

159. Complexation dans le méthanol anhydre de Cu(II) et Zn(II) par des ligands diaza-polyoxamacrocycliques

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

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

(5.IV.79)

Complexation in anhydrous methanol of Cu(II) and Zn(II) with diaza-polyoxamacrocyclic ligands

Summary

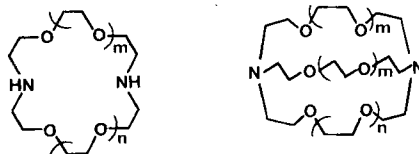
Protonation of five diaza-polyoxamacrocyclic ligands, ($L = [2.1], [2.2], [2.1.1], [2.2.1], [2.2.2]$), and their complexing properties towards Cu^{2+} and Zn^{2+} cations have been studied in anhydrous methanolic solutions.

Potentiometric measurements have been carried out at 25° , using $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ as support-electrolyte, in order to determine the nature of the species formed upon complexation and their stability constants. The results were confirmed by spectrophotometry, for the cupric complexes of $[2.1]$ and $[2.2.2]$, and the electronic spectra of the different complexes were calculated.

Comparison between complexation in aqueous and methanolic solutions have been made: as in water, ML^{2+} species and sometimes protonated MHL^{3+} species, with higher stability constants, are present in methanol; but the main difference is the formation of dinuclear complexes M_2L^{4+} , between Cu^{2+} and all ligands except $[2.1]$. In these complexes the Cu^{2+} cations cannot be both 'encaged' in the ligand cavity because of its small size. The different possible structures are discussed in terms of the stability constants values. The protonation constants values and the existence of the binuclear complexes may indicate a possible conformational change in the complexing ligand on changing the solvent from water to methanol.

Introduction. - Nous avons récemment publié les résultats de notre étude de la complexation en *solution aqueuse* de cations lourds tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ et UO_2^{2+} avec les ligands suivants [1] [2]:

- 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:



Nous décrivons dans ce mémoire les résultats relatifs à la complexation des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} par ces mêmes ligands dans le *méthanol anhydre*. Ce travail a été entrepris afin d'étudier l'influence de la nature du solvant sur la complexation, et, en particulier, sur la composition, les constantes d'équilibre et la structure des espèces formées.

L'utilisation du méthanol, moins solvatant que l'eau, devrait favoriser la complexation en reculant les limites de l'hydrolyse et ainsi permettre d'atteindre les constantes de stabilité de façon plus précise. Une étude similaire dans des solvants aprotiques, dissociants et peu solvatants pour les cations, comme le carbonate de propylène, sera effectuée par la suite.

Les constantes de protonation des ligands et les constantes de formation des complexes ont été déterminées par potentiométrie, à 25°, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ comme électrolyte-support. Dans le cas des complexes cuivriques, une étude spectrophotométrique UV./VIS. a été réalisée en vue de confirmer les résultats acquis par potentiométrie et de restituer, par le calcul, les spectres électroniques des différents complexes présents simultanément en solution.

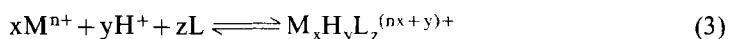
Résultats et discussion. - Le *Tableau 1* donne les logarithmes des constantes apparentes de protonation des ligands, K_1 et K_2 , relatives aux équilibres (1) et (2):



et



ainsi que les logarithmes des constantes globales de formation des complexes, β_{xyz} relatives aux équilibres du type (3):



L'intervalle de confiance donné correspond à deux fois l'écart-type σ .

Constantes de protonation. Les constantes de protonation des bicycles, déjà déterminées en solution aqueuse [1] et dans le méthanol à 95% [3] n'avaient encore

Tableau 1. *Logarithmes des constantes de stabilité des complexes des diaza-polyoxamacrocycles, dans le méthanol anhydre à 25°, $I = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (Et_4NClO_4)*

Cations	Complexes	Ligands				
		[2.1]	[2.2]	[2.1.1]	[2.2.1]	[2.2.2]
H^+	HL^+	$10,31 \pm 0,01$	$10,64 \pm 0,01$	$12,65 \pm 0,01$	$11,53 \pm 0,01$	$10,72 \pm 0,01$
	H_2L^{2+}	$9,11 \pm 0,01$	$9,14 \pm 0,01$	$8,46 \pm 0,01$	$9,48 \pm 0,01$	$9,03 \pm 0,01$
Cu^{2+}	CuL^{2+}	$9,45 \pm 0,01$	$8,48 \pm 0,06$	$9,51 \pm 0,03$	$10,08 \pm 0,04$	$8,59 \pm 0,05$
	CuHL^{3+}	-	-	$16,97 \pm 0,10$	-	-
	Cu_2L^{4+}	-	$13,15 \pm 0,06$	$13,96 \pm 0,06$	$14,38 \pm 0,14$	$13,15 \pm 0,06$
Zn^{2+}	ZnL^{2+}	$7,42 \pm 0,01$	$4,84 \pm 0,02$	< 5	$7,58 \pm 0,02$	< 4.1
	ZnHL^{3+}	-	$13,86 \pm 0,12$	-	$15,69 \pm 0,17$	-

Tableau 2. Variations de $\log K_1$ et $\log K_2$ en fonction du rayon r (Å) des cavités macrobicycliques, dans le méthanol anhydre, l'eau et le méthanol à 95%

Ligand	Cavité r (Å)	Méthanol		Eau		Méthanol à 95%	
		$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
[2.1.1]	0.8	12,65	8,46	11,30	8,14	11,00	6,56
[2.2.1]	1.1	11,55	9,45	11,02	7,74	10,42	6,60
[2.2.2]	1.4	10,69	9,00	10,00	7,53	9,85	6,64

jamais été déterminées dans le méthanol anhydre. Le *Tableau 2* donne les variations de $\log K_1$ et $\log K_2$ en fonction de la taille des bicycles dans ces différents milieux.

On constate que les valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ sont plus élevées dans le méthanol que dans l'eau, l'augmentation de stabilité des formes biprotonées étant surtout notable pour les ligands [2.2.1] et [2.2.2]. C'est dans le méthanol à 95% que les constantes sont les plus faibles. Comme en solution aqueuse, K_1 diminue quand la taille de la cavité macrobicyclique augmente. Par contre pour K_2 , on n'observe de diminution que pour le passage du [2.2.1] au [2.2.2], la valeur de K_2 pour le [2.1.1] étant particulièrement faible et proche de sa valeur en solution aqueuse.

En solution aqueuse, *Sauvage* [4] a expliqué la diminution de K_1 avec l'augmentation de la taille de la cavité en admettant une conformation «*endo-endo*» des espèces monoprotonées: la charge positive étant répartie sur les deux atomes d'azote, l'énergie de déformation du ligand nécessaire au rapprochement de ces deux atomes d'azote augmente avec la taille du bicycle. En ce qui concerne les espèces biprotonées en solution aqueuse, elles seraient également, selon des études effectuées par RMN., de conformation «*endo-endo*», avec les deux protons à l'intérieur de la cavité du macrobicycle [4] [5].

Dans le méthanol, les valeurs élevées de K_1 traduisent un effet de cage, et sont compatibles avec l'hypothèse d'un premier proton à l'intérieur de la cavité. Par ailleurs, la diminution régulière de $\log K_1$, lorsqu'on passe du [2.1.1] au [2.2.2] est, comme en solution aqueuse, un argument en faveur d'une conformation préférentielle «*endo-endo*» pour les formes monoprotonées.

L'écart $\Delta \log K$ entre les valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ est nettement plus grand pour le [2.1.1] que pour les [2.2.1] et [2.2.2], respectivement 4,19, 2,05 et 1,69.

La valeur élevée de $\Delta \log K$ observée dans le cas du [2.1.1] provient surtout de la valeur exceptionnellement faible de K_2 , et traduit de fortes interactions entre les deux protons; le deuxième proton serait donc comme le premier à l'intérieur de la cavité macrobicyclique et, comme en solution aqueuse, la conformation préférentielle de la forme biprotonée du [2.1.1] serait «*endo-endo*».

Par contre, pour les [2.2.1] et [2.2.2], les valeurs plus faibles de $\Delta \log K$ indiquent l'existence d'interactions moins intenses entre les deux protons. Un «*effet de taille*» ne permet pas à lui seul de justifier cette diminution des interactions et en particulier ne peut expliquer la valeur maximum de K_2 pour le [2.2.1]. Par contre, l'hypothèse d'une conformation préférentielle «*endo-exo*» pour les formes biprotonées des [2.2.1] et [2.2.2] permettrait d'expliquer les observations expérimentales, les interactions entre protons étant dans ce cas moins fortes que pour une conformation «*endo-endo*». Dans le méthanol, les formes biprotonées de ces deux macrobicycles n'auraient donc

pas la même conformation que dans l'eau. Ces hypothèses demandent évidemment à être confirmées par d'autres observations expérimentales.

Nombre et nature des complexes métalliques en solution. - 1. *Résultats potentiométriques.* Dans le cas du cuivre, les espèces mises en évidence avec tous les ligands, excepté le [2.1], sont du type CuL^{2+} et Cu_2L^{4+} , la présence de complexes binucléaires étant prouvée à la fois par les variations des courbes de formation en fonction de C_M , à C_L constant, et par le calcul.

Dans le cas du [2.1.1], les calculs montrent la présence d'une espèce supplémentaire, protonée, $\text{CuH} [2.1.1]^{3+}$: en effet, l'hypothèse de la présence de cette espèce améliore les valeurs de σ_t , écart-type sur le titre, en moyenne de $5 \cdot 10^{-3}$ à $1,5 \cdot 10^{-3}$ ml. Le fait qu'il ne se forme de complexe protoné qu'avec le [2.1.1] est en accord avec la valeur particulièrement élevée de la première constante de protonation de ce ligand ($\log K_1 = 12,65$). A titre d'exemple, nous donnons dans les Figures 1a et 1b la répartition des trois complexes cuivriques avec le [2.1.1] et des deux complexes cuivriques avec le [2.2.2] ainsi que de Cu^{2+} libre, en fonction de $-\log [\text{H}^+]$. On voit que, dans tout le domaine d'acidité étudié, aucun des complexes ne peut-être négligé devant les autres.

Avec le [2.1], les courbes de formation sont toutes superposables jusqu'à des valeurs de \bar{n} égales à 0,8, quelle que soit la valeur du rapport $R = C_M/C_L$ compris entre 0,4 et 1: elles correspondent à la courbe théorique pour la formation d'un seul complexe 1:1.

Dans le méthanol anhydre, comme dans l'eau [1] et dans le méthanol à 95% [6], les diaza-polyoxamacrocycles forment donc avec le cuivre (II) des complexes de

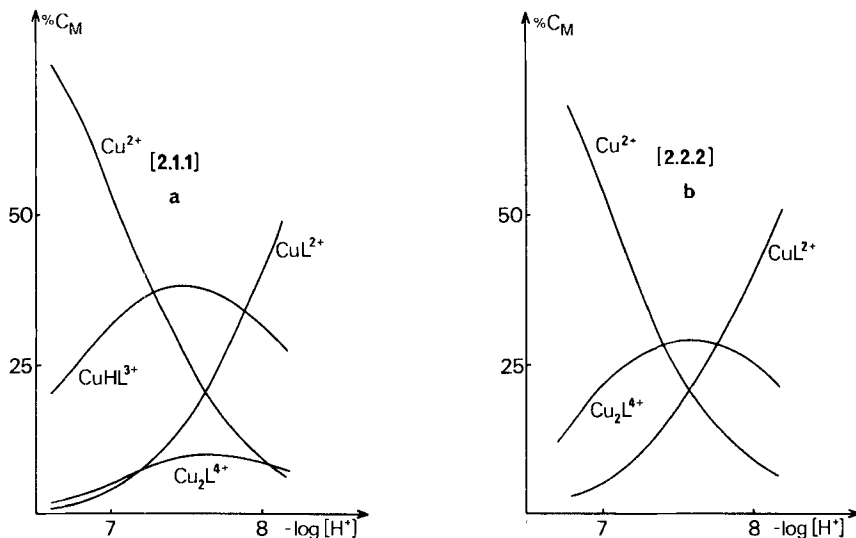


Fig. 1. Variations de la composition de solutions de perchlorate de ligand L (C_L) et de perchlorate de cuivre (C_M) en fonction de $-\log [\text{H}^+]$.

a $L = [2.1.1]$, $C_L = 2,55 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}\text{M}$

b $L = [2.2.2]$, $C_L = 1,93 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}\text{M}$

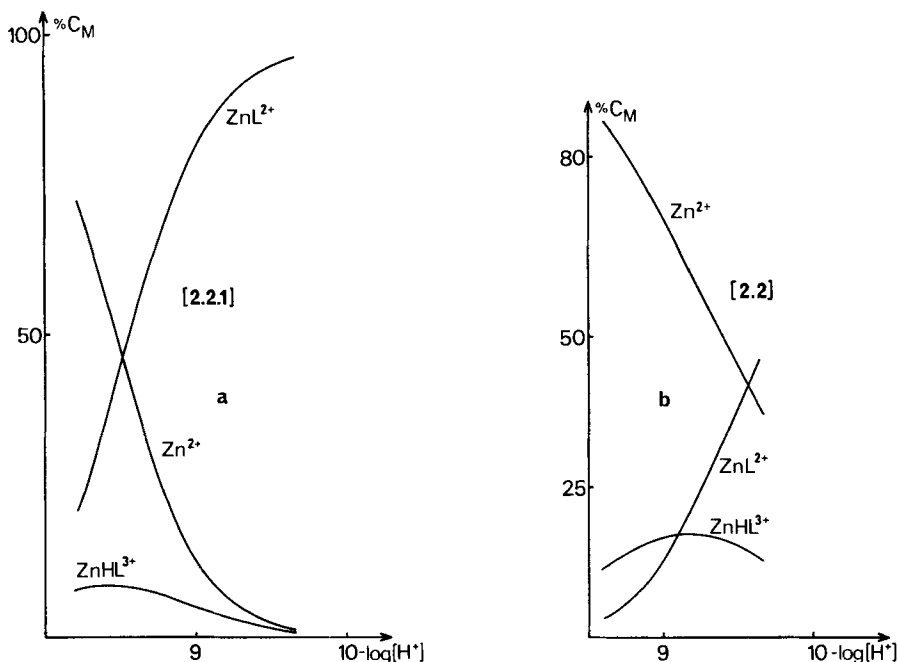


Fig. 2. Variations de la composition de solutions de perchlorate de ligand L (C_L) et de perchlorate de zinc (C_M) en fonction de $-\log[H^+]$.

- a $L = [2.2.1]$, $C_L = 2,41 \cdot 10^{-4}M$, $C_M = 1,62 \cdot 10^{-4}M$
 b $L = [2.2]$, $C_L = 2,55 \cdot 10^{-4}M$, $C_M = 9,6 \cdot 10^{-5}M$

stoechiométrie 1:1; les espèces $CuHL^{3+}$ ont également été mises en évidence dans les solutions aqueuses avec les ligands [2.1.1] et [2.2.1]. Par contre, aucun complexe binucléaire n'est présent dans l'eau et dans le méthanol à 95%.

En ce qui concerne le *zinc*, il est plus difficile de mettre en évidence les complexes formés, en raison de leur stabilité moins importante, la solvolysse du cation métallique entrant en compétition avec la formation des complexes. C'est le cas notamment des systèmes $Zn^{2+}/[2.1.1]$ et $Zn^{2+}/[2.2.2]$ pour lesquels les constantes de stabilité des espèces 1:1 n'ont pu être déterminées de façon très précise (respectivement inférieures à 10^5 et $10^{4,1}$).

Avec le [2.2.1], les deux espèces $Zn [2.2.1]^{2+}$ et $ZnH [2.2.1]^{3+}$ ont été mises en évidence. Avec les monocycles, il y a formation des espèces $Zn [2.1]^{2+}$ et $Zn [2.2]^{2+}$ ainsi que $ZnH [2.2]^{3+}$. Les Figures 2a et 2b représentent la répartition en fonction de $-\log[H^+]$ des différents complexes pour les systèmes $Zn^{2+}/[2.2.1]$ et $Zn^{2+}/[2.2]$. Aucune espèce binucléaire n'a été mise en évidence dans le cas du zinc.

2. Résultats spectrophotométriques. Les spectres UV./VIS. des solutions contenant du cuivre (II) et l'un quelconque des ligands étudiés sont fonction de l'acidité du milieu; il est donc possible de confirmer par spectrophotométrie la constitution des solutions déterminées par potentiométrie et de calculer les constantes apparentes de formation des complexes présents ainsi que leurs spectres électroniques.

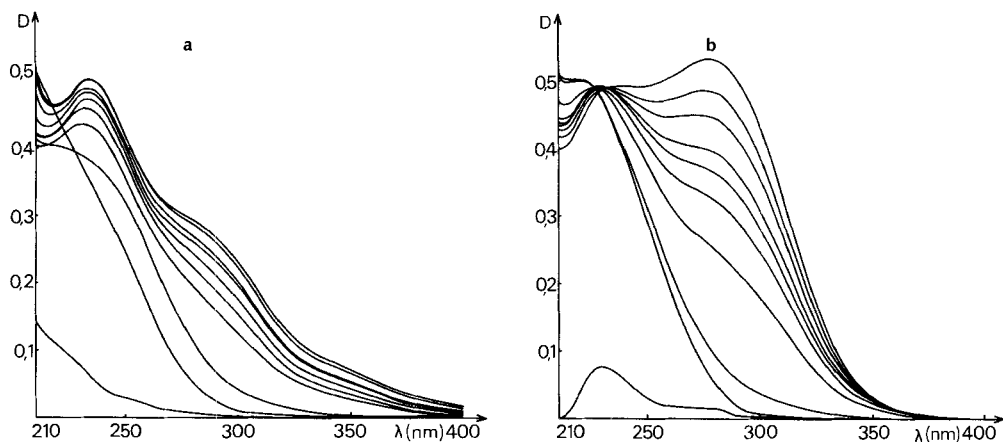


Fig. 3. Evolution des spectres d'absorption UV./VIS. en fonction de $-\log[H^+]$ dans le méthanol anhydre.

a Système $Cu^{2+}/[2.2.2]$ ($C_L = 1,93 \cdot 10^{-4}M$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}M$)

b Système $Cu^{2+}/[2.1]$ ($C_L = 2,33 \cdot 10^{-4}M$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}M$)

Les spectres de solutions de perchlorate de cuivre en présence des différents ligands étudiés ont été enregistrés entre 200 et 400 nm, pour des valeurs de $-\log[H^+]$ telles que \bar{n} soit voisin de 0,75. Les spectres sont tous identiques, quel que soit le ligand, sauf celui du système $Cu^{2+}/[2.1]$. Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement les deux systèmes $Cu^{2+}/[2.2.2]$ et $Cu^{2+}/[2.1]$ dont les spectres enregistrés en fonction de $-\log[H^+]$ sont respectivement représentés sur les Figures 3a et 3b.

Le nombre minimum d'espèces absorbantes en solution a été calculé par la méthode d'analyse numérique du rang de la matrice D des densités optiques, résumée dans la partie expérimentale. Dans le cas du [2.2.2], l'examen des spectres met en évidence la présence de deux maximums d'absorption apparents à 235 nm et à 290 nm. L'analyse numérique d'une matrice des densités optiques portant sur 8 longueurs d'onde comprises entre 220 et 350 nm et 9 solutions ($0 < \bar{n} < 0,75$)

Tableau 3. Analyse de la matrice des densités optiques pour le système $Cu^{2+}/[2.2.2]$
($C_L = 1,93 \cdot 10^{-4}M$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}M$)

l	Valeurs propres	Premier test statistique	Second test statistique	χ_m^2
	v_{ll}	$\sigma_{v_{ll}}$	Nombre de différences	
1	5,3014746	0,006141	46	6111,42
2	0,0987005	0,005787	10	363,76
3	0,0051361	0,006328	0	19,77
4	0,0002154	0,004528	0	7,24
5	0,0001309	0,006321	0	0,51
6	0,0000086	0,004128	0	0,05
7	0,0000009	0,003368	0	0
8	0,0000001	0,003264	0	0

Tableau 4. Analyse de la matrice des densités optiques pour le système $\text{Cu}^{2+}/[2.1]$
($C_L = 2,33 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 1,99 \cdot 10^{-4}\text{M}$)

<i>l</i>	Valeurs propres	Premier test statistique	Second test statistique	
	v_{ll}	$\sigma_{v_{ll}}$	Nombre de différences	χ_m^2
1	8,7159736	0,006147	57	1646,96
2	0,3845376	0,006683	0	9,48
3	0,0003548	0,006999	0	2,51
4	0,0001003	0,005346	0	0,99
5	0,0000147	0,005414	0	0,03
6	0,0000113	0,006130	0	0,02
7	0,0000041	0,003963	0	0
8	0,0000015	0,005736	0	0

montre que les deux premières valeurs propres sont supérieures à leur écart-type, la troisième étant du même ordre de grandeur (Tabl. 3). Ce premier test statistique n'étant pas très significatif, l'examen du second test statistique montre qu'il faut tenir compte d'au moins trois vecteurs propres pour recalculer la matrice des densités optiques. Dans ce cas, χ_m^2 calculé est égal à 19,77, soit bien inférieur à la valeur limite attendue $(8 \times 9) - 3 = 69$. Les mesures spectrophotométriques s'interprètent donc, dans le cas du [2.2.2], en fonction d'un minimum de trois espèces indépendantes, vraisemblablement les deux espèces $\text{Cu} [2.2.2]^{2+}$ et $\text{Cu}_2 [2.2.2]^{4+}$ mises en évidence par potentiométrie, ainsi que le cuivre libre, en concentration non négligeable comme le montre la Figure 1b.

En ce qui concerne le système $\text{Cu}^{2+}/[2.1]$, les spectres présentent également deux maximums d'absorption apparents à 275 nm et à 230 nm. Dans ce cas, l'analyse numérique d'une matrice de densités optiques de mêmes dimensions que celle examinée pour le système $\text{Cu}^{2+}/[2.2.2]$, montre que la présence de deux centres absorbants suffit à interpréter les mesures spectrophotométriques: le premier test statistique indique que seules les deux premières valeurs propres sont supérieures à leur écart-type et le second que la mise en œuvre des deux premiers vecteurs propres est nécessaire pour que tous les éléments de la matrice calculée soient égaux à ceux de la matrice expérimentale, aux erreurs expérimentales près, soit 3σ (Tabl. 4). Dans ce cas, χ_m^2 est égal à 9,48, valeur bien inférieure à la valeur attendue $(8 \times 9) - 2 = 70$.

Les mesures spectrophotométriques s'interprètent donc en fonction d'au moins deux centres absorbants, l'un étant vraisemblablement l'espèce $\text{Cu} [2.1]^{2+}$, et le second le cuivre libre. Ces résultats corroborent, là encore, ceux obtenus par potentiométrie.

Le traitement numérique des spectres par le programme LETAGROP - version SPEFO - [17] montre qu'ils s'interprètent effectivement en fonction des deux espèces CuL^{2+} et Cu_2L^{4+} pour le système $\text{Cu}^{2+}/[2.2.2]$ et d'une seule espèce CuL^{2+} pour le système $\text{Cu}^{2+}/[2.1]$. Les constantes de formation correspondantes, calculées à partir des mesures de densités optiques relatives à 5 solutions et 5 longueurs d'onde comprises entre 230 et 310 nm (cas du [2.2.2]) et à 6 solutions et 4 longueurs d'onde comprises entre 250 et 310 nm (cas du [2.1]) sont légèrement plus élevées que celles

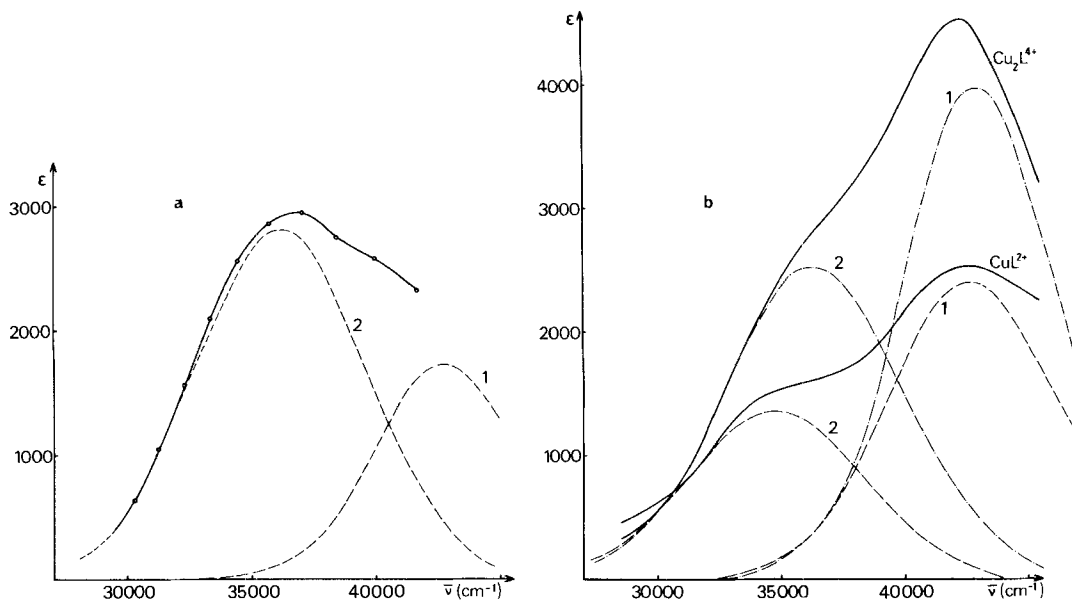


Fig. 4. Spectres électroniques, $\epsilon = f(\bar{\nu})$, des complexes mis en évidence.
 a Système $\text{Cu}^{2+}/[2.1]$; b Système $\text{Cu}^{2+}/[2.2.2]$

déterminées à partir des mesures potentiométriques (Tabl. 5). L'accord est néanmoins satisfaisant compte tenu de l'intervalle de confiance (à 95%) plus important en spectrophotométrie.

Les coefficients d'extinction molaires spécifiques, ϵ , de chaque complexe mis en évidence ont été calculés à partir des valeurs des constantes ainsi déterminées pour un ensemble de 14 longueurs d'onde comprises entre 220 et 350 nm pour le [2.2.2] et 10 longueurs d'onde comprises entre 220 et 350 nm pour le [2.1]. Les spectres électroniques en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ sont représentés sur les Figures 4a et 4b et l'ensemble de leurs caractéristiques réunies dans le Tableau 5.

Dans le cas du [2.1], le spectre de l'espèce mononucléaire Cu [2.1]²⁺ est l'enveloppe de deux courbes de Gauss élémentaires centrées sur $\lambda_1 = 234$ nm et $\lambda_2 = 277$ nm et de hauteurs respectives $\epsilon_1 = 1750$ et $\epsilon_2 = 2810$. Dans le cas du [2.2.2], les spectres électroniques individuels des complexes sont également décomposables

Tableau 5. Résultats spectrophotométriques concernant les complexes cuivriques des [2.1] et [2.2.2]: logarithmes des constantes de formation, λ_{max} et ϵ_{max}

Complexes		Ligands	
		[2.1]	[2.2.2]
CuL^{2+}	$\log \beta_{101}$	9.62 ± 0.06	9.18 ± 0.55
	λ_{max}^1 (nm), ϵ_{max}^1	234, 1750	234, 2395
	λ_{max}^2 (nm), ϵ_{max}^2	277, 2810	288, 1370
Cu_2L^{4+}	$\log \beta_{201}$	-	14.00 ± 0.18
	λ_{max}^1 (nm), ϵ_{max}^1	-	232, 3970
	λ_{max}^2 (nm), ϵ_{max}^2	-	276, 2510

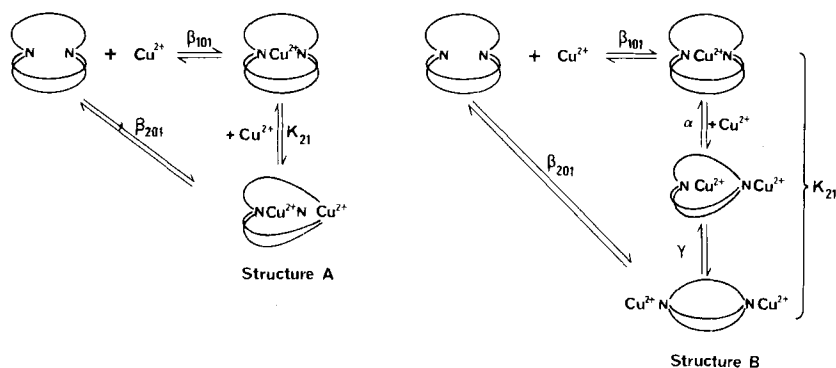


Fig. 5. Formation des complexes binucléaires de Cu(II): existence de deux structures possibles

en deux courbes gaussiennes dont les maximums sont situés à $\lambda_1 = 234$ nm ($\epsilon_1 = 2395$) et $\lambda_2 = 288$ nm ($\epsilon_2 = 1370$) pour l'espèce mononucléaire $\text{Cu} [2.2.2]^{2+}$ et à $\lambda_1 = 232$ nm ($\epsilon_1 = 3970$) et $\lambda_2 = 276$ nm ($\epsilon_2 = 2510$) pour l'espèce binucléaire $\text{Cu}_2 [2.2.2]^{4+}$.

Stabilité et structure des complexes métalliques. D'une manière générale, la stabilité relative des complexes formés dans différents solvants augmente lorsque le pouvoir solvatant diminue [7].

Les complexes cuivriques de stoechiométrie 1:1 formés avec les différents macrocycles étudiés sont en effet plus stables dans le méthanol que dans l'eau, l'accroissement de $\log \beta_{101}$ étant de 1,73 pour le [2.1.1], 2,52 pour le [2.2.1] et 1,78 pour le [2.2.2] (v. Tabl. 6).

Dans le méthanol comme dans l'eau [1], ces complexes ont vraisemblablement une structure de «cryptates», le cation cuivrique se trouvant localisé au centre de la cavité macrocyclique. En effet, les valeurs de β_{101} sont élevées et dépendent de la taille de la cavité du ligand, la stabilité maximale étant atteinte pour le complexe du [2.2.1] dont le rayon de la cavité (1,10 Å) est compris entre les rayons ionique (0,72 Å) et covalent (1,20 Å) du cation Cu^{2+} . Il est plus difficile de prévoir la structure possible des complexes binucléaires mis en évidence dans le méthanol, au vu des seules constantes de stabilité.

Il est exclu que ces complexes binucléaires soient de vrais cryptates binucléaires, comme les complexes de Cu(II), Zn(II) et Co(II) avec des ligands «Bis-tren» macrobicycliques synthétisés et étudiés par Lehn [8], possédant une cavité suffisamment grande pour crypter deux cations métalliques. En effet, les cavités des ligands étudiés, de rayons compris entre 0,8 et 1,4 Å, sont trop petites pour encager à la fois deux cations Cu^{2+} .

Deux structures, schématisées sur la Figure 5, peuvent être envisagées: 1) la première (structure A) correspondrait à une conformation «endo-exo»: le premier cation Cu^{2+} serait - comme dans le complexe mononucléaire - à l'intérieur de la cavité macrocyclique, et le second à l'extérieur. La variation de $\log \beta_{201}$ en fonction de la taille de la cavité suivant une évolution parallèle à celle des complexes 1:1

Tableau 6. Variations de $\log\beta_{201}$ (cas de Cu^{2+}) et de $\log\beta_{101}$ (cas de Zn^{2+}) en fonction du rayon r (Å) des cavités macrobicycliques, dans le méthanol anhydre, le méthanol à 95% et l'eau

Ligand	Cavité r (Å)	Méthanol		Eau		Méthanol à 95%	
		$\log\beta_{201}$	$\log\beta_{101}$	$\log\beta_{201}$	$\log\beta_{101}$	$\log\beta_{201}$	$\log\beta_{101}$
[2.1.1]	0.8	9,51	13,96	7,78	-	< 7,3	-
[2.2.1]	1.1	10,08	14,38	7,56	-	8,71	-
[2.2.2]	1.4	8,59	13,15	6,81	-	< 6	-

Tableau 7. Variation de $\log\beta_{101}$ dans le cas de Zn^{2+} en fonction du rayon r (Å) des cavités macrobicycliques, dans le méthanol anhydre et dans l'eau

Ligand	Cavité r (Å)	Méthanol $\log\beta_{101}$	Eau $\log\beta_{101}$
[2.1.1]	0,8	< 5	< 5,3
[2.2.1]	1,1	7,58	5,41
[2.2.2]	1,4	< 4,1	< 2,5

(Tabl. 6) est un argument en faveur d'une telle structure; 2) la seconde structure (structure B) correspondrait à une conformation «*exo-exo*», les deux cations Cu^{2+} se trouvant à l'extérieur de la cavité macrocyclique. Cette structure présenterait des interactions électrostatiques réduites par rapport à la précédente.

La différence $\log K_{21}$ entre $\log\beta_{201}$ et $\log\beta_{101}$ a une valeur constante et égale à $4,44 \pm 0,13$ quel que soit le ligand. Cette valeur a des significations différentes selon la structure envisagée. Dans le cas de la structure A, $\log K_{21}$ chiffre, au facteur RT près, l'enthalpie libre d'addition d'un second cation Cu^{2+} au cryptate CuL^{2+} . Si l'on envisage la structure B pour le complexe binucléaire, la valeur de K_{21} représente la somme de l'enthalpie libre de fixation du second cation Cu^{2+} (étape α) et de l'enthalpie libre de la réaction de sortie du premier cation (étape γ). L'étape α devrait en principe être indépendante de la nature du ligand, mais par contre l'étape γ , de «*décryptation*» du cation Cu^{2+} devrait dépendre du ligand. La constance observée pour les valeurs de K_{21} serait un argument en faveur de la structure A.

En ce qui concerne le zinc, on remarque également une stabilité accrue des complexes 1:1 dans le méthanol et comme pour le cuivre, un «*effet de taille*» notable dans le cas du [2.2.1] (Tabl. 7). Ces observations suggèrent des structures de «*cryptates*» pour ces complexes. Par ailleurs aucun complexe binucléaire n'a été mis en évidence dans le cas du zinc ce qui peut s'expliquer par le fait que le zinc a moins d'affinité pour l'azote que le cuivre.

Partie expérimentale

Produits de départ. Le solvant est un méthanol anhydre desséché, à teneur en eau garantie inférieure à 0,01%, que nous avons utilisé tel quel (Méthanol Merck «getrocknet»).

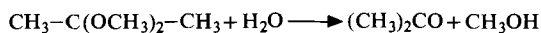
L'acide perchlorique anhydre, en solution dans le méthanol, a été préparé d'après la méthode préconisée par Ritchie & Heffley [9]: une solution environ $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de NaClO_4 anhydre dans le méthanol anhydre est passée deux fois sur une résine échangeuse d'ions du type Amberlite IR-120 (AG)

préalablement séchée sous vide à 100° et lavée au méthanol anhydre. La teneur en ions Na⁺ résiduels, déterminée par absorption atomique, n'excède pas 5 · 10⁻⁷ ion-grammes/l dans les solutions de mesure, compte tenu des dilutions ultérieures. La solution acide obtenue a été titrée par la soude en milieu aqueux, en présence de phénolphthaléine.

Les ligands macrocycliques («Kryptofix» de Merck) ont été mis en solution sous forme de perchlorates, en présence d'un excès d'acide perchlorique, et de perchlorate de tétraéthylammonium 5 · 10⁻²M, à des concentrations, C_L, de l'ordre de 2 · 10⁻⁴ à 4 · 10⁻⁴M.

Les sels métalliques utilisés sont les solvates des perchlorates de cuivre (II) et de zinc (II), obtenus de la façon suivante [10]:

- Dissolution des perchlorates hexahydratés (*Alfa-Ventron*) dans le diméthoxy-2,2-propane, composé ayant pour but de déshydrater les sels selon la réaction:



- Addition de méthanol,
- Agitation en présence d'éther de pétrole et séparation de la phase huileuse obtenue,
- Evaporation à sec, sous vide, à 80°,
- Reprise du solide 3 fois dans le méthanol et évaporation à sec.

L'analyse élémentaire donne des C% et H% correspondant aux deux solvates Cu(ClO₄)₂ · 4 MeOH et Zn(ClO₄)₂ · 6 MeOH. Les concentrations de ces solutions de perchlorates métalliques, C_M, ont été déterminées en milieu aqueux par complexométrie à l'EDTA [11].

La teneur en eau de toutes les solutions a été contrôlée par la méthode de *Karl-Fischer* et ne dépasse pas 0,02%.

Potentiométrie. Les constantes de protonation des ligands et les constantes de formation des complexes ont été déterminées par potentiométrie en suivant les valeurs de -log[H⁺], [H⁺] désignant la concentration en ions H⁺, lors de la neutralisation par Me₄N⁺OH⁻ de solutions de perchlorate de ligand en présence d'un excès d'acide perchlorique et de perchlorate métallique selon le cas.

Les valeurs de -log[H⁺] ont été mesurées à l'aide d'une électrode de verre «Haute-Alcalinité» *Beckman*, reliée à un pH-mètre *Tacussel Isis 20000* et dans laquelle le liquide de remplissage standard du compartiment de référence, KCl saturé, a été remplacé par une solution 4,5 · 10⁻²M en Et₄N⁺ClO₄⁻ et 5 · 10⁻³M en Et₄N⁺Cl⁻ dans le méthanol anhydre.

D'une manière générale, les techniques opératoires ainsi que les calculs des constantes d'équilibre sont les mêmes qu'en milieu aqueux et ont été décrits dans un mémoire précédent [1]. Nous avons en particulier utilisé le programme de calcul *SCOGS* [12], avec une valeur de la constante d'autoprotolyse K_{MeOH} égale à 10^{-16,7} [13]. Le programme restitue les courbes de neutralisation -log[H⁺] = f(t), t étant le volume (ml) de base ajoutée et calcule l'écart-type σ_t que nous estimons bon jusqu'à 5 · 10⁻³ ml, les courbes étant généralement interprétées pour des valeurs de t comprises entre 0,20 et 0,60 ml.

Spectrophotométrie. La formation des complexes cuivriques des [2.1] et [2.2.2] a été suivie par spectrophotométrie UV/VIS, à l'aide d'un spectrophotomètre *Cary 17D*, muni d'un dispositif de thermo-régulation maintenu à 25° et en utilisant un jeu de cuves de 10 mm. Les spectres de solutions de concentrations données en métal et en ligand, respectivement C_M et C_L, pour lesquelles les valeurs de -log[H⁺] sont augmentées graduellement par addition de base, ont été enregistrés entre 200 et 450 nm et interprétés par deux méthodes:

1. *Analyse des matrices des densités optiques.* *Wallace* [14] a montré que le nombre d'espèces absorbantes dans un ensemble de mélanges est au moins égal au rang de la matrice D formée en rangeant dans un tableau les densités optiques des divers mélanges. Les mesures ont été traitées sur ordinateur par un programme de calcul du rang de la matrice D, mis au point par *Schwing* [15], selon la méthode de *Hugus & El Awady* [16]. Cette méthode consiste à former la matrice A égale au produit de D par sa transposée \bar{D} . La détermination du rang de D revient donc à la détermination du rang A, soit à la recherche des valeurs propres non nulles d'une matrice carrée symétrique, opération effectuée par la méthode classique de *Jacobi*. Par suite des erreurs de mesures on trouve en général que le rang de la matrice A est égal à son ordre. C'est pourquoi on adjoint à la détermination des valeurs propres de A

des critères statistiques permettant l'identification à zéro de certaines de ces valeurs propres. Le premier test statistique consiste à comparer les valeurs propres v_{il} à leur écart-type $\sigma_{v_{il}}$. Le second test statistique consiste à recalculer la matrice D à partir de la matrice de diagonalisation de *Jacobi* dans laquelle sont supprimés les vecteurs propres associés aux valeurs propres nulles puis à comparer les valeurs des éléments de D calculées et mesurées. Le nombre de valeurs propres non nulles est alors considéré comme étant égal au nombre m de vecteurs propres à mettre en œuvre pour que les différences $z = [(D_{\hat{n}})_{\text{mes.}} - (D_{\hat{n}})_{\text{calc.}}]$ soient chacune inférieure ou égale à $3\sigma_{D_{\hat{n}}}$. Pour chaque valeur de m, la quantité

$$\chi_m^2 = \sum_{i,l} \frac{[(D_{\hat{n}})_{\text{calc.}} - (D_{\hat{n}})_{\text{mes.}}]^2}{\sigma_{D_{\hat{n}}^2}}$$

a été calculée: elle doit être inférieure ou égale au nombre d'éléments de D diminué de m.

2. *Programme de calcul Letagrop.* Le programme de calcul *Letagrop*, basé sur la méthode du *Pit-Mapping* et mis au point par *Sillen & Warnqvist* [17] a été utilisé pour déterminer la composition des complexes en solution et calculer leurs constantes de stabilité, à partir des mesures spectrophotométriques. Le programme calcule également les coefficients d'extinction molaires spécifiques pour chaque espèce mise en évidence et permet ainsi de restituer les spectres électroniques des différents complexes. Ces spectres qui résultent, en général, de la superposition de plusieurs courbes de *Gauss* élémentaires, ont été décomposés au moyen d'un calculateur analogique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *F. Arnaud-Neu, B. Spiess & M.J. Schwing-Weill*, *Helv.* 60, 2633 (1977).
- [2] *B. Spiess, F. Arnaud-Neu & M.J. Schwing-Weill*, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 15, 13 (1979).
- [3] *J.M. Lehn & J.P. Sauvage*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 6700 (1975).
- [4] *J.P. Sauvage*, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg 1971.
- [5] *J. Cheney & J.M. Lehn*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 487.
- [6] *G. Anderegg*, Communication à la Conférence annuelle de Chimie Suisse, Berne, octobre 1978.
- [7] *J.M. Lehn*, *Structure & Bonding* 16, 1 (1973).
- [8] *J.M. Lehn*, *Pure appl. Chemistry* 50, 871 (1978).
- [9] *C.O. Ritchie & P.D. Heffley*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5402 (1965).
- [10] *M.M. Geistel*, Thèse de Doctorat de Spécialité, Strasbourg 1971.
- [11] *H.A. Flaschka*, E.D.T.A. Titrations, Pergamon Press, London 1964.
- [12] *I.G. Sayce*, *Talanta* 15, 1397 (1968).
- [13] *B. Trémillon*, la chimie en solvants non aqueux, P.U.F., Paris 1971.
- [14] *R.M. Wallace*, *J. phys. Chemistry* 64, 899 (1960).
- [15] *M.J. Schwing*, *Bull. Soc. chim. France*, 823 (1973).
- [16] *Z.Z. Hugus & A.A. El Awady*, *J. phys. Chemistry* 75, 2954, 1971.
- [17] *L.G. Sillen & B. Warnqvist*, *Arkiv Kemi* 31, 377 (1968).