

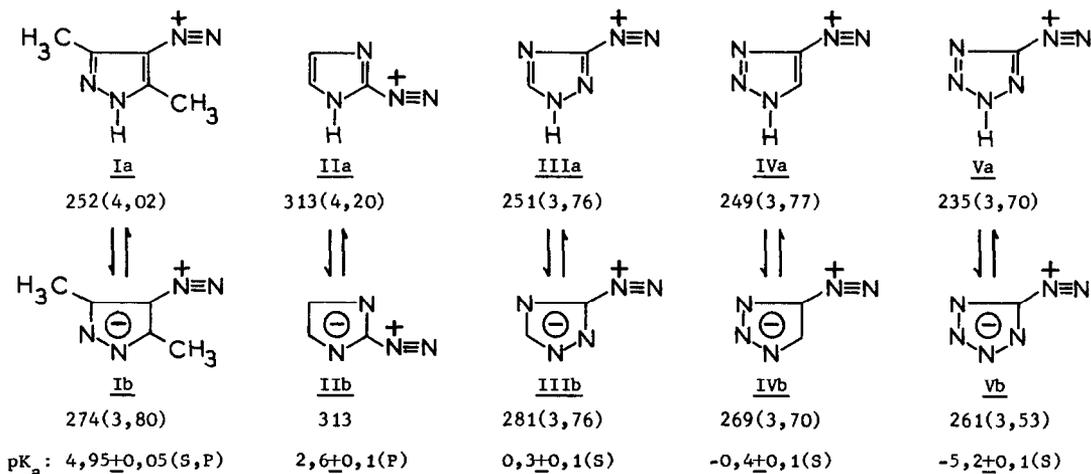
EQUILIBRE ACIDO-BASE DANS LES DIAZAZOLES

PAR Jaume Vilarrasa*, Enrique Meléndez* et José Elguero**

(* Departamentos de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, Pedralbes, Barcelona, ESPAGNE ; ** Centre de Chimie Organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, FRANCE.)

(Received in France 11 March 1974; received in UK for publication 18 March 1974)

Pour discuter la très intéressante réactivité chimique et photochimique des diazazoles b et des sels de diazonium a (1) il est nécessaire de connaître la position de l'équilibre $\underline{b} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \underline{a} + \text{H}_2\text{O}$. N'ayant trouvé dans la littérature aucune donnée quantitative sur cet équilibre, nous avons déterminé les pK_a des cinq sels de diazonium suivants :



Les mesures de pK_a ont été faites dans l'eau à 0° par potentiométrie (P) ou par spectrophotométrie (S) [λ_{max} en nm ($\log \epsilon$)]. Etant donné la fragilité de ces produits, nous avons pesé l'amine hétérocyclique et admis que la diazotation était complète. Chaque mesure a été répétée plusieurs fois, les valeurs obtenues se situent à l'intérieur du domaine d'erreur.

Il est intéressant de calculer l'exaltation de l'acidité produite par l'introduction du groupe diazonium. Dans le Tableau I figurent les exaltations produites par trois substituants attracteurs d'électrons : bromo, nitro et diazonium [valeur expérimentale : pK_a (produit non substitué) - pK_a (produit substitué)]. On observe que le groupe diazonium produit une augmentation de l'acidité d'environ 10 unités de pK_a .

Kröger (3) a montré que l'acidité des s-triazoles suit une relation de Hammett : $\Delta \text{pK}_a = 6 \sigma_m$ (Equation 1). La valeur du dérivé nitré, $\Delta \text{pK}_a = 4,25$, déterminée postérieurement par Bagal (7) coïncide avec la valeur prédite par l'équation 1 : $\Delta \text{pK}_a = 4,26$ pour $\sigma_m(\text{NO}_2) = 0,71$.

Tableau I. Effet des substituants attracteurs d'électrons sur l'acidité des azoles ($\rho = 6$).

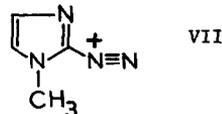
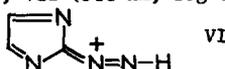
Azole	pK _a Non substitué	pK _a					
		Br, $\sigma_m = 0,39$		NO ₂ , $\sigma_m = 0,71$		N ₂ ⁺ , $\sigma_m = 1,76$	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
4-Pyrazole I	15,2 (2)*		---		4,5 (6)		10,2
2-Imidazole II	14,2 (2)		---		7,0 (5)		11,6
s-Triazole III	10,3 (3)	2,34	2,3 (3)	4,26	4,25 (7)	10,56	10,0
v-Triazole IV	9,5 (4)		---		---		9,9
Tétrazole	4,9 (5)		2,76 (5)		---		10,1

Si l'on suppose l'équation 1 valable pour l'ensemble des azoles** et à condition de prendre $\sigma_m(N_2^+) = 1,76$ (8), elle explique convenablement les résultats du Tableau I, sauf pour le nitro-2 imidazole, où la valeur expérimentale est très supérieure à celle calculée. Pour expliquer ce dernier résultat, Charton (5) propose $\rho = 11,1$ dans le cas des imidazoles 2-substitués (en utilisant seulement trois points, dont celui du nitro-2) ; dans le cas des tétrazoles, il a calculé une valeur de $\rho = 6,9$ (9).

Trois conséquences peuvent être tirées des résultats du Tableau I :

- L'extraordinaire effet d'exaltation de l'acidité du groupe diazonium est bien traduit par la valeur très élevée de son σ_m , qui fait de lui le groupe le plus attracteur connu.
- La valeur $\sigma_m(N_2^+) = 1,76$ qui n'avait été décrite qu'une seule fois dans la littérature (8) se trouve maintenant bien établie.
- L'équation 1 ($\rho = 6 \pm 1$, σ_m) s'applique à l'ensemble des pK_a acides et basiques (10) des azoles ; seuls les imidazoles font exception, montrant une sensibilité plus grande (ρ plus élevé) aux effets des substituants (références 5 et 9).

En UV la protonation produit un effet hypsochrome de 20 à 30 nm, sauf dans le cas de l'imidazole, où le sel de diazonium et le dérivé diazo ont la même absorption. Nous avons pensé à une structure de type VI pour le sel de diazonium de l'imidazole, mais le spectre du dérivé N-méthylé, VII (311 nm, log $\epsilon = 4,10$) est presque identique à celui de IIa.



REFERENCES

- J. Vilarrasa, Thèse, Barcelone (1974) ; voir par exemple : H.P. Patel et J.M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 4589 (1963) ; H. Reimlinger, A. van Overstraeten et H. Viehe, *Chem. Ber.*, 94, 1037 (1961) ; K.L. Kirk et L.A. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 4619 (1973).
 - G. Yagil, *Tetrahedron*, 23, 2855 (1967).
 - C.F. Krøger et W. Freiberg, *Z. Chem.*, 5, 381 (1965).
 - D.D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 235 (1965).
 - M. Charton, *J. Chem. Soc.*, B, 1240 (1969).
 - C.L. Habraken, P.C.M. Woerkom, H.M. de Wind et C.G.M. Kallenberg, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 85, 1191 (1966).
 - L.I. Bagal et M.S. Pevzner, *Khim. Geterot. Soedin.*, 6, 558 (1970).
 - E.S. Lewis et M.D. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2070 (1959).
 - M. Charton, *J. Org. Chem.*, 30, 3346 (1965).
 - J. Elguero, E. Gonzalez et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 5009 (1968).
- * En admettant que les deux groupes méthyles diminuent l'acidité d'une unité de pK_a : comparer les pK_a du nitro-4 pyrazole (9,7) et du diméthyl-3,5 nitro-4 pyrazole (10,7)(6).
- ** Cette hypothèse est raisonnable si les substituants sont tous attracteurs d'électrons, car, dans ces conditions, la constante d'équilibre tautomère (trois tautomères pour les sels de diazonium des triazoles, deux pour celui du tétrazole) ne doit pas beaucoup varier.