiques. Les angles des liaisons HCH sont typiques d'un tétraèdre : $109,5^\circ$ (figure 1.18).

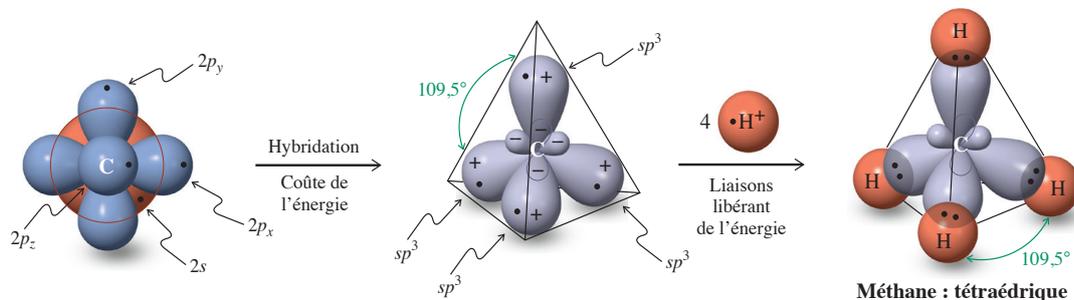


Figure 1-18 Hybridation du carbone conduisant à quatre hybrides sp^3 . Les liaisons qui en résultent confèrent à CH_4 et à d'autres composés carbonés des structures tétraédriques. Les hybrides sp^3 contiennent de petits lobes dorsaux de signes opposés à ceux des lobes frontaux. Par analogie avec la figure 1.16B, le diagramme énergétique relatif au carbone hybridé en sp^3 contient quatre niveaux sp^3 , d'égale énergie et occupés par un seul électron, en plus de l'orbitale $1s$ complètement remplie.

N'importe quelle combinaison d'orbitales atomiques et d'orbitales hybrides peut donner lieu à un recouvrement se traduisant par la formation d'une liaison. Ainsi, par exemple, le recouvrement des quatre orbitales sp^3 du carbone avec quatre orbitales $3p$ d'atomes de chlore aura pour résultat le tétrachlorométhane, CCl_4 . Les liaisons carbone-carbone, quant à elles, sont réalisées par le recouvrement de deux orbitales hybrides. Dans l'éthane, CH_3-CH_3 (figure 1.19), cette liaison résulte du recouvrement de deux hybrides sp^3 , provenant de chacun des deux carbones des entités CH_3 . Chaque atome d'hydrogène dans le méthane et l'éthane peut être remplacé par CH_3 ou par d'autres groupes, ce qui permet de réaliser diverses combinaisons nouvelles.

Dans toutes ces molécules, et dans bon nombre d'autres encore, *le carbone est quasi tétraédrique*. C'est cette capacité que présente le carbone à former des chaînes d'atomes portant une variété de substituants surnuméraires qui justifie l'extraordinaire diversité de la chimie organique.

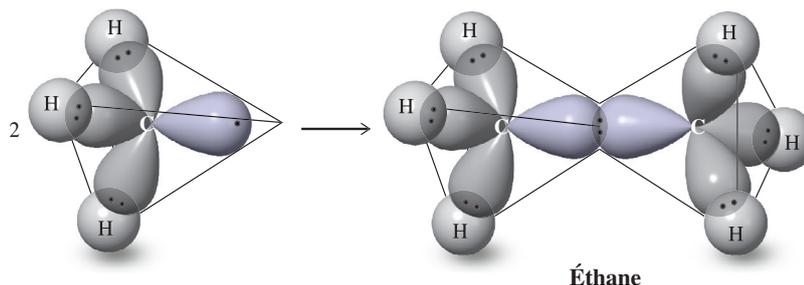


Figure 1-19 Recouvrement de deux orbitales sp^3 pour former la liaison carbone-carbone dans l'éthane.

Les orbitales hybrides peuvent contenir des paires électroniques libres : c'est le cas pour l'ammoniac et l'eau

Au moyen de quelles orbitales va-t-on décrire les liaisons dans les molécules d'ammoniac et d'eau (cf. exercice 1.5)? Commençons par l'ammoniac. La configuration électronique de l'azote, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$, rend compte de la trivalence de l'azote, trois liaisons covalentes étant nécessaires pour réaliser l'octet. On pourrait employer, à cette fin, les trois orbitales p pour assurer le recouvrement, laissant la paire d'électrons non liants dans l'orbitale $2s$. Cependant, un pareil arrangement ne permet pas de minimiser la répulsion électronique. La meilleure solution consiste à nouveau à faire appel à l'hybridation sp^3 . Trois des orbitales sp^3 serviront à réaliser les liaisons avec les atomes d'hydrogène tandis que la quatrième abritera la paire électronique libre. Les angles des liaisons HNH ($107,3^\circ$) dans l'ammoniac sont quasiment tétraédriques (figure 1.20).

De même, les liaisons au sein de la molécule d'eau sont mieux décrites lorsqu'on considère que l'oxygène s'hybride en sp^3 . L'angle des liaisons HOH vaut $104,5^\circ$, soit une valeur qui, une fois de plus, avoisine celle de l'angle tétraédrique.

C'est la présence de paires d'électrons libres qui permet d'expliquer pourquoi les angles des liaisons dans NH_3 et H_2O sont inférieurs à la valeur tétraédrique ($109,5^\circ$). Comme ces paires ne sont pas engagées dans des partages, elles sont localisées à une plus grande proximité du noyau de l'atome, azote ou oxygène. Ce phénomène provoque un accroissement de la répulsion vis-à-vis des électrons impliqués dans les diverses liaisons avec des hydrogènes, aboutissant, dès lors, comme on l'observe, à une légère fermeture des angles des liaisons.

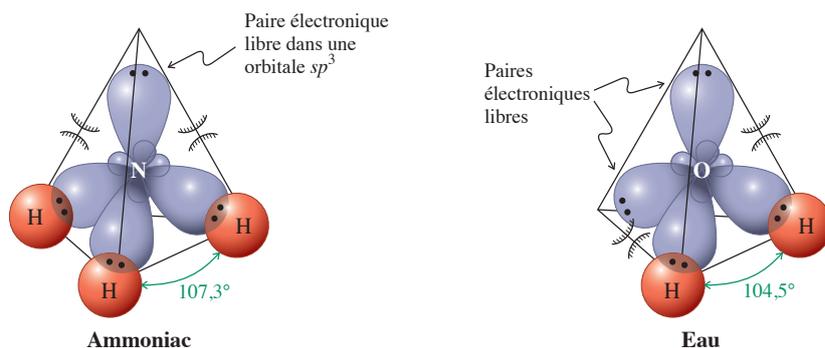


Figure 1-20 Liaisons et répulsions électroniques dans les molécules d'ammoniac et d'eau. Les arcs représentent la répulsion électronique accrue, due aux paires d'électrons libres situées près du noyau central.

Des liaisons pi sont présentes dans l'éthène (éthylène) et dans l'éthyne (acétylène)

La liaison double dans les alcènes, tels que l'éthène (éthylène), et la liaison triple dans les alcynes, tels que l'éthyne (acétylène), résultent de la capacité qu'affichent les orbitales atomiques du carbone d'adopter, respectivement, une hybridation sp^2 et sp . Ainsi donc, les liaisons σ dans l'éthène proviennent toutes d'orbitales hybrides sp^2 en provenance du carbone : Csp^2-Csp^2 en ce qui concerne la liaison C-C et Csp^2-H1s pour l'ancrage des quatre hydrogènes (figure 1.21). Au contraire de ce qui se présentait dans le cas de BH_3 , avec une orbitale p vide sur le bore, les orbitales restantes p , non hybridées, appartenant aux carbones éthyléniques, contiennent, chacune, un électron; leur recouvrement permet la formation d'une liaison π (voir, pour rappel, la figure 1.13E). Dans l'éthyne, l'infrastructure σ est faite de liaisons mettant en jeu des orbitales hybrides Csp . Une telle disposition laisse pour compte deux orbitales p (occupées par un seul électron) sur chaque carbone, ce qui permet la formation de deux liaisons π (figure 1.21).

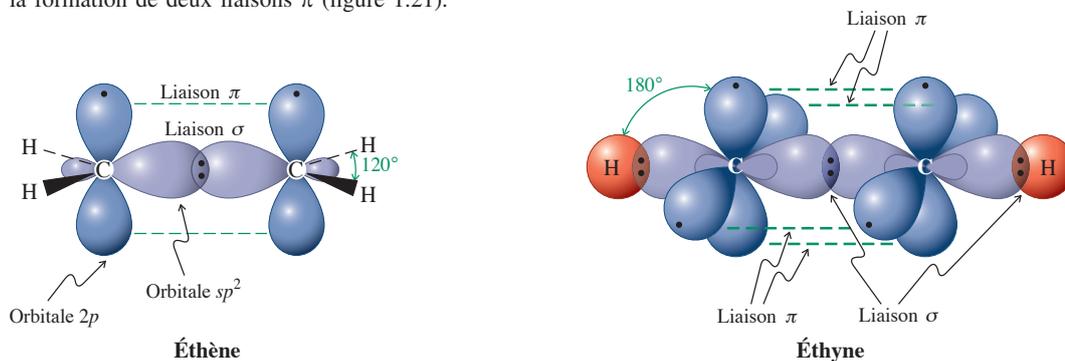


Figure 1-21 La liaison double dans l'éthène (éthylène) et la liaison triple dans l'éthyne (acétylène).

Exercice 1-16

Exposer schématiquement l'hybridation et le mode de liaison permettant d'expliquer l'existence du cation méthyle, CH_3^+ de même que de l'anion méthyle, CH_3^- .

Exercice 1-17

Mise en pratique des concepts : recouvrement d'orbitales dans l'eau

Bien qu'il fut commode de décrire l'eau comme contenant un atome d'oxygène hybridé en sp^3 , une telle hybridation est ici défavorable en comparaison avec C (dans le méthane) et N (dans l'ammoniac). La raison est que, pour O, la différence d'énergie entre l'orbitale $2s$ et ses orbitales p est à présent tellement grande que le coût énergétique de l'hybridation ne peut plus être compensé par le nombre trop restreint de liaisons avec des atomes H (deux, au lieu de quatre ou trois). En fait, l'oxygène fait intervenir des orbitales (essentiellement) non hybridées pour réaliser ses liaisons. Pourquoi y a-t-il une plus grande séparation d'énergie entre l'orbitale $2s$ et les orbitales p de O ? (**Indication** : lorsque vous vous dirigez de C vers F dans la deuxième rangée horizontale du tableau périodique, la charge positive du noyau augmente régulièrement. Pour revoir quelles sont les répercussions de ceci sur les énergies des orbitales, consulter la fin du Paragraphe 1.6).

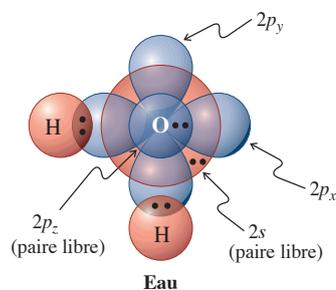
Pourquoi un tel phénomène contrarie-t-il le processus d'hybridation ? Répondre à ces questions, puis dessiner les orbitales non hybridées de O, dans le cadre des liaisons correspondant à H_2O . Donner des arguments de répulsion électronique pour justifier l'angle des liaisons HOH égal à $104,5^\circ$.

Stratégie

Le recouvrement intra-atomique d'orbitales dans le contexte des hybridations est affecté (et limité) par les mêmes contraintes que celles qui régissent la qualité d'une liaison formée à la suite d'un recouvrement interatomique d'orbitales : le recouvrement est d'autant meilleur que les orbitales ont des gabarits et des énergies comparables. Il est en outre soumis aux contraintes géométriques imposées par la molécule qui contient l'atome hybridé (voir aussi problème 48). En évoluant dans la série méthane, ammoniac, eau (et, finalement, fluorure d'hydrogène), l'orbitale $2s$ (de symétrie sphérique) perd davantage de contenu énergétique par rapport aux orbitales p correspondantes en raison de la charge nucléaire croissante. Pour mieux comprendre ce profil évolutif, il suffit de positionner les électrons dans leurs orbitales respectives : ceux qui sont relativement plus proches du noyau ($2s$) seront retenus plus étroitement que ceux qui sont plus éloignés ($2p$). À partir de la droite de N dans le tableau périodique, cette divergence énergétique fait que les orbitales ont du mal à s'hybrider, les électrons $2s$ étant alors effectivement relégués assez loin du noyau. Ainsi donc, la diminution de la répulsion électronique due à l'hybridation est compensée par le coût énergétique (forces de Coulomb) de celle-ci. Quoi qu'il en soit, on peut malgré tout dessiner des orbitales qui se recouvrent.

Solution

On fait intervenir les deux orbitales p (à un seul électron) de l'oxygène, lesquelles sont amenées à se recouvrir avec les deux orbitales respectives $1s$ de deux hydrogènes (voir dans la marge). Dans cette représentation, les deux paires électroniques libres résident, respectivement, dans une orbitale p et dans une orbitale $2s$. Pourquoi, dès lors, l'angle formé par les liaisons d'une molécule d'eau ne vaut-il pas 90° ? En fait, la loi de Coulomb (répulsion électronique) reste toujours en vigueur, qu'il y ait hybridation ou pas. Ainsi, les deux paires respectives d'électrons liants augmentent leur écartement, ce qui modifie l'angle des liaisons jusqu'à la valeur observée.



Exercice 1-18

Essayez par vous-même

Extrapoler votre schéma pour l'eau (cf. exercice précédent) au cas de la liaison dans HF, qui fait également intervenir des orbitales non hybridées.

En résumé, si on cherche à minimiser la répulsion électronique et à favoriser des bonnes liaisons au sein de molécules triatomiques — ou contenant encore plus d'atomes —, il est nécessaire d'appliquer le concept de l'hybridation des orbitales atomiques qui permet d'élaborer des orbitales de configuration appropriée. La combinaison d'orbitales atomiques s et p conduit à des hybrides. Ainsi, une orbitale $2s$, en se combinant avec une orbitale $2p$, fournit deux hybrides linéaires sp , les deux autres orbitales p restant inchangées. Le mélange de l'orbitale $2s$ avec deux orbitales p donne trois hybrides sp^2 , tels qu'on les retrouve dans les molécules trigonales. Enfin, la combinaison de l'orbitale $2s$ avec l'ensemble des trois niveaux p engendre les quatre hybrides sp^3 , qui sont responsables de la géométrie caractéristique du carbone tétraédrique.

1-9 Structures et formules des molécules organiques

Maintenant que nous comprenons bien les modes de liaisons des atomes au sein des molécules organiques, tentons de découvrir comment les chimistes s'y prennent pour identifier lesdites molécules et décrire leurs structures. L'importance de cette dernière tâche ne doit pas être sous-estimée. La négligence dans la représentation des molécules a été la cause de bon nombre de confusions dans la littérature et, ce qui est peut-être plus important à brève échéance, d'erreurs aux examens de chimie organique.

Pour établir l'identité d'une molécule, il faut déterminer sa structure

Les chimistes organiciens disposent de nombreuses techniques très variées qui leur permettent d'élucider la structure des molécules. L'**analyse élémentaire** révèle la **formule brute**, laquelle présente sous une forme compacte la nature et les rapports des éléments présents. Quoiqu'il en soit, il faut en général avoir recours à d'autres techniques pour déterminer la **formule moléculaire** et pour faire la distinction entre des alternatives structurales. Ainsi par exemple, la formule moléculaire C_2H_6O correspond à *deux* substances connues : l'éthanol et le méthoxyméthane (oxyde de diméthyle). Une manière de faire la distinction entre les deux est de mesurer leurs propriétés physiques respectives, par exemple leurs points de fusion et d'ébullition, leurs indices de réfraction, leurs masses volumiques et ainsi de suite. Ainsi, l'éthanol est un liquide (p.éb. = 78,5°C) couramment employé comme solvant en laboratoire ou dans l'industrie et qui est présent dans les boissons alcoolisées. Par contre, le méthoxyméthane est un gaz (p.éb. = -23°C) qui sert d'agent frigorigène à la place des Fréons. Les autres propriétés physiques et chimiques de ces deux substances diffèrent tout aussi bien. Pareilles molécules, dont la formule moléculaire est identique mais qui diffèrent par la séquence (**connexité**) de l'enchaînement des atomes, sont appelées des **isomères de constitution** ou encore des **isomères de structure** (voir aussi l'encadré 1.1).

Exercice 1-19

Écrire les deux isomères de constitution répondant à la formule moléculaire C_4H_{10} , en montrant tous les atomes ainsi que leurs liaisons.

Deux substances naturelles permettent d'illustrer les conséquences biologiques de telles différences de structure. La prostacycline I_2 empêche le sang de coaguler dans le système circulatoire. Le thromboxane A_2 , qui est libéré lors d'une hémorragie, *provoque* l'agrégation plaquettaire, ce qui permet la formation d'un caillot au niveau de la plaie. Il est incroyable de constater que ces composés sont des isomères de constitution — tous deux répondant à la formule moléculaire $C_{20}H_{32}O_5$ — qui ne présentent que des différences relativement mineures de connexité. De fait, les structures de ces molécules sont si similaires que celles-ci sont synthétisées dans l'organisme à partir d'un précurseur commun (se référer au paragraphe 19.13 pour plus de détails).

Lorsqu'un produit est isolé — qu'il soit naturel ou qu'il provienne d'une réaction de synthèse —, le chimiste tente de l'identifier en comparant ses propriétés avec celles de substances connues. Supposons, à présent, que le produit examiné n'ait jamais été étudié auparavant; dans ce cas, l'élucidation de la structure dudit produit nous oblige à faire appel à d'autres méthodes, en particulier aux divers types de spectroscopie. Ces méthodes spectroscopiques et leur fréquente application dans l'élucidation des structures chimiques seront traitées dans des chapitres ultérieurs.

Les méthodes les plus sophistiquées pour déterminer des structures moléculaires sont la diffraction des rayons X par des cristaux isolés, la diffraction des électrons et la spectroscopie à micro-ondes en phase gazeuse. Ces techniques permettent de révéler la position exacte de chaque atome, un peu comme si on les voyait à l'aide d'un microscope supergrandissant. Les détails structuraux qui émergent de la sorte pour les deux isomères que sont l'éthanol et le méthoxyméthane sont représentés sous forme de modèles à boules et bâtonnets dans la figure 1.22A et B.

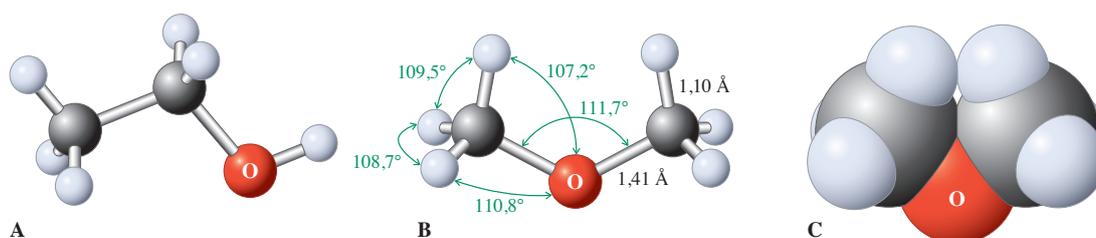
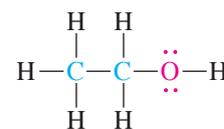
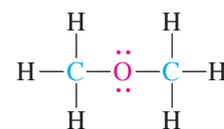


Figure 1-22 Représentations tridimensionnelles à boules et bâtonnets (A) de l'éthanol et (B) du méthoxyméthane. Les longueurs des liaisons sont données en angströms et les angles des liaisons en degrés. (C) Modèle compact du méthoxyméthane, qui tient compte du gabarit réel des «nuages» électroniques entourant les divers noyaux atomiques.

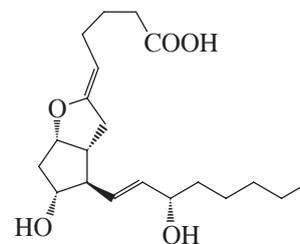
L'éthanol et le méthoxyméthane sont deux isomères



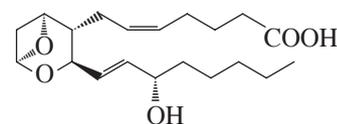
Éthanol
(P.éb. 78,5°C)



Méthoxyméthane
(Oxyde de diméthyle)
(P.éb. -23°C)



Prostacycline I_2



Thromboxane A_2

À noter le caractère tétraédrique des liaisons des atomes de carbone et la structure coudée des deux liaisons de l'oxygène, qui est hybridé comme dans l'eau. Une représentation plus précise du gabarit réel du méthoxyméthane et de ses atomes constitutifs est présentée dans la figure 1.22C: il s'agit d'un modèle compact.

La bonne visualisation des molécules organiques dans l'espace est essentielle pour comprendre correctement leurs structures et bien souvent leurs réactivités. Il se peut que vous trouviez difficile de comprendre les orientations spatiales des atomes même dans le cas de composés très simples. Une boîte de modèles moléculaires vous sera dans ce cas d'un grand secours. À vous d'en acquérir une et de vous entraîner à construire des structures organiques. Pour vous encourager dans une telle pratique et pour vous indiquer quels sont les meilleurs exemples où la construction d'un modèle moléculaire peut vous aider tout particulièrement, l'icône apparaissant ici dans la marge réapparaîtra là où il sied dans le texte.

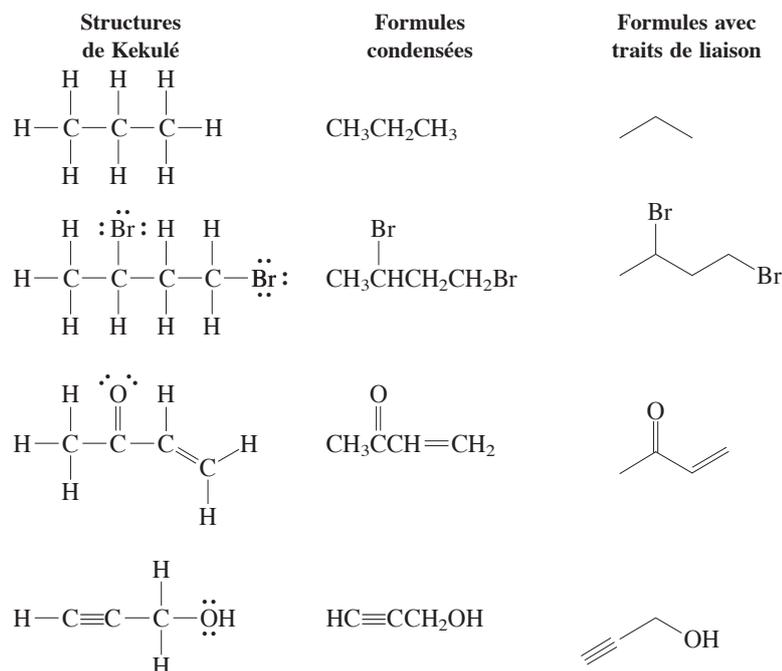
Exercice 1-20

Reconsidérer l'exercice 1.19 mais cette fois en se servant d'une boîte de modèles moléculaires pour construire les deux isomères répondant à la formule moléculaire C_4H_{10} . Dessiner chacun de ces isomères.

On fait appel à divers symbolismes pour représenter les structures des molécules

La représentation des structures des molécules n'est pas une nouveauté pour nous. Il en a été question pour la première fois dans le paragraphe 1.4 où furent énoncées les règles qui permettent d'écrire des structures de Lewis. Nous y avons appris que les électrons tant liants y sont représentés par des points. Cette écriture peut être simplifiée en passant à la notation par tirets (structures de Kekulé), avec toutefois le maintien de la représentation des paires électroniques libres (s'il y en a) par des points. En vue de simplifier encore davantage ce symbolisme, les chimistes se servent de **formules condensées** dans lesquelles la plupart des liaisons simples et des paires électroniques libres ont disparu. La chaîne carbonée principale est écrite horizontalement et les hydrogènes qui y sont attachés sont d'ordinaire placés directement à la droite des atomes de carbone concernés. Les autres groupes (les **substituants** du tronc principal) sont ajoutés à l'aide de tirets de connexion placés verticalement.

La notation la plus dépouillée de toutes est celle où apparaissent des **formules avec traits de liaisons**. L'infrastructure carbonée est évoquée par des tirets en zigzag avec omission de la totalité des hydrogènes. Chaque extrémité y représente un groupe méthyle et chaque sommet un atome de carbone. Les valences non mises en exergue sont censées être satisfaites grâce à des liaisons simples avec des hydrogènes.



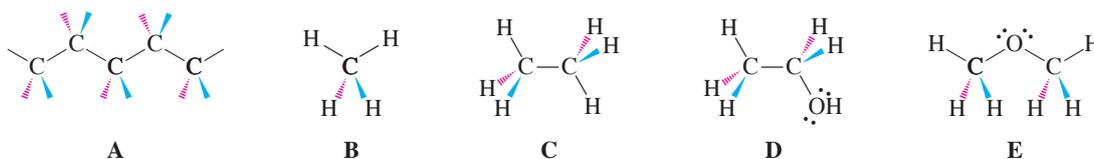


Figure 1-23 Notation avec tirets (rouges) et coins (bleus) pour: (A) une chaîne carbonée; (B) le méthane; (C) l'éthane; (D) l'éthanol et (E) le méthoxyméthane. Les atomes attachés par des traits ordinaires sont situés dans le plan de la page. Les groupes situés aux extrémités de lignes composées de tirets pointent en dessous de ce plan; enfin, les groupes fixés aux extrémités de coins pointent au-dessus de ce même plan.

Exercice 1-21

Écrire les formules condensées ainsi que les formules avec traits de liaisons de chaque isomère C₄H₁₀.

La figure 1.22 soulève un problème: comment pourrait-on représenter avec précision et efficacité les structures tridimensionnelles des molécules organiques et ce, en accord avec des conventions que la plupart des chimistes acceptent? Dans le cas du carbone tétraédrique, ce problème est résolu grâce à la **notation avec tirets et coins**. Dans ce système conventionnel, on dispose en zigzag les atomes de carbone constitutifs de la chaîne principale, lesquels atomes sont censés se trouver *dans le plan* de la page. On ajoute alors, au niveau de chaque sommet (atome de carbone), deux lignes, l'une composée de tirets et l'autre en forme de coin (cale), toutes deux pointant hors de la chaîne. Celles-ci représentent les deux liaisons restantes du carbone; la ligne composée de tirets signifie que la liaison pointe *au-dessous du plan* de la page tandis que le coin signifie qu'elle pointe *au-dessus de ce plan* (figure 1.23). Les substituants sont placés aux extrémités appropriées. Cette convention est applicable aux molécules de toutes tailles, y compris le méthane (figure 1.23, B à E).

Exercice 1-22

Écrire les formules avec tirets et coins de chaque isomère C₄H₁₀.

En résumé, l'élucidation des structures organiques est le résultat de la mise en œuvre de diverses techniques expérimentales, comprenant l'analyse élémentaire ainsi que divers types de spectroscopie. Les modèles moléculaires constituent une aide précieuse pour visualiser les orientations spatiales des atomes dans ces structures. Les notations condensées ou avec des traits de liaisons sont à considérer comme étant un procédé «sténographique» très utile pour représenter les molécules en deux dimensions. Quant aux formules avec tirets et coins, elles constituent, de toute évidence, le moyen le plus commode de décrire les atomes avec leurs liaisons d'un point de vue tridimensionnel.

OÙ EN SOMMES-NOUS ?

Qu'avons-nous appris et à partir d'ici qu'allons-nous étudier?

Les diverses notions développées dans ce chapitre introductif vous sont probablement familières, étant donné que vous les avez apprises dans votre cours de chimie générale, quoique vraisemblablement dans un contexte différent. Ici, le but poursuivi était de rappeler ces notions sous l'angle de la structure et de la réactivité des molécules organiques. Les concepts fondamentaux relatifs à la chimie organique et dont il faut s'imprégner sont les suivants :

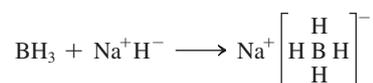
1. L'importance de la loi de Coulomb (paragraphe 1.2), qui intervient, par exemple, dans l'attraction entre atomes (paragraphe 1.3), les électronégativités relatives (tableau 1.2), le concept de répulsion électronique permettant d'expliquer les géométries des molécules (paragraphe 1.3) ainsi que le choix des structures de résonance les plus contributives (paragraphe 1.5).
2. La tendance des électrons à se disperser (se délocaliser), comme cela se produit dans les structures de résonance (paragraphe 1.5) ou dans les recouvrements liants (paragraphe 1.7).
3. La relation qui existe entre le décompte des électrons de valence (paragraphe 1.3 et 1.4) et le *Aufbauprinzip* (paragraphe 1.6), de même que la stabilité des éléments qui y est associée, en particulier lors des configurations à enveloppe fermée (de type octet, c'est-à-dire gaz noble) obtenues à la suite de la formation des liaisons (paragraphe 1.3, 1.4 et 1.7).

- Les formes caractéristiques des orbitales atomiques et moléculaires (paragraphe 1.6), qui permettent d'apprécier la localisation des électrons « réactionnels » autour des noyaux.
- Les modalités des recouvrements en vue de créer des liaisons (paragraphe 1.7), ce qui nous permet de porter un jugement sur l'aspect énergétique et directionnel des réactions ainsi que sur leur faisabilité globale.

Avec toutes ces informations à l'esprit, nous disposons à présent des outils permettant d'examiner la diversité structurale et dynamique des molécules organiques, comprenant en cela les sites les plus aptes à participer à des réactions.

PROBLÈMES D'INTÉGRATION AU CHAPITRE

1-23. Le borohydrure de sodium, Na^+BH_4^- , est un réactif qui sert à transformer les aldéhydes et les cétones en alcools (paragraphe 8.6). Ce réactif peut être préparé en traitant BH_3 par du Na^+H^- :



a. Écrire la structure de Lewis de BH_4^- .

SOLUTION

Suivons les règles du paragraphe 1.4.

Étape 1. Le squelette moléculaire (*règle 1*) est donné dans la partie entre crochet figurant dans l'équation ci-dessus : un atome de bore entouré de quatre atomes d'hydrogène.

Étape 2. Quel est le nombre des électrons de valence ? Réponse (*règle 2*) :

4 H	=	4×1 électron	=	4 électrons
1 B			=	3 électrons
Charge = -1			=	1 électron
Total				8 électrons

Étape 3. Quelle est la structure de Lewis ? Réponse (*règle 3*) : Celle-ci est simple. Il suffit de placer chaque fois deux électrons entre le bore et les quatre hydrogènes qui y sont liés, ce qui nécessite l'intervention de tous les électrons de valence dont on dispose.



Étape 4. Où se situe la charge ? Réponse (*règle 4*) : Comme chaque hydrogène est en possession d'un seul électron de valence, ce qui correspond à l'atome neutre, la charge doit se situer sur le bore. Cette conclusion se vérifie parfaitement puisqu'on dénombre quatre électrons de valence autour du bore, soit un de plus que dans cet atome neutre. La structure de Lewis correcte est donc :

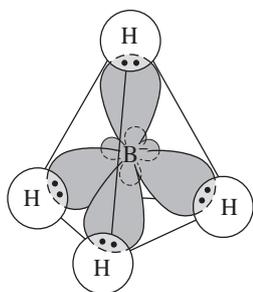


b. Quelle est la géométrie de l'ion borohydrure ?

SOLUTION

Pour répondre à cette question, il faut se rappeler que c'est la répulsion électronique qui conditionne la géométrie des molécules simples (paragraphe 1.3). Le meilleur agencement pour BH_4^- est dès lors le même que pour CH_4 : tétraédrique et donc avec hybridation sp^3 (voir dans la marge).

c. Représenter d'un point de vue orbitalaire l'attaque de H^- sur BH_3 . Quelles sont les orbitales qui sont impliquées dans le recouvrement aboutissant à la création de cette nouvelle liaison ?



Ion borohydrure

Le choix de la première photographie de la page 173 a été inspiré par H. Brunner, *Rechts oder links*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

- page 1** © 2004 Chevron U.S.A. Inc. Courtesy of Molecular Diamond Technologies, Chevron Texaco Technology Ventures LLC.
- page 2** Francesco Ridolfi/Alamy.
- page 3** Phil Schermeister/Peter Arnold Inc.
- page 4** Nigel Cattlin/Alamy.
- page 5** Courtesy of National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).
- page 49** Pascal Rondeau/Allsport/Getty Images.
- page 59** Dr. Gladden Willis/Visuals Unlimited.
- page 72** Courtesy Bernzomatic, Medina, NY.
- page 77** W. H. Freeman photo by K. Bendo.
- page 78** © Ultimate Group, LLC/Alamy.
- page 79** Larry West/Photo Researchers.
- page 95** NASA Dryden Flight Research Center Photo Collection.
- page 103** Ray Soto/Corbis.
- page 117** James Holmes/Photo Researchers, Inc.
- page 118** Robert E. Pelham/Bruce Coleman.
- page 119** GSFC/NASA.
- page 131** (top) Jim Cummins/CORBIS; (bottom) Gary Retherford/Photo Researchers.
- page 140** (top) Franco Vogt/Corbis; (bottom) © Frank Staub/Index Stock Imagery.
- page 151** (left) © 2005 D&A Consulting L.L.C. All Rights Reserved; (right) AP Photo/Neal Hamberg.
- page 152** © Bryan & Cherry Alexander Photography/Alamy.
- page 153** (top) AP Photo/Harijanto; (bottom) Steve Terrill/Corbis.
- page 155** © PHOTOTAKE Inc./Alamy.
- page 156** Dr. Yoreos Njkas/Science Photo Library/Photo Researchers.
- page 169** © Custom Medical Stock Photo.
- page 170** K. Peter C. Vollhardt.
- page 173** (top) George Bernard/Animals, Animals; (bottom, left) © Dieterlen/photocuisine/Corbis; (bottom, right) Getty Images/Foodcollection.
- page 183** © CORBIS.
- page 190** Institute Pasteur, Paris.
- page 192** © Russell Glenister/image 100/Corbis.
- page 193** KPMG Deutsche Treuhand-Gesellschaft AG. Berlin, Germany Photo: Engelhardt/Sellin.
- page 196** (top) Michael P. Gadomski/Photo Researchers, Inc.; (bottom) Jose Carrillo/Photo Edit.
- page 199** Couresty Carolyn Porco and the Cassini Imaging Team and NASA/JPL/Space Science Institute.
- page 206** (top) Robert J. Erwin/Photo Researchers; (bottom) Kalish/DiMaggio/The Stock Market/Corbis.
- page 215** © Charlie Munsey/Corbis.
- page 217** Erik Hildebrandt.
- page 218** Bruce Coleman.
- page 228** © Larry Downing/Reuters/Corbis.
- page 241** Chad Slattery, Los Angeles.
- page 244** Neil E. Schore.
- page 251** John Durham/Photo Researchers, Inc.
- page 262** Neil E. Schore.
- page 287** Martha Cooper/Peter Arnold
- page 288** © Scott Sinklier/Corbis.
- page 290** Professor Richard Saykally.
- page 291** © blickwinkel/Alamy.
- page 295** Toshiyuki Aizawa/Reuters/Corbis.
- page 302** Jim Varney/Photo Researchers, Inc.
- page 304** Courtesy Dr. John Mouser/Seattle Pacific University.
- page 310** © Phil Degginger/Alamy.
- page 333** © SSPL/The Image Works.
- page 334** Science photos/Alamy.
- page 350** Bill Bachmann/Photo Researchers, Inc.
- page 351** Dr. Paul Zahl/Photo Researchers, Inc.
- page 366** Kimjae-Hwan/AFP/Getty.
- page 367** © Tom Pantages.
- page 368** Arthur Glauberman/Photo Researchers, Inc.
- page 369** Richard Wareham Fotografie/Alamy.
- page 370** (top) Ivor Toms/Alamy; (Bottom) Nikos Axelis/epa/Corbis.
- page 371** Wally Eberhart/Visuals Unlimited/Getty Images.
- page 388** ISM/Phototake.
- page 393** K. Peter C. Vollhardt.
- page 399** Neil Schore.
- page 404** (left) Plailly/Eurelios/Science Photo Library/Photo Researchers; (right) Mauro Fermariello/Photo Researchers, Inc.
- page 431** Food Pix/Getty.
- page 445** Ashley Simmons/Alamy.
- page 460** W. H. Freeman photo by K. Bendo.
- page 475** © Kim Kulish/Corbis.
- page 476** © Olivier Prevosto/TempSport/Corbis.
- page 507** © Enigma/Alamy.
- page 509** Professor Gabor A. Somorjai and Dr. Feng Tao.
- page 519** W. H. Freeman photo by Ken Karp.
- page 526** © WildPictures/Alamy.
- page 538** Ross Chapple.
- page 543** © Trinity Mirror/Mirrorpix/Alamy.
- page 545** © Martin Harvey/Alamy.
- page 548** © Stephen Frink Collection/Alamy.
- page 549** © Martin Harvey/Alamy.
- page 567** Paul S. Weiss.
- page 570** Lee F. Snyder/Photo Researchers.
- page 580** AP Photo/Mark Lennihan.
- page 581** Nature's Images/Photo Researchers, Inc.
- page 590** W. H. Freeman photo by Ken Karp.
- page 591** Leonard Lessin/Peter Arnold/Photo Researchers.
- page 592** Suanne L. Collins & Joseph T. Collins/Photo Researchers.
- page 609** StockFood/Getty Images.
- page 630** James KilKelly, New York.
- page 631** YONHAPNEWS AGENCY/Newscom.
- page 637** D. Hurst/Alamy.
- page 640** Courtesy of Professor Guillermo Orellana, UCM.
- page 644** © Louic Psihoyos/Science Faction/Corbis.
- page 648** (top) Adam Hart-Davis/Photo Researchers, Inc.; (middle) Ingo Jezierski/AGE/Fotostock; (bottom) Man Nutzfahrzeuge AG/ Courtesy of Bayer Corp.
- page 651** (top) Kennan Ward/The Stock Market/Corbis; (bottom) Lex van Lieshout/Image Shop/Zefa/Alamy.
- page 652** K. Peter C. Vollhardt.
- page 673** © D. Hurst/Alamy.
- page 674** Courtesy Institute for Organic Chemistry, Technical University, Darmstadt.
- page 682** © Bob Daemmrich/The Image Works.
- page 689** F. Stuart Westmorland/Photo Researchers.
- page 714** Jack Finch/SPL/Photo Researchers, Inc.
- page 731** (left) Image courtesy of The Advertising Archives; (right) Photo Stock SrL. (Granata Images)/Alamy.
- page 741** Time & Life Pictures/Getty Images.
- page 758** Bill Stormont/The Stock Market/Corbis.
- page 759** NASA.
- page 775** Dennis Kunkel/Phototake.
- page 791** Damien Hirst.
- page 794** Image found at: <http://www.minitex.umn.edu/mlac/about/mold/images.aspx>, produced by the staff (Kate Brownrigg) of the University of Minnesota Libraries. Used with Permission.
- page 809** (top) W. H. Freeman photo by Ken Karp; (bottom) W. H. Freeman photo by Ken Karp.
- page 827** Omikron/Photo Researchers.
- page 843** © Eric Stampfli/FoodPix.
- page 846** © blickwinkel/Alamy.
- page 853** © imagebroker/Alamy.
- page 871** Robert Clare/Alamy.

- page 873** Richard Hamilton Smith/Corbis.
page 883 Photo Researchers.
page 901 (left) Photo Researchers; (right) Photo Researchers.
page 903 foodfolio/Alamy.
page 904 Dr. Dennis Kunkel/Visuals Unlimited. Inc.
page 905 (left) CP PHOTO/Frank Gunn; (right) © Michael Reynolds/epa/Corbis.
page 925 Reuters/Getty Images.
page 937 Don Enger/Animals Animals/Earth Scenes.
page 942 Mark C. Burnett/Photo Researchers, Inc.
page 945 (top) Danny Johnston/AP Photo; (bottom) Mark C. Burnett/Photo Researchers, Inc.
page 971 Munch, Edvard (1863–1944) © ARS. NY Anxiety, 1894. Photo: Erich Lessing/Art Resource, NY.
page 972 (top) Hugh Spencer/Photo Researchers; (bottom) Masterfile (Royalty-Free Div.)
page 974 Photodisc/Alamy.
page 984 Richard Megna/Fundamental Photographs.
page 991 Courtesy of Daniel C. Devor. Ph.D.
page 998 Felicia Martinez/Photo Edit.
page 1000 © Bettmann/CORBIS.
page 1019 Courtesy Bayer AG/Getty Images.
page 1028 (left) Henryk T. Kaiser/AGEFotostock/Photolibrary; (top right) Omini Photo Communications/Index Stock; (bottom right) John Block/Getty Images.
page 1030 Super Stock.
page 1031 Courtesy of Ed Hellman, Texas A and M University.
page 1043 Du Cane Medical Imaging Ltd./Photo Researchers, Inc.
page 1047 Lauren Goodsmith/The Image Works.
page 1053 T. Eisner and D. Aneshansley from T. Eisner, Ithaca, NY.
page 1056 Paul Parker/Science Photo Library.
page 1061 Guy Gillette/Photo Researches.
page 1063 (left) B. D. V./Corbis; (right) SciMAT/Photo Researchers.
page 1081 (left) Courtesy of Professor Madeleine Joullie. Joullie, M.: Petrovskaia, O. ChemTech, 1998: 28:08, 41–44; (right) Courtesy of the Division of Identification and Forensic Science of the Israel Police.
page 1101 Kay Nietfeld/EPA/Landov.
page 1117 Joyce Photographics/Photo Researchers, Inc.
page 1118 Dreamstime.
page 1132 Istock Photo.
page 1142 Dreamstime.
page 1145 David Sieren/Visuals Unlimited.
page 1146 Silversky2212/Dreamstime.com.
page 1147 (top) Charles Arneson; (bottom) John Durham/Photo Researchers, Inc.
page 1148 SportsWeb/Alamy.
page 1152 National Museum of Health and Medicine/Science Photo Library.
page 1153 Bill Debold/Gamma Liaison.
page 1165 iStockphoto.
page 1170 Billy E. Barnes/Photo Edit.
page 1189 (top) David M. Schleser/Nature's Images/Photo Researchers, Inc; (bottom) © Jerome Prevost/TempSport/Corbis. E. Weber/Visuals Unlimited.
page 1192 James Gathany/CDC.
page 1194 Custom Medical Stock Photo/Alamy.
page 1211 Lee Foster/Lonely Planet Images.
page 1222 © Gabridge/Custom Medical Stock Photo.
page 1230 Tony Cenicola/The New York Times.
page 1240 L. Willatt, East Anglian Regional Genetics Service/Science Photo Library/Photo Researchers
page 1242 Gopal Murti/Science Photo Library/Photo Researchers.
page 1245 AP/Wide World Photos.
page 1248 (top) Sinclair Stammers/Photo Researchers; (bottom) iStockphoto.
page 1251 Image taken from Human Biology by Starr and McMillan; credited to Cellmark Diagnostics, Abingdon U.K.
page 1256 AP Photo.
page 1257 AP Photo/Amr Nabil.
page 1258

Vollhardt | Schore

Traité de chimie organique

Un niveau d'excellence inégalé !

Dans cette 6^e édition, on rencontre un niveau d'excellence tant pédagogique qu'iconographique, qui fait la force de cette référence internationale en chimie organique.

Les nouveautés de la 6^e édition

Plusieurs aménagements pédagogiques ont été apportés :

- l'ajout d'interludes, des résumés concernant la façon de résoudre les problèmes en chimie organique ou de comprendre les mécanismes réactionnels ;
- des modèles moléculaires compacts, ou à boules et bâtonnets, aident à visualiser les facteurs stériques ;
- des icônes « mécanisme » mettent en exergue les mécanismes importants ;
- des voies réactionnelles faisant office de résumé, montrent comment il est possible de synthétiser les principaux groupes fonctionnels et quelles sont les applications de ces fonctionnalités en synthèse ;
- les « Cartes de réaction » montrent ce que peut donner chaque fonctionnalité.

Une approche nouvelle des exercices

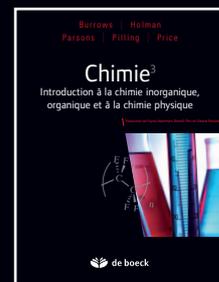
- Chaque exercice débute avec un paragraphe de stratégie qui met l'accent sur le raisonnement à adopter pour s'attaquer au problème.
- Ajout des problèmes « Essayez par vous-même » qui implique le concept qui vient d'être explicité.
- Des Mises en garde alertent les étudiants sur des pièges potentiels et indiquent la manière de les éviter.
- Introduction de l'approche QCIP, une approche puissante de résolution de problèmes.

Traduction de la 6^e édition américaine

Paul Depovere est docteur ès sciences, spécialisé en chimie organique. Professeur émérite de l'université catholique de Louvain (UCL-Bruxelles) et de l'université Laval (Québec), il est en outre l'auteur et le traducteur de nombreux ouvrages scientifiques aux Éditions De Boeck Supérieur.

- Un classique incontournable
- Des produits chimiques illustrés par des exemples de la vie courante
- 100 nouveaux problèmes dont certains sur la chimie verte
- Une synthèse des concepts importants à la fin des chapitres

Chez le même éditeur



<http://noto.deboeck.com> : la version numérique de votre ouvrage

- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online, enregistrement synchronisé
- Sur PC et tablette
- Personnalisation et partage

 de boeck

ISBN : 9782804190446



VOLL

www.deboeck.fr