

## *4. Délocalisation et structures de résonance*

Vollhardt: Ch. 1.5, p.19-23.

## *4.1 Délocalisation des électrons sur un et plusieurs atomes*



Une vue très primitive de la stabilisation des électrons:

- 1) L'électronégativité est corrélée avec la stabilisation des électrons par les noyaux pour la deuxième période.
- 2) Les électrons délocalisés dans un espace plus grand sont plus stables.

➡ Une charge négative sur un grand atome (iode) peut être mieux stabilisée. Les répulsions entre électrons diminuent.

➡ Si les électrons peuvent être délocalisés sur plusieurs liaisons, une plus grande stabilité peut être atteinte.

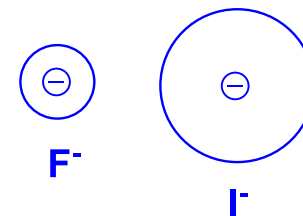
Il y a deux possibilités majeures pour analyser cette délocalisation supplémentaire:

- 1) Les **structures de résonance** en utilisant la représentation de Lewis.
- 2) Faire **interagir les orbitales** pour trouver des orbitales moléculaires plus basses en énergie (chapitre 5).



Effet de la taille des atomes:

	HI	HBr	HCl	HF
EN	2.5	3.0	3.2	4.0
rayon des atomes (pm)	134	114	99	68
rayon H: 37 pm				
pK <sub>a</sub>	-11	-9	-7	3.2



La charge négative est mieux stabilisée sur les gros atomes. Par conséquent, l'acidité augmente avec la taille des atomes. **Cet effet est plus fort que l'électronégativité à condition que les atomes soit dans la même colonne.** De plus, la superposition des orbitales entre 2 atomes de tailles très différentes est faible, donc la liaison covalente est plus faible.

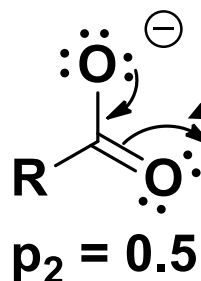
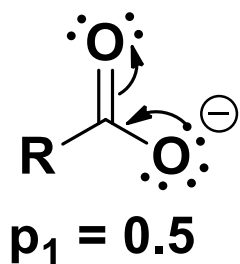
**Définition des structures de résonance:**

Ensemble des représentations de Lewis d'une molécule obtenues en déplaçant les électrons sans changer la connectivité ou la position des atomes et la charge globale.

**A quoi correspond réellement la molécule?**

On peut s'imaginer les structures de résonance comme une suite mathématique d'approximations qui contribuent avec leur poids relatif  $p_i$  à la « solution exacte »

$$\text{Molécule} = p_1 * \text{Résonance1} + p_2 * \text{Résonance2} + p_3 * \text{Résonance3} + \dots$$



Flèche pour mouvement d'électrons:  
Départ d'une paire d'électrons!

Flèche à 2 points:  
Réservée pour résonance, pas équilibre!

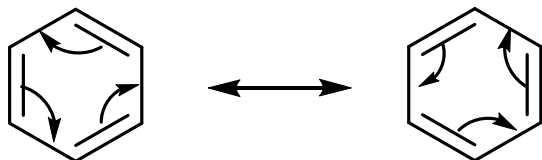
**Ion carboxylate:**

Les 2 structures de résonance sont identiques. La délocalisation est optimale et les deux liaisons C-O ont la même longueur!

**Attention: les structures de résonance ne sont pas des isomères! Il s'agit de descriptions différentes d'une même molécule!**



Dans les composés aromatiques, on a un arrangement cyclique planaire de doubles liaisons, permettant des résonances idéales. Le cas type est le benzène ( $C_6H_6$ ).



$$p_1 = 0.5$$

$$p_2 = 0.5$$

benzène, 6 électrons

Toutes les liaisons du benzène ont la même longueur!  
(entre liaison simple et double)

L'énergie de stabilisation est de 36 kcal/mol.

**Limitation du formalisme de Lewis:** Le nombre d'électrons délocalisés dans le système cyclique est également important! Les composés ayant  **$4n+2$  électrons sont stabilisés** ( $n$  est un nombre entier, donc 2, 6, 10,... électrons). Ils sont appelés aromatiques. Les composés avec  **$4n$  électrons au contraire sont très instables** (anti-aromatiques). Seul le modèle des orbitales permet d'expliquer ce phénomène (voir cours du Prof. Cramer en 3<sup>ème</sup> année)

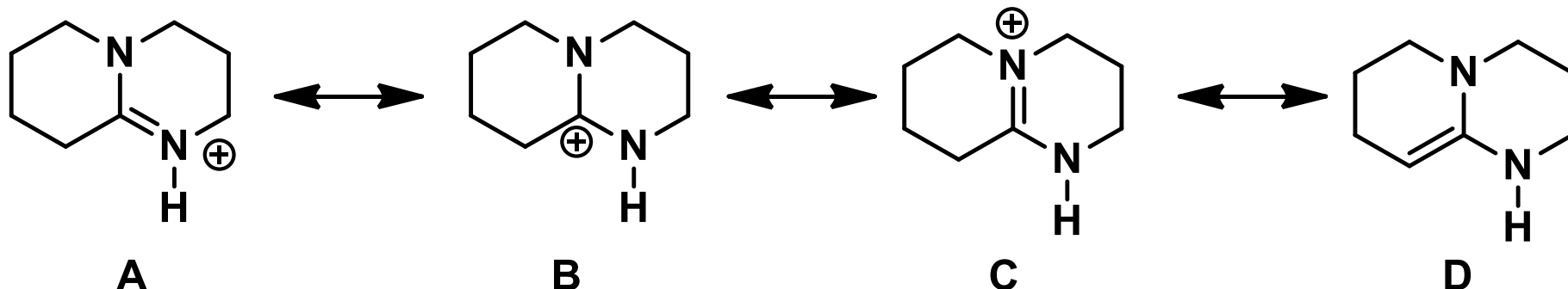


cyclobutadiene  
4 électrons

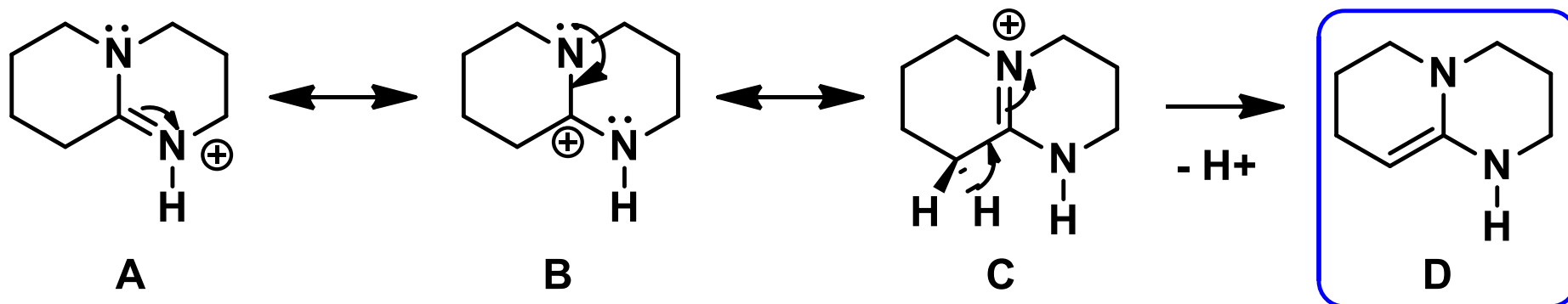
Les liaisons du cyclobutadiene ont des longueurs différentes.

La molécule se dégrade spontanément à température ambiante!

Structure de résonances (dessinées lors de l'examen 2013): quelle structure est incorrecte?

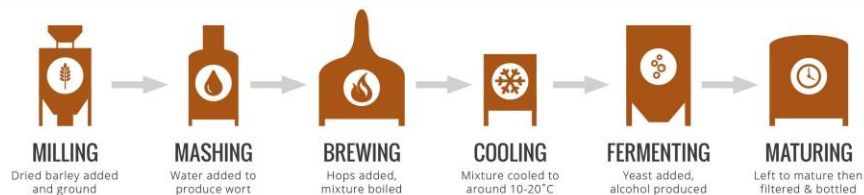


Solution: D.



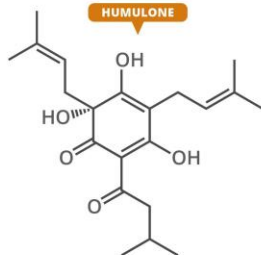
La dernière structure n'est pas une structure de résonance, car elle nécessite la perte d'un proton!

# THE CHEMISTRY OF BEER



## ALPHA ACIDS

### HUMULONE



Found in hops used for brewing; they degrade and form iso-alpha acids, which contribute bitterness.

The five main alpha acids are humulone, adhumulone, posthumulone, cohumulone, and prehumulone. Humulone is the primary alpha acid in the majority of hops.

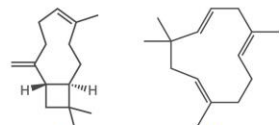
## BETA ACIDS

### LUPULONE



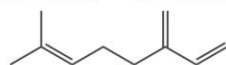
Beta acids originate from hops, and add bitterness during fermentation of the beer as they are slowly oxidised. They are considered to have a harsher bitterness than alpha acids. The ratio of alpha acids to beta acids varies from hop to hop, with different ratios preferred by different brewers.

## ESSENTIAL OILS



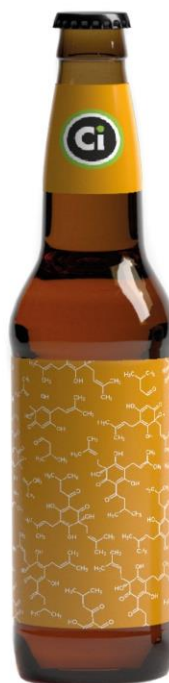
### CARYOPHYLLENE

### HUMULENE



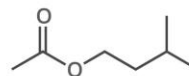
### MYRCENE

These contribute the majority of hop flavour and aroma. As they are volatile, they were traditionally obtained by adding hops late in the brewing stage, although modern techniques vary. Though there are 3 key oils, there are 22 known to give aroma and flavour, and over 250 in hops in total.

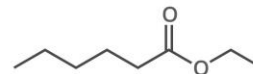


OVER  
**800**  
DIFFERENT  
COMPOUNDS

## ESTERS



### ISOAMYL ACETATE (BANANA AROMA)



### ETHYL HEXANOATE (APPLE AROMA)

Esters form via the reaction of alcohol with organic acids and a molecule called acetyl coenzyme from hops. They give fruity flavours. Different beers have different levels of esters; their production is controlled in ways including the yeast used and fermentation temperature.





## *4.2 Génération et analyse des structures de résonance*



Déterminer l'importance relative des différentes structures de résonance est essentiel pour comprendre les propriétés physiques et la réactivité des molécules!

**Règle 1: Octet et Liaisons**

Les structures de résonances avec un nombre maximal d'octet et de liaisons sont favorisées. Les structures contenant des liaisons plus fortes sont favorisées.

Violer l'octet n'est pas possible pour les éléments de la deuxième période. Ne pas atteindre l'octet est possible, mais pas favorable.

Violer l'octet devient possible à partir de la troisième période.

**Règle 2: Charges**

Les structures de résonance avec un nombre minimum de séparation de charges sont favorisées. Les structures avec des charges en accord avec l'électronégativité des atomes sont favorisées.

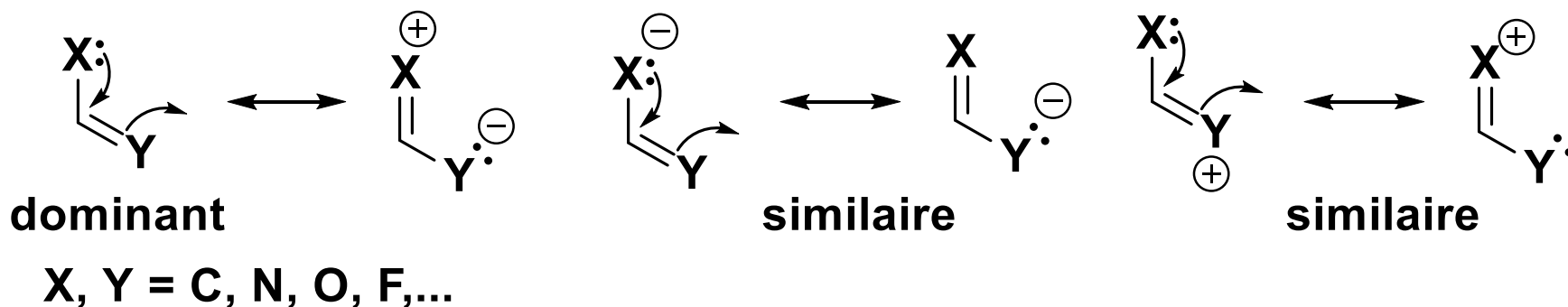
**Règle 3: Stéréo (Géométrie)**

Une structure de résonance est favorable seulement si la géométrie nécessaire peut être atteinte sans difficulté. Les systèmes de liaisons multiples doivent être planaires.

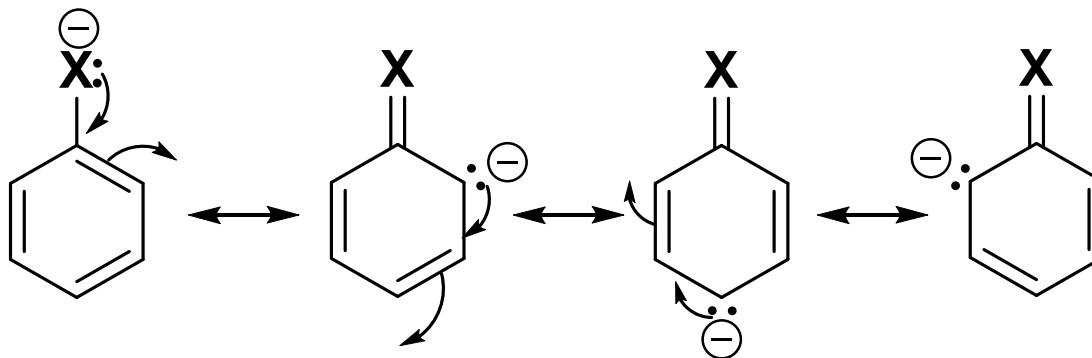
**Règle 4: Aromaticité**

Pour un système de double liaisons en résonance,  $4n+2$  électrons sont favorables et  $4n$  électrons sont défavorables ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

Une paire d'électron adjacente à un système de double liaison conduit à d'excellentes possibilités pour des résonances!



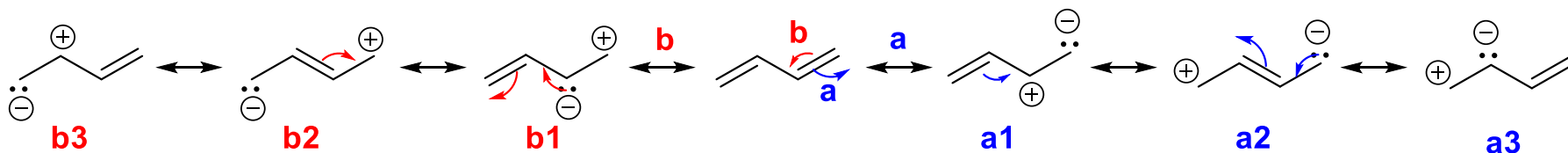
La stabilisation par résonance est spécialement importante pour les molécules chargées, car il n'est pas nécessaire de générer de nouvelles charges!



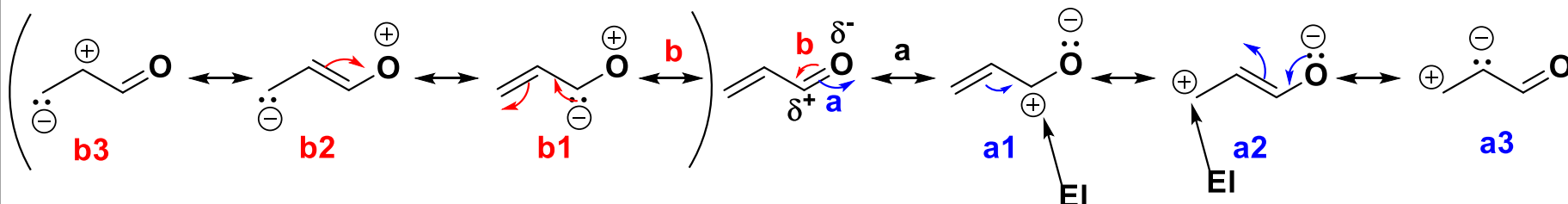
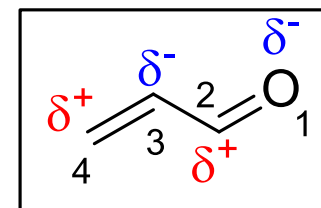
Les molécules cycliques conjuguées comme le benzène permettent de délocaliser les électrons dans le cycle!

Les liaisons doubles peuvent également conduire à des structures de résonance même en absence de paire d'électrons. Même si celles-ci contribuent moins à la stabilité de la molécule, elles peuvent servir à comprendre sa réactivité.

**Liaisons pi non polarisées:** 6 structures peuvent être utilisées pour le butadiène. Au total, les charges s'annulent, mais les structures a2 et b2 indiquent une double liaison au centre. Cette liaison est en effet plus courte que la normale!

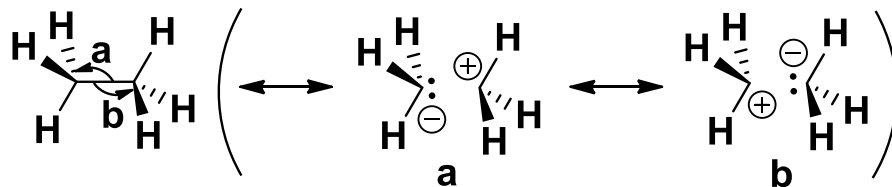


**Liaisons pi polarisées:** L'introduction d'un hétéroatome change la situation. Les structures a sont favorisées à cause de l'électronégativité. La structure a2 en particulier nous permet de prédire que la molécule est électrophile également en position 4. C'est le principe de **vinyllogie**.

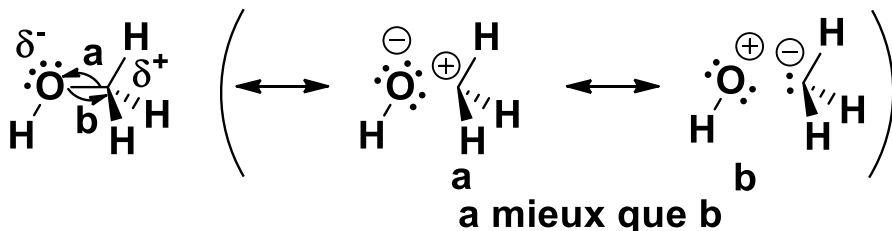


Les structures de résonance générées en bougeant des électrons à partir des liaisons simples sont souvent négligeables (liaisons fortes), sauf pour les liaisons très polarisées.

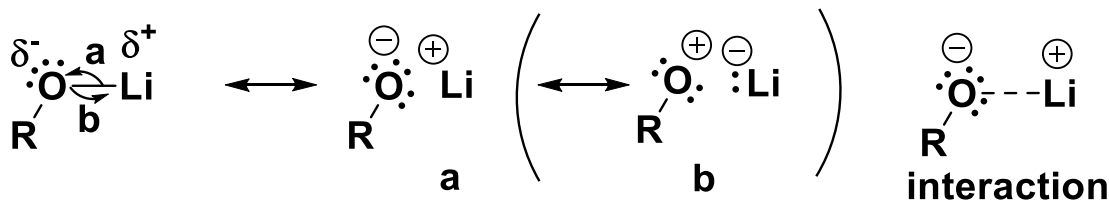
**Liaison covalente non polarisée:** les structures de résonance peuvent être négligées.



**Liaison covalente faiblement polarisée:** Alternative aux charges partielles pour comprendre la réactivité.

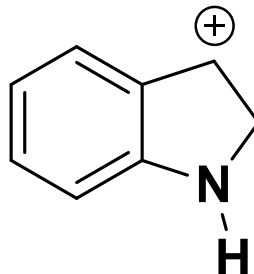


**Liaison «covalente-ionique»:** Les deux structures sont maintenant importantes et sont souvent utilisées en chimie organique. En addition, on utilise également l'interaction non définie (traitillé, à ne pas confondre avec la stéréochimie derrière).

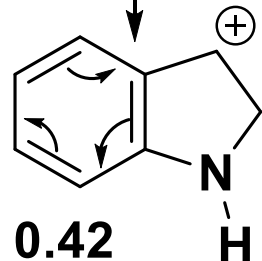
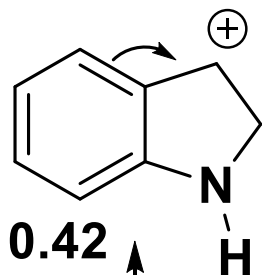




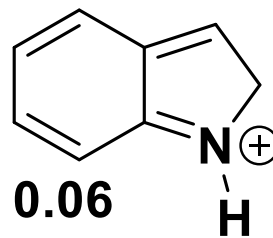
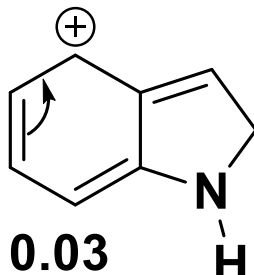
La molécule dessinée peut être représentée également par 5 autres structures de résonance importantes. Essayez de les dessiner et d'attribuez les poids relatifs approximatifs suivants: 0.42, 0.42, 0.06, 0.03, 0.03, 0.03



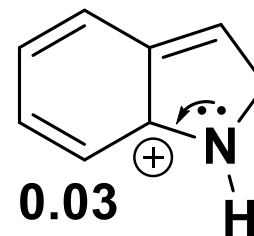
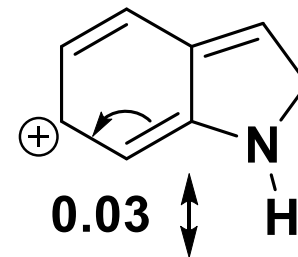
Réponse:



**aromatique, domine**



**4 double liaisons**



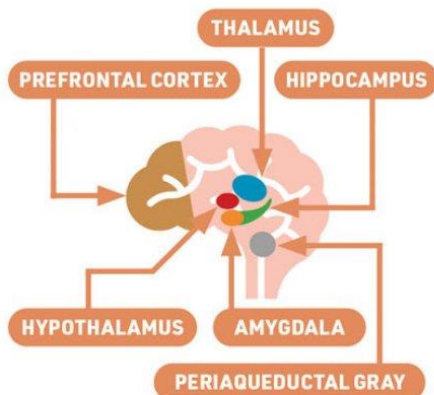
# THE SCIENCE OF FEAR

It's spooky season! Here we look at why we jump when things go bump in the night and what happens in our brains and bodies when we're afraid.

## WHAT CAUSES FEAR?

We feel fear when we anticipate danger or harm. The thalamus relays external stimuli to the amygdala. The hippocampus and prefrontal cortex help interpret the perceived threat, providing contextual information.

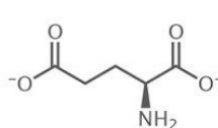
## REGIONS OF THE BRAIN INVOLVED IN THE FEAR RESPONSE



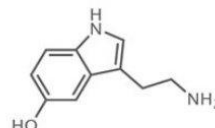
The amygdala signals other regions of the brain, kicking off the responses we know as fear. The periaqueductal gray (PAG), a region in the midbrain, triggers jumping or freezing in response to fear.

## THE BIOCHEMISTRY OF FEAR

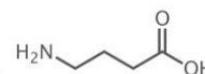
A number of neurotransmitters pass messages between brain regions during the fear response. Glutamate plays a key role in the processing of fear. Serotonin and  $\gamma$ -aminobutyric acid (GABA) are also involved.



GLUTAMATE

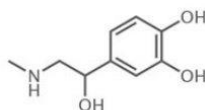


SEROTONIN

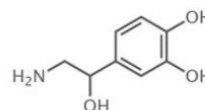


GABA

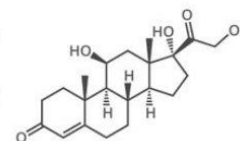
The hypothalamus triggers the fight-or-flight response by signaling the adrenal glands to release adrenaline and noradrenaline into the blood. It also triggers the production of cortisol.



ADRENALINE



NORADRENALINE



CORTISOL

These stress hormones cause increased blood pressure, heart rate, respiration, and blood sugar. The rush of adrenaline is also part of why some people enjoy being scared.

## *4.3 Structures de résonance et acidité*



# A Short Guide to Arrows in Chemistry



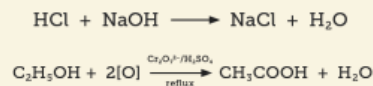
## Chemical reaction arrows

### Reaction arrow



These arrows point from the reactants to the products of a chemical reaction. Reaction conditions, reagents or catalysts may be written above or below the reaction arrow.

#### Examples

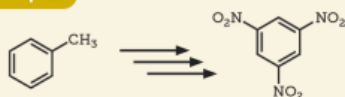


### Multiple steps arrow



Chemists use stacked multiple arrows to indicate that there are several reaction steps between the reagents and the products shown on either side of the arrows.

#### Example

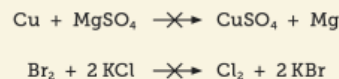


### Broken arrow



Chemists use these arrows to indicate chemical reactions that do not take place. The reactants shown cannot be transformed into the products shown.

#### Examples

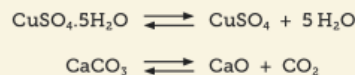


### Reversible reaction arrow



Chemists use these arrows to indicate that a reaction is reversible – the reactants react to produce the products, but the products can also react to make the reactants.

#### Examples

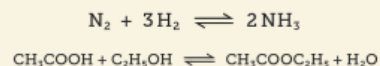


### Equilibrium arrow



These arrows show that a reversible reaction is at equilibrium: the forward and reverse reactions occur at the same rate. The length of the arrows can be varied to show if reactants or products are favoured.

#### Examples

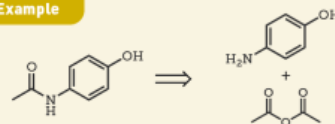


### Retrosynthesis arrow



Organic chemists use these arrows to show that the molecule on the left can be made from the starting materials on the right, often through several reaction steps.

#### Example



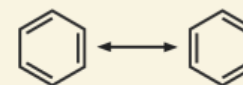
## Electron movement arrows

### Resonance arrow



Chemists use these arrows to show different resonance forms of the same molecule. The forms differ in electron arrangements; the true structure of the molecule is an average.

#### Example

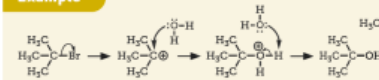


### Curly arrow



Curly arrows show electron movement in reaction mechanisms in organic chemistry. A double-headed arrow shows movement of an electron pair, while a single-headed arrow shows movement of a single electron.

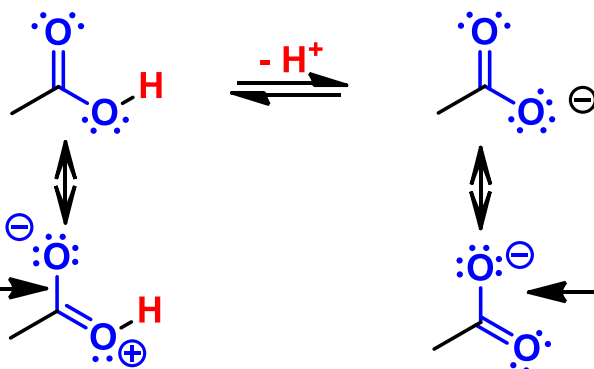
#### Example





**Structures de résonance:** il faut toujours considérer les possibilités pour l'acide et sa base conjuguée pour voir où la stabilisation est la plus forte.

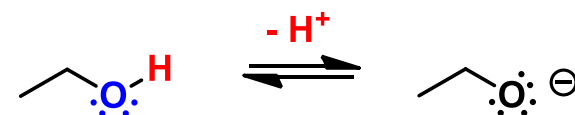
acide acétique  $pK_a = 4.7$



faible stabilisation      stabilisation maximale

**Base fortement stabilisée par rapport à l'acide!**

éthanol  $pK_a = 16$



**Pas de stabilisation par résonance!**

Pour l'acide acétique, la base conjuguée est beaucoup plus stabilisée que l'acide, ce qui explique l'acidité fortement augmentée par rapport à l'éthanol.