

La microchimie

Une voie d'accès à la chimie des métaux précieux dans l'enseignement supérieur

Nicolas Cheymol, Richard-Emmanuel Eastes*, Michael Hoff*, professeurs agrégés

Summary : *Microscale chemistry : a way to organometallic chemistry in post graduate studies*

In this article, we propose several examples of microscale rhodium chemistry. The rhodium Vaska complex analogue is synthesised safely in the first step. It is then transformed in two other compounds through an oxidative addition of chlorine and a non oxidative addition of sulfur dioxide, respectively. All the reactants employed in those syntheses are fairly dangerous and/or expensive, but thanks to microscale chemistry, none of these problems remains. Consequently, microscale chemistry is an enticing pedagogical tool, as it makes it possible to introduce modern chemistry experiments in teaching, that were so far unavailable.

Mots clés : *Microchimie organométallique, transformations du rhodium, grande sécurité, faibles coûts.*

Key-words : *Organometallic microscale chemistry, rhodium transformations, high safety, low costs.*

De par son importance en catalyse homogène et dans l'élaboration d'alliages spéciaux, le rhodium est un métal dit « stratégique ». Le procédé le plus connu employant un complexe rhodié est le procédé Monsanto ($\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$), utilisé à grande échelle dans l'industrie du monde entier pour la synthèse de l'acide acétique. Le catalyseur de Wilkinson est un autre complexe de coordination du rhodium ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$), qui a valu le prix Nobel à son inventeur en 1973. Ce catalyseur est notamment très utile pour diverses autres réactions comme l'hydrogénation catalytique des hydrocarbures insaturés, et les réactions d'abstraction de groupements CO des aldéhydes, des chlorures d'acyle, ou de l'acide formique.

Cette propriété intéressante se retrouve dans des complexes analogues. Nous allons l'utiliser pour fabriquer un composé carbonylé du rhodium sans employer de monoxyde de carbone gazeux, à partir de la molécule de DMF (diméthylformamide) qui servira de donneur de CO. Ce composé

est l'analogue rhodié du complexe de Vaska ($\text{trans-}[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$), utilisé cette fois dans l'industrie pour la synthèse du méthanol. Une fois ce composé synthétisé, nous le transformerons en deux autres complexes ; l'un par addition oxydante de dichlore, et l'autre par formation d'un adduit avec le dioxyde de soufre, que nous fabriquerons *in situ* par une méthode originale.

Tous les réactifs utilisés lors de ces transformations sont réputés dangereux et/ou onéreux ; à ce titre, leur emploi se prête généralement peu à des manipulations en laboratoire d'enseignement malgré leur intérêt. Cependant, les techniques de microchimie permettent de contourner ces deux inconvénients, grâce à l'emploi de quantités extrêmement faibles.

Pédagogiquement, la microchimie est par conséquent un outil intéressant, dans la mesure où elle permet d'introduire dans l'enseignement des manipulations de chimie moderne inaccessibles jusqu'alors.

2 bechers de 10 mL
Plusieurs pipettes Pasteur
1 très petit büchner + joint
1 fiole à vide
3 pipettes graduées de 2 mL
1 pipette graduée de 5 mL
1 petite pince
1 poire
1 propipette
1 condenseur à air
2 micro-barreaux magnétiques**
1 petite spatule
1 verre de montre
1 agitateur magnétique chauffant
1 bain de sable
1 générateur de SO_2 (voir plus loin)
1 bain de glace
Diméthylformamide (DMF)
Trichlorure de rhodium trihydraté ($\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
Triphénylphosphine (PPh_3)
Éthanol absolu
Éther
Chloroforme
Solution saturée de dichlore dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4)

** Un micro-barreau magnétique se confectionne très simplement en scellant à la flamme l'extrémité effilée d'une pipette Pasteur, en y introduisant un segment de trombone d'un centimètre de longueur, puis en scellant l'autre extrémité, tout en détachant le barreau ainsi formé.

* Département de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.
Tél. : 01.44.32.33.40.
E-mail : eastes@junie.ens.fr

Matériel et produits

1 ballon rodé de 10 mL
1 fiole de 5 mL

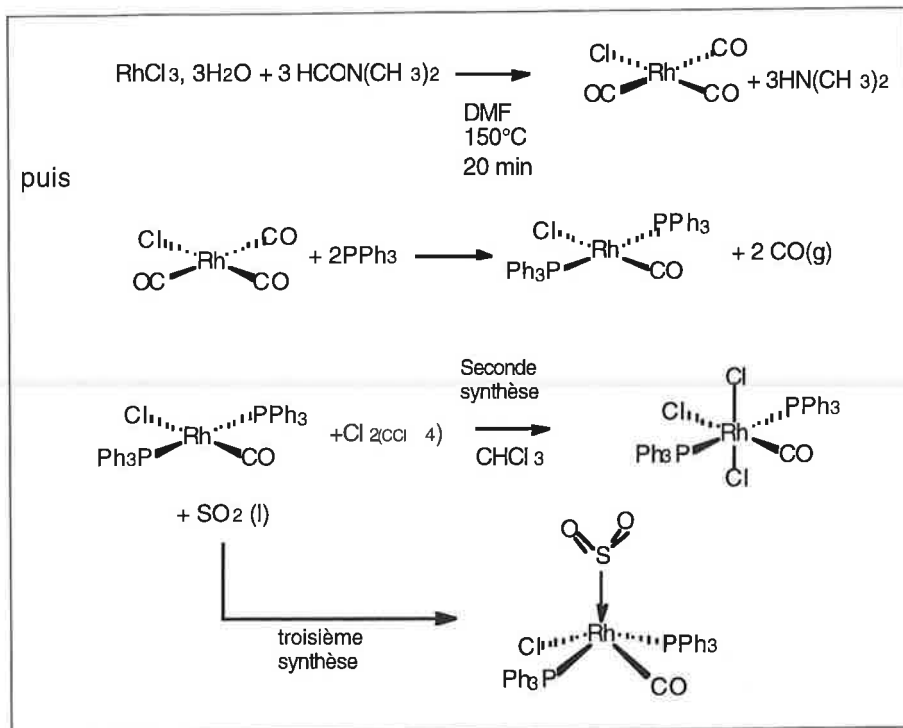


Figure 1.

Hydrogénosulfite de sodium (NaHSO₃)
 Solution de HCl à 6 mol.L⁻¹
 Carboglace
 Acétone technique

Manipulations

Synthèse du *trans*-chlorocarbonylbis(triphénylphosphine)rhodium(II)

Avant toute chose, préchauffer le bain de sable vers 200 °C en le plaçant sur l'agitateur magnétique chauffant, dont le thermostat est réglé entre 250 et 300 °C.

Dans un ballon de 10 mL équipé d'un micro-barreau magnétique, placer 3 mL de diméthylformamide (DMF) à l'aide d'une pipette graduée, et 30 mg (environ 115 μmol) de chlorure de rhodium (III) trihydraté.

Adapter un condenseur à air, agiter quelques instants pour homogénéiser la suspension marron foncé obtenue, puis

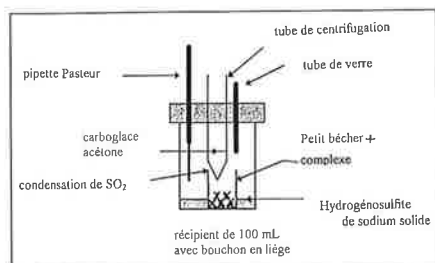


Figure 2.

placer le ballon dans le bain de sable chaud.

Chauffer à reflux ($T_{\text{eb}} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$) sous agitation constante et maximale jusqu'à ce que la couleur ait viré au jaune orange (environ 20 minutes). A ce stade de la réaction, une odeur persistante de diméthylamine commence à se développer ; il est, par conséquent, conseillé de manipuler sous une hotte aspirante.

Refroidir la solution jusqu'à température ambiante, puis la transférer dans un becher de 10 mL, en l'aspirant avec

une pipette Pasteur à travers un très petit morceau de coton placé directement dans la solution, afin d'éliminer tous les solides qui n'auraient pas réagi.

Sous la hotte, ajouter avec précaution et sous agitation de petites portions de triphénylphosphine jusqu'à ce que le dégagement gazeux ne soit plus perceptible (environ 90 mg, 345 μmol).

Attention : le gaz qui s'échappe est du monoxyde de carbone, ce qui rend obligatoire l'usage de la hotte aspirante, bien que la quantité émise soit très faible.

Arrêter l'agitation ; de très beaux cristaux jaunes brillants peuvent alors commencer à précipiter.

Afin d'accélérer la précipitation, ajouter quelques gouttes d'éthanol absolu dans le becher, et refroidir la solution dans un bain de glace pendant quelques minutes.

Récupérer les cristaux par filtration sur büchner, les laver avec une portion de 0,5 mL d'éthanol absolu, et une du même volume d'éther.

Éventuellement, reconcentrer le filtrat pour récupérer une deuxième fraction de pureté inférieure.

Sécher les cristaux sur un verre de montre, peser et déterminer le rendement de la réaction (usuellement, $m \geq 40 \text{ mg}$, $r \geq 50 \%$).

Enregistrer le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de la vibration d'élongation du groupe carbonyle (CO).

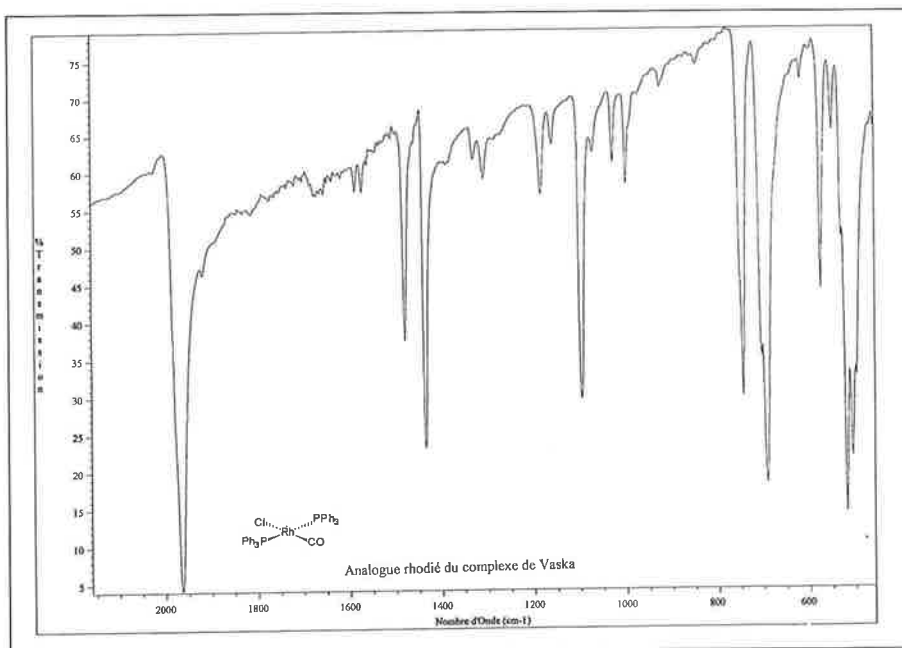


Figure 3.

Synthèse du *mer*-carbonyltrichlorobis-(triphénylphosphine)rhodium(III)

Attention : la totalité de cette réaction doit être effectuée sous la hotte aspirante.

Dans une fiole de 5 mL munie d'un micro-barreau magnétique, placer 25 mg du composé synthétisé ci-dessus, et 1,5 mL de chloroforme. Après dissolution complète du solide et obtention d'une solution jaune, ajouter 1 mL d'une solution saturée de dichlore dans le tétrachlorométhane. La solution prend immédiatement une teinte rouge-marron.

Après quelques minutes, la précipitation de cristaux oranges s'amorce. Évaporer alors le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (ou en faisant circuler un léger courant d'azote ou d'air comprimé à la surface de la solution).

Disperser le solide obtenu dans 1 mL d'éthanol, séparer les cristaux par filtration sur büchner, et les rincer avec une portion de 0,5 mL d'éthanol, et une du même volume d'éther.

Sécher les cristaux sur un verre de montre, peser et déterminer le rendement de la réaction.

Enregistrer le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de l'élongation du groupe CO. La comparer à celle du composé précédent.

Note : La solution de dichlore dans le tétrachlorométhane s'obtient facilement en faisant barboter le gaz dans le solvant pendant une trentaine de secondes. Ce gaz s'obtient en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique sur des cristaux de permanganate de potassium (ou sur une solution concentrée d'eau de Javel) contenus dans un récipient à deux voies, dont l'une est connectée à une sortie qui plonge dans le solvant.

Synthèse de l'adduit du *trans*-chlorocarbonylbis(triphénylphosphine)rhodium(I) avec SO₂

Attention : la totalité de cette réaction doit être effectuée sous la hotte aspirante.

Dans un becher de 10 mL, placer 10 à 20 mg du composé synthétisé dans la première partie. Placer le becher au centre du générateur de dioxyde de soufre représenté figure 2.

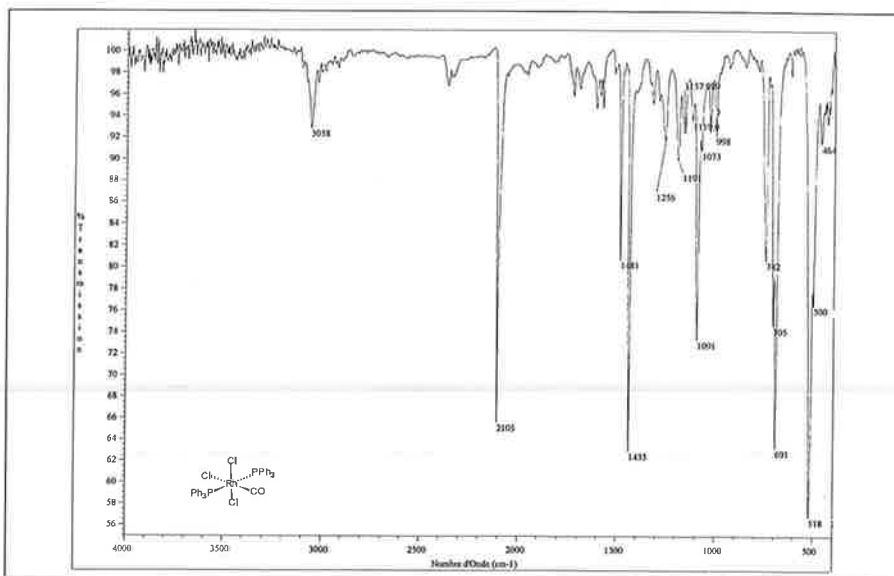


Figure 4.

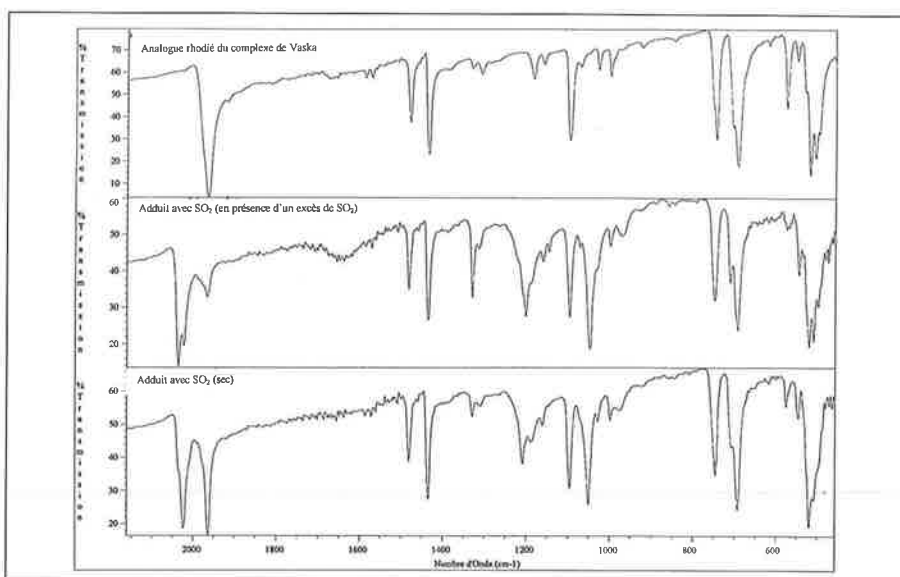


Figure 5.

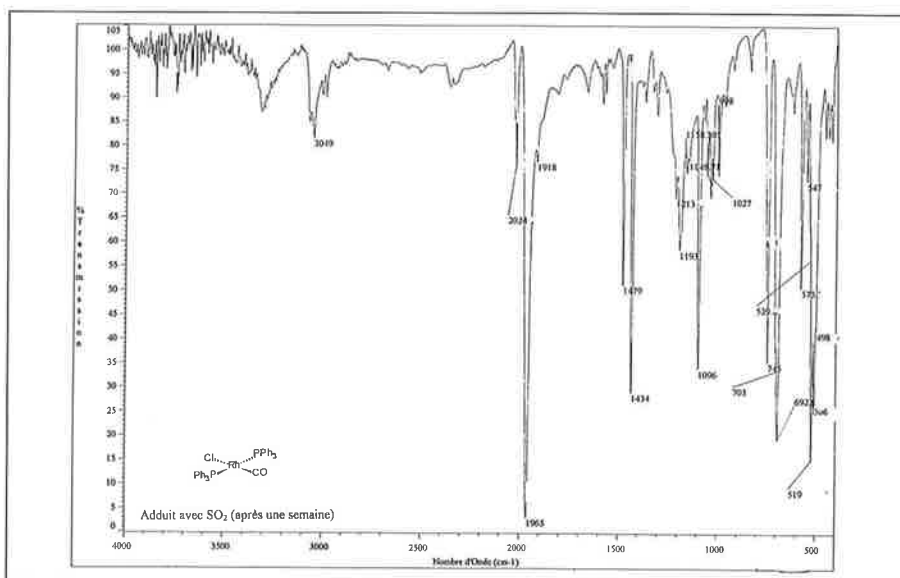


Figure 6.

Celui-ci est constitué d'un récipient de 100 mL, fermé par un bouchon de liège ou de caoutchouc percé de 3 ouvertures. Ces ouvertures accueillent un tube de centrifugation, une pipette Pasteur et un tube quelconque servant de soupape de sécurité. Le fond du récipient est recouvert d'hydrogénosulfite de sodium solide, et le tube de centrifugation est rempli par de la carboglace (CO₂ solide) dans l'acétone (température : - 78 °C).

Attention : la carboglace peut causer des brûlures si elle entre en contact avec la peau. Utiliser des gants ou une pince en bois.

Introduire goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique 6 mol.L⁻¹ dans la pipette Pasteur. La rencontre de NaHSO₃ avec l'acide génère lentement du dioxyde de soufre gazeux qui se condense sur les parois du tube de centrifugation. SO₂ liquide retombe alors dans le becher et réagit avec le complexe du rhodium, qui prend une teinte vert pomme. Laisser revenir à température ambiante et disperser le solide à l'aide d'une spatule, afin de faciliter l'élimination de l'excès de dioxyde de soufre.

Enregistrer ensuite le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de l'élongation du groupe CO. La comparer à celle des composés précédents.

Afin de vérifier la réversibilité de sa réaction de formation, placer le composé vert pomme dans un verre de montre, lui-même maintenu au dessus d'un bain d'eau portée à ébullition. On observe alors la régénération de la couleur jaune initiale (la spectroscopie infrarouge permet de vérifier que cette couleur est bien due au composé *trans* de départ). Le même effet est obtenu en laissant à l'air libre durant quelques jours le complexe synthétisé.

Discussion

Nous l'avons vu, le rhodium est une substance d'importance stratégique, et il est par conséquent vendu à un prix très élevé (le trichlorure de rhodium trihydraté utilisé comme premier réactif dans cette série de synthèses est par exemple vendu 600 à 700 F le gramme). Les techniques de microchimie permettent cependant de l'introduire

dans un laboratoire d'enseignement, dès lors que les quantités utilisées à chaque poste sont de l'ordre de la dizaine de milligrammes. En effet, les synthèses décrites plus haut mettant en jeu seulement 30 mg de trichlorure de rhodium en tout et pour tout, le prix de revient en rhodium par poste n'est que de 20 F ! En outre, vous trouverez à la fin de cet article une méthode de recyclage du rhodium, qui peut être effectuée régulièrement dans chaque laboratoire, afin de réduire de manière encore plus substantielle les coûts relatifs à l'achat de ce composé. Ces remarques s'appliquent évidemment aux autres métaux précieux (Pd, Pt, Re, Ir, etc.)

Synthèse du *trans*-chlorocarbonylbis (triphenylphosphine)rhodium(I)

Les métaux carbonylés sont souvent préparés par la réaction directe d'un métal avec le monoxyde de carbone, ce qui n'est pas envisageable dans un laboratoire d'enseignement. En effet, le monoxyde de carbone doit sa toxicité à sa grande affinité pour l'atome de fer de l'hémoglobine (et pour les métaux de transition en général, ce qui explique l'intérêt que lui portent les chimistes de coordination !), auquel il se lie fortement, empêchant par là le transport subséquent de l'oxygène. Lorsqu'une majorité de molécules d'hémoglobine sont ainsi inhibées, la mort survient par asphyxie. Nous proposons cependant ici une synthèse extrêmement sûre d'un complexe carbonylé du rhodium.

L'intérêt principal de cette synthèse provient de la méthode originale de formation *in situ* de la molécule CO, extraite du DMF par le métal lui-même. Dans un premier temps, on forme le chlorotricarbonylrhodium(I), complexe plan carré, qui perd deux molécules de monoxyde de carbone en présence de triphenylphosphine, pour former le composé *trans* souhaité, grâce à « l'effet *trans* » de la première phosphine fixée au métal. L'encombrement stérique des deux premières molécules de triphenylphosphine empêche en outre la fixation d'une troisième molécule.

L'intérêt de la microchimie est ici de limiter la quantité de CO gazeux dégagée (5 mL au maximum), ce qui rend la manipulation totalement inoffensive si elle est effectuée sous la hotte.

Synthèse du *mer*-carbonyltrichlorobis (triphenylphosphine)rhodium(III)

Encore une fois ici, les réactifs utilisés ont une toxicité notable, mais la microchimie permet d'écartier tout risque, pour peu que la réaction soit effectuée sous la hotte.

La fréquence de vibration d'élongation du groupe carbonyle est un indicateur particulièrement performant de la force de la liaison métal-carbone. En effet, la molécule de CO possède des orbitales moléculaires π^* vacantes, qui peuvent recevoir des électrons de la part du métal par « rétrodonation », car elles ont la symétrie adéquate pour interagir avec les orbitales T_{2g} du métal. Ce phénomène a pour conséquence le renforcement de la liaison métal-carbone et l'affaiblissement de la liaison C-O, ce qui se traduit par un abaissement de la fréquence de vibration des radiations absorbées en spectroscopie infrarouge. En d'autres termes, plus la liaison métal-carbone est forte, plus la fréquence en question est basse.

Or, dans la mesure où le deuxième composé est au degré d'oxydation +III, il est probable qu'il puisse engager moins d'électrons que le premier dans le phénomène de rétrodonation. La fréquence d'élongation du CO correspondant est donc plus élevée, ce que l'on vérifie aisément expérimentalement (2 110 cm⁻¹ comparée à 1 960 cm⁻¹).

Il peut être intéressant, ici, de montrer aux étudiants le phénomène d'addition oxydante (insertion du rhodium dans la liaison Cl-Cl et modification simultanée de son état d'oxydation), ainsi que la modification de la couleur du complexe, directement liée au passage de l'état d'oxydation +I à l'état d'oxydation +III. Si l'expérience est réalisée au lycée, ces remarques remplaceront avantageusement l'analyse de spectres infrarouges.

Synthèse de l'adduit du *trans*-chlorocarbonylbis (triphenylphosphine)rhodium(II) avec SO₂

L'intérêt de la microchimie ici est de rendre possible la synthèse *in situ* de SO₂, composé peu maniable et dangereux en grandes quantités. Cette technique permet d'en libérer la quantité

juste suffisante par contrôle de la quantité d'acide introduite, et d'éviter la manipulation d'un gaz, grâce à sa liquéfaction immédiate.

Contrairement au ligand Cl^- de la réaction précédente, qualifié de « ligand X » parce qu'il n'apporte qu'un électron, le dioxyde de soufre est un ligand L, qui apporte deux électrons au métal.

La présente réaction permet de montrer la différence entre ces deux types de ligands, notamment en insistant sur la plus forte labilité du ligand L. SO_2 peut également être comparé qualitativement à la triphénylphosphine, très peu labile.

Des considérations analogues aux précédentes s'appliquent à la description du spectre infrarouge de ce nouveau composé (fréquence d'élongation de CO : $2\,010\text{ cm}^{-1}$). En effet, le centre métallique est à nouveau appauvri en électrons par la rétrodonation d'électrons supplémentaires du rhodium vers les orbitales π^* du soufre (bien entendu, il est également « enrichi » en électrons par le doublet libre du dioxyde de soufre, mais ces électrons se retrouvent dans une orbitale liante basse en énergie, qui ne peut interagir avec les orbitales π^* du carbone ou du soufre).

Il peut être intéressant ici de montrer aux étudiants le phénomène d'addition non oxydante (fixation du dioxyde de soufre sans modification de l'état d'oxydation du rhodium), ainsi que la modification de la couleur du complexe, liée cette fois essentiellement à la modification de la géométrie qui en résulte. Si l'expérience est réalisée au

lycée, ces remarques remplaceront ici aussi avantageusement l'analyse des spectres infrarouges.

Conclusion

Ces expériences illustrent l'aptitude de la microchimie à faciliter l'emploi de réactifs inutilisés dans les laboratoires d'enseignement, malgré l'intérêt qu'ils offrent, à cause de leur coût ou des dangers potentiels qu'ils représentent. A condition de disposer d'une hotte aspirante et de respecter les règles élémentaires de sécurité, les différentes étapes sont en effet sans danger, et le coût par poste extrêmement réduit.

Ces synthèses permettront aux étudiants de se familiariser avec la manipulation des métaux de transition, très employés en chimie organique, et dont l'étude était jusqu'alors cantonnée aux cours magistraux.

Enfin, elles peuvent être traitées à plusieurs niveaux théoriques, et donc être présentées à divers niveaux de l'enseignement.

Annexe : procédure de récupération du rhodium

1. Collecter régulièrement toutes les solutions et les solides contenant des sels de rhodium ;
2. Évaporer tous les solvants. On obtient une pâte marron très foncée ;

3. La mélanger à du peroxyde de baryum (BaO_2 : base, fondant et oxydant à la fois) ;

4. Faire fondre le tout dans un creuset adéquat. Le rhodium est alors sous la forme $\text{Rh}(\text{OH})_3$;

5. Dissoudre la pâte obtenue après refroidissement dans l'acide chlorhydrique 6 mol.L^{-1} ;

6. Filtrer et récupérer le filtrat ;

7. Évaporer la solution. On obtient un mélange contenant du rhodium sous la forme RhCl_3 ;

8. Redissoudre le tout dans l'acide chlorhydrique 6 mol.L^{-1} ;

9. Ajouter de la soude concentrée. Un précipité jaune de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ apparaît ;

10. Filtrer le solide et répéter les étapes 5 à 7. On obtient RhCl_3 hydraté pratiquement pur.

Il est possible de répéter les étapes 8 à 10 une nouvelle fois pour améliorer encore la pureté du produit, mais c'est en général inutile.

Bibliographie

- Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, *L'Act. Chim.*, **1998**, 2, p. 10-17.
- Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., Expérience en version « microchimie » : addition d'un organocuprate sur une énone, *L'Act. Chim.*, **1998**, 2, p. 18-21.
- Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z., *Microscale Inorganic Chemistry : A comprehensive laboratory experience*, Wiley, New York, **1991**.

La Société de Secours aux ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.