

Sur la structure des complexes métalliques obtenus avec des macrocycles

par A.JULG

(Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, 13-Marseille, France)

(Received in France 17 October 1969; received in UK for publication 20 November 1969)

Un certain nombre de travaux récents ont attiré l'attention sur la formation de complexes métalliques avec des composés macrocycliques : polyéthers monocycliques (1) ou aminopolyéthers bicycliques (cryptates) (2). La structure de ces dérivés ne paraît cependant pas très clairement connue jusqu'à présent. Pour Pedersen (1), la stabilité du complexe résulterait d'une interaction ion-dipôle entre le cation et les atomes d'oxygène chargés négativement. Dietrich et coll. (2) pensent pour les cryptates qu'il s'agit de composés d'inclusion, le cation étant englobé dans la cavité moléculaire centrale du système macrobicyclique, les parois internes de la cavité contenant les sites de complexation (O et N).

A priori, on peut penser, soit à une structure analogue à celle des complexes obtenus avec les éléments de transition, susceptible d'être décrite en termes de liaisons localisées entre l'ion central et des atomes bien déterminés porteurs de paires libres (oxygène ou azote), soit à une interaction plus lâche qui laisserait une certaine individualité à l'ion central, c'est-à-dire une interaction de type van der Waals.

La première interprétation au moyen des liaisons localisées paraît peu soutenable à cause même de la grande variété de cations susceptibles d'être retenus : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+ pour les cryptates et en plus : RNH_3^+ , Hg^+ , Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Au^+ , La^{+3} pour les composés décrits par Pedersen.

En revanche, une interprétation de polarisation de type van der Waals paraît acceptable. Dans cette hypothèse, si les ions ne sont pas trop volumineux, la stabilité de l'association sera conditionnée essentiellement par l'énergie d'interaction de London.

Pour deux atomes A et B isolés, l'énergie mise en jeu est :

$$- \frac{3 I_A I_B}{2 (I_A + I_B)} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

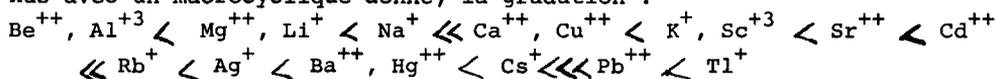
α désignant les polarisabilités et I les énergies d'ionisation des atomes, R la distance qui les sépare (3). Ici l'expression de cette énergie doit être plus compliquée du fait que plusieurs atomes sont responsables du champ perturbateur. Toutefois, pour un macrocycle donné, les caractéristiques géométriques sont les mêmes quel que soit l'ion capté ; comme d'autre part, ce sont les atomes d'oxygène qui sont responsables de la plus grande partie de l'énergie mise en jeu du fait de leur polarisation plus élevée que celle des groupements CH_2 , l'énergie d'interaction, pour un macrocycle donné, sera proportionnelle à :

$$\pi = \frac{\alpha I}{I_0 + I}$$

I_0 désignant l'énergie d'ionisation de l'atome d'oxygène (14 eV).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

Ce qui nous amène à prévoir pour la stabilité relative des édifices obtenus avec un macrocyclique donné, la gradation :



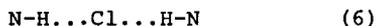
Les seuls résultats dont nous disposons pour la stabilité sont relatifs aux cryptates. Pour les alcalins et alcalino-terreux, la gradation prévue coïncide avec les résultats expérimentaux, à condition d'exclure les ions Rb^+ et Cs^+ trop volumineux (rayon ionique 1,5 Å) ce qui justifie le modèle envisagé. S'il y avait eu formation de liaisons effectives, la gradation n'aurait pas été la même. Par exemple, l'ion Ca^{++} étant plus électronégatif que l'ion K^+ qui lui est isoélectronique, l'énergie de liaison avec l'oxygène aurait été plus grande, donc l'édifice plus stable.

On voit d'autre part que les ions Be^{++} ou Al^{+++} ne doivent pas donner d'associations stables.

Remarquons aussi que le fait que la fixation de protons sur les atomes d'azote entraîne la destruction des cryptates s'explique facilement dans l'hypothèse d'une association de van der Waals. En effet, les charges positives localisées alors sur les atomes d'azote repoussent l'ion central.

Comme les forces de London sont beaucoup plus faibles que les forces électrostatiques, l'ion est expulsé. S'il y avait de véritables liaisons, l'énergie mise en jeu permettrait, dans certains cas au moins, à l'édifice de subsister.

Les complexes métalliques de ces macrocycles auraient donc une structure analogue à celle des clathrates ou à celle des cristaux de béryl qui retiennent des atomes d'hélium dans les cycles $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$. Cette structure serait donc complètement différente de celle des associations obtenues entre des amines macrobicycliques protonées et des ions halogénures qui s'expliquent par la formation d'une double liaison hydrogène interne :



Ions	α_{cm}^3 (4)	I (eV) (5)	π
Li ⁺	0,2	76	0,2
Na ⁺	0,4	47	0,3
K ⁺	1,2	32	0,8
Rb ⁺	1,9	28	1,3
Cs ⁺	2,9	24	1,8
Be ⁺⁺	~0	154	~0
Mg ⁺⁺	0,2	80	0,2
Ca ⁺⁺	0,9	51	0,7
Sr ⁺⁺	1,4	44	1,1
Ba ⁺⁺	2,4	37	1,7
Al ⁺⁺⁺	~0	120	~0
Sc ⁺⁺⁺	1,1	74	0,8
Ag ⁺	2,3	22	1,4
Cu ⁺⁺	1,0	37	0,7
Cd ⁺⁺	1,7	38	1,2
Pb ⁺⁺	4,3	32	3,0
Hg ⁺⁺	3,0	34	1,7
Tl ⁺	4,3	20	2,5

(1) C.J.Pedersen : J.Am.Chem.Soc., 1967, 89, 7017

(2) B.Dietrich, J.M.Lehn, J.P.Sauvage : Tetrahedron Letters, 1969, 2885 et 2889

(3) F.London : Z.Physik, 1930, 63, 245

(4) J.J.Salzman, Chr.K.Jørgensen : Helv.Chim.Acta, 1968, 51, 1276
Chr.K.Jørgensen : Rev.Chim.Minérale, 1969, 6, 183

(5) B.Lakatos, J.Bohus, G.Medgyesi : Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 1959, 20, 1

(6) C.H.Park, H.E.Simmons : J.Am.Chem.Soc., 1968, 90, 2431