

SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

IV. ETUDE PAR ESCA DE LA FORMATION DE COMPLEXES ENTRE LE CHLORURE DE TRIBUTYLETAIN ET LES AMINO-ACIDES

Y. LIMOUZIN * et P. LLOPIZ

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cédex 4 (France) et Fédération des Laboratoires des Organométalliques du Sud, RCP no 384 (France)

(Reçu le 29 avril 1976)

Summary

The formation of complexes between Bu_3SnCl and some aminoacids has been studied by ESCA. The presence of a free thiol group is necessary for a complex to be formed with the organotin compound.

Résumé

La formation de complexes entre Bu_3SnCl et les aminoacides a été étudiée par spectroscopie ESCA. La présence d'un groupe SH est indispensable à la formation des complexes avec le composé organostannique.

La formation d'un complexe entre deux espèces moléculaires A et B met en jeu une liaison partielle entre un atome A riche par exemple en électrons et un atome B déficient en électrons. Il s'ensuit une modification des charges portées par ces deux atomes. La formation du complexe peut aussi s'accompagner d'un changement d'hybridation des atomes impliqués dans la liaison supplémentaire. La spectroscopie ESCA est une technique particulièrement appropriée à l'étude de la liaison dans ces composés. En effet, le déplacement chimique de chacun des niveaux plus ou moins fortement liés d'un atome varie linéairement avec la charge portée par cet atome et des méthodes [1] plus ou moins sophistiquées [2] ont permis de prévoir les déplacements chimiques avec une précision parfois excellente [3].

Il faut cependant noter que la sensibilité du déplacement chimique à la variation de la charge partielle dépend très largement de l'atome en jeu et varie à peu

près comme l'inverse de son rayon atomique. Les atomes les plus petits seront les plus faciles à étudier.

Le premier travail en série organostannique a été effectué par Grutsch et ses collaborateurs [4] qui ont examiné dans des complexes hexacoordinés de l'étain, le déplacement pour l'atome donneur du ligand. Leurs résultats ont confirmé la faible sensibilité de l'atome d'étain, mais montré l'efficacité de la méthode (Tableau 1).

Crist [5] et ses collaborateurs ont de leur côté étudié la formation de complexes entre le cation Ag^+ et les oxaziridines. Ils ont révélé la possibilité offerte par la technique ESCA de déterminer le site de complexation. Dans ce cas, c'est exclusivement l'atome d'azote, dont le potentiel d'ionisation subit un déplacement de 0.6 eV vers les faibles énergies.

Dans notre laboratoire, Limouzin et Rivière [6] ont de même étudié les complexes que donnent les oxaziridines avec les sels de praséodyne.

Si les coordinats évoqués jusqu'ici sont relativement simples, C. Jung et ses collaborateurs [7] ont abordé le problème des métaux (Cu, Co) dans les protéines et montrent que la nature de la liaison métal—protéine est très différente de celle qui existe dans les complexes métaux—aminoacides et en particulier que les fonctions sulfurées ne jouent pas un rôle particulier.

Notre but était d'étudier la formation de complexes entre un atome d'étain appartenant à un chlorure organostannique tel que Bu_3SnCl et des protéines. La toxicité des organostanniques est une propriété aussi connue que leurs applications comme fongicides ou comme insecticides, qui limite la généralisation de leur emploi. L'atome d'étain n'en est pas en lui-même responsable et la structure organique est un facteur essentiel. Il serait évidemment avantageux de connaître le mécanisme de cette toxicité afin de définir les structures organiques les plus favorables.

Il est généralement admis que les tétraalkylétains ne sont pas toxiques par eux-mêmes, mais qu'ils sont aisément transformés en dérivés trialkylés qui eux sont toxiques [8]. Leur action déterminante est d'inhiber les réactions d'oxyphosphorylation qui sont les principales sources d'énergie des systèmes vivants. Le processus de blocage implique la formation avec l'histidine de complexes dans lesquels l'étain est pentacoordiné. Le même type de liaison existe dans les dérivés trialkylstannylés des hétérocycles azotés [9].

Pour les dérivés dialkylés, un mécanisme tout différent a été proposé dans lequel ils réagissent sur les groupements thiols bloquant ainsi un mécanisme d'oxydation α -cétonique. Mais il n'est pas certain que la formation d'une vraie liaison Sn—S soit nécessaire; une simple complexation doit être suffisante.

Il est certain qu'à un stade quelconque, il y a interaction entre une protéine, ou un motif structural d'une protéine, et le produit organostannique ou l'un de

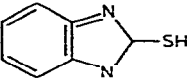
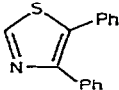
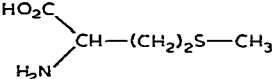
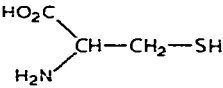
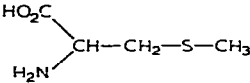
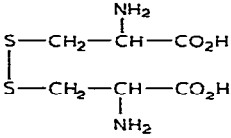
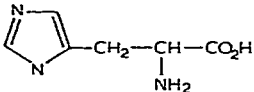
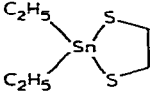
TABLEAU 1

LES DEPLACEMENTS (eV) POUR L'ATOME DONNEUR DU LIGAND SUIVANT GRUTSCH [4]

$\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{PO]}_2\text{SnBr}_4$	0.2
$\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{PO]}_2\text{SnCl}_4$	0.2
$\text{[[(CH}_3)_2\text{N]}_2\text{CS]}_2\text{SnCl}_4$	0.9
$(\alpha,\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{SnBr}_4$	1.7
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{SnBr}_4$	2.0

TABLEAU 2

SITE DE COMPLEXATION DE Bu_3SnCl AVEC DES COORDINATS AZOTES ET SULFURES

Composés		Energies de liaison ^e (eV) coordinat libre	Energies de liaison ^e (eV) complexe	Déplace- ments ^f (eV)	
	I	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	400.4 162.9 226.7	400.7 ^a 164.8 228.0	+0.3 +1.9 +1.3
mercapto-2 benzimidazole					
	II	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	399.3 164.1 229.2	399.9 ^b 165.8 229.7	+0.6 +1.7 +0.5
diphényl-2,3 thiazole					
	III	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	400.9 163.8 227.6	400.9 ^c 163.8 227.6	0.0 0.0 0.0
L (-) méthionine					
	IV	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	400.7 164.4 227.6	400.7 163.7 227.5	0.0 -0.7 -0.1
L (+) cystéine					
	V	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	401 163.8 227.6	400.7 163.7 227.6	-0.3 -0.1 0.0
S-methyl L cystéine					
	VI	N 1s S 2p1/2 S 2p3/2	400.6 163.7 227.6	400.8 163.6 227.6	+0.2 -0.1 0.0
cystine					
	VII	N 1s	399.6	399.6 ^d	0.0
Histidine					
	VIII	S 2p1/2 S 2p3/2	163.4 227.2		

^a Sn 3d: 487.3 et 495.8; Sn 3d dans Bu_3SnCl : 486.7 et 495.3 eV. ^b Sn 3d: 487.4 et 496.0 eV. ^c Sn 3d: 487.5 et 495.2 eV. ^d Sn 3d: 487.6 et 495.9 eV. ^e Référence C 1s: 285.0 eV. ^f Une valeur positive indique un déplacement vers les énergies élevées.

ses produits de dégradation. Avant d'aborder des systèmes aussi complexes que les protéines, nous avons examiné les complexes qui se forment entre les aminoacides et un dérivé organostannique de structure proche de ceux qui sont pratiquement utilisés Bu_3SnCl . Etant donné le rôle particulier présumé des groupements sulfurés, nous avons localisé notre attention sur les aminoacides présentant une fonction sulfurée et inclus dans notre étude deux hétérocycles comportant des atomes d'azote et de soufre. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 et appellent les commentaires suivants:

Les bandes $2s$ et $2p$ du soufre sont un excellent révélateur de la formation d'un complexe, puisqu'un déplacement allant jusqu'à 1.9 eV peut être observé. Du même coup, ceci montre le rôle prépondérant du soufre comme site de complexation. Enfin, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, les bandes de l'étain sont très peu déplacées par complexation.

Considérons deux groupes de composés: ceux qui comportent un groupe SH et ceux qui n'en comportent pas. Au premier cas appartiennent les composés I et IV. Pour IV, seuls les signaux du soufre, et tout particulièrement S $2p$ sont déplacés, ce qui montre que le groupe SH est bien le site de complexation. Le déplacement a lieu vers les faibles énergies, ce qui est un peu inattendu car le groupe SH joue certainement dans ce couple le rôle de donneur d'électrons; cependant le déplacement a lieu dans le même sens quand un complexe se forme sur un site oxygéné [6]; il est vraisemblable qu'un phénomène de liaison en retour intervient. Pour I, tous les potentiels d'ionisation sont augmentés, le groupe SH n'est donc pas seul en cause. Pour tenter de comprendre la différence de comportement qui existe entre les composés I et IV, nous avons essayé de complexer le diphenyl-2,3 thiazole II et nous avons observé les mêmes résultats que pour le composé I. La présence du groupe SH n'est donc pas indispensable à la formation d'un complexe. On peut supposer qu'il s'agit de complexes de structure tout-à-fait différente de celle obtenue avec les aminoacides; la liaison entre le système aromatique et l'atome d'étain peut ne pas être localisée, ou bien la molécule coordonnée a un comportement bidentate donnent à l'atome d'étain une structure hexacoordinée.

Les autres aminoacides III, V et VI ne comportent pas le groupe SH et dans aucun cas, on ne peut prouver la formation d'un complexe, sauf peut-être pour VI où le site de complexation serait l'azote.

Le composé VIII a été inclus dans cette étude car il comporte une véritable liaison covalente Sn—S. En effet, pour VIII, les signaux du soufre apparaissent à 163.4 eV et 227.2 eV, alors que dans le cas où il existe une complexation par le soufre, ils apparaissent à des énergies plus élevées (163.7; 227.5 eV et 164.8; 228 eV). Ces résultats permettent d'éliminer toute possibilité de véritable liaison covalente Sn—S dans les complexes formés à partir des composés I et IV.

En conclusion, lorsqu'un groupe SH existe dans une molécule susceptible de se complexer avec un composé organostannique, ce groupe est le site de complexation préférentiel. Par conséquent, si la toxicité ou l'activité des organostanniques est liée à la formation d'un complexe pentacoordiné, la présence de motifs aminoacides comportant un groupe SH est indispensable.

Les conditions expérimentales sont évidemment très différentes de celles qui existent dans les milieux vivants, mais on peut estimer que la comparaison des réactivités des différents sites reste valable.

Conditions expérimentales

Les composés III—VII nous ont été donnés par Prof. Marchis Mouren, I par M. R. Gassend, II par H. Dou et VIII par M.A. Delmas. Le chlorure de tributyl-étain est un produit commercial.

Le produit organique était placé sur le porte-échantillons du spectromètre ESCA (ESCA 4 de Vacuum Generators Ltd.) et refroidi. Bu_3SnCl était alors introduit en phase vapeur et se condensait sur le substrat organique. Ce dernier était en très large excès, mais la surface était entièrement constituée par le complexe.

Bibliographie

- 1 W.L. Jolly et W.B. Perry, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2686.
- 2 W.E. Swartz, P.H. Watts, E.R. Lippincott, J.C. Watts et J.E. Huheey, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2632.
- 3 S.C. Avanzino et W.L. Jolly, *J. Electron Spectroscopy*, 8 (1976) 15.
- 4 P.A. Grutsch, M.V. Zeller et T.P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1432.
- 5 D.R. Crist, G.J. Jordan et J.A. Hashmall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4923.
- 6 Y. Limouzin et M. Rivière, Travaux non publiés.
- 7 G. Jung, M. Ottnad, H.J. Hartmann, H. Rupp et U. Weser, *A. Anal. Chem.*, 263 (1973) 282.
- 8 M.S. Rose et E.A. Mock, *Biochem. J.*, 120 (1970) 151.
- 9 R. Gassend, Thèse Marseille, 1976.