

Après les études structurales réalisées sur les mêmes bases de Schiff nous entamons dans ce qui va suivre l'étude de leurs comportements en phase liquide – liquide. L'étude de leurs comportements acido-basique à la fois en milieu homogène et dans un milieu hétérogène sera réalisée par titrage pH-métrique.

Ces études s'avèrent complémentaires de celles concernant la structure de nos bases de Schiff en ce sens qu'elles nous permettront de mieux circonscrire cette structure en localisant les différents sites acide et basique de nos substrats et de quantifier leurs forces relatives en faisant varier à la fois la position du substituant nitro sur la partie aniline.

III.1 PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.1 Technique et appareillages utilisés:

Les pH sont mesurés à 0.02 unités près, par utilisation d'un pH-mètre de type NAHITA 903.

III.1.2 Mode opératoire

III.1.2.1 Titrage pH-métrique dans un système homogène

Le premier titrage réalisé sur les bases de Schiff préalablement protonées à été fait selon le mode opératoire suivant :

Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $2 \cdot 10^{-2}$ M de force ionique unitaire $[Na Cl] = 1M$ sont mélangés à 25 ml d'une solution éthanolique de base de Schiff de 10^{-2} M. Le tout est laissé sous agitation magnétique et à température ambiante pendant environ 30 minutes, le temps d'atteindre l'équilibre de protonation.

La solution de base de Schiff protonée est ensuite titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.1.2.2 Titrage pH-métrique dans un système hétérogène

Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution 10^{-2} M de base de Schiff dans le chloroforme sont additionnés à 25 ml d'une solution aqueuse de $Na_2 SO_4$ de 0.33M, le tout est laissé sous agitation magnétique. Le pH du mélange est ensuite déplacé par ajouts successifs d'une solution de soude 0.1 N. A chaque valeur de pH établit, le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 minutes.

III.2 DISCUSSION DES RESULTATS

III.2.1 Etude du comportement acido-basique par titrage pH-métrique en milieu homogène

Les courbes de titrage par la soude des différentes bases de Schiff protonées, dans le milieu homogène, sont représentées dans les figures (14 – 17).

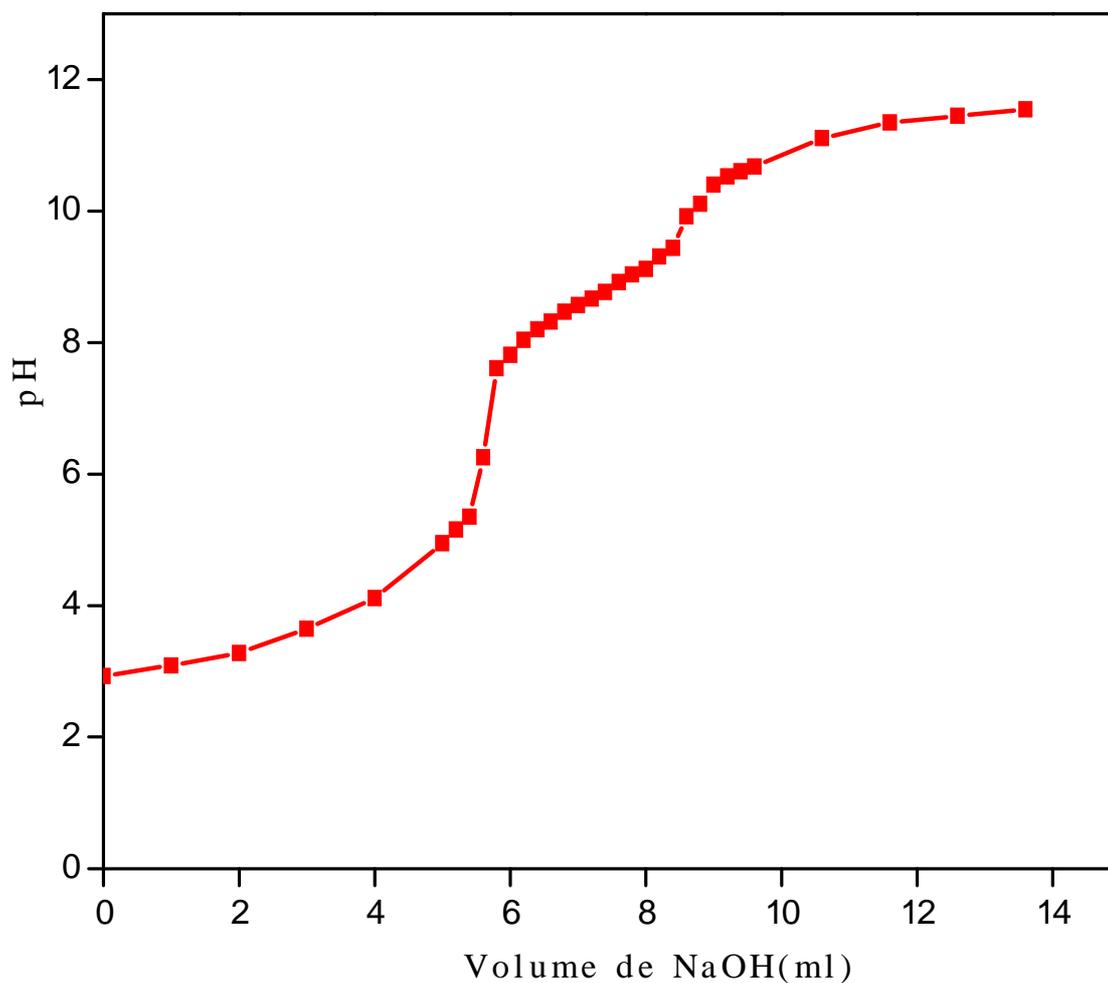


Figure 14 : Titrage pH- métrique de la N2HBA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau ($\text{HCl } 2 \cdot 10^{-2}$ M) – éthanol]

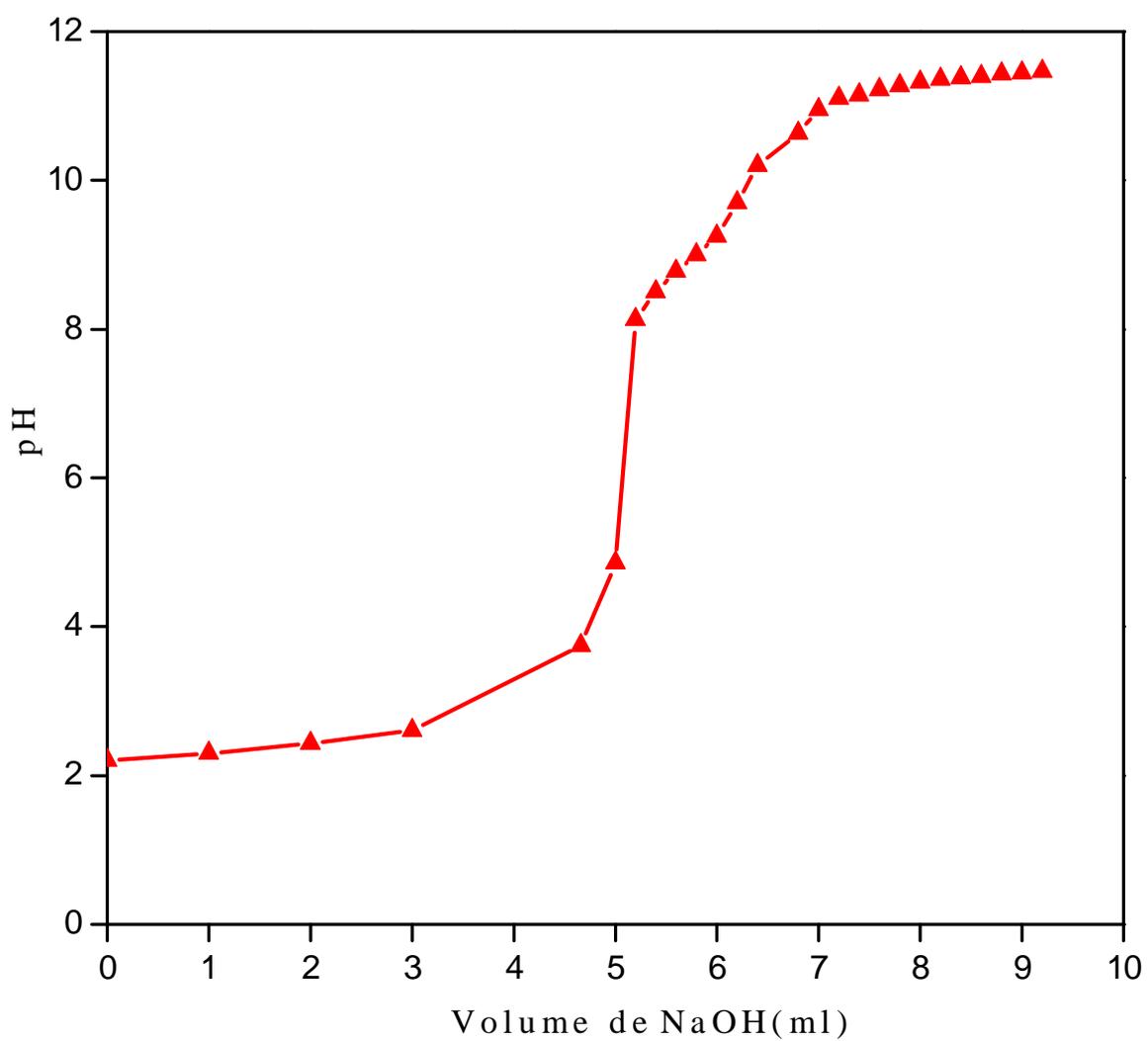


Figure 15 : Titrage pH- métrique de la N2HB2NA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau ($\text{HCl } 2 \cdot 10^{-2}$ M) – éthanol].

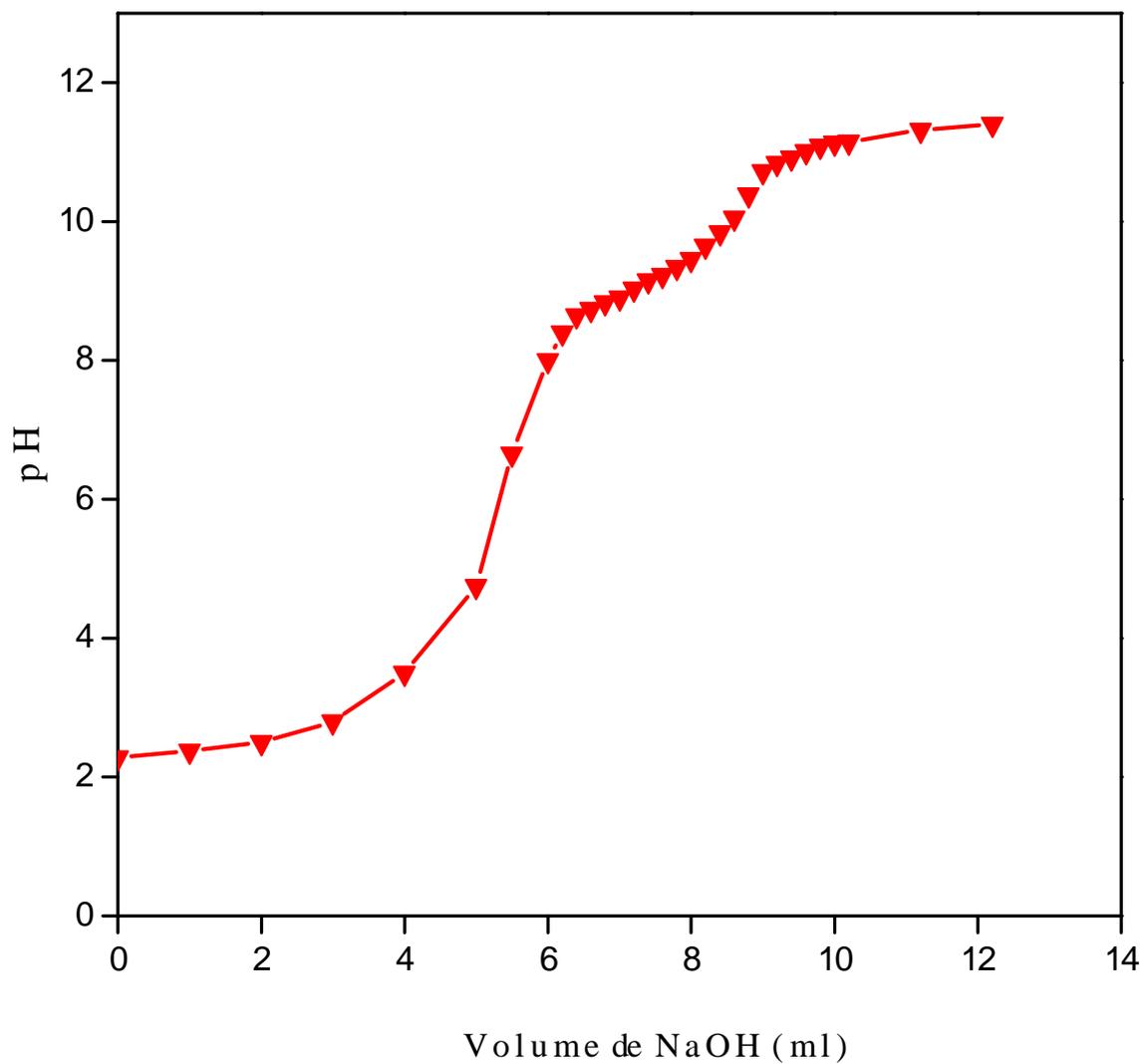


Figure 16 : Titrage pH- métrique de la N2HB3NA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau (HCl 2.10^{-2} M) – éthanol].

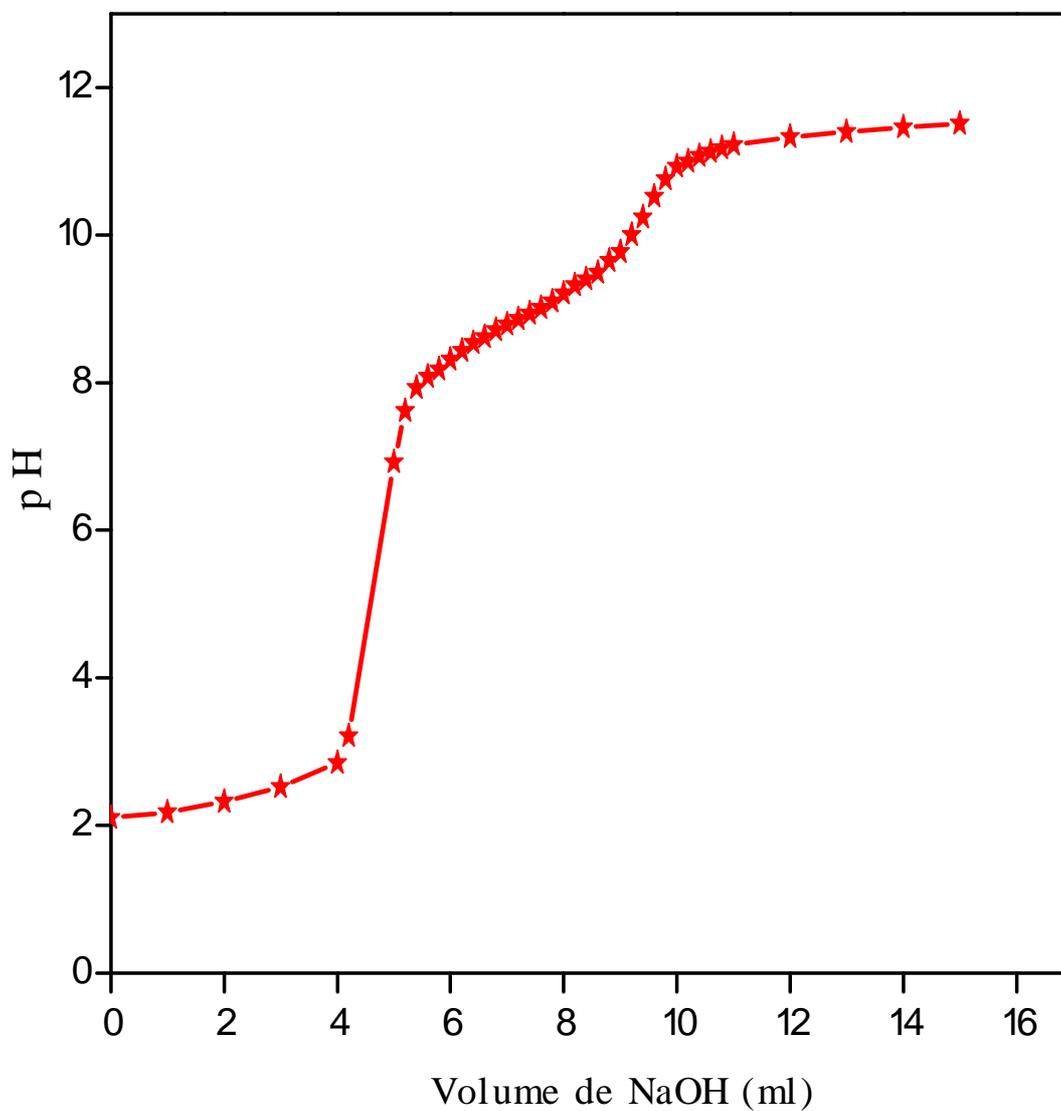


Figure 17 : Titrage pH- métrique de la N2HB4NA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau (HCl $2 \cdot 10^{-2}$ M) – éthanol].

Contrairement à la courbe de titrage classique acide fort – base forte, nous remarquons pour toutes les bases de Schiff protonées l’obtention de deux vagues d’acidité bien distinctes, correspondant à la déprotonation du groupement $(C = N^+ H)$ aux faibles pH, suivie de celle du OH phénolique aux pH plus élevés.

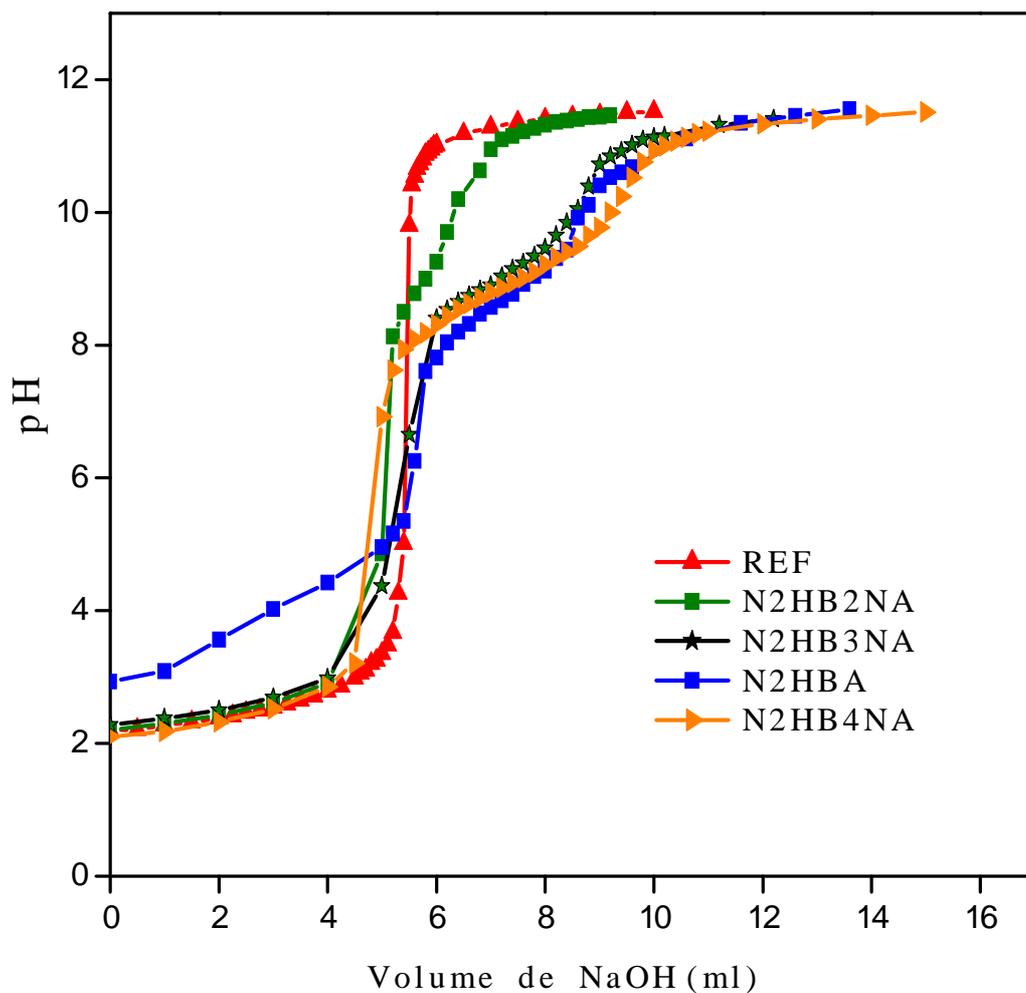


Figure 18 : Titrage pH- métrique de la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline et N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline protonées 10^{-2} M par NaOH 10^{-1} M, dans le système [eau (HCl $2 \cdot 10^{-2}$ M) – éthanol].

D'après la figure 18, on note que la courbe de titrage qui correspond la déprotonation du groupement OH pour la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline ne s'écart pas considérablement comparé aux autres molécules.

Ces écarts peuvent être dus à la différence de la position de substituant nitro (fortement attracteur) dans les différents composés qui influe directement sur l'acidité des composés.

Les pK_a (pH-de demi - neutralisation) établis sont déterminés directement et par simple lecture des pH sur les courbes de titrage. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs de pK_a des deux sites acides dans les bases de Schiff protonées.

X				
Equilibre	N2HBA	N2HB2NA	N2HB3NA	N2HB4NA
$C=N-H \rightleftharpoons C=N^- + H^+$	3.92	2.65	2.71	2.44
$OH \rightleftharpoons O^- + H^+$	8.82	8.78 8.70 [68]	8.88	8.91 8.95 [69]

Nous remarquons que les valeurs des pK_a obtenues sont généralement assez voisines. Toutefois les faibles écarts observés nous permettent d'établir pour les bases de Schiff protonées l'ordre d'acidités croissantes suivant:



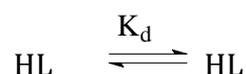
Nous signalons qu'après la neutralisation du groupement $>C=N^+$ - l'atome d'azote établit par le biais de son doublet libre récupéré une liaison hydrogène avec l'hydroxyle phénolique, et la force de cette liaison devrait en principe s'affaiblir avec le pouvoir électroattracteur des substituants. Le groupement nitro fortement attracteur à attirer les électrons du reste de l'entité moléculaire et par la suite rendre la liaison hydrogène pauvre en électrons et donc plus faible et plus rapide à déprotoné l'hydroxyle. La grande tendance à attirer les électrons par le groupement nitro dans nos bases de Schiff correspond donc à la position ortho.

Un certain nombre d'études ont été rapportées sur les constantes de protonation pour les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène) aniline substituée. L'acidité ou la basicité d'un composé dans un milieu donné est influencé par les effets électroniques du substituant et par leur position dans la structure [70].

III.2.2 Etude du comportement acido-basique par titrage pH-métrique dans un système à deux phases

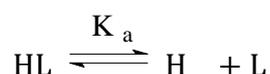
L'étude de comportement acido-basique des N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée à été réalisée dans un système à deux phases. Nous avons effectué les titrages dans un système à deux phases dans le but de se rapprocher des conditions opératoires de l'extraction liquide-liquide réalisée ultérieurement.

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement d'un extractant HL est régi par les équilibres suivants :



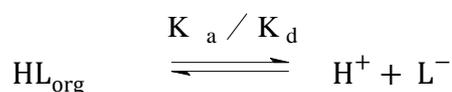
K_d , désigne la constante de distribution de HL d'une phase à l'autre.

$$K = \frac{[]}{[]} \quad 23$$



K_a , désigne la constante de dissociation acide dans la phase aqueuse

$$K = \frac{[] []}{[]} \quad 24$$



—, désigne la constante d'acidité dans un système à deux phases

$$— = \frac{[] []}{[]} \quad 25$$

Le coefficient de distribution de l'extractant est donné par la relation suivante:

$$d = \frac{[]}{[]} \quad 26$$

D'où: $\log d = \log \text{---} - \text{pH}$ 27

La courbe $\log d = f(\text{pH})$ est une droite de pente -1, son intersection avec l'axe des pH détermine la valeur de $\log \text{---}$.

Si $d=1$, $\text{pH} = \text{pK}_A = \log \text{---}$ 28

La valeur de $\text{pK}_A = \log \text{---}$ découle d'une simple lecture du pH sur la courbe de titrage.

Les courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ présentent une seule vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de l'extractant.

Les courbes de titrages obtenues sont représentées dans les figures 20 - 24.

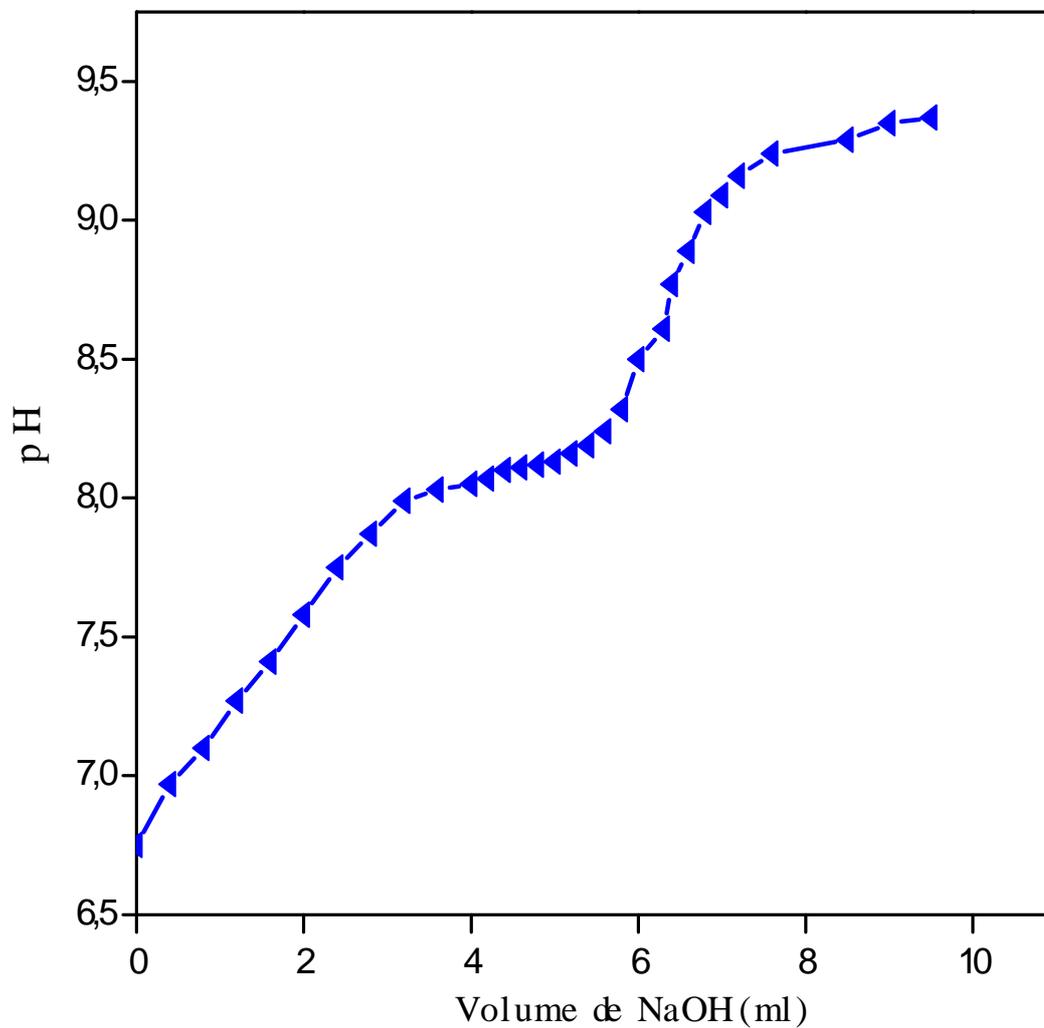


Figure 20 : Titrage pH- métrique de la N2HBA 10⁻² M par Na OH 10⁻¹ M dans le système [eau (Na₂ SO₄ 0.33M) – chloroforme].

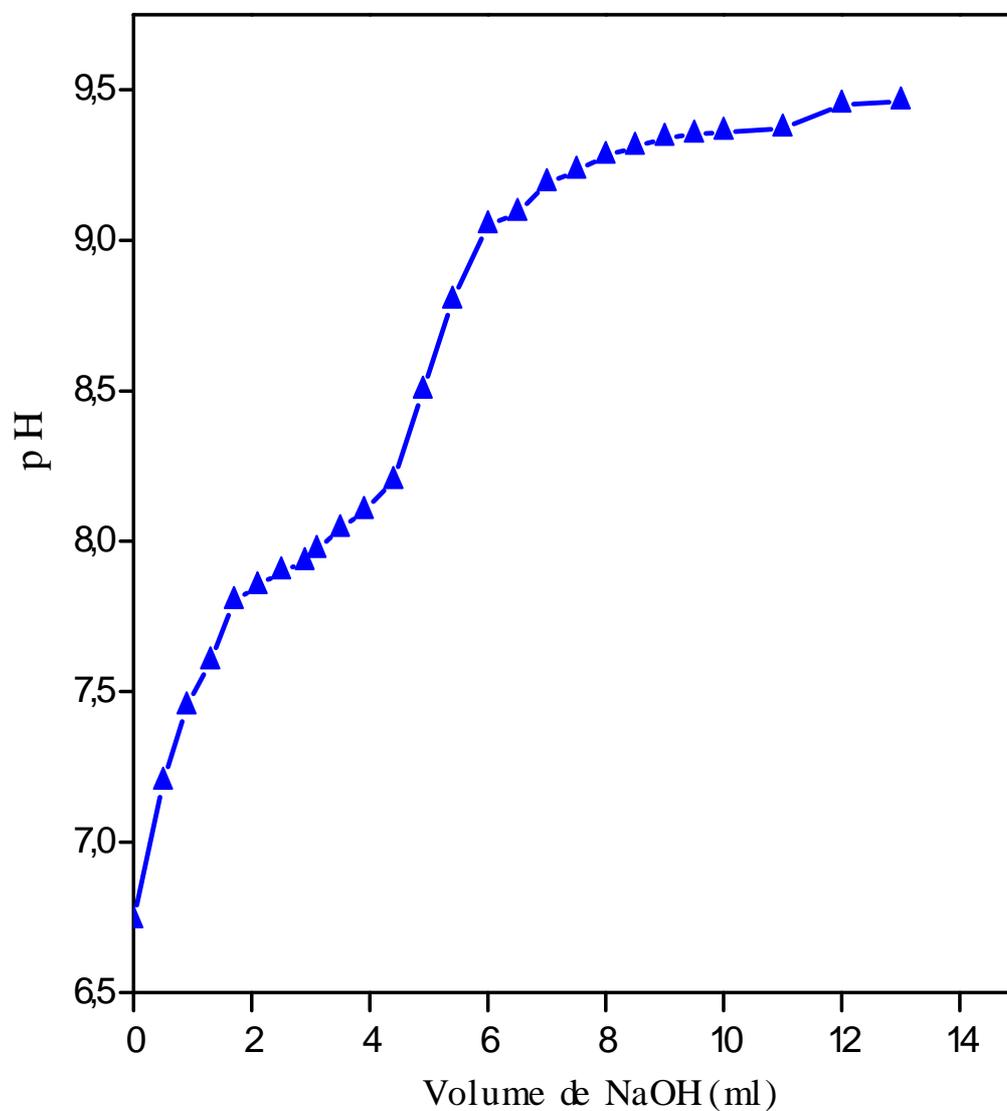


Figure 21 : Titrage pH- métrique de la N2HB2NA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau (Na₂ SO₄ 0.33M) – chloroforme].

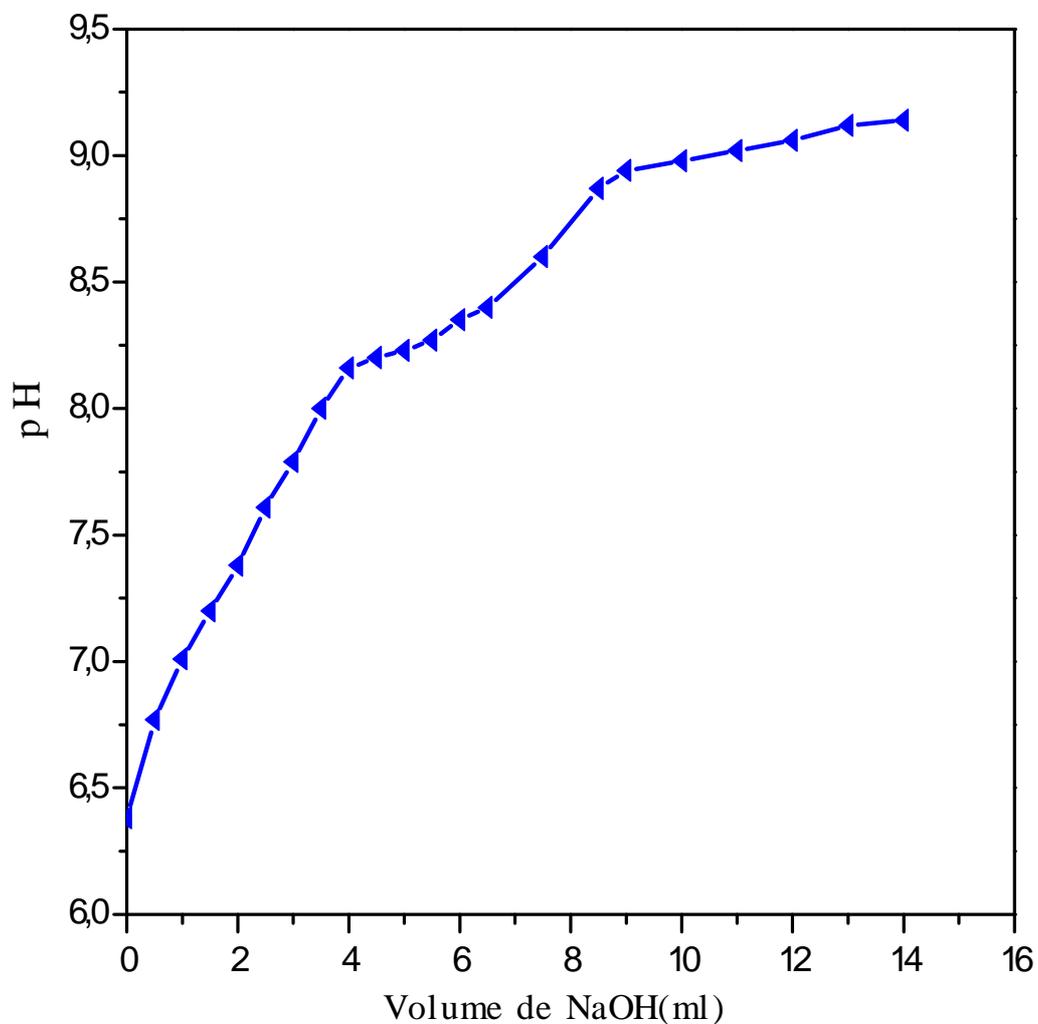


Figure 22 : Titrage pH- métrique de la N2HB3NA 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0.33M) – chloroforme].

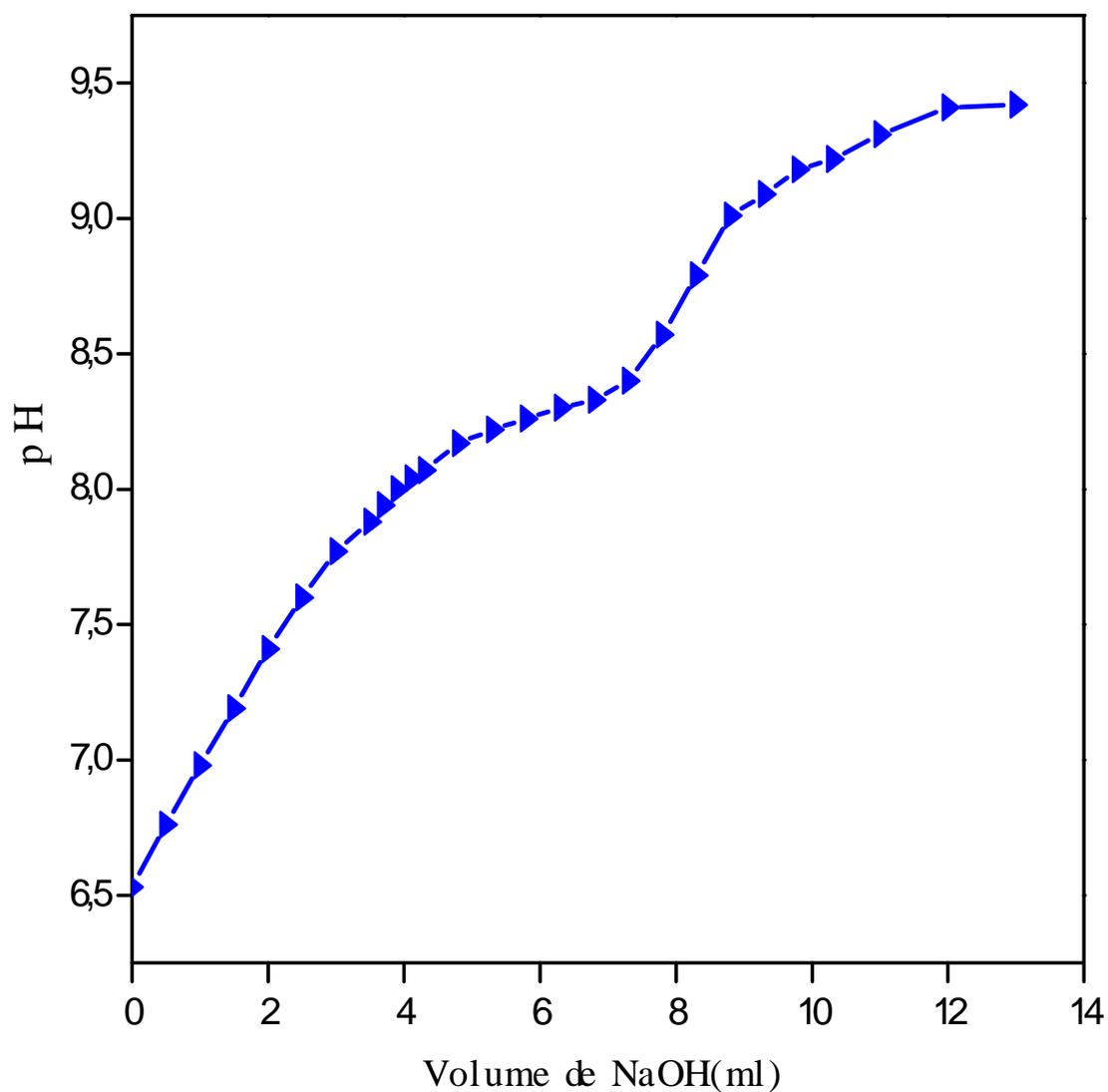


Figure 23 : Titrage pH- métrique de N2HB4NA 10⁻² M par Na OH 10⁻¹ M dans le système [eau (Na₂ SO₄ 0.33M) – chloroforme].

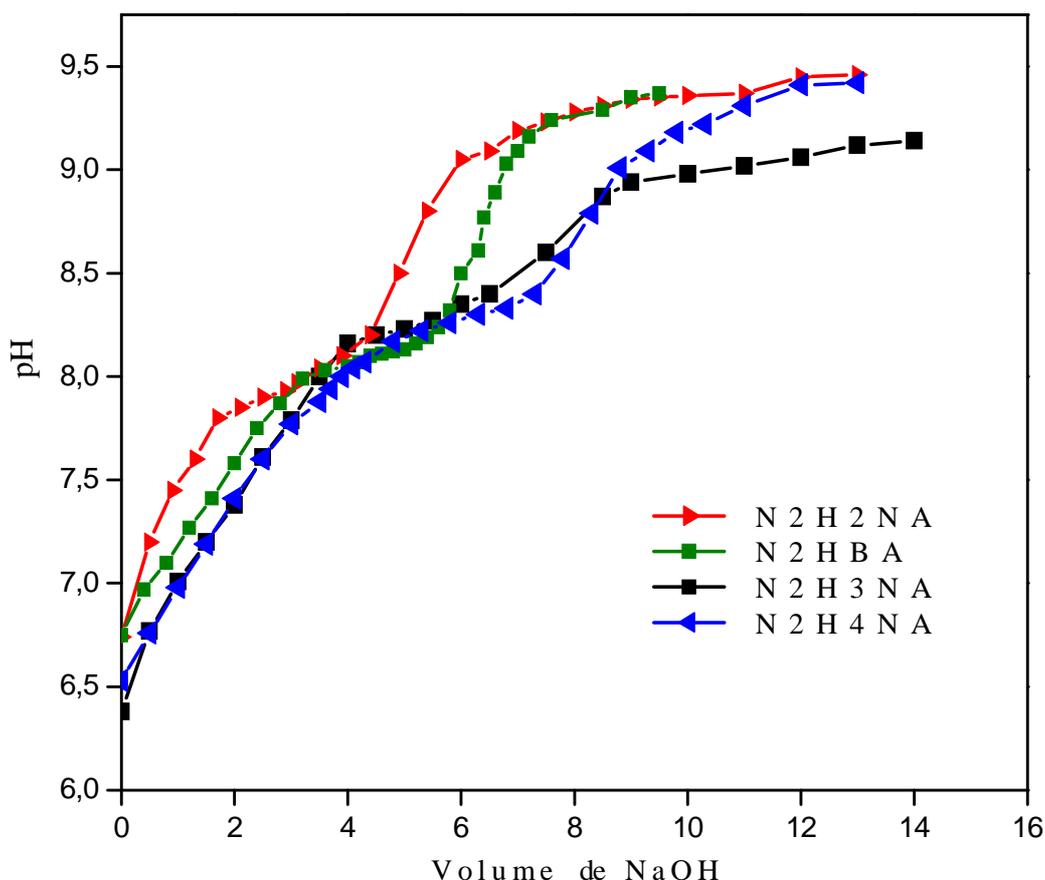


Figure 24 : Titrage pH- métrique de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline et N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline 10^{-2} M par Na OH 10^{-1} M dans le système [eau ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0.33M) – chloroforme].

D'après les courbes obtenues, pour toutes les bases de Schiff il ya seulement une seule vague d'acidité, qui correspond à la neutralisation du groupement OH phénolique.

D'après la figure 24, on note que la courbe de titrage qui correspond la déprotonation du groupement OH pour la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline, ne s'écarte pas d'une façon considérable comparé aux autres molécules.

Les pK_A (pH-de neutralisation) établis sont déterminés directement et par simple lecture des pH sur les courbes de titrage. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6 : pK_A de la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline et la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline dans le système à deux phases (chloroforme-eau).

X Equilibre	N2HBA	N2HB2NA	N2HB3NA	N2HB4NA
$OH \rightleftharpoons O + H$	7.95	7.90	7.99	8.01

Les valeurs de pK_A représentées dans le tableau 6 correspondant à la neutralisation du OH phénolique dans le système à deux phases. D'après ces valeurs et selon la position de substituant nitro sur la partie aniline l'ordre d'acidités croissantes suivant :

