

De la même façon la dihydroxylation de **5** conduit à l'aldéhyde **18** qui n'est pas isolé mais depuis lequel on prépare l'O-méthoxyimine **19** (sirop; $[\alpha]_D^{22} = +38,2^\circ$, $c = 0,9$, CHCl_3), l' α -glycol **20** ($[\alpha]_D^{22} = -24^\circ$, $c = 1,0$, CHCl_3) et le carbonate cyclique **26** (sirop; $[\alpha]_D^{22} = -20^\circ$, $c = 0,9$, CHCl_3).

La structure de **21**, épimère en **3** de l'O-isopropylidène-1,2- β -L-streptofurannose est prouvée par spectroscopie (en particulier RMN.: $\tau = 0,01$, s , 1p. (CHO)). Sa réduction permet d'obtenir **22** (F. 86-87°; $[\alpha]_D^{24} = -26,3^\circ$, $c = 0,4$, CHCl_3).

Que, dans cette série, la dihydroxylation a bien lieu depuis la face la moins encombrée de l'alcène est prouvé par le fait que **12** conduit à **23**, identique à un échantillon authentique préparé selon [12] depuis des feuilles de *Zostera marina*, et différent de son épimère en **3**, **24**, que nous avons antérieurement synthétisé [5].

Nous remercions le *Fonds National de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. *A. Buchs* (Ecole de Chimie de l'Université, Genève), et au D^r *B. Willhalm* (*Firmenich & Cie*, Genève) pour les spectres de masse et au Prof. *J.-F. Oth* (EPF Zurich) pour un spectre de RMN. à 100 MHz.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 269, 429 (1969).
- [2] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet*, Helv. 53, 364 (1970).
- [3] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. 53, 1463 (1970).
- [4] *J. R. Dyer, W. E. McConigal & K. C. Rice*, J. Amer. chem. Soc. 87, 654 (1965).
- [5] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 267, 626 (1968).
- [6] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, Helv. 53, 1174 (1970).
- [7] *P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges & W. G. Overend*, J. chem. Soc. [C] 1966, 1131.
- [8] *V. M. Parikh & J. K. N. Jones*, Canad. J. Chemistry, 43, 3452 (1965).
- [9] *A. K. Bose, M. S. Manhas & R. M. Ramer*, J. chem. Soc. [C] 1969, 2728.
- [10] *A. Rosenthal & D. A. Baker*, Tetrahedron Letters 1969, 397.
- [11] *A. Rosenthal & M. Sprinzl*, Canad. J. Chemistry, 47, 3941 (1969).
- [12] *F. A. Carey, D. H. Ball & L. Long Jr.*, Carbohydrate Research 3, 205 (1966).

69. Etude par RMN. de polyaminocarboxylates de terres rares, II. Nitrilotriacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium¹⁾

par **A. Merbach** et **F. Gnaegi**

Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

(13 I 71)

Summary. Proton nuclear magnetic resonance has been used to study the chemistry of the diamagnetic nitrilotriacetate complexes of scandium, yttrium, lanthanum and lutecium in aqueous solution. Complexes with ligand-to-metal ratios of 1 and 2 are present depending of the solution conditions. The ligand exchanges by spontaneous and by acid catalysed dissociation of the metal-bis-nitrilotriacetate, and also by a bimolecular process involving the free ligand and the complex. The ligand exchange rate constants decrease with the ionic radii: lanthanum > yttrium > lutecium > scandium.

¹⁾ Extrait de la thèse de *F. Gnaegi* [1].

Les réactions d'échange d'un ligand multidenté peuvent être classées en deux catégories suivant que le métal ou le ligand est en excès:



Dans le cas des polyaminocarboxylates, les réactions du type (1) sont suffisamment lentes pour pouvoir être étudiées par les techniques classiques de spectrophotométrie, polarographie ou marquage radioactif. *Margerum* [2] a montré que ces échanges procédaient selon deux mécanismes principaux: un mécanisme direct avec formation d'un intermédiaire binucléaire avec deux ions métalliques coordonnés simultanément au ligand réagissant, et un mécanisme indirect avec dissociation préalable du ligand par catalyse acide. Parmi les très nombreuses publications concernant ces réactions, sept travaux traitent de l'échange isotopique de polyaminocarboxylates de terres rares [3].

En présence d'un excès de ligand les réactions sont en général trop rapides pour être étudiées par des méthodes conventionnelles. Par contre, la résonance magnétique nucléaire s'est révélée très efficace pour l'étude de plusieurs réactions d'échange de polyaminocarboxylates de cations bivalents diamagnétiques [4]. Les mécanismes mis en évidence impliquent soit des réactions indirectes après dissociation spontanée ou par catalyse acide du ligand, soit des réactions bimoléculaires directes avec chélation et déchélation simultanées du ligand entrant et du ligand sortant respectivement.

Le comportement mal connu des polyaminocarboxylates des terres rares en présence d'un excès de ligand nous a incités à entreprendre leur étude par la technique de RMN. Il s'avère que la chimie de ces chélates est intéressante en raison du nombre de coordination élevé, généralement de 8 à 10, des cations des terres rares, et de la variation régulière de leur rayon ionique permettant une étude systématique. Notre première communication [5] concernait les éthylènediamine-tétracétates des terres rares diamagnétiques; dans cet article nous communiquons les résultats d'une étude de leurs nitrilotriacétates.

1. Partie expérimentale. – 1.1. *Préparations de $MCl_3 \cdot xH_2O$ et $M(NTA) \cdot yH_2O$.* Les chlorures hydratés de terres rares $MCl_3 \cdot xH_2O$ ont été obtenus par attaque des oxydes avec l'acide chlorhydrique concentré, puis élimination de l'excès au bain-marie. Les oxydes avaient les puretés suivantes: scandium > 99,9% (*Alfa Inorganics*); yttrium et lanthane > 99,9% (*Fluka*); lutécium > 99,999% (*Bernard Ring Inc.*). Les nitrilotriacétates de terres rares $M(NTA) \cdot yH_2O$ ont été préparés par mélange, en quantités stoechiométriques, de $MCl_3 \cdot xH_2O$ dissous dans le minimum d'eau chaude et d'une solution concentrée de $K_2H(NTA)$ obtenue par adjonction de KOH à l'acide nitrilotriacétique $H_3(NTA)$ («Complexon I», *Siegfried*). On neutralise par KOH les protons libérés par formation du complexe, en évitant la précipitation d'hydroxyde (pH 5 à 6 selon la nature de la terre rare). Le complexe de lanthane précipite immédiatement; pour les autres complexes, nous avons dû concentrer la solution ($t < 80^\circ$) jusqu'à apparition du précipité. Après refroidissement à 0° , le produit obtenu est lavé deux fois à l'eau pour éliminer le chlorure de potassium formé, puis séché sous 18 Torr. Le degré d'hydratation des complexes a été établi par dosage de la terre rare, et la stoechiométrie des nitrilotriacétates d'yttrium et de lanthane, vérifiée par dosage de l'azote. Les complexes avaient la composition suivantes: $Sc(NTA) \cdot 2,52 H_2O$, $Y(NTA) \cdot 1,62 H_2O$ (azote/yttrium = 1,007), $La(NTA) \cdot 3,42 H_2O$ (azote/lanthane = 0,997), $Lu(NTA) \cdot 4,19 H_2O$.

1.2. *Méthodes d'analyses.* La terre rare a été dosée par complexométrie avec du $(NH_4)_3H(EDTA)$ 0,01M en présence de xylène-orange comme indicateur et du tampon urotropine [6]; les nitrilo-

triacétates ont préalablement été calcinés à 800°C, puis les oxydes, transformés en chlorures. L'azote a été dosé selon *Kjeldahl* en présence de catalyseurs (CuSO₄, Se, HgO).

1.3. *Préparation des solutions.* Les solutions pour l'étude par RMN. sont préparées par pesée du complexe et de H₃NTA puis adjonction de KOH jusqu'à dissolution de ce dernier. La référence interne pour la RMN. est ajoutée, et le volume, complété à la dilution désirée avec de l'eau désionisée. Les différents échantillons pour la RMN. sont prélevés de cette solution-mère après ajustement du pH avec des solutions concentrées de HNO₃ ou KOH pour limiter la dilution autant que possible. Les pH ont été mesurés à ± 0,02 unités à l'aide d'un pH-mètre *Metrohm* E 300 avec microélectrode de verre combinée EA 125 U. Les concentrations élevées de nos solutions entraînent une force ionique variable de 0,5 à 1,0. Le pH-mètre, a été étalonné à l'aide de solutions tampons selon *Mac Ivaine* de force ionique 1,0 [7].

1.4. *Mesures de résonance magnétique nucléaire.* Les mesures de RMN. ont été effectuées sur un spectromètre *Varian* A-60 A équipé du système de température variable V-6040. Le champ de radiofréquence a été réglé à 0,04 mG pour éviter la saturation. Les déplacements chimiques δ ont été mesurés directement sur les spectres et sont la moyenne de trois passages. Les différentes échelles ont été périodiquement calibrées par la technique des bandes latérales. Nous avons utilisé le *t*-butanol (*t*-butOH) ou le chlorure de tétraméthylammonium (CTMA) comme références interne mais les valeurs de δ (ppm) = (H-H₃TMS*)/H₃TMS* sont reportées par rapport au 3-triméthylsilyl-1-propanesulfonate de sodium (TMS*) ($\delta_{t\text{-butOH}} = -1,233$ ppm; $\delta_{\text{CTMA}} = -3,166$ ppm). L'incertitude sur δ est de ± 0,005 ppm pour des mesures sur l'échelle de 5 Hz/cm, et de ± 0,002 ppm sur l'échelle de 1 Hz/cm.

Les largeurs de pics à mi-hauteur ont été mesurées à ± 0,03 Hz sur l'échelle de 1 Hz/cm et sont la moyenne de quatre passages. Afin de satisfaire aux conditions quasi stationnaires pour les mesures d'échange, la vitesse de passage était inférieure ou égale à 0,2 Hz/s. La largeur reportée pour un pic A est donnée par l'expression (3) où W_A^{mes} représente la largeur mesurée sur le spectre.

$$W_A = W_A^{\text{mes}} - W_{t\text{-butOH}}^{\text{mes}} \quad (3)$$

La largeur naturelle du pic du *t*-butanol est supposée négligeable, le terme $W_{t\text{-butOH}}^{\text{mes}}$ représente donc l'élargissement instrumental (0,3–0,5 Hz).

Les températures inférieures à 30° ont été mesurées à l'aide de capillaires contenant une solution de méthanol, d'eau et d'acide chlorhydrique préparés et calibrés pour un travail antérieur [8]. Pour les températures supérieures à 37°, nous avons utilisé l'échantillon d'éthylène glycol *Varian* et la relation de calibrage de *Van Geet* [9]. Pour la détermination des temps de résidence τ_A et τ_B d'un noyau ou d'un groupe de noyaux X, non couplé, échangeant entre deux environnements ou sites (A) et (B), nous avons utilisé les relations obtenues par modification des équations de *Bloch* selon *McCConnell* [10] pour les approximations de l'échange lent, intermédiaire et rapide :



Les temps de résidence τ_A et τ_B de X, dans les sites (A) et (B), sont liés à la population de ces sites par la relation :

$$P_A \cdot \tau_B = P_B \cdot \tau_A, \quad \text{avec: } P_A + P_B = 1 \quad (5)$$

Dans le cas de l'échange lent le spectre du groupe de noyaux X, consiste en deux signaux de déplacement chimique ν_A et ν_B (Hz). La température et la viscosité ayant une influence sur le temps de relaxation transverse T_2 , donc sur les largeurs observées en absence d'échange $W^{\circ}(\text{Hz}) = 1/\pi T_2$ et lors d'échange $W(\text{cps}) = 1/\pi T_2 + 1/\pi\tau$, nous avons mesuré ces largeurs à la même température et dans des solutions ayant approximativement la même viscosité. Le temps de résidence de X dans le site (A), par exemple, est alors donné par :

$$1/\tau_A = \pi(W_A - W_A^{\circ}), \quad \text{valable si } 1/\tau_A \leq \frac{\pi}{5} \Delta\nu_{AB}^{\circ}. \quad (6)$$

Pour l'échange intermédiaire on constate un rapprochement des fréquences de résonance de X et finalement coalescence des deux pics. Dans le cas particulier de deux sites de populations égales

$P_A = P_B$, les séparations des résonances $\Delta\nu_{AM}^0$ (Hz) (en absence d'échange) et $\Delta\nu_{AB}$ (Hz) (avec échange) permettent le calcul des temps de résidence :

$$1/\tau_A = 1/\tau_B = \frac{\pi}{\sqrt{2}} [\Delta\nu_{AB}^0]^2 - (\Delta\nu_{AB})^2]^{1/2}, \quad \text{valable si } 1/T_{2A} = 1/T_{2B} \simeq 0. \quad (7)$$

La coalescence est observée lorsque $\tau_A = \tau_B = \sqrt{2}/(\pi \cdot \Delta\nu_{AB}^0)$.

Lors de l'échange rapide le spectre de X donne un signal unique $\nu = \nu_A P_A + \nu_B P_B$. Le temps de résidence se calcule à partir de la largeur observée à mi-hauteur W_{AB} (Hz) de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{4\pi P_A P_B^2 (\Delta\nu_{AB}^0)^2}{W_{AB} - P_A W_A^0 - P_B W_B^0}, \quad \text{valable si } 1/\tau_A \geq 2\pi\Delta\nu_{AB}^0. \quad (8)$$

2. Résultats. - 2.1. *Comportement en RMN. des nitrilotriacétates.* La protonation de l'anion nitrilotriacétate NTA^{3-} a été étudiée par spectrométrie IR. et de RMN. par *Chapman* et coll. [11]. Le premier proton se fixe sur l'azote, les trois groupes carboxylate formant des ponts hydrogène. Les protonations ultérieures ont lieu sur les groupes carboxylate avec rupture des ponts hydrogène. Les constantes de protonation successives de l'anion NTA^{3-} ont été déterminées potentiométriquement par différents auteurs [12] dont *Moeller* et coll. [13] ($t = 20^\circ$; $\mu = 0,1$ (KNO_3): $\log K_1 = 9,80$; $\log K_2 = 2,49$; $\log K_3 = 1,89$).

Les spectres de RMN. du nitrilotriacétate donnent un pic unique et étroit pour les six protons des groupes acétates. Nous avons mesuré le déplacement chimique δ_{NTA} (tableau I et figure 1) et la largeur à mi-hauteur du pic observé en fonction du pH ($W_{\text{NTA}}^{\text{moyen}} = 0,20 \pm 0,03$ Hz).

Tableau I. Déplacement chimique de NTA 0,40M en fonction du pH à 20°

pH	2,75	3,00	3,35	3,56	3,63
δ_{NTA} (ppm)	- 3,92*)	- 3,88*)	- 3,83*)	- 3,82	- 3,81*)
pH	3,94	4,88	6,60	8,05	9,12
δ_{NTA} (ppm)	- 3,80	- 3,79	- 3,79	- 3,77	- 3,68
pH	10,02	10,98	11,48	12,02	13,10
δ_{NTA} (ppm)	- 3,39	- 3,21	- 3,19	- 3,19	- 3,18

*) NTA 0,04M

L'observation d'un pic étroit quel que soit le pH, montre que l'échange de protons est très rapide entre les espèces présentes. Le déplacement chimique observé est alors la moyenne pondérée des déplacements chimiques individuels et nous pouvons déterminer la première constante de protonation K_1 du $(\text{NTA})^{3-}$ au demi-saut de la courbe des déplacements chimiques. La valeur trouvée ($\log K_1 = 9,73 \pm 0,05$) est en accord avec la valeur de *Moeller* précitée.

L'anion nitrilotriacétate est un ligand potentiellement quadridenté capable de former avec les terres rares les complexes stables $\text{M}(\text{NTA})$ et $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$. Les constantes de stabilité sont bien connues, sauf pour les complexes de scandium (tableau II).

La répartition en fonction du pH du métal non complexé, du ligand libre et des différents complexes formés avec le lanthane, l'yttrium et le lutécium, a été calculée pour différents rapports ligand-métal avec les constantes déterminées par *Moeller* et coll. et reportées au tableau II.

Dans les solutions où le rapport ligand-métal est supérieur ou égal à 2, la formation du complexe $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ est complète au-dessus d'un certain pH variable selon l'excès

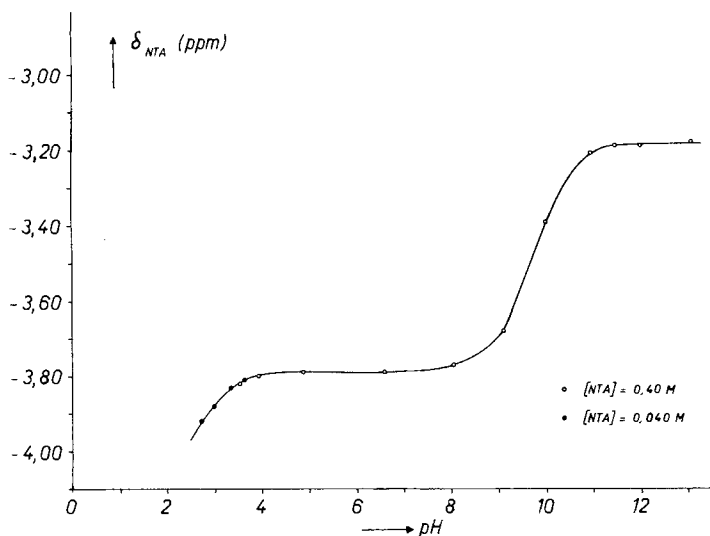


Fig. 1. Déplacement chimique du NTA en fonction du pH à 20°.

Tableau II. Résultats de l'étude par RMN. à 20° des nitrilotriacétates de lanthane, yttrium, lutécium et scandium

	La	Y	Lu	Sc
r_1 (Å) [14]	1,06	0,88	0,85	0,68
$\log K_{M(NTA)}$ [13]	10,37	11,46	12,47	12,7–13,9 ^{a)}
$\log K_{M(NTA)_2^{3-}}$ [13]	7,25	9,03	9,44	10–11 ^{a)}
$K^{calc} = \frac{K_{M(NTA)}}{K_{M(NTA)_2^{3-}}}$	1318	269	1072	–
K^{exp} (par RMN.)	–	180 ± 106	–	1000
$\delta_{M(NTA)}$ (ppm)	– 3,438	– 3,486	– 3,509	– 3,568
$\delta_{M(NTA)_2^{3-}}$ (ppm)	– 3,408	– 3,428	– 3,513	– 3,501
$W_{M(NTA)_2^{3-}}$ (cps)	0,85	0,90	0,70	0,90

a) Les résultats expérimentaux de *Noddack & Oertel* [15] pour la détermination de $K_{Sc_2(NTA)_2^{3-}}$ nous ont permis de calculer $K_{Sc(NTA)} = 13,9$ comme l'avait fait *Anderegg* [16] avec les autres terres rares (pour le calcul, nous avons utilisé $\log K_{Cu(NTA)^-} = 12,9$). La valeur $\log K_{Sc(NTA)} = 12,7$, a été déterminée par la méthode compétitive avec une électrode à goutte de mercure [17]. La valeur de $\log K_{Sc(NTA)_2^{3-}}$ que nous avons tabulée est un ordre de grandeur déterminé d'après les valeurs de $\log K_{Sc(NTA)}$ citées ci-dessus et notre estimation de K par RMN.

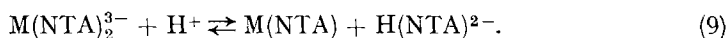
de NTA et la nature de la terre rare. Dans le tableau III, nous reportons les valeurs de pH limite au-dessus desquelles le métal est complexé à plus de 99,5% sous forme de $M(NTA)_2^{3-}$.

 Tableau III. Limites inférieures de pH pour la formation complète des complexes $M(NTA)_2^{3-}$ (>99,5%)

$[NTA]_t$ (M)	$[M]_t$ (M)	La	Y	Lu
0,30	0,15	8,0	6,5	5,8
0,40	0,10	5,6	3,8	3,4

Nous avons étudié par RMN. les solutions dans lesquelles la formation du complexe $M(NTA)_2^{3-}$ est complète. En présence d'un excès de ligand, nous observons en général deux pics séparés, plus ou moins élargis, pour le ligand libre et le ligand fixé ce qui a permis l'étude de l'échange de ligand. Lorsque le rapport ligand-métal est égal à 2, nous observons une résonance unique de déplacement chimique et de largeur constants, correspondant au complexe $M(NTA)_2^{3-}$. Les valeurs mesurées de $\delta_{M(NTA)_2^{3-}}$ et de $W_{M(NTA)_2^{3-}}$ sont reportées au tableau II pour des solutions 0,15M en complexe.

En augmentant l'acidité de solutions où le rapport ligand-métal est égal à 2, le pic de RMN. observé s'élargit. Le pH à partir duquel le phénomène est décelable coïncide avec celui pour lequel il y a environ 0,5% de métal sous forme de $M(NTA)$. L'élargissement est attribué à l'apparition des différentes espèces provenant de l'équilibre de dissociation:



Ces espèces sont mises en évidence dans le cas de l'yttrium par le spectre à 100 MHz d'une solution à pH $\approx 3,4$, dans D_2O , et de composition suivante: $[NTA]_t = 0,010M$, $[Y]_t = 0,005M$ (figure 2). Les déplacements chimiques observés: $-3,42$ ppm,

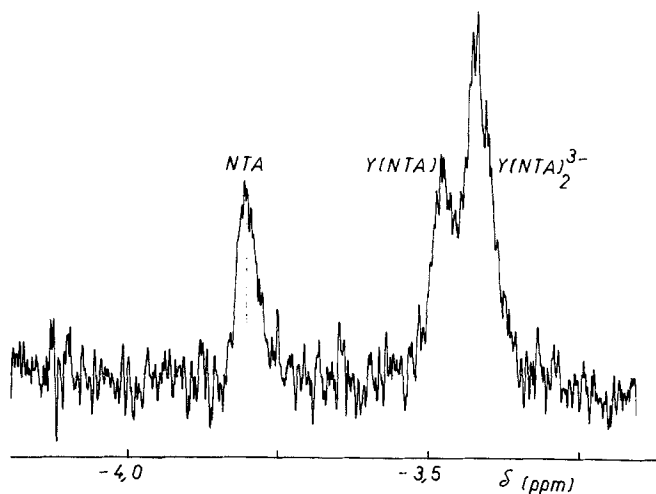


Fig. 2. Spectre de RMN. à 100 MHz²⁾ dans D_2O à 0° , d'une solution de pH 3,4 et de composition: $[Y]_t = 0,005M$, $[NTA]_t = 0,010M$

$-3,47$ ppm et $-3,80$ ppm, correspondent respectivement aux valeurs déterminées indépendamment pour les pics des complexes $Y(NTA)_2^{3-}$, $Y(NTA)$ et pour le pic de NTA à pH = 3,4 (cf. tableaux I et II). Les pics sont élargis, montrant qu'il y a échange de nitrilotriacétate entre les trois sites. La présence de trois sites, dont deux sont de déplacement chimique voisin, rend les mesures d'échange et leur interprétation délicates et aléatoires; nous ne les avons donc pas faites.

²⁾ Spectre déterminé sur un appareil HA-100 grâce à l'amabilité de la maison *Varian SA*, Zurich.

Dans les solutions où le *rapport ligand-métal est égal à 1*, les concentrations relatives des complexes $M(NTA)$ et $M(NTA)_2^{3-}$ sont déterminées par la constante $K = K_{M(NTA)}/K_{M(NTA)_2^{3-}}$ de l'équilibre:



En raison de la grande stabilité des mono- et bis-nitrilotriacétate la concentration totale en ligand libre est négligeable pour un pH suffisamment élevé, c'est-à-dire: $[NTA]_t \ll [M^{3+}]$. Et puisque $[M]_t = [NTA]_t$, nous avons: $[M(NTA)_2^{3-}] = [M^{3+}]$. L'introduction de cette égalité dans l'expression de la loi d'action de masse de l'équilibre (2) conduit à la relation:

$$[M(NTA)]/[M(NTA)_2^{3-}] = \sqrt{K}. \quad (11)$$

Si la différence entre les déplacements chimiques $\delta_{M(NTA)}$ et $\delta_{M(NTA)_2^{3-}}$ est suffisamment grande et si la vitesse d'échange du nitrilotriacétate entre les deux complexes est suffisamment petite à l'échelle de RMN., nous déterminons simplement K par mesure planimétrique des aires des pics de $M(NTA)$ et $M(NTA)_2^{3-}$.

Ainsi le spectre à pH = 6 d'une solution de composition $[NTA]_t = [Y]_t = 0,05 M$, montre deux pics séparés avec les aires suivantes:

$$\begin{aligned} \text{aire du pic de } Y(NTA) &= 154 \pm 5 \text{ unités;} \\ \text{aire du pic de } Y(NTA)_2^{3-} &= 23 \pm 5 \text{ unités;} \\ K = \left(\frac{2 \cdot 154}{23}\right)^2 &= 180 \pm 100. \end{aligned}$$

La valeur de K pour l'yttrium est donc en accord avec celle de la littérature (cf. tableau II). La précision est médiocre du fait de la grande différence entre les aires des pics.

Pour le scandium, K n'est pas connu mais nous avons pu estimer son ordre de grandeur égal à 10^3 . Pour le lanthane et le lutécium, les valeurs correspondantes sont supérieures à 10^3 . Ainsi, pour ces trois terres rares, dans une solution à pH = 6 et où les concentrations totales en métal et en ligand sont égales, nous pouvons négliger la formation du complexe $M(NTA)_2^{3-}$ et attribuer le déplacement chimique observé à $M(NTA)$. Les valeurs de $\delta_{M(NTA)}$ sont reportées au tableau II.

Dans les solutions où le *rapport ligand-métal est compris entre 1 et 2*, nous avons vérifié que le rapport des aires des pics des complexes $M(NTA)$ et $M(NTA)_2^{3-}$ est en accord avec les valeurs calculées ($M = Y, Sc$). En particulier la relation (12) – établie en posant les bilans de masse pour le ligand et le métal et en tenant compte de l'expression de la loi d'action de masse de l'équilibre (10) – donne le rapport des concentrations totales en ligand et en métal conduisant à des pics d'aires égales pour les deux complexes:

$$[M]_t/[NTA]_t = 3/4 + 1/K. \quad (12)$$

L'équation ci-dessus a été vérifiée expérimentalement avec le scandium et l'yttrium (figure 3).

Nous avons résumé dans le tableau II les données de la littérature concernant les complexes étudiés et nos résultats en RMN. Les déplacements chimiques ayant été mesurés sur l'échelle de 1 Hz/cm et avec le chlorure de tétraméthylammonium comme référence interne, la précision est de $\pm 0,002$ ppm.

En vertu des réactions (13) à (16), nous obtenons la relation cinétique (19) qui nous permet, en tenant compte de (17), d'étudier l'échange de ligand par RMN.:

$$\frac{1}{\tau_{M(NTA)_2^{3-}}} = k_0 + k_1[NTA^{3-}] + k_2[H(NTA)^{2-}] + k_3[H^+]. \quad (19)$$

2.2.2. *Nitrilotriacétate de lanthane.* Nous avons étudié l'échange de ligand dans des solutions contenant $La(NTA)_2^{3-}$ et un excès de NTA de pH = 5,8 à 8,3. Le ligand libre est alors à plus de 95% sous forme $H(NTA)^{2-}$, donc $[H(NTA)^{2-}] \simeq [NTA]_l$. En posant $Q = k_0 + k_2[H(NTA)^{2-}]$, la relation (19) se simplifie et, pour une concentration donnée de ligand libre, $\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ n'est plus fonction que des seules variables $[H^+]$ et $[NTA^{3-}]$. En nous plaçant alors dans des conditions de pH où l'une ou l'autre des réactions (14) ou (16) devient négligeable, k_1 , k_2 et Q sont déterminés par les relations:

$$pH > 7,5: \quad 1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}} = k_1[NTA^{3-}] + Q; \quad (20)$$

$$pH < 6,8: \quad 1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}} = k_3[H^+] + Q. \quad (21)$$

Pour différentes concentrations en NTA et en métal, les valeurs de k_1 (ou k_3) et Q sont alors obtenues par régression linéaire de $1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ en fonction de $[NTA^{3-}]$ (ou $[H^+]$).

Les valeurs expérimentales sont groupées dans les tableaux IV et VI. L'examen des tableaux V et VII nous montre que, aux incertitudes près, nous obtenons les mêmes valeurs de k_1 et k_3 lorsque $1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ est déterminé d'après des mesures sur

Tableau IV. Valeurs expérimentales de $1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ pour $pH < 6,8$ et $t = 20^\circ$

	$[La(NTA)_2^{3-}]$ (M)	$[NTA]_l$ (M)	pH	$[H^+] \cdot 10^7$ (M)	$1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ C ^{a)}	(s ⁻¹) L ^{b)}
1	0,10	0,20	6,71	1,95	13,0	13,9
			6,45	3,55	14,3	14,7
			6,22	6,03	14,8	15,8
			6,01	9,77	17,9	18,6
2	0,10	0,20	6,80	1,59	14,8	14,8
			6,47	3,39	15,3	14,9
			6,33	4,67	15,6	15,4
			6,25	5,62	16,4	16,7
			6,13	7,41	17,6	18,7
3	0,05	0,30	6,80	1,59	13,3	15,8
			6,54	2,88	13,8	16,8
			6,30	5,01	15,4	17,5
			6,20	6,31	16,5	19,6
4	0,04	0,40	6,78	1,66	14,5	14,8
			6,47	3,39	15,4	17,0
			6,28	5,25	17,1	17,9
			6,18	6,61	17,5	19,2
			6,10	7,94	19,5	20,4

Echange lent: $W_{NTA}^0 = 0,20$ Hz, $W_{La(NTA)_2^{3-}}^0 = 0,85$ Hz

a) C = mesure sur le pic du complexe; b) L = mesure sur le pic du ligand

Tableau V. Résultats des déterminations de k_3 et Q pour le lanthane, $pH < 6,8$ et $t = 20^\circ$

	$[NTA]_l$ (M)	$k_3 \cdot 10^{-6}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	Q (s^{-1})
1 C ^a)	0,20	$6,0 \pm 4,0$	$11,8 \pm 2,4$
1 L ^b)	0,20	$5,9 \pm 2,4$	$12,6 \pm 1,5$
2 C	0,20	$4,8 \pm 2,2$	$13,8 \pm 1,1$
2 L	0,20	$6,8 \pm 5,3$	$13,0 \pm 2,6$
3 C	0,30	$6,8 \pm 2,8$	$12,0 \pm 1,2$
3 L	0,30	$7,5 \pm 6,9$	$14,4 \pm 3,0$
4 C	0,40	$7,5 \pm 2,9$	$13,0 \pm 1,6$
4 L	0,40	$8,5 \pm 2,1$	$13,6 \pm 1,2$

$$k_3^{\text{moyen}} = (6,9 \pm 1,6) \cdot 10^6 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

^a) C = mesure sur le pic complexe ^b) L = mesure sur le pic du ligand

Tableau VI. Valeurs expérimentales de $1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ pour $pH > 7,5$ et $t = 20^\circ$

	$[La(NTA)_2^{3-}]$ (M)	$[NTA]_l$ (M)	pH	$[NTA^{3-}]$ ($M \cdot 10^3$)	$1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ C ^a)	(s^{-1}) L ^b)
5	0,04	0,40	7,73	3,38	15,5	13,8
			8,04	6,83	16,9	16,3
			8,28	11,73	19,2	20,7
6	0,10	0,20	7,54	1,09	16,0	16,5
			7,80	1,98	17,5	17,5
			8,00	3,12	18,8	19,0
			8,14	4,28	19,5	19,4
			8,26	5,61	20,1	19,6

Echange lent: $W_{NTA}^o = 0,20$ Hz, $W_{La(NTA)_2^{3-}}^o = 0,85$ Hz

^a) C = mesure sur le pic du complexe ^b) L = mesure sur le pic du ligand

Tableau VII. Résultats des déterminations de k_1 et Q pour le lanthane
 $pH > 7,5$ et $t = 20^\circ$

	$[NTA]_l$ (M)	$k_1 \cdot 10^{-2}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	Q (s^{-1})
5 C ^a)	0,40	$4,4 \pm 1,5$	$13,9 \pm 1,2$
5 L ^b)	0,40	$8,3 \pm 6,1$	$10,8 \pm 4,9$
6 C	0,20	$8,7 \pm 4,5$	$15,6 \pm 1,6$
6 L	0,20	$6,9 \pm 4,7$	$16,1 \pm 1,7$

$$k_1^{\text{moyen}} = (7,1 \pm 3,4) \cdot 10^2 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

^a) C = mesure sur le pic du complexe ^b) L = mesure sur le pic du ligand

le pic du complexe ou sur le pic du ligand; les valeurs moyennes de k_1 et k_3 sont donc calculées à l'aide de toutes les valeurs obtenues. D'autre part, la quantité $Q = k_0 + k_2 [NTA]_l$ reste constante pour une variation de la concentration de NTA libre d'un facteur 2. Nous pouvons donc attribuer la valeur moyenne de Q à la constante k_0 et fixer une limite supérieure pour la constante k_2 d'après les incertitudes sur Q , soit:

$$k_0^{\text{moyen}} = 13,5 \pm 1,5 \text{ (s}^{-1}\text{)} \text{ et } k_2 < 10 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

Lorsque le pH est supérieur à 11,5, le nitrilotriacétate libre est à plus de 95% sous forme NTA³⁻ et seuls les mécanismes (13) et (14) contribuent à l'échange; la durée de vie du complexe $\tau_{\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}}$ est alors donnée par la relation :

$$\text{pH} > 11,5: \quad 1/\tau_{\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}} = k_0 + k_1[\text{NTA}]_l \quad (22)$$

En présence d'un grand excès de ligand, des mesures de $1/\tau_{\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}}$ sont possibles lorsqu'on utilise l'approximation de l'échange rapide. Nous obtenons alors k_1 en introduisant dans la relation (22) la valeur de k_0^{moyen} déterminée précédemment. L'incertitude sur k_1 ainsi obtenu provient essentiellement des incertitudes sur les mesures des largeurs de pics et les mesures de la séparation des pics en absence d'échange. Un calcul d'estimation nous permet de fixer l'incertitude relative sur k_1 à moins de 25% (tableau VIII). Les valeurs de k_1 obtenues par échange rapide ou lent

Tableau VIII. Résultats des déterminations de k_1 pour le lanthane
pH > 11,5 et $t = 20^\circ$

	$[\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}]$ (M)	$[\text{NTA}]_l$ (M)	pH	W^{obs} (Hz)	$1/\tau_{\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}}$ (s ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^{-2}$ (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
7	0,010	0,380	11,5	0,98	261	6,6
			12,0	0,99	262	6,6
8	0,015	0,370	11,5	1,30	266	6,9
			12,0	1,32	265	6,8

Echange rapide: $W_{\text{NTA}}^0 = 0,20$ Hz; $W_{\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}}^0 = 0,85$ Hz; $W^{\text{obs}} = W_{\text{NTA}, \text{M}(\text{NTA})_2^{3-}}$;

$$\Delta\nu_{\text{NTA}, \text{M}(\text{NTA})_2^{3-}}^0 = 13,1 \text{ Hz}; \quad k_1 = (6,7 \pm 1,7) \cdot 10^2 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

proviennent de mesures faites dans des conditions différentes quant à la forme prédominante du nitrilotriacétate. Le fait que ces valeurs sont en accord confirme donc la réaction d'échange envisagée. Les résultats cinétiques pour le lanthane sont récapitulés au tableau IX. La figure 4 nous donne, en fonction du pH et pour une

Tableau IX. Résultats cinétiques pour l'échange de NTA avec ses complexes de lanthane, yttrium, lutécium et scandium

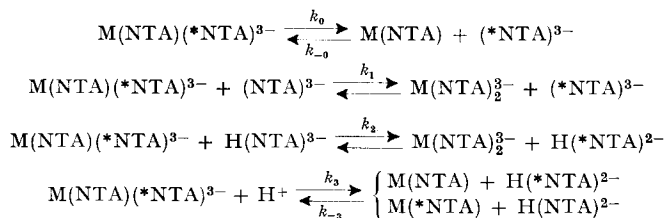
$t = 20^\circ$	La	Y	Lu	Sc
k_0 (s ⁻¹)	13,5	10 ⁻¹ -10 ⁻² a)	10 ⁻² -10 ⁻³ a)	10 ⁻² -10 ⁻⁴ a)
k_{-0} (M ⁻¹ s ⁻¹) b)	2,4 · 10 ⁸	—	—	—
k_1 (M ⁻¹ s ⁻¹)	6,7 · 10 ²	0,7 c)	≤ 1	0,03 c)
k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	< 10	—	—	—
k_3 (M ⁻¹ s ⁻¹)	6,9 · 10 ⁶	1,6 · 10 ⁵	2,7 · 10 ⁴	1,2 · 10 ⁴
k_{-3} (M ⁻¹ s ⁻¹) d)	1,9 · 10 ⁴	2,7 · 10 ⁴	1,2 · 10 ⁴	2 · 10 ⁴ -3 · 10 ⁵

a) $k_0 = k_{-\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{os}}/K_{\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}}$

b) $k_{-0} = k_0 \cdot K_{\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}}/K_{\text{os}}$

c) extrapolé à 20°

d) $k_{-3} = k_3 \cdot K_{\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}}/(K_1 \cdot K_{\text{os}})$



concentration donnée de NTA libre, les valeurs de $1/\tau_{La(NTA)_2^{3-}}$ calculées d'après les constantes de vitesse d'échange déterminées. Cette figure nous montre la contribution des différentes réactions à l'échange global et prouve que les hypothèses introduites au début de ce paragraphe pour la détermination séparée de k_1 et k_3 sont valables (relations (20) et (21)).

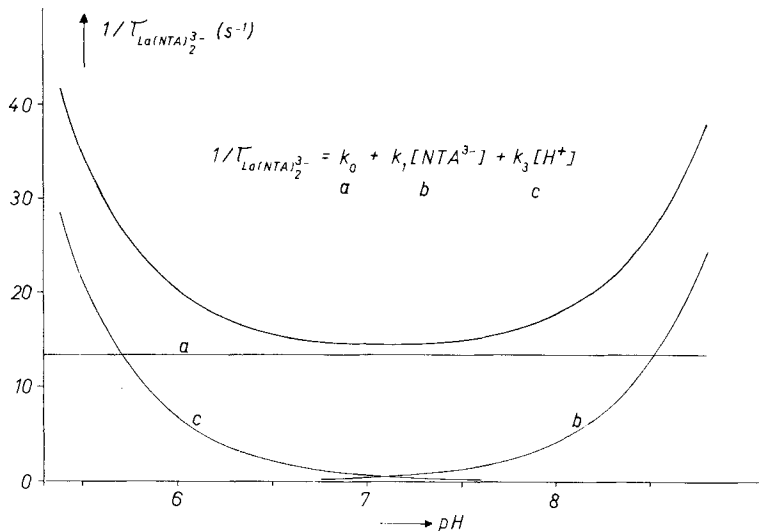


Fig. 4. Contribution des différentes réactions à l'échange de NTA entre la solution et $La(NTA)_2^{3-}$, en fonction du pH ($t = 20^\circ$, $[NTA]_I = 0,4M$)

2.2.3. *Nitrilotriacétates d'yttrium, de lutécium et de scandium.* Pour des solutions contenant $M(NTA)_2^{3-}$ ($M = Y, Lu, Sc$) et un excès de NTA, on constate un élargissement des deux pics de RMN. à pH bas. A 20° , aucun élargissement n'est décelable à pH élevé. Dans ces conditions, nous avons considéré les réactions (13) et (16a) pour décrire l'échange observé en milieu acide. La durée de vie moyenne $\tau_{M(NTA)_2^{3-}}$ est donnée par la relation:

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}} = k_0 + k_3[H^+]. \quad (23)$$

Les valeurs de k_3 et k_0 sont obtenues par régression linéaire de $1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}$ en fonction de $[H^+]$ pour différentes concentrations de métal et de ligand (cf. tableaux X et XI). Les valeurs de k_3 résultant de mesures sur le pic du ligand ou sur le pic du complexe sont identiques, aux incertitudes près. La valeur moyenne de la constante k_3 pour chaque métal est donc calculée à l'aide de toutes les valeurs obtenues. Les incertitudes sur les valeurs de k_0 nous permettent de fixer une limite expérimentale supérieure: $k_0 < 1 s^{-1}$. Les résultats pour k_3 et k_0 sont groupés au tableau IX.

La détermination de k_3 est également possible avec des solutions contenant les complexes $M(NTA)$ et $M(NTA)_2^{3-}$. Le ligand s'échange entre les deux complexes selon la réaction (16b). Pour l'yttrium, que nous avons étudié, le calcul de la vitesse d'échange requiert l'utilisation de l'équation (7) pour l'échange intermédiaire. Elle implique des populations égales de NTA dans les deux sites $Y(NTA)$ et $Y(NTA)_2^{3-}$. La relation permettant de satisfaire à cette condition a été établie et permet de

Tableau X. Valeurs expérimentales de $1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}$ pour l'yttrium, le lutécium et le scandium, à $t = 20^\circ$

Terre rare		$[M(NTA)_2^{3-}]$ (M)	$[NTA]_l$ (M)	pH	$[H^+] \cdot 10^5$ (M)	$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}$ C ^{a)}	(s ⁻¹) L ^{b)}	
Y	9	0,15	0,10	5,60	0,25	0,8	0,5	
				4,89	1,29	3,3	2,3	
				4,56	2,75	4,7	3,7	
				4,36	4,36	7,0	7,0	
				4,17	6,76	10,4	–	
	10	0,10	0,20	5,63	0,19	0,4	0,4	
				4,85	1,41	2,5	2,1	
				4,58	2,63	4,1	3,9	
				4,33	4,67	7,5	7,1	
				4,22	6,03	9,8	10,2	
				4,11	7,76	13,4	13,8	
				4,02	9,55	14,3	15,2	
	11	0,05	0,30	5,76	0,17	0,5	0,6	
				5,22	0,60	1,0	1,1	
				4,82	1,52	3,0	3,0	
				4,50	3,16	6,5	6,2	
				4,28	5,25	10,2	9,8	
				4,10	7,94	14,4	13,7	
	Lu	12	0,07	0,28	4,45	3,5	1,2	2,0
					4,08	8,3	2,3	2,6
3,86					13,8	3,8	4,2	
3,72					19,1	5,0	6,2	
3,62					24,0	6,7	7,9	
13		0,14	0,14	4,58	2,6	0,6	0,7	
				4,32	4,8	1,1	1,4	
				4,09	8,1	2,1	2,2	
				3,92	12,0	3,1	2,9	
				3,80	15,9	4,3	4,0	
				3,72	19,1	4,9	5,0	
				–	–	–	–	
Sc		14	0,07	0,28	3,93	11,8	1,3	0,8
					3,68	20,9	1,7	2,6
					3,46	34,7	3,5	4,4
	3,36				43,7	4,4	4,7	
	15	0,14	0,14	4,32	4,8	0,4	0,6	
				3,84	14,5	1,4	1,5	
				3,60	25,1	2,6	2,9	
				3,43	37,2	4,1	4,6	
				3,29	51,3	5,7	6,3	
				3,20	63,1	7,3	7,4	
				–	–	–	–	
				–	–	–	–	

Echange lent:

$$W_{NTA}^o = 0,20 \text{ Hz}; W_{Lu(NTA)_2^{3-}}^o = 0,70 \text{ Hz}; W_{Y(NTA)_2^{3-}}^o = 0,90 \text{ Hz}; W_{Sc(NTA)_2^{3-}}^o = 0,90 \text{ Hz}$$

a) C = mesure sur le pic du complexe b) L = mesure sur le pic du ligand

définir la composition de la solution à étudier pour $pH > 4$: $[Y]_t/[NTA]_t = 0,754$. Du point de vue cinétique, la relation (23) est également applicable. La valeur de k_3 ainsi obtenue (tableau XII), est en accord avec la valeur trouvée pour l'échange de ligand entre le complexe $Y(NTA)_2^{3-}$ et la solution (tableau XI). La valeur non nulle

Tableau XI. Résultats des déterminations à 20° de k_3 et k_0 pour l'yttrium, le lutécium et le scandium

Terre rare		$[NTA]_l$ (M)	$k_3 \cdot 10^{-4}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	k_0 (s^{-1})
Y	9 C ^a)	0,10	$14,1 \pm 2,7$	$0,9 \pm 1,0$
	9 L ^b)	0,10	$15,1 \pm 6,0$	$0,1 \pm 1,6$
	10 C	0,20	$15,6 \pm 1,9$	$0,2 \pm 1,0$
	10 L	0,20	$16,7 \pm 2,0$	$-0,2 \pm 1,0$
	11 C	0,30	$18,3 \pm 1,7$	$0,3 \pm 0,7$
	11 L	0,30	$17,4 \pm 1,4$	$0,4 \pm 0,6$
		k_{moyen}	$16,2 \pm 2,0$	< 1
Lu	12 C	0,28	$2,64 \pm 0,30$	$0,2 \pm 0,6$
	12 L	0,28	$2,98 \pm 0,86$	$0,5 \pm 1,4$
	13 C	0,14	$2,70 \pm 0,22$	$-0,1 \pm 0,3$
	13 L	0,14	$2,48 \pm 0,34$	$0,1 \pm 0,4$
			k_{moyen}	$2,70 \pm 0,35$
Sc	14 C	0,28	$1,03 \pm 0,46$	$-0,1 \pm 0,7$
	14 L	0,28	$1,24 \pm 0,97$	$-0,3 \pm 1,5$
	15 C	0,14	$1,18 \pm 0,06$	$-0,3 \pm 0,3$
	15 L	0,14	$1,21 \pm 0,09$	$-0,1 \pm 0,4$
			k_{moyen}	$1,17 \pm 0,15$

a) C = mesure sur le pic du complexe; b) L = mesure sur le pic du ligand

Tableau XII. Résultats de l'étude de l'échange de NTA entre $Y(NTA)$ et $Y(NTA)_2^{3-}$ à 20°
 $[Y]_t = 0,05M$, $[NTA]_t = 0,0663M$

	pH	$[H^+] \cdot 10^6$ (M)	$1/\tau_{Y(NTA)_2^{3-}}$ (s^{-1})
16	5,15	0,71	6,7
	4,89	1,29	7,2
	4,72	1,91	8,0
	4,52	3,02	10,2
	4,36	4,37	12,9

Echange intermédiaire: $\Delta\nu_{Y(NTA),Y(NTA)_2^{3-}}^0 = 3,5$ Hz

$$k_3 = (1,74 \pm 0,38) \cdot 10^5 (M^{-1} \cdot s^{-1}); \quad k_0 = 5 \pm 1 (s^{-1})$$

de la détermination de k_0 peut être écartée. Nous l'attribuons, soit à une erreur systématique sur les mesures de déplacements chimiques et (ou) au fait que les conditions de validité de l'approximation de l'échange intermédiaire ne sont pas toutes satisfaites; en particulier la largeur des pics en absence d'échange n'est pas très petite (cf. figure 3).

Pour des solutions contenant $M(NTA)_2^{3-}$ et un fort excès de NTA, nous observons un élargissement du pic de RMN. du complexe à des températures supérieures à 20° avec l'yttrium, le lutécium et le scandium. A température élevée et pH = 11,5, $[NTA^{3-}] = [NTA]_l$ et seules les réactions d'échange (13) et (14) interviennent. A pH = 7, la concentration de l'anion NTA^{3-} est très faible et seule la réaction (13) est à considérer. Nous en déduisons les deux équations cinétiques suivantes:

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=11,5} = k_0 + k_1[NTA]_l; \quad (24)$$

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=7} = k_0. \quad (25)$$

Du point de vue de la RMN., les durées de vie moyennes $\tau_{M(NTA)_2^{3-}}$ sont liées aux largeurs observées et aux largeurs en absence d'échange par les relations:

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=11,5} = 2\pi (W_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=11,5} - W_{M(NTA)_2^{3-}}^o); \quad (26)$$

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=7} = 2\pi (W_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=7} - W_{M(NTA)_2^{3-}}^o). \quad (27)$$

En combinant les deux relations ci-dessus, nous éliminons $W_{M(NTA)_2^{3-}}^o$ dont la détermination expérimentale est délicate (influence de la viscosité):

$$1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=11,5} - 1/\tau_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=7} = 2\pi (W_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=11,5} - W_{M(NTA)_2^{3-}}^{pH=7}) = 2\pi \cdot \Delta W. \quad (28)$$

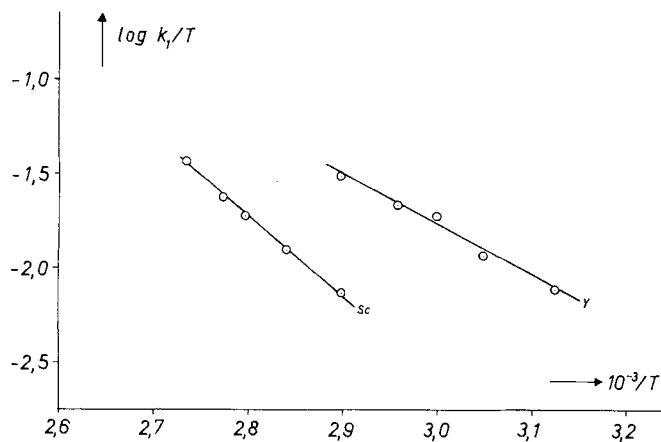


Fig. 5. Détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'activation pour la réaction:

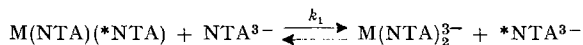


Tableau XIII. Détermination de k_1 en fonction de la température pour l'yttrium, le lutécium et le scandium

$$[M(NTA)_2^{3-}] = 0,025M; [NTA]_I = 0,40M$$

Terre rare	t (°C)	ΔW (Hz)	$k_1(M^{-1} \cdot s^{-1})$
Y	47,0	0,35	$5,5 \pm 2,0$
	55,0	0,55	$8,6 \pm 2,0$
	60,0	0,89	$14,0 \pm 2,0$
	65,0	1,04	$16,4 \pm 2,0$
	70,0	1,51	$23,7 \pm 2,0$
Lu	92,5	0,20	$3,1 \pm 2,0$
	Sc	72,0	0,36
	79,0	0,63	$9,9 \pm 2,0$
	84,5	0,97	$15,3 \pm 2,0$
	87,5	1,35	$19,2 \pm 2,0$
	92,5	1,91	$30,0 \pm 2,0$

Par combinaison de (24) et (25) ainsi que de (28), nous obtenons la relation (29) qui nous permet de déterminer k_1 à une température donnée en mesurant la largeur du pic du complexe à pH = 7 et à pH = 11,5.

$$k_1 = 2\pi \cdot \Delta W / [\text{NTA}]_f. \quad (29)$$

Les résultats des déterminations de k_1 à plusieurs températures sont reportés au tableau XII et à la figure 5. Ces valeurs nous ont permis d'une part de calculer les enthalpies et entropies d'activation pour l'échange considéré dans le cas de l'yttrium et du scandium et d'autre part d'extrapoler les valeurs de k_1 à 20° (tableau IX):

	ΔH^* (Kcal/mole)	ΔS^* (cal/mole)
Yttrium:	$12,4 \pm 3,1$	$- 18,0 \pm 9$
Scandium:	$19,5 \pm 1,5$	$- 0,4 \pm 4$

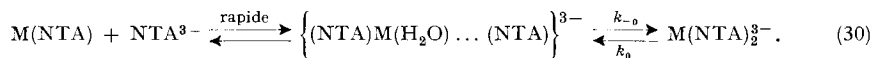
3. Discussion. – Rappelons que *Noddack & Oertel* [15] pensaient à l'existence d'un complexe binucléaire du type $\text{M}_2(\text{NTA})_2^{3-}$ entre l'anion nitrilotriacétate et les terres rares, ce qu'a réfuté *Anderegg* [16]. En accord avec les constatations de ce dernier, notre étude par RMN. du proton des nitrilotriacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium, a permis de mettre en évidence les complexes $\text{M}(\text{NTA})$ et $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$. Le pic des protons des groupes acétate du ligand coordonné est dans tous les cas un singulet; ce pic unique était prévisible en raison de la labilité connue des liaisons métal-carboxylates dans les éthylènediaminotétraacétates de terres rares [5]; dans le cas particulier la RMN. ne donne aucune information sur la stéréochimie des nitrilotriacétates étudiés. Nous constatons (tableau II), pour les complexes $\text{M}(\text{NTA})$, que l'effet d'écran électronique sur les protons du ligand fixé décroît linéairement avec l'augmentation de la densité de charge du cation. Le même phénomène se produit avec les complexes $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$; mais la variation moins régulière du déplacement chimique est certainement un indice d'un changement de la géométrie des bis-nitrilotriacétates le long de la série des terres rares.

Notre étude par RMN. de l'échange de ligand entre $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ et l'anion nitrilotriacétate a permis de mettre en évidence trois réactions contribuant à l'échange global:

3.1. *Dissociation spontanée.* Il est commode de discuter la réaction de dissociation spontanée d'un complexe en examinant la réaction inverse de sa formation. Pour la formation d'un chélate à partir d'un cation trivalent hydraté et d'un ligand multidenté, *Geier* [18], sur la base de travaux d'*Eigen* [19], propose un mécanisme avec plusieurs étapes. Selon un schéma analogue nous suggérons pour la formation de $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$, à partir de $\text{M}(\text{NTA})$ et de NTA^{3-} , les quatre étapes suivantes:

- 1) diffusion l'un vers l'autre du complexe $\text{M}(\text{NTA})$ et de l'anion nitrilotriacétate hydratés;
- 2) formation d'un complexe de sphère externe;
- 3) départ d'une molécule d'eau de la sphère interne de coordination du métal;
- 4) formation rapide de $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ entièrement chélaté.

La deuxième et la troisième étape sont représentées par les réactions suivantes:



La vitesse de formation de $M(\text{NTA})_2^{3-}$ dépend de la constante de stabilité K_{os} du complexe de sphère externe et de la constante k_{-0} de départ de la molécule d'eau:

$$\text{vitesse} = K_{os} \cdot k_{-0} \cdot [M(\text{NTA})][\text{NTA}^{3-}]. \quad (31)$$

La constante de formation d'une paire d'ions, ou d'un complexe de sphère externe, peut être estimée selon une équation établie par *Fuoss* [20] par des arguments statistiques, et confirmée selon *Eigen* [21] sur la base de la théorie des réactions contrôlées par la diffusion:

$$K_{os} = \frac{4\pi N a^3}{3000} \cdot e^{-Z_1 Z_2 e^2 / a D k T}. \quad (32)$$

Pour l'interaction entre une molécule de charge Z_1 nulle et d'un ion de charge Z_2 égale à -3 l'équation se simplifie et ne dépend plus que de la distance a de plus grande approche des deux particules. Le calcul montre que K_{os} peut être estimé égal à l'unité si on adopte pour a la valeur raisonnable de $7,4 \text{ \AA}$.

Il est donc possible de calculer la constante de vitesse k_{-0} pour la formation de $M(\text{NTA})_2^{3-}$ à partir de la valeur déterminée par RMN. de sa constante de vitesse k_0 de dissociation (tableau IX) et de sa constante de formation $K_{M(\text{NTA})_2^{3-}}$ (tableau II):

$$k_{-0} = k_0 \cdot K_{M(\text{NTA})_2^{3-}} / K_{os}. \quad (33)$$

Cette valeur n'a pu être calculée que pour le lanthane, seule terre rare pour laquelle k_0^{La} est suffisamment grand pour être mesuré par RMN. La valeur de k_{-0}^{La} ainsi obtenue (tableau IX) est de l'ordre de grandeur des constantes déterminées pour la formation des complexes du lanthane avec la murexide [22] ou l'oxalate [23] à partir des aquocomplexes. Dans ces deux derniers cas les auteurs attribuent les valeurs d'environ $8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ à la constante de vitesse de départ d'une molécule d'eau de la sphère interne de coordination du lanthane lors de la formation des complexes. En admettant une même étape déterminante pour la formation de $\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}$ avec le nitrilotriacétate, on constate que la vitesse de départ d'une molécule d'eau n'est pas affectée d'une manière significative par la présence d'un premier ligand. *Karlen* [24] aboutit aux mêmes conclusions et constate que la vitesse de départ d'une molécule d'eau est identique dans l'éthylènediamine-tétraacétate de lanthane et dans l'aquo-complexe; par contre, il a mis en évidence une forte diminution de cette vitesse par complexation, en progressant le long de la série des terres rares.

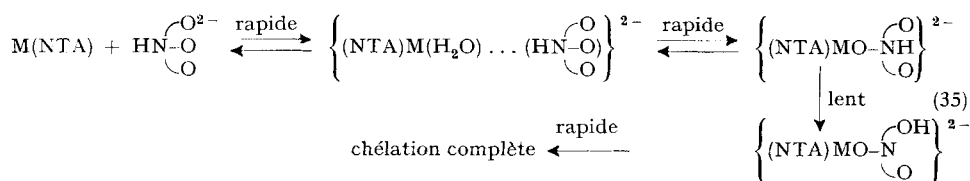
Pour l'yttrium, le lutécium et le scandium nous avons reporté au tableau IX les valeurs de k_0 calculées en attribuant à k_{-0} les valeurs des constantes de vitesse k_{-H_2O} de formation des complexes avec la murexide à partir des aquocomplexes [22]; le calcul montre qu'effectivement ces valeurs de k_0 pour la réaction par dissociation spontanée sont trop petites pour être déterminées par RMN.

3.2. *Dissociation par catalyse acide.* La constante de vitesse k_3 (équation 16) de dissociation par catalyse acide de $M(\text{NTA})_2^{3-}$ a pu être déterminée pour les quatre terres rares. Cette constante de vitesse k_3 , la constante de formation $K_{M(\text{NTA})_2^{3-}}$, la valeur unitaire estimée pour la constante de stabilité K_{os} du complexe de sphère externe et la première constante de protonation K_1 de NTA_2^{3-} permettent de calculer la constante de vitesse k_{-3} de la réaction inverse de formation de $M(\text{NTA})_2^{3-}$.

$$k_{-3} = k_3 \cdot K_{M(\text{NTA})_2^{3-}} / (k_1 \cdot K_{os}). \quad (34)$$

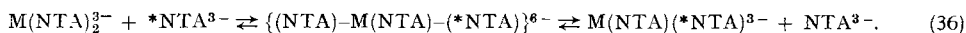
Comme l'avaient déjà observé *Rabenstein & Kula* [4d] lors de l'étude de la formation des bis-nitrilotriacétates de cadmium et de zinc, on constate une diminution de la vitesse de réaction de $\text{La}(\text{NTA})$ avec le ligand libre par protonation de ce dernier. Le rapport $k_{-0}^{\text{La}}/k_{-3}^{\text{La}}$ des constantes de vitesse pour la formation de $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ à partir du ligand non protoné et du ligand protoné est de $1,3 \cdot 10^4$. Pour expliquer cette diminution de réactivité, *Cassat & Wilkins* [25] proposent un mécanisme dont l'étape déterminante est le départ d'une molécule d'eau de la sphère interne de coordination du cation avec comme espèce réactive $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ protoné sur un groupe carboxylate; l'espèce réactive aurait alors un atome d'azote libre pour coordiner au métal. Le rapport de $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ protoné sur l'azote et sur un carboxylate s'obtient à partir des basicités relatives de l'azote (K_1 de NTA^{3-}) et de l'anion acétate ($\log K_1 = 4,75$), compte étant tenu de la multiplicité différente de ces deux sites de protonation. La valeur calculée de $3 \cdot 10^4$ [4d] confirme le mécanisme ci-dessus.

Cette bonne corrélation ne permet toutefois pas d'exclure le mécanisme proposé pour la formation du bis-nitrilotriacétate de zinc [4d] avec comme espèce réactive $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ protoné sur l'azote:



Dans une succession de deux étapes rapides le complexe $\text{M}(\text{NTA})$ réagit avec le ligand protoné sur l'azote pour former d'abord un complexe de sphère externe, puis un intermédiaire avec une liaison unique métal-carboxylate avec le ligand entrant. Puis l'étape cinétiquement déterminante consiste en une migration, du proton fixé sur l'azote, soit vers un carboxylate au sein de cet intermédiaire, soit, moins probablement, directement dans la solution. Les étapes ultérieures de la chélation pour former $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ sont rapides.

3.3. *Echange symétrique.* L'échange symétrique de NTA^{3-} avec $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$, réaction bimoléculaire caractérisée par la constante de vitesse k_1 , a lieu avec formation d'intermédiaires de formule $\text{M}(\text{NTA})_3^{6-}$:



Il y a chélation progressive par le ligand entrant et dissociation simultanée du ligand sortant, selon le mécanisme généralement admis pour les réactions d'échange symétriques des éthylènediamine-tétracétates métalliques [4a]. La formulation précise d'intermédiaires pour cet échange n'est pas possible en raison de l'insuffisance de nos connaissances sur la stéréochimie des ces complexes, et en particulier sur celui du nombre de coordination des terres rares. Remarquons que le rapport des constantes k_1/k_0 , caractérisant les échanges symétriques et par dissociation préalable de $\text{M}(\text{NTA})_2^{3-}$ augmente d'un facteur 10 lorsqu'on passe du complexe de cadmium [4d] à celui de lanthane (tableau IX). Cette augmentation est attribuée au plus grand nombre de coordination des terres rares, facilitant ainsi la formation d'intermédiaires constitués par un cation coordonné simultanément à trois nitrilotriacétates, l'un fixé

complètement et les deux autres partiellement. La vitesse d'échange symétrique est alors déterminée par la stabilité de l'intermédiaire précédent l'étape déterminante; la séquence observée pour ces vitesses est l'inverse de celle des constantes de stabilité (tableaux II et IX).

Il est prévisible que les réactions d'échange symétrique avec le ligand monoprotone $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ soient d'un facteur 10^4 fois plus lentes qu'avec NTA^{3-} , comme c'est le cas pour la réaction de formation de $\text{La}(\text{NTA})_2^{3-}$ à partir de $\text{H}(\text{NTA})^{2-}$ et NTA^{3-} (k_{-0}/k_{-3}). Expérimentalement, dans le cas du lanthane, la limite supérieure attribuée à k_2 est environ 100 fois plus petite que la valeur déterminée pour k_1 (tableau IX).

Nous poursuivons ce travail par l'étude des nitrilotriacétates des terres rares paramagnétiques avec pour objectif d'examiner l'effet de la variation du rayon ionique sur les paramètres cinétiques, et de déceler éventuellement une variation du nombre de coordination le long de la série des terres rares.

Nous remercions la *Société d'Assistance pour Produits Nestlé SA* et l'Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Prof. *H. Dahn*) qui ont mis à notre disposition leurs spectromètres de RMN. Ce travail bénéficie de l'aide du *Fonds National Suisse de la recherche scientifique* (requête No 2.133.69) auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *F. Gnaegi*, Thèse Université de Lausanne, 1970.
- [2] *D. W. Margerum*, *Rec. Chem. Progr.* **24**, 237, (1963).
- [3] a) *R. H. Betts, O. Dahlinger & D. Munro*, «Radioisotopes in Scientific Research», *Proc. Intern. Conf. Paris 1957*, vol. 2, p. 326, Pergamon Press, New York 1958; b) *T. Asano, S. Okada, K. Sakamoto, S. Taniguchi & Y. Kobayashi*, *Radioisotopes* **14**, 363 (1965); c) *T. Shikawa & T. Omori*, *Bull. chem. Soc. Japan* **38**, 1892 (1965); d) *P. Glentworth, B. Wiseall, C. L. Wright & A. J. Mahmood*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **30**, 967 (1968); e) *T. Asano, S. Okada, K. Sakamoto, S. Taniguchi & Y. Kobayashi*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **31**, 2127 (1969); f) *B. Wiseall & C. Balcombe*, *ibid.* **32**, 1751 (1970); g) *T. Asano, S. Okada & S. Taniguchi*, *ibid.* **32**, 1287 (1970).
- [4] a) *J. S. Sudmeier & C. N. Reilley*, *Inorg. Chemistry* **5**, 1047 (1966); b) *R. Kula & G. Reed*, *Analyt. Chemistry* **38**, 697 (1966); c) *R. J. Kula & D. L. Rabenstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 552 (1967); d) *D. L. Rabenstein & R. J. Kula*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2492 (1969); e) *A. Bryson & I. S. Fletcher*, *Austr. J. Chemistry* **23**, 1095 (1970).
- [5] *A. Merbach & F. Gnaegi*, *Chimia* **23**, 271 (1969).
- [6] *G. Brunisholz J.-P. Quinche & Abdel Magid Kalo*, *Helv.* **47**, 14 (1964).
- [7] *P. J. Elving, J. M. Markovitz & I. Rosenthal*, *Analyt. Chemistry* **28**, 1179 (1956).
- [8] *R. Duerst & A. Merbach*, *Rev. Sci. Instr.* **36**, 1896 (1965).
- [9] *A. L. VanGeet*, *Analyt. Chemistry* **40**, 2227 (1968).
- [10] *H. M. Mc. Connel*, *J. chem. Physics* **28**, 430 (1958).
- [11] *D. Chapman, D. R. Lloyd & R. H. Prince*, *J. chem. Soc.* **1963**, 3645.
- [12] *L. G. Sillén & A. E. Martell*, «Stability Constants of Metal Ion Complexes», *The Chemical Society Special Publication No. 17*, Londres 1964.
- [13] *T. Moeller & R. Ferrus*, *Inorg. Chemistry* **1**, 49 (1962).
- [14] *F. A. Cotton & G. Wilkinson* dans «Advanced Inorganic Chemistry», chap 31, 2ème ed., John Wiley et Sons, New York 1966.
- [15] *W. Noddack & G. Oertel*, *Z. Elektrochem.* **61**, 1216 (1957).
- [16] *G. Anderegg*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 825 (1960).
- [17] *N. A. Skorik, V. N. Kumok & V. V. Serebrennikov*, *Russ. Journ. Inorg. Chemistry* **12**, 1788 (3381) (1967).
- [18] *G. Geier*, *Chimia* **23**, 148 (1969).
- [19] *M. Eigen & L. de Maeyer*, dans «Technique of Organic Chemistry», A. Weissenberger, Ed., 2nd edition, Vol. VIII/2, Interscience, New York 1963.

- [20] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958).
 [21] M. Eigen, Z. physik. Chem. NF. 1, 176 (1954).
 [22] G. Geier, Helv. 51, 94 (1968).
 [23] A. J. Graffeo & J. L. Bear, J. inorg. nucl. Chemistry 30, 1577 (1968).
 [24] U. Karlen, Thèse No 4351, ETH Zurich, 1969.
 [25] J. C. Cassat & R. G. Wilkins, J. Amer. chem. Soc. 90, 6045 (1968).

70. Sulfidkontraktion *via* alkylylative Kupplung: eine Methode zur Darstellung von β -Dicarbonylderivaten

Über synthetische Methoden, 1. Mitteilung

von M. Roth, P. Dubs, E. Götschi und A. Eschenmoser

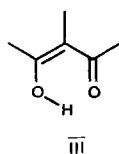
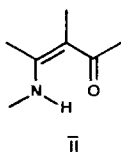
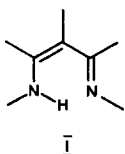
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Hans-Herloff Inhoffen zum 65. Geburtstag gewidmet

(13. I. 71)

Summary. The experiments described in reaction schemes 1–12 indicate that *sulfide contraction* *via* *alkylative coupling* (see scheme p. 729) is a potentially general method for the synthesis of secondary vinylogous amides and enolizable β -dicarbonyl compounds.

Die Arbeiten in Richtung auf eine Synthese des Vitamins B₁₂ brachten die Entwicklung einer Reihe von Reaktionen, welche auch für synthetische Zielsetzungen ausserhalb des Strukturbereichs corrinoider Verbindungen von präparativer Bedeutung sein können. Im besonderen trifft dies für eine Kondensationsmethode zu, die im Zusammenhang mit dem Problem der Konstruktion des vinylogen Amidin-systems I, des charakteristischen Strukturmerkmals des Corrin-Chromophors, eingehend untersucht worden ist: die Methode der Sulfidkontraktion *via* oxydative und alkylylative Kupplung. Dieses Kondensationsprinzip ermöglicht nicht nur einen Aufbau vinyloger Amidine I, es schafft auch einen potentiell variationsreichen Zugang in die weitaus häufiger interessierenden Verbindungsklassen der vinylogeren Amide II und der enolisierbaren β -Dicarbonylsysteme III. Zwar weist die präparative organische Chemie bereits ein ausserordentlich reiches Arsenal an Darstellungsmethoden und Bildungsweisen insbesondere des letztgenannten Verbindungstyps auf; doch deuten die bisher beobachteten Eigenschaften der neuen Methode auf eine nicht bloss duplizierende, sondern neue Möglichkeiten schaffende Ausweitung der präparativen Chemie dieser Verbindungsklassen hin.



Über die Beweggründe unserer Beschäftigung mit dem Kondensationsprinzip der Sulfidkontraktion und über den Aufbau vinyloger Amidinsysteme mit Hilfe dieses Verfahrens ist im Zusammenhang mit den synthetischen Arbeiten über Corrine und