

**Epreuve de Chimie Supramoléculaire**  
(Prof. M. W. Hosseini, Prof. N. Giuseppone)  
**Master de chimie Moléculaire et Supramoléculaire**  
(Mardi 22 janvier 2008, durée : 2h00)

A) De façon générale, on considère la complexation d'un substrat ( $\sigma$ ) par un récepteur ( $\rho$ ) dans un solvant.

- 1) Donner l'équilibre de complexation.
- 2) Par quelle caractéristique cet équilibre est défini?
- 3) Donner l'expression reliant cette caractéristique au  $\Delta G$  du processus de complexation.
- 4) Donner une définition de la stoechiométrie.
- 5) Comment peut-on déterminer une stoechiométrie?
- 6) Considérons la complexation indépendante de deux substrats ( $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) par le même récepteur ( $\rho$ ). Donner l'expression du facteur de sélectivité du récepteur entre les deux substrats.
- 7) Considérons la complexation d'un substrat cationique ( $\sigma$ ) par un récepteur neutre ( $\rho$ ) dans deux solvants protiques ( $H_2O$  et  $MeOH$ ). Dans quel solvant la valeur de  $K_s$  sera la plus élevée? Expliquer pourquoi.

B) On considère la complexation de substrats cationiques par une série de récepteurs de type polyéthercyclique. Les constantes de stabilité des complexes 1/1 formés entre ces récepteurs et les cations alcalins ont été déterminées à 20 °C dans le méthanol (tableau ci-après)

Ether couronne	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
[12]O4	1.70	1.30	-	-
[15]O5	3.24	3.43	-	2.18
[18]O6	4.35	6.08	5.32	4.70
[21]O7	2.52	2.35	-	5.02
Benzo[18]O6	4.30	5.30	4.62	3.66

log  $K_s$  dans  $MeOH$  à 20 °C pour des complexes 1/1

- a) Dessiner les cinq éthers couronnes.
- b) Porter sur un graphe (en abscisse les éthers couronnes par ordre croissant de la taille de cavité et en ordonnée les valeurs de log  $K_s$ ).
- c) Pour chaque récepteur, commenter la courbe obtenue (variation de  $K_s$ ). Justifier les variations.
- d) Quelles sont les meilleurs récepteurs de sodium, de Potassium, de Rubidium et de Césium.
- e) Pour les meilleurs récepteurs de sodium, Potassium, Rubidium et Césium, calculer les  $\Delta G$  correspondant à ces équilibres ( $R = 8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
- f) Pour chaque récepteur, calculer le facteur de sélectivité entre le complexe le plus fort et le plus faible.