

Effets électroniques dans les molécules organiques

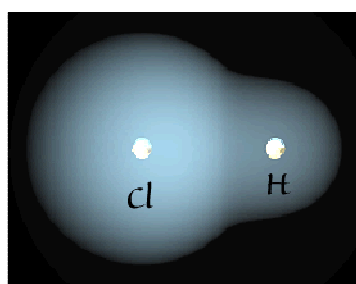
On note 2 types d'effets électroniques, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π . Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets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

I. POLARITÉ et POLARISATION des LIAISONS

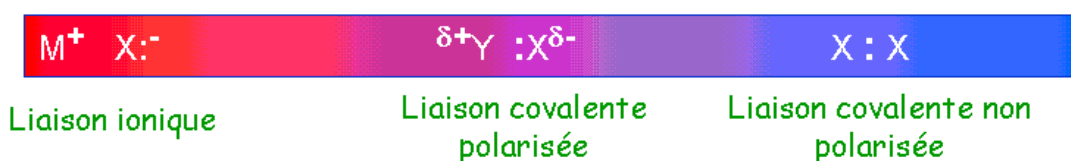
1) Répartition électronique dans les molécules organiques :

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.



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 ci-dessous) :

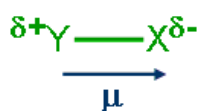
L'électronégativité selon **Pauling** mesure la tendance qu'a un atome dans une molécule à attirer vers lui le nuage électronique

Electronégativités relatives selon Pauling

H								EN ↑
2.1								
Li	B	C	N	O	F			
1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
0.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.5	3.2		
K						Br		
0.8						3.0		
						I		
						2.5		

2) Moment dipolaire :

La polarisation d'une liaison donne naissance à un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire. Plus la différence d'électronégativité des atomes (ou des groupements liés) est grande, plus le moment dipolaire de la liaison est important.

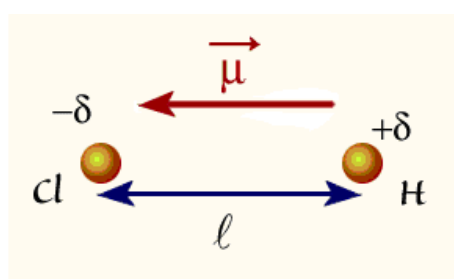


μ : moment dipolaire, fonction de la charge δ et de ℓ la distance entre le centre des charges positives et celui des charges négatives.

$\mu = \delta \cdot \ell$ en Debyes

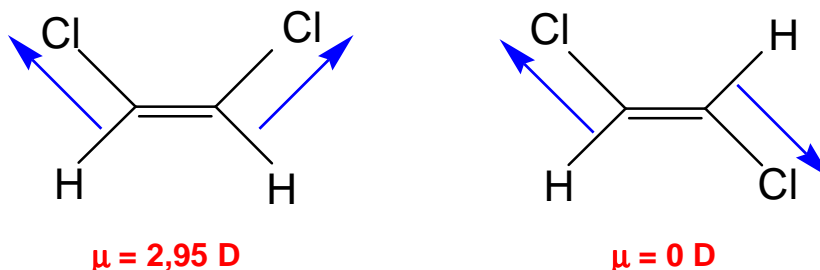
Dans cette formule, μ est en Debye, l est en (Angström Å), δ est sans unité. La conversion en unité S.I. (Système International), en Coulomb.mètre, est donnée par : $1\text{Debye} = 3,33.10^{-30} \text{ C.m}$

Exemple : le moment dipolaire mesuré de la molécule HCl est $\mu = 1,07 \text{ D}$. Sachant que la longueur de la liaison vaut $0,136 \text{ \AA}$, la charge partielle calculée vaut alors $0,16$.

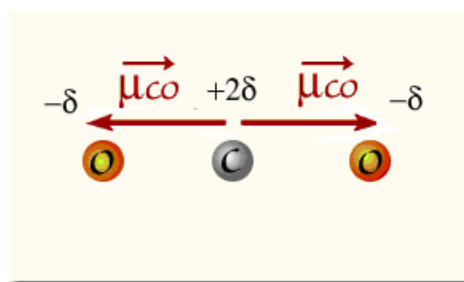


➤ *Modèle de composition vectorielle des moments dipolaires*

Dans le cas d'une molécule polyatomique, les moments dipolaires s'additionnent comme des vecteurs. Une molécule peut avoir des liaisons polarisées et être globalement apolaire :



Ainsi dans le cas de la molécule de CO_2 , on constate qu'en raison de sa géométrie linéaire et symétrique, les deux moments de liaison $\text{C}=\text{O}$ se compensent. Le moment dipolaire résultant est donc nul.

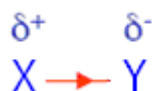


Remarque : Toute molécule disposant d'un centre de symétrie, a un moment dipolaire nul.

II. EFFET INDUCTIF

1) Définition et classification :

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif. En d'autres termes, l'effet inductif est la transmission par des groupements d'atomes, de la polarité d'une liaison σ . Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes.



Le centre de densité électronique est déplacé du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif (Y).

δ^- représente une charge formelle négative et δ^+ représente une charge formelle positive.

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

- Groupements à effet inductif donneur (+I).
- Groupements à effet inductif attracteur (-I).

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

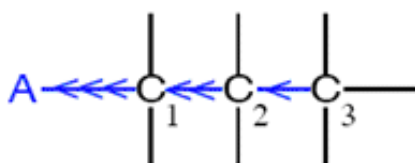
- ✓ les effets inductifs **donneurs** (notés +I), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I).

Exemple : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}\dots$)

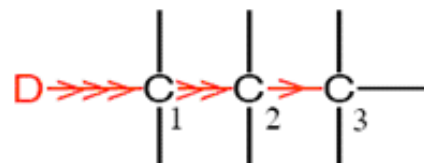
- ✓ les effets inductifs **attracteurs** (notés -I), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I).

Exemples : F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NH_2^- , CN^- , NO_2^- .

Effet inductif attracteur (-I)

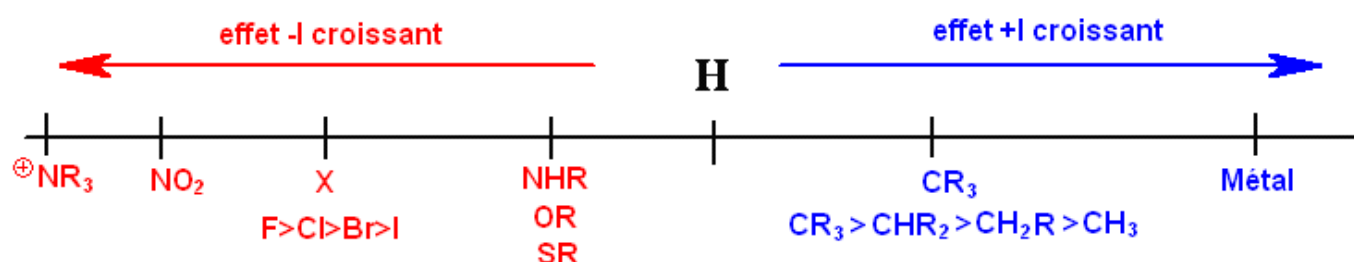


Effet inductif donneur (+)



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

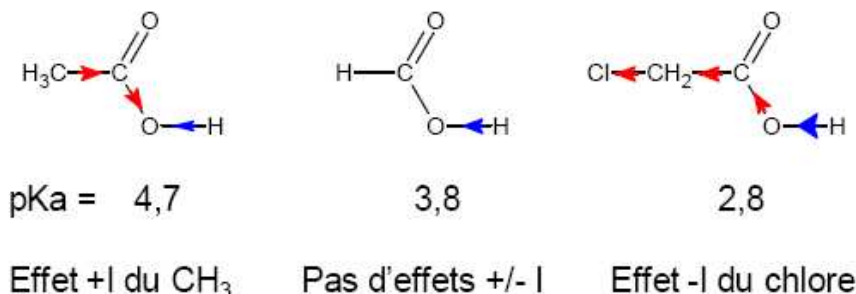
Classement des effets inductifs



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

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 diminuée.

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 :



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

➤ **Effet inductif donneur (+I) : R-COOH**

R-	H-	H ₃ C-	H ₃ C-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 électronégatifs : 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 électronégatifs.

➤ **Propagation de l'effet inductif : R-COOH**

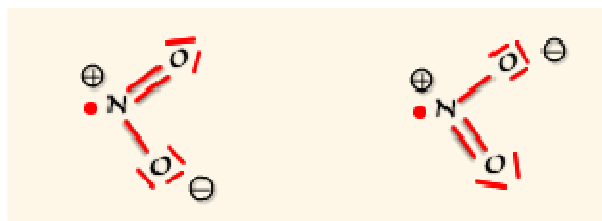
R-	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ - Cl	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ - Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Cl
pKa	2,86	4,05	4,53

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

III. CONJUGAISON, RÉSONANCE et MÉSOMÉRIE

1) Mésonérie & Résonance :

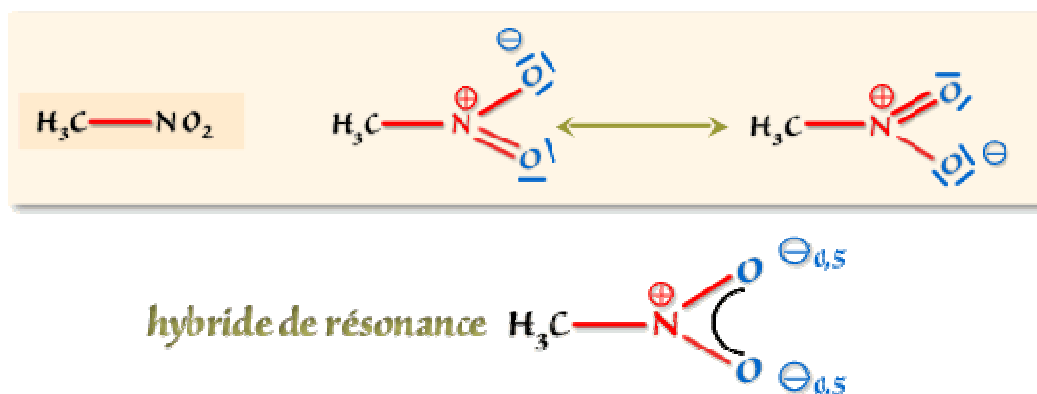
En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures de Lewis.



Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons π 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 réelle :**



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

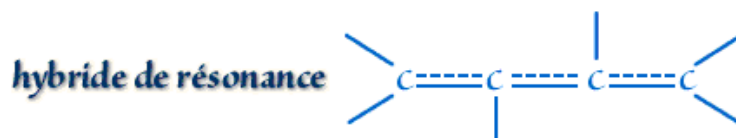
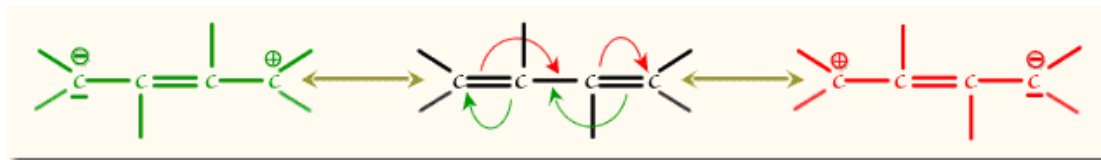
La **mésomérie** permet de décrire la délocalisation des électrons π , des doublets d'électrons libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

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

2) La mésomérie des systèmes insaturés :

a) Les principaux systèmes conjugués :

● Electrons π :



● Electrons π et électrons n :



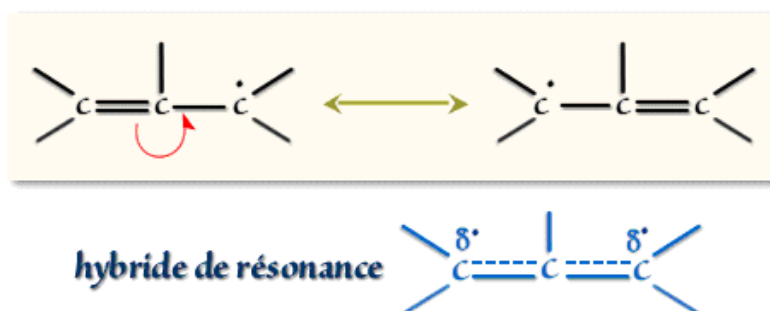
● Electrons π et vacances électroniques :



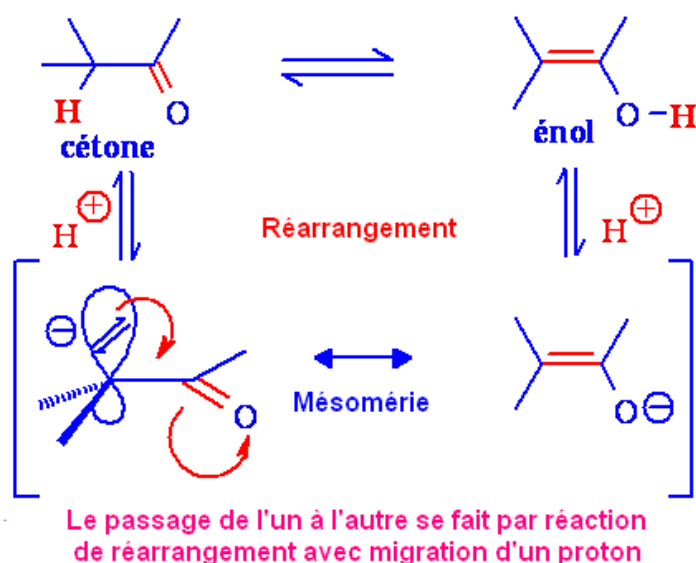
● Electrons n et vacances électroniques :



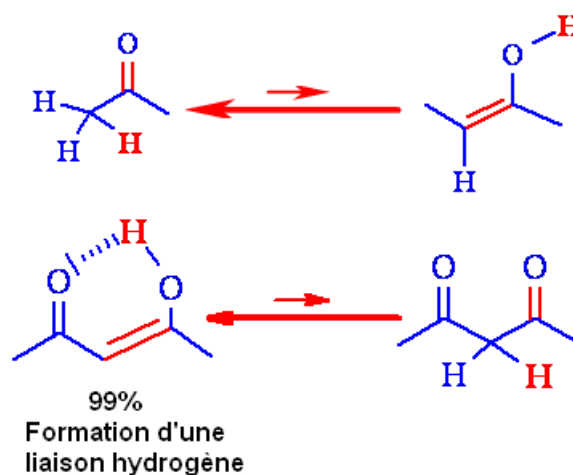
● Electrons π et électron célibataire :



b) Tautomérie : Contrairement à la mésomérie, la tautomérie est un équilibre entre deux isomères ayant une existence propre.



L'équilibre tautomère peut être plus ou moins déplacé vers l'une des deux structures en fonction de leur stabilité. Dans le cas de l'équilibre céto-énolique, l'espèce prépondérante est généralement la cétone, la double liaison C=O étant plus forte que la double liaison C=C. Cependant dans certains cas, la forme énol peut être favorisée:

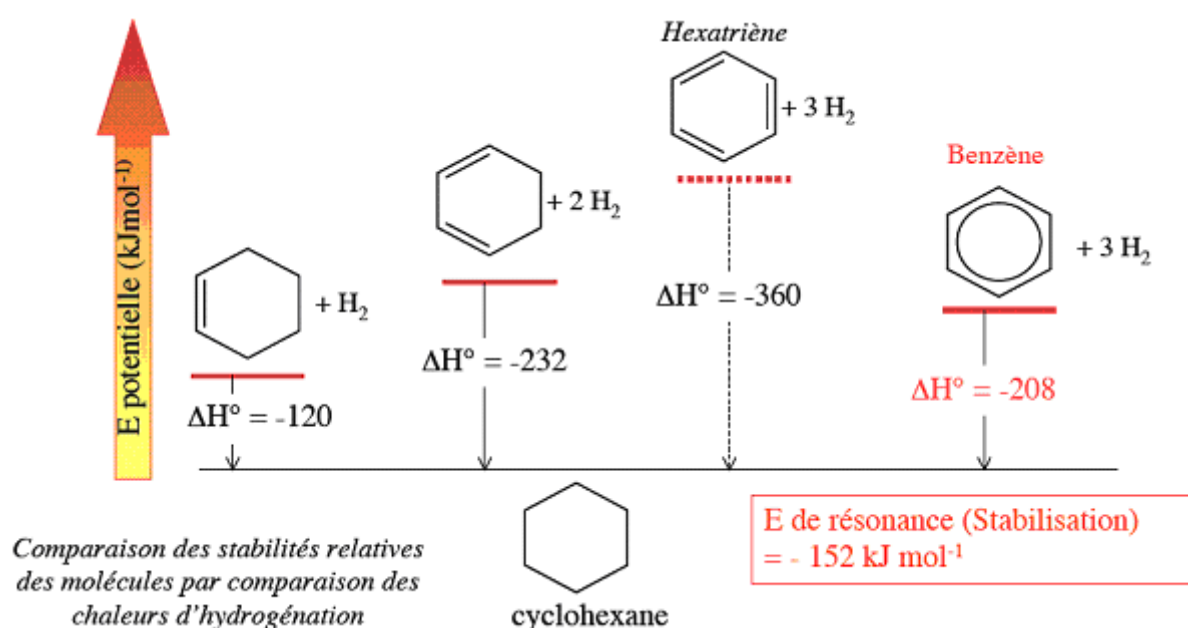


3) Résonance & Stabilisation :

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.*

Cet abaissement de l'énergie, appelé *énergie de conjugaison* ou *énergie de résonance*, est illustré dans l'exemple suivant :

L'énergie de résonance du benzène peut être déterminée à partir de la mesure de la chaleur d'hydrogénation de ce dernier.



L'hydrogénation du cyclohexène est exothermique et libère 120 kJ mole^{-1} . Le benzène comportant trois doubles liaisons devrait libérer 360 kJ mole^{-1} . La différence entre l'énergie réelle (expérimentale) et l'énergie calculée conduit à l'énergie de résonance (150 kJ mol^{-1} ou 36 kcal mol^{-1}).

Le benzène est donc, bien **plus stable** que l'hypothétique cyclohexa-1,3,5-triène comportant des liaisons simples et doubles en alternance, *alors que ces deux espèces conjuguées comportent le même nombre d'insaturations.* Cette stabilisation particulière est caractéristique d'un *système aromatique* (le terme aromatique utilisé à l'origine pour décrire des molécules odorantes sert à présent à décrire ce type de composés).

4) Aromaticité :

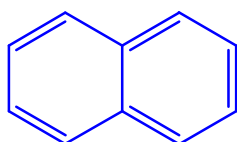
Règle de Hückel : une molécule est aromatique si :

- Elle est monocyclique.
- Elle est plane.
- elle est entièrement conjuguée.
- Elle possède $(4n+2)$ électrons π délocalisables (n entier : 0,1,2,3...).

Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π ou n 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 :

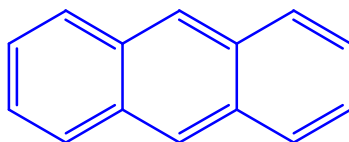
a) Cette règle peut être étendue à des **systèmes polycycliques** :



Naphtalène

10 e⁻ délocalisables

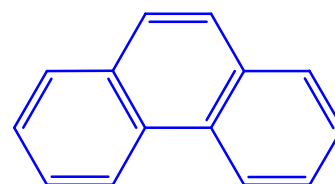
$n=2$



Anthracène

14 e⁻ délocalisables

$n=3$

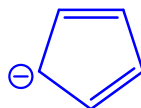


Phénanthrène

14 e⁻ délocalisables

$n=3$

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

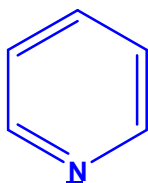


Anion cyclopentadiényle

$n=1$

la charge négative sur le carbone participe à la conjugaison

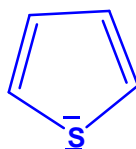
c) Cette règle peut être étendue à des **systèmes hétérocycliques** :



Pyridine

$n=1$

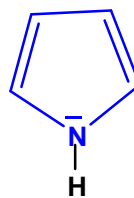
le doublet libre de l'azote ne participe pas à la conjugaison



Thiophène

$n=1$

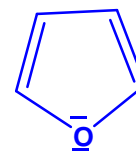
l'un des doublets libres du soufre participe à la conjugaison



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

IV. EFFET MÉSOMÈRE

1) Définition et classification :

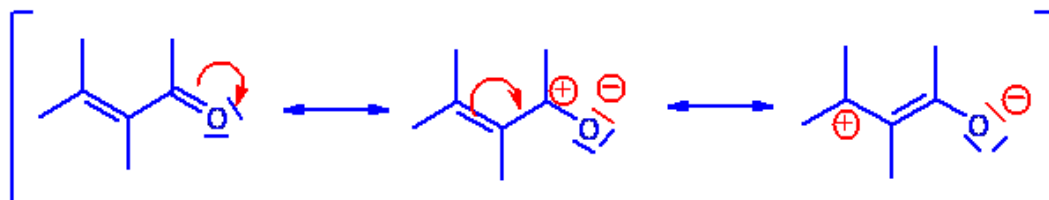
Le déplacement des doublets d'électrons de liaison π ou des doublets non liants (n) crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons. *C'est l'effet mésomère.*

L'effet mésomère concerne :

- les électrons n
- les doublets d'électrons libres
- les charges.

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

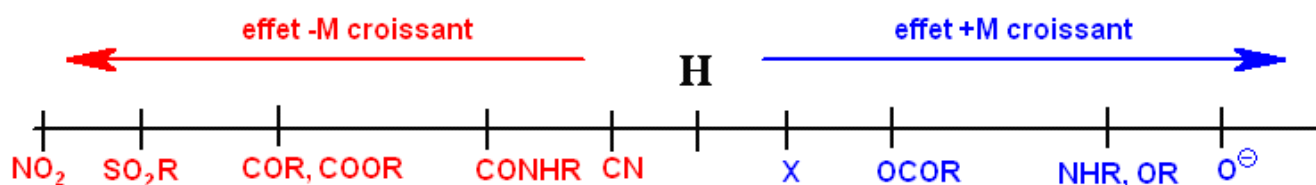
Remarque : Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges (+) que de charges (-)).



Contrairement à l'effet inductif, l'effet mésomère se propage à longue distance dans une chaîne affectée par la délocalisation des électrons : les $e^- \pi$ étant plus mobiles que les $e^- \sigma$. *L'effet mésomère est d'autant plus important que la molécule est conjuguée.*

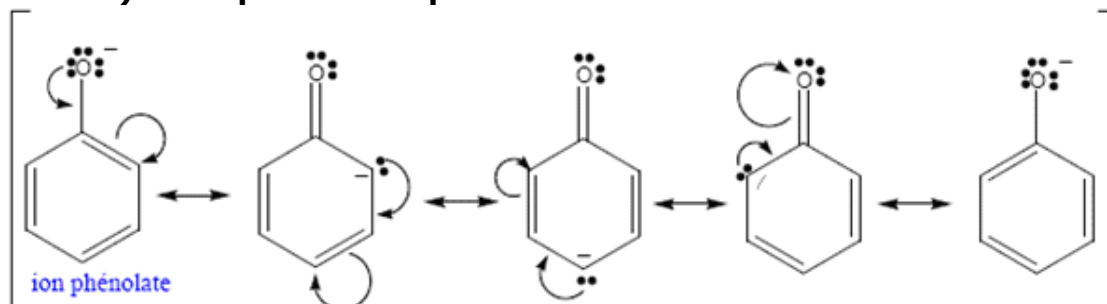
On note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M) :

Classement des effets mésomères:

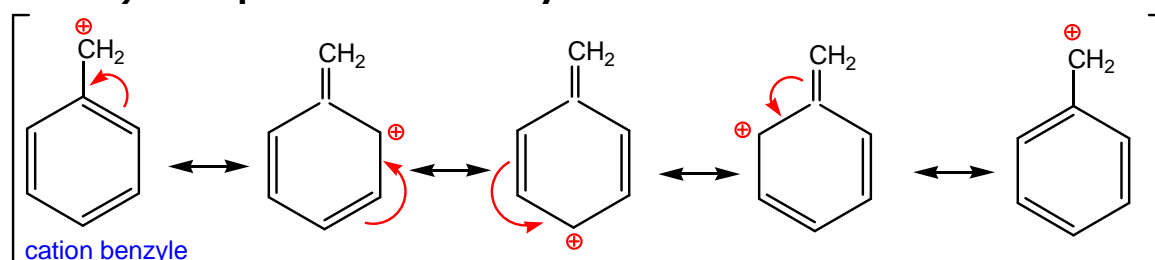


2) Ecriture des formes mésomères :

a) Exemple de l'ion phénolate :



b) Exemple du cation benzyloxy :



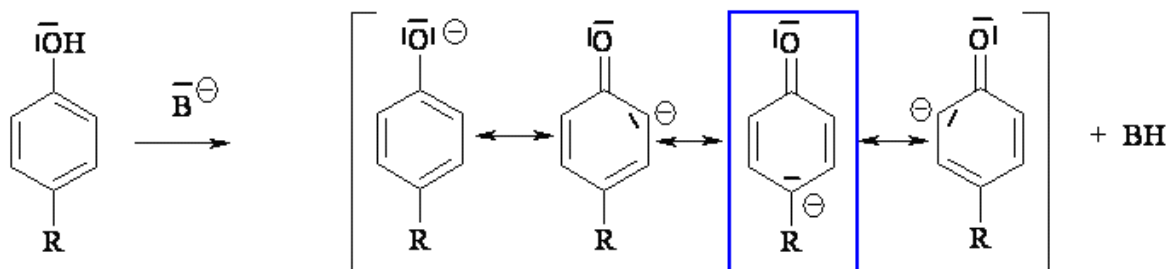
3) Effet mésomère et acidité :

Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pKa des composés organiques. Dans le cas du phénol, on remarque que :

- Plus, la **liaison O-H est riche en électrons** et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le **pKa sera élevé**.
- En revanche, plus cette **liaison sera pauvre en électrons** et plus il sera **facile de la rompre**, donc le **pKa sera bas**.

Ainsi, si l'on place un **groupe électroattracteur** sur le phényle, la liaison O-H deviendra plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre et la valeur de **pKa diminuera** (acidité plus forte).

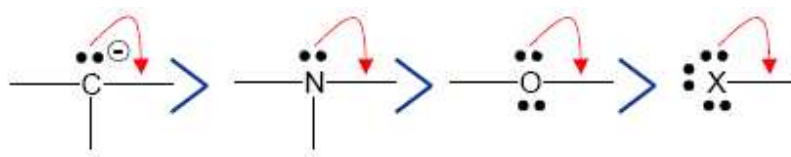
Alors qu'un **groupe électrodonneur** sur le phényle, **va augmenter la valeur du pKa** (donc diminuer l'acidité du phénol).



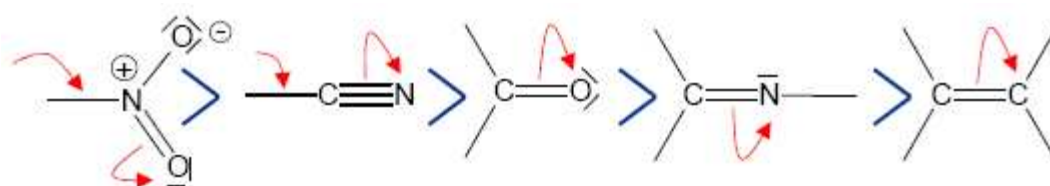
R	NH ₂	OMe	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂	⁺ NH(CH ₃) ₃
pKa	11,28	10,86	10,25	9,89	8,79	8,56	8,24	8,08
	+M	+M	+I		-M	-M	-M	-I

4) Classement des substituants à effet mésomère :

✓ Effet mésomère donneur (+M) :



✓ Effet mésomère attracteur (-M) :



Effet mésomère

Donneur (+M)			Attracteur (-M)		
O^-	S^-	NR_2	NO_2	CHO	CN
NHR	NH_2	$NHCOR$	COR	CO_2H	SO_2R
OR	OH	$OCOR$	CO_2R	SO_2OR	$CONH_2$
SR	SH	Br	NO	$CONHR$	Ar
I	Cl	F	$CONR_2$		
R	Ar				

Effet inductif

Donneur (+I)	Attracteur (-I)		
O^-	NR_3^+	$COOH$	OR
COO^-	SR_2^+	F	COR
CR_3	NH_3^+	Cl	SH
CHR_2	NO_2	Br	SR
CH_2R	SO_2R	I	OH
CH_3	CN	OAr	Ar
D	SO_2Ar	$COOR$	

Références

- biomimetic.crihan.fr/orga1/ORG1B.ppt
- <http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/effelec1/apprendre/fa2.001/content/access.htm#sommaire>
- <http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/effelec1/apprendre/fa2.002/index.htm>
- <http://perso.numericable.fr/chimorga>
- http://www.orgapolym.com/accueil_caco.html