

## 126. Complexes macrocycliques des lanthanides: stabilité et comportement électrochimique dans le méthanol et le carbonate de propylène

par Marie-Christine Almasio, Françoise Arnaud-Neu et Marie-José Schwing-Weill

Laboratoire de Chimie-Physique (ERA n° 166 au CNRS), ENSCS, 1, rue Blaise-Pascal, BP 296/R8, F-67008 Strasbourg Cedex

(11.III.83)

---

### Macrocyclic Complexes of Lanthanides: Stability and Electrochemical Behaviour in Methanol and Propylene Carbonate

#### *Summary*

The stabilities of the 1:1 complexes of the trivalent lanthanides with the diazopolyoxamacrocycles (2.1.) and (2.2.1.) in anhydrous methanol and propylene carbonate have been determined at 25°, by competitive potentiometric methods using H<sup>+</sup> or Ag<sup>+</sup> as auxiliary cations, with Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> as supporting-electrolyte. Additional data are also reported for the crown ethers 15C5 and 18C6 in propylene carbonate.

It is shown that the diazopolyoxamacrocycles are much stronger complexing agents for trivalent lanthanides than macrocyclic polyethers, and that the bicyclic (2.2.1.) cryptates are more stable than the monocyclic (2.1.) complexes. With increasing atomic number of the lanthanides, the stability increases with diazopolyoxamacrocycles and decreases with cyclic polyethers.

The electrochemical reduction of the trivalent samarium and europium cryptates has been investigated by polarography on a dropping Hg-electrode, in water and methanol. In both solvating solvents, the +2 oxidation states of the cations are stabilized by complexation.

---

**Introduction.** – Un des caractères les plus intéressants de la complexation des cations alcalins et alcalino-terreux par les ligands macrocycliques (L) réside dans la *sélectivité* du processus: les complexes 1:1 formés sont d'autant plus stables que le rayon ionique du cation complexé est mieux adapté à la taille de la cavité intramoléculaire du ligand [1] [2]. La chimie des lanthanides (Ln) de caractère essentiellement ionique, ressemble par de nombreux aspects à celle des alcalins et alcalino-terreux. Les études radiocristallographiques des complexes 1:1 de La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> avec le diazopolyoxamacrobicyclic (2.2.2.) (*Fig. 1*) montrent que le cation Ln<sup>3+</sup> se trouve engagé à l'intérieur de la cavité du cryptand et échange des liaisons avec tous les atomes donneurs du ligand [3–5]. Il en est de même pour les quelques complexes des éther-couronnes dont la structure a été déterminée [6–8].

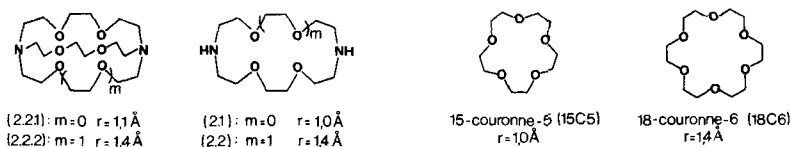


Fig. 1. Les macrocycles étudiés, ainsi que les rayons de leurs cavités intramoléculaires [17]

L'influence de la contraction lanthanidique sur la stabilité des complexes macrocycliques des lanthanides a été étudiée récemment pour quelques éther-couronnes, notamment dans le méthanol [9] et le carbonate de propylène [10] [11]. Plus rares cependant et plus ponctuels sont les travaux concernant les diazapolyoxamacrocycles, qui jusqu'à présent n'ont porté que sur les cryptands bicycliques. L'étude de *Burns & Baes* [12], réalisée par pH-métrie en milieu aqueux, a montré que la cinétique de compétition entre  $H^+$  et  $Ln^{3+}$  est très lente dans ce milieu, et les mesures effectuées après 4 à 6 semaines de mise à l'équilibre des solutions montrent l'absence de tout effet de taille, les stabilités des complexes 1:1 étant identiques pour tous les lanthanides et indépendantes du cryptand. Ces conclusions sont néanmoins en désaccord avec les résultats des études électrochimiques des cryptates d'euporium et d'ytterbium réalisées par *Yee, Gansow et al.* [13] [14] qui montrent que  $Eu(2.2.1.)^{3+}$  est 400 fois plus stable que  $Eu(2.2.2.)^{3+}$ . Enfin, en milieu mixte méthanol/eau 95:5, *Anderegg* [15] n'a observé la formation de complexes 1:1 qu'avec les lanthanides les plus légers,  $La^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ , l'hydrolyse prenant le pas sur la complexation avec les cations plus lourds.

Dans ce contexte, nous présentons une étude systématique de la complexation, dans le méthanol (MeOH) et le carbonate de propylène (CP) anhydres, des lanthanides trivalents avec deux diazapolyoxamacrocycles dont la cavité paraît *a priori* bien adaptée aux rayons ioniques de ces ions, à savoir le monocycle (2.1.) et le bicycle (2.2.1.) (Fig. 1). Le méthanol est un solvant protique, moins solvatant que l'eau, avec une constante d'autoprotolyse plus faible que celle de l'eau. Le carbonate de propylène est un solvant aprotique, connu pour son faible pouvoir de solvation des cations. Nous avons également déterminé les stabilités des complexes des éther-couronnes 15C5 et 18C6 dans le CP.

Par ailleurs, à la suite des travaux de *Yee, Gansow et al.* [13] [14] montrant que la complexation par les cryptands stabilise les degrés d'oxydation 2+ de l'euporium et de l'ytterbium, nous avons examiné par polarographie sur goutte de mercure le comportement électrochimique des cryptates de samarium et/ou d'euporium dans l'eau et le méthanol, et dans le carbonate de propylène.

**Stabilité des complexes des lanthanides trivalents avec les diazapolyoxamacrocycles dans MeOH et le CP.** – Dans les deux milieux, les stabilités ont été déterminées par une méthode potentiométrique de compétition avec un cation auxiliaire,  $H^+$  dans MeOH et  $Ag^+$  dans le CP. Les mesures ont été réalisées à  $25^\circ$ , en présence de  $Et_4NClO_4$  comme électrolyte support. Les équilibres dans MeOH ne sont atteints qu'après 12 jours avec le (2.2.1.) et 7 jours avec le (2.1.) (voir partie expérimentale). Pour tous les systèmes étudiés, seuls des complexes de stoechiométrie 1:1 ont été identifiés. Dans les conditions utilisés la formation des complexes

1:2 signalés par *Massaux et al.* pour certains éther-couronnes en milieu CP [11] n'a été observée ni avec le (2.1.) ni avec les 15C5 et 18C6. Les logarithmes des constantes apparentes de stabilité  $\beta$  ( $\text{LnL}^{3+}$ ) ( $L=(2.2.1.)$ , (2.1.), 15C5 ou 18C6,  $\text{Ln}^{3+}$  = lanthanides et yttrium trivalents) sont donnés dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. *Logarithmes des constantes apparentes de stabilité des complexes macrocycliques des lanthanides et de l'argent*

Solvants		MeOH <sup>a)</sup>		CP <sup>b)</sup>			
Cations	Ligands	(2.1.) <sup>c)</sup>	(2.2.1.) <sup>d)</sup>	(2.1.)	(2.2.1.)	15C5	18C6
La <sup>3+</sup>		7,08	8,28	14,4	18,6	6,27 (6,49) <sup>e)</sup>	8,75
Pr <sup>3+</sup>		7,94	9,31	14,5	18,7	6,22	8,60
Nd <sup>3+</sup>		7,86	9,86				
Sm <sup>3+</sup>		7,00	9,70	14,9	19,0	6,11	8,10
Eu <sup>3+</sup>		8,59	10,57	14,6 <sub>5</sub>	19,0	-	-
Gd <sup>3+</sup>		7,67	10,14				
Tb <sup>3+</sup>		8,29	10,26				
Dy <sup>3+</sup>		8,96	10,45	15,1 <sub>5</sub>	19,0	5,66	7,90
Ho <sup>3+</sup>		8,81	10,86				
Er <sup>3+</sup>		8,70	10,78	14,8	19,2	5,53	7,67
Y <sup>3+</sup>		8,66	10,34				
Tm <sup>3+</sup>		9,46	11,61				
Yb <sup>3+</sup>			12,00	15,4	19,1	5,53	7,50
Ag <sup>+</sup>				13,3	18,8 <sup>f)</sup>	5,67	7,05

<sup>a)</sup> 0,05M en Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. <sup>b)</sup> 0,1M en Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. <sup>c)</sup> Constantes déterminées après 7 jours de mise à l'équilibre des solutions. <sup>d)</sup> Constantes déterminées après 12 jours de mise à l'équilibre des solutions. <sup>e)</sup> [11]. <sup>f)</sup> [19].

L'intervalle de confiance à 95%, sur  $\log\beta$ ,  $\pm 2\sigma$ , est compris entre 0,10 et 0,20 dans MeOH, entre 0,05 et 0,10 pour le (2.1.), le (2.2.1.) et le 15C5 dans le CP, et entre 0,10 et 0,20 pour le 18C6 dans le CP.

Dans MeOH et le CP, les diazapoloxamacrocycles mono et bicycliques sont de meilleurs complexants des lanthanides que les éther-couronnes. Dans MeOH,  $\log\beta$  varie de 7 à 9,5 pour les complexes du (2.1.) et de 8 à 12 pour ceux du (2.2.1.), alors que l'étude calorimétrique de *Izatt et al.* [9], conduit, pour le 18C6, à des valeurs comprises entre 3,3 pour La<sup>3+</sup> et 1,3 pour Gd<sup>3+</sup>, ces auteurs n'observant pas de complexation avec les éléments post-gadoliniens, en raison sans doute d'une teneur en eau non négligeable de leur milieu d'étude. Dans le CP, les stabilités sont plus élevées que dans MeOH, comme pouvait le laisser prévoir le faible pouvoir solvatant du CP [16]:  $\log\beta$  est compris entre 14 et 15 avec le (2.1.), de l'ordre de 19 avec le (2.2.1.), de 6 avec le 15C5 et de 8 avec le 18C6. Notre valeur de  $\log\beta$  (La 15C5<sup>3+</sup>) = 6,27 est très voisine de celle déterminée récemment par *Massaux & Desreux* [11] en utilisant des méthodes potentiométriques de compétition avec Tl<sup>+</sup> ou Pb<sup>2+</sup> (6,49).

La différence de stabilité entre les complexes du (2.1.) et du 15C5 ( $\Delta\log\beta \approx 8$  en milieu CP) est particulièrement intéressante car ces deux ligands monocycliques ont le même nombre d'atomes donneurs, la même taille de cavité, et ne diffèrent que par le remplacement de deux atomes d'oxygène par deux groupements NH.

La polarisabilité de l'azote, plus grande que celle de l'oxygène, pourrait en partie du moins rendre compte de cette grande différence.

Les résultats du *Tableau 1* montrent par ailleurs que dans les deux milieux étudiés, le bicyclic (2.2.1.) complexe plus fortement les lanthanides trivalents que le monocycle (2.1.). Les différences de stabilité  $\Delta \log \beta$  entre les complexes du (2.2.1.) et ceux du (2.1.) sont approximativement constantes le long de la série des lanthanides, et de l'ordre de 1,5 dans le méthanol et 4 dans le CP. En ce qui concerne l'effet «macrobicyclique», les lanthanides se comportent donc comme les alcalino-terreux [2] [15] et les cations  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , mais diffèrent des cations de transition 3d pour lesquels l'effet macrobicyclique est faible ou inexistant [16–21].

Les présents résultats, joints à ceux des études précédentes [16–22], permettent d'établir les ordres de stabilité croissante des complexes 1:1 du (2.2.1.) dans le méthanol:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Cu}^{2+} \approx \text{Eu}^{3+} \approx \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Pb}^{2+}$  et dans le CP:  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ag}^+ \approx \text{Eu}^{3+}$ . L'euporium 3+ est moins fortement complexé que  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans le méthanol, et cet ordre est inversé dans le CP.

L'influence de la contraction lanthanidique sur la stabilité des complexes macrocycliques des lanthanides trivalents est illustrée sur les *Figures 3* et *4*, relatives à MeOH et au CP. Dans les deux milieux, la stabilité des complexes des diazapolyoxamacrocycles augmente avec le numéro atomique Z des cations (c'est-à-dire avec une diminution de leur rayon ionique, de 1,06 Å pour  $\text{La}^{3+}$  à 0,85 Å pour  $\text{Ln}^{3+}$  [23]), tandis que celle des complexes des éther-couronnes 15C5 et 18C6 diminue.

Les ligands usuels non macrocycliques donnent lieu à plusieurs types de variation de  $\beta$  avec Z, le type le plus fréquemment rencontré, notamment pour la majorité des chélates aminopolycarboxyliques, étant une augmentation régulière de  $\beta$  avec Z. Parmi les ligands macrocycliques étudiés, ce sont donc les éther-couronnes qui se distinguent le plus des ligands classiques. La diminution de la stabilité de leurs complexes le long de la série des lanthanides peut provenir d'une moins bonne adaptation de la taille du cation à celle de la cavité lorsque Z augmente. Par contre les diazapolyoxamacrocycles ont un comportement plus proche de celui des ligands usuels de type EDTA, en raison de la présence des fonctions amine qui introduisent un facteur supplémentaire de la stabilité des complexes des lanthanides, vraisemblablement par une augmentation de  $\beta$  avec Z qui compense en partie l'effet de taille purement macrocyclique. L'influence de la taille des lanthanides sur la stabilité des complexes du (2.1.) et du (2.2.1.) est toutefois démontrée par le fait que  $\text{Y}^{3+}$  se place sur les courbes de la *Figure 2* à l'endroit prévisible selon le seul critère de son rayon ionique.

La *Figure 2* met par ailleurs en évidence une déstabilisation des complexes du (2.1.) et du (2.2.1.) avec  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans le méthanol qui pourrait correspondre à une manifestation de l'effet tétrade. La sélectivité  $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  entraînée par la déstabilisation de  $\text{Sm}^{3+}$  est intéressante car plus importante que les sélectivités observées avec les ligands classiques [1,6 unités log avec le (2.1.)]; elle reste cependant peu exploitable à des fins pratiques, en raison de la lenteur de la cinétique de complexation dans le méthanol.

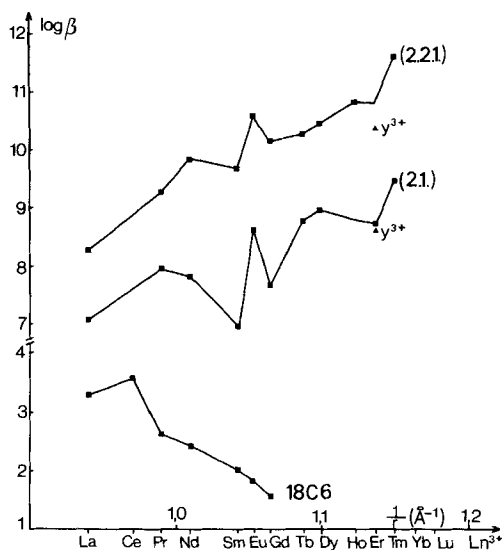


Fig. 2. Variation de  $\log \beta(LnL^{3+})$  en fonction de  $1/r$ , dans MeOH ( $Et_4NClO_4$  0,05M), à 25°, pour  $L = (2.2.1.), (2.1.)$  et 18C6 [9]

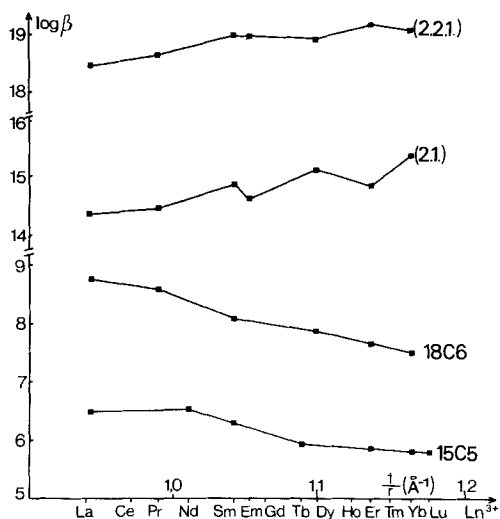


Fig. 3. Variation de  $\log \beta(LnL^{3+})$  en fonction de  $1/r$  dans le CP ( $Et_4NClO_4$  0,1M), à 25°, pour  $L = (2.2.1.), (2.1.), 18C6$  et 15C5

**Comportement électrochimique des cryptates de lanthanides.** - Yee *et al.* ont montré que les cryptates d'euporium et d'ytterbium trivalents sont des composés inertes à la substitution en milieu aqueux. L'étude par voltampérométrie cyclique des solutions aqueuses de ces cryptates a permis à ces auteurs de mettre en évidence une propriété originale et potentiellement très intéressante des cryptands qui,

contrairement à tous les autres ligands non macrocycliques, stabilisent le degré d'oxydation 2+ de ces ions [13] [14]. Plus récemment, *Massaux et al.* ont montré, par polarographie sur goutte de mercure, que les complexes divalents de l'ytterbium et du samarium avec certains éther-couronnes sont plus stables dans le CP que les complexes trivalents correspondants. Nous avons étendu au samarium l'étude réalisée avec l'euporium et l'ytterbium en milieu aqueux [14] et examiné le comportement électrochimique des cryptates en milieu méthanol et CP par polarographie sur goutte de mercure (voir partie expérimentale).

La formation des cryptates de lanthanides à partir du ligand et de  $\text{LnCl}_3$  étant très lente dans l'eau et MeOH, nous avons, comme *Yee et al.* [14], étudié les solutions aqueuses des sels complexes  $\text{LnLCl}_3$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) en présence de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  comme électrolyte-support (0,1 M dans l'eau, 0,05 M dans MeOH). Cette façon d'opérer se justifie par la remarquable inertie à la substitution de ces composés, inertie mentionnée pour l'euporium [14], et que nous avons préalablement vérifiée pour le samarium, en dosant par complexométrie le samarium libre en solution provenant de la décomposition des cryptates de samarium, en fonction du temps. Les cryptates du (2.2.2.) n'ont pu être étudiés par cette méthode dans MeOH, en raison de la précipitation de perchlorate du complexe en présence du sel de fond  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0,05 M. De même, les sels complexes des monocycles (2.1.) et (2.2.), qui ne présentent pas la même inertie à la substitution que les cryptates, n'ont pas été étudiés. Dans tous les autres cas (*Tableau 2*), la vague de réduction des complexes est déplacée par rapport à celle des cations libres vers des potentiels plus positifs. Les valeurs des potentiels apparents de demi-vague  $E_{1/2}$  ne dépendent pas de l'ajout d'un excès de ligand et sont insensibles au remplacement de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  par  $\text{NaClO}_4$ . L'analyse logarithmique des vagues de réduction par le tracé du graphe  $\log(i/(i_d)_c - i) = f(E)$ ,  $(i_d)_c$  étant le courant limite de diffusion cathodique,  $i$  le courant et  $E$  le potentiel de l'électrode à goutte de mercure par rapport à celui de l'électrode à calomel saturé, donne des graphes linéaires, de pente  $\alpha$  plus ou moins voisine de la pente théorique de 59 mV caractéristique d'une réduction monoélectronique réversible (*Tableau 2*). Dans ces conditions, on peut conclure

Tableau 2. Caractéristiques de la réduction polarographique des couples  $\text{Ln}^{3+/2+}$  et  $\text{LnL}^{3+/2+}$ , dans l'eau et MeOH

Milieu	Couple	Analyse logarithmique des polarogrammes	
		pente $\alpha$ (V)	$E_{1/2}$ (V/ECS)
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sm}^{3+/2+}$	–	$\approx -1,78^{\text{a}}$
$\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0,1 M	$\text{Sm}(2.2.1.)^{3+/2+}$	0,065	– 1,64
	$\text{Sm}(2.2.2.)^{3+/2+}$	0,070	– 1,41
MeOH $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0,05 M	$\text{Sm}^{3+/2+}$	0,066	– 1,45
	$\text{Sm}(2.2.1.)^{3+/2+}$	0,058	– 1,32
	$\text{Eu}^{3+/2+}$	0,100 <sup>b)</sup>	$\approx -0,26$
	$\text{Eu}(2.2.1.)^{3+/2+}$	0,075	– 0,12

<sup>a)</sup> Vague non réversible: réoxydation de  $\text{Sm}^{2+}$  [24]. <sup>b)</sup> Vague perturbée par la réduction de l'oxygène dissous, à un potentiel voisin de  $E_{1/2}(\text{Eu}^{3+/2+})$ .

que la réduction des complexes  $\text{LnL}^{3+}$  conduit, par un échange monoélectronique, aux complexes réduits  $\text{LnL}^{2+}$  de même stoechiométrie, plus stables que les complexes trivalents. Les valeurs des potentiels apparents de demi-vague consignés dans le *Tableau 2*, jointes à nos valeurs de  $\log \beta (\text{LnL}^{3+})$  dans MeOH permettent de calculer l'ordre de grandeur de la stabilisation  $S_{\text{Ln}}^{\text{L}}$  des complexes divalents selon la formule:

$$S_{\text{Ln}}^{\text{L}} = \log \beta (\text{LnL}^{2+}) - \log \beta (\text{LnL}^{3+}) = \frac{E_{1/2}^{\text{c}} - E_{1/2}^{\text{l}}}{0,059}$$

$E_{1/2}^{\text{c}}$  et  $E_{1/2}^{\text{l}}$  désignant respectivement les potentiels apparents de demi-vague des couples  $\text{LnL}^{3+/2+}$  et  $\text{Ln}^{3+/2+}$  (*Tableau 3*).

Dans CP 0,1 M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , notre étude a porté sur des solutions de trifluorométhanesulfonates de lanthanides et de ligand, selon la méthode utilisée par *Massaux et al.* avec les éther-couronnes [10] [11]. Nous avons observé dans ce milieu un comportement très différent des cryptates de samarium qui présentent une vague de réduction non réversible apparaissant à des potentiels plus négatifs ( $-1,85$  à  $-2\text{V/ECS}$  selon le ligand) que la vague de réduction réversible du cation libre ( $E_{1/2}(\text{Sm}^{3+/2+}) = -1,23\text{V/ECS}$ ). Les hauteurs des vagues de réduction des complexes sont proportionnelles aux concentrations initiales en trifluorométhanesulfonate, et les potentiels apparents de demi-vagues, déduits de l'analyse logarithmique des vagues de réduction, sont indépendants de la concentration de l'excès de ligand. Un comportement identique a été observé avec le (2.1.). La complexation par les diazapolyoxyamacycles n'entraînerait donc pas de stabilisation de  $\text{Sm}^{2+}$  en milieu CP. Par contre, les complexes du samarium et de l'ytterbium avec le 18C6, dont les voltampérogrammes dans le CP indiquent qu'il s'agit de systèmes rapides, sont réduits à des potentiels plus positifs que les cations libres (*Tableau 4*). La valeur de  $S_{\text{Sm}}^{18\text{C}6}$  est cependant faible (0,85) et très inférieure à la valeur 3,60 relative au complexe du dibutylbenzo-18C6 [10].

Les lanthanides divalents ont à la fois un rayon ionique plus grand et une charge électrique plus faible que les lanthanides trivalents: il en résulte, en milieu fortement solvantant comme  $\text{H}_2\text{O}$  ou MeOH, une enthalpie de solvation de  $\text{Ln}^{2+}$  moins négative que celle de  $\text{Ln}^{3+}$ , et par conséquent, une stabilisation *a priori* essentiellement enthalpique des cryptates de lanthanides divalents. Pour les cryptates d'euporium en milieu aqueux, le terme enthalpique de la stabilisation est compensé par un terme entropique plus faible, défavorable à la complexation de  $\text{Eu}^{2+}$  [14].

Tableau 3. Stabilisation  $S_{\text{Ln}}^{\text{L}}$  des cryptates de lanthanides divalents par rapport aux trivalents

Lanthanides	Cryptand	$S_{\text{Ln}}^{\text{L}} = \log \beta (\text{LnL}^{2+}) - \log \beta (\text{LnL}^{3+})$	
		$\text{H}_2\text{O}$	MeOH
Sm (0,96/1,22) <sup>c</sup>	(2.2.1.)	$\approx 2,4^{\text{a}}$	2,2
	(2.2.2.)	$\approx 6,3^{\text{a}}$	
Eu (0,95/1,17) <sup>c</sup>	(2.2.1.)	3,5 <sup>b</sup>	$\approx 2,4^{\text{a}}$
	(2.2.2.)	7,2 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup>) Valeurs approchées en raison de l'imprécision sur  $E_{1/2}(\text{Ln}^{3+/2+})$ . <sup>b</sup>) [14]. <sup>c</sup>) [23].

Tableau 4. Caractéristiques de la réduction polarographique des couples  $\text{Ln}^{3+/2+}$  et  $\text{Ln} \text{18C6}^{3+/2+}$  dans le CP en présence de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0,1M

Couple	Nature du système	Caractéristiques	
		$a$ (V)	$E_{1/2}$ (V/ECS)
$\text{Yb}^{3+/2+}$	irréversible	-	$\approx -0,82$
$\text{Yb} \text{18C6}^{3+/2+}$	réversible	0,066	-0,70
$\text{Sm}^{3+/2+}$	réversible		-1,23 <sup>a)</sup>
$\text{Sm} \text{18C6}^{3+/2+}$	réversible	0,050	-1,18

<sup>a)</sup> déterminé par voltampérométrie cyclique.

Dans un milieu faiblement solvatant comme le CP, on peut s'attendre à une moindre influence des facteurs dépendant des différences de solvation entre cations bi- et trivalents, et donc à une stabilisation plus faible ou même à une déstabilisation des complexes bivalents par rapport aux complexes trivalents. Cette hypothèse est en accord avec l'ensemble de nos résultats.

En milieu aqueux, la stabilisation entraînée par le (2.2.2.) est beaucoup plus importante que celle due au (2.2.1.) (Tableau 3): la taille des cations bivalents étant plus grande que celle de la cavité du (2.2.1.), les complexes bivalents de ce dernier se trouvent déstabilisés par rapport à ceux du (2.2.2.).

### Partie expérimentale

**Réactifs et sels de lanthanides.** – Le méthanol (*Merck* p.a. getrocknet) à teneur en eau garantie inférieure à 0,01%, a été utilisé tel quel. Le carbonate de propylène commercial (*Fluka*) a été purifié selon la méthode de *Gosse & Denat* [25]. Les diazopolyoxamacrocycles et les polyéthers 15C5 et 18C6 commercialisés par *Merck* ont été séchés pendant 24 h sous vide. Le perchlorate de tétraéthylammonium (*Fluka* «purum») a été lavé à l'acétone puis recristallisé deux fois dans l'eau. Le sel anhydre a été obtenu par déshydratation sous vide à 100°. Le réactif titrant dans MeOH était soit l'hydroxyde de tétraméthylammonium, préparé à partir d'une solution commerciale à 24% dans MeOH (*Fluka* «purum»), soit le méthylate de sodium obtenu par réaction du sodium métallique dans MeOH. L'acide perchlorique anhydre en solution dans le méthanol a été préparé par la méthode de *Ritchie & Heffley* [26] décrite dans un de nos précédents articles [18].

Les chlorures hydratés de lanthanides, dont le degré d'hydratation variait de 6 à 10 molécules d'eau selon le temps de dessiccation, ont été préparés par attaque des trioxydes (R.P., pureté 99,9%) par un défaut de HCl 6N. Les solutions de chlorures anhydres dans le méthanol et les solvates  $\text{LnCl}_3 \cdot y\text{MeOH}$  ont été obtenus par action d'un léger excès d'orthoformiate de méthyle sur les chlorures hydratés, selon la réaction:  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{HC}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{LnCl}_3 \cdot y\text{CH}_3\text{OH} + (2x - y)\text{CH}_3\text{OH} + x\text{HCOOCH}_3$ . Après distillation du formiate de méthyle et d'une fraction du méthanol formé, le reliquat a été dilué par le méthanol anhydre jusqu'à obtention d'une solution environ  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . La teneur en eau des solutions ainsi préparées n'excédait pas 100 ppm.

Les cryptates anhydres de terres rares ont été préparés par la méthode de *Seminara & Musumeci* [27]: 20 ml d'une solution  $10^{-3}\text{M}$  de  $\text{LnCl}_3$  dans MeOH ont été ajoutés à 10 ml d'une solution  $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$  de ligand dans MeOH. La solution ainsi obtenue a été chauffée sous reflux, sous argon, pendant 10 min. Les cristaux qui se forment lentement ont été recueillis, lavés à l'alcool, et séchés sous vide à 40°. Leur teneur en C, H, N et Cl a été déterminée par microanalyse et celle en lanthanide par



complexométrie en présence de tampon acétate (pH 4,8) et d'orangé de xylénol. Les complexes  $\text{LnLCl}_3$  ( $L = (2.2.), (2.2.1.), (2.2.2.)$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ) sont très hygroscopiques et forment à l'air des mono ou dihydrates. Les spectres IR. des cryptates anhydres diffèrent de ceux des ligands par un déplacement des bandes de vibration C–O–C des ligands de  $50 \text{ cm}^{-1}$  environ vers les nombres d'onde plus faibles, et par l'apparition de nouvelles bandes en-dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les trifluorométhanesulfonates anhydres de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  ont été préparés par attaque à chaud des oxydes par l'acide trifluorométhanesulfonique, en présence d'eau. Les sels obtenus après filtration de l'insoluble et évaporation à sec du filtrat ont été séchés sous vide à  $100^\circ$  pendant 12 h. Leur pureté a été contrôlée par dosage complexométrique de  $\text{Ln}^{3+}$  et dosage de l'eau par la méthode de *Karl-Fischer*.

**Potentiométrie.** – Les constantes  $\beta(\text{LnL}^{3+})$  sont des constantes apparentes de stabilité, rapports de concentrations.

Dans le méthanol ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0,05M). La méthode classique de dosage en retour par  $\text{Me}_4\text{NOH}$  ou  $\text{MeONa}$  de solutions acidifiées de chlorures anhydres de terres rares et de ligand ( $C_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ln}} = C_{\text{L}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) conduit, après stabilisation des indications de l'électrode au bout de 10 min, à des courbes analogues à la courbe 1 de la Figure 4, qui présentent un net abaissement de pH par rapport à la courbe de dosage du ligand acidifié (courbe 3) dans la zone de pH comprises entre 5 et 6,5. Cet abaissement de pH n'est pas dû à la solvolysse des lanthanides (courbe 2) et peut donc être attribué à une complexation du lanthanide par le ligand. Néanmoins, l'interprétation des mesures relevées dans cette

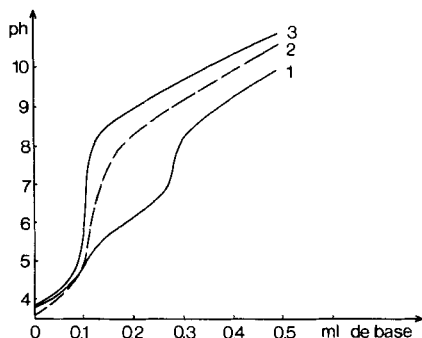


Fig. 4. Dosage par  $\text{Me}_4\text{NOH}$  0,012N dans  $\text{MeOH}$  (0,05M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ) de solutions de (2.1.), de  $\text{Sm}^{3+}$ , et de (2.1.) +  $\text{Sm}^{3+}$ . (1):  $C_{\text{Sm}^{3+}} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{(2.1.)} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . (2):  $C_{\text{Sm}^{3+}} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{(2.1.)} = 0$ . (3):  $C_{\text{Sm}^{3+}} = 0$ ,  $C_{(2.1.)} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

zone de pH après 10 min (mesures «instantanées») à l'aide du programme SCOGS [28] nécessite la prise en compte, pour la convergence des calculs, de deux modèles : les deux modèles ( $\text{LnL}^{3+} + \text{LnLH}^{4+}$ ) ou ( $\text{LnL}^{3+} + \text{Ln}_2\text{L}^{6+}$ ) conduisent à une même valeur de  $\log \beta(\text{LnL}^{3+})$ . Les difficultés d'interprétation des mesures «instantanées» dues à l'existence de deux modèles possibles et à la faible probabilité de présence d'espèces aussi chargées que  $\text{Ln}_2\text{L}^{6+}$  nous a conduits à supposer que l'état d'équilibre n'était pas atteint au bout de 10 min, et à étudier l'évolution, en fonction du temps écoulé après chaque ajout de base, des courbes de titrage et de leur interprétation. Nous avons donc préparé, dans des récipients en Nalgène, une dizaine de solutions de mêmes concentrations en  $\text{HClO}_4$ , ligand et lanthanide, auxquelles étaient ajoutées des quantités différentes de réactif basique, de sorte que le pH soit compris entre 5 et 6,5. Après des temps  $t$  variables, les solutions conservées sous argon dans les récipients clos ont été transférées dans la cellule de mesure en quartz de volume 10 ml, et leur pH a été mesuré. Les résultats ont été interprétés par analyse graphique de la courbe de formation du système, puis affinage à l'aide du programme SCOGS. Il a ainsi été établi que les équilibres n'étaient atteints qu'au bout de 12 jours avec le (2.2.1.) et de 7 jours avec le (2.1.), un seul complexe  $\text{LnL}^{3+}$  étant présent à l'équilibre.

Les constantes de protonation des ligands ont été reportées dans un article précédent, ainsi que la constante d'autoprotolyse du méthanol  $K_W = 10^{-16.7}$  [18].

L'électrode utilisée était une électrode de verre combinée *Beckmann* 39501, dans laquelle le liquide de remplissage standard du compartiment de référence avait été remplacé par une solution 0,09M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  et 0,01M en  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , saturée en  $\text{AgCl}$ . La standardisation de l'électrode de verre a été réalisée avec une solution de pH 2 (0,09M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , 0,01M en  $\text{HClO}_4$  dans le méthanol). Il a été tenu compte des potentiels de jonction par emploi de la formule

$$\text{pH}_{\text{vrai}} = \text{pH}_{1u} + a + b \cdot 10^{-\text{pH}}$$

où les constantes a et b sont déterminées par affichage de  $\text{pH}_{1u} = 2$  pour la solution de pH 2 et lecture du  $\text{pH}_{1u}$  pour une solution de pH 3 (0,099M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  et 0,001M en  $\text{HClO}_4$  dans le méthanol).

Dans le carbonate de propylène. La méthode de compétition avec  $\text{Ag}^+$  a été mise en œuvre à l'aide de la pile électrochimique:

$\text{Ag}_s/\text{AgClO}_4(c_{\text{Ag}}), \text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(c_{\text{Ln}}), \text{Et}_4\text{NClO}_4 \times \text{M} // \text{Et}_4\text{NClO}_4 0,1 \text{M} //$   
 $\text{Et}_4\text{NClO}_4 9 \cdot 10^{-2} \text{M}, \text{AgClO}_4 10^{-2} \text{M} / \text{Ag}_s$   
 avec  $c_{\text{Ag}} \neq c_{\text{Ln}}$ .

Les trifluorométhanesulfonates de lanthanides ont été ajoutés dans la cellule de mesure à la solution de perchlorate d'argent dans le CP. Les équilibres étaient atteints très rapidement, contrairement à la compétition  $\text{H}^+/\text{Ln}^{3+}$  dans  $\text{MeOH}$ , en raison de la très faible solvation des cations dans le CP ne nécessitant pas une désolvation importante préalable à la complexation.

Les mesures ont été interprétées par le programme MINQUAD [29]. La constante de stabilité du complexe  $\text{Ag}(2.2.1.)^+$  avait été déterminée lors d'une précédente étude [19]. Nous avons pour le présent travail, déterminé les constantes de stabilité des complexes de  $\text{Ag}^+$  avec le (2.1.), le 15C5 et le 18C6 (Tableau 1). Les électrodes de mesure et de référence étaient des électrodes d'argent *Tacussel* type Ag 12. La jonction liquide entre les deux cellules en quartz (50 ml) était réalisée à l'aide d'un pont à double fritté. Dans les deux solvants, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre-millivoltmètre *Tacussel* Isis 20.000. La stabilité des mesures a été contrôlée avec un enregistreur *Tacussel* EPL 1. Les solutions titrantes ont été ajoutées avec une burette *Manostat* de 1 ml (ajouts de 0,02 ml). Les dosages ont été effectués sous Ar. Les calculs ont été réalisés sur ordinateur UNIVAC 1110.

**Polarographie.** – L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'un polarographe *Tacussel* PRG 5. Le montage utilisé comportait trois électrodes: une électrode de travail à goutte de mercure, une électrode de référence au calomel saturé et une contre-électrode constituée soit d'un fil de platine pour les solutions aqueuses, soit d'une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  dans  $\text{KCl}$  saturé, isolée des perchlorates afin d'éviter la précipitation de  $\text{KClO}_4$ , pour les solutions dans  $\text{MeOH}$  et le CP.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. I. Popov & J. M. Lehn, 'Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds', G. A. Melson, Ed., Plenum Press, New York, 537, 1979.
- [2] J. M. Lehn & J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6700 (1975).
- [3] F. A. Hart, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik & S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1978, 549.
- [4] J. Burns, *Inorg. Chem.* 1, 3044 (1970).
- [5] M. Ciampolini, F. Dapperto & N. Nardi, *J. Chem. Soc., Dalton* 1979, 974.
- [6] M. E. Hartman, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, G. P. Mose & P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1976, 396.
- [7] J. C. Bünzli, B. Klein & D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta* 44, L147 (1980).
- [8] M. Ciampolini, N. Nardi, R. Cini, S. Mangani & P. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton* 1979, 1983.
- [9] R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christensen & B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8344 (1977).
- [10] J. Massaux, J. F. Desreux, C. Delchambre & G. Duyckaerts, *Inorg. Chem.* 19, 1893 (1980).

- [11] *J. Massaux & J. F. Desreux*, *J. Am. Chem. Soc.* *104*, 2967 (1982).
- [12] *J. H. Burns & C. F. Baes*, *Inorg. Chem.* *20*, 616 (1981).
- [13] *O. A. Gansow, A. R. Kausar, K. M. Triplett, M. J. Weaver & E. L. Yee*, *J. Am. Chem. Soc.* *99*, 7087 (1977).
- [14] *E. L. Yee, O. A. Gansow & M. J. Weaver*, *J. Am. Chem. Soc.* *102*, 2278 (1980).
- [15] *G. Anderegg*, *Helv. Chim. Acta* *64*, 1790 (1981).
- [16] *F. Arnaud, B. Spiess & M. J. Schwing-Weill*, *J. Am. Chem. Soc.* *104*, 5641 (1982).
- [17] *F. Arnaud-Neu, B. Spiess & M. J. Schwing-Weill*, *Helv. Chim. Acta* *60*, 2633 (1977).
- [18] *B. Spiess, F. Arnaud-Neu & M. J. Schwing-Weill*, *Helv. Chim. Acta*, *62*, 1531 (1979).
- [19] *B. Spiess, F. Arnaud-Neu & M. J. Schwing-Weill*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* *17*, 253 (1981).
- [20] *B. Spiess, F. Arnaud-Neu & M. J. Schwing-Weill*, *Helv. Chim. Acta* *63*, 2287 (1980).
- [21] *B. Spiess, D. Martin-Faber, F. Arnaud-Neu & M. J. Schwing-Weill*, *Inorg. Chim. Acta* *54*, L91 (1981).
- [22] *B. G. Cox, J. Garcia-Rosas & H. Schneider*, *J. Am. Chem. Soc.* *103*, 1384 (1981).
- [23] *R. D. Shannon*, *Acta Cryst.* *A32*, 751 (1976).
- [24] *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, *Polarography*, vol. II, Interscience Publishers 1952.
- [25] *B. Gosse & A. Denat*, *Electroanalyt. Chem. and Interfac. Electrochem.* *56*, 5129 (1974).
- [26] *C. O. Ritchie & P. D. Heffley*, *J. Am. Chem. Soc.* *87*, 5402 (1965).
- [27] *A. Seminara & A. Musumeci*, *Inorg. Chim. Acta* *39*, 9 (1980).
- [28] *I. G. Sayce*, *Talanta* *15*, 1397 (1968).
- [29] *A. Sabatini, A. Vacca & P. Gans*, *Talanta* *21*, 53 (1974).