

Sur le calcul *a priori* de l'acidité de Brönsted

par Georges TRINQUIER,

C.N.R.S., U.A. 505,

Université Paul-Sabatier, 31062 Toulouse Cedex.

La mécanique quantique nous permet en principe d'atteindre l'énergie totale d'un atome, d'une molécule ou d'un ion, pourvu que le système étudié soit supposé isolé, dans un gaz parfait, au zéro absolu. Tout système tendant à évoluer vers une situation dans laquelle son énergie totale est la plus basse, la connaissance de celle-ci nous fournit des indications thermodynamiques sur, par exemple, la différence de stabilité entre isomères, les sens d'évolution de réactions, les préférences conformationnelles, etc. Il est possible actuellement de résoudre, avec l'aide d'ordinateurs, l'équation de SCHRÖDINGER pour bon nombre de systèmes. Cette résolution, qui nécessite plus ou moins d'approximations selon la taille des espèces étudiées et selon ses moyens, fournit une énergie totale et sa fonction d'onde associée pour le système considéré. Peut-on utiliser de tels calculs pour étudier son acidité ?

1. AFFINITE PROTONIQUE.

Une mesure *a priori* de l'acidité au sens de BRÖNSTED, c'est-à-dire définie comme l'aptitude à donner des protons, peut être réalisée sur une molécule ou un ion quelconque (supposé isolé dans un gaz parfait) en calculant l'énergie totale du système protoné $E(A-H)$ et l'énergie totale du système dans lequel le proton est séparé de la base conjuguée $E(A^- + H^+)$.

Pour des particules isolées, l'énergie d'un acide de formule $A-H$ remonte toujours lors de l'arrachement du proton : $A-H$ est plus stable que $(A^- + H^+)$. Le proton H^+ est en effet une particule très petite qui trouve toujours sur un édifice chimique un endroit de densité électronique suffisante pour venir s'y coller.

La différence d'énergie entre $A^- + H^+$ et $A-H$ est appelée l'« affinité protonique » (AP) de A^- (fig. 1). Elle mesure la

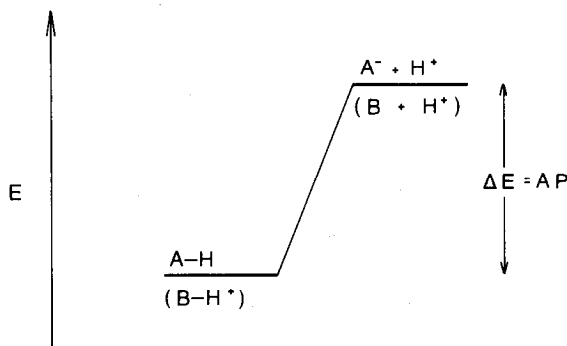


Fig. 1. — Schéma de la définition de l'affinité protonique.

basicité en phase gazeuse de A^- , et donc l'acidité de $A-H$. Toute évaluation de la force d'acidité en phase gazeuse se fera à l'aide de cette grandeur. L'affinité protonique, *a priori* calculable comme simple différence d'énergies totales, (1,2) est aussi mesurable expérimentalement au moyen de diverses techniques dont la plus répandue est la résonance ion-cyclotron (RIC) (3).

Plus l'affinité protonique (qui est par convention positive) augmente, plus A^- est basique et moins $A-H$ est acide. Dans une réaction acido-basique à l'état gazeux, le transfert de proton se fait dans le sens imposé par la plus grande affinité protonique (fig. 2). Grâce à cette grandeur, il est donc possible de

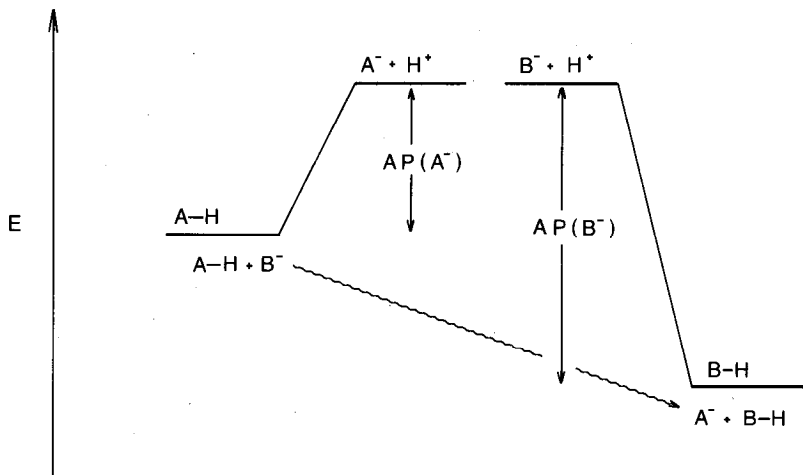
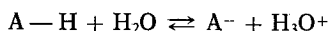


Fig. 2. — Schéma énergétique d'une réaction d'échange protonique en phase vapeur.

définir une échelle d'acido-basicité en phase gazeuse, c'est-à-dire de classer diverses molécules ou ions selon leur plus ou moins grande aptitude à fournir ou capter un proton.

2. ACIDITE EN SOLUTION.

On est en général plus familier avec l'acidité en solution aqueuse, celle qui fait intervenir les ions H_3O^+ . Comment le diagramme énergétique précédent (fig. 2) est-il modifié en présence de molécules d'eau ? Nous savons que H_2O se combine avec H^+ pour former H_3O^+ (4), ion stable, c'est-à-dire d'énergie basse. Cette fois, le déplacement de l'équilibre :



va dépendre non seulement de l'affinité protonique de A^- et de la stabilité de H_3O^+ (c'est-à-dire de l'affinité protonique de H_2O), mais aussi, comme on est en phase liquide, d'un troisième facteur qui est l'interaction de A^- et H_3O^+ avec les molécules d'eau environnantes, encore appelée solvation des ions A^- et H_3O^+ . Ces interactions sont notées $(\text{A}^-, \text{H}_2\text{O})$ et $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$ sur la fig. 3.

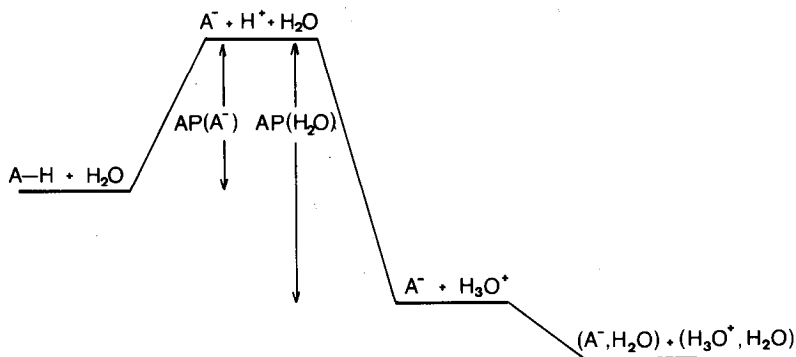


Fig. 3. — Dissociation d'un acide dans l'eau.

Le raisonnement peut être généralisé en remplaçant l'eau par un solvant quelconque (fig. 4). Il advient alors que toute échelle d'acido-basicité en solution doit faire intervenir : (1) les affinités protoniques de la base conjuguée A^- et du solvant X ; (2) l'intensité de la solvation de A^- et XH^+ par les molécules

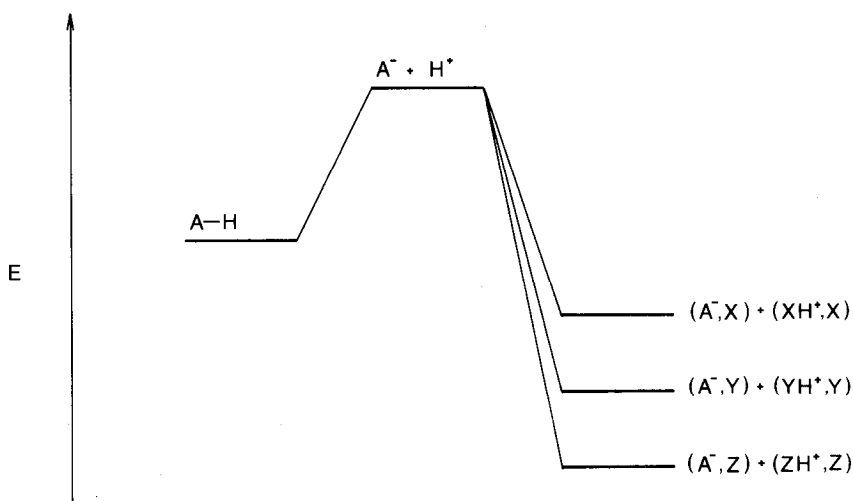


Fig. 4. — Dissociation d'un acide dans différents solvants.

du solvant (ces deux derniers facteurs étant un peu moins facilement accessibles et calculables *a priori* que les premiers). Voilà pourquoi les échelles d'acido-basicité en phase gazeuse et en solution dans divers solvants peuvent être fort différentes. En voici quatre illustrations (5).

La première concerne la basicité de quelques amines (fig. 5). On constatera le changement de position dans l'échelle de basicité, de la pyridine, plus basique à l'état gazeux, et de la monoéthylamine, plus basique en solution aqueuse. Plus généralement pour les amines (fig. 6) l'ordre logique de basicité croissante observé à l'état gazeux :

ammoniac < amines primaires < amines secondaires < amines tertiaires

est modifié en solution aqueuse où amines primaires et amines tertiaires présentent des basicités voisines. Dans la série des monoacides organiques en C_2 , C_3 et C_4 (fig. 7), l'échelle d'acidité observée en phase vapeur, dans laquelle l'acide butanoïque est l'acide le plus fort, est inversée en phase aqueuse où l'acide éthanoïque (acétique) devient l'acide le plus fort. Enfin, la fig. 8 montre l'influence du solvant sur l'échelle d'acidité. Celle-ci est bouleversée lorsque l'on passe de l'eau à l'éthanol. L'éthanol étant un solvant moins polaire que l'eau, les bases conjuguées $CH_2Cl-COO^-$ et CH_3-COO^- y sont donc moins fortement solvatées. Cet effet est plus atténué pour les bases conjuguées $C_6H_5-NH_2$ et NH_3 (11).

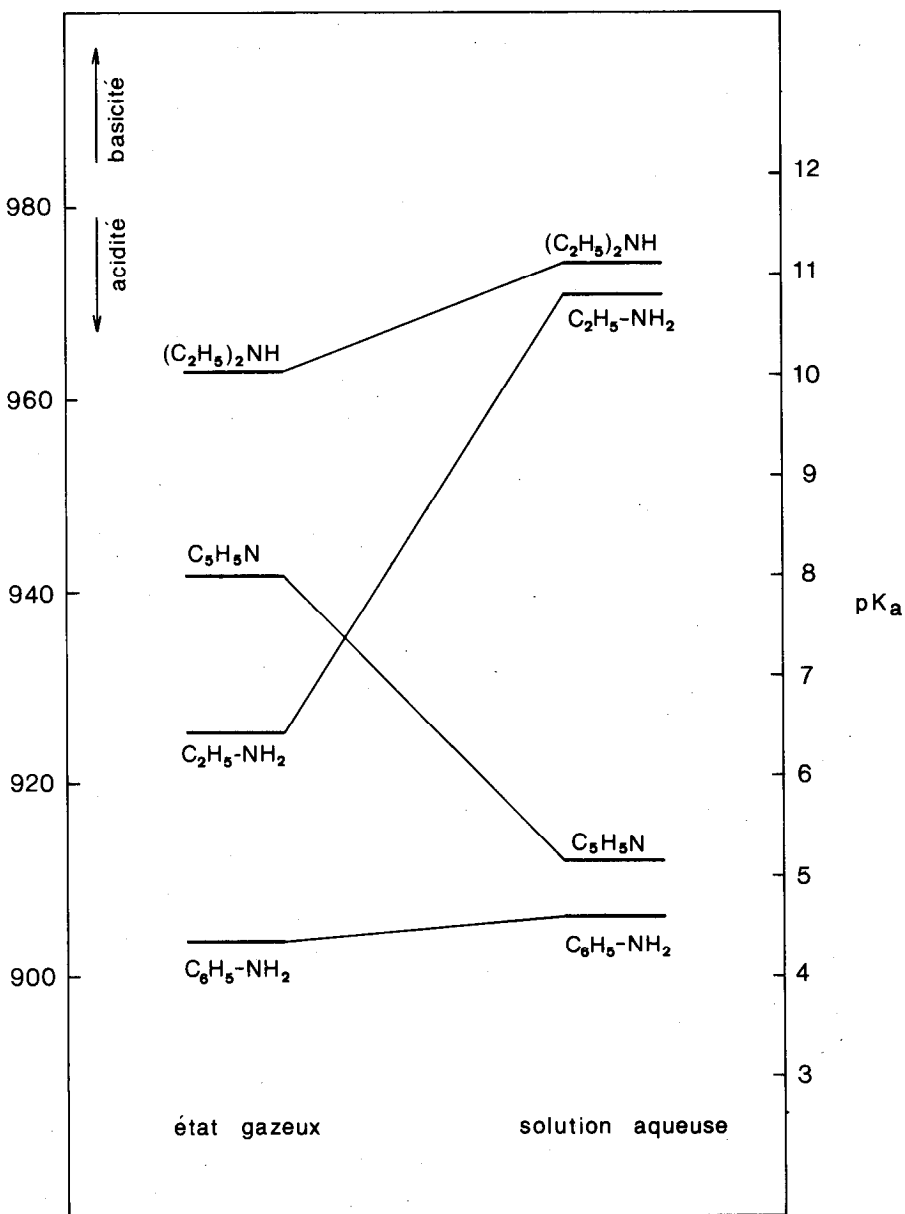


Fig. 5. — Comparaison d'échelles d'acidité en phase gazeuse et en phase aqueuse.

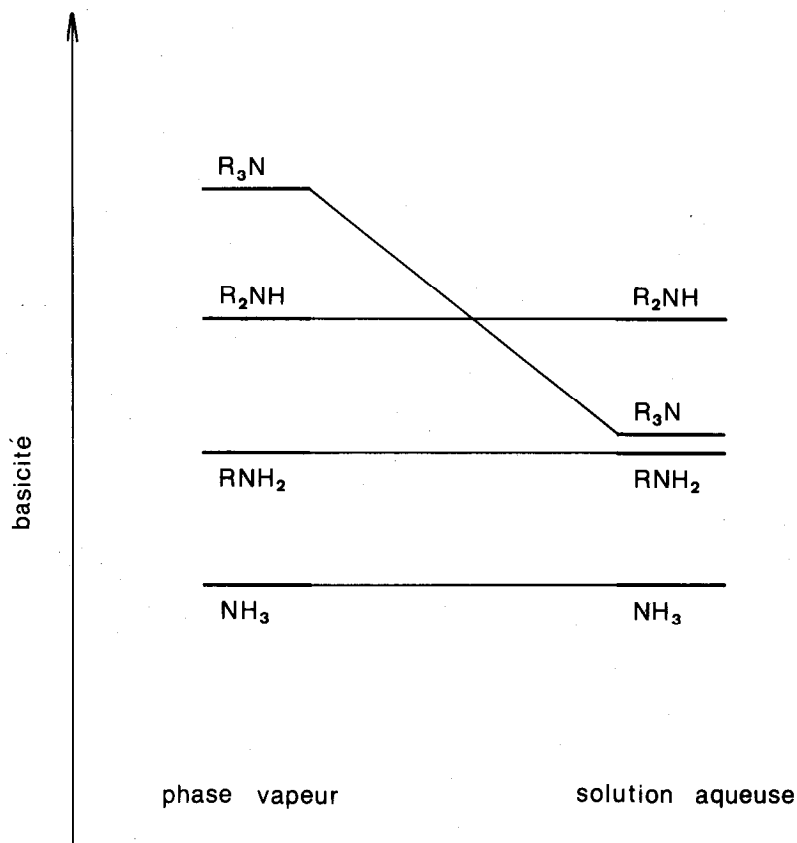


Fig. 6. — Schéma simplifié des échelles d'acidité pour les différentes classes d'amines.

REFERENCES ET NOTES

- (1) En réalité, la différence d'énergies totales ΔE doit être corrigée par la différence d'énergies de vibration de point zéro entre $A^- + H^+$ et $A-H$, si l'on veut approximer l'enthalpie de la réaction de déprotonation (cf. : J.-P. FLAMENT, *J. Chim. Phys.*, 81, 1984, 673). Cette correction (≈ 10 kJ/mol) est en général négligeable devant ΔE (≈ 1000 kJ/mol).
- (2) L. RADOM, « Modern Theoretical Chemistry », Vol. 4, 1977, p. 342.
- (3) C. AGAMI, *Bull. Chem. Soc.*, 5-6, 1974, 869.
- (4) P.-A. GIGUÈRE, *J. Chem. Educ.* 56, 1979, 571.

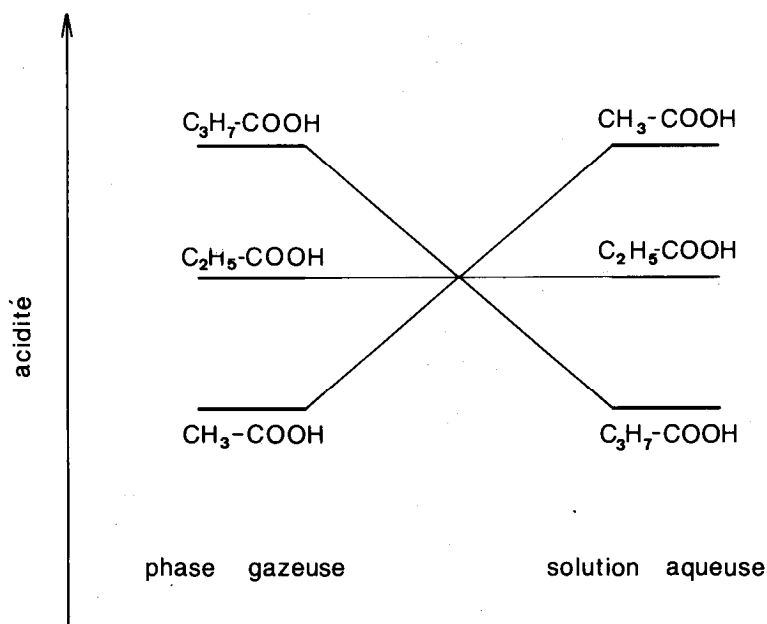


Fig. 7. — Schéma simplifié des échelles d'acidité pour des acides organiques.

- (5) Sources des valeurs utilisées. Fig. 5 : réf. 3 et 6 ; Fig. 6 et 7 : réf. 3 ; Fig. 8 : réf. 3 et 7. Les premiers résultats de RIC sur des alcools ont été publiés dans la réf. 8. Les premiers résultats de RIC sur des amines ont été publiés dans la réf. 9. La réf. 10 constitue la plus récente compilation de données sur les affinités protoniques et les basicités en phase gazeuse.
- (6) O. KAHN, M.-F. KENIG, « Données fondamentales pour la chimie », 1972, p. 54.
- (7) « Dictionnaire de physique et de chimie » (Hachette), tome 3, 1980, p. 31.
- (8) J.-I. BRAUMAN, L.-K. BLAIR, J. Am. Chem. Soc., 92, 1970, 5986.
- (9) J.-I. BRAUMAN, L.-K. BLAIR, J. Am. Chem. Soc., 93, 1971, 3911 ; J.-I. BRAUMAN, J.-M. RIVEROS, L.-K. BLAIR, J. Am. Chem. Soc., 93, 1971, 3914.
- (10) S.-G. LIAS, J.-F. LIEBMAN, R.-D. LEVIN, J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 1984, 695.
- (11) En complément de référence 3, on pourra aussi consulter sur ce sujet en général : M. GRAFFEUIL, Thèse, 1976, ainsi que de nombreux articles parus dans les numéros 579 et 600 du B.U.P.

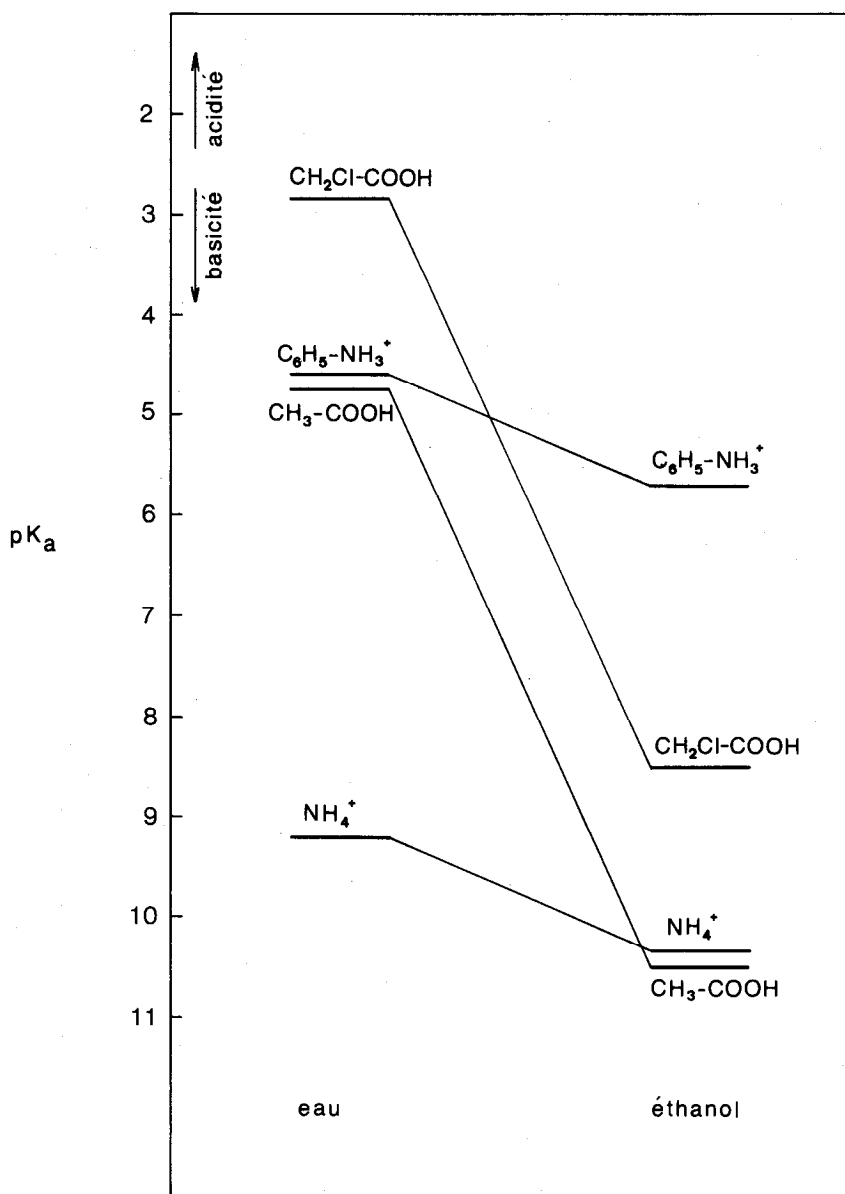


Fig. 8. — Exemples d'échelles d'acidité dans deux solvants différents.