

91. Stabilité des carboxylates de terres rares, IV N-acétylglycinates

par **R. Roulet, R. Chenaux** et **T. Vu Duc**

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

(22 III 71)

Summary. The stability constants of N-acetylglycinates of some rare earths in aqueous solution have been determined by a potentiometric method, and by a solvent extraction technique. The ligand forms 1:1 complexes which are stabilized by relatively large positive entropies of formation, the corresponding enthalpies being endothermic. This backs up the assumption that a conjugate base of an amino acid forms innersphere complexes and acts as a unidentate ligand towards a rare earth cation, like a simple carboxylate.

La détermination potentiométrique des constantes de stabilité des complexes de terres rares avec les aminoacides donne lieu à des résultats contradictoires selon les auteurs [1] [2]. *Cefola* et coll. [2] rapportent des constantes très élevées pour les glycinates des terres cériques et suggèrent que les complexes formés sont des chélates. Réexaminant la stabilité de quelques glycinates par une technique d'extraction liquide-liquide, *Tanner & Choppin* [3] obtinrent des constantes K_1 inférieures à 10 et des paramètres thermodynamiques similaires à ceux des monocarboxylates simples. Ils attribuèrent la stabilité moindre des glycinates par rapport aux monocarboxylates au fait que dans les glycinates le ligand est le zwitterion $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ possédant une charge positive entière à proximité du groupe coordinant, ce qui diminue l'attraction électrostatique $-\text{CO}_2^- \dots \text{Ln}^{3+}$ (Ln = terre rare). La N-acétylglycine est un aminoacide qui ne forme pas de zwitterion en solution aqueuse. L'étude de la stabilité des N-acétylglycinates devrait donc permettre de comparer le pouvoir complexant de la base conjuguée d'un aminoacide à celui d'un anion monocarboxylate.

Les résultats sont reportés dans le Tableau I.

Tableau I. *Constantes de stabilité de quelques N-acétylglycinates de terres rares*

I) à $\mu = 0,100$ (NaClO_4) et $25,0^\circ$ (méthode potentiométrique):				
	La	Nd	Sm	Er
K_1	41 ± 3	72 ± 4	76 ± 7	32 ± 4
\bar{n}_{max}	0,7	0,8	0,8	0,6
II) à $\mu = 1,0$ (NaClO_4) (extraction liquide-liquide):				
T ($\pm 0,1^\circ$)	terbium		europium	
	K_1	ΔG (kcal · mole ⁻¹)	K_1	ΔG (kcal · mole ⁻¹)
5,0	26 ± 3	$-1,80 \pm 0,02$	52 ± 6	$-2,18 \pm 0,03$
15,0	34 ± 4	$-2,02 \pm 0,03$	68 ± 8	$-2,41 \pm 0,03$
25,0	45 ± 7	$-2,25 \pm 0,04$	90 ± 9	$-2,66 \pm 0,03$
35,0	55 ± 7	$-2,45 \pm 0,04$	114 ± 15	$-2,90 \pm 0,04$
	$\Delta H = 4,3 \pm 0,6$ kcal · mole ⁻¹		$\Delta H = 4,5 \pm 0,5$ kcal · mole ⁻¹	
	$\Delta S = 22 \pm 4$ cal · deg ⁻¹ · mole ⁻¹		$\Delta S = 24 \pm 2$ cal · deg ⁻¹ · mole ⁻¹	

La méthode potentiométrique adoptée a déjà été décrite [5]. La valeur maximale du nombre moyen de ligands fixés par cation est dans tous les cas inférieure à 1, et seul le complexe 1:1 a une stabilité appréciable. Les constantes de concentration $K_1 = [\text{LnL}^{2+}]/[\text{Ln}^{3+}][\text{L}^-]$ ($\text{L}^- =$ anion acétylglycinate) sont inférieures aux constantes correspondantes des acétates, propionates et isobutyrate à même force ionique [1]. Comme les trois acides carboxyliques sont plus faibles que l'acétylglycine, la stabilité moindre des acétylglycinates est probablement due à une attraction électrostatique plus faible entre l'anion et les cations Ln^{3+} .

Parallèlement nous avons utilisé une technique d'extraction liquide-liquide pour déterminer les enthalpies et les entropies de formation des acétylglycinates de terbium et d'euporium. La phase organique contient un échangeur de cation liquide et un radioisotope de la terre rare; les phases aqueuses sont des solutions de tampon $\text{NaL} + \text{HL}$ de concentration croissante, et de pH et μ constants. Le coefficient de distribution du Ln^{3+} est relié aux constantes de stabilité des complexes formés dans la phase aqueuse, par la relation $1/K_D = 1/K_{D_0} \cdot \sum_{n=0}^N \beta_n [\text{L}^-]^n$ ($K_D =$ concentration du radioisotope dans la phase organique divisée par sa concentration dans la phase aqueuse; $K_{D_0} =$ coefficient de distribution en l'absence de L^- ; $\beta_n = \prod K_n$). La fonction expérimentale $1/K_D = f([\text{L}^-])$ est linéaire, ce qui permet d'assumer que les constantes successives β_2 , etc... sont négligeables, et de calculer $K_1 = \beta_1$. Ceci confirme les résultats de la méthode potentiométrique. Pour chaque température, l'enthalpie libre de formation du complexe LnL^{2+} est calculée à l'aide de la relation $\Delta G = -RT \ln K_1$. L'enthalpie et l'entropie de formation sont évaluées à l'aide des relations thermodynamiques usuelles.

Pour les deux terres rares examinées, l'enthalpie est positive et donc la réaction de formation du LnL^{2+} est endothermique. La stabilité du complexe est due à une entropie de formation positive. Les valeurs de ΔH et de ΔS sont comparables à celles du mono-isobutyrate de terbium [1] (à $\mu = 2$). Les complexes sont donc de sphère interne et l'anion acétylglycinate est un ligand unidenté vis à vis d'une terre rare (le groupe amide ne coordine pas).

Il est vraisemblable que même dans un système où le zwitterion ne se forme pas, la base conjuguée d'un aminoacide coordine moins bien au cation trivalent d'une terre rare qu'un anion carboxylate simple.

Partie expérimentale

1. *Détermination des constantes de stabilité par extraction liquide-liquide.* – 1.1. *Phase organique et échangeur:* L'échangeur d'ion liquide est l'acide dinonylnaphtalènesulfonique (HD). La phase organique est une solution de HD $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (concentration choisie de manière à obtenir des K_{D_0} proches de 1) dans l'heptane (présaturé en H_2O par agitation avec une solution de NaClO_4 1 M). La concentration de l'échangeur est déterminée par extraction du sel de Na dans l'eau et titrage de l'excès de NaOH par HCl. La proportionnalité entre K_{D_0} et la concentration de HD de la phase organique a été vérifiée entre 10^{-3} et $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

1.2. *Traceurs:* L'isotope ^{160}Tb (émetteur γ , période: 73 d) et le mélange isotopique $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ (émetteur γ , période: 13 et 16 a, respectivement) proviennent du *Radiochemical Centre*, Amersham (livrés sous forme de solution des chlorures dans HCl 0,1 N). Avant chaque série d'extraction, le radioisotope dilué à 50 ml par HClO_4 10^{-3} M est extrait dans le même volume de phase organique (env. 10 $\mu\text{Ci}/50 \text{ ml}$). La concentration totale en terre rare est de l'ordre de 10^{-6} M .

1.3. *Phases aqueuses:* Ce sont des solutions tampons préparées par demi-neutralisation de la solution de la N-acétylglycine (*Fluka*, Buchs SG) par une solution de NaOH non carbonatée.

L'acide HD étant également un échangeur de H^+ , toutes les phases aqueuses sont ajustées au même pH, voisin du pK_a de l'acétylglycine (3,42 à 3,48 selon la température) et la force ionique μ est fixée à 1,00 par addition de $NaClO_4$. A ces pH, nous n'avons pas constaté d'hydrolyse du groupe amide du ligand.

1.4. *Mise à l'équilibre des deux phases*: L'appareillage utilisé dans notre institut [4], pour la mise à l'équilibre de solutions saturées et de cristaux mixtes a été adopté pour nos extractions. 3 ml de chaque phase sont agités pendant 48 h, ensuite des prises aliquotes sont prélevées après une décantation de 12 h. Pour la détermination d'une constante de stabilité, nous avons fait varier $[L^-]$ de 0,01 à 0,1 M, chaque concentration étant déterminée à l'aide du pH de la solution, des concentrations analytiques de N-acétylglycine et de NaOH et du pK_a à la température correspondante. Toutes les mesures de volume ont été effectuées à la température de l'extraction.

1.5. *Comptage*. – Appareillage: détecteur à scintillations EQP 3 à cristal creux NaI (TI) (Quartz & Silice SA) et analyseur monocanal (Landis & Gyr). Les prises aliquotes de 1 ml de chaque phase ont une activité de l'ordre de 0,1 μCi . Le comptage γ est effectué dans des conditions de géométrie identiques et la linéarité de la réponse a été vérifiée entre 0,05 et 0,5 μCi . Le K_D de chaque extraction est le rapport des moyennes des (cpm_{org} et des cpm_{aq}) de plusieurs échantillons. L'erreur relative de K_D est estimée à 3%. La constante de stabilité K_1 est le rapport pente/ordonnée à l'origine de la droite $1/K_D = f([L^-])$ évaluée par la méthode des moindres carrés. L'erreur relative de K_1 est de 10 à 20%. Les résultats d'une extraction-type sont reportés dans le tableau II.

Tableau II. Extraction liquide-liquide du ^{160}Tb à 35,0°

$[L^-]$ (molarité)	$1/K_D$	$[L^-]$ (molarité)	$1/K_D$
0,0000	0,747	0,0509	2,299
0,0102	0,995	0,0612	2,605
0,0204	1,225	0,0713	3,066
0,0307	1,613	0,0814	3,469
0,0408	1,948	0,0915	3,736

2. *Constantes de dissociation de la N-acétylglycine*. La méthode adoptée a déjà été décrite [5]. La définition du pH adoptée est: $pH = -\lg [H^+]$, le standard choisi étant une solution de $HClO_4$ $10^{-3}M$ (préparée à chaque température et à chaque μ) à laquelle on assigne le pH de 3,000. Les constantes sont donc des constantes de concentration $K_a = [H^+] \cdot [L^-]/[HL]$.

Tableau III. Constantes de dissociation de la N-acétylglycine

Temp. ($\pm 0,1^\circ$)	5	15	25	35	25
$\mu(NaClO_4)$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1
pK_a	3,47	3,47	3,46	3,44	3,47*

* $p^1K_a = 3,69$ d'après l'équation de Davies [6]; 3,68 selon Avedikian [7].

3. *Détermination des constantes de stabilité par potentiométrie*. La méthode potentiométrique, le système de mesure et le programme de calcul ont été décrits précédemment [5].

Nous remercions l'Institut de Radiophysique Appliquée (Dir: Prof. P. Lerch), ainsi que le Centre de Calcul électronique de l'EPFL. – Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, que nous remercions de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel & W. J. Randall, Chem. Reviews 65, 1 (1965); T. Moeller, E. R. Birnbaum, J. H. Forsbey & R. B. Gayhart, «Progress in the Science and Technology of the Rare Earths», vol. 3, p. 76, 87, Ed. Le Roy Eyring, Pergamon Press, Oxford 1968.

- [2] *M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano & P. S. Gentile*, *Inorg. Chemistry* 1, 290 (1962).
 [3] *S. P. Tanner & G. R. Choppin*, *Inorg. Chemistry* 7, 2046 (1968).
 [4] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & A. M. Kalo*, *Helv.* 47, 14 (1964).
 [5] *R. Roulet, J. Feuz & T. Vu Duc*, *Helv.* 52, 2154 (1969).
 [6] *C. W. Davies*, *J. chem. Soc.* 1938, 2093.
 [7] *L. Avedikian*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 254.

92. Synthèses dans la série des bis-indéno-anthracènes, II [1] Le dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène

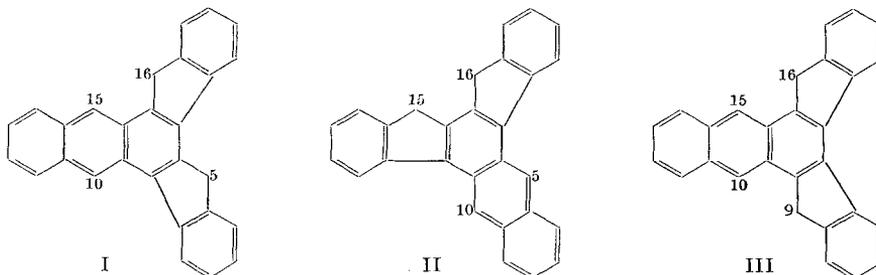
par **Louis Chardonens** et **François Schorderet**

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(22 III 71)

Summary. Starting from 3,3'-bi-indenyle and 1,4-naphthoquinone the title compound, III, has been synthesized in 3 steps (overall yield 54,6%).

Des trois bis-indéno-anthracènes isomères I, II et III résultant formellement de l'accolement de deux molécules d'indène par leur cycle pentagonal sur le même cycle hexagonal de l'anthracène, le premier, le dihydro-5,16-bis-indéno[2.1-*a*; 2'.1'-*c*]anthracène, a été décrit récemment [1]. Sa synthèse partait du bi-indényle-2,3'. Une voie analogue, partant du bi-indényle-3,3' (IV) [2], conduit à l'hydrocarbure III, le dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène.



L'addition de la naphthoquinone-1,4 (V) au bi-indényle-3,3' (IV) dans l'acide acétique glacial se fait normalement; on obtient le dioxo-10,15-octahydro-9,9a,9b-,10,15,15a,15b,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VI), avec une double liaison en 4b-4c. L'analyse d'une part le prouve; d'autre part, le spectre d'absorption UV. ne montre aucun maximum dans la région voisine de 250 nm, ce qui indique l'absence du système *p*-quinonique [2]. L'aromatization de VI se fait par le chloranile ou la dicyano-2,3-dichloro-5,6-benzoquinone-1,4; on obtient le dioxo-10,15-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VII), dérivé anthraquinonique jaune or, de cuve rouge au dithionite alcalin; un maximum à 260 nm dans le spectre UV. du produit confirme sa nature *p*-quinonique. L'oxydation de VII au moyen de dichromate de sodium donne le tétraoxo-9,10,15,16-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-*a*; 1'.2'-*c*]anthracène (VIII), tétracétone orangée, de cuve verte au dithionite. La réduction de VII d'après *Clar* [3], suivie d'une sublimation, fournit finalement III, hydrocarbure