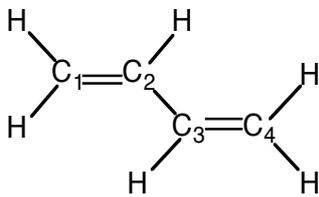


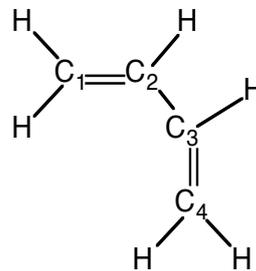
## Molécule conjuguée

- molécule dans laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées.
- **système conjugué**: ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement et permettant de fortes interactions électroniques entre au moins trois atomes contigus.

Ex: butadiène  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$



isomère s-trans

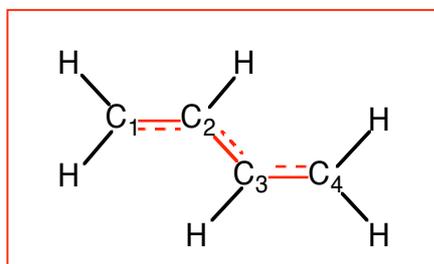
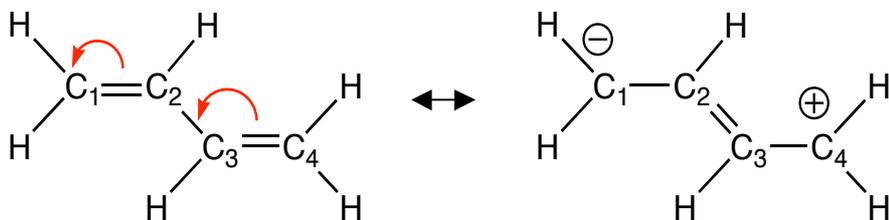
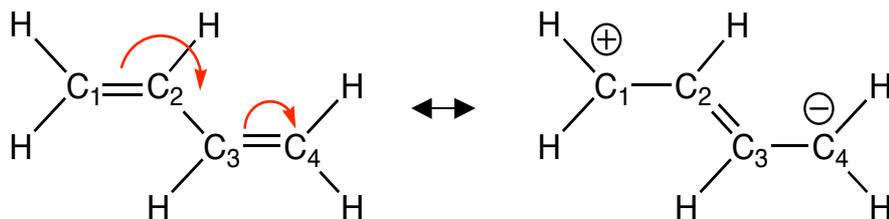


isomère s-cis (moins stable)

Données expérimentales:

- liaisons ni doubles ni simples mais intermédiaires
- molécule entièrement plane (or d'après le schéma, rotation libre autour de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)

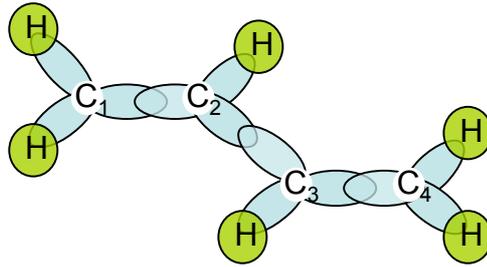
→ plusieurs formes mésomères



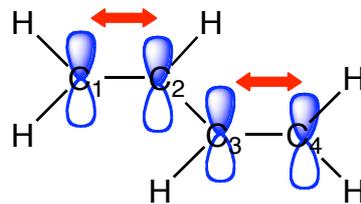
hybride de résonance

C: hybridés  $sp^2$

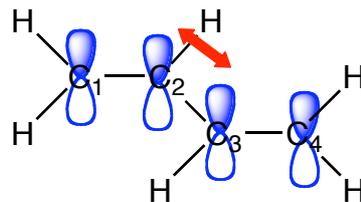
squelette  $\sigma$ :



squelette  $\pi$ :



recouvrement latéral  $C_1-C_2$  et  $C_3-C_4$

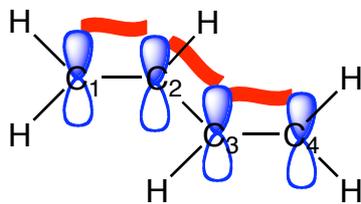


recouvrement latéral  $C_2-C_3$

On peut concevoir les recouvrements des orbitales p de 2 manières différentes

→ existence des formes mésomères

En réalité, les orbitales p se recouvrent simultanément:



- délocalisation des électrons p
- l'OM  $\pi$  englobe les 4 atomes de C = nuage  $\pi$

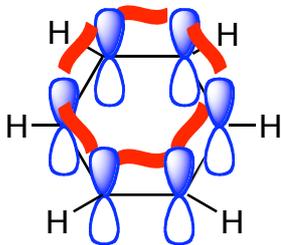
## Conséquences de ce phénomène de conjugaison

- planéité de la molécule (due à la délocalisation des électrons  $\pi$ )
- libre rotation des liaisons « simples » est  $\pm$  gênée voire empêchée selon l'effet mésomère
- la molécule est stabilisée: **énergie de résonance**.

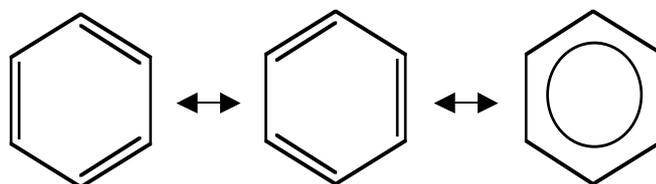
### Pour le butadiène:

- les 2 formes chargées sont peu représentatives
- molécule peu conjuguée
- délocalisation peu importante
- énergie de résonance faible
- rotation autour de  $C_2-C_3$  gênée mais possible  $\rightarrow$  existence des 2 conformères plans.

### Pour le benzène:



- nuage  $\pi$  délocalisé sur l'ensemble de la molécule
- très stable (forte conjugaison ou mésomérie)
- énergie de résonance élevée:  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



## Mésomérie ou résonance

→ indique que le schéma de Lewis unique n'est pas suffisant pour décrire correctement la répartition électronique et rendre compte de l'ensemble des propriétés de la molécule.

Les formes limites mésomères ne sont pas des espèces réelles en équilibre mais des écritures limites reliées entre elles par  $\longleftrightarrow$

→ ces formules limites ne sont pas isolables.

La structure réelle est un hybride des différentes formules limites dans lequel chacune des formules intervient par un certain poids

→ hybride de résonance

Dans l'hybride de résonance, on illustre la délocalisation des électrons  $\pi$  par des pointillés.

### Règles d'évaluation des énergies des formes mésomères limites:

→ formes prépondérantes

1. les formes mésomères limites respectant la règle de l'octet pour un maximum d'atomes (*pour les éléments 2<sup>de</sup> période*)
2. les formes respectant les préférences électroniques (*ex: si apparition de charge, plutôt  $O^-$  que  $O^+$* )
3. les formes faisant apparaître le moins de charges formelles

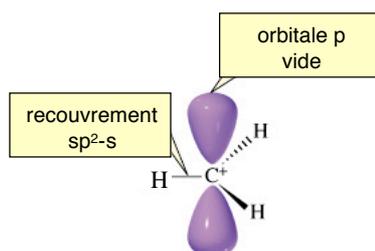
- seuls les électrons bougent, pas les noyaux
- les électrons qui peuvent bouger: électrons  $\pi$  et électrons non-liants
- le nombre total d'électrons de la molécule ne change pas

### Mouvements d' électrons délocalisables:

- un électron  $\pi$  vers une charge + ou vers une liaison  $\pi$
- une paire d'électrons non liante vers une liaison  $\pi$
- 1 seul électron non liant vers une liaison  $\pi$

**Dans tous les cas, les électrons sont déplacés vers un atome hybridé  $sp^2$ .**

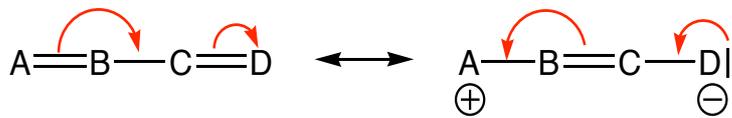
→ ne peuvent pas aller vers un C  $sp^3$  (toutes les orbitales sont occupées)



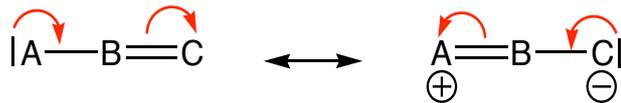
- **électron localisé**: appartient à un seul atome ou est compris dans une liaison entre 2 atomes.
- **électron délocalisé**: partagé par plus de 2 atomes.

## Principaux cas de mésomérie

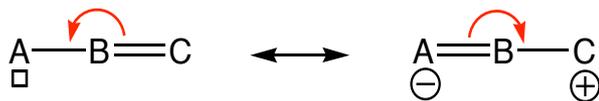
- alternance simple liaison - double liaison



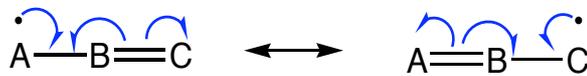
- participation d'un doublet libre



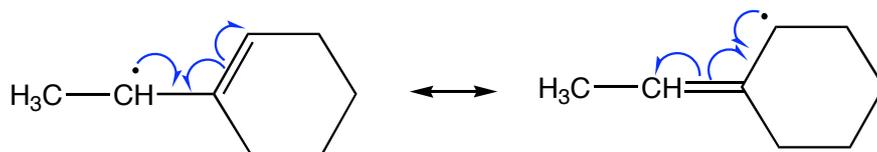
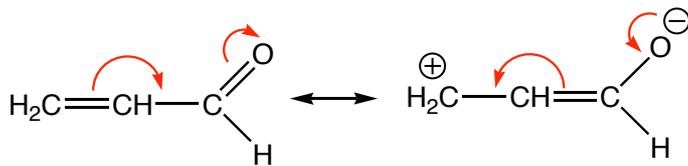
- participation d'une vacance électronique



- cas des radicaux - électron célibataire



### Exemples:



## Aromaticité

benzène: énergie de conjugaison très importante et supérieure à celle de l'hexatriène

(non cyclique) alors que toutes les 2: molécules conjuguées et même nombre d'insaturations

→ stabilisation caractéristique d'un système **aromatique**

### Molécule aromatique:

- cyclique
- cycle complètement conjugué (atomes hybridés  $sp^2$ , cycle plan)  
(présence d'orbitales  $p$  qui peuvent se recouvrir)
- $4n+2$  électrons conjugués,  $n$  = entier positif ou nul (règle de Hückel)

## Antiaromaticité

Molécule réactive, électroniquement instable,  $4n$  électrons délocalisables