

## INFLUENCE DES SUBSTITUANTS ALKYLES SUR LA FORCE ACIDE OU BASIQUE DES ALCOOLS ET DES AMINES

R. F. HUDSON\*

Chemical Laboratory, University of Kent, Canterbury, England

O. EISENSTEIN et NGUYEN TRONG ANH

Laboratoire de Chimie Théorique<sup>1</sup>, Batiment 490, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Received in France 4 July 1974; received in the UK for publication 28 August 1974)

**Résumé**—L'influence des substituants alkyles sur l'acidité des alcools et des amines est traitée par une méthode perturbative. L'effet d'un substituant alkyle peut se décomposer en deux termes: un terme répulsif qui est plus grand dans les molécules neutres (alcools, amines) que dans les bases conjuguées correspondantes ( $RO^-$ ,  $RNH^-$ ), un effet attractif qui est important uniquement dans les anions. On montre de plus que, même si l'on ne tient pas compte des effets stériques, la solvatation augmente l'acidité des molécules non substituées plus que celle des molécules substituées. On peut ainsi rationaliser l'ordre d'acidité en phase gazeuse et en solution. "L'effet inductif" des groupes alkyles est également discuté. On montre qu'un groupe alkyle peut être attracteur d'électrons même attaché à un atome électronégatif. Un raisonnement analogue permet de rationaliser les ordres de basicités des alcools et des amines en phase gazeuse et en solution. Le traitement perturbatif est confirmé par des calculs *ab initio* (STO-3G).

**Abstract**—A perturbational treatment of alkyl substitution in alcohols and amines is suggested. The influence of the alkyl substituent is analysed as a sum of two components: a repulsive interaction which is greater in the neutral compounds (alcohols, amines) than in the corresponding negative ions ( $RO^-$ ,  $RNH^-$ ); an attractive interaction which is important only in the ions. It is shown furthermore that, even if steric hindrance is not taken into account, solvation enhances the acidities of non-substituted compounds more than those of the substituted ones. The gas phase and solution acidity orders can thus be rationalised. The "inductive effect" of alkyl groups is also discussed. It is pointed out that: (a) an alkyl group may be electron-attracting when attached to an electronegative atom; (b) spreading a net charge does not always stabilize a system. The simple perturbational arguments are supported by *ab initio* (STO-3G) calculations.

Il est connu qu'en solution, l'acidité diminue lorsqu'on augmente la substitution. Elle est décroissante dans l'ordre  $H_2O > MeOH > EtOH > tBuOH$ .<sup>2</sup> Cet ordre est expliqué par un effet inductif donneur des alkyles. Mais Brauman et ses collaborateurs<sup>3-5</sup> ont montré qu'en phase gazeuse les acidités des alcools et des amines ainsi que les basicités des amines sont augmentées par des substituants alkyles. Ces résultats ont suscité beaucoup de travaux tant du point de vue expérimental que théorique.<sup>6-12</sup> Il en a été conclu que les groupes alkyles sont donneurs d'électrons quand ils sont portés par des insaturations (oléfines, carbonyles) et intrinsèquement attracteurs quand ils sont portés par des radicaux saturés.<sup>13</sup> Cette ambivalence est généralement attribuée à la polarisabilité des groupes alkyles. Cependant la signification précise de ce terme n'est pas très claire. En effet, il peut avoir plusieurs significations: stabilisation par dipôles induits ou délocalisation de la charge sur un nombre croissant d'atomes.<sup>7,8</sup> Le renversement de l'ordre des acidités des alcools en solution est interprété habituellement par l'empêchement stérique à la solvatation des composés substitués.<sup>13</sup>

Cependant, ce raisonnement n'est pas valable pour tous les résultats expérimentaux. Considérons les trois

molécules  $NH_3$ ,  $MeNH_2$ ,  $Me_2NH$  en phase gazeuse. L'ordre expérimental des acidités est  $NH_3 < MeNH_2 < Me_2NH$ .<sup>4</sup> Cet ordre est en accord avec un effet attractif des groupes alkyles qui diminue la densité électronique sur l'azote et augmente donc l'acidité. Mais si la densité électronique sur l'azote diminue, on s'attend à ce que la basicité diminue également. L'ordre de basicité devrait donc être:  $NH_3 > MeNH_2 > Me_2NH$ . L'expérience donne l'ordre inverse.<sup>5</sup> Donc sur les mêmes composés, dans les mêmes conditions (phase gazeuse),  $CH_3$  est apparemment donneur quand on considère les basicités et attracteur quand on considère les acidités. Il y a donc contradiction quand on essaie d'interpréter, à l'aide d'un simple effet inductif, les propriétés des amines.

Même si l'on admet qu'un méthyle peut être à la fois attracteur et donneur,<sup>4</sup> il faut déterminer dans quelles conditions un alkyle est apparemment attracteur ou donneur.

Le présent article suggère une interprétation qualitative, basée sur la méthode des perturbations, qui montre que l'influence d'un substituant alkyle résulte de la superposition de deux effets: un effet déstabilisant, plus grand dans les molécules neutres ( $ROH$ ,  $RNH_2$ ) que dans les anions correspondants ( $RO^-$ ,  $RNH^-$ ), et un effet

stabilisant, important uniquement dans les anions. On montre aussi que même en l'absence d'empêchement stérique la solvation augmente plus fortement l'acidité d'un composé non substitué. La solvation renverse donc l'ordre d'acidité des alcools. Le schéma perturbatif proposé est étayé par des calculs *ab initio* (STO-3G).<sup>14</sup>

#### EFFET D'UN SUBSTITUANT ALKYLE SUR L'ACIDITÉ DES ALCOOLS. ETUDE PERTURBATIONNELLE

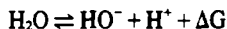
##### (A) En phase gazeuse

Soit une molécule de méthanol considérée formellement comme résultant de l'union d'un radical  $\text{CH}_3$  et d'un radical OH. Les orbitales  $\pi'$  et  $\pi$  du groupe méthyle interagissent respectivement avec les doublets libres  $\sigma$  et  $p$  de l'oxygène pour donner 4 orbitales du méthanol (Fig 1a). Ces interactions à 4 électrons, qui n'existent pas dans  $\text{OH}_2$ , déstabilisent donc le méthanol par rapport à l'eau.

Dans l'ion méthylate, l'oxygène porte trois doublets libres et la répulsion interélectronique entre les paires libres est grande, si bien que les doublets  $p$  de  $\text{MeO}^-$  se trouvent à un niveau d'énergie supérieur au niveau du doublet  $p$  de  $\text{MeOH}$  (Fig 1b). Ceci entraîne deux conséquences: (1) Les interactions répulsives ( $\pi$  méthyle-doublet libre) diminuent quand on passe de  $\text{MeOH}$  à  $\text{MeO}^-$ . En effet, l'interaction ( $\pi - p$ ) devient plus faible car l'énergie de l'orbitale  $p$  est remontée. L'interaction ( $\pi' - \sigma$ ) dans  $\text{MeOH}$  devient une interaction ( $\pi' - p'$ ) dans  $\text{MeO}^-$ : bien que le recouvrement augmente

légèrement, il ne peut compenser l'effet de l'accroissement de la différence d'énergie entre les deux orbitales (vide infra). En définitive, l'interaction répulsive ( $\pi' - p'$ ) dans  $\text{MeO}^-$  est aussi plus faible que l'interaction ( $\pi' - \sigma$ ) dans  $\text{MeOH}$ . (2) A cause de la répulsion interélectronique, les niveaux d'énergie des doublets  $p$  de  $\text{MeO}^-$  sont tellement relevés que ces orbitales interagissent de façon non négligeable avec les orbitales vacantes  $\pi^*$  et  $\pi'^*$  de  $\text{CH}_3$  (Fig 1b). En fait, on peut même s'attendre à ce que les interactions stabilisantes (doublet libre -  $\pi^*$ ) l'emportent sur les interactions répulsives (doublet libre -  $\pi$ ).<sup>13†</sup> Au total,  $\text{MeO}^-$  est stabilisé par rapport à  $\text{HO}^-$ .

Considérons maintenant les équilibres



Puie  $\text{MeOH}$  est déstabilisé par rapport à l'eau et  $\text{MeO}^-$  stabilisé par rapport à  $\text{HO}^-$ , il en résulte que  $\Delta G' < \Delta G$ : en phase gazeuse, le méthanol est donc plus acide que l'eau.

##### (B) Effet de la solvation

La solvation stabilise mieux les ions ( $\text{RO}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) que les molécules neutres ( $\text{ROH}$ ): l'acidité augmente quand on passe de la phase gazeuse en solution. Cependant, l'accroissement de la force acide est plus grand pour l'eau que pour le méthanol. En effet, d'une part, la solvation du composé substitué sur le site basique est plus difficile à cause de l'empêchement stérique. D'autre part, la solvation abaisse les énergies des orbitales occupées, en particulier celles des doublets libres. Les interactions stabilisantes ( $p - \pi^*$ ) sont alors considérablement diminuées, ce qui défavorise  $\text{MeO}^-$ .

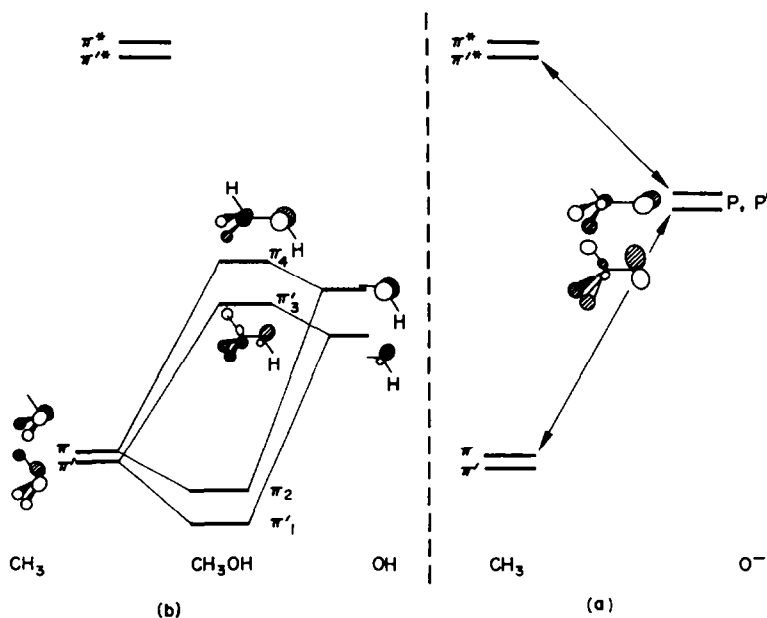


Fig 1. Interactions des orbitales  $\pi$  du méthyle avec les doublets libres de l'oxygène dans le méthanol (a) et dans l'ion méthylate (b).

## CALCUL DES "ACIDITÉS" DES ALCOOLS

## (A) En phase gazeuse

Le raisonnement qualitatif précédent est confirmé par des calculs *ab initio* (STO-3G). L'eau et le méthanol ont été calculés avec des distances standard<sup>16</sup> qui ont été conservées pour les bases conjuguées correspondantes. Nous retrouvons les résultats de la littérature.<sup>5</sup> En phase gazeuse, le méthanol est plus acide que l'eau (Tableau 1).

Tableau 1. Acidité des alcools et des amines

Molécules	E (u.a.)	Acidité (kcal/mole)
H <sub>2</sub> O	-74-96315	569-5
HO <sup>-</sup>	-74-05558	
CH <sub>3</sub> OH	-113-54697	536-4
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	-112-69223	
NH <sub>3</sub>	-55-42525	586-5
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-54-49066	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-94-03005	586-1
CH <sub>3</sub> NH <sup>-</sup>	-93-09608	

L'examen des orbitales moléculaires confirme notre schéma perturbatif. Dans le méthanol, il y a de fortes interactions des doublets libres de l'oxygène avec les orbitales  $\pi$  du méthyle et des interactions négligeables entre ces mêmes doublets et les orbitales  $\pi^*$  du méthyle. En effet, les orbitales moléculaires correspondant aux doublets libres de l'oxygène dans le méthanol montrent un mélange antiliant avec les orbitales  $\pi$  du méthyle (Figs 1a et 2). De ce fait, les doublets  $\sigma$  et  $p$  sont déstabilisés et se trouvent respectivement à  $-0.414$  u.a. et  $-0.356$  u.a. A titre de comparaison, les doublets  $\sigma$  et  $p$  de l'eau, où cette répulsion est inexistante, se trouvent respectivement à  $-0.451$  u.a. et  $-0.391$  u.a. Par ailleurs, le fait que les doublets libres de l'oxygène, dans le méthanol, n'interagissent pratiquement pas avec les orbitales  $\pi^*$  du méthyle est confirmé par l'absence presque totale de transfert de charge.<sup>†</sup> La densité de charge sur l'oxygène est de 8.36 dans H<sub>2</sub>O et 8.30 dans MeOH.

Dans l'ion méthylate, le doublet  $p$  de l'oxygène se mélange avec l'orbitale  $\pi_{Me}$  de façon antiliante et avec l'orbitale  $\pi_{Me}^*$  de façon liante. L'orbitale moléculaire aura un caractère  $p - \epsilon\pi + \epsilon'\pi^*$ .

<sup>†</sup>Ceci est en accord avec les résultats de Libit et Hoffmann<sup>17</sup> qui montrent que sur un système  $\pi$ , un méthyle produit une réorganisation électronique sans transfert effectif de charge.

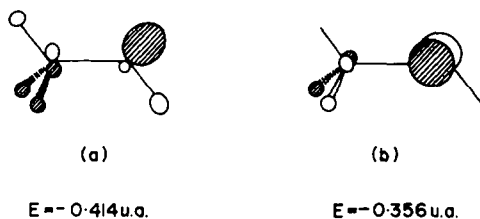
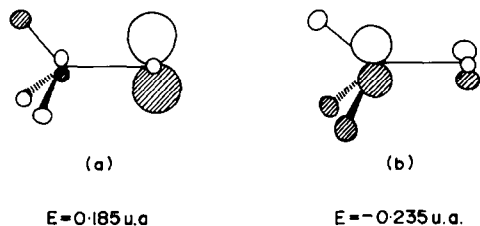
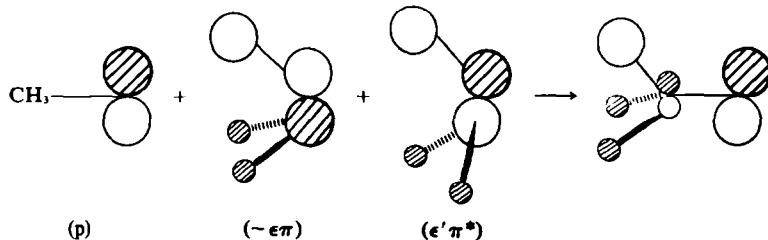


Fig 2. Orbitales moléculaires des doublets libres dans le méthanol.

La combinaison est telle que les contributions des H dans  $\pi$  et  $\pi^*$  sont en phase, l'amplitude sera donc grande sur les H dans la fonction d'onde finale. Par contre, pour le carbone, les contributions sont en opposition de phase et se détruisent: on aura donc un petit coefficient sur le carbone. Le signe des coefficients sera déterminé par l'importance relative de  $\pi_{Me}$  et de  $\pi_{Me}^*$  dans le mélange. Si le mélange ( $p - \pi^*$ ) est le plus important, le recouvrement sera positif entre C et O, négatif entre C et H: c'est ce qui est observé (Fig 3a). D'autres observations confirment cette double interaction ( $p - \pi$ ) et ( $p - \pi^*$ ) dans l'ion méthylate. Ainsi le mélange ( $p - \pi^*$ ) apparaît quand on considère la structure de l'orbitale moléculaire dérivant de l'orbitale  $\pi_{CH_3}$  (Fig 3b). D'un autre côté, l'abaissement du niveau des doublets  $p$  de MeO<sup>-</sup> (0.185 u.a.) par rapport au niveau des doublets  $p$  de HO<sup>-</sup> (0.2525 u.a.) indique clairement l'existence d'un effet stabilisant ( $p - \pi^*$ ). Une autre preuve du mélange ( $p - \pi^*$ ) est donnée par la comparaison des densités électroniques et des populations de recouvrement dans le méthanol et dans l'ion méthylate. Les densités électroniques sont plus grandes dans l'ion (C = 6.126, H = 1.070, au total 9.336 pour CH<sub>3</sub>) que dans le méthanol (C = 6.069, H = 0.945, 0.945 et 0.925, au total 8.886 pour CH<sub>3</sub>). Les populations de recouvrement C-H décroissent de 0.3778, 0.3778 et 0.3813 dans le méthanol à 0.3557 dans l'ion méthylate (Tableau 3). Cette diminution du caractère liant des liaisons C-H

Fig 3. O. M. doublet libre p(a) et O.M.  $\pi$  du groupe méthyle (b) dans l'ion méthylate.

avec augmentation de densité totale sur  $\text{CH}_3$  est due au fait que le mélange ( $p - \pi^*$ ) conduit à une occupation partielle des orbitales antiliantes  $\pi_{\text{CH}_3}^*$ .

### (B) En solution

En solution, l'acidité est définie par l'équilibre



Représenter la solvation par l'interaction avec une seule molécule de solvant est certainement une simplification. Cependant, comme nous sommes dans le cas où le solvant produit surtout une interaction spécifique de type "liaison hydrogène"<sup>19</sup>, on peut penser obtenir de bonnes indications à partir de ce modèle très simple. Nous avons donc calculé quatre "supermolécules" correspondant à  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{MeOH}$  et  $\text{MeO}^-$  complexée chacune par une molécule d'eau, ainsi que  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Comme nous avons seulement cherché un modèle simple qui permettrait d'interpréter les résultats, nous n'avons pas minimisé l'énergie de la supermolécule "substrat + molécule d'eau". Nous avons supposé que  $\text{MeOH}$  et  $\text{MeO}^-$  solvatés avaient respectivement des structures analogues à celles du dimère de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HO}^-$  aqueux, dont les structures ont été étudiées par Newton et Ehrenson<sup>18</sup> (Fig 4).

Nous avons fait varier la valeur de l'angle  $\theta$  (Fig 4)

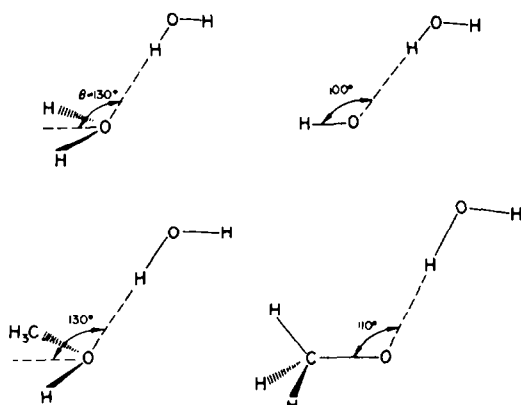


Fig 4. Structure de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{MeOH}$  et  $\text{MeO}^-$  solvatés;  $d(\text{O}-\text{O}) = 2.87 \text{ \AA}$  dans  $\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ;  $d(\text{O}-\text{O}) = 2.42 \text{ \AA}$  dans  $\text{MeO}^-(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})$ .

de  $90$  à  $180^\circ$ , de  $10$  en  $10^\circ$ . Les valeurs optimales de  $\theta$  sont données dans la Fig 4. Les énergies de ces structures sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Acidités des alcools en solution

Molécules	E (u.a.)	Acidite (kcal/mole)
$\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	-149.93565	289.5
$\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})$	-149.11102	
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	-187.51806	269.5
$\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})$	-187.72519	

Energie de  $\text{H}_2\text{O}$ :  $-74.96315$  u.a.; de  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $-75.32647$  u.a.

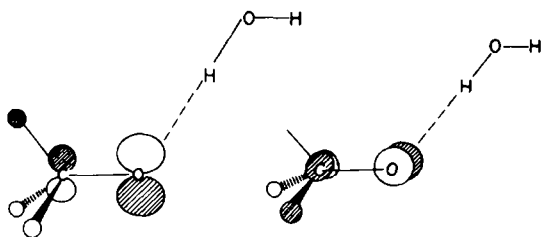
On trouve, comme prévu, que l'acidité (définie comme une fonction décroissante de  $\Delta G$  pour l'équilibre  $\text{ROH}(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RO}^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_3\text{O}^+$ ) augmente pour le méthanol et plus fortement encore pour l'eau. La raison est simple à comprendre quand on regarde les structures des orbitales moléculaires correspondant aux doublets de l'ion méthylate complexé et de l'ion hydroxyle complexé. Les doublets de  $\text{HO}^-$  solvaté sont maintenant situés à  $-4.4 \times 10^{-2}$ ,  $0.118$ ,  $0.133$  u.a., et ceux de  $\text{MeO}^-$  solvaté à  $-6.64 \times 10^{-2}$ ,  $8.78 \times 10^{-2}$ ,  $9.77 \times 10^{-2}$  u.a. (Tableau 3). Les doublets de  $\text{HO}^-$  sont relativement plus abaissés que ceux de  $\text{MeO}^-$ : une stabilisation de  $0.12$  u.a. pour  $\text{HO}^-$  et de  $0.09$  u.a. pour  $\text{MeO}^-$ .

Si on regarde maintenant les orbitales moléculaires correspondant aux doublets  $p$  de l'ion méthylate complexé, on comprend qu'ils soient moins stabilisés par la solvation que les doublets  $p$  de  $\text{HO}^-$ . En effet, dans  $\text{MeO}^-$ , les doublets dont l'énergie est abaissée par solvation sont rapprochés de  $\pi_{\text{MeO}^-}$  et éloignés de  $\pi_{\text{MeO}^-}^*$ . Les interactions stabilisantes (doublet,  $\pi_{\text{MeO}^-}^*$ ) diminuent, tandis que les interactions déstabilisantes (doublet,  $\pi_{\text{MeO}^-}$ ) augmentent. Le calcul montre que le recouvrement est négatif entre C et O, positif entre C et H (Fig 5).

Ceci signifie que dans l'ion méthylate complexé, le mélange déstabilisant ( $p - \pi$ ) l'emporte sur le mélange stabilisant ( $p - \pi^*$ ). L'examen des densités électroniques dans l'ion méthylate complexé confirme cette analyse ( $C = 6.1135$ ,  $H = 1.040$ ,  $1.042$ ,  $1.042$ , au total sur  $\text{CH}_3$   $9.238$ ). Elles sont comprises entre celles du méthanol et celles de l'ion libre. Il en est de même pour les populations

Tableau 3. Densités électroniques et populations de recouvrement du  $\text{CH}_3$

	Méthanol	Méthylate	Méthylate Solvate
Energies des doublets (u.a.)	-0.414 -0.356	$1.15 \times 10^{-2}$ 0.185 0.185	$-6.4 \times 10^{-2}$ $8.78 \times 10^{-2}$ $9.77 \times 10^{-2}$
Densités électroniques sur C	6.069	6.126	6.114
H	0.945; 0.945; 0.927	1.070; 1.070; 1.070	1.042; 1.042; 1.040
$\text{CH}_3$	8.886	9.336	9.238
Populations de recouvrement	0.3778	0.3557	0.3631
CH	0.3778	0.3557	0.3631
CH	0.3813	0.3557	0.3635

Fig 5. Doublets libres de  $\text{MeO}^-$  solvaté.

de recouvrement, qui sont décroissantes en passant du méthanol au méthylate complexé puis au méthylate libre (Tableau 3).

Le caractère stabilisant de  $\pi^*$  intervient donc plus dans l'ion méthylate libre que dans l'anion complexé. Ainsi l'effet favorable de la substitution par un groupe alkyle est pratiquement détruit par la solvation et seul demeure l'effet répulsif. Plus grande est l'interaction ( $p - \pi^*$ ) en phase gazeuse, plus forte est la perte d'acidité relative en solution. C'est donc là une des causes du renversement de l'ordre des forces acides quand on passe en solution. Certes, l'encombrement stérique joue un rôle important en diminuant la solvation des composés substitués. Les deux effets, orbitalaire et stérique, vont dans le même sens. Il se peut même qu'en phase condensée, où ROH et  $\text{RO}^-$  sont complexés par plus d'une molécule de solvant, la gêne stérique soit le facteur prépondérant. Cependant, McIver et ses collaborateurs<sup>19</sup> ont montré que, quand la solvation est faite par une seule molécule, on observe déjà que l'accroissement de la force acide est plus grand pour le composé le moins acide en phase gazeuse. Leur résultat semble mieux s'expliquer par l'effet orbitalaire que par l'effet stérique.

### Conséquences

(1) Quand on remplace un groupe méthyle par un groupe éthyle, on augmente le nombre d'orbitales  $\pi$  du groupe alkyle. En même temps, on relève le niveau de la plus haute orbitale occupée  $\pi$  (0.4634 u.a.) et on abaisse le niveau de la plus basse orbitale vacante  $\pi^*$  (+0.6597 u.a.). En comparaison, dans le méthane, ces deux orbitales ont respectivement une énergie de -0.5177 u.a. et de +0.713 u.a. Le relèvement de l'orbitale  $\pi$  la rapproche des doublets libres de l'oxygène, ce qui augmente les répulsions dans la molécule neutre: EtOH est déstabilisé par rapport à MeOH. L'abaissement de l'orbitale  $\pi^*$  augmente les interactions stabilisantes dans les anions:  $\text{EtO}^-$  est stabilisé par rapport à  $\text{MeO}^-$ . En phase gazeuse, l'éthanol est donc plus acide que le méthanol. Ce sera l'inverse en solution.

(2) Un raisonnement analogue permet d'expliquer l'ordre d'acidité des amines en phase gazeuse (Tableau 1).

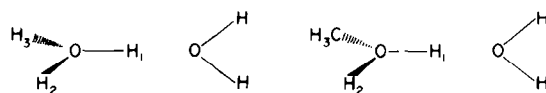
### BASICITÉ DES ALCOOLS ET DES AMINES

La basicité des alcools et des amines peut être étudiée par une méthode analogue.

Regardons tout d'abord la basicité des alcools en phase gazeuse. Elle est définie par l'équilibre  $\text{ROH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ROH}_2^+$ . Expérimentalement, le méthanol est plus

basique que l'eau.<sup>12</sup> On peut l'interpréter de la manière suivante. Dans le méthanol, le doublet  $\sigma$  de l'oxygène est déstabilisé par l'orbitale  $\pi$  de  $\text{CH}_3$ . Cette déstabilisation n'existe pas dans  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans l'acide conjugué correspondant,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , le doublet  $\sigma$  a été transformé en liaison OH qui se trouve beaucoup plus bas en énergie. L'interaction à 4 électrons entre le doublet  $\sigma$  et l'orbitale  $\pi_{\text{CH}_3}$  qui est remplacée par celle entre une liaison OH et l'orbitale  $\pi_{\text{CH}_3}$ , a donc diminué. Cet effet n'existe pas dans  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Donc  $\text{CH}_3\text{OH}$  est déstabilisé par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$  mais  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  est stabilisé par rapport à  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En conséquence, le méthanol est plus basique que l'eau.

Regardons maintenant la basicité des alcools en solution. Hiraoka, Grimsrud et Kebarle ont montré que l'hydratation diminuait plus la basicité du diméthyl-éther que celle de l'eau.<sup>21</sup> On peut penser que, de la même manière, la basicité du méthanol diminue plus vite que celle de l'eau avec l'hydratation. Cette diminution de la basicité du méthanol par rapport à celle de l'eau peut se comprendre de la manière suivante.  $\text{H}_2\text{O}$ , en solvatant l'un des protons de  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , par exemple  $\text{H}_1$  (Fig 6), remonte le niveau de la liaison  $\text{OH}_1$  et la rapproche du niveau de  $\pi_{\text{CH}_3}$ . La déstabilisation entre la liaison  $\text{OH}_1$  et  $\pi_{\text{CH}_3}$  augmente donc par rapport à celle qui existe dans  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ . La solvation stabilise moins  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  que  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Fig 6. Géométrie de  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ .

Ces schémas perturbacionnels ont été vérifiés par un calcul ab initio.

Pour évaluer les basicités, en phase gazeuse, des calculs ont été effectués sur  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , avec les mêmes distances standard<sup>16</sup> pour la molécule neutre et l'acide conjugué correspondant (Tableau 4). Nous retrouvons bien que  $\text{CH}_3\text{OH}$  est plus basique que  $\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse des orbitales moléculaires confirme notre schéma perturbacionnel. L'interaction entre la liaison OH et  $\pi_{\text{CH}_3}$ , dans  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , est plus faible que celle entre le doublet  $\sigma$  de l'oxygène et  $\pi_{\text{CH}_3}$  dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ . En effet, la liaison OH a une énergie de -1.099 u.a., tandis que  $\pi_{\text{CH}_3}$  a une énergie de -0.747 u.a., ce qui correspond à un écart de

Tableau 4. Basicité des alcools et amines en phase gazeuse

Molécules	E (u.a.)	Basicité (kcal/mole)
$\text{H}_2\text{O}$	-74.96315	
$\text{H}_3\text{O}^+$	-75.32647	-228
$\text{CH}_3\text{OH}$	-113.54697	
$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	-113.92268	-236
$\text{NH}_3$	-55.45254	
$\text{NH}_4^+$	-55.86422	-258
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-94.03005	
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	-94.45392	-266

0.352 u.a. Dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l'écart entre le doublet  $\sigma$  et  $\pi_{\text{CH}}$ , est seulement de 0.162 u.a. L'absence de mélange entre la liaison OH et  $\pi_{\text{CH}}$ , est confirmée par le fait que l'orbitale moléculaire représentant la liaison OH ne contient que très peu de caractère  $\text{CH}_3$  (0.13 sur le carbone et 0.04 sur les hydrogènes).

En solution, la basicité est définie par l'équilibre



Nous avons calculé les supermolécules  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ . La géométrie des deux complexes a été prise identique<sup>17</sup> (Fig 6).

Nous voyons que la basicité de MeOH a plus diminué que celle de  $\text{H}_2\text{O}$  (Tableau 5), ce qui est en accord avec les résultats de Hiraoka, Grimsrud et Kebarle.<sup>21</sup> L'examen des orbitales moléculaires de  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})$  montre que l'énergie de l'orbitale moléculaire correspondant à la liaison OH<sub>1</sub> remonte (-1.04 u.a.) et contient davantage de caractère  $\text{CH}_3$ .  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})$  est donc déstabilisé par rapport à  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ .

Tableau 5. Basicité de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CH}_3\text{OH}$  complexés par une molécule d'eau

Molécules	E (u.a.)	Basicité (kcal/mole)
$\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	-149.93565	42.5
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$	-150.36709	
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	-188.51806	47.3
$\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})$	-188.95678	

Distance O-O dans  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O}) = 2.36 \text{ \AA}$ .

Le même raisonnement permet de comprendre l'ordre de basicité des amines. En phase gazeuse,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est plus basique que  $\text{NH}_3$ , ce que nous avons pu vérifier (Tableau 4)<sup>†</sup>.

#### EFFET D'UN MÉTHYLE

Nous avons vu précédemment que la substitution peut avoir soit un effet stabilisant, soit un effet déstabilisant sur un doublet libre. Si le doublet est de basse énergie (cas de MeOH), l'interaction se fait essentiellement avec les orbitales occupées du substituant, il y a déstabilisation et pratiquement pas de transfert de charge. Si le doublet libre est de haute énergie (cas de l'ion méthylate), l'interaction avec les orbitales vacantes du substituant conduit à une

†Une stabilisation supplémentaire de l'ion ammonium quaternaire produite par l'interaction des orbitales de type  $\pi$  des groupes alkyles avec les orbitales 3d (dont les énergies dépendent beaucoup de la charge nucléaire) ou avec d'autres orbitales de polarisation est possible.

stabilisation et à un transfert de charge. Un groupe alkyle peut donc attirer des électrons même quand il est attaché à un atome électronégatif.

Enfin, dans un cation, la substitution introduit un mélange entre l'orbitale vide p et une (ou plusieurs) orbitales occupées de l'alkyle. Ce mélange abaisse l'énergie de l'orbitale occupée et répartit la charge positive sur un plus grand nombre d'atomes: le cation est stabilisé.

Cette discussion montre que dans les composés saturés, on ne peut guère parler d'un effet inductif des groupes alkyles. Suivant la nature du groupe auquel il est attaché, un reste alkyle peut donner ou recevoir des électrons, stabiliser ou déstabiliser la molécule. En particulier, il ne semble pas qu'on puisse dire que les groupes alkyles soient intrinsèquement attracteurs d'électrons: en phase gazeuse, un groupe méthyle se comporte comme un attracteur dans  $\text{MeO}^-$ , comme donneur dans  $\text{MeOH}$ .<sup>17</sup>

Nous remercions J. M. Lefour et J. E. Todd pour des discussions fructueuses.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>Le laboratoire de Chimie Théorique fait partie du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, associé au CNRS
- <sup>2</sup>J. B. Hendrickson, D. J. Cram et G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1970, p. 304
- <sup>3</sup>J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5986 (1970)
- <sup>4</sup>J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3911 (1971)
- <sup>5</sup>M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2332 (1965); J. I. Brauman, J. M. Riveros et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3914 (1971)
- <sup>6</sup>T. P. Lewis, *Tetrahedron* **25**, 4117 (1969)
- <sup>7</sup>R. B. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5298 (1970)
- <sup>8</sup>J. E. Huheey, *J. Org. Chem.* **36**, 204 (1971)
- <sup>9</sup>W. J. Hehre et J. A. Pople, *Tetrahedron Letters* 2959 (1970)
- <sup>10</sup>P. H. Owens, R. A. Wolf et A. Streitwieser, *Tetrahedron Letters* 3385 (1970)
- <sup>11</sup>D. H. Aue, H. M. Webb et M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4726 (1972)
- <sup>12</sup>J. Long et B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2427 (1973)
- <sup>13</sup>W. M. Schubert, R. B. Murphy et J. Robins, *Tetrahedron* **17**, 199 (1962)
- <sup>14</sup>W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); Nous remercions le Dr. W. J. Hehre d'avoir mis le programme Gaussian 70 à notre disposition
- <sup>15</sup>S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3806 (1973)
- <sup>16</sup>J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, p. 111
- <sup>17</sup>L. Libit et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974)
- <sup>18</sup>M. D. Newton et S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4971 (1971)
- <sup>19</sup>R. T. McIver, J. A. Scott et J. M. Riveros, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2706 (1973)
- <sup>20</sup>P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1837 (1972); P. A. Kollman et L. C. Allen, *Chem. Rev.* **72**, 283 (1972)
- <sup>21</sup>K. Hiraoka, E. P. Grimsrud et P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3359 (1974)