

EFFET INDUCTIF, RESONNANCE ET MÉSOMÉRIE

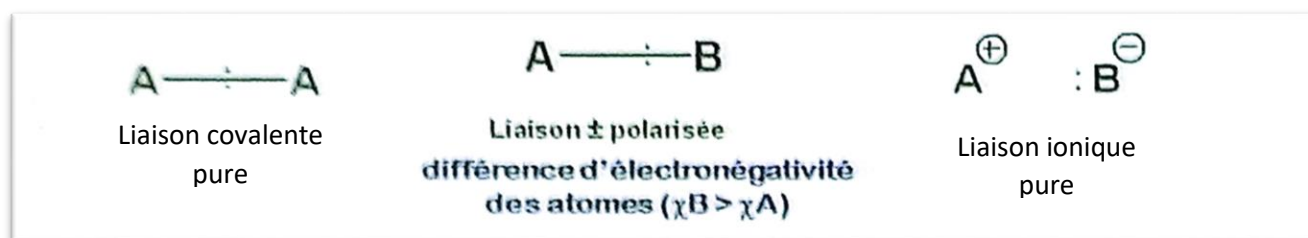
But : déterminer la structure électronique des molécules

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

- Connaître les sites réactionnels d'une molécule
- Dédurre leur réactivité

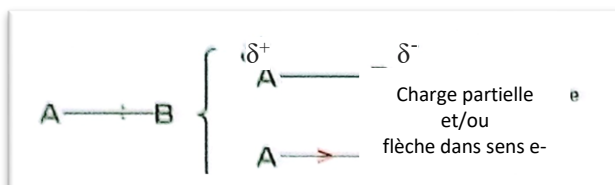
I. EFFET INDUCTIF

Les liaisons polarisées :

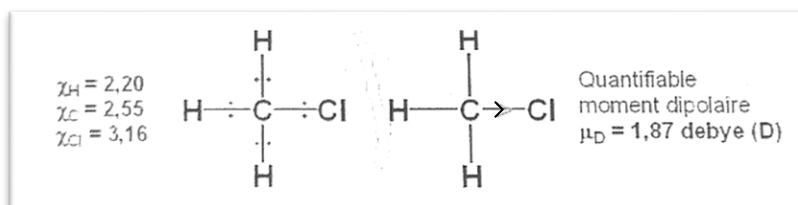


Cette polarité permanente qui affecte la liaison σ A-B résulte d'un **effet inductif** de B sur A.

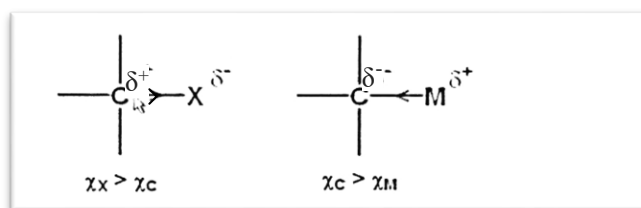
On peut l'écrire de
différentes façons :



Exemple : chlorométhane CH_3Cl : Effet inductif du Chlore (ici partiellement négatif) sur le Carbone (partiellement +) du fait de la différence d'électronégativité



D'une manière générale :



EFFET INDUCTIF → liaison σ

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

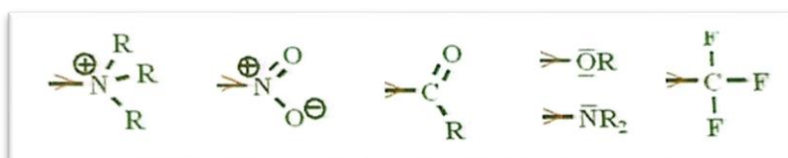
Les substituants ou les atomes **électron-attracteurs** qui attirent les électrons sont dit posséder un **effet inductif $-I$** (ou **effet inductif attracteur**)

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 perdu son doublet d'électrons non liant car il l'a mis en commun, il a donc 4 liaisons, c'est un ammonium quaternaire. Il est déficitaire en électrons (noté par un +). Il a donc tendance à récupérer des électrons, d'où **cet effet inductif 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 :

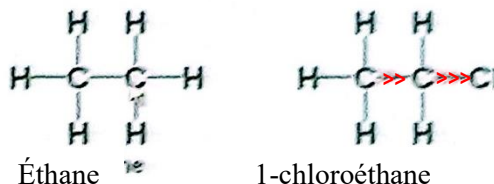
- les atomes électropositifs (**métaux**)
- les groupes d'atomes : **chaîne alkyle**, soit des chaînes à bases de C et H ($R = CH_3$, CH_3CH_2 , ...)



B. Transmission de l'effet inductif

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

Exemples :

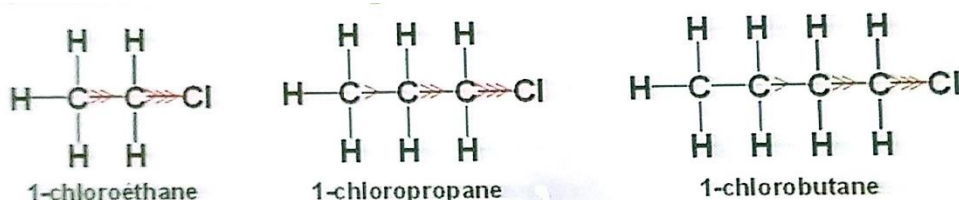


Le Chlore va être enrichi en électrons, alors que le Carbone est déficitaire dû à l'effet inductif attracteur du Chlore. Ce dernier va avoir tendance à récupérer l'électron du Carbone de gauche, pour avoir toujours ses 8 électrons. Il y a la création d'un nouvel effet inductif mais avec une intensité plus faible : on a donc une liaison polarisée, qui n'était pas présente dans l'éthane.

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 :



L'effet se propage le long de la chaîne carbonée. Au bout de trois liaisons, l'effet **s'atténue ++**. On considère qu'il n'est plus visible.

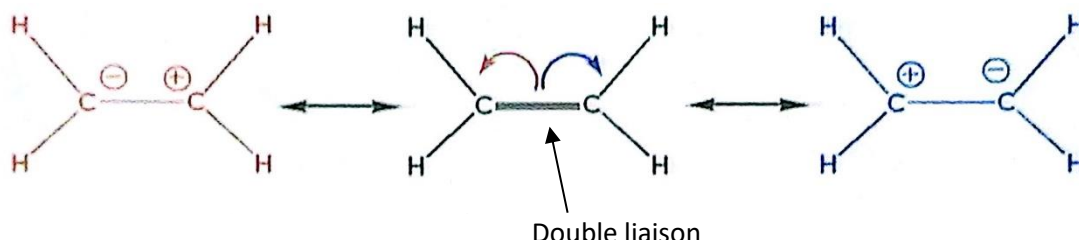
C. Intérêt de l'effet inductif

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

II. LA MESOMERIE ET EFFET MESOMERE

A. La mésomérie

La mésomérie est une conséquence de la grande délocalisation des électrons π (liaisons multiples).



$\sigma \rightarrow$ Regroupement **frontal** des orbitales.

$\pi \rightarrow$ Regroupement **latéral** des orbitales atomiques p des carbones.

Dans une double liaison, il y a toujours une liaison σ , mais aussi un regroupement latéral des orbitales p du C aboutissant à un nuage d'électrons formant la 2^{ème} liaison.

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.

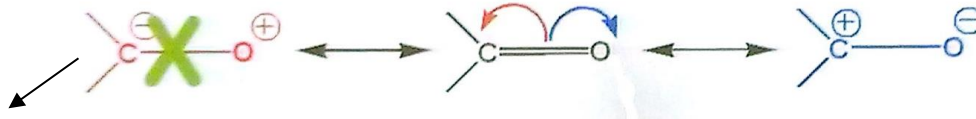
$\Rightarrow$ On les appelle les formes **mésomères limites** ou forme **limite mésomère**.

La structure réelle est **un hybride** des formes mésomères limites. La réalité se trouve quelque part entre ces 3 formes.

Ecriture des formes mésomères limites :

- Les formes limites mésomères doivent respecter la **valence des atomes**.
 $\rightarrow$ **Pas de carbone pentavalent**, le carbone c'est toujours 4 liaisons maximum
- Les atomes ne doivent pas changer de position entre 2 formes mésomères.
 $\rightarrow$ **Uniquement des déplacements d'électrons**
- Les atomes participant à la mésomérie doivent être **coplanaires** (dans le même plan pour que les électrons puissent passer d'orbitales p à orbitales p).
- Toutes les formes limites n'apportent pas une contribution égale à la réalité.
 $\rightarrow$ Les **formes non chargées ont plus de poids** que les formes chargées.
 $\rightarrow$ Les **formes chargées (-) sur un atome électronégatif ont plus de poids** que les formes chargées (-) sur un atome électropositif.

Exemple : $C=O$



Cette forme n'a pas de poids car les charges ne respectent pas l'électronégativité, cette formule ne peut pas représenter la réalité.

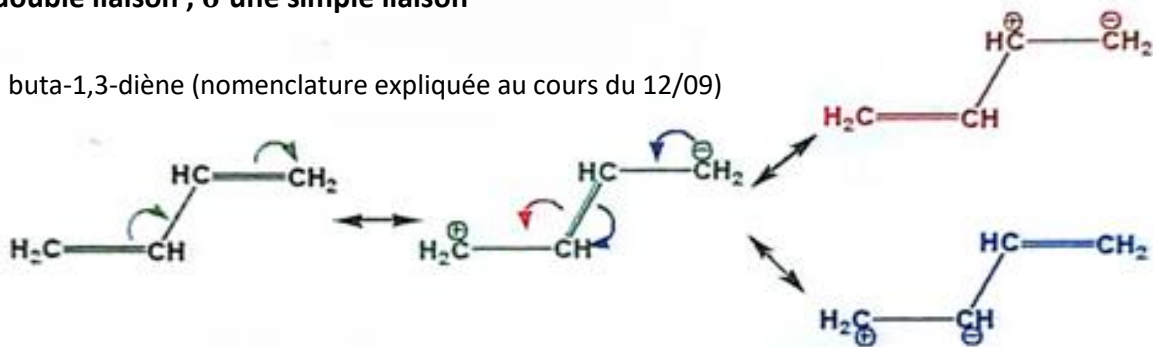
En effet l'Oxygène est plus électronégatif, donc il attire plus que le Carbone.

B. Mésomérie et conjugaison (résonance)

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

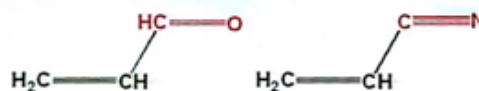
Avec π double liaison ; σ une simple liaison

Exemple : buta-1,3-diène (nomenclature expliquée au cours du 12/09)



La conjugaison peut avoir lieu :

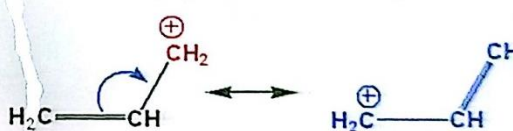
- Avec une autre **liaison multiple**



- Un **doublet électronique non liant** (système conjugué $\pi-n$)



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

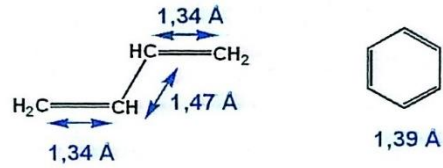


La conjugaison peut se faire avec tous les systèmes π , va permettre d'écrire de plus en plus de formes limites mésomères.

Conséquences de la mésomérie et de la conjugaison :

- **Taille** des liaisons :

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



Ici les doubles liaisons ont un peu grandi, et les simples liaisons se sont réduites pour **favoriser le déplacement des électrons** sur tout 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.

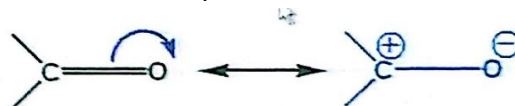
- **Polarisation** des molécules :

- **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 ...)

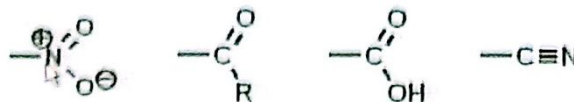
Exemple de mésomérie dissymétrique : C=O, on peut dire que l'oxygène (+ électronégatif) à un effet mésomère sur le carbone entraînant une liaison polarisée.



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.

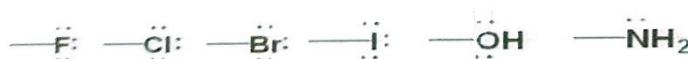
Exemples :



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

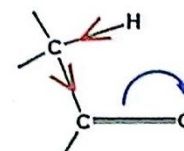
L'effet **inductif** concerne uniquement les **liaisons σ (liaisons simples)**.

L'effet **mésomère** concerne uniquement les **liaisons π (liaisons multiples)**

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

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

« la **mère** est à l'**origine** de la vie »



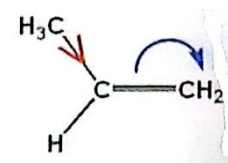
- Un effet inductif peut orienter un effet mésomère.

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

CH₂ = CH₂ mésomérisation symétrique, donc pas d'effet mésomère.

Avec CH₃ effet inductif donneur entraînant une dissymétrie qui oriente l'effet mésomère.

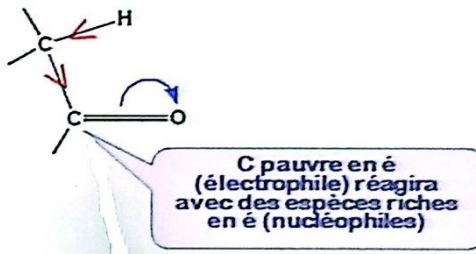
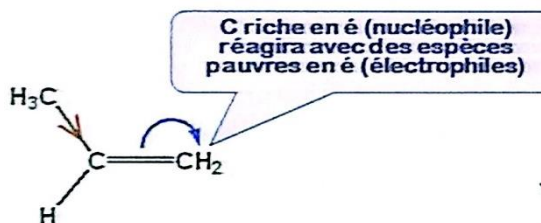
« l'**inde** est en **orient** »



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

III. 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 (-))