Chimie de coordination : alcootest complexe

Ce TP illustre les notions suivantes : complexes de coordination, réactions de substitution, spectres optiques, solvatochromie, acidité et basicité de Lewis, critère de Pearson (HSAB, acide/base dur/mou), variation du champ cristallin.

Dans la préparation et la compréhension du TP, les documents suivants pourront être consultés :
Pour comprendre la chimie de coordination et solvatochromie, cours *Propriétés optiques : Théorie du champ cristallin* et *Propriétés Electroniques* ; tutorat *Couleur et diagrammes de Tanabe-Sugano*.

- **Solvatochromism of transition metal complexes**, K. Sone, Y. Fukuda, *Rev. Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 123-153.
- **An overview of Lewis Basicity and Affinity Scales**, C. Laurence, J. Graton, J.-F. Gal, *J. Chem. Ed.* **2011**, *88*, 1651-1657.
- **Mixed ligand complexes of iron(II) and (III) with cyanide and aromatic di-imines**, A.A. Schilt, *Inorg. Chem.* **1960**, *82*, 3000-3005.
- **The complex $[Fe(phen)_2(CN)_2]$ and its solutions**, A.G. Maddock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2349-2350.

Pour aller plus loin :

- **Origin of the anomalous color of Egyptian and Han blue historical pigments: going beyond the complex approximation in ligand field theory**, P. Garcia-Fernandez, M. Moreno, J.A. Aramburu, *J. Chem. Ed.* **2016**, 93*31*, 111-117.
- **Colorimetric humidity and solvent recognition based on cation-exchange clay mieral incorporating Nickel(II)-chelate complexes**, H. Hosokawa, T. Mochida, *Langmuir* **2015**, *31*, 13048-13053.

Produits utilisés

nitrate de cobalt(II) hexahydrate $Co(NO_3)_2.6H_2O$
hexanitrocobaltate(III) de sodium $[Co(NO_2)_6]Na_3$
chlorure d'hexaamminocobaltate(III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$
hexacyanocobaltate(III) de potassium $[Co(CN)_6]K_3$
glycinate de sodium $NH_2CH_2CO_2Na$
oxalate de potassium $K_2C_2O_4$
hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$
2,2'-bipyridine $C_{10}H_{10}N_2$
eau oxygénée à 3% H_2O_2
acide nitrique HNO_3
méthanol CH_3OH
éthanol C_2H_5OH
pyridine C_5H_5N
acétone C_3H_6O
acétonitrile CH_3CN
tétrahydrofurane (THF) C_4H_8O
diméthylformamide (DMF) C_3H_7NO
chloroforme $CHCl_3$
butylamine $C_4H_9NH_2$

1. Ce qu'il faut savoir…

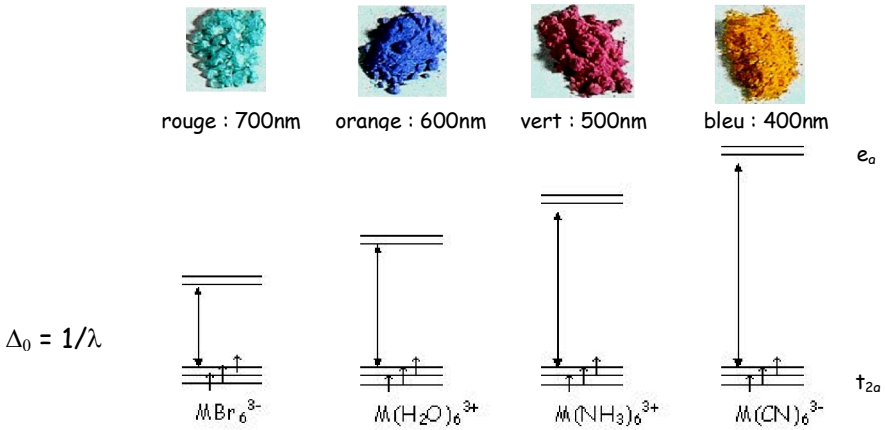
Généralement, on reconnaît sous le terme ''indicateurs colorés'', les indicateurs de pH-métrie où l'on dose un acide de Brønsted par une base de Brønsted en milieu aqueux. Ce que l'on sait moins, c'est que les réactions entre acides et bases de Lewis non protiques peuvent également s'accompagner de changements de couleur, comme par exemple certains complexes de coordination dans différents solvants.

<u>Origine de la couleur des complexes de coordination</u>

Les complexes de coordination sont des substances particulièrement colorées. Cette coloration intense est généralement due à des transitions électroniques dans le visible soit entre orbitales *d* du cation métallique (*transitions* $d \rightarrow d$), soit entre les orbitales *d* du métal et des orbitales vides antiliantes des ligands (*transitions* $d \rightarrow \pi^*$ *: transferts de charge*). La valeur de ces transitions est liée à plusieurs paramètres : la nature des ligands, le degré d'oxydation du cation métallique, la géométrie du complexe, etc…

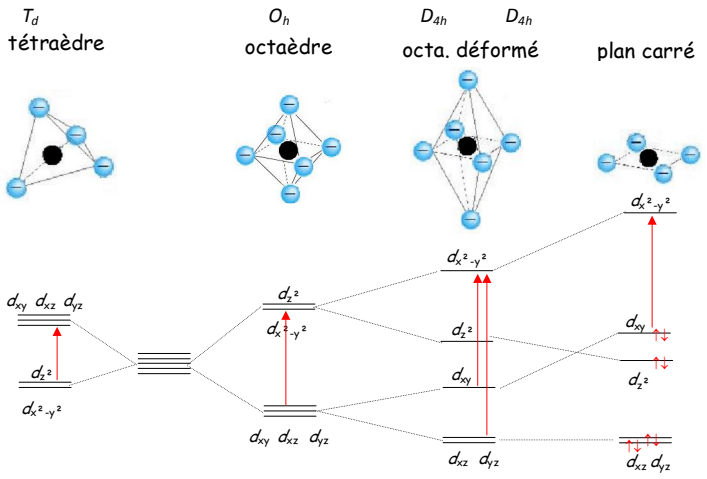
Nature des ligands :

On classe les ligands selon leur ''force'' à lever la dégénérescence des niveaux énergétiques *d* du métal : π-donneurs, σ-donneurs, π-accepteurs (*série spectrochimique*). Pour une géométrie de complexe fixée (octaèdre régulier dans l'exemple ci-dessous), on observe une transition de plus en plus énergétique qui se traduit, sur le spectre optique, par un déplacement de la bande d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (bleu).



Géométrie des ligands :

De même, un changement dans la géométrie induit une levée de dégénérescence supplémentaire des niveaux énergétiques *d* et par conséquent un déplacement des bandes d'absorption.



<u>Complexes de coordination comme indicateurs d'acidité et de basicité</u>

On peut considérer qu'un complexe de coordination est constitué d'un cation métallique M^{n+} susceptible de recevoir des paires libres (*ie*. acide de Lewis, électrophile) et de ligands L porteurs d'au moins une paire libre (ou charge négative) qu'ils peuvent céder au cation (*ie*. base de Lewis, nucléophile).

Ainsi, un ligand σ-donneur est une base de Lewis d'autant plus ''forte'' que son pouvoir donneur de paire libre est élevé. L'interaction cation/ligand ainsi renforcée accroît la levée de dégénérescence des niveaux *d* : la transition est plus énergétique, la couleur du complexe change. On peut donc utiliser les complexes de coordination comme indicateurs colorés de la basicité (Lewis) des ligands, le plus souvent des solvants.

Un ligand tel que CN^- (*cyano*), lié au métal par son carbone (π-accepteur), peut interagir avec une molécule acide (Lewis) par son azote non complexé. Il en résulte une modification de la basicité du ligand *cyano* et par conséquent, des interactions cation/ligand, qui peut également modifier la géométrie du complexe, et conduit à un changement de couleur. Ce type de complexe peut alors être utilisé comme indicateur coloré de l'acidité de Lewis des solvants. On pourra par exemple mesurer le degré d'alcool (éthanol) d'une boisson en observant le déplacement de la bande d'absorption du complexe, en fonction du pourcentage d'alcool.

2. Comment faire un alcootest complexe

La coloration des ions complexes peut être due soit à des transitions électroniques entre orbitales *d* du métal, soit à des transferts de charge entre ligands et métal. Les spectres optiques permettent de déterminer la nature de la transition.

Arc-en-ciel de cobalt (1ère séance)

NB : chaque binôme choisira une série de manipulations et mettra ses résultats en commun avec le reste de la paillasse.

Préparer les complexes suivants dans l'eau et enregistrer le spectre UV-visible des solutions obtenues, en diluant si nécessaire.

Série 1 :

- **$[Co(H_2O)_6]^{2+}$** : préparer 50 ml d'une solution aqueuse à 4.2 mM de $Co(NO_3)_2.6H_2O$.
- **$[Co(gly)_3]$** : ajouter 7.7 mmol de glycinate de sodium à 10 ml de la solution de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ajouter 5 ml d'eau oxygénée à 3%. Agiter 5 minutes.
- **$[Co(ox)_3]^{3-}$** : ajouter 8.4 mmol d'oxalate de potassium à 10 ml de la solution de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ajouter 10 ml d'eau oxygénée à 3%. Chauffer à 30-40°C sous agitation pendant 10 à 15 minutes.
- **$[Co(bpy)_3]^{3+}$** : Ajouter 0.5 mmol de bipyridine à 10 ml de la solution de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ajouter 10 ml d'eau oxygénée à 3%. Agiter 5 minutes.
- **$[Co(NH_3)_6]^{3+}$** : Préparer 10 ml d'une solution aqueuse de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ à 4.2 mM.

Série 2 :

- **$[Co(H_2O)_6]^{2+}$** : préparer 10 ml d'une solution aqueuse à 10.3 mM de $Co(NO_3)_2.6H_2O$.
- **$[Co(CO_3)_3]^{3-}$** : **(sous une hotte) :** ajouter 1 ml d'eau oxygénée à 3% à cette solution et additionner le tout, **en une seule fois**, à 10 ml d'une solution de $NaHCO_3$ à 1M et 1 ml d'eau oxygénée à 3%. Agiter jusqu'à la fin du dégagement gazeux. Diluer à 1/25e pour le spectre UV-visible.
- **$[Co(H_2O)_6]^{3+}$** : **(sous une hotte)** : Ajouter 15 ml de la solution de $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ à 5 ml d'acide nitrique 4M Attendre la fin du dégagement gazeux.
- **$[Co(CN)_6]^{3-}$** : Préparer 10 ml d'une solution aqueuse de $[Co(CN)_6]^{3-}$ à 4.2 mM.
- **$[Co(NO_2)_6]^{3-}$** : Préparer 10 ml d'une solution aqueuse de $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ à 4.2 mM.

Acidité des solvants (2ème séance)

NB : chaque binôme choisira quatre solvants et mettra ses résultats en commun avec le reste de la paillasse.

Pour évaluer l'acidité des solvants, on utilise le complexe $[Fe(phen)_2(CN)_2].\ 2H_2O$.

Préparer 10 ml de solutions à 2.10^{-4} M^{-1} de $[Fe(phen)_2(CN)_2].2H_2O$ dans les solvants suivants : chloroforme, méthanol, pyridine, eau, éthanol, acétonitrile, acide acétique, diméthylformamide. Enregistrer les spectres UV-visible. ***Utiliser des cuves en quartz et non en plastique. Manipuler sous hotte !***

Enregistrer le spectre infrarouge du complexe $[Fe(phen)_2(CN)_2].\ 2H_2O$.

Elaboration de l'alcootest complexe

Réaliser des mélanges éthanol/eau de proportions **volumiques** variables. Enregistrer les spectres UV-visible. Etablir un abaque donnant la longueur d'onde d'absorption du complexe en fonction du **%vol**. d'éthanol (de 0 à 60°). *Pour être valable, on réalisera une douzaine de mesures qui seront réparties entre les binômes et mis en commun pour l'abaque.*

Choisir une boisson alcoolisée (vin blanc, whisky, gin, etc…) et enregistrer son spectre UV-visible. En déduire son titre alcoolique.

Questions et réflexions…

1. ***Arc-en ciel de cobalt***
   a. Pour chaque ion complexe, écrire les réactions de formation, leur représentation dans l'espace et déterminer leur groupe de symétrie ponctuelle.
   b. Pour chacun, déterminer la valeur de la (des) transition(s) (en nm et cm^{-1}) donnant sa couleur et indiquer sa (leur) nature. La valeur du coefficient d'extinction renseigne-t-elle sur la symétrie de l'ion complexe ?
   c. Classer les complexes par longueur d'onde décroissante. Ce résultat est-il en accord avec la série spectrochimique ?
   d. Pour chacun, calculer la valeur théorique du champ de ligand Δ_o (Jorgensen) et comparer à l'expérience. Expliquer en utilisant les diagrammes de Tanabe-Sugano.

2. ***Acidité des solvants***
   a. La synthèse du complexe $[Fe(phen)_2(CN)_2].2H_2O$ est décrite dans l'article de A.A. Schilt. Ecrire les équations de réaction. Discuter des précautions opératoires à observer au cours de cette synthèse.
   b. Lors de cette réaction de substitution, deux isomères peuvent se former. Indiquer lesquels et les dessiner. Interpréter le spectre IR que vous avez réalisé et le spectre RMN ^1H donné en annexe et conclure sur l'isomère formé.
   c. Indiquer la nature du ligand *cyano* (σ ou π-donneur ou accepteur). Discuter de l'état de spin du complexe. Quelle expérience vous permettrait-elle de confirmer votre réponse ? En analysant le spectre UV-visible dans l'eau, indiquer la nature de la transition électronique mise en jeu.
   d. Sur la base des réponses précédentes, dresser le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe de fer et indiquer les orbitales impliquées dans la transition.
   e. Le complexe est **solvatochrome**. Expliquer comment les molécules de solvant se lient au complexe et quelles sont les conséquences attendues sur le diagramme d'orbitales moléculaires. Représenter cette évolution du diagramme.
   f. Expliquer comment les résultats RMN de A.A. Maddock rendent également compte de la solvatochromie.
   g. Classer les solvants par ordre d'acidité croissant et établir une **relation simple** entre l'énergie de la transition électronique et le nombre accepteur de Mayer, AN.
   h. L'ion complexe de fer(III), $[Fe(phen)_2(CN)_2]NO_3$ est également solvatochrome (article A.A. Schilt). Comparer avec la solvatochromie du complexe de fer(II) et discuter.