

- [3] *F. A. Long, J. G. Pritchard & F. E. Stafford*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2362 (1957).
[4] *F. A. Long & J. G. Pritchard*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2663 (1956).
[5] *J. Koskikallio & E. Whalley*, Trans. Faraday Soc. **55**, 815 (1959).
[6] *P. Watts*, J. chem. Soc. B, 543 (1968).
[7] *J. N. Brønsted & W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc. **25**, 59 (1929). *R. K. Wolford*, J. phys. Chemistry **68**, 3392 (1964).
[8] *P. Salomaa & A. Kankaanperä*, Acta chem. scand. **15**, 871 (1961).
[9] *T. H. Fife & L. K. Jao*, J. org. Chemistry **30**, 1492 (1965).

222. Etude calorimétrique de complexes à transfert de charge – interhalogène-quinoléine en solution

(Communication préliminaire)

par **Charles Biselx, Jean-Jacques Schaer et Désimir Janjic**

Département de chimie physique de l'Université de Genève
22, Bd des Philosophes

(12. IV. 73)

Summary. A calorimetric study has been made for the determination of K and ΔH for quinoline-interhalogen complexes in carbon tetrachloride. The order of stabilities of the complexes with respect to halogens does not agree very well with their acid strength.

1. Introduction. – L'emploi de la calorimétrie en vue de la détermination simultanée des constantes d'équilibre et de l'enthalpie de formation de complexes en solution est relativement récent, surtout en milieu organique. En effet, dans ce genre d'investigation, on a surtout fait appel aux méthodes spectroscopiques au cours de ces vingt dernières années.

Comme l'ont montré certains auteurs [1], l'emploi de méthodes spectroscopiques est souvent limité soit par l'absorption du solvant ou de l'un des réactifs, soit par la faible solubilité des complexes formés. D'autre part, la détermination de ΔH et ΔS ne peut être envisagée à une température bien déterminée et nécessite des mesures à deux températures au minimum, alors que la calorimétrie nous permet d'effectuer des mesures directes à la température désirée.

Nous nous sommes proposés de déterminer la variation d'enthalpie et la constante d'équilibre liées à la formation des complexes suivants: ICl-Quinoléine et IBr-Quinoléine en solution dans le CCl_4 à la température de 25° .

Fialkov [2] et *Whitaker* [3] ont montré par analyse thermique différentielle que parmi les complexes cités ci-dessus seuls les complexes de composition 1:1 existent en milieu CCl_4 .

2. Partie expérimentale

2.1. *Produits.* Quinoléine: *Merck* AG; ICl: *Merck* AG resublimé; IBr: *Siegfried* resublimé; CCl_4 : *Merck* AG pro anal. séché sur tamis moléculaire.

2.2. *Appareillage.* Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre de réaction LKB 8700 (LKB-*Bromma*-Suède). Il s'agit d'un calorimètre isoperibolique (à jaquette isothermique). Les courbes $\Delta T = f$ (temps) sont tracées directement sur un enregistreur du type *Sargent-Welch* (Model SRG).

2.3. *Mode opératoire.* Le principe de la mesure et le calcul des chaleurs de réaction q sont décrites dans la littérature [4] [5]. Le récipient de réaction (100 ml) est rempli d'une solution de ICl ou IBr dans CCl_4 dont la concentration est d'environ $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

On fait démarrer la réaction par brisement d'une ampoule de verre scellée contenant une quantité connue de donneur (environ 0,1 à 0,6 ml de solution de 60 mM de quinoléine dans CCl_4).

Les opérations de préparation de solutions d'interhalogènes et de quinoléine, ainsi que leur manipulation ont lieu à l'abri de l'humidité dans une boîte à gants préalablement séchée et purgée à l'azote sec (humidité relative $< 1,5\%$).

3. Mesures et résultats

Tableau 1

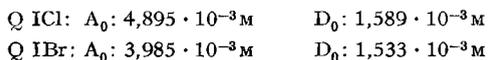
Accepteur	$A_0(\text{M})$	$D_0(\text{M})$	V(l)	q(cal)
ICl	$4,995 \cdot 10^{-3}$	$5,680 \cdot 10^{-4}$	0,1001	0,8650
	$4,990 \cdot 10^{-3}$	$8,650 \cdot 10^{-4}$	0,1002	1,190
	$4,990 \cdot 10^{-3}$	$1,173 \cdot 10^{-3}$	0,1002	1,7550
	$4,985 \cdot 10^{-3}$	$1,313 \cdot 10^{-3}$	0,1003	1,9320
	$4,985 \cdot 10^{-3}$	$1,589 \cdot 10^{-3}$	0,1003	2,3070
	$4,980 \cdot 10^{-3}$	$1,935 \cdot 10^{-3}$	0,1004	2,8440
	$4,980 \cdot 10^{-3}$	$2,161 \cdot 10^{-3}$	0,1004	3,2080
	$4,975 \cdot 10^{-3}$	$2,332 \cdot 10^{-3}$	0,1005	3,2930
	$4,975 \cdot 10^{-3}$	$2,597 \cdot 10^{-3}$	0,1005	3,7500
IBr	$3,993 \cdot 10^{-3}$	$7,030 \cdot 10^{-4}$	0,0952	0,7940
	$3,991 \cdot 10^{-3}$	$8,860 \cdot 10^{-4}$	0,0952	1,0170
	$3,989 \cdot 10^{-3}$	$9,060 \cdot 10^{-4}$	0,0953	1,0320
	$3,988 \cdot 10^{-3}$	$1,204 \cdot 10^{-3}$	0,0953	1,3520
	$3,985 \cdot 10^{-3}$	$1,533 \cdot 10^{-3}$	0,0954	1,7410
	$3,984 \cdot 10^{-3}$	$1,622 \cdot 10^{-3}$	0,0954	1,8350
	$3,979 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	0,0955	2,2940
	$3,975 \cdot 10^{-3}$	$2,488 \cdot 10^{-3}$	0,0956	2,7720
	$3,977 \cdot 10^{-3}$	$2,353 \cdot 10^{-3}$	0,0956	2,6320

Tableau 2. Fonctions thermodynamiques relatives à la formation des complexes électron donneurs-accepteurs (EDA) en solution dans CCl_4 à 25°

	K(l/mol)	$-\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	$-\Delta G(\text{kcal/mol})$	$-\Delta H(\text{kcal/mol})$	$-\Delta S(\text{cal/mol} \cdot \text{K})$
QICl	5977,0	5,151	5,373*	15,270	33,19*
QIBr	12082,0	5,568	5,588*	12,244	21,42*
QI ₂	114,6 [6]	2,809	—	—	—
PyI ₂	160,5 [6]	3,009	—	—	—
	101 [7]	1,739	—	—	—
PyICl	$4,8 \cdot 10^5$ [7]	7,751	—	—	—
PyIBr	$1,3 \cdot 10^4$ [7]	5,612	—	—	—

Q: Quinoléine; Py: Pyridine.

* ΔG et ΔS ont été calculés respectivement pour les concentrations suivantes des deux complexes:



Les chaleurs globales q (tableau 1) ont été prises en considération pour les calculs ultérieurs de ΔH . En effet, les chaleurs de dilution des solutions de quinoléine dans CCl_4 sont négligées ($q_{\text{dilution}} < 1\% q_{\text{global}}$).

La détermination simultanée de la constante K et de l'enthalpie de réaction des complexes à l'équilibre, $\Delta H_{298,16}^\circ$, a été effectuée en appliquant la méthode décrite par *Eatough et al.* [8].

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur selon le programme EQUIL 2¹).

4. Discussion. – En comparant les valeurs des constantes d'équilibre obtenues par calorimétrie avec celles déterminées par spectroscopie dans les mêmes conditions (solvant et température) pour des complexes analogues (*cf.* tableau 2), nous pouvons faire les remarques suivantes:

1. Sachant que la pyridine est un donneur plus fort que la quinoléine ($K_{\text{PyI}} > K_{\text{QI}_2}$), on devrait s'attendre à un comportement analogue pour les complexes des mêmes donneurs avec ICl ; c'est ce qu'on vérifie expérimentalement. La même remarque est faite pour le complexe Q-IBr .

$$\text{Ainsi } K_{\text{Py-ICl}} > K_{\text{Q-ICl}}$$

$$K_{\text{Py-IBr}} > K_{\text{Q-IBr}}$$

2. *Scott* [9] a obtenu par calcul l'ordre suivant des forces d'acide de *Lewis* pour les interhalogènes: $\text{ICl} \gg \text{IBr} \gg \text{I}_2$ face à des bases hétérocycliques. Ces prévisions ont été confirmées expérimentalement pour les complexes de ces accepteurs avec la Py.

Toutefois, dans le cas de la quinoléine, nous avons obtenu un ordre inverse pour ICl et IBr .

$$K_{\text{Q-IBr}} > K_{\text{Q-ICl}} \gg K_{\text{Q-I}_2}$$

Aucune justification n'explique pour l'instant ce résultat inattendu. Une étude plus approfondie permettra d'avoir des renseignements plus précis quant à l'influence de la structure du donneur sur la valeur de la constante d'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *D. Neerinch, A. Van Audenhaege, L. Lamberts & P. Huyskens*, *Nature* 218, 461 (1968).
- [2] *Ya. A. Fialkov & I. D. Muzyka*, *J. Gen. Chem., Moscow* 18, 1205 (1948).
- [3] *R. D. Whitaker & J. R. Ambrose*, *J. Inorg. Nucl. Chemistry* 24, 285 (1962).
- [4] *J. M. Sturtevant*, *Physical Methods in Organic Chemistry* (Weissberger, A.), Part 1, 3e éd., p. 259.
- [5] *J. J. Schaer*, Thèse N° 1553, Université de Genève (1971).
- [6] *V. G. Krishna & B. B. Bhowmik*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1702 (1968).
- [7] *A. I. Popov & R. H. Rygg*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4622 (1957).
- [8] *D. J. Eatough & J. J. Christensen*, *Thermochemica Acta* 3, 203 (1972).
- [9] *R. L. Scott*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1550 (1953).

¹) Le programme a été établi par Mr. *J. Weber*, Section de chimie, Université de Genève et nous l'en remercions.