

Quelques idées sur la basicité et la nucléophilie

par J.-P. FOULON,
Lycée Chaptal, 75008 Paris.

L'écriture des mécanismes électroniques, en chimie organique, notamment, permet d'interpréter une réaction connue et de prévoir aussi des nouvelles réactivités (Référence préliminaire). Le but de cet article est d'essayer... de clarifier à travers les lectures de quelques ouvrages et publications, les deux aspects fondamentaux de ces transferts électroniques :

- le point de vue *thermodynamique* : qui est caractérisé par la constante d'équilibre de la réaction envisagée,
- le point de vue *cinétique* : qui précise la vitesse de la réaction à l'aide de la détermination de la constante de vitesse.

I. BASICITE.

C'est une *notion thermodynamique*.

1. Définitions (Réf. 1, p. 16).

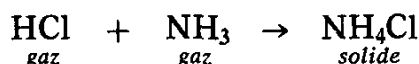
- au sens de Brönsted, une base est une espèce chimique capable de capter un proton,
- au sens de Lewis, une base est une espèce chimique capable de donner un doublet d'électrons.

La position d'un équilibre dépend des stabilités relatives des entités présentes dans les deux membres de l'équation acido-basique (associée) : on peut décrire cela, à l'aide de la formule $\Delta G^\circ = -RT \log K$ où ΔG° est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction, K est la constante d'équilibre de la réaction, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

2. Conséquences et applications (Réf. 2, p. 33).

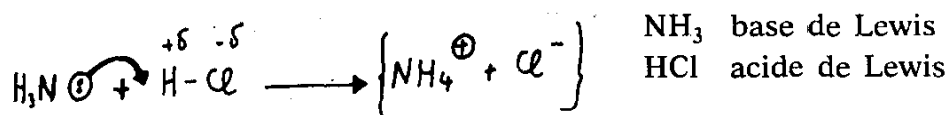
Un acide de Lewis peut « partager » une paire d'électrons fournie par une base de Lewis pour former une liaison de type covalente ;

a) expérimentalement, il est bien connu des élèves que des vapeurs de chlorure d'hydrogène « rencontrant » des vapeurs d'ammoniac donnent des fumées de chlorure d'ammonium suivant la réaction :



Or, le chlorure d'ammonium NH_4Cl est un composé ionique à l'état solide, on peut alors affirmer que HCl cède un H^+ (proton) à NH_3 qui devient NH_4^+ , donc le chlorure d'hydrogène à l'état gazeux peut être considéré ici comme un acide au sens de Brönsted (c'est l'acide chlorhydrique !), de plus NH_3 qui a capté un H^+ est bien sûr une base de Brönsted.

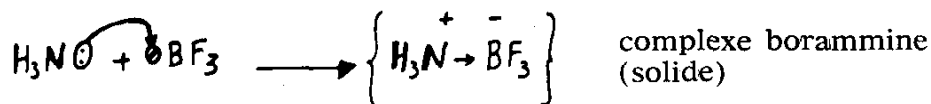
On peut aussi remarquer que le doublet électronique de l'azote de la molécule d'ammoniac a été transféré sur la molécule de HCl qui a donné Cl^- selon le schéma réactionnel suivant :



doublet libre liaison covalente
polarisée

les flèches courbes représentent les transferts biélectroniques, la liaison H-Cl est polarisée grâce à la forte électronégativité du Cl (3) par rapport à celle du H (2,1) dans l'échelle de Pauling ;

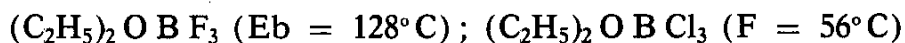
b) le concept de Lewis est particulièrement utile pour expliquer l'acidité d'un acide aprotique (sans proton disponible) comme le trifluorure de bore : BF_3 . En effet, BF_3 est un composé à « orbitale » vacante (on dit parfois à lacune électronique) qui réagit sur l'ammoniac pour donner un composé, complexe solide, stable résultant de la réaction :



doublet libre lacune liaison covalente
électronique dative

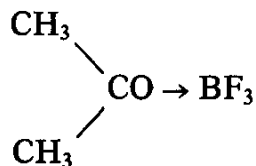
On vérifie sur cet exemple que les bases de Lewis peuvent être des composés ayant des atomes à doublet électronique libre, les acides de Lewis sont des composés ayant des atomes à lacune électronique.

Ainsi les trihalogénures de bore donnent facilement des composés de coordination avec les éthers :



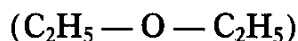
le trifluorure de bore forme aussi des composés de coordination avec les esters, les aldéhydes et les cétones (Réf. 3, p. 372).

Le composé suivant est un solide stable :

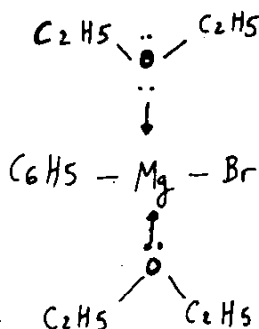


c) en chimie organométallique :

- un dérivé organomagnésien est stabilisé par des éthers jouant le rôle de base de Lewis ; exemple le bromure de phénylmagnésium $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en présence d' « éther » :

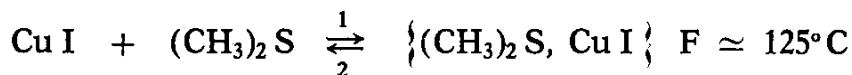


donne un complexe stable, soluble dans l'éther, mais mis en évidence à l'état solide, par étude cristallographique :



(Réf. 4, p. 103)

- ceci peut être obtenu pour des composés du cuivre ; ainsi l'iodure de cuivre (I) réagit avec le diméthylsulfure (travailler sous la hotte !) pour donner un complexe solide, soluble dans un excès de diméthylsulfure (Réf. 5) :

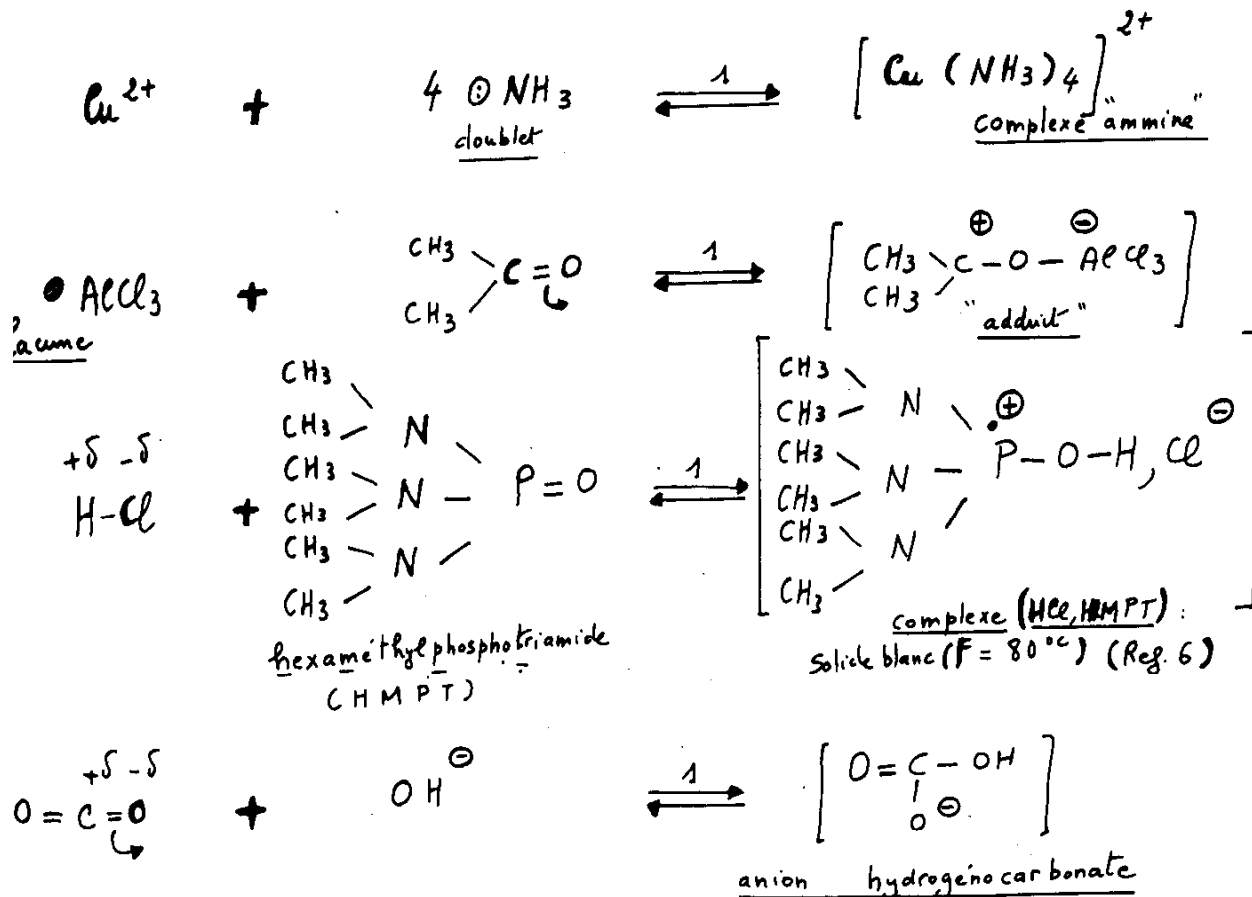


iodure de cuivre (I) diméthylsulfure complexe
(solide) (liquide incolore) (solide blanc)

Comme l'éther pour les dérivés organomagnésiens, le diméthylsulfure a un rôle stabilisant grâce aux doublets de l'atome de soufre vis-à-vis de certains composés organocuvreux difficiles à préparer dans certains solvants, sans ajout de diméthylsulfure ;

d) généralisation :

Les réactions suivantes sont des équilibres acido-basiques au sens de Lewis.

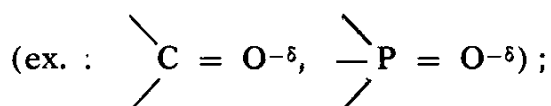


Ce type de réaction justifie l'emploi du chlore d'aluminium AlCl_3 comme initiateur d'entités électrophiles nécessaires à la chloration du benzène et aux alkylations et acylations de Friedel et Crafts par exemple ;

e) en résumé :

1) LES BASES DE LEWIS peuvent être des :

- anions (ex. : OH^-),
- molécules portant une paire d'électrons non partagés (p) (ex. : :NH_3),
- extrémité négative d'une liaison π polarisée :



2) LES ACIDES DE LEWIS peuvent être des :

- cations (ex. : Cu^{2+}),

- molécules portant des atomes présentant une lacune électronique (BF_3 , AlCl_3),
- extrémités positives d'une liaison π polarisée $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^{\delta+} = \text{O} \right)$.

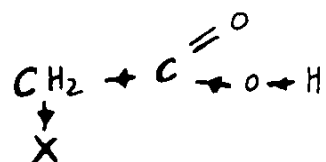
3. Relation entre structure et acido-basicité.

a) ELECTRONÉGATIVITÉ ET EFFET INDUCTIF (Réf. 1, p. 20).

Soient les acides suivants dont les pK_A sont indiqués dans l'eau à 25°C :

acide :	$\text{CH}_3 \text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Cl COOH}$	$\text{CH}_2\text{Br COOH}$	$\text{CH}_2\text{I COOH}$
pK_A :	4,76	2,86	2,96	3,12

On remarque que l'électronégativité décroît du chlore à l'iode ; or l'halogène, atome électronégatif, induit un effet attracteur électronique, qui « exalte » l'acidité de $\text{O}-\text{H}$, ce qui est traduit par le schéma suivant :



on dit que X est un groupement à effet inducteur - attracteur.

Si l'électronégativité de l'halogène diminue, l'« acidité de l'acide » diminue.

b) HYBRIDATION.

Soient les résultats suivants (Réf. 1, p. 21) :

	CH_4	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH} \equiv \text{CH}$
$\text{pK}_\text{A}/\text{eau } 25^\circ\text{C} (*)$	43	37	25
Hybridation de l'atome de C	sp^3	sp^2	sp

On interprète les structures géométriques de ces hydrocarbures par des théories de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques type : sp^3 , sp^2 , sp .

Il est facile de se rendre compte que plus le caractère p augmente dans l'hybridation utilisée, moins l'orbitale hybridée atomique obtenue est électronégative, donc plus le C sera attracteur d'électrons, et la libération d'un H sera défavorisée : ainsi les alcynes vrais donnent les réactions ioniques de substitution de l'atome d'H ; il n'en est pas de même pour les alcanes où les réactions sont homolytiques (radicalaires).

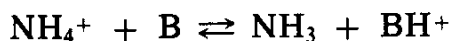
(*) Ces pK_A résultent d'estimations théoriques.

c) SOLVANT.

Attention ! Le choix du solvant modifie bien souvent les prévisions structurales : l'exemple le plus connu est celui des amines.

1) Il est montré que la basicité en phase gazeuse des amines augmente selon leur classe en raison des effets inducteurs électroniques donneurs de plus en plus importants des groupements alkyle.

L'équilibre acido-basique à étudier peut être le suivant :

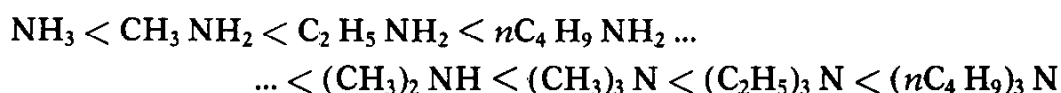


plus la variation d'enthalpie libre standard ΔG° sera négative plus la base B sera forte vis-à-vis de l'ammoniac.

Les valeurs suivantes proviennent de mesures effectuées par spectrométrie de masse et résonance cyclotronique (Réf. 7).

amine	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
ΔG° kJ.mol ⁻¹	- 103,0	- 84,6	- 75,0	- 64,9

ainsi, on obtient la série suivante, par ordre de basicité croissante (en phase gazeuse) :



on vérifie ainsi que l'effet inducteur du groupement alkyle est de plus en plus grand dans la série précédente.

Remarquons que la basicité décroît en phase gazeuse dans la série suivante :



Ceci est conforme au fait que l'effet inductif attracteur de l'atome de fluor se fait de plus en plus « sentir » au niveau de l'atome d'azote, quand le nombre de fluor augmente sur le carbone situé en β de l'azote.

2) Il n'en est pas de même dans un solvant protique comme l'eau où les pK_A des amines à 25°C sont rassemblés dans le tableau suivant (Réf. 7 et 8) :

Amines	$R_3 N$	$R_2 NH$	$R NH_2$	NH_3
$R = C_2H_5$	10,85	11,09	10,80	9,25
$R = CH_3$	9,80	10,73	10,66	—

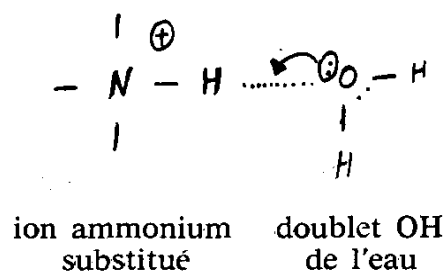
On « voit » que pour l'amine secondaire, l'effet inductif est un facteur important, mais pour l'amine tertiaire, il ne se fait pas « sentir » aussi fortement !

En fait, il faut revenir à la position des équilibres acido-basiques étudiés, à savoir :



Le facteur important à envisager est alors la solvation (hydratation) de l'acide conjugué (ion ammonium substitué) : on sait en thermodynamique (voir plus loin) que la variation d'enthalpie d'hydratation est plus grande en valeur absolue pour un petit cation (I) qu'un gros cation (III) en raison de la plus forte interaction ion (I) - dipôle (du solvant) qui est une force d'attraction électrostatique coulombienne - classique ; de plus, l'ion ammonium (I) est davantage solvaté que (III) par liaison-hydrogène ; il reste 3 atomes d'hydrogène dans (I) et un seul dans (III) selon le schéma suivant :

liaison hydrogène



Il y a donc deux effets antagonistes :

- l'effet inductif donneur des groupements alkyles qui exalte la densité électronique au niveau de l'atome d'azote,
- l'effet de solvation qui stabilise l'ion ammonium formé.

Il est donc possible que l'on passe par un maximum de basicité lors de la substitution progressive de N par des groupements alkyle dans les amines.

3) Remarque :

Des mesures en phase gazeuse et de récents développements théoriques en mécanique quantique (méthode des perturba-

tions d'orbitale moléculaire) ont montré que la filiation de l'acidité des alcools en phase gazeuse correspond à la série suivante :

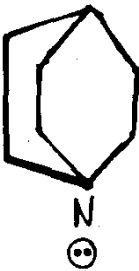
Alcool tertiaire > Alcool secondaire > Alcool primaire
alors qu'en solution aqueuse c'est l'inverse :



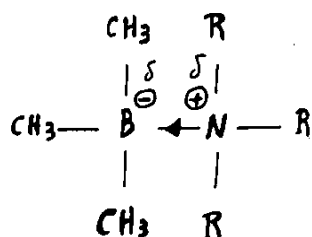
l'interprétation qualitative que l'on peut donner est la polarisabilité (voir plus loin) qui stabilise les anions RO^- en phase gazeuse, tandis que c'est la gêne stérique d'hydratation qui déstabilise les anions en solution aqueuse (Réf. 7, p. 584, tome 1).

d) EMPÊCHEMENT STÉRIQUE (Réf. 9) :

L'étude systématique des réactions entre les bases et les acides de Lewis a permis d'évaluer des constantes d'équilibre des réactions entre les composés alkylbore et des amines, en phase gazeuse comme le montre le tableau suivant :

acide	base	Kd	constante de dissociation des complexes à 100°C
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 	$:\text{NH}_3$	4,6	
↑ lacune	$\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	
électronique	$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	
	$(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$	0,47	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\ddot{\text{N}}$	pas de composé	
	quinuclédine	$1,96 \cdot 10^{-2}$	
			
	doublet		

On voit que si on substitue deux atomes d'hydrogène de l'ammoniac par des groupements méthyle (CH_3), on augmente la basicité (effet inductif croissant) ; mais on constate que cela n'est pas vrai pour la triméthylamine où il y a une gêne stérique considérable dans le complexe formé :



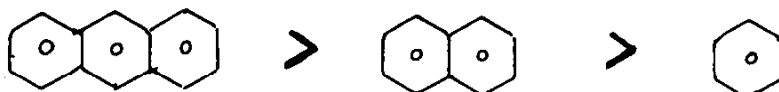
les groupements (R) se repoussent davantage quand $\text{R} = \text{CH}_3$ que lorsque $\text{R} = \text{H}$. D'ailleurs il a été impossible de montrer l'existence d'un complexe d'addition entre la triéthylamine et le triméthylbore, car les groupements C_2H_5 ont un volume spatial bien plus grand que les CH_3 .

Ce n'est pas le cas de la quinuclidé où le doublet de l'azote est vraiment « exposé ».

e) COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE (Réf. 8, p. 300).

Les hydrocarbures aromatiques se comportent comme des bases de Lewis, vis-à-vis d'acides de Lewis; en effet, ils contiennent un grand nombre d'électrons π susceptibles d'être transférés à des acides (accepteurs); des composés d'addition ont même été isolés à l'état solide.

• Plus le nombre de cycles aromatiques augmente, plus les composés d'addition se forment facilement; ainsi :

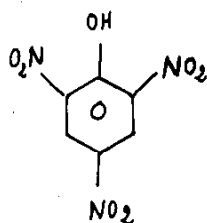


« Anthracène »

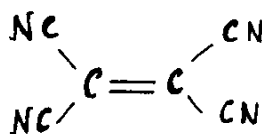
« Naphtalène »

« Benzène »

• Les acides de Lewis sont des composés appauvris en électrons : le fluorure d'hydrogène (HF) liquide, le tétranitrométhane $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, l'acide picrique et le tétracyanoéthylène.



« acide picrique »



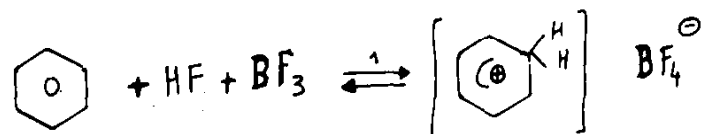
« tétracyanoéthylène »

Par exemple, l'anthracène (riche en électrons π) et le tétracyanoéthylène (où les deux atomes de carbone centraux sont appauvris grâce aux effets attracteurs des groupements $\text{C} \equiv \text{N}$)

donnent un complexe bleu brillant ; l'appel électronique du tétracyanoéthylène est « entendu » par l'anthracène (base de Lewis) : cela réalise un complexe par transfert π de charge : en complexe π .

D'ailleurs, ce type de complexe π a été étudié lors du mécanisme de la substitution électrophile aromatique (Réf. 1, p. 180).

— En effet, si l'on ajoute du benzène à un mélange de HF et BF_3 , il se forme un complexe coloré selon l'équation :



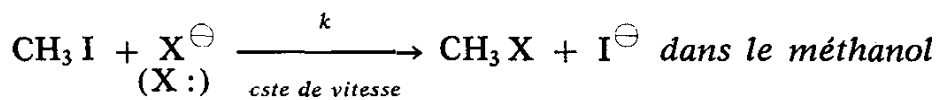
il y a eu fixation d'un proton sur *un* des carbones du noyau : l'entité complexe obtenue est un composé d'addition résultant de la formation d'une liaison covalente σ entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Ces complexes sont des composés, appelés « σ » ; ils sont ioniques et leurs solutions conduisent le courant électrique.

— Si, au contraire, l'on dissout HCl dans du benzène, des expériences ont montré qu'il se forme un complexe d'addition, mais la solution est incolore et ne conduit pas le courant électrique ; il n'y a donc pas ici formation d'ions : l'interaction entre le proton H de HCl et l'électron π du benzène doit être faible : il *n'y a pas de liaison « σ »* covalente, mais simplement un complexe π de transfert de charge entre le benzène et HCl.

L'ouvrage en question fournit une bonne étude des stabilités relatives des complexes « σ » et des complexes « π » pour approfondir les mécanismes de substitution électrophile aromatique (bromation et nitration) (Réf. 1, p. 185).

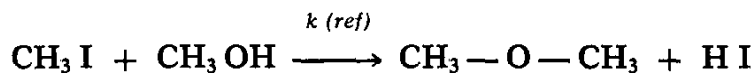
II. NUCLEOPHILIE (Relation avec la basicité).

Il s'agit de l'aspect cinétique cette fois des transferts électroniques précédents : prenons une réaction fort étudiée :



Si un nucléophile est aussi un composé susceptible de donner des électrons, encore faut-il que ce transfert électronique soit rapide pour que $\text{X}^\ominus$ soit considéré comme un « bon » nucléophile !

La nucléophilie de $\text{X}^\ominus$ peut être mesurée par rapport à une réaction prise comme référence, soit :



la nucléophilie η est définie par le rapport :

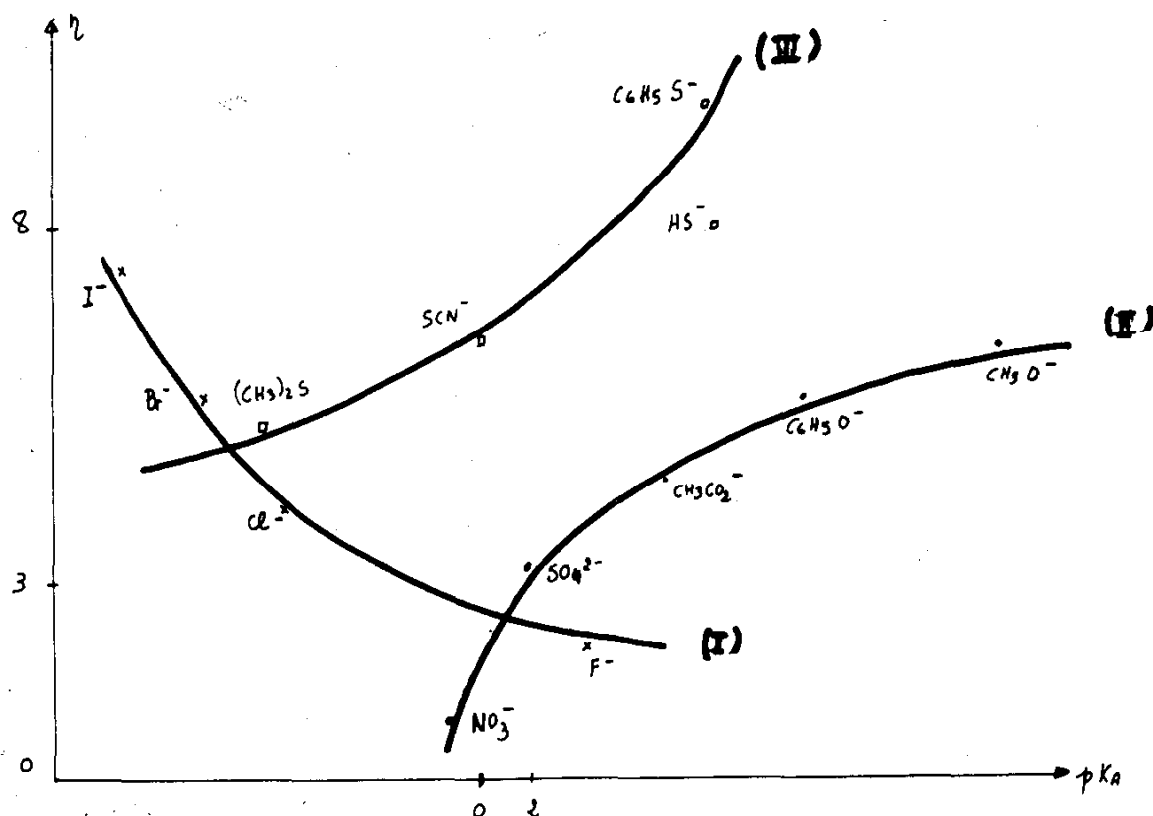
$$\eta = \log \frac{k}{k(\text{ref})}$$

1. Résultats.

Ils sont extraits du tableau p. 207-208 de la Réf. 10.

X^- ou X^+	$\eta_{\text{observée}} (25^\circ\text{C})$	$\text{pK}_\text{A}/\text{eau } X^-/\text{HX}$ (ou X^-/XH^+) à 25°C
NO_3^-	1,5	— 1,3
F^-	2,7	+ 3,4
SO_4^{2-}	3,5	+ 2,0
$\text{CH}_3 \text{CO}_2^-$	4,3	+ 4,7
Cl^-	4,4	— 5,7
$(\text{CH}_3)_2 \text{S}$	5,5	— 5,3
Br^-	5,8	— 7,7
$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}^-$	5,8	+ 9,9
$\text{CH}_3 \text{O}^-$	6,3	+ 15,7
SCN^-	6,7	— 0,7
I^-	7,4	— 10,7
HS^-	8	+ 7,8
$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{S}^-$	9,9	+ 6,5

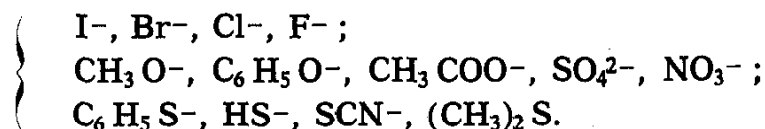
Si on porte graphiquement $\eta = f(\text{pK}_\text{A})$, on obtient les représentations suivantes :



2. Interprétation des résultats.

A priori, il n'y a pas de relation simple entre η et pK_A ... c'est le moins qu'on puisse dire !

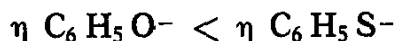
a) En fait, si on classe par « famille » en comparant les nucléophiles selon la nature de l'atome qui va se fixer sur le carbone fonctionnel, on voit apparaître 3 séries nettement différenciées (reliées par les courbes I, II, III) (Réf. 11) :



b) On constate ici, que pour les nucléophiles à oxygène et à soufre : la nucléophilie augmente avec la basicité, alors que c'est l'inverse pour les halogénures.

3. Mise en évidence du facteur polarisabilité :

— Pour une basicité comparable, si l'atome (lié) nucléophile est assez gros, la nucléophilie est exaltée : par exemple :



avec l'atome de S qui est bien plus gros que l'atome d'oxygène.

— De plus, avec des nucléophiles non chargés, la nucléophilie augmente quand on descend dans la colonne de la classification périodique : on observe que PH_3 est un bien meilleur nucléophile que NH_3 (Réf. 2, p. 104).

— On peut interpréter ce résultat en remarquant qu'un atome « volumineux » a des nuages électroniques moins retenus par les noyaux, susceptibles d'être plus facilement déformables par les champs électriques extérieurs (intermoléculaire) notamment celui

créé par le dipôle $\text{CH}_3-\overset{+\delta}{\text{I}}-\overset{-\delta}{\text{I}}$; on dit que les gros atomes sont doués d'une plus grande aptitude à se polariser ; on appelle cette faculté, la polarisabilité.

4. Rôle du solvant (Réf. 12).

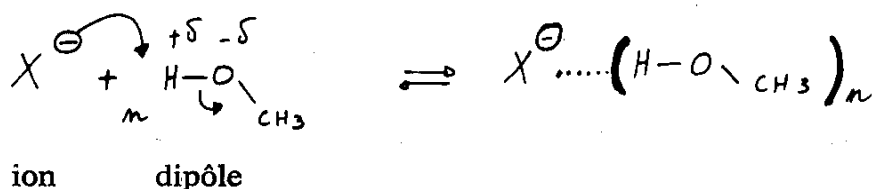
L'influence de la solvation est importante sur le pouvoir nucléophile des anions.

Les résultats précédents montrent que dans le méthanol, la réactivité nucléophile des anions halogénures varie dans l'ordre suivant : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, alors que leur basicité varie dans l'ordre inverse.

La polarisabilité n'est pas le facteur principal pour les halogénures.

a) INTERPRÉTATION :

Le méthanol est un solvant protique (à dipôle $\text{O}-\text{H}$ très polarisé) ; son effet primordial est de bien solvater les anions par interactions « ion-dipôle » stabilisatrices :



Cette solvation par liaisons hydrogène des anions est valable pour tout solvant protique : en particulier l'eau, les alcools (ROH).

De plus, la solvation par liaisons hydrogène est d'autant plus intense que l'anion est petit, c'est-à-dire que pour les anions halogénures, l'« énergie » de solvation varie dans l'ordre suivant : $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; les données thermodynamiques suivantes illustrent ce phénomène :

Anions	I^-	Br^-	Cl^-
$\Delta H_h \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$	-286	-326	-491

où ΔH_h représente l'« enthalpie » d'hydratation de l'anion ; ainsi les ions les plus petits sont mieux hydratés que les gros : un petit

ion crée un champ électrique plus intense qu'un gros ion, et l'interaction ion (X^-) - dipôle ($O-H$ du solvant) est plus grande.

— Donc le caractère nucléophile des petits anions est masqué par cette solvation.

Le caractère nucléophile des anions halogénures dans un solvant protique est donc diminué par cette solvation, et varie par conséquent dans le sens inverse de la basicité.

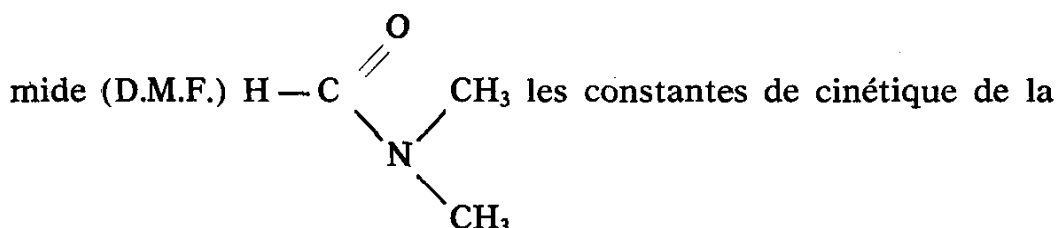
Remarques.

- $HS^\ominus$ est encore moins nucléophile que $C_6H_5S^-$: l'anion hydrogénosulfure est très petit et est très solvatoé par les solvants alcools, eau (voir plus loin).

- Par contre, avec $C_6H_5O^-$ et $C_6H_5S^-$, l'ordre de la variation de la nucléophilie ne change pas si on modifie le solvant : ce sont des anions lourds, peu solvatoables avec les solvants protiques, et le facteur polarisabilité reste ici nettement prépondérant (Réf. 13).

b) LA COMPARAISON NUCLÉOPHILE-BASICITÉ DÉPEND LARGEMENT DU MILIEU :

Ainsi pour les anions halogénures dans le diméthylformamide (D.M.F.)



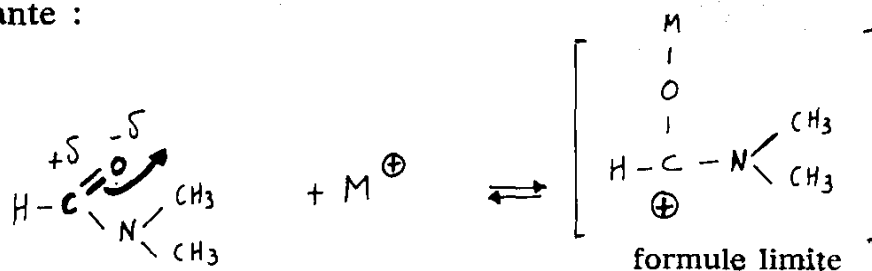
réaction étudiée précédemment sont à $0^\circ C$:

X^- nucléophile	I^-	Br^-	Cl^-
$k/mol^{-1} s^{-1}$	2,6	$1,17 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$

On retrouve là une « filiation » analogue à celle observée pour les autres nucléophiles à soufre et à oxygène où η et pK_A varient dans le même sens.

INTERPRÉTATION :

Le D.M.F. est un solvant aprotique (sans dipôles « H » possibles) et polaire ; son effet primordial est de bien solvater les cations grâce à liaison π polarisée, selon la réaction acido-basique suivante :



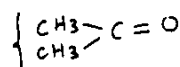
L'anion reste non solvatoé (« nu ») : cette « nudité » permet à cet anion de voir sa nucléophilie exaltée, de varier parallèlement à sa basicité.

Conclusion.

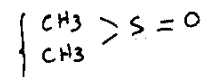
— Lorsque les anions halogénures ne sont pas solvatés, leur pouvoir nucléophile varie dans le même sens que leur basicité.

Ce dernier aspect existe dans d'autres solvants polaires aprotiques, citons par exemple :

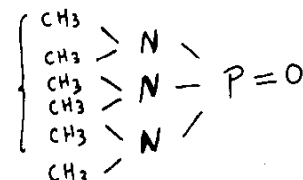
l'acétone : propanone



le D.M.S.O. : diméthylsulfoxyde



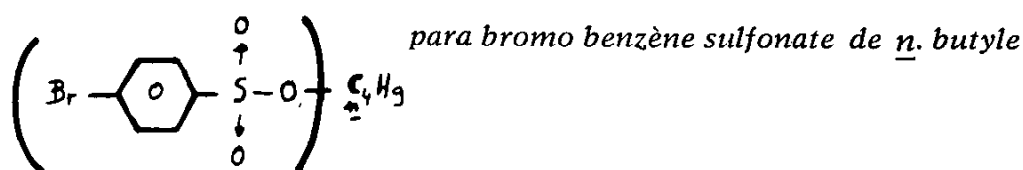
le H.M.P.T. : hexaméthylphosphotriamide



5. Rôle du cation.

Celui-ci peut modifier sensiblement la nucléophilie de l'anion comme le montre l'exemple suivant :

a) On compare à 25°C les nucléophilies des halogénures X^- , dans l'acétone, sous forme de « sels » de lithium (Li^+) ou de tétra *n*. butylammonium $(\text{n C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, vis-à-vis du p. bromo benzène sulfonate de *n*. butyle (Réf. 14) :



groupe « X » partant

« sel »	Li Cl	Li Br	Li I
vitesse relative	1	5,7	6,2
« sel »	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N Cl}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N Br}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N I}$
vitesse relative	68	18	3,7

b) Interprétation :

La réactivité des anions est fonction non seulement du degré de leur solvation mais aussi du degré de leur association avec les cations.

Un anion engagé dans une *paire d'ions* est beaucoup moins nucléophile qu'un anion libre. Or, la facilité que présentent les ions à s'associer est fonction en particulier de leur dimension : les paires d'ions sont d'autant plus solides que les ions en question sont petits ; le cation $\text{Li}^{\oplus}$ qui est très petit a une tendance à attirer (à s'associer) les anions les plus petits (force d'attraction électrostatique), il n'en est pas de même pour le cation tétra *n.* butyl ammonium qui est bien plus gros que $\text{Li}^{\oplus}$; l'attraction électrostatique est faible entre un tel cation et un anion. Dans un solvant peu dissociant comme l'acétone, l'halogénure est retenu (associé) par le cation lithium, ce qui n'est pas le cas dans les tétra *n.* butyl ammonium, de sorte que l'échelle de nucléophilie déterminée sur ces « sels » correspond à celle observée dans les solvants polaires aprotiques (acétone) dans le paragraphe précédent. On peut ajouter que l'ordre de nucléophilie des halogénures de lithium, traduit en fait la variation de la dissociation de la paire d'ions $\text{Li}^{\oplus}$, $\text{X}^{\ominus}$ qui est d'autant plus grande que l'anion est gros (force d'attraction Li^+ , X^- plus faible). La constante de dissociation de LiCl est ainsi 2 300 fois plus petite que celle de LiI ($K_{\text{LiCl}} = 2,7 \cdot 10^{-6}$; $K_{\text{LiI}} = 6,9 \cdot 10^{-3}$) dans l'acétone.

Conclusion.

Dans un solvant peu dissociant comme l'acétone, la réactivité nucléophile des anions $\text{X}^{\ominus}$ varie de la même manière que dans les solvants hydroxylés (protiques) : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ contrairement à leur basicité, alors que pour les halogénures d'ammonium quaternaire, la nucléophilie varie dans le même sens que dans le D.M.F. : $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, parallèlement à leur basicité.

6. Discussion sur la charge d'un nucléophile.

Les réactivités des différents nucléophiles vis-à-vis du bromure de méthyle ($\text{CH}_3 \text{Br}$) dans l'eau à 25°C sont (Réf. 15) :

nucléophile	temps de demi-réaction (<i>h</i>)	vitesse relative
H_2O	1,1	1
$\text{OH}^{\ominus}$	0,07	$1,6 \cdot 10^4$

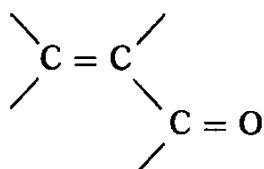
Il s'agit d'un mécanisme SN_2 ; la vitesse est multipliée par un facteur considérable en remplaçant H_2O par OH^- , le doublet dans $\text{OH}^{\ominus}$ est ici une charge réelle et non un doublet non liant comme dans H_2O .

Remarque.

Il faut rappeler ici, que le choix du substrat est fondamental pour mesurer des nucléophilies : si l'on prend, par exemple,

dans des conditions analogues, le bromure de tertiobutyle $[(\text{CH}_3)_3\text{C Br}]$ à la place du bromure de méthyle $(\text{CH}_3\text{ Br})$ le passage de H_2O à OH^- ne modifie pas la vitesse de la réaction de substitution nucléophile ; il s'agit dans ce cas d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ dont l'étape déterminante est unimoléculaire et correspond à l'ionisation de l'halogénure d'alkyle.

Enfin, il peut arriver que les nucléophiles polarisables n'interviennent pas seulement par leur charge mais par une perturbation orbitalaire : au lieu de considérer la densité de charges, il faudra considérer la « hauteur énergétique » de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute : ceci devient très important si le substrat étudié n'est pas du type $\text{R} - \text{X}$ mais d'un type très polarisable comme l'énone par exemple :



(cétone α éthylénique).

Conclusion générale.

A l'heure où dans les programmes de chimie organique de terminale notamment, on introduit la réactivité chimique des amines en indiquant leurs comportements basique et nucléophile, il ne me paraissait pas inutile d'alerter des collègues « non organiciens » de la difficulté à exposer ce paragraphe. J'espère que cet article contribuera à classer davantage les différents facteurs qui interviennent dans ces notions, et suggèrera au lecteur de se reporter aux ouvrages de bases cités en référence et indiqués ci-après, pour approfondir ces notions de thermodynamique (basicité) et de cinétique (nucléophilie) appliquées en chimie organique.

ANNEXE

« DURETE » ET « MOLLESSE » (Réf. 16)

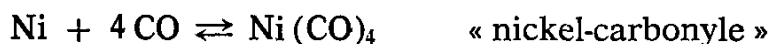
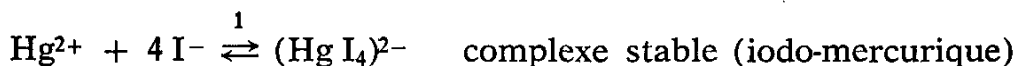
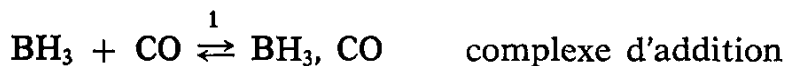
1) Selon Lewis, on a vu qu'un acide pouvait être un corps qui a une « orbitale » vacante et la base possédait un doublet libre. Pearson a introduit un nouveau concept : la dureté, ou la mollesse, selon les critères suivants, pour prévoir, ou interpréter la stabilité d'un certain nombre de complexes :

<i>acide dur</i>	<i>base dure</i>
— « ions » de petite dimension	— « ions » petits
— à orbitales externes peu polarisables	— et peu polarisables
<i>ex</i> : H^+ , $R-C^{\oplus}$, Li^+ $\parallel$ O	<i>ex</i> : H_2O , $OH^{\ominus}$, NH_3 , ROH , $RO^{\ominus}$, $F^{\ominus}$
<i>acide mou</i>	<i>base molle</i>
— « ions » d'assez grosse taille	— « ions » d'assez grosse taille
— polarisables	— polarisables
<i>ex</i> : Cu^+ , Hg^{2+} , BH_3 , Ni	<i>ex</i> : CO , I^-

2) Les complexes d'addition (adduits) sont d'autant plus stables que les interactions entre les acides et les bases (selon Pearson) sont fortes ; les interactions sont fortes dans les cas suivants :

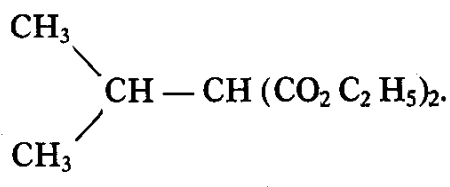
- ACIDE DUR + BASE DURE : (cf. attraction électrostatique),
- ACIDE MOU + BASE MOLLE : (cf. attraction de type covalence).

3) Exemples de réactivité :



— Les fluorures d'acide ($R CO F$) sont très stables, alors que les iodures d'acide ($R CO I$) sont très instables : F^- est une base dure, I^- est une base molle.

— Ainsi $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (base dure) réagira sur le bromo-2 propane pour donner surtout le propène (élimination de HBr); mais l'anion $\ominus\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ conduira essentiellement au produit de substitution nucléophile :



BIBLIOGRAPHIE

- Réf.* : M. JULIA, B.U.P., mai (1974), p. 897.
- Réf. 1* : BRESLOW (Mécanismes Electroniques en chimie organique), Ediscience p. 16.
- Réf. 2* : MESLICH et Coll. (Exercices et problèmes de chimie organique), Coll. Schaum, p. 33.
- Réf. 3* : HESLOP et ROBINSON (Chimie inorganique), Flammarion Sciences, p. 372.
- Réf. 4* : CANTACUZÈNE et Coll. (Chimie organique, t. 2), Coll. Armand-Colin, p. 103.
- Réf. 5* : HOUSE et Coll. (Journal of Organic Chemistry), Vol. 40, n° 10 (1975), p. 1464.
- Réf. 6* : J.-F. NORMANT et Coll. (Bulletin Société Chimique de France), n° 3 (1969), p. 1001.
- Réf. 7* : BARTON et OLLIS (Comprehensive Organic Chemistry), t. 2, p. 34. Pergamon Press.
- Réf. 9* : CRAM et HAMMOND. (Chimie organique), Gauthier-Villars, p. 298.
- Réf. 10* : CAREY et SUNDBERG. (Advanced Organic Chemistry), p. 206-207.
- Réf. 11* : D'après un texte de *travaux dirigés* de Licence de Chimie organique N° 9 (1981) donné à Paris VI.
- Réf. 12* : B. TOHAUBAR (Bulletin Société Chimique de France) (1967), p. 2069.
- Réf. 13* : MARCH (Advanced Organic Chemistry), p. 288.
- Réf. 14* : S. WINSTEIN et Coll. (Tetrahedron Letters) N° 9 (1960), p. 24.
- Réf. 15* : ROBERTO et CASÉRIO (Chimie Organique Moderne), Ediscience, p. 302.
- Réf. 16* : COTTON et WILLKINSON (Inorganic Chemistry), p. 172.
-