

Chapitre 1. Liaisons chimiques

Une liaison chimique est une interaction entre plusieurs atomes, ions ou molécules, à une distance permettant la stabilisation du système et la formation d'un agrégat ou d'une substance chimique.

Différents types de liaisons

Les atomes ayant leur couche externe saturée à 8 électrons ne réagissent pas avec un autre atome, alors que ceux dont la couche externe a moins de 8 électrons peuvent réagir avec les autres atomes.

D'où la règle de l'octet: Les atomes ayant plus d'une couche ont tendance à réagir avec d'autres atomes pour combler leur couche externe à 8 électrons. Ce qui leur permet d'atteindre un état stable.

Les atomes interagissent les uns avec les autres par des liaisons chimiques. Ces liaisons comprennent aussi bien les liaisons covalentes, qui sont à la base de la définition de la structure des molécules, qu'une variété de liaisons non covalentes qui ont une grande importance en biochimie.

La liaison chimique est donc une forme d'énergie qui retient les atomes entre eux pour former des molécules. La formation d'une liaison nécessite un apport d'énergie alors que sa destruction entraîne la libération d'une certaine quantité d'énergie.

En fonction de l'énergie de formation ou de dissociation des liaisons (mesure « la force » de la liaison), il ressort deux types : Les liaisons fortes et les liaisons faibles. Parmi les premières, on trouve les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons par forces de Van der Waals les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobiques.

I. Liaisons fortes

Ce type de liaison, dit aussi liaison intramoléculaire, dépend de la différence d'électronégativité, plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un

atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

- **Définition de l'électronégativité**

L'électronégativité d'un atome est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome (affinité des éléments aux électrons) (Figure 1). La différence d'électronégativité entre ces deux atomes détermine la nature de la liaison : liaison covalente apolaire lorsque la différence est nulle ou faible, liaison covalente polaire quand la différence est moyenne, et liaison ionique quand la différence est tellement forte qu'un des atomes a attiré complètement, ou presque, les électrons de la liaison. Dans le dernier cas les atomes sont devenus des ions et portent des charges électriques entières, ou presque.



Figure 1. Valeurs de l'électronégativité des éléments de la classification périodique [1].

I.1. Liaisons covalentes

Les liaisons les plus fortes sont les liaisons covalentes. Il y a liaison covalente quand deux atomes partagent certain(s) de leurs électrons (Figure 2). Ils mettent en commun leurs électrons pour compléter leurs couches externes respectives à 8, et acquérir une stabilité.

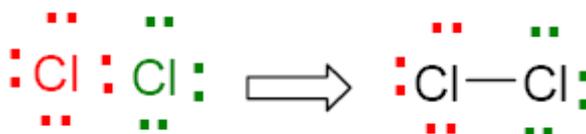


Figure 2. Liaison covalente [2].

Une liaison covalente est formée par le partage d'une paire d'électrons entre des atomes non métalliques adjacents possédant tous les deux des électronégativités supérieures ou égales à 2, identiques (cas des molécules homonucléaires : H_2 , O_2 , N_2 , ...) ou très proches (Cas des molécules hétéronucléaires : H_2O , CO_2 , H_3PO_4 , ...) (Figure 3).

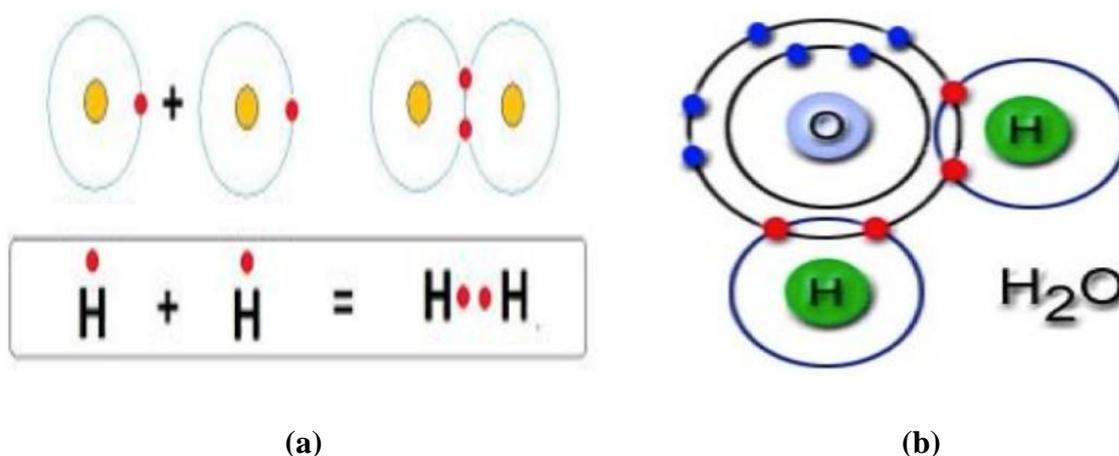


Figure 3. Formation des liaisons covalentes. (a) molécule hononucléaire, (b) molécule hétéronucléaire [3].

En mettant ensemble leurs électrons non appariés présents sur leur couche électronique la plus externe, chacun des atomes gagne alors un octet parfait et donc une structure stable.

D'une manière générale, les liaisons covalentes d'intérêt biochimique, soit les liaisons covalentes pour les principaux groupements fonctionnels présents dans les biomolécules, possèdent une énergie de liaison variant entre 300 et 500 kJ/mol.

Chaque atome se caractérise par une capacité de liaison et ne peut former qu'un nombre bien déterminé de liaisons covalentes lui permettant de compléter son dernier niveau énergétique. Ces liaisons peuvent être simples et/ou multiples. Par exemple :

- Hydrogène : peut en faire une simple ;
- Oxygène : peut faire deux liaisons simples (dans certaines conditions -liaison dative- trois : Cas de l'ion H_3O^+) ou une double liaison ;
- Carbone : peut en faire quatre simples ou deux doubles ou une double et deux simples ou un triple et une simple.

La liaison covalente peut être de 2 types (Figure 4):

- **Liaison covalente non polaire** : Une liaison covalente non polaire est un type de liaison chimique dans lequel deux atomes non-métaux ayant des électronégativités similaires (ou presque : différence inférieure à 0,5) partagent des électrons pour former une molécule. Les deux atomes exercent des forces d'attraction équitables sur les électrons mis dans la liaison. C'est ce genre de liaison qu'on rencontre dans les molécules homonucléaires, les alcanes (des hydrocarbures) et les cyclanes (des hydrocarbures comportant un ou plusieurs cycles d'atomes de carbone unis par des liaisons simples). Ces substances se caractérisent par la non-polarité, elles sont donc hydrophobes : insolubles dans l'eau.

- **Liaison covalente polaire** : Elle relie 2 atomes d'éléments non-métaux différents dont la différence entre leur électronégativité est inférieure à 1,7. Dans ce cas, l'atome le plus électronégative va attirer plus fortement les électrons de l'autre sans pour autant les lui arracher. Il deviendra donc partiellement négatif (δ^-) tandis que l'autre prendra une charge partielle positive (δ^+).

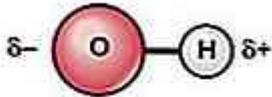
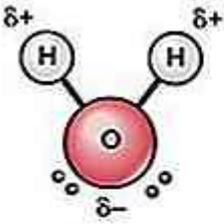
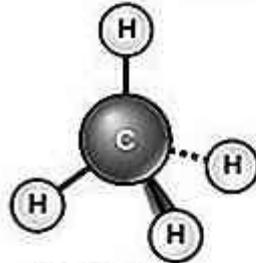
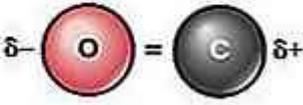
	Bond type	Molecular shape	Molecular type
Water	 <p>Polar covalent</p>	 <p>Bent</p>	Polar
Methane	 <p>Nonpolar covalent</p>	 <p>Tetrahedral</p>	Nonpolar
Carbon dioxide	 <p>Polar covalent</p>	 <p>Linear</p>	Nonpolar

Figure 4. Exemples des liaisons covalentes polaires et apolaires [4].

I.2. Liaisons ioniques

La liaison ionique est un type d'interaction électrostatique, elle se caractérise par le fait que deux atomes ne partagent pas mais échangent des électrons. Il s'agit au fait d'un type de liaison chimique qui peut être constitué par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité (supérieure à 1,79), typiquement entre un métal (l'élément le moins électronégatif) et un non-métal (l'élément le plus électronégatif). De sorte que le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un cation et le non-métal capte ces électrons pour former un anion (Figure 5).

Par exemple la liaison entre Na^+ et Cl^- au sein d'un cristal ionique. La différence d'électronégativité entre les atomes correspondant est supérieure à 1,79 (cette limite est

conventionnelle ; pour cet exemple, $\chi(\text{Na}) = 0,93$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,16$. Cette interaction est considérée comme forte.

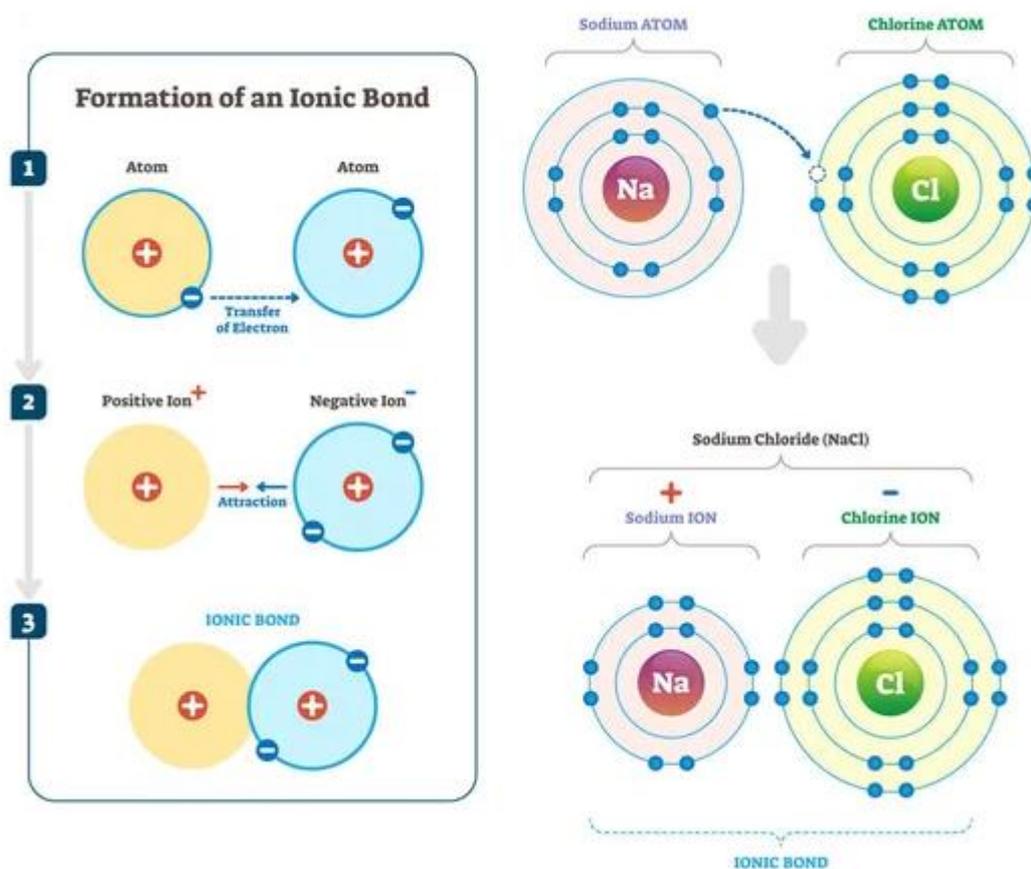


Figure 5. Liaison ionique [5].

I.3. Liaisons métalliques

La liaison métallique concerne les atomes d'électronégativités faibles et possédants peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons). La liaison métallique est une liaison qui permet la cohésion des atomes d'un solide. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, dits électrons libres. Ces électrons externes se délocalisent et se comportent comme s'ils étaient libres, tout en restant dans l'échantillon (Figure 6). C'est cette libre mobilité des électrons entre les noyaux d'atomes métalliques positifs qui fait que les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité.

La liaison métallique est donc un ensemble d'ions $+$. Chaque charge $+$ est entourée par une charge $-$.

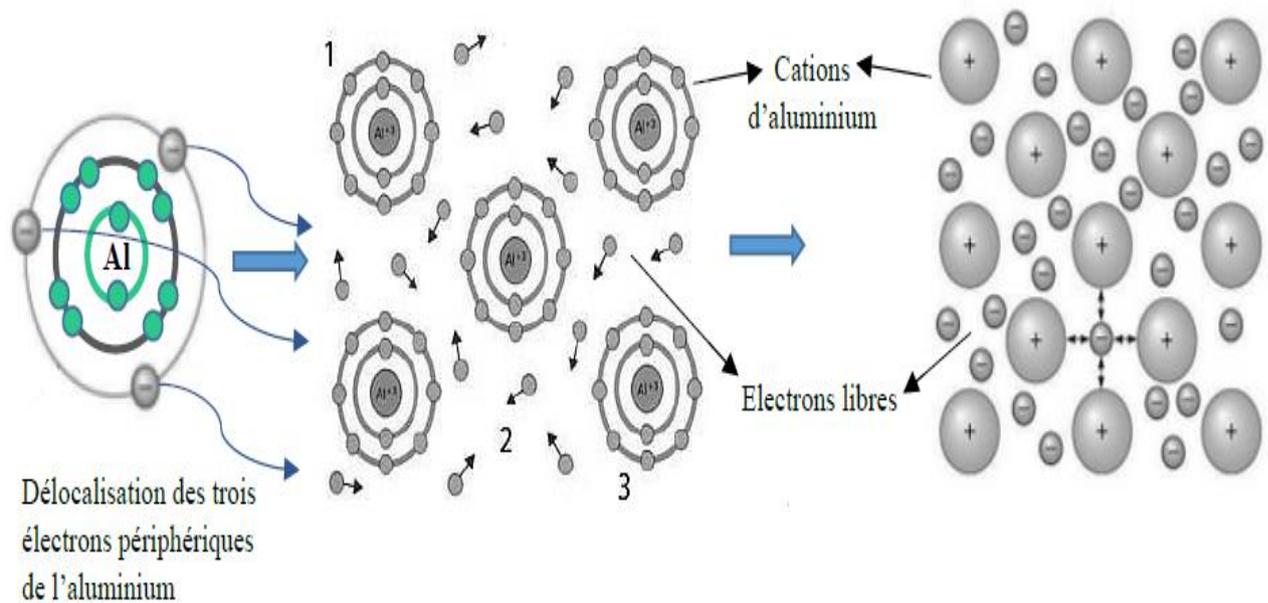


Figure 6. Liaisons métalliques.

Ainsi, c'est le nombre d'électrons mis en commun entre les atomes métalliques qui assurera la force de la liaison. Plus un atome métallique possède d'électrons de valence à mettre en commun avec les autres atomes de métal, plus la liaison métallique sera forte,

II. Liaisons faibles

Les liaisons intermoléculaires sont aussi connues sous les noms de liaisons faibles ou de liaisons secondaires.

Les liaisons non covalentes sont plus faibles que les liaisons covalentes, mais elles sont cruciales pour les processus biochimiques tels que la formation d'une double hélice. Les principaux liaisons non covalentes sont : les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals, et les interactions hydrophobes. Elles diffèrent par leur géométrie, leur force, et leur spécificité.

II.1. Liaisons hydrogène

C'est la plus forte des liaisons intermoléculaires. Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome, Y, possédant un doublet libre (F, O ou N) :

Fondamentalement, ces interactions sont des interactions électrostatiques. L'atome d'hydrogène dans une liaison hydrogène est partagé par deux atomes électronégatifs tels que l'azote ou l'oxygène. Le donneur de la liaison hydrogène est le groupe qui comprend à la fois l'atome auquel l'hydrogène est lié le plus étroitement et l'atome d'hydrogène lui-même, tandis que l'accepteur de la liaison hydrogène est l'atome le moins fortement lié à l'atome d'hydrogène (Figure 7). L'atome électronégatif auquel l'atome d'hydrogène est lié de façon covalente, éloigne la densité des électrons de l'atome d'hydrogène, qui acquiert ainsi une charge positive partielle (δ^+). Ainsi, l'atome d'hydrogène peut interagir avec un atome ayant une charge négative partielle (δ^-) par le biais d'une interaction électrostatique.

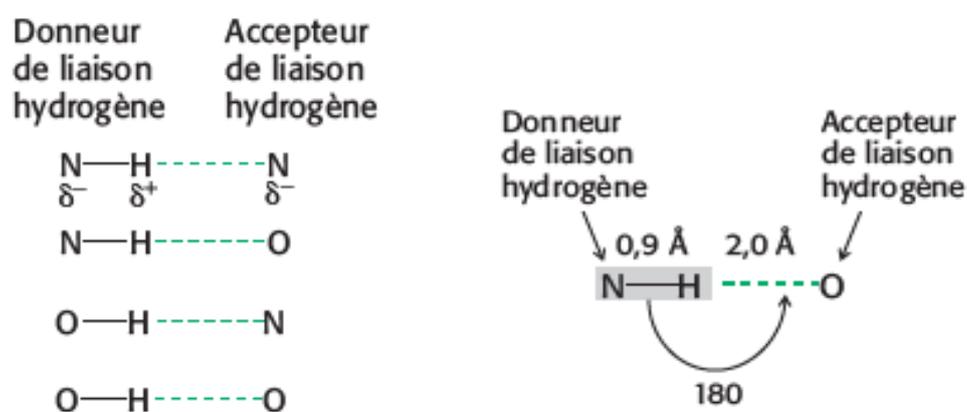


Figure 7. Les liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes vertes pointillées. Les positions des charges partielles (δ^+ et δ^-) sont montrées [6].

Les liaisons hydrogène sont bien plus faibles que les liaisons covalentes. Elles ont des énergies allant de 4 à 20 kJ mol⁻¹. Les liaisons hydrogène sont aussi un peu plus longues que les liaisons covalentes ; leurs longueurs de liaisons (mesurées à partir de l'atome d'hydrogène) vont de 1,5 Å à 2,6 Å.

II.2. Interactions de van der Waals

L'existence des interactions de van der Waals est due au fait que la distribution des charges électroniques autour d'un atome fluctue avec le temps. À chaque instant, la distribution des charges n'est pas parfaitement symétrique. Cette asymétrie transitoire des charges électroniques dans le voisinage d'un atome produit des interactions électrostatiques induisant une asymétrie supplémentaire dans la distribution électronique. L'atome et ses voisins s'attirent alors les uns les autres. Cette attraction augmente quand deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, jusqu'à ce qu'ils soient séparés par la distance de contact de van der Waals (Figure 8).

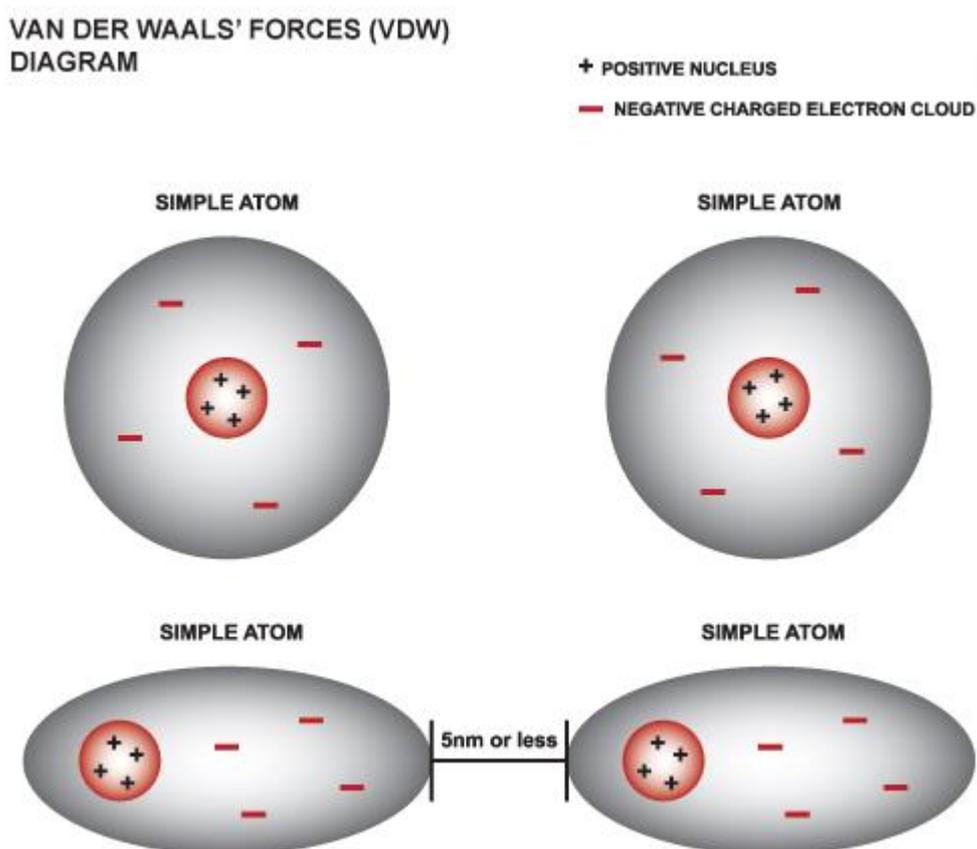


Figure 8. Interactions de van der Waals [7].

Les énergies associées aux interactions de van der Waals sont très petites ; des interactions typiques représentent de 2 à 4 kJ mol⁻¹ par paire d'atomes. Cependant, quand les

surfaces de deux grandes molécules se rapprochent, un grand nombre d'atomes sont en contact de van der Waals.

II.3. L'effet hydrophobe (les interactions hydrophobes)

Les molécules dépourvues de groupes chargés ou d'atomes capables de former des liaisons hydrogène ne peuvent donc pas s'hydrater ; on les nomme pour cette raison substances hydrophobes. L'effet hydrophobe est la tendance qu'ont ces groupes à se rassembler par coalescence de façon à minimiser les contacts avec l'eau (Figure 9).

Les interactions hydrophobiques ont lieu pour des distances plus élevées que les liaisons hydrogènes (4\AA). Certes, elles ont une intensité moindre (inférieure à $4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais leur portée est bien plus grande.

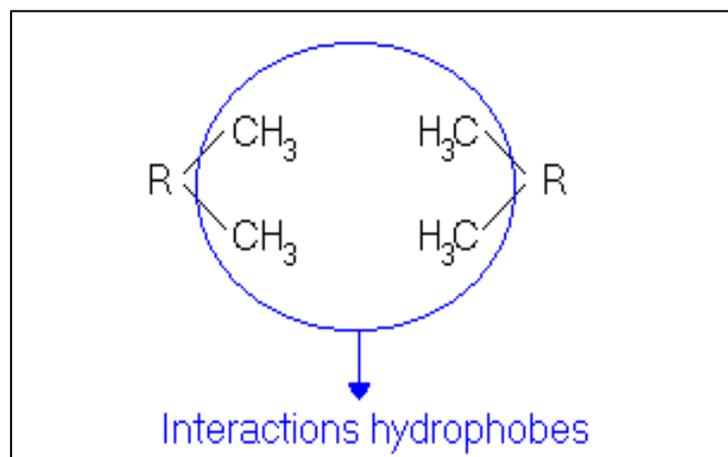


Figure 9. Représentation des interactions hydrophobiques [8].