

EFFETS INDUCTIFS ET MESOMERES LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

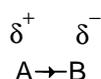
1. Effets inductifs

1.1 Définition

Il s'agit d'un déplacement d'électrons le long d'une liaison σ sous l'influence d'une différence d'électronéutralité entre deux atomes ou groupement d'atomes constituant cette liaison.

On considère une liaison A-B où B est plus électronégatif que A :

- l'atome B a acquis une charge partielle négative δ^- et est dit électroattracteur, il possède un effet - I
- l'atome A a acquis une charge partielle positive δ^+ et est dit électrodonneur, il possède un effet + I

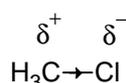


δ^- représente une charge formelle négative et δ^+ représente une charge formelle positive. On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

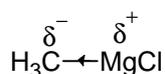
- Groupements à effet inductif donneur (+I).
- Groupements à effet inductif attracteur (-I).

Exemple :

- $\text{CH}_3\text{-Cl}$ Cl est plus électronégatif que CH_3 . (effet - I de Cl et effet + I de CH_3)



- $\text{CH}_3\text{-MgCl}$ CH_3 est plus électronégatif que Mg. (effet - I de CH_3 et effet + I de Mg)



1.2 Groupements à effets inductifs donneurs (+I) et effets inductifs attracteurs (-I)

L'importance de l'effet inductif I est liée à celle de la différence d'électronéativité entre les atomes de la liaison.

Effets inductifs donneurs +I

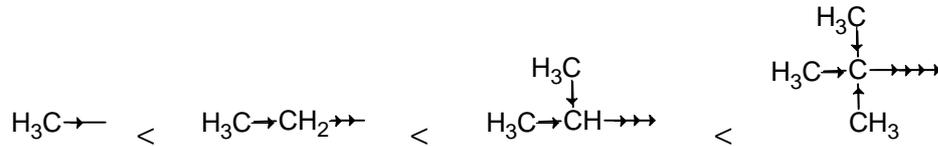
- forts : $\leftarrow \text{Na}$ $\leftarrow \text{Mg}$
- faibles : $\leftarrow \text{R}$ (alkyles)

Effets inductifs attracteurs -I

- forts : $\rightarrow \text{NO}_2$ $\rightarrow \text{C}\equiv\text{N}$ $\rightarrow \text{F}$ $\rightarrow \text{Cl}$ $\rightarrow \text{Br}$ $\rightarrow \text{I}$ $\rightarrow \text{OH}$
- moyens : $\rightarrow \text{OR}$ $\rightarrow \text{NHCOR}$ $\rightarrow \text{COOH}$ $\rightarrow \text{CHO}$ $\rightarrow \text{COR}$

1.3 Propriétés

- L'effet inductif I ne s'exerce que le long des liaisons simples.
- L'effet inductif I se propage le long d'une chaîne mais en s'atténuant assez rapidement.
- Les effets inductifs I sont cumulatifs, ils sont additifs.



2. Effets mésomères

2.1 Définition

• L'effet mésomère se rencontre dans les molécules insaturées possédant des doubles ou des triples liaisons et des doublets non liants. Il s'agit d'un déplacement d'électrons π ou d'électrons p libres (doublets non liants).

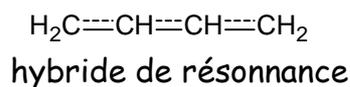
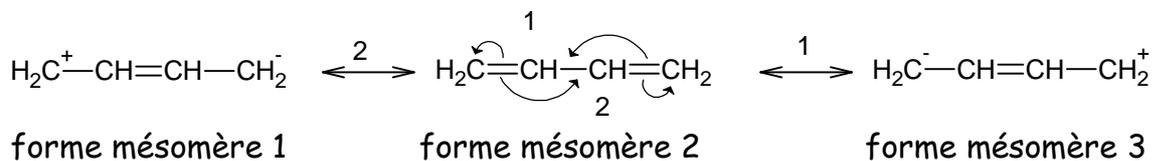
• Il y a possibilité de conjugaison (interaction entre les électrons) s'il existe soit plusieurs paires d'électrons π séparés par une liaison σ , soit des électrons π et des paires non liantes (électrons p) séparées par une seule liaison σ .

• La mésomérie ou résonance (symbolisée par \leftrightarrow) décrit la délocalisation des électrons dans une molécule. La molécule est alors représentée par des formules qui diffèrent par la localisation de certains électrons. Ces formules sont appelées formes mésomères ou formes limites. Plus il y a de formes mésomères, plus le système est stable.

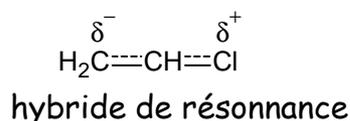
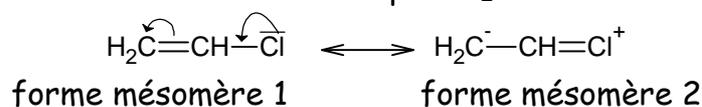
La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites. Les formes mésomères sont imaginaires mais l'hybride de résonance est une représentation réelle qui montre tous les déplacements chimiques lors de la délocalisation.

Exemples :

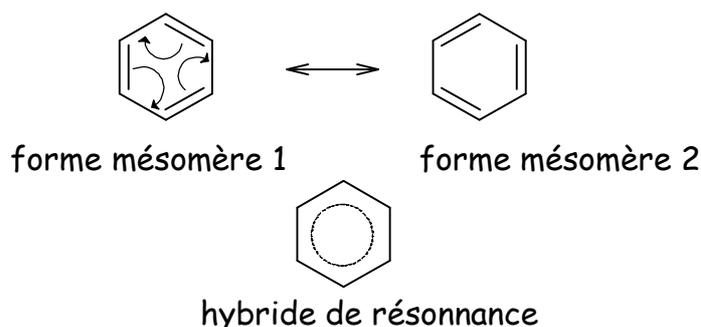
- électrons π - électrons π : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$



- électrons π - électrons p : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$



- benzène :

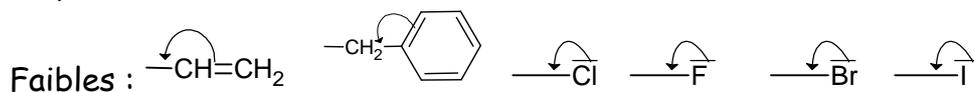
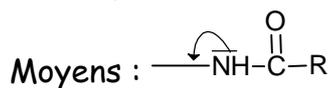
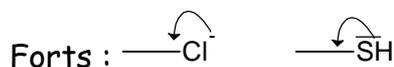


2.2 Propriétés

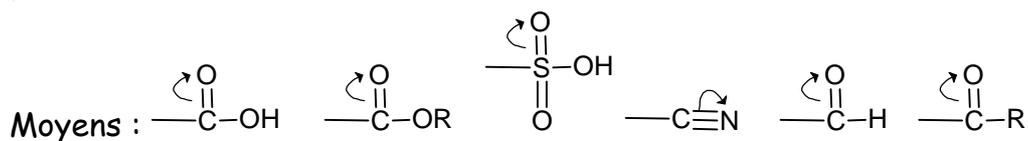
- L'effet mésomère M ne se propage que le long de liaisons π conjuguées. Il est arrêté par deux liaisons σ consécutives.

- Il existe deux types d'effets mésomères :

- les effets mésomères donneurs (+M)



- les effets mésomères accepteurs (-M)



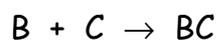
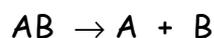
3. Les intermédiaires réactionnels

3.1 Définition

Entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, se forment des intermédiaires réactionnels, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques ne figurent pas dans l'équation bilan.

Exemple : Soit la réaction hypothétique : $AB + C \rightarrow A + BC$

Cette réaction se déroule en deux étapes :



La somme de ces deux étapes est bien l'équation bilan de départ.

L'espèce B n'est ni un réactif, ni un produit, c'est un intermédiaire réactionnel.

3.2 Modes de formation des intermédiaires réactionnels

Les intermédiaires réactionnels apparaissent à la suite de rupture des liaisons chimiques de type homolytique ou hétérolytique.

a) homolytique

On obtient soit des atomes soit des radicaux libres qui sont des groupements possédant un électron célibataire.



b) hétérolytique

On obtient des ions selon la polarité de la liaison A-B. Il s'agit des carbocations et des carbanions.

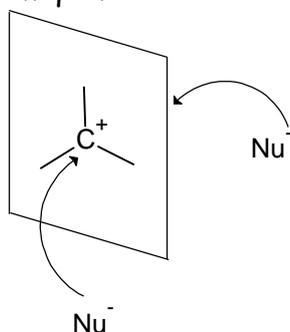


3.3 Les carbocations

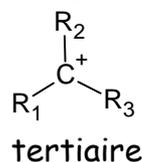
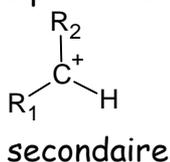
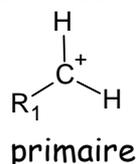
Les carbocations sont des ions positifs qui résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif.

La charge positive est portée par l'atome de carbone et les trois atomes liés à cet atome de carbone sont coplanaires. Ce carbocation possède une géométrie plane.

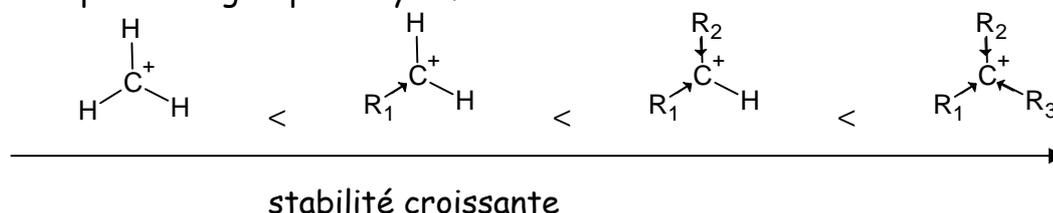
La géométrie de ce carbocation étant plane, l'attaque par un nucléophile est équiprobable de chaque côté du plan. On peut donc obtenir, selon la structure initiale de la molécule, un mélange racémique.



Il existe des carbocations primaires, secondaires et tertiaires.



Ces trois types de carbocations peuvent être stabilisés par effet inductif donneur d'un ou de plusieurs groupes alkyles.

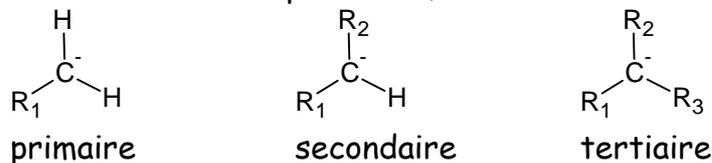


3.4 Les carbanions

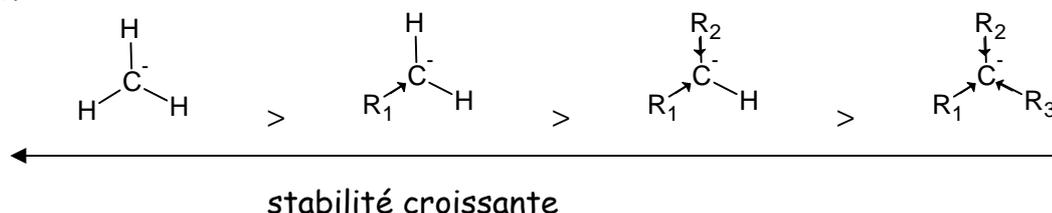
Les carbanions sont des ions négatifs qui résultent d'une rupture hétérolytique et dont la charge négative est portée par un atome de carbone.

Les carbanions possèdent trois liaisons simples et un doublet. Ils possèdent une structure pyramidale.

Il existe des carbanions primaires, secondaires et tertiaires.



Ces trois types de carbanions sont déstabilisés par effet inductif donneur d'un ou de plusieurs groupes alkyles mais peuvent être stabilisés par effet inductif attracteur ou par mésomérie.

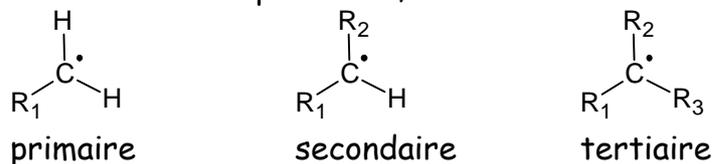


3.5 Les radicaux libres

Les radicaux libres sont obtenus par rupture homolytique. Ils possèdent un électron célibataire et sont notés R[•].

La structure de ces radicaux libres est pyramidale.

Il existe des radicaux primaires, secondaires et tertiaires.



Ces trois types de radicaux libres peuvent être stabilisés par effet inductif donneur d'un ou de plusieurs groupes alkyles.

