

Fiche méthode O_1 : Modèle de Lewis

Savoir-faire :

- Déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome
- Établir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion
- Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique

Électrons de valence pour les éléments des blocs s et p :



Il est indispensable de bien connaître les éléments des périodes 2 et 3 de la classification périodique pour pouvoir écrire facilement les molécules usuelles dans le cours de chimie organique de PC.

1	2		13	14	15	16	17	18
•H								He
•Li	•Be•		•B•	•C•	•N•	•O•	•F	Ne
•Na	•Mg•		•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl	Ar

Dans le tableau ci-dessus, chaque point représente un électron de valence, chaque trait représente un doublet d'électrons soit 2 électrons de valence.

Par exemple, le carbone C a 4 électrons de valence et l'oxygène O en a 6 ($2+2 \times 2$).

Méthode pour déterminer la formule de Lewis d'une entité chimique :

1) Déterminer le nombre total d'électrons de valence de l'entité, noté souvent *NEV*, en prenant en compte le nombre d'électrons de valence apportés par chaque atome.



Il faut prendre en compte la charge de l'édifice : dans le cas d'un cation, on retire autant d'électron que de charge positive ; dans le cas d'un anion, on ajoute autant d'électron que de charge négative.

2) Diviser par 2 pour obtenir le **nombre de doublet total de la molécule** (si le nombre total d'électrons est impair, il y aura un électron célibataire)

3) Disposer l'atome central entouré des autres atomes de la molécule, et les relier par **une liaison covalente**.

Ajouter les doublets restants sous forme de **doublets non liants** ou de **liaisons multiples**. Pour les atomes de la deuxième période, il ne faut pas dépasser la **règle de l'octet** : chaque atome est entouré au plus de 4 doublets d'e⁻.

4) Ajouter une lacune pour chaque doublet manquant pour obéir à la règle de l'octet.

5) Ajouter les charges formelles. Pour cela, compter les électrons que possède chaque atome : pour chaque liaison covalente que fait l'atome il possède un électron et pour chaque doublet non liant que possède l'atome, il possède 2 électrons.

- Si un atome possède un e⁻ de plus que son nombre d'e⁻ de valence, il a une charge négative.

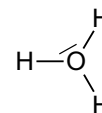
- Si un atome possède un e⁻ de moins que son nombre d'e⁻ de valence, il a une charge positive.

Exemple : Formule de Lewis de l'ion H_3O^+

1) O a 6 e^- de valence et H en a 1 $\rightarrow \text{NEV} = 6 + 1 + 1 + 1 - 1 = 8$

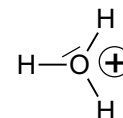
2) Il y a donc 4 doublets

3) On obtient cette formule, en respectant la règle de l'octet pour l'oxygène et du duet pour l'hydrogène :



4) Pas de lacune dans ce cas.

5) L'oxygène ne possède que 5 e^- ici (1 e^- de chaque liaison covalente et 2 e^- du doublet non liant). Il a donc un électron de moins que son nombre d'électrons de valence (6), et porte une charge formelle positive :



Formes mésomères d'une entité chimique :

Les **formes mésomères** sont les différentes formules de Lewis que l'on peut obtenir en **déplaçant les électrons des doubles liaisons ou des doublets non liants de proche en proche** dans la molécule, sans changer les liaisons simples.



On ne peut pas déplacer les liaisons simples pour faire des formes mésomères, ni dépasser la règle de l'octet pour les atomes de la deuxième période. Par contre, il est possible de former des lacunes.

Délocalisation électronique : le tableau suivant contient l'ensemble des cas à savoir bien identifier pour écrire les formes mésomères d'une molécule.

π désigne un doublet d'électrons d'une liaison multiple ; σ est un doublet d'électrons d'une liaison simple ; n est un doublet d'électrons non liant ; l est une lacune.

Quelques types de délocalisation	Exemple
$\pi \sigma \pi$	
$\pi \sigma \pi \sigma \pi$	
$n \sigma \pi$	
$\pi \sigma l$	

Représentativité des formes mésomères :

La « molécule réelle » correspond à une moyenne de toutes ses formes mésomères, pondérée par leur poids statistique :

Critère 1 (le plus important) : Une forme mésomère doit avoir le moins de lacune possible

Critère 2 (en cas d'égalité sur le 1) : Une forme mésomère doit avoir le moins de charge possible

Critère 3 (en cas d'égalité sur 1 et 2) : S'il y a des charges, elles doivent être réparties en plaçant les charges négatives sur les atomes les plus électronégatifs, et les charges positives sur les atomes les moins électronégatifs.

Fiche méthode O_2 : Géométrie et polarité des molécules

Savoir-faire :

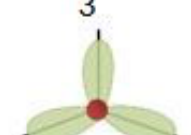
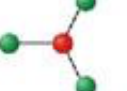
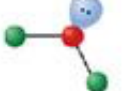
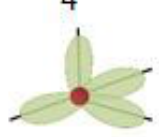
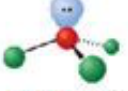
- Prévoir la géométrie d'une entité chimique
- Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule.
- Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule.

Prévision de la géométrie – Théorie VSEPR :

La **théorie VSEPR** (*valence shell electron pair repulsion*) permet de prévoir la géométrie des édifices moléculaires ou ioniques simples, autour d'un atome central. Ce modèle est basé sur l'idée qu'une molécule adopte une géométrie visant à **minimiser la répulsion mutuelle des doublets liants ou non liants** autour de l'atome central.

Méthode pour déterminer la géométrie d'une molécule :

- 1) Déterminer la formule de Lewis de l'entité moléculaire. Identifier l'atome central, noté **A**, autour duquel on cherche à décrire la géométrie.
- 2) Écrire la molécule sous la forme **AX_pE_q** où **p** est le nombre d'atomes directement liés à l'atome central **A**, et **q** le nombre de doublets non liants portés par A.
- 3) Déterminer la **figure de répulsion** (permettant de minimiser la répulsion des doublets d'électrons) à partir de la valeur de **p+q**. On peut ainsi déterminer la valeur approximative des angles de liaison dans la molécule.
- 4) Déterminer la **géométrie de la molécule** à partir de la valeur de **q**.

Nombre de doublets p + q	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule		
		q = 0	q = 1	q = 2
2 	Linéaire	 Linéaire		
3 	Trigonal plane	 Trigonal plan	 Coudée	
4 	Tétraédrique	 Tétraédrique	 Pyramidale	 Coudée

Polarité d'une molécule :

- L'**électronégativité** traduit l'aptitude d'un atome à attirer vers les électrons d'une liaison covalente.

Lorsque deux atomes X et Y d'électronégativité différente sont liés par une liaison covalente, il apparaît donc une charge partielle négative δ^- sur l'atome le plus électronégatif et une charge partielle δ^+ sur l'atome le moins électronégatif : la liaison est dite **polarisée**.



Le **moment dipolaire de cette liaison** est représenté par un vecteur, dirigé selon l'axe internucléaire, orienté du δ^- vers le δ^+ .

- Pour établir si une molécule possède un moment dipolaire :
 - Déterminer la géométrie de la molécule et la représenter.
 - Représenter le vecteur moment dipolaire pour chaque liaison polarisée.
 - Le moment dipolaire de la molécule est la **somme vectorielle des moments dipolaires de liaison**.
- Si une molécule a un moment dipolaire nul, elle est dite **apolaire**.

Fiche méthode O_3 : Familles fonctionnelles et nomenclature

Savoir-faire :

- Identifier dans une entité donnée les familles fonctionnelles classiques de chimie organique
- Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique

Nomenclature des alcanes :

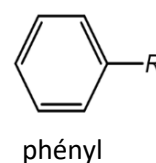
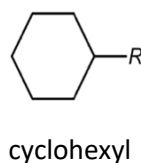
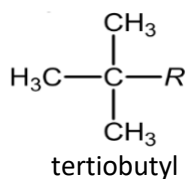
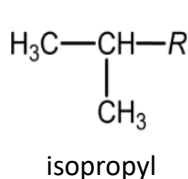
→ La chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale) est nommée en ajoutant le suffixe **-ane** au nom du radical correspondant au nombre d'atomes de carbone de la molécule.

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Radical	Méth	Eth	Prop	But	Pent	Hex	Hept	Oct	Non	Déc

→ En présence de substituant :

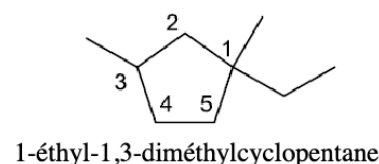
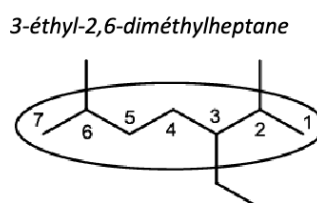
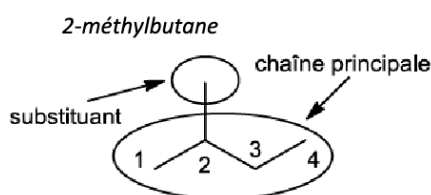
- La chaîne principale est numérotée de sorte que le ou les indices *i* portant les ramifications soient les plus petits possibles.
- Chaque ramification est nommée sous la forme de préfixe *i*-alkyl. Les ramifications sont énumérées par ordre alphabétique.
- Pour des substituants identiques, on utilise les préfixes di, tri... Les séparations entre chiffres pour donner la position des substituants sont matérialisées par une virgule.

Quelques noms de ramifications couramment rencontrées en chimie organique :



→ Si la chaîne principale est cyclique, on ajoute le préfixe **cyclo** devant le nom de la chaîne principale.

Exemples :



Nomenclature des différentes familles fonctionnelles :

Nomenclature : Pour une molécule possédant une ou plusieurs fonctions, on procède comme suit :

→ Repérer la fonction principale (cf. tableau)

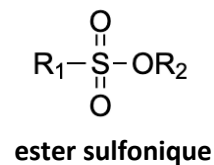
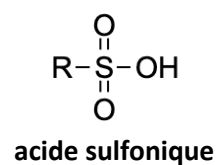
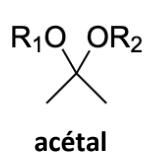
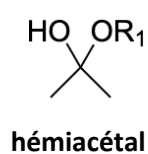
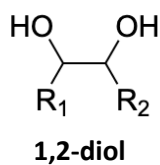
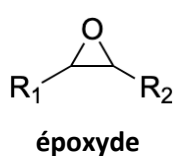
→ Repérer la **chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction principale**, que l'on numérote de manière à avoir le plus petit indice pour la fonction principale. Se référer au tableau pour la nomenclature de cette fonction chimique. La chaîne carbonée est nommée en suivant les règles discutées précédemment.

→ Si le composé présente d'autres fonctions, elles sont considérées comme substituant et sont nommées à l'aide d'un préfixe.

Ordre de priorité décroissant

Fonction chimique	Formule générale	Nom générique	Exemple	Préfixe
Acide carboxylique		Acide alcanoïque	Acide propanoïque	
Anhydride d'acide(s)		Anhydride alcanoïque(s)	Anhydride éthanoïque	
Ester		Alcanoate d'alkyle	Propanoate de méthyle	
Chlorure d'acyle		Chlorure d'alcanoyle	Chlorure de propanoyle	
Amide primaire		Alcanamide	Propanamide	
Amide substituée		N-alkylalcanamide	N-éthyl-N-méthylpropanamide	
Aldéhyde		Alcanal	Propanal	Oxo-
Cétone		Alcan-i-one	Pentan-3-one	Oxo-
Organomagnésien	R-Mg-X	Halogénure d'alkylmagnésium	Bromure d'éthylmagnésium	
Alcool	ROH	Alcan-i-ol	Butan-2-ol	Hydroxy-
Amine primaire	R-NH2	Alcan-i-amine	Propan-2-amine	Amino-
Amine substituée	R-NH-R'	N-alkylalcan-i-amine	N,N-diméthylpropan-2-amine	Amino-
Etheroxyde	R-O-R'	i-alcoxyalcane	2-méthoxypropane	
Halogénoalcane	R-X	i-halogénoalcane	2-bromopropane	Halogéno-
Alcyne	R-C≡C-R	Alc-i-yne	Propyne	Suffixe utilisé dans tous les cas
Alcène	R-C=C-R	Alc-i-ène	But-2-ène	

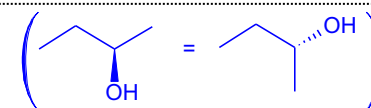
Autres familles fonctionnelles fréquemment rencontrées en chimie organique :



Fiche méthode O_4 : Isomérisation

Savoir-faire : Déterminer la relation d'isomérisation entre deux isomères

Remarque : si on peut passer d'une molécule à l'autre par simple rotation autour des liaisons simples sans briser de liaison, alors c'est la même molécule qui est représentée, mais dans deux conformations différentes.



Isomère = même formule brute mais molécules différentes

L'enchaînement des atomes est-il le même ?

non

oui

Isomères de constitution

Stéréoisomères

Sont-ils images l'un de l'autre dans un miroir ?

non

oui

Diastéréoisomères

Énantiomères

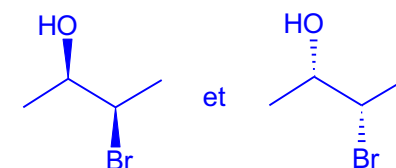
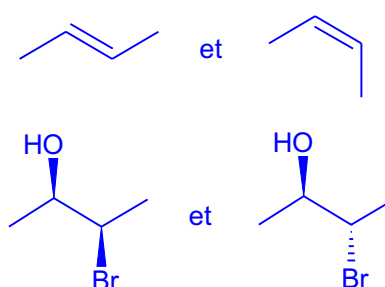
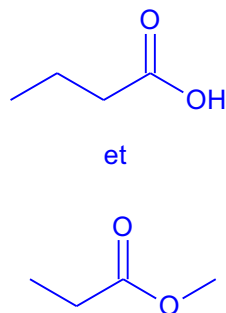
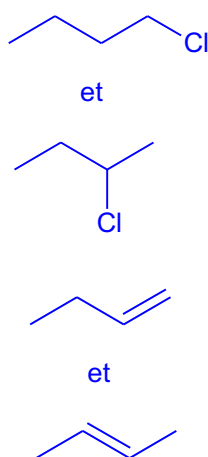
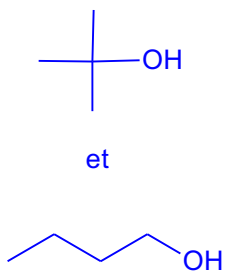
(≠ propriétés physico-chimiques)

(même propriétés physico-chimiques)

Exemple :

Exemple :

Exemple :



Remarque : pour des stéréoisomères avec des carbones asymétriques C* :

- Configurations de tous les C* inversées → énantiomères
- Configurations de certains C* inversées (pas tous) → diastéréoisomères

Fiche méthode O_5 : Chiralité et activité optique

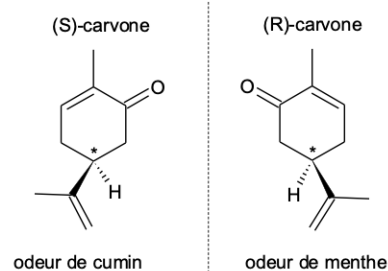
Savoir-faire :

- Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes.
- Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères.

Chiralité et énantiométrie

Une molécule est **chirale** si elle **n'est pas superposable à son image dans un miroir plan**, quel que soit sa conformation. Sinon, elle est dite achirale.

Exemple : La carvone est une molécule chirale.



Condition de chiralité :

- Une molécule possédant un **unique carbone asymétrique C*** (c'est-à-dire un carbone ayant 4 substituants différents) est **chirale**.

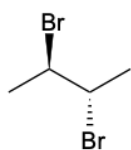
Remarque : Un atome de carbone asymétrique est un **centre stéréogène** puisqu'il génère l'existence de plusieurs configurations pour une molécule. Une double liaison est également un centre stéréogène, puisque responsable de l'isomérie Z et E.

- Une molécule possédant un **plan de symétrie** est **achirale**.

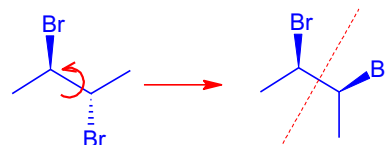


Une molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques peut être achirale !

Exemple :



La molécule a deux atomes de carbone asymétrique mais aussi un plan de symétrie : elle n'est donc pas chirale !
Ce type de composé est appelé un **composé méso**.



Une **molécule chirale** possède un **seul et unique énantiomère**. Une molécule achirale ne possède aucun énantiomère. Un mélange de deux énantiomères en même proportion est appelé **mélange racémique**.

Stérodéscripteur des atomes de carbone asymétrique

Pour désigner avec précision le stéréoisomère de configuration d'une molécule, il faut une nomenclature permettant de nommer la configuration de chacun de ses centres stéréogènes, qui sera notée R ou S pour les carbones asymétriques.

On utilise pour cela les **règles de Cahn, Ingold et Prelog**, détaillées ci-dessous :

Méthode pour attribuer une configuration absolue R ou S à un C* :

1) Classifier les 4 substituants du C* en utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prelog (règles CIP).

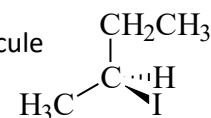
- La priorité d'un atome augmente avec la valeur de son **numéro atomique Z**.
- Si les atomes directement liés au C* sont identiques, on compare les atomes rangés au rang 2 et ainsi de suite.
- Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété en tant qu'atome « fictif », entre parenthèses.

2) Observer la molécule dans l'axe de la liaison C*-groupe le moins prioritaire (ce dernier étant vers l'arrière).

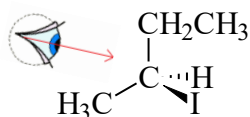
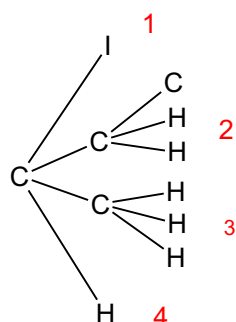
3) Si pour passer du groupe 1, au groupe 2 puis au groupe 3, il faut tourner :

- dans le sens des aiguilles d'une montre, on attribue la configuration absolue **R** (rectus) à C*
- dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, on attribue la configuration absolue **S** (sinister) à C*

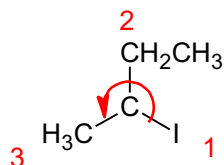
Exemple : Détermination de la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de la molécule



Arbre de priorité



Projection



Pour passer de 1 à 2 puis à 3, il faut tourner dans le *sens inverse des aiguilles d'une montre* → le carbone est de **configuration absolue S**.

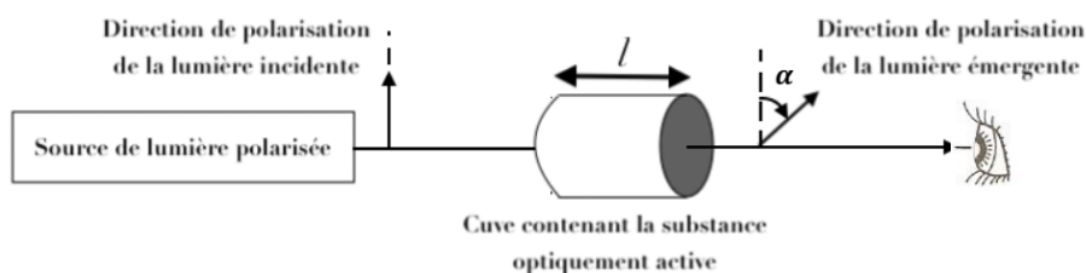
Propriétés des énantiomères

Deux énantiomères ont les **mêmes propriétés physiques et chimiques**. Il est donc impossible de les séparer par des techniques classiques de séparation, comme la recristallisation, la distillation...

Ils ont cependant des propriétés différentes dans un environnement chiral. En particulier, ils peuvent avoir des **propriétés différentes en milieu biologique**. C'est le cas de la carvone, qui interagit différemment avec les récepteurs olfactifs, selon qu'elle soit de configuration R ou S.

De plus, une substance chirale fait dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement d'un angle α , appelé **pouvoir rotatoire**. Elle est dite **optiquement active**.

Cette déviation du plan de polarisation de la lumière est mesurée à l'aide d'un **polarimètre de Laurent**.



Si $\alpha > 0$, le plan de polarisation de la lumière est dévié vers la droite : le composé est dit **dextrogyre**.

Si $\alpha < 0$, le plan de polarisation de la lumière est dévié vers la gauche : le composé est dit **lévogyre**.



Il n'existe aucun lien entre le caractère dextrogyre/lévogyre et la configuration absolue R ou S d'un atome de carbone asymétrique.

Loi de Biot : Le pouvoir rotatoire α d'une solution contenant un composé chiral énantiopur vérifie :

$$\alpha = [\alpha] \times l \times c$$

avec l la longueur de la cuve du polarimètre

c la **concentration massique** de la substance chirale

$[\alpha]$ le **pouvoir rotatoire spécifique** de la substance chirale, qui dépend de la longueur d'onde de la lumière, de la température...

→ La loi de Biot est **additive** : si plusieurs composés chiraux sont présents en solution, alors

$$\alpha = \sum_i [\alpha]_i \times l \times c_i$$

→ Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés : si l'un est dextrogyre, l'autre est lévogyre.

→ Un mélange racémique a un pouvoir rotatoire nul.

Fiche méthode O_6 : Interactions intermoléculaires

Savoir-faire :

- Citer les différents types d'interactions entre entités
- Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants
- Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique
- Interpréter des différences de températures de changement d'état

Types d'interactions intermoléculaires :

• 3 interactions de Van der Waals : interactions attractrices entre dipôles ($\sim 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

- **L'interaction de Keesom** se produit entre 2 molécules polaires (= qui ont un dipôle permanent). Les deux dipôles s'alignent pour associer les charges partielles δ^+ et δ^- et s'attirent.
→ On parle d'interaction dipôle permanent / dipôle permanent.
→ Plus les molécules sont polaires, plus cette interaction sera forte
- **L'interaction de Debye** se produit entre une molécule polaire et une autre molécule (polaire ou non). Le dipôle permanent de la molécule polaire peut en effet déformer le nuage électronique de l'autre molécule, créant un dipôle induit. Les deux dipôles s'attirent alors.
→ On parle d'interaction dipôle permanent / dipôle induit
→ Cette interaction est forte entre une molécule polaire et une molécule très polarisable
- **L'interaction de London** se produit entre 2 molécules quelconques (polaire ou non). Lorsque les deux molécules sont proches, leurs nuages électroniques se déforment de façon chaotique au cours du temps, mais en réalisant ces déformations à l'unisson ils créent des dipôles induits de courtes durées de vie qui sont alignés et s'attirent globalement.
→ On parle d'interaction dipôle induit / dipôle induit
→ Cette interaction est forte entre deux molécules très polarisables

• Interaction ion-dipôle : interaction électrostatique très forte ($>50 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Un dipôle peut orienter ses charges partielles de façon à réaliser une interaction électrostatique attractrice avec un ion positif ou négatif. Cette interaction est assez forte et explique pourquoi les ions sont très solubles dans l'eau, qui est très polaire.

• Liaison hydrogène : une interaction intermédiaire (de 10 à 40 kJ.mol^{-1})

La **liaison hydrogène** est une interaction qui se produit **entre un hydrogène porté par un atome très électronégatif** (O, N, F ou Cl) et **un autre atome très électronégatif** (O, N, F ou Cl) appartenant à une autre molécule.

En pratique elle est surtout observée pour les composés ayant un groupe -OH ou -NH. Comme la charge partielle δ^+ portée par l'hydrogène dans les groupes -OH et -NH est très grande, cette interaction est intermédiaire entre l'interaction de Keesom et l'interaction ion-dipôle.

Lien avec des propriétés physiques macroscopiques :

→ De façon générale, les températures de changement d'état d'un corps pur sont d'autant plus élevées que les forces intermoléculaires sont importantes.

→ Pour savoir si un composé sera soluble dans un solvant (ou si deux solvants seront miscibles), on utilise le raisonnement suivant :

Si un composé peut faire avec un solvant d'aussi bonnes interactions qu'il peut en faire avec lui-même, alors il aura une bonne affinité avec ce solvant. Le composé sera donc soluble dans ce solvant.

Fiche méthode O_7 : Introduction à la réactivité

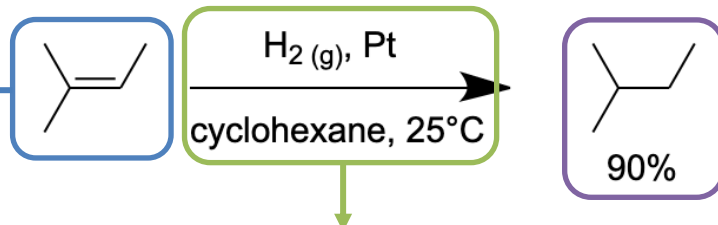
Savoir-faire :

- Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire
- Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique
- Utiliser le formalisme des flèches courbes pour écrire un mécanisme réactionnel

Schéma de synthèse

Pour représenter une transformation ayant été menée au laboratoire, il est d'usage d'écrire un schéma de synthèse.

A gauche, le **substrat** : l'espèce chimique « principale » pour la transformation



A droite : le **produit d'intérêt** obtenu, souvent accompagné du **rendement de la réaction**

Sur la flèche, les **conditions opératoires** :

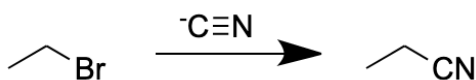
- le ou les **autres réactifs** : ici $\text{H}_2(\text{g})$
- éventuellement le **catalyseur** : ici Pt
- le **solvant** : ici le cyclohexane
- la température, le temps de réaction....

Une transformation en chimie organique peut avoir deux objectifs principaux :

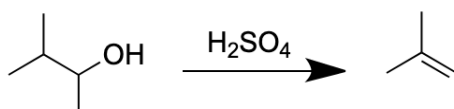
- L'**allongement de la chaîne carbonée**
- La modification d'un ou de plusieurs groupes caractéristiques. On parle parfois d'**aménagement fonctionnel**.

Type de transformation en chimie organique

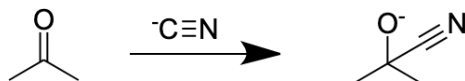
- **Substitution** : Un des groupes du substrat est substitué par un autre groupe.



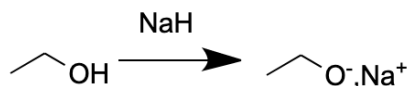
- **Élimination** : Un ou plusieurs atomes (ou groupe) du substrat sont éliminés. Formation d'une double liaison.



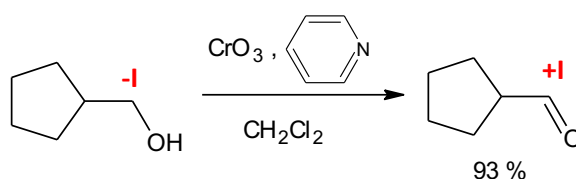
- **Addition** : Une double liaison du substrat reçoit un nouveau groupement.



- **Réactions acide-base** : un proton H^+ est ajouté ou enlevé au substrat.



- **Réactions d'oxydoréduction** : modification du degré d'oxydation du carbone de la fonction chimique



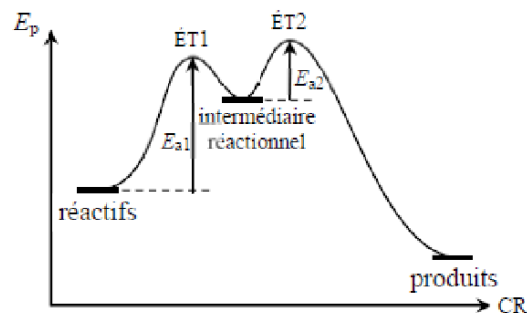
Les schémas de synthèse présentés ici ne rendent pas compte de la conservation des éléments chimiques mais servent uniquement à rendre compte de la modification effectuée sur le substrat.

Si un énoncé vous demande d'écrire l'équation de la réaction, il faut par contre écrire un bilan équilibré.

Et à l'échelle microscopique ?

Au niveau microscopique, une transformation chimique est modélisée par un **mécanisme réactionnel**, constitué de **plusieurs actes élémentaires successifs** selon lesquels les réactifs sont transformés en produit.

Les entités chimiques apparaissant au cours de ce mécanisme mais pas dans l'équation bilan sont appelées **intermédiaires réactionnels**. Ce sont fréquemment des espèces très réactives : carbocation, carbanion, radical...



Rappel de cinétique – Loi de Van't Hoff

Pour tout acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à un réactif est égal au nombre stœchiométrique du réactif dans l'équation de l'acte élémentaire.

Écriture d'un mécanisme – Formalisme des flèches courbes

Dans le modèle développé en PCSI, la réactivité dépend des charges partielles présentes sur les atomes des réactifs.

Site nucléophile : Un site est dit nucléophile s'il possède une charge formelle ou partielle négative et s'il possède un doublet liant ou non liant qui puisse être cédé. Un tel site est **riche en électrons**.

Site électrophile : Un site est dit électrophile s'il possède une charge formelle ou partielle positive et s'il peut recevoir un doublet d'électrons. Un tel site est **pauvre en électrons**.

→ Pour décrire une étape de mécanisme, on trace une **flèche courbe** qui part du doublet d'électron disponible du site nucléophile vers le site électrophile.

Fiche méthode O_8 : Effets électroniques des substituants

Savoir-faire :

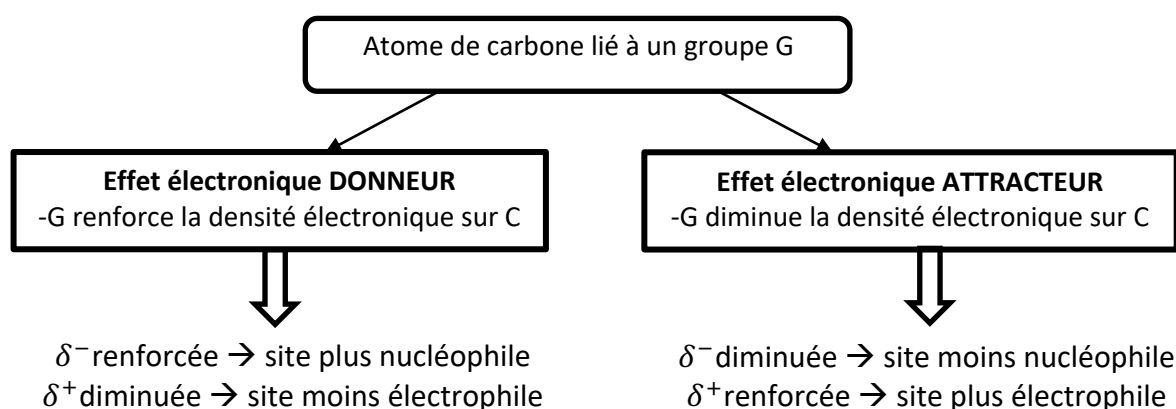
- Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs
- Comparer la stabilité de carbocations

Pour identifier les sites électrophiles et nucléophiles dans un composé organique, il faut s'intéresser à la charge partielle portée par chaque atome.

Un **centre nucléophile** sera d'autant plus nucléophile qu'il possède une **charge partielle négative δ^-** importante.

Un **centre électrophile** sera d'autant plus électrophile qu'il possède une **charge partielle positive δ^+** importante.

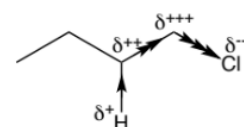
→ Cette charge partielle dépend des **effets électroniques des substituants** :



Effets inductifs :

- Si G est plus électronégatif que le carbone, il attire à lui les électrons de la liaison simple. On parle d'**effet inductif attracteur**, noté $-I$.
- A l'inverse, si G est moins électronégatif que le carbone, il donnera une partie des électrons de la liaison simple et on parlera d'**effet inductif donneur**, noté $+I$.
- Plus la différence d'électronégativité est grande, plus l'effet est important.

Remarque 1 : L'effet inductif se propage en s'atténuant le long du squelette carboné.



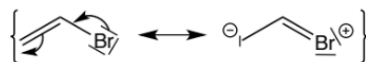
Remarque 2 : Dans le cas particulier où le centre étudié est un **carbone de géométrie plane** (concrètement, le cas d'un carbocation ou une double liaison), alors **on considèrera que tous les groupes alkyles reliés à ce carbone auront un effet inductif donneur $+I$** . On parle d'**hyperconjugaison**.

Ceci est un effet qui n'est pas dû à la différence d'électronégativité (puisque'il n'y a pas de différence entre 2 C) mais à des effets quantiques qui seront étudiés en PC.

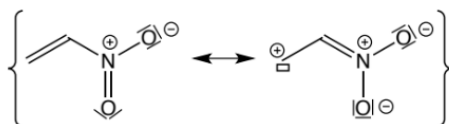
Effets dus à la délocalisation électronique – effets mésomères :

- Lorsque l'on peut écrire une forme mésomère dans laquelle G donne des électrons au carbone, on dit que ce groupe a un **effet mésomère donneur**, noté +M.
- Lorsque l'on peut écrire une forme mésomère dans laquelle G appauvrit le carbone en électron, on dit que ce groupe a un **effet mésomère attracteur**, noté -M.

Exemple : -Br est (+M) :



-NO₂ est (-M) :



→ Les effets mésomères l'emportent sur les effets inductifs.

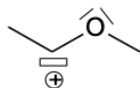


Exception : Les halogènes comme -Br et -Cl sont globalement électroattracteurs : leur effet inductif l'emporte par rapport à leur effet mésomère donneur.

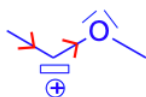
Application : Étude de la stabilité d'ions grâce aux effets électroniques

Un ion est de façon générale stabilisé par tous les effets électroniques qui atténuent sa charge et la répartissent sur la molécule. Un cation (qui manque d'électrons) sera donc stabilisé par des effets donneurs, et un anion (qui a trop d'électrons) sera stabilisé par des effets attracteurs.

Exemple : Stabilité de l'ion suivant ?



Effets inductifs :



Un effet +I (hyperconjugaison) et un effet -I

Effet mésomère :



Effet +M

Effet global donneur (la mésomérie l'emporte sur l'effet inductif)

--> Effet atténuant la charge sur le C⁺

--> Effet stabilisant

Fiche méthode O_9 : Sélectivité en chimie organique

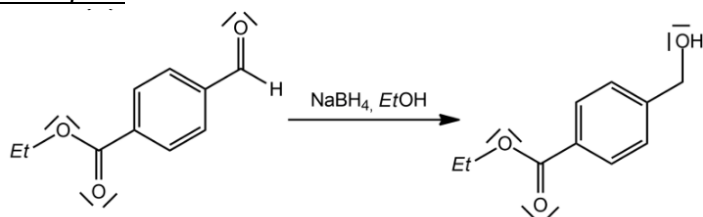
Savoir-faire : Décrire la sélectivité d'une transformation chimique

Si une réaction peut conduire à la formation de plusieurs produits et que la formation de l'un d'entre eux est favorisée, on dit que la réaction est **sélective**.

Chimiosélectivité

Une **réaction** est **chimiosélective** si, parmi plusieurs fonctions présentes dans une molécule, l'une d'entre elle réagit préférentiellement.

Exemple :



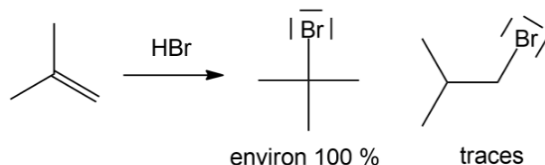
Dans le substrat, on observe la présence d'une fonction aldéhyde et d'une fonction ester.

Seule la fonction aldéhyde a été touchée au cours de la transformation → cette transformation est **chimiosélective**.

Régiosélectivité

Une **réaction** est **régiosélective** si elle peut conduire à la formation de plusieurs **régioisomères** ou **isomères de position** et que l'un d'eux est majoritairement formé.

Exemple :



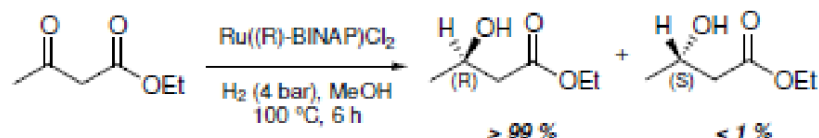
Cette transformation est **régiosélective** puisque le brome se fixe majoritairement sur le carbone le plus substitué de l'alcène.

Stéréosélectivité et stéréospécificité

Une **réaction** est **stéréosélective** si elle peut conduire à la formation de plusieurs **stéréoisomères** et que l'un d'eux est majoritairement formé.

On distingue parfois les transformations diastéréosélectives (formation majoritaire d'un diastéréoisomère) et les transformations énantiosélectives (formation majoritaire d'un énantiomère)

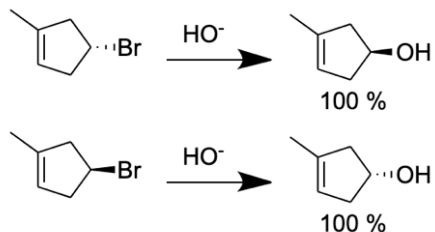
Exemple :



Cette transformation est **énantiosélective** puisqu'on observe la formation majoritaire de l'énantiomère (R).

Une **réaction** est **stéréospécifique** si elle est stéréosélective et que l'inversion de la configuration du substrat engendre l'inversion de la configuration du produit obtenu (« la configuration des produits dépend de celle des réactifs »).

Exemple :



Cette transformation est **stéréospécifique**. Lorsque l'on inverse la configuration du substrat (le dérivé bromé), on obtient une configuration inversée pour le produit (l'alcool). Il s'agit d'une S_N2 : la stéréospécificité est due à l'inversion de Walden.