

146. Détermination de constantes de stabilité de chélates par résonance magnétique nucléaire du proton

par A. Merbach

(11 V 67)

La spectroscopie de RMN. a été utilisée par de nombreux auteurs pour la détermination de la composition et de la structure de composés de coordination, ainsi que pour des études cinétiques [1].

Si la vitesse d'échange entre un ligand à l'état libre et ce même ligand à l'état de complexe est suffisamment petite [2], on observe des valeurs de résonance différentes pour les protons du ligand libre et du ligand combiné, respectivement. Lorsqu'on connaît les concentrations totales du métal et du ligand, les intensités de résonance permettent de calculer les concentrations des différentes espèces en équilibre, et KULA [3] [4] a montré qu'on peut en déduire les constantes de stabilité des complexes, à condition de travailler dans un domaine de pH où ceux-ci sont peu stables.

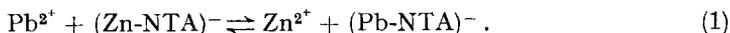
Le déplacement chimique du proton appartenant à un ligand coordonné dépend de la nature du métal, ce qui permet de déterminer, dans les cas favorables, les concentrations individuelles de deux ou plusieurs complexes de même nature dans une solution [2]. Comme nous le mentionnons ci-dessous, ces différences du déplacement chimique peuvent être utilisées pour déterminer le rapport des constantes de stabilité de deux complexes.

On introduit dans une même solution les deux espèces à complexer en concentration convenable et du ligand en défaut; il y a compétition des deux métaux pour le ligand; l'équilibre réalisé, la mesure par RMN. des concentrations des deux complexes, et éventuellement du ligand libre restant, permet de calculer K^{M_1}/K^{M_2} .

1. *Technique expérimentale.* On a utilisé des substances de pureté analytique (sels de MERCK, acide nitrilotriacétique $H_3(NTA)$ de SIEGFRIED); D_2O était d'une teneur $>99,7\%$ (CIBA). Le titre des solutions stocks de $Pb(NO_3)_2$ et $Zn(NO_3)_2$ 0,125 M a été déterminé par l'acide éthylène-diaminetétraacétique. $Na_2H(NTA)$ 0,125 M a été préparé à partir de $H_3(NTA)$ et de NaOH 2 M. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ et $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ont été ajoutés sous cette forme à $Na_2D(NTA)$ 0,125 M. Le pH a été ajusté à 25°C avec NaOH décarbonaté, ou DNO_3 (pHmètre de METROHM E 300, microélectrode de verre combinée EA 146 U). En milieu D_2O , le «pH» a été corrigé pour l'effet isotopique avec l'équation, $pH = \text{«pH}_{\text{mesuré}}\text{»} + 0,40$, comme décrit par GLASOE & LANG [5].

Les déplacements chimiques ont été mesurés à partir du pic de résonance central du triplet de l'ion tétraméthylammonium (spectromètre VARIAN A-60-A, opérant à $28,5 \pm 1^\circ$). Cet ion, introduit sous forme de son chlorure à une concentration de 0,025 M, permet de vérifier l'homogénéité du champ; les conditions optimale sont obtenues lorsque le triplet, dont les trois pics sont séparés par 0,5 cps, est complètement résolu. On a enregistré les spectres avec des vitesses de passage de 0,2 et 0,4 cps/s et une intensité du champ de radio-fréquence de 0,03 milligauss. Les solutions ont été désoxygénées par autobotage d'azote.

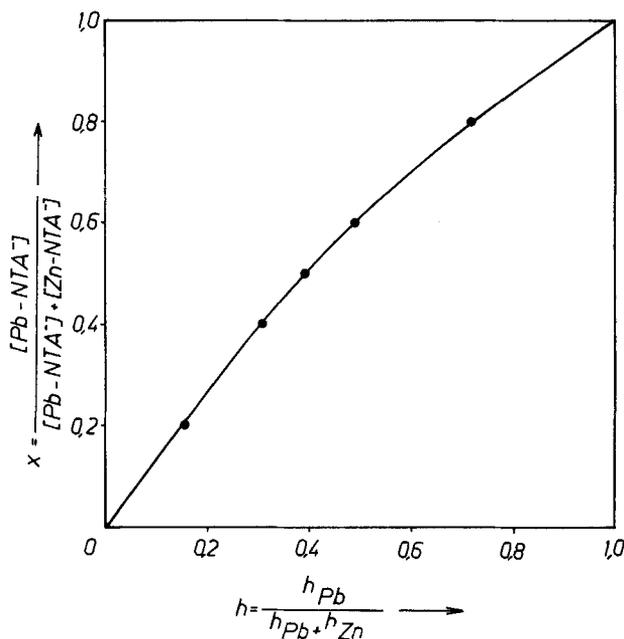
2) *Rapport des constantes de stabilité des nitrilotriacétates de Pb et Zn.* Dans une solution contenant un excès de plomb et de zinc par rapport au ligand NTA^{3-} , il s'établit l'équilibre concurrentiel:



La constante $K_1^{\text{Pb/Zn}}$ de cet équilibre, déterminée polarographiquement par SCHWARZENBACH & GUT [6], est égale au rapport des constantes de stabilité des chélates de plomb K_1^{Pb} et de zinc K_1^{Zn} .

En vue de vérifier la méthode RMN. proposée, on a préparé plusieurs solutions de concentration en ligand $[L]_i$ et de concentration totale en métal $[M]_i$ (Tableau I). Les rapports des concentrations du plomb et du zinc ont été calculés de façon à obtenir des intensités de même ordre pour les pics de résonance des protons des nitrilotriacétates de plomb (- 41,1 cps) et de zinc (- 15,5 cps). La concentration en ligand libre est négligeable dans nos solutions. Dans certaines conditions, il peut se former un complexe 1:2, mais dans notre cas, seul le complexe 1:1 se forme: d'une part K_1 est nettement supérieur à K_2 et d'autre part, il y a un excès de cations.

Les faibles concentrations en nitrilotriacétates ne permettent pas d'utiliser l'intégrateur incorporé à l'appareil pour la détermination des concentrations des deux chélates. La hauteur h des pics de résonance n'est pas proportionnelle à la concentration des espèces présentes, car le temps de relaxation des protons du ligand, et par là, la largeur du pic à mi-hauteur, dépend de l'atome central. Selon DAY & REILLEY [2], on établit une courbe d'étalonnage à partir de mélanges 1:1 (voir la figure).

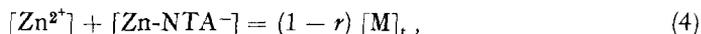
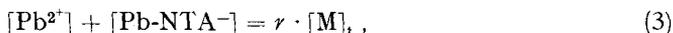


Courbe d'étalonnage pour la détermination de x à l'aide des hauteurs h_{Pb} et h_{Zn} des pics de RMN. du proton des nitrilotriacétates, $\text{pH} = 5,5$

A l'aide de la RMN., on détermine donc:

$$[\text{Pb-NTA}^-]/[\text{Pb-NTA}^-] + [\text{Zn-NTA}^-] = x. \quad (2)$$

Posons maintenant r la fraction de plomb par rapport à $[M]_t$ et écrivons les bilans :



Par application de la loi d'action de masse à l'équilibre (1) et en résolvant le système d'équations (2)–(5), on obtient :

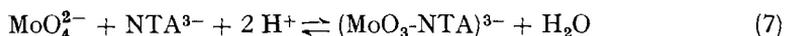
$$K_1^{\text{Pb/Zn}} = \left(\frac{1-r}{1-x} - \frac{[L]_t}{[M]_t} \right) / \left(\frac{r}{x} - \frac{[L]_t}{[M]_t} \right). \quad (6)$$

Chacune des valeurs portées dans le tableau I est la moyenne de quatre mesures. La faible différence, à la limite des erreurs d'expérience, entre les résultats des méthodes polarographique et de RMN. respectivement peut être expliquée par des conditions de force ionique et de température différentes.

Tableau I. *Rapport des constantes de stabilité des nitrilotriacétates de plomb et de zinc*
(force ionique $\mu \simeq 0,6$, $t = 28,5^\circ \pm 1^\circ$, $[L]_t = 0,025 \text{ M}$, $[M]_t/[L]_t = 2$)

$\frac{[\text{Pb}]_t}{[\text{Pb}]_t + [\text{Zn}]_t} = r$	$\frac{[\text{Pb-NTA}^-]}{[\text{Pb-NTA}^-] + [\text{Zn-NTA}^-]} = x$	$\log K_1^{\text{Pb/Zn}}$
0,280	0,460	0,89
0,320	0,505	0,81
0,360	0,575	0,91
0,400	0,615	0,85
	moyenne :	$0,86 \pm 0,06$
Valeur polarographique de SCHWARZENBACH & GUT [6] ($\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ$)		$0,74 \pm 0,04$

3) *Rapport des constantes de stabilité des nitrilotriacétates de Mo^{VI} et W^{VI}* . KULA [3] [4] a montré que le molybdène(VI), comme le tungstène(VI), forme un complexe 1:1 avec le NTA^{3-} entre les pH 2 et 9,3:

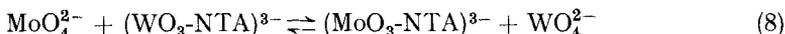


A un pH $> 9,3$, il y a dissociation pratiquement complète du complexe en anions nitrilotriacétate et molybdate, respectivement tungstate. Plus le pH baisse, plus les anions molybdate et tungstate monomères se condensent en ions d'isopolyacides ce qui déplace l'équilibre (7) sur la gauche.

Pour notre étude, le pH choisi est de 8,8; à cette valeur, le pH est suffisamment élevé pour que la formation d'ions condensés soit négligeable, et suffisamment bas pour qu'il reste une proportion raisonnable de complexes non dissociés. Les déplacements chimiques des nitrilotriacétates de molybdène et de tungstène et de $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ sont $-44,4$, $-52,9$ et $-33,9$ cps, respectivement. Dans l'eau comme solvant le spectre est perturbé par les pics latéraux de l'eau; nous avons donc utilisé D_2O comme solvant. La concentration de ces trois nitrilotriacétates a été obtenue par la mesure planimétrique de la surface des pics de résonance; la méthode de la courbe d'éta-

lonnage n'a pas été utilisée ici, le ligand devant être entièrement combiné pour qu'elle soit applicable.

Nous avons calculé la constante de l'équilibre concurrentiel:



La méthode utilisée est la même que précédemment, sauf qu'il faut tenir compte de ce que seule une fraction l de la concentration totale du ligand se trouve sous forme de complexe. L'équation (6) modifiée devient:

$$K_1^{\text{Mo/W}} = \left(\frac{1-r}{1-x} - \frac{[\text{L}]_t \cdot l}{[\text{M}]_t} \right) / \left(\frac{r}{x} - \frac{[\text{L}]_t \cdot l}{[\text{M}]_t} \right). \quad (9)$$

Nos résultats sont reportés dans le tableau II. Ils montrent que la méthode de RMN. proposée permet de mesurer $\log K_1^{\text{Mo/W}}$ avec une précision d'un ordre de grandeur supérieur à la constante calculée à partir des valeurs de RMN. de KULA pour K_1^{Mo} et K_1^{W} . Dans le cas particulier la méthode utilisée est également plus précise que la potentiométrie.

Tableau II. *Rapport des constantes de stabilité des nitrilotriacétates de molybdène et de tungstène*
(force ionique $\mu \approx 1,3$, $t = 28,5^\circ \pm 1^\circ$, $L_t = 0,025 \text{ M}$, $[\text{M}]_t/[\text{L}]_t = 8$)

$[\text{Mo}]_t$	$[\text{MoO}_3\text{-NTA}^-]$	$[\text{MoO}_3\text{-NTA}^-] + [\text{WO}_3\text{-NTA}^-]$	$\log K_1^{\text{Mo/W}}$
$\frac{[\text{Mo}]_t + [\text{W}]_t}{= r}$	$\frac{[\text{MoO}_3\text{-NTA}^-] + [\text{WO}_3\text{-NTA}^-]}{= x}$	$\frac{[\text{MoO}_3\text{-NTA}^-] + [\text{WO}_3\text{-NTA}^-]}{[\text{L}]_t} = l$	
0,350	0,434	0,435	0,16
0,500	0,580	0,442	0,15
0,500	0,578	0,488	0,15
0,700	0,770	0,427	0,16
		moyenne	$0,15_5 \pm 0,02$
A partir de K_1^{Mo} et K_1^{W} donnés par KULA [4], on calcule			
a) potentiométrie ($\mu = 0,15$; $t = 25^\circ$)			$0,08 \pm 0,08$
b) RMN. ($\mu = 1,0$ à $2,5$; $t = 35^\circ$)			$-0,20 \pm 0,28$

CONCLUSION

Pour augmenter la précision de la méthode, il y a intérêt à travailler avec un large excès de cations (équation 9); on est cependant limité par la formation de précipités (d'hydroxyde, par exemple). La précision est d'autant plus grande que les différents chélates ont une stabilité plus voisine.

En raison des effets gênants de relaxation, dus aux particules paramagnétiques, sur la résonance du proton, on est limité à l'étude de substances diamagnétiques. D'autre part, la vitesse d'échange de ligands doit être petite, et la différence des déplacements chimiques d'un type de proton du ligand, suffisante, pour qu'on puisse mesurer les concentrations individuelles des deux chélates participant à l'équilibre compétitif. La méthode étudiée est avantageuse lorsque les équilibres de protonation sont trop compliqués pour envisager une étude potentiométrique précise.

Nous remercions chaleureusement l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne (Dir. Prof. H. DAHN) d'avoir mis à notre disposition son spectromètre de RMN. Ce travail a été exécuté dans le cadre d'un projet subventionné par le FONDS NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, que nous remercions de l'aide accordée.

SUMMARY

In a solution containing an excess of two metal ions in regard to a ligand (*e.g.* NTA) a competitive equilibrium is established. The measure, by proton NMR spectroscopy, of the individual concentrations of both chelates, and eventually of the free ligand, allows to determine the ratio of the stability constants of the two complexes. As an illustration the ratios of the stability constant of the 1:1 nitrilotriacetate chelates of Pb and Zn, respectively Mo and W, were determined.

Institut de Chimie Minérale et Analytique
de l'Université de Lausanne

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* **37**, 1298 (1965), et réf. citées; G. H. NANCOLLAS, «Interactions in electrolyte solutions», pp. 54, 165, Elsevier, Amsterdam 1965.
 [2] J. DAY & C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* **38**, 1323 (1966).
 [3] R. J. KULA, *Analyt. Chemistry* **38**, 1382, 1581 (1966).
 [4] R. J. KULA & D. L. RABENSTEIN, *Analyt. Chemistry* **38**, 1934 (1966).
 [5] P. K. GLASOE & F. A. LANG, *J. physic. Chemistry* **64**, 188 (1966).
 [6] G. SCHWARZENBACH & R. GUT, *Helv.* **39**, 1589 (1956).

147. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes III [1]

Dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène et dihydro-14,15-8*H*-bis-indéno[2,1-a;2',1'-h]fluorène

par Wolfgang Hammer et Louis Chardonens

(23 V 67)

Le premier des deux hydrocarbures mentionnés dans le titre appartient aux bis-indéno-fluorènes biangulaires, le second, aux bis-indéno-fluorènes monoangulaires [2]. Leur synthèse part de l'acide bromo-2-fluorénone-carboxylique-1 (I) déjà connu que nous avons préparé selon v. BRAUN & MANZ [3] par oxydation du bromo-4-fluoranthène [4]. Nous n'avons toutefois pu reproduire le rendement de 80% indiqué par ces auteurs; en doublant la quantité d'oxydant et en élevant la température à 70° on a atteint un rendement de 60% au mieux. Ia (ester éthylique de I) se prépare facilement par l'action de l'éthanol sur le chlorure d'acide.

1° En chauffant l'ester Ia avec de la poudre de cuivre à 260-280° sous azote, on obtient le diester éthylique IIa de l'acide bifluorénonyl-(2,2')-dicarboxylique-1,1', que l'on saponifie, non sans peine, en diacide II déjà préparé par ZINKE *et al.* [5] par oxydation du périflanthène). Son anhydride III (également déjà préparé [5]), sublimé à 400° sous vide, fournit le trioxo-13,14,15-dihydro-14,15-13*H*-bis-indéno[2,1-a;1',2'-i]fluorène (IV), tricétone rouge rubis, F. 455° [5]. La réduction directe de cette tricétone, très peu soluble, en hydrocarbure VIII devant être vraisemblablement pénible, voire impossible, nous avons tourné la difficulté en réduisant les 2 carbonyles du diester IIa qui se laisse aisément réduire selon WOLFF-KISHNER; la réduction s'accompagne d'une saponification (le diester IIa est très difficilement saponifiable)