

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

23 janvier 2013 (durée 1 h)

Sujet inspiré de l'article suivant :



*Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 147–162

DOI:10.1002/ejic.201201108

Equilibrium, Kinetic and Structural Studies of AAZTA<sup>[a]</sup>  
Complexes with Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>

Zsolt Baranyai,<sup>[a]</sup> Fulvio Uggeri,<sup>[b]</sup> Alessandro Maiocchi,<sup>[b]</sup>  
Giovanni B. Giovenzana,<sup>[c,d]</sup> Camilla Cavallotti,<sup>[c]</sup> Anett Takács,<sup>[a]</sup>  
Imre Tóth,<sup>[a]</sup> István Bánayai,<sup>[e]</sup> Attila Bényei,<sup>[f]</sup> Ernő Brucher,<sup>[a]</sup> and  
Silvio Aime<sup>\*[g]</sup>

La formule chimique du ligand étudié dans cet article (AAZTA) et ses propriétés acido-basiques dont données ci-dessous.

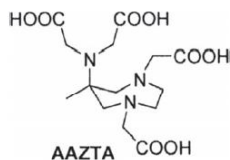


Table S1. Protonation constants of H<sub>4</sub>AAZTA and H<sub>5</sub>DTPA ligands (25°C)

I	H <sub>4</sub> AAZTA				H <sub>5</sub> DTPA <sup>[a]</sup>		
	0.1 M KCl	0.1 M KNO <sub>3</sub>	0.15 M NaCl	0.1 M KCl <sup>[b]</sup>	0.15 M NaCl <sup>[c]</sup>	0.1 M Me <sub>4</sub> NCl <sup>[b]</sup>	0.1 M KCl
logK <sub>1</sub> <sup>H</sup>	11.23 (0.01)	11.14 (0.01)	10.06 (0.01)	11.23	9.97	11.35	10.41
logK <sub>2</sub> <sup>H</sup>	6.53 (0.01)	6.54 (0.01)	6.50 (0.01)	6.52	6.42	6.61	8.37
logK <sub>3</sub> <sup>H</sup>	3.81 (0.01)	3.80 (0.01)	3.77 (0.01)	3.78	3.75	3.89	4.09
logK <sub>4</sub> <sup>H</sup>	2.26 (0.01)	2.28 (0.01)	2.33 (0.01)	2.24	1.94	2.40	2.51
logK <sub>5</sub> <sup>H</sup>	1.61 (0.01)	1.54 (0.01)	1.51 (0.01)	1.56	–	2.12	2.04

[a] Ref. [23]; [b] Ref. [18]; [c] L. Tei, G. Gugliotta, M. Fekete, F. K. Kálmán, M. Botta, *Dalton Trans.*, 2011, 2025 – 2032.

- 1) Quelle est la denticité maximale du ligand AAZTA ?
- 2) Le dessin de la molécule AAZTA, reproduit tel qu'il figure dans la publication originale, vous paraît-il refléter la distribution réelle des protons ? Si non, proposez un schéma qui vous semble plus réaliste en justifiant vos choix.
- 3) Pour quelles raisons les constantes de stabilité ont-elles été déterminées en présence d'un sel tel que KCl, KNO<sub>3</sub> ou NaCl ? Quelles sont les propriétés que doivent posséder ce sel pour une telle application ?
- 4) Définissez la première constante de protonation à force ionique nulle ( $K_{011}^0$ ) puis donnez l'expression algébrique de  $K_{011}^0$  en fonction de  $K_{011}$ , de la force ionique et des autres paramètres dont tient compte la théorie des interactions ioniques spécifiques.
- 5) Expliquez pourquoi la première constante de protonation des ligands AAZTA et DTPA est significativement plus basse en milieu NaCl qu'en milieu KCl.
- 6) Seules 5 constantes de protonation ont été mesurées. Expliquez pourquoi les auteurs n'ont pas été en mesure de déterminer la 6<sup>ème</sup> et la 7<sup>ème</sup>.
- 7) En considérant les données en milieu KCl (première et dernière colonne du tableau), lequel des deux ligands est globalement le plus basique ? Lequel formera *a priori* les complexes métalliques les plus stables ?
- 8) Exprimez algébriquement la fraction molaire de l'espèce H<sub>3</sub>AAZTA<sup>-</sup> en fonction du pH et des constantes de protonation. Calculez cette valeur à p[H] = 4 en milieu KCl 0.1 M (données de la première colonne).

Les auteurs ont étudié la complexation de Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup> en présence du ligand AAZTA.

Table 1. Stability and protonation constants of the Cu<sup>2+</sup> complexes formed with AAZTA and DTPA ligands (25 °C).

<i>I</i>	[Cu(AAZTA)]		[Cu(AAZTA)] <sup>[a]</sup>		[Cu(DTPA)] <sup>[b]</sup>
	0.1 M KNO <sub>3</sub>	0.1–2.7 M HNO <sub>3</sub>	0.1 M KCl		0.15 M NaCl
Method	pH-pot.	Spectrophot.	pH-pot.	Spectrophot.	pH-pot/spectrophot.
log $K_{CuL}$	–	22.27 (0.02)	–	20.51	23.4
log $K_{CuHL}$	3.93 (0.01)	–	4.00	–	4.63
log $K_{CuH2L}$	2.68 (0.01)	–	2.72	–	2.67
log $K_{CuH3L}$	0.90 (0.01)	0.89 (0.01)	–	–	2.03
log $K_{CuLH-1}$	10.79 (0.02)	–	10.81	–	–
log $\beta_{GaLH-1}$	–	11.48 (0.02)	–	9.70	–
pCu <sup>[c]</sup>	–	19.3	–	–	20.3

- 9) Catégorisez ces 3 cations selon la classification de Pearson.
- 10) Dessinez les fonctions suivantes : carboxylate, hydroxamate, phénolate and amine et dites lesquelles ont une affinité forte pour le gallium(III).
- 11) Définissez la grandeur pM en précisant ses avantages et inconvénients.
- 12) Selon les données de la Table 1, lequel des deux ligands AAZTA ou DTPA possède la plus forte affinité vis-à-vis du cuivre à p[H] = 12 et p[H] = 7.4. Quelle est la grandeur

figurant dans la Table 1 qu'il convient de considérer à chacune de ces valeurs du  $p[H]$  pour répondre à la question ?

### **Questions générales sans lien direct avec le ligand AAZTA**

- 13) Expliquez pourquoi un complexe de cuivre sera plus stable qu'un complexe de zinc formé avec le même ligand.
- 14) Quels sont les facteurs essentiels qui permettent d'interpréter la stabilité des complexes formés avec des lanthanides trivalents en fonction du numéro atomique  $Z$ . Comment cette stabilité varie-t-elle pour un ligand donné ?