**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 , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons . 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- EFFETS INDUCTIFS (OU INDUCTEURS)

### Principe

Cet effet va rendre compte du déplacement du nuage électronique à travers la liaison .

L’atome le plus électronégatif va attirer une partie du nuage élec- tronique de la liaison  (effet attracteur, noté – I) et l’atome le plus électropositif va au contraire donner une partie du nuage électroni- que  (effet donneur, noté + I).

Par exemple, dans le chlorométhane, le chlore, qui est plus électro- négatif que le carbone, attire une partie du nuage électronique de la liaison C–Cl :

 

#### H3C Cl



La flèche le long de la liaison représente le sens du déplacement électronique. En chimie organique, la détermination des caractères donneurs ou attracteurs des substituants, est basée sur une échelle d’électronégativité référencée par rapport à l’hydrogène (*tableau 3.2*).

**TABLEAU 3.2** TABLE DES EFFETS INDUCTIFS (R DÉSIGNE UN SUBSTITUANT ALKYLE).



|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **SUBSTITUANTS ATTRACTEURS (****I)** | | **SUBSTITUANTS DONNEURS (+I)** | | | |
|  | **NR3 > PR3 > OR2 > SR2 OR2 > OH > OR**  **F > OR > NR2** | **Métal**  **R R**  **R C > CH**  **R R** | **> R CH2** | **> CH3** |  |
|  |
|  |
| **F > Cl > Br > I** |  |  |  |
| **O O O** |  |  |  |
| **C > C > C** |  |  |  |
| **H R OR** |  |  |  |
| **OR > SR** |  |  |  |
| **C C R > RC CR2** |  |  |  |
| **NO2 > CN** |  |  |  |



**b) Effet inductif et longueur de chaîne**

L’effet inductif s’atténue avec la longueur de la chaîne **carbonée**.

Après le troisième atome de carbone, on considère qu’il n’y a plus d’effet inductif. Prenons l’exemple du 1-bromobutane :

**'''** **''** **'** 

**H3C CH2 CH2 CH2 Br**



D’après cette règle seules les charges partielles positives des

carbones 1, 2 et 3 seront perturbées par l’effet attracteur du brome avec ’’’ < ’’ < ’ .

Bien entendu le bilan global en charges est neutre.

## II- EFFETS MÉSOMÈRES OU RÉSONANCE

Cet effet **s’applique aux liaisons **, qu’elles soient localisées entre deux atomes ou délocalisées pour former des molécules conjuguées ainsi qu’aux doublets libres contigus à une double liaison. Bien que

les deux termes « effet mésomère » et « résonance » soient syno- nymes, le premier désignera plutôt l’aspect structure électronique et le second l’aspect énergétique.

### But de la méthode

Les formules classiques sont parfois insuffisantes pour représenter un composé. Prenons le cas du benzène.

dans cette molécule, il y a six liaisons identiques dues à la délo- calisation du nuage , et que l’énergie  de ce composé est d’environ 150 kJ·mol–1 inférieure à l’énergie de trois liaisons  localisées. Pour représenter cette molécule, on peut matérialiser la conjugaison par un rond Prenons maintenant le cas du chlorure de vinyle :

#### H2C CH Cl

Un problème de représentation de sa structure électronique se pose car, comme nous l’avons mentionné plus haut, le léger caractère  observé de la liaison C–Cl montre une délocalisation d’un doublet n du chlore et du nuage .

Le but de la méthode de la mésomérie est de rendre compte précisément de la délocalisation du nuage  ainsi que de l’apparition de charges partielles liées à cette délocalisation.

### Principes de base

On énoncera tout d’abord les deux règles fondamentales de la méso- mérie en rappelant que celle-ci ne concerne que les électrons  et les doublets libres (doublets n).

1. Plusieurs formules classiques, appelées formes limites ou formes mésomères, sont écrites séparées par une double flèche ****.
2. On dira que ce composé a simultanément (peut-être à des degrés divers) les propriétés de toutes ces formes limites.

Ainsi, dans le cas du benzène, on écrira :





#### I II

On montre ainsi que le nuage  de la molécule est délocalisé sur tout le cycle. Dans ce cas, comme nous l’avons vu, il est possible d’écrire :



car les formes **I** et **II** sont totalement équivalentes. Cependant il n’est pas toujours possible d’avoir une telle simplification d’écriture car il n’y a pas nécessairement équivalence entre les liaisons .

À cet effet, reprenons l’exemple du chlorure de vinyle. Nous pouvons écrire deux formes limites :



**Cl**

#### H2C CH Cl H2C CH I II



La forme **II** présentant une liaison  entre le carbone et le chlore aura une probabi- lité d’exister bien inférieure à la forme **I**. Le chlorure de vinyle existe sous les deux formes **I** et **II** à la fois mais la forme **I** est hautement plus probable ; on dira qu’elle a un **poids statistique** plus important. On rend compte ainsi du caractère  extrê- mement faible de la liaison C–Cl.

### Règles pour écrire les formes limites

L’écriture des formes limites obéit à un certain nombre de règles :

1. La valence des atomes doit être respectée.
2. Le nombre d’électrons célibataires doit être le même dans toutes les formes limites.
3. Respecter l’effet donneur (+ M) et attracteur (– M) des substi- tuants (*tableau 3.3*).

Sur le *tableau 3.3*, nous avons regroupé les différents **effets attrac- teurs** et **donneurs** des principaux groupements rencontrés en chimie organique en représentant par des flèches les déplacements électroni- ques.

**TABLEAU 3.3** TABLE DES EFFETS MÉSOMÈRES (R DÉSIGNE UN SUBSTITUANT ALKYLE).



|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **SUBSTITUANTS ATTRACTEURS (-M)** | | | | | | | | | | | | | | |
| **N O O**  **C S >**  **C H >**  **O**    **C N >** | | **C O > C N C CH3 > C**  **O O**    **C C R** | | **R >**  **C l >** | | **C C**  **C O** | **R R**  **O** | **R ou** | **C O** | **N** | **R R** | **>** | **C O** | **O** |
| **SUBSTITUANTS DONNEURS (+M)** | | | | | | | | | | | | | | |
| **C >** |  | **N >** | **O** | **>** | **X** | | | | | | | | | |
| **F >** |  | **C l >** | **Br >** | **I** |  | | | | | | | | | |
| **O >** |  | **O R >** | **O H** |  |  | | | | | | | | | |
| **R** |  |  |  |  |  | | | | | | | | | |
| **N** | **>** | **NH2** |  |  |  | | | | | | | | | |
| **R** |  |  |  |  |  | | | | | | | | | |

Reprenons l’exemple du chlorure de vinyle :



#### H2C CH

**I**

**H2C CH**

**II**



**Cl**



**Cl**

Le chlore est donneur, c’est-à-dire qu’il céde son doublet à la liaison Cl–C. À ce stade, la tétravalence du carbone C1 n’est pas respectée (règle **1**). La liaison  va donc être repoussée sur l’un des carbones et impliquer ainsi une charge négative sur ce dernier et une charge positive sur le chlore dans la forme **II**. Cependant en aucun cas ce composé ne pourrait s’écrire sous la forme biradicalaire

**H2C•–CH=Cl•** car une telle écriture ne respecterait pas la règle **2**.

### Poids statistique des formes limites

Déterminer le poids statistique d’une forme limite, c’est déterminer sa stabilité par rapport aux autres formes.

Nous allons énumérer une série de règles de stabilité qui nous permettra de déterminer la ou les formes limites qui ont le plus grand poids statistique.

1. La stabilité augmente avec le nombre de liaisons covalentes.
2. La stabilité augmente quand la séparation des charges augmente.
3. La charge négative doit être autant que possible sur l’atome le plus électronégatif et la charge positive sur l’atome le plus électro- positif.
4. La stabilité est maximale pour les formules planes en raison du caractère  des liaisons impliquées.

Ainsi dans le chlorure de vinyle vu précédemment, la forme **II** aura un poids statistique très faible car elle implique une charge positive (règle **3**) sur le chlore qui, comme on le sait, est électronégatif. Ce résultat montre que le **caractère  de la liaison Cl–C est extrême- ment faible** et que les charges, elles-mêmes très modestes, se **locali- sent sur le chlore et le carbone directement lié au chlore**.

### Exemples fondamentaux

Dans ce qui suit, nous présentons quelques exemples fondamentaux.

###### Charge positive contiguë à une double liaison

**C C C C**



**C C**



**3 2 1**

**3 2 1**

Ce résultat montre clairement que la charge positive se répartit sur les carbones 1 et 3 et que le nuage  est délocalisé sur les trois carbones.

###### Charge négative contiguë à une double liaison

**C C C C**

**3 2 1**



**C**

**C**

**3 2 1**

Cette fois-ci, c’est la charge négative qui est délocalisée sur les carbones 1 et 3 et comme précédemment le nuage  est délocalisé sur les trois carbones.

###### Électron célibataire contigu à une double liaison

**C C C C**



**C C**



**3 2 1**

**3 2 1**

Remarquons que l’on écrit des **demi-flèches** car, contrairement aux cas précédents, on ne déplace qu’un seul électron à la fois. L’électron célibataire se répartit entre les carbones 1 et 3.

###### Atome muni d’un doublet contigu à une double liaison



**A**

**C**



**C C C A**

Ce cas de figure généralise l’exemple du chlorure de vinyle vu précé- demment. Il y a délocalisation du doublet sur la liaison C–A. Cette délocalisation est faible car dans la deuxième forme on a une charge positive sur un atome électronégatif (A).



###### Cas de deux doubles liaisons alternées

**C C C O C C O C C C**



Nous avons trois formes limites. On montre bien la délocalisation du nuage  tout au long de la chaîne et une localisation de la charge négative sur l’oxygène alors que les charges positives sont réparties sur les carbones 1 et 3.



**C**

**O**

###### Double liaison portant des groupements alkyles

Considérons la molécule de propène. L’effet inductif donneur du groupement méthyle va se transmettre sur la double liaison (**hyper- conjugaison**) et provoquer le déplacement du nuage  :





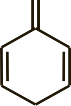
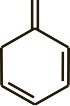
**H3C CH CH2 H3C CH CH2**

###### Cycles aromatiques substitués

Un cycle conjugué qui a 4*n* + 2 (*n* est un nombre entier) électrons  en conjugaison est particulièrement stable (règle de Hückel) ; il sera dit **aromatique**. Le prototype de ces cycles aromatiques est le benzène avec ses six électrons . Nous donnons ci-dessous quelques exemples de formes limites de benzènes substitués.

* + - *Phénol*

**H H**



**H**

**O**



**H**

**O**

**O O**



* + - *Benzaldéhyde*

**O**

**C**

**H H**



**O**

**C**



**O H O H O H C C C**

L’examen de ces formes limites montre qu’un **substituant électro- donneur** fixé sur un phényle (cas du phénol) induit des **charges partielles négatives en positions *ortho* et *para*** du substituant, alors qu’un **groupement électroattracteur** sur un phényle (cas du benzal- déhyde) va perturber les **positions *ortho* et *para*** en induisant des **charges partielles positives** sans modifier les positions *méta*.



### Remarques d’ordre énergétique

1. Il n’y a résonance qu’entre formes limites d’énergie analogue.
2. Entre deux composés, toutes choses étant égales par ailleurs, le composé le plus stable est celui qui a le plus de formes limites.
3. L’effet mésomère l’emporte sur l’effet inducteur.
   1. **QUELQUES APPLICATIONS**
      1. **Forces relatives des acides et des bases — Acides et bases de Bröensted**

###### Principe général

Un **acide** est un composé qui peut céder un proton et une **base** un composé qui peut en gagner.

Quand un acide neutre s’ionise, il donne un anion et un proton H+. On a donc formation d’une base que l’on appelle base conjuguée de l’acide. La réaction étant équilibrée, cet anion peut à son tour se combiner au proton pour redonner l’acide de départ :

**AH A + H**



(1)

**acide base conjuguée**

Par exemple les acides carboxyliques s’ionisent de la manière suivante :

**RCOOH RCOO + H**



Remarquons qu’un acide peut être lui-même chargé ; l’équilibre s’écrit alors :

**AH A + H**



C’est le cas des ions ammonium :

**NH4 NH3 + H**



La force de l’acide faible est caractérisée par la constante Ka définie par l’équation générale de l’équilibre :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **A** | | **H** | |
|  | **AH** | |  |

#### Ka =

On utilise généralement la grandeur : **pKa =  log Ka** pour quanti- fier la force des acides ; plus le pKa est élevé plus l’acide est faible. Avant d’appliquer ces résultats à des exemples de molécules organi- ques, plusieurs remarques s’imposent :

* D’après la formule (3), un acide **fort** aura une base conjuguée **faible** et, réciproquement, une base **forte** aura un acide conjugué **faible**.
* On écrit toujours l’équilibre dans le sens de l’**acide vers la base**.
* Pour écrire rigoureusement ces équilibres, il faudrait tenir compte du solvant. Par exemple l’équilibre dans l’eau devrait s’écrire :

**AH +**

**H2O**

**A + H3O**

L’eau n’étant pas toujours le solvant, on remplace l’équation précé- dente par l’équation (1) ci-dessus.



* La force de l’acide est liée à la **stabilité de la base conjuguée** — en d’autres termes, plus la base conjuguée A– est stable, plus l’acide correspondant est fort.

**Exemples d’acides**



Considérons tout d’abord l’acide éthanoïque (pKa = 4,76) et l’acide chloroéthanoïque (pKa = 2,86). Nous allons expliquer cette différence d’acidité à l’aide des effets inducteurs. On a bien évi- demment les équilibres :

**H3C COOH CH3COO + H**

**acide éthanoïque éthanoate**

#### Cl CH2COOH ClCH2COO + H

**acide chloroéthanoïque chloroéthanoate**

La force de ces deux acides est liée à la stabilisation de leur base

conjuguée CH3–COO– (ion éthanoate) et ClCH2–COO– (ion chlo- roéthanoate). Ce dernier sera le plus stable car l’effet attracteur du

chlore diminue la densité de charge négative au niveau du groupe- ment carboxyle stabilisant ainsi l’anion chloroéthanoate. Au con- traire, dans le cas de l’acide éthanoïque, l’effet donneur du groupement méthyle augmentera la densité de charge de l’ion étha- noate au niveau du carboxyle en diminuant sa stabilité. On a ainsi donné une explication qualitative, simple, de la différence d’acidité entre les deux acides.

D’une manière plus générale, un **groupement électrodonneur diminue l’acidité d’un acide carboxylique**, alors qu’un **groupe- ment électroattracteur aura tendance à l’augmenter**. Enfin, l’acide éthanoïque étant un acide faible, remarquons que sa base conjuguée qui est l’ion éthanoate est une base relativement forte, alors que l’ion chloroéthanoate est une base relativement faible. Dans l’exemple précédent, seuls intervenaient les effets inducteurs.

Comparons maintenant le phénol (pKa = 9) et l’éthanol qui a un caractère acide beaucoup plus faible (pKa = 18). Pour ces deux composés, les équilibres acido-basiques sont les suivants :

**C2H5OH C2H5O + H**

#### PhOH PhO + H



L’ion éthanolate C2H5O– n’a qu’une seule forme limite alors que l’ion phénate PhO– en possède quatre :

**O**

**O**

**O**

**O**

L’ion phénate présentant plus de formes limites que l’ion éthano- late, il est beaucoup plus stable ; par conséquent le phénol sera plus acide que l’éthanol et l’éthanolate plus basique que le phénate. De la même manière, en comptant le nombre de formes limites, on pourrait montrer que le 4*-*nitrophénol (pKa = 7,15) est plus acide que le phénol (pKa = 9).

**Exemples de bases**



Le caractère basique d’un composé provient comme nous l’avons mentionné plus haut de l’aptitude de ce composé à fixer un proton. Ce proton se fixera sur un doublet libre. Ainsi pour l’ammoniac on a l’équilibre :

**NH4 NH3 + H**

**ammonium ammoniac**

L’ion ammonium NH4+ est l’acide conjugué de l’ammoniaca. Ce dernier en raison du doublet de l’azote, pourra fixer un proton et aura ainsi un caractère basique (pKa = 9,2). Prenons maintenant l’exemple de la diméthylamine (CH3)2NH. Celle-ci a un pKa de 10,8 ; elle est donc plus basique que l’ammoniac. On a l’équilibre :

#### H3C H3C

**NH2**

**H3C**

**NH + H**

#### H3C

La densité de charge au niveau du doublet de l’azote de la diméthy- lamine est augmentée par rapport à celle de l’ammoniac en raison de l’effet donneur des groupements méthyles et la force de la base sera ainsi augmentée.

Les amines aromatiques, quant à elles, seront **sensiblement moins basiques** que les amines aliphatiques en raison de la délocalisation du doublet de l’azote sur le groupement phényle. Prenons l’exem- ple de l’aniline Ph–NH2 dont le pKa a pour valeur 4,6. Pour cette

amine on a l’équilibre habituel :

**Ph-NH3 + Ph-N H2 + H+**

L’écriture des formes limites de l’aniline conduit à :

L’analyse de ces structures montre une délocalisation du doublet libre de l’azote donc une diminution de sa densité électronique impliquant un caractère basique plus faible.

Remarquons que les effets électroniques jouent un rôle primordial quant au pKa, d’autres facteurs peuvent intervenir tels que le **sol- vant**, l’**encombrement stérique** ou encore l’intervention de **liaisons hydrogène**.

a. Rappelons une fois encore que, conventionnellement, un équilibre acido- basique s’écrit avec la forme acide à gauche.

### Forces relatives des acides et des bases — Acides et bases de Lewis

Lewis a généralisé le phénomène en donnant une définition plus étendue de la notion d’acide et de base de la manière suivante :

Un acide est un accepteur d’électrons alors qu’une base est un donneur d’électrons.

**base de Lewis**



**D + A DA**

**composé d’addition**



**acide de Lewis**

Parmi les acides de Lewis les plus courants, figurent le chlorure d’aluminium (AlCl3), le chlorure de fer III (FeCl3), le chlorure d’étain (SnCl4), le chlorure de zinc (ZnCl2) ou encore le fluorure de bore (BF3). Les bases de Lewis sont les donneurs de doublets comme les amines (R3N) ou les phosphines (R3P).

*Example* :

#### H F



**+**

**H N B F H F**

**H F**

#### H N B F H F



* + 1. **Tautomérie**

Deux composés sont tautomères s’ils sont isomères de structure et en équilibre.

Quand une tautomérie résulte du déplacement d’un proton (ce qui est le cas le plus fréquent) on parle de **prototropie**. L’exemple le plus connu de tautomérie est l’**équilibre céto-énolique**. Dans le cas d’une cétone (ou d’un aldéhyde) possédant un atome d’hydrogène sur le carbone situé en position  par rapport au groupement carbonyle, différentes méthodes spectroscopiques ont montré que l’on pouvait observer l’équilibre :

  

#### C C C C



**H O OH**

Ce phénomène peut s’expliquer simplement. En effet, le groupe- ment cabonyle C=O étant attracteur, le proton H a un caractère acide :

**C C C C**



**C**

**O**

**H**



**C O**

**C C O**



**H O H H**

**composé carbonylé énolate énol**

On a formation d’un ion énolate stabilisé par résonance ; l’énol se formera alors par simple attraction coulombienne entre le proton H+ et la charge négative portée par l’oxygène. Cet équilibre sur lequel nous reviendrons est extrêmement sensible à différents paramètres

tels que le pH, la polarité du solvant ou encore la nature du composé carbonylé. Ainsi, en milieu neutre, un composé monocarbonylé aliphatique s’énolise très peu. Pour l’acétone on a environ 0,00025 % de forme énolique :



#### H3C C CH3 O

**H2C C CH3**

**O H**

Par contre pour une dicétone telle que l’acétylacétone le taux de forme énolique peut être de l’ordre de 80 % en raison de l’apparition de liaisons hydrogène intramoléculaires qui stabilisent le système :

#### H

**O**

**H C C CH C CH O**



**3 2 3**

#### O O

**C**

#### H3C

**C**

#### C CH3