

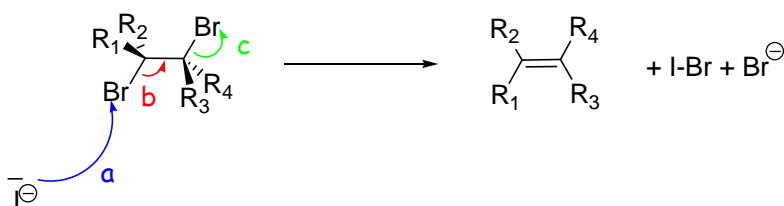
## Annexe : Formalisme des flèches

Il s'agit d'un formalisme commode, d'usage très courant et qu'il faut connaître.

Chaque flèche représente le *déplacement formel* d'un doublet d'électrons. Le point de départ d'une flèche indique la disparition d'un doublet : soit une liaison qui est coupée, soit un doublet initialement libre qui devient engagé dans une liaison. La pointe de la flèche *dirigée entre 2 atomes* indique l'apparition d'une liaison entre ces atomes. Dirigée *sur un atome*, elle indique la création d'un doublet libre sur cet atome. Pour que les valences soient respectées, chaque fois qu'un atome forme une nouvelle liaison, il faut qu'une autre liaison autour de ce même atome soit rompue ou que l'atome perde un doublet libre. En d'autres termes, l'arrivée d'une flèche déclenche le départ d'une autre. La séquence ne peut donc s'arrêter que:

- (a) par formation d'une liaison avec un centre déficient en électrons,
- (b) par apparition d'un doublet libre.

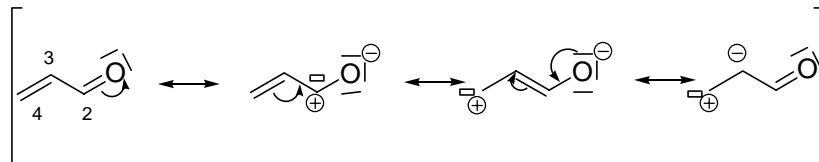
Par exemple :



La flèche **a** indique qu'un doublet de I<sup>-</sup> a servi à faire la liaison I-Br; la flèche **b** que la liaison C-Br est coupée et qu'il apparaît une liaison double CC; et enfin la flèche **c** que la deuxième liaison C-Br est coupée de manière hétérolytique, le brome partant avec les 2 électrons de cette liaison, sous forme de Br<sup>-</sup>.

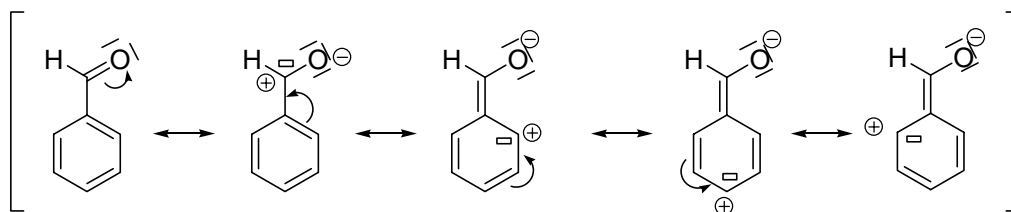
L'intérêt du formalisme des flèches est double. D'une part, il montre d'une manière imagée le bilan d'une réaction (quelles sont les liaisons formées ou coupées). D'autre part, il permet, par une comptabilité de tous les électrons mis en jeu, de s'assurer que la réaction - réelle ou formelle - envisagée respecte au moins les règles de valence.

Le formalisme des flèches permet également de retrouver facilement (avec les charges formelles correctes) toutes les formules de résonance d'une molécule quand on en connaît une. Ainsi par exemple pour l'acroléine :



On peut donc en conclure que, dans l'acroléine, les carbones C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> portent une charge partielle positive et sont susceptibles d'être attaqués par un réactif nucléophile (riche en électrons).

De même pour le benzaldéhyde, on peut écrire :



Ces formules de résonance du benzaldéhyde montrent que soit le cycle benzénique est neutre soit il porte une charge positive, localisée sur un carbone en *ortho* ou *para* du substituant CHO. Le groupe aldéhyde est donc un substituant attracteur puisqu'il soutire des électrons au benzène.

Nous allons étudier des réactions de cycloadditions pour lesquelles l'application des règles de sélection exige la connaissance du nombre total des électrons mis en jeu. Il suffira d'écrire le bilan de la réaction à l'aide du formalisme des flèches. Le nombre d'électrons engagé dans ces réactions est égal à deux fois le nombre total des flèches.