



Synthèse du tri-(acétylacétonato)fer(III)

Nicolas Cheymol*, professeur en classes préparatoires

Ce TP est proposé aux élèves de classes préparatoires de première année, option physique-chimie. Il permet de présenter la chimie des complexes de coordination. La synthèse ne présente pas de difficulté. Cependant, l'acétylacétone est un composé toxique qu'il convient de manipuler sous hotte. Afin de diminuer les risques de cette manipulation et le coût, les élèves travaillent avec de faibles quantités de réactifs (microchimie). On obtient entre 400 et 700 mg de produit brut. La purification s'effectue par recristallisation dans le propan-2-ol. La détermination de la température de fusion permet de juger de la pureté du produit obtenu. Toute la manipulation dure au maximum 1 h 30.

Introduction

Les complexes de coordination sont constitués d'un atome ou ion central métallique entouré de molécules, anions ou atomes appelés ligands. L'atome ou ion central est un acide de Lewis (c'est-à-dire un accepteur de doublets d'électrons) qui accepte des doublets électroniques des ligands qui sont des bases de Lewis. Ces complexes sont très présents, aussi bien dans la nature (hémoglobine du sang, chlorophylle des plantes, vitamine B-12) que dans l'industrie (catalyseurs). Le complexe de couleur rouge vif synthétisé est caractérisé par sa température de fusion et son spectre UV-visible.

La réaction



Expérience

1) Préparation du complexe Fe(acac)₃

Verser dans un erlenmeyer, contenant un petit barreau aimanté, 540 mg (2 mmoles) de chlorure de fer III hexahydraté (FeCl₃.6H₂O) et ajouter 5 mL d'eau distillée. Agiter jusqu'à dissolution complète du chlorure de fer(III) sur un agitateur magnétique (n'oubliez pas d'attacher l'erlenmeyer).

Dans un petit bécher, dissoudre 1 g d'acétate de sodium trihydraté dans le minimum d'eau distillée

(agiter à l'aide d'une spatule). Verser cette solution dans l'erlenmeyer.

Sous la hotte, ajouter 1 mL (9,7 mmoles) d'acétylacétone (pentane-2,4-dione) à l'aide d'une pipette graduée de 1 mL munie d'une propipette (ou à l'aide d'un piston distributeur). Couvrir l'erlenmeyer avec du parafilm et laisser agiter à température ambiante pendant 10 minutes.

Récupérer le solide rouge sur fritté en filtrant sous le vide de la trompe à eau. Laver avec 0,5 mL d'eau distillée glacée et laisser sécher sur le fritté. Sécher le solide rouge sur papier filtre. A cette étape, le solide se présente sous forme d'une poudre rouge finement divisée.

2) Recristallisation

Placer le solide dans un petit ballon muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant et placé au-dessus d'un agitateur magnétique chauffant. Dissoudre, à chaud, dans le minimum de propan-2-ol chaud, la totalité du solide. Pour cela, ajouter le solvant de recristallisation, par petite portion, par le haut du réfrigérant. Laisser la solution refroidir à température ambiante, puis dans un bain de glace. Récupérer les cristaux comme précédemment. Laver et sécher.

Les cristaux se présentent sous forme de paillettes de couleur bordeaux.

Caractérisation

Déterminer la température de fusion (180-182 °C dans la littérature).

Tracer le spectre UV-visible (entre 300 et 600 nm) dans le propan-2-ol.

Questions posées aux élèves

1. L'acétate de sodium, qui est une base ($pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,9$), arrache un des deux protons en α des deux fonctions cétone de l'acétylacétone ($pK_a(\text{acacH}/\text{acac}^-) = 9,0$) pour former l'anion acétylacétonate. Écrire l'équation bilan de cette réaction (on donnera une représentation topologique de l'acétylacétone).
2. Justifier le pKa assez faible pour l'acétylacétone.
3. Combien l'ion acétylacétonate peut-il former de liaison avec le métal de transition ? Comment appelle-t-on ce type de ligand ?
4. Représenter dans l'espace le complexe ainsi formé. Justifier la géométrie observée. La molécule est-elle chirale ? Lors de cette synthèse, obtient-on

* Lycée Janson de Sailly, rue de la Pompe, 75016 Paris. E-mail : nd.cheymol@infonie.fr



ENSEIGNEMENT LES TRAVAUX PRATIQUES

un mélange racémique ou un composé optiquement actif vis-à-vis de la lumière polarisée ? Justifier.

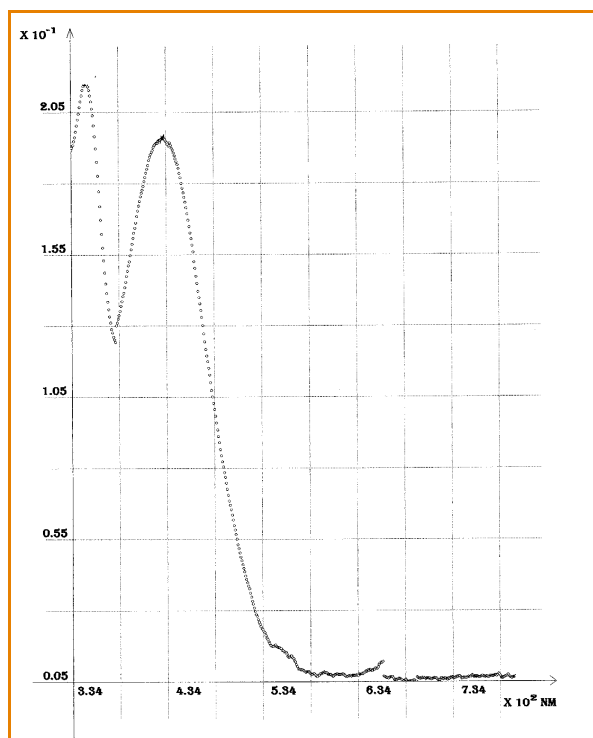
5. Déterminer le rendement de cette synthèse.

Références

- Cheymol N., Hoff M., *La microchimie, techniques et expériences*, De Boeck Université, 1999.
- Singh M.M., Szafran Z., Pike R.M., *Microscale and selected macroscale experiments for advanced general chemistry, an innovative approach*, Wiley, New York, 1995.

Résultats pour deux classes

	Masse de produit avant recristallisation, en mg	Masse de produit après recristallisation, en mg	Température de fusion du produit après recristallisation	Rendement
en moyenne	670	440	182	62 %
quantité la plus faible obtenue	300	150		21 %
quantités les plus rencontrées	500-700	350-600		50-85 %



Spectre UV-visible (334-734 nm) dans le propan-2-ol.

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