

**72. Etude thermodynamique des complexes de transfert de charge du type  
 $n-\sigma^*$  en solution  
Complexes de la quinoléine et de quinoléines substituées avec  $I_2$ , ICl et IBr**

par Charles Biselx, Jean-Jacques Schaer et Désimir Janjic

Département de Chimie physique de l'Université de Genève  
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(22.IX.76)

---

**Thermodynamic study of charge transfert complexes ( $n-\sigma^*$ ) in solution**

*Summary*

Charge transfert complexes of quinoline and substituted quinolines (donors) with iodine, iodine chloride, and iodine bromide (acceptors) have been studied spectrophotometrically in  $CCl_4$ . The 1:1 stoichiometry of these complexes was verified by means of the continuous variations method and the appearance of isosbestic points. Simultaneous determination of the equilibrium constant and enthalpy of adduct formation was carried out by calorimetry.

It was observed for every donor that the equilibrium constants of the complexes studied increase with the strength of the acceptors. A linear correlation between enthalpy of adduct formation and donor strength was obtained only for the complexes Donor · ICl.

---

**1. Introduction.** – Divers auteurs ont relevé que les données spectroscopiques permettant de déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_c^\circ$  relative à la formation de certains complexes ne sont souvent pas suffisamment précises pour servir de base à des interprétations à l'échelle moléculaire [1]. En effet, le calcul de  $\Delta H_c^\circ$  à partir des valeurs d'une constante d'équilibre chimique obtenues par spectroscopie à plusieurs températures présente, dans certains cas, une grande incertitude. Aussi, dans le but d'étudier l'influence des substituants sur la stabilité relative des complexes résultant de l'interaction de l'iode ( $I_2$ ), du chlorure d'iode (ICl) et du bromure d'iode (IBr) avec des dérivés de la quinoléine (Q) en solution dans le  $CCl_4$ , nous avons poursuivi [2], au moyen de la calorimétrie, l'étude entreprise sur des complexes analogues, publiée dans un précédent article [3].

**2. Partie expérimentale**

2.1. *Etude préliminaire.* Vu la nature de l'étude calorimétrique envisagée, il fallait d'abord prouver l'existence des complexes mentionnés ci-dessus et déterminer leur composition. L'apparition du point isosbétique dans le domaine visible du spectre d'absorption nous a permis de mettre en évidence la présence de ces complexes en solution; leur composition a été établie par la méthode des variations continues appliquée à la spectroscopie d'absorption dans le visible (méthode de Job).

2.2. *Etude calorimétrique.* Les grandeurs thermodynamiques relatives à la formation des complexes étudiés ont été obtenues par la détermination simultanée de la variation d'enthalpie  $\Delta H_c^\circ$  et de la constante d'équilibre  $K_c$  à partir des effets thermiques mesurés par calorimétrie quasi-adiabatique.

2.3. *Conditions de mesure.* - a) *Point isobestique.* Les concentrations initiales des solutions des accepteurs I<sub>2</sub>, ICl et IBr étaient de  $8 \cdot 10^{-4}$ M; celles des solutions des donneurs quinoléine (Q), méthyl-2-Q, méthyl-6-Q et Cl-2-Q étaient comprises entre  $8 \cdot 10^{-4}$  et  $2,4 \cdot 10^{-2}$ M, l'épaisseur des cuves spectrophotométriques étant de 1 cm.

b) *Méthode des variations continues.* Les concentrations des solutions mères des donneurs et accepteurs étaient de  $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, et l'épaisseur des cuves spectrophotométriques, de 1 cm.

c) *Calorimétrie.* Les concentrations des solutions d'accepteur (constantes pour chaque complexe et constituant un excès par rapport au donneur) étaient comprises entre 2,5 et  $5 \cdot 10^{-3}$ M; celles, variables, des donneurs se situaient entre 0,2 et  $3,6 \cdot 10^{-3}$ M. Les mesures calorimétriques ont été faites dans le CCl<sub>4</sub> à 25°. Les manipulations des réactifs ont été effectuées dans une boîte à gants (humidité relative inférieure à 1%).

2.4. *Appareillage.* Spectromètre UV.-Visible *Pye Unicam* SP 1800; calorimètre isopéribolique *LKB* 8700.

2.5. *Produits.* CCl<sub>4</sub> *Merck pro anal.* séché sur tamis moléculaire; I<sub>2</sub> et ICl *Merck pro anal.* (resublimé) conservés à l'abri de l'humidité; IBr *Siegfried* (resublimé); quinoléine (Q) *Merck* 99%; méthyl-2-quinoléine (Me-2-Q) *Fluka purum* 99%; méthyl-6-quinoléine (Me-6-Q) et chloro-2-quinoléine (Cl-2-Q) *Fluka purum* (resublimées).

**3. Résultats expérimentaux.** - 3.1. *Mise en évidence des complexes.* Les résultats sont résumés dans le *Tableau 1*. A titre d'exemple, la *Figure 1* reproduit un enregistrement des spectres observés dans le visible, faisant apparaître le point isobestique du complexe Me-2-Q · IBr. Pour tous les systèmes étudiés, nous n'avons observé qu'un seul point isobestique, impliquant l'existence d'un seul complexe. Les résultats obtenus par la méthode des variations continues corroborent par ailleurs cette observation.

Tableau 1. *Longueur d'onde (nm) des points isobestiques observés*

	Q	Me-2-Q	Me-6-Q	Cl-2-Q
I <sub>2</sub>	478	485	475	aucun
IBr	428	435	428	443
ICl	390	398	a)	400

a) Point isobestique non observable, le donneur absorbant dans le domaine de l'accepteur complexé.

En outre, les longueurs d'onde des maxima d'absorption des accepteurs *A* complexés ( $\lambda_{A \text{ complexé}}$ ) et les valeurs des déplacements  $\Delta\lambda = \lambda_A - \lambda_{A \text{ complexé}}$  («blue shift», voir *Tableau 2*) sont caractéristiques des complexes à transfert de charge étudiés. Comme l'ont signalé certains auteurs [4], les valeurs de  $\Delta\lambda$  observées varient dans le même sens que celles des constantes d'équilibre  $K_c$  (*Tableau 3*) lorsqu'on compare les complexes formés à partir du même donneur avec les accepteurs I<sub>2</sub> et IBr.

3.2. *Détermination de la composition des complexes.* Les courbes des variations d'absorption  $\Delta D$  par les complexes, dans le visible, en fonction des fractions molaires initiales *X* des mélanges accepteur-donneur font apparaître un seul maximum, correspondant à un seul complexe par système et dont la composition est 1:1 comme le montrent les *Figures 2, 3 et 4*.

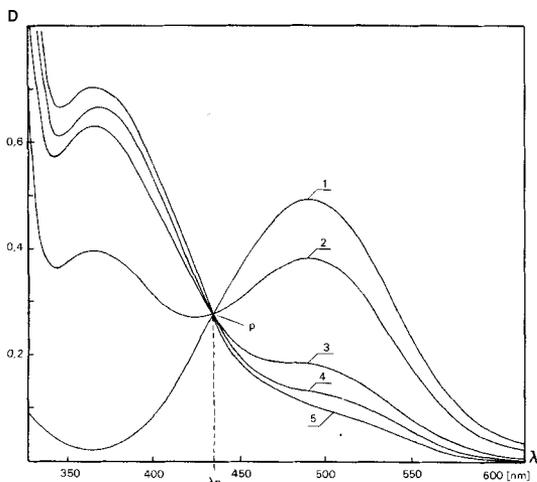


Fig. 1. Spectres d'absorption  $D$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du complexe  $(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{IBr}$  dans le  $\text{CCl}_4$  faisant apparaître le point isobestique  $P$  à la longueur d'onde  $\lambda_p$ . 1)  $C_{\text{IBr}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (constante); 2)  $C_{\text{Me2Q}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; 3)  $C_{\text{Me2Q}} = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; 4)  $C_{\text{Me2Q}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; 5)  $C_{\text{Me2Q}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

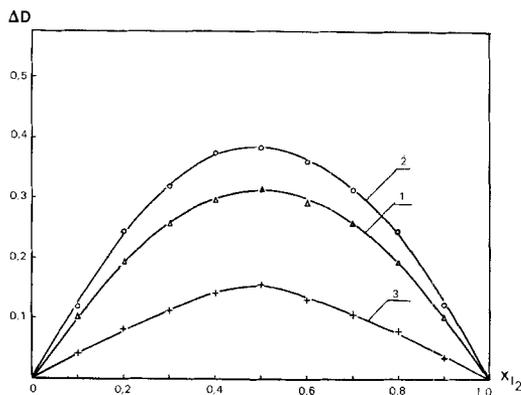


Fig. 2. Courbes de Job relatives aux complexes  $\text{Base} \cdot \text{I}_2$ . Complexes: 1)  $\text{Q} \cdot \text{I}_2$ ; 2)  $(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{I}_2$ ; 3)  $(\text{Me-6-Q}) \cdot \text{I}_2$ .

Tableau 2. Maxima d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) des accepteurs libres et complexés et «blue shift» ( $\Delta\lambda$ ) observés en solution dans le  $\text{CCl}_4$  (les bandes d'absorption du  $\text{ICl}$  complexé n'apparaissent que très faiblement ou pas du tout)

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
$\text{I}_2$	517	$\text{Q} \cdot \text{I}_2$	420	97	$(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{IBr}$	370	121
$\text{IBr}$	491	$\text{Q} \cdot \text{IBr}$	359	132	$(\text{Me-6-Q}) \cdot \text{I}_2$	416	101
$\text{ICl}$	460	$(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{I}_2$	428	89	$(\text{Me-6-Q}) \cdot \text{IBr}$	358	133
					$(\text{Cl-2-Q}) \cdot \text{IBr}$	347	144

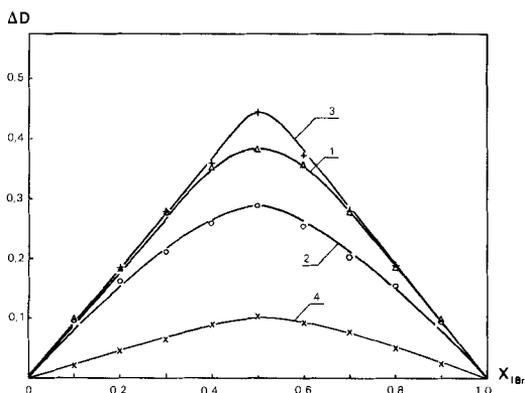


Fig. 3. Courbes de Job relatives aux complexes  $\text{Base} \cdot \text{IBr}$ . Complexes: 1)  $\text{Q} \cdot \text{IBr}$ ; 2)  $(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{IBr}$ ; 3)  $(\text{Me-6-Q}) \cdot \text{IBr}$ ; 4)  $(\text{Cl-2-Q}) \cdot \text{IBr}$ .

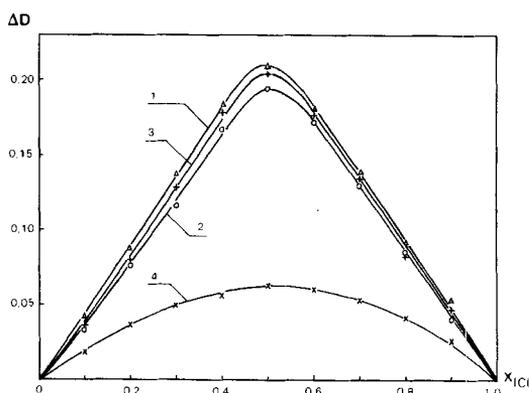


Fig. 4. Courbes de Job relatives aux complexes  $\text{Base} \cdot \text{ICl}$ . Complexes: 1)  $\text{Q} \cdot \text{ICl}$ ; 2)  $(\text{Me-2-Q}) \cdot \text{ICl}$ ; 3)  $(\text{Me-6-Q}) \cdot \text{ICl}$ ; 4)  $(\text{Cl-2-Q}) \cdot \text{ICl}$ .

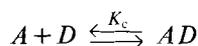
Tableau 3. Fonctions thermodynamiques relatives à la formation des complexes électron-donneur-accepteur en solution dans le  $\text{CCl}_4$  à  $25^\circ$ 

Complexes	$-\Delta H_c^\circ$ (kcal/mol)	$K_c$ (l/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol · k)
Q · I <sub>2</sub>	8,3 ± 0,25 (7,22) <sup>a)</sup>	88 ± 2 (114,6) <sup>a)</sup>	2,65 ± 0,01 (2,82) <sup>a)</sup>	18,9 ± 0,8 (14,75) <sup>a)</sup>
Q · IBr	12,2 ± 0,1 <sup>b)</sup>	5600 ± 590 <sup>b)</sup>	5,11 ± 0,06 <sup>b)</sup>	23,8 ± 0,2 <sup>b)</sup>
Q · ICl	15,1 ± 0,2 <sup>b)</sup>	7600 ± 815 <sup>b)</sup>	5,29 ± 0,06 <sup>b)</sup>	32,9 ± 0,5 <sup>b)</sup>
(Me-2-Q) · I <sub>2</sub>	3,77 ± 0,06	212 ± 3	3,17 ± 0,01	2,0 ± 0,2
(Me-2-Q) · IBr	13,5 ± 0,2	870 ± 62	4,01 ± 0,04	31,8 ± 0,3
(Me-2-Q) · ICl	16,9 ± 0,1	3790 ± 47	4,88 ± 0,01	40,3 ± 0,3
(Me-6-Q) · I <sub>2</sub>	7,22 ± 0,08	146,1 ± 0,2	2,95 ± 0,01	14,1 ± 1
(Me-6-Q) · IBr	13,3 ± 0,8	4350 ± 1880	4,9 ± 0,2	28 ± 2
(Me-6-Q) · ICl	15,9 ± 0,1	5880 ± 280	5,14 ± 0,03	36,1 ± 0,3
(Cl-2-Q) · IBr	1,34 ± 0,02	270 ± 11	3,31 ± 0,02	- 6,61 ± 0,02
(Cl-2-Q) · ICl	8,20 ± 0,3	295 ± 30	3,37 ± 0,06	16 ± 2

a) Valeurs obtenues par V. G. Krishna & al. [6].

b) L'emploi d'une méthode plus précise de recherche de  $\Delta H_c^\circ$  et  $K_c$ , dans le présent travail, est à l'origine des différences entre les valeurs données ci-dessus et celles qui figurent dans [3].

3.3. *Etude calorimétrique.* Comme l'ont montré divers auteurs [5], on peut déterminer simultanément  $\Delta H_c^\circ$  et  $K_c$ , connaissant les concentrations initiales de donneur  $[D_0]$  et d'accepteur  $[A_0]$ , ainsi que l'effet thermique  $q$  résultant de l'interaction:



Le principe en est exposé ci-dessous, et le mode opératoire, décrit dans [3]. En combinant les relations (1) et (2) on obtient l'équation (3) reliant  $\Delta H_c^\circ$  et  $K_c$ , dans

$$K_c = [AD]/[A] \cdot [D] \quad (1)$$

$$q = [AD] \cdot V \cdot \Delta H_c^\circ \quad (2)$$

où  $[AD]$  = concentration du complexe  $AD$  à l'équilibre

$[A]$  = concentration de l'accepteur  $A$  à l'équilibre

$[D]$  = concentration du donneur  $D$  à l'équilibre

$V$  = volume du mélange réactionnel

$\Delta H_c^\circ$  = variation d'enthalpie accompagnant la formation du complexe dans les conditions standard

laquelle les concentrations à l'équilibre  $[A]$ ,  $[D]$  et  $[AD]$  sont exprimées en fonction des concentrations initiales  $[A_0]$  et  $[D_0]$ .

$$(\Delta H_c^\circ)^2 \cdot V^2 \cdot [A_0] \cdot [D_0] - \Delta H_c^\circ \cdot V \cdot q \cdot ([A_0] + [D_0] + 1/K_c) + q^2 = 0 \quad (3)$$

Du point de vue expérimental, on effectue, pour un système chimique donné,  $j$  mesures d'effet thermique  $q_j$  correspondant à  $j$  couples de valeurs  $[A_0]$  et  $[D_0]$ . Le problème revient donc à résoudre un système de  $j$  équations (3) à deux inconnues  $K_c$  et  $\Delta H_c^\circ$ . La méthode des moindres carrés permet de déterminer, au moyen d'un programme approprié<sup>1)</sup>, le couple de valeurs de  $K_c$  et  $\Delta H_c^\circ$  le plus représentatif. Ces dernières, ainsi que celles de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  correspondantes, sont consignées dans le

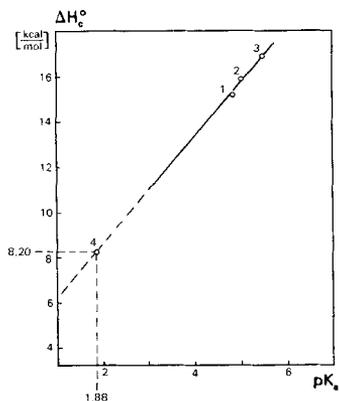


Fig. 5. Corrélation linéaire entre les valeurs de  $\Delta H_c^0$  relatives aux complexes Base · ICl et celles de  $pK_a$  des bases correspondantes

Complexes: 3) (Me-2-Q) · ICl;  
1) Q · ICl; 4) Estimation du  $pK_a$  de la (Cl-2-Q)  
2) (Me-6-Q) · ICl;

**Tableau 3.** Les erreurs sur  $\Delta H_c^0$  et  $K_c$  sont données par les écarts paraboliques fournis par le même programme<sup>1)</sup>. En outre, les paramètres expérimentaux ayant servi au calcul des constantes thermodynamiques du *Tableau 3* figurent dans [2].

Enfin, les résultats concernant le complexe (Cl-2-Q) · I<sub>2</sub> n'ont pas été rapportés dans cet article en raison de l'imprécision des données spectroscopiques et calorimétriques obtenues.

**4. Discussion.** – Les valeurs de  $K_c$  figurant dans le *Tableau 3* confirment les prévisions relatives à la stabilité des complexes. Ainsi, lorsqu'une base de Lewis possède un substituant électron-donneur, la stabilité du complexe augmente quel que soit l'acide, alors qu'elle diminue lorsque la base possède un substituant électron-attracteur. En outre, pour un donneur déterminé, les constantes d'équilibre des complexes formés croissent lorsque la force des accepteurs augmente.

Enfin, parmi les complexes étudiés du type  $n-\sigma^*$ , nous n'avons observé une corrélation linéaire entre les valeurs de  $\Delta H_c^0$  et celles des  $pK_a$  des bases (*Fig. 5*) que dans le cas des complexes Base · ICl. Cette corrélation nous permet d'estimer la valeur du  $pK_a$  de la Cl-2-quinoléine (non indiquée dans la littérature) connaissant  $\Delta H_c^0$  accompagnant la formation du complexe (Cl-2-Q) · ICl.

Nous exprimons notre gratitude à M.P. Vuagnat, de l'Institut de Statistiques Mathématiques de l'Université de Genève, pour sa précieuse collaboration.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Neerinck, A. Van Audenhaege, B. Tilquin & L. Lamberts, Exposé présenté à la Conférence de thermochimie, Nice, octobre 1971.
- [2] Ch. Biselx, Thèse de doctorat N° 1757, 1976, Université de Genève.
- [3] Ch. Biselx, J.-J. Schaer & D. Janjic, *Helv.* 56, 2098 (1973).
- [4] G.G. Aloisi, G. Beggiato & U. Mazzucato, *Trans. Farad. Soc.* 66, 3075 (1970); J.D'Hondt, C. Dorval & Th. Zeeger-Huyskens, *J. chim. physique* 69, 516 (1972); S. Sorriso, G.G. Aloisi & S. Santini, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* 94, 117 (1975).
- [5] J.J. Christensen & al., *Thermochim. Acta* 3, 219 (1972); L. Lamberts, *Ind. chim. belge* 36, 347 (1971); T.F. Bolles & R.S. Drago, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5015 (1965); G. Olofsson, *Acta. chem. scand.* 21, 1892 (1967).
- [6] V.G. Krishna & Benoy B. Bhowmik, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1700 (1968).

<sup>1)</sup> Library programme N° D506 «Minuit», CERN Genève, adapté pour nos besoins par P. Vuagnat, Institut de Stat. Math., Université de Genève.