

# 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 — Influence sur les propriétés C2

nature la liaison; effet de la coordination sur les propriétés

Réactivité des complexes C3-C4-C5

Substitution de ligands; Réactions organométalliques; Transfert d'électrons;

« cours inversé »

infos pratiques:

[rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr](mailto:rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr)



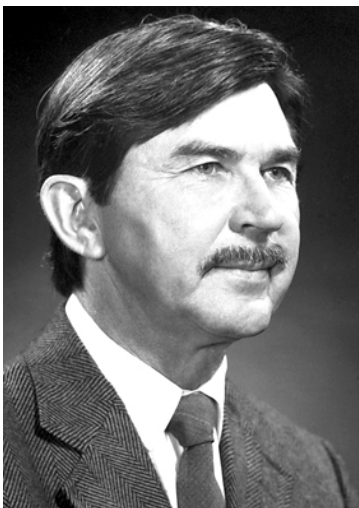
SCIENCES  
SORBONNE  
UNIVERSITÉ

Moodle Sciences

# Cours 5.

## Réactions de transfert d'électron (TE)

1. Transfert d'électron par sphère interne
2. Transfert d'électron par sphère externe
3. Théorie de Marcus



**Henry Taube**

Prix Nobel, 1983

" for his work on the mechanisms of electron transfer reactions, especially in metal complexes "

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1983/taube-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1983/taube-facts.html)



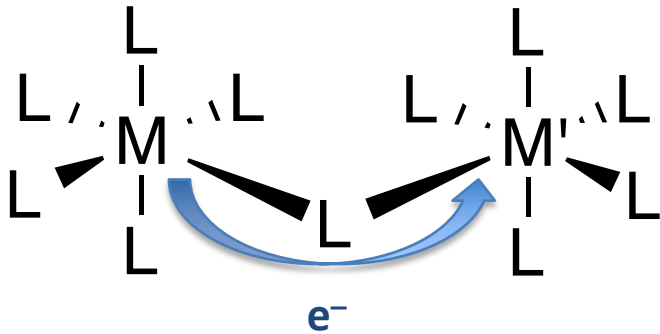
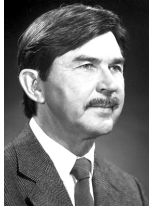
**Rudolph Marcus**

Prix Nobel, 1992

" for his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems "

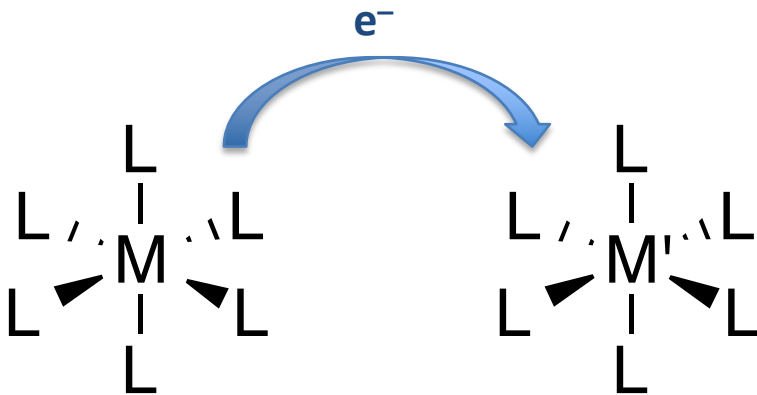
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-facts.html)

# Deux Mécanismes



## Sphère interne

Le transfert d'électron entre les ions métalliques se fait à travers un ligand pont.



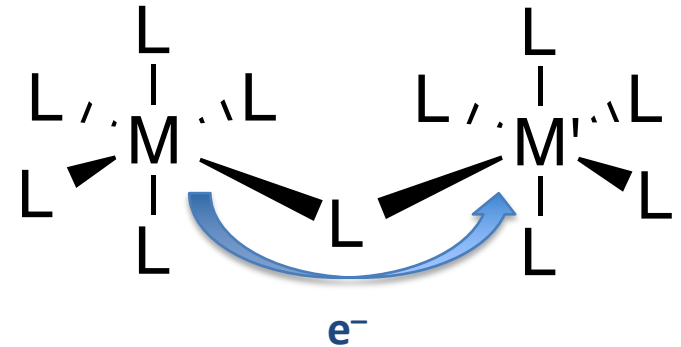
## Sphère externe

Le transfert d'électron se fait sans liaison chimique entre les réactifs.



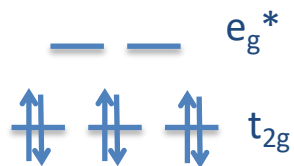
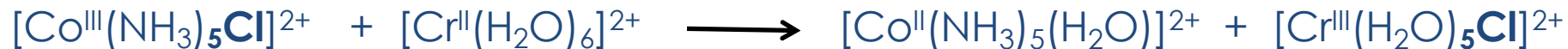
# Cours 4.

## Réactions de transfert d'électron (TE)

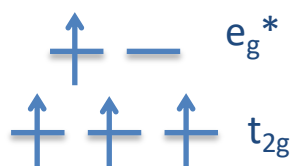


- ⇒
1. Transfert d'électron par sphère interne
  2. Transfert d'électron par sphère externe
  3. Théorie de Marcus

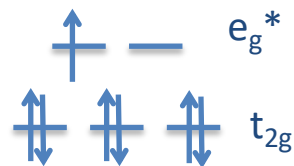
## Transfert par sphère interne: 1<sup>ère</sup> expérience de Taube



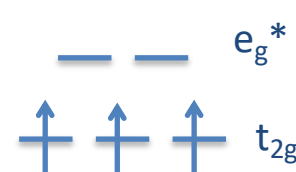
$d^6$  bas spin  
inerte



$d^4$  haut spin  
labile



$d^7$  haut spin  
labile



$d^3$   
inerte

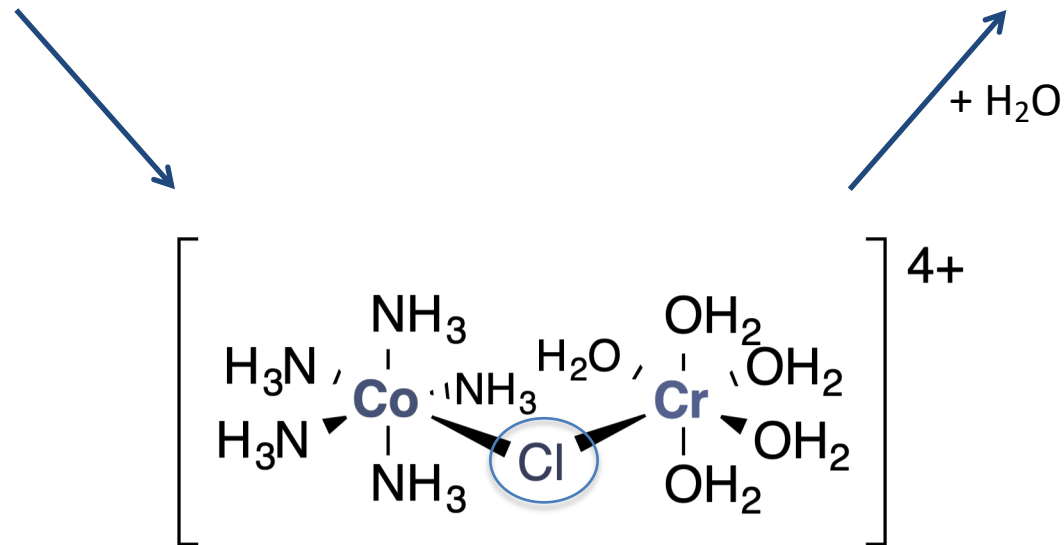
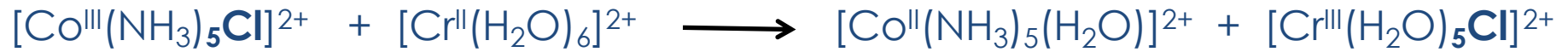
à vous

*un TE en sphère interne permet-il de justifier les observations suivantes ?*

*l'ajout de  $\text{Cl}^*$  marqués en solution ne conduit pas à des  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^*]^{2+}$  marqués*

*l'utilisation de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  conduit à des TE très lents*

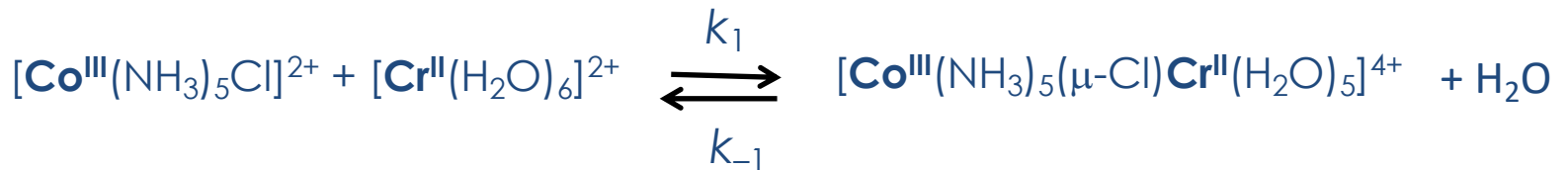
## Transfert par sphère interne: 1<sup>ère</sup> expérience de Taube



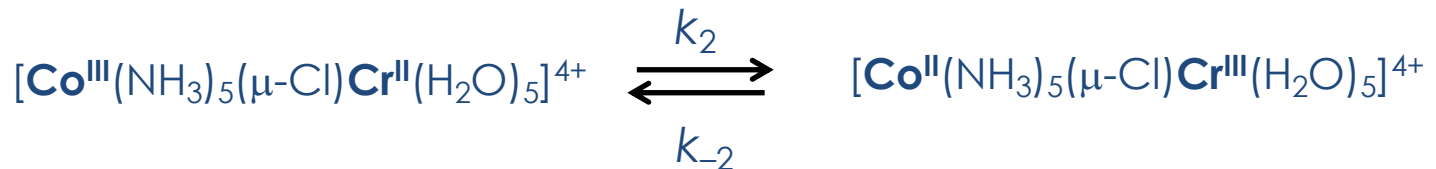
il faut au moins un complexe labile  
et un ligand pont !

# Étapes du transfert d'électron par sphère interne

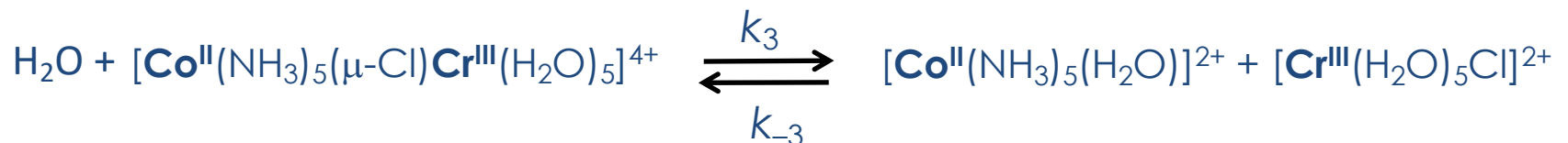
## 1° ASSOCIATION



## 2° TRANSFERT D'ÉLECTRON



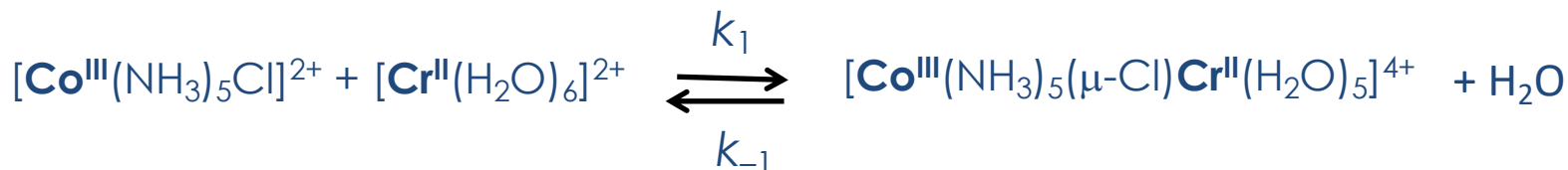
## 3° DISSOCIATION





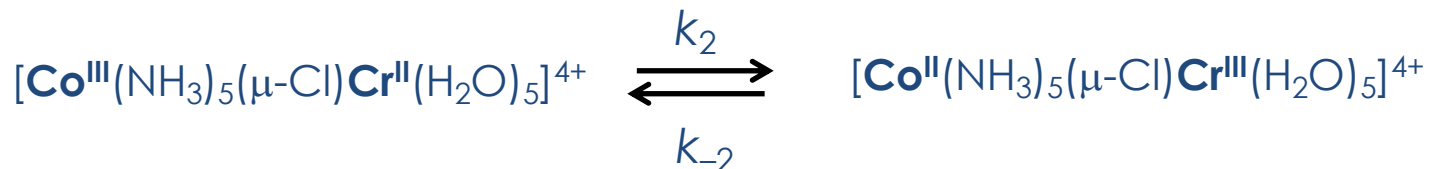
# Étapes du transfert d'électron par sphère interne

## ASSOCIATION

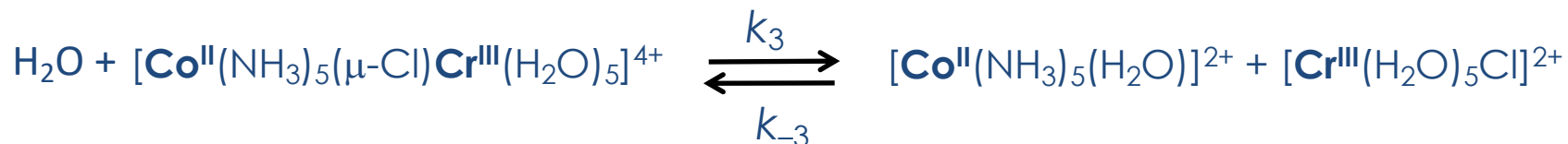


étape cinétiquement limitante dans ce cas

## TRANSFERT D'ÉLECTRON

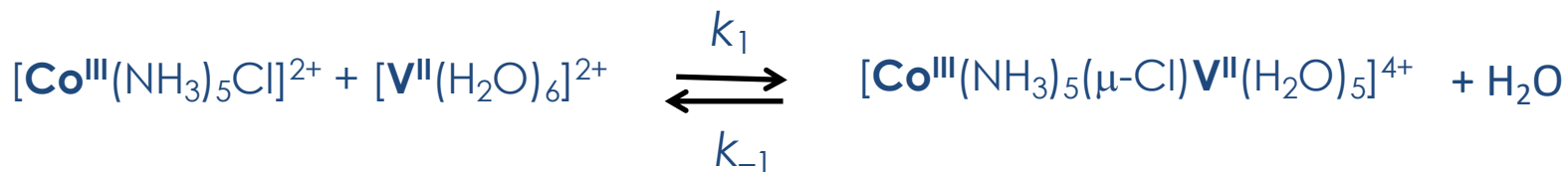


## 3° DISSOCIATION



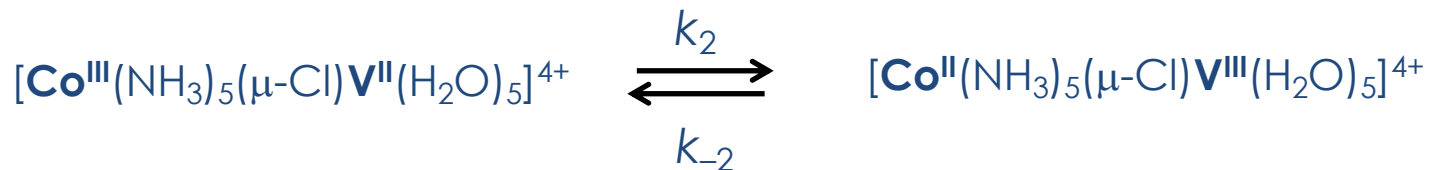
## Étapes du transfert d'électron par sphère interne

### ASSOCIATION

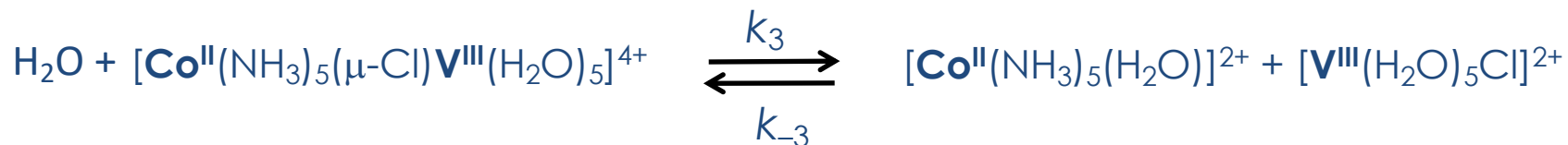


étape cinétiquement limitante dans ce cas

### TRANSFERT D'ÉLECTRON



### 3° DISSOCIATION



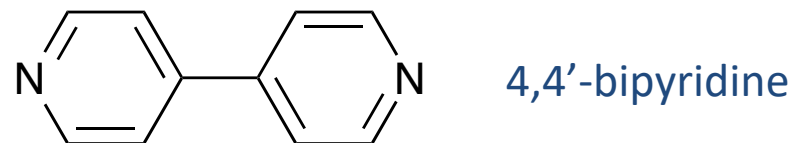
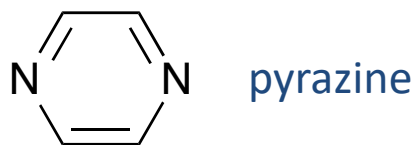
halogénures:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$

sulfato:  $SO_4^{2-}$

oxo:  $O^{2-}$  hydroxo:  $OH^-$

cyano  $C \equiv N^-$

thiocyanato  $^-N=C=S$



Ligands ponts usuels pour

les réactions de TE

par sphère interne

## Influence du ligand pont sur le transfert électronique



(NB: ici étape cinétiquement déterminante: TE)

complexe	k
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$	$1,5 \cdot 10^6$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$	$9 \cdot 10^1$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{F})]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^5$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$	$6,0 \cdot 10^5$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^6$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+}$	$3,0 \cdot 10^6$

TE par sphère externe

beaucoup plus lent

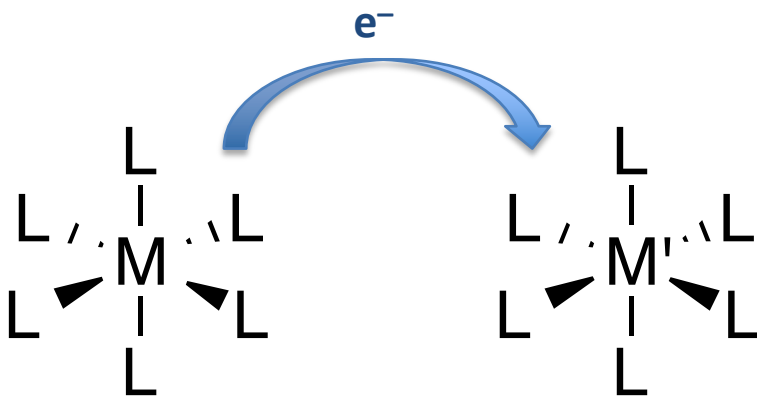
fonction du pH: OH- ligand pont

ajustement orbitalaire &  
aptitude de X<sup>-</sup> à agir comme pont

# Cours 4.

## Réactions de transfert d'électron (TE)

1. Transfert d'électron par sphère interne
- ⇒ 2. Transfert d'électron par sphère externe
3. Théorie de Marcus



### Sphère externe

Le transfert d'électron se fait sans liaison chimique entre les réactifs.



# Etude des réactions d'auto-échange

transfert électronique sans réaction chimique :  $\Delta G = 0$

Reaction	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$> 10^6$
$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$> 10^6$
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	40
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	3
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$10^{-6}$

No net chemical reaction  
(self-exchange)

NB: TE sphère externe = cinétique de réaction d'ordre 2

quel paramètre influe sur  $E_A$  ?

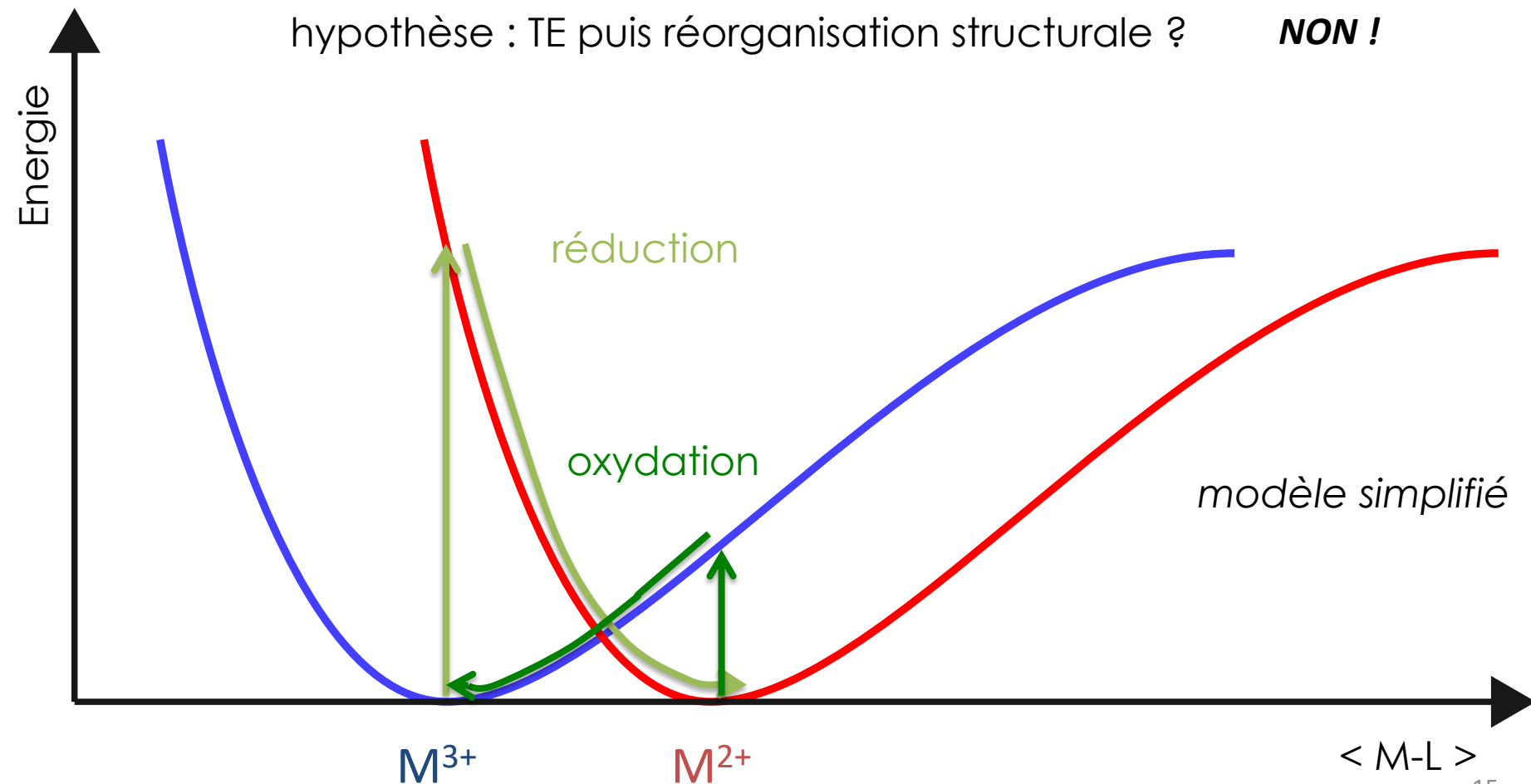
$k$  fonction de la barrière  
d'énergie d'activation  $E_A$   
=>  $E_A$  très variables



# Principe de Franck-Condon

Les transitions électroniques sont beaucoup plus rapides que les mouvements interatomiques (variation des distances M-L) .

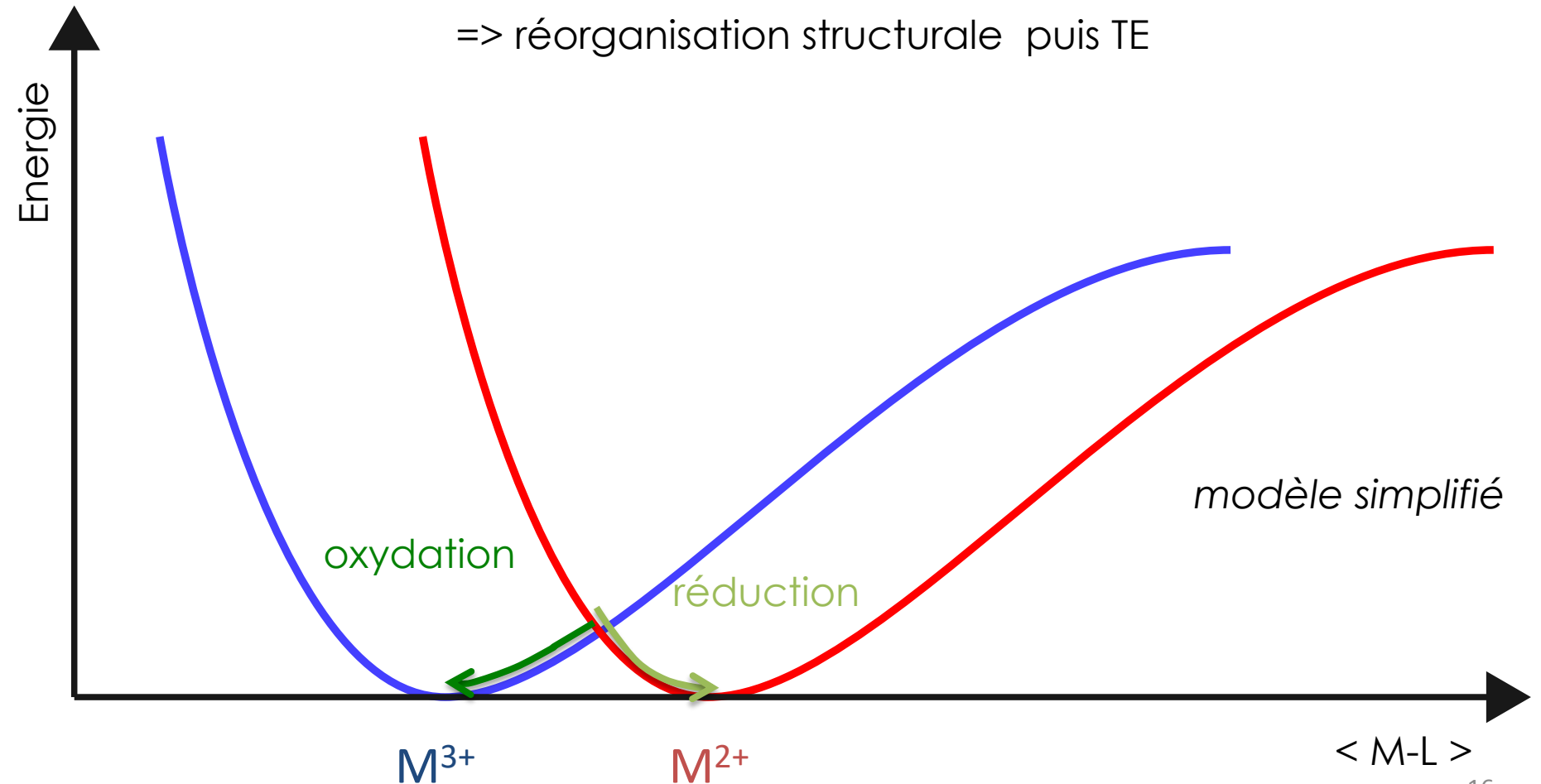
hypothèse : TE puis réorganisation structurale ? **NON !**



# Principe de Franck-Condon

Le transfert d'électron ne peut avoir lieu que lorsque les distances M-L sont identiques !

=> réorganisation structurale puis TE

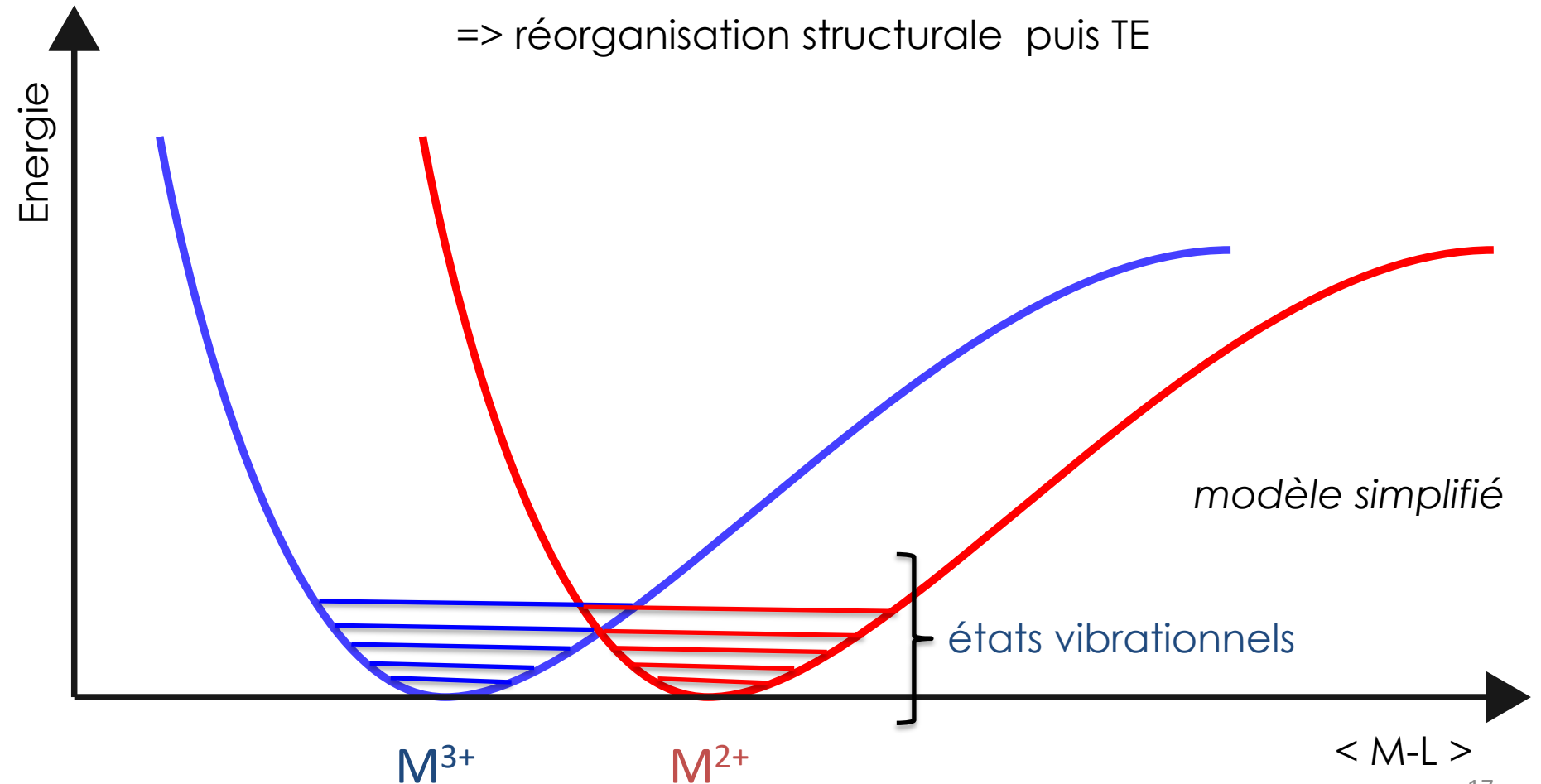




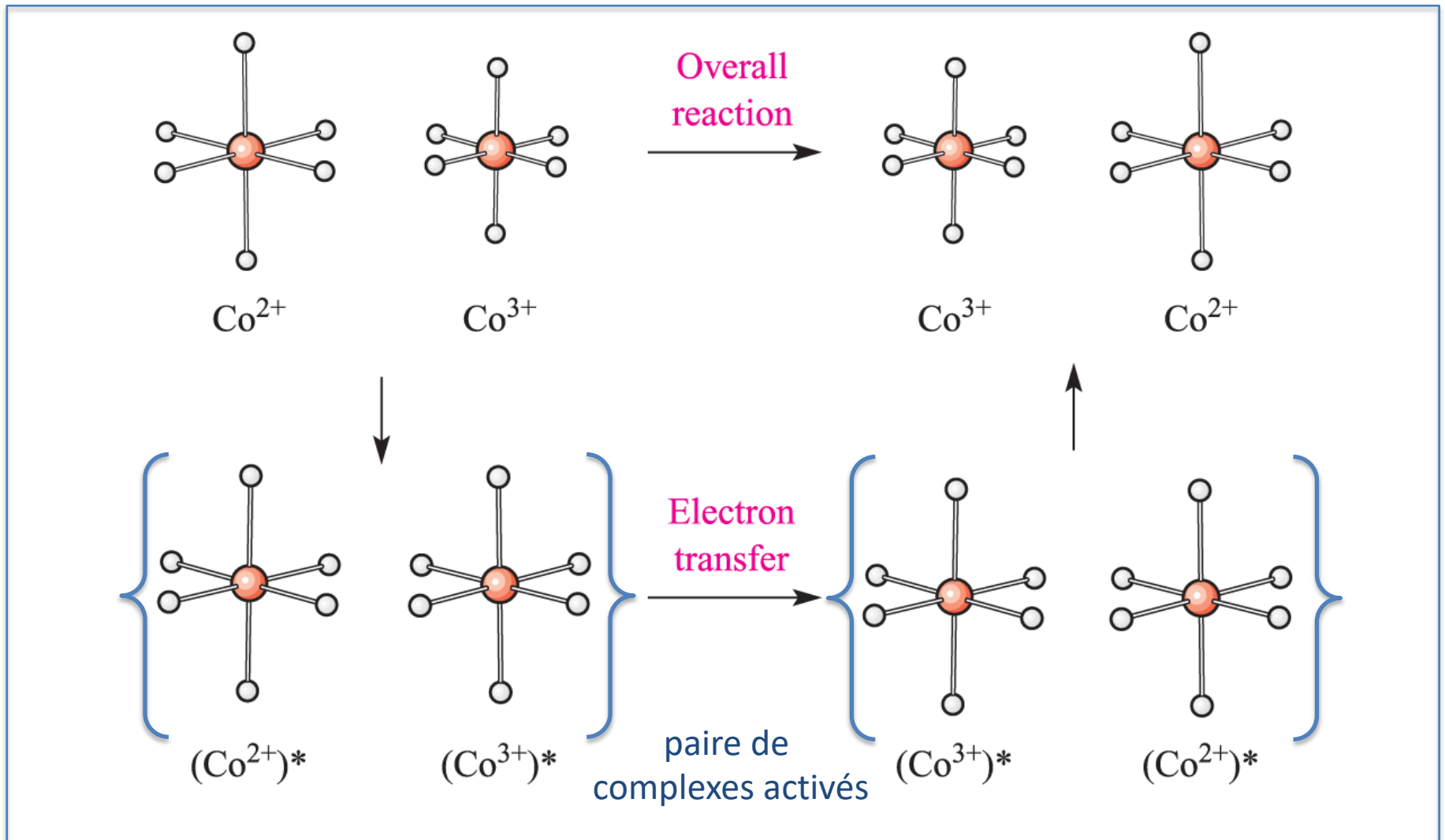
# Principe de Franck-Condon

Le transfert d'électron ne peut avoir lieu que lorsque les distances M-L sont identiques !

=> réorganisation structurale puis TE



## vision microscopique du TE



Housecroft & Sharpe, Inorganic Chemistry, 4th Ed © Pearson, p. 995

1. formation de paire de complexes activés (même distance M-L)
2. Transfert d'électron
3. relaxation/séparation

Moins la réorganisation structurale est grande,  
 moins la barrière d'activation  $E_A$  est grande  
 plus la réaction est rapide

	$d_{M-L}$ [pm]	spin	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$[Fe(bipy)_3]^{2+}$	197	bas spin	$10^6$
$[Fe(bipy)_3]^{3+}$	196	bas spin	
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	214	bas spin	$10^4$
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	210	bas spin	
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	211	haut spin	$10^{-6}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	196	bas spin	

# Facteurs influençant les TE par sphère externe

⇒ réorganisations structurales

4d et 5d = réactions en général plus rapides

(pour les 3d,  $\Delta r_{ML}$  plus grand si variation d'état de spin,...)

⇒ formation de paires de complexes

rôle de la charge des complexes = répulsion ou attraction électronique

⇒ ligands

système  $\pi^*$  de phen = relais pour le TE

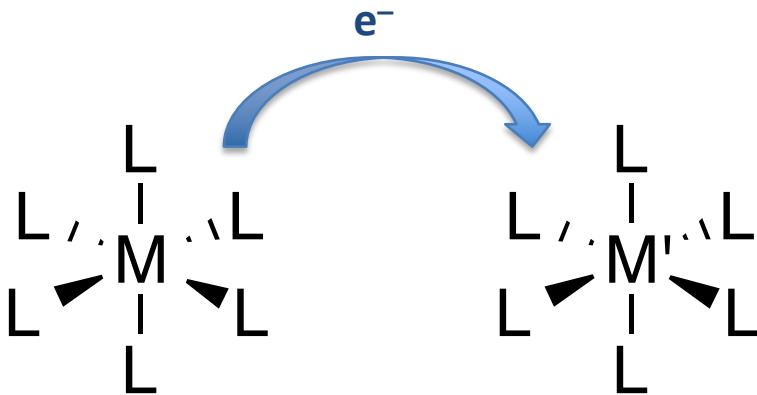
	Reaction	Housecroft & Sharpe, Inorganic Chemistry, 4th ed © Pearson	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
No net chemical reaction (self-exchange)	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$		$>10^6$
	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$		$>10^6$
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$		40
	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$		3
	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$		$10^{-4}$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		$10^{-6}$
Net chemical reaction	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$		$2 \times 10^9$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$		$10^8$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{3-}$		$4 \times 10^5$

# Cours 4.

## Réactions de transfert d'électron (TE)

1. Transfert d'électron par sphère interne
2. Transfert d'électron par sphère externe

⇒ 3. Théorie de Marcus



### Sphère externe

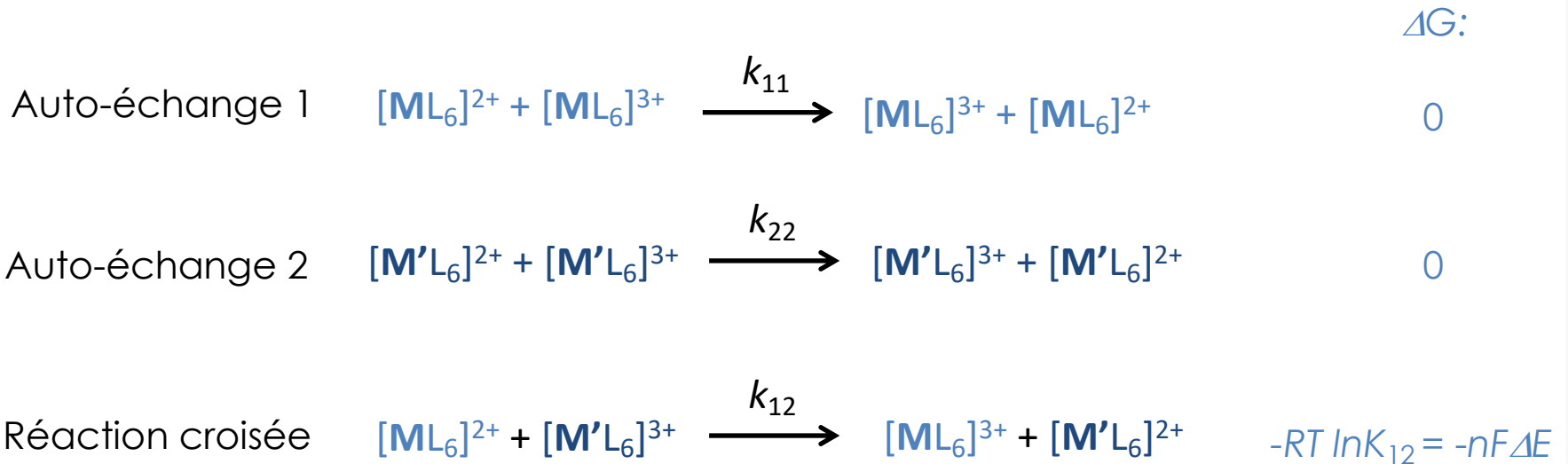
Le transfert d'électron se fait sans liaison chimique entre les réactifs.



# Loi de Marcus

vitesse du TE dans la réaction par sphère externe

**Loi de Marcus :**  $k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}}$  (lien entre  $k_{12}$  et  $K_{12}$ )



*intérêt ?*

*permet de confirmer la nature du TE  
(sphère interne ou sphère externe)*

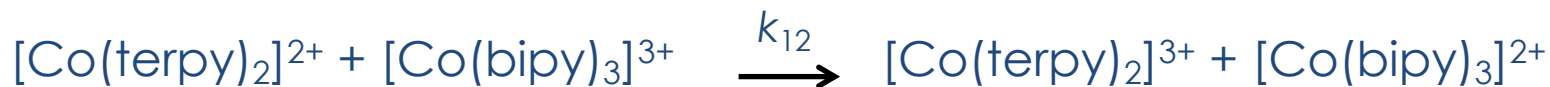
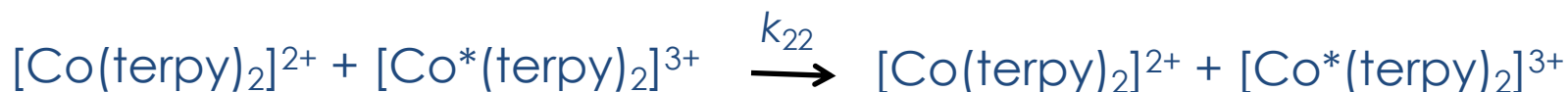
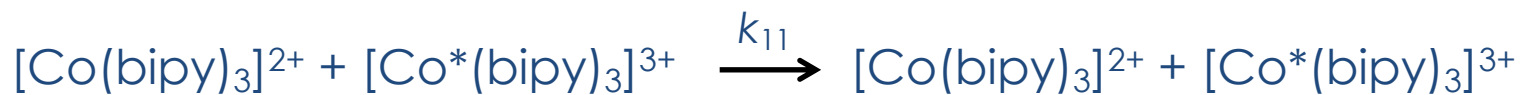
$$\log f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log \left( \frac{k_{11}k_{22}}{Z^2} \right)} \quad f_{12} \approx 1$$

Z : fréquence de collision

à vous

Calculer la valeur théorique attendue.

Est-elle en accord avec un TE par sphère externe ?



$$k_{11} = 9,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_{22} = 48 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$K_{12} = 3,57$$

$$k_{12} \approx \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}}$$

$$k_{12}(\text{exp.}) = 64 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

⇒ application atelier exo 4



## *Est ce que je sais ... ?*

- Identifier et expliquer les mécanismes de transfert d'électron
  - à sphère interne
  - à sphère externe
- Comprendre la théorie de Marcus
  - Principes
  - Applications
- Evaluer les facteurs déterminant les vitesses de réaction