

Titre : Synthèse de complexes de métaux de transition

Thème : MC1 Synthèse en chimie moléculaire

Jeudi 30 mars 2023

Manipulation imposée Vérification de la stœchiométrie de l'oxalate de fer (Fe^{II})

Introduction : définition d'un complexe, définition d'un métal de transition, géométrie, structure électronique, couleur, chiralité, applications : catalyse homogène (catalyseur de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ pour l'hydrogénation).

Plan :

- I. Synthèse d'un complexe coloré de cobalt et caractérisations spectroscopiques
Extrait de Synthèse de $\text{K}_3[\text{CO}(\text{NO}_2)_6]$, Grüber, p. 234
- II. Synthèse d'un complexe chiral de nickel et dédoublement
Extrait de Synthèse et dédoublement d'un complexe de Nickel, Girard, p. 118
- III. Vérification de la stœchiométrie de l'oxalate de fer (Fe^{II}) par titrage potentiométrique par KMnO_4 .

Le plan paraît disjoint, sans assez de lien entre la première partie et la seconde. Chacune des manipulations est bien en elle-même, mais il faut articuler l'une avec l'autre au sein du plan.

Gestes expérimentaux :

- I. Mise en présence des réactifs ; neutralisation du gaz roux dans le flacon laveur (piège à gaz) ; mesure du spectre UV-Visible et interprétation : calcul du paramètre de champ cristallin.
Préparer à l'avance l'interprétation du spectre grâce au diagramme de Tanabé-Sugano, sinon les calculs devant le jury peuvent être un peu laborieux. De plus sur le plan théorique, il faut s'efforcer de parler de transitions entre états électroniques donnés par le diagramme de Tanabé Sugano, et non entre orbitales d.
- II. Mise en présence des réactifs ; précipitation d'un premier énantiomère avec le tartroantimoniato (agent dédoublant) puis essorage ; précipitation du second énantiomère avec l'hexafluorophosphate d'ammonium puis essorage ; mesure du pouvoir rotatoire à l'aide du polarimètre de Laurent et interprétation (calcul des excès énantiomériques du dédoublement).
Il est nécessaire d'avoir bien compris le rôle des divers contre-ions pour la précipitation sélective.
- III. Prélèvement à la pipette jaugée de la prise d'essai à titrer ; réalisation du titrage.
Attention aux explications du Cachau Réd-Ox. En outre l'étalonnage d'une solution de permanganate par l'acide oxalique est très lente : chauffer à 50 °C la prise d'essai au cours du titrage ou ajouter un grain de MnCl_2 pour accélérer la réaction.

Questions :

- I. — Qu'est-ce que les ions nitrites? Formule de Lewis
 — Commentez votre montage, ses précautions expérimentales.
 — Degré d'oxydation des réactifs et produits?
 — Choix de la température?
 — Solution dans le flacon laveur du piège à gaz? Aurait-on pu utiliser autre chose que de la soude?
 — Pourquoi pas utiliser comme réactif un sel de cobalt Co^{III} plutôt que $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$?
 — Mécanismes d'une substitution de ligands?
 — Mode de coordination de NO_2 ? Pouvait-on prévoir que le nitrite se coordonne par son atome d'azote?
 — Qu'est-ce qui est responsable de la couleur?
 — Pourquoi n'observerait-on qu'un bande d'absorption dans le cas d'un complexe (d^6) à champ faible?
 — comment attribuer à une bande un caractère d-d ou bien MLCT ou ... Le coefficient molaire d'absorption ϵ est-il la seule caractéristique?
 — qu'est-ce que le facteur B? *le paramètre de Racah renseigne sur le % d'ionicté de la liaison métal-ligand.*
 — qu'est-ce que le facteur Δ_o ? *le paramètre du champ cristallin et non le paramètre du champ de ligand.*
 — à quel niveau situer la manipulation?
- II. — Comment connaître la géométrie des complexes que l'on synthétise?
 — Comment savoir si l'on a deux énantiomères?
 — Dangerosité de l'antimoine? Propriétés? *Antimoine Sb toxique et cancérigène, juste en dessous de l'Arsenic dans le tableau périodique. Selon l'étymologie populaire il aurait fait des victimes parmi des moines qui fréquentaient l'alchimiste du XV^{ème} siècle Basile Valentin. L'antimoine sert à alourdir le tartrate pour exacerber le phénomène de précipitation sélective.*
 — Pourquoi utilise-t-on le sel NH_4PF_6 ? *les ions hexafluorophosphate nous remplacent favorablement les ions chlorures en se liant au complexe de nickel.*
 — Pourquoi le précipité est de couleur rose pâle?
 — Pourquoi fait-on un blanc en polarimétrie?
 — Utilité des complexes chiraux? *Jacobsen, Sharpless*
- III. — Solubilité de l'oxalate de fer^{II}? Est-ce un problème? Ajouter de l'acide : Est-ce un problème?
 — Intérêt de l'oxalate de fer^{II}?
 — Nature des ions oxalates?
 — Couleurs?
 — pH du dosage : la quantité d'acide doit-elle être précise?
 — Pourquoi n'observe-t-on pas de bulles?

- Pourquoi ne pas utiliser ni l'acide nitrique ni l'acide chlorhydrique pour acidifier l'échantillon à doser ?
- Quand faut-il titrer KMnO_4 ?

Conseils, remarques :

- dire *coordinence*, *coordonner*, ne pas dire coordonner.
- parler de *bandes* et non de raies en UV-visible : leur allure et leur ϵ sont caractéristiques de leur type.
- prendre du recul sur les manipulations et avouer dans les questions ce qu'on ignore.
- pour le dosage par manganimétrie, on repère le volume dans la burette par le haut du ménisque.