

3<sup>eme</sup> Année Pharmacie  
TD de Chimie Thérapeutique

***LES EFFET ELECTRONIQUES :***

1. L'EFFET INDUCTIF OU EFFET INDUCTEUR :
2. L'EFFET MESOMERE :

Élaboré par  
Dr. AOUNALLAH. A. H

2024-2025

# 1. INTRODUCTION:

Dans les molécules organiques, il existe deux types d'effets électroniques :

L'effet inductif : lié à la polarisation des liaisons,

L'effet mésomère : lié à la délocalisation des électrons.

- Ces deux effets peuvent coexister au sein d'une même molécule.
- C'est donc la résultante de ces deux effets qui doit être envisagée pour apprécier la densité électronique dans les systèmes insaturés.
- L'étude des densités électroniques dans les molécules est essentielle pour comprendre la réactivité des molécules.

## 2. L'EFFET INDUCTIF OU EFFET INDUCTEUR:

### 2.1. Polarisation d'une liaison :

-Dans une liaison covalente, le doublet électronique mis en commun est équitablement partagé quand les deux atomes sont identiques, le nuage électronique est alors symétrique,

A . . A      A : A , *Exp* : la molécule H<sub>2</sub>

-Quand les deux atomes liés sont différents, le plus électronégatif attire le doublet vers lui, l'orbitale moléculaire est déformée car l'atome le plus électronégatif a la plus forte densité électronique donc le nuage électronique est alors asymétrique.

A . . B      A :B , *Exp* : la liaison C-Cl.

-Ce déplacement électronique fait apparaître des charges partielles  $\delta$  sur A et B avec  $|\delta| < |e|$ .  $A^{+\delta}-B^{-\delta}$

-La limite  $|\delta| = |e|$  correspond à une liaison ionique.

-La liaison A :B est dite **polarisée** : elle est le siège d'une polarisation permanente



• Exemple:

Dans Le méthane, tétraèdre régulier, les quatre liaisons du C-H sont polarisées, l'atome de C étant plus électronégatif que H, on verra apparaître sur chaque atome d'H une charge  $+\delta$  et sur l'atome du C une charge  $-\delta$ .

-La polarité de la liaison croît avec la différence de l'électronégativité et donc avec la valeur absolue de la charge  $\delta$ .

## 2.2. Définition de l'effet inductif :

-Soit la molécule : chlorure de propyle :  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$

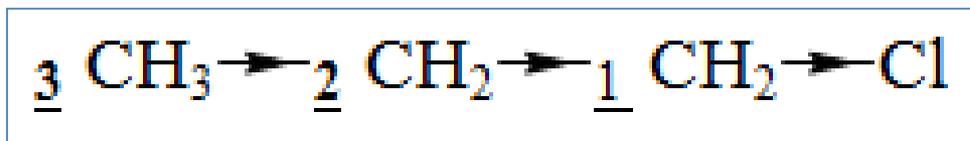
La liaison  $\text{C—Cl}$  est polarisée c.à.d  $\text{C}^{+\delta}\text{—Cl}^{-\delta}$ , l'atome  $\text{C}_1$  avec  $+\delta$  va augmenter son électronégativité, pour cela il attire les électrons de la liaison  $\text{C}_1\text{—C}_2$ ,  $\text{C}_2$  devient déficitaire à son tour et attire les électrons de la liaison  $\text{C}_2\text{—C}_3$  et ainsi de suite.

Donc la liaison polarisable  $\text{C}_1\text{—C}_2$  transmet facilement la polarité de  $\text{C}_1\text{—Cl}$  aux liaisons voisines où elle déforme les orbitales moléculaires. Ce phénomène porte le nom d'effet inductif.

- **Donc L'effet inductif est la transmission ou la propagation de la polarisation d'une liaison « sigma  $\sigma$  » par des atomes ou par un groupe d'atomes dans un composé saturé**

- On représente conventionnellement l'effet inductif par une flèche portée par la liaison et dirigée vers l'atome le plus électronégatif, ces flèches symbolisent le déplacement des électrons.

chlorure de propyle:



- L'effet inductif s'affaiblit après la transmission au 3ème ou au 4ème atome de carbone.
- L'effet inductif dépend de la nature de l'atome ou du groupement d'atomes exerçant soit une attraction (éléments situés à droite comme N, O, les halogènes) soit une répulsion (éléments situés à gauche citant : Li, Na, K, Mg) .

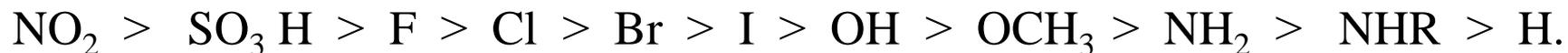
### 2.3. Classification de l'effet inductif :

Deux types d'effet inductif sont distingués et le classement de l'intensité de chaque effet est fait par référence à l'atome d'H, qui par convention a un effet inductif nul.

#### a. Effet inductif attracteur ou électroattracteur : (-I) :

Ici l'atome ou le groupe d'atomes exercent une attraction des électrons.

#### Effet inductif attracteur décroissant :

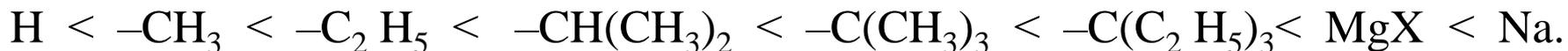


#### b. Effet inductif donneur ou électrodonneur : (+I) :

Ici l'atome ou le groupe d'atomes exercent une répulsion des électrons.

#### Effet inductif donneur croissant :

Moins les groupements alkyles sont volumineux et ramifiés, moins ils sont **électrodonneurs**.



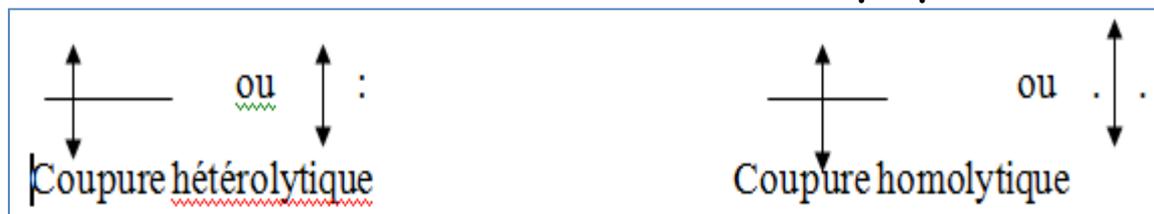
## 2.4. Conséquences de l'effet inductif:

### 1. Sur la polarité ou la polarisation des liaisons :

-Un effet inductif entraîne la polarisation des liaisons, c.à.d *l'apparition des charges partielles* d'autant plus importantes que l'effet inductif est important ( $\text{C-NO}_2$ )  $|\delta| \gg e$

### 2. Sur la prévision des mécanismes réactionnels :

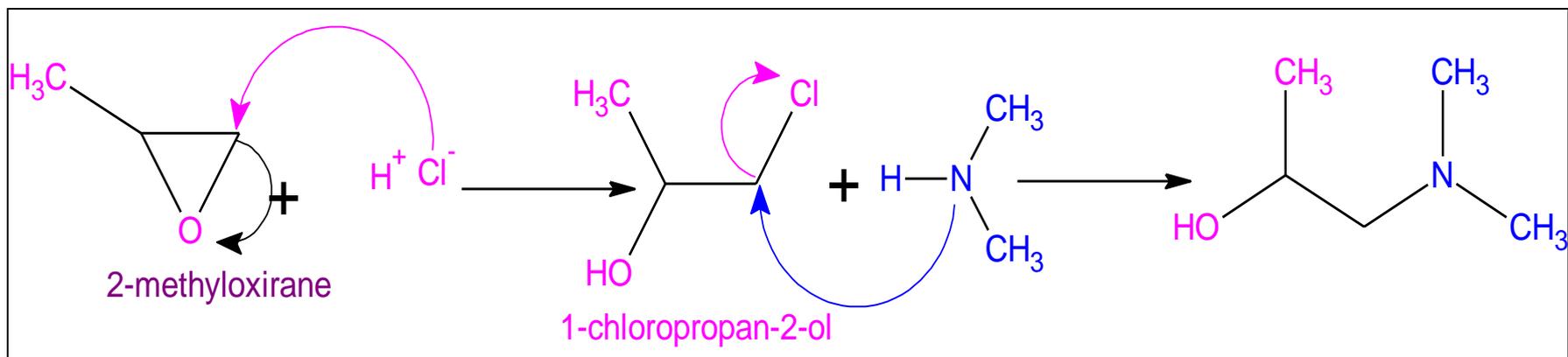
-Rappelons ce que sont une rupture hétérolytique et une rupture homolytique d'une liaison :



-Les mécanismes réactionnels prépondérants sont les mécanismes ioniques, donc dus à une rupture hétérolytique.

-Ce type de rupture est le plus courant car, dans la plupart des cas, les deux atomes liés sont différents ou n'ont pas exactement le même environnement.

# EXAMPLE:



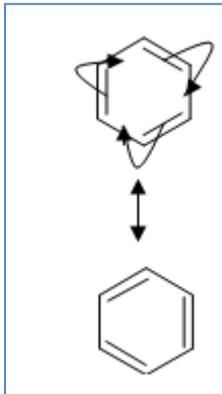
# 3. L'EFFET MESOMERE:

## 3.1. La délocalisation des électrons $\pi$ et ses conséquences:

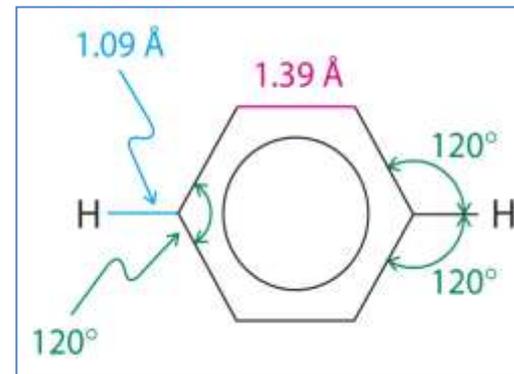
### A. DANS LES MOLECULES HYDROCARBONEES

a- délocalisation des électrons  $\pi$  dans la molécule de benzène :

**KEKULE** a présenté la molécule de benzène comme étant en équilibre entre ces **deux formes hybrides** :



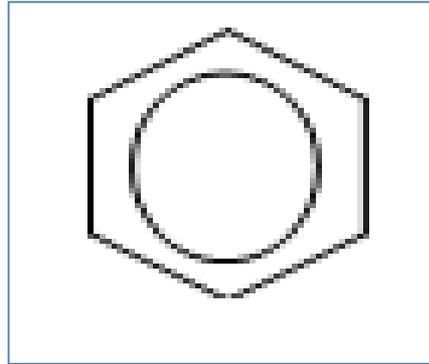
Ces molécules comportent trois doubles liaisons localisées



Or **L'étude expérimentale** du benzène montre que :

- 1-les centres des 6 atomes sont dans un même plan,
- 2-les angles sont tous égaux à  $120^\circ$ .

Donc **la structure réelle** du benzène est représentée par :



Et non pas par les deux formes précédentes.

Dans la forme réelle du benzène:

Les 6 électrons  $\pi$  sont **délocalisés** et répartis sur l'ensemble du squelette carboné

Où le cercle symbolise les six électrons  $\pi$  délocalisés

b - délocalisation des électrons  $\pi$  dans la molécule butadiène :

- Prenant la molécule de butadiène:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  où il y a alternance de double et simple liaison (système conjugué).

Comme pour la molécule de benzène, Les électrons  $\pi$  ne sont donc pas figés entre  ${}_1\text{C}-{}_2\text{C}$  et  ${}_3\text{C}-{}_4\text{C}$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) mais sont dispersés sur l'ensemble du squelette carboné,

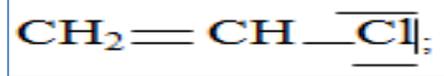
**On dit que les électrons  $\pi$  ne sont pas localisés mais que les électrons  $\pi$  sont délocalisés dans la molécule de butadiène ou dans un système conjugué d'une façon générale.**

**Conjugaison étant donc synonyme de délocalisation**

B. Dans les molécules comportant un hétéroatome :

- délocalisation des électrons **p** dans la molécule de chlorure de vinyle:

- Dans la molécule de chlorure de vinyle:



- il y a alternance de doublet  $\pi$ , simple liaison et doublet **p** libre apporté par l'hétéroatome Cl (système conjugué) , ceci est responsable du phénomène de délocalisation.
- L'orbitale **p** correspondante subit une fusion latérale avec les orbitales p (parallèles) des deux atomes de carbone, ainsi le nuage électronique  $\pi$  entoure le squelette de la molécule.

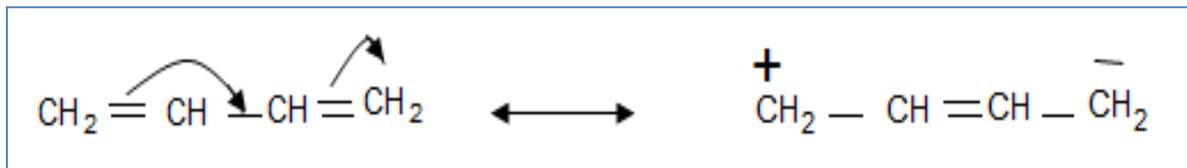
## 3.2. Définition de l'effet mésomère :

L'effet mésomère est le déplacement des électrons  $\pi$  ou  $p$  dans un système conjugué.

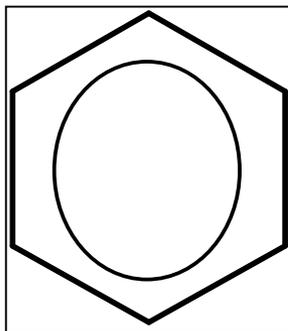
Un système conjugué est un système dans lequel :

- il y a alternance entre liaisons simples et doubles,
- ou bien dans lequel un hétéroatome porteur d'un doublet non liant est lié à un atome lié lui-même à une liaison multiple.
- Le symbole  $\longleftrightarrow$  signifie l'équilibre mésomère entre deux formes,
- La flèche courbée  indique la migration de deux électrons.
- La méthode de la mésomérie consiste à écrire plusieurs formules dites: **formules limites**; **formules mésomères** ou **formules de résonance**.

-Pour la molécule de butadiène, **les formules limites** sont :



- Il faut respecter la neutralité de la molécule pendant l'écriture des formules limites.
- La structure réelle est un mélange composite de formes limites, la visualisation qui en résulte est appelée: **Hybride de résonance**.
- -Pour la molécule du benzène, **l'hybride de résonance** est la forme réelle ou :



### 3.3. Classification de l'effet mésomère :

-comme pour l'effet inductif, deux types d'effet mésomère sont distingués :

a. Effet mésomère attracteur de doublet: (-M) :

Ici l'atome ou le groupe d'atomes exercent une attraction des électrons.

-Sont des désactivateurs du cycle du benzène.

Effet mésomère attracteur décroissant :

-NOO- > C = N (tertiaire) > C = O > C=N-(secondaire) > C=S > CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> .

b. Effet mésomère donneur de doublet: (+M) :

Ici l'atome ou le groupe d'atomes va donner son doublet.

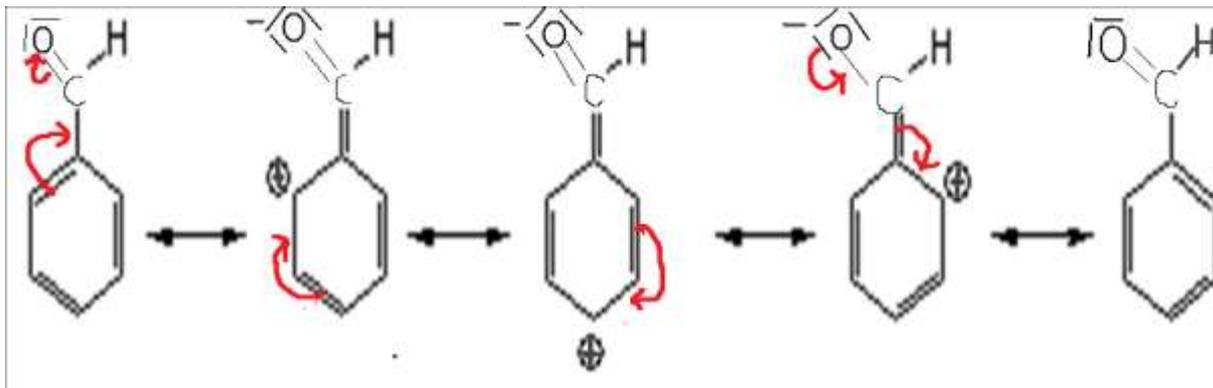
-Sont des activateurs du cycle du benzène.

Effet mésomère donneur croissant :

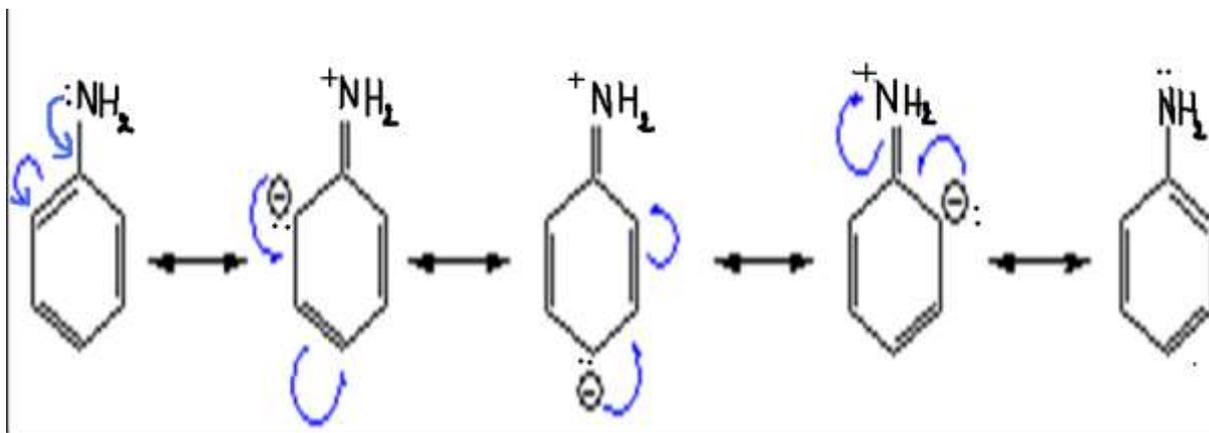
-X < -O- < -N- (Primaire) < -C-

## Exemples :

Dans la molécule de **benzaldéhyde**, le groupement C=O exerce un effet mésomère  $-M$  :

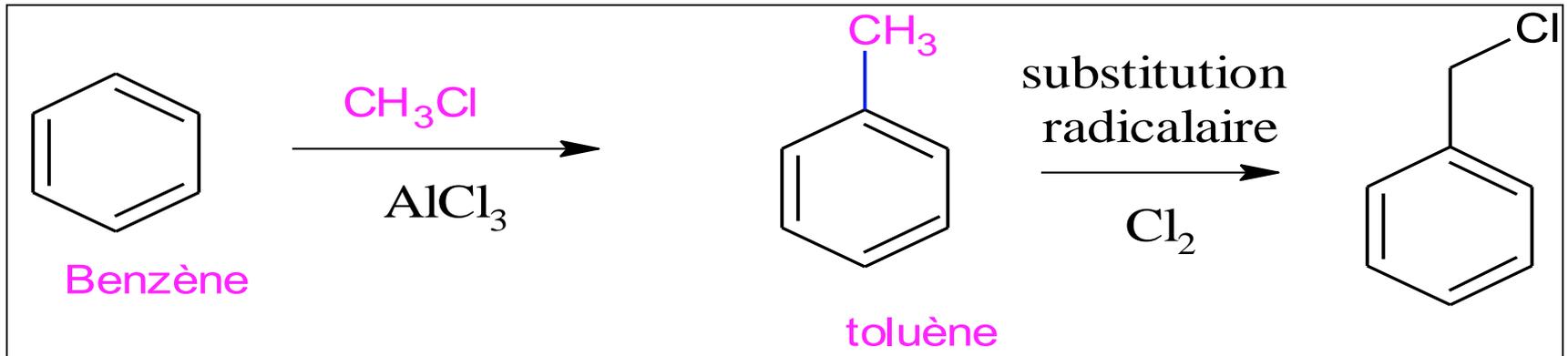


Dans la molécule d'**aniline**, le groupement  $\text{NH}_2$  (primaire) exerce un effet mésomère  $+M$  :

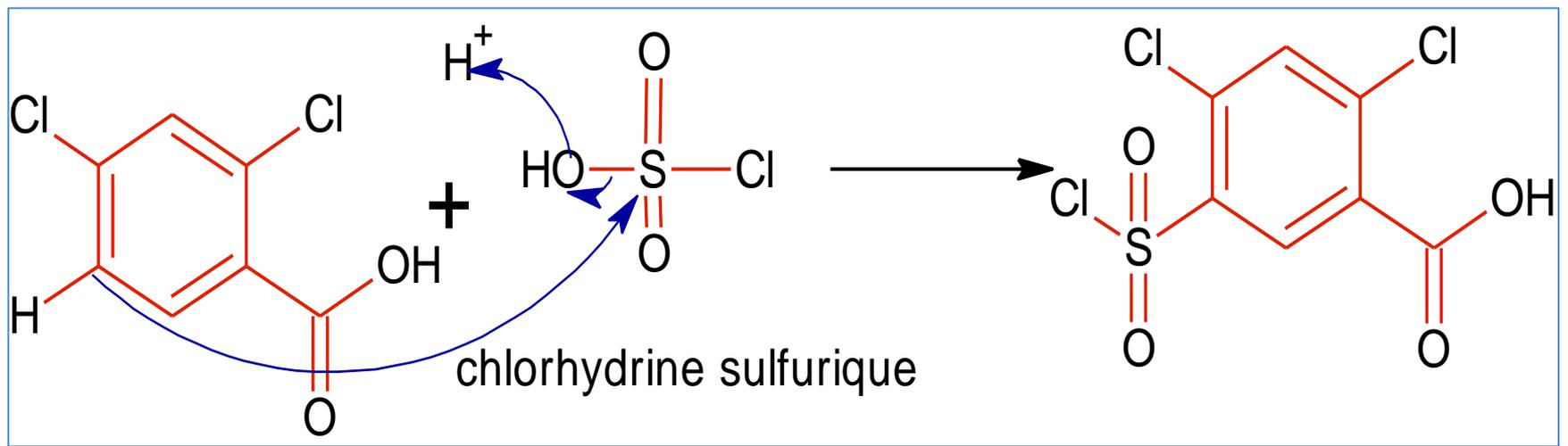


- Les charges positives sont des sites d'attaque nucléophile (riche en électrons).
- Les charges négatives sont des sites d'attaque électrophile (pauvre en électrons).

✓ La première étape de Préparation du Phénobarbital:



✓ Action de la chlorhydrique sulfurique sur l'acide-2,4 dichlorobenzoïque:

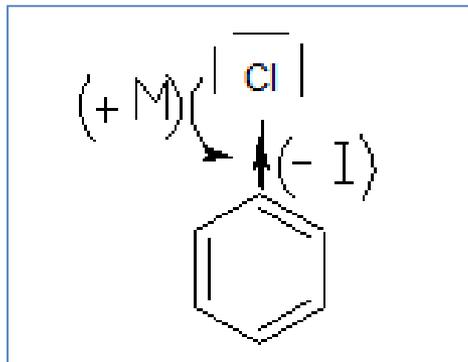


#### 4. LA RESULTANTE DES DEUX EFFETS INDUCTIF ET MESOMERE AU SEIN D UNE MOLECULE:

- Dans certaines molécules, les effets inductifs et mésomères peuvent être compétitifs,
- On constate expérimentalement que l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif, ce phénomène est général en chimie organique :

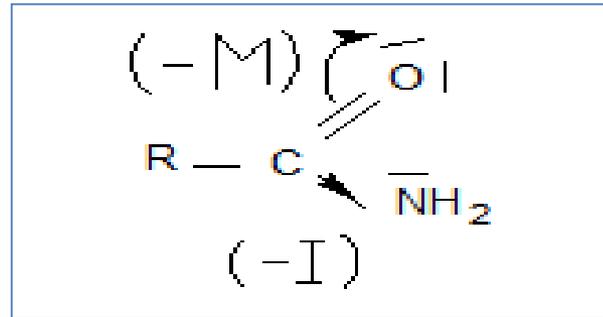
Mésomère ( M ) > inductif ( I )

## 1<sup>er</sup> exemple : le monochlorobenzène :

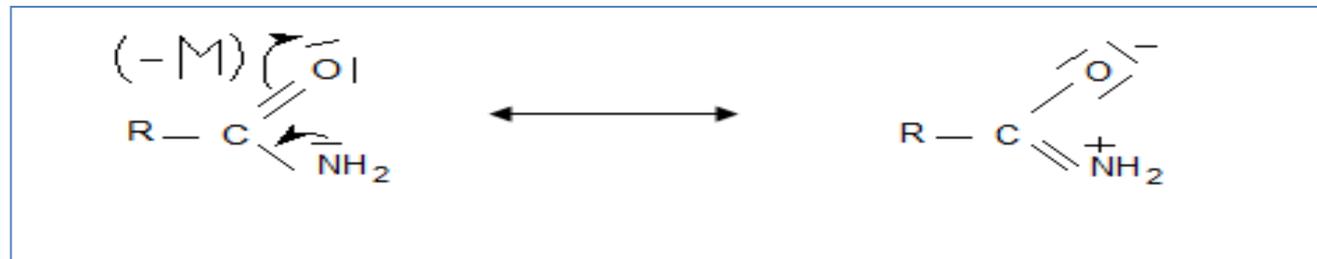


- L'atome du chlore très électronégatif et électroattracteur , donc exerce un effet inductif attracteur (-I),
- Le doublet **p** du chlore se conjugue avec  $\pi$  du cycle, donc un effet mésomère électro donneur (+M),
- La différence de mobilité des électrons  $\sigma$  et  $\pi$  fait que l'effet mésomère (+M) l'emporte sur l'effet inductif attracteur (-I).

## 2<sup>eme</sup> exemple : les amides :



- Le grpt  $NH_2$  exerce un effet inductif  $(-I)$ .
- Le grpt carbonyle exerce un effet mésomère  $(-M)$ .
- Mais comme l'effet mésomère l'emport, on aura ainsi les formes limites suivantes :



### 3<sup>ème</sup> exemple : les OXICAMS

Les **OXICAMS** conservent toutefois un **caractère acide marqué en raison de** la présence d'un *groupe énolique*.

*L'effet -M du carbonyle voisin augmente* la stabilisation de la charge négative de la base conjuguée : *le proton énolique s'arrache facilement, ce qui confère à ces composés des propriétés acides.*

