

Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières

Des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire

Patrick Chaquin

Résumé Les notions d'électronégativité et de dureté sont depuis longtemps utilisées dans l'interprétation des phénomènes chimiques alors qu'elles n'avaient pas encore reçu de définition unique ou rigoureuse. La théorie de la fonctionnelle de la densité a pu proposer ces définitions, il y a une vingtaine d'années, sous la forme de grandeurs moléculaires : l'électronégativité absolue et la dureté absolue. Bien que ces notions soient d'un accès théorique assez aride, elles peuvent être comprises et utilisées aisément. Elles sont déterminées expérimentalement à partir des énergies d'ionisation et de l'affinité électronique, et quantifient le caractère donneur-accepteur d'électrons et la polarisabilité des entités chimiques. De plus, elles sont directement reliées aux énergies des orbitales frontalières. Quelques exemples d'exploitation de ces données dans des problèmes classiques d'effets électroniques, de conformation, de réactivité et de stabilité des ions sont présentés dans cet article.

Mots-clés **Électronégativité absolue, dureté absolue, orbitales moléculaires, réactivité, stabilité des ions, théorie.**

Abstract **Absolute electronegativity, absolute hardness and frontier orbitals: theoretical and experimental landmarks for molecular chemistry**

The concepts of electronegativity and hardness have been used for a long time to explain a variety of chemical phenomena, though they did not receive unambiguous or rigorous definitions. This was achieved, twenty years ago, by conceptual density functional theory, according to "absolute electronegativity" and "absolute hardness". Though the theory of these notions is not straightforward, they are quite intuitive and can be easily used in the practice. They can be measured experimentally from ionisation potential and electron affinity; they are related to the electronic properties of molecules, as electron donor-acceptors and polarisable entities. Moreover, these data are directly connected to frontier orbital energies and provide a useful guideline in the interpretation of various molecular properties such as electronic structure, conformation, reactivity and ion stability as shown by few classical examples.

Keywords **Absolute electronegativity, absolute hardness, molecular orbitals, reactivity, ion stability, theory.**

Les propriétés physico-chimiques des molécules sont conditionnées par leur structure électronique, décrite par la densité électronique totale en chaque point, seule grandeur observable. Cette donnée brute ne se prête guère *a priori* à des raisonnements qualitatifs conduisant à des règles générales et c'est pourquoi depuis la naissance de la chimie moderne, on s'est efforcé de la représenter de façon simplifiée ou de l'analyser, donnant lieu à une série de paradigmes d'interprétation des phénomènes chimiques.

Les formules de Lewis constituent la plus ancienne de ces représentations, remarquable par sa simplicité et sa fécondité : un tiret indique la position d'un doublet électronique, soit entre deux atomes (doublet liant), soit sur un seul atome (doublet non liant). Lorsque ce schéma s'est avéré par trop grossier pour décrire la structure électronique de certains systèmes (phénomènes de conjugaison ou de polarisation), on a eu recours à un mélange de plusieurs formules de Lewis sous la forme des concepts de mésomérie et de délocalisation. Les formes mésomères ont été très tôt introduites dans le calcul quantique (Heitler et London, 1927) avec la méthode des liaisons de valence (« valence bond », VB). Cependant, dans un premier temps, les calculs qui se sont développés depuis un demi siècle ont massivement suivi une autre voie, techniquement plus aisée, où la structure électronique est décrite par le truchement d'orbitales moléculaires (OM),

combinaisons linéaires d'orbitales monocentriques dérivées des orbitales atomiques et déterminées par la méthode de Hartree-Fock. Si ces OM ne sont pas observables, elles ne sont pas dénuées de sens physique comme nous espérons en donner ici une nouvelle confirmation. En outre, d'un point de vue pragmatique, elles constituent, avec l'approximation frontalière (« frontier molecular orbitals », FMO), un outil interprétatif et prédictif sinon irremplaçable, du moins non encore remplacé.

Avec le développement dans les années 1980 de la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT) où la densité électronique totale est directement calculée, l'attention s'est portée sur cette grandeur, et on s'est efforcé d'en extraire des données utilisables par le chimiste pour redéfinir ou préciser des concepts de base. Il a été ainsi possible de fournir un fondement physique, théorique et expérimental aux notions d'électronégativité et de dureté.

Si l'électronégativité est une notion familière à tout chimiste, celle de dureté l'est peut-être moins. Elle fut introduite par Pearson [1] à la suite de la constatation qu'une espèce acide, par exemple, peut se montrer forte vis-à-vis de certaines bases et faible vis-à-vis d'autres. Les espèces acido-basiques ont donc été classées empiriquement sur une échelle qualitative de dureté-mollesse, de sorte que les espèces de même type donnent des associations fortes. Les

Encadré 1

Modèle électrostatique
de l'électronégativité et de la dureté/mollesse

Par analogie avec la définition du potentiel chimique d'un constituant i en thermodynamique :

$$\mu_i = -\frac{\partial G}{\partial n_i}$$

on pose $\mu = -\chi$, appelé également « potentiel chimique ». Sur ce sujet et sur l'établissement des relations (2) et (3) du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes », le lecteur pourra consulter les références [3] et [4].

On peut cependant exploiter une autre analogie, de nature électrostatique, permettant de comprendre ces relations. Chaque système se comporte en effet comme un conducteur de potentiel V et capacité C , sa charge étant $Q = CV$. Des expressions de l'énergie électrostatique :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C}$$

on déduit immédiatement :

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = \frac{1}{2}V \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} = \frac{1}{2C}$$

ce qui assimile le potentiel à $-\chi$ (au facteur $\frac{1}{2}$ près) et la capacité à la mollesse.

Si l'on met en contact deux conducteurs 1 et 2 possédant initialement des charges respectives $Q_1 = C_1V_1$ et $Q_2 = C_2V_2$, la capacité de l'ensemble est $C_1 + C_2$ (s'ils sont suffisamment éloignés pour éviter leur influence mutuelle). Leur potentiel V est tel que : $Q_1 + Q_2 = (C_1 + C_2)V$.

Les charges respectives deviennent $Q'_1 = C_1V$ et $Q'_2 = C_2V$; la charge ΔQ transférée du conducteur 1 au conducteur 2 a pour expression :

$$\Delta Q = \frac{V_1 - V_2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

et la variation d'énergie est :

$$\Delta E = \frac{-(V_1 - V_2)^2}{2\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)}$$

Ces relations sont formellement analogues à (2) et (3).

espèces dures ont un site acido-basique fortement chargé, constitué d'un petit atome peu polarisable. Les espèces molles ont un site acido-basique pouvant être faiblement ou non chargé, constitué d'un gros atome polarisable. Une première justification théorique de cette échelle fut apportée par le théorème de Klopman-Salem [2] montrant que l'énergie d'interaction de deux entités chimiques peut se scinder en deux composantes : d'une part, les interactions électrostatiques de charges atomiques et d'autre part, les interactions orbitales. Ces dernières peuvent se réduire, selon l'approximation frontalière, à la seule interaction de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) de la base avec l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV) de l'acide. Ainsi, une interaction entre espèces dures est dominée par les interactions de charge, alors qu'une interaction entre espèces molles est dominée par une interaction orbitale. Néanmoins, cette interprétation, essentiellement qualitative, ne permettait pas d'établir une échelle numérique de la dureté.

A l'opposé, l'électronégativité souffrait de la concurrence de nombreuses échelles, de fondements différents, même si elles montraient en pratique une forte convergence. Rappeler

l'échelle de Pauling repose sur les énergies de liaison, celle de Allred-Rochow sur la force exercée par un noyau (écranté de ses électrons internes) sur un électron de liaison et celle de Mulliken se déduit des énergies d'ionisation et d'attachement électronique des atomes isolés.

La DFT propose une théorie unifiée de ces concepts sous les formes de l'électronégativité absolue et de la dureté absolue. Il se trouve que ces grandeurs sont d'un accès théorique peu aisé, et c'est sans doute pourquoi elles n'ont été que peu ou pas utilisées dans l'enseignement. Elles sont pourtant sous-tendues par des idées assez simples et intuitives et s'articulent aisément avec la méthode FMO, les deux cadres interprétatifs pouvant s'étayer mutuellement, ce qui semble avoir été peu exploité en pratique.

Électronégativité absolue
et dureté absolue

La recherche de la signification physique de certains paramètres intervenant dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a amené à reconsidérer un certain nombre de notions chimiques, donnant naissance à une branche de la chimie théorique, la DFT « interprétative » (« conceptual DFT ») [3-4]. L'électronégativité absolue χ d'un système (atome, molécule, ion, radical, etc.) d'énergie E possédant N électrons est définie comme :

$$\chi = -\frac{\partial E}{\partial N}$$

Sa dureté absolue η est :

$$\eta = -\frac{1}{2}\frac{\partial \chi}{\partial N} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}$$

(où le facteur arbitraire $\frac{1}{2}$ est parfois omis). L'électronégativité apparaît ainsi comme la stabilisation du système lors de l'apport d'une fraction infinitésimale dN d'électron : c'est bien son « appétit » pour les électrons. La dureté est la diminution d'électronégativité lors de cet apport : elle mesure donc sa « perte d'appétit » annonçant une « satiété » plus ou moins aisée (pour une analogie avec un modèle électrostatique, voir l'encadré 1).

Les constantes χ et η représentent, respectivement, l'opposé de la pente de la tangente et la courbure de la courbe $E = f(N)$ au point d'abscisse N . Le nombre N n'étant pas une variable continue, on peut cependant évaluer ces constantes par des variations finies, $N - 1$ et $N + 1$ (figure 1). Supposons

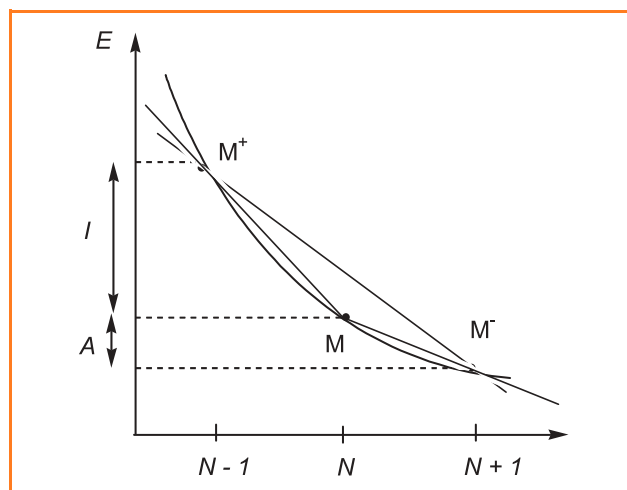


Figure 1 - Approximation de χ et de η avec des variations finies de N .

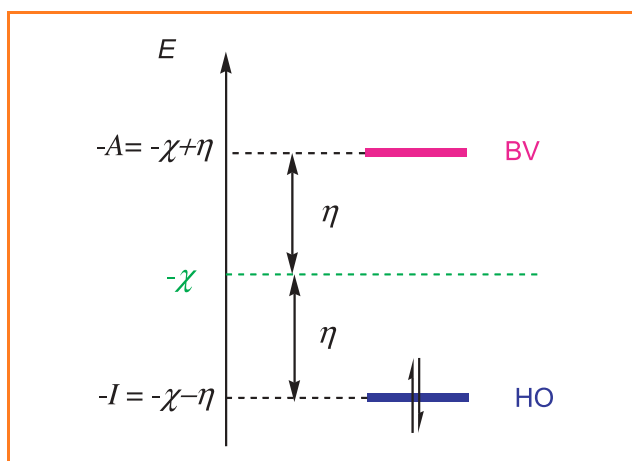


Figure 2 - Énergies des HO et BV en fonction de χ et η .

l'entité M neutre : M^+ est un cation dont l'énergie diffère de celle de M de son énergie d'ionisation I , M^- est l'anion qui en diffère de son affinité électronique A . La tangente en M est assimilée à la sécante M^+M^- de pente $-\frac{1}{2}(I + A)$, soit :

$$\chi \approx \frac{1}{2}(I + A)$$

La courbure en M est assimilée à la différence des pentes des sécantes M^+M et MM^- , respectivement $-I$ et $-A$, soit :

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A)$$

La mollesse σ est définie comme l'inverse de la dureté :

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

On remarque que cette définition de l'électronégativité coïncide avec celle de Mulliken relative aux atomes, mais en la généralisant à une entité chimique quelconque, molécule, ion, radical.

La détermination expérimentale de l'électronégativité et de la dureté absolues est le plus souvent limitée en pratique par la difficulté de mesurer A , en particulier lorsque cette grandeur est négative (anion instable). De nombreuses valeurs

sont cependant disponibles dans les références [3], [5] et [6], et c'est à ces données que nous nous référerons dans les tableaux et les discussions des paragraphes suivants.

Par ailleurs, d'après le théorème de Koopmans [7], l'énergie des OM (obtenue par un calcul Hartree-Fock) est approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron qui l'occupe, de sorte que la HO et la BV ont pour énergies respectives $-I$ et $-A$. La moyenne des énergies HO et BV (figure 2) est donc $-\chi$ et leur écart est 2η .

Les valeurs absolues de χ et de η ainsi obtenues sont cependant entachées d'erreurs importantes. Il est connu que l'énergie des BV donnée par les calculs Hartree-Fock est beaucoup trop élevée. Les orbitales utilisées en DFT (orbitales de Kohn-Sham, qui ne relèvent pas du théorème de Koopmans) ont au contraire une BV trop basse. Mais en pratique, la plupart des méthodes fournissent des valeurs comparatives acceptables pour une discussion qualitative, y compris les plus rustiques d'entre elles, comme AM1 et Hückel généralisée (cette dernière ayant d'ailleurs le mérite de traiter de la même façon les orbitales occupées et vacantes). Le théorème de Koopmans offre ainsi une alternative à l'évaluation expérimentale en permettant un calcul approché de l'électronégativité et de la dureté d'une molécule, radical, ion, mais aussi d'une partie suffisamment individualisée de ces entités et bien décrite par son couple HO-BV : liaison, groupement fonctionnel, substituant, etc.

Relation entre la mollesse et la polarisabilité

Le terme même de mollesse contient l'idée de déformabilité, donc de polarisabilité, et cette relation est expérimentalement établie. Elle peut se comprendre à l'aide d'un modèle simple d'une liaison X-X à deux OM exprimées en fonction de deux OA (tel que H_2). Cette liaison (figure 3) est décrite par son couple HO liant et BV antiliant, les fonctions correspondantes ψ_0 et ψ_0^* étant des solutions approchées de l'hamiltonien H_0 du système. Si ce système subit une perturbation électrostatique, sous la forme par exemple d'une charge ponctuelle placée sur l'axe de la liaison, l'hamiltonien devient $H_0 + \hat{h}$, où $\hat{h} = -q/r$ (en unités atomiques). Cette perturbation, selon un traitement classique de mécanique quantique [7], induit une correction des fonctions d'onde précédentes, donnant au premier ordre pour l'orbitale occupée ψ_1 :

$$\psi_1 = C(\psi_0 + \lambda\psi_0^*)$$

$$\lambda = \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle}{2\eta}$$

où C est un facteur de normalisation. Ainsi, la perturbation induit un mélange de ψ_0 et ψ_0^* d'autant plus important que la dureté η , donc la différence HO-BV, est plus faible. L'orbitale vide ψ_0^* est de même perturbée par le mélange avec ψ_0 donnant les OM polarisées comme indiqué dans la figure 3. Les énergies sont abaissées par rapport aux niveaux initiaux dans le cas $q > 0$ de la figure 3, et l'orbitale liante « se gonfle » vers la droite pour approcher ses électrons de la charge q . L'énergie de l'orbitale occupée ψ_1 est donnée au deuxième ordre par :

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0 \rangle - \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle^2}{2\eta} \quad (1)$$

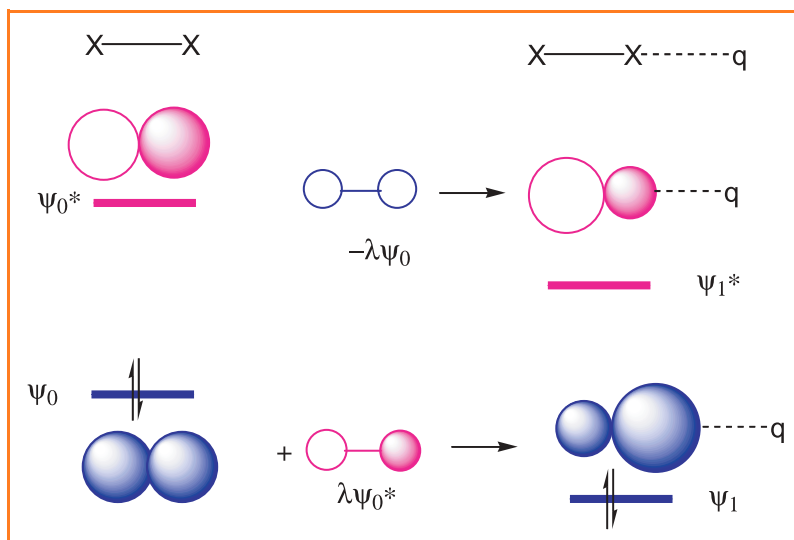


Figure 3 - Mécanisme orbitalaire de la polarisation d'une liaison X_2 par une charge $q > 0$.

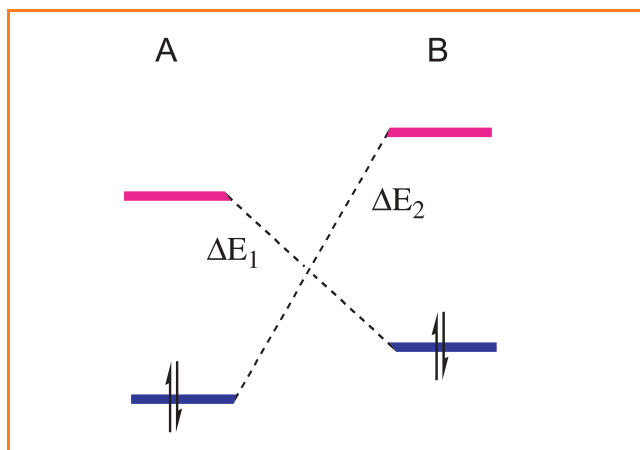


Figure 4 - Interactions frontalières de deux espèces A et B.

où E_0 est l'énergie du niveau Ψ_0 en l'absence de perturbation, le 2^e terme est l'énergie d'interaction de Ψ_0 non polarisée avec q , qui a le signe de $-q$, et le 3^e terme est l'énergie de polarisation, toujours négative.

Ce modèle s'applique à une perturbation sans interaction orbitale : effet σ de substituant (incluant l'effet inductif à travers les liaisons et l'effet de champ à travers l'espace) ou présence d'un centre chargé (cation, anion), à l'exclusion donc des effets π de substituants, conjugaison et hyperconjugaison.

Interactions orbitales de deux systèmes

On considère maintenant deux systèmes A et B présentant des interactions orbitales, ce qui présuppose un recouvrement non nul (figure 4). Il en résulte en général un transfert électronique entre A et B provenant des interactions HO-BV, l'interaction HO-HO ayant un bilan nul de ce point de vue. L'interaction HO-BV prédominante, qui détermine le sens du transfert, correspond à la plus petite des différences HO-BV, respectivement ΔE_1 et ΔE_2 .

Avec les notations dérivées de la figure 2 :

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 =$$

$$[(-\chi_B + \eta_B) - (-\chi_A - \eta_A)] - [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = 2(\chi_A - \chi_B)$$

Si cette quantité est positive, $\Delta E_1 < \Delta E_2$: le transfert est contrôlé par ΔE_1 et a lieu de B, le moins électronégatif, vers A, le plus électronégatif. Ce sens ne dépend, comme attendu, que de la différence $\chi_A - \chi_B$ des électronégativités.

On doit se demander ensuite de quoi dépendent (i) l'importance de la charge transférée et (ii) la nouvelle répartition des électrons sur l'accepteur. Le modèle précédent sera encore simplifié et limité à la HO d'un donneur (base/nucléophile) et au couple HO-BV de l'accepteur (figure 5).

(i) L'énergie ΔE_1 se décompose ainsi :

$$\Delta E_1 = [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = -(\chi_A - \chi_B) + \eta_A + \eta_B$$

On voit que l'interaction orbitale, inversement proportionnelle à ΔE_1 , augmente quand la différence d'électronégativité $\chi_A - \chi_B$ augmente et quand les duretés η_A et η_B de A et de B diminuent. Plus précisément, on peut montrer grâce

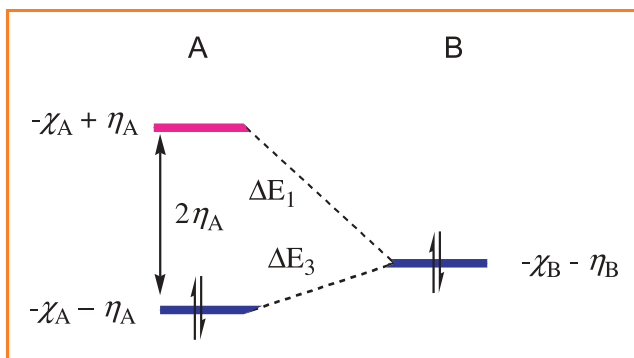


Figure 5 - Interaction à trois orbitales entre un nucléophile B et une molécule A.

aux équations de la DFT [3-4] que la quantité ΔN d'électrons transférés a pour valeur approchée (au premier ordre) (voir encadré 1) :

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (2)$$

ce qui entraîne la variation d'énergie

$$\Delta E = \frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (3)$$

Ces deux relations impliquent que transfert et interaction énergétique augmentent avec la différence d'électronégativité $\chi_A - \chi_B$, mais aussi qu'ils peuvent demeurer importants entre espèces d'électronégativités peu différentes pourvu qu'elles soient suffisamment molles ($\eta_A + \eta_B$ petit).

(ii) La polarisation de A par cette interaction résulte comme dans le cas précédent d'un mélange HO-BV induit par B selon le processus, familier de la chimie orbitale, de l'interaction à trois orbitales (figure 6). La HO du système en interaction peut être construite qualitativement en corrigeant Ψ_B par « mélange » avec Ψ_A (d'énergie inférieure) de manière antiliante et avec Ψ_B^* (d'énergie supérieure) de manière liante, l'importance de ces mélanges étant inversement proportionnelle à ΔE_3 et ΔE_2 respectivement. Avec un nucléophile donné B et un substrat A dur, ces deux énergies sont importantes : on a à la fois une participation faible de A

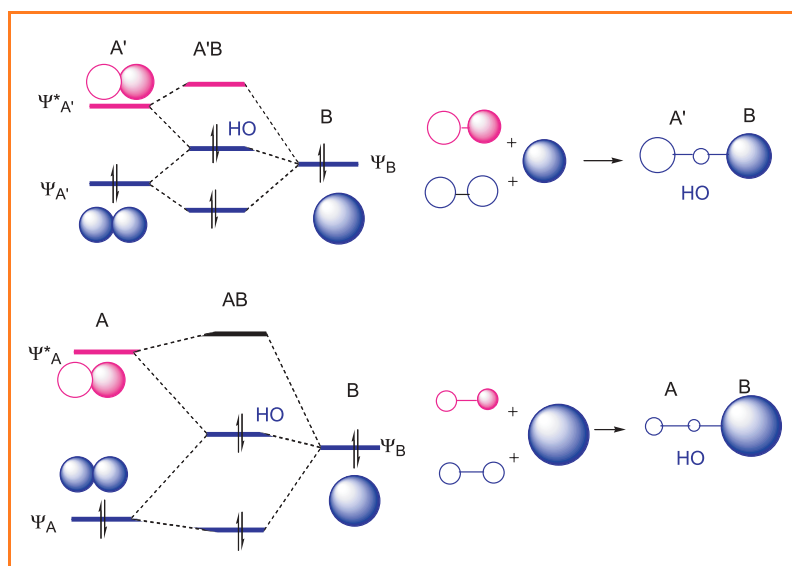


Figure 6 - Interaction d'un même nucléophile B avec deux substrats A (dur) et A' (mou) de même électronégativité et construction de la HO du système en interaction.

à la HO de AB (qui reste donc localisée sur B) et un faible mélange HO-BV de A (donc une faible polarisation). Dans le cas de l'espèce molle A', supposée ici de même électronégativité que A, ΔE_3 et ΔE_2 sont petits et on observe au contraire un transfert important de B vers A et une forte polarisation de A.

Relations entre les caractéristiques orbitales et les électronégativités/duretés expérimentales de quelques molécules

Les valeurs numériques auxquelles nous nous référons sont des valeurs expérimentales données par Pearson [5-6] en eV dans une gamme qui va de 1,5 à 10 pour les électronégativités (unités environ 2,5 fois plus petites que celles des échelles classiques allant de 0,5 à 4), et de 3 à 11 pour les duretés.

Examinons tout d'abord quelques systèmes insaturés pour lesquels on dispose des données, approximatives mais familières, de la méthode de Hückel simple, en fonction des paramètres énergétiques classiques α et β (tous deux négatifs). Pour le radical CH_3 , dont l'orbitale p semi-occupée d'énergie α est l'unité de base de ces systèmes, on prévoit $I = -\alpha$ et $A = -\alpha$, d'où une électronégativité de $-\alpha$ et une dureté nulle (ce dernier résultat, manifestement aberrant, provient de l'approximation selon laquelle on considère l'énergie orbitale comme indépendante de l'occupation électronique). Pour l'éthylène, l'énergie de la HO est $\alpha + \beta$, celle de la BV $\alpha - \beta$, d'où une électronégativité de $-\alpha$ et une dureté de $-\beta$. Le butadiène C_4H_6 et tous les hydrocarbures conjugués alternants ont une HO et une BV symétriques par rapport à α , donc la même électronégativité $-\alpha$. Les hydrocarbures linéaires voient l'écart HO-BV diminuer avec la conjugaison et donc leur mollesse (et leur polarisabilité) augmenter. Dans le benzène, l'écart HO-BV est 2β comme dans l'éthylène et il diminue également dans la série naphthalène, anthracène, etc.

Ces tendances sont bien confirmées par les valeurs expérimentales reportées dans le *tableau I*. La dureté de l'acétylène, comparée à celle de l'éthylène, s'explique par sa liaison C-C plus courte, ce qui augmente les recouvrements et l'écart HO-BV ($\pi-\pi^*$).

Les hydrocarbures non alternants sont, selon le cas, plus ou moins électronégatifs que l'éthylène. Les radicaux cyclopentadiényle et cycloheptatriényle ont des électronégativités, au niveau Hückel, de $-(\alpha + 0,31\beta)$ et $-(\alpha - 0,22\beta)$ respectivement, ce qui manifeste leur tendance respective à accepter et donner des électrons dans un système π (voir l'azulène).

Pour les liaisons π hétéroatomiques, les groupements C=O et C \equiv N sont plus électronégatifs que l'éthylène, comme NO_2 , SO_3 , etc. La dureté de H_2CO est égale à celle de l'éthylène. Il faut cependant se rappeler que sa HO est une paire non liante de l'oxygène, et que l'écart $\pi-\pi^*$, et donc la « dureté de la liaison π » sont supérieurs à ceux de l'éthylène.

Les hydrocarbures saturés et les groupements alkyles ne comportent que des OM σ et σ^* . Ils sont moins électronégatifs

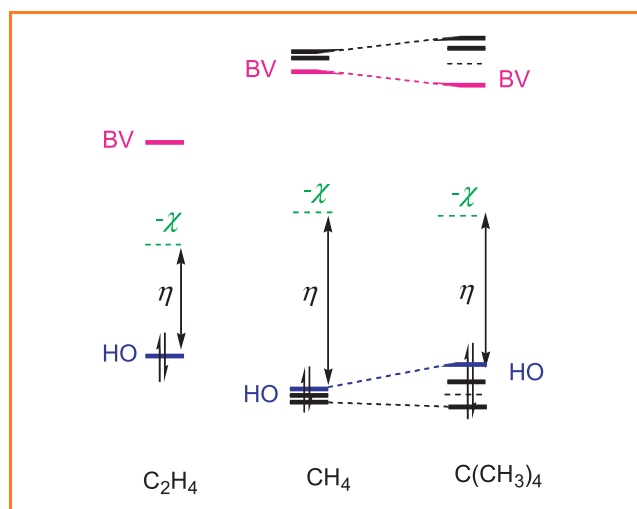


Figure 7 - Électronégativités et duretés comparées de l'éthylène et d'hydrocarbures saturés.

que l'éthylène, ce qui s'explique par l'énergie élevée de leur BV qui « tire vers le haut » la moyenne HO-BV (*figure 7*). Leurs premiers termes sont des espèces dures, mais quand la taille de la molécule augmente, les niveaux liants et antiliants interagissent et, de manière très analogue aux hydrocarbures conjugués, il en résulte une diminution de la dureté et une faible variation de l'électronégativité. On relève les valeurs suivantes pour χ et η respectivement : CH_4 (2,5 et 10,3), $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (2,2 et 8,3) et $\text{CH}_3\text{-CH-C}(\text{CH}_3)_3$ (3,3 et 5,5).

Les hydrides d'hétéroéléments AH_n (*tableau II*) ont une HO non liante et une BV de type σ^* . Ils ont une électronégativité moyenne à faible et une dureté élevée pour les atomes A de la deuxième période, décroissant avec la période. Ce tableau montre des résultats qui peuvent surprendre : ainsi HI, H_2S et PH_3 sont plus électronégatifs que HF, H_2O et NH_3 respectivement, au contraire de leur atome lourd. C'est l'affaiblissement de la liaison AH avec les atomes des périodes supérieures qui, en diminuant l'écart $\sigma-\sigma^*$, abaisse cette dernière et « tire vers le bas » leur valeur moyenne $-\chi$ (*figure 8*).

Les molécules Cl_2 , Br_2 et I_2 ont des électronégativités moyennes et très proches les unes des autres. La BV est l'orbitale σ^* et la HO est une orbitale π^* de plus en plus faiblement antiliante dans la série. Leurs électronégativités et duretés relatives s'expliquent, ainsi que celles des halogénométhane CH_3X , de manière analogue à celles des hydracides HX par l'affaiblissement le long de la série de la liaison X-X ou C-X, d'où l'abaissement de la BV σ^* (*tableau III*).

Exemples d'applications à la chimie organique

Le champ d'application des concepts précédemment exposés s'étend à l'ensemble de la chimie moléculaire, et nous nous limiterons à quelques exemples significatifs dont certains sont empruntés à Pearson [5]. Cet auteur a examiné des familles de réactions chimiques dont l'étape clé est une interaction nucléophile/électrophile ou radical/molécule. Il

Tableau I - Électronégativité χ et dureté η absolues d'espèces insaturées.

	CH_3	C_2H_4	C_4H_6	C_6H_6	C_2H_2	H_2CO	HCN
χ	4,96	4,4	4,3	4,1	4,4	4,7	5,7
η	4,87	6,2	4,9	5,3	7,0	6,2	8,0

Tableau II - Électronégativité χ et dureté η absolues d'espèces AH_n .

	HF	HCl	HI	H_2O	H_2S	NH_3	PH_3
χ	5,0	4,7	5,3	3,1	4,2	2,6	4,1
η	11,0	8,0	4,7	9,5	6,2	8,2	6,0

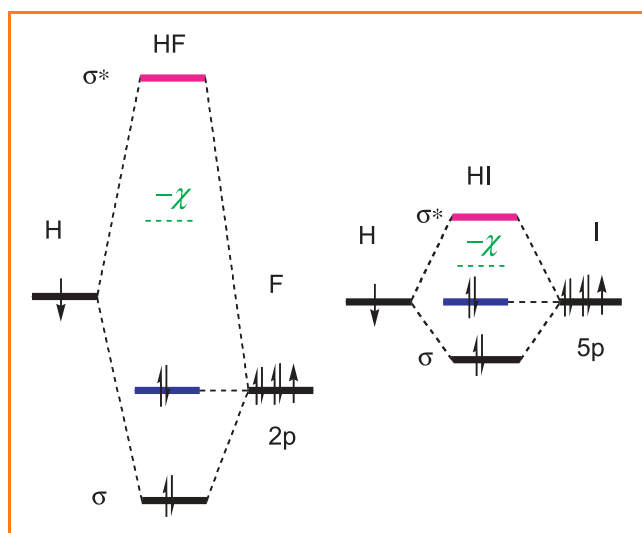


Figure 8 - Diagrammes orbitaux comparés de HF et HI.

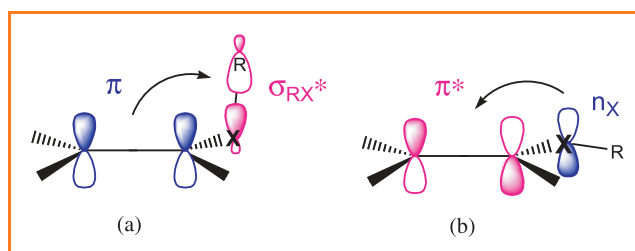
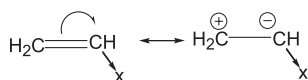
Tableau III - Électronégativité χ et dureté η absolues de molécules halogénées.

	Cl ₂	Br ₂	I ₂	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
χ	7,0	6,6	6,0	3,2	3,8	4,8	4,9
η	4,6	4,0	3,4	9,4	7,5	5,8	4,7

apparaît dans de nombreux cas une excellente corrélation entre la quantité électronique ΔN transférée, calculée à partir de la relation (2) donnée plus haut, et la constante de vitesse. Cette approche représente un affinement du précepte selon lequel « les espèces dures préfèrent s'associer aux espèces dures et les espèces molles préfèrent s'associer aux espèces molles », dont certaines insuffisances ont pu être relevées [8]. Ces résultats sont largement corroborés par l'analyse des interactions frontalières, moyennant cependant quelques aménagements. En effet, comme la dureté et l'électronégativité sont des grandeurs moléculaires, il est parfois nécessaire de les adapter à la partie active du substrat (groupe fonctionnel) pour un type donné d'interaction où l'une des orbitales frontalières de la molécule entière ne joue qu'un rôle de spectatrice. Par exemple, une réaction SN2 sur CH₃X implique les OM σ et σ^* de C-X et non les HO, paires non liantes de l'halogène. Les valeurs expérimentales de l'électronégativité et la dureté de la liaison C-X ne sont pas disponibles, mais ces grandeurs peuvent être assez bien extrapolées (au moins qualitativement) des données moléculaires ou évaluées à partir de l'énergie des orbitales.

Effets électroniques de substituants sur le système π de l'éthylène ; conformations

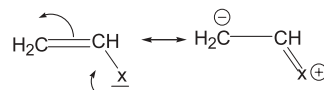
Les effets σ , inductif (à travers les liaisons σ) et de champ (à travers l'espace), provenant de la substitution d'un H de l'éthylène par un groupement plus ou moins électronégatif, n'impliquent pas d'interaction orbitale (recouvrement) avec les orbitales π et π^* . Ils relèvent du modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la figure 3, et la polarisation est bien décrite, pour un X attracteur par exemple, par la mésométrie classique :

Figure 9 - Conformations d'un alcène substitué par un -XR à paire libre n_X .

(a) : conformation gauche permettant le transfert $\pi \rightarrow \sigma^*_{XR}$; (b) conformation plane permettant le transfert $n_X \rightarrow \pi^*$.

Les substituants à paire libre $-XR_n$ (X = halogène, O, S, N, P, etc.) peuvent interagir en outre avec un système π , soit par leur paire libre (conjugaison), soit quand $n > 0$ par une orbitale σ^* de symétrie π (hyperconjugaison). Ces orbitales sont très voisines de celles des molécules HXH_n qui sont moins électronégatives que l'éthylène (tableau II). Ces substituants sont donc donneurs vis-à-vis de l'éthylène et la molécule adopte la conformation plane qui permet l'interaction (par recouvrement) de la paire libre HO avec le système π plutôt que la conformation gauche permettant le transfert inverse par le recouvrement de la BV σ^* du substituant avec ce même système (figure 9).

L'importance du transfert vers l'alcène augmente quand la dureté et l'électronégativité du substituant diminuent. La polarisation de la liaison C=C dans la HO augmente quand ΔE_2 et ΔE_3 (figure 4) sont simultanément petits, donc lorsque l'énergie de la paire du substituant $-\chi - \eta$ augmente. Elle se déduit de la construction de la figure 6, en conformité avec la mésométrie classique :



Au contraire, les substituants tels que CN, COR, etc., plus électronégatifs que l'éthylène, sont de sa part accepteurs π .

Les alkyles sont des substituants pouvant interagir avec un système π par un couple d'OM σ et σ^* (hyperconjugaison). Dans ce cas, la même conformation permet les deux interactions HO-BV, $\pi-\sigma^*$ et $\sigma-\pi^*$; cependant, CH₃ par exemple étant moins électronégatif (2,5) que l'éthylène (4,4), un transfert net s'opère dans le propène de CH₃ vers la double liaison et donc la deuxième interaction prédomine.

Un substituant a souvent des effets σ et π opposés. La plupart des substituants du type $-XR_n$ sont σ attracteurs, ce qui tend à abaisser les HO et BV (figure 3) et π donneurs, ce qui tend à les élever (figure 6). L'électronégativité et la dureté absolues de la molécule substituée permettent d'évaluer l'énergie $-\chi - \eta$ de sa HO et sont donc de bons indicateurs de l'effet prépondérant. Ainsi, le propène est-il moins électronégatif ($\chi = 3,9$) et moins dur ($\eta = 5,9$) que l'éthylène, montrant que l'effet donneur π de CH₃ l'emporte sur son caractère σ attracteur, avec une HO à -9,2 eV contre -10,6 eV pour l'éthylène. Le chloroéthylène a la même électronégativité que l'éthylène et une dureté de 5,6, d'où un bilan peu net avec une HO à -10 eV.

L'effet anomère des tétrahydropyranes privilégiant la conformation axiale de certains substituants X (halogène, OR) en position 2 peut se comprendre en termes d'électronégativité-dureté des groupements -O- et C-X en interaction (figure 10).

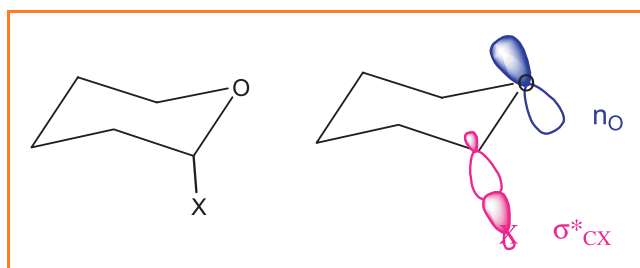


Figure 10 - Effet anomère dans les tétrahydropyranes.

La conformation axiale permet le recouvrement de la paire libre n_O de l'oxygène (groupement le moins électronégatif) avec la BV σ^*_{CX} du groupement le plus électronégatif. Cette interaction s'accompagne d'une stabilisation qui croît selon la relation (3) avec la différence d'électronégativité et avec la mollesse de C-X, donc dans l'ordre $F < OR < Cl < Br < I$.

Réaction d'addition des dihalogènes aux alcènes

Les dihalogènes (*tableau III*) sont plus électronégatifs que les alcènes et donc accepteurs. Le transfert augmente avec leur électronégativité (qui varie peu ici) et leur mollesse ; leur polarisation conduisant à leur dissociation en X^+ et X^- croît avec leur mollesse, dans l'ordre $Cl_2 < Br_2 < I_2$. Ceci correspond aussi à la diminution de l'écart énergétique HO(alcène)-BV(X_2).

Une bonne corrélation a été constatée entre ΔN et la constante de vitesse de bromation d'une série d'alcènes [5]. Ainsi, l'acétylène, l'éthylène, le butadiène et l'acétate de vinyle ont pratiquement la même électronégativité, mais avec des mollesse et des réactivités augmentant dans cette série, parallèlement au niveau $-\chi - \eta$ de la HO.

Réaction de substitution nucléophile SN_2

Il s'agit d'une réaction régie, du point de vue FMO, par l'écart HO(nucléophile)-BV(substrat). La série de substrats CH_3X est particulièrement intéressante puisqu'à la fois leur électronégativité et leur mollesse augmentent selon $F < Cl < Br < I$. Ici encore, la mollesse de la liaison C-X accroît à la fois sa capacité à accepter des électrons et à les répartir dissymétriquement pour former X^- . Au contraire, le méthanol ($\chi = 2,35$, $\eta = 8,3$) a non seulement une BV très haute, mais du fait de sa dureté, la liaison C-O ne se polarise que faiblement, et c'est pourquoi OH^- est un mauvais groupe partant. Cependant, il faut être parfois prudent dans l'interprétation des données expérimentales. L'ester HCO_2-CH_3 a une électronégativité de 4,6 et une dureté de 6,4 ce qui pourrait laisser penser que HCO_2^- est un groupe partant aussi bon que Br^- . Mais dans l'ester, la BV est une orbitale π^* et non pas l'orbitale σ^* de C-O impliquée dans la réaction. La « dureté de la liaison C-O » est donc bien supérieure à celle de la molécule.

De même, un bon nucléophile doit avoir une électronégativité faible et une mollesse élevée, ce qui correspond à une HO élevée. On trouve ainsi l'ordre $H_2O < NH_3 < H_2S < PH_3$. Les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles pour les ions OH^- , HS^- , etc., et Pearson suggère des valeurs peu différentes de celles des radicaux correspondants. Or, nous avons vu que pour ces espèces, I et A sont égales au niveau Hückel et devraient donc être voisines dans la réalité. Un calcul plus élaboré montre cependant que pour les anions, l'énergie de la HO est très élevée (faible énergie d'ionisation), ce qui était prévisible puisque l'électron supplémentaire

amène une contribution positive de répulsion électronique à l'énergie. On prévoit donc une meilleure nucléophilie pour une base que pour son acide conjugué, d'autant plus que la présence d'une charge globale contribue à la polarisation de la liaison du substrat.

Stabilité des ions

La discussion de la stabilité des cations et anions organiques est complexe. Nous ne prétendons ici ne donner que quelques pistes de cette discussion, en relation avec les grandeurs étudiées : l'électronégativité et la dureté.

Le réarrangement électronique qui accompagne la formation d'un centre cationique ou anionique est un phénomène global, que par commodité seulement on scinde habituellement en deux « effets » recouvrant plus ou moins (car il n'est pas toujours aisé d'opérer cette scission) respectivement, les notions d'effet inductif et d'effet mésomère.

- **L'effet inductif** relève essentiellement d'interactions électrostatiques selon le modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la *figure 3* où la charge q joue le rôle du centre ionique, X-X représentant le reste de la molécule. Il se décompose lui-même suivant les deux derniers termes de l'énergie E dans la relation (2). Le premier $\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0 \rangle$ (terme 1) peut être positif ou négatif : tout phénomène tendant à augmenter la densité électronique de Ψ_0 du côté de la charge q du centre ionique est stabilisant si $q > 0$ (cation) et déstabilisant si $q < 0$ (anion). Le deuxième

terme $-\frac{\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0^* \rangle}{2\eta}$ (terme 2) est, quel que soit le signe de q ,

une stabilisation qui croît avec la mollesse/polarisabilité du groupement.

- **L'effet mésomère** relève d'interactions orbitales impliquant une combinaison plus ou moins importante entre la HO/BV du centre cationique/anionique et les OF du groupement voisin, selon le modèle du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes ». Le transfert électronique et la stabilisation (terme 3) qui en résulte sont régis par les électronégativités et duretés de ceux-ci.

Dans le cas des anions acétate et haloacétates $XCH_2-CO_2^-$, l'électronégativité de X appauvrit le carbone en électrons et stabilise l'anion (terme 1) selon la séquence $F > Cl > Br > I$. Inversement, la mollesse de la liaison C-X stabilise l'anion (terme 2) selon l'ordre inverse $I > Cl > Br > F$. Il semble que l'interaction orbitale entre CO_2^- et C-X (terme 3) soit faible. Cependant, elle existe entre les paires non liantes de CO_2^- (groupement le moins électronégatif) constituant sa HO et l'orbitale σ^* , BV de la liaison C-X (groupement le plus électronégatif) (*figure 11*), selon la même séquence que le terme 1. On sait qu'en phase gazeuse, les termes 1 et 3 l'emportent.

Dans le cas de carbocations alkyl-substitués $R-CH_2^+$, l'effet σ (terme 1) varie peu suivant la nature de R. En revanche, la mollesse de R qui augmente avec sa taille accroît sa polarisabilité (terme 2) et élève sa HO (d'énergie $-\chi - \eta$), ce qui favorise également l'hyperconjugaison (terme 3). La conjugaison d'un système π ou l'hyperconjugaison stabilisent aussi bien un centre cationique accepteur qu'un centre anionique donneur ; seul l'effet σ a des effets opposés sur un anion et un cation. N'oublions pas cependant que cette discussion implique l'absence du solvant dont on sait qu'il peut modifier, voire inverser, les tendances observées en phase gazeuse.

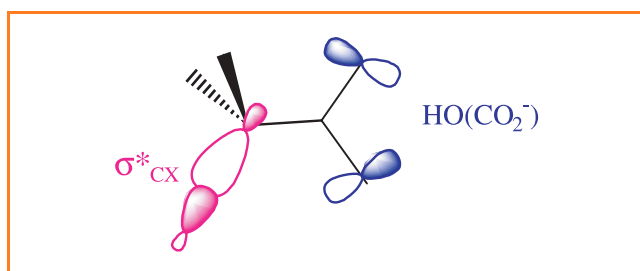


Figure 11 - Interactions orbitales dans un anion halogénoacétate $\text{CH}_2\text{XCO}_2^-$.

Conclusion

Nous pensons que les notions d'électronégativité et de dureté absolues constituent un principe unificateur intéressant, englobant les interactions orbitales et les interactions électrostatiques sous leur forme statique ou dynamique (polarisabilité).

Il peut s'établir ainsi entre la DFT interprétative et la méthode FMO un fructueux échange dans lequel des valeurs expérimentales de χ et η , appuyées sur la théorie, permettent, d'une part de déterminer le sens et l'importance de transferts électroniques, et d'autre part, fournissent une évaluation de l'énergie des orbitales frontalières ; inversement, lorsque ces valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, une méthode théorique en permet le calcul approché.

L'utilisation de ces points d'ancrage quantitatifs et expérimentaux peut enrichir et simplifier considérablement l'interprétation de la structure électronique et géométrique, des effets de substituants, de la stabilité des ions et de la réactivité des espèces chimiques.

Références

- [1] Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, p. 3533.
- [2] a) Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 223 ; b) Salem L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 543 et 553.
- [3] Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1988**.
- [4] Pour une revue exhaustive récente sur la DFT interprétative, voir Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 1793 (avec plus de 800 références).
- [5] Pearson R.G., *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, p. 1423.
- [6] Pearson R.G., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 734.
- [7] Voir par exemple : Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2^e éd., EDP Sciences-CNRS Éditions, Paris, **1999**.
- [8] Martin R.B., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *283*, p. 30.



Patrick Chaquin

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie théorique, UMR 7616 UPMC-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, boîte 137, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr

Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle Numéro spécial de *L'Actualité Chimique* à venir

Pour accompagner le 150^e anniversaire de la fondation de la Société Française de Chimie, le Comité de rédaction a décidé la publication d'un numéro spécial :

« Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle »

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, l'histoire de la chimie est largement étudiée et commentée ; de nombreuses ouvrages, accessibles à des publics variés, existent sur ce thème (voir par exemple « histoire de la chimie » sur Google).

L'objectif de ce numéro est d'apporter à un large public un « éclairage » sur les apports de la chimie et de ses applications à la société au cours du XX^e siècle. Cet éclairage, nécessairement partiel, et volontairement subjectif, serait celui de la SFC, et donc de ses membres.

Nous proposons, dans ce numéro, de présenter :

- Une **dizaine d'avancées conceptuelles** parmi les plus marquantes de notre discipline : ce sont les progrès dans la compréhension, l'explication et la prévision des transformations chimiques, qui ont été réalisés depuis le début du XX^e siècle.
- Une **dizaine de réalisations**, également effectuées depuis le début du XX^e siècle, issues de la pratique expérimentale du chimiste et porteuses, par leurs applications industrielles (actuelles ou potentielles) de conséquences importantes sur l'économie et la société.

Afin d'identifier les thèmes qui doivent être évoqués, nous faisons appel aux propositions des divisions de la SFC, ainsi qu'à tous les membres de la SFC, qui pourraient vouloir contribuer à cette opération à titre individuel. Une précision : nous n'entendons pas que les propositions soient spécialement « françaises » *a fortiori* pas « Société Française de Chimie », nous voulons promouvoir la chimie au sens général.

Le Comité de rédaction attend, pour chaque proposition dans les deux domaines définis ci-dessus, le thème suggéré, une justification succincte du choix proposé, et si possible une proposition de nom pour rédiger deux à trois pages de la revue sur ce thème.

Les propositions sont à renvoyer par courriel à : « redaction@lactualitechimique.org » sous la référence « Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle ». Merci de nous envoyer vos suggestions avant la fin de l'année 2006. Le Comité de rédaction effectuera la sélection des dix sujets à retenir dans les deux domaines et proposera la rédaction de ces thèmes aux auteurs pressentis.

Paris, le 26 octobre 2006

Le Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*