

# Réactivités et caractérisations de complexes biomimétiques de la Méthane Monooxygénase

Un des défis en chimie organique est la valorisation des alcanes. Leurs liaisons simples étant très peu réactives, il est difficile de les transformer en d'autres liaisons chimiques. Notamment les moyens utilisés pour oxyder les liaisons C-H sont difficiles à mettre en œuvre et les résultats souvent décevants : les rendements sont faibles et la molécule obtenue n'est pas toujours celle qui est souhaitée. Lorsqu'elle peut être réalisée, une telle oxydation nécessite par ailleurs des conditions de température et de pression trop élevées pour être aisément utilisées.

Pour trouver des catalyseurs, les chimistes s'inspirent d'enzymes naturelles comme la méthane monooxygénase (MMO) qui oxyde le méthane en méthanol dans des conditions douces: dans l'eau et à température ambiante. L'enjeu est double puisque même si l'activation du méthane par ces enzymes a déjà fait l'objet de recherches approfondies, l'ensemble du processus n'a jamais été complètement décrypté ni reproduit synthétiquement. Le développement de modèles peut donc également apporter une meilleure compréhension de ces systèmes.

Après une courte introduction liée à l'oxydation du méthane, ce sujet introduit différents complexes biomimétiques inspirés de la MMO issus de la littérature. On étudie un premier complexe mononucléaire de cuivre puis des complexes dinucléaires en s'attachant à décrire la modélisation de leurs réactivités et enfin différentes techniques de caractérisation de ces complexes.

## Table des matières

Partie I : Oxydation du méthane.....	2
Partie II : Réactivité d'un complexe mononucléaire de cuivre .....	3
Partie III : Spectroscopie RPE et complexes dinucléaires de cuivre.....	8
Partie IV : Spectroscopie Mössbauer et espèces actives dans le cycle catalytique de la forme soluble de la MMO.....	15

## ANNEXES

Données :.....	A1
Constantes physiques .....	A1
Potentiels standard d'oxydo-réduction (V/ESH) à 25°C.....	A1
Constantes diélectriques à 25°C :.....	A1
Grandeurs thermodynamiques : .....	A1
Formules Chimiques : .....	A1
Tableau Périodique :.....	A2
Principe de la spectroscopie RPE :.....	A3
Principe de la spectroscopie Mössbauer : .....	A5

## Partie I : Oxydation du méthane

Le méthane étant un des principaux composants du gaz naturel, son oxydation, notamment en méthanol, permettrait de transformer ce gaz volatil en un liquide à température ambiante, plus aisé à utiliser. En 2006, des chercheurs ont découvert une bactérie capable de réaliser la conversion du méthane en dioxyde de carbone sans apport d'oxygène. Cette bactérie, *Methyloirabilis oxyfera*, vit dans les sédiments d'eau douce de régions agricoles où l'on utilise beaucoup d'engrais azotés. Elle consomme des ions nitrate du milieu pour transformer le méthane en dioxyde de carbone et produire des ions nitrite. En milieu très acide, l'ion nitrite est ensuite transformé en diazote.

1. Représenter les structures de Lewis des ions nitrate et nitrite et donner les géométries associées. Dans le cas de l'ion nitrate, préciser la valeur des angles de liaison.
2. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du méthane par les ions nitrate en dioxyde de carbone et ions nitrite. Indiquer la nature de la réaction et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à 25°C.
3. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du méthane en dioxyde de carbone quand elle est couplée à la transformation des ions nitrites en diazote. Décrire l'effet du pH sur cette réaction.

En présence de dioxygène, obtenir du méthanol par oxydation du méthane est thermodynamiquement défavorisé au profit d'une oxydation plus complète du méthane qui produit du dioxyde de carbone.

4. En mobilisant la réaction de combustion du méthane en dioxyde de carbone, déterminer l'enthalpie de dissociation de la liaison C-H dans le méthane à 25°C.
5. Comparer les valeurs des enthalpies de dissociation de la liaison C-H dans les hydrocarbures de la Table 1 et dans le méthane. Commenter.

Substrat	$D_{C-H}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
DHA : dihydroanthracène (C-H du CH <sub>2</sub> )	313,5
Diphénylméthane (C-H du CH <sub>2</sub> )	355,3
Acétonitrile	384,6
Cyclohexane	413,8

**Table 1 :** Enthalpie de dissociation de liaison C-H pour quelques alcanes à 25°C.<sup>1</sup>

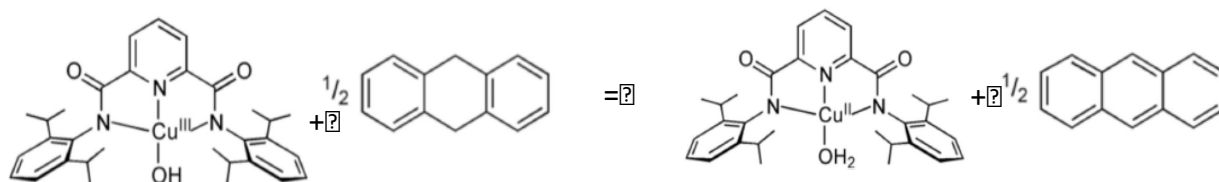
6. Interpréter ces résultats à l'aune de la fonctionalisation des alcanes. Le dihydroanthracène est généralement un des premiers substrats utilisés pour tester la réactivité de nouveaux catalyseurs de fonctionnalisation des alcanes. Justifier ce choix.

---

<sup>1</sup> Thèse de l'Université Grenoble Alpes (ComUE) par James Alfred Isaac sous la direction de Catherine Belle, "Conception et synthèse de catalyseurs de cuivre bio-inspirés pour l'activation de liaison C-H" soutenue le 30-11-2018.

## Partie II : Réactivité d'un complexe mononucléaire de cuivre

Un des premiers complexes à base de cuivre inspiré du site actif de la forme membranaire de la MMO et capable d'oxyder des alcanes a été synthétisé par Tolman et al.<sup>2</sup> Le dihydroanthracène réagit par transfert d'atome d'hydrogène avec ce complexe neutre noté [LCu(OH)] selon l'équation de la Figure 1 :

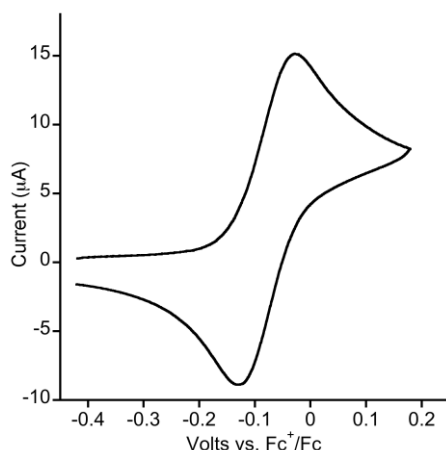


**Figure 1 :** Transfert d'atome d'hydrogène entre le dihydroanthracène et le complexe [LCu(OH)] pour former le complexe [LCu(H<sub>2</sub>O)].

La modélisation de ce transfert peut se décomposer en deux étapes : un premier transfert d'électron puis celui d'un proton, ce qui amène à étudier les propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques du complexe [LCu(OH)].

7. On considère le couple rédox [LCu(OH)]/[LCu(OH)]<sup>-</sup>. Déterminer le degré d'oxydation de l'ion cuivre dans les formes oxydée et réduite du couple.

Le voltamogramme cyclique de [LCu(OH)]<sup>-</sup>, représenté à la Figure 2, a été tracé dans l'acétone :



**Figure 2 :** Voltamogramme cyclique de [LCu(OH)]<sup>-</sup> dans l'acétone. L'électrode de référence implique le couple oxydant/réducteur du ferrocène noté Fc<sup>+</sup>/Fc.<sup>3</sup>

8. Décrire le montage expérimental et le principe de la voltammétrie (voltampérométrie) cyclique.
9. Ecrire l'équation de la réaction électrochimique se produisant lors de la circulation d'un courant d'intensité négative puis d'un courant d'intensité positive.
10. Définir à quoi correspond le potentiel de demi-vague. Le représenter sur un voltamogramme et donner sa valeur pour le couple étudié.
11. Le voltamogramme cyclique, représenté à la Figure 2, permet de qualifier le couple de système rapide quasi réversible. Expliquer ces termes.

<sup>2</sup> D. Dhar and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 1322.

<sup>3</sup> P. J. Donoghue, J. Tehranchi, C. J. Cramer, R. Sarangi, E. I. Solomon, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17602.

12. Décrire ce qui serait modifié sur le voltamogramme pour un système lent.

On considère maintenant le couple acide-base  $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})]/[\text{LCu}(\text{OH})]^-$ .  $[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  est une base forte dans l'eau.

13. Déterminer le degré d'oxydation de l'ion cuivre dans la forme acide de ce couple.

14. Ecrire l'équation de la réaction de la base de ce couple avec l'eau et celle de la réaction support de son titrage par l'acide chlorhydrique. Tracer l'allure de la courbe de suivi pHmétrique de ce titrage. Indiquer, en justifiant votre réponse, s'il est possible de déterminer le pKa associé au couple acide - base  $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})]/[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  lors de ce titrage.

Pour accéder à cette grandeur, on évalue les propriétés acido-basiques du couple  $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})]/[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  dans un solvant organique, le tétrahydrofurane.

15. Estimer si le pKa du couple sera plus grand ou plus petit dans le tétrahydrofurane que dans l'eau. Justifier votre réponse.

On fait réagir  $[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  avec du triflate de triéthylammonium ( $[\text{Et}_3\text{NH}]^+, \text{OTf}^-$ ) dans le tétrahydrofurane. On ajoute ensuite de l'eau au mélange obtenu et on suit par spectroscopie UV-visible l'impact de cet ajout d'eau. Le spectre et les données associés à ce suivi ainsi que les équations des réactions mises en jeu figurent ci-dessous :

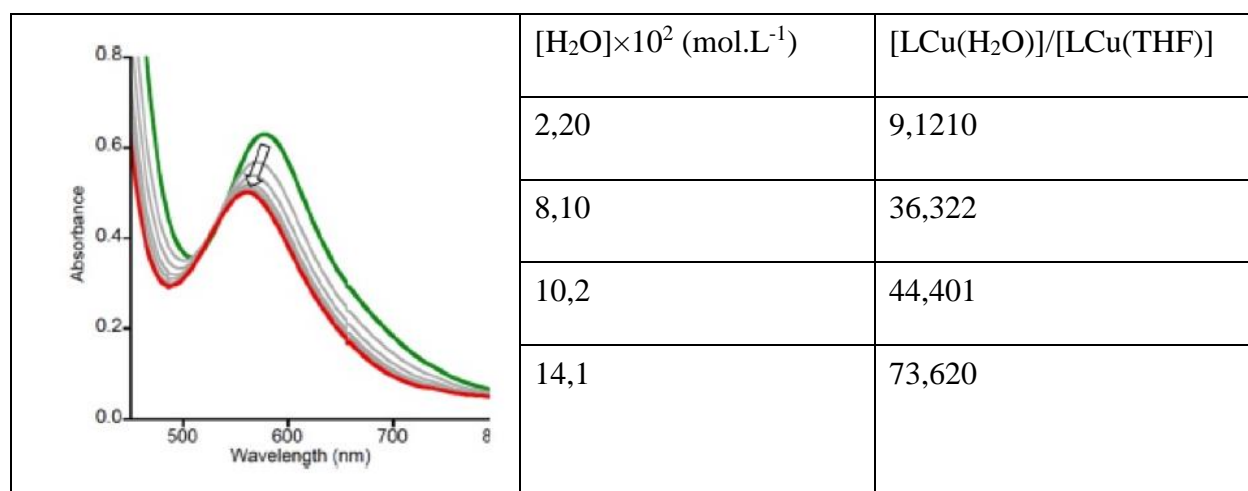
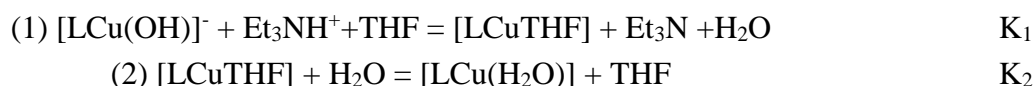


Figure 3 : Spectre UV-visible et concentrations à l'équilibre lors de l'ajout d'eau dans une solution de  $[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  dans le THF en présence de triflate de triéthylammonium adapté de l'article de Tolman et al.<sup>2</sup>

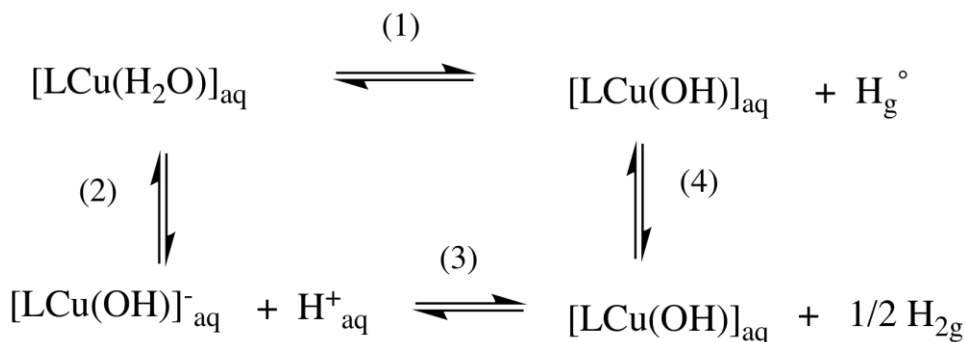
16. Indiquer la nature de la réaction (2). Interpréter l'allure du spectre UV-visible de la Figure 3 et proposer une explication au déplacement spectral observé lors de l'ajout d'eau.

17. Estimer, avec le plus de précision possible, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre  $K_2$ .

18. Le suivi analogue de la réaction (1) fournit la constante thermodynamique d'équilibre  $K_1$  dont la valeur est 17. Sachant que le pKa du couple  $\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{Et}_3\text{N}$  dans le THF vaut 14,9, déterminer le pKa du couple  $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})]/[\text{LCu}(\text{OH})]^-$  dans le THF. Commenter.

Ces données relatives aux propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques vont nous permettre d'évaluer les aspects thermodynamiques de la réaction de  $[\text{LCu}(\text{OH})]$  avec le dihydroanthracène.

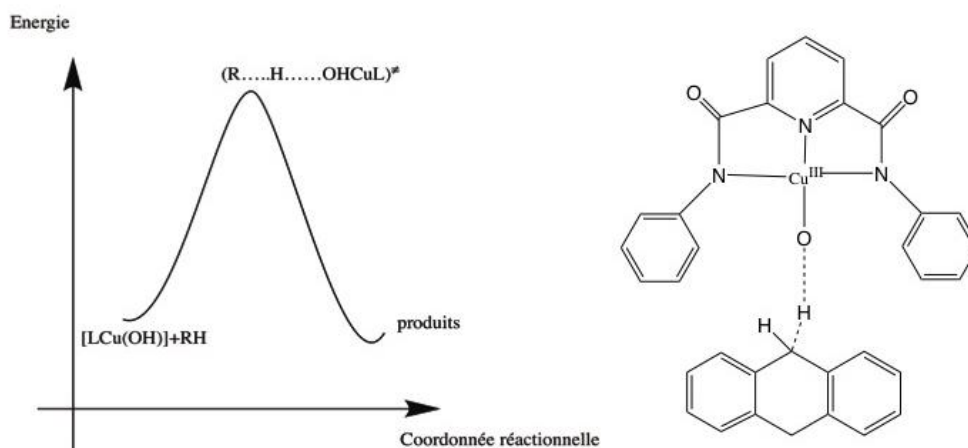
19. Déterminer l'enthalpie libre de dissociation de la liaison O-H dans le complexe [LCu(H<sub>2</sub>O)] à 298K. On pourra s'appuyer sur le cycle thermodynamique représenté à la Figure 4 et assimiler le potentiel de demi-vague du couple [LCu(OH)]/[LCu(OH)]<sup>-</sup> obtenu à la question 10 dans l'acétone à son potentiel standard en volt par rapport à l'électrode de référence Fc<sup>+</sup>/Fc dans le THF, et l'enthalpie libre de dissociation de liaison du dihydrogène à l'enthalpie correspondante.



**Figure 4 :** Cycle thermodynamique associé à la dissociation de la liaison O-H dans le complexe [LCu(H<sub>2</sub>O)]. H<sup>°</sup> est un atome d'hydrogène.

20. En effectuant l'approximation que les enthalpies de dissociation de la Table 1 sont égales aux enthalpies libres correspondantes, déterminer si le transfert d'hydrogène entre le dihydroanthracène et le complexe [LCu(OH)] est thermodynamiquement favorisé ou non. Effectuer la même analyse pour les autres espèces chimiques de la Table 1. Conclure.

On modélise au niveau microscopique, la réaction du complexe [LCu(OH)] avec le dihydroanthracène par un acte élémentaire bimoléculaire. Le profil réactionnel et l'état de transition (ou complexe activé) sont représentés sur la Figure 5.



**Figure 5 :** Profil réactionnel de la réaction du complexe [LCu(OH)] avec le dihydroanthracène et structure de l'état de transition, adapté de l'article de Cramer et al.<sup>4</sup>

On se place dans le cadre de la théorie du complexe activé. Cette théorie suppose qu'il existe un équilibre entre les réactifs et l'état de transition appelé ici complexe activé. On appelle  $K^\ddagger$  la constante thermodynamique de cet équilibre et  $k^\ddagger$  la constante de vitesse de la réaction de décomposition du

<sup>4</sup> M. Mandal, C. E. Courtney, C. J. Bouchey, T. J. Zerk, W. B. Tolman, and C. J. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17236.

complexe activé. Par définition,  $k^\ddagger = \nu$  où  $\nu$  est la fréquence de vibration du complexe activé qui le conduit aux produits.

21. Exprimer  $k$  la constante de vitesse de la réaction en fonction de  $K^\ddagger$  et de  $k^\ddagger$ .

La constante  $K^\ddagger$  s'écrit :  $K^\ddagger = K^\ddagger' \times Z_\nu$  où  $Z_\nu = \left(1 - \exp\left(-h \frac{\nu}{k_B T}\right)\right)^{-1}$  est la fonction de partition associée à la vibration particulière conduisant du complexe activé aux produits.

22. Le rapport  $h\nu/k_B T$  est supposé négligeable devant 1. Justifier cette hypothèse.

23. En déduire l'expression de  $k$  et, en assimilant  $K^\ddagger'$  à une constante thermodynamique d'équilibre, retrouver l'expression de la relation d'Eyring  $k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$ .

24. Cette constante cinétique est déterminée à différentes températures (Table 2). En déduire les valeurs des enthalpie et entropie d'activation de cette réaction. Commenter les valeurs obtenues.

Température (°C)	$k_{\text{exp}}$ (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )
- 30	24,5628
- 40	14,8207
- 50	7,0249
- 60	4,0251
- 70	2,3145
- 80	1,0451

**Table 2 :** Constante de vitesse de réaction du dihydroanthracène avec le complexe [LCu(OH)] à différentes températures, adapté du Supporting Information de l'article de Tolman et al.<sup>3</sup>

On observe un fort effet isotopique sur la constante cinétique quand on remplace l'atome d'hydrogène par un atome de deutérium. Pour comprendre cet effet, on utilise la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\ddagger$  et les fonctions de partition des réactifs et du complexe activé :

$$K^\ddagger = K^{\ddagger'} \times Z_\nu = \frac{N_a Z_{(R..X..OHCuL)^\ddagger}}{Z_{RX} * Z_{(LCu(OH))}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0,X}}{k_B T}\right)$$

où X=H ou D,  $N_a$  la constante d'Avogadro,  $Z_{(R..X..OHCuL)^\ddagger}$  la fonction de partition du complexe activé,  $Z_{RX}$  et  $Z_{(LCu(OH))}$  les fonctions de partition des réactifs et  $\Delta E_0$  la variation d'énergie interne à 0 K entre les réactifs et le complexe activé.

25. Indiquer si les fonctions de partitions de RX et du complexe activé dépendent de X. Justifier en tenant compte de la taille des réactifs. Pour le complexe activé, on considérera la fonction de partition :

$$Z'_{(R..X..OHCuL)^\ddagger} = \frac{Z_{(R..X..OHCuL)^\ddagger}}{Z_\nu}$$

26. En déduire l'expression du rapport  $k_H/k_D$  des constantes de vitesses associées à la dissociation des liaisons C-H d'une part et C-D d'autre part, en fonction de la variation d'énergie interne à 0 K entre les réactifs hydrogénés d'une part et les réactifs deutérés d'autre part, et les complexes activés correspondants.

L'énergie interne à 0 K des réactif RX et des complexes activés, appelée aussi énergie au point zéro, ne dépend de X qu'au travers de l'énergie du fondamental vibrationnel d'élongation de la liaison C-X que l'on modélise par un oscillateur harmonique.

27.  $k$  et  $k'$  désignent les constantes de raideur respectivement associées à l'élongation de la liaison C-X dans le réactif R-X et dans le complexe activé. Justifier l'indépendance de ces constantes de raideur avec la nature de l'atome X et comparer  $k$  et  $k'$ .
28. Les réactifs RX sont modélisés par une molécule diatomique. Dans le cadre de ce modèle, donner l'expression de l'énergie au point zéro en fonction de la constante de raideur  $k$  et des masses  $m_R$  et  $m_X$  du résidu R et de l'atome X. Donner cette expression si  $m_R \gg m_X$ .
29. Les nombres d'onde typiques associés à la vibration d'élongation des liaisons C-H et C-D sont respectivement égaux à 2900 et 2150  $\text{cm}^{-1}$ . Discuter si le modèle moléculaire diatomique retenu permet de rendre compte de ces valeurs.

Le complexe activé est modélisé par une molécule triatomique linéaire de type C...X...O dans laquelle les masses des atomes de carbone et d'oxygène sont considérées identiques et égales à  $m$ . La fréquence de vibration d'élongation antisymétrique  $\nu_1$  associée à la réaction s'écrit alors :

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{(1-r)} \text{ avec } r = 1 - \frac{m_X}{m} \text{ et } \nu_0^2 = \frac{k'}{m_X}$$

30. Comparer les énergies internes des complexes activés associés à la rupture des liaisons C-H et C-D.
31. En déduire la valeur du rapport  $\frac{k_H}{k_D}$  dans le cadre des modèles retenus.

Le rapport  $k_H/k_D$  déterminé expérimentalement à 25 °C a une valeur égale à 29. Pour en rendre compte, les auteurs de l'article 2 impliquent l'effet tunnel.

32. Définir l'effet tunnel.
33. Expliquer comment il peut affecter le rapport  $k_H/k_D$ .
34. Proposer une interprétation permettant de rendre compte de l'intervention de l'effet tunnel dans la réaction considérée.

### Partie III : Spectroscopie RPE et complexes dinucléaires de cuivre

La mononucléarité du site actif de la forme membranaire de la MMO est controversée. Des complexes dinucléaires de cuivre ont donc été synthétisés par Belle et al.<sup>5</sup> (Figure 6). Dans ces deux complexes notés  $[L'_H Cu_2 O]^+$  et  $[L'_{Me} Cu_2 O]^+$ , chaque ion cuivre est au degré d'oxydation +II.

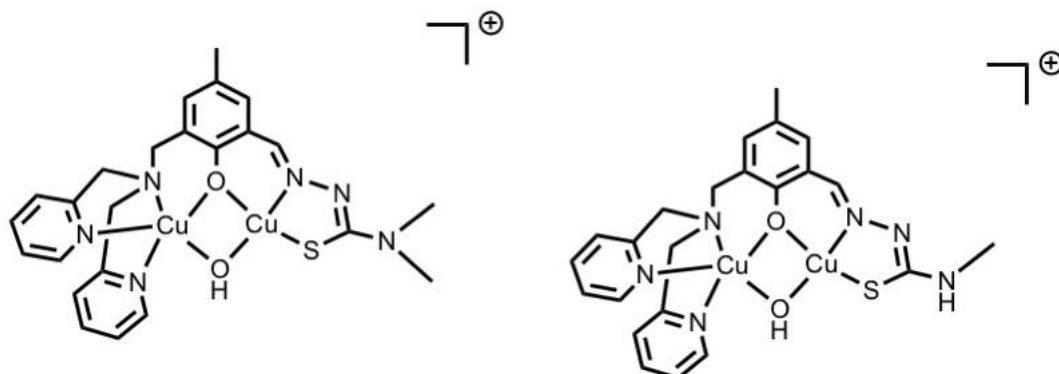


Figure 6 : Structures moléculaires des complexes  $[L'_{Me} Cu_2 O]^+$  et  $[L'_H Cu_2 O]^+$ .

35. Donner la configuration électronique d'un ion cuivre au degré d'oxydation +II et justifier qu'on puisse le décrire comme un site magnétique de spin 1/2.
36. Un couplage magnétique noté  $J$ , dit ferromagnétique si  $J > 0$  ou antiferromagnétique si  $J < 0$ , existe entre les deux ions cuivre des deux complexes dinucléaires de la figure 6. Donner les différents états de spin possibles pour ces complexes.

Expérimentalement ce couplage peut s'évaluer à partir de la mesure de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi$  des systèmes par spectroscopie RPE. Le principe de cette spectroscopie et le calcul de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi$  pour un électron non apparié sont donnés en annexe. On souhaite réaliser ce calcul pour les deux électrons couplés des deux ions cuivre au degré d'oxydation +II. Dans ce cas, l'énergie de deux électrons soumis à un champ magnétique devient :

$$E_{S, M_S} = -\frac{J}{2} S(S+1) + M_S g \beta B$$

avec  $M_S$  qui varie de  $-S$  à  $+S$  par pas de 1.

37. Placer sur un axe énergétique les niveaux d'énergie associés aux différents états de spin d'un tel système dinucléaire ferromagnétique soumis à un champ magnétique.
38. On suppose  $g\beta B/k_b T \ll 1$ , montrer que la susceptibilité magnétique s'écrit alors :

$$\chi = \frac{2N_a g^2 \beta^2}{k_b T (3 + e^{-\frac{J}{k_b T}})}$$

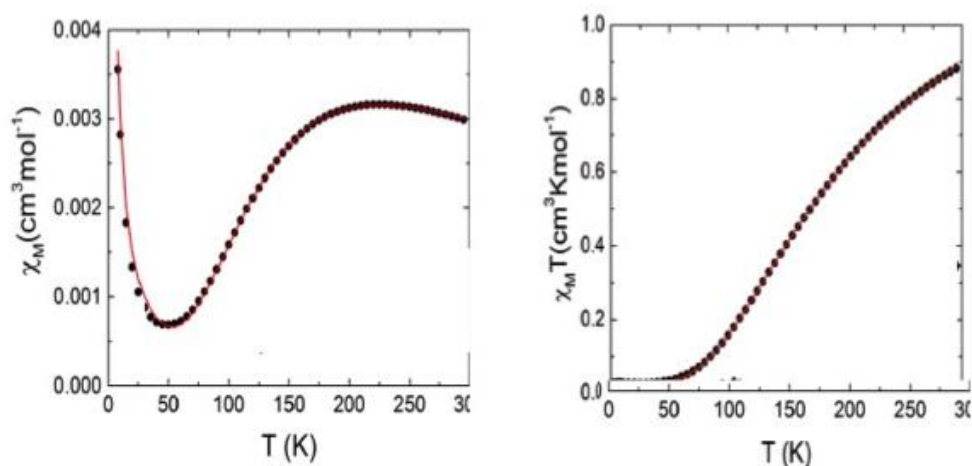
39. Montrer que lorsque l'interaction est antiferromagnétique,  $\chi$  est maximale pour une température  $T_{max}$  telle que  $\frac{|J|}{k_b T_{max}} \approx 1.6$ .
40. Dans le cas antiferromagnétique, déterminer la valeur vers laquelle tend  $\chi \cdot T$  lorsque la température tend vers zéro.
41. Décrire l'allure de la fonction  $\frac{\chi k_b T}{N_a g^2 \beta^2}$  en fonction de  $\frac{k_b T}{|J|}$  pour  $J$  négatif, positif.

<sup>5</sup> J. A. Isaac, A.-T. Mansour, R. David, A. Kochem, C. Philouze, S. Demeshko, F. Meyer, M. Réglie, A. J. Simaan, S. Caldarelli, M. Yemloul, H. Jamet, A. Thibon-Pourret and C. Belle, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 9665.



42. Déterminer la valeur de susceptibilité magnétique pour  $J = 0$ . Commenter.

La Figure 7 donne l'évolution de  $\chi$  et  $\chi T$  pour le complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$  :

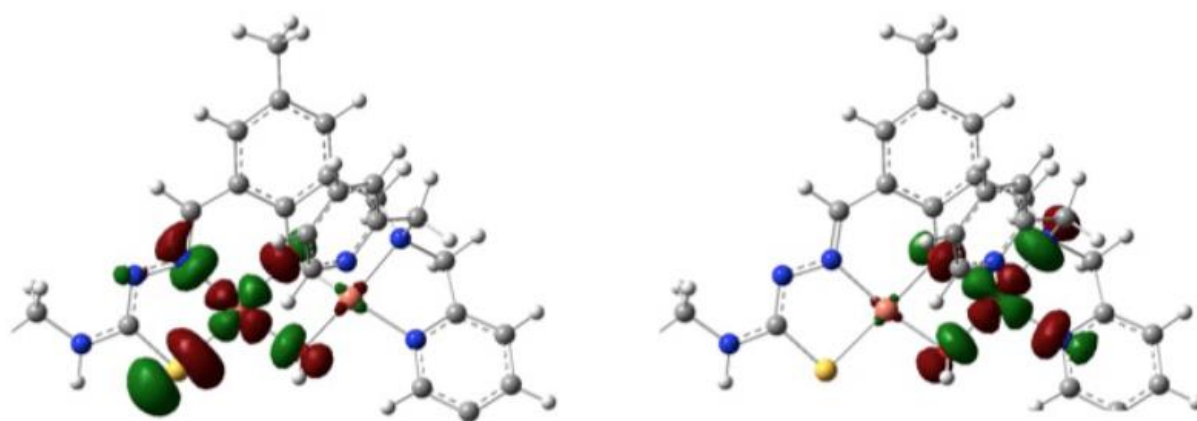


**Figure 7 :** Tracé de  $\chi$  et  $\chi T$  en fonction de la température pour le complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$ , adapté de l'article de Belle et al.<sup>5</sup>

43. Dédire des courbes de la Figure 7 la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique du complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$ .

44. Déterminer la valeur de la constante de couplage magnétique  $J$  et l'exprimer en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le recouvrement entre orbitales permet de comprendre le couplage magnétique  $J$  des complexes dinucléaires. Pour cela, on introduit le concept d'orbitales magnétiques. On définit deux orbitales, notées respectivement a et b, chacune étant centrée principalement sur une orbitale d de l'un des ions cuivre et sur certaines orbitales du ligand comme le montre la Figure 8. Chaque orbitale contient un électron de spin  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . On note  $S_{ab}$  le recouvrement entre les deux orbitales. La valeur de ce recouvrement dépend de la géométrie du complexe et notamment des angles entre les atomes d'oxygène pontants et les deux ions cuivre.



**Figure 8 :** Orbitales magnétiques du complexe  $[L'_H Cu_2 O]$ , extrait du Supporting Information de l'article de Belle et al.<sup>5</sup>

45. Dans le complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$ , les angles entre les atomes d'oxygène pontants et les deux ions cuivre valent respectivement  $102^\circ$  et  $97^\circ$ . Donner le signe du recouvrement et prédire son évolution quand ces angles diminuent simultanément.

Les parties spatiales des fonctions d'onde décrivant les états de spin du complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$  s'écrivent respectivement :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab}^2)}} * (a(1)b(2) + b(1)a(2))$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab}^2)}} * (a(1)b(2) - b(1)a(2))$$

**46.** Attribuer, en justifiant la réponse, la fonction d'onde associée à l'état singulet et celle associée à l'état triplet. Justifier votre réponse.

On définit l'hamiltonien électronique en unité atomique  $H_e = h(1) + h(2) + 1/r_{12}$  où  $h(1)$  et  $h(2)$  sont les hamiltoniens mono-électroniques respectivement pour l'électron 1 et pour l'électron 2 et  $r_{12}$  la distance entre les deux électrons.

**47.** Citer les deux termes intervenant dans l'hamiltonien monoélectronique  $h(i)$ .

On note :  $E_a = \langle a(i) | h(i) | a(i) \rangle$ ,  $E_b = \langle b(i) | h(i) | b(i) \rangle$ ,  $E_{ab} = \langle a(i) | h(i) | b(i) \rangle$ ,

$$I = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(1)b(2) \right\rangle \text{ et } K = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b(1)a(2) \right\rangle$$

**48.** Exprimer l'énergie de l'état singulet et celle de l'état triplet en fonction des grandeurs précédentes.

**49.** Justifier que  $S_{ab}^2$  est négligeable devant 1. Montrer que dans ces conditions, on obtient :

$$J = E_{\text{singulet}} - E_{\text{triplet}} = 2K + 4E_{ab} \times S_{ab}$$

Dans le complexe  $[L'_H Cu_2 O]^+$ , les énergies des états singulet et triplet sont respectivement évaluées théoriquement à -5087,1318 et -5087,1307 hartrees.

**50.** En déduire une estimation de la valeur de  $J$  et la comparer à celle trouvée à la question 44.

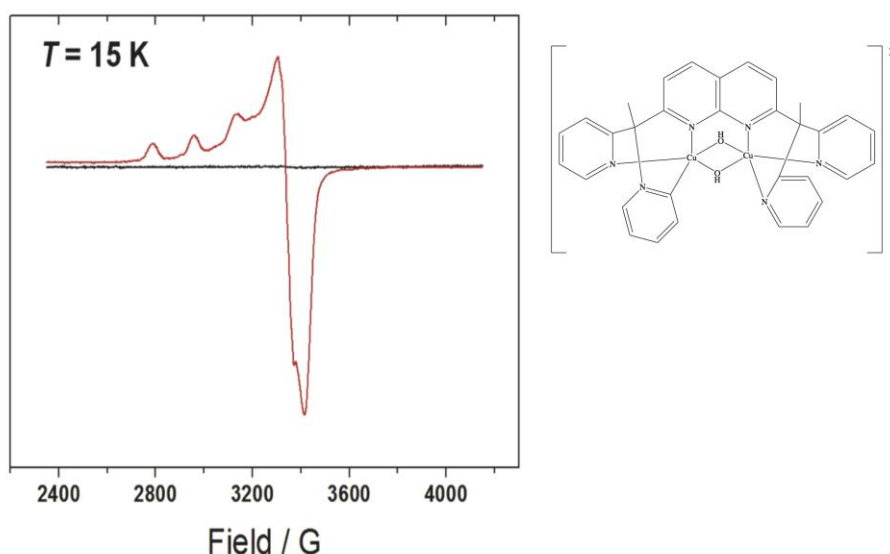
Les angles entre les atomes d'oxygène pontants et les deux ions cuivre dans le complexe  $[L'_{Me} Cu_2 O]^+$  valent respectivement  $98^\circ$  et  $96^\circ$  au lieu de  $102^\circ$  et  $97^\circ$  pour  $[L'_H Cu_2 O]^+$ . Le calcul donne pour  $J$  de  $[L'_{Me} Cu_2 O]^+$  une valeur égale à  $-140 \text{ cm}^{-1}$ .

**51.** Analyser ce résultat, sachant que  $K > 0$  et  $E_{ab} \leq 0$ .

Si la mononucléarité du site actif de la forme membranaire de la MMO est controversée, il est généralement admis que son mécanisme d'action fait intervenir un ion cuivre au degré d'oxydation +III. Dans les complexes  $[L'_H Cu_2 O]^+$  et  $[L'_{Me} Cu_2 O]^+$ , les deux ions cuivre sont au degré d'oxydation +II. Il est donc nécessaire d'oxyder un des ions pour envisager obtenir un bon catalyseur. Cependant l'oxydation s'effectue sur le ligand pontant les deux ions cuivre et non sur l'un des ions. Ce n'est pas le cas du complexe à valence mixte  $[L'' Cu_2 (OH)_2]^{3+}$  obtenu lors de l'oxydation du complexe  $[L'' Cu_2 (OH)_2]^{2+}$  synthétisé par Belle et al.<sup>6</sup> Dans le complexe à valence mixte  $[L'' Cu_2 (OH)_2]^{3+}$ , les deux ions cuivre sont respectivement au degré d'oxydation +II et +III. Le spectre RPE ainsi que la structure du complexe  $[L'' Cu_2 (OH)_2]^{3+}$  sont donnés à la Figure 9.

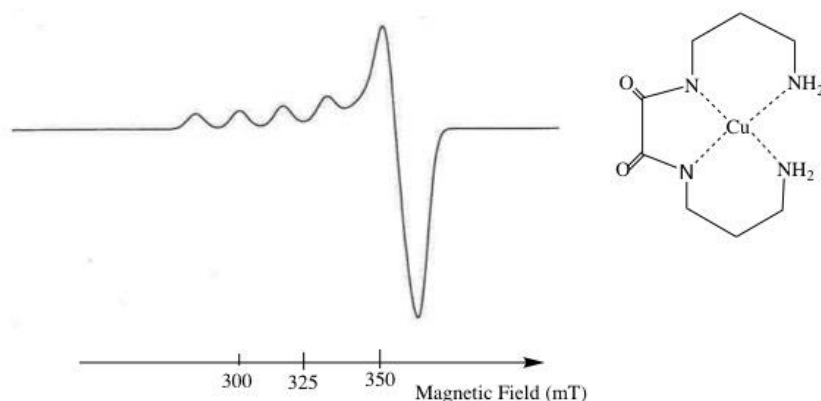
<sup>6</sup> Isaac, J. A.; Gennarini, F.; López, I.; Thibon-Pourret, A.; David, R.; Gellon, G.; Gennaro, B.; Philouze, C.; Meyer, F.; Demeshko, S.; Le Mest, Y.; Réglie, M.; Jamet, H.; Le Poul, N.; Belle, C., *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8263.

52. Dans le complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{2+}$ , les deux ions cuivre sont au degré d'oxydation +II et sont couplés antiferromagnétiquement. Indiquer si ce complexe donne un signal dans le spectre RPE. Justifier.



**Figure 9** : Spectre RPE et structure du complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$ , issu de l'article de Belle et al.<sup>6</sup>

Le spectre RPE du complexe à valence mixte  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$  est proche de celui d'un complexe mononucléaire de cuivre au degré d'oxydation +II. Pour analyser le spectre de la Figure 9, on s'intéresse d'abord au spectre RPE du complexe mononucléaire représenté à la Figure 10.



**Figure 10** : Spectre RPE d'un complexe mononucléaire de cuivre +II, tiré d'une simulation à l'aide du logiciel « Simultispin ».<sup>7</sup>

53. Le spin nucléaire  $I$  de l'isotope le plus abondant du Cuivre  $^{63}Cu$  étant  $3/2$ , placer sur un axe énergétique les niveaux d'énergie associés à l'électron résultant du couplage spin électronique-spin nucléaire.
54. Représenter l'allure du spectre RPE qu'on obtiendrait pour un système isotrope. Reporter sur ce schéma les grandeurs  $g_{iso}$  et  $A_{iso}$ .
55. Le complexe de la Figure 10 n'est pas isotrope mais présente une symétrie axiale. Justifier.

<sup>7</sup> F. Molton, *Magn. Res. Chem.*, **2020**, *58*, 718.

56. Interpréter l'allure du spectre de la Figure 10. Calculer la grandeur  $g_{//}$  pour  $\nu = 9.4456$  GHz. Et donner l'unité associée à  $g_{//}$ .

On considère maintenant le complexe à valence mixte  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$  dans lequel on examine si l'électron non apparié associé à l'ion cuivre au degré d'oxydation +II est localisé sur un seul des ions cuivre ou bien s'il est partiellement ou totalement délocalisé entre les deux ions cuivre.

57. Dans l'hypothèse où l'électron est complètement délocalisé sur les deux sites, il est couplé à deux spins nucléaires  $I = 3/2$ . Indiquer le nombre de raies qui devrait apparaître au niveau de la structure hyperfine visible sur  $g_{//}$ .
58. Déduire, du spectre de la Figure 9 réalisé à 15 K, le comportement de l'électron non apparié dans le complexe à valence mixte  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$ .
59. Décrire le spectre de la Figure 9 et le comparer à celui de la Figure 10. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'épaule visible sur la partie négative de la dérivée de l'absorption du spectre.
60. Dans la Figure 9, l'unité de champ magnétique est le gauss qui vaut  $10^{-4}$  tesla. Calculer la valeur de  $g_{//}$  pour le complexe à valence mixte  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$ . La mesure étant toujours effectuée à 9,4456 GHz, comparer cette valeur de  $g_{//}$  à celle du complexe de la Figure 10.

Les spectres RPE du complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$  à différentes températures sont fournis à la Figure 11. Le champ magnétique est exprimé en gauss (G).

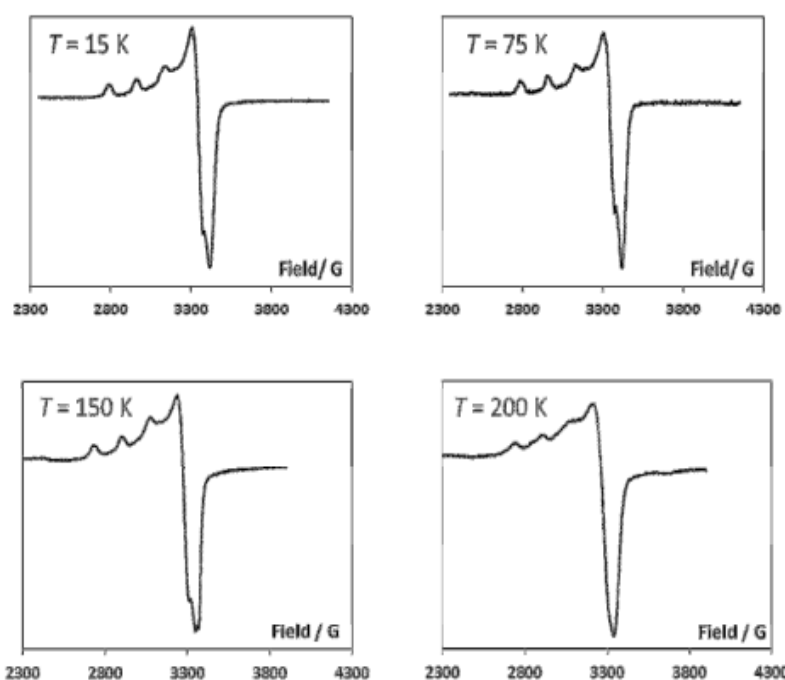


Figure 11 : Spectre RPE du complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$  à différentes températures, adapté de l'article de Belle and al.<sup>6</sup>

61. Expliquer l'évolution du spectre RPE du complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$  avec la température.

Les spectres de la Figure 11 suggère qu'il n'y a pas de transfert électronique entre les deux ions cuivre dans le complexe  $[L''Cu_2(OH)_2]^{3+}$ , même à 200 K.

62. Compte-tenu de la géométrie de ce complexe, ce résultat était-il prévisible ?

Pour rendre compte du transfert électronique dans ce complexe, on introduit deux modèles asymptotiques.

On considère d'abord que l'électron est localisé sur un des deux sites. On a alors deux systèmes possibles :  $\text{Cu}_A(+\text{II})\text{Cu}_B(+\text{III})$  (système A noté SA: électron sur l'ion A) et  $\text{Cu}_A(+\text{III})\text{Cu}_B(+\text{II})$  (système B noté SB: électron sur l'ion B). On définit  $Q_A$ ,  $Q_B$  les coordonnées nucléaires centrées sur chaque site et  $k=k_A=k_B$  les constantes de raideur du potentiel harmonique décrivant l'interaction de l'électron avec l'ion cuivre. L'énergie potentielle du système A peut alors s'écrire sous la forme :  $E_{SA} = 1/2kQ_B^2 + 1/2kQ_A^2 + nQ_A$  où  $nQ_A$  avec  $n < 0$  est un terme impliquant la géométrie du site contenant l'électron.

**63.** Exprimer par analogie l'énergie potentielle du système B. On considèrera pour les deux sites la même déformation.

On introduit le changement de variables :  $Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B)$ ,  $Q_+$  traduisant une élongation (ou compression) simultanée des deux sites,  $Q_-$  une élongation de l'un des sites en phase avec la compression de l'autre site.

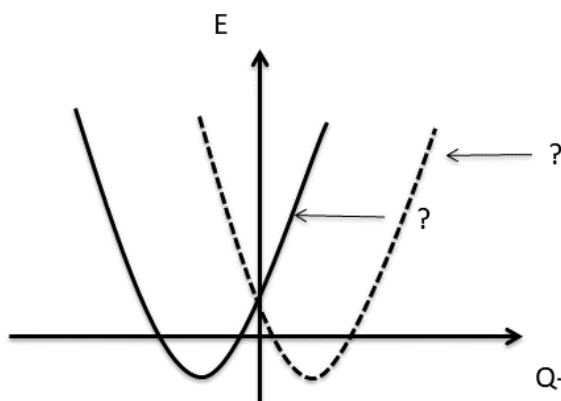
**64.** Indiquer quelle coordonnée,  $Q_+$  ou  $Q_-$ , rend compte du transfert électronique entre les deux sites.

Le changement de variable fournit finalement :

$$E_{SA} = \frac{1}{\sqrt{2}}nQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}nQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2$$

$$E_{SB} = \frac{1}{\sqrt{2}}nQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}nQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2$$

$E_{SA}$  et  $E_{SB}$  ayant la même contribution en  $Q_+$ , on peut s'en affranchir et se limiter à l'étude de  $E_{SA}$  et  $E_{SB}$  en fonction de  $Q_-$ , ce qui donne les courbes de la Figure 12.



**Figure 12 :** Courbes d'énergie potentielle associées aux deux états d'un composé à valence mixte à électron localisé dans le cadre du modèle PKS (Piepho, Krausz, Schatz).<sup>8</sup>

**65.** Attribuer, en justifiant, chaque courbe à son système, électron localisé sur l'ion A ou électron localisé sur l'ion B.

---

<sup>8</sup> S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996.

Dans le second modèle asymptotique, l'électron passe facilement d'un site à l'autre. Dans ce cas, les deux systèmes  $\text{Cu}_A(+\text{II})\text{Cu}_B(+\text{III})$  et  $\text{Cu}_A(+\text{III})\text{Cu}_B(+\text{II})$  correspondent à deux formes limites auxquelles on associe deux fonctions d'ondes notées respectivement  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  d'énergies respectives  $E_{SA}$  et  $E_{SB}$  et on définit le paramètre de couplage électronique  $V_{AB} = \langle \Psi_A | h | \Psi_B \rangle$ ,  $h$  étant l'hamiltonien monoélectronique associé à l'électron transféré.

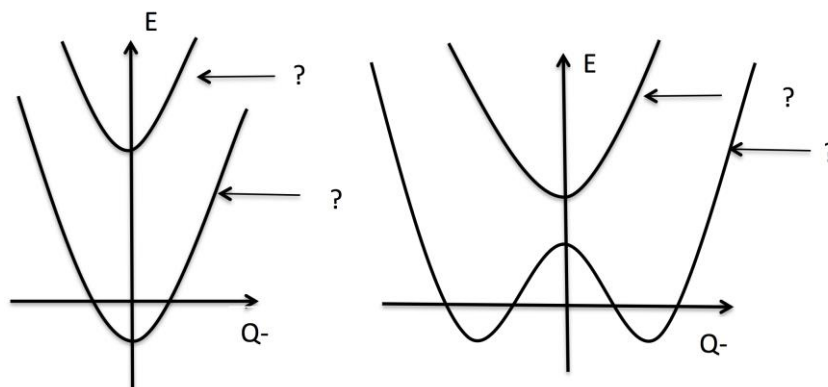
66. Ecrire la matrice de l'hamiltonien associé au transfert d'électron en fonction de  $E_{SA}$ ,  $E_{SB}$  et  $V_{AB}$ .

On effectue un nouveau changement de variable. On pose :

$$q = \sqrt{k}Q_- \text{ et } \lambda = \frac{n}{\sqrt{2k}}$$

67. En utilisant ce changement de variable, écrire la matrice de l'hamiltonien associé au transfert d'électron en considérant que seule la dépendance en  $Q_-$  affecte  $E_{SA}$  et  $E_{SB}$ .
68. Donner le déterminant séculaire associé et montrer que l'on obtient les deux solutions :  $E_{\pm} = \frac{1}{2}q^2 \pm \sqrt{\lambda^2 q^2 + V_{AB}^2}$ .
69. Montrer qu'on retrouve bien  $E_{SA}$  et  $E_{SB}$  pour  $V_{AB}=0$ .

On considère maintenant le cas où  $V_{AB}$  est non nul. Selon la force du couplage électronique, deux cas sont possibles menant aux graphes de la Figure 13.



**Figure 13 :** Courbes d'énergie potentielle associées aux états d'un composé à valence mixte pour différentes forces du couplage électronique dans le cadre du modèle PKS (Piepho, Krausz, Schatz).<sup>8</sup>

70. Trouver la condition sur le couplage électronique associée aux deux cas représentés à la Figure 13 et attribuer pour chaque courbe l'énergie associée.
71. Citer le cas où le transfert d'électron peut se faire à la fois par voie optique et par voie thermique. Donner dans ce cas les expressions des énergies associées à chaque transfert d'électron en fonction de  $V_{AB}$  et  $\lambda^2$ .
72. Pour le complexe  $[\text{L}^n\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{3+}$ , la mesure par spectroscopie IR de la bande d'intervalle est détectée dans le proche infra-rouge à 1344 nm. En déduire la valeur du carré de  $\lambda$  en  $\text{cm}^{-1}$ .
73. Les calculs théoriques donnent un couplage électronique de  $360 \text{ cm}^{-1}$ . Indiquer parmi les deux cas possibles représentés à la Figure 13 celui qui correspond à ce couplage électronique. Estimer la température à laquelle le transfert électronique peut avoir lieu par voie thermique.
74. Conclure si le résultat précédent est en accord avec les spectres RPE de la Figure 11.

## Partie IV : Spectroscopie Mössbauer et espèces actives dans le cycle catalytique de la forme soluble de la MMO

Une autre spectroscopie, très utilisée pour caractériser les espèces à haut degré d'oxydation impliquées dans le cycle catalytique des enzymes, est la spectroscopie Mossbauer. Son principe est décrit en annexe.

Elle a notamment été utilisée pour étudier la forme soluble de la méthane monooxygénase (notée par la suite sMMO) dont le site actif contient deux ions fer. L'étude du mécanisme de son action catalytique a permis de caractériser différentes espèces intermédiaires dont une forme réduite notée sMMOHred et deux autres formes notées respectivement sMMOHp et sMMOHq. sMMOHp est formée suite à l'oxydation par le dioxygène d'une solution de sMMOHred. De plus si on fait barboter de l'argon dans la solution, sMMOHred n'est pas régénérée et sMMOHp se transforme en sMMOHq.

75. Indiquer si l'oxydation de sMMOHred est réversible ou non. Justifier votre réponse.
76. Par analogie avec l'hème de l'hémoglobine qui fixe de manière réversible le dioxygène, déduire de(s) structure(s) proposée(s) à la Figure 14 celle(s) qui peut(vent) être éliminée(s) pour sMMOHp et sMMOHq.

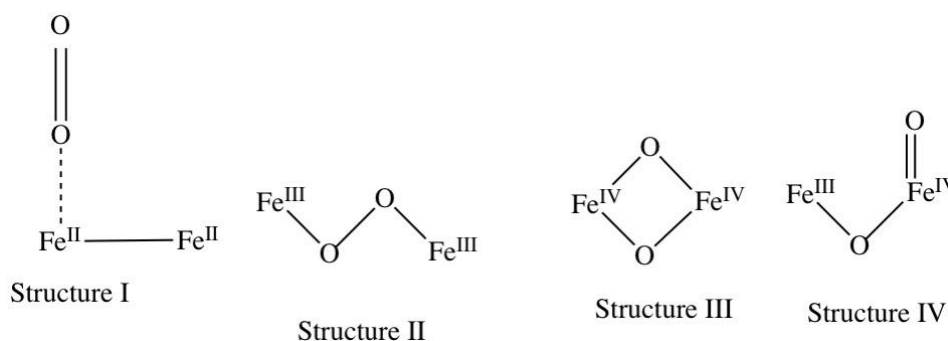
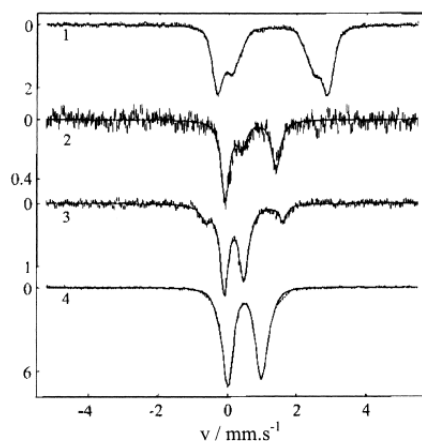


Figure 14 : Structures envisageables pour les sites actifs de sMMOHp et sMMOHq.

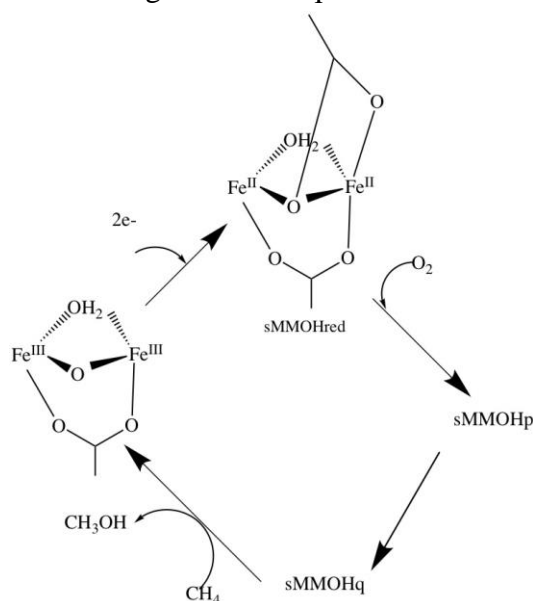
77. La source radioactive en Spectroscopie Mössbauer utilisée pour étudier l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  est l'isotope  $^{57}\text{Co}$ . Ecrire l'équation de la réaction de désintégration du cobalt 57 et donner le nom de la particule émise.
78. L'énergie émise par la source en Spectroscopie Mössbauer est modulée par effet Doppler. Sachant que dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , le rayonnement de la source a une énergie  $E_0$  d'environ 0,1 eV, donner l'ordre de grandeur de la vitesse  $v$  de la source pour un déplacement en énergie  $\Delta E = E - E_0$  d'environ  $10^{-12}$  eV. Et indiquer s'il est en cohérence avec les ordres de grandeurs des paramètres  $\delta_1$  et  $\Delta E_Q$  donnés sur les spectres A, B et C de la Figure S5 en annexe.
79. La Figure 15 fournit quatre spectres Mössbauer correspondants aux formes oxydées et réduites de sMMOH ainsi qu'aux deux formes sMMOHp et sMMOHq. Sachant que  $\delta_1 = 0.66 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta E_Q = 1.55 \text{ mm.s}^{-1}$  pour sMMOHp et  $\delta_1 = 0.17 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm.s}^{-1}$  pour sMMOHq, attribuer aux deux formes leurs spectres respectifs.



**Figure 15 :** Spectres des 4 formes de sMMOH dont sMMOHp et sMMOHq.<sup>9</sup>

- 80.** On considère un complexe contenant deux ions fer de même déplacement isomérique  $\delta_i(\text{Fe}_1) = \delta_i(\text{Fe}_2)$  mais d'environnements chimiques très différents. Donner l'allure du spectre Mössbauer obtenu, en indiquant sur le graphe les déplacements isomériques de chaque ion de fer ainsi que les deux éclatements quadripolaires. On supposera  $\Delta E_Q(\text{Fe}_1) \ll \Delta E_Q(\text{Fe}_2)$ .
- 81.** Sachant que plus le déplacement isomérique est faible, plus le degré d'oxydation de l'échantillon est grand, exploiter les spectres de sMMOHp et sMMOHq pour attribuer à chaque forme sa structure.

Le cycle catalytique proposé pour modéliser l'oxydation du méthane en méthanol par la forme soluble de MMO est représenté sur la Figure 16. L'espèce active est l'intermédiaire sMMOHq.



**Figure 16 :** Cycle catalytique pour l'oxydation du méthane en méthanol par la forme soluble de MMO.<sup>10</sup>

- 82.** Proposer un mécanisme pour le passage de sMMOHp à sMMOHq.
- 83.** Proposer un mécanisme pour l'hydroxylation du méthane par sMMOHq impliquant la formation du radical  $\cdot\text{CH}_3$  et d'une structure à valence mixte pour sMMOHq.

<sup>9</sup> K. E Liu, A. M. Valentine, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10174.

<sup>10</sup> Adapté de : [https://en.wikipedia.org/wiki/Methane\\_monooxygenase](https://en.wikipedia.org/wiki/Methane_monooxygenase)



## ANNEXES

### Données :

#### Constantes physiques

Constante de Planck  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Charge électronique  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante d'Avogadro  $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

Magnéton de Bohr  $\beta = 9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 hartree =  $219474 \text{ cm}^{-1}$

1 gauss =  $10^{-4}$  tesla

#### Potentiels standard d'oxydo-réduction (V/ESH) à 25°C

$E^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{N}_2(\text{g}))=1,2$  ;  $E^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq}))=0,8$  ;  $E^0(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_4(\text{g}))=0,2$ ;  $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc})=0,4$

#### Constantes diélectriques à 25°C :

Eau : 78,5 ; Tetrahydrofuranne : 7,58

#### Grandeurs thermodynamiques :

Enthalpie standard de combustion du méthane :  $\Delta_f H_c^0 = -949,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

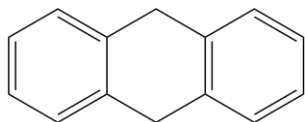
Chaleur latente de sublimation du carbone graphite  $L_s^0 = 652,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation de  $\text{CO}_2(\text{g})$  :  $\Delta_f H_{\text{CO}_2\text{g}}^0 = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

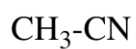
Enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}\text{l}}^0 = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie de dissociation de la liaison H-H :  $D_{\text{H-H}}^0 = 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

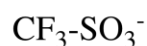
#### Formules chimiques :



dihydroanthracène



acétonitrile



triflate

# Tableau Périodique :

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kfz-split.hr/periodic/f/>

GROUPE		PÉRIODE																							
1	1A	2	10A	NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'UPAC (1985)										NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)				18	VIIIA						
1	H	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
1	1.0079	4	9.0122	NOMBRE ATOMIQUE										5	6	7	8	9	10	2					
1	HYDROGÈNE	4	LITHIUM	SYMBOLE										5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	20.180
2	Li	Be	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	BORE	14	CARBONE	15	AZOTE	16	OXYGÈNE	17	FLUOR	18	39.948	
2	6.941	9.0122	MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)										13	10.811	14	12.011	15	14.007	16	15.999	17	18.998	18	4.0026	
3	Na	Mg	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	ALUMINIUM	14	SILICIUM	15	PHOSPHORE	16	SOUFRE	17	CHLORE	18	ARGON	
3	11	22.990	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
3	Na	Mg	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
3	SODIUM	MAGNÉSIMUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	ALUMINIUM	14	SILICIUM	15	PHOSPHORE	16	SOUFRE	17	CHLORE	18	ARGON	
3	19	39.098	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
4	K	Ca	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
4	POTASSIUM	CALCIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
4	37	85.468	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
4	K	Ca	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
4	POTASSIUM	CALCIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
4	37	85.468	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
5	Rb	Sr	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
5	RUBIDIUM	STRONTIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
5	85	132.91	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
5	Rb	Sr	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
5	RUBIDIUM	STRONTIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
5	85	132.91	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
6	Cs	Ba	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
6	CÉSIMUM	BARIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
6	132	137.33	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
6	Cs	Ba	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
6	CÉSIMUM	BARIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
6	132	137.33	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
7	Fr	Ra	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
7	FRANCIUM	RADIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
7	87	(223)	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	
7	Fr	Ra	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
7	FRANCIUM	RADIUM	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
7	87	(223)	NOM DE L'ÉLÉMENT										13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948	

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)  
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Dhia

Copyright © 1986-2002 Eng. Lem@kfz-split.hr

## Principe de la spectroscopie RPE :

Cette spectroscopie est utilisée pour caractériser les molécules paramagnétiques. Son principe repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. L'électron possède un spin électronique noté  $S=1/2$  qui lui confère une propriété magnétique appelée « moment magnétique ». Lorsqu'un champ magnétique externe de module  $B$  est appliqué, la levée de dégénérescence permet à l'électron non apparié d'une molécule de s'orienter dans une direction parallèle ou antiparallèle à la direction du champ magnétique, créant ainsi deux niveaux d'énergie distincts :

$$E_{Ms} = M_S g \beta B$$

avec  $M_S$  valant  $+1/2$  ou  $-1/2$  pour l'électron,  $\beta$  étant le magnéton de Bohr.

Deux éléments de caractérisation résultent de cet éclatement, d'une part son moment magnétique molaire  $M$  et d'autre part le facteur  $g$ , caractéristique de la molécule ou de l'ion magnétique.

**Moment magnétique molaire  $M$  et susceptibilité magnétique molaire  $\chi$**  : Considérant que les niveaux d'énergies sont peuplés selon la loi statistique de Boltzman, le moment magnétique molaire  $M$  du système magnétique s'écrit :

$$M = \frac{N_a \sum \mu_i P(E_i)}{\sum P(E_i)} = \frac{N_a \sum \mu_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

où  $\mu_i = -\frac{\partial E_i}{\partial B}$  est le moment magnétique associé au niveau d'énergie  $i$ . On en déduit

$$M = \frac{N_a \left( -\frac{1}{2} g \beta e^{\frac{1g\beta B}{2k_B T}} + \frac{1}{2} g \beta e^{\frac{-1g\beta B}{2k_B T}} \right)}{e^{\frac{1g\beta B}{2k_B T}} + e^{\frac{-1g\beta B}{2k_B T}}}$$

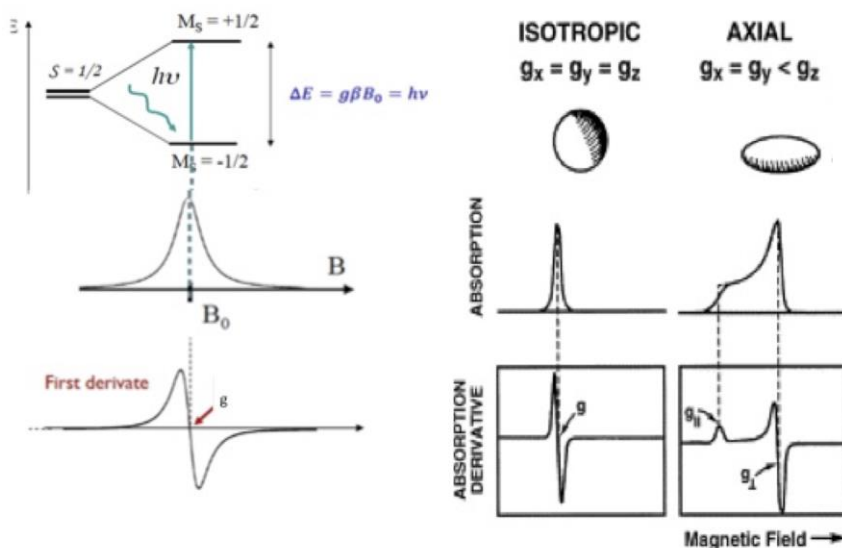
et si la condition  $\frac{g\beta B}{2k_B T} \ll 1$  est vérifiée

$$M = \frac{N_a g^2 \beta^2 B}{4k_B T} = \chi B.$$

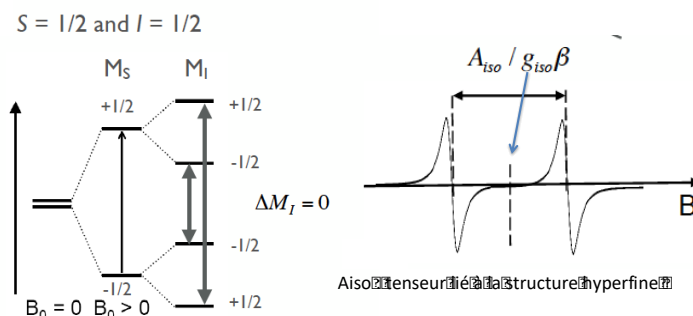
**Facteur  $g$**  : Quand on applique un champ magnétique proportionnel à la fréquence micro-onde  $\nu$  d'énergie égale à la différence des énergies des deux états de spin ( $\Delta E$ ), un phénomène de résonance intervient et une transition électronique se manifeste. Un spectre peut être obtenu en effectuant un balayage en champ magnétique à fréquence fixe. On trace ensuite l'absorption de l'onde et de sa dérivée en fonction du champs magnétique (Figure S1). La courbe d'absorption au champ de résonance  $B_0$  a une forme Lorentzienne avec une dérivée positive pour  $B \leq B_0$  et négative pour  $B \geq B_0$ . La position de  $B_0$  donne la valeur de  $g$ . En solution, le système est isotrope et une valeur unique de  $g$  est extraite selon les 3 axes. A l'état solide, cette isotropie est le plus souvent perdue et différentes valeurs de  $g$  peuvent être mesurées. Le cas d'une symétrie axiale est illustré à la Figure S1 avec le dédoublement des niveaux d'énergie associés à l'électron non apparié. Dans ce cas, on note  $g_{\perp}$  la valeur de  $g$  perpendiculaire à la direction du champ magnétique avec  $g_{\perp} = g_x = g_y$  et  $g_{\parallel} = g_z$  celle parallèle au champ (Figure S1).

De plus, dans le cas où le noyau a un spin nucléaire non nul noté  $I$ , les spins de l'électron et du noyau se couplent, ce qui détermine une nouvelle dégénérescence des niveaux,  $M_I$  variant de  $-I$  à  $+I$  par pas de 1. Ainsi pour  $I = 1/2$ , on obtient un nouveau dédoublement de raies lié à la structure hyperfine (Figure S2). De façon plus générale, le couplage de l'électron non apparié avec  $n$  noyaux équivalents de spin nucléaire  $I$  fournit un spectre à  $(2nI+1)$  raies.

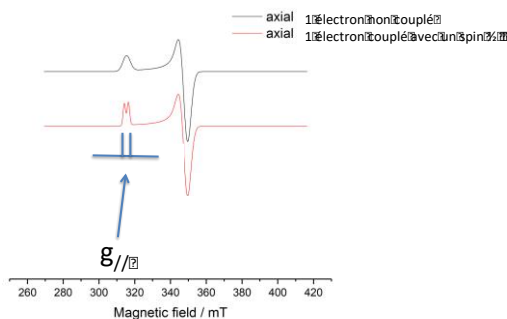
En symétrie axiale, il se peut que la structure hyperfine ne se manifeste que sur certaines valeurs de  $g$  et notamment sur sa plus grande valeur,  $g_{\parallel}$ . Les spectres ci-dessous illustrent le cas d'une symétrie axiale d'un électron non apparié non couplé puis couplé avec un seul noyau de spin nucléaire  $I = 1/2$  avec une structure hyperfine résolue uniquement sur  $g_{\parallel}$  (Figure S3).



**Figure S1 :** Transition électronique et facteur  $g$  pour un électron de spin  $S=1/2$  soumis à un champ magnétique de module  $B$ .<sup>1</sup>



**Figure S2 :** Transitions électroniques et facteur  $g$  pour un électron de spin  $S=1/2$  couplé avec un spin nucléaire  $I=1/2$  dans le cas isotrope ( $g_{iso}$ ).<sup>1</sup>



**Figure S3 :** Structure hyperfine résolue sur la valeur de  $g_{\parallel}$  dans le cas d'un système à symétrie axiale tracé à l'aide du logiciel « Simultispin ».

<sup>1</sup> Patrick Bertrand "La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique" EDP Sciences, collection Grenoble Sciences, Novembre 2010.

## Principe de la spectroscopie Mössbauer :

Cette spectroscopie est basée sur l'absorption de rayons gamma par certains atomes comme le  $^{57}\text{Fe}$  dans un solide. Par la mesure des transitions entre les niveaux d'énergie de ces noyaux, elle permet de remonter à différentes informations sur l'environnement local de l'atome. Elle a valu en 1961 le prix Nobel de chimie à Rudolph Ludwig Mössbauer et repose sur le principe suivant :

L'échantillon solide est exposé à un faisceau de rayons gamma, et un détecteur mesure l'intensité transmise à travers l'échantillon (Figure S4). La source radioactive de rayonnement gamma utilisée pour étudier un isotope donné est constituée d'un élément radioactif parent qui se désintègre en produisant cet isotope. Par exemple, pour le  $^{57}\text{Fe}$ , on utilise une source  $^{57}\text{Co}$ , qui produit par capture électronique un noyau  $^{57}\text{Fe}$  dans un état excité, lequel produit un photon gamma à la bonne énergie en retombant à son état fondamental. De plus cette source est mise en mouvement ce qui permet d'en moduler l'énergie émise selon la loi :  $E = E_0(1+v/c)$ , ( $v$  vitesse de la source,  $c$  célérité de la lumière dans le vide).

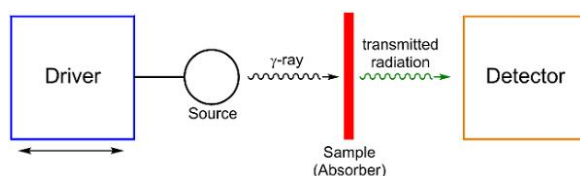


Figure S4 : Schéma d'un montage de spectrométrie Mössbauer.

Deux paramètres sont utilisés pour caractériser l'échantillon étudié et sont illustrés à la figure S5.

- Le déplacement isomérique  $\delta_i$  ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) qui reflète la différence de degré d'oxydation entre les ions  $^{57}\text{Fe}$  de la source et de l'échantillon à analyser.
- L'éclatement quadripolaire  $\Delta E_Q$  ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) qui reflète la différence d'environnement entre les ions  $^{57}\text{Fe}$  de la source et de l'échantillon à analyser.

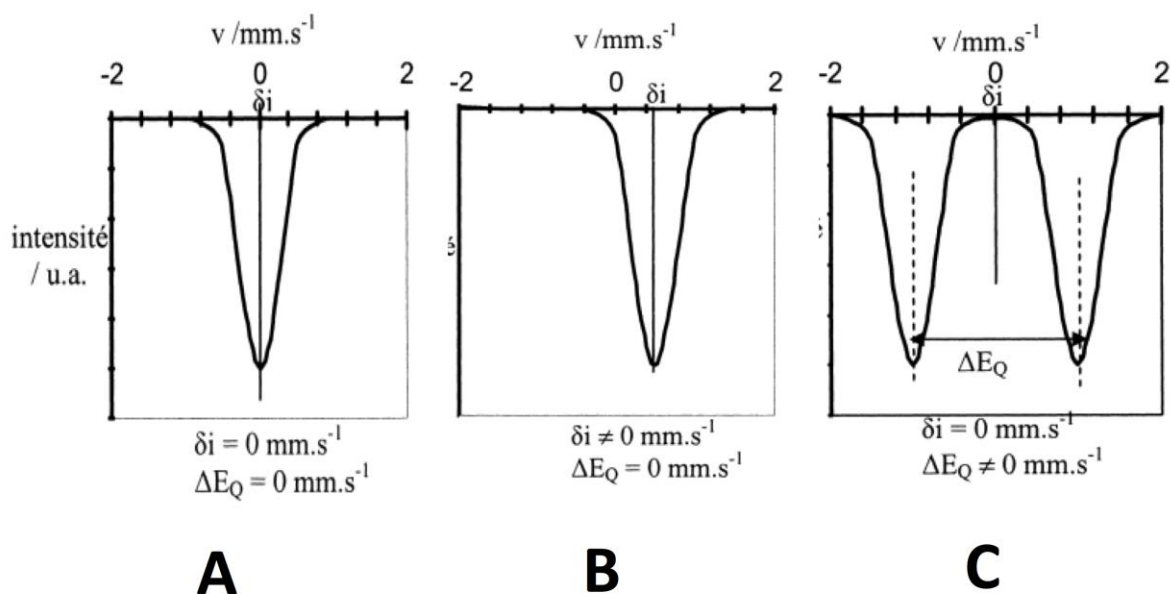


Figure S5 : (A) : Spectre d'un échantillon constitué d'ions fer de même degré d'oxydation et environnement chimique que la source. (B) : Spectre d'un échantillon constitué d'ions fer de degré d'oxydation différent mais de même environnement chimique que la source. (C) : Spectre d'un échantillon constitué d'ions fer de même degré d'oxydation mais d'environnement chimique différent que la source.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Adapté de : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_Mössbauer](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Mössbauer).