

**Examen 7M2CPM81CE – Chimie de coordination (M. MEYER)**

**22 janvier 2015 (durée 1 h)**

Sujet inspiré d'un article de C. Queiros, A. Leite, A.M.G. Silva, P. Gameiro, B. de Castro et M. Rangel paru dans *Polyhedron* **2015**, *87*, 1–7.

La formule chimique du ligand **L** étudié dans cet article et ses propriétés acido-basiques sont données ci-dessous.

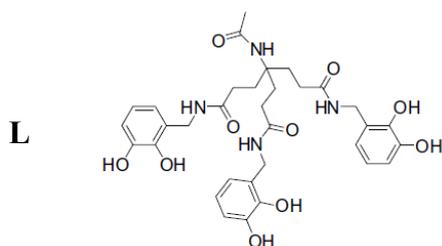


Table 1

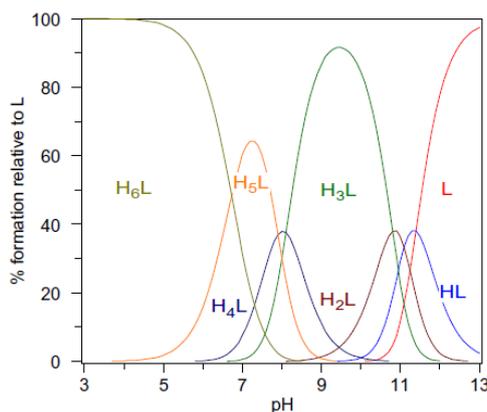
pK<sub>a</sub> values for 2,3-dihydroxybenzaldehyde and ligand **L**

pK <sub>a,n</sub>	2,3-dihydroxybenzaldehyde	<b>L</b>
n = 1	7.97 ± 0.02	6.72 ± 0.09
n = 2	12.21 ± 0.06	7.9 ± 0.1
n = 3		8.1 ± 0.2
n = 4		10.8 ± 0.2
n = 5		11.1 ± 0.2
n = 6		11.4 ± 0.1

I = 0.1 M NaCl, 25 °C.

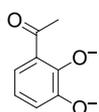
**Barème Questions :**

- 1 pt 1) Donnez le nom trivial des groupes coordinants (chélateurs) incorporés dans le récepteur.
- 1 pt 2) Quels est la denticité du ligand ?
- 3 pt 3) Définissez les équilibres et les constantes de protonation globales et successives du ligand, puis donnez toutes les valeurs numériques correspondantes.
- 3 pt 4) La Fig. 3 ci-après reproduit le diagramme de répartition des espèces protonées. Parmi les informations données dans la légende, quelles sont celles qui sont essentielles et celles qui sont superflues. Justifiez votre réponse en explicitant l'influence de chaque paramètre considéré.



**Fig. 3** Distribution diagram as a function of pH of **L**,  $\sim 6 \times 10^{-5}$  M,  $I = 0.1$  M NaCl, 25 °C.

- 1 pt 5) Donnez l'équation permettant de tracer la courbe correspondant à la forme  $LH_5$ .
- 2 pt 6) Les auteurs ont choisi le 2,3-dihydroxybenzaldéhyde comme composé modèle pour interpréter les propriétés acido-basiques de **L**.



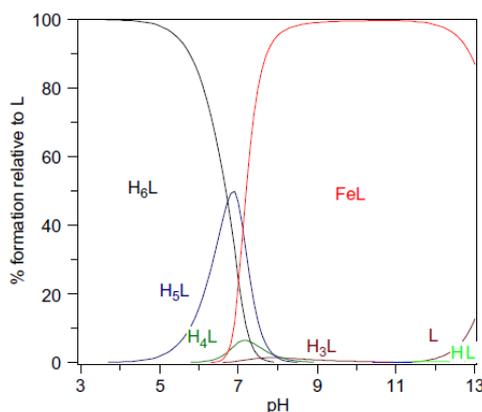
- Lequel des deux groupes  $O^-$  se protonera-t-il en premier ? Justifiez votre réponse en considérant les formes mésomères des espèces monoprotonnées.
- S'agit-il du groupe le plus acide ou le plus basique ?
- Quel(s) autre(s) effet(s) peut/peuvent expliquer le schéma de protonation ?

- 1 pt 7) Le choix de ce modèle pour discuter des propriétés acido-basiques de **L** vous paraît-il judicieux ? Quel est l'impact du substituant  $-CH_2NHCO-$  sur l'acidité/basicité du noyau aromatique ?

La chélation de l'ion  $Fe^{3+}$  par le ligand **L** a été étudiée par spectrophotométrie en fonction du pH. Voici un extrait de l'article :

The  $\log \beta_{110}$  and  $pFe^{3+}$  values (calculated at pH 7.40 with a total ligand and Fe(III) concentrations of  $10^{-5}$  M and  $10^{-6}$  M, respectively) obtained for **L** were calculated and the values obtained were  $36.70 \pm 0.03$  and 26.7, respectively.

Le diagramme de répartition des espèces proposé par les auteurs est reproduit ci-dessous.



**Fig. 4** Distribution diagram as a function of pH of  $L/Fe^{3+}$ ,  $[L] = [Fe] \sim 2 \times 10^{-4}$  M,  $I = 0.1$  M NaCl, 25 °C.

- 1 pt 8) Toutes les constantes de stabilité ont été mesurées en présence de NaCl 0,1 M. Quel rôle joue le NaCl ? Les auteurs ont tracé le diagramme de la Fig. 4 entre pH 3 et 13. Cette gamme de pH vous semble-t-elle raisonnable ?
- 1 pt 9) Qualitativement, comment évolue le diagramme si les concentrations totales en fer et en ligand diminuent ?
- 1 pt 10) La Fig. 4 révèle une diminution de la fraction molaire du complexe FeL au-dessus de pH ~11. Proposez une explication (d'ordre chimique) à cette baisse.
- 1 pt 11) Discutez dans le contexte de la théorie HSAB l'affinité du ligand pour le fer(III).
- 1 pt 12) Le champ de ligand contribue-t-il à stabiliser ce complexe de fer(III) haut-spin ?
- 2 pt 13) Définissez la grandeur  $pFe^{3+}$ . Dans le cas présent, est-ce que ce paramètre est fiable pour décrire l'affinité du ligand pour le fer(III) ? Justifiez votre réponse en considérant la gamme de pH 3–13.
- 1 pt 14) La constante de stabilité du complexe Fe(EDTA) est  $\log \beta_{110} = 25,1$  et la valeur de  $pFe^{3+}$  est de 23,4 à pH 7,4. Dans des conditions  $[L]_{tot} = [EDTA]_{tot}$  à pH = 7,4, sous quelle forme majoritaire se trouve le fer(III) ? Justifiez votre réponse.