

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DE MERCURE(II) ET CUIVRE(II) PAR DES FILMS DE POLY(ETHYLENEDIAMINE TETRA-N-(3-PYRROLE-1-YL)PROPYLACETAMIDE)

George-Octavian BUICĂ¹, Eleonora-Mihaela UNGUREANU², Christophe BUCHER³, Jean-Claude MOUTET⁴, Eric SAINT-AMAN⁵

Studiul electrochimic al fenomenului de complexare al cationilor metalici în interiorului unui film polimeric reprezintă o cale originală pentru a avea acces la constantele termodinamice ale procesului de complexare, mai ales dacă acest studiu nu poate fi realizat în soluție. Cantitatea de ligand folosită pentru obținerea electrodului modificat este foarte mică și studiul poate fi realizat în mediu apos ceea ce prezintă un interes pentru polimerii organici care nu sunt solubili în apă. În urma studiului termodinamic al complexării ionilor de mercur și cupru cu poli(etilendiamino tetra-N-(3-pirol-1-il)propilacetamidă) s-au obținut constantele de echilibru și alți parametri termodinamici (ΔH_a° , ΔS_a° , ΔG_a°) pentru procesul de complexare.

The electrochemical study of the metal ion complexation inside a complexing polymeric film deposited onto an electrode surface is an original way to assess the thermodynamic constants of the process, especially if this study could not be made in solution. The ligand amount used to prepare the modified electrode for the study is small. The study can be made in aqueous media which represents an interesting aspect especially for organic polymers which are not soluble in water. As a result of the thermodynamic study for the mercury and copper ion complexation with poly(ethylenediamine tetra-N-(3-pyrrole-1-yl)propylacetamide) the equilibrium constants and other thermodynamic parameters (ΔH_a° , ΔS_a° , ΔG_a°) for the complexation process were obtained.

L'étude par électrochimie du phénomène de complexation de cations métalliques au sein d'un film polymère complexant déposé sur une surface d'électrode représente une voie originale pour accéder aux constantes thermodynamiques du processus mis en jeu, notamment lorsque cette étude ne peut pas être menée en solution. La quantité de ligand utilisée pour préparer l'électrode

¹ Doctorant ingénieur, Département de Chimie Physique Appliquée et Electrochimie, Université POLITEHNICA de Bucarest, Roumanie, E-mail: buica_george@yahoo.com

² Professeur, Département de Chimie Physique Appliquée et Electrochimie, Université POLITEHNICA de Bucarest, Roumanie

³ Maître de Conférences, Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier Grenoble 1, France

⁴ Professeur, Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier Grenoble 1, France

⁵ Professeur, Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier Grenoble 1, France

modifiée est en effet très faible et l'étude peut être menée en milieu aqueux ce qui présente un intérêt certain pour les polymères organiques non solubles dans l'eau. A la suite de l'étude thermodynamique de la complexation des ions mercure et cuivre par un film de poly(éthylènediamine tétra-N-(3-pyrrole-1-yl)propylacétamide), ont été obtenus les constantes d'équilibre et les autres paramètres thermodynamiques (ΔH_a° , ΔS_a° , ΔG_a°) caractéristiques du phénomène.

Mots clé: électrode modifiée, poly (éthylène diamine tétra-N-(3-pyrrole-1-yl) propylacétamide), ion mercurique, ion cuivrique, paramètres thermodynamiques de complexation

1. Introduction

L'étude par électrochimie du phénomène de complexation des cations métalliques au sein d'un film polymère complexant représente une voie originale pour accéder aux constantes thermodynamiques du processus mis en jeu, notamment lorsque cette étude ne peut pas être menée en solution [1]. La méthode consiste à déposer le polymère complexant sur une surface d'électrode, puis à plonger cette électrode en circuit ouvert dans la solution d'analyse et à évaluer par une technique de précipitation/redissolution anodique la quantité de métal préalablement complexé. Dans cette méthode, la quantité de ligand consommée est très faible et l'étude peut être menée en milieu aqueux ce qui présente un intérêt certain pour les polymères organiques non solubles dans l'eau. C'est le cas du polymère que nous avons utilisé, le poly \mathbf{L} , obtenu à partir de l'éthylènediamine tétra-N-(3-pyrrole-1-yl)propylacétamide (\mathbf{L}). Les dérivés de l'acide éthylènediaminotetraacétique (EDTA) sont en effet largement utilisés pour leurs excellentes propriétés de complexation vis-à-vis des cations métalliques [2] dans les domaines de la chimie analytique [3-5], de la biologie [6-10] ou de la médecine [11-18] mais aussi dans les processus industriels [19].

Dans ce travail, nous avons caractérisé le phénomène de complexation des cations de mercure(II) et de cuivre(II) par poly \mathbf{L} déposé sur une surface d'électrode. Le greffage des électrodes a été réalisé par électropolymérisation, le monomère \mathbf{L} présentant un groupement pyrrole dans sa structure. Cette étude thermodynamique comprend la détermination de la constante de stabilité du complexe formé entre le cation considéré et un site complexant du polymère ainsi que celle d'autres paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie et l'entropie, indicateurs propres du processus de complexation. Cette étude, menée à différentes températures, repose le modèle des isothermes de Langmuir.

Pour une meilleure compréhension du processus d'accumulation/complexation des cations métalliques au sein du film de polymère, nous avons étudié plus en détail l'étape de pré-concentration des cations mercure(II) et cuivre(II) par le film de poly \mathbf{L} . Les interactions entre ces ions métalliques et les sites complexants du polymère sont principalement dues à

des forces électrostatiques et à la formation de liaisons de coordination. D'autres interactions faibles peuvent apparaître comme le piégeage des cations dans le squelette de la phase polymérique.

2. Partie expérimentale

Réactifs

L'éthylènediamine tetra-N-(3-pyrrole-1-yl)propylacétamide a été obtenue selon le procédé décrit en [20]. L'acétonitrile (Rathburn, HPLC grade S) et le perchlorate de tetra-*n*-butylammonium (TBAP, Fluka puriss) ont été utilisés sans purification supplémentaire. L'acétate de sodium (grade supra pur) et l'acide acétique (Merck) ont été utilisés pour préparer les solutions de tampon acétate. Les tampons acétate de pH = 4,5 ont été obtenus en mélangeant les solutions d'acétate de sodium (0,2 M) et d'acide acétique (0,2 M) suivi d'une dilution avec l'eau distillée conduisant à une solution de tampon de concentration 0,1 M. L'acétate de cuivre(II) (VWR, p.a. $\geq 98\%$) et l'acétate de mercure (II) (Strem Chemicals, 99%) ont été utilisés comme sels métalliques. L'eau distillée a été obtenue avec un système Elgastat (5 M Ω cm).

Appareillage

L'acquisition des données électrochimiques a été réalisée avec un potentiostat PG STAT 12 Autolab EcoChemie.

L'électropolymérisation de monomère **L** (1 mM en milieu acétonitrile et en présence de TBAP 0,1 M, sans agitation) a été réalisée dans une cellule standard sous argon. Les électrodes de travail sont des disques de carbone vitreux (diamètre 3 mm, CH Instruments), la contre électrode une grille de platine et l'électrode de référence est constituée du système Ag/Ag⁺ (AgNO₃ 10⁻² M, TBAP 0,1 M, CH₃CN).

La complexation a été réalisée après l'immersion de l'électrode modifiée dans un flacon bouché contenant un barreau magnétique permettant l'agitation du milieu réactionnel et plongé dans un bain thermostaté (couplé au Colora Ultra thermostat).

La quantification du phénomène d'accumulation du métal par le film polymérique préalablement complexé a été réalisée dans une cellule standard sous argon. Les électrodes de travail sont des disques de carbone vitreux modifiées par des films de poly**L**, la contre électrode est une grille de platine et l'électrode de référence est le système Ag/AgCl (NaCl aqueux saturé) séparé de la solution d'étude par un pont électrolytique constitué d'une solution de tampon acétate 0.1 M.

Le contrôle du pH des solutions de tampon acétate a été réalisé avec un pH-mètre Denver Instruments 220.

Préparation des électrodes modifiées

Les électrodes de travail en carbone vitreux ont été fonctionnalisées par des films de poly \mathbf{L} selon la technique de l'électropolymérisation réalisée dans une solution de monomère \mathbf{L} à une concentration de 10^{-3} M en milieu acétonitrile contenant comme électrolyte support le perchlorate de tétra-n-butylammonium (0,1 M). L'électrolyse dans une solution immobile est conduite à un potentiel imposé de +0,85 V par rapport au couple Ag/Ag^+ et en contrôlant rigoureusement la charge consommée. L'activité redox du film de polypyrrole déposé en surface est caractérisée après transfert dans une solution d'acétonitrile et de TBAP 0,1 M exempte de monomère. Elle correspond à celle classique du polypyrrole N-substitué. La concentration surfacique de chaque film, Γ (mole/cm²), a été calculée par la mesure de la charge anodique sous le pic d'oxydation du film de poly \mathbf{L} enregistré par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage (2 mV/s) et en utilisant la relation (1) où Q , n , F , A représentent respectivement la charge électrique mesurée sous le pic d'oxydation du système immobilisé (entre -0,2 et +0,4 V), le nombre d'électron échangé (égal à 0,3 par unité pyrrole), la constante de Faraday (96500 C/mol) et la surface de l'électrode en cm² [21].

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (1)$$

Procédure analytique

Pour obtenir des électrodes avec la même concentration surfacique de ligand dans le film de poly \mathbf{L} ($\Gamma = 10^{-8}$ mole/cm²) les électrodes modifiées ont été préparées dans les mêmes conditions opératoires (charge électrique d'électropolymérisation = 1 mC). Après contrôle de la concentration surfacique, elles ont été utilisées pour l'acquisition des données concernant le phénomène de complexation en milieu aqueux des ions métalliques de mercure (II) et de cuivre(II) permettant le tracé des courbes d'isotherme. Pour chaque métal étudié, ont été utilisées 8 solutions de concentration différentes en ions métalliques et les études ont été conduites à quatre températures différentes, 20, 25, 30 et 35°C.

Pour chaque expérience, l'accumulation des cations métalliques par le film de poly \mathbf{L} a été effectuée en circuit ouvert par trempage de l'électrode modifiée pendant 12 heures dans 5 mL de solution du sel métallique à la concentration donnée en milieu tampon acétate à pH = 4,5, sous agitation et à température constante. Le temps d'accumulation a été choisi de façon à se placer dans des conditions d'équilibre thermodynamique.

L'acquisition des données électrochimiques a été effectuée par voltammétrie cyclique après rinçage et transfert des électrodes dans une solution de tampon acétate à pH = 4,5. Les cations métalliques accumulés ont été d'abord réduits pendant 2 minutes à un potentiel vs Ag/AgCl de -0,9 V pour les ions de cuivre(II) et -1,8 V pour les ions de mercure(II). Le métal déposé est alors ré-

oxydé en cyclant l'électrode vers les potentiels positifs avec une vitesse de balayage de 25 mV/s et en enregistrant la charge anodique correspondant à la redissolution. Celle-ci est proportionnelle à la quantité de métal accumulé dans le film polymérique.

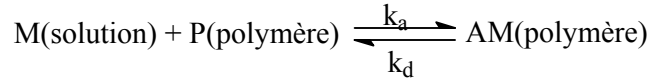
3. Résultats et discussion

Principe

L'isotherme de Langmuir (2) repose sur trois hypothèses:

- L'adsorption ne peut pas se propager au-delà d'une monocouche;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Nous proposons d'appliquer ce modèle au phénomène de complexation d'un cation métallique M en solution par le polymère complexant électrodéposé P. L'équilibre dynamique peut s'écrire:



On définit le taux de recouvrement (θ) par la relation (2). Ce taux de recouvrement est calculable à l'aide de l'équation (3) qui prend en compte la concentration de l'espèce complexée en solution à l'équilibre, C_{eq} .

$$\theta = \frac{\text{nombre de moles de cation complexé}}{\text{nombre de moles de sites complexants disponibles}} = \frac{N}{N_{\max}} \quad (2)$$

Dans la relation (2), N est le nombre de moles de cation complexé et N_{\max} représente le nombre maximal de moles de cation pouvant être complexé, qui correspond au nombre d'unités complexants sur la surface (d'aire A) de l'électrode modifiée ($N_{\max} = \Gamma \times A$) par polyL. En s'inspirant de l'isotherme de type I de Langmuir, on établit la relation (3) dans laquelle K est la constante d'équilibre de complexation, k_a et k_d étant les constantes de vitesse de complexation et de complexation, respectivement.

$$\theta = \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad (3)$$

En réarrangeant les équations (2) et (3) on obtient la relation (4) qui est la linéarisation de l'isotherme de complexation utilisée pour déterminer la constante de complexation, K:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_{\max}} + \frac{1}{KN_{\max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (4)$$

La quantité de métal accumulé (N) au sein du film de polyL est déterminée par la loi de Faraday (5), où Q_M est la charge intégrée enregistrée lors

du balayage voltammétrique et correspondant à la redissolution du métal préalablement complexé et réduit, F la constante de Faraday et n , le nombre d'électrons échangé au cours de la redissolution ($n = 2$). Le balayage anodique est réalisé à une vitesse de balayage faible afin que la totalité du métal incorporé dans le film polymérique soit oxydée.

$$N = \frac{Q_M}{nF} \quad (5)$$

Les relations (4) et (5) permettent donc la détermination expérimentale par voie électrochimique des constantes de complexation pour une température donnée.

Afin de déterminer l'enthalpie standard de réaction de complexation, ΔH_a° , nous avons appliqué l'équation de van't Hoff (6). En traçant $\ln K$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-\Delta H_a^\circ / R$. L'enthalpie libre standard ΔG_a° et l'entropie standard ΔS_a° de complexation ont été calculées par les relations (7) et (8).

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_\theta = - \frac{\Delta H_a^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G_a^\circ = -2.303 RT \log [K] \quad (7)$$

$$\Delta S_a^\circ = (\Delta H_a^\circ - \Delta G_a^\circ)/T \quad (8)$$

Complexation de Hg(II) par les films de polyL

Les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées lors de l'étude de l'accumulation d'Hg(II) à partir de solutions de concentrations comprises entre 5×10^{-7} à 3×10^{-5} M par le film de polyL sont représentées sur la figure 1.

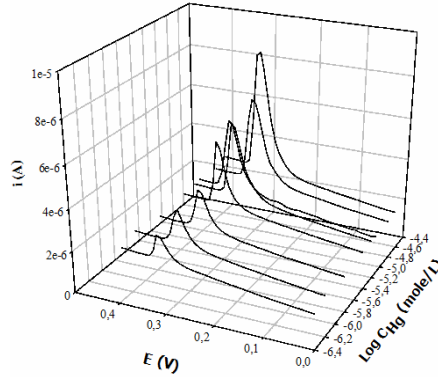


Fig. 1. Branches anodiques des courbes de voltammétrie cyclique (25 mV/s) pour 8 électrodes modifiées, après 12 h de préconcentration à 25°C dans des solutions d'acétate de mercure(II) de 5×10^{-7} à 3×10^{-5} M en milieu tampon acétate de pH = 4,5, après une réduction de 2 minutes à -1.8 V/(Ag/AgCl).

Les isothermes d'adsorption du mercure(II) obtenues pour le film de polyL sont représentées sur la Fig. 2A. Ce sont des isothermes de type I correspondant à

un phénomène de chimisorbtion. Ce comportement indique clairement que le cation de mercure(II) est incorporé dans le film de polyL par complexation. La linéarisation des isothermes à l'aide de l'équation (4) est représentée sur la Fig. 2B. Les résultats de la régression linéaire effectués sur les points expérimentaux, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99, valident le modèle théorique utilisé. La lecture des valeurs pour l'ordonnée à l'origine a permis l'obtention de la constante de complexation de polyL pour Hg(II), $K(\text{Hg})$ à chaque température étudiée (Tableau 1).

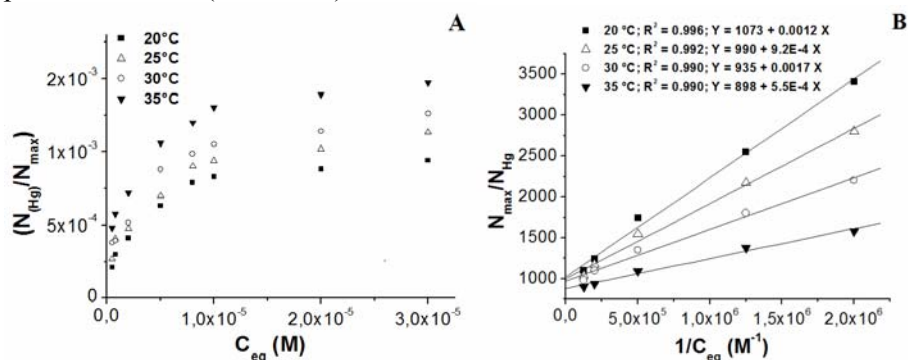


Fig. 2. A. Isothermes d'adsorption du mercure(II) par le film de polyL obtenue à 25°C en tampon acétate (pH = 4,5) à 8 concentrations différentes en cation métallique (entre 5×10^{-7} et 3×10^{-5} M) ; B. Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du mercure(II) par le film de polyL obtenue à 20, 25, 30 et 35°C en tampon acétate (pH = 4,5).

Complexation de Cu(II) par les films de polyL

L'étude de complexation des cations de cuivre par polyL a été conduite d'une manière similaire que pour le mercure(II). Les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées lors de l'étude de l'accumulation d' Cu(II) à partir de solutions de concentrations comprises entre 5×10^{-7} à 4×10^{-5} M par le film de polyL sont représentées sur la figure 3.

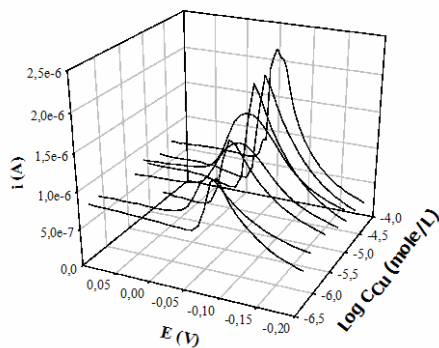


Fig. 3. Branches anodiques des courbes de voltammétrie cyclique (25 mV/s) pour 8 électrodes modifiées, après 12 h de préconcentration à 25°C dans des solutions d'acétate de cuivre(II) de

5×10^{-7} à 4×10^{-5} M en milieu tampon acétate de pH = 4,5, après une réduction de 2 minutes à -0.9 V/(Ag/AgCl).

Le même type d'isothermes que pour Hg(II) a été obtenu pour des concentrations en Cu(II) comprises entre 5×10^{-7} et 4×10^{-5} M (Fig. 4A). La linéarisation des isothermes à l'aide de l'équation (5) pour la complexation du cuivre(II) par polyL (Fig. 4B) conduit à des conclusions équivalentes à celles présentées précédemment pour Hg(II). Les données thermodynamiques que l'on en déduit sont regroupées dans le tableau 1.

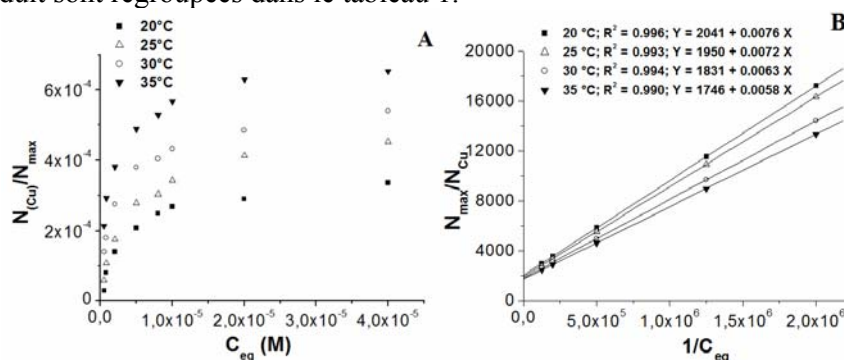


Fig. 4. A. Isothermes d'adsorption du cuivre(II) par le film de polyL obtenue à 25°C en tampon acétate (pH = 4,5) à 8 concentrations différentes en cation métallique (entre 5×10^{-7} et 4×10^{-5} mole/L) ; B. Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du cuivre(II) par le film de polyL obtenue à 20, 25, 30 et 35°C en tampon acétate (pH = 4,5).

Comparaison des propriétés complexantes de polyL vis-à-vis de Cu(II) et de Hg(II)

Le processus de complexation a été quantifié pour les deux cations Hg(II) et Cu(II) à quatre températures différentes de façon à obtenir les enthalpies standard des réactions de complexation $\Delta H_a^\circ(\text{Hg})$ et $\Delta H_a^\circ(\text{Cu})$ en traçant $\ln K$ en fonction de $1/T$, pour chaque système (Fig. 5). Les paramètres thermodynamiques, enthalpie libre standard ΔG_a° et entropie standard ΔS_a° de complexation, calculés avec les relations (7) et (8) sont réunis dans le Tableau 1.

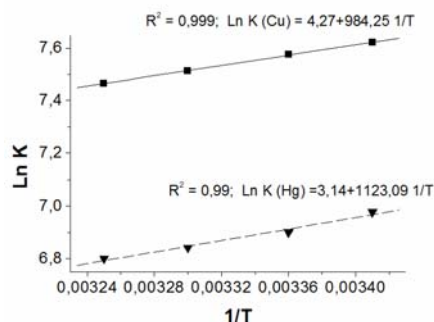


Fig. 5. Variation avec la température des constantes de complexation des cations Hg(II) et Cu(II) par le film de polyL.

On observe que les constantes de complexation K des cations Hg(II) et Cu(II) dans les films de polyL diminuent lorsque la température augmente (dans la gamme de température étudiée, entre 20 et 35°C) et les valeurs négatives des enthalpies de complexation que l'on en déduit suggèrent un processus exothermique pour ces deux ions métalliques. De plus, les films de polyL présentent une affinité comparable vis-à-vis des ions Hg(II) et Cu(II), en termes de valeurs des constantes de complexation mais la complexation de cuivre(II) est défavorisée entropiquement par rapport au mercure (II).

Tableau 1.

Données thermodynamique pour la complexation des cations Hg(II) et Cu(II)

Cation	t (°C)	log K	ΔH_a° (kJ/mole)	ΔG_a° (25 °C) (kJ/mole)	ΔS_a° (25 °C) (J/mole/K)
Hg(II)	20	3,03	-9,3	-17,1	26,1
	25	2,99			
	30	2,97			
	35	2,95			
Cu(II)	20	3,31	-8,2	-18,7	35,2
	25	3,29			
	30	3,26			
	35	3,24			

4. Conclusions

L'étude a montré que l'isotherme de Langmuir peut être appliquée au phénomène de complexation des cations Hg(II) et Cu(II) par un film complexant électrodéposé de poly(éthylènediamine tetra-N-(3-pyrrole-1-yl)propylacétamide) et a permis d'accéder aux constantes thermodynamiques du processus, comme l'enthalpie standard et l'entropie standard de complexation.

Le polymère présente de très bonnes propriétés de complexation envers les cations métalliques de mercure(II) et cuivre(II) en milieu aqueux en termes de constante de complexation.

Les données thermodynamiques obtenues permettent d'envisager une exploitation analytique potentielle du système C/polyL pour l'analyse des traces de ces ions métalliques.

Remerciements

Les auteurs expriment leur gratitude pour le financement de cette recherche à l'Association Universitaire de la Francophonie, contract 6316 PS 545 et à CNMP roumain, contract 71-067 REMORESE.

REFERENCES

- [1] *M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, J. Electroanal. Chem.*, 610, 147-153, 2007.
- [2] *M. Kodama, T. Koike, A. B. Mahatma, E. Kimura, Inorg. Chem.*, 30, 1270, 1991.
- [3] *Md. Aminur Rahman, Mi-Sook Won, Yoon-Bo Shim, Anal. Chem.*, 73, 1123-1129, 2003.
- [4] *Md. Aminur Rahman, Deog Su Park, Mi-Sook Won, Su-Moon Park, Yoon-Bo Shim, Electroanalysis*, 16, 1366-1370, 2004.
- [5] *M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, Electrochim. Acta*, 52(9), 3082-3087, 2007.
- [6] *R. Mark Jones, Haini Yu, J. B. Delehanty, D. A. Blake, Bioconjugate Chem.*, 13, 408-415, 2002.
- [7] *M. Westhoff, C. M. Goebel, P. Wylie, R. C. Blake, J. Biol. Chem.*, 1996, 271, 27677-27685.
- [8] *R. A. Love, J. E. Villafranca, R. M. Aust, K. K. Nakamura, R. A. Jue, J. G. Major, R. Radakrishnan, W. F. Butler, Biochemistry*, 32, 10950-10959, 1993.
- [9] *Ali Ürfan ÜLBAP, Yasemin EROĞLU, Halil Erhan EROĞLU, Turk J Biol.*, 30, 59-63, 2006.
- [10] *Ruggeri, Jr., C. Prati, A. Mazzoni, C. Nucci, R. Di Lenarda, G. Mazzotti, L. Breschi, Archives of Oral Biology*, 52(1), 1 - 8 A, 2003.
- [11] *R. A. Bulman, Struct. Bonding*, 67, 91, 1987.
- [12] *C. H. Taliaferro, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, Inorg. Chem.*, 23, 1188, 1984.
- [13] *J. F. Markerley, Int. J. Rad. Biol.*, 7, 405, 1963.
- [14] *R. B. Lauffer, Chem. Rev.*, 87, 901, 1987.
- [15] *C. A. Chang, P. H. L. Chang, Q. Sheng-Ying, Inorg. Chem.*, 27, 944, 1988.
- [16] *M. B. Inoue, M. Inoue, I. C. Muñoz, M. A. Bruck, F. Quintus, Inorg. Chim. Acta*, 209, 29, 1993.
- [17] *J. F. Carvalho, K. Sook-Hui, C. A. Chang, Inorg. Chem.*, 31, 4065, 1992.
- [18] *R. P. Hertsberg, P. B. Dervan, J. Am. Chem. Soc.*, 104, 313, 1982.
- [19] *R. J. Hart, J. Chem. Educ.*, 62, 74, 1985.
- [20] *G.O. Buică, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, E.M. Ungureanu, Electroanalysis*, in press, 2008.
- [21] *A. Deronzier, J.-C. Moutet, Coord. Chem. Rev.*, 147, 339, 1996.