

COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION

DÉFINITION

Complexe = édifice polyatomique regroupant autour d'un ou plusieurs **centres métalliques** des sous-structures appelées **ligands**

Liaison métal-ligand = **liaison de coordination** (parfois liaison dative) ; leur rupture nécessite un apport énergétique de l'ordre d'une centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Interaction acide-base au sens de Lewis :

métal = acide de Lewis

ligand = base de Lewis ; doit donc posséder au moins un doublet électronique **non liant** ou un **doublet π**

Une liaison π , parce qu'elle est moins localisée entre deux atomes qu'une liaison σ , peut être mise en jeu dans une liaison métal-ligand. Les alcènes et les composés aromatiques sont donc des ligands potentiels.

Exemples de ligands

monodentate : ions halogénures, eau, ammoniac, éthène (éthylène)...

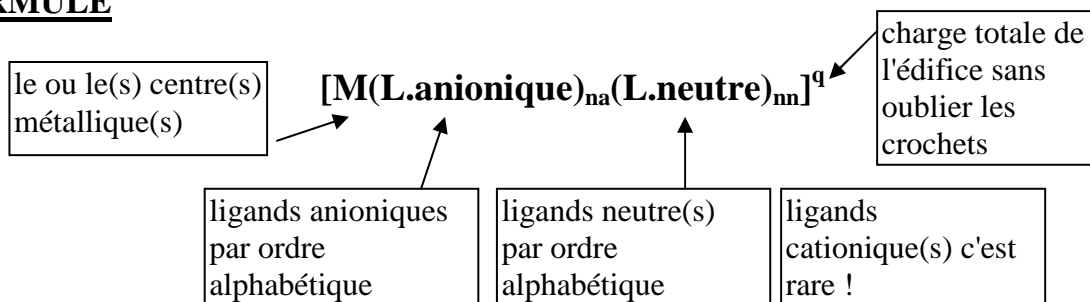
bidentate : éthylènediammine, bipyridine...

tridentate : benzène, anion cyclopentadiényle...

hexadentate : ion edta

Centres métalliques : atome ou cation appartenant souvent à un élément de transition

FORMULE



Il est possible de préciser les contre-ions du complexe. Si le complexe est chargé positivement, ceux-ci sont notés après le complexe. Si le complexe est chargé négativement, ils sont notés avant. Ils sont toujours placés **hors des crochets**. La formule ainsi écrite ne fera plus apparaître de charge.

Exemples



NOMENCLATURE

Le nom des ligands est donné dans l'ordre alphabétique **quelle que soit leur charge** :

* le nom des anions coordonnés prend la terminaison “o” : chloro, hydroxo, cyano, oxalato...

* le nom des ligands neutres reste inchangé

* certaines molécules ont des noms particuliers lorsqu'ils sont ligands dans un complexe : H₂O-aqua, NH₃-**ammine**

Le nombre de ligands présents est indiqué par un préfixe, di, tri, tetra, etc. Cependant si le nom du ligand comporte déjà un préfixe, on utilisera les préfixes bis, tris, tetrakis, etc...

* **di**chloro pour deux ligands Cl⁻

* **bis**éthylène**di**amine pour deux ligands éthylène**di**amine

Après les ligands, on nomme le métal et son nombre d'oxydation (en chiffres romains). Si le complexe est anionique, le métal portera la terminaison “ate” (platinate, cobaltate, osmiate, cuprate...)

Quelques ligands usuels (formule, nom)

H ₂ O aqua	F ⁻ fluoro	CO carbonyle
NH ₃ ammine	Cl ⁻ chloro	CN ⁻ cyano
H ⁻ hydruro	Br ⁻ bromo	CO ₃ ²⁻ carbonato
	I ⁻ iodo	C ₂ O ₄ ²⁻ oxalato
HO ⁻ hydroxo	SCN ⁻ thiocyanato	CH ₃ CO ₂ ⁻ acétato
O ²⁻ oxo		Cp ⁻ cyclopentadiényl

Exemples :

ion hexaamminecobalt (III) : [Co(NH₃)₆]³⁺,

chlorure de hexaamminecobalt (III) : [Co(NH₃)₆]Cl₃,

ion pentaamminechlorocobalt (III) : [CoCl(NH₃)₅]²⁺,

tétrachloroplatinate (IV) de potassium : K₂[PtCl₄],

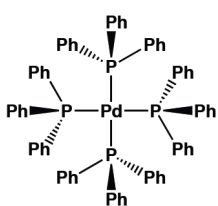
décacarbonyledimanganèse (0) : [Mn₂(CO)₁₀]

GÉOMÉTRIE - ISOMÉRIE - STÉRÉOISOMÉRIE

Complexe hexacoordiné : souvent **octaédrique** avec le métal au centre de l'octaèdre

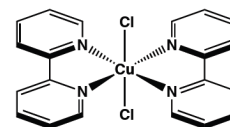
Complexe tétracoordiné : soit tétraédrique soit plan-carré

La VSEPR ne peut donc PAS être utilisée pour prédire la géométrie d'un complexe.



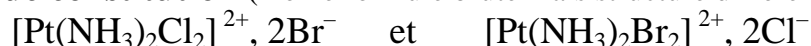
tétrakistriphénylphosphinepalladium (0)
[Pd(P(C₆H₅)₃)₄]

trans-bisbipyridinedichlorocuvivre (II)
[Cu(bpy)₂Cl₂]

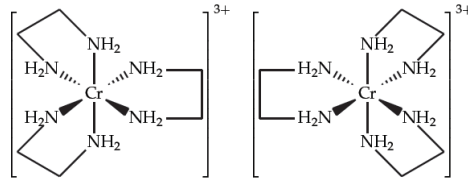
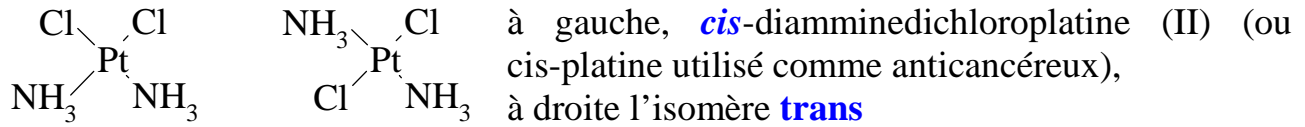


On rencontre aussi :

* des **isomères de constitution** (même formule brute mais structure différente) :



* des **isomères de configuration** (qui devra être indiquée, *en italique*, avant le nom) :



* des **stéréoisomères** : (énantiomères)

MÉTAUX DE TRANSITION

DÉFINITION

Définition restrictive : élément qui possède une sous-couche *d* ou *f* incomplète ;

Définition élargie : élément qui possède une sous-couche *d* ou *f* incomplète, dans **l'un de ses états** d'oxydation usuels.

Ce sont des métaux électropositifs qui présentent plusieurs nombres d'oxydation.

Configuration électronique des éléments *d*

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	1 ^{ère} série
3d	1	2	3	5*	5	6	7	8	10*	10	* exception à la règle de Klechkovsky
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	
[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	2 ^{ème} série
4d	1	2	4*	5*	5	7*	8*	10*	10*	10	radioactif
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2	
[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	3 ^{ème} série
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
5d	1	2	3	4	5	6	7	9*	10	10	
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	$(n-1)d^k ns^2 np^0$

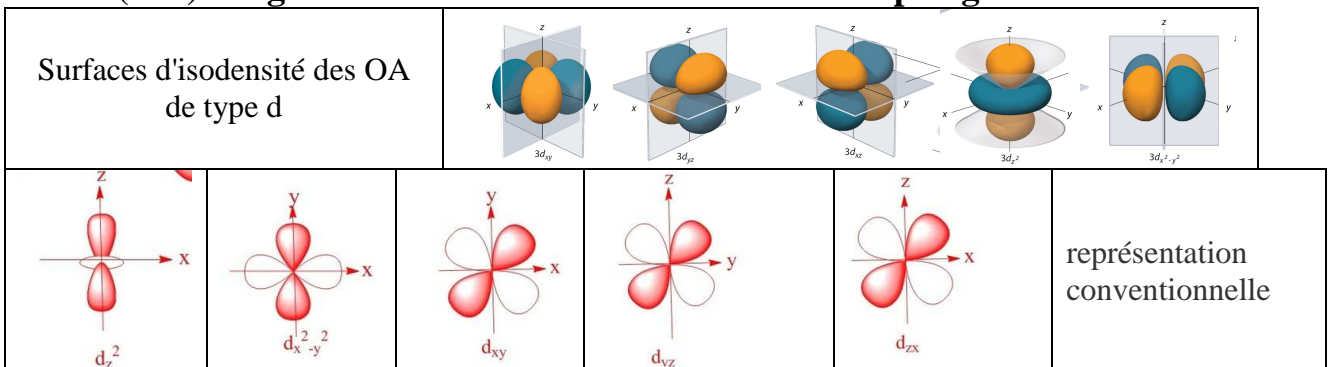
ORBITALES ATOMIQUES DE VALENCE

Par ordre d'énergie croissante : $(n-1)d^k ns^2 np^0$

5 OA $(n-1)d$ dégénérées

1 OA *ns*

3 OA *np* dégénérées



THÉORIE DES OM

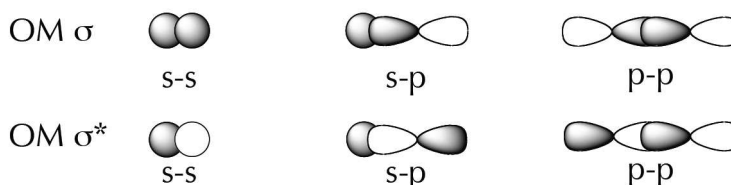
On combine des OA de valence, de recouvrement non nul, et d'énergie voisine. Par extension, on combine des Orbitales Frontalières (et/ou de Fragments), de recouvrement non nul, et d'énergie voisine.

RÔLE DE LA SYMÉTRIE

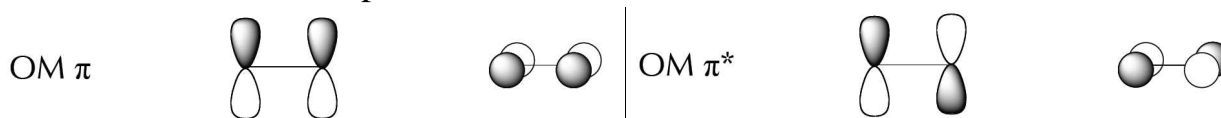
$S = 0$: pas d'interaction entre les deux orbitales initiales
les orbitales "de départ" deviennent des Orbitales Non Liantes

$S \neq 0$: les 2 orbitales ont les mêmes éléments de symétrie (en lien avec la symétrie de la molécule finale)
Il y a interaction uniquement si ΔE suffisamment faible

Recouvrement Axial : recouvrements s-s, s-p_i, p_i-p_i
OM σ et σ^* (axe i des noyaux est un axe de révolution)
Liaisons σ

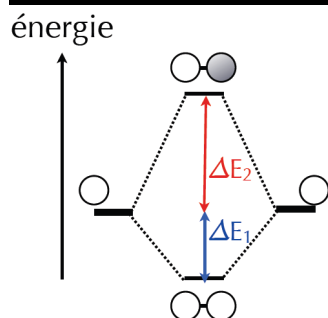


Recouvrement latéral : recouvrements p_j-p_j et p_k-p_k
OM et liaisons π possédant un plan nodal contenant l'axe de la liaison ; ce plan doit être le plan de la molécule si elle est plane.



INTERACTION DE DEUX OA

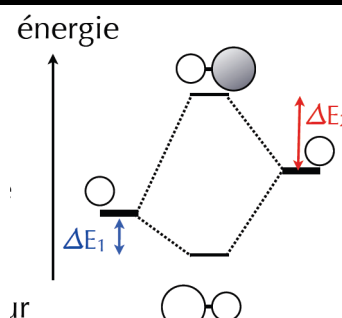
DE MÊME ÉNERGIE



$$|\Delta E_2| > |\Delta E_1|$$

$|\Delta E_1|$ / et $|\Delta E_2|$ /
sont proportionnels
au recouvrement S

D'ÉNERGIE DIFFÉRENTE




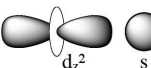
$|\Delta E_1|$ / et $|\Delta E_2|$ / sont proportionnels à $S^2 / \Delta E$
OM liante (antiliante) développée sur le fragment
de plus basse énergie (de plus haute énergie).

OM DES LIGANDS

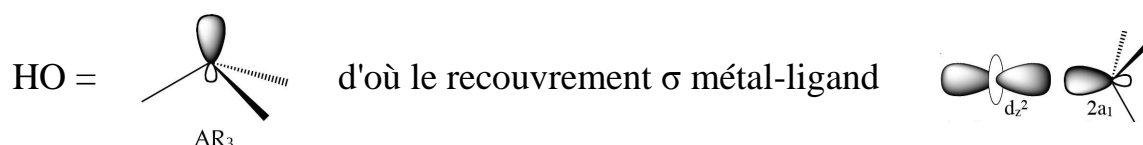
On considère les OM dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales de valence du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières. On regarde donc **les orbitales frontières des ligands et leur symétrie**.

LIGANDS σ (dont les OM pointent vers le métal)

Pour certains ligands, il est possible de ne retenir qu'une **seule** orbitale pour décrire la liaison métal-ligand. Cette orbitale "pointe" dans la direction des axes Oxyz.

Exemple 1 : H^- qui n'apporte vraiment qu'une seule OA 1s :  et on peut envisager un recouvrement axial le long de Oz : . Même principe sur Ox et Oy.

Exemple 2 : AR_3 (NH_3 , CH_3^- , PPh_3 en première approximation).



LIGANDS σ ET π (dont les OM pointent ou pas vers le métal)

Pour d'autres ligands, il y a **au moins deux types d'orbitales** à considérer :



Exemples : type AR_2 coudés (A atome de la 2^{ème} période, OH_2 , NH_2^-)

Le **recouvrement σ** sera toujours **plus important** que le recouvrement π . On s'intéresse donc aux interactions σ **en premier**.

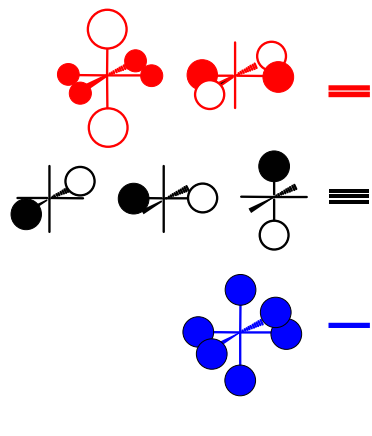
Décrire les électrons dans un complexe, c'est combiner les Orbitales :

- * du fragment Métal : les 9 OA de valence
- * du fragment L_6 : OM combinaison linéaire des OF des ligands de telle sorte que la symétrie de la CL soit "adaptée" aux OA du métal

OM DES COMPLEXES ML_6

FRAGMENT H_6 ($2H \rightarrow H_2 \rightarrow H_4$ CARRÉ $\rightarrow H_6$ OCTAÉDRIQUE)

Pour résumer, le fragment H_6 apporte 6 OM qui vont établir des recouvrements axiaux :



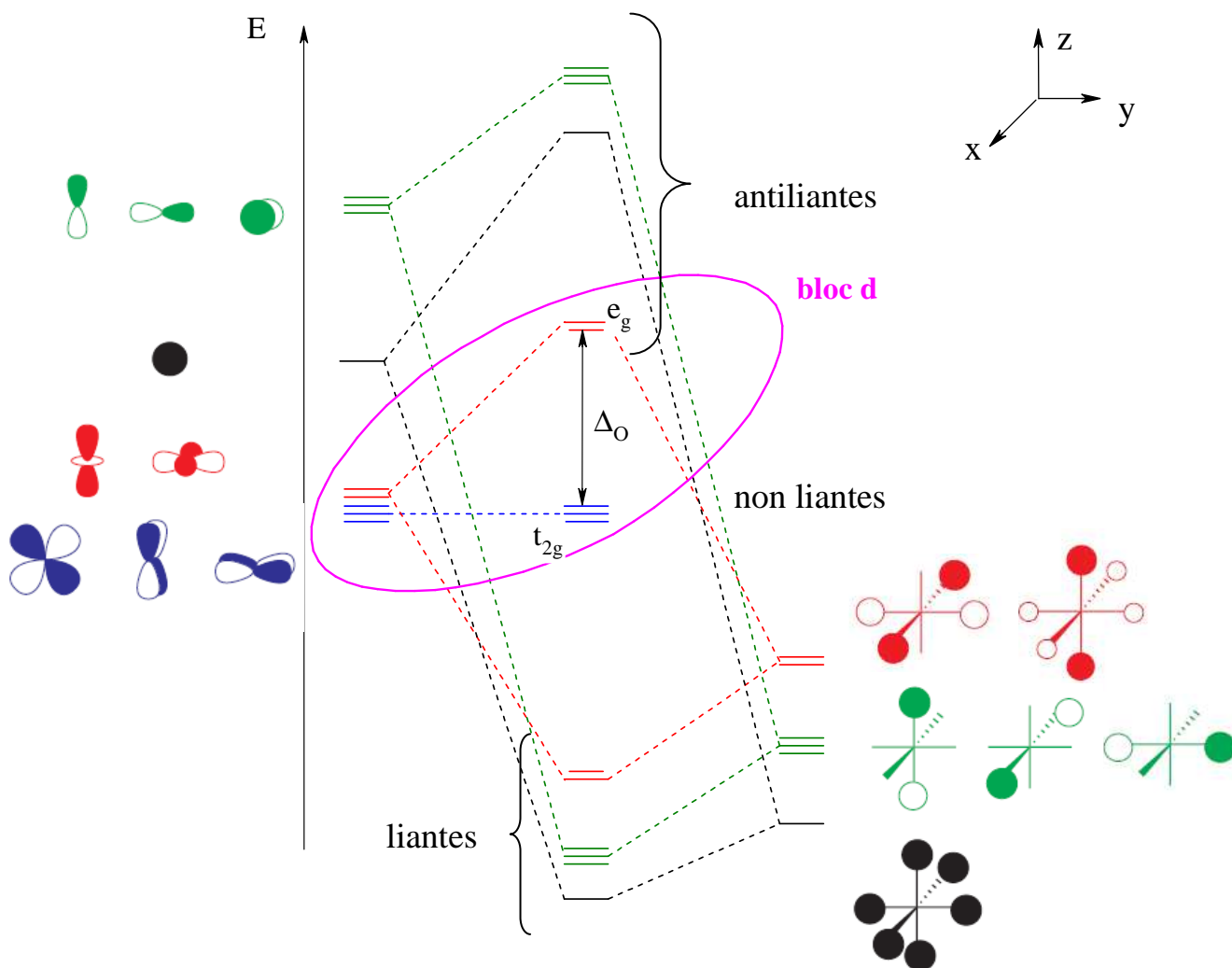
↑
E

on admettra que les coefficients sont

tous proportionnels à +1 ou -1

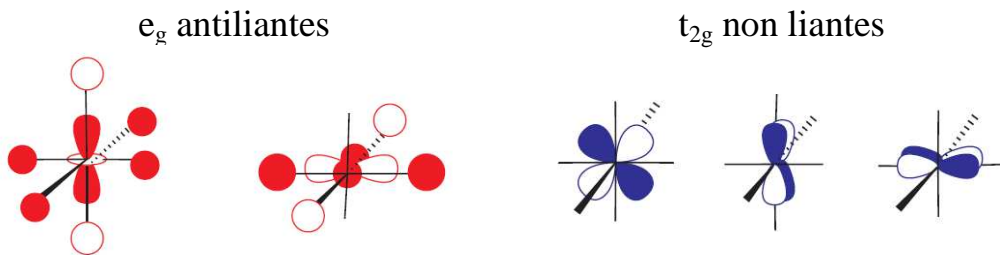
sauf +2 pour certains des coefficients d'une des OM de haute énergie

COMPLEXE MH_6



- * 6 OM liantes principalement développées sur les ligands : sont remplies par les électrons des ligands
- * 6 OM antiliantes principalement développées sur le métal
- * 3 OM non-liantes d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) : localisées sur le métal

* **bloc d** : **3 OM non-liantes** d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) : localisées sur le métal
2 OM antiliantes $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g ou e_g^*) : localisées sur le métal
 l'ampleur du dédoublement des orbitales d est appelé **Champ cristallin** noté Δ_o



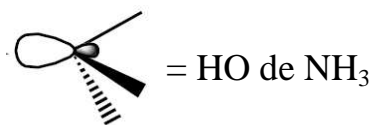
* Stabilité pour 12 e^- dans les orbitales liantes et 6 e^- dans les non-liantes
règle des 18 électrons

Configuration d^6 privilégiée : il ne faut pas remplir d'OM antiliante !

Exemple WH_6 : $W = d^4s^2$ et $6 \times 1s$ donc 12 e en tout
 bloc d vide
 W a perdu ses électrons... formellement W^{6+} et $6H^-$

LIGAND L = NH_3

Quelle OM considérer pour 1 ligand ? \rightarrow la HO (voir schéma suivant)
 Quelle OM considérer pour le fragment L_6 ? \rightarrow 6 OM de symétrie σ .



COMPLEXE $Ni(NH_3)_6^{2+}$

Mêmes conclusions que pour MH_6 !

On a remplacé, dans les schémas, les par

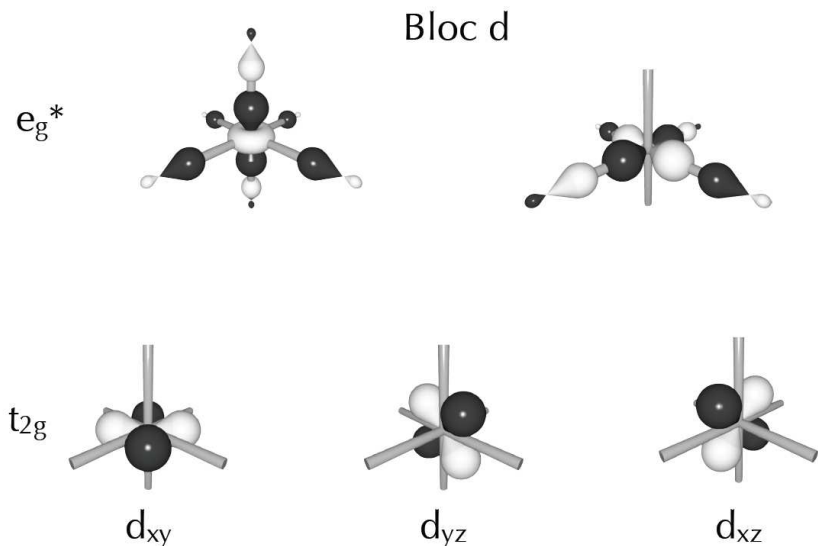
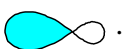
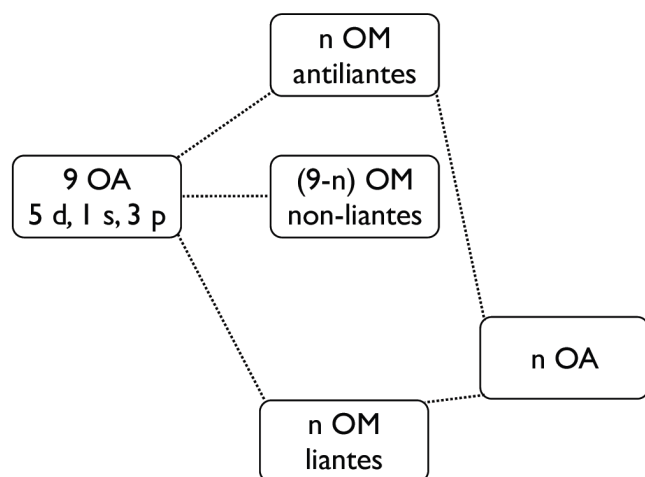


DIAGRAMME SIMPLIFIÉ DES OM DES COMPLEXES ML_6 (LIGANDS σ)

Dans le cas des ligands σ : ♥♥♥♥♥

- 6 ligands **identiques**,
- **plus électronégatifs que le métal** (les OM fragments sont plus basses que les OA de M)
- une **seule orbitale** par ligand qui pointe vers M.



n OM antiliantes principalement développées sur les orbitales du métal.

9-n OM non liantes localisées sur le métal (orbitales d pures).

n OM liantes principalement développées sur les orbitales des ligands.

n = 6 (ou 4 ou...)

LIGANDS AVEC EFFET π

LIGANDS σ ET π DONNEUR

Cas de Cl (et par extension tous les halogènes) :

Comptons : 6 ligands Cl apportent

- * 6 OA 3s trop basses en énergie
- * 6*3 OA de type p dégénérées

Parmi les 18 OA 3p :

- * 6 OA 3p qui pointent sur les axes \Rightarrow 6 OM fragments de symétrie σ
- * 6*2 = 12 OA de type 3p qui ne pointent pas vers le métal ;

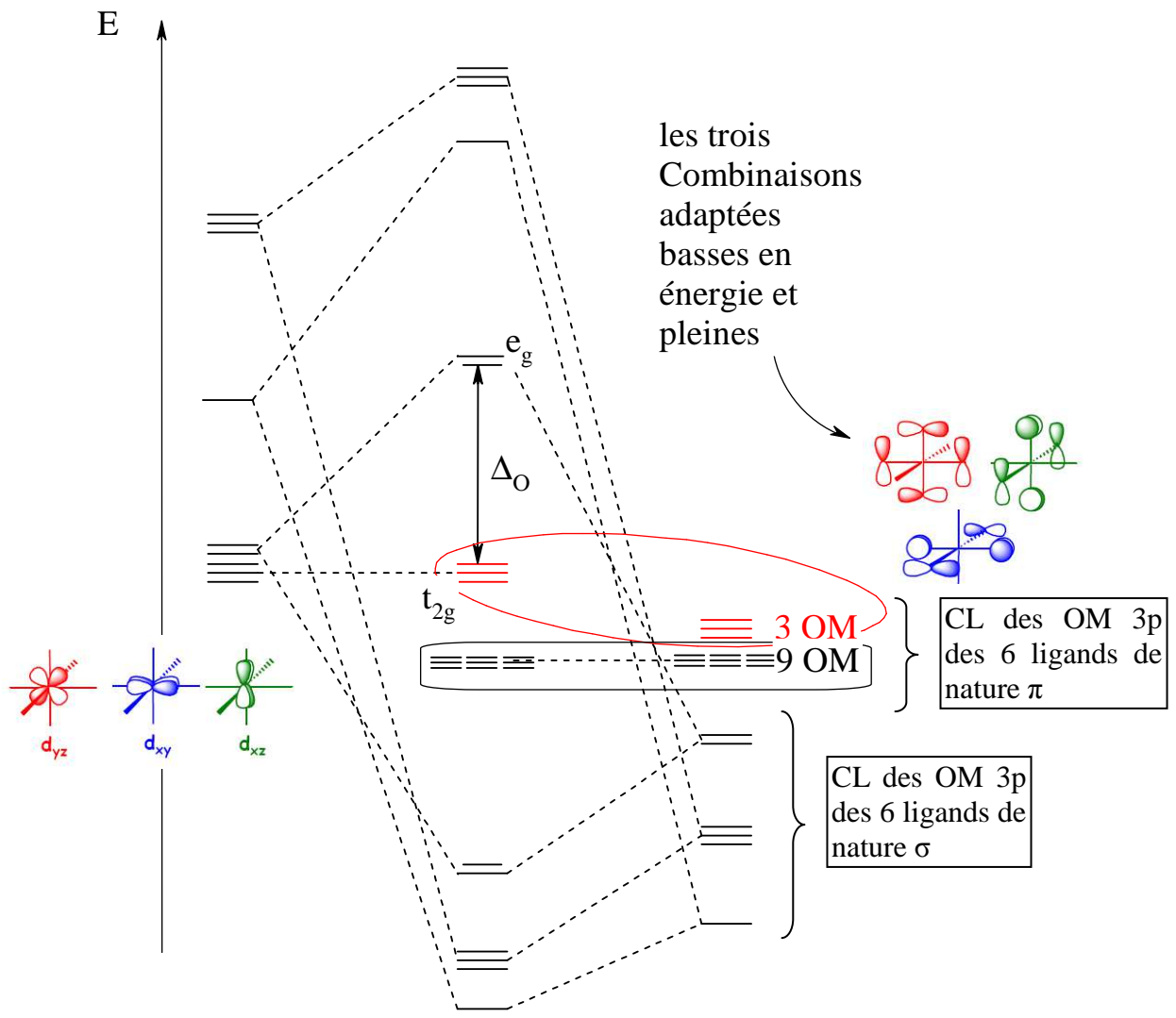
Les 12 OA 3p "ne pointant pas" peuvent se combiner en 12 **OM fragments pleines et plus basses en énergie que le bloc d** ;

Il y a **3 Combinaisons** qui ont une symétrie adaptée aux OM t_{2g} du métal pour faire des recouvrements π et π^* .

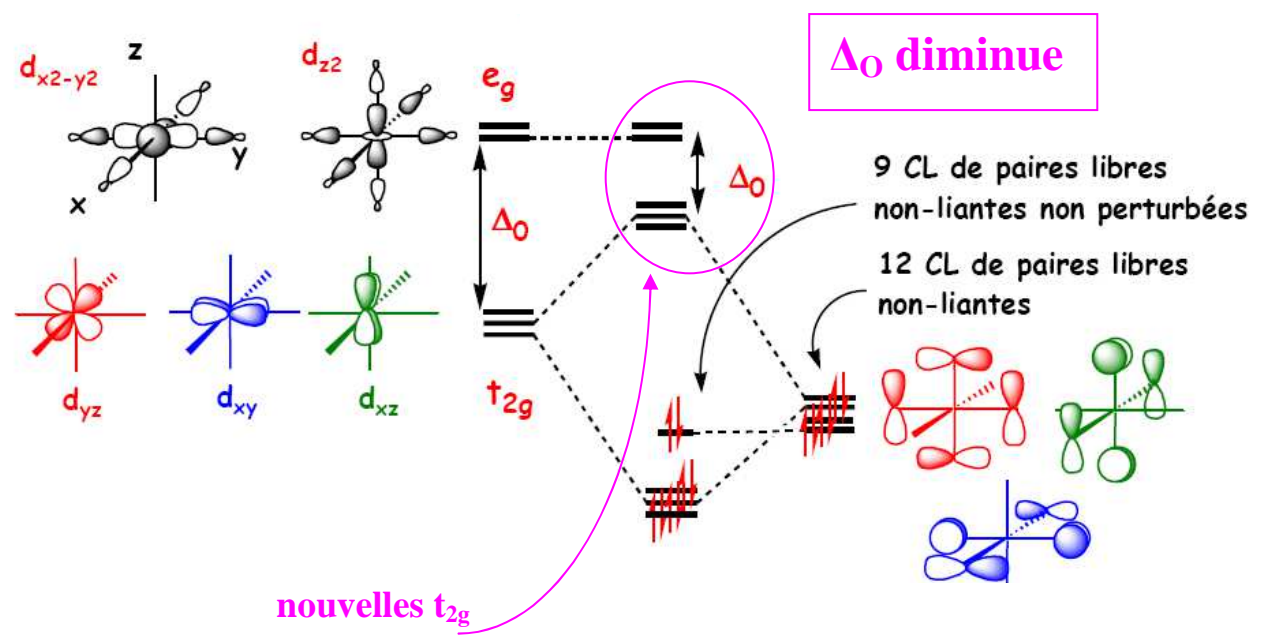
Les autres CL vont donner des 12-3 = 9 OM non liantes.



Principe :



Le bloc d devient :



Les "nouvelles t_{2g} " sont de nature **antiliante développées sur le métal**.



Exemple WCl_6 : $W = d^4s^2$ et 6 Cl soit $6 \times 5 = 30$ e (on enlève les électrons 3s !)
36 électrons
"bloc d" vide

Cas de F

Exemple CrF_6^{3-} (orbimol) :
 $Cr = d^4s^2$ et 6 F soit $6 \times 5 = 30$ e (on enlève les électrons 2s !)
charge globale -3 donc 3 électrons supplémentaires
39 électrons
36 + 3 dans le bloc d

Conclusion

Le caractère π -donneur réduit Δ_O . Plus les OM np des ligands sont hautes en énergie, plus le ligand est π -donneur, plus Δ_O est réduit.
Il y a **déstabilisation des orbitales t_{2g}** du bloc d qui prennent un **caractère antiliant**.

Autre exemples de ligands π -donneur

Alkyloxyde : RO^- Amidure : NH_2^-
 H_2O (une HO correspond à un doublet libre perpendiculaire)
Ethène

Donation

Les électrons initialement présents dans les orbitales fragments des ligands, se retrouvent dans les OM liantes qui ont une petite densité de présence sur le métal.

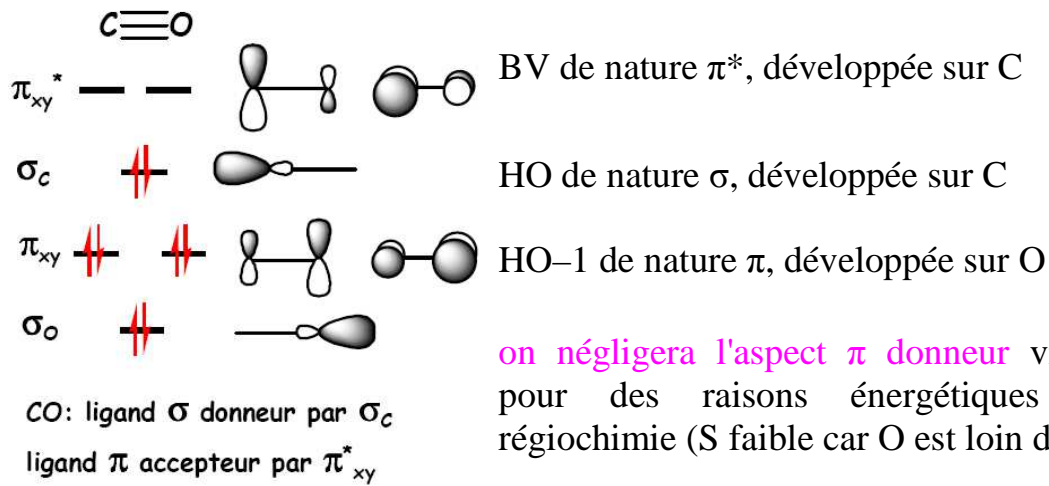
LIGANDS σ donneur ET π ACCEPTEUR

Un ligand est π accepteur si les OM de symétrie π sont **vacantes et plus hautes en énergie que les OA du métal**.

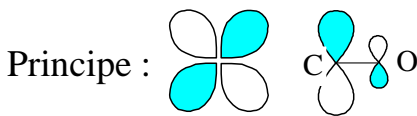
Le ligand CO (ou CN^-)

Orbitales moléculaires de CO : représentations schématiques correspondantes :

Diagramme d'OM de CO :

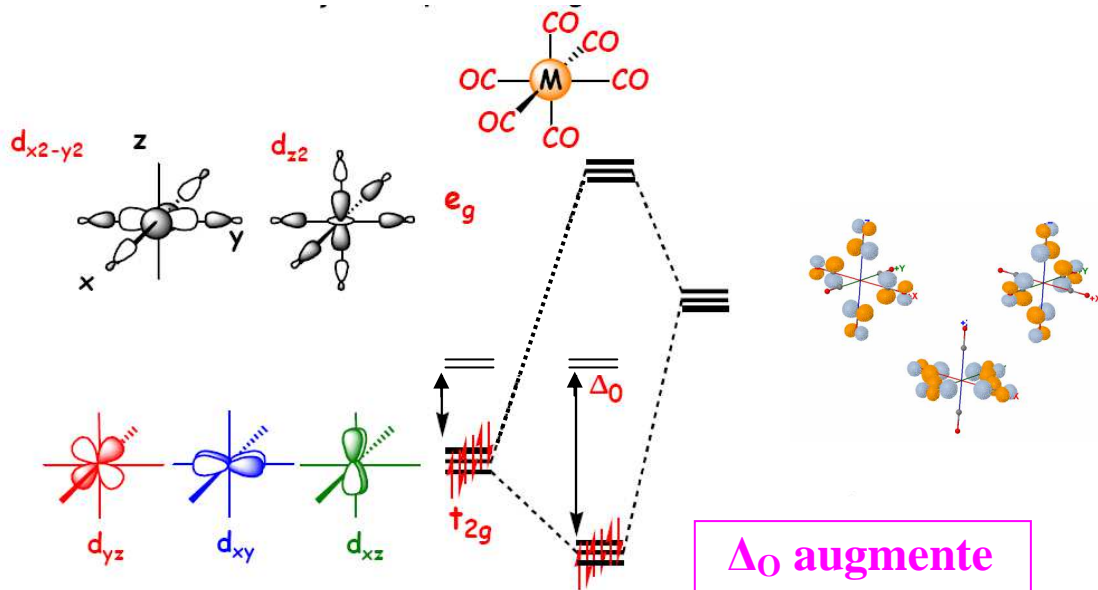


on négligera l'aspect π donneur via HO-1 pour des raisons énergétiques et de régiochimie (S faible car O est loin du métal)

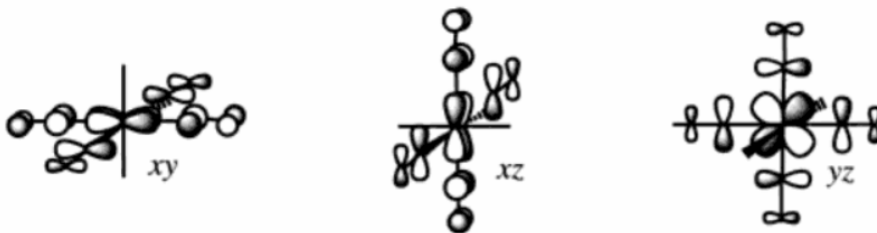


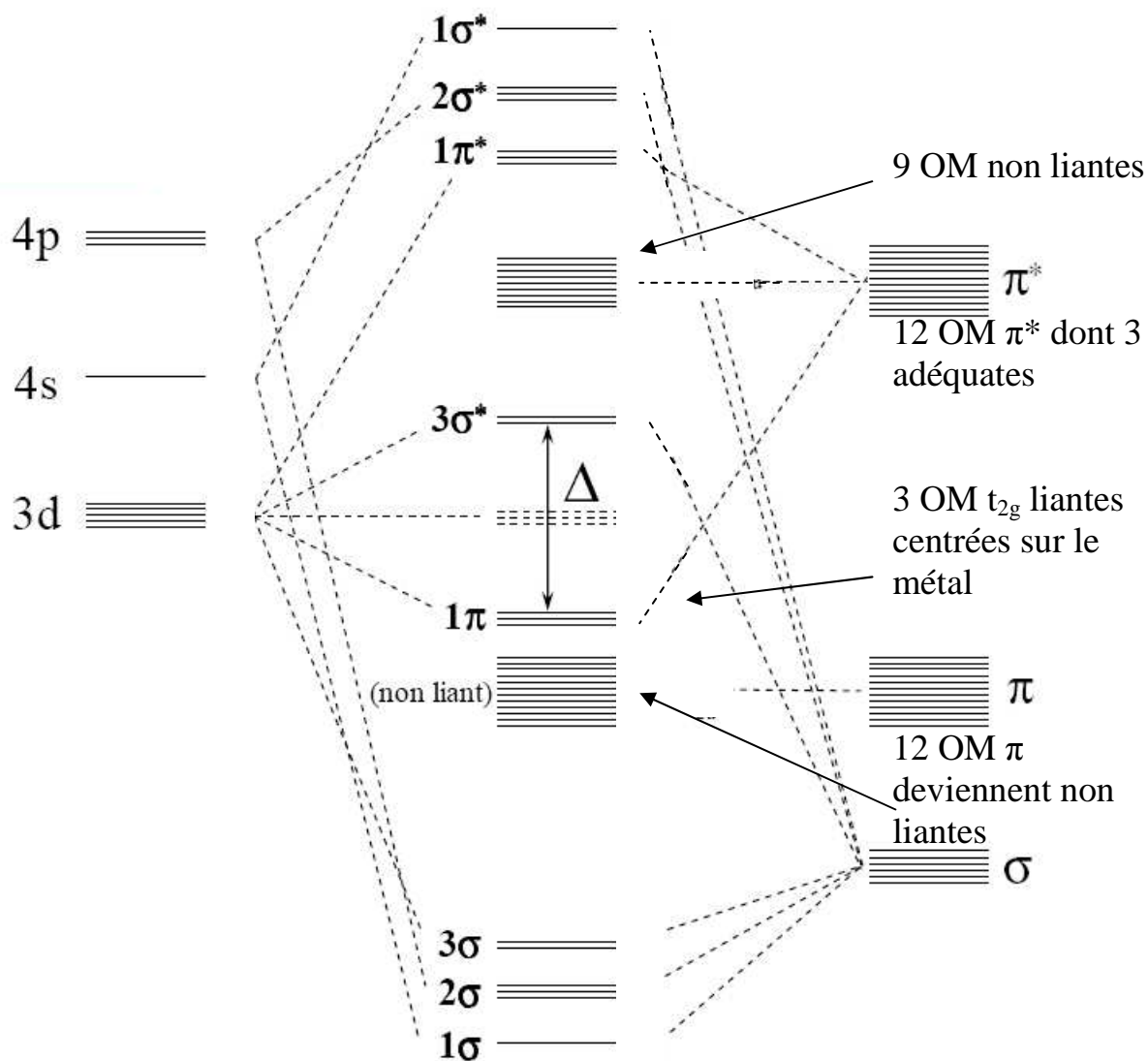
Le métal-carbonyle $M(CO)_6$

Les trois combinaisons π^* adéquates.



Les "nouvelles t_{2g} " sont de nature liante développées sur le métal.





Exemple $W(CO)_6$: $W = d^4s^2$ et 6 CO soit $6 \times 6 = 36$ e dans π , σ_C et π^* vide.
 42 électrons en tout
 6 électrons dans le bloc d

Exemple $Cr(CO)_6$: même décompte

Conclusion

Le caractère π -accepteur augmente Δ_0 .

Il y a stabilisation des orbitales t_{2g} du bloc d qui prennent un caractère liant.

Autre exemples de ligands π -accepteurs

Ils ont une orbitale np vide portée par un atome électropositif (CR_2 (carbène) $BR_2...$) ou une orbitale π^* antiliante vide aussi (CO, RNC(isonitrile), NO^+ ...).

carbène : $:\underline{C}R_2$

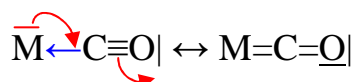
$[\overset{\ominus}{C} \equiv O | \overset{\oplus}{C} = \underline{O}]$; $[\overset{\ominus}{C} \equiv N^{\oplus} - R \leftrightarrow \underline{C} = \underline{N} - R]$; $[| N \equiv O | \overset{\oplus}{N} = \underline{O}]$

Donation - Rétrodonation

Les électrons initialement présents dans les orbitales fragments des ligands de nature σ , se retrouvent dans les OM liantes de nature σ qui ont une petite densité de présence sur le métal : **donation du ligand vers le métal.** ♥

Les électrons initialement présents dans les OA d se retrouvent dans les OM du nouveau bloc d, liantes de nature π , qui ont une petite densité de présence sur les ligands : **rétrodonation du métal vers le ligand.** ♥

Liaison Métal-carbone : σ donation π rétrodonation



Preuves expérimentales

	CO (g)	C=O	H ₃ B-CO	Mn(CO) ₆ [⊕]	Cr(CO) ₆	V(CO) ₆ [⊖]	Ti(CO) ₆ ^{2⊖}
σ (cm ⁻¹)	2143	1720	2178	2090	2000	1860	1750
OL	3	2		Ni(CO) ₄	Co(CO) ₄ [⊖]	Fe(CO) ₄ ^{2⊖}	
				2057	1886	1786	
$\xrightarrow{\text{rétrodonation de plus en plus forte}}$							

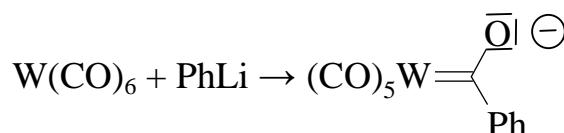
Rétrodonation ♥♥ :

renforce la liaison Métal-Carbone

affaiblit la liaison CO (σ diminue, OL diminue, distance augmente)

importante si le **métal est riche en électrons** (charge \ominus)

rend le carbone **nucléophile**



Donation ♥♥ :

importante si le **métal est pauvre en électrons**

rend le carbone **électrophile**

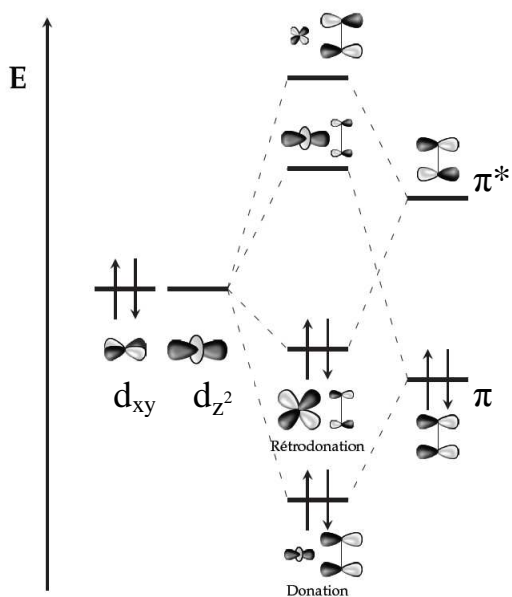
Exercice : Interpréter

	Fe(CN) ₆ ^{4⊖}	Fe(CN) ₆ ^{3⊖}		σ (CN) augmente
σ (cm ⁻¹)	2100	2135		la charge \oplus augmente la donation
	Ni(CN) ₄ ^{2⊖}	Pd(CN) ₄ ^{2⊖}	Pt(CN) ₄ ^{2⊖}	
σ (cm ⁻¹)	2130	2140	2150	l'électronégativité augmente la donation
χ	1,91	2,20	2,28	

ETHÈNE : LIGAND PARTICULIER σ DONNEUR ET π ACCEPTEUR

L'éthène possède une OM π (sa HO) et une OM π^* (sa BV) dont les énergies pour la HO en dessous et pour la BV au dessus de celle du bloc d du métal.

L'éthylène, au lieu d'être coordonné par un unique carbone est en fait lié au métal par ses deux carbones (hapticité η^2).



Remarques :

rétrodonation forte si C=C possède des substituants attracteurs qui abaissent l'énergie de la π^*

penser à l'encombrement stérique des substituants

Donation

par "délocalisation" des électrons sur le métal

allongement de la liaison de 1 à 10 pm (137 pm (au lieu de 134 pm) dans $\text{Cl}_3\text{Pd}\parallel$)

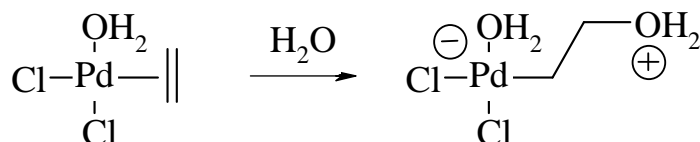
Rétrodonation

affaiblissement de la liaison π_{CC}

par peuplement de la π^*

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)^\ominus$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	$\sigma(\text{CC})$ diminue
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	1623	1516	1551	

Addition nucléophile sur C=C coordonné



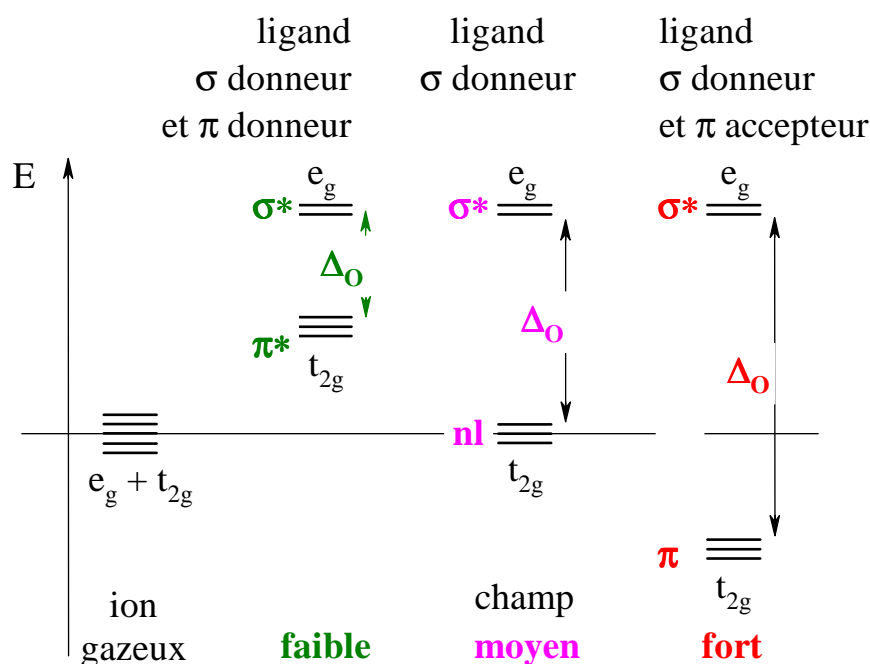
SÉRIE SPECTROCHIMIQUE

CONSTAT EXPÉRIMENTAL

Série spectrochimique			
ligand à champ	$\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$		\rightarrow
	faible	moyen	fort

on reconnaît un lien avec la 2^{ème} période mais pas avec la charge donc une théorie électrostatique ne convient pas !

THÉORIE DU CHAMP DE LIGAND



groupe : VII < VI < V < IV
 ligand avec 2 doublets ou plus un seul doublet
 $\Gamma < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2 < CN^- < CO$

Le caractère π -donneur réduit Δ_O . Plus les OM np des ligands sont hautes en énergie, plus le ligand est π -donneur, plus Δ_O est réduit. On explique ainsi l'ordre des halogénures dans la série spectrochimique : $\Gamma < Br^- < Cl^- < F^-$.

ÉTUDE DE Δ_0

Les complexes sont souvent colorés, les mesures de Δ_0 se font par spectroscopie UV-Visible.

Δ_0 dépend du métal, de n.o. du métal, des ligands et de la géométrie (O pour octaèdre).

Nature du ligand (Co(III)) :

	Couleur	Couleur absorbée	λ_{abs} (nm)	Δ_O (cm^{-1})
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	jaune	violet	380	26300
$[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$	orange	bleu	470	21280
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$	rouge	bleu-vert	500	20000
$[Co(Cl)(NH_3)_5]^{2+}$	pourpre	jaune-vert	530	18870
$trans-[Co(Cl)_2(NH_3)_5]^+$	vert	rouge	680	14700

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad |e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\Delta_O = h\nu = hc / \lambda = 6,62 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8 / 380 \cdot 10^{-9} = 5,22 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,3 \text{ eV}$$

$$\Delta_O = 1 / 380 \cdot 10^{-7} = 26300 \text{ cm}^{-1}$$

Nature du centre métallique (ligand eau) : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: 10400 cm^{-1}



Variation de la couleur de solutions aqueuses d'ions divalents de la première ligne des éléments de transition de la classification périodique, du vanadium(II) au zinc(II). La couleur varie avec l'écart en énergie entre orbitales d et avec le nombre d'électrons dans les orbitales d.

R. Thompson, Université de British Columbia, Vancouver

CHAMP FAIBLE - CHAMP FORT :

Δ_0 versus $P \approx 2,4 \text{ eV}$

P = **énergie d'appariement** de deux électrons dans une OM.

P représente la Répulsion coulombienne forçant 2 électrons à "cohabiter" dans la même orbitale.

Champ fort : $\Delta_0 > P$

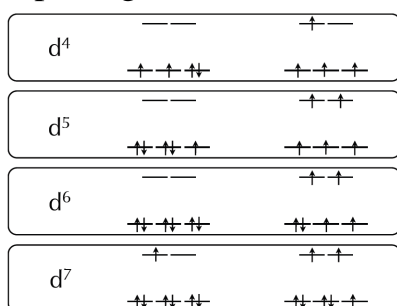
Champ faible : $\Delta_0 < P$

Orbitales 4d, plus volumineuses que 3d donc pour la 4^{ème} et 5^{ème} série des métaux de transition : champ faible

Intervient aussi la Perte de l'énergie d'échange lorsque l'on force deux électrons de spin parallèle à s'apparier.

CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DU COMPLEXE

Pour les complexes de configuration d^4 , d^5 , d^6 et d^7 , il y a deux possibilités de remplissage des ex-orbitales d.



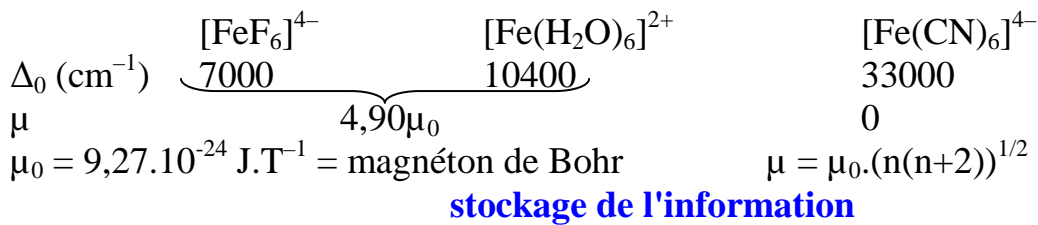
	champ fort	champ faible
d^4	paramagnétique	paramagnétique
d^5	paramagnétique	paramagnétique
d^6	diamagnétique	paramagnétique
d^7	paramagnétique	paramagnétique
2S+1	bas spin	haut spin

PARAMAGNÉTISME OU DIAMAGNÉTISME DES COMPLEXES

Une espèce (atome, ion monoatomique, molécule ou ici complexe) est **paramagnétique** si elle possède des **électrons célibataires**.

Contrôle du magnétisme (état de spin) d'un complexe métallique de fer (II) :

$P = 19200 \text{ cm}^{-1}$



Les complexes à transition de spin

Certains complexes sont haut spin à haute température et deviennent bas spin à basse température. Et ils changent de couleur !

STABILITÉ DES COMPLEXES

Δ_0 élevé conduit à un remplissage préférentiel des OM t_{2g} non liantes en limitant celui des e_g antiliantes donc les liaisons de coordination seront plus fortes et le complexe plus stable.

Si on sait que Cl^- est un ligand à champ plus faible que CN^- alors on peut déduire que : $[\text{CrCl}_6]^{3-} + 6 \text{CN}^- = [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + 6 \text{Cl}^-$
est favorisé dans le sens direct soit $\beta([\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}) > \beta([\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-})$

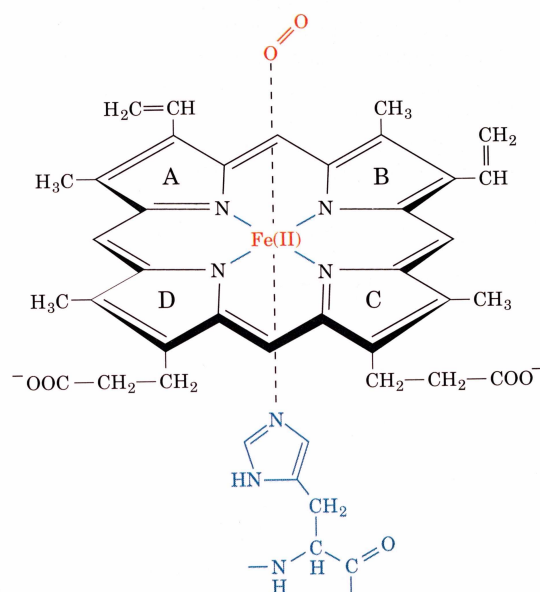
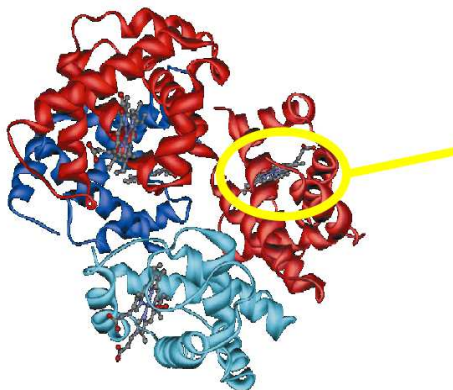
Empoisonnement au cyanure !

Exercice :

Quand $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ réagit avec CN^- , il se forme $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ qui présente un électron non apparié. Avec I^- , il se forme $[\text{MnI}_4]^{2-}$ qui présente cinq électrons non appariés. Expliquer.

LE SANG (AD5)

Poumons ↔ Tissus



Au départ :

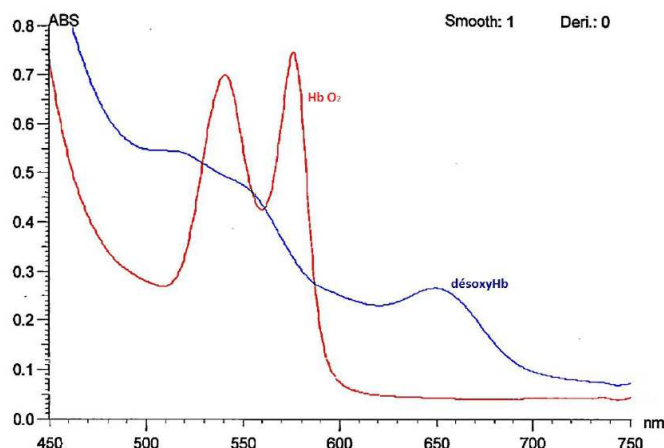
complexe, **bleu-violet** (champ faible, haut spin) pyramidal à base carrée, formé par

* Protoporphirine IX (4 Me, 2 proponiates, 2 vinyles), plan carré avec 4N coordonnés

* Histidine proximale F8, N coordonné

Puis O_2 , **ligand à champ fort**, se fixe donc Fe^{2+} au centre d'un octaèdre (bas spin) :

rouge.



Spectres d'absorption de l'hémoglobine oxygénée et non oxygénée mesurés lors d'un TP de physiologie animale de L3 (UPPA).

La desoxyhémoglobine (en bleu) absorbe beaucoup moins dans le rouge (660 nm) que l'oxyhémoglobine (en rouge).

Exercice :

Proposer un schéma énergétique du bloc d pour le complexe ML_5 en supposant qu'il est formé à partir de ML_6 par éloignement d'un ligand.

Pourquoi Fe^{2+} ne s'oxyde-t-il pas avec le dioxygène ?

