

**TP<sub>x</sub><sup>2</sup> SYNTHÈSE ET ANALYSE D'UN COMPLEXE D'UN MÉTAL DE TRANSITION,  
LE DI-(ACÉTYLACÉTONATO)CUIVRE(II)**

**Précaution :** Du fait de la présence importante d'éthoxyéthane, tous les titrages seront conduits sous hotte.

**Objectifs de la séance :**

- ① Synthétiser un complexe du cuivre (II), noté **A**, en utilisant un ligand anionique bidenté issu de la pentane-2,4-dione.
- ② Purifier le complexe **A** par recristallisation.
- ③ Déterminer la structure du complexe **A**, à l'aide d'un titrage acido-basique suivi par *pH*-métrie

Dans une deuxième séance, on réalisera un titrage iodométrique suivi d'un calcul d'incertitude de type B pour déterminer la concentration en ions Cu(II).

**PARTIE PRELIMINAIRE**

**DONNEES :** Masses molaires atomiques :

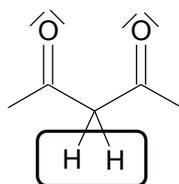
$$\mathcal{M}(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

En milieu basique, la pentane-2,4-dione permet d'obtenir facilement un ligand anionique – noté  $Acac^{\ominus}$ . En effet, les deux atomes d'hydrogène encadrés ci-dessous ont des propriétés acides.



Ce ligand  $Acac^{\ominus}$  est un ligand bidenté : il peut effectivement se lier simultanément au cuivre par ses deux atomes d'oxygène.

- Q1.** Justifier l'acidité des deux atomes d'hydrogène encadrés et le caractère bidenté du ligand  $Acac^{\ominus}$ .
- Q2.** Sachant que **A** est neutre (et qu'il est constitué exclusivement des éléments *H*, *C*, *O* et *Cu*), proposer une formule pour ce complexe. Calculer sa masse molaire.  
  
En réalité, il subsiste une indétermination sur la structure du complexe **A**, liée à la présence possible de ligands aqua  $H_2O$ .
- Q3.** Comment vérifier par spectroscopie l'absence de ligands aqua (et de molécules d'eau de solvation) dans le complexe **A** ?
- Q4.** Citer deux géométries possibles pour le complexe **A**.

# 1. SYNTHÈSE DE A

## 1.1. DONNÉES A 25°C

	Formule	Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	Densité
Sulfate de cuivre pentahydraté	$CuSO_4(H_2O)_5(s)$	249,7	
Ethanoate de sodium trihydraté	$CH_3CO_2Na(H_2O)_3$	136,0	
Pentane-2,4-dione	$CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$	100,1	0,975

## 1.2. MODE OPERATOIRE

- ① Dans un erlenmeyer de 200 mL à col large, peser 1,10 g de sulfate de cuivre pentahydraté. Peser également dans une coupelle de pesée en plastique 1,30 g d'acétate de sodium trihydraté.
- ② 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 et laisser réagir 15 minutes.
- ③ Essorer le solide obtenu sous pression réduite à l'aide d'un BÜCHNER, le laver deux fois avec 10 mL d'eau puis une fois avec 10 mL d'éthanol et une fois avec 10 mL de propanone (ou acétone). On obtient ainsi A brut.

**Rappel :** La pression réduite est coupée lors de l'imprégnation du solide par les solvants de lavage.

## 1.3. QUESTIONS

Les produits de départ sont des hydrates.

- Q5. Pourquoi a-t-on de l'eau dans ces réactifs solides avec une stœchiométrie bien déterminée ?
- Q6. Établir un tableau complet des quantités de matière engagées. Proposer une équation pour la synthèse du complexe A. La stœchiométrie de cette réaction est-elle respectée ? Prévoir la masse théorique maximale en complexe A attendue.
- Q7. Expliquer le rôle de chaque réactif. Pourquoi cette synthèse ne serait-elle pas possible avec l'hexane-2,5-dione ?
- Q8. Quel est le rôle des différents lavages ?

## 2. PURIFICATION DU COMPLEXE

### 2.1. MODE OPERATOIRE

- ① Recristalliser dans un bicol de 250 mL le complexe ainsi obtenu. Le solvant de recristallisation est le butan-1-ol.

**Remarques :**

- Pour voir si le solide est dissous, on peut placer un téléphone lampe allumée sous le tricol pour vérifier la transparence de la solution très sombre.
  - Pour obtenir de beaux cristaux, laisser refroidir tout doucement le tricol (on dispose de **A** authentique pour les manipulations suivantes). Pour cela, éteindre le chauffe-ballon puis le baisser de 2 cm.
- ② Essorer les cristaux sous pression réduite (les eaux-mères sont récupérées dans un grand erlenmeyer pour recycler le butan-1-ol), puis rincer avec 10 mL d'éthanol et finalement avec 5 mL d'acétone.
- ③ 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.

### 2.2. QUESTIONS

- Q9.** Rappeler le principe d'une recristallisation. Pourquoi utiliser du butan-1-ol et non pas de l'éthanol, solvant pourtant beaucoup plus courant ?
- Q10.** Calculer le rendement de la synthèse.

### 3. DESTRUCTION DU COMPLEXE

#### 3.1. DONNEE

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est considéré comme un diacide fort.

#### 3.2. MODE OPERATOIRE

De façon à être réemployé, l'erenmeyer de 200 mL utilisé à la partie 1. est rincé abondamment à l'eau.

- ① Dans une coupelle, 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) et introduire 20 mL de solution d'acide sulfurique à  $2 \text{ mol. L}^{-1}$ . Agiter jusqu'à dissolution.
- ② Refroidir alors la solution à  $0^\circ C$  et ajouter 20 mL d'éthoxyéthane. Laisser 5 minutes l'extraction se faire puis ajouter 3 g de chlorure de sodium solide, poursuivre l'agitation et observer.
- ③ Séparer alors les phases et réextraire la phase aqueuse par  $2 \times 15 \text{ mL}$  d'éthoxyéthane. Réunir les phases organiques dans l'erenmeyer (qui aura été rincé et séché au préalable). Réserver la phase aqueuse dans un second erlenmeyer de 200 mL pour la cinquième manipulation.

#### 3.3. QUESTIONS

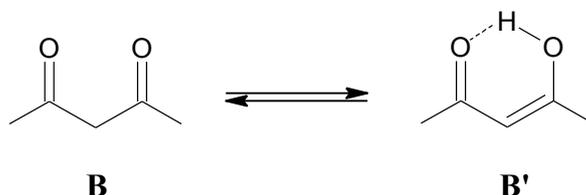
**Q11.** Écrire la réaction qui se produit lors de l'ajout de l'acide.

**Q12.** Pourquoi manipuler ensuite à  $0^\circ C$  ?

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.

**Q13.** Pourquoi ajouter du chlorure de sodium ? Pourquoi effectuer trois extractions plutôt qu'une seule de volume plus important ?

La pentane-2,4-dione **B** établit un équilibre avec un tautomère **B'**. Cet équilibre de tautomérie usuellement peu favorable dans le sens direct l'est ici car **B'** est conjugué et qu'il se forme une liaison hydrogène intramoléculaire.



**Q14.** En quoi cet équilibre complique-t-il cette phase de séparation ?

**Q15.** Quel est l'intérêt de l'étape ③ du mode opératoire ?

## 4. DOSAGE DU LIGAND DE LA PHASE ORGANIQUE

### 4.1. QUESTION PRELIMINAIRE

**Q16.** Lors d'un titrage biphasique, à quel aspect expérimental faut-il faire attention ? Quel type de verrerie cela incite-t-il à utiliser ?

### 4.2. MODE OPERATOIRE

- ① Etalonner le  $pH$ -mètre.
- ② Dans l'erenmeyer contenant la phase étherée refroidie à  $0^{\circ}C$ , ajouter  $30\text{ mL}$  d'eau distillée. Titrer le tout par de la soude à  $2,00 \cdot 10^{-1}\text{ mol. L}^{-1}$  en relevant les valeurs du  $pH$ . Tracer la courbe  $pH = f(V)$  au fur et à mesure. Déterminer les volumes équivalents.

### 4.3. QUESTIONS

**Q17.** 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 ?

**Q18.** Que se passe-t-il ensuite lors de l'ajout de soude ? Pourquoi l'agitation doit-elle être très vive ? Estimer la valeur du  $pK_A$  de **B**. En quoi cette valeur est-elle remarquable ?

**Q19.** Déterminer la quantité de **B** dosée lors de ce titrage. A-t-on cohérence avec la formule du complexe proposée ?

Sans précautions lors de la partie **3.**, on obtient souvent un défaut de **B**

**Q20.** Pourquoi ?

**CONSERVER LA PHASE AQUEUSE DANS UN FLACON BOUCHÉ POUR LE TP3.**