

# Faisons le point

## Évolution du concept d'acido-basicité

par Gaston Levy

(Laboratoire de chimie de coordination du C.N.R.S.,  
B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex et Service de chimie  
C.A.P.E.S.-Agrégation, Université Paul-Sabatier, Toulouse)



Acide, pseudo-acide, super-acide, anti-base, base, attracteur, donneur, électrophile, nucléophile, ligand, coordonné sont quelques-uns des termes qui, convenablement associés, peuvent conduire à des sels, des complexes, des composés d'addition ou de coordination, des adduits ou plus élégamment encore des adduits, bien que ce dernier terme n'ait pas reçu l'aval de l'Académie. Mais, pour parvenir aux ligands innocents ou aux acides durs et mous, quelle évolution de la pensée chimique, et en définitive, quels hommes riches de leurs connaissances, de leur

génie mais aussi de leurs erreurs n'aura-t-il pas fallu !

Dans l'éthymologie latine le mot acide a pour origine le goût aigre associé à cette classe de substances. On pourra noter à cet égard l'analogie avec le concept d'aromaticité primitivement associé à une impression olfactive.

Dès son origine et jusqu'à nos jours la notion d'acidité va soulever des passions vives, souvent acerbes, toujours enrichissantes, comme si devait se réaliser cette prophétie prononcée par Guyton de Morveau en 1786 : « *Tenir la définition des acides, c'est tenir la clef de la chimie* » (1). Successivement, Lavoisier, Davy, Gay-Lussac, Liebig apporteront leur contribution à l'étude de la notion d'acidité. Il en résulte des découvertes importantes mais aussi des affirmations malheureuses, celles-ci étant la conséquence de celles-là. Ainsi, Lavoisier prétend que l'oxygène est présent dans tout acide mais Davy découvre la molécule HCl, un peu tard cependant pour rayer du vocabulaire le mot oxygène synonyme du mot acide dans l'éthymologie grecque.

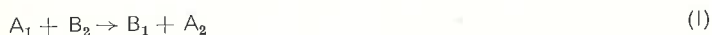
Dès le début aussi l'acidité apparaît comme une propriété potentielle qui se manifeste vis-à-vis d'un réactif antagoniste appelé d'abord alcali, nom arabe (al kali) d'une algue dont on extrait la soude, avant de prendre celui de base que lui donna Rouelle en 1664 (2).

Ce sont les travaux sur la dissociation électrolytique en solution aqueuse qui permirent à Arrhenius de proposer la première véritable théorie des acides et des bases. On sait que selon lui les acides sont des composés qui, dissous dans l'eau, se dissocient en libérant des ions  $H^+$  hydratés, et les bases des composés qui, dissous dans l'eau, se dissocient en libérant des ions  $OH^-$  hydratés. La réaction acide-base se ramène ainsi à la combinaison des ions  $H^+$  provenant de l'acide avec les ions  $OH^-$  provenant de la base et l'idée de « neutralité » résultant de la « neutralisation » d'un acide par une base (ou d'une base par un acide) est ainsi introduite. Cette théorie a l'avantage de permettre un traitement quantitatif de l'acidité en appliquant

la loi d'action de masse aux dissociations des acides et des bases. Satisfaisante pour les solutions aqueuses (bien qu'elle oblige parfois à écrire des formules inadmissibles d'un point de vue structural tel  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) la théorie d'Arrhenius s'avère inadéquate si on veut l'appliquer aux solvants non aqueux pour lesquels il n'est pas toujours possible d'envisager la formation d'ions  $\text{OH}^-$  (solution acétonique anhydre d'ammoniac par exemple). C'est pourquoi une définition plus générale des acides et des bases fut proposée presque simultanément en 1923 par Brønsted (3) et Lowry (4).

Dans cette nouvelle conception de l'acidité on fait abstraction de la nature du solvant. Un acide A est défini comme une espèce chimique ayant tendance à donner un proton (composé protogène) et une base B comme une espèce chimique ayant tendance à accepter un proton (composé protophile), ce qu'on peut écrire :  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{H}^+$ . A tout acide correspond donc une base qui est dite conjuguée et réciproquement toute base possède un acide conjugué. L'intérêt essentiel de la théorie de Brønsted-Lowry est donc d'introduire la notion de couple donneur-accepteur (ici de proton). Par suite, les analogies avec les systèmes oxydo-réducteurs sont très évidentes (5) surtout si on remplace la relation de neutralité électrique inhérente à la théorie d'Arrhenius par celle d'échange protonique (Proton Balance Equation ou P.B.E.) plus représentative de la théorie de Brønsted-Lowry (6).

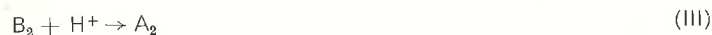
Quoi qu'il en soit, la réaction  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{H}^+$ , où  $\text{H}^+$  représente le proton « nu » et non l'ion hydrogène de composition variable en fonction du solvant ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) est purement théorique, les seules réactions observables étant des réactions d'échange d'ions  $\text{H}^+$  entre deux couples, soit :



qui résulte de :



et :



Il s'en suit qu'une réaction d'échange telle que (I) s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre fonction des activités des espèces en présence mais fonction aussi des variations d'enthalpie libre standard à la température T pour les processus (II) et (III) :

$$\Delta G = \Delta G_{(\text{II})}^\circ + \Delta G_{(\text{III})}^\circ + RT \log \frac{(\text{B}_1) \cdot (\text{A}_2)}{(\text{A}_1) \cdot (\text{B}_2)}$$

Or, enthalpie libre étant synonyme de potentiel chimique, l'acidité apparaît bien comme une propriété potentielle. Mais, ne sachant pas mesurer un potentiel et ne pouvant atteindre qu'une différence de potentiel, il en résulte que l'ensemble des variations d'enthalpie libre standard n'est connu qu'à une constante additive près. Il est donc nécessaire dans la théorie de Brønsted d'utiliser un couple de référence qui est toujours le couple acido-basique du solvant dont l'activité est pratiquement invariable à une température donnée (5). C'est pourquoi dans l'eau on pose  $\Delta G_{\text{H}^+}^\circ = -RT \log (\text{H}_2\text{O})$  ce qui permet de caractériser un couple acide-base A/B par un seul paramètre : le pK du couple défini par  $\Delta G_{\text{H}^+} = -RT \log K$ . Moyennant quoi, il existe un ordre universel d'acidité dans un solvant donné : l'ordre des pK, l'acidité d'un couple étant d'autant plus forte que le pK du couple est plus faible.

Remarque. Le couple acide-base est parfaitement caractérisé par sa constante K. Il est dès lors inutile d'envisager, comme le font encore de trop nombreux manuels d'enseignement, des listes de pK<sub>A</sub> et de pK<sub>B</sub> parfaitement justifiées dans la théorie d'Arrhenius mais inopportunes dans la théorie de Brønsted-Lowry. Dire que le pK<sub>B</sub> de l'ammoniac est égal à 4,75 c'est dire que le pK du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est égal à 9,25.

Pour intéressante et cohérente qu'elle soit la conception de Brønsted et Lowry n'est pas parfaite. D'abord les échelles d'acidité ou de basicité obtenues ne sont valables que pour un solvant donné ; mais surtout, il s'agit là d'une conception protonique qui particularise une entité chimique (le proton) et restreint de ce fait le phénomène très général que constitue l'acidité.

En combattant selon sa propre expression « le culte du proton », Lewis a généralisé la notion d'acidité car il l'a ramenée à un phénomène électronique qui paraît plus satisfaisant pour l'étude des liaisons chimiques qui s'établissent lors des interactions acide-base (7). Il ne pouvait se douter encore qu'en remplaçant le culte du proton par celui du doublet d'électrons il allait être à l'origine d'une nouvelle

guerre de religion. Quoi qu'il en soit, le passage de la conception protonique de l'acidité à la conception électronique a pour conséquence une plus grande généralité de cette propriété potentielle mais, en contrepartie, il devient difficile d'effectuer un classement même qualitatif des acides et des bases qui soit universel. Cela résulte du fait qu'il n'y a pas dans la théorie de Lewis une référence naturelle exploitable contrairement à la théorie de Brønsted où le proton joue un rôle particulier et permet d'établir une échelle univoque des couples acide-base par la détermination des pK. Dans la théorie de Lewis il y a autant d'échelles qu'il y a de références possibles et il n'y a aucune raison de choisir une référence plutôt qu'une autre. Comme on peut le voir sur le tableau 1 dire que  $\text{OEt}_2$  est un meilleur donneur que  $\text{SEt}_2$  n'a aucun sens si on ne précise pas quels sont les réactifs antagonistes.

Tableau 1.  
Exemple de l'influence de l'accepteur sur l'enthalpie de complexation.

Donneurs	$\Delta H$ (kcal. mol <sup>-1</sup> )	
	$\text{I}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{NEt}_3$	12,0	9,1
$\text{OEt}_2$	4,2	6,0
$\text{SEt}_2$	7,8	4,6

On voit donc que dans la théorie de Lewis il n'y a pas d'ordre universel d'acidité possible comme l'a très justement remarqué Pearson : « *It is not possible to write down any universal order of acid or base strength* » (8).

Or, la nécessité d'une étude quantitative de l'acidité au sens de Lewis est primordiale si on veut éviter les erreurs que commettent parfois les chimistes sur l'interprétation de leurs résultats expérimentaux en se contentant d'une approche qualitative qui masque souvent la vérité et qui fait écrire à Drago : « *The literature of Lewis acid-base chemistry is loaded with incorrect concepts and wild speculations. This situation arose because imaginative chemists have attempted to explain the results of their experiments in qualitative ways* » (9). Combien de rétrocoordinations, d'effets stériques ou d'électronégativités n'a-t-on pas proposé pour expliquer des expériences insuffisamment exploitées sur le plan quantitatif.

Cet article a donc pour objectif essentiel un réexamen critique de la notion d'acidité au sens de Lewis et particulièrement sous son aspect quantitatif. Pour cela, nous utiliserons les résultats que nous avons obtenus lors d'une étude expérimentale des interactions acide-base entre certains dérivés dialkylés du groupe  $\text{II}_B$  de la classification périodique (Zn, Cd, Hg) et un certain nombre de bases de Lewis usuelles (trialkylamines, -phosphines, oxydes et sulfures d'alkyle) (10). Auparavant nous voudrions attirer l'attention sur trois problèmes fondamentaux : la notion de « paire libre » des bases de Lewis, le choix du paramètre thermodynamique d'étude de l'interaction acide-base, le rôle du solvant.

#### La notion de « paire libre » des bases de Lewis

Par raison de symétrie les paires libres de l'oxygène et du soufre dans les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  sont régies par des orbitales de pur type p essentiellement non liantes, tandis que celles de l'azote et du phosphore dans les molécules  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$  sont partiellement liantes. Il en résulte que dans les spectres photoélectroniques ultraviolets l'ionisation de la paire libre (féminin, singulier) de l'oxygène dans la molécule d'eau (Figure 1) se traduit par un pic plus fin que l'ionisation de la paire « pseudo-libre » de l'azote dans la molécule d'ammoniac dont le pic présente du reste une structure vibrationnelle (Figure 2) (10).

Il est également surprenant de constater que les paires libres correspondant à un même atome n'ont pas toujours la même énergie d'ionisation. Ainsi, les molécules  $\text{HX}$ , X étant un atome d'halogène, ont deux paires libres dégénérées de type p et une paire libre de type s qui a un potentiel d'ionisation plus élevé.

Comme conséquence de ces observations, on peut signaler la définition de Drago des acides et des bases de Lewis qui fait référence à la notion de densité électronique et non à celle de paire libre : « *In modern usage, a Lewis acid is defined as any substance capable of accepting electron density and a Lewis base as any substance capable of donating electron density* » (9). Cette définition qui démystifie le culte du doublet a peut-être l'avantage de généraliser encore plus la notion d'acidité mais on peut évidemment se demander s'il s'agit bien d'un avantage et si, à trop vouloir généraliser, on ne risque



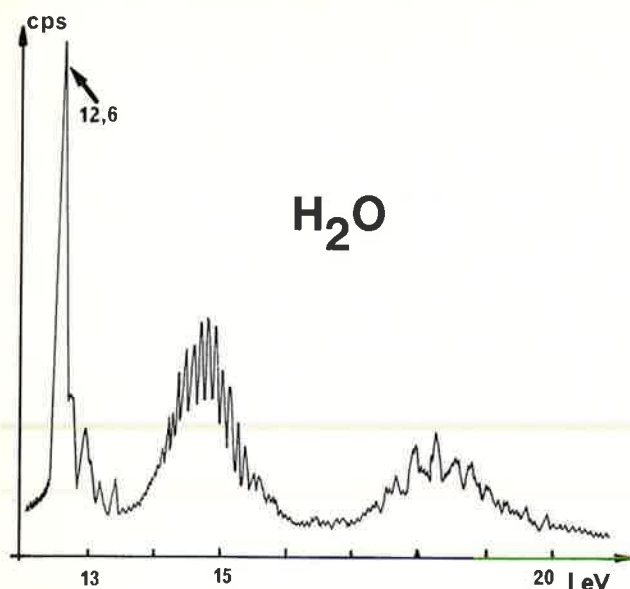


Figure 1.  
Spectre photoélectronique de la molécule H<sub>2</sub>O.

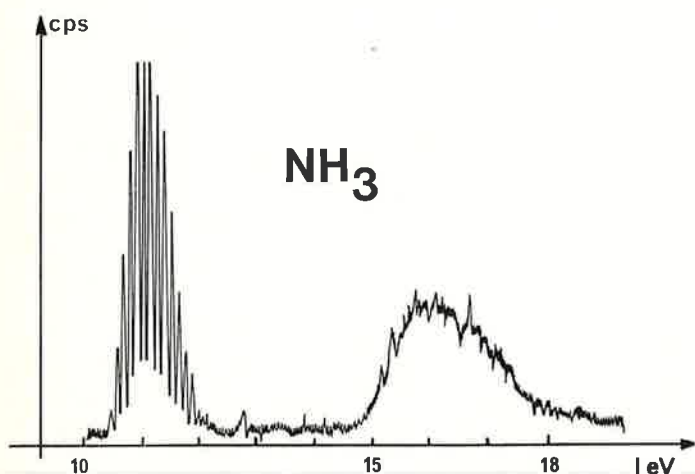


Figure 2.  
Spectre photoélectronique de la molécule NH<sub>3</sub>.

pas de ne plus pouvoir distinguer une réaction acide-base d'une autre réaction.

Quoi qu'il en soit, les considérations qui précèdent montrent qu'il y a certainement là matière à réflexion pour ceux qui, enseignant la chimie physique ou la chimie organique, utilisent parfois avec exagération le concept de l'hybridation, le modèle de Gillespie ou le don du doublet d'électrons.

#### Le choix du paramètre thermodynamique d'étude de l'interaction acide-base

Le concept de force étant d'un abord délicat c'est naturellement par l'intermédiaire de manifestations énergétiques qu'on pourra le mieux traduire les interactions acide-base. Dès lors se pose le choix du paramètre thermodynamique le mieux adapté : enthalpie H ou enthalpie libre G. Ce choix est fondamental et nous pensons que certaines incompréhensions au niveau des théories viennent de ce que les uns utilisent ΔH et les autres ΔG.

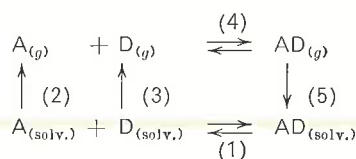
Si on veut chiffrer l'interaction acide-base, il faut utiliser ΔH car c'est une mesure de l'énergie interne du système donc des forces de liaison puisque ΔH = Q<sub>p</sub> comme ΔU = Q<sub>v</sub>.

Si on veut raisonner en terme de stabilité du complexe formé, alors il faut utiliser ΔG directement relié à la constante de stabilité de l'adduit. On remarquera que les théoriciens calculent au zéro absolu, c'est-à-dire que pour eux ΔG = ΔH, ce qui ne les empêche pas d'étudier, avec succès, des problèmes de réactivité où interviennent des modifications de désordre de réaction c'est-à-dire d'entropie laquelle apparaît

pour eux comme « un sauvetage tautologique de la thermodynamique » (\*).

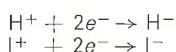
#### Le rôle du solvant

Au premier rang des causes d'erreurs sur l'interprétation des résultats expérimentaux figure la sous-estimation du rôle joué par le solvant. Il faut bien voir que la notion de solvant inerte est une notion idéale. Si on considère en effet le cycle thermodynamique suivant relatif à un système accepteur-donneur, on voit qu'en opérant dans un solvant l'enthalpie de complexation mesurée est la somme de quatre termes puisque ΔH<sub>1</sub> = ΔH<sub>2</sub> + ΔH<sub>3</sub> + ΔH<sub>4</sub> + ΔH<sub>5</sub>.



Or, souvent les valeurs de ΔH<sub>2</sub>, ΔH<sub>3</sub> et ΔH<sub>5</sub> sont du même ordre de grandeur que ΔH<sub>4</sub>, l'étape (4) étant la seule qui puisse être interprétée en termes de structure électronique des acides et des bases. On comprend donc la nécessité d'avoir à construire des modèles d'interaction moléculaire basés sur les enthalpies de formation des adduits en phase gazeuse pour être sûr que les valeurs thermodynamiques soient exemptes d'énergie de solvation laquelle est invariablement associée aux systèmes étudiés en phases condensées (9).

Ceci dit, l'acidité étant une propriété potentielle, si on ne peut pas, comme on l'a vu, établir une échelle unique de force qui ne dépende que d'un seul paramètre, il paraît nécessaire d'effectuer la caractérisation d'un acide ou d'une base par deux paramètres au moins. En conséquence, si on traduit la réaction acide-base par une équation mathématique, il faudra que celle-ci comporte au minimum quatre paramètres : deux relatifs à l'acide et deux relatifs à la base. Ce point est essentiel. La seule possibilité de traduire une interaction acide-base au sens de Lewis par une équation à deux paramètres serait de retrouver pour cette théorie la notion de couple acide-base qui est le fondement de la théorie de Brønsted et qui disparaît dans celle de Lewis. C'est ce qu'a essayé de faire Bjerrum en introduisant des couples base-antibase du type :



où H<sup>+</sup> et I<sup>+</sup> sont les antibases respectives de H<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> (11). Un tel concept demeure malheureusement très qualitatif car il n'est pas possible de mesurer la densité électronique d'échange entre deux couples, le 2 de 2e<sup>-</sup> étant « idéalisé » d'après ce que nous avons dit précédemment sur les paires libres.

Historiquement la nécessité des quatre paramètres n'est pas apparue de façon intuitive au chimiste qui s'est d'abord préoccupé de justifier des classements d'acides ou de bases en deux catégories, classements effectués à partir de critères physiques ou chimiques.

Ainsi Fajans distingue le pouvoir polarisant des cations, c'est-à-dire des acides et la polarisabilité des anions, c'est-à-dire des bases ce qui conduit à envisager des liaisons ioniques ou des liaisons covalentes (12). Il élabore ainsi, sans le dire, une théorie à deux paramètres : le pouvoir polarisant des acides et la polarisabilité des bases. On voit bien en filigrane ce que seraient les quatre paramètres nécessaires : pouvoir polarisant et polarisabilité des acides, polarisabilité et pouvoir polarisant des bases, ce qui conduirait directement à des liaisons à la fois ioniques et covalentes.

Tableau 2.

Constantes de stabilité (Log K) relatives à la formation de complexes des ions Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> en solution aqueuse.

Ion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	0,77	-0,19	-0,6	-1,3
Cd <sup>2+</sup>	0,57	1,59	1,76	2,09
Hg <sup>2+</sup>	1,03	6,74	8,94	12,87

(\*) C. K. Jørgensen, communication personnelle.

Ce sont ensuite Ahrlund, Chatt et Davies qui proposent une classification des acides en deux catégories : ceux à caractère A et ceux à caractère B, en se basant sur un critère chimique à savoir l'ordre de complexation aux anions halogénés (13).

Les résultats du tableau 2 montrent que dans le groupe II<sub>B</sub>, par exemple, le zinc a un caractère A (séquence de fixation des anions halogénés : F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>) tandis que le cadmium et le mercure ont un caractère B (séquence de fixation : F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>). On peut évidemment regretter comme Jørgensen que la dénomination A ou B puisse être associée dans l'esprit des chimistes avec la même dénomination relative aux sous-groupes de la classification périodique (14). Ainsi les éléments Ca, Sr et Ba du groupe II<sub>A</sub> seraient de type A, tandis que les éléments Zn, Cd et Hg du groupe II<sub>B</sub> seraient de type B. Une telle analogie pour intéressante qu'elle soit n'est pas entièrement fondée comme le montre le tableau précédent.

C'est donc Pearson qui suggéra en 1963 de remplacer les notions de caractère A ou B par celles de comportement dur ou mou, en étendant les séquences de fixation des atomes donneurs vis-à-vis des acides (tableau 3) et en classant les bases par rapport à deux acides particuliers, l'un typiquement dur : le proton H<sup>+</sup>, l'autre typiquement mou : le cation CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>. Ainsi naissait la théorie des acides durs et mous ou théorie H.S.A.B. (Hard and Soft Acids and Bases) qui permet de classer les acides et les bases en durs, mous ou intermédiaires (15). L'interaction entre réactifs durs étant essentiellement ionique et l'interaction entre réactifs mous essentiellement covalente, Pearson traduisit ces faits par un principe qui porte son nom : les acides durs préfèrent se lier aux bases dures et les acides mous préfèrent se lier aux bases molles. Ce principe fondamental de la théorie H.S.A.B. est complété par la règle symbiotique de Jørgensen : étant donné un atome central entouré de ligands durs, cet atome pourra éventuellement se fixer à d'autres ligands durs et inversement, un atome central entouré de ligands mous pourra éventuellement se fixer à d'autres ligands mous. Ainsi, dans BF<sub>3</sub> la présence de F(-1) dur autour de l'atome central B fait que cet acide s'additionne de préférence aux bases dures et on justifie ainsi la plus grande stabilité de F<sub>3</sub>B. OR<sub>2</sub> par rapport à F<sub>3</sub>B. SR<sub>2</sub>. Par contre, la présence de H(-1) mou dans BH<sub>3</sub> fait que cet acide s'additionne de préférence aux bases molles et on justifie ainsi la plus grande stabilité de H<sub>3</sub>B. SR<sub>2</sub> par rapport à H<sub>3</sub>B. OR<sub>2</sub> (16).

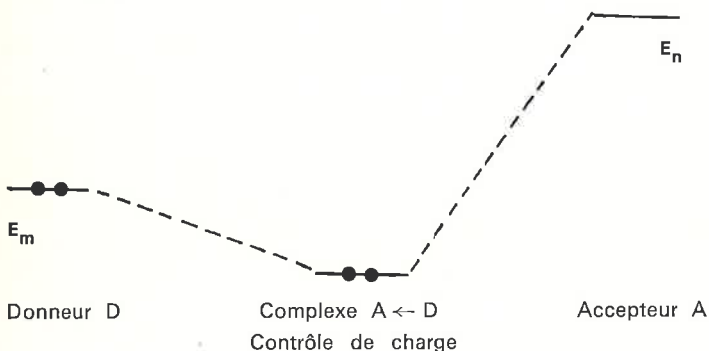
Tableau 3.

Séquences de fixation des atomes donneurs sur les acides durs et mous.

Classe A ou acides durs →	→	N ≫ P > As > Sb
		O ≫ S > Se > Te
		F ≫ Cl > Br > I
Classe B ou acides mous →	→	N ≪ P < As < Sb
		O < S < Se < Te
		F < Cl < Br < I

Pour être complet sur cette théorie des acides durs et mous signalons que Klopman en a donné une interprétation qui utilise les énergies des orbitales frontières (Figure 3) (17). Quand les deux réactifs sont durs, les orbitales frontières HOMO de la base (ou du donneur) et LUMO de l'acide (ou de l'accepteur) sont très différenciées en énergie : l'interaction est de type ionique et on a un contrôle de charge. Dans le cas où les deux réactifs sont mous, les énergies des orbitales frontières sont peu différenciées : on a une interaction covalente avec un contrôle frontalier. Ici encore on voit bien où est le défaut de la théorie qui n'envisage que deux paramètres : l'orbitale HOMO de la base et l'orbitale LUMO de l'acide au lieu des quatre qui seraient nécessaires à savoir les orbitales HOMO et LUMO de la base d'une part, les orbitales LUMO et HOMO de l'acide d'autre part.

$$|E_m - E_n| \gg 0$$



$$|E_m - E_n| \approx 0$$

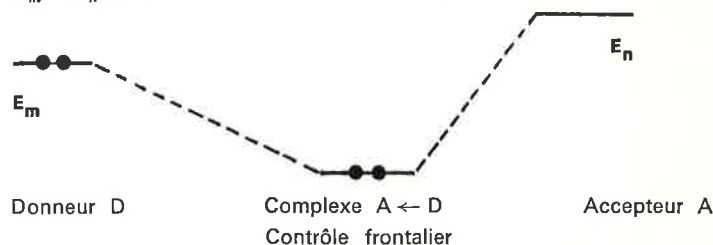


Figure 3.

Interprétation de Klopman de la théorie H.S.A.B.

Si la théorie de Klopman représente une approche quantitative de l'interaction acide-base, elle demeure purement mathématique. Les autres théories ou classifications sont qualitatives (du moins à l'origine). Or, ce que recherchait Drago c'était un modèle quantitatif permettant d'interpréter les résultats expérimentaux. C'est pourquoi il développa sa propre théorie : « *These qualitative explanations, whether they be hard-soft or ionic-covalent or class A-class B, all suffer from the arbitrary way in which they are employed. What is needed is a quantitative assessment of the essential factors which can contribute to donor strength and acceptor strength* » (9).

Le point de départ de la théorie de Drago est la description de Mulliken de la liaison donneur-accepteur. Celle-ci est représentée par une orbitale moléculaire qui est une combinaison linéaire des fonctions d'onde responsables des interactions covalentes et électrostatiques, soit :

$$\Psi = a\Psi_{cov.} + b\Psi_{elec.}$$

Pour un composé à prédominance ionique possédant un moment dipolaire important, on a  $b > a$ , tandis que pour un composé à prédominance covalente en l'absence de moment dipolaire on a  $a > b$ . Ceci étant, une équation enthalpique à double échelle et à quatre paramètres a été proposée par Drago et Wayland (18) pour prévoir les enthalpies de formation des complexes acide-base de Lewis en phase gazeuse, ou à la rigueur en milieu peu solvant. Cette équation est la suivante :

$$\Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

Deux paramètres empiriques  $E_A$  et  $C_A$  sont attribués à chaque acide et deux autres  $E_B$  et  $C_B$  à chaque base. A l'origine  $E_A$  et  $E_B$  représentaient la capacité de l'acide et de la base à interagir de manière électrostatique et  $C_A$  et  $C_B$  leur aptitude à former des liaisons covalentes. En utilisant les enthalpies expérimentales obtenues lors de l'interaction de l'iode avec une série d'alkylamines et en imposant :

$$C_B = a \cdot R_D, R_D \text{ étant la réfraction molaire de la base,}$$

et :

$$E_B = b \cdot \mu, \mu \text{ étant le moment dipolaire de la base,}$$

les paramètres  $E_B$  et  $C_B$  des amines ont pu être déterminés, puis les paramètres  $E_A$  et  $C_A$  du phénol en considérant les enthalpies de réaction de celui-ci avec les alkylamines précédentes. Les paramètres des autres acides et bases ont ensuite été obtenus à partir de 280 valeurs d'enthalpies expérimentales. Une formulation matricielle et l'emploi de programmes appropriés ont permis de déterminer les valeurs des paramètres qui donnent la meilleure corrélation entre les enthalpies mesurées en phase gazeuse et celles calculées d'après l'équation de Drago. En dépit de l'arbitraire de la méthode l'accord est satisfaisant à 0,5 % près. Le tableau 4 rassemble les valeurs des paramètres E et C de quelques acides et bases de Lewis. Nous y avons fait figurer les valeurs approximatives des paramètres  $E_A = 7,7$  et  $C_A = 0,9$  du diméthylzinc ZnMe<sub>2</sub>, valeurs que nous avons déterminées à partir de résultats expérimentaux (10).

Remarque. Le modèle ionique-covalent de Drago, qui reflète ainsi le modèle de Mulliken, est imposé en fixant le nombre minimum de paramètres qui conduisent à une solution unique. Celui-ci est égal à quatre, ce qui semble logique pour une double propriété potentielle à deux paramètres, et les références choisies arbitrairement sont les suivantes :

{ Iode .....	$C_A = 1,00$
{ Iode .....	$E_A = 1,00$
{ Sulfure de diéthyle .....	$C_B = 7,40$
{ N,N-diméthylacétamide .....	$E_B = 1,32$



C'est parce qu'elle ne nous paraît pas critiquable sur le plan conceptuel que nous avons choisi cette théorie et que nous allons l'utiliser pour la discussion des autres théories. Insistons sur le fait que Drago a démontré que les quatre paramètres envisagés n'étaient pas superfétatoires et que l'interaction acide-base ne peut se représenter au moyen de deux paramètres seulement qu'à la condition restrictive  $E/C = Cte$ , condition dont on peut voir sur le tableau 4 qu'elle est rarement satisfaite.

C'est pourquoi certains concepts sont criticables, en particulier celui du « nombre donneur » de Gutmann (19). Celui-ci se propose de réaliser un classement universel des bases en utilisant un seul paramètre pour les définir : l'enthalpie qui caractérise la formation de l'adduit entre une base donnée et un acide particulier  $SbCl_5$  dans un solvant le dichloro-1,2-éthane. Le classement, en fait, n'est possible que pour des bases qui sont telles que les rapports  $E/C$  de leurs paramètres dans la théorie de Drago soient sensiblement voisins, ce qui limite très sérieusement l'étendue d'application de ces « nombres donneurs ».

Tableau 4. Valeurs des paramètres E et C de quelques acides et bases de Lewis.

Acide	$E_A$	$C_A$	$C_A/E_A$
$BMe_3$ .....	6,14	1,70	0,28
$AlMe_3$ .....	16,90	1,43	0,09
$AlEt_3$ .....	12,50	2,04	0,16
$GaMe_3$ .....	13,30	0,88	0,07
$GaEt_3$ .....	12,60	0,59	0,05
$InMe_3$ .....	15,30	0,65	0,04
$ZnMe_2$ (*) .....	$\approx 7,7$	$\approx 0,9$	0,12

Base	$E_B$	$C_B$	$C_B/E_B$
$NH_3$ .....	1,36	3,46	2,54
$NHMe_2$ .....	1,09	8,73	8,01
$NMe_3$ .....	0,81	11,54	14,25
$NEt_3$ .....	0,99	11,09	11,20
$NCMe$ .....	0,89	1,34	1,51
$OEt_2$ .....	0,96	3,25	3,39
$O(CH_2)_4$ .....	0,98	4,27	4,36
Oxolanne .....			
$O(CH_2)_5$ .....	0,95	3,91	4,12
Oxanne .....			
$O_2(CH_2)_4$ .....	1,09	2,38	2,18
1,4-dioxanne .....			
$SMe_2$ .....	0,34	7,46	21,94
$SEt_2$ .....	0,34	7,40	21,76
$S(CH_2)_4$ .....	0,34	7,90	23,23
Thiacyclopentane .....			
$OSMe_2$ .....	1,34	2,85	2,13
$SeMe_2$ .....	0,22	8,33	37,86
$PMe_3$ .....	0,84	6,55	7,80
$C_6H_6$ .....	0,53	0,68	1,28

(\*) Paramètres déterminés par l'auteur (10).

Il en est de même pour la relation d'Hammett (20) :  $\Delta H = -\rho\sigma$  écrite ici sous sa forme enthalpique. C'est une relation à deux paramètres :  $\rho$  caractéristique de la réaction et  $\sigma$  caractéristiques du substituant. Elle est donc soumise à une condition restrictive dont Drago a montré qu'elle était la suivante :

$$\frac{C_A - C_A^0}{E_A - E_A^0} = Cte,$$

$C_A^0$  et  $E_A^0$  étant les paramètres de l'acide de référence (par exemple l'acide benzoïque),  $C_A$  et  $E_A$  étant ceux de l'acide étudié (par exemple l'acide benzoïque méta ou parasubstitué). Utilisée avec discernement on conçoit qu'une telle relation puisse être d'un usage courant en chimie organique où on a des séries homogènes comme les séries benzéniques pour lesquelles la condition restrictive précédente est remplie. En chimie inorganique, par contre, elle doit être utilisée avec précaution.

Mais c'est certainement la théorie de Pearson qui soulève les plus grandes difficultés de compréhension et d'application. A priori on peut se demander pourquoi? La réponse vient précisément de sa comparaison avec la théorie de Drago. On a souvent dit, et on écrit encore (21), que celle-ci n'est que la manifestation quantitative de la théorie de Pearson, le paramètre E mesurant la dureté et le paramètre C mesurant la mollesse. En fait, comme la dureté et la mollesse sont des quantités opposées, on devrait observer que pour des séries d'acides et de bases, E et C varient en sens contraire car plus un acide est dur et moins il est mou! Or, il existe de nombreux composés pour lesquels les paramètres E et C croissent simultanément comme on peut le constater sur le tableau 5 :

Tableau 5.

Exemples d'acides et de bases pour lesquels les paramètres E et C croissent simultanément.

Acide	$C_A$	$E_A$
$CHCl_3$ .....	0,15	3,31
$C_6H_5OH$ .....	0,44	4,33
$BMe_3$ .....	1,70	6,14

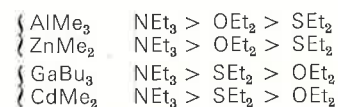
  

Base	$C_B$	$E_B$
$C_6H_6$ .....	0,71	0,49
$CNMe$ .....	1,34	0,89
$OSMe_2$ .....	2,85	1,34
$NH_3$ .....	3,46	1,36

Il n'est donc pas possible d'assimiler E à la dureté et C à la mollesse mais il est sans doute plus exact de dire que la mollesse est représentée par le rapport  $C/E$  et la dureté par le rapport  $E/C$ . Mais alors on arrive par exemple à la conclusion que  $GaEt_3$  avec un rapport  $E/C = 21$  a sensiblement la même dureté que  $CHCl_3$  avec un rapport  $E/C = 19$ . Or, si  $GaEt_3$  est bien un acide de Lewis qui se complexe facilement,  $CHCl_3$  est presque un solvant « inerte ». Comme on le voit il n'y a aucune parenté possible entre les théories de Pearson et de Drago. La raison en est qu'en parlant d'acides durs et mous on croit tenir là les deux paramètres nécessaires à la caractérisation des acides. En fait, la dureté et la mollesse ne sont les manifestations que d'un seul caractère donc représentable par un seul paramètre. Ce caractère pourrait très bien s'appeler, pour rester dans un vocabulaire adapté, la *consistance*. Il en résulte que l'interaction acide-base au sens de Pearson est une interaction à deux paramètres seulement : la consistance de l'acide et la consistance de la base; et c'est cela qui a motivé le trop sévère jugement de Drago qui recommande purement et simplement d'abandonner le vocable dur-mou : « *we recommend abandoning the hard-soft nomenclature because the words imply a two-parameter, two-term approach to acid-base chemistry* » (9). On ne peut donc échapper à l'obligation d'avoir deux paramètres par réactif pour décrire une interaction acide-base quels que soient du reste les noms de ces paramètres : E et C ou consistance et force. Les résultats expérimentaux obtenus dans notre laboratoire (10) et résumés dans le tableau 6 le prouvent d'ailleurs.

Tableau 6.

Séquences de fixation des bases usuelles de Lewis vis-à-vis d'acides de Lewis des groupes II<sub>B</sub> et III<sub>A</sub>.



Ainsi peut-on dire que  $AlMe_3$  et  $ZnMe_2$  ont la même consistance dure (séquence de fixation des atomes donneurs :  $N > O > S$ ) mais sont de force différente puisque les enthalpies de formation des adduits que donne  $AlMe_3$  sont plus élevées que celles relatives à  $ZnMe_2$ ; de même,  $GaBu_3$  et  $CdMe_2$  ont la même consistance molle (séquence des atomes donneurs :  $N > S > O$ ) mais sont de force différente puisque les enthalpies de formation des adduits que donne  $GaBu_3$  sont plus élevées que celles relatives à  $CdMe_2$ ; par contre, si on compare  $ZnMe_2$  et  $GaBu_3$ , ces deux acides ont des consistances différentes ( $ZnMe_2$  a une consistance dure et  $GaBu_3$  une consistance

molle) mais sont de force à peu près égale puisque les enthalpies de formation des adduits que donnent ces deux acides sont voisines,

Sans vouloir entrer dans une polémique toujours stérile, on se doit de dire qu'à la suite de la publication de la théorie de Drago, Pearson a donné une représentation quantitative de sa théorie (devenue théorie H.S.S.A.B. : Hardness, Softness and Strength) en utilisant la formulation :  $\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$  où K représente la constante de formation de l'adduit,  $S_A$  et  $S_B$  les facteurs de force de l'acide et de la base,  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  les facteurs de mollesse de l'acide et de la base, Il est bien évident qu'il s'agit là d'une forme à peine déguisée de l'équation enthalpique de Drago à ceci près qu'elle utilise l'enthalpie libre comme paramètre thermodynamique et qu'il n'est pas possible de chiffrer les facteurs de force et de mollesse, ce dont Pearson lui-même est convaincu : « *In spite of several efforts, it does not seem possible to write down quantitative definitions of hardness or softness at this time* » (22).

La théorie de Drago présente donc des avantages certains :

1. Elle permet de bien comprendre l'aspect quantitatif de l'acidité au sens de Lewis,
2. Elle permet, quand on a des valeurs enthalpiques, de calculer les paramètres E et C de différents acides ou de différentes bases et de les utiliser pour la prévision des réactions; c'est ce que nous avons fait, de manière approximative, pour certains halogénures du groupe III<sub>A</sub> de la classification périodique. Utilisant les valeurs des enthalpies de formation des adduits formés par ces halogénures et publiées dans la littérature (tableau 7) (23), nous avons déterminé

Tableau 7.

Enthalpies de formation de certains composés d'addition d'halogénures du groupe III<sub>A</sub>.

Composé	$\Delta H_{\text{gaz}}$ (litt.) kcal
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$	— 37,7
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{SEt}_2$	— 29,9
$\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{OEt}_2$	— 26,9
$\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{SEt}_2$	— 31,9
$\text{Br}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$	— 37,5
$\text{Br}_3\text{Al} \cdot \text{SEt}_2$	— 20,6
$\text{Br}_3\text{Ga} \cdot \text{SEt}_2$	— 27,9
$\text{Br}_3\text{Ga} \cdot \text{OEt}_2$	— 23,5

les valeurs approximatives des paramètres E et C des acides  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  et  $\text{GaBr}_3$  (Tableau 8). Nous avons pu vérifier que ces

Tableau 8.

Paramètres E et C de certains halogénures du groupe III<sub>A</sub>.

Halogénure	E	C
$\text{AlCl}_3$	29,19	2,65
$\text{GaCl}_3$	15,84	3,58
$\text{AlBr}_3$	29,55	2,78
$\text{GaBr}_3$	13,84	3,13

Tableau 9.

Exemples de complexes du groupe III<sub>A</sub> dont les enthalpies expérimentales sont bien corrélées par l'équation de Drago.

Composé	$(\Delta H_{\text{exp.}})$ kcal	$(\Delta H_{\text{th.}})$ kcal
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{SC}_4\text{H}_8$	— 30,2	— 30,9
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{SMe}_2$	— 30,3	— 29,7
$\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{SC}_4\text{H}_8$	— 32,8	— 33,6
$\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{SMe}_2$	— 30,5	— 32,7
$\text{Br}_3\text{Ga} \cdot \text{SMe}_2$	— 26,7	— 28,0

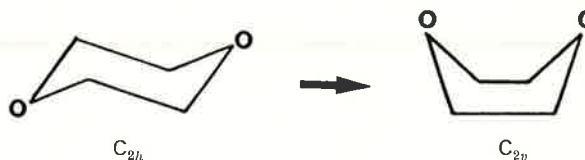
paramètres permettaient d'obtenir un bon accord entre  $(\Delta H_{\text{th.}})$  calculé et  $(\Delta H_{\text{exp.}})$  mesuré (24) pour d'autres complexes que ceux précédemment invoqués (Tableau 9).

3. Elle permet de prévoir les réactions de déplacement en fonction des forces d'interaction acide-base. Ainsi comprend-on la réaction :  $\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{SEt}_2 + \text{OEt}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{OEt}_2 + \text{SEt}_2$  puisque :

$$(\Delta H_{\text{th.}})_O = - (7,7 \cdot 0,96 + 0,9 \cdot 3,25) = - 10,3 \text{ kcal.}$$

$$(\Delta H_{\text{th.}})_S = - (7,7 \cdot 0,34 + 0,9 \cdot 7,40) = - 9,7 \text{ kcal.}$$

4. Elle permet aussi de savoir s'il y a un effet stérique réel dans une réaction, car alors mais alors seulement la corrélation entre  $\Delta H_{\text{th.}}$  et  $\Delta H_{\text{exp.}}$  est mauvaise. Ainsi, le composé d'addition entre le diméthylzinc et le 1,4-dioxane a une enthalpie de formation anormalement faible (— 2,4 kcal) comparée à la valeur théorique attendue (— 10,5 kcal). La différence entre les deux valeurs peut être attribuée à la variation d'enthalpie pour le changement de conformation :



car c'est dans la conformation bateau que le 1,4-dioxane se fixe sur  $\text{ZnMe}_2$ . De même, aussi bien pour  $\text{ZnMe}_2$  que pour  $\text{AlMe}_3$ , les composés d'addition avec  $\text{NEt}_3$  ne sont pas bien corrélés par l'équation de Drago (Tableau 10). Ici encore la justification est d'ordre stérique comme l'a montré récemment par le calcul Graffeuil (25).

Tableau 10.

Exemples de complexes dont les enthalpies expérimentales ne sont pas bien corrélées par l'équation de Drago.

Composé	$(\Delta H_{\text{exp.}})$ kcal	$(\Delta H_{\text{th.}})$ kcal
$\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{NEt}_3$	— 11,7	— 18,8
$\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NEt}_3$	— 26,5	— 32,5

Ce n'est pas pour autant que la théorie de Drago soit irréprochable et son principal défaut est sans doute le côté arbitraire et empirique de son élaboration qui utilise des propriétés aussi discutables que la réfraction molaire ou le moment dipolaire. On pourrait penser remédier à cet état de chose en élaborant la théorie à partir des énergies des orbitales frontières et en posant :

$$\begin{matrix} C_A = \alpha \cdot \epsilon_A & E_A = \alpha' \cdot \epsilon'_A \\ C_B = \beta \cdot \epsilon_B & E_B = \beta' \cdot \epsilon'_B \end{matrix}$$

$\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$  représentant les énergies des plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) de l'acide et de la base,  $\epsilon'_A$  et  $\epsilon'_B$  les plus basses orbitales moléculaires vacantes (LUMO) de l'acide et de la base, les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$  et  $\beta'$  étant ajustés de manière à avoir la meilleure corrélation possible entre les valeurs des  $\Delta H$  théoriques et expérimentaux. Les énergies des orbitales HOMO pourraient être données par la spectroscopie photoélectronique ultraviolette et les énergies des orbitales LUMO déterminées par le calcul, de sorte que l'on aurait là un très bel exemple de symbiose expérience-théorie. Malheureusement les difficultés inhérentes aux techniques de calcul applicables à l'ensemble de la classification périodique rendent inopportune, pour le moment, cette possibilité.

Comme on le voit, la notion d'acidité, en dépit des apparences, est une notion complexe dont il est à la fois réjouissant et inquiétant de constater qu'elle a un passé et qu'elle aura un avenir; car, les différentes théories successivement élaborées, critiquées, puis abandonnées reflètent la préoccupation du chimiste à trouver des modèles qui s'apparentent de plus en plus à la vérité. Mais, pour lui, comme pour l'écrivain : « la vérité est mystérieuse, fuyante, toujours à conquérir » (26).

## Bibliographie

- (1) B. Tremillon, *La chimie en solvants non aqueux*, Presses Universitaires de France, 1971.
- (2) R. P. Bell, *Acids and Bases : their quantitative behaviour*, Science Paperbacks, Methuen, 1971.
- (3) J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.*, 1923, **42**, 718.
- (4) T. M. Lowry, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, **20**, 13.
- (5) C. Eyraud, *Bull. Union des Physiciens*, 1971, **532**, 493.
- (6) H. Freiser et Q. Fernando, *J. Chem. Educ.*, 1965, **42**, 35.
- (7) G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, 1938, **226**, 293.
- (8) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 581.
- (9) R. S. Drago, *Structure and Bonding*, 1973, **15**, 73.
- (10) G. Levy, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Toulouse, 1976.
- (11) J. Bjerrum, *Naturwiss.*, 1951, **38**, 461.
- (12) K. Fajans, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 281.
- (13) S. Ahrland, J. Chatt et N. R. Davies, *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 265.
- (14) C. K. Jørgensen, *Structure and Bonding*, 1966, **1**, 234.
- (15) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- (16) C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1201.
- (17) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 223.
- (18) R. S. Drago et B. B. Wayland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3571.
- (19) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 1967, **2**, 239.
- (20) L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, 1935, **17**, 135.
- (21) M. Scheidecker, *Bull. Union des Physiciens*, 1975, **579**, 291.
- (22) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 643.
- (23) N. N. Greenwood et T. S. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, 1966, **A**, p. 270.
- (24) R. L. Richards et A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1967, **A**, p. 1248.
- (25) M. Graffeuil, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Toulouse, 1976.
- (26) A. Camus, *Essais*, édit. Gallimard (Bibliothèque de la Pléiade), 1965, p. 1074.

*Prochainement...*

# Règles de nomenclature pour la chimie organique

Sections D et E

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Un livre édité par la Société Chimique de France