

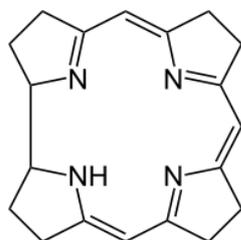
Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques - 24/06/2008

PARTIE A

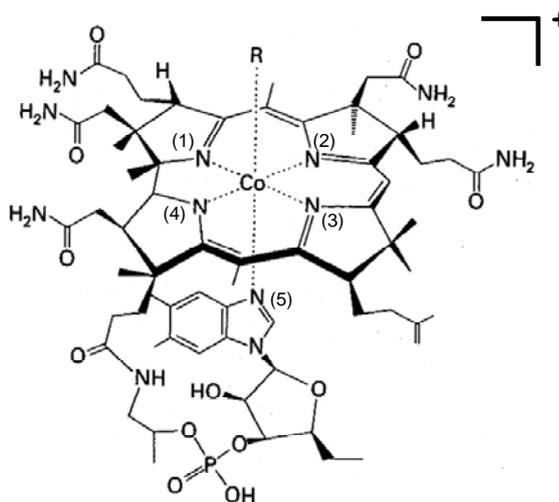
1 heure - Sans documents

I

La vitamine B12 fait partie de la famille des cobalamines. Le ligand principal du cobalt est une corrine : un anneau de 4 sous-unités pyrrole, dont deux sont joints directement. Le 5^{ème} ligand est un benzimidazole-ribose-acide phosphorique lié à l'un des pyrroles. Le cobalt présent au centre du noyau tétrapyrrolique peut se trouver sous différents degrés d'oxydo-réduction, trivalent, divalent ou monovalent.



Cycle corrine



Vitamine B12

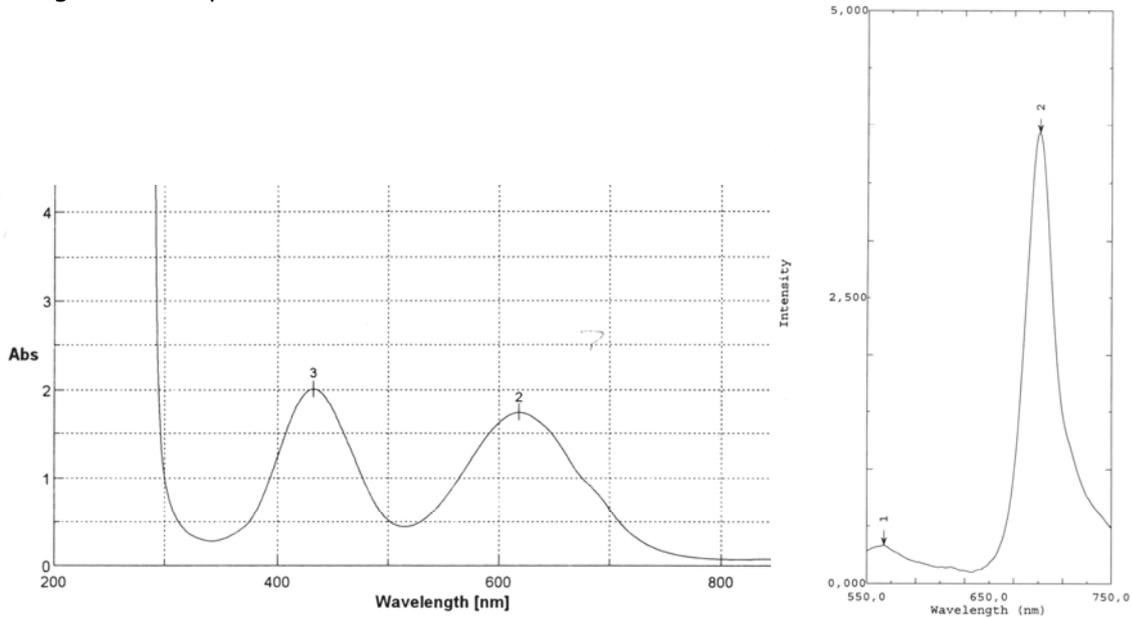
- 1 - La corrine est-elle aromatique ?
- 2 - Dans la vitamine B12, le cycle est-il chargé ? Si oui, indiquer le(s) azote(s) concerné(s).
- 3 - Dans les cobalamines, le ligand R ($R = \text{CN}, \text{alkyles}, \dots \equiv R^-$) est chargé négativement. En déduire le degré d'oxydation du cobalt dans les cobalamines.
- 4 - La règle des 16-18 électrons est-elle respectée ?
- 5 - La liaison Co-C est fragile. Le ligand axial R^- est facilement libéré sous forme R^+ (élimination réductrice). Que devient alors le degré d'oxydation du cobalt ?
- 6 - Que devient la géométrie du complexe lorsque le ligand axial R^+ est libéré ? En vous aidant du modèle du recouvrement angulaire, retrouver l'éclatement des orbitales d dans cette géométrie.

| | z^2 | x^2-y^2 | xz | yz | xy |
|----------------|-------|-----------|------|------|------|
| $\Sigma\sigma$ | | | | | |
| $\Sigma\pi$ | | | | | |

- 7 - A ce degré d'oxydation, le cobalt est un nucléophile fort, ce qui est déterminant dans les propriétés biologiques des cobalamines. Expliquer ce fort caractère nucléophile en plaçant les électrons dans les orbitales métalliques précédemment établies.

II

Vous préparez une solution aqueuse de chlorure de chrome $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-1} mol/L. Vous enregistrez les spectres UV-visible et de luminescence (cuve de 1 cm) :



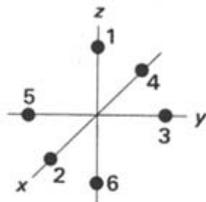
Absorption : (2) 618 nm (abs 1.7) ; (3) 432 nm (abs 2)
Emission : (2) 691 nm

- 1 - Quelle est l'espèce formée principale en solution ?
- 2 - Quelle est la nature des transitions observées en absorption ?
- 3 - Retrouvez ces transitions sur le diagramme de Tanabé-Sugano ci-joint (*à rendre avec la copie*).
- 4 - Une troisième bande intense apparaît dans l'UV. A quoi peut-on l'attribuer ?
- 5 - L'analyse élémentaire montre que la solution contient un composé de formule brute $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{H}_{18}]^{4+}$. Proposez une formule développée.
- 6 - En utilisant le modèle des charges partielles, montrez que cette espèce est stable en solution.
- 7 - A quelle longueur d'onde a-t-on excité pour obtenir le spectre d'émission ?
- 8 - Indiquer la transition d'émission sur le diagramme de Tanabé-Sugano.
- 9 - Est-ce de la fluorescence ou de la phosphorescence ?
- 10 - Quelle est la couleur de la solution aqueuse, à votre avis ? Et celle de la luminescence ? Quelle pierre précieuse contenant du chrome possède les mêmes propriétés optiques ?

Données :

- Configuration électronique du cobalt : $4s^2 3d^7$
- Recouvrement angulaire :

| | position ligand | OA du métal | | | | |
|--|-----------------|---------------|---------------|------|------|------|
| | | z^2 | x^2-y^2 | xz | yz | xy |
| contributions σ | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0 | 0 | 0 |
| | 3 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0 | 0 | 0 |
| | 4 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0 | 0 | 0 |
| | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| contributions π | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | 6 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |

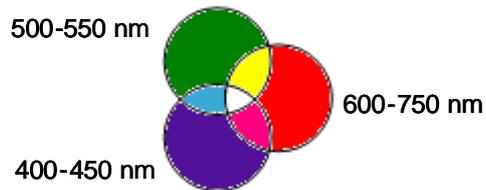


- Cr^{3+} $g = 17400 \text{ cm}^{-1}$ $B = 710 \text{ cm}^{-1}$

Série spectrochimique de ligands et leurs facteurs f

| | | | |
|---|----------|---|------|
| I ⁻ | | H ₂ O | 1 |
| Br ⁻ | 0.72 | NCS ⁻ | 1.02 |
| S ₂ ⁻ | | p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ | 1.15 |
| SCN ⁻ | 0.73 | NC ⁻ | 1.15 |
| Cl ⁻ | 0.78 | CH ₃ NH ₂ | 1.17 |
| (C ₂ H ₅ O) ₂ PSe ⁻ | 0.8 | H ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻ | 1.18 |
| N ₃ ⁻ | 0.83 | CH ₃ CN | 1.22 |
| (C ₂ H ₅ O) ₂ PS ₂ ⁻ | 0.83 | C ₅ H ₅ N | 1.23 |
| NO ₃ ⁻ | 0.78-0.9 | NH ₃ | 1.25 |
| F ⁻ | 0.9 | H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ | 1.28 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂ ⁻ | 0.9 | NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ | 1.30 |
| (CH ₃) ₂ SO | 0.91 | 2,2'-bipyridyl | 1.33 |
| (NH ₂) ₂ CO | 0.92 | 1,10-phenantroline | 1.34 |
| CH ₃ COOH | 0.94 | NO ₂ ⁻ | 1.7 |
| C ₂ H ₅ OH | 0.97 | CH ₃ C(CH ₂ CH ₂ O) ₃ P | 1.7 |
| (CH ₃) ₂ NCHO | 0.98 | CN ⁻ | 1.7 |
| OH ⁻ | 0.9-0.99 | CO | 1.7 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 0.99 | | |

- Couleurs primaires pour l'émission :



- On rappelle que :

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1.36z}{\sum_i \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}} \right)}$$

avec z charge du complexe

$$\delta = \frac{\chi - \chi^*}{1.36\sqrt{\chi^*}}$$

On prendra $\chi_{\text{Cr}} = 1.59$; $\chi_{\text{O}} = 3.5$ et $\chi_{\text{H}} = 2.1$

NOM :

