

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

23 janvier 2014 (durée 1 h)

Sujet inspiré des articles suivants :

Using the Antenna Effect as a Spectroscopic Tool: Photophysics and Solution Thermodynamics of the Model Luminescent Hydroxypyridonate Complex $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{3,4,3-LI}(1,2\text{-HOPO}))]^-$ Inorg. Chem. **2009**, *48*, 10868

Rebecca J. Abergel,[†] Anthony D'Aléo,[†] Clara Ng Pak Leung,[†] David K. Shuh,[†] and Kenneth N. Raymond^{*,†,‡}

[†]Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, and

[‡]Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720-1460

Solution Thermodynamic Stability of Complexes Formed with the Octadentate Hydroxypyridinonate Ligand 3,4,3-LI(1,2-HOPO): A Critical Feature for Efficient Chelation of Lanthanide(IV) and Actinide(IV) Ions Inorg. Chem. **2013**, *52*, 8805

Gauthier J-P. Deblonde, Manuel Sturzbecher-Hoehne, and Rebecca J. Abergel*

La formule chimique des ligands étudiés dans ces articles (**1** : 3,4,3-LI(1,2-HOPO) et **2** : H(2,2)-1,2-HOPO) et les propriétés acido-basiques de **1** sont données ci-dessous.

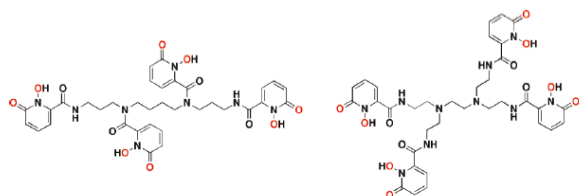


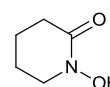
Figure 1. Structures of the octadentate hydroxypyridonate ligands 3,4,3-LI(1,2-HOPO) (**1**, left) and H(2,2)-1,2-HOPO (**2**, right); the metal-coordinating oxygen atoms are indicated in red.

Table 2. Protonation and Eu Complex Formation Constants for Ligand **1**^a

| species | <i>m, l, h</i> | $\log \beta_{mlh}$ |
|---------------------|----------------|--------------------|
| LH | 0, 1, 1 | 6.64(1) |
| LH ₂ | 0, 1, 2 | 12.32(1) |
| LH ₃ | 0, 1, 3 | 17.33(1) |
| LH ₄ | 0, 1, 4 | 21.20(1) |
| EuL | 1, 1, 0 | 20.2(2) |
| EuLH | 1, 1, 1 | 24.8(1) |
| pEu ^{IIIb} | | 21.1(1) |
| pEu ^{IIIc} | | 21.3(2) |

Barème Questions :

- 1 pt 1) Ecrivez les équilibres chimiques associés aux 6 constantes apparentes définies dans la Table 2 ?
- 1 pt 2) Définissez et calculez les valeurs numériques de pKa₁, pKa₂, pKa₃, pKa₄.
- 2 pt 3) Le pKa de l'acide hydroxamique cyclique à 6 six atomes représenté ci-contre est de 8,85. Proposez deux arguments qui permettent d'expliquer le caractère plus basique de cette fonction par rapport aux motifs chélateurs des ligands **1** et **2**.



- 1 pt 4) Combien de constantes de protonation peut-on déterminer pour le ligand **2** (indiquez les sites de protonation) ?
- 1 pt 5) Supposer un ligand possédant 4 sites de protonation identiques et indépendants. Calculez les écarts théoriques $\Delta_{1/2} = \log K_{011} - \log K_{012}$, $\Delta_{2/3} = \log K_{012} - \log K_{013}$, $\Delta_{3/4} = \log K_{013} - \log K_{014}$.
- 1 pt 6) Ce modèle statistique s'applique-t-il au ligand **1** ? Discutez (rationnalisez) les écarts $\Delta_{i/i+1}$ observés pour le ligand **1**.
- 1 pt 7) Exprimez algébriquement la fraction molaire de chaque espèce protonée de **1** puis calculez les valeurs numériques correspondantes à $p[H] = 7$.
- 1 pt 8) Comment classifieriez-vous les deux ligands **1** et **2** dans le formalisme de Pearson (justifiez la réponse) ?
- 2 pt 9) Définissez la grandeur pM en précisant ses avantages et inconvénients.
- 3 pt 10) En présence du ligand **1**, la spéciation de l'ion Ce^{3+} a été établie comme suit :
- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $[Ce^{III}(\mathbf{1})]^-$ | $\log \beta_{110} = 17.4 \pm 0.5$ |
| $[Ce^{III}(\mathbf{1})H]$ | $\log \beta_{111} = 21.2 \pm 0.4$ |
| $[Ce^{III}(\mathbf{1})(OH)]^{2-}$ | $\log \beta_{11-1} = 8.3 \pm 0.4$ |
- Quelle est la sélectivité du ligand **1** vis-à-vis des ions Ce^{3+} et Eu^{3+} ?
 - En supposant un large excès de ligand **1** par rapport au cérium(III) et en sachant que la concentration en Ce^{3+} libre est négligeable au-dessus de $p[H] 3$, proposez un diagramme de distribution qualitatif des 3 complexes de cérium en fonction du $p[H]$ en prenant bien soin d'indiquer sur votre dessin les points remarquables et les valeurs associées (en les justifiant).
- 1 pt 11) Proposez deux géométries de coordination courantes pour les cations octacoordinés.
- 1 pt 12) Comment varie le rayon ionique des actinides tétravalents en fonction de Z (l'ordre dans le tableau périodique étant Th, U, Np, Pu) ?
- 1 pt 13) Pour ces ions 5f, est-ce que le champ de ligand influence notablement la stabilité des complexes ? Pourquoi ?
- 1 pt 14) Comment varie l'acidité de Lewis de ces ions Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} (justifiez votre réponse) ?
- 1 pt 15) Quels sont les autres facteurs à considérer pour expliquer la stabilité des complexes formés avec ces ions tétravalents ?
- 1 pt 16) Supposons que les constantes de formation (β_{110}) des complexes $M(\mathbf{1})$ pour $M^{4+} = Th^{4+}$, Np^{4+} , Pu^{4+} soient connues. Proposez deux méthodes qui permettraient d'estimer approximativement et sans faire de mesures expérimentales la valeur de β_{110} pour le complexe $U(\mathbf{1})$.