

Mémoire / Full paper

## Considération sur l'ordre des acidités successives du diacide 7-para carboxy anilino 4-nitrobenzofurazane

Malika Mokhtari <sup>a,\*</sup>, Jean Claude Hallé <sup>b</sup>, Marie-José Pouet <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire SIRCOB, bâtiment Lavoisier, Université de Versailles, 45, avenue des Etats Unis,  
78035 Versailles Cedex, France

Reçu le 7 juillet 2008; accepté après révision le 30 septembre 2008

Disponible sur internet le 18 novembre 2008

### Résumé

La constante de première acidité du 7-para carboxy anilino-4-nitrobenzofurazane noté **4H,COOH**, dans le diméthylsulfoxyde a été estimée par un dosage RMN.

Le diacide **4H,COOH** a été préparé par simple réaction de substitution nucléophile aromatique ( $S_NAr$ ) et le sel monopotassique a été précipité par ajout de chloroforme à une solution de **4H,COOH** dans  $Me_2SO$ , après salification d'une fonction acide par un équivalent de bicarbonate de potassium solide.

Dans un premier temps, un titrage RMN  $^1H$  des deux acidités de **4H,COOH** a été réalisé dans  $Me_2SO-d_6$  par la base forte tertio-butylate de potassium.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que l'ionisation  $NH/N^-$  s'effectue complètement avant celle de la fonction COOH.

Nous avons pu estimer la constante de première acidité de **4H,COOH** à 7,5 dans le diméthylsulfoxyde en utilisant le 9-cyano fluorène comme référence interne. *Pour citer cet article : M. Mokhtari et al., C. R. Chimie 12 (2009).*

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

### Abstract

On the dissociation constants of successive acidities of the diacid 7-para carboxy anilino-4-nitrobenzofurazane. The first dissociation constant of the 7-para carboxy anilino-4-nitrobenzofurazane noted **4H,COOH**, in dimethylsulfoxyde was estimated using an NMR method. Diacid **4H,COOH** was prepared by simple reaction of aromatic nucleophilic substitution ( $S_NAr$ ) and monopotassium salt and was precipitated by chloroform addition to a solution of **4H,COOH** in  $Me_2SO$ , after neutralisation of an acid function by one equivalent of solid potassium bicarbonate. Initially, a titration NMR  $^1H$  of two acidities of **4H,COOH** was carried out in  $Me_2SO-d_6$  by the strong base potassium tert-butoxide. After, we showed that ionization  $NH/N^-$  is carried out completely before that of function COOH. We could estimate the first dissociation constant (7.5) of **4H,COOH** in dimethylsulfoxyde by using the 9-cyano fluorene as a reference compound. *To cite this article : M. Mokhtari et al., C. R. Chimie 12 (2009).*

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail: [mokhtarimalika@yahoo.fr](mailto:mokhtarimalika@yahoo.fr) (M. Mokhtari).

Mots-clés : nitrobenzofurazanes ; inversion d'acidité ; RMN ; diméthylsulfoxyde

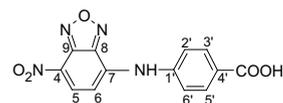
Keywords: Nitrobenzofurazans; Inversion of acidity; NMR; Dimethylsulfoxyde

## 1. Introduction

Depuis trente ans, il est bien établi que si les solvants dipolaires aprotiques, et notamment le diméthylsulfoxyde, sont de piètres solvatants des anions à charge localisée, ce sont en revanche d'excellents solvants de gros anions polarisables et ce d'autant plus que leur charge est dispersée par effet mésomère [1–4]. Ainsi, contrairement aux acides carboxyliques dont l'acidité décroît progressivement lorsque l'on passe de l'eau au Me<sub>2</sub>SO [4,5] (le pK<sub>a</sub> de l'acide benzoïque par exemple passe ainsi de 4,20 dans l'eau à 11,1 dans le Me<sub>2</sub>SO [4]), l'acidité des polynitro diphénylaminés augmente régulièrement [6]. C'est ainsi que le pK<sub>a</sub> de la trinitro diphénylamine passe de 10,50 dans l'eau [7] à 7,97 dans 95 % en volume (83,1 % en fraction molaire) de Me<sub>2</sub>SO [6]. Une telle situation n'est pas sans incidence sur l'ordre des acidités successives d'acides 2,4,6-trinitro diphénylamine carboxyliques. En effet, si l'acidité de la fonction carboxylique de ces diacides est bien la plus forte dans les milieux riches en eau (chemin 1 du Schéma 1 avec R ≡ groupement picryle), on constate un rapprochement progressif de ces acidités successives lorsque le milieu s'enrichit en Me<sub>2</sub>SO de sorte que dans les milieux de teneur voisine de 80 - 85% en volume de Me<sub>2</sub>SO, on observe la coexistence des deux mono-anions : carboxylate I<sub>1</sub> et amidure I<sub>2</sub> (i.e. K<sub>T</sub> ≈ 1) [8].

Pour des teneurs plus riches en Me<sub>2</sub>SO (voir dans Me<sub>2</sub>SO pur), c'est donc le chemin 2 qui prédomine pour devenir très vite unique [8].

Comme nous avons montré que le groupement 4-nitrobenzofurazanyyle (NBD) est un peu plus délocalisant que le groupement picryle (Pic) [9], une telle inversion d'acidité, induite par la composition du milieu, doit également caractériser des structures de type : NBD-NH-Ph-COOH. On peut en effet estimer que l'acidité NH/N<sup>-</sup> (K<sub>2</sub> du Schéma 1) du diacide 7-para carboxy anilino-4-nitrobenzofurazane, noté **4H,COOH** doit être très



proche de celle de son ester méthylique (hypothèse d'Ebert [10]), dont nous avons mesuré le pK<sub>a</sub> (≡ 7,05) [9] dans le mélange eau - Me<sub>2</sub>SO étudié (20 - 80% en volume). Quant à l'acidité COOH/COO<sup>-</sup> de **4H,COOH** (K<sub>1</sub> du Schéma 1), elle doit être très légèrement inférieure au COOH de l'acide 2,4,6-trinitro diphénylamine 4'-carboxylique si l'on se réfère aux effets électroattracteurs comparatifs des groupements NBD et Pic ; celle-ci a été estimée à pK<sub>1</sub> = 7,20 [8] dans ce même milieu. On peut donc en conclure que le point d'inversion pour les deux acidités de **4H,COOH** (i.e. pour lequel pK<sub>1</sub> = pK<sub>2</sub>, K<sub>T</sub> = 1) se situerait pour une teneur en Me<sub>2</sub>SO légèrement inférieure à 80% en volume.

## 2. Résultats et discussions

Le diacide **4H,COOH** a été préparé dans des conditions proches de celles ayant permis l'obtention de l'ester méthylique [9] et le sel monopotassique a été précipité par ajout de chloroforme à une solution de **4H,COOH** dans Me<sub>2</sub>SO, après salification d'une fonction acide par un équivalent de bicarbonate de potassium solide.

La première remarque concerne la quasi-identité des paramètres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du diacide **4H,COOH** et de son ester méthylique (Tableaux 1 et 2) ; l'hypothèse d'Ebert concernant la très faible influence de la méthylation sur la structure du diacide est donc ici pleinement justifiée [10]. Concernant le monoanion, on doit noter l'important effet de solvant, quand on passe

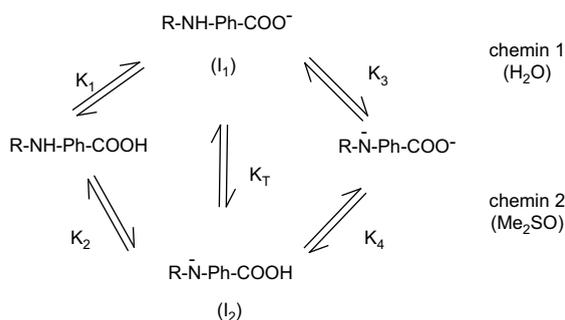


Schéma 1.

Tableau 1

Comparaison des paramètres RMN  $^1\text{H}$  du diacide **4H,COOH** et son sel monopotassique à ceux de l'ester méthylique correspondant. (solvant :  $\text{Me}_2\text{SO}$ ). T = 23 °C.

composé	solvant	$\delta_{\text{H}_5}$	$\delta_{\text{H}_6}$	$\delta_{\text{H}_{2'6'}}$	$\delta_{\text{H}_{3'5'}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$^3J_{56}$	$^3J_{2'3'}$
4H,COOH	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$	8,56	6,99	7,56	8,03	11,13	8,7	8,6
4H,COOMe	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$	8,57	7,01	7,63	8,05	11,16	8,8	8,7
$4^-, \text{COOH}$	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$	7,81	5,75	6,99	7,96		10,0	8,2
$4^-, \text{COOMe}$	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$	7,80	5,69	7,00	7,94		9,9	8,2
$4\text{H}, \text{COO}^-$	$\text{D}_2\text{O}$	7,60	6,16	6,95	7,73		10,2	8,6
$4^-, \text{COO}^-$	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$	7,68	5,73	6,75	7,82		10,2	8,2

de  $\text{D}_2\text{O}$  au  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ , qui ne peut s'expliquer que par une modification structurale du sel. Sous forme carboxylate dans  $\text{D}_2\text{O}$  (**4H,COO<sup>-</sup>**; i.e.  $\text{I}_1$ ), il est entièrement tautomérisé en amidure (**4<sup>-</sup>,COOH**; i.e.  $\text{I}_2$ ) dans  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ , comme en témoigne l'identité entre les paramètres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et ceux de l'anion (**4<sup>-</sup>,COOMe**) issu de l'ester (à part  $\delta_{\text{C}_4}$ , cf. Tableaux 1 et 2). A cet égard, un titrage RMN  $^1\text{H}$  des deux acidités de **4H,COOH** a été réalisé dans  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$  par la base forte tertibutylate de potassium (Tableau 3 et Fig. 1).

On retrouve bien après ajout d'un équivalent de tBuOK les paramètres RMN  $^1\text{H}$  du sel isolé **4<sup>-</sup>,COOH** et on peut constater que le passage au dianion **4<sup>-</sup>,COO<sup>-</sup>** produit moins de modifications des déplacements chimiques que la déprotonation préalable de la fonction amidure.

Compte tenu de la différence importante d'absorption UV - Visible des chromophores NBD-NH-R et NBD-N<sup>-</sup>-R, il est évident que l'influence du solvant sur le transfert protonique entre le site azoté de  $\text{I}_1$  et le site carboxylate de  $\text{I}_2$  est facilement détectable par cette technique. Ainsi, les enregistrements UV - Visible du sel monopotassique de **4H,COOH** ( $c = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ), réalisés dans divers mélanges eau -  $\text{Me}_2\text{SO}$  (cf. Fig. 2), révèlent qu'à partir d'environ 40% de  $\text{Me}_2\text{SO}$  en volume, la bande d'absorption caractéristique de l'anion amidure  $\text{N}^-$  ( $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ ) apparaît, montrant ainsi que l'anion  $\text{I}_1$  cède alors progressivement la place à l'anion  $\text{I}_2$ , qui semble être la seule espèce dans  $\text{Me}_2\text{SO}$  pur. D'autre part, le tracé sigmoïdique de l'absorbance de **4<sup>-</sup>** relevé à 395 nm en fonction de la teneur en  $\text{Me}_2\text{SO}$  (cf. Fig. 3) montre un

point d'inflexion aux alentours de 70% de  $\text{Me}_2\text{SO}$  en volume qui doit être proche du milieu dans lequel les populations de  $\text{I}_1$  et de  $\text{I}_2$  sont identiques ( $K_T = 1$  ou  $pK_1 = pK_2$ ).

### 3. Estimation par RMN de la première acidité de **4H,COOH** dans $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ pur

Dans la mesure où les déplacements chimiques de certains sites ( $\delta_{\text{H}}^i$  et  $\delta_{^{13}\text{C}}^i$ ) du diacide, que l'on notera dorénavant **4H<sub>2</sub>** pour simplification, sont très sensibles à la déprotonation de la fonction amine (cf. Tableaux 1 et 2), la connaissance du  $\delta_i$  moyenné, correspondant au mélange des deux espèces **4H<sub>2</sub>** et **4H<sup>-</sup>** en échange rapide  $\delta_m^i = P_{4\text{H}_2} \delta_{4\text{H}_2}^i + P_{4\text{H}^-} \delta_{4\text{H}^-}^i$  permet de calculer les populations de ces deux espèces

$$(P_{4\text{H}_2} + P_{4\text{H}^-} = 1)$$

i.e. :

$$P_{4\text{H}_2} = \frac{\delta_m^i - \delta_{4\text{H}^-}^i}{\delta_{4\text{H}_2}^i - \delta_{4\text{H}^-}^i}$$

et

$$P_{4\text{H}^-} = \frac{\delta_{4\text{H}_2}^i - \delta_m^i}{\delta_{4\text{H}_2}^i - \delta_{4\text{H}^-}^i} \quad (1)$$

Ainsi, dans  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$  pur, où l'ionisation  $\text{NH}/\text{N}^-$  de **4H<sub>2</sub>** s'effectue complètement avant celle de la fonction  $\text{COOH}$ , la première constante d'acidité  $K_a$  de **4H<sub>2</sub>** (équation (2)) sera accessible pourvu que l'on dispose

Tableau 2

Comparaison des paramètres RMN  $^{13}\text{C}$  du diacide **4H,COOH** et son sel monopotassique à ceux de l'ester méthylique correspondant (solvant :  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ ). T = 23 °C.

composé	$\delta_{\text{C}_4}$	$\delta_{\text{C}_5}$	$\delta_{\text{C}_6}$	$\delta_{\text{C}_7}$	$\delta_{\text{C}_8}$	$\delta_{\text{C}_9}$	$\delta_{\text{C}_{1'}}$	$\delta_{\text{C}_{2'6'}}$	$\delta_{\text{C}_{3'5'}}$	$\delta_{\text{C}_{4'}}$	$\delta_{\text{CO}}$
4H,COOH	124,5	137,3	103,5	140,7	145,3	144,1	142,3	122,4	130,9	127,5	166,7
4H,COOMe	124,8	137,2	103,7	140,6	145,4	144,1	142,8	122,3	130,8	126,2	165,6
$4^-, \text{COOH}$	111,4	133,6	103,4	150,1	148,7	146,7	155,3	120,7	130,7	125,6	167,4
$4^-, \text{COOMe}$	111,2	133,8	103,5	150,6	149,0	146,9	156,6	121,0	130,8	123,9	166,3

Tableau 3

Valeurs des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  correspondants au titrage de  $4\text{H}_2\text{COOH}$  ( $c \approx 0,08\text{ M}$ ) par le tertiobutylate de potassium.  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ .

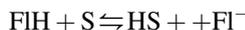
$n_{\text{eq.}}(\text{tBuOK})$	$\delta_{\text{H}_5}$	$\delta_{\text{H}_6}$	$\delta_{\text{H}_{2',6'}}$	$\delta_{3',5'}$
0	8,54 <sub>7</sub>	6,98 <sub>2</sub>	7,59 <sub>3</sub>	8,02 <sub>3</sub>
0,23	8,38 <sub>1</sub>	6,68 <sub>2</sub>	7,45 <sub>0</sub>	7,98 <sub>2</sub>
0,67	8,00 <sub>6</sub>	6,07 <sub>6</sub>	7,15 <sub>7</sub>	7,94 <sub>7</sub>
1	7,79 <sub>2</sub>	5,72 <sub>8</sub>	6,97 <sub>2</sub>	7,91 <sub>9</sub>
1,32	7,75 <sub>3</sub>	5,73 <sub>2</sub>	6,90 <sub>0</sub>	7,88 <sub>2</sub>
1,78	7,70 <sub>1</sub>	5,73 <sub>0</sub>	6,80 <sub>0</sub>	7,83 <sub>5</sub>
2	7,68 <sub>0</sub>	5,73 <sub>1</sub>	6,74 <sub>6</sub>	7,82 <sub>4</sub>

d'une référence acido-basique d'acidité voisine de celle à mesurer.

$$K_a^{4\text{H}_2} = \frac{P_{4\text{H}^-}}{P_{4\text{H}_2}} f_{4\text{H}^-} a_{\text{HS}^+} \text{ avec } \frac{P_{4\text{H}^-}}{P_{4\text{H}_2}} = \frac{[4\text{H}^-]}{[4\text{H}_2]} \quad (2)$$

Compte tenu des valeurs des constantes d'acidité des composés  $4\text{H}$  que nous avons mesurées dans le milieu eau -  $\text{Me}_2\text{SO}$  contenant 80% de  $\text{Me}_2\text{SO}$  en volume, et en particulier celle de l'ester méthylique de  $4\text{H}_2$  ( $\text{p}K_a = 7,05$ ) [9], on peut s'attendre à ce que la première acidité de  $4\text{H}_2$  dans le  $\text{Me}_2\text{SO}$  pur se situe dans une zone de pH allant de 7 à 9. Parmi les couples acide/base sélectionnés pour recouvrir le large domaine acido-basique accessible du  $\text{Me}_2\text{SO}$  pur [4,11–14] (dont le produit d'autoprotolyse vaut  $\approx 10^{-33}$ ) [11] on trouve l'acide 3,5-dinitrobenzoïque :  $\text{p}K_a = 7,4$  [4], le 9-cyano fluorène :  $\text{p}K_a = 8,3$  [13] et le cation triéthylammonium :  $\text{p}K_a = 9,0$  [4], 9,07 [14].

Dans la mesure où les signaux de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque (en mélange avec son sel) risquent d'interférer avec ceux de  $4\text{H}_2/4\text{H}^-$  et que le couple  $\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{Et}_3\text{N}$  semble être un peu élevé, nous avons opté pour le 9-cyano fluorène, noté  $\text{FIH}$ , qui présente le même processus d'ionisation i.e. :



avec

$$K_a^{\text{FLH}} = \frac{[\text{FI}^-]}{[\text{FIH}]} f_{\text{FI}^-} a_{\text{HS}^+} \quad (3)$$

Opposant  $4\text{H}^- \text{K}^+$  au 9-cyano fluorène dans  $\text{Me}_2\text{SO}$ , nous avons effectivement observé que les paramètres RMN de notre substrat benzofurazane étaient bien intermédiaires entre ceux de  $4\text{H}^-$  et de  $4\text{H}_2$  attestant ainsi de la réaction d'échange protonique entre ces deux entités dont la constante  $K$  (Éq. (4)), s'identifie au rapport des constantes d'acidité de  $\text{FIH}$  (Éq. (3)) et de  $4\text{H}_2$  (Éq. (2)).



$$K = \frac{[4\text{H}_2][\text{FI}^-]}{[4\text{H}^-][\text{FIH}]} \frac{f_{\text{FI}^-}}{f_{4\text{H}^-}} \quad (5)$$

Ainsi, la détermination de  $K$  permet d'accéder à  $K_a^{4\text{H}_2}$  à partir de l'étalon 9-cyanofluorène ( $K_a^{\text{FIH}} = 10^{-8.3}$  dans  $\text{Me}_2\text{SO}$  pur [13]) :

$$K_a^{4\text{H}_2} = \frac{K_a^{\text{FIH}}}{K} \quad (6)$$

A noter que le choix d'un étalon s'ionisant en anion comme  $4\text{H}_2$ , simplifie la détermination de  $K$  (équation (5)) dans la mesure où, si les solutions restent diluées, les coefficients d'activités  $f_{\text{FI}^-}$  et  $f_{4\text{H}^-}$  des espèces monoanioniques doivent être suffisamment proches pour simplifier l'Éq. (5).

$$K = \frac{[4\text{H}_2][\text{FI}^-]}{[4\text{H}^-][\text{FIH}]} \quad (7)$$

#### 4. Détermination de la constante K

Si l'on désigne par  $c_0$  et  $\tau.c_0$  les concentrations initiales respectives en  $4\text{H}^-$  et  $\text{FIH}$ , et par  $x$  leur concentration ayant réagi à l'équilibre, on a d'après (4) et (7)

$$K = \frac{x^2}{(c_0 - x)(\tau c_0 - x)} \quad (8)$$

Il ressort des Tableaux 1 et 2 que la déprotonation de  $4\text{H}_2$  dans  $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ , modifie notablement les déplacements chimiques  $\delta^i$  de  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_{1'}$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  et à un degré moindre  $\text{H}_{2',6'}$ , de sorte que la détermination des déplacements chimiques  $\delta_m^i$  du mélange de  $4\text{H}^-$  (à la concentration  $x$ ) et de  $4\text{H}_2$  permet d'accéder aux

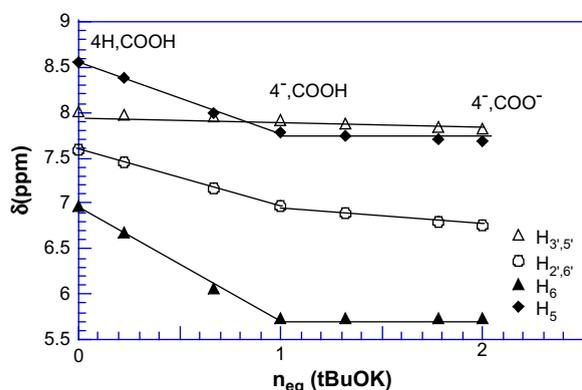


Fig. 1. Titrage RMN  $^1\text{H}$  des deux acidités de  $4\text{H}_2\text{COOH}$  par le tertiobutylate de potassium dans  $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ .  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ .

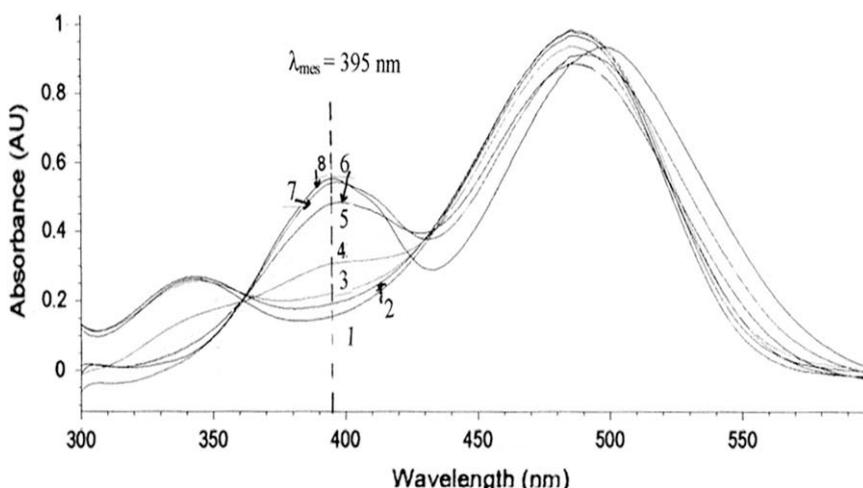


Fig. 2. Ionisation de  $4\text{H,COOH}$  dans des milieux mixtes eau –  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $c = 6.10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{mesure}} = 395\text{ nm}$ : (1) 2%,  $A = 0,157$ ; (2) 20%,  $A = 0,192$ ; (3) 40%,  $A = 0,221$ ; (4) 60%,  $A = 0,308$ ; (5) 70% ,  $A = 0,388$  (point d'inflexion); (6) 80%,  $A = 0,481$ ; (7) 90%,  $A = 0,542$ ; (8) 100% de  $\text{Me}_2\text{SO}$  en volume,  $A = 0,554$ .

populations  $P_{4\text{H}_2}$  et  $P_{4\text{H}^-}$  (Éq. (1)) respectivement égales à  $x/c_0$  et  $c_0 - x/c_0$  ce qui nous conduit à la relation (9) :

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right) \left(\frac{\tau}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right)} \quad (9)$$

dont la transformée logarithmique (10) :

$$\log\left(\frac{1}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right) = pK - \log\left(\frac{\tau}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right) \quad (10)$$

indique que le  $pK$  de l'équilibre (4) se déduit du tracé linéaire  $\log\left(\frac{1}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right) = f\left(\frac{\tau}{P_{4\text{H}_2}} - 1\right)$  de pente -1.

Une solution de réserve de  $4\text{HK}$  ( $M = 338,3\text{ g mol}^{-1}$ ) a été préparée en dissolvant 0,1247 g de sel dans 3,5815 g de  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ . Cette solution de réserve contient donc  $9,946 \times 10^{-5}$  mole de  $4\text{HK}$  par gramme

de solution (compte tenu de la masse volumique du  $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$  égale à  $1,19\text{ g/cm}^3$ , cette solution est donc environ  $0,12\text{ mol l}^{-1}$ ).

A un prélèvement d'environ  $0,5 - 0,6\text{ cm}^3$  de cette solution de réserve, de masse  $m_{\text{res}}$ , on ajoute des masses croissantes  $m_{\text{FLH}}$  de 9-cyano fluorène solide ( $M = 191,2\text{ g mol}^{-1}$ ) dans le tube RMN. Les données numériques relatives aux quatre expériences réalisées, désignées par les entrées A, B, C et D sont réunies dans le Tableau 4 où apparaissent également les valeurs calculées du rapport  $\tau$  défini précédemment.

A partir des  $\delta_m^i$  on peut donc calculer les populations de la forme moléculaire  $4\text{H}_2$  en mélange avec son anion  $4\text{H}^-$  (Tableau 5). Les valeurs ainsi obtenues sont très homogènes bien qu'il soit nécessaire de noter que la moyenne de celles déduites des mesures faites en  $^{13}\text{C}$ , soient légèrement inférieures à la moyenne des  $P_{4\text{H}_2}$  provenant des mesures faites en  $^1\text{H}$  (Tableau 6). L'application de l'Éq. (10) à ces valeurs permet l'estimation graphique (cf. Fig. 4) du  $pK$  de la réaction d'échange protonique (Éq. (4)). A cet égard, il est logique que la précision maximale soit obtenue pour les solutions C et D pour lesquelles les populations

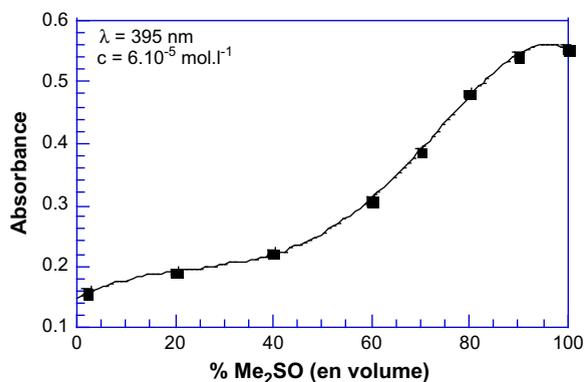


Fig. 3. Tracé de la variation de l'absorbance de  $4^-$  en fonction de la teneur en  $\text{Me}_2\text{SO}$  (en volume) à la longueur d'onde  $\lambda = 395\text{ nm}$ .  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tableau 4  
Préparation et caractéristiques des solutions de mesure RMN.

Entrée	$m_{\text{res}}$ (g)	$10^5 n_{4\text{HK}}$ (mole)	$m_{\text{FIH}}$ (g)	$10^5 n_{\text{FIH}}$ (mole)	$\tau = \frac{n_{\text{FIH}}}{n_{4\text{HK}}}$
A	0,5834	5,802	0,0042	2,197	0,3787
B	0,5267	5,238	0,0135	7,060	1,348
C	0,5942	5,909	0,0344	17,989	3,044
D	0,6416	6,381	0,0505	26,408	4,139

Tableau 5

Valeurs des déplacements chimiques  $\delta_m^i$  du mélange  $4H_2 / 4H^-$  correspondant aux solutions A, B, C et D dont les caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 4. Les valeurs calculées pour  $P_{4H_2}$  (Éq. (1)) sont indiquées entre parenthèses.  $i \equiv C_4, C_7, C_{1'}$ ;  $H_5, H_6$ ;  $[4H_2] + [4H^-] = 0,12 \text{ mol l}^{-1}$  et  $T = 23^\circ \text{C}$ .

i	C <sub>4</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>1'</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>
<b>4H<sup>-</sup></b>	111,3 <sub>4</sub>	150,1 <sub>0</sub>	155,3 <sub>4</sub>	7,80 <sub>8</sub>	5,74 <sub>8</sub>
A	113,4 <sub>0</sub> (0,156)	148,5 <sub>9</sub> (0,161)	153,3 <sub>6</sub> (0,151)	7,94 <sub>7</sub> (0,186)	5,96 <sub>2</sub> (0,173)
B	115,9 <sub>4</sub> (0,349)	146,8 <sub>5</sub> (0,347)	150,8 <sub>5</sub> (0,343)	8,08 <sub>4</sub> (0,370)	6,19 <sub>7</sub> (0,363)
C	117,5 <sub>3</sub> (0,469)	145,6 <sub>8</sub> (0,472)	149,2 <sub>7</sub> (0,464)	8,17 <sub>6</sub> (0,493)	6,35 <sub>0</sub> (0,487)
D	118,2 <sub>1</sub> (0,521)	145,3 <sub>0</sub> (0,512)	148,5 <sub>0</sub> (0,523)	8,21 <sub>4</sub> (0,544)	6,41 <sub>7</sub> (0,541)
<b>4H<sub>2</sub></b>	124,5 <sub>4</sub>	140,7 <sub>3</sub>	142,2 <sub>6</sub>	8,55 <sub>5</sub>	6,98 <sub>5</sub>
$\delta_{4H_2}^i - \delta_{4H^-}^i$	13,20	-9,37	-13,08	0,74 <sub>7</sub>	1,23 <sub>7</sub>

Tableau 6

Calcul des populations de la forme moléculaire  $4H_2$  moyenné à partir des  $\delta_C^i(a)$ ,  $\delta_H^i(b)$  et de l'ensemble (c). Application à l'Éq. (10).

Entrée	$\tau$	$P_{4H_2}$	$\log(\frac{1}{P_{4H_2}} - 1)$	$\log(\frac{\tau}{P_{4H_2}} - 1)$
A	0,3787	(a) 0,156	0,733	0,155
		(b) 0,180	0,659	0,043
		(c) 0,165	0,704	0,112
B	1,348	(a) 0,346	0,277	0,462
		(b) 0,366	0,239	0,429
		(c) 0,354	0,261	0,448
C	3,044	(a) 0,468	0,056	0,741
		(b) 0,490	0,0174	0,717
		(c) 0,477	0,040	0,731
D	4,139	(a) 0,519	-0,033	0,844
		(b) 0,542	-0,073	0,822
		(c) 0,528	-0,049	0,835

voisines des espèces  $4H_2$  et  $4H^-$  encadrent parfaitement le point d'ordonnée nulle (pour lequel  $P_{4H_2} = P_{4H^-}$ ) qui correspond au pK. En revanche, l'écart important entre ces populations rend, en

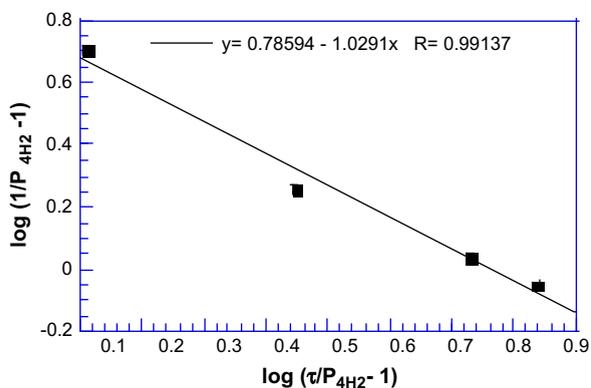


Fig. 4. Estimation du pK de la réaction (4) à partir des mesures RMN  $^1H$  et  $^{13}C$ .  $T = 23^\circ \text{C}$ .

solution A notamment, leur détermination beaucoup plus incertaine (cf. Fig. 4 et Tableau 6) et dans ce cas, il convient d'ajouter l'imprécision sur la pesée du 9-cyano fluorène introduit (Tableau 4).

Du pK ( $=0,8 \pm 0,05$ ) ainsi obtenu pour l'équilibre (4), on peut donc estimer la première acidité de  $4H_2$  à  $pK_a^{4H_2} \approx 7,5 (\pm 0,05)$  dans le diméthylsulfoxyde si toutefois on admet que les constantes d'acidité, et notamment celle du 9-cyano fluorène ( $pK_a = 8,3$  [13]) ne sont pas, ou peu, affectées par la deutération du  $\text{Me}_2\text{SO}$ . Cette valeur, est tout à fait compatible avec celle mesurée par spectroscopie (7,05) pour l'ester méthylique dans le mélange  $\text{Me}_2\text{SO} - \text{H}_2\text{O}$  de fraction molaire 0,51 en  $\text{Me}_2\text{SO}$ .

## 5. Partie expérimentale

### 5.1. Préparation des 7-anilino 4-nitrobenzofurazanes $4H,COOH$ et $4H,COOMe$

La condensation des anilines para substituées (produits Aldrich) sur le 7-Chloro 4-nitrobenzofurazane NBD-Cl commercial (produit Fluka) a été réalisée en utilisant le protocole décrit par Ghosh [15].

**4H,COOMe**: Solide rouge; Rdt 66%; F 238 °C. Anal. Calc.: C, 53,51; H, 3,21; N, 17,83; Trouvé: C, 53,80; H, 3,31; N, 17,58 [9].

**4H,COOH**: Solide rouge; Rdt 60%; F 220 °C. Anal. Calc.: C, 52,02; H, 2,67; N, 18,67%; Trouvé: C, 52,15; H, 2,73; N, 18,52%.

### 5.2. Matériels

L'ionisation de **4H,COOH** a été suivie sur un spectrophotomètre UV-Visible HP8453.

Les enregistrements RMN ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AC 300.

## Références

- [1] A.J. Parker, Chem. Rev. 69 (1969) 1.
- [2] A.J. Parker, R. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3313.
- [3] R. Alexander, E.C.F. Ko, A.J. Parker, A.J. Broxton, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5049.
- [4] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni Jr., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3843.
- [5] J.C. Hallé, R. Schaal, Anal. Chim. Acta 60 (1972) 197.
- [6] J.C. Hallé, F. Terrier, R. Schaal, Bull. Soc. Chim. Fr. (1973) 1225.
- [7] K. Bowden, A. Buckley, R. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 947.
- [8] J.C. Hallé, F. Terrier, R. Gaboriaud, Bull. Soc. Chim. Fr. (1973) 1231.
- [9] J.C. Hallé, M. Mokhtari, P. Soulié, M.J. Pouet, Can. J. Chem. 75 (1997) 1240.
- [10] L. Ebert, Z. Phys. Chem. 121 (1926) 385.
- [11] J. Courtot - Coupez, M. Le Demezset, C.R. Acad. Sci. 266c (1968) 1438.
- [12] J. Courtot - Coupez, M. Le Demezset, Bull. Soc. Chim. Fr. (1969) 1033.
- [13] W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartness, F.G. Bordwell, F.J. Cornforth, G.E. Drucker, Z. Margolin, R.J. McCallum, C.J. MacCallum, N. Vanier, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 7006.
- [14] M.R. Crampton, I.A. Robotham, J. Chem. Res. (S) (1997) 22.
- [15] P.B. Ghosh, J. Chem. Soc. (B) (1968) 334.