

CORRELATION E_{ox} DE CARBANIONS/ pK_a DE LEURS ACIDES CONJUGUES, DOMAINE D'EXISTENCE STABLE DES CARBANIONS EN SOLUTION APROTIQUE OU PARTIELLEMENT PROTIQUE (NOTAMMENT DIOXANNE + EAU)[†]

J. M. KERN et P. FEDERLIN*

Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
1, rue Blaise Pascal 67008 Strasbourg-Cedex, France

(Received in France 9 May 1977; received in the UK for publication 12 August 1977)

Abstract— pK_a values of 44 enolizable compounds have been determined and collated with the half-wave oxidation potentials of the corresponding anions. A correlation between the half-wave oxidation potential of an enolate anion and the pK_a of its conjugated acid was established. Generalization of this correlation allows to define a stability range of the carbanions in solution, as much with regard to oxidation-reduction as to their acidity.

Une échelle des potentiels d'oxydation ($E_{ox} = E_{1/2ox}$) en milieu DMSO commune aux carbanions vrais et aux carbanions ambidents (anions énoles) a été établie récemment.¹ Dans l'étude voltampérométrique des ions énoles qui a servi à établir cette échelle, il est apparu de manière très nette qu'un effet de substitution devant s'accompagner d'un renforcement de l'acidité de la forme énolique (acide conjugué) se traduit aussi par une élévation du potentiel d'oxydation de l'anion.

Des corrélations entre caractéristiques d'oxydoréduction électrochimique de carbanions et d'acidobasicité des composés organiques dont ils dérivent ont déjà été effectuées et poussées à un degré plus ou moins quantitatif. Ainsi Butin, Beletskaya, Kashin et Reutov² ont montré que la grandeur ($-\alpha E_{1/2}$), relative à l'électroréduction de composés organomercuriques du type R_2Hg , est une fonction linéaire croissante du pK_a des carboacides correspondants. Cette corrélation entre caractéristiques de réduction en milieu protique des composés organomercuriques R_2Hg est basée sur l'idée de proportionnalité directe entre l'affinité du carbanion pour un proton d'une part et celle pour le cation mercurique d'autre part. Mais cette approche du problème de l'acidité des carboacides est indirecte, car dans cette méthode le carbanion ne se trouve jamais libre en solution, bien qu'il intervienne virtuellement dans le processus électrochimique à la base de ce type d'étude.

En effet, on peut considérer que la réduction en une seule étape $R_2Hg + 2e^- + 2H^+ \rightarrow Hg + 2RH$ résulte d'une façon formelle de la réduction du composé organomercurique (qui contient potentiellement le carbanion) en mercure et carbanion, $R-Hg-R + 2e^- \rightarrow Hg + 2R^-$ suivie de la protonation de ce dernier en carboacide $2R^- + 2H^+ \rightarrow 2RH$.

Breslow³ a déterminé le pK_a de carboacides très faibles (triarylméthanés, cycloheptatriène, triphényl- et triacyl-cyclopropènes) en utilisant les valeurs du pK_a des carbocations correspondants ainsi que les valeurs des potentiels de réduction du carbocation en radical puis du radical en anion (potentiels déterminés par

voltampérométrie cyclique). Les valeurs de pK_a ainsi obtenues par Breslow pour les triarylméthanés et pour le cycloheptatriène sont en bon accord avec les valeurs de pK_a déterminées par ce même auteur pour ces substrats par équilibration directe (substrat à étudier en compétition acidobasique réversible avec un carboacide de pK_a connu et voisin).

D'une manière qualitative, Lochert et Federlin⁴ ont montré pour un certain nombre de carbanions du type cyclopentadiényle, indényle et fluorényle que le potentiel d'oxydation anodique est fonction du pK_a de leurs acides conjugués. Seul l'ordre des pK_a intervenant pour un classement qualitatif, ces auteurs se sont référés à plusieurs échelles d'acidité, notamment à celle de McEwen⁵ (solvant éther), à celle de Steiner et Gilbert⁶ (solvant DMSO) ou encore à celle de Chevrot et Perrichon⁷ (solvant THF).

Une autre indication qualitative d'existence d'une corrélation E_{ox} des carbanions/ pK_a des acides conjugués nous a été fournie par l'étude voltampérométrique de l'oxydation anodique à la microélectrode de platine tournante des anions ambidents dérivant des nitriles β -carbonylés.¹ Dans chaque série particulière de ces composés il apparaît de manière frappante qu'un effet de substituant qui doit renforcer l'acidité de la forme énolique entraîne aussi une élévation du potentiel d'oxydation de l'anion énoles.

La recherche d'une corrélation entre grandeurs exprimant les propriétés fondamentales des anions, donc aussi des carbanions, à savoir: (a) leur affinité pour un proton, dont l'expression quantitative est le pK_a de leur acide conjugué, (b) leur aptitude à perdre un électron, mesurable sous forme de leur potentiel d'oxydation (E_{ox}), suppose la connaissance pour un certain nombre de couples acide/anion à la fois des valeurs de pK_a et de E_{ox} .

RESULTATS ET DISCUSSION

Les déterminations des valeurs de pK_a ont d'abord été essayées en milieu DMSO. Comme réactif titrant, une solution de tertio-butylate de potassium a été utilisée (de cette manière nous avons en effet pu préparer in situ les anions énoles étudiés en oxydation voltammétrique). Comme électrode de mesure, nous avons utilisé une électrode de verre à remplissage de mercure (Ritchie et

[†]Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques de M. J. M. Kern soutenue le 15 Avril 1976 à l'Université L. Pasteur de Strasbourg, No. d'ordre Archives CNRS AO 12.508.

Uschold⁸ indiquent en effet avoir obtenu les meilleurs résultats avec une telle électrode. Mais nous n'avons pas réussi à obtenir des courbes de dosage d'allure satisfaisante et bien exploitables, malgré des réajustements des concentrations des solutions utilisées et l'étalonnage de l'électrode de verre avec des solutions d'acide p-toluènesulfonique dans le DMSO.⁹

Nous nous sommes alors tournés vers l'emploi d'un solvant mixte, à savoir le mélange eau-dioxanne 10-90% (en volumes), pour la détermination de l'acidité des composés à étudier, car: (a) dans ce milieu mixte, une réponse satisfaisante de l'électrode de verre est assurée,⁹ (b) si les produits ioniques des solvants amphiprotiques ont des valeurs fixes, pour les mélanges de solvants tels que les mélanges eau-dioxanne la variation de pK_a est continue en fonction de leur composition, et permet son ajustement progressif. Ainsi, d'après les valeurs de pK_a "pratiques" publiées par Uhlig et Linke,¹⁰ on peut estimer à 17.6 le pK_a d'un mélange eau-dioxanne 10%-90% en volumes. Cette valeur devrait être suffisamment élevée pour permettre l'étude acidobasique de la plupart de nos composés énoles.

Dans ce milieu, les nitriles β -carbonylés ainsi que d'autres composés énoles ont pu effectivement être dosés, soit directement par une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium (méthode A) (voir Fig. 6, partie gauche), soit par titrage en retour de l'énolate de sodium correspondant à l'aide d'une solution hydro-organique d'acide perchlorique (méthode B) (voir Fig. 6, partie droite), soit encore par mesure du pH d'une solution équimolaire éno/énolate (méthode C).

Les résultats numériques de la détermination des pK_a de 45 composés énoles figurent dans le Tableau I (nous avons attribué à ces composés les mêmes numéros que dans le mémoire relatif aux potentiels d'oxydation des carbanions,¹ numéros assortis d'un sigle commun à tous les anions à même système énoles). Pour chaque composé nous avons rappelé la valeur du potentiel de demi-vague d'oxydation (E_{ox}) rapportée à celle du couple ferrocène-ferrocinium. Les valeurs de E_{ox} sont relatives à des vagues monoélectroniques, caractérisées par ailleurs par $0.6 < \alpha_n < 0.95$.¹¹

Il est un fait que les grandeurs E_{ox} et pK_a inscrites aux Tableaux 1-3 ont été déterminées dans des milieux différents (DMSO d'une part, mélange eau-dioxanne 10-90% d'autre part). On peut toutefois remarquer que pour des composés d'acidité moyenne les valeurs de pK_a dans les échelles d'acidité correspondant aux deux solvants sont analogues. En effet, selon Courtot-Coupez et Le Demezet,¹¹ l'acide benzoïque a un pK_a de 10.9 dans le DMSO. En milieu eau-dioxanne 10-90%, nous avons trouvé une valeur moyenne de pK_a de 10.3 par les méthodes de dosage A, B, C. De manière analogue, pour l'acétyl-acétone la valeur de pK_a trouvée dans nos conditions de mesure est de 14.1, alors que celle déterminée dans le DMSO est de 13.6.¹¹ En outre, il est à noter que dans le milieu eau-dioxanne 10-90% retenu avec succès pour nos mesures acidobasiques (vérification

de la présence de 1 équivalent H acide par mole, relevé du pK_a au point de semi-équivalence de la courbe de dosage) les composés énoles étudiés apparaissent bien différenciés: valeurs de pK_a s'échelonnant de 3.5 à 5 pour les cétones α -dicyanées (composés 31 et 32) à près de 15.5 pour des composés dicarbonylés (composés 34, 42, 43).

Afin de pouvoir examiner la dépendance du potentiel de demi-vague d'oxydation E_{ox} des carbanions du pK_a des acides conjugués dont ils dérivent, les couples de valeurs pK_a/E_{ox} figurant dans les Tableaux 1 à 3 ont été portés sur un graphique $E_{ox} = f(pK_a)$ (Fig. 1).

Les potentiels d'oxydation des anions énoles de formule générale $Ar(CN)C=C \begin{smallmatrix} Z \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \ominus$, anions comportant

tous le système énoles $\bar{C}yano$ -Phényl-Éthylénique (SCNPE) (composés 8-28) se placent assez bien par rapport à une droite (Fig. 2).

La pente de cette droite, déduite des couples de valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés, est de -0.0864 V par unité pK_a . Or, en cas de réversibilité totale de l'oxydation anodique et de variation de la seule énergie de l'anion en fonction de la structure, on devrait observer une variation de E_{ox} de -0.059 V/unité pK_a (voir Fig. 3). Mais en tenant compte du fait que les vagues d'oxydation ne sont que quasi-réversibles, que leur coefficient de transfert n'est pas égal à 1 mais a une valeur de l'ordre de 0.7, pour les composés à système énoles du type SCNPE on doit bien trouver une pente de -0.086 V par unité pK_a . (Butin, Beletskaya, Kashin et Reutov¹ avaient déjà insisté sur la nécessité de tenir compte du caractère partiellement irréversible des vagues polarographiques en prenant en considération comme caractéristique électrochimique le produit de $E_{1/2}$ par le coefficient de transfert α inférieur à 1).

En examinant de plus près la variation de $E_{ox} = f(pK_a)$ à l'intérieur d'un même groupe de composés, par exemple celui des nitriles cétoniques 17-20, on constate que les points figuratifs des composés p-méthoxylés, (en l'occurrence composé 20) se situent systématiquement bien en-dessous de la droite de variation moyenne. La valeur anormalement faible du potentiel d'oxydation de ces composés en regard de leur pK_a est attribuable à un abaissement sensible du niveau énergétique du radical p-méthoxylé suite à sa stabilisation par mésomérie (voir Fig. 4).

Une situation apparemment anormale dans son ensemble est la position des composés à système énoles du type SCNPE par rapport aux composés à système du type SCNE (nitriles β -carbonylés aliphatiques). Car si les nitriles β -carbonylés aromatiques sont sensiblement plus acides que les composés aliphatiques analogues ($\Delta pK_a = 1.8$ en passant de 9 (SCNPE) à 5 (SCNE)), les potentiels d'oxydation de leurs anions sont presque identiques.

[Le comportement des amines, à configuration électronique comparable à celle des carbanions, est encore bien plus paradoxal quand on compare les séries aliphatique et aromatique. En effet, alors que le pK de la diméthylaniline est plus bas de 5.8 unités que celui de la tributylamine protonée, les deux amines libres s'oxydent toutes deux entre $+0.3$ et $+0.4$ V par rapport au ferrocène, donc pratiquement avec la même facilité].

L'explication la plus immédiate consiste à admettre, dans le cas des carbanions, que le passage de la série

⁹ Les valeurs de pK_a sont des valeurs de pH rapportées au pH d'une solution $HClO_4 \times 10^{-1} N$ dans un milieu eau-dioxanne 10-90% posé égal à 5 (voir partie expérimentale).

¹¹ Etude voltampérométrique de l'oxydation anodique de carbanions énoles. J. M. Kern et P. Federlin. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, soumis (pour publication).

Tableau 1. Couples des valeurs: potentiel de demi-vague d'oxydation d'un ion énolate/ pK_a de l'acide conjugué

Composé énoisable	Système énolate	E_{ox}	pK_a	Méthode de dosage
1 $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.06	—	—
2 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$	(SCNE)	-0.075	11.92	B
3 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$	$\text{R}-\underset{\text{CN}}{\text{C}}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{H}$	-0.07	11.80	B
4 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.085	12.10	B
5 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.015	11.85	B
6	(SCNEC) 	-0.23	12.50	B
7	(SCNEBC) 	-0.26	15.15	A
8 $p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		+0.02	9.55	A
9 $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.02	10.05	A
10 $m\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.03	10.05	B
11 $p\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.11	10.35 10.05	A B
12 $p\text{-MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.20	10.60	A
13 $\alpha\text{-naphthyl}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.03	10.65	A
14 $\beta\text{-naphthyl}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$	(SCNPE) 	-0.05	9.95	A
15 $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CHO}$		-0.01	9.95	A

Tableau 1. (suite)

	Composé énoisable	Système énolate	E_{ox}	pKa	Méthode de dosage
16			$\left. \begin{array}{l} -0.5 \\ -0.225 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 9.05 \\ 11.35 \end{array} \right\}$	A
17			-0.06	10.25	A
18			-0.115	$\left. \begin{array}{l} 10.85 \\ 11.05 \\ 11.11 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} A \\ B \\ C \end{array} \right\}$
19			-0.15	11.20	A
20			-0.26	11.50	A
21			+0.025	9.68	A
22			-0.045	10.32	A
23			-0.135	11.0	A
24		(SCNPE) 	-0.23	10.87	A
25			-0.105	11.40	A
26			-0.20	$\left. \begin{array}{l} 12.40 \\ 12.05 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$
27			-0.265	12.90	A
28			-0.35	13.15	A
29		(SPCNE) 	+0.06	12.35	A
30		(SPDCNE) 	+0.80	4.30	A
31			+0.90	3.55	A

Tableau 1. (suite)

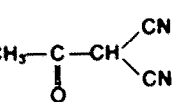
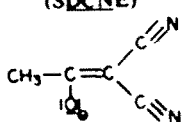
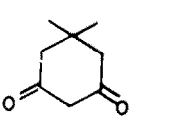
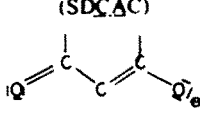
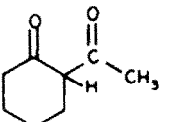
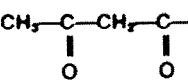
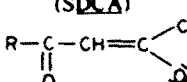
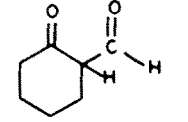
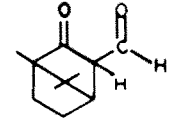
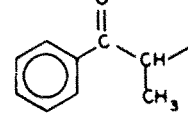
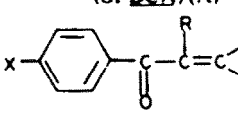
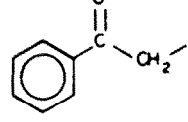
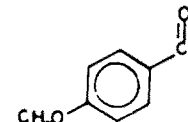
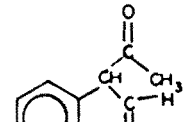
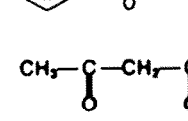
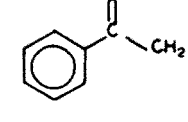
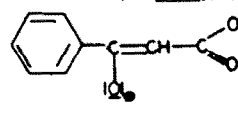
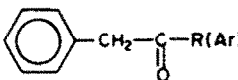
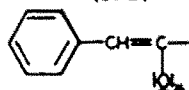
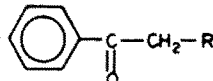
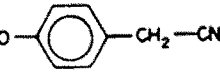
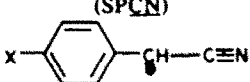
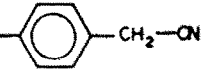
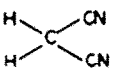
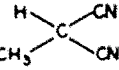
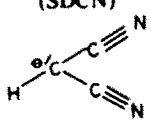
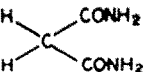
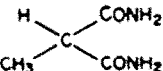
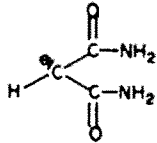
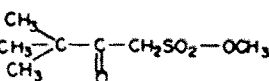
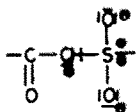
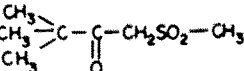
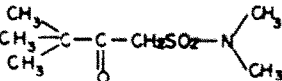
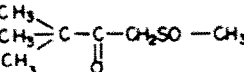
Composé éncisable	Système éncate	E_{ox}	pK_a	Méthode de dosage
32 	(SDCNE) 	+0.76	5.15	A
33 	(SDCΔC) 	+0.14	11.04	A
34 		+0.03	15.45	A
35 	(SDCA) 	+0.49	14.10	A
36 		+0.23	11.80	B
37 		+0.18	12.57	A
38 	(SPDCA) (A) 	+0.025	11.35	A
39 		$\begin{cases} +0.26 \\ +0.68 \end{cases}$	10.95	B
40 		+0.08	—	—
41 		-0.03	—	—
42 		+0.38	15.35	
43 	(SPDCAXB) 	+0.46	15.45	A

Tableau I. (suite)

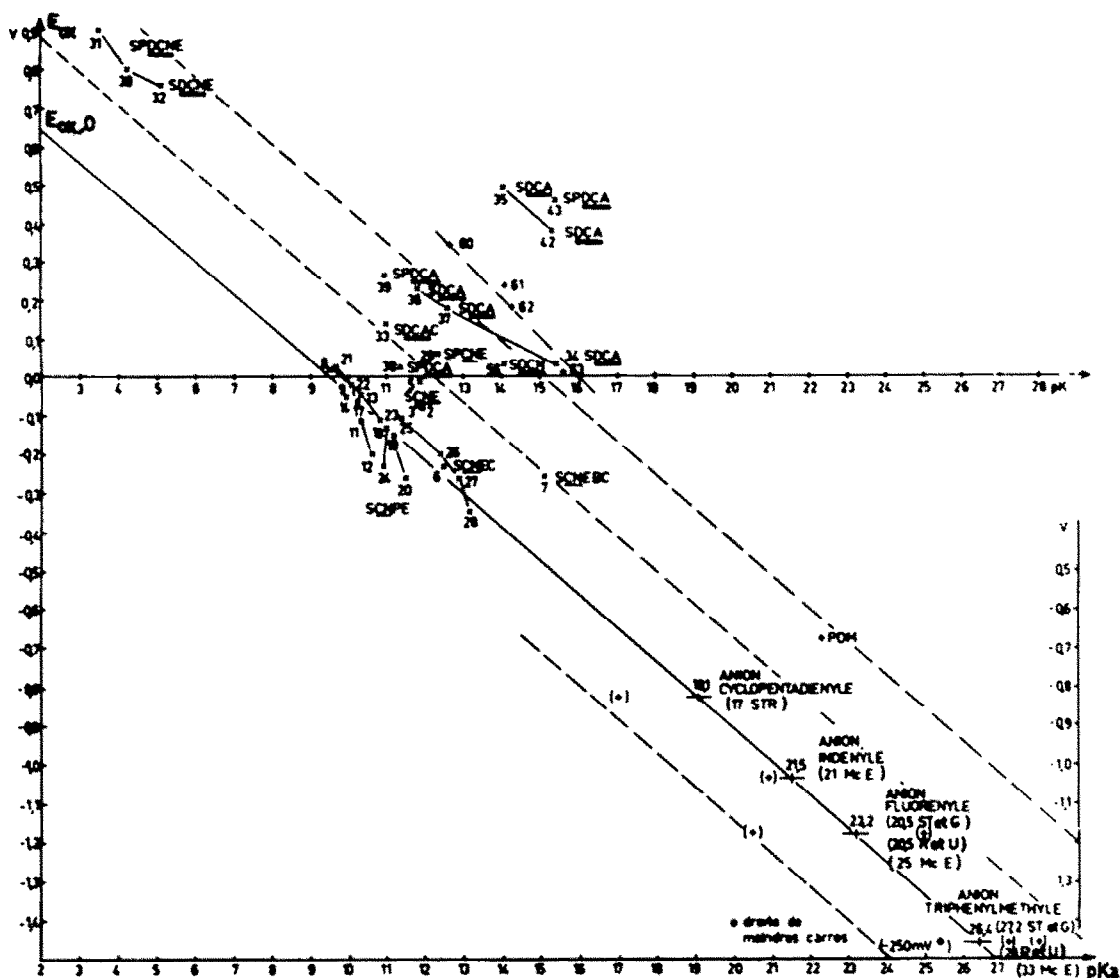
Composé éncisable	Système énciate	E_{01}	pK_a	Méthode de dosage
44 $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$		+0.39	—	—
45 $CH_3CH(CO_2C_2H_5)_2$		+0.03	—	—
46 à 50: cétones saturées du	(SPE)			
type: 				
51 à 53: cétones aromatiques saturées				
du type: 				
54 $CH_3O-C_6H_4-CH_2-CN$	(SPCN)	-1.10	—	—
				
55 $O_2N-C_6H_4-CH_2-CN$		-0.37	—	—
				
56 	(SDCN)	+0.035	14.07	A
57 				
58 		-0.20	—	—
59 				
60 		+0.34	12.7	C [DMF]
61 		+0.235	14.1	C [DMF]
62 		+0.180	14.3	C [DMF]
63 		+0.01	15.6	C [DMF]

aliphatique à la série aromatique s'accompagne d'un abaissement du niveau énergétique de l'anion du fait de sa stabilisation par résonance; mais celle-ci intervient aussi, et d'une façon analogue, pour le radical aromatique. La valeur de ΔG_{01}° et partant de E_{01} est donc inchangée ou peu modifiée par rapport à la série aliphatique où il n'y a pas d'effet de conjugaison possible avec un noyau aromatique.

La Fig. 1 montre que la droite moyenne déterminée par les points figuratifs des anions des nitriles β -carbonylés passe assez près des points figuratifs des carbanions du type indényle, fluorényle et triphényl-

méthyle, ceci compte tenu de l'important changement de domaine de pK_a : ainsi, la connaissance des potentiels de demi-vague d'oxydation de ces carbanions vrais⁶ fournit avec une bonne approximation la valeur de leurs pK_a .

Ces valeurs peuvent être confrontées avec celles citées dans la littérature et reportées sur le graphique 1. Ainsi la corrélation E_{01}/pK_a nous fait attribuer un pK_a de 26.4 au triphénylméthane, Steiner et Gilbert⁶ ont trouvé 27.2 et Ritchie et Uschold⁸ 28; nous pouvons estimer le pK_a de l'anion fluorényle à 23.2, alors que McEwen⁵ indique 25, Ritchie et Uschold⁸ 20.5, Steiner et Gilbert⁶ 20.5 également. Pour l'anion cyclopentadiényle, la valeur



estimée de pK_a est 19.1, alors que selon Streitwieser¹¹ le pK_a est 17.

Les points relatifs aux composés 35, 42, 43 (acétyl-acétone, acétylacétate d'éthyle et benzoylacétate d'éthyle) sont situés anormalement loin de la droite de corrélation. Les écarts en question ne sont pas tant à imputer à leur potentiel d'oxydation qu'à leur acidité anormalement faible, résultat de la chélation de l'hydrogène de la forme énolique.

Par contre, le comportement des composés β -dicarbonylés 33, 34, 36 et 37 se rapproche de celui des composés à système énolique du type SCNPE. Le point figuratif du composé 33 (dimédone) pour lequel seule la conformation énolique *W* est possible, est nettement plus près de la droite de corrélation que ceux des composés 35, 42, 43 (à conformation en *U*, selon la terminologie de Zaugg)—les points figuratifs des composés 34, 36 et 37 (acétylcyclohexanone, formylcyclohexanone et formylcamphre) se situent sensiblement sur une parallèle à cette droite de corrélation et sont bien moins éloignés d'elle que les composés 35, 42 et 43.

La droite de corrélation d'équation

$$E_{ox} = E_{ox,0} - 0.085 \text{ pK}_a = +0.82 - 0.085 \text{ pK}_a$$

($E_{0,0}$ étant la valeur de $E_{0,1}$ extrapolée à $pK_a = 0$) rend donc compte, dans un assez vaste domaine, de la variation du potentiel d'oxydation d'un anion en fonction de la force de son acide conjugué, ou tout au moins de la tendance générale de cette variation. Un écart particulièrement marqué par rapport à cette droite—composés β -dicarbonylés 35, 42, 43—peut d'ailleurs être considéré comme indice d'anomalie de l'acidité de l'acide conjugué.

Le diagramme $E_{ox} = f(pK_a)$ des acides conjugués permet de définir une zone de stabilité des carbanions en solution par rapport à l'oxydation électrochimique (solution en contact avec une électrode portée à un potentiel anodique E_a plus ou moins élevé) ou à l'oxydation chimique (introduction dans la solution d'un oxydant faisant partie d'un couple redox réversible caractérisé par son E°). En effet, les points figuratifs des couples carbanion/acide conjugué étudiés se situent ou près de la droite citée ci-dessus, ou au dessus.

En adoptant une marge de $-4 \times 0.060 = -0.240$ V par rapport à cette droite, on constate que les points figuratifs de tous les carbanions pour lesquels à la fois E_m et pK_a ont été déterminés se situent au-dessus de cette nouvelle limite.

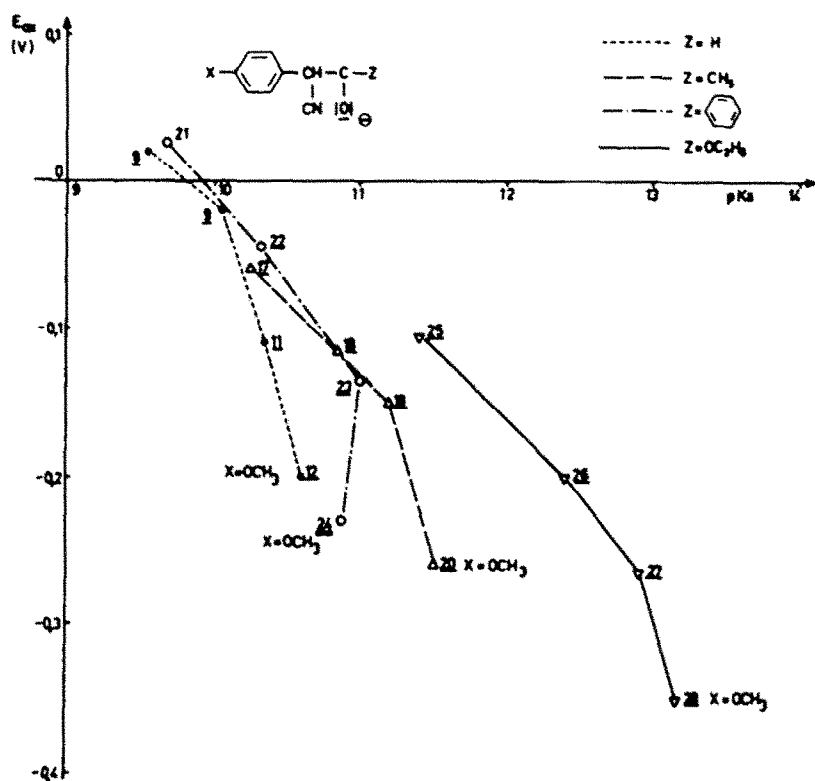


Fig. 2. Variation de E_{ox} des ions énoles du type $Ar(CN)C(OH)=C(Z)O^-$. (à système énolique du type cyano-phényl-éthylénique) en fonction du pK_a de leurs acides conjugués.

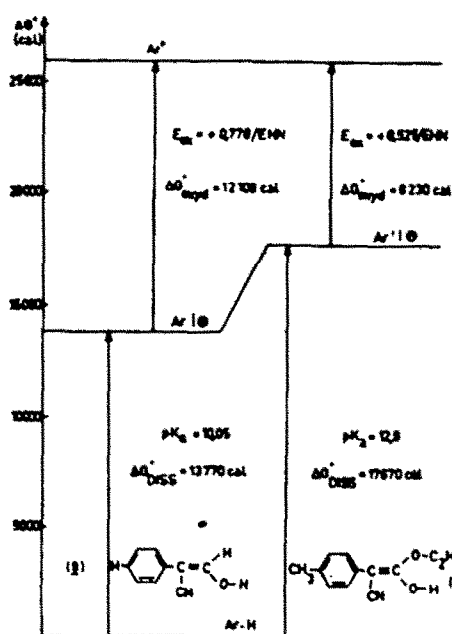


Fig. 3. Répercussion d'une variation de la force de l'acide conjugué sur le potentiel d'oxydation du carbanion—cas simple.

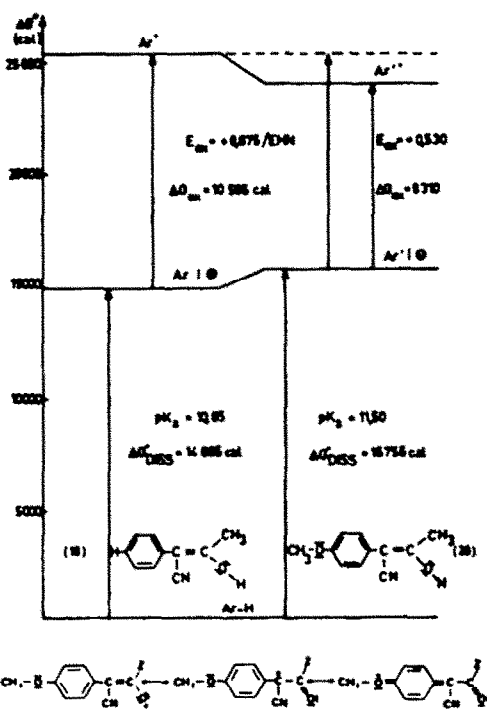


Fig. 4. Répercussion d'une variation de la force de l'acide conjugué sur le potentiel d'oxydation du carbanion—cas où le radical est stabilisé par le substituant.

Cette limite est définie en fonction du pK_a par l'équation:

$$E = (E_{ox,0} - 0.085 pK_a) - 0.24 = (0.82 - 0.085 pK_a) - 0.24.$$

Pour les anions dont la corrélation $E_{ox} = f(pK_a)$ est la mieux vérifiée, le potentiel $(E_{ox,0} - 0.085 pK_a) - 0.24$ correspond à celui d'un couple rédox hypothétique capable de réduire réversiblement dans la proportion de 99/100 la forme oxydée radicalaire A^\bullet de l'anion en forme réduite anionique Al^\ominus .

La droite d'équation $(E_{ox,0} - 0.085 pK_a) - 0.24$ délimite donc bien un domaine bidimensionnel (voir Figure 5, partie supérieure) dans les limites duquel il ne peut se produire d'oxydation des carbanions, ni électrochimique, ni chimique; l'étendue de ce domaine dépend pour un carbanion donné de la valeur du pK_a de son acide conjugué.

Un important facteur de stabilité d'un anion est l'acidité du milieu dans lequel il se trouve, acidité dont l'expression usuelle est le pH. Les lois relatives aux équilibres acidobasiques en milieu aqueux prévoient qu'un acide faible est ionisé en anion à 91% à $pH = pK_a + 1$ et à 99% à $pH = pK_a + 2$. Les courbes de salification obtenues en milieu eau-dioxanne 10-90% montrent (Fig. 6) qu'il est possible de transposer cette règle de salification aux milieux partiellement aqueux; selon d'autres données, elle l'est même aux milieux aprotiques anhydres (milieu DMSO,¹¹ milieu sulfolane,¹² sauf complications pouvant provenir d'associations ioniques.¹²

En retenant ce critère pour la stabilité des anions en fonction du pH du milieu, on peut définir un domaine de stabilité des anions en fonction du pH.

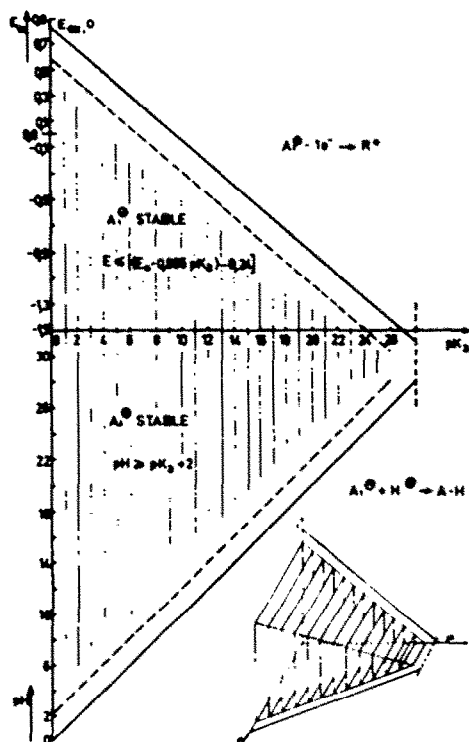


Fig. 5. Domaine d'existence et de stabilité des carbanions. Diagramme $E_{ox} = f(pK_a)$; Diagramme $pH = f(pK_a)$; Diagramme tridimensionnel E, pH, pK_a .

Ainsi, la droite d'équation $pH = pK_a + 2$ limite un domaine à l'intérieur duquel les composés énoïques et les carboacides se trouvent essentiellement sous la forme anionique. Ce domaine est représenté sur la partie inférieure de la Fig. 5 par une zone hachurée.

Au double point de vue de l'oxydoréduction (variable E_{ox}) et de l'acidobasicité (variable pH), la représentation du domaine d'existence stable des carbanions en solution nécessite le recours à un diagramme à trois dimensions, diagramme dont l'allure générale est représentée par l'annexe à la Fig. 5.

Pour un carbanion dont le pK_a de l'acide conjugué est connu, la consultation d'un tel diagramme (ou des deux diagrammes plans $pH = f(pK_a)$ et $E_{ox} = f(pK_a)$ ayant en commun l'axe des pK_a (Fig. 5) donne une bonne indication quant à la proximité des limites de stabilité de cet anion.

Ainsi il apparaît bien que la stabilité d'un carbanion ambident dérivant d'un énoï à pK_a de faible valeur est assurée dans un vaste domaine d'acidité et d'oxydoréduction. Par contre pour un carbanion vrai, issu d'un carboacide caractérisé par un pK_a élevé, l'existence stable se trouve limitée à un domaine beaucoup plus étroit. Ceci nécessite par ailleurs des précautions beaucoup plus strictes et pour sa préparation et pour sa conservation en solution (emploi d'un solvant anhydre de pK_a élevé, et d'une base forte dans ce milieu; absence de toute trace d'oxydant, notamment de O_2 dissous).

PARTIE EXPERIMENTALE

Mesures voltampérométriques

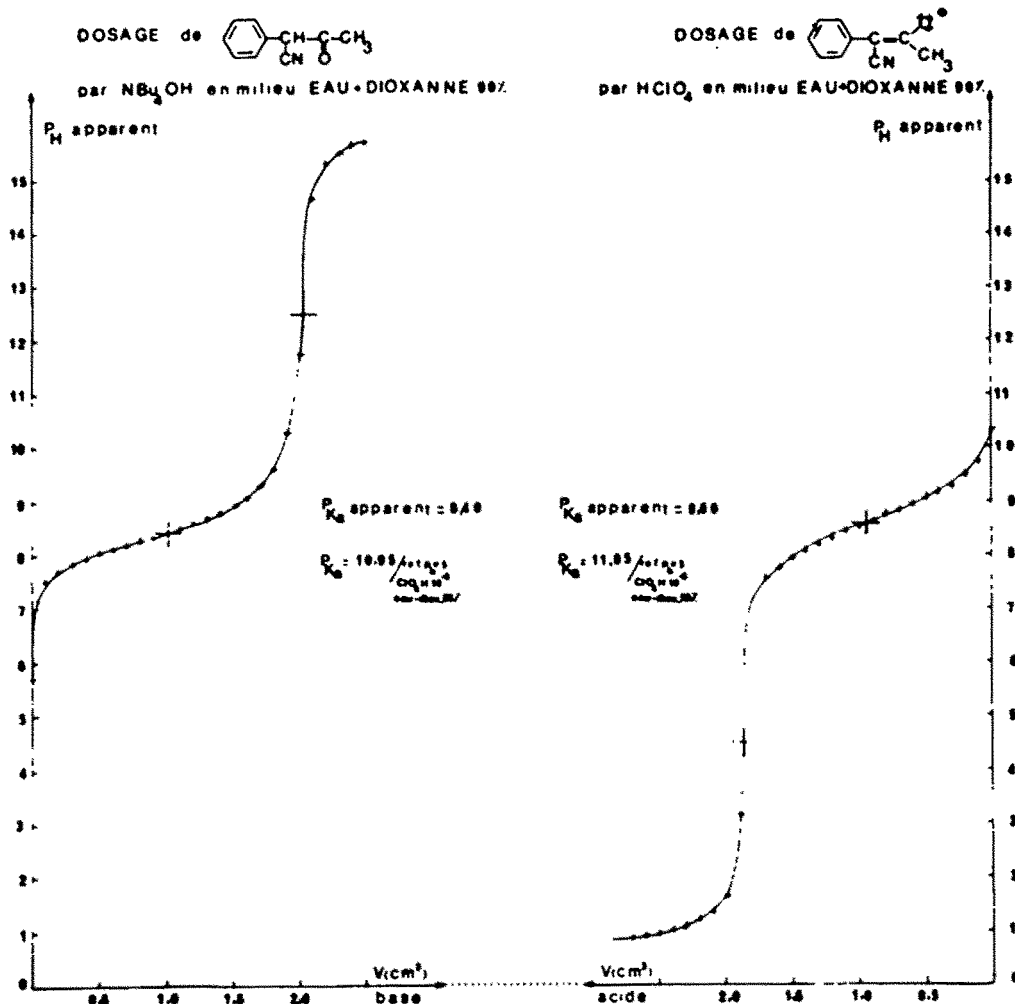
Le dispositif expérimental est constitué par un montage polarographique Tacussel à 3 électrodes. L'électrode de mesure est une électrode de Pt tournante ($\phi = 0.9$ mm) (vitesse de rotation 1800 t/min). L'électrode de référence est du type $Ag/AgCl^- 10^{-1} M/DMSO$; la valeur de son potentiel par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium a été contrôlée régulièrement, et tous les E_{ox} déterminés ont été rapportés à cette origine. Les mesures ont été effectuées à 25°C, sous courant d'argon sec—soit sur des solutions de carbanions préparés in situ par addition du composé énoïisable à la solution de sel de fond (DMSO $LiClO_4$ 0.1 M) additionnée de $t-BuOK$ ($10^{-2} M/l$). Avant introduction de $t-BuOK$, la solution est agitée 30 min sur tamis moléculaires Perflom 4 Å, soit sur des solutions obtenues par addition à la solution de DMSO $LiClO_4$ 0.1 M neutre de l'énoïlate de sodium préparé au préalable.

Mesures potentiométriques

Les mesures pH métriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Tacussel type TS 6. Les dosages ont été effectués dans une cellule thermostatée à 25°C, dans le milieu eau 10%-dioxanne 90% (en volumes). L'électrode de mesure utilisée est une électrode de verre à remplissage aqueux (type "A" ou "HA" Tacussel), l'électrode de référence une électrode au calomel saturé dans l'eau.

Des valeurs de pH "apparent" ont été directement obtenues à l'aide de ces électrodes après étalonnage dans un tampon aqueux de $pH = 7$. Mais les valeurs de pH aux points de semi-équivalence, retenues comme valeurs de pK_a apparent, ont été rapportées à la valeur de référence $pH = 5$ d'une solution $10^{-3} M$ $HClO_4$ dans le mélange eau 10%-dioxanne 90%. Cette valeur de référence $pH = 5$ a été admise après avoir vérifié que l'acide perchlorique est entièrement dissocié en dessous de $C = 10^{-4} M/l$.

Méthode de dosage A. Dans 25 ml d'une solution eau-dioxanne 10-90% introduire environ 1 mmole de l'énoï à doser ($C = 0.04 M$). Doser par $(C_4H_9)_4N^+OH^-$ environ 0.5 M dans un mélange eau-dioxanne 20-80% (la solution titrante est préparée à partir d'une solution commerciale à 40% d'hydroxyde de tétrabutylammonium dans l'eau).

Fig. 6. Mesures de pK_a : méthodes de dosage potentiométrique A et B.

Méthode de dosage B. Dans 25 ml d'une solution eau-dioxanne 10-90%, introduire environ 1 mMole de l'énolate de sodium à doser ($C = 0.04 \text{ M}$). Dosier par $\text{HClO}_4 = 0.5 \text{ M}$ en solution dans un milieu eau + dioxanne 25-75%.

Méthode de dosage C. Mesure directe du pH d'une solution eau-dioxanne 10-90% contenant 1/2 mMole d'énol et 1/2 mMole de l'énolate de sodium correspondant. La reproductibilité des mesures de détermination des pK_a par ces méthodes a été vérifiée; pour un même composé, l'écart maximum observé entre les valeurs de pK_a déterminées par des dosages successifs est de 0.05 unités pK_a .

Les pK_a des composés 60, 61, 62 et 63 ont été déterminés par potentiométrie dans la diméthylformamide.¹⁴

Remerciements—Les échantillons de ces composés 60 à 63 nous ont été aimablement fournis par J. Bourguignon (Centre de Recherches sur les Macromolécules Strasbourg).

REFERENCES

- ¹J. M. Kern et P. Federlin, *Tetrahedron Letters* 837 (1977).
- ²K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin et O. A. Reutov, *J. Organometal. Chem.* 10, 197 (1967).
- ³R. Breslow et W. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 411 (1973).
- ⁴P. Lochert et P. Federlin, *Tetrahedron Letters* 1109 (1973).
- ⁵W. K. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1124 (1936).
- ⁶E. C. Steiner et J. M. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 382 (1965).
- ⁷Cl. Chevrot et J. Perrichon, *J. Electroanal. Chem.* 32, 68 (1971).
- ⁸C. D. Ritchie et R. E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1721 (1967).
- ⁹L. G. Van Uiter et Ch. G. Haas, *Ibid.* 75, 451 (1953).
- ¹⁰E. Uhlig et D. Linke, *J. Prakt. Chem.* 314, 570 (1972).
- ¹¹A. Streitwieser, *Tetrahedron Letters* 23 (1960).
- ¹²J. Courtot-Coupez et M. Le Demezet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1033 (1969).
- ¹³D. H. Morman et G. A. Harlow, *Anal. Chem.* 39, 1869 (1967).
- ¹⁴A. Caillet, Thèse, Doctorat ès Sciences Physiques, A.O. 9666, Université Paris VI (1974).