

POLARISATION DES LIAISONS INTERATOMIQUES-EFFETS ELECTRONIQUES

Pour la plupart des liaisons intervenant dans les molécules organiques, on rencontre une situation intermédiaire entre une liaison covalente pure et une liaison ionique. Le doublet de la liaison qui se trouve préférentiellement autour de l'atome le plus électronégatif entraîne une variation de la densité électronique donc une polarisation de la liaison à l'intérieur de la molécule.

On distingue deux types d'effets électroniques au sein des molécules organiques, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons (π ou p). Les effets peuvent exister ensemble dans une molécule.

1) Effet inductif : c'est un effet électronique qui se transmet par la liaison covalente simple σ . Il résulte de la différence d'électronégativité qui existe entre les deux atomes liés par cette liaison laquelle se transmet, d'un atome à un autre. A signaler, que son intensité diminue avec la distance.

L'état de polarisation d'une liaison peut être caractérisé par la valeur de son moment électrique (ou moment dipolaire) $\mu = q.l$ (q : valeur absolue de la charge portée par chacun des atomes ; longueur de la liaison) dont l'unité est le Debye (prononcer débaille) $1D = 10^{-18}$ (CGS) ; $1D = 1/3 \cdot 10^{29}$ MKS (coulomb-mètre)

Dans une unité spécifique appelée le Debye (symbole **D**), le module noté μ de ce vecteur est relié à la longueur de liaison l et à la charge partielle δ :

$$\mu = 4,8.l.\delta$$

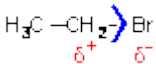
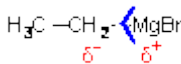
Dans cette formule, μ est en Debye, l est en Å, δ est sans unité. La conversion en unité S.I. (Système International) - le Coulomb.mètre - est donnée par :

$$1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Exemple

Le moment dipolaire mesuré de la molécule **HCl** est $\mu = 1,07 D$. Sachant que la longueur de la liaison vaut 0,136 Angström, la charge partielle calculée vaut alors 0,16.

Parmi les effets inductifs, on note les effets inductifs **donneurs** (notés +I), c'est-à-dire un atome ou un groupe d'atomes qui donne des électrons, ainsi que les effets inductifs **attracteurs** (notés -I).

Exemple d'effet attracteur (-I)	Exemple d'effet donneur (+I)
	

Ici, 'Br' a un effet inductif attracteur, c'est-à-dire qu'il attire les électrons du radical éthyle.	Ici, le groupe 'MgBr' est donneur d'électrons, ainsi le groupe éthyle va être plus riche en électrons.
--	--

On notera dans ces deux exemples que la polarité de la liaison carbone-hétéroatome est changée lorsque l'on passe d'un effet donneur à un effet attracteur.

Comparaison de la force des acides : Pour comparer la force des acides, on regarde la force de la base conjuguée, et plus particulièrement, dans notre cas, la densité électronique sur l'oxygène. Plus la densité est forte, plus la base est forte, plus l'acide conjugué sera faible.

Forme acide	Forme basique	pKa
		3.77
		4.76
		4.86

Pour les groupements attracteurs on a : (NO₂ > F > Cl > Br > I) ce qui signifie que Br est plus attracteur que I, donc pour les bases conjuguées, la densité électronique sur l'oxygène sera plus importante dans le cas de I que dans le cas de Br, ce qui explique le pKa de leurs acides respectifs.

Acid	Electronégativité de X = {I, Br, Cl, F }	pKa
	2.5	3.17
	2.8	2.87
	3.0	2.85
	4.0	2.66

Atténuation progressive de l'effet, il ne dépasse pas la 3^{ème} ou 4^{ème} liaison :

Acide	pKa
	4.90
	2.87
	4.06

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 trop éloigné.

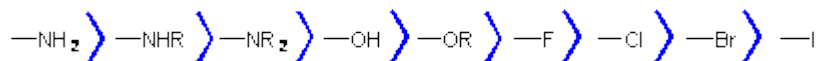
2. Effets mésomères

Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π et n, favorisée par l'électronégativité relative des atomes liés.

A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

2.1 Effet mésomère donneur + M

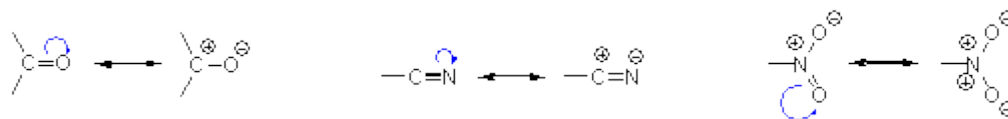
Classification de quelques groupements mésomères donneurs (classement du plus donneur au moins donneur) :



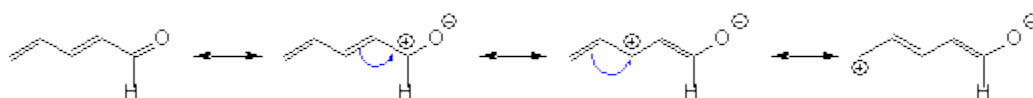
2.2 Effet mésomère attracteur - M

Exemples de groupements mésomères attracteurs, les formes représentées sont appelées formes limites mésomères. Elles sont utilisées notamment dans l'écriture des mécanismes réactionnels. La forme énol d'une cétone est une forme limite mésomère.

NB	Lorsque l'on écrit des formes limites mésomères, il faut toujours respecter la neutralité de la molécule. Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges plus que de charges moins).
----	---

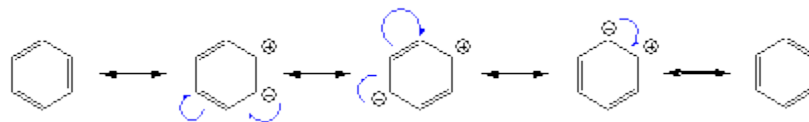


Transmission de l'effet mésomère assuré par conjugaison : l'écriture de ces formes mésomères permet de mieux comprendre où iront agir un électrophile et un nucléophile.

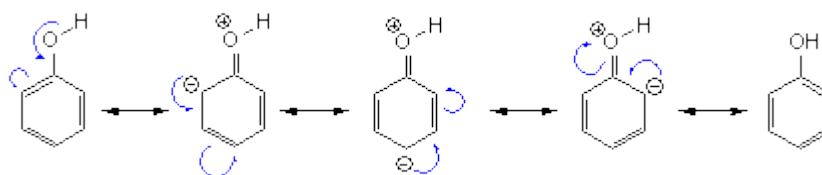


En effet, un nucléophile, espèce riche en électrons, ira réagir sur les positions pauvres en électrons c'est-à-dire la ou l'on a des charges positives.

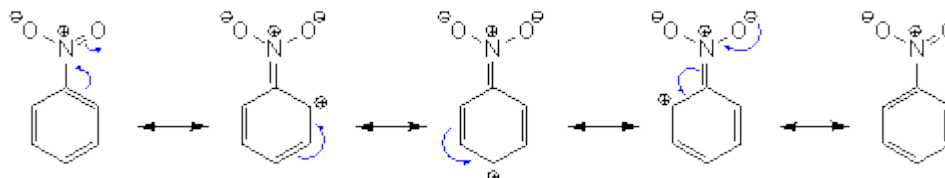
Formes limites mésomère du benzène : l'écriture de ces formes limites permet de mieux comprendre les règles de régiosélectivité lors des substitutions électrophiles aromatiques.



Explication, par les formes limites mésomères, des positions ortho et para pour l'attaque d'un électrophile sur le phénol. On constate qu'une charge négative apparaît en ortho et para du phénol, c'est donc les positions susceptibles de recevoir un électrophile :



De même, on peut expliquer la substitution électrophile aromatique en position méta sur le nitrobenzène. En effet, dans ce cas, c'est une charge positive qui est délocalisée sur le cycle aromatique. Cette charge se retrouve en position ortho et para. Dans ces conditions, un électrophile ne peut venir s'additionner sur le cycle en position ortho et para et seuls les positions méta sont "plus nucléophile" et donc plus apte à recevoir l'électrophile.



3. Tables de données

3.1 Groupements à effets inductifs

<i>Donneur (+I)</i>	<i>Attracteur (-I)</i>
---------------------	------------------------

O ⁻ ; CO ₂ ⁻ ; CR ₃ ; CHR ₂ ; CH ₂ R ; CH ₃ ; D	NR ₃	CO ₂ H	OR
	SR ₂ ⁺	F	COR
	NH ₃ ⁺	Cl	SH
	NO ₂	Br	SR
	SO ₂ R	I	OH
	CN	OAr	
	SO ₂ Ar	CO ₂ R	Ar

3.2 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				

4. pKa et effets électroniques

Comme on l'a vu précédemment, certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pKa de certaines espèces.

Si par exemple, on étudie de plus près le groupement hydroxyle, et plus exactement la liaison O-H. Plus cette **liaison est riche en électrons** et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le **pKa sera élevé**. En revanche, plus cette **liaison sera pauvre en électrons** et plus il sera **facile de la rompre**, donc le **pKa sera bas**.

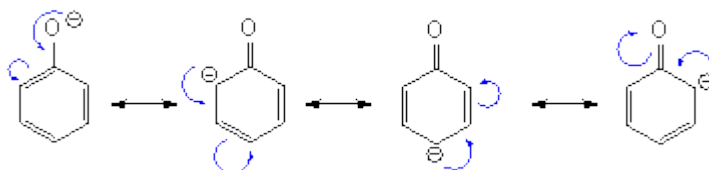
Comment rendre une liaison riche ou pauvre en électrons ? Simplement en mettant des groupements électrodonneur ou électroattracteur à proximité. Ainsi, un groupement électroattracteur comme le groupe NO₂ va rendre la liaison O-H plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre. Un groupement électrodonneur, tel que OMe, par exemple, va avoir l'effet inverse.

A noter que l'effet mésomère prévaut sur l'effet inductif.

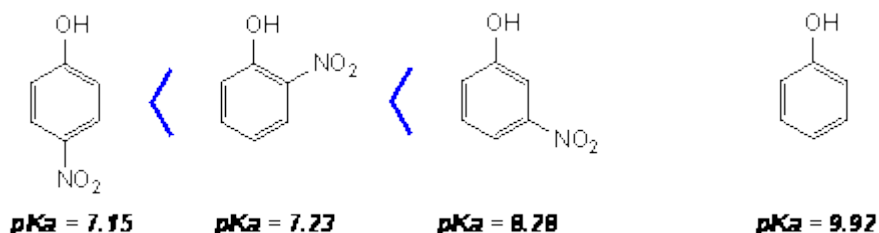
4.1 Exemple des phénols

Pour bien étudier la force la liaison O-H on raisonne sur la base conjuguée. Plus la densité électronique sur l'oxygène est importante et plus la base conjuguée est stable. Plus la base est stable et plus le pKa est élevé. Le phénol, dont le pKa est de 9.92, est pris comme référence.

4.1.a Comparaison des positions sur le cycle aromatique

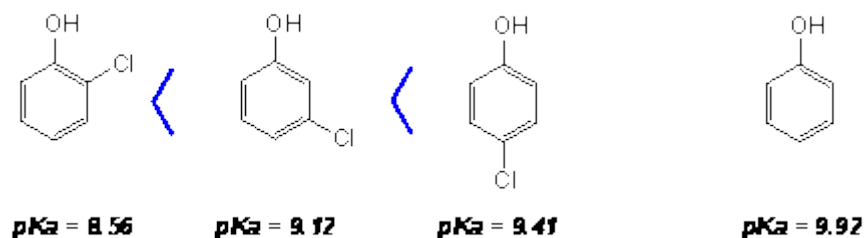


La charge négative de l'ion phénolate est délocalisée de la façon suivante, avec des charges formelles négatives en position *ortho* et *para*. Donc, si on place un groupement attracteur d'électrons dans ces positions, la charge négative sera en plus délocalisée et donc l'acidité plus forte d'où un pKa plus faible.



4.1.b Comparaison de l'effet électronique

Si on étudie le même cas, mais cette fois-ci en remplaçant le groupement nitro (mésomère attracteur) par un groupement inductif attracteur (comme le chlore). On obtient des résultats comparables. Cependant, il est à noter que l'effet inductif s'estompe avec le nombre de carbone qui le sépare de la charge négative. Bilan, la position *para* n'est plus celle qui permet de donner le phénol le plus acide.



Par ailleurs, il est à noter que l'effet mésomère est plus fort que l'effet inductif et que cela se traduit par une différence de pKa entre un groupe inductif attracteur et un groupe mésomère attracteur.

A noter que les groupements électrodonneurs donnent des pKa plus élevés que celui du phénol.

