

Compléments à l'article « Synthèse et analyse du di-(acétylacétonato)cuivre(II) », Jean-Christophe Hannachi (*L'Act. Chim.*, 2016, 405, p. 35)

Annexe 1 - Synthèse et analyse d'un complexe d'un métal de transition

Dans cette activité expérimentale, nous allons synthétiser un complexe du cuivre(II), noté **A**, en utilisant un ligand anionique bidenté issu de la pentane-2,4-dione. Cette expérience permettra de réinvestir les connaissances expérimentales de chimie organique. Une fois **A** obtenu et purifié, on l'analysera par différentes méthodes complémentaires.

Du fait de la présence importante d'éther diéthylique, tous les titrages seront conduits sous hotte.

Partie préliminaire

- 1) La pentane-2,4-dione permet d'obtenir facilement un ligand anionique (noté Acac^-) en milieu basique, pourquoi ? Indiquer la nature de celui-ci en notation L et X.
- 2) Sachant que **A** est neutre, proposer une formule pour ce complexe.
- 3) En réalité, il subsiste une indétermination sur la nature du complexe, de quel type ? Comment résoudre ce problème par spectroscopie ?
- 4) Quelle serait sa structure géométrique en accord avec la méthode VSEPR ? Quelle autre possibilité existe pour les complexes dans ce type d'environnement ?
- 5) Compter les électrons de ce complexe ($Z(\text{Cu}) = 29$), comment expliquer simplement sa couleur bleue ?

Première manipulation : synthèse de A

Protocole opératoire

Dans un erlenmeyer, peser 1,1 g de sulfate de cuivre pentahydraté ; peser également dans un sabot en plastique 1,3 g d'acétate de sodium trihydraté. Fixer l'erlenmeyer à l'aide d'une pince et dissoudre sous agitation le sel de cuivre dans 30 mL d'eau, ajouter l'acétate de sodium. Une fois le milieu limpide, ajouter toujours sous agitation et à température ambiante 1,0 mL de pentane-2,4-dione, observer l'évolution du milieu, laisser réagir 15 minutes.

Filter le solide obtenu sous pression réduite à l'aide d'un Büchner, le laver abondamment à l'eau puis une fois à l'éthanol et une fois à l'acétone (la pression réduite est coupée lors de l'imprégnation par les solvants de lavage), on obtient ainsi **A** brut. L'erlenmeyer est finalement rincé abondamment à l'eau, il sera utilisé dans la troisième manipulation.

Données : $M(\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5) = 249,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3) = 136,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; pentane-2,4-dione : $M = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $d = 0,975$.

Questions

- 1) Les produits de départ sont des hydrates. Pourquoi a-t-on de l'eau dans ces solides avec une stœchiométrie bien déterminée ?
- 2) Établir un tableau complet des quantités de matière engagées. La stœchiométrie de la réaction est-elle respectée ? Prévoir la masse théorique maximale en complexe **A** attendue.
- 3) Expliquer le rôle de chaque réactif. Pourquoi cette synthèse serait-elle moins favorable avec l'hexane-2,5-dione ?
- 4) Quel est le rôle des différents lavages ?

Deuxième manipulation : purification du complexe

Protocole opératoire

Recristalliser le complexe ainsi obtenu dans le butan-1-ol. Pour voir si le solide est dissous, on peut placer une lampe sous le tricol pour vérifier la transparence de la solution très sombre.

Laisser refroidir tout doucement le tricol pour obtenir de beaux cristaux (on dispose de **A** authentique pour les manipulations suivantes), on parvient à cela en éteignant le chauffe-ballon puis en le baissant de 2 cm. Une fois ceux-ci formés, filtrer les sous pression réduite (les eaux-mères sont récupérées dans un grand erlenmeyer pour recycler le butanol), puis rincer avec

de l'éthanol et finalement avec un peu d'acétone. Mettre les cristaux dans une coupelle en porcelaine préalablement tarée et placer celle-ci à l'étuve (à 60 °C). Lorsque le produit est sec, le peser puis le réserver ; il sera utilisé pour les analyses des prochaines séances.

Questions

- 1) Rappeler le principe d'une recristallisation. Pourquoi utiliser du butanol et non pas de l'éthanol, solvant pourtant beaucoup plus courant ?
- 2) Calculer le rendement de votre synthèse.

Troisième manipulation : destruction du complexe

Protocole opératoire

Dans un sabot, peser précisément de l'ordre de 0,26 g de complexe **A** purifié. Placer cette espèce dans l'erenmeyer (toujours accroché et muni d'un barreau aimanté), introduire 20 mL de solution à 2 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique et agiter jusqu'à dissolution. Refroidir alors la solution à 0 °C et ajouter 20 mL d'éther diéthylique. Laisser 5 minutes l'extraction se faire puis ajouter 3 g de chlorure de sodium solide, poursuivre l'agitation et observer.

Séparer alors les phases et réextraire la phase aqueuse par 2 x 15 mL de diéthyléther, réunir les phases organiques dans l'erenmeyer (qui aura été rincé au préalable) et réserver la phase aqueuse pour la cinquième manipulation.

Questions

- 1) Écrire la réaction qui se produit lors de l'ajout de l'acide.
- 2) Pourquoi manipuler ensuite à 0 °C ?
- 3) Le transfert de la molécule organique produite vers la phase étherée est délicat ; il est nécessaire d'ajouter du chlorure de sodium en grande quantité et d'effectuer trois extractions.
 - a) Pourquoi ajouter du chlorure de sodium ? Pourquoi effectuer trois extractions plutôt qu'une seule de volume plus important ?
 - b) La pentane-2,4-dione **B** établit un équilibre avec un tautomère **B'**, lequel ? Pourquoi est-il en grande quantité dans ce cas très particulier ? En quoi cela complique-t-il cette phase de séparation ?
 - c) Quel est l'intérêt de cette étape ?

Donnée : l'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

Quatrième manipulation : dosage du ligand de la phase organique

Question préliminaire

Lors d'un titrage biphasique, quel est le paramètre expérimental déterminant ? Ceci oblige d'utiliser quel type de verrerie ?

Protocole opératoire

Rendez le pH-mètre opérationnel.

Dans l'erenmeyer contenant la phase étherée refroidie à 0 °C, ajouter 30 mL d'eau distillée. Titrer le tout par de la soude à 2,00 x 10⁻¹ mol·L⁻¹ en relevant le pH. Tracer la courbe pH = f(V) et déterminer le ou les équivalences apparentes.

Questions

- 1) Lors de l'ajout de soude, quelle est la première réaction de titrage qui se produit ? Est-il aisé de prévoir la position du premier volume équivalent ainsi obtenu ?
- 2) Que se passe-t-il ensuite lors de l'ajout de soude ? Pourquoi l'agitation doit-elle être très vive ? Déterminer la valeur du pK_A apparent de **B**. En quoi cette valeur est-elle remarquable ?
- 3) Déterminer la quantité de **B** dosée lors de ce titrage. A-t-on cohérence avec la formule du complexe proposée ?
- 4) Sans précautions, on obtient souvent un défaut de **B**, pourquoi ?

Cinquième manipulation : dosage du cuivre de la phase aqueuse

Protocole opératoire

La phase aqueuse étant dans un erlenmeyer (muni d'un barreau aimanté), lui ajouter 1 g d'iodure de potassium, observer attentivement le changement de couleur. Doser ensuite ce mélange avec du thiosulfate de sodium à 1,00 x 10⁻¹ mol·L⁻¹. Lorsque la couleur de la solution commence à s'estomper, on utilise de l'empois d'amidon comme indicateur de fin de réaction. On précise qu'après l'équivalence, la présence d'iodure cuivreux donne à la solution un aspect blanc laiteux.

Questions

On indique qu'en solution où l'iodure est en large excès, le représentant de l'iode au degré (0) est en réalité I₃⁻ (complexe entre le diiode et un iodure), le cuivre au degré (I) sera de l'iodure cuivreux (CuI).

- 1) Sachant que le cuivre au degré (II) oxyde l'ion iodure introduit, écrire la réaction qui se produit initialement dans l'erenmeyer. Justifier la couleur observée.
- 2) Écrire la réaction de titrage. En déduire la quantité de matière de cuivre dosée. A-t-on cohérence avec la formule du complexe proposée ?

Données : M(KI) = 166 g·mol⁻¹ ; E°(I₃⁻/I⁻) = 0,54 V ; E°(Cu²⁺/CuI) = 0,88 V ; E°(S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻) = 0,09 V.

Annexe 2 - Détermination de la constante de partage de la pentane-2,4-dione entre l'eau et l'éther

Dans cette expérience, on se propose d'estimer la constante de partage de la pentane-2,4-dione (notée **B**) entre l'eau et l'éther.

Protocole opératoire

Dans un erlenmeyer, peser précisément une masse m de l'ordre de 1 g de pentane-2,4-dione. Ajouter un barreau aimanté et 25 mL d'eau distillée. Refroidir le tout à 0 °C et ajouter 25 mL de diéthyléther. Laisser sous vive agitation pendant 15 minutes.

Séparer alors les phases et titrer 20 mL de la phase aqueuse par suivi pH-métrique à l'aide de soude à $C = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ et déterminer le volume à l'équivalence.

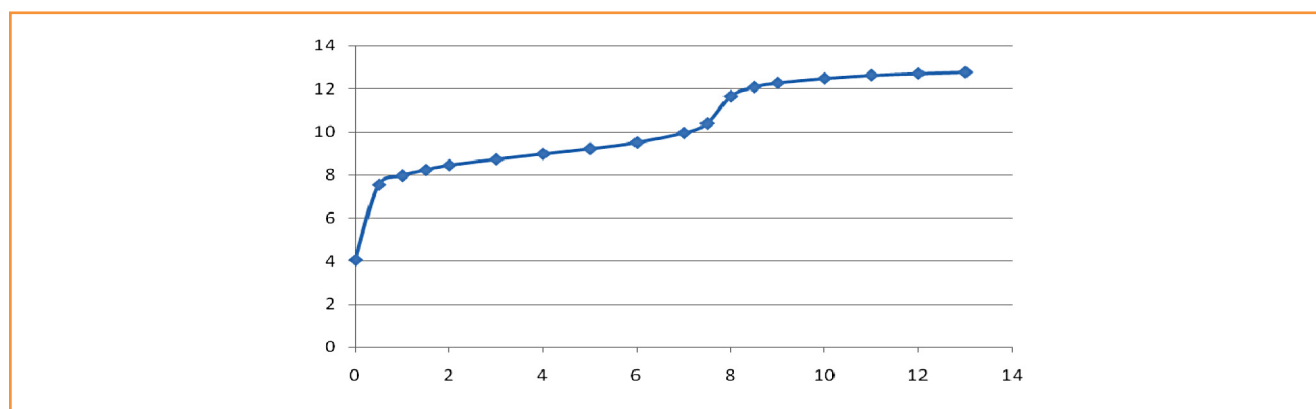
Questions

- 1) Quelle autre méthode précise existe-t-il pour prélever la pentane-2,4-dione ? Comment justifier le choix de la pesée ?
- 2) Les volumes engagés d'eau et d'éther doivent-ils être précis ?
- 3) Sachant que la pentane-2,4-dione est un acide faible, interpréter la courbe de titrage obtenue. Comment peut-on justifier la stabilité de la base conjuguée de **B** ? Estimer le $\text{p}K_A$ du couple à partir de vos valeurs expérimentales.
- 4) En posant une hypothèse simplificatrice, déterminer la constante thermodynamique K° de la réaction associée au partage de **B** entre l'eau et l'éther : $\text{B}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{B}_{(\text{org})}$
- 5) La valeur de K° obtenue donne un ordre de grandeur correct mais est entachée d'une incertitude importante. Quels sont les termes qui interviennent dans le calcul de K° qui sont incertains ? Quelle modification simple faudrait-il apporter au protocole pour augmenter la précision sur une partie d'entre eux ?

Données : pentane-2,4-dione : $M = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $d = 0,975$.

Résultats

En suivant le protocole, avec une pesée de $m = 0,98 \text{ g}$ de **B**, on obtient la courbe de pH suivante :

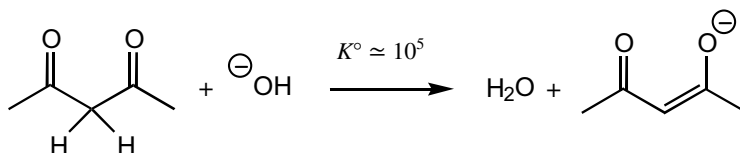


Relevé du pH lors du titrage de 20 mL de phase aqueuse par $\text{NaOH } 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Volontairement, le protocole proposé n'indique pas la verrerie associée aux prélèvements pour voir si l'élève comprend là où se joue la précision. On peut noter qu'à l'issue de l'extraction, la phase aqueuse reste légèrement trouble, trouble qui persiste pendant quelques minutes.

Réponses aux questions

- 1) À condition de disposer d'une balance calibrée, une pesée est précise. On pourrait aussi utiliser une pipette jaugée de classe A de 1 mL (tolérance de l'ordre de 0,008 mL), mais pour obtenir cette précision, sa manipulation nécessite une parfaite maîtrise ; la pesée est sans risque.
- 2) Comme *in fine* on aura besoin des concentrations de **B** dans les deux phases, il est essentiel d'être précis sur les volumes engagés. On met ainsi 25 mL avec une pipette jaugée.
- 3) On a la réaction de dosage suivante :



Il est rare de pouvoir déprotoner une liaison carbone-hydrogène avec la soude, mais ici on obtient un carbanion très stabilisé par conjugaison, ce qui peut être mis en évidence en écrivant ses formes mésomères. À la demi-équivalence, on détermine le pK_A du couple qui avoisine 9. On a bien une équivalence peu marquée associée au titrage d'un acide faible, mais elle reste suffisamment visible pour obtenir une estimation de la constante de partage.

4) Le volume obtenu à l'équivalence a été estimé à 7,8 mL. On en déduit que la phase aqueuse contient 1,95 mmol de **B** (ne pas oublier le facteur 25/20 car seule une partie de celle-ci est titrée). Ainsi, la phase organique contient le reste de **B**, soit 7,84 mmol. En faisant l'hypothèse simplificatrice que les phases n'ont pas changé de volume, on obtient finalement une constante de partage K° de l'ordre de 4.

5) Faisons la liste des termes intervenant dans le calcul de K° :

- la pesée m de la pentane-2,4-dione,
- le titre C de la solution de soude,
- le volume associé à l'équivalence (V_{eq}) et les volumes des phases aqueuse et organique une fois le transfert de phase effectué.

Dans cette liste, les termes m et C contribueront à l'incertitude de façon négligeable. En revanche, de par le faible saut en pH à l'équivalence, l'estimation de V_{eq} sera incertaine et le chiffrage de son incertitude type sera délicat. Ensuite, on a fait l'hypothèse implicite que les phases restaient à 25 mL, ce qui est faux. D'une part, on a négligé la variation de volume associée à l'ajout de **B** et à la solubilisation mutuelle des deux solvants. D'autre part, l'éther est très volatil et on en perd inévitablement une partie (ceci justifie que la phase d'extraction se fasse à 0 °C).

Si on voulait améliorer simplement la précision, il faudrait mesurer le volume des deux phases en sortie de l'ampoule à décanter (une éprouvette graduée permet d'avoir aisément une précision en dessous du millilitre). Par exemple lors de la réalisation de cette expérience, le volume de la phase aqueuse était de 27 mL à l'issue de l'extraction, peut-être du fait de la solubilisation de **B** et d'éther.