

Les solvants en chimie organique

Le but de ce document n'est pas d'aborder les effets de solvants sur les diverses réactions en synthèse organique. Il s'agit ici de définir les solvants, et d'étudier de plus près leur potentiel en synthèse. On déterminera pourquoi, pour une réaction donnée, il est préférable d'utiliser un solvant plutôt qu'un autre.

Il existe deux grandes classes de solvants :

- **Les solvants aprotiques.** Dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbones.
- **Les solvants protiques.** Dans ces solvants certains atomes d'hydrogène sont liés à un hétéroatome tels que O, N.

Pour ces solvants on considère deux autres paramètres très importants:

- **La constante diélectrique (ϵ) :** La constante diélectrique ϵ indique la capacité d'un solvant à séparer les charges.
- **Le moment dipolaire (μ) :** Le moment dipolaire μ dépend de la distance qui sépare deux charges.

Les solvants aprotiques sont alors répartis en deux catégories, les solvants aprotiques apolaires (ϵ et μ sont faibles) et aprotiques polaires (ϵ et μ sont élevés).

Solvants aprotiques apolaires

Ce sont des solvants incapables d'établir des liaisons hydrogène. Ils sont donc peu ionisants (capacité à créer des ions par rupture de liaison) et peu solvatants (capacité à enrober des charges). Les dérivés halogénés R-X qui s'y dissolvent peuvent former des paires d'ions que l'on appelle agrégat $(R^+, X^-)_n$. La valeur de n dépend du solvant utilisé.

Solvants aprotiques polaires

Ce sont en général des solvants très solvatants. On les utilise lorsqu'il s'agit de mettre en réaction des composés organiques peu polaires avec des réactifs polaires, ou qui doivent engendrer des nucléophiles anioniques. Ces solvants solvatent peu les anions, mais solvatent très bien les cations.

Conclusion : Les solvants aprotiques polaires sont des solvants appropriés pour des réactions impliquant un nucléophile ou un nucléofuge anionique.

Solvants protiques

Ces solvants sont capables de former des liaisons hydrogène ou de protonner les anions. Ils sont très ionisants.

On choisit de préférence un solvant protique lorsqu'il s'agit d'effectuer une addition électrophile sur un alcène, ou lorsqu'il s'agit de faire une réaction de substitution de type SN1. Les substitutions nucléophiles de type SN2 impliquant des nucléophiles anioniques sont beaucoup plus lentes dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques.

Le tableau ci-dessous classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique ϵ et de leur moment dipolaire μ . Le moment dipolaire est exprimé en debye ($1D = 3,335 \times 10^{-30} \text{ C.m}$).

Solvants aprotiques					
Solvants aprotiques apolaires			Solvants aprotiques polaires		
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
n-héxane	1.88	0.00	pyridine	12.4	2.37
cyclohexane	2.02	0.00	butan-2-one	18.5	5.22
1,4-dioxane	2.21	-	acétone	20.7	2.86
CCl_4	2.24	0.00	Ac_2O	20.7	2.82
benzène	2.28	0.00	PhCN	25.2	4.05
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	2.30	0.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	27.2	3.57
toluène	2.38	0.43	HMPA	29.6	5.55
CS_2	2.64	0.00	PhNO ₂	34.8	4.02
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	3.42	0.81	$\text{CH}_3\text{-CN}$	36.6	3.92
Et_2O	4.34	1.30	HCONMe ₂	38.3	3.82
CHCl_3	4.81	1.15	CH_3SOCH_3	47.2	3.96
PhBr	5.40	1.55	HCONHMe	182.4	3.87
PhCl	5.62	1.54	CH_3CONHMe	191.3	4.38
DME	7.20	1.71	DME= diméthoxyéthane $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ THF = tétrahydrofurane. Acétone = propanone ; $\text{CH}_3\text{-CN}$ = acétonitrile ; Ac_2O : anhydride acétique. HCONMe ₂ = diméthylformamide = DMF ; HMPA = $\text{O=P(NMe}_2)_3$ =hexaméthylphosphoramide ; PhNO ₂ = nitrobenzène. Pyridine = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ CH_3SOCH_3 = diméthylsulfoxyde = DMSO		
THF	7.58	1.75			
CH_2Cl_2	8.93	1.55			
Cl_2CHMe	10.00	1.98			
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	10.36	1.86			

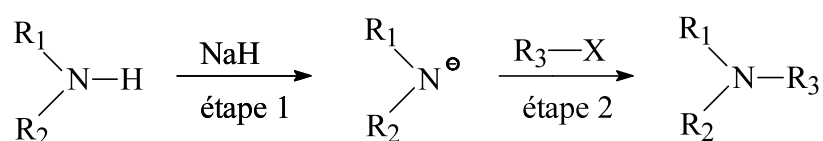
Solvants protiques					
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
Acide Ethanoïque	6,15	1,68	Diéthylèneglycol	31.7	2.31
Pentan-3-ol	13.0	1.65	Méthanol	32.7	1.71
Cyclohexanol	15,0	1,86	HO-(CH ₂) ₂ -OH	37.7	2.28
Propan-2-ol	19.9	1.65	Eau	78.4	1.80
Ethanol	24.5	1.74			

En fonction de ces données il est possible d'envisager une réaction chimique en choisissant adroitement le solvant :

$A^{\ominus} + B^{\oplus} \longrightarrow A-B$	Ici un solvant non polaire ne permet pas une bonne séparation de charges, inversement il est plus facile d'obtenir une liaison A-B dans un solvant non polaire.
$A-B \longrightarrow A^{\ominus} + B^{\oplus}$	Ici on veut obtenir une séparation des charges, d'où le recourt nécessaire à un solvant polaire .
$A-B^{\oplus} \longrightarrow A + B^{\oplus}$	Légèrement favorisée dans les solvants polaires .
$A + B^{\ominus} \longrightarrow A-B^{\ominus}$	Légèrement favorisée dans les solvants non polaires .

Prenons un exemple plus concret

On veut procéder à une *N*-alkylation d'une amine secondaire par un dérivé halogéné. Dans un premier temps, par action d'une base forte (ici NaH) on forme l'anion amidure par déprotonation de l'azote, puis l'anion >N^{\ominus} est alkylé par R_3 provenant du dérivé halogéné par une réaction de substitution nucléophile.



Solvant protique	L'utilisation d'un solvant protique détruit la base NaH (revoir le pKa des amines et la basicité de H ⁻).
Solvant aprotique apolaire	Un solvant apolaire ne permet pas la séparation des charges or cette séparation est nécessaire dans l'étape 1.
Solvant aprotique polaire	C'est le solvant de choix (typiquement du DMF), en effet il permet la séparation des charges donc la formation aisée de l'anion et solvate le cation (ici Na ⁺); mais il permet aussi de séparer les charges de l'halogénure, donc on aura une bonne étape 2. Suite à quoi la réaction de formation de la liaison N-C par une SN est irréversible.