



*Master des Sciences de la Matière
M1 Ecole Normale Supérieure de Lyon*

Travaux Pratiques

Chimie Expérimentale

**Martin Tiano - Chiara Moretti- Cyrille Monnereau
Martin Doll - Floris Chevallier - Lilian Guillemeney**

Table des matières

| | |
|--|----|
| AVANT-PROPOS..... | 3 |
| CONSIGNES DE SECURITE..... | 4 |
| COMPOSTION DES BINOMES ET PLANNING DES TP..... | 5 |
| COMMENT REDIGER UN CAHIER DE LABORATOIRE..... | 6 |
| MANIPULATION I | 9 |
| MANIPULATION II | 13 |
| MANIPULATION III | 36 |
| MANIPULATION IV..... | 48 |
| MANIPULATION V | 57 |

AVANT-PROPOS

Ces travaux pratiques complètent la formation expérimentale acquise au cours du L3 en chimie organique et inorganique. Vous devrez assurer la mise en œuvre des expériences proposées, en utilisant les protocoles décrits dans ce document et également à partir de protocoles déjà publiés. Il est recommandé de préparer ces TP avant la séance.

5 Séances de TP :

TP I : Synthèse et caractérisation du complexe Co(Salen). Réaction d'absorption de l'oxygène.

TP II : Synthèse et caractérisation de complexes du nickel (II) et du cobalt (III).

TP III : Synthèse asymétrique : réaction de Mickaël énantiosélective

TP IV : Synthèse et étude spectroscopique de deux molécules luminescentes.

TP V : Synthèse, étude, et application de nanoparticules d'or et de magnétite

- Les TP seront faits par **binômes**. Ils doivent être préparés auparavant.
- Un **cahier de laboratoire** sera rédigé sur place. L'analyse et l'interprétation des résultats de chaque expérience seront également rédigées sur ce cahier ainsi que les réponses aux questions posées dans le fascicule.
- Le cahier de laboratoire est **personnel**, chaque élève devra rédiger son propre cahier, et ce cahier sera contrôlé à chaque session par les encadrants. Il sera récupéré à la fin des TP's.

| Encadrants : | | Poste |
|---------------------|--------------------------------|--------------|
| Martin Tiano | martin.tiano@ens-lyon.fr | 8639 |
| Cyrille Monnereau : | cyrille.monnerneau@ens-lyon.fr | 8861 |
| Martin Doll: | martin.doll@ens-lyon.fr | |
| Floris Chevallier : | floris.chevallier@ens-lyon.fr | 8854 |
| Chiara Moretti : | chiara.moretti@ns-lyon.fr | 8853 |

Responsable technique : Benjamin Neveux (poste : 8179)

Evaluation : Compte-rendu de TP, manipulation, compréhension, cahier de laboratoire.

Lieu : Laboratoire GN2

Horaire : 8h-17h

CONSIGNES DE SECURITE

1. Porter en permanence une **blouse** blanche en **coton** et des **lunettes de sécurité**. Pantalon et chaussures fermées sont obligatoires. **Le port de lentilles de contact est formellement interdit !!!**
2. Maintenir les cheveux longs attachés dans les dos.
3. Défense de manger, de boire ou de fumer dans les salles de TP.
4. Manipuler les produits dangereux, toxiques et corrosifs sous la hotte (avec des gants si nécessaire).
5. **Attention** à l'utilisation d'acides concentrés: "on ne donne jamais à boire de l'eau à un acide".
6. En cas de **brûlure par acide, base ou produits potentiellement dangereux** aller rapidement sous le **robinet ou la douche et laver à grande eau** (15 minutes) et alerter l'enseignant.
7. Utiliser des gants uniquement si c'est nécessaire ; les changer régulièrement.
8. Ne pas forcer sur des pièces de verre. En cas de doute sur leur résistance, prendre un chiffon qui limite les risques de coupures profondes.
9. **Bien étiqueter** les béchers en utilisation afin d'éviter des accidents lors de mélanges de réactifs.
10. Le matériel que vous utilisez est généralement très coûteux, pensez-y en le manipulant. Exemples : ampoule à décanter, 50 € ; entonnoir à plaque filtrante frittée, 50 € ; burette, 50 € ; éprouvette en verre, 10 € ; barreau magnétique, 10 € ; seringue CPV, 80 € ; cuve UV en quartz, 105 € ; cuve fluorimètre en quartz, 125€ ; huile silicone, 70 € / L.
11. **Après usage, rincer la verrerie** à l'eau et, si nécessaire, à l'acétone puis à l'eau et la ranger sur le chariot à vaisselle sale : pensez à la sécurité des techniciens, qui la manipulent après vous. Ne pas abuser de l'utilisation de l'acétone; pensez à l'environnement!!
12. Faire usage des flacons de **récupération des solvants organiques, de solutions de métaux toxiques** et des bidons à déchets solides. Neutraliser les solutions aqueuses acides ou basiques avant de les jeter à l'évier.
13. L'utilisation de téléphones portables est interdite au laboratoire.

COMPOSITION DES BINÔMES

| Binôme | Noms |
|-----------|--|
| 1 | Joshua SIMS / Thomas RABALLAND |
| 2 | Gabriel BALAVOINE / Liam MARSH |
| 3 | Quentin PESSEMESE / Mathilde SEINFELD |
| 4 | Théo PERSONENI / Titouan TCHENG |
| 5 | Paul ROCHETTE / Diane TRUONG CANH |
| 6 | Jim GRISILLON / Quentin REYNARD-FEYTIS |
| 7 | Timothée AUDINET DE PIEUCHON / Antoine MARIE |
| 8 | Maxence COUDURIER / Benjamin AYMOZ / Geoffrey GROSLAMBERT |
| 9 | Coline BOULANGER / Eva DREVET-MULARD |
| 10 | Hugo PIERRE / Chloé COURDURIE |
| 11 | Delphine CLAUSS / Olivier SMITH |

PLANNING DES TP

| | 20/09 | 27/09 | 04/10 | 11/10 | 25/10 | 08/11 | 15/11 | 29/11 | 06/12 | 13/12 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TP I | 1 | 6,11 | 5 | 10 | 4 | 9 | 3 | 8 | 2 | 7 |
| TP II | 2 | 7 | 1 | 6 | 5 | 10 | 4 | 9,11 | 3 | 8 |
| TP III | 3 | 8 | 2 | 7,11 | 1 | 6 | 5 | 10 | 4 | 9 |
| TP IV | 4 | 9 | 3 | 8 | 2 | 7 | 1 | 6 | 5 | 10,11 |
| TP V | 5 | 10 | 4 | 9 | 3 | 8,11 | 2 | 7 | 1 | 6 |

COMMENT REDIGER UN CAHIER DE LABORATOIRE

La rédaction d'un cahier de laboratoire fait partie intégrante de la vie d'un chimiste expérimentateur :

- ✓ il traduit l'activité scientifique du chimiste et fait partie de la propriété intellectuelle du laboratoire pour lequel il travaille ;
- ✓ il rend compte d'un travail expérimental et doit être rédigé de façon à ce qu'un autre chimiste, de qualification au moins équivalente, puisse refaire le travail **sans ambiguïté** ;
- ✓ il permet de continuer à travailler en l'absence de l'expérimentateur.

De ce fait, la rédaction d'un cahier de laboratoire doit être soignée, précise, claire et complète tout en restant concise.

Le contenu du cahier de laboratoire s'écrit avant, pendant et après la manipulation.

AVANT :

Vous allez préparer vos TP. Vous devez alors écrire le titre de la manipulation, la date de sa réalisation, l'équation réactionnelle (ou une brève description de ce que vous allez faire) et vous devez préparer la mise en œuvre dite théorique : quels produits allez vous utiliser ? Dans quelles proportions ? Dans quel solvant ? Pour faciliter la lecture, nous vous demandons de regrouper toutes ces informations dans un tableau, souvent appelé tableau de stœchiométrie (voir un exemple page suivante).

Vous devez également vous renseigner sur les risques des produits que vous allez utiliser et en déduire les précautions à prendre au cours de la manipulation.

PENDANT :

Vous pouvez décrire le montage utilisé et le dessiner s'il est vraiment spécifique.

Vous devez ensuite décrire ce que vous faites à la paillasse : **on ne vous demande pas de recopier le protocole fourni**. Le mode opératoire que vous allez écrire doit être un compte-rendu *fidèle* de ce que vous avez fait. Vous devez également faire part des observations effectuées avec beaucoup de rigueur :

- quantités et ordre d'introduction des réactifs ;
- pour les additions, mentionner la durée ou la vitesse ;
- durées et température de chauffage ; vitesse d'agitation ;
- description précise de l'aspect : couleur, évolution de l'aspect, exothermicité, dégagement gazeux.

Le but de ces observations est double :

- en tirer des conclusions sur ce qui est en train de se passer : essayez d'expliquer tout ce que vous observez ;
- permettre à une personne qui refera la même manipulation (vous ou un autre) de vérifier si le déroulement est le même pour comprendre la raison d'un éventuel échec.

Le cahier de laboratoire n'est pas censé être une description de « ce qui aurait dû se passer ». Il arrive de faire des erreurs de manipulation, de renverser un bécher (et donc de perdre du produit), de casser un ballon... Il n'est par contre pas acceptable de le passer sous silence : au contraire, ça permettra d'expliquer pourquoi le rendement n'est que de 20% alors qu'il est attendu aux alentours de 80%.

APRÈS :

Vous devez consigner l'ensemble des résultats obtenus (rendement, méthode de purification) et regrouper les analyses effectuées pour vérifier l'identité et la pureté du produit : indice de réfraction, luminescence, spectres...C'est également ici que vous pouvez avoir un avis critique sur les résultats que vous présentez : rendement satisfaisant (ou non), justification si produit impur, informations qu'on tire d'un spectre UV...

Exemple de protocole d'un cahier de laboratoire

Date : 15-09-2017

| Composé | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Quantité utilisé | Nombre de moles | Equivalents | Remarques |
|---------|--------------------------------------|------------------|-----------------|-------------|------------------------------|
| A | 200.2 | 4.023 g | 20.09 mmol | 2 | Racémique |
| B | 140 d = 1.13 | 1.2 mL | 9.7 mmol | 1 | Inflammable |
| C | 115.1 | 109 mg | 0.948 mmol | 0.1 | Toxique |
| Solvant | | 40 + 10 mL | | | Distillé (CaH ₂) |
| Produit | 322.2 | | | | |

Protocole : Dans un ballon bicol de 100mL, muni d'un barreau magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit sous azote les composés A (4.023 g, 20.09 mmol) et C (123 mg, 0.948 mmol) puis 40mL de solvant. Le mélange réactionnel est placé sous agitation et on introduit alors goutte à goutte le composé B (1.2 mL, 9.7 mmol) dissous dans 10mL de solvant. La solution est alors placée sous agitation à 50°C pendant 1h.

Observations : Le mélange réactionnel est initialement turbide et incolore. Après 20min la solution réactionnelle devient orange claire.

Traitement : Après retour à température ambiante, on introduit 20 mL d'eau distillée dans le mélange réactionnel. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par 2×20 mL de solvant. Les phases organiques sont regroupées, lavées par de l'eau (2×10 mL), séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées et évaporées. On obtient une huile orangée (4.1 g).

Caractérisation : CCM

éluant : pentane/diéthyl éther 90/10

révélation : UV 254 nm, acide phosphomolybdique

R_f (produit) = 0.18

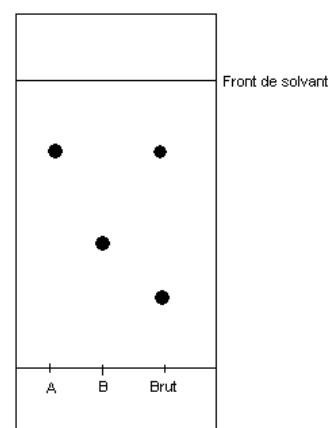
R_f (A) = 0.83

R_f (B) = 0.42

Purification :

Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (m=50 g). éluant : pentane/diéthyl éther 90/10

- Fractions 3 à 7 : Composé A (1.7g, 8.5 mmol)
- Fractions 9 à 14 : Produit (2.12g, 6.57 mmol)



Rendement : 67 %

Caractérisations : Spectre IR, Spectre RMN, Spectre UV, point de fusion, pouvoir rotatoire ... (ci-joints)

Interprétation : Sur la base du pouvoir rotatoire de A purifié, on pense qu'il s'agit d'une synthèse asymétrique car le A est maintenant optiquement actif avec $[\alpha]_D = +18^\circ$.

Exemple de grille d'évaluation des cahiers de laboratoire

TP de Chimie inorganique : Correction des cahiers de laboratoire

MI Sciences de la matière, Chimie
Décembre 2018

Correcteur des cahiers :
Lilian Guillemeney

Nom de l'étudiant

Note globale de l'étudiant : /20

Clarté sur le protocole suivi :

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Présentation des réactions étudiées, intérêts et objectifs | <input type="text"/> | /2 |
| Schéma de la manipulation ou explication écrite du protocole | <input type="text"/> | /2 |
| Précision du protocole et annotations, détails expérimentaux (par ex. : modifications et imprévus expérimentaux, couleurs des composés...) | <input type="text"/> | /3 |

Caractérisations et résultats :

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Descriptif des caractérisations effectuées et leurs intérêts | <input type="text"/> | /2 |
| Résultats (ceux obtenus à l'issue des interprétations des caractérisations) | <input type="text"/> | /3 |
| Conclusions générales et mise en valeur des résultats | <input type="text"/> | /2 |

Tenue et propreté du cahier :

/2

Contrôle continu :

| | | |
|--|----------------------|-----------|
| Remplissage régulier du cahier au fur et à mesure des manip | <input type="text"/> | |
| Remarques générales des enseignants (propreté, points positifs, choses à compléter...) | <input type="text"/> | /4 |

Note globale de l'étudiant /20

Moyenne de la classe /20

Commentaires sur le cahier :

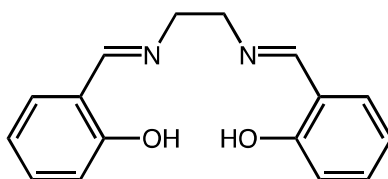
MANIPULATION I

Synthèse et caractérisation du complexe Co(Salen).

Réaction d'absorption de l'oxygène.

1. Synthèse du ligand H₂Salen

Préparer le ligand **H₂Salen** selon le protocole décrit par T. G. Appleton *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 443 (voir annexe).



Ligand H₂Salen

Questions :

1. Donnez l'équation stœchiométrique de la réaction ainsi que son mécanisme.
2. Décrire l'aspect du produit synthétisé et calculer le rendement de la synthèse.
3. Déterminer le point de fusion.
4. Effectuez le spectre ¹H-NMR (CDCl₃, 0 - 14 ppm). Attribuez les pics et vérifiez qu'il correspond bien à la structure du ligand (joindre le spectre).
5. Enregistrez le spectre IR du SalenH₂ et essayez d'attribuer le maximum de pics observés.
6. Effectuez le spectre UV-vis du SalenH₂ (concentration de l'ordre de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans le CH₂Cl₂). Déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ pour les différentes bandes observées et essayer de les attribuer.

2. Synthèse du complexe Co(Salen)

Synthétiser le complexe du ligand H₂Salen avec du cobalt (II) selon le protocole décrit par T. G. Appleton *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 443.

Questions :

7. Donnez l'équation stœchiométrique de la réaction et indiquer le degré d'oxydation du Co dans le complexe obtenu.
8. Préciser le rendement de la synthèse.
9. Le [Co(Salen)] obtenu est inactif à l'absorption d'O₂. Pourquoi alors sa préparation se fait elle sous N₂ ?
10. Pourquoi ne fait-on pas de spectre ¹H-NMR du [Co(Salen)]?
11. Effectuez le spectre IR du [Co(Salen)] et essayez d'attribuer le maximum de pics observés.
12. Quelles sont les différences avec le spectre IR du SalenH₂ précédemment obtenu et à quoi sont elles dues ?
13. Effectuez le spectre UV-vis du [Co(Salen)] (entre 5.10⁻⁵ et 10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans le CH₂Cl₂). Déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire ε pour les différentes bandes observées. Essayer d'interpréter le spectre.

3. Réaction du complexe [Co(Salen)] avec O₂

Un montage similaire à celui décrit par T. G. Appleton est à votre disposition au laboratoire pour la mesure de la quantité d'oxygène absorbée par le complexe.

Peser environ 0,2 g de complexe [Co(Salen)] de manière précise dans un ballon à bicol de 10 mL. Ajouter 5 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) avec une ampoule à brome. Noter la variation de volume à la fin de la réaction (environ 20-30 minutes).

Récupérer le produit de la réaction par filtration. Décrire son aspect et laisser sécher dans une étuve pendant quelques jours.

Questions :

14. Donnez l'équation stœchiométrique de la réaction et la structure du complexe final.
15. Pourquoi le [Co(Salen)] absorbe-t-il l'O₂ dans ces conditions?
16. Déterminer le nombre de moles théoriques d'oxygène qui devraient réagir avec le complexe [Co(Salen)]. En déduire la variation de volume attendue.
17. Comparer à la valeur expérimentale et vérifier le rapport O₂:Co attendu. A quoi peut être attribuée l'imprécision ?
18. Dissoudre une partie du produit final une fois sec (lors d'une prochaine séance de TP) dans le dichlorométhane. Observer les phénomènes qui ont lieu et essayer de les interpréter.
19. Comment appelle-t-on la manière par laquelle l'O₂ complexe le Co (faire un schéma) ? Quel est le degré d'oxydation du Co et la symétrie approximative du complexe (on suppose les sites de coordination des ligands équivalents) ?
20. Connaissez-vous d'autres modes de complexation de l'O₂ ou de l'H₂ ? Donnez des exemples ainsi que les modes de coordination en termes de

densité électronique.

4. TOXICOLOGIE

Le tableau ci-après vous indique les risques des composés que vous allez rencontrer.

| Composés | Nature des risques | Conseils de prudence |
|-----------------|---|---|
| Salicyaldéhyde | Nocif par contact avec la peau et par ingestion | Eviter le contact avec la peau et les yeux |
| Ethylènediamine | Lacrymogène Corrosif Inflammable Nocif par contact avec la peau et par ingestion Provoque des brûlures | Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et prévenir l'enseignant Porter des gants et un appareil de protection des yeux/du visage |
| DMSO | Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau | Eviter le contact avec la peau et les yeux |
| Chloroforme | Nocif par inhalation et par ingestion Irritant pour la peau Possibilité d'effets irréversibles Cancérogène!* | Porter des gants |

5 Objectifs de la séance

La mise en œuvre des compétences suivantes est attendue :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|-------------------------|
| Lecture et adaptation de protocoles expérimentaux issus de la litt. Sci. | | | X | |
| Montage à reflux | | | | |
| Traitements usuels en chimie de synthèse | | | X | |
| Point de fusion (sur Banc Köfler) | | | X | |
| Réalisation de spectre IR | | | X | |
| Préparation d'un échantillon pour RMN ^1H | | | X | |
| Réalisation d'un spectre RMN | X | | | Réalisé par l'encadrant |
| Mesure d'un volume de gaz absorbé | | X | | |

6. Annexe : T. G. Appleton *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 443.

Trevor G. Appleton
University of Queensland
Brisbane 4067
Australia

Oxygen Uptake by a Cobalt(II) Complex

An undergraduate experiment

Natural oxygen-carrier and storage proteins contain a transition metal to which the oxygen reversibly coordinates—e.g., iron (myoglobin, hemoglobin), copper (hemocyanin), vanadium (hemovanadin). Various simpler coordination compounds will also reversibly coordinate oxygen, and have been extensively studied as “model compounds” (1, 2). Cobalt(II) complexes are among the most studied. Two types of bonding of dioxygen to cobalt(II) have been distinguished

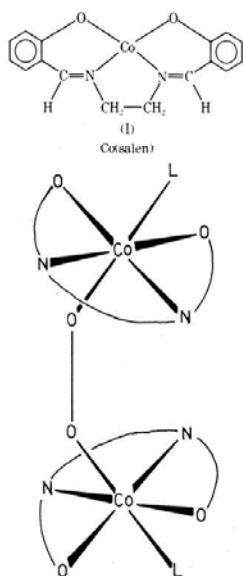
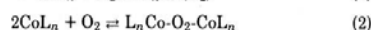
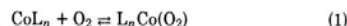


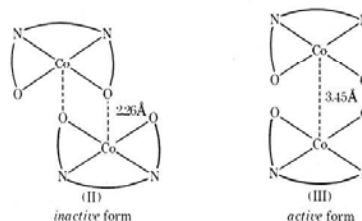
Figure 1. Structure of the oxygen adduct.



That is, the Co:O₂ ratio may be 1:1 or 2:1, depending on the nature of the ligands, temperature, solvent, etc. (2-7).

One of the best known cobalt(II) “oxygen carriers” is Co(salen) (I), where salenH₂ represents N,N'-bis(salicylaldehyde)ethylenediimine

Co(salen) exists in two different solid forms, depending on method of preparation: a brown form *active* toward absorption of oxygen, and a dark red *inactive* form. The *inactive* form consists of dimeric units (II) in which the Co atom of one Co(salen) molecule interacts with an O-atom of the second (8). The *active* form also has dimeric units, but with one Co atom directly above the other (III) (9). Channels in the structure allow oxygen to enter easily. The *active* form absorbs oxygen at room temperature, and releases it at higher temperatures. This cycle may be repeated many times, although the activity of the compound toward oxygen uptake slowly decreases on continued cycling, owing to decomposition (10).



When Co(salen) is dissolved in donor solvents (e.g., dimethylsulfoxide DMSO, dimethylformamide DMF, pyridine) in the presence of oxygen, adducts rapidly form (6, 7). In DMSO, a dark brown solid, [(DMSO)Co(salen)]₂O₂ precipitates, which probably has a structure similar to that of the DMF analog (Fig. 1, L - DMF) (11). The dia-

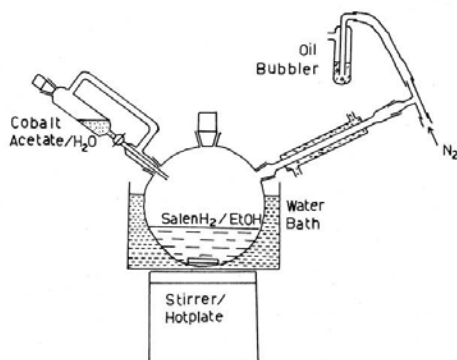


Figure 2. Preparation of Co(salen).

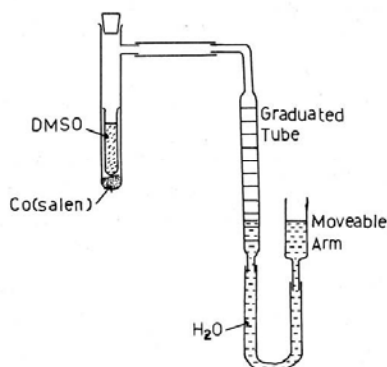


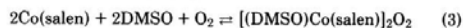
Figure 3. Oxygen uptake by Co(salen).

magnetic compounds may be formally regarded as containing two Co(III) atoms linked by a peroxo bridge.

In this experiment, the inactive form of Co(salen) is prepared by an adaptation of the method of Bailes and Calvin (5). An aqueous solution of cobalt(II) acetate is added to a hot ethanol solution of salenH₂ under nitrogen (Fig. 2). A mixture of active and inactive forms is initially obtained, which is entirely converted to the inactive form when heated in ethanol. Once inactive Co(salen) has been formed, it may be filtered off and handled in air.

Oxygen uptake is measured using the simple apparatus depicted in Figure 3. The side-arm test tube is flushed with oxygen to increase the rate of reaction, and to leave no doubt that the gas absorbed is, in fact, oxygen. It is not necessary to remove all traces of nitrogen. When the side-arm tube is inverted, allowing the DMSO to dissolve the Co(salen), oxygen is rapidly absorbed and a dark brown precipitate forms. Reaction is complete in 10–20 min, if the tube is continuously shaken. The small volume of the apparatus prevents small temperature changes from having a large effect on volume. In the two years that this experiment has been used in a third-year Bioinorganic Chemistry course at the University of Queensland, most student results for the O₂:Co ratio have been close to the theoretical value, 0.5, and all have been within the limits 0.44–0.60.

The oxygen adduct formed is a very fine precipitate, which cannot be easily filtered, but may be isolated by centrifuging. When chloroform is added to the adduct, it slowly dissolves, releasing fine streams of oxygen bubbles, to give a red solution of Co(salen). The student can be asked to discuss the factors which affect the equilibrium (3) in DMSO and chloroform solvents



Electron donation by a ligand, *L*, is required to stabilize the structure in Figure 1. Chloroform is a poor donor unlikely to coordinate to cobalt. In DMSO, the high concentration of DMSO provided by the solvent, and the low solubility of the adduct help to force the equilibrium to the right.

The total time required for experimental work, including characterization of compounds by IR and melting/decomposition behavior,

is about 6 hr, easily broken if necessary into two 3-hr sessions.

Experimental

Preparation of *N,N'*-Bis(salicylaldehyde)ethylenediimine, salenH₂

To a solution of 4.9 g (4.2 ml) salicylaldehyde in 50 ml boiling 95% ethanol add 1.2 g (1.35 ml) ethylenediimine. Stir the reaction mixture for 3½ min, and leave the solution to cool in an ice bath. Filter the bright yellow flaky crystals under suction, wash with a small volume of ethanol, and air-dry. Melting point 120°C. Yield 90–100%.

Preparation of the Inactive Form of (*N,N'*-bis(salicylaldehyde)ethylenediimine)cobalt(II), Co(salen)

Weigh 2.34 g salenH₂ into a 250-ml 3-necked flask. Add 120 ml 95% ethanol. Set up the apparatus as shown in Figure 2. Stir using a magnetic follower, and flush the apparatus with nitrogen. Adjust the nitrogen flow to a steady rate (~one bubble/5 s). Immerse the flask in a water bath maintained at 70–80°C. Dissolve 2.17 g cobalt(II) acetate, Co(CH₃CO₂)₂·4H₂O in 15 ml hot water. When the salenH₂ has all dissolved, add the cobalt acetate solution through the funnel. A brown gelatinous precipitate forms immediately. Continue heating and stirring for a further hour, during which time the precipitate turns dark red. Cool the flask by immersing in cold water. Discontinue the nitrogen flow and filter off the solid on a sintered glass funnel (in the air). Wash three times with 5 ml water, then with 5 ml 95% ethanol. Dry on the funnel, then in a vacuum desiccator. Decomp. ~300°C. Yield 70–90%.

Oxygen Uptake by Co(salen)

Weigh out between 0.05 and 0.1 g ground Co(salen) into a side-arm test tube (2 × 18 cm). Place approximately 5 ml DMSO in a beaker, and bubble oxygen through for a few seconds, to saturate it with oxygen (caution—DMSO is absorbed through the skin). Transfer the DMSO into a small test tube (1 × 7.5 cm) until it is filled to about 2 cm from the rim. Using forceps, carefully lower the small test tube into the side-arm tube without spillage.

Connect a length of glass tubing (graduated 0–10 ml—a pipet would suffice although the apparatus shown is easily made), to a second glass tube ("movable arm") using tubing. Arrange the tubes in a U-shape (Fig. 3) and fill with water. Connect the graduated tube to the side-arm tube with polyethylene tubing. Adjust the movable arm so that the water level is near the bottom of the graduated tube.

Flush the side-arm tube with a gentle stream of oxygen. Insert a tight-fitting rubber stopper in the mouth of the tube. Adjust the movable arm to make the water levels the same in both tubes (i.e. pressure within the apparatus is atmospheric). Note the water level in the graduated tube. Carefully invert the side-arm tube (holding near the stopper to minimize heating by the hand) so that the DMSO is introduced onto the Co(salen), but not spilled into the polyethylene tube. Gently shake the tube. As oxygen is absorbed the water level in the graduated tube begins to rise. Note the changes occurring in the tube. Continue shaking until no further change in water level occurs (10–20 min). Adjust the movable arm so that the water levels in the two tubes are again equal, and read off the new level in the graduated tube.

From the decrease in volume at room temperature and atmospheric pressure, calculate the number of moles of dioxygen absorbed per mole of Co(salen).

Reaction of the Oxygen Adduct in Chloroform

Remove the stopper from the side-arm tube, and remove as much as possible of the dark brown suspension into a centrifuge tube. Centrifuge until the precipitate has settled to the bottom of the tube (15–30 min). Carefully remove the supernatant DMSO. To the residue in the tube (drying is not necessary) add 5–10 ml chloroform without stirring. Observe the result, and attempt to explain your observations.

Literature Cited

- (1) Klevan, J., Peone, J., and Madan, S. K., *J. Chem. Educ.*, **50**, 670 (1973).
- (2) Basol, F., Hoffmann, B. M., and Ibers, J. A., *Accounts Chem. Res.*, **8**, 384 (1975).
- (3) Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., and Tsumaki, T., *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **503**, 84 (1933).
- (4) Tsumaki, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **13**, 252 (1938).
- (5) Bailes, R. H., and Calvin, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947).
- (6) Floriani, C., and Calderazzo, F., *J. Chem. Soc. (A)*, 946 (1969).
- (7) Ochiai, E. I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1727 (1973).
- (8) Brückner, S., Calligaris, M., Nardin, G., and Randaccio, L., *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1671 (1969); Delasi, R., Holt, S. L., and Post, B., *Inorg. Chem.*, **10**, 1498 (1971).
- (9) Schaefer, W. P., and Marsh, R. E., *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1675 (1969).
- (10) Wilmrath, W. K., Aronoff, S., and Calvin, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2263 (1946).
- (11) Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., and Ripamonti, A., *J. Chem. Soc. (A)*, 1069 (1970).

MANIPULATION II

Synthèse et caractérisation de complexes du cobalt et du nickel

1. Synthèse du chlorure de tris(ethylenediamine)cobalt (III)

Dissoudre 6 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 15 mL d'eau. Refroidir dans la glace 12 mL d'une solution aqueuse contenant 5,1 mL d'éthylènediamine (vérifier la stœchiométrie), puis rajouter 4,2 mL d'acide chlorhydrique 6 mol/L. Ajouter alors la solution de cobalt (II) et laisser agir quelques minutes. Ajouter goutte-à-goutte et en agitant, environ 5 mL d'eau oxygénée à 30 %. Contrôler la température et laisser revenir à température ambiante. Poursuivre l'agitation jusqu'à l'arrêt de l'effervescence, puis porter le mélange réactionnel à l'ébullition pendant 30 minutes.

Concentrer la solution jusqu'à un volume d'environ 30 mL*, ajouter 30 mL d'HCl concentré puis 60 mL d'éthanol et refroidir à 0°C. Filtrer le solide formé et le laver deux fois à l'éthanol puis une fois à l'éther à froid.

*Rq : On veillera, lors de la concentration de la solution, à s'arrêter dès le début de la formation d'un précipité vert qui correspond vraisemblablement à une impureté de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, complexe que l'on éliminera par filtration avant de poursuivre et qui se forme en milieu acide chlorhydrique plus concentré.

Questions :

1. Donnez l'équation stœchiométrique de la réaction et déterminez le rendement de la synthèse.
2. Montrer qu'il existe différents isomères du complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$. Donner leur noms et représentations.
3. Effectuer le spectre UV-visible du complexe obtenu sec (concentration de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹ dans l'eau). Attribuer les bandes observées.
4. Déterminer le champ de ligand (Δ_0) à l'aide du diagramme de Tanabé-Sugano.
5. Calculer le coefficient néphélauxétique $\beta = B/B'$. Donnée : $B'(\text{Co}^{\text{III}}) = 1100 \text{ cm}^{-1}$.
6. Etude des propriétés magnétiques à l'aide de la balance d'Evans: calculez χ_m , χ_M et μ en magnétons de Bohr ainsi que le nombre d'électrons célibataires.

2. Synthèse de trois complexes de nickel

Attention, diviser toutes les les quantités par 2 !!

- Préparer le complexe **[NiCl₂(PPh₃)₂]** comme décrit au chapitre 3.11 du livre de J. Derek WOOLLINS « Inorganic experiments », avec la modification suivante : lavage préalable du complexe à l'acétone (avant l'éthanol) pour éliminer la phosphine n'ayant pas réagi. Ne pas laver à l'éther.
- Synthétiser le complexe **[Ni(SCN)₂(Ph₃)₂]** selon le protocole décrit dans le chapitre 3.11 du livre précédemment mentionné, en utilisant la même solution de Ni(SCN)₂ préparée à partir de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O de NaSCN.
- Préparer le complexe **[Ni₂(Et₂en)₂]** (cf chapitre 3.12 du même livre)

Dans tous les cas, sécher les produits obtenus à l'étuve à 80°C.

Questions :

7. Décrire l'aspect des produits synthétisés et calculer les rendements.
8. Effectuer le spectre IR solide des trois complexes et essayez d'attribuer le maximum de pics observés.
9. Effectuer le spectre UV-vis pour les complexes :
 - [NiCl₂(PPh₃)₂] : concentration de l'ordre de 10⁻³ mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile.
 - [Ni(NCS)₂(PPh₃)₂] : concentration comprise entre 10⁻⁴ et 10⁻³ mol.L⁻¹ dans CH₂Cl₂.

Déterminer le coefficient d'extinction molaire ϵ pour les différents pics observés. Pourriez-vous donner une interprétation ?

10. Etude des propriétés magnétiques pour les trois complexes à l'aide de la balance d'Evans : calculez χ_m , χ_M et μ en magnétons de Bohr et indiquer le nombre d'électrons célibataires.
11. La géométrie autour de l'ion Ni(II) dans les complexes NiL₄ peut être plan-carrée ou bien tétraédrique. Faire un schéma des possibles isomères du complexe [NiCl₂(PPh₃)₂].
12. Dessiner un schéma des orbitales *d* pour dans un champ cristallin plan-carré et tétraédrique. Placer les électrons correspondants à l'ion Ni²⁺.
13. Proposer la structure la plus probable pour chaque complexe, en justifiant votre réponse.

3. Etude de trois complexes octaédriques du nickel

Dans trois fioles jaugées de 25 mL préparer trois solutions de concentrations connues des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ respectivement par dilution de :

- 1 mL d'une solution à 1 mol/L de NiSO_4 dans 20 mL d'eau, compléter à 25 mL ;
- 2 mL d'une solution à 1 mol/L de NiSO_4 et 10 mL d'une solution 5 mol/L d'ammoniaque et compléter à 25 mL avec de l'eau et
- 0,2 mL d'une solution à 1 mol/L de NiSO_4 et 0,2 mL d'une solution d'éthylènediamine à 25 % dans 20 mL d'eau, compléter à 25 mL.

Enregistrez les spectres UV-visible entre 300 et 1000 nm.

Questions :

- Justifier les quantités de réactif utilisées pour préparer les solutions.
- Les concentrations des solutions, doivent-elles être connues précisément ?
- Attribuer les bandes observées dans les spectres UV-vis réalisés et déterminer le champ de ligand (Δ_0) à l'aide du diagramme de Tanabe-Sugano.
- Etablir une série spectrochimique.

5 Objectifs de la séance

La mise en œuvre des compétences suivantes est attendue :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|-------------|
| Lecture et adaptation de protocoles expérimentaux issus de la litt. Sci. | | | X | |
| Synthèse en milieu aqueux | | | X | |
| Montage à reflux | | | X | |
| Traitements usuels | | | X | |
| Utilisation de la balance d'Evans | | | X | |
| Détermination du champ de ligand via les diagrammes de Tanabe-Sugano | | X | | |
| Réalisation de spectre IR | | | | |
| Réalisation de spectre UV-visible | | | X | |

6. Bibliographie

- **Chimie Inorganique**
HUHEEY , KEITER et KEITER, De Boeck Université (1996)
- **Advanced Inorganic Chemistry**
F.A COTTON & G. WILKINSON ; Wiley (1998)
- **Transition Metal Chemistry**
M. GERLOCH & E.C. CONSTABLE
- **Inorganic Chemistry**
G.L MIESSLER, D.A. TARR ; 2nde ed. Prentice Hall
- **J.Chem. Educ.**, p. 826 (1980)
- **Chemistry of the Elements**
N.N. GREENWOOD & A. EARNSHAW; Pergamon Press. (1984)
- **Physico-Chimie Inorganique**
KETTLE ; De Boeck (1999)
- **Synthèse et étude structurale de complexes de coordination du Ni(II)**
G.LEMERCIER, F. LUX, Bull. Un. Phys., 2008, vol. 102, n° 908 (2), p. 41-53.

6. Annexes

6.1. J.D. Woolins « Inorganic Experiments »

Dissolve 0.5 g of the iron EDTA complex in 20 cm³ nitrogen degassed water in a flask equipped with a magnetic stirrer bar and a nitrogen inlet. Add 0.5 g sodium azide and stir the solution at about 70 °C for 1 hour whilst maintaining a steady flow of nitrogen through the solution. Reduce the volume to about 10 cm³. This can be done under reduced pressure or by evaporation under a flow of nitrogen. Cool to room temperature and add 50 cm³ of ethanol. If the product precipitates as an oil, decant the supernatant and stir the residual oil with more ethanol to induce crystallisation. Record the weight obtained and calculate the percentage yield. Record the infra-red spectrum as either a KBr disc or as a Nujol mull and identify the bands due to coordinated N₂ and the CO groups of the EDTA.

Exercises

1. What is the structure of the [Fe(HY)H₂O]·H₂O complex?
2. Discuss the bonding of dinitrogen to metals.

References

- R. A. Henderson, *Adv. Inorg. Chem. Radio Chem.* **1983**, *27*, 198.
M. Hidai, *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1680.
R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2005.
M. Garcia Basallote, J. M. Lopez Alcalá, M. C. Puerta Vicuña, F. Gonzalez Vilchez, *Inorg. Synth.* **2007**.

3.11 Nickel Dihalide Phosphine Complexes

Ivan P. Parkin
Adapted from the Open University CHEM777 Summer School as prepared by the S343 course team

Special Safety Precautions

1. Nickel salts are toxic. They are also irritants. Wear gloves to handle all nickel salts.
2. The carbon disulphide generated in the experimental is highly toxic and flammable. This preparation must be carried out in a fume cupboard.
3. Phosphines are irritants and toxic.
4. Carry out all reactions in a fume cupboard.

The physical and chemical properties of a coordination complex are dependent on its geometry. This distinction becomes important when different geometric isomers are possible. For example, *cis* and *trans* isomers and square planar or tetrahedral isomers can have different IR spectra, magnetic moment values and UV spectra.

In this experiment, you will synthesise three nickel halide bis-phosphine complexes and determine their geometry using spectroscopic methods. From this data, you will be in a position to predict the geometry of the complexes and suggest reasons for a specific geometric isomer.

Experimental

a) NiCl₂(PPh₃)₂

Triphenylphosphine (2.8 g), propan-2-ol (30 cm³, dried) and two anti-bumping granules are placed in a dry 100 ml B24 neck round-bottomed flask. The flask is fitted with a B24 reflux condenser and the mixture brought to reflux.

Nickel dichloride (1.2 g NiCl₂·6H₂O) is dissolved in ethanol (15 ml) in a 50 ml conical flask and the solution warmed to approximately 40 °C. The warm solution of nickel dichloride is added with care down the condenser to the refluxing triphenylphosphine solution. Normally, the precipitate of NiCl₂(PPh₃)₂ will form immediately upon addition. The reaction mixture is allowed to cool to room temperature and the product filtered off using a sintered glass filter and Buchner funnel. Wash the precipitate on the filter with cold ethanol (15 ml) and cold dry ether (15 ml). Dry by suction.

Record the yield, melting point, IR (4000–200 cm⁻¹), UV (in toluene or dry CHCl₃) and magnetic moment.

b) $[\text{Ni}(\text{NCS})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Change a B24 100 ml "Quickfit" round-bottomed flask with nickel nitrate, 1.5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ethanol (25 ml) and two antihumping granules or glass beads. Stir or swirl to dissolve, heating gently if necessary. Then add the *finely ground* sodium thiocyanate (0.8 g), top the flask with a B24 reflux condenser and reflux for 20 minutes (during which time you should prepare a phosphine solution as described in the first paragraph of the $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ preparation). Cool the thiocyanate solution in an ice bath, while scratching the inside of the flask with a glass rod to precipitate the sodium nitrate and any unreacted sodium thiocyanate.

Filter the nickel thiocyanate solution through a sintered glass funnel into a Buchner flask. Always remove the tubing from your Buchner flask *before* you turn off the water tap, so that water does not suck back. The thiocyanate solution should be transferred to a conical flask and heated on a hotplate with one or two (not more) antihumping granules. The hot nickel thiocyanate solution is then carefully added down the reflux condenser to the refluxing phosphine solution. The reaction mixture is allowed to cool to room temperature and the product filtered off using a sintered glass filter and Buchner funnel. Wash the precipitate on the filter with cold ethanol (15 ml) and cold dry ether (15 ml). Dry by suction.

Record the yield, melting point, IR (4000–200 cm^{-1}), UV (in toluene or dry CHCl_3) and magnetic moment.

c) $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$

A dinitrogen atmosphere is essential to avoid oxidation of the phosphine. Dinitrogen is bubbled through the solution of the adduct $\text{PCy}_3 \cdot \text{CS}_2$ to remove the carbon disulphide, which is highly flammable and toxic. *This preparation must therefore be carried out in a fume cupboard.*

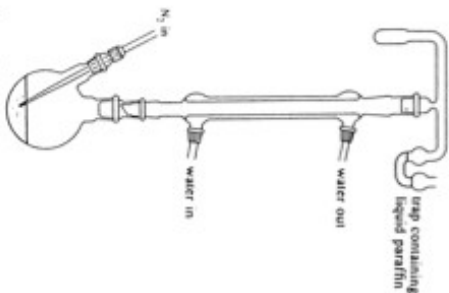


Figure 3.11-1. Reflux apparatus for the preparation of $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$.

Assemble the reflux apparatus as shown in Figure 3.11-1. There should be a small amount of liquid paraffin in the dinitrogen trap to prevent air entering the apparatus, and to allow dinitrogen to escape from the apparatus.

Flush the system with dinitrogen by passing a fairly rapid stream of dinitrogen through the apparatus for a few minutes. The pressure should not exceed 25 kPa, which gives a flow rate of about 4 bubbles per second.

Weigh 1.9 g of the tricyclohexylphosphine-carbon disulphide adduct into the flask and add dry propane-2-ol (20 ml) together with antihumping granules. Attach the condenser and pass dinitrogen through the solution for five minutes. Make sure that the dinitrogen inlet is well below the liquid surface.

Maintain the dinitrogen supply and heat the flask to reflux. If the flow is sufficient, the CS_2 will be driven off within fifteen minutes. The solution will then be clear and colourless (or a very pale straw colour), but you should continue until you are certain that there is no further colour change, and until you are ready to add the warm nickel salt. (You may have to top up with degassed solvent, since this evaporates during the reflux.)

Nickel dichloride (0.6 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) is dissolved in dried ethanol (15 ml) in a 50 ml conical flask and the solution warmed to 40 °C. The warm nickel dichloride solution is added to the refluxing phosphine carefully down the condenser and the product obtained as previously described for $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Record the yield, melting point, IR (4000–200 cm^{-1}), UV (in toluene or dry CHCl_3) and magnetic moment.

Exercises

- Four coordinate nickel complexes can be either square planar or tetrahedral. Draw three diagrams for $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ showing the possible geometric isomers.
- Metal chloride stretches occur in the infra-red between 400–250 cm^{-1} . How many Ni–Cl stretches are seen for $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$? Does this suggest a particular geometric isomer for each complex?
- Calculate the extinction coefficient ϵ for the bands in the UV spectra of the three nickel complexes. Does this value suggest tetrahedral or square planar coordination?
- Draw a simplified splitting diagram for the *d*-orbitals in a tetrahedral and square planar crystal field. Fill in the appropriate number of electrons for Ni^{2+} in both cases. Compare the number of unpaired electrons with the magnetic moments you measured. Does this predict a certain geometry?
- Compare the ligand field properties of the thiocyanate and chloride ions and use this to explain the differences in the experimental results for $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Ni}(\text{NCS})_4(\text{PPh}_3)_2]$. What are the steric and electronic differences between PPh_3 and PCy_3 , which account for your findings?
- Can you suggest any further methods we could use to differentiate between square planar and tetrahedral geometries?

3.12 Influence of Ligand Field Tetragonality on the Ground-State Spin of Nickel(II) Complexes

David M. L. Goodgame

Special Safety Precautions

N,N-Diethylethylenediamine should be stored and used in a fume cupboard and any skin contact with it avoided; wear rubber gloves when using it. Also wear rubber gloves when working with solutions of the nickel salts and their complexes, to avoid the possibility of heavy metal skin allergy.

Regularly octahedral, first series transition-metal complexes of electronic configuration d^n ($n = 4-7$) may be either high- or low-spin depending, primarily, on the strength, Δ or $10Dq$, of the ligand field. For distorted ligand fields, a wider range of possibilities exists for changes in the ground-state spin. Changes in spin can have important effects, e.g. high-spin octahedral iron(II) complexes are much more labile than their low-spin counterparts. Moreover, the haem complexes involved in haemoglobin, catalase, cytochrome C, etc., contain the iron atom in either a high- or low-spin state, depending on the axial ligand.

The effects of changes in the axial ligands, X, on the electronic properties of a tetragonally distorted complex $trans-ML_4X_2$ are well illustrated by the magnetic properties and $d-d$ spectra of a series of nickel(II) complexes of formula $Ni(Etgen)_2X_2$, where $Etgen = N,N$ -diethylethylenediamine ($Et_2NCH_2CH_2NH_2$) and $X = Cl^-$, Br^- , I^- , NCS^- , etc.

In the following experiment, a number of compounds of this type can be made and their spin-states determined by magnetic susceptibility measurements, supplemented, if possible, by their solid state (reflectance) $d-d$ spectra.

Experimental

a) $Ni(Etgen)_2(NCS)_2$

Prepare an ethanol solution of nickel thiocyanate by dissolving nickel nitrate hexahydrate (2.0 g) and finely powdered potassium thiocyanate (1.3 g) separately in hot absolute ethanol and mixing the two solutions. Keep the volume of solution to a minimum and cool the mixture thoroughly before filtering off the precipitated potassium nitrate. (For your guidance, the solubility of nickel nitrate in hot ethanol is ca. 50 g/100 ml, and that of powdered potassium thiocyanate is ca. 10 g/100 ml).

To the resulting solution of nickel thiocyanate, add 2 ml of $Etgen$ by means of a syringe, and stir or shake the solution during the addition. Filter off the precipitated complex, wash it with a little cold ethanol, and dry it (air dry or vacuum desiccator). Record the yield of crude product and then recrystallise it from methanol. Record the yield of pure, crystalline product and take its m.p.

b) $Ni(Etgen)_2I_2$

Prepare an ethanol solution of nickel iodide containing ca. 2 g NiI_2 from ethanol solutions of the appropriate amounts of nickel nitrate hexahydrate and sodium iodide (solubility of NiI_2 in hot ethanol ca. 16 g/100 ml). (Again, cool the solution well before filtering off the precipitated sodium nitrate). Add $Etgen$ (2 ml) using a syringe and filter off, wash (ethanol) and dry the precipitated complex. Do not attempt to recrystallise it. (Alternatively, or additionally, the analogous nickel nitrate complex can be made by simple addition of $Etgen$ to a concentrated ethanol solution of nickel nitrate).

c) Physical measurements

Measure the magnetic susceptibilities of the complexes and, in the case of the thiocyanate complex, also calculate the magnetic moment. If the thiocyanate complex has formed large crystals, it may be necessary to powder some of the sample to achieve good packing in the Gouy (or Evans) tube used for the magnetic measurements.

Obtain the IR spectrum of the thiocyanate complex and identify the bands due to the NCS group, which coordinates to the nickel via the nitrogen atom, ν , ρ . It is an isothiocyanato complex. If you have access to a spectrometer capable of measuring the reflectance spectra of solid samples in the UV-vis region, record the spectra of the complexes and relate the spectra to the colours of the compounds.

d) Other complexes

The analogous complexes with nickel chloride and nickel bromide exist as dihydrates as well as anhydrous compounds. Investigate the formation of these compounds by dissolving 1 g of nickel chloride or bromide respectively, in ethanol and adding $Etgen$ (1 ml) to each of these solutions. Observe the colours of the initial precipitates and any colour changes that take place when the products are filtered off, washed with ethanol and air dried. Put a small amount of each compound in a melting-point tube, record the melting point or decomposition point and note any colour changes that occur prior to that point.

If you have isolated both anhydrous and hydrated forms of each complex, record their infrared spectra (using d_2O Nujol) and identify additional bands from the water molecules. If time permits, the weight loss when one of the dihydrates is converted to its anhydrous analogue can be determined, for example, by heating in an oven or a drying pistol at ca. 100°C, or on prolonged storage in an evacuated desiccator over a good drying agent.

Exercises

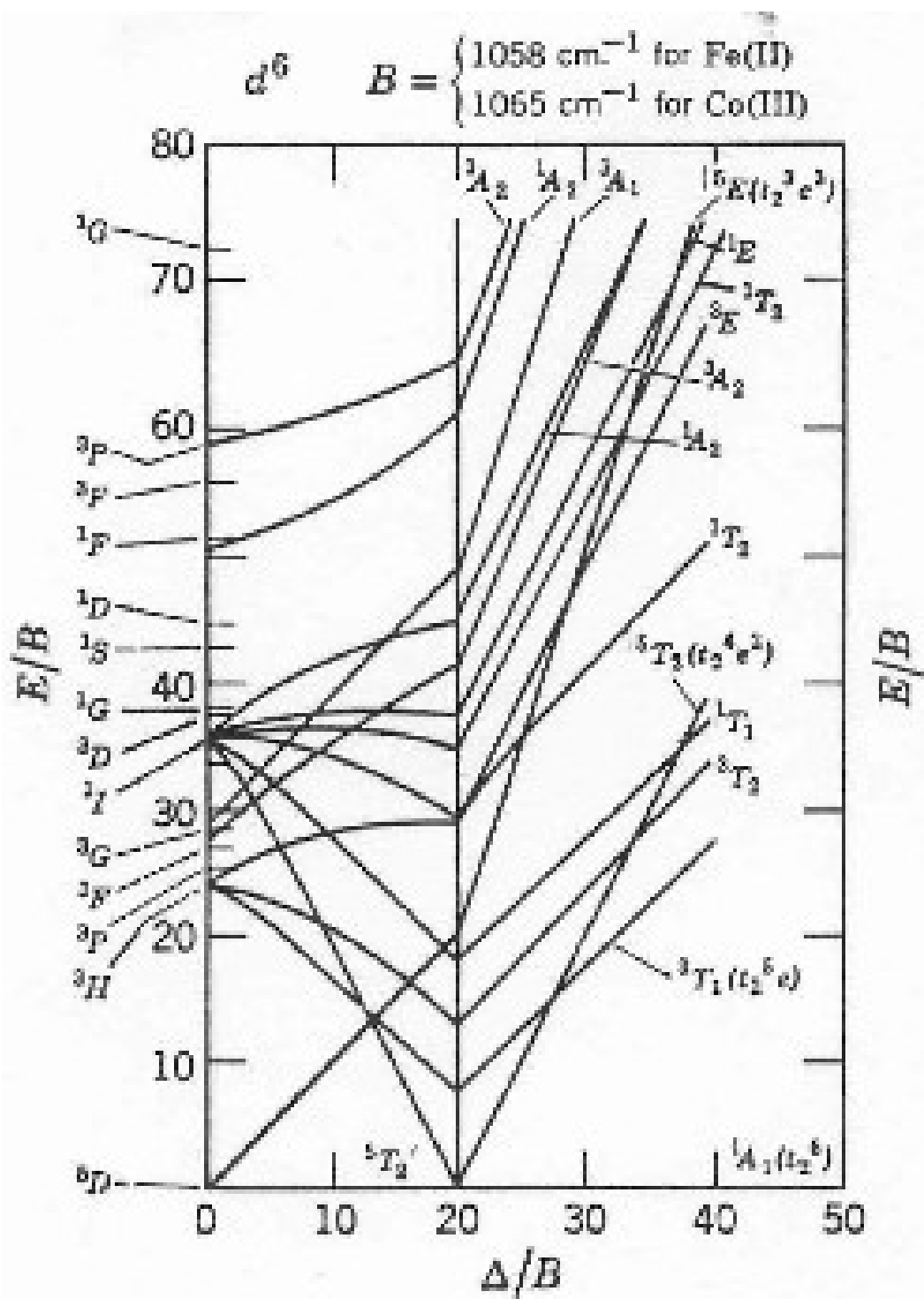
Draw the crystal field splitting diagram expected for a tetragonally elongated octahedron and use it to explain why some of the compounds you have made are diamagnetic and the others are paramagnetic with magnetic moments indicative of two unpaired electrons per nickel atom.

References

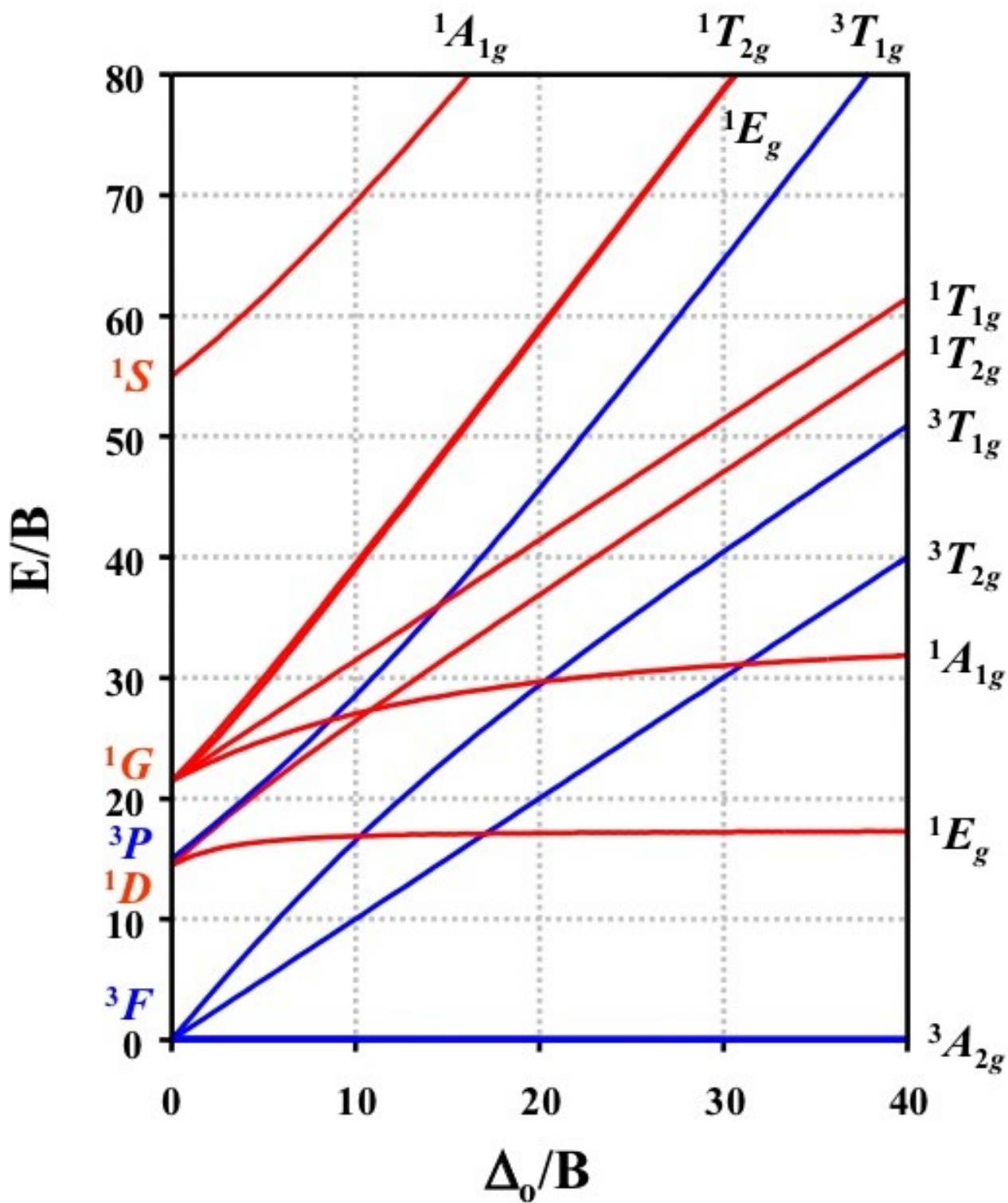
- D. M. L. Goodgame, L. M. Venanzi, *J Chem. Soc.* 1963, 616, 5909.
A simple method for measuring magnetic susceptibilities may be found in: S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J Chem. Educ.* 1979, 56, 170.

6.2. Diagrammes de Tanabe-Sugano $d^6 Oh$, $d^8 Oh$ et $d^8 Td (= d^2 Oh)$

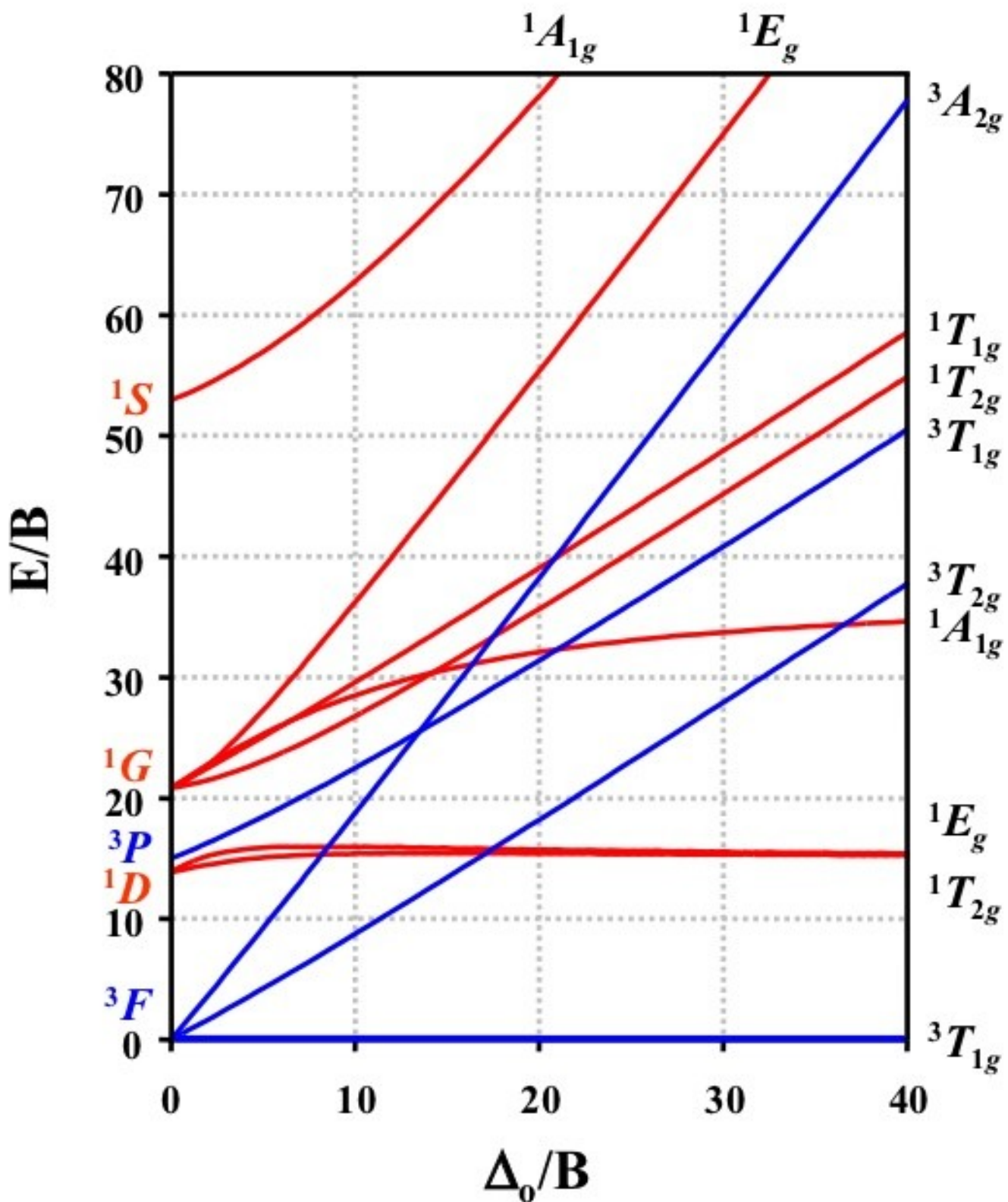
J. Phys.Soc. Jpn.1954, 9, 753.



d^8 Tanabe-Sugano Diagram



d^2 Tanabe-Sugano Diagram



6.3. Mesure de la susceptibilité magnétique χ

Synthèse et étude structurale de complexes de coordination du Ni(II), G.LEMERCIER, F. LUX, Bull. Un. Phys., 2008, vol. 102, n° 908 (2), p. 41-53.

3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPLEXES OBTENUS

3.1. Principe des mesures magnétique

Les mesures ont été effectuées sur une balance SHERWOOD SCIENTIFIC Magnetic Susceptibility Balance (M.S.B. type Magway **MSB Mk1**) [10], développée par le professeur EVANS de l'« *Imperial College* » de Londres ; son fonctionnement, proche de celui d'une balance de Gouy classique [11], ne consiste pas à mesurer la force exercée par un électroaimant permanent sur l'échantillon, mais la force opposée exercée par l'échantillon sur un aimant permanent suspendu. Le retour à la position initiale d'équilibre (avant introduction de l'échantillon) est effectué en appliquant un courant au travers d'une bobine et dont la valeur est proportionnelle à la force exercée par l'échantillon.

L'expression générale de la susceptibilité magnétique massique χ_g (en c.g.s.) reportée ci-dessous est là encore semblable à celle de la traditionnelle méthode de Gouy :

$$\chi_g = (l/m) \cdot [C \cdot (R_{\text{mes}} - R_0) + \chi_{v \text{ air}} \cdot A]$$

avec C : constante de proportionnalité
R : valeur lue pour l'échantillon
R₀ : valeur lue pour le tube vide (normalement valeur négative)
l : longueur de l'échantillon en cm
m : masse d'échantillon en g
A : section du tube en cm²
 $\chi_{v \text{ air}}$: susceptibilité volumique de l'air déplacé par l'introduction de l'échantillon et unités c.g.s. = unités du système international U.S.I. / (4 π · 10⁻³).

Pour des échantillons en poudre, le terme de correction $\chi_{v \text{ air}}$ est négligé. C est relatif à la constante de calibration C_{bal} d'une balance donnée par la formule :

$$C = C_{\text{bal}} / 10^9$$

il sera estimé grâce à un produit de référence (tube scellé de MnCl₂ liquide) pour lequel on dispose de C_{std-ref} (constante de référence liée à ce produit) et R_{0-ref} (valeur de R₀ pour le tube vide de référence) ; C_{bal} est alors calculé selon :

$$C_{\text{bal}} = C_{\text{std-ref}} / (R_{\text{ref}} - R_{0\text{-ref}})$$

avec R_{ref} mesuré ; il sera ensuite calculé :

$$\chi_g = C_{\text{bal}} \cdot (R_{\text{mes}} - R_0) \cdot l / (10^9 \cdot m)$$

χ_M , susceptibilité molaire est alors obtenue par $\chi_M = \chi_g \cdot M$ (M, masse molaire de l'échantillon en g · mol⁻¹). Le moment magnétique effectif μ_{eff} est estimé par [12] :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3 k_B \cdot T \cdot \chi_M / (N \cdot \beta^2)} = 2,828 \sqrt{\chi_M T}$$

en magnétons de Bohr (M.B. ou μ_B de valeur 9.274 009 49(80) × 10⁻²⁴ J · T⁻¹, soit, dans le cas du « spin seul » :

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

Il est possible de déduire le nombre n d'électrons célibataires de l'échantillon (avec g, facteur de Landé g = 2,0023 et S le spin total relatif au composé).

3.2. Méthodologie des mesures magnétiques

1. Allumer la balance environ dix minutes avant de l'utiliser.
2. Mettre le tube vide dans la balance, et prendre la mesure. Cela correspond au R_0 .
3. Peser le tube vide P_0 .
4. Remplir le tube avec le composé préalablement réduit en *poudre très fine* dans un mortier. Tasser le solide en tapotant. Mesurer la hauteur l de solide (*il faut environ 1,5 cm de hauteur au minimum après tassement*).
5. Peser le tube plein P ; la différence $P - P_0$ correspond à la masse m de produit (de masse molaire M).
6. Mettre le tube de référence (solution de $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en tube scellé; $C_{\text{std-ref}}$ et $R_{0\text{-ref}}$ donnés) et prendre la mesure : R_{ref} . En déduire la constante de calibration de la balance.
7. Mettre le tube plein et prendre la mesure R_{mes} .

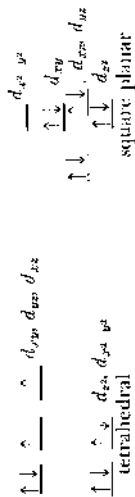
Deux cas sont à considérer :

- ♦ $\chi < 0$ de l'ordre de $-1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$, indépendante de la force du champ et de la température : c'est une substance *diamagnétique*.
- ♦ $\chi > 0$ de l'ordre de 1 à $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{g}$, indépendante de la force du champ, mais non de la température : c'est une substance *paramagnétique* (ex : $\chi_{\text{v air}} = 0,029 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$ à

20 °C et sous 760 mm Hg) ; il est alors possible d'estimer le nombre d'électrons célibataires.

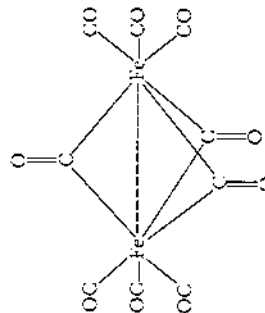
6.4. R. J. Angelici « Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry »

in characterizing a complex. Thus, the oxidation state of a metal in a complex may be readily assigned on the basis of its number of unpaired electrons. For example, copper in a given coordination compound will have 0 or 1 unpaired electron, depending on whether the oxidation state is +1 or +2. Also, the number of unpaired electrons may be helpful in assigning geometries to complexes. The geometries of 4-coordinate Ni complexes, $Ni^{II}L_4$, have been extensively studied by this method. Complexes of this formula may have either square planar or tetrahedral geometry. The d orbitals on Ni split, according to crystal field theory, in the following manner depending on the geometry of the complex:



The placement of the eight d electrons of Ni^{II} into the lowest energy orbitals leaves two unpaired electrons for tetrahedral complexes and no unpaired electrons in square planar complexes. Four-coordinate Ni^{II} complexes have been found by magnetic susceptibility studies to assume either the tetrahedral or the square planar configuration, depending on the ligands bound to the metal. There are even examples of Ni^{II} complexes that in solution, exist partially in the tetrahedral and partially in the square planar form.

Finally, the number of unpaired electrons is frequently of value in indicating the presence of unusual modes of bonding. The metal carbonyl complex, $Fe_3(CO)_9$, has long been known from x-ray structural studies to have the geometry



The coordination around each Fe atom is approximately octahedral. On the basis of this structure, one might hope to predict the magnetic

Experiment 5

Magnetic Susceptibility

Note: $[Cr(NH_3)_4(NO_2)_2]$, prepared in Experiment 4, may be used in this experiment. The procedures given in this experiment may also be used in the determination of the magnetic susceptibility of any other paramagnetic or diamagnetic substance.

The widespread use of the valence-bond theory of chemical bonding in transition metal complexes stemmed largely from its ability to account for and predict magnetic properties of a wide variety of coordination compounds. Although it has now been largely displaced by ligand field and molecular orbital theories, it provided a strong impetus for more extensive and detailed investigations of these properties. This theory accounts for the magnetism of complexes in terms of the number of unpaired electrons and their associated magnetic or spin properties. Those complexes that contain unpaired electrons are attracted into a magnetic field and are said to be paramagnetic, while those with no unpaired electrons are repelled by such a field and are called diamagnetic. Diamagnetism results from the fact that electrons in any material will move so as to generate a magnetic field that will oppose an applied field. Thus, any metal complex will possess some diamagnetism, although the overall character of the compound may be paramagnetic because of the very large paramagnetic susceptibility of an unpaired electron.

Thus, the magnitude of the interaction of a coordination compound with a magnetic field frequently allows the determination of the number of unpaired electrons in the complex. While this is usually true for complexes of the first-row transition elements, it is not always true for complexes of the second- and third-row metals. In these cases, the observed magnetic properties may reflect not only the spin properties of the electron but also that associated with the orbital motion of the electron. In this experiment, we will be studying the magnetic susceptibility of a coordination compound of a first-row transition metal, and from the result we will calculate the number of unpaired electrons in the complex.

A knowledge of its number of unpaired electrons is very helpful

properties of the compound. If the ligands are formally said to be neutral, then the Fe is in the zero oxidation state and will have eight electrons. Each Fe will bond with two electrons from each of the terminal CO groups and one electron from each of the bridging CO groups. Thus, each Fe atom is surrounded by a total of 17 bonding and valence electrons. The odd number of electrons predicts that the entire molecule would have two unpaired electrons, one on each Fe. Since the compound is, in fact, diamagnetic, a reasonable bonding proposal requires that these two electrons become paired with each other. It has therefore been suggested that there is an electron-pair, covalent bond formed between the Fe atoms (dotted line in drawing) that accounts for the diamagnetism of the complex. On re-examining the structure, the relatively short Fe-Fe distance (2.46 Å) supports this suggestion. Magnetic studies have contributed greatly to our present understanding of chemical bonding in transition metal complexes.

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

The purpose of this experiment is to acquaint the student with a common experimental method of measuring magnetic susceptibilities. Unfortunately, there is not space in this book to provide a background in magnetism, which should be familiar to the student. It is suggested that a physics textbook be reviewed for this information. The approach here will be to make use of equations relating to magnetic fields without attempting to justify them. A rigorous treatment may be obtained in the references given at the end of this experiment.

The magnetic field inside a substance that is placed in an external magnetic field will depend not only on the magnitude of the applied field but also upon the ability of that substance to produce its own field, which will add to (paramagnetism) or subtract from (diamagnetism) the applied field. This magnetic field, B , inside the substance may then be represented as the following sum:

$$B = H_0 + 4\pi I \quad (1)$$

where H_0 is the applied field and I is the intensity of magnetization of the substance or its induced magnetic moment. The ratio I/H_0 is a measure of the susceptibility of the substance to interact with an applied field, and is called the volume susceptibility, κ . This volume susceptibility is usually converted to susceptibility per gram of substance by dividing by its density, d . It is called the specific susceptibility, χ :

$$\chi = \kappa/d. \quad (2)$$

The magnetic susceptibility per mole of substance, χ_M , is of most value for chemical applications. It is obtained by multiplying χ by the molecular weight, M , of the compound:

$$\chi_M = (\chi)(M) \quad (3)$$

The molar susceptibility, χ_M , is positive if the substance is paramagnetic and negative if diamagnetic.

Since the overall χ_M of a compound is the sum of the susceptibilities of the paramagnetic electrons in the complex and of the diamagnetic paired electrons on the metal, ligands, and ions of the compound, the susceptibility of only the unpaired electrons, χ_M' , may be obtained from the additive relationship

$$\chi_M = \chi_M' + \chi_M(\text{metal core electrons}) + \chi_M(\text{ligands}) + \chi_M(\text{ions}) \quad (4)$$

In this equation, the last three terms represent the susceptibilities of the diamagnetic paired electrons of the inner core of the metal, the ligands, and the other ions (e.g., NO_3^- in this experiment), respectively. Thus, in order to determine the magnetic susceptibility of the unpaired electrons in the complex, it is necessary to correct the measured χ_M for the diamagnetism of the other groups. It is known that susceptibilities of diamagnetic groups change very little with their environment; hence, it is possible to calculate the diamagnetism of a molecule by adding together the diamagnetisms of structural components of the molecule. Some diamagnetic corrections for ligands and ions are given in Table 5-1. The corrections for transition metal ions have only been estimated (Table 5-1) and frequently only the sum $\chi_M' + \chi_M$ (metal core electrons) is evaluated.

TABLE 5-1. Diamagnetic Corrections for Ligands and Ions*

| Formula | $-10^6 \chi_M', \text{ cgs}$ | Formula | $-10^6 \chi_M', \text{ cgs}$ |
|----------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| Ag^+ | 28 | ClO_4^- | 32 |
| BF_4^- | 37 | F | 9 |
| Ba^{2+} | 23 | H_2O | 13 |
| Br | 35 | I^- | 51 |
| Ca^{2+} | 10 | K | 15 |
| CN | 13 | Mg^{2+} | 5 |
| NCS^- | 31 | NH_3 | 18 |
| CO | 10 | NO_2 | 19 |
| CO_3^{2-} | 28 | Na | 7 |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ | 30 | OH | 12 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ | 49 | PH_3^+ | 32 |
| C_6H_6 | 55 | SO_4^{2-} | 40 |
| Cl | 23 | Zn^{2+} | 15 |

*The calculated inner core diamagnetism of the first-row transition metals is approximately $-13 \times 10^{-6} \text{ cgs}$.

generates a magnetic field of at least 5000 gauss. Some provision must be made to remove the magnetic field from the sample, so that the sample may be weighed in the absence and presence of the magnetic field. Since an electromagnet is commonly used, the field may be simply turned off. With a permanent magnet, the magnet must be physically moved from the sample area, in order to "turn the field off."

In determining the magnetic susceptibility of a substance, one first uses a standard compound whose χ is known, for calibration of a particular Gouy apparatus. This essentially involves determining the change in weight of a given mass of standard in the presence and absence of the magnetic field. With a knowledge of the change in weight produced by a given magnetic susceptibility, χ , a measurement of the change in weight, in and out of the field, of an unknown compound will allow its χ to be calculated.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Scratch a horizontal line on the Gouy tube about 2 cm from the top, if this has not already been done. For the weight measurements, the tube should always be filled to this line. To remove paramagnetic impurities, clean the tube with a cleaning solution (not $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$; see Introduction, p. 6), thoroughly rinse with water and acetone, and dry in the oven. Do not wipe the tube with a dry towel; this gives the tube a static charge that significantly affects the weighings.

Weigh the empty tube on the chain with the field off. With the field on, weigh the tube again. Although "pure glass" is diamagnetic, paramagnetic impurities may cause the tube to be attracted by the field rather than repelled. The difference between these two weighings, "on" - "off", is δ and will be used to correct for the magnetism of the tube when the sample is weighed in the tube. It is necessary to maintain the same magnetic field for all measurements when the field is on. With electromagnets this will require a constant electric current (and therefore field). Since the current will decrease as the coils begin to heat, the current will have to be adjusted frequently. Current regulators are available that will conveniently provide this control.

To correct for the magnetism of air when it is displaced by the sample, the volume occupied by the air must be determined. This is done by weighing the tube filled to the line with water. From the weight and known density, d , of water at the existing temperature, the volume (V) may be calculated. The volume susceptibility of air is 0.029×10^{-6} per ml.

To determine the calibration constant for the apparatus, the dry tube is filled to the line with the solid standard. The largest source of

error in the Gouy method is inhomogeneously packed sample tubes. To minimize this problem, the sample should be finely powdered (use a mortar and pestle) and introduced into the tube in small portions. After each addition, firmly tap the tube on a hard surface. Careful packing of the tube will require 20 to 30 minutes. Weigh the tube with the magnet off and again with the magnet on, using the same current as used previously. After each weighing of a solid sample with the field on, measure the temperature between the poles of the magnet. The difference in these two weighings ("on" - "off") is designated Δ and is a measure of the magnetic susceptibility of both the sample and the tube. Knowing the magnetic susceptibility per gram, χ , of the standard, the mass (in grams) of the standard (m), and the values of δ , Δ , and V , the calibration constant, β , may be calculated:

$$\chi(m) = (0.029 \times 10^{-6})V - \beta(\Delta - \delta) \quad (10)$$

For calibration, either $HgCo(NCS)_4$ or $[Ni(en)_3]S_2O_8$, where $en = NiH_2C_2H_4CH_2NH_2$, has proved to be very satisfactory. They may be prepared easily in high purity, are stable, are not hygroscopic, and pack very well. The susceptibility per gram, χ , of $HgCo(NCS)_4$ at 20° is $\chi_{300} = 16.44 \times 10^{-6}$ cgs (± 0.5 per cent). The susceptibility obeys the Curie-Weiss Law with $\theta = 10^\circ$. The relatively high susceptibility of this compound sometimes causes the sample tube to cling to one of the poles of the magnet. This can occasionally be avoided by carefully positioning the sample tube midway between the poles. On the other hand, $[Ni(en)_3]S_2O_8$ is rarely drawn toward a pole because of its lower susceptibility. Its value of χ_{300} is 11.03×10^{-6} cgs (± 1 per cent). It, too, obeys the Curie-Weiss Law with $\theta = -43^\circ$.

After the value of β is obtained, the sample tube is cleaned and dried. The same procedure is repeated for the determination of the unknown, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. The empty tube is weighed with the field on and off to obtain δ . Then the tube is carefully packed with finely powdered $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. The filled tube is then weighed with the field on and off to obtain Δ . These measurements will then permit the calculation of χ and the molar susceptibility, χ_M .

Summarized below are the weighings that must be made first on the standard and then on the unknown:

- A. Weight of empty tube, field off ————g
- B. Weight of empty tube, field on ————g
- C. Weight of tube filled to line with water, field off ————g
- D. Weight of tube filled to line with solid, field off ————g
- E. Weight of tube filled to line with solid, field on (measure temperature) ————g

As given, these weights are related to the terms in equation (10) in the following manner:

$$V = (C - A)/d, \text{ where } d \text{ is density of water (g/ml) at ambient temperature}$$

$$\delta = B - A$$

$$\Delta = F - D$$

$$m = D - A$$

To determine the reproducibility of your value, the evaluation of χ for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ should be repeated at least one more time by emptying and repacking the tube and then making the necessary weightings.

REPORT

Include the following:

1. The value of χ for $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ and/or $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_8$ at the temperature of your weightings.
2. Data necessary to calculate β , χ , χ_M , χ_{SP} and μ_{eff} for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.
3. Sample calculation of each of the above quantities, as well as the number of unpaired electrons in the complex.
4. Account for your experimentally determined number of unpaired electrons in terms of the electronic structure of the complex.

QUESTIONS

1. Account for the increase in the values of the diamagnetic corrections (Table 5-1) in going from the top to the bottom of any group in the periodic table.
2. Using the known values of χ for $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ and $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_8$, attempt the calculation of the number of unpaired electrons in each of these complexes, and interpret the results in terms of the electronic structures of the complexes.
3. An $\text{Fe}(\text{II})$ complex of the formula FeL_6^{2+} might have either square pyramidal or trigonal bipyramidal geometry. Would it be possible to differentiate between these geometries on the basis of a magnetic susceptibility measurement of the complex? How would the number of unpaired electrons differ in the two geometries? (Use crystal field theory to show splitting of d orbitals for the two structures.)
4. Rationalize equation (10).
5. The volume susceptibility of air is listed as 0.029×10^{-6} per ml. What causes its susceptibility to be positive?
6. If the standard were packed more compactly than the unknown, but both were packed evenly in the tube, how would this affect the calculated value of χ ?

7. Why should $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{SO}_4$ cleaning solution not be used to clean Gouy tubes?

8. A student measured the effective magnetic moment of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and obtained a value of 3.2 B.M. A value of 0.0 B.M. was obtained for $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$. Rationalize these values in terms of the structures and crystal field splitting diagrams of these ions.

9. When the bottom of the tube is at the center of the pole faces, a Gouy tube containing $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ has a certain weight in the magnetic field. If the magnet is raised so that the bottom of the tube is slightly below the center of the pole faces, will the observed weight be more or less than in the original measurement? Explain.*

INDEPENDENT STUDIES

A. Determine the effective magnetic moment and number of unpaired electrons in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}][\text{Cl}_2 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot \text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (R. C. Johnson, *J. Chem. Educ.*, **47**, 702 (1970)), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, or other compounds.

B. Using the Evans solution nmr method, determine the effective magnetic moment and number of unpaired electrons in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and other iron complexes (J. L. Deutsch and S. M. Polling, *J. Chem. Educ.*, **46**, 167 (1969)); J. Lohger and R. Scheffold, *J. Chem. Educ.*, **49**, 646 (1972); D. Ostfeld and I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.*, **49**, 829 (1972).)

C. Determine the electron spin resonance spectrum of $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ or $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_6]$ (B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.*, **5**, 476 (1966).) For general discussion of the electron spin resonance technique, see the following references: A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, London, 1970; R. S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965, Chapter 10; B. A. Goodman and J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13**, 135 (1970); B. R. McGarvey, *Transition Metal Chemistry*, R. I. Carlin, ed., Marcel Dekker, New York, 1966, p. 89.

REFERENCES

Magnetochemistry—Techniques and Interpretation

- U. G. Duncanson, *J. Chem. Educ.*, **44**, 142 (1967).
 A. Farnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
 B. N. Figgis and J. Lewis in *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. 11, H. R. Jonassen and A. Weissberger, eds., Interscience Publishers, New York, 1965, p. 137.
 B. N. Figgis and J. Lewis in *Modern Coordination Chemistry*, J. Lewis and R. G. Wilkins, eds., Interscience Publishers, New York, 1960, p. 460.
 P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1956.

The Study of a Cobalt Complex—A Laboratory Project

James H. Loehlin, Stephen B. Kahl, and Jeanne A. Darlington,
Wellesley College, Wellesley, MA 02181

Over the past 10 to 15 years at Wellesley, various members of the department have developed a laboratory program which includes an eight-week project that has been very successful. The original experiments which served as the basis for this program were reported by Sebera (1) and Wilson (2). The project is undertaken by all of the students in our second semester introductory course, ordinarily utilizing the first five and last three of the twelve laboratory sessions, although other schedules have been used from time to time.

The laboratory involves synthesis followed by qualitative and quantitative analysis of either $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ or $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. The students are told that the complexes contain cobalt, ammonia, and chlorine but are given no other information about them. During the middle of the semester the students work for four weeks on a series of experiments designed to present standard qualitative analysis techniques and procedures which are not directly related to the cobalt project. Later, they perform three project experiments which are designed to give additional insights into the structure and properties of the complexes prepared earlier. Although any part of this project can stand by itself as a worthwhile experiment, the value of the entire project is much greater than the sum of its parts. The several experiments complement each other very well.

The preparation, purification, and analysis give the student experience with synthesis, recrystallization, gravimetric analysis, and volumetric analysis using both acid-base and redox methods. In addition, she gains experience with qualitative analysis, determining an empirical formula from percent composition by weight and obtaining theoretical and actual yields. At the end of the semester, the student determines the number of unpaired electrons in her compound, the effect of ligands on splitting of the *d* subshell and the actual charge on the complex cation. These final three experiments, which we have developed, are explained in detail below.

At the beginning of each laboratory period, a short discussion is presented, dealing with such topics as methods of purification and crystallization, laboratory instruments and their use, distillation techniques, and volumetric and gravimetric analyses in addition to comments about specific details of the day's experiment. Before each of the analyses, students are assigned a calculation based on hypothetical student data

from the appropriate analysis of $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$. Since each student uses the same data for this, it is easy for the instructor to spot errors in her calculation or understanding.

One other benefit accrues during the first five-week period. In lecture, the first several weeks are given to discussions of atomic structure, periodic properties, and theories of the chemical bond. It is most difficult to find suitable introductory level laboratory exercises to illustrate these topics. Thus, the quantitative and qualitative aspects of this complex ion project serve to reinforce and clarify the techniques introduced during the previous semester's laboratory work and to provide a link between the two semesters.

The laboratory work in the semester is concluded with a series of three experiments giving specific structural information about the complex which the student has prepared along with that of other complexes. Most of our students report that these particular experiments are very useful in bringing their knowledge and understanding together. In addition, they seem to enjoy them.

Weekly Outline of the Cobalt Complex Project¹

Week 1 Preparation of a Complex

The cobalt chloropentaammine and hexaammine chlorides are prepared from $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ by the methods of Hynes, Yanowsky, and Shiller (3), and Palmer (4), respectively. These procedures have been published in THIS JOURNAL with minor modifications by Sebera (1) and Wilson (2). The crude product is saved for purification the following week.

Week 2 Purification and Qualitative Analysis

Sebera's and Palmer's procedures are used for the purification and recrystallation of the samples which are then oven dried at 110°C before weighing. A small sample of the wet product is usually removed for use in the qualitative analysis. The presence of NH_3 is shown by the color change of moist litmus paper above a basic solution of the complex. Chloride's presence is shown by AgCl precipitation. Cobalt is first shown to be present by the formation of a red-brown 2-ni-

¹ A packet of information containing detailed instructions used by our students, lab prep lists, and a listing of "Magnetic," a BASIC program to assist students in obtaining μ from experimental weights, may be obtained by writing JHL.

troso-1-naphthol complex. That it is no longer Co^{2+} is demonstrated by a negative thiocyanate complex test which is compared with the same test using a solution of the Co^{2+} starting material.

Week 3 Ammonia Analysis

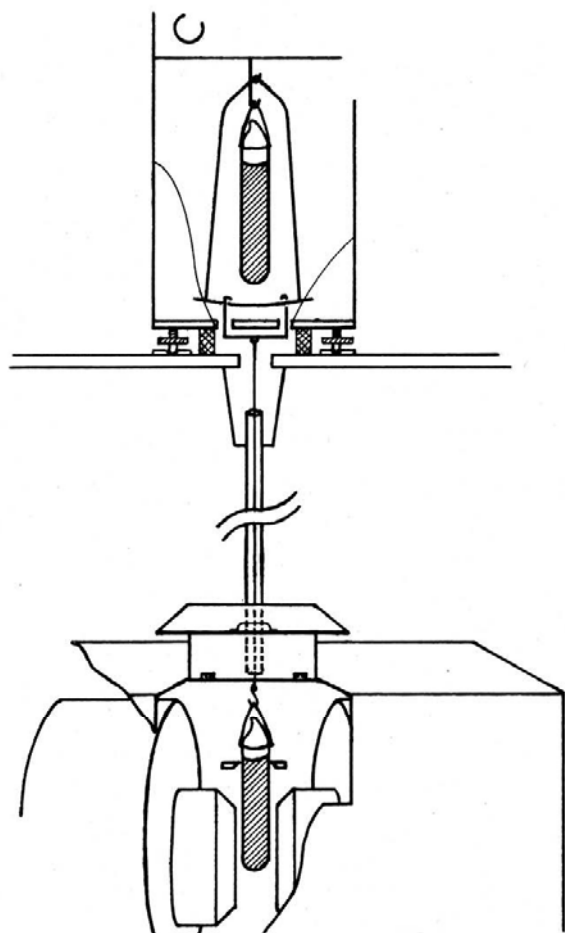
The ammonia analysis is carried out by driving the NH_3 gas from the complex by heating it in a standard distillation apparatus following the addition of 10% NaOH. The NH_3 is bubbled through a known volume of standardized HCl which is then diluted in a volumetric flask, and aliquots are titrated to determine the amount remaining. The difference between the original amount of acid and that remaining is used to calculate the percent by weight of ammonia in the original sample.

Week 4 Cobalt Analysis

The residue of Co_2O_3 remaining in the distilling flask from the previous week's experiment is used for the Co analysis. An excess of KI/HCl is added and the solution containing the dark brown I_3^- ion is transferred to a volumetric flask, diluted to volume, and aliquots titrated with standardized thiosulfate solution. The titration is carried out to a light golden color before fresh starch indicator is used to determine the final endpoint. Very careful student titrations can turn blue again within a few minutes due to air oxidation of the I^- in the absence of excess thiosulfate. This serves as a nice check on the extent of over-titration.

Week 5 Chloride Analysis

Gravimetric determination of chloride using AgCl is performed in duplicate by each student. The samples are prepared, and the AgNO_3 is added during week 4. They are then left to digest for a week before filtering, drying to constant mass, and performing the calculations. The results of all her analyses are then used to determine the empirical



Detail of Gouy balance showing a sample both in and out of the magnetic field.

formula and the % yield. We have chosen to continue using this method in spite of the drastic increase in the price of silver. We have, however, begun to be very careful to save excess reagents and the students' precipitates for recovery of the silver.

Typical analytical results of groups of students show standard deviations in the cobalt and ammonia analyses of about 1.5%. Since all of our students have previously been exposed to volumetric analysis in the first semester of the course, we generally require those who do not obtain 1% precision in the ammonia and cobalt determinations to titrate additional aliquots. Often the results of the ammonia analyses are slightly low, probably from the loss of ammonia in the distillation, while those of the cobalt analyses are slightly high as a result of the slow appearance of the starch endpoint. The chloride analyses are usually somewhat better than the others, showing standard deviations of around 1%.

Week 6 Summary Report

At the end of this five-week period, each student is required to submit a report summarizing her quantitative and qualitative results. This report includes calculation of an empirical formula for the complex, percentage yield, and a discussion of possible sources of error. When the data do not support a clear choice of empirical formula, a student is encouraged in her sources-of-error discussion to suggest the most plausible choice. We suggest that she consider the implications of such factors as the difference between the sum of her % composition values and 100% and the charge balance among the components of the compound. Throughout the entire process, we try to emphasize the parallels between her experiments and those of a research chemist faced with a similar problem.

Final Weeks

After the above five weeks spent on the cobalt complex project, our students spend four weeks working on various qualitative analysis experiments. During this period transition metal chemistry is introduced in lecture. Rather than choosing some new and unfamiliar systems for illustrating transition metal properties, the last three weeks of laboratory are spent in further study of the cobalt complexes. Students perform the following three experiments in no particular order: Determination of the Number of Unpaired Electrons by Magnetic Susceptibility, Determination of Charge on the Complex Ion by Ion Exchange Chromatography, and Visible Absorption Spectra and the Spectrochemical Series.

Magnetic Susceptibility—Determination of Number of Unpaired Electrons

Introduction and Theory

We have designed a magnetic susceptibility experiment using the Gouy method which allows our students to calculate the number of unpaired d -electrons in a series of transition metal complexes. This is then correlated with the electron configuration of the metal atom. Although several reports concerning the use of the Gouy method for magnetic susceptibility determination have appeared in THIS JOURNAL (5-11), we believe this is the first report of its quantitative use in an introductory course and is the most complete in terms of the spectrum of first row transition metal complexes used. With the possible exception of the magnet, the apparatus used is relatively inexpensive or available in most laboratories.

Samples of complexes with equal transition metal concentration and identical geometry are weighed in and out of the magnetic field gradient and the weight differences, ΔW_{meas} , are calculated ($\Delta W_{\text{meas}} = W_{\text{in}} - W_{\text{out}}$). All paramagnetic samples are corrected for diamagnetic effects using the average weight difference, $\overline{\Delta W}_{\text{dia}}$, of five diamagnetic samples which contain no transition metal atoms. ($\overline{\Delta W}_{\text{dia}} = \frac{1}{5}(\text{Sum}(\Delta W_{\text{meas}}))$). Note that $\overline{\Delta W}_{\text{dia}}$ is negative! The difference in weight due solely to paramagnetic effects, ΔW_{para} , is then

$$\Delta W_{\text{para}} = \Delta W_{\text{meas}} - \overline{\Delta W}_{\text{dia}} \quad (1)$$

This difference in weight is related to the total magnetic moment, μ , by the equation

$$\mu^2 = k \Delta W_{\text{para}} \quad (2)$$

where k is the proportionality constant for the apparatus. The

value of k may be determined from measurements on a sample whose susceptibility is known. The susceptibility of a transition metal ion arises from two factors,

$$\mu = \mu_s + \mu_m \quad (3)$$

where, μ_s is the spin-only magnetic moment, and μ_m is the magnetic moment due to spin-orbit coupling. The spin-only magnetic moment, μ_s , may be calculated by

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ Bohr magnetons} \quad (4)$$

where n = number of unpaired electrons.

If care is taken to keep metal concentrations, magnetic field and sample geometry relative to the field constant, k will be the same for all samples. For high-spin d^5 octahedral complexes, the environment should differ little from spherical symmetry where μ_m is equal to zero. Assuming a zero value for μ_m , we can calculate μ from eqns. (4) and (3) and then use this value along with the experimentally measured ΔW_{para} in eqn. (2) to evaluate k . Once k has been determined, eqn. (2) may be used to calculate μ for all other paramagnetic samples. By comparing experimental values of μ with all the possible spin-only moments calculated from eqn. (4), the number of unpaired electrons in any sample may be found by inspection, since $\mu \geq \mu_s$.

Experimental

Our apparatus consists of an electromagnet with adjustable gap and 5 in. poles tapered to 4 in. at the face (Alpha Scientific Labs, Model 500) with its associated power supply (AL 7500) and regulator (7500 R). These models are no longer manufactured, but any magnet producing a field of several kilogauss in a gap about 2 or 3 in. in diameter and 1 in. wide should be satisfactory. The magnet is mounted on the lower shelf of a table (see the figure). A Mettler H4 balance is mounted on the table directly above the magnet gap with a chain attached to the pan passing through the base of the balance and the table. Samples are hung at the end of the chain for in-field weighings and from the balance pan hook for out-of-field weighings. The entire apparatus must be carefully levelled to ensure that, in the absence of a field, the sample hangs in the center of the gap and is parallel with its sides. A guide is used to keep the samples from swinging against the pole faces when the magnet is on. The bottom of the sample tube hangs in the center of the magnet gap where the field strength is at its maximum. We have also enclosed the chain and magnet gap in a rigid plastic enclosure to minimize the effect of drafts on the weighings.

Students are provided with 15 ml of 1.00 M aqueous solutions of the soluble compounds sealed in matched 18 mm test tubes. (Three of the complexes, the two synthesized by the students and $K_4Fe(CN)_6$ are prepared using a corresponding amount of complex but are not completely soluble at room temperature so consist of a saturated solution with crystals in the bottom. The average concentration of each 15 ml sample is still 1.00 M. The resulting inhomogeneity might lead to inaccuracies in determination of the number of unpaired electrons except that these three are all diamagnetic. The chloropentaammine is hydrolyzed slowly to the aquopentaammine complex in aqueous solution, but this does not interfere with this experiment.) Copper wire hangers are attached to the tubes with epoxy cement so that the sample geometry relative to the magnet gap is identical in all samples. A current of seven amps gives a field strength of ~ 8000 gauss at the gap center. This field produces a weight difference of approximately 1 g for the Mn^{2+} or Fe^{3+} samples.

Each student in a laboratory section weighs two samples in and out of the field. She is later given the complete set of data for the section. At least one set of measurements on each sample (the twelve solutions shown in Table 1 and 1.0 M solutions of $Ca(NO_3)_2$, $NaCl$, NH_4Cl , KBr , and H_2SO_4 for determination of the diamagnetic correction) are given. Following the calculation of μ either directly or with the aid of the computer program, "Magnetic," she interprets the result in terms of the number of unpaired electrons for each transition metal atom and compares this with the number of d electrons and the splitting of the d orbitals.

Results and Discussion

The results from this experiment are shown in Table 1. The derivation of n , the number of unpaired electrons, is unambiguous using the simplified theory presented here but does

require some care on the part of students in interpreting their data. The value for Cr(III) is slightly below the spin-only value of 3.87 Bohr magnetons, which is within the limits we suggest to students for uncertainties resulting from theoretical approximations and experimental error. The value for Co(II), on the other hand, is larger than the spin-only value for four unpaired electrons, 4.90 Bohr magnetons, but since there is an odd number of electrons in the ion, n must also be odd and hence equal to three.

Several other points should be noted. First, agreement between observed and reported values is excellent. The resulting values are reproducible within about 3% from one laboratory period to another and for different samples of the same solution. Second, nine of the fourteen possible configurations of ions with d^1 through d^{10} configurations are represented. Octahedral high- and low-spin d^4 and low-spin d^7 complexes of simple ligands are generally unstable in solution, while samples of d^1 and d^2 ions, e.g., $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ and $(V(H_2O)_6)^{3+}$, respectively, could be included, but would require using inert atmosphere conditions. We have chosen to omit them from this experiment, since all of the other samples are either commercially available or can be synthesized easily. Third, for d^5 and d^6 configurations, the effect of ligand field can be seen clearly.

Absorption Spectra—Determination of Spectrochemical Series

Introduction and Theory

This experiment is designed to make a direct determination of the spectrochemical series for several ligands. Students measure the visible absorption spectra of seven Co(III) complexes. These spectra are typical of octahedral low-spin d^6 complexes, which show transitions from the ${}^1A_{1g}$ ground state to ${}^1T_{1g}$ and ${}^1T_{2g}$ excited states. The $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ transition is lower in energy, and represents the magnitude of the crystal field splitting energy, $10Dq$ or Δ_0 . Since the second transition, $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$, has a maximum absorbance well beyond the high energy end of the 450–600 nm region examined by the students, only the lower energy side of this peak is observed. Only

Table 1. Magnetic Susceptibilities of First Row Transition Metals

| Metal ion | Solution prep. from | μ_{exp} Bohr Magnetons | μ_{th} | [From Figgis and Lewis (12) Reference Compound | page |
|-----------------|---|---|-------------------|--|------|
| d^3 Cr(III) | Cr(NO ₃) ₃ | 3.85 | 3.83 | CrCl ₃ ·6H ₂ O | 128 |
| d^5 Mn(II) | MnSO ₄ ·H ₂ O | 5.91 ^a | 5.86 | MnSO ₄ ·4H ₂ O | 155 |
| | FeCl ₃ ·6H ₂ O | 5.92 ^a | 5.95 | FeCl ₃ ·6H ₂ O | 169 |
| | K ₃ Fe(CN) ₆ | 2.33 | 2.25 | K ₃ Fe(CN) ₆ | 172 |
| d^6 Fe(II) | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 5.46 | 5.47 | (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 177 |
| | K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O | 0 | — | | |
| | Co(III) | Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ | 0 | — | |
| | Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ | 0 | — | | |
| d^7 Co(II) | Co(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 4.92 | 4.84 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 188 |
| d^8 Ni(II) | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 3.24 | 3.38 | Ni(H ₂ O) ₆ Cl ₂ | 200 |
| d^9 Cu(II) | CuCl ₂ | 1.99 | 1.95 | CuSO ₄ ·5H ₂ O | 213 |
| d^{10} Zn(II) | Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0 | — | | |

^a Value assumed to be 5.916 in calculating k .

Table 2. Absorbance Maxima for Cobalt Complexes

| Complex Ion | Differentiating Ligand | λ_{max} (nm) | Prepared Compound |
|--|-------------------------------|-----------------------------|---|
| (Co(en) ₃) ³⁺ | en | 467 | Co(en) ₃ Cl ₃ |
| (Co(NH ₃) ₆) ³⁺ | NH ₃ | 475 | Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ |
| (Co(NH ₃) ₅ H ₂ O) ³⁺ | H ₂ O | 495 | Co(NH ₃) ₅ H ₂ O(NO ₃) ₃ |
| (Co(NH ₃) ₅ OCO ₂) ⁺ | CO ₃ ²⁻ | 510 | Co(NH ₃) ₅ (CO ₃)NO ₃ |
| (Co(NH ₃) ₅ F) ²⁺ | F ⁻ | 515 | Co(NH ₃) ₅ F(NO ₃) ₂ |
| (Co(NH ₃) ₅ Cl) ²⁺ | Cl ⁻ | 534 | Co(NH ₃) ₅ Cl ₃ |
| (Co(NH ₃) ₅ Br) ²⁺ | Br ⁻ | 552 | Co(NH ₃) ₅ Br ₃ |

Results and Discussion

Precision and accuracy of the experimental measurements are excellent, generally falling within 1–2% of each other and of the true value. The results of the experiment show the +2 or +3 complex ion charge, depending on the complex used. Since the charge on the cobalt metal ion itself has been found previously by qualitative analysis, students can infer that one of

the hexaammine cobalt(III) complex has true octahedral symmetry. The symmetry reduction for the tris(en) complex and the ligand-pentaammine mixed ligand complexes does not result in observable splitting of the T_{1g} excited state but does broaden slightly the transition peak area.

Experimental

the hexaammine cobalt(III) complex has true octahedral symmetry. The symmetry reduction for the tris(en) complex and the ligand-pentaammine mixed ligand complexes does not result in observable splitting of the T_{1g} excited state but does broaden slightly the transition peak area.

Experimental

Spectra are measured using Bausch and Lomb Spectronic 20 s at 10 nm intervals over the 450–600 nm range. To get a more accurate measure of λ_{\max} , the absorbances are then remeasured at 5 nm intervals in the peak region. The single beam design of these instruments makes it necessary to re-standardize with a water blank before each reading. Pairs of students, each of whom initially prepared a different complex, work together. In addition to their two complexes, a sample of one of the remaining five complexes shown in Table 2 is supplied to each pair. These compounds were synthesized using procedures given by Schlesinger (13). Each pair is then asked to prepare 10 ml of a 0.010 molar solution of each compound (5 millimolar for the bromo and carbonato complexes) given the formula weight. They report the absorbances of the three samples at 500 nm to the instructor as a check on solution preparation before proceeding to measure and graph the entire set of spectra. The experimentally determined values of λ_{\max} are shared around the class. A full set of seven λ_{\max} 's is thus available to each student.

Results and Discussion

Our experimental data, given in Table 2, show that the peak maxima shift in agreement with reported spectrochemical series for the differentiating ligands in these complexes. Students are encouraged to use the Planck equation to convert the wavelength values to energy units to give a direct evaluation of the splitting energy. The spectrochemical series obtained is compared with the one in the students' text which usually is missing some of the ligands studied. They, thus, not only verify the text information and see how it was obtained but also expand it to include new ligands.

Ion Exchange—Determination of Charge on a Complex Cation

Introduction and Theory

The charge on the complex ion is arrived at by percolating an aqueous solution of a known weight of compound through a bed of acidified cation exchange resin followed by titration of the acidic eluent. To maintain electroneutrality, each $n+$ charged ion absorbed by the resin releases n H^+ ions which are collected in the eluent and titrated. Since the empirical formula of the unknown complex has been determined previously, the charge on the complex ion may be calculated easily from the moles of acid and of compound. This experiment is an adaptation of one given by Bell (14) where similar ion-exchange methods are used to determine the amount of cobalt in $Co(en)_2Cl_3$.

Experimental

We have used Dowex-20 resin whose structure consists of a styrene-divinylbenzene copolymer with sulfonate groups as the active exchange sites. The protonated form of the resin is generated by soaking in 1.5 M HCl for a few minutes. It is then rinsed free of excess H^+ with distilled water before the column is packed. A slurry of resin (12 g) in water is poured into a buret previously fitted with a small plug of glass wool. (We have employed old pinch-clamp burets which were no longer being used here.) The resin settles to form a column approximately 6 in. deep. This is sufficient to allow the column to be used for at least 3 or 4 samples, although most students get suitable data from duplicate runs. The packed column is rinsed with distilled water until the eluent pH is the same as the water. To prevent air entrapment in the column, the liquid level must never be allowed to drop below that of the top of the resin bed.

A weighed sample of 100–150 mg of complex is dissolved in 50 ml of water and percolated through the column with distilled water. The eluent is tested with pH paper until its pH matches that of distilled water to ensure collection of all protons generated. The amount of H^+ released is determined by titration with standardized 0.05 M NaOH to a phenolphthalein endpoint. The procedure is repeated with a second sample of complex on the same column. The resin may be collected and regenerated for use by later classes by soaking overnight in 6 M HCl and rinsing with distilled water.

Results and Discussion

Precision and accuracy of the student determinations are excellent, generally falling within 1–2% of each other and of the true value. The results of the experiment show the +2 or +3 complex ion charge, depending on the complex used. Since the charge on the cobalt metal ion itself has been found previously by qualitative analysis, students can infer that one of the three chloride ions in $Co(NH_3)_6Cl_3$ is part of the octahedral complex ion, or that only neutral ammonia molecules are bound to the cobalt in $Co(NH_3)_6Cl_3$.

Summary and Conclusions

These three final experiments tie together the lecture material on the structure of transition metal complexes with first-hand laboratory experience in obtaining relatively sophisticated structural information. With the empirical formula of her compound in hand and considerable information about octahedral transition metal complexes from class, the student can use the experimentally determined complex ion charge to infer the nature of the ligands. She is then asked to describe the nature of the bonding between the transition metal and ligands in comparison with that of the nonligand chlorides with the complex ion.

The ligands of her compound are next placed into the spectrochemical series which serves to relate the d electron energy level discussion from class with experimentally determined transitions. We have found it useful also to discuss one of the experimental spectra and how it relates to the observed color of the complex. The effect of the cyanide ligand on the magnetic susceptibility of the hexacyanoferrate(II) and (III) complexes allows correlation of one more ligand with the spectrochemical series.

The direct determination of the number of unpaired electrons using the magnetic susceptibility experiment brings together the concepts of electronic structure, Aufbau order, and the perturbing effects of ligands on a degenerate energy level. Asking the students to predict the color of a zinc ion solution during the final oral discussion ties many of these ideas together. The magnetic susceptibility sample may then be brought out to compare with the predictions.

The cobalt complex project provides the student with a wide variety of experiments, each of which adds to her knowledge of the compound synthesized in the first laboratory period. At the same time, each week's experiment uses a different experimental approach, thereby broadening the student's range of laboratory procedures.

Students find these experiments interesting and challenging, and almost universally they agree that the project orientation serves to unify their laboratory experience throughout the semester. We have also found that the last three experiments herein described bring life and vitality to the lecture and text discussions of transition metal chemistry and bonding.

Literature Cited

- (1) Sebera, D. K., *J. CHEM. EDUC.*, **40**, 476 (1963).
- (2) Wilson, L. R., *J. CHEM. EDUC.*, **46**, 447 (1969).
- (3) Hynes, W. A., Yarowski, L. K., and Shiller, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 3053 (1938).
- (4) Palmer, W. G., "Experimental Inorganic Chemistry," Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1954, pp. 530, 534.
- (5) Eaton, S. S. and Eaton, G. R., *J. CHEM. EDUC.*, **56**, 170 (1979).
- (6) Viswanadham, P., *J. CHEM. EDUC.*, **55**, 54 (1978).
- (7) Bobonich, H. M., *J. CHEM. EDUC.*, **42**, 495 (1965).
- (8) Brubacher, L. J. and Stafford, F. E., *J. CHEM. EDUC.*, **39**, 574 (1962).
- (9) Kirschner, S., Albinak, M. J. and Bergman, J. G., *J. CHEM. EDUC.*, **39**, 575 (1962).
- (10) Ihrig, J. L. and Calkwell, R. G., *J. CHEM. EDUC.*, **32**, 320 (1955).
- (11) Schuler, R. H., *J. CHEM. EDUC.*, **27**, 591 (1950).
- (12) Figgis, B. N. and Lewis, J., "The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes," in "Progress in Inorganic Chemistry," F. A. Cotton, (Editor), Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York, 1964, Vol. 6, pp. 37–239.
- (13) Schlesinger, G. G., "Inorganic Laboratory Preparations," Chemical Publishing Co., New York, 1962.
- (14) Bell, J. A., "Chemical Principles in Practice," J. A. Bell, (Editor), Addison-Wesley, Reading, MA, 1967, pp. 47–50.

MANIPULATION III

Synthèse asymétrique : réaction de Mickaël énantiosélective

Dans le cadre de la synthèse de composés biologiquement actifs, l'obtention de produits énantio-purs est essentielle. Trois stratégies sont employées :

- Utilisation d'un substrat chiral, énantiomériquement pur (ou enrichi), avec des réactions diastéréosélectives (ex : réduction du camphre par des hydrures)
- Dédoublage d'un mélange racémique (ex : dédoublage du binaphtol)
- Réaction énantiosélective à l'aide d'un catalyseur chiral (ou d'un autre inducteur de chiralité)

Le but de ce TP est de mettre en œuvre cette troisième stratégie en réalisant :

1. La synthèse d'un catalyseur chiral : $\text{LiAl}[(S)\text{-BINOL}]_2$
2. La réaction d'addition de Mickaël du malonate de diéthyle sur la cyclopentenone.

Ces étapes de synthèse seront complétées par :

- l'étude de l'énantiosélectivité de la réaction de Mickaël par une nouvelle technique de détermination des excès énantiomérique : le dédoublage de signaux RMN ^1H par l'utilisation de complexes chiraux de lanthanide (voir T. Wiswannatan *et al.*, *J. Chem. Edu.* **1995**, vol 72, 10, pp 945-946, en annexe).
- la prédiction de la régiosélectivité et de l'énantiosélectivité par modélisation moléculaire à l'aide des outils Avogadro et Gaussian. (On utilisera les données pertinentes issues de cet article : T. Arai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 104-106)

1. Sécurité

| Nom | Formule brute | Masse molaire | Densité | Tf / Teb | Sécurité |
|---|--|---------------|---------|------------------------|--|
| Solution de tetrahydroaluminium de lithium (1M dans le THF) | LiAlH_4 | --- | --- | --- | H335 H315 H225 H260 EUH019 H351 H302 H336 |
| (S)-binaphtol | $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ | 286,3 | --- | $T_f=205-11\text{ °C}$ | H301, H319 |
| Malonate de diéthyle | $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ | 160,2 | 1,055 | $T_{eb}=199\text{ °C}$ | --- |
| cyclopent-2-en-one | $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ | 82,1 | 0,98 | $T_{eb}=150\text{ °C}$ | H302 H315 H319 H335 H226 |

2. Les manipulations

2.a. Réaction de Mickaël asymétrique

Les réactions de Mickaël sont des grands classiques de la synthèse organique, et consistent en la création d'une liaison C-C par addition d'un carbone nucléophile sur une liaison multiple conjuguée avec un groupement électroattracteur (= Electron Withdrawing Group (EWG)). L'addition d'un énolate ou d'un carbanion du diester malonique sur un composé carbonylé α - β insaturé en est un exemple typique (figure 1)

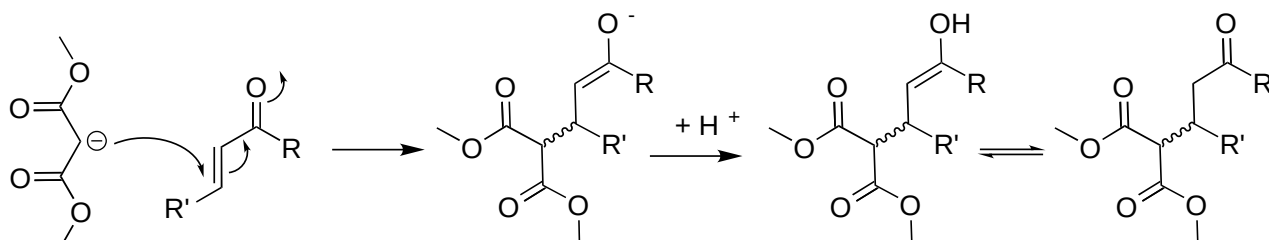


Figure 1 : Addition de Mickaël d'un carbanion du malonate de diméthyle.

Le contrôle de la stéréochimie du centre asymétrique créé peut s'effectuer de plusieurs façons :¹

- Utilisation des auxiliaires chiraux d'énolates développés par Evans, Enders, etc...
- Utilisation de nucléophiles chiraux
- Utilisation d'un catalyseur chiral (ammonium quaternaire pour transfert de phase, ou acide de Lewis).

2.b. Utilisation de complexes hétéro-bi-métalliques chiraux

M.J. Shibasaki et son équipe ont développé à la fin des années 1990 des catalyseurs bimétalliques du type : M_1 - M_2 (BINOL)₂, où M_1 est un métal alcalin (Na ou Li), et M_2 un métal du groupe 13 (Al ou Ga). Ces complexes sont particulièrement intéressants car M_1 leur confère des propriétés basiques (au sens de Brønsted), et M_2 acide (au sens de Lewis), et sont donc tout à fait adaptés à la catalyse d'une réaction de Mickaël, tant pour générer le carbanion, que pour appauvrir en électron le substrat, par interaction avec l'oxygène de la fonction énone (ou énal).²

1 On pourra voir ce document pour quelques exemples détaillées : <https://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/JPark-AM.pdf>

2 Shibasaki, M., Sasai, H., Arai, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1236.

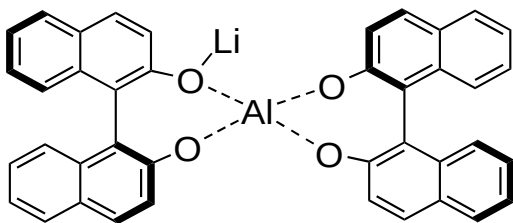


Figure 2 : $\text{LiAl}[(S)\text{-BINOL}]_2$

Ce complexe se synthétise aisément par addition du tétrahydroaluminate de lithium sur du (S)-binaphtol, dans le THF, à 0°C.

M.J. Shibasaki *et al.* ont montré que l'oxygène de l'énone interagit fortement avec le centre aluminium, favorisant ainsi l'approche de l'ion malonate selon une des deux faces seulement du substrat. Les excès énantiomériques obtenus sont proche de 100 %, à température ambiante dans le THF.²

2.c Détermination de l'excès énantiomérique par RMN

L'utilisation de la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution n'est actuellement plus la méthode de choix pour la détermination de l'excès énantiomérique en laboratoire. C'est évidemment le cas lors de la synthèse de nouveaux composés chiraux, dont les pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas connus !

Trois méthodes sont envisageables :

- la transformation chimique, à l'aide d'un auxiliaire chiral, du mélange d'énantiomères en mélange de diastéréoisomères, suivi de la détermination du ratio entre les deux produits obtenus par des méthodes classiques (RMN, CPV, HPLC,...).

Cette méthode souffre de deux inconvénients : la réalisation d'une réaction chimique risque de provoquer une épimérisation du centre asymétrique, modifiant artificiellement l'excès énantiomériques. Par ailleurs, elle rajoute du temps de manipulation !

- La détermination directe du ratio entre les deux énantiomères par l'utilisation d'une phase fixe chirale de CPV ou de HPLC.

Cette méthode est actuellement la plus répandue. Elle nécessite néanmoins l'utilisation d'un matériel spécifique onéreux (HPLC, CPV, et les colonnes chirales correspondantes). La mise au point des conditions de séparation peut en outre être délicate.

- La détermination du ratio entre les deux énantiomères à l'aide d'un agent chiral (« Chiral Lanthanide Shift Reagent ») par RMN³

Cette méthode, mise en œuvre dans ce TP, nécessite l'utilisation d'un complexe chiral de lanthanide (ici le complexe $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (figure 3) dérivé du camphre). Celui-ci va former avec les deux énantiomères du composé étudié deux nouveaux complexes diastéréoisomères, dont les signaux sont, a priori, discernables en RMN.

En raison du caractère paramagnétique des lanthanides utilisés, la quantité à introduire doit être la plus faible possible afin d'éviter l'élargissement des pics. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ est donc ajouté en quantité sub-stoechiométrique : l'équilibre de complexation est très rapide, bien en deçà des temps caractéristiques de relaxation du signal RMN ; les déplacements chimiques obtenus sont donc des moyennes entre le déplacement chimique des protons du substrat non complexé et du substrat complexé, et dépendent des concentrations, des constantes d'équilibre de complexation (qui peuvent dépendre de chaque énantiomère), ainsi que de la géométrie des complexes obtenus. (**figure 4**)

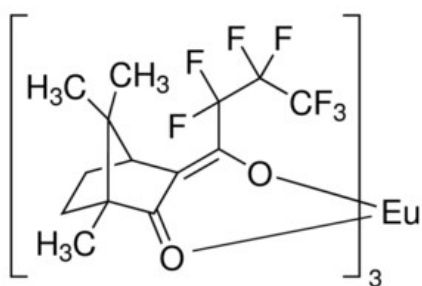


Figure 3 : Europium tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylene)-(+)-camphorate]

Cette méthode est limitée aux substrats chiraux susceptibles de se complexer au lanthanide (alcools, amines, carbonyles,...). Les différences de déplacement chimique sont parfois faibles, et nécessitent l'utilisation de spectromètres performant, et/ou des traitements du signal fins pour permettre une détermination fiable des ratios.³

³ G.R. Sullivan, « Chiral Lanthanide Shift Reagents » in *Topics in Stereochemistry* **1978**, 10, 287-329. Voir également en annexe : T. Wiswannatan *et al.*, *J. Chem. Edu.* **1995**, 72(10), 945-946

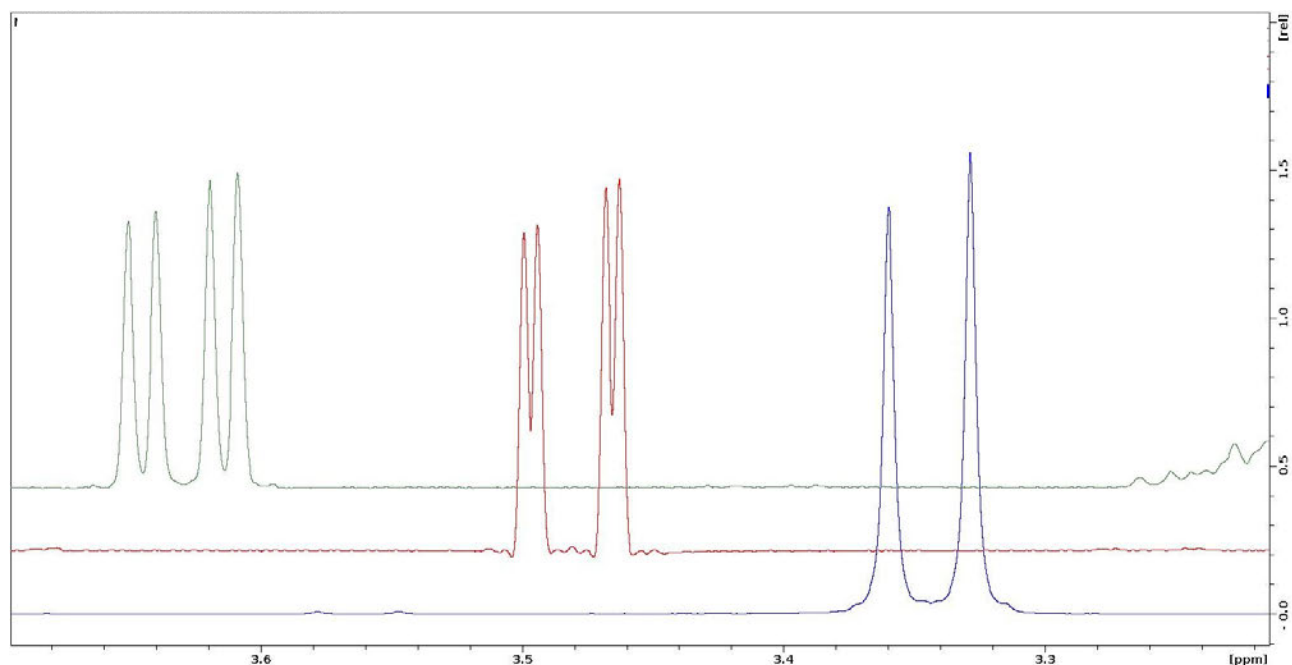


Figure 4 : évolution du signal (doublet) d'un proton d'un substrat racémique en présence de $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (bleu : sans complexe, rouge : $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ 2,3 % mol, vert : $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ 5,3 % mol)

3 Objectifs de la séance

La mise en œuvre des compétences suivantes est attendue :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|---|-------|-------------|----------|--------------------------|
| Synthèse sous atmosphère inerte | | | X | |
| Traitements usuels | | | X | |
| C.C.M | | | X | |
| Chromatographie sur colonne | | | X | |
| Détermination d'un pouvoir rotatoire | | | X | |
| Réalisation d'un spectre I.R. | | | X | |
| Détermination d'un indice de réfraction | | | X | |
| Préparation d'un échantillon pour RMN | | | X | |
| Préparation d'un échantillon RMN avec complexe chiral d'euprium | | X | | |
| Réalisation spectre RMN | X | | | Réalisé par un encadrant |
| Adaptation de l'expérience RMN et du traitement du signal à l'étude | X | | | Réalisé par un encadrant |
| | | | | |
| Compétences en modélisation | | | | |
| Construire une géométrie | | | X | |

| | | | | |
|--|--|--|---|--------------------|
| Lancer une optimisation de mécanique moléculaire | | | X | |
| Lancer un calcul semi-empirique ou DFT | | | X | |
| Calculer et visualiser des OM | | | X | |
| Localiser un état de transition | | | X | Sans catalyseur |
| Obtenir des géométries expérimentales (RX, RMN) dans la littérature | | | X | Avec le catalyseur |
| Adapter les géométries expérimentales à la situation étudiée | | | X | Avec le catalyseur |
| Comparer les résultats obtenus à des résultats expérimentaux de manière critique | | | X | Sans catalyseur |

La mise en œuvre des compétences suivantes est envisageable :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|-----------------|
| Préparation d'un échantillon RMN avec complexe chiral d'euporium | | | X | |
| Réalisation spectre RMN | | | X | |
| Adaptation de l'expérience RMN et du traitement du signal à l'étude | | | X | |
| | | | | |
| Compétences en modélisation | | | | |
| Modélisation et comparaison des états de transition possible | | | X | Avec catalyseur |
| Comparer les résultats obtenus à des résultats expérimentaux de manière critique | | | X | Avec catalyseur |

4 Modes opératoires

4.a. Formation du complexe $\text{LiAl}(\text{BINOL})_2$

Dans un tricol de 50 mL muni d'un réfrigérant à boule et de bouchons à jupe rabattable, introduire 600 mg de (S)-BINOL (commercial, ou issus du TP de L3). Après avoir purgé le montage à l'azote, rajouter 9 mL de THF anhydre, et refroidir à 0°C le mélange. Ajouter goutte à goutte 1 mL d'une solution commerciale de LiAlH_4 dans le THF au mélange. Agiter pendant 30 à 45 min, en laissant revenir à température ambiante.

4.b. Réaction de Mickaël

Ajouter alors, goutte à goutte, le malonate de diéthyle (0,6 mL), puis la cyclopentenone (500 mg).

Porter au reflux pendant 2h.

Ajouter ensuite 20 mL d'eau, et extraire mélange à l'acétate d'éthyle 3 fois. Laver la phase organique obtenue avec une solution de NaCl saturée, puis la sécher à l'aide de sulfate de magnésium anhydre, puis évaporer les solvants.

Après avoir déterminé l'éluant (mélange Cyclohexane / Acétate d'éthyle) à utiliser sur CCM (révélation : KMnO_4 ou acide phosphomolybdique), purifier le brut par colonne de chromatographie.

Remarque : il est délicat de séparer totalement le binol avec le produit de l'addition de Mickaël.

4.c. Caractérisation

Déterminer indice de réfraction, IR, ainsi que le pouvoir rotatoire (dans le chloroforme).

Introduire entre 20 mg et 30 mg (à peser précisément) du produit dans un tube RMN*, et y ajouter 0,6 mL le chloroforme deutéré. Réaliser le spectre RMN ^1H du produit. !

Ajouter entre 8 et 10 % mol de $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ dans le tube*, et effectuer un nouveau spectre RMN ^1H (en augmentant le nombre de scans pour améliorer le rapport signal/bruit, et en effectuant les traitements du signal nécessaire à une bonne séparation des signaux à intégrer)).

** On tarera directement le tube RMN pour obtenir des valeurs précises des masses introduites.*

5. Modélisation

À l'aide d'Avogadro et Gaussian, proposer des modélisations qui justifient l'addition 1,4 plutôt que l'addition 1,2. Montrer l'intérêt d'une catalyse de type « acide de Lewis ».

À l'aide des données issues de la publication en annexe, proposer une géométrie optimisée pour le complexe formé par $\text{LiAl}[(\text{S})\text{-BINOL}]_2$ et la cyclopentenone.

D'après Shibazaki *et al.*,³ la réaction a lieu avec :

- l'énone complexée au niveau de l'aluminium
- l'anion malonate lié au lithium.

Proposer une géométrie pour les états de transition conduisant aux énantiomères R et S. En déduire la probable stéréochimie du centre chiral créé lors de cette transformation.

NMR Spectroscopy Using a Chiral Lanthanide Shift Reagent To Assess the Optical Purity of 1-Phenylethylamine

Tito Viswanathan and Alan Toland

University of Arkansas at Little Rock, Little Rock, AR 72204

To obtain the optical purity of a sample using polarimetry requires the value of the absolute rotation of the pure enantiomer. However, this is a condition that cannot always be met. The separation of a racemic mixture into its constituent enantiomers (i.e., resolution or optical resolution) and the determination of the optical purity of the resolved material has therefore provided a challenge for chemists. The problem is acute because the only differences between enantiomeric pairs can be subtle.

In contrast, diastereomers (i.e., stereoisomers that are not enantiomers) are distinguishable even in achiral surroundings and exhibit different physical properties, for example, melting point, solubility, and IR and NMR spectra. It thus seems logical that most methods of resolution involve the conversion of enantiomers into diastereomers (1).

The resolution of a racemic form involves reaction with a chiral substance (preferably optically pure), called a resolving agent, to produce a mixture of diastereomers. Although the constituents of a racemic mixture have the same solubility in achiral solvents, the diastereomers produced usually do not. They can usually be separated by crystallization from an achiral solvent.

An experiment to exemplify the use of NMR in determining the extent of resolution is being routinely carried out in our organic laboratory. An enantiomeric mixture of 1-phenylethylamine (α -phenylethylamine, α -methylbenzylamine), is reacted with the chiral reagent (*R,R*)-(+)-tartaric acid to give diastereomeric salts that differ greatly in their solubility in methanol. The enantiomeric reactants have the same structure but different configurations, being mirror images; they have identical physical and chemical properties, except for the direction of rotation of plane-polarized light and the

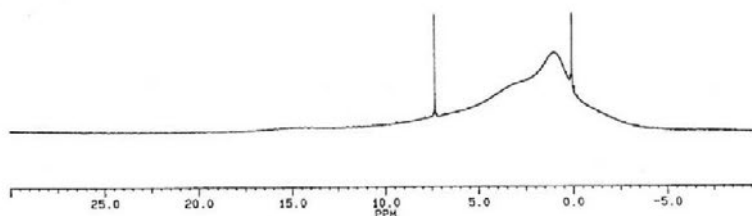
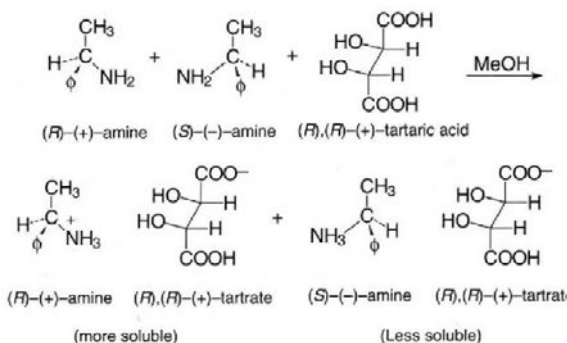


Figure 1. 200 MHz ^1H -NMR spectrum of the chiral LSR- $\text{Yb}(\text{TFC})_3$ in CDCl_3 .

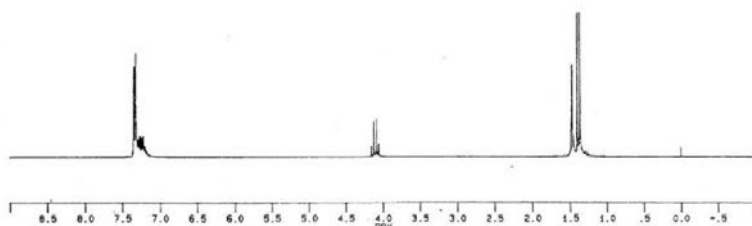


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of (*S*)-(-)-1-phenylamine in CDCl_3 .

interaction with chiral molecules. The diastereomeric products have the same structure but different configurations; they are not mirror images.

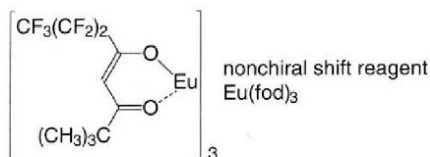
The (*R*)-(+)-amine (*R,R*)-(+)-tartrate is soluble in methanol, whereas its diastereomeric companion (*S*)-(-)-amine (*R,R*)-(+)-tartrate is relatively insoluble in methanol and hence is easily separated. The amine salt is converted to the free base by addition of concentrated NaOH and then extracted with ether. The experimental protocol for accomplishing this may be found in standard laboratory texts (e.g., see ref 2).

NMR Spectroscopy

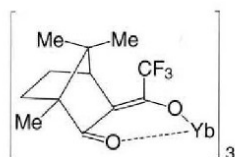
Enantiomeric forms of 1-phenylethylamine cannot be distinguished by ^1H NMR or ^{13}C NMR because the groups attached to the stereocenter are in an enantiotopic environment. However, the chemical shifts of the proton and carbons attached to the stereocenter can be differentially altered so that they become distinguishable in the ^1H and ^{13}C NMR spectra. This is accomplished by using one of several chiral lanthanide shift reagents (LSR's) (3). An extensive review of chiral LSR's in organic chemistry has been published (4).

LSR's are paramagnetic complexes of certain lanthanides, such as europium and ytterbium, with ligands designed to make them soluble in organic solvents. They are also chemically inert and in some cases improve the solubility of compounds in nonaqueous solvents. When added to NMR samples, they coordinate weakly to polar functional groups, such as amines, esters, ketones, and alcohols, and create a strong local magnetic field that produces large chemical shift changes.

Apart from their basic use in attempting to simplify unresolved spectra, shift reagents may be used to determine enantiomeric purity. Shift reagents with chiral ligands are available in optically active form. If these bind a substrate possessing a stereocenter, two diastereomeric complexes can be formed from its enantiomers, which in principle will exhibit different chemical shifts. Examples of a chiral LSR and a nonchiral LSR (both of which are commercially available) are shown below.



Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octaedionato)europium(III)



Tris[3-(trifluoromethyl)hydroxymethylene]-(+)-camphorato]ytterbium(III)

The addition of the chiral shift reagent Yb(tfc)₃ to racemic 1-phenylethylamine results in the formation of two diastereomeric forms of an acid-base complex, thereby creating a diastereotopic environment for the groups attached to the stereocenter. This leads to distinct resonance peaks (¹H or ¹³C) of the two enantiomeric forms of 1-phenylethylamine. Yb(tfc)₃ resonances themselves occur at high fields and move to still higher fields upon addition of a coordinating substrate (amine).

Following the resolution of the racemic amine, NMR in the presence of the chiral LSR is studied and compared with the spectrum of the racemic sample with the chiral agent as well as the spectrum of a commercially available optically pure (*S*)-(-)-amine sample with the chiral agent.

Results and Discussion

Figure 1 shows the 200-MHz ¹H NMR spectrum of Yb(tfc)₃ in CDCl₃. The various overlapping resonance peaks appear over a broad range denying spectral clarity. The proton spectra of (*S*)-(-)-phenylethylamine (or the *R* isomer or the optically impure +/- mixture for that matter) exhibit sharp peaks shown in Figure 2. Chemical shifts of hydrogens attached to nitrogen appear at 1.5 ppm in this compound. Upon coordination with a LSR this peak experiences the greatest shift, down to 25 ppm. Figure 3 shows the results obtained when Yb(tfc)₃ is added (0.25 mol to 1 mol of substrate). The spectral region between 7.5 and 17.0 ppm shows two set of peaks as compared to those in

Figure 2. (Amine protons that appear far downfield are not shown for reasons of clarity.)

Upon coordination with the chiral LSR the protons of the (*S*)-(+)- and (*R*)-(-) isomers of the amine experience a diastereomeric environment (unlike their previous enantiomeric environment). This causes differential downfield shifts and results in the spectrum shown in Figure 3.

In order to determine which peaks are due to the *S* isomer and which are due to the *R* isomer, a spectra is run of pure *S* enantiomer with the chiral LSR. This helps assign the peaks due to each of the isomers. The results are displayed in Figure 3, where the peaks due to the *S* and the *R* isomers are individually assigned.

The optical purity of a particular sample (such as the optically resolved sample prepared by a student) may be determined by acquiring the NMR with the chiral LSR (same molar ratio as earlier) and determining the relative peak intensities of the α-C-H protons that are well-separated (see Fig. 3). This ratio indicates the molar ratios of the two isomers. Complete resolution will yield NMR peaks due to only one isomer. (A background lecture on stereoisomerism and NMR is required to refresh students memories.)

Some quizzes after the prelab (or postlab) have included questions, such as the following.

- What would be the result of the experiment if (*S*),(*S*)-(-)-tartaric acid were used in place of (*R*),(*R*)-(+)-tartaric acid?
- How would you expect the IR spectrum of either enantiomer of 1-phenylethylamine to compare with that of a mixture?
- What is the basis for the use of a chiral shift reagent to determine the enantiomeric composition of an optically impure 1-phenylethylamine sample?
- Can you think of a possible use for (*S*)-(-)-phenylethylamine?

Literature Cited

1. Jacobus, J.; Raban, M. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 351.
2. Ault, A. *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, 5th ed.; Allyn and Bacon: Newton, MA, 1987; p 339.
3. McCreary, M. D.; Lewis, D. W.; Wernick, D. L.; Whitesides, G. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, *96*(4), 1038.
4. Sullivan, G. R. *Top. Stereochem.* **1976**, *10*, 287.

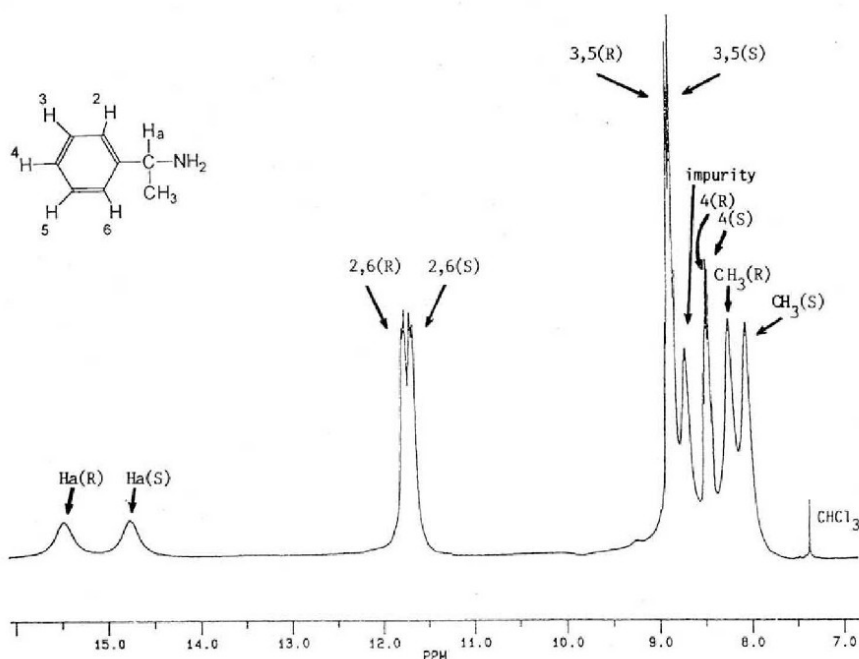


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of (+)-1-phenylethylamine + Yb(TFC)₃ (1 M: 0.25 M) in CDCl₃.

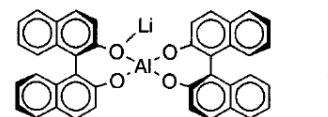
- [6] M. A. Alvarez, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3786.
- [7] The spectroscopic data for **1** indicates that it is isostructural to its molybdenum analogue, the crystal structure of which shows terminal carbonyl ligands. K. A. Azam, A. J. Deeming, M. S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1793.
- [8] K. M. Nicholas, *Organometallics* **1982**, *1*, 1713.
- [9] M. A. Alvarez, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1232; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1156.
- [10] a) Crystal structure determination of **5**-acetone: crystals from acetone/toluene, monoclinic, space group $P2_1$; $a = 16.387(8)$, $b = 11.489(9)$, $c = 10.806(5)$ Å, $\beta = 91.34(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.84$ g cm $^{-3}$. 3734 independent reflections, of which 1262 with $I_o > 3\sigma I$, were used for calculations, $R = 0.057$, $R_w = 0.067$; b) crystal structure determination of **6**: crystals from CH $_2$ Cl $_2$ /Et $_2$ O, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 18.164(6)$, $b = 11.355(6)$, $c = 17.859(2)$ Å, $\beta = 97.51(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.91$ g cm $^{-3}$. 6299 independent reflections, of which 3139 with $I_o > 3\sigma I$, were used for calculations, $R = 0.051$, $R_w = 0.058$. Further details of the crystal structure investigations may be obtained from the Director of the Cambridge Crystallographic Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (UK), on quoting the full journal citation.
- [11] a) R. H. Fong, C.-H. Lin, H. Idmoumaz, W. H. Hersh, *Organometallics* **1993**, *12*, 503; b) K. A. Johnson, W. L. Gladfelter, *ibid.* **1990**, *9*, 2101; c) A. A. Aitchison, L. Farrugia, *ibid.* **1987**, *6*, 819.
- [12] D. Barrat, S. J. Davies, G. P. Elliot, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 231.
- [13] a) R. L. Miller, R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5570 and references therein; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117.

A New Multifunctional Heterobimetallic Asymmetric Catalyst for Michael Additions and Tandem Michael–Aldol Reactions**

Takayoshi Arai, Hiroaki Sasai, Kei-ichi Aoe, Kimio Okamura, Tadamasu Date, and Masakatsu Shibasaki*

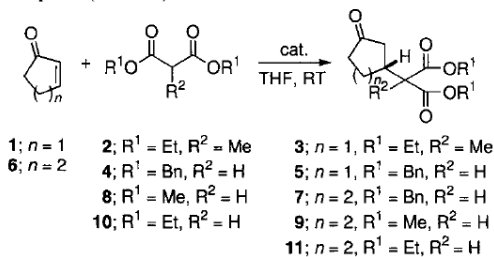
Although numerous asymmetric catalysts (chemzymes) have been developed utilizing nearly all the elements in the periodic table, the abilities of chemzymes have, in general, proven inferior to those of enzymes, probably because chemzymes have only one function with which to control asymmetric reactions. It is possible that multifunctional heterobimetallic asymmetric catalysts could compensate for the shortcomings of chemzymes by providing positive cooperation between different metals. Recently, for catalytic asymmetric carbon–carbon bond-forming reactions we introduced a new class of heterobimetallic complexes that consist of a rare earth metal center, an alkali metal center (Li, Na, K), and 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL).^[1, 2] For example, the LaLi–BINOL complex is quite effective in catalyzing asymmetric nitroaldol reactions, and LaNa–BINOL is a very efficient catalyst for asymmetric Michael reactions. Mechanistic studies on LaNa–BINOL-catalyzed Michael reactions have revealed that though this complex acts as a base catalyst (ONa), it simultaneously shows Lewis acid character (La), which makes highly enantioselective reac-

tions possible even at room temperature.^[2] This result suggested that extension of the "heterobimetallic concept" to metal centers other than rare earths could lead to heterobimetallic asymmetric catalysts with novel properties. In this paper we report the new heterobimetallic asymmetric catalyst **I** consisting of aluminum, lithium, and BINOL, which makes possible for the first time catalytic asymmetric tandem Michael–aldol reactions.



We began with the development of an amphoteric asymmetric catalyst made with aluminum and an alkali metal.^[3] Initially, in an attempt to prepare the AlLi–BINOL complex **I**, diisobutylaluminum hydride (1.0 M solution in THF) was treated with two equivalents of (*R*)-BINOL in THF at 0 °C for half an hour, and the resulting solution was further treated with one equivalent of BuLi (1.73 M solution in hexane) at 0 °C for half an hour. We were pleased that this new asymmetric catalyst (10 mol%^[4]) was also effective in the Michael reaction of cyclohexenone (**6**) with dibenzyl malonate (**4**), giving **7** in 98% *ee*^[5] and 46% yield at room temperature. In addition, we observed that the same catalyst **I** was prepared more efficiently from LiAlH $_4$ and two equivalents of (*R*)-BINOL (THF, 0 °C, 1 h). This catalyst (10 mol%^[4]) provided high yields of **7** in 99% *ee*, as well as excellent yields of the various Michael adducts **3**, **5**, **9**, and **11** in enantiomeric excesses ranging from 91% to 98% (Table 1).^[2]

Table 1. Catalytic asymmetric Michael additions promoted by Al–M–(*R*)-BINOL complexes (10 mol%).



| No. | Enone | Donor | Product | M | t [h] | Yield [%] | <i>ee</i> [%] |
|-----|----------|-----------|-----------|----|---------|-----------|---------------|
| 1 | 1 | 2 | 3 | Li | 72 | 84 | 91 |
| 2 | 1 | 4 | 5 | Li | 60 | 93 | 91 |
| 3 | 6 | 4 | 7 | Li | 72 | 88 | 99 |
| 4 | 6 | 4 | 7 | Na | 72 | 50 | 98 |
| 5 | 6 | 4 | 7 | K | 72 | 43 | 87 |
| 6 | 6 | 4 | 7 | Ba | 6 | 100 | 84 |
| 7 | 6 | 8 | 9 | Li | 72 | 90 | 93 |
| 8 | 6 | 10 | 11 | Li | 72 | 87 | 95 |

These are the highest enantiomeric excesses of all known catalytic asymmetric Michael reactions.^[2, 6] Although LaLi–BINOL and LaNa–BINOL complement each other in their ability to catalyze asymmetric nitroaldol and Michael reactions,^[1, 2] Al–M–(*R*)-BINOL complexes (M = Li, Na, K, and Ba)^[7] are commonly useful for the catalytic asymmetric Michael reaction (entries 3–6).

With these excellent results in hand, we set out to determine the structure of **I** unequivocally. Although an X-ray quality crystal^[8] of **I** was obtained, it was prone to decomposition during X-ray diffraction studies. However, the complex **II** generated from **I** and cyclohexenone (**6**) in THF provided a crystal that was stable to X-ray crystal analysis.^[9] The structure is shown in

[*] Prof. Dr. M. Shibasaki, Dr. H. Sasai, T. Arai
Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Fax: Int. code + (3)5684-5206

K. Aoe, K. Okamura, T. Date
Analytical Chemistry Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd., Osaka
(Japan)

[**] This study was financially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas from the Japanese Ministry of Education, Science, and Culture.

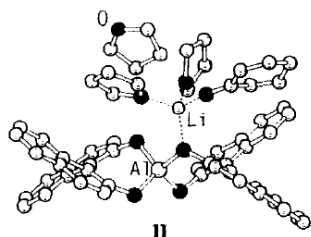


Fig. 1. Crystal structure of $C_{40}H_{24}O_2AlLi/C_6H_8O/(C_4H_8O)_3$ (**II**).

assumed to be **I** or a corresponding dimeric structure.

The small electronegativity value of lithium (1.0) relative to that of aluminum (1.5) suggests that a lithium enolate should be generated from a malonate derivative. However, the role of aluminum in this reaction is not well understood. To study the interaction between the enone and the aluminum atom, an ^{27}Al NMR study was performed.^[12] One broad signal was observed for the $AlLi-(R)$ -BINOL complex **I** at $\delta = 75$ (S_0). Upon addition of three equivalents of cyclohexenone (**6**) to the complex, two additional signals were obtained at $\delta = 40$ (S_1) and 23 (S_2). The S_2 signal became more intense and was a major peak under conditions of the Michael reaction. This is strong evidence for an octahedral arrangement of six magnetically equivalent ligands around the aluminum cation in THF solution, since all other shifts are upfield relative to S_0 .^[13] These NMR studies clearly indicate that the carbonyl groups of the enones are coordinated to the aluminum. Consequently, this $AlLi-(R)$ -BINOL complex **I** probably also acts as a heterobimetallic multifunctional asymmetric catalyst,^[2] making possible efficient Michael reactions even at room temperature.

This aspect of the mechanism suggested that the reaction of a lithium enolate derived from a malonate derivative with an enone would lead to an aluminum enolate intermediate. Further studies were carried out to obtain direct evidence for an aluminum enolate in an effort to learn how to enhance the aluminum enolate's influence on the chemical fate of the Michael adducts. On the basis of the electronegativity of aluminum, the protonation of the aluminum enolate should be slower than that of the corresponding lithium, sodium, or lanthanoid enolates. Could such an Al-enolate then be trapped by an electrophile such as an aldehyde? As was anticipated, the reaction of cyclopentenone (**1**), diethyl methylmalonate (**2**), and 3-phenylpropanal (**12**) in the presence of 10 mol% of the $AlLi-(R)$ -BINOL complex gave the three-component coupling product **13** as a single isomer in 91% *ee* (64% yield; Table 2). Quite interestingly, the use of $LaLi-BINOL$, $LaNa-BINOL$, or a lithium-free $La-BINOL$ complex^[6] gave very unsatisfactory results in

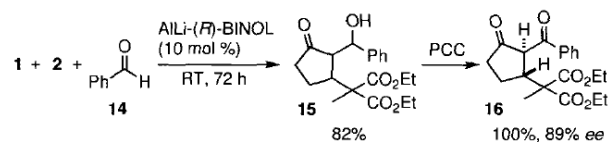
Table 2. Tandem Michael-aldol reactions.

| Catalyst | 3 | | 13 | |
|---------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| | Yield [%] | <i>ee</i> [%] | Yield [%] | <i>ee</i> [%] |
| $AlLi-(R)$ -BINOL | 7 | 90 | 64 | 91 |
| $LaLi-(R)$ -BINOL | 46 | 3 | 30 | – [a] |
| $LaNa-(R)$ -BINOL | 73 | 86 | trace | – |
| $La-(R)$ -BINOL [b] | 57 | 83 | trace | – |

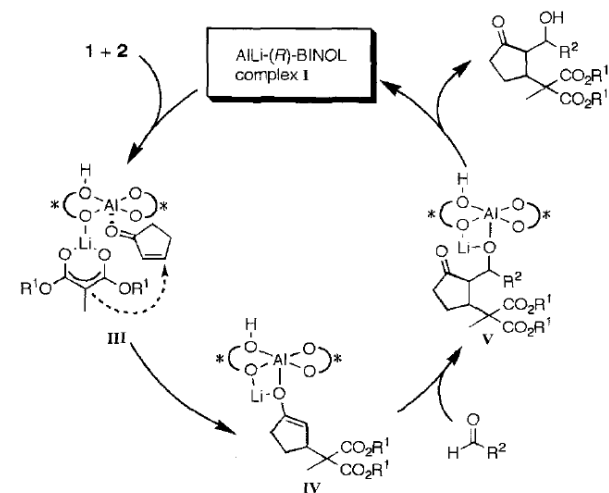
[a] Nonseparable mixture. [b] See Ref. [6].

Figure 1.^[10] The complex has tetrahedral geometry around the aluminum center with average Al–O distances of 1.75 Å. The long Li–O(1) distance of 1.96 Å is indicative of the ionic character of the interaction between Li^+ and $[Al(binol)_2]^-$.^[11] The structure of the $AlLi-BINOL$ complex is thus

the three-component coupling reaction. This is probably because the lanthanum enolate is more reactive toward the acidic proton.^[14] Moreover, the use of benzaldehyde (**14**) instead of **12** gave the three-component coupling product **15** in 82% yield. Although **15** was a mixture of diastereomers, its oxidation gave the corresponding diketone derivative **16** as a single isomer in 89% *ee*. This is the first example of a catalytic asymmetric tandem Michael-aldol reaction.



We therefore describe the reaction pathway in these three-component coupling reactions as follows (Scheme 1). The reaction of diethyl methylmalonate (**2**) with the $AlLi-(R)$ -BINOL complex gives the corresponding lithium enolate (**III**). Enolate **III** then reacts with cyclopentenone (**1**), which is pre-coordinated to the aluminum, to give the aluminum enolate **IV** enantioselectively. Further reaction of enolate **IV** with aldehyde would lead to an alkoxide (**V**). Although it is unclear whether the



Scheme 1. Possible mechanism for the catalytic asymmetric tandem Michael-aldol reaction promoted by the $AlLi-(R)$ -BINOL complex (**I**).

aluminum or lithium alkoxide is generated, the resulting alkoxide then abstracts a hydrogen atom from an acidic OH group to give the three-component coupling product and regenerate the $AlLi-(R)$ -BINOL complex, thereby completing the catalytic cycle.

In conclusion, we have succeeded in developing highly efficient $Al-M-(R)$ -BINOL ($M = Li, Na, K, \text{ or } Ba$) catalysts for asymmetric Michael reactions. Mechanistic studies on $AlLi-(R)$ -BINOL complex revealed that this complex also acts as a multifunctional heterobimetallic asymmetric catalyst. Furthermore, three-component coupling reactions were achieved by trapping the aluminum enolate intermediate with an aldehyde for the first time. These results will provide a very useful method for the catalytic asymmetric synthesis of complex molecules.

Experimental Procedure

I: To a solution of LiAlH_4 (94.9 mg, 2.5 mmol) in THF (5.0 mL) was added a solution of (*R*)-BINOL (20 mL, 5.0 mmol, 0.25 M in THF) at 0°C. After 30 min stirring at 0°C, this solution of **I** (0.1 M in THF) was directly used for Michael reactions.

7: To a stirred solution of the catalyst **I** (0.05 mmol) in THF (0.5 mL) was successively added cyclohexenone (**6**) (48 μL , 0.5 mmol) and dibenzyl malonate (**4**) (125 μL , 0.5 mmol) at 0°C. After 72 h stirring at room temperature, the reaction mixture was treated with 1 N HCl (2.0 mL) and extracted with EtOAc (3 \times 10 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO_2 , 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **7** (172.0 mg, 88% yield) in 99% ee. The spectral and analytical data of **7** were in agreement with those of Ref. [2].

13: To a solution of cyclopentenone (**1**) (84 μL , 1.0 mmol), methyl diethylmalonate (**2**) (138 μL , 1.0 mmol) and 3-phenylpropanal (**12**) (158 μL , 1.2 mmol) in THF (1.0 mL) was added a solution of the AlLi -(*R*)-BINOL complex **I** (1.0 mL, 0.1 M in THF, 0.1 mmol) at 0°C. After 36 h stirring at room temperature, the reaction was quenched with 1 N HCl at 0°C and worked up as described for **7**. The oily residue was purified by flash chromatography (SiO_2 , acetone:hexane 1:9) to give **13** (250 mg, 0.64 mmol, 64% yield). The optical purity of **13** was determined by HPLC analysis on a chiral phase (DAICEL CHIRALPAK AD, *i*-PrOH:hexane 1:9). $[\alpha]_D^{25} = +18.3$ ($c = 0.66$ in chloroform) (91% ee); $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ –7.13 (m, 5 H), 4.13 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 4.11 (q, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 4.06 (q, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 3.75 (dt, $J = 3.8, 9.6$ Hz, 1 H), 2.97 (dt, $J = 6.3, 8.0$ Hz, 1 H), 2.89–2.76 (m, 1 H), 2.70–2.57 (m, 2 H), 2.35 (dd, $J = 3.8, 6.3$ Hz, 1 H), 2.24 (t, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 2.19–2.01 (m, 2 H), 1.87–1.68 (m, 2 H), 1.40 (s, 3 H), 1.22 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 218.9, 171.8, 171.6, 141.8, 128.4, 125.9, 72.0, 61.6, 56.9, 55.9, 43.3, 38.5, 36.1, 32.5, 22.9, 18.6, 14.0, 13.9$; IR (neat): $\tilde{\nu} = 3518, 3085, 1728, 1253$ cm^{-1} ; MS: m/z (%) 391 [M^+], 373 [$M^+ - \text{H}_2\text{O}$], 175 (100); anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$: C, 67.67; H, 7.74; found: C, 67.41; H, 7.70.

16: To a solution of cyclopentenone (**1**) (84 μL , 1.0 mmol), methyl diethylmalonate (**2**) (138 μL , 1.0 mmol) and benzaldehyde (**14**) (122 μL , 1.2 mmol) in THF (1.0 mL) was added a solution of the AlLi -(*R*)-BINOL complex (1.0 mL, 0.1 M in THF, 0.1 mmol) at 0°C. After 72 h stirring at room temperature, the reaction was quenched with 1 N HCl at 0°C and worked up as described for **7**. The crude product was purified by flash chromatography (SiO_2 , acetone:hexane 1:9) to give the diastereomixture of **15** (297 mg, 82%). To a solution of **15** (100 mg, 0.277 mmol) was added molecular sieves (4Å, 200 mg) and pyridinium chlorochromate (PCC, 65 mg, 0.3 mmol) at 0°C. After 1 h of stirring at room temperature, the reaction mixture was diluted with Et_2O (20 mL). The insoluble materials were filtered off through a Celite pad. The filtrate was evaporated to dryness in vacuo. The residue was purified by silica gel chromatography (SiO_2 , acetone:hexane 1:9) to give **16** (100 mg, 100% yield). The optical purity of **16** was determined by HPLC analysis on a chiral phase (DAICEL CHIRALCEL OJ, *i*-PrOH:hexane 1:4). $[\alpha]_D^{25} = -22.0$ ($c = 1.02$ in chloroform) (89% ee); $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ –8.05 (m, 2 H), 7.62–7.55 (m, 1 H), 7.52–7.45 (m, 2 H), 4.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 4.13 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 4.03 (dq, $J = 7.3, 10.9$ Hz, 1 H), 3.87 (dq, $J = 7.3, 10.9$ Hz, 1 H), 3.68–3.55 (m, 1 H), 2.48–2.26 (m, 3 H), 2.03–1.03 (m, 1 H), 1.49 (s, 3 H), 1.21 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.04 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 211.0, 195.1, 171.1, 136.5, 133.3, 129.4, 128.5, 61.4, 59.4, 55.6, 44.4, 38.9, 22.7, 19.7, 13.9, 13.6$; IR (neat): $\tilde{\nu} = 3463, 1728, 1677, 1260$ cm^{-1} ; MS: m/z (%) 361 [$M^+ + 1$], 360 [M^+], 105 (100); anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$: C, 66.65; H, 6.71; found: C, 66.38; H, 6.76.

Received: August 18, 1995 [Z 83241E]
German version: *Angew. Chem.* 1996, 108, 103–105

Keywords: aldol reactions · aluminum compounds · cascade reactions · catalysis · Michael additions

- [1] a) H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4418; b) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 851; c) H. Sasai, N. Itoh, T. Suzuki, M. Shibasaki, *ibid.* 1993, 34, 855; d) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, S. Arai, M. Shibasaki, *ibid.* 1993, 34, 2657; e) H. Sasai, W.-S. Kim, T. Suzuki, M. Shibasaki, M. Mitsuda, J. Hasegawa, T. Ohashi, *ibid.* 1994, 35, 6123; f) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 10372; g) H. Sasai, T. Tokunaga, S. Watanabe, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7388; h) H. Sasai, S. Arai, Y. Tahara, M. Shibasaki, *ibid.* 1995, 60, 6656.
- [2] H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6194, and references therein.
- [3] For the previously known asymmetric Al -BINOL reagents and the related compounds, see: a) R. Noyori, *Tetrahedron* 1994, 50, 4259, and references therein; b) K. Maruoka, H. Yamamoto in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, p. 413, and references therein.
- [4] Calculated on the assumption of quantitative formation of the catalyst.
- [5] For information on the absolute configurations and enantiomeric excesses of all Michael adducts, see Refs. [2, 6].

- [6] H. Sasai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1571, and references therein.
- [7] Prepared from diisobutylaluminum hydride, two equivalents of (*R*)-BINOL, and one equivalent of $\text{NaO}t\text{Bu}$, $\text{KN}(\text{TMS})_2$, and/or $\text{Ba}(\text{O}t\text{Bu})_2$.
- [8] The crystalline **I** (10 mol%) efficiently promoted the Michael reaction of **6** with **4** to give **7** (81% ee, 75% yield).
- [9] The crystalline **II** (10 mol%) efficiently promoted Michael reaction of **6** with **4** to give **7** (89% ee, 67% yield).
- [10] Crystal structure data for **II** ($\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{AlLi}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}/(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_3$): $T = 223$ K; space group $P1$, $a = 9.510(1)$, $b = 11.063(1)$, $c = 13.052(3)$ Å; $\alpha = 96.42(1)$, $\beta = 95.71(1)$, $\gamma = 64.97(1)^\circ$, $Z = 1$. The structure was solved by direct methods and refined to $R(F) = 0.0520$, $R_w(F) = 0.0490$; further details of the crystal structure investigation are available on request from the Director of the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (UK) on quoting the full journal citation.
- [11] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1129.
- [12] The chemical shift of the α -proton of **I** in the ^1H and ^{13}C NMR spectra does not change on mixing **I** and the AlLi -BINOL complex.
- [13] a) D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, P. R. Rubini, *J. Mag. Res.* 1973, 9, 329; b) J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy, P. R. Rubini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 154; c) *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3373.
- [14] The mixture *rac*-**3** does not react with **12** in the presence of 10 mol% of the AlLi -(*R*)-BINOL complex.

Enzymatic Synthesis of Peptides and *Ras* Lipopeptides Employing Choline Ester as a Solubilizing, Protecting, and Activating Group**

Michael Schelhaas, Simone Glomsda, Marion Hänslér, Hans-Dieter Jakubke,* and Herbert Waldmann*

For the synthesis of peptides and sensitive complex peptide conjugates, enzymatic transformations offer advantageous alternatives to classical chemical methods.^{11, 21} Thus, for instance, biocatalyzed deblocking reactions¹¹ have proven their efficiency in the construction of glyco-¹³ and lipopeptides,¹⁴ and protease-mediated peptide synthesis in ice¹⁵ can be used to couple amino acids and peptides without racemization.

However, enzymatic reactions often are hampered or even prevented by the low solubility of the protected peptides in aqueous reaction media, resulting in limited accessibility of the substrates to the biocatalysts. This difficulty can be overcome by employing solubilizing blocking groups.¹⁶ Their removal, however, often requires reaction conditions that cannot be tolerated in the construction of sensitive peptide conjugates. We now report that choline esters are advantageous solubility-enhancing protecting groups for the synthesis of peptides and lipopeptides under extremely mild conditions.

Peptide choline esters (peptide-Cho) **1** (Scheme 1) can be constructed by treating the corresponding 2-bromoethyl esters with trimethylamine.¹⁷ Alternatively, they are accessible by condensation of amino acid choline ester hydrobromides with C-terminally deblocked peptides (vide infra; Scheme 2).

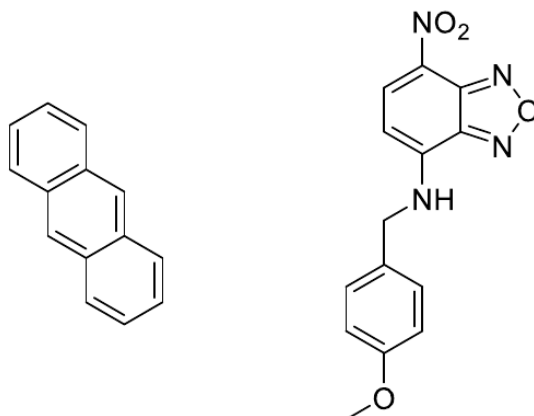
*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dipl.-Chem. M. Schelhaas, Dipl.-Chem. S. Glomsda Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe (Germany)
Fax: Int. code + (721) 608-4825

Prof. Dr. H.-D. Jakubke, Dr. M. Hänslér Institut für Biochemie der Universität Talstrasse 33, D-04103 Leipzig (Germany)
Fax: Int. code + (341) 295-939

**] This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Bundesministerium für Forschung und Technologie, and the Fonds der Chemischen Industrie. We are grateful to Degussa AG for the donation of chemicals. We thank Mrs. R. Schauf and Mrs. H. Späth for assistance with the experiments.

MANIPULATION IV

Synthèse et étude spectroscopique de deux molécules lumineuses



Inspiré de « E. Martinand-Lurin et R. Grüber, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique, De Boeck, 2012 »

1. INTRODUCTION

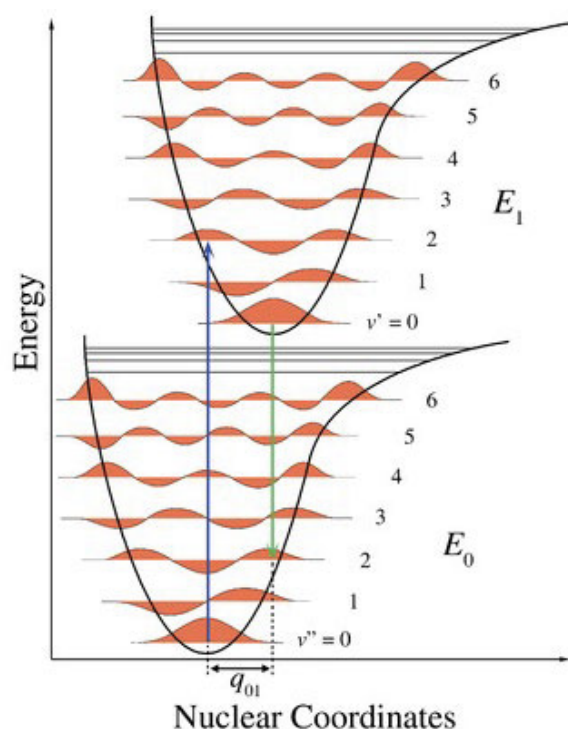
1.1. Contexte

Les **sondes moléculaires fluorescentes** sont des outils de plus en plus employés en **imagerie biomédicale**, aussi bien en recherche fondamentale que pour le diagnostic biomédical. L'avènement récent de différentes techniques de **microscopie par fluorescence** (classique, confocale, ou induite à deux photons) a nécessité le développement d'un grand nombre de sondes possédant des caractéristiques différentes, avec des longueurs d'onde d'excitation (qui doit correspondre à la longueur d'onde de la source lumineuse incidente) et d'émission couvrant l'ensemble du domaine de lumière visible et proche infra-rouge.

Une nécessité commune à l'ensemble des sondes fluorescentes commerciales, quelles que soient les applications visées, est de présenter **un facteur de brillance** élevé. Ce facteur peut être défini comme le produit (à une longueur d'onde d'excitation donnée) du **coefficient d'extinction molaire** de la molécule ϵ (en mol.L⁻¹.cm⁻¹) par le rendement quantique de fluorescence du composé Φ . Ce dernier est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par l'échantillon, c'est-à-dire la proportion de photons convertis en fluorescence par la substance. Par définition la valeur de ce terme peut être comprise entre 0 (aucun photon n'est émis par la molécule après excitation) et 1 (l'intégralité des photons absorbés est convertie en luminescence). Cette valeur peut être obtenue par le biais de différentes méthodes, relatives ou absolues, explicitées plus bas. Le coefficient d'extinction molaire, quant à lui, peut être obtenu en effectuant la mesure d'une densité optique (absorbance) d'une solution de concentration connue dans une cuve de dimension connue.

1.2. Le phénomène de luminescence : quelques rappels

a. Principe de Frank-Condon



Lorsqu'une molécule « chromophore » est soumise à une irradiation lumineuse il existe une probabilité non nulle qu'elle absorbe cette onde lumineuse. Ce phénomène est possible si la longueur d'onde d'irradiation est égale à une longueur d'onde de résonance de la molécule, c'est-à-dire à une fréquence correspondant à la différence d'énergie existant entre son état électronique fondamental et un de ses états excités. L'effet de cette absorption va être de peupler un état électronique d'énergie plus élevée de la molécule. Cet état étant énergétiquement moins stable, il possédera un caractère liant plus faible ce qui va conduire à une certaine distorsion de la molécule, se traduisant généralement par une augmentation des distances internucléaires au sein de la molécule, et donc un décalage de la surface de potentiel correspondante.

Toutefois, l'approximation de Born-Oppenheimer implique que le déplacement des électrons associé au passage de la molécule de son état fondamental à son état excité intervient sur des échelles de temps infiniment plus courtes (10^{-15} s) que celles des noyaux nécessaires à la réorganisation de la molécule. La transition se fera donc pour des coordonnées nucléaires fixes (pas de mouvement des noyaux au cours de la transition électronique), ce qui correspond à une transition verticale (flèche bleue) sur le schéma ci-dessus. La transition vibronique n'interviendra donc pas entre un état électronique fondamental (E_0) et un état excité (E_1) dans leur niveaux vibrationnel fondamentaux, mais entre un état électronique fondamental de niveau vibrationnel $v'' = 0$ et un état excité à un niveau vibrationnel lui aussi excité : c'est **le principe de Frank-Condon**, et la transition associée est appelée « **transition verticale** ».

Le même principe existe également en ce qui concerne la désexcitation radiative de l'état excité qui intervient également par transition verticale vers un niveau vibronique excité de l'état fondamental (flèche verte sur le schéma).

b. Règle de Kasha

Pour une multiplicité de spin donnée, par exemple singulet, la luminescence interviendra toujours à partir de **l'état électronique excité de plus basse énergie** (état S_1). Pour des molécules dans lesquelles un état excité de niveau électronique supérieur (S_2) peut être peuplé par excitation lumineuse, la première étape du processus de désexcitation va consister en un phénomène de désexcitation non-radiative vers le niveau électronique S_1 à son niveau vibrationnel $v = 0$, aussi appelé processus de conversion interne (IC : Internal Conversion). De même, dans le cas d'une transition verticale vers un niveau S_1 de niveau vibrationnel $v > 0$, on aura, avant émission, un phénomène dit de « relaxation » vers l'état vibronique de plus basse énergie avant que l'émission puisse intervenir.

c. Croisement Inter-système

Les règles de sélection associées aux transitions électroniques **interdisent d'observer un changement de la multiplicité de spin** (transition entre un état singulet et un état triplet, par exemple) entre l'état fondamental et l'état excité. Toutefois ce changement peut être observé au cours d'une transition si **un couplage spin-orbite** suffisant existe au sein de la molécule (ce qui peut être le cas en particulier si cette dernière incorpore au moins un atome de masse nucléaire supérieure au chlore). Une molécule possédant un état fondamental singulet noté S_0 pourra alors accéder (en général au cours du processus de désexcitation) à un **état excité triplet** noté T_1 , par ce qu'on appelle un processus de **croisement inter-système (ISC : Inter-System Crossing)**. Un état triplet aura une énergie systématiquement plus faible que l'état singulet correspondant.

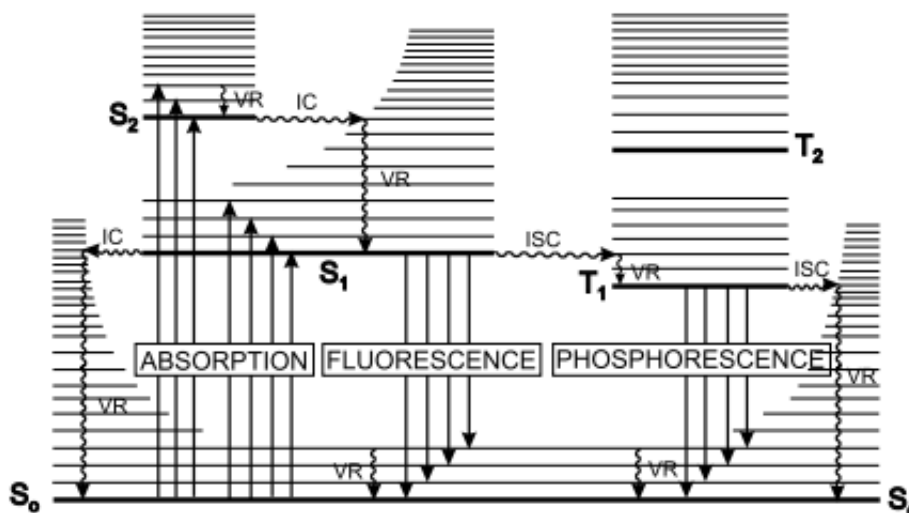
d. Luminescence

La molécule ayant atteint son état excité de plus basse énergie (singulet ou triplet), elle peut terminer son processus de désactivation en **libérant l'excédent énergétique** la séparant de son état fondamental : **soit de manière non radiative**, par le biais de vibrations de ses liaisons ou par un transfert d'énergie à son environnement direct (solvant, autre molécule possédant des états excités moins énergétiques) soit par un processus radiatif, consistant en l'émission d'un photon. Si ce processus a pour origine un état excité de même multiplicité de spin que l'état fondamental (généralement **singulet**), ce processus est rapide, et on parle de **fluorescence**, s'il a lieu à partir d'un état de multiplicité différente (généralement **triplet**), le processus, interdit par les règles de sélection, nécessitera un temps plus long, et on parlera de **phosphorescence**. La règle de Kasha évoquée plus haut implique que pour une molécule, quel que soit le nombre de bandes d'absorption observées, on ne peut observer **qu'une seule bande de fluorescence** (qui

peut toutefois présenter une progression vibronique, c'est-à-dire une structure avec plusieurs maxima) **ou de phosphorescence**. Par contre, il est possible pour une même molécule d'observer à la fois une bande de fluorescence ET une bande de phosphorescence.

e. Le diagramme de Perrin-Jablonski

Tous les principes présentés dans cette introduction peuvent être résumés dans un **diagramme dit de « Perrin-Jablonski »** d'après le nom des chercheurs ayant identifié les bases de ces phénomènes. Ce diagramme est représenté ci-dessous.



Legend

IC : Internal Conversion, S_i S_j non radiative transition
 ISC : InterSystem Crossing, S_i T_j non radiative transition
 VR : Vibrational Relaxation

f. Facteurs structuraux et environnementaux ayant une influence sur les processus de luminescence

Pour certains composés luminescents présentant une forte délocalisation de la densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité de plus basse énergie (transition à fort caractère de transfert de charge), la longueur d'onde d'émission peut être très différente de la longueur d'onde d'absorption, en raison de différents phénomènes liés entre autre à une réorganisation de la molécule (modification des distances internucléaires) mais aussi à un réarrangement du milieu diélectrique (solvant) environnant la molécule.

Ce paramètre de différence énergétique (en cm^{-1}) entre les longueurs d'ondes maximales d'absorption et d'émission est connu sous le terme de déplacement de Stokes, et donne des informations précieuses sur l'ampleur du transfert de charge (c'est-à-dire le changement de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité) au sein de la molécule. Plus cette différence est importante, plus le Stokes shift est élevé. Pour des molécules fortement conjuguées et fonctionnalisées par des groupements donneurs et/ou accepteurs d'électrons, une bonne approximation de ce transfert de charge peut être obtenue en considérant les formes mésomères limites (neutre et

zwitterionique) du chromophore. Dans ce type de molécule, des états vibroniques très élevés vont être obtenus suite aux transitions de Franck-Condon (en absorption et en émission), parfois proche des énergies de dissociation

Bien entendu, la nature du solvant, en particulier sa polarité, va fortement influencer sur les caractéristiques de ce transfert de charge. Pour quantifier ce phénomène, Reichardt a proposé une échelle de polarité semi-empirique, l' $E_T(30)$, permettant de classer les différents solvants en fonction de l'influence qu'ils peuvent exercer sur le processus de transfert de charge. A chaque solvant est associée une valeur d' $E_T(30)$, valeur croissante du solvant le moins polaire au plus polaire. En voici quelques valeurs indicatives, pour les solvants utilisés dans cette étude :

Cyclohexane= 30,9 ; dichlorométhane= 40,7 ; THF= 37,4, acétonitrile= 46,4 ; DMSO= 45,1 ; méthanol = 55,4

L'évolution du Stokes shift en fonction du solvant va donner une indication sur le sens (augmentation ou diminution) de variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. Si le Stokes shift augmente avec la polarité, c'est que le moment dipolaire augmente et réciproquement.

g. Mesure de rendement quantique

Il existe deux méthodes principales pour la mesure d'un rendement quantique :

- Une méthode de mesure absolue, en « comptant », à l'aide d'un dispositif appelé sphère d'intégration, à la fois le nombre total de photons absorbés par l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation et le nombre total de photons émis à la longueur d'onde d'émission.

- Une méthode de mesure relative, qui consiste à comparer l'intensité d'émission (A) d'une solution de l'échantillon à analyser d'absorbance connue (DO), par rapport à celle obtenue en utilisant une solution d'un composé « référence » d'absorbance (DO_{ref}) et de rendement quantique (F_{ref}) connus. Dès lors, le rendement quantique peut être exprimé avec une bonne approximation selon l'équation suivante :⁴

$$\Phi_{\phi} / \Phi_{ref} = (n/n_{ref})^2 * DO_{ref}/DO * A/A_{ref}$$

Avec :

Φ_{ϕ} : Rendement quantique de luminescence du composé à analyser

Φ_{ref} : Rendement quantique de luminescence de la référence

n : Indice de réfraction de la solution à analyser

n_{ref} : Indice de réfraction de la solution de référence

DO_{ref} : Densité optique (absorbance) de la solution de référence à la longueur d'onde d'excitation

DO : Densité optique (absorbance) de la solution à analyser à la longueur d'onde d'excitation

⁴L'équation 1 est une approximation issue du développement limité de l'équation suivante : $\Phi_{\phi} / \Phi_{ref} = (n/n_{ref})^2 * (1-10^{-DO_{ref}}) / (1-10^{-DO}) * A/A_{ref}$. Elle peut être utilisée pour des absorbances inférieures à 0,1.

A: Aire sous la bande d'émission du composé à analyser
 A_{ref} : Aire sous la bande d'émission du composé de référence

Pour obtenir le rendement quantique d'un composé, la meilleure méthode relative consiste à faire une mesure de l'aire sous les courbes d'émission du composé à analyser à différentes DO et de tracer une droite, et de procéder de même pour le composé de référence. Le rapport des pentes des droites, corrigé par le terme $(n/n_{ref})^2$ donne le rapport des rendements quantiques d'émission. Si le rendement quantique du composé de référence est connu, le calcul du rendement quantique du composé à analyser est évident.

2. LE TP

2.1. But du TP

L'objectif de ce TP est la synthèse de deux sondes présentant une fluorescence intense dans le visible, puis la mesure de leurs principales caractéristiques spectroscopiques : longueurs d'ondes maximales d'absorption et d'émission, coefficient d'extinction molaire, rendement quantique d'émission.

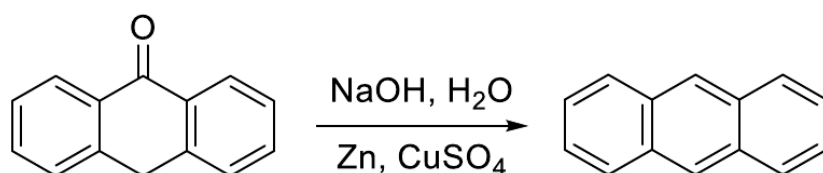
- L'anthracène est un fluorophore dont des dérivés sont parfois utilisés en temps que sondes biologiques, mais il est principalement utilisé comme scintillateur dans des dispositifs d'instrumentation nucléaires.

- La 4-(4-Methoxybenzylamino)-7-nitrobenzofurazan (ou **4-(4-Methoxybenzylamino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole**) est une sonde fluorescente utilisée pour le suivi de processus biologiques depuis les années 1970.

2.2. Synthèse de l'anthracène

L'anthracène a été synthétisé pour la première fois en 1883 par R. Anschütz, chimiste allemand. Généralement, on l'obtient par extraction à partir du goudron minéral. L'anthracène est utilisé industriellement pour la production d'alizarine, pigment rouge d'origine végétale, ainsi que dans des conservateurs pour le bois, des insecticides et des revêtements de surface.

a. Réaction



b. Réactifs

| Nom | Formule Brute | Masse Molaire | d | $\theta_{\text{fus}}/\theta_{\text{eb}}$ |
|---|---|---------------|-------|---|
| anthrone | C ₁₄ H ₁₀ O | 194,23 | - | $\theta_{\text{fus}} = 154^{\circ}\text{C}$ |
| Zinc en poudre | Zn | 65,39 | - | - |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 40,00 | - | $\theta_{\text{fus}} = 318^{\circ}\text{C}$ |
| Solution de sulfate de cuivre 5% | CuSO ₄ , 5H ₂ O | 249,58 | - | - |
| Acide chlorhydrique 37% | HCl | 36,46 | 1,190 | |
| Sulfate de quinine | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ | 324,42 | | |
| Solution H ₂ SO ₄ 0,5 M | H ₂ SO ₄ | 98,08 | | |
| Cyclohexane | C ₆ H ₁₂ | 84,16 | 0,779 | $\theta_{\text{eb}} = 81^{\circ}\text{C}$ |
| Toluène | C ₇ H ₈ | 92,14 | 0,865 | $\theta_{\text{eb}} = 110^{\circ}\text{C}$ |

c. Mode opératoire

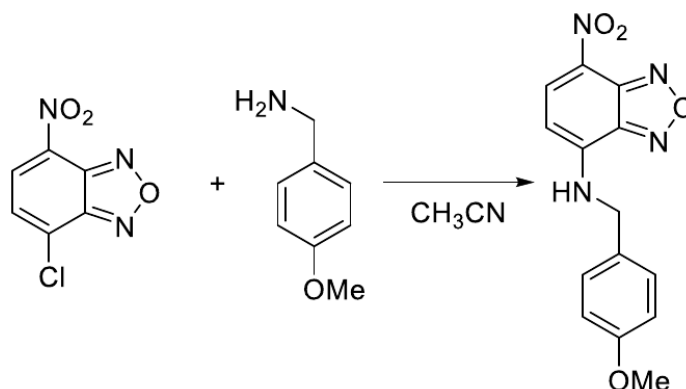
Dans un ballon de 50 mL, introduire 2g de zinc en poudre. Ajouter 0,2 mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO₄ à 5% et 8 mL d'eau distillée. Agiter le mélange hétérogène, puis ajouter 1,00 g d'anthrone et 2,50 g d'hydroxyde de sodium préalablement broyé en fine poudre, et dissout dans 20 mL d'eau distillée. Porter le mélange réactionnel à reflux pendant 30 minutes puis arrêter le chauffage. Essorer à chaud, puis laver le solide avec de l'eau distillée froide. Analyser le brut par CCM (Et₂O/ Cyclohexane : 1/1 v/v) Révéler la plaque avec une lampe UV (365 nm).

Mettre le solide recueilli en suspension dans 10 mL d'acide chlorhydrique à 37% (!! très doucement). Porter le mélange hétérogène à reflux jusqu'à arrêt du dégagement gazeux (vérifier qu'il n'y a plus de zinc solide dans le milieu). Laisser le milieu revenir à température ambiante. Essorer le solide, et laver avec de l'eau distillée froide puis de l'éthanol à 95% froid. Recristalliser le produit obtenu dans du toluène, en filtrant à chaud les éventuels résidus de zinc.

Caractérisations à réaliser: RMN ¹H (CDCl₃), IR, température de fusion.

2.3. Synthèse de 4-(4'-méthoxybenzylamino)-7-nitro-1,2,3-benzoxadiazole

a. Réaction



b. Réactifs

| Nom | Formule Brute | Masse Molaire | d | $\theta_{\text{fus}}/\theta_{\text{eb}}$ |
|---------------------------------|--|---------------|-------|---|
| 4-chloro-7-nitro benzoxadiazole | $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClN}_3\text{O}_3$ | 199,55 | - | $\theta_{\text{fus}} = 98^\circ\text{C}$ |
| 4-méthoxybenzylamine | $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ | 137,18 | 1,05 | $\theta_{\text{fus}} = 237^\circ\text{C}$ |
| acétonitrile | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ | 41,05 | 0,786 | $\theta_{\text{eb}} = 81^\circ\text{C}$ |
| dichloromethane | CH_2Cl_2 | 84,93 | 1.325 | $\theta_{\text{eb}} = 40^\circ\text{C}$ |

c. Mode opératoire

Dans un ballon de 25 mL, dissoudre 100 mg de 4-chloro-7-nitro benzoxadiazole (NBD-Cl) dans 7 mL d'acétonitrile. Ajouter 67 μL de 4-méthoxybenzylamine. Agiter le mélange à température ambiante et suivre l'avancement de la réaction par CCM (éluant dichlorométhane). Une fois la réaction terminée (environ 25 minutes), évaporer l'acétonitrile sous pression réduite. Purifier le brut par chromatographie sur gel de silice, en choisissant les conditions d'élution appropriées.

Caractérisations à réaliser: RMN ^1H (CDCl_3), IR, température de fusion.

2.4 Etude Spectroscopique

a. Mesures de fluorescence

Préparer, à l'aide d'une fiole jaugée, 20 mL d'une solution de concentration connue et d'environ $C = 10^{-4}\text{M}$ d'antracène dans le cyclohexane. Mesurer son coefficient d'extinction molaire.

Préparer, à l'aide d'une fiole jaugée, 20 mL d'une solution de concentration connue et d'environ $C = 10^{-4}\text{M}$ de 4-(4'-méthoxybenzylamino)-7-nitro-1,2,3-benzoxadiazole dans l'acétonitrile. Mesurer son coefficient d'extinction molaire.

Par dilutions successives dans la cuvette, préparer 5 solutions couvrant une gamme de densité optique à 335 nm située entre 0.12 et 0.015 environ pour les deux produits (pas besoin de connaître la concentration avec précision, les calculs de rendement quantique ne tiennent compte que de la DO). Pour chaque solution, réaliser le spectre de luminescence. Mesurer précisément la densité optique à 335nm et la valeur de l'aire sous la courbe de luminescence. Ceci permettra de tracer la droite $A = f(\text{DO})$

Préparer par dilutions successives 5 solutions de sulfate de quinine dans H_2SO_4 0.5M de manière à ce que leur densité optique à 335nm couvre une gamme entre 0.12 et 0.015. Réaliser le spectre de luminescence de ces solutions **avec les mêmes paramètres de réglage que précédemment**. Mesurer précisément leur densité optique, et la valeur de l'aire sous leur courbe de luminescence. Ceci permettra de tracer la droite $A_{\text{ref}} = f(\text{DO}_{\text{ref}})$.

Le rendement quantique du sulfate de quinine dans les conditions opératoires utilisées est $\Phi_{\text{ref}} = 0,51$. En déduire le rendement quantique de luminescence des deux sondes dans leur solvant respectif. On donne par ailleurs :

$$n_{\text{cyclohexane}} = 1,447$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4 (0,5\text{M})} = 1,336$$

On utilisera les conditions d'acquisition suivantes pour tous les spectres d'émission :

$$\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{em}} = 340 - 800 \text{ nm}$$

Largeur fente excitation : 3 nm

Largeur fente émission : 1.5 nm

Vitesse de balayage fast

La mise en œuvre des compétences suivantes est attendue :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|---------------------------------|
| Synthèse en montage à reflux | | | X | |
| Traitements usuels | | | X | |
| C.C.M | | | X | |
| Recristallisation | | | X | |
| Réalisation d'un spectre I.R. | | | X | |
| Préparation d'un échantillon pour RMN | | | X | |
| Réalisation spectre RMN | X | | | Réalisé par l'encadrant |
| Réalisation de spectre UV-Visible | | | X | |
| Réalisation de spectre d'émission (fluorimétrie) | | X | | |
| Détermination expérimentale de rendement quantique | | X | | A l'aide d'une référence connue |

La mise en œuvre des compétences suivantes est envisageable :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|---|-------|-------------|----------|-------------|
| Fluorimétrie (détermination du rendement quantique) | | | X | |

MANIPULATION V

Synthèse et étude de nanoparticules d'or Nanoparticules de magnétite : synthèse et application

1. Introduction

Les nanoparticules sont des objets dont les propriétés physico-chimiques ne peuvent pas être réduites à celles du matériau qui les compose. Leurs formes, leurs surfaces, leurs tailles les singularisent. Dans ce TP, il s'agira de se familiariser avec des synthèses en voie humide de ce type d'objets, qui permettent de moduler leur géométrie et leur taille, mais également d'explorer leurs propriétés particulières, et de les utiliser comme catalyseurs.

La première partie consistera à synthétiser des nanoparticules d'or sphériques (par la méthode de Turkevitch) et bipyramidale (par la méthode développée au Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon), et à étudier leur taille, et leurs propriétés optiques.

La seconde partie consistera à synthétiser des nanoparticules de magnétite, et à les utiliser comme catalyseur pour une réaction de type Fenton.

2. Caractérisation des nanoparticules : techniques employées

Les techniques de caractérisation des nanoparticules sont le plus souvent onéreuses, et impossibles à mettre en œuvre en T.P.

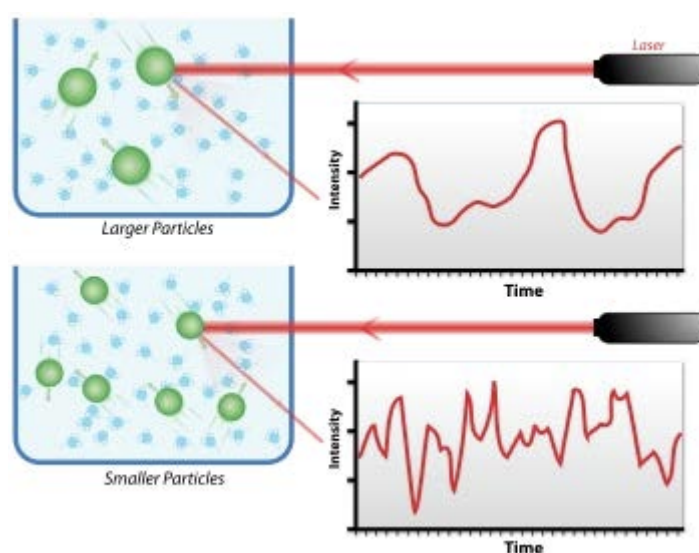
- Une des plus utilisées est la **microscopie électronique** (transmission ou balayage) qui permet d'accéder à une « image » du matériau suffisamment précise pour déterminer la taille, la forme des nanoparticules.
- Les méthodes faisant appel à la **diffraction aux rayons X** permettent d'accéder aux structures cristallines des échantillons, voire à l'état de surface. Elles permettent notamment de quantifier la cristallinité et la pureté des échantillons.

Dans ce TP, les méthodes mises en œuvre seront de deux ordres : La spectroscopie par diffusion dynamique de lumière et la spectroscopie UV-Visible.

1 La spectroscopie par diffusion dynamique de lumière (en anglais : Dynamic light scattering, ou DLS)

Cette méthode permet d'accéder à deux informations pertinentes : le diamètre hydrodynamique des particules, qui est en lien direct avec leur taille (entre quelques nm et quelques centaines de nm) ; et la dispersité de l'échantillon, c'est-à-dire la dispersion des tailles autour de la valeur moyenne mesurée.

Le principe de cette méthode consiste en la mesure à un angle donné (souvent 90°) de la lumière diffusée par les particules en suspension dans une solution. La vitesse de variation temporelle de l'intensité est liée à la diffusion des particules dans le liquide. Celle-ci dépend de la température, de la nature du solvant, et de son diamètre hydrodynamique.



Le traitement informatique lors de cette technique n'est pas trivial. Les mesures conduisent à l'extrapolation d'une « fonction d'autocorrélation », comparée en temps réel au signal avec un léger décalage temporel, ce qui permet d'accéder mathématiquement au diamètre hydrodynamique moyen et à la dispersité de la solution.

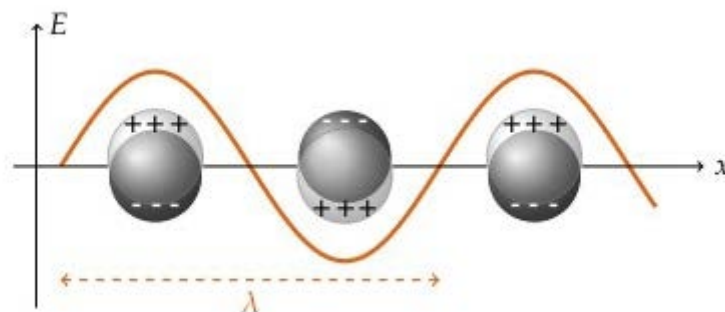
Cette méthode est très utilisée en routine, puisqu'elle permet de vérifier l'intégrité et la qualité d'un échantillon de nanoparticules en suspension dans un liquide. Elle ne consiste cependant pas une technique de caractérisation à proprement parler, les diamètres hydrodynamiques ne dépendant pas exclusivement de la taille des particules.

2 Spectroscopie UV-Visible

Cette méthode sera mise en œuvre pour les nanoparticules d'or. En effet, la ou les bandes d'absorption de ces objets sont liés à un phénomène de résonance de plasmon de surface : J. Piard *et al.*⁵ décrivent le phénomène de la façon suivante :

5 J. Piard, F. Maisonneuve, C. Allain, D. Schaming, *Bull. Un. Phys.* **2013**, *107*, 327-339

« Lorsque une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface : la particule absorbe le rayonnement »



Le nuage électronique (sphère - - -) oscille autour des noyaux (sphère notée +++) quand la particule est soumise à une onde électromagnétique de longueur d'onde λ

La fréquence de résonance, qui correspond à la fréquence de l'onde électromagnétique absorbée par une solution contenant ces nanoparticules, dépend de la nature du métal, du solvant, et de la taille des particules.

3 Synthèse des nanoparticules

3.1 Synthèse de nanosphères d'or par la méthode de Turkevitch

Dès les années 50, Turkevitch et ses collaborateurs ont mis au point une voie de synthèse de nanoparticules d'or, par réduction douce d'ions tétrachloroaurates AuCl_4^- par du citrate de sodium en solution.⁶ Robuste, reproductible et facile de réalisation, cette méthode permet d'accéder à des nanoparticules sphériques dont la taille moyenne est contrôlée par les proportions et les concentrations des réactifs.

3.2 Synthèse de bipyramides d'or

Dans le but notamment d'étudier et d'exploiter le comportement électronique de tels objets (Thèse en cours de Vincent Wieczny), le Laboratoire de Chimie a développé une synthèse de nanoparticules d'or anisotropiques, bipyramidales. Cette synthèse passe par l'utilisation d'une solution de germes, difficile à produire, mais qui ont déjà cette géométrie. Ces germes sont mis en présence

6 J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier *Discuss. Faraday Soc.* **1951**,11, 55-75.

d'acide tétrachloroaurique, de tensioactifs, de quantité sub-stoechiométrique d'ions Ag^+ , et d'un réducteur doux (l'hydroxyquinoline). Un chauffage léger suffit à la formation de bipyramides, dont les dimensions peuvent être contrôlées précisément suivant les conditions expérimentales.

3.3 Synthèse des nanoparticules de magnétite

Parmi les oxydes de fer, le tetroxyde de trifer, appelé également « oxyde de fer (II,III), de formule Fe_3O_4 est remarquable à la fois par sa composition, et par ses propriétés magnétiques. Il s'agit d'un oxyde mixte (Fe(II) et Fe(III) en rapport 1 : 2) qui se trouve à l'état naturel sous forme de **magnétite**. Comme ce nom l'indique, il est ferrimagnétique, et possède une aimantation permanente naturelle.

Les nanoparticules de magnétite sont synthétisés par co-précipitation d'un mélange équimolaire de chlorure de fer (II) et (III). Les nanoparticules obtenues peuvent être facilement séparée du reste de la solution à l'aide d'aimants au néodyme. Elles servent notamment à la réalisation de **ferrofluides**.

4 Dégradation du *p*-nitrophénol catalysée par la magnétite

Le *para*-nitrophénol est un polluant organique fréquemment rencontré dans les cours d'eaux naturels. Il est fréquemment utilisé comme modèle pour la mise aux points de dispositifs chimiques, photochimiques ou électrochimiques de dépollution.

Dans cette partie, il s'agira de mettre en œuvre une dégradation du *p*-nitrophénol par réaction d'oxydation de type Fenton, qui aboutit à la « minéralisation » du composé, c'est-à-dire à sa transformation totale en espèce chimique « minérale », à savoir des oxydes d'azotes, de l'eau, et du dioxyde de carbone.

Cette réaction, qui nécessite la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet à partir de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peut être catalysée par de la magnétite.

(Cette réaction est lente, et ne sera pas totale en fin de TP. Seul le suivi de la réaction est important pour répondre au problème posé)

5. Objectifs de la séance

Cette séance, est avant tout une introduction aux manipulations en chimie des matériaux. Les manipulations ne présentent pas de réelles difficulté. Néanmoins, elles doivent être réalisées avec précisions et toutes les précautions qui s'imposent.

La mise en œuvre des compétences suivantes est **attendue** :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|--------------------------|
| Synthèses en milieu aqueux | | | X | |
| Utilisation de micropipette | | | X | |
| Utilisation de filtres « Milipores » | | X | | |
| Traitements usuels | | | X | |
| Préparation d'échantillons pour la DLS | | X | | |
| Réalisation d'une expérience DLS | X | | | Réalisé par un encadrant |
| Réalisation d'un spectre UV-Visible | | | X | |
| Préparation d'échantillons pour GC et GC-MS | | | X | |
| Utilisation et traitement des données en GC | | | X | |
| Utilisation et traitement des données en GC-MS | | X | | |
| | | | | |

La mise en œuvre des compétences suivantes est envisageable :

| Compétence expérimentales | Guidé | Part. guidé | Autonome | Commentaire |
|--|-------|-------------|----------|---|
| Utilisation et traitement des données en GC-MS | | | X | |
| Spectroscopie IR | | | X | Analyse de la magnétite avant et après traitement |

6 Modes opératoires

N'oubliez pas de vous répartir le travail : la 1^{ère} partie est parfaitement bornée dans le temps, ce qui n'est pas le cas de la 2^{de} : il est avantageux de la commencer rapidement.

6.1 Synthèse et étude de nanoparticules d'or

a. Synthèse de nanosphères par la méthode de Turkevitch⁵

Dans un erlenmeyer de 25 mL, introduire 0,7 mL (700 μ L) d'une solution de tétrachloroaurate de potassium de concentration $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et ajouter 9,3 mL d'eau distillée. Mettre la solution obtenue sous agitation et chauffer à ébullition en plaçant l'erlenmeyer sur la plaque chauffante à 150 °C. Puis tout en poursuivant le chauffage et en agitant, ajouter un volume V_1 mL d'une solution de citrate de sodium à 1 % en masse à l'aide d'une micropipette.

Agiter sous ébullition pendant 20 minutes, puis laisser refroidir en continuant l'agitation.

Vous produirez 4 à 5 échantillons, en faisant varier le volume V_1 de citrate de sodium variant entre 0,1 et 1 mL ajouté.

Analyses attendues : DLS, UV-Visible

b. Synthèse de bipyramides

Dans un pilulier préalablement nettoyé soigneusement, introduire un volume de 4 mL de solution de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (« CTAB »). Si nécessaire, chauffer légèrement la solution pour s'assurer de la solvatation du tensioactif.

Ajouter un volume de 40 μL (soit 1,00 μmol) de solution d'acide tétrachloroaurique à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution prend une teinte jaune or intense associée à la formation d'un complexe entre l'ion aurique et les ions bromure. Ajouter ensuite un volume de 30 μL (soit 0,15 μmol) de solution de nitrate d'argent à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter ensuite un volume de 60 μL (soit 0,024 mmol) de 8-hydroxyquinoline HQL à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution passe à un jaune pâle traduisant la réduction partielle des ions aurique (III). Ajouter enfin un volume V_2 de solution de germes de nanoparticules bipyramidales.

Fermer le pilulier et le placer au bain marie à 45°C pendant une heure.

Vous produirez 4 à 5 échantillons, en faisant varier le volume V_2 entre 40 et 400 μL

Analyses attendues : UV-Visible

6.2 Synthèse de nanoparticules de magnétite et catalyse

a. Synthèse des nanoparticules de magnétite

Attention, les liquides obtenus dans ce protocole sont extrêmement tachants, pour les habits, mais également les surfaces, même en carrelage ou verre. Le plus grand soin sera ici nécessaire !

Dans un bécher **en plastique** de 200 ml, peser 7,2 g de FeCl_2 (tétrahydraté). Ajouter un barreau magnétique puis 4 ml de HCl concentré.

Ajouter 20 ml d'eau distillée, et agiter jusqu'à dissolution complète de FeCl_2 . Ajouter ensuite 29 ml de FeCl_3 (solution à 27% massique). Compléter approximativement à 100 ml avec de l'eau distillée. Ajouter 40 ml

d'ammoniaque concentré (sous hotte : attention aux vapeurs) et laisser sous agitation 20 minutes. On obtient un précipité noir de magnétite Fe_3O_4 .

On va se servir des propriétés magnétiques du produit pour le séparer du solvant. Décanter sur aimant au Néodyme et éliminer le surnageant, d'abord grossièrement, en penchant le bécher (qui doit rester au contact de la plaque magnétique), puis plus finement, à l'aide d'une pipette en plastique. Laver le précipité en ajoutant 40 ml d'eau distillée, puis en agitant 10 minutes Décanter puis éliminer à nouveau le surnageant.

Diviser en deux le volume de ferrofluide aqueux obtenu :

- la première moitié sera mise à l'étude pour la suite du TP (*attention à la pulvérulence de la poudre attendue*)
- la seconde servira à la réalisation d'un ferrofluide organique (*facultatif, uniquement si le temps le permet*)

Analyse attendue : DLS, (éventuellement IR)

b. Facultatif: Formation d'un ferrofluide organique

Chauffer légèrement (sur plaque chauffante, à environ 60°C) 4 g d'acide oléique dans un petit bécher en verre. Ajouter cet acide oléique au ferrofluide aqueux et agiter pendant 20 minutes, en chauffant au bain-marie à environ $60\text{-}80^\circ\text{C}$ (sans thermomètre). Décanter en plaçant un aimant puissant sous le bécher, et laisser refroidir.

Éliminer le surnageant, puis faire 2 lavages à l'éthanol de la façon suivante : ajouter 100 ml d'éthanol puis agiter 10 minutes, replacer sur l'aimant, laisser décanter rapidement et éliminer le surnageant.

(Garder une petite quantité de magnétite à ce moment afin de réaliser une DLS supplémentaire, et un spectre IR)

L'obtention du ferrofluide organique s'effectue ainsi : ajouter environ 10 ml d'octane à la pipette, 2 ml par 2 ml, en agitant à la main et en éliminant le surnageant après chaque ajout de 2 ml.

Afin de pouvoir bien présenter le ferrofluide dans un récipient en verre sans que celui-ci n'adhère aux parois, il faut préparer un mélange eau-éthanol 1 : 1 dans un erlenmeyer, et faire tomber le ferrofluide formé bien au milieu, sans qu'il ne coule le long des parois.

c. Dégradation du para-nitrophénol catalysée par la magnétite

Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre 10 mg de para-nitrophénol. (on chauffera si nécessaire durant la dissolution) dans 250 mL d'eau. Rajouter alors 0,5 g de magnétite (commerciale ou réalisée en TP), et mettre l'erlenmeyer dans un bain à ultrason durant 30 min.

Sous agitation magnétique vigoureuse, ajoutez lentement 10 mL d'eau oxygénée concentrée (>30 % wt).

Suivi par spectroscopie UV-Visible :

Traitement : Prélever 2 mL du milieu réactionnel, dans un pilulier posé sur un aimant puissant. Ajouter 2 mL d'une solution aqueuse de NaOH (1 M). A l'aide d'une seringue équipée d'un filtre milipore, prélever 2 mL pour réaliser le spectre UV-Visible (300-700 nm).

Il sera pertinent de réaliser dans ces mêmes conditions un spectre UV-visible avant ajout de H₂O₂, et juste après. On pourra également réaliser un spectre à l'état initial en remplaçant la solution de NaOH par de l'eau distillée.

Suivi par GC :

Prélever 5 mL du milieu réactionnel dans un erlenmeyer, et rajouter 5 mL d'une solution de référence de *meta*-nitrophénol (de concentration 40 mg/L dans l'eau). Acidifier le milieu jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 4 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Extraire la phase aqueuse avec quelques millilitres d'éther, qui serviront d'échantillons pour la chromatographie gazeuse.

Il sera pertinent de réaliser une analyse par ce mode opératoire par GC à l'état initial, juste avant ajout de H₂O₂ puis régulièrement durant tout le TP.

Suivi par GC-MS (à effectuer une fois après deux heures de réaction)

La chromatographie phase gaz couplée à la spectroscopie de masse permet de mettre en évidence des intermédiaires dans cette réaction. Néanmoins, malgré sans grande sensibilité, il est nécessaire de concentrer le milieu réactionnel. Pour cela, on prélèvera 20 mL du milieu réactionnel. Acidifier jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 4 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Saturer la phase aqueuse avec du sel. Extraire alors 2 fois avec 10 mL d'éther. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Concentrer le milieu à l'évaporateur rotatif. Quand il ne reste plus qu'un mL environ, injecter en GC-MS.

Bibliographie :

- He, H. P. *et al.* *Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant.* *Sci. Rep.* 5, 10139; doi: 10.1038/srep10139 (2015)

- Sheng-Peng Sun, Ann T. Lemley *p*-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 349 71- 79 ; doi:10.1016/j.molcata.2011.08.022 (**2011**)

Annexe : mécanisme proposé par S.P. Sun et A.T. Lemley pour la réaction de Fenton :

