

FONCTIONS D'ACIDITE DANS LES MILIEUX EAU-SOLVANTS ORGANIQUES. COMPETITION ENTRE LES EFFETS HYDROPHOBES ET HYDROPHILES.

Jacqueline BOYER, Robert CORRIU, Robert PERZ et Catherine REYE

Laboratoire des Organométalliques - Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc - 34060 MONTPELLIER-Cédex (FRANCE)

(Received in France 14 August 1974; received in UK for publication 14 October 1974)

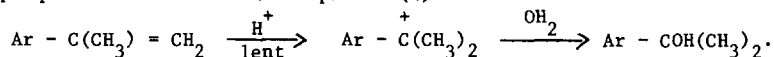
Différents auteurs avaient précédemment observé la diminution de l'acidité des solutions aqueuses  $[HCl] = 0,1N$  par addition de divers solvants organiques (méthanol, dioxane, acétone ... (1) (2)) et ce jusqu'à un minimum dont la valeur dépend de la nature du solvant.

Nous avons mesuré les fonctions d'acidité  $H_O$  et  $H_R^*$  dans des solutions aqueuses de deux séries homogènes d'alcools et de diols. Nous nous limitons à l'étude des milieux fortement aqueux (70 % en mole d'eau au minimum). Nous observons dans tous les cas une diminution d'acidité d'autant plus forte que le nombre de groupements  $-CH_2$  des alcools et des diols est plus grand (Fig. 1 et 2). Les séquences d'acidité de ces mélanges eau-alcool, pour une même concentration en acide sont :

- méthanol > éthanol > propanol > t.butanol
- éthylèneglycol > propanediol-1,2 > butanediol-1,4 > pentanediol-1,5 > hexanediol-1,6 > heptanediol-1,7

Nous observons également que pour une même chaîne carbonnée l'acidité des milieux aqueux augmente avec le nombre d'hydroxyles du cosolvant (propanol < propanediol < glycérol).

Afin de vérifier que ces variations de  $H_O$  correspondaient effectivement à une modification de l'activité du proton, nous avons étudié l'hydratation du p-méthoxy  $\alpha$ -méthylsty-rène. Elle implique un transfert lent du proton (4) :



Nous avons vérifié que le mécanisme n'était pas modifié par addition d'alcool :  $k_H/k_D = 2,7$  et 1,8 respectivement pour des milieux méthanol-eau et éthanol-eau à 40 % en volume.

Nous avons pu observer que l'ordre de variation des constantes de vitesse dans les différents milieux alcool-eau est analogue à celui des fonctions d'acidité.

\* Rappelons que dans un milieu acide donné  $H_O$  et  $H_R$  mesurent respectivement la possibilité de protonation d'une base ou d'un alcool  $H_O = pK_{BH^+} + \log [B] / [BH^+]$

$$H_R = pK_{R^+} + \log [ROH] / [R^+] \quad (3)$$

Figure 1

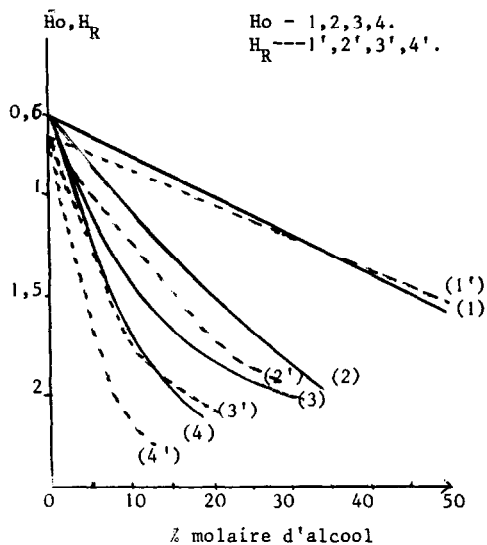


Figure 2

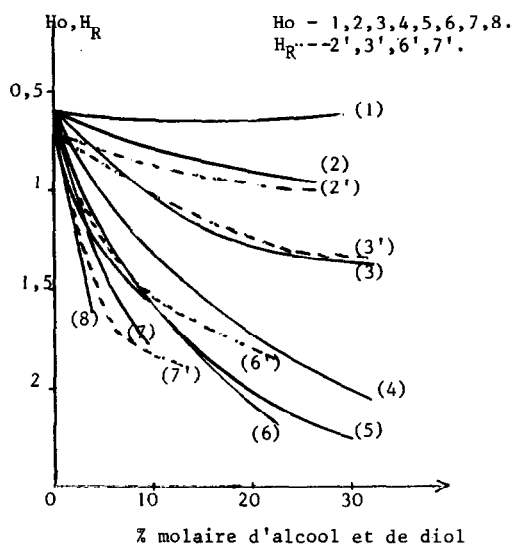


Fig. 1 - Ho et H<sub>R</sub> en fonction de la proportion en alcool [HCl] = 0,2 mole l<sup>-1</sup>. (1) - méthanol (2) : éthanol - (3) : propanol - (4) t-butanol.

Fig. 2 - Ho et H<sub>R</sub> en fonction de la proportion en polyol [HCl] = 0,2 mole l<sup>-1</sup>. (1) - glycérol (2) éthylèneglycol - (3) propanediol - (4) propanol - (5) butanediol-1,4 - (6) pentanediol-1,5 - (7) hexanediol-1,6 - (8) heptanediol-1,7.

Il semble donc logique d'interpréter ces résultats en termes de solvation du proton. En effet, nous considérons que dans ces milieux le proton est essentiellement solvété par l'eau puisque, d'une part nous envisageons seulement des mélanges fortement aqueux et que d'autre part, les alcools ont une basicité plus faible que celle de l'eau (5,6). Tout se passe comme si sa coquille de solvation était plus importante dans ces milieux que dans l'eau pure. On peut effectivement constater que le coefficient d'activité de l'eau  $\gamma_{H_2O}$  augmente par addition de méthanol, éthanol, éthylèneglycol (7) dioxanne (8). Ce parallélisme entre les modifications d'activité du proton et celles du coefficient d'activité de l'eau semble indiquer que ce phénomène est dû à la modification de la structure de l'eau par le cosolvant organique. Les parties hydrophobes rompent les réseaux de l'eau et créent de nouvelles structures dans lesquelles l'eau est plus libre ( $\gamma_{H_2O}$  croît). Ce phénomène augmente en même temps que la partie hydrophobe. Par contre, la partie hydrophile du cosolvant permet la formation de liaison entre les molécules d'eau conduisant ainsi à une

structure différente mais plus organisée et cela d'autant plus que le nombre d'hydroxyles augmente.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons étudié les mélanges eau-carbohydrate. En effet ces composés possèdent une partie hydrophile très importante. De plus dans les mélanges eau-saccharose (9) eau-glucose (10) eau-mannitol (11)  $\gamma H_2O$  diminue. Nous devrions donc attendre une augmentation de l'acidité du milieu. Nous avons mesuré les fonctions d'acidité  $H_o$  et  $H_R$  dans une série de mélanges eau-carbohydrate. Nous observons bien (Fig.3) un accroissement de ces deux fonctions. Nous avons comme précédemment mesuré les vitesses d'hydratation du p-méthoxy  $\alpha$ -méthylstyrène et nous observons (Fig.4) que l'ordre des variations des constantes de vitesse est tout à fait comparable à celui des fonctions d'acidité.

Figure 3

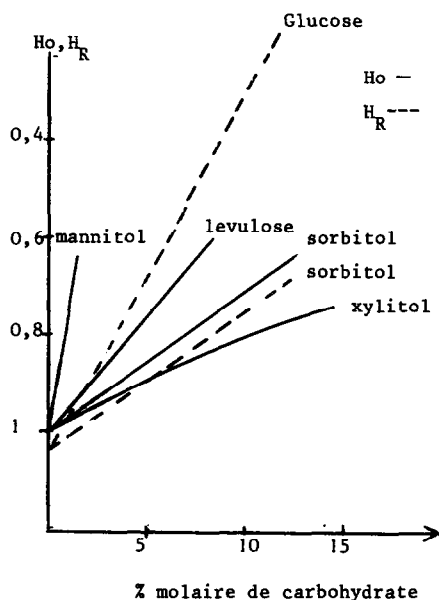


Figure 4

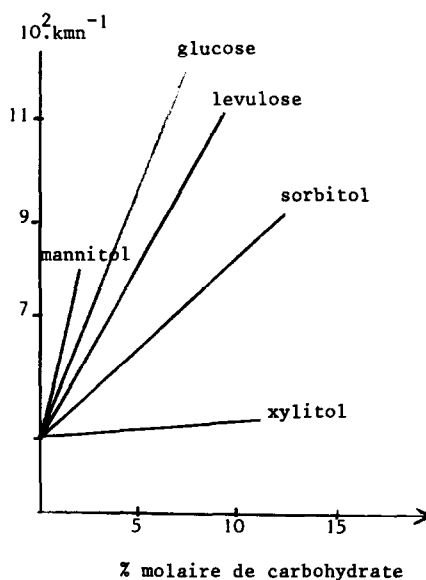


Fig. 4 -  $H_o$  et  $H_R$  en fonction de la proportion en carbohydrate  $[HCl] = 0,1 \text{ mole}^{-1}$

Fig. 5 - Hydratation du p-méthoxy  $\alpha$ -méthylstyrène en présence de carbohydrates à  $25^\circ C$   
 $[HCl] = 0,1 \text{ mole l}^{-1}$ .

Ainsi tout se passe comme si le proton se trouvait plus libre, donc moins solvaté, dans des milieux eau-polyol et au contraire plus solvaté dans les milieux eau-alcool. La structure de l'eau paraît donc modifiée de façon différente par les polyols et les chaînes carbonnées bien que les entropies de mélange des sucres (10) et des monoalcools (12) soient négatives. Ceci prouve que ces composés perturbent la structure initiale de l'eau

provoquant la formation de nouvelles structures qualitativement différentes (effet sur  $\gamma_{H_2O}$  et  $H_O$ ) mais en moyenne plus ordonnées que l'eau pure (entropie négative de mélange). Nous nous proposons d'éclaircir ce point dans la suite de notre travail.

#### Références

- 1 - J.F. COETZEE et C.D. RITCHIE "Solute-Solvent Interactions" Marcel Dekker New-York and London (1969)
- 2 - A.R. TOURKY, A.A. ABDEL-HAMID, I.Z. Slim Z. Phys. Chemie, Leipzig 250 p.49-60 (1972)
- 3 - F. COUSSEMANT, M. HELLIN, B. TORCK "'Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique'" Gordon et Breach Paris Londres New-York (1969).
- 4 - J.C. SIMANDOUX, B. TORCK, M. HELLIN, F. COUSSEMANT, Bull. Soc. Chim. France 4402 (1972).
- 5 - G. CHARLOT et B. TREMILLON - Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus (Gauthier-Villars)
- 6 - J. HINE, M. HINE, J. Am. Chem. Soc., 5266, 74, 1952
- 7 - A.K. COVINGTON et P. JONES "'Hydrogen-Bonded Solvant Systems'" Taylor et Francis L T D (1968)
- 8 - C. EABORN J. Chem. Soc., p.3151 (1953)
- 9 - R.A. ROBINSON, R.H. STOKES "'Electrolyte Solutions'" Butterworths London (1970)
- 10 - J.B. TAYLOR, J.S. ROWLINSON Trans. Faraday Soc., 51, 1183, (1953)
- 11 - R.A. ROBINSON, R.H. STOKES, J. Phys. Chem., 65, 1954, (1961)
- 12 - F. FRANKS, D.J.G. IVES, Quater. Rev., p.1 (1966).