

### III. Les effets électroniques

Un même groupe fonctionnel peut présenter une réactivité sensiblement différente suivant son environnement. Les effets exercés sont de plusieurs natures et peuvent intervenir suivant différentes voies : à travers des liaisons ou en leur absence ; en modifiant la densité électronique d'un centre réactif, en gênant ou empêchant un réactif externe de l'atteindre.

On peut classer les effets électroniques en deux catégories, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule.

#### III.1. L'effet inductif

La liaison covalente est définie comme étant la mise en commun de deux électrons entre deux atomes. On définit la région de l'espace des deux électrons qui ont la probabilité d'existence par l'orbitale moléculaire créée à partir des orbitales atomiques. Cet espace forme ce que l'on appelle un nuage électronique. Ce nuage électronique peut être uniforme, c'est l'exemple des molécules diatomiques composées des mêmes atomes, la liaison est non polarisée (comme dans la molécule de  $\text{Cl}_2$ ).

Dans le cas où le nuage électronique à une répartition non uniforme, on dit qu'un des atomes attire à lui les électrons de la liaison, menant à une polarisation de la liaison (Exemple  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).



Lorsque la liaison est polarisée, l'atome qui attire les électrons possède un excès de charge négative, appelé charge partielle, notée  $\delta^-$ . L'autre atome se retrouve de ce fait avec un déficit d'électrons, avec une charge partielle  $\delta^+$ . ( $\delta^+$  et  $\delta^-$  sont égales en valeurs absolues).

Le sens de polarisation (vers quel atome sont attirés les électrons de liaison) est symbolisé sur une structure par une flèche sur la liaison polarisée.



L'atome attirant à lui les électrons de sa liaison est plus électronégatif que l'autre. Plusieurs modes de calculs d'électronégativité pour chaque élément ont pu être réalisés par les chimistes. Parmi les valeurs les plus utilisées sont ceux déterminées par Pauling (voir tableau suivant). Plus le chiffre est grand, plus l'élément est électronégatif. On constate que le fluor est l'élément le plus électronégatif, et que l'électronégativité augmente de bas en haut au sein d'une même colonne et de gauche à droite pour une même ligne.

H	2.2								He					
Li	1	Be	1.5	B	2	C	2.6	N	3	O	3.4	F	4	Ne
Na	0.9	Mg	1.3	Al	1.6	Si	1.9	P	2.2	S	2.6	Cl	3.2	Ar
K	0.8											Br	3	Kr
												I	2.7	Xe

L'effet inductif s'exerce sur les électrons  $\sigma$  et a pour origine la polarisation des liaisons donc la différence d'électronégativité entre deux atomes liés entre eux.

Tout atome plus électronégatif qu'un autre atome (ou groupe d'atomes) attire les électrons et aura un effet inductif attracteur (-I), alors que les atomes moins électronégatifs auront un effet inductif donneur (+I).

Exemple d'effet attracteur (-I)	Exemple d'effet donneur (+I)
$\begin{array}{ccc} \delta^+ & & \delta^- \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 & \longrightarrow & \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \delta^- & & \delta^+ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 & \longleftarrow & \text{MgBr} \end{array}$
'Br' a un effet inductif attracteur, il attire les électrons de groupe éthyle.	le groupe 'MgBr' est donneur d'électrons, le groupe éthyle va être plus riche en électrons.

Pour comprendre comment s'exerce l'effet inductif, il est commode de prendre l'exemple de l'acidité de quelques acides carboxyliques (voir l'influence des effets électroniques sur l'acidité et la basicité)

**Atomes ou groupes d'atomes avec effet inductif (-I)**

NR<sub>3</sub> ; NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ; NO<sub>2</sub> ; SO<sub>2</sub>R ; CN ; SO<sub>2</sub>Ar ; COOH ; F ; Cl ; Br ; I ; OAr ; CO<sub>2</sub>R ; OR ; SH ; SR ; OH ; Ar.

**Atomes ou groupes d'atomes avec effet inductif (+I)**

Les atomes ou groupes d'atomes qui repoussent les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone sont principalement des métaux et les groupes alkyles :

Mg-C ; Li-C ; CR<sub>3</sub> ; CHR<sub>2</sub> ; CH<sub>2</sub>R ; CH<sub>3</sub> ; D.

**III.2. L'effet mésomère**

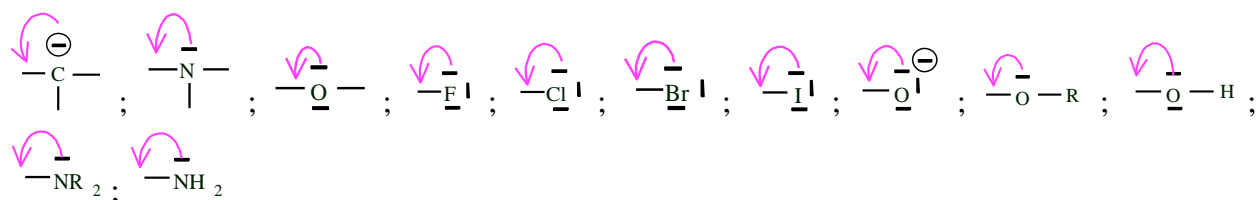
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π, les doublets non partagés (doublets libres n), qui ne sont séparés que par une liaison σ (conjugaison). La structure électronique sera représentée par un ensemble de formes limites de résonance.

Les différentes formes mésomères sont reliées graphiquement entre elles par une flèche à double sens (  $\longleftrightarrow$  ).

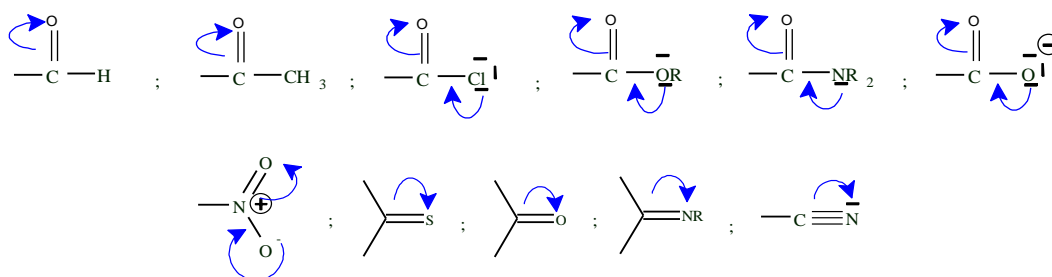
Comme pour l'effet inductif, le sens de l'effet mésomère d'un atome ou d'un groupe sera compté positif ou donneur (+M ou +E) s'il cède des électrons vers une liaison, négatif ou attracteur dans le cas contraire (-M ou -E). L'effet mésomère a une intensité et une influence beaucoup plus importantes que l'effet inductif. Si les deux effets sont de même signe, ils s'ajoutent, s'ils sont de signe contraire, l'effet mésomère impose son influence.

**Groupements à effet mésomère donneur (+M)**

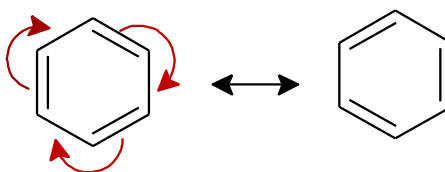
Les groupements mésomères donneurs sont représentés ci-dessous (les flèches montrent les déplacements électroniques) :

**Groupements à effet mésomère attracteur (-M)**

Les groupements mésomères attracteurs sont représentés ci-dessous (les flèches montrent les déplacements électroniques) :



Exemple : Le benzène



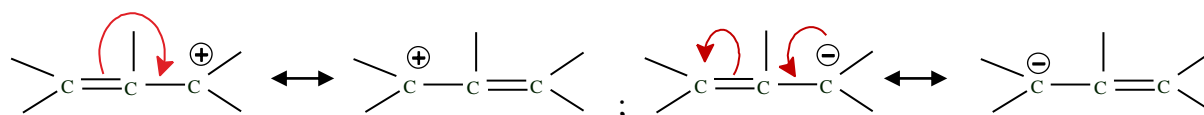
Chaque représentation est une forme mésomère limite de la molécule.

Pour représenter ces formes il faut respecter certaines règles fondamentales :

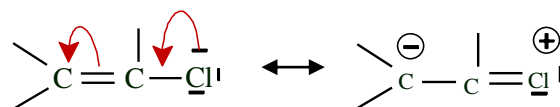
- tenir compte de la règle de l'octet (pas plus de 8 électrons autour d'un atome)
- respecter dans la mesure du possible le caractère électro-négatif des atomes.
- Les excédents ou déficits électroniques qui apparaissent sur les atomes lors des déplacements d'électrons seront compensés par des charges de signe opposé.
- Il faudra veiller à ce qu'entre chaque forme mésomère limite, soit conservé en globalité, les atomes, les électrons et la charge globale.

**Exemples :**

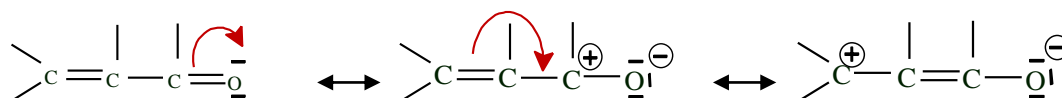
1) formes limites d'un carbocation ou d'un carbanion :



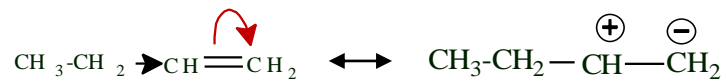
2) délocalisation d'un doublet sur la double liaison :



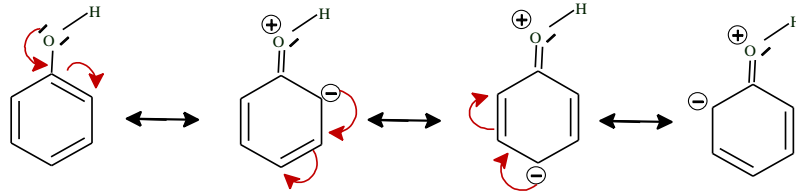
3) deux doubles liaisons conjuguées :



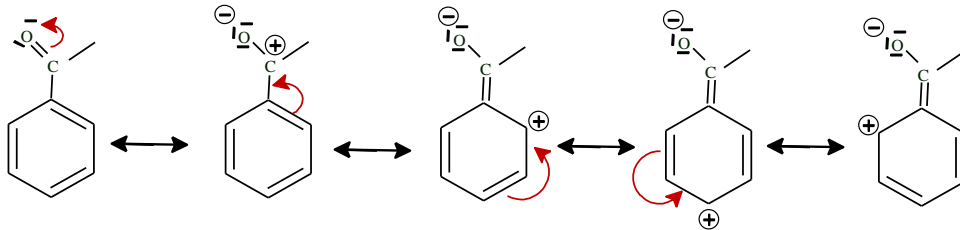
4) Double liaison portant un groupe à effet inductif donneur (alkyles) :



5) Cycle aromatique portant un groupement donneur :

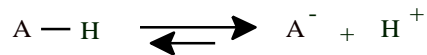


6) Cycle aromatique portant un groupement attracteur :



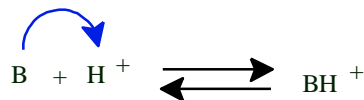
### Influence des effets électroniques sur l'acidité et la basicité

Un composé de structure type AH est un acide s'il est capable de donner un proton par rupture de la liaison AH.

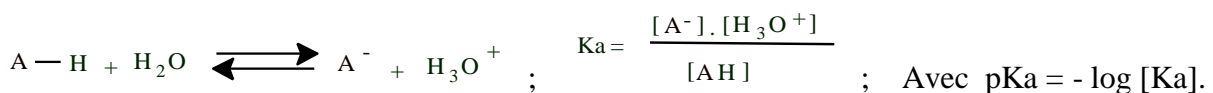


On parle d'acide fort pour un composé fortement dissocié en solution (équilibre déplacé vers la droite).

Un composé de structure B est une base au sens de Bronsted s'il est capable de capturer un proton.



La réaction d'un composé AH avec l'eau permet de déterminer son pKa, valeur qui permet de quantifier son pouvoir acide.



Plus la valeur de pKa est petite, plus l'acide est fort.

Exemple 1 :

Acide formique :  $pK_a = 3,77$  ; Acide acétique :  $pK_a = 4,76$  ; Acide chloroacétique :  $pK_a = 2,81$  ; Acide dichloroacétique :  $pK_a = 1,30$  ; Acide trichloroacétique :  $pK_a = 1,00$ .

Le remplacement de l'hydrogène de  $\text{H-COOH}$  par un groupe  $\text{CH}_3$  pour l'acide acétique, diminue l'acidité ; le C a un effet +I qui atténue la polarisation de la liaison O-H.

Le chlore est plus électronégatif que H et a donc un effet -I. Son action augmente la polarisation de la liaison O-H et par conséquent accroît l'acidité des acides carboxyliques chlorés. On remarque que l'acidité des acides augmente avec le degré de substitution des H par des chlores, ce qui montre que **les effets inductifs s'additionnent**.

Exemple 2 :

Acide iodoacétique :  $pK_a = 3.17$  ; Acide bromoacétique :  $pK_a = 2.87$  ; Acide chloroacétique :  $pK_a = 2.81$  ; Acide fluoroacétique :  $pK_a = 2.66$ .

Plus l'halogène est électronégatif, plus l'effet inductif est important, ce qui rend l'acide carboxylique plus fort (l'acide fluoro acétique est plus fort que l'acide bromoacétique).

Exemple 3 :

Acide 2-chlorobutanoïque :  $pK_a = 2.87$  ; Acide 3-chlorobutanoïque :  $pK_a = 4.06$  ; Acide 4-chlorobutanoïque :  $pK_a = 4.82$  ; Acide butanoïque :  $pK_a = 4.90$ .

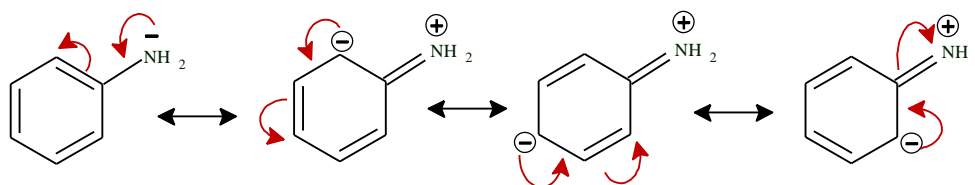
L'action de l'effet inductif attracteur sur l'acidité atténuée progressivement, il ne dépasse pas la 3<sup>ème</sup> ou 4<sup>ème</sup> liaison.

Exemple 4 :

Comparons la basicité d'une amine aromatique  $\text{Ar-NH}_2$  et une amine aliphatique  $\text{R-NH}_2$ . Une base est une molécule qui possède un doublet libre (au sens de Lewis) et peut capter un proton.

L'amine aromatique présente plusieurs formes mésomères et le doublet de l'azote est moins disponible pour capter un proton, il participe à la délocalisation des électrons  $\pi$  suite à son effet mésomère donneur (voir schéma). L'amine aliphatique ne présente pas de formes mésomères et le doublet de l'azote peut capter un proton. En conclusion les amines aliphatiques sont plus basiques que les amines aromatiques.

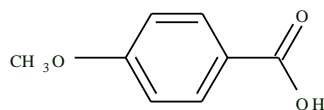
$pK_a$  (aniline) = 4.6 ;  $pK_a$  (aminocyclohexane) = 11.5.

Exemple 5 :

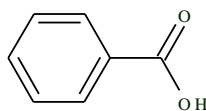
Pour étudier l'acidité on peut comparer le phénol avec le cyclohexanol. Le phénol présente des formes mésomères et l'oxygène porte une charge positive (voir schéma ci-dessus). Cela permet la libération du proton de la liaison (O-H) et donne au composé un caractère acide.  $pK_a$  (phénol) = 9.92 ;  $pK_a$  (cyclohexanol) = 16.

Exemple 6 :

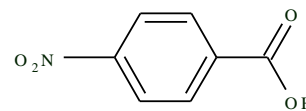
Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le  $pK_a$ . En effet plus la liaison O-H est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le  $pK_a$  sera élevé. Ainsi, un groupement électroattracteur comme le groupe  $NO_2$  va rendre la liaison O-H plus pauvre en électrons. Un groupement électrodonneur, tel que OMe, par exemple, va avoir l'effet inverse.



$pK_a = 4.47$



$pK_a = 4.20$



$pK_a = 3.44$