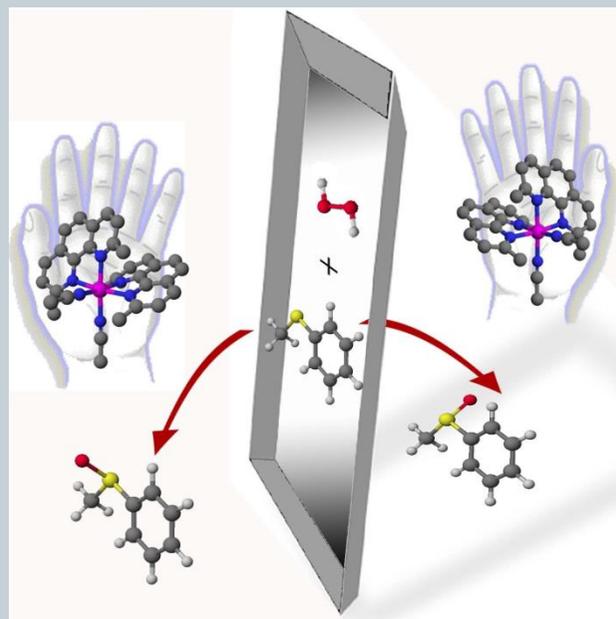


7 – Réactivité des complexes

Isoméries et Caractérisations



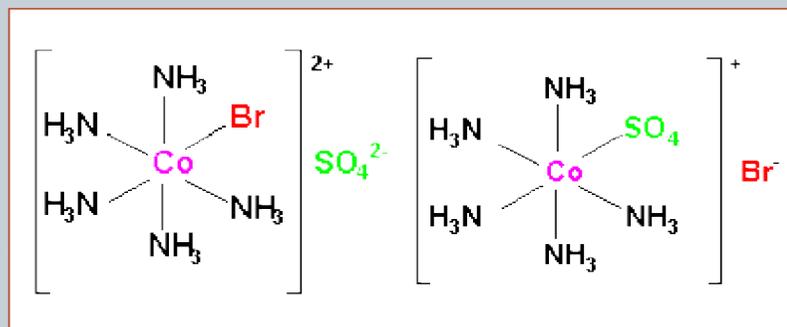
Catalyseurs asymétriques

S. Noyori, K.B. Sharpless, W.S. Knowles, Prix Nobel de Chimie 2001

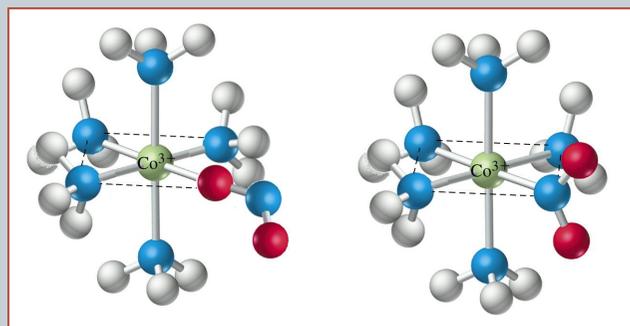
I – Types d'isoméries pour les complexes

Isoméries de constitution

isomérisation d'ionisation

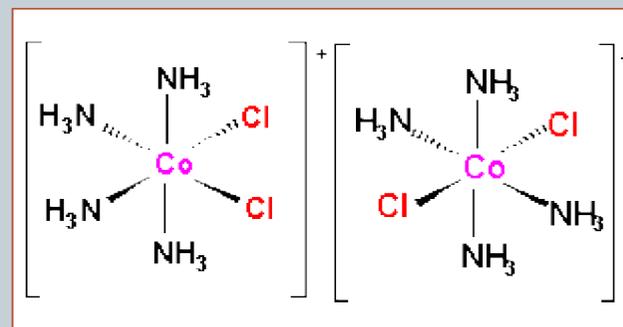


isomérisation structurale ou de liaison

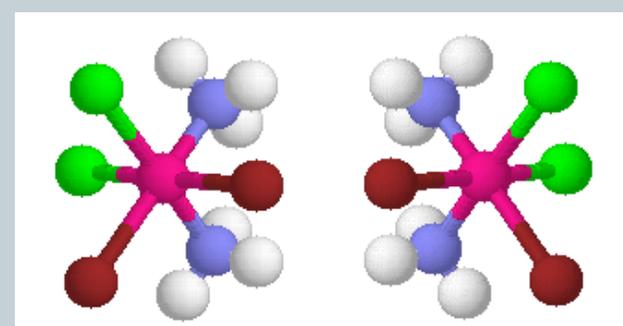


Stéréoisomérisation

isomérisation géométrique ou de position



isomérisation optique



II – Spectroscopies moléculaires d'absorption



La structure et la réactivité des molécules dépend de leur énergie. La forme la plus stable est celle qui minimise l'énergie.

$$E(\mathbf{R}) = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}}$$

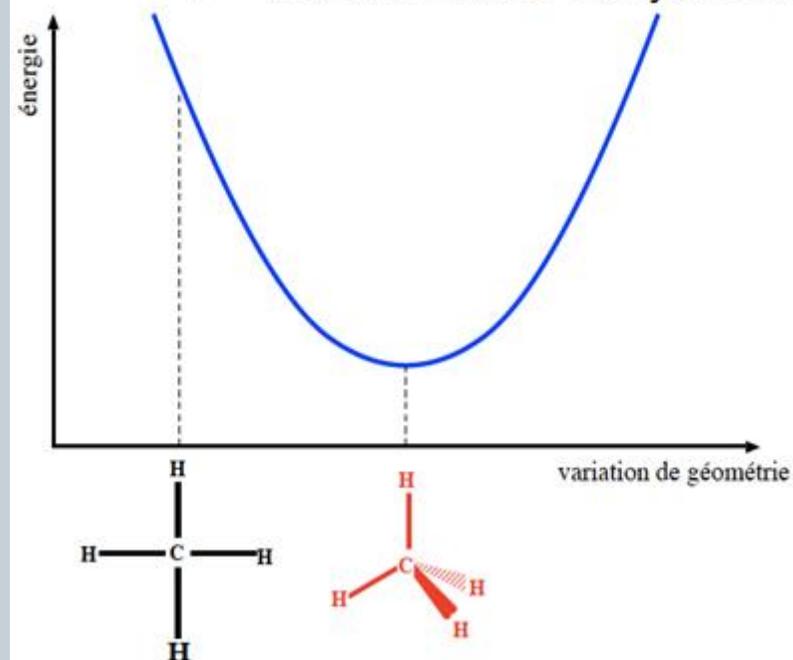
domaine	excitation
UV/visible	électrons de valence
IR	vibration molécules
microondes	rotation molécules
ondes radio	précession spin noyaux

énergie d'une molécule

$$\hat{H}\Psi = E(\mathbf{R})\Psi$$

E = énergie du système

Ψ = fonction d'onde du système



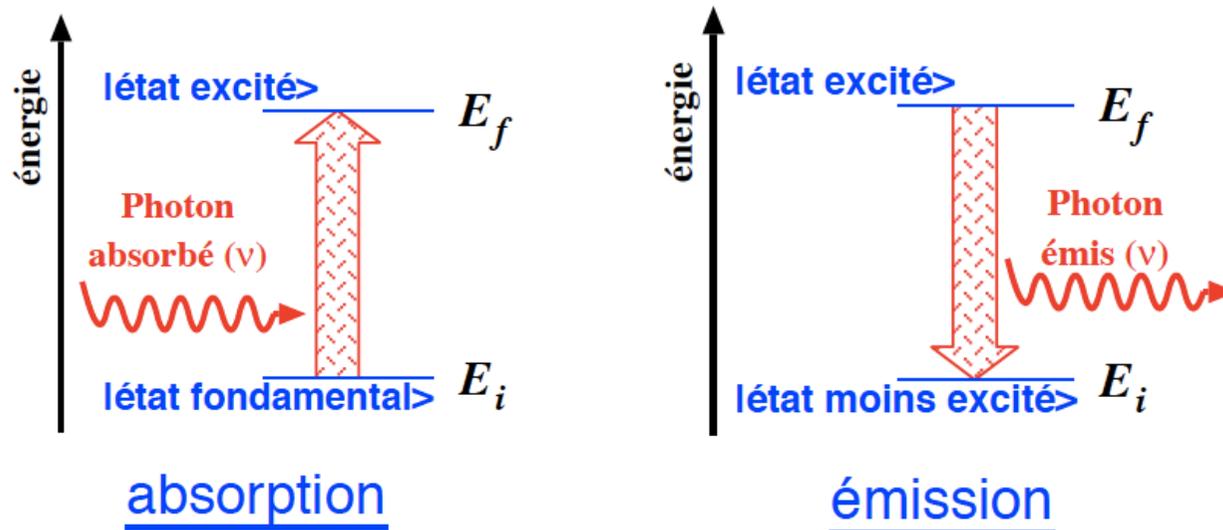
Spectroscopies moléculaires = quantification de l'énergie

1. Interactions lumière/matière



Nature corpusculaire de la lumière : flux de particules (photons)

Chaque photon a une énergie $E = h\nu$



$$\Delta E = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

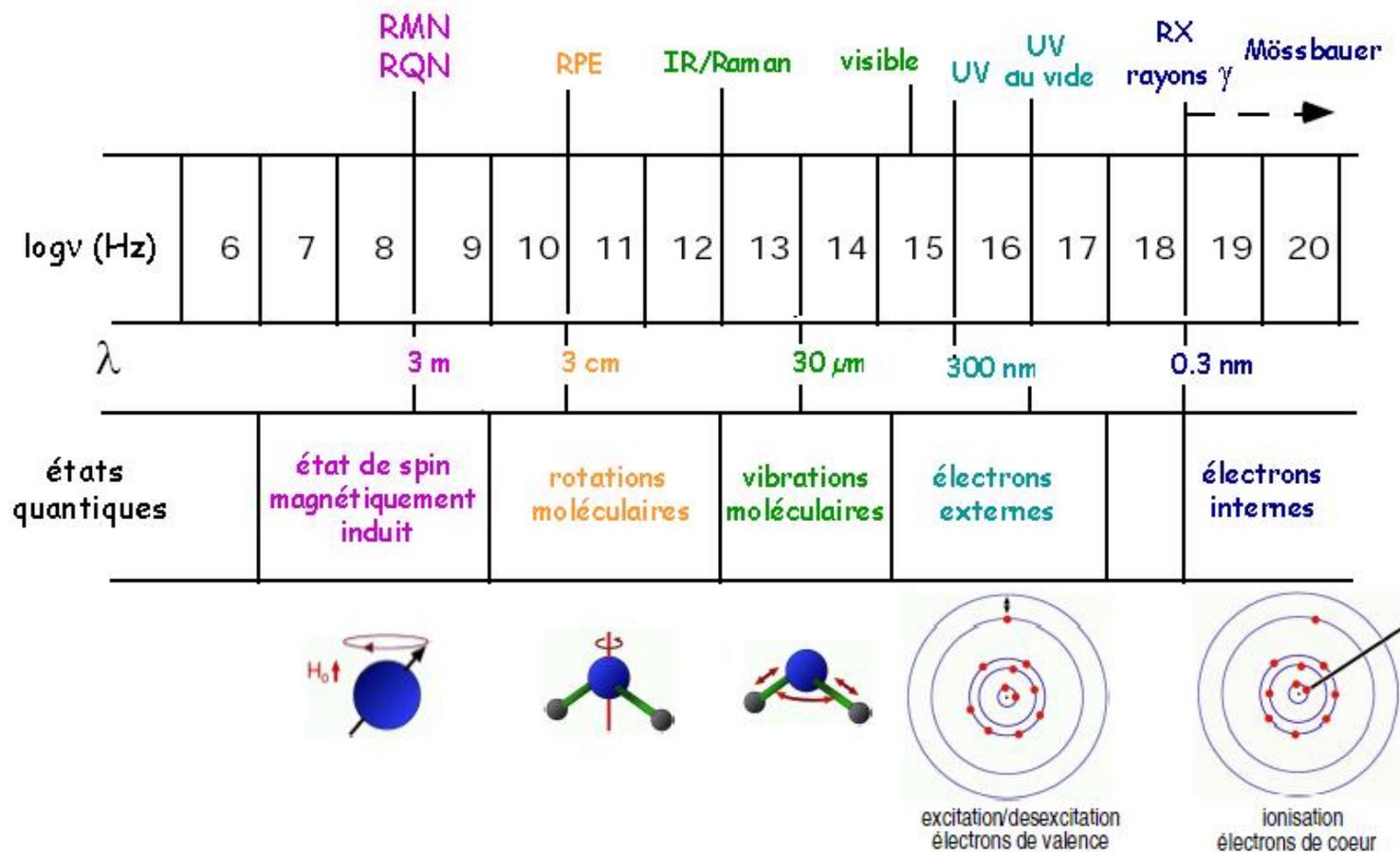
λ = longueur d'onde (m)

$\bar{\nu}$ = nombre d'onde (m^{-1})

2. Régions spectrales



Domaines du champ électromagnétique



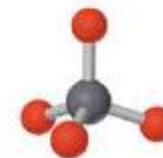
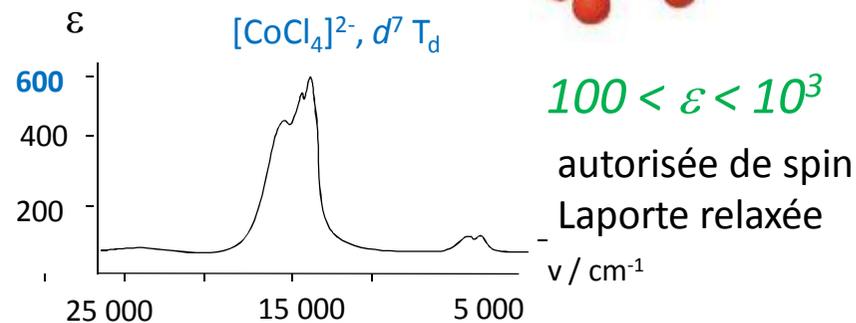
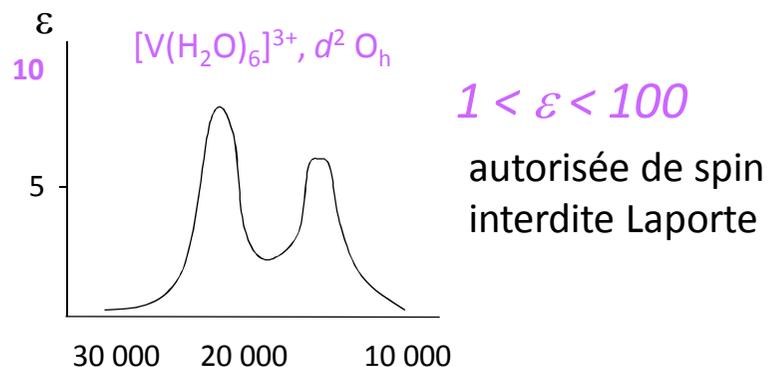
3. Quelle technique pour quelle information ?

UV-visible

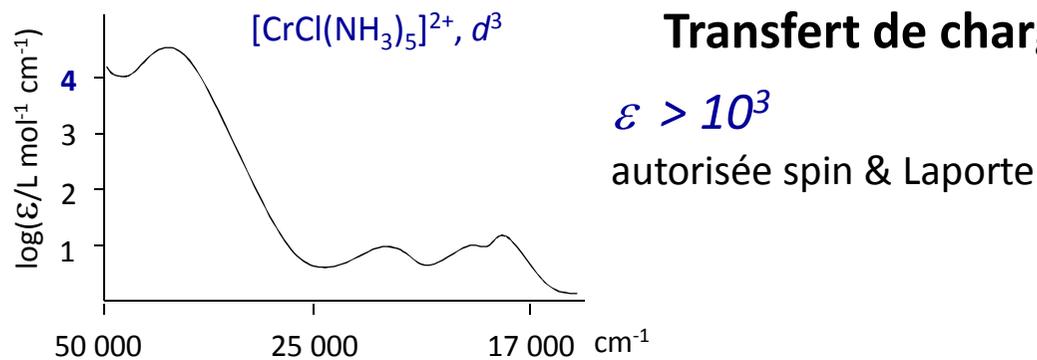
- ✓ nature transition (dd, CT)
- ✓ force du champ de ligands (Δ_o)
- ✓ géométrie (centrosymétrie)

$$A = \log_{10}(I/I_0) = \epsilon \times [c] \times l$$

Transition *d-d*

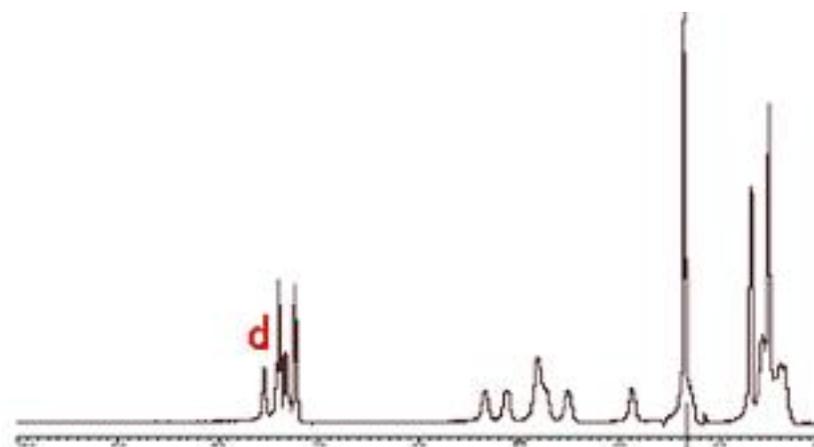
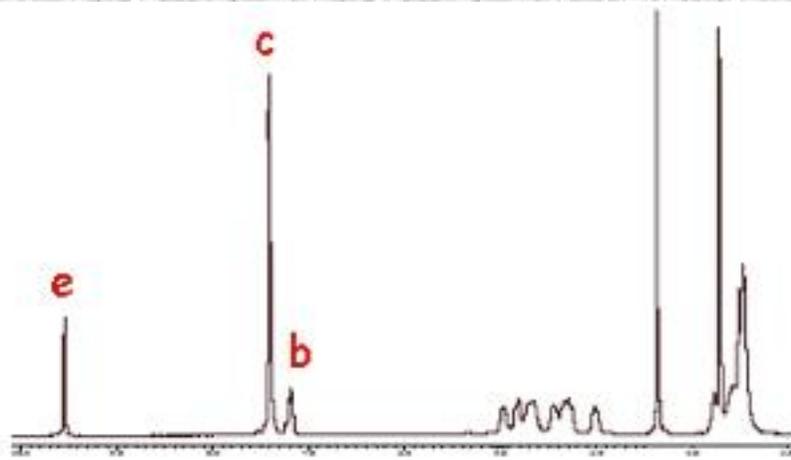
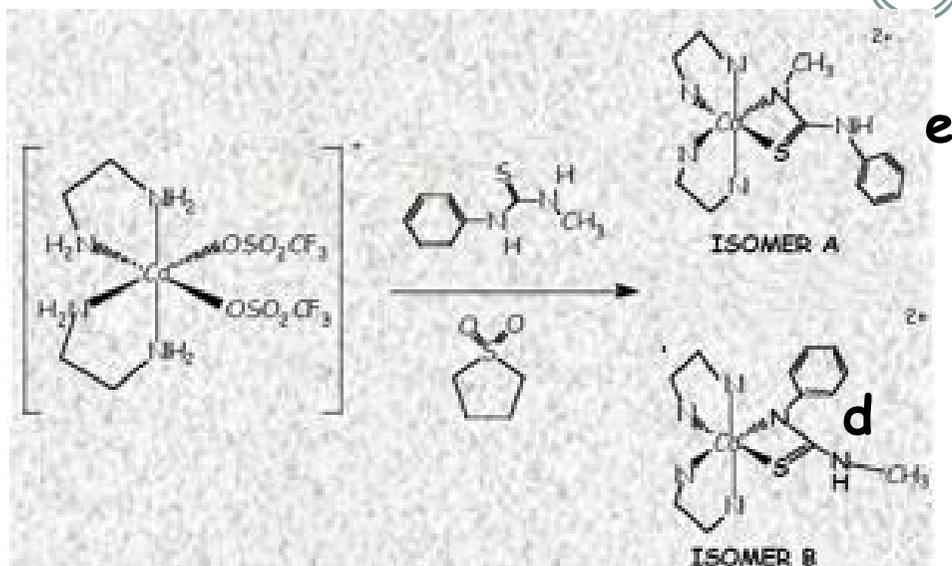


Transfert de charge



tout noyau de spin $\geq \frac{1}{2}$ (cf. cours ICO 1A)

ligands : ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , $^{79/81}\text{Br}$, ...



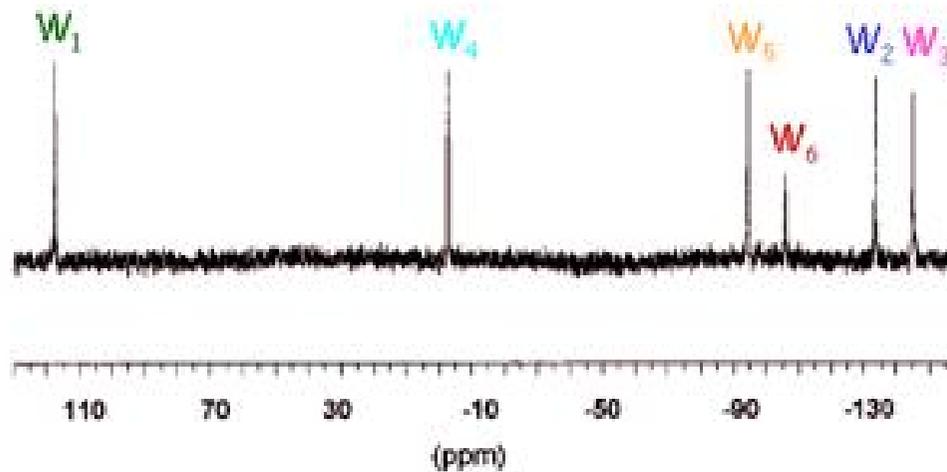
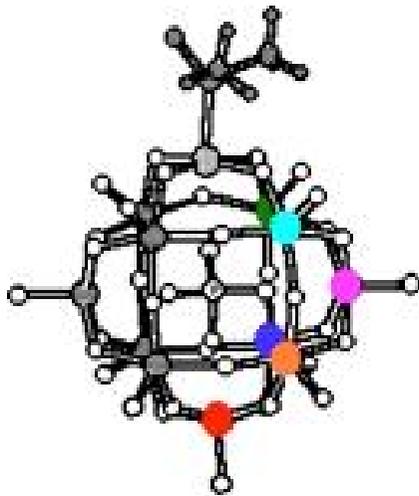
RMN

- ✓ constantes d'association
- ✓ constantes d'échange
- ✓ ligand libre ou lié, atome lié

tout noyau de spin $\geq \frac{1}{2}$ (cf. cours ICO 1A)
métaux : existence d'isotopes actifs

II-3

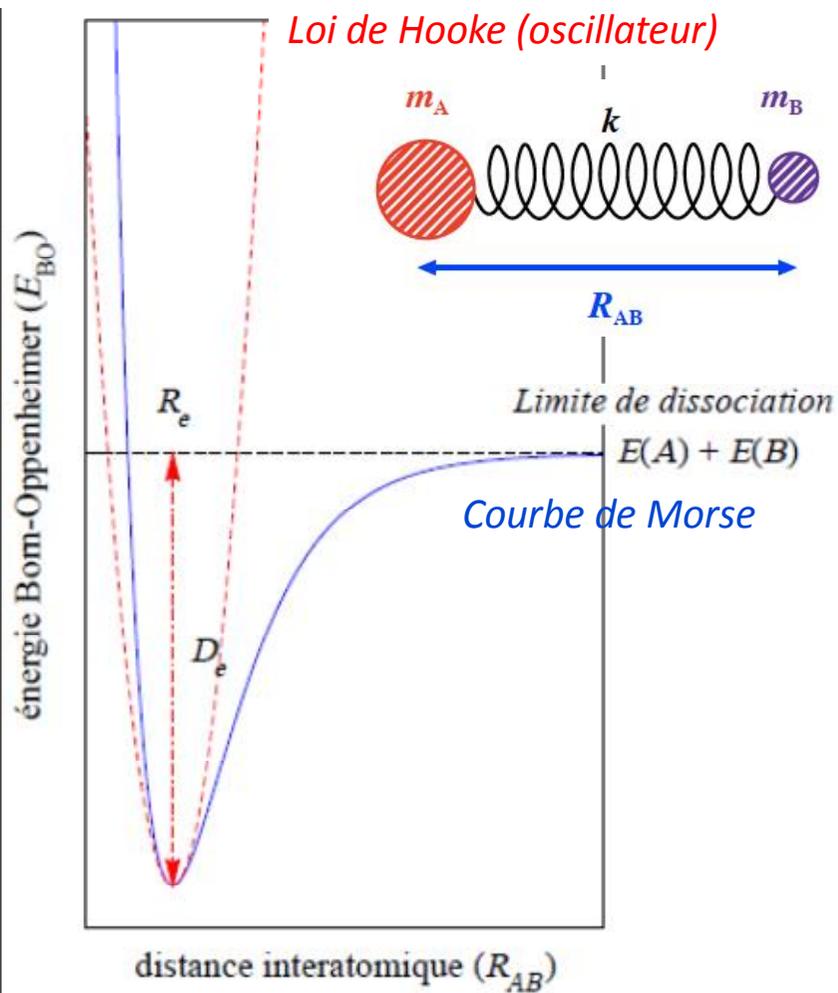
RMN structure du complexe
noyaux métalliques avec
environnements chimique et
magnétique \neq



Modèle du vibrateur diatomique : oscillateur harmonique

Infrarouge

II-3



Mécanique classique

$$E = \frac{1}{2}k(R_{AB} - R_e)^2 = \frac{1}{2}kx^2$$

fréquence de vibration de l'oscillateur

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{cm}^{-1}$$

Molécule	k (mdyne Å ⁻¹)
CO	18.55
N ₂	22.41
NO	15.48
O ₂	11.42
HF	9.64
HCl	5.16
Cl ₂	3.20
F ₂	4.45

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

✓ masse du vibreur

⇒ ν inversement proportionnelle à μ

Infrarouge

✓ ligand libre ou lié, atome lié

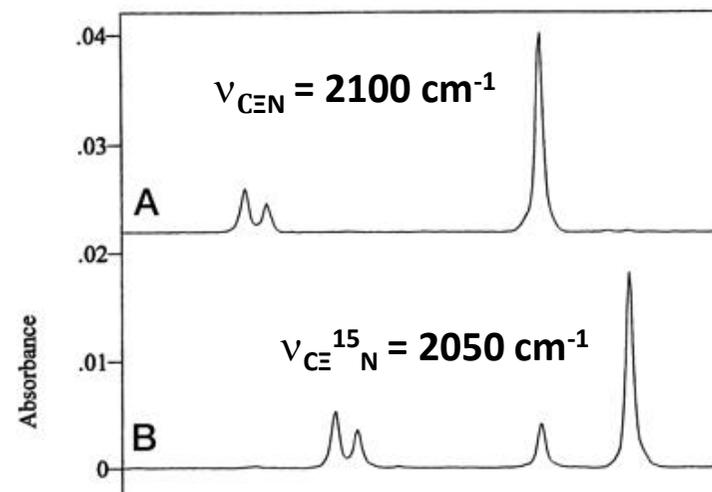
II-3

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en cm^{-1}	3030	1100	1000	750	600	450

μ ↗

effet isotopique



- ✓ ordre de la liaison
⇒ ν proportionnelle à k

Infrarouge

- ✓ force liaison (rétrodonation)

II-3

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu_{C=C} = 1640 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_{C\equiv C} = \frac{3}{2} k_{C=C} \quad \Rightarrow \quad \nu_{C\equiv C} = \sqrt{\frac{3}{2}} \nu_{C=C} \quad \nu_{C\equiv C} = 2008 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_{C-C} = \frac{1}{2} k_{C=C} \quad \Rightarrow \quad \nu_{C-C} = \sqrt{\frac{1}{2}} \nu_{C=C} \quad \nu_{C-C} = 1159 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv C} > \nu_{C=C} > \nu_{C-C}$$

← k ↗

même région IR
⇒ fréquence de groupe

	$\equiv C-H$	$=C-H$	$-C-H$
ν (cm ⁻¹)	3300	3100	2900
type de C	sp	sp ²	sp ³
k (N.m ⁻¹)	593	523	458

Mécanique quantique

Infrarouge

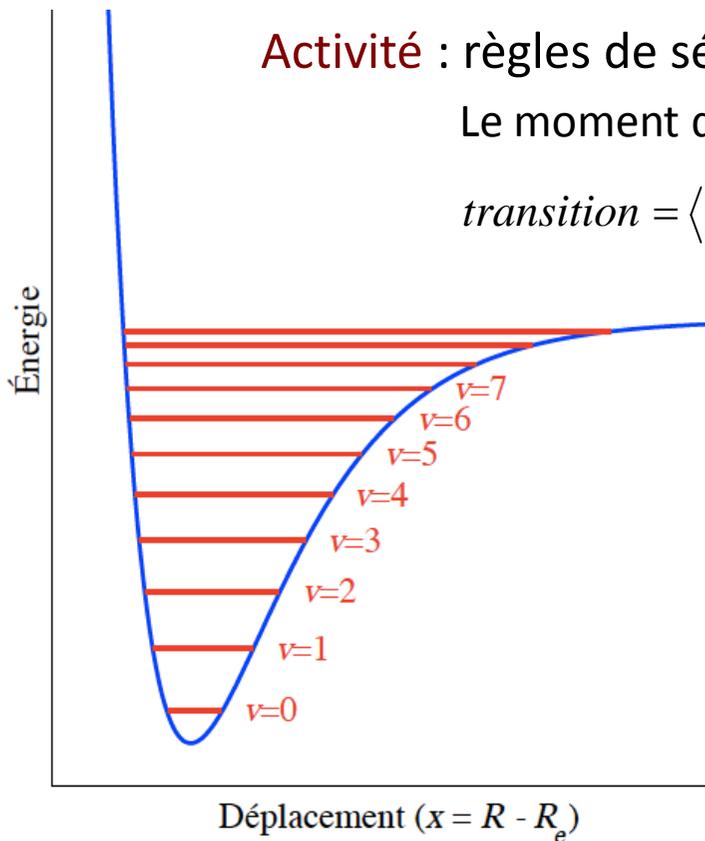
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi$$

II-3

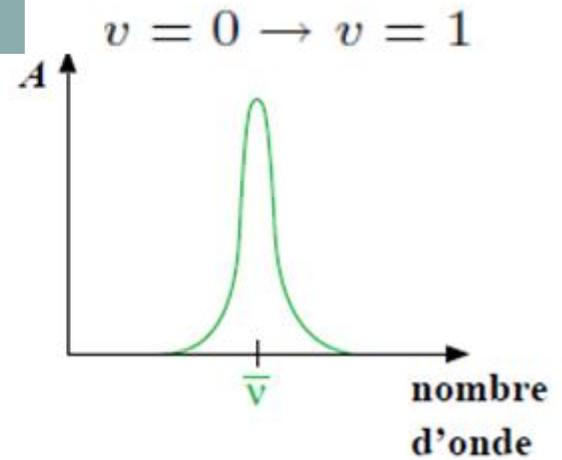
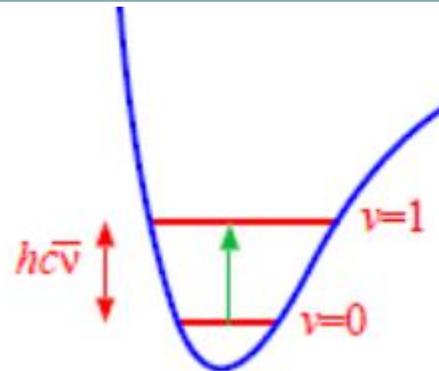
$$E_v = (v + \frac{1}{2})hc\bar{\nu} = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

Activité : règles de sélection pour une transition dipolaire électrique
 Le moment dipolaire μ doit varier avec le mouvement de vibration

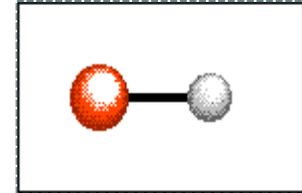
$$transition = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i^{orb} | \mu | \Psi_f^{orb} \rangle \langle \Psi_i^{spin} | \Psi_f^{spin} \rangle \neq 0 \quad \Delta v = \pm 1$$



transition fondamentale

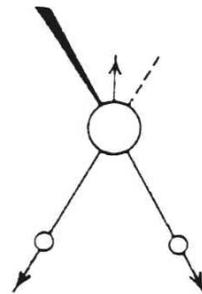


① longueurs des liaisons : **vibration d'élongation** (valence) notée ν_{AB}



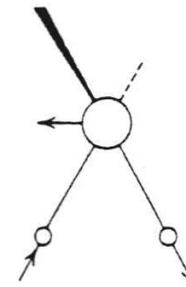
Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

mode symétrique : ν_s



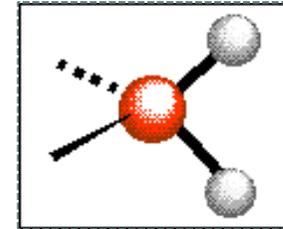
$\nu_{s, CH2}$

mode antisymétrique : ν_a



$\nu_{a, CH2}$

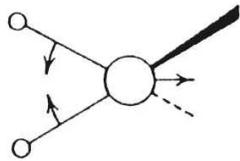
② déformation angulaire : **vibration de déformation** notée δ_{AB}



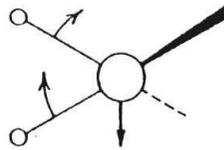
Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

déformation **dans le plan** : δ_{dp}

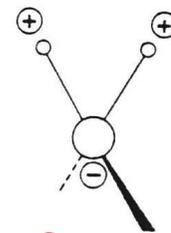
déformation **hors du plan** : δ_{hp} ou γ



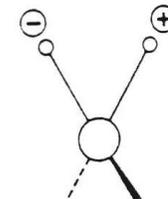
$\delta_{dp, s, CH2}$
cisaillement



$\delta_{dp, a, CH2}$
rotation plane



$\delta_{hp, s, CH2}$
balancement



$\delta_{hp, a, CH2}$
torsion

Modes normaux des molécules polyatomiques (TdG, 1A)

Infrarouge

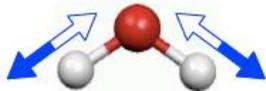
II-3

3N degrés de liberté

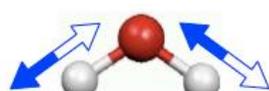
	Molécule	
	linéaire	non linéaire
Nombre de degrés de liberté	3N	
Nombre de modes de rotation	2	3
Nombre de modes de translation	3	3
Nombre de modes normaux de vibration	3N - 5	3N - 6

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A ₁	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A ₂	1	1	-1	-1	R_z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

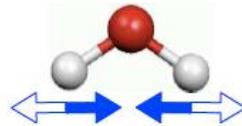
H₂O



Q_1
 élongation symétrique
 (symmetric stretching)
 3650 cm⁻¹



Q_2
 élongation asymétrique
 (asymmetric stretching)
 3760 cm⁻¹



Q_3
 déformation angulaire
 (bending)
 1600 cm⁻¹

Activité IR

$$\mu = qr$$

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Activité Raman

$$\mu = \alpha \epsilon$$

$$\nu > \delta \quad \nu_a > \nu_s$$

Activité IR

$$\mu = qr$$

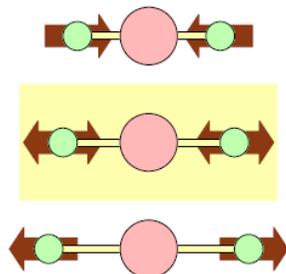
Infrarouge

✓ symétrie du complexe

II-3

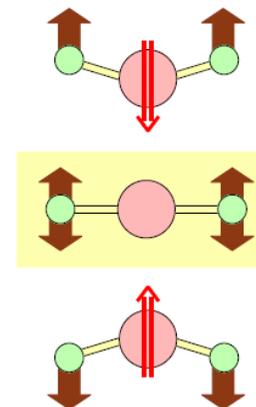
molécule linéaire symétrique A-B-A

élongation symétrique ν_s



$$\Delta \ddot{\mu} = 0 \Rightarrow \text{mode inactif en IR}$$

déformation angulaire δ



$$\Delta \ddot{\mu} \neq 0 \Rightarrow \text{mode actif en IR}$$

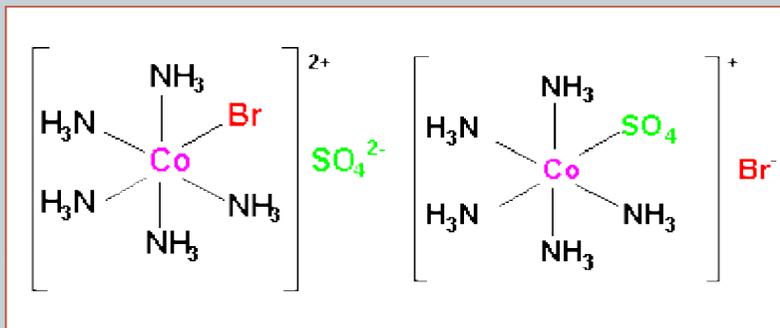
Principe d'exclusion mutuelle

groupes de symétrie **centrosymétrique**
modes **antisymétriques** actifs en IR
modes **symétriques** actifs en Raman

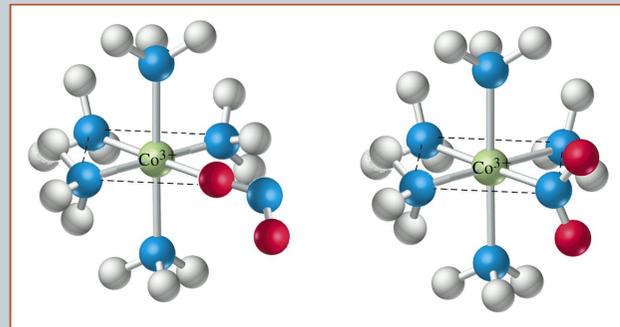
III – Isoméries de constitution



isomérisation d'ionisation



isomérisation structurale ou de liaison

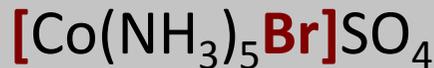
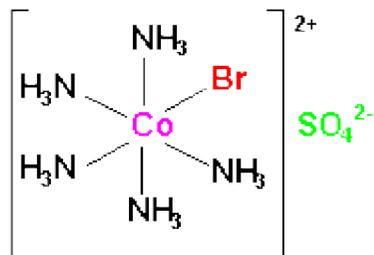
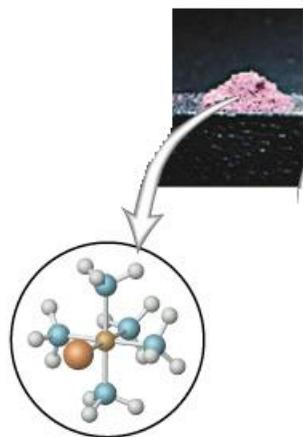


1. Isomérisation d'ionisation

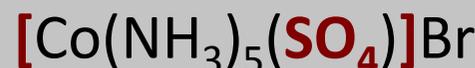
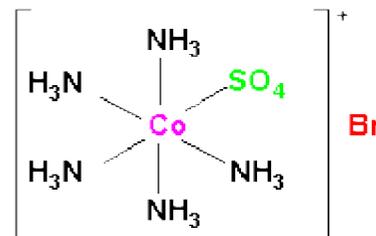
UV-visible

- ✓ nature transition (dd, CT)
- ✓ force du champ de ligands (Δ_o)

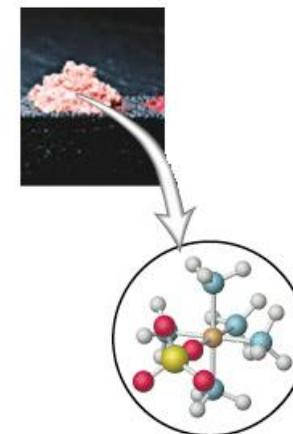
Formule brute : $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)\text{Br}$



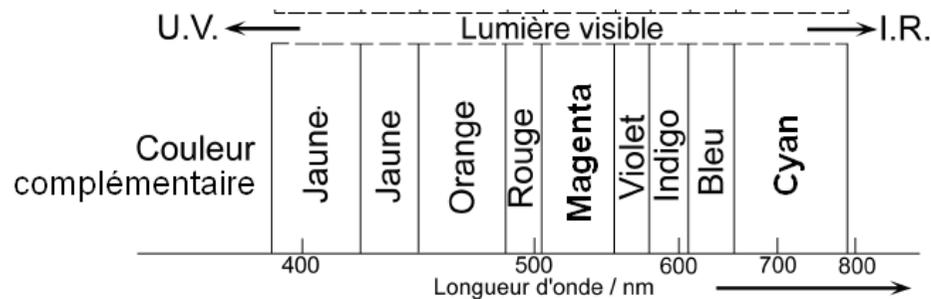
violet



rouge



$$\Delta_o(\text{Br}^-) < \Delta_o(\text{SO}_4^{2-})$$



2. Isomérisie structurale (ou de liaison)

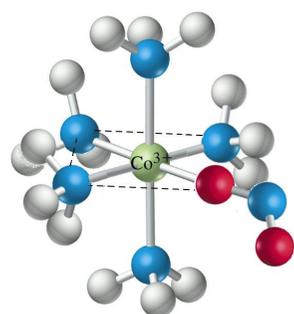
UV-visible

✓ force du champ de ligands (Δ_o)

Infrarouge

✓ ligand libre ou lié, atome lié

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Br}_2$: NO_2 est **ambident**

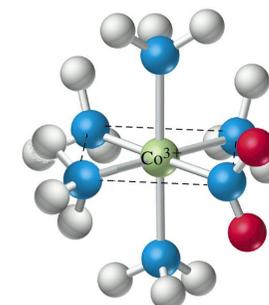


rouge, instable

π -donneur

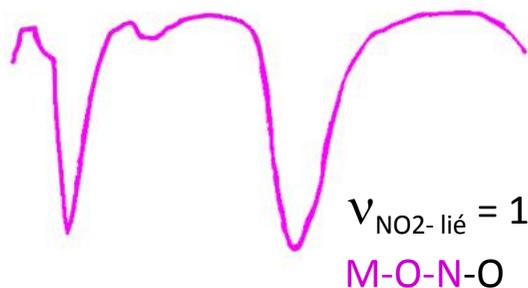


σ -donneur



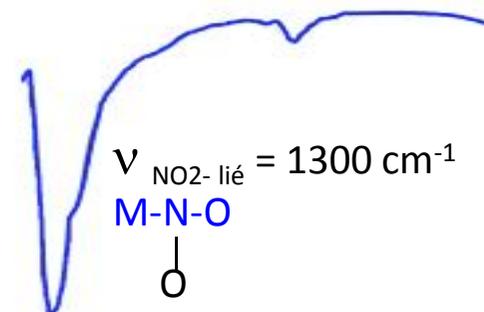
jaune, stable

1300 1200 1100



$\nu_{\text{NO}_2\text{-libre}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$

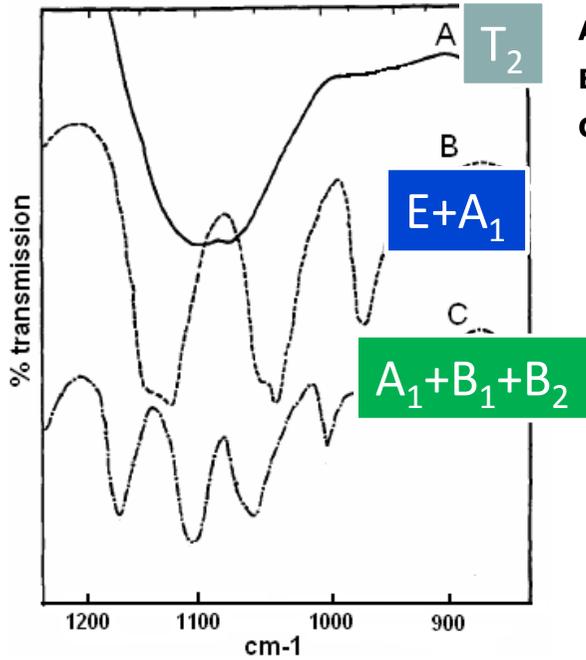
1300 1200 1100



Infrarouge

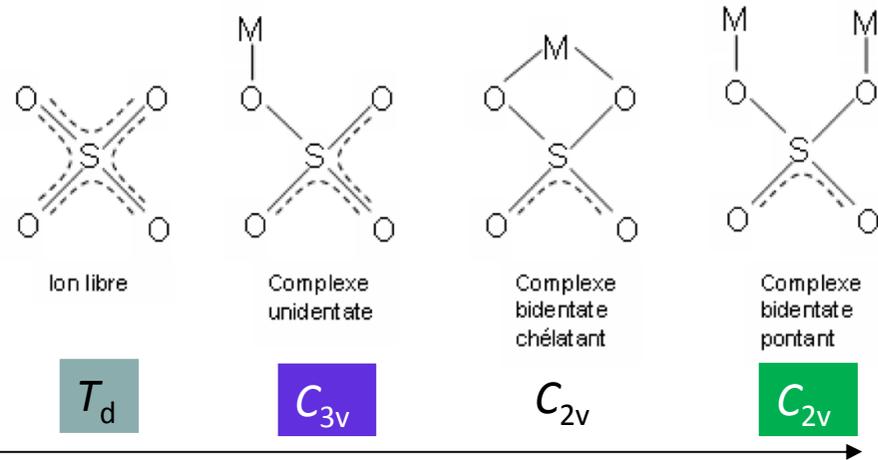
- ✓ symétrie du complexe
- ✓ ligand libre ou lié, atome lié

III-2



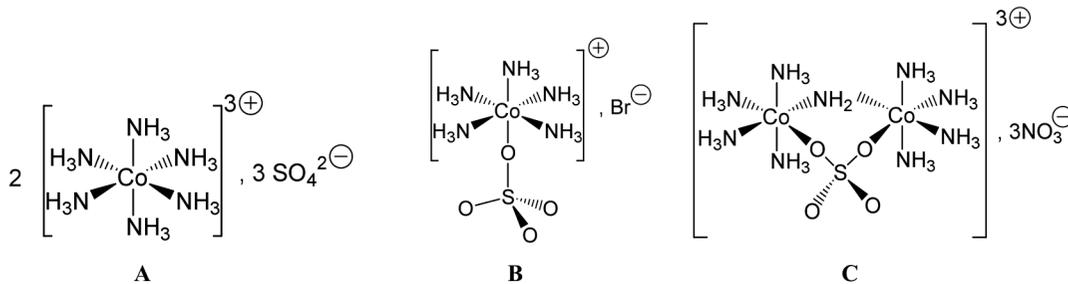
A = $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{SO}_4)_3$
 B = $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4\text{Br}$
 C = $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_9(\text{NH}_2)\text{SO}_4(\text{NO}_3)_3$

$$\nu_{\text{SO}_4^{2-}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$$



TDG

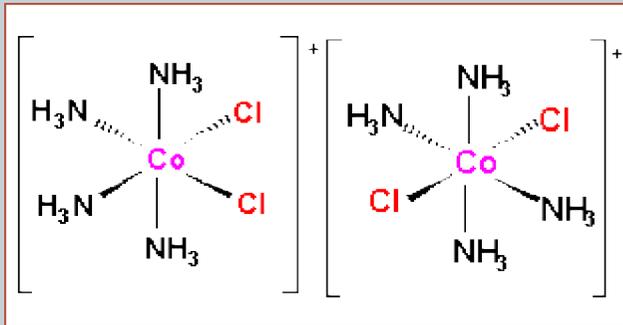
symétrie $\searrow \Rightarrow$ levée de dégénérescence des modes normaux de vibration
 \Rightarrow nombre de bandes \nearrow



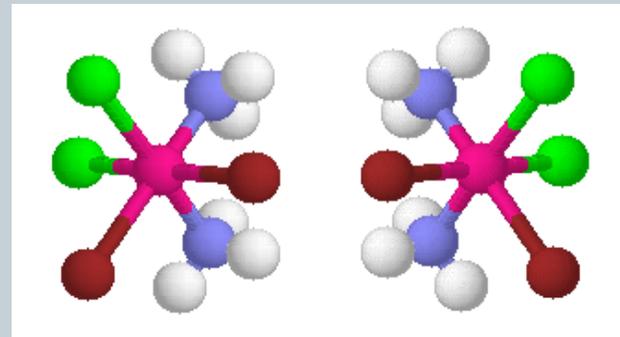
IV – Stéréoisomérisation



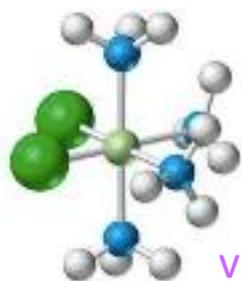
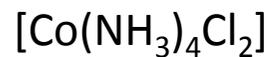
isomérisation géométrique ou de position



isomérisation optique



1. Isomérisie géométrique (ou de position)



violet

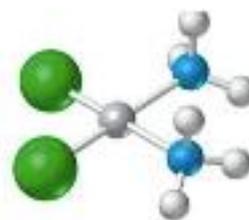
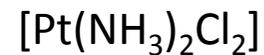
 C_{2v}

cis



vert

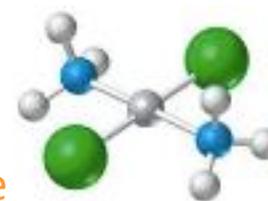
trans

 D_{4h} 

orange

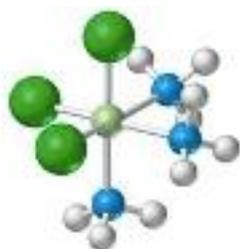
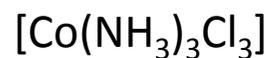
 C_{2v}

cis



marron

trans

 D_{2h}  C_{3v}

fac



mer

 C_{2v}

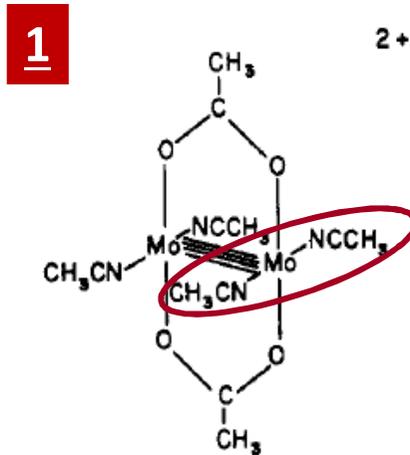
! Stéréoisomères **non énantiomères** :
⇒ propriétés physiques ≠ (couleur)

Isomérisie *cis/trans*

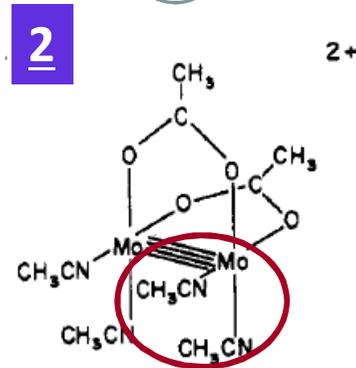
Infrarouge

✓ symétrie du complexe

IV-1

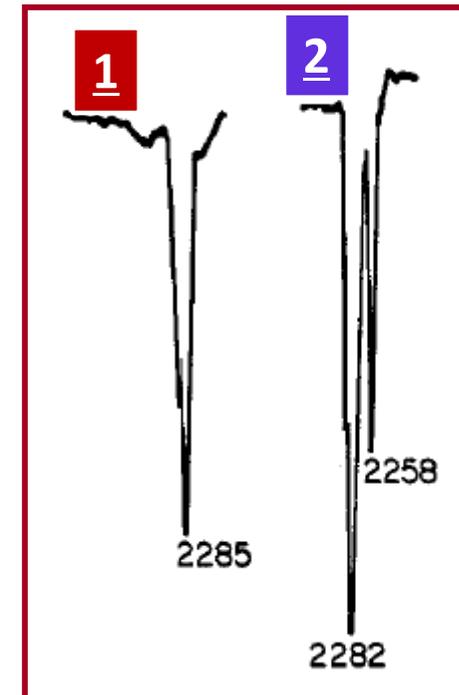


trans



cis

$\nu_{\text{CN}^-} = 2280 \text{ cm}^{-1}$



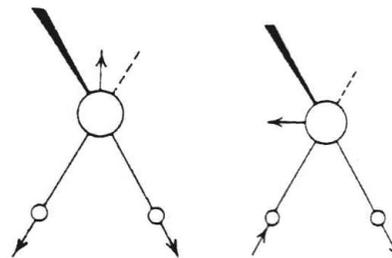
Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :



ν_s

ν_a

inactif !



ν_s

ν_a

Isomérisie *cis/trans*

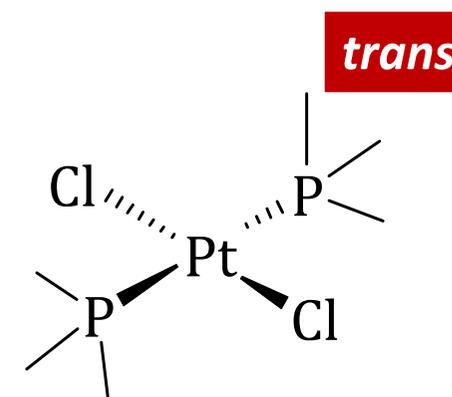
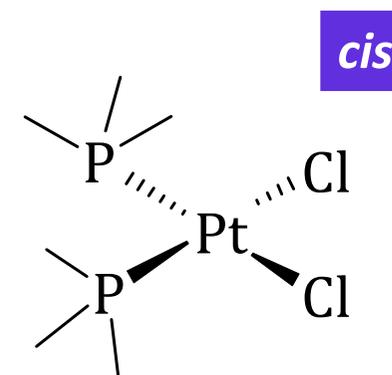
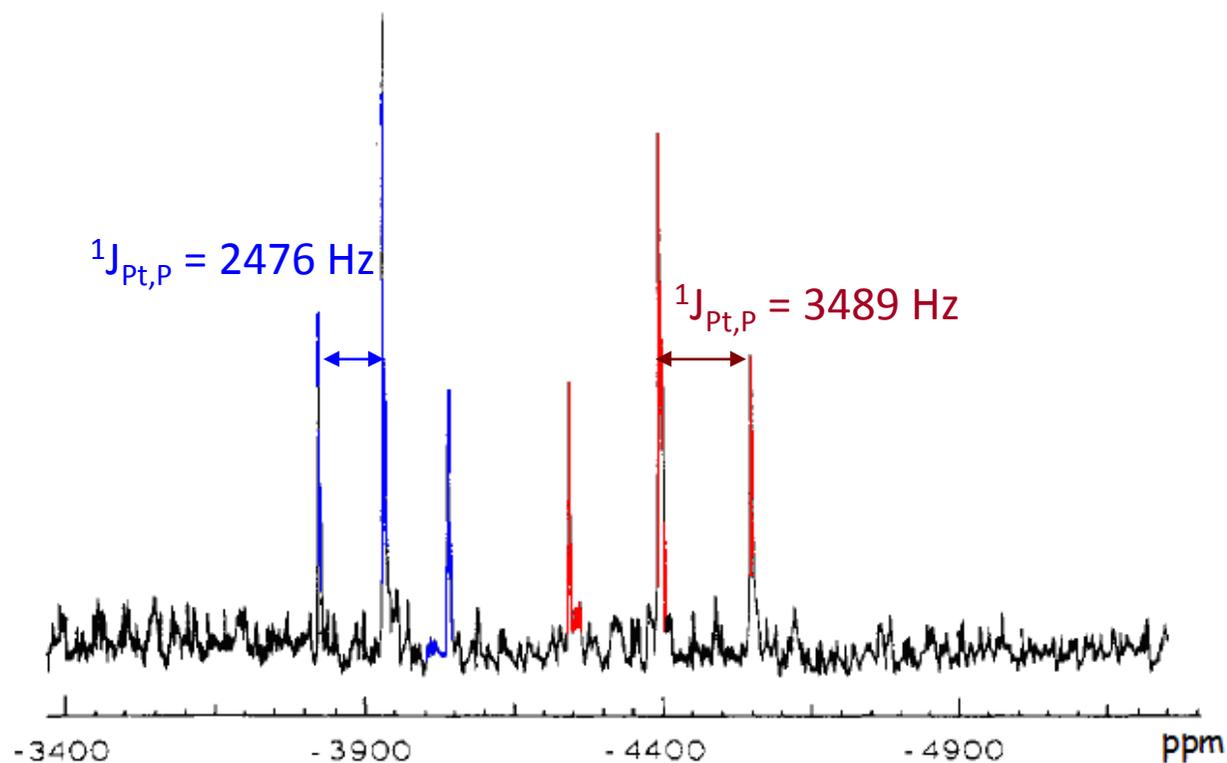
RMN du métal

✓ symétrie du complexe

IV-1

^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, 100 %); ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$, 33.8%)

RMN ^{195}Pt



21.30-MHz $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $(\text{CEP})_2\text{PtCl}_2$ in Me_2SO at 298 K.

Isomérisie *cis/trans*

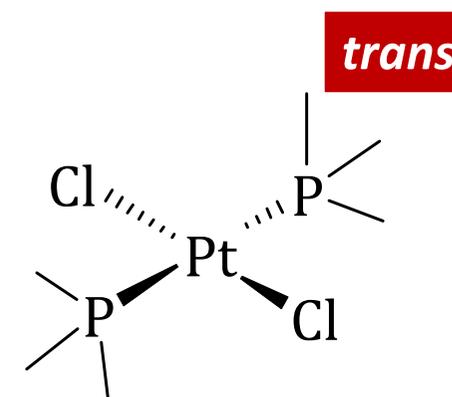
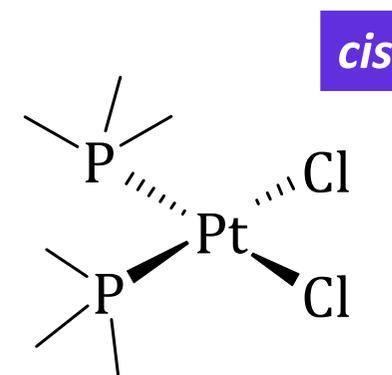
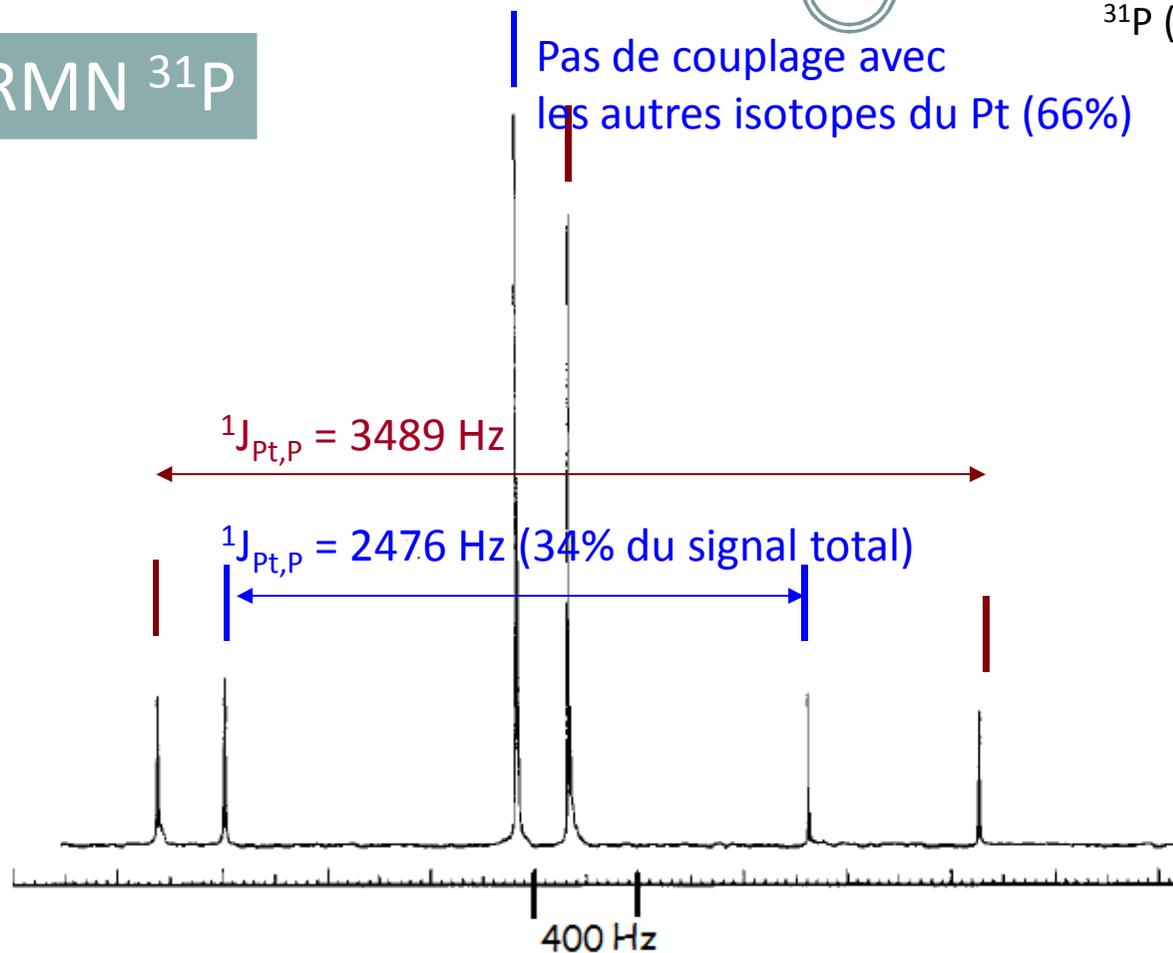
RMN du ligand

✓ symétrie du complexe

IV-1

^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, 100 %); ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$, 33.8%)

RMN ^{31}P

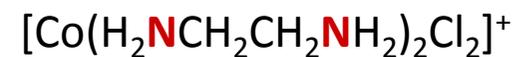
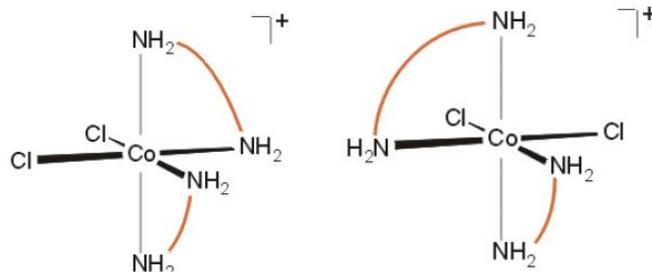
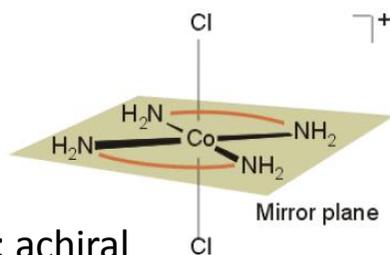
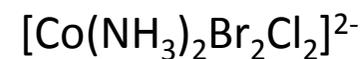
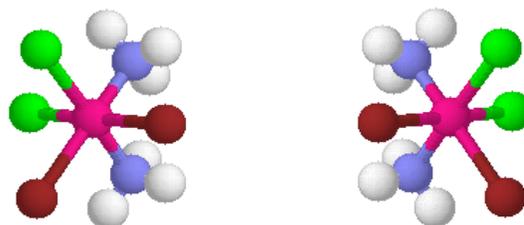


40.26-MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $(\text{CEP})_2\text{PtCl}_2$ in Me_2SO at 298 K.

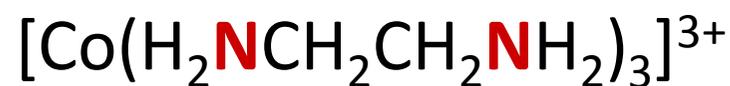
2. Isomérisation optique



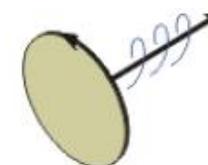
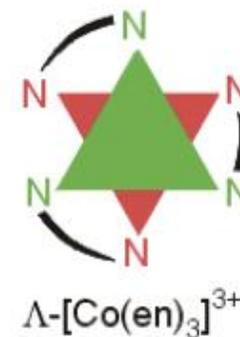
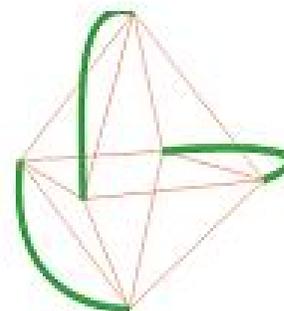
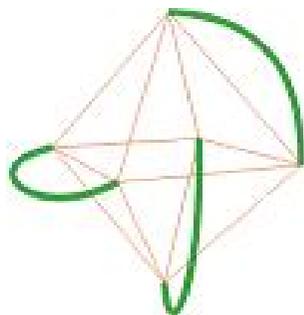
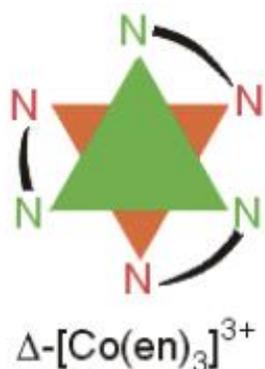
molécule *chirale* : pas de σ , pas de i , pas de $S_n \Rightarrow$ groupe d'espace chiral
énantiomère : image de la molécule dans un miroir non superposable
isomères optiques : mêmes propriétés physiques sauf *pouvoir rotatoire*



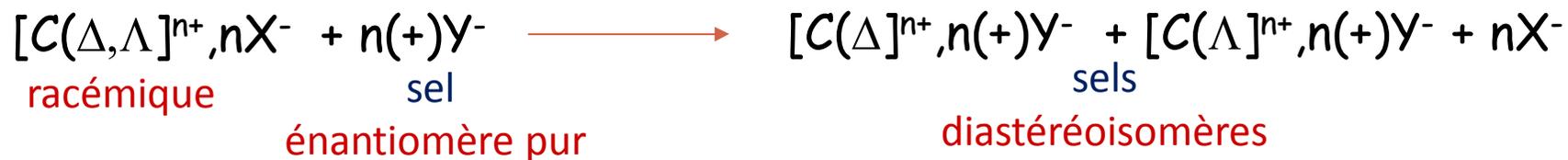
Isométrie Δ/Λ



IV-2

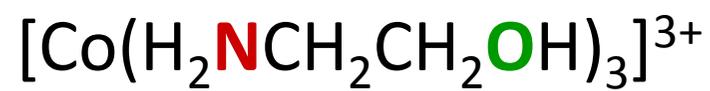


Résolution par échange des contre-ions du complexe



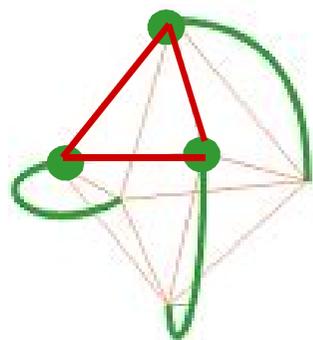
Isomérisme Δ/Λ

Non énantiomères

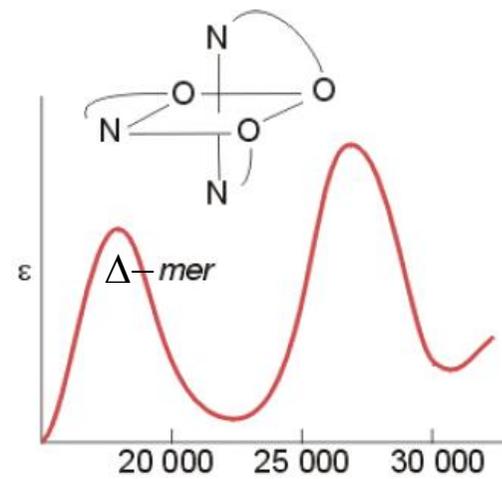
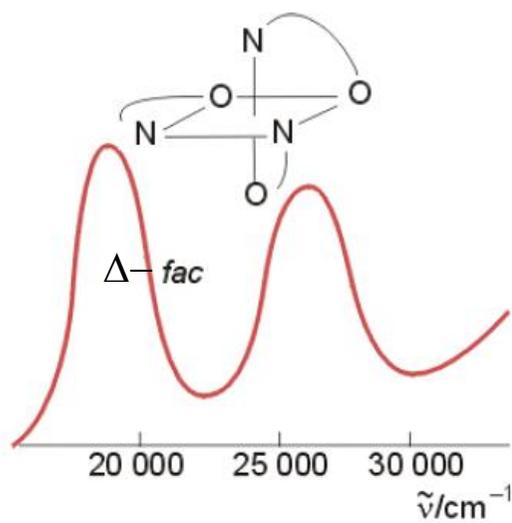
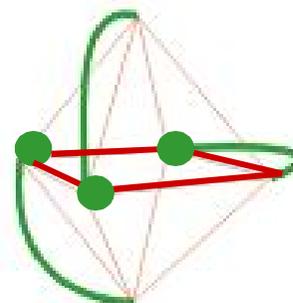


IV-2

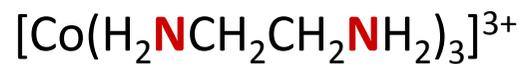
Δ -fac



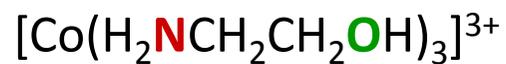
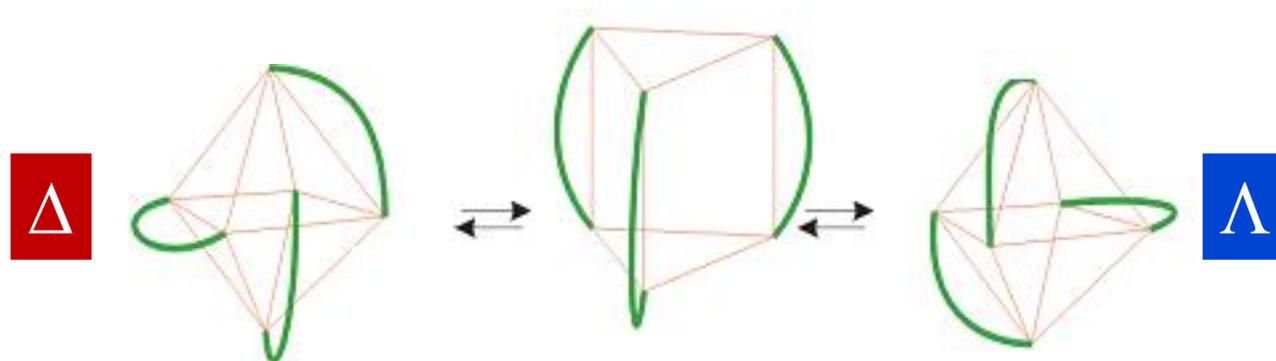
Λ -mer



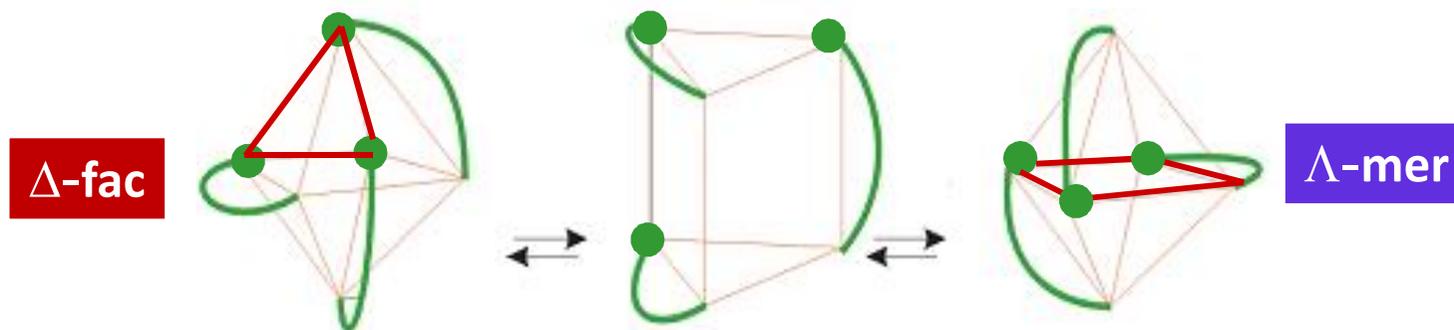
3. Isomérisation par réarrangement (racémisation)



mécanisme de Bailar



mécanisme de Ray-Dutt



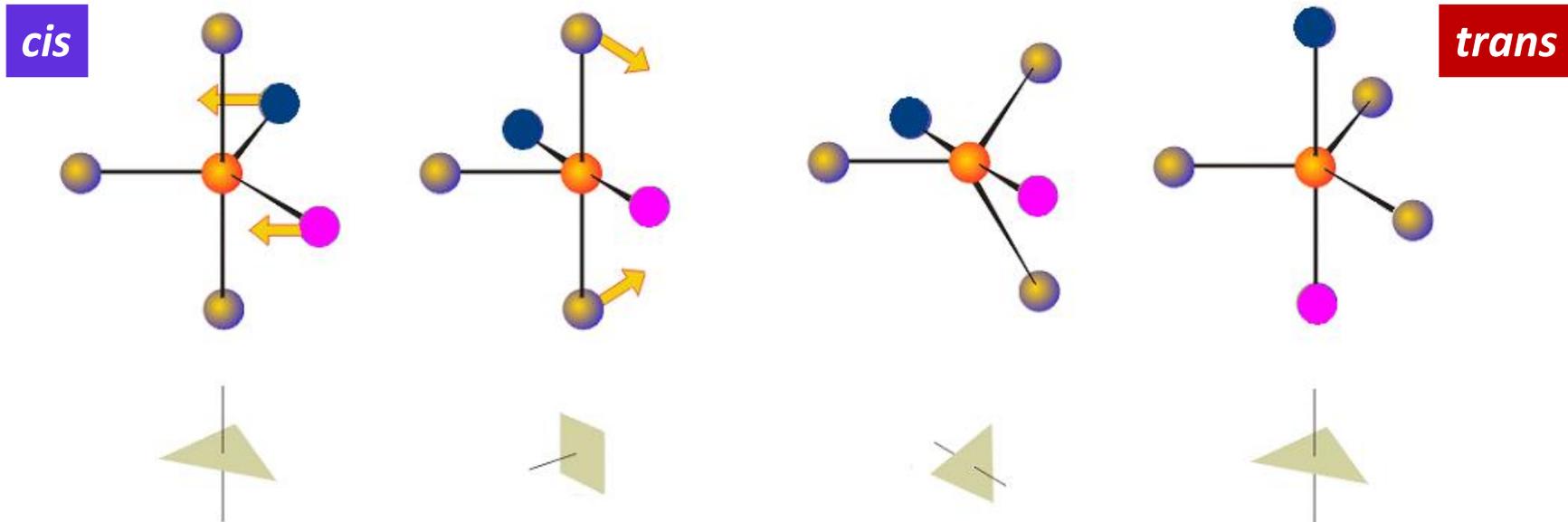
3. Isomérisation par réarrangement (racémisation)



Intermédiaires ou complexes pentavalents

pseudo-rotation de Berry :

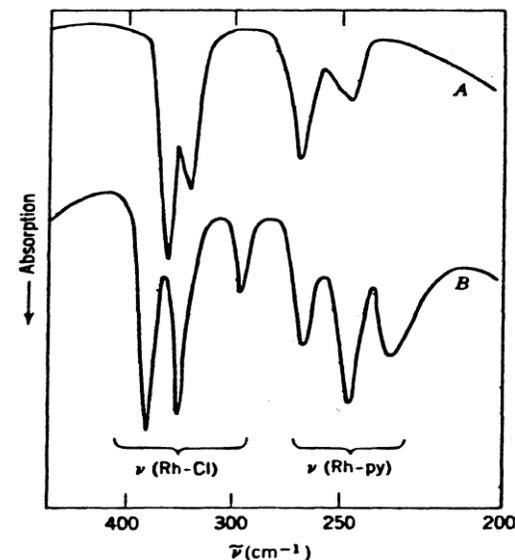
cis \rightleftharpoons *trans*



Un peu d'exercice...



1. On donne les spectres IR de $\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3$
Représenter les isomères et attribuer les spectres



2. L'oxydation à l'air de carbonate de cobalt(II), CoCO_3 et de chlorure d'ammonium aqueux donne un sel chlorure rose avec un rapport $\text{NH}_3/\text{Co} = 4/1$. L'addition d'acide chlorhydrique à une solution de ce sel provoque un dégagement gazeux et la solution devient violette en chauffant. L'évaporation complète de cette solution conduit au complexe $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Quand on chauffe ce composé dans du HCl concentré, un sel vert est isolé et caractérisé comme $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$.
Ecrire les équations équilibrées de ces transformations. Préciser les isomères formés en le justifiant.