



Cours de Chimie organique – Paul Arnaud - 18^e édition, Dunod, 2009
entièrement refondue par Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel
et Nicolas Brosse

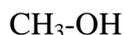
Solutions pédagogiques détaillées disponibles sur www.chimie-organique.net
(Dunod Editeur)

Chapitre 19

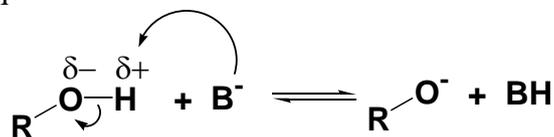
Exercice 19-a

Soit un couple acide-base AH/A⁻, si la base conjuguée A⁻ est stabilisée par un effet électronique lié à un élément de structure, l'équilibre acido-basique sera déplacé en faveur de la base et donc l'acide sera d'autant plus fort.

On considère 3 composés présentant un motif OH :



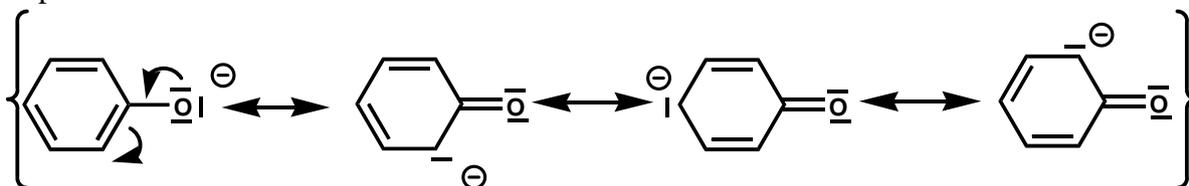
Tous trois possèdent un groupement hydroxyle OH, avec un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène plus électronégatif. La liaison O-H est polarisée et cette liaison peut donc se rompre en milieu basique. Ce sont des acides.



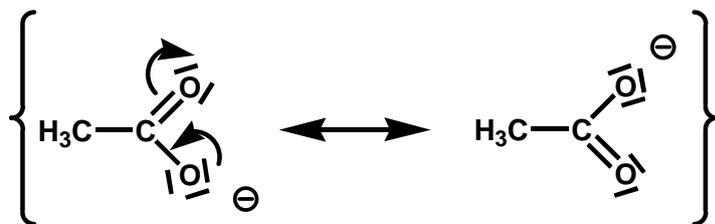
Pour les 3 composés ROH, la stabilisation de la base conjuguée sera différente :

Pour l'alcool CH₃-OH, la base conjuguée présente une charge négative localisée sur l'atome d'oxygène. Il n'y a pas de phénomène de résonance.

Pour le phénol C₆H₅OH, la base conjuguée présente une charge négative délocalisée [4.4.1] ; on peut écrire les formules limites de résonance suivantes :



Pour l'acide éthanoïque CH₃COOH, la base conjuguée est également résonante :



La charge négative portée par l'atome d'oxygène des ions phénate et éthanoate étant résonante, ces deux bases sont stabilisées par résonance (contrairement à l'ion méthylate). Les acides conjugués sont donc plus forts.

L'ion phénate présente 4 formes limites de résonance alors que l'ion éthanoate n'en possède que 2. Peut-on conclure pour autant que le phénol est plus acide que l'acide éthanoïque ? La réponse est NON.

Il est ici important de considérer la contribution de chaque forme limite dans l'hybride de résonance [4.4.1-b] :

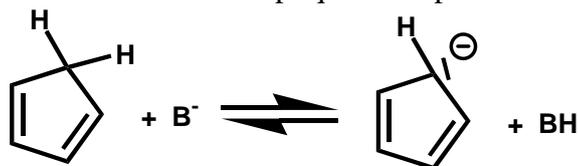
- l'ion phénate : 1 forme limite possède la charge localisée sur l'oxygène et 3 autres sur des atomes de carbone moins électronégatifs. La 1^{ère} forme limite a donc plus de « poids » c'est-à-dire qu'elle contribue plus à l'hybride de résonance.

- l'ion éthanoate : pour les 2 formes limites la charge négative est portée par un atome d'oxygène. De plus ces deux formes limites sont équivalentes, elles contribuent donc de la même façon à l'hybride et le doublet électronique est parfaitement réparti entre les deux atomes d'oxygène. La résonance est donc très efficace.

En conclusion, l'ion éthanoate, même s'il présente moins de formes limites de résonance est d'avantage stabilisé. L'acide correspondant est donc le plus fort.

Cas du cyclopenta-1,3-diène

Le cyclopentadiène présente une acidité surprenante ($pK_a = 16$), bien supérieure à celle par exemple du penta-1,3-diène ($CH_2=CH-CH=CH-CH_3$, $pK_a \sim 40$). La résonance du doublet et l'écriture de formes limites de résonance n'explique donc pas à elle seule cette observation.



L'anion respecte en fait la Règle de Hückel (encart 12.1), il est aromatique et donc particulièrement stable. Cette stabilité de la base conjuguée rend l'acide d'autant plus fort.

Exercice supplémentaire

Comment passer de

- PhNH_2 à PhCOOH
- RCONH_2 à RCOCH_3
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- PhCH_3 à PhCOPh
- PhCOCl à PhCH(OH)CH_3
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- Ethyne à propanone
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à $\text{HOCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

