Examen de Chimie des Matériaux Inorganiques 2017

Partie B

Lundi 26 juin

Durée : 2 heures. Tous documents écrits autorisés.

« Songeons-y bien, l'école en or change le cuivre,
tandis que l'ignorance en plomb transforme l'or. »

Victor Hugo

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

A) Complexes thermochromes de cuivre

1) En mélangeant, à 50°C, 5.10^{-3} mole de chlorure de diéthylammonium (Et_2NH_2Cl, cristaux blancs) et $2,5.10^{-3}$ mole de $CuCl_2$ anhydre (poudre marron), on obtient un liquide orangé, qui en refroidissant cristallise sous forme de belles aiguilles vertes, dont l'analyse chimique montre qu'il s'agit d'un produit unique.

   1.1) Pour réussir cette synthèse, il faut se placer en conditions strictement anhydres. Quel composé formerait-on en présence d'eau ?
   1.2) Ecrire la formule du complexe formé, en précisant charge et contre-ion(s).
   1.3) Quel est le degré d'oxydation du cuivre ? Quelle est sa configuration électronique ?
   1.4) Représenter les deux géométries possibles de ce complexe.
   1.5) Indiquer le groupe de symétrie ponctuel de chacune.
   1.6) Quelle est la géométrie favorisée par la VSEPR (justifier) ?

2) En fait, le complexe peut passer d'une géométrie à l'autre selon la température, ce qui se manifeste par un changement de couleur, de vert à température ambiante à jaune au-delà de 50°C.
   Les spectres électroniques réalisés dans la gamme du visible-proche infrarouge des deux composés sont présentés Figure 1 :

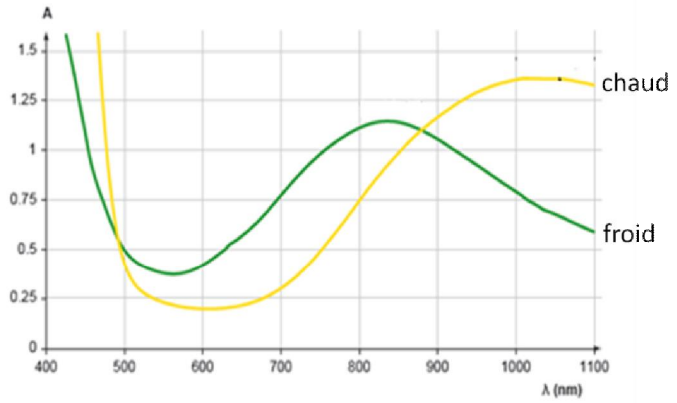

Figure 1. Cuves 1 cm. [composé vert] = 10^{-1} mol.L^{-1} ; [composé jaune] = 2.10^{-2} mol.L^{-1}

   2.1) Calculer le coefficient d'extinction molaire des deux composés.
   2.2) Quelle est la nature des transitions électroniques observées ?

2.3) Dessiner l'éclatement des orbitales d du cuivre dans les deux géométries. Placer les électrons.

2.4) Expliquer alors l'évolution du spectre électronique au chauffage (évolution de la longueur d'onde d'absorption, mais aussi de l'intensité du signal).

3) Si la synthèse est réalisée à partir de $CuCl_2$ et de NaCl, le complexe de cuivre obtenu n'est pas thermochrome. Les spectres infrarouges en transmission ont été enregistrés dans une fenêtre de KCl. La gamme 3200-2900 cm^{-1}, correspondant à la zone des vibrations d'élongation des liaisons N-H, est présentée Figure 3.

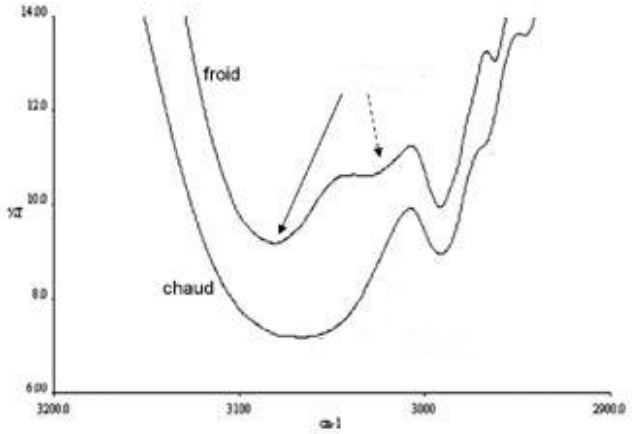

Figure 3

3.1) Pourquoi opère-t-on dans le KCl plutôt que dans le KBr comme vous l'avez fait en TP ?

3.2) Attribuer les bandes repérées par une flèche.

3.3) Commenter l'évolution du spectre au chauffage.

3.4) Quelle phase est favorisée par le contre-ion ? Proposer un modèle.

3.5) Expliquer alors pourquoi la température permet la transition de géométrie.

B) Electrochimiluminescence de complexes phénantroline de cuivre

Les propriétés intrinsèques des ligands phénantroline les rendent intéressants pour des sondes analytiques, comme le dosage de cations ou l'intercalation dans l'ADN. On s'intéresse ici aux complexes bis-(phénantroline) de cuivre, notés $[Cu(NN)_2]^{n+}$ avec n = 1 ou 2.

1) Les spectres électroniques des complexes $[Cu(NN)_2]^+$ et $[Cu(NN)_2]^{2+}$, réalisés dans l'acétonitrile, sont présentés Figure 1.

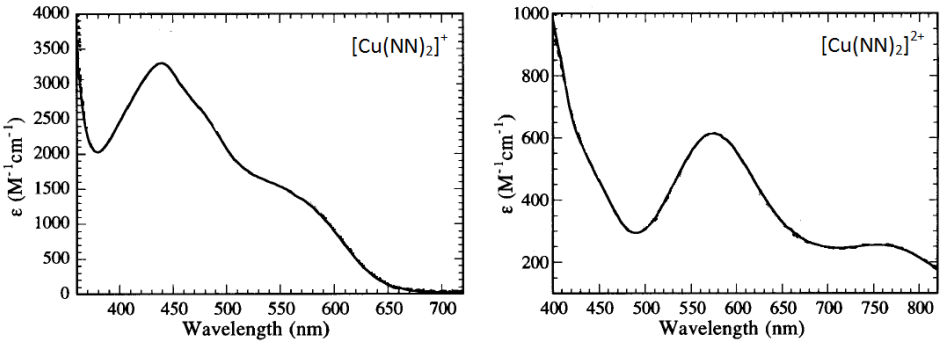

Figure 1

1.1) Donner la couleur des deux complexes.

1.2) Indiquer le degré d'oxydation et la configuration électronique du cuivre dans les complexes $[Cu(NN)_2]^{n+}$.

1.3) Indiquer, en le justifiant, la nature des transitions électroniques des complexes $[Cu(NN)_2]^{n+}$ et préciser les orbitales impliquées.

1.4) Représenter schématiquement la géométrie probable du complexe $[Cu(NN)_2]^{2+}$.

1.5) $[Cu(NN)_2]^{+}$ n'est pas solvatochrome. Pensez-vous qu'il présente la même géométrie que $[Cu(NN)_2]^{2+}$? Justifier votre réponse par deux arguments.

2) Le complexe $[Cu(NN)_2]^{+}$ est luminescent (Figure 2).

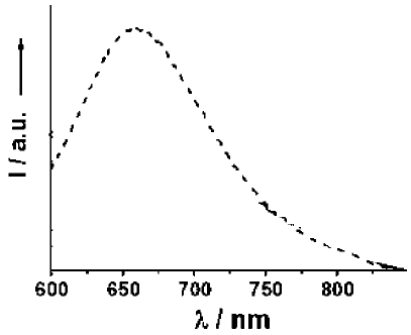

Figure 2. Spectre de luminescence de $[Cu(NN)_2]^{+}$.

2.1) Quelle longueur d'onde d'excitation a-t-on probablement utilisé pour réaliser ce spectre ?

2.2) Quelle est la couleur de la luminescence ?

2.3) Sachant que le temps de vie de l'espèce excitée est de 73 ns, quel est le type le plus probable de luminescence ?

3) On donne sur la Figure 3 le voltamogramme du complexe $[Cu(NN)_2]^{+}$ en solution dans l'acétonitrile, ainsi que l'intensité de la luminescence enregistrée en fonction du potentiel appliqué (électrochimiluminescence, ECL).

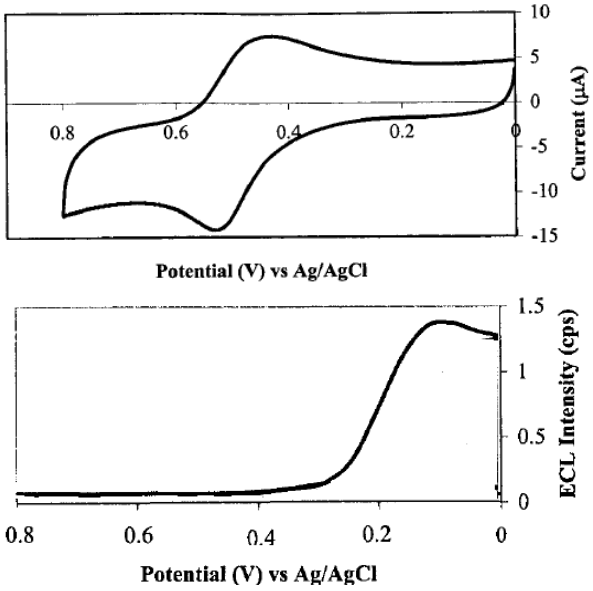

Figure 3

3.1) Quelle information peut-on tirer du voltamogramme ?

3.2) Expliquer alors le spectre d'électrochimiluminescence.

C) Catalyse par le cuivre (I)

Le cuivre (I) joue un rôle très important en chimie et en biologie. Dans la nature, on le retrouve dans de nombreuses enzymes responsables de processus redox-clés impliquant le couple Cu(I)/Cu(III). En synthèse, il est largement utilisé dans de nombreuses réactions de couplage, en particulier la cyclo-addition-1,3 dipolaire de Huisgen, entre les alcynes et les azotures, formant les 1,2,3-triazoles (réactions *click*, Figure 1) :

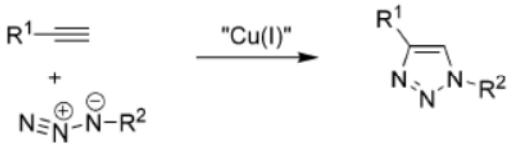

Figure 1

L'instabilité thermodynamique de Cu(I), qui résulte en sa facile oxydation en Cu(II) ou en sa dismutation en Cu(0) et Cu(II), impose des contraintes fortes sur les conditions expérimentales quand Cu(I) est impliqué. Une façon de stabiliser le Cu(I) est de l'utiliser en présence d'un ligand fortement chélatant, par exemple le glutathion, GS^- (Figure 2) qui se lie au Cu(I) par ses atomes 3, 6, 8 et 10.

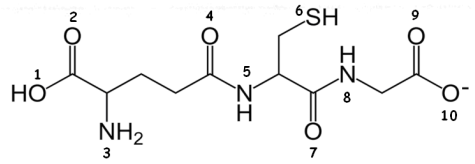

Figure 2 : Molécule de glutathion, GS^-.

1) La Figure 3 indique le mécanisme proposé pour la réaction de Huisgen en présence de glutathion. Dans la notation (GS^-_n), l'indice n indique le nombre d'atomes du ligand glutathion complexés au cuivre(I), ici n = 4.

   1.1) Vérifier la règle des 16/18 électrons pour le complexe **1**.
   1.2) **1** → **2** : Nommer la réaction et indiquer, en le justifiant, le(s) atome(s) du glutathion impliqué(s).
   1.3) **2** → **3** : Qu'est-ce qui favorise le réarrangement du complexe dans cette réaction ?
   1.4) **3** → **4** : Nommer la réaction et indiquer le(s) atome(s) du glutathion impliqué(s).
   1.5) **4** → **5** : Quel est le degré d'oxydation du cuivre dans **5** ? A quelle réaction s'apparente cette étape ? Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de la «double liaison» Cu=C. Pour s'aider, on écrira les complexes **4** et **5** en faisant apparaître les charges des ligands et de l'ion métallique. Vérifiez la règle des 16/18 électrons pour **5**.
   1.6) **5** → **6** : Quel est le degré d'oxydation du cuivre dans **6** ? A quel type de réaction s'apparente cette étape ? Proposer un mécanisme en faisant apparaître les charges sur les ligands et l'ion métallique. Vérifiez la règle des 16/18 électrons pour **6**.
   1.7) **6** → **1** : Nommer la réaction. Qu'est-ce qui favorise cette étape ?

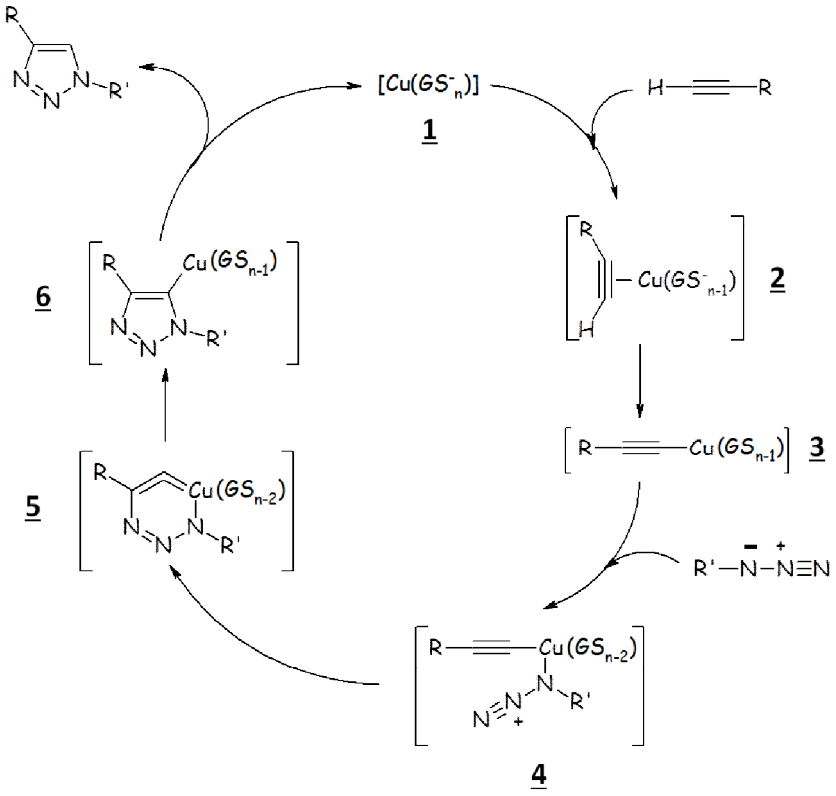

Figure 3

2) Un autre moyen classique pour catalyser ces réactions de couplage par le cuivre consiste à utiliser du sulfate de cuivre en présence d'ascorbate de sodium. Expliquer.

* * *