

Epreuve de Chimie Supramoléculaire
(Prof. M. W. Hosseini, Prof. N. Giuseppone)
Master de chimie Moléculaire et Supramoléculaire
(Vendredi 5 juin 2009, durée : 2h00)

A) De façon générale, on considère la complexation d'un substrat (σ) par un récepteur (ρ) 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 ΔG du processus de complexation.
- 4) Donner une définition de la stoechiométrie.
- 5) Comment peut-on déterminer une stoechiométrie?

B) On s'intéresse à la complexation de cations sphériques par un récepteur de type polyéther macrocyclique.

- 1) Donner une définition d'un récepteur de cation.
- 2) Dessiner l'éther couronne dicyclohexyl[18]O₆.
- 3) Dessiner la localisation probable d'un cation sphérique au sein de ce récepteur.
- 4) Les constantes de stabilité des complexes 1/1 formé entre ce récepteur et les cations Na⁺ et K⁺ ont été déterminées à 25 °C dans l'eau et dans le méthanol (tableau ci-après).

logKs (25° C)	Na ⁺	K ⁺
H ₂ O	1.21	2.02
MeOH	4.08	6.01

a) Porter sur un graphe (en abscisse les deux cations par ordre croissant du rayon ionique, en ordonné les LogKs (en base 10). Calculer les ΔG correspondant à ces constantes ($R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

b) Pour chaque cation, calculer le rapport des constantes de stabilité ($K_{s\text{MeOH}}/K_{s\text{H}_2\text{O}}$).

Expliquer pourquoi les valeurs de Ks sont plus élevées dans le MeOH.

c) Pour chaque solvant, calculer le facteur de sélectivité entre les deux cations.

d) Justifier la sélectivité observée.