

Ch.O3 – Effets électroniques

Dans ce chapitre

I. Effets inductifs	2
I.1. Rappels sur l'électronégativité	2
I.2. Présentation	2
I.3. Caractéristiques des effets inductifs	2
II. Effets mésomères	3
II.1. Présentation	3
II.2. Définition	3
II.3. Caractéristiques des effets mésomères	4
II.4. Formes mésomères les plus stables	5
III. Nucléophiles/électrophiles	5
III.1. Charges électriques partielles	5
III.2. Formes mésomères des dérivés benzéniques	6
III.3. Influence sur le pK_A	6
III.4. La liaison peptidique	7

p

Les effets électroniques sont indispensables pour comprendre les réactions chimiques des molécules organiques.

Introduction : vocabulaire des doublets électroniques

Les liaisons **covalentes simples** sont désignées comme des **liaisons σ** (« sigma ») :



Les liaisons **covalentes doubles** sont constituées :



— d'une **liaison** σ

— d'une liaison π

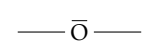
Les liaisons **covalentes triples** sont constituées :



— d'une **liaison** σ

— de deux liaisons π

Les **doublets non-liants** sont désignés comme des électrons n .



I. Effets inductifs

I.1. Rappels sur l'électronégativité

L'électronégativité d'un atome mesure sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente.

H 2,2																
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16

Tab. 1 – Électronégativité des principaux atomes en chimie organique.

Une liaison covalente est considérée comme **polarisée** si l'écart d'électronégativité entre les deux atomes est **supérieur à 0,4**.

Liaisons les plus polarisées : _____

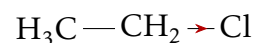
les moins polarisées : _____

1.2. Présentation

Les **effets inductifs** sont liés à la polarisation d'une liaison. Ils impliquent un **déplacement d'électrons** sur les liaisons σ .

Le chlore est plus électronégatif que le carbone. L'atome Cl entraîne un effet inductif sur le groupe $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$

Il s'agit ici d'un **effet inductif attracteur** (noté -I) de la part de Cl.



L'atome de magnésium Mg est moins électronégatif que le carbone.

Cela entraîne un **effet inductif donneur** (noté +I) de la part de Mg.



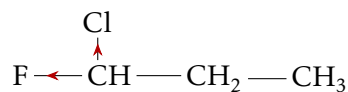
I.3. Caractéristiques des effets inductifs

Propagation. Les effets inductifs se propagent le long de liaisons σ successives, en s'atténuant. Plus le groupe d'atomes attracteur est électronégatif, plus la portée de l'effet est longue. Il peut s'étendre jusqu'à 3 ou 4 liaisons (FIG. 1a).

Effet cumulatif. Plusieurs atomes attracteurs renforcent l'effet inductif sur un même atome (Fig. 1b).



(a) Propagation de long des liaisons σ , avec atténuation.



(b) Effet cumulatif.

FIG. 1 – Principales caractéristique des effets inductifs.

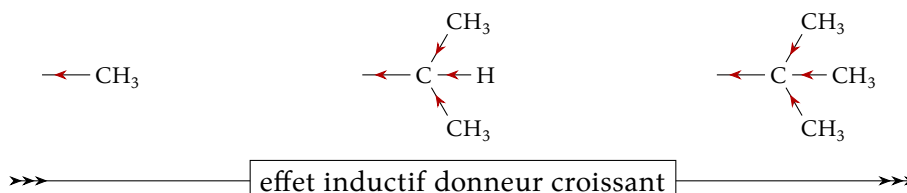
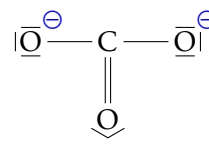
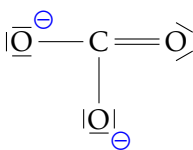
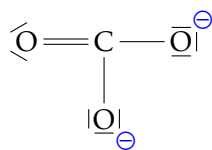


FIG. 2 – Les groupes alkyles ont un effet **inductif donneur**, qui s'explique par la faible électronégativité de l'atome H. Cet effet est de plus en plus intense à mesure que le carbone est plus substitué.

II. Effets mésomères

II.1. Présentation

Voici 3 écritures de LEWIS pour l'ion carbonate.



Toutes respectent les règles d'écriture selon LEWIS; pourtant aucune ne traduit la réalité. En effet, selon ces formules, les 3 liaisons carbone - oxygène devraient être de longueurs différentes (liaison C — O plus longue que la liaison C = O). Or les mesures indiquent que les 3 liaisons sont de même longueur, avec une valeur intermédiaire entre C — O et C = O.

C — O	C = O	dans l'ion carbonate
143 pm	116 pm	129 pm

II.2. Définition

L'ion carbonate CO_3^{2-} est représenté par ces 3 formules à la fois, en passant de l'une à l'autre par **des mouvements d'électrons** :

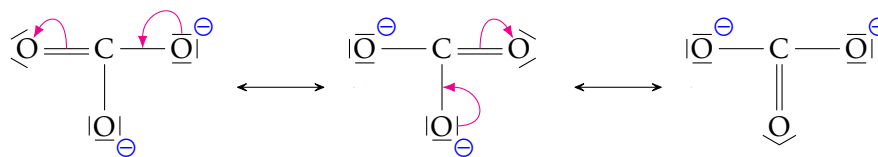


FIG. 3 – Les trois formes mésomères de l'ion carbonate. On passe de l'une à l'autre par **déplacement de doublets d'électrons**, ces doublets devenant alternativement liants ou non-liants.

Mésomérie

Lorsque la structure d'une espèce chimique est représentée par **plusieurs formules** de LEWIS, on parle de **mésomérie**. Les formules sont qualifiées de **formes mésomères**.

Le passage d'une forme mésomère à une autre se fait par **déplacement d'un ou plusieurs doublets d'électrons π et n** . Ces doublets sont dits **délocalisés**.

Un effet mésomère peut être **donneur** (+M) ou **attracteur** (-M).

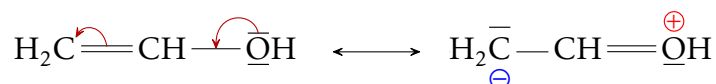


FIG. 4 – Exemple d'effet mésomère. Un doublet non-liant de l'oxygène devient une liaison π , tandis qu'une liaison π devient un doublet non-liant sur le carbone. L'effet du groupe OH est donneur, car il donne un électron au reste de la molécule.

II.3. Caractéristiques des effets mésomères

Enchaînements reconnaissables. Pour qu'un effet mésomère soit possible, la molécule doit avoir un enchaînement particulier parmi les suivants :

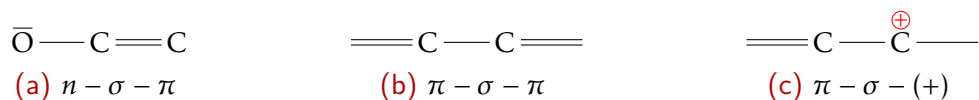


FIG. 5 – Enchaînements reconnaissables pour la mésomérie. Ils forment le **système conjugué** de la molécule.

Deux liaisons σ consécutives interdisent la mise en place de l'effet.

Flèches de déplacement. Les flèches courbes écrites sur les formes mésomères doivent **toujours partir d'un doublet** électronique π ou n . Elles aboutissent soit sur un atome, soit sur une liaison existante.

Formes mésomères. Pour illustrer un effet mésomère, il faut écrire au moins deux versions de la molécule, appelées **formes mésomères**. Elles sont séparées par un symbole spécifique : la flèche à double pointe $\longleftrightarrow$

Chaque forme mésomère d'une molécule est un cas limite qui ne reflète pas exactement sa structure réelle. Il faut voir la molécule réelle comme **intermédiaire** entre les différentes formes mésomères.

Conservation de la charge. D'une forme mésomère à l'autre, des **charges formelles** $\oplus$ $\ominus$ apparaissent ou disparaissent. Il faut veiller à ce que toutes les formes mésomères d'une molécule aient la même charge globale.

Stabilité. Plus les formes mésomères sont nombreuses, plus la molécule est **stable**.

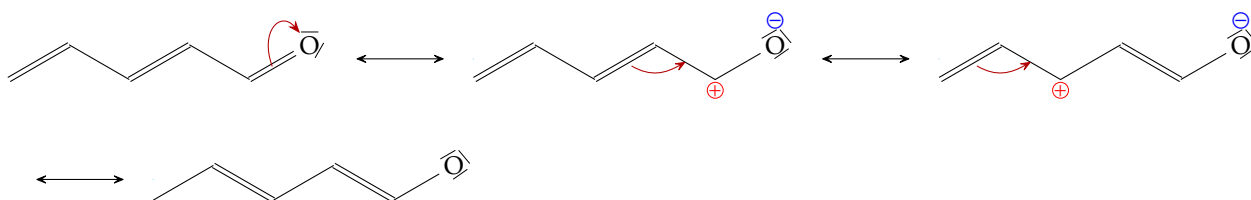


FIG. 6 – Exemple d'effet mésomère attracteur (-M) d'un groupe carbonyle. L'effet est favorisé par l'électronégativité de l'oxygène. La molécule présente un système conjugué s'étendant tout le long du squelette carboné, rendant possibles 4 formes mésomères pour cette molécule.

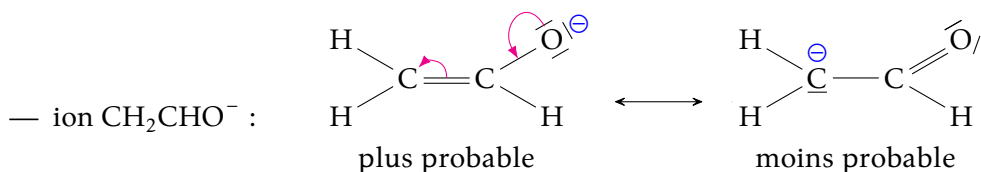
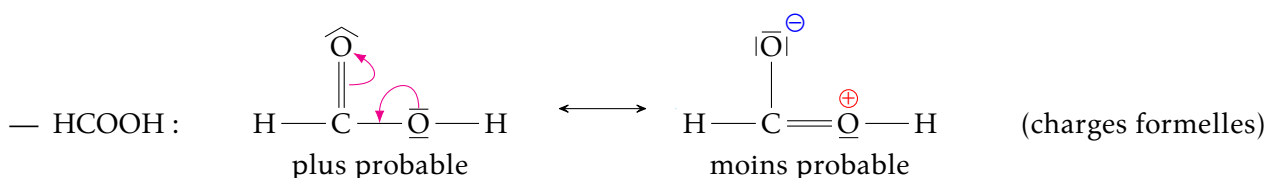
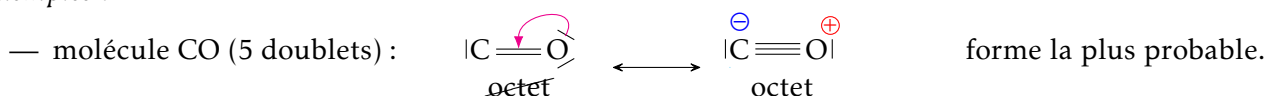
II.4. Formes mésomères les plus stables

On peut parfois écrire des formes mésomères qui s'avèrent en réalité peu probables, par manque de stabilité. Voici quelques critères pour évaluer la stabilité d'une forme mésomère :

Critères de stabilité des formes mésomères

1. vérifie la règle de l'octet.
2. contient le moins de charges formelles, et les plus éloignées possibles.
3. les charges formelles respectent l'électronégativité (charge négative sur l'atome le plus électronégatif).

Exemples :



L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la forme de gauche est la plus probable.

III. Nucléophiles/électrophiles

III.1. Charges électriques partielles

Les effets inductifs et mésomères font apparaître des **charges** sur certains atomes.

Pour les effets inductifs, ces charges sont écrites sous forme de **charges partielles** (δ^+ ou δ^-). Pour les effets mésomères, elles sont écrites comme des **charges formelles** ($\oplus$ ou $\ominus$), mais en réalité elles ont bien un caractère partiel, puisque les formes mésomères qui les portent ne sont que des cas limites.

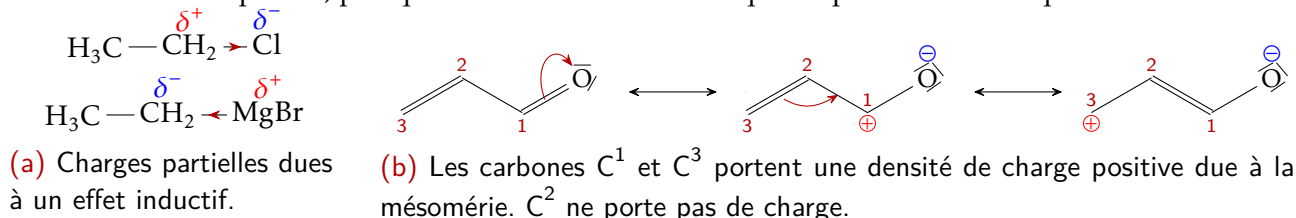


FIG. 7 – Apparition de charges sur certains atomes de carbone.

Vocabulaire

Les atomes portant une charge partielle **négative** sont qualifiés de **nucléophiles**.
Les atomes portant une charge partielle **positive** sont qualifiés d'**électrophiles**.

Les atomes nucléophiles d'une molécule sont préférentiellement attirés par les atomes électrophiles d'une autre molécule, ce qui explique de nombreuses réactions chimiques en chimie organique.

Par exemple, le carbone CH_2 de la molécule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$ (Fig. 7a) peut réagir préférentiellement en se liant aux carbones électrophiles C^1 ou C^3 de la molécule de la Fig. 7b.

III.2. Formes mésomères des dérivés benzéniques

Lorsqu'une molécule apparentée au benzène comporte un substituant (comme ici, la fonction alcool, dans le phénol), on désigne les carbones du cycle aromatique par rapport à la position du substituant.

Les carbones directement liés à celui portant le substituant sont appelés positions *ortho*, les suivants *méta*, enfin la position opposée au substituant s'appelle *para*.

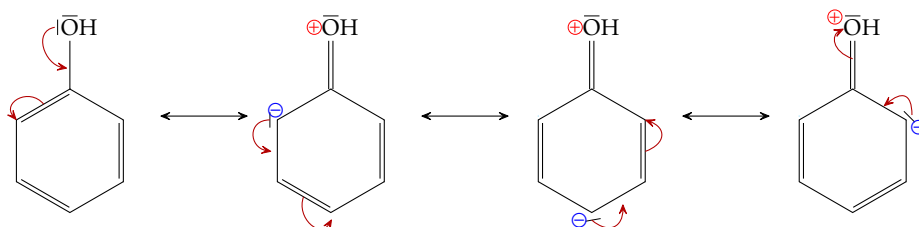
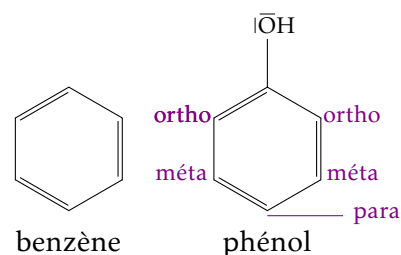


FIG. 8 – Le groupe OH est **mésomère donneur**. On peut écrire 4 formes mésomères du phénol, dans lesquelles certains carbones sont chargés négativement : ceux des positions *ortho* et *para* (mais pas ceux des positions *méta*).

Les formes mésomères de la Fig. 8 montrent qu'une charge partielle négative existe sur les carbones *ortho* et *para*.

III.3. Influence sur le $\text{p}K_A$

Les effets électroniques ont une influence sur le $\text{p}K_A$ des molécules comportant une liaison fragile comme $\text{O}-\text{H}$ ou $\text{N}-\text{H}$.

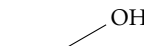
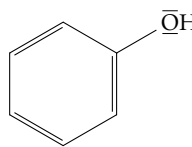
Plus ces liaisons sont pauvres en électrons, plus il sera facile de les rompre, et donc plus il sera facile pour la molécule de perdre l'hydrogène sous forme de proton H^+ . Par conséquent, plus la liaison $\text{O}-\text{H}$ est pauvre en électrons, plus l'acide sera fort, et son $\text{p}K_A$ moins élevé.

acide				
$\text{p}K_A$	4,75	2,87	1,25	0,66

TAB. 2 – Influence de l'effet inductif attracteur de Cl sur le $\text{p}K_A$ d'acides carboxyliques. L'atome Cl fragilise davantage la liaison $\text{O}-\text{H}$, et rend l'acide plus fort. L'acide trichloroacétique est utilisé en biochimie pour faire précipiter les protéines.

Les alcools sont des acides très faibles, peu susceptibles de perdre le proton du groupe OH. En effet, la base obtenue porte une charge négative concentrée sur l'oxygène, ce qui la rend très instable. Le pK_A des alcools est donc élevé.

Dans le phénol, en revanche, l'effet mésomère impliquant un doublet n de l'oxygène, et s'étendant dans tout le cycle aromatique (FIG. 9) a pour conséquence de réduire la charge électrique sur l'oxygène, et de stabiliser la base conjuguée. Par conséquent, le phénol est un acide plus fort que l'éthanol.

	
éthanol	phénol
15,5	9,95

TAB. 3 – Influence de l'effet mésomère du groupe OH sur le pK_A du phénol. Le phénol est un acide plus fort que l'éthanol.

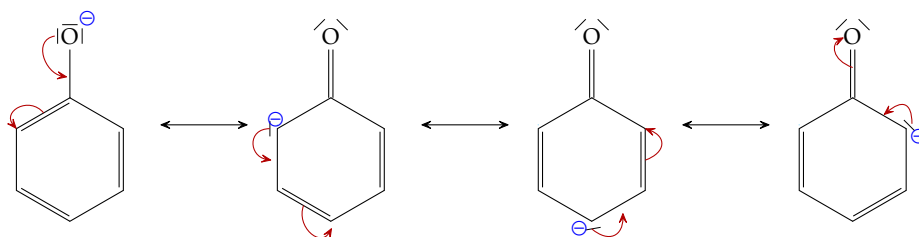


FIG. 9 – L'ion phénolate, base conjuguée du phénol, est stabilisée par l'effet mésomère, qui répartit la charge négative sur plusieurs carbones du cycle aromatique.

III.4. La liaison peptidique

Par *liaison peptidique*, on désigne un groupe de 4 atomes, qui se forme par connexion entre deux acides aminés.

Les polypeptides et les protéines sont des chaînes dont les acides aminés constituent les perles ; ces dernières sont liées deux par deux par des liaisons peptidiques.

La liaison CN est donc intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double. Ce caractère de liaison double entraîne l'**impossibilité de rotation** autour de l'axe C—N. Les 4 atomes de la liaison peptidique sont par conséquent **dans un même plan**.

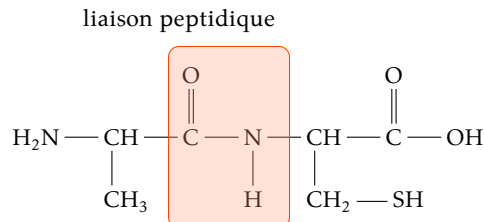


FIG. 10 – Un dipeptide.

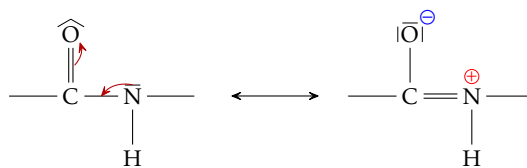


FIG. 11 – Mésométrie de la liaison peptidique.