

Les effets électroniques se basent sur la notion d'électronégativité (aptitude d'un atome -lié à un autre atome- à attirer les électrons vers lui). Il existe deux effets électroniques :

Les effets inductifs : pour les électrons σ . Ils sont dus à la polarisation d'une liaison ;

Les effets mésomères : pour les électrons π et p (doublet libre). Ils sont dus à la délocalisation des électrons.

- Ces deux effets peuvent co-exister dans une même molécule.
- L'effet mésomère prédominera toujours sur l'effet inductif.

Effet mésomère > effet inductif

1. Effets Electroniques :

a) Effet inductif :

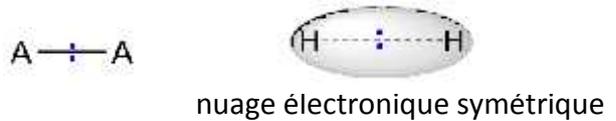
Il existe deux types de l'effet inductif :

a-1) Effet inductif statique noté « I_s » : il est du à l'effet de la **polarisation permanente** des liaisons **sigma** par des atomes ou groupements d'atomes.

Exemples : $-CBr_3, -Cl_3, -CCl_3, -CF_3, -CF_2Cl$ et $-CNO_2, -CSO_3H, -COR$...etc.

Rappel :

a-1-1) liaison non polarisée :



Si deux atomes d'une liaison covalente identiques
 ⇒ le doublet électronique de la liaison équitablement partagé entre les deux atomes
 ⇒ liaison non polarisée (liaison purement covalente) ; et la molécule a un moment dipolaire nul « $\mu=0$ ».

Ce moment dipolaire est mesurable en Coulombs par mètres, mais on lui préfère souvent une unité plus parlante le **DEBYE** ($1D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$) $\mu = q \times r$ d'où :

q : charge d'un électron et r : longueur de la liaison

a-1-2) liaison polarisée :



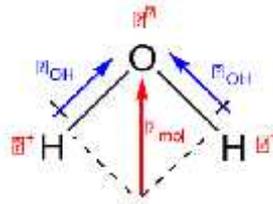
Si les deux atomes sont \neq
 ⇒ le plus e.n. attire les e^- de la liaison vers lui
 ⇒ Le nuage électronique n'est plus symétrique

⇒ la liaison est polarisée

⇒ La polarisation de la liaison caractérisée par son moment dipolaire « $\mu \neq 0$ ».

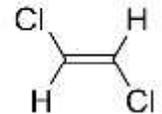
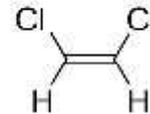
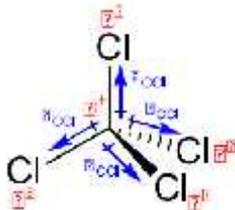
Définition d'électronégativité (e.n.) : aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons de liaison

Pour les molécules polyatomiques, les moments dipolaires peuvent s'additionner comme des vecteurs.



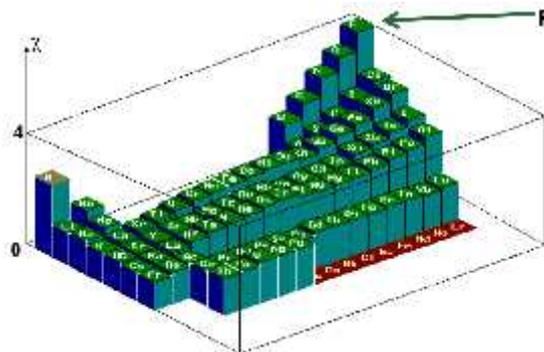
Une molécule peut avoir un moment dipolaire nul bien que ses liaisons soient polarisées.

Exercice : comment faire pour différencier ces deux molécules?



Comment connaître le sens de polarisation de la liaison ?

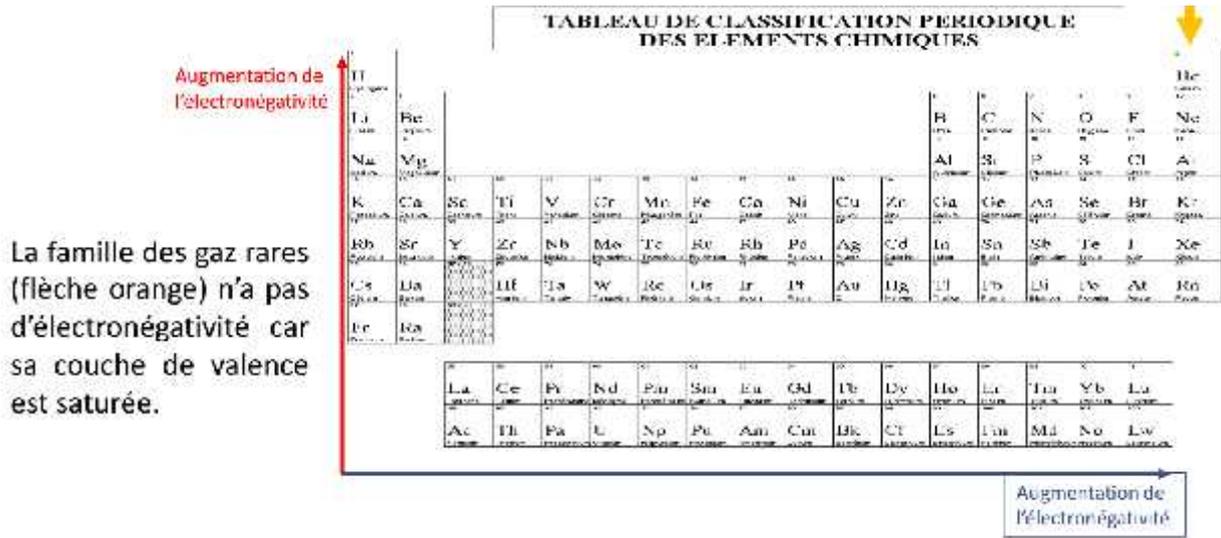
Cela dépend de l'**électronégativité** (notée χ) des atomes qui constituent la liaison.



Notion d'électronégativité:

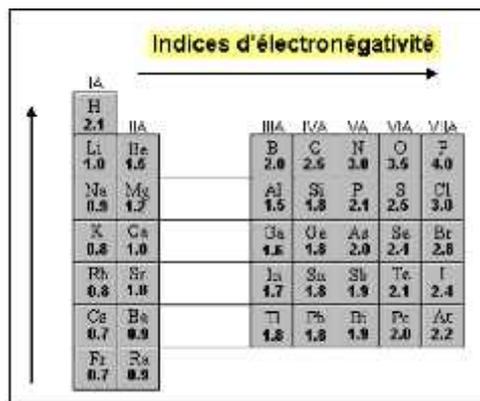
L'électronégativité **augmente de bas en haut** dans les familles d'éléments (les colonnes).

Elle **augmente de gauche à droite** au sein des périodes (les lignes) du tableau périodique.



L'électronégativité inclut la propriété d'un atome à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes (= affinité électronique).

On attribue pour chaque élément de la classification périodique, une valeur (χ) représentative du caractère électro-négatif de cet atome.



Exemple : Soit la liaison $A \overset{+\delta}{\rightarrow} B$ (avec B plus électro-négatif que A).

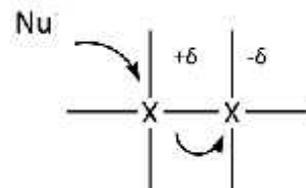
On dit que : A est polarisé positivement (électropositif) = « électrodonneur »

Et B est polarisé négativement (électro-négatif) = « électroattracteur »

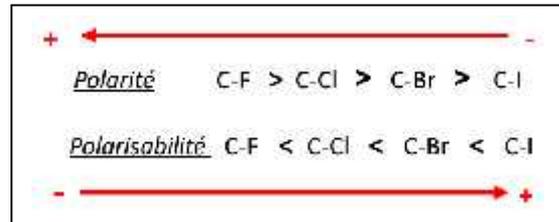
a-2) Effet inductif dynamique noté « I_D » : Dans ce type d'effet il s'agira d'une polarisation temporaire, et qui fait appel à la notion polarisabilité de la liaison.

La polarisabilité d'une liaison est son aptitude à se polariser (=déformation des orbitales) à l'approche d'un réactif.

- L'approche d'un réactif peut modifier momentanément la répartition électronique entre 2 atomes identiques.



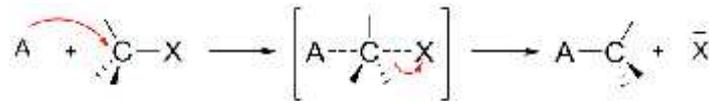
- La polarisabilité dépend du rayon atomique, et est **inversement proportionnelle à la polarisation** de la liaison au départ.



- C-Cl** est moins polarisable que **C-I** car **I** est plus volumineux (rayon atomique + grand) que **Cl** et donc la liaison sera plus facilement "déformée" à proximité d'un réactif.

Polarisabilité d'une liaison :

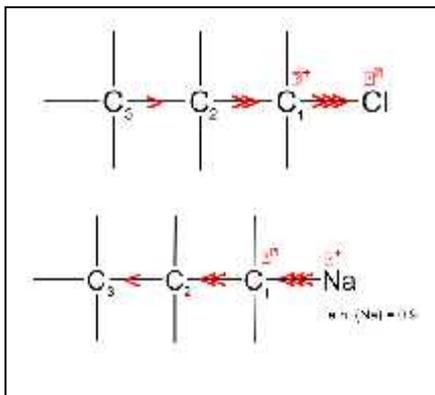
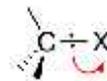
mesure de l'aptitude à la déformation du nuage électronique qui constitue la liaison sous l'effet d'un champ électrique (approche d'un réactif).



Elle dépend de la force relative avec laquelle les e- sont retenus à leur noyau

Dans la famille des halogènes la polarisabilité augmente dans l'ordre suivant : **F < Cl < Br < I**

La liaison **C-F** peut polarisable (difficile à rompre) tandis que la liaison **C-I** est fortement polarisable (facilement rompue) : **rupture facilité du fluor à l'iode**.



Le **Cl** (3.2) plus e.n. que **C1** (2.5)

⇒ polarisation de la liaison **C1-Cl**

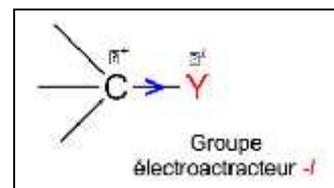
⇒ La polarisation de la liaison **C1-Cl**, entraîne la polarisation de C2-C1....

- La polarisation d'une liaison se propage au fil des liaisons σ

Il ya deux types d'effet inductif : effet inductif attracteur (**-I**) et effet inductif donneur (**+I**)

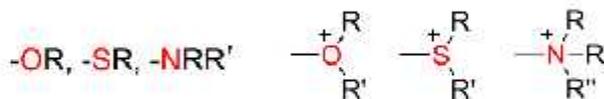
1. Effet inductif attracteur -I :

Définition : Les éléments qui ont un indice d'e.n. supérieur à celui du carbone exercent un effet inductif attracteur noté **-I**



Y = ➤ Halogène : -F, -Cl, -Br, -I

➤ Groupes neutres ou chargés constitué à partir d'un hétéroatome (O, S, N)



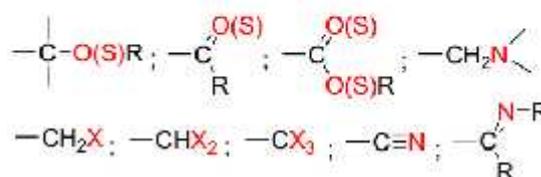
➤ Groupes neutres ou chargés constitué de plusieurs hétéroatomes



➤ Groupe dérivés d'alcènes, d'alcynes ou cycles aromatiques

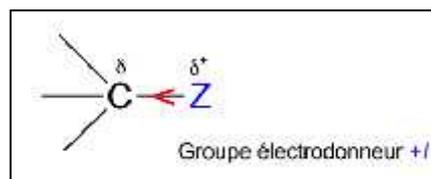


➤ Groupe constitué d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes ou halogènes

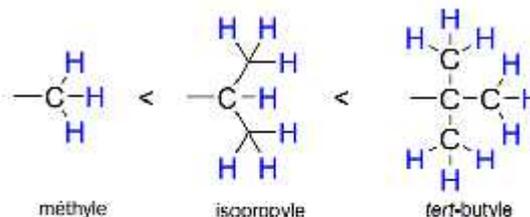


2. Effet inductif donneur +I :

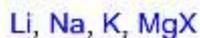
Définition : Les éléments qui ont un indice d'e.n. inférieur à celui du carbone exercent un effet inductif donneur noté +I



Z = ➤ Groupes alkyles

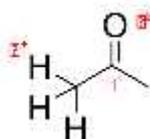
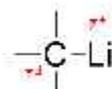
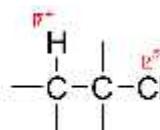
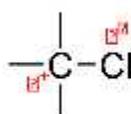


➤ métaux



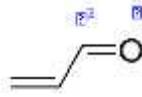
Réactivité :

La polarisation et son prolongement par effet inductif joue un rôle important dans la réactivité. Ils sont responsable de l'existence de sites riches en électrons (-, centre nucléophile) et pauvre en électrons (+, centre électrophile).



- Les formes mésomères font apparaître les sites de réactivité potentiels avec des « charges entières ».
- Contrairement à l'effet inductif (limité par la longueur), l'effet mésomère se propage de manière identique sur toute la chaîne de la molécule

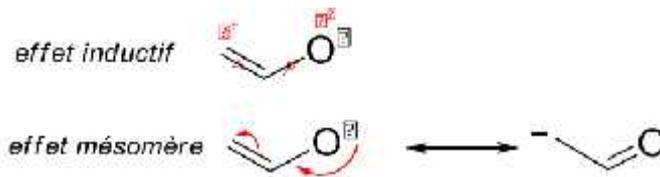
Cas de l'acroléine : - effet inductif + principalement sur le carbone du C=O (effet inductif s'affaiblit ensuite rapidement)



- effet mésomère + sur le carbone du CH₂ terminal.



- Les charges créées par l'effet mésomère sont distinctes de celles de l'effet inductif et se superposent éventuellement.
- En cas de compétition l'effet mésomère, qui est plus puissant, l'emporte sur l'effet inductif



Classement des effets inductifs:

Effet inductif électroattracteur (-I _s)	Effet inductif électrodonneur (+I _s)
<p>Concerne les atomes ou groupes d'atomes électronégatifs</p> <p>-F > -Cl > -Br > -I</p> <p>-NO₂ > -OH > -OCH₃ > -NH₂</p>	<p>Concerne les atomes ou groupes d'atomes électropositifs (= d'électronégativité + faible que l'atome de carbone)</p> <p>-Na > -Mg</p> <p>-C(CH₃)₃ > -CH(CH₃)₂ > -C₂H₅ > -CH₃</p>

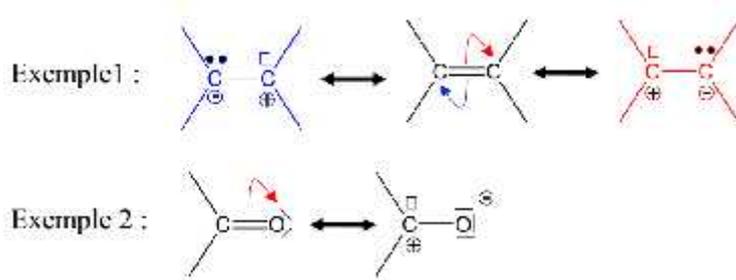
b) Effet mésomère :

La mésomérie est une façon qui permet de décrire le déplacement de certains électrons (donc délocalisation des e^-) sur une molécule, en utilisant des formules de Lewis ordinaires.

Par conséquent, les électrons qui vont être délocalisés sont :

- ❖ Des doublets d' e^- π des doubles (=) ou triples liaisons (\equiv);
- ❖ Des doublets d' e^- n des hétéroatomes (**O, N et S**) et des halogènes (**I, Br, Cl et F**) ;
- ❖ Des doublets d' e^- des anions

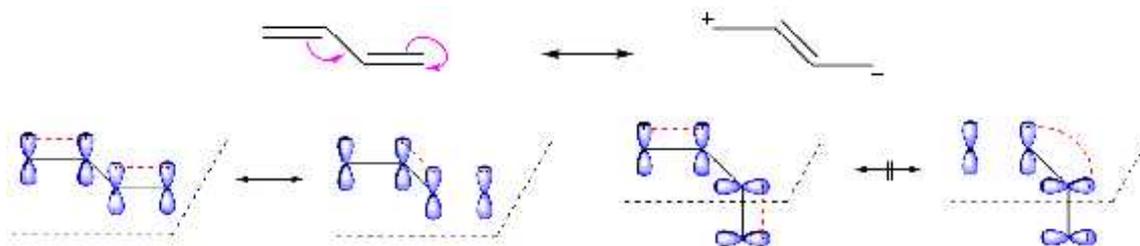
On indique le passage d'une forme mésomère à une autre par une flèche à double sens (\longleftrightarrow). Les flèches courbes indiquent le sens de déplacement des doublets d'électrons.



- Les mouvements électroniques sont induits grâce à un phénomène dit de conjugaison ou de résonance entraînant une stabilisation de la molécule.
- On passe de l'une à l'autre : par le seul **mouvement des électrons**

sans changer la position des atomes
 en conservant la **charge électrique globale**
 en conservant le **nombre de paires d'électrons**

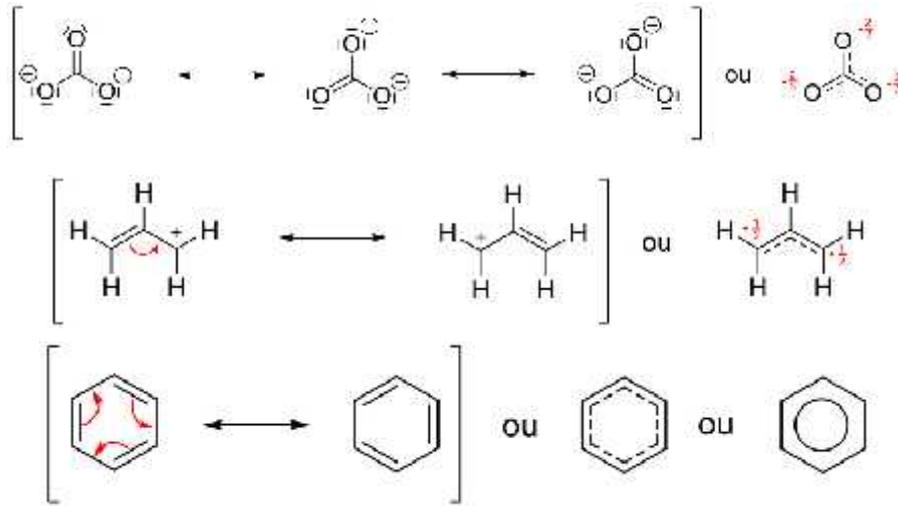
- chaque structure doit correspondre à une véritable structure de Lewis
- Les atomes doivent être coplanaires



- Chaque forme limite :**
- Pas de **réalité physique**
 - Pas **d'existence indépendante**
 - une écriture statique pour représenter un système dynamique

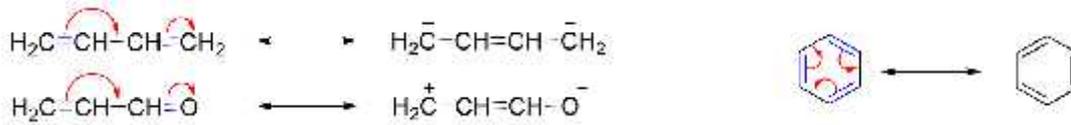
Conséquence : La molécule réelle est un **hybride de résonance**

NB : l'énergie de chaque forme limite > à celle de la molécule réelle car la résonance a pour propriété de stabiliser la molécule.



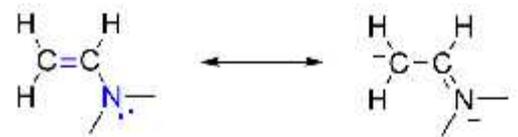
L'effet mésomère ou la mésomérie intervient dans les cas suivants :

- Dans les structures où les doubles liaisons sont conjuguées
- Dans d'autres structures dans lesquelles une double liaison est conjuguée soit :
 - dans les structures où les doubles liaisons sont conjuguées

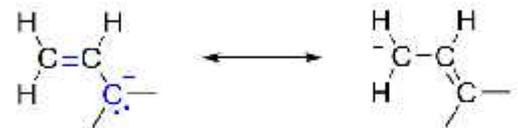


- Dans d'autres structures dans lesquelles une double liaison est conjuguée soit

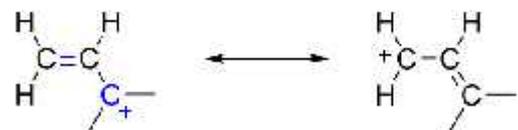
- avec un atome (hétéroélément ou halogène) possédant un doublet libre non liant



- soit un atome chargé négativement



- soit un atome chargé positivement



- Soit un atome disposant d'un e- célibataire



Poids des formes limites de résonances :

Il existe des règles pour essayer de déterminer celle(s) qui aura (auront) la (les) contribution(s) la (les) plus impliquée(s).

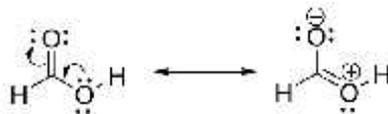
Règle 1 : les structures présentant un nombre maximal d'octets sont préférentielles.



Règle 2 : Les charges doivent être situées de préférence sur des atomes en concordance avec leur électronégativité.



Règle 3 : les structures préférées sont celles où la séparation de charge est minimale.



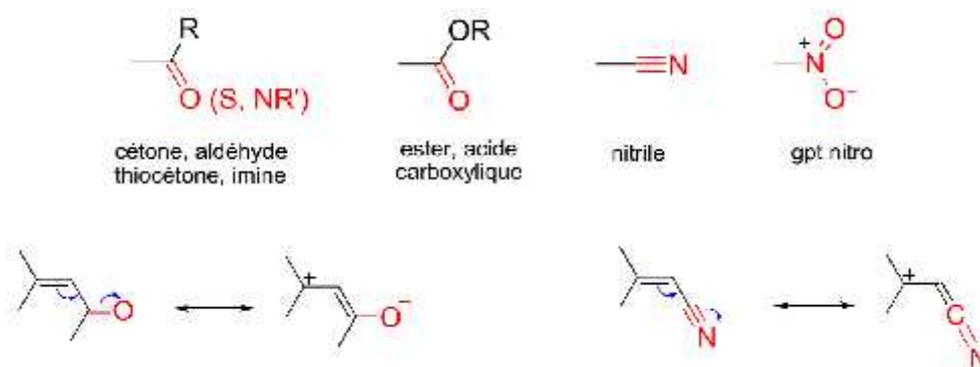
Conséquence de la délocalisation des électrons :

La délocalisation d'électrons crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons : c'est l'effet mésomère.

Deux types d'effet mésomère :

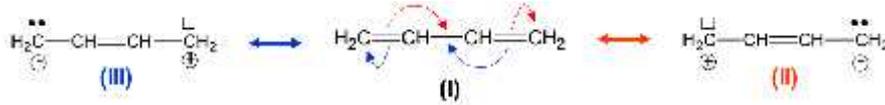
- **attracteur (-M)** de la part d'un atome qui reçoit des électrons du reste de la molécule ;
- **donneur (+M)** de la part d'un atome qui cède des électrons au reste de la molécule.

Si un hétéroélément est inclus dans une liaison multiple, alors c'est son caractère e.n. qui influe sur la délocalisation des e⁻.



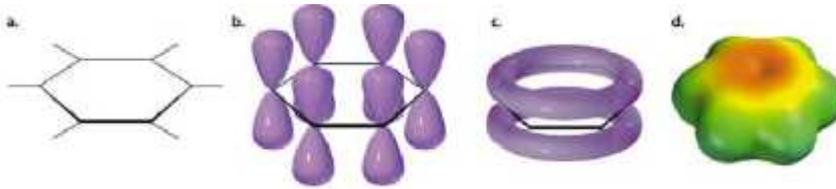
1 – Conjugaison entre deux doublets d'électrons π :

- Exemple1 : buta-1, 3-diène (butadiène) :



Ces trois **formes mésomères**, appelées également **formes de résonance** ou **formes limites** n'existent que sur le papier. Le butadiène n'est pas un mélange de (I), (II) et (III) mais une molécule unique qu'aucune de ces structures ne peut représenter à elle seule.

- Exemple2 : Benzène (molécule plane) :



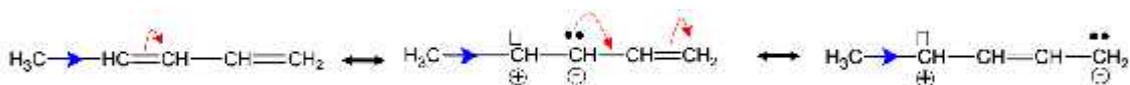
- elle possède six liaisons carbone-carbone identiques
- chaque électron π est partagé par les 6 carbones
- les électrons π sont délocalisés
- le benzène possède deux formes limites



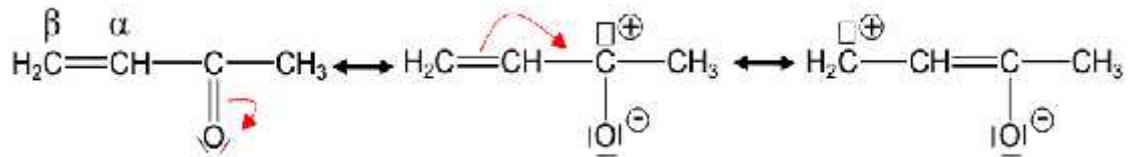
La représentation des trois doublets d'électrons π décrit bien la délocalisation. Le déplacement du doublet π est renforcé par l'existence d'une conjugaison donnant lieu à un nuage électronique délocalisé.

Dans certains cas cette délocalisation peut être orientée.

- Exemple 3 : le penta-1,3-diène (pentadiène)



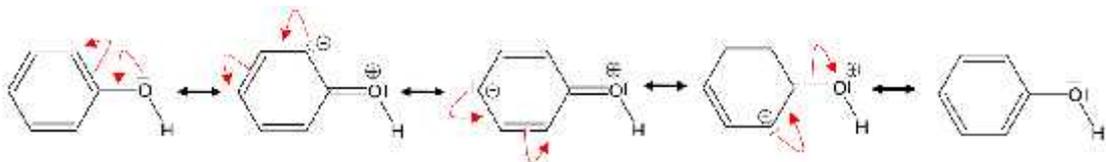
- Exemple 4 : cétone α, β -insaturée



Du fait de son électronégativité, l'atome d'oxygène du groupement cétone possède un effet attracteur noté **(-M)**.

2 – Conjugaison entre doublets d'électrons π et doublets libres :

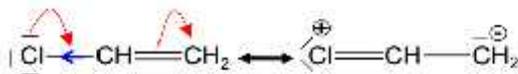
- Exemple 1 : phénol



Dans cet exemple, le groupement $-OH$ a un effet mésomère donneur **(+M)**, tandis que le phényle a un effet attracteur **(-M)**.

Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.

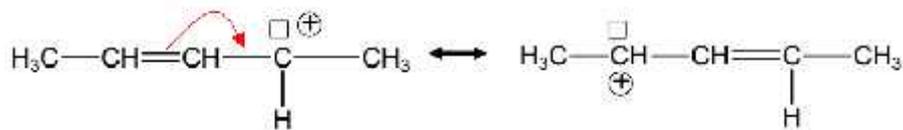
- Exemple 2: le chlorure de vinyle



L'effet mésomère **(+M)** du chlore l'emporte sur son effet **(-I)**.

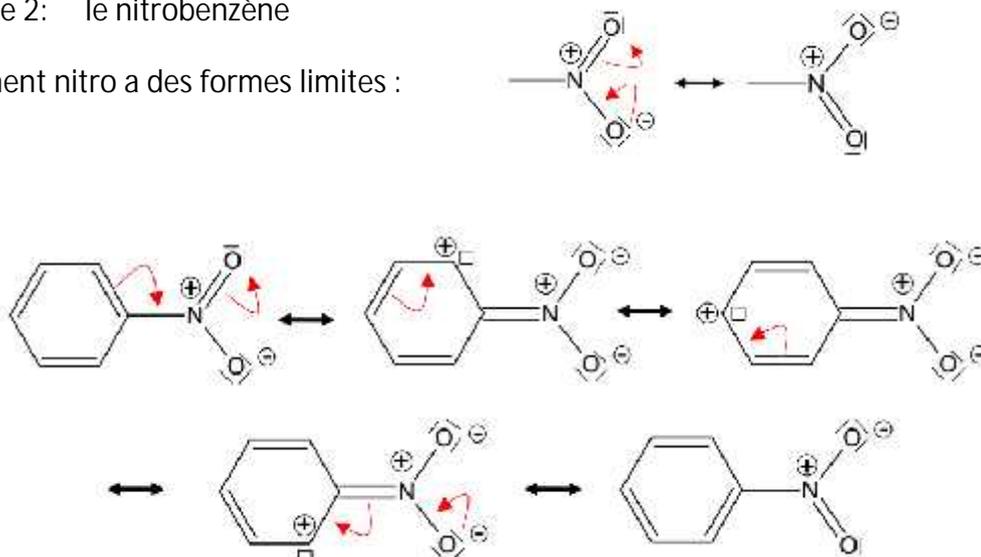
3 – Conjugaison entre un doublet d'électrons π et une case vide:

- Exemple 1:



● Exemple 2: le nitrobenzène

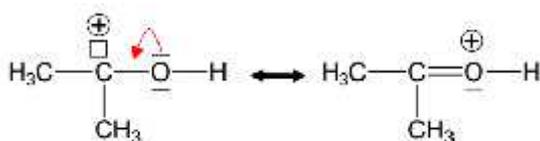
Le groupement nitro a des formes limites :



L'azote est déficitaire en électrons et exerce un effet mésomère attracteur **(-M)**.

4 – Conjugaison entre un doublet d'électrons libres (non liant) et une case vide:

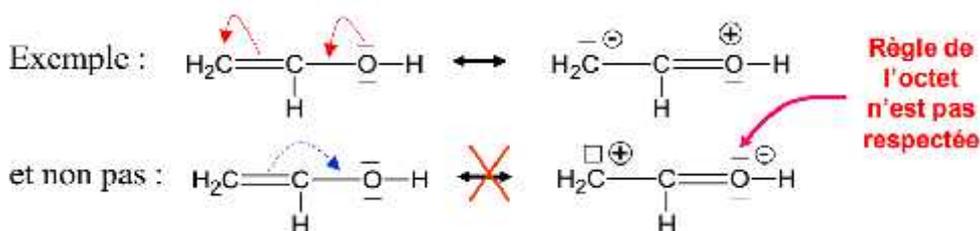
Exemple :



Le groupement OH a un effet mésomère donneur **(+M)**.

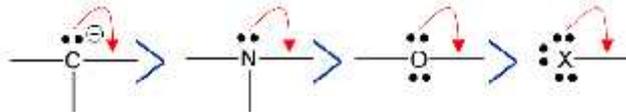
REMARQUES GÉNÉRALES POUR L'ÉCRITURE DES FORMES MÉSOMÈRES :

- ❖ tous les atomes participant à des formes mésomères doivent être coplanaires ;
- ❖ seuls les électrons sont délocalisés et pas les atomes ;
- ❖ la règle de l'octet est respectée pour les atomes appartenant aux deux premières lignes du tableau périodique

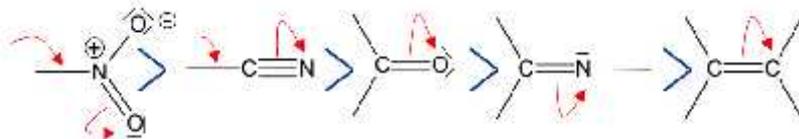


CLASSIFICATION DES SUBSTITUANTS À EFFET MÉSOMÈRE :

Effet mésomère donneur +M :



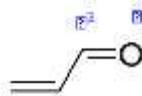
Effet mésomère attracteur -M :



Réactivité :

- Les formes mésomères font apparaître les sites de réactivité potentiels avec des « charges entières ».
- Contrairement à l'effet inductif (limité par la longueur), l'effet mésomère se propage de manière identique sur toute la chaîne de la molécule

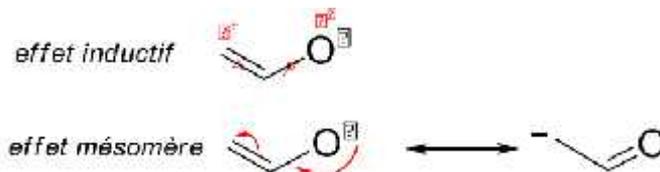
Cas de l'acroléine : - effet inductif + principalement sur le carbone du C=O (effet inductif s'affaiblit ensuite rapidement)



- effet mésomère + sur le carbone du CH₂ terminal.



- Les charges créées par l'effet mésomère sont distinctes de celles de l'effet inductif et se superposent éventuellement.
- En cas de compétition l'effet mésomère, qui est plus puissant, l'emporte sur l'effet inductif



c) Résumé : tableau résumé des principaux effets électroniques en chimie organique :

Effet Inductif	Effet Mésonère
<p style="text-align: center;">Attracteur (-I)</p> <p style="text-align: center;">$R \rightarrow X$</p> <p>X : F > Cl > Br > I</p> <p>: OH; NH₂</p> <p>: carbone δ^{\oplus}</p> <p>: atome porteur de charge \ominus</p>	<p style="text-align: center;">Attracteur (-M)</p>
<p style="text-align: center;">Donneur (+I)</p> <p style="text-align: center;">$R \leftarrow Y$</p> <p>Y : </p> <p>> C₂H₅— > CH₃—</p> <p>: métal Li; Na; Mg</p> <p>: atome porteur de charge \ominus : —O[⊖]</p>	<p style="text-align: center;">Donneur (+M)</p> <p>D : OH; OR; SH; SR</p> <p>: NH₂; NH; NR₂</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">R</p> <p>: halogènes Cl; Br; I</p> <p>: O[⊖]; S[⊖]</p>