

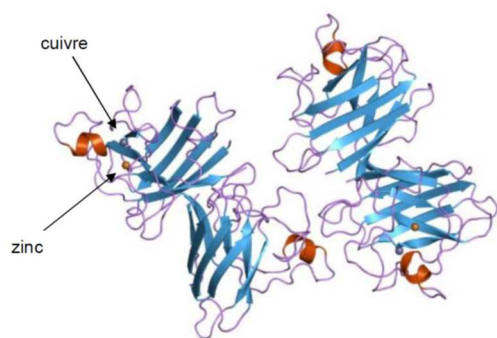
PC* 2022/ 2023

*Bellevue***TP 6 : Complexes du cuivre**

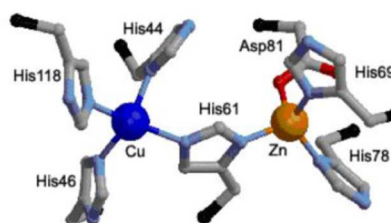
Capacité exigible : Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d.
Mettre en oeuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.

Le cuivre ($Z = 29$), universalement connu comme conducteur électrique, intervient aussi dans de nombreux complexes organométalliques. Dans les organismes vivants ces complexes sont contenus dans des métalloprotéines, les ligands étant des acides α -aminés.

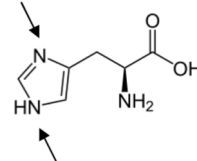
Exemple : La SOD Cu - Zn est une métalloprotéine d'environ $3\,500\text{ g.mol}^{-1}$ représentée ci-dessous. Elle contient deux sous unités contenant chacune un ion cuivre et un ion zinc.



Le site actif de ce complexe bioinorganique est représenté ci contre.



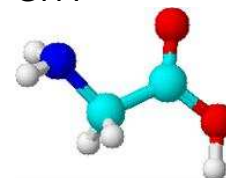
Les liaisons accepteur-donneur sont établies au niveau de l'un ou l'autre des atomes azote du cycle de chaque histidine :



L'objectif de ce TP est de synthétiser et d'analyser un complexe utilisant un acide α -aminé, la glycine comme ligand.

Q1. La glycine, noté GH, a pour formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et est caractérisée en solution aqueuse par deux constantes d'acidité $K_{a1} = 10^{-2.4}$ et $K_{a2} = 10^{-9.6}$. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en indiquant leur formule semi-développée.

GH :



Q2. La littérature indique que les ions cuivre(II) forment avec la glycine deux complexes solubles de formules $\text{CuG}^+(\text{aq})$ et $\text{CuG}_2(\text{aq})$. En solution fortement concentrée en $\text{CuG}_2(\text{aq})$, ce dernier peut précipiter et donner lieu à la formation de deux solides de formule $[\text{CuG}_2; n\text{H}_2\text{O}]$. Localiser les sites de coordination de l'ion glycinat G^- .

Q3. Le spectre IR de la glycine est donné en annexe 1.

Rappeler quelles les grandeurs portées en ordonnée et en abscisse de ce spectre et attribuer les principales bandes d'absorption.

Déterminer l'énergie mise en jeu pour les transitions associées aux limites du domaine du spectre, c'est-à-dire 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Synthèse des complexes CuG₂ :**Données concernant réactifs et solvant utilisés**

NOM	DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES	SÉCURITÉ	
Éthanol	d = 0,79 T _{eb} = 78 °C Soluble dans l'eau.		H 225 P 210
Acétate de cuivre(II) monohydraté Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	M = 199,65 g.mol ⁻¹ Très soluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol.	 	
Glycine	M = 75,07 g.mol ⁻¹ Soluble dans l'eau, dans l'éthanol		

Masses molaires (g.mol⁻¹) H : 1 C : 12 N : 14 O : 16 Cu : 63,5

Première phase :

Dans un erlenmeyer de 150 ml, introduire 2 g d'acétate de cuivre (II) monohydraté (10 mmol) et 25 ml d'eau. Agiter et chauffer jusqu'à dissolution.

Chauffer 25 ml d'éthanol dans un erlenmeyer de 50 ml à l'aide d'un bain d'eau à 70 °C environ.

Ajouter ce solvant à la solution d'acétate de cuivre (II) . Chauffer le mélange dans le bain d'eau. Dans un erlenmeyer de 50 ml, introduire 1,5 g de glycine (20 mmol) et ajouter 25 ml d'eau. Agiter et chauffer. Mélanger à chaud cette solution avec celle d'acétate de cuivre (II). Laisser refroidir le mélange dans un bain de glace. Filtrer les cristaux obtenus sur Büchner, conserver le filtrat (solution (S)) dans un bécher. Laver le solide avec de l'éthanol glacé puis l'essorer .

Déterminer le rendement en solide **A** de formule [CuG₂,2H₂O]

► Sur le compte rendu ,

Faire un schéma annoté du montage de filtration .

Indiquer le rôle du lavage ; préciser les gestes expérimentaux associés et justifier le choix de l'éthanol plutôt que de l'eau .

Deuxième phase :

Reprendre 10 mL du filtrat initial (solution (S)), y ajouter une masse d'environ 0,75 g du solide **A** ainsi qu'une masse m = 0,5 g de glycine. Porter le mélange à reflux pendant une heure, filtrer à chaud le solide obtenu. Les cristaux collectés **B**, ont pour formule [CuG₂ ,H₂O].

► Sur le compte rendu ,

Faire un schéma annoté du montage de chauffage à reflux .

Rappeler l'intérêt de ce type de montage .

Troisième phase :

Mettre dans un cristallisateur une petite quantité du solide **A** et le placer pendant 30 minutes dans l'étuve à 180 °C. Le produit **A** s'isomérise en produit **C** .

Q4. Écrire l'équation de formation du complexe CuG_2 , faisant apparaître le rôle des ions acétate. On ne tiendra pas compte des molécules d'eau de cristallisation.

Exprimer puis évaluer la constante d'équilibre de cette réaction .

Constante globale de formation $\beta_2(\text{CuG}_2) = 10^{15,2}$

Déterminer le rendement en produit A et en produit B .

Q5. Indiquer le degré d'oxydation du cuivre dans le complexe CuG_2 .

Indiquer l'indice de coordination et indiquer les deux géométries possibles pour ce complexe.

Dans le cadre de la théorie des OM , les interactions impliquant les orbitales d conduisent au diagramme énergétique pour le bloc d ; on indique également le diagramme d'interaction à compléter pour un fragment L4 tétraédrique .

1 ^{ère} cas	2 ^{ème} cas	L4 tétraédrique

Interpréter ces diagrammes et les attribuer à chaque géométrie . prévoir les propriétés magnétiques du complexe dans les deux cas .

Q6. L'analyse structurale des cristaux CuG_2 permet de montrer que l'atome de cuivre y adopte une coordination de type plan-carré. Montrer alors qu'il peut se former deux stéréoisomères que l'on représentera. Quelle est la relation stéréochimique qui les lie ?

A quel stéréoisomère s'identifient respectivement les solides A , B ? On pourra faire appel à la notion de produit cinétique et de produit thermodynamique .

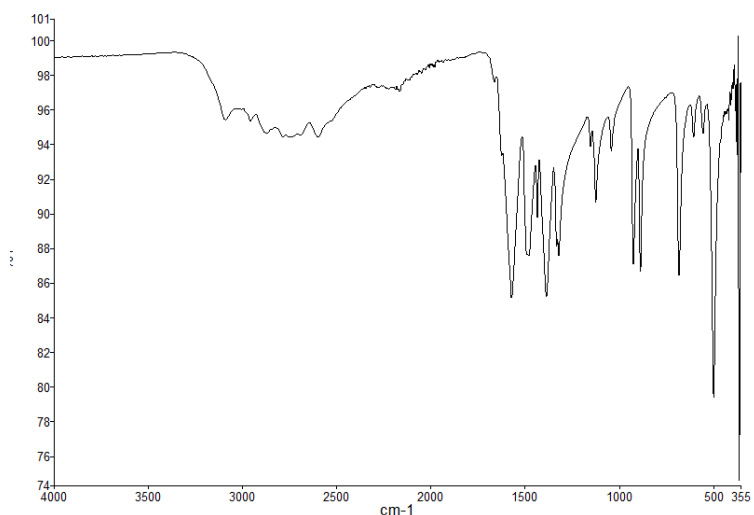
Q7. L'un des complexes ne possède pas de moment dipolaire. Lequel ? Vérifier la conformité de cette réponse aux observations expérimentales .

Q8. On donne en annexe les spectres d'absorption des complexes A et B . Commentez .

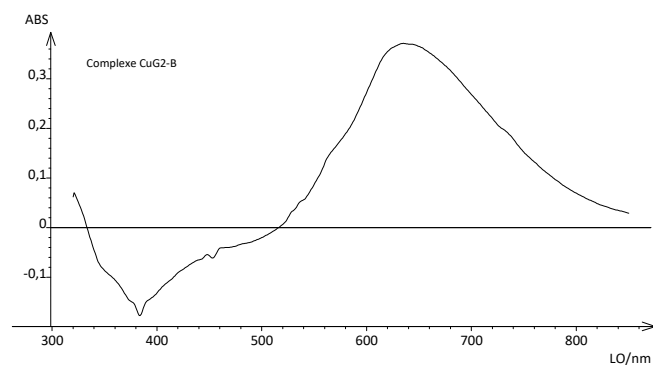
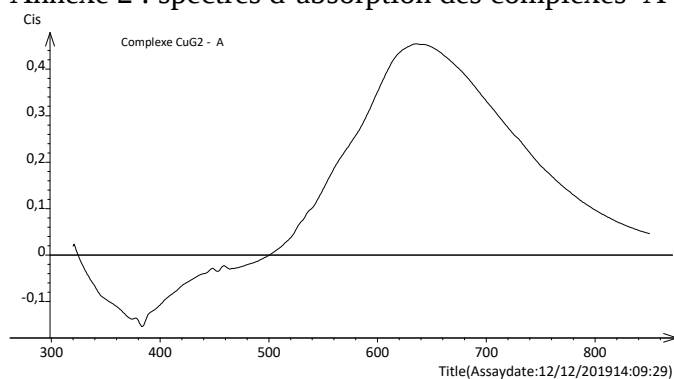
Q8 . On donne également le spectres IR des deux complexes .

Observer la zone $500-350\text{ cm}^{-1}$ et en déduire que la spectroscopie IR permet de différencier les deux stéréoisomères .Proposer une interprétation .

Annexe 1 : spectre IR de la glycine



Annexe 2 : spectres d'absorption des complexes A et B



Spectres IR des complexes A et B

