

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION ET DE LA SOLVATATION SUR LES FORCES ACIDES.
APPROCHE THEORIQUE.

A. BOTREL^(*), O. CHALVET^(**)

(*) Laboratoire de Chimie Théorique - Laboratoire Associé au CNRS n° 254.
Université de Rennes - Campus de Beaulieu - 35042 RENNES CEDEX.

(**) Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée - 23, rue du Maroc
75940 PARIS CEDEX

The use of a theoretical method which takes account of solvent effects permits an original approach of importance of substitution and solvation on acid strengths.

Introduction

L'étude des influences respectives des substituants d'une part, de l'environnement d'autre part sur la réactivité chimique d'un composé donné a fait, et fait encore, l'objet d'un grand nombre de travaux, tant expérimentaux que théoriques. Dans ce dernier cas, l'apport des techniques permettant une évaluation plus ou moins élaborée des effets de solvant constitue un atout supplémentaire pour une meilleure approche de ces phénomènes de réactivité.

Nous avons appliqué ici l'une de ces techniques à l'étude des forces acides d'une série d'acides benzoïques méta et para substitués, série pour laquelle de nombreux résultats expérimentaux dans différents solvants sont disponibles.

La méthode de CONSTANCIEL et TAPIA [1] utilisée ici rend compte, par l'intermédiaire d'un modèle de charges virtuelles, de l'influence de l'environnement sur la fonction d'onde électronique d'un soluté immergé dans un milieu polarisable. Le calcul autocohérent de l'énergie de solvation est réalisé dans le cadre des approximations CNDO/2 en introduisant une constante diélectrique effective D dans la fonction potentielle apparaissant dans l'opérateur hamiltonien. La définition de charges virtuelles permettant d'obtenir une énergie totale $E(\epsilon) - \epsilon$ représentant la constante diélectrique du milieu - cohérent avec la formulation de Born conduit à prendre $D = \sqrt{\epsilon}$.

Nous avons utilisé un tel calcul, où le solvant est considéré comme un continuum, en l'associant au modèle de la supermolécule représentée ici par une molécule d'acide benzoïque reliée par un pont hydrogène à une molécule d'eau (l'ensemble étant traité comme une molécule unique). On caractérise ainsi une interaction spécifique soluté-solvant, le "reste" du solvant agissant d'autre part d'une façon globale sur ce supersystème.

La molécule d'eau est située dans un plan perpendiculaire à celui de la molécule d'acide benzoïque de telle façon que l'une des paires libres de l'oxygène (O_2) pointe vers l'hydrogène du groupe hydroxyle O_1H de l'acide dans l'axe de la liaison O_1H . Les géométries utilisées sont les géométries expérimentales [2]. La distance O_1-O_2 ayant été gardée constante à 3 Å (les résultats restent pratiquement inchangés pour des distances comprises entre 2,7 et 3,2 Å).

Résultats

Quand on envisage uniquement l'interaction spécifique du solvant ($D = \epsilon = 1$), la variation de l'énergie totale CNDO de la supermolécule en fonction de la distance $d = O_1 - H$ est caractérisée par un seul

minimum net (cf. fig. 1a).

Par contre, lorsque le solvant est de surcroît considéré comme un continuum de constante diélectrique effective D , les variations $E = f(d)$ présentent, cette fois, deux minima (cf. fig. 1b) : le premier E_1 (pour d voisin de 1,05 Å) correspond au complexe $C_6H_5COOH-H_2O$, c'est-à-dire à la formation d'une liaison hydrogène ; le second E_2 (pour d voisin de 1,95 Å) caractérise la création de la paire d'ions benzoate et H_3O^+ .

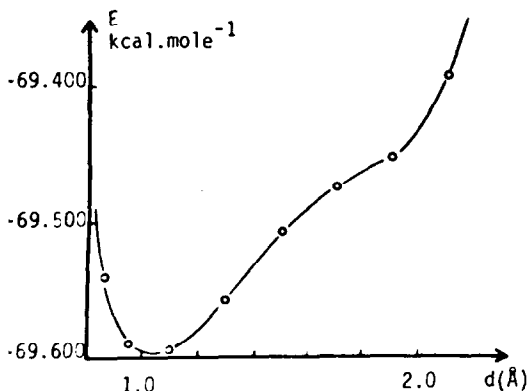


Fig. 1a

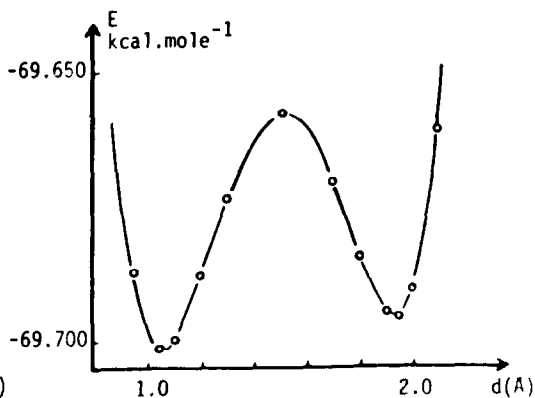


Fig. 1b

Ce premier résultat mettant donc très nettement en évidence le rôle du solvant en tant que continuum dans le processus de dissociation de l'acide benzoïque, il était alors intéressant d'étudier les influences respectives de la constante diélectrique effective D et de la substitution sur les variations $E = f(d)$.

En effet, l'équilibre de dissociation acide :



peut être caractérisé par une relation du type :

$$pK_{aX} - pK_{aH} = cte [\Delta E_X - \Delta E_H] = -\rho \sigma_X \quad (2)$$

dérivée de l'équation de HAMMETT [3].

Dans cette relation, ΔE , qui représente la différence entre les états énergétiques fondamentaux des systèmes $(AH + H_2O)$ et $(A^- + H_3O^+)$, peut être assimilée ici à la différence $E_2 - E_1$ ($E_2 \leq E_1$), E_1 et E_2 ayant été définis plus haut. Nous avons donc ainsi une possibilité de relier nos résultats aux constantes expérimentales ρ et σ_X , et de préciser par là même les rôles respectifs du solvant et des substituants.

Nos calculs ont porté sur 11 dérivés de l'acide benzoïque para et méta substitués (les substituants ayant été choisis pour permettre une bonne exploration de l'ensemble de l'échelle des pK_a) et ont été effectués pour les valeurs suivantes de la constante diélectrique effective D :

$$2 (\epsilon = 4), \quad 5 (\epsilon = 25), \quad 9 (\epsilon = 81),$$

la dernière valeur correspondant pratiquement à la constante diélectrique de l'eau (78,5 à 25°C), les deux premières traduisant le fait qu'il peut y avoir d'autres espèces en présence dans le milieu, dans le cas de mélanges eau-alcool par exemple.

Avant d'analyser les résultats obtenus, il convient de faire les remarques suivantes :

- la présence d'un seul minimum net observé dans le cas $D = 1$ pour l'acide benzoïque non substitué, se généralise à tous les dérivés substitués ;

- les valeurs de d correspondant aux deux minima E_1 et E_2 sont

pratiquement indépendantes de la constante diélectrique effective D, du substituant et de la position de ce dernier. Deux calculs seulement sont donc nécessaires pour déterminer les différences $\Delta E = E_2 - E_1$ caractéristiques de chaque substituant ; il suffit, en effet, de procéder à un étalonnage préalable, pour la solvata-tion choisie, de la courbe $E = f(d)$ du dérivé non substitué par exemple.

TABLEAU 1

X	$\sigma_X(1)$	D = 2	D = 5	D = 9
		$D_H^X(2)$ (ΔE) (kcal.mole ⁻¹)	D_H^X (ΔE) (kcal.mole ⁻¹)	D_H^X (ΔE) (kcal.mole ⁻¹)
p-NH ₂	- 0,66	1,31	0,34	0,18
p-CH ₃	- 0,17	0,47	0,14	0,02
m-NH ₂	- 0,16	0,27	0,02	0
m-CH ₃	- 0,07	0,11	0,04	0,07
H	0	0	0	0
p-F	0,06	- 0,44	0,07	0,07
m-F	0,34	- 0,97	- 0,21	- 0,14
m-COCH ₃	0,38	- 0,63	- 0,05	0,07
p-COCH ₃	0,50	- 1,00	- 0,16	- 0,02
m-NO ₂	0,71	- 1,78	- 0,19	- 0,07
p-NO ₂	0,78	- 1,96	- 0,28	- 0,05

(1) σ_X de JAFFE, Mc DANIEL et BROWN [3]

(2) $D_H^X(\Delta E) = \Delta E_X - \Delta E_H$

Les résultats regroupés dans le tableau (1), conduisent aux corrélations suivantes :

$$\underline{D = 2} \quad D_H^X(\Delta E) = - 2,235 \sigma_X - 0,078 \quad r = 0,987 \quad (3)$$

$$\underline{D = 5} \quad D_H^X(\Delta E) = - 0,394 \sigma_X + 0,036 \quad r = 0,945 \quad (4)$$

$$\underline{D = 9} \quad D_H^X(\Delta E) = - 0,142 \sigma_X + 0,034 \quad r = 0,712 \quad (5)$$

$$(\text{avec } D_H^X(\Delta E) = \Delta E_X - \Delta E_H)$$

Nous constatons :

- que la relation (2) est bien vérifiée pour D = 2, assez bien pour D = 5 ;

- qu'au contraire, quand la solvata-tion augmente considérablement (D = 9), il devient plus difficile de corrélérer les différences $D_H^X(\Delta E)$ avec les constantes σ_X . Ceci peut paraître, à première vue, surprenant, mais se trouve justifié par les remarques qui vont suivre.

En effet, les différences $\Delta E = E_2 - E_1$ diminuent sensiblement quand on passe de D = 2 à D = 9, illustrant ainsi l'importance de la solvata-tion dans la formation de la paire d'ions ; de plus, cette diminution, qui a pour conséquence un tassement important des valeurs $D_H^X(\Delta E)$ calculées, rend donc la corrélation précédente illusoire à grande solvata-tion mettant ainsi en évidence dans ce cas une diminution de l'effet des substituants, conforme à l'évolution de l'équilibre acido-basique (1). En

effet, la solvataion (mise en solution dans l'eau par exemple) favorise la dissociation de l'acide AH en facilitant la stabilisation de l'ion A^- , et ceci d'autant plus que l'ion A^- est intrinsèquement plus basique ; dans ces conditions, si la substitution augmente l'acidité de AH, il en résulte une diminution corrélative de la basicité de A^- et en conséquence une stabilisation par solvataion moins importante, donc finalement une atténuation de l'augmentation (dans l'exemple choisi) de l'acidité, c'est-à-dire une atténuation de l'effet du substituant, d'autant plus sensible que la solvataion est plus importante.

Cet effet d'environnement, bien souvent mis en évidence expérimentalement ([3] à [9]), se traduit en particulier par des variations sensibles de la constante ρ de l'équation de Hammett en fonction du milieu ([3] à [7]) : ρ diminue quand la constante diélectrique augmente. Les corrélations (3), (4) et (5) obtenues sont donc parfaitement cohérentes avec l'expérience et pourraient éventuellement permettre une évaluation des différentes valeurs de ρ caractéristiques de chacun des milieux étudiés.

Une telle méthode paraît donc d'un grand intérêt pour l'évaluation théorique des forces acides en permettant en particulier une meilleure compréhension des influences réciproques des substituants et du milieu, et doit donc pouvoir trouver un champ d'application important en réactivité chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. CONSTANCIEL et O. TAPIA, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 48, 75 (1978)
- [2] L.E. SUTTON, *Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions*, Chem. Soc. Spec. Publ. n° 18 (1965).
- [3] C.D. JOHNSON, *The Hammett Equation*, Cambridge University Press London (1973).
- [4] A.G. HARRISON, P. KEBARLE, F.P. LOSSING, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 777 (1961).
- [5] M. TAAGEPERA, W.G. HENDERSON, R.T.C. BROWNLIE, J.L. BEAUCHAMP, D. HOLTZ, R.W. TAFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1369 (1972).
- [6] R. THUAIRE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1077 (1970).
- [7] R. YAMDAGNI, T.B. Mc MAHON, P. KEBARLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4035 (1974).
- [8] K. HIRAOKA, R. YAMDAGNI, P. KEBARLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6833 (1973).
- [9] R. YAMDAGNI, P. KEBARLE, *Can. J. Chem.*, 52, 861 (1974).

(Received in France 26 March 1981)