

Ref: Chimie Physique Expérimentale
B. Fasset, C. Lefrou
A. Nasan, C. Mingotaud
Hermann, p182

4.2.3. Isomérisation *cis-trans* du complexe bis(glycanato)cuivre (II)

OBJECTIFS

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence des différences structurales avant et après traitement thermique sur un même complexe pouvant exister sous la forme de deux isomères distincts.



MATÉRIEL	PRODUITS
■ 1 spectrophotomètre infrarouge (allant au moins jusqu'à 400 cm^{-1} et si possible jusqu'à 225 cm^{-1}) ■ 1 four à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ■ 2 agitateurs magnétiques chauffants ■ 1 thermomètre ■ 1 bain d'huile ■ 1 bain d'eau chaude ■ 1 bain de glace ■ 1 réfrigérant ■ 1 ballon rodé de 50 ml ■ 1 petit cristalliseur ■ 2 filtres Büchner ■ 2 éprouvettes graduées de 25 ml ■ 1 éprouvette graduée de 10 ml ■ 1 erlenmeyer de 150 ml ■ 3 erlenmeyers de 50 ml	■ acétate de cuivre (II) monohydraté, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ■ glycine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ■ éthanol ■ nujol

MODE OPÉRATOIRE

1. Synthèse du complexe *cis*- $\text{Cu}(\text{glycinate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Dans un erlenmeyer de 150 ml, introduire 2 g d'acétate de cuivre (II) monohydraté (10 mmol) et 25 ml d'eau. Agiter et chauffer jusqu'à dissolution. Chauffer 25 ml d'éthanol dans un erlenmeyer de 50 ml à l'aide d'un bain d'eau à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ. Ajouter ce solvant à la solution d'acétate de cuivre (II). Chauffer le mélange dans le bain d'eau. Dans un erlenmeyer de 50 ml, introduire 1,5 g de glycine (20 mmol) et ajouter 25 ml d'eau. Agiter et chauffer. Mélanger à chaud cette solution avec celle d'acétate de cuivre (II). Laisser refroidir le mélange dans un bain de glace. Filtrer les cristaux obtenus sur Büchner, conserver le filtrat dans un bécher. Laver les cristaux à l'éthanol et laisser sécher.

2. Synthèse du complexe *trans*- $\text{Cu}(\text{glycinate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Dans un ballon rodé de 50 ml, introduire environ 10 ml du filtrat précédemment obtenu, 1,5 g des cristaux récupérés (6 mmol) et 1 g de glycine (13 mmol). Chauffer à reflux pendant une heure à l'aide d'un bain d'huile. Filtrer les cristaux à chaud et laisser sécher sur Büchner.

3. Isomérisation du complexe *cis* en complexe *trans*. — Mettre dans un cristalliseur une petite quantité de la forme *cis* et le placer pendant 30 minutes dans un four à 180 °C.

4. Spectres infrarouge. — Tracer le spectre infrarouge des trois produits (en suspension dans le Nujol) pour des nombres d'onde allant de 200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

RÉSULTATS

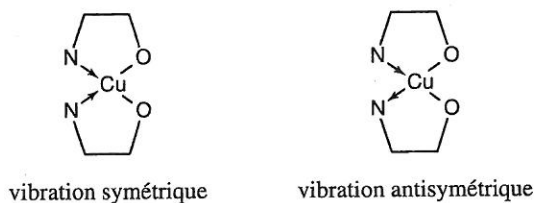
On peut constater que le spectre infrarouge de l'isomère *cis*, qui possède un centre de symétrie, est plus complexe (en particulier dans la région 1200 à 800 cm^{-1}) que celui de l'isomère *trans* sans centre de symétrie.

On peut effectuer une analyse plus fine du spectre, en particulier des bandes de la région 500 à 450 cm^{-1} et 250 à 350 cm^{-1} qui correspondent respectivement à des vibrations des liaisons Cu—N et Cu—O :

- le complexe *cis* a pour bandes d'absorption 480 et 460 cm^{-1} , 330 et 270 cm^{-1} ;
- le complexe *trans* présente deux bandes d'absorption à 475 et 352 cm^{-1} .

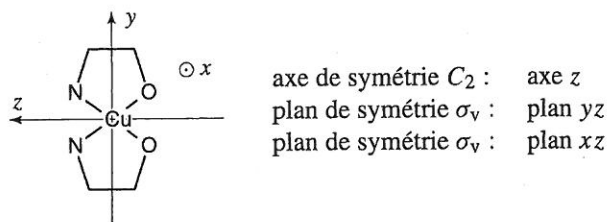
DISCUSSION

1. On peut supposer en première approximation que lors de la vibration des liaisons, seul l'atome léger vibre (oxygène ou azote), l'atome de cuivre demeurant immobile. On a alors deux types de vibrations pour la liaison Cu—N (ou Cu—O) :



Les vibrations considérées sont des élongations.

L'isomère *cis* du complexe étudié appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Les éléments de symétrie de ce groupe sont donnés ci-dessous :



Dans ce groupe ponctuel, la représentation Γ_S correspondant à la vibration symétrique considérée a pour caractères :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_S	1	1	1	1

Compte tenu de la table de caractères du groupe C_{2v} suivante :

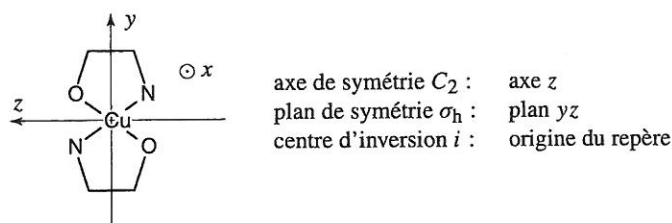
	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	y, R_x
B_2	1	-1	-1	1	x, R_y

la représentation Γ_S correspond à la représentation irréductible A_1 . Or un mode est actif en infrarouge si le produit tensoriel de la représentation de ce mode avec la représentation du moment de transition (c'est-à-dire x, y ou z) contient la représentation identique A_1 . On peut vérifier que le mode de vibration est actif selon la direction z .

La même démarche pour la vibration antisymétrique permet de montrer que la représentation associée est la représentation irréductible B_1 . Ce mode est également actif, selon la direction y .

Ainsi ces deux modes de vibration sont actifs en infrarouge. Le composé *cis* présente donc deux pics d'absorption correspondant aux vibrations des liaisons Cu-N (ou Cu-O).

Le composé *trans* appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2h} dont les éléments de symétrie sont donnés ci-dessous :



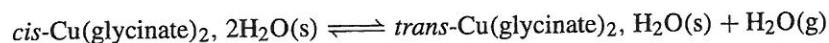
En utilisant la table de caractère du groupe C_{2h} suivante :

	E	i	C_2	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	1	-1	-1	R_x, R_y
A_u	1	-1	1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

on montre que la vibration symétrique correspond à la représentation irréductible A_g . Elle est donc active en infrarouge, contrairement à la vibration antisymétrique de représentation B_u . Le composé *trans* ne présente donc qu'un seul pic pour chaque type de vibration (Cu—N ou Cu—O).

Le spectre infrarouge permet donc de distinguer les deux isomères. De plus, pour le composé *cis* chauffé, on observe un spectre infrarouge intermédiaire entre ceux des deux isomères (et même éventuellement identique à celui de l'isomère *trans*), traduisant une isomérisation partielle (voire totale) du complexe *cis* en complexe *trans*.

2. De façon plus précise, la réaction qui a lieu lors du chauffage de l'isomère *cis* est la suivante :



3. En solution, l'équilibre entre les formes *cis* et *trans* est rapide mais la vitesse de cristallisation du composé *cis* est plus grande que celle du composé *trans*. La synthèse du composé *cis* se fait ainsi sous contrôle cinétique de la réaction de précipitation. L'obtention du composé *trans* (produit thermodynamique) se fait par équilibre avec une solution saturée en glycinate de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

BRIEN P.O., 1982, *J. Chem. Educ.*, **59**, p. 1052.

SCHOLAND D.S., 1971, *La symétrie moléculaire*. Gauthier-Villars.