

EPST-Tlemcen

2012/2013

Département de chimie

Chimie 4 : cours

Les effets inductifs et les intermédiaires réactionnels

A-Effets inducteurs ou inductifs et mésomères

Généralités

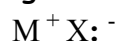
On note 2 types d'effets électroniques, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π et les électrons n. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte

I-POLARITÉ et POLARISATION des LIAISONS

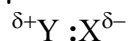
1) Répartition électronique dans les molécules organiques : La répartition électronique au sein d'une molécule détermine en très grande partie sa réactivité. Cette répartition n'est généralement pas symétrique.

- ❖ Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (X-X), le doublet d'électrons est partagé entre les deux atomes. Le nuage électronique se répartit équitablement sur les deux atomes. Il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).
- ❖ Si les deux atomes sont différents (X-Y), c'est l'atome le plus électronégatif qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif : on dit que l'atome le plus électronégatif polarise le nuage électronique. La liaison est alors polarisée

Il se crée sur les atomes des charges partielles: δ^+ sur l'atome le moins électronégatif et δ^- sur l'atome le plus électronégatif.



Liaison ionique

liaison covalente
polariséeliaison covalente non
polarisée

Rappel : L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne (voir tableau périodique)

2) Groupements à effet inductif attracteur (-I) et donneur (+I) :

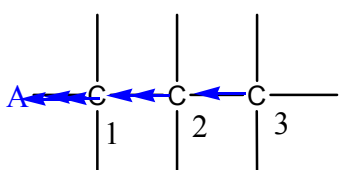
Les effets inductifs donneurs (notés +I), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I).

Exemple : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH₃, C₂H₅, (CH₃)₃C...)

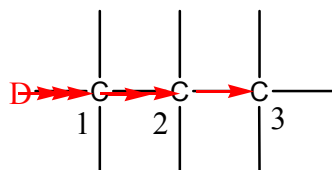
Les effets inductifs attracteurs (notés -I), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I).

Exemples: F⁻, Cl⁻, Br⁻, OH⁻, NH₂⁻, CN⁻, NO₂⁻

Effet inductif attracteur (-I)

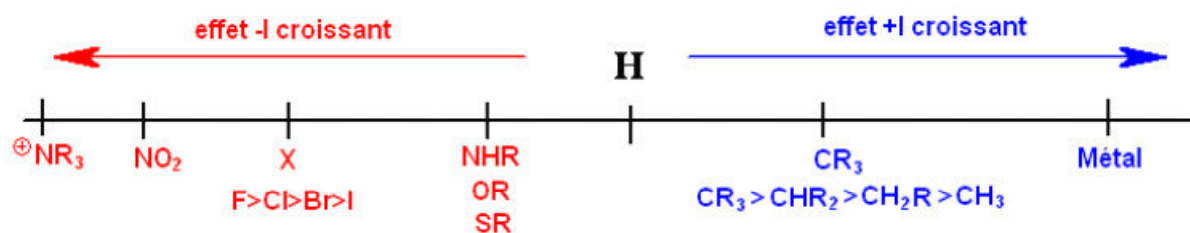


Effet inductif donneur (+)



Remarque : l'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (presque nulle au-delà de 3 à 4 liaisons)

Classement des effets inductifs



Groupements à effets inductifs

| Donneur (+I) | Attracteur (-I) | | |
|--|------------------------------|-------------------|-----|
| CR ₃ ; CHR ₂ ; CH ₂ R ; CH ₃ | NR ₃ | CO ₂ H | OR |
| | SR ₂ ⁺ | F | COR |
| | NH ₃ ⁺ | Cl | SH |
| | NO ₂ | Br | SR |
| | SO ₂ R | I | OH |
| | CN | OAr | |
| | SO ₂ Ar | CO ₂ R | Ar |
| | | | |

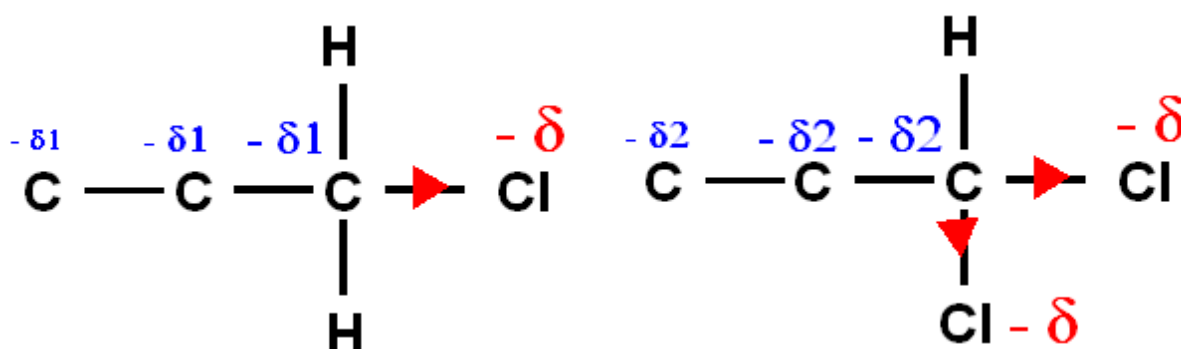
Les deux effets sont indépendants et procèdent par des mécanismes différents. Ils ont des répercussions sur:

- ❖ La nature des liaisons, la structure des molécules, les propriétés physiques (propriétés moléculaires) et chimiques (réactivité): Acidité, basicité, moment dipolaire, régiochimie...
- ❖ La compréhension de ces effets facilite la compréhension des réactions chimiques.

3) Additivité de l'effet inductif

On peut admettre que les effets inductifs sont en première approximation additifs.

L'intensité de l'effet inductif sera d'autant plus élevée que le nombre d'atome qui en est à l'origine sera plus important.



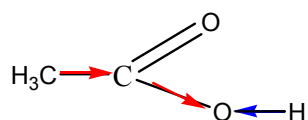
L'effet de 2 atomes de chlore sera deux fois plus important que celui d'un seul. Les charges partielles négatives portées par les atomes de carbone proche seront 2 fois plus importantes si deux atomes de chlore interviennent $\delta_2 = 2 * \delta_1$

4) Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques :

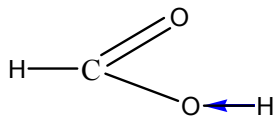
Un acide selon Bronsted est une espèce chimique capable de céder son proton.

La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H. La polarisation de la liaison O-H diminuera, la rupture de cette liaison sera moins favorisée, et l'acidité sera diminuera.

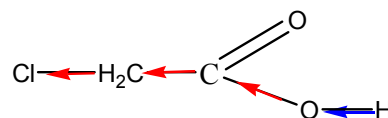
Inversement, la présence d'un groupement attracteur (Effet -I) va augmenter l'acidité car l'oxygène avide d'électron (très électronégatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison O-H. La polarisation de la liaison O-H augmentera, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide. Exemple :



pKa = 4.7
Effet +I du CH₃



3.8
Pas d'effets +/-I



2.8
Effet -I du chlore

Le même raisonnement s'applique pour expliquer l'acidité des alcools....

Effet inductif donneur (+I) : R-COOH

| | | | |
|-----|------|------------------|---|
| R | H | -CH ₃ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - |
| pKa | 3.75 | 4.76 | 4.82 |

Le groupement alkyle induit un effet (+I) qui diminue l'acidité.

Effet inductif attracteur (-I) : Y-CH₂-COOH

| | | | | | |
|-----|------|------|------|------|-----------------|
| Y | H | Br- | Cl- | F- | NO ₂ |
| pKa | 3.17 | 2.90 | 2.87 | 2.59 | 1.68 |

L'effet (-I) induit une augmentation de l'acidité. L'effet (-I) augmente avec l'électronégativité de l'atome ou avec sa charge.

Influence du nombre d'atomes électro-négatifs : Cl_xCH(3-x)-COOH

| | | | |
|-----|------|------|------|
| X | 1 | 2 | 3 |
| pKa | 2.87 | 1.26 | 0.63 |

L'effet (-I) augmente avec le nombre d'atomes électro-négatives.

Propagation de l'effet inductif : R-COOH

| | | | |
|-----|--|--|--|
| R | H ₃ C-CH ₂ -CH- Cl | H ₃ C-CH-CH ₂ - Cl | H ₂ C-CH ₂ -CH ₂ - Cl |
| pKa | 2.86 | 4.05 | 4.53 |

L'effet inductif décroît rapidement avec le nombre de liaisons C-C (effet nul au-delà de 3 à 4 liaisons).

5) Influence de l'effet inductif sur la basicité des bases :

Basicité et nucléophilie :

- ❖ La basicité (selon la définition de Brönstedt) est l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à accepter un proton. plus une base est riche en électrons, plus elle sera forte.
- ❖ La nucléophilie est l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à attaquer des carbones déficitaires en électrons.

Ces deux propriétés semblent en étroite corrélation et sont pourtant très dissemblables:

- ❖ La basicité est un phénomène thermodynamique, c'est un équilibre entre une base et son acide conjugué
- ❖ La nucléophilie est un phénomène cinétique, c'est la mesure de la vitesse de réaction d'un nucléophile avec un électrophile

Acides et bases de Lewis.

On rappelle que l'acidité selon Brönsted reflète la capacité à céder un proton et la basicité celle à en capter un. Gilbert Lewis a étendu ce concept.

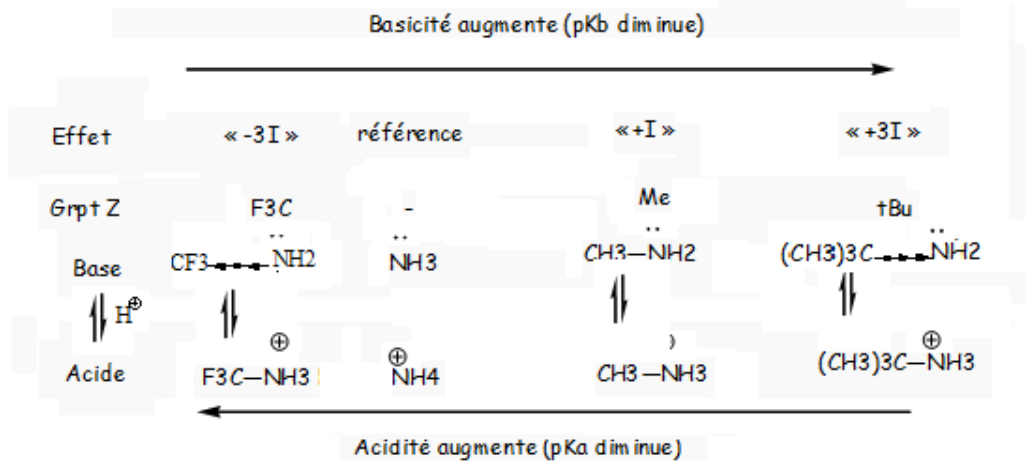
- ❖ Un acide de Lewis est une molécule capable d'accepter un doublet d'électrons; c'est donc une molécule qui possède une lacune électronique.
- ❖ Une base de Lewis est une molécule capable de céder un doublet d'électrons. Elle possède donc nécessairement au moins un doublet non liant.

Par exemple, l'ammoniac NH_3 , qui possède une paire non liante sur l'azote, est une bonne base de Lewis.

Au contraire, le borane BH_3 possède une lacune électronique sur le bore et est un acide de Lewis.

De même qu'un acide de Brönsted réagit sur une base de Brönsted, un acide et une base de Lewis réagissent, en formant une liaison covalente.

Les effets donneurs augmente la basicité par contre les effets attracteurs diminuent la basicité



Le substituant « Z » influence la force de la base :

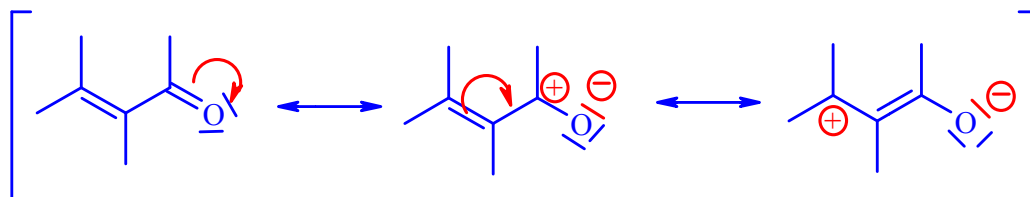
- Si Z présente un effet -I ou -M : la base sera plus faible. Z appauvrit en électron l'azote de la base, la base est donc plus faible.
- Si Z présente un effet +I ou +M : la base sera plus forte. Z enrichit en électron l'azote de la base, la base est donc plus forte.

II-Effet mésomère :

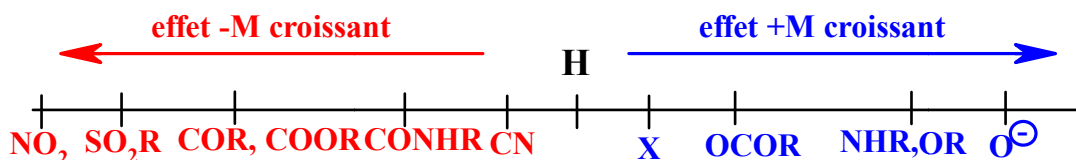
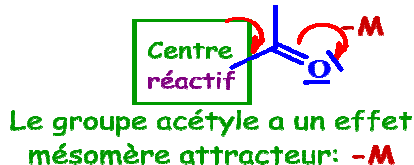
1-Définition et classification

L'effet mésomère est un effet électronique important dans la réactivité des molécules comportant des doubles liaisons et des électrons p (doublets non liants). Il correspond au déplacement d'électrons π ou p libres. Afin de d'illustrer cet effet électronique, on écrit les formes mésomères limites. La répartition électronique probable de la molécule étant une moyenne de ces formes limites.

Lorsque plusieurs paires d'électrons π ou p sont séparés par une seule liaison σ, un phénomène de délocalisation se produit par effet mésomère



Classement des effets mésomères:



La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison.

Remarque : Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges(+)) que de charges (-).

Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement. Le groupement donneurs (noté +M) sont OH, NH₂ et Les groupements attracteurs (noté -M) sont C=O, C=N

Groupements à effets mésomères

| Donneur (+M) | | | Attracteur (-M) | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| O ⁻ | S ⁻ | NR ₂ | NO ₂ | CHO | CN |
| NHR | NH ₂ | NHCOR | COR | CO ₂ H | SO ₂ R |
| OR | OH | OCOR | CO ₂ R | SO ₂ OR | CONH ₂ |
| SR | SH | Br | NO | CONHR | Ar |
| I | Cl | F | CONR ₂ | | |
| R | Ar | | | | |

2-CONJUGAISON, RÉSONANCE et MÉSOMÉRIE

1) Mésonérie et Résonance :

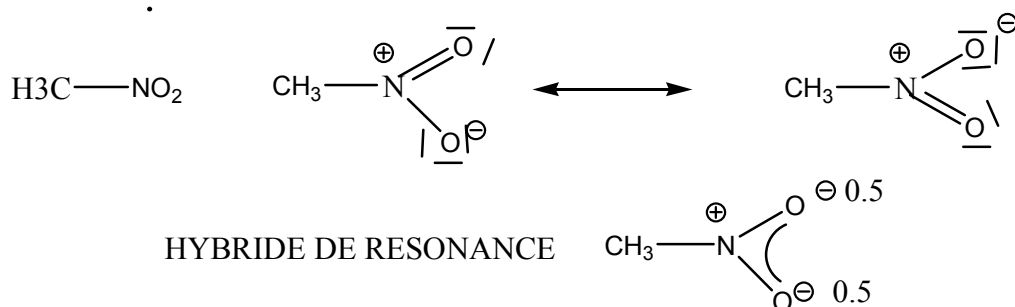
En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures de Lewis.



Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons p ou n (doublet libre). On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons.

Les 2 représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.

La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison, **une hybride** de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites. *Les formes mésomères sont imaginaires mais l'hybride de résonance est bien réel :*



Remarque : Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus la stabilité est grande.

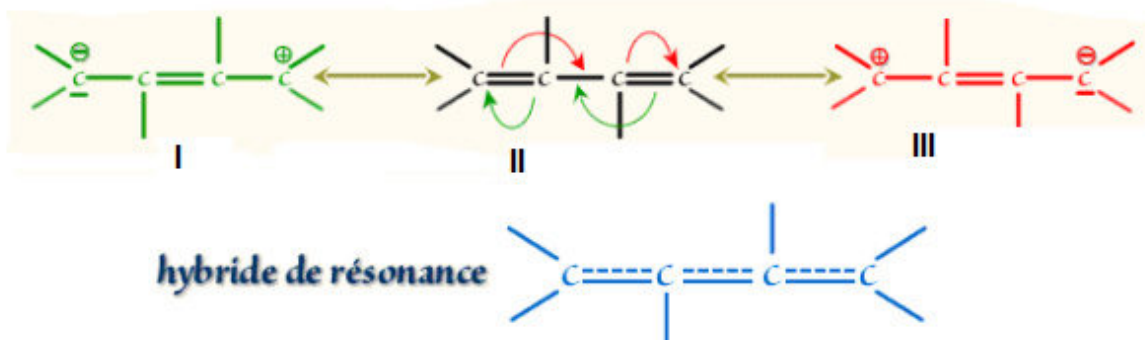
La mésomérie permet de décrire la délocalisation des électrons π , des doublets d'électrons libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

Remarque : la conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molécules insaturées.

3) La mésomérie des systèmes insaturés :

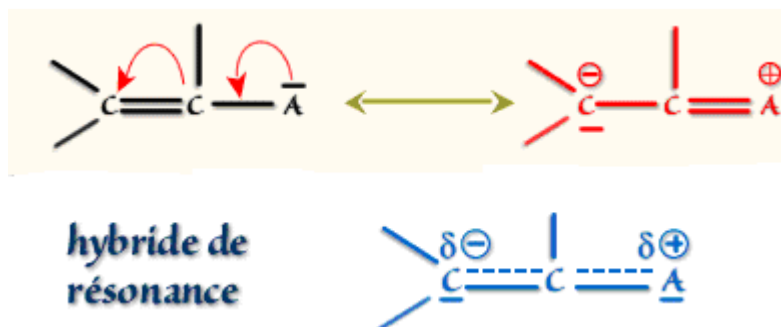
a) Les principaux systèmes conjugués :

Electrons π :



Ces trois formes mésomères, appelées également formes de résonance ou formes limites n'existent que sur le papier. Le butadiène n'est pas un mélange de (I), (II) et (III) mais une molécule unique qu'aucune de ces structures ne peut représenter à elle seule.

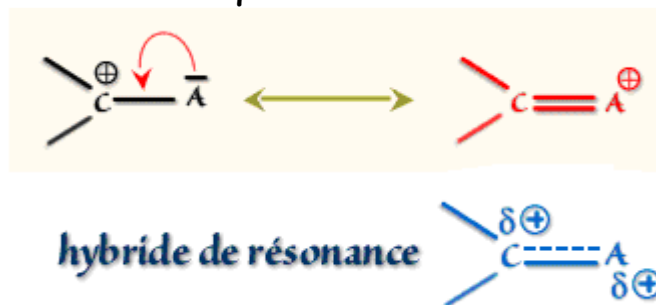
Electrons π et électrons n :



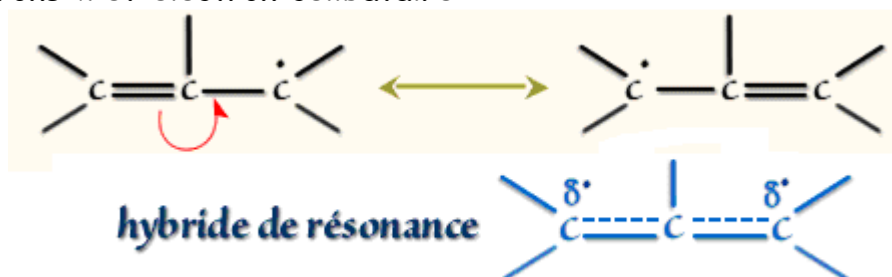
Electrons π et vacances électroniques :



Electrons n et vacances électroniques :



Electrons π et électron célibataire :



REMARQUES GÉNÉRALES POUR L'ÉCRITURE DES FORMES MÉSOMÈRES

- ❖ Tous les atomes participant à des formes mésomères doivent être coplanaires
- ❖ Seuls les électrons sont délocalisés et pas les atomes
- ❖ La règle de l'octet est respectée pour les atomes appartenant aux deux premières lignes du tableau périodique

Résonance & Stabilisation :

La résonance des électrons π dans les molécules insaturées, des systèmes conjugués (aussi bien aliphatiques que cycliques) ; s'accompagne d'une stabilisation énergétique supérieure à celle des systèmes non conjugués :

Les molécules représentées par plusieurs formes de résonance sont généralement plus stables et donc moins réactives que les molécules *non* conjuguées.

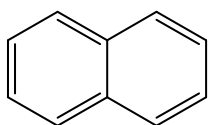
4) Aromaticité :

Règle de Hückel : une molécule est aromatique si :

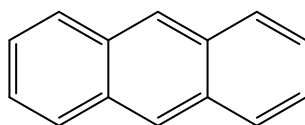
- ❖ Elle est monocyclique.
- ❖ Elle est plane.

- ❖ elle est entièrement conjuguée.
 - ❖ Elle possède $(4n+2)$ électrons p de localisables (n entier : 0, 1, 2,3...).
- Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π sont aromatiques. Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π . Ces molécules sont donc peu réactives.
- L'aromaticité est un concept applicable à d'autres molécules cycliques ne possédant pas obligatoirement un cycle benzénique:

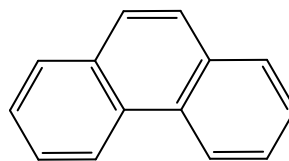
a) Cette règle peut être étendue à des **systèmes polycycliques**



Naphtalène
10e⁻ délocalisés
n=2

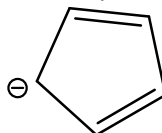


Antracène
14e⁻ délocalisés
n=3



phénanthrène
14 e⁻ délocalisés
n=3

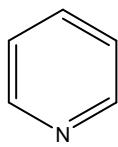
b) L'aromaticité s'applique aussi à des **systèmes ioniques** :



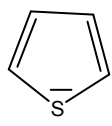
Anion cyclopentadiényle
n=1

la charge négative sur le carbone participe à la conjugaison

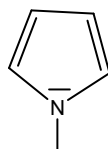
c) Cette règle peut être étendue à des **systèmes hétérocycliques**.



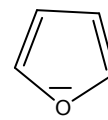
pyridine
n=1
le doublet libre de l'azote ne participe pas à la conjugaison



thiophène
n=1
l'un des doublets libre du soufre participe à la conjugaison



pyrrole
n=1
le doublet libre de l'azote participe à la conjugaison

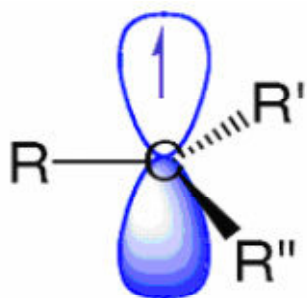


furanne
n=1
l'un des doublets libres de l'oxygène participe à la conjugaison

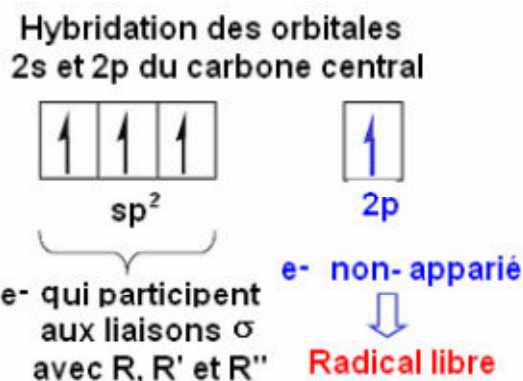
B- Les intermédiaires réactionnels

Entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, se forment des **intermédiaires réactionnels**, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stoechiométrique.

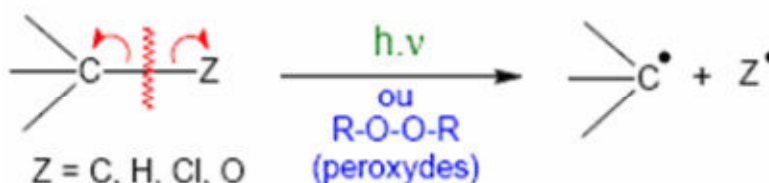
a) **Les radicaux libres** : ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique ($\cdot\text{CH}_3$).



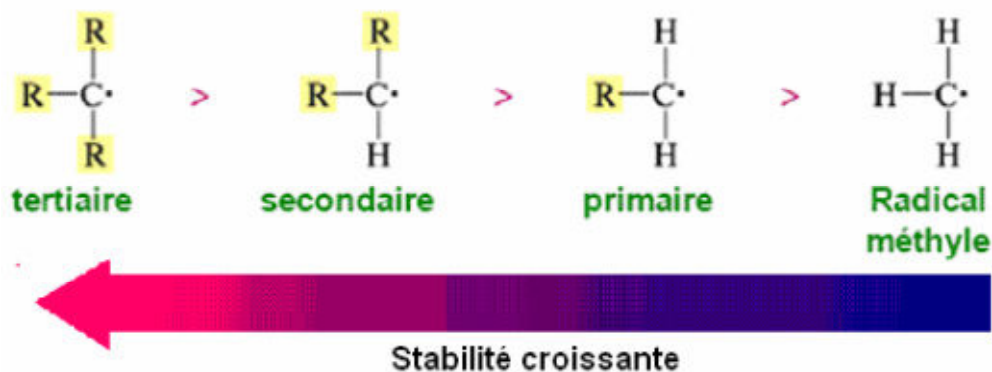
Géométrie trigonale plane



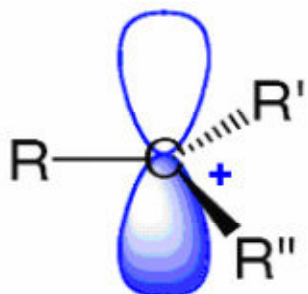
Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) d'une liaison covalente. Leur rupture s'effectue facilement par chauffage en présence de peroxydes ou par irradiation (rayonnement photochimique).



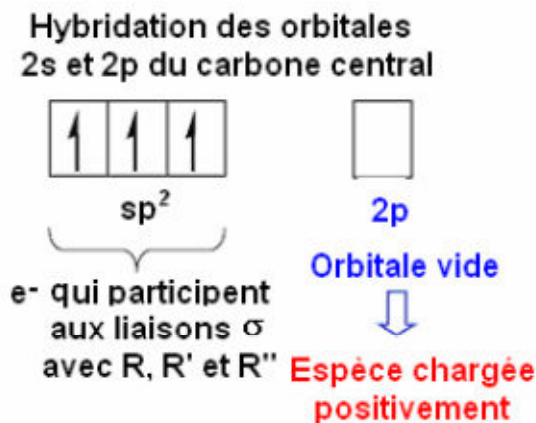
La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.



b) **Les carbocations** : ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.

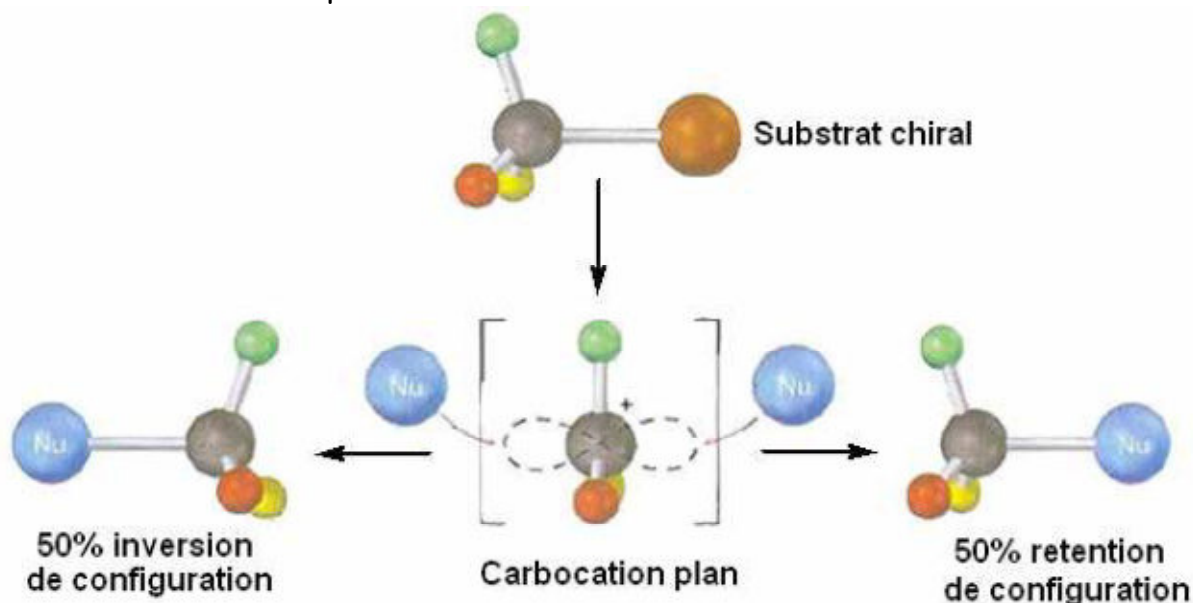


Géométrie trigonale plane

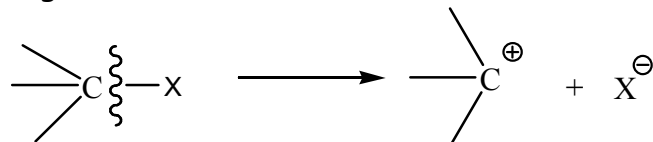


Le carbocation possède 6 électrons, il est plan et hybridé sp^2 ; l'orbitale vacante est située perpendiculairement au plan formé par les trois liaisons s .

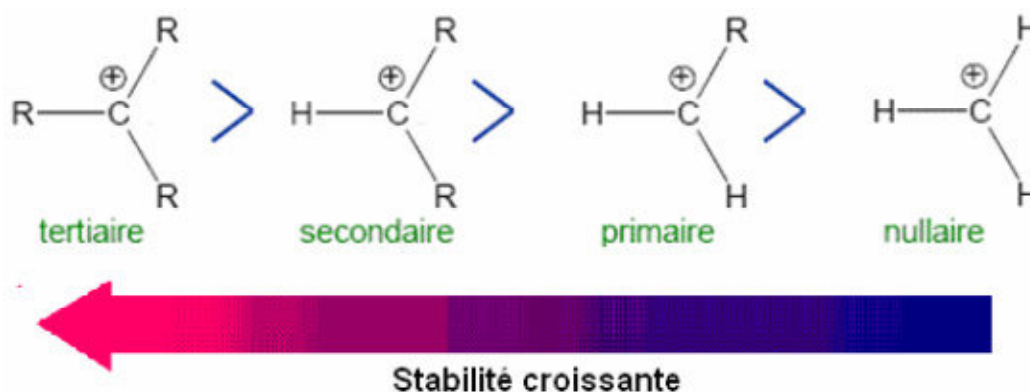
Le carbocation étant électrophile (charge positive), un nucléophile pourra l'attaquer soit d'un côté du plan soit de l'autre, ce qui peut avoir une influence sur la stéréochimie du produit obtenu.



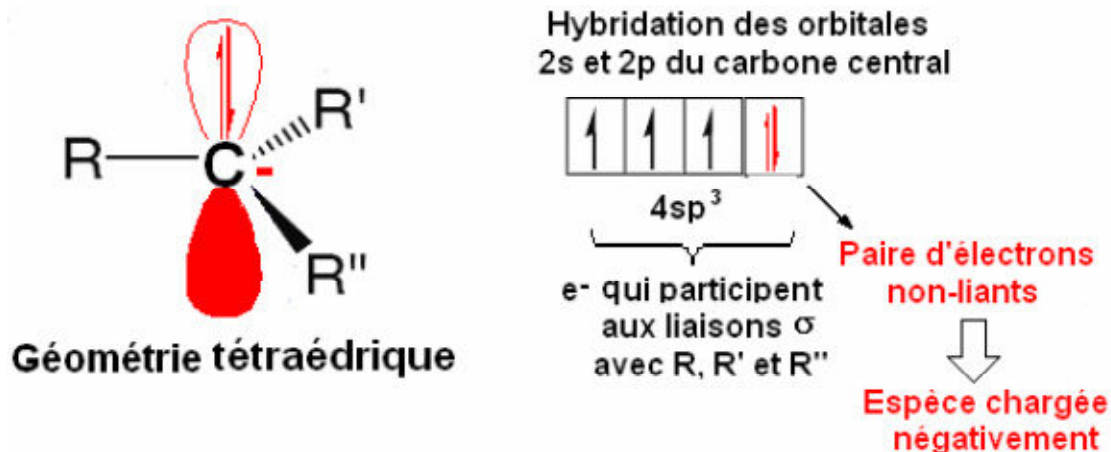
Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électro-négatif :



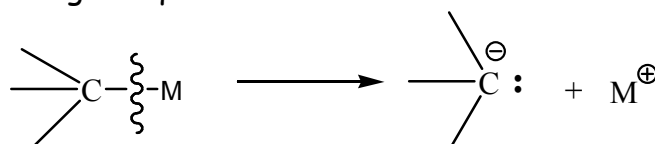
Possédant un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



c) Les carbanions : ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation sp^3 .



Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons.

Les groupements alkyle, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.

Références :

http://departements.univreunion.fr/chimie/briere/COURS%20BASORGA%20H2M/effet_inductif/effet-inductif.html

http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Mecanismes_reactionels.html#StabiliteCarbocation

[http://webpeda.ac-](http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Prepa/VINTROME.htm#intermediaires)

[montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Prepa/VINTROME.htm#intermediaires](http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Prepa/VINTROME.htm#intermediaires)

<http://www.cpge-brizeux.fr/casiers/Emilie/2009-2010/dm/dm3cor.pdf>

http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_L1/effets/effets.php

http://www.orgapolym.com/pdf/cahier3/c_4.pdf

<http://nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/5-effets-electroniques-3.pdf>

<http://www.lachimie.fr/organique/effet-mesomere.php>

http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Mecanismes_reactionels.html#StabiliteCarbocation

<http://nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/1-intermediaires-reactionnels-1.pdf>

http://coursenligne.u-picardie.fr/ines/foadF/paes/14778/Chapitre_VI.pdf

McMurry, John, Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2eme édition 2000.

Clayden.Greeves, Warren .Wothers,Chimie organique,edition De Boeck 2003

Arnaud. Paul,Cours de chimie organique, Dunod, 18e edition, 2004.

J. DROUIN, Introduction a la chimie organique, librairie du CEDRE, 2005