

Fiche 3 :

Réactivité des molécules organiques (2/3)

L'effet inductif

A : Electronégativité des éléments

• Une liaison covalente entre 2 atomes résulte de la mise en commun par chaque atome d'un électron de sa couche électronique externe.

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques

► ► Certains atomes, engagés dans une liaison covalente, ont tendance à attirer les électrons de la liaison : ils sont dits **électronégatifs** ou **électroattracteurs**

B : L'effet inductif

► ► Polarisation des liaisons et effet inductif

► ► Une liaison covalente est polarisée lorsqu'elle unit deux atomes d'électronégativité très différente

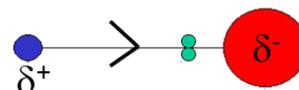
On considère qu'une liaison est polarisée si la différence d'électronégativité entre les 2 atomes constitutifs de la liaison est comprise entre 0,4 et 1,7. Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 alors la liaison est considérée comme apolaire.

• Quand une liaison chimique est polarisée:

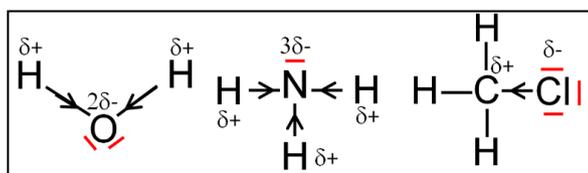
- **l'atome le plus électronégatif**, attire à lui les électrons de la liaison. Il porte un excédent de charge négative : il est noté δ^- et est appelé **atome électro-attracteur**

- **l'atome le moins électronégatif** se retrouve avec un déficit de charges négatives. Il porte une charge électrique partielle positive : il est noté δ^+ et est appelé **atome électro-donneur**

• Sur la liaison, on indique une flèche indiquant le sens d'attraction des électrons de valence : elle est donc orientée vers l'atome le plus électronégatif



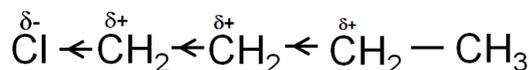
► ► Lorsqu'une liaison simple est polarisée, on observe un déplacement des électrons le long de la liaison : ce déplacement des électrons, représenté par une flèche, est appelé « **effet inductif** ».



Liaisons polarisées avec un atome de carbone C			
Avec C porteur d'une charge partielle négative		Avec C porteur d'une charge partielle positive	
δ^-	δ^+	δ^-	δ^+
C ← Na	C ← CH ₃	C → O	C → Cl
δ^-	δ^+	δ^-	δ^+
C ← Mg		C → N	C → F
On dit que les groupements -Na, -Mg et -CH ₃ ont un effet inductif +I		On dit que les groupements -O, -Cl, -N et -F ont un effet inductif -I	

► ► Propagation de l'effet inductif

• L'effet inductif se transmet le long des liaisons : dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition électronique des liaisons adjacentes. **L'effet inductif devient négligeable après une suite de trois à 4 liaisons.**



C : Influence de l'effet inductif sur la réactivité

► ► L'effet inductif, en polarisant les liaisons, facilite plus ou moins certaines réactions chimiques : **plus une liaison est polarisée, plus elle peut se rompre facilement**

Remarque : En polarisant les liaisons, l'effet inductif crée un point d'attaque :

- pour un réactif électrophile (qui aime les charges négatives), comme H^+
- pour un réactif nucléophile (qui aime les charges positives), comme HO^-

► ► Effet inductif sur les acides et les alcools

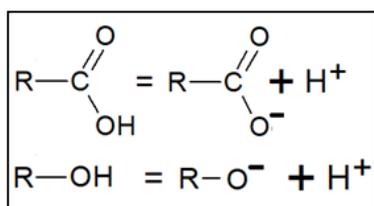
Rappel : (voir cours sur les acides et les bases en PCM)

Un acide (selon la définition de Bronsted) AH est une espèce susceptible de céder un proton H^+ selon la réaction : $AH = A^- + H^+$

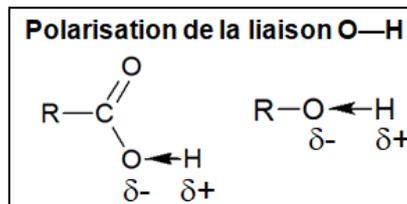
Il est caractérisé par une grandeur notée pK_A

Plus l'acide cède facilement ce proton H^+ , plus l'acide est dit « fort » et plus la valeur du pK_A est petite

- Dans un acide carboxylique $RCOOH$ ou un alcool ROH , la liaison $O-H$ est polarisée.



↳ Elle se rompt pour libérer un H^+ .



Acidité croissante		Acidité croissante	
$R-C(=O)O-H$	pK_A	$R-O-H$	pK_A
$H-C(=O)O-H$	4,74	$H-C(=O)O-H$	15,9
$Cl-C(=O)O-H$	2,86	$Cl-C(=O)O-H$	12,9
$Cl_2-C(=O)O-H$	0,64	$Cl-CH_2-O-H$	12,2

↳ **Si R exerce un effet attracteur supplémentaire** (dans le cas où R a un effet inductif $-I$), la liaison $O-H$ sera encore plus polarisée, elle se rompra plus facilement : **l'acide sera plus fort**

↳ **Si R a un effet inductif $+I$** , la liaison $O-H$ sera moins polarisée, elle se rompra moins facilement : **l'acide sera moins fort**

Acidité croissante		Acidité croissante	
$R-C(=O)O-H$	pK_A	$R-O-H$	pK_A
$CH_3-CH_2-C(=O)O-H$	4,90	CH_3-CH_2-O-H	15,9
$CH_3-C(=O)O-H$	4,74	CH_3-O-H	15,2