

3. L'électronégativité (selon Pauling)

Vollhardt: Ch. 1.3, p. 11-13.

3.1 Polarité des liaisons et «molecular mapping»



Polarisation des liaisons covalentes



Linus Pauling

H						
2.1						
Li		B	C	N	O	F
1.0		2.0	2.5	3.0	3.5	4
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.5	3.2
K						Br
0.8						3.0
						I
						2.5

Electronégativités relatives selon Pauling

$\delta+$ = atome le moins électronégatif

$\delta-$ = atome le plus électronégatif

charge partielle

A Mémoriser: l'électronégativité relative des atomes.

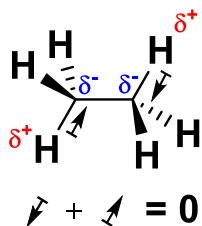
Aide:

- 1) L'électronégativité est élevée si l'acquisition d'électrons conduit rapidement à l'octet et vice-versa.
- 2) L'électronégativité diminue lorsque la taille des atomes augmente.



- Classification des liaisons covalentes: non polarisée ($\Delta EN = 0$), faiblement polarisée ($\Delta EN < 0.5$) et polarisée ($\Delta EN > 0.5$) (valeur approximative!).
- La polarisation des liaisons est représentée par des charges partielles et dipôles vectoriels.
- La polarité de la molécule peut être estimée par la somme vectorielle des dipôles.
- La différence d'électronégativité permet d'attribuer les états d'oxydations formels aux atomes.

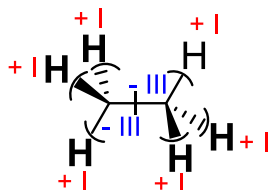
éthane



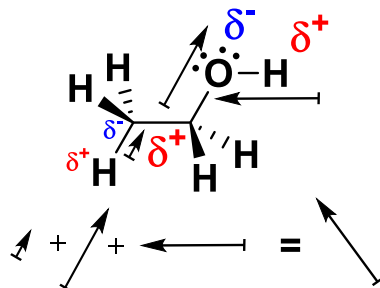
$$\Delta EN(C/H) = 0.4$$

$$\Delta EN(C/C) = 0.0$$

Etats d'oxydation

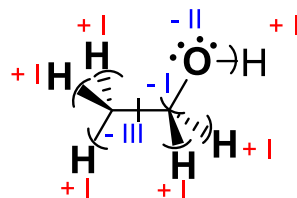


éthanol



$$\Delta EN(C/O) = -1.0$$

$$\Delta EN(H/O) = -1.4$$



Comparaison éthane-éthanol

- Ethane: liaisons faiblement polarisées. Les vecteurs s'annulent.
- Ethanol: liaisons polarisées, dipôle global, possibilité de pont hydrogène.
- Le carbone adjacent à l'oxygène est oxydé dans l'éthanol.

Le résultat: l'éthane est un gaz inerte, et l'éthanol un liquide qui peut réagir!

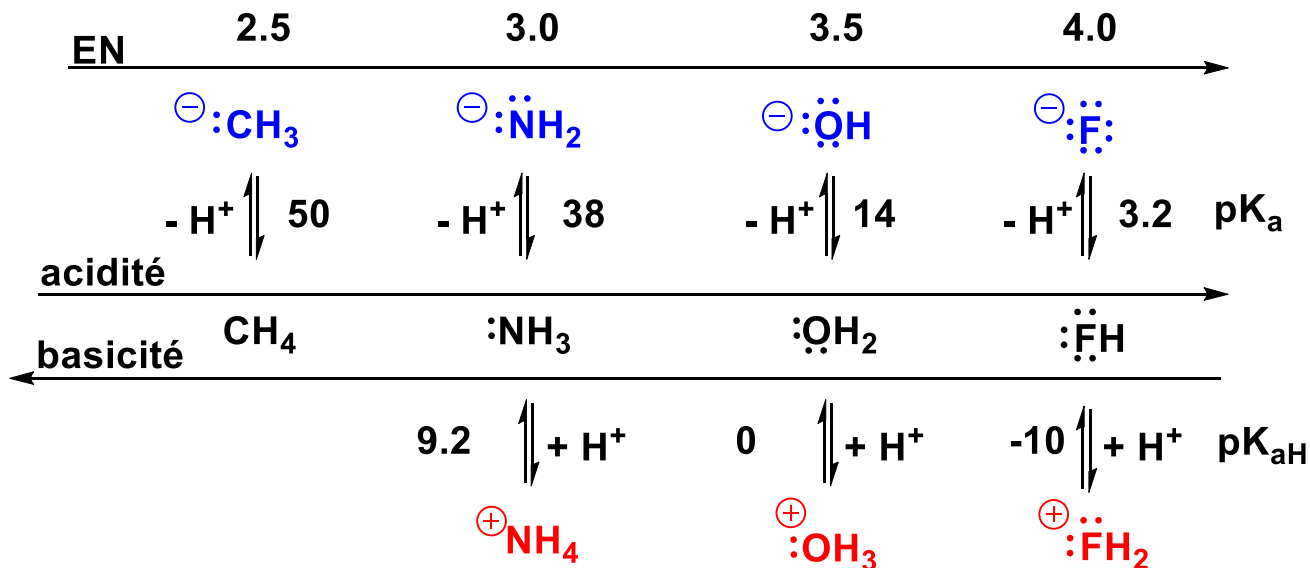
3.2 Relation entre électronégativité et acidité



Règle générale pour comparer deux acides ou bases:

Comparer la stabilisation relatives des acides/bases et de leurs acides/bases conjugués!

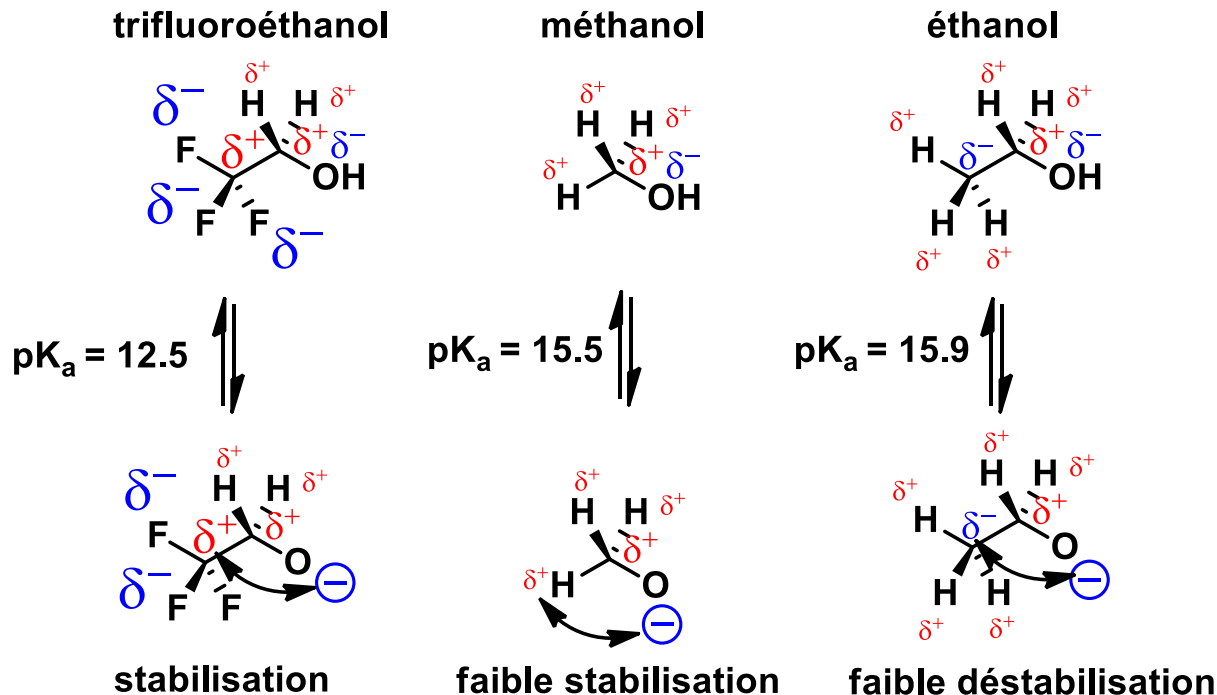
Effet de l'électronégativité



Les électrons sont plus stables sur les atomes électronégatifs. Donc plus l'électronégativité est haute, plus la basicité est basse et plus l'acide conjugué est fort!



L'effet inductif = électronégativité indirecte: l'influence des charges partielles induites est transmise à travers les liaisons et diminue avec la distance.



Une charge positive induite peut mieux stabiliser la base conjuguée plus riche en électron. L'acide devient donc plus fort.

La force de l'effet inductif diminue avec la distance et augmente avec la force des charges partielles.

3.2 Nucléophiles et électrophiles: flux d'électrons en chimie organique



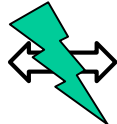
Electrophile (El): molécule qui aime les électrons.

Nucléophile (Nu) : molécule qui aime donner des électrons.

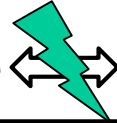
La paire d'électrons la plus haute en énergie du nucléophile va attaquer la position la plus pauvre en électrons de l'électrophile lors des réactions chimiques!

Le flux d'électrons est indiqué par une flèche partant du nucléophile et arrivant à l'électrophile!

Comment identifier les positions nucléophiles et électrophiles?

Nucléophile $\longleftrightarrow$ Forte charge (partielle) négative  **Electronégativité faible**

Important: Les paires non-liantes sont en général plus accessibles que les électrons des liaisons.

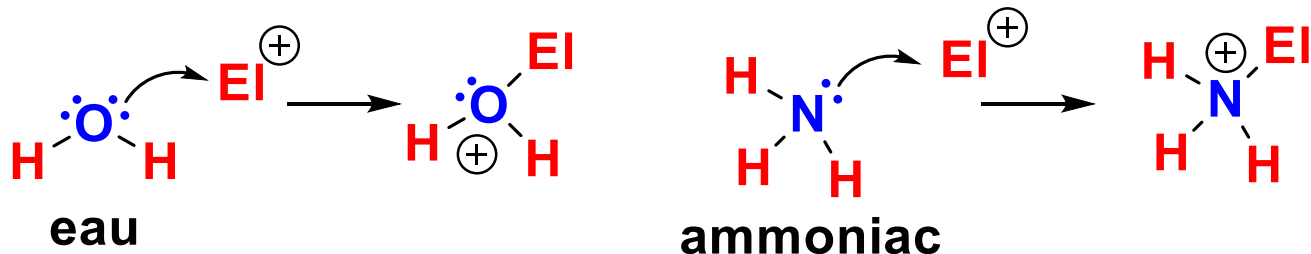
Electrophile $\longleftrightarrow$ **Forte charge (partielle) positive**  **Electronégativité forte**



Attention ces facteurs peuvent se contredire, voir exemples.

Classe I: Les paires d'électrons

Les paires d'électrons ne participant pas à une liaison, les électrons sont en général plus hauts en énergie et plus nucléophiles!



L'eau et l'ammoniac sont deux exemples typiques de ce genre de nucléophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part de la paire d'électrons et conduit à une nouvelle liaison avec l'électrophile.

La nucléophilicité augmente quand l'électronégativité diminue:



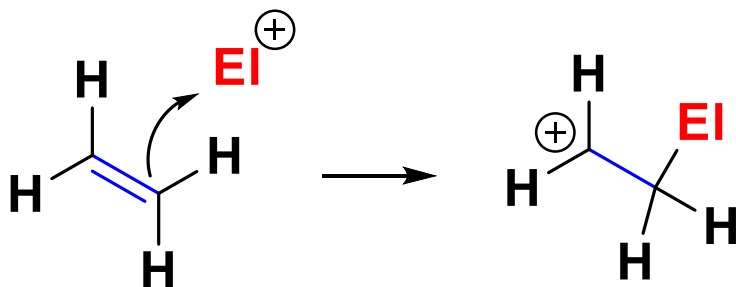
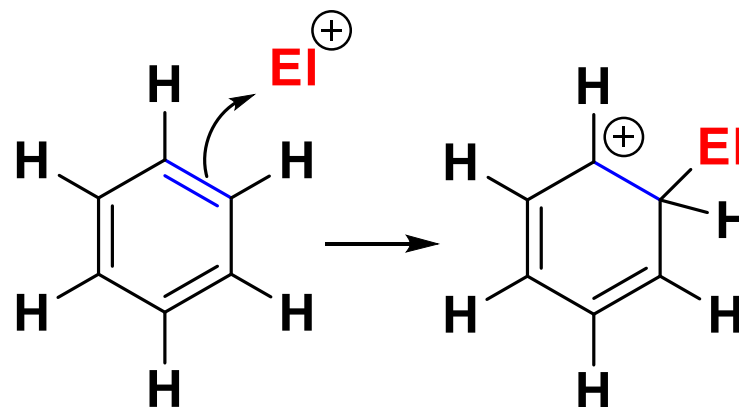
La nucléophilicité augmente avec la charge



Remarque: dans ces exemples, le nucléophile est neutre et l'électrophile positif, mais de nombreuses autres options sont possibles! (nucléophile négatif, électrophile neutre,...)

Classe II: Les doubles liaisons

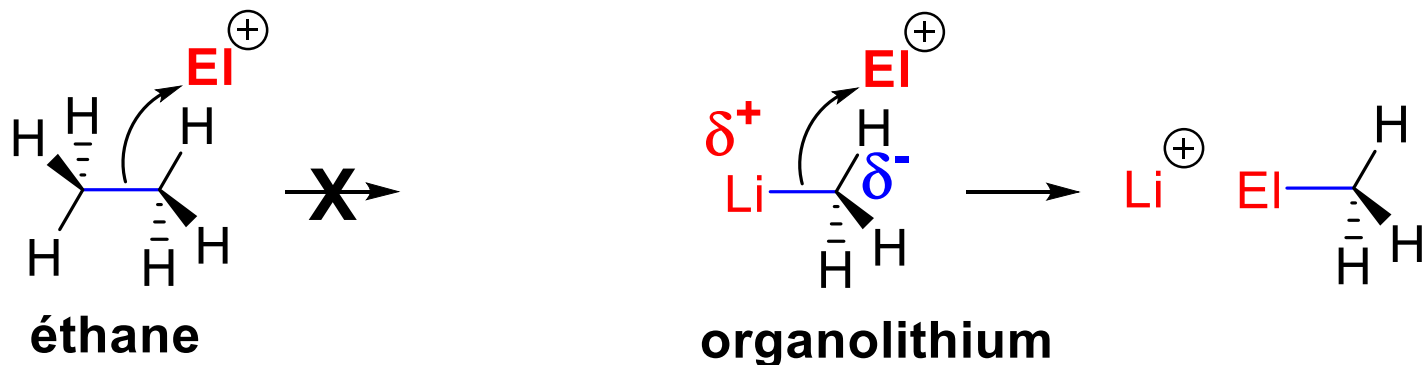
Ce cas est moins favorable, car une double liaison est «perdue», sauf si elle peut être reformée dans une réaction suivante (voir chapitre sur les résonances).

**éthylène****benzène**

Les alcènes et les cycles aromatiques sont des exemples typiques de ce genre de nucléophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part de la double liaison et conduit à une nouvelle liaison avec l'électrophile. Attention, pour les substrats non symétriques, il y a deux possibilité pour former la nouvelle liaison.

Classe III: Les liaisons simples

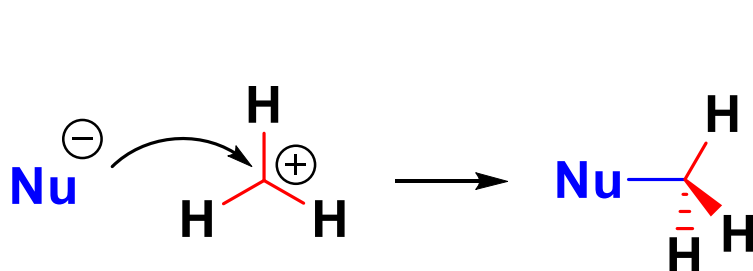
En principe, une liaison simple est brisée lors d'un tel procédé, ce qui est défavorable. Les liaisons très polarisées constituent une importante exception.



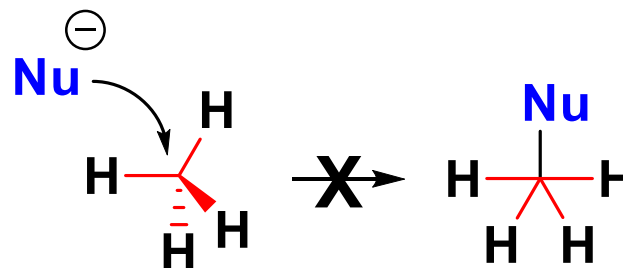
Les liaisons carbone-carbone des alcanes ne réagissent en général pas comme nucléophiles. Il faut une très forte polarisation (= différence d'électronégativité) pour que la liaison simple réagisse comme nucléophile. C'est le cas par exemple pour les réactifs «organométalliques», combinant un atome de carbone et un métal électropositif comme le lithium.

Classe I: Les molécules n'atteignant pas l'octet

Les molécules n'atteignant pas l'octet sont extrêmement électrophiles et réagissent très rapidement avec les nucléophiles vu précédemment!

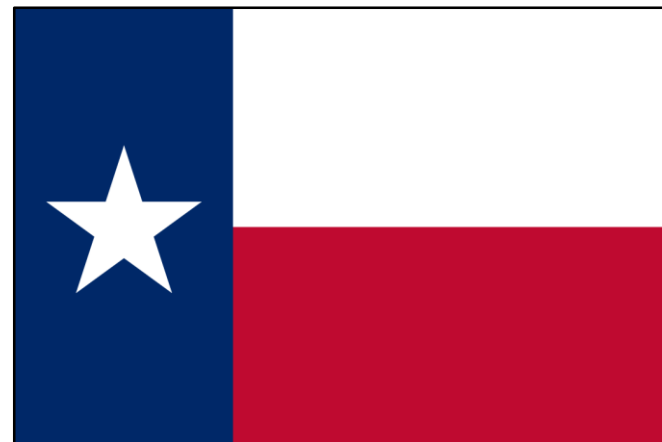


**carbocation
6 électrons**



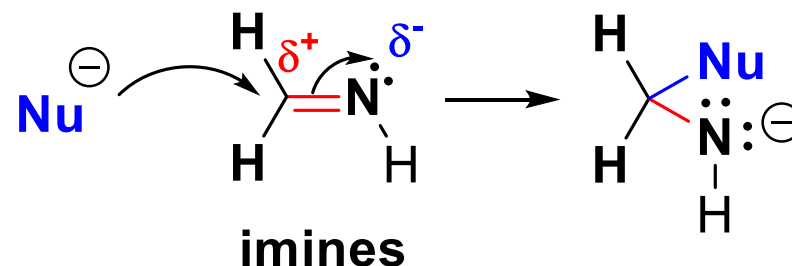
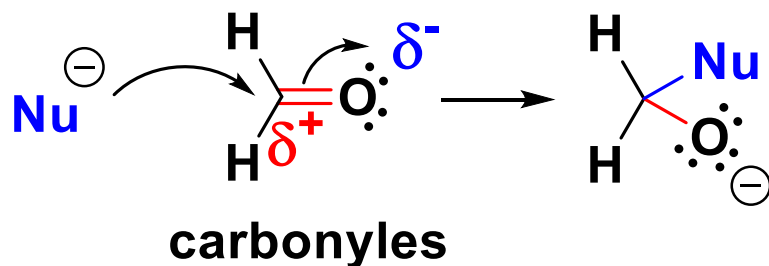
**"Texas carbon"
10 électrons, impossible!**

Les carbocations par exemple sont des électrophiles très forts qui ne peuvent pas être isolés mais sont des «intermédiaires réactionnels». La plupart des centres de carbones sont déjà entourés de 8 électrons et ne peuvent pas servir d'électrophiles par addition simple! (éviter les «Texas carbons»).



Classe II: Les doubles liaisons

En brisant une double liaison, il est possible de «faire de la place» au nucléophile. La stabilisation de la paire d'électrons formée est essentielle.



Les carbonyles (C=O) et les imines (C=N) sont des exemples typiques de ce genre d'électrophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part du nucléophile pour former une nouvelle liaison, et une seconde flèche pour briser la double liaison pour former une paire d'électrons. Cette seconde étape est nécessaire pour respecter l'octet.

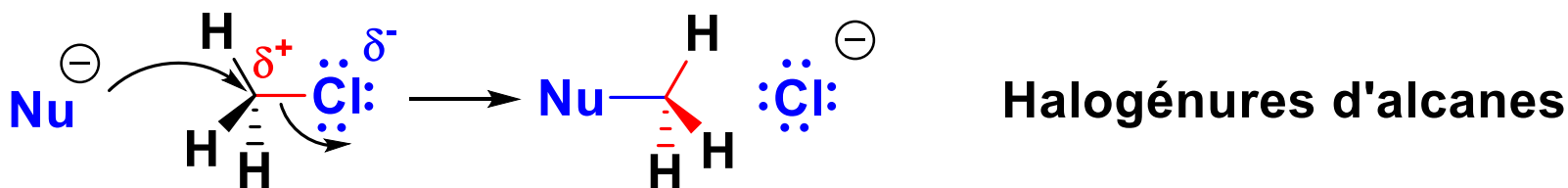
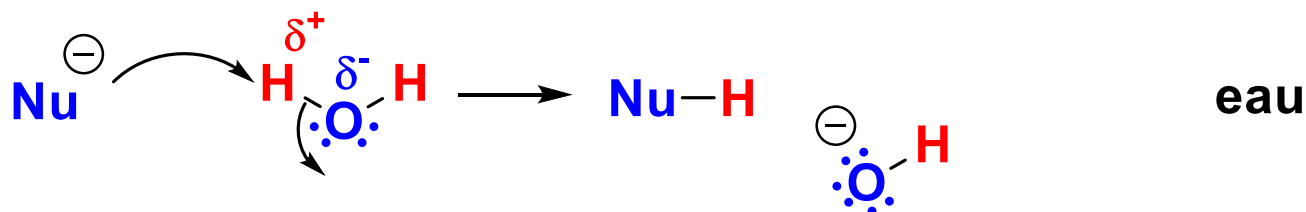
L'électrophilicité augmente quand l'électronégativité augmente:



Les charges partielles sont plus fortes et la charge négative est mieux stabilisée sur l'atome électronégatif!

Classe III: Les liaisons simples

En brisant une liaison simple, il est possible de «faire de la place» au nucléophile. Cela n'est possible cependant que si la liaison est fortement polarisée.

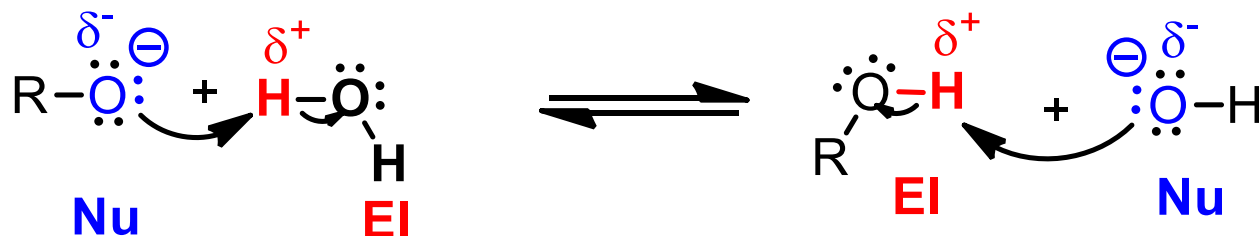


L'eau et les composés halogénés sont deux exemples typiques de ce genre d'électrophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part du nucléophile pour former une nouvelle liaison, et une seconde flèche pour briser la liaison simple et former une paire d'électrons. La classification de la force des électrophiles est difficile: seul le cas de l'acidité (liaisons avec l'hydrogène) sera discuté ce semestre.

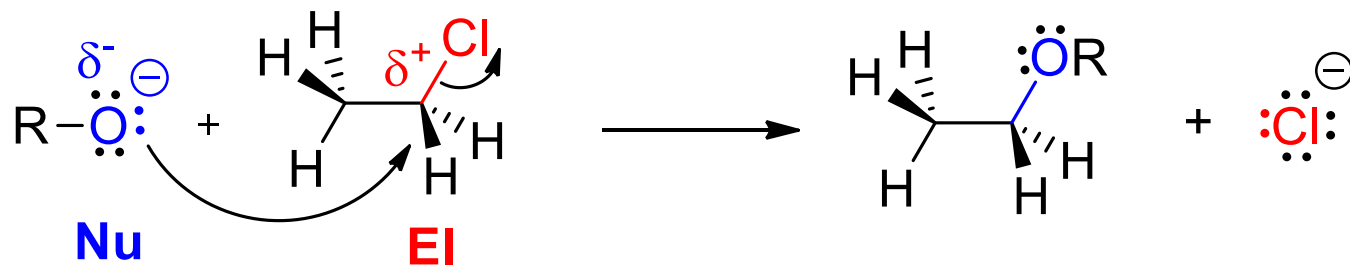
Electrophile (EI): molécule qui aime les électrons.

Nucléophile (Nu): molécule qui aime donner des électrons.

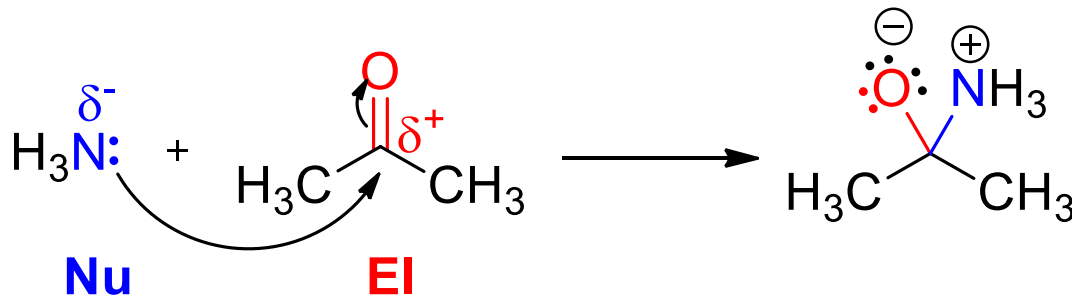
Réaction Acide-Base



Substitution

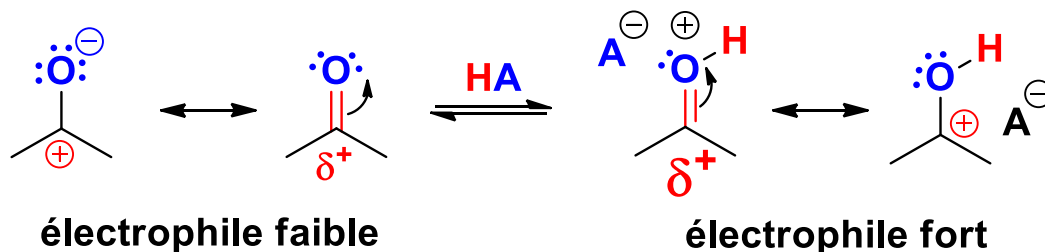


Addition

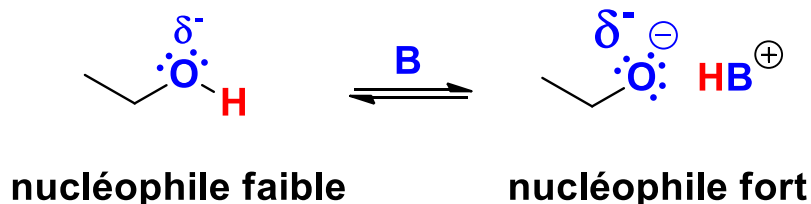


Pourquoi les acides et les bases sont-ils si importants en chimie organique? C'est parce qu'ils jouent un rôle essentiel pour initier les réactions par la formation de nucléophiles et électrophiles plus forts!

La protonation d'une molécule diminue sa densité électronique et la rend plus électrophile



La déprotonation d'une molécule augmente sa densité électronique et la rend plus nucléophile



En fait, les acides et les bases sont juste des cas particuliers d'électrophiles ou nucléophiles!