

Chapitre 4 : Bases de la réactivité des molécules organiques : effets électroniques

1. Liaisons covalentes polarisées - effet inductif

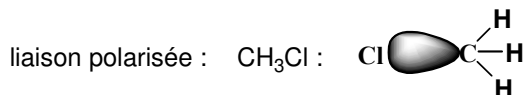
1.1. Définitions

Nous avons défini précédemment la liaison covalente comme étant la mise en commun de deux électrons entre deux atomes. La région de l'espace où les électrons du doublet liant ont statistiquement la probabilité de se situer est l'orbitale moléculaire créée à partir des orbitales atomiques. Ils forment ce que l'on appelle un nuage électronique.

Ce nuage électronique peut être symétrique, c'est à dire qu'il se répartit équitablement entre les deux atomes liés : C'est l'exemple des molécules diatomiques composées des mêmes atomes (F-F, H-H etc), la liaison est non polarisée.

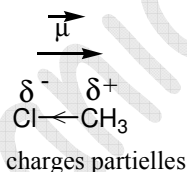


Par contre, dans certaines liaisons, un des atomes attire à lui les électrons de la liaison, ce qui crée une dissymétrie dans le nuage et polarise la liaison.



Quand une liaison est polarisée, l'atome attirant à lui les électrons acquiert un excédent de charge négative, cependant toujours inférieure à la charge totale d'un électron. Cet excédent est appelé charge partielle, notée δ^- . L'ensemble reste électriquement neutre, et l'autre atome se retrouve de ce fait avec le déficit électronique correspondant, charge partielle δ^+ . (δ^+ et δ^- sont égales en valeurs absolues). Ces charges partielles créent un dipôle électrique, quantifié par le moment dipolaire M ou $\vec{\mu}$, grandeur vectorielle fonction de la valeur absolue des charges partielles δ et de la longueur de la liaison (unité : Debye, noté D). Par convention, on oriente le vecteur $\vec{\mu}$ du pôle négatif au pôle positif (bien que le sens inverse, improprement, mais très couramment, soit utilisé en chimie). Plus $\vec{\mu}$ est grand, plus la liaison est polarisée.

Le sens de polarisation (vers quel atome sont attirés les électrons de liaison) est quant à lui symbolisé sur une structure par une pointe de flèche sur la liaison polarisée.



Le moment dipolaire d'une molécule est la résultante de la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons.

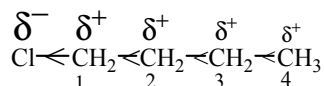
Quand un atome attire à lui les électrons de sa liaison avec un autre atome, on dit qu'il est électro-négatif. Plusieurs chimistes ont calculé des valeurs d'électro-négativité pour chaque élément, en se basant sur différents modes de calculs (cf cours de chimie physique). Les valeurs qui figurent ci-dessous dans le tableau périodique (en dessous du symbole de l'élément) sont celles déterminées par Pauling (plus le chiffre est grand, plus l'élément est électro-négatif). Ces valeurs permettent entre autres de situer l'électro-négativité d'un élément par rapport à celle du carbone, et donc de connaître le sens de la polarisation des liaisons formées entre le carbone et les autres atomes.

Il est à noter que l'élément le plus électro-négatif est le fluor, que l'électro-négativité augmente de bas en haut au sein d'une même colonne et de gauche à droite pour une même ligne.

H 2.2								He
Li 1	Be 1.5	B 2	C 2.6	N 3	O 3.4	F 4		Ne
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2		Ar
K 0.8						Br 3		Kr
						I 2.7		Xe

Echelle d'électro-négativité : $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{N} > \text{Br} > \text{I} > \text{S} > \text{C} > \text{P} \approx \text{H} > \text{B} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li} > \text{Na}$

Dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition du nuage électronique des liaisons adjacentes. Exemple :



La création de la charge δ^+ (donc d'un certain déficit électronique) sur le carbone C1 relié au chlore va polariser la liaison C1-C2 adjacente : le carbone C1, pour tenter de combler le déficit électronique induit par le chlore, va attirer à lui les électrons de sa liaison avec C2, induisant ainsi à son tour un certain déficit électronique sur C2. C2 va alors lui aussi exercer un effet attractif sur les électrons de sa liaison avec C3 pour tenter de combler son déficit électronique induit... et etc. Cette cascade d'évènements induite initialement par le chlore (= centre perturbateur) est du à l'effet inductif du chlore. Un effet inductif est relayé également par les liaisons doubles et triples. Il s'amenuise au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre perturbateur. Il ne se fait plus sentir en général au-delà de trois liaisons sigma,

Il ne faut pas oublier que la molécule reste électriquement neutre, et donc que, en valeurs absolues, $\sum \delta^+ = \delta^-$

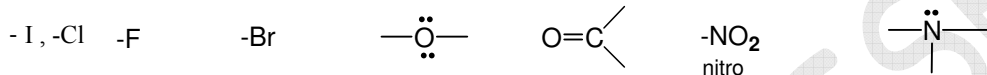
La conséquence de la polarisation de liaison et de l'effet inductif est la création de sites déficitaires δ^+ et de sites excédentaires δ^- en densité électronique, ce qui conduit à l'apparition de sites réactifs dans la molécule.

L'effet inductif d'un atome peut être attracteur, noté -I (comme dans le cas du chlore) ou donneur, +I.

1.2. Effets inductifs -I et +I

Effet - I : caractérise un atome ou un groupe d'atomes attirant les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone

* Atomes ou groupes d'atomes avec effet -I

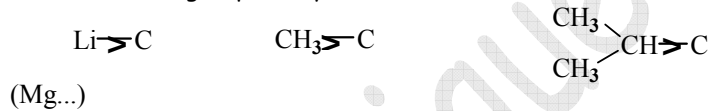


Remarque : un cation, chargé positivement, exercera également un effet inductif attracteur (pour essayer de combler partiellement sa charge positive)

* Atomes ou groupes d'atomes avec effet +I

Effet + I : pour atomes ou groupes d'atomes repoussant les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone

Il s'agit principalement des métaux et des groupes alkyles :



1.3. Effet inductif et acidité au sens de Bronsted

1.3.1. Acidité et basicité au sens de Bronsted

* Un composé de structure type AH (ou AH^+) est un acide s'il est capable de donner un proton par rupture de la liaison A-H :



On parle d'acide « fort » pour un composé qui est fortement dissocié en solution (équilibre déplacé vers la droite).

Un composé de structure B (ou B^-) est une base au sens de Bronsted s'il est capable de capturer un proton :



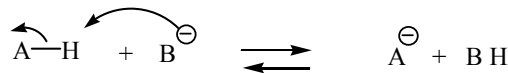
Quand cet équilibre est déplacé vers la droite, on parle de base « forte ».

* Les équations ci-dessus sont des équilibres, la réaction peut fonctionner dans les deux sens : les couples AH/A^- , AH^+/A , B/BH^+ , B^-/BH sont des couples acides-bases. AH est acide, A^- est basique ; B est basique, BH^+ est acide etc.

On parle également d'acides et de bases conjugués pour un même couple : A^- est la base conjuguée d'AH, AH est l'acide conjugué de A^- ; BH est l'acide conjugué de B^- , B^- est la base conjuguée de BH etc.

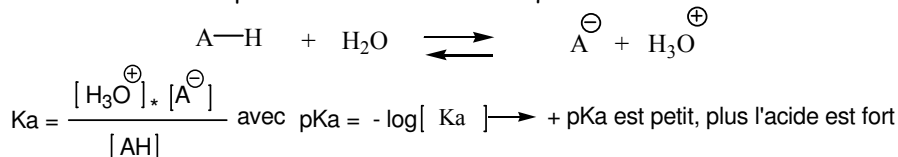
Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible, et inversement.

* Réactions acides-bases

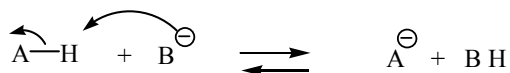


Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de H^+ entre un acide et une base de couples différents.

La réaction d'un composé AH avec l'eau permet de déterminer son pKa, valeur qui permet de quantifier son pouvoir acide = sa faculté plus ou moins forte à céder un proton H^+ au milieu dans lequel il se trouve :



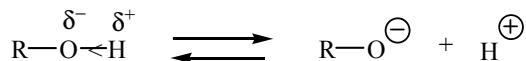
* Lors du cas général ci-dessous :



L'équilibre est déplacé vers la droite si AH a un pKa inférieur à celui de BH.

1.3.2. Influence de l'effet inductif sur l'acidité

Exemple des alcools ROH (acides faibles au sens de Bronsted)



Un hydrogène a tendance à « partir » relativement facilement d'une structure sous forme de H⁺ s'il est relié à un atome électronégatif, O pour les alcools. En effet, la polarisation de la liaison O-H rend sa rupture plus facile. Un alcool est en équilibre (dans l'eau) avec sa base conjuguée, l'alcoolate RO⁻, et H⁺. Les 3 alcools présentés ci-dessous ont des pKa qui varient de 12,2 à 15,9.

N°	Structure	pKa
1	CH ₃ CH ₂ OH, éthanol	15,9
2	ClCH ₂ CH ₂ OH, 2-chloroéthanol	12,9
3	Cl ₂ CHCH ₂ OH, 2,2-dichloroéthanol	12,2

(ne pas retenir les valeurs exactes de pKa)

Ces 3 composés ROH ont tous une fonction OH, leur différence structurale réside dans la nature du groupement R.

Les alcools chlorés 2 et 3 bénéficient de l'effet attracteur -I de Cl, qui renforce la polarisation de la liaison O-H et rend ces composés chlorés plus acides que l'éthanol. Le plus acide de ces 3 composés est le composé dichloré car les effets inductifs des deux Cl s'ajoutent.



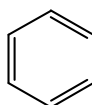
2. Conjugaison et mésomérie

Jusqu'à présent, nous avons défini une liaison covalente sigma ou pi comme une mise en commun de deux électrons entre deux atomes, symbolisée dans les représentations de Lewis par un trait entre les deux atomes liés.

Or, dans certaines structures dites conjuguées, la répartition du nuage électronique des deux électrons de la liaison ne se fait pas entre deux atomes, mais entre plusieurs atomes de la molécule (= délocalisation des électrons).

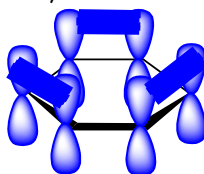
2.1. Le phénomène de conjugaison

Exemple du benzène :

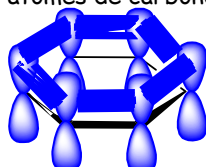


L'écriture de Lewis du benzène implique une localisation précise des 3 liaisons pi, et donc deux « groupes » de liaisons : 3 liaisons doubles, 3 liaisons simples. Or toutes les études faites sur le benzène aboutissent au même résultat : les 6 liaisons du benzène sont équivalentes. De plus, la réactivité chimique du benzène ne correspond pas à une réactivité d'alcène.

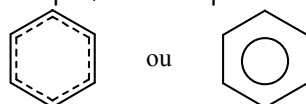
Si l'on considère le benzène en représentant les orbitales atomiques p des carbones qui par recouvrement formeraient les liaisons pi, on obtient ceci (en noir les liaisons sigma C-C, les liaisons C-H ne sont pas représentées) :



Le fait que les 6 orbitales p soient les unes à côté des autres va provoquer le phénomène de conjugaison : les orbitales p ne vont pas se combiner deux à deux comme ci-dessus, mais toutes ensemble, pour former un nuage électronique symétrique formé par les 6 électrons pi autour des six atomes de carbone :

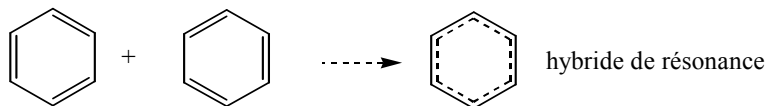


Cette « délocalisation » des électrons pi donne lieu parfois aux représentations suivantes du benzène :



L'utilisation des pointillés cherche à rendre compte du caractère partiel de double liaison de chacune des liaisons C-C du benzène.

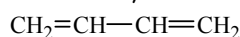
De façon courante, on représente le benzène et ses dérivés avec les trois liaisons pi localisées :



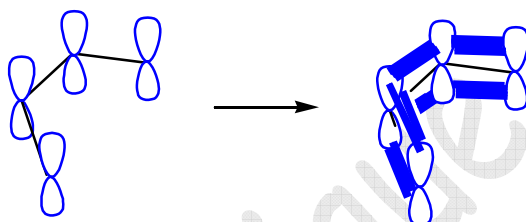
Ce que l'on représente ainsi n'est pas le reflet exact de la réalité, ce ne sont que les formes dites « limites » du benzène, ou formes mésomères, une représentation pratique parce qu'utilisant le formalisme de Lewis. Il faut cependant toujours avoir en tête dans ce cas que la structure du benzène n'est pas réellement ce que l'on a représenté, mais une moyenne qui est appelé hybride de résonance.

Exemple du butadiène :

Le buta-1,3-diène, ou butadiène dans son appellation courante, dans sa représentation classique :

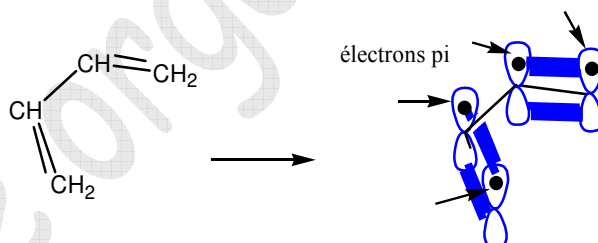


Les 4 carbones du butadiène sont sp^2 , avec chacun une orbitale p :

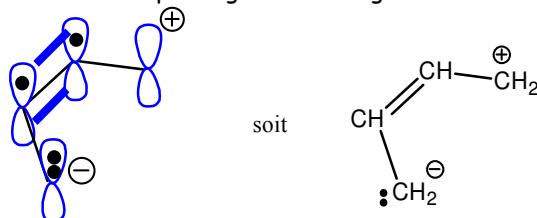


La encore, le fait que les 4 orbitales p soient les unes à côté des autres va provoquer le phénomène de conjugaison et conduire à l'existence de plusieurs formes mésomères : les orbitales p ne vont pas se combiner deux à deux comme ce que semble indiquer la représentation classique du butadiène ci-dessus, mais toutes ensemble, pour conduire à un nuage électronique formé par les 4 électrons pi autour des 4 atomes de carbone.

La représentation classique du butadiène revient à fixer de façon arbitraire les électrons pi entre deux atomes de carbones :



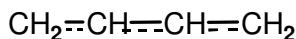
Par cette représentation, on fixe la position des électrons entre deux atomes, alors que ce n'est qu'une des possibilités de l'endroit où peuvent se situer les électrons. On peut également imaginer d'autres répartitions possibles :



Dans cette forme, on a fixé la position de deux électrons entre deux atomes (liaison pi centrale), et deux autres sur un atome en particulier sous forme de doublet libre. Ce n'est la encore qu'une des possibilités de l'endroit où peuvent se situer les électrons.

Les deux formes précédentes ne sont ni l'une ni l'autre très représentatives de la réalité. Elles sont cependant nécessaires en chimie, car elles permettent de représenter tout de même les molécules selon Lewis. Ces formes sont les formes limites du composé butadiène. La structure réelle du butadiène est ce que l'on appelle un hybride de résonance = mélange pondéré de toutes les formes limites que l'on pourrait écrire pour ce composé. C'est un mélange pondéré car certaines formes limites ont plus de probabilité de correspondre à la réalité. En particulier pour le butadiène, la forme non chargée aura un poids statistique dans l'hybride supérieur à celui de la forme chargée (car une forme non chargée est

plus stable globalement qu'une forme chargée). C'est d'ailleurs pour cela que c'est cette forme qu'on utilise en pratique pour représenter le butadiène. Mais il ne faut pas oublier que la structure réelle du butadiène est l'hybride de résonance, et non pas une de ses formes limites.



L'hybride de résonance fait apparaître des liaisons partielles là où des doubles liaisons sont présentes dans les formes limites.

Nous allons voir dans la suite du cours comment reconnaître une structure conjuguée, structure qui peut donc être représentée selon plusieurs formes limites, et dont la structure réelle est un hybride de toutes ses formes limites, et comment obtenir « simplement » toutes les formes limites possibles (ou les principales) pour une structure (les diverses formes limites pouvant être obtenues les unes à partir des autres).

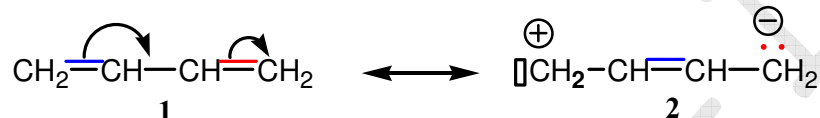
2.2. Les principaux systèmes conjugués

Une structure est dite « conjuguée », donc susceptible de présenter une délocalisation d'électrons sur au moins 3 atomes, quand elle fait apparaître un des systèmes suivants :

► système $[\pi-\sigma-\pi]$

Motif structural $\text{A}=\text{A}-\text{A}=\text{A}$ (A éléments quelconques, pas forcément identiques), c'est-à-dire deux doubles liaisons séparées par une liaison simple et une seule.

L'exemple type est le butadiène :



A partir de l'écriture classique (1), on peut obtenir l'autre forme limite (2) de la façon suivante : les électrons d'une liaison pi basculent sur la liaison sigma adjacente pour former une autre liaison pi, faisant basculer les électrons de la deuxième liaison pi sur l'atome de carbone terminal (sinon on ne respecterait plus la règle de l'octet pour le carbone).

Remarque : le symbole utilisé pour relier deux formes limites est la flèche à double pointe. Elle symbolise le fait que la relation entre les deux structures n'est pas un équilibre.

► Système $[n-\sigma-\pi]$

Motif structural $\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}-\text{A}=\text{A}$

Élément avec un doublet libre, relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

Exemple :

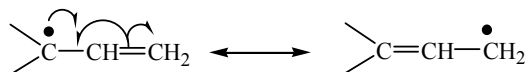


Le doublet libre bascule sur la liaison sigma adjacente, ce qui fait basculer les électrons pi de la liaison pi qui suit sur le carbone terminal.

► Système [électron non apparié- $\sigma-\pi$]

Motif structural $\overset{\cdot}{\text{A}}-\text{A}=\text{A}$, élément avec un électron célibataire, relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

Exemple :

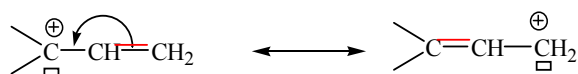


Un des électrons de la liaison pi va aller réaliser une autre liaison pi avec l'électron célibataire, l'autre restant sur l'élément terminal.

► Système [orbitale vacante- $\sigma-\pi$]

Motif structural, $\square-\text{A}=\text{A}$, élément avec une orbitale vacante, relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

Exemple :



Les électrons de la liaison pi basculent sur la liaison adjacente, réalisant une autre liaison pi et laissant libre une orbitale sur le carbone initialement doublement lié.

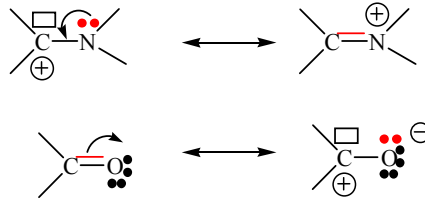
Remarque : un autre système, [orbitale vacante-sigma-n] ci-dessous, n'est pas à proprement parler un système conjugué (car délocalisation sur seulement 2 atomes), mais il s'agit bien de mésomérie (la structure réelle de la molécule est un

hybride entre les deux formes limites). Le terme « mésomérie » recouvre le fait d'écrire plusieurs formes limites, ou mésomères, pour un composé.

➤ Système [orbitale vacante-σ-n]

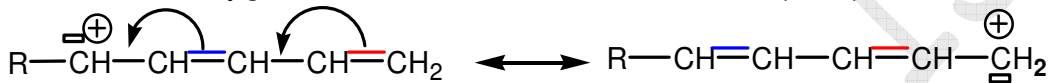
Motif structural, $\overset{\square}{\text{A}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{het}}$, élément porteur d'une orbitale vacante, relié par une liaison simple (et une seule) à un hétéroatome (avec un doublet libre).

Exemples

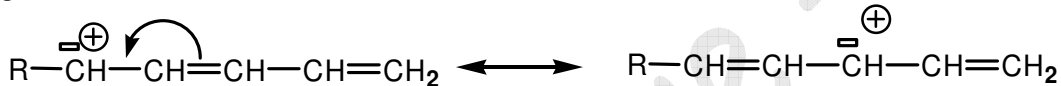


L'écriture de ces deux formes limites rend compte de la forte polarisation de la liaison pi entre un carbone et un hétéroatome électronégatif neutre (exemples C=N, C=O) ou positif (par exemple C=N⁺).

Différents systèmes peuvent coexister et créer une conjugaison étendue sur plus de 3 atomes. Pour cela, il faut une succession d'« éléments » de conjugaison : électrons π, n, orb vac, électron seul, séparés par une seule liaison simple



On pourrait également écrire la forme limite intermédiaire suivante :

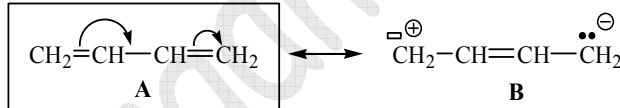


* Poids des différentes formes limites dans l'hybride de résonance

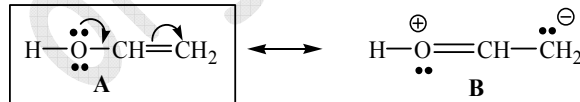
L'hybride de résonance = structure réelle de la molécule, est une moyenne pondérée des diverses formes limites que l'on peut écrire. Pondérée car chaque forme limite n'a pas forcément le même poids statistique dans l'hybride.

La forme la plus contributive est la plus stable. Pour déterminer laquelle est la plus contributive, il faut appliquer les règles suivantes :

1 : c'est la forme qui possède un nombre maximal d'atomes avec un octet d'électrons



2 : le critère précédent n'étant pas discriminant, c'est la forme neutre par rapport aux formes faisant apparaître une dispersion de charge



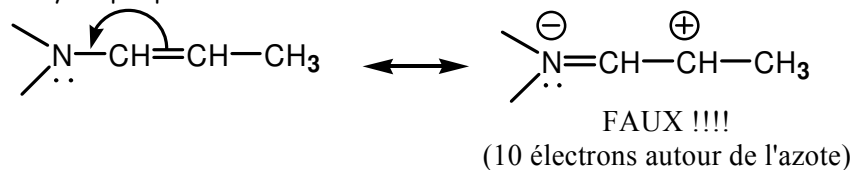
3^e En cas de structures toutes chargées, c'est celle dont les charges sont en concordance avec l'électronégativité des atomes qui portent ces charges.

C'est généralement la forme la plus contributive qui est utilisée en pratique pour représenter le composé, mais les formes limites moins contributives ont parfois un intérêt pour expliquer la réactivité des composés.

2.3. Règles d'écriture pour les formes limites

Quelques règles dont la connaissance peut aider à écrire des formes limites justes :

- Les électrons σ ne sont jamais déplacés : on garde toujours le même enchaînement d'atomes
- Il n'y a ni gain, ni perte d'électrons d'une forme limite à une autre : conservation de la charge ou de la neutralité, même s'il y a dispersion de charges (+ d'un côté, et - de l'autre).
- Il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas plus de huit électrons autour d'un élément

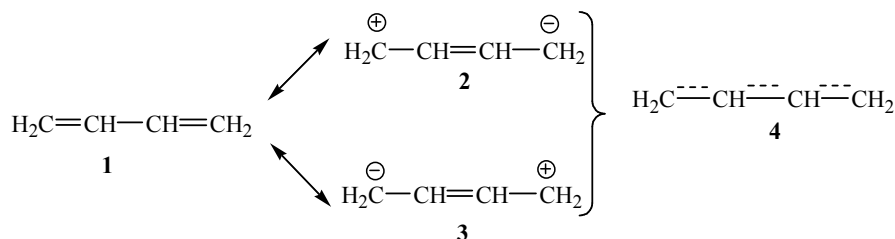


2.4. Effets mésomères +M et -M

Un effet mésomère est exercé par un atome ou groupe d'atome attirant (-M) ou repoussant (+M) les électrons participant à la conjugaison (donc déplaçant le nuage électronique).

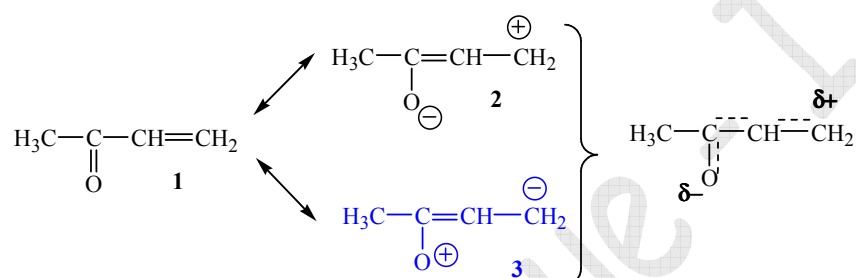
Cet effet mésomère va provoquer l'apparition de sites excédentaires ou déficitaires en densité électronique.

Si on considère le butadiène et ses formes limites :



La forme la plus contributive est la forme 1. Les formes 2 et 3 font apparaître des charges + et - sur les deux carbones terminaux, et le carbocation n'est entouré que de 6 électrons. Le butadiène étant symétrique, les deux formes 2 et 3 sont équivalentes. On peut représenter l'hybride de résonance 4 par des liaisons partielles en pointillé aux endroits où apparaissent des doubles liaisons dans les formes limites 1, 2 et 3.

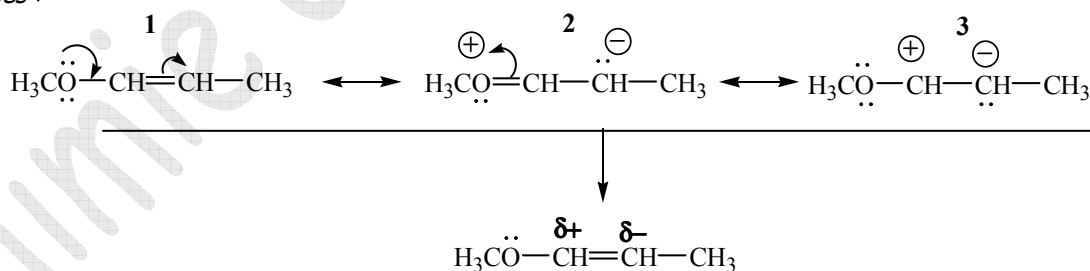
Si l'on considère maintenant un autre système pi-sigma-pi, mais constitué de C=C-C=O, et non plus C=C-C=C (exemple la but-3-èn-2-one) :



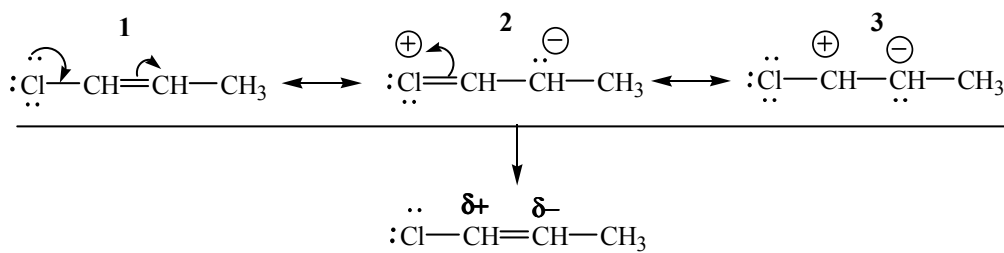
La forme 1 est la plus contributive car tous les atomes de cette forme limite ont 8 électrons autour d'eux (alors que C+ pour 2 et O+ pour 3, n'ont que 6 électrons autour d'eux). La forme la plus contributive dans l'hybride après 1 est 2, alors que 3 n'a qu'un poids statistique négligeable, car dans 3, c'est le carbone qui porte la charge négative (alors que c'est l'atome le plus électro-négatif, O, pour 2).

Dans l'hybride de résonance, les liaisons partielles sont indiquées par des pointillés à tous les emplacements auxquels figure une liaison pi dans l'ensemble des formes limites; les charges partielles delta moins et delta plus sont affectées aux atomes portant respectivement une charge moins et une charge plus dans les formes limites (dans l'exemple delta moins est affecté à l'oxygène car deux formes ont un poids significatif dans l'hybride, 1 et 2, et dans 2, l'O est chargé moins). La répartition du « nuage électronique » représenté par l'ensemble des électrons de la conjugaison est dissymétrique : avec une densité électronique plus forte côté oxygène que côté carbone : on dit que l'O exerce un effet -M attracteur.

Autres exemples :



L'oxygène a ici un effet +M : il repousse les électrons de la conjugaison (dans la forme 1, les électrons ne peuvent aller que dans ce sens-là, car le sens inverse, soit les électrons pi basculant à gauche sur la liaison C-O, conduirait à un O ayant autour de lui 10 électrons, ce qui est impossible). Les charges moins et plus portées par les carbones dans ces formes limites indiquent l'existence d'une charge partielle delta + sur le C relié à l'oxygène, et d'une charge delta moins sur l'autre carbone de la double liaison, d'où une polarisation de cette liaison importante pour sa réactivité, cf chapitre des alcènes.



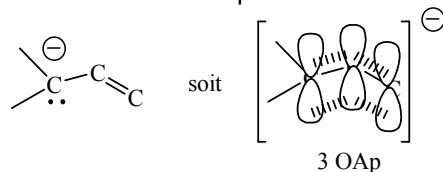
Le Cl a ici un effet +M : il repousse les électrons de la conjugaison. Les charges moins et plus portées par les carbones dans ces formes limites indiquent l'existence d'une charge partielle delta + sur le C relié au chlore, et d'une charge delta moins sur l'autre carbone de la double liaison.

Remarque : dans les exemples précédents, chlore et oxygène ont un effet inductif -I contrariant leur effet mésomère +M, mais un effet mésomère l'emporte toujours sur un effet inductif (le carbone de la double liaison le plus éloigné du chlore a bien une charge partielle delta moins).

2.5. Quelques conséquences de la conjugaison

* théorie VSEPR

On ne peut pas appliquer la théorie VSEPR à une forme limite pour connaître son état d'hybridation. Exemple :

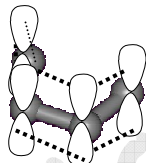


Dans le système conjugué ci-dessus, si l'on raisonne sur la forme limite, on serait amené à attribuer l'hybridation sp^3 au carbanion (3 liaisons sigma + un doublet n). Or cette forme limite n'est qu'une partie de la réalité, en fait le doublet n fait partie du nuage électronique qui s'étend sur 3 atomes sp^2 .

Remarque : dans tous les systèmes présentés ci-dessus, les atomes impliqués dans la conjugaison sont sp^2 . On peut cependant avoir parfois une conjugaison impliquant les électrons pi d'un carbone sp .

* Géométrie des molécules

Afin d'assurer la conjugaison, un système conjugué doit être plan (les orbitales p doivent être les unes en face des autres pour que le recouvrement des orbitales puissent se faire).



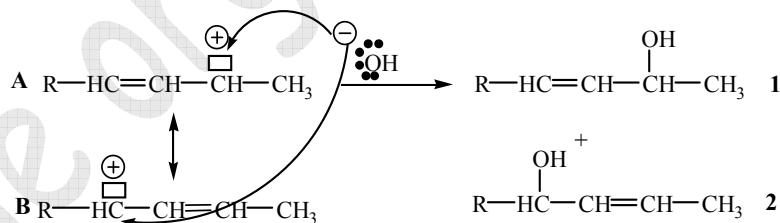
La conjugaison apporte de la stabilité à une structure : quand cela est possible, une structure adoptera cette forme plane afin que la conjugaison puisse s'opérer.

* Réactivité

* Nous avons déjà mentionné le fait que les formes limites « secondaires » pouvaient intervenir dans la réactivité, car elles déterminent l'existence de charges partielles dans l'hybride de résonance, ceci étant source de réactivité.

* Dans les structures chargées, la conjugaison peut délocaliser cette charge. Si l'on raisonne uniquement sur une des formes limites, on peut être incapable d'expliquer la formation de certains produits dans une réaction :

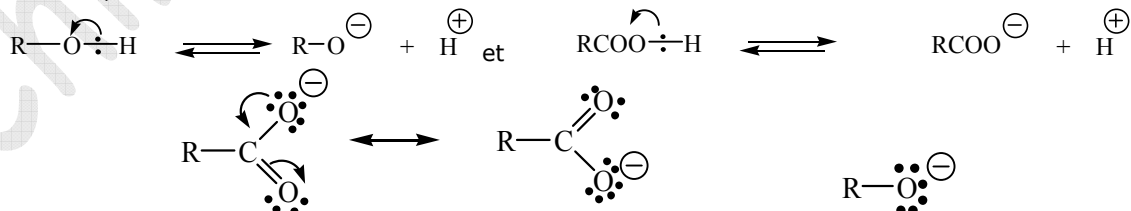
* « Délocalisation » des sites réactifs



Si on raisonnait uniquement sur la forme limite **A**, on ne pourrait pas expliquer la formation de **2**.

* Lors d'une réaction, l'évolution vers une structure conjuguée est favorisée

* Comparaison des forces acides de ROH et RCOOH



Remarque : dans l'explication qui suit le terme « conjugué » qui fait référence à la mésométrie, et celui qui fait référence à la base conjuguée d'un acide (ou à l'acide conjugué d'une base) sont à différencier.

Un alcool est un acide de Bronsted (donneur de H^+) au même titre qu'un acide carboxylique. Un carboxylate, base conjuguée (dans le sens couple acide/base) d'un acide carboxylique, est une structure conjuguée (au sens de la mésométrie), plus stable qu'un alcoolate, structure non conjuguée (au sens de la mésométrie). Un alcoolate, peu stable, réagira donc plus avec H^+ que le carboxylate plus stable (donc RO^- est plus basique que $RCOO^-$). Étant donné que les forces acides et basiques respectives des couples acides/bases conjuguées varient en sens inverse, si RO^- est une base

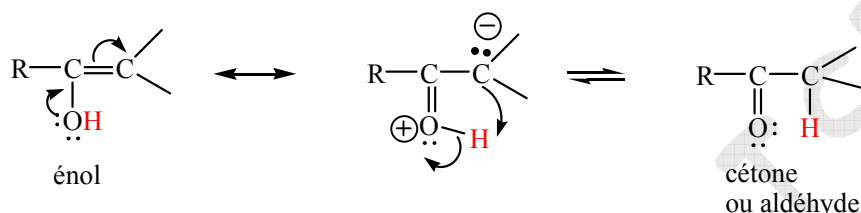
plus forte que RCOO^- , alors ROH est un acide plus faible que RCOOH . Les acides carboxyliques sont donc des acides plus forts que les alcools. Exemple CH_3OH : pK_a 16 et CH_3COOH pK_a 4,75.

3. La tautomérie

La tautomérie peut être définie comme un déplacement d'électrons type mésomérie + déplacement d'un atome d'hydrogène. Les composés pouvant présenter cette particularité peuvent exister sous deux structures, qui sont en équilibre, en général fortement déplacé vers une des formes tautomères.

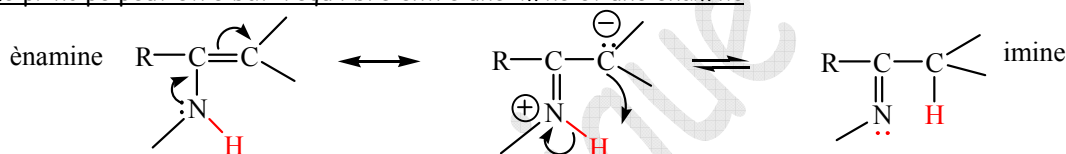
En règle générale, on reconnaît la possibilité de tautomérie quand, dans une des formes limites d'une structure conjuguée, il apparaît un hétéroatome électronégatif (O, N...) chargé positivement et relié à un H : alors l'atome électronégatif (s'accommodant mal d'une charge positive) prend à son compte les électrons de sa liaison avec H, qui part sous forme d' H^+ et est capturé par l'atome négatif de la forme limite.

* Exemple équilibre céto-énolique entre un aldéhyde ou une cétone et sa forme énol :

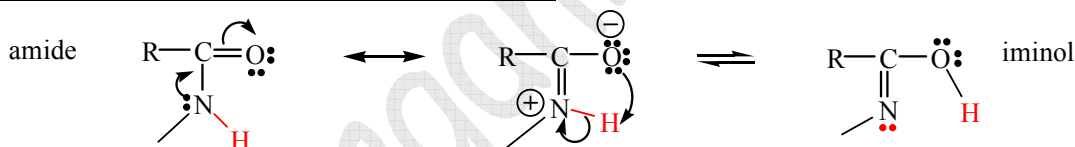


Enol et cétone (ou aldéhyde) sont des formes tautomères. Sauf cas particuliers, la forme cétone ou aldéhyde est prépondérante par rapport à la forme énol.

* Sur le même principe peut être bâti l'équilibre entre une imine et une énamine :

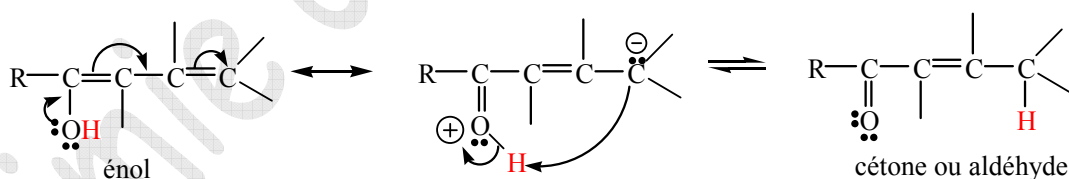


* et celui entre un amide I ou II et sa forme tautomère iminol :



L'équilibre est en faveur de la forme amide.

* La tautomérie peut s'étendre grâce à la conjugaison



Les formes tautomères, même présentes en quantité minime comme les énols de cétones ou d'aldéhydes, peuvent avoir un rôle non négligeable en tant qu'intermédiaires de réaction.

Remarque : il ne faut pas confondre formes mésomères et formes tautomères. Les formes mésomères sont des formes qui n'ont pas d'existence propre (c'est seulement une façon commode de représenter une molécule), alors que des formes tautomères existent réellement et sont en équilibre : dans un composé, certaines molécules seront sous une des formes, et certaines sous l'autre forme.