

Préparation et étude spectroscopique de quelques complexes du cuivre (II)

par Anne-Françoise LANGUILLIER

Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix - Département de Chimie
61, rue de Bruxelles - B-5000 Namur - Belgique

et par Mireille DEFRANCESCHI

Commissariat à l'Énergie Atomique - CE-Saclay - DSM/DRECAM/SRSIM
91191 Gif-sur-Yvette - France

En chimie physique, il est souvent difficile de trouver des manipulations qualitatives et quantitatives cohérentes, aisément réalisables par des élèves ou des étudiants, facilement interprétables, ...et au prix de revient correct. Le cuivre offre de telles possibilités ; il s'agit d'un métal courant, présentant une chimie riche, tant au point de vue fondamental [1] qu'au niveau des applications biologiques [2], industrielles [3]...

Les manipulations présentées dans ce texte ont la particularité de permettre la synthèse de différents complexes analysables par spectrophotométrie dans le visible donnant ainsi une idée de la pureté de la synthèse effectuée. Les ligands étudiés sont variés ; ils vont du ligand monodentate (eau) au ligand bidentate (éthylènediamine) éventuellement donneur par deux atomes de nature différente (glycine).

De plus, le matériel nécessaire à la réalisation des manipulations est présent dans la plupart des laboratoires et les réactifs utilisés ne présentent pas de caractère toxique marqué. Selon le niveau des élèves et le temps disponible, des suggestions de manipulations supplémentaires sont données.

1. PRÉPARATION DU BIS (ACÉTYLACÉTONATO)-CUIVRE II

La présente manipulation est adaptée de la référence [4] pour être réalisable avec le matériel courant d'un laboratoire pédagogique.

1.1. Matériel et réactifs

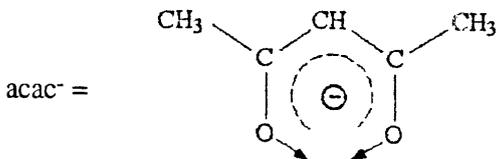
- étuve (50°C),
- verre fritté n° 3 adapté sur une fiole à vide reliée à une trompe à eau (ou à défaut un entonnoir de büchner),
- coupelle de porcelaine,
- 3 béchers de 200 cm³,
- bécher de 400 cm³,
- 2 éprouvettes graduées de 100 cm³,
- 2,5 g d'acétylacétone (2,4 pentanedione),
- 3,1 g de sulfate de cuivre pentahydraté,
- 100 cm³ d'une solution aqueuse (0,25 mol.l⁻¹) d'hydroxyde de sodium,
- 100 cm³ de dioxane.

1.2. Mode opératoire

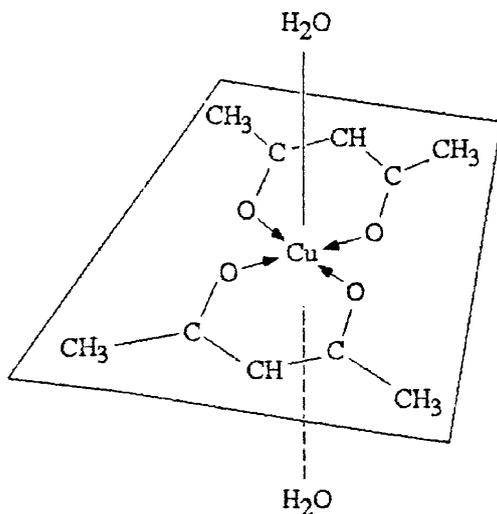
Dans un bécher de 400 cm³, mélanger une solution de 2,5 g d'acétylacétone dans 100 cm³ d'hydroxyde de sodium 0,25 mol.l⁻¹ avec une solution de 3,1 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 100 cm³ d'eau. Le précipité qui se forme est filtré sur verre fritté puis recristallisé dans environ 80 cm³ de dioxane puis séché à l'étuve à 50°C. Le solide obtenu est de couleur bleu acier. Le rendement est de l'ordre de 30 %.

1.3. Commentaires

La pentanedione ou acétylacétone : OC(CH₃) – CH₂ – (CH₃)CO, notée Hacac, est un ligand bidentate au niveau des deux atomes d'oxygène.



Deux molécules forment avec le cuivre un complexe de stoechiométrie, Cu(acac)₂ :



en forme d'octaèdre allongé le long de l'axe H_2O , Cu , H_2O de symétrie D_{4h} .

2. PRÉPARATION DU CIS-BIS-(GLYCINATO -O,-N) CUIVRE II, MONOHYDRATÉ

La présente manipulation est adaptée de la référence [4] mais un autre mode opératoire est donné dans la référence [5].

2.1. Matériel et réactifs

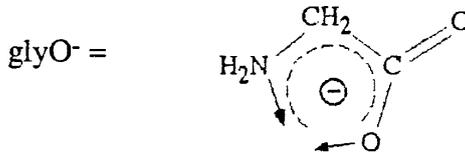
- étuve (50°C),
- bain-marie d'eau avec thermomètre,
- bécher de 100 cm^3 ,
- bécher de 250 cm^3 ,
- verre fritté n° 3 adapté sur une fiole à vide reliée à une trompe à eau (ou à défaut un entonnoir de büchner),
- 3 g de sulfate de cuivre pentahydraté,
- 17 cm^3 de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.l^{-1} ,
- 1,5 g de glycine (glycocolle),
- quelques grammes d'hydrogénocarbonate de sodium,
- 50 cm^3 d'éthanol.

2.2. Mode opératoire

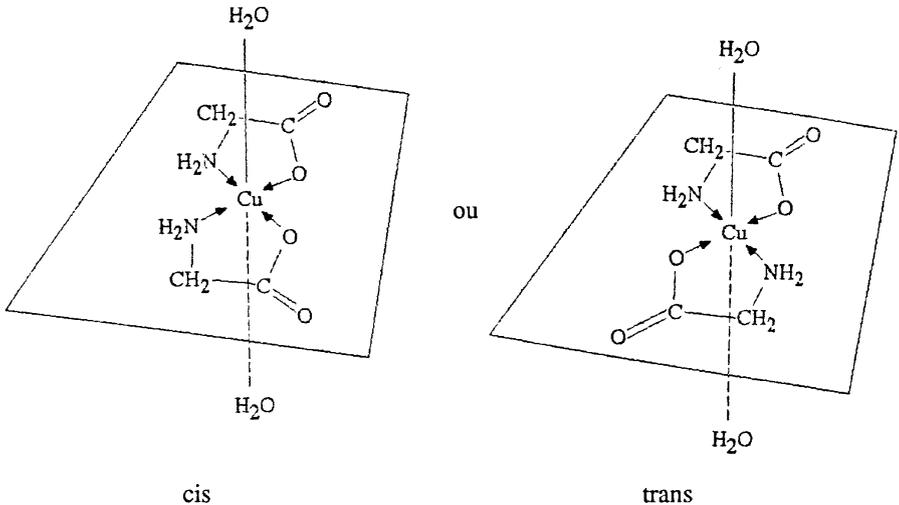
Dissoudre dans un bécher de 100 cm³, 3 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 17 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 mol.l⁻¹. Ajouter 1,5 g de glycine à la solution précédente, la solution initialement bleue devient verte. Chauffer au bain-marie à environ 80°C pendant 1 heure. Refroidir la solution et ajouter, à l'aide d'une spatule, de l'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à complète précipitation en évitant d'en mettre en excès, on observe un dégagement de CO₂ et la solution devient bleu cobalt. Le précipité est recueilli sur un verre fritté puis recristallisé dans environ 100 cm³ d'eau, lavé à l'éthanol puis séché à l'étuve à 50°C pendant 20 minutes. Le rendement est d'environ 30 %.

2.3. Commentaires

Le glyco-colle ou glycine : H₂N-CH₂-COOH, noté glyOH, est un ligand bidentate au niveau de l'azote et de l'oxygène :



Deux molécules forment avec le cuivre un complexe de stoechiométrie Cu(glyO)₂. Ce complexe, contrairement au précédent, présente, deux isomères de position : le cis- et le trans-bis(glycinato)₂ cuivre II :



Ce sont des octaèdres étirés le long de l'axe H_2O , Cu, H_2O qui sont assimilés à des plans carrés mais qui ont des symétries différentes. Ils appartiennent respectivement aux groupes ponctuels C_{2v} et C_{2h} ; leurs spectres infrarouges sont donc différents.

2.4. Remarques et suggestions

Le lecteur intéressé par la synthèse du complexe trans et l'analyse infrarouge approfondie des deux complexes peut consulter la référence [5].

3. DÉTERMINATION DE LA STOÉCHIOMÉTRIE DU COMPLEXE CU-AMMONIAC

Ce texte est inspiré de la référence [6], on peut aussi trouver dans la référence [7] un autre mode opératoire.

3.1. Matériel et réactifs

- spectrophotomètre absorbant dans le visible + 2 cuves de 1 cm de chemin optique
- 7 erlenmeyers de 50 cm³ avec bouchons adaptés,
- 4 pipettes graduées de 10 cm³ avec propipette,
- S_1 : solution aqueuse de nitrate de cuivre 0,01 mol.l⁻¹,
- S_2 : solution aqueuse d'ammoniac 0,1 mol.l⁻¹,
- S_3 : solution aqueuse de nitrate d'ammonium 2 mol.l⁻¹,
- ammoniaque concentrée.

3.2. Mode opératoire

Préparer dans les 7 erlenmeyers les 7 solutions indiquées dans le tableau 1. Boucher les erlenmeyers.

Ces solutions sont telles que le rapport des concentrations de NH_3 et des ions cuivriques varie de 0 (solution I) à (solution VI) et à l'infini, par gros excès de NH_3 (solution VII). On observe un approfondissement de la couleur des solutions avec l'accroissement de la quantité de NH_3 ajoutée.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Volume de S ₁ (cm ³)	10	10	10	10	10	10	10
Volume de S ₂ (cm ³)	0	1	2	4	6	8	8 + 3 gouttes NH ₃ conc
Volume de S ₃ (cm ³)	5	5	5	5	5	5	5
Volume d'H ₂ O (cm ³)	8	7	6	4	2	0	0

Tableau 1 : Composition des solutions de complexe cuivre-ammoniac.

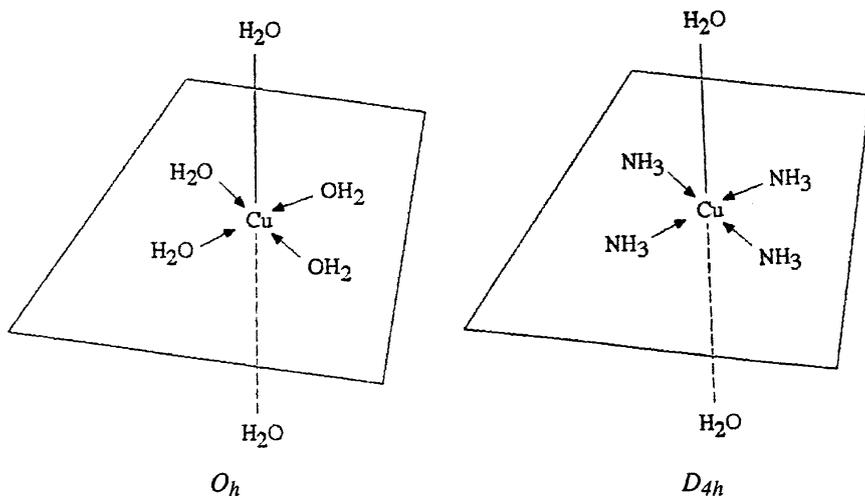
Tracer à l'aide de la solution VI, la courbe donnant la densité optique (D.O.) du complexe de cuivre II en milieu ammoniacal en fonction de la longueur d'onde d'absorption entre 500 et 700 nm (le zéro d'absorption pour la solution de référence étant pris avec la solution I). Déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} .

Déterminer les D.O. des solutions I à VII pour λ_{\max} et tracer la courbe donnant la D.O. des solutions en fonction du rapport du nombre de moles d'ammoniac au nombre de moles d'ions Cu²⁺. Quelle stœchiométrie peut-on proposer pour le complexe ? Le vérifier par un calcul complet sur les constantes de dissociation, tel que celui présenté dans les références [8, 9].

3.3. Commentaires

L'eau et l'ammoniac sont des ligands monodentates au niveau de l'oxygène et de l'azote. Ces ligands forment avec le cuivre des complexes de stœchiométrie : Cu(H₂O)₆²⁺ (hexaaquo cuivre II) et Cu(NH₃)₄(H₂O)₂²⁺ (tétraamminocuire II) en solution aqueuse.

Dans la solution I est présent le complexe hexaaquo cuivre II dans la solution VII, le complexe tétraamminocuire II. Tous deux ont des structures octaédriques allongées (le long de l'axe H₂O, Cu, H₂O dans le second cas).



3.4. Remarques et suggestions

Remarques :

– la solubilité limite du nitrate de cuivre dans l'eau froide autorise la préparation de la solution S_1 , cependant pour une température ambiante un peu basse et selon la qualité de l'eau distillée utilisée il peut y avoir apparition d'un léger trouble dans la solution dû à la précipitation d'hydroxyde de cuivre insoluble dans l'eau froide [10],

– par ailleurs, dans les solutions S_I à S_{VII} , la solution de nitrate d'ammonium, utile pour maintenir constante la force ionique, réalise avec l'ammoniac un mélange tampon dont le pH est suffisamment bas pour empêcher la précipitation de l'hydroxyde de cuivre mais restant suffisant pour permettre la formation des complexes avec l'ammoniac.

Suggestion :

– une manipulation analogue peut être réalisée sur le complexe cuivre-éthylènediamine en préparant des solutions de rapport de concentrations éthylènediamine sur ions cuivriques égales à 1, 2, 3, 4 et l'infini. Des indications opératoires sont données dans les références [4] et [11].

4. ÉTUDE D'UNE SÉRIE SPECTROCHIMIQUE

4.1. Matériel et réactifs

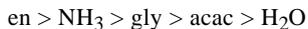
- spectrophotomètre absorbant dans le visible + 2 cuves de 1 cm de chemin optique,
- balance,
- 2 pipettes de 2 cm³ et de 5 cm³,
- 4 erlenmeyers de 10 cm³ avec bouchons adaptés,
- 2 fioles jaugées de 100 cm³.
- quelques grammes des deux complexes préparés en I et II,
- 2 cm³ de solution aqueuse de nitrate de cuivre 0,01 mol.l⁻¹,
- 4 cm³ de solution aqueuse d'éthylènediamine (1,2 diaminoéthane) 0,01 mol.l⁻¹ **odeur désagréable.**

4.2. Mode opératoire

Tracer les spectres d'absorption entre 500 et 750 nm des solutions suivantes :

- solution de nitrate de cuivre 0,01 mol.l⁻¹,
- solution aqueuse 0,01 mol.l⁻¹ du bis (glycinato) cuivre II préparé en II,
- solution dans le chloroforme 0,01 mol.l⁻¹ de l'acétylacétonato cuivre II préparé en I,
- solution contenant 2 cm³ de la solution aqueuse de nitrate de cuivre et 4 cm³ de la solution aqueuse d'éthylène diamine. La solution obtenue est violette.

En complétant le tableau 2, déduire à l'aide de la théorie du champ de ligand la série spectrochimique, par force décroissante de ligand :



en tenant compte du fait que les complexes sont tous des octaèdres distordus que l'on peut assimiler à des plans carrés.

La référence [13] fournit une interprétation relativement détaillée des spectres d'absorption dans le visible de complexes du cuivre.

Complexe	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	$\text{Cu}(\text{glyO}^-)_2$	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$
Couleur					
λ_{max} (nm)					
$1/\lambda_{\text{max}}$ (cm^{-1})					

Tableau 2 : Recherche de la série spectrochimique.

4.3. Remarques et suggestions

Remarque :

– les concentrations indiquées permettent de tracer toutes les courbes sur un même schéma. Cependant, pour augmenter l'absorption, il peut être utile de multiplier les concentrations par deux.

Suggestions :

– dans la référence [12], une étude qualitative d'une autre série spectrochimique du cuivre est proposée, elle peut, dans un cours, servir de support expérimental en introduisant le présent T.P. ;

– dans la référence [13], une étude de l'influence du solvant sur les maximums d'absorption du complexe acétylacétonato est donnée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.-J. TYKODI, *J. Chem. Educ.* **68**, 106 (1991).
- [2] *Encyclopedia Universalis*, volume 5, article «*cuivre*».
- [3] R.-P. EHRLICH, *Copper Metallurgy*, Extractive Metallurgy Division of the Metallurgical Society, Executive Publisher Jack V. Richard (1970).
- [4] R.-A. POTTS, *J. Chem. Educ.* **51**, 539 (1974).
- [5] P. O'BRIEN, *J. Chem. Educ.* **59**, 1052 (1982).
- [6] A.-M. BERNARD et J.-C. MAIRE, *Manipulations de chimie organique et de chimie minérale*, P.C., C.B. et B.G., deuxième année, Paris, Dunod, 1969, p. 178.
- [7] W.-H. SALBAUGH, *J. Chem. Educ.* **42**, 470 (1965).

- [8] A. RINGBOM, *Les complexes en chimie analytique : comment choisir rationnellement les meilleures méthodes d'analyse complexométriques*, Dunod, Paris 1967, p. 25.
- [9] M. GARRIC, *Cours de chimie*, tome 1, Dunod, Paris 1970, p. 378.
- [10] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing C°, Cleveland.
- [11] C. TRAPP et R. JOHSON, *J. Chem. Educ.* **44**, 527 (1967).
- [12] C. VOLFOVSKY, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **589**, 413 (1976).
- [13] W. RANCH et W.-C. FERNELIUS - *J. Chem. Educ.* **38**, 192 (1961).