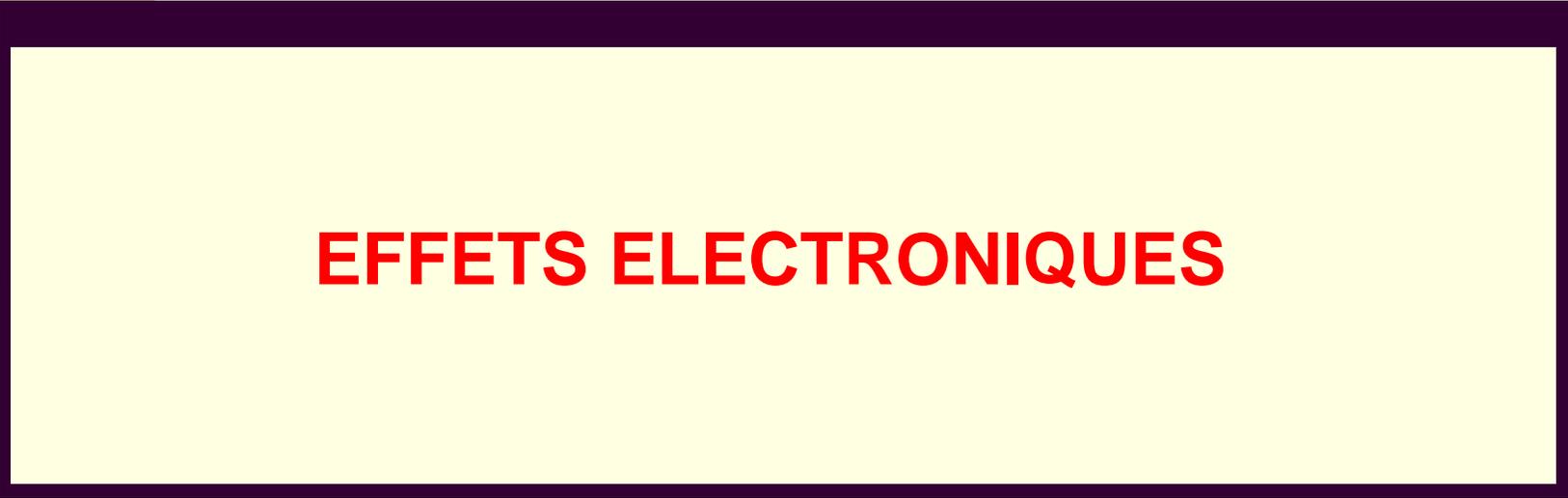




Chapitre IV



EFFETS ELECTRONIQUES

EFFET INDUCTIF

- Phénomène électronique qui se transmet par les électrons σ .
- polarise la liaison avec apparition de **charges partielles** sur les atomes et un **moment dipolaire** dans la molécule.
- La densité électronique est plus forte autour de l'atome le plus électronégatif.

Il existe deux types d'effets électroniques inductifs :

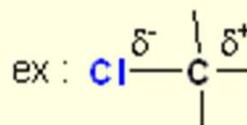
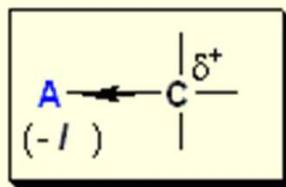
- **attracteur d'électrons (-I)**.
- **donneur d'électrons (+I)**,

-Effet inductif attracteur d'électrons (-I)

Electronégativité de **A** supérieure à celle du carbone **C**,

⇒ **A** exerce un **effet inductif attracteur** sur le carbone **C**.

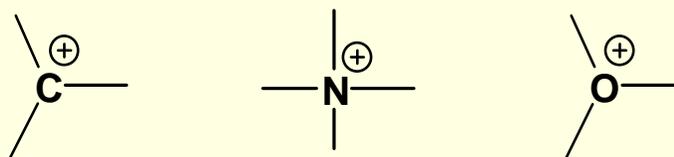
$$\chi_A > \chi_C$$



Effet Inductif Attracteur (-I)

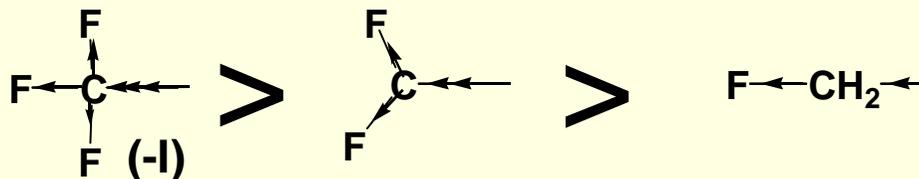
Cet effet (-I) est exercé par :

- ✓ Tout atome chargé positivement



- ✓ les hétéroatomes (O, S, N),
- ✓ les halogènes (Cl, Br, I, F),
- ✓ les carbones hybridés sp et sp².

Les effets inductifs attracteurs (-I) sont additifs.

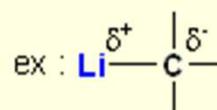
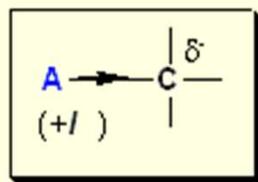


Effet inductif donneur (+I)

Electronégativité de **C** supérieure à celle de **A**,

⇒ **A** exerce un **effet inductif donneur** sur **C**. On le note **(+I)**.

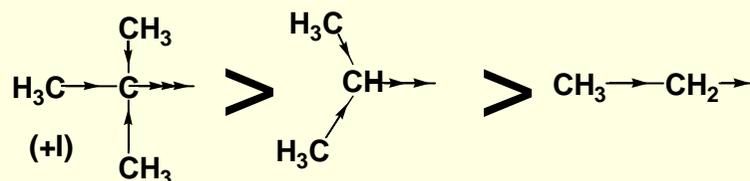
$$\chi_C > \chi_A$$



Cet effet **(+I)** s'exerce par les atomes les moins électronégatifs que le carbone (**métaux** et **radicaux alkyles**).

Ces effets inductifs donneurs **(+I)** sont additifs

Exemple:



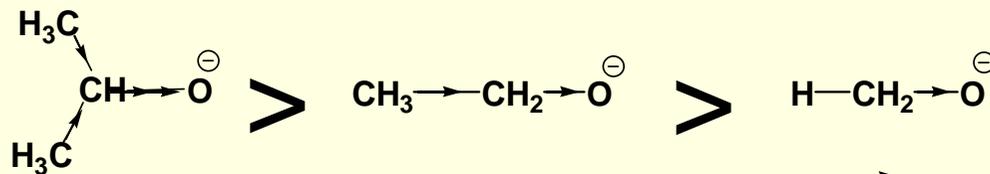
Conséquences des effets inductifs

- Ont des influences importantes sur les propriétés **physiques** et **chimiques** des molécules.

Force de base organique

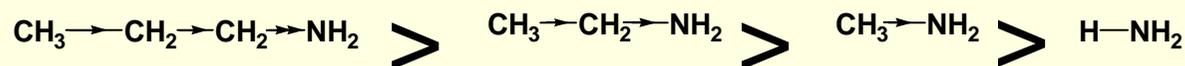
Une base est un accepteur de proton (BRÖNSTED), elle est d'autant plus **forte** si elle est soumise à des effets **donneurs** d'électrons (**+I**).

additivité de l'effet inductif:



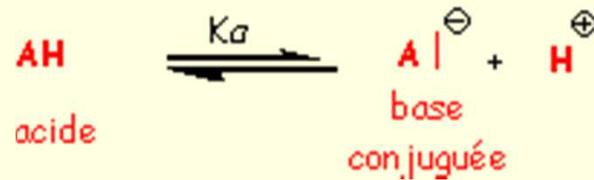
La basicité décroît car l'effet inductif donneur diminue

se propage le long de la chaîne avec des intensités décroissantes:



La basicité décroît car l'effet inductif donneur diminue

Force des acides organiques



Un acide est d'autant : **plus fort** s'il est soumis à des effets inductifs **attracteurs** d'électrons (-I),

Effet inductif (-I) sur l'acidité

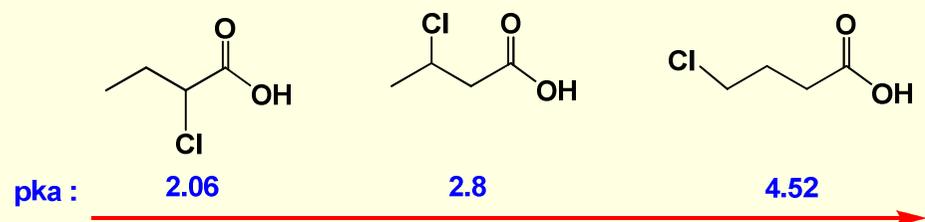
L'effet inductif augmente avec l'électronégativité
(F > Cl > Br > I > H)

	pka
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	4.76
$\text{I}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	3.16
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.90
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.87
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.57



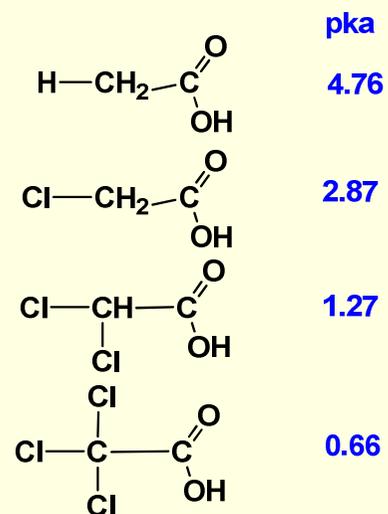
Force des acides organiques

- L'effet diminue avec la distance



Acidité décroissante

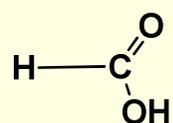
- L'effet inductif est additif



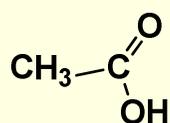
Acidité croissante

Effet inductif (+I) sur l'acidité

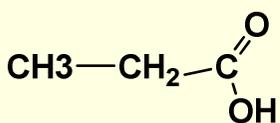
- Les groupements **donneurs** par effet inductif (+I) **diminuent** l'acidité.



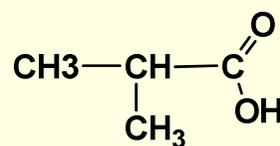
pka 3.75



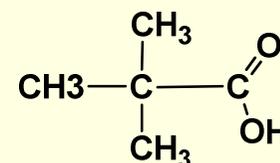
4.76



4.86



4.88



5.05



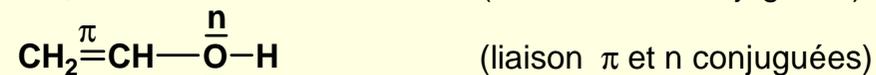
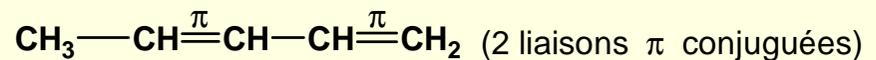
L'acidité diminue car
(+I) augmente

CONJUGAISON ET AROMATICITE

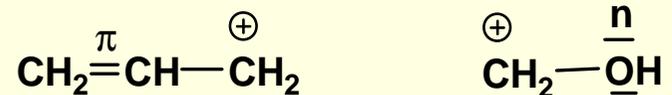
Conjugaison

La conjugaison concerne les électrons π de la liaison multiple et les doublets non liants n des hétéroatomes et des halogènes.

Exemple :



Remarque : On peut avoir conjugaison entre une **orbitale vacante** et une liaison π ou n .

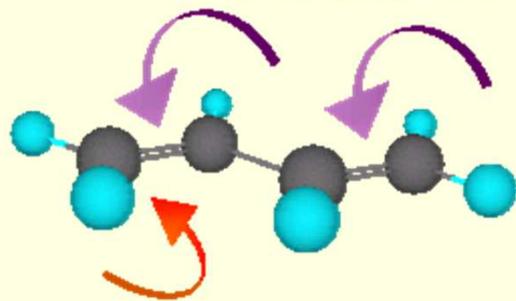


N.B. Les liaisons π et n sont conjuguées quand elles sont séparées par une seule simple liaison.

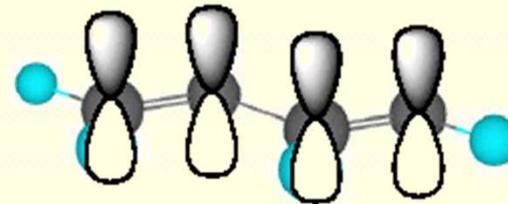
Butadiène :

Le butadiène présente quatre carbones sp^2 , trigonaux plans.

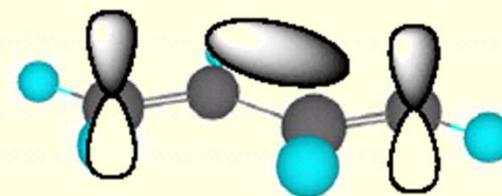
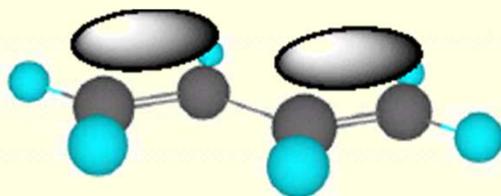
Deux liaisons Π



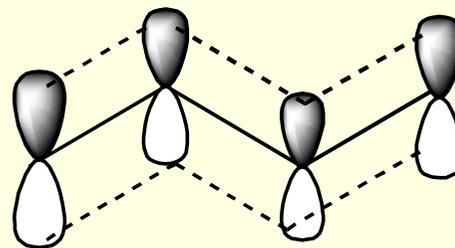
Recouvrement d'orbitale p_z



deux recouvrements des orbitales p_z sont possibles :



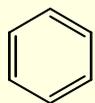
Ces deux formes ne représentent pas la réalité. Celle-ci est intermédiaire entre les deux :



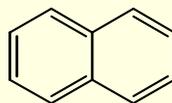
Aromaticité

Les systèmes cycliques contenant un nombre impair de doublets π et n conjugués sont dits **aromatiques**. Ces composés vérifient la règle de **Huckel** : $4n + 2$ (n : nombre d'électrons π et n)

Exemple :



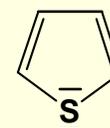
Benzène



Naphtalène



Pyrrole



Thiophène

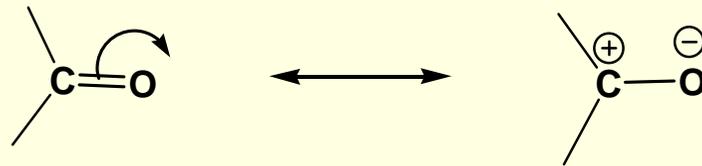
EFFET MÉSOMÈRE

- Se transmet par les électrons π et parfois par les électrons π et n .
- Il y a deux effets mésomères **attracteurs** d'électrons (**-M**) et **donneurs** (**+M**).

Effet mésomère attracteur (-M)

Les groupements attracteurs (**-M**) sont les hétéroatomes (O, N, S) hybridés **sp** et **sp²** et tout atome chargé positivement.

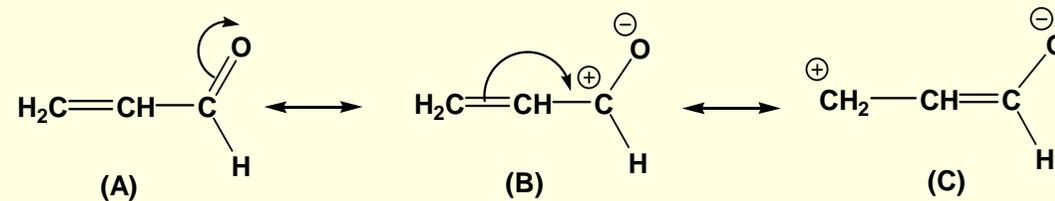
Groupement carbonyle



 : indique la migration de 2 e-

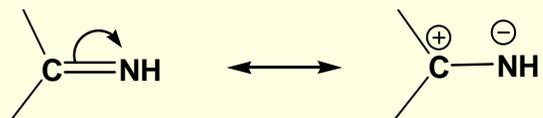
 : signifie la délocalisation (mésomérie ou résonance) des e-

■ Exemple :



- (A), (B) et (C) sont des formes limites (formes de résonance).

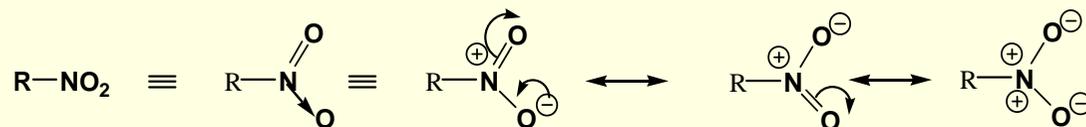
2) Imines



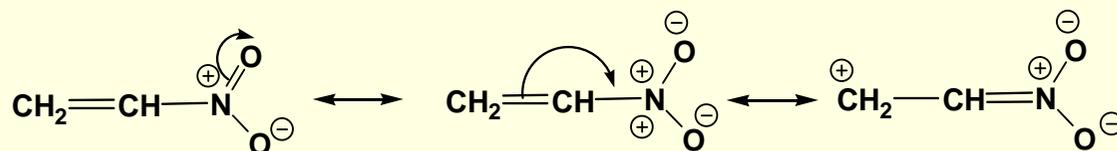
3) Nitriles



4) Dérivés nitrés



Exemple

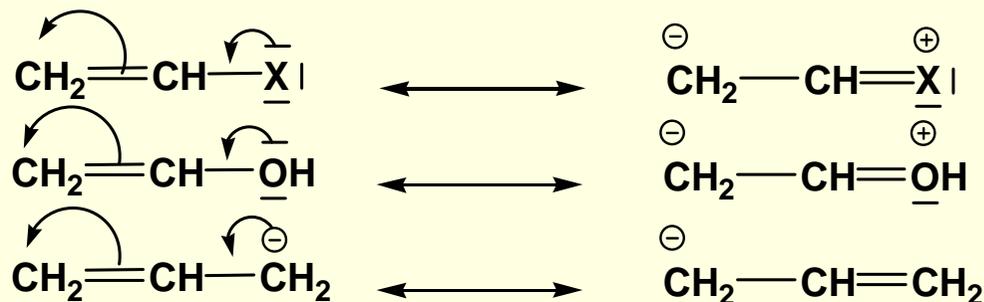


Remarque : Les effets mésomères attracteurs (-M) augmentent l'acidité et diminuent la basicité comme les effets inductifs attracteurs (-I).

Effet mésomère donneur (+M)

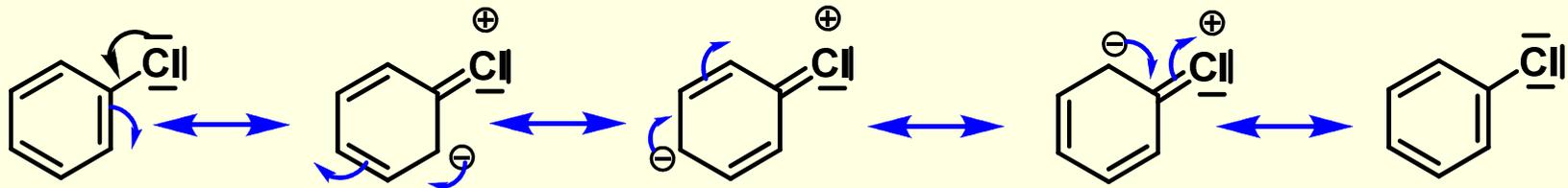
Les groupements donneurs par (+M) sont les hétéroatomes hybridés sp^3 , les halogènes (Cl, Br, I, F) et tout atome chargé négativement.

■ **Exemple:**



- **Remarque** : Les effets (+M) augmentent la basicité et diminuent l'acidité comme les effets donneurs par (+I).
- **N.B.** Si les deux effets (inductif et mésomère) vont en sens contraire, c'est l'effet mésomère qui l'emporte. Cas des halogènes et hétéroatomes hybridés sp^3 **si le doublet n est conjugué.**

Exemple d'Effet Donneur



L'alkylbenzène exerce des effets électroniques donneurs.

Exemple

