

## COMPLEXATION METALLIQUE DES IMIDES. I. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES COMPLEXES DE Ag(I), Cd(II), Ni(II), Cu(II) AVEC LA SUCCINIMIDE

MARIE-JOSÉ BLAIS, OCTAVIAN ENEA ET GUY BERTHON

*Laboratoire de Chimie I — Electrochimie et Interactions, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 17 mars 1978)

### ABSTRACT

Thermodynamic values for the formation of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  complexes with succinimide were determined at  $25^\circ\text{C}$  in aqueous medium  $0.5 \text{ M KNO}_3$ . The stability constants were calculated from pH metric measurements and the related enthalpies from direct calorimetric determinations. An interpretation of the results is given, based on the character of the established bonds.

### RESUME

Les grandeurs thermodynamiques de formation des complexes des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  avec la succinimide ont été déterminées à  $25^\circ\text{C}$  en milieu aqueux de force ionique  $0,5 \text{ M KNO}_3$ . Les constantes de stabilité ont été calculées à partir de mesures pH métriques, les enthalpies à partir de mesures calorimétriques directes. Les résultats sont interprétés en fonction du caractère des liaisons établies.

### INTRODUCTION

Une part importante de l'activité de notre laboratoire a été consacrée dernièrement à l'étude des relations entre structure fonctionnelle des ligands organiques et leur aptitude à la coordination.

Après un certain nombre de travaux sur le comportement coordinateur des principales amines hexacycliques vis à vis du proton<sup>1-3</sup> et de l'ion  $\text{Ag}^+$ <sup>4-7</sup>, nous nous sommes plus récemment intéressés à la protonation ou à la dissociation de pentacycles incluant plusieurs atomes de nature différente, susceptibles de se comporter comme donneurs d'électrons<sup>8</sup>.

En ce qui concerne ces substances, entrant souvent dans la composition d'édifices moléculaires plus importants jouant un rôle dans des processus biologiques, peu d'entre elles ont donné lieu à des recherches sur leurs interactions avec les ions métalliques<sup>9</sup>. Ce manque de données affectant notamment les imides<sup>10, 11</sup>, nous

avons entrepris de déterminer tout d'abord les constantes de stabilité des complexes des métaux Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) et Cd(II) avec la succinimide, ainsi que leurs enthalpies et entropies de formation correspondantes.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produits*

La succinimide étudiée était de marque Aldrich, de qualité pour analyses, et a donc été utilisée sans purification ultérieure.

Le nitrate de potassium était de marque Merck pour analyses. L'acide nitrique et la potasse, de provenance Prolabo R.P.p.a., ont été dosés avant chaque série de mesures au moyen de solutions fraîches d'hydrogénéophthalate de potassium Prolabo R.P.p.a.

Les solutions des ions métalliques, préparées à partir des nitrates Prolabo R.P.p.a., ont été dosées par les méthodes complexométriques appropriées<sup>1,2</sup>.

L'eau désionisée utilisée pour la préparation des solutions de potasse était préalablement désaérée par barbotage d'azote U de l'air liquide, les solutions étant ensuite maintenues sous cette atmosphère afin de prévenir leur carbonatation.

### *Appareillages et techniques*

*Potentiométrie.* L'étude de la stabilité des complexes métalliques a mis en oeuvre la technique potentiométrique, en utilisant l'ion hydrogène comme indicateur. Pour des raisons pratiques, nous avons adopté l'échelle de pH pour la lecture des données expérimentales, dans les conditions définies ci-après.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un pH mètre de recherche Beckman, équipé d'une électrode de référence à calomel et d'une électrode de verre respectivement de types No. 4970 et No. 41263, avec une précision de lecture de  $\pm 0,001$  unité pH.

La température des cellules était maintenue constante à  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  par l'intermédiaire d'un thermostat à circulation W.T.W. "Thermoboy". La force ionique était assurée par du nitrate de potassium 0,5 M.

Notre approche expérimentale consistait à titrer par de la potasse une solution d'ion métallique et de succinimide non dissociée AH, rendue initialement excédentaire en ions  $\text{H}^+$  par un apport d'acide nitrique.

Les calculs préliminaires conduisant à la détermination des concentrations en ligand à l'équilibre  $[\text{A}^-]$  et du nombre moyen de coordination  $\bar{n}$  ont été effectués sur la base des relations suivantes

$$C_{\text{OH}} = C_{\text{H}} + [\text{A}^-] + \bar{n} C_{\text{B}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$C_{\text{AH}} = [\text{AH}] + [\text{A}^-] + \bar{n} C_{\text{B}} \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-] [\text{H}^+]} \quad (3)$$

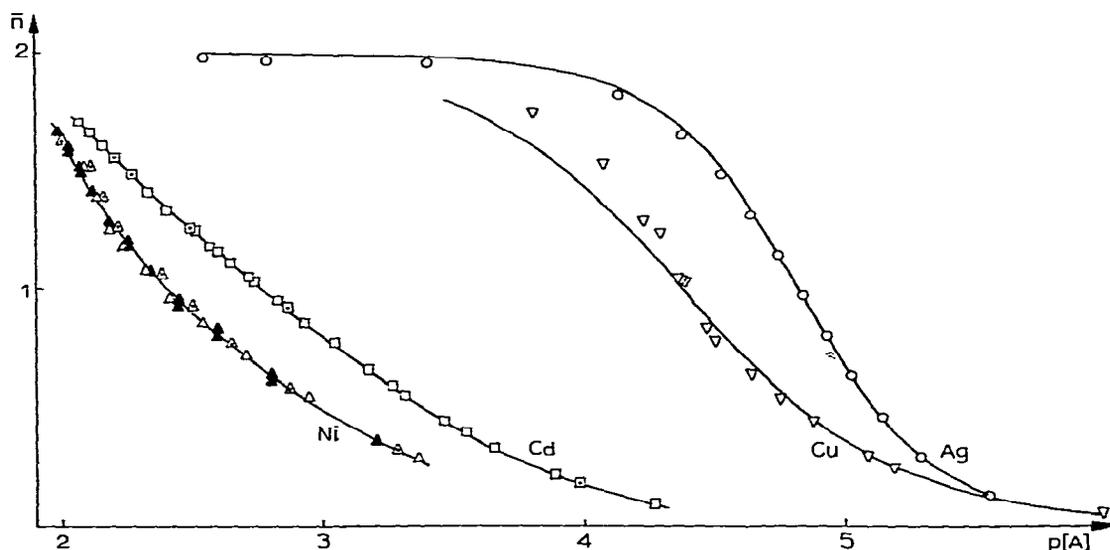


Fig. 1. Complexation des métaux par la succinimide (25°C;  $\text{KNO}_3$ , 0,5 M).  $C_{\text{succinimide}} = 3,99 \times 10^{-2}$  M;  $C_{\text{HNO}_3} = 4 \times 10^{-3}$  M.  $\circ$   $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 8,6 \times 10^{-2}$  M;  $\square$   $C_{\text{Cd}} = 9,90 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,125$  M;  $\triangle$   $C_{\text{Ni}} = 1,46 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,125$  M;  $\square$   $C_{\text{Cd}} = 4,95 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,125$  M;  $\blacktriangle$   $C_{\text{Ni}} = 9,75 \times 10^{-4}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,125$  M;  $\triangle$   $C_{\text{Ni}} = 1,95 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,125$  M;  $\nabla$   $C_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,102$  M.

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{AH}} - [\text{AH}] - [\text{A}^-]}{C_{\text{B}}} \quad (4)$$

où,  $C_{\text{AH}}$ ,  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{B}}$ ,  $C_{\text{OH}}$  représentent respectivement les concentrations totales de succinimide, d'acide nitrique, de métal et de potasse. La valeur utilisée pour la constante  $K$  de protonation de la forme  $\text{A}^-$  de la succinimide agissant comme ligand était celle que nous avons précédemment déterminée dans les mêmes conditions expérimentales<sup>8</sup>.

Les paires de valeurs  $\bar{n}$ ,  $[\text{A}^-]$  étaient ensuite exploitées sur ordinateur Iris 45 CII au moyen d'un programme approprié<sup>13</sup>.

La Fig. 1 montre les courbes de formation  $\{\bar{n}, p[\text{A}]\}$  des systèmes étudiés. Notons que les complexes de  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Zn(II)}$ , donnant lieu à la formation de précipités, n'ont pu être étudiés dans les conditions de ce travail.

**Calorimétrie.** Les enthalpies de complexation ont été obtenues à partir de mesures calorimétriques directes, mettant en oeuvre un calorimètre CRMT (Setaram) dont les caractéristiques ont été communiquées antérieurement<sup>14</sup>.

Du point de vue expérimental, la cellule contenait initialement la solution d'ion métallique et de succinimide sous sa forme neutre en présence d'un excès d'acide fort, avec laquelle était mise en contact, une fois l'équilibre thermique atteint, la solution de potasse délivrée par la chute de la nacelle.

La chaleur dégagée par la réaction de complexation proprement dite  $Q_c$  était déduite de celle mesurée globalement  $Q$  par correction des chaleurs d'ionisation de la succinimide  $Q_i$  et de formation de l'eau  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$  selon l'expression

$$Q_c = Q - Q_i - Q_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

TABLEAU I

COMPLEXATION DES METAUX PAR LA SUCCINIMIDE (25°C, KNO<sub>3</sub>, 0,5 M)

Résultats des mesures calorimétriques

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^4$ (mole)	pH	$Q_c$ (calc.)	$\Delta H_{exp.}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{calc.}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )
<i>Système Ag-succinimide</i>					
3,696	7,407	5,77	1,241	1,675	1,664
3,629	7,273	5,94	1,925	2,647	2,649
3,564	7,143	6,09	2,622	3,671	3,694
3,502	7,018	6,22	3,322	4,733	4,729
3,441	6,897	6,34	4,033	5,847	5,815
3,383	6,780	6,47	4,677	6,898	6,927
3,327	6,668	6,61	5,392	8,088	8,073
3,272	6,558	6,75	6,022	9,183	9,137
3,219	6,452	6,94	6,560	10,167	10,203
3,168	6,340	7,22	7,094	11,189	11,225
3,696	7,407	5,67	9,103	1,229	1,234
3,393	6,780	6,43	4,511	6,654	6,611
3,327	6,666	6,57	5,209	7,812	7,785
3,272	6,558	6,66	5,493	8,376	8,408
3,219	6,452	6,81	6,057	9,388	9,428
<i>Système Cd-succinimide</i>					
3,802	7,542	7,14	0,3145	0,417	0,421
3,731	7,402	7,60	0,6417	0,867	0,874
3,696	7,334	7,78	0,7972	1,087	1,085
3,662	7,266	7,94	0,9903	1,363	1,296
3,596	7,135	8,22	1,0690	1,498	1,496
3,662	3,633	8,39	0,7236	1,992	2,048
3,629	3,600	8,54	0,8190	2,275	2,261
3,596	3,567	8,66	0,9082	2,546	2,443
3,502	3,474	8,96	0,9800	2,821	2,877
3,441	3,414	9,12	1,0630	3,115	3,098
3,383	3,356	9,26	1,0810	3,221	3,277
3,636	4,088	7,62	0,3753	0,918	0,912
3,607	4,088	8,16	0,6692	1,637	1,680
3,577	4,088	8,49	0,8700	2,128	2,176
3,548	4,088	8,76	1,0600	2,607	2,594
3,520	4,088	8,95	1,1540	2,822	2,871
3,492	4,088	9,13	1,3260	3,244	3,130
<i>Système Ni-succinimide</i>					
3,838	0,750	7,81	0,0595	0,793	0,785
3,802	0,743	8,23	0,0984	1,324	1,366
3,802	0,743	8,23	0,1067	1,436	1,366
3,766	0,736	8,46	0,1306	1,775	1,749
3,696	0,722	8,75	0,1660	2,298	2,308
3,696	0,722	8,75	0,1594	2,207	2,308

TABLEAU 1 (continued)

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^1$ (mole)	pH	$Q_c$ (calc.)	$\Delta H_{exp.}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{calc.}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )
3,662	0,716	8,86	0,1892	2,644	2,538
3,662	0,716	8,86	0,1815	2,536	2,538
3,596	0,703	9,03	0,2069	2,944	2,953
3,564	0,696	9,11	0,2282	3,277	3,135
3,564	0,696	9,11	0,2081	2,988	3,135
3,502	1,368	9,18	0,4536	3,316	3,234
3,956	1,648	8,17	0,2052	1,245	1,297
3,923	1,648	8,57	0,3290	1,997	1,969
3,892	1,648	8,78	0,4098	2,487	2,440
3,860	1,648	8,98	0,4633	2,812	2,870
3,829	1,648	9,13	0,5271	3,199	3,255
<i>Système Cu-succinimide</i>					
3,820	1,531	5,93	0,1848	1,207	1,179
3,809	1,526	6,14	0,2627	1,721	1,782
3,795	1,521	6,38	0,4281	2,815	2,720
3,780	1,515	6,56	0,5370	3,544	3,534
3,766	1,510	6,67	0,5922	3,923	4,084
3,748	1,502	6,81	0,7303	4,861	4,724
3,739	1,498	6,87	0,7727	5,157	5,016
3,766	1,510	7,23	0,9319	6,173	6,433
3,696	1,482	7,67	1,0890	7,348	7,370
3,679	1,474	7,94	1,0990	7,455	7,661
3,801	1,723	5,92	0,1928	1,119	1,154
3,780	1,723	6,34	0,4602	2,671	2,538
3,760	1,723	6,55	0,5762	3,344	3,484
3,739	1,723	6,70	0,7574	4,396	4,195

ces dernières étant elles-mêmes calculables d'après les relations respectives

$$Q_i = ([AH]_f - [AH]_i) V \Delta H_i^0 \quad (6)$$

et

$$Q_{H_2O} = ([OH^-]_f - [OH^-]_i) V \Delta H_c \quad (7)$$

$\Delta H_i^0$  représente ici l'enthalpie d'ionisation de la succinimide<sup>8</sup> et  $\Delta H_c$  la chaleur de formation de l'eau<sup>15</sup> propres aux conditions expérimentales considérées.

La chaleur corrigée  $Q_c$  était ensuite rapportée à une mole de groupe central, sous la forme de l'enthalpie moyenne du système

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{n_B} = \frac{\sum_1^N \beta_n [A^-]^n \Delta H_n^0}{\sum_0^N \beta_n [A^-]^n} \quad (8)$$

avant d'être exploitée, conjointement aux concentrations  $[A^-]$  de ligand libre, au moyen du programme de calcul CALØR 1<sup>16</sup>.

Les valeurs des enthalpies moyennes de formation  $\Delta H_{\text{calc.}}$  recalculées par l'ordinateur à partir des résultats finaux figurent en dernière colonne de droite du Tableau 1 consignant l'ensemble des données expérimentales. Elles permettent d'évaluer le degré de reproductibilité des mesures.

TABLEAU 2

CONSTANTES DE STABILITE DES SYSTEMES M-SUCCINIMIDE (25°C; KNO<sub>3</sub>, 0,5 M)

Métal	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ag(I)	4,36 ± 0,03 4,45 (2) <sup>a</sup>	9,64 ± 0,01 9,54 (2) <sup>a</sup>	
Cd(II)	3,31 ± 0,01	5,50 ± 0,01	6,92 ± 0,04
Ni(II)	2,93 ± 0,02	4,49 ± 0,06	6,63 ± 0,05
Cu(II)	4,61 ± 0,03 3,5 (3) <sup>b</sup>	8,75 ± 0,04 8,2 (3) <sup>b</sup>	

<sup>a</sup>  $\mu = 0,1$  M KNO<sub>3</sub>.<sup>b</sup>  $\theta = 30^\circ\text{C}$ .

TABLEAU 3

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION DES SYSTEMES M-SUCCINIMIDE

Métal	Ag(I)	Cd(II)	Ni(II)	Cu(II)	H <sup>+</sup> (Rappel)
$-\Delta G_1^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	5,95 ± 0,04	4,51 ± 0,01	4,00 ± 0,03	5,29 ± 0,04	13,08 ± 0,01
$-\Delta G_2^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	13,15 ± 0,01	7,50 ± 0,01	6,12 ± 0,08	11,93 ± 0,05	
$-\Delta G_3^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )		9,44 ± 0,05	9,04 ± 0,07		
$-\Delta H_1^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	5,60 ± 0,05	1,97 ± 0,02	2,17 ± 0,06	3,93 ± 0,09	6,63 ± 0,03
$-\Delta H_2^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	12,10 ± 0,03	3,91 ± 0,22	4,4 ± 1,1*	8,03 ± 0,22	
$-\Delta H_3^\circ$ (kcal mole <sup>-1</sup> )		5,5 ± 1,4*	5,9 ± 1,0*		
$\Delta S_1^\circ$ (cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1,2 ± 0,3	8,5 ± 0,1	6,14 ± 0,30	4,56 ± 0,44	21,6 ± 0,1
$\Delta S_2^\circ$ (cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3,52 ± 0,13	12,0 ± 0,8	6 ± 4*	13,1 ± 0,9	
$\Delta S_3^\circ$ (cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		13,2 ± 4,9*	10,5 ± 3,6*		

## RÉSULTATS

Les constantes de stabilité déterminées sont rassemblées dans le Tableau 2, où certaines d'entre elles peuvent être comparées à celles trouvées par les auteurs précédents<sup>10, 11</sup>.

Les grandeurs thermodynamiques de complexation des systèmes étudiés sont rassemblées dans le Tableau 3, ainsi que celles de la protonation du ligand déterminées antérieurement<sup>8</sup>.

A l'examen de ce tableau, on constate que la détermination des enthalpies de formation des complexes d'ordre 3 n'est qu'approximative, d'une part du fait que les chaleurs mesurées sont faibles et les termes de correction (ionisation et formation d'eau) importants, d'autre part parce que le domaine de concentrations étudié ne permet pas d'atteindre des valeurs de  $\bar{n}$  suffisamment élevées. Aussi, les grandeurs marquées d'une astérisque n'y sont-elles données qu'à titre indicatif.

## DISCUSSION

La charge négative de l'atome d'azote de la succinimide établissant la liaison ligand-métal<sup>17</sup> confère à cette dernière un certain caractère ionique que les proportions respectives prises par les enthalpies et entropies dans les enthalpies libres de complexation permettent de caractériser.

En effet, selon la classification des donneurs et accepteurs en espèce "dures" et "molles"<sup>18</sup>, de classe "a" et "b"<sup>19</sup> ou de caractère "A" et "B"<sup>20</sup>, une liaison entre espèces "dures" (de classe "a" ou de caractère "A") puise l'expression de sa stabilité — que traduit son enthalpie libre de formation — dans une variation d'entropie importante et positive, l'enthalpie correspondante étant la plupart du temps quasi-nulle, voire légèrement positive; inversement, l'enthalpie libre de formation d'une liaison entre espèces "molles" (de classe "b" ou de caractère "B") est essentiellement assurée par un large terme enthalpique, le terme entropique étant faible, et même parfois négatif.

Ces deux états idéaux extrêmes ne représentent cependant pas la majorité des cas rencontrés, car, bien que la probabilité de formation de liaisons "dure-molle" ou "molle-dure" soit théoriquement très inférieure à celle des combinaisons spécifiques "dure-dure" et "molle-molle", un nombre important d'accepteurs, en particulier les métaux de transition, n'ont pas de caractère strictement défini. Dans une telle situation, l'accepteur "frontière" se trouve influencé par le donneur pour manifester partiellement les caractéristiques propres à ce dernier<sup>18</sup>.

En ce qui concerne les complexes de la succinimide qui nous intéressent ici, ceux de l'argent ont un comportement particulier, manifestant plutôt l'établissement de liaisons de type "mou", leurs enthalpies libres de formation étant quasi totalement dûes aux termes enthalpiques correspondants, les termes entropiques étant comparativement faibles. Le caractère "mou" de l'ion  $\text{Ag}^+$ , volumineux, polarisable et peu hydraté, gouverne donc principalement la nature des liaisons qu'il engage avec la

succinimide. On note cependant que les entropies de complexation sont positives, contrairement à celles de formation des complexes de l'argent avec les ligands aminés<sup>4-7, 21</sup>, dont le caractère "mou" est plus prononcé.

Les trois autres ions métalliques se comportent d'une manière semblable, les termes enthalpiques et entropiques s'équilibrant approximativement dans l'expression des enthalpies libres.

L'ion  $\text{Cd}^{2+}$ , qui possède intrinsèquement les qualités de "mollesse" les plus accusées, se trouve donc fortement influencé par le caractère "dur" de l'azote chargé négativement de la succinimide.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 O. Enea, G. Berthon et K. Hougbossa, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 1959.
- 2 Y. Fuseau, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 39.
- 3 G. Berthon, M. J. Blais et O. Enea, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1991.
- 4 K. Hougbossa, G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 215.
- 5 K. Hougbossa, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 415.
- 6 O. Enea, M. J. Blais et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 29.
- 7 G. Berthon, O. Enea et Y. Fuseau, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 323.
- 8 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 335.
- 9 L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants*, Special Publications No. 17 and No. 25, The Chemical Society, London, 1964, 1971.
- 10 E. Campi, G. Ostacoli et A. Vanni, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 796.
- 11 M. C. Jain, A. A. Khan et W. U. Malik, *J. Indian. Chem. Soc.*, 42 (1965) 597.
- 12 G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1957.
- 13 G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal. (Paris)*, 52 (1970) 391.
- 14 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 107.
- 15 C. Bianchini, L. Fabrizzi et P. Paoletti, *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, Besançon, Mai 1976.
- 16 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 479.
- 17 G. Olah et R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 90-23 (1968) 6484.
- 18 R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
- 19 S. Ahrland, *Struct. Bonding (Berlin)*, 5 (1968) 118.
- 20 G. Schwarzenbach, *Proceedings of the Summer School on Stability Constants*, Edizioni Scuola Universitaria Florence, 1977.
- 21 J. J. Christensen, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Handbook of Metal Ligands Heats*, Marcel Dekker, New York, 1975.