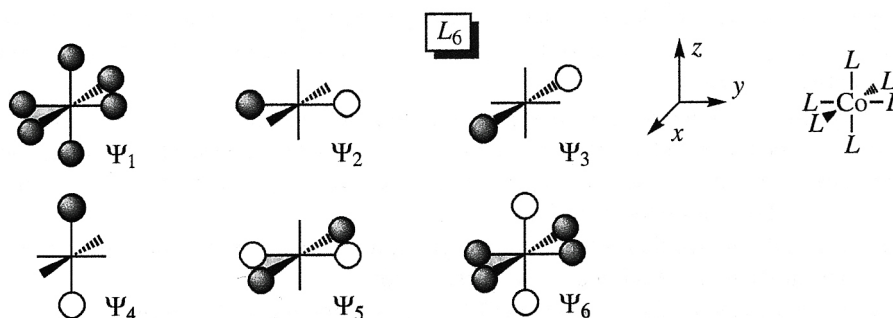


Correction de problèmes - chapitre 3 :

Complexes de métaux de transition

Exercices 17 : Complexe de cobalt

En spectroscopie UV-visible, nous admettrons dans ce problème que l'absorption de lumière par les complexes étudiés est principalement due à des transitions électroniques entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du bloc d et les orbitales vacantes du bloc d (transitions dites *d-d*). Cette vision simplifiée permet d'appréhender les résultats spectroscopiques présentés dans le problème. Le complexe T a pour formule $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$; on indique que *en* désigne le ligand bidenté éthylènediamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Le spectre d'absorption UV-visible du complexe T présente, dans le méthanol, une unique bande d'absorption à 610 nm. Ce complexe peut être modélisé par un complexe octaédrique régulier de formule $[\text{CoL}_6]^{3+}$ dans lequel chaque ligand participe à l'établissement d'une liaison covalente avec l'ion métallique central grâce à 2 électrons occupant initialement une orbitale de symétrie sphérique du ligand L. Les six orbitales des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six nouvelles orbitales appelées « orbitales de fragments » réparties sur l'ensemble des ligands et présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe (aucune interprétation de ce traitement préalable n'est demandée). Les six orbitales de fragment de l'édifice L_6 sont considérées comme dégénérées ; elles sont représentées ci-après.



1. Décrire la configuration électronique fondamentale de l'ion Co^{3+} . On indique que le numéro atomique du cobalt est égal à $Z = 27$.

Solution: La configuration de l'atome de cobalt s'écrit dans l'état fondamental :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ et la configuration de l'ion Co^{3+} s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

2. Énoncer les trois conditions (recouvrement, écart énergétique et nombre d'électrons impliqués) qui assurent qu'un édifice covalent résultant de l'interaction de deux orbitales (atomiques ou moléculaires) χ_A et χ_B appartenant à deux entités différentes (atomes, molécules ou ions) notées A et B est stable.

Solution: Une interaction favorable engage les orbitales χ_A et χ_B lorsque ce sont :

- des orbitales de recouvrement non nul;
- des orbitales d'énergie voisine
- lorsqu'il s'agit d'une interaction à deux électrons (pour obtenir une stabilité maximale, même s'il est possible d'observer des interactions stabilisantes dans le cas de 1 ou 3 électrons).

3. On se propose d'analyser deux cas simples d'interaction (figure suivante) entre une orbitale atomique de type d ($3d_{xy}$ ou $3d_{x^2-y^2}$) et une orbitale atomique de type s , notée ns , que l'on supposera d'énergie inférieure à l'énergie de l'orbitale atomique de type d considérée.

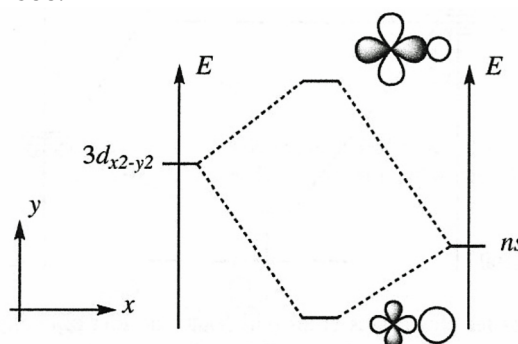


- 3.a. Une orbitale atomique $3d_{xy}$ et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

Solution: Il n'y a pas d'interaction entre l'orbitale atomique $3d_{xy}$ et une orbitale ns (recouvrement nul).

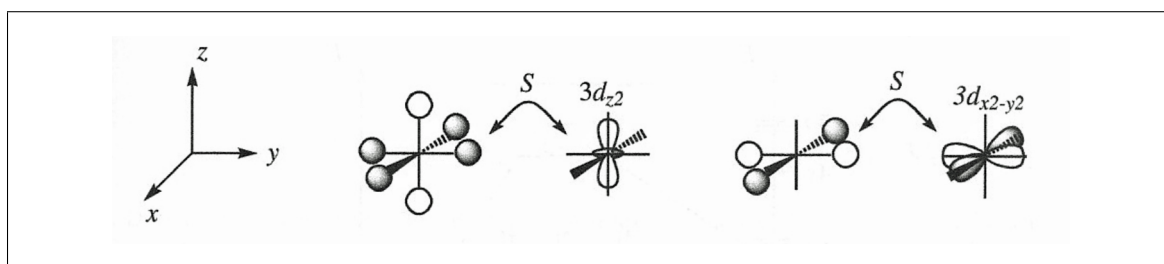
- 3.b. Une orbitale atomique $3d_{x^2-y^2}$ et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

Solution: Une orbitale $3d_{x^2-y^2}$ et une orbitale ns peuvent interagir (recouvrement non nul). L'interaction engendre une combinaison liante stabilisée et une combinaison antiliante destabilisée.



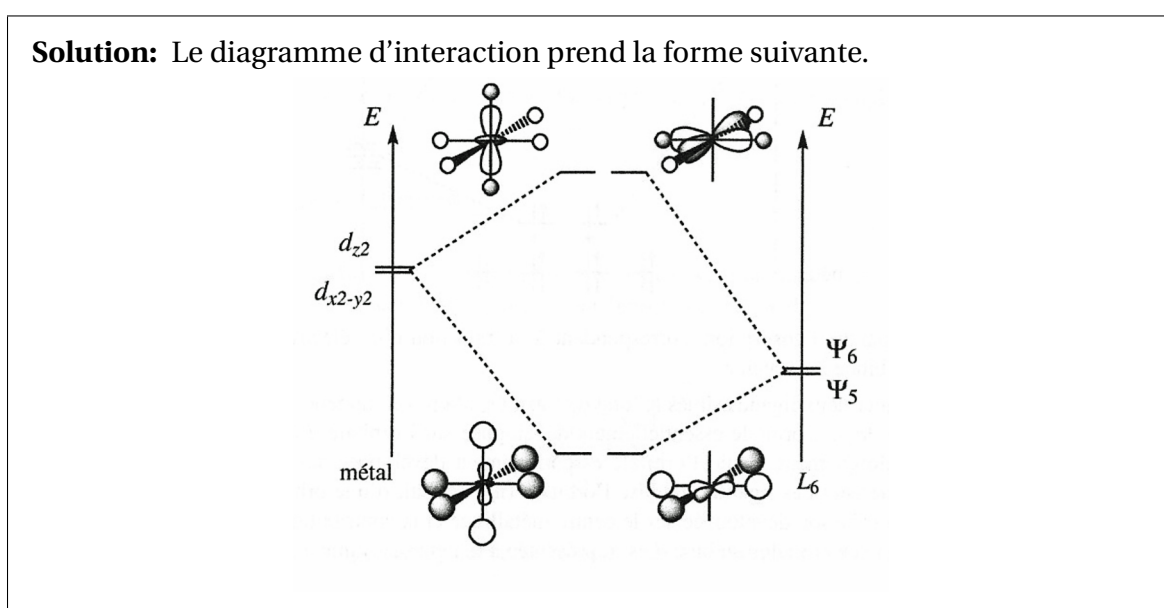
4. On se limitera ici à envisager les interactions possibles entre les orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique et les orbitales des ligands. On admet que la symétrie de l'orbitale de fragment ψ_1 n'autorise aucune interaction notable avec les orbitales $3d$ du cation métallique central.
- 4.a. Déterminer alors quelles orbitales du fragment L_6 peuvent interagir avec les différentes orbitales atomiques $3d$ du cation. Expliciter par des schémas clairs les propositions faites.

Solution: Les recouvrements non nuls sont signalés.



Les orbitales du fragment L_6 ont une énergie inférieure à l'énergie des orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique. Dans un premier temps, nous considérerons uniquement l'ensemble des orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique et les orbitales du fragment L_6 interagissant avec ces dernières.

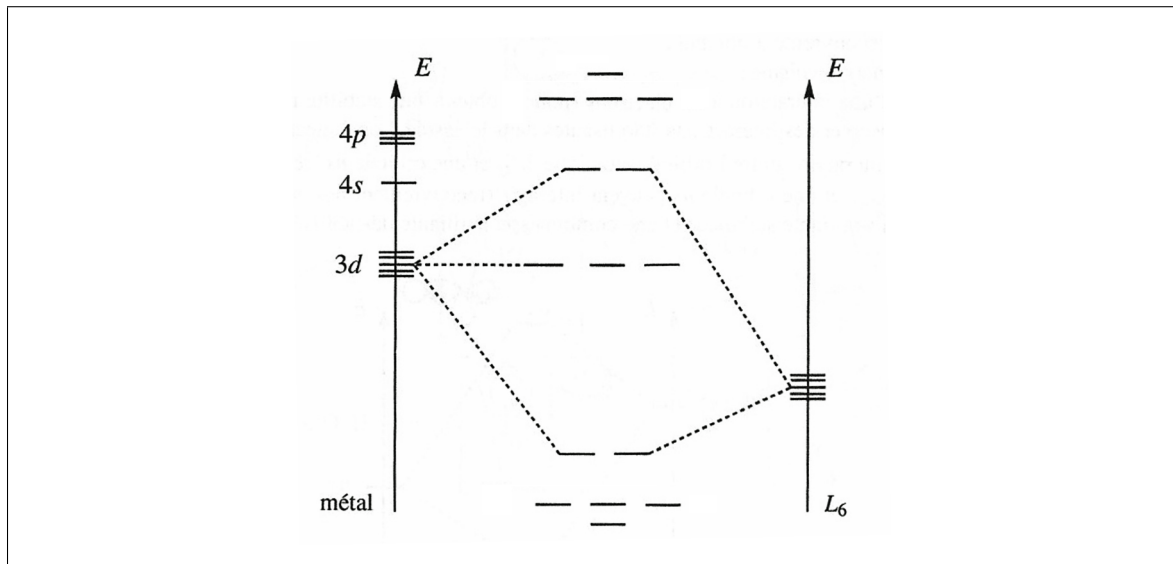
- 4.b.** Proposer un diagramme décrivant les énergies des différentes orbitales moléculaires résultant de ces interactions. Dans le cas du complexe envisagé ici, les niveaux d'énergie supérieur et inférieur sont dégénérés.



- 5.** Le diagramme orbitalaire précédent n'est pas complet puisqu'il ne tient pas compte des interactions existant entre les orbitales atomiques $4s$ et $4p$ de l'ion métallique d'une part et les orbitales du fragment L_6 qui n'ont pas été considérées à la question **4.b** d'autre part. Ces interactions sont responsables de la formation de :
- quatre orbitales moléculaires liantes d'énergies inférieures à l'énergie de la plus basse des orbitales moléculaires envisagées à la question **4.b** ;
 - quatre orbitales moléculaires antiliantes d'énergies supérieures à l'énergie de la plus haute des orbitales moléculaires envisagées à la question **4.b**.

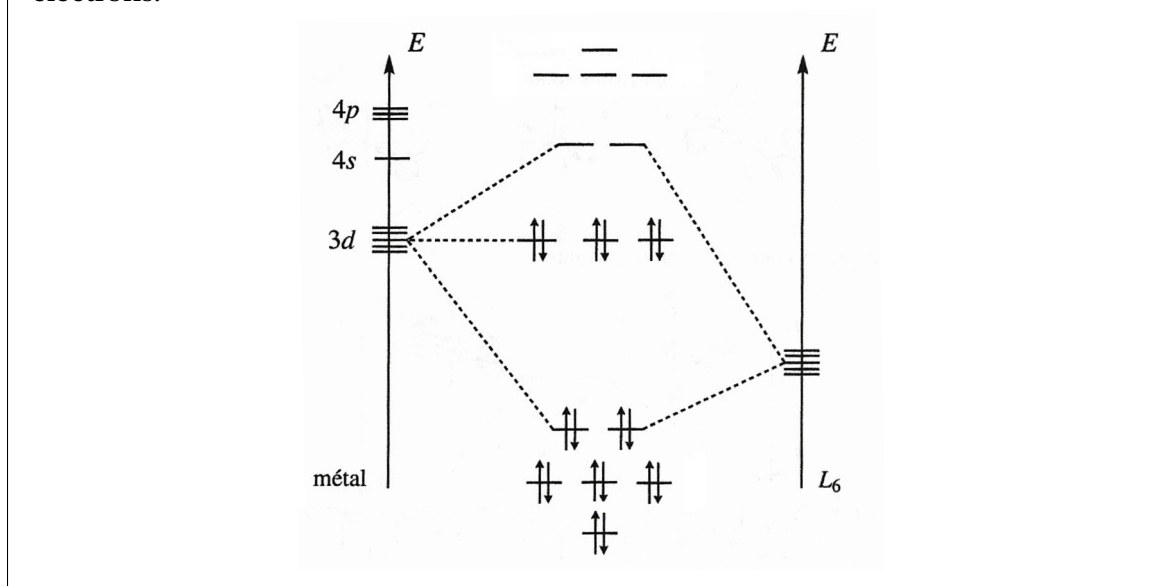
- 5.a.** Compléter le diagramme orbitalaire obtenu à la question **4.b**.

Solution: Le diagramme est complété sous la forme suivante.



- 5.b. Indiquer la répartition des électrons dans le complexe $[\text{CoL}_6]^{3+}$, complexe de spin électronique nul.

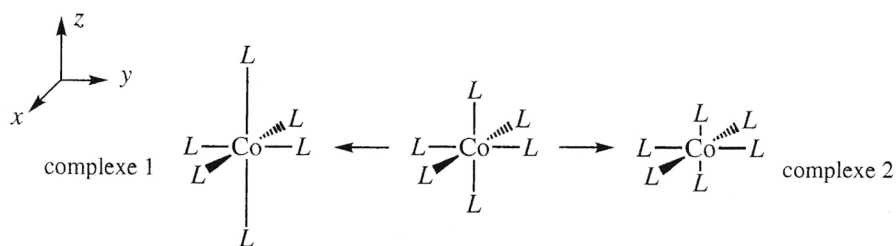
Solution: Chaque ligand apporte deux électrons et le centre métallique apporte six électrons.



- 5.c. Dans l'hypothèse d'un complexe octaédrique régulier, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

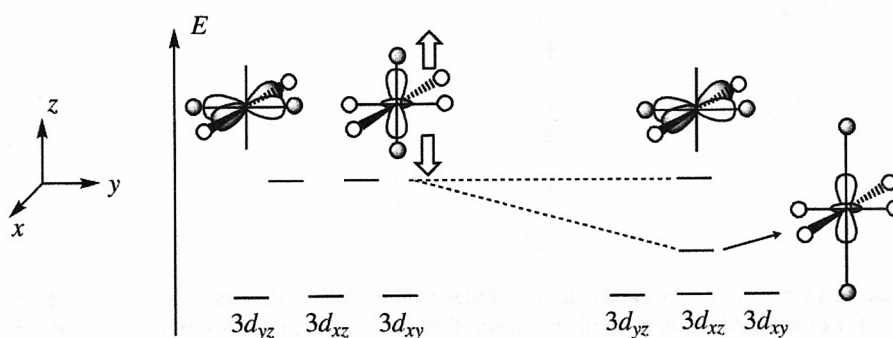
Solution: On observe une bande d'absorption, correspondant à la transition d'un électron d'une orbitale 3d occupée vers une orbitale 3d vacante.

6. On considère maintenant la déformation de l'octaèdre régulier du complexe $[\text{CoL}_6]^{3+}$. Cette modification de structure s'effectue soit en éloignant (*complexe 1*, figure suivante) soit en rapprochant (*complexe 2*, figure suivante) deux ligands L selon l'axe Oz. On ne se préoccupera ici que des orbitales moléculaires hautes occupées et basses vacantes du complexe $[\text{CoL}_6]^{3+}$, et on admettra que la forme des orbitales moléculaires est conservée.



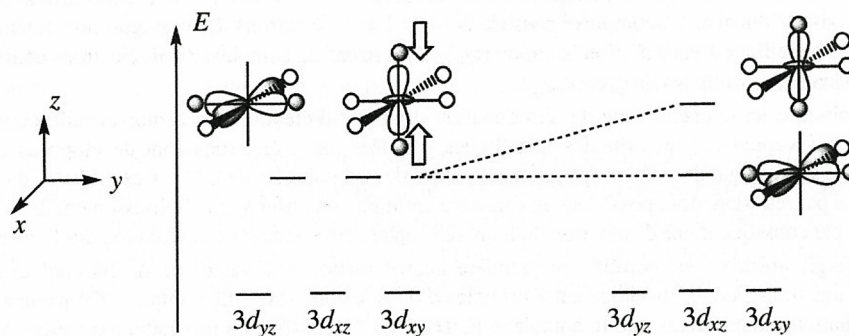
- 6.a. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'une élongation des liaisons cobalt-ligand (*complexe 1*) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

Solution: Le fait d'éloigner deux ligands situés le long de l'axe Oz n'a pas d'influence sur les orbitales non liantes $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$. L'orbitale essentiellement développée sur l'orbitale d de type $3d_{x^2-y^2}$ n'est pas affectée par l'éloignement. Seule l'orbitale essentiellement développée sur l'orbitale d de type d_{z^2} évolue : l'éloignement des ligands stabilise l'orbitale (il s'agissait d'une orbitale à recouvrement antiliant entre la contribution développée sur le centre métallique et la contribution développée sur les ligands). L'évolution des orbitales du bloc d est représentée à la figure suivante.



- 6.b. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'un raccourcissement des liaisons cobalt-ligand (*complexe 2*) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

Solution: Le problème est identique à la question précédente, mais le fait de rapprocher les ligands déstabilise l'orbitale de type $3d_{z^2}$. L'évolution des orbitales du bloc d est représentée à la figure suivante.



- 6.c. Dans le cas d'une déformation de l'octaèdre régulier du complexe $[\text{CoL}_6]^{3+}$, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

Solution: La déformation envisagée s'accompagne d'une dégénérescence des niveaux électroniques anciennement t_{2g} , permettant désormais la possibilité de deux transitions électroniques depuis les niveaux anciennement e_g (orbitales issues de $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2}). Nous attendons donc à observer désormais deux bandes d'absorption en spectroscopie UV/visible.

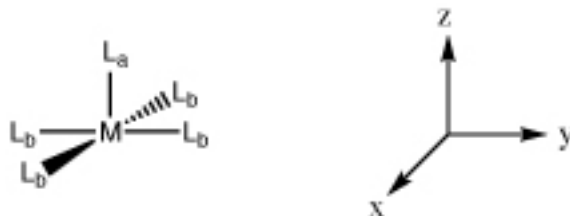
6.d. Conclure, dans le cadre de ces approximations, sur la géométrie du complexe T.

Solution: Le complexe T possède une seule bande d'absorption, il s'agit d'un complexe octaédrique non déformé.

Exercice 18 : Les complexes bimétalliques $(ML_5)_2$

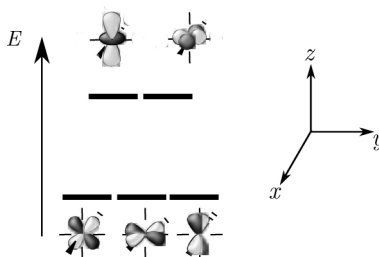
Le but de cet exercice est d'établir le diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe bimétalliques M_2L_{10} . Nous ferons appel à la méthode des fragments pour ce faire et nous nous intéresserons tout d'abord aux complexes ML_5 pyramidal à base carrée. Nous en profiterons pour rappeler quelques résultats fournis par la théorie du champ des ligands, abordée ici en L3 et qui sera revue plus amplement en M1.

Complexe ML_5 pyramidal à base carré



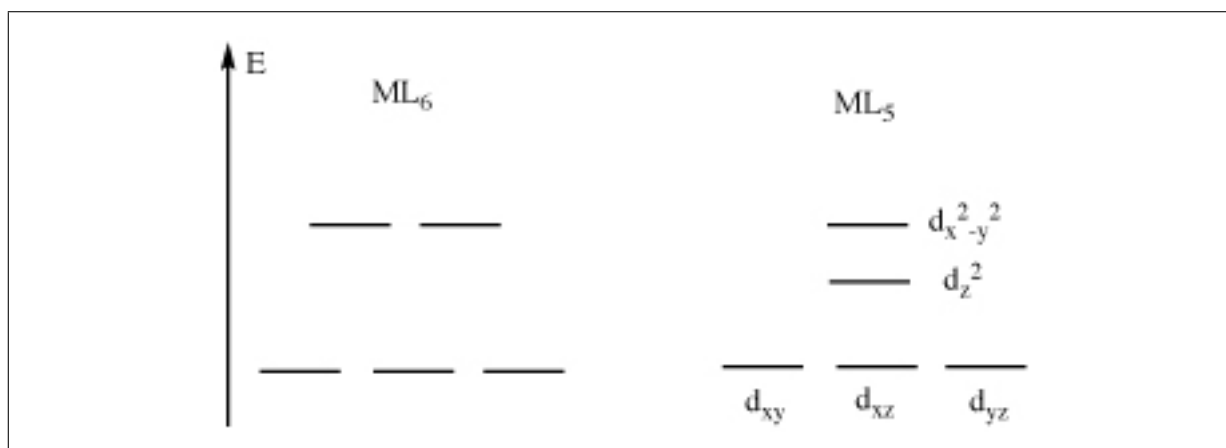
1. Rappeler la forme et l'énergie relative des orbitales d d'un complexe ML_6

Solution:



2. En déduire la forme et l'énergie relative des orbitales d d'un complexe ML_5 dans une géométrie pyramidale à base carrée, le métal étant supposé être dans le plan de la base.

Solution: Si l'on reprend la même démarche de construction des orbitales d d'un métal en géométrie octaédrique mais pour un complexe à géométrie pyramidale à base carrée cette fois, on s'aperçoit que l'orbitale d_{z^2} sera moins destabilisée que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du fait de l'absence d'un des ligands apicaux de la géométrie octaédrique.



On considérera par la suite toujours cette géométrie, même si pour certains complexes ML_5 le métal peut-être au-dessus du plan de la base.

3. Dans ces complexes, on distingue les ligands basaux (L_b) du ligand apical (L_a). Pour un complexe ML_5 d^6 à bas spin, la liaison $M-L_a$ est en général égale ou plus courte que les liaisons $M-L_b$.

- 3.a. Dans le complexe $[Co(CN)_5]^{3-}$ bas spin, on a au contraire $d_{Co-CN_a} = 2,01 \text{ \AA}$ et $d_{Co-CN_b} = 1,90 \text{ \AA}$. Justifier ce résultat expérimental.

Solution: On compte les électrons, le cobalt est d^7 , on peuple alors avec un électron l'orbitale anti-liante d_{z^2} , d'où $d_{Co-CN_a} > d_{Co-CN_b}$.

- 3.b. Cette tendance est accentuée dans le complexe $[Ni(CN)_5]^{3-}$ bas spin, avec $d_{Ni-CN_a} = 2,17 \text{ \AA}$ et $d_{Ni-CN_b} = 1,85 \text{ \AA}$. Justifier.

Solution: On compte les électrons, le nickel est d^8 , on peuple encore plus l'orbitale anti-liante d_{z^2} , d'où une augmentation de la différence de distance : $d_{Ni-CN_a} \gg d_{Ni-CN_b}$.

4. Dans le complexe haut spin $[Mn(Cl)_5]^{2-}$, que peut-on dire sur les distances des liaisons basales et apicale par rapport aux cas précédents ?

Petite aide pour les deux questions précédentes : On rappelle que pour un complexe octaédrique ML_6 avec des ligands π - accepteurs (càd dont les orbitales du ligand qui ont un fort recouvrement avec celles du métal sont des orbitales π - vacantes, comme pour Co et CN^-), les orbitales résultantes t_{2g} ont un caractère liant et les orbitales e_g ont un caractère antiliant.

Pour un complexe octaédrique ML_6 avec des ligands π - donneurs (càd dont les orbitales du ligand qui ont un fort recouvrement avec celles du métal sont des orbitales π - occupées, comme pour le cas des halogénures), les orbitales résultantes t_{2g} et e_g ont un caractère antiliant.

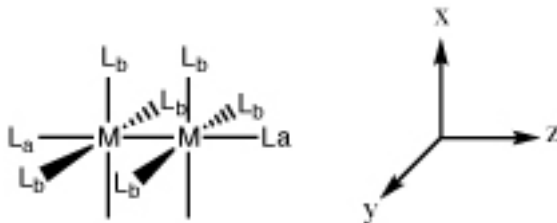
Solution: Cette fois on n'a que des ligands π - donneurs, le manganèse est d^4 , on ne peuple que des orbitales antiliantes, les distances d_{Mn-Cl_a} et d_{Mn-Cl_b} augmentent donc toutes les deux.

5. A quels changements peut-on s'attendre quand on passe d'un complexe d^8 bas spin à un complexe d^8 haut spin ?

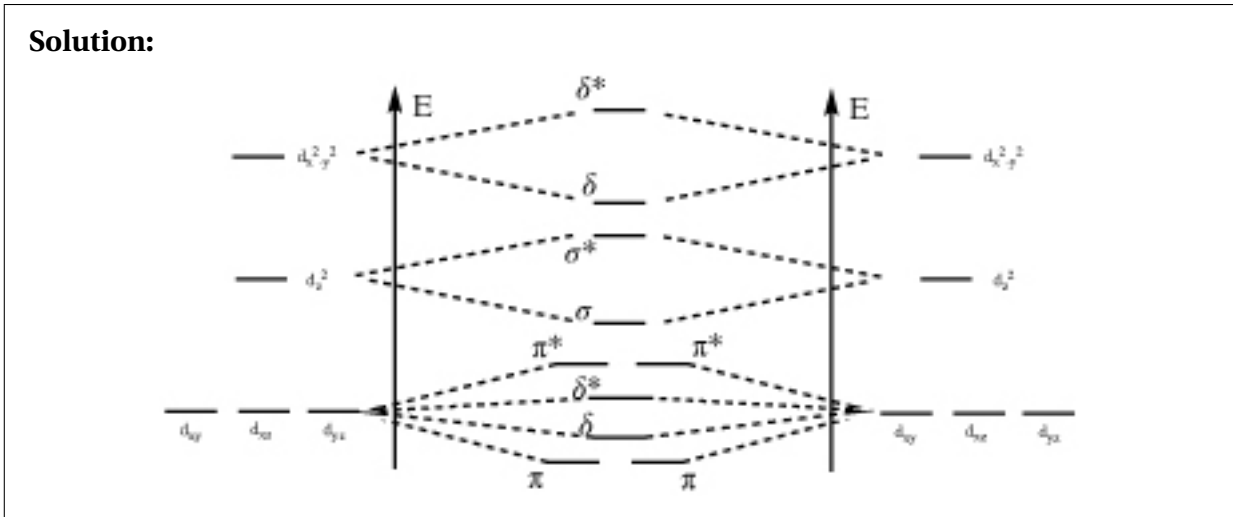
Solution: On peuple une anti-liante basale et on dépeuple une anti-liante apicale cf diagramme : donc d_{M-L_a} va diminuer et d_{M-L_b} va augmenter. On réduit la symétrie entre liaisons apicales et basales.

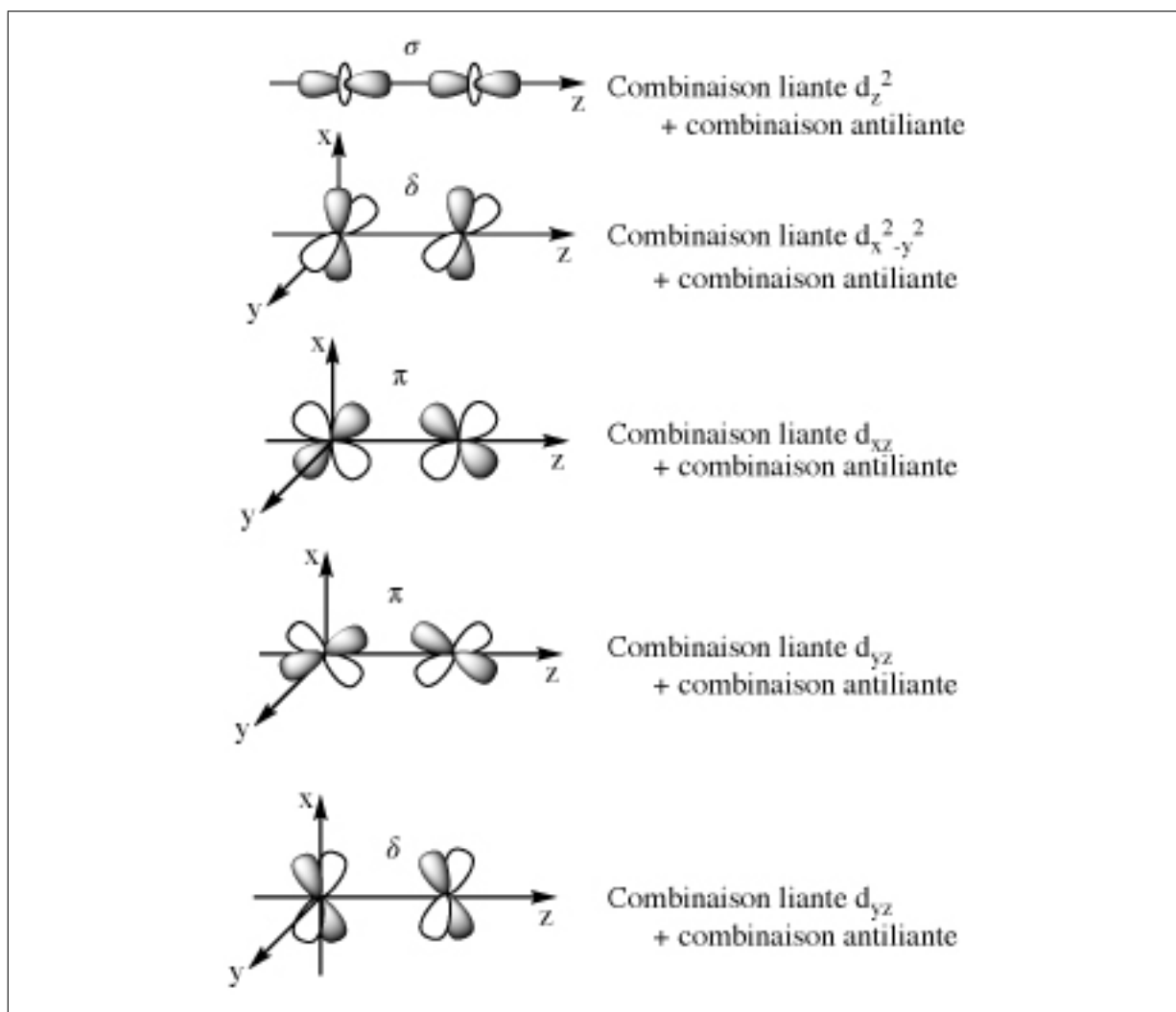
Complexe bimétallique M_2L_{10}

On étudie maintenant la liaison métal-métal de composés résultants de l'interaction de deux fragments ML_5 . L'axe z contient les deux métaux comme schématisé dans la figure ci-dessous. On suppose que la liaison métal-métal résulte de l'interaction des orbitales à fort caractère métallique d pour ces deux fragments ML_5 .



6. Etablir le diagramme d'interaction entre les deux fragments ML_5 en précisant les orbitales pouvant interagir entre elles : représenter l'allure des orbitales responsables de la liaison métal-métal et indiquer leurs natures.





7. En quoi ce diagramme peut-il varier selon la nature du ligand ?

Solution: Les orbitales anciennement t_{2g} vont changer de position en fonction de la nature du ligand (π donneur ou π accepteur): elles vont monter en énergie avec un ligand π -donneur, et s'abaisser en énergie avec un ligand π -accepteur. Elles pourront ainsi "s'enchevêtrer" avec les orbitales issues de l'interaction entre les orbitales d_{z^2} .

8. Le composé $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ a la particularité de présenter une liaison Re-Re exceptionnellement courte de 222 pm, bien moindre que deux fois la valeur du rayon métallique de Re qui est lui de 0,135 nm. La longueur d'une liaison double Re-Re est de 2,39 Å.

8.a. Nommer le complexe $\text{K}_4[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]$.

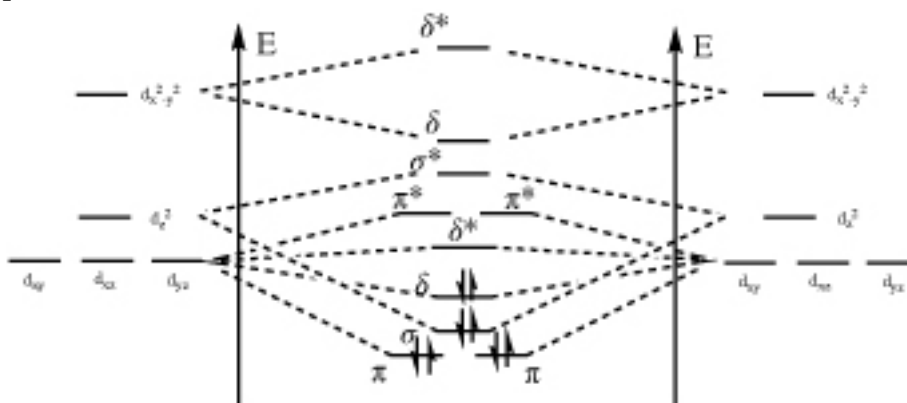
Solution: Decachlorodirhénate(III) de potassium

8.b. Sachant que le spin total de ce complexe est nul et en vous référant à la question précédente, modifier en conséquence le positionnement énergétique des orbitales dans le diagramme établi précédemment et indiquer les orbitales moléculaires occupées.

Solution: Voir à la question suivante

8.c. Justifier et expliquer alors l'observation expérimentale faite.

Solution: Le Rhénium est d^7 et dans le complexe il est d^4 . Le chlore étant un ligand π -donneur, on a une modification du diagramme avec un croisement de niveau. Cela permet de calculer un indice de liaison Re-Re de 4, correspondant à une liaison quadruple.



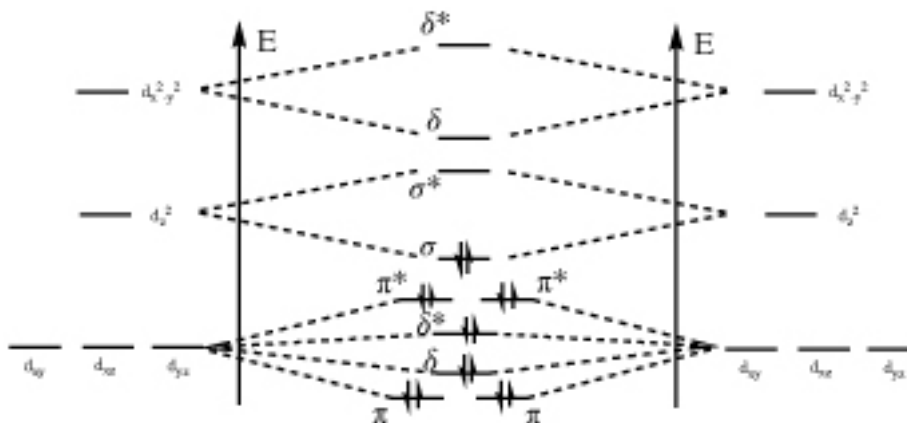
9. On considère désormais le complexe $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$.

9.a. Nommer le complexe.

Solution: Decacarbonyldirhénium (0)

9.b. En quoi le diagramme d'orbitales moléculaires et son occupation sera modifié lors du passage de $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ à $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$?

Solution: CO est un ligand π -accepteur, les orbitales anciennement t_{2g} seront abaissées en énergie et le diagramme correspondra à celui de la question 6. On a 14 électrons pour le métal (d^7).



9.c. Quelle est la nature de la liaison entre atomes de rhénium dans le complexe $[\text{Re}_2\text{CO}_{10}]$?

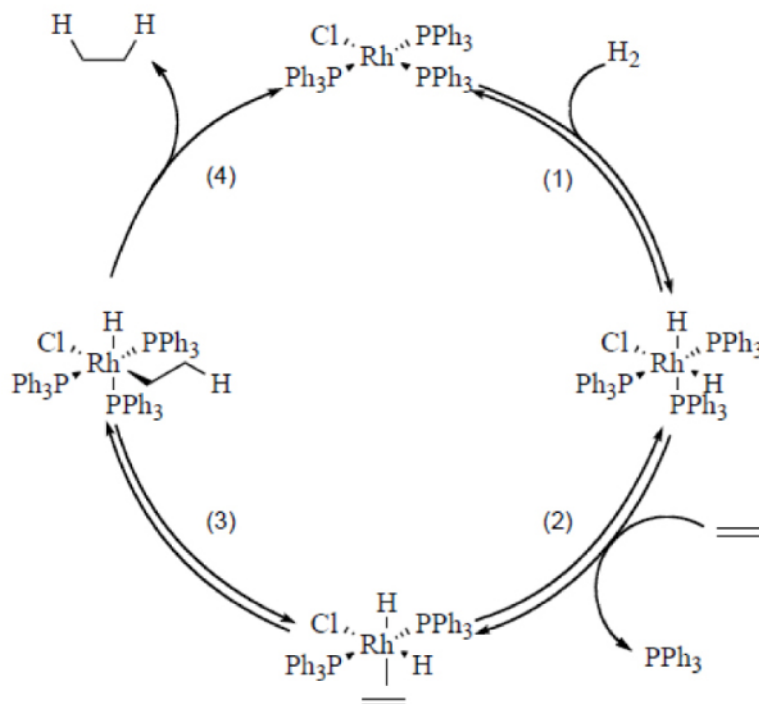
Solution: L'indice de liaison étant de 1, la liaison Re-Re est simple.

9.d. Que dire de l'évolution de la distance Re-Re au passage de $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ à $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$?

Solution: La distance Re-Re va augmenter.

Exercice 19 : Dissociation de H₂ sur un complexe de rhodium

D'après Agrégation Physique 2016.



Le cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium est donné ci-dessus.

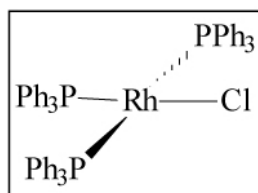
La première étape (1) de ce cycle est une addition oxydante, sur le chlorotris(triphenylphosphine)-rhodium(+I) (appelé également catalyseur de Wilkinson), de la molécule de dihydrogène, conduisant à sa dissociation.

Pouvez-vous, à partir d'une argumentation détaillée faisant appel à la théorie des orbitales moléculaires, expliquer pourquoi l'addition de H₂ sur le catalyseur de Wilkinson est dissociative ?

Correction guidée et détaillée

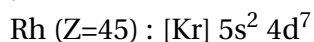
V. Étude du mécanisme d'hydrogénation

L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène (éthylène) dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique, RhCl(PPh₃)₃. La structure du complexe est la suivante :



1. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration.

Solution: En appliquant le principe de stabilité maximale, les règles d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski, on donne la configuration électronique du rhodium métallique :

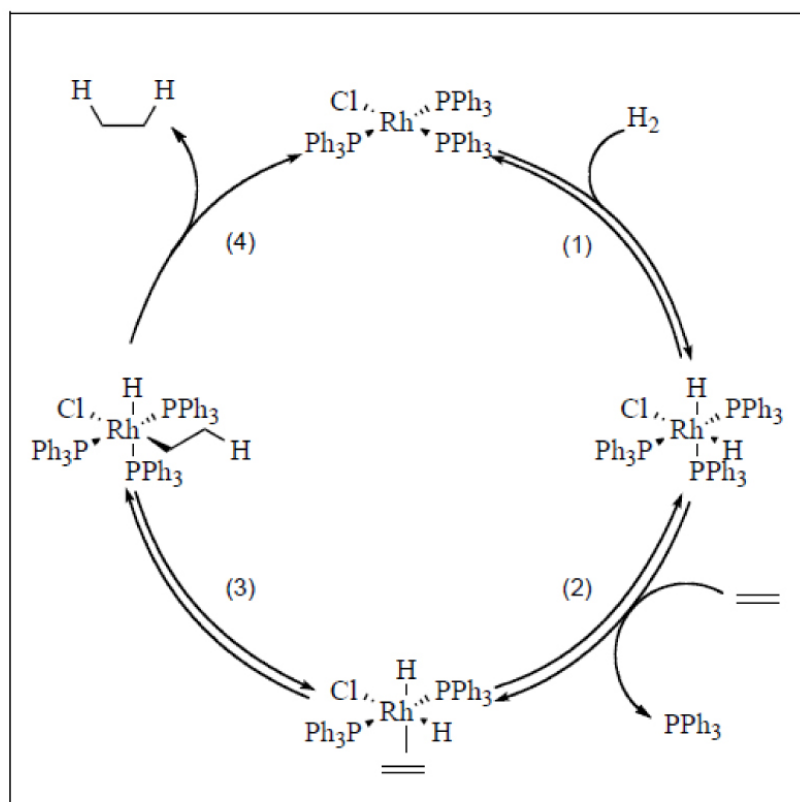


Néanmoins, il est envisageable aussi d'écrire $\text{Rh} (Z=45) : [\text{Kr}] 5s^1 4d^8$, le demi-remplissage de la sous-couche 5s entraînant également un gain de stabilité possible.

2. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le nombre d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

Solution: Le chlore étant plus électronégatif que le rhodium, on lui attribuera les électrons de la liaison Rh-Cl, de sorte que le DO du chlore soit de (-I) et par conséquent le DO du rhodium de (+I) (les ligands phosphines étant des ligands neutres).

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont réversibles tandis que la quatrième ne l'est pas.



Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

3. Identifier les étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium des intermédiaires réactionnels.

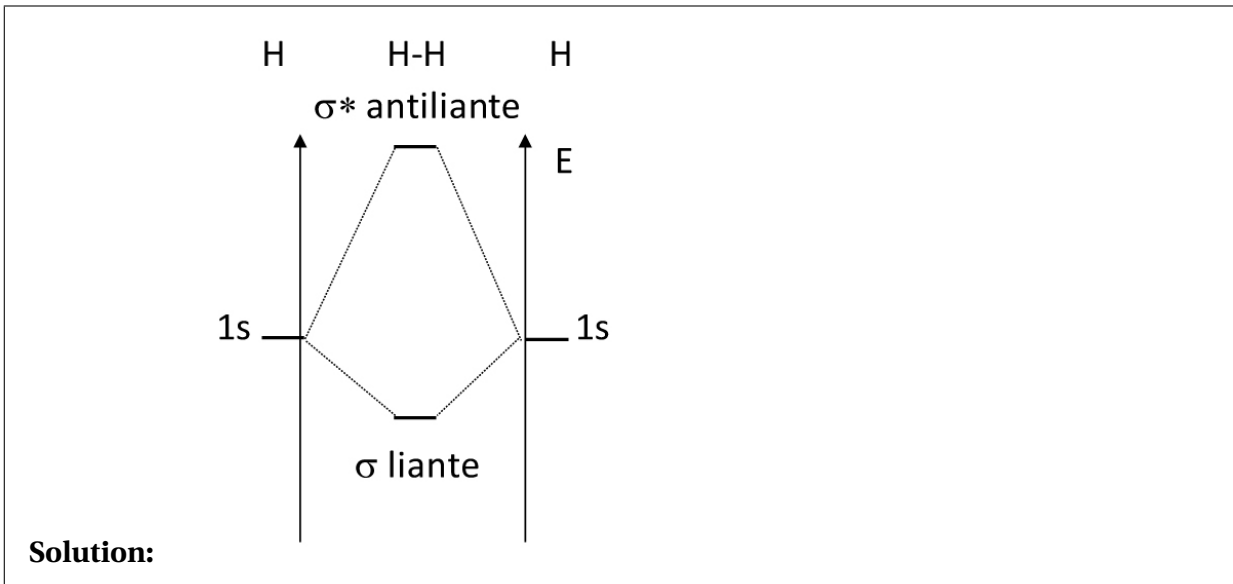
Solution: Etape 1 : Addition oxydante. Le rhodium passe du DO (+I) à (+III).

Etape 2 : Echange de ligands. Le DO(Rh) ne change pas.

Etape 3 : Insertion. Le DO(Rh) ne change pas.

Etape 4 : Elimination réductrice. Le DO du rhodium passe de (+III) à (+I).

4. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule H₂. Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode nécessaire à l'établissement de ce diagramme.



Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment H₂ avec le complexe. La molécule H₂ s'approche du métal suivant l'axe des z tout en étant dans le plan yz. L'axe de la molécule H₂ est perpendiculaire à l'axe des x (figure 6).

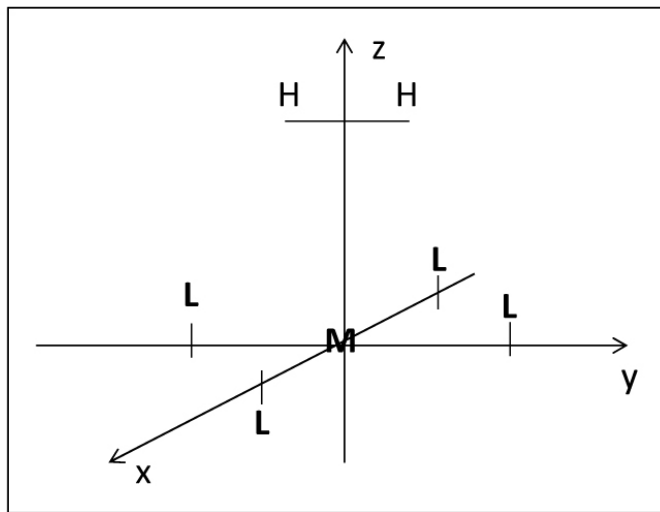
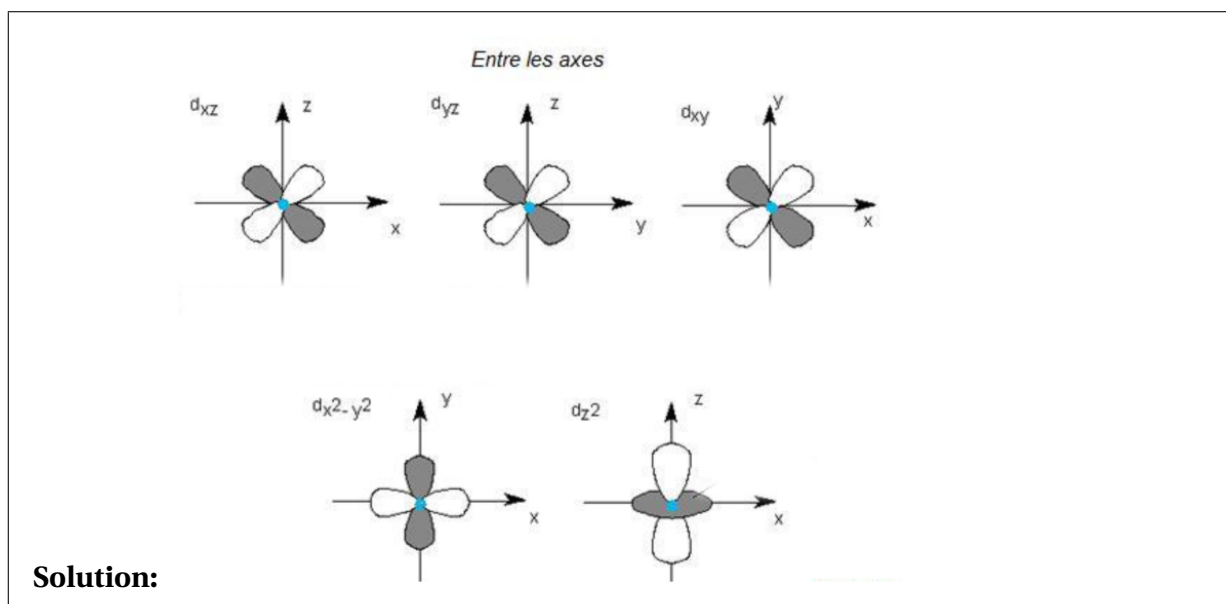


Figure 6 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe du rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type s doublement occupée.

5. Représenter les orbitales d du rhodium.



6. Les orbitales du fragment (L4) sont données dans la figure en annexe. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.

Solution: Pour qu'il y ait interaction entre orbitales, ces dernières doivent être proches en énergie et avoir un recouvrement non nul. Pour ce faire, elles doivent avoir le même comportement de symétrie quand à des opérations de symétrie définissant le système. Si l'on considère les réflexions par rapport aux axes xOy , xOz et yOz , nous avons le tableau de symétries suivant :

Orbitale	Plan xy	Plan xz	Plan yz
d_{z^2}	S	S	S
$d_{x^2-y^2}$	S	S	S
d_{xz}	A	S	A
d_{yz}	A	A	S
d_{xy}	S	A	A
OL ₁	S	S	S
OL ₂	S	A	S
OL ₃	S	S	A
OL ₄	S	S	S

On a seulement 4 orbitales entièrement symétriques pouvant interagir ensemble. Néanmoins, les recouvrements entre OL₁ et $d_{x^2-y^2}$ d'une part, OL₄ et d_{z^2} d'autre part sont nuls. On ne considèrera donc que les interactions à deux orbitales suivantes :

- OL₁ et d_{z^2}
- OL₄ et $d_{x^2-y^2}$

Les autres orbitales resteront inchangées.

7. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

Solution: Les trois orbitales dégénérées en bas de l'encadré en annexe sont les orbitales d du métal d_{xz} , d_{xy} et d_{yz} qui n'interagissent avec aucune autre, et qui sont de ce fait non-

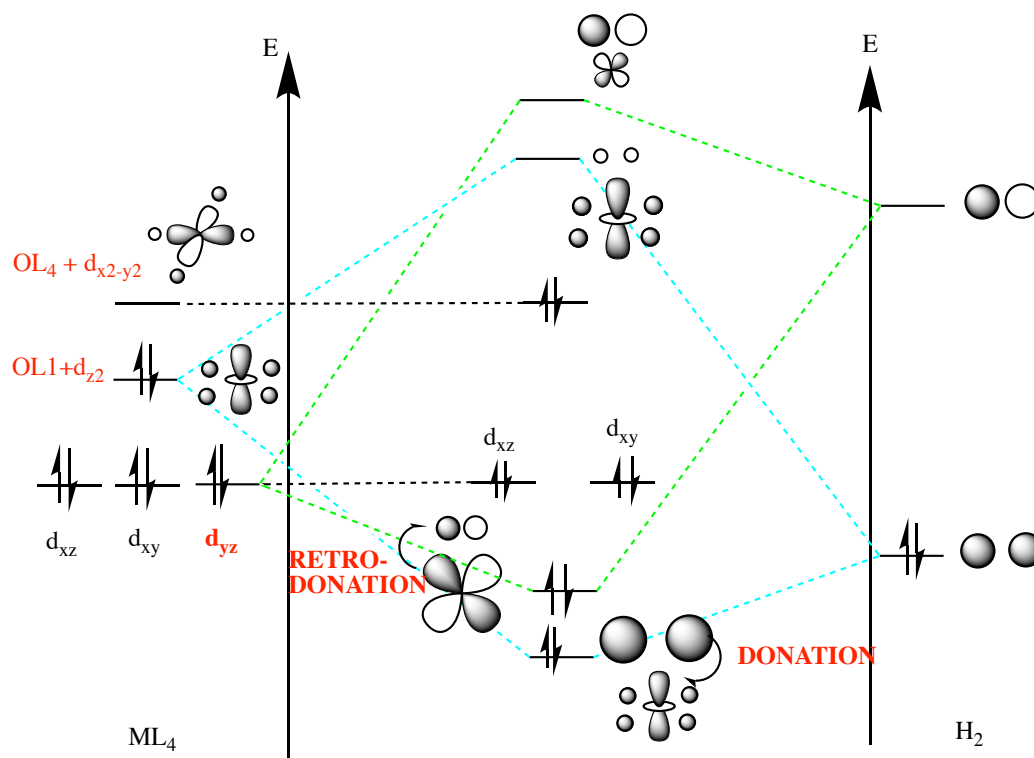
liantes. L'orbitale directement supérieure en énergie est la HO (le complexe $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ ayant 16 électrons de valence) et correspond à l'orbitale antiliante issue de l'interaction entre OL_1 et d_{z^2} . La BV correspond à l'orbitale moléculaire antiliante créée de l'interaction entre OL_4 et $d_{x^2-y^2}$. En effet, cette dernière interaction est plus forte que celle entre OL_1 et d_{z^2} , dans le sens où le recouvrement entre lobes orbitales est bien meilleur ($d_{x^2-y^2}$ pointe directement vers les ligands), ce qui engendre une meilleure stabilisation de l'orbitale liante et donc une plus grande destabilisation de l'orbitale antiliante (qui se retrouve être la BV).

8. Étudier l'interaction du fragment H_2 avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H_2 est dissociative.

Solution: Nous constatons que nous aurons deux interactions à considérer lors de l'approche de H_2 selon l'axe Oz vers le complexe ML_4 reposant dans le plan xOy :

- L'interaction entre l'orbitale de ML_4 issue de l'interaction entre fragment OL_1 et d_{z^2} et l'orbitale liante de H_2 . L'orbitale résultante (la plus basse en énergie sur le diagramme qui suit) est donc plus centrée sur le fragment H_2 qui donne ses électrons au complexe : on a donc un premier affaiblissement électronique de la liaison H-H qui résulte de cette interaction.
- L'interaction entre l'orbitale de ML_4 résultant de l'interaction entre d_{yz} et l'orbitale antiliante de H_2 . L'orbitale résultante (la seconde plus basse en énergie dans le diagramme qui suit) est donc principalement développée sur le métal, qui va donner ses électrons à l'orbitale antiliante de H_2 . Il y a alors rétrodonation, et puisque l'on réinjecte de la densité électronique dans une orbitale antiliante, la liaison H-H n'en est que plus destabilisée.

Pour ces deux raisons, l'addition de H_2 sur le fragment ML_4 ne peut être que dissociative.



Exercice 20 : Fixation du dioxygène sur l'hémoglobine

Extrait de l'épreuve 2021 de l'Agrégation de Physique-Chimie option Physique.

La Figure 9 présente le phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine. Dans l'hémoglobine, le fer au degré d'oxydation (+II) est complexé selon le plan équatorial aux quatre atomes d'azote d'un ligand porphyrine ; une position axiale (selon l'axe z) est occupée par un atome d'azote d'un résidu Histidine ; la deuxième position axiale est vacante (désoxy-hémoglobine) ou occupée par une molécule de dioxygène (oxy-hémoglobine). Dans la désoxy-hémoglobine, le fer est au sein d'un complexe pyramide à base carrée dans lequel les électrons ont tendance à occuper un maximum d'orbitales disponibles avant de s'apparier (complexe à champ faible ou haut spin).

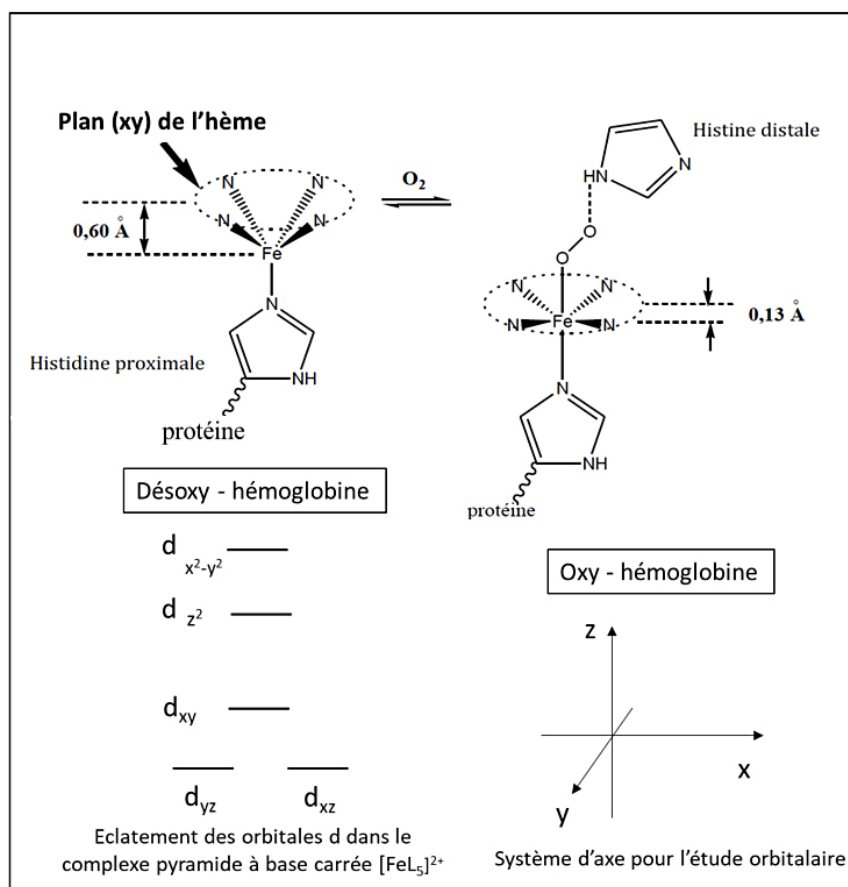
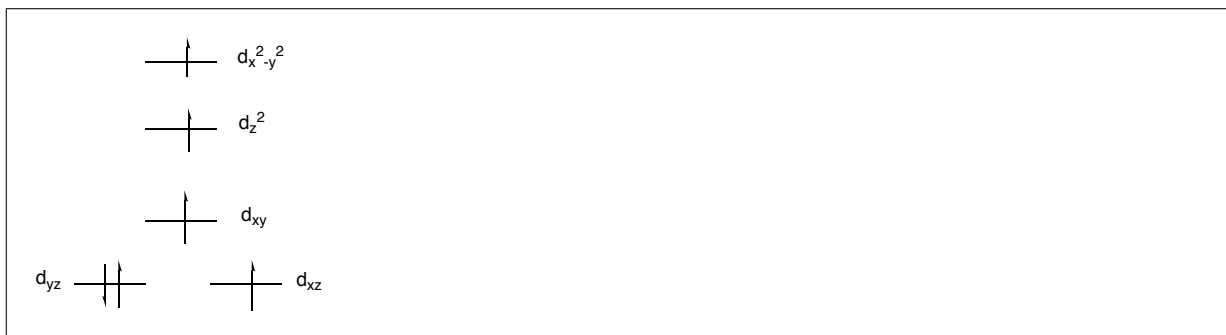


Figure 9 : Phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine (aspects structuraux et orbitaires)

34. Préciser le remplissage des niveaux d'énergie des orbitales d pour le complexe désoxy-hémoglobine de type $[\text{FeL}_5]^{2+}$.

Solution: Le complexe étant à champ faible et le fer étant au degré d'oxydation (+II) (d^6) et selon les règles de remplissage usuelles (principe de Pauli, règle de Hund), le diagramme énergétique du complexe désoxy-hémoglobine est le suivant :



35. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe en justifiant votre réponse.

Solution: Le complexe a 4 électrons célibataires et est donc paramagnétique

36. Donner les deux critères à respecter pour considérer l'interaction entre deux orbitales atomiques.

Solution: Deux orbitales atomiques peuvent interagir ensemble si elles présentent la même symétrie (recouvrement non nul) et sont assez proches en énergie.

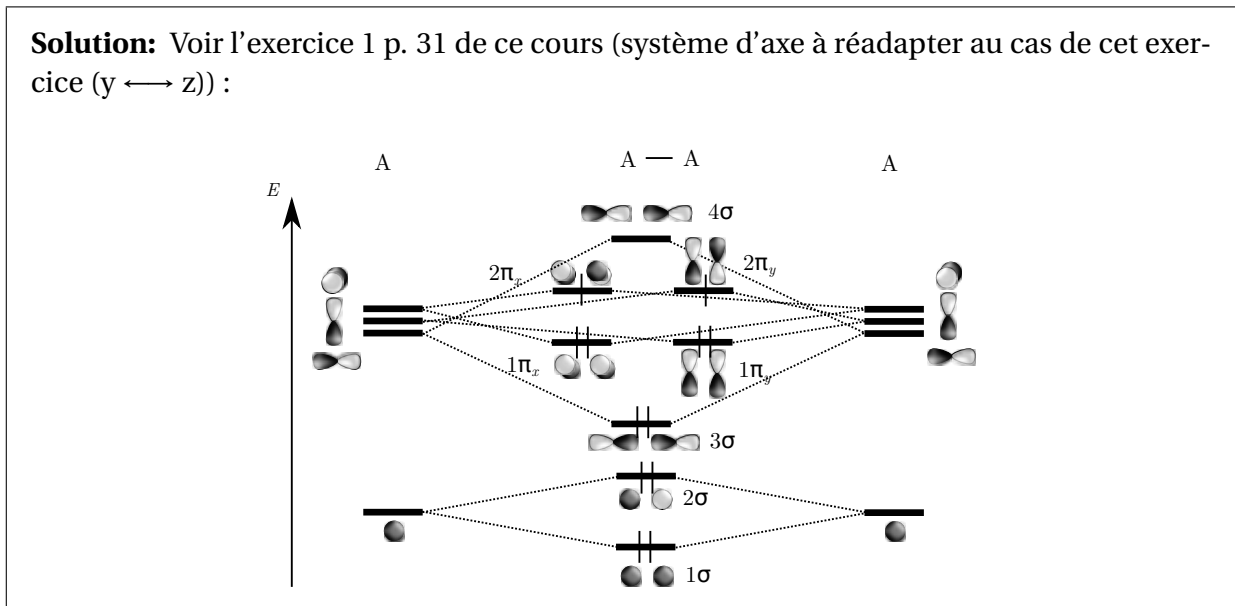
On donne les énergies des sous couches électroniques 2s et 2p de l'atome d'oxygène :

$$E_{2s}(O) = -28,5 \text{ eV} \qquad E_{2p}(O) = -13,6 \text{ eV}$$

37. Appliquer ces critères au cas du dioxygène et identifier les interactions orbitales à considérer pour construire son diagramme d'orbitales moléculaires.

Solution: Voir l'exercice 1 p. 31 de ce cours : il y a interactions entre orbitales 2s des oxygènes d'une part, orbitales 2pz d'autre part, orbitales 2px également, et enfin entre orbitales 2py.

38. Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène. En déduire la configuration électronique de la molécule de dioxygène dans son état fondamental.



La Figure 10 présente les interactions orbitales mises en jeu dans la formation du complexe oxy-hémoglobine.

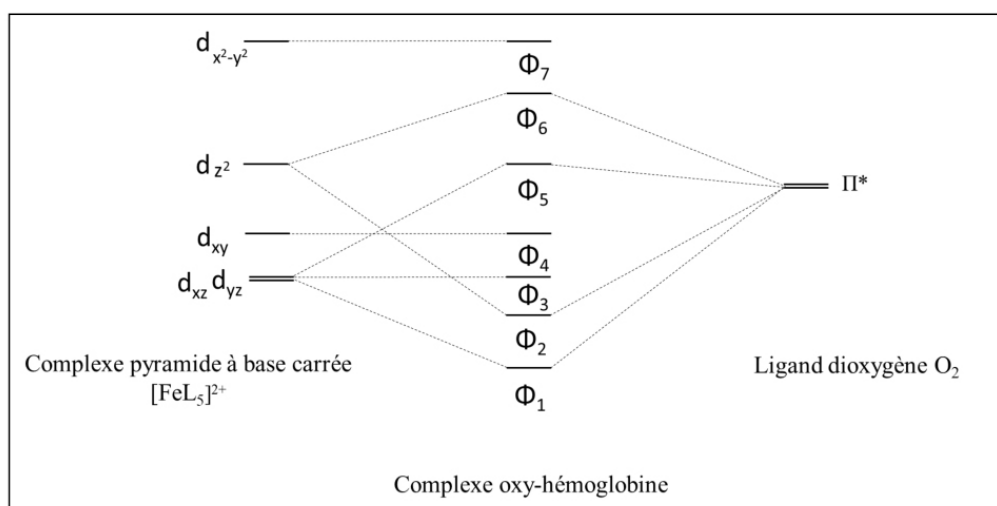
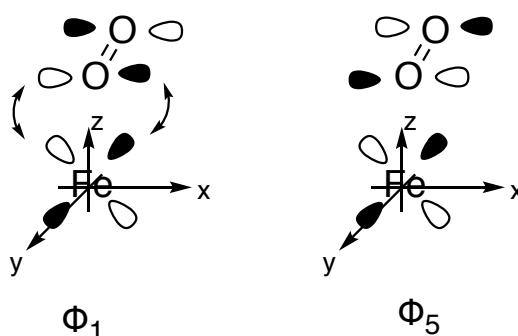


Figure 10 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe oxy-hémoglobine

39. Représenter les orbitales Φ_1 et Φ_5 et préciser la nature du recouvrement mis en jeu.

Solution: Φ_1 et Φ_5 sont les orbitales moléculaires liantes et antiliantes résultant de l'interaction entre l'orbitale haute occupée (antiliante) $2\pi_x$ du dioxygène avec l'orbitale d_{xz} du fer :



40. Le ligand O_2 est qualifié de π -accepteur dans l'oxy-hémoglobine. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) présentées en Figure 10 illustre(nt) cet effet.

Solution: L'oxygène peut recevoir de la densité électronique de la part du fer (rétrodonation) lors de l'établissement de la liaison, il est donc π -accepteur. Cet effet se retrouve dans l'interaction orbitale entre les orbitales π^* (SOMO antiliantes) de l'oxygène avec les orbitales d_{xz} et d_{z^2} du fer, menant respectivement aux orbitales moléculaires Φ_1 et Φ_2 .

Une étude spectroscopique a permis d'établir les nombres d'ondes présentés dans le Tableau 3 pour la vibration de la liaison entre les deux atomes d'oxygène dans différentes espèces.

Espèce	$\sigma(OO)$ en cm^{-1}
O_2^+	1905
O_2	1580
O_2^-	1097
Oxy-hémoglobine	1105

Tableau 3 : Nombres d'ondes associés à la vibration de la liaison OO

41. Montrer que ces résultats de spectroscopie confirment le caractère π -accepteur du ligand dioxygène dans le complexe oxy-hémoglobine.

Solution: La molécule d'oxygène recevant de la densité électronique de la part du fer (rétrodonation) au sein du complexe, il y a peuplement de son orbitale antiliante π^* , ce qui conduit à une destabilisation de la molécule et un affaiblissement de la liaison entre atomes d'oxygène. Or, d'après la loi de Hooke ($\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$), le nombre d'onde auquel a lieu la vibration d'élongation de la liaison O-O est directement relié à la force de la liaison k . Il en résulte donc un affaiblissement de ce dernier, comme observé expérimentalement dans le tableau 3.

Le modèle de Weiss¹ décrit la liaison Fer – Dioxygène dans l'oxy-hémoglobine comme une interaction entre un ion Fe^{3+} et un anion O_2^- .

42. Justifier que la fixation du dioxygène permet à l'ion métallique de se rapprocher du plan formé par les atomes d'azote comme illustré en Figure 9.

Solution: D'après les données de l'énoncé, la liaison favorable entre le fer et l'oxygène peut être décrite comme une liaison entre un cation fer(III) et un anion O_2^- . L'ion métallique, en se liant à l'oxygène, peut ainsi se rapprocher du plan formé par les atomes d'azote dans le sens où son rayon cationique le lui permet : en devenant analogue à un fer(+III), on a une diminution du rayon du centre métallique et le cation peut facilement s'insérer au milieu des atomes d'azote (ce qu'il ne pouvait au degré d'oxydation (+II), où il était "plus gros").

1. Hui Chen, Masao Ikeda-Saito and Sason Shaik, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2008**, *130*, 14778–14790