

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DES COMPLEXES DE L'ORTHOPHÉNANTHROLINE ET DE SES DÉRIVÉS AVEC CERTAINS MÉTAUX

II. COMPLEXES DE LA 2,9-DIMÉTHYLORTHOPHÉNANTHROLINE, DE LA
4,7-DIMÉTHYLORTHOPHÉNANTHROLINE ET DE LA 5,6-DIMÉTHYL-
ORTHOPHÉNANTHROLINE; INFLUENCE DE LA POSITION DES GROUPEMENTS
SUBSTITUANTS

O. ENEA, G. BERTHON et Y. BOKRA

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université,
40, Avenue du Recteur Pineau, 86-Poitiers (France)*

(Reçu le 31 janvier 1972)

ABSTRACT

The standard enthalpies of complexation of the Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions with the dimethyl-substituted derivatives of orthophenanthroline, were measured at 25°C, using a titration calorimeter (LKB 8700-2), in a solvent mixture of water-ethanol (50:50 w/w), and a medium of 0.1M KNO_3 .

These thermodynamic functions were interpreted, in the same way as the corresponding standard free entropies and enthalpies, in relation to the effects of the solvent and the position of the substituent groups in the parent molecule.

SOMMAIRE

Les enthalpies standards de complexation des ions Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} par les dérivés diméthyl-substitués de l'orthophénanthroline ont été mesurées à 25°C au moyen d'un calorimètre de titrage (LKB 8700-2), dans un solvant mixte eau-éthanol à 50% en poids et en milieu KNO_3 0,1M.

Ces fonctions thermodynamiques, de même que les entropies et les enthalpies libres standards correspondantes, sont interprétées en relation avec les effets du solvant et de la position des groupements substituants dans la molécule mère.

INTRODUCTION

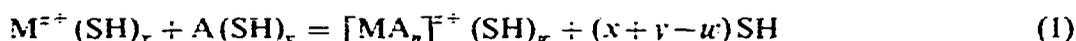
L'étude de l'influence de la position des substituants dans la molécule d'orthophénanthroline sur la stabilité des complexes qu'engendrent les coordinats correspondants avec certains ions métalliques, présente un réel intérêt théorique et pratique, en raison des nombreuses applications de ces dérivés en chimie analytique.

Les stabilités des complexes formés par les ions Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} avec la 2,9-diméthylorthophénanthroline (2,9-DMP), la 4,7-diméthylorthophénanthroline (4,7-DMP) et la 5,6-diméthylorthophénanthroline (5,6-DMP) dans le solvant mixte

eau-éthanol à 50% en poids ont déjà été déterminées dans notre laboratoire¹, mais l'interprétation des enthalpies libres de réaction s'est avérée difficile.

Pour expliquer les variations parfois inattendues de la stabilité des complexes étudiés et mettre à jour les facteurs qui influencent celle-ci, nous avons mesuré les enthalpies de complexation par voie calorimétrique directe, puis calculé les entropies réactionnelles correspondantes.

On considère que les réactions envisagées peuvent, dans un solvant SH, s'écrire de la façon suivante :



si le coordinaat A est une molécule neutre.

Vis-à-vis de la réaction de complexation proprement dite, l'importance de la solvation des ions métalliques et des molécules de coordinaat, de même que l'association des molécules de SH varie d'un solvant à l'autre. Dans le mélange utilisé, il y a de bonnes raisons d'affirmer que la solvation est due essentiellement aux molécules d'eau, mais il ne saurait être supposé que la réaction (1) conserve dès lors les mêmes caractères que dans un solvant purement aqueux.

La valeur ΔH mesurée pour une réaction de type (1) est composée de plusieurs termes

$$H = \Delta H_{\text{déshydratation}} + \Delta H_{\text{complexation}} + \Delta H_{\text{association}} \quad (2)$$

dont l'importance varie suivant le solvant et même la force ionique, le terme $\Delta H_{\text{complexation}}$ étant généralement prépondérant.

L'entropie de la réaction (1) peut également s'écrire

$$\Delta S = \Delta S_{\text{déshydratation}} + \Delta S_{\text{complexation}} + \Delta S_{\text{association}} \quad (3)$$

mais, dans ce cas, l'importance relative du terme $\Delta S_{\text{déshydratation}}$ est beaucoup plus grande que celle du terme enthalpique qui lui correspond².

En milieu purement aqueux, par exemple, la mise en liberté d'un nombre important de molécules d'eau lors de la complexation fait qu'on observe souvent³ l'inégalité $\Delta S_{\text{complexation}} < \Delta S_{\text{déshydratation}}$ et que, par conséquent, les valeurs ΔS relatives à la réaction globale sont positives.

Dans le solvant mixte ici utilisé, le rapport de ces deux termes peut changer selon l'aptitude des molécules d'eau à demeurer dans l'édifice complexe ou à participer soit aux associations moléculaires, soit à l'hydratation des autres ions présents dans la solution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits utilisés sont tous de marque Merck, qualité pour analyses. Les solutions d'ions métalliques ont été dosées par complexométrie⁴. La densité du mélange eau-éthanol, préparé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol absolu, a été vérifiée à l'aide d'un picnomètre. Les titrages calorimétriques ont été effectués en

introduisant dans la solution initiale d'ion métallique de molarité $10^{-3} M$ des volumes variant de 1 à 6 ml de solution de coordinat $5 \times 10^{-2} M$, au moyen d'une burette à piston Prolabo à lecture numérique, de précision absolue 0,01 ml.

Les chaleurs dégagées au cours de la complexation ont été mesurées à $25^{\circ}C$ au moyen d'un calorimètre de titrage LKB 8700-2. L'étalonnage électrique a été contrôlé et la constante C (nécessaire à la relation $Q = C\Delta T$) redéterminée après chaque addition.

Les chaleurs de dilution des coordinats ont été obtenues par titrage, en utilisant la même technique que pour la complexation.

Le choix des concentrations en réactifs a été guidé par la situation même de l'intervalle de coexistence effective des divers complexes qu'impliquent les valeurs numériques de leurs constantes de stabilité.

RÉSULTATS

La valeur du pH est telle que sa variation au cours du titrage calorimétrique reste sans influence sur la réaction de complexation. La force ionique constante ($\mu = 0,1M$) étant prépondérante par rapport aux concentrations des réactifs, aucune correction n'a été effectuée pour les coefficients d'activité.

Les chaleurs Q (corrigées de la dilution du coordinat) mesurées lors de la complexation de chaque cation métallique, sont rassemblées dans le Tableau I.

TABLEAU I
LES VALEURS EXPÉRIMENTALES RELATIVES À LA COMPLEXATION^a
DES IONS Cd^{2+} , Zn^{2+} ET Ni^{2+}

Coordinat	V (ml)	C_A (mol.dm ⁻³)	$C_B \times 10^2$ (mol.dm ⁻³)	[A] (mol.dm ⁻³)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ (cal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal.mol ⁻¹)
Complexes de l'ion Cd^{2+}							
2,9-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$8,575 \times 10^{-5}$	0,1860	1958	1934
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$2,786 \times 10^{-4}$	0,3137	3302	3381
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$5,928 \times 10^{-4}$	0,4033	4245	4261
	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$9,703 \times 10^{-4}$	0,4620	4863	4823
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$1,373 \times 10^{-3}$	0,4550	5253	5232
4,7-DMP	101	$2,570 \times 10^{-3}$	9,406	$1,787 \times 10^{-3}$	0,5278	5556	5552
	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,856	$3,598 \times 10^{-7}$	0,2506	2638	2631
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$9,068 \times 10^{-7}$	0,4921	5175	5227
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$2,120 \times 10^{-6}$	0,7445	7842	7813
	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$6,507 \times 10^{-6}$	1,0007	10534	10435
5,6-DMP	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$2,894 \times 10^{-5}$	1,2396	13048	13094
	101	$2,570 \times 10^{-3}$	9,406	$2,181 \times 10^{-4}$	1,4088	14825	14857
	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$1,071 \times 10^{-6}$	0,3588	3777	3788
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,754	$2,512 \times 10^{-6}$	0,7259	7641	7554
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$7,374 \times 10^{-6}$	1,0593	11151	11207
99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$2,441 \times 10^{-5}$	1,3533	14245	14351	
100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$9,489 \times 10^{-5}$	1,5889	16725	16622	

TABLEAU I (cont'd.)

Coordinat	V (ml)	C _A (mol.dm ⁻³)	C _B × 10 ⁴ (mol.dm ⁻³)	[A] (mol.dm ⁻³)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ (cal.mol ⁻¹)	$\overline{\Delta H}_{\text{calc.}}$ (cal.mol ⁻¹)
Complexes de l'ion Zn ²⁺							
2,9-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	5,208 × 10 ⁻⁴	9,896	1,059 × 10 ⁻⁴	0,0564	5937	6025
	97	1,031 × 10 ⁻³	9,794	3,019 × 10 ⁻⁴	0,1158	12192	11981
	98	1,531 × 10 ⁻³	9,694	5,916 × 10 ⁻⁴	0,1696	17856	17426
	99	2,020 × 10 ⁻³	9,596	9,416 × 10 ⁻⁴	0,2165	22838	22057
	100	2,500 × 10 ⁻³	9,500	1,324 × 10 ⁻³	0,2437	25650	25878
	101	2,970 × 10 ⁻³	9,406	1,724 × 10 ⁻³	0,2615	27531	25017
4,7-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	5,208 × 10 ⁻⁴	9,896	1,047 × 10 ⁻⁷	0,2780	2926	2922
	97	1,031 × 10 ⁻³	9,754	2,135 × 10 ⁻⁷	0,5574	5867	5898
	98	1,531 × 10 ⁻³	9,694	3,884 × 10 ⁻⁷	0,8501	8948	8921
	99	2,020 × 10 ⁻³	9,596	8,082 × 10 ⁻⁷	1,1471	12075	12013
	100	2,500 × 10 ⁻³	9,500	2,792 × 10 ⁻⁶	1,4394	15151	15206
5,6-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	5,208 × 10 ⁻⁴	9,896	5,465 × 10 ⁻⁷	0,3942	4145	4158
	97	1,031 × 10 ⁻³	9,754	1,051 × 10 ⁻⁶	0,8054	8478	8403
	98	1,531 × 10 ⁻³	9,694	1,846 × 10 ⁻⁶	1,1909	12536	12610
	99	2,020 × 10 ⁻³	9,596	3,802 × 10 ⁻⁶	1,5759	16575	16635
	100	2,500 × 10 ⁻³	9,500	1,350 × 10 ⁻⁵	1,5134	20141	20154
	101	2,570 × 10 ⁻³	9,406	1,844 × 10 ⁻⁴	2,1184	22255	22232
Complexes de l'ion Ni ²⁺							
4,7-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	5,208 × 10 ⁻⁴	9,896	2,176 × 10 ⁻⁷	0,4712	4961	4967
	97	1,031 × 10 ⁻³	9,794	5,183 × 10 ⁻⁷	0,9506	10006	9951
	98	1,531 × 10 ⁻³	9,694	8,837 × 10 ⁻⁷	1,4096	14838	14848
	99	2,020 × 10 ⁻³	9,596	1,439 × 10 ⁻⁶	1,8515	19454	19644
	100	2,500 × 10 ⁻³	9,500	2,861 × 10 ⁻⁶	2,3008	24219	24304
	101	2,970 × 10 ⁻³	9,406	1,515 × 10 ⁻⁴	2,6182	27559	27349
5,6-DMP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	5,208 × 10 ⁻⁴	9,896	4,346 × 10 ⁻⁷	0,5286	5565	5576
	97	1,031 × 10 ⁻³	9,794	8,889 × 10 ⁻⁷	1,0702	11266	11199
	98	1,531 × 10 ⁻³	9,694	1,811 × 10 ⁻⁶	1,5983	16825	16822
	99	2,020 × 10 ⁻³	9,596	6,899 × 10 ⁻⁶	2,0987	22092	22275
	100	2,500 × 10 ⁻³	9,500	4,356 × 10 ⁻⁵	2,5709	27063	26959
	101	2,970 × 10 ⁻³	9,406	2,454 × 10 ⁻⁴	2,8336	29828	29840

*Données expérimentales : $\theta = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$, eau-éthanol 50% (w/w).

Les concentrations en coordinat à l'équilibre ont été calculées avec un programme approprié⁵, sur ordinateur IBM 1620, à partir des concentrations initiales des réactifs et des constantes de stabilité connues au préalable¹.

Les valeurs des enthalpies moyennes $\overline{\Delta H}$, exprimées selon la relation

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q}{C_B V} = \frac{\sum_1^N \Delta H_n \beta_n [A]^n}{\sum_0^N \beta_n [A]^n} \quad (4)$$

où C_B est la concentration totale d'ion métallique et $[A]$ la concentration du coordinat à l'équilibre, sont données dans le Tableau I.

Le calcul des enthalpies ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_3 a été effectué, à l'aide d'un programme spécialement conçu⁵, à partir des paires de valeurs ($\overline{\Delta H}$, $[A]$) et des constantes de stabilité des complexes considérés.

Le Tableau II consigne les valeurs des enthalpies globales ainsi obtenues, ainsi que celles des entropies et des enthalpies libres correspondantes.

Enfin, la colonne de droite du Tableau I permet de comparer les valeurs $\overline{\Delta H}_{calc.}$ (recalculées par l'ordinateur à partir des résultats obtenus) aux données expérimentales directes.

TABLEAU II
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES^a POUR LES COMPLEXES DES IONS
 Cd^{2+} , Zn^{2+} ET Ni^{2+}

Coordinat	$-\Delta H_1$ (kcal.mol ⁻¹)	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$
				(cal.deg ⁻¹ .mol ⁻¹)			(kcal.mol ⁻¹)		
Complexes de l'ion Cd^{2+}									
2,9-DMP	4,4 ± 0,05	8,86 ± 0,3		3,2	-0,7		5,37	8,65	
4,7-DMP	5,06 ± 0,06	9,8 ± 0,12	15,26 ± 0,18	11,4	22,5	26,0	8,45	16,52	23,02
5,6-DMP	7,2 ± 0,12	14,5 ± 0,28	18,62 ± 0,63	2,2	2,2	7,3	7,87	15,16	20,80
Complexes de l'ion Zn^{2+}									
2,9-DMP	1,32 ± 0,03	5,68 ± 0,2		12,5	10,1		5,17	8,69	
4,7-DMP	5,44 ± 0,12	11,24 ± 0,17	17,53 ± 0,24	11,7	23,0	28,8	8,94	18,12	26,11
5,6-DMP	7,31 ± 0,24	16,62 ± 0,21	22,45 ± 0,22	1,6	-1,3	2,7	7,79	16,23	23,25
Complexes de l'ion Ni^{2+}									
4,7-DMP	9,32 ± 0,09	20,72 ± 0,84	27,37 ± 0,22	-1,3	-14	-7,3	8,92	16,55	25,15
5,6-DMP	10,37 ± 0,21	21,48 ± 0,16	30,85 ± 0,26	-8,1	-16,5	-27,2	7,95	16,55	22,73

^aDonnées expérimentales : $\theta = 25^\circ C$, $\mu = 0,1M KNO_3$, eau-éthanol 50% (w/w).

DISCUSSION

En ce qui concerne les complexes formés par les coordinats 4,7-DMP et 5,6-DMP, les valeurs des enthalpies augmentent (algébriquement) dans l'ordre $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$, ce qui semble logique puisque la force de la liaison $M^{2+}-N$ croît dans le même sens.

Un tel ordre se trouve cependant inversé pour les systèmes $Zn^{2+}-2,9-DMP$ et $Cd^{2+}-2,9-DMP$, probablement à cause de l'empêchement stérique des groupements méthyl en positions 2 et 9, plus important dans les complexes de l'ion Zn^{2+} (rayon 0,78 Å) que dans les complexes de l'ion Cd^{2+} (rayon 0,94 Å). Néanmoins, les enthalpies libres correspondantes restent assez voisines en raison du terme entropique nettement plus favorable à la formation des complexes du système $Zn^{2+}-2,9-DMP$.

Contrairement à celles obtenues pour l'orthophénanthroline en milieu aqueux⁶, les entropies de complexation de l'ion Ni^{2+} dans le solvant mixte sont négatives, aussi bien pour l'orthophénanthroline elle-même que pour ses dérivés monosub-

situés⁷ et disubstitués. Ceci semble être dû à l'attraction moins forte des associations moléculaires, qui n'arrivent pas à arracher l'eau à la sphère de coordination de l'ion Ni^{2+} . Dans la structure octaédrique des complexes de Ni^{2+} avec ce genre de ligand il y a en effet suffisamment d'espace pour inclure plusieurs molécules d'eau qui seraient assez fortement attirées, selon la théorie connue du champ cristallin (« Cristal field ligand theory »).

Par exemple, dans la structure du complexe $[\text{Ni}(\text{P})_3]^{2+}$, il y a, entre les plans des molécules de ligand, trois vides pouvant contenir chacun deux H_2O ; de plus, un certain nombre de molécules d'eau sont « gelées »⁸.

L'empêchement stérique des groupements méthyl situés en position 2,9 vis-à-vis de l'atome d'azote réactionnel est tellement important que, dépassant en grandeur les effets inductif et mésomère qui devraient renforcer la liaison $\text{M}^{2+}-\text{N}^1$, il interdit la formation du troisième complexe dans le domaine des concentrations [A] considérées. De plus, il accroît notablement les enthalpies de réaction : celles-ci sont en effet nettement supérieures à celles des complexes de l'orthophénanthroline⁷ ou de ses autres dérivés diméthyl-substitués.

D'autre part, la comparaison des systèmes $\text{Zn}^{2+}-2,9\text{-DMP}$ et $\text{Cd}^{2+}-2,9\text{-DMP}$ met en évidence non seulement un ordre anormal d'évolution des enthalpies (cf. plus haut), mais permet de constater que les entropies relatives aux complexes de l'ion Zn^{2+} sont les plus positives. Il semble donc qu'un nombre plus grand de molécules d'eau soit gardé dans les complexes de Cd^{2+} (de rayon supérieur à Zn^{2+}), interdisant ainsi la libération de la chaleur d'hydratation.

La présence de deux groupements méthyl en positions 4 et 7 dans la molécule d'orthophénanthroline provoque un abaissement des enthalpies réactionnelles : l'influence polaire est sensiblement la même que celle des méthyl en positions 2 et 9, mais il n'y a plus ici d'empêchement stérique.

Par ailleurs, les enthalpies de formation des complexes de la 4,7-DMP sont plus élevées que celles relatives à la 5,6-DMP, mais l'ordre des stabilités est inversé en raison d'une entropie plus favorable à la complexation par la 4,7-DMP : les groupements méthyl situés en positions 4 et 7 sont probablement plus mobiles qu'en positions 5 et 6, et ils chassent ainsi une quantité d'eau plus grande. Cette mobilité est cependant entravée dans les complexes de Ni^{2+} du fait du champ cristallin et les valeurs de l'entropie demeurent ainsi négatives.

Les deux CH_3 en position 5 et 6 renforcent la liaison $\text{M}^{2+}-\text{N}$ par leur effet polaire cumulé, et les valeurs des enthalpies correspondantes sont plus basses que celles des complexes de la 5-MP et de l'orthophénanthroline⁷. Il semble toutefois difficile d'expliquer les valeurs des entropies, nettement inférieures à celles des complexes de la 4,7-DMP, par l'empêchement stérique des deux substituants. Cependant, l'effet polaire créé par ces derniers est à l'origine d'une certaine tension transmise à travers la molécule de ligand lors de la complexation, phénomène déjà révélé lors de l'étude⁷ des complexes de la 5-MP. Les valeurs des entropies pourraient, de plus, être abaissées par le maintien d'eau dans les sphères de coordination des ions métalliques.

En conclusion, pour les complexes des 4,7-DMP et 2,9-DMP, l'effet de solvant semble assez important, parfois à l'encontre de l'effet polaire induit par les substituants. Toutefois, avec la 2,9-DMP, l'effet stérique exercé par les deux groupements CH_3 s'avère nettement prépondérant. Enfin, dans le cas de la 5,6-DMP, il apparaît, d'après la comparaison faite avec le comportement⁷ de la 5-MP, que l'effet le plus important est la tension mécanique imposée au complexe selon les directions $\text{N}-\text{CH}_3$ de la molécule de coordinat, ce qui réduit notablement les degrés de liberté.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la firme LKB (Suède) et particulièrement son représentant à Paris, M. Miserey, pour la mise à notre disposition de l'ensemble calorimétrique LKB 8700, grâce auquel nous avons effectué la partie expérimentale de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y. Bokra et G. Berthon, *J. Chim. Phys.*, sous presse.
- 2 K. B. Yatsimirskii, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, MacMillan, New York, 1961, p. 96.
- 3 S. F. Ashcroft et C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London, 1970, chap. 1.
J. J. Christensen et R. M. Izatt, *Handbook of Metal Ligand Heats*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 4 G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1957.
- 5 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 479.
- 6 G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2813.
- 7 G. Berthon, O. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 441.
- 8 J. Lewis et R. C. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, chap. 2, Interscience, London, 1960.