

EFFETS INDUCTIF, RESONANCE ET MESOMERIE

But : déterminer la structure électronique des molécules

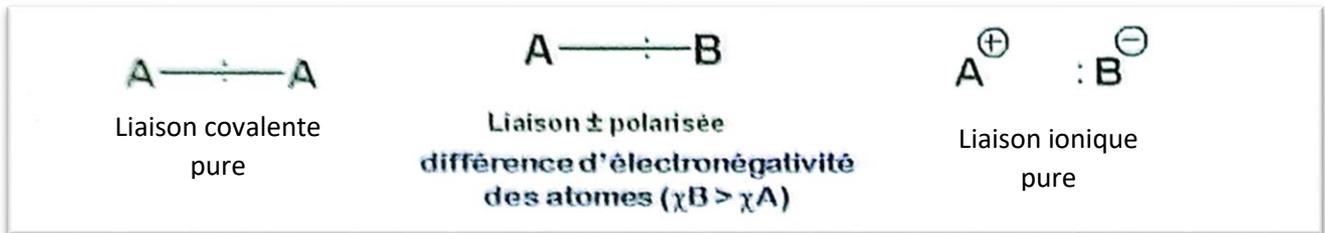
Pouvoir déterminer pour une molécule les zones riches (ou pauvres) en électron

→ Connaître les sites réactionnels d'une molécule

→ Déduire leur réactivité

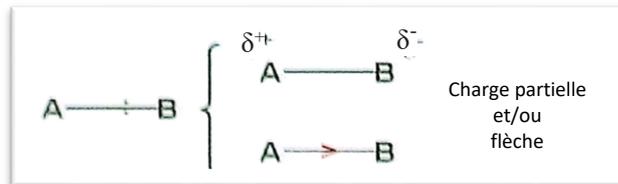
I. Effet inductif

Les liaisons polarisées :

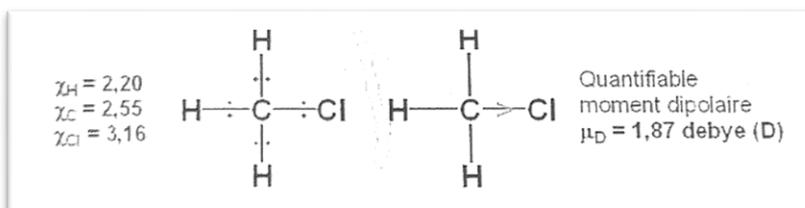


Cette polarité permanente qui affecte la liaison σ A-B résulte d'un **effet inductif** de B sur A.

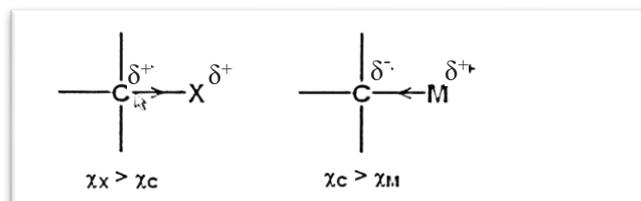
On peut l'écrire de différentes façons :



Exemple : chlorométhane CH_3Cl : Effet inductif du Chlore sur le Carbone du fait de la différence d'électronégativité



D'une manière générale :



EFFET INDUCTIF \rightarrow liaison σ

1. Classification des substituants exerçant un effet inductif/carbone (Ingold) :

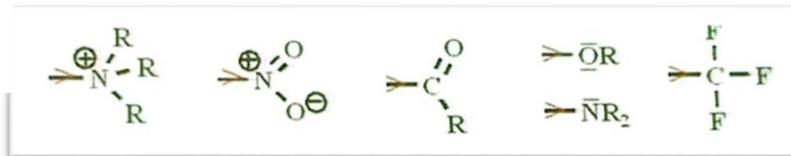
- ❖ Les substituants ou les atomes **électron-attracteurs** qui attirent les électrons sont dit posséder un **effet inductif $-I$** (ou effet inductif **attracteur**)

Par exemple :

- les atomes **électronégatifs halogènes (F, Cl, Br, I) (colonne 17)**
- les **groupes d'atomes** qui ont besoin d'électrons

L'atome d'azote (N) a donné son doublet d'électrons, il est déficitaire en électrons (noté par un +). Il a donc tendance à récupérer des électrons d'où **cet effet attracteur**.

Exemples de groupes d'atomes :



- ❖ Les substituants ou les atomes **électron-donneurs** qui repoussent les électrons sont dits posséder un **effet inductif $+I$** (ou effet inductif **donneur**)

Par exemple :

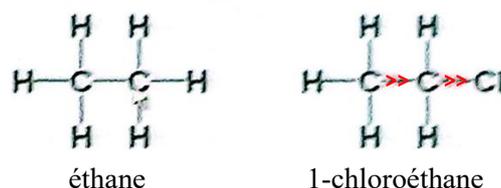
- les atomes électropositifs (**métaux**)
- les groupes d'atomes : **chaîne alkyle R** (R = CH₃, CH₃CH₂, ...)



2. Transmission de l'effet inductif

La **polarité** d'une liaison peut se répercuter sur les liaisons voisines.

Exemples :

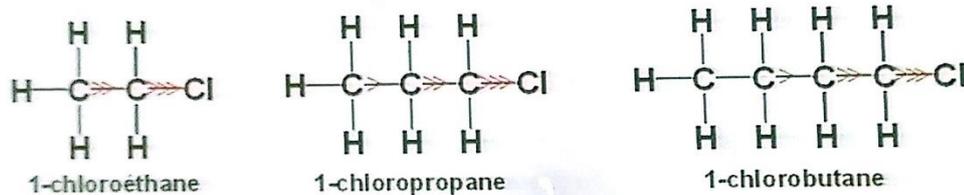


Le chlore va être enrichi en électrons, alors que le carbone est déficitaire. Ce dernier va avoir tendance à récupérer l'électron du carbone de gauche, pour avoir l'équivalent de 8 électrons : on a donc une **liaison polarisée**, qui n'était pas présente dans l'éthane. Liaisons C-C polaire dans la molécule 2.

Ce phénomène de transmission de la charge se fait **uniquement à travers les liaisons σ** !

Cet effet s'atténue avec l'éloignement du substituant polaire.

Par exemple :



Au bout de trois liaisons, l'effet **s'atténue** ++. On considère qu'il n'est plus visible.

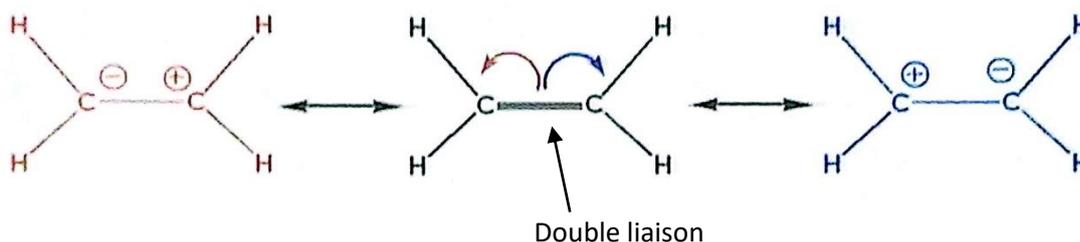
3. Intérêt de l'effet inductif

L'effet inductif entraîne la **modification** de la **réactivité** des **groupes fonctionnels** (acidité, basicité, **intensité de réaction...**)

II. La mésomérie et effet mésomère

A- La mésomérie

La mésomérie est une conséquence de la grande délocalisation des électrons π .



σ → Regroupement **frontal** des orbitales.

π → Regroupement **latéral** des orbitales atomiques p des carbones.

La formule $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ne suffit pas à rendre compte de la réalité, il faut tenir compte de la délocalisation des électrons π sur l'un ou l'autre des atomes de carbone.

⇒ On les appelle les formes **mésomères limites** ou forme **limite mésomère**.

⇒

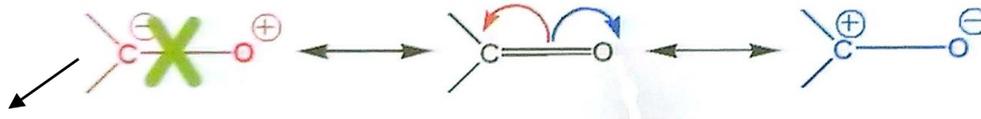
La structure réelle est **un hybride** des formes mésomères limites. (C'est la somme de tout ça qui est la réalité)

Écriture des formes mésomères limites :

- Les formes limites mésomères doivent respecter la **valence des atomes**.
→ **Pas de carbone pentavalent**
- Les atomes ne doivent pas changer de position entre 2 formes mésomères.
→ **Uniquement des déplacements d'électrons**
- Les atomes participant à la mésomérie doivent être **coplanaires** (dans le même plan).

- Toutes les formes limites n'apportent pas une contribution égale à la réalité.
 - Les **formes non chargées ont plus de poids** que les formes chargées.
 - Les **formes chargées (-) sur un atome électronégatif ont plus de poids** que les formes chargées (-) sur un atome électropositif.

Exemple : C=O



Pas de poids :

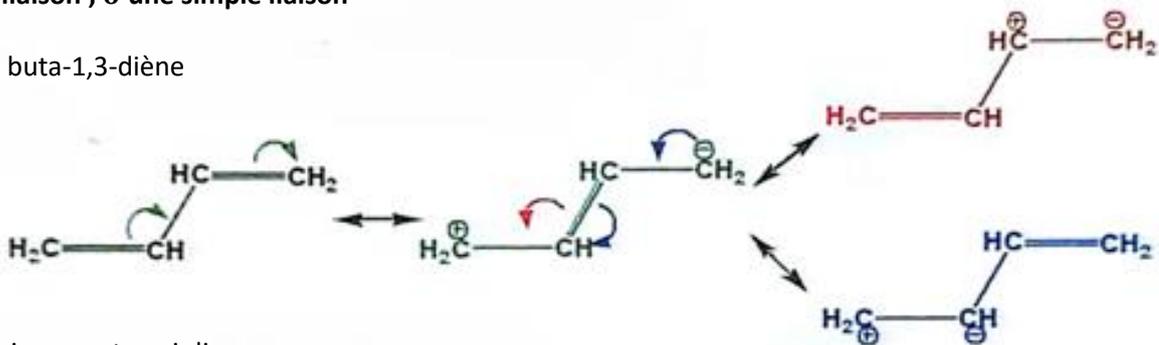
Les charges ne respectent pas l'électronégativité, cette formule ne peut représenter la réalité. Car Oxygène est plus électronégatif, donc il attire plus que le Carbone, ce n'est pas vraisemblable.

B- Mésonérie et conjugaison (résonance)

Le phénomène de mésonérie peut concerner un domaine de délocalisation des électrons π plus vaste (doubles liaisons alternées $\pi - \sigma - \pi$ que l'on appelle aussi système conjugué).

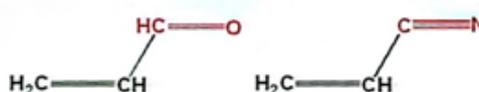
π double liaison ; σ une simple liaison

Exemple : buta-1,3-diène



La conjugaison peut avoir lieu :

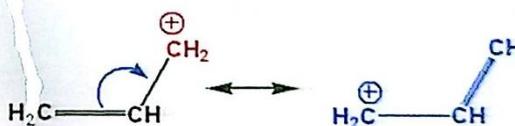
- Avec une autre **liaison multiple**



- Un **doublet électronique non liant** (système conjugué π -n)



- Une **case quantique vide** (système conjugué π -case vide)

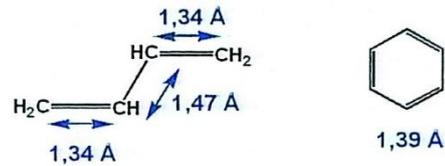


La conjugaison va permettre d'écrire de plus en plus de formes limites mésomères.

Conséquences de la mésomérie et de la conjugaison :

- **Taille** des liaisons :

- C-C : 1,54 Angstrom (Å)
- C=C : 1,33 Angstrom



Les doubles liaisons ont un peu grandi, et les simples liaisons se sont réduites pour **favoriser le déplacement des électrons** surtout le système.

Dans le cas du benzène, sans mésomérie on aurait un hexagone irrégulier, mais avec la délocalisation on a des liaisons toutes identiques à 1,39 Å.

- **Stabilité** des molécules :

- Du point de vue **thermodynamique**, la délocalisation électronique correspondant à une **baisse de l'énergie interne** donc à une **stabilisation** (énergie de résonance).
- **Plus une molécule possède de formes mésomères limites, plus elle est stabilisée**

- **Réactivité** des molécules :

- La délocalisation des électrons **facilite la réactivité** de certaines molécules et **explique** certaines réactivités particulières.

- **Polarisation** des molécules :

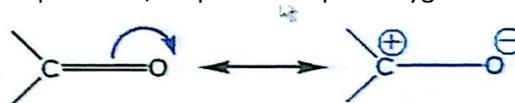
- **Effet Mésomère**

C- Effet mésomère



C'est la **polarisation d'une liaison π** résultant de l'existence d'une mésomérie **dissymétrique** (c'est-à-dire la délocalisation des électrons π...)

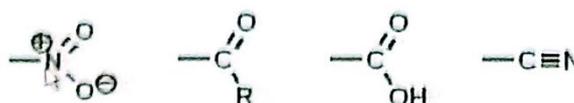
Exemple de mésomérie dissymétrique : C=O, on peut dire que l'oxygène a un effet mésomère sur le carbone



1. Classification des substituants exerçant un effet mésomère

- ❖ Les groupements **mésomères attracteurs (-M)** font apparaître des **charges positives** sur le reste de la molécule, ils **appauvrissent** donc le reste de la molécule en électrons.

Exemples :



Mésomère attracteur (-M)

- ❖ Les groupements **mésomères donneurs (+M)** disposent d'un **doublet non liant**, ils font apparaître des **charges négatives** sur le reste de la molécule, ils **enrichissent** donc le reste de la molécule en électrons.

Exemples :



Mésomère donneur (+M)

2. Comparaison effet inductif / mésomère

L'effet **inductif** concerne uniquement les liaisons σ .

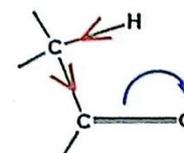
L'effet **mésomère** concerne uniquement les liaisons π

On ne peut pas être à l'origine de sa mère mais on peut l'induire

- Un effet mésomère peut être à l'origine d'un effet inductif.

Le déficit électronique du carbone du carbonyle dû à l'effet mésomère induit un effet inductif entre les 2 carbones.

« la mère est à l'origine de la vie »



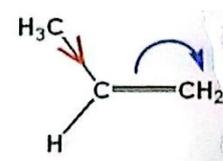
- Un effet inductif peut orienter un effet mésomère.

L'effet inductif donneur du CH₃ crée une dissymétrie électronique au niveau de la double liaison.

CH₂ mésomérisation symétrique, donc pas d'effet mésomère.

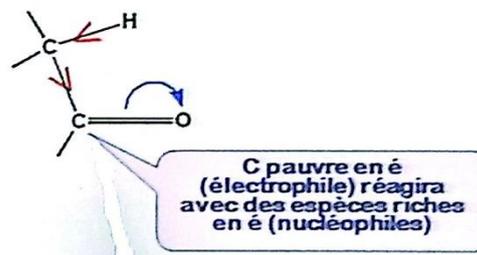
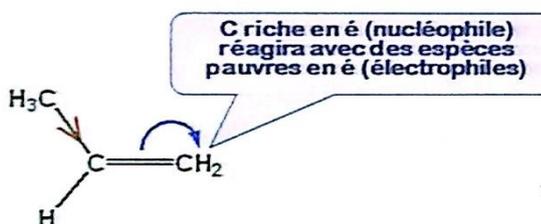
CH₃ effet inductif donneur, donc se rapatrie sur le C et il y a une dissymétrie qui oriente l'effet mésomère.

« l'inde est en orient »



Conclusion

Le but était de pouvoir déterminer pour une molécule les zones riches (ou pauvres) en électron, et de connaître les sites réactionnels d'une molécule et déduire leur réactivité.



Electrophile : « aime les électrons » (l'espèce est donc en manque d'électron → pauvre en électrons)

Nucléophile : « aime les noyaux » = protons (+) (l'espèce est en manque de + → riche en électrons (-))