

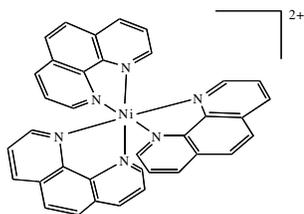
# Séparation de complexes de coordination énantiomères

Michaël Hoff

Cet article propose une manipulation de chimie inorganique illustrant la chiralité dans les complexes de coordination, ainsi que la séparation d'énantiomères par action d'une molécule optiquement active. D'une durée d'environ 4 heures, elle est particulièrement adaptée au programme du premier cycle universitaire et a été réalisée avec des élèves de classes préparatoires option physique-chimie (la durée de l'expérience peut être diminuée si l'on se contente de récupérer l'énantiomère *l*).

Ce TP montre tout particulièrement que la notion de chiralité ne se limite pas aux composés contenant des carbones asymétriques comme trop d'élèves ont tendance à le croire. De plus, les sels de complexes inorganiques présentent des pouvoirs rotatoires spécifiques beaucoup plus élevés que ceux de la plupart des molécules organiques, ce qui permet d'observer un angle de déviation important (de l'ordre de 14 °).

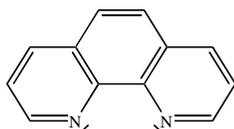
La méthode la plus commune de séparation d'énantiomères ioniques (on parle de résolution d'un mélange des deux énantiomères) est celle élaborée par Pasteur : une molécule chirale énantiomériquement pure est utilisée pour transformer un mélange racémique en un mélange de diastéréoisomères aux propriétés physico-chimiques différentes. Ces derniers sont alors séparés par cristallisation fractionnée. Le complexe synthétisé dans cette expérience est l'ion tris(1,10-phénanthroline)nickel(II) représenté ci-dessous :



## Isomérisme optique dans les complexes octaédriques trisbidentates [1-2]

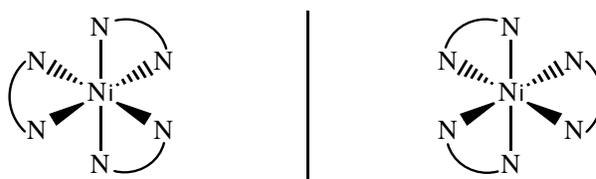
### Complexes énantiomères

Le complexe étudié,  $\text{Ni}(\text{o-phen})_3^{2+}$ , est issu de l'assemblage d'un cation métallique, l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , et de trois molécules d'orthophénanthroline, de formule :



Cette molécule est un ligand bidentate, c'est-à-dire qu'il pourra se lier deux fois au cation métallique par l'intermédiaire des doublets non liants des deux atomes d'azote.

Or, de tels complexes peuvent exister sous deux formes énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables) :



Lors de la synthèse en laboratoire du complexe, on obtient toujours un mélange équimolaire des deux formes énantiomères qui est optiquement inactif. C'est le mélange racémique.

### Résolution du mélange racémique

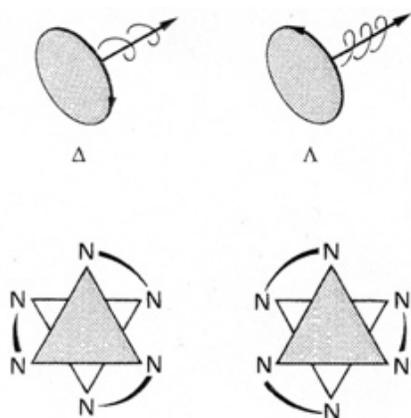
Le chimiste allemand Alfred Werner, prix Nobel de chimie en 1913 pour sa théorie sur la liaison dans les complexes de coordination [2-3], a réussi dès 1911 à séparer des complexes de coordination énantiomères (on parle de résolution d'un mélange racémique). Il a appliqué la méthode classique de Pasteur pour séparer des énantiomères cationiques ou anioniques. Le mélange racémique  $(\pm)[A]^+$  est converti, par réaction avec une espèce chirale anionique énantiomériquement pure  $(+)[B]^-$ , en une paire de diastéréoisomères. En effet, si des molécules énantiomères sont très difficiles à séparer car elles ont à peu près les mêmes propriétés physico-chimiques, des espèces diastéréoisomères, qui ont des propriétés physico-chimiques différentes, pourront par contre être facilement séparées. Dans le cas qui nous intéresse, les sels diastéréoisomères  $(+)[A]-(+)[B]$  et  $(-)[A]-(+)[B]$  seront séparés par cristallisation fractionnée. Enfin, après la séparation des deux composés par filtration, on régénère et purifie les complexes énantiomères (en éliminant l'agent résolvant). Pratiquement, le choix de l'agent résolvant est dicté par une différence de solubilité suffisante entre les diastéréoisomères ainsi que par la nécessité de l'élimination complète de l'agent résolvant à la fin de la résolution.

Cette méthode présente deux limites. Tout d'abord, elle ne peut pas être appliquée à des complexes neutres qui ne forment en général pas de sels. On pourra dans ce cas réaliser une extraction

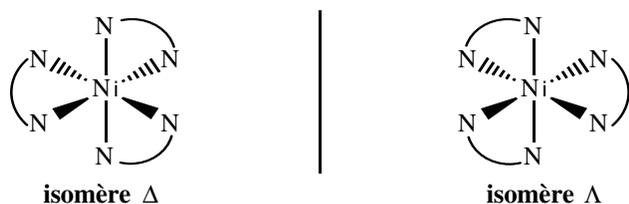
préférentielle dans un solvant chiral ou une adsorption chromatographique sur un substrat chiral. Ensuite, il est observé pour les complexes trisbidentates un phénomène de racémisation qui peut perturber l'analyse des produits de la séparation. Cette réaction est négligeable pour les complexes contenant des ligands o-phénanthroline, car elle est alors très lente (une solution de ces complexes du nickel(II) énantiomériquement purs perd 50 % de son activité optique au bout de 18 heures [4]).

### Configuration absolue des complexes énantiomères [2, 5]

Une nomenclature a été établie pour désigner chacune des deux formes énantiomères. Elle consiste à regarder le complexe trisbidentate selon l'axe de rotation d'ordre trois. Si l'hélice que l'on voit a un pas à droite, il s'agit de l'isomère  $\Delta$ . Son image spéculaire, dont le pas de l'hélice est à gauche, est l'isomère  $\Lambda$  [5].



(figure tirée de l'ouvrage *Chimie Inorganique* de D.F. Shriver et P.W. Atkins publié par De Boeck Université)



La détermination expérimentale de la configuration repose quant à elle sur le sens de rotation du plan de polarisation de la lumière lors de la traversée d'une solution d'un complexe énantiomériquement pur. Si le plan de polarisation est dévié vers la droite pour un observateur qui reçoit la lumière, on parle d'espèce dextrogyre, notée (+) ou *d*; s'il est dévié vers la gauche, l'espèce est dite lévogyre et notée (-) ou *l*. Si cette méthode permet d'identifier les énantiomères l'un par rapport à l'autre, elle ne permet pas d'attribuer à chaque énantiomère présent une structure géométrique (hélice droite ou gauche).

## Synthèse et résolution du mélange racémique [4, 6]

### Matériel

- polarimètre de Laurent avec sa cuve
- agitateur magnétique
- agitateur magnétique chauffant
- béchers de 100 et 150 mL
- bécher de 25 mL
- éprouvette de 100 mL
- burette de 25 mL
- pipette graduée de 5 mL
- fiole à vide de 250 mL
- büchner avec ses filtres
- cristalliseur

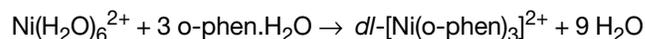
### Produits

- chlorure de nickel(II) hexahydraté,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- o-phénanthroline monohydratée o-phen. $\text{H}_2\text{O}$
- solution à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de perchlorate de sodium,  $\text{NaClO}_4$
- *d*-tartroantimoniate de potassium (aussi appelé tartre stibié),  $d\text{-[SbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{]K} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
- solution aqueuse à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium
- solution aqueuse à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium
- acide acétique
- acétone
- glace
- eau distillée

**Remarque :** l'o-phénanthroline monohydratée est un produit coûteux. Toutefois, son prix varie énormément d'un fournisseur à l'autre : de 47,56 à 81,41 euros (soit 312 à 534 francs) pour 25 grammes.

### Synthèse du mélange racémique

Le tris(1,10-phénanthroline)nickel(II) est tout d'abord synthétisé sous forme racémique par addition d'hydrate d'o-phénanthroline à une solution de chlorure de nickel(II). Il y a substitution des six ligands monodentates aqua par trois ligands bidentates o-phénanthroline :

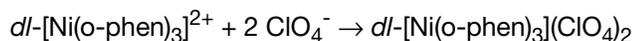


Cette réaction s'explique par l'effet chélate : un complexe avec des ligands polydentates est plus stable qu'un complexe avec des ligands monodentates. On est en effet sous contrôle entropique, et il y a ici augmentation de l'entropie au cours de la réaction, ce qui favorise bien la réaction.

Dans un bécher de 150 mL muni d'un barreau aimanté, préparer une solution de 0,6 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmoles) dans 20 mL d'eau. Y ajouter 1,5 g d'o-phénanthroline monohydratée (7,6 mmoles). La

solution passe du vert au bleu, puis au rouge foncé. Maintenir l'agitation jusqu'à la dissolution totale de l'o-phénanthroline.

Une faible quantité du cation obtenu précipite ensuite par addition d'ions perchlorate au milieu réactionnel :



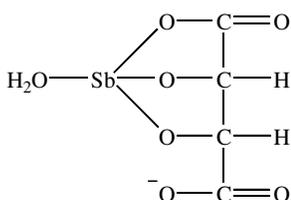
Cet échantillon sera utilisé pour vérifier que l'on a obtenu le mélange racémique, c'est-à-dire qu'une solution de ce produit ne dévie pas le plan de polarisation de la lumière.

Remplir la burette avec la solution à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de perchlorate de sodium.

Dans un bécher de 25 mL, introduire 2 mL de la solution obtenue précédemment et y verser goutte à goutte 0,5 mL de la solution molaire de perchlorate de sodium : un précipité de couleur rose pâle apparaît. Filtrer la solution sur fritté, laver le solide à l'eau glacée et sécher le produit à l'étuve un quart d'heure. Conserver cet échantillon pour l'analyse.

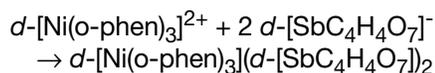
### Séparation des énantiomères

A la solution du complexe précédemment préparée, on ajoute un excès d'un sel chiral énantiomériquement pur, le d-tartratoantimoniade de potassium, ou tartre stibié, de formule développée :



où les deux carbones asymétriques sont de configuration R.

Il se produit alors la précipitation sélective de l'isomère d (solide **A**) sous forme de d-tris(orthophénanthroline)nickel(II) d-antimonyl tartrate :



Le choix du tartratoantimoniade, plutôt que du tartrate, est dicté par des questions de solubilité. En effet, les sels avec les ions tartrate sont trop solubles et les sels des ions tartratoantimoniade cristallisent mieux.

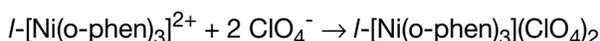
Dans un bécher de 100 mL, verser 2,3 g de tartre stibié et 45 mL d'eau. Agiter et chauffer si nécessaire afin d'accélérer la dissolution du tartratoantimoniade de sodium. Refroidir la solution à  $15^\circ\text{C}$  à l'aide d'un cristallisateur contenant de l'eau et de la glace.

**Remarque** : pour gagner du temps, la solution de tartratoantimoniade de potassium pourra être préparée auparavant.

Refroidir également la solution de chlorure de tris(1,10-phénanthroline)nickel(II) préparée précédemment à  $15^\circ\text{C}$ . En maintenant l'agitation, y verser lentement la solution de tartre stibié. Refroidir rapidement le mélange à  $5^\circ\text{C}$  en y rajoutant des morceaux de glace, et filtrer sur fritté. On obtient ainsi le solide **A** de couleur saumon.

**Remarque** : il faut faire attention à bien respecter les températures indiquées car, si la température est trop élevée, la séparation est beaucoup moins efficace.

Le filtrat qui contient l'isomère l est alors traité par le perchlorate de sodium. Il y a précipitation de cet énantiomère sous forme de perchlorate (solide **B**) :



Traiter immédiatement le filtrat en versant goutte à goutte 2,5 mL de la solution molaire de perchlorate de sodium. Un solide de couleur rose pâle précipite. Filtrer la solution sur fritté et laver le précipité **B** à l'eau glacée.

### Purification par recristallisation de l'énantiomère l

Les sels de perchlorate optiquement actifs obtenus sont purifiés par recristallisation afin d'éliminer les impuretés emprisonnées dans le cristal lors de la précipitation de ces sels.

Dissoudre le solide **B** dans le volume minimum (environ 45 mL) d'un mélange chaud ( $55\text{-}60^\circ\text{C}$ ) d'acétone-eau 30/70 (v/v). Une fois la solution revenue à température ambiante, y verser goutte à goutte 7 mL de la solution molaire de perchlorate de sodium. Filtrer la solution, laver le précipité à l'eau glacée et sécher à l'étuve 15 minutes. Conserver le produit pour l'analyse.

**Remarque** : si la durée de la séance de TP est inférieure à 4 heures, on se contentera de l'obtention de l'énantiomère l et on passera directement à l'analyse.

### Purification de l'énantiomère d

Le solide **A** est purifié par dissolution en milieu basique, puis reprécipitation en milieu acide. L'agent résolvant est alors éliminé par addition de soude, et l'énantiomère d précipite sous forme de sel par addition de perchlorate de sodium. Enfin, l'énantiomère d est purifié par recristallisation (il est important de bien avoir éliminé l'agent résolvant qui perturberait les mesures de déviation du plan de polarisation de la lumière).

Dissoudre **A** dans 14 mL de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Filtrer la solution. Traiter le filtrat par une addition goutte à goutte d'acide acétique jusqu'à ce que le milieu soit

légèrement acide. Le solide **A** reprécipite. Filtrer et laver à l'eau glacée le précipité.

Redissoudre le solide ainsi obtenu dans un volume minimum (environ 35 mL) de soude à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et filtrer si nécessaire. Verser goutte à goutte 2,5 mL de la solution molaire de perchlorate de sodium. Recueillir le précipité, le laver à l'eau glacée.

Dissoudre le précipité à chaud (55-60 °C) dans un volume minimum (environ 35 mL) d'un mélange acétone-eau 30/70 (v/v). Dans la solution refroidie à température ambiante, verser goutte à goutte 4,5 mL de la solution molaire de perchlorate de sodium. Filtrer sur büchner, laver le précipité rose pâle à l'eau glacée et le laisser sécher à l'étuve pendant 15 minutes. Conserver le produit pour l'analyse.

## Analyse

On va déterminer une grandeur caractéristique d'une substance : son pouvoir rotatoire spécifique. Il s'agit de sa capacité à dévier le plan de polarisation de la lumière. Cette déviation traduit l'activité optique de l'échantillon.

### Principe de l'analyse [7]

L'appareil utilisé est un polarimètre de Laurent. Une source (S) émet une lumière monochromatique constituée d'ondes électromagnétiques transversales. Le faisceau passe d'abord à travers le polariseur (P), polaroïd qui ne laisse passer que les composantes du champ électrique parallèles à la direction  $P_1$  du polariseur. Puis il passe à travers une cuve contenant l'échantillon (E) : si les molécules sont chirales, il y a déviation du plan de polarisation de l'onde lumineuse. Enfin, on tourne l'analyseur (A) pour faire correspondre la direction privilégiée  $P_2$  du polaroïd et le plan de polarisation de la lumière.

On détermine ainsi l'angle de rotation  $\alpha$  du plan de polarisation de la lumière pour des solutions dans lesquelles a été dissous un des deux solides obtenus précédemment. Si l'on tourne l'analyseur dans le sens des aiguilles d'une montre ( $\alpha > 0$ ) en regardant le faisceau incident, la substance est dite dextrogyre : on la note (+) ou *d*. Si l'analyseur est tourné dans le sens trigonométrique ( $\alpha < 0$ ), la substance est lévogyre et notée (-) ou *l*.

Mais pour une molécule donnée, cet angle dépend de nombreux facteurs : solvant, température *t*, longueur d'onde du rayonnement employé, concentration *c* de l'échantillon, longueur *l* du tube polarimétrique. Dans les tables sont donc consignés les pouvoirs rotatoires spécifiques, notés  $[\alpha]$ , définis comme suit par la loi de Biot :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

dans laquelle la concentration *c* est exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$  et la longueur du tube en décimètres. La longueur d'onde de la lumière qui traverse le tube est indiquée en indice (la lettre D indique que l'on a utilisé une lampe à vapeur de sodium et que le rayonnement monochromatique est la raie D du sodium de longueur d'onde 589,3 nm) et la température de l'échantillon est indiquée en exposant (en °C).

### Mode opératoire

Il faut au préalable étalonner le polarimètre. Remplir le tube du polarimètre de Laurent avec le solvant pur (mélange eau/acétone 50/50 (v/v)) et déterminer le zéro de l'appareil.

Pour chacun des 3 échantillons obtenus précédemment, dissoudre 0,1 g de solide dans 20 mL du mélange eau/acétone à 50 %. Remplir le tube (dans notre cas un tube de 20 cm) avec chacune des solutions et mesurer l'angle de déviation  $\alpha$ . En déduire le pouvoir rotatoire spécifique des deux échantillons.

**Remarque** : il faudra adapter la quantité de substance dissoute et le volume de solvant aux dimensions de la cuve utilisée.

Le produit obtenu à partir du mélange réactionnel initial présente un angle de déviation nul. On vérifie bien que le complexe est synthétisé sous forme racémique.

D'après la littérature, le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D^{20}$  à 20 °C est de  $1\,463 \text{ °.g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  dans le mélange acétone-eau 50/50 (v/v).

Cette expérience a été réalisée trois années de suite avec des élèves de classes préparatoires PC. Elle donne de bons résultats pour peu que les élèves soient méticuleux lors de l'étape de séparation. Les angles de déviation observés sont suffisamment importants pour que l'expérience soit probante : dans les conditions ci-dessus, on trouve pour l'énantiomère lévogyre un angle de l'ordre de  $-14^\circ$  ( $[\alpha] = -1\,400 \text{ °.g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ ). Pour l'énantiomère dextrogyre, l'angle de déviation peut varier entre  $4$  et  $10^\circ$  ( $[\alpha] = 400$  à  $1\,000 \text{ °.g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ ) selon l'efficacité des différentes étapes de purification.

## Conclusion

Les transformations réalisées sont résumées dans la figure 1. Les complexes ainsi résolus sont aujourd'hui utilisés comme agents résolvents. Ainsi, une série de complexes peut être résolue efficacement à partir d'un cation énantiomériquement pur résolu à l'aide de tartre stibié [1, 6].

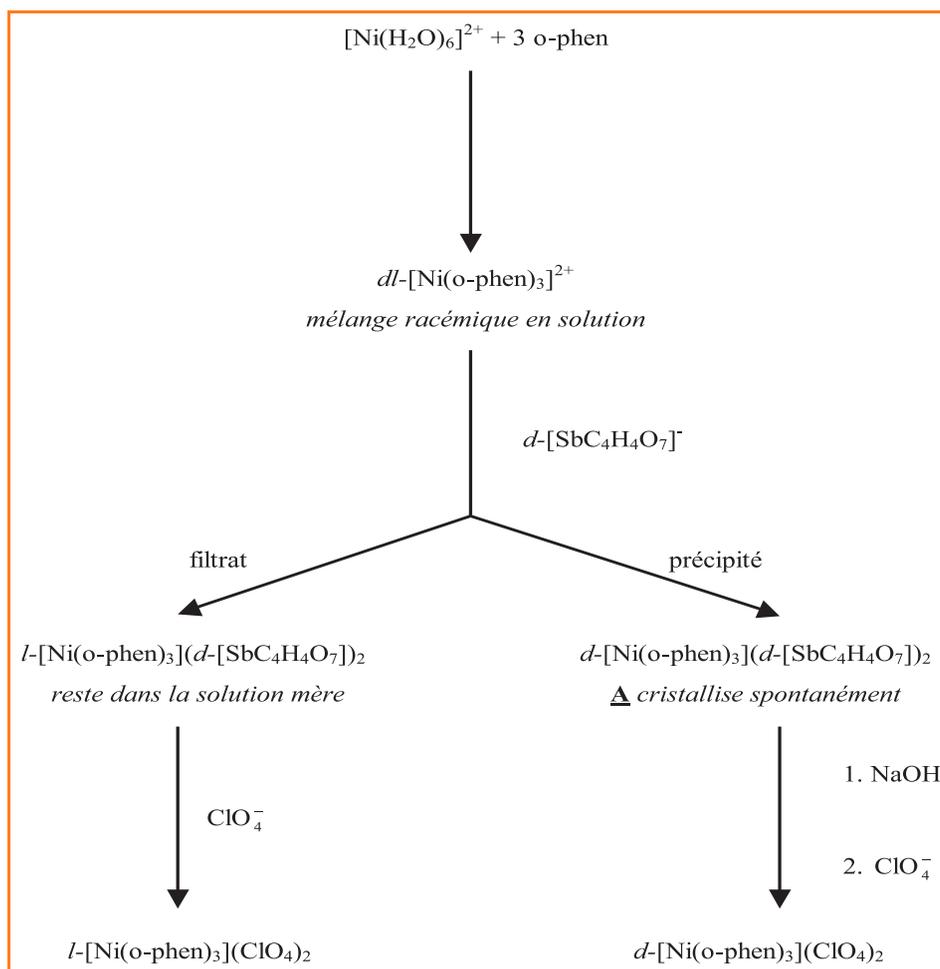


Figure 1 - Transformations réalisées au cours du TP.

## Références

- [1] Sargeson A.M., Optical phenomena in metal chelates, *Chelating agents and metal chelates*, Dwyer F.P. et Mellor D.P., Academic Press, N.Y. and London, **1964**.
- [2] Huheey E., Keiter E.A., Keiter R.L., *Chimie inorganique*, De Boeck Université, Paris Bruxelles, **1996**, p. 387 et 491.
- [3] Lee J.D., *Concise inorganic chemistry*, 4<sup>e</sup> édition, Chapman & Hall, London, **1991**, p. 195.
- [4] Dwyer F.P., Gyrfas E.C., *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, **1949**, 83, p. 232.
- [5] Shriver D.F., Atkins P.W., *Chimie inorganique*, De Boeck Université, Paris Bruxelles, **2001**, p. 225 (figure 7-7).
- [6] Kauffman G.B., Takahashi, *J. Chem. Ed.*, **1962**, 9, p. 481.
- [7] Chavanne M., Jullien A., Beaudoin G.J., Flamand E., *Chimie organique expérimentale*, Belin, Paris, **1986**.



### Michaël Hoff

est professeur en classes préparatoires au Lycée Aux Lazaristes à Lyon\*.

\* 24, Montée Saint-Barthélémy, 69005 Lyon.  
E-mail : michael.hoff@free.fr

## Chers lecteurs, faisons vivre cette rubrique ensemble !

L'objectif de cette nouvelle rubrique est de permettre un échange entre enseignants d'universités, de classes préparatoires aux grandes écoles, de BTS, d'IUT, d'écoles d'ingénieurs et aussi du secondaire. Nous souhaitons publier chaque mois un ou deux protocoles expérimentaux.

**Envoyez nous vos sujets de TP** en chimie analytique, inorganique, organique. Le sujet devra être accompagné d'une courte introduction (niveau du TP, public visé, temps du TP, notions illustrées, techniques employées, commentaires sur le déroulement de la séance, problèmes éventuels, rendement, techniques d'analyse s'il s'agit d'une

synthèse et, si possible, les spectres RMN, IR, UV-visible joints au texte). Il faudrait y faire figurer la liste du matériel ainsi que des produits utilisés, le coût de la manipulation (éventuellement), les risques. Il serait intéressant de trouver également les questions relatives à ce TP. Enfin si vous pouvez fournir une bibliographie : origine de la manipulation, complément bibliographique sur la manipulation et son exploitation...

Pour tous renseignements complémentaires n'hésitez pas à nous contacter : nd.cheymol@infonie.fr

**Nicolas Cheymol pour le comité de rédaction**