

SOMMAIRE

CHAPITRE I: Propriétés électroniques des molécules organiques

I-1 Aspect électronique	1
I-1-1 Le moment dipolaire	1
• <i>Le moment dipolaire d'une molécule</i>	1
I-1-2 L'effet inductif	2
<i>a. Effet inductif électroattracteur (-I)</i>	3
<i>b. Effet inductif électrodonneur (+I)</i>	3
<i>c. Quelques effets inductifs électroattracteurs et électrodonneurs</i>	3
<i>d. Exemples d'applications des effets électroniques</i>	4
➤ <i>Stabilité des carbocations</i>	4
➤ <i>Influence sur l'acidité et la basicité</i>	5
➤ <i>Transmission de l'effet inducteur à travers une chaîne carbonée</i>	5
I-1-3 Effet mésomères	5
<i>a. Groupes à effet mésomère donneur (+ M)</i>	6
<i>b. Groupes à effet mésomère attracteur (-M)</i>	6
<i>c. Relation entre effet inducteur et effet mésomère</i>	7
<i>Application</i>	8

CHAPITRE II: Les hydrocarbures: alcanes, alcènes et alcynes

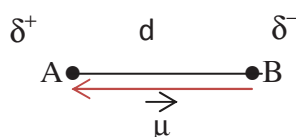
II- Introduction	9
II-1 Les alcanes	9

I-1 Aspect électronique

Lorsque les atomes se rapprochent, le recouvrement de leurs nuages électroniques permet aux électrons de valence de s'échanger et d'apparier leurs spins. Il y a **stabilisation** du système et formation d'une **liaison chimique**. Le type de liaison dépend de l'électronégativité des éléments, lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes ne sont pas identiques (H-Cl) celui qui est le plus électronégatif attire plus fortement le doublet, autour duquel la densité électronique est plus forte, on dit que la liaison est polarisée et possède un moment dipolaire.

I-1-1 Le moment dipolaire

La liaison polaire présente un pôle positif et un pôle négatif, et possède un moment dipolaire. La valeur absolue des charges δ^+ et δ^- dépend de la différence d'électronégativité entre les deux éléments.



Cette différence de répartition naît un moment dipolaire μ , défini par la relation $\mu = qxd$ (q : valeur absolue de la charge de chaque atome, d : longueur de liaison).

L'unité de μ est le Debye D ou bien le Coulomb.mètre (C.m).

(1Debye = $0,33 \times 10^{-29}$ C.m).

- *Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction, un sens et un module.*

Note : Par convention, on le présente par une flèche parallèle à la liaison orientée du dipôle + vers dipôle -.

▪ **Le moment dipolaire d'une molécule**

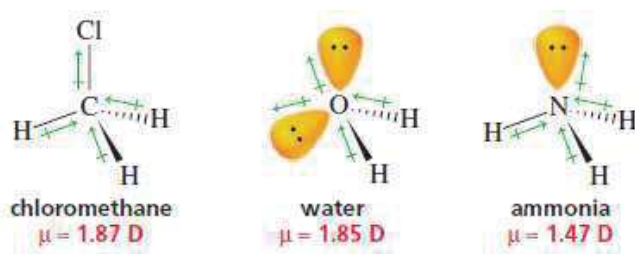
Pour les molécules qui ont plus d'une liaison covalente, la géométrie de la molécule doit être prise en compte parce que l'amplitude et la direction des moments dipolaires de chaque liaison (la somme vectorielle) détermine le moment dipolaire global de la molécule. Les molécules symétriques n'ont pas de moment dipolaire, bien que ses liaisons soient polarisées.

Par exemple, regardons le moment dipolaire du dioxyde de carbone (CO_2), puisque l'atome de carbone est lié à deux atomes, il utilise des orbitales sp pour former les liaisons.

Les deux orbitales p restantes sur le carbone forment les deux liaisons. Les moments dipolaires individuels de la liaison carbone-oxygène s'annulent; parce que les orbitales sp forment un angle de liaison de 180° , en donnant un moment dipolaire du dioxyde de carbone de zéro. Un autre exemple, dans le cas du tétrachlorure de carbone (CCl_4), les quatre atomes liés à l'atome de carbone hybridé sont identiques, qui résultent quatre vecteurs égaux, ainsi que la symétrie de la molécule provoque l'annulation des moments dipolaires de la molécule.

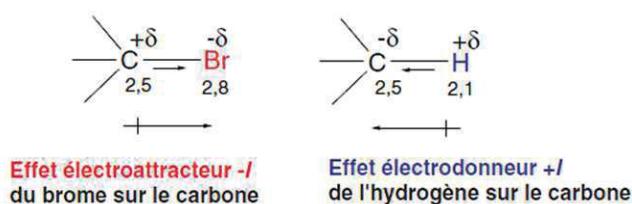


Le moment dipolaire du chloroforme (CH_3Cl) est supérieur (1,87 D) au moment dipolaire de la liaison (1,5 D). Le moment dipolaire de l'eau (1,85 D) est supérieur au moment dipolaire d'une seule liaison (1,5 D); car les dipôles sont orientés de sorte que ils renforcent le dipôle de la liaison, ils sont tous dans le même sens relatif. Les électrons libres contribuent également au moment dipolaire. De même, le moment dipolaire de l'ammoniac (1,47 D) est supérieur au moment dipolaire d'une seule liaison (1,3 D).



I-1-2 L'effet inductif (I)

Lorsque deux mêmes atomes sont liés entre eux, les deux électrons de la liaison sont localisés au centre des deux atomes (A). Mais, sous l'influence d'atomes voisins, ces électrons peuvent se « déplacer ». Ceci est provoqué par une différence d'électronégativité (c) entre les deux atomes liés. L'effet inductif (I) traduit le déplacement du nuage électronique à travers une liaison σ , il naît de la différence d'électronégativité entre deux atomes ou groupe d'atomes.



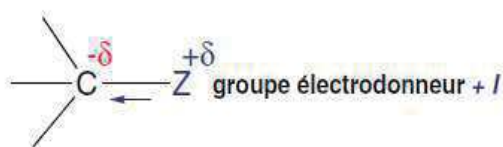
a. Effet inductif électroattracteur (-I)

Les atomes plus électronégatifs que l'atome de carbone polarisent les liaisons, la densité électronique sera plus importante au voisinage des atomes électronégatifs, densité plus importante symbolisée par le signe δ^- , on obtient un effet inducteur attracteur (-I).



b. Effet inductif électrodonneur (+I)

Si un atome a un caractère électronégatif inférieur à celui du C, et en particulier les métaux (Mg, Cu,.....) ($\delta^- \text{C} - \text{Mg}^{+\delta}$) la densité électronique sera plus importante au voisinage de l'atome de carbone, On aura un effet électrodonneur (+I).



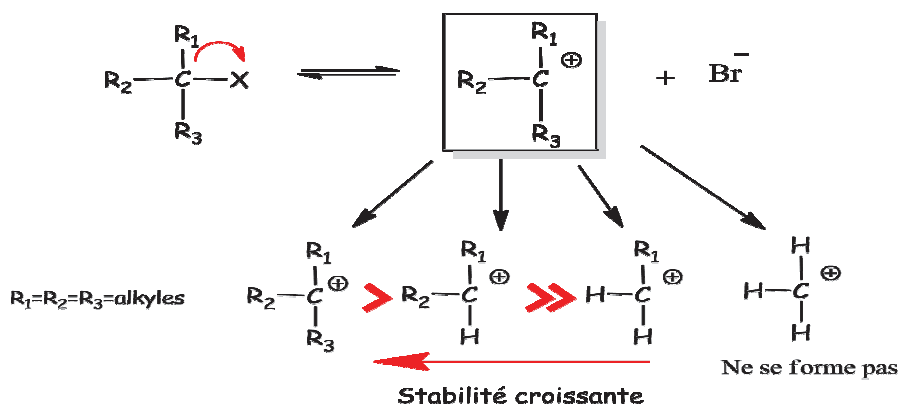
c. Quelques effets inductifs électroattracteurs et électrodonneurs

Effet inductif électroattracteur (-I)	Effet inductif électrodonneur (+I)
<p>Les halogènes: -F, -Cl, -Br, -I,</p> <p>Les groupes neutres:</p> <p>Les groupes chargés (+):</p> <p>Carbone lié à un hétéroatome:</p> <p>D'autres: NO_2, SO_2, N=N-R, $\text{N=N}^+(\text{X}^-)$, N=C=O, and C=C.</p>	<p>Métaux: Li, Na, Mg.</p> <p>Groupes alkyles:</p> <p>groupe isopropyle $i\text{-C}_3\text{H}_7$</p> <p>groupe <i>tert</i>butyle $t\text{-C}_4\text{H}_9$</p>

d. Exemples d'applications des effets électroniques

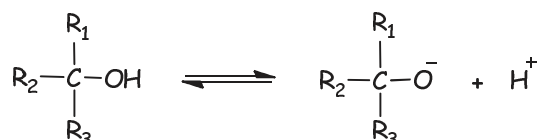
➤ Stabilité des carbocations

Les carbocations sont des intermédiaires réactionnels qui se forment par exemple lors de la rupture hétérolytique de la liaison C-X. Un carbocation substitué par des groupements donateurs d'électrons, exerçant donc un effet inductif donneur (+I).

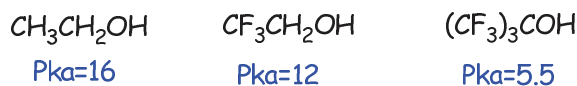


➤ Influence sur l'acidité et la basicité (acide) $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ (A^- base conjuguée)

Un alcool par exemple; est susceptible de céder un proton conduisant à la formation de la base conjuguée de type alcoolate.

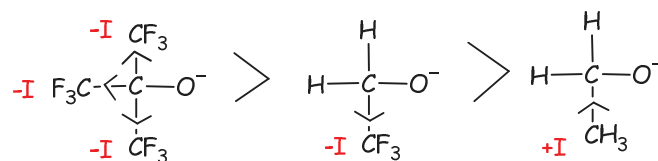


L'atome d'oxygène est plus électronégatif (EN=3.44), il attire donc les électrons, ce qui permet de stabiliser la charge négative.



L'augmentation de la densité électronique bien qu'en partie stabilisée par l'électronégativité de l'atome d'oxygène, est compensé, dans le cas des alcoolates fluorés par les effets inductifs attracteurs des atomes de fluor.

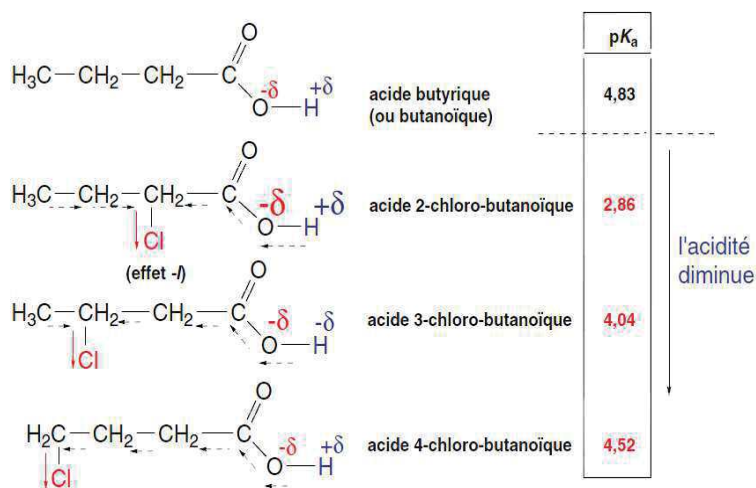
Dans le cas de l'éthanoate, l'effet inductif donneur du méthyle augmente la densité électronique de l'atome de carbone lié à l'oxygène déprotoné, déstabilisant la base conjuguée.



✓ Plus la base conjuguée est stabilisée, plus l'acide correspondant sera fort et donc P_{ka} faible.

➤ *Transmission de l'effet inducteur à travers une chaîne carbonée*

L'effet inducteur exercé par un groupement $-I$ ou $+I$ sur une chaîne constituée uniquement de liaisons σ , se transmet en diminuant progressivement pour s'annuler généralement à une distance de trois carbones.

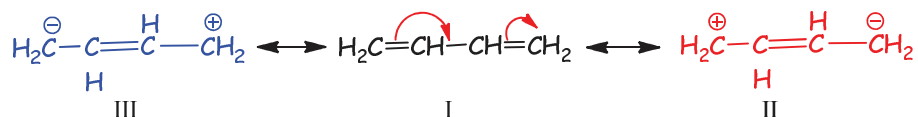


I-1-3 Effet mésomères

La mésomérie est un procédé qui permet de décrire la délocalisation des électrons π et P d'une molécule en utilisant des formules de Lewis, dont les doubles liaisons sont conjuguées, ou une double liaison est conjuguée avec un hétéroélément (N, S, O,) possédant un doublet non liant, qui signifie entre plusieurs formes appelées: formes limites.



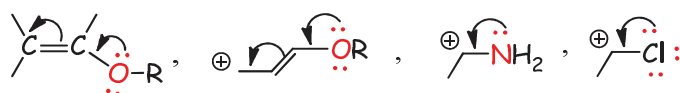
La théorie de la résonance conduit à décrire la molécule de butadiène I, possédant deux instaurations conjuguées, comme un hybride de résonance entre les 3 structures limites suivantes:



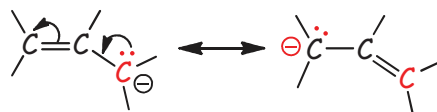
Comme pour l'effet inductif, nous distinguerons deux types d'effets mésomères; donneur et attracteur.

a. Groupes à effet mésomère donneur (+M)

- Les atomes porteurs des doublets non liants (exp : O, S, N) conjugués à une double liaison, seront donneurs d'électron par effet mésomère.
- Ils participent aussi à la stabilisation de carbocation.



- Les carbanions ont un effet +M (carbanions allyliques):

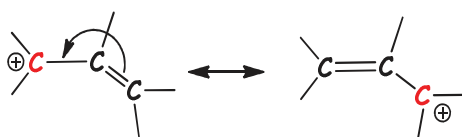


b. Groupes à effet mésomère attracteur (-M)

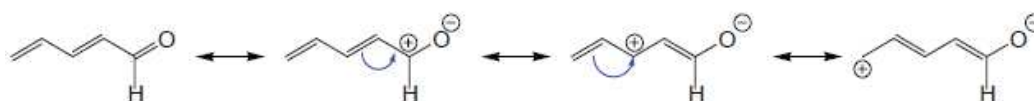
- Les groupes d'atomes comportant des doublets liaisons-hétéroatome ou hétéroatome-hétéroatomes attirent les électrons par « effet mésomère -M ».
- Ils participent aussi à la stabilisation d'anions ou cabanions.



- Les carbocations exercent aussi un effet (-M) dans les carbocations allyliques.

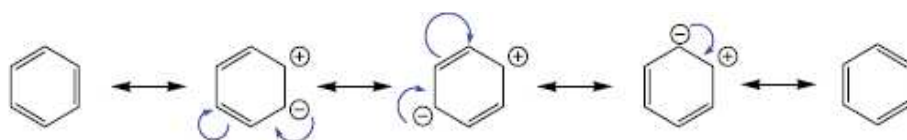


- Transmission de l'effet mésomère assuré par conjugaison comme montre l'exemple suivant :

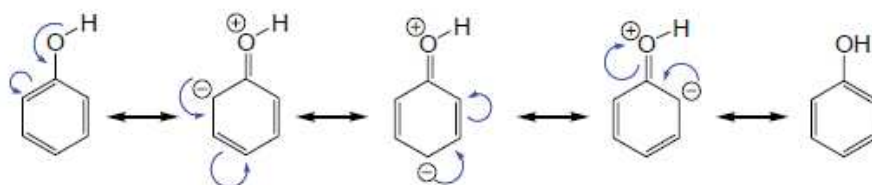


- **Dans un cycle aromatique**, un nucléophile, espèce riche en électrons, réagit sur les positions pauvres en électrons, c'est-à-dire les positions de la charge positive.

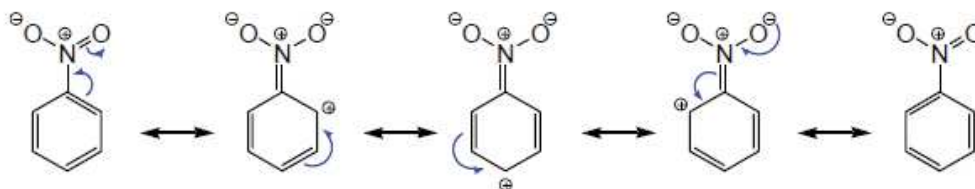
Formes limites mésomère du benzène: l'écriture de ces formes limites permet de mieux comprendre les règles de régiosélectivité lors des substitutions électrophiles aromatiques.



✓ Dans le cas du phénol par exemple; la charge négative apparaît en *ortho* et *para*, se sont les positions susceptibles de recevoir un électrophile :



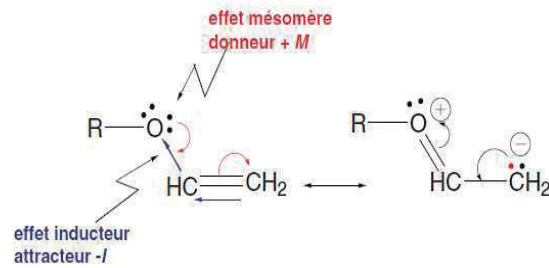
✓ De même, on peut expliquer la substitution électrophile aromatique en position *méta* sur le nitrobenzène, qui est apte à recevoir l'électrophile.



c. Relation entre effet inducteur et effet mésomère

✓ Les groupes à effet mésomère électrodonneur (+M) exercent aussi un effet inducteur électroattracteur (-I).

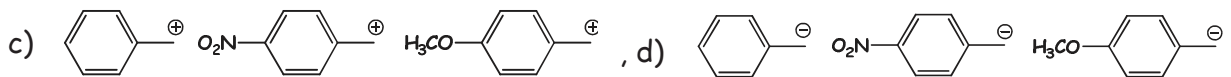
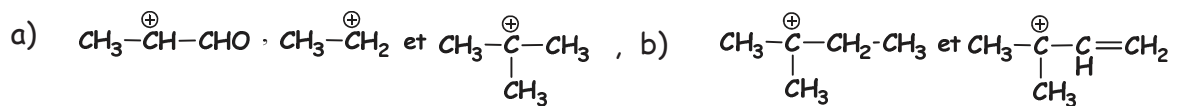
- ✓ Les groupes à effet électroattracteur ($-M$) ont aussi un effet ($+I$).



- Effet mésomère est dans la majorité des cas, plus puissant que l'effet inducteur.

□ Application

Classer par ordre de stabilité décroissante les carbocations et carbanions suivants :



□ Solution

