

### Série 4 : Effets électroniques

#### Exercice N° 1 :

##### Rép.

1- Préciser la nature de l'effet électronique (I, M) de chaque composé ci-dessous :

$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$  (-I) ;  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}$  (+I) ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$  (-I) ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}-\text{CH}_3$  (+I) ; ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$  (-I) ;

$\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$  (-I) ,  $\text{CH}_3-\text{NO}_2$  (+I),  $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (-I; +M) .

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (-I).

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (-I; +M) ;

$-\text{NO}_2$  (-I; -M) ,  $-\text{NHCH}_3$  (-I; +M) ,  $-\text{Cl}$  (-I; +M),

$\text{C}^+(\text{CH}_3)_3$  (-I; -M)

$-\text{COOH}$  (-I; -M) ,  $-\text{CONH}_2$  (-I; -M)  $-\text{COOCH}_3$  (-I; -M)  $-\text{CN}$  (-I; -M) ,

$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (-I; +M)

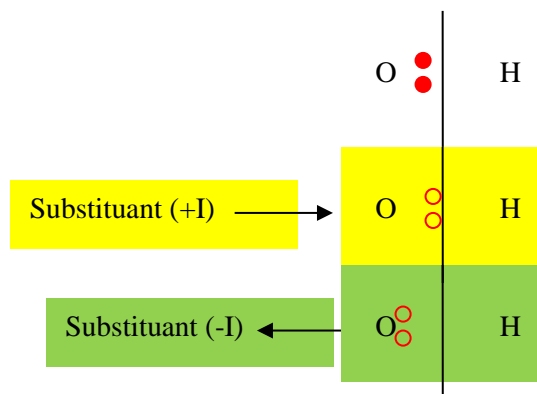
#### Exercice N° 2 :

1- Comparer la force d'acidité des séries d'acides suivants :

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Rép. Les composés précédents sont des acides carboxyliques. Ils ont tous la même fonction acide  $-\text{COOH}$ . La force de ces acides dépend de la force de la liaison O-H. Le doublet liant de la liaison O-H est légèrement déplacé vers l'atome d'oxygène, ce qui affaiblit légèrement la liaison

O-H. Mais cet effet est le même pour tous les acides carboxyliques, donc ce n'est pas cet effet qui explique la différence d'acidité entre les différents acides. Pour comprendre la différence d'acidité entre les différents acides regardons comment agit l'effet inductif du reste de la molécule (substituant) sur le déplacement du doublet liant et sur la force de la liaison O-H.



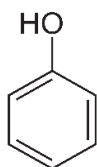
Un substituent +I (effet inductif répulsif) repousse le doublet liant de la liaison O-H vers l'atome H ce qui rend la liaison O-H plus forte, par conséquent l'acide devient plus faible.

Un substituent -I (effet inductif attractif) rapproche le doublet liant de la liaison O-H vers l'atome O ce qui rend la liaison O-H plus faible, par conséquent l'acide devient plus fort.

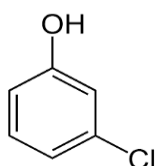
En tenant compte de l'additivité de l'effet inductif des substituants et de leur proximité de la liaison O-H, le classement des acides est le suivant.



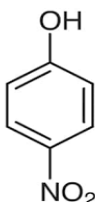
2- Attribuer à chaque phénol son pKa parmi les valeurs suivantes : 4, 7, 9, 10 et 11



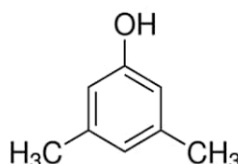
1



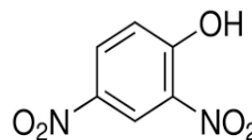
2



3



4



5

### Rép.

Les molécules sont numérotées de 1 à 5 : N°1 pour le phénol non substitué ; N° 2 pour le 3-chlorophénol ; N° 3 pour le 4-nitrophénol ; N° 4 pour le 3,5-diméthylphénol et N° 5 pour le 2,4-dinitrophénol.

Prenons le phénol non substitué N° 1 comme référence et examinons les effets électroniques sur la force de la liaison O-H dans les phénols substitués :

Dans le 3-chlorophénol, le substituant -Cl exerce sur la liaison O-H un effet inductif attractif, ce qui affaiblit la liaison O-H et fait augmenter l'acidité de la molécule, d'où pKa (3-chlorophénol) est inférieur au pKa (phénol). On remarque que l'effet mésomère de -Cl en position méta ne s'exerce pas car il y a succession de 2 liaisons sigma (Absence de conjugaison).

Dans le 4-nitrophénol, les deux effets mésomère accepteur de -NO<sub>2</sub> et inductif attractif affaiblissent la liaison -O-H plus que dans le 3-chlorophénol, d'où le 4-nitrophénol est plus acide que le phénol et le 3-chlorophénol, par conséquent pKa3 inférieur à pKa2 qui est inférieur à pKa1.

Dans le 3,5-diméthylphénol l'effet inductif répulsif des substituants -CH<sub>3</sub> renforcent la liaison -O-H ce qui affaiblit l'acidité de la molécule d'où le pKa du 3,5-diméthylphénol est supérieur au pKa du phénol. (Pour la même raison que précédemment l'effet mésomère ne s'exerce pas, car absence de conjugaison).

Dans le 2,4-dinitrophénol l'effet inductif attractif des deux substituants -NO<sub>2</sub> affaiblit la liaison -O-H beaucoup plus que dans le 4-nitrophénol (additivité des effets inductifs et proximité de -O-H), ce qui en fait l'aide le plus fort. De plus, l'effet mésomère des positions ortho et para délocalise le doublet non liant de O-H.

Sur la base de cela : 2,4-dinitrophénol (pKa = 4) ; 4-nitrophénol (pKa = 7) ; 2-chlorophénol (pKa = 9) ; phénol (pKa = 10) ; 3,5-diméthylphénol (pKa = 11).

**Exercice N° 3 :**

Comparer la force de basicité des séries suivantes. Justifier.



Rép.

Pour comparer la force des bases de Lewis, il faut comparer la disponibilité du doublet non liant sur l'atome d'azote (dans notre cas) et la densité électronique sur l'azote.

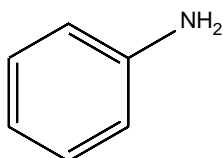
Un substituant +I (effet inductif répulsif) fait augmenter la densité électronique sur l'azote, ce qui rend la base plus forte.

Un substituant -I (effet inductif attractif) fait diminuer la densité électronique sur l'azote, ce qui rend la base plus faible.

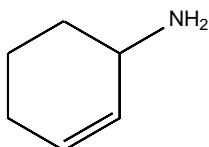
En tenant compte de l'additivité des effets inductifs des substituants et de leur proximité de l'atome d'azote, le classement des bases est le suivant.

$\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{-NH}_2 > \text{F-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 > (\text{CF}_3)_3\text{N} > \text{CH}_2=\text{CH-NH}_2$  ( Dans cette dernière molécule en plus de l'effet inductif, il y a un effet mésomère qui délocalise le doublet non liant ce qui rend la base plus faible )

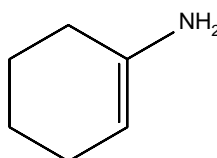
b)



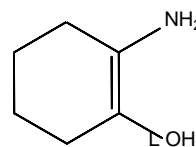
1



2



3



4

Dans cette série, il faut comparer les nombres de formes limites pour les molécules conjuguées. Plus le nombre de formes limites est élevé et plus le doublet non liant est délocalisé et plus la base est faible.

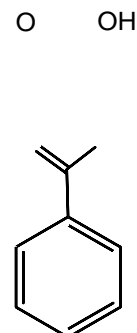
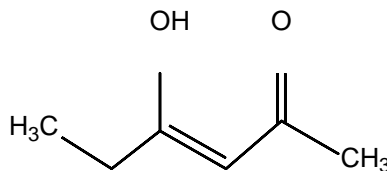
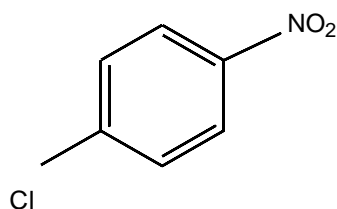
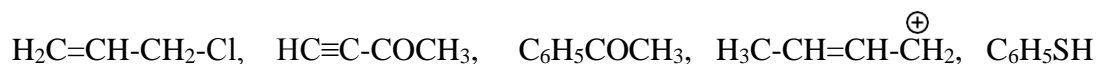
La molécule 2 est la plus basique, car l'absence de conjugaison fait que le doublet non liant reste localisé sur N.

Pour la molécule 3, il y a 2 formes limites ; pour la molécule 4, il y a 3 formes limites ; alors que pour la molécule 1, il y a 5 formes limites, par conséquent :

**2 est plus basique que 3 qui est plus basique que 4 qui est plus basique que 1**

**Exercice N°4 :**

Donner les formes limites des molécules et ions suivants :



**Exercice N°5 :**

- 1) On dit qu'un carbocation primaire est moins stable qu'un carbocation tertiaire, justifier pourquoi  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$  est plus stable que  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  ?

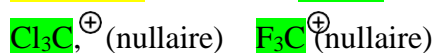
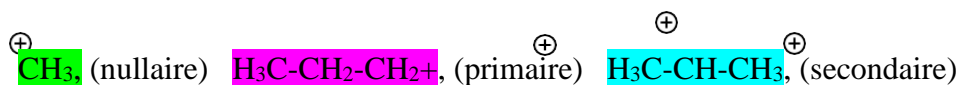
Rép.

Un carbocation primaire est moins stable qu'un carbocation tertiaire : cette proposition est vraie en absence de conjugaison et en absence de substituants autres que les radicaux alkyles.

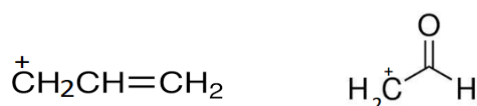
Pour le carbocation primaire  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ , il y a conjugaison entre la charge + et les liaisons  $\pi$  du benzène  $\Rightarrow$  la charge + est délocalisée sur plusieurs centres  $\Rightarrow$  le carbocation benzyle  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$  est plus stable que le carbocation tertibutyle  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ .

- 2) Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité décroissante

a)



$\oplus$



b)

