

Effets électroniques-Acidité/Basicité

Il est très important dans un cours de Chimie organique de connaître ces notions qui vont intervenir sans cesse essentiellement dans des problèmes de réactivité mais aussi sur d'autres points.

Les étudiants qui n'auraient pas vu ces notions dans les cours du niveau précédent doivent impérativement acquérir ces connaissances avant de se lancer dans l'étude du cours de Licence.

I- Effets électroniques

1-Effets inductifs

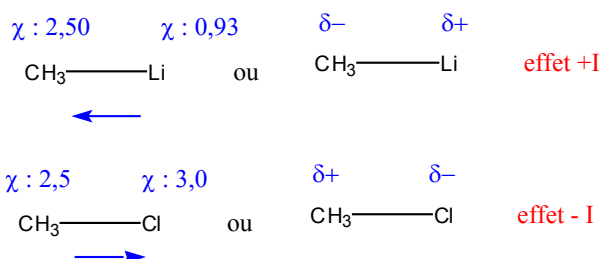
A connaître : l'électronégativité des éléments, la liaison σ .

Les atomes qui constituent les molécules organiques n'ont pas tous la même **électronégativité** : dans la classification périodique, il y a à gauche du carbone des éléments moins électronégatifs et à droite des éléments plus électronégatifs. L'hydrogène a, lui, une électronégativité comparable à celle du carbone.

Lorsque l'on considère une **liaison σ** entre deux atomes (en chimie organique entre un atome de carbone et un hétéroatome) le nuage électronique associé à cette liaison σ est "déformé" vers l'atome le plus électronégatif : la liaison a un caractère ionique partiel. Par rapport au carbone, on dira qu'il y a :

- un effet inductif **+I** ou **électrodonneur** si le carbone est "enrichi" en électron
- un effet inductif **-I** ou **électroattracteur** si le carbone est "appauvri" en électron

Les effets inductifs sont représentés par une flèche indiquant le sens de déplacement des électrons ou par une polarisation :



L'intensité de l'effet inductif varie avec les substituants. Le tableau ci-dessous résume les effets inductifs des groupes usuels :

	Groupes -I			Groupes +I
	Intensité ***	Intensité **	Intensité*	
↓	-NH ₃ ⁺	-CHO	-OH	-K
↓	-NR ₃ ⁺	-CO-R	-OR	-Na
↓	-NO ₂	-F	-C≡CH	-Li
↓	-CN	-Cl	-CH=CH ₂	-Mg
↓	-COOH	-Br		-Si
↓	-COOR			-Alkyl
				-COO ⁻

On notera que :

- l'accumulation de groupes électronégatifs accroît l'effet -I
- l'effet I se répartit dans tout l'espace (symétrie de la liaison σ) mais diminue avec la distance (il peut être transmis par une double liaison)

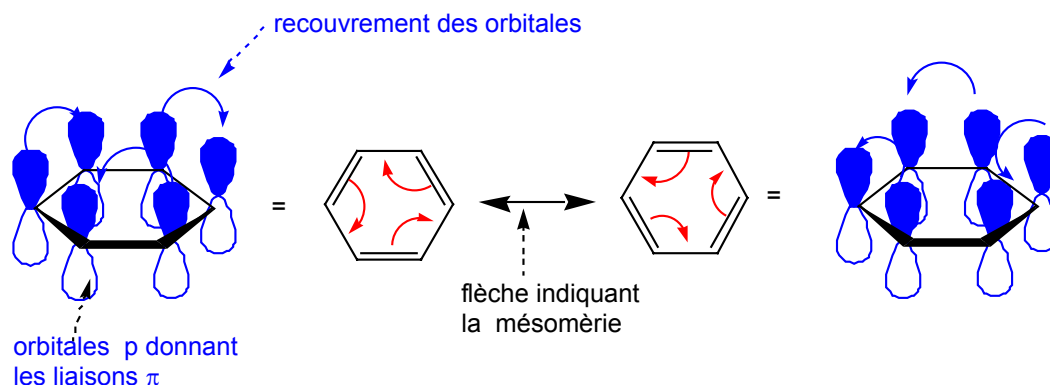
2-Effets mésomères (ou de résonance)

A connaître : la structure électronique et géométrique des liaisons π , l'écriture des formules de Lewis

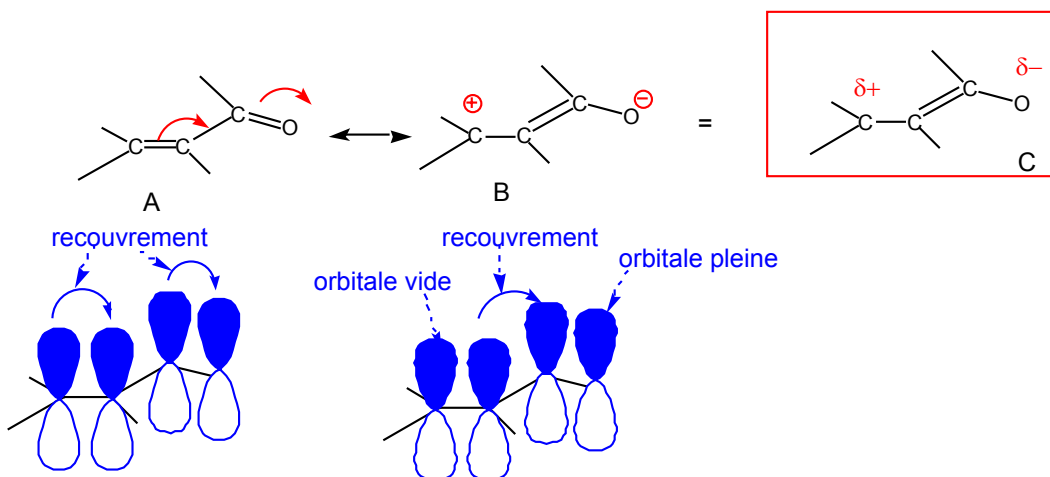
Contrairement aux précédents ces effets ne concernent que les liaisons π . Nous allons voir que dans certaines molécules les formules de Lewis ne donnent pas une image exacte de ces molécules.

a) Délocalisation d'électrons π

Un cas bien connu est le benzène pour lequel deux formes mésomères "équivalentes" peuvent être envisagées. En fait la molécule de benzène n'est parfaitement représentée ni par l'une ni par l'autre des deux structures écrites : chacune étant une **forme limite** ; les électrons sont délocalisés sur les six atomes de carbone. Les **deux formes ensemble** doivent être prises en considération pour avoir une idée exacte de la molécule.



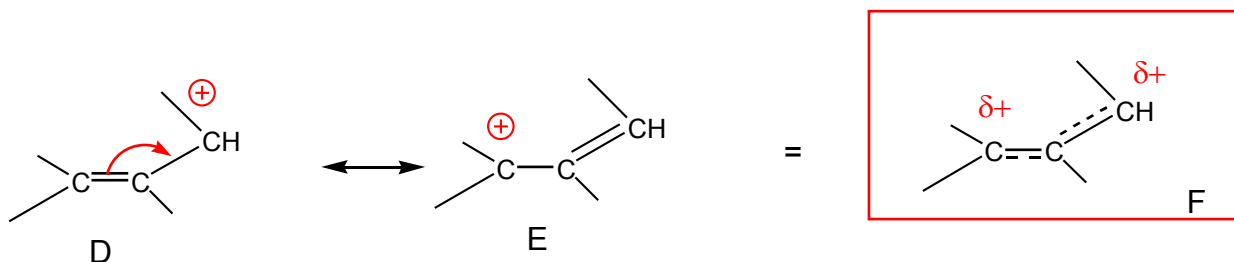
Une délocalisation est observée dans les systèmes insaturés conjugués contenant un hétéroélément, comme dans le composé carbonyle envisagé ci-dessous. Dans la forme **A** les doubles liaisons sont formées par le recouvrement des orbitales signalées en dessous de la formule. La représentation **A** n'est pas tout à fait exacte pour représenter ce composé, car du fait de l'électronégativité de l'oxygène, les orbitales donc les électrons qui constituent ces liaisons π , peuvent "basculer" comme l'indique le mouvement des flèches rouges, conduisant à une forme **B**. Ce basculement, en fait, n'est pas total et la forme **B** ne représente pas non plus exactement le composé : **B** est une forme limite. Une représentation plus concrète de la molécule est la formule **C** qui montre ce basculement des électrons π entraînant un caractère ionique partiel du nuage π .



Le groupe $-C=O$ a un effet mésomère attracteur $-M$ sur la double liaison voisine. Les autres groupes fonctionnels qui ont des effets $-M$ sont les groupes : $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2R$ et bien sûr tous ceux qui contiennent le groupe CO : $-COH$, $-COR$, $-COOH$, $-CONR_2$

Remarque : On peut se demander pourquoi une autre forme limite correspondant au basculement inverse des électrons, donnant une charge positive sur l'oxygène et une charge négative sur le dernier carbone n'a pas été écrite : la contribution d'une telle forme est très négligeable à cause de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le carbone

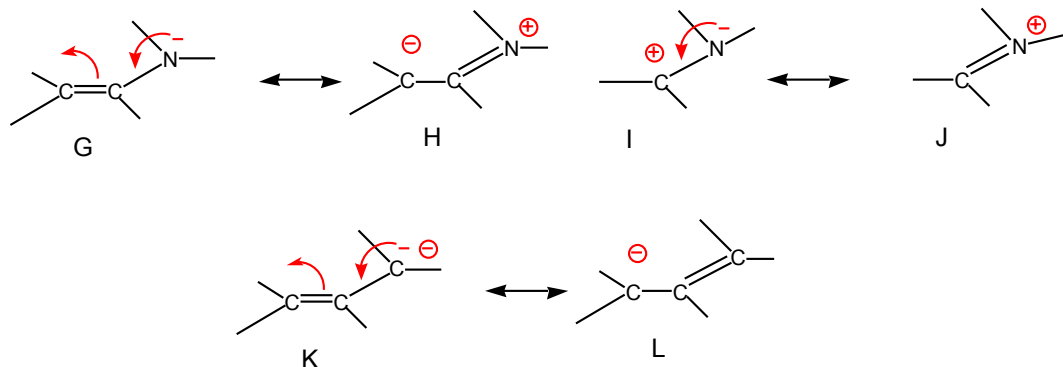
Le basculement des électrons π peut se faire aussi vers un atome qui a une lacune électronique = case vide, comme ci-dessous (ou incomplète : cas d'un radical) :



D et **E** sont des formes mésomères ou limites : aucune ne représente exactement la molécule ; **F** serait la meilleure représentation.

b) Délocalisation d'électrons non liants (appelés p ou n)

Des hétéroatomes portant des électrons non liants (ou un carbone portant un doublet non liant soit une charge -) peuvent partager ce doublet avec un carbone contigu pour créer une double liaison. Ceci se produit sur un carbone qui peut faire basculer un doublet π ou sur un carbone qui a une orbitale (ou une case) vide. (**Attention !! c'est impossible sur un carbone sp^3 qui a déjà sa couche électronique complète**). L'atome qui apporte le doublet a un **effet mésomère donneur +M**. L'intensité varie avec l'électronégativité de l'atome donneur mais aussi avec la "taille" de l'orbitale du donneur : les orbitales de même type = de même taille se recouvrent mieux.



Donc, dans ce cas aussi, pour se faire une idée exacte de la molécule, il faut la représenter par ses formes mésomères. L'effet mésomère se transmet dans les systèmes π conjugués. N'oubliez pas que la mésomérie ou délocalisation des électrons apporte toujours une stabilisation ! mais plus une espèce est "stable" et moins elle est réactive !

Remarque: vous aurez noté la différence d'action des hétéroatomes. Si ils interviennent avec des électrons π , ils sont responsables de l'effet-M des groupes qui les contiennent. Si ils interviennent avec des électrons non liants, ils ont un effet +M

3- Effets électroniques globaux

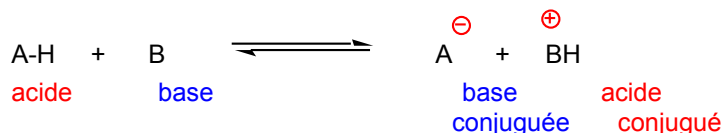
Les effets I et M s'exercent conjointement : ils peuvent aller dans le même sens ou être opposés : dans ce cas c'est généralement l'effet mésomère qui l'emporte. N'oubliez pas que la mésomérie ou délocalisation des électrons apporte toujours une stabilisation !

Le comportement chimique des molécules est lié directement à la répartition de la densité électronique qui résulte de ces effets I et M

II- Acidité/ Basicité

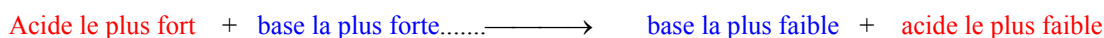
1-Acidité/Basicité de Brønsted-Lowry

Dans une réaction acide /base de ce type , il y a échange d'un proton : l'acide cède un proton, la base fixe un proton par la présence d'un doublet libre.



Certaines espèces peuvent être les deux à la fois : eau, alcools, amines ; ce sont des **amphotères**.

A un acide fort correspond une base conjuguée faible et inversement. L'équilibre thermodynamique est toujours déplacé :



En général, l'aspect cinétique n'intervient pas à température ambiante (les échanges sont rapides) et seuls les facteurs thermodynamiques régissent ces équilibres. Des exceptions seront envisagées au second semestre.

La force d'un couple acide / base conjuguée est mesurée par la valeur du pK_A . Les mesures sont faites dans l'eau et ne sont pas strictement comparables en milieu organique. Néanmoins les valeurs des pK_A permettent une classification des espèces acido/basiques. (Voir tableau ci-dessous)

2-Acidité/basicité de Lewis

Dans ce concept, les acides sont des espèces qui possèdent un atome avec une orbitale vide, les bases sont des espèces possédant une orbitale pleine soit un doublet libre. Ces notions sont utilisées en chimie organique à un niveau plus élevé dans le principe HSAB : "hard soft acid base"

pK_A des principaux couples acido/basiques

Acides	Bases	pK_A	
CH ₄	CH ₃ ⁻	48	Bases totalement protonées par H ₂ O
Ph-CH ₃	Ph-CH ₂ ⁻	41	
NH ₃	NH ₂ ⁻	38	
Ph-NH ₂	Ph-NH ⁻	25	
H-C≡C-H	H-C≡C ⁻	25	
CH ₃ CO ₂ R	⁻ CH ₂ CO ₂ R	25	
CH ₃ COCH ₃	⁻ CH ₂ COCH ₃	20	
R ₃ COH	R ₃ CO ⁻	17	
RCH ₂ OH	RCH ₂ O ⁻	16	
H ₂ O	HO ⁻	14	
(EtO ₂ C) ₂ CH ₂	(EtO ₂ C) ₂ CH ⁻	13	
R-NH ₃ ⁺	R-NH ₂	10	
Ph-OH	Ph-O ⁻	10	
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,7	
Ph-NH ₃ ⁺	Ph-NH ₂	4,6	
ClCH ₂ CO ₂ H	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	2,9	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0	Acides totalement déprotonés par H ₂ O
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1,3	
RCH ₂ OH ₂ ⁺	RCH ₂ OH	-2	
RCO ₂ H ₂ ⁺	RCO ₂ H	-6	
HCl	Cl ⁻	-7	
HBr	Br ⁻	-9	
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-9	

Note : les valeurs de pK_A sont exactes entre 0 et 14 mais approximatives en dehors de ces valeurs

III- Quelques exemples d'application des effets électroniques aux problèmes d'acidité/basicité.

1-Intervention d'effets inductifs

On donne ci-dessous un certain nombre de valeurs de pK_A d'acides organiques :

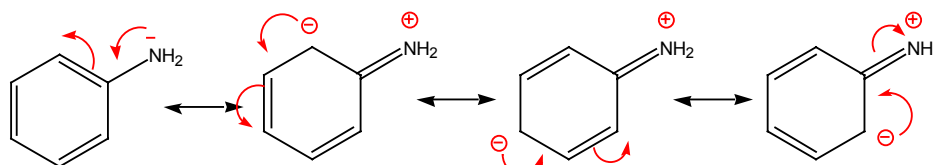
CH ₃ COOH	4,75	C ₆ H ₅ COOH	4,2
Cl-CH ₂ COOH	2,90	o-Cl-C ₆ H ₄ COOH	2,9
Cl ₂ CHCOOH	1,29	o-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOH	2,2
Cl-CH ₂ CH ₂ COOH	4,05		

Ces acides sont d'autant plus acides que la rupture de la liaison O-H est facile. Tous les effets attracteurs vont faciliter cette rupture ; ce sont des effets -I qui interviennent ici :

- l'acide chloroacétique est plus acide que l'acide acétique : effet -I du Cl ; l'acide dichloroacétique est plus acide que les deux précédents car il y a influence de deux atomes de Cl à effet -I ; l'acide chloropropionique est plus acide lui aussi que l'acide acétique mais moins que l'acide chloroacétique car l'effet -I du Cl plus éloigné, intervient moins.
- mêmes remarques pour les acides benzoïques : l'effet -I des groupes Cl et NO₂ intervient " à travers " la double liaison ; l'effet -I plus important du groupe NO₂ augmente l'acidité.

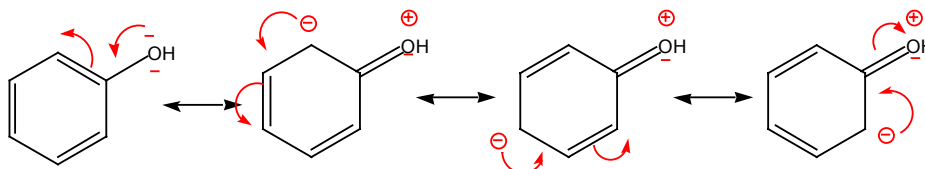
2-Intervention d'effets mésomères

Comparez dans le tableau ci-dessus la basicité d'une amine aromatique Ph-NH₂ et celle d'une amine aliphatique R-NH₂. Une base est une molécule qui peut fixer un proton par la présence de doublet libre. L'écriture des formules de Lewis montre que les amines ont effectivement un doublet libre.

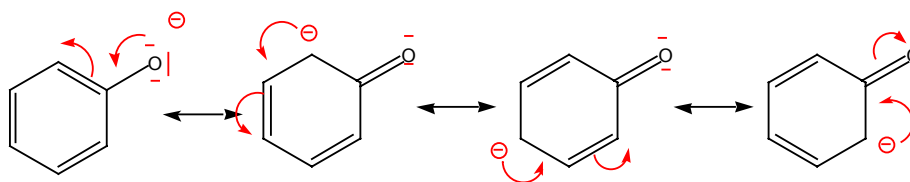


Pour l'amine aromatique, on voit en écrivant les formes mésomères que le doublet de l'azote est délocalisé sur tout le cycle avec les électrons π du cycle. Ce doublet sera donc moins disponible pour fixer un proton que celui d'une amine $R-NH_2$ qui n'est pas délocalisé \Rightarrow les amines aliphatiques sont plus basiques que les amines aromatiques.

En ce qui concerne l'acidité, on peut comparer dans le même tableau les phénols $Ph-OH$ et les alcools $R-CH_2OH$. La structure de Lewis de ces composés montre la présence sur l'oxygène de deux doublets non liants. Dans le cas du phénol l'un de ces doublets peut se délocaliser sur le cycle :



Cette délocalisation fait apparaître une charge positive sur l'oxygène qui libère facilement le proton. Cette délocalisation n'existe pas dans l'alcool $R-CH_2OH$; la liaison $O-H$ est moins " fragile " et ces alcools sont moins acides que les phénols. Il est également possible de raisonner sur les bases conjuguées des acides. Il est plus " facile " de former la base conjuguée du phénol : le phénate = $Ph-O^-$, stabilisé par mésomérie, que l'alcoolate $R-CH_2O^-$ qui ne présente aucune stabilisation par mésomérie.



De très nombreuses applications de ces notions d'effets électroniques et d'acidité/basicité seront rencontrées dans le cours de Licence.