

# Chapitre IV

## Application à l'oxygène

### 1. Représentation simplifiée de l'oxygène, selon le modèle de Lewis

Le cas de l'oxygène est très particulier : la couche de Lewis est incomplète (structure "open shell").



Fig. IV-1 : Représentation selon Lewis de l'atome d'oxygène et de la molécule d'O<sub>2</sub> résultant de la mise en commun de deux atomes.

Sa molécule est **paramagnétique** (ce qui fut démontré par des mesures par [balance de Gouy](#), et par des études en [résonance paramagnétique électronique](#)), ce qui implique la présence d'**électrons non appariés**. L'oxygène moléculaire possède 12 électrons dans sa couche externe, nombre pair ; son paramagnétisme indique la présence d'électrons non paires; ceux-ci doivent donc être au nombre de **deux**.

La couronne de l'atome d'oxygène, n'est pas saturée avec ses 6 électrons. Chaque atome d'oxygène peut donc accepter **2** électrons pour stabiliser sa "couronne" : il est donc **oxydant**. La molécule diatomique O<sub>2</sub> possède 12 électrons et peut encore accepter **4** électrons pour être stable (cas de l'eau) : elle est donc très **oxydante**.

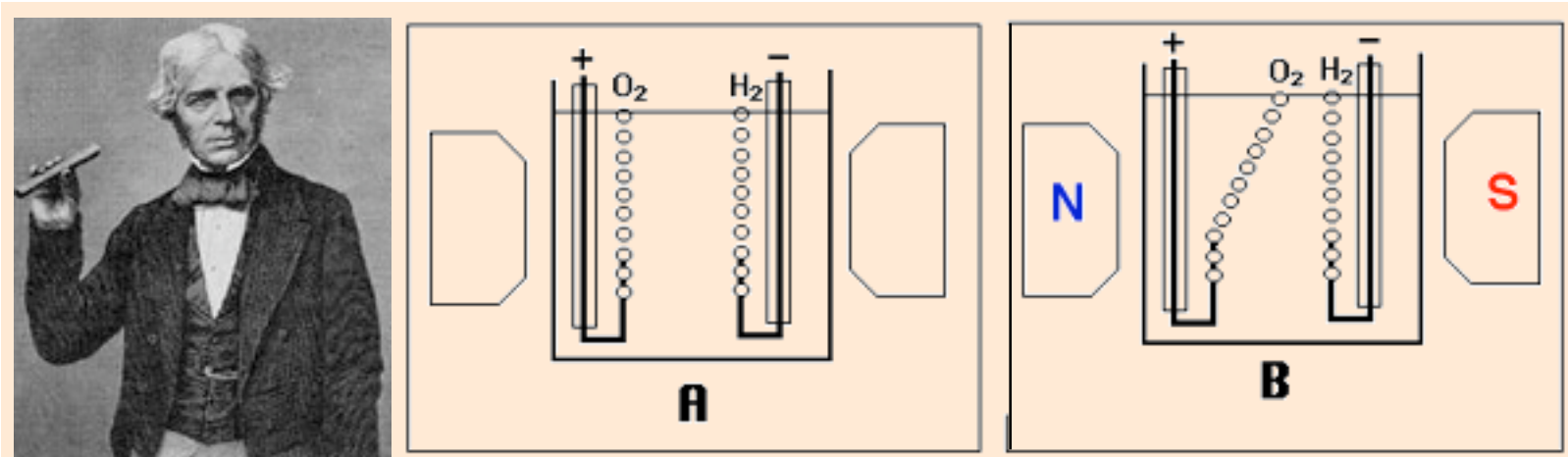
En appliquant le [principe de Pauli](#) (on ne peut compter au maximum que **2** électrons dans une orbitale), les électrons sont groupés par paires (électrons appariés).



Fig. IV-2 : Représentations diverses des électrons de valence La représentation centrale insiste sur le caractère biradicalaire de l'oxygène en représentant les deux [spins](#) (vecteur orienté) des électrons "célibataires". On représente souvent, comme sur la figure de droite, les paires d'électrons par des barres  $-$ .

### 2. Le [paramagnétisme](#) de l'oxygène

L'hypothèse de l'existence d'électrons célibataires dans la molécule d'oxygène vient d'une découverte de Faraday : l'oxygène est paramagnétique.



Michael Faraday, découvreur du paramagnétisme de l'oxygène, durant la décennie 1840.

Fig.IV-3 L'expérience de Faraday, démontrant le paramagnétisme de l'oxygène .

**A** Electrolyse de l'eau ; les bulles d'oxygène et d'hydrogène montent verticalement; le vase à électrolyse est disposé dans l'entrefer d'un électro-aimant, mais celui-ci n'est pas sous tension et le champ magnétique est nul.

**B** L'électro-aimant est branché sur une source de courant continu, le champ magnétique s'établit, avec des pôles nord (N) et sud (S): le flux de bulles d'oxygène est dévié.

**Démonstration de Mulliken** : Puisque l'oxygène est [paramagnétique](#), l'oxygène devrait posséder des électrons non appariés. En appliquant la méthode de calcul des orbitales moléculaires, Mulliken a démontré théoriquement la présence des **deux** électrons célibataires dans la molécule d'O<sub>2</sub> fondamental.



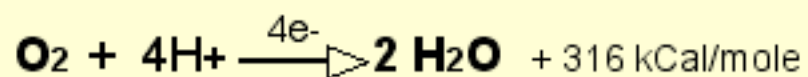
En 1928, Robert Mulliken a expliqué ce paramagnétisme de l'oxygène à l'état fondamental en utilisant les récents développements de la théorie quantique.

"La molécule d'oxygène est une molécule à enveloppe ouverte (open shell), elle possède 2 électrons à spins parallèles et est donc paramagnétique".

Ce fut un des premiers triomphes de la théorie des orbitales moléculaires. Il a dû attendre 1966 pour recevoir le Prix Nobel.

### 3. Explication de l'inertie chimique de l'oxygène fondamental

L'oxygène fondamental est un puissant agent d'oxydation, puisque la réaction de formation de H<sub>2</sub>O, lorsqu'il est réduit par 4 électrons, en présence de 4 protons, est fortement exothermique, à pH 7.0 :



D'où vient donc la nécessité d'un agent initiateur ?

#### a) Les [règles de restriction de spin](#)

(ou de conservation de spin) ont été énoncées en 1929 par le physicien et mathématicien hongrois Wigner et démontrées physiquement en 1931 par Oppenheimer. En voici une version très vulgarisée:

**Le nombre d'électrons non appariés doit rester constant avant et après chaque étape d'une réaction.**

Nous nous contenterons de retirer de ce difficile chapitre de mécanique quantique des règles pratiques que nous accepterons sans discuter.

#### *Application des règles de sélection de Wigner*



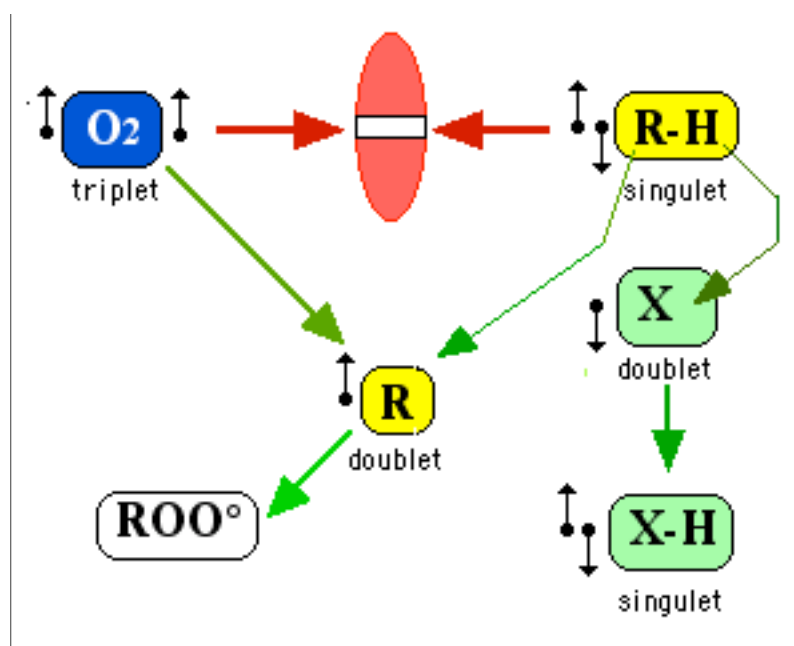
Wigner en 1929  
(prix Nobel 1963)

1. Les **singulets** (molécules à électrons uniformément appariés) **réagissent aisément<sup>1</sup> avec les doublets** ( ou radicaux libres, caractérisés par la présence d' 1 électron non apparié), **mais leur réaction avec les triplets** (présence de 2 électrons non appariés) **est interdite.**
2. Les doublets réagissent généralement plus lentement entre eux.
3. Les doublets réagissent lentement avec les triplets.

<sup>1</sup> Sauf interdiction thermodynamique

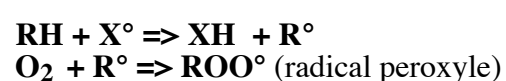
#### b) Application des règles de Wigner à l'oxygène : inertie de l'oxygène fondamental

*Comme l'oxygène fondamental est un triplet, nous déduisons de la règle de restriction qu'il est inerte vis-à-vis de la plupart des molécules organiques, qui sont des singulets.*



**Fig. IV-4: Voie simple de contournement de l'interdiction de spin.**

En haut, la réaction directe entre l'oxygène triplet (2 électrons célibataires symbolisés par deux flèches parallèles) et un singulet organique RH (tous ses électrons sont appariés) est **empêchée par l'interdiction**. Mais l'intervention d'un radical libre (doublet) X° peut enlever un hydrogène H° à RH, lequel devient à son tour un doublet R°, tandis que se forme le singulet X-H. Dès lors, la réaction est possible entre O<sub>2</sub> et R°, qui forment un peroxy.

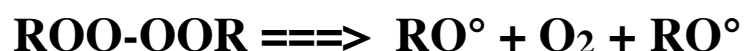


### c) L'effet oxygène :

Il nous est maintenant plus aisé de comprendre l'effet oxygène, constaté d'abord par les radiochimistes. La fig. III-10 nous a montré ce qu'est une réaction en chaîne, et le mécanisme de dimérisation qui la termine. La création d'un radical oxygéné ROO° relance de nouvelles chaînes, car une dimérisation du type :



crée un pont tétrouxyde extrêmement instable qui peut se rompre de diverses manières dépendant de l'environnement moléculaire et des fonctions portées par la chaîne R. Par exemple, la réaction suivante est possible :



Les *radicaux alcoyles* RO° ainsi formés sont particulièrement réactionnels et prolongent le processus de réactions en chaîne.

## 4. Premières conclusions :

### a) L'inertie de l'oxygène est bénéfique à la vie

C'est ce qui ressort des affirmations, rédigées de manière un peu naïve, par deux éminents chimistes.

Barton et Sawyer ont écrit en 1993 :

" L'oxygène est probablement le plus important de tous les réactifs vitaux."

" Quel bonheur qu'il soit triplet et non singulet ! "

" Quel bonheur aussi que les complexes de cuivre et surtout de fer permettent de domestiquer l'oxygène, de manière à ce que nos corps soient oxydés, mais seulement aux bons endroits ".

### b) Existence d'une **biochimie particulière de l'oxygène**

L'expression "Métabolisme de l'oxygène" a été utilisée pour la première fois par Mason en 1957 et a suscité un flux d'incompréhension qui dure encore.

Pourtant, la vie aérobie ne peut se passer de réactions avec l'oxygène; ces réactions peuvent être dangereuses et doivent être étroitement régulées. Il doit exister de ce fait des mécanismes de contournement des interdictions de spin et d'autres qui limitent les dégagements d'énergie qui peuvent se produire. Certains catalyseurs doivent intervenir pour activer, d'autres pour freiner ces réactions.

A la base de ces régulations, on trouve généralement l'intervention de certains métaux dits "de transition" (chap. VII). Ces métaux jouent un rôle décisif dans ces lieux de transformation de l'énergie que constitue l'être vivant.

Ces mécanismes de contournement, comme ceux qui limitent leurs effets, sont nombreux et font l'objet d'études en plein essor, mais dont il est très peu question dans les manuels classiques de biochimie.

Les connaissances des biologistes restent encore trop parcellaires dans ce domaine, qui touche pourtant à tous les grands mécanismes de la vie : production d'énergie, défense de l'organisme, transduction des signaux, etc.

La biochimie de l'oxygène est consacrée à l'étude des moyens offerts aux organismes vivants pour utiliser l'oxygène, et des régulations de ces moyens, afin qu'ils ne deviennent pas toxiques.

**C'est la matière des chapitres suivants.**

## **Bibliographie**

### Démonstration du paramagnétisme d'O<sub>2</sub>

Mulliken RS. *Life of a Scientist*, Springer-Verlag: New York, 1986, p 64-65.

Barton DHR, Sawyer DT. Introduction : the dilemmas of O<sub>2</sub> and HOOH activation. In : *The activation and homogeneous catalytic oxidation*. DHR Barton et al. eds, Plenum Press, New York, 1993, p.1.