

ETUDE DE L'ACIDITÉ DANS LES MILIEUX EAU-SOLVANTS ORGANIQUES—I

IMPORTANCE RELATIVE DES DIVERS COEFFICIENTS INTERVENANT DANS LA FONCTION D'ACIDITÉ

J. P. H. BOYER, R. J. P. CORRIU,* R. J. M. PERZ, et C. G. REYE

Laboratoire associé au CNRS n°82, Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du
Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cédex, France

(Received in France 12 November 1973; Received in the UK for publication 19 July 1974)

Summary—The Hammett acidity function has been measured for a constant acid concentration in aqueous mixed solvents of variable composition. Indicator activity coefficients, in both neutral and protonated forms, show that the variation of H_o , as a function of the solvent composition, was due to the variation in proton activity.

Résumé—La fonction d'acidité de Hammett a été mesurée pour une concentration en acide constante dans des milieux aquo-organiques de composition variable. L'évaluation des coefficients d'activité des indicateurs sous leurs formes neutres et protonées a permis de montrer que les variations de H_o en fonction de la composition du milieu provenaient en grande partie des variations de l'activité du proton.

La fonction d'acidité H_o de Hammett:

$$H_o = -\log [H^+] f_{H^+} \cdot f_B / f_{BH^+} \quad (I)$$

est liée aux coefficients d'activité de la base utilisée comme indicateur sous sa forme neutre f_B et sous sa forme protonée f_{BH^+} ainsi qu'à l'activité du proton a_{H^+} ($a_{H^+} = [H^+] f_{H^+}$).

A concentration en acide fixe, il est possible de faire varier H_o en modifiant le milieu par adjonction soit de sels¹ soit de solvants organiques.²

Dans le cas de la variation de H_o par adjonction de sels, certains auteurs,^{1,3} attribuent à f_B la responsabilité des modifications de H_o . D'autres, font intervenir l'ensemble des coefficients d'activité f_{H^+} , f_B , f_{BH^+} .⁴ Quant aux effets de solvants sur H_o il est souvent admis que pour des milieux fortement aqueux, le facteur f_B est prépondérant alors que pour des milieux fortement organiques, c'est le rapport f_{H^+}/f_{BH^+} qui interviendrait.⁵

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux milieux organiques. En effet, nous avons étudié dans des milieux eau-dioxane 60:40 l'hydrolyse de l'éthyloxy-1-benzylidène-9-fluorène⁶ et déterminé H_o et les vitesses de réactions en fonction de la concentration des sels.

En raison des résultats cinétiques, nous avons attribué les variations de H_o à celles de f_{H^+} . Pour expliquer l'augmentation de l'activité du proton, nous avons supposé que les sels pouvaient être solvatés par les entités nucléophiles des agglomérats eau-dioxane libérant ainsi partiellement le proton de sa coquille de solvation. Nous avons donc implicitement supposé que seul variait f_{H^+} et que le rapport f_B/f_{BH^+} était constant.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

La modification de H_o étant provoquée par la variation du rapport eau-solvant organique à concentration en acide fixe, nous avons cherché à déterminer le facteur f_B/f_{BH^+} . A notre connaissance la littérature signale peu d'essais de calculs simultanés de f_B et f_{BH^+} pour un même indicateur.

Le coefficient d'activité de l'indicateur sous sa forme neutre f_B a été mesuré par solubilité⁷ ou par distribution entre deux solvants non miscibles.⁸ La mesure du coefficient d'activité de l'indicateur sous sa forme ionisée f_{BH^+} n'est pas directement accessible. Seul le coefficient d'activité moyen $f_{BH^+X^-}$ peut être calculé. Nous pouvons écrire:

$$f_{BH^+} f_{X^-} = f^{*2}(BH^+X^-) \quad (II)$$

Lucas⁴ a proposé la relation suivante:

$$2 \log f^{*2}(BH^+X^-) = pK^{\circ} - pK' + \log f_B + 2 \log f^{*2}(H^+X^-) \quad (III)$$

pK° est le logarithme négatif de la constante de dissociation thermodynamique de BH^+ . Les valeurs en sont données dans la littérature.

pK' correspond au logarithme négatif de la constante d'action de masse: $[BH^+]/[B][H^+]$. $[BH^+]$ et $[B]$ ont été déterminés spectrophotométriquement, H^+ est assimilé à la concentration en acide. Cette assimilation est possible lorsque l'on peut considérer la dissociation de l'acide comme complète (faible concentration d'acide fort, milieux fortement aqueux).

$f_{H^+X^-}$ est fourni par la littérature.^{9,10}

Tableau I. Détermination du rapport $\log f_B/f_{BH^+X^-}$ pour la p-nitroaniline dans des milieux aquo-organiques (HCl) = 0.1 Ml⁻¹

Milieu % en volume	H ₀	pK ^a - pK'	f _B	log f _B	log f _{BH⁺X⁻}	log f _{BH⁺X⁻} [*]	log $\frac{f_B}{f_{BH^+X^-}}$
Méthanol-Eau							
12 %	1.16	0.09	0.80 ^a	-0.10	-0.11 ^c	-0.11	0.01
24%	1.32	0.08	0.55 ^a	-0.26	-0.12 ^c	-0.21	-0.05
Ethanol-Eau							
12%	1.20	0.16	0.75 ^a	-0.13	-0.11 ^c	-0.09	-0.04
24%	1.41	0.16	0.49 ^a	-0.31	-0.13 ^c	-0.20	-0.11
THF*-Eau							
10%	1.43	0.19	0.39 ^b	-0.41	-0.13 ^d	-0.24	-0.17
20%	1.82	0.28	0.25 ^b	-0.61	-0.13 ^d	-0.29	-0.32

*Mesures effectuées avec la m-nitroaniline

^aDétermination de f_B par la méthode de distribution^bDétermination de f_B par la méthode de solubilité^cRef 9.^dRef 10.Tableau II. Importance du terme $\log f_B/f_{BH^+X^-}$ dans les variations de H₀ (milieux aquo-organiques) (HCl) = 0,1 Ml⁻¹

Milieu	ΔH ₀	Δ[log (f _B /f _{BH⁺X⁻})]	Δ[log (f _B /f _{BH⁺X⁻})]/ΔH ₀
Méthanol-Eau	0.16	0.06	37%
Ethanol-Eau	0.21	0.07	33%
THF-Eau	0.39	0.15	38%

Tableau III. Importance du terme $\log f_B/f_{BH^+X^-}$ dans les variations de H₀ en présence de sels (HCl) = 0,01 Ml⁻¹

	C(Ml ⁻¹)	Ho*	log f _B	log f _{BH⁺X⁻}	log f _B /f _{BH⁺X⁻}	Δ[log (f _B /f _{BH⁺X⁻})]/ΔH ₀
LiCl	1	1.76	0.09	-0.16	0.25	21%
	2	1.52	0.18	-0.12	0.30	11%
	3	1.26	0.26	-0.07	0.33	6%
	4	0.95	0.33	-0.02	0.35	16%
	5	0.70	0.40	+0.09	0.31	
NaCl	1	1.80	0.08	-0.18	0.26	24%
	2	1.59	0.16	-0.15	0.31	19%
	3	1.38	0.24	-0.11	0.35	10%
	4	1.18	0.32	-0.05	0.37	5%
	5	0.97	0.40	+0.02	0.38	
KCl	1	1.85	0.02	-0.19	0.21	21%
	2	1.71	0.05	-0.19	0.24	6%
	3	1.56	0.07	-0.18	0.25	7%
	4	1.42	0.10	-0.16	0.26	
CsCl	1	1.91	-0.05	-0.23	+0.18	11%
	2	1.82	-0.10	-0.29	+0.19	22%
	3	1.73	-0.14	-0.31	+0.17	
NaBr	1	1.80	0.02	-0.17	0.19	0%
	2	1.60	0.05	-0.14	0.19	10%
	3	1.40	0.07	-0.10	0.17	16%
	4	1.22	0.09	-0.05	0.14	
KBr	1	1.82	-0.02	-0.22	0.20	5%
	2	1.62	-0.05	-0.26	0.21	0%
	3	1.44	-0.07	-0.28	0.21	11%
	4	1.26	-0.10	-0.33	0.23	

*Les valeurs de H₀ ont été obtenues à partir des déterminations de Lucas qui indique pour chaque concentration de sel la valeur de pK^a - pK'. On sait que pK' = log [BH⁺]/[B][H⁺]. Comme H₀ = pK^a - log [BH⁺]/[B] ou peut calculer H₀ = pK^a - log [H⁺] en assimilant log [H⁺] à log [HCl].

Les milieux ayant donné lieu à de telles déterminations sont les suivants: eau-méthanol, eau-éthanol, eau-tétrahydrofurane en présence d'acide chlorhydrique 0,1N. Nous nous limitons à l'étude de milieux fortement aqueux (proportion d'eau > 70% en moles).

Nous avons également pu mesurer dans les mêmes conditions $\log f_B/f_{BH^+X^-}$ dans les milieux eau-glycérol, eau-éthylèneglycol. Cependant, les variations de ce rapport relativement à celles de H_0 étaient dans la limite des erreurs expérimentales et par conséquent non significatives.

La non-connaissance de pK_A° ou de $f_{H^+Cl^-}$ et l'impossibilité de mesurer f_B dans certains milieux aquo-organiques a également limité notre étude.

L'examen des Tableaux I et II permet les constatations suivantes: (a) f_B diminue lorsque la proportion en solvant organique augmente; (b) la variation de f_{BH^+} compense partiellement celle de f_B , et (c) le facteur f_B/f_{BH^+} n'est pas prédominant dans les variations de H_0 . Le facteur f_{H^+} a donc une incidence non négligeable.

Plusieurs données de la littérature sont en accord avec ces résultats: dans un milieu eau-éthanol les variations de H_0 sont comparables à celles de f_{H^+} .¹¹ D'autre part, l'hydrolyse d'esters¹² d'acétals¹³ ou de styrène^{14,15} donnent une relation linéaire entre $\log k$ et H_0 à concentration en acide fixe, en fonction de la proportion de solvant organique (eau-éthanol, eau-dioxane, eau-acétone, eau-sulfolane, eau-acide acétique). Enfin, il existe une analogie remarquable entre les vitesses d'hydrolyse d'éthers vinyliques en différents milieux diméthylsulfoxyde et les proportions de protonation de la para-nitroaniline dans ces mêmes milieux.¹⁶

L'importance du facteur f_{H^+} dans les variations de H_0 , ne semble d'ailleurs pas limitée aux effets de solvants: en effet, une étude de Lucas⁷ à propos des variations des coefficients d'activité (f_B , $f_{BH^+X^-}$) de la p-nitroaniline en présence de sels, permet de montrer également une intervention assez faible du terme $\log f_B/f_{BH^+X^-}$ dans la valeur de H_0 (voir Tableau III). Ceci est en parfait accord avec les résultats cinétiques obtenus au cours de l'étude de l'hydrolyse acido-catalysée de l'éthyl oxy-l'benzylidène-9 fluorène.⁶

Nous nous étions proposés d'évaluer l'importance relative du facteur f_{H^+} d'une part et du rapport f_B/f_{BH^+} d'autre part dans les variations de H_0 à concentration en acide constante. Il ne peut exister pour cela de méthode de calcul rigoureuse. Cependant, celle que nous avons utilisée repose sur la seule approximation de Debye et Hückel qui assimile le carré du coefficient d'activité réel f_{BH^+} au coefficient d'activité moyen $f_{BH^+X^-}$. Dans tous les cas étudiés, cette méthode a permis de montrer que les variations de $f_B/f_{BH^+X^-}$ étaient moins importantes que celles de f_{H^+} . Nous pouvons donc dire en conclusion que lorsque H_0 varie à concentration en acide constante, par

modification du milieu, l'acidité réelle de ce dernier est modifiée par suite d'une variation de la solvation du proton. Cette interprétation nous semble confirmée par les corrélations linéaires obtenues, entre le logarithme des constantes de vitesse et la fonction H_0 .

La mesure de H_0 dans les milieux aquo-organiques (fort utilisés en chimie organique préparative) présente donc un intérêt réel et nous nous proposons de déterminer cette fonction dans une gamme plus étendue de composés organiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les solvants organiques utilisés ont été préalablement purifiés par distillation. Les mesures de H_0 et les coefficients d'activité f_B ont été déterminés par spectrophotométrie à 25°.

Détermination de f_B par la méthode de partage. $f_B = \gamma_0(C_J/C_B)$. γ_0 est le coefficient de partage de l'indicateur entre l'eau et le solvant inerte. C_J/C_B représente le coefficient de partage de l'indicateur entre la phase inerte et le milieu étudié. Le solvant inerte utilisé est CCl_4 , l'indicateur étant la para-nitroaniline.

Nous avons vérifié par infrarouge la non miscibilité totale entre le CCl_4 et le milieu envisagé.

Détermination de f_B par la méthode de solubilité. $f_B = S_0/S$. Les solutions saturées ont été agitées et conservées dans un thermostat à 25° pendant 15 h. S_0 représente la solubilité de l'indicateur (méta-nitroaniline) dans l'eau et S celle dans le milieu étudié. Les coefficients d'extinction molaire de la p-nitroaniline dans les différents milieux ont été mesurés après vérification de la loi de Beer.

Remerciement—Nous remercions Monsieur le Professeur Coussemant pour une lecture critique de ce document.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.* 57, 1 (1957)
- ²E. A. Braude et E. S. Stern, *J. Chem. Soc.* 1976 (1948)
- ³R. Gaboriaud, *J. Chem. Phys.* 358 (1969)
- ⁴M. Lucas et J. Steigman, *J. Phys. Chem.* 74, 2699 (1970)
- ⁵F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique*, Gordon and Breach, 1969
- ⁶J. P. H. Boyer, R. J. P. Corriu et R. J. M. Perz, *Tetrahedron* 27, 4335 et 5255 (1971)
- ⁷M. Ojeda et P. A. H. Wyatt, *J. Phys. Chem.* 68, 1852 (1964)
- ⁸M. I. Vinnik et N. B. Librovich, *Tetrahedron* 22, 2945 (1966)
- ⁹H. S. Harned et B. D. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, (1958)
- ¹⁰R. N. Roy et B. Sen, *J. Chem. Eng. Data* 13, 79 (1968)
- ¹¹H. Millet, *Trans. Faraday Soc.* 23, 515 (1927)
- ¹²G. Corsaro, *Chem. and Ind.* 75 (1964)
- ¹³L. J. Andrews et W. W. Kaeding, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1007 (1951) et 74, 6189 (1952)
- ¹⁴F. Coussemant, F. Jussiaume et M. Godel, Communication privée
- ¹⁵M. Godel, A. Jussiaume et F. Coussemant, *Tetrahedron Letters* 2317 (1972)
- ¹⁶M. M. Kreevoy et J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6809 (1968)