

## Devoir en temps libre n° 21

### Étude quantitative d'un équilibre par RMN

Le cryptophane-E représenté ci-dessous, est constitué de deux sous-unités du cyclotrivrétrylène reliées par 3 chaînes carbonées. Il joue le rôle de « molécule hôte », qu'on notera L dans la suite. En effet, il peut se lier de façon réversible à des petites molécules organiques « invitées », tel le trichlorométhane qu'on notera M. La molécule invitée se positionne dans la cavité au centre du cryptophane.

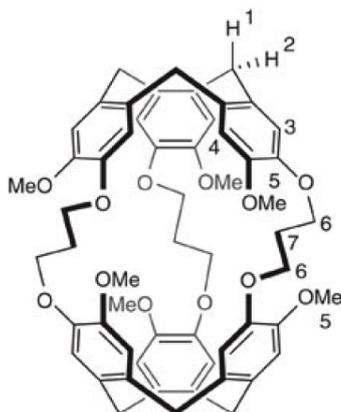


FIGURE 1 –  $D_3 - 1$  (cryptophane E)

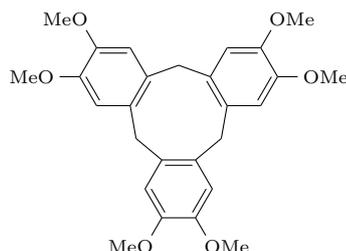


FIGURE 2 – cyclotrivrétrylène

Dans les figures 1 et 2, Me est une notation pour désigner le groupe méthyle  $\text{CH}_3$ .

On cherche à déterminer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction entre l'hôte et l'invité, d'équation-bilan :



À 298 K, dans le *para*-dichlorobenzène deutérié  $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ , on a obtenu les résultats suivants :

	L	M	ML
concentrations introduites ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
concentrations à l'équilibre ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )			$7,3 \cdot 10^{-5}$

La détermination de l'état d'équilibre se fait par RMN du proton. Le spectre du mélange réactionnel à l'équilibre a l'allure suivante. Les protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  sont indiqués sur la représentation du cryptophane E.

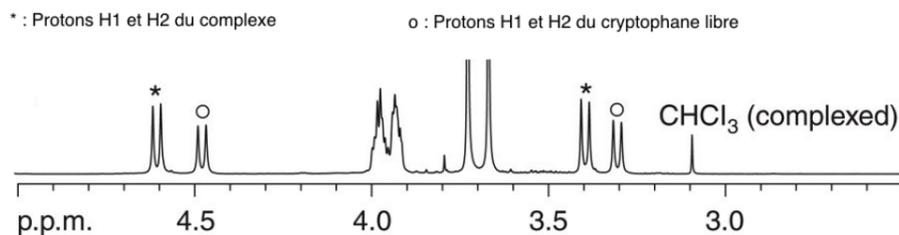


FIGURE 3 – Spectre de RMN du proton du mélange à l'équilibre.

1. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K.
2. Pourquoi opère-t-on dans le solvant utilisé ?
3. Expliquer quelle(s) grandeur(s) du spectre de RMN on utilise pour déterminer les concentrations à l'équilibre. Expliquer succinctement le calcul à effectuer pour obtenir ces concentrations.

## Devoir en temps libre n° 21

### éléments de correction

1. Considérons le tableau d'avancement ; la valeur à l'équilibre de la concentration du produit  $[ML]_{eq}$  donne la valeur de l'avancement volumique.

	L	+	M	$\rightleftharpoons$	ML
introduit	$1,04 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-4}$		0
à l'équilibre	$1,04 \cdot 10^{-3} - y_{eq}$		$1,0 \cdot 10^{-4} - y_{eq}$		$y_{eq} = 7,3 \cdot 10^{-5}$

La constante d'équilibre étant la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre, on calcule aisément :

$$K^{\circ} = Q_{eq} = \frac{[ML]_{eq}}{[L]_{eq} [M]_{eq}} = \frac{7,3 \cdot 10^{-5}}{(1,04 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-5}) \times (1,0 \cdot 10^{-4} - 7,3 \cdot 10^{-5})} = 2800$$

2. On opère dans un solvant deutérié car le deutérium n'est pas visible en RMN ; les atomes d'hydrogène du solvant n'apparaissent donc pas sur le spectre, qui ne comporte alors que les signaux des atomes d'hydrogène des molécules dissoutes.

3. Intéressons-nous aux deux protons notés H1 et H2 sur la figure 1. Dans le cryptophane libre L, c'est-à-dire sans molécule invitée, ces deux atomes hydrogène donnent deux signaux vers 3,3 ppm (supposons qu'il s'agisse du signal de H1 pour fixer les idées) et 4,5 ppm (signal de H2). Dans le complexe ML, ces deux signaux sont décalés à respectivement 3,4 ppm et 4,6 ppm. Notons au passage que ces deux protons sont couplés l'un avec l'autre, et que leurs signaux sont donc des doublets. Sur le spectre de la figure 3, on constate que les deux signaux sont simultanément présents, ce qui signifie que le mélange étudié contient des molécules L libres et des molécules de complexe ML.

L'information utile du spectre est l'intégration. L'aire  $A_1$  sous le doublet à 3,3 ppm est proportionnelle à la quantité de H1 dans L libre donc à  $[L]_{eq}$ , et l'aire  $A_2$  sous le doublet à 3,4 ppm est proportionnelle à la quantité de H1 dans ML donc à  $[ML]_{eq}$ . Par conservation de la matière, la quantité  $A_1 + A_2$  est proportionnelle à la quantité totale de H1, autrement dit à la concentration de L introduite initialement. On peut alors faire le tableau de correspondance suivant :

$$\begin{array}{lcl} A_1 + A_2 & \longleftrightarrow & C_0 = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ A_2 & \longleftrightarrow & [ML]_{eq} \end{array}$$

Par une règle de trois, on en déduit :

$$[ML]_{eq} = y_{eq} = C_0 \times \frac{A_2}{A_1 + A_2}$$

ce qui permet de trouver toutes les concentrations à l'équilibre.

Pour augmenter la précision de la mesure, il est judicieux de faire le même calcul avec l'autre proton, et de faire une moyenne des deux résultats.