

d'es devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT  
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

# EFFET INDUCTIF ET MÉSOMÉRIE

1. EFFET INDUCTIF

2. STRUCTURE À ÉLECTRONS DÉLOCALISÉS : LA  
MÉSOMÉRIE

# 1. L'EFFET INDUCTIF

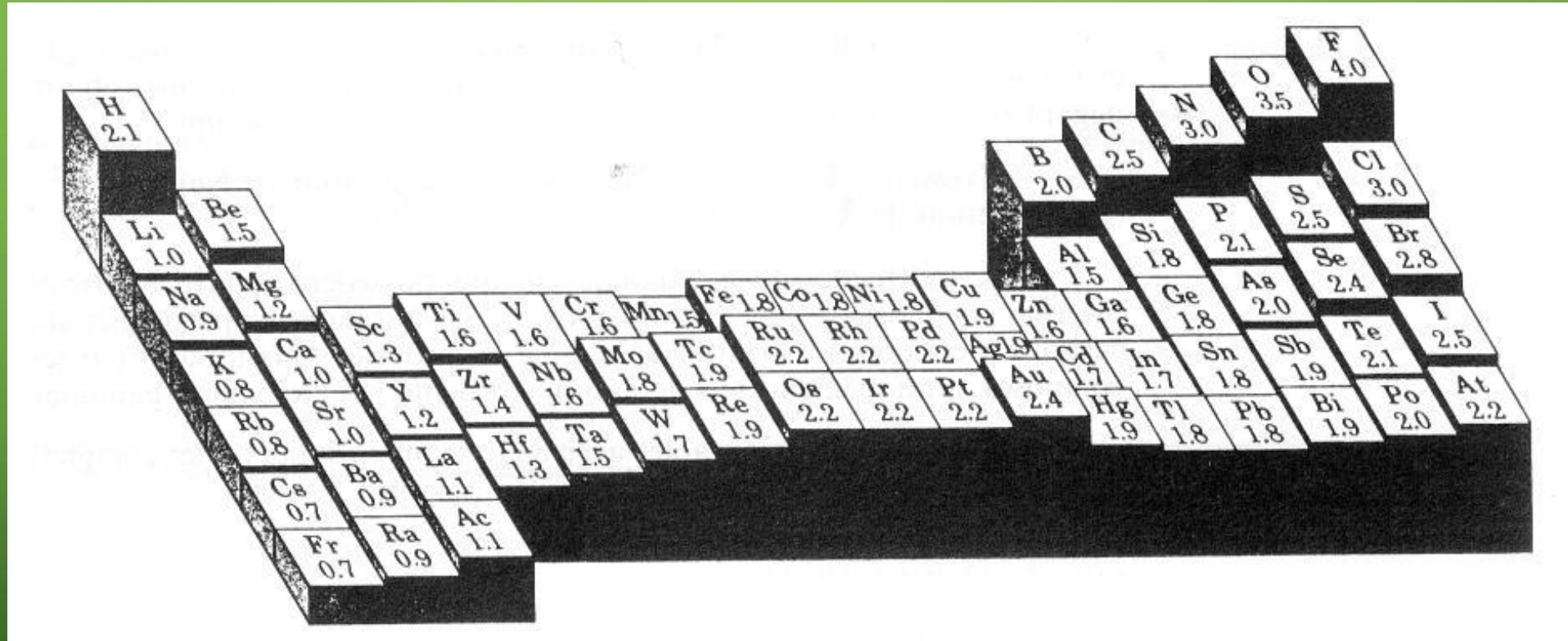
## 1.1 Liaisons polarisées

On associe à chaque élément une électronégativité, sa capacité à attirer à lui un doublet partagé.

Il en résulte des liaisons polarisées : l'élément le plus électronégatif attire plus le doublet liant à lui et est donc le siège d'une charge partielle négative. L'autre élément a donc une charge partielle positive.

Ex : HCl, NaF (Na et F sont aux deux extrémités de l'échelle d'électronégativité), H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>.

# Electronégativité des éléments du tableau périodique.

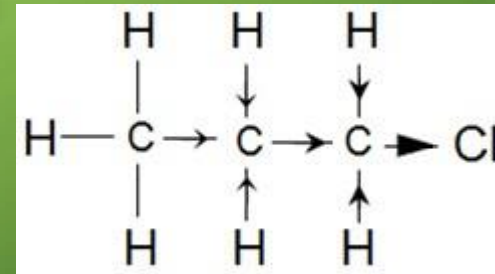


Note : l'électronégativité est une valeur sans unité.

## 1.2 Effet inductif

L'**effet inductif** consiste en la propagation d'une polarisation électronique au fil des liaisons chimiques, due à la différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux.

Ex : Un atome de Chlore sur une chaîne carbonée polarise sa liaison avec le carbone mais aussi les liaisons C-C voisines :



Cependant, cette attraction décroît très rapidement avec la distance, elle est pratiquement nulle au-delà de trois liaisons.

L'effet inductif est basé sur l'électronégativité du carbone :

- Un atome (ou groupement) plus électronégatif que le carbone a un effet inductif attractif, noté  $-I$ . (attire les doublets)
- Un atome (ou groupement) moins électronégatif que le carbone a un effet inductif répulsif, noté  $+I$ . (repousse les doublets)

Ex :



- L'hydrogène a une électronégativité très proche de celle du carbone, on considère que son effet inductif est nul.

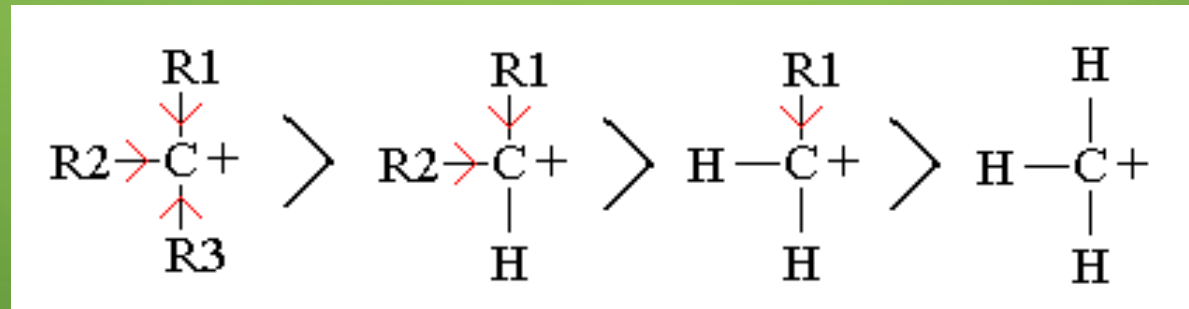
Quelques substituants ayant un effet inductif notable :

Substituants attractifs : effet -I	Substituants répulsifs : effet +I
F, Cl, Br, I (halogènes) -OH -NH <sub>2</sub>	Groupements alkyles (méthyle, ethyle, isopropyle, tert-butyle) Métaux

### 1.3 conséquences

L'effet inductif intervient dans la stabilisation de certains composés ou intermédiaires réactionnels. Il peut renforcer ou amoindrir des caractères acides ou basiques.

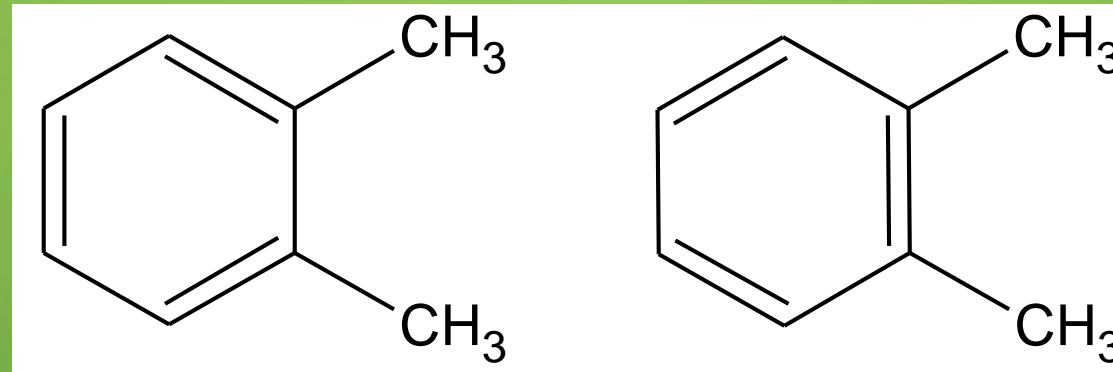
Exemple : stabilité des carbocations :



Pour les carbanions correspondants, l'échelle de stabilité serait inversée, puisque les groupements alkyles renforceraient la charge négative portée par le carbone.

## 2. STRUCTURES À ÉLECTRONS DÉLOCALISÉS : LA MÉ SOMÉRIE

Pour certains composés, on peut envisager plusieurs formules de Lewis possibles :



Aucune de ces deux formules ne décrit la réalité de cette molécule. Les mesures de longueurs de liaisons indiquent que toutes les liaisons C-C du cycle sont équivalentes et intermédiaires entre des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ .

Les doublets  $\pi$ , ne sont pas localisés, mais délocalisés sur l'ensemble du cycle.

**La mésomérie** permet de décrire la délocalisation des électrons en utilisant des formules de Lewis : une molécule comportant des électrons délocalisés est décrite par plusieurs formules de Lewis.

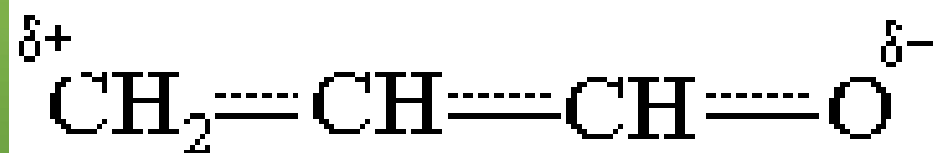
Ces formules diffèrent seulement par la **localisation** de certains électrons, l'enchaînement d'atomes est le même.

On les appelle **formules limites** ou **formes mésomères**, il y a entre elles **mésomérie** ou **résonance**. On les représente séparées par le symbole  $\longleftrightarrow$ .

Dans la réalité physique, la molécule est un hybride de résonance (ou hybride) de l'ensemble des formes limites (moyenne pondérée).

Ex :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \leftrightarrow {}^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}^-$  sont les formes limites de l'acroléine.

On peut également représenter cette molécule sous la forme suivante :



Il ne s'agit pas d'une forme limite mais d'une représentation de **l'hybride de résonance**.

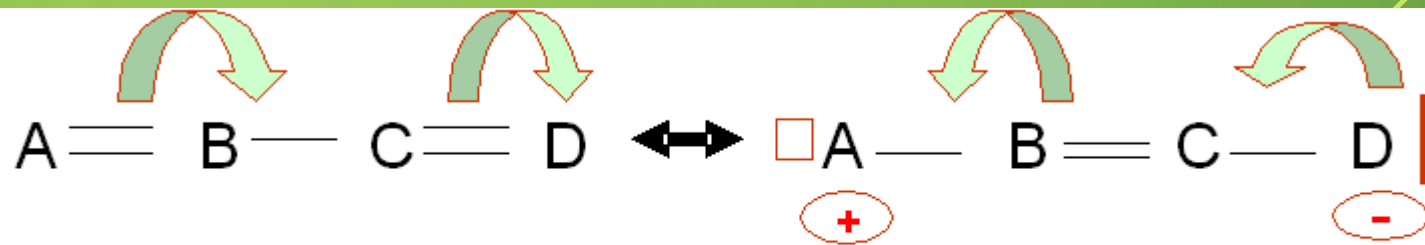
## 2.1 Les systèmes conjugués

On a délocalisation des électrons lorsqu'on est en présence d'un système conjugué.

Un système est conjugué s'il comporte des électrons  $\pi$  ou  $n$  (non liants), cases vides, électrons impairs séparés par une liaison simple (une seule).

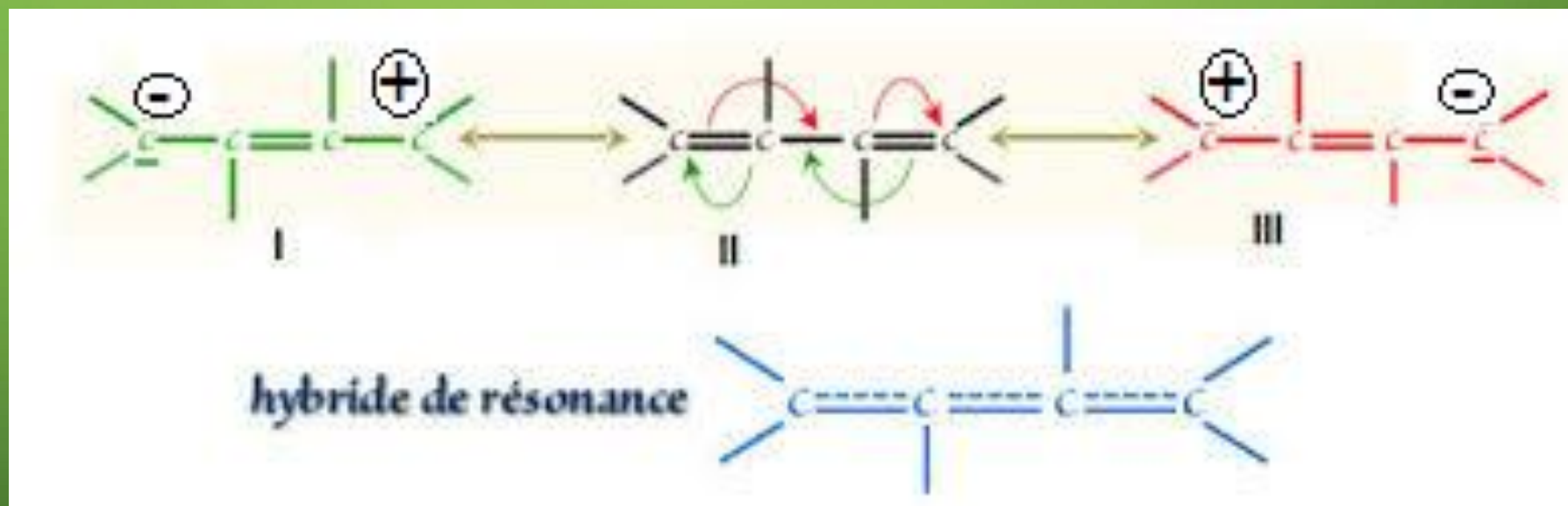
Pour de tels systèmes, on peut déduire les formes limites par déplacement fictifs d'électrons symbolisés par des flèches courbes.

# Électrons $\pi$ - Électrons $\pi$



Alternance double liaison / simple liaison / double liaison

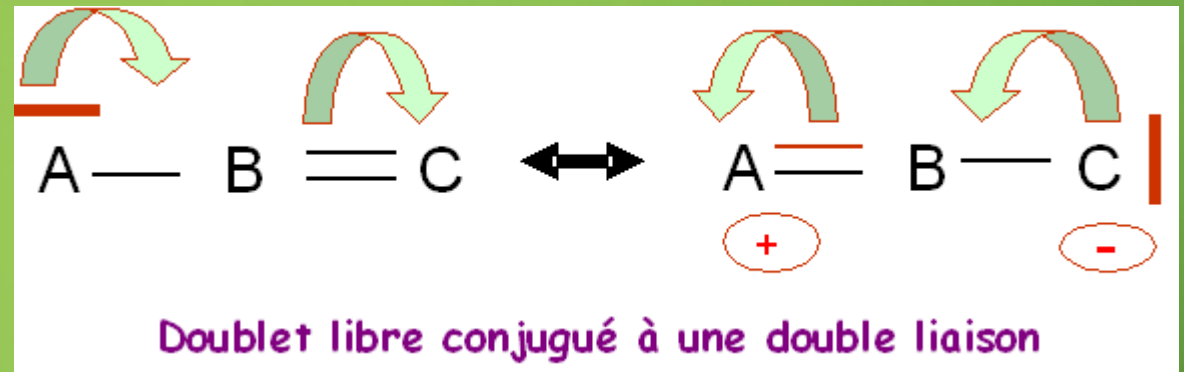
- Exemple :



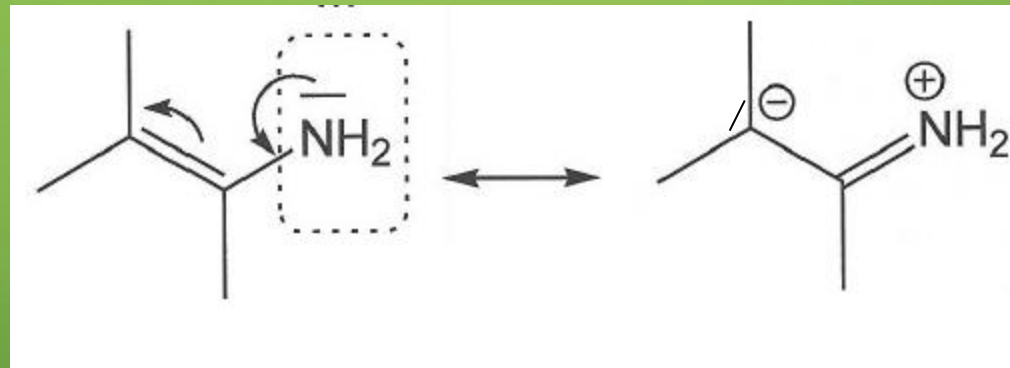
Exercice :

Représenter les formules limites puis l'hybride de résonance de :  
 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_3$

## Électrons $\pi$ - Électrons n



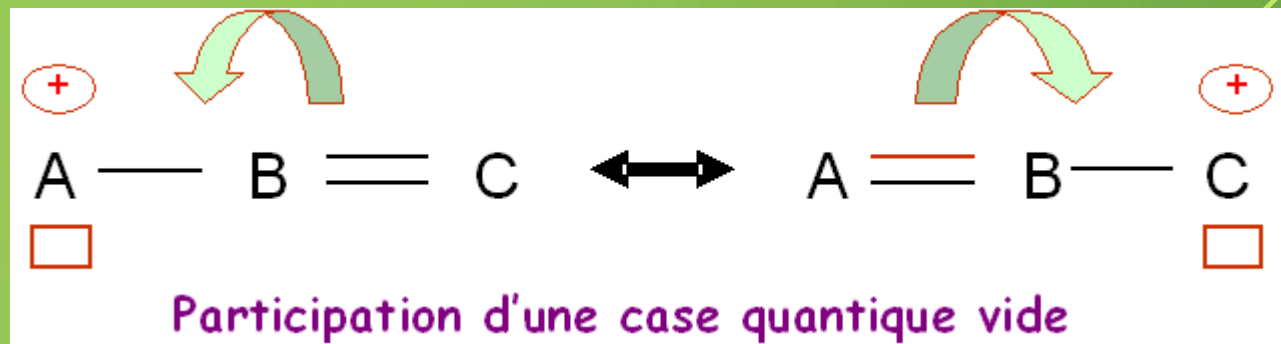
- Exemple :



Exercice :

Représenter les formules limites puis l'hybride de résonance de :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-Cl}$

## Électron $\pi$ - Case quantique vide



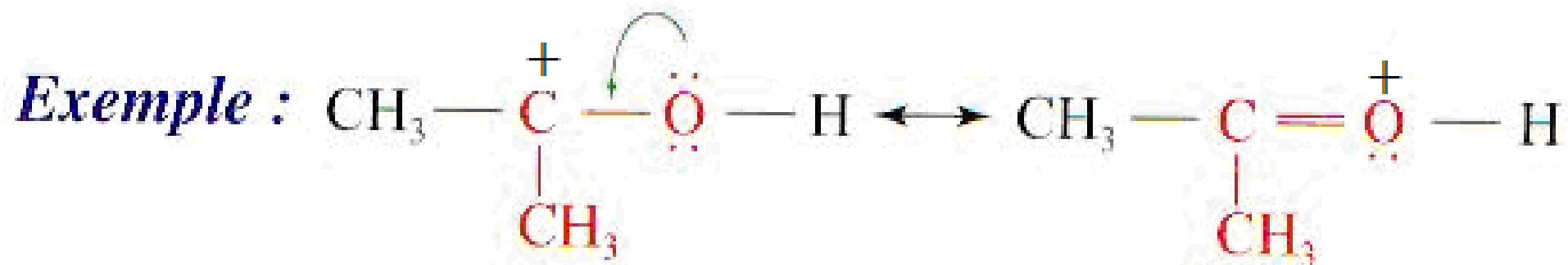
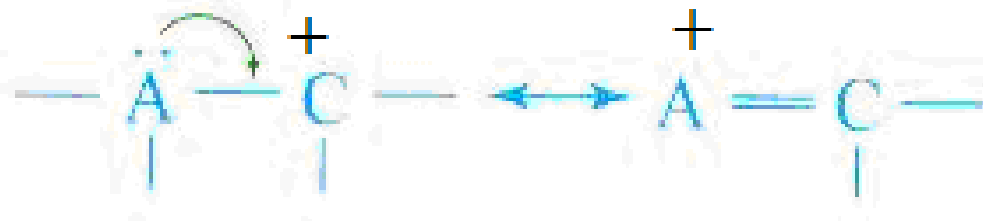
### *Exemple :*



Exercice :

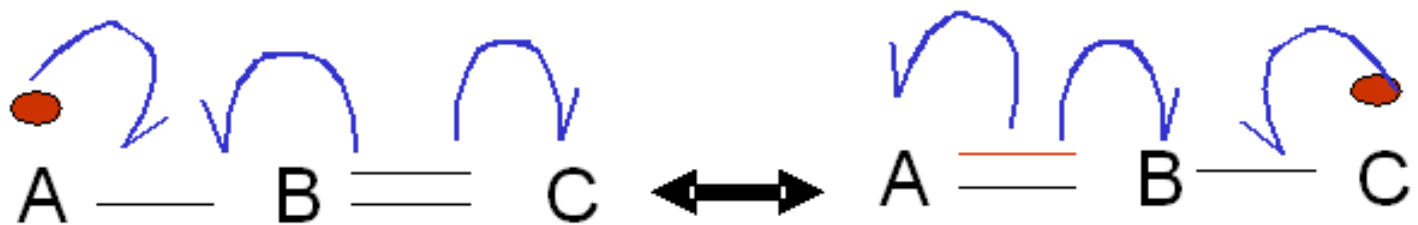
Représenter les formules limites puis l'hybride de résonance de :  $^+\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

- Électrons  $n$  – Case vide



# Électron impair – Électron $\pi$

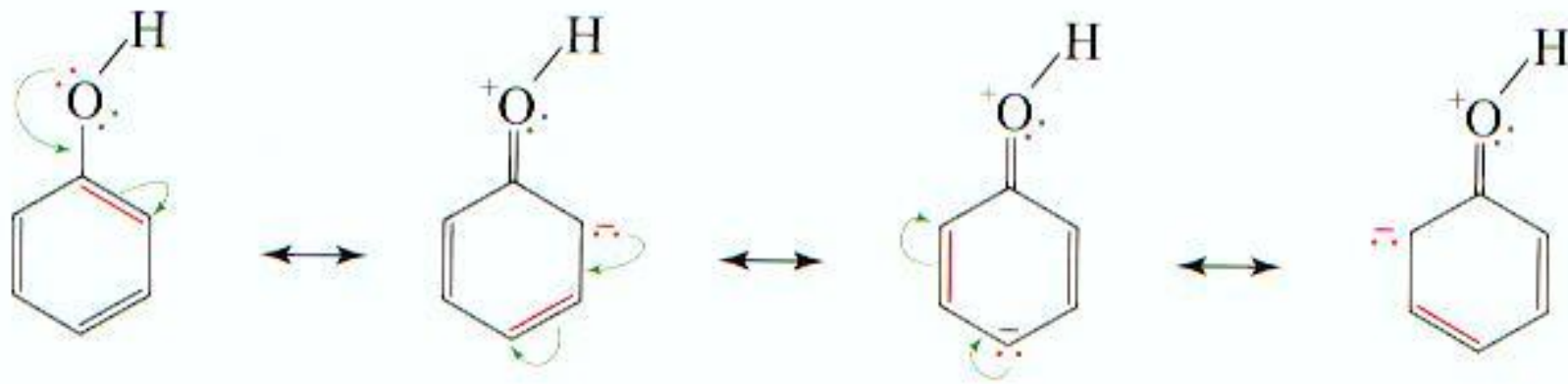
## Cas des radicaux - électron célibataire



Simple flèche = déplacement d'un seul électron

Il peut exister plus de deux formes limites

*Exemple :*



## 2.2 Les conséquences de la délocalisation des électrons

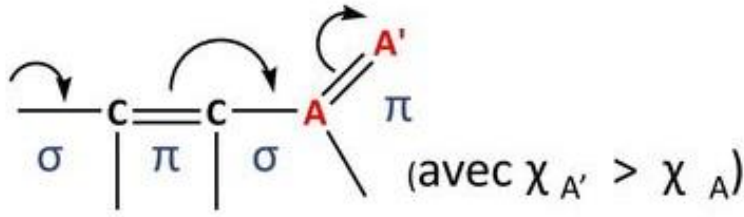
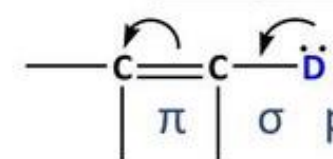
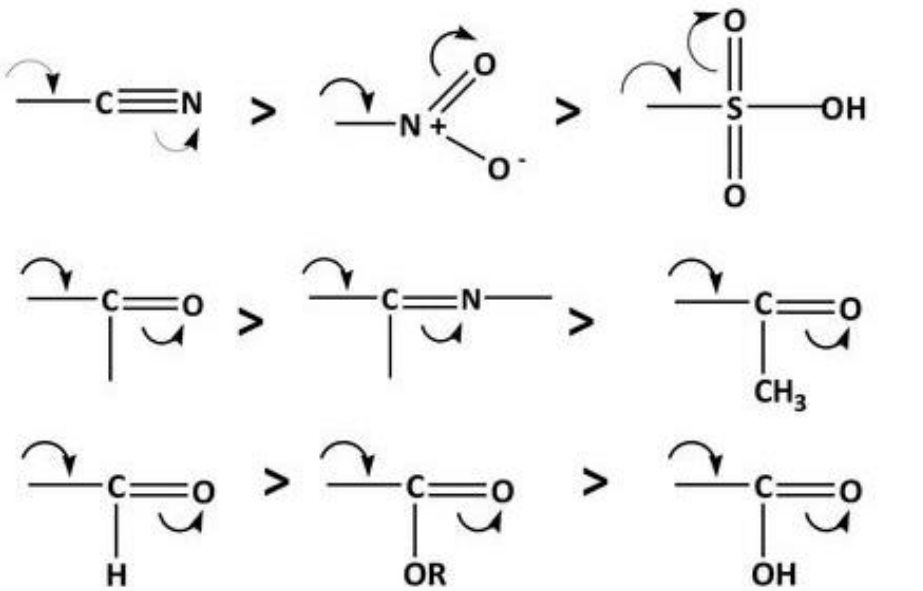
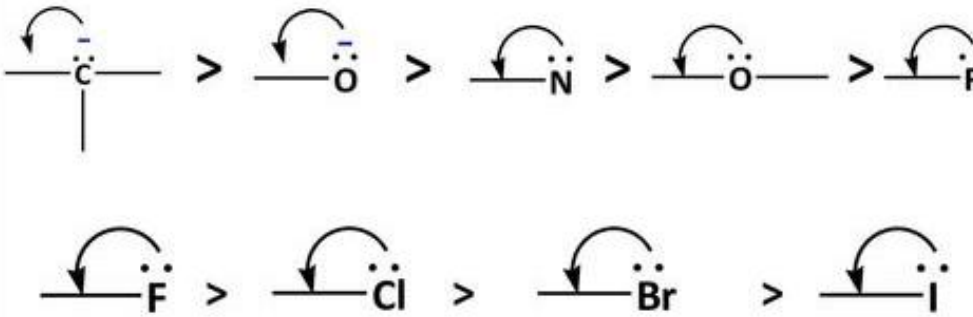
### 2.2.1 L'effet mésomère

La délocalisation peut être responsable de l'existence de charges électriques fractionnaires dans l'hybride qui décrit la molécule : c'est l'effet mésomère.

Les atomes ou groupes qui cèdent des électrons ont un effet mésomère donneur (+M).

Les atomes ou groupes qui reçoivent des électrons ont un effet mésomère accepteur (-M).

# TABLEAU INDICATIF DE GROUPEMENTS DONNEURS ET ATTRACTEURS

Effet mésomère <b>électroattracteur (-M)</b>	Effet mésomère <b>électrodonneur (+M)</b>
<p>Exemple de système <math>\pi \sigma \pi</math></p>  <p>(avec <math>\chi_{A'} &gt; \chi_A</math>)</p>	<p>Exemple de système <math>\pi \sigma p</math></p>  <p>D pour « donneur »</p>
<p><u>Groupements à effet -M</u></p> 	<p><u>Groupements à effet +M</u></p> 

## Exemple d'effet mésomère :

Dans l'acroléine, on doit considérer trois formes limites :



La troisième a un poids très faible dans la réalité de l'hybride : L'oxygène, élément très électronégatif, y est le siège d'une charge positive, ce qui est particulièrement instable.

En négligeant cette troisième forme limite on aboutit à l'hybride suivant :



Les charges apparues résultent de l'effet +M du groupe C=C et -M du groupe C=O.

On peut noter que dans ce cas de figure, l'effet inductif crée également des charges partielles dans le même sens que l'effet mésomère (O à un effet -I)

## Exemple 2:

Pour le buta-1,3-diène on a également trois formes limites :



Les deux dernières formes limites, symétriques, ont le même poids dans la réalité de l'hybride : celui-ci est donc non chargé, il fait simplement apparaître une liaison intermédiaire entre simple et double entre chaque atome de carbone.

Il n'y a pas d'effet mésomère.

On remarque que s'il y a des groupements donneurs (+M) dans cette molécule ils font également office de groupes accepteurs (-M) : on peut donc considérer qu'il n'y a ni donneur ni accepteur.

## Conclusion :

C'est le poids relatif des diverses formes limites qui détermine l'effet mésomère et l'apparition de charges partielles.  
L'effet mésomère peut s'additionner à l'effet inductif ou le contrer.  
L'effet mésomère est prépondérant par rapport à l'effet inductif.

## Exemple du monoxyde de carbone :



L'effet inductif s'oppose dans ce cas à l'effet mésomère, mais l'expérience montre que l'effet mésomère est prépondérant.

## 2.3 La stabilisation

La délocalisation des électrons entraîne une **stabilisation** (stabilisation par résonance) : de deux molécules isomères dont l'une est sujette à une délocalisation d'électrons, la plus stable est celle comportant des électrons délocalisés.

*L'énergie de résonance*, correspond à la différence d'énergie entre celle associée à la formation d'une forme limite de la molécule (calculée théoriquement) et celle associée à la formation de la molécule réelle (mesurée expérimentalement).

Cette stabilisation par résonance est un facteur important de réactivité : un processus réactionnel qui étend les possibilités de délocalisations électroniques est favorisé par rapport à un processus qui les restreint. On aboutit à un état plus stable.

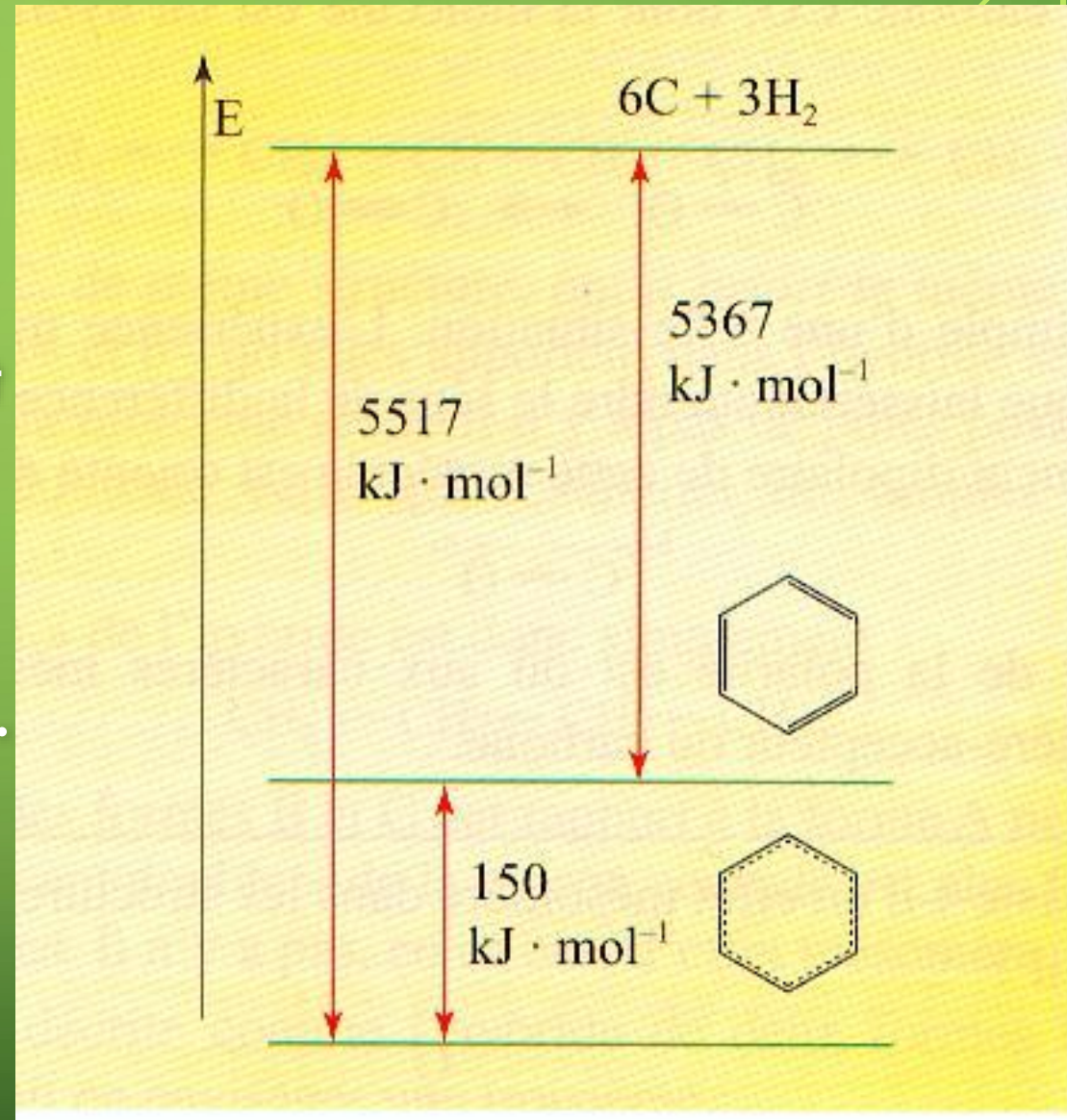
**Exemple** : Détermination de l'énergie de résonance du benzène.

La forme hybride est nettement plus stable que la forme limite, son énergie totale est inférieure.

Energie libérée lors de la formation du benzène (expérimentale) :  $5517 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Energie libérée lors de la formation de la forme limite (calcul) :  $5367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'énergie de résonance du benzène est de  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



*FIN*

