

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

II. Polythiamacrotricycles et monocycles apparentés

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

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

et Sally A. Sullivan et Jean-Marie Lehn

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Unité Associée au CNRS N° 422, Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg

(12.II.85)

Nature and Stability of Some Metallic Complexes of Dinucleating Cryptands in Solution

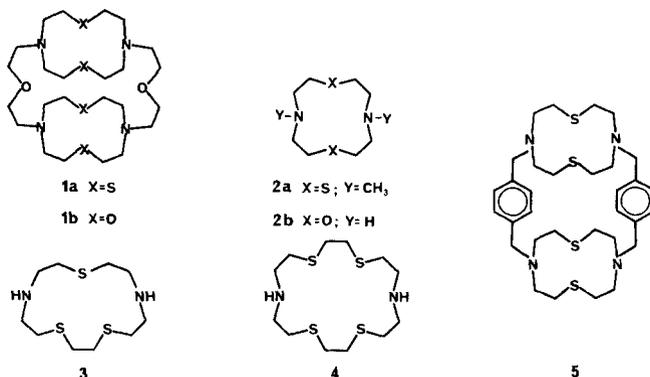
II. Polythiamacrotricycles and Related Monocyclic Subunits

The stability constants of the Cu^{2+} and Ag^+ complexes of the cylindrical macrotricyclic **1a** (1,7,13,19-tetraaza-4,16-dioxa-10,22,27,32-tetrathiatricyclo[17.5.5.5]tetratriacontane) have been determined by pH-metry, as well as those of the Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ag^+ complexes of the monocyclic subunit **2a** (1,7-dimethyl-1,7-diaza-4,10-dithiacyclododecane), in aqueous solutions (NaClO_4) at 25°. In the Cu(II) systems, equilibria were reached slowly, and the results established by pH-metry were confirmed by UV/VIS spectrophotometric studies. The tricycle **1a** forms dinuclear cryptates with copper and silver, with overall stability constants $\log \beta_{210}(\text{Cu}_2\text{-1a})^{4+} = 18.5$, $\log \beta_{21.2}(\text{Cu}_2\text{-1a}(\text{OH})_2)^{2+} = 4.8$, $\log \beta_{210}(\text{Ag}_2\text{-1a})^{2+} = 23.0$. Ag^+ also forms a mononuclear (Ag-1a)⁺ complex, with $\log \beta_{110} = 13.1$, but no mononuclear species were detected in the Cu-**1a** system. The absorption spectra of the bis-Cu(II) complexes of **1a** and **2a** in aqueous medium, MeOH and propylene carbonate (PC) are given, as well as those, in MeOH and PC, of the bis-copper complexes of the related monocycles **3** and **4** (1,7-diaza-4,10,13-trithiacyclopentadecane and 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane, respectively), and tricycle **5** with two benzyl groups in the lateral chains.

The complexing properties of the polyoxa- and polythia macrotricycles (Parts I and II of this series) are compared to those of other bis-chelating ligands, the bicyclic bis-tren and the monocyclic bis-dien.

Introduction. – Dans le cadre de l'étude physicochimique des propriétés complexantes en solution d'une série de ligands dinucléants avec certains cations de transition et de métaux lourds [1], nous présentons les résultats de l'étude potentiométrique et spectrophotométrique de la stabilité des complexes du macrotricyclic cylindrique **1a** (tétraaza-1,7,13,19-dioxa-4,16-tétrathia-10,22,27,32-tricyclo[17.5.5.5]tétratriacontane) avec Cu^{2+} et Ag^+ et de ceux de sa sous-unité monocyclique constitutive à douze chaînons **2a** notée $\text{Me}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (diméthyl-1,7-diaza-1,7-dithia-4,10-cyclododécane) avec Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+ , ainsi que les propriétés spectrales des complexes cuivriques des tricycles et monocycles apparentés **3** à **5**.

Le tricyclic soufré **1a** est connu pour son aptitude à former des complexes d'inclusion dinucléaires avec Cu(II) et Cu(I) [2] [3]. L'étude structurale du sel complexe **1a**, $2 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre l'existence du cation cryptate ($2 \text{Cu}^{2+} \subset \text{1a}$) avec deux cations cuivriques localisés à l'intérieur de la cavité cylindrique centrale, à 0,3 Å au-dessus et en



dessous des plans N_2S_2 . Chaque Cu^{2+} est lié aux deux atomes d'azote et aux deux atomes de soufre d'un des monocycles et à l'un des atomes d'oxygène axiaux, dans un environnement de pyramide tétragonale déformée [4]. La structure de ce complexe est donc similaire à celle du cryptate dinucléaire formé avec l'argent par le tricycle apparenté **1b** [1] [5], dans lequel les cations Ag^+ , plus gros que Cu^{2+} , sont repoussés davantage vers l'intérieur de la cavité centrale, avec une distance Ag-Ag de 3,876 Å. Dans le complexe bis-cuivrique de **1a** la distance intermétallique de 5,621 Å est suffisamment grande pour permettre en principe la fixation de petits substrats tels que OH^- entre les deux cations cuivriques complexés. Les études par RPE [2], magnétisme [6] et voltampérométrie cyclique [7] montrent que les deux sites métalliques y sont quasiment indépendants, et que la réduction de $(2Cu^{2+} \subset \mathbf{1a})$ en $(2Cu^+ \subset \mathbf{1a})$ s'opère en une seule étape diélectronique. Le complexe est diamagnétique mais, à basse température, un couplage anti-ferromagnétique assez fort a été mis en évidence.

Protonation des ligands 1a et 2a. – Les constantes successives de protonation K_n du ligand L selon les équilibres $LH_n^{(n-1)+} + H^+ \rightleftharpoons LH_n^{n+}$ ($L = \mathbf{1a}$ ou $\mathbf{2a}$), dont les logarithmes sont donnés dans le *Tableau 1*, ont été déterminées par dosage en retour par la soude de solutions acides de ligand L, de concentration analytique $c_L = 5 \cdot 10^{-4}M$, en présence d'un excès d'acide. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre pour l'étude du monocycle **2a** (milieu $NaClO_4$ 0,1M, 25°, excès d'acide perchlorique), les formes neutre L et monoprotonée LH^+ du tricycle **1a** sont trop peu solubles pour permettre la détermination de K_1 et K_2 . Les quatre constantes de protonation de **1a** ont néanmoins pu être atteintes simultanément en milieu Me_4NBr $10^{-2}M$ en titrant par la soude une solution acidifiée par HCl de tétrachlorhydrate du ligand.

Tableau 1. Logarithmes des constantes apparentes successives de protonation K_n des ligands, ($\pm 2\sigma$) à 25°

n	1a ^{a)}	2a ^{b)}
1	8,53 ± 0,10	9,39 ± 0,01
2	7,87 ± 0,16	6,03 ± 0,02
3	5,61 ± 0,14	
4	4,86 ± 0,16	

a) Milieu Me_4NBr $10^{-2}M$.

b) Milieu $NaClO_4$ 0,1M.

La basicité du monocycle **2a** est la même que celle de son homologue oxygéné **2b** [1] ($\log K_1 = 9,39$). Mais la différence $\log K_1 - \log K_2$ est plus importante (3,36 au lieu de 1,65 unités log), ce qui traduit une plus grande répulsion électrostatique entre les sites protonés du ligand soufré, sans doute attribuable aux différences conformationnelles des deux ligands induites par les orientations différentes des paires libres des atomes d'oxygène et de soufre. Des constantes de protonation très voisines de celles de **2a** ont été trouvées pour le monocycle soufré non méthylé [8].

Dans le tricycle **1a**, les différences $\log K_1 - \log K_2$ (0,66) et $\log K_3 - \log K_4$ (0,75) sont faibles, indiquant que la séquence de protonations successives s'effectue de manière à minimiser les répulsions électrostatiques entre sites protonés, les deux premiers protons se fixant sur des monocycles différents, de même que les deux derniers. Par contre, les différences $\log K_1 - \log K_3 = 2,92$ et $\log K_2 - \log K_4 = 3,01$ sont importantes et reflètent une interaction électrostatique entre le premier et le troisième proton fixés, de même que entre le deuxième et le quatrième, légèrement plus faible que dans le monocycle **2** (3,36).

Rappelons que de telles interprétations topologiques ne sont pas possibles pour le tricycle oxygéné **1b** qui présente une diminution régulière de K_n pour $n \leq 3$ ($\log K_n - \log K_{n-1} = 1,7$) et un écart important entre K_3 et K_4 (2,67 unités log). Cette différence de comportement entre les deux tricycles pourrait refléter la formation de liaisons hydrogène entre les sites protonés et les atomes d'oxygène des monocycles de **1b**. De même, la comparaison des constantes de protonation des tricycles montre que la substitution de O par S conduit à une diminution notable de la basicité d'un tricycle ($\log K_1 = 10,17$ et 8,53 respectivement).

Stabilité des complexes de 1a et 2a. – Les Tableaux 2 et 3 donnent les logarithmes des constantes de stabilité globales β_{xyz} des complexes de **1a** et **2a** respectivement, telles qu'elles ont déjà été définies [1]. Les modes opératoires ainsi que les méthodes de calculs utilisés pour la potentiométrie et la spectrophotométrie ont été décrits précédemment [1]. Le milieu d'étude est de force ionique 0,01M en NaClO_4 pour **1a** et 0,1M en NaClO_4 pour **2a**. Les concentrations analytiques en ligand C_L sont de 1 à $5 \cdot 10^{-4}$ M. Comme dans [1], R est le rapport C_M/C_L des concentrations analytiques en métal et en ligand. Les résultats potentiométriques ont été confirmés par spectrophotométrie pour les complexes cuivriques de **1a** et **2a** et les résultats spectrophotométriques sont donnés entre parenthèses dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2. Logarithmes des constantes globales de stabilité β_{xyz} des complexes de **1a** avec le cuivre et l'argent identifiés dans les zones de pH exploitées (colonne pH). N = nombre de données expérimentales exploitées. Milieu NaClO_4 0,01M, à 25°.

Cations	R	pH	N	Complexes	$\log \beta_{xyz} \pm 2\sigma$
Cu^{2+} ^{a)}	1	4,1–8,1	15	M_2L	$18,47 \pm 0,27$ (18,45 ± 0,11)
	2	3,5–3,8		$\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$	$4,83 \pm 0,51$ (4,37 ± 0,23)
Ag^+	2	3–8	174	M_2L	$23,02 \pm 0,05$
	1			ML	$13,12 \pm 0,08$
	3				

^{a)} Après mise à l'équilibre des solutions pendant 4 jours. Les résultats de l'interprétation des mesures spectrophotométriques sont donnés entre parenthèses.

Tableau 3. Logarithmes des constantes globales de stabilité des complexes de **2a** identifiés dans les zones de pH exploitées. Milieu NaClO_4 0,1M à 25°.

Cations	R	pH	N	Complexes	$\log \beta_{xyz} \pm 2\sigma$
$\text{Cu}^{2+ a)}$	1	3,6–4,5	7	ML	$12,10 \pm 0,04$ ($12,32 \pm 0,06$)
Co^{2+}	1	6,3–7,8	55	ML	$4,24 \pm 0,08$
	2	6,3–8,0		MLOH	$-3,16 \pm 0,01$
Zn^{2+}	1	6,2–7,3	74	ML	$4,87 \pm 0,05$
	0,5	6,2–7,7		MLOH	$-1,78 \pm 0,01$
	0,25	6,4–7,1			
Cd^{2+}	1	5,5–7,6	33	ML	$6,59 \pm 0,01$
				MLOH	$-2,16 \pm 0,07$
Pb^{2+}	1	5,1–6,2	42	ML	$6,16 \pm 0,04$
	0,5	5,5–6,6			
Ag^+	1	3,4–3,7	42	ML	$11,15 \pm 0,01$
	0,5	3,5–4,0		MLH	$14,71 \pm 0,01$

a) Après mise à l'équilibre des solutions pendant 24 h. Les résultats de l'interprétation des mesures spectrophotométriques sont donnés entre parenthèses.

Dans certains cas, la mise à l'équilibre des solutions lors des titrages n'est pas instantanée après chaque ajout de base, notamment avec le cuivre pour lequel 4 jours sont nécessaires à la mise à l'équilibre des solutions avec **1a**, et 24 h avec **2a** (dans ce cas pour des valeurs de pH $\leq 4,5$ correspondant à l'équivalence, soit 2 mol de base par mol de ligand; au-delà, des phénomènes de précipitation lents entraînent une diminution constante et très lente du pH, et la stabilité n'est pas encore atteinte au bout de 8 jours). Les relevés de pH et les mesures spectrophotométriques pris en compte pour l'interprétation numérique ont été effectués après 4 jours et 24 h respectivement grâce à une technique décrite dans [9], dont l'utilisation ne permet malheureusement pas la détermination d'un nombre élevé de points de la courbe de titrage. La mise à l'équilibre des solutions dans le système $\text{Co}^{2+} - \mathbf{2a}$ ne nécessitant que 15 min, le procédé normal de titrage a pu être utilisé à condition d'attendre le temps nécessaire après chaque ajout de base.

Dans la suite de la discussion, les charges portées par les différents ions en solution seront omises pour simplifier l'écriture.

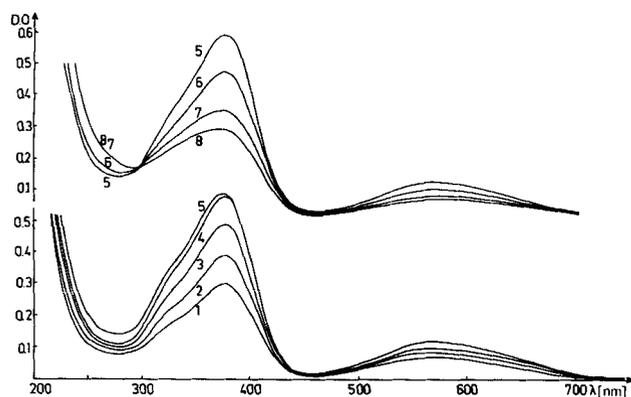


Fig. 1. Evolution avec le pH des spectres d'absorption de solutions équimolaires de perchlorate de cuivre et de tricycle **1a** après 4 jours de mise à l'équilibre. Spectre 1 : pH = 4; Spectre 5 : pH = 6; Spectre 8 : pH = 8.

Le *Tableau 2* montre que, comme son homologue oxygéné **1b**, le tricycle soufré **1a** forme des complexes dinucléaires simples M_2L avec le cuivre (II) et l'argent, plus stables que ceux de **1b** [1]. Contrairement à **1b** qui forme des complexes dinucléaires de même stabilité avec le cuivre et l'argent, ($\log \beta_{210} \approx 13$), **1a** montre une bonne sélectivité pour l'argent.

La *Fig. 1* montre l'évolution des spectres d'absorption, de 200 à 700 nm, enregistrés après quatre jours de mise à l'équilibre des solutions équimolaires de perchlorate de cuivre et de tricycle soufré **1a**, de concentration $10^{-4}M$, en fonction d'ajouts successifs de base. Jusqu'à addition de 4 équivalents de NaOH par ligand, soit de pH 4 à 6, (spectres 1 à 5) la seule modification entraînée par l'élévation de pH est une augmentation de l'intensité des spectres des solutions violettes de Cu_2L . Au-delà de l'équivalence (de pH 6 à 8), l'allure des spectres se modifie tandis qu'apparaît une composante jaune-vert dans la couleur violette des solutions: l'intensité des maximums à 375 et 565 nm caractéristiques du complexe violet Cu_2L diminue (spectres 5 à 8) alors qu'elle augmente en dessous de 300 nm, et qu'un point isobestique vers 300 nm indique la présence de deux espèces absorbantes au moins. L'affinement des constantes de stabilité à partir des mesures potentiométriques permet de rejeter clairement l'hypothèse de la présence de CuL et, comme déjà constaté à propos des complexes cuivriques du tricycle **1b**, l'affinement est meilleur dans l'hypothèse ($Cu_2L + Cu_2L(OH)_2$) que dans l'hypothèse ($Cu_2L + Cu_2LOH$).

Avec l'argent, par contre, l'existence d'un complexe AgL est clairement établie par potentiométrie, de constante β_{110} nettement supérieure à la constante successive de formation de Ag_2L à partir de AgL .

Les *Fig. 2* et *3* donnent les courbes de formation des complexes de **1a** avec le cuivre et l'argent, pour $R = 2$ et 1 respectivement, et $C_L = 10^{-4}M$, dans les zones de pH explorées. Pour $R = 2$, à chacun des complexes cuivriques correspond une zone de pH dans laquelle

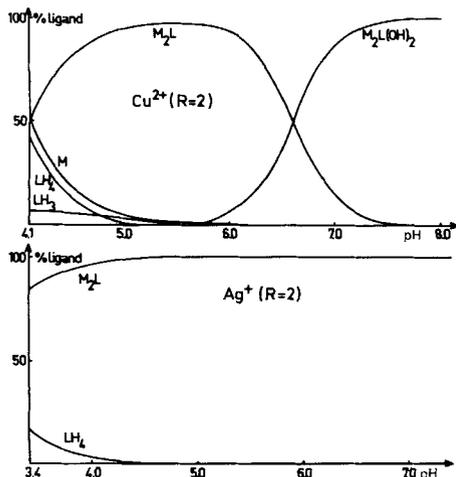


Fig. 2. Courbes de formation des complexes du tricycle 1a avec le cuivre et l'argent, donnant le rapport molaire de chaque espèce rapporté à la concentration analytique c_L du ligand. M désigne le pourcentage de cation libre par rapport au métal total (c_M). $R = 2$, $c_L = 10^{-4}M$.

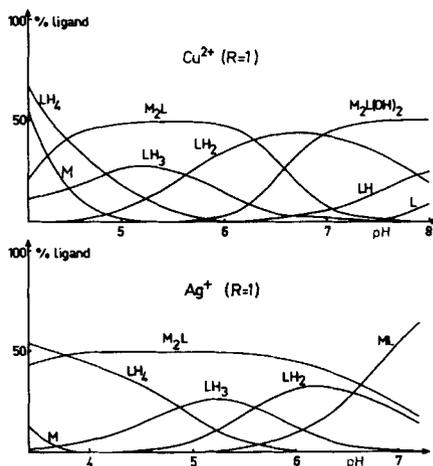


Fig. 3. Courbes de formation des complexes du tricycle 1a avec le cuivre et l'argent. $R = 1$, $c_L = 10^{-4}M$.

il est seul présent (de pH 5 à 6 pour Cu_2L , au-delà de pH 7,5 pour $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2$). Avec l'argent, pour $R = 2$, seul Ag_2L est présent en solution de pH 4 jusque au-delà de pH 7, et la formation de AgL est inexistante. Pour $R = 1$, la formation de Ag_2L est totale (et égale à 50% de la concentration analytique en ligand) de pH 4 à 5,5, mais le complexe dinucléaire est accompagné de formes protonées LH_4 , LH_3 et LH_2 du tricyclic. La formation de AgL ne commence à être notable que vers pH 5,5 et ce complexe ne devient l'espèce prédominante qu'au-delà de pH 6,7, accompagné alors de Ag_2L et LH_2 ($\leq 30\%$).

Le monocycle soufré **2a** forme avec tous les cations étudiés des complexes mononucléaires ML et, pour Cu^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} , des espèces monohydroxydées MLOH (sans qu'on puisse toutefois déterminer une valeur exacte de la constante β_{111} de formation de CuLOH en raison de l'instabilité des pH des solutions basiques contenant plus de deux moles de base par mole de ligand; la valeur $4,6 \pm 0,6$ a été calculée à partir des relevés de pH effectués après 24 h de mise à l'équilibre, dans 5 solutions de pH compris entre 6,5 et 9,3). L'argent forme avec le monocycle une espèce protonée tandis que le plomb ne forme que le complexe simple PbL jusqu'à pH 6,6.

Les complexes ML du cuivre et de l'argent avec le monocycle soufré **2a** sont plus stables que ceux du monocycle oxygéné **2b** respectivement de 4 et 6,5 unités log [1], tandis que ceux du cobalt et du zinc sont moins stables, respectivement de 2 et 1,6 unités log. Le cadmium et le plomb forment avec les deux monocycles des complexes mononucléaires de stabilité comparable. Ces résultats sont compatibles avec les affinités respectives des différents cations pour l'oxygène et le soufre.

Le complexe mononucléaire du tricyclic **1a** avec l'argent a une stabilité supérieure de 2 unités log à celle du complexe du monocycle **2a**, résultat en accord avec le fait que l'ion Ag^+ est à l'intérieur de la cavité centrale de **1a**, lié à l'atome d'oxygène d'une des chaînes latérales. Un résultat similaire avait été obtenu à propos des complexes AgLH des tricyclic et monocycle oxygénés, avec $\log \beta_{111} = 16,3$ pour le tricyclic et 12,0 pour le monocycle [1].

En conclusion les macrotricycles cylindriques **1a** et **1b** forment en solution aqueuse, avec les cations de transition et de métaux lourds, des complexes dinucléaires beaucoup moins stables que ceux des autres ligands macrocycliques dinucléants déjà étudiés, le bis-tren [10] et le bis-dien [11] (Tableau 4). Contrairement à ces deux derniers, **1a** et **1b** ne forment de complexes dinucléaires qu'avec $\text{Cu}(\text{II})$, l'argent et, pour le tricyclic oxygéné, le zinc, tandis que le bis-tren et le bis-dien forment des complexes dinucléaires très stables avec le cuivre, le cobalt et le zinc et, pour le bis-tren seulement, avec le nickel. Le bis-dien est un complexant légèrement moins fort que le bis-tren, mais encore beaucoup plus fort

Tableau 4. Logarithmes des constantes globales apparentes de stabilité des complexes dinucléaires de quelques ligands macrocycliques dinucléants, en solution aqueuse, à 25°. Milieu NaClO_4 0,01M pour **1a**, 0,1M dans tous les autres cas.

Ligands Complexes	Tricyclic		Bicyclic	Monocyclique
	1b [1]	1a	Bis-tren [10]	Bis-dien [11]
Cu_2L	13,9	18,5	29,2	27,3
Co_2L	a)	b)	16,8	12,4
Ni_2L	b)	b)	18,5	a)
Zn_2L	9,3	b)	18,2	14,9
Ag_2L	13,5	11,1	b)	b)

a) Complexe non identifié.

b) Système non étudié.

que les tricycles, et déjà avec ce ligand, il a été impossible de mettre en évidence le complexe dinucléaire du nickel. Il paraît donc logique qu'avec les tricycles pour lesquels $\log \beta_{210}(\text{Cu}_2\text{L})$ est 10^9 fois plus petit qu'avec le bis-dien, les complexes dinucléaires du cobalt et du nickel soient trop peu stables en solution pour pouvoir être décelés. Les propriétés complexantes plus fortes du bis-dien et du bis-tren peuvent être attribuées à la présence de sous-unités polyazotées qui forment des complexes très stables.

Le bis-tren et le bis-dien donnent des complexes mononucléaires très stables ($11 \leq \log \beta_{110} \leq 18,5$) avec les quatre cations de transition ci-dessus. Par contre, seul l'argent forme à la fois des complexes mono et dinucléaires avec les tricycles. Dans les autres systèmes donnant lieu à la formation de complexes dinucléaires (Cu^{2+} avec **1a** et **1b**, Zn^{2+} avec **1b**), aucun complexe mononucléaire n'a été mis en évidence dans les domaines de pH explorés. Des complexes mononucléaires des tricycles se forment par contre avec les ions ne donnant pas de complexes dinucléaires (cobalt, zinc et plomb).

Le bis-tren et le bis-dien donnent lieu à la formation d'un complexe dinucléaire monohydroxydé du cuivre, très stable, dans lequel le groupement OH^- ponte les deux ions cuivriques. Le caractère pontant de OH^- , mis en évidence par l'étude structurale du complexe CuLOH du bis-dien [12] est également démontré par la valeur exceptionnellement basse du pK de la réaction de formation de Cu_2LOH à partir de Cu_2L et H_2O . D'après nos résultats, les deux sites cuivriques indépendants des tricycles auraient une égale tendance à perdre un proton de l'eau coordonnée aux atomes de cuivre pour former à l'équilibre un seul complexe dihydroxydé. La différence de comportement entre bis-tren et bis-dien d'une part, et les tricycles d'autre part, peut provenir d'un manque de flexibilité des tricycles: en effet, les études structurales des complexes dinucléaires du bis-dien montrent que le ligand peut s'adapter à des distances Cu-Cu très variables selon la nature du complexe: de 5,97 Å dans $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{N}_3)_4 \subset \text{L}]$ à 3,64 Å dans $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{OH}) \subset \text{L}]$. Il est vraisemblable que la structure même des tricycles ne permet pas une gamme aussi large de distances Cu-Cu.

Spectres d'absorption des complexes cuivriques de polyaza polythiamacrocycles. –

L'ajout d'une solution de perchlorate de cuivre à une solution de tricycle **1a** en rapport R = 1 entraîne l'apparition instantanée d'une coloration violette dont l'intensité augmente lentement pendant 10 h environ. Cette coloration, caractérisée par un maximum

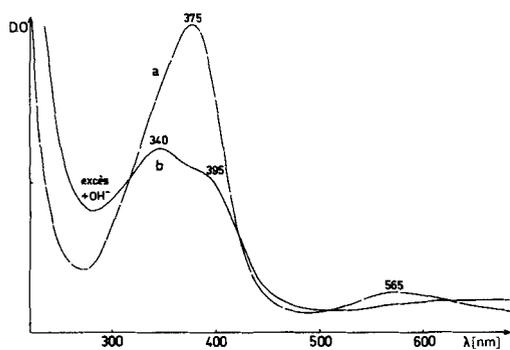


Fig. 4. Spectres 'instantanés' de solutions de perchlorate de cuivre et de tricycle **1a**. a) Sans ajout de soude; b) après ajout d'un large excès de soude.

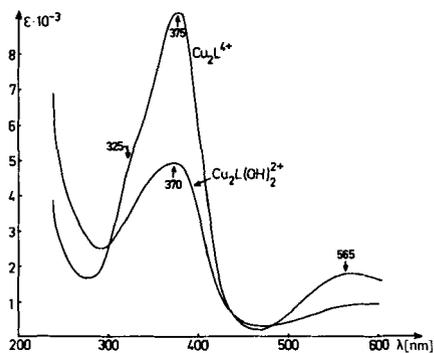


Fig. 5. Spectres d'absorption calculés des complexes cuivriques dinucléaires simple (M_2L) et dihydroxydé ($\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$) de **1a**

d'absorption à 375 nm, avec un épaulement à 325 nm et une bande large centrée sur 565 nm (*Fig. 4*, spectre a) est due à la formation du complexe bis-cuivre violet. Une addition de base au-delà de l'équivalence fait apparaître une composante jaune verdâtre dans la coloration, et l'addition d'un large excès de base conduit à une coloration jaune. Le spectre de la solution la plus basique (*Fig. 4*, spectre b), enregistré *immédiatement* après l'ajout de l'excès de base est très différent de celui du complexe violet: disparition des bandes à 325 et 375 nm, apparition de deux nouveaux maximums à 340 et 395 nm et, dans le visible, disparition de la bande à 565 nm qui se trouve déplacée au-delà de 700 nm. La solution obtenue par addition d'un très large excès de soude n'est pas stable et précipite lentement. Il est remarquable que le spectre b n'a jamais été observé dans les solutions moins basiques ayant atteint l'équilibre au bout de 4 jours (*Fig. 1*, spectres 6 à 9). Par contre, un spectre similaire apparaît lors de la dilution par le carbonate de propylène (CP) de solutions violettes du complexe bis-cuivrique dans le CP (*Tableau 5*). Il est actuellement impossible de se prononcer sur la nature du complexe jaune se formant instantanément dans les solutions très basiques.

Tableau 5. *Maximums d'absorption [nm] et coefficients d'absorption molaire [$l \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$] des complexes étudiés*

Complexes	Attribution	Solvants		
		H ₂ O	MeOH	CP
Monocycliques ML				
2a	$\sigma_S \rightarrow Cu$	325 ép. (2800) ^{a)}	320 ép. (2500) ^{b)}	330 ép. (2400) ^{b)}
	$\sigma_S \rightarrow Cu$	375 (5000)	375 (4500)	370 (3900)
	d-d	630 (800)	620 (740)	600 (625)
3	$\sigma_S \rightarrow Cu$		300 ép. (1500) ^{b)c)}	
	$\sigma_S \rightarrow Cu$		390 (2650)	
	d-d		580 (240)	
4	$\sigma_S \rightarrow Cu$		305 ép. (2750) ^{b)c)}	
	$\sigma_S \rightarrow Cu$		380 (5000)	
	d-d		600 (250)	
Tricycliques M ₂ L				
1a	$\sigma_S \rightarrow Cu$	325 ép. (4800) ^{a)}		320 ép. (4260) ^{b)}
	$\sigma_S \rightarrow Cu$	375 (9100)		380 (7050)
	d-d	565 (1800)		550 (1530)
5	$\sigma_S \rightarrow Cu$			360–380 (5500) ^{b)}
	d-d			520 (1580)

^{a)} Spectres calculés, à l'équilibre thermodynamique des solutions.

^{b)} Spectres obtenus après dissolution des complexes solides (perchlorates).

^{c)} Dans un mélange MeOH/H₂O 90:10.

Les spectres d'absorption individuels des espèces Cu₂L et Cu₂L(OH)₂ identifiées dans les solutions à l'équilibre sont représentés sur la *Fig. 5*: la formation du complexe dihydroxydé ne s'accompagne, contrairement au cas du tricycle oxygéné [1], que d'un très léger déplacement de la bande de Cu₂L dans l'UV (de 375 à 370 nm), mais avec une forte diminution de son intensité. Dans le visible, la bande à 565 nm de Cu₂L est déplacée au-delà de 700 nm.

Le *Tableau 5* permet la comparaison entre les spectres calculés du cryptate dinucléaire du tricycle **1a** et du complexe mononucléaire du monocycle (Cu-**2a**): pour les deux espèces les maximums d'absorption dans l'UV sont les mêmes avec des coefficients

d'extinction spécifiques doubles dans le premier cas. La différence de position de la bande large dans le visible (65 nm) traduit une géométrie différente de la sphère de coordination du cuivre dans les deux complexes.

Les solutions des complexes bis-cuivriques des monocycles **3** et **4** et du tricycle **5** présentent également, quel que soit le solvant, deux bandes d'absorption dans l'UV entre 300 et 400 nm ainsi qu'une bande large dans le visible se manifestant vers 600 nm pour les monocycles et entre 520 et 570 nm pour les tricycles (*Tableau 5*). Le nombre et les positions des bandes d'absorption du monocycle **2a** en solution aqueuse sont compatibles avec les observations de *Siegfried* et *Kaden* pour les diazadithiamacrocycles à 12 et 14 chaînons non substitués dans les atomes d'azote [14]. Les deux bandes dans l'UV peuvent être attribuées à un dédoublement de la transition $\sigma_s \rightarrow \text{Cu}$ apparaissant vers 400 nm dans les thioéthers macrocycliques (387 nm pour les 14-ane S_4 et 390 nm pour le 16-ane S_4 [13]). Les caractéristiques spectrales du complexe cuivrique de **2a** dans l'eau, le méthanol et le CP montrent que la position de la bande de transition d-d vers 600 nm dépend de la nature du solvant.

Partie expérimentale

Les méthodes potentiométriques et spectrophotométriques utilisées sont détaillées dans [1].

Les synthèses des composés **1a**, **2a** **3** [2] et **4** [15] ont été décrites précédemment. Le composé **5** a été obtenu au cours d'un autre travail [16].

Les auteurs remercient *P. Plumeré* et *A. Rigault* pour la fourniture d'échantillons des ligands **1a** et **2a**.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Arnaud-Neu, M. Sanchez, R. Yahya, M.J. Schwing-Weill, J.M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, à paraître.
- [2] a) A. H. Alberts, R. Annunziata, J.M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8502; b) A. H. Alberts, J.M. Lehn, D. Parker, manuscrit en préparation.
- [3] J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2441.
- [4] R. Louis, Y. Agnus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3604.
- [5] R. Wiest, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 678.
- [6] O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, J.P. Audière, J.M. Lehn, S.A. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5935.
- [7] J.P. Gisselbrecht, M. Gross, A. H. Alberts, J.M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1386.
- [8] L. Siegfried, A. Kaden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, sous presse.
- [9] M. C. Almasio, F. Arnaud-Neu, M.J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1296.
- [10] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J.M. Lehn, E. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4253.
- [11] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J.P. Lecomte, J.M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 609.
- [12] P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3228; *ibid.* **1984**, *106*, 2328.
- [13] T. E. Jones, D. B. Rorabacher, L. A. Ochrymowycz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7485.
- [14] L. Siegfried, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 29.
- [15] B. Dietrich, J.M. Lehn, J.P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1970**, 1055; B. Dietrich, thèse de Doctorat ès-Sciences, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1973; pour une autre méthode, voir D. St. Black, J. A. Mc Lean, *Austr. J. Chem.* **1971**, *34*, 1401.
- [16] J. Rimmer, J.M. Lehn, résultats non publiés.