

Partie E : EFFETS ELECTRONIQUES

1. Polarisation de la liaison σ

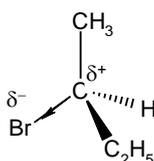
1-1- Liaison symétrique

La répartition de la densité électronique entre deux atomes identiques liés par une liaison covalente est, en général, symétrique.

1-2- Liaison dissymétrique

Lorsque la molécule est formée de deux atomes différents, il y'a une dissymétrie dans la répartition électronique, la liaison covalente étudiée est dite **polarisée**. Il apparaît en général des charges partielles (δ), l'atome le plus électronégatif attire le doublet de la liaison (apparition de charge δ^- sur l'atome le plus électronégatif, et δ^+ sur l'atome le moins électronégatif).

Exemple

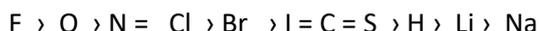


2. Effet inductif

Un atome ou un groupe d'atomes exerçant un effet inductif conduit à une propagation de la polarisation (déplacement électronique) transmise à plusieurs liaisons. L'origine de cet effet réside dans la nature électropositive ou électronégative du groupement. Sa manifestation dépend de la nature et de l'agencement des liaisons environnant le groupement.

On distingue : un effet inductif attracteur (-I), un effet inductif donneur (+I)

Classement des atomes selon leur électronégativité :

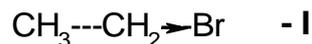


L'effet inductif se transmet au bout de 3 à 4 liaisons σ , au-delà il est pratiquement nul.

2-1- Effet inductif électro-attracteur (-I)

C'est un effet qui résulte du déplacement des électrons des liaisons σ vers un atome plus électronégatif que l'atome de carbone : il est noté (-I).

Exemple



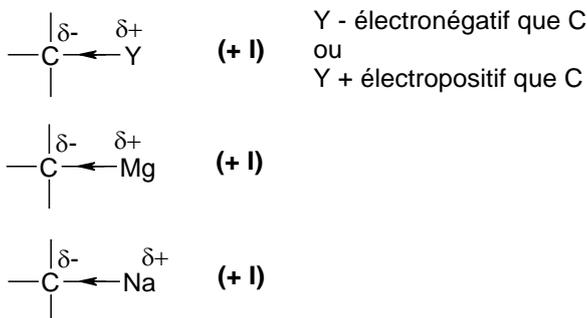
Groupements à effet -I:

$-\text{NH}_2$; $-\text{N}^+\text{RH}_3$; $-\text{NO}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{CF}_3$; $-\text{CCl}_3$; $-\text{CHCl}_2$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$; $-\text{C}\equiv\text{CH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}_6\text{H}_5$

2-2- Effet inductif électro-donneur (+I)

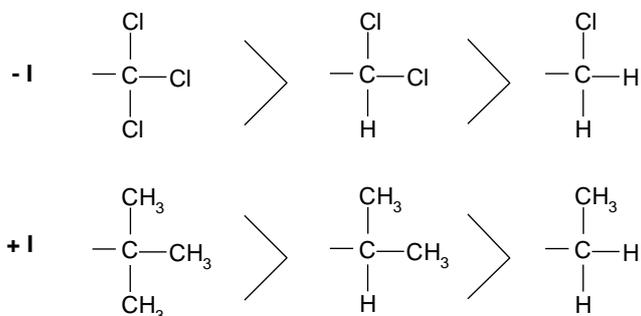
C'est un effet qui résulte du déplacement des électrons des liaisons σ vers l'atome de carbone (à partir d'un élément moins électronégatif que le carbone) : il est noté (+I).

Exemple



Remarques

* Les effets inductifs sont additifs.



Plus l'élément est électronégatif, plus l'effet (-I) est important.

Plus l'élément est électropositif, plus l'effet inductif (+I) est important

Le classement des substituants en groupements électroattracteurs (-I) ou électrodonneurs (+I), est établi par rapport à l'atome d'hydrogène. Dans le tableau ci-après, sont regroupés les groupements à effet (-I) et (+I).

effet inductif (-I)	$-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$, NO_2 , CN , $\overset{+}{\text{NH}}_3$, I, Br, Cl, F, NH_2 , OH
effet inductif (+I)	CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, métaux ...

Moments dipolaires :

L'effet inductif est corrélé à la polarisation des liaisons. On peut alors effectuer un classement en fonction d'une grandeur telle que le moment dipolaire.

On donne ci-dessous les moments dipolaires de trois composés différents par la nature du substituant.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	0 D (Debye)	$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	1,86 D	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	3,10 D
----------------------------------	-------------	--------------------------------	--------	----------------------------------	--------

Le classement des groupements, suivant l'effet -I, donne donc : NO₂ est plus attracteur que Cl

L'aptitude de la liaison à subir cette polarisation :

Les liaisons π sont plus polarisables que les liaisons σ :

Si une molécule ne contient que des liaisons σ , l'effet inductif est atténué rapidement, il est pratiquement nul au-delà de quatre liaisons C-C. Si la chaîne carbonée contient des liaisons π , il peut par contre se transmettre beaucoup plus loin (**une double liaison sert de relais pour l'effet inductif, elle propage cet effet**).

Conséquence de l'effet inductif sur les forces des acides

Applications : Force des acides carboxyliques : (Voir cours et TD)

3. Mésonérie ou Résonance, Conjugaison, Aromaticité

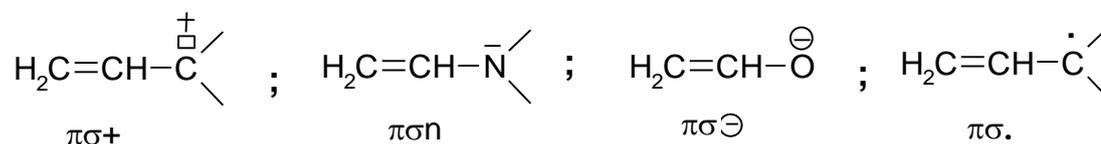
3-1- Conjugaison

Dans une molécule, lorsqu'il y'a une alternance entre double et simple liaison ($\pi\sigma\pi$ par exemple), on parle de conjugaison, on dit que le système est conjugué.

La conjugaison est envisageable dans les cas suivants :

$\pi\sigma\pi$	$\pi\sigma^+\square$	$\pi\sigma^-$	$\pi\sigma\cdot$
n doublet libre	+ orbitale vacante	- charge négatif	. radical

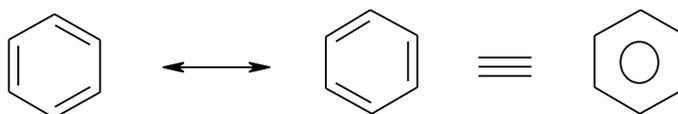
Exemple



3-2- Effet de résonance : Mésonérie

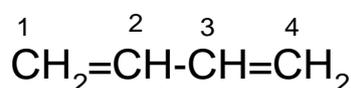
Dans une molécule lorsqu'il y'a alternance entre liaisons simples et doubles liaisons (conjugaison), celle-ci peut être représentée par plusieurs formules électroniques appelées formes limites ou formes mésonères : On dit alors qu'il y'a mésonérie ou résonance. Il existe autant de forme limites que de conjugaisons.

Exemples : Benzène

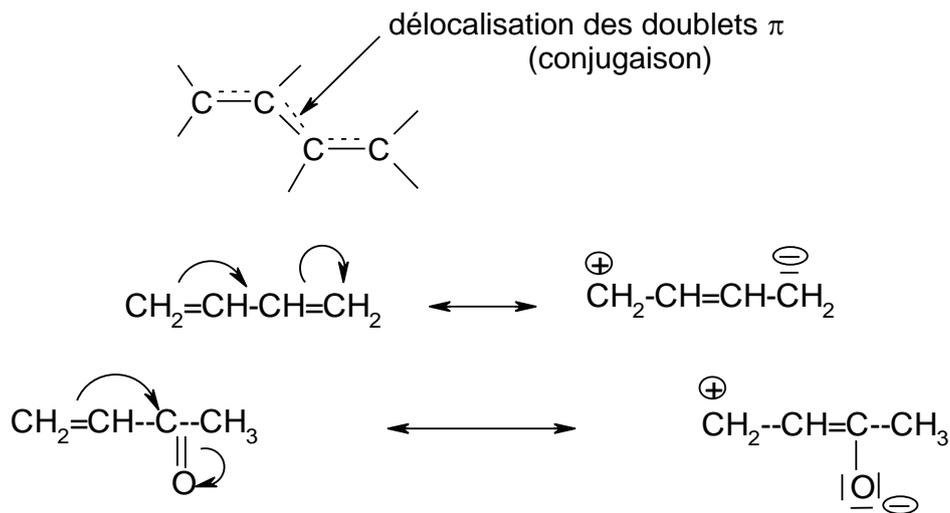


Les 3 doublets π du benzène sont délocalisés sur l'ensemble du cycle.

* But-1,3-diène :



Structure réelle du But-1,3-diène :

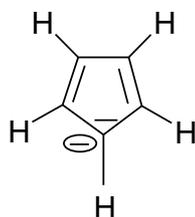


3-3- Aromaticité

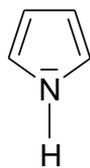
Un système est aromatique s'il respecte les **règles de Huckel** :

- Conjugué totalement
- cyclique et plan
- contenant un nombre total de $(4k + 2)$ électron π ou n délocalisables (k entier = 1, 2, ...)

Exemples



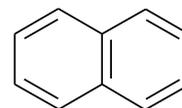
$N = 6, k = 1$



$N = 6, k = 1$



$N = 6, k = 1$



$N = 10, k = 2$

4. Effet mésomère

Dans une molécule, la délocalisation des électrons π ou n (résonance), est influencée par les substituants qui orientent le sens du déplacement des électrons : C'est l'effet mésomère.

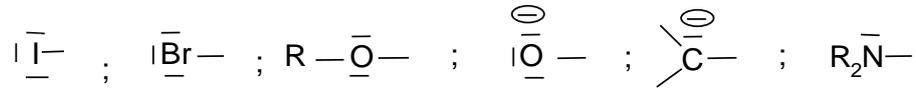
On distingue :

- Les substituants donneurs d'électrons par effet mésomère (**+M**).
- Les substituants attracteurs d'électrons par effet mésomère (**-M**).

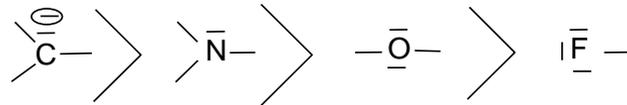
4-1- Effet mésomère (+M)

Les atomes qui ont un ou plusieurs doublets libres, sont donneurs d'électrons par effet (+M).

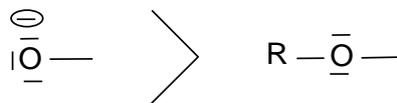
Exemple



* L'effet (+M) diminue quand l'électronégativité de l'atome qui porte le doublet augmente.



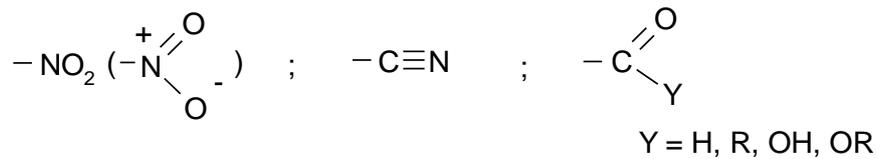
* L'effet (+M) augmente lorsque l'atome porte une charge négative.



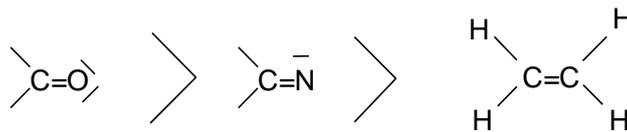
4-2- Effet mésomère (-M)

Les groupements insaturés qui peuvent accepter un doublet électronique, présentent un effet (-M).

Exemples :



* L'effet (-M) augmente avec l'électronégativité de l'atome qui accepte le doublet.

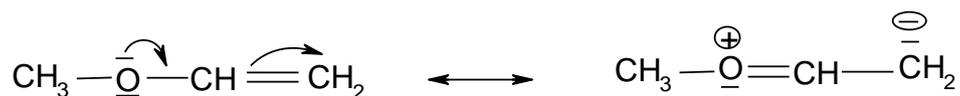


Remarque

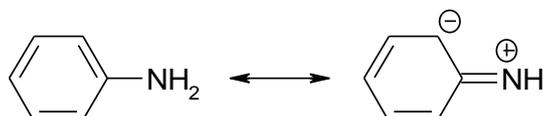
L'effet mésomère se transmet à travers les liaisons π et continue tant qu'il y'a conjugaison.

4-3- Quelques exemples des effets (+M) et (-M)

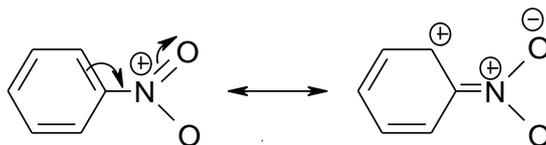
1)



2) Aniline : effet + M



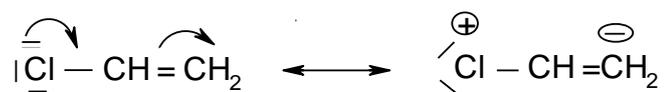
3) Nitrobenzène : effet – M



5. Compétition entre les effets inductifs et mésomères

Dans cette structure $\overset{\ominus}{\text{Cl}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ le chlore a un effet inductif attracteur (-I).

$\overset{\delta^-}{\text{Cl}} - \overset{\delta^+}{\text{CH}} = \text{CH}_2$ Le Chlore a également un effet mésomère donneur.



Ici, les deux effets sont compétitifs, mais l'effet mésomère **l'emporte** sur l'effet inductif.