

### III. Effets électroniques et acidité

La polarisation des liaisons entraîne des modifications des propriétés des molécules, comme l'acidité.

**1. Introduction :** Les effets électroniques peuvent être mis en évidence en étudiant les pKa d'acides carboxyliques. En effet, les effets attracteurs stabilisent la base conjuguée (carboxylate par exemple) et déplacent l'équilibre acide-base vers la base. Ils augmentent donc l'acidité (baisse du pKa).



- Stabilisation de la base conjuguée
- Déplacement de l'équilibre vers la base
- Augmentation de l'acidité
- Baisse du pKa

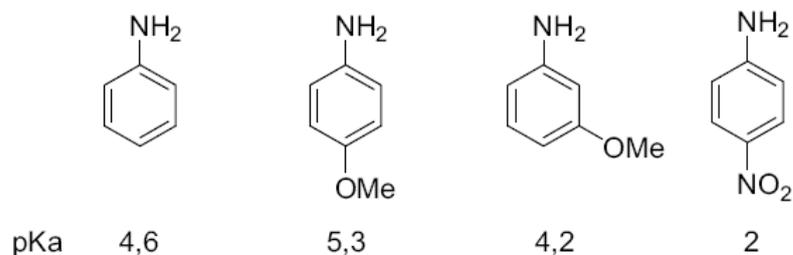
Au contraire, les effets donneurs déstabilisent la base conjuguée et diminuent l'acidité de l'acide (augmentation du pKa). Les effets électroniques peuvent aussi être observés sur le caractère basique de fonctions. Prenons l'exemple des amines : les groupements donneurs renforcent la basicité du doublet de l'amine et par conséquent, le pKa de l'amine augmente :



**2. Effets inductifs :** Ceci est illustré dans le tableau suivant avec l'effet du chlore attracteur, effet à courte distance, polarisation et addition des effets :

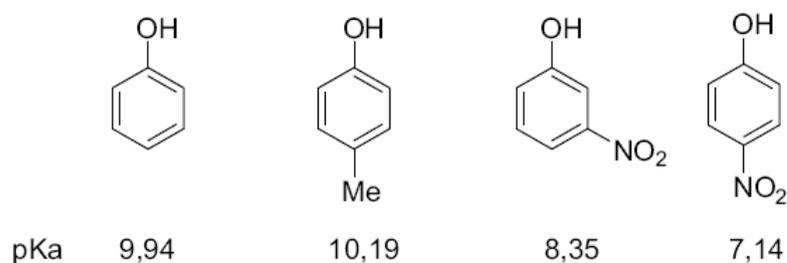
|                         | Acide   | pKa  | Électronégativité |
|-------------------------|---|------|-------------------|
| Effet à courte distance | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH   | 4,82 |                   |
|                         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCl-COOH               | 2,85 |                   |
|                         | CH <sub>3</sub> -CHCl-CH <sub>2</sub> -COOH               | 4,05 |                   |
|                         | ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH | 4,52 |                   |
| Addition des effets     | CH <sub>3</sub> -COOH                                     | 4,76 |                   |
|                         | ClCH <sub>2</sub> -COOH                                   | 2,87 |                   |
|                         | Cl <sub>2</sub> CH-COOH                                   | 1,3  |                   |
|                         | Cl <sub>3</sub> C-COOH                                    | 0,7  |                   |
| Polarisation            | FCH <sub>2</sub> -COOH                                    | 2,58 | 3,98              |
|                         | ClCH <sub>2</sub> -COOH                                   | 2,87 | 3,16              |
|                         | BrCH <sub>2</sub> -COOH                                   | 2,90 | 2,96              |
|                         | ICH <sub>2</sub> -COOH                                    | 3,17 | 2,66              |

**3. Effets mésomères :** Voici l'exemple de dérivés de l'aniline, substituée par un groupement méthoxy ou nitro en *para* (il s'agit du pKa du couple R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> / R-NH<sub>2</sub>) :



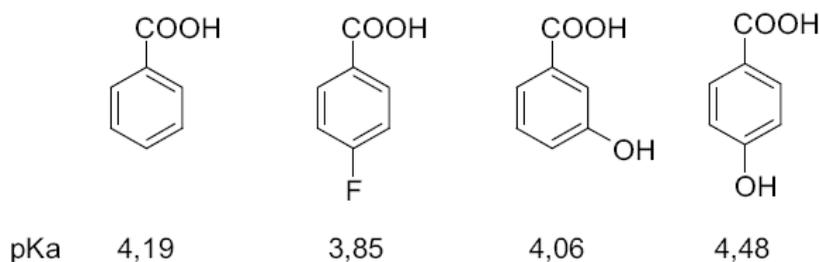
On voit dans cet exemple que le groupement méthoxy (donneur) renforce le caractère basique du doublet de l'azote, contrairement au groupement nitro (attracteur). Par contre, en position *mé*ta, le groupement méthoxy abaisse le pKa, comme le nitro, à cause de son effet inductif attracteur. En effet, dans cette position, il ne peut y avoir de conjugaison impliquant à la fois le NH<sub>2</sub> et le méthoxy.

Dans l'exemple suivant, le pKa de dérivés du phénol est dépendant du caractère attracteur, stabilisant la base conjuguée (abaissant le pKa), et du caractère donneur, déstabilisant la base conjuguée :



Là encore, le groupement nitro en position *mé*ta intervient par son caractère électroattracteur et non par son effet mésomère. On voit, dans cet exemple, que l'effet mésomère (nitro en *para*) est plus fort que l'effet inductif (nitro en *mé*ta).

Le dernier exemple concerne les pKa d'acides benzoïques substitués :



Le fluor et le groupement –OH en *mé*ta possèdent des effets inductifs attracteurs qui stabilisent la base conjuguée et la déstabilisent lorsque –OH est en *para* (mésomère donneur).