

## ETUDE ENTHALPIQUE DE L'INTERACTION DU CHELATE Eu(DPM)<sub>3</sub> AVEC UNE SERIE DE PYRIDINES EN SOLUTION

L. ELEGANT et J. P. TERIBAT

*Laboratoire de Thermodynamique Expérimentale, Institut Polytechnique Méditerranéen,  
Parc Valrose — 06034 Nice Cedex, France*

(Received October 13, 1980)

Equilibrium constants and enthalpy changes are reported between a series of substituted methylpyridines and the chelate tris(dipivaloylmethanato)europium(III) in chloroform solution at 36° as obtained by calorimetric measurements. The 1 : 1 adduct enthalpies are ordered in agreement with the electronic and steric effects of the methyl group in  $\alpha$  to the heteroatom. Some anomalies are observed when the concentration ratio between ligand and chelate is higher than unity. These findings conform with the hypothesis of the existence of a supplementary equilibrium which may be assigned to the formation of the 1 : 2 adduct.

Parmi les chélates des métaux de transition et ceux des terres rares, certains  $\beta$ -dicétonato ont donné lieu à de nombreux travaux [1, 2, 3] en résonance magnétique nucléaire. Les  $\beta$ -dicétonato lanthanide III encombrés ont la remarquable propriété de déplacer les raies de résonance RMN des bases organiques sans trop modifier leur largeur. Ils abaissent ainsi l'ordre du spectre de la base et ils simplifient leur interprétation. Cette propriété est mise à profit dans l'élucidation des structures moléculaires [4].

En solution organique, l'étude approfondie du déplacement de la raie permet de mettre en évidence l'existence d'un équilibre chimique entre la base organique et le chélate qui est un acide de Lewis. Cependant, le calcul de la constante d'équilibre est plus difficile à déterminer. En effet, il est nécessaire d'imaginer un modèle physique pour l'adduit qui doit être de type 1/1 ou 1/2 suivant la nature de la base et du chélate de terre rare.

Dans le cas des réactions de complexation entre les tris(dipivaloylméthanato)lanthanides III et des bases, la RMN a été la première technique utilisée pour déterminer ces constantes d'équilibres. Des études de spectrométrie IR [5] et UV [6, 7] ont, de plus, permis d'obtenir d'autres paramètres tels que l'enthalpie de complexation ou l'entropie. Les mesures calorimétriques ont conduit directement à l'enthalpie de formation du complexe, ainsi D. P. Graddon et collaborateurs [8, 9] et J. P. Masaguer [10] ont étudié, par cette technique, les chélates  $\beta$ -dicétonato de quelques métaux de transition avec des pyridines, de même D. R. Dakternieks [11] a mesuré les enthalpies de complexation dans le cas de la bipyridine-2,2' et plusieurs dipivaloylméthanato de terre rare. Pour notre part, nous avons étudié la formation du complexe in situ dans une cellule calorimétrique entre Eu(dipivaloylméthanato) et diverses pyridines méthylées. Nos mesures nous ont conduit à utiliser plusieurs méthodes de calculs pour l'évaluation de  $K_1$  et

$\Delta H_1$  en considérant un modèle d'adduit 1/1. Nous avons, par ailleurs, pu mettre en évidence, de façon indirecte, par des écarts aux valeurs permises, l'existence de la formation de complexe de type 1/2.

### Partie expérimentale

#### *Préparation du chélate*

Le tris(dipivaloylméthanato) europium III a été préparé selon la méthode de Sievers [12]. On fait réagir une solution alcoolique de nitrate d'euporium hydraté avec la tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5. Le chélate est recristallisé trois fois dans le n-hexane anhydre. Après la troisième recristallisation, nous effectuons un séchage sous vide en présence de pentoxyde de phosphore. La pureté du chélate est vérifiée en mesurant son point de fusion [13]. Mentionnons que le chélate doit être manipulé dans des conditions très anhydres car la moindre trace d'eau hydrate le « shift Reagent » et le détruit.

#### *Bases et solvants*

Les bases organiques qui sont des pyridines ont été purifiées par distillation. Le chloroforme choisi comme solvant a été traité selon la méthode usuelle [14]. Ce choix a été fait, d'une part, pour des raisons de solubilité [15–17], non seulement du chélate mais aussi du complexe formé, et d'autre part, pour rester dans le même milieu dispersant que les études RMN analogues. Signalons enfin, que les manipulations du chélate, des bases et des solutions sont effectuées dans une boîte à gants en présence d'azote très sec.

#### *Appareillage de mesure*

Les mesures enthalpiques ont été effectuées dans un microcalorimètre Arion couplé avec un intégrateur numérique. Cet ensemble est étalonné par effet joule. Nous avons vérifié les mesures de D. R. Dakternieks [11] dans le cas de la bipyridine-2,2 avec le chélate  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  qui est de:

$$\Delta H_C = - (70.5 \pm 3.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

notre valeur:  $\Delta H_C = - (70.7 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nos mesures s'effectuent sur quelques  $10^{-5}$  moles de produit représentant un effet calorifique de quelques joules. La précision de nos mesures est limitée par la solubilité du chélate dans le chloroforme. Notre étude systématique [17] montre que cette solubilité du chélate dans le chloroforme est comprise entre  $22 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  à  $60 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  pour des températures variant de  $20$  à  $60^\circ$ .

Nous avons réalisé nos mesures à  $36^\circ$  à cause de la plus faible solubilité du chélate à la température standard et d'autre part, cette température correspond

approximativement aux mesures effectuées dans la sonde du spectromètre de résonance magnétique nucléaire. Nous remarquerons encore que la chaleur de complexation  $Q$  retenue est en fait le résultat de l'équation:

$$Q = Q_m - (Q_{Eu} + Q_{base} + Q_s)$$

$Q_m$  = chaleur mesurée à partir du thermogramme

$Q_{Eu}$  = chaleur de dilution du chélate dans le chloroforme

$Q_{base}$  = chaleur de dilution de la base dans le chloroforme

$Q_s$  = chaleur mécanique due au frottement du piston de la seringue.

Ces différents paramètres ont été discutés et évalués très précisément par l'un d'entre nous [17]. Dans notre discussion, nous retiendrons uniquement  $Q$ .

### Résultats et discussion

L'étude calorimétrique porte sur la pyridine, les pyridines mono et triméthylées en présence du tris(dipivaloylméthanato) Eu III. Certaines de ces bases avec le chélate ont fait l'objet d'études de spectrométrie RMN [4, 18]. D'une manière générale, on constate que le chélate  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  réagit exothermiquement avec les bases utilisées dans le chloroforme. Les thermogrammes enregistrés pour les monométhylpyridines sont représentés à la figure n° 1. On constate que les quantités de chaleur mesurées sont relativement faibles et que le rapport entre cette quantité de chaleur et la concentration en réactif globalement utilisé tel que:

$$(\Delta H) = \frac{Q}{[X]} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} [X] = [L] & \text{si } [L] < [S] \\ [X] = [S] & \text{si } [L] > [S] \end{cases}$$

$[L]$  = concentration initiale du chélate

$[S]$  = concentration initiale de la base

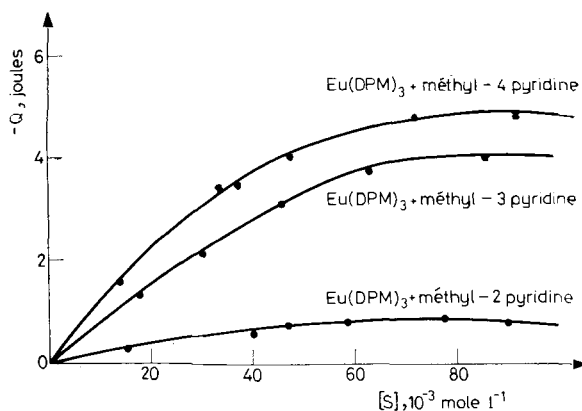


Fig. 1. Chaleur de complexation en fonction de la concentration totale de substrat

n'est pas constant, comme le montre le tableau n°1 pour des valeurs différentes de la concentration  $[X]$  de réactif. Cette remarque déduite des mesures calorimétriques met en évidence qu'il existe au moins un équilibre chimique entre le chélate et la base. Cet équilibre est schématisé de la façon suivante:



où  $LS$  représente l'adduit 1/1.

Nous observons également que les quantités de chaleurs sont sensibles à l'effet stérique du ou des groupements méthyles au voisinage de l'hétéroatome notamment en comparant les valeurs de  $Q$  pour des  $[L]$ ,  $[S]$  comparables entre la pyridine, la méthyl-2 pyridine et la triméthyl-2,4,6 pyridine. On constate aussi que  $Q$  varie notablement avec  $[S]$  dans le domaine où le rapport  $[S]/[L] > 1$  alors qu'il devient constant lorsque  $[S]/[L] > 2$ . Dans ces conditions, l'amorce d'un tel palier sur le thermogramme vers la stoechiométrie 1/2, peut mettre en évidence la présence d'un second équilibre, déjà envisagé par I. A. Armitage [19] du type



La valeur ( $\Delta H$ ) que nous avons définie précédemment ne représente pas l'enthalpie de complexation puisque la réaction (I) n'est pas totale. Il est, par conséquent, nécessaire de connaître la quantité d'adduit formé ou la constante d'équilibre de la réaction de complexation. La détermination de  $[LS]$  n'est pas possible; nous avons utilisé les méthodes qui permettent de déterminer simultanément les deux paramètres thermodynamiques  $K$  et  $\Delta H$  à partir de nos données expérimentales. Nous avons donc utilisé différentes méthodes:

- la méthode des moindres carrés est applicable si une des variables  $[S]$  ou  $[L]$  est constante et si l'on considère la formation de l'adduit 1/1;
- la méthode de Bolles et Drago [20] représente une méthode graphique qui utilise l'équation

$$\frac{1}{K} = \frac{Q}{V\Delta H_c} + \frac{[L][S]V\Delta H_c}{Q} - [L] - [S]$$

Les valeurs de  $K$  et  $\Delta H_c$  sont données par les intersections des droites  $\frac{1}{Q} = f(\Delta H_c)$ ;

- la méthode de Christensen [21] utilise l'équation précédente pour deux triplets de valeurs  $[L]$ ,  $[S]$ ,  $Q$  et  $[L]_1, [S]_1, Q_1$ , elle conduit à des résultats identiques à la précédente;

- la méthode de Lamberts [22] représente une étude numérique pure, la valeur de  $K$ , qui minimise la somme des carrés des écarts entre la valeur moyenne  $x$  des différentes valeurs  $x_i$  telles que  $x_i = (V \cdot \Delta H_c)_i = f([L]_i, [S]_i, Q_i)$  et ces valeurs, doit correspondre à la solution recherchée. Il doit donc exister une valeur de  $K$  unique, tel que

$$\Sigma(x - x_i)^2 = \text{minimum}$$

Les méthodes de Lamberts et de Christensen sont convergentes quant aux résultats obtenus, elles donnent de plus des anomalies lorsque  $[S]/[L] > 1$ . Nous résumons dans le tableau n°2 les principaux résultats que nous avons ainsi obtenus sur les constantes d'équilibre et l'enthalpie de formation en considérant uniquement la formation de l'adduit 1/1 lorsque  $[S]/[L] < 1$ .

Nous voyons que les faibles valeurs obtenues pour  $K$  et  $\Delta H_c$  pour la méthyl-2 pyridine et pour la triméthyl-2,4,6 pyridine s'interprètent très bien en considérant les effets stériques des groupements méthyles. La présence des méthyles en  $\alpha$  de l'atome d'azote empêche une approche efficace de la base vers le site accepteur qui est en fait l'ion métallique. Les groupements tertio-butyles de la  $\beta$ -dicétone sont encombrants et interfèrent avec les méthyles de ces deux bases. Des constatations analogues expliquent les valeurs voisines pour la pyridine et la méthyl-4 pyridine où l'effet stérique du méthyle en position 4 est pratiquement négligeable.

Nous observons de même que pour  $-\Delta H_c$ , nous avons la séquence méthyl-4 pyridine  $>$  méthyl-3 pyridine  $>$  pyridine, alors que pour  $K$ , on trouve méthyl-4 pyridine  $>$  pyridine  $>$  méthyl-3 pyridine. Il semble donc que la densité de charge sur l'atome d'azote explique les valeurs de  $-\Delta H_c$  mais interprète moins bien les valeurs de  $K$  qui, à notre avis, sont plus sensibles à l'effet stérique même en position 3. Signalons qu'un résultat analogue a été signalé [10, 23] pour les mêmes bases en présence d'un chélate bis(acétylacétonato) Cu II, à partir d'études UV.

Tableau 1  
Enthalpies de réaction  $\text{Eu}(\text{DPM})_3 + \text{pyridines}$

Bases	L, mol · l <sup>-1</sup>	S, mol · l <sup>-1</sup>	-Q, joules	- $\Delta H$ , J · mol <sup>-1</sup>
Pyridine	0.0430	0.0399	3.30	82.71
	0.0475	0.0869	4.06	85.47
	0.0475	0.1542	4.26	89.68
Méthyl-2 pyridine	0.0415	0.0465	0.75	18.07
	0.0415	0.0650	0.92	22.17
	0.0415	0.1300	1.20	28.91
Méthyl-3-pyridine	0.0468	0.0188	1.36	72.34
	0.0468	0.0466	2.99	64.16
	0.0468	0.0876	4.21	89.96
Méthyl-4 pyridine	0.0411	0.0313	3.24	103.51
	0.0432	0.0432	3.90	90.27
	0.0432	0.0948	4.75	109.95
Triméthyl-2,4,6 pyridine	0.0307	0.0129	0.61	47.29
	0.0348	0.0928	0.92	26.44
	0.0405	0.0541	0.53	13.09

Tableau 2

Constantes d'équilibre et enthalpies de formation de l'adduit 1/1

Bases	Méthode des moindres carrés		Méthode de Cristensen		Méthode de Lamberts	
	K, l · mol <sup>-1</sup>	-ΔH <sub>c</sub> , kJ · mol <sup>-1</sup>	K, l · mol <sup>-1</sup>	ΔH <sub>c</sub> , kJ · mol <sup>-1</sup>	K, l · mol <sup>-1</sup>	-ΔH <sub>c</sub> , kJ · mol <sup>-1</sup>
Pyridine	275	18.55	271 ± 18	18.59 ± 1.40	310 ± 22	19 ± 2
Méthyl-2 pyridine	47	6.94	53 ± 10	6.94 ± 1.34	53 ± 12	7 ± 1
Méthyl-3 pyridine	31	28.42	80 ± 8	19.59 ± 1.52	78 ± 15	22 ± 2
Méthyl-4 pyridine	354	23.24	362 ± 21	23.27 ± 1.40	354 ± 30	25 ± 1
Triméthyl-2,4,6 pyridine	—	—	15 ± 6	2.12 ± 0.62	—	—

Nous avons vu que l'ensemble des résultats que nous venons de discuter étaient obtenus lorsque  $[L]/[S] < 1$  dès que cette inégalité est inversée, des anomalies interviennent, que nous avons attribuées à la formation d'un adduit 1/2. Dans ce cas, la quantité de chaleur  $Q$  doit être représentée par la relation :

$$Q = V[LS]\Delta H_1 + V[LS_2]\Delta H_2$$

ou  $V$  est le volume de la solution et  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$ , les enthalpies de complexation relatives aux adduits 1/1 et 1/2 et  $[LS]$ ,  $[LS_2]$ , les concentrations de ces adduits à l'équilibre. Il est généralement difficile de déterminer simultanément les quatre inconnues  $K_1$ ,  $\Delta H_1$  et  $K_2$ ,  $\Delta H_2$  [24], cependant, la méthode des moindres carrés permet une approche et certaines approximations sont possibles [17]. Ainsi, l'équation précédente aboutit à une relation linéaire entre  $1/Q$  et  $1/[S]^2$

$$\text{Soit: } \frac{1}{Q} = \frac{1}{[L]V\Delta H_2} \left( 1 + \frac{1}{K_1 K_2 [S]^2} \right)$$

L'obtention d'une droite d'équation  $\frac{1}{Q} = f \left( \frac{1}{[S]^2} \right)$  représente donc la mise en évidence du second équilibre et permet de calculer  $\Delta H_2$  et le produit  $\beta_2 = K_1 K_2$ . Cette hypothèse a été vérifiée en particulier dans le cas de la méthyl-4 pyridine où nous avons trouvé  $\Delta H_2 = -23.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\beta_2 = 2114 \text{ l}^{-2} \cdot \text{mol}^{-2}$$

Le coefficient de corrélation  $\Gamma = 0,9996$  confirme la validité de nos résultats.

### Conclusion

Dans la série des pyridines étudiées, la chaleur de complexation avec des chélateurs d'Europium est directement fonction de l'encombrement stérique du ou des méthyles en  $\alpha$  de l'hétéroatome et à un degré moindre, des effets électroniques de ces méthyles sur l'atome d'azote. L'exploitation des mesures calorimétriques par différentes méthodes de calcul a permis la détermination des constantes d'équilibre de la réaction de complexation et son enthalpie. Il a été possible de montrer, dans certaines conditions de concentration de la base et du chélateur, l'existence d'un deuxième équilibre conduisant à la formation d'un adduit 1/2.

\*

Les auteurs souhaitent exprimer ici leurs remerciements au Docteur J. F. Gal pour l'intérêt qu'il a porté à ce présent travail.

### Bibliographie

1. R. C. MEHROTRA, R. BOHRA et D. P. GAUR, Metal  $\beta$ -diketonates and allied derivatives, Academic Press, New York, 1978.
2. R. E. SIEVERS, NMR Shift Reagents, Academic Press, New York, 1973.
3. G. N. LAMAR, W. D. E. WORROCK JR. et R. H. HOLM, NMR of paramagnetic Molecules, Academic Press, New York, 1973.
4. R. K. MACKIE et I. M. SHEPHERD, Org. Magnetic Resonance, 4 (1972) 557.
5. M. HIROTA et S. OTSUKA, Chem. Letters (1975) 667.
6. D. M. RACKHAM et A. F. COCKERILL, Spectroscopy Letters, 10 (1977) 305.
7. G. A. CATTON, F. A. HART et G. P. MOSSY, J. C. S. Dalton (1976) 208.
8. D. P. GRADDON et K. B. HENG, Australian J. Chem., 24 (1971) 1781.
9. D. P. GRADDON et K. B. HENG, Australian J. Chem., 26 (1973) 1901.
10. J. R. MASAGUER, A. SOUSA-ALONSO et J. ROMERO, Anal. Quimica, 73 (1977) 203.
11. D. R. DAKTERNIEKS, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 141.
12. K. D. EISENTRAUT et R. Z. SIEVERS, Inorg. Synth., 11 (1968) 94.
13. J. SELBIN, N. AHMAD et N. S. BHACCA, Inorg. Chem., 10 (1971) 1383.
14. J. RIDDICK, Organic solvents physical properties and method of purification, J. Wiley, Interscience, New York, 1970.
15. N. DEMARCO, T. K. ELZEY, R. B. LEWIS et E. WENKERT, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 5734.
16. N. AHMAD, N. S. BHACCA, J. SELBIN et J. D. WANDER, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2564.
17. J. P. TERIBAT, Thèse de spécialité, Nice, 1978.
18. H. HUBER et C. PASCUAL, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 913.
19. V. G. GIBB, I. A. ARMITAGE, L. D. HALL et A. G. MARSHALL, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8919.
20. T. F. BOLLES et R. S. DRAGO, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 5015.
21. J. J. CHRISTENSEN, J. RUCKMAN, D. J. EATOUGH et R. M. IZATT, Thermochem. Acta, 3 (1972) 203.
22. L. LAMBERTS et T. ZEEGERS-HUYKENS, J. Chim. Phys., 60 (1963) 435.
23. W. R. MAY et M. M. JONES, J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963) 507.
24. H. TACHOIRE et P. CLECHET, Actualité Chim. (1976) 15.

RÉSUMÉ — Les constantes d'équilibre et les variations d'enthalpie entre une série de pyridines méthylées et le chélate tris(dipivaloylméthanato) europium (III) ont été déterminées à 36° dans le chloroforme par des mesures calorimétriques. Nous constatons que la chaleur de complexation de l'adduit 1/1 est sensible à l'encombrement stérique du ou des méthyles en  $\alpha$  de l'hétéroatome. Cependant, lorsque le rapport des concentrations entre la base et le chélate est supérieur à l'unité, l'enthalpie de la réaction est modifiée. Dans ce cas, nous attribuons cette modification à l'existence d'un équilibre supplémentaire entre le chélate et les bases conduisant à la formation de l'adduit 1/2.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird über durch kalorimetrische Messungen ermittelte Gleichgewichtskonstanten und Enthalpie-Änderungen zwischen einer Reihe substituierter Methylpyridine und dem Tris(dipivaloylmethanato)-Europium (III) Chelat in Chloroform bei 36° berichtet. Die 1/1 Addukt-Enthalpien befinden sich in Übereinstimmung mit dem elektronischen und sterischen Effekt der Methylgruppe im  $\alpha$  des Heteroatoms. Einige Anomalien werden beobachtet, wenn das Konzentrationsverhältnis zwischen dem Liganden und dem Chelat höher als eins ist. Diese Feststellungen sind im Einklang mit der Hypothese der Existenz eines supplementären Gleichgewichts und können der Bildung des 1/2-Adduktes zugeordnet werden.

Резюме — Приведены, установленные на основе calorиметрических измерений, константы равновесия и изменение энтальпии в ряду замещенных метилпиридинов и три/дипивалилметаната/европия(III) в растворе хлороформа при 36°. Энтальпии продукта присоединения состава 1 : 1 приведены в согласие с электронными и стерическими эффектами метильной группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к гетероатому. Отмечены некоторые аномалии, когда соотношение концентраций между лигандом и ионом превышало единицу. Наблюдаемые факты сведены к гипотезе существования дополнительного равновесия т. е. к образованию продукта присоединения состава 1 : 2.