

RENVERSEMENTS DES ORDRES DE NUCLEOPHILIES PAR EFFET DE SOLVANT. DEUX CONSEQUENCES
POUR LA THEORIE DES ACIDES ET BASES DURS ET MOUS (HSAB)

Christian Minot et Nguyen Trong Anh*
Laboratoire de Chimie Théorique[†], Université de Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

(Received in France 9 July 1975; received in UK for publication 30 September 1975)

Il est connu¹ que la réactivité d'un nucléophile dépend de la nature du solvant. D'une façon générale, les gros anions sont plus réactifs en solvants protiques et les petits anions en solvants aprotiques. Ainsi dans l'eau ou dans le méthanol, l'ordre de nucléophilie des halogénures est $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Cet ordre se renverse dans un solvant aprotique comme le DMF¹.

L'explication habituellement admise est que la solvation par liaison hydrogène est d'autant plus intense que l'anion est plus petit. Comme la solvation masque le caractère nucléophile, les petits anions sont fortement désactivés dans les solvants protiques. C'est donc l'ordre observé dans les solvants aprotiques qui correspond aux nucléophilies intrinsèques. Ce point a été récemment confirmé par des mesures de réactivité en phase gazeuse²⁻⁵.

Nous présentons ci-dessous une confirmation théorique de cette interprétation ainsi qu'une justification de l'ordre des nucléophilies intrinsèques. Le tableau I rassemble les énergies ab initio des H.O. (plus haute orbitale moléculaire occupée) d'un certain nombre d'anions. Dans une réaction S_N2 , la plus forte interaction se produit entre la H.O. du nucléophile et la BV (plus basse O.M. vacante) du substrat. Faisant abstraction en première approximation des recouvrements on peut dire que plus la H.O. est haute, plus l'anion est nucléophile. L'ordre de nucléophilie ainsi calculé est dans l'ensemble, en accord avec l'expérience²⁻⁵.

Tableau I - Energies ab initio STO-3G des H.O. d'anions

F^-	0,37 u.a.
H^-	0,31 u.a.
HO^-	0,25 u.a.
NH_2^-	0,20 u.a.

[†] Le Laboratoire de Chimie Théorique est associé au C.N.R.S. (ERA 549).

HS^-	0,190 u.a.
CH_3S^-	0,17 u.a.
SCN^-	0,0819u.a.
Cl^- , $\text{HC} \equiv \text{C}^-$	0,059 u.a.
CN^-	0,045 u.a.

On peut noter que plus l'anion est petit, plus la H.O. est haute. Ceci paraît assez logique : les électrons étant concentrés dans un petit volume, la répulsion inter-électronique est plus forte. Cette interprétation est confirmée par des calculs modèles sur H^- avec des exposants de Slater plus ou moins grands.

Les solvants protiques abaissent les énergies des H.O. la stabilisation étant plus importante pour les anions petits. Ainsi les calculs sur les anions solvatés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HO}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HS}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{F}^-$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ ont montré que l'ordre des niveaux des H.O. se renverse pour $n=3$ ou 4 (halogénures). Ce phénomène est tout à fait similaire au renversement de l'ordre des acidités des alcools lors du passage (phase gazeuse \rightarrow solution protique) et s'interprète de la même façon⁶.

Tableau II - Solvation des anions par l'eau

	Nu	$1\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_2\text{O}$
OH^-	0,253	.124	-	-0,0434	
SH^-	0,190	.117	-	0,0295	
F^-	0,37	0,117	-0,008	-	-0,138
Cl^-	0,06	0,0106	-0,031	-	-0,101

Energies des H.O. des anions en u.a.

Les solvants dipolaires aprotiques sont moins efficaces et si on observe un tassement des énergies, il n'y a pas de renversement et l'ordre des nucléophilies observé reste celui de la phase gazeuse. Par ailleurs pour un anion donné, l'énergie de la H.O., et par conséquent sa nucléophilie, est plus grande dans un solvant aprotique que dans un solvant protique. Par exemple, la H.O. de $(\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-)$ se trouve à 0,0106u.a. alors que celle de $(\text{H-CHO}, \text{Cl}^-)$ se trouve à 0,037u.a.

Comme les anions peuvent être aussi stabilisés par les contre-ions, les paires d'ions devraient être moins réactives que les anions "nus"^{7,8,9}. Il est intéressant de noter que d'après nos calculs, plus le cation est petit, plus la B.V. correspondante est basse (Li^+ : -0,18 u.a. ; Na^+ : 0,124 u.a. ; NH_4^+ : 0,249 u.a.). Pour un anion donné (en solvant aprotique) l'association sera donc plus forte avec Li^+ qu'avec Na^+ , et à fortiori, qu'avec NR_4^+ . Ceci est en bon accord avec les résultats de Winstein et de Beronius⁹.

Les calculs précédents entraînent deux conséquences intéressantes touchant la théorie HSAB.

Primo, en phase gazeuse et dans les solvants aprotiques, les orbitales frontières de deux ions petits ("durs") sont plus proches que celles de deux ions volumineux ("mous"). Par conséquent, la classification de Klopman¹⁰ (2 réactifs mous = contrôle frontalier ; 2 réactifs durs = contrôle de charge) ne convient qu'aux réactions en milieu protique ou aux réactions avec des agrégats de poids moléculaires importants (ou certaines paires d'ions intimes).

Secundo, la règle de symbiose ne devrait pas être utilisée pour prédire les vitesses de S_N2 ¹¹. En effet, elle concerne seulement l'état de transition (ET) tandis que la vitesse de réaction dépend de la différence d'énergie entre l'E.T. et le système de départ (SD). Dans les solvants protiques, où les différences de réactivités sont relativement faibles, on peut quelquefois négliger le SD. Mais en phase gazeuse et dans les solvants aprotiques où existe un large éventail de nucléophilies, la réactivité des anions peut déterminer la vitesse de réaction. Ceci permet de comprendre pourquoi l'effet symbiotique n'a pas été trouvé ni expérimentalement en phase gazeuse⁴ ni par les calculs¹².

Nous remercions O. Eisenstein, J. Seyden et G. Bram pour des discussions fructueuses.

REFERENCES

- 1 - B. Tchoubar, Bull. Soc. Chim. France, 2069 (1964) ; A.J. Parker, Chem.Rev., 69, 1 (1969) et références citées dans ces articles.
- 2 - L.B. Young, E. Lee-Ruff et D.K. Bohme, J.C.S. Chem.Comm. 35 (1973).
- 3 - D.K. Bohme, G.I. Mackay et J.D. Payzant, J.Am.Chem.Soc. 96, 4027 (1974).
- 4 - J.I. Brauman, W.N. Olmstead et C.A. Lieder, *ibid*, 96, 4030 (1974).
- 5 - R.C. Dougherty, J. Dalton et J.D. Roberts, Organic Mass. Spect.8, 77 (1974) ; R.C. Dougherty et J.D. Roberts, *ibid*, 8, 81 (1974) ; R.C. Dougherty, *ibid*, 8, 85 (1974).
- 6 - R.F. Hudson, O. Eisenstein et Nguyen Trong Anh, Tetrahedron, 31, 751 (1975).
- 7 - F. Guibé et G. Bram, Bull. Soc. Chim. France, 933 (1975) et références citées.

- 8 - C.L. Liotta et H.P. Harris, J. Am. Chem. Soc. 96, 2250 (1974) ; C.L. Liotta, H.P. Harris, M. McDermoot, T. Gonzalez et K. Smith, Tetrahedron Lett., 2417 (1974) ; F.L. Cook, C.W. Bowers et C.L. Liotta, J. Org. Chem. 39, 3416 (1974).
- 9 - S. Winstein, L.G. Savedoff, G. Smith, I.D. Stevens et J.S. Gall, Tetrahedron Lett., 24 (1960) ; P. Beronius, Acta Chem. Scand., 23, 1175 (1969) ; P. Beronius, U. Isacsson et A.M. Nilsson, *ibid*, 24, 189 (1970) ; P. Beronius, A.M. Nilsson et G. Wikander, *ibid*, 24, 2826 (1970).
- 10 - G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968).
- 11 - R.G. Pearson et J. Songstad, J. Org. Chem. 32, 2899 (1967) ; R.G. Pearson et J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. 89, 1827 (1967).
- 12 - A. Dedieu, Thèse de Doctorat, Strasbourg 1975.