

## Chapitre 3 : Les effets structuraux

### Introduction

Lorsque deux atomes du même élément sont liés entre eux, les deux électrons de la liaison sont localisés au centre de ces deux atomes. Par contre, sous l'influence d'atomes voisins, ces électrons peuvent se **déplacer**. Ces effets électroniques sont de deux types :

- Une simple polarisation de la liaison entre deux atomes liés : Effet inductif
- Un déplacement d'électrons sur une (ou plusieurs) autre(s) liaison(s) [1].

### 3.1. La liaison polarisée

Lorsque les deux éléments qui constituent la liaison portent chacun une charge partielle de signes opposés (inférieure en valeur absolue à celle d'un électron), la liaison est dite polarisée et possède un moment dipolaire. On distingue deux types polarisation :

- **La polarisation permanente** d'une liaison (au repos, sans effet extérieur) résulte de la dissymétrie électronique des atomes qui la constituent et de son environnement moléculaire. Par exemple la liaison C-F est toujours polarisée, le fluor porte une charge partielle négative et le carbone une charge positive, de même valeur absolue. Les électrons de cette liaison sont plus proches du fluor que du carbone.
- **La polarisation induite** résulte d'effets extérieurs à la molécule. Par exemple, la liaison Br-Br est a priori non polarisée puisque les deux atomes qui la constituent sont identiques, et par conséquent les électrons de liaison sont situés au centre de la liaison. Lorsqu'une charge s'approche de la molécule de brome, et selon qu'elle est positive ou négative, les électrons de liaison sont alors attirés ou repoussés vers l'un ou l'autre des atomes de brome, ce qui crée un dipôle, avec un moment dipolaire induit.

### 3.2. L'effet inductif

Si un atome ou un groupement d'une molécule a un caractère électronégatif supérieur au carbone auquel il est lié, il attire le doublet d'électrons de la liaison qui le retient à ce carbone, ce qui a pour conséquence la création d'une liaison polarisée, et par conséquent, d'une charge partielle positive  $+\delta$  pour le carbone, et d'une charge partielle négative  $-\delta$  pour lui. Ces charges répercutent cet effet sur les autres doublets de liaisons de la molécule avec de nouvelles polarisations. On parle de l'effet électroattracteur noté  $-I$ .

Inversement, les éléments qui ont un indice d'électronégativité inférieur à celui du carbone, et en particulier les métaux (Mg, Cu, mais pas Na ou K), exercent un effet inducteur donneur (effet électrodonneur noté  $+I$ ) : le carbone prend alors une charge partielle négative  $-\delta$ , et l'élément qui lui est lié prend une charge partielle positive  $+\delta$ . La Fig. 10 montre bien les deux effets structuraux.

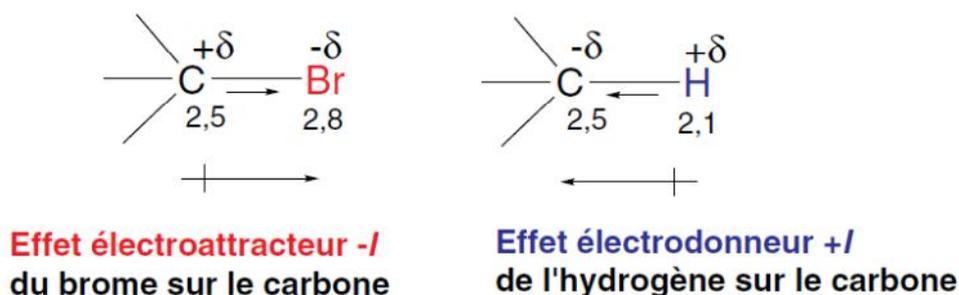


Fig. 10. Les effets électrodonneur  $+I$  et électroattracteur  $-I$ .

### Remarques :

- Il est important d'insister sur le caractère partiel des charges portées par les atomes formant un dipôle résultant d'un effet inducteur et qui suppose qu'aucun électron n'a été gagné ou perdu par ces deux atomes. C'est l'une des grandes différences qui existent avec un autre phénomène de délocalisation des charges appelé mésomérie.
- Autre point important : la présence de nombreuses charges partielles ou négatives dans une molécule ne doit pas faire oublier que la molécule est toujours électriquement neutre, ce qui signifie que ces charges induites positives et négatives ont une valeur absolue égale, et que leur somme algébrique s'annulent. Cela n'empêche pas la présence dans la molécule de sites à forte densité électronique, et d'autres à faible densité électronique.

### 3.2.1. Atomes ou groupes à effet inducteur électroattracteur (-I)

- les halogènes : -Cl, -Br, -F...
- les groupes neutres constitués à partir d'un hétéroatome bi ou trivalent : -O-R, -S-R, -N(RR')...
- les groupes chargés positivement constitués à partir d'un hétéroatome bi ou trivalent :  $^+O(RR')$ ,  $^+S(RR')$ ,  $^+N(RR'R'')$ ... l'effet de ce type de groupes est particulièrement puissant.
- Les groupes constitués d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes électronégatifs : alcool, amine, éther, cétone...
- les groupes, chargés ou non, constitués de plusieurs hétéroatomes électronégatifs : -NO, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H... (effet inducteur fort).
- les groupes dérivés d'alcènes, d'alcyne, ou du benzène (et leurs dérivés polycycliques ou tout autre cycle aromatique : dérivés d'alcènes, dérivés d'alcyne, dérivés du benzène...

### 3.2.2. Groupes à effet inducteur électrodonneur (+I)

Les groupes à effet inducteur électrodonneur (+I), sont en nombre moins important que ceux à effet inducteur électroattracteur (- I). Ce sont des groupes alkyles. Leur propriété provient de la faible électronégativité des atomes d'hydrogène ( $\chi = 2,1$ ) par rapport à celle du carbone ( $\chi = 2,5$ ) qui rapproche les doublets de liaison C-H du carbone. Plus un groupe alkyle aura de liaisons C-H sur un nombre restreint d'atomes de carbones, plus ce groupe aura un effet inducteur électrodonneur important. Ainsi, le groupe **tertiobutyle (t-Bu)** exerce l'effet le plus fort par rapport aux groupes **isopropyle (i-Pr)** et **méthyle (Me)**.

**Remarque :** les liaisons covalentes formées entre le carbone et quelques métaux comme le lithium, le magnésium, le cobalt ou le cuivre présentent aussi un effet inducteur électrodonneur (+I). Il est à noter que les liaisons C-Li peuvent avoir, dans les solvants très polaires, un fort caractère ionique [2].

### 3.3. Influence des effets structuraux sur l'acidité et la basicité d'un composé organique

Les effets inductifs peuvent être mis en évidence en étudiant les pKa d'acides carboxyliques. En effet, les effets inductifs attracteurs stabilisent la base conjuguée (carboxylate) et déplacent l'équilibre acide-base vers la base. Ils augmentent donc l'acidité des acides carboxyliques (baisse du pKa). Les exemples ci-après (Tableau 3) montrent bien l'effet du chlore attracteur sur l'acidité. Plus l'atome de chlore est proche de la fonction acide, plus son effet est important sur l'acidité [3].

## Chapitre 3. Les effets structuraux

Tableau 3. Effet du chlore attracteur sur l'acidité de quelques acides carboxyliques

	<b>pKa</b>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,82
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCl-COOH	2,85
CH <sub>3</sub> -CHCl-CH <sub>2</sub> -COOH	4,05
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,52

### 3.3.1. Addition des effets inductifs

Le Tableau 4 suivant illustre l'effet de l'addition des effets inductifs attracteurs des atomes de chlore sur l'acidité. Plus il y a d'atomes de chlore dans l'acide carboxylique, plus le composé est acide [3].

Tableau 4. Effet de l'addition des effets attracteurs de l'atome de chlore sur l'acidité

	<b>pKa</b>
CH <sub>3</sub> COOH	4,76
ClCH <sub>2</sub> -COOH	2,87
Cl <sub>2</sub> CH-COOH	1,30
Cl <sub>3</sub> C-COOH	0,70

### 3.3.2. Nature du groupement attracteur

L'acidité des acides carboxyliques augmente avec l'électronégativité de l'halogène. Le Tableau 5 l'effet de la nature de l'halogène sur l'acidité [3].

Tableau 5. Effet de la nature de l'halogène sur l'acidité des acides carboxyliques.

	<b>pKa</b>	<b>Electronégativité (<math>\chi</math>)</b>
FCH <sub>2</sub> COOH	2,58	3,98
ClCH <sub>2</sub> -COOH	2,87	8,16
BrCH <sub>2</sub> -COOH	2,90	2,96
ICH <sub>2</sub> -COOH	3,17	2,66

## 3.4. Transmission de l'effet inducteur à travers une chaîne carbonée

### 3.4.1. Cas des liaisons $\sigma$

Généralement, l'effet inducteur exercé par un groupement  $-I$  ou  $+I$  sur une chaîne constituée uniquement de liaisons  $\sigma$ , comme dans les alcanes linéaires, se transmet en diminuant progressivement pour s'annuler généralement à une distance de trois carbones [2].

### 3.4.2. Cas des liaisons $\pi$

Les électrons qui constituent les liaisons  $\pi$  ont la particularité d'être « plus mobiles » que les électrons des liaisons  $\sigma$ . La conséquence de cette propriété est la transmission quasi-intégrale de l'effet exercé par un groupe inducteur lié à un carbone d'une double liaison, vers l'autre carbone de celle-ci. Bien entendu, cela s'applique aussi aux triples liaisons.

## 3.5. L'effet mésomère

Les effets électroniques mésomères sont des effets plus importants que les effets inductifs, exception faite du fluor dont la très grande électronégativité occulte sa capacité à donner des électrons. Il existe souvent une confusion entre les effets inductifs et les effets

## Chapitre 3. Les effets structuraux

mésomères. Ceci est dû au fait qu'un groupement présente potentiellement en même temps un effet inductif et un effet mésomère. Pour éviter cette confusion, il faut regarder le squelette carboné de la molécule. S'il ne présente que des liaisons covalentes  $\sigma$ , seuls les effets inductifs peuvent agir. Pourquoi ? Parce que les effets mésomères ne concernent que [3]:

- Les électrons  $\pi$ , les doublets non liants et les charges,
- Le squelette carboné des molécules présentant une conjugaison,
- Le déplacement des électrons en respectant la règle de l'octet

### 3.5.1. La conjugaison

La conjugaison est une alternance de simples et doubles liaisons ou de doublet d'électrons-simple liaison-double liaison. Dans le cas des molécules cycliques, la conjugaison participe à l'aromaticité de la molécule [3].

### 3.5.2. La délocalisation

La délocalisation d'un doublet libre ou d'électrons  $\pi$  nécessite une conjugaison, de manière à positionner les électrons dans des orbitales parallèles entre elles. Le recouvrement latéral des orbitales permet le transfert des électrons d'une orbitale à l'autre [3].

### 3.5.3. Groupes à effet mésomère électrodonneur (+M)

La figure 11 rassemble les trois (03) principaux groupes à effet mésomère électrodonneur (+M) formés à partir de S, O ou N.

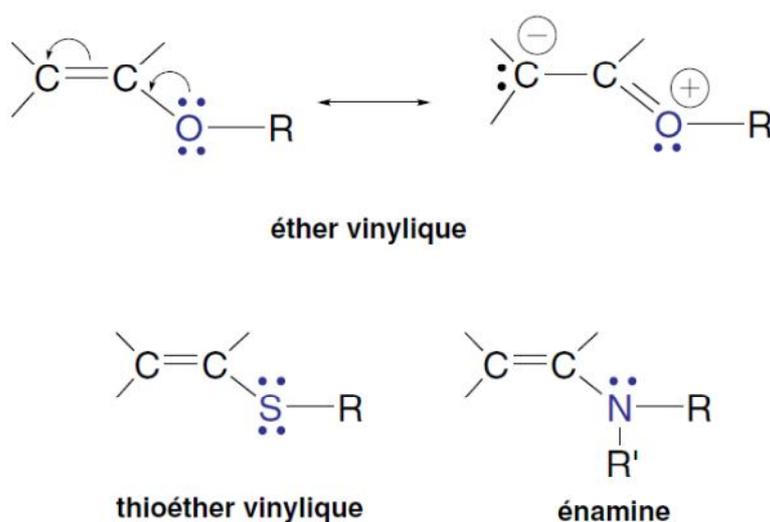


Fig. 11

- Les halogènes, éléments monovalents, donnent lieu à une résonance avec une double liaison lorsqu'ils la substituent.
- Lorsque les atomes O, S, et N sont chargés négativement et qu'ils sont liés à une double liaison, ils exercent dans la fonction un effet mésomère donneur comme dans les anions énoles, thioénoles, carboxylates, thiocarboxylates, iminoalcoolates.
- Les carbanions ont un effet +M [2].

### 3.5.4. Groupes à effet mésomère électroattracteur

Lorsque les atomes O, S ou N sont liés à un carbone par une double liaison, le groupe correspondant, carbonyle, thiocarbonyle ou imino exerce un effet mésomère électroattracteur  $-M$ .

## Chapitre 3. Les effets structuraux

---

Ces groupes peuvent faire partie de nombreuses fonctions qui, toutes, ont un caractère  $-M$  : c'est le cas des fonctions aldéhyde, cétone, thioaldéhyde, thiocétone, imines, acides, esters, carboxylates, amides, thioesters, thioamides, imidates, thioimidates, amidines. On peut ajouter à cette série, le groupe nitrile dans lequel l'azote est triplement lié au carbone.

Les carbones chargés positivement ou carbocations exercent aussi un effet  $-M$  dans les carbocations allyliques.

A ces deux groupes dans lesquels le carbone est directement lié à une double ou triple liaison, il faut ajouter un nombre important de fonctions entièrement constituées de O, S et/ou N comme les groupes nitroso, nitro, diazo, sels de diazonium, azido, sulfoxydes, sulfones, acides sulfoniques et sulfonates qui exercent un très puissant effet  $-M$  [2].

### Références bibliographiques

- [1] N. Lubain-Germain, J. Uziel, Chimie organique en 25 fiches, Dunod, Paris 2008.
- [2] R. Milcent, Chimie organique : Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP Sciences, Espagne 2007.
- [3] E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, Chimie Organique, Dunod, 3<sup>ème</sup> édition, Paris 2015.