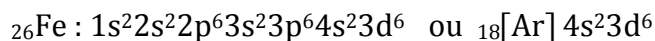


## Corrections Exam 2008

### Le centre métallique :

1 - Ecrire la configuration électronique de l'atome de  ${}_{26}\text{Fe}$ .

La configuration électronique de l'atome de  ${}_{26}\text{Fe}$  est :



2 - Au sein de la porphyrine, l'atome de fer peut se trouver sous ses formes oxydées  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ecrire les configurations électroniques de ces deux cations en faisant apparaître par chacun la couche de valence et les électrons de cœur.



En effet, on enlève d'abord les  $e^-$  de 4s avant ceux de 3d. A noter que le Fe(III) est plus stable que le Fe(II) car on retombe sur une sous-couche d à moitié remplie (=facteur de stabilité).

3 - L'atome de Fer peut accueillir au maximum 6 ligands. A quelle forme VSEPR l'atome de Fer est-il associé? Précisez les angles idéaux associés à cette forme VSEPR.

Si l'atome de Fe peut accueillir 6 ligands, alors la forme VSEPR associée sera  $\text{AX}_6$   
La figure de répulsion sera donc un octaèdre ou bien alors une bipyramide à base carrée.  
La géométrie associée sera octaédrique. Il y a 1 seul type d'angle qui est de  $90^\circ$ .

Schéma correspondant :



4 - Le modèle représenté ci-dessus, dans sa forme non totalement oxydée, possède une charge globale nulle alors que le Fer est chargé +2. Indiquez où sont formellement localisées les deux charges négatives sur la porphyrine. Justifier clairement votre réponse.

Les deux charges négatives sont situées sur les atomes  $\text{N}_a$  et  $\text{N}_d$ . En effet, ces deux derniers sont censés être trivalents de forme VSEPR  $\text{AX}_3\text{E}_1$



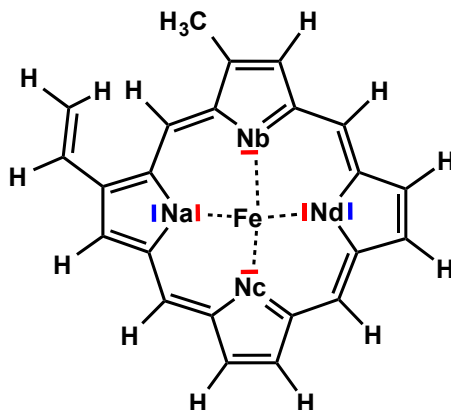
Or sur le schéma ils ne sont liés qu'à 2 atomes de carbones, ce qui signifie qu'ils sont sous leur forme  $\text{N}^-$  à savoir :



**Le noyau organique :**

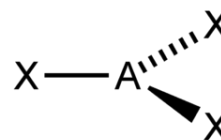
En tenant compte de **la délocalisation maximale possible dans cette molécule :**

5 – **Sur votre copie**, compléter la formule semi développée de cette molécule afin d'obtenir sa formule de Lewis complète. Pour cela, rajouter les atomes d'hydrogène et les doublets libres manquants, si possible avec un crayon d'une autre couleur.

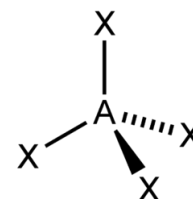


6 – Donner les formes VSEPR des atomes de carbones de C1 à C9.

- De C1 à C8, les atomes présentent une formule VSEPR de type  $AX_3$ , la figure de répulsion est donc un triangle équilatéral, la géométrie associée quant à elle est trigonale plane et les angles correspondants sont de  $120^\circ$ .

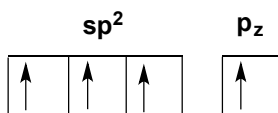


- C9, quant à lui est de forme VSEPR  $AX_4$ , la figure de répulsion est un tétraèdre, la géométrie associée quant à elle est tétraédrique et les angles correspondants sont de  $109.47^\circ$ .

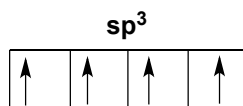


7 - Déterminer l'hybridation de chacun des atomes de carbone numérotés (de C1 à C9). Justifier.

De C1 à C8, les atomes sont hybridés  $sp^2$  ( $3-1=2$ ). Ainsi, il est donc nécessaire de créer 3 nouvelles orbitales pour aller explorer 3 directions équivalentes. Pour cela, il faut combiner une orbitale s et 2 orbitales p ( $p_x$  et  $p_y$ ) pour pouvoir générer ces 3 nouvelles orbitales hybrides.



C9, quant à lui est hybridé  $sp^3$  ( $4-1=3$ ). Ainsi, il est donc nécessaire de créer 4 nouvelles orbitales pour aller explorer 4 directions équivalentes. Pour cela, il faut combiner une orbitale s et 3 orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ) pour pouvoir générer ces 4 nouvelles orbitales hybrides.



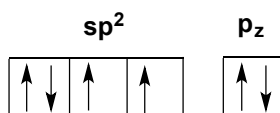
8 – Donner la forme VSEPR des atomes d'azote de Na à Nd ainsi que leurs états d'hybridation.

Comme mentionné à la question 4, les atomes  $N_a$  et  $N_d$  sont sous leur forme anionique à savoir  $N^-$ . Ainsi par délocalisation maximale sur le cycle aromatique dont ils font parti d'un de leurs 2 doublets non liants (celui qui se situe dans l'orbitale p pure), ils vont alors être de forme VSEPR  $AX_2E_1$ .

Ces 2 atomes sont donc hybridés  $sp^2$  ( $2+1-1=2$ ). Pour cela, il faut combiner une orbitale s et 2 orbitales p ( $p_x$  et  $p_y$ ) pour pouvoir générer les 3 nouvelles orbitales hybrides requises.

9 – Précisez dans quels types orbitales sont localisées les paires libres d'électron des atomes d'azote. Votre réponse devra être clairement justifiée.

En ce qui concerne les atomes  $N_a$  et  $N_d$ , étant donné qu'ils sont  $N^-$ , ils possèdent un doublet libre dans leur orbitale p pure (perpendiculaire au cycle et parallèle aux autres orbitales p pures du cycle aromatique) et un doublet non liant (qui constitue la charge négative) et qui se situe dans une orbitale  $sp^2$ , laquelle se trouve dans le plan de la feuille à savoir le même plan que celui 4 cycles de la porphyrine.



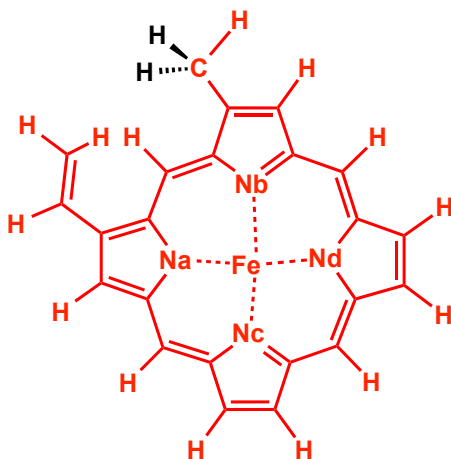
En ce qui concerne les atomes  $N_b$  et  $N_c$ , ils ne possèdent qu'un seul doublet libre qui se situe dans une orbitale  $sp^2$ , laquelle se trouve dans le plan de la feuille à savoir le même plan que celui 4 cycles de la porphyrine.

*N.B : Ce dernier doublet non liant ne participe pas à l'aromaticité du cycle aromatique*



10 - Donner le nombre d'atomes coplanaires dans cette molécule en justifiant votre réponse. Précisez lesquels ne sont pas inclus dans ce plan que vous venez de définir.

Tous les atomes (C, N, H, Fe) sont coplanaires sauf 2 hydrogènes portés par le carbone C9. En effet, tous les atomes (C, N) sont hybridés  $sp^2$  (hormis C9 qui est  $sp^3$ ), et étant donné que les atomes d'H, C9 et de Fe leur sont directement reliés, ils se situent alors dans le même plan (tous les atomes rouges sont coplanaires dans le dessin ci-dessous) :



11 - Combien de systèmes  $\pi$  délocalisés pouvez-vous dénombrer? Combien d'électrons  $\pi$  participent à la délocalisation?

Etant donné que tous les atomes cités précédemment sont coplanaires, il n'y a qu'un seul système  $\pi$ , qui constitue l'entière de la porphyrine. En ce qui concerne le nombre d' $e^-$   $\pi$ , on recense 12 doubles liaisons (soit  $2 \times 12 = 24 e^- \pi$ ).

*N.B :* On rappelle qu'une double liaison est constituée d'une liaison simple  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ . Enfin, comme mentionné à la question 9, les atomes  $N_a$  et  $N_d$ , possèdent chacun un doublet libre dans leur orbitale p pure (participant à l'aromaticité du cycle), soit  $2 \times 2 = 4 e^-$  provenant des DL. Cela nous fait donc un total de  $24 + 4 = 28 e^- \pi$

12 – En plus de l'**hème**, une molécule de dioxygène et une petite protéine sont liées au métal. A votre avis, quel est le type d'acide-aminé parmi les suivants qui assurerait une meilleure interaction métal-protéine ? Justifier votre réponse.

Types d'acides aminés

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| - non-polaire                   | - polaires non chargés          |
| - polaires chargés positivement | - polaires chargés négativement |

Lorsque le Fe(II) fixe une molécule de dioxygène, il va s'oxyder en Fe(III). Les acides aminés qui assureraient une meilleure interaction métal-protéine sont ceux qui sont non chargés (car l'hème apporte deux charges négatives et l'oxygène se lie de façon covalente au métal). Afin de respecter l'électroneutralité et d'éviter de rentrer en compétition avec l'hème qui est un ligand stabilisant pour l'atome de Fe, il n'y a pas besoin d'acides aminés chargés. Par contre, comme la molécule d'hème est polaire (liaison C-N est polarisée car différence d'électronégativité  $\Delta\chi > 0.5$ ), il serait donc préférable que les acides aminés soient également polaires car cela permettrait une stabilisation via des interactions dipôle-dipôle.

*Facultatif :* des acides aminés aromatiques (phénylalanine, tryptophane, tyrosine) pourraient permettre une éventuelle stabilisation par des interactions de type  $\pi$ -stacking.