

ÉTUDE DES COMPLEXES DE L'ARGENT (I) AVEC DIVERSES MOLÉCULES AZOTÉES DANS L'ACÉTONITRILE

H. MAGHRAOUI, M. DACHRAOUI

*Laboratoire de chimie analytique, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en juillet 1991, accepté en janvier 1992)

RÉSUMÉ

Nous avons étudié par potentiométrie à courant nul les constantes de stabilité des complexes que forme l'argent (I) avec diverses hétérocycles azotés dans l'acétonitrile, solvant où l'argent (I) est stable. Leur détermination a été effectuée par trois méthodes : une méthode graphique qui a permis une détermination approchée ainsi que l'ordre supérieur du complexe et deux méthodes de calcul statistique utilisant deux programmes TOT et MINIQAD qui ont permis une exploitation des mesures.

ABSTRACT

The formation constants of Ag^+ complexes with some nitrogen heterocycles compounds have been determined by potentiometric measurements at 25°C in acetonitrile solvent, where the silver (I) is stable. These constant values have been determined by three methods : one graphical method that can determine approximately these values and the superior order of these complexes and two methods of statistic calculation using two programs : TOT and MINIQAD. These last methods give a better precision.

INTRODUCTION

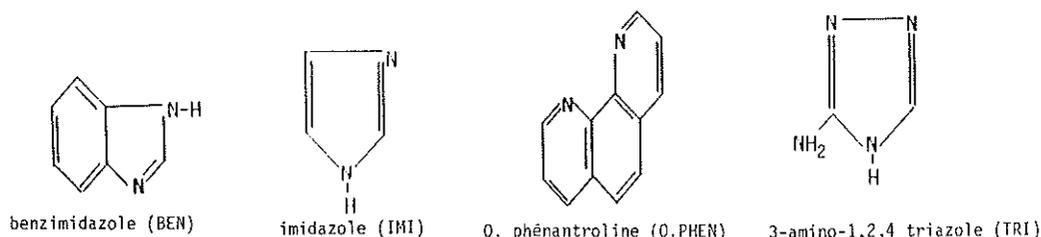
Dans les solutions organiques, l'argent (I) forme des complexes incolores mais électroactifs. Les méthodes électroanalytiques sont donc les méthodes de choix pour déterminer leurs stabilités. Nous nous proposons dans ce présent travail l'étude des complexes que forment l'argent (I) avec diverses hétérocycles azotés par potentiométrie à courant nul (Réf. 1, 2). L'acétonitrile est choisi comme solvant parce que peu d'études de complexes de l'argent (I) avec les composés azotés ont été réalisées dans ce solvant. Trois méthodes ont été utilisées afin de déterminer les constantes de formation : d'abord une méthode graphique dite de DE FORD et HUME (Réf. 3) qui a permis une détermination approchée des valeurs de ces constantes, ces valeurs ont été affinées par deux autres méthodes se basant sur un calcul statistique utilisant ainsi deux programmes différents : TOT : La méthode de simulation de courbes (Réf. 4).
MINIQAD : La méthode de régression polynomiale (Réf. 5).

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'acétonitrile utilisé (Fluka, pureté 99 %) a été purifié selon la technique décrite par Coetzee et Cunningham (Réf. 6). La qualité de la purification a été caractérisée par la mesure du courant résiduel en voltampérométrie cyclique à une électrode de platine.

L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de tétrabutylammonium (T.B.A.P) 0,1 M (produit FLUKA). La force ionique de la solution est de l'ordre de 0,1 (à 25°C).

La solution incolore et limpide de l'Argent (I) est préparée à partir de quantité AgNO_3 (produit FLUKA) dissoute dans une solution de T.B.A.P de molarité 0,1. Les ligands utilisés sont des hétérocycles azotés soit monodentés (le benzimidazole, l'imidazole) ou bidentés (le 3-amino-1,2,4 triazole, l'O.phénantroline). Ces ligands ont pour formules :



Généralement on utilise une concentration de ligand (L) 100 fois celle du métal, elle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, ce qui correspond à un rapport $[\text{Ag}^+]/[\text{L}] = 100$.

L'électrode indicatrice utilisée est une électrode d'argent type Schott Mainz (référence : Ag 110).

L'électrode de référence choisie est une électrode Ag^+/Ag (Réf. 7). Elle est du type Tacussel (référence : RDJ/10) formée de deux compartiments séparés, le premier contient un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent 0,1 M dans le T.B.A.P 0,1 M, le second contient l'électrolyte support seul T.B.A.P 0,1 M.

Les mesures potentiométriques sont effectuées dans une cellule à double paroi (type ProLabo) maintenue à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ grâce à un thermostat à circulation d'eau. Le potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre (Tacussel, ISIS 20.000) ; l'incertitude de la mesure est de 0,1 mV. Les solutions des réactifs titrants sont ajoutées à l'aide d'une burette automatique (Metrohm, Dosimat 535).

Les courbes potentiométriques sont tracées à l'aide d'un potentiographe (Metrohm E 536).

Pour chaque ligand nous avons enregistré trois courbes de titrage potentiométrique. Les calculs ont été effectués sur un microordinateur IBM PS2 30 muni d'un traceur de courbe Gould Colorwriter 6120.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II. 1. Etalonnage de l'électrode indicatrice

La figure 1 représente la courbe d'étalonnage de l'électrode indicatrice d'argent. En effet on a porté la variation du potentiel d'équilibre de l'électrode en fonction du logarithme décimal de la concentration des ions Ag^+ progressivement ajoutés par la burette automatique. Cette variation du potentiel est linéaire dans le domaine de concentration décrit, la pente observée étant égale à 0,0595 V. Ceci montre le comportement Nernstien de l'électrode indicatrice dans le domaine de concentration décrit.

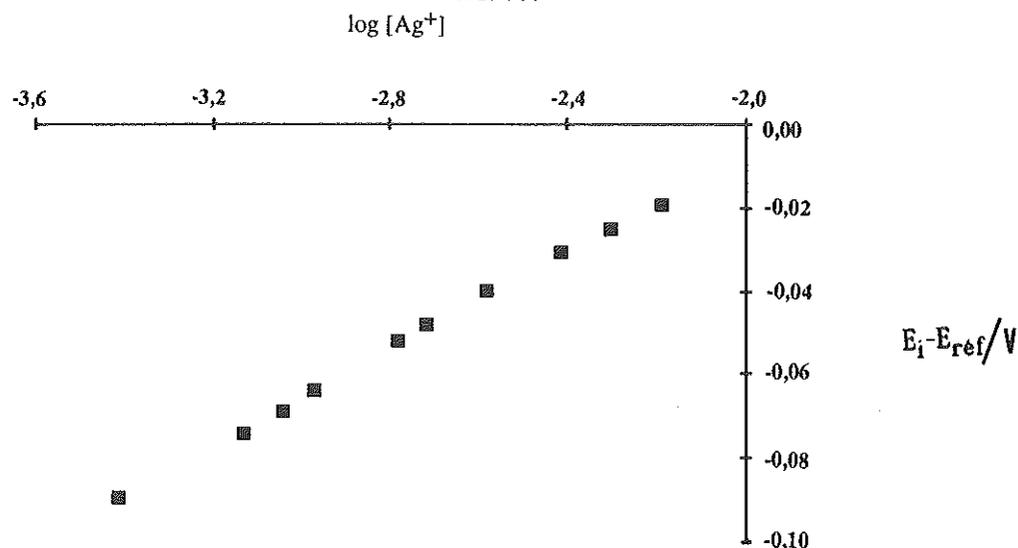


Figure 1 : Variation du potentiel (E_i) d'une électrode d'argent en fonction de la concentration en Ag^+ (température 25°C, force ionique 0,1 M).

II. 2. Les courbes de titrage

D'une manière générale les courbes obtenues par enregistrement du potentiel ont été étudiées par la méthode de Gran (Réf. 8) afin de vérifier la quantité de la réaction et déterminer le point équivalent. Cette méthode consiste à porter la concentration de Ag(I) libre en solution en fonction du volume de ligand ajouté V_i : $[\text{Ag(I)}] = f(V_i)$. Par ailleurs, on peut calculer en tout point de la courbe de titrage la concentration du métal libre en solution à partir de l'équation de Nernst. La concentration en ligand est déterminée par pesée et vérifiée d'après les courbes de titrages de l'argent (1).

La figure 2 représente la courbe de titrage potentiométrique de 25 ml d'une solution de nitrate d'argent de molarité $6,83 \cdot 10^{-4}$ M ainsi que son traitement

par la méthode de GRAN par une solution d'O.phénantroline (O.PHEN) de concentration $2,01 \cdot 10^{-2}$ M.

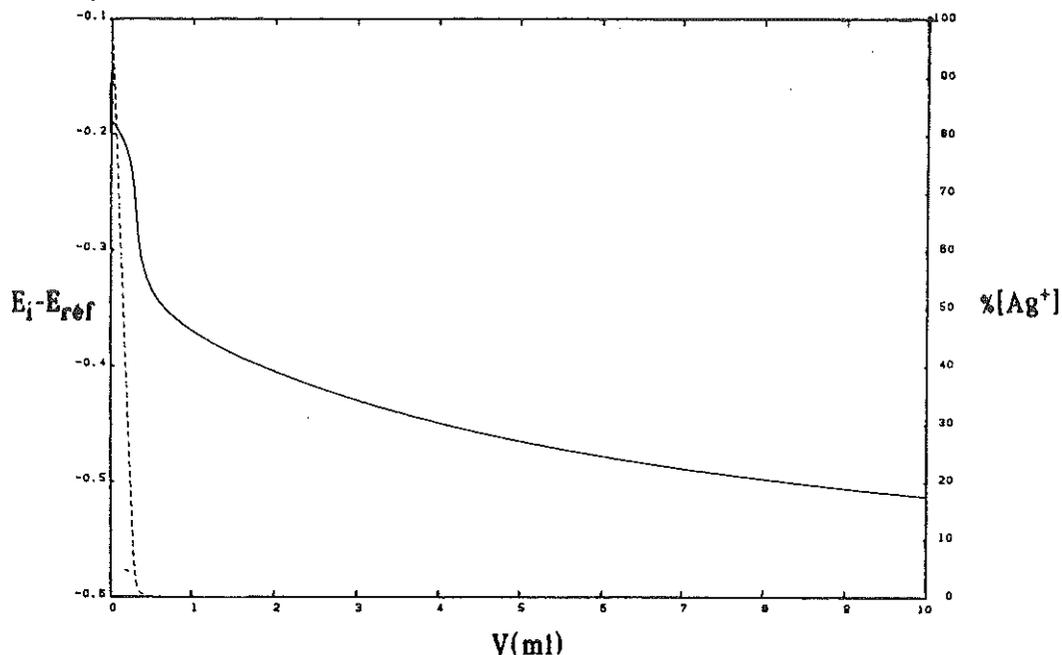


Figure 2 : Courbe de titrage du nitrate d'argent ($6,8 \cdot 10^{-4}$ M) par l'O.phénantroline ($2 \cdot 10^{-2}$ M).

- 1- Variation du potentiel Ag/Ag^+
- 2- Variation de la concentration de l'argent (I) non complexé.

L'observation de la courbe de complexation de l'argent (I) avec l'orthophénantroline montre que la réaction est quantitative ; ainsi on peut déduire le point équivalent qui correspond au complexe d'ordre 1 d'où la stoechiométrie 1:1. Le volume du point équivalent est égale à 0,85 ml, on déduit ainsi la concentration exacte du ligand soit de $2,00 \cdot 10^{-2}$ M.

II. 3. Détermination approchée des constantes de formation par la méthode de DE FORD et HUME

II. 3. 1. Rappel de la méthode

Lorsque seuls des complexes mononucléaires (ML_j) (Réf. 9, 10) se forment à partir de la réaction d'un ion métallique M (de concentration initiale C_M) et d'un ou plusieurs ligands L (de concentration C_L), la fonction de Fronaeus (Réf. 11) définie par :

$$F_0 = \frac{C_M}{[M]_f} \quad [1]$$

$[M]_f$: Concentration du métal libre en solution

F_0 prend la forme :

$$F_0 = \frac{V_0}{(V_0 + V_i)} \cdot \frac{C_M}{[M]_i} = \sum_{j=0}^N \beta_j [L]_i^j \quad [2]$$

Dans cette expression, V_0 et V_i représentent respectivement le volume initial de la solution de l'ion métallique et celui de la solution du ligand ajouté, β_j est la constante apparente cumulative de formation du complexe ML_j .

On définit ensuite les autres fonctions :

$$F_{1,i}(L) = \frac{F_{0,i}(L) - \beta_0}{[L]_i} = \beta_1 + \beta_2 [L]_i + \beta_3 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-1} \quad [3]$$

$$F_{2,i}(L) = \frac{F_{1,i}(L) - \beta_1}{[L]_i} = \beta_2 + \beta_3 [L]_i + \beta_4 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-2} \quad [4]$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$F_{N-1,i}(L) = \frac{F_{N-2,i}(L) - \beta_{N-2}}{[L]_i} = \beta_{N-1} + \beta_N [L]_i \quad [5]$$

$$F_{N,i}(L) = \frac{F_{N-1,i}(L) - \beta_{N-1}}{[L]_i} = \beta_N \quad [6]$$

L'exploitation de ces fonctions de Fronaeus F_j permet de déterminer la valeur de la constante apparente cumulative β_j qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la fonction F_j et la valeur de β_{j+1} qui correspond à la pente de la même fonction :

$$\left(\frac{\partial F_j}{\partial [L]} \right)_{[L]=0} = \beta_{j+1} \quad [7]$$

La fonction F_{N-1} est une droite d'équation $\beta_{N-1} + \beta_N [L]_i$ et la fonction F_N est une horizontale dont l'ordonnée à l'origine est égale à β_N .

II. 3. 2. Détermination graphique

La figure 3 est donnée à titre d'exemple pour l'ensemble des ligands étudiés, elle présente les variations des fonctions F_0 , F_1 , F_2 dans le cas du complexe Ag^+ - 0.phénantroline. Les valeurs de β correspondantes sont les suivantes :

$$\log \beta_1 = 6,1 \quad ; \quad \log \beta_2 = 9,8$$

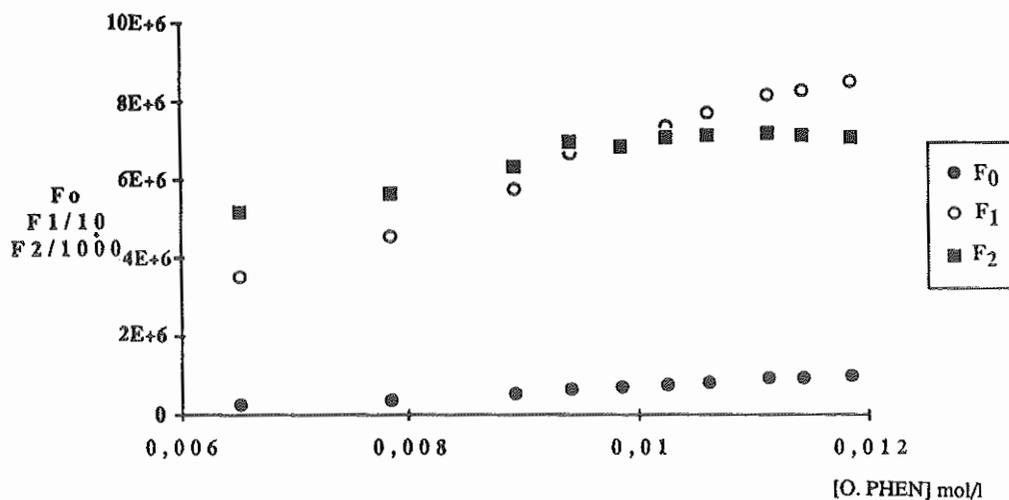


Figure 3 : Détermination graphique des constantes de formation du complexe Ag^+ - O.phénantroline dans l'acétonitrile $\log \beta_1 = 6,1$; $\log \beta_2 = 9,8$.

La figure 4 permet d'apprécier les domaines d'existence de chaque complexe dans l'intervalle envisagé de concentration du coordinaat (O.phénantroline) à l'équilibre, au moyen des courbes (α, V) , où

$$\alpha_i = \frac{100 \cdot \beta_i [L]^i}{N + \sum_{j=0}^i \beta_j [L]^j} \quad [8]$$

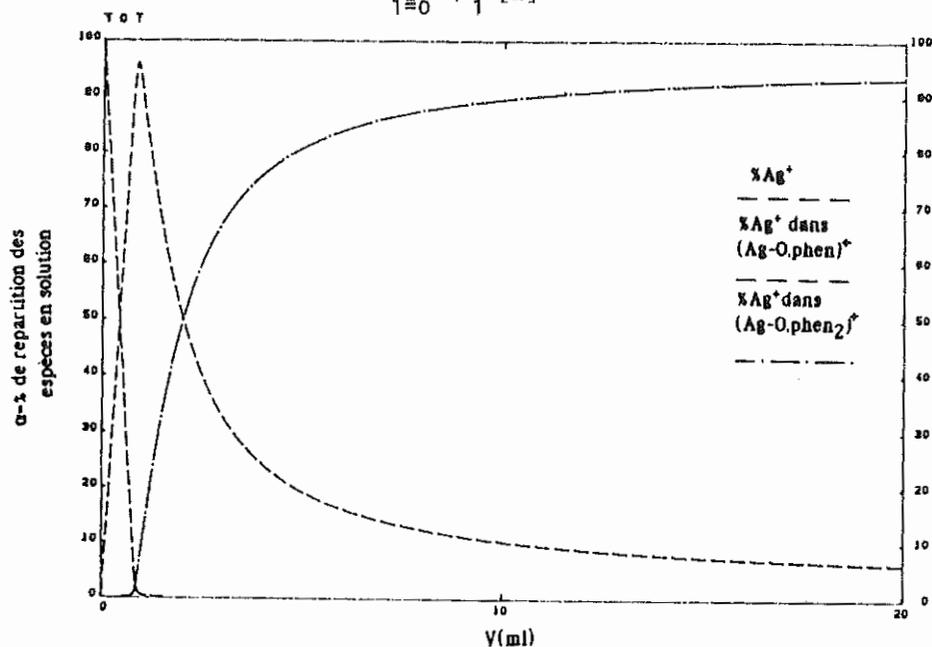


Figure 4 : Diagramme de répartition des différentes espèces de $Ag(I)$ en solution en fonction du volume ajouté V de l'O.phénantroline (O.PHEN) lors du titrage.

C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé deux autres méthodes se basant sur un calcul statistique permettant de déterminer ces constantes de formation avec moins d'incertitude.

II. 4. Calcul des constantes de formations par les méthodes de calcul statistique

II. 4. 1. Détermination de l'ordre supérieur

Dans l'expression [2] de la fonction de Fronaeus, la valeur exacte de la concentration du ligand non complexé $[L]_i$ peut être calculée en écrivant le bilan du ligand :

$$V_i C_L = (V_0 + V_i) ([L]_i + [ML]_i + 2[ML_2]_i + \dots + N[ML_N]_i) \quad [9]$$

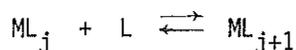
soit

$$\frac{V_i C_L}{(V_0 + V_i)} = [L]_i + [M]_i \sum_{j=0}^N j \beta_j [L]_i^j \quad [10]$$

La relation entre $[L]_i$ et $V_i C_L$ fait intervenir les grandeurs β_j à déterminer. Un cas est cependant simple, c'est le cas où l'on travaille en excès de ligand. Dans ce cas, l'expression [10] devient :

$$\frac{V_i C_L}{(V_0 + V_i)} \approx [L]_i \quad [11]$$

Ceci signifie que la concentration totale du ligand est approximativement égale à celle du ligand libre ; autrement dit, la concentration de toutes espèces complexées est négligeable devant celle du ligand libre. Ainsi toutes les réactions du type



seront déplacées vers le sens où on favorise la formation du complexe d'ordre supérieur N. L'expression de la fonction de Fronaeus devient alors :

$$F_{0,i}(L) \approx \beta_N [L]_i^N \quad [12]$$

En portant la variation du logarithme décimal de $F_{0,i}$ en fonction du logarithme décimal de la concentration analytique du ligand $[L]_i$, on obtient une droite de pente égale à l'ordre supérieur du complexe N et d'ordonnée à l'origine le logarithme décimal de la constante de formation du complexe β_N .

Pour obtenir une estimation des valeurs des constantes $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{N-1}$ on trace des tangentes de pente 1, 2, 3, ..., N-1 à la courbe d'équation $\log F_{0,i} = \log \beta_N + N \log [L]_i$.

II. 4. 2. Programme TOT

C'est un programme de simulation de courbe. En effet, les valeurs des constantes trouvées seront transmises au programme TOT ainsi que les points expérimentaux. Après relevé de la courbe expérimentale, celle-ci est comparée à une courbe théorique générée par le programme. On modifie les valeurs des différentes constantes employées pour générer la courbe théorique jusqu'à obtenir une parfaite superposition entre cette dernière et la courbe expérimentale. On identifie ainsi les différentes constantes apparentes valables uniquement pour le milieu considéré.

La figure 5 montre une comparaison entre la courbe de titrage de 25 ml d'une solution de Ag^+ $6,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ par l'imidazole $2,02 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (température 25°C , force ionique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) et la courbe théorique simulée pour les valeurs suivantes des constantes cumulatives :

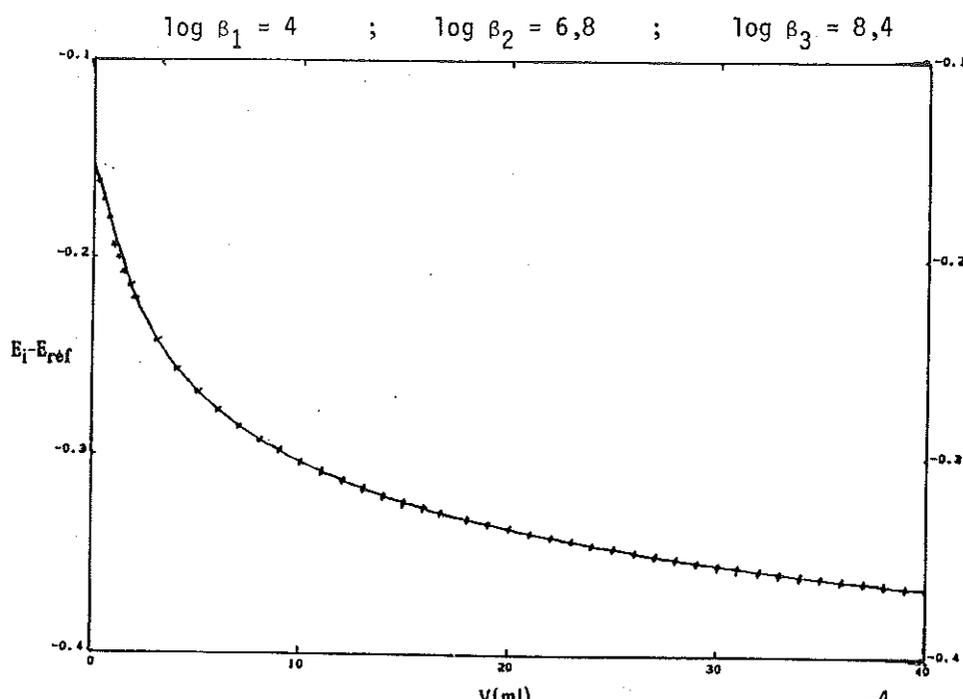


Figure 5 : Dosage potentiométrique de 25 ml d'une solution $6,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de Ag^+ par l'imidazole (IMI) ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$). La courbe en trait plein représente la courbe simulée pour les valeurs suivantes :

$$\log \beta_1 = 4 ; \log \beta_2 = 6,8 ; \log \beta_3 = 8,4.$$

Les valeurs expérimentales sont représentées par des croix.

A titre d'exemple, la figure 6, montre comment les courbes simulées encadrent la courbe expérimentale, lorsqu'on fait varier $\log \beta_2$ de 0,1 unité, faisant ainsi un réseau de trois courbes, autrement dit l'une des courbes correspond à $\log \beta_2 = 6,7$, l'autre à $\log \beta_2 = 6,9$, avec toutes les autres constantes identiques ($\log \beta_1 = 4$; $\log \beta_3 = 8,4$). Des courbes analogues ont été obtenues en

faisant varier une autre constante en gardant les autres.

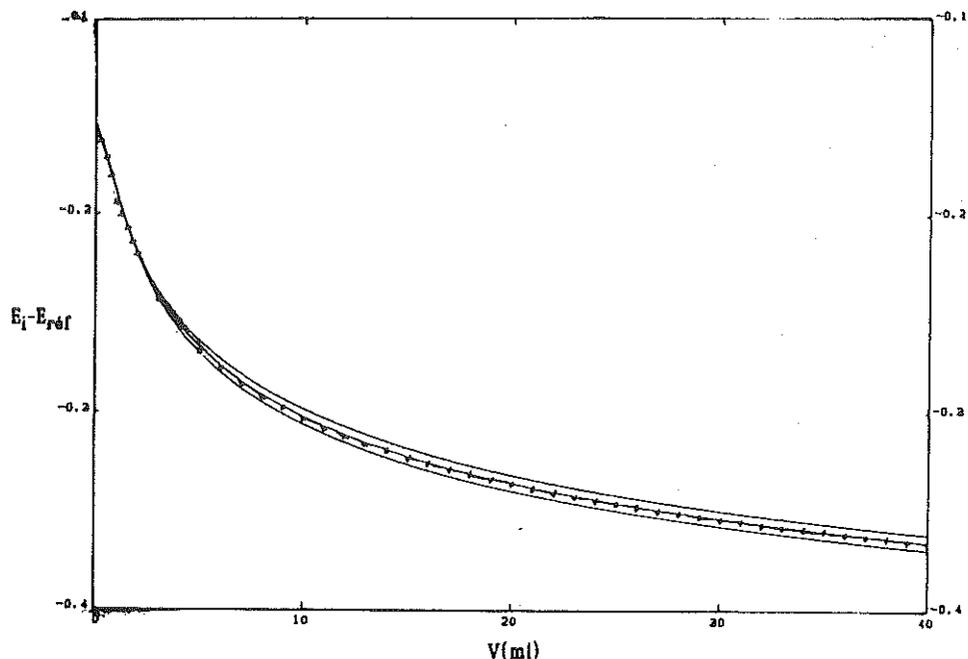


Figure 6 : Dosage potentiométrique de 25 ml d'une solution $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de Ag^+ par l'imidazole ($2,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et comparaison avec un réseau de trois courbes simulées avec $\log \beta_2$ variant par pas de 0,1. Les valeurs expérimentales sont représentées par des croix.

II. 4. 3. Programme MINIQAD

Le programme MINIQAD traite des données de titrage potentiométrique contenant des systèmes à multicorps réagissant et à multiélectrodes. Il fait automatiquement varier les paramètres jusqu'à obtenir un bon accord entre les données expérimentales et la courbe modalisée en utilisant dans sa résolution la méthode des moindres carrés de Gauss-Newton (Réf. 12).

Les valeurs des différentes constantes trouvées par les trois méthodes utilisées sont regroupées dans le tableau I.

Tableau I : Comparaison des valeurs des constantes cumulatives obtenues par la méthode graphique (G), par les méthodes de calcul TOT et MINIQAD.

	G	TOT	MINIQAD
Ag ⁺ -O.PHEN	log β ₁ = 6,1	log β ₁ = 6,6 ± 0,1	log β ₁ = 6,57 ± 0,07
	log β ₂ = 9,8	log β ₂ = 9,9 ± 0,1	log β ₂ = 9,84 ± 0,01
Ag ⁺ - BEN	log β ₁ = 3,6	log β ₁ = 3,4 ± 0,1	log β ₁ = 3,44 ± 0,01
	log β ₂ = 6,0	log β ₂ = 5,0 ± 0,1	log β ₂ = 5,3 ± 0,1
	log β ₃ = 8,5	log β ₃ = 8,3 ± 0,1	log β ₃ = 8,25 ± 0,02
Ag ⁺ - IMI	log β ₁ = 3,7	log β ₁ = 4,0 ± 0,1	log β ₁ = 4,05 ± 0,06
	log β ₂ = 6,5	log β ₂ = 6,8 ± 0,1	log β ₂ = 6,81 ± 0,01
	log β ₃ = 8,6	log β ₃ = 8,4 ± 0,1	log β ₃ = 8,43 ± 0,02
Ag ⁺ - TRI	log β ₁ = 3,0	log β ₁ = 3,2 ± 0,1	log β ₁ = 3,33 ± 0,02
	log β ₂ = 5,6	log β ₂ = 5,3 ± 0,1	log β ₂ = 5,0 ± 0,1
	log β ₃ = 7,6	log β ₃ = 7,4 ± 0,1	log β ₃ = 6,9 ± 0,1
	log β ₄ = 9,3	log β ₄ = 9,6 ± 0,1	log β ₄ = 9,7 ± 0,1

DISCUSSION

Il paraît donc, suite aux résultats avancés, que la structure du ligand est d'une grande importance dans la stabilité et la détermination de l'ordre supérieur du complexe.

Pour les composés monodentés le résultat n'était pas surprenant suite à la grande ressemblance structurale. Dans ces composés, le problème qui se pose est de savoir lequel des deux azotes participe à la complexation.

En absence de données expérimentales supplémentaires, qui nous permettrons de trancher, nous pouvons déjà opter l'hypothèse que ce sont les doublets des azotes hybridés sp² qui entrent en jeu lors de la complexation. De plus, la structure aromatique de ces ligands engagerait absolument les doublets de l'azote hybridé sp³ pour la participation au nuage de résonance, ceux-là s'en trouveront privés, n'auront plus de chance de participer par une liaison dative à la complexation.

S'il en est ainsi, la structure plane des azotes sp² imposerait-elle une forme également plane à tout le complexe où l'argent serait lié uniquement à trois ligands, où bien est-ce une raison d'encombrement stérique due au fait que les azotes sont intracycliques qui ne permettrait qu'à trois, au maximum, des ligands de se lier.

Selon les résultats expérimentaux le 3-amino-1,2,4 triazole, théoriquement bidentés, se comporte comme un ligand monodenté ; la première situation étant probablement empêchée par une forte tension du cycle à 4 sommets qui se forme. Ce composé, bien que possédant des azotes sp^2 , a un comportement différent de ceux cités précédemment, ceci est dû probablement au fait que le site réactif dans ce composé est l'azote extracyclique, ce dernier a été favorisé aux azotes sp^2 pour des raisons de soulagement stérique, les mêmes raisons auront permis à 4 ligands de se fixer ; où est-ce l'hybridation sp^3 qui aurait infligé une structure tétrahydrique au complexe.

Enfin, nous pensons que la bonne stabilité du complexe $Ag^+-0.oh$ est due à la formation d'un chélate et que son ordre supérieur qui est de deux est dû à la nature du ligand (bidenté).

CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode indicatrice de titrage des ions Ag^+ par des composés azotés dans l'acétonitrile : la potentiométrie à courant nul avec une électrode d'argent. Les valeurs des constantes de formation des complexes étudiés ont été déterminées par trois méthodes. Les résultats obtenus par le programme MINIQAD offrent une meilleure garantie de précision.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur B. Baccar du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Tunis pour l'aide qui nous a apportée dans l'interprétation des résultats relatifs aux valeurs obtenues des constantes de formation des complexes.

REFERENCES

- 1 M. J. Blais, G. Berthon, J. Inorg. Nucl. Chem., (1979), 41, 933.
- 2 G. Berthon, C. Luca, Bull. Soc. Chim., (1967), 2556.
- 3 D. D. De Ford, D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc., (1951), 73, 5321.
- 4 R. Rosset, D. Bauer, J. Desbarres, "Chimie Analytique des Solutions et Micro-informatique", Masson, Paris (1979).
- 5 A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, Talanta, (1974), 21, 53-77.
- 6 J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. Mc. Guire, G. R. Pananabham, Anal. Chem., (1962), 34, N° 9, 1139.
- 7 J. P. Billon, J. Electroanalyt. Chem., (1960), 1, 486.
- 8 G. Gran, Analyst., (1952), 77, 661.
- 9 M. Von Stackelberg, H. Z. Von Freyhold, Electrochem., (1940), 46, 12.
- 10 J. J. Legane, Chem. Rev., (1941), 29, 1.
- 11 S. Fronaeus, Acta. Chem. Scand., (1950), 4, 72.
- 12 A. Sabatini, A. Vacca, J. Chem. Soc. Dalton, (1972), 1693.