

240. Stabilité dans le méthanol et propriétés thermodynamiques de transfert des cryptates de certains cations de transition et de métaux lourds

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

Laboratoire de Physico-chimie des Composés de Coordination et des Solutions Electrolytiques, ERA n° 166 au C.N.R.S., E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France

(23. V. 80)

Stability in Methanol and Thermodynamic Transfer Properties of the Cryptates of some Transition Cations and Heavy Metals

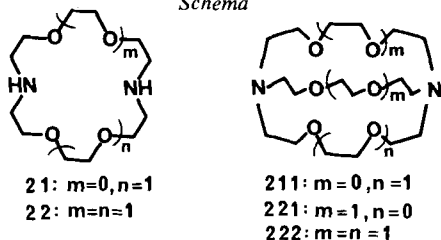
Summary

The nature and stability of the macrocyclic and macrobicyclic complexes of Ag^+ , Cd^{2+} , and Pb^{2+} (M^{n+}) with 21, 22, 211, 221 and 222 in anhydrous methanol 0.05M in $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, at 25° (see *Scheme*) have been determined by potentiometry and spectrophotometry. Binuclear complexes M_2L^{2n+} have been observed in all cases, besides the mononuclear ML^{n+} complexes. The macrobicyclic 1:1 complexes ML^{n+} exhibit an important 'cryptate effect' with $\text{M}^{n+} = \text{Ag}^+$, Pb^{2+} and Cd^{2+} , but not with Cu^{2+} and Zn^{2+} ; their stability is in all cases maximum with 221.

The applicability to our results of the recent extrathermodynamic hypothesis involving ML^{n+} cryptates is examined.

Introduction. – Suite à notre étude de la stabilité des complexes de diazapolyoxamacrocycles avec des cations de transition et des cations lourds en solution aqueuse [1], et avec Cu^{2+} et Zn^{2+} dans le méthanol anhydre [2], nous donnons ici nos résultats sur la stabilité dans le méthanol anhydre 0,05M en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, à 25° , des complexes des macrocycles 21, 22, 211, 221 et 222 (voir *Schéma*) avec Ag^+ , Cd^{2+} et Pb^{2+} .

Schéma



Nos résultats en milieux aqueux et méthanolique, discutés à la lumière des nouvelles hypothèses extrathermodynamiques impliquant les cryptates [3–5], permettent de comparer ces hypothèses aux autres hypothèses extrathermodynamiques

et d'apporter une contribution nouvelle, surtout en ce qui concerne les cations bivalents, aux travaux [3–9].

Résultats. – Les constantes apparentes globales de stabilité β_{xyz} des complexes sont données dans le *Tableau 1*. Les précisions indiquées correspondent aux intervalles de confiance à 95% ($\pm 2\sigma$). Les complexes métal/ligand 1:1 se forment avec tous les cations et tous les ligands. En raison de la solvolysé, seule une limite supérieure de β_{101} a pu être atteinte dans le cas du complexe du 211 avec Cd^{2+} .

Les espèces protonées mises en évidence en milieu fortement acide pour les cations de petite taille Cu^{2+} et Zn^{2+} [2] n'ont pas été observées pour Ag^+ , Cd^{2+} et Pb^{2+} .

Par contre, les espèces binucléaires M_2L^{2n+} déjà observées en milieu méthanolique pour le cuivre, mais pas pour le zinc [2], se retrouvent dans tous les cas. Leur présence a été confirmée par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV., de 250 à 400 nm, avec le ligand 21 et le plomb: la méthode de détermination du rang de la matrice des densités optiques [10] [2] montre sans ambiguïté la présence de deux centres absorbants, et les constantes de stabilité déterminées par spectrophotométrie (voir *Tabl. 1*) sont en excellent accord avec les valeurs potentiométriques.

Les travaux récents consacrés à la détermination de la stabilité des cryptates de Ag^+ , dans l'eau et le méthanol, ne mentionnent pas l'existence de complexes binucléaires Ag_2L^{2+} [3–5] [11]. De même, l'étude polarographique des complexes du plomb avec le 222 dans le méthanol [4] ne fait état que d'un complexe 1:1, de constante $\beta_{101} = 10^{20,1}$, valeur très différente de la valeur $10^{14,8}$ déterminée dans le présent travail. Aucune détermination de la stabilité des cryptates de Cd^{2+} dans le méthanol n'avait été faite auparavant.

La *Figure* permet de comparer les stabilités des complexes 1:1 de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ag^+ en milieu aqueux et en milieu méthanolique; elle illustre également les variations de stabilité des cryptates 1:1 d'un cation donné avec la taille de la cavité macrocyclique:

a) les stabilités dans le méthanol sont, dans l'ensemble, supérieures d'environ 2 unités log aux stabilités en solution aqueuse, conformément aux différences de

Tableau 1. Logarithmes des constantes de stabilité β_{xyz} des complexes de Ag^+ , Cd^{2+} et Pb^{2+} avec les diazapolyxamacrocycles, dans le méthanol anhydre à 25°, $I = 5,10^{-2}\text{M}$ ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$)

Cations	Complexes	Ligands				
		21	22	211	221	222
Ag^+	AgL^+	$7,61 \pm 0,05$	$10,18 \pm 0,01$	$10,30 \pm 0,05$	$14,30 \pm 0,30$	$12,00 \pm 0,01$
	Ag_2L^{2+}	$11,21 \pm 0,10$	$13,51 \pm 0,05$	^{b)}	$19,50 \pm 0,30$	$15,25 \pm 0,05$
Cd^{2+}	CdL^{2+}	$8,72 \pm 0,01$	$7,83 \pm 0,02$	$\leq 7,7$	$11,30 \pm 0,06$	$10,41 \pm 0,08$
	Cd_2L^{4+}	$11,99 \pm 0,03$	$11,41 \pm 0,08$	^{b)}	^{b)}	^{b)}
Pb^{2+}	PbL^{2+}	$7,87 \pm 0,02$	$9,48 \pm 0,01$	$8,18 \pm 0,06$	$15,11 \pm 0,30$	$14,84 \pm 0,06$
		$(7,86 \pm 0,34)^a)$				
	Pb_2L^{4+}	$11,36$ $(12,08 \pm 2,8)^a)$	$12,30 \pm 0,18$	$12,22 \pm 0,18$	$20,07 \pm 0,10$	$19,63 \pm 0,14$

^{a)} Valeurs déterminées par spectrophotométrie

^{b)} La présence d'espèces binucléaires a été mise en évidence mais la détermination de constantes n'a pas été possible en raison d'équilibres de complexation très lents.

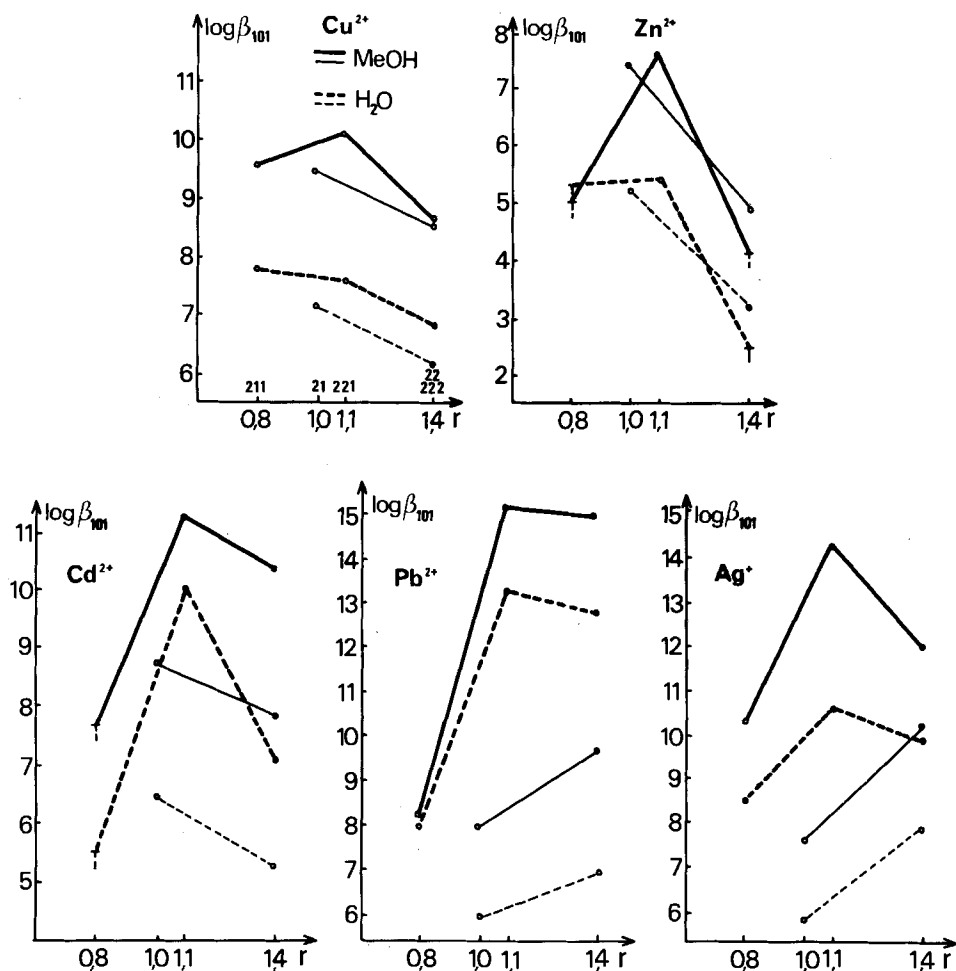


Figure. Variation de $\log \beta_{101}$ en fonction de la taille de la cavité macrocyclique, dans l'eau et le méthanol (les traits fins, pleins et pointillés correspondent aux monocycles)

pouvoir solvantant de l'eau et du méthanol. Seul $[\text{Pb}(211)]^{2+}$, avec des stabilités comparables dans les deux milieux, a un comportement singulier, peut-être parce que ce n'est pas un véritable complexe d'inclusion, le rayon ionique de Pb^{2+} (1,18 Å) étant très supérieur au rayon de la cavité du 211, estimé à 0,80 Å [1];

b) pour un cation donné les variations de stabilité avec la taille de la cavité macrocyclique sont plus ou moins parallèles, dans l'eau et le méthanol;

c) les cations Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} donnent lieu à un *effet macrobicyclique*, ou effet cryptate, important dans l'eau et dans le méthanol: le complexe formé avec un bicycle, dans un milieu donné, est plus stable que le complexe du monocycle ayant une taille de cavité comparable. Ceci serait en faveur d'une structure type «cryptate» pour les complexes 1:1 des bicycles avec ces cations (on ne peut tirer aucune conclusion pour le 211 puisqu'aucun des monocycles étudiés n'a une taille

de cavité comparable). Pour les cations plus petits, comme Cu^{2+} et Zn^{2+} , on n'observe pas d'effet macrobicyclique;

d) dans le cas des bicycles, on observe pour tous les cations étudiés un net maximum de stabilité avec le 221. Pour les cations les plus volumineux, Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , cette sélectivité pourrait s'expliquer par un effet de taille, puisque le rapport du rayon ionique du cation au rayon de la cavité bicyclique est optimal avec le 221. Mais pour les cations plus petits, un raisonnement analogue conduirait à attendre un maximum de stabilité avec le 211; il n'en est rien: la nature fortement covalente des liaisons exclut alors vraisemblablement de ne prendre en considération que les rayons ioniques.

Application à la discussion de l'hypothèse extrathermodynamique impliquant les cryptates. – Soit $[\Delta G^\circ(x)]_{S_0}^S$ et $\gamma_{S_0}^S(x)$ respectivement l'enthalpie libre de transfert de solvation et le coefficient d'activité de transfert de solvation de l'espèce x , du solvant de référence S_0 au solvant S , liés par la relation:

$$[\Delta G^\circ(x)]_{S_0}^S = 2,3 \text{ RT } \log \gamma_{S_0}^S(x) \quad (1)$$

Villermaux & Delpuech [12] ont trouvé $\Delta G^\circ([\text{Na}(221)]^+)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}} = 0$, dans leurs conditions expérimentales et sur la base de l'hypothèse extrathermodynamique impliquant AsPh_4^+ et BPh_4^- [13].

Puis Bessière *et al.* [3] [4] ont proposé une hypothèse générale (2) pour tout cation

$$\gamma_{S_0}^S(\text{ML}^{n+}) = \gamma_{S_0}^S(\text{L}) \quad (2)$$

M^{n+} et tout cryptand L capables de former un complexe d'inclusion ML^{n+} : de simples mesures des constantes de stabilité des cryptates des cations M^{n+} , dans S_0 et S , permettraient alors une détermination aisée de $\gamma_{S_0}^S(\text{M}^{n+})$.

L'hypothèse (2) entraîne la relation (3):

$$\log \beta_{101}(\text{S}) - \log \beta_{101}(\text{S}_0) = \Delta = \log \gamma_{S_0}^S(\text{M}^{n+}), \quad (3)$$

particulièrement intéressante dans le cas des cations à charge multiple pour lesquels peu de déterminations de $\gamma_{S_0}^S(\text{M}^{n+})$ basées sur les hypothèses extrathermodynamiques plus classiques ont pu être faites [14].

Nos valeurs expérimentales de Δ apportent des arguments permettant la discussion de l'hypothèse (2). Elles permettent, en particulier, d'examiner, pour un cation M^{n+} donné, si Δ est indépendant du ligand L et si Δ conduit à une valeur de $\gamma_{S_0}^S(\text{M}^{n+})$ compatible avec celles déduites des hypothèses extrathermodynamiques les plus généralement admises.

Les travaux déjà consacrés à l'étude des propriétés thermodynamiques de transfert des cryptates de cations monovalents [5–9] utilisent les valeurs de $\gamma_{S_0}^S(\text{M}^+)$ déduites de l'hypothèse basée sur AsPh_4^+ et BPh_4^- .

$$\gamma_{S_0}^S(\text{AsPh}_4^+) = \gamma_{S_0}^S(\text{BPh}_4^-) \quad (4)$$

Gutknecht *et al.* [5] ont trouvé, à partir de leurs propres mesures argentométriques des constantes de stabilité des cryptates $[\text{Ag}(222)]^+$, $[\text{K}(222)]^+$ et $[\text{Tl}(222)]^+$ dans divers solvants, que les différences $(\Delta \Delta G^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^S$ des enthalpies libres de transfert de

Tableau 2. Logarithmes des constantes de stabilité des complexes de Ag^+ avec les diazapolyoaxamacrocycles, dans l'eau et le méthanol, et différences $\Delta = \log \beta_{101}(\text{MeOH}) - \log \beta_{101}(\text{H}_2\text{O})$

Complexe	Solvant	$\log \beta_{101}$		
		[3]	[5]	Nos résultats
$[\text{Ag}(222)]^+$	H_2O	9,6 ^{a)} ^{b)}	9,6 ^{b)}	9,85 $\pm$ 0,01 ^{c)}
	MeOH	12,3	12,20	12,00 $\pm$ 0,01 ^{d)}
		$\Delta = 2,7$	$\Delta = 2,6$	$\Delta = 2,15 \pm 0,02$
$[\text{Ag}(221)]^+$	H_2O	10,6 ^{a)}	11,82	12,43 $\pm$ 0,01 ^{d)}
	MeOH	13,3	14,64	14,30 $\pm$ 0,01 ^{d)}
		$\Delta = 2,7$	$\Delta = 2,82$	$\Delta = 1,87 \pm 0,02$
$[\text{Ag}(211)]^+$	H_2O		11,13	8,52 $\pm$ 0,01 ^{c)}
	MeOH		10,61	10,30 $\pm$ 0,05 ^{d)}
			$\Delta = -0,52$	$\Delta = 1,78 \pm 0,06$
$[\text{Ag}(22)]^+$	H_2O			7,90 $\pm$ 0,01 ^{c)}
	MeOH			10,18 $\pm$ 0,01 ^{d)}
				$\Delta = 2,28 \pm 0,02$
$[\text{Ag}(21)]^+$	H_2O			5,85 $\pm$ 0,01 ^{c)}
	MeOH			7,61 $\pm$ 0,05 ^{d)}
				$\Delta = 1,76 \pm 0,06$

a) [15]. b) [16]. c) [1]. d) Ce travail.

solvation du cryptate et du cryptand 222 sont constantes, indépendantes de la nature du cation et du solvant S à condition que ce dernier soit *aprotique* et égales à $-21,4 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sur la base de l'hypothèse (2), $(\Delta G^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}}$ serait nul, quel que soit S.

Par ailleurs, avec leur valeur expérimentale de $[\Delta G^\circ(222)]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}} = 4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abraham *et al.* ont trouvé que $\Delta G^\circ ([\text{M}(222)]^+)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}$ varie avec la nature du cation [8] si on admet pour $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}(\text{M}^+)$ la valeur correspondant à l'hypothèse (4).

Pour Ag^+ par exemple, avec les valeurs des constantes de stabilité de $[\text{Ag}(222)]^+$ données par Gutknecht *et al.* [5], ils calculent $\Delta G^\circ ([\text{Ag}(222)]^+)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}} = -2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nous examinons ci-dessous la compatibilité entre nos résultats et l'hypothèse généralisée (2).

1. *Cation monovalent Ag^+ (Tabl. 2).* Notre valeur de la constante de stabilité de $[\text{Ag}(221)]^+$ en milieu aqueux 0,1M en $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, $\log \beta_{101} = 12,43 \pm 0,01$, est différente de la valeur indicative 10,6 de Lehn & Sauvage [15] mais relativement proche de celle de Gutknecht *et al.*: 11,82 [5]. Les valeurs de la constante de stabilité dans l'eau de $[\text{Ag}(211)]^+$ sont très différentes pour Gutknecht et pour nous, respectivement 11,13 et 8,52. Ces différences ont une grande répercussion sur les valeurs de Δ définies par (3). Nous donnons ces valeurs dans le Tableau 2 avec un intervalle de confiance à 95% égal à la somme des incertitudes $\pm 2\sigma$ sur $\log \beta_{101}$ dans l'eau et le méthanol.

Contrairement à Gutknecht [5], nous obtenons des valeurs de Δ relativement groupées, variant légèrement et de façon monotone avec la taille de la cavité du bicycle, de 2,15 pour $[\text{Ag}(222)]^+$ à 1,87 pour $[\text{Ag}(221)]^+$ et 1,78 pour $[\text{Ag}(211)]^+$.

Tableau 3. $\log \gamma_{H_2O}^{MeOH}(M^{n+})$ selon les principales hypothèses extrathermodynamiques

	Strehlow (Fc/Fc ⁺)	$\gamma_{S_0}^S(AsPh_4^+) = \gamma_{S_0}^S(BPh_4^+)$	$E_{ij} = 0$	$\gamma_{S_0}^S([Ag(222)]^+) = \gamma_{S_0}^S(222)$
Ag ⁺	-2,1 ^{a)}	1,3 ^{b)}	1,6 ^{a)}	2,7 ^{d)}
Cu ²⁺	-0,95 ^{c)}	4,40 ^{c)}	4,50 ^{c)}	2,2 ^{c)}
Cd ²⁺		5,87 ^{c)}		2,5 ^{e)}
Pb ²⁺				4,2 ^{e)}

^{a)} [18]. ^{b)} [17]; une autre valeur 2,8 a été déterminée de façon indirecte mais son exactitude a été mise en cause par les auteurs eux-mêmes [18]. ^{c)} [14]; ^{d)} [3]; ^{e)} [4].

Tableau 4. Différences Δ pour les complexes 1:1 des cations bivalents M^{2+}

Ligand	Cu ²⁺ [1] [2]	Cd ²⁺ [1] et ce travail	Pb ²⁺ [1] et ce travail
222	1,78 ± 0,25	3,31 ± 0,12	2,12 ± 0,09
221	2,52 ± 0,06	1,26 ± 0,07	1,99 ± 0,32
211	1,73 ± 0,05	—	0,25 ± 0,07
22	2,30 ± 0,12	2,52 ± 0,03	2,58 ± 0,02
21	2,28 ± 0,02	2,26 ± 0,02	2,02 ± 0,04

Bien que les différences de Δ d'un cryptate à l'autre soient légèrement supérieures aux incertitudes annoncées qui ne tiennent pas compte des erreurs systématiques possibles, on pourrait, en première approximation, considérer Δ comme indépendant de la taille de la cavité bicyclique et adopter une valeur moyenne $\Delta = 1,9 \pm 0,2$. Nos résultats concernant l'argent seraient alors compatibles avec l'hypothèse généralisée (2).

Notre valeur moyenne 1,9 n'est pas très différente des valeurs déduites des deux hypothèses les plus généralement admises aujourd'hui, à savoir l'hypothèse basée sur l'égalité (4) et donnant $\log \gamma_{H_2O}^{MeOH}(Ag^+) = 1,3$ [17] et l'hypothèse du potentiel de jonction nul, $E_{ij} = 0$, donnant $\log \gamma_{H_2O}^{MeOH}(Ag^+) = 1,6$ [18] (Tabl. 3). Par contre, elle n'est pas compatible avec celles dérivant des hypothèses de Pleskov [13] ($\log \gamma_{H_2O}^{MeOH}(Ag^+) = -0,3$) et de Strehlow (-2,1), moins appropriées pour les transferts d'un milieu aqueux à un solvant non aqueux.

Avec les monocycles 21 et 22, nos valeurs de Δ concernant Ag⁺ sont très semblables aux valeurs relatives aux bicycles ayant une taille de cavité comparable (voir Tabl. 2). Toutefois, cette relative constance peut être fortuite car il n'y a aucune raison, *a priori*, pour que l'hypothèse extrathermodynamique impliquant les cryptates puisse être étendue aux complexes avec les monocycles, dans lesquels les cations sont nettement moins soustraits à l'influence du solvant.

2. *Cations bivalents Cu²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺*. Nos valeurs de Δ (Tabl. 4) ne peuvent être comparées à celles basées sur les principales hypothèses extrathermodynamiques que pour Cd²⁺ et Cu²⁺: en effet, les coefficients d'activité de transfert de solvation des cations polyvalents n'ont pas pu être déterminés aussi facilement par les méthodes usuelles que ceux des cations monovalents [14].

Dans l'ensemble, pour un cation bivalent donné Δ ne diffère pas de façon significative pour les monocycles et les bicycles. Pour Cu^{2+} , les *Tableaux 3 et 4* montrent que nous trouvons bien, avec les bicycles, une valeur moyenne $\Delta = 2,0 \pm 0,3$ (englobant d'ailleurs les valeurs relatives aux monocycles), compatible avec la valeur $\log \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}(\text{Cu}^{2+}) = 2,2$ calculée sur la base de l'hypothèse $\gamma_{\text{S}_0}^{\text{S}}([\text{Ag}(222)]^+) = \gamma_{\text{S}_0}^{\text{S}}(222)$ [4]. Notre valeur de Δ n'est par contre pas compatible avec les valeurs 4,40 et 4,50 déterminées sur la base des hypothèses $\gamma_{\text{S}_0}^{\text{S}}(\text{AsPh}_4^+) = \gamma_{\text{S}_0}^{\text{S}}(\text{BPh}_4^-)$ et $E_{ij} = 0$ respectivement [14].

Pour Pb^{2+} nos valeurs de Δ sont également relativement groupées pour les monocycles et pour les bicycles, sauf en ce qui concerne le 211, qui ne donne pas de véritable complexe d'inclusion avec Pb^{2+} (voir Résultats). La valeur moyenne $2,0 \pm 0,4$, pour les cryptates du 222 et du 221, ne peut être comparée qu'à la valeur $\log \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}(\text{Pb}^{2+}) = 4,2$ calculée sur la base de l'hypothèse impliquant le cryptate d'argent $[\text{Ag}(222)]^+$ [4], aucune autre détermination n'ayant été faite. Les deux valeurs ne sont pas en accord.

Enfin, pour Cd^{2+} , les valeurs de Δ sont très différentes pour le 221 et le 222, et celles relatives aux monocycles sont intermédiaires entre ces deux valeurs extrêmes. La généralisation (2) ne serait donc pas applicable aux cryptates de cadmium, en ce qui concerne leur transfert de l'eau au méthanol. La plus grande de nos valeurs de Δ , 3,31 pour $[\text{Cd}(222)]^{2+}$, est encore très inférieure à la valeur $\log \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MeOH}}(\text{Cd}^{2+}) = 5,87$ déterminé par *Coetzee et al.* [14]. Elle se rapproche davantage de la valeur 2,5 calculée par *Bessière et al.* [4].

L'ensemble de nos résultats concernant le transfert de l'eau au méthanol ne permet donc pas, pour l'instant, de conclure à la possibilité de généralisation selon (2) de l'hypothèse impliquant les cryptates. Des déterminations spectrophotométriques et potentiométriques des constantes de stabilité des cryptates dans d'autres milieux, notamment dans les solvants aprotiques (diméthyl sulfoxyde et carbonate de propylène) sont en cours pour tenter de conclure.

Partie expérimentale

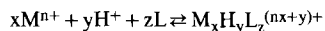
Produits de départ. La préparation des solutions de ligand (*Merck* «kryptofix») dans le méthanol anhydre a été décrite [2]. Dans tous les cas, la force ionique a été maintenue constante et égale à $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ par addition de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$. Les sels métalliques de départ ont été préparés comme suit.

Dans le cas de Cd^{2+} , nous avons utilisé le solvate du perchlorate de cadmium préparé à partir de l'hydrate $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Alfa-Ventron*) par traitement avec le diméthoxy-2,2-propane [2]. La solution obtenue après lavage à l'éther de pétrole a été évaporée sous vide à température ordinaire pendant 24 h.

Des solutions de *perchlorate d'argent* anhydre dans le méthanol ont été préparées par dissolution anodique d'une lame d'argent plongeant dans une solution saturée de perchlorate de tétraéthylammonium, un courant de 3 mA étant imposé pendant 4 h au moyen d'un ampérostas *Tacussel* type CE-AMPD. Le titre de la solution a été vérifié potentiométriquement par NaCl, l'électrode de référence étant une électrode au sulfate mercurieux.

Dans le cas du plomb, nous sommes partis du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, *Merck* «pro Analysis», desséché à l'étuve à 50° pendant 3 jours. Nous n'avons pas pu préparer le solvate du perchlorate d'une part à cause de la présence d'espèces basiques du type $\text{Pb}_x(\text{ClO}_4)_2(\text{OH})_y$ dans le sel, d'autre part à cause du caractère explosif du perchlorate de plomb en solution saturée dans le méthanol anhydre [19].

Les constantes de formation β_{xyz} relatives aux équilibres du type



ont été déterminées par pH-métrie et dans certains cas par spectrophotométrie. Les techniques expérimentales ainsi que les méthodes d'exploitation des mesures ont été décrites [1] [2].

Dans les cas où les équilibres ne sont atteints qu'au bout d'une vingtaine d'heures (par exemple pour les systèmes Ag^+ -211, Cd^{2+} -bicycles), nous avons utilisé le mode opératoire suivant: des solutions renfermant du perchlorate du ligand (C_L), du perchlorate métallique (C_M) et des concentrations variables en Me_4NOH ont été réalisées dans des fioles en polyéthylène et gardées dans une boîte à gants, à l'abri de l'humidité. Le pH de ces solutions a été mesuré après 24 h.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Arnaud-Neu, B. Spiess & M.J. Schwing-Weill, *Helv.* 60, 2633 (1977).
- [2] B. Spiess, F. Arnaud-Neu & M.J. Schwing-Weill, *Helv.* 62, 1531 (1979).
- [3] M.F. Lejaille, M.H. Livertoux, C. Guidon & J. Bessière, *Bull. Soc. Chim. France* I-373 (1978).
- [4] J. Bessière & M.F. Lejaille, *Anal. Lett.* 753 (1979).
- [5] J. Gutknecht, H. Schneider & J. Stroka, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 3326 (1978).
- [6] M.H. Abraham, A.F. Danil de Namor & W.H. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 893 (1977).
- [7] M.H. Abraham & A.F. Danil de Namor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 2101 (1978).
- [8] M.H. Abraham, E.C. Viguria & A.F. Danil de Namor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 374 (1979).
- [9] M.H. Abraham, E.C. Viguria, A.F. Danil de Namor & T. Hill, *Inorg. Chem.* 19, 54 (1980).
- [10] Z.Z. Hugus & A.A. El Awady, *J. Phys. Chem.* 75, 2954 (1971).
- [11] B.G. Cox, H. Schneider, H. Schultz & J. Stroka, en préparation.
- [12] S. Villiermaux & J.J. Delpuech, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 478, (1975).
- [13] O. Popovych, *Crit. Rev. Anal. Chem.* I, 73, (1970).
- [14] J.F. Coetzee & W.K. Istone, *Anal. Chem.* 52, 53 (1980).
- [15] J.M. Lehn & J.P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6700 (1975).
- [16] G. Anderegg, *Helv.* 58, 1218 (1975).
- [17] B.G. Cox, G.R. Hedwig, A.J. Parker & D.W. Watts, *Aust. J. Chem.* 27, 477 (1974).
- [18] R. Alexander, A.J. Parker, J.H. Sharp & W.E. Waghorne, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1148 (1972).
- [19] H.H. Willard & J.L. Kassner, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2391 (1930).