

257. Réactions de substitution dans l'anion tétrachloropalladate(II) avec des diamines. I. Éthylènediamine

par **R. Roulet** et **R. Ernst**

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

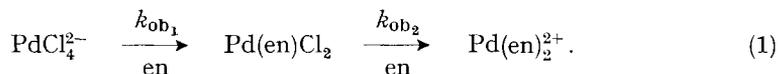
(30. VII. 71)

Summary. The replacement of Cl^- by ethylenediamine (en) in PdCl_4^{2-} has been followed spectrophotometrically at 25°C and $\mu = 1$ (NaClO_4); it proceeds in two steps leading to Pd(en)Cl_2 and Pd(en)_2^+ , respectively. The observed rate constants are discussed in terms of the mechanism proposed by *Reinhardt* [1] for the successive ammination reactions of PdCl_4^{2-} .

Les réactions de substitution des complexes du palladium(II) en solution aqueuse sont en général très rapides. *Reinhardt et al.* [1] ont cependant pu étudier les réactions successives du tétrachloropalladate(II) avec l'ammoniac, par spectrophotométrie. Les réactions inverses, soit le remplacement, dans le complexe, de l'ammoniac, de l'éthylènediamine (en) et d'autres amines par l'anion chlorure ont également été examinées [2] [3]. Nous reportons ici les résultats de l'étude cinétique des réactions de formation des complexes Pd(en)Cl_2 , $[\text{Pd(en)}_2]\text{Cl}_2$ et $[\text{Pd(en)}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ à partir de PdCl_4^{2-} . Cette étude permet de comparer les réactivités de l'éthylènediamine et de l'ammoniac vis-à-vis du Pd^{II} ; des diamines de basicité et de géométrie différentes seront examinées ultérieurement.

1. *Réaction tétrachloropalladate(II) – éthylènediamine.* Cette réaction est rapide et quantitative en présence d'un excès d'éthylènediamine. On peut cependant l'étudier par spectrophotométrie à condition d'ajouter à la solution aqueuse de PdCl_4^{2-} un tampon maintenant tout au long de la réaction une faible concentration de ligand (en et enH^+) libre. L'espèce réagissante présente en solution est la diamine mono-protonée enH^+ . La contribution de en est négligeable du fait de sa très faible concentration ($[\text{en}] < 10^{-6}\text{M}$ aux pH choisis de 4,4–4,5) et si l'on admet un rapport de réactivité en/enH^+ comparable au rapport $\text{dienH}^+/\text{dienH}_2^{2+}$ (= 5 selon [4]; dien = diéthylènetriamine).

L'évolution du spectre UV.-Vis. au cours de la réaction de PdCl_4^{2-} avec en (fig. 2a, b, c) et la comparaison de ce spectre avec les spectres de Pd(en)Cl_2 et Pd(en)_2^+ (fig. 1) permet d'identifier les complexes formés et montre qu'on a affaire à deux réactions successives quantitatives:



Dans des solutions avec $[\text{enH}^+] = \text{constant}$ et $[\text{Cl}^-] = \text{constant}$, les deux étapes de la réaction (1) sont de pseudo 1er ordre. Pour un système à deux réactions successives de 1er ordre $\text{A} \xrightarrow{k_A} \text{B} \xrightarrow{k_B} \text{C}$, on a [5]:

$$\frac{A_t - A_\infty}{[A]_0} = \left\{ (\varepsilon_A - \varepsilon_C) + (\varepsilon_B - \varepsilon_C) \frac{k_A}{k_B - k_A} \right\} e^{-k_A t} - \left\{ (\varepsilon_B - \varepsilon_C) \frac{k_A}{k_B - k_C} \right\} e^{-k_B t}, \quad (2)$$

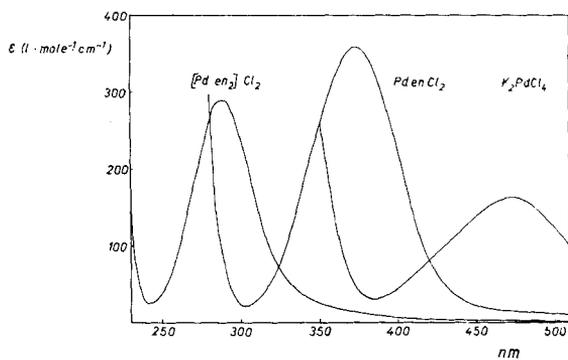
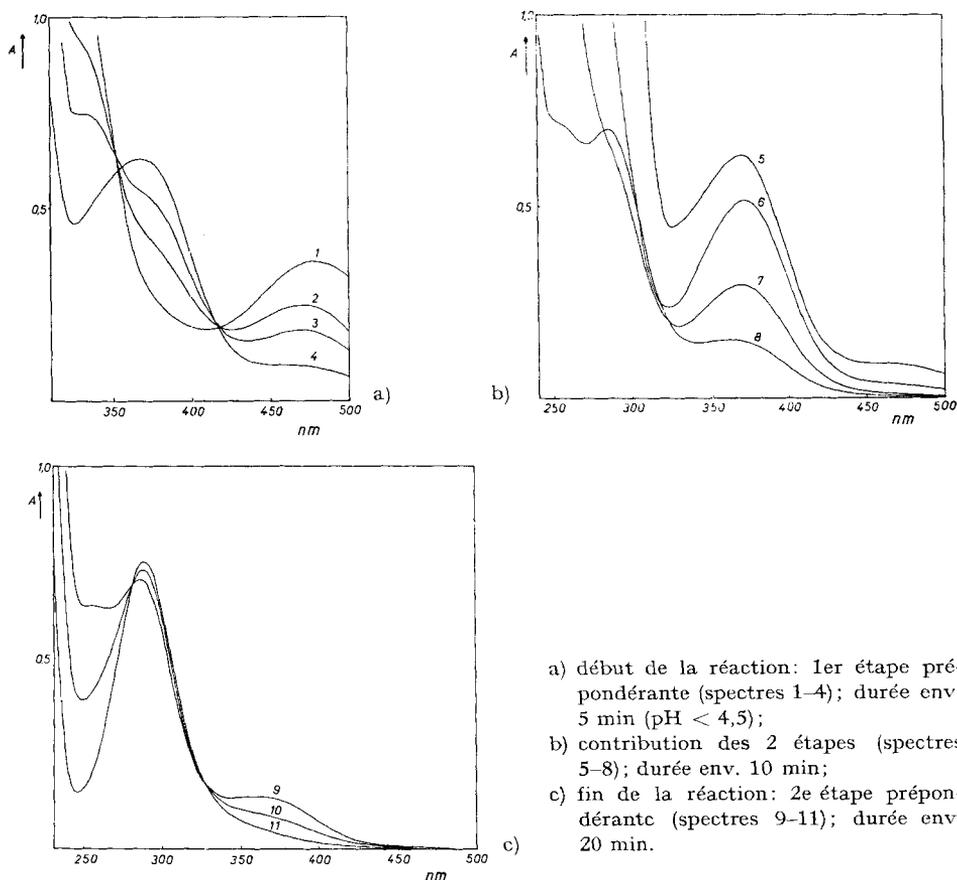
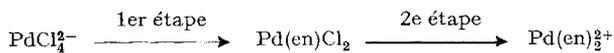


Fig. 1. Spectres d'absorption de K_2PdCl_4 , $Pd(en)Cl_2$ et de $[Pd(en)_2]Cl_2$ (Solutions aqueuses 0,7M NaCl et 0,3M $NaClO_4$)



- a) début de la réaction: 1er étape prépondérante (spectres 1-4); durée env. 5 min (pH < 4,5);
 b) contribution des 2 étapes (spectres 5-8); durée env. 10 min;
 c) fin de la réaction: 2e étape prépondérante (spectres 9-11); durée env. 20 min.

Fig. 2. Variation du spectre d'absorption au cours de la réaction de $PdCl_4^{2-}$ $6,5 \cdot 10^{-4}M$ avec enH^+ en excès

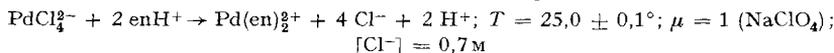


où A = absorbance du mélange; $[A]_0$ = concentration initiale de A (mole/l); l = longueur de la cuve (cm); ϵ = coefficient d'extinction molaire ($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); k_A , k_B = constantes de vitesse pour un système à deux réactions successives de 1er ordre (s^{-1}).

Les spectres répétitifs, décomposés en fonction du temps pour plus de clarté, permettent de déceler (fig. 2a) deux points isobestiques à 352 et 417 nm tant que le degré d'avancement de la 2e réaction est faible (coefficients d'extinction $\epsilon_{\text{PdCl}_4^{2-}} = \epsilon_{\text{Pd(en)Cl}_2}$ à 351 et 420 nm) et deux points isobestiques retardés (fig. 2c) à 281 et 326 nm dès que la 1ère réaction est terminée ($\epsilon_{\text{Pd(en)Cl}_2} = \epsilon_{\text{Pd(en)}_2^{2+}}$ à 281 et 323 nm). Reinhardt [6] a montré qu'un point isobestique retardé apparaît à une longueur d'onde pour laquelle $(\epsilon_B - \epsilon_C) = 0$, si $k_A > k_B$. La position des points isobestiques retardés (fig. 2c) montre que $k_{ob_1} > k_{ob_2}$, ce qui correspond bien au fait que dans la 2e réaction le ligand en position *trans* du groupe de départ a un effet *trans* plus faible que Cl^- .

Les valeurs trouvées de k_{ob_1} et k_{ob_2} (technique de mesure: v. 3.3) ont été contrôlées à l'aide de l'éq. (2). Elles sont reportées dans les tableaux I (effet de la concentration du ligand) et II (effet de la concentration de Cl^-).

Tableau I. Constantes de vitesse des 2 étapes de la réaction



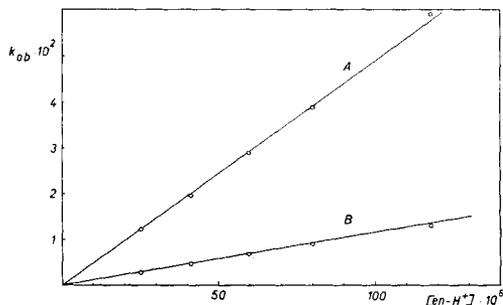
$[\text{enH}^+] \cdot 10^5 \text{ M}$	2,50	4,10	5,94	8,00	11,80
$k_{ob_1} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ a)}$	1,23	1,96	2,89	3,88	5,91
$k_{ob_2} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	2,83	4,68	6,71	8,95	12,93

a) erreur relative moyenne sur k_{ob_1} : 3%; sur k_{ob_2} : 2%.

 Tableau II. Influence de la concentration de Cl^-

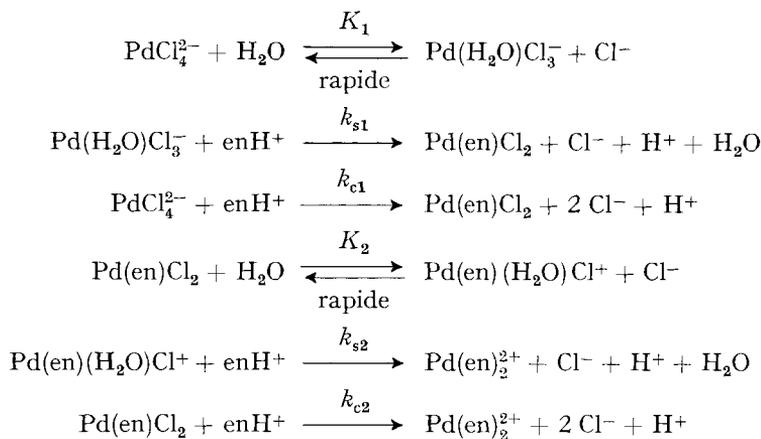

$[\text{Cl}^-] \text{ M}$	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,0
$k_{ob_1} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ a)}$	3,01	2,71	2,22	1,96	1,81	1,66
$k_{ob_2} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	5,98	5,53	4,92	4,66	4,31	4,28

a) erreur relative moyenne sur k_{ob_1} : 4%; sur k_{ob_2} : 3%.


 Fig. 3. Variation de la constante de vitesse observée, en fonction de la concentration de ligand enH^+ à 25°

A. k_{ob_1} (1ère étape); B. k_{ob_2} (2ème étape)
 $([\text{PdCl}_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [\text{Cl}^-] = 0,7 \text{ M}; \mu = 1,0 (\text{NaClO}_4))$

Nous avons envisagé le schéma réactionnel suivant :



La proportionnalité directe entre k_{ob} et $[\text{enH}^+]$ (fig. 3) et inverse entre k_{ob} et $[\text{Cl}^-]$ (tabl. II) peut être interprétée à l'aide des considérations suivantes :

$$\text{vitesse} = -d[\text{Pd}]_i/dt = c_i[\text{Pd}]_i[\text{enH}^+] \quad (3)$$

avec $i = 1$ (1er étape) $[\text{Pd}]_1 = [\text{PdCl}_4^{2-}] + [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-]$, $k_{\text{ob}1} = c_1[\text{enH}^+]$

ou $i = 2$ (2e étape) $[\text{Pd}]_2 = [\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] + [\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^+]$, $k_{\text{ob}2} = c_2[\text{enH}^+]$

soit $K_1 = [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-][\text{Cl}^-]/[\text{PdCl}_4^{2-}]$;

$K_2 = [\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^+][\text{Cl}^-]/[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$.

On suppose que l'hydrolyse donne essentiellement le monoquo complexe et que les équilibres décrits par K_1 et K_2 s'établissent très rapidement. Dans ce cas :

$$k_{\text{ob}1}[\text{Pd}]_1 = k_{s1}[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-][\text{enH}^+] + k_{c1}[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{enH}^+],$$

$$k_{\text{ob}2}[\text{Pd}]_2 = k_{s2}[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^+][\text{enH}^+] + k_{c2}[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2][\text{enH}^+],$$

où k_{s1} = constantes de vitesse *via* les aquocomplexes; k_{c1} = constantes de vitesse des substitutions directes,

$$\text{d'où} \quad k_{\text{ob}1} = \left(\frac{k_{s1}K_1 + k_{c1}[\text{Cl}^-]}{K_1 + [\text{Cl}^-]} \right) [\text{enH}^+]. \quad (4)$$

Reinhardt [1] propose pour K_1 la valeur de 0,02. Dans ce cas l'erreur commise en posant $K_1 \ll [\text{Cl}^-]$ est de 2 à 7% ($[\text{Cl}^-]$ varie de 0,3 à 1,0M) et l'équation (4) devient :

$$k_{\text{ob}1} = \left(k_{s1}K_1 \frac{1}{[\text{Cl}^-]} + k_{c1} \right) [\text{enH}^+]. \quad (5)$$

Les constantes de vitesse définies par l'éq. (5) sont reportées dans le tableau III.

Déprotonation de enH^+ coordonné et cyclisation de en coordonné étant très rapides, la formation de $\text{Pd}(\text{enH})\text{Cl}_3$ (k_{c1} et k_{s1}) et de $\text{Pd}(\text{enH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2^+$ (k_{s1}) est cinétiquement déterminante pour la première étape; pour la 2e étape, c'est la formation de $\text{Pd}(\text{en})(\text{enH})\text{Cl}^{2+}$ (k_{c2} et k_{s2}) et de $\text{Pd}(\text{en})(\text{enH})(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ (k_{s2}).

Dans leur étude de la réaction $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+} + \text{HCl}$, Coe et al. [3] reportent pour l'étape $\text{Pd}(\text{en})(\text{enH})\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 + \text{enH}^+$ une constante de vitesse $k_4 = k_{-c2} =$

Tableau III. Remplacement de Cl^- par en ou NH_3 dans les chlorocomplexes de Pd^{II}
 $T = 25,0 \pm 0,1^\circ; \mu = 1 (\text{NaClO}_4)$

réaction	$k_{\text{ob}}/[\text{ligand}]$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{e}}K$ (s^{-1})	k_{c} ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow \text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$	505 ± 26	141 ± 28	303 ± 67
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$	108 ± 4	18 ± 3	82 ± 8
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2^+$	61 ± 4	$13,0 \pm 0,8$	42 ± 5

$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ceci permet d'évaluer à $K = 6,5 \cdot 10^4$ la constante de l'équilibre $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 + \text{enH}^+ \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{en})(\text{enH})\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^-$.

2. Réaction dichloro-éthylènediamine-palladium(II) - ammoniac. Pour pouvoir comparer les réactivités de enH^+ et de NH_3 vis-à-vis de Pd^{II} , cette réaction a été examinée dans les conditions de l'étude de la réaction $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 + \text{enH}^+$ (résultats v. tableau IV).

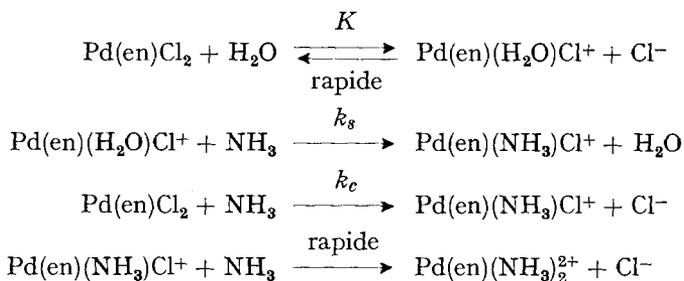
Tableau IV. Constantes de vitesse observées de la réaction

 $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2 \text{Cl}^-; T = 25,0 \pm 0,1^\circ; \mu = 1 (\text{NaClO}_4)$

$[\text{NH}_3] \cdot 10^4 \text{ M}$	1,58	2,44	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,97	3,56	4,00
$[\text{Cl}^-] \text{ M}$	0,70	0,70	0,32	0,40	0,60	0,80	1,00	0,70	0,70	0,70
$k_{\text{ob}} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ a)}$	0,74	1,28	1,82	1,62	1,38	1,22	1,13	1,64	1,95	2,22

a) erreur relative moyenne: 5%.

On observe également une proportionnalité directe entre k_{ob} et $[\text{NH}_3]$, et inverse entre k_{ob} et $[\text{Cl}^-]$, en accord avec le schéma réactionnel:



Les constantes de vitesse définies par l'équation (5) sont données dans le tableau III.

Dans le remplacement de Cl^- dans $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$, enH^+ réagit environ deux fois plus vite que NH_3 . Une discussion plus détaillée des résultats sera publiée ultérieurement.

Nous remercions le Centre de Calcul électronique de l'EPFL. Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le Fonds National suisse de la recherche scientifique, que nous remercions de son aide précieuse.

3. Partie expérimentale. - 3.1. Produits. $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ et $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ont été préparés selon [7]. $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$: spectre UV.: λ_{max} à 287 nm, $\epsilon = 291 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (286 nm, $\epsilon = 285$, selon [8]). Le spectre IR. correspond aux indications dans [9]. $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$: calc. C 10,12 H 3,40%; tr. C 10,82 H 3,6%. Spectre UV.: λ_{max} à 373 nm, $\epsilon = 359 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (370 nm selon [3]). Le spectre IR. correspond aux indications dans [10]. K_2PdCl_4 : spectre UV.: 1er λ_{max} à 473 nm, $\epsilon = 163 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en solution de $\text{KCl } 0,7 \text{ M}$ (474 nm, $\epsilon = 166$, selon [8]).

3.2. *Constantes de dissociation de enH^+ , enH_2^{2+} et NH_4^+* . Le système de mesure potentiométrique a été décrit précédemment [11]. L'échelle de *Maronny* [12] a été utilisée pour mesurer les pH des solutions tampons des couples enH_2^{2+}/enH^+ , enH^+/en et NH_4^+/NH_3 , car il fallait déterminer les pK_a dans les conditions des mesures cinétiques. $[H^+]$ libre étant négligeable par rapport à la concentration totale de en (ou NH_3), les relations développées par *Bjerrum* [13] sont applicables: $pK_{a1} = pH + \lg(\bar{n}_{en} - 1)/(2 - \bar{n}_{en})$ si $\bar{n}_{en} > 1$; $pK_{a2} = pH + \lg \bar{n}_{en}/(1 - \bar{n}_{en})$ si $\bar{n}_{en} < 1$, avec $\bar{n}_{en} = \text{conc. analytique de HCl}/\text{conc. anal. de en}$. Résultats: à $T = 25,0 \pm 0,1^\circ$; $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$); $[Cl^-] = 0,7M$. Pour le couple enH_2^{2+}/enH^+ : $pK_{a1} = 7,56$; pour enH^+/en : $pK_{a2} = 10,27$; pour NH_4^+/NH_3 : $pK_a = 9,47$.

3.3. *Mesures cinétiques*. Les spectres UV.-Vis. des réactants, des produits formés et des mélanges réactionnels ont été enregistrés au moyen des spectrophotomètres *Beckman* Acta V et DB-G. On a déterminé les constantes de vitesse en mesurant la variation en fonction du temps de l'absorbance des mélanges à longueur d'onde fixe et $25,0 \pm 0,1^\circ$. Les solutions des réactants sont thermostatées séparément pendant 20-30 min avant qu'on initie la réaction par injection rapide du complexe de Pd^{II} dans la solution de ligand. Longueur optique des cuves: 4 cm.

3.3.1. *Réaction $PdCl_4^{2-} + en$* : la solution stock de K_2PdCl_4 est $0,7M$ en $NaCl$ pour prévenir une hydrolyse trop importante; force ionique $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$). Solutions stocks de ligand préparées par dissolution de $en \cdot 2HCl$ dans un tampon CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na (1:1) ($\mu = 1,0$, $NaClO_4$). $[PdCl_4^{2-}]$ initiale dans le mélange: $6,5 \cdot 10^{-4}M$. $[enH^+]$ est calculée à l'aide de la courbe de distribution $enH^+ \% = f(pH)$ et du pH initial (4,4-4,5). Dans le mélange, $[Cl^-]$ varie de 0,3 à 1,0M, et $[en \text{ total}]$, de 0,03 à 0,15M. Le mélange contient comme tampon CH_3CO_2H 0,015M et CH_3CO_2Na 0,015M. *Reinhardt* [1] a montré qu'à cette concentration l'ion acétate ne joue aucun rôle dans les substitutions sur Pd^{II} . La réaction est étudiée, d'abord à $[enH^+]$ variable et $[Cl^-]$ constante, ensuite à $[enH^+]$ constante et $[Cl^-]$ variable, par l'enregistrement de la décroissance de l'absorbance à 473 nm en fonction du temps. A cette longueur d'onde ($\epsilon_B - \epsilon_C$) n'est pas nul, il n'est donc pas possible d'étudier la 1^{re} étape isolément. Cette différence étant par ailleurs trop faible ($13 l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), les deux étapes ne peuvent être étudiées par la seule observation des variations de l'absorbance à cette longueur d'onde. Par conséquent nous avons étudié indépendamment à 372 nm la réaction $Pd(en)Cl_2 + en$ et obtenu k_{ob_2} à l'aide de la fonction $\ln(A_t - A_\infty)_{372} = f(t)$. Ensuite, en prenant cette fois $PdCl_4^{2-}$ comme réactant, on obtient k_{ob_1} à l'aide de la fonction

$$\ln \{(A_t - A_\infty)_{473}^{A+B} - (A_t - A_\infty)_{473}^B\} = f(t).$$

3.3.2. *Réaction $Pd(en)Cl_2 + en$* : solution stock du complexe $Pd(en)Cl_2$ (peu soluble!): solution saturée, $0,7M$ en $NaCl$ et $0,3M$ en $NaClO_4$. Les solutions stocks de ligand sont les mêmes que pour la réaction précédente.

3.3.3. *Réaction $Pd(en)Cl_2 + NH_3$* : les solutions stocks de NH_3 sont préparées par dissolution de NH_4Cl dans une solution $0,03M$ en CH_3CO_2Na avec une quantité variable de $NaCl$; $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$). Le mélange est $0,025M$ en acétate, $0,1$ à $0,5M$ en $NaCl$; $[Cl^- \text{ total}]$ varie de $0,32$ à $1,0M$; pH initial $6,4$ à $6,7$. L'absorbance est suivie à 372 nm.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. A. Reinhardt & W. W. Monk, *Inorg. Chemistry* 9, 2026 (1970).
- [2] A. J. Poë & D. H. Vaughan, *Inorg. chim. Acta* 1, 255 (1967).
- [3] J. S. Coe, J. R. Lyons & M. D. Hussain, *J. chem. Soc. [A]* 1970, 90.
- [4] J. E. Teggin & T. S. Woods, *Inorg. Chemistry* 7, 1424 (1968).
- [5] A. A. Frost & R. G. Pearson, «Kinetics and Mechanism», 2nd Ed., p. 166, Wiley, New York 1961.
- [6] R. A. Reinhardt & J. S. Coe, *Inorg. chim. Acta* 3, 438 (1969).
- [7] N. S. Kurnakov & N. J. Gwosdarew, *Z. anorg. allg. Chem.* 22, 384 (1899).
- [8] L. Rasmussen & C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 22, 2313 (1968).
- [9] G. W. Watt & D. S. Klett, *Inorg. Chemistry* 5, 1278 (1966).
- [10] J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink & B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta* 21, 1367 (1965).
- [11] R. Roulet, J. Feuz & T. Vu Duc, *Helv.* 52, 2154 (1969).
- [12] G. Maronny, *Compt. rend. Congr. Soc. Sav. Paris* 87, 431 (1962).
- [13] J. Bjerrum, «Metal Ammine Formation in Aqueous Solution», p. 205, P. Haase and Son, Copenhagen 1941.