

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.

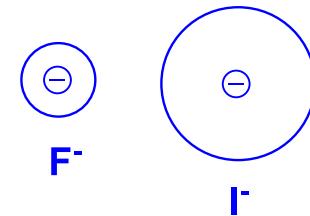
Il y a deux possibilités majeures pour analyser cette délocalisation supplémentaire:

- 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_a	-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.

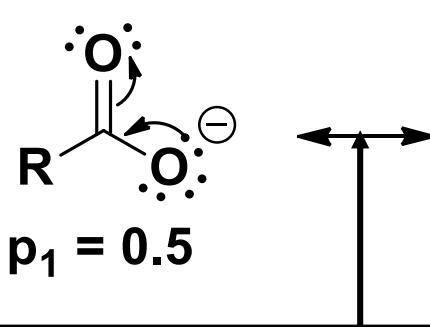
**Définition des structures de résonance:**

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.

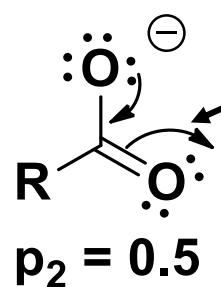
A quoi correspond réellement la molécule?

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 à 2 pointes:
Réservée pour résonance, pas équilibre!



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

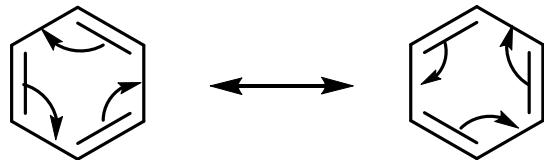
Ion carboxylate:

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).

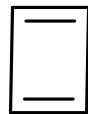


$p_1 = 0.5$ $p_2 = 0.5$
benzène, 6 électrons

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^{ème} année)



cyclobutadiene
4 électrons

Les liaisons du cyclobutadiene ont des longueurs différentes.

La molécule se dégrade spontanément à température ambiante!

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)

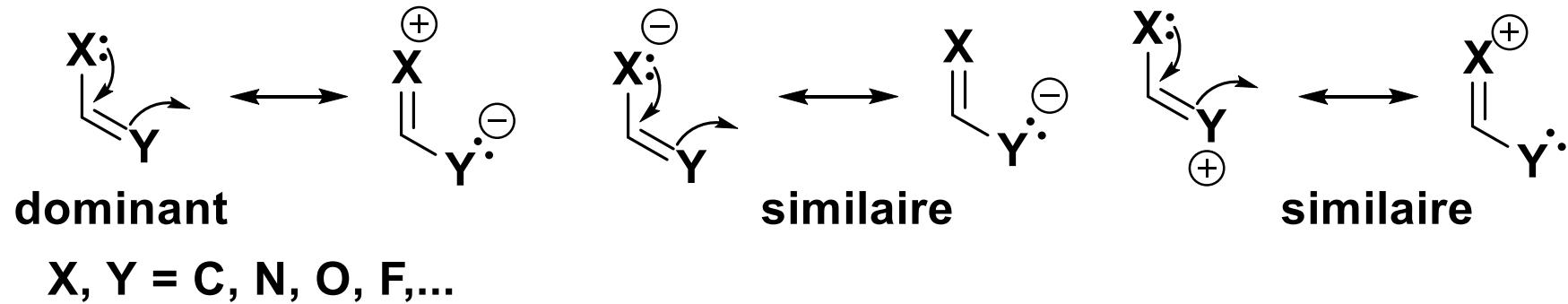
Une structure de résonance est favorable seulement si la géométrie nécessaire peut être atteinte sans difficulté. Les systèmes de liaisons multiples doivent être planaires.

Règle 4: Aromaticité

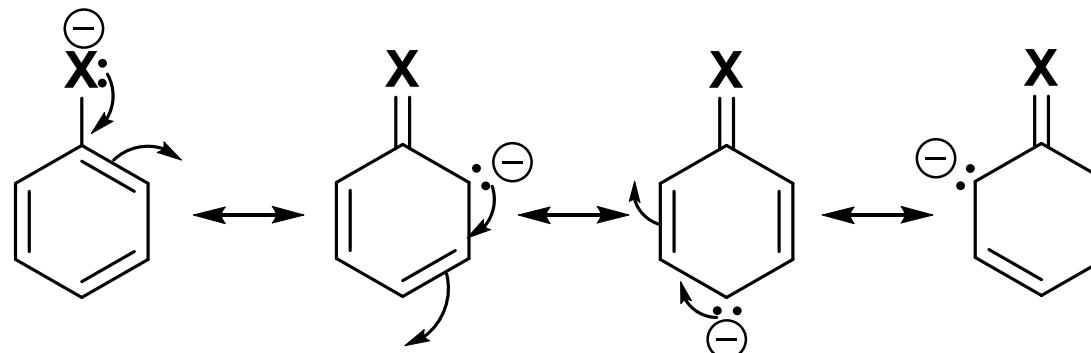
Pour un système de double liaisons en résonance, $4n+2$ électrons sont favorables et $4n$ électrons sont défavorables ($n = 0, 1, 2, \dots$).



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!

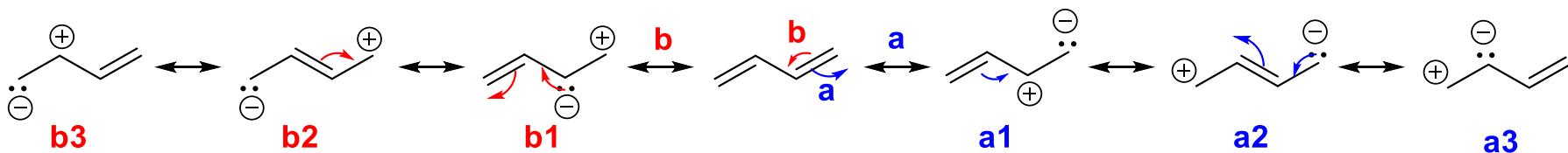


Les molécules cycliques conjuguées comme le benzène permettent de délocaliser les électrons dans le cycle!

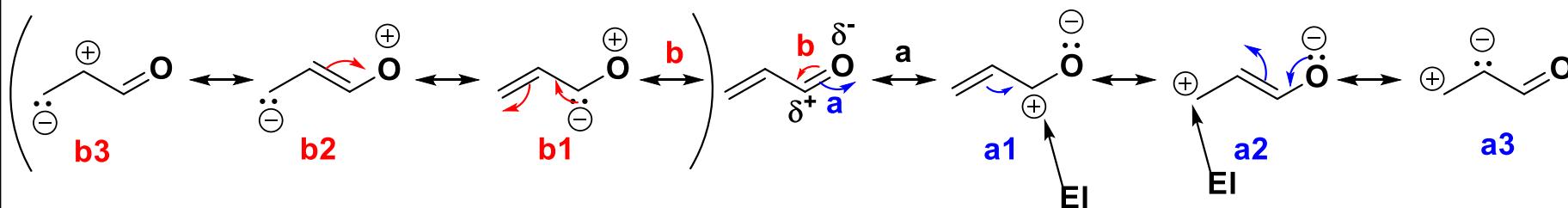
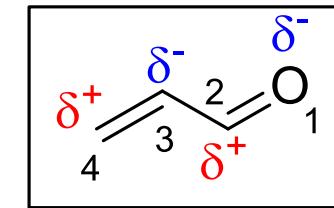


Les liaisons doubles peuvent également conduire à des structures de résonance même en absence de paire d'électrons. Même si celles-ci contribuent moins à la stabilité de la molécule, elles peuvent servir à comprendre sa réactivité.

Liaisons pi non polarisées: 6 structures peuvent être utilisées pour le butadiene. 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!

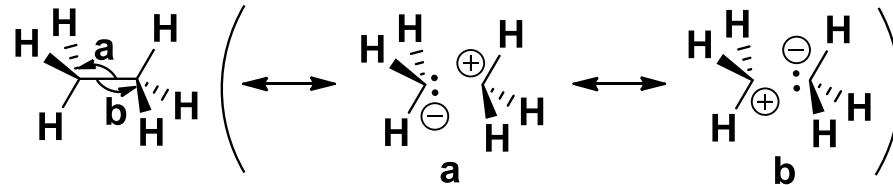


Liaisons pi polarisées: L'introduction d'un hétéroatome change la situation. Les structures a sont favorisées à cause de l'électronégativité. La structure a2 en particulier nous permet de prédire que la molécule est électrophile également en position 4. C'est le principe de vinylogie.

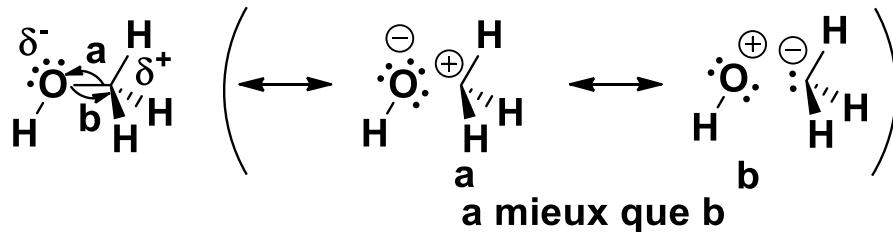


Les structures de résonance générées en bougeant des électrons à partir des liaisons simples sont souvent négligeables (liaisons fortes), sauf pour les liaisons très polarisées.

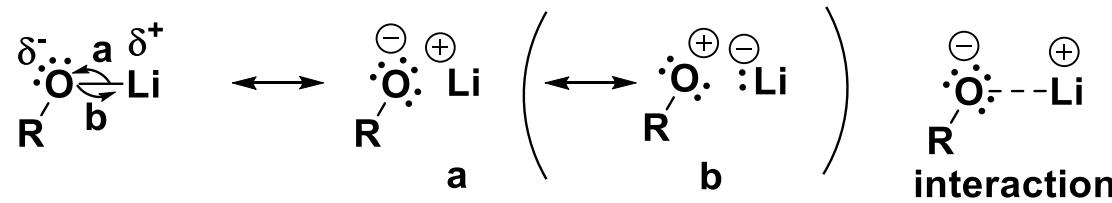
Liaison covalente non polarisée: les structures de résonance peuvent être négligées.



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).

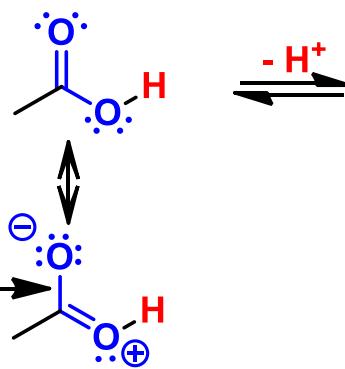


4.3 Structures de résonance et acidité

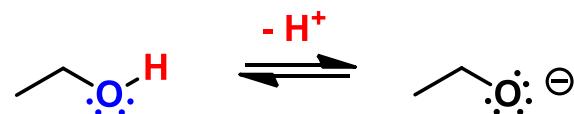


Structures de résonance: il faut toujours considérer les possibilités pour l'acide et sa base conjuguée pour voir où la stabilisation est la plus forte.

acide acétique $pK_a = 4.7$



éthanol $pK_a = 16$



Pas de stabilisation par résonnance!

faible stabilisation

stabilisation maximale

Base fortement stabilisée par rapport à l'acide!

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.