Mécanismes réactionnels autour des complexes de WERNER

*Bien que de nombreux complexes de coordination aient été connus dès le début du XVIII*ème* siècle, ce sont les travaux d'ALFRED WERNER (1866-1919, prix Nobel de Chimie en 1913) qui ont été à l'origine du développement de la chimie de coordination autour de concepts moléculaires simples.*

Ce problème donne un aperçu des raisonnements employés par A. WERNER, et montre comment des études cinétiques, jointes à l'utilisation du modèle de WERNER, permettent d'élucider certains mécanismes réactionnels en chimie inorganique. Dans la première partie, nous analyserons le mode opératoire de la synthèse du composé $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Dans la deuxième partie, nous étudierons la cinétique d'hydrolyse de ce type de composés (cette partie met en jeu de la stéréochimie, de l'analyse mécanistique et de la chimie des solutions, mais pas, ou très peu, de cinétique). Enfin, nous examinerons la cinétique d'isomérisation d'un autre complexe de Werner, $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$.



LES TROIS PARTIES DU PROBLEME SONT TOTALEMENT INDEPENDANTES

1. Synthèse d'un complexe historique de WERNER

Nous allons examiner la synthèse d'un composé qui sera rencontré dans la suite du problème : $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ou, de façon équivalente, $\{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}, 2\ Cl^-\}$. Le précurseur employé est le chlorure de cobalt (+II) hexahydraté.

Le protocole pour la préparation de $\{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}, 2\ Cl^-\}$ est le suivant :

« i) Dissoudre 1,0 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 9,0 mL d'ammoniaque concentrée (NH_3 en solution aqueuse à environ 15 mol L^{-1}). Sous agitation, ajouter progressivement 2,0 g de chlorure de cobalt (+II) hexahydraté. Tiédir la solution. Un précipité rose-jaune de $\{[Co(NH_3)_6]^{2+}, 2\ Cl^-\}$ se forme, pendant que la couleur rougeâtre du chlorure de cobalt disparaît.
ii) Ajouter lentement et sous agitation 2,0 mL d'une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Le précipité se dissout progressivement pour conduire à une solution rouge sombre. La réaction est très exothermique.
iii) Quand l'ébullition a cessé, ajouter 6,0 mL d'acide chlorhydrique à 5 mol L^{-1}, sous agitation vigoureuse. Un produit pourpre précipite à chaud. Chauffer la suspension pendant 15 minutes à 60 °C, puis la refroidir à température ambiante. Filtrer le précipité sur entonnoir Büchner, et éliminer le filtrat, de coloration verte. Laver le solide avec 4 mL d'eau glacée, puis 4 mL d'éthanol absolu glacé. Sécher le solide obtenu à 100 °C pendant 1 h. »

Q 1.1 - Donner l'équation de la première réaction observée (point i) du protocole). On notera que le chlorure de cobalt se trouve, en solution aqueuse, sous la forme $\{[Co(H_2O)_6]^{2+}, 2\ Cl^-\}$.

Q 1.2 - Au point ii), $\{[Co(NH_3)_6]^{2+}, 2\ Cl^-\}$ a été transformé en $\{[Co(NH_3)_6]^{3+}, 3Cl^-\}$. Ecrire l'équation de la réaction observée (on omettra les ions chlorure). On rappelle que H_2O_2 prend part aux couple redox O_2 / H_2O_2 et H_2O_2 / H_2O.

Q 1.3 - Au point iii), on observe le dégagement d'une fumée blanche de chlorure d'ammonium en poudre fine ; sachant qu'on forme, à l'issue de cette étape, le produit final, quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ? L'illustrer par une équation de réaction.

Q 1.4 - Le filtrat contient le produit secondaire principal de la réaction. Celui-ci devient majoritaire si, au lieu d'employer de l'acide chlorhydrique à 5 mol L^{-1}, on emploie de l'acide chlorhydrique à 12 mol L^{-1}. Donner la formule de constitution de ce composé.

2. Mécanisme d'hydrolyse de complexes de WERNER

Des études cinétiques effectuées dans les années 1960 dans l'équipe de FRED BASOLO et de RALPH PEARSON ont permis d'élucider le mécanisme de multiples réactions fondamentales en chimie de coordination des métaux de transition. On étudie ici le cas des réactions d'hydrolyse du type :

$$[Co(NR_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NR_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^-$$ (R = groupement alkyle)

2.1. Géométrie de quelques complexes de WERNER

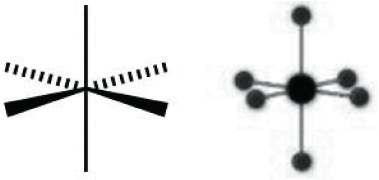
Dans *« Lehrbuch der Stereochimie »*, en 1904, WERNER a proposé à partir de résultats expérimentaux une stéréochimie pour six composés distincts de *cobalt (+III)*. L'analyse élémentaire lui a d'abord permis de déterminer la formule de constitution de ces six composés **A-F**. Werner a ainsi remarqué que certains d'entre eux, bien que différents dans leur apparence (couleur…), avaient la même formule de constitution.

Lors de leur mise en solution, ces composés peuvent se dissocier en ions. Un dosage par le nitrate d'argent des ions chlorure libérés lors de cette opération a été effectué. Les résultats de ces dosages sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Composés	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
Formule de constitution	$CoCl_3(NH_3)_3$	$CoCl_3(NH_3)_3$	$CoCl_3(NH_3)_4$	$CoCl_3(NH_3)_4$	$CoCl_3(NH_3)_5$	$CoCl_3(NH_3)_6$
$\mathbf{n_{AgNO3\ introduit}}$ **/** $\mathbf{n_{complexe}}$ **pour atteindre la fin de titrage**	Pas d'ion chlorure libre en solution	Pas d'ion chlorure libre en solution	1	1	2	3

Q 2.1 - Montrer que ces résultats sont en accord avec le fait qu'en solution, un ion cobalt Co^{3+} est entouré, dans chacun de ces complexes, par six ligands Cl^- ou NH_3, formant ainsi un complexe de coordination. Donner la formule de constitution de ce complexe (neutre ou ionique), pour chacun des composés **A-F**.

Pour ces complexes à six ligands, très répandus, on peut proposer une géométrie dite « octaédrique », où l'ion cobalt occupe le centre d'un octaèdre, et les six ligands, les six sommets de cet octaèdre.



Q 2.2 - Proposer une représentation stéréochimique pour les complexes issus de la dissolution des composés **E** et **F**.

Q 2.3 - Dans le cas des composés **C** et **D**, deux configurations stéréochimiques sont possibles pour une même formule de constitution. Proposer une représentation pour les deux stéréoisomères correspondant aux complexes.

Q 2.4 - Le même cas intervient pour les composés **A** et **B**. Proposer une représentation pour les deux stéréoisomères correspondant aux complexes.

2.2. Suivi de la cinétique d'hydrolyse

On souhaite suivre la cinétique de l'hydrolyse du complexe $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ en $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^-$$

pourpre en solution — rouge en solution

Plusieurs méthodes peuvent être employées : méthodes physico-chimiques et dosages chimiques. Le complexe $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ est un monoacide au sens de Brönsted, noté HA, dont la constante d'acidité dans l'eau à 25 °C est : $K_A = 2{,}04 \cdot 10^{-6}$.

Q 2.5 - Quel est le pH d'une solution de ce complexe de concentration $c_{HA} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} ?

Cette propriété peut aussi être utilisée à dessein pour le suivi cinétique de la réaction. On titre ce complexe, à différents temps de réaction, par une solution titrée d'hydroxyde de sodium NaOH (soude) de concentration $c_{NaOH} = 1{,}00\ 10^{-3}$ mol L^{-1} parfaitement connue. On effectue un suivi pH-métrique de chaque dosage, ce qui donne accès, pour un volume V donné de solution titrante ajouté, au pH de la solution à doser.

Q 2.6 - Donner l'équation de la réaction de dosage.

Dans le cas de l'hydrolyse du complexe $[Co(NH_3)_5(CH_3COO)]^{2+}$, les ions éthanoate CH_3COO^- qui sont libérés possèdent des propriétés basiques.

Q 2.7 - La présence de ces ions modifie-t-elle l'équivalence du dosage précédent ? Le pK_A du couple CH_3COOH / CH_3COO^- est p$K_{A2} = 4{,}8$.

On souhaite déterminer le volume de fin de titrage par une méthode graphique adaptée au dosage d'un acide faible par une base forte, et proche de la méthode (classique) dite de GRAN, qui donne des résultats d'autant plus approximatifs que l'acide dosé est faible. Pour cela, on cherche à faire apparaître $(V_{eq} - V)$ (V_{eq} étant le volume equivalent, V le volume de solution titrante ajouté) sous la forme d'une fonction $f(V, \text{pH})$ du pH et de V. La représentation graphique de cette fonction à partir des valeurs expérimentales des couples (V,pH) permet alors de déterminer le volume de fin de titrage.

Q 2.8 - Donner la relation entre la concentration initiale c_{HA} en acide faible $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ et le volume équivalent V_{eq}.

Q 2.9 - a) En supposant qu'à chaque mesure l'équilibre chimique est atteint, exprimer en fonction des concentrations courantes $h = [H^+]$, [HA] et $[A^-]$, la constante d'acidité K_A.

b) Rappeler la relation entre h et $[HO^-]$.

c) Exprimer, en fonction des concentrations courantes des différentes espèces en solution, hormis la concentration $[HO^-]$, la relation d'électroneutralité.

Q 2.10 - a) Quelle est, en fonction notamment du volume de soude versé V, la concentration en ions Na^+ en solution ? En déduire, en utilisant les questions précédentes, celle en ions A^-, en fonction notamment de V et de h.

b) En déduire, à l'aide d'une relation de conservation de la matière bien choisie, l'expression de [HA] en fonction notamment de V, h et du volume équivalent V_{eq}.

Q 2.11 - Démontrer l'identité suivante, valable à tout instant du dosage :

$$V_{eq} - V = \frac{V \cdot h}{K_A} - \frac{(V_0 + V)}{c_{NaOH}} \left(1 + \frac{h}{K_A} + \frac{K_e}{h} \right)$$

Expliciter la relation entre h et le pH.

2.3. Aspects mécanistiques de la réaction d'hydrolyse [1]

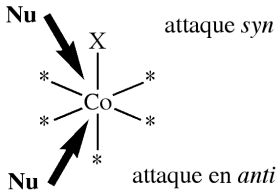
Pour la réaction d'hydrolyse des complexes $[Co(NH_2R)_5X]^{2+}$, on peut, par analogie avec les réactions de substitution nucléophile en chimie organique, proposer deux mécanismes limites :

- un *mécanisme type S_N1* en deux étapes (mécanisme **I**) :

$$[Co(NH_2R)_5X]^{2+} \xrightarrow{-\ X^-} [Co(NH_2R)_5]^{3+} \xrightarrow{+\ H_2O} [Co(NH_2R)_5(H_2O)]^{3+}$$

- un *mécanisme type S_N2* en une seule étape : attaque du Co par le nucléophile et départ concerté du nucléofuge. On rappelle que le complexe de départ a une géométrie octaédrique (voir 2.1). L'attaque du nucléophile peut se faire :
  - soit facialement, du côté du ligand X (attaque *syn*, mécanisme **II**) ;
  - soit dorsalement, à l'opposé du ligand X (attaque en *anti*, mécanisme **III**).

[1] F. Basolo, *Chem. Rev.* **1953**, *52*(3), 459-527



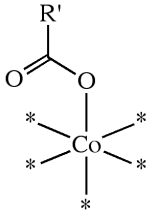
Q 2.12 - Rappeler quelle est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme limite S_N1.

Q 2.13 - Quelle est la loi de vitesse de cette réaction dans le cas d'un mécanisme S_N1 ? d'un mécanisme S_N2 ? Peut-on déduire de la forme de la loi de vitesse le mécanisme de la réaction ?

Afin de déterminer le mécanisme limite le plus proche de la réalité, ont été réalisées des études cinétiques de la réaction d'hydrolyse :

- soit en modifiant le ligand X^- ;
- soit en modifiant le groupement R des ligands amine NH_2R.

Toute une variété de ligands $X^- = R'COO^-$ (ion carboxylate) peut être employée.



Les constantes de vitesse associées à la réaction d'hydrolyse menée à 70 °C ont été mesurées :

Ligand X^-	***k (unités arbitraires)***
$CH_3CH_2COO^-$	1
$(CH_3)_2CHCOO^-$	0,84
$(CH_3)_3CCOO^-$	1,4

Q 2.14 - Peut-on exclure l'un des mécanismes *a priori* : S_N1 (**I**), S_N2 *syn* (**II**) ou S_N2 *anti* (**III**) ?

On considère maintenant l'hydrolyse de complexes $[Co(NH_2R)_5Cl]^{2+}$ où le groupement R peut être modifié. On observe que la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse augmente sensiblement si le groupement R est plus encombré.

Q 2.15 - Peut-on exclure l'un des mécanismes *a priori* : S_N1 (**I**), S_N2 *syn* (**II**) ou S_N2 *anti* (**III**) ? Conclure quant au mécanisme limite le plus proche de l'expérience.

Q 2.16 - L'effet observé sur la constante de vitesse s'appelle « effet de décompression stérique ». Pouvez-vous, en vous appuyant sur le mécanisme retenu pour la réaction, expliquer le sens d'évolution de cette constante de vitesse ?

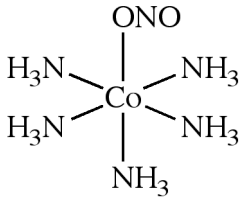
Q 2.17 (difficile) - Dans le cas de l'hydrolyse du complexe $[Co(NH_3)_4(H_2O)(NO_3)]^{2+}$, qui conduit au complexe $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, on observe que la constante de vitesse *k* augmente quand le pH augmente. Proposer une explication de ce phénomène en supposant que la réaction procède par un mécanisme S_N1. On rappelle que les complexes du type $[CoL_5(H_2O)]^{x+}$ exhibent des propriétés acides en solution aqueuse.

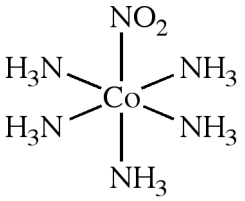
3. Un exemple d'isomérie de liaison [2] : le complexe $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$

L'étude du composé $[Co(NH_3)_5(ONO)]F_2$ permet de mettre en évidence qu'à l'état solide, autant qu'en solution, le complexe $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ s'isomérise en $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$, complexe plus stable où le ligand NO_2^-, initialement coordonné au métal par un atome d'oxygène (forme « nitrito » **3-A**), est désormais coordiné par son atome d'azote (forme « nitro » **3-B**, plus stable) :

[2] H. A. Aghabozorg, H. Aghabozorg, K. H. Gholivand, *J. Sci. I. R. Iran* **1993**, *4*(2), 102

forme nitrito





forme nitro

$[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ = $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$

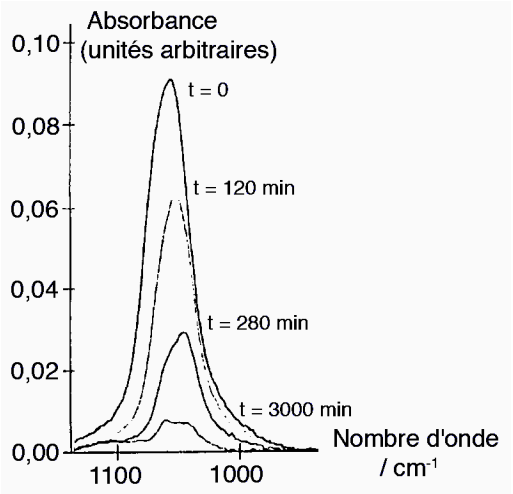
3-A **3-B**

On dit que le ligand NO_2^- est ambident, c'est-à-dire qu'il a plusieurs sites de coordination potentiels.

Q 3.1 - Donner, pour l'anion NO_2^-, deux formules de Lewis de résonance ayant un poids statistique significatif, et justifier que chacun des atomes est un site de coordination potentiel.

On suit, à l'état solide, l'isomérisation de **3-A** en **3-B**. Initialement, on mélange intimement 10 mg de composé **3-B** réduit en poudre fine, avec 500 mg de bromure de potassium KBr également en poudre. On presse le mélange afin d'en faire une pastille, puis on irradie cette dernière avec une lampe UV pendant 2 h. A la fin de cette opération, le complexe est EXCLUSIVEMENT sous sa forme **3-A**. On place alors la pastille dans la cellule d'un spectromètre infrarouge, protégée de la lumière ambiante (temps initial des mesures). L'enregistrement régulier de spectres permet de suivre la cinétique de la réaction d'isomérisation de **3-A** en **3-B**. On précise que KBr est transparent aux rayonnement infrarouge.

Ci-dessous, on a représenté l'évolution dans le temps de la portion de spectre infrarouge rendant compte d'un mode de vibration particulier du ligand NO_2^- dans la forme **nitrito** du complexe (composé **3-A**). Le composé **3-B** ne donne lieu à aucune absorption dans cette gamme de fréquence.



Q 3.2 - a) Le pic d'absorption de ce mode de vibration se situe à un nombre d'onde $\sigma = 1057$ cm^{-1}. Rappeler l'expression de σ en fonction de la fréquence v du rayonnement, et calculer la valeur de la fréquence du pic d'absorption en Hz.

b) L'énergie E_{vib} relative à l'absorption est donnée par la formule suivante : $E_{vib} = h \cdot v$, où h est la constante de Planck. Calculer E_{vib} en kJ mol^{-1}.

La mesure de l'absorbance permet d'accéder à la concentration molaire c_A de **3-A** dans la pastille, d'épaisseur e. La loi de Beer-Lambert, valable, à une longueur d'onde fixée, pour une espèce absorbante en solution diluée, peut s'étendre dans la situation étudiée ici en phase solide.

Q 3.3 - Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert en notant respectivement A et ε l'absorbance et le coefficient d'extinction molaire de **3-A** au nombre d'onde σ correspondant au pic d'absorption étudié.

Q 3.4 - Au vu du spectre infrarouge, pourquoi peut-on considérer que la réaction d'isomérisation n'est pas totale ?

La réaction met donc en jeu l'équilibre suivant, où les deux processus inverses sont des actes élémentaires de constantes de vitesse respectives k_1 et k_2 :

$$\underline{\textbf{3-A}} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underline{\textbf{3-B}}$$

On pose : $c_{A0} = (c_A)_{t=0}$ et $c_{A\infty} = (c_A)_{t\to\infty}$. Soit c_B la concentration molaire en **3-B**.

Q 3.5 - Exprimer c_B en fonction de c_A, c_{A0}.

Si l'on résout la cinétique de la réaction, on obtient la loi de vitesse suivante pour la concentration c_A :

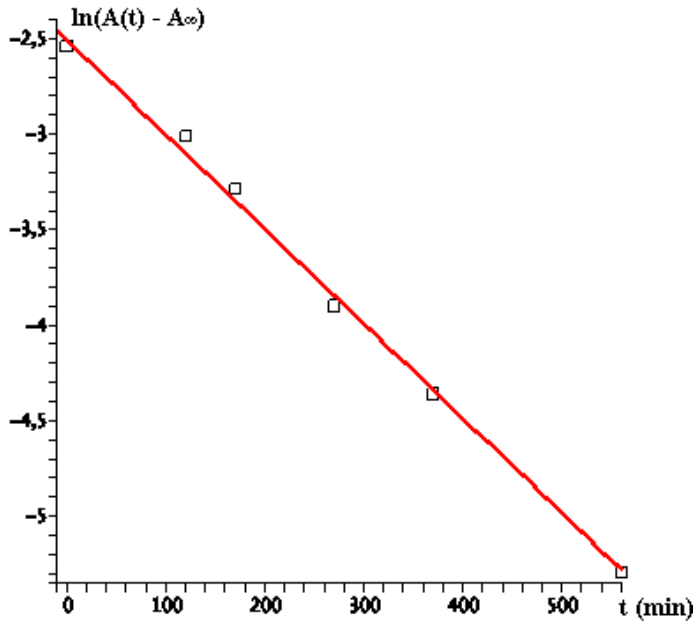
$$c_A(t) = c_{A0} - \frac{1}{k_1 + k_2}(k_1 - e^{-(k_1+k_2)t} + k_2)$$

Q 3.6 - Exprimer $c_{A\infty}$ en fonction de c_{A0} et des constantes du problème.

Q 3.7 - Montrer que $\ln\left(\frac{A(t) - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -(k_1 + k_2)t$, avec $A_0 = A(0)$ et $A_\infty = A(t\to\infty)$.

Pour une température $\theta = 50$ °C, on a tracé $\ln(A(t) - A_\infty)$ en fonction de t.

Q 3.8 - Donner la valeur numérique de $(k_1 + k_2)$, tirée de l'expérience.



On désigne par K_{AB} la constante d'équilibre de la réaction d'isomérisation. A l'équilibre ($t\to\infty$), $K_{AB} = \frac{c_B}{c_A}$.

Q 3.9 - a) Exprimer K_{AB} en fonction de A_0 et de A_∞.
b) Exprimer K_{AB} en fonction de k_1 et de k_2.

On obtient ainsi une nouvelle relation entre k_1 et k_2 à partir des données expérimentales, qui jointe à celle obtenue à la question **3.8**, permet de déterminer k_1 et k_2 séparément.

L'étude de la dépendance de k_1 en la température permet d'accéder à l'énergie d'activation E_a de la réaction directe d'isomérisation. On trouve $E_a \approx 79$ kJ mol^{-1}

Q 3.10 - Rappeler le nom et l'expression de la loi permettant de relier la constante de vitesse k_1 à E_a.