

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

III. Le monocycle [22]-Py₂N₄

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

Laboratoire de Chimie-Physique, Unité Associée au CNRS N° 405, ENSCS, 1, rue Blaise Pascal,
F-67008 Strasbourg

(12.II.85)

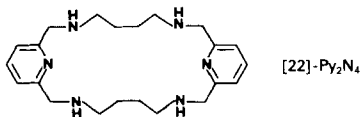
Nature and Stability of Some Metallic Complexes of Dinucleating Cryptands in Solution

III. The Monocycle [22]-Py₂N₄

The nature and stability of the complexes formed by a new 22-membered monocycle L = [22]-Py₂N₄ with the cations Mⁿ⁺ = Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Ag⁺ have been determined in aqueous solutions (0.01M NaClO₄, 25°) by pH-metry and also, for the copper system, by UV-absorption spectrophotometry. The stepwise protonation constants of the four amine functions of L were 9.1, 8.3, 7.1 and 3.7 logarithms units, respectively. No evidence was found for the protonation of the two pyridine nitrogen atoms. Mononuclear complexes MLⁿ⁺ were identified in all systems investigated, but the dinuclear species M₂L²ⁿ⁺ were only found with Cu²⁺ and Ag⁺. The logarithms of the overall stability constants for the copper and silver complexes are CuL²⁺, 12.9; Cu₂L⁴⁺, 18.6; AgL⁺, 6.3; Ag₂L²⁺, 10.9, respectively. Mononuclear hydroxy species MLOH⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ were identified in all systems except those of copper and silver. No dinuclear hydroxy complexes were detected. The complexing properties of L are compared to those of the large and less rigid bis-dien.

Introduction. – Les ligands macrocycliques susceptibles de former des complexes dinucléaires d'inclusion avec les cations de transition sont soit des monocycles de grande taille comportant au moins deux cycles de chélation distincts, ou des macropolycycles [1], soit des molécules constituées de deux monocycles reliés entre eux [2].

Après les études de la complexation en solution aqueuse du bicycle bis-tren [3], du monocycle N₆O₂ à 24 chaînons, le bis-dien [4], du monocycle N₈ à 24 chaînons, le bis-trien [5] et des tricycles cylindriques formés respectivement de deux monocycles à 12 chaînons N₂O₂ [6] et N₂S₂ [7], cet article rend compte des résultats de notre étude pH-métrique et spectrophotométrique des complexes formés en solution aqueuse avec certains cations de transition et de métaux lourds par un nouveau monocycle à 22 chaînons, le [22]-Py₂N₄ (noté L). Les deux sites de chélation, séparés par des chaînes hydrocarbonées en C₄, comportent chacun deux atomes d'azote d'amines secondaires et un atome d'azote d'un groupement pyridinique. La présence dans le cycle de deux groupements pyridiniques confère à la molécule une rigidité supplémentaire par rapport au bis-dien ou au bis-trien.



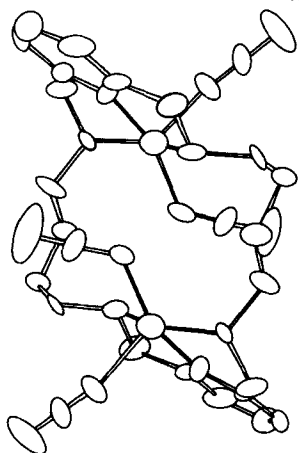


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe $(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2)_2\text{L}$ selon [8] [10]

La synthèse de ce nouveau ligand et de ses complexes de Cu(II), de Zn(II) et de Co(II) a été réalisée par *Commarmond* et *Lehn* [8] [9]. La structure moléculaire de son complexe dinucléaire $(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2)_2(\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_6)$ [8] [10] représentée sur la Fig. 1 fait apparaître une distance intramoléculaire Cu–Cu de 4,790 Å, très inférieure à la distance Cu–Cu du complexe analogue du bis-dien, qui est de 5,973 Å [8] [11]. L'environnement de chaque cation cuivrique est une pyramide tétragonale à base carrée, où le cation est lié aux trois hétéroatomes N de chaque site de chélation et à deux ions azoture, qui n'ont aucun caractère pontant entre les deux cations. L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique du complexe dinucléaire cuivrique, dans le carbonate de propylène [12], met en évidence deux vagues de réduction diélectroniques, comme dans le cas des tricycles cylindriques [6] [7]: la première vague à $-0,20$ V/ECS correspond à la réduction des deux Cu(II) en deux Cu(I) et la seconde, à $-0,65$ V/ECS correspond à la réduction des deux Cu(I) en deux Cu(0). L'ensemble des résultats radiocristallographiques et électrochimiques prouvent donc une indépendance des deux sites cuivriques, sans interaction décelable.

L'étude de la protonation du macrocycle L et de la complexation des cations Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+ a été réalisée en milieu aqueux 0,01 M en NaClO_4 , à 25° .

Partie expérimentale. – La méthode pH-métrique a été utilisée pour tous les systèmes étudiés. Les résultats ont été confirmés, dans le cas de Cu(II), par une méthode d'étude spectrophotométrique dans l'UV. Les techniques expérimentales et les méthodes d'interprétation des mesures ont été décrites dans les précédents articles [6] [7]. Les concentrations en ligand utilisées (C_L) varient, selon les cas, de $6 \cdot 10^{-5}$ M à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. Des rapports R = (concentration analytique en métal C_M/C_L) de 1 et 2 ont été réalisés dans tous les cas, ainsi que de 0,5 pour Cu^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} afin de promouvoir la formation du maximum de complexes.

Avec le nickel, la mise à l'équilibre des solutions après chaque ajout de base nécessite environ 30 min. Avec les autres cations, l'équilibre est atteint instantanément dans les solutions acides, mais très lentement aux valeurs plus élevées de pH en raison sans doute de phénomènes lents d'hydrolyse et de précipitation. Seules les valeurs stables de pH ont été retenues pour les affinements des constantes de stabilité par le programme SCOGS [13], ce qui a souvent restreint le domaine de pH exploitable dans la zone basique.

L'étude par spectrophotométrie UV des complexes cuivriques de L a été réalisée en enregistrant de 200 à 400 nm les spectres de solutions de perchlorate de ligand ($C_L \approx 6 \cdot 10^{-5}$ M) et de perchlorate de cuivre, en fonction du pH, pour R = 0,5, 1 et 2. Le perchlorate du ligand absorbe fortement dans l'UV, avec deux maximums d'absorption principaux à 204 et 260 nm, ce dernier épaulé à 254 et 268 nm. Pour R = 1, lorsque le pH augmente de 4,4 à 6,5, on note une diminution progressive de l'intensité des épaulements à 254 et 268 nm, correspondant à une diminution de

la concentration en ligand libre, ainsi qu'une augmentation progressive des intensités de la bande à 260 nm et d'un large massif d'absorption centré sur 290 nm. Les complexes formés présentent donc une absorption caractéristique à 260 et 290 nm.

La détermination du rang de la matrice des densités optiques à 5 longueurs d'onde, pour 23 solutions de pH 3,9 à 6,5, indique que, quel que soit R, un minimum de deux espèces absorbantes est à prendre en considération pour interpréter l'ensemble des spectres, soit le ligand plus un complexe. En fait, l'allure générale des spectres est la même quel que soit R; il s'ensuit qu'il ne se forme qu'un complexe ou deux, présentant le même spectre d'absorption. Le traitement des données par le programme LETAGROP-SPEFO [14] conduit à des résultats en bon accord avec les résultats de l'étude pH-métrique.

Protonation et complexation. – Les valeurs des logarithmes des constantes successives de protonation K_n du [22]-Py₂N₄ sont données dans le *Tableau 1*. Elles ont été affinées par le programme SCOGS [13] à partir de 120 points expérimentaux correspondant à 8 dosages.

Tableau 1. *Logarithmes des constantes successives de protonation du [22]-Py₂N₄ (L), du bis-dien, de la bis(aminométhyl)-2,6-pyridine (bamp) et de la bis(2-aminoéthyl)-2,6-pyridine (baep)*

n	log K_n			
	L ^{a)}	bis-dien ^{b)}	bamp ^{c)}	baep ^{d)}
1	9,11 ± 0,12	9,65	9,53	10,34
2	8,32 ± 0,20	8,92	9,15	9,71
3	7,12 ± 0,20	8,30	–	3,43
4	3,72 ± 0,26	7,64		
5		3,81		
6		3,26		

^{a)} 25°, $I = 0,01M$ NaClO₄. Les intervalles de confiance à 95% ($\pm 2\sigma$) des logarithmes des constantes globales de protonation sont respectivement de 0,12 pour β_1 , 0,08 pour β_2 , 0,12 pour β_3 et 0,14 pour β_4 .

^{b)} [4]: 25°, $I = 0,1M$ KNO₃.

^{c)} [15]: 20°, $I = 1M$ NaNO₃.

^{d)} [16]: 20°, $I = 1M$ NaNO₃.

Pour faciliter la discussion des résultats sont également reportés dans le *Tableau 1* les logarithmes des constantes de protonation du bis-dien [4], de la bis(aminométhyl)-2,6-pyridine (bamp), analogue à chacun des sites de chélation du [22]-Py₂N₄, [15] et de la bis(2-aminoéthyl)-2,6-pyridine (baep) [16].

On voit que quatre seulement des six constantes de protonation attendues pour L sont accessibles par la méthode utilisée, contrairement au cas du bis-dien pour lequel les six constantes de protonation ont été déterminées. Ces quatre constantes correspondent à la protonation des quatre fonctions amine. En effet, l'azote pyridinique de la beap se comporte comme un acide faible, avec une constante de protonation 10⁶ à 10⁷ fois plus faible que celles des deux amines secondaires. Pour L, la quatrième constante de protonation est déjà très basse (3,72 unités log), en raison des répulsions électrostatiques fortes exercées par les trois protons préalablement fixés. Dans ces conditions, les constantes de protonation des azotes pyridiniques de L sont décalées vers des valeurs extrêmement faibles échappant à l'observation.

Les logarithmes des constantes de stabilité globales des complexes du [22]-Py₂N₄ telles qu'elles ont été définies dans [6] sont données dans le *Tableau 2*, avec leur intervalle de confiance à 95% ($\pm 2\sigma$), sauf indication contraire. Les valeurs déterminées par spectrophotométrie UV dans le cas de Cu(II) sont données entre parenthèses.

Tableau 2. Logarithmes des constantes globales de stabilité du [22]-Py₂N₄ (L) définies pour les équilibres $xM^{n+} + yL + zH^+ \rightleftharpoons M_xL_yH_z^{(nx+z)+}$ (β_{xyz}) et $xM^{n+} + yL + zH_2O \rightleftharpoons M_xL_yOH_z^{(nx-z)+} + zH^+$ (β_{xy-z}).
N = nombre de données exploitées.

Cations	R	pH	N	Complexes	log $\beta_{xyz} \pm 2\sigma$
Cu ²⁺	0,5	4,4–5,5	180	ML M ₂ L	12,83 ± 0,01 ^{a)}
	1	4,4–6,5			(13,41 ± 0,93) ^{b)}
	2	4,5–6,9			18,56 ± 0,37 ^{a)} (19,08 ± 0,25) ^{b)}
Co ²⁺	1	6,6–8,2	43	ML MLOH	7,36 ± 0,06
	2	6,5–7,5			–0,74 ± 0,20
Zn ²⁺	0,5	6,9–9,5	83	ML MLOH	6,92 ± 0,08
	1	6,7–9,4			–0,41 ± 0,06
	2	6,6–7,8			
Ni ²⁺	1	5,8–6,2	21	ML MLOH	9,40 ± 0,26
	2	5,7–6,0			3,38 ± 0,18
Cd ²⁺	1	6,5–7,3	40	ML MLOH	7,86 ± 0,07
	2	6,4–7,6			0,35 ± 0,13
Pb ²⁺	0,5	6,7–9,2	74	ML MLOH	6,61 ± 0,10
	1	6,8–8,3			–1,46 ± 0,14
	2	6,6–7,7			
Ag ⁺	1	6,6–7,9	34	ML M ₂ L	6,28 ± 0,08
	2	6,5–7,8			10,88 ± 0,03

^{a)} ^{b)} Moyennes arithmétiques correspondant à 9 dosages ^{a)} et à 4 séries de mesures ^{b)}; la précision indiquée correspond à l'écart-type sur la moyenne.

Un complexe mononucléaire MLⁿ⁺ (Mⁿ⁺ = cation) se forme avec tous les cations étudiés mais, comme dans le cas des tricycles cylindriques précédemment étudiés [6] [7], les complexes dinucléaires M₂L²ⁿ⁺ n'ont été identifiés qu'avec Cu²⁺ et Ag⁺. L'absence de complexes protonés sur la gamme de pH explorée a été vérifiée. Des complexes mononucléaires monohydroxydés MLOH⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ n'ont été identifiés que dans les systèmes ne conduisant pas à la formation de complexes dinucléaires, c'est-à-dire pour Mⁿ⁺ = Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺.

Ces résultats confirment les observations de Comarmond et Lehn qui n'ont isolé de complexe binucléaire à l'état solide qu'avec Cu(II), tous les essais de préparation de complexes dinucléaires du zinc et du cobalt n'ayant conduit qu'à la précipitation de complexes mononucléaires [8] [9].

Le complexe cuivrique mononucléaire de L est moins stable que celui de sa sous-unité constitutive bmap (log $\beta_{110} = 15,7$). A l'inverse, celui du bis-dien (log $\beta_{110} = 16,5$) est légèrement plus stable que celui du dien (log $\beta_{110} = 15,9$) [4]. Dans les deux systèmes conduisant à la formation de complexes mono et dinucléaires simples (Cu²⁺ et Ag⁺), la constante successive K₂ de formation de M₂L²ⁿ⁺ à partir de MLⁿ⁺ est inférieure à β_{110} : respectivement 5,5 et 12,9 pour Cu²⁺, 4,6 et 6,3 pour Ag⁺. Ces résultats sont illustrés sur la Fig. 2 qui représente les courbes de formation de M₂L²ⁿ⁺ et MLⁿ⁺ pour Mⁿ⁺ = Cu²⁺ et Ag⁺, C_L = 10⁻⁴M et R = 2. Dans les deux systèmes, M₂L²ⁿ⁺ est le complexe majoritaire en solution sur toute la gamme de pH exploitée, accompagné d'une faible proportion de MLⁿ⁺ qui atteint 12% du ligand total à pH 7 pour le cuivre, et, pour l'argent, 4% à pH 7 et 28% à pH 8. Le degré de formation de Cu₂L⁴⁺ atteint 88% de pH 6 à 7, mais n'est que

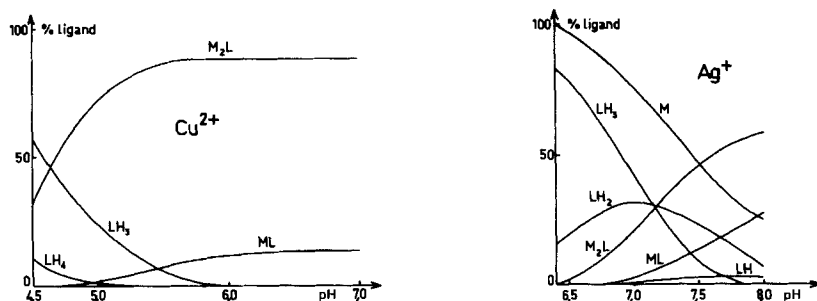


Fig. 2. Courbes de formation des complexes du cuivre et de l'argent, en fonction du pH, représentant le pourcentage de ligand engagé dans chaque espèce par rapport à la concentration analytique C_L en ligand. M représente le pourcentage du cation libre par rapport au métal total. $C_L = 10^{-4}M$, $R = 2$.

de 60% à pH 8 pour Ag_2L^{2+} . Il n'y a plus d'espèces protonées du ligand en solution à partir de pH 6 dans le système Cu^{2+}/L tandis que LH_3^{3+} et LH_2^{2+} sont toujours présents en proportions supérieures à 10% de pH 6,5 à 7,5 dans le système Ag^+/L .

Les spectres d'absorption des complexes CuL^{2+} et Cu_2L^{4+} restitués par le calcul à l'aide du programme LETAGROP-SPEFO sont représentés sur la Fig. 3. Comme prévu qualitativement au seul vu des spectres d'absorption globaux, les deux complexes ont des spectres similaires. Leurs coefficients d'extinction molaires ne sont pas dans un rapport 1:2 mais ont été calculés, à 260 nm, respectivement égaux à $11000 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour CuL^{2+} et $13500 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Cu_2L^{4+} . Ces chiffres sont toutefois très imprécis en raison de l'inadéquation de la méthode utilisée lorsque plusieurs espèces (ici le ligand neutre, ses formes protonées et les deux complexes cuivriques) ont des spectres très voisins. Les concentrations des solutions étudiées dans ce travail étaient trop faibles pour permettre une étude de l'absorption dans le visible. Rappelons toutefois que les solutions aqueuses plus concentrées obtenues par dissolution du complexe solide $(Cu_2L)(ClO_4)_2$ présentent un maximum d'absorption à 665 nm ($\epsilon = 290 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [8] [9].

Le fait que [22]- Py_2N_4 ne forme pas de complexe dinucléaire avec le cobalt, le nickel et le zinc est compatible avec les résultats établis pour le bis-dien [4]. En effet ce ligand, qui forme des complexes mononucléaires de 10^2 à 10^4 fois plus stables que ceux de L, forme également des complexes dinucléaires avec le cuivre, le cobalt et le zinc mais, en ce qui concerne les deux derniers, de stabilité relativement faible ($\log K_2 = 2,7$ et $4,2$ respectivement pour Co^{2+} et Zn^{2+}). Par contre, aucun complexe dinucléaire du bis-dien avec le

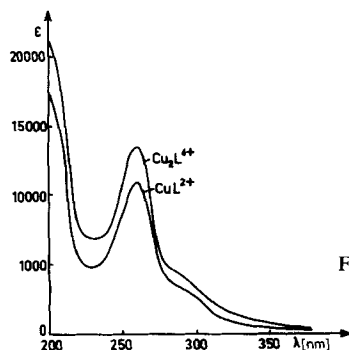


Fig. 3. Spectres d'absorption calculés des complexes cuivriques Cu_2L^{4+} et CuL^{2+}

nickel n'a été identifié. Il n'est donc pas surprenant que [22]-Py₂N₄ de cavité plus petite, de conformation plus rigide et de pouvoir complexant moins fort que le bis-dien, présente une aptitude moins grande que ce dernier à encager deux cations.

La formation de complexes dinucléaires de L n'est donc possible, pour les cations divalents de la première série de transition, qu'avec Cu(II) qui est toujours le plus fortement complexé par les amines et, pour les cations plus lourds et volumineux, qu'avec l'argent qui est le moins fortement chargé et pour lequel la répulsion électrostatique entre les deux cations engagés est minimisée.

Aucun complexe dinucléaire hydroxydé n'a été mis en évidence jusqu'à pH 7 pour le cuivre, et pH 8 pour l'argent. Cette étude n'apporte donc aucune indication sur un éventuel pontage par OH⁻ des deux cations cuivriques complexés, soit que cette possibilité n'existe pas dans le cas d'un monocycle à 22 chaînons, soit que, pour les raisons exposées plus haut, la zone basique n'ait pu être explorée. Un tel pontage a par contre été mis en évidence dans le cas du complexe bis-cuivre du bis-dien, par les études pH-métriques en solution aqueuse [4] et par détermination de la structure du complexe isolé à l'état solide.

Les auteurs remercient vivement le Prof. J. M. Lehn et le Dr. J. Comarmond pour la fourniture d'échantillons du ligand et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail par leurs suggestions et commentaires au cours de fructueuses discussions. Ils remercient également le C. D. C. H., de l'Université Centrale du Venezuela pour le support financier accordé à l'un d'entre eux (M. S.).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2441.
- [2] A. Buttafava, L. Fabbrizzi, A. Perotti, B. Seghi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1166.
- [3] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. M. Lehn, E. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4253.
- [4] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. P. Lecomte, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 609.
- [5] A. Bianchi, S. Mangani, M. Micheloni, V. Nanini, P. Orioli, P. Paoletti, B. Seghi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1182.
- [6] F. Arnaud-Neu, M. Sanchez, R. Yahya, M. J. Schwing-Weill, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, soumis pour publication.
- [7] F. Arnaud-Neu, M. C. Almasio, B. Spiess, M. J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta*, soumis pour publication.
- [8] J. Comarmond, Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 1981.
- [9] J. Comarmond, J. M. Lehn, résultats non publiés.
- [10] Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, J. Comarmond, J. M. Lehn, résultats non publiés.
- [11] J. Comarmond, P. Plumere, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- [12] J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *201*, 109.
- [13] I. G. Sayce, *Talanta* **1968**, *15*, 1397.
- [14] L. G. Sillen, B. Warnqvist, *Arkiv. Kemi* **1968**, *31*, 377.
- [15] Y. Couturier, C. Petitfaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1043.
- [16] Y. Couturier, R. Fournaise, C. Petitfaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 697.
- [17] P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2328.