

257. Stabilité en solution aqueuse de complexes de métaux lourds avec des ligands diaza-polyoxamacrocycliques

par Françoise Arnaud-Neu, Bernard Spiess et Marie-José Schwing-Weill

Laboratoire de Physico-chimie des Composés de Coordination et des Solutions Electrolytiques,
ERA n° 166 du C.N.R.S., E.N.S.C.S., 1. rue Blaise Pascal
B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cédex, France.

(15.VI.77)

Stability in aqueous solution of some complexes of heavy metals with diaza-polyoxamacrocyclic ligands

Summary

Stability of metal complexes ($M^{n+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+$ and Cd^{2+}) with five diaza-polyoxamacrocycles ($L = [2.1.1], [2.2.1], [2.2.2], [2.1]$ and $[2.2]$) have been determined at 25° , in $0.1 M Et_4N^+ClO_4^-$ aqueous solutions, by means of potentiometric titrations. All cations form ML^{n+} complexes; Cu^{2+} also forms the $MHL^{(n+1)+}$ protonated species with both $[2.2.1]$ and $[2.1.1]$ ligands. The stability of these complexes has been discussed in terms of structure and by considering the ionic radii of the cations together with the radii of the macrocyclic cavities. Different behaviour is observed between some of these complexes and the well known alkali and alkaline-earth *cryptates*, partly due to the more covalent nature of bonds formed by the investigated cations and the donor sites of the ligands. The effect of the substitution of two oxygen by two sulfur atoms in the pentadentate ligand $[2.1]$ on the stability of the complexes is reported.

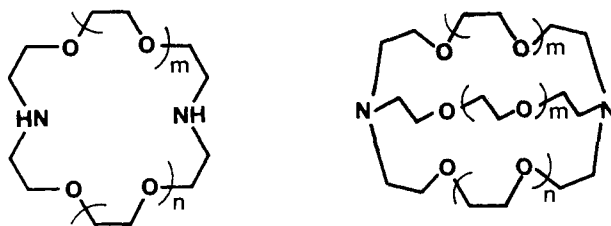
Introduction. - Les macrocycles du type diaza-polyoxa synthétisés par *Lehn et al.* [1-5] sont bien connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux. Actuellement les complexes de ce type de ligands avec des métaux lourds font l'objet de nombreuses études structurales et physico-chimiques [6-10], mais peu de chercheurs ont déterminé leurs constantes de stabilité en solution [11].

C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier la stabilité de ces complexes dans différents milieux. En plus de l'intérêt fondamental, cette étude peut présenter des intérêts pratiques en chimie analytique ou en chélothérapie. Nous présentons dans ce mémoire les résultats de l'étude de la stabilité en solution aqueuse de force ionique $0.1 M$ en perchlorate de tétraéthylammonium des complexes des cations métalliques (M^{n+}) suivants:

$Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ et Ag^+ , avec les ligands suivants:

- les deux diamines monocycliques $[2.1]$ et $[2.2]$ ($m = 0, n = 1$ et $m = n = 1$)

- et les trois diamines bicycliques [2.1.1], [2.2.1] et [2.2.2] (respectivement $m=0$, $n=1$; $m=1$, $n=0$ et $m=n=1$), représentées ci-dessous:



Résultats. - *Constantes apparentes de protonation.* Des solutions acides de perchlorate de macrocycle ont été dosées par additions successives d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Les courbes de neutralisation présentent deux ou trois points d'inflexion selon que les constantes de protonation des macrocycles ont des valeurs plus ou moins proches, le premier point correspondant à la neutralisation de l'excès d'acide.

Des valeurs approchées des constantes apparentes de protonation K_1 et K_2 ,

$$K_1 = \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{L}][\text{H}^+]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{2+}]}{[\text{HL}^+][\text{H}^+]},$$

L désignant le ligand, ont été déterminées respectivement en milieu basique ($\text{pH} > 8$) et en milieu neutre ($6 < \text{pH} < 8$) en faisant les approximations nécessaires. Les valeurs ainsi trouvées ont été affinées en calculant la somme S des carrés des différences entre les valeurs des $[\text{OH}^-]$ calculées et expérimentales pour 6 couples de valeurs K_1 et K_2 et en déterminant le fond du paraboloïde approximant la surface $S(K_1, K_2)$ près de son minimum. La neutralisation ayant lieu en milieu basique il était préférable de recalculer les valeurs de $[\text{OH}^-]$ plutôt que $[\text{H}^+]$.

$[\text{OH}^-]$ est solution de l'équation:

$$[\text{OH}^-]^3 + (K_1 K_W + x)[\text{OH}^-]^2 - K_1 K_W (K_2 K_W + x - c_L) [\text{OH}^-] + K_1 K_2 K_W^2 (x - 2c_L) = 0$$

où: c_L et x sont respectivement les concentrations analytiques en ligand et en acide perchlorique, corrigées du volume, K_W est le produit ionique de l'eau égal à $1,66 \cdot 10^{-14}$ dans les conditions expérimentales [12].

Pour chaque expérience les valeurs du pH ont été recalculées à l'aide des valeurs optimales des constantes avec une précision de l'ordre du centième d'unités pH .

Les logarithmes des constantes K_1 et K_2 des deux groupes aza des ligands étudiés sont réunis dans le *Tableau 1*. Ces valeurs sont des moyennes de plusieurs expériences (nombre total de points expérimentaux ≥ 50 , intervalle de confiance = 95%). Nos valeurs sont un peu plus élevées que celles déterminées par *Sauvage* [2] et *Anderegg* [11] dans d'autres conditions expérimentales (électrolyte-support et force ionique différents) surtout dans le cas du [2.1.1]. Par ailleurs, les bicycles sont nettement plus basiques que les monocycles.

Tableau 1. Constantes apparentes de protonation des diazapolyxamacrocycles à 25°, $I = 0,1 M$ ($Et_4N^+ClO_4^-$)

| Ligand | $\log K_1$ | $\log K_2$ |
|---------|------------------|------------------|
| [2.1.1] | $11,32 \pm 0,07$ | $8,14 \pm 0,01$ |
| [2.2.1] | $11,02 \pm 0,01$ | $7,74 \pm 0,04$ |
| [2.2.2] | $10,00 \pm 0,01$ | $7,53 \pm 0,04$ |
| [2.1] | $8,76 \pm 0,008$ | $8,04 \pm 0,006$ |
| [2.2] | $9,20 \pm 0,03$ | $8,02 \pm 0,01$ |

Constantes de stabilité apparentes des complexes métalliques. Les constantes de formation apparentes des complexes ont été déterminées par potentiométrie en suivant le pH lors de la neutralisation par $Me_4N^+OH^-$ de mélanges de perchlorate de macrocycle, d'acide perchlorique et de perchlorate métallique, en faisant varier les proportions relatives de ligand et de métal (méthode de compétition avec H^+). Les valeurs approchées des constantes de formation ont été déterminées à partir des courbes de formation \bar{n} en fonction de $\log [L]$, puis affinées sur ordinateur UNIVAC 1110, à l'aide du programme SCOGS [13]. Ce programme permet de calculer les constantes de formation des différentes espèces en solution (jusqu'à 20) à partir des mesures pH métriques en minimisant la somme des carrés des différences entre les valeurs du titre (nombre de ml de base ajoutée lors du dosage) calculées et mesurées. Pendant ce traitement les valeurs des constantes de protonation sont maintenues constantes. Le programme calcule l'écart-type sur le titre, σ_t (ml), que nous estimons bon jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$, puisque le volume de chaque addition était de l'ordre de 10^{-2} ml.

Le Tableau 2 renferme les logarithmes des constantes apparentes de stabilité $K = [ML^{n+}]/[M^{n+}][L]$ des complexes ML^{n+} mis en évidence et éventuellement, entre parenthèses, $\log \beta_{11-1}$, β_{11-1} représentant la constante de stabilité globale des espèces protonées $MHL^{(n+1)+}$. Chaque constante est - sauf indications contraires - le résultat d'un minimum de deux expériences traitées simultanément

Tableau 2. Logarithmes des constantes de stabilité des complexes métalliques des diaza-polyoxamacrocycles, à 25° en milieu $Et_4N^+ClO_4^-$ 0,1 M

| Cations | Ligands | | | | |
|-----------|---|--|-----------------------|------------------|---------------------|
| | [2.1.1] | [2.2.1] | [2.2.2] ^{a)} | [2.1] | [2.2] ^{b)} |
| Cu^{2+} | $7,78 \pm 0,018$ ($15,29 \pm 0,1$) | $7,56 \pm 0,016$ $12,70 \pm 2,20$) | $6,81 \pm 0,18$ | $7,17 \pm 0,006$ | $6,18 \pm 0,06$ |
| Ni^{2+} | $\leq 4,5$ | $4,28 \pm 0,1$ | $\leq 3,5$ | $3,73 \pm 0,03$ | $\leq 2,5$ |
| Zn^{2+} | $\leq 5,3$ | $5,41 \pm 0,04$ | $\leq 2,5$ | $5,19 \pm 0,014$ | $3,19 \pm 0,32$ |
| Co^{2+} | $\leq 4,7$ | $5,40 \pm 0,03$ | $\leq 2,5$ | $5,05 \pm 0,02$ | $\leq 2,5$ |
| Cd^{2+} | $\leq 5,5$ | $10,04 \pm 0,008$ | $7,10 \pm 0,04$ | $6,46 \pm 0,008$ | $5,31 \pm 0,006$ |
| Pb^{2+} | $7,93 \pm 0,006$ | $13,12 \pm 0,02$ | $12,72 \pm 0,03$ | $5,85 \pm 0,02$ | $6,90 \pm 0,004$ |
| Ag^+ | $8,52 \pm 0,01$ | $10,60^c)$ | $9,85 \pm 0,006$ | $5,85 \pm 0,01$ | $7,90 \pm 0,008$ |

^{a)} Valeurs de $\log K$ déterminées par Andereg [11], avec Pb^{2+} : 12,36 (*Sauvage*: 12,0), avec Ag^+ : 9,6 (*Sauvage* [2]: idem) et avec Cd^{2+} : 6,80. ^{b)} Valeurs de $\log K$ déterminées par Andereg [11], avec Cd^{2+} : 5,25, Ag^+ : 7,80. ^{c)} Valeur déterminée par *Sauvage* [2].

par le programme de calcul. L'intervalle de confiance correspond à 2σ , σ étant l'écart-type sur les constantes fourni par le programme SCOGS.

1. *Complexes du [2.1.1]*. Aucune constante n'avait été déterminée en ce qui concerne les complexes de métaux lourds avec le [2.1.1]. Dans le cas de Cu^{2+} , la prise en compte d'une seconde espèce CuHL^{3+} ($\log \beta_{11-1} = 15,29 \pm 0,10$) en plus de CuL^{2+} améliore nettement les calculs, la valeur de σ_1 passant de 0,024 à 0,0067. Pour l'argent et le plomb, la formation du complexe dure environ 30 minutes. Dans le cas du plomb, il existe un rapport optimal métal sur ligand voisin de 1 ce qui correspond à la formation d'un complexe unique 1:1. Pour des rapports plus riches en ligand on observe la précipitation du complexe. Dans le cas de Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Cd^{2+} nous avons déterminé des constantes respectivement inférieures ou égales à $10^{4,5}$, $10^{5,3}$, $10^{4,7}$ et $10^{5,5}$. Ces constantes n'ont pu être déterminées de façon précise en raison de la formation d'espèces hydroxylées. La comparaison de la formation des complexes de Cd^{2+} avec les ligands [2.2] et [2.1.1] fournit un exemple très significatif de l'influence des valeurs des constantes de protonation sur la formation des complexes. Le complexe de Cd^{2+} avec le ligand [2.2], dont la forme protonée est 130 fois moins stable que celle du [2.1.1], a une stabilité comparable à celle du complexe $\text{Cd}[2.1.1]^{2+}$. Si l'on place à pH 7,5, limite au delà de laquelle l'hydrolyse devient très importante, et dans des conditions de concentrations en métal et en ligand identiques, il ne se forme que 0,7% du complexe avec le [2.1.1] mais par contre 70% du complexe avec le [2.2].

2. *Complexes du [2.2.1]*. Dans le cas de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , l'hydrolyse intervient avant la formation des complexes lorsqu'on utilise des mélanges dont le rapport métal sur ligand est voisin de 1. L'emploi d'un excès de ligand par rapport au métal (rapport voisin de 1/6) permet de reculer l'hydrolyse et d'interpréter une partie des courbes de formation. Dans le cas de Cu^{2+} la pente de la courbe de formation diffère légèrement, vers les pH acides, de celle de la courbe théorique relative à la formation d'un seul complexe 1:1. Cet écart peut être interprété par la présence d'une espèce protonée CuHL^{3+} ($\log \beta_{11-1} = 12,70 \pm 2,2$) qui se forme en petite quantité.

Lors de la formation des complexes de Co^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} , l'équilibre est atteint respectivement au bout de 10 minutes, 30 minutes et 2 heures.

3. *Complexes du [2.2.2]*. Les constantes de stabilité des complexes de l'argent, du plomb et du cadmium avec le [2.2.2] ont déjà été déterminées par *Sauvage* [2] et *Anderegg* [11] en présence d'autres sels de fond (voir Tableau 2, légende). Les valeurs que nous avons déterminées sont un peu supérieures. Dans le cas de Cu^{2+} , on observe la formation d'un seul complexe CuL^{2+} , fortement limitée par l'hydrolyse, ce qui explique la précision médiocre de la constante. En ce qui concerne les complexes de Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} les constantes sont trop faibles pour être déterminées par cette méthode. Nous avons pu calculer les valeurs maximales de ces constantes dont le logarithme n'excède pas 3,50.

4. *Complexes du [2.1]*. Les complexes mis en évidence avec le [2.1] sont du type 1:1.

En présence d'un léger excès de ligand, l'hydrolyse ne concurrence plus la complexation, même dans le cas des constantes de stabilité peu élevées, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des bicycles [2.2.1] et [2.1.1]. Ceci est dû au

fait que les constantes de protonation sont nettement plus faibles que celles du [2.2.1] et du [2.1.1]. D'une manière générale, les courbes de formation ont été exploitées pour des valeurs de \bar{n} comprises entre 0,1 et 0,9 (0,76 dans le cas du nickel). Les constantes déterminées permettent de recalculer les courbes de neutralisation avec des valeurs de σ_1 comprises entre $1,2$ et $5,4 \cdot 10^{-3}$ ml selon les cations.

5. *Complexes du [2.2].* Les complexes mis en évidence avec le monocycle [2.2] sont également tous du type 1:1. Les valeurs des constantes de stabilité des complexes du cadmium et de l'argent sont encore une fois supérieures à celles déterminées par *Anderegg* [11]. Pour Zn^{2+} nous avons pu calculer une constante K égale à $10^{3,19}$ à partir de 11 points expérimentaux correspondant à trois dosages. Dans le cas du nickel et du cobalt, nous ne pouvons que donner la limite supérieure de $\log K$ ($=2,5$) comme pour les complexes du [2.2.2].

Discussion. - Le *Tableau 2* et la *Figure 1* résument l'ensemble de nos résultats expérimentaux et permettent la comparaison des propriétés complexantes des ligands étudiés. Les complexes mis en évidence au cours de cette étude sont du type mononucléaire 1:1, un métal pour un ligand; il existe des formes protonées uniquement dans le cas du cuivre (II) avec les ligands [2.2.1] et [2.1.1]. La discussion des résultats portera successivement sur:

- les complexes des cations de la première série de transition (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}),
- les complexes de Ag^+ , Pb^{2+} et Cd^{2+} ,
- l'étude comparée de macrocycles pentadentés.

Stabilité comparée des complexes des cations de la première série de transition.
Les diverses études structurales effectuées sur les complexes des cations alcalins et

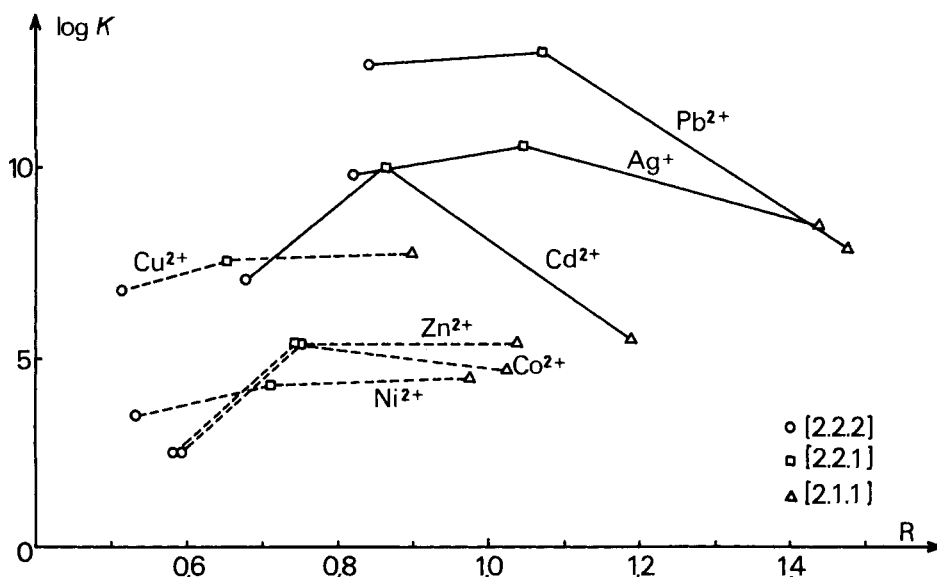


Fig. 1. $\log K$ en fonction de R pour les complexes des métaux lourds avec les diaza-polyoxamacrocycles

alcalino-terreux avec les diaza-polyoxamacrocycles ont montré que le cation se place presque toujours à l'intérieur du système macrocyclique, d'où le nom de «cryptates» donné par *Lehn* [14] à ces complexes. L'étude aux rayons X du complexe $[\text{Co}(2.2.1)][\text{Co}(\text{SCN})_4]$ effectuée par *Mathieu & Weiss* [8] montre que l'atome de cobalt est inclus dans la cavité macrobicyclique et que le complexe peut, selon la nomenclature adoptée par *Lehn*, être écrit $[\text{Co}^{2+} \subset 2.2.1]$. De même, dans les deux complexes $\text{Cu}[2.2]\text{Cl}_2$ et $\text{Cu}[2.2]\text{Br}_2$, l'atome de cuivre se trouve au centre de la cavité moléculaire du macrocycle, directement lié à deux atomes d'azote et à deux des quatre atomes d'oxygène [6] [7].

Il est vraisemblable que l'on retrouve également ce type de structure dans les complexes des autres cations de la première série de transition aussi bien avec les monocycles que les bicycles.

L'ordre de stabilité des cryptates des cations de la première série de transition est, en ce qui concerne Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} en accord avec la règle de *Irving-Williams* [15].

Pour les complexes du nickel avec le [2.2.1] et [2.1] on observe une inversion dans l'ordre de la série de *Irving-Williams*: l'anomalie se situe vraisemblablement au niveau des complexes du nickel dont les valeurs des constantes de formation sont anormalement basses. A titre de comparaison, on peut rappeler que pour de nombreux complexes de Ni^{2+} avec des diamines macrocycliques ou acycliques, $\log K$ est plus proche de 7 que de 4 [15] [16].

Lehn et al. [2] [17] ont montré que la stabilité des cryptates des métaux alcalins et alcalino-terreux est d'autant plus grande que le cation métallique s'ajuste plus précisément à la cavité intramoléculaire approximativement sphérique du ligand macrobicyclique, c'est-à-dire pour des valeurs optimales de R, rapport du rayon ionique du cation au rayon de la cavité macrocyclique, voisines de 1. Nous avons vu que, quel que soit le ligand, le complexe le plus stable est le complexe cuivrique ce qui ne correspond pas au rapport R le plus proche de 1 (les rayons des cations étudiés et des cavités macrocycliques sont donnés dans le *Tableau 3*).

Comme le montrent les variations de $\log K$ en fonction de R pour un cation donné (*Fig. 1*), la stabilité de ces complexes n'est pas seulement déterminée par les tailles respectives des cations et des cavités macrocycliques. Ceci s'explique par le caractère covalent des liaisons métal-ligand.

Tableau 3. Rayons des cations et des cavités macrocycliques

| Cations | Rayons ioniques (Å) | Ligands | Rayon de la cavité (Å) ^{c)} | Nombre de sites donneurs |
|------------------|---------------------|---------|--------------------------------------|--------------------------|
| Cu^{2+} | 0,72 ^{a)} | [2.1.1] | 0,80 | 6 |
| Ni^{2+} | 0,78 ^{a)} | [2.2.1] | 1,10 | 7 |
| Zn^{2+} | 0,83 ^{a)} | [2.2.2] | 1,40 | 8 |
| Co^{2+} | 0,82 ^{a)} | [2.1] | 1,0 | 5 |
| Cd^{2+} | 0,95 ^{b)} | [2.2] | 1,40 | 6 |
| Pb^{2+} | 1,18 ^{b)} | | | |
| Ag^+ | 1,15 ^{b)} | | | |

^{a)} [18]. ^{b)} [19]. ^{c)} Les rayons des cavités des macrocycles ont été déterminés à partir de modèles moléculaires de *Corey-Pauling-Koltun* [17]. Dans le cas des [2.1] et [2.2] nous avons retenu les valeurs des rayons des cavités des 15-couronne-5 et 18-couronne-6 [20].

L'étude des cryptates des cations alcalins et alcalino-terreux a montré que le remplacement d'un ligand macrocyclique par un ligand macrobicyclique s'accompagne d'une augmentation de la stabilité des complexes formés, appelée *effet macrobicyclique*. Des études calorimétriques ont conduit à attribuer cet effet à un facteur enthalpique plus favorable pour la complexation des bicycles que pour celle des monocycles [21].

Dans notre cas, nous n'observons pas d'augmentation de stabilité (*Tableau 2*) significative pour les complexes de la première série de transition quand on passe du monocycle [2.1] aux bicycles [2.2.1] ou [2.1.1], ligands de tailles voisines. L'*effet macrobicyclique* est pratiquement inexistant en ce qui concerne ces complexes, en raison sans doute des exigences stéréochimiques des cations de transition, ceux-ci imposant leurs polyèdres de coordination aussi bien avec les monocycles que les bicycles.

Stabilité comparée des complexes du plomb, de l'argent et du cadmium. - 1. *Complexes de Pb^{2+} et Ag^+ .* Pour les complexes de l'argent et du plomb avec les macrocycles étudiés, on observe une stabilité maximale lorsque le rapport R est voisin de 1 (*Fig. 1*). Les études structurales des composés $[Pb(2.2.2)](SCN)_2$ et $[Ag(2.2.2)][Ag_3(SCN)_4]$ ont montré que le métal occupe la position centrale de la cavité intramoléculaire du ligand et que ces complexes sont donc bien des cryptates [22] [23]. Il est donc vraisemblable qu'en solution les complexes du [2.2.2] et du [2.2.1] sont aussi des cryptates.

Par contre, la taille de la cavité du [2.1.1] est *a priori* trop petite pour accueillir un ion Pb^{2+} ou Ag^+ , R étant respectivement égal à 1,47 et 1,44. Nous observons néanmoins la formation de complexes de Ag^+ et de Pb^{2+} avec le ligand [2.1.1]. Le fait que ces complexes soient moins stables que leurs homologues avec le [2.2.2] et le [2.2.1], ($\Delta \log K$, différence entre les logarithmes des constantes de stabilité des complexes du [2.2.1] et du [2.1.1] est de 5,2 pour le plomb et de 2,10 pour l'argent), fait pencher en faveur de structure de complexes *externes*. Le cation, pour des raisons topologiques, se trouverait alors à l'extérieur du ligand. Il n'existe aucune donnée structurale concernant les complexes du [2.1.1] avec ces métaux.

A titre de comparaison, nous pouvons examiner le cas des complexes du potassium et du césium avec le [2.2.2]. Des études structurales effectuées sur ces deux complexes cristallisés ont montré que le césium, en dépit d'un rapport R peu favorable ($R = 1,20$), forme un cryptate comme le potassium ($R = 0,95$) [24] [25]. L'atome de césium se trouve bien au centre de la cavité du macrocycle qui est alors le siège de tensions non négligeables. En solution aqueuse, comme on peut s'y attendre, le complexe du césium est bien moins stable que celui du potassium ($\log K$ respectivement inférieur à 2 et égal à 5,4) [2].

Par contre des études cinétiques par RMN. montrent que la constante de vitesse d'échange du cation entre deux sites moléculaires, mesurée dans le carbonate de propylène [26], est de 397 s^{-1} pour $Cs[2.2.2]^+$ alors qu'elle n'est que de $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour $K[2.2.2]^+$, résultat qui serait plus en faveur d'une structure de complexe externe pour $Cs[2.2.2]^+$.

En fait, d'après ces résultats, on peut aussi bien envisager une structure de type externe ou interne pour les complexes de l'argent et du plomb avec le [2.1.1]. Dans le cas où il y aurait formation de complexes d'inclusion, les tensions dans le

macrocycle, encore plus importantes que dans le cas de $Cs[2.2.2]^+$, seraient responsables de la nette diminution de stabilité de ces complexes par rapport à leurs homologues avec des ligands mieux adaptés à la taille des cations. Il est aussi possible, que l'on soit en présence d'un type de structure intermédiaire, où le métal ne serait pas complètement inclus dans la cavité du bicycle [27].

Les remarques précédentes peuvent également s'appliquer au cas des complexes monocycliques, le [2.1] formant des complexes moins stables que le [2.2].

Par ailleurs, on constate un effet macrobicyclique important dans le cas de Ag^+ et de Pb^{2+} , les complexes de ces cations avec le [2.2] étant nettement moins stables que leurs homologues avec le [2.2.2] ($\Delta \log K$ respectivement égal à 1,95 et à 5,82).

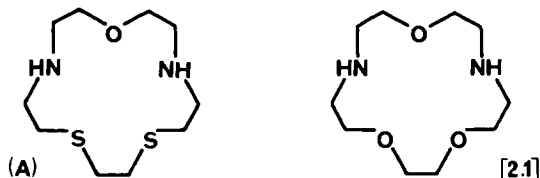
2. *Complexes de Cd^{2+} . Comparaison avec les complexes de Zn^{2+} .* La Figure 1 montre que la stabilité des complexes macrobicycliques du cadmium croît avec la valeur du rapport R jusqu'à une valeur de R voisine de 1. Dans le cas du [2.1.1] ($R = 1,19$) la valeur de K chute brutalement, comme pour le plomb et l'argent et il est vraisemblable que $Cd[2.1.1]^{2+}$ présente le même type de structure que $Ag[2.1.1]^+$ et $Pb[2.1.1]^{2+}$.

Les macrobicycles [2.2.2] et [2.2.1] montrent une forte sélectivité Cd^{2+}/Zn^{2+} : $\log K_{Cd}/K_{Zn}$ est égal à 4,6 pour le [2.2.2] et à 5,1 pour le [2.2.1]. A titre de comparaison, pour le ligand analogue au [2.2.2] dans lequel les deux atomes d'oxygène d'une même chaîne sont remplacés par deux groupes $N-CH_3$, $\log K_{Cd}/K_{Zn}$ est égal à 5,8 [28]. Ces ligands pourraient être utilisés à des fins analytiques, pour le dosage du cadmium dans des mélanges cadmium/zinc, et jouer un rôle en chélation-thérapie en permettant l'élimination du cadmium de l'organisme tout en respectant l'élément essentiel qu'est le zinc.

On peut remarquer que cette sélectivité ne se retrouve pas dans le cas du [2.1.1] les stabilités des complexes du zinc et du cadmium étant sensiblement les mêmes.

D'autre part, alors que pour Zn^{2+} l'effet macrobicyclique est peu important, le passage d'un ligand macrocyclique à un ligand macrobicyclique ayant une cavité de taille comparable augmente sensiblement la stabilité des complexes du cadmium et particulièrement lorsque R est voisin de 1: les différences de stabilité sont respectivement de 3,6 et 1,8 unités $\log K$ pour les complexes des [2.2.1] et [2.1] et des [2.2.2] et [2.2].

3. *Comparaison de macrocycles pentadentés.* Récemment nous avons étudié la stabilité des complexes métalliques d'un ligand monocyclique renfermant cinq hétéroatomes donneurs (N, O et S), l'oxa-1 dithia-7,10 diaza-4,13 cyclopentadécane (A) [16] [29], représenté ci-dessous à côté du [2.1], ligand également pentadenté:



L'examen du *Tableau 4*, qui permet de comparer la stabilité des différents complexes métalliques de ces ligands, montre que le remplacement des deux atomes d'oxygène d'une même chaîne dans le [2.1] par deux atomes de soufre, n'entraîne de différences notables de stabilité que pour les complexes de l'argent, du cuivre et du nickel: les complexes $\text{Cu}(\text{A})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{A})^{2+}$ et $\text{Ag}(\text{A})^+$ sont plus stables que leurs homologues avec le [2.1], $\Delta \log K$ étant respectivement de 4,38, 4,25 et 3,10.

D'après le principe HSAB selon lequel les complexes sont d'autant plus stables que les acides et les bases qui les forment sont de même nature (mous ou durs) [30], on pouvait s'attendre, dans le cas de Ag^+ , acide mou, à une association plus stable avec le ligand A qui renferme des atomes de soufre, base plus molle que l'oxygène.

Cette explication pourrait également être invoquée pour expliquer l'augmentation de stabilité des complexes de Cu^{2+} et Ni^{2+} mais alors une stabilisation comparable devrait être observée pour les complexes de Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} , ce qui n'est pas le cas. Il est probable que des facteurs structuraux soient prépondérants.

Tableau 4. Logarithmes des constantes de stabilité des complexes des ligands A et [2.1]

| Cations | Ligand | | $\Delta \log K$ |
|------------------|--------|-------|-----------------|
| | A | [2.1] | |
| Cu^{2+} | 11,55 | 7,17 | 4,38 |
| Ni^{2+} | 7,98 | 3,73 | 4,25 |
| Zn^{2+} | 5,09 | 5,19 | -0,10 |
| Co^{2+} | 5,42 | 5,05 | 0,37 |
| Cd^{2+} | 6,53 | 6,46 | 0,07 |
| Pb^{2+} | 5,67 | 5,85 | -0,18 |
| Ag^+ | 8,95 | 5,85 | 3,10 |

Conclusion. - La diversité des résultats de l'étude de la complexation des métaux lourds par les diaza-polyoxamacrocycles nous a conduit à considérer séparément les cas des cations de la première série de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+}) et des cations à sous-couche d complète, Ag^+ , Pb^{2+} et Cd^{2+} .

Ces derniers cations semblent se comporter vis-à-vis des diaza-polyoxamacrocycles comme les métaux alcalins et alcalino-terreux car on observe une stabilité maximale pour ces complexes lorsque le rapport R est voisin de 1. Pour les cations de la première série de transition, il n'y a apparemment plus de corrélation directe entre les variations de stabilité des complexes et le rapport du rayon ionique du cation au rayon de la cavité macrocyclique.

Nos résultats montrent que la complexation a encore lieu lorsque le cation est plus volumineux que le ligand, mais seules des études structurales permettraient de préciser si les complexes formés sont également des cryptates ou des complexes *externes*, dans lesquels le cation se trouverait à l'extérieur de la cavité macrocyclique.

Cette étude a, par ailleurs, mis en évidence la grande sélectivité des diaza-polyoxamacrocycles, en particulier du [2.2.2] et du [2.2.1], vis-à-vis du cadmium par rapport au zinc. Cette propriété pourrait être éventuellement mise à profit en chimie analytique ou en chélothérapie.

Partie expérimentale

Les ligands macrocycliques commercialisés par *Merck* sous le nom de *kryptofix* ont été utilisés tels quels, sauf le [2.1] qui nous a été fourni par *Lehn*.

Les solutions de macrocycles ont été préparées comme suit: à une quantité déterminée de macrocycle est ajouté un excès d'acide perchlorique. La solution ainsi obtenue, soumise à un barbotage d'argon afin d'éliminer toute trace de CO_2 , est ensuite filtrée sur verre fritté et amenée à la concentration voulue (environ $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) par dilution avec de l'eau permutée, bouillie, la force ionique étant maintenue constante et égale à $0,1\text{M}$ par addition d'une quantité pesée de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (*Eastman Kodak*) préalablement recristallisé.

La base utilisée est l'hydroxyde de tétraméthylammonium (*Merck*, solution à 10% pour polarographie), dosé par le phthalate acide de potassium, que l'on a ajouté à l'aide d'une microburette *Manostat* par fractions successives de 0,02 ou 0,01 ml selon les cas. Les solutions de réserve des perchlorates métalliques (environ $0,3\text{M}$) ont été préparées soit à partir des perchlorates du commerce pour le nickel et pour l'argent (*Fluka*), le cobalt (*Kock-Light*) et le cadmium (*Alfa-Ventron*) soit en ajoutant à l'oxyde métallique une quantité substoechiométrique d'acide perchlorique, le léger excès d'oxyde étant éliminé par essorage, dans le cas du plomb, du zinc et du cuivre. Ces solutions métalliques ont été dosées par complexométrie avec l'EDTA. [31] sauf pour l'argent dosé par gravimétrie sous forme d'AgCl. Les solutions de réserve ont été stockées dans du polyéthylène afin d'éviter toute contamination par des ions Na^+ .

Les constantes de protonation des ligands et les constantes de stabilité des complexes ont été déterminées par potentiométrie, à 25° , à l'aide d'une électrode de verre combinée *Beckman* référence 39501 reliée à un pH-mètre *Tacussel* Isis 20000 et plongeant dans une cellule thermostatée en quartz de volume utile égal à 10 ml.

Le liquide de remplissage standard du compartiment de référence de l'électrode de verre (KCl saturé) a été remplacé par une solution $0,09\text{M}$ en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ et $0,01\text{M}$ en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, saturée en AgCl.

Haeringer & Schwing [32] ont montré que les variations du potentiel de jonction en fonction du $-\log[\text{H}^+]_{\text{vrai}}$ suivent une loi exponentielle. On peut exprimer la valeur du $-\log[\text{H}^+]_{\text{vrai}}$ par la relation suivante:

$$-\log[\text{H}^+]_{\text{vrai}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{mes.}} + a + b[\text{H}^+]_{\text{mes.}}$$

où a et b sont des constantes, $b[\text{H}^+]_{\text{mes.}}$ représentant le potentiel de jonction.

La standardisation s'effectue à pH 2 à l'aide d'une solution 10^{-2}M en HCl et $9 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$. Dans ces conditions, $-\log[\text{H}^+]_{\text{vrai}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{mes.}} = 2$ et $b[\text{H}^+]_{\text{mes.}} = -a$. La lecture du pH d'une solution 10^{-3}M en HCl, $9 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ et $9 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ permet alors de déterminer les coefficients a et b que nous avons trouvés égaux à 0,123 et $-12,3$ respectivement.

Nous remercions vivement le Docteur *J. P. Sauvage* qui nous a fourni le ligand [2.1] et le Professeur *J. M. Lehn* pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. P. Sauvage*, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg 1971.
- [2] *J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 6700 (1975).
- [3] *B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, *Tetrahedron Letters* 1969, 2885.
- [4] *B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1055.
- [5] *J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage & M. E. Stubbs*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1100.
- [6] *M. Herceg & R. Weiss*, *Acta crystallogr.* 29, 542 (1973).
- [7] *M. Herceg & R. Weiss*, *Rev. Chim. minér.* 10, 509 (1973).

- [8] *F. Mathieu & R. Weiss*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 816.
[9] *F. Dejehet & R. Debuyst*, Inorg. nucl. Chemistry Letters 11, 711 (1975).
[10] *A. Knoechel, J. Klimes, J. Oehler & G. Rudolph*, Inorg. nucl. Chemistry Letters 11, 787 (1975).
[11] *G. Anderegg*, Helv. 58, 1218 (1975).
[12] *R. Fischer*, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg 1967.
[13] *I. G. Sayce*, Talanta 15, 1397 (1968).
[14] *B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, Tetrahedron Letters 1969, 2889.
[15] *H. Irving & R. J. Williams*, J. chem. Soc. 1953, 3192.
[16] *R. Louis, F. Arnaud-Neu, R. Weiss & M. J. Schwing-Weill*, Inorg. nucl. Chemistry Letters 1, 31 (1977).
[17] *J. M. Lehn*, Structure and Bonding 16, 1 (1973).
[18] *V. M. Goldschmidt*, Skrifter Norske Videnskaps-Akad Oslo, Mat.-Naturv., Kl. 2, 1926.
[19] *R. D. Shannon & C. T. Prewitt*, Acta crystallogr. 26, 1076 (1970).
[20] *C. J. Pedersen*, J. Amer. chem. Soc. 92, 386 (1970).
[21] *E. Kauffmann, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, Helv. 59, 1099 (1976).
[22] *B. Metz & R. Weiss*, Inorg. Chemistry 13, 2094 (1974).
[23] *B. Metz, D. Moras & R. Weiss*, résultats non publiés.
[24] *D. Moras, B. Metz & R. Weiss*, Acta crystallogr. B29, 383 (1973).
[25] *D. Moras, B. Metz & R. Weiss*, Acta crystallogr. B29, 388 (1973).
[26] *J. Koryta & M. Gross*, Topics in Bioelectrochemistry and Bioenergetics, Vol. 3, Milazzo, Edit. J. Wiley, London, sous presse.
[27] *E. Mei, J. L. Dye & A. I. Popov*, J. Amer. chem. Soc. 98, 1619 (1976).
[28] *F. Montavon*, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg 1975.
[29] *F. Arnaud-Neu & M. J. Schwing-Weill*, Inorg. nucl. Chemistry Letters 11, 131 (1975).
[30] *R. G. Pearson*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).
[31] *H. A. Flaschka*, E.D.T.A. Titrations, Pergamon Press, London 1964.
[32] *M. Haeringer & J. P. Schwing*, Bull. Soc. chim. France 2, 708 (1967).