

## RELATIONS LINÉAIRES ENTHALPIES-ENTROPIES COMPLEXATION DE L'ARGENT PAR DES PYRIDINES SUBSTITUÉES

G. BERTHON, O. ENEA ET Y. FUSEAU

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

(Reçu le 20 janvier 1976)

### ABSTRACT

Thermodynamic quantities of silver complexation with a series of eight substituted (ethyl, propyl, amino, halogeno) pyridines are determined at 25°C, in an aqueous medium containing 0.5M KNO<sub>3</sub> to assure constant ionic strength.

The discussion takes into account results of 21 systems, obtained under the same experimental conditions.

Basicity–stability parallelism is discussed on the basis of thermodynamic arguments. The extension to complexation of the Hepler substituents theory is tried.

### RÉSUMÉ

Les grandeurs thermodynamiques de complexation de l'argent avec une série de huit pyridines éthyl-, propyl-, amino- et halogeno-substituées ont été déterminées à 25°C, en milieu aqueux de force ionique 0,5M KNO<sub>3</sub>.

La discussion finale tient compte des résultats de 21 systèmes, obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

Le parallélisme basicité–stabilité est discuté sur des bases thermodynamiques. L'extension de la théorie de Hepler à la complexation est envisagée.

### INTRODUCTION

Les effets de substituants et leurs interventions dans les relations entre structure et réactivité des espèces chimiques organiques ont à ce jour fait l'objet de nombreuses recherches, concernant aussi bien l'étude des phénomènes cinétiques que celle des équilibres caractérisant les diverses réactions envisagées<sup>1–4</sup>.

Entre autres, les travaux consacrés aux équilibres de dissociation et de protonation de séries de composés dérivés respectivement d'acides carboxyliques et de bases organiques ont connu un vif intérêt au cours de la dernière décennie<sup>5–15</sup>, le développement conjoint de la technique calorimétrique permettant de plus en plus fréquemment la détermination des enthalpies et des entropies correspondantes.

Parallèlement, les théories émises dans le but de rendre compte quantitative-

ment de ces effets, qui tendent essentiellement à attribuer une signification formelle aux paramètres  $\sigma$  et  $\rho$  de la célèbre équation empirique de Hammett<sup>1</sup>, ont progressé de façon notable, tant du point de vue de l'étude de la répercussion des divers effets électriques sur les modifications des orbitales<sup>16,17</sup> que de celui de la thermodynamique fondamentale<sup>3,18-22</sup>.

De nombreuses questions restent cependant en suspens, telles que celle de la signification théorique rigoureuse des paramètres  $\beta$  de Leffler<sup>3</sup> et de Hepler<sup>18,21</sup>.

En vue de contribuer à une meilleure connaissance quantitative de ces phénomènes, nous avons entrepris depuis quelques années l'étude de l'influence des substituants sur les grandeurs thermodynamiques de protonation d'un certain nombre d'amines<sup>23-30</sup>.

En outre, les données de la littérature relatives aux effets exercés sur les réactions de complexation par les substituants affectant les coordinats étant rares<sup>31-33</sup>, nous avons étendu nos recherches à ce domaine<sup>34-45</sup>.

En particulier, la détermination des enthalpies et des entropies de complexation de l'argent par une série de pyridines méthyl- et diméthyl substituées a déjà permis d'établir l'existence d'une relation linéaire entre ces grandeurs<sup>42</sup>.

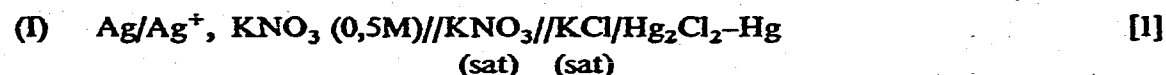
En vue de la généralisation de cette relation à des systèmes issus de substituants de nature différente, nous envisageons ici l'étude thermodynamique de la formation des complexes d'argent avec diverses pyridines éthyl-, propyl-, amino-, chloro-, bromo et iodo- substituées.

La discussion des résultats, examinés conjointement à ceux précédemment obtenus dans les mêmes conditions expérimentales<sup>42</sup>, est d'abord consacrée aux facteurs influençant les relations basicité-stabilité. Elle envisage ensuite l'élargissement du champ d'application de la théorie de Hepler<sup>18</sup> au domaine des équilibres de complexation.

#### ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE

Cette étude rend compte de la détermination des constantes de stabilité des complexes de l'argent avec les dérivés éthyl-, chloro-, bromo- et iodo- substitués de la pyridine en position 3.

Les expériences ont été réalisées par l'intermédiaire de cellules du type



où  $A$  représente les coordinats successivement envisagés.

Nous avons utilisé des concentrations de réactifs telles que l'inégalité  $C_{A_2} \ll C_A$  a toujours permis de considérer les électrodes métal-complexes comme effectivement réversibles par rapport au ligand.

La température des cellules [I] a été contrôlée à 0,05°C près au moyen d'un thermostat à circulation.

Les mesures ont été effectuées avec un pH mètre de recherche Beckman, de précision absolue de lecture  $\pm 0,05$  mV, équipé d'une électrode à calomel Beckman No. 4970 et d'une électrode d'argent Beckman No. 39261D7.

Les amines étaient de marque EGA, le nitrate de potassium de marque Merck et le nitrate d'argent de marque Prolabo, tous ces produits ayant la qualité pour

TABLEAU 1

## CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ : DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Système

Argent- 3 éthyl-pyridine		Argent- 3 chloro-pyridine		Argent- 3 bromo-pyridine		Argent- 3 iodo-pyridine	
$E_I - E_{II}$ (mV)	$C_A \cdot 10^3$ (mol l <sup>-1</sup> )	$E_I - E_{II}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$E_I - E_{II}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$E_I - E_{II}$ (mV)	$C_A \cdot 10^3$ (mol l <sup>-1</sup> )
8,00	1,670	3,60	0,351	1,90	0,155	0,60	0,331
16,60	3,276	7,20	0,688	3,80	0,304	1,20	0,650
24,20	4,821	10,60	1,013	5,80	0,448	1,80	0,957
31,00	6,309	13,80	1,326	7,60	0,586	2,60	1,252
37,15	7,743	16,75	1,627	9,45	0,719	3,15	1,536
42,50	9,126	19,50	1,918	10,95	0,847	3,90	1,811
47,15	10,460	22,05	2,198	12,50	0,971	4,45	2,075
51,40	11,749	24,40	2,469	14,05	1,091	5,00	2,331
55,35	12,993	26,85	2,731	15,80	1,206	5,55	2,578
58,90	14,196	29,20	2,983	17,15	1,318	6,50	2,817
62,10	15,360	31,00	3,228	19,75	1,531	8,00	3,271
65,00	16,486	33,00	3,464	22,30	1,730	8,65	3,697
67,65	17,576	34,85	3,694	24,70	1,917	9,65	4,097
70,15	18,633	36,55	3,916	26,95	2,094	11,30	4,473
72,45	19,657	39,55	4,339	29,00	2,260	12,15	4,829
74,65	20,649	42,00	4,738	30,90	2,417	13,05	5,164
76,70	21,612	44,65	5,114	32,60	2,565	14,45	5,481
78,50	22,547	46,95	5,468	33,90	2,706	15,35	5,782
80,30	23,455	48,95	5,805	35,25	2,839	16,30	6,067
81,95	24,337	50,85	6,124	36,95	2,966	17,40	6,337

TABLEAU 2

CONSTANTES DE STABILITÉ (25°C;  $\mu = 0,5M$  KNO<sub>3</sub>)

Coordinat	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
3 éthyl-pyridine	2,23 $\pm$ 0,01	4,53 $\pm$ 0,02
3 chloro-pyridine	1,59 $\pm$ 0,01	3,02 $\pm$ 0,02
3 bromo-pyridine	1,66 $\pm$ 0,02	3,31 $\pm$ 0,04
3 iodo-pyridine	1,80 $\pm$ 0,04	4,12 $\pm$ 0,04

analyses. Les pyridines ont été dosées avant chaque utilisation, les volumes d'équivalence étant déterminés par la méthode de Gran.

Nous avons consigné dans le Tableau 1 les résultats de l'une des trois séries de mesures effectuées au minimum pour chaque système.

Le Tableau 2 communique les valeurs des constantes de stabilité calculées par la méthode de Leden; l'incertitude qui les y affecte représente l'écart aux limites extrêmes de reproductibilité obtenues.

#### ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE

Nous avons déterminé les enthalpies standard de complexation de l'argent par les dérivés 2 éthyl-, 4 éthyl-, 2 propyl-, 3 amino-, 3 éthyl-, 3 chloro- et 3 bromo-substitués de la pyridine, les constantes de stabilité des complexes engendrés par les quatre premiers coordinats cités provenant d'une précédente étude<sup>40</sup>.

Deux techniques ont été employées.

La première, consistant en la mesure de chaleurs de mélanges, à utilisé un calorimètre CRMT (Setaram) équipé d'une cellule de « mélange à faible concentration » Setaram. La solution de coordnat était initialement installée dans le corps de la cellule, le nitrate d'argent contenu dans la nacelle étant mis en contact avec elle après établissement de l'équilibre thermique.

La seconde, procédant d'une série de titrages successifs du coordnat par le nitrate d'argent, a mis en œuvre un calorimètre BCP (Arion), de type fluxmètre différentiel, de précision nettement supérieure au précédent, le faible volume de ses cellules (volume utile inférieur à 20 ml) limitant toutefois ses possibilités d'application dans le cas de complexes peu solubles.

Nous avons utilisé pour les titrages deux burettes à piston Prolabo, délivrant les volumes de réactif à  $\pm 0,001$  ml près. Les expériences ont été effectuées à 25°C, dans des conditions de milieu identiques à celles de l'étude potentiométrique et avec les mêmes produits.

Des détails sur les étalonnages (électrique et chimique) des calorimètres utilisés ont été fournis dans un mémoire antérieur<sup>46</sup>; nous n'y reviendrons donc pas ici.

Précisons néanmoins que les chaleurs mesurées ont été corrigées des quantités revenant à la dilution de l'argent, soit par le calcul dans le cas du CRMT, soit automatiquement dans celui du BCP puisque la dilution a alors lieu dans la cellule de référence.

Les flux thermiques ont été intégrés par un intégrateur LTT 2105 M.

Les concentrations [A] en coordnat à l'équilibre ont été calculées sur ordinateur CII IRIS 45 à partir des concentrations  $C_A$ ,  $C_{Ag}$  et  $[H^+]$ , au moyen d'un programme basé sur la relation de Newton<sup>47</sup>.

Le calcul des enthalpies standard a ensuite été effectué au moyen du programme Calor<sup>47</sup>, qui traite, selon le principe des moindres carrés, l'équation

$$\sum_0^N (\overline{\Delta H} - \Delta H_0^0) \beta_n [A]^n = 0 \quad [2]$$

où

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{Ag} \cdot V} \quad [3]$$

$V$  étant le volume de la solution après la mise en contact des réactifs.

Les Tableaux 3 à 9 rassemblent les résultats des mesures effectuées, la comparaison des enthalpies standard moyennes  $\overline{\Delta H}_{exp}$  (expérimentales) et  $\overline{\Delta H}_{calc}$  (recalculées par l'ordinateur au moyen des enthalpies standard obtenues) permettant d'apprécier la précision des calorimètres utilisés.

Le Tableau 10 groupe l'ensemble des grandeurs thermodynamiques standard de complexation des systèmes envisagés, le système argent-3-iodo pyridine engendrant des espèces trop peu solubles pour pouvoir être étudiées avec les appareils dont nous disposons actuellement.

TABLEAU 3

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-2 ÉTHYL PYRIDINE

$V_{ajouté}$ (ml)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_B \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
	0,977	0,500	1,9860	4965	4974
	0,582	0,875	1,6457	2351	2343
	0,619	0,500	1,3508	3377	3376
	1,554	0,400	2,2768	7115	7116
	1,169	0,400	1,9514	6098	6085
	1,907	0,400	2,4816	7755	7750
	2,132	0,400	2,5722	8038	8046
	2,660	0,425	2,7254	8517	8529
<i>Calorimètre BCP (V<sub>total</sub> = 14 ml)</i>					
0,060	2,700	0,425	0,5117	8528	8527
0,106	2,692	0,750	0,8545	8061	8052
0,171	2,679	1,210	1,2192	7130	7121
0,240	2,667	1,685	1,4522	6051	6071
0,323	2,652	2,260	1,6092	4982	4998
0,534	2,620	3,675	1,7974	3366	3379
0,035	2,400	0,250	0,2990	8543	8523
0,080	2,390	0,565	0,6432	8040	8043
0,141	2,382	1,000	1,0028	7112	7112
0,203	2,372	1,430	1,2318	6068	6077
0,278	2,360	1,950	1,3894	4998	5005
0,462	2,329	3,200	1,5676	3393	3391
0,044	2,000	0,315	0,3542	8050	8048
0,102	1,992	0,725	0,7258	7116	7094
0,156	1,983	1,100	0,9499	6089	6071
0,220	1,975	1,550	1,1007	5033	4997

TABLEAU 4

DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-3 ÉTHYL PYRIDINE

$V_{\text{ajouté}}$ (ml)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_B \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{\text{exp.}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{\text{calc.}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
	0,407	0,500	0,9040	2260	2265
	2,340	0,200	1,6018	10011	10022
	0,608	0,500	1,3732	3433	3444
	0,972	0,500	2,1540	5385	5375
	1,286	0,500	2,7072	6768	6774
	1,169	0,400	2,1638	6762	6774
	1,418	0,300	1,9500	8125	8118
<i>Calorimètre BCP (V<sub>total</sub> = 14 ml)</i>					
0,058	1,174	0,410	0,3922	6762	6747
0,196	1,162	1,380	0,6891	3516	3495
0,327	1,152	2,275	0,7596	2323	2310
0,051	1,500	0,365	0,4125	8088	8094
0,097	1,495	0,690	0,6523	6725	6728
0,143	1,490	1,025	0,7809	5461	5464
0,269	1,477	1,890	0,9409	3498	3493
0,431	1,460	2,990	1,0086	2340	2353
0,100	1,994	0,714	0,8108	8108	8117
0,216	1,978	1,520	1,1923	5520	5520

TABLEAU 5

DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-4 ÉTHYL PYRIDINE

$V_{\text{ajouté}}$ (ml)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_B \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{\text{exp.}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{\text{calc.}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
	0,664	0,500	1,7792	4448	4458
	1,025	0,500	2,6100	6525	6535
	0,582	0,750	1,8588	3098	3105
	0,582	0,750	1,8654	3109	3105
	1,331	0,500	3,1628	7907	7904
	1,729	0,500	3,6868	9217	9213
	2,204	0,500	4,0752	10188	10175
	2,863	0,500	4,3760	10940	10936
<i>Calorimètre BCP (V<sub>total</sub> = 14 ml)</i>					
0,049	2,600	0,350	0,5352	10922	10933
0,104	2,590	0,740	1,0556	10150	10171
0,153	2,580	1,085	1,4022	9165	9171
0,211	2,571	1,485	1,6627	7880	7893
0,280	2,559	1,960	1,8343	6551	6545
0,442	2,530	3,060	1,9965	4517	4512
0,082	3,000	0,580	0,8961	10928	10934
0,140	2,989	0,990	1,4217	10155	10166
0,193	2,978	1,360	1,7715	9179	9190
0,256	2,966	1,800	2,0252	7911	7917
0,333	2,949	2,325	2,2148	6651	6589

TABLEAU 6

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-2 PROPYL PYRIDINE

<i>V</i> <sub>ajouté</sub> (ml)	<i>C</i> <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	<i>C</i> <sub>B</sub> · 10 <sup>2</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	<i>Q</i> <sub>c</sub> (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
0,826	0,500	0,500	1,3508	3377	3383
0,826	0,500	0,500	1,3556	3389	3383
0,609	0,750	0,750	1,2888	2148	2161
0,408	0,750	0,750	0,8640	1440	1453
0,408	0,750	0,750	0,8814	1469	1453
1,536	0,500	0,500	2,1876	5469	5478
2,158	0,500	0,500	2,6488	6622	6639
2,733	0,500	0,500	2,9364	7341	7341
<i>Calorimètre BCP (V<sub>total</sub> = 14 ml)</i>					
0,057	2,600	0,410	0,4177	7328	7340
0,116	2,592	0,825	0,7721	6656	6648
0,208	2,575	1,465	1,1423	5492	5484
0,313	2,557	2,190	1,3747	4392	4385
0,065	1,500	0,465	0,3559	5475	5481
0,134	1,493	0,945	0,5841	4359	4366
0,215	1,485	1,510	0,7370	3428	3412
0,400	1,466	2,840	0,8965	2192	2186
0,065	1,500	0,465	0,3567	5488	5481
0,134	1,493	0,945	0,5861	4374	4366
0,215	1,485	1,510	0,7344	3416	3412
0,409	1,466	2,840	0,8908	2178	2186

TABLEAU 7

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-3 AMINO PYRIDINE

<i>C</i> <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	<i>C</i> <sub>B</sub> · 10 <sup>2</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	<i>Q</i> <sub>c</sub> (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>				
0,579	1,000	1,7144	2143	2150
0,579	1,000	1,7240	2155	2150
0,989	1,000	2,9680	3710	3697
0,989	1,000	2,9544	3693	3697
0,925	0,500	1,9956	4989	4984
0,925	0,500	1,9900	4975	4984
1,233	0,500	2,5324	6331	6318
1,233	0,500	2,5208	6302	6318
1,622	0,500	3,0604	7651	7645
1,622	0,500	3,0568	7642	7645
2,135	0,500	3,5508	8877	8870
2,135	0,500	3,5472	8868	8870
2,811	0,500	3,9460	9865	9869
2,811	0,500	3,9444	9861	9869
5,926	0,500	4,5620	11405	11395
5,926	0,500	4,5520	11380	11395

TABLEAU 8  
DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-3 BROMO PYRIDINE

$V_{ajouté}$ (ml)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_B \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
	0,883	0,500	0,6300	1575	1585
	3,615	0,250	1,1462	5731	5724
	3,615	0,250	1,1436	5718	5724
	1,260	0,500	0,9100	2275	2283
	5,298	0,200	1,0923	6827	6836
	5,298	0,200	1,0952	6845	6836
	1,738	0,500	1,2488	3122	3105
	2,113	0,500	1,4804	3701	3688
<i>Calorimètre BCP (V<sub>initiale</sub> = 14 ml)</i>					
0,070	2,113	0,500	0,2580	3686	3688
0,146	2,102	1,035	0,4491	3076	3089
0,299	2,079	2,090	0,6784	2269	2272
0,538	2,046	3,700	0,8554	1590	1578
0,043	2,300	0,310	0,1804	4195	4198
0,102	2,291	0,720	0,3742	3669	3681
0,183	2,278	1,290	0,5649	3087	3088
0,340	2,251	2,370	0,7847	2308	2301
0,089	2,600	0,630	0,3744	4207	4199
0,153	2,586	1,080	0,5629	3679	3680

TABLEAU 9  
DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME ARGENT-3 CHLORO PYRIDINE

$V_{ajouté}$ (ml)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$C_B \cdot 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
<i>Calorimètre CRMT (V = 80 ml)</i>					
	1,300	0,750	0,9900	1650	1646
	3,715	0,400	1,4294	4467	4457
	3,716	0,400	1,4237	4449	4457
	1,809	0,750	1,3554	2259	2268
	5,387	0,300	1,3459	5608	5595
	5,387	0,300	1,3416	5590	5595
	2,368	0,500	1,2352	3088	3095
	1,809	0,750	1,3668	2278	2268
	2,022	0,500	1,0828	2707	2698
	3,158	0,500	1,5600	3900	3895
<i>Calorimètre BCP (V<sub>initiale</sub> = 14 ml)</i>					
0,076	2,747	0,540	0,2631	3462	3464
0,141	2,735	1,000	0,4348	3084	3095
0,226	2,718	1,590	0,6068	2685	2691
0,337	2,699	2,350	0,7721	2291	2281
0,606	2,648	4,150	0,9896	1633	1636
0,060	2,288	0,430	0,1840	3067	3063
0,131	2,227	0,930	0,3504	2675	2673
0,222	2,263	1,560	0,5044	2272	2280
0,443	2,228	3,070	0,7283	1644	1644



TABLEAU 10

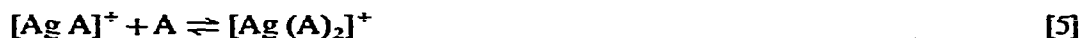
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION DE L'ARGENT  
(25°C;  $\mu = 0,5M$  KNO<sub>3</sub>)

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.)
2 éthyl-pyridine	3,12	6,20	5,74 ± 0,01	9,94 ± 0,01	8,79	12,54
3 éthyl-pyridine	3,04	6,18	5,22 ± 0,02	11,96 ± 0,03	7,31	19,39
4 éthyl-pyridine	3,19	6,37	6,11 ± 0,02	12,65 ± 0,02	9,79	21,06
2 propyl-pyridine	2,89	5,60	5,58 ± 0,02	9,72 ± 0,04	9,02	13,83
3 amino-pyridine	3,06	6,01	5,49 ± 0,01	12,40 ± 0,01	8,15	21,43
3 bromo-pyridine	2,26	4,52	4,10 ± 0,02	9,40 ± 0,03	6,17	16,37
3 chloro-pyridine	2,17	4,12	3,90 ± 0,01	8,99 ± 0,03	5,80	16,33
3 iodo-pyridine	2,46	5,62				

Précisons que dans ce tableau une grandeur thermodynamique  $\Delta X_1^\circ$  se rapporte à une réaction du type



une grandeur  $\Delta X_{1,2}^\circ$  à une réaction du type



et une grandeur  $\Delta X_2^\circ$  à une réaction du type



## DISCUSSION

### Relation basicité-stabilité

Les travaux antérieurs consacrés à l'étude de la complexation de l'argent par des pyridines substituées font état de l'observation de relations linéaires entre les constantes de stabilité et les constantes de protonation correspondantes<sup>33,35,48-51</sup>.

Si l'on examine sous cet angle les résultats ici obtenus conjointement à ceux provenant de nos précédentes études<sup>35,40,46</sup>, on constate que les graphes représentant successivement les constantes de stabilité  $\log \beta_1$  et  $\log \beta_2$  en fonction des constantes de protonation déterminées dans les mêmes conditions de température et de milieu sont également des droites (Fig. 1).

Seuls les points relatifs à la seconde étape de complexation de la 2 propyl-pyridine et de la 3 iodo-pyridine s'écartent du tracé moyen de manière sensible : il semble que la formation du second complexe de la 2 propyl-pyridine soit gênée par l'encombrement stérique du groupement propyle (nous reviendrons plus loin sur cette question), la stabilité de l'espèce homologue de la 3 iodo-pyridine étant par contre plus importante que prévu.

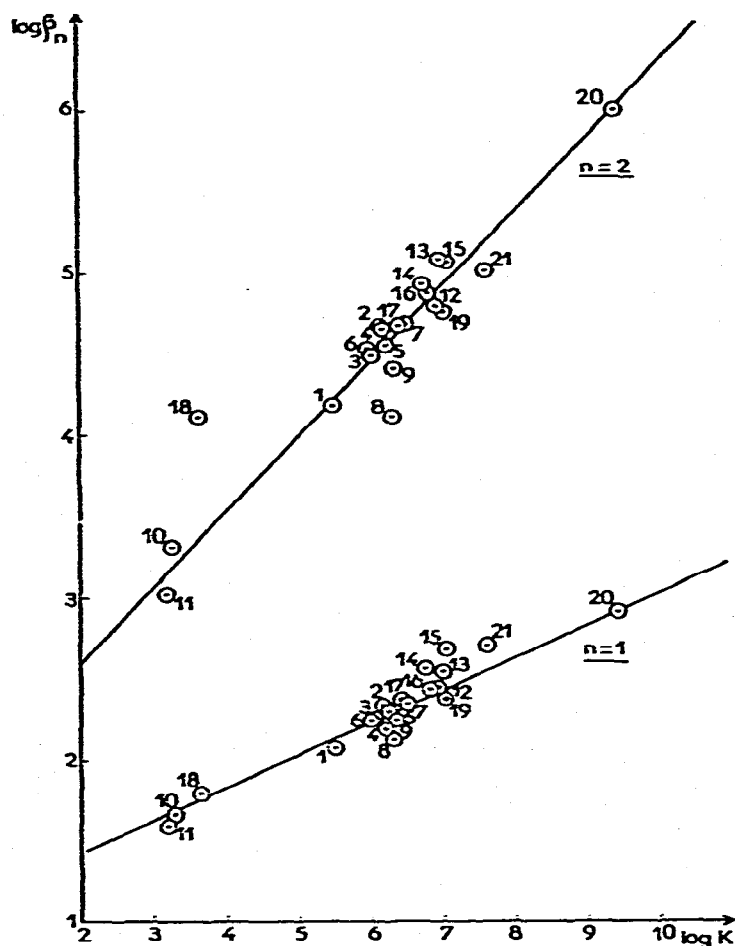


Fig. 1. Courbes  $\log \beta_n = f(\log K)$  significatives du parallélisme basicité-stabilité des complexes d'argent des pyridines substituées.

Du point de vue thermodynamique, la signification de la règle de parallélisme basicité-stabilité procède cependant de l'évolution conjointe des termes enthalpiques et entropiques correspondants.

Or, parmi les effets exercés par les groupements substituants, les effets stériques se répercutent exclusivement sur l'enthalpie, tandis que les effets stériques et de solvant influencent à la fois l'enthalpie et l'entropie<sup>5,6</sup>.

Passons donc en revue ces différents effets dans l'optique des relations linéaires observées ci-dessus.

En ce qui concerne d'abord les influences de nature électrique affectant la formation des liaisons de coordination des pyridines envisagées, il apparaît que le parallélisme basicité-stabilité, symbolisé ici par les droites de la Fig. 1, n'est théoriquement observable que si la participation de la liaison de complexation (orbitales « d » du métal  $\rightarrow$  orbitales moléculaires  $\pi^*$  d'antiliason du noyau pyridinique) mise

antérieurement en évidence sur ces systèmes <sup>52,53</sup> n'est pas trop importante. En effet, l'influence des substituants sur la stabilité de la liaison  $\pi$  est contraire à celle affectant la stabilité de la liaison  $\sigma$  <sup>53-55</sup> commune aux deux types de réactions.

L'examen des courbes  $\{\Delta H_n^\circ$  (complexation),  $\Delta H^\circ$  (protonation) $\}$  peut alors contribuer à discriminer l'influence de la liaison  $\pi$  sur la stabilité des complexes, puisque les pentes des droites obtenues doivent s'écarter de l'unité au fur et à mesure que le caractère  $\pi$  de la liaison Ag-N augmente <sup>42</sup>.

Les pentes peu différentes de l'unité caractérisant les droites de la Fig. 2 confirment bien l'importance relativement faible de la liaison  $\pi$ , suggérée par l'observation du parallélisme basicité-stabilité.

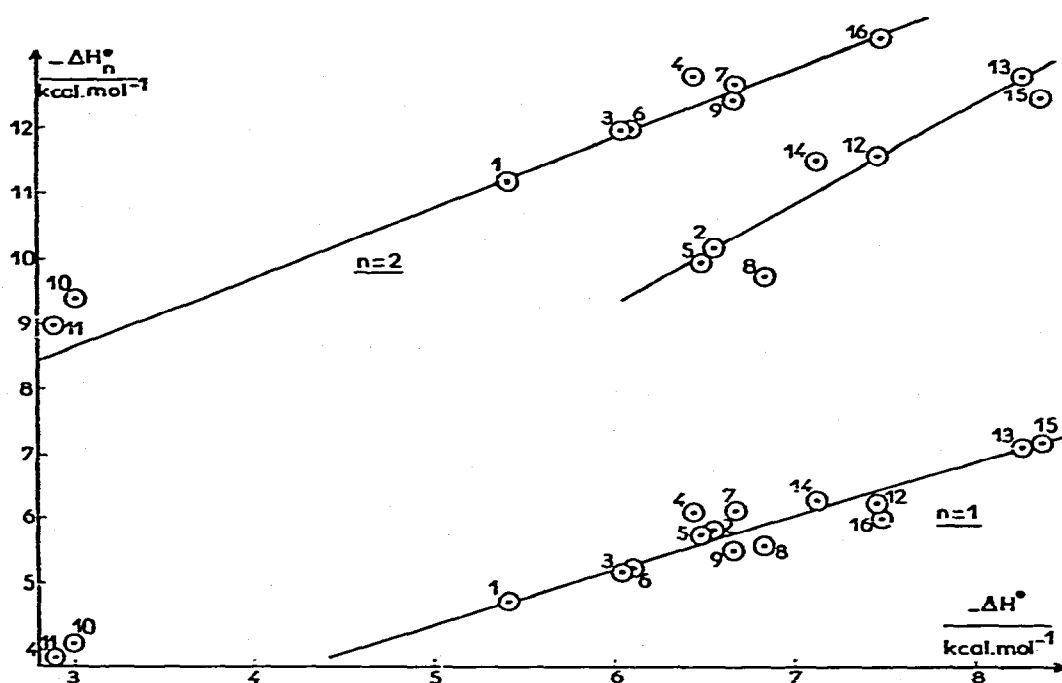


Fig. 2. Courbes représentant les enthalpies de complexation avec l'argent en fonction des enthalpies de protonation des pyridines substituées.

On enregistre cependant un dédoublement de la droite représentant la seconde étape de complexation en fonction de la protonation, les pyridines affectées d'un substituant en position 2 manifestant un comportement particulier.

Cet écart de comportement semble provenir d'une forte désolvatation provoquée par la formation du second complexe de ces espèces. Les évolutions enthalpiques et entropiques dues aux effets de solvants se compensant généralement dans l'expression des enthalpies libres résultantes <sup>21,56</sup>, il est logique que l'influence de cette désolvatation spécifique aux dérivés 2 substitués apparaisse négligeable vis à vis du parallélisme basicité-stabilité.

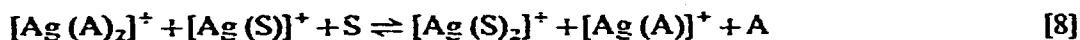
Quant aux effets stériques, qui élèvent algébriquement l'enthalpie et abaissent

l'entropie, ils sont a priori susceptibles d'entraîner une variation notable de la stabilité des espèces qui en sont affectées. Toutefois, les effets de ce type sont négligeables dans la protonation des pyridines<sup>26</sup> et, mis à part le cas de la 2 propylpyridine signalé plus haut, également dans la complexation de ces coordinats avec l'argent<sup>22</sup>.

#### Relation enthalpie-entropie

En ce qui concerne l'étude comparée des grandeurs thermodynamiques de complexation, l'analyse de leurs variations d'un substituant à l'autre peut être scindée, comme l'a fait Hepler dans le cas de la dissociation des acides carboxyliques<sup>18-22</sup>, en deux termes. L'un, dit « interne », traduit essentiellement l'influence des effets électriques subis par la molécule de coordinat elle-même, l'autre, dit « d'environnement » ou « externe », rend compte des interactions de cette molécule avec le solvant, les phénomènes exprimés par les deux intervenant conjointement dans la complexation.

Pour des réactions virtuelles successives de types



où A représente la pyridine et S l'un quelconque de ses dérivés de substitution, il est possible, en conservant la formulation de l'auteur cité ci-dessus<sup>18-22</sup>, de définir des grandeurs thermodynamiques respectives

$$\delta\Delta X_1^\circ, \quad \delta\Delta X_{1,2}^\circ, \quad \delta\Delta X_2^\circ.$$

Les variations d'enthalpies caractérisant ces réactions sont alors exprimées par les relations

$$\delta\Delta H_n^\circ = \delta\Delta H_{n,\text{int}}^\circ + \delta\Delta H_{n,\text{ext}}^\circ \quad [10]$$

et

$$\delta\Delta H_n^\circ = \delta\Delta H_{n,\text{int}}^\circ(1 + \gamma) + \beta_c \cdot \delta\Delta S_n^\circ \quad [11]$$

en raison des égalités

$$\delta\Delta S_n^\circ = \delta\Delta S_{n,\text{ext}}^\circ \quad [12]$$

et

$$\delta\Delta H_{n,\text{ext}}^\circ = \gamma \cdot \delta\Delta H_{n,\text{int}}^\circ + \beta_c \cdot \delta\Delta S_n^\circ \quad [13]$$

Si l'on construit les courbes  $\{\delta\Delta H_1^\circ, \delta\Delta S_1^\circ\}$  et  $\{\delta\Delta H_{1,2}^\circ, \delta\Delta S_{1,2}^\circ\}$  (Fig. 3 et 4), on constate que leur tracé a une allure linéaire.

Mis à part le comportement des composés halogénés (Fig. 3 et 4), sans doute dû à la nature trop différente des substituants considérés par rapport aux autres<sup>22</sup>,

seul le point relatif à la 2 propyl-pyridine s'écarte de manière sensible du tracé moyen de la droite de la Fig. 4, la faible valeur de  $\delta\Delta S_{1,2}^\circ$  qu'il manifeste étant un argument supplémentaire en faveur de l'empêchement stérique évoqué plus haut.

Remarquons cependant sur cette figure que l'ensemble des points obtenus se divise en deux groupes séparant nettement les coordinats 2-substitués des autres.

Ceci confirme l'hypothèse émise plus haut d'une forte désolvation causée lors de la formation du second complexe par un substituant situé en position 2 : en effet, les variations conjointes d'enthalpies  $\delta\Delta H_{1,2}^\circ$  et d'entropie  $\delta\Delta S_{1,2}^\circ$  sont nettement plus positives pour les coordinats de ce type que pour les autres. On retrouve d'ailleurs sur la Fig. 5 le dédoublement déjà observé sur la Fig. 2, confortant définitivement ce point de vue.

Quant à la signification théorique de la linéarité de la relation enthalpie-entropie (Fig. 3-5), elle est d'autant plus difficile à établir dans un tel cas qu'aucune règle de ce genre n'a été mise en évidence à propos des protonations de ces mêmes pyridines<sup>46</sup>, pour lesquelles toutefois l'équation de Hammett était satisfaite.

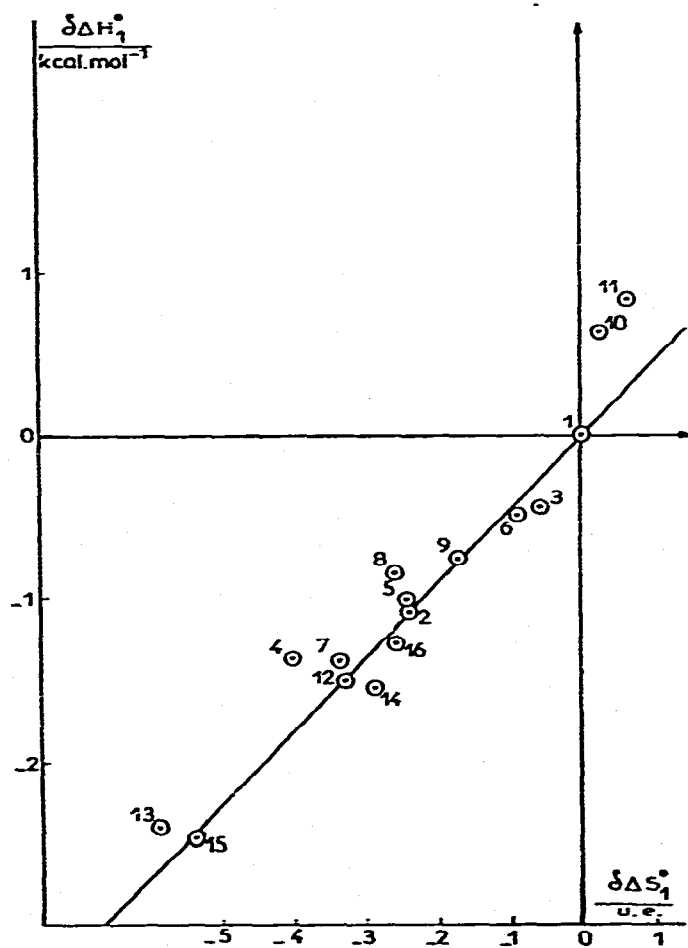


Fig. 3. Relation linéaire enthalpies-entropies de complexation  $\delta\Delta H_1^\circ = f(\delta\Delta S_1^\circ)$ .

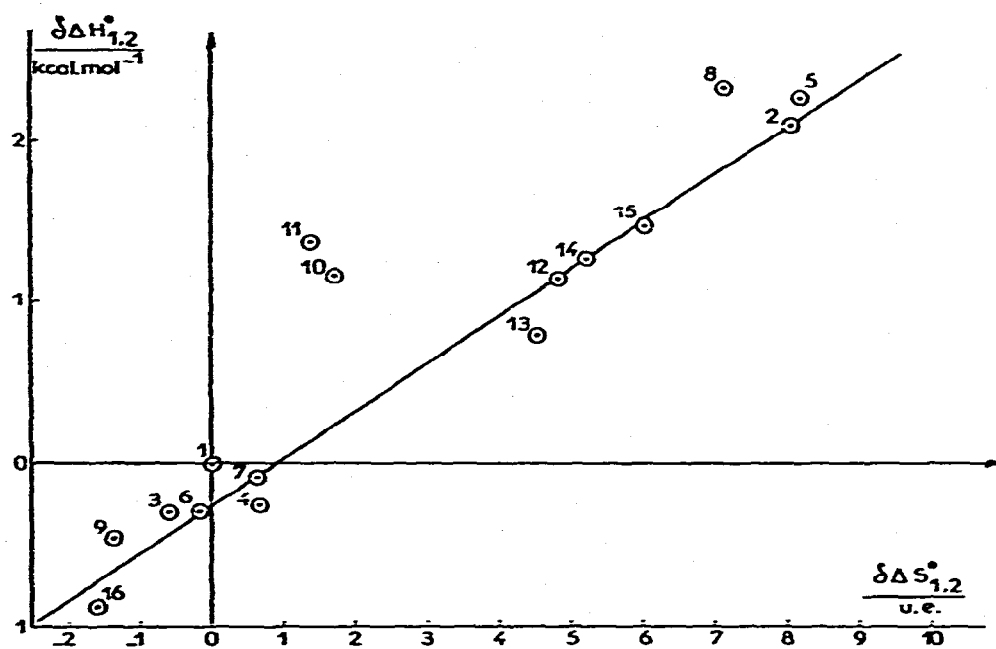


Fig. 4. Relation linéaire enthalpies-entropies de complexation  $\delta\Delta H_{1,2}^{\circ} = f(\delta\Delta S_{1,2}^{\circ})$ .

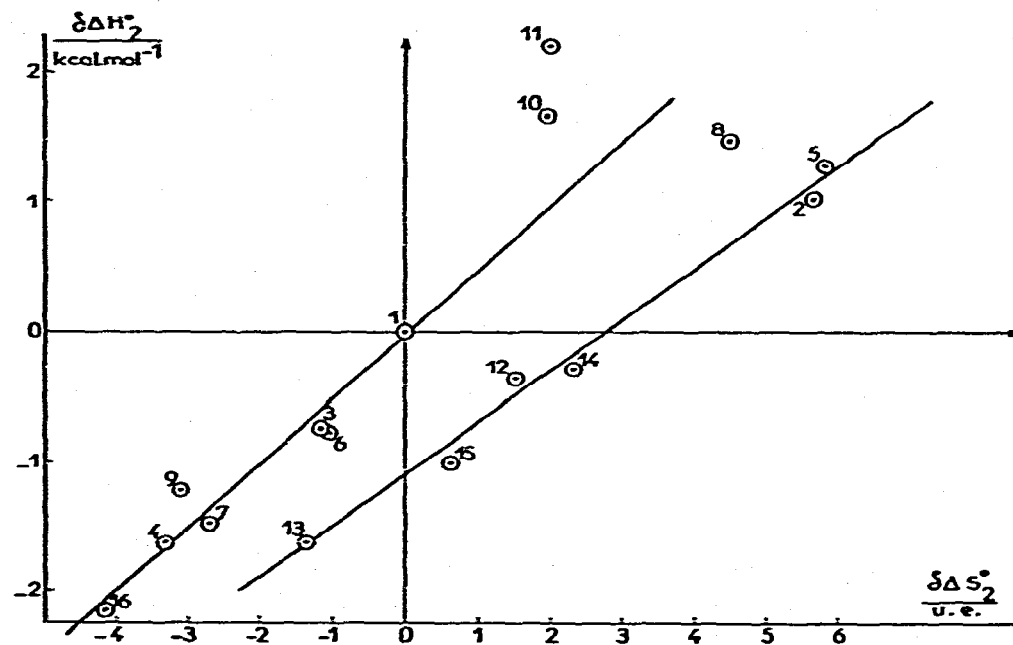


Fig. 5. Relation linéaire enthalpies-entropies de complexation  $\delta\Delta H_2^{\circ} = f(\delta\Delta S_2^{\circ})$ .

Les numéros caractérisant les points sur les figures ont la signification suivante : 1 = P; 2 = 2MP; 3 = 3MP; 4 = 4MP; 5 = 2EP; 6 = 3EP; 7 = 4EP; 8 = 2P<sub>r</sub>P; 9 = 3AP; 10 = 3BP; 11 = 3CP; 12 = 2,3DMP; 13 = 2,4DMP; 14 = 2,5DMP; 15 = 2,6DMP; 16 = 3,4DMP; 17 = 3,5DMP; 18 = 3IP; 19 = 2AP; 20 = 4AP; 21 = 2,3,6TMP. Abréviations : P = pyridine; M = méthyl; E = éthyl; P<sub>r</sub> = propyl; A = amino; B = bromo; C = chloro; I = iodo; D = di; T = tri.

L'influence des phénomènes de résonance<sup>22</sup> à laquelle il a été fait appel à cette occasion<sup>46</sup> ne serait donc pas significative vis à vis de la complexation.

Il est par contre possible d'examiner ici la signification pratique du paramètre  $\beta_c$ , que Hepler différencie théoriquement<sup>21</sup> du paramètre constant

$$\beta_i = \frac{\delta\Delta H^\circ}{\delta\Delta S^\circ} \quad [14]$$

de Leffler<sup>3</sup>.

Pour la première étape de complexation (Fig. 3), on trouve une valeur de  $\beta_c$  voisine de 450 K, donc différente de la température  $T$  à laquelle ont lieu les expériences. Cependant, la droite définie par l'équation [11] passant par l'origine des ordonnées, le terme  $\delta\Delta H_{i \text{ int}}^\circ(1 + \gamma)$  est alors nul et l'on pourrait aussi bien traduire son expression par

$$\delta\Delta H_i^\circ = \beta_c \cdot \delta\Delta S_i^\circ \equiv \beta_i \cdot \delta\Delta S_i^\circ \quad [15]$$

Il semble donc que dans ce cas  $\beta_i$  soit assimilable à  $\beta_c$  et différent de  $T$ .

Pour la deuxième étape de complexation (Fig. 4), la valeur de  $\beta_c$  est trouvée voisine de 300 K, équivalant ainsi approximativement à la température  $T$  (298,16 K). La droite ne passe pas rigoureusement par l'origine des ordonnées, mais son tracé en est peu éloigné si l'on tient compte des incertitudes expérimentales affectant  $\delta\Delta H_{1,2}^\circ$  et  $\delta\Delta S_{1,2}^\circ$ .

Dans ce cas,  $\beta_i$  serait donc encore assimilable à  $\beta_c$ , mais cette fois égal à  $T$ .

La relation (15) pourrait par conséquent n'être qu'un cas particulier de l'équation générale (11), le fait que  $\beta_i$  ou  $\beta_c$  soit égal à  $T$  relevant d'autres facteurs, tels que le type de la réaction ou la nature de la molécule de référence considérée, comme d'autres auteurs l'ont d'ailleurs déjà suggéré<sup>57,58</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940.
- 2 R. W. Taft Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley and Sons, New York, 1956.
- 3 J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, New York, 1963.
- 4 O. Exner, dans N. B. Chapman et J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, 1972.
- 5 L. Avedikian, *Bull. Soc. Chim.*, (1966) 2570; (1967) 254.
- 6 C. T. Mortimer et K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1731.
- 7 A. Fischer, W. J. Galloway et J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3591.
- 8 E. Gonzalez, R. Jacquier et coll., *Bull. Soc. Chim.*, (1968) 5006, 5009, 5017.
- 9 J. J. Christensen, D. E. Smith, M. D. Slade et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 35.
- 10 P. D. Bolton et F. M. Hali, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 259, 1047; (1970) 1247.
- 11 W. Van de Poel et P. J. Sloopmaekers, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 79 (1970) 223.
- 12 W. Van de Poel, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 80 (1971) 401.
- 13 I. R. Bellobono et M. A. Monetti, *J. Chem. Soc. Perkin*, (1973) 790.
- 14 M. R. Chakrabarty, C. S. Handloser et M. W. Mosher, *J. Chem. Soc. Perkin*, (1973) 938.
- 15 C. L. Liotta, E. M. Perdue et H. P. Hopkins, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7308.
- 16 M. J. S. Dewar et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3539, 3541, 3546; 93 (1971) 4187.
- 17 F. Paradejordi, *Cah. Phys.*, 158/159 (1963) 1.

- 18 L. G. Hepler, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3089.
- 19 J. W. Larson et L. G. Hepler, dans J. F. Coetzee et C. D. Ritchie (Eds.), *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- 20 P. D. Bolton et L. G. Hepler, *Quart. Rev.*, 25 (1971) 521.
- 21 L. G. Hepler, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2803.
- 22 L. D. Hansen et L. G. Hepler, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1030.
- 23 G. Berthon, O. Enea et K. Hounghbossa, *C.R. Acad. Sci. C*, 273 (1971) 1140.
- 24 O. Enea, K. Hounghbossa et G. Berthon, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1585.
- 25 O. Enea et G. Berthon, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 579.
- 26 G. Berthon, O. Enea et E. M'Foundou, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 2967.
- 27 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 433.
- 28 G. Berthon, O. Enea et K. Hounghbossa, *Thermochim. Acta*, 9 (1974) 379.
- 29 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 25.
- 30 O. Enea, G. Berthon et K. Hounghbossa, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 1959.
- 31 S. J. Ashcroft et C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London, 1970.
- 32 J. J. Christensen et R. M. Izatt, *Handbook of Metal Ligand Heats*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 33 M. S. Sun et D. G. Brewer, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2729.
- 34 Y. Bokra et G. Berthon, *J. Chim. Phys.*, 3 (1972) 414, 421; 7/8 (1972) 1159, 1165; 10 (1972) 1555.
- 35 E. M'Foundou, K. Hounghbossa et G. Berthon, *C.R. Acad. Sci. C*, 274 (1972) 832.
- 36 G. Berthon, O. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 441, 449.
- 37 O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 47.
- 38 K. Hounghbossa, G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 215, 309.
- 39 M. J. Blais et G. Berthon, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 2969.
- 40 E. M'Foundou et G. Berthon, *Analisis*, 2 (1973-74) 658.
- 41 K. Hounghbossa et G. Berthon, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 2418.
- 42 G. Berthon et O. Enea, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 2793.
- 43 K. Hounghbossa, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 415.
- 44 G. Berthon et K. Hounghbossa, *C.R. Acad. Sci. C*, 280 (1975) 823.
- 45 O. Enea, M. J. Blais et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 29.
- 46 Y. Fuseau, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, sous presse.
- 47 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 479.
- 48 R. J. Bruehlmann et F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1401.
- 49 W. J. Peard et R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1593.
- 50 M. Molina et S. Tabak, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 2985.
- 51 F. Marsicano et R. D. Hancock, *NIM Johannesburg*, Report No. 1629, 1974.
- 52 R. K. Murmann et F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3484.
- 53 S. J. Ashcroft et C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London, 1970.
- 54 D. G. Brewer, P. T. T. Wong et M. C. Sears, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3137.
- 55 P. T. T. Wong et D. G. Brewer, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4589.
- 56 K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1725.
- 57 P. D. Bolton et F. M. Hall, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 259.
- 58 P. D. Bolton, F. M. Hall et J. Kudrynski, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 1541.