

But: déterminer la structure électronique des molécules.

Pour déterminer pour une molécules type, les zones riches et les zones pauvres en électrons.

- connaissance des sites réactionnels d'une molécule.
- déduction de leur réactivité (comportement avec d'autres molécules...)

I. Effet inductif (effet électronique)

Les liaisons polaires sont des liaisons à mi chemin entre la liaison covalente pure (2 atomes identiques) et la liaison ionique pur (anion et cations formés).

Entre ces 2 modèles extrêmes, on a les liaisons plus ou moins polarisées qui dépendent de la différence d'électronégativité.

Ex : $A^{\delta+} \text{-----} : \text{---} B^{\delta-} \rightarrow B$ est plus électronégatif que A.

Cette polarité permanente qui affecte la liaison A-B résulte d'un effet inductif de B. (électrons plus proche de B que de A car plus électronégatif).

Il y a formation de charges partielles : δ^- pour B et δ^+ pour A. \rightarrow **effet inductif**

On peut représenter l'effet inductif de B sur A par une flèche vers B.

✦ **Exemple :** chlorométhane CH_3Cl

Cl est plus électronégatif que C, il porte une charge partielle négative.
Le moment dipolaire n'est pas à connaître.

De manière plus générale :

2 possibilités :

- L'atome lié au carbone est plus électronégatif (carbone δ^+)
- L'atome est moins électronégatif (carbone δ^-)

• **Classification des substituants exerçant une effet inductif/ carbone (Ingold) :**

✦ Les substituants ou les atomes électrons-attracteurs qui attirent les électrons possèdent un effet inductif -I (effet attracteur)

Ex : Atomes plus électronégatifs que le carbone (halogènes) groupes d'atomes appauvrit en électrons (NO_2 , NH_3^+ , CO , O , N , CF_3)

✦ Les substituants ou les atomes électrons-donneur qui repoussent les électrons possèdent un effet inductif +I (= effet inductif donneur).

Ex : atomes moins électronégatifs que le carbone (métaux) groupe d'atomes : chaîne alkyle R ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{CH}_3=\text{CH}_2$)

• Transmission de l'effet inductif :

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

Effet -I du chlore sur le carbone qui devient déficitaire en électrons, il attire ainsi à lui les électrons du carbone sur la deuxième liaison (effet inductif).

L'effet inductif est plus important sur la liaison C-Cl que C-C.

Ce phénomène de transmission de la charge passe uniquement à travers les **liaisons σ** .

Cet effet s'atténue avec l'éloignement du substituant polaire. (plus il est loin, plus l'effet s'atténue).
Il disparaît au delà de 3 liaisons.

Intérêt de l'effet inductif : Modification de la réactivité des groupes fonctionnels (acidité, basicité..).

I. La mésomérie et effet mésomère

A. Mésomérie

C'est la conséquence de la grande délocalisation des électrons π .

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 un des 2 atomes de carbone.

On peut écrire une forme limite mésomère ; le C de droite récupère les 2 électrons de la liaison π , celui à gauche est donc déficitaire en électrons (rouge) ou l'inverse (bleu).

Ces 3 formes sont les formes mésomère limites.

→ La structure réelle est un **hybride (de résonance) des formes mésomères limites** (somme pondérée).

• Ecriture des formes mésomères limites :

- Les formes limites mésomère doivent respecter la valence des atomes : le carbone est toujours tétravalent (il ne sera jamais avec 5 liaisons)
 - Les atomes ne doivent pas changer de position relative les uns par rapport aux autres entre 2 formes mésomères, il y a uniquement déplacement d'électrons.
 - Les atomes participant à la mésomérie doivent être coplanaires.
 - Toutes les formes limites n'apportent pas une même contribution à la réalité (ex : une peut rapporter 80% de la réalité, l'autre 20%)
- ♦ les formes non chargées ont plus de poids que les formes non chargées
 - ♦ les formes chargés (-) sur un atome électronégatif ont plus de poids que les formes chargées (-) sur un atome électropositif.

Ex : $\text{C}=\text{O}$: O est le plus électronégatif donc la forme bleue est préférée.

II. Mésomérie et conjugaison (résonance)

Le phénomène de mésomérie peut concerner un domaine de délocalisation des électrons π plus vaste (double liaison alternée π - σ - π que l'on appelle aussi système conjugué). Ex : Buta-1,3-diène (4 formes)

• La conjugaison peut aussi avoir lieu avec :

- une autre liaison multiple (ex triple liaison) π - σ - π
- une doublet électronique non liant (système conjugué π -n)
- une case quantique vide (système conjugué π -case vide) : cas des carbocations

• Conséquence de la mésomérie et de la conjugaison :

- taille des liaisons (ex : C-C : 1,54 Å / C=C : 1,33 Å). $\sigma > \pi$ et la liaison benzène est intermédiaire entre les 2.
- stabilité des molécules : du point de vue thermodynamique, la délocalisation électronique correspond à une baisse de l'énergie interne donc à une stabilisation (énergie de résonance) : **plus une molécule possède de forme mésomère limite, 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**

III. Effet mésomère

C'est la polarisation d'une liaison π (comme inductif pour les σ) résultant d'une mésomérie dissymétrique.

Ex : l'éthylène \rightarrow mésomérie symétrique

Mésomérie dissymétrique : C=O : polarisation de la liaison, mésomérie entre 2 atomes différents.

• Classification des substituants exerçant un effet mésomère :

- les groupements mésomère attracteurs (-M) font apparaître des charges positives sur le reste de la molécule, ils appauvrissent donc le reste de la molécule en électrons.
Ex : NO_2 , CO, COOH, CN
- les groupements mésomères donateurs (+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.
Ex: Halogènes, OH, NH_2

• Comparaison effet inductif/mésomère :

L'effet inductif concerne les liaisons σ .

L'effet mésomère concerne les liaisons π .

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

Ex le déficit électronique de carbone du carbonyle du à l'effet mésomère induit un effet inductif entre les 2 carbones.

Un effet **inductif** peut orienter un effet mésomère.

Ex l'effet inductif d'une groupement CH₃ crée une dissymétrie électronique au niveau de la double liaison (= effet mésomère).

• Conclusion :

- Pouvoir déterminer pour une molécule les zones riches (ou pauvres) en électrons.
- Connaitre les sites réactionnels d'une molécule et déduire leur réactivité.
- **Nucléophile** = riche en électrons (attiré par les noyaux + donc il est -)
- **Électrophile** = pauvre en électrons (attiré par les électrons – donc il est +)

