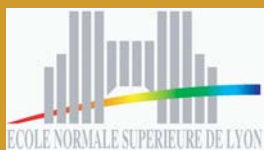


La théorie HSAB

Principe et application à la chimie organique

école
normale
supérieure
de lyon



ENS
LYON

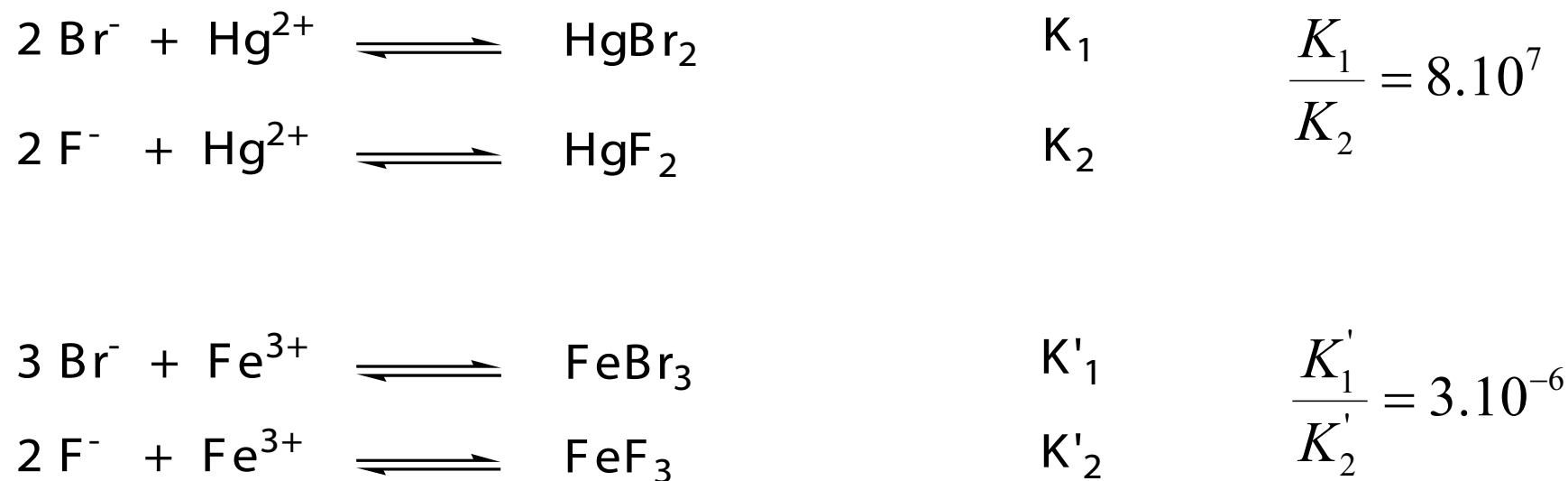
I] Présentation de la théorie de Pearson

- 1) Classification des acides et des bases
- 2) Etude d'équilibres thermodynamiques
 - a) Corrélation Brønstedt / Lewis
 - b) Etude de la formation de complexes
- 3) Principe de Pearson
- 4) Réactions sous contrôle cinétique
- 5) Description théorique

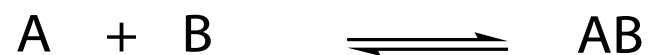
II] Vers la compréhension et la prévision de diverses réactivités

- 1) Sélectivité sur un substrat ambident
 - a) Substrat électrophile
 - b) Substrat nucléophile
 - c) Compétition entre C et O alkylation
- 2) Réduction des cétones α - β insaturées
- 3) Elimination et substitution

Etude comparative de deux bases de lewis



Théorie de Drago



$$\text{Log } K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$$

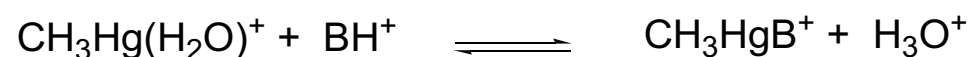
Théorie de Drago

Série de paramètres empiriques tels que :

$$\frac{-\Delta_r H}{\text{enthalpie de réaction de formation}} = \frac{E_A E_B}{\text{terme coulombique}} + \frac{C_A C_B}{\text{terme orbitalaire}}$$

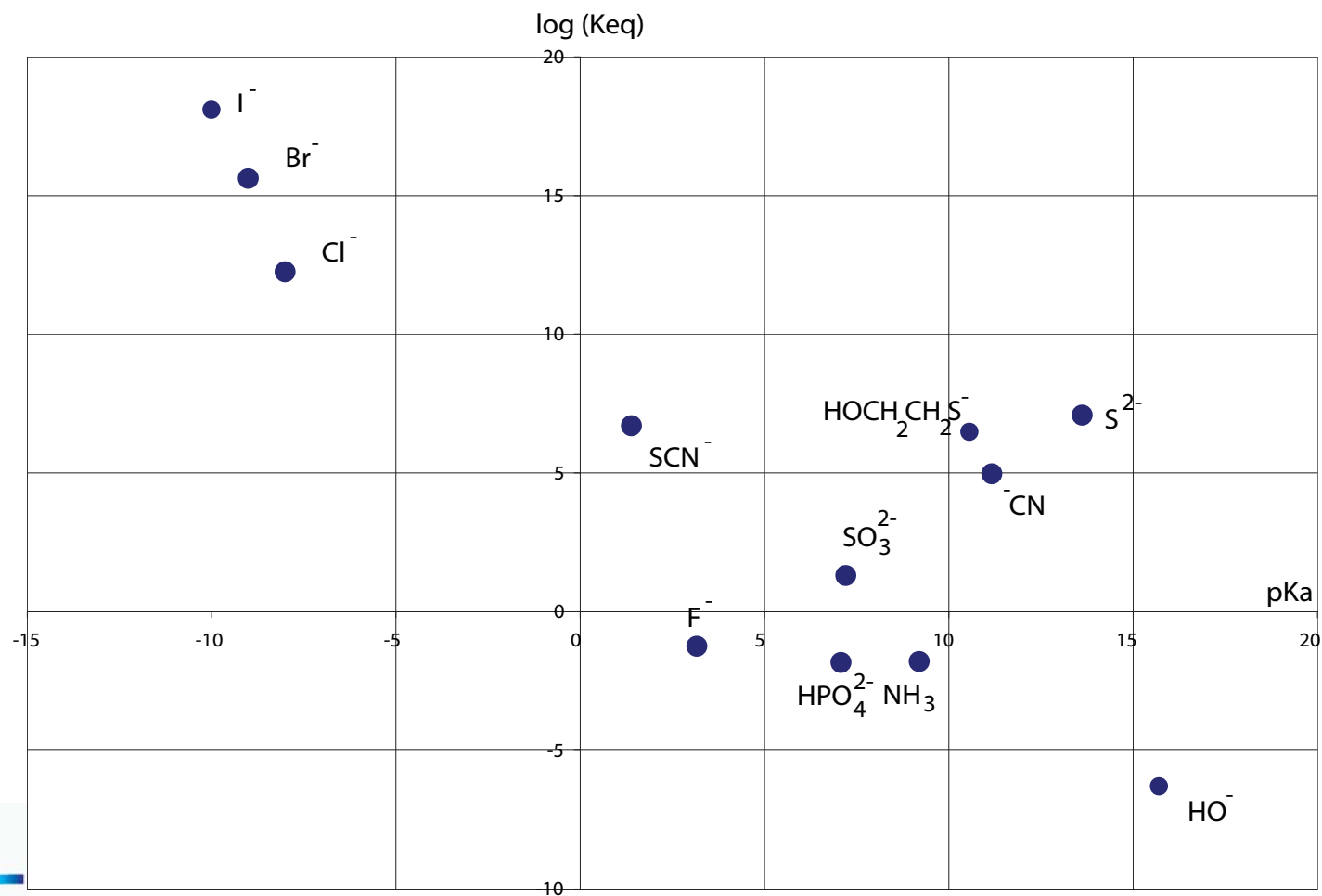
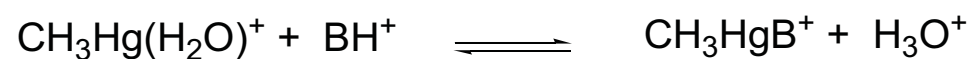


Comparaison de l'affinité de différentes bases entre H^+ et CH_3Hg^+

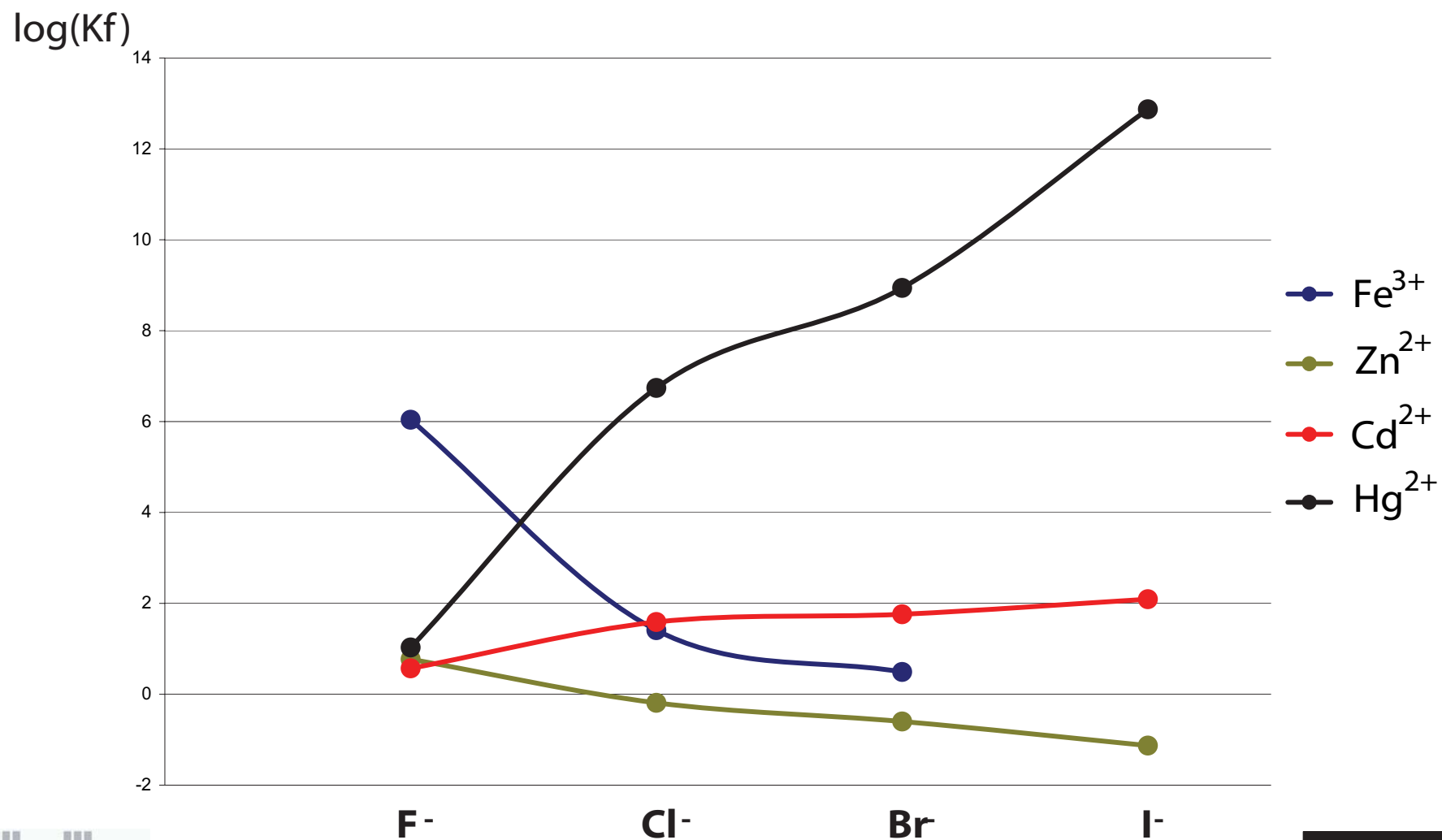


B	log K_{e_q}	B	log K_{e_4}
F^-	-1.35	SO_3^{2-}	1.3
Cl^-	12.25	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	9.0
Br^-	15.62	N_3^-	1.3
I^-	18.1	NH_3	-1.8
OH^-	-6.3	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-(\text{p})$	-0.5
HPO_4^{2-}	-1.8	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-1.8
HPO_3^{2-}	-1.6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3(\text{p})$	9.0
S^{2-}	7.0	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	6.2
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$	6.6	CN^-	5.0
SCN^-	6.7	CH_3^-	≈ 30

Recherche d'une corrélation entre les basicités de Brønstedt et de Lewis



Etude de la formation de complexes



Des acides durs ou mous ?

Un acide dur forme, avec des bases, des complexes dont la stabilité évolue selon les tendances suivantes :

$N \gg P > As > Sb$

$O \gg S > Se < Te$

$F > Cl > Br > I$

Classement des acides et des bases

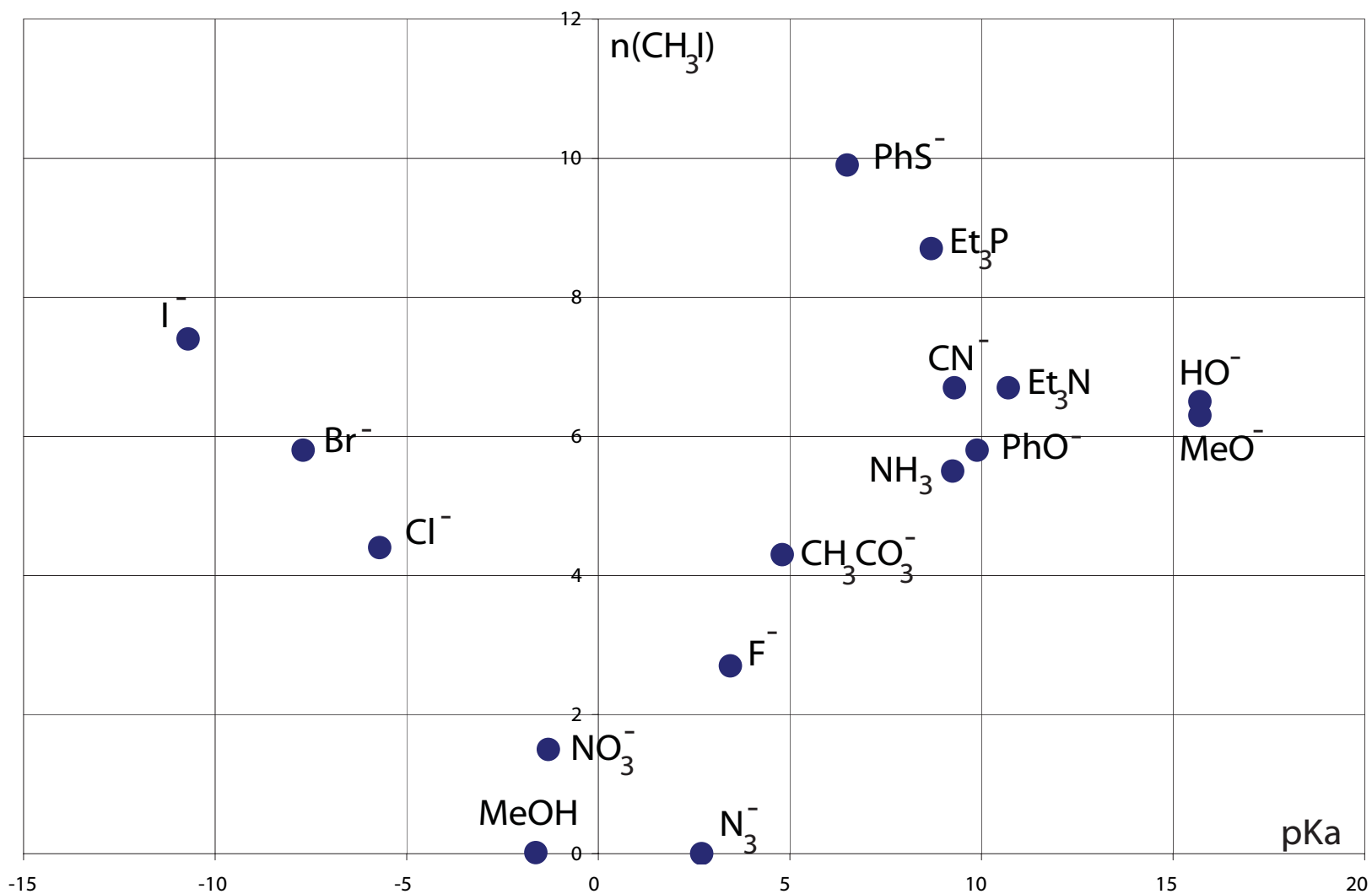
Acides	Bases
<p style="text-align: center;"><i>Durs</i></p> <p>H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+} Sn^{4+}</p>	<p style="text-align: center;"><i>Dures</i></p> <p>F^- (Cl^-) H_2O, OH^-, AcO^-, HO_2^-, RO^-, R_2O NH_3, RNH_2</p>
<p style="text-align: center;"><i>Intermédiaires</i></p> <p>Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}</p>	<p style="text-align: center;"><i>Intermédiaires</i></p> <p>N_3^-, N_2, $C_6H_5NH_2$, C_4H_5N Br^-</p>
<p style="text-align: center;"><i>Mous</i></p> <p>Pd^{2+}, Pt^{2+} I_2, Cu^+, Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, CH_3Hg^+ O, Cl, Br, I, N</p>	<p style="text-align: center;"><i>Molles</i></p> <p>I^-, CN^-, RSH, C_2H_4, R^-, C_6H_6, CO RS^-, R_2S, RSH, $S_2O_3^{2-}$ H^-</p>

Propriétés des différents acides et bases

Acide	dur	petite taille, fortement électropositif, difficile à réduire
	mou	grande taille, peu électropositif, facile à réduire
Base	dure	Fortement électronégative, peu polarisable, difficile à oxyder (fortement chargée, orbitales contractées)
	molle	faiblement électronégative, très polarisable, facile à oxyder

Réaction sous contrôle cinétique

Validité de la théorie HSAB ?



Approche perturbative de Klopman

Approche de deux systèmes R et S

Si la perturbation est faible, l'énergie de perturbation s'écrit :

$$\Delta E = -q_R q_S \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta Solv + \sum_{m_{occ}} \sum_{n_{unocc}} \left[\frac{2(C_R^m)^2 (C_S^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \right]$$

Une liaison ionique est favorisée par des interactions de courte distance entre des espèces chargées (ce qui correspond à des acides et bases durs)

Une liaison covalente est favorisée par des interactions entre des espèces d'électronégativité proche et dont les orbitales sont de taille importante

Approche perturbative de Klopman

Approche de deux systèmes R et S

Si la perturbation est faible, l'énergie de perturbation s'écrit :

$$\Delta E = -q_R q_S \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta Solv + \sum_{m_{occ}} \sum_{m_{unocc}} \left[\frac{2(C_R^m)^2 (C_S^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \right]$$

Interaction acide dur / base dure

$$|E_m^* - E_n^*| \gg 4\beta^2$$

$$\Delta E = -q_R q_S \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta Solv + 2 \sum_{m_{occ}} (C_R^m)^2 \sum_{m_{unocc}} (C_S^n)^2 \times \frac{\beta^2}{(E_m^* - E_n^*)_{moyen}}$$

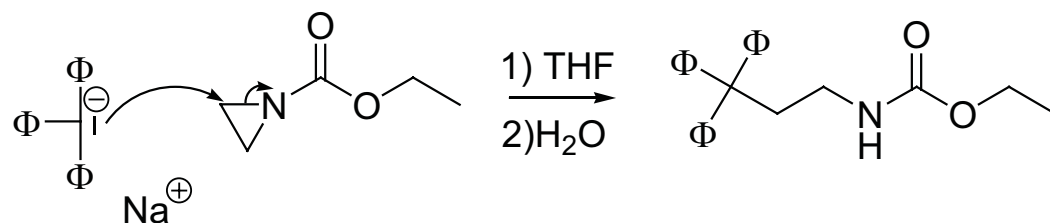
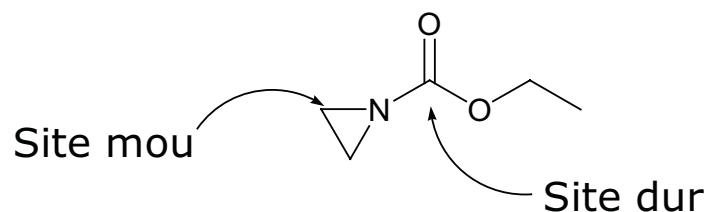
Interaction acide mou / base molle

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

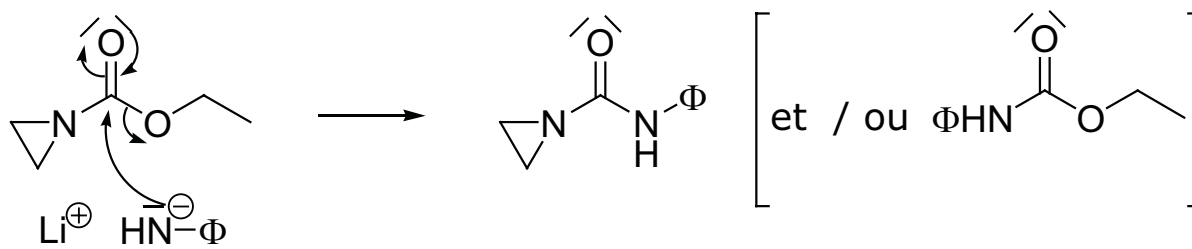
$$\Delta E = 2C_R^m C_S^n \beta$$

Sélectivité sur un substrat ambident

Substrat électrophile



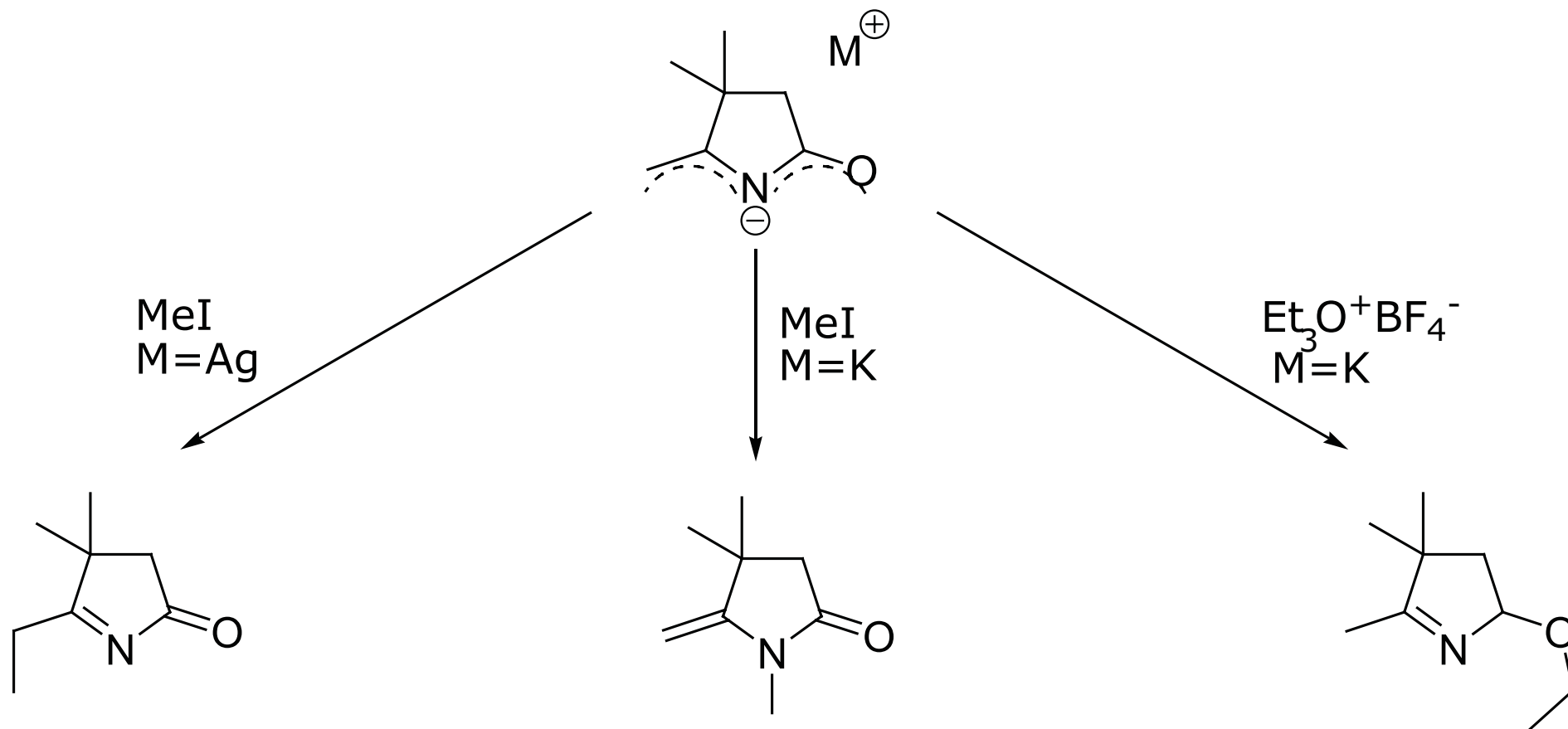
réactivité similaire
avec NaBH₄ et ΦNH_2



réactivité similaire
avec LiAlH₄ et RLi

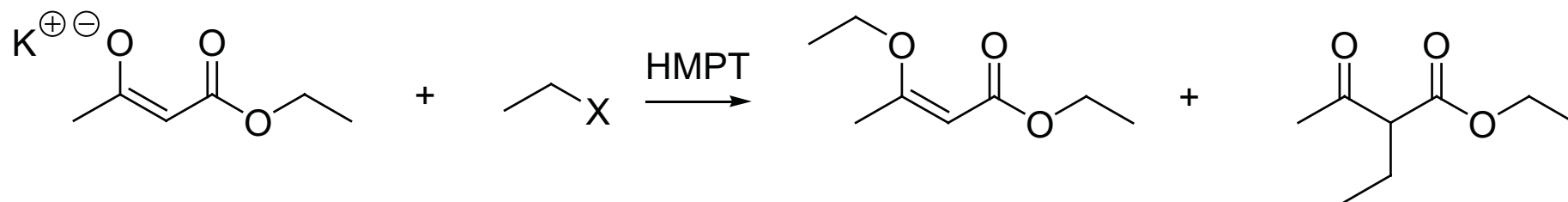
Sélectivité sur un substrat ambident

Substrat nucléophile



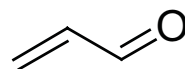
Sélectivité sur un substrat ambident

Compétition entre C et O alkylation



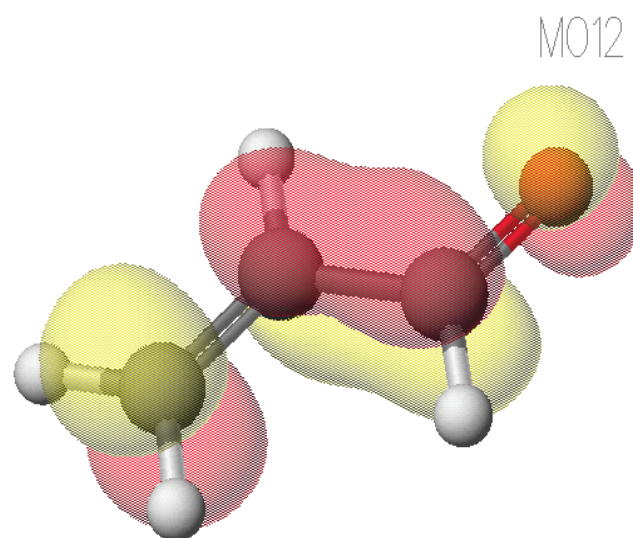
X=OTs	88%	12%
Cl	60%	40%
Br	39%	61%
I	13%	87%

Réduction des cétones α - β insaturées



Réduction des cétones α - β insaturées

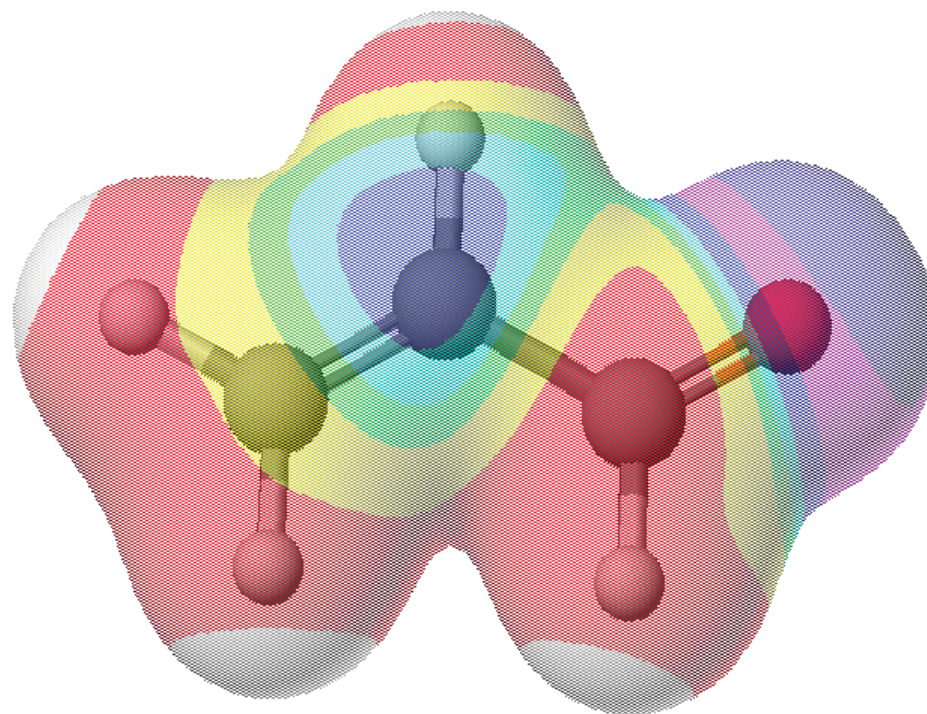
Orbitales moléculaires



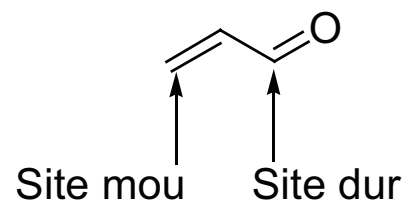
Réduction des cétones α - β insaturées

Surface d'isodensité électronique

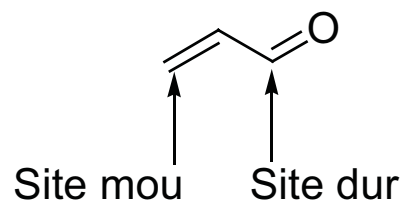
$E_{\text{onD}} = 0.010$



Réduction des cétones α - β insaturées



Réduction des cétones α - β insaturées



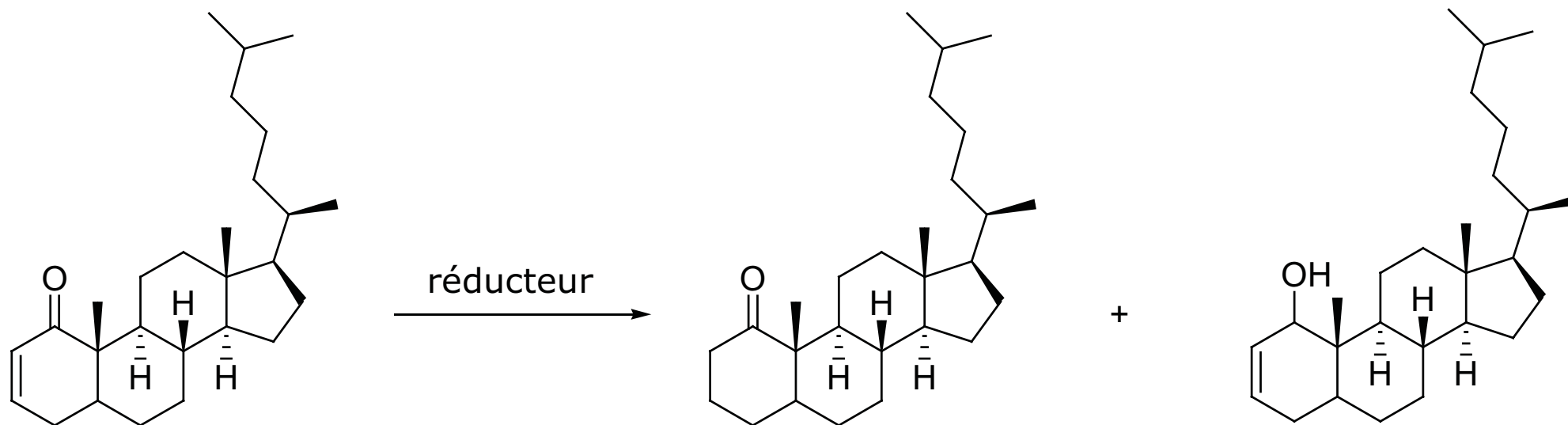
Modification de la dureté du réducteur

pourcentage de réduction 1,4

	LiAlH ₄	LiAlH ₄ + 3 MeOH	LiAlH ₄ + 3 MeSH
cyclohexenone	22	5	56
cyclopentenone	86	9.5	95

Réduction des cétones α - β insaturées

Application



cholestenone

réducteur : NaBH_4

26

74

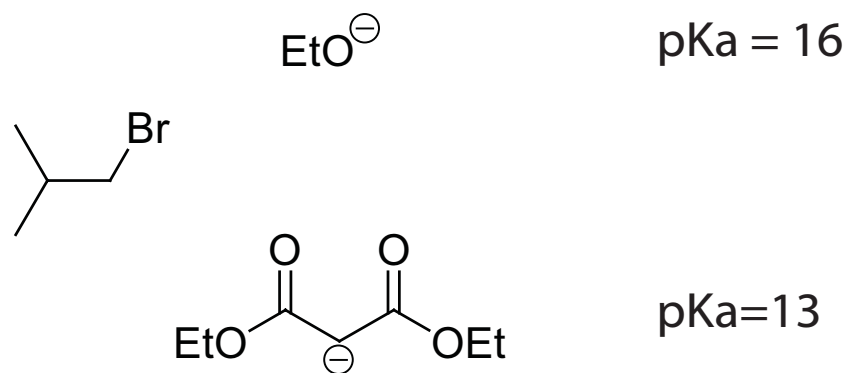
$\text{NaBH}(\text{OMe})_3$

2

98

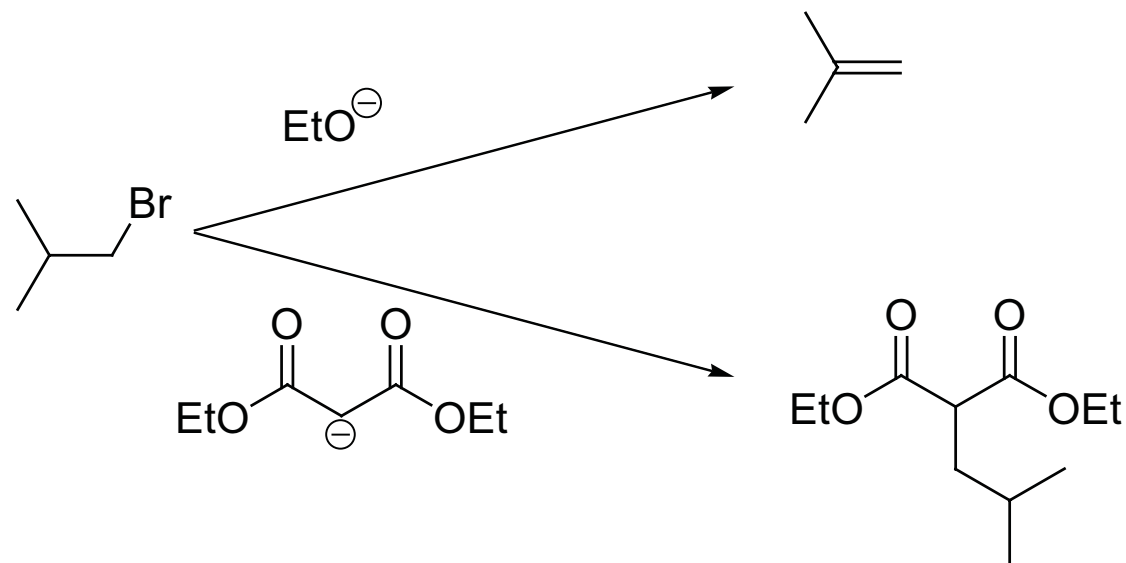
Elimination et substitution

Vers un meilleur contrôle de la sélectivité



Elimination et substitution

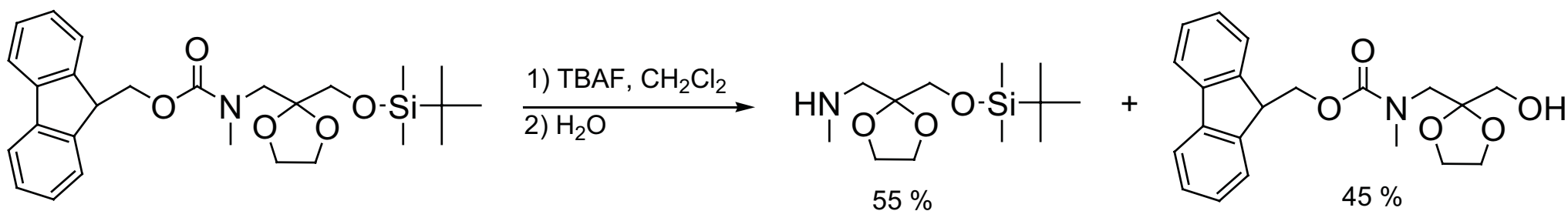
Vers un meilleur contrôle de la sélectivité



Le pKa n'est pas un bon critère pour prédire l'issue de la réaction

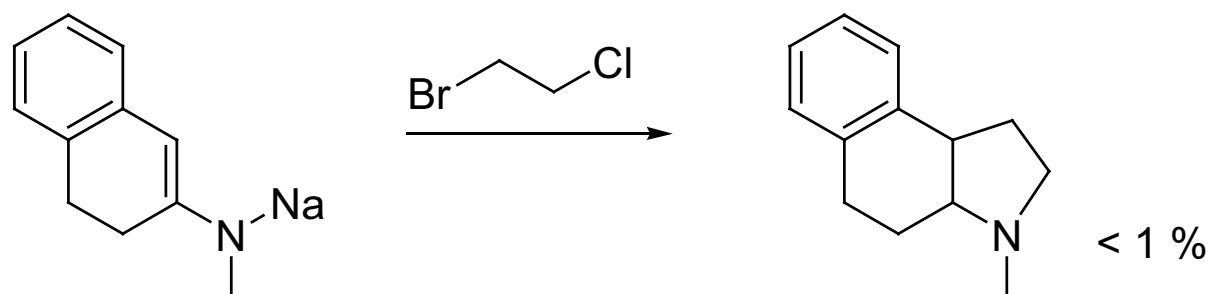
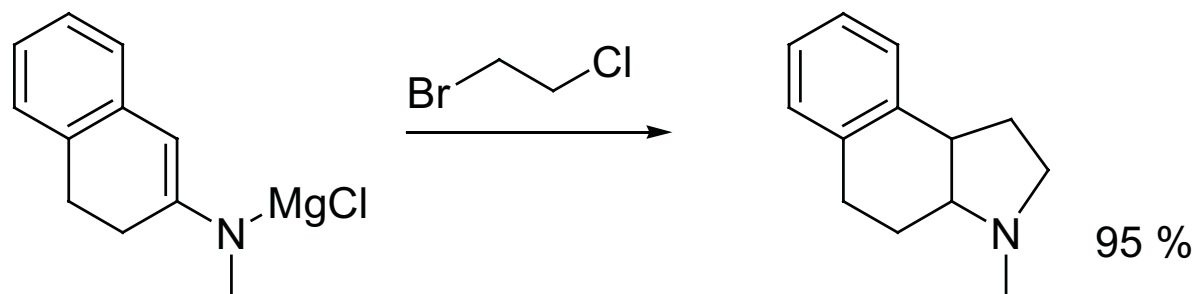
Elimination et substitution

Cas d'un base dure et faible



Elimination et substitution

Influence du contre ion



Na^+ étant plus dur que $^+\text{MgCl}$, la réaction d'élimination de HCl ou HBr est favorisée sur la réaction de substitution