

53. Complexation de l'argent(I) par des tetramines cycliques

par Elisabeth Suet¹⁾, André Laouenan²⁾, Henri Handel* et Robert Guglielmetti³⁾

Laboratoire de Synthèse Organique LA CNRS 322, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue le Gorgeu, F-29283 Brest-Cedex

(21.XII.83)

Complexation of Silver(I) by Cyclic Tetramines

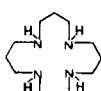
Summary

The nature of Ag(I)-complexes with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (**1**), 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane (**2**), 1,5,10,14-tetraazacyclooctadecane (**3**) and 1,6,11,16-tetraazacycloeicosane (**4**) is studied. The effect of ring size on disproportionation of the Ag(I) cation in the presence of ligand is reported. The stability of Ag(I)-complexes with **3** and **4** in aqueous solution is determined by means of potentiometric titration.

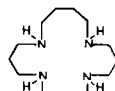
Introduction. – Les tétramines cycliques forment des complexes extrêmement stables avec un grand nombre d'ions, particulièrement ceux des métaux de transition [1]. Parmi ceux-ci, Ag^+ est un cas intéressant. En 1972, *Kestner & Allred* [2] ont observé sa dismutation rapide en métal libre et Ag^{2+} lorsque, en solution dans l'eau, il est mis en présence d'hexaméthyl-5,5,7,12,12,14-tétraaza-1,4,8,11-cyclotétradécane. Parmi les facteurs favorisant la réaction, les auteurs citent la meilleure adaptation de l'ion Ag^{2+} à la cavité du ligand et le fait que cet ion – contrairement à Ag^+ – préfère une tétracoordination plane-carrée. Lors de précédentes études sur l'extraction des ions par des tétramines lipophiles, nous avons aussi observé cette dismutation [3]. Une étude plus complète de ce cas fera l'objet de cet article; nous décrirons le comportement de chacun des quatre macrocycles ci-dessous (*Schéma 1*), vis-à-vis de l'ion Ag^+ , en solution dans l'eau.



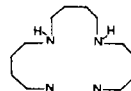
1



2



3



4

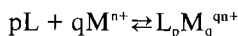
¹⁾ Ce mémoire constitue une partie de la thèse de 3ème cycle de *E. Suet*.

²⁾ Laboratoire de Chimie Analytique, LA CNRS 322, même adresse.

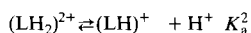
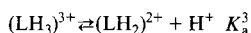
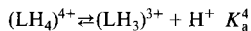
³⁾ Nouvelle adresse: Lab. de Chimie Organique et Bio-Organique, Faculté des Sciences de Luminy, Université d'Aix-Marseille II, F-13288 Marseille.

Les synthèses des macrocycles **1**, **2** [1] et **3** [4] sont connues. Nous avons préparé le composé **4** et utilisé cette molécule tétraprotonée pour des études de complexation de l'ion F^- [5].

Résultats. – Dans le cas général, la complexation d'un cation métallique par un ligand se traduit par l'équilibre:

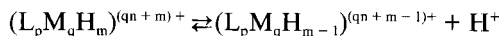


Si le ligand possède des propriétés acidobasiques, il est nécessaire d'introduire les équilibres d'échange de protons se traduisant ici par:



$$\text{avec } K_a^{m+1} = \frac{[LH_m]^{m+} [H^+]}{[LH_{m+1}]^{(m+1)+}}$$

Le métal peut en outre agir avec chacune des formes protonées du ligand en donnant lieu à des équilibres du type:



Protonation des ligands. Les courbes de titrage des ligands par un acide fort (HNO_3) ont été analysées par ordinateur à l'aide d'un programme permettant de minimiser la somme des carrés des résiduels sur l'ensemble de la courbe de titrage:

$$U = \sum_i (pH_{\text{exp}}^i - pH_{\text{cal}}^i)^2$$

Dans tous les cas les écarts entre courbe expérimentale et calculée sont inférieurs à l'erreur expérimentale (0,02 unité de pH). Les mesures ont été effectuées à 20 °C, à force ionique constante (KNO_3 , 0,1M); les activités sont assimilées aux concentrations (coefficient d'activité égal à 1). Le *Tableau I* rassemble les valeurs de pK_a déterminées, ainsi que celles relevées dans la littérature.

Tableau 1. pK_a des tétramines cycliques

Ligand	T [°C]	I [M]	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^3	pK_a^4	réf.
1	25	0,2	11,50	10,30	1,62	0,94	[6]
	25	0,5	11,58	10,62	1,61	2,41	[7]
	20	0,1	10,76	10,18	3,54	2,67	[6]
	20	0,1	11,54	10,53	2,43	1,97	
2	25	0,5	10,85	9,80	7,21	5,69	[6]
	20	0,1	10,77	9,63	6,90	5,38	
3	25	0,5	10,36	9,97	7,00	6,70	[4]
	20	0,1	11,44	10,51	7,27	6,90	
4	20	0,1	11,82	11,38	10,63	8,87	

Les différences observées sont peut-être imputables à la force ionique du milieu, la température ou la nature même du sel de fond. Néanmoins, on constate que, pour chaque ligand, les valeurs de pK_1^1 et pK_2^2 restent proches. Ceci s'expliquerait par le fait qu'un second proton peut toujours se fixer sur un atome d'azote suffisamment éloigné du premier atome protoné; par contre, l'addition d'un troisième et d'un quatrième proton est limitée par les répulsions électrostatiques si la chaîne carbonée n'est pas assez importante [8]. Les courbes de distribution de la figure 1 illustrent pour chaque ligand les domaines d'existence des formes protonées et non protonées.

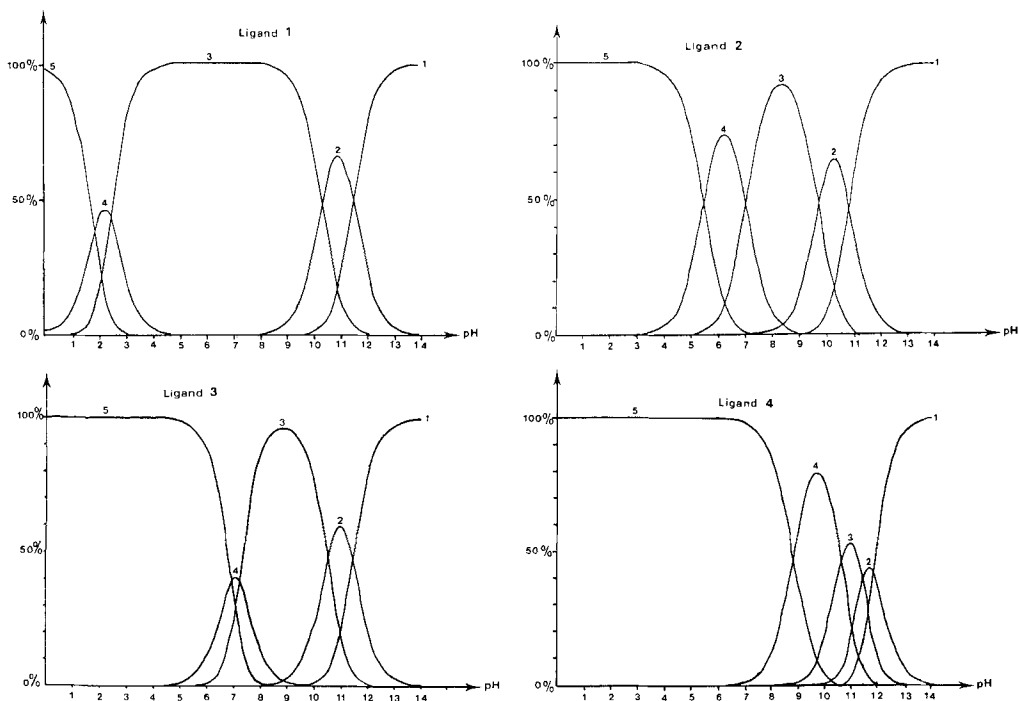
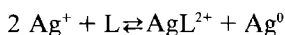


Fig. 1. Courbes de distribution: 1: L; 2: LH⁺; 3: LH₂⁺; 4: LH₃⁺; 5: LH₄⁺

Interaction métal-ligand. Lorsqu'à une solution aqueuse d'ion Ag⁺ (nitrate ou perchlorate) on ajoute du ligand **1** ou **2**, il apparaît immédiatement un miroir d'argent sur les parois en verre du récipient, et la solution présente une couleur orangée, caractéristique des sels d'Ag(II); de plus, un précipité est observé avec le ligand **1**. Par contre, ni le miroir d'argent ni la coloration n'apparaissent avec **3** et **4**; un précipité est toutefois observé avec **3**. Ces premiers résultats suggèrent que seuls les ligands **1** et **2** induisent une dismutation de l'ion Ag⁺ analogue à celle observée par *Kestner & Allred* [2].



Cette hypothèse est confirmée par l'étude RPE des solutions, un signal dû à l'ion Ag²⁺ paramagnétique étant observé uniquement en présence de **1** et **2** (Fig. 2). L'ana-

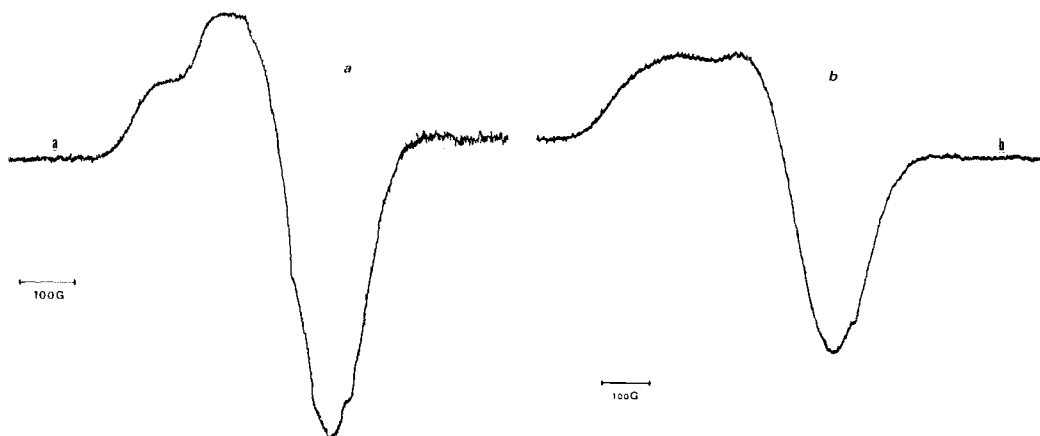


Fig. 2. Spectres RPE des solutions gelées à 130 K dans le méthanol: a) ligand **1**, $g_{\parallel} = 2,13$, $g_{\perp} = 2,04$; b) ligand **2**, $g_{\parallel} = 2,12$, $g_{\perp} = 2,05$.

lyse élémentaire indique également que le précipité obtenu avec **1** est un sel d'Ag(II) (AgLX_2), tandis que le précipité obtenu avec le ligand **3** est un sel d'Ag(I) (AgLX).

L'étude par spectrophotométrie UV/VIS dans l'eau, d'un mélange équimoléculaire (10^{-3}M) de perchlorate d'argent et de ligand fait de même apparaître le comportement différent des macrocycles vis-à-vis d' Ag^+ (Fig. 3 et 4). Avec **1** et **2** (dans la limite de la solubilité) on observe de profondes modifications du spectre d' Ag^+ : disparition de la bande d'absorption à 224 nm et apparition de nouvelles bandes à longueur d'onde plus élevée semblables à celles observées par Kestner & Allred [2]; par contre, avec **3** et **4**, le spectre de l'ion Ag^+ est peu modifié, toutefois, une exaltation de l'absorption à 224 nm est mise en évidence.

Ces résultats indiquent bien qu'en présence de **1** et de **2**, Ag^+ se dismute avec formation d' Ag^{2+} complexé et d' Ag^0 tandis qu'avec les ligands **3** et **4**, l'interaction ion-macro-

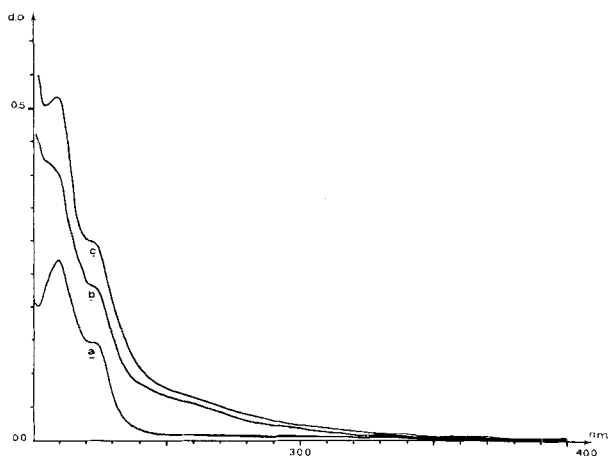


Fig. 3. Ag^+ -étude UV/VIS dans l'eau. a) Seul; b) en présence de **3**; c) en présence de **4**.

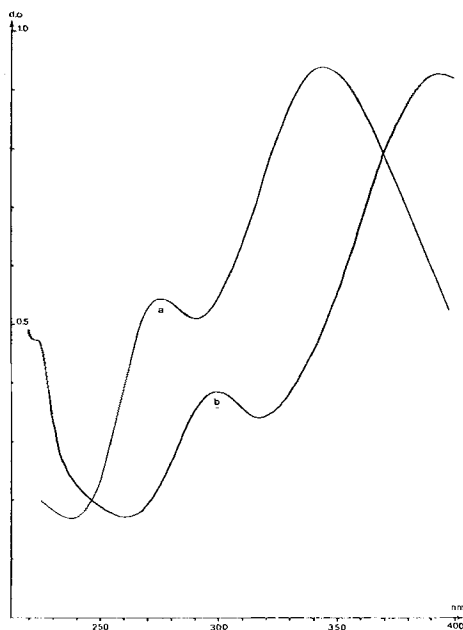
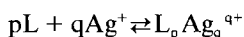


Fig. 4. Ag^{2+} . Etude UV/VIS dans l'eau. a) En présence de 1; b) en présence de 2.

cycle se manifeste comme une simple complexation. Dans ce dernier cas, une étude plus complète a été réalisée par potentiométrie.

Etude potentiométrique des complexes d'Ag(I). En règle générale, les complexes cation métallique divalent-tétraazamacrocycles sont de stoechiométrie 1:1. Cependant, certains travaux [9] mettent en évidence que, dans le cas de la complexation de l'argent monovalent par des polyamines, on ne saurait exclure *a priori* la formation de complexes d'ordre supérieur, protonés ou non, ainsi que d'espèces polynucléaires ou même de complexes hydroxo.

La formation de ces complexes peut être représentée par l'équilibre:



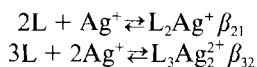
La constante globale de formation du complexe s'exprime (en unité de concentration):

$$\beta_{pq} = \frac{[L_p\text{Ag}_q^{q+}]}{[L]^p[\text{Ag}^+]^q}$$

Le dosage, effectué en versant la solution d' Ag^+ sur le ligand, est suivi par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent (voir *partie expér.*). La courbe de titrage obtenue est analysée à l'aide d'un programme tenant compte des équilibres de protonation du ligand et minimisant le carré des résiduels des $p\text{Ag}$:

$$U = \sum_i (p\text{Ag}_{\text{exp}}^i - p\text{Ag}_{\text{cal}}^i)^2$$

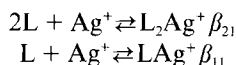
L'allure générale de la courbe de dosage du ligand **3** et l'apparition d'un précipité après la demi-équivalence seulement nous incitent à postuler l'existence d'un complexe 2:1, la microanalyse indiquant que le précipité est du complexe 1:1. Toutefois, ce modèle simple n'est pas satisfaisant, l'écart entre valeurs expérimentales et calculées étant important peu avant la précipitation. Nous avons été conduit à introduire un troisième complexe de stoechiométrie 3:2. L'introduction de formes protonées ou hydroxo des complexes n'apporte pas d'amélioration significative; nous avons donc retenu les équilibres en solution suivants:



avec de plus apparition d'un précipité:



En ce qui concerne le ligand **4**, l'hypothèse de la formation d'un seul complexe 1:1 ne nous a pas permis de retrouver la courbe expérimentale; par contre, le modèle tenant compte d'un second complexe 2:1 justifie pleinement la courbe de titrage. Comme précédemment, l'introduction de la protonation ou de formes hydroxo de ces complexes n'apporte pas d'amélioration significative. Le modèle retenu fait donc intervenir les équilibres suivants:



Les résultats obtenus, en milieu nitrate 0,1 M, à 20 °C, sont résumés dans le *Tableau 2*.

Tableau 2. *Stabilité des complexes en solution*

Ligand	log β_{11}	log β_{32}	log β_{21}
3	a)	16,6	8,0
4	5,7	—	8,3

a) pK_s apparent: 8,0.

La *Fig. 5* représente les proportions des différentes espèces présentes en solution en fonction du rapport L/Ag^+ .

Discussion et conclusion. – Comme nous le rappelions en début de cet article, outre l'affinité du cation pour les hétéroatomes du macrocycle, deux facteurs favorisent la dismutation de l'ion Ag^+ : le fait que les dimensions de la cavité disponible soient en rapport avec le rayon ionique de Ag^{2+} , ce qui est réalisé avec **1** et **2** (*Tableau 3*) et le fait que les azotes du macrocycle puissent adopter une conformation plane carrée, nécessaire à la bonne coordination de l'ion Ag^{2+} , ce qui est possible dans tous les cas.

Par contre, l'examen des modèles moléculaires C.P.K. indique que la cavité des ligands **3** et **4** est nettement trop grande pour Ag^{2+} (*Tableau 3*); ces deux macrocycles

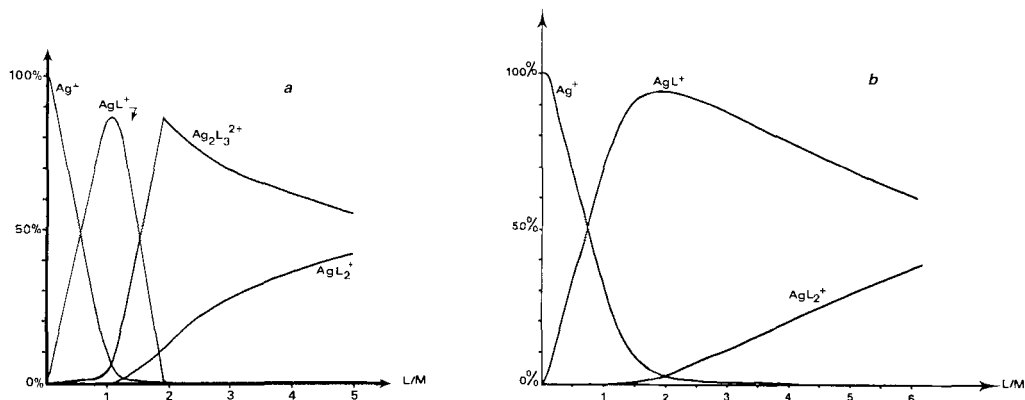

 Fig. 5. Distribution des espèces présentes en solution 10^{-3} M en ligand: a) ligand 3, b) ligand 4

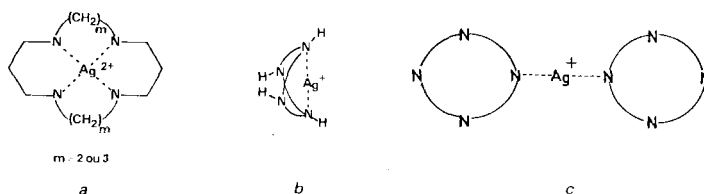
Tableau 3. Estimation des rayons de cavité des ligands (Å), à l'aide de modèles C.P.K.

Ligand	1	2	3	4
Rayon (Å)	0,60 à 75	0,80 à 1,1	1,2 à 1,5	1,8 à 2,4
Rayon ionique	Ag^{2+} : 0,75		Ag^+ : 1,26	

s'adaptent mieux à l'ion Ag^+ pour former un complexe 1:1 dans lequel le métal possède probablement sa dicoordination linéaire. L'examen par IR de la vibration N–H des précipités va dans ce sens: le complexe 1-Ag^{2+} présente une vibration unique à 3240 cm^{-1} , alors qu'on observe un dédoublement de cette bande pour le complexe 3-Ag^+ (3200 et 3280 cm^{-1}).

Nous noterons aussi que $\log \beta_{11}$ du complexe 4-Ag^+ est supérieur – de l'ordre de deux unités – au $\log \beta_{11}$ correspondant normalement à la complexation par des monoamines [9]; de plus le $\log \beta_{11}$ du complexe macrocyclique est supérieur au rapport $\log \beta_{21}/\beta_{11}$, alors que c'est généralement l'inverse pour les monoamines [9]. En ce qui concerne ces dernières, $\log \beta_{11}$ faible et $\log \beta_{11} < \log \beta_{21}/\beta_{11}$, reflètent la grande stabilité du complexe dicoordiné de l'ion Ag^+ . Dans notre cas, cette dicoordination est autorisée dès l'addition d'un seul équivalent de ligand, ce qui se traduit par $\log \beta_{11}$ élevé et justifie que $\log \beta_{11} > \log \beta_{21}/\beta_{11}$.

En outre, les valeurs des $\log \beta_{21}$ relevées pour **3** et **4** diffèrent peu de celles mesurées pour des monoamines aliphatiques, ce qui semble indiquer qu'un seul azote par ligand participe à la formation du complexe 2:1.



Partie expérimentale

Les spectres RPE ont été enregistrés avec un appareil *Jeol FE 3X*. Les spectres UV/VIS avec un *Varian Cary 219*.

La synthèse des ligands **2**, **3** et **4** a été décrite précédemment [5]. Le ligand **1** (*Ventron*) a été recristallisé dans l'acétonitrile. Les sels minéraux (*Fluka, puriss p.a.*) sont utilisés sans purification ultérieure après avoir été séchés (AgNO_3). L'acide HNO_3 obtenu par dilution d'une solution commerciale, a été titré par une solution Titrisol de KOH (*Merck, p.a.*). Toutes les mesures ont été effectuées à force ionique constante 0,1M, utilisant KNO_3 comme électrolyte indifférent. L'eau a été purifiée par filtration et osmose inverse à l'aide d'un appareil *Millipore Milli-RO4*, puis déminéralisée à l'aide du système *Milli-Q de Millipore*.

Potentiométrie. Les constantes de protonation des ligands ont été déterminées en mesurant les valeurs de $-\log[\text{H}^+]$, en neutralisant par HNO_3 0,17M une solution de ligand 10^{-2}M . Les constantes de formation des complexes ont été déterminées en mesurant les concentrations en Ag^+ en versant une solution de nitrate d'argent 10^{-2}M sur une solution $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en ligand.

Les valeurs de $-\log[\text{H}^+]$ ont été mesurées en utilisant une électrode combinée *Orion 91.15*. Les concentrations en Ag^+ sont déterminées à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence au sulfate de mercure.

Les réactifs ont été additionnés à l'aide d'une microburette à piston *Multi-Dosimat E415* graduée au centième de millilitre. Les mesures pH-métriques et potentiométriques ont été obtenues à l'aide d'un pH-mètre-millivoltmètre *Orion Model 811*.

Analyse des résultats. De nombreux programmes de calcul ont été publiés [10]. Celui que nous avons utilisé se distingue principalement par les caractéristiques suivantes [11]: a) il est écrit en BASIC, langage largement répandu, et permet donc d'exploiter les possibilités des microordinateurs disponibles actuellement (par exemple TRS-80); b) l'introduction de la méthode de *Marquardt* [12], représente un progrès sensible par rapport à la méthode de *Newton-Raphson*, utilisée dans d'autres programmes tel *SCOGS* [13]. Ainsi, nous n'avons jamais observé d'absence de convergence, même quand nos estimations initiales n'étaient pas très bonnes; c) il permet de définir au moment de l'exécution le choix des paramètres ajustables, chaque paramètre pouvant être ajusté ou maintenu constant si nécessaire. Ceci permet de prendre en compte d'éventuelles erreurs systématiques, comme le préconisent *Ingri & Sillen* [14].

Ce programme restitue les courbes de neutralisation $-\log[\text{H}^+] = f(v)$ et $-\log[\text{Ag}^+] = f(v)$, v étant le volume d'acide ou de solution d' Ag^+ ajouté.

Complexe 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-perchlorate d'argent. Le ligand (5 mmol) est ajouté à une solution de perchlorate d'argent (10 mmol) dans 100 ml d'eau. On observe l'apparition d'une couleur orangée ainsi que la formation d'un dépôt d'argent métallique sur les parois du bécher. Après agitation pendant 1 h, la solution est filtrée, acidifiée par HClO_4 et concentrée. Le précipité est collecté, lavé au THF puis séché sous vide. Analyse calc. pour $\text{Ag}(\text{I})(\text{ClO}_4)_2$: C 23,57, H 4,71, N 10,99, Cl 13,74, Ag 21,17; tr.: C 23,57, H 4,78, N 10,97, Cl 13,95, Ag 21,19.

Complexe 1,5,10,14-tétraazaocadécane-perchlorate d'argent. Le ligand **3** (256 mg, 1 mmol) est ajouté à une solution de perchlorate d'argent (420 mg, 2 mmol) dans 20 ml d'eau. Après agitation pendant 1 h, on n'observe aucun dépôt d'argent métallique ni de coloration orange. Le précipité rose formé est filtré sur micropore et séché sous vide après avoir été lavé abondamment au THF. Analyse calc. pour $\text{Ag}(\text{3})(\text{ClO}_4)$: C 36,24, H 6,90, N 12,08, Cl 7,66, Ag 23,30; tr.: C 36,56, H 6,99, N 12,06, Cl 7,81, Ag 23,38.

REFERENCES

- [1] 'Coordination chemistry of Macrocyclic Compounds', ed. A. Melson, Plenum, New York 1979.
- [2] *M.O. Kestner & A.L. Allred*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7189 (1972).
- [3] *H. Handel, F.R. Muller & R. Guglielmetti*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 514 (1983).
- [4] *E. Kimura, M. Kodama & T. Yatsuami*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3182 (1982).
- [5] *E. Suet & H. Handel*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 645 (1984).
- [6] *A.F. Leugger, L. Hertli & T.A. Kaden*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2296 (1978).
- [7] *M. Micheloni, A. Sabatini & P. Paoletti*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 828.
- [8] *M. Bartolini, A. Bianchi, M. Micheloni & P. Paoletti*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1345.
- [9] *J. Yperman, J. Mullens, J.P. François & L.C. Van Poucke*, *Inorg. Chem.* **22**, 1361 (1983).
- [10] *F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti & R.J. Whewell*, *J. Inorg. Nucl. chem.* **33**, 2051 (1971).
- [11] *A. Laouenan*, à paraître.
- [12] *D.W. Marquardt*, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [13] *I.G. Sayce*, *Talanta* **15**, 1397 (1968).
- [14] *N. Ingri & L.G. Sillen*, *Acta Chem. Scand.* **16**, 173 (1962).