

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

19 janvier 2016 (durée 1 h)

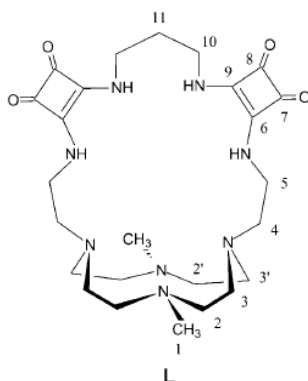
Le sujet est inspiré de l'article suivant :

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

DOI: 10.1002/chem.200600793 *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 702–712

Gianluca Ambrosi,^[a] Mauro Formica,^[a] Vieri Fusi,^{*,[a]} Luca Giorgi,^[a] Annalisa Guerri,^[b] Mauro Micheloni,^{*,[a]} Paola Paoli,^[b] Roberto Pontellini,^[a] and Patrizia Rossi^[b]

Ligand **L** has two separate binding subunits, one suitable for cations supplied by the Me₂[12]aneN₄ polyaza macrocyclic unit, and one for anions supplied by two squaramide functions incorporated in an over-structured chain bridging the Me₂[12]aneN₄ unit; preorganization of the receptor was obtained by means of a cage.



Protonation studies: Equilibrium constants for protonation of **L** were determined by taking pH-metric measurements ($p[H] = -\log[H^+]$) in 0.15 M NMe₄NO₃ at 298.1 ± 0.1 K. The values of the protonation constants are reported in Table 3. Although there are many nitrogen atoms within the molecular framework of **L**, only two protonation constants can be measured under the experimental conditions employed in this study.

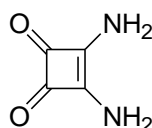
Table 3. Logarithms of the protonation constants of **L** determined by potentiometric measurements in 0.15 M NMe₄NO₃ at 298.1 K. ^[a]

Reaction	log <i>K</i>
L + H ⁺ = [HL] ⁺	11.02(1)
[HL] ⁺ + H ⁺ = [H ₂ L] ²⁺	5.59(1)

[a] Values in parentheses are the standard deviations to the last significant figure.

Barème Questions :

- 1 pt 1) Dessinez les formes mésomères du squaramide dont une des formes canoniques est schématisée ci-dessous. Que pouvez-vous en conclure quant à l'affinité des groupes NH₂ vis-à-vis du proton ?



- 2 pt 2) Seules 2 constantes de protonation sont mesurable entre p[H] 2 et 12 pour le 1,4,7,10-tétraméthyl-1,4,7,10-tétraazacyclododécane ou Me₄[12]aneN₄ (log *K*₀₁₁ = 11,07 et log *K*₀₁₂ = 8,95). Calculez les facteurs statistiques de protonation du Me₄[12]aneN₄, comparez les aux données expérimentales et concluez.
- 1 pt 3) Attribuez-les deux sites de protonation du ligand **L** en justifiant votre réponse.
- 1 pt 4) La valeur de la seconde constante de protonation de **L** (*K*₀₁₂) est très inférieure à la première (*K*₀₁₁). Pour quelle(s) raison(s) ?
- 1 pt 5) Les auteurs ont mesuré les constantes de protonation dans une solution 0,15 M de NMe₄NO₃. Pour quelle(s) raison(s) ?
- 1 pt 6) Exprimez log *K*₀₁₂ en fonction de la valeur thermodynamique à dilution infinie (log *K*⁰₀₁₂) et des facteurs d'activité estimés selon la théorie des interactions spécifiques.
- 2 pt 7) Exprimez en fonction du p[H] et des constantes d'équilibre appropriées la fraction molaire des trois espèces **L**, LH⁺ et LH₂²⁺.
- 1 pt 8) D'une manière générale, classez en fonction de leur basicité croissante dans l'eau les amines primaires, secondaires, tertiaires et aromatiques (pyridine par exemple). Justifiez l'ordre proposé.

Metal binding studies studies: The stability constants for the equilibrium reactions of **L** with Cu^{II} in 0.15 M NMe₄NO₃ aqueous solution were potentiometrically determined at 298.1 K and are reported in Table 4. The value of the formation constant of the [CuL]²⁺ species (log *K* = 10.28) is lower than that given for the macrocyclic base Me₂[12]aneN₄ alone.

Table 4. Logarithms of the equilibrium constants determined in 0.15 mol dm⁻³ NMe₄NO₃ at 298.1 K for the complexation reactions of L with the Cu^{II} ion (M = Cu²⁺).^[a]

Reaction	log K
$M^{2+} + L = [ML]^{2+}$	10.28(1)
$M^{2+} + L + H^+ = [MHL]^{3+}$	15.32(2)
$M^{2+} + L + H_2O = [MLOH]^+ + H^+$	2.98(1)
$M^{2+} + L + 2H_2O = ML(OH)_2 + 2H^+$	-6.27(4)
$[ML]^{2+} + H^+ = [MHL]^{3+}$	
$[ML]^{2+} + OH^- = [MLOH]^+$	
$[MLOH]^+ + OH^- = ML(OH)_2$	

[a] Values in parentheses are the standard deviations to the last significant figure.

- 1 pt 9) Considérez les quatre premiers équilibres de la Table 4 et les constantes de stabilité associées. De quel type de constantes s'agit-il ?
- 2 pt 10) Définissez (donnez les expressions littérales) puis calculez les valeurs numériques des constantes associées aux trois derniers équilibres de la Table 4.
- 3 pt 11) La constante de stabilité du complexe de zinc $[ZnL]^{2+}$ est égale à $\log K = 8,64$ en milieu NaClO₄ 0,15 M.
- Quels sont les fondements théoriques qui permettent d'expliquer la stabilité moindre du complexe de zinc par rapport à celle du cuivre ?
 - Qualitativement, donnez l'ordre de stabilité des complexes $[ML]^{2+}$ formés avec les autres métaux divalents de la première série de transition.
 - Comment appelle-t-on cet ordre ?
- 1 pt 12) Classez les anions halogénures selon leur ordre décroissant de mollesse (justifiez brièvement votre classement).
- 1 pt 13) La constante de formation apparente de l'espèce $[CuL]^{2+}$ mesurée dans le milieu 0.15 M NMe₄Cl ($\log K = 13,63$) est près de 1000 fois supérieure à celle trouvée dans le milieu 0.15 M NMe₄NO₃. Proposez une explication chimique à ce phénomène.
- 2 pt 14) Le ligand L vous semble-t-il adapté à la complexation des lanthanides trivalents
- en termes de géométries de coordination ?
 - en termes de propriétés acido-basiques ?