

Chimie Inorganique Moléculaire

chimie des complexes des métaux de transition

Le complexe de coordination C0-C1

définitions; stéréochimie; notions sur la stabilité des complexes

L'interaction Métal-Ligand C2

nature la liaison; effet de la coordination sur les propriétés

=> **Réactivité des complexes C3-C4-C5**

Substitution de ligands; Transferts d'électrons; Réactions organométalliques

infos pratiques:

rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr



SCIENCES
SORBONNE
UNIVERSITÉ

Moodle Sciences

Cours 3.

Réactions de substitution de ligand

aspects cinétiques

1. Concepts de base

- Complexes cinétiquement labiles et inertes
- Mécanismes dissociatif, associatif et interchange
- Paramètres d'activation
- exemples de loi de vitesse pour deux cas simples

2. Substitution dans les complexes plans carrés

- mécanisme
- effet trans
- nucléophilie du ligand entrant
- loi de vitesse

3. Substitution dans les complexes octaédriques, racémisation

- mécanisme d'interchange
- mécanisme d'Eigen-Wilkins, loi de vitesse
- isomérisation et racémisation
- excursion: catalyse basique

1.1. Complexes cinétiquement labiles et inertes

Stable *versus* **Instable**

et

Labile *versus* **Inerte**

thermodynamique !

cinétique !

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est instable dans l'eau mais inerte



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ est très stable ($K = 10^{22}$) mais labile vis à vis de l'échange de ligand CN^-



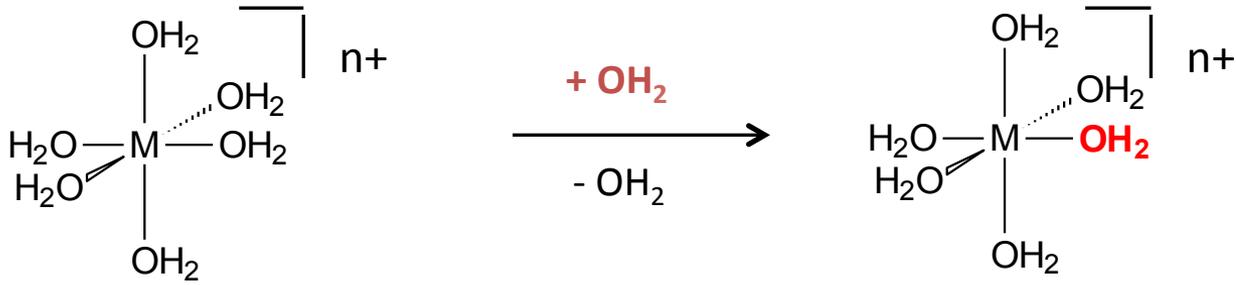
échange très rapide,
indétectable par moyens
conventionnels

les aspects thermo. ont été abordés dans le C1,

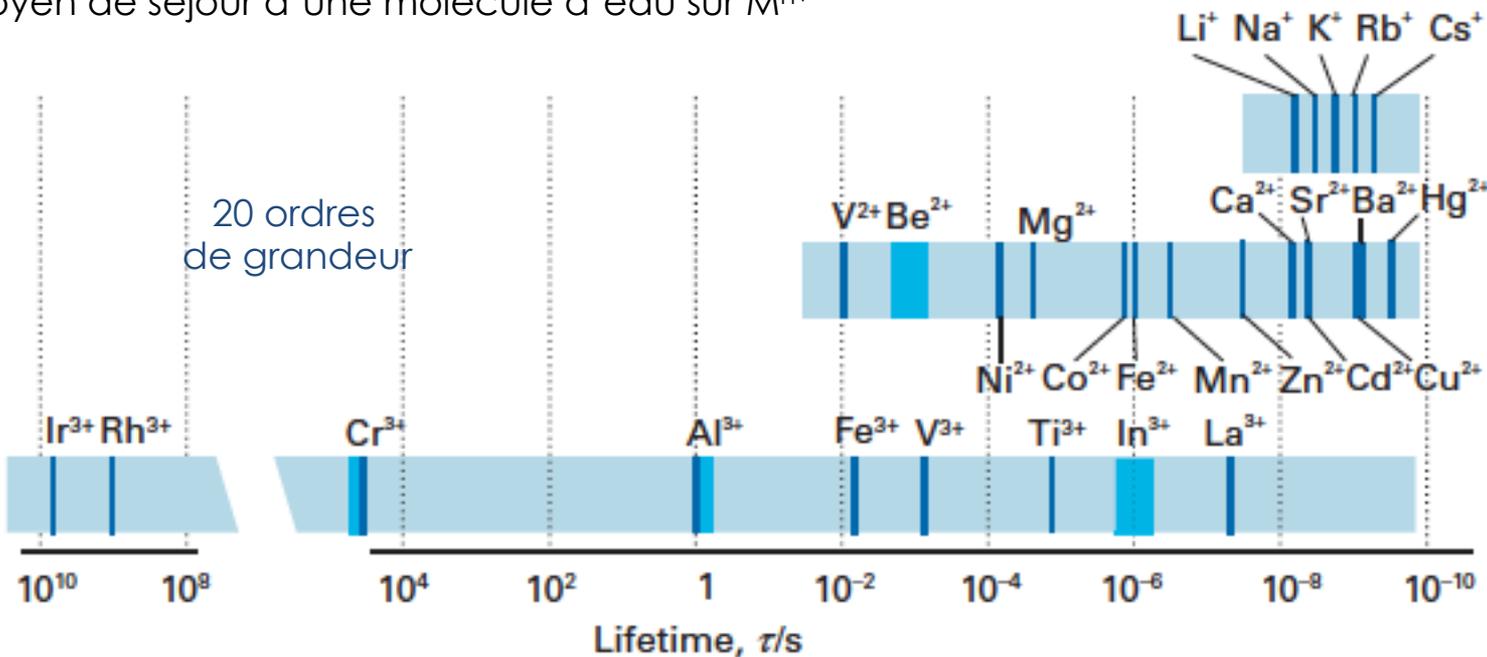
ici on se focalise sur les aspects cinétiques et les mécanismes d'échange de ligands

1.1. Complexes cinétiquement labiles et inertes

ex. Réaction d'échange de l'eau dans des complexes octaédriques



temps moyen de séjour d'une molécule d'eau sur M^{n+}



1.1. Complexes cinétiquement labiles et inertes

pas de facteur de stabilisation de la liaison M-L (ESCC, chélate, z/r, etc.)

=> complexes labiles

cf cours 1

à vous :

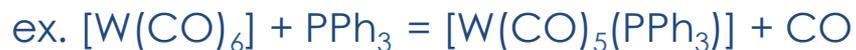
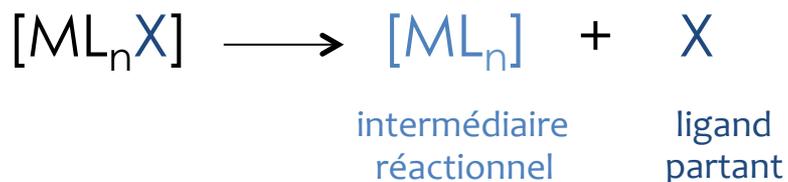
comment justifier...

- complexes du bloc s labiles sauf les plus petits (Mg^{2+})
- complexes d^{10} (ex. Zn^{2+}) généralement assez labiles
- les complexes des ions 4d et 5d sont plus inertes que les complexes 3d
- parmi les complexes d, les M^{II} sont comparativement plus labiles que les M^{III}
- complexes (distordus) de Cu^{II} assez labiles
- d^3 et d^6 (bas spin) sont inertes

1.2. Mécanismes Dissociatif (D) et mécanisme Associatif (A)

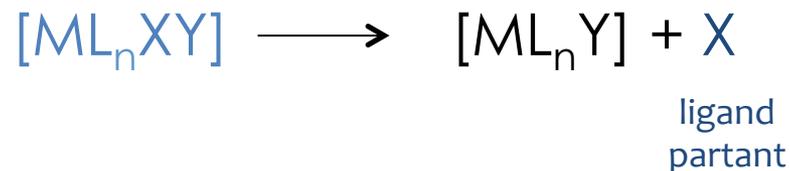
mécanismes en deux étapes avec intermédiaire réactionnel

dissociatif : D



intermédiaire $[W(CO)_5]$

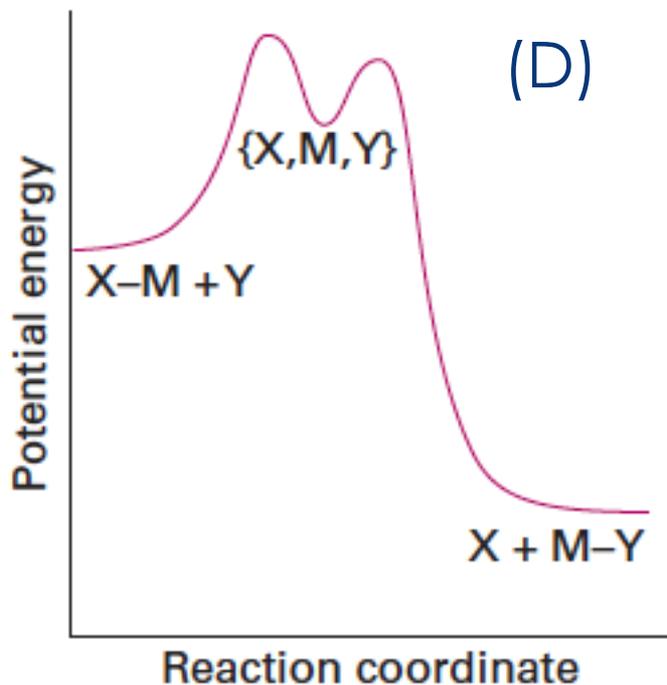
associatif : A



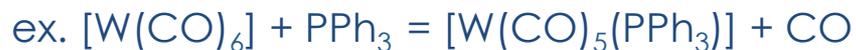
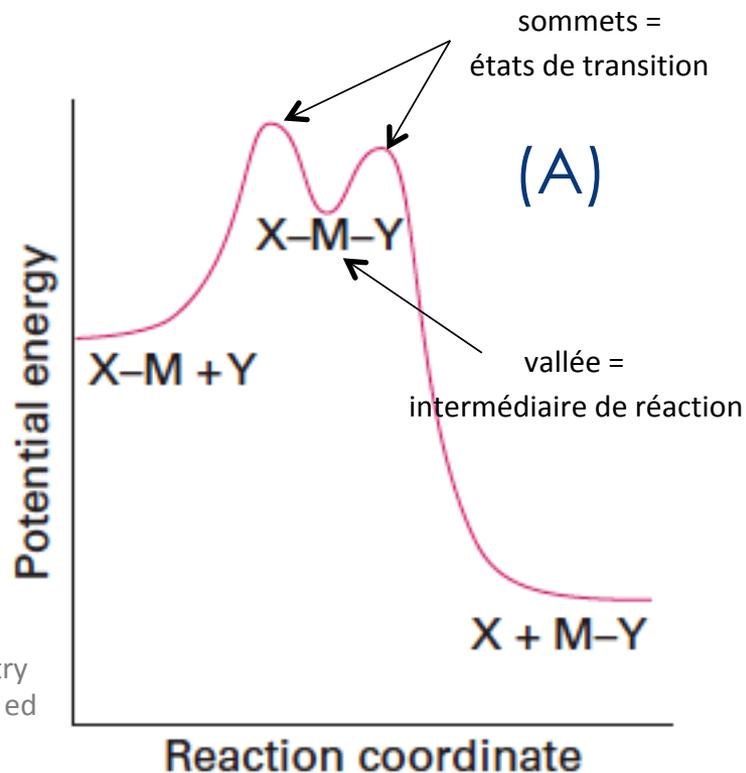
intermédiaire $[Ni(CN)_5]^{3-}$

1.2. Mécanismes Dissociatif (D) et mécanisme Associatif (A)

mécanismes en deux étapes avec intermédiaire réactionnel



Inorganic Chemistry
Shriver Atkins, 5th ed



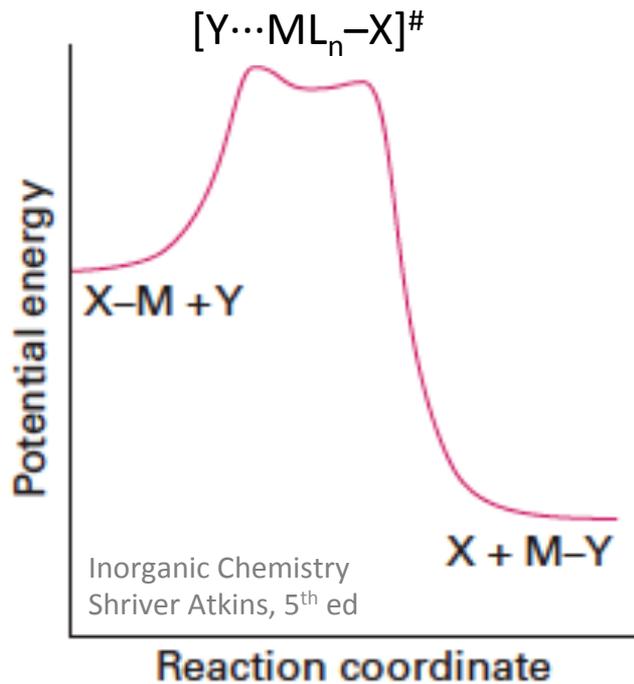
intermédiaire $[W(CO)_5]$



intermédiaire $[Ni(CN)_5]^{3-}$

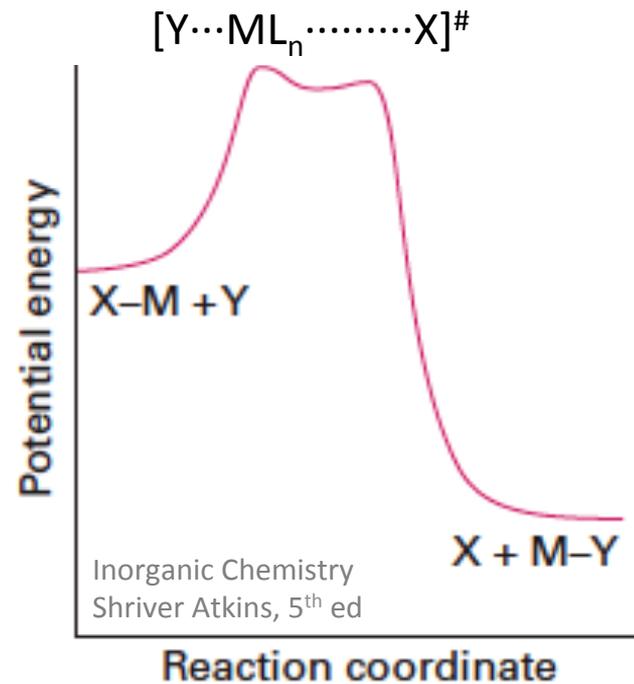
1.2. Mécanisme d'Interchange associatif et d'interchange dissociatif (I_a et I_d)

regardons de plus près les états de transition possibles



I_a : Interéchange associatif

la formation de la liaison M-Y domine la rupture de la liaison M-X



I_d : Interéchange dissociatif

la rupture de la liaison M-X domine la formation de la liaison M-Y

NB: k dépend de la nature de Y !

la nature de Y a peu d'influence !

1.3. Paramètres d'activation: ... $\ln(k/T) = f(1/T)$

équation de Eyring

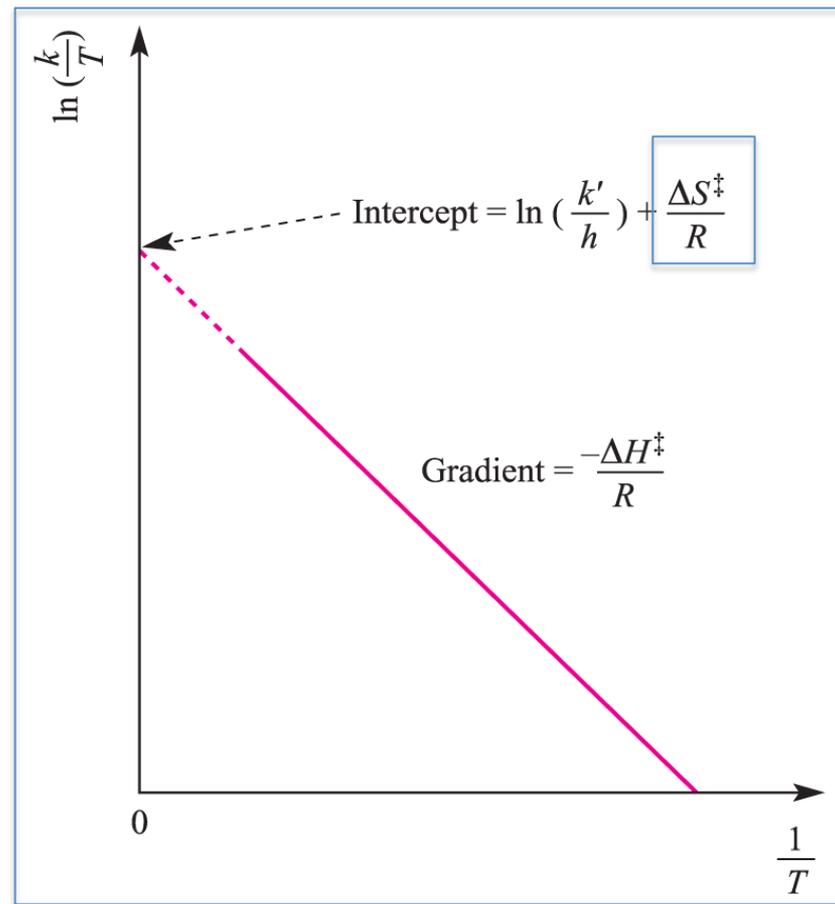
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

abscisse

une étude cinétique, $\ln k = f(1/T)$,
permet de retrouver les paramètres cinétiques

diagramme de Eyring



Housecroft & Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th Ed © Pearson

1.3. Paramètres d'activation: ... $\ln(k/T) = f(1/T)$

équation de Eyring

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

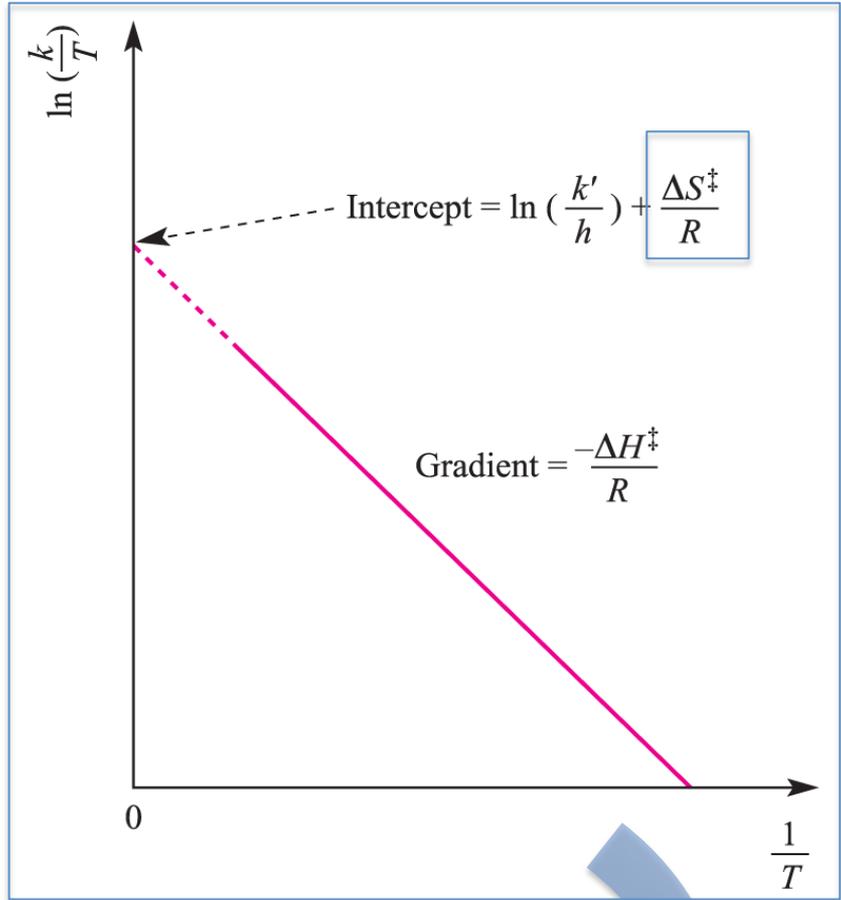


$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

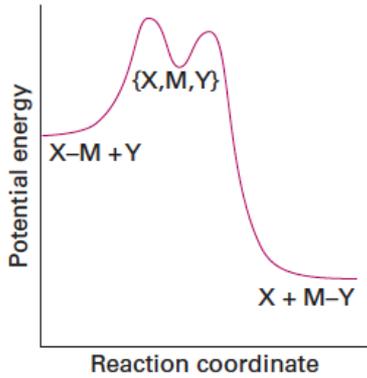
abscisse

une étude cinétique, $\ln k = f(1/T)$,
permet de retrouver les paramètres cinétiques

diagramme de Eyring

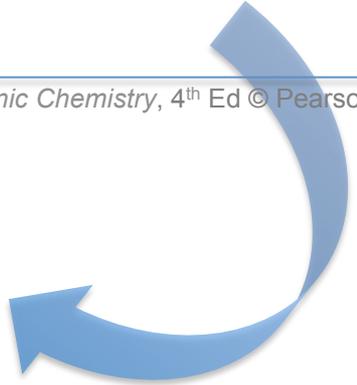


Housecroft & Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th Ed © Pearson



$\Delta S^\ddagger \ll 0$ Mécanisme associatif

$\Delta S^\ddagger \gg 0$ Mécanisme dissociatif



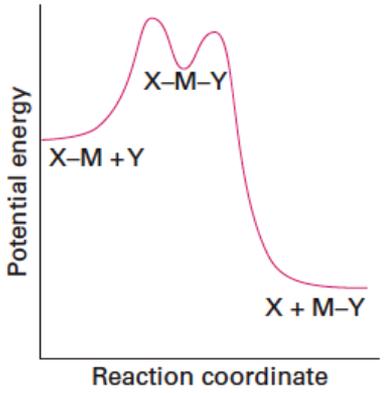
1.3. Paramètres d'activation

étude de la vitesse de réaction en fonction de la pression

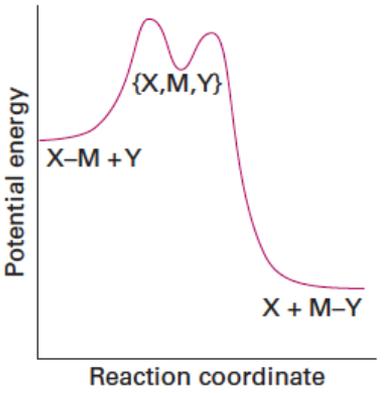
$$\ln\left(\frac{k_{(P_1)}}{k_{(P_2)}}\right) = \frac{-\Delta V^\#}{RT}(P_1 - P_2)$$

$\Delta V^\# =$ volume d'activation

$\Delta V^\# \ll 0$ Mécanisme associatif



$\Delta V^\# \gg 0$ Mécanisme dissociatif



rq: il peut être difficile de distinguer A de I_A, I_A de I_D, I_D de D

1.3. Paramètres d'activation

étude de la vitesse de réaction en fonction de la pression

$$\ln\left(\frac{k_{(P_1)}}{k_{(P_2)}}\right) = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT}(P_1 - P_2)$$

ΔV^\ddagger = volume d'activation

dans un mécanisme A, k augmente si la pression ...

 augmente

dans un mécanisme D, k augmente si la pression ...

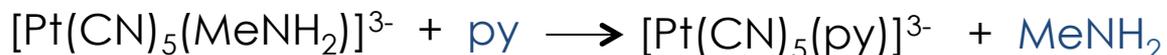
 diminue

Reactants	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	+84	-63	-10
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + [\text{N}_3]^-$	+65	-71	-8.5
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] + \text{py}$	+14	-25	-14
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_2] + \text{py}$	+12	-24	-9

Housecroft &. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th Ed © Pearson

1) D'après ces paramètres d'activation, quel mécanisme sont probables ?

Mécanisme dissociatif
 Mécanisme associatif
 Aucun des deux



2) Quel mécanisme suggèrent ces données cinétiques ?

p (Mpa)	k (s ⁻¹)
5	0.026
25	0.022
50	0.017
100	0.011

1.4. Exemple de loi de vitesse pour deux cas simples

mécanismes en deux étapes avec intermédiaire réactionnel

dissociatif : D



loi de vitesse : $v = k[ML_nX]$

similaire à S_N1

associatif : A

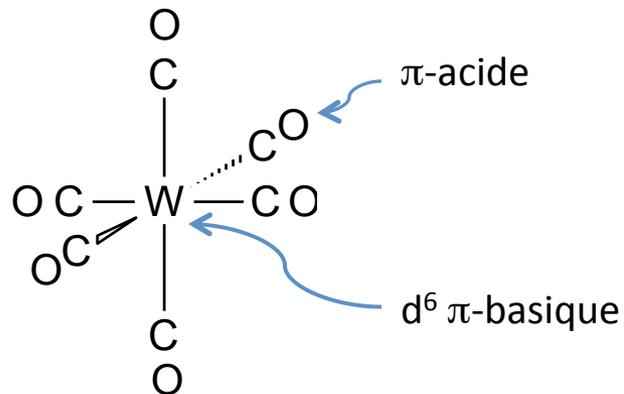
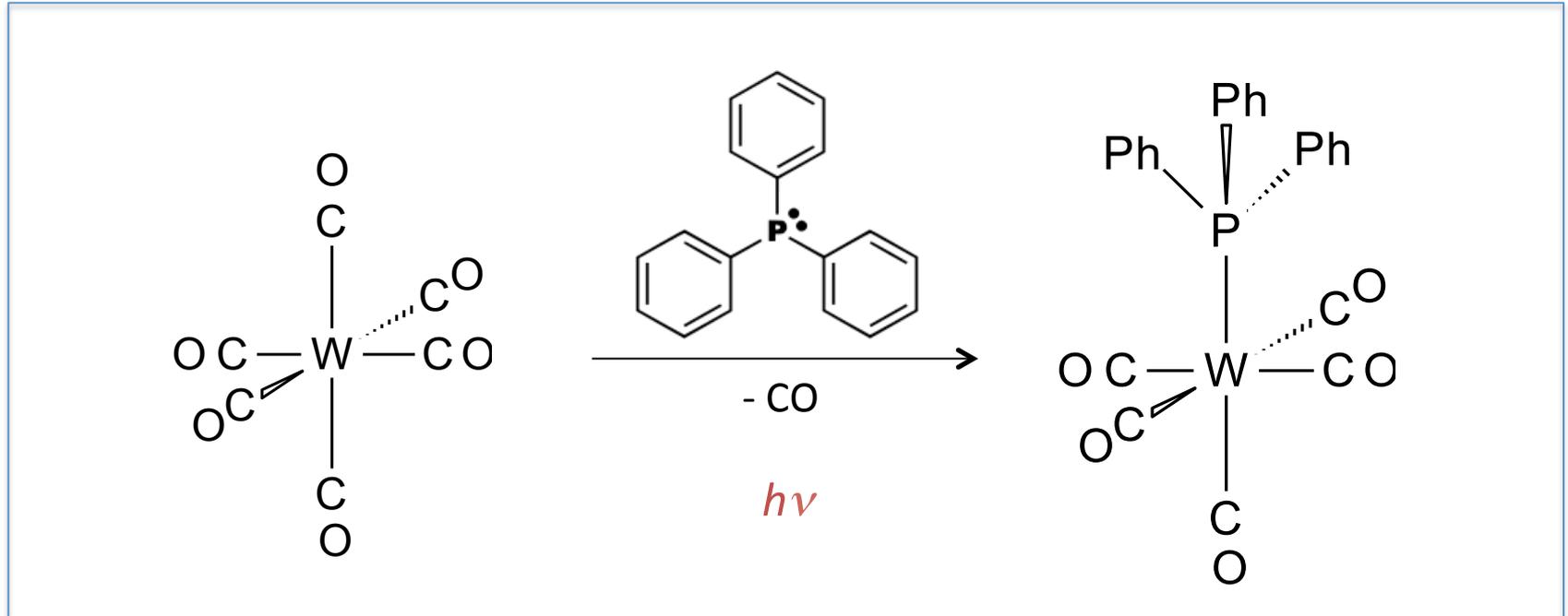


loi de vitesse: $v = k[ML_nX][Y]$

similaire à S_N2

Excursion: Complexes cinétiquement labiles et inertes

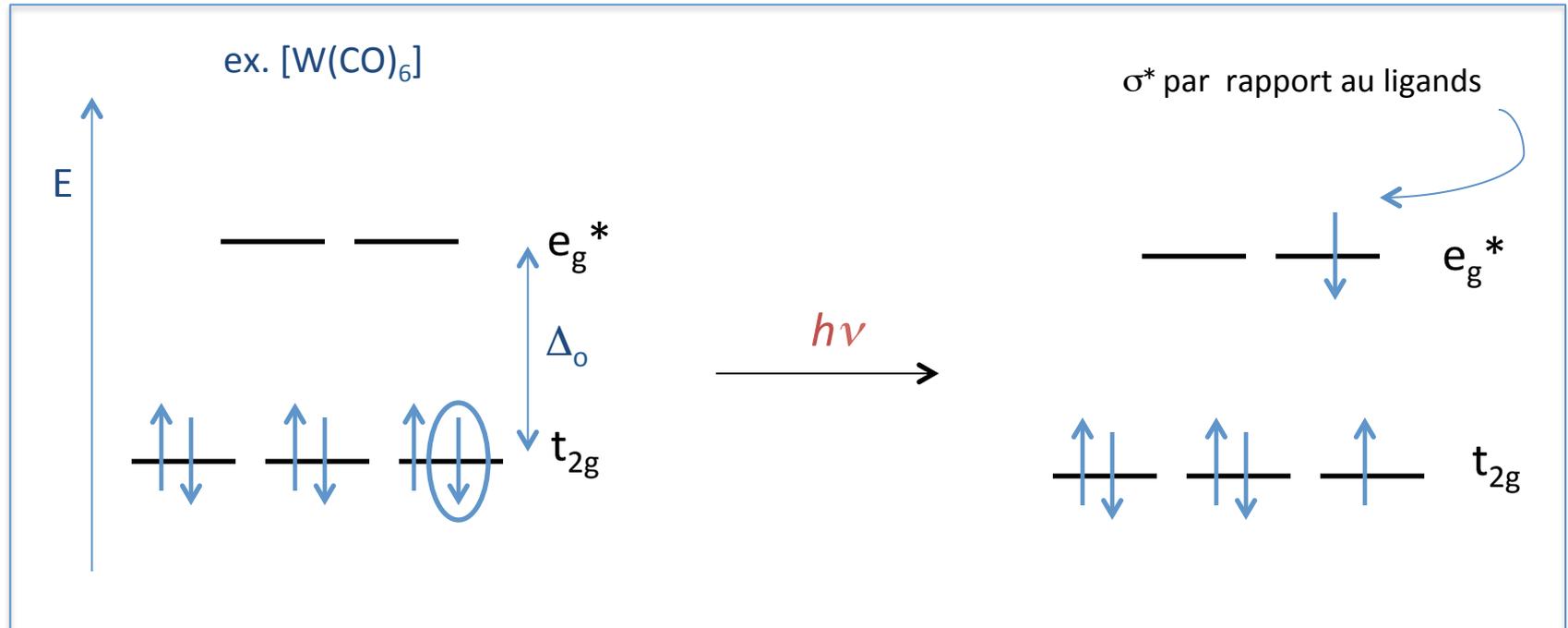
Réactions de photo-substitution dans des complexes carbonyles



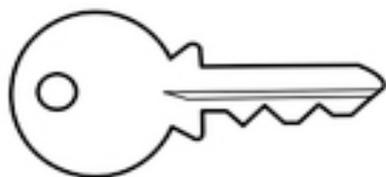
$[\text{W}(\text{CO})_6]$: d^6 , Δ_{oct} fort ; incolore

Excursion: Complexes cinétiquement labiles et inertes

Réactions de photo-substitution dans des complexes carbonyles



liaison M-L fragilisée
le ligand devient labile



Classe du cours: il faut savoir...

- Dessiner un profil réactionnel $E_p = f(r)$, (r : coordonnée réactionnelle) pour un mécanisme Associatif, Dissociatif ou Interchange;
- Identifier sur ces profils les étapes cinétiquement déterminantes, état de transition et intermédiaire réactionnel.
- Ecrire les lois de vitesse pour les mécanisme associatifs et dissociatifs.
- Retrouver le signe attendu pour ΔV^\ddagger et ΔS^\ddagger dans des mécanismes associatifs ?

Cours 3.

Réactions de substitution de ligand

aspects cinétiques

1. Concepts de base

- Complexes cinétiquement labiles et inertes
- Mécanismes dissociatif, associatif et interchange
- Paramètres d'activation

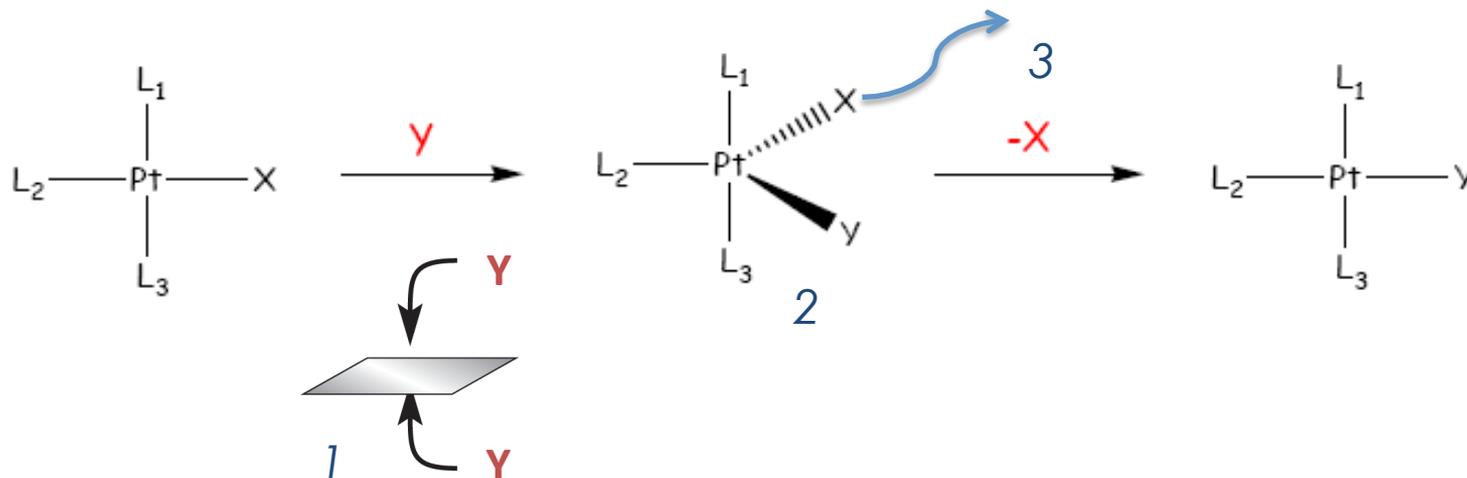
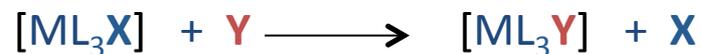
2. Substitution dans les complexes plans carrés

- mécanisme
- effet trans
- nucléophilie du ligand entrant
- loi de vitesse

3. Substitution dans les complexes octaédriques, racémisation

- mécanisme d'interchange
- lois de vitesse; mécanisme d'Eigen-Wilkins,
- catalyse basique
- isomérisation et racémisation

2.1. Substitution dans les complexes plans carrés: mécanisme I_A ou A



1. attaque du nucléophile Y sur le site vacant
(au dessus ou en dessous du plan carré)
2. formation d'un intermédiaire de géométrie bipyramide trigonale
3. départ du groupe partant X et rétention de la stéréochimie

2.2. Facteurs influençant la vitesse de substitution: **effet trans**

EFFET TRANS = capacité d'un ligand à labiliser le ligand situé en *trans*



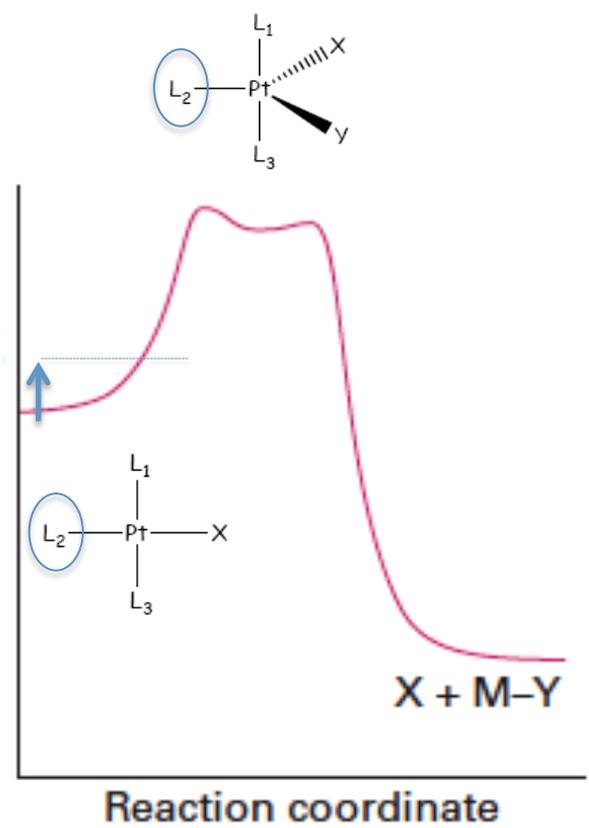
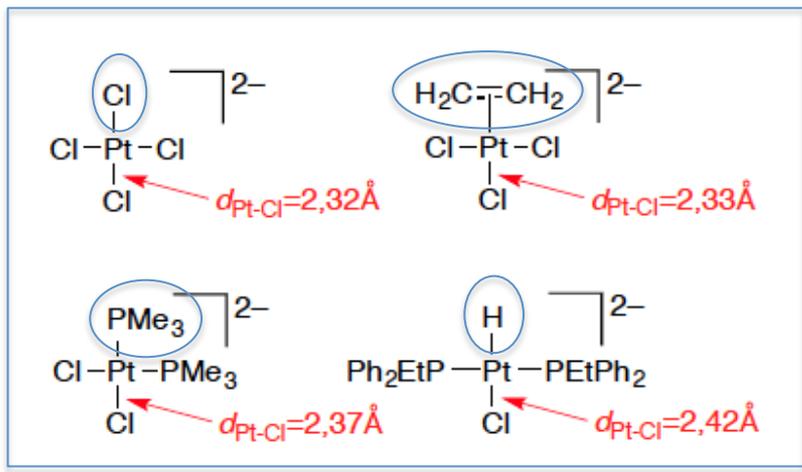
l'effet trans peut-il justifier la stéréospécificité ?



?

2.2. Facteurs influençant la vitesse de substitution: effet trans

*L₂ σ donneur
influence trans (thermo)
fragilise la liaison X-M en trans*

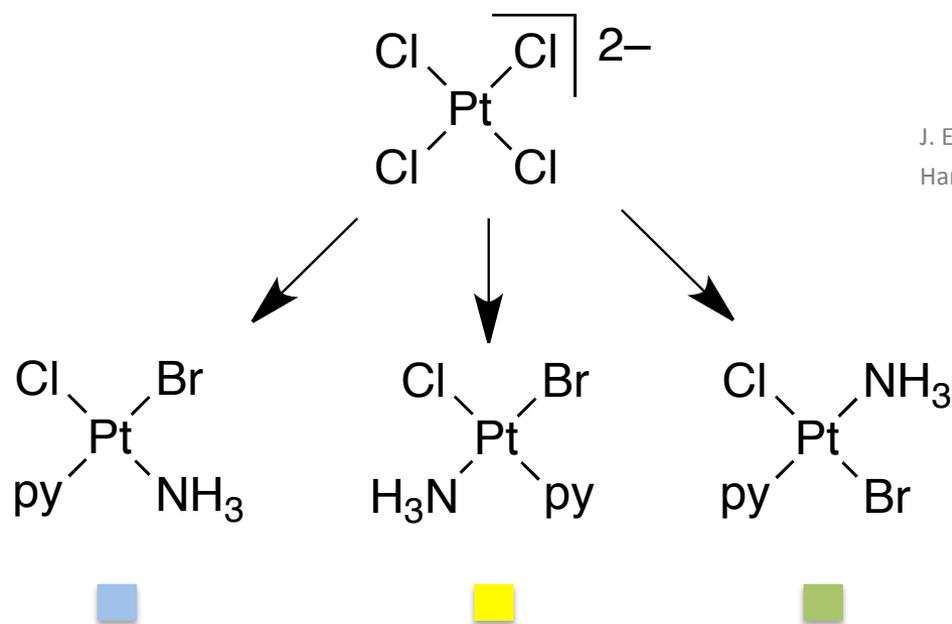


2.2. Facteurs influençant la vitesse de substitution: **effet trans**

Appliquer l'effet trans

Quel isomère est obtenu par la substitution successive de Cl^- par les ligands dans l'ordre :

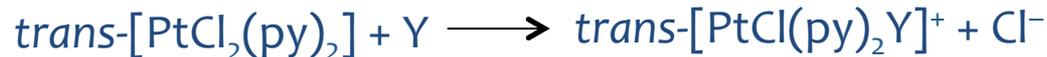
1. NH_3 , 2. Br^- , 3. py



J. E. Huheey, Inorganic Chemistry,
Harper&Row 1972, p. 424

EFFET TRANS = $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{I}^- = \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{py} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

2.3. Facteurs influençant la vitesse de substitution: **nature du ligand entrant Y**



Ligand entrant Y	k [/ $10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Ligand entrant Y	k [/ $10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
CH ₃ OH	0,00027	Me ₂ S	21,9
Cl ⁻	0,45	I ⁻	107
NH ₃	0,47	SCN ⁻	180
N ₃ ⁻	1,55	CN ⁻	4000
Br ⁻	3,7	PPh ₃	250000

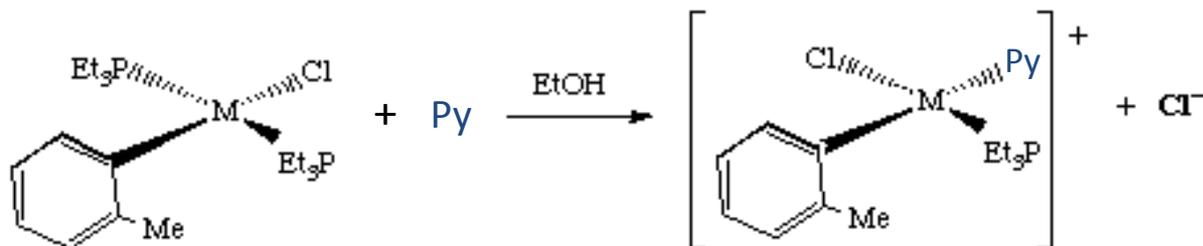
caractère nucléophile

Constantes de vitesse k avec différents ligands entrants (nucléophiles) dans le méthanol

2.4. Autres facteurs influençant la vitesse de substitution

□ nature du **métal**

Ni(II) > Pd(II) >> Pt(II)



M	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
Ni(II)	33
Pd(II)	0.58
Pt(II)	6.7 x 10 ⁻⁶

□ encombrement stérique sur le centre M ou sur L



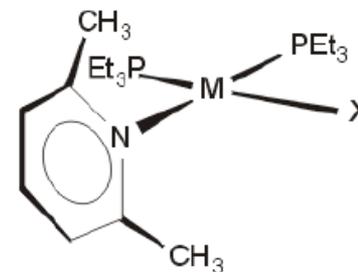
MePy > Py > Me₂Py



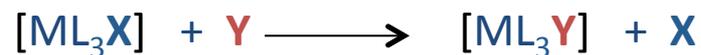
Py > MePy > Me₂Py



Me₂Py > MePy > Py



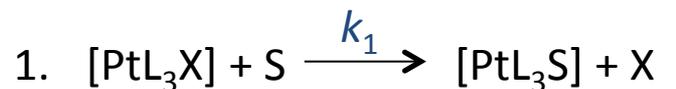
2.5. Loi de vitesse



loi de vitesse : $v = k [\text{ML}_5\text{X}] + k' [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$

= deux voies de substitution possibles:

Avec implication du solvant, S



étape cinétiquement déterminante !



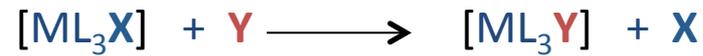
$$k_s = k_1[\text{S}] \text{ avec } [\text{S}] = c^{\text{te}}$$

Sans implication du solvant



$$-\frac{d[\text{ML}_3\text{X}]}{dt} = (k_s + k_Y[\text{Y}])([\text{ML}_3\text{X}])$$

2.5. Loi de vitesse

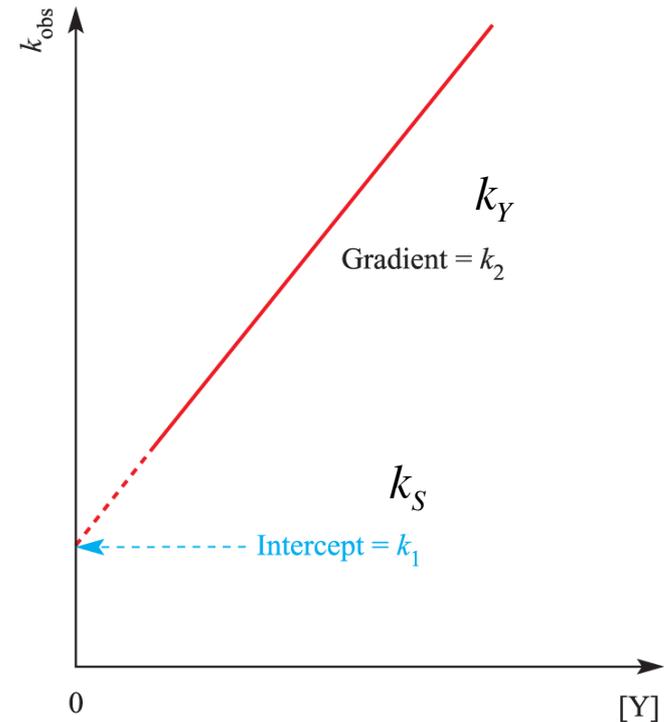


$$-\frac{d[ML_3X]}{dt} = (k_S + k_Y[Y])([ML_3X])$$

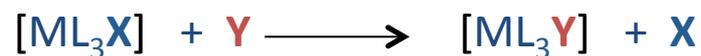
$$-\frac{d[ML_3X]}{dt} = k_{obs}[ML_3X]$$

$$k_{obs} = k_S + k_Y[Y]$$

|| que devient la loi de vitesse si [Y] est en excès... ?



2.5. Loi de vitesse

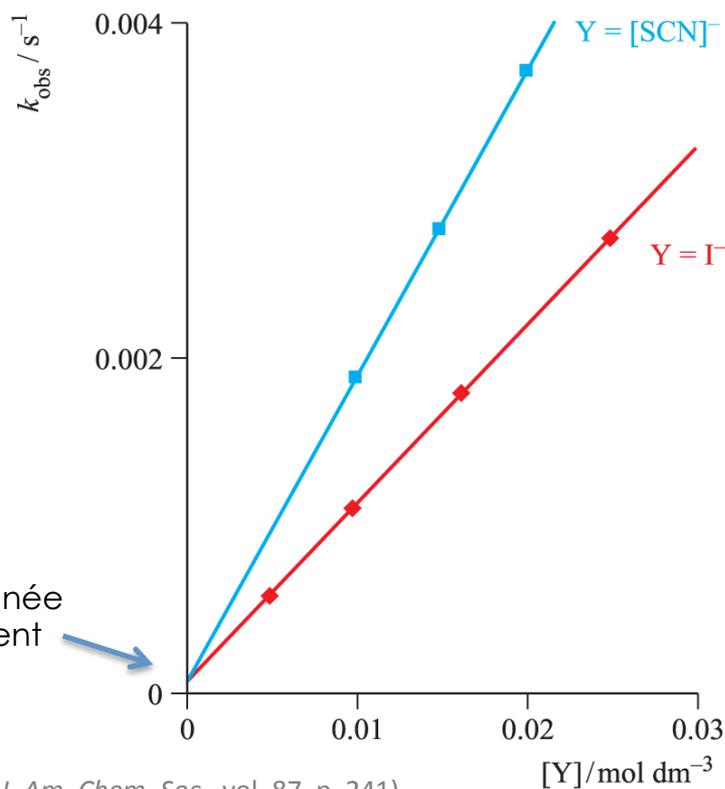


Substitution de py dans $trans\text{-}[PtCl_2(py)_2]$ avec $[SCN]^-$ ou I^- ; (S = MeOH)

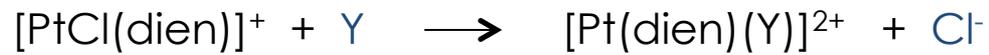
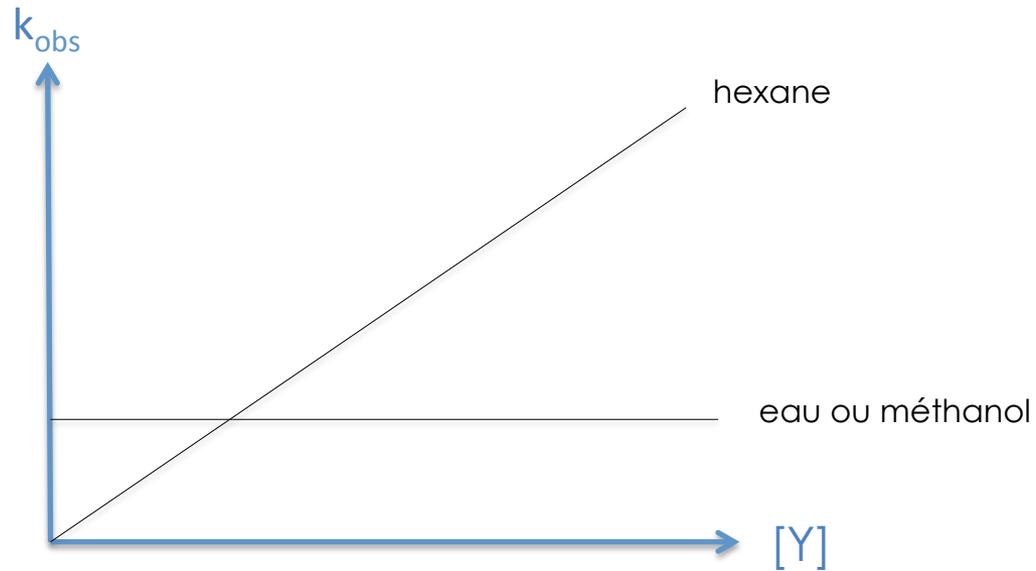
$$-\frac{d[ML_3X]}{dt} = k_{obs}[ML_3X]$$

$$k_{obs} = k_S + k_Y[Y]$$

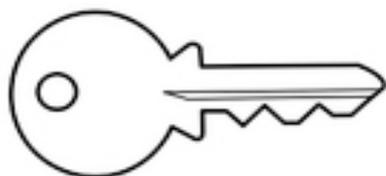
même ordonnée
même solvant



(U Belluco *et al.* (1965) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 241)



comment expliquer ces cas extrêmes ?



Est ce que je sais ... ?

- Quel est le mécanisme de substitution dans un complexe PC ? A, D ou I ?
- Quelle est la géométrie de l'intermédiaire ou de l'état de transition ?
- Y a-t-il rétention de géométrie ?
- Qu'est ce que l'effet *trans* ? Quelle est son origine ?
- Comment la nucléophilie du ligand entrant influence la vitesse de substitution ?
- Comment interpréter la loi de vitesse de substitution $-\frac{d[ML_3X]}{dt} = (k_S + k_Y[Y])([ML_3X])$

Cours 3.

Réactions de substitution de ligand

aspects cinétiques

1. Concepts de base

- Complexes cinétiquement labiles et inertes
- Mécanismes dissociatif, associatif et interchange
- Paramètres d'activation

2. Substitution dans les complexes plans carrés

- mécanisme
- effet trans
- nucléophilie du ligand entrant
- loi de vitesse

3. Substitution dans les complexes octaédriques, racémisation

- mécanisme d'interchange
- loi de vitesse – mécanisme d'Eigen-Wilkins
- catalyse basique
- isomérisation et racémisation

3.1. Mécanisme de substitution dans les complexes Oh

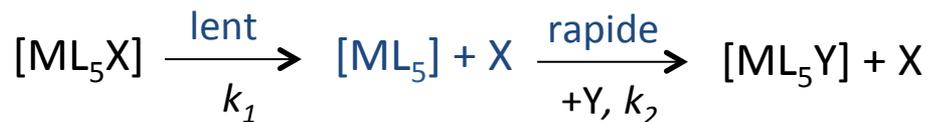
A et D = deux cas limites !

Associatif

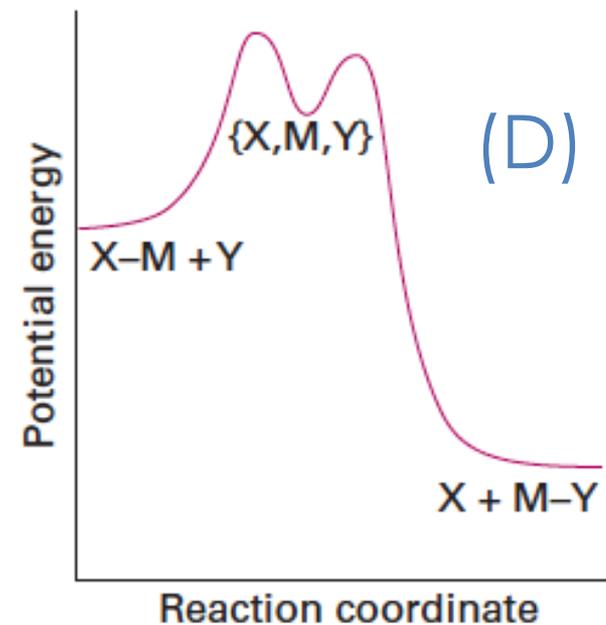
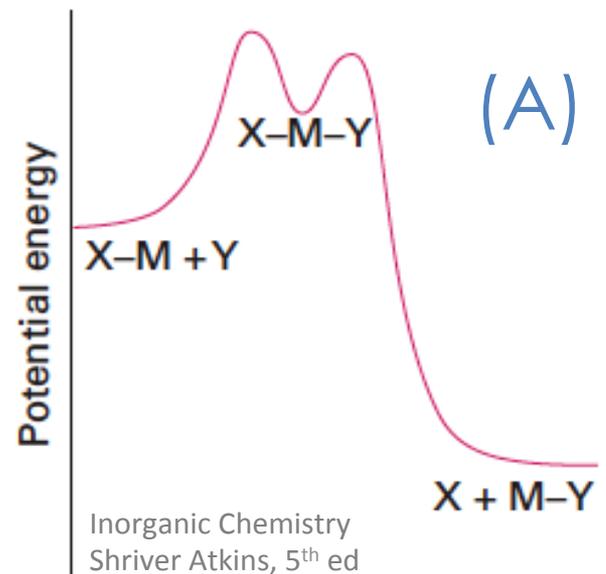


$$v = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

Dissociatif



$$v = k_1[\text{ML}_5\text{X}]$$



3.1. Mécanisme de substitution dans les complexes Oh: Interchange



interchange :
mécanisme
le plus courant
pour les Oh

NB: rôle de la taille:
ions 4d et 5d
favorise I_A

Metal ion	High-spin d^n configuration	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V ²⁺	d^3	-4.1
Mn ²⁺	d^5	-5.4
Fe ²⁺	d^6	+3.7
Co ²⁺	d^7	+6.1
Ni ²⁺	d^8	+7.2
Ti ³⁺	d^1	-12.1
V ³⁺	d^2	-8.9
Cr ³⁺	d^3	-9.6
Fe ³⁺	d^5	-5.4

I_A

I_D

I_A

3.1. Mécanisme de substitution dans les complexes Oh

Energie d'Activation du Champ Cristallin: EACC

=> donne une indication sur le mécanisme possible

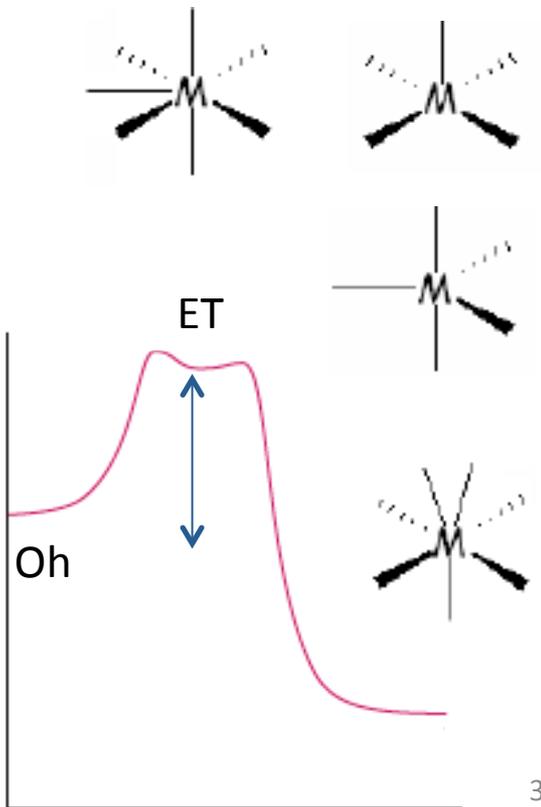
Quelle géométrie de ET coute moins d'énergie ?

$$EACC = ESCC_{(ET)} - ESCC_{octa}$$

Table 21.8 Activation parameters for the H₂O exchange reactions
 $[M(OH_2)_6]^{2+} + H_2^{17}O \rightarrow [M(OH_2)_5(^{17}OH_2)]^{2+} + H_2O$

	$\Delta^\ddagger H / (kJ\ mol^{-1})$	$LFSE^* / \Delta_o$	$(LFSE)^\ddagger / \Delta_o^\ddagger$	$LFAE / \Delta_o$	
Ti ²⁺ (d ²)		0.8	0.91	-0.11	
V ²⁺ (d ³)	68.6	1.2	1	0.2	<i>inerte</i>
Cr ²⁺ (d ⁴ , hs)		0.6	0.91	-0.31	
Mn ²⁺ (d ⁵ , hs)	33.9	0	0	0	
Fe ²⁺ (d ⁶ , hs)	31.2	0.4	0.46	-0.06	
Co ²⁺ (d ⁷ , hs)	43.5	0.8	0.91	-0.11	
Ni ²⁺ (d ⁸)	58.1	1.2	1	0.2	<i>inerte</i>

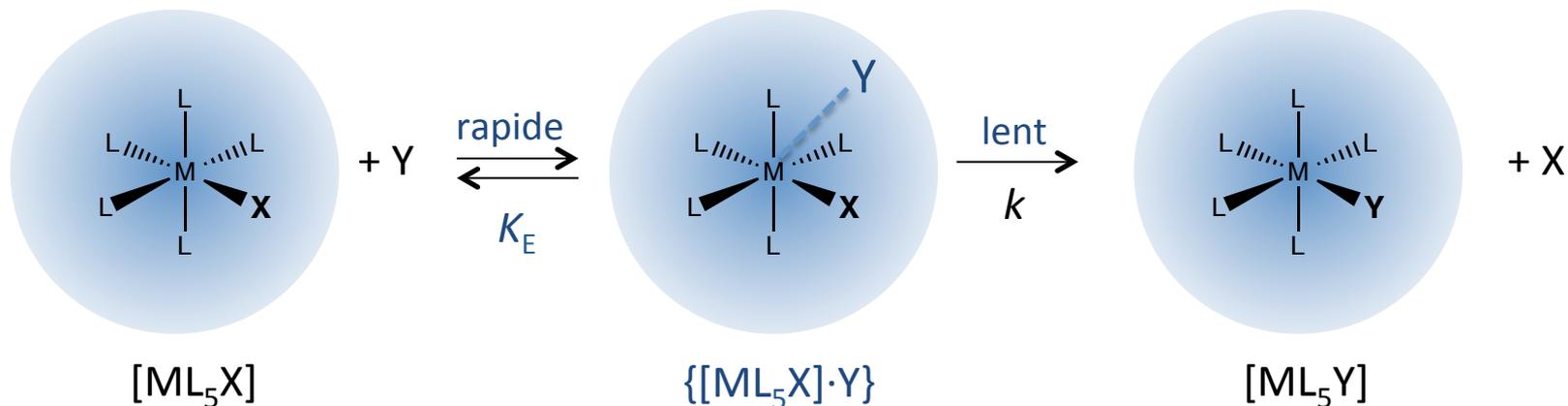
* Octahedral. † Square pyramidal. hs, high spin.



EACC plus faible = chemin favorisé

voir application en atelier

3.2. Mécanisme d'Eigen-Wilkins (Interchange) et loi de vitesse



Un **complexe de rencontre** est formé dans une étape de **pré-équilibre**
 Puis départ du ligand sortant dans l'étape cinétiquement déterminante

$$K_E = \frac{[\{ML_5X \cdot Y\}]}{[ML_5X][Y]}$$

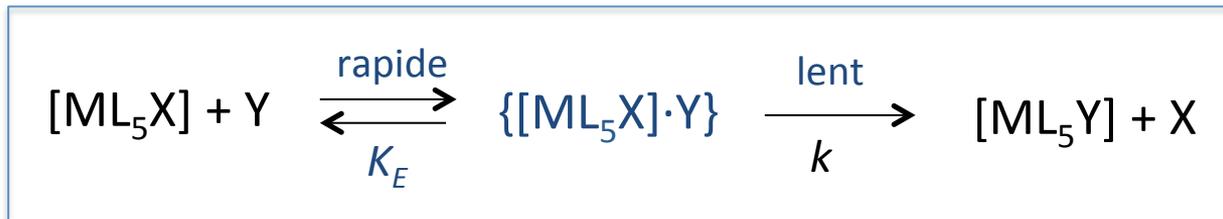
$$v = k [\{ML_5X \cdot Y\}]$$

$$[ML_5X]_0 = [\{ML_5X \cdot Y\}] + [ML_5X]$$



$$v = \frac{kK_E[ML_5X]_0[Y]}{1+K_E[Y]}$$

3.2. Mécanisme d'Eigen-Wilkins (Interchange) et loi de vitesse



$$v = \frac{kK_E[ML_5X]_0[Y]}{1+K_E[Y]}$$

K_E peut être estimée par une loi théorique

2 cas limites

faible concentration de Y: $K_E[Y] \ll 1$

$$v = kK_E[ML_5X]_0[Y]$$

similaire méca. associatif

forte concentration de Y: $K_E[Y] \gg 1$

$$v = k[ML_5X]_0$$

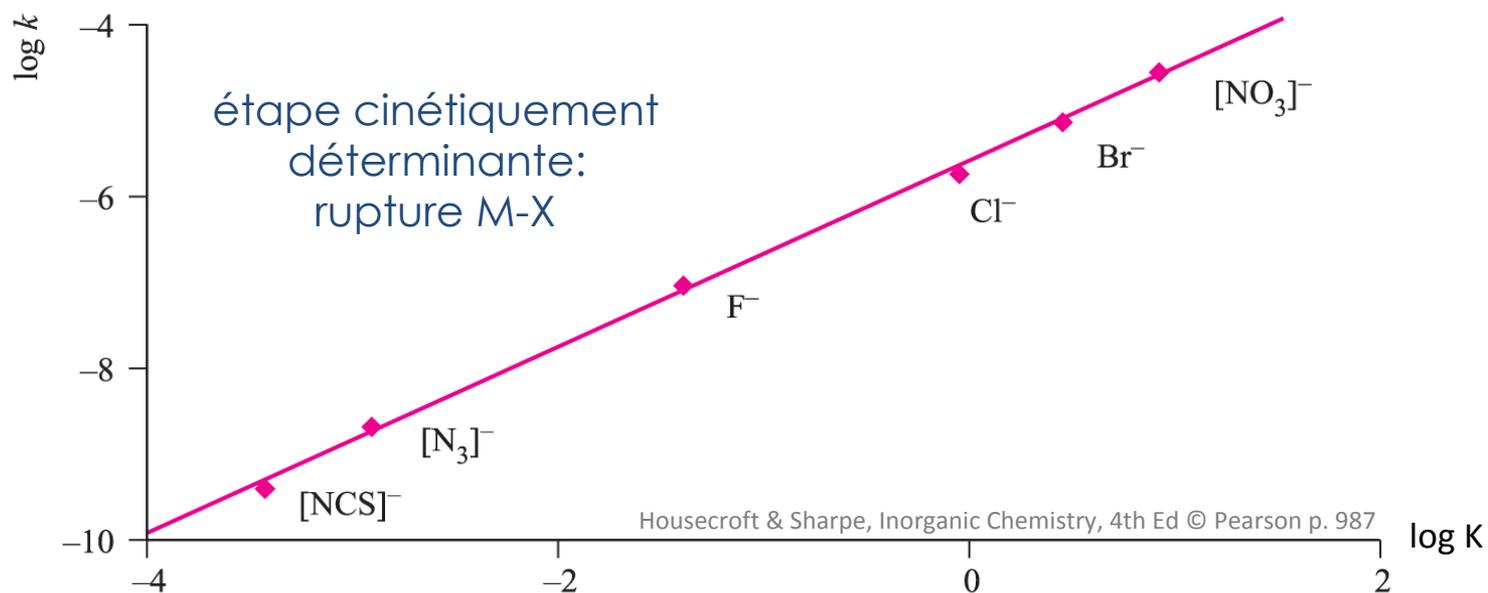
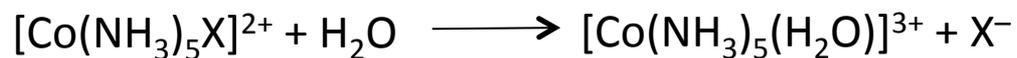
similaire méca. dissociatif

3.2. Mécanisme d'Eigen-Wilkins: exemples



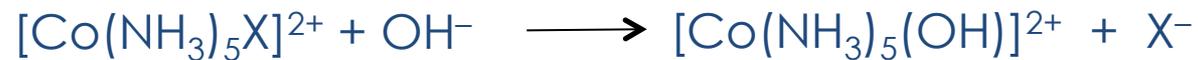
Ligand Y	NH ₃	py	MeCOO ⁻	F ⁻	SCN ⁻
$k \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	3	3	3	0,8	0,6

pas de forte dépendance de la nature de Y entrant $\Rightarrow I_D$



forte dépendance de la nature de X partant $\Rightarrow I_D$

3.3. Exemple de cas plus complexe : Hydrolyse basique

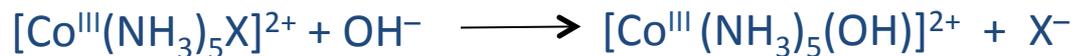


Observations:

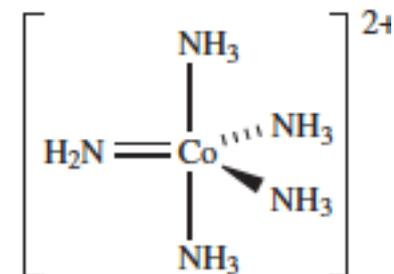
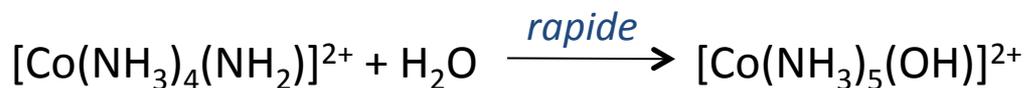
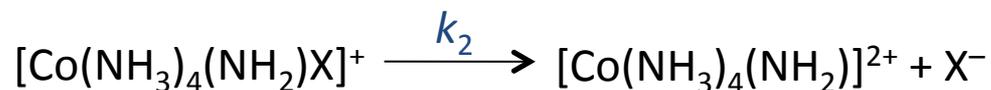
- $v = k_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} [\text{OH}^-]$
- k_{obs} est 10^3 à 10^6 plus grand qu'attendu
- OH^- est le seul ligand qui réagit aussi vite (I^- et CN^- sont plus lents)
- Si NH_3 est remplacé par NR_3 , la vitesse diminue et k_{obs} est habituel.
- Dans $\text{D}_2\text{O}/\text{OD}^-$, NH_3 est échangé rapidement pour ND_3 .

$v = k_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} [\text{OH}^-]$, mais pas un simple méca. bimoléculaire...

3.3. Hydrolyse basique: substitution catalysée par OH⁻



NH₃ coordonné acide

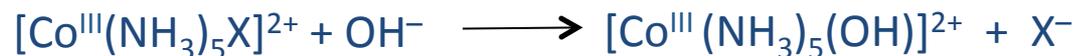


ligand nitrène (ou amido)

bon π donneur
stabilise la PBT

$$v = \frac{k_2 K [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}] [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]}$$

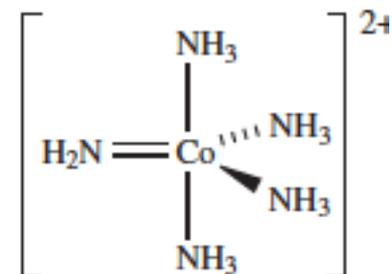
3.3. Hydrolyse basique: substitution catalysée par OH⁻



je retiens:

Dans les complexes octaédriques qui possèdent des ligands protiques, les réactions de substitutions sont très accélérées par la présence de OH⁻

(stabilisation E.T. ; diminution charge)



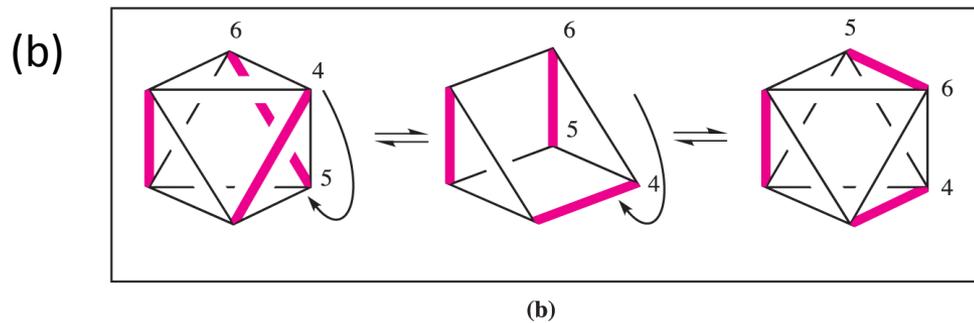
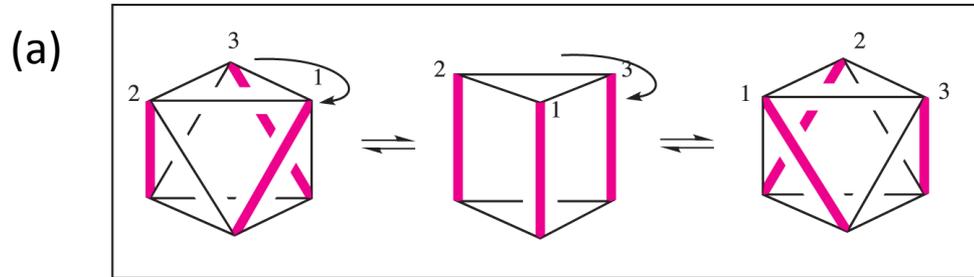
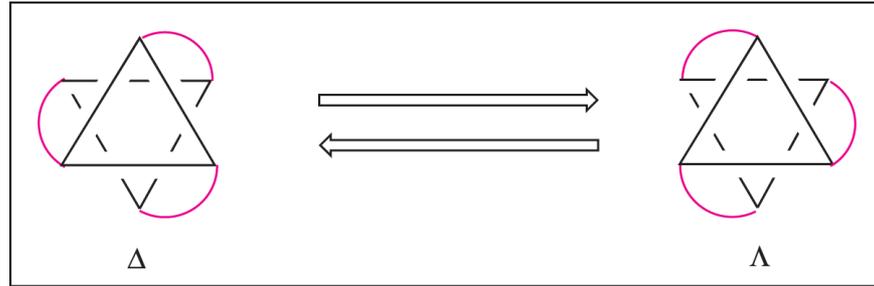
ligand nitrène (ou amido)

bon π donneur

stabilise la PBT

3.4. Racémisation

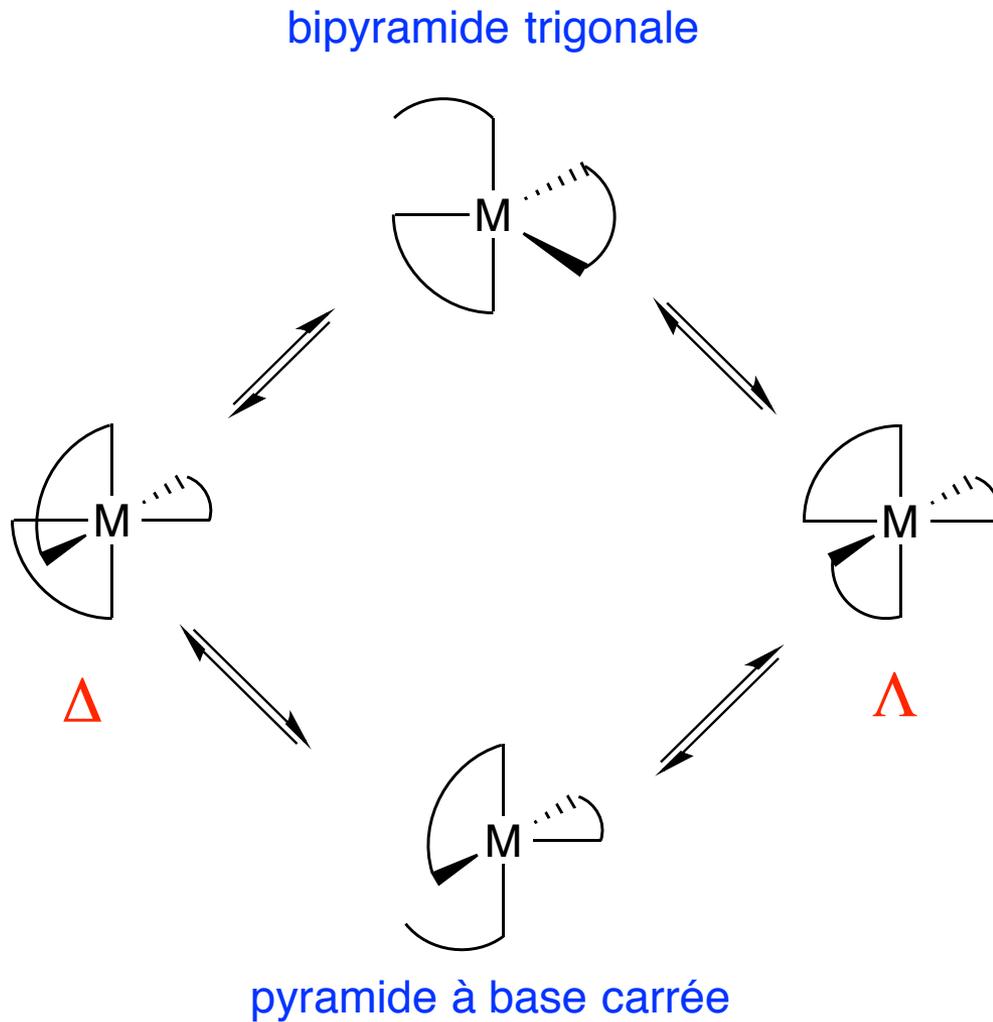
Elle peut se faire sans rupture de liaison



Interconversion des énantiomères Δ et Λ
par torsion triangulaire (a) ou rhombique (b).

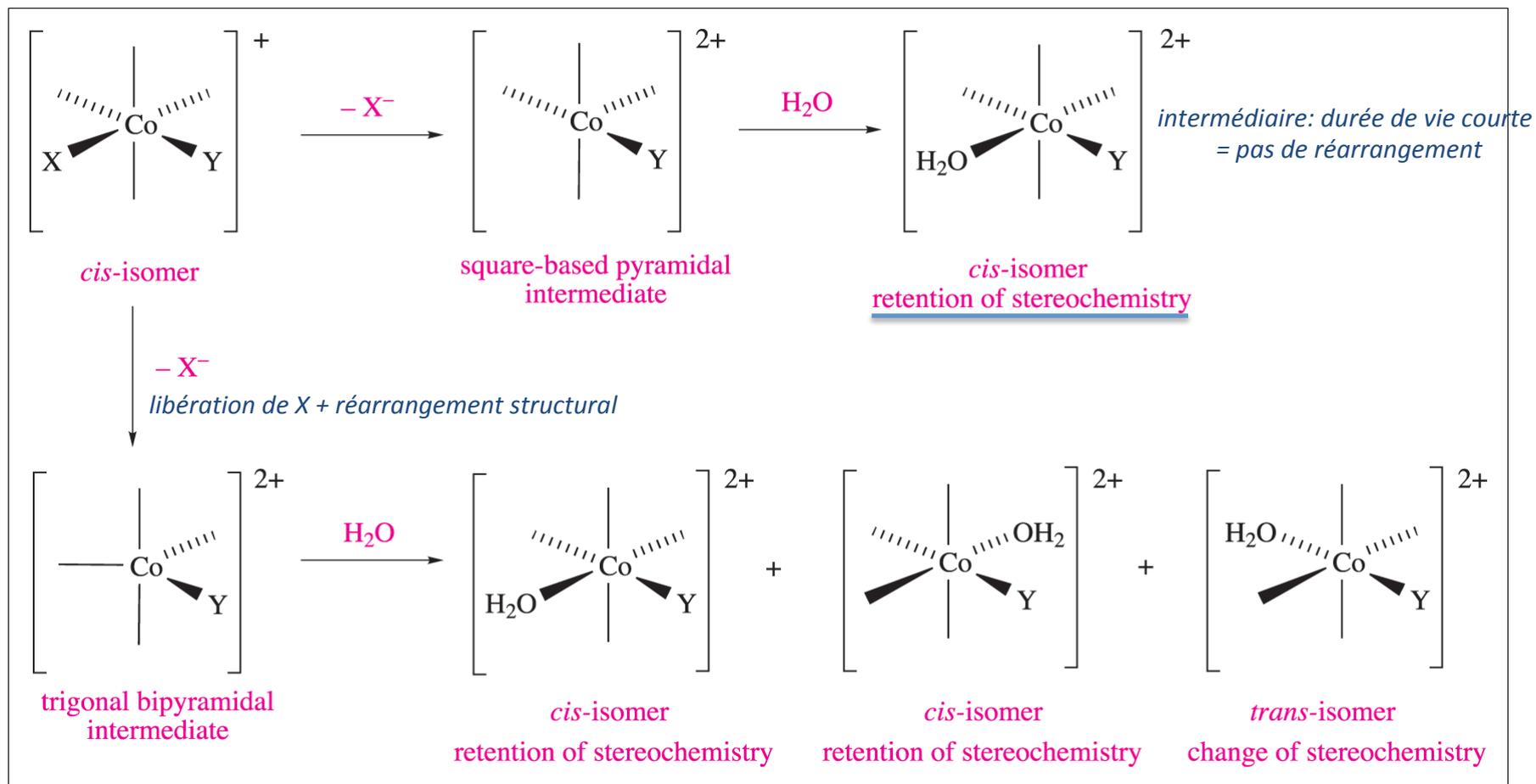
3.4. Racémisation

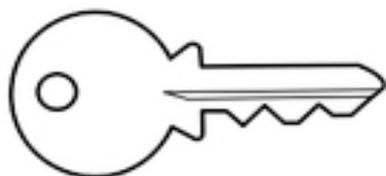
Elle est néanmoins souvent liée à des échanges de ligand



3.5. Racémisation

2 chemins possibles de substitution avec un intermédiaire penta-coordonné (mécanisme D)





Est ce que je sais ... ?

- Quel est le mécanisme de substitution dans les complexes Oh ? A, D, ou I ?
- Simplifier la loi de Eigen Wilkins pour les fortes et faibles concentrations.
- Décrire l'influence des ligands entrants ou sortants sur des mécanismes A et D
- Calculer une EACC ? Expliquer comment qualitativement elle influe sur la vitesse de la réaction d'échange.