

Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques - 2010

Partie B

Durée : 2 heures

Documents autorisés : cours, TD, préceptorats, compte-rendus de TP

Les parties A, B, C et D sont indépendantes.

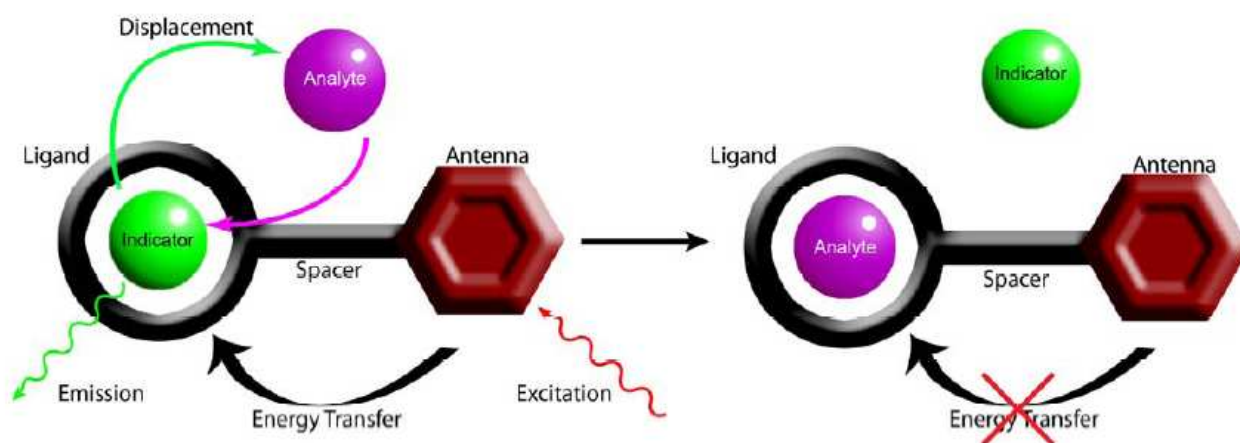
Capteur chimique de fer ferrique en milieu marin

K.M. Orcutt *et al.*, *Sensors*, 2010, 1326-1337

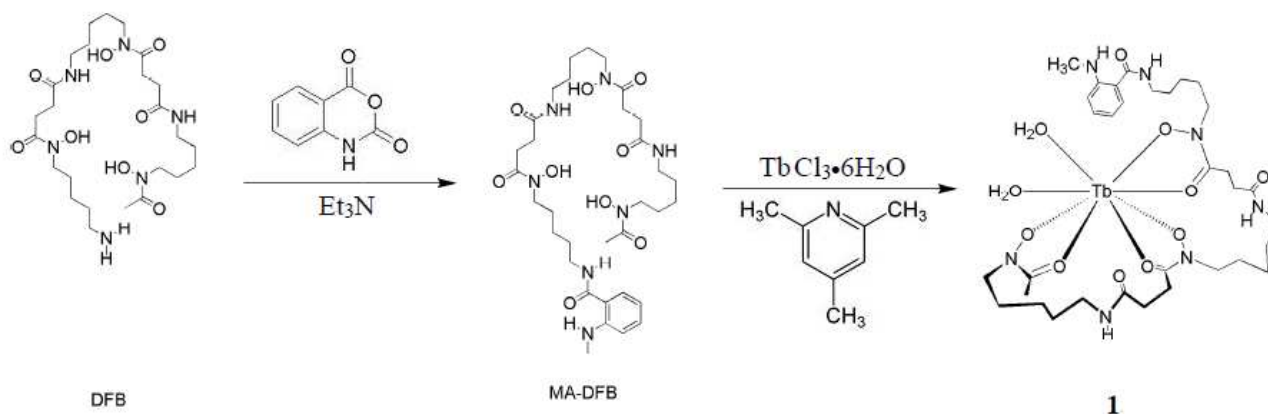
La mesure de traces d'analytes en milieu aqueux est très importante pour comprendre la productivité des océans. En océanographie, le fer ferrique (Fe^{3+}) est un élément-clé dans la régulation du mécanisme d'absorption de CO_2 par l'océan et la croissance des microorganismes (phytoplancton). Il a également été identifié comme agent responsable du développement d'algues toxiques.

Dans l'eau de mer, le fer est essentiellement coordonné à des ligands organiques. Pour mesurer les traces de fer dans l'eau de mer, Karen Orcutt et son équipe ont proposé d'utiliser un test de déplacement sur un sidérophore luminescent. Un **sidérophore** est une molécule qui complexe spécifiquement le fer.

Le schéma de principe est le suivant :



La synthèse du sidérophore luminescent (1) est réalisée selon le schéma réactionnel suivant :



DFB : desferrioxamine B

MA-DFB : N-méthylantranyl-desferrioxamine

$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: chlorure de Terbium hexahydrate, $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$

A. Analyse du schéma de principe. Critères de réalisation

1. Expliquer le rôle de chaque composant du capteur de fer ferrique : la DFB pour sidérophore, la N-méthylanthranyle pour antenne, le terbium pour indicateur.
2. Expliquer comment le capteur fonctionne et quelles sont les conditions (thermodynamiques, cinétiques, spectrales, conditions expérimentales, etc...) qui favoriseront son bon fonctionnement.

B. Synthèse et propriétés du sidérophore luminescent 1.

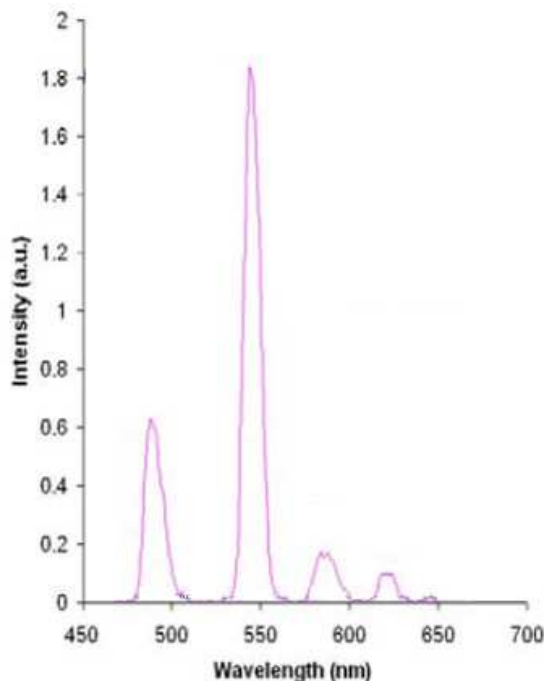
1. a. Indiquer à quel bloc du tableau périodique appartient le terbium.
b. Quelles sont les propriétés attendues pour ces éléments chimiques ?
2. a. Donner le degré d'oxydation et la configuration électronique du terbium dans 1.
b. Justifier l'emploi de la 2,4,6-méthylpyridine dans la synthèse au lieu de la pyridine.
c. Discuter de la stabilité de 1.
3. a. Calculer le terme spectroscopique fondamental du terbium dans 1.
b. Indiquer les niveaux d'énergie issus de la perturbation du couplage spin-orbite : donner leur ordre et leur valeur en cm^{-1} , sachant l'énergie des niveaux $^{(2S+1)}\Gamma_J$ par rapport à l'énergie du niveau non perturbé est donnée par la relation :

$$E_{s.o.} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

et que le facteur de Landé pour le Terbium est $\lambda = -285 \text{ cm}^{-1}$.

Pour des raisons de commodités pour la suite du problème, on ramènera le niveau fondamental à 0 cm^{-1} .

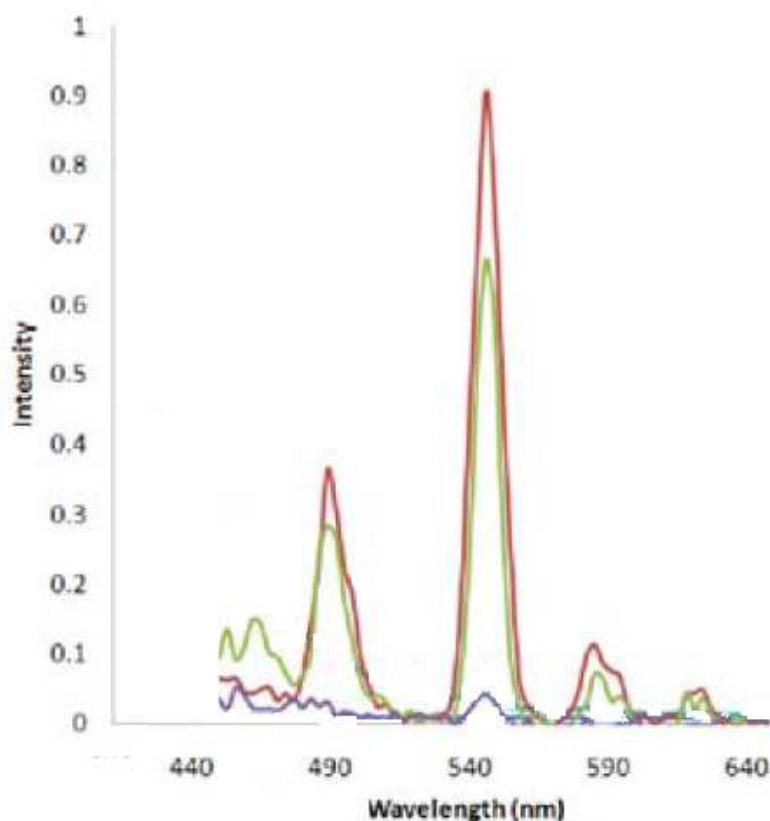
- c. On donne le spectre d'émission de 1, réalisé dans l'acétate d'éthyle, avec une longueur d'onde d'excitation de 340nm.



- a. La longueur d'onde d'excitation vous paraît-elle adaptée compte-tenu de votre réponse en A.1. ?
- b. Sachant que le niveau luminescent est 5D_4 d'énergie 20500 cm^{-1} , attribuer les différentes raies d'émission en indiquant les niveaux d'énergie impliqués.
- c. Préciser le type de luminescence.
- d. Les « raies » à 590 et 630 nm sont des multiplets mal résolus. Expliquer. Comment pourrait-on améliorer la résolution du spectre ?
- e. Préciser la couleur du dispositif.

C. Propriétés du sidérophore luminescent 1 dans l'eau

1. On donne le spectre d'émission de 1 dans le méthanol (rouge), dans un mélange méthanol/eau : 50/50 (vert) et dans l'eau (bleu).



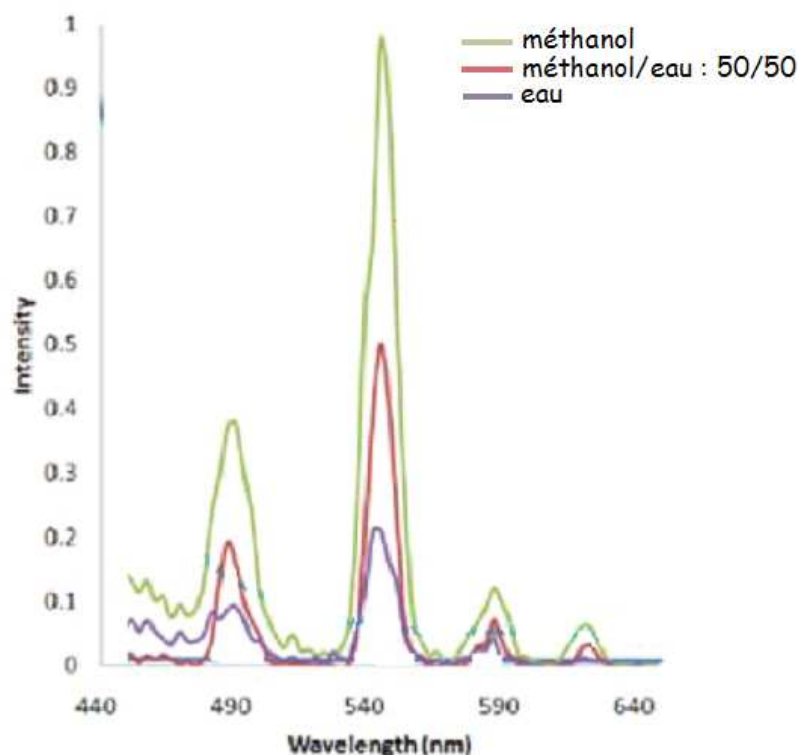
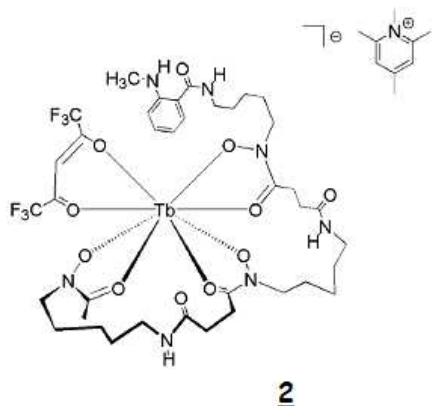
Quelle est l'influence du solvant sur le spectre d'émission ? Est-ce un inconvénient pour le dispositif de Karen Orcutt ?

2. Les éléments comme le terbium sont connus pour échanger rapidement les molécules d'eau de leur sphère de coordination avec des molécules de solvant.
Pour mieux comprendre l'incidence de cet échange sur le spectre d'émission de 1, on a mesuré dans l'eau et dans l'eau lourde le rendement de luminescence de la raie à 545 nm et le temps de vie de l'état luminescent de deux complexes DFB de terbium ayant un nombre variable de molécules d'eau.

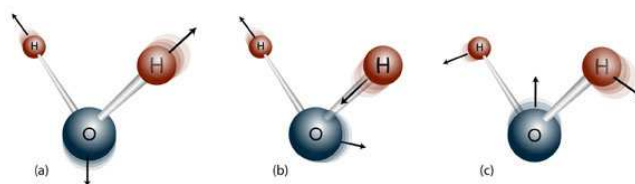
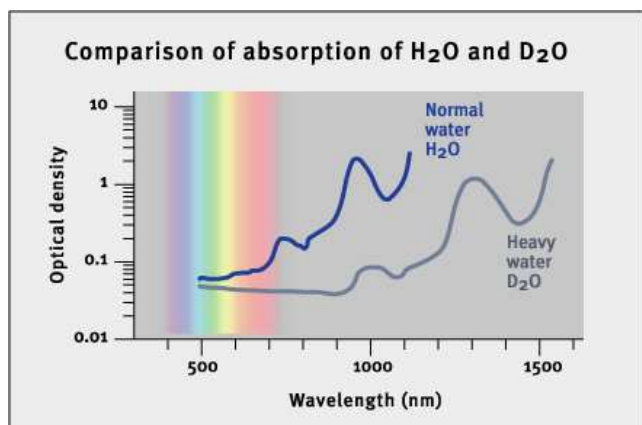
number of coordinated H ₂ O molecules	relative brightness D ₂ O/H ₂ O	life time in H ₂ O (ms)	life time in D ₂ O (ms)
1	1.53	1.5	2.1
2	3.96	0.5	1.9

- a. Analyser ces résultats en considérant l'influence des points suivants sur les spectres d'émission :
 - nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination des sidérophores
 - différence de comportement dans l'eau et dans l'eau lourde
- b. Expliquer alors les spectres d'émission de 1 donnés en C.1.

3. Par ailleurs, Karen Orcutt a synthétisé le sidérophore 2 et étudié sa luminescence dans les mêmes solvants que précédemment.



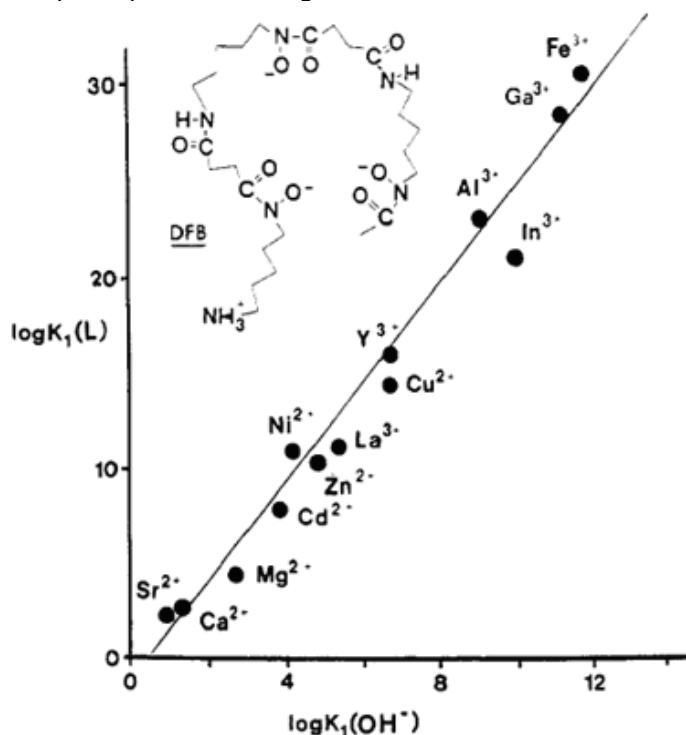
- a. Cette expérience confirme-t-elle l'explication précédente ?
b. Pensez-vous que le dispositif est amélioré ?
4. L'eau semble donc intervenir dans le phénomène de luminescence de 1. On donne les spectres infrarouge (moyen et proche) de l'eau et de l'eau lourde.
L'eau présente trois modes fondamentaux de vibration à 3756 cm^{-1} , 3657 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} .



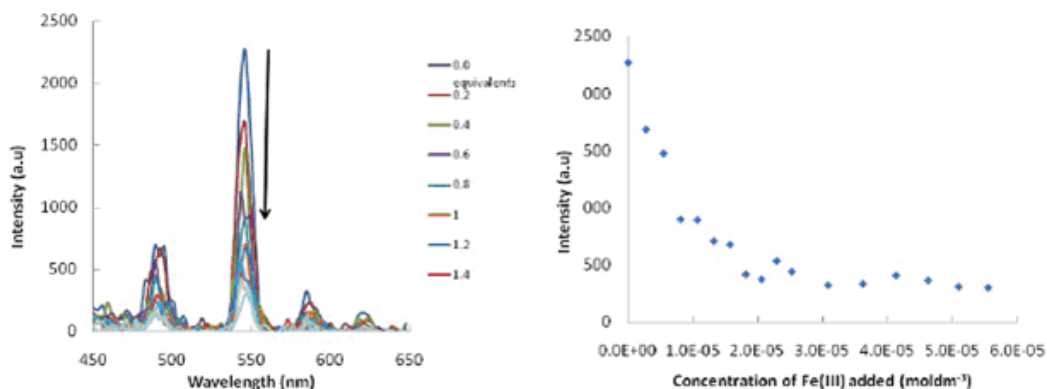
- a. Attribuer le type de vibration (valence et symétrie) et sa valeur à ces trois modes.
b. Calculer (en nm) les quatre premières harmoniques du mode (b).
c. Compléter sur l'annexe (à rendre avec la copie) le diagramme en faisant apparaître les niveaux excités de l'antenne, du terbium (tels que définis en B.5) et des harmoniques de l'eau. Proposer alors une explication pour les résultats expérimentaux de C.1. et C.2.
d. Indiquer sur ce diagramme le trajet des électrons au cours de l'utilisation des sidérophores 1 et 2.

D. Utilisation du sidérophore luminescent 2.

- Donner la coordinence et la géométrie du sidérophore après le déplacement du terbium par le fer ferrique (*cf.* schéma de principe).
- La DFB a été testée avec différents ions divalents et trivalents M^{2+} et M^{3+} . On a reporté sur le graphe suivant les constantes de formation du complexe $[M(DFB)]$ en fonction des constantes de formation du complexe hydroxylé (tous les ligands sont HO^-).



- Le terbium n'a pas été testé et n'apparaît pas sur ce graphique. A quel ion peut-on l'assimiler ? Pourquoi ?
 - Estimer les constantes de stabilité de chaque complexe.
 - La constante de vitesse d'hydrolyse du complexe $[Fe(DFB)]$ est par ailleurs estimée à $0.016 s^{-1}$. Comment ces données thermodynamiques et cinétiques permettent-elles d'assurer que le dispositif de Karen Orcutt fonctionnera ?
- L'étude cinétique de la formation de $[Fe(DFB)]$ montre que la constante de vitesse est $k = 2.5 \cdot 10^3 M^{-1}s^{-1}$. Par une étude en température et pression, on a estimé les grandeurs d'activation suivantes : $\Delta H^\ddagger = 49.7 kJ.mol^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -17 J.mol^{-1}.K^{-1}$; $\Delta V^\ddagger = -5.4 cm^3.mol^{-1}$. Préciser, en le justifiant, le mécanisme de complexation du fer ferrique par la DFB.
 - Une solution à $2.5 \cdot 10^{-5} mol.L^{-1}$ du sidérophore 2 a été testée dans un mélange méthanol/eau : 50/50. On a reporté l'intensité de la raie d'émission à 545 nm en fonction du nombre d'équivalents ajoutés de Fe ferrique en solution aqueuse.



Conclure sur l'efficacité de ce dispositif dans le dosage des traces de fer ferrique dans l'eau de mer.

Nom :
Prénom

Diagramme des niveaux d'énergie du sidérophore luminescent

