

1. Etude par RMN. de polyaminocarboxylates de terres rares, III. Hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme¹⁾²⁾

par François Chastellain et André E. Merbach

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

(17. X. 74)

Summary. ¹H-NMR. has been used to study the chemistry of the hydroxyethyliminodiacetate complexes of praseodymium in aqueous solution. The ligand exchanges by spontaneous dissociation of the metal-bis-hydroxyethyliminodiacetate (1:2 complex) and of the metal-bis-hydroxyethyliminodiacetate hydroxocomplex, by acid catalysed dissociation of the 1:2 complex, and by a bimolecular process involving the free ligand and the 1:2 complex or the ternary hydroxocomplex. The ligand exchange rate constants are given and the mechanisms discussed.

Introduction. - Plusieurs réactions d'échange de ligands multidentés, en excès par rapport au métal, ont été observées au moyen de la résonance magnétique nucléaire [3]. Nous avons étudié par cette méthode les complexes formés par des polyaminocarboxylates avec les terres rares afin de les comparer, sur le plan de leur structure, leur stabilité et leurs mécanismes réactionnels avec d'autres chélates. Les deux premières communications concernaient les éthylènediaminetétraacétates [4] et les nitrilotriacétates de terres rares diamagnétiques [2]. Les mécanismes proposés sont de trois types: la *dissociation spontanée* dont l'étape déterminante de la réaction inverse correspond au départ d'une molécule d'eau de la sphère de coordination interne du métal, la *dissociation par catalyse acide* selon un mécanisme analogue et l'*échange symétrique*, réaction bimoléculaire comprenant simultanément une chélation du ligand entrant et une déchélation du ligand sortant. Dans cet article, nous présentons les premiers résultats obtenus avec les hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme en présence d'un excès de ligand.

1. Partie expérimentale. - 1.1. *Synthèse de l'acide N-(2-hydroxyéthyl-d₄)-iminodiacétique (= acide HIMDA deutérié).* Afin d'améliorer le rendement en oxirane deutérié, nous avons modifié un procédé connu [5] comme suit: on dissout 22 g d'iminodiacétate de Na (99 mmol, Fluka *apurum p.a.s.*) dans 50 ml d'eau à 70°, filtre les impuretés, et refroidit à 35-40°. Sous reflux (-7°) on introduit 5 g d'oxyde d'éthylène deutérié (104 mmol, Mallinckrodt *nuclear*) sous forme gazeuse en 2¹/₂ h avec une agitation modérée. On fait passer la solution concentrée d'hydroxyéthyliminodiacétate de Na à travers une colonne de résine Dowex 50W X8 [NH₄⁺] (50-100 mesh) pour éliminer les ions Na⁺. La résine est lavée jusqu'à la disparition de NH₄⁺ dans l'éluat. Après concentration par évaporation sous vide, on acidifie la solution avec de l'acide formique concentré (98-100%) et laisse cristalliser pendant une nuit à 1°. On filtre, lave l'acide avec des petites portions d'éthanol et sèche sous vide poussé. Le filtrat est concentré, acidifié et filtré. On répète cette opération à quatre reprises. Après deux recristallisations du produit brut dans l'eau à 70°, on obtient 15,4 g d'acide HIMDA deutérié (rendement en oxirane-d₄: 83%). F. 167-168°. Le poids

¹⁾ Extrait de la thèse de doctorat de F. Chastellain [1].

²⁾ Partie II, voir [2].

moléculaire est déterminé par titrage potentiométrique de l'acide par une base forte: Tr. 181,99 (Calc. 181,18).

1.2. *Préparation des solutions pour les mesures de résonance magnétique nucléaire.* A une solution de K_2 HIMDA deutéré on ajoute du nitrate de praséodyme. Ce dernier est préparé par attaque de Pr_6O_{11} (> 99,9%, Fluka) avec de l'acide nitrique conc. en présence d'eau oxygénée, puis élimination de l'excès d'acide au bain-marie. L'alcool *t*-butylique est utilisé comme référence interne, sa concentration n'excédant pas 2,5%. Le solvant est un mélange d'eau déminéralisée avec 1,5% de D_2O , nécessaire pour le verrouillage du champ magnétique. Les différents échantillons (0,4 ml) sont prélevés et introduits dans des tubes de RMN. (diamètre 5 mm) après ajustage du pH avec des solutions de KOH et HNO_3 4M. L'effet de dilution impliquant des erreurs sur les constantes de vitesse inférieures à 2% a été négligé. Les mesures de pH ont déjà été décrites [6].

1.3. *Mesures de résonance magnétique nucléaire.* Les mesures de 1H -NMR du proton ont été effectuées sur un spectromètre multinucléaire Bruker HX-90 équipé du système de température variable B-ST 100. Les déplacements chimiques^{a)} ($\delta = (\nu - \nu_{TMS^*}) \cdot 10^6 / \nu_{TMS^*}$) sont reportés par rapport au 3-triméthylsilyl-1-propanesulfonate de Na (TMS*) mais mesurés à partir de l'alcool *t*-butylique comme référence interne: $\delta_{t-BuOH} = +1,233$ ppm. Les mesures de température, de déplacement chimique et des temps de relaxation ont été déjà décrites [2].

1.4. *Calculs.* Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CDC CYBER 7326 de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

2. Résultats. - 2.1 *Comportement en RMN. des hydroxyéthyliminodiacétates.* Le spectre de RMN. de HIMDA²⁻ présente un singulet pour les quatre protons inertes des deux groupes acétates ainsi que deux triplets pour les protons inertes du groupe éthyle. Le spectre de l'espèce monoprotinée consiste en un singulet acétate et deux multiplets CH_2 , la différence de déplacement chimique entre eux étant plus petite. Les déplacements chimiques des protons non labiles en fonction du pH sont représentés à la fig. 1.

Afin d'éliminer l'interférence des pics dus aux protons éthyléniques avec celui des protons acétates, nous avons supprimé les premiers par deutériation du groupe éthyle. Le spectre du HIMDA deutérié montre un pic unique et étroit quel que soit le pH pour les quatre protons acétates. Le déplacement chimique et la largeur de ce signal à mi-hauteur en fonction du pH sont reportés au tableau 1.

Les protons acides échangeant très rapidement entre le ligand et le solvant, le déplacement chimique observé des protons inertes est la moyenne pondérée des déplacements chimiques individuels. La constante de protonation K_1^H de l'anion hydroxyéthyliminodiacétate a été déterminée au demi-saut de la courbe des déplacements chimiques. Sa valeur $\log K_1^H = 8,79 \pm 0,02$ est identique à celle obtenue précédemment par potentiométrie [6].

2.2 *Comportement en RMN. des hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme.* Le spectre des protons acétates de $Pr(HIMDA)_2^-$ montre un singulet dont le déplacement isotrope (déplacement chimique dû au paramagnétisme) est dirigé vers les champs faibles. La présence d'un signal unique indique une liaison labile entre le praséodyme et l'azote du ligand, de même que les liaisons praséodyme-oxygène [7]. En milieu acide, le complexe $Pr(HIMDA)_2^-$ se dissocie selon (5), et le spectre RMN. est formé de trois pics de déplacements chimiques distincts correspondant aux espèces $Pr(HIMDA)_2^-$ à +13,34 ppm, $Pr(HIMDA)^+$ à +10,8 ppm et à l'espèce libre. Les pics des complexes sont élargis ($W \simeq 50$ Hz) en raison du paramagnétisme de la

^{a)} Dans les communications précédentes de la série, δ était défini avec le signe opposé. Nous adoptons dès lors, la convention de signe généralement acceptée pour δ .

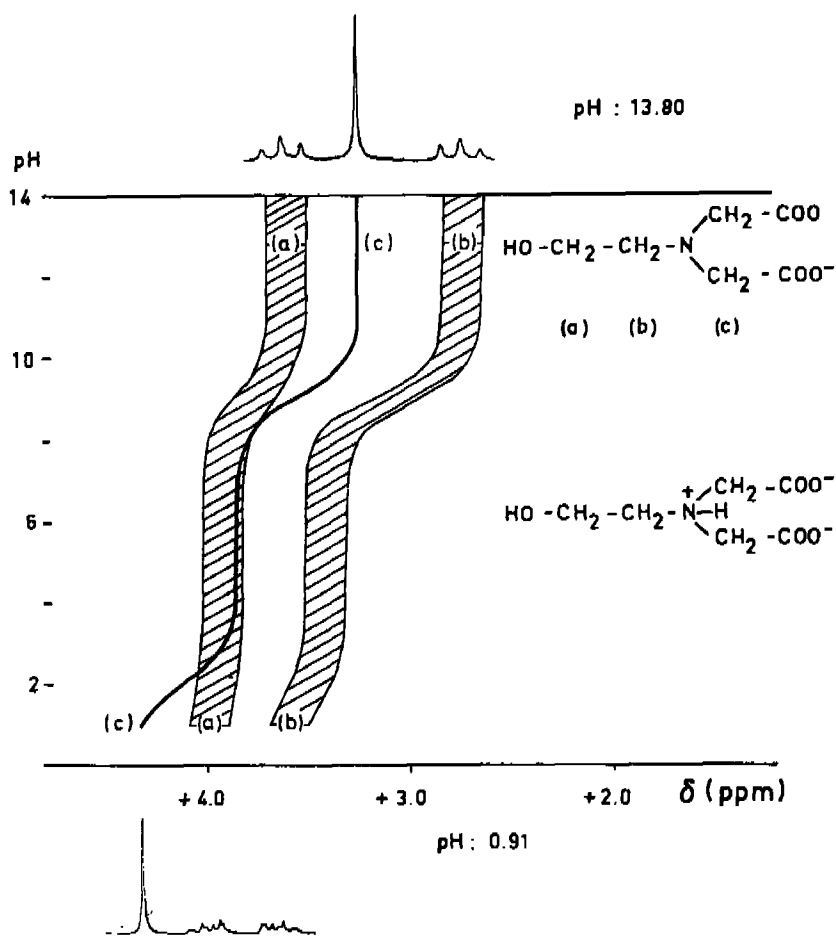


Fig. 1. Déplacements chimiques des protons non labiles de l'hydroxyéthyliminodiacétate 0,4 M à 20°

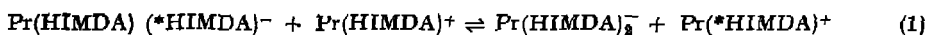
Tableau 1. Déplacement chimique δ (ppm) et largeur à mi-hauteur W° (Hz) du pic des protons acétates du HIMDA deutérié 0,4 M en fonction du pH à 20°

pH $\pm 0,01$	δ_{HIMDA} $\pm 0,005$	W°_{HIMDA}	pH $\pm 0,01$	δ_{HIMDA} $\pm 0,005$	W°_{HIMDA}
1,82	4,139	0,29	6,54	3,849	0,35
2,15	4,010	0,27	7,13	3,841	0,31
2,47	3,948	0,28	8,09	3,756	0,30
2,62	3,925	0,32	8,45	3,675	0,29
2,93	3,893	0,30	8,93	3,523	0,28
3,35	3,872	0,34	9,43	3,387	0,30
3,76	3,862	0,31	9,90	3,315	0,28
4,59	3,857	0,30	10,70	3,277	0,31
5,01	3,857	0,34	11,80	3,268	0,29
			12,51	3,260	0,30

W°_{HIMDA} moyen = $0,30 \pm 0,03$

terre rare et de l'échange intramoléculaire entre les deux protons acétates non équivalents [7]. Nous en déduisons que l'échange de ligand entre les deux sites coordonnés est lent à l'échelle de temps de la RMN.

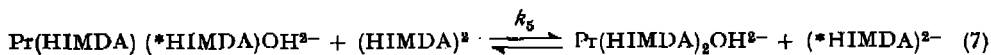
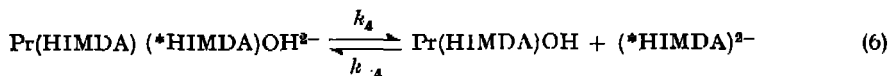
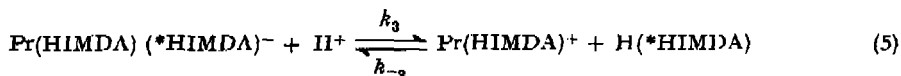
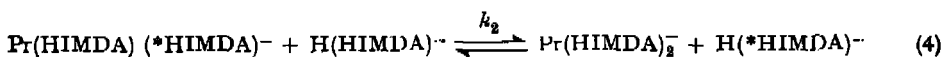
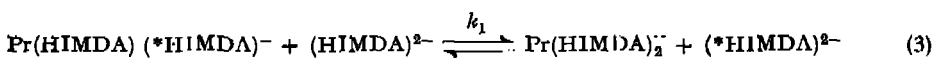
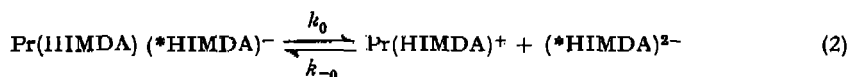
2.3 *Réactions d'échange des hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme.* En mesurant la largeur du signal du ligand libre, seules les contributions dues aux échanges entre les sites coordonnés et le site libre peuvent être observées, mais non celles dues aux échanges entre les deux sites coordonnés. Par exemple, la réaction d'échange (1)



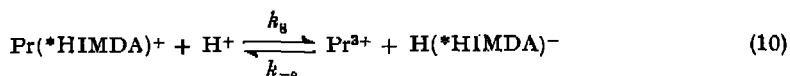
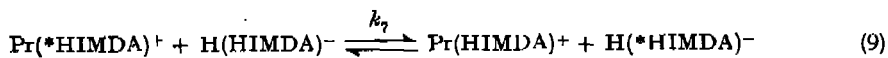
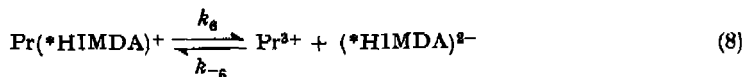
ne contribue pas à l'élargissement du signal du ligand libre, mais seulement à ceux des ligands coordonnés.

En présence d'un excès de ligand⁴⁾, nous avons retenu les réactions suivantes contribuant à l'échange global:

a) réactions d'échange de ligand entre les sites HIMDA libre et $\text{Pr}(\text{HIMDA})_2^-$:



b) réactions d'échange de ligand entre les sites HIMDA libre et $\text{Pr}(\text{HIMDA})^+$:



2.4 *Relation cinétique.* La vitesse d'échange du ligand HIMDA entre le site libre et les sites complexés avec le praséodyme est lente, aussi les signaux du ligand libre et des ligands coordonnés sont-ils distincts et le temps de résidence (τ^r) du HIMDA

⁴⁾ Les réactions d'échange faisant intervenir l'espèce $\text{Pr}(\text{HIMDA})\text{OH}$ en quantité notable peuvent être négligées en présence d'un excès de ligand.

dans le site libre est donné par la relation (11), où W_{HIMDA} représente la largeur du pic du ligand libre mesurée à mi-hauteur et W_{HIMDA}^0 la largeur en absence d'échange.

$$1/\tau_{\text{HIMDA}}^r = \pi(W_{\text{HIMDA}} - W_{\text{HIMDA}}^0) = 1/\tau_{\text{HIMDA} \rightarrow \text{Pr}(\text{HIMDA})_1}^r + 1/\tau_{\text{HIMDA} \rightarrow \text{Pr}(\text{HIMDA})_2}^r \quad (11)$$

Dans cette relation $\tau_{\text{HIMDA} \rightarrow \text{Pr}(\text{HIMDA})_1}^r$ et $\tau_{\text{HIMDA} \rightarrow \text{Pr}(\text{HIMDA})_2}^r$ sont les temps de résidence partiels dans le site libre du noyau échangeant avec les sites $\text{Pr}(\text{HIMDA})_1$ et $\text{Pr}(\text{HIMDA})_2$, respectivement [8].

La durée de vie moyenne du ligand libre (τ), égale au temps de résidence (τ_r), est reliée à l'expression cinétique par (12). $[\text{HIMDA}]_t = [\text{H}_2(\text{HIMDA})] + [\text{H}(\text{HIMDA})] + [\text{HIMDA}]$.

$$1/\tau_{\text{HIMDA}} = - \frac{d[\text{HIMDA}]_t}{dt} \cdot \frac{1}{[\text{HIMDA}]_t} \quad (12)$$

La combinaison des expressions cinétiques des réactions (2) à (10) et de l'équation (12) nous conduit à la relation (13) et nous permet d'étudier le phénomène d'échange de ligand par RMN. en tenant compte de (11). Dès maintenant, nous omettons les charges dans les relations cinétiques.

$$\begin{aligned} 1/\tau_{\text{HIMDA}} = & (k_0 + k_1[\text{HIMDA}] + k_2[\text{H}(\text{HIMDA})] + k_3[\text{H}]) \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})_2]}{[\text{HIMDA}]_t} \\ & + (k_4 + k_5[\text{HIMDA}]) \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})_2\text{OH}]}{[\text{HIMDA}]_t} \\ & + (k_6 + k_7[\text{H}(\text{HIMDA})] + k_8[\text{H}]) \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})]}{[\text{HIMDA}]_t} \quad (13) \end{aligned}$$

2.5 Détermination des constantes de vitesse. Les valeurs de $1/\tau_{\text{HIMDA}}$ en fonction du pH sont reportées au tableau 2 ainsi que les concentrations des différentes espèces du ligand libre et des complexes pour un rapport métal-ligand de 0,15:0,40 M.

En milieu neutre, le ligand libre est sous sa forme monoprotonée $\text{H}(\text{HIMDA})^-$ (cf. fig. 2) et les concentrations de $\text{Pr}(\text{HIMDA})^+$, $\text{Pr}(\text{HIMDA})_2\text{OH}^{2-}$ et H^+ sont négligeables. La relation (13) se simplifie en (14).

$$1/\tau_{\text{HIMDA}} = (k_0 + k_2[\text{H}(\text{HIMDA})]) \cdot \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})_2]}{[\text{H}(\text{HIMDA})]} \quad (14)$$

Afin d'attribuer une valeur à k_0 et k_2 , nous avons fait varier l'excès de ligand à des pH intermédiaires correspondant à la partie de la courbe où l'élargissement en fonction du pH est constant pour un rapport métal/ligand donné (tableau 3). Nous utilisons l'équation cinétique (14) pour calculer k_0 et k_2 ; la contribution de k_2 à l'élargissement est comprise dans le domaine d'erreur, et seule une valeur limite peut être calculée pour cette constante (tableau 5).

La constante de vitesse k_{-0} peut être calculée au moyen de la relation (15), où K est la constante de stabilité du complexe 1:2 [6].

$$k_{-0} = k_0 \cdot K_{\text{Pr}(\text{HIMDA})_2} \quad (15)$$

En milieu faiblement alcalin, à des pH où la concentration de $\text{Pr}(\text{HIMDA})_2\text{OH}^{2-}$ est encore négligeable, l'équation cinétique globale se simplifie en (16), puisque k_2 est négligeable.

$$1/\tau_{\text{HIMDA}} = (k_0 + k_1[\text{HIMDA}]) \cdot \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})_2]}{[\text{HIMDA}]_t} \quad (16)$$

Tableau 2. *Echange intermoléculaire des hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme. $1/\tau_{\text{HIMDA}}$ (s^{-1}) et concentrations (M) des espèces en équilibre en fonction du pH pour $[M]_t = 0,15\text{ M}$ et $[\text{HIMDA}]_t = 0,40\text{ M}$ à 20°*

pH	$1/\tau_L$ (exp)	$1/\tau_L$ (cal)	$[\text{H}^+]$	$[\text{HL}]$	$[\text{L}]$	$[\text{L}_1]_t$	$[\text{ML}]$	$[\text{ML}_2]$	$[\text{ML}_2\text{OH}]$
3,69	33,0	34,2	$2,07 \cdot 10^{-4}$	0,123		0,130	0,029	0,120	
4,03	25,8	25,0	$9,29 \cdot 10^{-6}$	0,113		0,116	0,016	0,134	
4,19	23,2	22,0	$6,43 \cdot 10^{-6}$	0,110		0,112	0,012	0,138	
4,45	19,8	18,7	$3,52 \cdot 10^{-6}$	0,106		0,107	0,007	0,143	
4,68	16,7	16,8	$2,09 \cdot 10^{-6}$	0,104		0,104	0,004	0,146	
5,68	13,5	14,2	$2,08 \cdot 10^{-6}$	0,100	-	0,100	-	0,150	
6,51	13,8	14,0	-	0,099	0,001	0,100		0,150	
7,18	13,5	14,5		0,098	0,002	0,100		0,150	
7,60	15,1	15,6		0,094	0,006	0,100		0,150	
7,91	17,3	17,1		0,088	0,012	0,100		0,150	
8,02	17,4	17,9		0,085	0,015	0,100		0,150	-
8,18	20,4	19,4		0,080	0,020	0,100		0,149	0,001
8,42	21,0	22,2		0,070	0,030	0,100		0,149	0,001
8,80	29,5	28,1		0,049	0,051	0,100		0,147	0,003
9,17	34,6	33,7		0,029	0,071	0,100		0,144	0,006
9,58	44,1 ^{a)}	-		0,014	0,086	0,100		0,135	0,015
9,98	39,3	40,3		0,006	0,094	0,100		0,116	0,034
10,35	40,8	41,4		0,003	0,097	0,100		0,089	0,061
10,71	36,6 ^{a)}	-		0,001	0,099	0,100		0,059	0,091
11,29	42,1	42,3		-	0,100	0,100		0,022	0,128
11,61	43,0	42,4			0,100	0,100		0,011	0,139

M = praséodyme, L = HIMDA.

a) Valeurs non utilisées pour la détermination des constantes de vitesse par régression non linéaire.

Tableau 3. *Détermination de k_0 et k_2 pour les hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme à 20°*

pH	$\frac{1}{\tau_L}$ (s^{-1})	$\frac{1}{\tau_L} \frac{[\text{L}_1]_t}{[\text{ML}_2]}$ (s^{-1})	$[\text{L}_1]_t \approx [\text{HL}]$ (M)	$[\text{M}]_t \approx [\text{ML}_2]$ (M)
6,51	13,8	9,20	0,100	0,150
6,87	5,34	10,31	0,197	0,102
6,79	7,54	10,05	0,200	0,150

M = praséodyme, L = HIMDA.

Tableau 4. *Détermination de k_4 et k_5 pour les hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme à 20° . Concentration en praséodyme: 0,15 M*

pH	$\frac{1}{\tau_L}$ (s^{-1})	$[\text{L}_1]_t = [\text{L}]$ (M)	$[\text{ML}_2]$ (M)	$[\text{ML}_2\text{OH}]$ (M)
11,61	43,0	0,100	0,011	0,139
11,68	30,5	0,200	0,010	0,140
11,69	23,9	0,300	0,010	0,140

M = praséodyme, L = HIMDA.

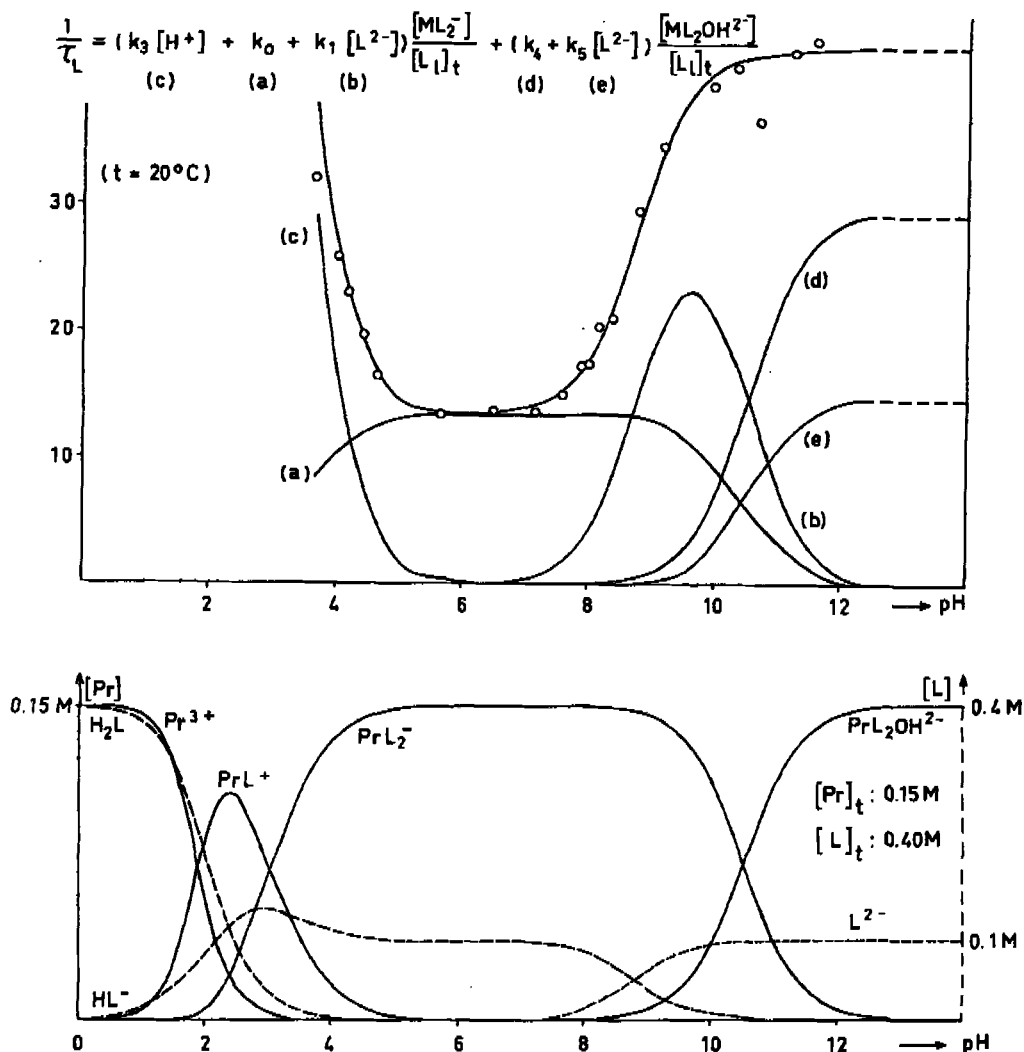


Fig. 2. En haut: Contribution des différentes réactions à l'échange de HIMDA entre ses formes libres et ses complexes 1:2 avec le praséodyme en fonction du pH ($t = 20^\circ$, rapport métal-ligand 0,15:0,40M).

Dessous: Répartition des espèces calculées d'après les constantes de stabilité (mêmes conditions).

k_0 étant préalablement calculé, nous déterminons k_1 par régression linéaire entre les pH 7 et 8 de $1/\tau_{HIMDA}$ en fonction de $[HIMDA]$.

En milieu fortement alcalin, tout le métal étant sous forme d'hydroxocomplexe ternaire, les deux contributions retenues pour l'échange font intervenir les constantes de vitesse k_4 et k_5 [17].

$$1/\tau_{HIMDA} = (k_4 + k_5 [HIMDA]) \frac{[Pr(HIMDA)_2OH]}{[HIMDA]} \quad (17)$$

Ces deux constantes sont déterminées indépendamment en faisant varier la concentration du ligand libre (tableau 4). A ces pH élevés, la concentration du complexe

Tableau 5. Constantes de stabilité et constantes de vitesse d'échange des hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme à 20°

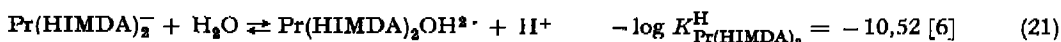
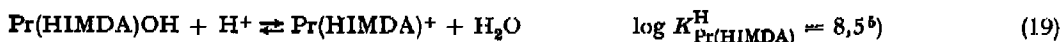
$\log K_{ML} = 8,0^a)$	$\log K_{ML_2}^H = 10,52^a)$
$\log K_{ML_2} = 6,63^a)$	$\log K_{ML_2OH} \simeq 4,6$
$k_0 = 9,2 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$	$k_{-3} = (9,3 \pm 0,2) 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$k_{-0} = (3,9 \pm 0,1) 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$k_4 = 20 \pm 2 \text{ s}^{-1}$
$k_1 = 186 \pm 7 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$k_{-4} \simeq 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$k_2 < 10 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$k_5 = 90 \pm 5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$k_3 = (1,34 \pm 0,05) 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$	
^{a)} F. Chastellain & A. Merbach [6] avec:	
$K_{ML} = [ML]/[M][L]$	$K_{ML_2} = [ML_2]/[ML][L]$
$K_{ML_2}^H = [ML_2]/[ML_2OH][H]$	$K_{ML_2OH} = [ML_2OH]/[ML_2][L]$
M = praséodyme, L = HIMDA.	

$\text{Pr}(\text{HIMDA})_2^-$ n'étant pas négligeable, il est nécessaire de corriger les valeurs de $1/\tau_{\text{HIMDA}}$ en les diminuant des contributions dues à k_0 et k_1 calculés préalablement.

La constante de vitesse k_{-4} est obtenue au moyen de la relation (18) où la constante

$$k_{-4} = k_4 \cdot K_{\text{Pr}(\text{HIMDA})_2\text{OH}} \quad (18)$$

de stabilité de l'hydroxocomplexe ternaire est estimée à partir des équations suivantes:



En milieu acide, à $\text{pH} > 3,7$, tout le ligand libre est sous forme monoprotinée, les espèces en présence sont $\text{Pr}(\text{HIMDA})^+$ et $\text{Pr}(\text{HIMDA})_2^-$. La proportion de cette dernière par rapport à la concentration globale du complexe est supérieure à 80% (23). Il n'est pas possible de départager les contributions dues à k_3 et k_7 en milieu

$$1/\tau_{\text{HIMDA}} = (k_3[\text{H}] + k_0) \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})_2^-]}{[\text{HIMDA}]_t} + (k_6 + k_7[\text{H}(\text{HIMDA})] + k_8[\text{H}]) \frac{[\text{Pr}(\text{HIMDA})]}{[\text{HIMDA}]_t} \quad (23)$$

acide car nous observons toujours leur somme. En effet, le terme cinétique $k_3[\text{H}][\text{Pr}(\text{HIMDA})_2^-]$ de l'équation (5), qui peut être également exprimé sous la forme $k_{-3}[\text{H}(\text{HIMDA})][\text{Pr}(\text{HIMDA})]$, est comparable au terme cinétique de l'équation (9) $k_7[\text{H}(\text{HIMDA})][\text{Pr}(\text{HIMDA})]$.

Dans la discussion, nous excluons l'échange symétrique sur le complexe 1:1 avec la constante de vitesse k_7 . Par régression linéaire de $1/\tau_{\text{HIMDA}}$ en fonction de

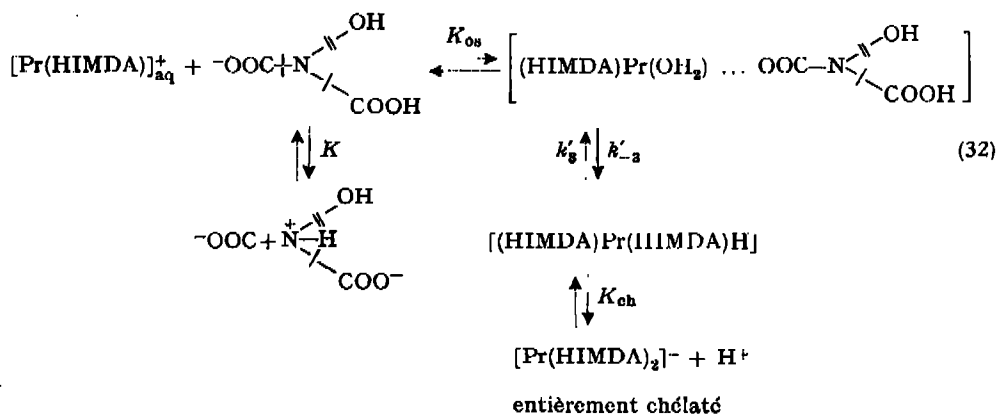
^{b)} L'unique constante trouvée dans la littérature a été mesurée pour le complexe de lanthane:

$$\log K_{\text{La}(\text{HIMDA})}^H = 8,5 [9]. \text{ Par analogie avec les constantes } K_{\text{ML}_2}^H \text{ que nous avons déterminées [6], nous estimons } \log K_{\text{Pr}(\text{HIMDA})}^H \simeq \log K_{\text{La}(\text{HIMDA})}^H.$$

les mêmes hypothèses que précédemment ainsi qu'une valeur de s de 4/9 en tenant compte du groupe hydroxyle. La valeur de k'_{-4} (Pr/HIMDA) ainsi calculée vaut $6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, elle est comparable à k'_{-0} , impliquant par là qu'un groupe hydroxyle dans Pr(HIMDA)OH ralentit peu la vitesse de départ d'une molécule d'eau.

Remarque. En présence d'un excès de ligand, la contribution à l'échange de ligand due à une dissociation spontanée du complexe Pr(HIMDA)⁺ (équation 8) que nous avons envisagée en milieu acide doit être écartée. En effet la constante de vitesse calculée k_8 est supérieure d'un facteur 10 environ à k_0 alors que l'on s'attend au contraire à une valeur inférieure, ou tout au plus égale, en raison de considérations électrostatiques.

3.2 Dissociation par catalyse acide. L'étude par RMN. des hydroxyéthylimino-diacétates de praséodyme en milieu acide s'est avérée assez délicate. En effet, à pH bas (< 5,15), la présence en quantité non négligeable de complexe 1:1 nous a conduit à envisager un phénomène d'échange de ligand entre ce complexe, le complexe 1:2 et le site libre. Nous constatons, de même que *Kula & Rabenstein* [3d] pour les nitrilotriacétates de cadmium et *Merbach & Gnaegi* [2] pour les nitrilotriacétates de terres rares diamagnétiques, une diminution de la vitesse de réaction de Pr(HIMDA)⁺ avec HIMDA²⁻ par protonation de ce dernier. Nous pouvons envisager un mécanisme, représenté dans les équations (32), similaire à celui adopté dans les relations (27) et (31). L'espèce réactive du ligand est protonée



sur un groupe carboxylate et elle est en équilibre avec l'espèce protonée sur l'azote. L'attaque du ligand protoné sur le complexe 1:1 se produit par un autre groupe carboxylate resté déprotoné. L'étape déterminante de ce mécanisme correspond au départ d'une molécule d'eau de la sphère interne du praséodyme avec la constante de vitesse k'_{-3} calculée au moyen de l'équation (33) où K est le rapport des basicités

$$k_{-3} = k'_{-3} \cdot K_{08}/K \quad (33)$$

relatives de l'azote et des groupes carboxylates: $K = 0,8 \cdot 10^4$ [20°, $\mu = 1$]; $K_{08} = 1$. Si ce mécanisme a lieu, k'_{-3} doit être égal à k'_{-0} mentionné précédemment (29). Ces valeurs, k'_{-0} (Pr/HIMDA) = $5,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et k'_{-3} (Pr/HIMDA) = $8,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ sont en effet très proches et confirmer la bonne probabilité du mécanisme envisagé. Nous

ne pouvons toutefois pas exclure entièrement le mécanisme proposé par *Kula & Rabenstein* dont l'étape déterminante correspond à la migration du proton disposé sur l'atome d'azote du ligand vers un groupe carboxylate.

3.3. *Echange symétrique.* *Sudmeier & Reilley* [3a] ont étudié par RMN l'échange symétrique de l'EDTA avec les éthylènediaminotétraacétates de cadmium. L'étape déterminante du mécanisme que ces auteurs proposent est la rupture d'une liaison métal-azote du ligand coordonné au moment où le ligand entrant forme sa troisième liaison avec le métal. En admettant cette hypothèse, la comparaison des constantes de vitesse des trois réactions d'échange symétrique (k_1 , k_2 , k_3) nous permet de constater les points suivants:

La rupture d'une liaison métal-ligand sera facilitée par la présence d'un groupe hydroxyle sur le ligand sortant. Cette constante de vitesse k_3 devrait donc être supérieur à k_1 d'un même facteur que le rapport $k_4/k_0 = 2$. Nous constatons cependant que ce n'est pas le cas, car k_3 est inférieur d'un facteur 2 environ. Ce fait peut néanmoins être expliqué par une constante de stabilité du complexe de sphère externe K_{08} plus petite dans le cas de l'hydroxocomplexe.

La constante de vitesse k_2 d'échange symétrique du ligand monoproté est au moins 20 fois plus petite que k_1 . Cette faible réactivité des chélates protonés dans les échanges symétriques était prévisible.

Remarque. Dans notre situation il n'est pas possible de distinguer cinétiquement l'échange symétrique sur le complexe 1:1 (9), et l'échange par dissociation avec catalyse acide du complexe 1:2 (5). La réaction (5) est un cas particulier de la réaction (9), c'est le cas où l'intermédiaire serait le complexe 1:2 entièrement chélaté. Il y a donc lieu de distinguer deux mécanismes distincts uniquement s'il existe une voie cinétique plus favorable pour l'échange symétrique, c'est-à-dire si $k_7 > k_{-3}$. Nous excluons cette possibilité pour la raison suivante: au mécanisme admis pour la réaction de formation du complexe 1:2 (k_{-3}) correspond une étape déterminante caractérisée par le départ d'une molécule d'eau de la sphère de coordination interne du métal, les étapes ultérieures de chélation étant rapides. Une réaction d'échange plus rapide est difficilement concevable car dans ce cas également il est nécessaire dans un premier stade de former un complexe de sphère interne.

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* (requête No 2.0490.73) auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *F. Chastellain*, thèse de doctorat No 176, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (1974).
- [2] *A. Merbach & F. Gnaegi*, *Helv.* 54, 691 (1971).
- [3] a) *J. S. Sudmeier & C. N. Reilley*, *Inorg. Chemistry* 5, 1047 (1966); b) *R. J. Kula & G. Reed*, *Analyt. Chemistry* 38, 697 (1966); c) *R. J. Kula & D. L. Rabenstein*, *J. Amer. 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*, *Austral. J. Chemistry* 23, 1095 (1970); f) *T. Rühl*, *Acta chem. scand.* 26, 3955 (1972). g) *T. Rühl*, *Acta chem. scand.* 25, 4001 (1972).
- [4] *A. Merbach & F. Gnaegi*, *Chimia* 23, 271 (1969).
- [5] *J. P. Quinche*, *Helv.* 56, 1073 (1973).
- [6] *F. Chastellain & A. Merbach*, *Chimia* 28, 609 (1974).
- [7] *R. J. Day & C. N. Reilley*, *Anal. Chemistry* 36, 1073 (1964).

- [8] J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, High-resolution NMR, McGraw Hill, New York, p. 224 (1959).
 [9] R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek, Jr., & A. E. Martell, J. Amer. chem. Soc. 80, 2121 (1958).
 [10] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958).
 [11] Y. Gfeller, thèse de doctorat no 175, École polytechnique fédérale de Lausanne (1974).
 [12] G. Geier, Helv. 51, 94 (1968).

2. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt (II)-Chelate.

III. Zur Stereochemie binuclearer Oxygenierungsprodukte von Triäthylentetraminkobalt (II)¹⁾

von Margareta Zehnder und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

(17. X. 74)

Summary. ⁵⁹Co- and ¹H-NMR. spectra as well as preparative work have shown that oxygenation of solutions of triethylenetetramine cobalt(II) leads to a mixture of isomeric forms of [Co₂(trien)₂μ(O₂, OH)]³⁺. Using a new preparative method, starting from mononuclear cobalt(III)-chelates, a binuclear μ-peroxo-cobalt(III) complex has been obtained in two different forms, where the chelate configuration is predominantly either α-cis or β-cis in both centres. The two configurations can be distinguished by IR. spectroscopy.

Polyaminliganden wie trien und tetren können, wie mehrfach beschrieben worden ist [1], im Koordinationsverband von Co^{III} oder Cr^{III} verschiedene Chelatkonfigurationen einnehmen. Z. B. ist [Co^{III}(trien)Cl₂]Cl in allen drei möglichen Konfigurationen (α-cis, β-cis und trans) von Searle & Sargeson [2] präparativ dargestellt worden. IR-, ¹H-NMR.- und ⁵⁹Co-NMR.-spektroskopische Untersuchungen am binuclearen OH-verbrückten Oxygenierungsprodukt von Co(trien)²⁺, [Co₂(trien)₂μ(O₂, OH)]Y₃·H₂O (Y = SCN⁻, ClO₄⁻), dessen Synthese mit Y = SCN⁻ bereits früher beschrieben wurde [3], lassen den Schluss zu, dass der Ligand trien auch in diesen Verbindungen unterschiedliche Chelat-Konfigurationen einnimmt (Fig. 1). Die Ausbildung der trans-Form ist im binuclearen Kation infolge der zwangsläufigen cis-Stellung der bei-

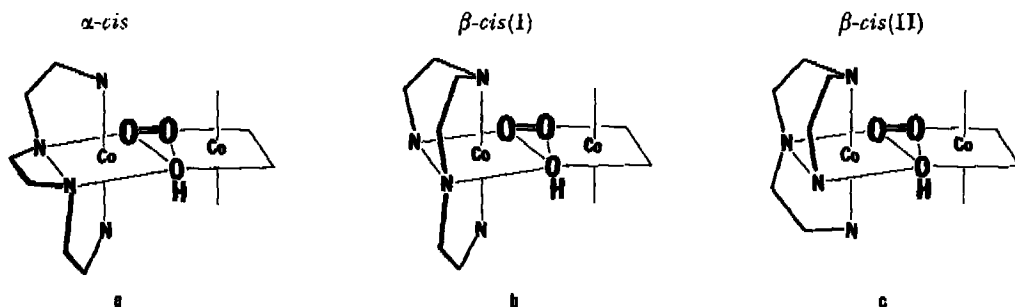


Fig. 1. Schematische Darstellung der möglichen Chelatkonfigurationen in μ-Peroxo-μ-hydroxo-bis(triäthylentetraminkobalt(III))-Ionen: (a) α-cis, (b) β-cis(I), (c) β-cis(II)

¹⁾ II., siehe [4].