

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

I. COMPLEXES DE L'ORTHOPHÉNANTHROLINE, DE LA 5-MÉTHYLORTHOPHÉNANTHROLINE  
ET DE LA 5-PHÉNYLORTHOPHÉNANTHROLINE; INFLUENCE DE LA NATURE DES  
GROUPEMENTS SUBSTITUANTS

G. BERTHON, O. ENEA et Y. BOKRA

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

(Recu le 31 janvier 1972)

### ABSTRACT

Continuing the work on the calculation of the stability constants for the complexes of orthophenanthroline (P) and its derivatives, with certain metals<sup>1</sup>, a direct calorimetric study allowed the determination of the corresponding standard enthalpies and entropies of formation.

The experiments were performed using a LKB 8700-2 calorimeter, at 25°C, in a solvent mixture of water-ethanol (50:50 w/w). The ionic strength was maintained with 0.1M potassium nitrate.

The thermodynamic quantities determined in this way permitted a deeper discussion of the influence of the nature of the substituent groups on the complexing capabilities of the 5-methylorthophenanthroline (5-MP) and the 5-phenylorthophenanthroline (5-PP) derivatives, compared to the parent molecule.

### SOMMAIRE

Faisant suite aux travaux concernant le calcul des constantes de stabilité des complexes de l'orthophénanthroline (P) et de ses dérivés avec certains métaux<sup>1</sup>, une étude calorimétrique directe a permis de déterminer les enthalpies et les entropies standards de formation correspondantes.

Les expériences ont été effectuées au moyen d'un calorimètre LKB 8700-2, à 25°C, dans un solvant mixte eau-éthanol à 50% en poids. La force ionique était assurée par du nitrate de potassium 0,1M.

Les grandeurs thermodynamiques ainsi déterminées ont permis une discussion plus approfondie de l'influence de la nature des groupements substituants sur les aptitudes à la complexation des dérivés 5-méthylorthophénanthroline (5-MP) et 5-phénylorthophénanthroline (5-PP), relativement à la molécule mère.

### INTRODUCTION

Nous avons récemment étudié au laboratoire<sup>1</sup> la complexation de certains ions métalliques ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ...) par l'orthophénanthroline et ses dérivés, au

moyen d'une méthode statopotentiométrique. Il est alors apparu que la connaissance des seules enthalpies libres standards de complexation (proportionnelles aux logarithmes des constantes de stabilité ainsi calculées) était insuffisante pour élucider les influences des divers groupements substituants sur les aptitudes à la complexation des dérivés impliqués.

Nous avons donc jugé utile d'entreprendre une étude calorimétrique directe, afin de déterminer les enthalpies standards de réaction correspondantes. L'évolution de ces grandeurs doit en effet permettre de mieux aiguiller la discussion relative aux effets des groupements substituants sur les stabilités des complexes engendrés par les dérivés 5-MP et 5-PP, comparativement à la molécule mère.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les expériences ont été effectuées à 25°C, au moyen d'un ensemble calorimétrique de précision pour titrage LKB 8700-2. La force ionique était assurée par du nitrate de potassium 0,1 M, dans un solvant mixte eau-éthanol à 50% en poids.

La 5-MP et la 5-PP étaient de marque Serlabo, qualité pour analyses; le nitrate de potassium Merck pour analyses; tous les autres produits, Prolabo pour analyses. Les cations métalliques ont été dosés par une méthode complexométrique appropriée<sup>2</sup>.

Le coordinat était injecté dans le vase à réaction contenant la solution d'ion métallique, par l'intermédiaire d'une burette à piston Prolabo de 10 ml, avec lecture numérique, dont la précision absolue était de 0,01 ml.

Les concentrations globales de coordinat et d'ion métallique  $C_A$  et  $C_B$  employées étaient fixées au préalable par un calcul effectué sur ordinateur IBM 1620<sup>3</sup>: en utilisant les constantes de stabilité déjà connues<sup>1</sup>, les grandeurs  $C_A$  et  $C_B$  étaient en effet choisies de telle sorte que les valeurs correspondantes des concentrations en coordinat à l'équilibre [A] soient réparties de manière sensiblement régulière entre 0 et  $N$  sur la courbe de formation  $\{\bar{n}, p[A]\}$  du système considéré.

Ce procédé permet d'obtenir une description expérimentale complète et précise de la complexation du système étudié, même lorsque le nombre de points expérimentaux est relativement restreint.

Notons que la grande stabilité et le faible produit de solubilité de la plupart des complexes étudiés a occasionné l'emploi de concentrations  $C_A$  et  $C_B$  relativement faibles. La précision relative des mesures de chaleur a néanmoins été trouvée dans ces conditions égale à  $\pm 0,5\%$ .

La chaleur absorbée  $Q$  est en effet accessible expérimentalement<sup>4</sup> en mesurant l'accroissement de température ( $T_f - T_i$ ) de la phase introduite dans le vase à réaction ( $i$  et  $f$  représentant, respectivement, les états initial et final), d'après la relation

$$Q = C(T_f - T_i) \quad (1)$$

où  $C$  est la capacité calorifique totale de ce dernier, phase réactive incluse.

La valeur de  $Q$ , corrigée des chaleurs de dilution, est cependant plus générale-

ment rapportée à une mole de groupe central, sous la forme de l'enthalpie moyenne de formation d'une mole complexée

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q}{C_B V} = \frac{\sum_1^N \Delta H_n \beta_n [A]^n}{\sum_0^N \beta_n [A]^n} = \sum_1^N \Delta H_n x_n \quad (2)$$

$V$  représentant le volume en ml de la phase introduite dans le vase à réaction,  $\Delta H_n$  l'enthalpie globale de formation d'un complexe de type  $BA_n$ ,  $\beta_n$  sa constante globale de stabilité et  $x_n$  son degré de formation.

Les paires de données ( $\overline{\Delta H}$ ,  $[A]$ ) ainsi obtenues ont finalement permis le calcul des enthalpies  $\Delta H_n$  sur ordinateur IBM 1620, au moyen d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés<sup>3</sup>.

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

Coordinat	$V(ml)$	$C_A$ ( $mol.dm^{-3}$ )	$C_B \times 10^4$ ( $mol.dm^{-3}$ )	$[A]$ ( $mol.dm^{-3}$ )	$Q(cal)$	$\overline{\Delta H}$ ( $cal.mol^{-1}$ )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ ( $cal.mol^{-1}$ )
Complexes de l'ion $Cd^{2+}$							
P	95	0	5,000	0	0	0	0
	95,5	$2,618 \times 10^{-4}$	4,974	$1,723 \times 10^{-6}$	0,1367	2878	2854
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	4,948	$4,148 \times 10^{-6}$	0,2778	5848	5737
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	4,897	$2,689 \times 10^{-5}$	0,5323	11206	11124
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	4,847	$2,206 \times 10^{-4}$	0,6787	14289	13981
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	4,750	$1,110 \times 10^{-3}$	0,7116	14981	14879
	95	0	1,000	0	0	0	0
	95,5	$5,236 \times 10^{-5}$	0,995	$1,674 \times 10^{-6}$	0,2599	2736	2780
	96	$1,042 \times 10^{-4}$	0,990	$3,956 \times 10^{-6}$	0,5330	5611	5561
	97	$2,062 \times 10^{-4}$	0,979	$1,900 \times 10^{-5}$	0,9658	10071	10431
	98	$3,061 \times 10^{-4}$	0,969	$7,355 \times 10^{-5}$	1,1972	12602	12714
100	$5,061 \times 10^{-4}$	0,950	$2,414 \times 10^{-4}$	1,3176	13870	14061	
5-MP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$2,189 \times 10^{-6}$	0,3013	3172	3177
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$4,806 \times 10^{-6}$	0,5966	6280	6237
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$9,279 \times 10^{-6}$	0,8673	9130	9190
	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$2,016 \times 10^{-5}$	1,1371	11969	11981
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$6,127 \times 10^{-5}$	1,3736	14459	14449
	101	$2,970 \times 10^{-3}$	9,406	$2,669 \times 10^{-4}$	1,5179	15978	15958
5-PP	95	0	6,316	0	0	0	0
	96	$3,672 \times 10^{-4}$	6,250	$5,182 \times 10^{-6}$	0,1901	3168	3131
	97	$7,268 \times 10^{-4}$	6,186	$1,485 \times 10^{-5}$	0,3574	5957	6146
	98	$1,079 \times 10^{-3}$	6,122	$4,991 \times 10^{-5}$	0,5260	8764	8884
	99	$1,424 \times 10^{-3}$	6,061	$2,525 \times 10^{-4}$	0,5983	9972	10162
	100	$1,762 \times 10^{-3}$	6,000	$5,800 \times 10^{-4}$	0,6315	10525	10350
	101	$2,094 \times 10^{-3}$	5,941	$9,168 \times 10^{-4}$	0,6502	10837	10403

TABLEAU I (cont'd.)

Coordinat	V(ml)	$C_A$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	$C_B \times 10^4$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	[A] (mol.dm <sup>-3</sup> )	Q(cal)	$\overline{\Delta H}$ (cal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal.mol <sup>-1</sup> )
Complexes de l'ion Zn <sup>2+</sup>							
P	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$6,769 \times 10^{-7}$	0,3362	3539	3543
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$1,741 \times 10^{-6}$	0,6769	7125	7096
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$3,637 \times 10^{-6}$	1,0049	10578	10553
	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$7,819 \times 10^{-6}$	1,2934	13615	13795
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$2,296 \times 10^{-5}$	1,5964	16804	16670
5-MP	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$7,247 \times 10^{-7}$	0,3558	3745	3748
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$1,600 \times 10^{-6}$	0,7229	7610	7595
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$3,047 \times 10^{-6}$	1,0892	11465	11429
	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$6,367 \times 10^{-6}$	1,4290	15042	15137
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$1,977 \times 10^{-5}$	1,7540	18463	18516
5-PP	101	$2,970 \times 10^{-3}$	9,406	$1,943 \times 10^{-4}$	1,9649	20683	20583
	95	0	6,316	0	0	0	0
	96	$3,672 \times 10^{-4}$	6,250	$1,733 \times 10^{-6}$	0,2272	3786	3781
	97	$7,268 \times 10^{-4}$	6,186	$4,366 \times 10^{-6}$	0,4370	7283	7318
	98	$1,079 \times 10^{-3}$	6,122	$1,151 \times 10^{-5}$	0,6368	10613	10602
	99	$1,424 \times 10^{-3}$	6,061	$4,592 \times 10^{-5}$	0,8041	13402	13315
Complexes de l'ion Ni <sup>2+</sup>	100	$1,762 \times 10^{-3}$	6,000	$1,686 \times 10^{-4}$	0,9081	15136	15111
	101	$2,094 \times 10^{-3}$	5,941	$4,130 \times 10^{-4}$	0,9496	15826	15911
	P	95	0	5,000	0	0	0
	95,5	$2,518 \times 10^{-4}$	4,974	$2,232 \times 10^{-7}$	0,2292	4825	4845
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	4,948	$5,947 \times 10^{-7}$	0,4656	9802	9657
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	4,897	$3,272 \times 10^{-6}$	0,9100	19159	18998
5-MP	98	$1,531 \times 10^{-3}$	4,847	$1,026 \times 10^{-4}$	1,2580	26484	26117
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	4,750	$1,077 \times 10^{-3}$	1,2630	26590	26513
	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$2,233 \times 10^{-7}$	0,4606	4849	4847
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$5,952 \times 10^{-7}$	0,9192	9676	9662
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$1,344 \times 10^{-6}$	1,3539	14252	14410
5-PP	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$3,293 \times 10^{-6}$	1,7860	18800	19026
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$1,158 \times 10^{-5}$	2,1934	23089	23419
	95	0	10,000	0	0	0	0
	96	$5,208 \times 10^{-4}$	9,896	$3,594 \times 10^{-7}$	0,4931	5190	5186
	97	$1,031 \times 10^{-3}$	9,794	$8,834 \times 10^{-7}$	0,9700	10211	10243
	98	$1,531 \times 10^{-3}$	9,694	$1,957 \times 10^{-6}$	1,4527	15292	15263
5-PP	99	$2,020 \times 10^{-3}$	9,596	$5,260 \times 10^{-6}$	1,9420	20442	20385
	100	$2,500 \times 10^{-3}$	9,500	$2,113 \times 10^{-5}$	2,4366	24658	25706
	101	$2,970 \times 10^{-3}$	9,406	$2,010 \times 10^{-4}$	2,7887	29355	29347
	95	0	6,316	0	0	0	0
	96	$3,672 \times 10^{-4}$	6,250	$1,881 \times 10^{-6}$	0,3352	5586	5582
	97	$7,268 \times 10^{-4}$	6,186	$5,690 \times 10^{-6}$	0,6583	10971	11008
5-PP	98	$1,079 \times 10^{-3}$	6,122	$1,284 \times 10^{-5}$	0,9827	16377	16335
	99	$1,424 \times 10^{-3}$	6,061	$2,919 \times 10^{-5}$	1,2971	21618	21553
	100	$1,762 \times 10^{-3}$	6,000	$9,811 \times 10^{-5}$	1,5636	26059	26020
	101	$2,094 \times 10^{-3}$	5,941	$3,495 \times 10^{-4}$	1,6478	27462	27583

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

## RÉSULTATS

Pour chacun des trois coordinats envisagés, les valeurs expérimentales relatives à la complexation des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont groupées dans un même tableau. Nous avons ainsi successivement consigné dans le Tableau I, le volume de la phase réactive, les concentrations  $C_A$ ,  $C_B$  et  $[A]$ , les chaleurs mesurées  $Q$  et les enthalpies de complexation  $\Delta H$  des trois cations métalliques étudiés.

Les valeurs des enthalpies standards globales calculées au moyen de ces données, affectées de leurs écarts types, sont rassemblées dans le Tableau II, ainsi que les enthalpies libres et entropies standards globales correspondantes provenant à la fois des premières et les constantes de stabilité préalablement déterminées<sup>1</sup>. Ce dernier tableau se rapporte à un seul cation métallique, de sorte que l'on peut apprécier les influences affectant un même type de complexe, dues aux propriétés de chacun des coordinats engagés.

TABLEAU II  
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXATIONS\* DES IONS  
 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ET  $\text{Ni}^{2+}$

Coordinat	$-\Delta H_1$ ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$\Delta S_3$	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$
				(cal.deg <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )			(kcal.mol <sup>-1</sup> )		
Complexes de l'ion $\text{Cd}^{2+}$									
P	5,37±0,13	11,20±0,26	15,18±0,33	7,0	11,8	17,0	7,47	14,71	20,24
5-MP	6,26±0,08	11,73±0,14	16,57±0,15	3,4	9,1	13,2	7,26	14,45	20,50
5-PP	5,50±0,17	10,50±0,19		4,9	10,0		6,98	13,49	
Complexes de l'ion $\text{Zn}^{2+}$									
P	6,67±0,10	13,93±0,33	18,63±0,41	5,0	5,7	12,7	8,15	15,65	22,43
5-MP	6,86±0,06	15,04±0,13	20,87±0,12	3,6	2,3	5,7	7,95	15,73	22,57
5-PP	6,84±0,06	12,10±0,09	16,69±0,12	2,3	9,3	12,6	7,52	14,87	20,44
Complexes de l'ion $\text{Ni}^{2+}$									
P	9,23±0,09	18,39±0,27	26,56±0,29	-1,4	-4,7	-8,1	8,82	16,98	24,13
5-MP	10,09±0,04	18,96±0,09	29,96±0,12	-5,5	-8,1	-22,5	8,44	16,53	23,26
5-PP	9,65±0,04	18,46±0,17	28,20±0,12	-6,4	-13,5	-24,9	7,74	14,43	20,79

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

On trouvera enfin dans la dernière colonne de droite du Tableau I, les valeurs moyennes  $\Delta H$  recalculées à partir des enthalpies standards globales obtenues, ce qui permet d'apprécier la cohérence de l'ensemble de nos résultats.

## DISCUSSION

Si l'on compare les valeurs des enthalpies de complexation qui expriment en fait les solidités des liaisons contractées, on constate dans l'ensemble, qu'elles diminuent algébriquement dans l'ordre 5-PP > P > 5-MP.

Ceci montre que la somme des effets électriques (inductif et mésomère) dus au groupement méthyl de la 5-MP tend à augmenter l'aptitude de l'atome d'azote

correspondant à mettre en commun un doublet libre. Inversement d'ailleurs, le groupement phényl de la 5-PP a tendance, bien que l'influence en soit moins sensible (surtout en ce qui concerne le nickel), à diminuer cette aptitude; pour cette raison vraisemblablement, le troisième complexe de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  ne se forme pas dans le domaine de concentrations étudié.

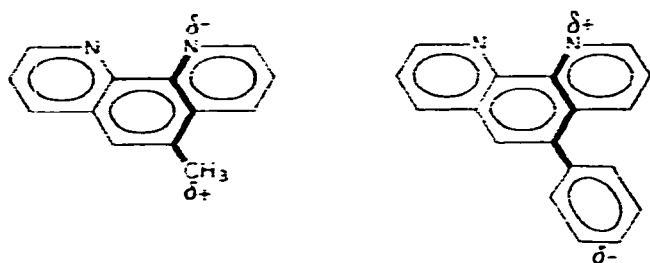
Il a en effet été reconnu<sup>5</sup> que les effets purement polaires, produits par les influences inductives et de résonance des groupements substituants, affectent les enthalpies de réaction, mais non les entropies.

En corrélation avec cette propriété, il est d'ailleurs remarquable de constater que, bien que la règle de parallélisme<sup>6</sup> entre basicité et stabilité des complexes formés par cette même série de coordinats n'ait pas été vérifiée<sup>1</sup>, on constate ici un parallélisme très net entre la basicité et l'aptitude à la complexation, que traduit l'enthalpie réactionnelle correspondante.

En outre, les groupements substituants peuvent a priori exercer leur influence selon deux types d'effets, qui affectent à la fois les enthalpies et les entropies de complexation : les effets stériques relatifs à la réaction proprement dite, et les effets de solvant qui proviennent des interactions soluté-solvant<sup>5</sup>.

Dans notre cas, ces effets doivent être moins influents sur les enthalpies que sur les entropies, puisque les évolutions assez nettes des enthalpies s'expliquent assez bien par des effets purement polaires.

Discutons donc les variations constatées des entropies. La position 5 des groupements méthyl ou phényl étant relativement éloignée des atomes d'azote donnant lieu à la réaction, on peut légitimement penser qu'aucun empêchement stérique notable n'affecte l'approche des cations métalliques. Cependant, les effets polaires induits par les groupements méthyl et phényl provoquent, dans les molécules



intéressées, une certaine tension suivant l'axe transversal que forment les liaisons entre ces groupements et l'atome d'azote qui leur est le plus proche. Les complexes engendrés par la 5-MP et la 5-PP seraient donc ainsi plus « contraints » que ceux formés par l'orthophénantroline.

L'évolution observée des entropies de réaction, qui sont plus élevées pour la molécule mère que pour ses dérivés, semble confirmer cette hypothèse.

Du point de vue des interactions soluté-solvant d'autre part, il est possible que la présence des groupements substituants dans l'édifice complexe solvaté confère à ce dernier une forme plus « compacte » tendant aussi à diminuer l'entropie de réaction.

On remarque enfin à l'examen du Tableau II, que les entropies de complexation de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  sont nettement négatives, contrairement à celles des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Les trois cations métalliques ayant la même coordination maximum 6, il semble que le complexe aqueux qu'ils forment dans le solvant avant l'addition de coordinaat soit du type  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et que la formation de complexes avec les coordinaats P, 5-MP et 5-PP implique l'expulsion d'un même nombre de molécules d'eau.

On pourrait donc en déduire à priori que la deuxième sphère de solvatation du complexe de  $\text{Ni}^{2+}$  est plus ordonnée que celles des complexes des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Ceci est probablement dû à la structure électronique de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , qui provoque un renforcement des liaisons avec les molécules du solvant environnant.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions la firme LKB (Suède) et particulièrement son représentant à Paris M. Miserey, pour le prêt de l'ensemble calorimétrique LKB 8700, qui nous a permis d'exécuter la partie expérimentale de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y. Bokra et G. Berthon, *J. Chim. Phys.*, 3 (1971) 421.
- 2 G. Schwarzenbach, *Complexometric titrations*, 1 vol., Methuen, London, 1957.
- 3 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 479.
- 4 H. J. V. Tyrrell et A. E. Beezer, *Thermometric Titrimetry*, 1 vol., Chapman and Hall, London, 1968.
- 5 K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1725.
- 6 A. A. Schilt, *Analytical applications of 1,10 phenanthroline and related compounds*, 1 vol., Pergamon Press, London, 1969.