

PARTIE 2. CHIMIE INORGANIQUE

Il est conseillé de lire l'énoncé intégralement avant de commencer. Les différentes parties sont indépendantes et peuvent être traitées séparément. Les données utiles sont réunies à la fin de l'énoncé.

Partie 1. Chimie bioinorganique du cuivre / dioxygène

1.1) L'hémocyanine

L'hémocyanine (Hc) est une protéine extracellulaire qui effectue le transport du dioxygène chez certains mollusques et arthropodes. La deoxy-Hc contient dans son site actif deux ions Cu(I) distants d'environ 4.5 Å. Ces deux ions Cu(I) fixent réversiblement le dioxygène pour former l'oxy-Hc dans laquelle la distance entre les cuivres diminue (environ 3.6 Å).

1.1.1) Une étude en spectroscopie Raman de la forme oxy-Hc a permis d'observer une vibration vers 750 cm^{-1} qui est déplacée à 715 cm^{-1} lorsque l'oxy-Hc est préparée en utilisant du dioxygène $^{18}\text{O}_2$. Montrer que ces données sont compatibles avec une fréquence de vibration O-O. Expliquer brièvement le déplacement de la fréquence par substitution isotopique (déplacement négatif, valeur approximative).

1.1.2) En utilisant le tableau à la fin de l'énoncé, préciser la nature du groupe O-O dans l'oxy-Hc.

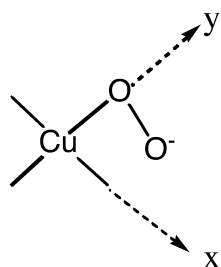
1.1.3) En sachant qu'aucun électron extérieur n'a été apporté, quel est alors le degré d'oxydation des cuivres ?

1.1.4) Quelles structures peut-on alors envisager pour l'oxy-Hc ?

1.1.5) Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène.

1.1.6) Considérons un ion Cu(II) en géométrie plan-carrée. Représenter le diagramme d'énergie des orbitales 3d en prenant l'axe z perpendiculaire au plan et les axes x et y en direction des ligands. Quelle est la configuration électronique du Cu(II) ? Quelle orbitale contient l'électron célibataire ?

1.1.7) Considérons maintenant l'interaction de ce Cu(II) avec l'anion peroxyde comme suit :



Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe mononucléaire Cu(II)-peroxy. Quelles orbitales doit-on prendre en compte de part et d'autre ? Simplifier

le diagramme en ne représentant que ces dernières. On prendra l'énergie des orbitales du peroxy inférieure à celle des orbitales d.

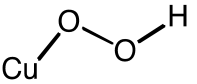
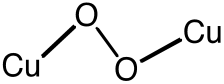
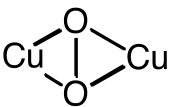
1.1.8) Des complexes mononucléaires Cu(II)-peroxy ont été préparés et caractérisés. Ils présentent tous une intense absorption caractéristique vers 500 nm. A quelle transition dans le diagramme construit précédemment cette absorption pourrait-elle correspondre ?

1.1.9) Quelle valeur du produit $\chi_M \cdot T / (4\pi 10^{-6})$ doit on obtenir pour une telle espèce ? On considérera $g = 2.11$.

1.1.10) Des mesures de susceptibilité magnétique ont montré que dans l'oxy-Hc, les ions Cu(II) sont couplés antiferromagnétiquement avec une différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet égale à 600 cm^{-1} . Que peut-on en déduire sur la structure de l'adduit Hc/O₂ ?

1.1.11) Ecrire l'hamiltonien phénoménologique de spin décrivant l'interaction d'échange. On notera S1 et S2 les spins locaux et J la constante d'échange. Exprimer les énergies relatives des états en fonction de J et représenter les résultats sur un diagramme.

1.1.12) A l'aide des données de vibrations O-O obtenues dans des complexes de cuivre ou dans d'autres systèmes enzymatiques, proposer une structure pour l'oxy-Hc (attention, cette liste n'est pas exhaustive et d'autres formes sont possibles et ont été caractérisées).

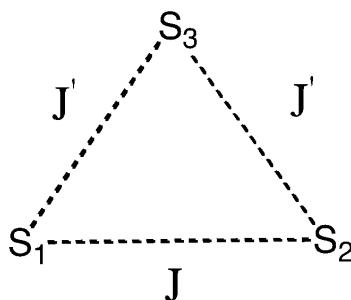
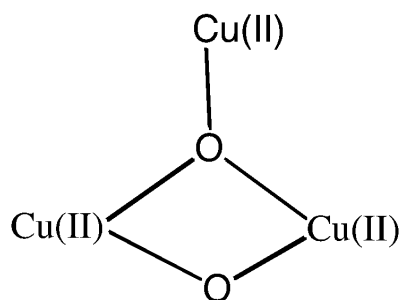
	$\nu_{O-O} (\Delta^{18O}) \text{ cm}^{-1}$
	856 (-46)
	832 (-44)
	763 (-40)

1.2) Le centre trinucéaire des « Multicopper oxidases »

Les « multicopper oxidases » contiennent un centre trinucéaire de cuivre, constitué de trois ions Cu(I) disposés aux sommets d'un triangle.

1.2.1) Le dioxygène se fixe sur ce centre trinucéaire. L'espèce formée contient deux ions Cu(II) et un ion Cu(I), est diamagnétique à l'état fondamental et possède des propriétés spectroscopiques proches de celles de l'oxy-Hc. Proposer une structure pour cette espèce.

1.2.2) Après transfert d'un électron, les trois ions métalliques sont oxydés et la structure proposée est la suivante:



Exprimer l'hamiltonien phénoménologique de spin décrivant les interactions d'échange dans ce système.

1.2.3) Quels sont les spins des niveaux issus d'une telle interaction dans le système trinucéaire ?

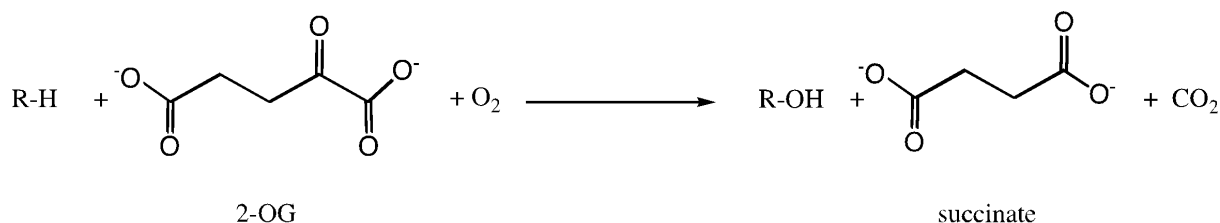
1.2.4) Calculer les énergies de chacun de ces niveaux en fonction de J en considérant $J=J'$.

1.2.5) Les données magnétiques peuvent être simulées et le produit $\chi_M T$ à basse température vaut $0.429 \cdot 4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ avec $g = 2.14$. En déduire le signe de J.

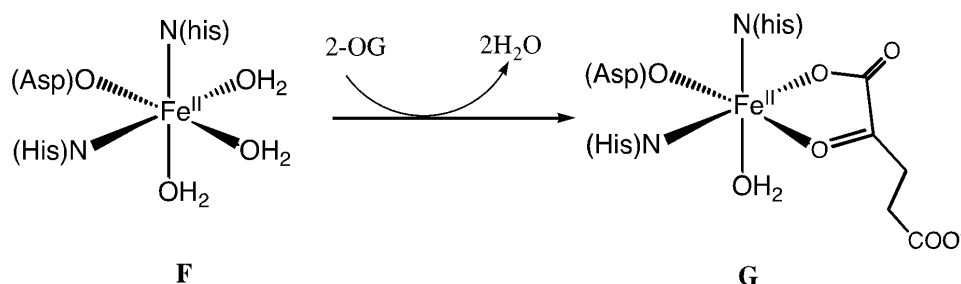
1.2.6) Voyez vous pourquoi l'on parle de « frustation de spin » pour un tel système ?

Partie 2. Activation du dioxygène dans les enzymes à fer mononucléaire

Les oxygénases dépendantes du 2-oxoglutarate constituent une vaste famille de métalloenzymes à fer(II) non hémique réalisant l'oxydation du substrat de façon concomitante à l'oxydation d'une molécule de 2-oxoglutarate (notée 2-OG par la suite). Une majorité des membres de cette famille catalyse l'incorporation d'un atome d'oxygène de O_2 au sein d'une liaison C-H (réaction d'hydroxylation) selon le bilan suivant (R-H représente le substrat).



Les structures cristallographiques de plusieurs membres de la famille ont été résolues par diffraction des rayons X. En l'absence de substrat et de cofacteur, l'ion Fe(II) est lié aux chaînes latérales de deux résidus histidine et d'un résidu aspartate, la sphère de coordination du métal est complétée par des molécules d'eau (**F**). Dans la première étape de la réaction, le 2-OG vient se lier au métal de façon bidente (**G**)



2.1) Description de l'état natif de l'enzyme

2.1.1) Donner la configuration électronique et le terme fondamental de l'ion libre Fe(II).

2.1.2) Donner la configuration électronique fondamentale et le terme spectroscopique de l'ion Fe(II) dans un champ octaédrique fort. Donner le ou les termes issus de la première configuration excitée.

2.1.3) Donner la configuration électronique fondamentale et le terme spectroscopique de l'ion Fe(II) dans un champ octaédrique faible. Donner le ou les termes issus de la première configuration excitée.

2.1.4) Des études spectroscopiques ont permis d'observer une seule transition d-d de très faible intensité ($\epsilon < 10 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) entre $8500\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de **F** et de **G**.

Quel est, à votre avis, l'état de spin de l'ion Fe(II) dans les formes **F** et **G** ? Justifier brièvement.

(Remarque : cette transition peut être divisée en deux car la symétrie n'est pas purement octaédrique mais on ne tiendra pas compte de cet effet ici).

2.2) Description en présence de substrat

Après addition du substrat, le fer(II) devient **pentacoordiné** et une molécule d'eau est expulsée (forme **H**). On considère que la symétrie est alors C_{4v} .

2.2.1) Pour quelles représentations irréductibles du groupe C_{4v} , les orbitales 3d du métal forment-elles des bases ?

2.2.2) Donner et schématiser les combinaisons des orbitales σ des ligands formant des bases pour les représentations irréductibles du groupe C_{4v} . On s'aidera de la symétrie des orbitales d, s et p du métal.

2.2.3) Tracer le diagramme des énergies des orbitales moléculaires pour le complexe **H**.

On ne considèrera que les orbitales 3d du métal et les interactions de type σ . On prendra l'ordre énergétique suivant pour les orbitales atomiques $\sigma_1 \ll 3d$.

2.2.4) Représenter la levée de dégénérescence des orbitales 3d du métal en utilisant la théorie du champ cristallin. Expliquer la différence.

2.3) Réaction avec le dioxygène

La fixation du dioxygène sur l'ion métallique de **H** mène à l'intermédiaire **I** qui n'a pas encore été directement caractérisé dans cette famille d'enzyme. Cependant, dans un système enzymatique proche ainsi que dans quelques complexes modèles, des intermédiaires similaires à **I** ont pu être isolés et caractérisés.

2.3.1) La spectroscopie Raman ou les calculs théoriques donnent des vibrations O-O entre 1000-1300 cm^{-1} . Quelle est la nature du groupe O-O dans l'intermédiaire **I** ? quel est le degré d'oxydation du fer ?

2.3.2) Des études spectroscopiques indiquent un état fondamental $S=2$ pour l'intermédiaire **I**. Expliquer.

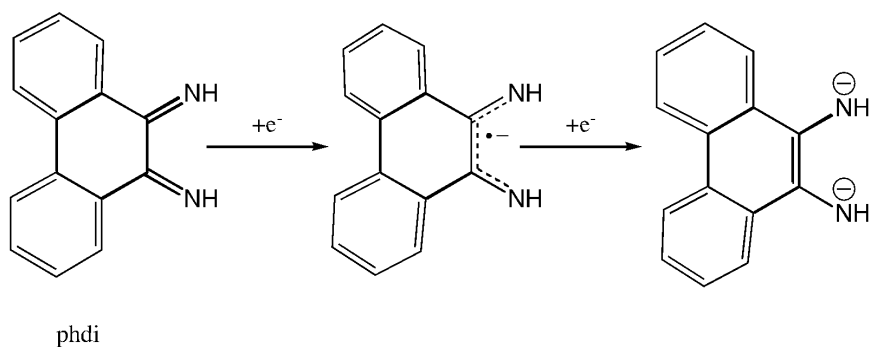
Partie 3. Complexes de rhodium avec un ligand non-innocent

3.1) Quelle est la configuration électronique du rhodium Rh ?

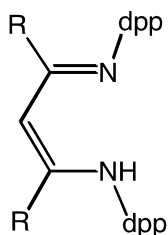
3.2) Quel est le degré d'oxydation du rhodium dans les complexes suivants : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

3.3) Représenter les différents isomères du complexe $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ en donnant la nomenclature (également pour les énantiomères). *On note en : éthylènediamine*

Des complexes de rhodium ont été préparés avec le ligand phdi (9,10-phenanthrenediimine), désigné comme non-innocent car ses propriétés redox rendent la détermination du degré d'oxydation formel de l'atome métallique difficile à déterminer.



Des complexes plan-carré de rhodium $[\text{Rh}(\text{phdi})(\text{L})]$ ont été préparés avec les ligands LH ci-dessous avec $\text{R}=\text{CH}_3$ (L^1H) et CF_3 (L^2H) avec dpp = diisopropylphényle.



LH
 $R=CH_3$; L^1H
 $R=CF_3$; L^2H

3.4) Dans un premier temps, les complexes $[Rh(L)(CO)_2]$ **1a** ($R=CH_3$) et **1b** ($R=CF_3$) ont été préparés en déprotonant les ligands LH correspondants.

Dessiner une structure générale pour ces complexes. Quel doit être le degré d'oxydation du rhodium ?

3.5) La spectroscopie infrarouge permet de déterminer l'énergie de la vibration C-O du monoxyde de carbone. Deux fréquences ν_{CO} ont été mesurées pour chaque complexe.

Expliquer les déplacements observés en passant de **1a** à **1b**.

1a $[Rh(L^1)(CO)_2]$	2053 cm^{-1}	1988 cm^{-1}
1b $[Rh(L^2)(CO)_2]$	2070 cm^{-1}	2020 cm^{-1}

3.6) Les complexes $[Rh(L)(phdi)]$ ont ensuite été préparés : **2a** ($R=CH_3$) et **2b** ($R=CF_3$). Si l'on oublie les propriétés redox du ligand phdi, quel doit être le degré d'oxydation du rhodium dans ces complexes ?

3.7) Compte tenu des propriétés redox du phdi, quelles sont les formes électroniques possibles pour ces complexes ?

3.8) Les spectres RMN des deux complexes **2a** et **2b** ne présentent pas d'élargissement, ni de déplacements importants par rapport à ceux des ligands libres. De plus, les résonances des protons des ligands $(L^1)^-$ et $(L^2)^-$ dans les complexes **2a** et **2b** sont quasiment identiques à celles observées dans les complexes **1a** et **1b**. Quelle forme semble donc la plus probable pour les complexes $[Rh(L)(phdi)]$?

3.9) Les spectres d'absorption UV-visible des complexes présentent plusieurs transitions intenses dans le visible. Deux d'entre elles sont listées ci-dessous. Donner l'énergie des transitions correspondantes en cm^{-1} .

Compte tenu de l'intensité et des déplacements observés, proposer une attribution pour ces transitions.

complexe	λ / nm (ϵ / $mol^{-1}.L.cm^{-1}$)
2a $[Rh(L^1)(phdi)]$	362 (23000) ; 593 (22700)
2b $[Rh(L^2)(phdi)]$	312 (20000) ; 587 (21100)

3.10) Des études menées en voltammétrie cyclique ont permis d'observer des vagues de réduction quasi-réversibles aux potentiels suivants (vs. Fc^+/Fc où Fc =ferrocène).

complexe	E (V)
2a $[\text{Rh}(\text{L}^1)(\text{phdi})]$	-2.03
2b $[\text{Rh}(\text{L}^2)(\text{phdi})]$	-1.79

Commenter. Quelles sont les formes possibles pour les complexes $[\mathbf{2a}]^-$ et $[\mathbf{2b}]^-$?

Annexes :

Loi de Curie :

$$\chi_M \cdot T = \frac{\mu_0 \cdot N_A \cdot \beta^2}{3 \cdot k} \cdot g^2 \cdot S(S+1)$$

Et $\frac{\mu_0 \cdot N_A \cdot \beta^2}{3k} = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \cdot 10^{-6}$ en S.I.

Fréquences de vibration de la liaison O-O pour les différentes formes rédox de O₂

	O ₂ (dioxygène)	O ₂ ⁻ (ion superoxyde)	O ₂ ²⁻ (ion peroxyde)
v(O-O) en cm ⁻¹	1580	1097	802

Table de caractères du groupe Oh

O _h	E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C' ₂	i	8S ₆	3σ _h	6S ₄	6σ _d	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² + z ²
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
E _g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	(2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	(R _x , R _y , R _z)
T _{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	(xy, xz, yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E _u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Table de caractères du groupe C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE
DES ELEMENTS CHIMIQUES

1																	2
H Hydrogène 1																	He Hélium 2
3	4											5	6	7	8	9	10
Li Lithium 3	Be Béryllium 4											B Bore 5	C Carbone 6	N Azote 7	O Oxygène 8	F Fluor 9	Ne Néon 10
11	12											13	14	15	16	17	18
Na Sodium 11	Mg Magnésium 12											Al Aluminium 13	Si Silicium 14	P Phosphore 15	S Soufre 16	Cl Chlore 17	Ar Argon 18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K Potassium 19	Ca Calcium 20	Sc Scandium 21	Ti Titane 22	V Vanadium 23	Cr Chrome 24	Mn Manganèse 25	Fe Fer 26	Co Cobalt 27	Ni Nickel 28	Cu Cuivre 29	Zn Zinc 30	Ga Gallium 31	Ge Germanium 32	As Arsenic 33	Se Sélénium 34	Br Brome 35	Kr Krypton 36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb Rubidium 37	Sr Strontium 38	Y Yttrium 39	Zr Zirconium 40	Nb Niobium 41	Mo Molybdène 42	Tc Technétium 43	Ru Ruthénium 44	Rh Rhodium 45	Pd Palladium 46	Ag Argent 47	Cd Cadmium 48	In Indium 49	Sn Etain 50	Sb Antimoine 51	Te Tellure 52	I Iode 53	Xe Xénon 54
55	56	57-58	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs Césium 55	Ba Baryum 56		Hf Hafnium 72	Ta Tantale 73	W Tungstène 74	Re Rhénium 75	Os Osmium 76	Ir Iridium 77	Pt Platine 78	Au Or 79	Hg Mercure 80	Tl Thallium 81	Pb Plomb 82	Bi Bismuth 83	Po Polonium 84	At Astate 85	Rn Radon 86
67	68	69-71															
Fr Francium 67	Ra Radium 68																

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La Lanthane 57	Ce Cérium 58	Pr Praséodyme 59	Nd Néodyme 60	Pm Prométhium 61	Sm Samarium 62	Eu Europium 63	Gd Gadolinium 64	Tb Terbium 65	Dy Dysprosium 66	Ho Holmium 67	Er Erbium 68	Tm Thulium 69	Yb Ytterbium 70	Lu Lutétium 71
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac Actinium 89	Th Thorium 90	Pa Protactinium 91	U Uranium 92	Np Neptunium 93	Pu Plutonium 94	Am Américium 95	Cm Curium 96	Bk Berkélium 97	Cf Californium 98	Es Einsteinium 99	Fm Fermium 100	Md Mendélévium 101	No Nobélium 102	Lw Lawrencium 103