

Examen de Chimie des Matériaux Inorganiques 2016

Partie B

Vendredi 24 juin

Durée : 2 heures. Tous documents écrits autorisés.

Le cobalt dans tous ses états (d'oxydation)

Les 3 parties sont indépendantes.

A) Composés carbonyles

Les composés cobalt-carbylène possèdent des applications industrielles importantes puisqu'ils constituent les catalyseurs des réactions d'hydroformylation.

1) Ecrire la formule du cobalt tétracarbonylène qui satisfait la règle des 18 électrons. A quel degré d'oxydation est le cobalt dans cette espèce monomère ?

2) Cette espèce peut être obtenue en réduisant le dimère $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ par un amalgame de sodium dans le benzène. Quel est le degré d'oxydation du cobalt dans ce dimère ?

Ce dimère $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est le principal précurseur carbonylène de cobalt utilisé dans les réactions d'hydroformylation. C'est un solide cristallin d'un bel orange, soluble dans les solvants organiques. Il est thermiquement peu stable, se sublime facilement et évolue lentement à température ambiante en $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

3.1) Ecrire les deux formules développées du dimère satisfaisant la règle des 18 e-, sachant que l'un des isomères présente une bande infrarouge vers 2100 cm^{-1} , et que l'autre isomère présente 1 bande vers 2100 et une autre vers 1800 cm^{-1} , dans un rapport 3:1.

3.2) Quelle peut être l'origine de la couleur de ce dimère de cobalt ?

La réaction d'hydroformylation permet de transformer des alcènes terminaux en aldéhydes. Elle s'opère en milieu homogène à des pressions comprises entre 100 et 200 bars et des températures allant de 100 à 200°C. Dans les conditions de la catalyse (en présence du gaz de synthèse H_2+CO), les espèces $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ sont constamment en équilibre, générant la formation de l'espèce active **A** $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ (Figure 1, équations 1 et 2).

4.1) Ecrire l'équation globale de la réaction d'hydroformylation.

4.2) **A** présente un pic en RMN du proton vers -11 ppm. Commentez.

4.3) Pour chaque intermédiaire de **A** à **E**, donner le degré d'oxydation du cobalt et le nombre d'électrons de valence (NEV).

4.5) Nommer les étapes (3), (4), (5), (6).

4.6) L'étape (7), qui permet l'élimination du produit et la régénération de l'espèce active, cache en fait deux étapes, qui voient un changement d'oxydation du cobalt. Schématiser précisément ces étapes et les nommer.

4.7) A l'étape (4), une bifurcation (4') peut se produire. Représenter l'intermédiaire **C'** correspondant. Quel sera alors le produit final obtenu ?

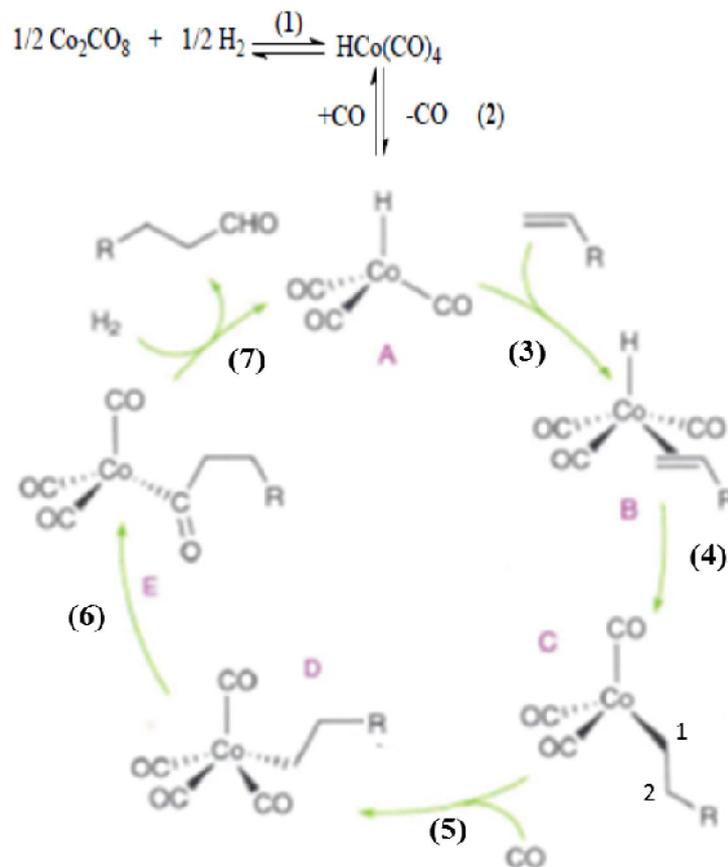


Figure 1. Cycle catalytique d'hydroformylation par les cobalt-carbonyles.

B) Bleu de cobalt

Le complexe tétraédrique $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (composé 1) donne des solutions bleues. Dans ce complexe, l'ion thiocyanate est à comparer à un ligand halogéné. En solution dans un liquide ionique A qui sert de réservoir d'ions thiocyanates, on observe que le spectre d'absorption varie considérablement lorsque qu'on diminue la température (Figure 2). Ce thermochromisme est associé à une variation réversible du moment magnétique du système qui ne sera pas étudiée ici (Dalton Transactions, 2015, 44, 11286).

1.1) Quel est le degré d'oxydation du cobalt dans le composé 1 ? Donner sa configuration électronique. Calculer le terme spectroscopique fondamental de l'ion libre.

1.2) Quelle est la bande correspondant au composé 1 ? Calculer le coefficient d'extinction molaire correspondant à 273K. Quelle est la nature de la transition observée ?

1.3) Quel produit se forme quand on diminue la température (composé 2) ? Quelle est la couleur de la solution obtenue à 193K ? Evaluer le coefficient d'absorption mesuré pour le composé 2 et justifier la valeur obtenue.

1.4) Que devient le terme fondamental de l'ion libre dans le composé 2 ? Quel est l'écart énergétique attendu pour la transition de plus basse énergie ? Pouvez-vous en déduire entre quels niveaux spectroscopiques a lieu la transition observée dans le spectre visible pour le composé 2 (se référer au diagramme de Tanabe-Sugano pertinent) ?

1.5) Quel est le terme spectroscopique fondamental du composé 1 ?

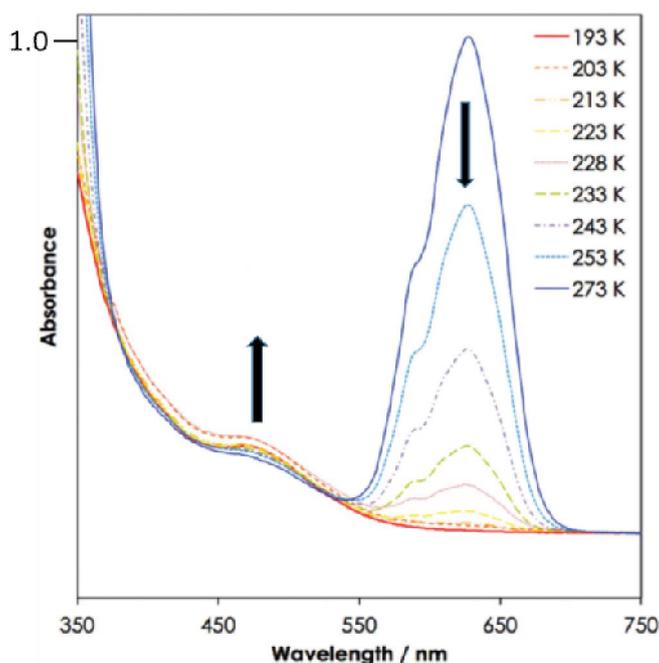
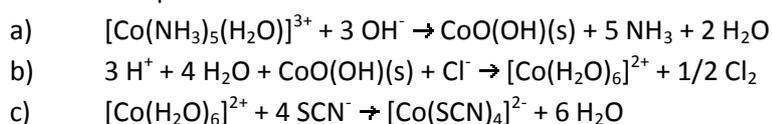


Figure 2. Spectre UV-visible de $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dans le liquide ionique A, $C=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, cuves de 1 cm.

2) Le composé 1 est obtenu par une suite de trois réactions :



Expliquer succinctement l'intérêt des différentes étapes.

3) A votre avis, le thiocyanate se lie-t-il au cobalt par le soufre ou par l'azote ?

4) Le bleu de cobalt est aussi utilisé pour colorer des céramiques. Dans ce cas, le composé de cobalt impliqué est un oxyde de formule Co_3O_4 . Quelle est dans ce cas l'origine de la couleur bleue ?

C) Cobalamines

La vitamine B12 fait partie de la famille chimique des cobalamines. Le ligand principal du cobalt est une corrine (un anneau de 4 sous-unités pyrrole), la 5^e position est occupée par une structure benzimidazole-ribose-acide phosphorique liée au noyau corrine, la 6^e position est occupée par un résidu R qui se lie au cobalt par un carbone (Figure 3). La vitamine B12 est la seule biomolécule connue présentant une liaison métal-carbone stable, ce qui en fait l'unique composé organo-métallique du vivant. Cette molécule présente un caractère fortement nucléophile, essentiel en particulier pour la biosynthèse de la méthionine.

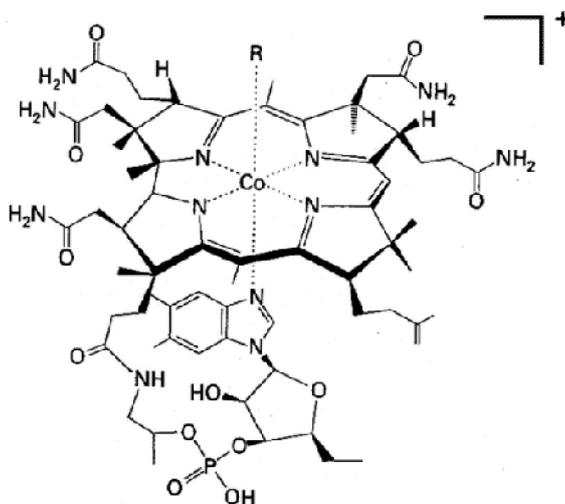


Figure 3. Formule de la vitamine B12.

- 1) Le macrocycle corrine est-il aromatique ?
- 2) Le macrocycle est-il chargé ? Quel est le degré d'oxydation du cobalt ?

La liaison Co-C est fragile, le ligand axial R est facilement libéré (élimination réductrice).

- 3.1) Que devient le degré d'oxydation du cobalt après libération du ligand R ?
- 3.2) Que devient alors la géométrie du complexe ? En utilisant le modèle du recouvrement angulaire, retrouver l'éclatement des orbitales *d* dans cette géométrie. En indiquant sur ce schéma les électrons de valence du cobalt, expliquer le fort caractère nucléophile de la vitamine B12.