



## Chapitre IV : Les isomères

### IV.1. Introduction

L'isomérisation constitue un concept central en chimie de coordination. Elle désigne la capacité de certains composés à présenter une même formule chimique tout en différant par l'agencement des atomes ou des ligands. Dans le cas des complexes métalliques, ce phénomène revêt une importance particulière, car il influence directement leurs propriétés physiques, leur réactivité chimique, leur activité biologique ainsi que leur stabilité.

La richesse de l'isomérisation en chimie de coordination s'explique par la diversité des géométries possibles autour du centre métallique, liée notamment à la nature des ligands et aux différents nombres de coordination. Cette variabilité structurale conduit à l'existence d'un grand nombre de formes isomères, parfois aux propriétés très contrastées.

On distingue généralement deux grandes catégories d'isomérisation : l'isomérisation de structure (ou de constitution), dans laquelle les composés diffèrent par la connectivité des atomes, et la stéréoisomérisation, où les liaisons sont identiques mais l'arrangement spatial des ligands varie. L'étude de ces différentes formes permet de mieux comprendre la géométrie des complexes, la nature des interactions métal–ligand et les relations structure–propriétés.

Ainsi, la maîtrise du concept d'isomérisation est indispensable pour interpréter les résultats expérimentaux, notamment en spectroscopie, mais aussi pour concevoir de nouveaux complexes à visée catalytique, environnementale ou thérapeutique.

### IV.2. Isomérisation de structure (isomérisation de constitution)

L'isomérisation de structure, également appelée isomérisation de constitution, se produit lorsque des composés de coordination présentent une même formule brute, mais diffèrent par la connectivité des atomes ou par la répartition des ligands et des ions dans la sphère de coordination. En d'autres termes, ces isomères se distinguent par l'organisation des liaisons chimiques, impliquant des variations dans la nature ou la position des ligands et des contre-

ions. Ces différences structurales entraînent des propriétés physiques et chimiques distinctes, bien que la stœchiométrie globale reste identique. En chimie de coordination, l'isomérisation se décline en plusieurs types principaux, notamment l'isomérisation d'ionisation, l'isomérisation d'hydratation (ou de solvatation), l'isomérisation de coordination et l'isomérisation de liaison.

#### **IV.2.1. Isomérisation d'ionisation**

##### *i. Définition et principe*

L'isomérisation d'ionisation apparaît dans les composés de coordination qui, bien que possédant la même formule brute, libèrent des ions différents en solution aqueuse. Ce phénomène résulte de l'échange entre un ligand coordonné au centre métallique et un ion de charge opposée situé hors de la sphère de coordination (contre-ion). Ainsi, selon l'isomère considéré, la dissociation en solution conduit à des espèces ioniques distinctes. Cette différence peut être mise en évidence par des méthodes analytiques classiques, telles que les réactions de précipitation ou les mesures de conductivité. Ce type d'isomérisation met en évidence que le comportement chimique d'un complexe ne dépend pas uniquement de sa composition globale, mais aussi de la répartition des ligands et des ions entre la sphère interne et la sphère externe.

##### *ii. Caractéristiques générales*

- Le centre métallique est identique dans les deux isomères.
- La nature et le nombre total de ligands sont les mêmes, mais leur répartition entre sphère de coordination et contre-ions diffère.
- Les isomères présentent des modes de dissociation différents en solution aqueuse.
- Ils peuvent exhiber des propriétés distinctes (couleur, réactivité), liées à des environnements de coordination différents.

##### **Exemple :**

Un exemple classique concerne les complexes de cobalt(III) suivants :

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$

Ces deux composés possèdent la même formule brute :  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ . Toutefois :

- dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ , l'ion  $\text{Br}^-$  est coordonné au cobalt, tandis que  $\text{SO}_4^{2-}$  est le contre-ion ;
- dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ , l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  est coordonné, et  $\text{Br}^-$  se trouve hors de la sphère de coordination.

En solution aqueuse :

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ + \text{Br}^-$

Ces isomères peuvent être distingués par :

- des tests de précipitation (par exemple, formation de  $\text{BaSO}_4$  en présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  libres) ;
- des mesures de conductivité, reflétant un nombre d'ions différent en solution ;
- des analyses spectroscopiques (UV-visible), dues aux variations du champ de ligands.

### iii. Importance

L'isomérisation d'ionisation joue un rôle important en chimie analytique et en chimie de coordination. Elle illustre comment une simple modification de la position des ligands peut entraîner des changements significatifs des propriétés chimiques et physiques d'un complexe.

Ce concept est également pertinent dans les domaines pharmaceutique et industriel, où la réactivité, la stabilité ou la biodisponibilité d'un complexe métallique peuvent dépendre de sa forme isomérique.

## IV.2.2. Isomérisation d'hydratation

### i. Définition et principe

L'isomérisation d'hydratation, également appelée isomérisation de solvatation, se manifeste lorsque des molécules d'eau (ou plus généralement de solvant) occupent des positions différentes dans un composé de coordination : soit à l'intérieur de la sphère de coordination, en tant que ligands directement liés au centre métallique, soit à l'extérieur de celle-ci, sous

forme de molécules de solvation (eau de cristallisation). Bien que la formule brute demeure identique, la répartition des molécules d'eau entre sphère interne et sphère externe entraîne des modifications de la structure et des propriétés du complexe. Ce type d'isomérisation est particulièrement fréquent chez les complexes des métaux de transition, en raison de la flexibilité de leurs nombres de coordination et de la facilité d'échange des ligands.

## *ii. Caractéristiques générales*

- Les isomères possèdent la même formule brute et la même composition globale.
- Le nombre de molécules d'eau coordonnées diffère de celui des molécules d'eau libres (de solvation).
- Les propriétés physiques (couleur, solubilité) et chimiques (réactivité) peuvent varier d'un isomère à l'autre.
- Les comportements thermiques diffèrent, notamment lors de la déshydratation (analyse thermogravimétrique, ATG).
- La conductivité en solution peut varier en fonction du nombre d'ions libérés.

### **Exemple :**

Un exemple classique concerne les formes hydratées du chlorure de chrome(III) :

1.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
2.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ces trois composés correspondent à la même formule globale :  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mais diffèrent par la distribution des molécules d'eau et des ions chlorure :

- Dans  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , les six molécules d'eau sont coordonnées au  $\text{Cr}^{3+}$  ; les trois ions  $\text{Cl}^-$  sont libres.
- Dans  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , un ion  $\text{Cl}^-$  est coordonné au métal, tandis qu'une molécule d'eau est située hors de la sphère de coordination.
- Dans  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , deux ions  $\text{Cl}^-$  sont coordonnés, et deux molécules d'eau sont présentes comme eau de cristallisation.

## *iii. Comportement en solution aqueuse*

Ces isomères peuvent être différenciés par plusieurs méthodes expérimentales :

- **Mesures de conductivité** : liées au nombre d'ions libérés en solution ;
- **Tests de précipitation** : par exemple avec  $\text{AgNO}_3$  pour détecter les ions  $\text{Cl}^-$  libres ;
- **Spectroscopies IR et UV-visible** : les variations du champ de ligands modifient les transitions électroniques ;
- **Couleur** : chaque isomère peut présenter une teinte différente selon la symétrie et la force du champ de ligands.

#### *iv. Importance*

L'isométrie d'hydratation illustre la labilité des molécules de solvant dans les complexes métalliques et la diversité des structures pouvant résulter d'une même composition chimique. Elle joue un rôle important en chimie de coordination, en chimie des matériaux et en ingénierie cristalline.

Elle présente également un intérêt en chimie biologique, où les couches d'hydratation influencent fortement la structure et la fonction des métalloprotéines. Enfin, sa compréhension est essentielle pour la caractérisation rigoureuse des composés de coordination, tant en recherche académique qu'en milieu industriel.

### **IV.2.3. Isométrie de coordination**

#### *i. Définition et principe*

L'isométrie de coordination apparaît dans les composés contenant deux entités de coordination distinctes, généralement sous la forme d'un complexe cationique et d'un complexe anionique. Elle résulte d'un échange de ligands entre les deux centres métalliques, conduisant à des distributions différentes des ligands sans modification de la formule globale. Ainsi, bien que la nature et le nombre total de ligands restent inchangés, leur répartition entre les deux centres métalliques varie d'un isomère à l'autre. Ce type d'isométrie est caractéristique des systèmes bimétalliques, dans lesquels chaque métal possède sa propre sphère de coordination.

#### *ii. Caractéristiques générales*

- Elle concerne des composés renfermant deux complexes de coordination distincts (cationique et anionique).
- Les ligands sont redistribués entre les deux centres métalliques.
- Les isomères possèdent la même formule brute et, en général, les mêmes états d'oxydation.
- Les propriétés physiques et chimiques (couleur, solubilité, magnétisme, réactivité) peuvent différer en fonction de l'environnement de coordination de chaque métal.

### Exemple :

Considérons les deux composés suivants :

- $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_6]$

(où *en* = éthylènediamine)

Ces deux complexes présentent la même formule globale, mais diffèrent par la distribution des ligands :

- Dans  $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , le nickel est coordonné à trois ligands éthylènediamine, tandis que le fer est entouré de six ligands cyanure.
- Dans  $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_6]$ , la répartition est inversée : le fer est coordonné aux ligands *en*, et le nickel aux ligands  $\text{CN}^-$ .

Ces deux isomères peuvent présenter :

- des différences spectroscopiques, liées à la nature des ligands ( $\text{CN}^-$  ligand à champ fort, *en* ligand chélatant de champ intermédiaire) ;
- des comportements magnétiques distincts, selon les configurations électroniques induites ;
- des réactivités différentes vis-à-vis des réactions de substitution ou d'oxydoréduction.

### iii. Importance

L'isomérisation de coordination illustre l'influence de la distribution des ligands sur les propriétés des complexes métalliques. Elle est particulièrement importante en chimie de

coordination et en science des matériaux, où la nature du métal associé à un ligand donné peut modifier de manière significative les propriétés électroniques, catalytiques ou magnétiques.

Ce concept est également essentiel pour la conception de systèmes fonctionnels, tels que les catalyseurs, les polymères de coordination ou les matériaux hybrides. Il met en évidence le rôle déterminant de la spécificité des interactions métal–ligand, un aspect fondamental également rencontré dans les systèmes biologiques.

#### **IV.2.4. Isométrie de liaison**

##### ***i. Définition et principe***

L'isométrie de liaison apparaît dans les composés de coordination contenant des ligands ambidentates, c'est-à-dire des ligands capables de se coordonner au centre métallique par l'intermédiaire de plusieurs atomes donneurs différents, mais un seul à la fois. Selon l'atome donneur impliqué dans la coordination, un même ligand peut engendrer des modes de liaison distincts, conduisant à des isomères appelés *isomères de liaison*. Ces composés possèdent la même formule brute et la même composition globale, mais diffèrent par la nature de l'atome directement lié au métal. Ce type d'isométrie met en évidence l'influence des facteurs électroniques et stériques sur la formation des liaisons de coordination, ainsi que le caractère directionnel de ces interactions.

##### ***ii. Caractéristiques générales***

- Le ligand conserve la même composition chimique, mais change de mode de coordination.
- Le nombre de ligands et la charge globale du complexe restent identiques.
- Les propriétés physiques et chimiques (couleur, spectre, moment dipolaire) peuvent varier sensiblement.
- L'identification des isomères repose souvent sur des techniques spectroscopiques (IR, UV-visible) et structurales (diffraction des rayons X).

##### ***iii. Ligands ambidentates courants***

Plusieurs ligands sont connus pour donner lieu à une isométrie de liaison :

- $\text{NO}_2^-$  (ion nitrite) : coordination par N (*nitro*) ou par O (*nitrito*) ;

- $\text{SCN}^-$  (ion thiocyanate) : coordination par S (*thiocyanato-S*) ou par N (*thiocyanato-N*) ;
- $\text{CN}^-$  (ion cyanure) : coordination par C (*cyano*) ou par N (*isocyano*) ;
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (ion thiosulfate) : coordination possible par S ou par O.

### Exemple :

Considérons les deux complexes suivants :

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$

Dans ces deux cas, le ligand thiocyanate  $\text{SCN}^-$  est ambidentate :

- Dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$ , la coordination s'effectue via l'atome de soufre (isomère *thiocyanato-S*).
- Dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ , la coordination se fait via l'atome d'azote (isomère *thiocyanato-N*).

Ces isomères peuvent être distingués par :

- **Spectroscopie IR** : bandes caractéristiques différentes selon l'atome donneur ;
- **Spectroscopie UV-visible** : variations dues aux différences de champ de ligand ;
- **Propriétés physiques** : notamment la couleur et la réactivité.

### *iv. Importance*

L'isomérisation de liaison occupe une place importante en chimie de coordination fondamentale et appliquée. Elle illustre l'influence du mode de coordination sur les propriétés électroniques et structurales des complexes.

Dans les systèmes biologiques, la sélectivité vis-à-vis de l'atome donneur d'un ligand ambidentate peut conditionner l'activité de certaines métalloprotéines. En catalyse, le mode de coordination d'un ligand peut modifier significativement la réactivité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

Ainsi, la compréhension et le contrôle de l'isomérisation de liaison constituent des éléments essentiels pour la conception rationnelle de complexes métalliques aux propriétés spécifiques.

### IV.3. Stéréoisomérisation

En chimie de coordination, la stéréoisomérisation regroupe les composés qui possèdent la même formule et la même connectivité des atomes, mais qui diffèrent par l'arrangement spatial des ligands autour du centre métallique. On distingue principalement deux types de stéréoisomérisation : l'isomérisation géométrique et l'isomérisation optique. Chacune résulte de dispositions spatiales particulières des ligands dans la sphère de coordination et influence de manière significative les propriétés physiques, chimiques et biologiques des complexes métalliques. La prise en compte de ces formes est essentielle pour comprendre la relation entre structure tridimensionnelle et réactivité, notamment dans les domaines de la catalyse, de la chimie bio-inorganique et de la conception de composés fonctionnels.

#### IV.3.1. Isomérisation géométrique (cis/trans et fac/mer)

##### *i. Définition et principe*

L'isomérisation géométrique est une forme de stéréoisomérisation qui se manifeste lorsque des complexes de coordination possèdent la même formule et la même connectivité, mais diffèrent par la disposition spatiale des ligands autour du centre métallique. Elle est particulièrement fréquente dans les complexes de géométrie plan-carrée et octaédrique, où les ligands peuvent occuper différentes positions relatives dans l'espace. Selon la disposition adoptée, on distingue principalement les isomères *cis* et *trans*, ainsi que les isomères *facial* (fac) et *méridional* (mer). Ces différences d'arrangement spatial peuvent entraîner des variations importantes des propriétés physiques et chimiques, telles que la couleur, la solubilité, le moment dipolaire ou encore la réactivité. Dans certains cas, elles influencent également l'activité biologique des complexes.

##### A. Isomérisation cis/trans

Ce type d'isomérisation est observé principalement dans :

- les complexes plan-carrés de formule générale  $[MA_2B_2]$ , notamment pour des métaux  $d^8$  (Pt(II), Pd(II), Ni(II)) ;

- les complexes octaédriques de formule  $[MA_4B_2]$ , où A et B sont des ligands monodentates.

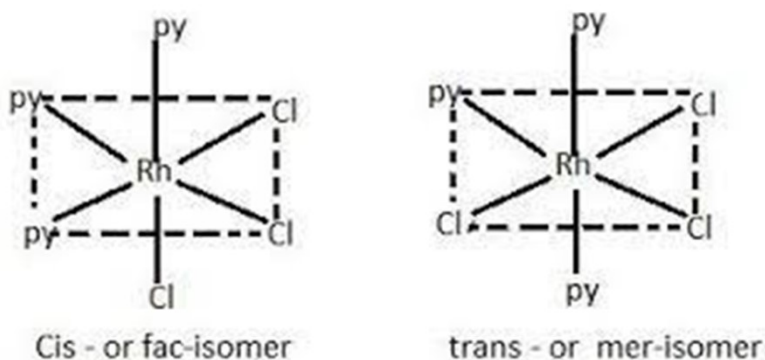
Exemple 1 – Complexe plan-carré :

- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

Ce complexe existe sous deux formes :

- *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  : les deux ligands  $Cl^-$  sont adjacents ;
- *trans*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  : les deux ligands  $Cl^-$  sont opposés.

L'isomère *cis* correspond au **cisplatine**, un agent anticancéreux largement utilisé, tandis que l'isomère *trans* présente une activité biologique très faible, illustrant l'importance de la géométrie.



Exemple 2 – Complexe octaédrique :

- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
- *cis* : les deux ligands  $Cl^-$  sont voisins ;
- *trans* : ils occupent des positions opposées dans l'octaèdre.

## B. Isomérisie faciale / méridionale (fac/mer)

Cette forme d'isomérisie est spécifique aux complexes octaédriques de type  $[MA_3B_3]$ .

- **Isomère facial (fac)** : les trois ligands identiques occupent les sommets d'une même face de l'octaèdre (tous en positions *cis* les uns par rapport aux autres).

- **Isomère méridional (mer)** : les trois ligands identiques sont disposés dans un même plan passant par le métal ; deux sont en position *trans* et le troisième en position *cis*.

#### Exemple :

- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (avec *en* = éthylènediamine)

Dans ce type de complexe octaédrique, différentes dispositions spatiales des ligands peuvent conduire à des isomères distincts, identifiables par des techniques telles que la spectroscopie ou la diffraction des rayons X.

#### ii. Importance

L'isomérisation géométrique joue un rôle déterminant en chimie de coordination :

- **En chimie médicinale** : l'activité biologique peut dépendre fortement de la géométrie (exemple du cisplatine).
- **En catalyse** : les isomères peuvent présenter des réactivités et des sélectivités différentes.
- **En science des matériaux** : les propriétés optiques, électroniques et magnétiques sont influencées par l'arrangement spatial des ligands.

Ainsi, la compréhension de l'isomérisation géométrique est essentielle pour relier la structure tridimensionnelle des complexes à leurs propriétés et à leurs applications.

### IV.3.2. Isomérisation optique

#### i. Définition et principe

L'isomérisation optique est une forme de stéréoisomérisation observée dans certains complexes de coordination dépourvus d'éléments de symétrie tels qu'un plan de symétrie ou un centre d'inversion. Ces complexes existent sous la forme de deux images miroir non superposables, appelées *énantiomères*, analogues aux deux mains. Bien que ces isomères possèdent la même composition et la même connectivité, ils diffèrent par leur interaction avec la lumière polarisée : l'un dévie le plan de polarisation vers la droite (*dextrogyre*, +), tandis que l'autre le dévie vers la gauche (*lévogyre*, -). Cette propriété, appelée *activité optique*, est directement liée à la chiralité du complexe.

Un complexe est dit *chiral* lorsqu'il n'est pas superposable à son image miroir.

## *ii. Caractéristiques des isomères optiques*

- Les énantiomères présentent des propriétés physiques et chimiques identiques en milieu achiral.
- Ils se comportent différemment en environnement chiral, notamment dans les systèmes biologiques (enzymes, récepteurs).
- Leur interconversion n'est pas possible sans rupture des liaisons de coordination.
- Leur séparation (*résolution*) nécessite l'utilisation d'agents chiraux ou de techniques chromatographiques spécifiques.
- Leur identification repose sur des méthodes telles que la polarimétrie, le dichroïsme circulaire (CD) et la diffraction des rayons X.

## *iii. Conditions d'apparition de l'isomérisation optique*

- Le complexe doit être chiral (absence d'éléments de symétrie).
- Ce phénomène est particulièrement fréquent dans les complexes octaédriques contenant des ligands bidentates formant des cycles chélates.
- Il peut également apparaître dans des complexes tétraédriques portant quatre ligands différents.

## *iv. Exemples*

### **1. Complexe octaédrique à ligands bidentates :**

- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (*en* = éthylènediamine)

Ce complexe comporte trois ligands bidentates formant des cycles chélates autour du métal. Il existe sous deux formes énantiomères :

- isomère  $\Delta$  (**delta**) : hélicité droite ;
- isomère  $\Lambda$  (**lambda**) : hélicité gauche.

Ces deux formes sont images l'une de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables. Elles présentent des rotations optiques opposées et peuvent interagir différemment avec des milieux chiraux.

## 2. Complexe octaédrique à ligands mixtes :

- $[M(en)(ox)_2]^{n-}$  ( $ox = \text{oxalate}$ )

Dans ce type de complexe, la disposition spatiale des ligands chélatants peut engendrer une chiralité, donnant lieu à une paire d'énantiomères.

### v. Cas des complexes tétraédriques

Les complexes tétraédriques peuvent présenter une isomérisation optique lorsque les quatre ligands sont différents :

- $[MABCD]$

Cette situation est analogue à celle d'un carbone asymétrique en chimie organique.

### vi. Importance

L'isomérisation optique joue un rôle majeur dans plusieurs domaines :

- **Chimie bio-inorganique** : les systèmes biologiques étant chiraux, les énantiomères peuvent présenter des activités très différentes (activité, sélectivité, toxicité).
- **Catalyse asymétrique** : les complexes métalliques chiraux sont utilisés pour orienter la formation d'un énantiomère préférentiel en synthèse organique.
- **Science des matériaux** : certains matériaux présentent des propriétés optiques ou électroniques dépendant de la chiralité.

Ainsi, l'isomérisation optique met en évidence l'importance de la structure tridimensionnelle en chimie de coordination. Sa maîtrise est essentielle pour comprendre et exploiter les propriétés des complexes métalliques dans des domaines aussi variés que la catalyse, la pharmacologie et les matériaux avancés.