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 $^{18}O_2$. 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.

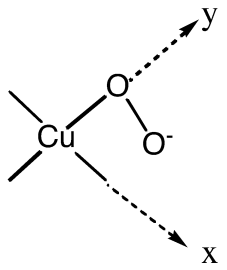
1.1.3) En sachant qu'aucun électron extérieur n'a été apporté, quel est alors le degré d'oxydation des cuivres ?

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)-peroxo. 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 peroxo inférieure à celle des orbitales d.

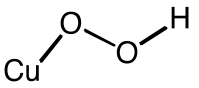
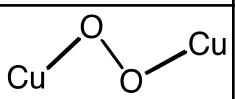
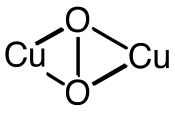
1.1.8) Des complexes mononucléaires Cu(II)-peroxo ont été préparés et caractérisés. Ils présentent tous une intense absorption caractéristique vers 500 nm. A quelle transition dans le diagramme construit précédemment cette absorption pourrait-elle correspondre ?

1.1.9) Quelle valeur du produit $\chi_M.T/(4\pi 10^{-6})$ doit on obtenir pour une telle espèce ? On considèrera 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-en déduire sur la structure de l'adduit Hc/O_2 ?

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).

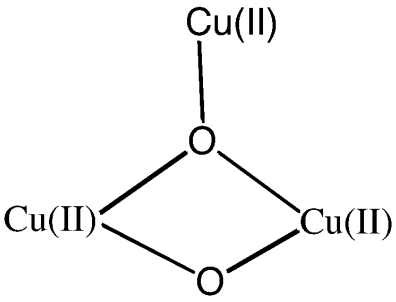
	ν_{0-0} (Δ ^{18}O) cm^{-1}
	856 (-46)
	832 (-44)
	763 (-40)

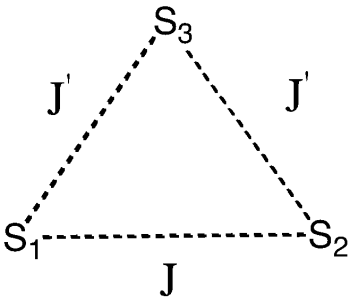
1.2) Le centre trinucléaire des « Multicopper oxidases »

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

1.2.1) Le dioxygène se fixe sur ce centre trinucléaire. 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 trinucléaire ?

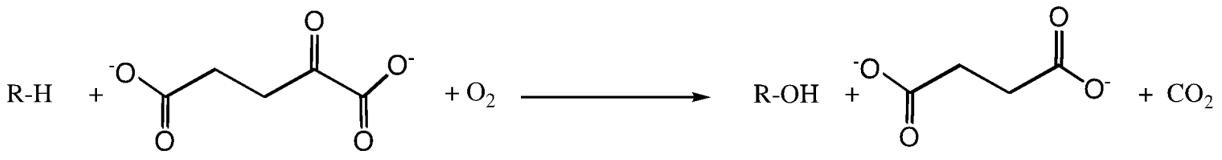
1.2.4) Calculer les énergies de chacun de ces niveaux en fonction de J en considérant J=J'.

1.2.5) Les données magnétiques peuvent être simulées et le produit χ_M.T à basse température vaut $0.429*4\pi.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}.K$ 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 ?

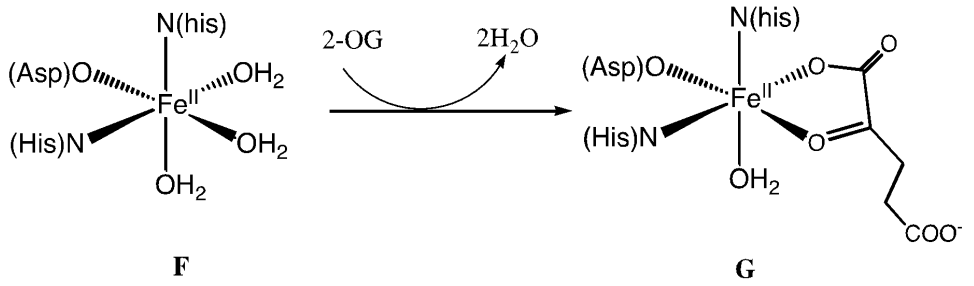
Partie 2. Activation du dioxygène dans les enzymes à fer mononucléaire

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).



2-OG succinate

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 chaines 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**)



F **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 (ε < 10 $mol.^{-1}L.cm^{-1}$) entre 8500-10000 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 σ_l << 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

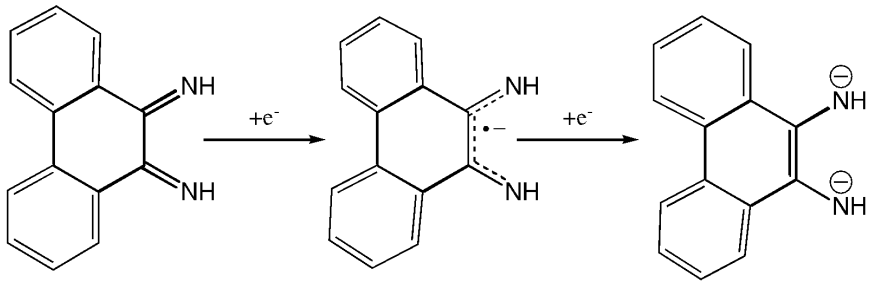
La fixation du dioxygène sur l'ion métallique de **H** mène à l'intermédiaire **I** qui n'a pas encore été directement caractérisé dans cette famille d'enzyme. Cependant, dans un système enzymatique proche ainsi que dans quelques complexes modèles, des intermédiaires similaires à **I** ont pu être isolés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

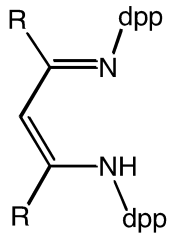
3.1) Quelle est la configuration électronique du rhodium Rh ?
3.2) Quel est le degré d'oxydation du rhodium dans les complexes suivants : $[RhCl(PPh_3)_3]$ et $[RhCl_3(H_2O)_3]$
3.3) Représenter les différents isomères du complexe $[Rh(en)_2Cl_2]^+$ en donnant la nomenclature (également pour les énantiomères). *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.



phdi

Des complexes plan-carré de rhodium [Rh(phdi)(L)]ont été préparés avec les ligands LH ci-dessous avec R=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 [Rh(L^1)(phdi)]	-2.03
2b [Rh(L^2)(phdi)]	-1.79

Commenter. Quelles sont les formes possibles pour les complexes [**2a**]$^-$ et [**2b**]$^-$?

Annexes :

Loi de Curie :

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

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

Fréquences de vibration de la liaison O-O pour les différentes formes rédox de O_2

	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	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
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 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xé Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57 à 71	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhénium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 à ...															

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