

Epreuve de Chimie Supramoléculaire
(Prof. M. W. Hosseini, Prof. N. Giuseppone)
Master de chimie Moléculaire et Supramoléculaire
(Lundi 19 janvier 2009, durée : 2h00)

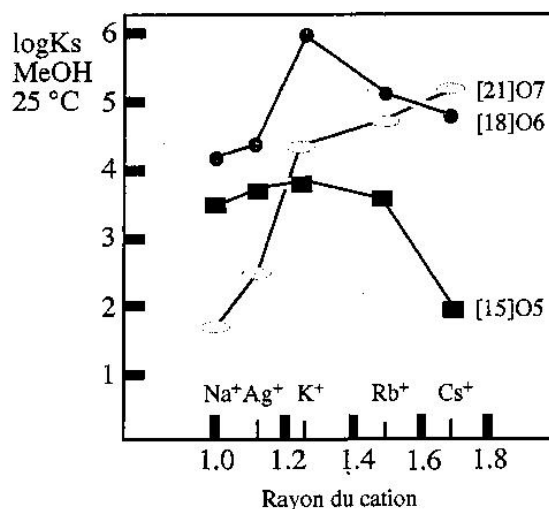
A) On considère le cryptand [1,1,1].

- 1) Dessiner ce récepteur.
- 2) Dessiner les isomères possibles.
- 3) En ne considérant que les deux amines, comment peut-on classer ce composé sur le plan acido/basicité (Brönstedt, Lowery).
- 4) Dessiner toutes les isomères protonés
- 5) Pour l'isomère ioH^+ la constante de protonation est de 7.1 alors que pour l'isomère iH^+ cette constante est de 18. Expliquer pourquoi.
- 6) Pour l'isomère oH^+oH^+ la constante de protonation est de 1. Expliquer cette chute brutale.

B) On considère la complexation de cations alcalins et l'argent par une série de récepteurs de type polyéthéromacrocyclique.

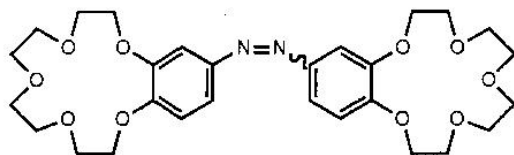
1) Dessiner les récepteurs [15]O5, [18]O6 et [21]O7.

Les Constantes de stabilités (MeOH, 25 °C, stœchiométrie 1/1) sont données sur le graphe ci-après :



- 2) Pour chaque récepteur, commenter la courbe obtenue (variation de Ks). Justifier les variations.
- 3) Quelles sont les meilleurs récepteurs de sodium, de Potassium, de Rubidium et de Césium.
- 4) Pour chaque récepteur, calculer le plus grand facteur de sélectivité
- 5) Pour les cations potassium, rubidium et césium, le récepteur [15]O5 forme surtout un complexe de stœchiométrie 1 cation pour deux récepteurs. Dessiner schématiquement un tel complexe.

C) On considère le biséther couronne photoisomérisable suivant :



- 1) Dessiner les deux isomères qui résulte de la présence du groupe diazo. Quel est l'isomère le plus stable ?
- 2) L'irradiation continue de ce composé dans l'UV (365 nm) conduit à un état d'équilibre (photostationnaire) composé de 48% et 52% des deux isomères. Donner la correspondance entre les pourcentages et les isomères. Justifier votre réponse en termes de stabilité.
- 3) On considère une expérience d'extraction (deux phases aqueuses (H₂O) séparées par une phase organique (o-dichlorobenzène). Les deux isomères sont insolubles dans l'eau. Au temps t = 0 (état initial) l'une des phases aqueuse contient du K⁺ Orange de méthyle (anion) et la phase organique est chargée avec le récepteur dans son état le plus stable. Dessiner un tel dispositif d'extraction.
- 4) Le tableau ci-après donne les % d'extraction en absence d'irradiation (dans le noir) et sous irradiation.

Tableau (% d'extraction à 25 °C)

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Noir	29.6	1.3	29.3	24.1
Irradiation	17.1	29.0	49.6	29.9

Sachant que les cations potassium, rubidium et césium possèdent un rayon ionique trop grand pour former un complexe de stœchiométrie 1/1 avec ce récepteur :

- a) Expliquer pour le sodium la chute du % d'extraction lorsque la solution (phase organique) est irradiée.
- b) Expliquer pour les autres cations l'augmentation du % d'extraction lorsque la solution (phase organique) est irradiée.
- c) Est ce que les observations sont conformes avec les constantes de stabilité données dans la partie B (graphe) ?
- d) Dessiner les complexes « sandwich » formés avec les cations rubidium pour l'isomère dominant sous irradiation.