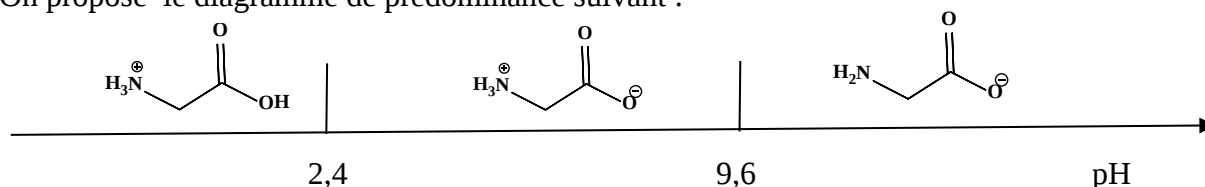


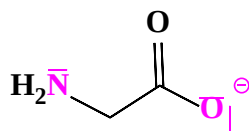
Synthèse et caractérisation d'un complexe / Complexes du cuivre

Q1. En solution aqueuse, un acide α -aminé existe sous forme d'un ion zwitterion qui a un comportement d'amphotère. Il participe à deux couples acide-base du type $-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2$ (pKa de l'ordre de 9-10) et $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ (pKa de l'ordre de 5).

On propose le diagramme de prédominance suivant :



Q2. Un site nucléophile est un site porteur d'un doublet d'électrons susceptible d'être utilisé pour former une nouvelle liaison. L'azote et l'oxygène de l'ion carboxylate constituent les deux sites nucléophiles de l'ion glycinate :



Les deux sites nucléophiles peuvent créer simultanément une liaison avec les ions du cuivre : il s'agit d'un ligand bidentate.

Q3. Sur un spectre IR, on trouve

- En abscisse le nombre d'onde, $\bar{\sigma}$, exprimé en cm^{-1} ; ses valeurs sont comprises entre 400 et 4000cm^{-1}
- En ordonnée, la transmittance ou facteur de transmission, exprimé en % (0% en bas et 100% en haut)

La relation fondamentale associée aux interactions matière-rayonnement s'écrit $\Delta E = hc\bar{\sigma}$.

En spectroscopie d'absorption, l'absorption d'un rayonnement s'accompagne de la transition entre deux niveaux d'énergie. Les niveaux d'énergie concernés sont ceux pour lesquels la relation fondamentale associée aux interactions matière-rayonnement est vérifiée : $\Delta E = hc\bar{\sigma}$.

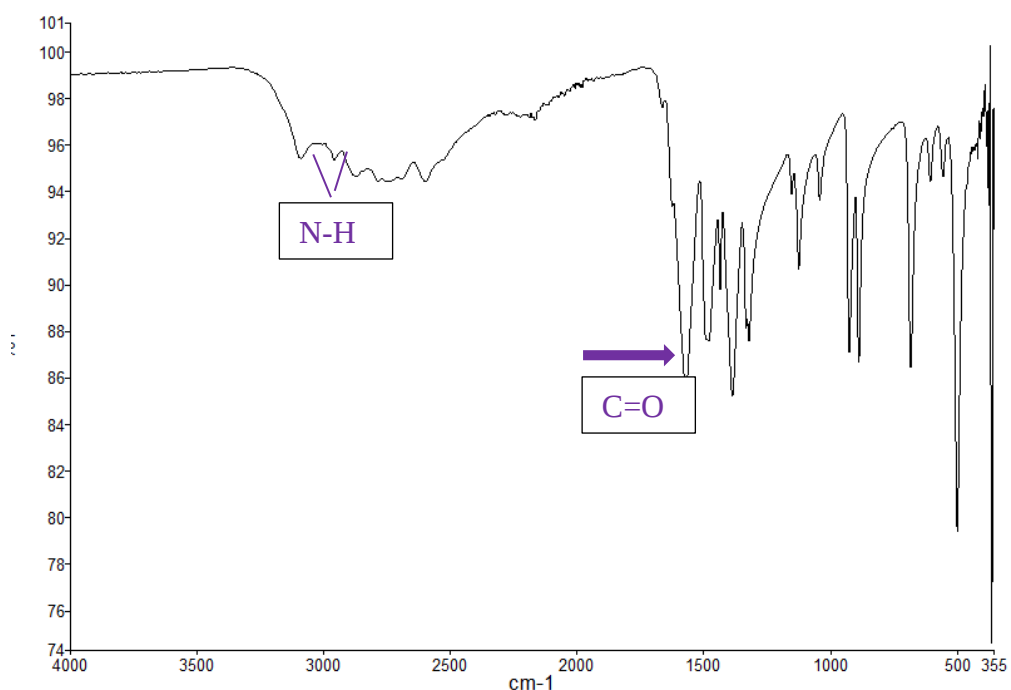
400 cm^{-1}	4000 cm^{-1}
$\Delta E = 7,96 \cdot 10^{-21}\text{ J}$ ou $0,049\text{ eV}$	$\Delta E = 7,96 \cdot 10^{-21}\text{ J}$ ou $0,49\text{ eV}$

A ce niveau on peut rappeler que les niveaux d'énergie électroniques (OA ou OM) sont de l'ordre de quelques eV : par absorption d'un rayonnement situé dans l'IR, on ne change pas de niveau électronique

En spectroscopie Infra Rouge, les niveaux concernés sont des niveaux d'énergie vibrationnelle.

L'énergie vibrationnelle associée à une liaison s'exprime selon $E_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \left(\frac{1}{2} + n_v \right)$, n_v étant le nombre quantique de vibration et $E_{\text{vib}} = h \nu_{\text{vib}}$; l'expression de la fréquence de vibration ν_{vib} est établie dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique : $\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$; k , constante de raideur du ressort modélisant la liaison, sa valeur est d'autant plus élevée que la liaison est forte.

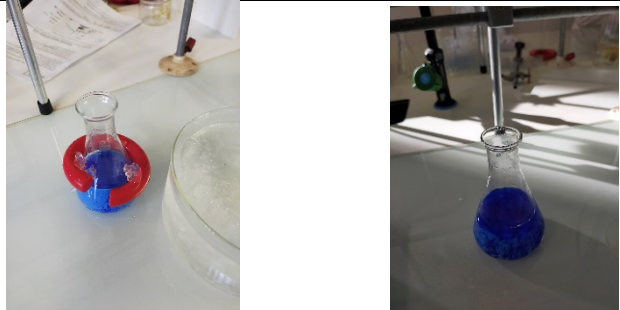
Analyse du spectre de la glycine :



Synthèse des complexes CuG2

Protocole expérimental

Première phase

1. Dissolution d'acétate de cuivre dans 25 mL d'eau à chaud $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: solide vert $m = 2,0 \text{ g}$ 10 mmole Solution finale : limpide colorée en bleue	
2. Ajouter à la solution précédente 25 mL d'éthanol préalablement placé dans un bain thermostaté à 70 °C, procéder à une agitation manuelle et replacer l'erlenmeyer lesté avec un anneau dans le bain thermostaté : on observe rapidement un trouble puis la précipitation d'un solide. Interprétation : l'acétate de cuivre n'est pas soluble dans l'éthanol.	
3. Dans un deuxième erlenmeyer préparer une solution de glycine (solide blanc) dans 25 mL d'eau sous agitation magnétique et chauffage <i>S'assurer que toute la glycine se dissout</i> $m(\text{Glycine}) = 1,5 \text{ g}$ 20 mmole	
4. Retirer l'erlenmeyer du bain thermostaté et introduire rapidement la solution chaude de glycine : on observe un changement de couleur du bleu au bleu violet.	

Laisser revenir le mélange à température ambiante puis le placer dans un bain de glace : un solide apparaît .

5. Filtration sous vide sur Büchner , laver le solide avec un minimum d'éthanol froid
On isole un solide de couleur bleue

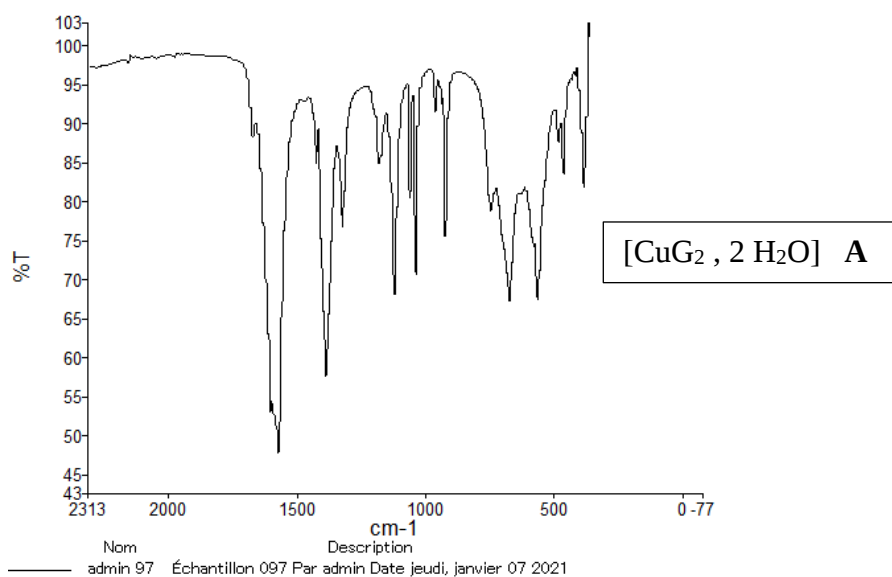
Masse recueillie : $m = 1,76 \text{ g}$



Complexe A
identifié à
 $[\text{CuG}_2, 2 \text{H}_2\text{O}]$

L'utilisation d'éthanol glacé permet de diminuer la solubilité du complexe .

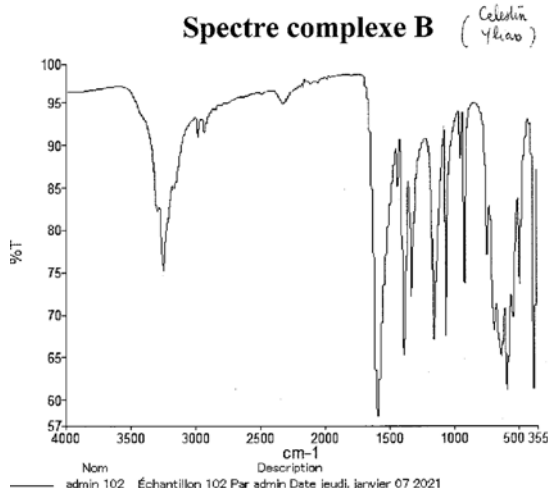
A titre indicatif , le spectre IR obtenu lors d'une séance de TP est reproduit ci-dessous :



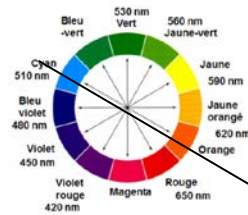
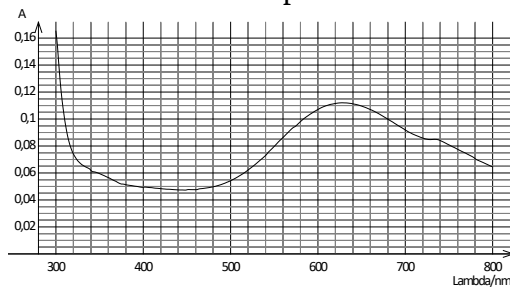
Deuxième phase

Reprendre 10 mL du filtrat initial (solution (S)), y ajouter une masse d'environ 0,75 g du solide **A** ainsi qu'une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de glycine. Porter le mélange à reflux pendant une heure, filtrer à chaud le solide obtenu. Les cristaux collectés **B**, ont pour formule $[\text{CuG}_2, \text{H}_2\text{O}]$.

Spectre IR



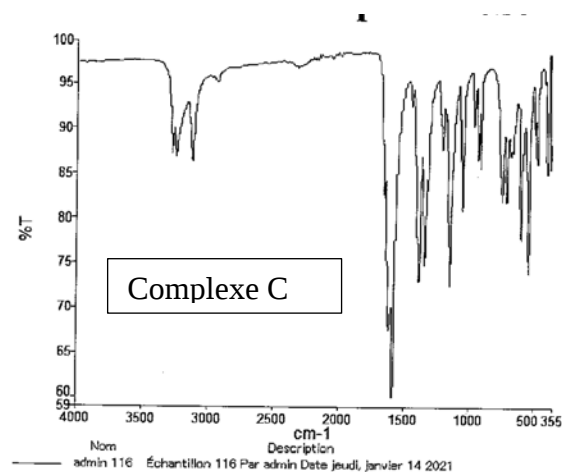
Pour ce complexe on a réalisé le spectre d'absorption dans le visible :
Le maximum d'absorption situé à 630 nm est en accord avec la couleur bleue observée



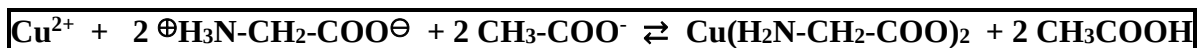
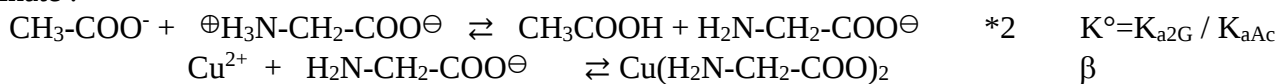
Troisième phase :

Dans un petit cristalliseur , introduire une petite quantité du solide A . Placer le tout dans l'étuve à 180 °C pendant 30 minutes .

On observe effectivement un changement de couleur



Q4. Les ions acétate CH_3COO^- interviennent en tant que **base** et permettent de générer in situ l'ion glycinate :

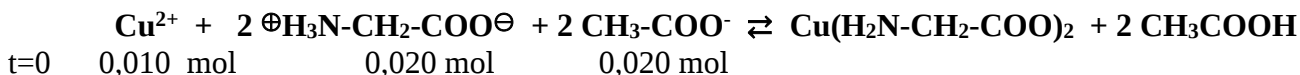


La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime alors $K^\circ = \left(\frac{K_{a2G}}{K_{aAc}} \right)^2 \beta$

A.N. $\beta = 10^{15,2}$ $K_{a2G} = 10^{-9,6}$ $K_{aAc} = 10^{-4,8}$ $\boxed{K^\circ = 10^{5,6}}$

Il s'agit d'une réaction favorisée .

Calcul du rendement :



Les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques .

La quantité maximale de complexe est alors égale à 0,010 mol .

$$\text{CuG}_2 \quad M = 63,5 + 2 * (75,1 - 1) = 211,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{A} , [\text{CuG}_2, 2 \text{H}_2\text{O}] \quad M = 247,7 \text{ g mol}^{-1}$$

► Pour m = 1,76 g rendement = 71 %

$$\text{B} , [\text{CuG}_2, \text{H}_2\text{O}] \quad M = 229,7 \text{ g mol}^{-1}$$

....masse de B non déterminée

Q5 . Le complexe étant globalement neutre , le cuivre est au degré d'oxydation + II

Conformément à la question Q2 , l'ion glycinate est un ligand bidentate , on a alors un indice de coordination égal à 4 .

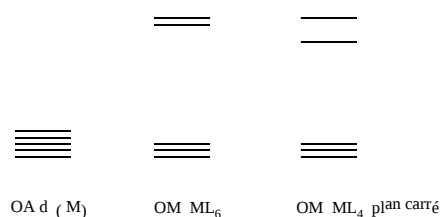
On en déduit 2 géométries possibles :

Géométrie tétraédrique et géométrie plan-carré

Hypothèse 1 : complexe plan carré

Les OM du bloc d peuvent se déduire des OM du bloc d d'un complexe ML_6 octaédrique . En éloignant à l'infini les deux ligands selon l'axe M_z , on obtient un complexe plan carré . Or en éloignant les ligands selon l'axe M_z , on diminue le recouvrement entre les OM des ligands et l'orbitale d_{z^2} , ce qui a pour effet de lever la dégénérescence du groupe e_g (OM anti-liantes) .

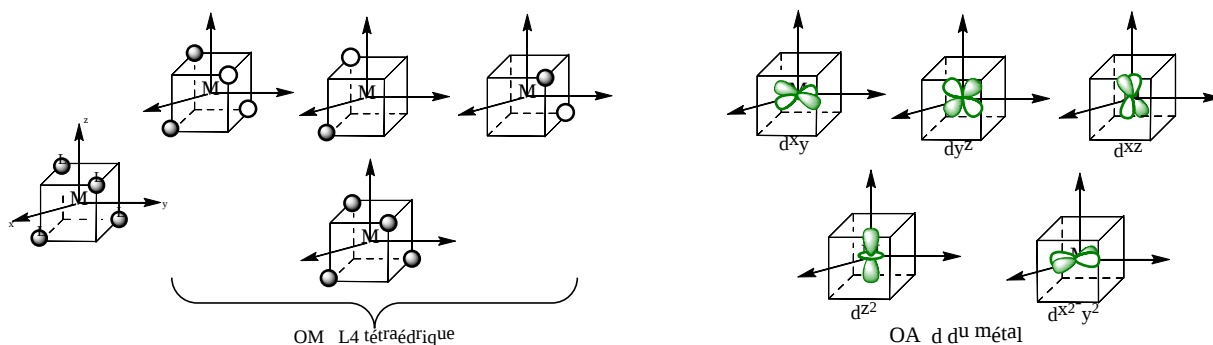
L'OM anti liante issue de d_{z^2} devient moins déstabilisée que celle issue de $d_{x^2-y^2}$



Ainsi le diagramme des OM du bloc d du 1^{er} cas peut être associé au complexe plan carré

Hypothèse 2 : complexe tétraédrique

Pour visualiser la géométrie tétraédrique , on peut utiliser la représentation d'un site tétraédrique d'une structure cfc :



Les OA dx^2-y^2 et dxy ne donnent pas lieu à des interactions avec les orbitales des ligands : elles seront non liantes .

Les OA dz^2 dyz et dxz interagissent avec une orbitale du ligand .

Ainsi on retrouve la levée de dégénérescence du bloc d décrite dans le deuxième cas .

Conclusion :

1 ^{ère} cas	2 ^{ème} cas
ML4 plan carré	ML4 tétraédrique

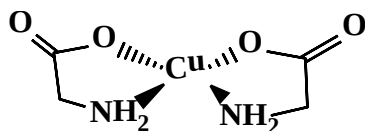
Pour le cuivre ($Z = 29$), la configuration électronique selon la règle de Kleschkowsli s'écrit : $[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^9$, soit 11 électrons de valence .

Dans le cas du complexe , le degré d'oxydation du cuivre étant + II , on dénombre au final 9 électrons de valence à répartir sur les OM du bloc d .

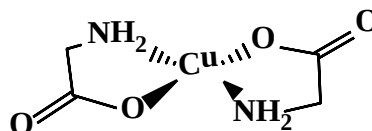
1 ^{ère} cas	2 ^{ème} cas
ML4 plan carré	ML4 tétraédrique

Dans les deux cas , le complexe est **paramagnétique** .

Q6. Les sites nucléophiles se situent aux sommets d'un carré centré sur le cuivre , il existe les deux possibilités suivantes :



CIS



TRANS

Ce sont des **diastéréoisomères** .

Compte tenu du protocole suivi pour obtenir les complexes A et B , on peut considérer que A est le produit cinétique et B le produit thermodynamique , ce qui sous entend que le complexe B est plus stable que le complexe A .

La formation de B peut être plus précisément modélisée par $[\text{CuG}_2, 2 \text{H}_2\text{O}] \rightarrow [\text{CuG}_2, \text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$

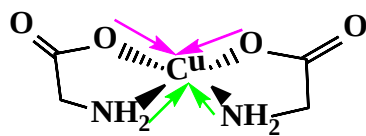
Par ailleurs le complexe Trans est plus stable que le complexe Cis.

A : complexe CIS

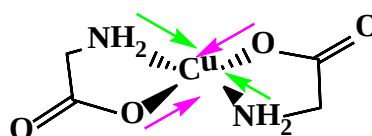
B : complexe TRANS

Q7. Les liaisons Cu-O et Cu – N sont polarisées et le moment dipolaire du complexe est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des différentes liaisons polarisées . Les électronégativités de N et O étant différentes , $\mu (\text{Cu-O}) \neq \mu (\text{Cu -N})$

Il apparait alors que le complexe TRANS est apolaire :



CIS

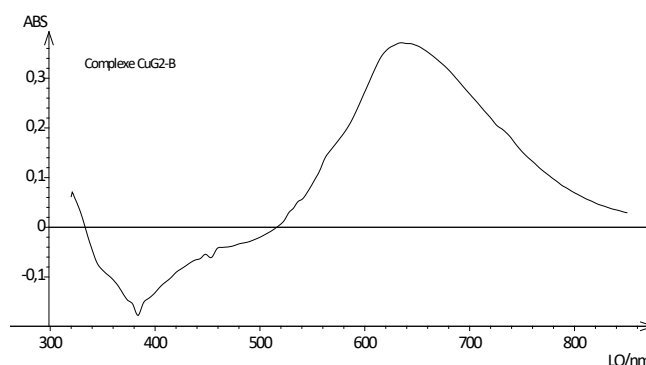
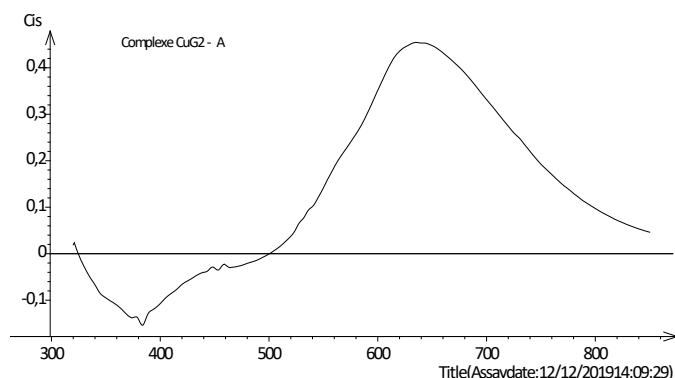


TRANS

Expérimentalement, le complexe A se dissout dans l'éthanol alors qu'après le chauffage à reflux, le complexe B est insoluble dans l'éthanol : il précipite dans le milieu.

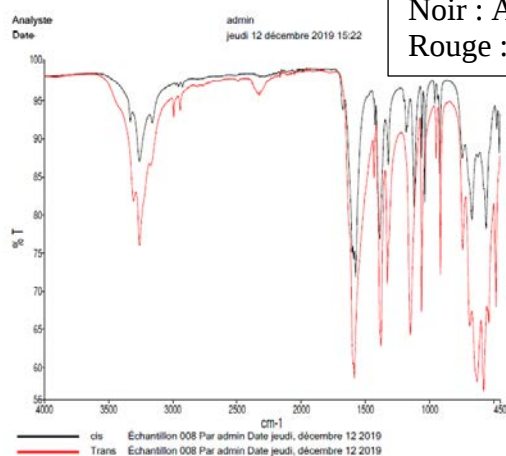
Or l'éthanol est un solvant polaire : la non solubilité de B dans l'éthanol est compatible avec son caractère apolaire.

Q8. Les spectres d'absorption des complexes A et B sont reproduits ci-dessous



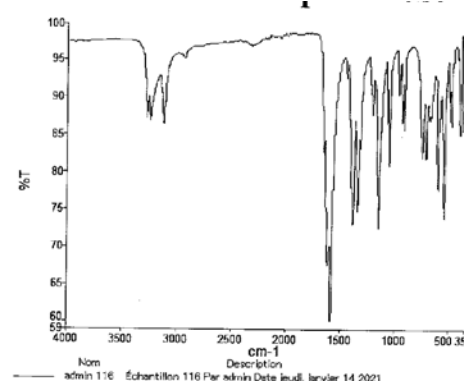
On constate une grande analogie entre ces deux spectres : les transitions d'énergie associées sont liées à des transitions entre niveaux d'énergie électronique. On peut alors en conclure que les niveaux d'énergie électronique sont les mêmes pour les deux stéréoisomères de configuration.

Q9. Les spectres IR des complexes A, B et C sont reproduits ci-dessous.



Noir : A
Rouge : B

Complexe C : complexe Trans obtenu par isomérisation du CIS à l'étuve



1^{ère} observation : grande analogie des spectres sauf dans la région 500 - 350 cm^{-1} : l'IR permet effectivement de différencier ici les stéréoisomères CIS et TRANS

Interprétation :

Dans la littérature on trouve :

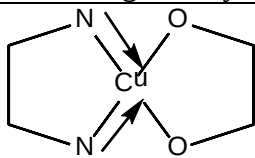
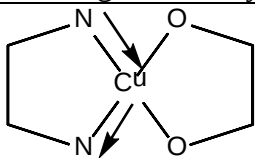
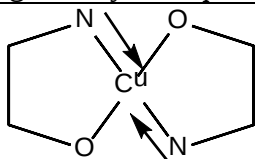
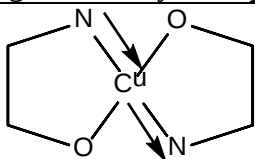
Région 500 – 450 cm^{-1} : vibrations d'élongations des liaisons Cu – N

Région 350 – 250 cm^{-1} : vibrations d'élongation des liaisons Cu – O

Complexe CIS : bandes d'absorptions à 480 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 330 cm^{-1} et 270 cm^{-1} : ce qui suppose deux modes de vibration pour les deux liaisons Cu-N et Cu-O

Complexe TRANS : seulement 2 bandes d'absorption à 475 et 352 cm^{-1} : soit un seul type de vibration pour chacune des 2 liaisons

Modes de vibrations , exemple de la liaison Cu -N

Complexe CIS	
Vibration d'élongation symétrique	Vibration d'élongation antisymétrique
	
Complexe TRANS	
Vibration d'élongation symétrique	Vibration d'élongation antisymétrique
	
	Non visible en IR