

## ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT PAR LA PIPÉRIDINE ET SES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS

O. ENEA, M. J. BLAIS ET G. BERTHON

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université,  
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 9 décembre 1974)

### ABSTRACT

Enthalpies of silver complexes formation with piperidine, 2-methylpiperidine, 3-methylpiperidine, 4-methylpiperidine and 2,6-dimethylpiperidine are determined at 25°C by means of direct calorimetry, in aqueous medium with 0.5 M KNO<sub>3</sub> as a constant ionic strength.

Free energies from a previous work and corresponding entropies are also given in this paper.

All the thermodynamic functions are discussed in relation to the substituent position. Particularly, a linear relationship is found between complexation enthalpies and proton ionization enthalpies already determined in a previous study.

### RÉSUMÉ

Les enthalpies de complexation de l'argent avec la pipéridine et ses dérivés 2-méthylpipéridine, 3-méthylpipéridine, 4-méthylpipéridine et 2,6-diméthylpipéridine ont été déterminées à 25°C par voie calorimétrique directe, en milieu aqueux de force ionique constante 0,5 M en KNO<sub>3</sub>.

Les enthalpies libres issues des constantes de stabilité calculées lors d'une précédente étude sont également données ainsi que les entropies correspondantes.

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques est discuté en fonction de la position du groupement substituant. En particulier, une relation linéaire a été établie entre les enthalpies de complexation et les enthalpies de protonation déterminées dans l'un de nos travaux antérieurs.

### INTRODUCTION

Après nos précédentes études de la protonation de la pipéridine et de ses dérivés alkylés<sup>1</sup>, puis de la stabilité des complexes d'argent avec ces mêmes amines<sup>2</sup>, nous déterminons ici les enthalpies de complexation de l'argent avec la pipéridine, la 2-méthylpipéridine, la 3-méthylpipéridine, la 4-méthylpipéridine et la 2,6-diméthylpipéridine par voie calorimétrique directe.

Il peut en effet être intéressant de confronter les comportements coordonneurs des ligands considérés vis-à-vis des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{H}^+$ , afin de mettre en évidence de possibles corrélations ultérieurement généralisables à des dérivés du même type.

De manière générale, on connaît bien, par exemple, la règle du parallélisme entre basicité et stabilité des complexes, qui permet de déterminer en première approximation la tendance de l'une à partir de l'autre dans une série de coordinats semblables<sup>3,4</sup>.

Cette règle a cependant de nombreuses exceptions, du fait de la décomposition de l'enthalpie libre d'une réaction en ses deux termes enthalpique et entropique<sup>3,5</sup>.

Il est en effet beaucoup plus significatif de comparer ces deux termes individuellement pour pouvoir discriminer les effets manifestés spécifiquement sur chacun d'eux<sup>6</sup>. On sait en particulier que les effets inductifs se répercutent exclusivement sur les enthalpies, tandis que les effets stériques et de solvant influencent à la fois les enthalpies et les entropies<sup>7</sup>, avec, dans ce dernier cas d'ailleurs, une forte tendance à la compensation dans l'expression globale de l'enthalpie libre<sup>1,8</sup>.

Le but du présent mémoire est donc de tenter de mettre en évidence certaines régularités du comportement coordonneur des amines considérées, à partir de l'examen des grandeurs thermodynamiques qui en rendent compte.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Appareillage et produits*

Les mesures calorimétriques ont été effectuées au moyen d'un calorimètre CRMT (Setaram), à la température de 25°C et en présence d'une force ionique prépondérante 0,5 M en  $\text{KNO}_3$ .

L'appareil a été préalablement étalonné par effet Joule à l'aide d'une source de courant stabilisé EJP 30 (Setaram) et d'une cellule d'étalonnage spécialement conçue à cet effet. Cet étalonnage électrique a été confirmé par la mesure de la chaleur de formation de l'eau, trouvée égale à  $-13,34 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

En ce qui concerne les produits utilisés au cours de nos différentes expériences, le nitrate de potassium et la pipéridine étaient de marque Merck, les autres amines de marque Aldrich, tous ces produits ayant la qualité « pour analyses ».

Les solutions d'amines, préparées avec de l'eau désionisée et désaérée après barbotage d'azote sec, ont été maintenues sous atmosphère inerte afin de prévenir leur éventuelle carbonatation. Elles ont été dosées avant utilisation par de l'acide nitrique Prolabo, lui-même préalablement titré au moyen de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Les mesures de pH, qu'ont nécessité les déterminations décrites dans le paragraphe suivant, ont été faites avec un Research pH-meter Beckman No. 101901, équipé d'électrodes Beckman à calomel type No. 4970 et de verre type No. 39004.

### *Techniques*

La technique employée a été celle de la mesure des chaleurs de mélange. Celle-ci a en effet pour avantages de maintenir les réactifs à une température rigoureusement

identique avant leur mise en contact et d'éviter toute erreur systématique d'une détermination thermique à l'autre.

De manière générale, les chaleurs de complexation ont été déduites des chaleurs de réaction globales résultant de l'addition de coordinaat aux solutions initiales d'ion  $\text{Ag}^+$ , ces dernières contenant une certaine proportion d'ions  $\text{H}^+$  afin d'éviter la précipitation des hydroxydes d'argent.

Ces chaleurs de réaction globales ont été corrigées de deux effets simultanés : d'une part des chaleurs de protonation du coordinaat, d'autre part des chaleurs de dilution du coordinaat, dégagées durant la réaction de complexation.

On atteint donc les chaleurs de complexation ainsi corrigées par une relation du type

$$Q_c = Q - Q_{\text{proton.}} - Q_{\text{dilution}} \quad (1)$$

De plus, les chaleurs de dilution doivent à leur tour être corrigées des effets de protonation du coordinaat considéré et de la formation de l'eau, d'après l'expression

$$Q_{\text{dilution}} = Q_{\text{dilution mesurée}} - Q'_{\text{proton.}} - Q_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

$$\text{avec } Q'_{\text{proton.}} = n_A \cdot \Delta H_{\text{proton.}} \cdot \alpha \quad (3)$$

$$\text{et } Q_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V \cdot \Delta[\text{OH}^-] \quad (4)$$

où  $n_A$  est le nombre de moles de coordinaat,  $\alpha$  le degré de protonation calculé au moyen du pH correspondant,  $V$  le volume de la solution et  $\Delta[\text{OH}^-]$  la variation de concentration en ions  $\text{OH}^-$  durant la dilution.

La chaleur de complexation corrigée  $Q_c$  est ensuite rapportée à une mole du groupe central  $\text{Ag}^+$ , sous la forme de l'enthalpie moyenne de formation du système

$$\Delta H = \frac{Q_c}{n_B} = \frac{\Delta H_1^\circ \beta_1 [\text{A}] + \Delta H_2^\circ \beta_2 [\text{A}]^2}{1 + \beta_1 [\text{A}] + \beta_2 [\text{A}]^2} \quad (5)$$

où  $[\text{A}]$  est la concentration en coordinaat à l'équilibre,  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont les constantes globales de stabilité des complexes et  $\Delta H_1^\circ$ ,  $\Delta H_2^\circ$  les enthalpies globales de complexation correspondantes.

### Résultats

Les Tableaux 1-5 consignent successivement le nombre de moles de coordinaat et d'argent mis en présence en solution pour chacun des systèmes, les concentrations en ions  $[\text{H}^+]$  dans les mélanges correspondants, la chaleur de complexation corrigée de ses effets secondaires et l'enthalpie moyenne de formation du système obtenue expérimentalement.

Les paires de données ( $\overline{\Delta H}$ ,  $[\text{A}]$ ) ont été exploitées au moyen du programme CALØR<sup>9</sup>, sur ordinateur CII-IRIS 45.

Les résultats obtenus sont rapportés par le Tableau 6. Les valeurs des enthalpies moyennes de formation recalculées à partir de ceux-ci figurent dans la dernière colonne

de droite des Tableaux 1-5. Elles permettent d'apprécier la précision des mesures expérimentales qu'autorise notre calorimètre.

## DISCUSSION

Examinons tout d'abord l'évolution des enthalpies de complexation, puis les variations d'entropies correspondantes. Contrairement à ce qui a été observé pour la formation des acides conjugués des dérivés alkylés de la pipéridine<sup>1</sup>, les enthalpies de

TABLEAU 1

DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME Ag-PIPÉRIDINE (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

$n_A \times 10^3$ (mole)	$n_B \times 10^3$ (mole)	$[H^+] \times 10^9$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
7,750	1,805	2,884	2,954	1,636	1,622
7,750	1,805	2,884	2,906	1,610	1,622
8,292	1,800	1,442	6,333	3,519	3,462
8,292	1,800	1,442	6,123	3,402	3,462
8,823	1,790	0,916	9,288	5,189	5,193
8,823	1,790	0,916	9,288	5,189	5,193
9,258	1,780	0,597	12,405	6,969	6,993
9,258	1,780	0,597	12,510	7,028	6,993
9,866	1,770	0,367	15,560	8,791	8,782
9,866	1,770	0,367	15,454	8,731	8,782
10,641	1,760	0,115	19,436	11,043	11,081
10,641	1,760	0,115	19,646	11,162	11,081
10,641	1,760	0,115	19,541	11,103	11,081

TABLEAU 2

DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME Ag-2-MÉTHYLPIPÉRIDINE (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

$n_A \times 10^3$ (mole)	$n_B \times 10^3$ (mole)	$[H^+] \times 10^9$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
7,735	1,798	6,026	3,023	1,681	1,715
7,735	1,798	6,026	3,128	1,739	1,715
8,229	1,786	3,020	6,285	3,520	3,516
8,229	1,786	3,020	6,390	3,579	3,516
8,715	1,773	1,871	9,384	5,293	5,326
8,715	1,773	1,871	9,384	5,293	5,326
9,194	1,761	1,202	12,458	7,075	7,151
9,194	1,761	1,202	12,668	7,194	7,151
9,194	1,761	1,202	12,668	7,194	7,151
9,667	1,748	0,719	15,916	9,105	9,023
9,667	1,748	0,719	15,706	8,985	9,023
10,364	1,730	0,190	19,789	11,436	11,513
10,364	1,730	0,190	19,895	11,497	11,513

formation des complexes d'argent ne varient pas notablement d'une amine à l'autre. Seule la 2,6-diméthylpipéridine manifeste un comportement nettement distinct: l'enthalpie de formation de son premier complexe d'argent est algébriquement plus basse que celle des ses homologues, l'enthalpie de formation du second étant par contre plus élevée (Tableau 6).

Rappelons que l'étude de la protonation de la pipéridine et de ses dérivés alkylés avait permis de mettre en évidence un phénomène de variation de l'enthalpie de réaction d'une amine à l'autre, mais que cette variation était pratiquement

TABLEAU 3

DONNÉES DU SYSTÈME Ag-3-MÉTHYLPIPÉRIDINE (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

$n_A \times 10^3$ (mole)	$n_B \times 10^3$ (mole)	$[H^+] \times 10^9$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
7,767	1,802	3,020	3,135	1,740	1,764
7,767	1,802	3,020	3,240	1,799	1,764
8,403	1,785	1,432	7,186	4,026	4,023
8,403	1,785	1,432	7,081	3,967	4,023
8,900	1,773	0,938	10,481	5,912	5,834
8,900	1,773	0,938	10,271	5,793	5,834
8,900	1,773	0,938	10,271	5,793	5,834
9,398	1,761	0,612	13,503	7,668	7,695
9,398	1,761	0,612	13,608	7,727	7,695
9,867	1,748	0,363	16,595	9,494	9,542
9,867	1,748	0,363	16,805	9,614	9,542
10,586	1,730	0,102	20,085	11,607	11,555
10,586	1,730	0,102	20,085	11,607	11,555

TABLEAU 4

DONNÉES DU SYSTÈME Ag-4-MÉTHYLPIPÉRIDINE (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

$n_A \times 10^3$ (mole)	$n_B \times 10^3$ (mole)	$[H^+] \times 10^9$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
7,615	1,798	4,355	2,299	1,278	1,293
7,615	1,798	4,355	2,367	1,316	1,293
8,098	1,785	1,945	5,498	3,080	3,067
8,098	1,785	1,945	5,393	3,021	3,067
8,579	1,773	1,225	8,264	4,661	4,692
8,579	1,773	1,225	8,369	4,720	4,692
9,051	1,761	0,800	11,231	6,377	6,414
9,051	1,761	0,800	11,336	6,437	6,414
9,745	1,742	0,396	15,720	9,021	8,960
9,745	1,742	0,396	15,615	8,961	8,960
10,428	1,724	0,116	19,328	11,211	11,178
10,428	1,724	0,116	19,328	11,211	11,178

TABLEAU 5

DONNÉES DU SYSTÈME Ag-2,6-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

$n_A \times 10^3$ (mole)	$n_B \times 10^3$ (mole)	$[H^+] \times 10^9$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
7,775	1,798	13,250	3,587	1,994	1,991
7,775	1,798	13,250	3,587	1,994	1,991
8,271	1,786	6,457	6,732	3,770	3,754
8,271	1,786	6,457	6,627	3,711	3,754
8,760	1,773	4,055	9,293	5,242	5,271
8,760	1,773	4,055	9,398	5,302	5,271
9,242	1,761	2,618	11,875	6,744	6,780
9,242	1,761	2,618	11,980	6,804	6,780
9,242	1,761	2,618	12,085	6,863	6,780
9,481	1,754	2,089	13,253	7,554	7,514
9,481	1,754	2,089	13,042	7,434	7,514

TABLEAU 6

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION (25°C,  $\mu = 0,5$  M KNO<sub>3</sub>)

Coordinat	$-\Delta G_1^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_2^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_1^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_2^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_1^\circ$ (u.e.)	$-\Delta S_2^\circ$ (u.e.)
P	4,26	8,78	5,26 ± 0,06	12,00 ± 0,07	3,3 ± 0,2	10,8 ± 0,2
2MP	4,71	9,48	5,50 ± 0,07	12,37 ± 0,10	2,6 ± 0,2	9,7 ± 0,3
3MP	4,15	8,78	5,54 ± 0,09	12,17 ± 0,09	4,7 ± 0,3	11,4 ± 0,3
4MP	4,37	8,88	5,40 ± 0,05	12,03 ± 0,09	3,45 ± 0,15	10,6 ± 0,3
2,6DMP	5,41	10,53	5,83 ± 0,04	11,56 ± 0,08	1,4 ± 0,1	3,4 ± 0,2

compensée dans l'expression des enthalpies libres par l'accroissement du terme entropique correspondant<sup>1,8</sup>.

Ce phénomène de compensation, essentiellement dû au changement de solvata-tion provoqué par la présence d'un groupement substituant en position 2, 3 ou 4, se traduisait par le tracé de la fonction  $\{-\Delta H^\circ = f(\Delta S^\circ)\}$  suivant une droite de pente négative (Fig. 1).

Dans le présent cas de la complexation de l'argent, la courbe  $\{\Delta H^\circ = f(\Delta S^\circ)\}$  a également sensiblement l'allure d'une droite, mais de pente voisine de la nullité (Fig. 2).

Bien que moins solvatés que les ions H<sup>+</sup>, les ions Ag<sup>+</sup> sont cependant entourés de molécules d'eau d'hydratation dans leur progression vers le centre réactionnel.

Ces dernières interfèrent avec les groupements CH<sub>3</sub>, de manière particulière-ment importante lorsque ceux-ci sont substitués en positions 2 et 2,6; la formation des complexes provoque alors une déshydratation des espèces simples initiales, qui occasionne un accroissement notable des entropies de réaction correspondantes (Fig. 2).

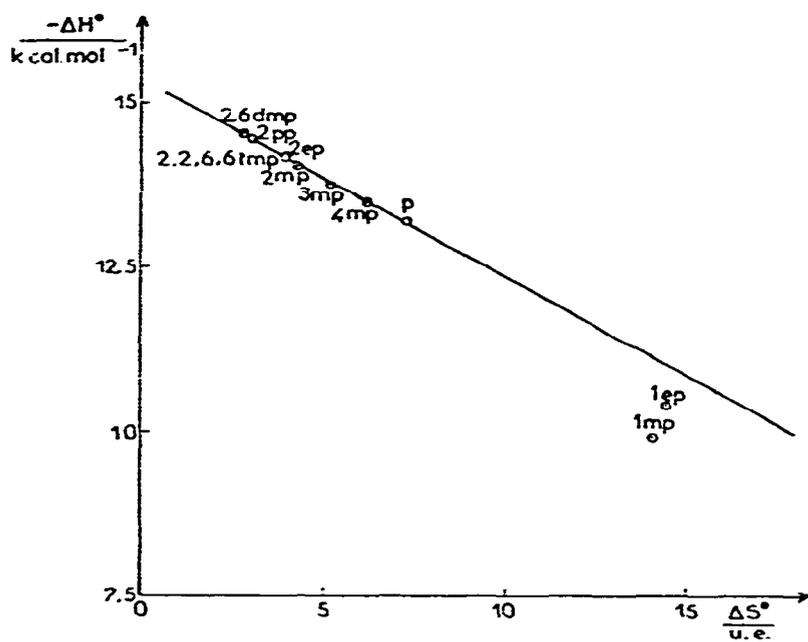


Fig. 1. Protonation des pipéridines substituées.  $\Delta H^\circ = f(\Delta S^\circ)$ .

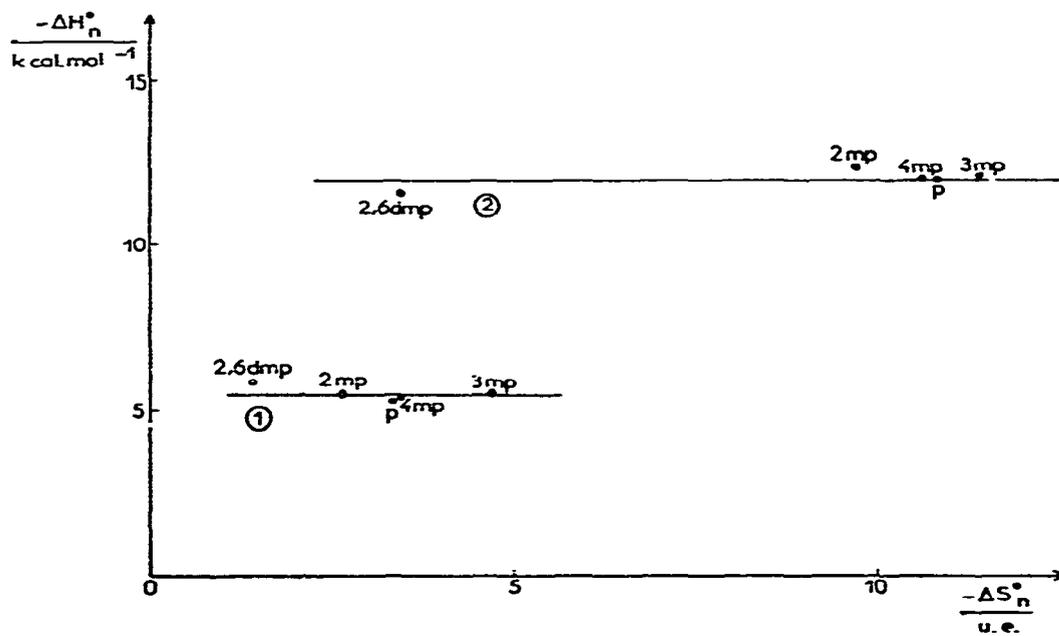


Fig. 2. Complexation des pipéridines substituées.  $\Delta H_n^\circ = f(\Delta S_n^\circ)$ .

Le fait que l'effet de cette désolvatation apparaisse pratiquement négligeable sur les enthalpies semble logique puisque l'on enregistre ici des entropies négatives, ce qui est le signe d'une faible désolvatation générale de l'ensemble des complexes formés (les phénomènes de solvant comptaient par contre pour l'essentiel des effets accompagnant la formation des acides conjugués de ces amines<sup>1</sup>).

Par ailleurs, si l'on porte sur un graphe les enthalpies de complexation en fonction des enthalpies de protonation des coordinats considérés, on remarque que la très faible variation des enthalpies de complexation notée sur la Fig. 1 n'est cependant pas aléatoire car, après dilatation de l'échelle du graphe précédent, on obtient cette fois une droite de pente positive (Fig. 3).

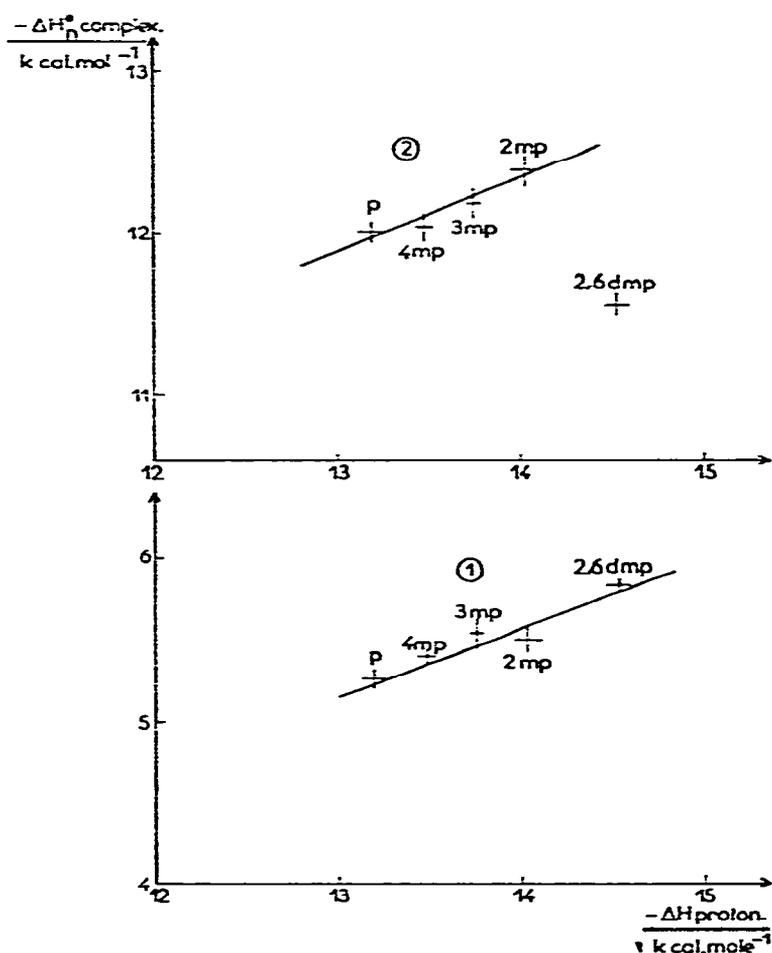


Fig. 3. Courbes  $\Delta H_n^0(\text{complex.}) = f(\Delta H^0(\text{proton.}))$ ; les croix représentent les incertitudes affectant les enthalpies considérées.

Cette linéarité indique, en première approximation, que les effets électriques présidant aux liaisons des amines étudiées avec les ions  $H^+$  et  $Ag^+$  sont identiques.

Une seule exception spectaculaire est enregistrée : la formation du deuxième complexe de la 2,6-diméthylpipéridine manifeste une enthalpie très basse. Ceci est dû au blocage partiel de la rotation du complexe suivant l'axe  $\geq\text{N}-\text{Ag}^+-\text{N}\leq$ , en raison de la présence des substituants  $\text{CH}_3$  en positions 2 et 6.

Ce blocage, de même que la désolvatation subséquente à la présence des groupements  $\text{CH}_3$ , est en effet un phénomène à tendance endothermique. Cette désolvatation est d'ailleurs confirmée par la valeur algébriquement la plus élevée de l'entropie de formation du deuxième complexe de la 2,6-diméthylpipéridine, déjà signalée plus haut (Fig. 2).

Notons que le phénomène relatif à cette deuxième étape de complexation est beaucoup moins important pour la 2-méthylpipéridine, le blocage stérique n'étant alors plus significatif; c'est aussi pour cette dernière raison que dans les systèmes argent-2-méthylpipéridine et argent-2,6-diméthylpipéridine, seules les entropies sont affectées en ce qui concerne la première étape de complexation.

L'enthalpie de formation du premier complexe de la 2,6-diméthylpipéridine est même plus basse que les autres, vraisemblablement en raison de l'effet inductif des groupements  $\text{CH}_3$ , qui s'exerce exclusivement sur l'enthalpie, de manière favorable.

Remarquons enfin qu'en raison de l'hybridation linéaire de l'argent dans les complexes de type 1:2, on enregistre de façon générale, exception faite du système argent-2,6-diméthylpipéridine, l'inégalité  $|\Delta H_2^\circ| - |\Delta H_1^\circ| > |\Delta H_1^\circ|$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 433.
- 2 M. J. Blais et G. Berthon, *Bull. Soc. Chim.*, 11 (1973) 2969.
- 3 Y. Bokra et G. Berthon, *J. Chim. Phys.*, 10 (1972) 1555.
- 4 E. M'Foundou, K. Hounbossa et G. Berthon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274 (1972) 832.
- 5 K. Hounbossa, G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 215.
- 6 G. Berthon et O. Enea, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 2793.
- 7 K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1725.
- 8 G. Berthon, *167th Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., Los Angeles, March 31-April 5, 1974*.
- 9 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 479.