

## IONISATION DES INDICATEURS DE HAMMETT DANS LES MILIEUX EAU-ACIDE ACETIQUE- ACIDE PERCHLORIQUE

M. GODEL,\* A. JUSSIAUME et F. COUSSEMANT

Laboratoire de Chimie Organique Industrielle ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie,  
75005 Paris, France

(Received in France 8 March 1973; Received in the UK for publication 10 April 1973)

**Résumé**—L'étude de l'acidité des milieux eau-acide acétique-acide perchlorique au moyen d'indicateurs de Hammett, a montré que certains d'entre eux ont un comportement régulier par opposition aux effets spécifiques observés pour d'autres. La différence se manifeste sur les  $pK_{BH^+}^S$  rapportés aux mélanges binaires eau-acide acétique, tandis que l'adjonction d'acide perchlorique ne provoque pas de singularité supplémentaire jusqu'à 25% en poids. On est ainsi conduit à définir des fonctions d'acidité  $H_0^S$  rapportées aux mélanges binaires et qui, la composition de ces derniers étant fixée, ont plus de généralité que les fonctions classiques  $H_0'$  rapportées à l'eau.

**Abstract**—The study of the acidity of water-acetic acid-perchloric acid mixtures by means of Hammett indicators, has shown a regular behaviour for certain of them, as opposed to specific effects observed for others. The difference appears in  $pK_{BH^+}^S$  values referred to water-acetic acid binary mixtures, whereas addition of perchloric acid does not introduce any further irregularity up to 25% by weight. We therefore define  $H_0^S$  acidity functions referred to binary systems, which, the composition of the latter being fixed, have a more general scope than the classical  $H_0'$  functions referred to water.

L'étude de l'ionisation d'une série d'anilines primaires substituées sur le cycle, dans les mélanges ternaires eau-sulfolane-acide perchlorique,<sup>1</sup> a permis de mettre expérimentalement en évidence l'existence d'indicateurs "réguliers" qui se caractérisent par le fait qu'ils réagissent de façon unique à l'égard des modifications du milieu. Dans le même esprit, et en allant un peu plus loin, le présent article concerne l'acide acétique, solvant protique de constante diélectrique relativement faible ( $D = 6.14$ ).

La fonction d'acidité de Hammett<sup>2</sup> est définie de manière équivalente par les deux expressions:

$$H_0' = -\log a_H + \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (1)$$

où  $a_H$  représente l'activité rapportée à l'état infiniment dilué dans l'eau,  $f$  le coefficient d'activité molaire,  $pK_{BH^+}$  le  $pK$  de dissociation de l'acide conjugué de l'indicateur B neutre sous forme basique, et les termes entre crochets les concentrations. La fonction d'acidité n'a de signification utile que dans la mesure où elle est indépendante de la base qui sert à la déterminer et où elle constitue donc une caractéristique du milieu. Cela exige que, quelle que soit la base utilisée X, le rapport  $(f_X/f_{XH^+})$  varie de façon identique. Pour deux indicateurs B et C, la différence de  $pK$  s'exprime par la relation dé-

coulant directement de la définition:

$$pK_{BH^+} - pK_{CH^+} = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log \frac{[CH^+]}{[C]} + \log \frac{f_{BH^+}}{f_B} \cdot \frac{f_C}{f_{CH^+}} \quad (2)$$

de sorte que si la fonction d'acidité existe, la relation (2) implique que la différence entre les valeurs du  $\log [BH^+]/[B]$  doit être indépendante de la nature du milieu et en particulier doit conserver la valeur déterminée dans les solutions aqueuses. Les indicateurs étudiés ont comme structure commune celle de la nitro-2 aniline, substituée en position 4 par des groupes tels que méthoxy, méthyl, fluoro, phényl et chloro.

En l'absence de renseignements prévus sur les variations des coefficients d'activité des différentes espèces chimiques avec les modifications du milieu, les mélanges ternaires étudiés sont caractérisés dans un premier temps par la seule valeur expérimentale de  $\log [BH^+]/[B]$  et la nature même de ces milieux conduit à adopter une représentation des résultats en diagrammes triangulaires, pour traduire de façon immédiate la composition et la nature du milieu réactionnel.

Le plan du diagramme des compositions étant considéré comme horizontal, si l'on porte sur une

verticale les différentes valeurs de  $\log [BH^+]/[B]$ , on obtient, comme le montre la Fig 1, la représentation dans l'espace, d'une nappe d'ionisation relative à l'indicateur considéré. Cependant, pour des raisons de commodité, on coupe cette surface par une série de plans horizontaux, correspondants à des valeurs fixes de  $\log [BH^+]/[B]$ , et les courbes de niveau ainsi obtenues, sont projetées sur le plan des compositions.

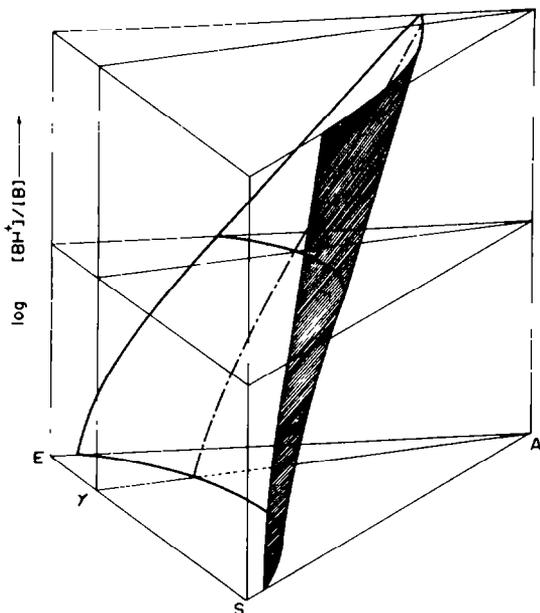


Fig 1. Représentation dans l'espace de la nappe d'ionisation relative à un indicateur.

D'après les diagrammes caractéristiques de la fluoro-4 nitro-2 aniline et de la phényl-4 nitro-2 aniline, présentés dans une précédente publication,<sup>3</sup> on remarque qu'en allant des solutions aqueuses d'acide perchlorique vers les milieux riches en acide acétique, les courbes de niveau respectives ont la même allure générale et s'intercalent régulièrement dans un réseau unique. On met ainsi en évidence un comportement commun, à l'égard des modifications du milieu d'un groupe d'indicateurs qualifiés alors de "réguliers" et pour lesquels le rapport  $f_B/f_{BH^+}$ , dans la mesure où il est affecté par les modifications du milieu, varie de la même façon. La méthyl-4 nitro-2 aniline, et la phényl-4 nitro-2 aniline qui présentent sous cet angle un comportement semblable à celui de la nitro-2 aniline, ont donc été classées dans ce groupe. La chloro-4 nitro-1 aniline et la méthoxy-4 nitro-2 aniline s'en séparent, sans se regrouper entre elles.

Pour les indicateurs réguliers, quels que soient les mélanges eau-acide acétique envisagés, la relation (2) devient:

$$pK_{BH^+} - pK_{CH^+} = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log \frac{[CH^+]}{[C]} \quad (3)$$

et en représentation dans l'espace, les nappes d'ionisation se déduisent l'une de l'autre par simple translation verticale, leurs écarts demeurant égaux aux différences de  $pK$ . Afin de déterminer les  $pK_{BH^+}$  de proche en proche à l'aide de la relation (3), il n'est pas nécessaire de prendre a priori l'indicateur le plus basique de la série comme on le fait habituellement, mais il peut être préférable de retenir celui dont le  $pK$  se situe le plus possible au centre du domaine d'acidités étudié. C'est pour cette raison que l'on a choisi la nitro-2 aniline dont le  $pK_{BH^+}$  déterminé lui-même par comparaison, peut être considéré comme connu avec une bonne précision.

En coupant les nappes d'ionisation par des plans tels que le rapport eau-acide acétique demeure constant, c'est-à-dire, dans le plan des compositions, en coupant les lignes de niveau par des droites passant par le sommet relatif à l'acide perchlorique pur, on obtient pour chaque mélange binaire considéré, la variation du  $\log [BH^+]/[B]$  en fonction du pourcentage en poids d'acide perchlorique par rapport au ternaire. Le Tableau 1 rassemble les résultats pour l'ensemble des indicateurs étudiés, dans différents plans de coupe. Dans l'un quelconque de ces plans, on observe que les courbes d'ionisation des indicateurs sont parallèles, que ces indicateurs soient réguliers ou non, mais les indicateurs réguliers se distinguent par le fait supplémentaire que les différences  $\log [BH^+]/[B] - \log [CH^+]/[C]$  se conservent sensiblement dans tout le domaine des mélanges binaires eau-acide acétique étudié.

Dans le domaine de compositions étudié, limité à 90% en poids d'acide acétique par rapport au mélange binaire avec l'eau et à environ 25% en poids d'acide perchlorique par rapport au mélange ternaire, les différences de  $pK_{BH^+}$  calculées selon l'expression (3), c'est-à-dire en fait les différences de  $\log [BH^+]/[B]$  ne dépendent donc sensiblement que de la composition du mélange binaire eau-acide acétique. Le Tableau 2 rassemble ces différences calculées relativement à la nitro-2 aniline. Dans le groupe des indicateurs classés comme "réguliers" par appréciation visuelle sur les diagrammes ternaires, les différences en question restent constantes à  $\pm 0,05$  unité près, approximativement, tandis que pour les indicateurs irréguliers, les différences varient de 0,2 unité dans un sens ou dans l'autre. Dans ce dernier cas et tout au moins pour le substituant méthoxy-4, l'irrégularité peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre ce substituant et le solvant.<sup>4</sup> Par ailleurs, lorsque le milieu se rapproche par sa composition de l'acide acétique pur, solvant peu dissociant et de faible constante diélectrique ( $\epsilon = 6,1$  à 25°C), on sait<sup>5,6</sup> que le processus se complique, notamment

Tableau 1. Relation entre rapport d'ionisation et pourcentage en poids d'acide perchlorique pour différentes compositions fixes des mélanges binaires eau-acide acétique

Indicateurs	$\log \frac{[BH^+]}{[B]}$								
	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0	+0.2	+0.4	+0.6	+0.8
10% en poids d'acide acétique dans le mélange binaire eau-acide acétique									
A	0.4	0.6	0.9	1.4	2.1	3.0	4.2	5.9	8.1
B	0.9	1.3	1.8	2.6	3.8	5.3	7.3	9.5	12.0
C	3.1	4.4	6.1	8.2	10.6	13.5	16.7	19.5	22.4
D	3.3	4.9	6.6	8.7	11.5	14.2	17.1	20.3	23.2
E	4.6	6.2	8.2	10.7	13.7	16.6	19.4	22.2	25.0
F	9.6	12.7	15.8	19.3	22.0	24.7			
30% en poids d'acide acétique									
A	0.6	0.9	1.3	1.9	2.8	3.8	5.2	6.9	8.7
B	1.3	1.8	2.5	3.5	4.8	6.5	8.3	10.4	12.9
C	4.2	5.6	7.4	9.4	11.7	14.0	16.4	18.7	21.1
D	4.4	6.0	7.8	9.9	12.1	14.5	17.0	19.1	21.5
E	5.7	7.4	9.3	11.6	13.9	16.4	18.8	21.0	23.2
F	11.1	13.6	16.3	18.9	21.4	23.8			
50% en poids d'acide acétique									
A	0.6	0.8	1.2	1.7	2.5	3.4	4.5	5.9	7.3
B	1.3	1.9	2.7	3.7	4.9	6.2	7.9	9.6	11.6
C	4.0	5.2	6.6	8.3	10.2	12.2	14.3	16.3	18.0
D	4.6	6.0	7.5	9.2	11.1	13.2	15.2	17.1	19.1
E	5.5	7.0	8.7	10.5	12.5	14.4	16.4	18.3	20.3
F	10.7	12.7	14.7	16.7	18.8	20.6	22.4	24.2	
70% en poids d'acide acétique									
A	0.3	0.5	0.7	1.0	1.4	2.0	2.8	3.5	4.4
B	0.8	1.2	1.6	2.3	3.1	4.0	5.1	6.4	7.7
C	2.5	3.4	4.3	5.5	6.9	8.4	9.9	11.7	13.0
D	3.1	4.0	5.1	6.4	7.9	9.3	10.8	12.4	14.0
E	3.6	4.5	5.7	7.1	8.5	10.3	11.7	13.3	15.1
F	7.7	9.1	10.8	12.5	14.0	15.5	17.0	18.6	20.3
90% en poids d'acide acétique									
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8	1.0	1.4	1.9	2.5
C	0.6	0.9	1.3	1.7	2.2	2.8	3.6	4.4	5.1
D	0.8	1.1	1.5	2.0	2.6	3.2	4.0	4.9	6.0
E	1.0	1.4	1.8	2.3	3.0	3.7	4.5	5.6	6.4
F	2.6	3.3	4.1	4.9	5.8	7.0	7.7	8.9	10.0

A: méthoxy-4 nitro-2 aniline; B: méthyl-4 nitro-2 aniline; C: nitro-2 aniline; D: fluoro-4 nitro-2 aniline; E: phényl-4 nitro-2 aniline; F: chloro-4 nitro-2 aniline.

du fait que l'ionisation sous forme de paires d'ions et la dissociation doivent être distinguées: l'extrapolation des conclusions précédentes au-delà de 90% d'acide acétique serait donc hasardeuse sans autres renseignements.

Les observations précédentes conduisent à considérer les  $pK_{BH^+}^S$  des indicateurs définis dans le solvant S, ici un mélange binaire d'eau et d'acide acétique, de la même façon qu'en solution aqueuse:

$$pK_{BH^+}^S = \lim_{[acide\ fort] \rightarrow 0} \left[ \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log [Acide] \right] \text{ dans le solvant S} \quad (4)$$

et à définir dans le solvant S une fonction d'acidité  $H_0^S$ :

$$H_0^S = pK_{BH^+}^S - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (5)$$

Avec cette terminologie, le caractère "irrégulier" de certains des indicateurs étudiés se manifeste sur les valeurs de  $pK_{BH^+}^S$ , tandis que l'ensemble des indicateurs, "réguliers" ou non se coordonne correctement dans une série de fonctions  $H_0^S$  propres chacune à un mélange binaire déterminé.

En principe, d'après l'équation de définition (1) combinée à l'équation (5) la différence des fonc-

Tableau 2. Ecart entre les courbes relatives aux différents indicateurs pour des binaires eau-acide acétique de composition fixée (Température: 25°C)

Indicateurs X	valeur de $\log \frac{[\text{BH}^-]}{[\text{B}]_{\text{ONA}}} - \log \frac{[\text{BH}^-]}{[\text{B}]_X}$									
	0	% en poids d'acide acétique dans le mélange binaire eau-acide acétique								90
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
méthoxy 4 nitro 2 A	+1.01	+1.02	+1.02	+1.05	+1.09	+1.11	+1.12	+1.15	+1.18	
Me 4 nitro 2 A	+0.65	+0.69	+0.70	+0.70	+0.69	+0.66	+0.65	+0.70	+0.70	+0.70
F 4 nitro 2 A	-0.06	-0.06	-0.05	-0.05	-0.07	-0.09	-0.12	-0.12	-0.12	-0.12
Ph 4 nitro 2 A	-0.22	-0.21	-0.19	-0.20	-0.21	-0.22	-0.23	-0.22	-0.22	-0.22
Cl 4 nitro 2 A	-0.72	-0.73	-0.73	-0.75	-0.80	-0.84	-0.88	-0.91	-0.92	-0.92

tions  $H'_0$  et  $H^*_0$  s'exprime par:

$$H^*_0 - H'_0 = pK^*_{\text{BH}^+} - pK_{\text{BH}^+} \quad (6)$$

et c'est donc la liaison entre les deux fonctions qui est affectée par les irrégularités entre indicateurs plutôt que chacune des fonctions prise isolément. En termes de coefficients d'activité, si l'on représente par  $f^\circ$  le coefficient par rapport à l'eau d'un soluté à dilution infinie dans le solvant S "pur" et par  $\varphi$  le coefficient d'activité du même soluté par rapport au solvant S ( $\varphi = 1$  dans ce solvant pur), on a  $f = f^\circ \varphi$ , de sorte que la condition d'existence de  $H'$ , c'est-à-dire que les rapports de la forme  $f_B/f_{\text{BH}^+}$  soient indépendants de la nature de l'indicateur B s'applique dans le cas des solvants S aux rapports  $f^\circ_B \varphi_B / f^\circ_{\text{BH}^+} \varphi_{\text{BH}^+}$ . Ce qui précède revient à dire que la condition est plus largement vérifiée en ce qui concerne  $\varphi_B/\varphi_{\text{BH}^+}$  (avec le cas particulier  $f_B/f_{\text{BH}^+}$  dans les solutions aqueuses d'acide fort) que pour  $f^\circ_B/f^\circ_{\text{BH}^+}$ . On est ainsi amené à penser que les irrégularités sont dues principalement à des processus externes aux équilibres de protonation proprement dits, tels que des interactions avec les substituants portés par les indicateurs.

Les résultats expérimentaux relatifs aux  $pK^*_{\text{BH}^+}$  sont donnés dans le Tableau 3 pour une série de mélanges binaires eau-acide acétique de compositions échelonnées entre 0 et 90% en poids d'acide acétique. Ils ont été obtenus à chaque composition

du mélange binaire par la méthode de chevauchement, à partir du  $pK^*_{\text{BH}^+}$  de l'indicateur origine (nitro-2 aniline) déterminé directement par extrapolation à concentration nulle d'acide fort. On vérifie que pour les indicateurs réguliers (première série) les valeurs de  $pK^*_{\text{BH}^+}$  varient en laissant un décalage sensiblement constant d'un indicateur à l'autre, tandis que les indicateurs irréguliers manifestent à cet égard les singularités attendues.

Au moyen des expressions (1) et (5), on établit les valeurs des fonctions d'acidité  $H'_0$  et  $H^*_0$  qui sont représentées pour la première dans le diagramme triangulaire de la Fig 2. La Fig 3 montre en outre, pour comparaison, la variation de chacune des deux fonctions pour une teneur fixe des mélanges en acide perchlorique.

En principe, la fonction  $H'_0$  ne peut être déterminée dans les milieux mixtes qu'à l'aide des indicateurs réguliers. En fait, il est possible d'utiliser les indicateurs irréguliers comme relais dans la méthode de chevauchement en opérant à rapport fixe eau/acide acétique et en attribuant à l'indicateur irrégulier un  $pK^*_{\text{BH}^+}$  déduit du  $pK^*_{\text{BH}^+}$  correspondant par décalage égal à celui des indicateurs réguliers; ce  $pK^*_{\text{BH}^+}$  peut être considéré comme le  $pK$  qu'aurait dans l'eau l'indicateur si, en passant du mélange binaire eau-acide acétique à l'eau seule, il avait un comportement régulier.

Les conclusions précédentes expliquent certaines discordances entre les résultats obtenus par diffé-

Tableau 3. Valeurs de  $pK^*_{\text{BH}^+}$  à 25°C, des indicateurs dans les mélanges d'eau et d'acide acétique de compositions fixes, en présence d'acide perchlorique

Indicateurs*	% acide acétique en poids dans le mélange binaire eau-acide acétique									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
B	+0.39	+0.30	+0.20	+0.10	+0.04	+0.05	+0.13	+0.29	+0.52	+0.96
C	-0.26	-0.39	-0.50	-0.60	-0.65	-0.61	-0.52	-0.36	-0.18	+0.26
E	-0.48	-0.60	-0.69	-0.80	-0.86	-0.83	-0.75	-0.58	-0.40	+0.04
D	-0.32	-0.45	-0.55	-0.65	-0.72	-0.70	-0.64	-0.48	-0.30	+0.14
A	+0.75	+0.63	+0.52	+0.45	+0.44	+0.50	+0.60	+0.79	+1.00	
F	-0.98	-1.12	-1.23	-1.35	-1.45	-1.45	-1.40	-1.27	-1.10	-0.66

\*Pour la signification de A, B, etc. cf Tableau 1.

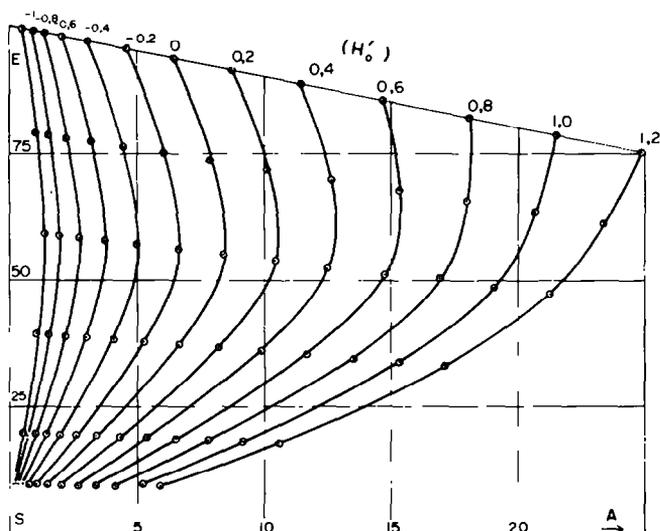


Fig 2. Diagramme ternaire de la fonction d'acidité  $H'_0$  à 25°C (utilisation de 3 indicateurs réguliers: nitro-2 aniline, méthyl-4 nitro-2 aniline et phényl-4 nitro-2 aniline).

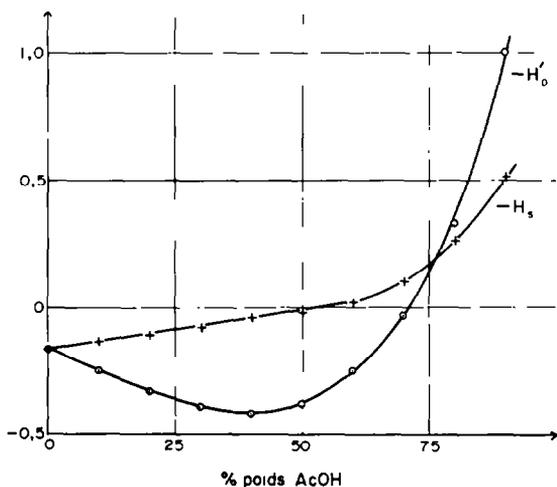


Fig 3. Variation des fonctions  $H'_0$  et  $H^s$  à 25°C en fonction du pourcentage en poids d'acide acétique, pour une teneur fixe de 5% en poids d'acide perchlorique.

rents auteurs. Ainsi, Rocek<sup>7</sup> a déterminé les valeurs de  $H'_0$  dans le mélange eau-acide acétique à 90% du second, en choisissant comme indicateur origine la chloro-4 nitro-2 aniline qui se révèle, selon la classification donnée, être un indicateur irrégulier. Il en résulte pour les valeurs de  $H'_0$ , un écart d'ensemble qui tient à la différence de pK ainsi introduite, alors que les mesures des rapports d'ionisation dans le présent travail et dans celui de Rocek donnent des résultats identiques à très peu près.

La fonction  $H^s$  est moins générale que  $H'_0$  en ce sens qu'elle n'est pas rapportée à un état unique de

référence mais en contre-partie, tout au moins si l'on se tient à un rapport constant eau/acide acétique, elle tend à effacer les irrégularités dues apparemment à des causes externes à la fonction réactive proprement dite et par conséquent à représenter le comportement d'une catégorie plus large d'indicateurs. Il y a lieu de penser que les mêmes caractéristiques se retrouvent pour la réactivité des familles de substrats, c'est-à-dire pour les fonctions d'acidité cinétiques et que, dans les conditions indiquées, la fonction  $H^s$  est susceptible de constituer mieux que  $H'_0$  un instrument de corrélation et d'analyse des mécanismes réactionnels.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

L'acide acétique Billault a été utilisé directement dans les différentes expériences. Les renseignements concernant le traitement des indicateurs de Hammett, le mode opératoire, ainsi que le calcul des diagrammes triangulaires, ont été donnés dans une précédente publication.<sup>1</sup>

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>A. Jussiaume, M. Godel et F. Coussemant, *J. Chim. Phys.* **68**, 1315 (1971)
- <sup>2</sup>L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932)
- <sup>3</sup>M. Godel, A. Jussiaume et F. Coussemant, *Tetrahedron Letters*, 2317 (1972)
- <sup>4</sup>R. Stewart et K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6355 (1968)
- <sup>5</sup>J. M. Kolthoff et S. Bruckenstein, *Ibid.* **78**, 1 (1956)
- <sup>6</sup>S. Bruckenstein, *Ibid.* **82**, 307 (1960)
- <sup>7</sup>J. Rocek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **22**, 1 (1957)