

Chapitre 5

INTRODUCTION A LA REACTIVITE CHIMIQUE.

EFFETS INDUCTIFS ET EFFETS MESOMERES

INTRODUCTION

Un même groupe fonctionnel peut présenter une réactivité sensiblement différente suivant son environnement. On peut classer les effets structuraux suivants deux classes : les effets électroniques et les effets stériques, agissant soit à travers les liaisons soit indépendamment d'elles (interaction à longue distance).

I. Les effets électroniques

L'effet électronique peut être de deux types : électron σ ou électron π . D'une façon générale, l'intensité d'une action est d'autant plus forte que le groupe qui la crée est plus proche du centre qui la subit.

On distingue quatre types d'effets électroniques :

- L'effet inductif qui agit sur les électrons σ .
- L'effet mésomère qui agit exclusivement sur les électrons π et les électrons non partagés (doublet libre, électron radical ou célibataire).
- La liaison hydrogène.
- Les interactions de Van Der Walls.

Les deux dernières sont des interactions à longue distance.

I.1. L'effet inductif

L'effet inductif s'exerce sur les électrons σ et a pour origine la polarisation des liaisons (différence d'électronégativité entre les atomes liés). La dissymétrie de la répartition des électrons peut se transmettre de proche en proche (à travers les liaisons σ) tout en s'atténuant lorsqu'on s'éloigne du centre de perturbation. Il s'agit d'un effet relatif qui nécessite le choix d'un atome de référence. Par définition l'atome de référence est l'hydrogène pour lequel on considérera qu'il n'y a pas d'effet inductif. Les autres atomes (ou groupe) auront un effet donneur (noté +I) s'ils augmentent la densité du centre réactif, ou un effet attracteur (noté -I) dans le cas contraire.

- Un atome plus électronégatif que l'hydrogène (N, O, X,...) attirera d'avantage les électrons que l'hydrogène et aura un effet -I.
 - Un atome moins électronégatif que l'hydrogène (Bore, les métaux) aura un effet +I.
 - Exception : bien que le carbone soit plus électronégatif que l'hydrogène, un groupe alkyle exerce un effet +I.
-
- Remplacer l'hydrogène par un méthyle (b.) diminue l'acidité. Le Me a un effet +I qui atténue la polarisation de la liaison OH.
 - Le chlore est plus électronégatif que H et a donc un effet -I. Son action augmente la polarisation de la liaison OH et par conséquent accroît l'acidité des acides carboxyliques chlorés (c., d., e.).
 - L'acidité augmente avec le nombre de chlore (c. \rightarrow d. \rightarrow e.). Les effets inductifs s'additionnent.
 - L'acide 5-chloropentanoïque (f.) a la même acidité que l'acide acétique \Rightarrow dans ce cas le chlore n'a aucun effet \Rightarrow l'effet inductif s'atténue avec la distance. En pratique, l'effet est nul à partir de 3 liaisons σ .

I.2. L'effet mésomère

L'effet mésomère (appelé aussi effet électromère ou résonance) ne concerne que les électrons mobiles (π, \dots). Pour qu'il existe il faut un système d'électrons délocalisables (structure conjugué). L'effet mésomère sera compté positif (+M ou +E) s'il apporte des électrons vers le centre étudié ; négatif (-M ou -E) dans le cas contraire.

L'effet mésomère est plus important que l'effet inductif. Si les deux effets sont de même signe, ils s'ajoutent ; sinon c'est l'effet mésomère qui impose son influence.

Dans l'effet mésomère, on décrit la molécule par des formes (appelées formes mésomères ou formes limites) dans lesquelles les électrons sont délocalisés. Le passage d'une forme à l'autre se fait par un transfert **concerté** de doublets électroniques. Ces formes sont reliées par une flèche double de la forme : \longleftrightarrow .

Ex.

En réalité la molécule est une moyenne de toutes ces formes mésomères. Chaque représentation est une **forme mésomère limite** de la molécule.

Pour écrire les formes limites, il faut respecter les points suivants :

- La délocalisation se produit si les **orbitales peuvent se recouvrent latéralement** : ceci impose que leurs axes soient parallèles.
- Respecter la **règle de l'Octet** (au maximum huit électrons dans la couche externe d'un atome) et l'**électronégativité** des atomes en conservant la charge globale du système :

Ex.

Une entité chimique est d'autant plus stable qu'on peut écrire d'avantage de formes mésomères limites. Ceci s'explique par le fait qu'un excédant ou déficit électronique introduit un facteur d'instabilité de l'espèce. L'existence de plusieurs formes limites qui fait apparaître une répartition de cet excédant ou déficit entre plusieurs centres est un facteur stabilisant.

Pour comprendre l'effet mésomère on va voir deux exemples :

Exemple 1.

alors que dans :

La délocalisation (mésomérie) se traduit par un léger allongement de la double liaison $C=C$ et un raccourcissement de la liaison $C-Cl$ par rapport aux valeurs moyennes.

Exemple 2.

Les formes mésomères du phénol font apparaître un déficit électronique (charge +) sur l'oxygène et enrichi en électrons les positions ortho et para par rapport à OH.

L'oxygène qui est un atome de forte électronégativité, cherche à rétablir sa charge en attirant les électrons de la liaison O-H. Ce qui augmente la polarisation de cette liaison et ainsi sa rupture devient plus facile (pour donner H⁺) ⇒ acidité augmente.

I.3. Liaison hydrogène.

La liaison hydrogène est une interaction à longue distance. Il ne s'agit pas d'une véritable liaison par recouvrement d'orbitales mais d'une interaction de nature électrostatique qui met en jeu un hydrogène polarisé positivement avec un centre riche en électron.

La liaison hydrogène (intra ou intermoléculaire) peut avoir des influences sur les propriétés physiques des composés (température d'ébullition, état physique, solubilité,..)

I.4. Liaison de Van Der Walls

Ce sont là aussi des interactions à longue distance qui n'ont d'effet que sur la cohésion des molécules à l'état solide ou liquide.

Lorsqu'une molécule est polarisée elle peut s'associer avec une autre molécule polarisée :

La liaison de Van Der Walls peut avoir des influences sur les propriétés physiques des composés.

II. Les effets stériques

Les effets stériques sont liés à la géométrie des molécules. Ce sont des effets qui traduisent une gêne volumique apportée par un ou des substituants encombrants ou des contraintes angulaires lorsque les angles imposés par la structure de la molécule diffèrent de façon importante des valeurs normales correspondants à l'état d'hybridation des atomes.

D'une façon générale, les effets stériques ont une influence beaucoup moins marquée que les effets électroniques.

II.1. Influence sur la structure de la molécule

Les valeurs des angles et des liaisons font que l'espace disponible autour d'un atome est limité. Si les substituants sont trop volumineux il peut s'en suivre un empêchement de la libre rotation par exemple.

II.2. Influence sur la réactivité

Des groupements volumineux peuvent gêner ou empêcher l'accès d'un réactif externe à un site de la molécule qui se trouve ainsi inactif.

Par exemple, une amine tertiaire voit sa basicité diminuée en fonction de l'encombrement stérique des groupes portés par l'azote car le proton ne peut accéder que difficilement au doublet libre de l'azote.

II.3. Influence sur la nature du produit de la réaction

La facilité avec laquelle un produit se forme dépend d'abord des activations électroniques éventuelles mais aussi de la facilité avec laquelle le réactif accède au groupe fonctionnel de la molécule. Ainsi à activation équivalente, le produit correspondant au centre réactif le plus accessible se forme majoritairement.