

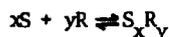
REACTIFS LANTHANIDIQUES DE DEPLACEMENT CHIMIQUE  
I - METHODE SIMPLE DE DETERMINATION DE K ET  $\Delta$

J. BOUQUANT et J. CHUCHE<sup>\*</sup>

Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Faculté des Sciences. B.P. 347. REIMS

(Received in France 27 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

Depuis l'introduction des réactifs de déplacement chimique en R.M.N.<sup>(1)</sup>, de nombreuses études<sup>(2)</sup> ont été consacrées à l'interprétation de la relation  $\delta_i = f(r, \theta)$  qui dépend de la position de l'atome considéré par rapport au site de complexation. Ce déplacement chimique induit est dû à un échange rapide entre une forme libre S et une forme complexée  $S_xR_y$  du substrat auquel correspond l'équilibre suivant :



où S représente le substrat, R le réactif lanthanidique et  $S_xR_y$  le complexe.

Pour interpréter les résultats expérimentaux (vide infra), il est nécessaire d'obtenir trois informations :

- la constante d'équilibre K
- le déplacement chimique de l'atome engagé dans le complexe  $S_xR_y$  :

$$\Delta S_xR_y = \delta S_xR_y - \delta S$$

- la stoechiométrie du complexe.

Des tentatives ont été faites<sup>(4)</sup> pour estimer l'ordre de grandeur des constantes de complexation, récemment<sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> quelques valeurs de constantes de complexation ont été déterminées, mais les méthodes proposées ne sont pas générales. Par ailleurs, il semble que, à l'exception de bases de Lewis fortes<sup>(6)</sup> (amines par exemple), les complexes présentent une stoechiométrie 1/1 en solution<sup>(7)</sup>.

Nous proposons ici une méthode simple de détermination de K et de  $\Delta_{SR}$  lorsque le complexe a une stoechiométrie 1/1.

Le déplacement chimique induit a pour expression<sup>(9)</sup>

$$\delta_i = \delta - \delta_S = \left[ \frac{1 + K(C_R^\circ + C_S^\circ) - \sqrt{1 + 2K(C_R^\circ + C_S^\circ) + K^2(C_R^\circ - C_S^\circ)^2}}{2K C_S^\circ} \right] \Delta_{SR} \quad (1)$$

où  $\delta$ ,  $\delta_S$  et  $\Delta_{SR}$  sont respectivement le déplacement chimique observé, le déplacement dans le substrat S et dans le complexe SR,  $C_S^\circ$  et  $C_R^\circ$  sont les concentrations initiales en substrat et en réactif.

Dans le cas particulier pour lequel  $C_S^\circ = C_R^\circ$  l'expression (1) peut être

écrite sous la forme simplifiée (2) :

$$\delta_i = -\sqrt{\frac{\Delta_{SR}}{K}} \sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^{\circ}}} + \Delta_{SR} \quad (2)$$

Ainsi, il existe une relation linéaire entre  $\delta_i$  et  $\sqrt{\delta_i/C_S^{\circ}}$ ; l'ordonnée à l'origine de cette droite est égale à  $\Delta_{SR}$  et la pente à  $-\sqrt{\Delta_{SR}/K}$ .

La validité de cette méthode a été testée avec le triméthyl 3 $\alpha$ , 4, 4, (5 $\alpha$ ) cholestanol-5 $\alpha$  (8) (figure 1) et Eu(dpm)<sub>3</sub>. Nous nous sommes intéressés à la résonance des protons des différents groupes méthyles de cette molécule. Les résultats expérimentaux permettent de répondre aux trois questions (vide supra) que pose cet équilibre :

- La stoechiométrie du complexe Eu(dpm)<sub>3</sub>-alcool est 1/1 ; en effet, les coefficients de corrélation  $r$  entre  $\delta_i$  et  $\sqrt{\delta_i/C_S^{\circ}}$  pour les méthyles 3 $\alpha$ , 4 $\beta$ , 4 $\alpha$ , 19, 18, 26 et 27 sont voisins de -1 (Tableau I). L'ordonnée à l'origine et la pente des différentes droites (figure 2) calculées par la méthode des moindres carrés a permis de déterminer  $\Delta_{SR}$  et  $K$  (10) (Tableau I).

$$K = 61,5 \pm 1,1 \text{ l.mole}^{-1}$$

Ainsi, la constante d'équilibre est obtenue avec des groupements méthyles orientés très différemment par rapport au plan de la molécule et qui sont : soit proche (méthyl-3 $\alpha$ ), soit assez éloigné (méthyl-18) du site de complexation. Il faut remarquer que pour les méthyles 26 et 27 situés à plus de 18Å de l'atome d'oxygène la précision (12) est encore bonne bien que  $\delta_i$  varie peu avec la concentration.

Nous avons comparé les valeurs des  $\Delta_{SR}$  aux  $\Delta_{Eu}$  (13) obtenus en portant  $\delta_i = f(m)$  avec  $m = C_R^{\circ}/C_S^{\circ}$  et  $C_S^{\circ} = \text{constante}$  ; nous constatons que le rapport est sensiblement constant (tableau I). Il faut remarquer que  $\Delta_{Eu} = \delta_i/m$  défini par Demarco et coll. peut, d'après l'équation (1) se mettre sous la forme (3) suivante :

$$\Delta_{Eu} = \frac{\Delta_{SR}}{2} \left[ \frac{1}{m} \left( \frac{1}{KC_S^{\circ}} + 1 \right) + 1 - \sqrt{\frac{1}{m^2} \left( \frac{1}{KC_S^{\circ}} + 1 \right)^2 + \frac{2}{m} \left( \frac{1}{KC_S^{\circ}} - 1 \right) + 1} \right] \quad (3)$$

$\Delta_{Eu}$  dépend donc de  $m$  ; cependant, le calcul montre que  $\Delta_{Eu}$  est sensiblement constant pour  $m$  inférieur à 0,4.

En conclusion, la méthode que nous venons de décrire pour déterminer la constante d'équilibre des réactifs de déplacement chimique est très simple. Elle permet d'obtenir les  $\Delta_{SR}$  caractéristiques des noyaux engagés dans le complexe, elle peut donc dans la majorité des cas se substituer à la méthode habituellement utilisée (13) qui fournit un  $\Delta_{Eu}$  dépendant de la concentration initiale en substrat (cf. relation 3).

C'est une méthode générale qui s'applique à des groupes fonctionnels très divers et à d'autres réactifs de déplacement chimique (14). La détermination aisée des constantes d'équilibre et la connaissance du rôle de différents facteurs (facteurs stériques, basicité de Lewis, etc...) sur  $K$  permettra de préciser le site préférentiel de complexation dans les molécules polyfonctionnelles et, par suite, facilitera l'interprétation des résultats expérimentaux qui sont actuellement très empiriques.

TABLEAU I

CH <sub>3</sub>	-3 <sup>α</sup>	-4 <sup>β</sup>	-4 <sup>α</sup>	-19	-18	-26 et - 27
r(a)	-0,9995	-0,9996	-0,9995	-0,9995	- 0,9996	0,9995
K <sup>(b)</sup> (1.mole <sup>-1</sup> )	61,9	62,7	62,3	60,4	60,5	60,9
Δ <sub>RS</sub> <sup>(b)</sup> (p.p.m.)	19,67	12,84	11,67	4,98	1,36	0,31
Δ <sub>Eu</sub> <sup>(b,c)</sup> (p.p.m.)	16,25	10,65	9,60	4,15	1,13	0,26
Δ <sub>RS</sub> /Δ <sub>Eu</sub>	1,21	1,21	1,22	1,20	1,20	1,19

a) Coefficient de corrélation entre les grandeurs  $\delta_i$  et  $\sqrt{\delta_i/C^\circ_S}$

b) solvant utilisé : CD Cl<sub>3</sub>

c) C<sub>S</sub><sup>o</sup> = 0,13 mole l<sup>-1</sup>.

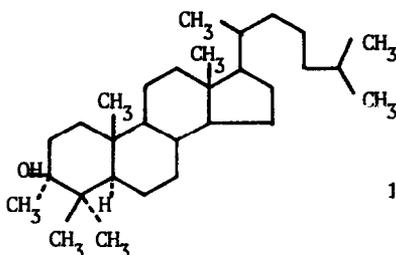
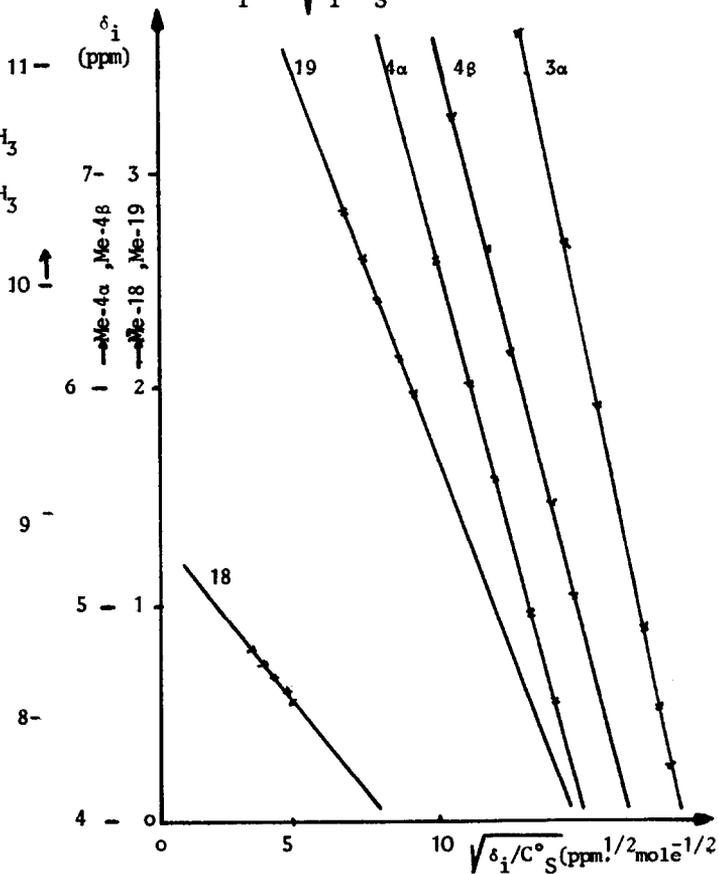


Figure 1 : Triméthyl 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$ , 4 $\beta$   
(5 $\alpha$ ) cholestanol 3 $\beta$

Figure 2 : Déplacements  
chimiques induits  $\delta_i$  en

fonction de  $\sqrt{\frac{\delta_i}{C^\circ_S}}$



Par ailleurs, une étude en fonction de la température actuellement en cours doit nous permettre d'atteindre l'enthalpie de formation de ces complexes et l'influence de la température sur  $\Delta_{SR}$ .

#### REFERENCES

- (1) C.C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5160
- (2) Nombreuses références dans (3)
- (3) W. de W. Horrochs, J.P. Sipe, J.R. Luber, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 5258
- (4) a.- H. Huber et J. Seelig, Helv. Chim. Act., 1972, 55, 135.  
b.- C.C. Hinckley, M.R. Klotz, F. Patil, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2417.
- (5) a.- I. Armitage, G. Dunsmore, L.D. Hall, A.G. Marshall, Chem. Comm., 1971, 1281.  
b.- I. Armitage, G. Dunsmore, L.D. Hall, A.G. Marshall, Chem. and Ind., 1972, 79.
- (6) K. Roth, M. Grosse, D. Rewicki, Tetrahedron Letters, 1972 (5), 435.
- (7) Des complexes de stoechiométrie 1/2 ont été décrits, mais à l'état cristallin <sup>(1)</sup> (3).
- (8) Nous remercions Monsieur le Professeur J.P. PETE pour un échantillon de ce composé.
- (9) M.T. Chenon - Thèse Paris p.106.
- (10) La constante K est une constante apparente qui dépend du solvant utilisé <sup>(14)</sup>. Par ailleurs, on ne tient pas compte du coefficient d'activité <sup>(11)</sup>
- (11) D. Baron et N. Lumbroso-Bader, C.R. Acad. Sc. Paris, 1967, 264 C, 1429.
- (12) Erreur sur X =  $2 \sqrt{\delta_i / C^{\circ} S} : \frac{\Delta X}{X} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \delta_i}{\delta_i} + \frac{\Delta C^{\circ} S}{C^{\circ} S}$
- (13) P.V. Demarco, T.K. Elzey, R.B. Lewis, E. Wenkert, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5734  

$$\Delta_{Eu} = \delta_{CDCl_3} - \delta_{Eu(dpm)_3}$$
- (14) Résultats à paraître.