

## LA LIAISON EN CHIMIE ORGANIQUE

La liaison ionique telle qu'elle existe dans les composés minéraux (ex : NaCl) ne permet pas d'expliquer l'établissement de liaisons entre atomes identiques, par exemple H-H, Cl-Cl ...

Dans de telles liaisons, chaque atome participe également, en terme d'apport électronique, à sa formation. On dit qu'il y a **covalence** des atomes et création d'une **liaison covalente**.

En fait, une liaison purement covalente ne peut se former qu'entre atomes identiques mais lorsqu'une liaison s'établit entre deux atomes de nature comparable (par exemple, atomes situés dans une même zone de la classification périodique : C, O, N, S, H, Halogènes etc...) il y a formation d'une liaison covalente plus ou moins polarisée. On dit qu'il s'agit d'une liaison covalente à caractère ionique partiel. Cette notion sera expliquée plus en détail dans le chapitre sur l'électronégativité. La notion fondamentale en ce qui concerne les liaisons en chimie organique est donc celle de **liaison covalente** par opposition aux liaisons ioniques ou métalliques que l'on rencontre en chimie inorganique.

Pour décrire cette liaison, deux modèles ont été proposés: le modèle de Lewis, modèle relativement ancien et qui ne permet pas d'expliquer certaines propriétés des molécules organiques, et le modèle orbitalaire. C'est ce dernier modèle que l'on décrira ici.

### Le modèle orbitalaire ou ondulatoire .

L'aspect théorique de ce modèle ne sera pas détaillé. Pour simplifier la compréhension de ce phénomène, on se contentera d'en donner les principaux résultats.

Les principes suivants, qui étaient déjà valables dans le modèle de Lewis, restent en vigueur :

- Seuls les électrons périphériques interviennent dans l'établissement des liaisons.
- Une liaison est constituée de deux électrons (doublet d'électrons)
- Les électrons engagés dans une liaison peuvent provenir des deux atomes (chacun en apporte un) ou par un seul atome (liaison dite "dative").
- Une fois la liaison établie, les deux électrons de la liaison appartiennent aux deux atomes.
- Si on exclut les métaux, chaque atome ne peut pas s'entourer de plus de huit électrons sur sa couche périphérique; c'est la règle de l'octet.

Le modèle ondulatoire ou orbitalaire introduit de nouvelles notions :

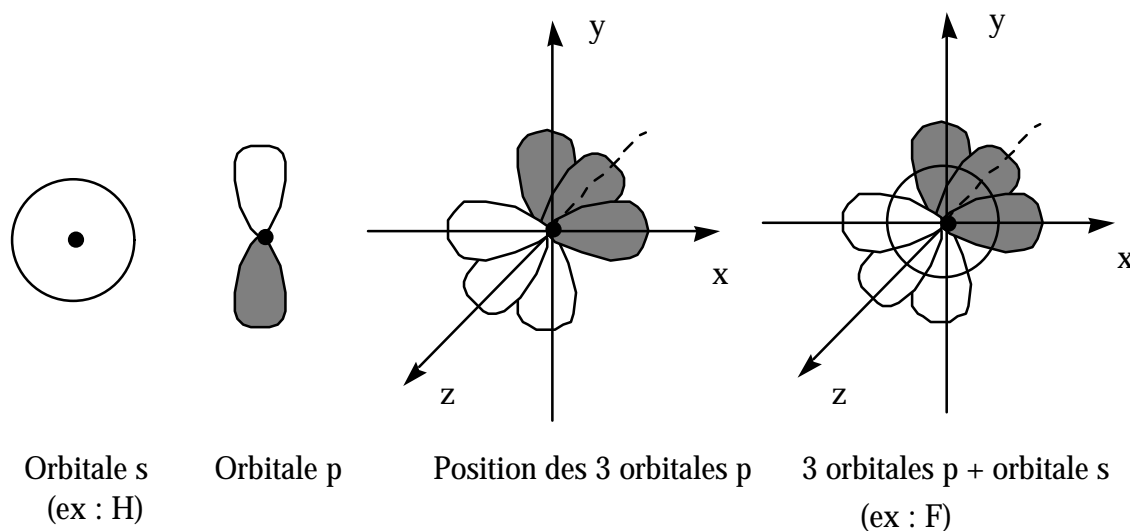
- Les électrons occupent des espaces bien définis centrés sur le noyau et dont la forme dépend de la nature des électrons : électrons des niveaux s, p, d etc...
- La forme de ces espaces que l'on appelle "orbitales" est définie par la mécanique quantique. Seules les orbitales s et p donnent des orbitales et des liaisons bien définies.
- Chaque orbitale ne peut pas contenir plus de deux électrons ; les deux électrons ont des spins antiparallèles.
- La règle de l'octet se justifie par le fait qu'il n'y a que 4 orbitales périphériques s ou p donc en tout 8 électrons maximum dans l'environnement des atomes.

**Forme des orbitales :**

Pour un atome isolé, un électron n'a pas de trajectoire ni d'orbite définie; il est situé dans une orbitale atomique.

Une orbitale est la portion de l'espace où un électron de type donné a la probabilité maximum de se trouver. La mécanique quantique permet de déterminer mathématiquement la forme des **orbitales atomiques** et l'énergie des électrons qui l'occupent ; l'expression mathématique s'appelle la fonction d'onde.

- L'orbitale atomique **s** est sphérique et centrée sur le noyau. Elle contient les 2 électrons s.
- Les orbitales atomiques **p** sont au nombre de trois, correspondant aux 6 électrons p; elles ont la forme d'un double lobe centré sur le noyau. Les 3 orbitales p sont disposées suivant les 3 axes orthonormés pour de raisons de symétrie. On dit qu'il y a symétrie trigonale.

**Etablissement des liaisons :**

L'idée de Lewis est conservée : **mise en commun de 2 électrons pour former une liaison**. L'idée nouvelle est que ces deux électrons vont occuper une portion de l'espace obtenue par un chevauchement ou recouvrement de 2 orbitales atomiques créant ainsi une **orbitale moléculaire**.

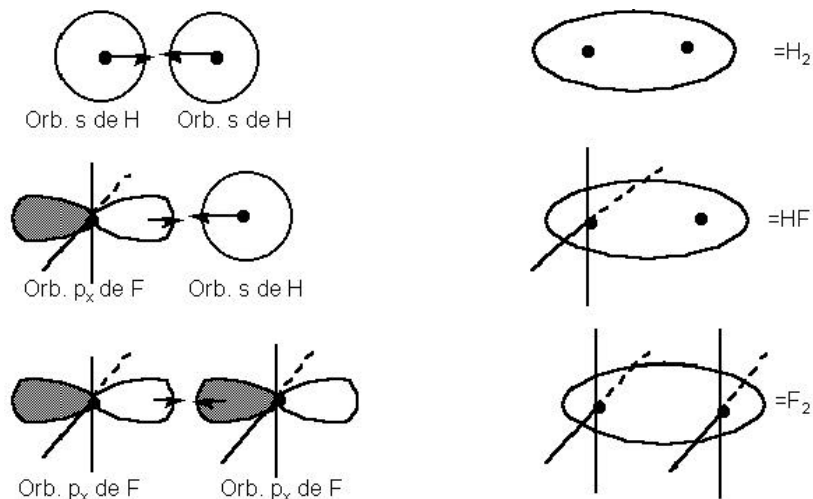
Lorsque 2 atomes se rapprochent l'un de l'autre suivant l'axe de leur orbitale atomique, il arrive un moment où ils sont suffisamment proches pour que les deux orbitales se chevauchent: il y a recouvrement axial, fusion des 2 orbitales atomiques et formation d'un nouvel espace : C'est l'**orbitale moléculaire** dont la forme est définie mathématiquement par la méthode dite LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Sans rentrer dans les détails de la théorie on retiendra que l'expression mathématique qui permet de déterminer la forme d'une orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des fonctions d'onde des deux orbitales atomiques.

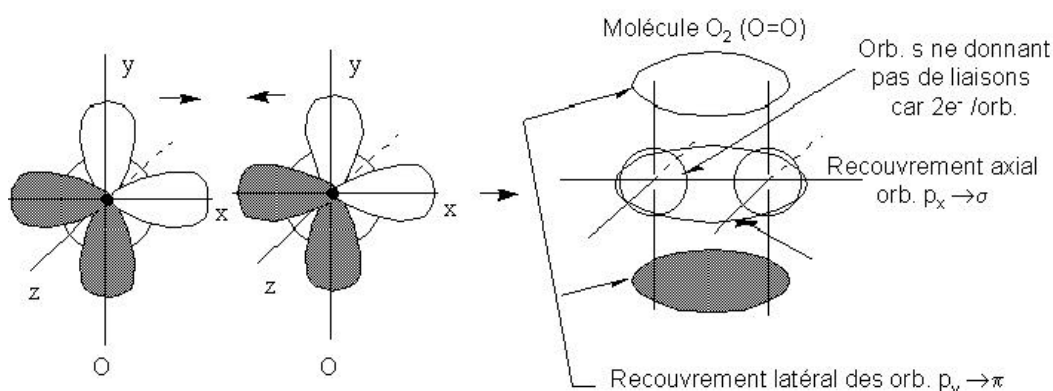
- Ainsi le recouvrement axial de 2 orbitales s a une forme ellipsoïdale et conduit à la formation d'une orbitale et d'une liaison  $\sigma$ .
- Si les 2 atomes continuent de se rapprocher suivant un de leur axe il arrive un moment où les orbitales p peuvent se chevaucher latéralement et fusionner. Mettant en commun leur électron de valence dans le nouvel espace ainsi créé, l'orbitale moléculaire  $\pi$ , il se forme une liaison  $\pi$ . Compte tenu de la disposition des orbitales autour du noyau et de leur forme, la liaison  $\pi$  ne peut se créer qu'après formation de la liaison  $\sigma$ .

On retiendra donc qu'une **liaison  $\sigma$**  est formée par un recouvrement **axial** d'orbitales atomiques s ou p. Une **liaison  $\pi$**  est formée par un recouvrement **latéral** d'orbitales atomiques p.

Exemples de recouvrements axiaux :



Exemples de recouvrements latéraux :

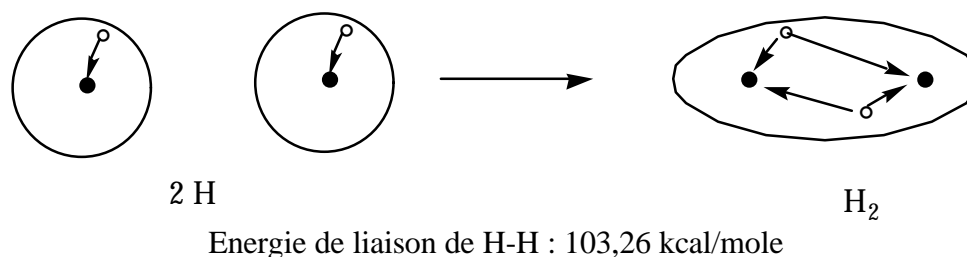


*nota. : pour des raisons de simplification, les orbitales p<sub>z</sub> ne sont pas représentées.*

On pourrait de même représenter la triple liaison obtenue par un recouvrement axial et 2 recouvrements latéraux : 1 liaison  $\sigma$  + 2 liaisons  $\pi$  ; cas des alcynes, nitriles

**Conséquences de la nature des recouvrements :**

Tout d'abord, il faut noter que le nouvel édifice obtenu par formation d'une liaison est plus stable que celui constitué par les atomes pris séparément. Ceci est dû aux attractions exercées par les 2 noyaux sur les électrons alors qu'à l'état atomique l'attraction n'était due qu'à un seul noyau. La différence d'énergie entre les 2 états constitue l'énergie de liaison.



Deux atomes doublement liés (liaisons  $\sigma + \pi$ ) ont une énergie de liaison supérieure (en valeur absolue) à 2 atomes simplement liés (liaison  $\sigma$ ) :

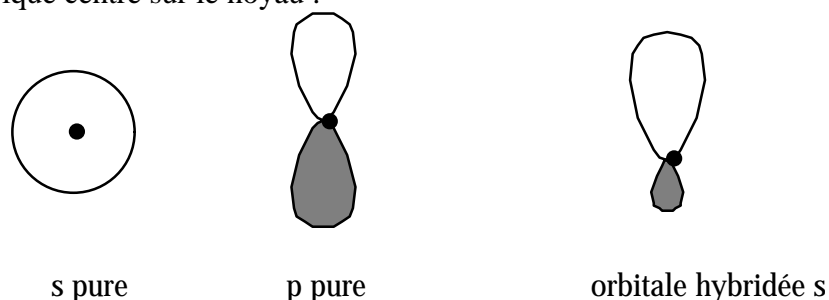
|                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Energie de la liaison -O-O- : 33 kcal/mole                                                                 |
| Energie de la liaison O=O : 118 kcal/mole                                                                  |
| $E_{C-C} = 83 \text{ kcal/mole}$ $E_{C=C} = 147 \text{ kcal/mole}$ $E_{C\equiv C} = 194 \text{ kcal/mole}$ |

La géométrie des orbitales moléculaires montre que l'orbitale  $\sigma$  possède une symétrie axiale et il peut donc y avoir libre rotation autour de l'axe pour les liaisons  $\sigma$  alors que cette libre rotation est impossible dans le cas des liaisons  $\pi$ .

### Hybridation des orbitales :

Certaines observations expérimentales sur la géométrie des molécules sont en contradiction avec la nature et la position des orbitales telles qu'elles ont été définies précédemment. Par exemple l'angle de liaison Cl-Be-Cl dans BeCl<sub>2</sub> devrait être de 90° et non 180° comme on le mesure expérimentalement (Be = 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>0</sup>). La tétravalence du carbone telle qu'on la rencontre dans la quasi totalité des composés organiques et l'équivalence des 4 liaisons C-H du méthane ne peuvent non plus être expliquées par la nature et la disposition d' orbitales s et p différentes. On a donc été amené à émettre la théorie de l'hybridation des orbitales.

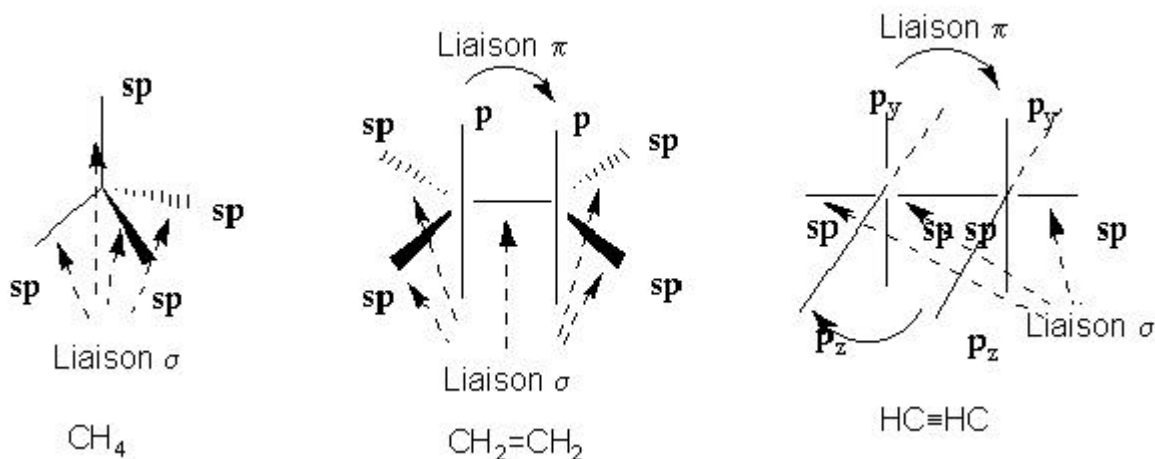
La différence d'énergie entre les électrons des niveaux s et p est faible et par un faible apport énergétique le passage d'un niveau à un autre est possible. Les 4 électrons périphériques du C par exemple ont donc la même nature, intermédiaire entre le s et le p, du fait des échanges permanents. Par voie de conséquence les 4 orbitales s et p se dégènèrent ou s'hybrident pour donner 4 orbitales hybrides nommées sp et dont les caractéristiques sont intermédiaires entre les orbitales s pure et p pure. La forme de ces orbitales définie mathématiquement comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des orbitales s et p est celle d'un double lobe dissymétrique centré sur le noyau .



- Ainsi , si l'orbitale s s'hybride avec les 3 orbitales p, on dira que l'atome est dans un état d' hybridation de type sp<sup>3</sup> où les 4 orbitales sont identiques et disposées symétriquement dans l'espace autour du noyau . Chaque orbitale possède 25% de caractère s et 75% de caractère p. Les angles de liaison sont de 109°28'. C'est la **structure tétraédrique** caractéristique du carbone tétravalent mais aussi de l'oxygène, de l'azote, des halogènes, etc... simplement liés. Pour ces derniers, certaines orbitales peuvent être

occupées par des doublets non partagés aussi appelés doublets non liants, et la valeur des angles entre axes des orbitales être légèrement différente de la valeur de base.

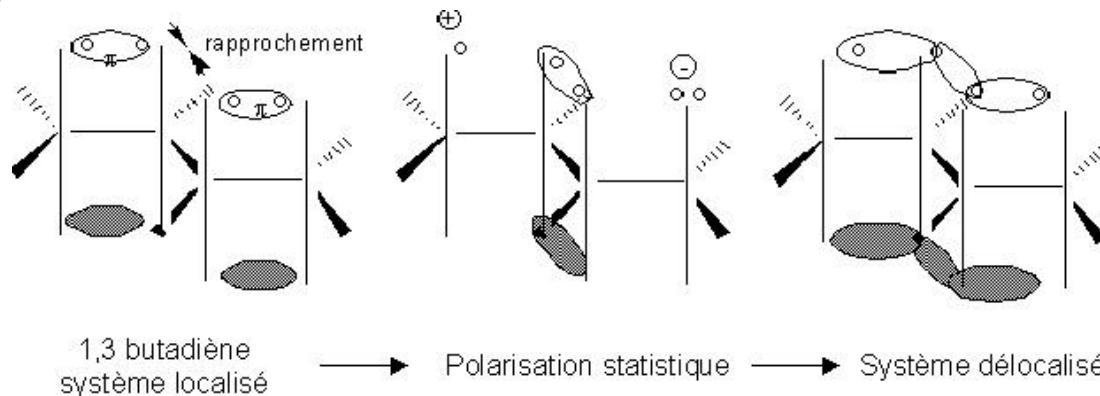
- Si l'hybridation se fait entre l'orbitale s et 2 orbitales p, la troisième orbitale p conservant son caractère p pur, on est dans le cas d'une hybridation  $sp^2$ . Les trois orbitales hybridées  $sp^2$  identiques ( 33% de s et 67% de p) sont disposées dans un plan, faisant entre elles des angles de  $120^\circ$ . L'orbitale p pure a son axe dans un plan perpendiculaire au plan des 3 orbitales  $sp^2$ . C'est le cas des carbones doublement liés des alcènes, des carbonyles, de la molécule d'oxygène, etc...C'est la **structure trigonale plane**. Ont aussi cette structure les atomes trivalents possédant une orbitale vacante tel que le bore dans  $BF_3$  ou de l'aluminium dans  $AlCl_3$  par exemple.
- Enfin si l'hybridation se fait entre l'orbitale s et une orbitale p, les 2 autres conservant leur caractère p pur, on a l'hybridation  $sp$  ou  $sp^1$  (50% de s, 50% de p). La symétrie est **digonale** et la géométrie est **linéaire** (angle  $180^\circ$ ) avec les 2 orbitales p à  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre dans des plans perpendiculaires à la direction des orbitales hybridées. C'est le cas des atomes triplement liés comme dans les alcynes et nitriles ou de la molécule d'azote.



**Liaisons délocalisées :**

S'il existe dans une même molécule des atomes voisins possédant des orbitales p pures et **dont les axes sont parallèles** entre eux (ou sensiblement //) il est possible qu'un léger rapprochement de ces 2 atomes provoque un recouvrement latéral d'orbitales et leur fusion dans un ensemble plus ou moins étendu. Les électrons peuvent alors se délocaliser dans le nouvel espace. On dit qu'il y a délocalisation des électrons et que le système d'électrons  $\pi$  est conjugué. Ce cas de figure se produit notamment lorsqu'il y a alternance de simples et doubles liaisons comme dans le benzène, le 1,3-butadiène ou la 3-buténone.

Exemple :



La délocalisation est un facteur de stabilisation des molécules, des ions, des intermédiaires réactionnels d'autant plus important que la délocalisation est plus étendue. Tout système présentant une possibilité de délocalisation se forme préférentiellement par rapport à celui qui n'en présente pas.

La délocalisation modifie la longueur et l'énergie des liaisons en leur donnant un caractère intermédiaire: ainsi la liaison C2-C3 du 1,3-butadiène est plus courte qu'une liaison  $\sigma$  pure mais plus longue qu'une liaison  $\pi$  pure. Dans le benzène du fait de la délocalisation, toutes les liaisons C-C sont identiques et la molécule est stabilisée par délocalisation des électrons  $\pi$  (gain d'énergie comptée négativement = 38 kcal /mole), c'est l'énergie de résonance.