

CHAPITRE III-COURS SUR LES EFFETS ELECTRONIQUES

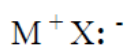
GÉNÉRALITÉS

On note 2 types d'effets électroniques, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π et les électrons n. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte

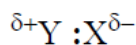
I-POLARITÉ et POLARISATION des LIAISONS

1) Repartition électronique dans les molécules organiques : La repartition électronique au sein d'une molécule détermine en très grande partie sa réactivité. Cette repartition n'est généralement pas symétrique.

- ❖ Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (X-X), le doublet d'électrons est partagé entre les deux atomes. Le nuage électronique se répartit équitablement sur les deux atomes. Il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).
- ❖ Si les deux atomes sont différents (X-Y), c'est l'atome le plus électro-négatif qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'atome le plus électro-négatif : on dit que l'atome le plus électro-négatif polarise le nuage électronique. La liaison est alors polarisée. Il se crée sur les atomes des charges partielles: δ^+ sur l'atome le moins électro-négatif et δ^- sur l'atome le plus électro-négatif.



Liaison ionique



liaison covalente
polarisée



liaison covalente non
polarisée

Rappel : L'électro-négativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne (voir tableau périodique).

Ce mouvement électronique qui résulte de l'approche d'une charge peut affecter aussi des liaisons en chimie organique soit en augmentant, soit en diminuant le moment dipolaire permanent.

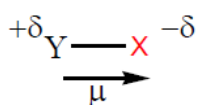
L'électronégativité selon *Pauling* mesure la tendance qu'a un atome dans une molécule à attirer vers lui le nuage électronique

Electronégativités relatives selon Pauling

H 2.1						
Li 1.0		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.1	S 2.5	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.5

II. MOMENT DIPOLAIRE PERMANENT D'UNE LIAISON

La polarisation d'une liaison donne naissance à un dipole électrique caractérisé par un moment dipolaire. Plus la différence d'électronégativité des atomes (ou des groupements liés) est grande, plus le moment dipolaire de la liaison est important.



μ : moment dipolaire, fonction de la charge δ et de l la distance entre le centre des charges positives et celui des charges négatives. $\mu = \delta \cdot l$ en debye

Dans cette formule, μ est en Debye, l est en (Angstrom Å), δ est sans unité. La conversion en unité S.I. (Système International), en Coulomb.mètre, est donnée par : $1 \text{ Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

III. MOMENT DIPOLAIRE PERMANENT D'UNE MOLÉCULE

La valeur du moment dipolaire permanent d'une molécule est obtenue par l'addition vectorielle des moments dipolaires permanents μ des différentes liaisons qui la constituent. La valeur du moment dipolaire permanent μ est accompagnée d'une flèche qui permet de connaître les positions relatives des charges positive et négative : la flèche est dirigée vers la charge négative (dans le chlorométhane, figure 3.3, c'est le chloroforme qui la porte).

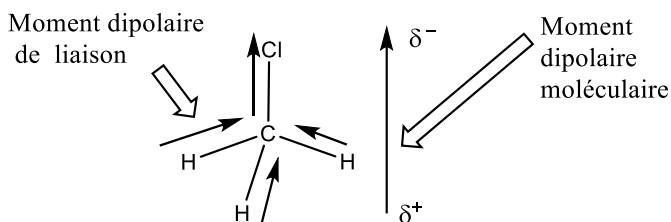


Figure 3.3

Certaines molécules symétriques ont un moment dipolaire nul bien que les dipoles permanents des liaisons qui les constituent aient des valeurs définies : ils s'annulent dans l'addition vectorielle. C'est le cas du tétrachlorure de carbone, du méthane, des *trans*-dihalogénoéthylènes, du benzène, et de ses dérivés disubstitués en position *para* par le même atome ou groupe.

Comme la plupart des composés de la chimie organique, le toluène et la pyrrolidine (un hétérocycle), composés non symétriques, ont un moment dipolaire permanent (figure 3.4).

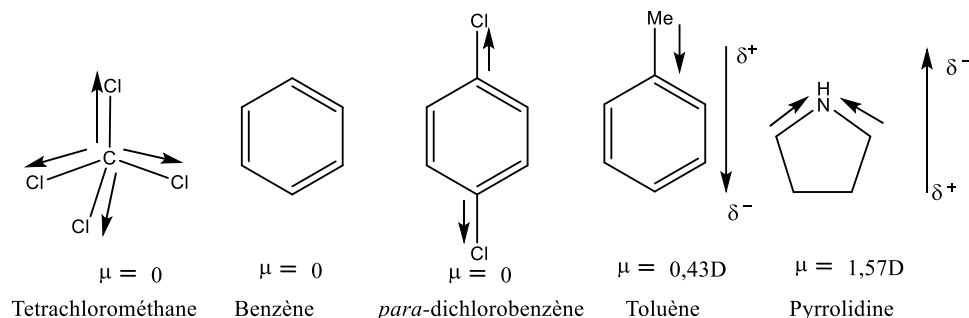


Figure 3.4

IV. ÉLECTRONÉGATIVITÉ DES ÉLÉMENTS

Le recouvrement de deux orbitales appartenant chacune à deux éléments identiques ou différents conduit à une liaison qui correspond à une orbitale moléculaire. Les électrons qui forment la liaison sont soumis à l'attraction qu'exercent ces deux éléments. S'ils sont identiques, et par ailleurs substitués par les mêmes groupements (molécules symétriques) comme les carbones centraux du 2,5-diméthylhexane, les électrons de liaison sont théoriquement au centre de la liaison, dans la mesure où la molécule est considérée hors de son environnement chimique (autres molécules de même nature, solvant...) et physique (charges portées par d'autres molécules, par exemple), lesquels peuvent avoir une influence importante et repousser vers l'un des éléments le doublet de liaison.

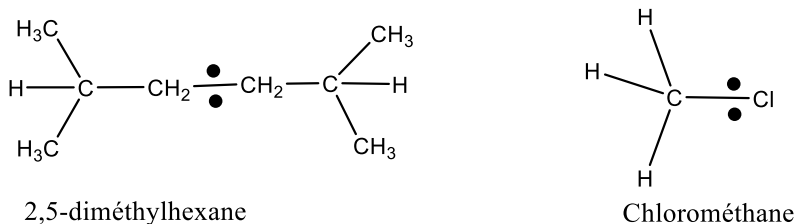


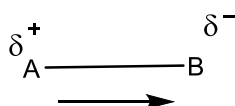
Figure 3.5

Par contre, dans le chlorure de méthyle ou chlorométhane, le doublet d'électrons qui forme la liaison entre le carbone et le chlore est soumis à des attractions différentes de ces atomes qui résultent de leurs configurations

électroniques. Ce doublet est situé plus près du chlore que du carbone ce qui a pour conséquence d'une part, la présence d'une charge négative partielle inférieure en valeur absolue à celle d'un électron sur l'atome de chlore, et, d'autre part, en raison de la neutralité électrique de la liaison, une charge de même valeur absolue mais positive sur l'atome de carbone, ou plus exactement, sur le groupe méthyle. **L'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons de liaison est appelée électronégativité.**

Cette propriété a d'abord été étudiée par Mulliken qui l'a définie comme la moyenne de l'affinité électronique de l'atome (qui mesure sa propension à gagner un électron) et du premier potentiel d'ionisation (qui correspond à l'aptitude avec laquelle le même atome, isolé, peut perdre un électron à l'état gazeux). Pauling (prix Nobel 1954) a proposé une échelle d'électronégativité (tableau 5.1) pour un certain nombre d'éléments, laquelle a été ensuite revue et augmentée par Sanderson (1983) (l'indice « 4 » a été attribué de manière arbitraire au fluor). Ces échelles permettent de prévoir vers quel élément A ou B, les électrons de la liaison A-B vont être attirés, dans la mesure où c'est l'élément à plus forte électronégativité qui les attirera le plus. Considérons que c'est B. Il a un indice d'électronégativité supérieur à celui de A. Dans ce cas, B portera une charge partielle négative $-\delta$, et A une charge partielle égale en valeur absolue à celle de B, mais positive, $+\delta$, avec création d'un dipôle.

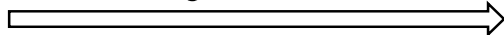
En regardant le tableau 3.1, on voit que tous les éléments situés à gauche du carbone dans les échelles de Pauling ou de Sanderson sont plus électronégatifs que celui-ci et apporteront dans leurs liaisons à cet élément une charge partielle positive. Inversement, ceux situés à sa droite, moins électronégatifs, parfois dits électropositifs par rapport au carbone, lui apporteront une charge partielle négative.



B plus électronégatif que A

Tableau 3.1

	Eléments														
Echelle	F	O	Cl	N	Br	S	I	C	H	P	B	Si	Mg	Na	Cs
Pauling	4	3,5	3,0	3,0	2,8	2,5	2,5	2,5	2,1	2,1	2,0	1,8	1,2	0,9	0,7
Sanderson	4,00	3,65	3,47	3,19	3,22	2,96	2,78	2,74	2,60	2,50	2,27	2,14	1,32	0,83	0,22

Electronégativité décroissante


On peut remarquer que les éléments les plus électronégatifs sont situés dans la partie supérieure droite du tableau de *Mendéléiev*. Pour une famille d'éléments donnée, elle décroît du haut vers le bas du tableau (ex : F, Cl, Br, I). Elle croît dans une période donnée de la gauche vers la droite (dans le sens des numéros atomiques croissants). Ex : ${}^7\text{N} < {}^8\text{O} < {}^9\text{F}$. Par extension, on peut calculer l'électronégativité de groupes.

Tableau 3.2

Groupe	-CH ₃	-CH ₂ Cl	-CHCl ₂	-CCl ₃	-CN	-NO ₂
Electronégativités	2,47	2,54	2,66	2,60	3,23	3,42

Enfin, l'électronégativité du carbone varie selon son état d'hybridation. L'ordre dans lequel l'électronégativité décroît est le suivant : carbone hybridé « sp » > carbone hybridé « sp² » > carbone hybridé « sp³ ». (figure 3.6).

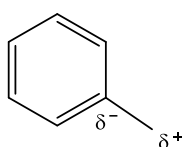


Figure 3.6

Le groupe phényle entièrement constitué de carbones hybridés « sp² » a une électronégativité de 2,71 alors que le moment dipolaire de la molécule est nul.

V. L'EFFET INDUCTEUR (OU INDUCTIF)

1 – DEFINITION

Une molécule en chimie organique est constituée d'atomes liés entre eux par une ou plusieurs liaisons covalentes c'est-à-dire par un ou plusieurs doublets d'électrons. Si un atome ou un groupement de cette molécule a un caractère électro-négatif supérieur au carbone auquel il est lié (par exemple, un halogène, figure 5.7), il attire le doublet d'électrons de la liaison qui le retient à ce carbone, ce qui a pour conséquence la création d'une liaison polarisée, et par conséquent, d'une charge partielle positive δ^+ pour le carbone, et d'une charge partielle négative δ^- pour lui (autrement dit si le moment dipolaire part du carbone vers un atome ou groupes d'atomes plus électro-attracteurs), on parle de l'effet inductif accepteur ou attracteur de l'atome ou groupe d'atomes, plus électro-négatif que le carbone ou encore effet électro-attracteur noté $-I$).

Inversement, les éléments ayant un indice d'électronégativité plus petit que celui du carbone, (c'est-à-dire que le moment dipolaire de la liaison va de l'élément vers le carbone) et en particulier les métaux (Mg, Cu, mais pas Na ou K), exercent un effet inducteur donneur (effet électro-donneur noté $+I$) : le carbone prend alors une charge partielle négative δ^- , et l'élément qui lui est lié prend une charge partielle positive.

Effect attracteur $-I$	Effet donneur $+I$
Le Br est a un effet inducteur attracteur, il attire vers lui les électrons	Le groupe MgX est donneur d'électron et le carbone est accepteur

Remarque : Il existe une liaison purement ionique entre le carbone et le sodium ou le potassium (le carbone et le métal portent chacun, une charge entière respectivement négative et positive).

- Le cas du lithium, autre métal alcalin, est plus complexe. Le type de liaison avec le carbone dépend alors du solvant. Le plus souvent, les deux types de liaisons coexistent avec des pourcentages variables. Toutefois, dans les solvants très polaires, la liaison est plutôt ionique, et dans les solvants semi-polaires ou non polaires, la liaison est plutôt covalente.
- En bref le carbone va donner avec les métaux une famille de composés appelée les organométalliques

Si on considère la molécule de chlorure de méthyle CH_3Cl , en raison de la neutralité électrique de la molécule, la valeur absolue de la charge partielle négative portée par le chlore est égale à celle, positive, des atomes C et H qui constituent le groupe méthyle (figure 3.8).

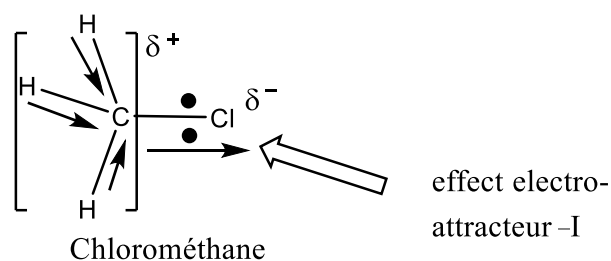


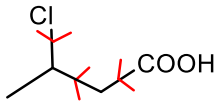
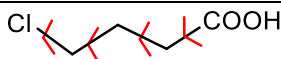
Figure 3.8

2. PROPAGATION DE L'EFFET INDUCTIF ; INFLUENCE SUR LES FONCTIONS ACIDES OU BASIQUES

a- A TRAVERS LES LIAISONS σ

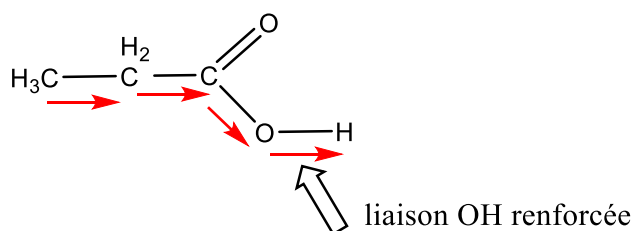
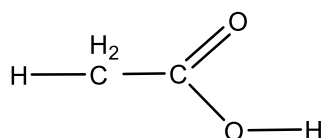
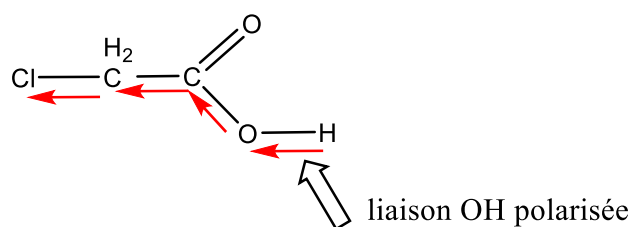
Les charges partielles créées au niveau du carbone et de l'élément plus électronégatif ou moins répercutent l'effet induit sur les autres doublets de liaisons de la molécule avec de nouvelles polarisations. Globalement, au sein d'un composé organique l'effet inductif se transmet le long des liaisons σ . On considère généralement que l'effet inductif, dû à un élément très électronégatif (ou électropositif), devient négligeable, voire inexistant, après une suite de trois liaisons (voir tableau ci-dessous, effet inductif du chlore sur le groupe acide).

Acide	PKa
 acide butanoïque	4.90
 acide 2-chlorobutanoïque	2.87

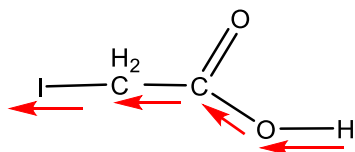
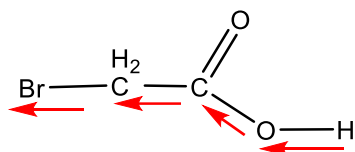
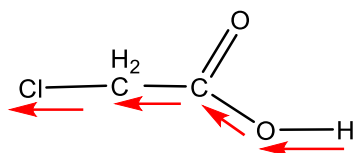
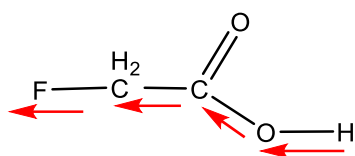
 acide 3-chlorobutanoïque	4.06
 acide 4-chlorobutanoïque	4.82

Conclusion : Un atome ou un groupe d'atome (ici COOH) est capable de ressentir les effets inductifs d'un autre atome (ici Cl), si celui-ci n'est pas très éloigné.

Par ailleurs, on peut démontrer facilement l'influence des groupes $-I$ ou $+I$ en étudiant les pK_a de l'acide acétique, de l'acide chloracétique et de l'acide propionique. La valeur du pK_a définit la force de l'acide, plus le pK_a est faible, plus l'acide est fort, ce qui correspond à une polarisation élevée de la liaison OH avec libération facilitée en milieu aqueux d'un ion hydroxonium, H_3O^+ , à côté de l'anion carboxylate, $RCOO^-$, pour un acide organique, $RCOOH$. On remarque que le chlore, élément à effet $-I$ augmente l'acidité dans la mesure où il augmente la polarisation de la liaison O-H de la fonction acide (le doublet de liaison se rapproche un peu plus de l'oxygène et s'éloigne de l'hydrogène), tandis que le groupe méthyle, à effet $+I$ tend à rendre la liaison O-H moins polarisée, donc à diminuer l'acidité.



Inversement, les effets inducteurs d'atomes ou de groupes peuvent être quantifiés par l'étude des pKa des acides qu'ils substituent. Parmi les quatre acides monohalogénés dérivés de l'acide acétique, et en fonction de leurs pKa, on observe le classement suivant des effets inducteurs – I :



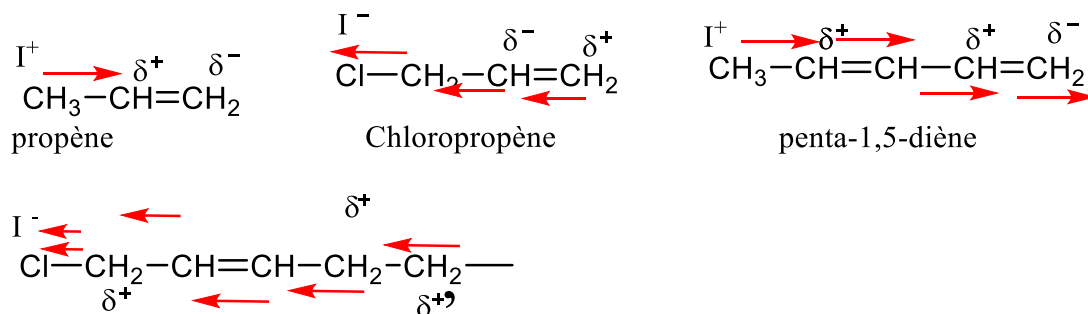
pKa	Halogène	Indice d'électronégativité
2,66	F	4
2,86	Cl	3
2,88	Br	2,8
3,12	I	2,5

Conclusion : $F > Cl > Br > I$. (> plus électronégatif que)

De même, les groupes électrodonneurs +I augmentent la basicité d'un composé basique comme une amine. Par exemple, l'ammoniac NH_3 a un pKa de 9,27 et la méthylamine CH_3-NH_2 un pKa de 10,62, donc plus basique.

b – À TRAVERS LES LIAISONS π

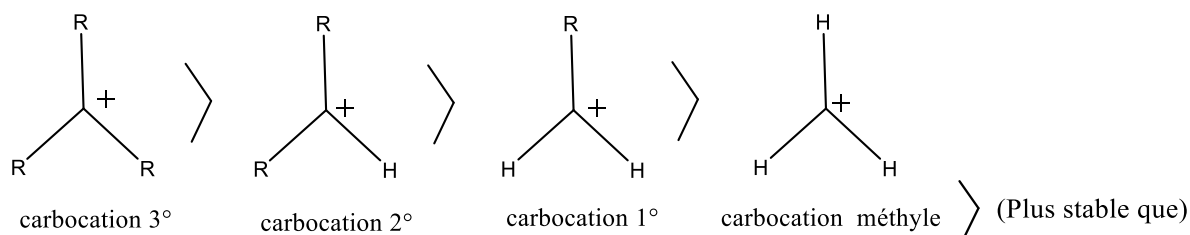
Les liaisons pi, en raison de leur forte densité en électrons, sont plus aptes à transmettre l'effet inductif d'un atome ou d'un groupe d'atomes. En effet, les électrons qui constituent les liaisons p ont la particularité d'être « plus mobiles » que les électrons des liaisons s. La conséquence de cette propriété est la transmission quasi-intégrale de l'effet exercé par un groupe inducteur lié à un carbone d'une double liaison, vers l'autre carbone de celle-ci. Autrement dit une liaison double sera plus facilement polarisable et le déficit ou excédent d'électron sera d'autant plus marquée d'un bout qu'à l'autre de la liaison.



Ainsi, dans le propène, l'effet $+I$ du groupe méthyle est transmis intégralement au carbone « sp^2 » non substitué : c'est lui qui porte la charge partielle et non le carbone hybridé « sp^2 » directement lié au groupe inducteur (figure 5.18). Si plusieurs doubles liaisons se succèdent, séparées par des liaisons π (ce qu'on nomme doubles liaisons conjuguées), comme dans le penta-1,3-diène, l'effet inducteur est transmis intégralement jusqu'au dernier carbone hybridé « sp^2 » de cette chaîne. Si une double liaison (groupe vinyle) est isolée dans une chaîne carbonée constituée de liaisons σ , l'effet inducteur est totalement transmis à travers elle.

3.5.3 ADDITION DES EFFETS INDUCTIFS

Les effets inductifs peuvent s'additionner. Ainsi dans un composé du type B-A-B, A subit deux fois l'effet inductif de B. la stabilité décroissante des carbocations tertiaires, secondaires et primaire illustre l'accumulation des effets inductifs.



la croissance de l'acidité pour les acides mono-, di-, et trichloracétiques (additivité d'effets $-I$) ou sa décroissance, pour les acides acétique, isobutyrique (ou 2-méthylpropionique) et triméthylacétique (additivité d'effets $+I$) sont un autre exemple

COMPOSES	pKa	
CH ₂ ClCOOH	2,86	acidité croissante ↓
CHCl ₂ COOH	1,29	
CCl ₃ COOH	0,65	
CH ₃ COOH	4,76	acidité décroissante ↓
(CH ₃) ₂ CHCOOH	4,86	
(CH ₃) ₃ CCOOH	5,05	

l'augmentation de la basicité par l'effet inducteur +I du groupe méthyle, pour la série : ammoniac, méthylamine, diméthylamine, caractérisée par une densité électronique accrue autour de l'azote dont le doublet libre est capable de retenir un proton, d'où son caractère basique. La triméthylamine qui devrait être plus basique que la diméthylamine a un pKa de 9,80. C'est une « anomalie » qui s'explique par la gêne stérique autour de l'azote provoquée par les trois groupes méthyles et qui rend difficile l'approche du proton.

Composés	pKa	
: NH ₃	9,27	basicité croissante ↓
$\text{NH}_2\text{--CH}_3$	10,62	
$\text{N(CH}_3)_3$	10,77	

Les composés organiques sont principalement formés de carbone et d'hydrogène. Par conséquent les éléments autres que le carbone et l'hydrogène sont des hétéroatomes. Les atomes (ou groupes d'atomes) différents de l'hydrogène liés à un carbone sont appelés des substituants. On parlera donc particulièrement d'effet inductif attracteur, ou donneur, d'un substituant par rapport au carbone.

3.5.4 SUBSTITUANTS A EFFET ATTRACTEUR (-I)

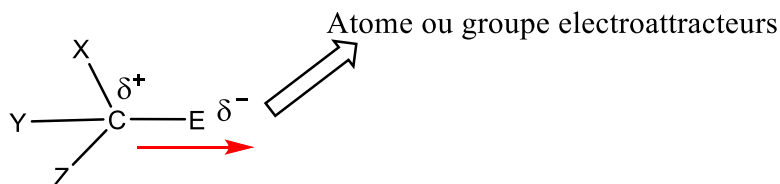
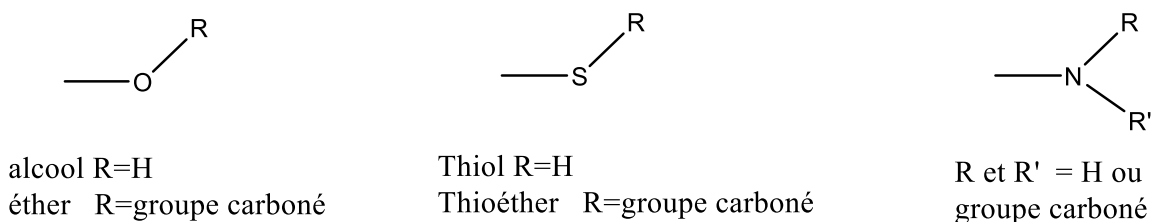


Figure 3.9

On distingue parmi les atomes et groupes à effet inducteur électroattracteur -I (figure 3.9)

:

- les halogènes, -F, -Cl, -Br, -I,
- les groupes neutres constitués à partir d'un hétéroatome bi ou trivalent comme l'oxygène, le soufre ou l'azote (figure 3.10),



groupe carboné = alkyl, aryl, aryl et alkyl

Figure 3.10

- les groupes chargés positivement constitués à partir d'un hétéroatome bi ou trivalent (effet inducteur -I très fort) (figure 3.11). Leur effet est particulièrement puissant.

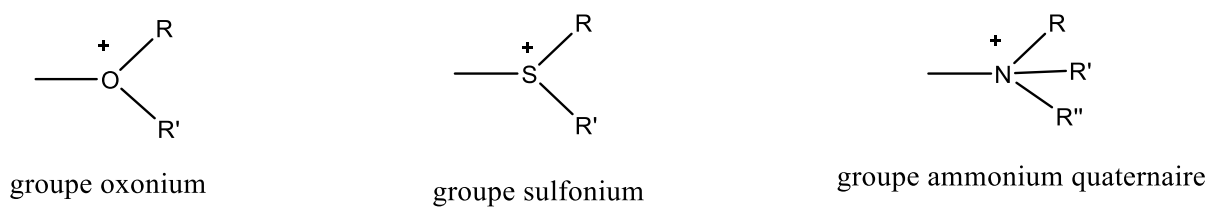
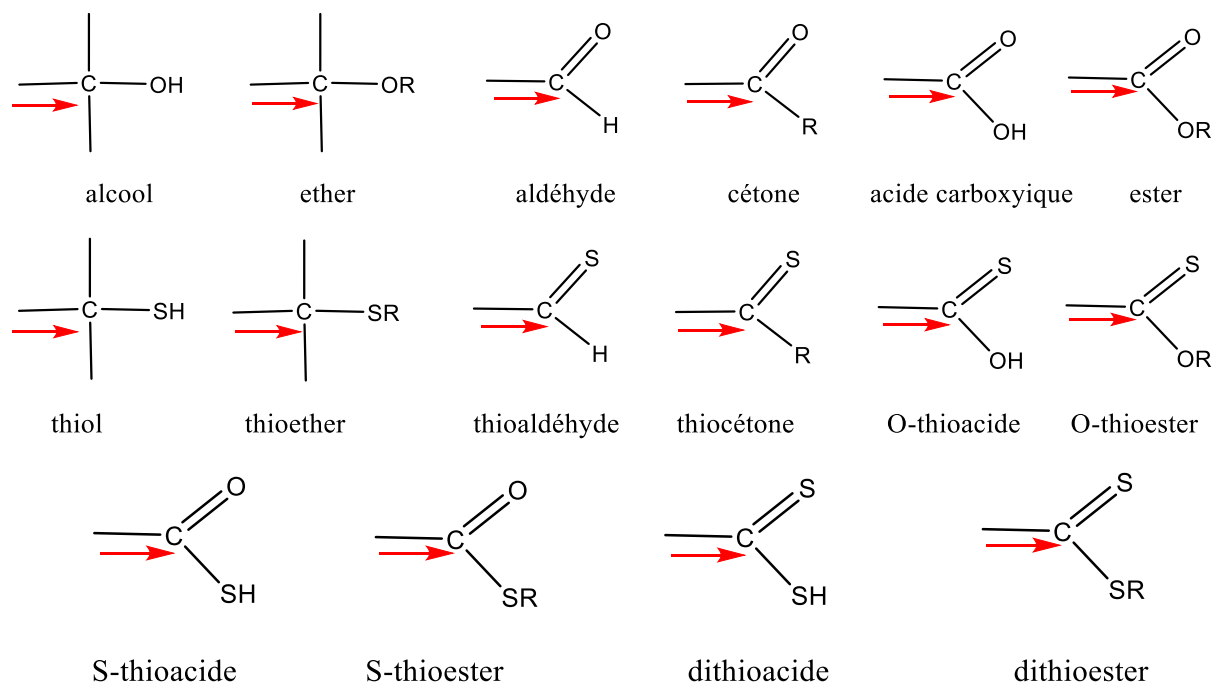


Figure 3.11

- Les groupes constitués d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes électronégatifs **Figure 3.12**,



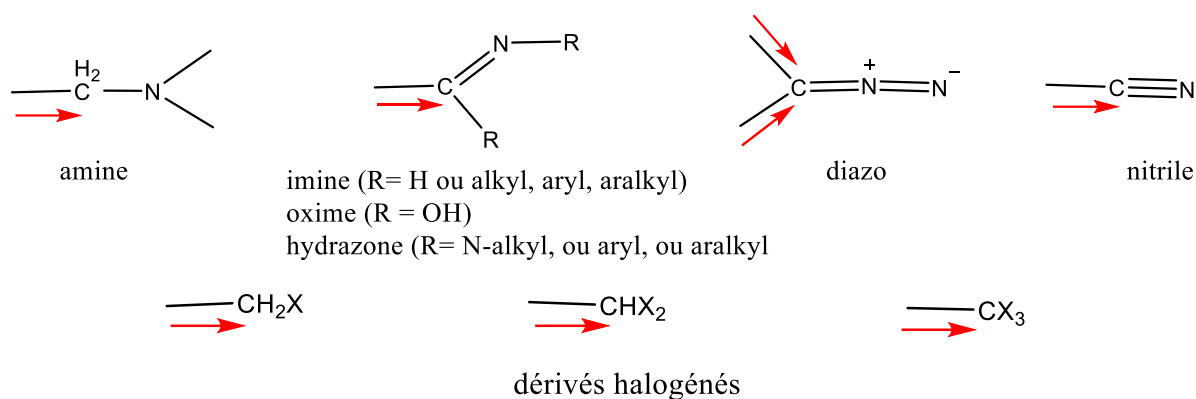


Figure 3.12

- les groupes, chargés ou non, constitués de plusieurs hétéroatomes électronégatifs (effet inducteur fort)

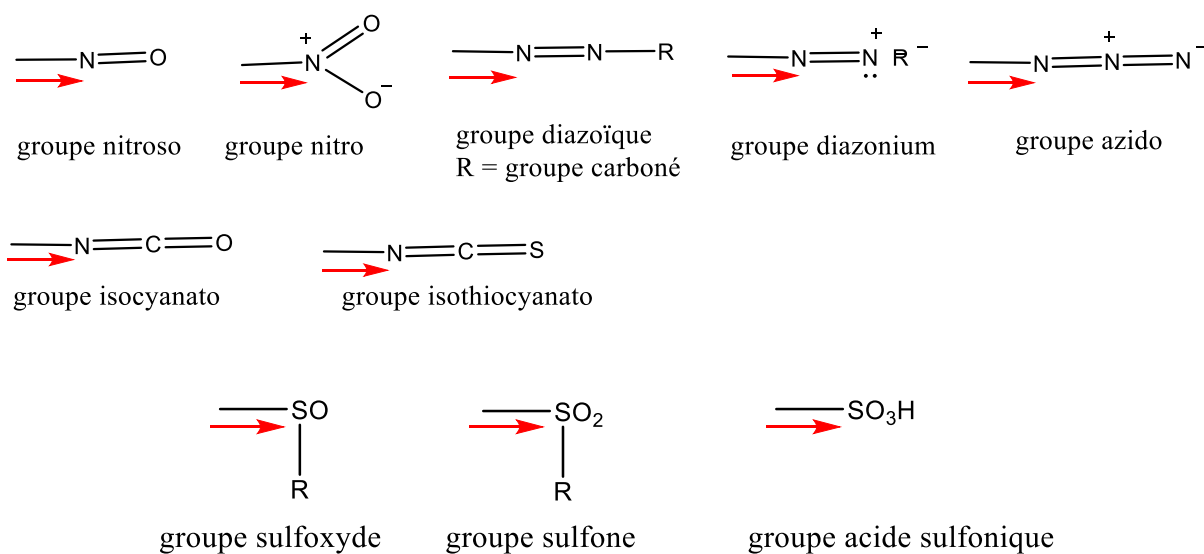


Figure 3.13

- les groupes dérivés d'alcènes, d'alcynes, ou du benzène (et leurs dérivés polycycliques ou tout autre cycle aromatique (figure 3.14),

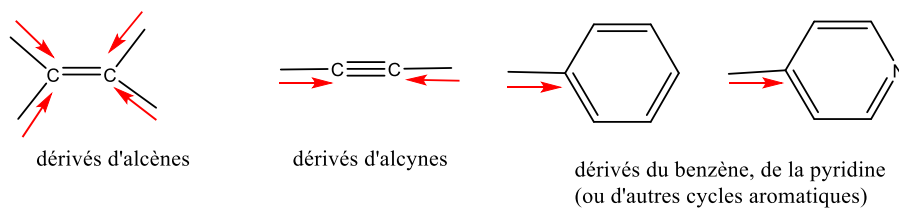


Figure 3.14

3.5.5 SUBSTITUANTS A EFFET DONNEUR (+I)

Les groupes à effet inducteur électrodonneur +I (figure 5.15), sont en nombre moins important que ceux à effet inducteur électroattracteur -I. Ce sont principalement des groupes alkyles. Leur propriété provient de la faible électronégativité des atomes d'hydrogène (indice d'électronégativité : 2,1) par rapport à celle du carbone (indice d'électronégativité : 2,5) qui rapproche les doublets de liaison C-H du carbone ; le groupe *tertiobutyle* (*t*-Bu) exerce l'effet le plus fort par rapport aux groupes *isopropyle* (*i*-Pr) et méthyle (Me) (figure 3.16).

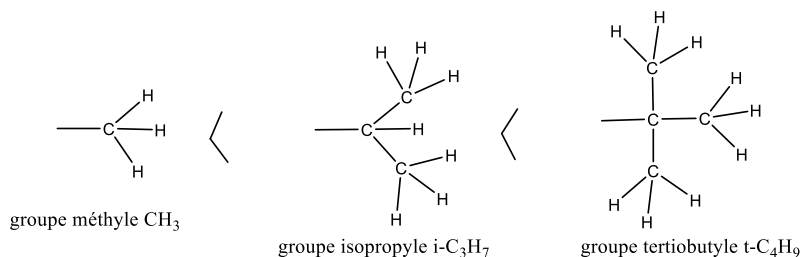
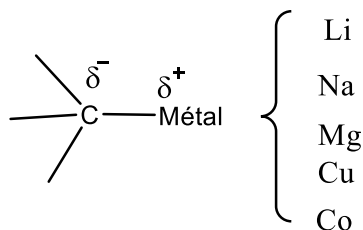


Figure 3.16

Relativement peu d'hétéroatomes (les alcalins et les alcalino-terreux) ont un effet inductif donneur. On peut citer le lithium, le sodium, le magnésium, le cuivre, le cobalt



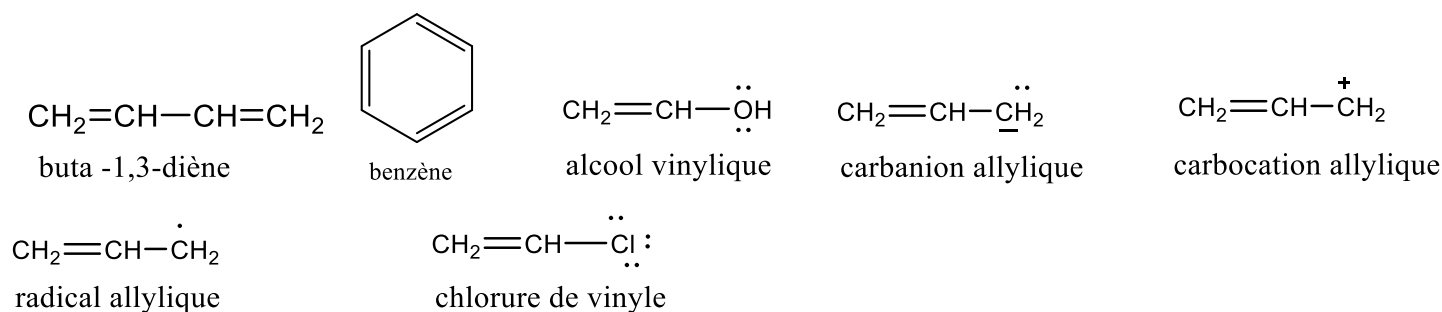
- les boranes

-BRR'R''

VI. L'EFFET MÉSOMÈRE, LA RÉSONANCE ET LES FORMES LIMITES

L'**effet mésomère** est un effet électronique important dans la réactivité des molécules comportant des doubles liaisons et des électrons π (doublets non liants). Il correspond au déplacement d'électrons π ou p libres. Afin de d'illustrer cet effet électronique, on écrit les formes mésomères limites. La répartition électronique probable de la molécule étant une moyenne de ces formes limites. Lorsque plusieurs paires d'électrons π ou p sont séparées par une seule liaison σ , un phénomène de délocalisation se produit par effet mésomère.

Il n'est pas toujours possible de décrire les propriétés physico-chimiques des molécules organiques par une seule formule développée. C'est le cas de certaines molécules dont les doubles liaisons sont conjuguées, (alternance entre une liaison multiple et une simple liaison) telles que le 1,3-butadiène, ou le benzène ou d'autres molécules dans lesquelles une double liaison est conjuguée, soit avec un hétéroélément (N, S, O,...) possédant un doublet libre non liant, (ex : amine vinylique, éther vinylique), soit un atome de carbone chargé négativement (ex : carbanion allylique), ou positivement (ex : carbocation allylique), soit un atome disposant d'un électron célibataire (ex: radical allylique).



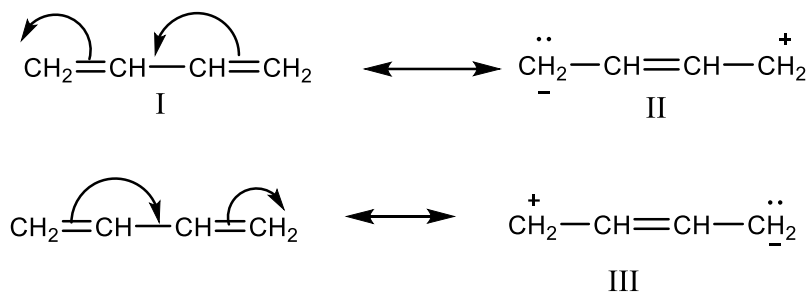
Ces molécules existent dans un état hybride entre plusieurs structures électroniques virtuelles qui résonnent entre elles, appelées structures ou formes limites (canoniques peut remplacer limites),

Remarque: Toutes ces structures hybrides essaient d'expliquer la plupart des propriétés physicochimiques ou chimiques du composé mais aucune, à elle seule, ne peut décrire toutes ces propriétés. Ces formes limites ne sont qu'une écriture, par nature, statique, pour représenter un système dynamique. Ces structures limites n'ont ni réalité physique, ni existence indépendante, et, par conséquent, elles ne peuvent pas être considérées comme des composés différents, en équilibre chimique.

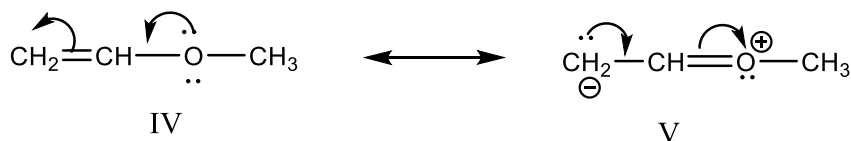
C'est le phénomène appelé mésomérie (qui signifie « entre plusieurs formes ») ou résonance. Ce phénomène est symbolisé par la double flèche $\longleftrightarrow$ qui sépare les différentes structures limites.

Attention : ne pas confondre cette double flèche $\longleftrightarrow$ avec le signe caractéristique des équilibres chimiques $\rightleftharpoons$ et qui n'ont aucun rapport entre eux.

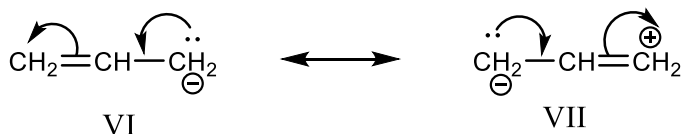
La molécule de butadiène est un hybride de résonance entre les 3 structures limites (ou canoniques) fictives I, II et III.



N.B. Les flèches utilisées figurent les mouvements fictifs des doublets électroniques qui conduisent à l'écriture des différentes structures limites et n'ont pas la même signification que celles utilisées pour décrire les mouvements électroniques dans les réactions. **Elles ne représentent que le sens de la délocalisation des électrons** ce qui permet d'écrire la formule limite. A l'inverse du butadiène qui est symétrique, ce sens est défini et unique pour les molécules dissymétriques (forms limites IV et V, d'une part, et VI et VII, d'autre part). Comme pour l'effet inductif, certains atomes ou groupes d'atomes exercent un effet mésomère électrodonneur noté (+M) et d'autres un effet mésomère électroattracteur noté (-M).

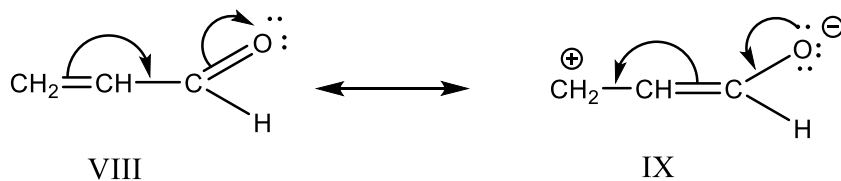


Effet électrodonneur du methoxy (+M)



carbanion allylique

Effet électrodonneur du carbanion (+M)



prop-2-èn-1-al
acroleine

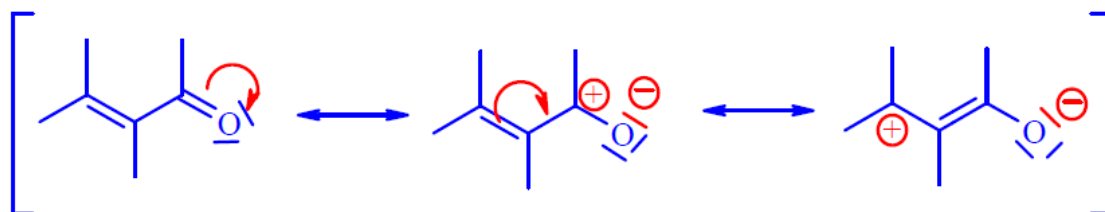
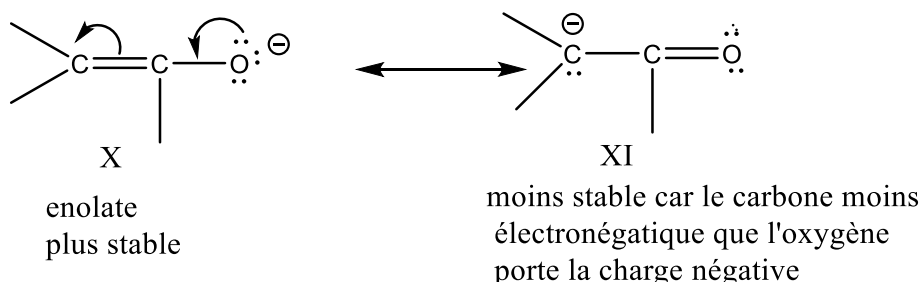
Effet électroattracteur du groupe carbonyle (-M)

Toutes les formes limites d'un composé n'ont pas la même « stabilité ». Les plus « stables » (énergie interne la plus faible) sont les plus contributives à la représentation de la molécule, celles qui ont un « poids » plus important. Ce sont celles :

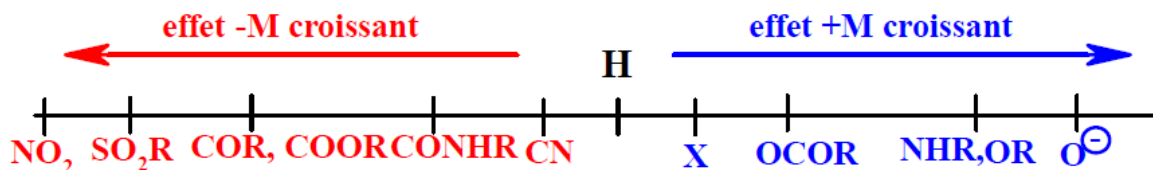
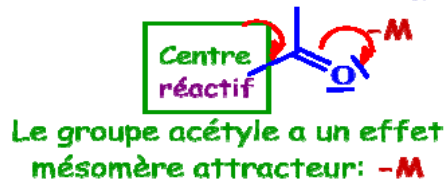
- qui présentent le nombre le plus élevé de doubles ou triples liaisons conjuguées non chargées (formule I du butadiène et formule IV de l'éther vinylique)
 - qui sont chargées mais dont les charges de signes contraires sont les plus proches l'une de l'autre.
- Par contre, la présence de deux charges de même nature sur deux atomes liés rend la formule limite totalement instable.

N.B Les formules limites ayant plus de deux charges sont instables et peu contributives.

- qui portent une charge sur un atome en accord avec son électronégativité. Par exemple, une forme limite avec une charge positive sur un carbone et une charge négative sur un oxygène est plus stable que si les charges sont inversées sur ces deux atomes, car le carbone est moins électronégatif que l'oxygène .



Classement des effets mésomères:



La transmission de l'effet mesomere est assurée par la conjugaison.

Remarque : Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mesomeres doivent être globalement neutre (autant de charges(+) que de charges (-)). Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager

plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement. Les groupements donneurs (note +M) sont OH, NH₂ et Les groupements attracteurs (note -M) sont C=O, C=N

1. GROUPEMENTS À EFFETS MÉSOMÈRES

Groupements à effets mésomères

<i>Donneur (+M)</i>			<i>Attracteur (-M)</i>		
O ⁻	S ⁻	NR ₂	NO ₂	CHO	CN
NHR	NH ₂	NHCOR	COR	CO ₂ H	SO ₂ R
OR	OH	OCOR	CO ₂ R	SO ₂ OR	CONH ₂
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR ₂		
R	Ar				

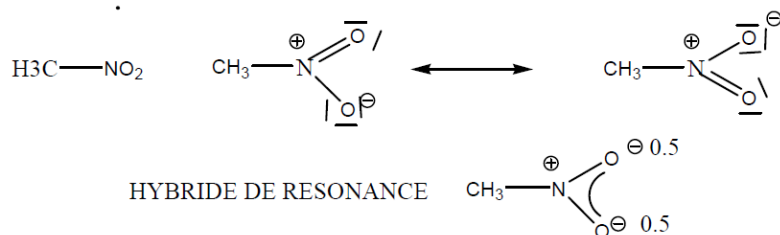
2-CONJUGAISON, RÉSONANCE et MÉSOMÉRIE

1) Mésonérie et Résonance :

En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures de Lewis.



Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons p ou n (doublet libre). On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons. Les 2 représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères. La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison, **une hybride** de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites. Les formes mésomères sont imaginaires mais l'hybride de résonance est bien réel :



Remarque : Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus la stabilité est grande.

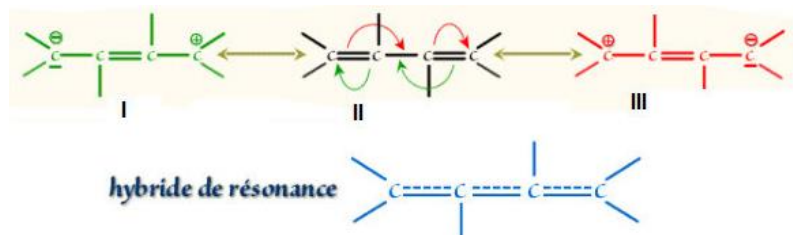
La mesomerie permet de decrire la delocalisation des electrons π , des doublets d'electrons libres n et des charges dans les molecules conjuguées.

Remarque : la conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molecules insaturees.

3) La mésomérie des systèmes insaturés :

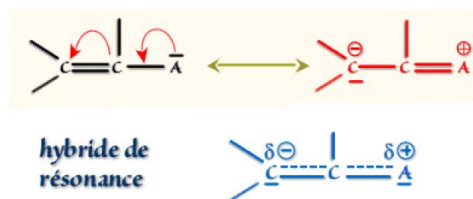
a) Les principaux systèmes conjugués :

Electrons π :

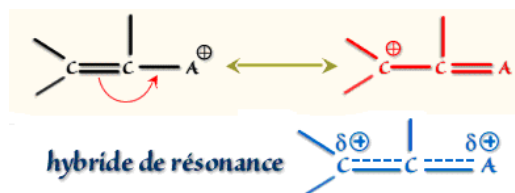


Ces trois formes mesomeres, appelees egalement formes de resonance ou formes limites n'existent que sur le papier. Le butadiene n'est pas un melange de (I), (II) et (III) mais une molecule unique qu'aucune de ces structures ne peut représenter a elle seule.

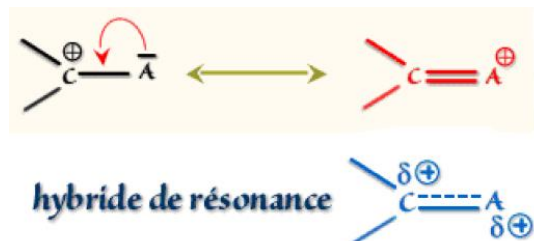
Electrons π et electrons n :



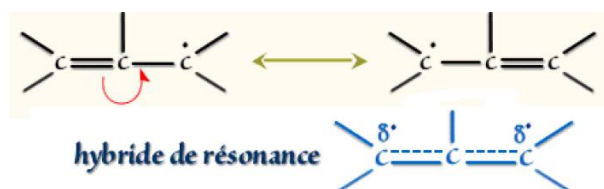
Electrons π et vacances électroniques :



Electrons n et vacances électroniques :



Electrons π et électron célibataire :



REMARQUES GENERALES POUR L'ECRITURE DES FORMES MESOMERES

- Tous les atomes participant a des formes mesomeres doivent etre coplanaires
- Seuls les electrons sont delocalises et pas les atomes
- La regle de l'octet est respectee pour les atomes appartenant aux deux premieres lignes du tableau periodique

Resonance & Stabilisation :

La resonance des electrons π dans les molecules insaturees, des systemes conjugues (aussi bien aliphatiques que cycliques) ; s'accompagne d'une stabilisation energetique superieure a celle des systemes non conjugues:

Les molecules representees par plusieurs formes de resonance sont generalement plus stables et donc moins reactives que les molecules non conjuguees.

4) Aromaticité :

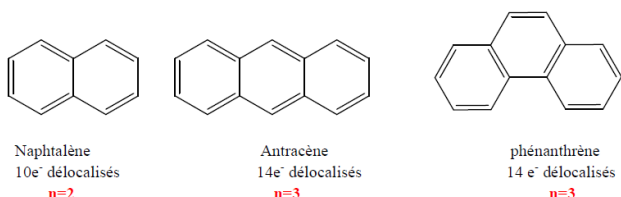
Règle de Hückel : une molecule est aromatique si :

- Elle est monocyclique.
- Elle est plane.
- elle est entierement conjuguee.
- Elle possede $(4n+2)$ electrons p de localisables (n entier : 0, 1, 2, 3...).

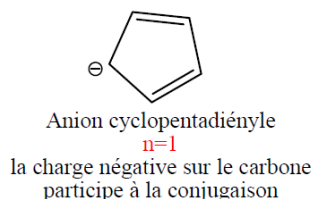
Les molecules cycliques planes possedant $(4n+2)$ electrons π sont aromatiques. Ces molecules possedent une grande stabilite en raison de la delocalisation des electrons π . Ces molecules sont donc peu reactives.

L'aromaticite est un concept applicable a d'autres molecules cycliques ne possedant pas obligatoirement un cycle benzenique:

a) Cette regle peut etre etendue a des **systèmes polycycliques**



b) L'aromaticite s'applique aussi a des **systèmes ioniques** :



c) Cette règle peut etre etendue a des **systèmes hétérocycliques**.

