

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 6 : Modèle de la liaison covalente délocalisée – mésomérie



Exercices d'application

1

Analyse de la géométrie de certains édifices polyatomiques

1. Ozone (molécule non cyclique)

1.1. Proposer deux formes mésomères représentatives de l'ozone O_3 .

On peut mesurer expérimentalement les longueurs des liaisons O – O selon qu'elles sont simples ou doubles :

$$d(O - O) = 147 \text{ pm et } d(O = O) = 121 \text{ pm}$$

1.2. Dans la molécule d'ozone les deux liaisons entre les atomes d'oxygène sont de même longueur : 128 pm. Justifier.

2. Buta-1,3-diène

La longueur de liaison entre deux atomes dépend de la multiplicité de la liaison :

$$d(C - C)_{\text{éthane}} = 153,6 \text{ pm} ; d(C = C)_{\text{éthène}} = 134,0 \text{ pm} ; d(C \equiv C) = 120,3 \text{ pm}$$

Voici la forme mésomère la plus représentative du buta-1,3-diène :

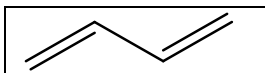


Figure 1

La mesure expérimentale des longueurs de liaison donne :

$$d(C^1C^2) = d(C^3C^4) = 139 \text{ pm et } d(C^2C^3) = 146 \text{ pm}$$

Justifier ces valeurs.

3. Ion carbonate

3.1. Représenter la structure de Lewis la plus représentative de l'ion carbonate de formule brute CO_3^{2-} .

3.2. Donner la géométrie de la molécule selon la théorie VSEPR. Que pensez-vous des différents angles entre les liaisons dans la molécule ?

3.3. Expérimentalement les trois liaisons CO ont la même longueur et les angles entre les liaisons sont identiques. Justifier à l'aide des formes mésomères de l'ion carbonate que vous pouvez écrire.

2

Délocalisation d'une charge positive

L'aldéhyde insaturé de la figure 2 peut se protoner afin de conduire au cation **A**.

Représenter les différentes formes mésomères du cation **A** permettant la délocalisation de la charge positive et faisant apparaître une lacune électronique, les représenter en utilisant le formalisme associé.

Remarque : déterminer l'ensemble des sites portant la lacune électronique permet de déterminer les sites réactifs (dits électrophiles) du cation **A**.

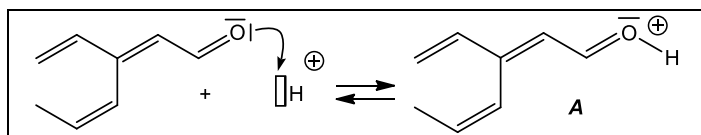


Figure 2 : Cation étudié

3

Délocalisation d'une charge négative

La cétone insaturée de la figure 3 peut être déprotonée par une base afin de conduire à l'anion **A**.

Représenter les différentes formes mésomères de l'anion **A** permettant la délocalisation de la charge négative, les représenter en utilisant le formalisme associé.

Remarque : déterminer l'ensemble des sites portant un doublet non liant permet de déterminer les sites réactifs (dits nucléophiles) de l'anion **A**.

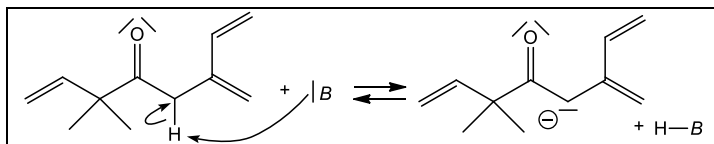


Figure 3 : Anion étudié

4

Moment dipolaire du chlorobenzène

1. Représenter en formule topologique la représentation de Lewis la plus représentative du chlorobenzène.
2. Cette molécule est polaire, le vecteur moment dipolaire est orienté du cycle benzénique vers l'atome de chlore. En quoi est-ce surprenant ? Proposer une explication.

5

Bergamote

La bergamote est un agrume très utilisé en confiserie ou pour parfumer les thés. Elle contient des molécules odorantes, mais aussi du bergaptène (figure 4), furocoumarine responsable de problèmes cutanés. Depuis 1990, l'huile essentielle est purifiée de ce composé. Déterminer le nombre d'électrons (en les identifiant) participant au système conjugué de la molécule.

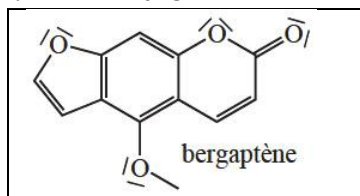


Figure 4 : Formule topologique du bergaptène



Exercices d'entraînement

6

Mésomérie en chimie inorganique

Proposer les formes mésomères les plus représentatives des molécules ou ions suivants :

1. L'ion perchlorate ClO_4^- . Les longueurs des liaisons $\text{Cl} - \text{O}$ sont-elles toutes identiques ?
2. L'ion chlorate ClO_3^- . Les longueurs des liaisons $\text{Cl} - \text{O}$ sont-elles toutes identiques ?
3. L'ion nitrate NO_3^- . Les longueurs des liaisons $\text{N} - \text{O}$ sont-elles toutes identiques ?
4. L'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} . Les longueurs des liaisons $\text{P} - \text{O}$ sont-elles toutes identiques ?
5. L'ion azoture N_3^- .
6. L'ion thiocyanate SCN^- .

7

Délocalisation d'une charge

L'atome d'oxygène de la cyclohex-2-énone (figure 5) peut capter un ion hydrogène (H^+) en milieu acide.

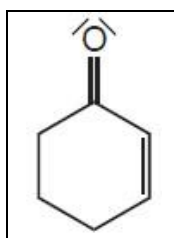


Figure 5 : Formule topologique de la cyclohex-2-énone

1. Donner une représentation de Lewis de l'acide conjugué de la cyclohex-2-énone, en formule semi-développée puis en formule topologique. S'aider de la figure 2 de l'exercice 2.
2. Déterminer toutes les formes mésomères permettant la délocalisation de la charge de l'espèce acide formée.

8

Délocalisation d'une charge

La cyclohex-3-énone (figure 6) peut céder à une base forte un ion hydrogène (H^+) porté par l'atome de carbone 2.

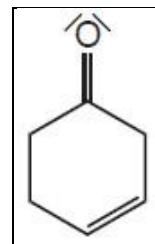


Figure 6 : Formule topologique de la cyclohex-3-énone

1. Donner une représentation de Lewis de la base conjuguée de la cyclohex-3-énone, en formule semi-développée puis en formule topologique. S'aider de la figure 3 de l'exercice 3.
2. Déterminer toutes les formes mésomères permettant de délocaliser la charge de la base formée. Sur combien d'atomes s'étend la délocalisation des électrons ?

9

Importance de la géométrie des molécules en biologie

Les enzymes, biocatalyseurs indispensables à la vie pour accélérer les réactions chimiques, sans pour autant avoir à chauffer le milieu, sont des enchaînements d'acides α -aminés reliés entre eux par la liaison peptidique. Le plus simple de ces enchaînements est celui reliant deux glycines (figure 7). L'activité catalytique des enzymes est intimement liée à leur conformation.

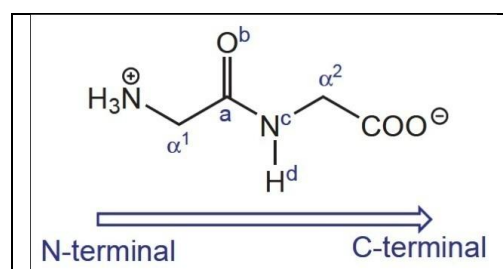


Figure 7 : Dipeptide gly-gly (les doublets libres ne sont pas représentés)

Expérimentalement, on trouve que les atomes $\text{C}^{\alpha^1}\text{C}^a\text{O}^b\text{N}^c\text{H}^d\text{C}^{\alpha^2}$ sont tous pratiquement dans un même plan.

1. Ce résultat était-il prévisible par la simple analyse de la représentation de Lewis et de l'application de la méthode VSPER ?
2. Justifier le résultat expérimental à la lumière de vos connaissances sur la géométrie de l'éthène (de nom courant éthylène) et de la théorie de la mésomérie.

10 Démonstration des règles de Holleman

Les réactions de substitutions électrophiles sur les dérivés du benzène C_6H_6 sont des réactions très utilisées en synthèse organique. Ces réactions sont régiosélectives. On se propose de démontrer cette régiosélectivité.

Lors de la réaction de méthylation du phénol, trois molécules isomères peuvent *a priori* se former. La réaction passe par un intermédiaire appelé intermédiaire de Wheland. La formation de deux de ces intermédiaires, notés IW_o et IW_m , est présentée figure 8.

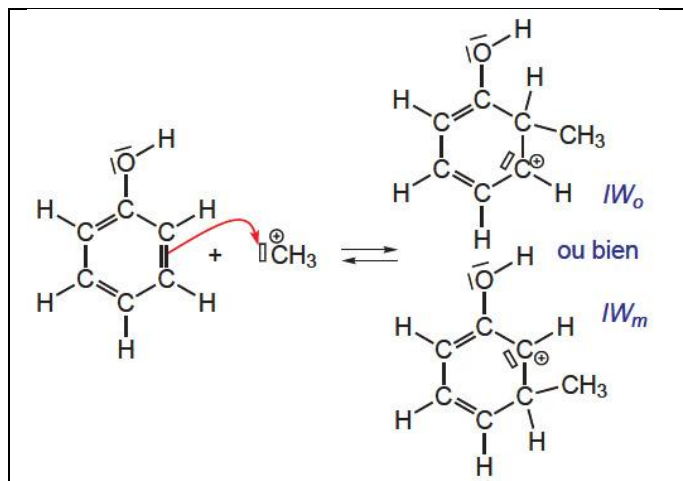


Figure 8 : Intermédiaires de Wheland IW_o et IW_m

Dans tout l'exercice, on utilisera au choix les formules développées, semi-développées ou topologiques.

1. Étude de l'intermédiaire IW_m

- 1.1. Donner l'ensemble des formules mésomères de l'intermédiaire IW_m ne présentant qu'une seule charge formelle.
- 1.2. Sur combien d'atomes se développe la délocalisation des électrons de l'intermédiaire IW_m ?
- 1.3. Combien d'électrons interviennent dans la délocalisation de l'intermédiaire IW_m ?

2. Étude de l'intermédiaire IW_o

- 2.1. Donner l'ensemble des formules mésomères de l'intermédiaire IW_o ne présentant qu'une seule charge formelle.
- 2.2. Sur combien d'atomes se développe la délocalisation des électrons de l'intermédiaire IW_o ?
- 2.3. Combien d'électrons interviennent dans la délocalisation de l'intermédiaire IW_o ?

3. Comparaison de IW_o et IW_m

On admet le corollaire du postulat de Hammond : la réaction la plus rapide est celle conduisant à l'intermédiaire le plus stable, lequel étant celui qui permet une plus grande délocalisation de la charge. Lequel de IW_o et IW_m se forme le plus vite.