

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. Définition	3
II.2. Caractéristiques des effets mésomères	3
III. Nucléophiles/électrophiles	4
III.1. Charges électriques partielles	4
III.2. Formes mésomères des dérivés benzéniques	4
III.3. Influence sur le pK_A	5
III.4. La liaison peptidique	5
IV. Types de réactions en chimie organique	6

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.

[illegible]

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**.

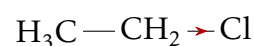
I.2. Présentation

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).

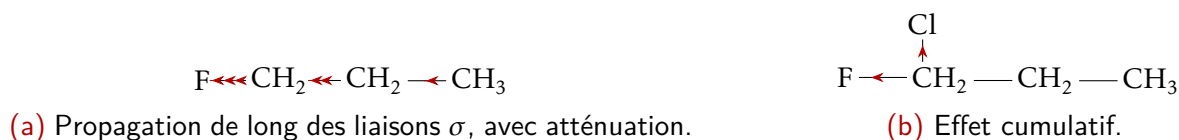
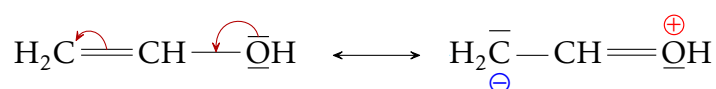


FIG. 1 – Principales caractéristiques des effets inductifs.

II. Effets mésomères

II.1. Définition

Les effets mésomères consistent en un déplacement d'électrons π et n , favorisé par l'écart d'électronégativité des atomes liés. Ces électrons sont dits **délocalisés**. Il existe deux types d'effets mésomères : l'**effet mésomère donneur** (+M) et l'**effet mésomère attracteur** (-M).

FIG. 2 – Exemple d'effet mésomère donneur du groupe OH. Un doublet non-liant de l'oxygène devient une liaison π , tandis qu'une liaison π devient un doublet non-liant sur le carbone.

II.2. Caractéristiques des effets mésomères

enchaînement des doublets. Pour qu'un effet mésomère soit possible, la molécule doit avoir un enchaînement $n - \sigma - \pi$ (FIG. 2) ou $\pi - \sigma - \pi$. Deux liaisons σ consécutives interdisent la mise en place de l'effet. L'alternance permettant l'effet mésomère est appelé **un système conjugué**.

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

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.

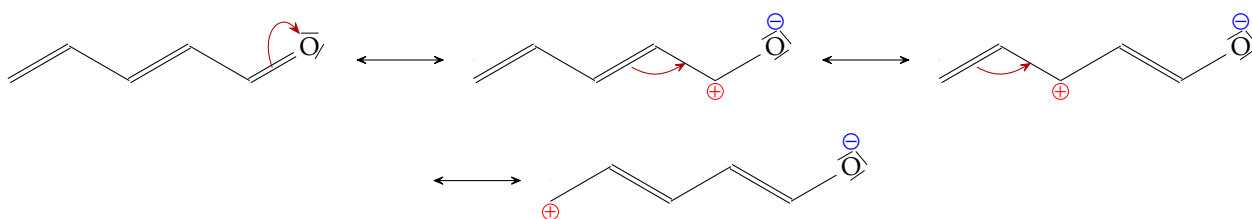


FIG. 3 – Exemple d'effet mésomère attracteur (-M) d'un groupe carbonyle. L'effet est favorisé par l'électronégativité de l'oxygène. La molécule présente un système conjugué s'étendant tout le long du squelette carboné, rendant possibles 4 formes mésomères pour cette molécule.

Formes mésomères limites.

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.

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

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.

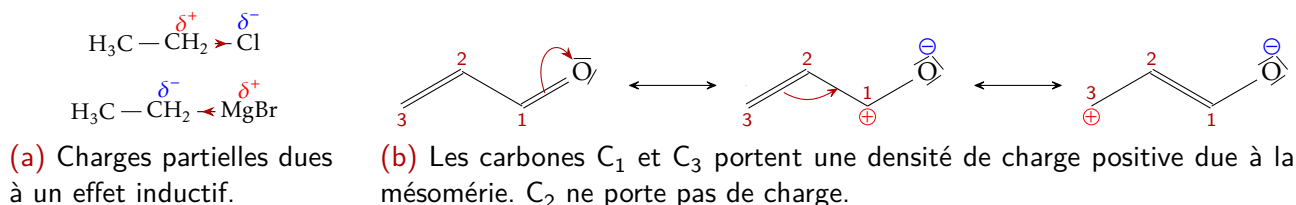


FIG. 4 – Apparition de charges sur certains atomes de carbone.

Vocabulaire

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

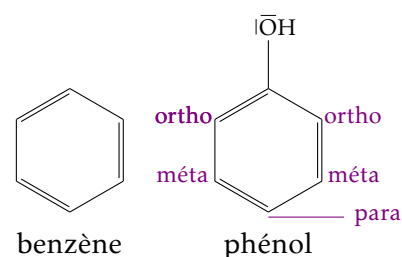
Les atomes nucléophiles d'une molécule sont préférentiellement attirés par les atomes électrophiles d'une autre molécule, ce qui explique de nombreuses réactions chimiques en chimie organique.

Par exemple, le carbone CH₂ de la molécule H₃C — CH₂ — MgBr (Fig. 4a) peut réagir préférentiellement en se liant aux carbones électrophiles C₁ ou C₃ de la molécule de la Fig. 4b.

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*.



Les formes mésomères de la Fig. 5 montrent qu'une charge partielle négative existe sur les carbones *ortho* et *para*. Dans le chapitre sur les composés aromatiques, nous verrons les conséquences sur la réactivité de ces composés.

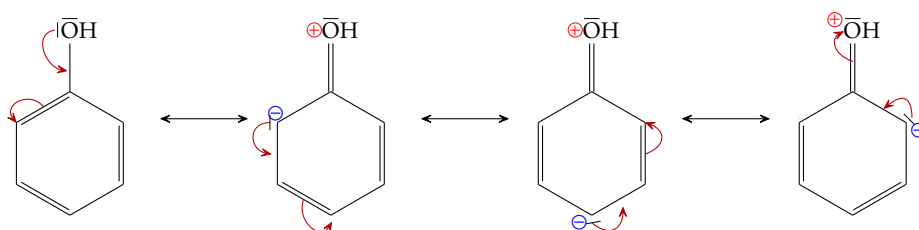


FIG. 5 – Le groupe OH est **mésomère donneur**. On peut écrire 4 formes mésomères du phénol, dans lesquelles certains carbones sont chargés négativement : ceux des positions *ortho* et *para* (mais pas ceux des positions *méta*).

III.3. Influence sur le pK_A

Les effets électroniques ont une influence sur le pK_A des molécules comportant une liaison fragile comme O—H ou N—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 O—H est pauvre en électrons, plus l'acide sera fort, et son pK_A moins élevé.

acide				
pK_A	4,75	2,87	1,25	0,66

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

La liaison O—H des alcools n'est généralement pas suffisamment fragile pour donner aux alcools le comportement d'un acide. Ils perdent donc difficilement leur proton, et leur pK_A est élevé.

Dans le phénol, l'effet mésomère impliquant un doublet n de l'oxygène, et s'étendant dans tout le cycle aromatique (Fig. 5 page 4) a pour conséquence de réduire la charge électrique sur l'oxygène, et de stabiliser la base conjuguée. Par conséquent, la liaison O—H est plus fragile, et fait du phénol 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.

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.

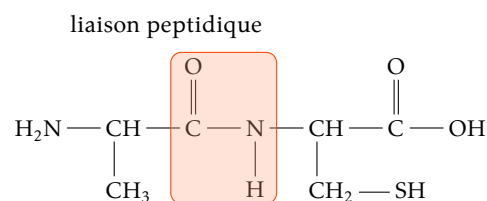
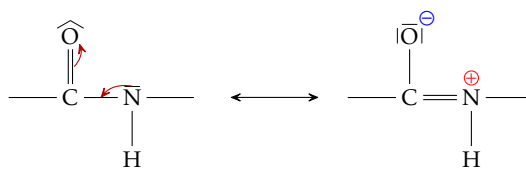


FIG. 6 – Un dipeptide.

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**.



IV. Types de réactions en chimie organique

Classer les réactions chimiques en chimie organique est une aide notable pour comprendre leurs caractéristiques et les mémoriser efficacement.

Vocabulaire.

En chimie organique, les réactifs jouent souvent des rôles très différents. Dans la suite, on parlera de **substrat** pour désigner la molécule importante que l'on cherche à modifier. L'autre réactif est souvent désigné simplement par *réactif*. Ce n'est pas toujours une molécule organique.

En chimie organique, les réactions sont principalement :

- soit des **additions**;
- soit des **substitutions**;
- soit des **éliminations**.

Additions (FIG. 7) :

Un atome ou un groupe d'atomes vient se fixer sur un carbone du substrat portant **une liaison multiple**. L'addition crée donc des **liaisons chimiques supplémentaires** sur le substrat, et **transforme une liaison double en liaison simple**.

Substitutions (FIG. 8) :

Un atome ou un groupe d'atomes **en remplace un autre**, sur un carbone du substrat. Le nombre de liaisons chimiques n'est pas modifié (une liaison rompue pour une liaison créée).

Éliminations (FIG. 9) :

Un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes se détachent du substrat. Il y a apparition d'une **liaison double** là où se trouvait une liaison simple. C'est l'inverse d'une addition.

De plus, les **additions** et les **substitutions** peuvent être qualifiées de **nucléophiles** ou d'**électrophiles**, selon la nature du **groupe d'atomes apporté par le réactif**.

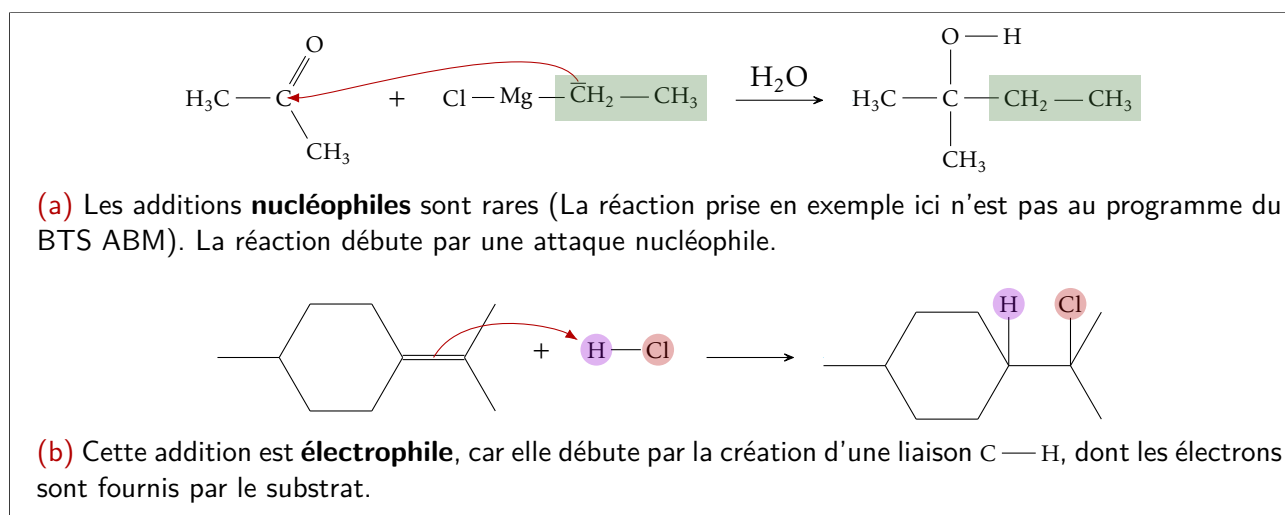
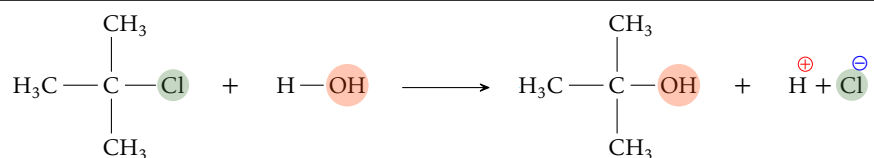
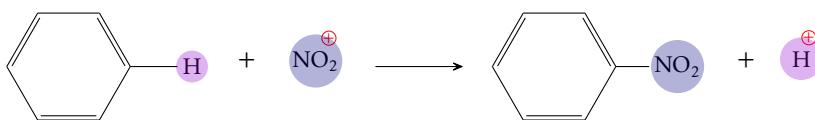


FIG. 7 – Exemples de réactions d'**addition**.

Certaines réactions sont qualifiées de **radicalaires**, lorsqu'une liaison est rompue en formant des **radicaux** (voir Chapitre Alcanes & alcènes).



(a) Substitution **nucléophile**. Le nucléophile OH^- remplace Cl^- , qui est qualifié de *groupe partant*.



(b) Substitution **électrophile**. Le réactif NO_2^+ est électrophile, de même que l'ion H^+ partant.

FIG. 8 – Exemples de réactions de **substitution**.

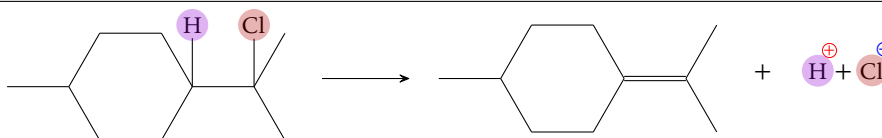


FIG. 9 – Une réaction d'**élimination**.

Pour résumer sur les types de réactions

Addition
Élimination
Substitution

nucléophile
électrophile
radicalaire

On choisit parmi ces **noms** en fonction du **bilan de la réaction**, sur le substrat (nouvelles liaisons, groupe à la place d'un autre, liaison double créée ou disparue).

On choisit parmi ces **adjectifs** en fonction de la **nature du réactif** : est-il riche en électrons, ou au contraire pauvre en électrons ?