

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE  
SUR LES COMPLEXES DES LANTHANIDES  
AVEC QUELQUES DÉRIVÉS DE L'EDTA\*

KATA VOLODER, VL. SIMEON et O. A. WEBER

*Institut de Recherches Médicales, Académie Yougoslave des Sciences  
et des Arts, Zagreb*

*(Reçu le 29. Decembre 1967)*

Les constantes de stabilité apparentes des complexes des lanthanides avec trois dérivés de l'EDTA sont mesurées par la méthode polarographique utilisant les ions auxiliaires du cadmium et du plomb. Les constantes des complexes cadmiques, plombeux et mercuriques ont été déterminées par une méthode potentiométrique utilisant une électrode au mercure. Les chélateurs étudiés pourraient être utiles pour la décontamination interne des isotopes radioactifs de terres rares.

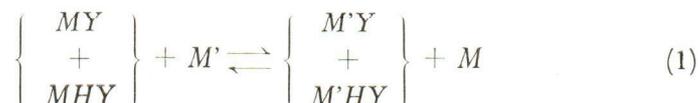
Il est bien connu que l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique forme des chélates très stables avec les cations tripositifs de terres rares. Ce fait a été exploité pour la décontamination interne des lanthanides radioactifs. Malgré son large usage ce composé ne peut pas être considéré comme un remède idéal pour la thérapeutique des intoxications par des isotopes radioactifs de terres rares. On a observé que les intoxications avec les lanthanides lourds sont traités avec plus de succès que celles avec des lanthanides légers. Aussi, les rétentions trouvées expérimentalement sont plus élevés que ce qui l'on attendrait théoriquement.

Dans le but de trouver un réactif qui pourrait être mieux utilisé pour la décontamination interne nous avons synthétisé (1) quelques dérivés de l'EDTA: l'acide propylène-diamine-tétraacétique (PDTA), l'acide diméthyléthylène-diamine-tétraacétique (DIMEDTA), est l'acide cyclopentane-diamine-tétraacétique (1,2-CPDTA).

Nous avons déterminé les constantes de stabilité des complexes formés par les ions tripositifs de terres rares avec ces chélateurs. Toute la série des lanthanides, excepté le prométium, a été examinée. Les déter-

\* Communication tenue au colloque Franco-Yougoslave à Hercegnovi 1966.

minations des constantes ont été faites par une méthode polarographique d'après *Schwarzenbach* (2), utilisant des ions auxiliaires. Nous allons exposer les grandes lignes des principes fondamentaux de cette méthode.



$$K_{III} = \frac{[M] [M'Y]}{[M'] [MY]} \quad (2)$$

Ici  $M$  signifie l'ion métallique auxiliaire. La constante de stabilité de ses complexes avec le chélateur  $Y$  doit être déjà connue si on désire déterminer la constante de stabilité des chélates de  $M'$ , l'ion examiné, avec le même chélateur. L'équilibre compétitif dans un tel système est représenté par l'équation (1), et l'équation (2) définit la constante d'équilibre (les charges ioniques sont omises pour plus de clarté). Afin de connaître les concentrations des espèces ioniques présentes dans le système il suffit de doser la concentration en  $M$  et le pH de la solution, si on connaît la composition initiale. Une méthode particulièrement convenable est le dosage polarographique du  $M$ . Le calcul procède en utilisant les équations écrites ci dessous:

$$C_M = [M] + [MY] + [MHY] \quad (3)$$

$$C_{M'} = [M'] + [M'Y] + [M'HY] \quad (4)$$

$$C_Y = [MY] + [MHY] + [M'Y] + [M'HY] \quad (5)$$

$$K_{IV} = K_{III} \frac{1 + [H] K_{M'HY}^H}{1 + [H] K_{MHY}^H} = \frac{K_{M'Y}}{K_{MY}} \quad (6)$$

$$K_{MHY}^H = \frac{[MHY]}{[H] [MY]}, \quad K_{M'HY}^H = \frac{[M'HY]}{[H] [M'Y]} \quad (7)$$

Les ions bivalentes du cadmium et du plomb ont été utilisés comme les ions auxiliaires, parce qu'ils donnent des ondes polarographiques bien définies et parce que leurs complexes avec les chélateurs étudiés ont une stabilité comparable à celle des complexes formés par des lanthanides.

Les constantes de stabilité des complexes du cadmium et du plomb ont été déterminées par une méthode potentiométrique décrite par *Schwarzenbach* et *Anderegg* (3), utilisant l'électrode au mercure. Le potentiel de cette électrode est déterminé par la concentration des ions  $Hg^{+2}$  libres, non liés au chélateur. Cet ion est aussi en équilibre compétitif avec les ions du Cd ou Pb. Par la même méthode on peut aussi déterminer la constante de stabilité des complexes de l'ion  $Hg^{+2}$ .

Les constantes de stabilité des complexes mercuriques sont mentionnées dans le Tableau 1 et les constantes pour le cadmium et le plomb(II) dans le Tableau 2.

Tableau 1

Les constantes de stabilité des complexes mercuriques (les données potentiométriques),  $T = 20^{\circ} \text{C}$ , force ionique 0.1 ( $\text{NaNO}_3$ )

Y	$\log K_{\text{HgY}}$	$\log K_{\text{HgHY}}$
EDTA	21.81	15.20
PDTA	23.15	15.96
DIMEDTA	21.94	15.21
1,2-CPDTA	23.97	17.56

Tableau 2

Les constantes de stabilité des complexes du cadmium et du plomb (les données potentiométriques),  $T = 20^{\circ} \text{C}$ , force ionique 0.1 ( $\text{NaNO}_3$ )

Y	$\log K_{\text{CdY}}$	$\log K_{\text{PbY}}$
EDTA	16.62	18.03
PDTA	18.22	19.20
DIMEDTA	17.30	18.46
1,2-CPDTA	18.25	18.88

Les logarithmes des constantes de stabilité polarographiques apparentes (CSPA) des complexes de terres rares sont représentés sous une forme graphique, en fonction du rayon ionique, dans la Fig. 1. Pour plus de clarté dans ce graphique les CSPA pour le CPDTA sont 1,5 unités logarithmiques au-dessus de leur valeur réelle.

Les constantes mesurées peuvent être considérées comme composées de deux parties (4): l'une qui est déterminée par l'affinité du lanthanide envers le chélateur (la partie thermodynamique) et l'autre qui dépend de la vitesse de dissociation des espèces complexes ( $MY$ ,  $MHY$ ,  $M'Y$ ,  $M'HY$ ) pendant la réduction sur l'électrode de mercure à gouttes. On pourrait supposer – en première approximation – que les rapports entre les rapports entre les CSPA sont les mêmes que ceux qui existent entre les constantes vraies, à cause d'une grande similitude de la couche électronique extérieure des lanthanides. De plus tous les chélateurs étudiés se ressemblent beaucoup.

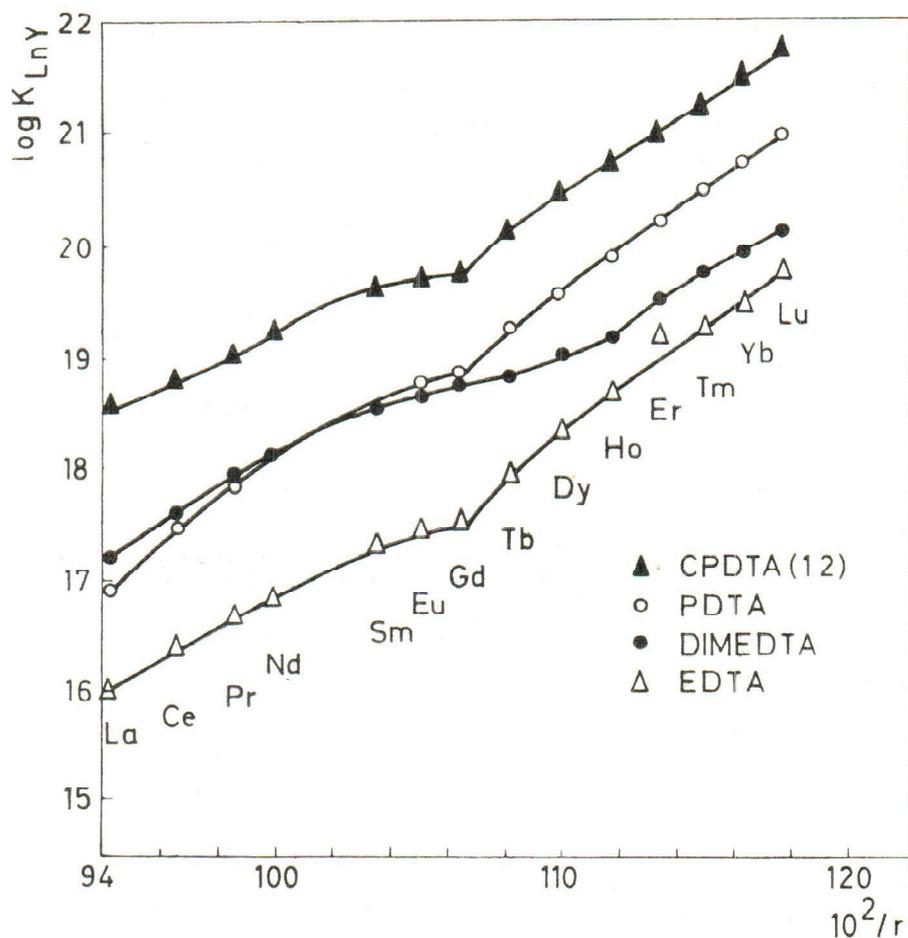


Fig. 1. Les logarithmes des constantes de stabilité apparentes des complexes des lanthanides ( $\log K_{LNY}$ ) en fonction du rayon ionique ( $r$ )

On peut observer que la stabilité des complexes s'accroît avec la diminution du rayon ionique. Pour l'EDTA, le PDTA et le CPDTA cette fonction est presque linéaire, excepté une irrégularité située exactement au milieu de la série des lanthanides, c'est à dire chez le gadolinium. La fonction pour le DIMEDTA est plus compliquée. La forme de cette courbe pourrait être expliquée par les obstructions stériques produites par deux radicaux méthyl sur la chaîne éthylénique. Ces obstructions peuvent avoir une influence sur la partie thermodynamique comme sur la partie cinétique de la constante apparente.

L'irrégularité chez le gadolinium est un phénomène presque général dans la chimie des complexes de terres rares. Négligeant pour le moment les effets stériques, nous pouvons dire que la déviation de linéarité dans le graphique précédent pourrait signifier une déviation de ce qu'on considère habituellement comme une liaison ionique, c'est à dire l'interaction entre deux sphères solides, électriquement chargées. Ainsi faut il que nous considérons les effets électroniques. Ceux-ci peuvent être: 1<sup>o</sup> l'interaction entre les électrons de l'ion central et une charge négative (l'atome coordonnant du chélateur); c'est l'effet du champ cristallin. 2<sup>o</sup> l'interaction entre les électrons de l'ion central et les électrons de l'atome coordonnant, c'est à dire la formation d'une liaison plus ou moins covalente. La dernière interaction peut être probablement négligée parce que les électrons *f* dans les atomes de lanthanides sont assez bien protégés par les électrons dans les orbitales extérieures ( $5s^2 5p^6$ ) et aussi assez éloignés de l'atome coordonnant. Par suite le théorème de Gauss peut être appliqué.

Revenons maintenant à la stéréochimie des complexes étudiés. On a cru que les complexonates de terres rares possédaient une configuration octaèdre, l'ion métallique étant au centre, entouré par six atomes coordonnants: deux atomes d'azote et quatre oxygènes carboxyliques. En regardant les rayons atomiques on peut facilement voir qu'une telle représentation est incorrecte, car les ions de terres rares sont trop grands pour une coordination octaèdre. Récemment, *Hoard* et ses collaborateurs (4) ont publié une étude cristallographique aux rayons X de quelques complexes du lanthane avec l'EDTA. Ils ont trouvé une coordination essentiellement dodécaèdre du type  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{-4}$ .

Les atomes coordonnants et une molécule d'eau se trouvent aux sept sommets du dodécaèdre. Il y a encore trois molécules d'eau autour du huitième sommet. La composition de ce complexe est  $\text{LaHY}(\text{H}_2\text{O})_4$ . Les sels de composition  $\text{K}[\text{LaY}(\text{H}_2\text{O})_3]$  possèdent une structure semblable, mais le nombre de coordination n'est plus 10 mais 9 ce qui signifie que la structure ressemble davantage à une coordination dodécaèdre idéale. Pour des ions moins grands que le lanthane (p. ex. le lutétium) on peut attendre une structure presque parfaitement dodécaèdre, la composition étant  $[\text{LnY}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

L'irrégularité chez le gadolinium pourrait être expliquée par les changements du nombre de coordination de l'ion central dans les complexonates de lanthanides: des la série de terres rares le rayon ionique décroît régulièrement de La à Lu. Des ions plus grands (ceux du commencement de la série) sont coordonnés aux dix ou neuf atomes donateurs. Environ au milieu de la série les ions deviennent trop petits pour une telle coordination, et le nombre de coordination décroît jusqu'à huit. En conséquence, la stabilité des complexes doit décroître. Ces arguments qualitatifs peuvent être exprimés – croyons nous – sous

une forme plus exacte par le calcul des perturbations causées par le champ cristallin. Pour cette raison nous avons commencé le calcul des effets du champ cristallin pour obtenir des informations théoriques sur la stabilisation (ou déstabilisation) de tels composés par ces effets. Ce travail est maintenant en cours.

Tous les effets discutés contribuent au changement d'enthalpie dans l'équation bien connue pour l'enthalpie libre

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_{MY} \quad (8)$$

Mais  $\Delta S^0$ , le changement d'entropie, doit aussi changer en fonction du degré d'hydratation. Ce qu'on mesure par les constantes de stabilité n'est que la résultante de ces deux effets.

Finalement, nous voudrions dire quelques mots sur la possibilité d'application du PDTA pour la décontamination interne des lanthanides radioactifs. Parmi les chélateurs étudiés ce composé forme des chélates les plus stables avec des terres rares. Quoique la stabilité de ses complexes n'est pas si beaucoup élevée comme celle des complexes de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique (DTPA), ce composé pourrait être utile pour la décontamination interne ou – au moins – pour les études de laboratoire dans ce domaine, car l'efficacité biologique n'est pas toujours en parfaite corrélation avec la stabilité thermodynamique des complexes.

#### Bibliographie

1. Weber, O. A., Paulić, N., *Purec. Lj.*: Arh. hig. rada, 19 (1968) 55.
2. Schwarzenbach, G., Gut, R., Anderegg, G.: *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 987.
3. Schwarzenbach, G., Anderegg, G.: *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 1773.
4. Heyrovsky, J., Kůta, J.: *Principles of Polarography*, Publishing House of the Czechoslovakian Academy of Sciences, Prague, 1965., p. 367.
5. Hoard, J. L., Lee, B.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1611.

#### Sadržaj

### FIZIČKO-KEMIJSKA STUDIJA KOMPLEKSA RIJETKIH ZEMALJA S NEKIM DERIVATIMA EDTA

Određene su prividne polarografske konstante stabilnosti kelata što ih tvore tripozitivni kationi rijetkih zemalja s nekim derivatima etilendiamintetraoctene kiseline: propilendiamin-tetraoctena kiselina (PDTA), dimetiletildiamintetraoctena kiselina (DIMEDTA) i ciklopentandiamintetraoctena kiselina (CPDTA). Određivanja su izvršena polarografskom metodom, kod 20° C i ionske jakosti 0.1 (NaNO<sub>3</sub>), koristeći Cd<sup>+2</sup> i Pb<sup>+2</sup> kao pomoćne ione. Konstante stabilnosti kompleksa tih iona sa spomenutim ligandima određene su potenciometrijski, s pomoću mirne živine elektrode.

Stabilnost kompleksa svakoga od studiranih liganada raste s opadajućim radiusom centralnog iona, ali postoji manja nepravilnost kod gadolinijevih kompleksa. Diskutirana su moguća objašnjenja za tu pojavu.

Kompleksi s CPDTA najstabilniji su u istraživanoj seriji liganada. Stoga bi se taj spoj mogao biološki testirati kao potencijalni agens za dekontaminaciju organizma od radioizotopa rijetkih zemalja.

*Institut za medicinska istraživanja  
i medicinu rada JAZU, Zagreb*

*Primljeno 29. XII 1967.*