

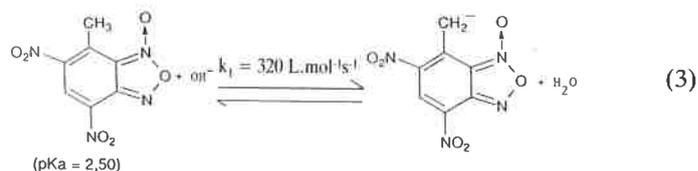
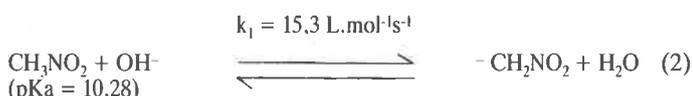
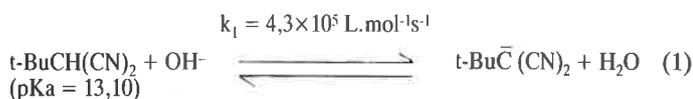
- [8] Grunwald E., Ralph E.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 4405.
 [9] Ritchie C.D., Lu S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7748.
 [10] Rosenberg S., Silver S.M., Sayer J.M., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7986.
 [11] Kresge A.J., *Pure Appl. Chem.*, **1981**, *53*, 189.
 [12] Cox M.M., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5956.
 [13] Hogg J.L., Jencks D.A., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4772; Fischer H., De Candis F.X., Ogden S.D., Jencks W.P., **1980**, *102*, 1340.
 [14] Okuyama T., Nagamatsu H., Kitano M., Fueno T., *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1516; Toullec J., Razafindralambo R., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 1646.
 [15] Razafindralambo S.R., *Thèse de Doctorat*, Université Paris 7, Paris, **1989**.
 [16] Funderburk L.H., Aldwin L., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5444; Sorensen P.E., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4675; Grunwald E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4710 et 4715.
 [17] More O'Ferrall R.A., *J. Chem. Soc. B.*, **1970**, 274.
 [18] Jencks W.P., *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 705; *Ibid.*, **1985**, *85*, 511.
 [19] a) Grunwald E., Meiboom S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2047; b) Grunwald E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 125.
 [20] Pour une revue sur les transferts lents de protons, voir : Hibbert F., "Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 8 (Bamford C.H., Tipper C.F.H., Eds.), Elsevier, Amsterdam, **1977**, p. 97.
 [21] Bell R.P., "The Proton in Chemistry", 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, **1973**, p. 203.
 [22] Marcus R.A., *J. Phys. Chem.*, **1968**, *72*, 891.
 [23] Kresge A.J., *Chem. Soc. Rev.*, **1973**, *2*, 475.
 [24] Kurtz J. L., *Chem. Soc. Lett.*, **1978**, *57*, 243.
 [25] Murdoch J.R., Magnoli D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3792; Murdoch J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2159.
 [26] Brønsted J.N., Pedersen K., *Z. Phys. Chem.*, **1924**, *108*, 185.
 [27] Kresge A.J., Sagatys D.S., Chen H.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7228.
 [28] Kresge A.J., *Acc. Chem. Res.*, **1975**, *8*, 354.
 [29] Ehrenson S., Bronwlee R.T.C., Taft R.W., *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1973**, *10*, 1.
 [30] Bernasconi C.F., *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 3219; "Nucleophilicity" (Harris J.M. et McManus S.P., Eds.), American Chemical Society, Washington, **1987**, p. 115.
 [31] Toullec J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 167.
 [32] Bordwell F.G., Boyle W.J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3907.

Acides carbonés : réactivité intrinsèque et effets "d'imbalance" des états de transition

F. Terrier

1 - Introduction

L'ionisation des acides carbonés constitue l'exemple type de réactions dont l'analyse mécanistique implique impérativement la comparaison de systèmes réactionnels de même pKa. La comparaison des trois réactions ci-dessous permet de comprendre facilement la situation et de mettre l'accent sur les caractéristiques essentielles des transferts protoniques sur sites carbonés [1-7] : (1) ces transferts sont beaucoup plus lents que les transferts protoniques sur sites oxygénés ou azotés ($k_1 \approx 10^{10}$ L.mol⁻¹s⁻¹) ; (2) une acidité thermodynamique élevée n'est pas synonyme d'une



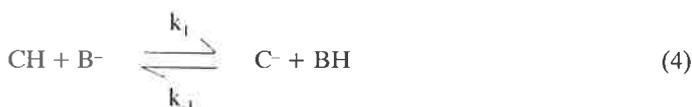
vitesse d'ionisation élevée ; ainsi le dinitro-4,6-méthyl-7 benzo-furoxanne s'ionise environ 1 000 fois moins vite que le t-butyl malonitrile d'acidité pourtant 10^{10} fois plus faible [8,9] ; (3) les différences de réactivité telles qu'elles ressortent de la comparaison des constantes de vitesse k_1 ne reflètent pas les véritables réactivités relatives des acides carbonés. Si un malonitrile de même pKa que le 4,6-dinitro-7-méthylbenzofuroxanne pouvait être étudié, sa vitesse d'ionisation serait nécessairement accrue par rapport à celle mesurée pour le t-butylmalonitrile, accentuant encore le divorce observé entre la réactivité et l'acidité thermodynamique des deux composés. Il en serait de même avec un nitrométhane hypothétique de pKa = 2,5 et il est probable que la valeur mesurée pour k_1 serait alors supérieure à celle correspondant au benzofuroxanne.

Pour obtenir une échelle plus réaliste des réactivités relatives des acides carbonés, il convient donc de s'affranchir des facteurs thermodynamiques en comparant des réactions de même constante d'équilibre. En général, on fait appel au formalisme développé par Marcus pour les réactions de transfert de proton et on détermine les constantes de vitesse intrinsèques absolues, k_0 , ou les barrières intrinsèques, ΔG_0^\ddagger , des réactions [11]. Pour l'ionisation d'un acide carboné CH par une base B⁻ formulée selon l'équation générale (4), la constante de vitesse intrinsèque k_0 est en pratique définie comme égale aux constantes de vitesse k_f et k_r relatives à une réaction de constante d'équilibre $K_1 = 1$ ($\Delta G^0 = 0$). Il en résulte parallèlement :

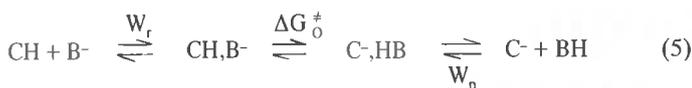
$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta G_f^\ddagger = \Delta G_r^\ddagger = -2,3 RT (\log k_0 - \log \frac{kT}{h})$$

Cette définition simple permet une détermination expérimentale très facile de k_0 puisqu'il suffit d'extrapoler ou d'interpoler les tracés de Brønsted $\log k = f(\log K_1)$ afférents aux changements de réactivité induits par des variations de la basicité des bases B⁻ (figure 1) [7,12,13].

Avant de procéder plus avant dans la discussion, il est peut-être utile de rappeler ce que représente exactement la constante de vitesse k_0 ainsi définie.



Normalement, l'application de la théorie de Marcus à la réaction d'ionisation d'un acide carboné CH par une base B, choisie arbitrairement comme négativement chargée dans l'équation (4), implique la décomposition du processus selon les 3 étapes de l'équation (5) : [11,14-16].



L'étape limitante du transfert de proton est donc considérée comme précédée de la formation rapide du complexe de contact (CH...B⁻) et suivie de la dissociation rapide du complexe de contact (C⁻...HB⁺). Si W_r et W_p représentent les variations d'enthalpie libre respectivement associées à la formation de ces complexes, si on note ΔG^0 la variation d'enthalpie libre associée à la réaction globale et ΔG^\ddagger l'enthalpie libre d'activation correspondante, on a la relation :

$$\Delta G^\ddagger = W_r + \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta G_0 - W_r + W_p}{4\Delta G_0^\ddagger}\right)^2 \quad (6)$$

où ΔG_0^\ddagger représente la barrière intrinsèque associée au transfert de proton dans le cadre de la paire de contact CH...B⁻. Même si l'on admet en première approximation que la différence entre les termes dits de travail W_r et W_p est négligeable dans de très nombreuses réactions, l'équation (6) conduit pour $\Delta G^0 = 0$ à :

$$\Delta G^\ddagger = W_r + \Delta G_0^\ddagger \quad (7)$$

Il en résulte que les valeurs de ΔG_0^\ddagger définies classiquement sur la base de l'équation (4) et déduites expérimentalement des mesures de k_0 sur la base de la figure 1 ne correspondent pas rigoureusement à la barrière intrinsèque. Elles incluent un terme de travail W_r qui est probablement négligeable pour des réactions de très haute barrière intrinsèque. D'une manière générale, la contribution de W_r n'est pas considérée comme étant de nature à affecter les raisonnements [7,12,15-17].

Dans la mesure où k_0 et ΔG_0^\ddagger sont indépendants de la thermodynamique d'une réaction de type (4), la compréhension des facteurs qui affectent ces paramètres est nécessaire à la compréhension de la réactivité des acides carbonés. Le but de cette mise

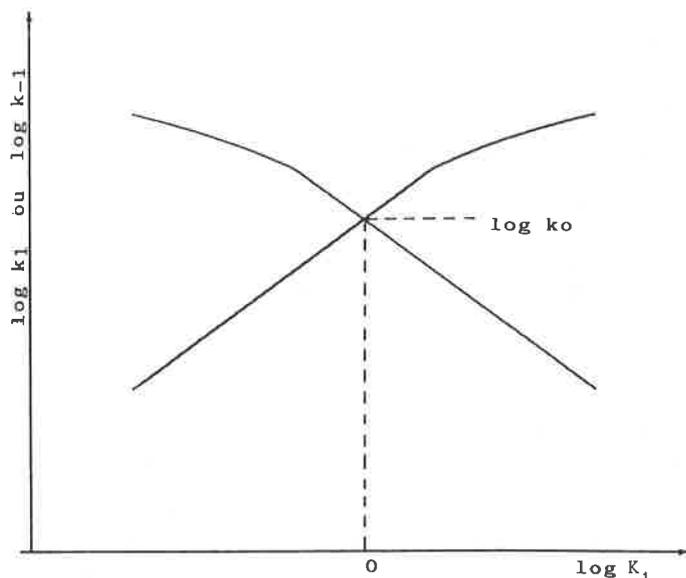


FIGURE 1. - Détermination expérimentale de la réactivité intrinsèque à l'aide des tracés de type Brønsted.

au point est de montrer que l'obtention de valeurs élevées de ΔG_0^\ddagger est en fait caractéristique du passage par un état de transition en situation de non-équilibre, que l'on désigne souvent par le terme d'"imbalance" [12-20]. Dans le cas des réactions (4), l'acte essentiel du processus d'ionisation, le transfert de proton, ne progresse pas de manière synchrone avec les autres événements réactionnels qui l'accompagnent, notamment la réorganisation structurale et la réorganisation de la solvation nécessaires à la formation des carbanions C⁻.

2 - Réactivités intrinsèques

Les tableaux I et II résument quelques valeurs de k_0 et ΔG_0^\ddagger relatives à l'ionisation de divers acides carbonés représentatifs de motifs structuraux variés dans l'eau et dans un milieu H₂O-DMSO 50:50 (v/v), respectivement. Trois points importants se

TABLEAU I. - Réactivité intrinsèque de divers acides carbonés en solution aqueuse.

Acide carboné	pKa	log k_0	ΔG_0^\ddagger kJ.mol ⁻¹	Réf
CH ₂ (CN) ₂	11,1	7 a.d.c	33	6
9-Cyanofluorène	10,71	3,62 a.c.e	52,2	21
CH ₃ NO ₂	10,28	- 0,59 a.d	76,3	10
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9,11	1,90 a.e 2,75 a.d	62	22
1,3-Indanedione	7	2,27 a.e 3,13 a.d	60	23
Phénylnitrométhane	6,77	- 1,22 a.d	80	10
CH ₃ CH(NO ₂) ₂	5,24	1 a.f	67	24
7-Méthyl-4,6-dinitrobenzofuroxane	2,50	- 2,15 b.f	85,5	8

(a) t = 20 °C ; (b) t = 25 °C ; (c) 90 % H₂O-10 % DMSO (v/v) ; (d) Ionisation par des amines secondaires ; (e) Ionisation par des amines primaires ; (f) Ionisation par des ions carboxylate.

TABLEAU II. - Réactivité intrinsèque de divers acides carbonés dans 50 % H₂O-50 % DMSO.

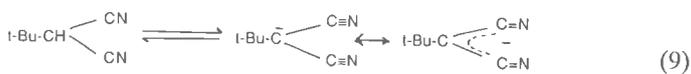
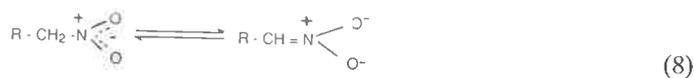
Acide carboné	pKa	log k _o	ΔG _o [‡] kJ.mol ⁻¹	Réf
4-Nitrophénylacétonitrile	12,62	3,95 a.c	50,4	25
2,4,4'-Trinitrodiphénylméthane	12,19	- 1,10 b.c	79,2	26
CH ₃ NO ₂	11,32	0,73 a.c	68,7	10
(α-Cyanodiphénylméthane)bis (chrometricarbonyle)	10,26	2,94 a.d	56,2	27
9-Cyanofluorène	9,53	3,76 a.d	51,5	21
2,4-Dinitrophénylacétonitrile	8,06	2,70 a.c	57,5	25
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9,12	2,06 a.d	61,2	22
Phénylnitrométhane	7,93	- 0,25 a.c	74,3	10
1,3-Indanedione	6,35	2,44 a.d	59	23

(a) t = 20 °C ; (b) t = 25 °C ; (c) Ionisation par des amines secondaires ; (d) Ionisation par des amines primaires ; (e) Ionisation par ions RCOO⁻.

dégagent de ces tableaux : (1) le fait que la réactivité intrinsèque la plus élevée, celle des malonitriles, reste sans commune mesure avec celle qui caractérise les acides oxygénés ou azotés usuels (log k_o = 10) [1] ; (2) l'absence, prévisible, au vu de la comparaison des réactions (1)-(3), de toute corrélation entre k_o (ΔG_o[‡]) et pKa. On notera, toutefois, que le nitrométhane apparaît maintenant comme plus réactif que le 4,6-dinitro-7-méthylbenzofuraxanne ; (3) le fait que les valeurs de log k_o semblent systématiquement élevées dès lors que l'activation de l'acide carboné est essentiellement assurée par un groupe CN et systématiquement faibles dès lors que ce rôle est dévolu à un groupe NO₂.

Ce sentiment de l'importance du fait structural a été pris très rapidement en considération par les auteurs qui ont avancé deux arguments essentiels pour expliquer l'importance des barrières intrinsèques mesurées par l'ionisation de nombreux acides carbonés [1,2].

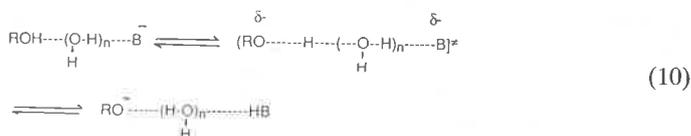
Le premier facteur évoqué est précisément l'ampleur de la réorganisation structurale et électronique qui accompagne la formation de certains carbanions [1,2,4,28,29]. Ainsi, l'ionisation des nitroalcanes (eq. 8) donne naissance à des carbanions dont la charge négative se trouve du fait de la résonance rejetée presque totalement sur les atomes d'oxygène du groupe NO₂. Il en résulte une réorganisation structurale intense (réhybridation sp³-sp² du site réactionnel, raccourcissement de la liaison C-N, allongement de la liaison N-O), qui laisse prévoir un ΔG_o[‡] élevé, conformément à ce qui est observé (tableaux I et II).



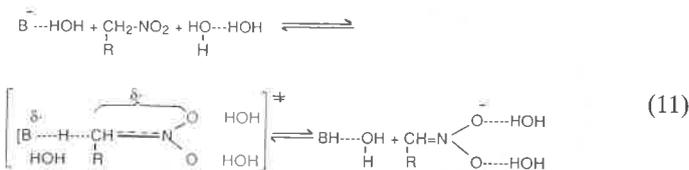
En revanche, les nitriles donnent des carbanions (eq. 9) dont la charge négative ne serait pas aussi délocalisée sur les atomes d'azote ; le site réactionnel conserverait donc un notable caractère sp³ [2,4,7]. La réorganisation structurale serait plus modérée, engendrant pour l'équation (9) une barrière énergétique nettement plus faible que pour l'équation (8).

Le second facteur considéré est la réorganisation du solvant au cours de la réaction ; à cet égard, il est remarquable que l'incidence de ce paramètre ait été envisagée sous deux angles très différents. La nécessité d'une désolvatation préalable des réactifs afin qu'ils s'approchent suffisamment l'un de l'autre pour réagir

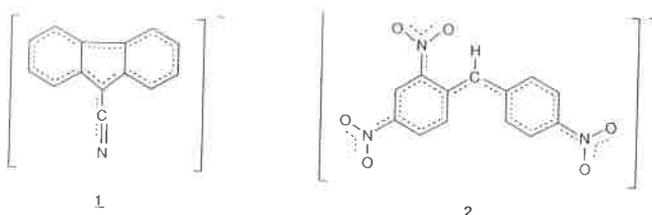
a été logiquement évoquée comme devant jouer un rôle déterminant dans les valeurs de ΔG_o[‡] mesurées, surtout dans les solvants protiques [1,2,28]. Cette désolvatation est rendue nécessaire par la faible aptitude des acides carbonés comme des carbanions conjugués à jouer le rôle de donneurs ou d'accepteurs de liaisons hydrogène et donc à s'intégrer dans le réseau de liaisons hydrogène du solvant. Il en résulte qu'un mécanisme par saut de proton du type de ceux considérés dans l'ionisation des acides oxygénés ou azotés n'est pas possible (eq. 10) [1]. On peut, d'ailleurs, noter que le coût énergétique de cette désolvatation correspond sans doute largement au terme de travail W_r de l'équation (7).



Par ailleurs, il est difficile d'envisager qu'une réorganisation électronique et structurale parfois intense puisse se réaliser sans engendrer de modifications dans l'organisation générale du solvant au voisinage des réactifs [30-32]. Des changements dans l'orientation des molécules de solvant et dans les interactions de type dipole-dipole, la rupture de liaisons hydrogène solvant-solvant et/ou solvant-soluté, la formation de nouvelles liaisons hydrogène en des endroits différents de la coquille de solvation figurent parmi les modifications les plus susceptibles d'accompagner la formation des carbanions, même si une modulation de l'importance relative de ces contributions en fonction du système étudié et du solvant choisi est prévisible. Ainsi, dans le cas de composés comme les nitroalcanes qui donnent naissance à des carbanions dont la charge négative est largement localisée sur des atomes d'oxygène (eq. 8), on peut s'attendre à ce que la formation de nouvelles liaisons hydrogène solvant-soluté joue un rôle prédominant dans la réorganisation d'un solvant protique. Celle-ci a été visualisée par Bernasconi selon l'équation (11) qui met également en évidence la nécessité de désolvatation préalable de la base [7] :



Si l'on considère, en revanche, des acides carbonés (acides cyanocarbonés, fluorènes 9-X-substitués, polynitrodiphénylméthane) qui donnent naissance à des carbanions de charge négative assez dispersée, on peut alors imaginer que ce sont des interactions de type dipole-dipole qui auront un rôle primordial, surtout si le solvant est un solvant dipolaire aprotique [31,32]. La stabilisation d'anions fluorényls tels que **1** ou polynitrodiphénylméthyle tels que **2** est en effet très élevée dans des solvants comme le DMSO [13,21,26,31-34].



La caractéristique principale d'une réorganisation du solvant telle que nous venons de l'évoquer est qu'elle implique le déplacement de molécules de solvant le long du coordinaat de réaction, d'où la nécessité de se poser la question suivante : cette réorganisation intervient-elle obligatoirement de manière synchronisée avec le transfert de proton et la réorganisation structurale qu'il engendre ou se peut-il qu'elle n'intervienne que postérieurement à ces

deux événements ? C'est cette dernière éventualité qui a été prise en compte dans l'écriture de l'état de transition de l'équation (11) [7].

3 - Effets d'imbalance dans les états de transition

Les idées traditionnelles en matière d'effets de solvant sur les réactions reposent sur le principe qu'un état de transition doit, au même titre qu'une espèce stable, être en équilibre avec le solvant. En d'autres termes, la réorganisation du solvant qu'implique une réaction doit intervenir de manière synchronisée avec la réorganisation électronique et structurale. Le fait d'envisager qu'un tel équilibre puisse n'être pas réalisé dans l'état de transition n'est donc pas un concept anodin, facile à accepter [7]. Il existe pourtant des résultats expérimentaux qui confortent l'idée que l'ionisation de nombreux acides carbonés met en jeu des états de transition en situation de non-équilibre, à commencer par l'impossibilité de concilier les effets de solvant observés sur la réactivité intrinsèque de certains acides carbonés avec les théories classiques [36,37]. D'une manière générale, ces théories suggèrent que la réactivité intrinsèque des acides carbonés évoluera largement en fonction de la stabilisation ou de la déstabilisation des entités ioniques mises en jeu.

Les transferts d'un solvant protique (eau-méthanol) à un solvant dipolaire aprotique (DMSO) ont été plus particulièrement étudiés. De nombreuses études thermodynamiques ont montré que le DMSO déstabilise considérablement les entités anioniques à charge localisée alors qu'il affecte assez peu les entités cationiques correspondantes [36,37]. Ainsi, les pKa relatifs à la formation de carbanions de type

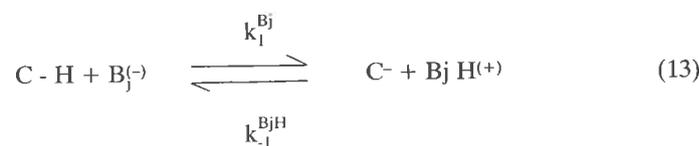
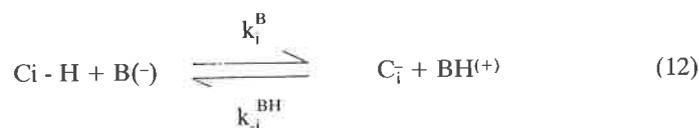


d'oxyanions tels que OH⁻, ions carboxylate ou phénate augmentent fortement lors d'un transfert eau-DMSO [10,21,38] ; comparativement, les pKa associés à l'ionisation d'ions ammonium (RNH₃⁺, R₂NH₂⁺, R₃NH⁺) sont peu modifiés. En revanche, le DMSO est connu pour ses propriétés stabilisantes d'entités anioniques à charge très délocalisée telles que des ions cyclohexadiényle ou fluorényle : les pKa relatifs à la formation de ces carbanions diminuent nettement lorsqu'on passe de l'eau ou du méthanol au DMSO (tableau III) [21,28,32,39-41]. En fonction de ces résultats, on peut alors anticiper une forte augmentation de la réactivité intrinsèque des nitroalcanes par suite de la déstabilisation des carbanions RCH=NO₂ et, éventuellement, du réactif basique (RCOO⁻, ArO⁻) alors même que la stabilité de l'état de transition correspondant, de charge nécessairement plus dispersée (eq.11), doit être moins sévèrement affectée par le change-

ment de solvant. Les données réunies dans le tableau III montrent que les réactivités intrinsèques du nitrométhane et du phénylnitrométhane augmentent effectivement d'une manière parallèle aux variations de pKa lors d'un transfert eau-DMSO [10]. En outre, l'augmentation de k_o est supérieure lorsqu'on détermine la réactivité intrinsèque en prenant pour référence les réactions d'ionisation avec des ions RCOO⁻ et non les réactions d'ionisation avec des amines [22,23]. De la même manière, les variations de k_o relatives à l'ionisation des composés β-dicarbonylés apparaissent conformes aux théories classiques [22,23]. Ainsi, la réactivité intrinsèque de l'indanedione augmente par addition de DMSO mais, en accord avec une moindre augmentation des pKa, les variations de k_o sont plus faibles que dans le cas des nitroalcanes [23] (tableau III).

Un même raisonnement appliqué aux systèmes donnant naissance à des carbanions à charge très dispersée laisse prévoir une diminution de la réactivité intrinsèque, en particulier quand les réactifs mis en jeu sont des amines [7]. Les résultats indiqués pour l'ionisation des fluorènes dans le tableau III ne correspondent pas aux idées développées ci-dessus. La réactivité intrinsèque du cyano-9 fluorène, mesurée par référence aux réactions d'ionisation par des amines primaires, augmente légèrement lors d'un transfert eau-90 % DMSO [21]. Quant à celle du 9-carboéthoxyfluorène, certes mesurée par référence à l'ionisation par des oxyanions, elle augmente notablement lors d'un transfert méthanol-DMSO [32]. C'est précisément cette incompatibilité entre les variations de la réactivité intrinsèque des fluorènes et les notions traditionnelles en matière d'effets de solvant qui ont conduit Ritchie à envisager l'importance d'une réorganisation du solvant au sens dynamique du terme [31,32].

L'observation d'effets isotopiques fortement dépendants du solvant lors de l'étude de l'ionisation d'un acide carboné comme le 4-nitrophénylnitrométhane a également conduit Caldin à retenir l'intervention d'un effet de solvant de nature dynamique [42]. La preuve la plus frappante du rôle de cet effet reste néanmoins liée à l'obtention d'informations incohérentes quant à l'image de l'état de transition lorsqu'on procède, dans le cadre d'une série homogène de réactions, à une étude des variations de réactivité dues à un changement de structure de l'acide carboné (eq.12) ou de la base (eq.13).



Normalement, les corrélations de type Brønsted $\log k_i^{\text{B}} = f(\text{pK}_a^{\text{CH}})$ et $\log k_j^{\text{Bj}} = f(\text{pK}_a^{\text{Bj}})$ correspondant aux équations (12) et (13) doivent fournir des coefficients α_{CH} et β_{B} compris entre 0 et 1 et, de surcroît, égaux. En effet, ces deux coefficients sont censés fournir la même information, à savoir le degré de transfert du proton de l'acide CH vers la base B dans l'état de transition. L'obtention d'une image cohérente de cet état de transition implique donc l'égalité :

$$\alpha_{\text{CH}} = \beta_{\text{B}}$$

La réalité expérimentale est moins simple puisque α_{CH} et β_{B} sont souvent différents et que les valeurs de α_{CH} sortent parfois du cadre (0-1) fixé par leur définition. La première mise en évidence d'un tel comportement anormal est due à Bordwell [43,44]. Cet auteur a étudié l'ionisation de divers phénylnitrométhanes X-substitués **3** par OH⁻ et diverses amines secondaires (eq.14) et trouvé que la nature du substituant X a plus d'influence sur les constantes de vitesse de déprotonation (k_j^{Bj}) que sur les constan-

TABLEAU III. - Influence d'un transfert eau-DMSO sur la réactivité intrinsèque.

	H ₂ O		90 % DMSO		DMSO	
	log k _o	pK _a ^{CH}	log k _o	pK _a ^{CH}	log k _o	pK _a ^{CH}
CH ₃ NO ₂ ^a	- 0,59	10,28	3,06	14,80	-	17,20
ArCH ₂ NO ₂ ^a	- 1,22	6,77	1,75	10,68	-	12,32
Indanedione ^b	2,97	7,00	3,85	7,82	-	-
9-Cyanofluorène ^c	3,62	10,71	3,76	8,01	-	-
9-CO ₂ CH ₃ fluorène ^c	2,84	10,97	3,09	10,03	-	8,4
9-CO ₂ C ₂ H ₅ fluorène ^d	2 ^e	15,8 ^e	-	-	4	10,3

(a) réf. 10 ; (b) réf. 23 ; (c) réf. 21 ; (d) réf. 7 et 32 ; (e) CH₃OH.

tes d'équilibre K_B de la réaction que gouvernent (à B donné) les pK_a des arylnitrométhane correspondants. Ainsi, le coefficient α_{CH} relatif à la déprotonation des arylnitrométhane **3** est égal à 1,54 si B est l'ion OH^- et à 1,29 si B est la morpholine [43]. De telles valeurs de α_{CH} ne correspondent évidemment à aucune

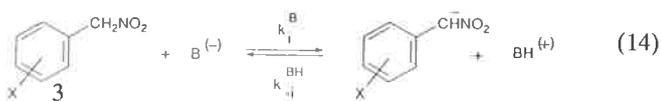
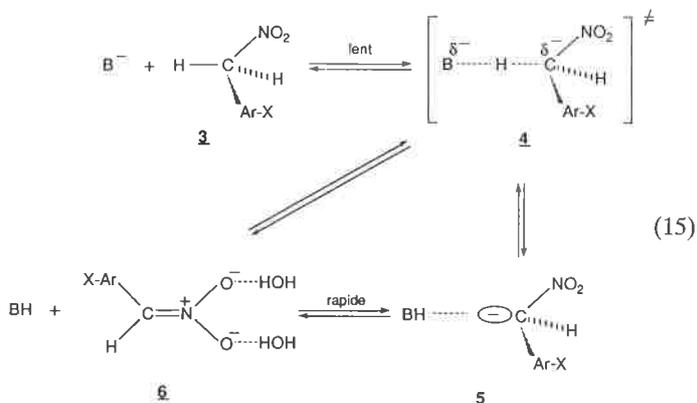


image satisfaisante de l'état de transition, d'autant plus qu'une étude de l'ionisation du phénylnitrométhane non-substitué (**3**; X=H) par diverses bases fournit une valeur de $\beta_B = 0,55$, conforme aux valeurs couramment trouvées pour l'ionisation des acides carbonés et considérée comme représentative du degré de transfert de proton dans l'état de transition [10, 12, 17]. Des effets de substituant plus importants sur la vitesse d'ionisation que sur l'acidité thermodynamique ont été également observés par Bordwell lors d'une étude d'une série de 1-nitropropanes 3-X-substitués ($\alpha_{CH} = 1,89$ avec B = pyridine) et de nitroalcanes secondaires [44].

Diverses interprétations de cette discordance, désormais connue sous le nom de "nitroalkane anomaly" [45], ont été proposées mais toutes reposent sur l'image d'un état de transition dans lequel la charge négative resterait essentiellement localisée sur un atome de carbone sp^3 (structure **4**) [43-46]. Ainsi, même si la quantité de charge transférée de la base au nitroalcanes est nécessairement moindre dans l'état de transition que dans le carbanion final, cette fraction de charge se situe alors dans une position relativement proche du substituant X du noyau aromatique ; elle en subit donc fortement l'influence. En revanche, la charge négative dans le carbanion final **6** est pour l'essentiel transférée sur les atomes d'oxygène et en partie dispersée par solvation, du moins dans un solvant protique. Il en résulte que X voit finalement plus de charge dans l'état de transition que dans le carbanion, ce qui explique $\alpha_{CH} > 1$. Bordwell a même envisagé que la réaction d'ionisation (15) puisse se dérouler en deux étapes distinctes : la première, de nature limitante, conduirait au carbanion intermédiaire sp^3 **5** de très faible stabilité tandis que la seconde, très rapide, conduirait au carbanion stable **6** (figure 2) [44]. Des intermédiaires de type **5**, caractérisés par l'existence d'une liaison hydrogène C-HB ont été récemment envisagés par Koch lors de l'étude de réactions de β -élimination de HF par traitement de divers dérivés fluorés en milieu basique [47].



Quelle que soit l'explication retenue, elle implique que le développement de la résonance et de la solvation nécessaires à l'obtention du carbanion sp^2 **6** n'est pas synchrone avec le transfert de proton et suit avec un certain retard la coupure de la liaison C-H. La situation peut d'ailleurs être décrite par un diagramme structure-réactivité du type de ceux décrits par More O'Ferrall et Jencks [18, 48, 49]. Un tel diagramme correspond à la figure 3 dans laquelle l'axe des abscisses est associé avec le degré de for-

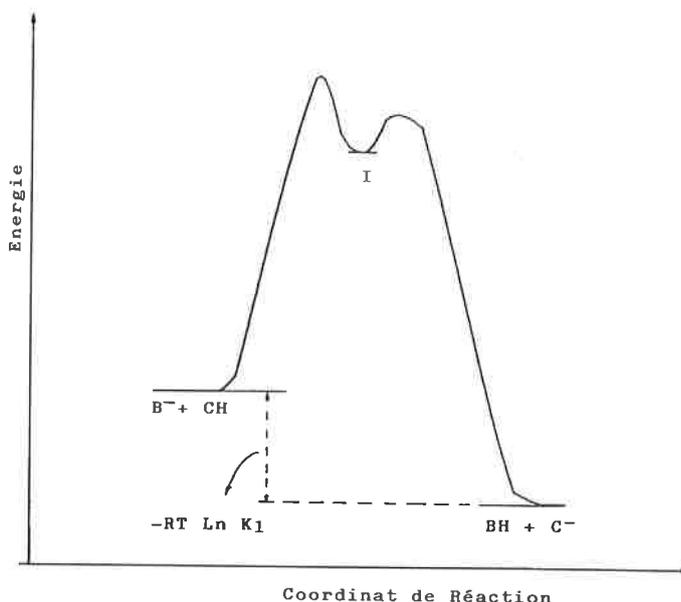


FIGURE 2. - Profil d'énergie relatif à une déprotonation en deux étapes successives des arylnitrométhane **3** par des bases B^- ($I = 5$).

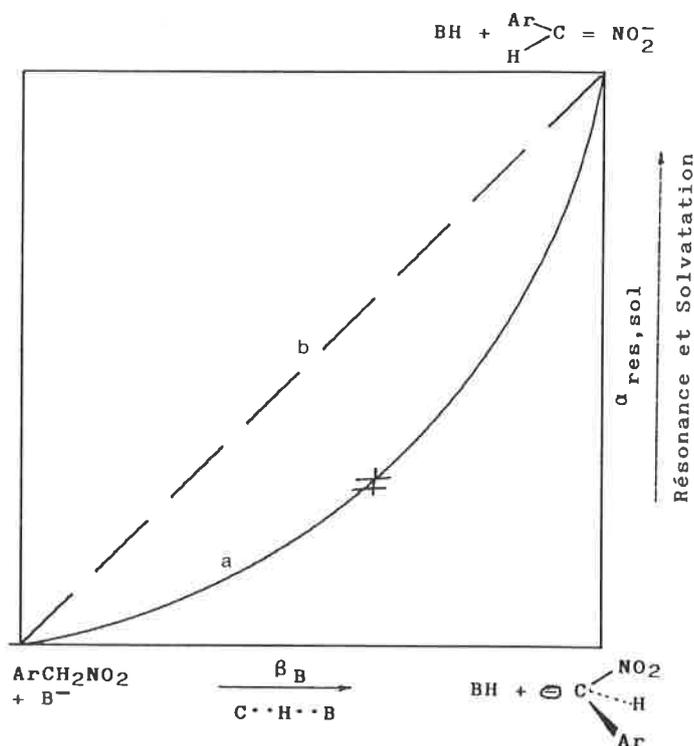


FIGURE 3. - Diagramme de More O'Ferrall-Jencks relatif à la déprotonation des arylnitrométhane **3** par des bases B^- .

mation ou de rupture de la liaison C-H et l'axe des ordonnées avec le degré de réorganisation de la structure et de la solvation, considérées comme progressant de concert [50]. Les réactifs se situent au coin inférieur gauche, l'intermédiaire sp^3 suggéré par Bordwell au coin inférieur droit et les produits au coin supérieur droit. Si on retient l'hypothèse d'une ionisation précédant en une seule étape avec un état de transition en état d'"imbalance", l'évolution de la réaction d'ionisation correspond au chemin réactionnel décrit par la courbe (a), la diagonale (b) décrit une situation idéale où les deux variables progresseraient de concert.

TABLEAU IV. - Effets d'imbalance dans l'ionisation des acides carbonés.

Acide carboné	Base	α_{CH}	β_B	$I = \alpha_{CH} - \beta_B$	$\log k_o$	Réf.
X-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NO ₂	OH ^{-a}	1,67	-	-	-	44
X-ArCH ₂ NO ₂	RR'NH ^b	1,29	0,55	0,74	- 1	43
2,4-(NO ₂) ₂ -Ar-CH ₂ -ArX	RR'NH ^{b,d}	0,87	0,45	0,42	- 1,10	13
ArCH ₂ CH(COMe)CO ₂ Et	RCOO ^{-a,c}	0,76	0,44	0,32	2	51
Pyrronium cations	RCOO ⁻ , H ₂ O ^{b,c}	0,79	0,46	0,33	1,9	53
9-X fluorènes	RNH ₂ ^{a,e}	0,81	0,58	0,23	3,30	21
2-X-4-NO ₂ ArCH ₂ CN	RR'NH ^{a,d}	0,41	0,62	- 0,21	2,70	25
RCH(CN) ₂	RCOO ^{-a,c}	0,98	1	≈ 0	7	6,51

(a) t = 20 °C ; (b) t = 25 °C ; (c) H₂O ; (d) H₂O-DMSO 50:50 (v/v) ; (e) H₂O-DMSO 10:90 (v/v).

De très nombreuses autres situations d'imbalance ont été décrites ces dernières années [13,21,25,26,51-53]. Le laboratoire a notamment étudié l'ionisation de dérivés benzyls exclusivement activés par des groupes attracteurs situés sur le noyau aromatique tels que des polynitrodiphénylméthanes qui donnent naissance à des carbanions plans à grand volume de délocalisation de la charge négative [13,26,34]. Le but était d'augmenter les exigences de réorganisation structurale tout en diminuant les contraintes de solvatation afin d'appuyer l'idée implicite de Bordwell que réorganisation structurale et de solvatation sont toutes

deux en retard par rapport au transfert de proton. Dans la même optique, et en collaboration avec C.F. Bernasconi, des fluorènes substitués en position-9 par des groupes moins électroattracteurs qu'un groupe NO₂ ont été examinés de manière à privilégier une large dispersion de la charge négative sur le système fluorényle [21]. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans le tableau IV ; ils montrent que l'ionisation de ce type d'acides carbonés est effectivement sujette à de fortes imbalances que l'on caractérise habituellement par [12,13,17] :

$$I = \alpha_{CH} - \beta_B \quad (16)$$

Des transferts protoniques mettant en jeu des ions carbonium ont également été étudiés. La protonation des pyrroles par l'ion H₃O⁺ en solution aqueuse s'est révélée sujette à une imbalance appréciable [53].

Outre une certaine généralité de la situation d'imbalance dans l'ionisation des acides carbonés, le tableau IV fait clairement apparaître qu'il y a une relation très étroite entre l'ampleur de l'imbalance et la réactivité intrinsèque. Une barrière intrinsèque élevée est systématiquement associée à une forte valeur de I et donc à l'existence d'un asynchronisme important entre les divers événements réactionnels qui concourent à la formation du carbanion considéré. Si ce résultat est d'une importance essentielle pour la compréhension de la réactivité des acides carbonés, il faut noter que la notion d'imbalance n'est pas spécifique de cette classe de composés. Il apparaît en effet que de très nombreux processus mettent en jeu des états de transition en situation de non-équilibre eu égard aux divers paramètres représentatifs de l'évolution des réactions. Les réactions d'addition nucléophile sur des groupes >C=O , >C=N- ou >C=C constituent, par exemple, des processus où l'imbalance des états de transition est également bien établie [19,49,54].

Références

- [1] Eigen M., *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **1964**, 3, 1.
- [2] Bell R.P., "The Proton in Chemistry", Chapter 10, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 2nd. Edition **1973**.
- [3] Stewart R., "The Proton : Applications to Organic Chemistry", Organic Chemistry Series, **1985**, 46, p. 49-77.
- [4] Hine J., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1977**, 15, 1.
- [5] Crooks J.E., "Proton Transfer Reactions", Caldin E.F. et Gold V., Editeurs, Wiley, New York, **1975**, p. 153.
- [6] Hibbert F., *Compr. Chem. Kim.*, **1977**, 8, 97.
- [7] Bernasconi C.F., *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 2335.
- [8] Terrier F., Croizat D., Hallé J.C., Pouet M.J., résultats non publiés.
- [9] Hibbert F., Long F.A., Walters E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2829.
- [10] Bernasconi C.F., Kliner D.A.V., Mullin A.S., Ni J.X., *J. Org. Chem.*, **1986**, 53, 3342.
- [11] (a) Marcus R.A., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 891 ; (b) Cohen A.O., Marcus R.A., *Ibid.*, p. 4249.
- [12] Bernasconi C.F., *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3219.
- [13] Terrier F., Lelièvre J., Chatrousse A.P., Farrell P.G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1479.
- [14] Kresge A.J., *Chem. Soc. Rev.*, **1973**, 2, 475.
- [15] Kurz J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8631.
- [16] Bunting C.W., Stefanidis D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5834.
- [17] Bernasconi C.F., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 20, 301.
- [18] Jencks D.A., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7948.
- [19] Gandler J.R., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1937.
- [20] Kreevoy M.M., Lee I.S.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2550.
- [21] Bernasconi C.F., Terrier F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7115.
- [22] Bernasconi C.F., Bunnell R.D., *Isr. J. Chem.*, **1985**, 26, 420.
- [23] Bernasconi C.F., Paschalis P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2969.
- [24] Bell R.P., Tranter R.L., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **1974**, 337, 518.
- [25] Bernasconi C.F., Hibdon S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4343.
- [26] Terrier F., Xie H.Q., Farrell P.G., *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 2610.
- [27] Bernasconi C.F., Bunnell R.D., Terrier F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6514.
- [28] Ritchie C.D. in "Solute-Solvent Interactions" (Coetzee J.F. et Ritchie C.D., Eds.) Dekker Marcel, New York, **1969**, p. 219.
- [29] Okuyama T., Ikenouchi Y., Fueno T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6162.
- [30] Caldin E.F., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3345.
- [31] Ritchie C.D., Ushold R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3415.
- [32] Ritchie C.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6749.
- [33] Bernasconi C.F., Terrier F., *Can. J. Chem.*, **1986**, 64, 1273.
- [34] Simonin M.P., Xie H.Q., Terrier F., Lelièvre J., Farrell P.G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 1553.
- [35] Cox B.G., Gibson A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 638.
- [36] Parker A.J., *Chem. Rev.*, **1969**, 1, 69.

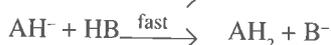
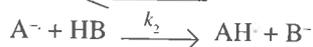
- [37] Buncl E., Wilson H., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1977**, *14*, 133.
- [38] (a) Hallé J.C., Gaboriaud R., Schaal R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 204 ;
 (b) Sorkhabi H.A., Hallé J.C., Terrier F., *J. Chem. Res. (S)*, **1978**, 196.
- [39] Terrier F., *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 77.
- [40] Fendler J.H., Larsen J.W., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2608.
- [41] Larsen J.W., Amin K., Ewing S., Magid L.L., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 3857.
- [42] Caldin E.F., Wilson C.J., *Faraday Symposia of the Chemical Society*, **1975**, *10*, 121.
- [43] Bordwell F.G., Boyle W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3907 ; **1975**, *97*, 3447.
- [44] Bordwell F.G., Bartmess J.E., Hautala J.A., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3107.
- [45] Agmon N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2164.
- [46] Pross A., Shaik S.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1129 ;
- [47] Koch H.F., *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 137.
- [48] More O'Ferrall R.A., *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 274.
- [49] Jencks W.P., *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 511.
- [50] Un déphasage entre la réorganisation structurale liée à la délocalisation de la charge négative et la réorganisation du solvant a été également suggéré [12].
- [51] Bell R.P., Grainger S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 1367.
- [52] Keeffe J.R., Morey J., Palmer C.A., Lee J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1295.
- [53] Terrier F., Debleds F.L., Verchère J.F., Chatrousse A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 307.
- [54] Bernasconi C.F., *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 4017.

Protonation of Anion Radicals in Polar Aprotic Solvents. A Search for Microscopic Rate Constants

Merete Folmer Nielsen

Anion radicals derived from aromatic hydrocarbons have been used as electrogenerated bases for the study of proton transfer reactions in polar aprotic solvents. The main objective has been to quantify the multiple equilibria - especially hydrogen-bonding equilibria - involving the proton source in polar aprotic solvents, in order to arrive at the "true" microscopic rate constants for the proton transfer, by correcting the observed rates for the influence of these equilibria.

The general reaction scheme for the over-all formation of the dihydrogenated product (AH₂) from the aromatic hydrocarbon (A) and the proton donor (HB) is given by reactions (1)-(4), where (2) is the rate determining step [1-3].



The anion radicals are formed by electrochemical reduction of the parent hydrocarbon, and the rate of reaction k_{obs} of the initially formed anion radical is followed by voltammetric techniques [3,4].

The rate law associated with the reaction scheme (1)-(4), assuming steady state for AH and AH⁻, is given by eqn. (5).

$$-\frac{d[A^-]}{dt} = 2k_2[A^-][HB] \quad (5)$$

The main question is, how a measured rate of reaction of A⁻, k_{obs} , is interpreted in terms of the rate constant for the microscopic step (2), k_2 , taking into account that the acid (phenols, benzoic acid or formal carbon acids as dimedone, acetyl acetone and ethyl acetoacetate) may participate in the following parallel equilibria (here an in the following "/" denotes a hydrogen-bond), when the reactions are carried out in a polar aprotic solvent (DMSO, DMF, PC and MeCN have been used).



In the following the effect of simple homoconjugation, eqn. (6) [3,5-7], keto-enol tautomerization, eqn. (9) [8-9], and hydrogen-bonding to the solvent, eqn. (10) [10], will be discussed.