

## 186. Stabilité des paires ioniques europium et terbium-iodate, bromate et chlorate

par R. Roulet et R. Chenaux

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

(29 XII 71)

*Summary.* The stability constants of ion pairs formed in aqueous solution between europium, terbium and iodate, bromate and chlorate have been determined by a liquid-liquid extraction technique. These inorganic anions form 1:1 outer sphere complexes, as indicated by negative entropies of formation.

Il n'y a que peu d'informations sur les iodates, bromates et chlorates des terres rares. A l'état solide, les structures des bromates de néodyme et de samarium enneahydratés ont été déterminées respectivement par diffraction des rayons X [1] et par diffraction des neutrons [2]. Les formules structurales sont  $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9](\text{BrO}_3)_3$ ; les neuf molécules d'eau sont coordonnées à la terre rare  $\text{Ln}^{3+}$  et l'anion bromate se trouve en dehors de la sphère de coordination du cation. En solution, le type de l'interaction  $\text{Ln}^{3+}-\text{XO}_3^-$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) n'est connu que pour le nitrate. *Choppin* [3] a montré que  $\text{NdNO}_3^{2+}$  est en solution un complexe de sphère externe. Cet auteur a d'autre part [4] déterminé la solubilité, la chaleur de dilution et évalué la constante de stabilité à 25° des iodates, mais ces données ne suffisent pas pour décider si ces complexes sont également de sphère externe. Nous reportons dans ce mémoire les résultats de la détermination des enthalpies et entropies de formation des iodates, bromates et chlorates d'europium et de terbium.

Nous avons utilisé une technique d'extraction liquide-liquide: la phase organique contient un échangeur liquide de cations et un radioisotope de la terre rare et les phases aqueuses sont des solutions de  $\text{NaXO}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) de concentration croissante, et de pH et force ionique constants. Le coefficient de distribution du cation  $\text{Ln}^{3+}$  est relié aux constantes de stabilité des complexes formés dans la phase aqueuse

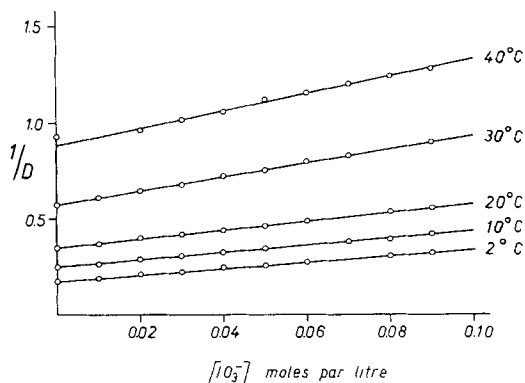


Fig. 1. Extraction du  $\text{Tb}^{3+}$  en fonction de la concentration en iodate à force ionique 0,1 M ( $\text{NaClO}_4$ )

par la relation  $1/D = 1/D_0 \cdot \sum_{n=0}^{N^+} \beta_n [XO_3^-]^n$  ( $D$  = concentration du radioisotope dans la phase organique divisée par sa concentration dans la phase aqueuse contenant  $NaXO_3$ ;  $D_0$  = coefficient de distribution du radioisotope en l'absence de  $NaXO_3$ ;  $\beta_n = \prod K_n$ ). Un exemple de fonction expérimentale  $1/D = f([XO_3^-])$  est illustré par la fig. 1.

Dans tous les cas examinés, cette fonction est linéaire  $1/D = 1/D_0 (1 + \beta_1 [XO_3^-])$ , ce qui permet de calculer la constante de concentration  $\beta_1 = K_1 = [LnXO_3^{2+}] / [Ln^{3+}][XO_3^-]$  par la méthode des moindres carrés. Les résultats sont reportés dans le Tableau I.

Tableau I. Constantes de stabilité des iodates, bromates et chlorates d'euporium et de terbium

	t ( $\pm 0,1^\circ$ )	K <sub>1</sub>	
		euporium	terbium
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0	10,8 ± 1,3	9,3 ± 0,8
	10,0	8,7 ± 0,7	7,5 ± 0,7
	20,0	8,0 ± 0,6	6,6 ± 0,6
	30,0	7,0 ± 0,5	6,3 ± 0,5
	40,0	5,9 ± 0,9	5,2 ± 0,5
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0	5,9 ± 0,6	5,8 ± 0,9
	10,0	5,7 ± 0,7	5,1 ± 0,6
	20,0	4,2 ± 0,4	3,5 ± 0,6
	30,0	3,6 ± 0,4	3,0 ± 0,4
	40,0	3,0 ± 0,4	2,5 ± 0,4
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0	2,1 ± 0,3	1,4 ± 0,2
	10,0	1,3 ± 0,3	1,5 ± 0,4
	20,0	1,2 ± 0,2	1,0 ± 0,3
	30,0	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2
	40,0	0,5 ± 0,1	

Les anions  $XO_3^-$  forment essentiellement des complexes 1:1 dont la stabilité décroît selon la séquence iodate > bromate > chlorate, qui est la même que la séquence de décroissance de la charge négative partielle sur les oxygènes des ligands. On peut attribuer cette séquence de stabilité au fait que l'attraction électrostatique  $Ln^{3+} \dots XO_3^-$  décroît dans le même sens. Que le facteur essentiel soit cette attraction et non une interaction de nature différente des trois anions vis-à-vis de la sphère

Tableau II. Enthalpie et entropie de formation des iodates, bromates et chlorates d'euporium et de terbium

	$\Delta H^\circ$ (kcal · mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (cal · deg <sup>-1</sup> · mole <sup>-1</sup> )
EuIO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 2,6 ± 0,6	- 5 ± 2
EuBrO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 3,3 ± 0,9	- 8 ± 3
EuClO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 5 ± 2	- 18 ± 9
TbIO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 2,3 ± 0,6	- 4 ± 2
TbBrO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 3,9 ± 0,9	- 11 ± 4
TbClO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	- 4 ± 2	- 13 ± 7

d'hydratation du cation  $\text{Ln}^{3+}$ , est corroboré par les grandeurs thermodynamiques reportés dans le Tableau II.

Le ligand peut soit expulser une ou plusieurs molécules d'eau de la sphère de coordination du cation métallique et former un complexe de sphère interne, soit être retenu par attraction électrostatique et/ou par des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau coordonnées et former un complexe de sphère externe. Pour l'enthalpie, l'expulsion de molécules d'eau coordonnées est une contribution endothermique, tandis que l'attraction électrostatique du cation et de l'anion est une contribution exothermique. La valeur numérique de l'enthalpie ne permet donc pas de distinguer entre les deux types de complexes.

Cependant, dans un complexe de sphère externe, la sphère d'hydratation du cation n'est que peu modifiée. De ce fait, la variation d'entropie sera négative (défavorable à la complexation) puisque la mobilité des ions est restreinte par attraction électrostatique sans que des molécules d'eau soient libérées. Dans un complexe de sphère interne, l'expulsion de molécules d'eau par le ligand se traduit par un  $\Delta S^\circ$  positif.

Les entropies de formation des iodates, bromates et chlorates sont négatives; ces anions d'acides inorganiques forment donc essentiellement des complexes  $\text{LnXO}_3^{2+}$  de sphère externe comme l'anion nitrate.

## Partie expérimentale

1. *Technique d'extraction, traceurs, comptage et calculs*: voir [5].

2. *Echangeur liquide de cations*: au lieu de l'acide dinonyl-naphtalènesulfonique habituellement employé, mais dont les solutions stocks se détériorent avec le temps, nous avons utilisé l'acide di-(2-éthylhexyl)-phosphorique (HDEHP) qui, selon *Peppard* [6], peut fonctionner comme extractant et/ou échangeur de cations. Nous avons vérifié son applicabilité à la détermination des constantes de stabilité de complexes d'euporium et de terbium en examinant en détail l'extraction du mélange isotopique  $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$  en milieu perchlorique.

2.1. *Mécanisme d'extraction*: la fonction  $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$ , étudiée dans les conditions  $[\text{HDEHP}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans le *n*-heptane;  $[\text{Eu}]_{\text{tot}} = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\mu = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ );  $t = 20,0^\circ$ , est une droite de pente  $-3,00 \pm 0,03$  (figure 2). La fonction  $\lg D = f(\lg[\text{HDEHP}])$ , étudiée dans les conditions  $[\text{HClO}_4] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{Eu}]_{\text{tot}} = 10^{-6} \text{ M}$ ;  $\mu = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ), est une droite de pente  $2,93 \pm 0,11$  (figure 3). Le mécanisme d'extraction est donc, dans ce domaine de concentration, un simple échange de cations  $\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + 3 (\text{HG})_{20} \rightleftharpoons \text{Ln} (\text{HG}_2)_{30} + 3 \text{H}_{\text{aq}}^+$  avec  $(\text{HG})_3$ : dimère formé par l'acide HDEHP dans la phase organique.

2.2. Nous avons d'autre part réalisé des extractions parallèles à l'aide de l'acide dinonyl-naphtalènesulfonique et de HDEHP dans les mêmes conditions de pH, force ionique et température, en choisissant comme ligand l'anion bromate (formant la paire d'ions  $\text{LnBrO}_3^{2+}$ ). La constante  $K_1$  trouvée vaut respectivement  $4,0 \pm 0,3$  et  $4,2 \pm 0,4$ . L'acide HDEHP est donc utilisable comme échangeur liquide de cations dans la détermination des constantes de stabilité de complexes des terres rares.

3. *Influence de la force ionique sur la constante de stabilité*. Nous avons déterminé la constante de stabilité de  $\text{EuIO}_3^{2+}$  à  $20^\circ$  et différentes forces ioniques: pour  $\mu = 0,04, 0,07, 0,10, 0,15$  et  $0,20$ ,  $K_1$  vaut respectivement  $19,0, 11,1, 8,0, 5,2$  et  $5,1$ . Aucune des formes améliorées de l'équation de *Debye-Hückel* ne nous a permis de trouver la fonction  $K = f(\mu)$  passant par tous les points expérimentaux. Ce fait peut être dû à une influence non négligeable de l'anion perchlorate sur les valeurs de  $K_1$ . Nous ne pouvons donc pas évaluer la distance d'approche minimale du ligand dans la paire d'ions  $\text{EuIO}_3^{2+}$ .

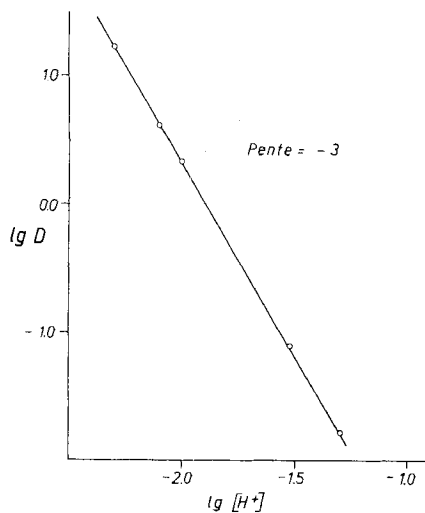


Fig. 2. Variation du coefficient d'extraction  $D$  en fonction du  $pH$  de la phase aqueuse

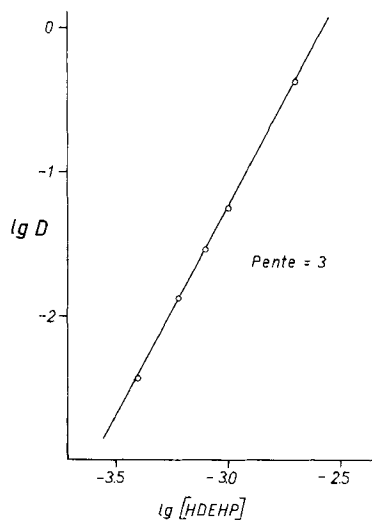


Fig. 3. Variation de  $D$  en fonction de la concentration en échangeur

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] *L. Helmolz*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1544 (1939).
- [2] *S. K. Sikka*, *Acta Cryst.* **A25**, 621 (1969).
- [3] *G. R. Choppin & W. F. Strazik*, *Inorg. Chemistry* **4**, 1254 (1965).
- [4] *S. L. Bertha & G. R. Choppin*, *Inorg. Chemistry* **8**, 613 (1969).
- [5] *R. Roulet, R. Chenaux & T. Vu Duc*, *Helv.* **54**, 916 (1971).
- [6] *D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier & W. J. Driscoll*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **4**, 334 (1957).

## 187. Conformational Studies of Cyclic Pentapeptides by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy

by **J. P. Meraldi, R. Schwyzer, A. Tun-Kyi** and **K. Wüthrich**

Institut für Molekularbiologie und Biophysik, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8049 Zürich

(13. V. 72)

*Summary.* The proton magnetic resonance spectra of *c*-(Gly-L-Ala-Gly-Gly-L-Pro-) (I) and four analogous cyclopentapeptides are presented. At ambient temperature the spectra contain two sets of resonances which correspond to two different molecular conformations of the peptides. The relative concentrations of the two forms depend on the peptide, the solvent, and the temperature. For the two molecular species of peptide I in DMSO solution, the NMR. data imply that the peptide linkage involving the nitrogen of proline is respectively in the *cis*- and the *trans*-form, and both