



La chimie du bloc-d

Mark J. Winter

Traduction : Jacques Covès

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences

“d-Block Chemistry” was originally published in English in 2015. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.
© Mark J. Winter 2015

Imprimé en France

ISBN : 978-2-7598-2093-1

Tous droits de traduction, d’adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n’autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l’article 41, d’une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l’usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d’autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d’exemple et d’illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l’auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l’article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2017

Tableau périodique des éléments

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
 métaux alcalins alcalino-terrestres rares (Sc, Y, et La-Lu) terres rares halogènes gaz nobles
 pnictogènes chalcogènes

1	Hydrogène H [1,007, 1,008]	2	Béryllium Be 4 [9,012]	3	Lithium Li [6,938, 6,997]	4	Béryllium Be 4 [9,012]	5	Bore B [10,80, 10,82]	6	Carbone C [12,00, 12,02]	7	Azote N [14,00, 14,01]	8	Oxygène O [15,99, 16,00]	9	Fluor F [19,00]	10	Hélium He 2 [4,003]																
11	Sodium Na [22,99]	12	Magnésium Mg [24,30, 24,31]	13	Aluminium Al [26,98]	14	Silicium Si [28,08, 28,09]	15	Phosphore P [30,97]	16	Soufre S [32,05, 32,06]	17	Chlore Cl [35,44, 35,46]	18	Argon Ar [39,95]																				
19	Potassium K [39,10]	20	Calcium Ca [40,08]	21	Scandium Sc [44,96]	22	Titane Ti [47,87]	23	Vanadium V [50,94]	24	Chrome Cr [52,00]	25	Manganèse Mn [54,94]	26	Fer Fe [55,85]	27	Cobalt Co [58,93]	28	Nickel Ni [58,69]	29	Cuivre Cu [63,55]	30	Zinc Zn [65,38(2)]	31	Gallium Ga [69,72]	32	Germanium Ge [72,63]	33	Arsenic As [74,92]	34	Sélénium Se [78,97]	35	Brome Br [79,90, 79,91]	36	Krypton Kr [83,80]
37	Rubidium Rb [85,47]	38	Strontium Sr [87,62]	39	Yttrium Y [88,91]	40	Zirconium Zr [91,22]	41	Niobium Nb [92,91]	42	Molibdène Mo [95,95(1)]	43	Téchnetium Tc [97,91]	44	Ruthénium Ru [101,1]	45	Rhodium Rh [102,9]	46	Palladium Pd [106,4]	47	Argent Ag [107,9]	48	Cadmium Cd [112,4]	49	Indium In [114,8]	50	Étain Sn [118,7]	51	Antimoine Sb [121,8]	52	Tellure Te [127,6]	53	Iode I [126,9]	54	Xénon Xe [131,3]
55	Césium Cs [132,9]	56	Baryum Ba [137,3]	57	Lanthane La [138,9]	58	Cérium Ce [140,1]	59	Praseodyme Pr [140,9]	60	Neodyme Nd [144,2]	61	Prométhium Pm [144,9]	62	Samarium Sm [150,4]	63	Europium Eu [152,0]	64	Gadolinium Gd [157,3]	65	Terbium Tb [158,9]	66	Dysprosium Dy [162,5]	67	Holmium Ho [164,9]	68	Erbium Er [167,3]	69	Thulium Tm [168,9]	70	Ytterbium Yb [173,1]				
87	Françium Fr [223,0]	88	Radium Ra [226,0]	89	Actinium Ac [227,0]	90	Thorium Th [232,0]	91	Protactinium Pa [231,0]	92	Uranium U [238,0]	93	Néptunium Np [241,1]	94	Plutonium Pu [244,1]	95	Américium Am [243,1]	96	Curium Cm [247,1]	97	Berkélium Bk [247,1]	98	Californium Cf [251,1]	99	Einsteinium Es [252,1]	100	Fermium Fm [257,1]	101	Mendélévium Md [258,1]	102	Nobelium No [259,1]				
89	Radium Ra [226,0]	90	Radium Ra [226,0]	91	Protactinium Pa [231,0]	92	Uranium U [238,0]	93	Néptunium Np [241,1]	94	Plutonium Pu [244,1]	95	Américium Am [243,1]	96	Curium Cm [247,1]	97	Berkélium Bk [247,1]	98	Californium Cf [251,1]	99	Einsteinium Es [252,1]	100	Fermium Fm [257,1]	101	Mendélévium Md [258,1]	102	Nobelium No [259,1]								
119	Francium Fr [223,0]	120	Radium Ra [226,0]	121	Actinium Ac [227,0]	122	Thorium Th [232,0]	123	Protactinium Pa [231,0]	124	Uranium U [238,0]	125	Néptunium Np [241,1]	126	Plutonium Pu [244,1]	127	Américium Am [243,1]	128	Curium Cm [247,1]	129	Berkélium Bk [247,1]	130	Californium Cf [251,1]	131	Einsteinium Es [252,1]	132	Fermium Fm [257,1]	133	Mendélévium Md [258,1]	134	Nobelium No [259,1]				

← nom de l'élément
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique standard

lanthanides 15 éléments La-Lu	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500
----------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Ce tableau périodique provient de WeElements (webelements.com) et utilise les valeurs de 2013 venant de la *Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights* (www.ciaaw.org). La masse atomique standard de douze éléments avec deux isotopes stables ou plus varie dans les échantillons terrestres naturels. Pour ces éléments, des intervalles sont donnés (a, b]. Cela indique le jeu de valeurs de masse atomique, A(E), de l'élément E dans des conditions normales pour lesquelles a ≤ A(E) ≤ b. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre crochets, par exemple [209,0], indique la masse atomique de l'isotope de l'élément concerné, dont la durée de vie est la plus longue.

Avant-propos de la 2^e édition anglaise

Ce livre présente de manière claire et concise quelques concepts de la chimie des éléments du bloc-*d* (un des aspects les plus originaux de la chimie inorganique). Le contenu peut constituer la base d'un cours universitaire d'introduction à la chimie des métaux du bloc-*d*. De nombreux étudiants trouvent que les différents types structuraux adoptés par les complexes métalliques du bloc-*d* sont quelque peu déroutants. Nous espérons que le lecteur en viendra à apprécier qu'il y a un certain ordre dans le chaos apparent. L'ensemble est conçu pour l'étudiant plutôt que pour l'enseignant. Ce texte devrait pouvoir prendre une place aux côtés de manuels plus complets.

Cette édition contient des corrections par rapport à la première édition (anglaise). On y trouvera de nouvelles sections sur la classification des liaisons covalentes pour les complexes du bloc-*d* et une nomenclature de base pour ces mêmes complexes.

Je suis heureux de remercier le Cambridge Crystallographic Data Centre pour son aide dans la réalisation de nombreuses images de géométrie moléculaire. Le Cambridge Crystallographic Data Centre est défini dans : F.H. Allen, J.E. Davies, J.J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrae, E.M. Mitchell, G.F. Mitchell, J.M. Smith, D.G. Watson, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1991, **31**, 187.

Plusieurs personnes ont émis des critiques constructives pendant la préparation de cette nouvelle édition, en particulier Peter Portius, et je leur en suis grandement reconnaissant. Toutes les erreurs restantes ou idées fausses sont, bien-sûr, de ma responsabilité.

Sheffield
Mars 2015

Mark J. Winter

Avant-propos de la traduction française

Dans cette traduction, la formulation *en* (en italique) est utilisée tout au long de cet ouvrage comme abréviation pour le ligand éthylènediamine (ou 1,2-diaminométhane). Cela ne relève que du souci d'éviter la confusion avec l'adverbe et la préposition : en, largement utilisés en français. Il ne s'agit en aucun cas d'un formalisme d'écriture chimique.

Cette traduction a bénéficié de la relecture attentive et des corrections avisées d'Isabelle Michaud-Soret, Directrice de Recherche au CNRS, responsable de l'équipe Biomet du Laboratoire de Chimie et Biochimie des Métaux. Je l'en remercie et, comme l'indique l'auteur, d'éventuelles erreurs non relevées seraient à mettre à mon unique débit.

Jacques Covès
Grenoble, mars 2017

Sommaire

1. Introduction	1
1.1. Le bloc- <i>d</i> et les éléments de transition	1
1.2. Distribution des métaux du bloc- <i>d</i>	2
1.3. Les métaux du bloc- <i>d</i> dans la nature	3
1.4. Pierres précieuses	5
1.5. Quelques observations expérimentales	6
1.6. Résumé	7
1.7. Exercices	7
1.8. Pour aller plus loin	8
2. Complexes	9
2.1. Introduction	9
2.2. Un modèle simple de liaison : le modèle de Lewis	11
2.3. Ligands	14
2.4. Complexes de sphère interne/externe	16
2.5. Ligands polydentés	16
2.6. Constantes de stabilité	22
2.7. Effet chélate	23
2.8. Le concept d'acides et bases, durs et mous	25
2.9. Résumé	27
2.10. Exercices	27
3. Forme et isomérisme	29
3.1. Introduction	29
3.2. Nombre de coordination 1	30
3.3. Nombre de coordination 2	31
3.4. Nombre de coordination 3	31
3.5. Nombre de coordination 4	32
3.6. Nombre de coordination 5	33
3.7. Nombre de coordination 6	34
3.8. Nombres de coordination plus élevés	35
3.9. Isomérisme	36
3.10. Isomérisme constitutionnel	37
3.11. Stéréoisomérisme	39
3.12. Résumé	42
3.13. Exercices	42

4. Classification des métaux et comptage d'électrons	43
4.1. Introduction	43
4.2. Configurations électroniques de valence des métaux neutres	44
4.3. Nombre d'oxydation et configuration électronique	45
4.4. Comparaison entre métaux du bloc- <i>d</i> et métaux du bloc- <i>f</i>	46
4.5. Calcul du nombre d'oxydation	48
4.6. Classification des liaisons covalentes (méthode CBC)	49
4.7. Comptage d'électrons	52
4.8. Comptage d'électrons en partant du nombre d'oxydation	52
4.9. Comptage d'électrons à partir de la méthode CBC	54
4.10. Au-delà de la méthode CBC : classe neutre équivalente	56
4.11. Résumé	57
4.12. Exercices	57
4.13. Référence	58
5. Un modèle ionique des complexes métalliques	59
5.1. Introduction	59
5.2. La théorie du champ cristallin	59
5.3. L'effet de deux électrons d'axe <i>z</i> sur les orbitales <i>p</i>	60
5.4. Description du champ cristallin des complexes octaédriques	61
5.5. Éclatement du champ cristallin pour les complexes cubiques ML_8 et tétraédriques ML_4	64
5.6. Éclatement du champ cristallin pour les complexes plan-carré ML_4	66
5.7. Les configurations d^n des complexes octaédriques	68
5.8. Complexes tétraédriques	72
5.9. Limitations de la théorie du champ cristallin	73
5.10. Résumé	74
5.11. Exercices	74
6. Modèles covalents des complexes métalliques	75
6.1. Introduction	75
6.2. Un modèle de liaison de valence : six coordinations octaédriques	75
6.3. L'approche par orbitale moléculaire pour les ligands liés par liaison σ	77
6.4. Autres géométries	80

6.5. Ligands donneurs π	81
6.6. Ligands accepteurs π	83
6.7. Autres ligands accepteurs π	85
6.8. Complexes de nitrosyles	87
6.9. Complexes de phosphine et de phosphite	88
6.10. Complexes d'alcènes	91
6.11. La règle des 18 électrons	93
6.12. L'effet des interactions π sur le compte des électrons de valence	94
6.13. Liaison métal-métal	96
6.14. Résumé	99
6.15. Exercices	99
7. Conséquences de l'éclatement de l'orbitale d	101
7.1. Introduction	101
7.2. Spectroscopie et mesure de Δ_{oct}	101
7.3. Règles de sélection pour les complexes de métaux du bloc- d	102
7.4. La faible intensité des bandes $d-d$ dans $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	104
7.5. Spectre de transfert de charge	104
7.6. Magnétisme	105
7.7. Facteurs affectants la grandeur de Δ_{oct}	107
7.8. Complexes distordus : l'effet Jahn-Teller	109
7.9. Conséquences périodiques des énergies de stabilisation du champ cristallin	113
7.10. Résumé	116
7.11. Exercices	117
8. Formules et nomenclature	119
8.1. Introduction	119
8.2. Représentation des formules d'un complexe métallique	119
8.3. Exemples de symboles de ligands	120
8.4. Nomenclature pour les complexes métalliques	120
8.5. Résumé	126
8.6. Exercices	126
8.7. Référence	126
Lectures utiles	127
Glossaire	129



Introduction

1.1. Le bloc-*d* et les éléments de transition

Les éléments du bloc-*d* sont les 40 éléments contenus dans les quatre lignes des dix colonnes (3-12) du tableau périodique. Comme tous les éléments du bloc-*d* sont métalliques, l'appellation *métaux* du bloc-*d* est un synonyme. L'ensemble des éléments du bloc-*d* est souvent identifié comme les *métaux de transition*, mais parfois les éléments du groupe 12 (zinc, cadmium, mercure) sont exclus des métaux de transition car les éléments de transition sont définis comme ceux qui forment des composés dont les couches *d* ou *f* sont partiellement remplies. Certaines propriétés des éléments du groupe 12 rendent nécessaire d'inclure les éléments zinc, cadmium et mercure car ils trouvent logiquement leur place dans les discussions sur la chimie des métaux de transition.

Le terme *élément de transition* ou *métal de transition* semble provenir des premières études de périodicité telles que le tableau périodique des éléments de Mendeleïev (tableau 1.1). Son tableau horizontal des éléments (1871) était une tentative de classer les éléments ensemble de telle sorte que leur chimie puisse être expliquée et prévue. Dans ce tableau, il y a huit groupes nommés I-VIII, chacun subdivisé en sous-groupes A et B. Mendeleïev reconnaissait que certaines propriétés des éléments du groupe VIII étaient reliées à celles de quelques éléments du groupe VII et à celles du début de la rangée suivante dans le groupe I. Ainsi ces éléments pouvaient être décrits comme possédant des propriétés de *transition* d'une rangée du tableau à une autre.

Les éléments de la quatrième ligne du bloc-*d* (éléments 103-112) sont des produits synthétiques et sont radioactifs. Comparativement, leur chimie est encore mal exploitée. Deux sous-groupes d'éléments dans le bloc-*d* sont identifiés de manière informelle (*i.e.* en termes non reconnus par l'UICPA) comme les métaux de frappe de monnaie (cuivre, argent, or) et comme les métaux du groupe du platine (ruthénium, osmium, rhodium, iridium, palladium, platine).

Cet ouvrage ne s'intéresse pas en détail aux éléments du bloc-*f* mais en considère certains aspects quand cela est utile à des comparaisons avec les métaux du groupe *d*.

La chimie des composés métalliques du bloc-*d* est importante dans différents domaines tels que la chimie analytique, la chimie inorganique, la catalyse ou l'extraction des métaux. L'importance des éléments des blocs-*d* et -*f* ne doit pas être sous-évaluée.

Éléments du bloc-*d* les 40 éléments contenus dans les quatre rangées des 10 colonnes (3-12) du tableau périodique.

Éléments de transition un métal dont les atomes ont une sous-couche *d* incomplète, ou qui forment des cations avec une sous-couche *d* incomplète.

Dmitri Mendeleïev : 1834-1907. L'histoire crédite Mendeleïev du développement du tableau périodique mais celui-ci a eu beaucoup d'autres contributeurs cruciaux, par exemple John Dalton, Leopold Gmelin, Johann Döbereiner, Alexandre de Chancourtois, John Newlands, William Odling, Gustavus Hinrichs, Julius Lothar Meyer et Henry Moseley.

UICPA Union internationale de chimie pure et appliquée, peut-être mieux connue sous l'acronyme IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Les éléments du bloc-*f* sont connus sous le nom de métaux de *transition interne*. Les éléments de la première ligne, lanthane-ytterbium, sont les *lanthanides* et ceux de la seconde ligne, actinium-nobelium, sont les *actinides*.

Tableau 1.1. Le tableau périodique selon la configuration de Mendeleïev.

Ligne	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RH ₄ RO ₂		RH ₃ R ₂ O ₂		RH ₂ RO ₃		RH R ₂ O ₃		RO ₄	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
1	1 H															
2	7 Li		9,4 Be		11 B		12 C		14 N		16 O		19 F			
3		23 Na		24 Mg		27,3 Al		28 Si		31 P		32 S		35,5 Cl		
4	39 K		40 Ca		44 –		48 Ti		51 V		52 Cr		55 Mn		56 Fe, 59 Co, 59 Ni, 63 Cu	
5		(63 Cu)		65 Zn		68 –		72–		75 As		78 Se		80 Br		
6	85 Rb		87 Sr		88 Yt?		90 Zr		94 Nb		96 Mo		100 –		104 Ru, 104 Rh, 106 Pd, 108 Ag	
7		(108 Ag)		112 Cd		113 In		118 Sn		122 Sb		125 Te		127 I		
8	133 Cs		137 Ba		138 Di?		140 Ce?		–		–		–		-- --	
9		(–)		–		–		–		–		–		–		
10	–		–		178 Er?		180 La?		182 Ta		184 W		–		195 Os, 197 Ir, 198 Pt, 199 Au	
11		(199 Au)		200 Hg		204 Tl		207 Pb		208 Bi		–		–		
12	–		–		–		231 Th		–		240 U		–		-- --	

1.2. Distribution des métaux du bloc-d

Les éléments du bloc-d sont très largement distribués dans la croûte terrestre et les océans. Si la concentration du fer dans la croûte terrestre est largement plus forte que la somme des concentrations de tous les autres métaux du bloc-d (tableau 1.2), la distribution élémentaire est plus uniforme dans l'eau de mer. Les concentrations des éléments de la première ligne du bloc-d sont toutes plus fortes dans le corps humain que dans l'eau des océans. Là encore, la concentration en fer est élevée, reflétant son importance biochimique pour la vie des mammifères.

Tableau 1.2. Abondance des éléments de la première ligne du bloc-d. Les abondances terrestres sont données en ppm (partie par million), et celles dans l'eau de mer en ppb (partie par milliard).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Croûte terrestre	26	6 600	190	140	1 100	63 000	30	90	68	79
Océans	0,0015	1	1,5	0,6	2	3	0,08	2	3	5

1.3. Les métaux du bloc-d dans la nature

La plupart des éléments de la première ligne du bloc-d sont des éléments traces biologiquement indispensables. Le molybdène semble unique parmi les deuxième et troisième lignes du bloc-d dans le sens où il est indispensable à la vie. Les métaux du bloc-d sont des constituants fondamentaux des minéraux. Il n'y a pas lieu ici de débattre de chimie biologique ou minérale mais il est bon de connaître quelques exemples de leur distribution.

Élément trace tout élément de concentration moyenne inférieure à environ 100 parties par millions d'atomes (ppma) ou inférieure à 100 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Transport d'oxygène et hémoglobine

L'oxygène est transporté dans le corps des mammifères par l'hémoglobine, une macromolécule biologique (figure 1.1). Cette molécule est constituée de fer lié à l'intérieur d'un groupe hème et relié à une chaîne protéique complexe. L'ensemble est appelé hémoglobine.

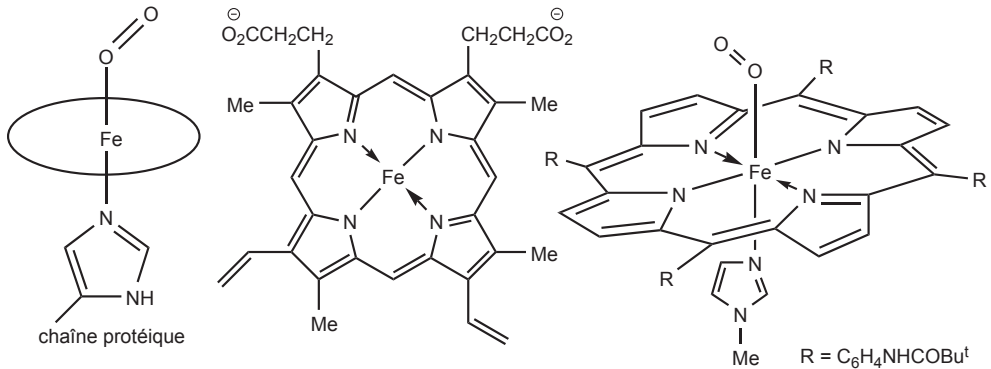


Fig. 1.1. À gauche, représentation schématique de la molécule d'hémoglobine ; au centre, le groupe hème ; à droite, un analogue de la molécule d'hémoglobine.

L'oxygène se lie au fer [Fe(II)] dans des conditions de forte pression partielle d'oxygène, c'est-à-dire dans les poumons. L'hémoglobine transporte l'oxygène vers les tissus où l'oxygène est transféré à une autre molécule biologique de grande taille, la myoglobine. Un moyen satisfaisant d'aborder la compréhension de la chimie du fer dans l'hémoglobine est d'étudier des analogues plus simples tels que celui montré en figure 1.1. L'étude des composés modèles plus simples comme celui-ci permet d'approcher le fonctionnement des molécules biologiques plus complexes.

L'oxygène, O_2 , utilise un doublet non liant (voir chapitre 2) pour se lier au Fe(II) dans la molécule d'hémoglobine. Cependant d'autres donneurs de doublets non liants entrent en compétition avec O_2 pour le site du fer accepteur d'une paire d'électrons, tels que le monoxyde de carbone, CO. C'est la raison pour laquelle le monoxyde de carbone est létal : il empêche l'oxygène d'être transporté dans le corps.

Myoglobine une protéine qui transporte l'oxygène dans les tissus musculaires.

Oxygène O_2 , appelé *dioxygène*.

Vitamine B₁₂

Vitamine composé essentiel pour une croissance et une nutrition normale. Une vitamine doit être amenée par le régime alimentaire car elle n'est pas fabriquée dans l'organisme.

La vitamine B₁₂, ou cobalamine (figure 1.2), est une autre molécule biologiquement importante. C'est un composé du Co(III) mais, là encore, avec une structure organique complexe. La vitamine B₁₂ est la seule vitamine contenant du métal et elle est indispensable à tous les mammifères supérieurs. Elle est souvent administrée sous forme de cyanocobalamine (R=CN) mais est aussi disponible avec d'autres groupes R, comme OH ou Me.

Composé organométallique composé qui contient un métal lié à au moins un groupement organique carboné.

La méthylcobalamine est un dérivé important de la vitamine B₁₂ ; elle a une structure similaire mais avec un méthyle à la place du groupe cyano (carbonitrile). Elle peut céder un groupe méthyle à des ions métalliques tels que Hg(II), Tl(III), Pt(II), Au(I). La méthylcobalamine est un composé organométallique et elle est impliquée dans le métabolisme des bactéries productrices de méthane. De telles bactéries sont probablement responsables de la transformation du mercure élémentaire en méthylmercure, une espèce extrêmement toxique. Une manière d'étudier la chimie de la vitamine B₁₂ est là encore de travailler avec des analogues plus simples et donc plus maniables tel que celui montré en figure 1.2.

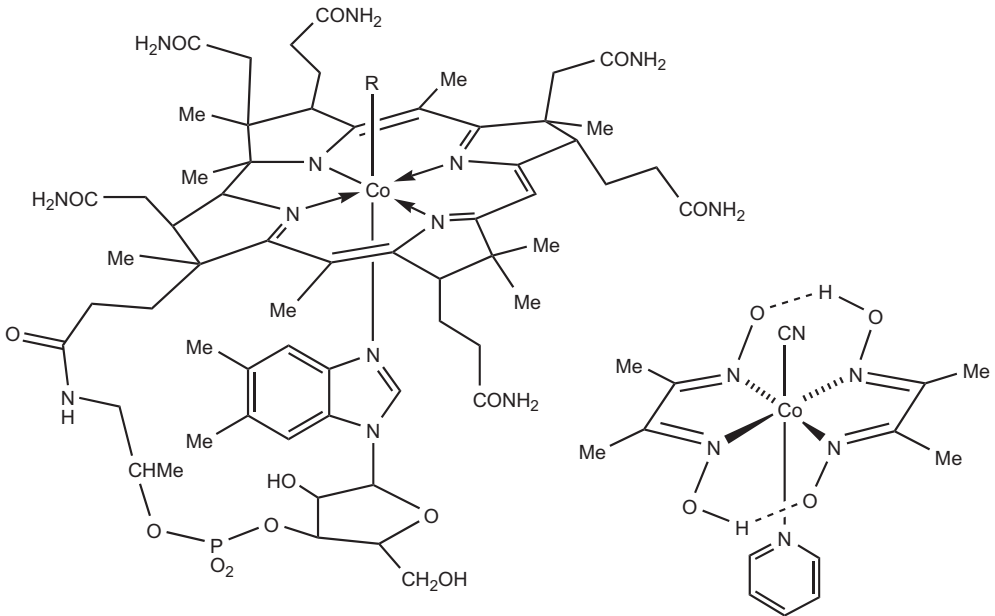


Fig. 1.2. (À gauche) Cobalamine, vitamine B₁₂, un complexe de Co(III). Le groupe R peut être soit CN, OH, Me ou d'autres encore. (À droite) Le complexe de bis(diméthylglyoximate) cobalt, ou cobaloxime, est un modèle de la vitamine B₁₂.

Fixation d'azote

Chaque atome d'azote dans la molécule d'azote, N_2 , possède un doublet non liant qui, en principe, est capable de se lier à un métal. Le plus souvent, un seul des deux azotes sera impliqué dans ce type de liaison. C'est cette coordination qui permet aux *enzymes* à fer ou à molybdène des bactéries fixatrices de convertir N_2 en composés azotés utiles. Des bactéries fixatrices d'azote sont retrouvées dans les nodules racinaires des végétaux comme le trèfle où elles vivent en relation symbiotique. Cela fait du trèfle une plante d'intérêt pour l'assolement (rotation des cultures).

Azote N_2 , appelé *diazote*.

Enzyme un catalyseur biologique.

Assolement une méthode de rotation annuelle des cultures sur différents champs de manière à éviter l'épuisement des sols.

1.4. Pierres précieuses

Bien que les pierres précieuses soient chères, elles sont souvent à base de composés simples et courants. Le rubis est à base de *corindon*, une forme d'alumine, Al_2O_3 , dans laquelle quelques ions Al^{3+} sont remplacés par des ions Cr^{3+} « substituants ». En fait il s'agit d'une *dilution sous forme solide* de Cr_2O_3 dans Al_2O_3 . Dans le rubis, l'ion chrome est entouré par six ions oxygène dans une géométrie octaédrique distordue. La liaison Cr-O est un peu plus courte que dans le composé ionique où le chrome est hydraté : $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

Si les contaminants de l'alumine sont Fe^{2+} et Ti^{4+} plutôt que Cr^{3+} , alors la pierre précieuse résultante est le saphir bleu. Le saphir peut aussi avoir d'autres couleurs. C'est la conséquence des différents ions métalliques contaminants du bloc-*d* et de la combinaison de ces contaminants. Les couleurs sont dues aux substituants métalliques du bloc-*d* plutôt qu'à quelques propriétés intrinsèques du squelette Al_2O_3 . Il est possible de fabriquer de gros rubis synthétiques.

Rubis une pierre précieuse rouge constituée de Al_2O_3 cristallin avec des impuretés de Cr^{3+} .

Saphir bleu une pierre précieuse bleue constituée de Al_2O_3 cristallin avec des impuretés de Fe^{2+} et de Ti^{4+} .

Les émeraudes sont basées sur un minéral différent dont le composant principal est le *béryl*, un aluminosilicate contenant du béryllium. Là encore, Cr(III) se substitue aux ions naturels de la matrice minérale, mais cette fois en produisant une couleur verte. La géométrie du Cr(III) est octaédrique distordue, mais maintenant la distance dans la liaison Cr-O est un peu plus *longue* que dans l'ion $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. La structure du béryl est plus complexe que celle du corindon.

Aluminosilicate un silicate dans lequel quelques atomes de silice des unités tétraédriques SiO_4 sont remplacés par de l'aluminium.

Le fait qu'il soit relativement aisé de faire des rubis est important car leurs propriétés optiques en font des matériaux intéressants pour les lasers. Les propriétés de ce type de lasers reposent sur les couleurs proposées par les substituants ioniques métalliques du bloc-*d* dans la structure, et donc dans la géométrie, particulière adoptée par le Cr(III) dans le rubis. Les lasers peuvent fournir une source intense de radiation cohérente. Ces propriétés sont à la base de leur usage en chirurgie de la rétine, en soudure de précision de métaux à haut point de fusion, en mesure de distance terre-lune avec une précision de l'ordre du centimètre, en prévision des tremblements de terre par la mesure précise des mouvements des lignes de faille, en portée de l'artillerie,

et en télécommunications où des signaux laser modulés portent de nombreux signaux indépendants. Notez que les éléments du bloc-f font aussi de très bons lasers, dont les propriétés et les usages sont différents des lasers à base d'éléments du bloc-d. De tels lasers sont utilisés en recherche sur la fusion nucléaire où des pulses de lumière intense sont utilisés pour comprimer le matériau fusible et le chauffer à 10^6 – 10^7 K.

1.5. Quelques observations expérimentales

La chimie des éléments du bloc-d est un des champs les plus divers de la chimie, et certaines des plus importantes questions chimiques fondamentales concernant les métaux du bloc-d peuvent être posées après avoir réalisé quelques démonstrations expérimentales extrêmement simples. La capacité à expliquer les résultats de ces expériences simples correspondra aux premiers pas enthousiasmants dans la voie de la compréhension d'une des branches les plus fascinantes de la science.

Les noms historiques sont
fer(II), Fe(II) : ferreux ;
cuivre(II), Cu(II) : cuivrique ;
fer(III), Fe(III) : ferrique. Voir
aussi tableau 8.4.

Versez un peu de limaille de fer dans de l'acide sulfurique dilué : elle se dissout pour former une solution vert très pâle. De l'hydrogène gazeux est produit. La réaction correspondante avec une poudre de manganèse donne une solution légèrement rose. Les produits de ces deux réactions contiennent respectivement du fer(II) et du manganèse(II). Le cuivre métallique aussi se dissout dans l'acide sulfurique. Dans ce cas, le produit est l'ion cuivre(II), qui en solution aqueuse est d'une couleur bleu-vert plutôt pâle. Ajoutez une solution aqueuse d'ammoniaque à la solution de cuivre(II) et le résultat est une couleur d'un bleu profond intense. Ajouter du cyanure de potassium (KCN) à l'ion Fe(II) ou aux ions Fe(III) dans l'eau et les composés qui peuvent être isolés de ces solutions sont respectivement $K_4[Fe(CN)_6]$ et $K_3[Fe(CN)_6]$. Placez un échantillon de chacun de ces composés sur une balance sensible et pesez-le. Approchez un aimant puissant de ces échantillons et observez que leur masse change, mais dans un cas elle *augmente* et dans l'autre, elle *décroit*.

Les solutions contenant l'ion Fe(II) tendent à l'oxyder en Fe(III). Ajoutez un peu de thiocyanate de sodium, NaSCN, à des solutions contenant à peine un soupçon de Fe(III) et le résultat est une remarquable couleur rouge sang intense. Cette réaction constitue un test extrêmement sensible de la présence de Fe(III).

Passer un flux de monoxyde de carbone gazeux sur une poudre de nickel et la poudre disparaît. Placez un condensateur à l'extrémité du réacteur et un liquide volatil incolore est piégé quand le nickel métallique disparaît. Ce liquide est le tétracarbonyle de nickel, $[Ni(CO)_4]$. Une chose similaire arrive avec le fer mais des conditions plus rudes sont nécessaires. Dans ce cas, le produit huileux est le pentacarbonyle de fer, $[Fe(CO)_5]$. Ces deux carbonyles sont solubles dans le pétrole, absolument non miscibles dans l'eau, et leurs propriétés physiques sont très différentes de celles d'un sel tel que $K_4[Fe(CN)_6]$.

$[Ni(CO)_4]$: huile, point
d'ébullition 43 °C.

$[Fe(CO)_5]$: huile, point
d'ébullition 103 °C.

Ce sont toutes des expériences simples et certaines sont faciles à réaliser dans un laboratoire bien équipé. Mais pourquoi tant de couleurs différentes produites par la dissolution des métaux dans l'acide ? Pourquoi la couleur produite dans la réaction avec SCN^- est-elle si intense ? Pourquoi y a-t-il de si nombreux composés métalliques du bloc-*d* qui sont colorés alors que la plupart des composés du groupe principal ne le sont pas ? Quelle est la nature des composés hydrophobes de carbonyle de métal ? Pourquoi est-ce que la masse des échantillons de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ change quand on applique un champ magnétique – *mais dans des directions opposées*, l'un devenant plus léger et l'autre plus lourd.

Le but de cet ouvrage est de développer la connaissance de base sur les propriétés des composés métalliques du bloc-*d* qui leur donnent leurs couleurs (*i.e.* les propriétés spectroscopiques ultraviolet-visible) et leurs propriétés magnétiques. Cette connaissance peut reposer sur des idées relativement simples et poser les bases pour l'étude d'autres propriétés des composés métalliques, comme leur réactivité.

Alfred Werner et ses collègues ont beaucoup contribué à la compréhension de la chimie des métaux du bloc-*d*. Une part énorme du travail expérimental et de son interprétation par Werner et ses collaborateurs fut récompensée par le prix Nobel en 1913. Ses idées et leurs modifications ultérieures sont essentielles pour la chimie inorganique moderne. Werner a reçu une formation en stéréochimie organique et ce sont les concepts de ce pan de la chimie qui sont vitaux pour l'évolution dans le domaine de la chimie inorganique.

Alfred Werner : lauréat du prix Nobel en 1913.

1.6. Résumé

- Les *éléments* du bloc-*d* sont les 40 éléments contenus dans les quatre lignes des dix colonnes (3-12) du tableau périodique.
- Plusieurs éléments du bloc-*d* sont des éléments traces biologiquement nécessaires, par exemple pour le transport de l'oxygène ou la fixation d'azote.
- Les responsables des couleurs des pierres précieuses comme le rubis ou le saphir sont des impuretés métalliques du bloc-*d* dans la matrice cristalline Al_2O_3 .

1.7. Exercices

1. Passer en revue les définitions de « métal de transition » données dans d'autres manuels.
2. Utiliser d'autres manuels pour identifier des composés trouvés dans les systèmes biologiques et qui contiennent des métaux du bloc-*d* autres que ceux mentionnés dans ce chapitre.
3. Pour chacun des éléments du bloc-*d*, trouver le nom et la formule chimique d'au moins un minéral contenant cet élément.

4. *Columbium* est utilisé à l'occasion comme autre nom pour l'un des éléments du bloc-d. Lequel ? Pouvez-vous identifier d'autres éléments qui ont été appelés un peu différemment par rapport à maintenant.

1.8. Pour aller plus loin

Cox, P.A., 1995. *The Elements on Earth*: Oxford: Oxford University Press.

Gray, H.B., Simon, J.D., Trogler, W.C., 1995. *Braving the Elements*. Sausalito, CA: University Science Books.

Kaye, G.W.C., Laby, T.H., Noyes, J.G., Phillips, G.F., Jones, O., Asher J., 1995. *Tables of Physical and Chemical Constants*, 16th ed. London: Longman.

Scerri, E.R. 2007. *The Periodic Table: its Story and its Significance*. Oxford: Oxford University Press.

Williams, R.J.P., da Silva, J.J.R.F., 1996. *The Natural Selection of the Chemical Elements*. Oxford: Oxford University Press.

Winter, M.J., 1 March 2015. WebElements. <http://www.webelements.com>.

Lectures utiles

- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. New York: John Wiley and Sons.
- DeKock, R.L., Gray, H.B., 1980. *Chemical structure and bonding*. Menlow Park, CA: Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. *The Chemistry of the Elements*, 2nd ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Housecroft, C., Sharpe, A.G., 2012. *Inorganic Chemistry*, 4th ed. Harlow: Pearson.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., 1997. *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed. New-York: Harper International.
- IUPAC, 1997. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Compiled by A.D. McNaught, A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Production. *This is the 'Gold Book'*. Online version: <http://goldbook.iupac.org> (last accessed 1 January 2015).
- Jolly, W.L., 1991. *Modern Inorganic Chemistry*. New York: McGraw-Hill.
- Kaye, G.W.C., Laby, T.H., Noyes, J.G., Phillips, G.F., Jones, O., Asher, J., 1995. *Tables of Physical and Chemical Constants*, 16th ed. London: Longman.
- Mackay, K.M., Mackay, R.A., Henderson, W., 1996. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5th ed. London: Blakie.
- Miessler, G.L., Fisher, P.J., Tarr, D.A., 2013. *Inorganic Chemistry*, 5th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Porterfield, W.W., 1993. *Inorganic Chemistry – A Unified Approach*, 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press.
- Rayner-Carnham, G., Overton, T., 2002. *Descriptive Inorganic Chemistry*, 3rd ed. New York: W.H. Freeman.
- Weller, M. Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F., 2014. *Inorganic Chemistry*, 6th ed. Oxford: Oxford University Press.
- Wulfsberg, G., 1987. *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*. Monterey, CA: Brooks/Cole Publishing Co.

