

51. Nature et stabilité des complexes métalliques de cryptands dinucléants en solution

I. Polyazapolyoxa macrotricycle cylindrique et monocycle constitutif

par Françoise Arnaud-Neu, Maria Sanchez, Raïda Yahya et Marie-José Schwing-Weill*

Laboratoire de Chimie-Physique, Unité Associée au CNRS N° 405, ENSCS, 1, rue Blaise Pascal,
F-67000 Strasbourg

et Jean-Marie Lehn

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Unité Associée au CNRS N° 422, Institut Le Bel, rue Blaise Pascal,
F-67000 Strasbourg

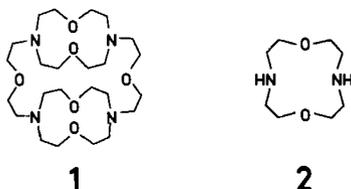
(19.XI.84)

Nature and Stability of Some Metallic Complexes of Dinucleating Cryptands in Solution. I. A Polyazapolyoxa Cylindrical Macrotricycle and its Monocyclic Subunit

pH-metry and UV spectrophotometry were used to study the complexing properties of the cylindrical macrotricycle, 1,7,13,19-tetraaza-4,16-dioxa-10,22,27,32-tetraoxatricyclo[17.5.5.5]tetraatriacontane (**1**) and of its constitutive monocyclic subunit, 1,7-diaza-4,10-dioxacyclododecane (**2**) with some transition and heavy metal cations (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+), in aqueous medium 0.1M Et_4NClO_4 , at 25°. The protonation constants of the ligands as well as the nature and the stabilities of the complexes formed in the pH-regions studied were determined. The tricycle **1** only formed dinuclear M_2L complexes with Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ag^+ , accompanied in the latter case by a protonated mononuclear MLH species, and with Cu^{2+} and Zn^{2+} at high pH-values by dinuclear hydroxo complexes. Only mononuclear complexes were evidenced with the other cations, ML being accompanied either by protonated or hydroxy mononuclear species. The mononuclear complexes of **1**, when they existed, were more stable than the corresponding complexes of **2**, except for cobalt which formed complexes of comparable stability with both ligands. In the other cases (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+), the stability differences between the complexes of **1** and **2** increased with the size of the cation.

Introduction. – De nombreux cryptands macrocycliques mono- et polycycliques susceptibles de former des complexes dinucléaires ont été synthétisés récemment par *Lehn et al.* [1], et les propriétés de certains de leurs complexes dimétalliques ont été étudiées principalement, à l'état solide par radiocristallographie, et en solution par RMN, RPE et voltammétrie cyclique. Les seules études systématiques de la nature et de la stabilité des complexes de ces ligands avec des cations de transition publiées à ce jour concernent les bicycle et monocycle dinucléants communément appelés bis-tren [2], et bis-dien [3], dont les propriétés complexantes en solution ont été comparées par les auteurs à celles des sous-unités constitutives, le ligand tripode tren, et le dien.

Les complexes dimétalliques d'inclusion des macrocycles dinucléants suscitent un grand intérêt en tant que catalyseurs et modèles simples de métalloprotéines: nous nous sommes donc fixé comme objectif de déterminer la nature et la stabilité des complexes formés en solution par certains de ces ligands avec des cations de transition et de métaux lourds. Nous présentons dans ce premier article les résultats de notre étude potentiométrique et spectrophotométrique de la complexation des cations Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,



Pb²⁺ et Ag⁺ par les ligands tétraaza-1,7,13,19-dioxa-4,16-tétraoxa-10,22,27,32-tricyclo[17.5.5.5]tétratriacontane (**1** noté (N₂O₂)₂O₂) et sa sous-unité monocyclique constitutive, diaza-1,7-dioxa-4,10-cyclododécane (**2** notée N₂O₂, ou (1.1) en notation habituelle des cryptands). L'étude a été réalisée en milieu aqueux (Et₄NClO₄ 0,1M) à 25°.

Le [3]-cryptand **1** peut former des complexes d'inclusion mononucléaires 1:1 avec les cations alcalins, alcalino-terreux, l'argent, le thallium (I), le plomb et le lanthane, et dinucléaire 2:1 avec l'argent, tous mis en évidence par ¹H- et ¹³C-RMN [4–7]. Dans les complexes mononucléaires, le cation peut être situé symétriquement dans la cavité centrale, pour les plus volumineux (Cs⁺), ou asymétriquement dans l'une des cavités latérales (Fig. 1) avec dans ce cas un échange rapide du cation entre les deux cavités (alcalins,

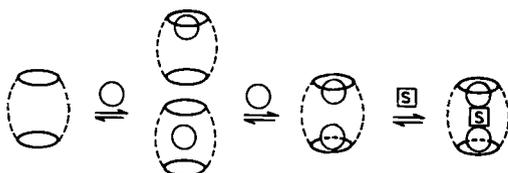


Fig. 1. Représentation schématique des équilibres de formation des cryptates mononucléaires et dinucléaires d'un tricyclic cylindrique et d'un complexe en cascade résultant de l'inclusion d'un substrat S entre les deux cations du complexe dinucléaire

alcalino-terreux) [7]. Un sel complexe dinucléaire de l'argent (N₂O₂)₂O₂, 3AgNO₃ a été isolé, et son étude structurale montre qu'il comporte bien un cation complexe [2Ag⁺ < **1**], dans lequel les deux cations argent sont localisés à l'intérieur de la cavité centrale, à une distance de 3,88 Å l'un de l'autre [8], sans interaction décelable. Chaque Ag⁺ est lié à cinq hétéroatomes du tricyclic (les quatre hétéroatomes N et O d'un motif monocyclique N₂O₂ et un atome d'oxygène d'une des chaînes latérales) et à un atome d'oxygène du contre-anion [Ag(NO₃)₃]²⁻. Un complexe dinucléaire du Cu(II), [2Cu²⁺ < **1**] a également été isolé [9] et l'étude de ses propriétés magnétiques et électrochimiques a montré que les deux cations métalliques y sont quasi-indépendants [1] [10].

Protonation des ligands. – Les logarithmes des constantes apparentes successives de protonation K_n des ligands L (= **1** et **2**) selon les équilibres LH_{n-1}⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ + H⁺ ⇌ LH_nⁿ⁺ sont données dans le Tableau 1. Ces valeurs ont été calculées à partir de séries de dosages,

Tableau 1. Logarithmes des constantes apparentes successives de protonation K_n des ligands à 25°. Les précisions indiquées sont les intervalles de confiance à 95% de la moyenne des résultats correspondant à l'analyse d'échantillons différents

n	1 a)	2 a)	b)
1	10,17 ± 0,23	9,39 ± 0,02	9,53
2	8,41 ± 0,34	7,74 ± 0,04	7,65
3	6,73 ± 0,78		
4	4,06 ± 1,26		

a) Ce travail: milieu Et₄NClO₄ 0,1M.

b) [13]: milieu Et₄NClO₄ 0,1M.

directs et indirects, d'échantillons différents, et du traitement par les programmes SCOGS [11] et MINQUAD [12] d'un minimum de 30 points expérimentaux pour chaque dosage. Les écarts-types sur les logarithmes des constantes globales β_n sont, pour chaque dosage, inférieurs à 0,02 pour $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ et 0,06 pour β_4 . Alors que les écarts respectifs entre les trois premières constantes de protonation de **1** sont semblables ($\log K_1 - \log K_2 = 1,76$; $\log K_2 - \log K_3 = 1,68$) et comparables à l'écart $\log K_1 - \log K_2$ observé pour le monocycle (1,65), la quatrième constante K_4 est remarquablement basse ($\log K_3 - \log K_4 = 2,67$).

En ce qui concerne **2** nos valeurs sont en accord satisfaisant avec celles précédemment déterminées par *Luboch et al.* [13] dans le même milieu. L'écart $\log K_1 - \log K_2$ est plus grand pour le (1.1) que pour le (2.1) et le (2.2) [14], (respectivement 1,65, 0,72 et 1,18): la répulsion électrostatique entre les deux protons est plus importante dans le cycle à douze chaînons que dans les deux monocycles de cavité plus grande.

Complexation. – Résultats. Les complexes formés avec Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ et Pb^{2+} ont été étudiés par pH-métrie dans tous les cas, et par spectrophotométrie multi-longueur d'onde avec Cu^{2+} et Pb^{2+} dans le cas du tricycle. Les solutions étudiées avaient une concentration analytique en ligand (C_L) de $5 \cdot 10^{-4}$ ou 10^{-4} M pour **1** et de 10^{-3} M pour **2**. C_M désignant la concentration analytique en cation métallique, les rapports

Tableau 2. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes de **1** identifiés dans les zones de pH exploitées. R = composition C_M/C_L des solutions étudiées; N = nombre total de données expérimentales exploitées. Milieu Et_4NClO_4 , 0,1 M à 25°.

Cations ($\log \beta_{10-1}$) ^{a)}	R	pH	N	Complexes	$\log \beta_{xyz} \pm 2\sigma$
Cu^{2+} (- 7,97)	0,5	6,7-7,5	157	M_2L	$13,93 \pm 0,36^b)$ ($13,93 \pm 0,24^c)$
	1	5,6-6,9		$\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$	$0,14 \pm 0,39^b)$ ($0,16 \pm 0,67^c)$
	2	5,3-6,8		M_2LOH	$7,16 \pm 0,61^b)$ ($6,46 \pm 0,63^c)$
Co^{2+} (- 9,30)	1	7,4-8,6	30	ML	$5,61 \pm 0,03$
	2	7,1-8,5		MLOH	$- 3,78 \pm 0,15$
Zn^{2+} (- 9,50)	1	6,8-8,3	38	M_2L	$9,33 \pm 0,10$
	2	6,8-8,0		$\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$	$- 6,34 \pm 0,07$
Cd^{2+} (- 9,00)	1	5,9-7,6	30	ML	$8,84 \pm 0,01$
	2	5,7-7,0		MLH	$15,43 \pm 0,03$
Ag^+ (- 11,00)	0,5	5,7-6,5	78	MLH	$16,29 \pm 0,02$
	1	5,5-7,9		M_2L	$13,54 \pm 0,06$
	2	5,7-6,7			
Pb^{2+} (- 7,80)	3	5,3-6,8			
	0,5	5,7-7,3	38	ML	$10,57 \pm 0,05$ ($11,3 \pm 0,1^d)$
	1	5,4-7,7		MLH	$17,31 \pm 0,02$ ($17,2 \pm 0,2^d)$
2	5,3-8,3	MLOH		$2,19 \pm 0,04$ ($4,1 \pm 0,4^d)$	

^{a)} [16].

^{b) c)} Moyenne arithmétique des résultats de 7 dosages (b) et de 5 séries de mesures (c); la précision indiquée correspond à l'écart-type sur la moyenne. La précision $\pm 2\sigma$ sur les résultats de chaque dosage ou série de mesure est de l'ordre de 0,05 (potentiométrie) et 0,2 (spectrophotométrie).

^{d)} mesures effectuées jusqu'à pH 6,5 seulement.

Tableau 3. Logarithmes des constantes globales de stabilité des complexes de **2** formés dans les zones de pH exploitées. R = composition C_M/C_L des solutions étudiées; N = nombre total de données expérimentales exploitées. Milieu Et₄NClO₄, 0,1M, à 25°.

Cations	R	pH	N	Complexes	log β _{xyz} ± 2σ	
					ce travail	réf. [12]
Cu ²⁺	1	5,4–8,2}	37	ML	7,92 ± 0,02	8,16 ± 0,11
	0,5	6,2–7,1}		MLOH	0,23 ± 0,04	
Co ²⁺	1	6,4–7,5}	113	ML	6,01 ± 0,02	5,76 ± 0,10
	0,5	5,9–9,2}		MLOH	– 4,3 ± 0,7	
	0,33	6,2–9,3}		MLOH	– 1,3 ± 0,6	
Ni ^{2+ a)}	1	5,7–6,8}	29	ML	6,73 ± 0,05	5,91 ± 0,40
	0,5	5,7–7,4}		MLOH	– 1,3 ± 0,6	
Zn ²⁺	1	6,2–6,9}	43	ML	6,51 ± 0,06	6,22 ± 0,07
	0,5	7,0–8,8}		MLOH	– 2,1 ± 0,2	
Cd ²⁺	1	6,2–7,3}	25	ML	6,55 ± 0,08	
	0,5	6,2–6,6}		MLOH	– 1,1 ± 0,2	
				ou ML ₂	12,00 ± 0,04	
Pb ²⁺	1	6,1–7,2}	35	ML	6,37 ± 0,02	
	0,5	6,4–8,8}		MLOH	– 2,9 ± 0,2	
Ag ⁺	1	6,8–8,8}	81	ML	4,65 ± 0,02	
	0,5	6,7–8,8}		MLH	12,0 ± 0,1	

a) Existence d'une cinétique lente de complexation: valeurs de pH relevées 90 min après chaque ajout de base; log β₁₀₋₁ = – 9,30 [16].

R = C_M/C_L égaux à 1 et 2 ont été réalisés pour l'étude de tous les complexes de **1**, 1 et 0,5 pour celle des complexes de **2**.

Les Tableaux 2 et 3 réunissent les logarithmes des constantes de formation apparentes globales β_{xyz} des espèces formées avec les ligands **1** et **2** respectivement, selon les équilibres:



et identifiées dans la zone de pH exploitée.

Les espèces hydroxydées sont caractérisées par les constantes β_{xy-z} relatives aux équilibres



Les valeurs des constantes obtenues par spectrophotométrie sont indiquées entre parenthèses. Les programmes SCOGS [11] et MINQUAD [12], ont été utilisés pour l'exploitation des mesures pH-métriques, et le programme LETAGROP-SPEFO [15] pour celle des mesures spectrophotométriques. L'hydrolyse des cations a toujours été prise en compte: les valeurs de log β₁₀₋₁ utilisées pour les calculs sont rassemblées dans le Tableau 2 [16].

Avec tous les cations étudiés, la mise à l'équilibre des solutions après chaque ajout de base est presque instantanée: le pH – enregistré en fonction du temps – était stable pendant plus d'une demi-heure et, pour les complexes du cuivre et du plomb, les spectres d'absorption restaient inchangés après 24 h. Une cinétique lente, se traduisant par une baisse de pH due vraisemblablement à des phénomènes lents de précipitation, commence généralement à se manifester en milieu basique (pH ≈ 8): les valeurs correspondantes de pH ont été exclues des calculs, ce qui a limité l'étendue des zones de pH exploitables.

Dans le cas du nickel, la mise à l'équilibre lente des solutions des complexes du monocycle a nécessité 30 min d'attente après chaque ajout de base pour qu'un relevé de pH stable soit possible. Avec **1**, la cinétique de complexation était si lente que la courbe de titrage établie point par point, après 48 heures de mise à l'équilibre des solutions selon une méthode décrite précédemment [17], restait encore inexploitable. L'interprétation des données expérimentales concernant les complexes de **1** s'est avérée parfois délicate, plusieurs modèles de constitution des solutions paraissant *a priori* convenir également bien pour chaque titrage. Cette indétermination résultant du nombre élevé de complexes envisageables, de leur stabilité relativement faible et de la limitation de la zone de pH exploitable, a été levée dans la plupart des cas en ne retenant que le modèle qui, pour un nombre minimum d'espèces, a conduit par un affinement *simultané* de tous les titrages, aux meilleurs écarts-type sur les constantes et sur les grandeurs minimisées, quel que soit le programme d'affinement utilisé. Par ailleurs, quand une étude spectrophotométrique a pu être réalisée, l'accord entre les résultats potentiométriques et spectrophotométriques, ainsi que la reproductibilité et la vraisemblance des spectres électroniques calculés pour chaque espèce, ont constitué des critères de choix supplémentaires.

Ainsi, pour les complexes du cuivre avec **1**, l'analyse numérique du rang de la matrice des densités optiques de 25 solutions (pH: 5,7–7,3) à 10 longueurs d'onde (250–340 nm) par la méthode de *Hugus* et *El Awady* [18] indique qu'il faut considérer un minimum de deux complexes pour interpréter l'ensemble des spectres expérimentaux. Le modèle $(\text{Cu}_2\text{L}^{4+} + \text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2^{2+})$ satisfait le mieux à l'ensemble des critères de choix énoncés plus haut, mais on ne peut pas rejeter avec certitude le modèle $(\text{Cu}_2\text{L}^{4+} + \text{Cu}_2\text{LOH}^{3+})$ un peu moins satisfaisant. La prise en compte simultanée des trois complexes Cu_2L^{4+} , $\text{Cu}_2\text{LOH}^{3+}$ et $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2^{2+}$ n'améliore pas la précision de l'affinement par rapport aux modèles à deux complexes, et conduit aux mêmes constantes de stabilité que chacun des modèles à deux complexes. Les spectres d'absorption calculés de Cu_2L^{4+} et $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2^{2+}$ représentés sur la *Fig. 2* montrent que la formation du complexe hydroxydé s'accompagne d'un déplacement hypsochrome du maximum d'adsorption du Cu_2L^{4+} . Notre interprétation est en accord avec les résultats de *Saad* et *Albrecht-Gary* [19] qui ont observé un effet hypsochrome semblable lors de l'hydroxydation du complexe du Cu(II) avec **2** dans l'eau. D'autre part, ces auteurs [19], par leurs premiers résultats cinétiques, n'ont pu mettre en évidence la formation à l'équilibre d'un complexe mononucléaire de **1** dans l'eau.

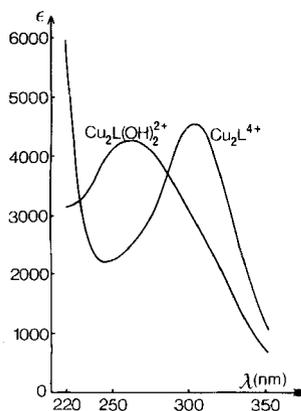


Fig. 2. Spectres électroniques calculés des complexes cuivriques de **1**, dans la meilleure des hypothèses à deux complexes. Cu_2L^{4+} : $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 4500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 4200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

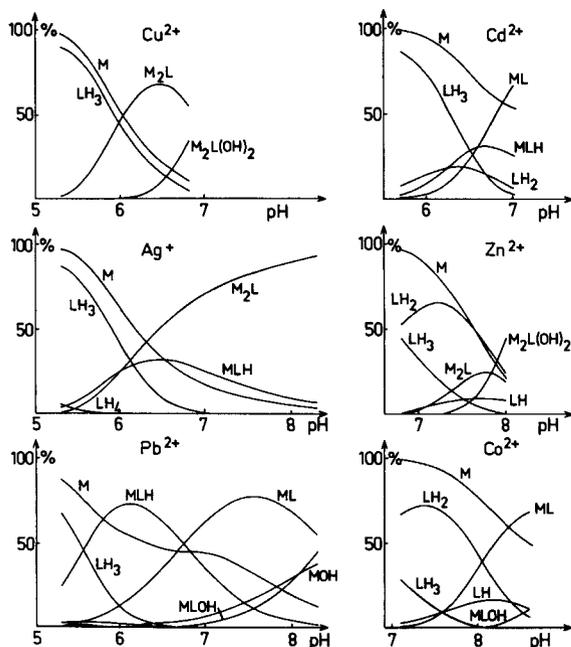


Fig. 3. Courbes de formation des complexes de 1 représentant le pourcentage de ligand engagé dans chaque espèce par rapport à la concentration analytique en ligand (C_L) en fonction de pH. M représente le pourcentage du cation libre par rapport au métal total (C_M). $R = 2$; $C_L \approx 5 \cdot 10^{-4} M$.

Discussion. Pour simplifier l'écriture, les charges portées par les divers ions en solution sont omises dans la suite de la discussion, comme dans les Tableaux 2 et 3, sauf en ce qui concerne H^+ et OH^- .

Le Tableau 2 montre que des complexes dinucléaires M_2L du tricycle ($L = 1$) n'ont été identifiés qu'avec le cuivre, le zinc et l'argent. Les courbes de formation des complexes, représentées sur la Fig. 3 pour $R = 2$ et $C_L = 5 \cdot 10^{-4} M$ mettent bien en évidence le fait que dans ces cas M_2L est l'espèce majoritaire en solution, dans une large zone de pH. Aucun complexe mononucléaire du cuivre ou du zinc n'a été identifié avec certitude, par contre, aux valeurs élevées de pH, on observe un début de formation de complexes dinucléaires hydroxydés de ces cations. Le tricycle forme avec l'argent un complexe mononucléaire protoné, présent sur toute la gamme de pH explorée, mais en très faibles proportions; la formation de Ag_2L est totale au-delà de pH 8,2.

Dans les cas où ne se forment pas de complexes dinucléaires, des complexes mononucléaires ML ont été mis en évidence (Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Avec le cadmium et le plomb, un complexe mononucléaire protoné MLH accompagne ML et constitue l'espèce majoritaire dans les milieux les plus acides ($pH < 6,5$). Pour le monocycle, des complexes ML ($L = 2$) ont été identifiés dans tous les cas, accompagnés d'espèces monohydroxydées MLOH. Les constantes de stabilité déterminées dans ce travail diffèrent quelque peu (de 0,3 unités log en général et de 0,6 pour le nickel) de celles déterminées par Luboch *et al.* pour les complexes 1:1 du cobalt, du nickel, du cuivre et du zinc [13]. Ces différences sont imputables aux écarts sur les constantes de protonation du ligand (Tableau 1) et au fait que ces auteurs n'ont interprété leurs résultats qu'en fonction de ML (MLOH ne s'imposant vraiment qu'en présence d'un excès de ligand par rapport au cation métallique) et ne semblent pas avoir tenu compte de l'existence d'une cinétique lente de complexation avec

le nickel (*Tableau 3*). Les stabilités des complexes déterminées dans ce travail sont conformes à la règle d'*Irving-Williams*.

Complexes mononucléaires. – Les complexes ML du tricycle ($L = 1$) identifiés ici sont d'autant plus stables que le rayon ionique du cation est plus grand, suivant l'ordre $\text{Co}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Une corrélation similaire entre la taille du cation et la stabilité des complexes 1:1 de **1** a été établie pour les alcalino-terreux [6].

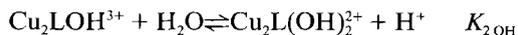
Les complexes mononucléaires ML ou MLH de **1** avec le cadmium, le plomb et l'argent sont plus stables que ceux de **2**, les différences de stabilité étant, pour ML, de l'ordre de 2 unités log avec Cd^{2+} et 4 avec Pb^{2+} et, pour MLH, de 4 unités log avec Ag^+ . Le cobalt, par contre, forme avec les deux ligands des complexes ML de stabilités comparables. Ces résultats s'interprètent en admettant que le cobalt, de petite taille, se trouve localisé dans la cavité centrale du tricycle, proche de l'un des monocycles, et lié aux hétéroatomes de ce seul monocycle; par contre, plus le rayon du cation augmente, plus ce dernier se trouve repoussé vers l'intérieur de la cavité centrale du tricycle et en mesure de se coordonner facilement avec les hétéroatomes O des chaînes latérales et/ou les hétéroatomes de deuxième monocycle. Cette interprétation est en accord avec les conclusions établies à propos de la complexation des alcalino-terreux par le tricycle **1** sur la base de résultats de ^1H - et ^{13}C -RMN [7]: les complexes 1:1 sont asymétriques et l'enthalpie libre d'activation du processus d'échange intramoléculaire du cation entre les deux sites de complexation monocycliques est d'autant plus faible que le cation est plus gros.

Rappelons que, à l'encontre du tricycle cylindrique **1**, le ligand dinucléant macrobicyclic bis-tren forme des complexes mononucléaires moins stables que ceux de la sous-unité constitutive tripode tren [2].

Complexes dinucléaires. – Les complexes dinucléaires M_2L ($L = 1$) du cuivre et du zinc sont beaucoup moins stables que ceux du bis-tren [2] et du bis-dien [3] (log β_{210} respectivement 13,9 et 9,3 pour **1**, 29,2 et 18,2 pour le bis-tren, 27,3 et 14,9 pour le bis-dien). Avec les trois ligands, les complexes du cuivre sont nettement plus stables que ceux du zinc. Le bis-tren et le bis-dien sont cependant beaucoup plus sélectifs pour le cuivre que le tricycle **1**. Les complexes du cuivre et de l'argent avec **1** ont des stabilités comparables; la valeur de log β_{210} déterminée dans le présent travail pour l'argent est conforme à la valeur approximative annoncée antérieurement ($> 13,1$ [6]). Aucun complexe dinucléaire de **1** avec les alcalino-terreux n'a été identifié en solution aqueuse par pH-métrie [6]. Des complexes dinucléaires monohydroxydés $\text{Cu}_2\text{LOH}^{3+}$ dans lesquels OH^- assure un pontage entre les deux cations cuivriques complexés pour donner un complexe du type cascade $[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cu} \subset \text{L}]^{3+}$ ont été mis en évidence avec le bis-tren [2], le bis-dien [3], et avec des macromonocycles à hétéroatomes N et O [20], [21]. L'examen des constantes étagées $K_{1\text{OH}}$ et $K_{2\text{OH}}$ de formation des complexes dinucléaires mono et dihydroxydés selon les équilibres



et



peut permettre de différencier les deux groupements OH^- . Pour le bis-tren par exemple, $\text{p}K_{1\text{OH}} = 4,8$ et $\text{p}K_{2\text{OH}} = 8,8$; la valeur exceptionnellement basse de $\text{p}K_{1\text{OH}}$ traduit le fait que le premier OH^- fixé, en interaction avec les deux cations métalliques, est fortement lié dans le complexe. En admettant pour **1**, la formation simultanée des deux complexes

dinucléaires mono et dihydroxydés (*Tableau 2*), on calcule $pK_{1OH} = pK_{2OH} = 7$. L'identité des valeurs des deux pK suggère une équivalence des deux OH^- qui seraient liés chacun à l'un des sites métalliques indépendants, comme le groupement hydroxyde fixé sur le complexe 1:1 du monocycle. En effet, pK_{OH} défini pour l'équilibre



($L = 2$) et calculé à partir des valeurs du *Tableau 3* est égal à 7,7. Cette identité des deux OH^- expliquerait que seule l'espèce dihydroxydée soit détectée. Néanmoins, seule une étude par RPE des solutions basiques du complexe dinucléaire du tricycle ou la détermination de la structure du complexe dihydroxydé par RX permettrait de confirmer ou d'infirmer cette conclusion.

Partie expérimentale

Les ligands synthétisés au Laboratoire de Chimie Organique Physique, ont été conservés à l'obscurité, à 5°, pour éviter toute dégradation.

Les solutions stock de cations métalliques ont été préparées par dissolution dans l'eau distillée bouillie des hydrates des perchlorates commerciaux ($Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Alfa-Ventron, p.a.*), $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Fluka, purum*), $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Koch Light, puriss.*), $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Alfa-Ventron, p.a.*), $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Alfa-Ventron, p.a.*), $AgClO_4 \cdot H_2O$ (*Fluka, puriss.*). La solution de perchlorate de plomb a été préparée par attaque de l'oxyde métallique (RP) avec une quantité substoechiométrique de $HClO_4$, puis filtration de l'excès d'oxyde. Les solutions stock ont été dosées par complexométrie avec l'EDTA, sauf pour l'argent, dosé par gravimétrie sous forme de $AgCl$. Le Et_4NClO_4 (*Eastman Kodak*) a été lavé à l'acétone, recristallisé deux fois dans l'eau et séché sous vide à 100° pendant 24 h.

Les solutions de macrocycles ont été préparées en diluant une quantité pesée de ligand dans un excès de $HClO_4$ 0,1M (*Prolabo*). La solution ainsi obtenue a été soumise à un barbotage d'argon, sous agitation, pendant 15 min, pour éliminer toute trace de CO_2 , puis diluée à la concentration désirée par de l'eau distillée bouillie, après addition de la quantité de Et_4NClO_4 nécessaire pour ajuster la force ionique à 0,1M. Les constantes de protonation des ligands ont été déterminées par titrage de 10 ml de ces solutions par une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (*Merck*, solution à 10% pour polarographie), diluée à une concentration telle que l'ajout total de base soit inférieur à 1 ml, et préalablement titrée par le phtalate acide de potassium. La base a été ajoutée par fractions de 0,01 ou 0,02 ml, à l'aide d'une microburette *Manostat*. Les constantes de stabilité des complexes ont été déterminées selon un procédé identique, par titrage de 10 ml de la solution de macrocycle additionnés de 0,1 à 0,2 ml de solution stock de sel métallique.

Les dosages pH-métriques ont été réalisés à l'aide d'une électrode de verre combinée haute alcalinité (*Beckman* référence 39501 ou *Ingold* référence U402/K7), reliée à un pH-mètre millivoltmètre *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 0,09M en Et_4NClO_4 et 0,01M en Et_4NCl saturée en $AgCl$. Les corrections de potentiel de jonction, qui varient exponentiellement en fonction du pH [22] ont été effectuées par application de la relation

$$pH_{vrai} = pH_{mes.} + a + b \cdot 10^{-pH}$$

où a et b sont des constantes déterminées par standardisation à l'aide d'une solution de $pH_{vrai} = 2$ (0,01M $HClO_4$, 0,09M $NaClO_4$), et lecture du pH pour une solution de $pH_{vrai} = 3$ (0,001M $HClO_4$, 0,099M $NaClO_4$). La valeur $10^{-13,78}$ du produit ionique apparent de l'eau, à 25°, en milieu Et_4NClO_4 $10^{-1}M$ a été utilisée [23].

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre *Cary 17D* couplé à une imprimante (*Périeféric Zip 30ASR*) permettant l'enregistrement des valeurs des densités optiques à des intervalles réguliers de longueurs d'onde. La température des solutions a été maintenue à $25 \pm 0,1^\circ$ grâce à un dispositif de thermorégulation des cuves (*Suprasil*, trajet optique 1 ou 2 cm). 5 ml de solution acide de ligand et un volume inférieur à 0,5 ml de solution du cation métallique ont été introduits dans la cellule de mesure. Une série d'ajouts de base (0,02 ml) a été ensuite effectuée directement dans la cellule au moyen d'une microburette *Manostat* de 1 ml.

Les auteurs remercient M. P. *Plumeré* pour la fourniture d'un échantillon du macrotricycle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2241; *ibid.* **1978**, *50*, 871.
- [2] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. M. Lehn, E. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4253.
- [3] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. P. Lecomte, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 609.
- [4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, M. E. Stubbs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1100.
- [5] J. M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 621; *ibid. Int. Ed.* **1973**, *12*, 378; *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 77.
- [6] J. M. Lehn, J. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 141.
- [7] J. M. Lehn, M. E. Stubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4011.
- [8] R. Wiest, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 678.
- [9] J. Comarmond, thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 1981.
- [10] J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Advances in Chemistry Series n° 201*, 1982, p. 109.
- [11] I. G. Sayce, *Talanta* **1968**, *15*, 1397.
- [12] A. Sabbatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta* **1974**, *21*, 53.
- [13] E. Luboch, A. Cygnan, J. F. Biernat, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 201.
- [14] F. Arnaud-Neu, B. Spiess, M. J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2633.
- [15] L. G. Sillen, B. Warnqvist, *Arkiv. Kemi* **1968**, *31*, 377.
- [16] L. G. Sillen, A. E. Martell, 'Stability Constants of Metal-Ion Complexes', The Chemical Society, London, 1964.
- [17] M. C. Almasio, F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1296.
- [18] Z. Z. Hugus, A. A. El Awady, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2954.
- [19] Z. Saad, A. M. Albrecht-Gary, résultats non publiés.
- [20] M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 481.
- [21] P. G. Goughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3228.
- [22] M. Haeringer, J. P. Schwing, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, *2*, 708.
- [23] R. Fischer, Thèse, Strasbourg, 1967.