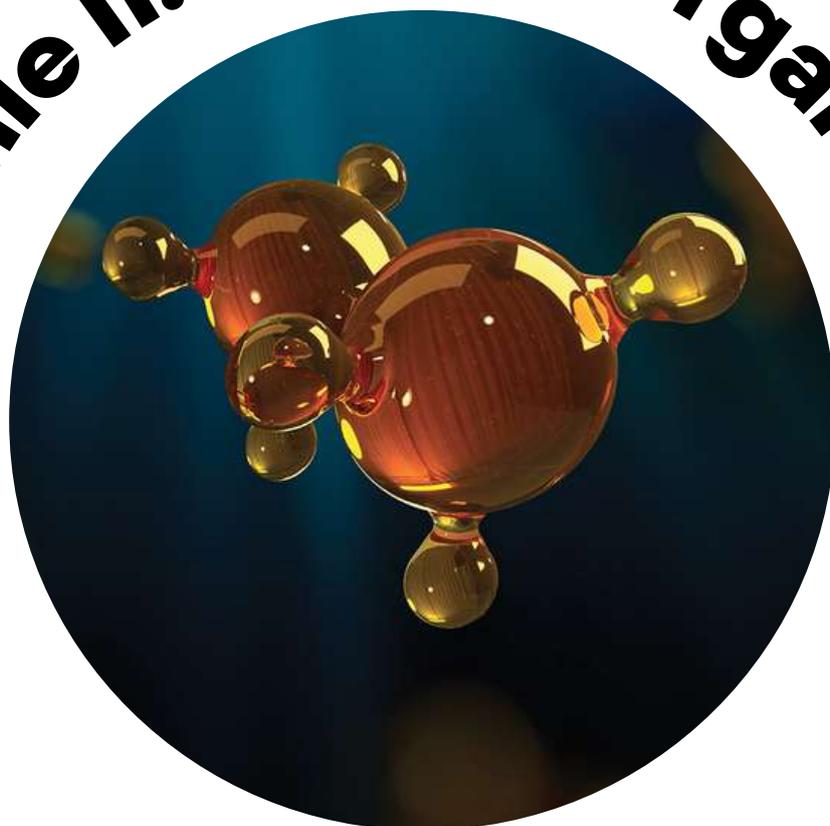


Chimie II: Chimie Organique



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Les effets électroniques

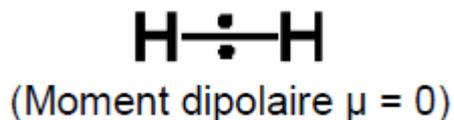
On se propose dans ce chapitre, d'étudier l'influence de la distribution des électrons sur la réactivité de la molécule.

La distribution (ou répartition) des électrons dépend essentiellement de la nature des atomes liés.

- **Lorsque les deux atomes sont identiques**, la probabilité de présence des deux électrons au milieu de la liaison entre les 2 atomes est maximale. La liaison est **non polarisée** : il s'agit d'une liaison covalente pure.)

Exemple :

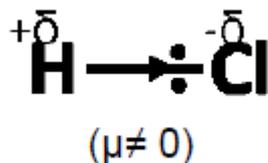
Dans la molécule H₂ le nuage électronique répartit équitablement entre les deux atomes :



Si les 2 atomes sont différents, la probabilité de présence des électrons qui assurent la liaison est dissymétrique. La polarité d'une liaison est d'autant plus importante que la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée.

Exemple :

Dans la molécule H-Cl les deux électrons auront plus tendance à aller vers le chlore. La liaison covalente partiellement ionisée.



En chimie organique, la distribution des électrons formant une liaison dépend essentiellement de la nature des atomes liés, qui peuvent exercer deux sortes d'effets sur les électrons :

- * L'effet inductif, observé sur les liaisons simples σ .
- * L'effet mésomère, observé au niveau des liaisons π et des doublets d'électrons non partagés.

I - L'effet inductif :

1. Définition :

L'effet inductif est dû à la différence d'électronégativité entre deux atomes liés par une liaison σ .

a) Cas de l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$:

Par analogie avec les molécules diatomiques homonucléaires (molécules constituées de 2 atomes de même type, telles que H_2 , Cl_2 ,...), dans la molécule de l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, le nuage électronique se répartit équitablement sur les deux atomes de carbone. Autrement dit, dans $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ la polarité est nulle ($\mu=0$).

La liaison σ est donc symétrique, forte et sa rupture nécessite une énergie d'activation externe. Cette rupture symétrique qui conduit à la formation de deux radicaux de type $\text{H}_3\text{C}^\bullet$, est appelée : *rupture homolytique*

La molécule de l'éthane est donc très stable

b) Cas de Chlorométhane Cl-CH_3 :

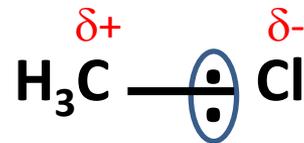
Le chlore est un atome plus électronégatif que le carbone, il attire à lui les deux électrons de la liaison σ .

- Le chlore qui s'enrichit d'une portion du nuage électronique porte une charge partielle négative δ^-

- Le carbone qui s'appauvrit d'une portion du nuage électronique porte une charge partielle positive δ^+

La rupture de la liaison C-Cl est donc relativement facile et conduit alors à la formation d'ions C^+ et Cl^- . C'est ce qu'on appelle une *rupture hétérolytique*.

Le chlorométhane est donc beaucoup plus réactif que l'éthane.



On dit alors que le chlore exerce un effet inductif attracteur noté (-I) sur le carbone.

Exemple :

F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NH_2^- , NO_2^- , CN^- , exercent également un effet inductif attracteur (-I)

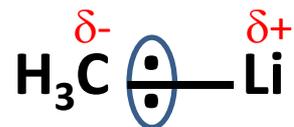
c) Cas de méthyl lithium $Li-CH_3$:

Le lithium étant bien électropositif que le carbone, il repousse vers le carbone les deux électrons de la liaison σ . Il en résulte une polarisation de cette liaison et formation d'une charge partielle négative δ^- sur le carbone et une charge partielle positive δ^+ sur le lithium.

La rupture de cette liaison est donc relativement facile et conduit à la formation d'ion C^- et Li^+ .

Il s'agit aussi d'une *rupture hétérolytique*.

Le méthyl Lithium est donc beaucoup plus réactif que l'éthane.



On dit alors que le lithium exerce *un effet inductif donneur noté (+I)* sur le carbone.

Exemple :

les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH_3 , C_2H_5 , $(CH_3)_3C...$) exercent également un effet (+I)

Finalement, on peut définir l'effet inductif de la façon suivante :

- *Effet (-I) : Effet résultant de déplacement du doublet d'électrons σ vers l'atome le plus électronégatif en s'éloignant du carbone.*

- *Effet (+I) : Effet résultant de déplacement du doublet d'électrons σ vers l'atome du carbone en s'éloignant de l'atome le plus électropositif.*

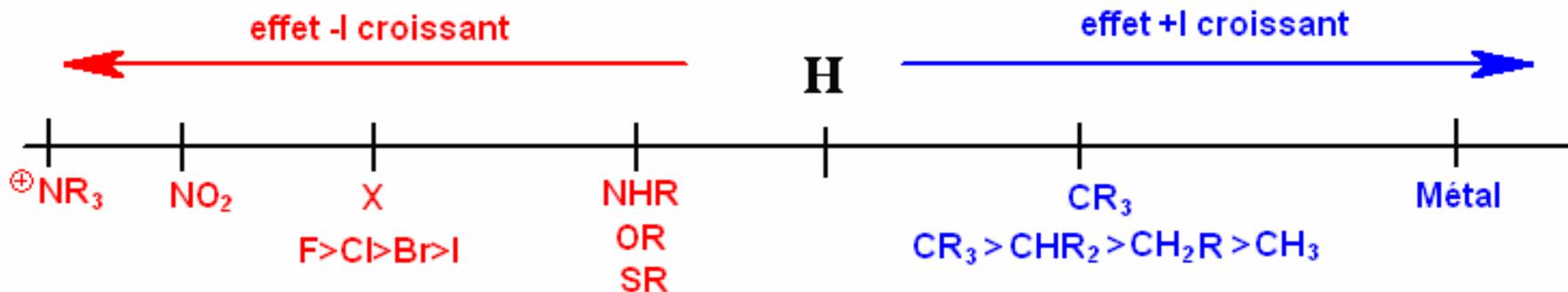
2. Propriétés des effets inductifs :

Propriété 1 :

L'effet inductif augmente de manière proportionnelle avec l'électronégativité. En effet :

- * Plus les groupes sont électronégatifs, plus leur effet attracteur (-I) est important.
- * Plus ils sont électropositifs, plus leur effet donneur (+I) est important.

Classement des effets inductifs

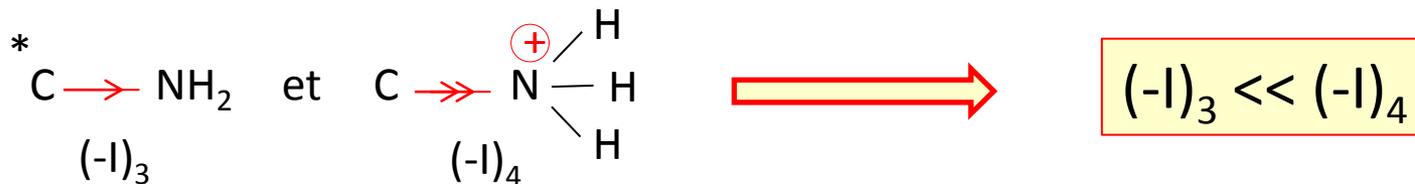


Propriété 2 :

L'effet inductif (-I) augmente considérablement lorsque l'atome le plus électronégatif porte une charge positive.

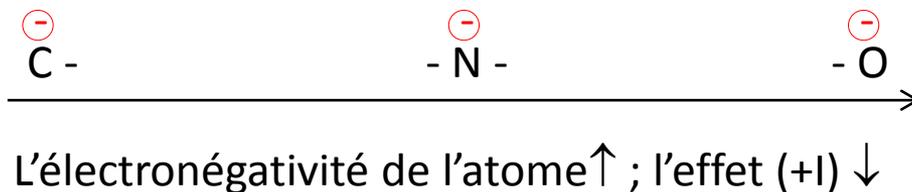
Exemples :

Si on considère d'une part, C – OH et C – $\overset{+}{\text{O}}(\text{H})_2$ et d'autre part, C – NH₂ et C – $\overset{+}{\text{N}}(\text{H})_3$, on a :



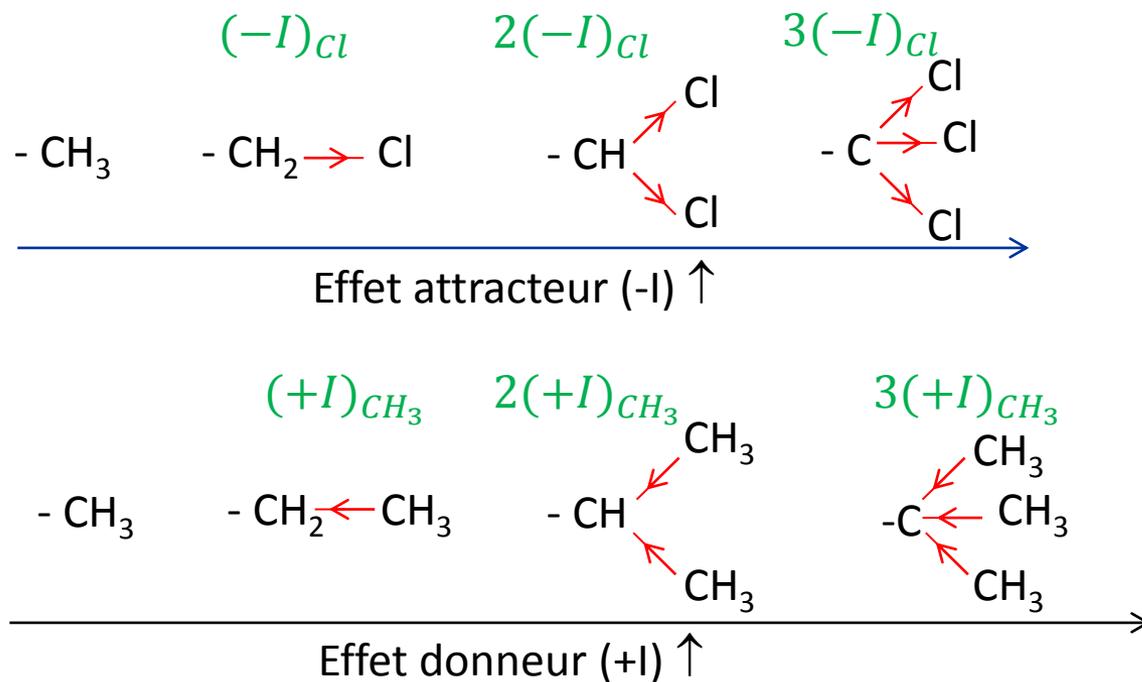
Propriété 3 :

Les atomes chargés négativement ont un effet donneur (+I) qui diminue lorsque l'électronégativité de l'atome augmente.



Propriété 4 :

Les effets inductifs sont additifs.

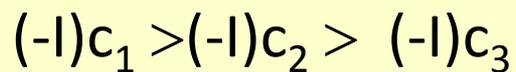
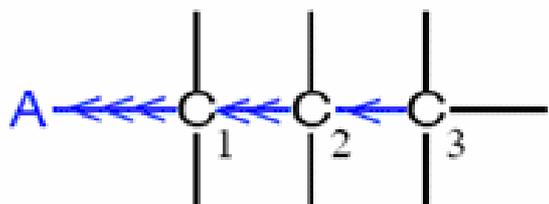


Propriété 5 :

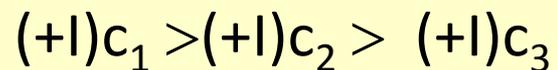
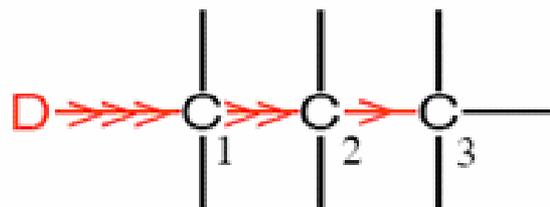
L'effet inductif se transmet le long d'une chaîne carbonée. Son intensité va en diminuant et s'annule au-delà de quatre atomes de carbone.

Exemple :

Effet inductif attracteur (-I)



Effet inductif donneur (+I)

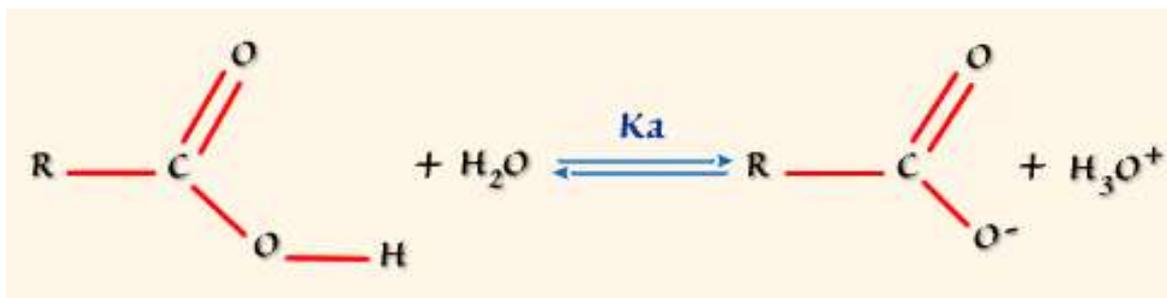


L'effet attracteur (-I) de **A** ou donneur (+I) de **D** décroît rapidement avec la distance (presque nulle au-delà de 3 à 4 liaisons).

3. Conséquences de l'effet inductif sur le plan réactionnel :

a) Force des acides carboxyliques :

La force des acides est déterminée quantitativement par la constante de dissociation K_a relative à l'équilibre en solution aqueuse :



Avec
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R-COOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Remarque :

Plus K_a est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite, plus la dissociation de la liaison O-H est facile, plus l'acide est fort.

Ainsi, la valeur de pK_a des acides carboxyliques dépend essentiellement de la nature de l'effet Inductif exercé par le groupement R

*** R a un effet (+I) :**

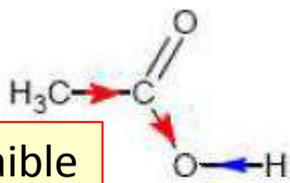
La présence d'un groupement R donneur par effet (+I) aura tendance à diminuer la polarisation de la liaison O-H par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H.

La dissociation en O^- , H^+ est donc plus difficile, ce qui diminue la force de l'acide considéré.

*** R a un effet (-I) :**

Inversement, la présence d'un groupement attracteur par effet (-I) va augmenter la polarisation de la liaison O-H car l'oxygène (très électronégatif) va fortement attirer les électrons de la liaison O-H. Cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide.

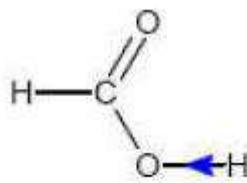
Exemples :



(+I)CH₃ ⇒ acide faible

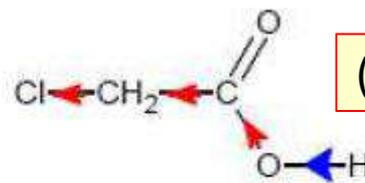
$pK_a = 4,7$

Effet +I du CH₃



$pK_a = 3,8$

Pas d'effets +/- I



(-I)Cl ⇒ acide fort

$pK_a = 2,8$

Effet -I du chlore

Effet inductif donneur (+I) : R-COOH

R-	H-	H₃C-	H₃C-CH₂-CH₂-
pKa	3,75	4,76	4,82

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

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

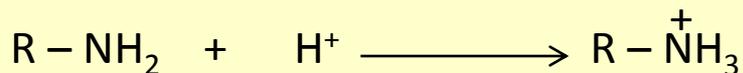
Y-	H-	Br-	Cl-	F-	NO₂-
pKa	3,17	2,90	2,87	2,59	1,68

Les groupements exerçant un effet (-I) induit une augmentation de l'acidité.

b) Force des bases :

L'effet inductif influence directement sur la basicité d'une base, plus elle possède des substituants donneurs (+I), plus sa basicité est élevée, contrairement aux substituants attracteurs (-I) qui diminuent son caractère basique.

Pour une amine par exemple, la basicité se traduit par la réaction :
C'est-à-dire par la facilité de fixation du proton sur l'atome d'azote.



* R a un effet (+I) :



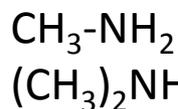
La densité électronique sur l'azote est augmentée, ce qui facilite la fixation de proton H^+ sur l'atome de l'azote, et augmente la basicité.

* R a un effet (-I) :



La densité électronique sur l'azote est diminuée, ce qui rend difficile la fixation de H^+ sur N, et diminue la force basique.

Exemple :



$$K_b = 4,38 \cdot 10^{-4}$$

$$K_b = 5,12 \cdot 10^{-4}$$

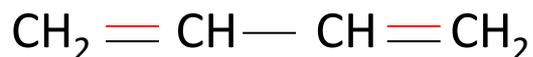
II - L'effet mésomère :

L'effet mésomère, appelé aussi la résonance, est défini comme étant l'apparition de charges partielles dues à la délocalisation des électrons dans certaines molécules.

C'est le cas notamment des *molécules conjuguées*, c'est-à-dire des molécules comportant des électrons π ou p (doublet non liant), des cases vides, des électrons non appariés *séparés par une liaison σ* .

L'effet mésomère est un effet électronique qui joue un rôle très important dans la réactivité des molécules organiques. Il correspond à une délocalisation des électrons qui a pour conséquence la stabilisation de la molécule.

Quelques exemples de molécules conjuguées :



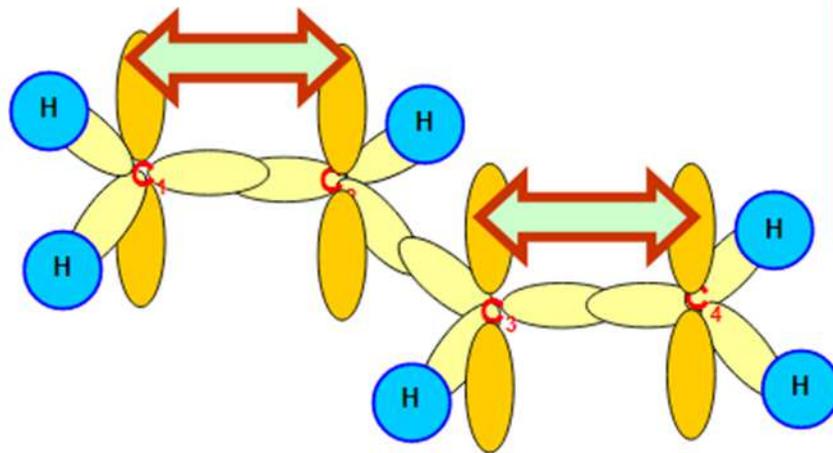
1. Conjugaison et résonance :

Nous allons expliquer ces phénomènes à partir de trois modèles qui conduisent à la définition générale de l'effet mésomère.

a) Premier modèle : Buta-1,3-diène $H_2C=CH-CH=CH_2$

Dans cette molécule, il y a alternance entre les doubles liaisons et la liaison simple : c'est le phénomène de conjugaison. La molécule est dite conjuguée.

Ce phénomène de conjugaison a des conséquences primordiales au niveau de la répartition des électrons π qui peuvent alors sortir de leurs liaisons correspondantes. Pour le voir, nous allons représenter les orbitales du buta-1,2-diène.

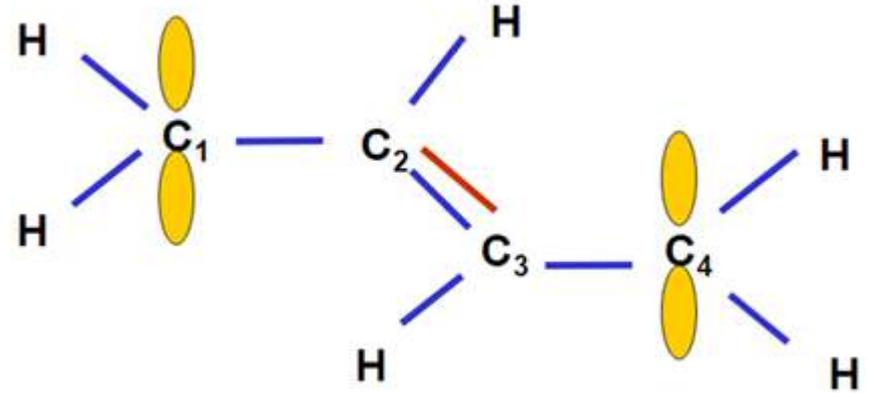
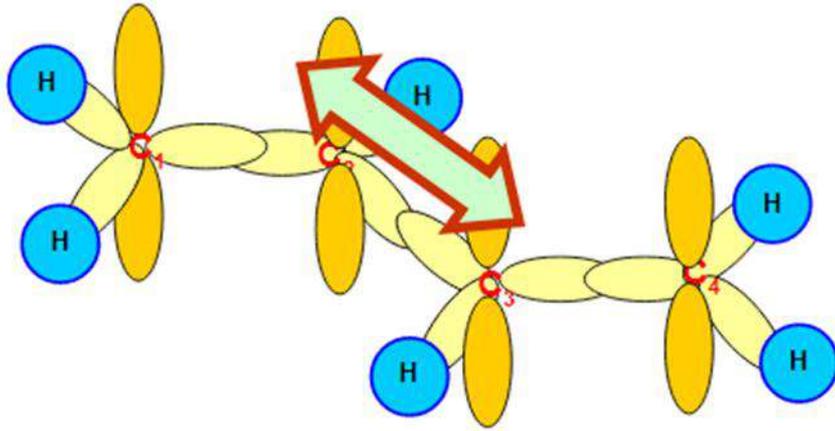


Orbitales p - liaisons π
Recouvrement latéral

C₁-C₂ et C₃-C₄

Les deux liaisons π sont formées par le recouvrement latéral des orbitales p_y des carbones C₁-C₂ et C₃-C₄.

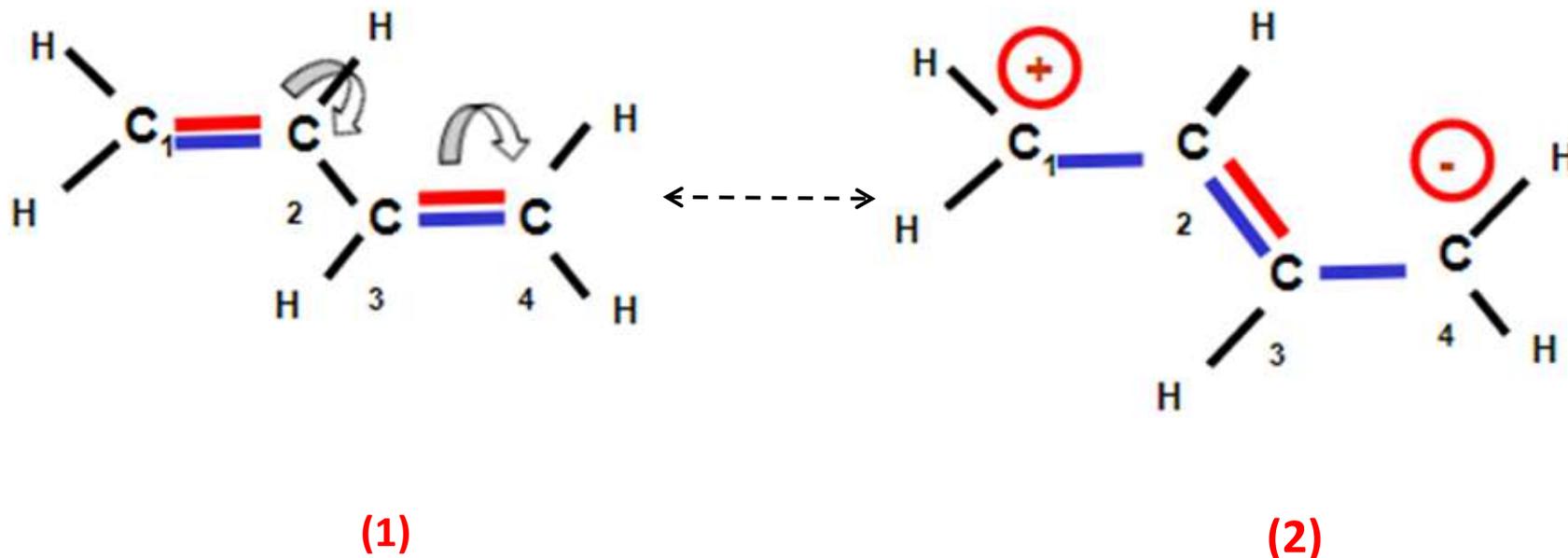
Ces orbitales p_y sont dans un même plan et parallèles, il n'y a aucune de ne pas avoir également un recouvrement latérale π entre les carbones C_2-C_3 .



Ainsi, les 2 liaisons π , c'est-à-dire les quatre électrons π , vont se répartir sur l'ensemble du système $C_1-C_2-C_3-C_4$, ce qui implique une délocalisation de ces électrons le long des quatre atomes de carbone.

Autrement dit, la liaison simple C_2-C_3 possède, en réalité, un caractère partiel de double liaison, au même titre que les liaisons C_1-C_2 et C_3-C_4 , ce qui n'apparaît pas dans les formules développées classiques.

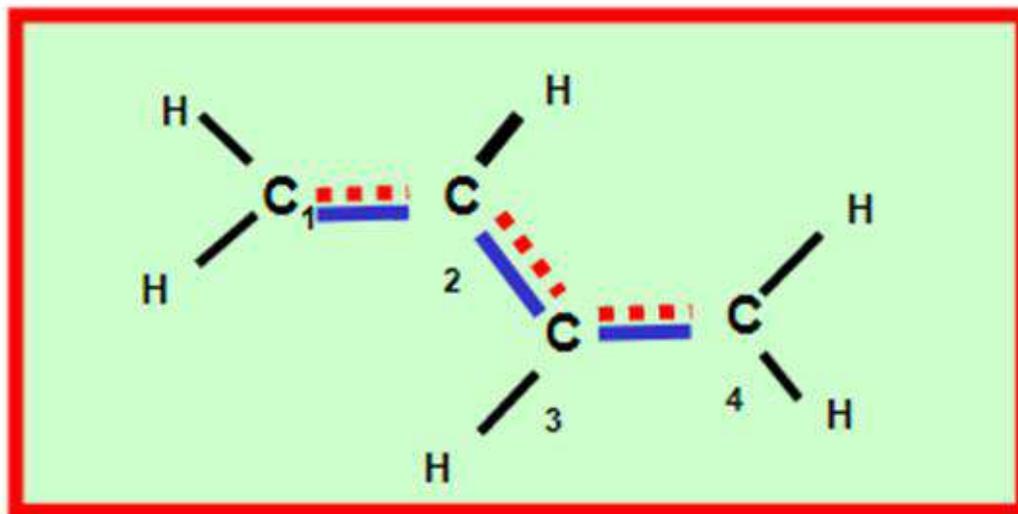
Afin de montrer cette délocalisation, on effectue le déplacement d'électrons π suivant :



La forme (1) et la forme (2) sont appelées formes limites de buta-1,3-diène.

La molécule réelle est en fait un hybride de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites.

Ainsi, la forme réelle de buta-1,3-diène peut être représentée de la façon suivante :

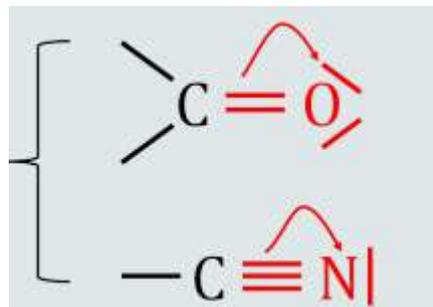


Forme réelle de buta-1,3-diène

On dira que le groupe C=C exerce un effet mésomère attracteur noté (-M) puisqu'il attire les électrons π vers lui.

De même, les groupements suivants exercent un effet (-M) :

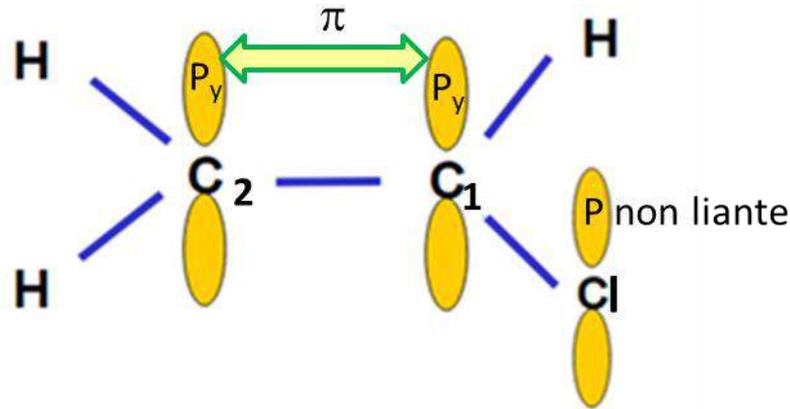
Groupements
mésomères attracteurs (-M)



b) Second modèle : Chloroéthylène $H_2C=CH-Cl$

Le phénomène de conjugaison existe aussi entre une liaison π et un doublet d'électron p non liant. En effet, dans le chloroéthylène, il y a alternance entre la double liaison π et le doublet non liant du chlore.

Représentons les orbitales du chloroéthylène :

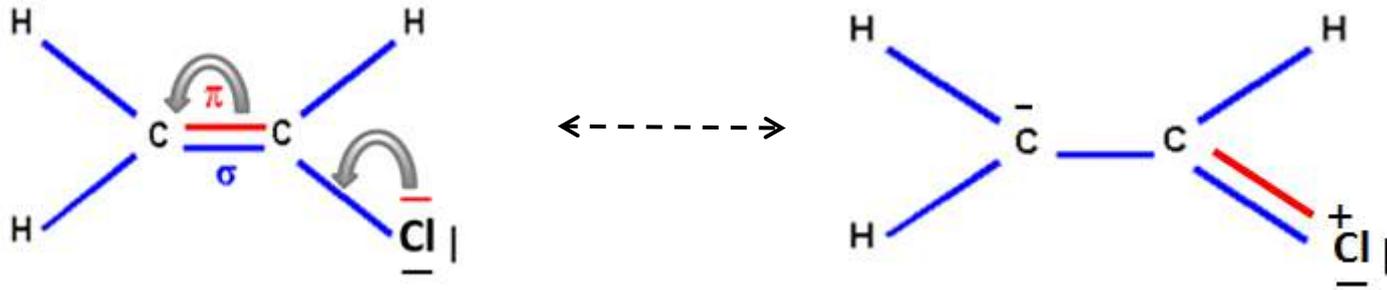


La liaison π est formée par le recouvrement latérale des orbitales p_y des carbonnes C₁-C₂. Les orbitales p_y de C₁ et l'orbitale p non liante du chlore étant dans le même plan et parallèle, rien n'empêche un autre recouvrement latéral entre C₁ et le chlore.

Ainsi, les deux électrons π les deux électrons p vont se répartir, ou se délocaliser sur l'ensemble du système C₂-C₁-Cl :

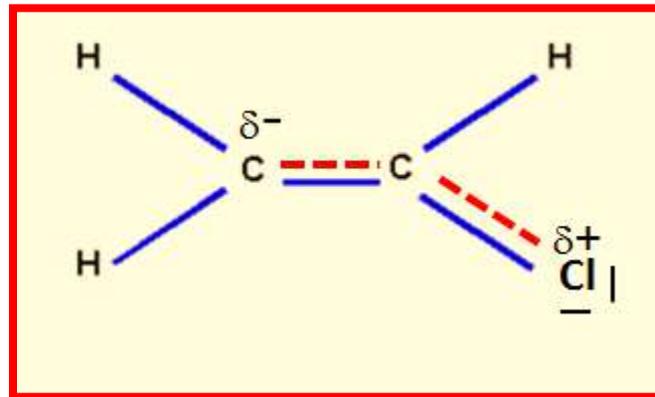
La liaison simple C₁-Cl a donc un caractère partiel de double liaison, ce qui n'apparaît pas dans les formules développées classiques.

Pour montrer cette délocalisation, on effectue le déplacement d'électrons π et p suivant :



Ce sont les deux formes limites, ou formes mésomère, ou formes de résonance du chloroéthylène

La molécule réelle, que l'on peut représenter ainsi :



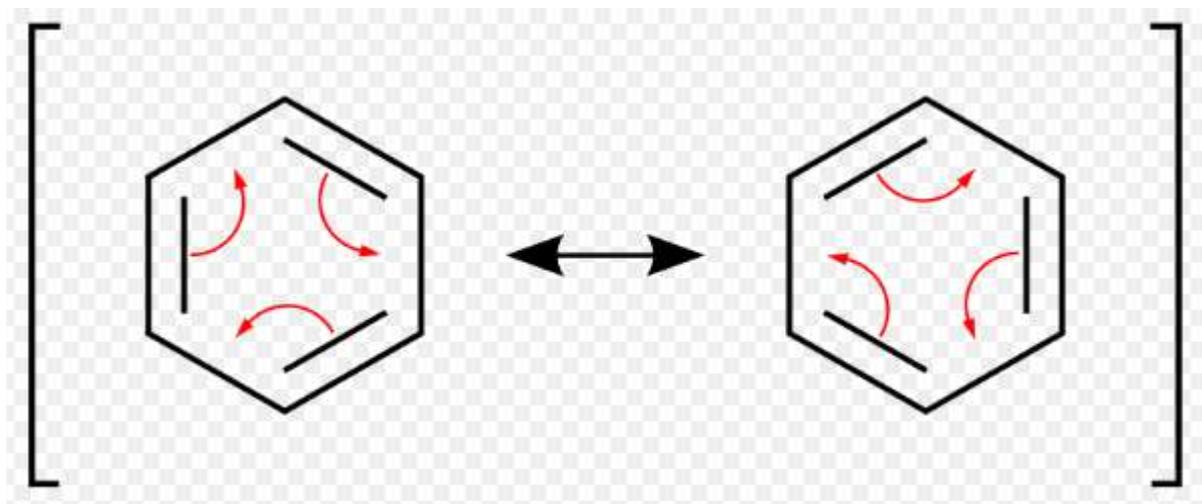
Est un intermédiaire entre les deux formes limites.

On dira que l'atome de chlore exerce un effet mésomère donneur noté (+M), puisqu'il est capable de donner son doublet d'électrons non liants p pour former une nouvelle liaison π avec l'atome de carbone voisin.

De même les atomes : F, Br, I, O, N, S sont donneurs par effet (+M)

c) Troisième modèle : Benzène C_6H_6 :

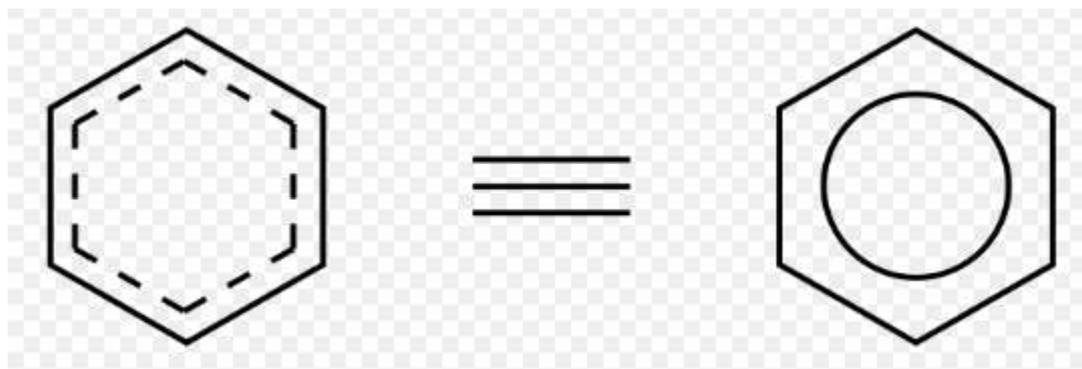
La molécule de benzène est conjuguée, les trois doubles liaisons sont délocalisées sur l'ensemble du système cyclique, ce qui signifie que les trois simples liaisons ont un caractère partiel de double liaison.



Formes limites de la molécule de benzène

Ce sont les deux formes limites, ou formes de résonances, ou formes mésomères de la molécule de benzène.

La représentation conventionnelle du benzène, plus conforme à la réalité est la suivante :



Forme réelle de la molécule de benzène

Conclusion :

On peut donc définir la résonance ou l'effet mésomère comme étant l'apparition de charges partielles due à la délocalisation des électrons π et p dans une molécules conjuguée. Pour rendre compte de l'effet mésomère, on effectue, à partir de la formule classique, des déplacements d'électrons π et p , en respectant le caractère attracteur ou donneur des atomes ou groupes concernés.

Remarque :

La délocalisation constitue une stabilisation, pour une molécule conjuguée, c'est-à-dire une diminution de l'énergie de cette molécule.

Nous dirons donc que plus une molécule possède de formes limites, plus la délocalisation est importante et étendue, plus la molécule est stable. Nous dirons encore que cette molécule est stabilisée par résonance.

3. Conséquences de l'effet mésomère sur le plan réactionnel :

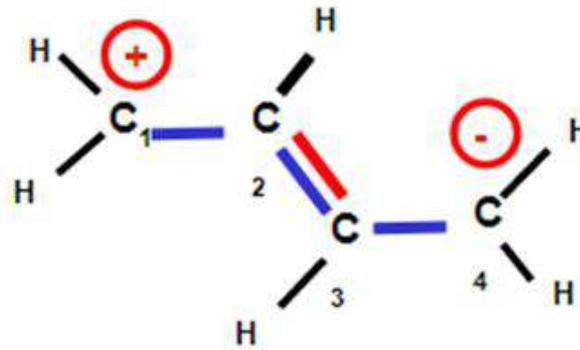
Le concept de la mésomérie rend de grands services pour justifier, interpréter, et même prévoir le comportement chimique des composés organiques conjugués. Nous n'aborderons ici que quelques exemples

Application 1 :

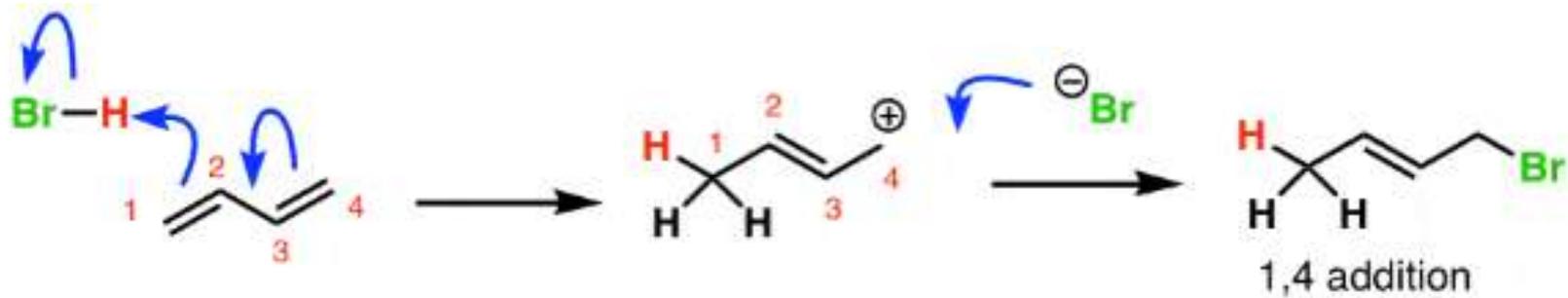
La mésomérie permet de comprendre la réaction chimique suivante :



En effet, si l'on sait que la second forme limite de buta-1,3-diène est :



L'addition de HBr se produit sur le carbone C₁ et le carbone C₄, tel que c'est représenté sur la figure suivante :

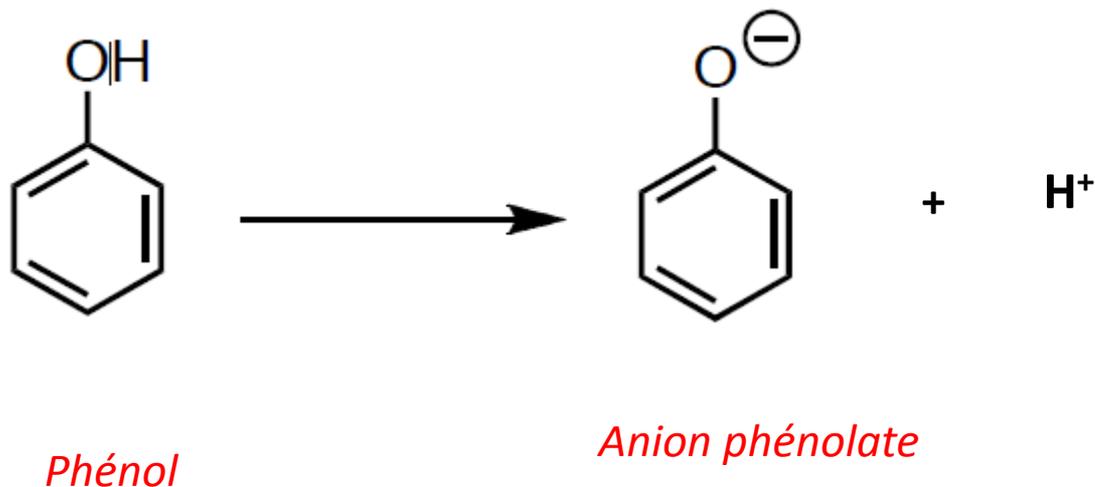
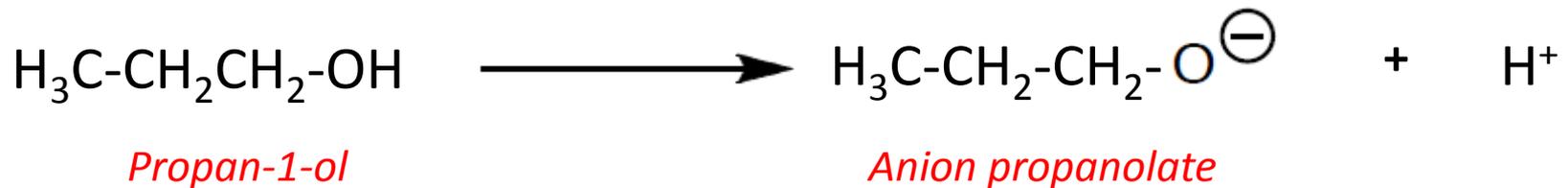


Application 2 :

L'expérience montre que les phénols sont des acides plus forts que les alcools. Ceci peut être expliqué par l'effet mésomère.

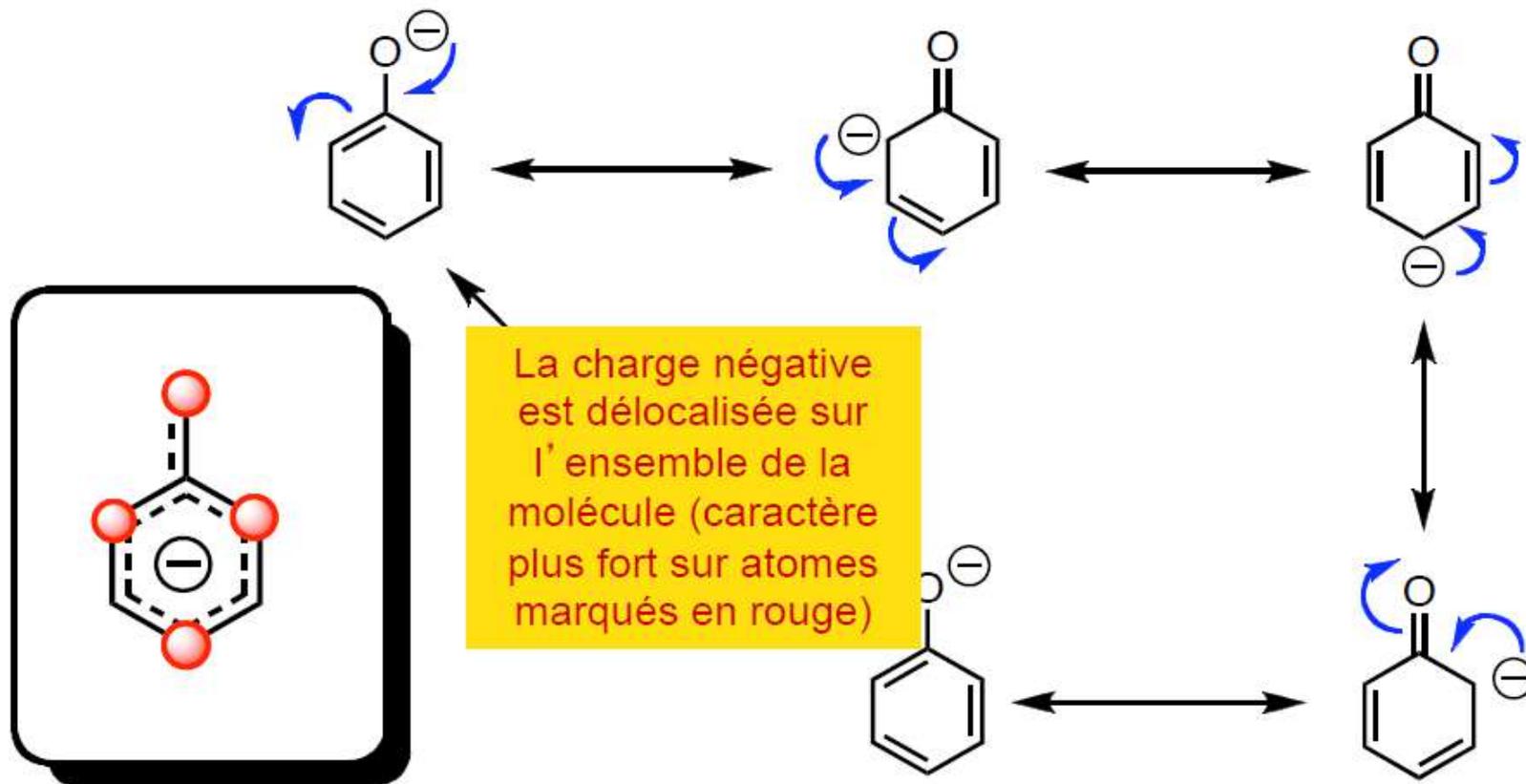
Comparons par exemple l'acidité du propan-1-ol et celle du phénol

Le caractère acide de ces composés se traduit par les deux réactions chimiques suivantes :



- Le propanolate n'étant pas conjugué, n'a pas de forme limite. Il est donc plus réactif que le phénolate; la charge négative de l'oxygène est bien localisée, donc disponible.

- Au contraire, l'anion phénolate, est entièrement conjuguée possède quatre formes limites. Il est donc stabilisé par résonance. C'est donc une base beaucoup plus faible que le propanolate, d'autant plus que la charge négative de l'oxygène est bien délocalisée, donc non disponible.

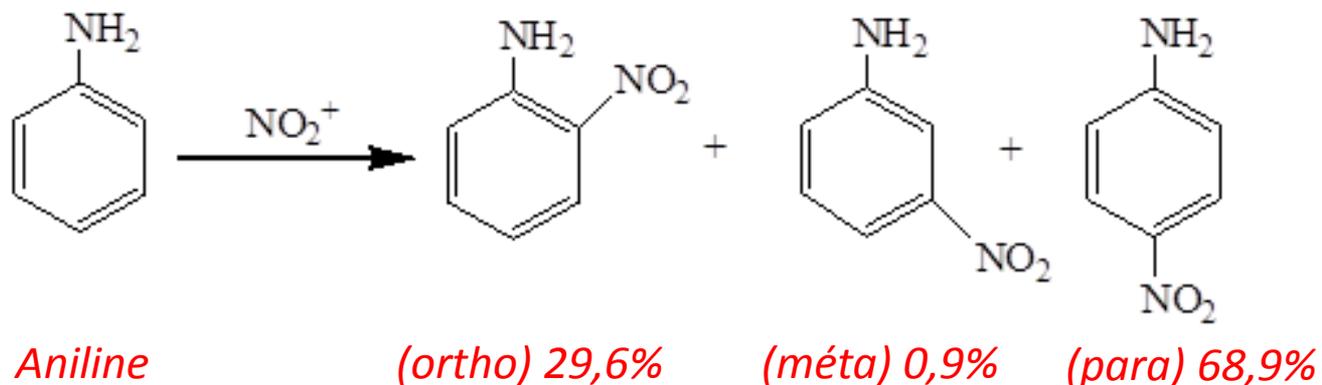


Les 4 formes limites de l'anion phénolate

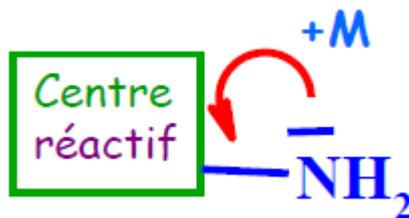
Le propanolate est une base plus forte que le phénolate, et par conséquent, le phénol est un acide plus fort que le propan-1-ol.

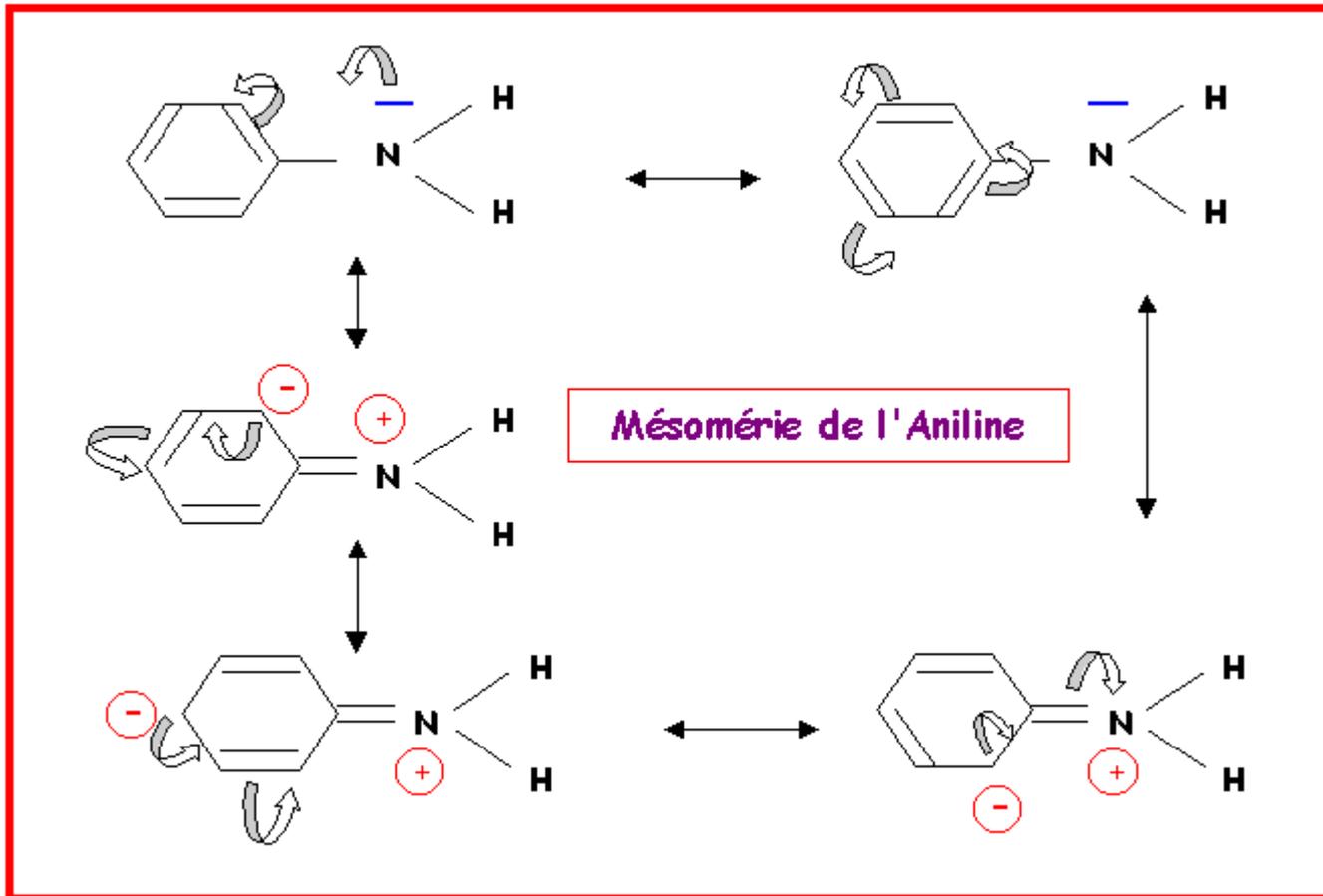
Application 3 :

Lorsqu'on effectue la mononitration de l'aniline, on obtient un mélange des isomères ortho, méta et para. On a constaté expérimentalement que les isomères ortho et para sont fortement majoritaire par rapport à l'isomère méta.

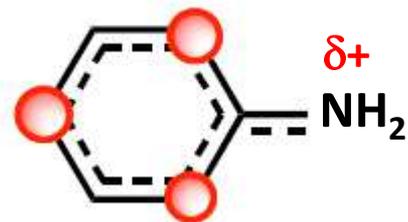


Cette constatation peut être expliquée par les effets mésomères, sachant que le groupe amino NH_2 est donneur (+M) :

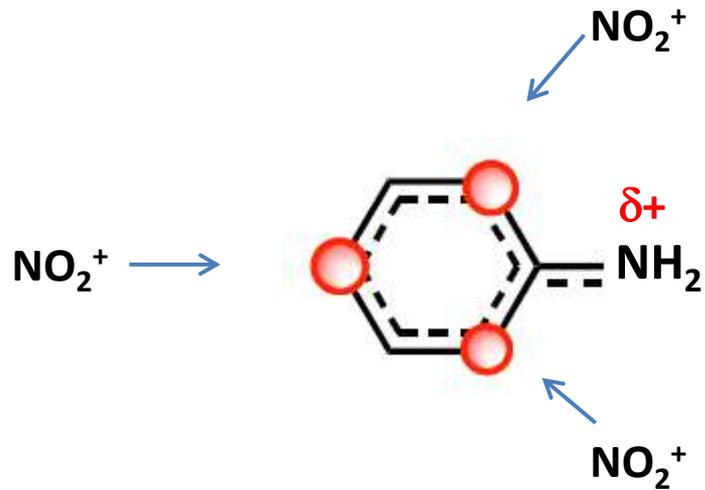




La forme réelle de l'aniline est donc :

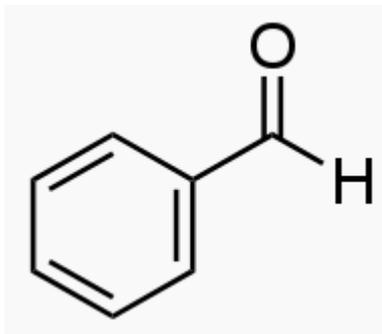


Le réactif électrophile NO_2^+ attaque donc de préférence les positions riche en électrons (δ^-) c'est-à-dire les positions ortho et para.



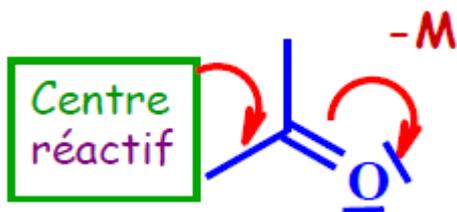
Les dérivés ortho et para sont donc majoritaires par rapport au dérivé méta

L'addition de NO_2^+ sur le benzaldéhyde conduirait, au contraire, à une majorité de dérivé méta, par rapport aux dérivés ortho et para, à cause de la répartition des charges dans la forme réelle du benzaldéhyde.

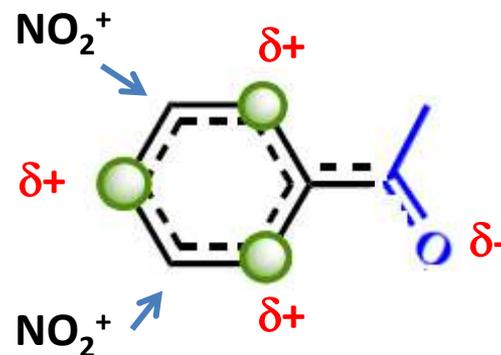


Benzaldéhyde

Le réactif NO_2^+ attaque de préférence les positions ne portant pas de charges $\delta+$, c'est-à-dire les carbones en méta



Le groupe acétyle a un effet mésomère attracteur ($-M$)

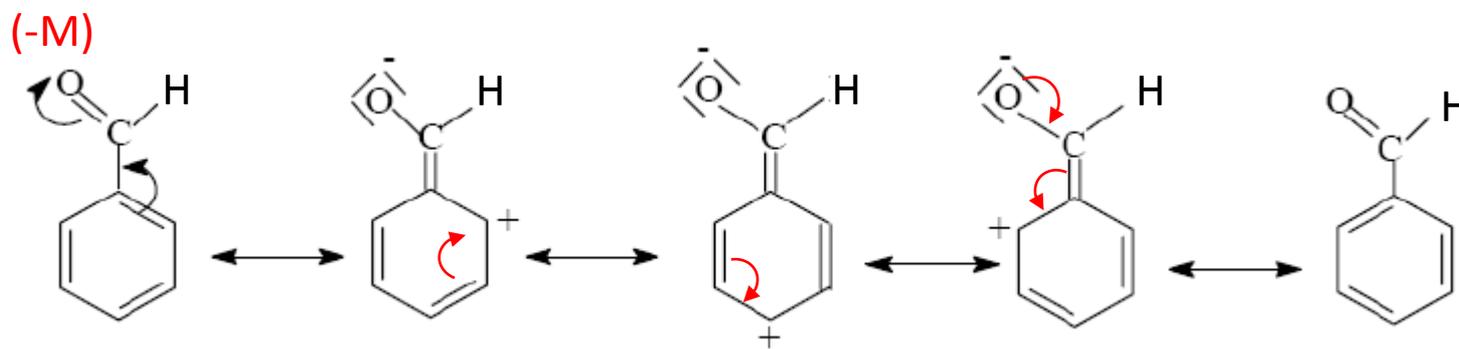


Forme réelle du benzaldéhyde

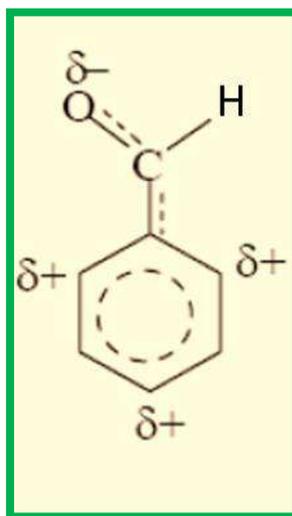
Exercice d'application :

Donner les diverses formes limites de résonance de benzaldéhyde et celles du phénol :

- Le benzaldéhyde est une molécule conjuguée. Les diverses formes limites correspondantes sont :

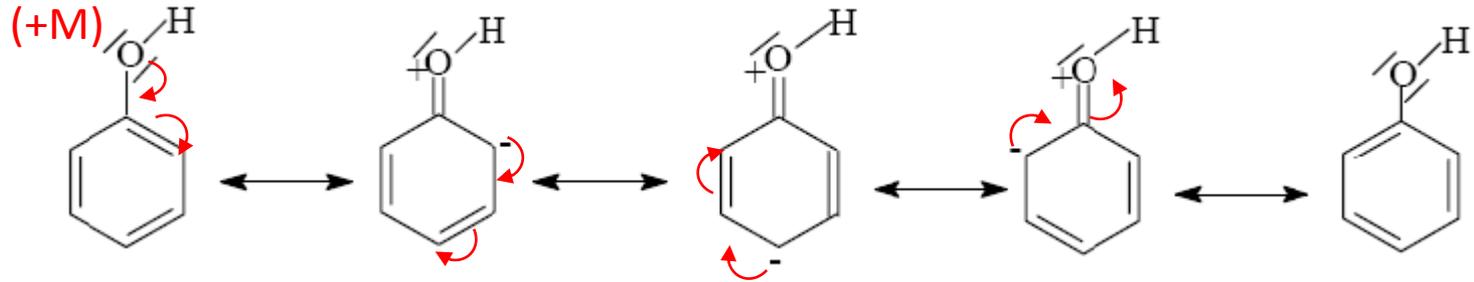


Formes limites de benzaldéhyde

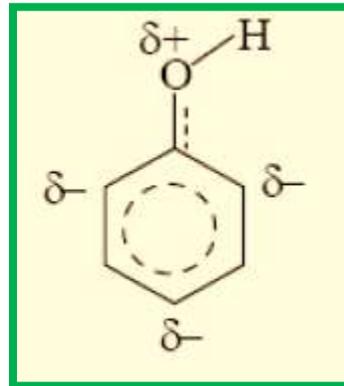


Forme réelle de benzaldéhyde

- Le phénol est une molécule conjuguée. Les diverses formes limites correspondantes sont :



Formes limites de phénol



Forme réelle de phénol

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

