

## Quelques mots sur les solvants

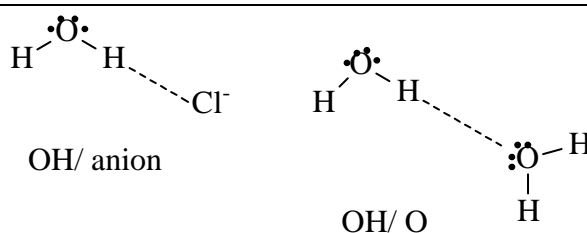
### A quoi sert un solvant ?

Un solvant est utilisé pour offrir une « aire de jeu » à une réaction chimique. Il permet de diluer le milieu pour tempérer les effets thermiques de la réaction et, en cas d'ébullition, pour imposer commodément une température plafond ( $\approx T$  d'ébullition du solvant). Il permet aussi un bon mélange des réactifs par agitation. Le solvant est parfois aussi un réactif (solvolyse par exemple lors du passage RX alcool dans l'eau)

La **chimie verte** critique l'utilisation de solvant comme étant un gaspillage de ressources. On essaye donc, dans la mesure du possible, de ne pas les employer.

Le solvant doit donc interagir avec les solutés (composés dissous). Ces solutés peuvent être soit des ions soit des molécules. Pour les molécules, le principe de base est qui se ressemble s'assemble. Par exemple il est vain de vouloir dissoudre un alcane dans de l'eau...

Pour les ions, les cations, acides de Lewis, interagissent avec les éventuels doublets non liants (base de Lewis) du solvant. Les anions ne peuvent être solvatés que par des liaisons hydrogène, le solvant doit alors contenir des groupes OH ou NH.



Représentation d'une liaison hydrogène.

L'énergie d'interaction est de 20 à 40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , soit un dixième au mieux de l'énergie de liaison chimique. Elle relie un atome H porté par un O ou par un N à une charge négative assez dense (petit anion, ou atome petit et électronégatif tel O ou N). L'interaction est maximale si OH (ou NH) est aligné avec le porteur de la charge négative. La distance typique est de 180 pm, soit près du double de la liaison chimique OH (99 pm). Ceci illustre bien que distance courte entre atome va de paire avec forte interaction.

**Qu'est-ce qu'être solvato :** c'est être entouré d'une façon plus ou moins fluctuante d'une poignée de molécules de solvant qui servent de garde du corps (première couronne de solvation pour les scientifiques) et de camouflage dans un monde de molécules de solvant. Ainsi le soluté (composé dissous) passe inaperçu.

### Une classification simple des solvants

On peut distinguer les solvants en fonction de leur structure moléculaire et donc de leur aptitude à dissoudre telle ou telle espèce.

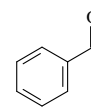
On a les **solvants protiques** : ils possèdent des groupes OH ou NH

Comme O et N disposent de doublets non liants, ils peuvent solvater les anions, les cations et les molécules qui présentent des liaisons OH, NH ou même simplement des doublets non liants (cétones, ester ..), la liaison hydrogène s'établissant entre le groupe OH ou NH du solvant et le O ou le N de la molécule.

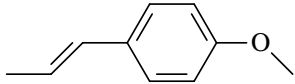
Exemples : eau, alcools, amines (primaire :  $\text{RNH}_2$  et secondaire :  $\text{R,R}'\text{NH}$ ), acides carboxyliques...

On a parfois recours à un mélange de solvants, typiquement eau/alcool, quand il faut moduler le caractère protique du solvant

par une petite chaîne carbonée. Ainsi un mélange eau/alcool permet de dissoudre benzaldéhyde alors que l'eau pure ne dissout pas le benzaldéhyde.



et soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ )

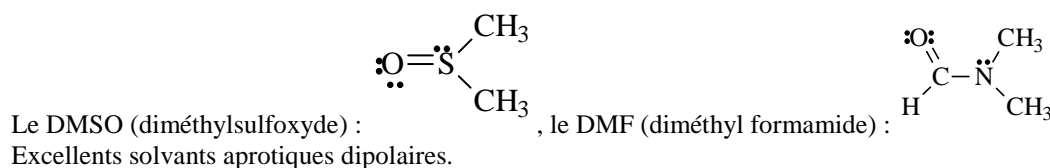
L'alcool à 50° (mélange équivolumique eau / alcool) dissout l'anéthole  principe odorant du « pastis » et une simple dilution à l'eau entraîne la formation d'une émulsion laiteuse (deux phases finement dispersées). Ce qui faisait dire à Alfred Jarry : « l'eau, ce liquide si impur qu'une seule goutte suffit à en troubler l'absinthe ».

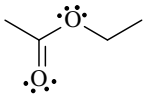
Dans un solvant protique, l'anion est solvaté donc moins libre de ses mouvements, donc moins nucléophile que s'il ne l'était pas.....Merci Mr de La Palisse....

**On a les solvants aprotiques dipolaires** : ils ne possèdent pas de OH ou de NH mais des C=O, des C-N, des C≡N.....

On peut citer : cétones, aldéhydes, ester, amine tertiaire....

*Et quelques cas typiques :*

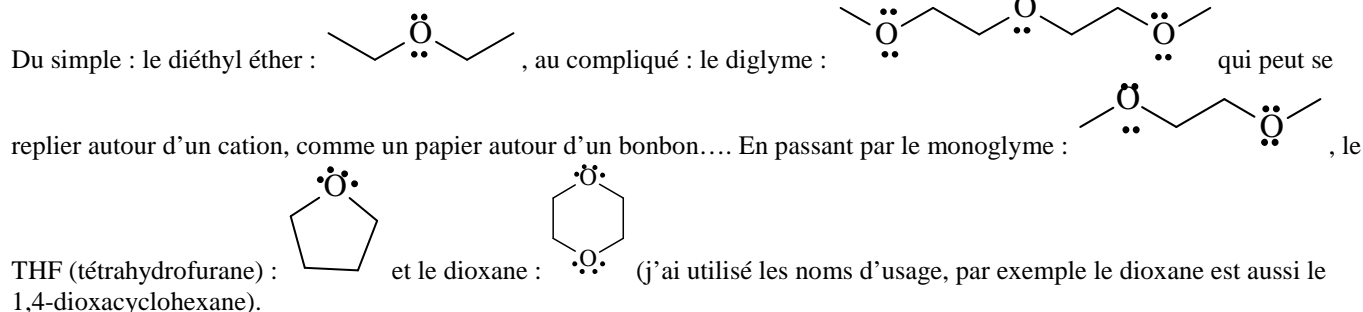


Ils ont en général un caractère partiellement hydrophobe modulé en fonction de la chaîne alkyle (la propanone est miscible à l'eau tout proportion, l'ester le plus courant, l'éthanoate d'éthyle , l'est peu).

Leur gros avantage est de ne pas solvater l'anion tout en solvatant le cation. Dans ces solvants, **l'anion est NU**, donc très nucléophile. Ce sont, par exemple, de bons solvants pour favoriser une SN<sub>2</sub> avec un anion comme nucléophile.

A la charnière entre les solvants **aprotiques dipolaires** et **aprotiques apolaires** on a toute une gamme d'éthers. En effet, le O de l'éther ROR' est une base de Lewis moins prononcée que le O du carbonyle, mais il a un caractère basique indéniable. Ceci lui permet de solvater les cations sans être trop polarisé donc trop réactif vis-à-vis du partenaire du cation. On a ce phénomène dans le cas du magnésien RMgX. Il doit être solvaté sur le Mg (lacunaire électroniquement, donc acide de Lewis), sans que le caractère nucléophile fort n'attaque le solvant. Une cétone est une bonne base de Lewis, mais elle serait attaquée par un magnésien. D'ailleurs, un éther est un solvant des magnésiens, mais l'époxy-1,2-éthane, éther cyclique très tendu, est un réactif... (le meilleur solvant est le « quasi réactif »).

On dispose de toute une gamme d'éther :



Quand le soluté est un nucléophile trop puissant (Bu<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>) par exemple, ou quand il est complètement apolaire (par exemple une tache de cambouis) on utilise les solvants **aprotiques apolaires** ; les alcanes.

Ainsi le butyl lithium est synthétisé dans le pentane et rien de tel que le white spirit (mélange d'alcanes) pour retirer une tache de graisse d'origine mécanique...