

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT PAR LA PYRIDAZINE, LA PYRIMIDINE ET LA PYRAZINE

GUY BERTHON ET OCTAVIAN ENEA

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

(Reçu le 19 juillet 1972)

ABSTRACT

The stability constants of the complexes of Ag^+ ion with pyridazine, pyrimidine and pyrazine as ligands are determined, at 25°C in KNO_3 0.1 M, using the corresponding metal-complex electrodes.

Enthalpies for the two steps of complexation observed are obtained from direct calorimetric measurements, under the same conditions of temperature and medium.

A comparison of these values and of the entropies derived from them forms the basis for a discussion of the effects of the relative position of the nitrogen atoms in each heterocycle on their ability to form coordination compounds.

RÉSUMÉ

Les constantes de stabilité des complexes engendrés par l'ion Ag^+ avec les coordinats pyridazine, pyrimidine et pyrazine ont été déterminées par voie statopotentiométrique à 25°C et en milieu KNO_3 0,1 M, au moyen des électrodes métal-complexes correspondantes.

Les enthalpies relatives aux deux étapes de complexation mises en évidence ont été obtenues par voie calorimétrique directe, dans les mêmes conditions de température et de milieu.

La comparaison de ces grandeurs, ainsi que des entropies qui s'en déduisent, permet une discussion de l'influence de la position relative des deux atomes d'azote de chaque hétérocycle sur leurs aptitudes à la coordination.

INTRODUCTION

Dans le cadre général de nos travaux sur l'influence qu'exerce la structure d'un coordinat organique sur la stabilité de ses complexes métalliques¹⁻³, tels que ceux relatifs aux complexes de l'argent avec la pyridine et ses dérivés méthyl-substitués^{4,5}, il nous a paru intéressant d'étudier ensuite la complexation de l'ion Ag^+ par la pyridazine, la pyrimidine et la pyrazine.

Il semble en effet que la position relative des atomes d'azote dans chacun de

ces hétérocycles doit influencer de manière significative leurs aptitudes coordinatrices à l'argent.

Afin de distinguer plus clairement entre divers effets possibles, nous avons déterminé par voie statopotentiométrique les constantes de stabilité des complexes formés et conjointement, par calorimétrie directe, les enthalpies correspondantes.

APPAREILLAGE ET PRÉCISION

Les mesures potentiométriques ont utilisé un « Research pH meter » Beckman No. 101901, dont la précision de lecture est de $\pm 0,05$ mV avec une électrode de référence à calomel de type Beckman No. 4970 et une électrode d'argent de type Beckman No. 39261D7.

La température des cellules a été maintenue constante à $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ par un thermostat à circulation d'eau « Thermoboy » W.T.W.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées au moyen d'un calorimètre CRMT (Setaram), dans une salle thermostatée à 23°C . L'appareil a été étalonné avec un ensemble EJP30 et une cellule à résistance électrique (Setaram) spécialement conçus à cet effet.

Les flux thermiques ont été enregistrés par un dispositif Graphirac (Sefram) dont la précision maximum est de $1 \mu\text{V mm}^{-1}$, et intégrés à l'aide d'un planimètre Morin (Paris).

Les coordinats sont de marque Aldrich pour analyses, le nitrate d'argent Prolabo pour analyses, le nitrate de potassium Merck pour analyses.

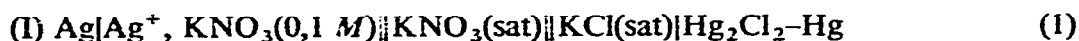
Les additions de réactif (tantôt groupe central, tantôt coordiant) ont été effectuées avec une burette à piston Prolabo à lecture numérique, de précision absolue $\pm 0,001$ ml.

Toutes les mesures (potentiométriques et calorimétriques) ont été faites en solution aqueuse de force ionique constante $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3$.

Les calculs des concentrations d'équilibre des coordinats et des enthalpies de complexation ont été effectués sur ordinateur IBM 1620 au moyen de programmes appropriés⁶.

CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES

Les équilibres propres aux électrodes métal-complexes Ag-A (A représentant successivement la pyridazine, la pyrimidine et la pyrazine) ont été étudiés quantitativement par la mesure des écarts entre tensions réversibles de cellules couplées du type



Les concentrations initiales totales d'ion Ag^+ étaient identiques dans (I) et (II) et égales à 10^{-5} M , les concentrations globales de pyridazine et de pyrazine dans la

TABLEAU I
CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ : DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Système Ag-pyridazine				Système Ag-pyrimidine				Système Ag-pyrazine			
$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \times 10^2$ (mol l ⁻¹)	Ψ_1	Ψ_2	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \times 10^3$ (mol l ⁻¹)	Ψ_1	$\Psi_2 \times 10^{-1}$	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \times 10^2$ (mol l ⁻¹)	Ψ_1	Ψ_2
10,60	1,251	40,82		5,10	4,794	45,81	100	6,15	0,990	27,32	
19,80	2,455	47,30	684	9,70	9,233	49,68	94	11,70	1,961	29,40	260
27,85	3,612	54,16	655	14,00	13,555	53,44	92	16,95	2,913	32,07	267
35,00	4,727	61,45	655	17,65	17,193	57,44	96	21,60	3,846	34,27	259
41,20	5,802	68,44	654	21,15	20,775	61,50	99	25,95	4,762	36,66	259
51,45	7,838	81,75	652	24,10	24,126	64,45	97	30,00	5,660	39,12	262
55,80	8,803	88,31	657	29,65	30,218	71,84	102	37,00	7,407	43,49	259
59,65	9,735	94,43	657					43,05	9,091	47,76	258
63,20	10,637	100,62	659					48,50	10,714	52,30	261
66,40	11,509	106,48	660					53,15	12,281	56,30	260
69,40	12,352	112,50	664					57,40	13,793	60,45	262
72,20	13,169	118,55	668					61,15	15,254	64,28	262
74,65	13,961	123,73	668					64,90	16,666	69,02	268

cellule (II) ont varié de $10^{-2} M$ à $1,6 \times 10^{-1} M$ environ, celles de pyrimidine de $5 \times 10^{-3} M$ à $5 \times 10^{-2} M$ environ.

Dans de telles conditions, nos électrodes pouvaient être considérées comme effectivement réversibles par rapport au coordinat: nous n'avons donc pas tenu compte des proportions minimales de ce dernier engagées avec l'ion Ag^+ lors du calcul des constantes⁷ par la méthode de Leden, c'est-à-dire par l'intermédiaire de la relation

$$\Psi = \exp \frac{E_I - E_{II}}{RT/F} = \sum_0^N \beta_n [A]^n \neq \sum_0^N \beta_n C_A^n \quad (2)$$

(Le symbole $[A]$ représente la concentration d'équilibre du coordinat, que l'on assimile ici à sa concentration globale C_A).

Le Tableau I rassemble les données expérimentales moyennes des expériences effectuées relatives aux trois systèmes envisagés, qui ont successivement conduit aux résultats suivants :

Ag-pyridazine : $\log \beta_1 = 1,48$; $\log \beta_2 = 2,82$

Ag-pyrimidine : $\log \beta_1 = 1,61$; $\log \beta_2 = 2,98$

Ag-pyrazine : $\log \beta_1 = 1,38$; $\log \beta_2 = 2,41$

CALCUL DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE COMPLEXATION

Dans une première série de manipulations, le coordinat a été ajouté de manière discontinue à la solution de groupe central primitivement introduite dans la cellule (CRMT Ø 35 mm, à circulation de fluide).



Fig. 1. Courbe de formation thermique et degrés de formation des complexes du système Ag-pyridazine*.

*Les points matérialisés représentent les points expérimentaux, les courbes sont recalculées à partir des résultats consignés dans le Tableau 3.



Fig. 2. Courbe de formation thermique et degrés de formation des complexes du système Ag-pyrimidine*.



Fig. 3. Courbe de formation thermique et degrés de formation des complexes du système Ag-pyrazine*.

Les résultats de ces expériences ont ensuite été vérifiés par une seconde série de mesures où ont été cette fois effectuées des additions de groupe central à une solution initiale de coordinat.

Dans les deux cas (et pour chaque système étudié) le réactif à introduire dans la cellule est thermostaté à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

*Les points matérialisés représentent les points expérimentaux, les courbes sont recalculées à partir des résultats consignés dans le Tableau 3.

Le Tableau 2 consigne l'ensemble des données ainsi obtenues. $\overline{\Delta H}$ y représentant l'enthalpie moyenne de formation d'une mole complexée, expérimentalement accessible selon l'expression

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{Ag} V} \quad (3)$$

où Q_c est la chaleur absorbée par le système, due aux réactions s'effectuant entre groupe central et coordinaat (correction faite de la dilution), C_{Ag} la molarité globale d'argent et V le volume de la solution exprimé en litres.

Les Figs. 1, 2 et 3 représentent successivement les « courbes de formation thermique » $\{\overline{\Delta H}, [A]\}$ des systèmes étudiés, superposées à celles représentant le degré de formation α_n de chaque complexe.

Les données $(\overline{\Delta H}, p[A])$ ont ensuite été exploitées au moyen d'un programme approprié basé sur la méthode des moindres carrés⁶, afin d'obtenir les enthalpies standard globales des complexations correspondantes.

Ces dernières grandeurs, les enthalpies libres standard déduites des constantes précédemment déterminées et les entropies standard qu'elles impliquent sont rassemblées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3
ENTHALPIES LIBRES, ENTHALPIES ET ENTROPIES STANDARD DE
COMPLEXATION À 25°C
 $\mu = 0.1 M KNO_3$.

	Système Ag-pyridazine	Système Ag-pyrimidine	Système Ag-pyrazine
$-\Delta G^{\circ}_1$ (kcal mol ⁻¹)	2,02	2,20	1,88
$-\Delta G^{\circ}_2$ (kcal mol ⁻¹)	3,85	4,07	3,29
$-\Delta H^{\circ}_1$ (kcal mol ⁻¹)	7,39 ± 0,03	4,21 ± 0,02	4,07 ± 0,02
$-\Delta H^{\circ}_2$ (kcal mol ⁻¹)	8,06 ± 0,04	8,35 ± 0,02	8,10 ± 0,04
$-\Delta S^{\circ}_1$ (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	18,0 ± 0,1	6,74 ± 0,07	7,34 ± 0,07
$-\Delta S^{\circ}_2$ (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	14,1 ± 0,1	14,35 ± 0,07	16,1 ± 0,1

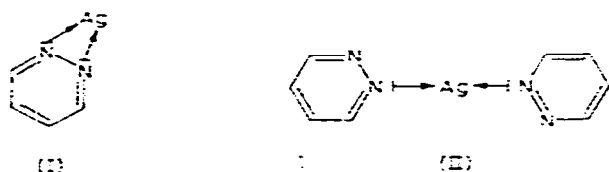
DISCUSSION

A l'examen de ces résultats, l'observation la plus surprenante concerne la valeur très basse (algébriquement) de l'enthalpie ΔH°_1 de formation du premier complexe

du système Ag-pyridazine, qui apparaît presque égale à l'enthalpie ΔH_2^0 relative au deuxième.

Ce fait est d'ailleurs matérialisé sur la Fig. 1 par la situation particulière du maximum de α_1 , coïncidant avec une valeur élevée de $\overline{\Delta H}$, contrairement à ce que l'on enregistre pour les autres systèmes (Figs. 2 et 3).

Les enthalpies de telles réactions reflétant essentiellement des effets d'ordre électrique⁸, il semble que la valeur de ΔH_1^0 anormalement basse (algébriquement) et assez proche de ΔH_2^0 soit due à la mise en commun simultanée des doublets des deux atomes d'azote avec l'ion Ag^+ , dès la formation du premier complexe (I).



La structure très « contrainte » que manifesterait alors la forme (I) expliquerait bien la valeur anormalement basse de l'entropie de réaction ΔS_1^0 correspondante. Notons en outre que les deux effets ici enregistrés se compensent dans l'expression de l'enthalpie libre ΔG_1^0 .

La formation du deuxième complexe correspondrait ainsi pratiquement à une réorganisation d'ordre stérique, la structure (II) autorisant un nombre supérieur de « degrés de liberté » : l'entropie de la réaction (I)→(II) est en effet positive (+4 cal $\text{deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ environ), le terme enthalpique ($-0,67 \text{ kcal mol}^{-1}$) ne représentant qu'une faible part de l'enthalpie libre ($-1,83 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Comparons maintenant les résultats relatifs aux systèmes Ag-pyrimidine et Ag-pyrazine.

En l'absence d'effet inductif dans ce type d'hétérocycles, l'effet mésomère qui se manifeste seulement dans la pyrazine provoque un affaiblissement de la liaison contractée par ce coordinaat : les enthalpies ΔH_1^0 et ΔH_2^0 du système Ag-pyrazine sont en effet algébriquement les plus élevées.

De plus, l'existence de cet effet mésomère tend à provoquer l'apparition d'une forme quinoïdique symétrique plus « rigide » que la forme normale : les entropies ΔS_1^0 et ΔS_2^0 relatives au système Ag-pyrazine sont effectivement les plus basses. Cette fois, les deux types d'effets se conjuguent pour rendre les complexes du système Ag-pyrimidine les plus stables (enthalpies libres les plus basses).

Concluons par la comparaison des grandeurs thermodynamiques relatives au complexe $[\text{Ag}(\text{pyridazine})_2]^+$ avec leurs correspondantes propres aux deux autres systèmes : les enthalpies ΔH_2^0 des systèmes Ag-pyridazine et Ag-pyrazine sont sensiblement égales (ceci est vraisemblablement dû à l'existence de l'effet mésomère qui s'exerce de manière identique dans ces deux coordinaats); par contre, les entropies ΔS_2^0 des systèmes Ag-pyridazine et Ag-pyrimidine sont très voisines (la forme quinoïdique possible pour le complexe de la pyridazine n'étant pas symétrique, sa

structure semble devoir être moins « rigide »: d'autre plus, les deux atomes d'azote étant voisins, il se peut que, lors de la complexation, les molécules d'eau qui les solvotent soient expulsées en plus grand nombre, ce qui impliquerait aussi une entropie de réaction plus élevée³).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Berthon et Y. Bokra, *J. Chim. Phys.*, 3 (1972) 414, 421.
- 2 G. Berthon, C. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 441.
- 3 O. Enea, G. Berthon et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 449.
- 4 E. M'Foundou, K. Hougbossa et G. Berthon, *C. R. Acad. Sci.*, C 274 (1972) 832.
- 5 O. Enea et G. Berthon, *C. R. Acad. Sci.*, C 274 (1972) 1968.
- 6 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 479.
- 7 G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal.*, 53 (1971) 40.
- 8 K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1725.