

Quelques idées générales sur l'électrochimie organique et organométallique

par Georges Cauquis

(Centre d'Études Nucléaires et Université Scientifique et Médicale de Grenoble, LA 321)

Dans les articles qui suivent, nos collègues Simonet, Périchon et Chaussard donnent une vue non exhaustive, certes, mais particulièrement claire des possibilités qu'offre l'électrochimie en matière de *synthèse* des composés organiques et organométalliques. Pour ma part, je voudrais, dans ce bref article d'introduction, donner un aperçu plus général des divers aspects de l'électrochimie de ces composés, cette discipline étant considérée comme l'étude des propriétés oxydo-réductrices de ces matériaux, que la finalité soit ou non d'ordre synthétique.

Un peu d'histoire

Curieuse destinée que celle de cette discipline. Elle connut tout d'abord une période suffisamment active pour que plusieurs ouvrages de revue voient le jour avant ou immédiatement après la Seconde Guerre Mondiale. Les travaux étaient alors orientés vers la synthèse et, en tout cas, purement descriptifs, comme l'était d'ailleurs la chimie organique de l'époque. Toute cette électrochimie se fait en milieu aqueux, éventuellement rendu plus solubilisant vis-à-vis des produits organiques par addition d'acides ou d'un solvant miscible à l'eau alors que, pourtant, la chimie organique utilise déjà un arsenal de solvants variés. On est en effet persuadé à cette époque qu'une réaction électrochimique ne saurait être réalisée autrement que dans l'eau dont l'électrolyse est à l'origine de toutes les connaissances électrochimiques.

L'invention de la polarographie (1922) ne donne pas un véritable essor à ce secteur de la chimie bien qu'elle constitue la première méthode permettant d'explorer des mécanismes réactionnels. Pourtant, Heyrovsky lui-même applique sa découverte à divers composés organiques. Il observe en particulier l'effet de la conjugaison sur le potentiel de réduction des composés insaturés homologues. En fait, l'utilisation des milieux aqueux, toujours respectée, complique singulièrement les phénomènes comme on le comprendra plus tard. Outre le fait que, par ses propriétés acido-basiques et nucléophiles, l'eau domine toute la chimie qui accompagne les transferts électroniques, ces milieux aqueux favorisent les phénomènes d'absorption à l'électrode. Ceux-ci sont complexes, pas toujours bien compris (ils ne le sont pas encore complètement aujourd'hui) et rendent plus ou moins inutilisables les polarogrammes lorsqu'il s'agit d'élucider les mécanismes réactionnels. Ils finiront dans l'esprit de certains chercheurs de l'époque par avoir la prééminence sur les phénomènes électrochimiques proprement dits et l'on verra, avant et après la Seconde Guerre Mondiale, nombre de spécialistes de polarographie se consacrer entièrement (et interminablement) à leur étude.

Pourtant, dans les années 1950, divers événements créent les conditions d'un renouveau de l'électrochimie organique. Les solvants anhydres dont on a enfin envisagé l'utilisation en électrochimie, les progrès de l'électronique qui permettent le développement de méthodes électroanalytiques plus sophistiquées que la polarographie et dont l'emploi apporte plus d'informations

que celle-ci, l'usage d'électrodes indicatrices permettant d'atteindre des potentiels très positifs interdits par le trop oxydable mercure de l'électrode à gouttes sont autant de facteurs qui permettent, dès la fin de la décennie, des études détaillées de mécanismes d'oxydation et de réduction de divers composés organiques. Très logiquement, ces travaux sont d'abord le fait des spécialistes de la chimie analytique puisque ce sont eux qui développent ces nouveaux outils. Aussi, les publications correspondantes apparaissent-elles dans leurs périodiques ou dans ceux qui sont consacrés à l'électrochimie classique. En tout cas, dans des journaux que le chimiste organicien n'a pas l'habitude de fréquenter. Il y a certainement là l'une des raisons pour lesquelles les organiciens restent étrangers à ce premier renouveau de l'électrochimie organique. Pourtant, celui-ci apparaît à une époque pendant laquelle un grand nombre d'entre eux se consacrent précisément à l'étude des mécanismes réactionnels et à la rationalisation qui devait munir la chimie organique du remarquable corps de doctrine que nous lui connaissons aujourd'hui. Naturellement, la nécessité de connaître un minimum d'électrochimie et de comprendre les méthodes d'électroanalyse étaient aussi pour les organiciens autant de difficultés qui venaient les isoler des travaux de leurs collègues. On note à l'opposé, chez l'électrochimiste analyste, assez rarement il faut le reconnaître, une vue assez simpliste des faits de la chimie organique.

Quel dommage, en tout cas, que le début des années 1960 n'ait pas connu une plus large fécondation réciproque des deux disciplines.

Le monde de la chimie organique et les milieux industriels vont subitement s'intéresser à l'électrochimie quand la firme Monsanto décide de monter à l'échelle industrielle l'hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en adiponitrile en milieu hydroorganique (1965). A la même époque (1964), une autre firme américaine, Nalco, démontre que l'électrochimie industrielle en milieu organique anhydre est du domaine du possible* en montrant la préparation des tétraalkylplomb au sein de mélanges d'éthers lourds.

On voit alors se développer parallèlement deux phénomènes. D'une part, les centres de recherche industriels prennent contact avec les quelques universitaires travaillant dans le domaine et organisent eux-mêmes de petites équipes consacrées à la recherche de nouvelles électrosynthèses. D'autre part, des chercheurs fondamentalistes s'intéressent à un domaine subitement remis à l'ordre du jour. Leur approche varie naturellement avec leur formation. Pour les organiciens, il s'agit de réussir des réactions que la chimie n'a pas été capable de réaliser ou encore d'obtenir des espèces instables, supposées être les intermédiaires de réactions connues, puis de voir si le fait de les générer dans des conditions contrôlées et dans des milieux nouveaux permet d'améliorer ces réactions ou de les orienter vers d'autres résultats. Contrairement à ce qu'ont pu écrire certains, qui n'ont découvert que très récemment l'électrochimie, il ne s'est nullement agi, dans tous ces travaux, de trouver une énième synthèse là où la chimie réussissait depuis longtemps. La vanité d'une telle démarche est évidente à qui connaît quelque peu la chimie organique.

D'autres fundamentalistes, plus analystes ou plus physicochimistes, s'attaquent à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, en particulier à l'exploration des réactions anodiques, peu étudiées par les spécialistes de la polarographie pour les raisons précédemment indiquées. C'est dans ce domaine des études mécanistiques que des progrès considérables ont été faits pendant les quinze dernières années. Le développement des méthodes électroanalytiques, en particulier celui de leur théorie, leur conjugaison avec des méthodes physiques variées, la simulation par ordinateur de leur réponse pour divers types de mécanismes, l'emploi systématique de milieux organiques anhydres mais aussi de milieux superacides et superbasiques dont les propriétés et les influences sur les réactions sont maintenant bien comprises, sont autant de facteurs qui ont permis d'établir un corps de doctrine qui n'est pas sans rappeler celui que constituent les mécanismes de la

chimie organique en solution. Comme en chimie organique, des symbolismes représentatifs de ces mécanismes sont apparus et un nombre suffisant de réactions ont été étudiées dans le détail pour que l'on commence à pouvoir inférer les mécanismes de réactions non encore analysées.

Certes, ce qui est le mieux connu, ce sont les enchaînements d'étapes élémentaires que sont les transferts d'électrons, qu'ils se produisent aux électrodes ou en solution entre espèces de potentiels rédox différents, et les réactions chimiques qui s'intercalent entre ces transferts. En revanche, les étapes qui sont à proprement parler des phénomènes de surface, telles l'adsorption ou la désorption à l'électrode, sont moins bien comprises. Leur effet peut être assez raisonnablement pris en compte dans la simulation des cinétiques réactionnelles mais on n'a généralement pas d'information *expérimentale* sur, par exemple, la stéréochimie des espèces adsorbées. On retrouve là toutes les difficultés de la chimie des surfaces que connaissent bien les spécialistes de la catalyse hétérogène, aggravées par la structure particulière que prend la phase liquide chargée d'espèces ioniques au voisinage d'une électrode. De ce point de vue, l'électrochimie souffre, par rapport à la chimie organique classique, du manque de méthodes expérimentales d'étude *in situ* des surfaces. De grands espoirs sont mis dans certaines méthodes telles que l'EXAFS. Sont également mal compris les effets du matériau d'électrode qui ont pourtant donné lieu à de multiples observations expérimentales. Il y a là tout un domaine où règne encore l'empirisme, en particulier quand il s'agit de choisir ce matériau et de traiter la surface de l'électrode pour obtenir le meilleur rendement ou la meilleure sélectivité possibles.

Mais, si l'on oublie un instant ces territoires encore inconnus, on peut dire, sans être taxé d'exagération, que de tels progrès ont été faits dans la connaissance du comportement électrochimique des substances organiques que la mise en œuvre d'une nouvelle réaction peut maintenant se fonder sur une démarche rationnelle.

Qu'en est-il advenu, pendant ce temps, de cette application particulière de l'électrochimie organique qu'est la synthèse? Du côté de la recherche fondamentale, une multitude d'articles décrivent des synthèses nouvelles, souvent irréalisables par voie chimique normale, et dont les rendements sont fréquemment intéressants. Étant donné que les chercheurs fundamentalistes s'attachent rarement à optimiser les réactions qu'ils étudient, comme le font les chercheurs de l'industrie, les rendements modestes qui sont d'autres fois publiés pourraient certainement être améliorés. Même parmi ces travaux dits fondamentaux, on observe tout un spectre d'approches différentes. Certains décrivent simplement la nature des produits obtenus après le passage de courant entre deux électrodes plongées dans une solution du composé de départ. D'autres comportent une étude plus ou moins détaillée du mécanisme de la réaction, la mise en évidence (plus ou moins convaincante) d'un intermédiaire et une mise au point de la réaction basée sur ces éléments. Au minimum, la réaction est réalisée à l'aide d'une électrode dont le potentiel est contrôlé par rapport à une électrode de référence, de façon à oxyder ou réduire le substrat et les intermédiaires à un degré d'oxydation bien défini.

Dans l'industrie, la plupart des firmes ayant mis sur pied une équipe d'électrochimie organique ont déposé des brevets couvrant des synthèses originales. Certaines sont allées jusqu'à l'étude en pilote de quelques procédés, ce qui démontre la faisabilité de la réaction considérée à l'échelle industrielle. Mais, à ma connaissance, il faut bien dire qu'au moins en France, aucun procédé important n'a été à ce jour monté industriellement. Il semble que certains aient été très proches de l'être, les études en pilote ayant été très convaincantes sur le plan technique, mais l'analyse économique précise n'a généralement pas été suffisamment en faveur du procédé électrochimique pour faire franchir aux organes de décision cette terrible barrière énergétique qu'est la perspective d'utiliser une nouvelle technologie. Ce franchissement était d'ailleurs d'autant plus difficile que les ingénieurs des services de génie chimique des firmes considérées n'étaient évidemment pas familiers avec cette technologie.

On touche ici le point faible de l'électrochimie organique, à savoir

* Alors qu'en 1982, certains ingénieurs de l'industrie française en nient encore la possibilité.

son très petit nombre d'applications à la synthèse industrielle. Un aspect que ne manquent pas de souligner non seulement divers responsables de l'industrie mais aussi des chercheurs fondamentalistes plus portés sur un certain pessimisme mondain permettant de briller aisément dans les colloques et Tables rondes que sur l'optimisme discret et réaliste du vrai chercheur.

On pourrait développer toutes les raisons qui permettent pourtant de penser que l'électrochimie aura, un jour ou l'autre, sa place dans les usines chimiques, parler du prix de l'énergie électrique et de son évolution, des problèmes de pollution qui se trouvent généralement amoindris par l'emploi de l'électrochimie, de la possibilité de

Des problèmes pour toutes les formes d'esprit

Tout comme la chimie organique, l'électrochimie des substances organiques pose au chercheur de multiples questions dont la finalité n'est pas nécessairement la synthèse. Nous avons déjà évoqué les études mécanistiques qui, au-delà d'un certain degré de raffinement, ne sont pas nécessairement des aides à la mise au point de synthèses. Citons, à titre d'exemples, deux autres domaines dans lesquels la recherche fondamentale a encore beaucoup à faire.

Peu après la découverte de la polarographie et grâce aux méthodes de la chimie quantique apparues dans ses premiers développements (méthode de Hückel, etc.), des relations linéaires ont été établies entre les potentiels de réduction de, par exemple, divers composés aromatiques homologues et les énergies de leur plus basse orbitale non occupée (LUMO).

L'existence de ces relations simples qui peuvent à première vue paraître évidentes traduit en réalité une similitude des mécanismes de réduction, c'est-à-dire une même succession d'étapes chimiques et de transferts d'électrons et plus spécialement le fait que les phénomènes qui définissent les potentiels de réduction compte tenu de ces mécanismes sont identiques pour tous les membres de la famille de composés considérés. Bien plus intéressantes maintenant seraient les études consacrées à des familles n'offrant pas ce type de relation. Elles rejoindraient les travaux de mécanique quantique qui se proposent de rendre compte de la réactivité des molécules organiques en milieu homogène en incluant dans les calculs les effets qu'ont ce milieu et la solvatation sur la répartition électronique au sein des molécules engagées dans une réaction. La réaction électrochimique ne mérite-t-elle pas une approche semblable? Qu'apporteraient de telles études si elles sont possibles? La tâche n'est certes pas aisée puisque l'influence du champ électrique existant au voisinage de l'électrode devrait être prise en compte. En termes plus généraux, après une première étape dans l'application de la mécanique quantique à l'électrochimie des molécules organiques, ne faudrait-il pas pousser plus loin la tentative de compréhension et d'interprétation en tenant compte de la nature particulière du milieu dans lequel se font les transferts électroniques?

Le second thème de recherche a déjà été évoqué et s'il est abordé actuellement par quelques équipes, il est bien loin d'être épuisé. Il s'agit de la stéréochimie des molécules à la surface de l'électrode. Dès qu'une réaction électrochimique présente une certaine modification stéréochimique, se pose le problème de la conformation de la molécule au voisinage de l'électrode ou à sa surface, tout spécialement s'il y a adsorption. Les articles correspondant contiennent alors généralement une figure représentant la surface de l'électrode par un segment de droite sur lequel viennent se coucher de diverses manières les molécules considérées. Il est évident que cette représentation relevant de la bande dessinée est naïve et constitue une source de fausses interprétations. Mais elle traduit malheureusement notre ignorance de la vraie structure de la surface conductrice et de la géométrie de la molécule au voisinage de celle-ci et, d'une façon plus générale, le sérieux handicap de l'électrochimie organique qui ne possède pas, comme la chimie organique, de méthode physique permettant d'étudier les molécules dans leur vrai milieu réactionnel.

banaliser les cellules d'électrolyse et de passer d'une synthèse à une autre par le simple changement d'une électrode ou d'une membrane, des inévitables progrès que nos récentes connaissances des mécanismes électrochimiques ne vont pas manquer d'entraîner et aussi des nombreuses firmes industrielles qui continuent d'explorer les possibilités que peut leur offrir l'électrosynthèse, en particulier dans le cas des faibles tonnages de l'industrie pharmaceutique. Mais ce serait là reprendre l'une de ces controverses qui ont animé tant de congrès et de réunions dans les années récentes. Laissons plutôt nos deux collègues montrer par la description de quelques réactions les intéressantes possibilités synthétiques de l'électrochimie.

Ces deux exemples montrent bien le genre d'inconnues qui subsistent en électrochimie organique. Si le premier peut être considéré comme étant vraiment de caractère fondamental et donc d'un intérêt douteux en ce qui concerne les applications de la discipline, songeons un instant, à propos du second, à ce que serait la chimie organique si nous ignorions à peu près tout de la stéréochimie et de l'analyse conformationnelle.

En relation avec le second exemple, il convient de dire quelques mots d'un domaine activement travaillé à l'heure actuelle et auquel on est en droit d'attacher beaucoup d'espoirs, à savoir celui des électrodes chimiquement modifiées. Dans cette technique, la nature *chimique* de la surface de l'électrode est modifiée par adsorption forte d'un composé organique, organométallique ou minéral ou par dépôt d'un polymère qui ne s'oppose pas à l'échange d'électrons mais au contraire y participe grâce à des groupes oxydoréducteurs ou, encore, par greffage covalent de certaines molécules sur des sites réactifs que l'on a fait apparaître dans le matériau de cette électrode. M. Simonet donnera quelques exemples des réalisations actuelles, mais soulignons ici combien de problèmes soulève cette technique.

Grâce à des modèles plus ou moins proches de la réalité, divers auteurs ont assez bien rendu compte des cinétiques de transferts d'électrons et de matière. Mais que savons nous de la structure réelle de ces interfaces? Si l'on ne veut pas retomber dans des représentations naïves dans lesquelles des cheveux plus ou moins emmêlés seront censés figurer les molécules greffées, il convient d'aborder des études difficiles et longues. En attendant, on entend naturellement déjà dire que les électrodes greffées n'ont pas donné lieu à des réalisations intéressantes. Que pourront apporter des méthodes physiques comme l'EXAFS à ce problème délicat? Soulignons qu'il convient d'étudier ces structures superficielles sur une électrode plongée dans son électrolyte et non pas sur une électrode sortie de celui-ci, séchée et placée, par exemple, dans le vide pour être soumise à diverses méthodes physiques?

A côté de ses propres problèmes, l'électrochimie organique est également source de bien des énigmes dans ses applications. N'oublions pas, à ce propos, qu'outre l'électrosynthèse, il existe beaucoup d'autres activités qui supposent la connaissance simultanée de l'électrochimie et de la chimie organique et qui ressortent donc, au sens strict, à l'électrochimie organique.

Ce point sera illustré par les questions que posent les brillantures organiques. Ceux-ci sont des composés qui, additionnés aux bains de dépôts électrolytiques (cuivre, chrome, etc.) permettent d'obtenir directement des surfaces brillantes ne nécessitant pas de polissage ultérieur. Il s'agit donc d'un phénomène d'une grande importance technologique. Il est néanmoins très mal connu. Le choix et le dosage de ces brillantures n'en sont encore qu'à l'empirisme le plus complet. Or, il est certain que des transformations électrochimiques de ces composés interviennent dans le processus de brillantage. En effet, l'efficacité de certains brillantures augmente après quelques temps de fonctionnement de la cellule électrolytique, ce qui suppose une telle transformation. En utilisant du soufre radioactif, il a été montré que le brillantage

par des molécules qui contiennent cet élément l'introduit dans le dépôt métallique, sous une forme qui est d'ailleurs inconnue. Tous ces aspects du brillantage sont encore à élucider.

Ces divers exemples ne doivent pas donner à penser que l'électrochimie organique n'est dans ses applications qu'une source de difficultés et de problèmes fondamentaux. Que l'on songe, par exemple, à ce qu'a apporté dans les études des piles et accumulateurs en milieux non aqueux la connaissance des modifications électrochimiques des solvants organiques. Citons aussi les progrès qu'ont connus, grâce à une approche basée sur une connaissance aussi complète que possible des mécanismes réactionnels mis en jeu, les nombreux dosages électrochimiques de composés organiques utilisés dans les laboratoires industriels. L'application des détecteurs électrochimiques aux chromatographies, aux dosages en ligne et à la surveillance des pollutions en continu donnant à ce domaine d'importants débouchés qui supposent tous une bonne compréhension des phénomènes électrochimiques. Il en est de même de la corrosion par les liquides organiques et par les milieux hydroorganiques, ces derniers pouvant être d'origine biologique comme ceux que l'on rencontre dans diverses industries agroalimentaires. Dans un domaine voisin, la compréhension et donc l'éventuelle suppression des dégradations que subissent les membranes échangeuses d'ions à structures macromoléculaires suppose que l'on domine l'électrochimie de ces structures ou, pour le moins, leurs phénomènes d'oxydoréduction et leurs réactions avec diverses espèces oxydantes ou réductrices formées aux électrodes. Tous ces problèmes peuvent se résoudre grâce à une approche du type électrochimie organique.

Et l'électrochimie des organométalliques ?

Cette électrochimie des composés organométalliques présente bien d'autres aspects. M. Périchon montrera ce que l'on peut attendre de l'électrosynthèse des organométalliques vrais, c'est-à-dire des composés à liaisons carbone-métal. Si ces espèces n'ont actuellement qu'une utilité restreinte en tant que produits finis, ils offrent en revanche une multitude de possibilités en tant que catalyseurs ou intermédiaires de réactions organiques. Leur obtention *in situ* par voie électrochimique permet très souvent de réaliser de très belles synthèses aisément adaptables à une échelle industrielle. Or, l'exploration de ce domaine n'en est qu'à ses débuts auxquels contribuent d'ailleurs plusieurs laboratoires français. De nombreuses espèces nouvelles, ou que l'on suppose intervenir dans des réactions classiques, sont à étudier à l'aide des méthodes électrochimiques et en mettant à profit les possibilités qu'offrent les milieux très variés dans lesquels on sait travailler aujourd'hui.

Signalons qu'il semble plus facile à un spécialiste des organométalliques de s'initier à l'électrochimie qu'à un électrochimiste de s'adapter à la chimie de ces composés, si particulière tant sur le plan des concepts que sur celui des précautions expérimentales.

La remarque est également valable pour l'électrochimie des composés organiques mais elle l'est peut-être encore plus pour les composés de coordination. La chimie de ces derniers, immense territoire qui jouxte aussi bien la biochimie que la catalyse industrielle, commence seulement à bénéficier des approches électrochimiques. Dans le cas des complexes de la biochimie, de fructueuses études ont déjà permis d'élucider certains des phénomènes d'oxydoréduction dont on sait le rôle dans les processus de la vie. Le plus souvent, ces études ont porté sur des composés modèles ou des complexes naturels, isolés de leur environnement protéique avant leur mise en solution dans un milieu organique. Le rôle que joue précisément cet environnement est un objectif passionnant pour l'électrochimiste qui devra utiliser des méthodes sophistiquées pour s'affranchir des phénomènes d'absorption et élucider l'influence de ces polymères naturels.

Si l'on fait un pas de plus vers la réalité biologique, on constate que

Des divers domaines de recherche qui ont connu une grande activité il y a quelques années, tous ne sont pas définitivement « clos pour raison de déception » comme certains le pensent. C'est le cas, par exemple, de l'électrochimiluminescence. On appelle ainsi l'émission de lumière par une molécule formée directement dans un de ses états excités lors de la rencontre de deux espèces respectivement oxydante et réductrice créées à une anode et à une cathode. Les problèmes que posent l'utilisation d'une telle source lumineuse concernent surtout la stabilité dans le temps des éléments des deux couples oxydoréducteurs mis en œuvre. Seule, la compréhension détaillée des mécanismes réactionnels permettra de limiter les dégradations fréquemment observées. Le même problème de dégradation progressive se rencontre avec les dispositifs d'affichage électrochromique dans lesquels un composé organique incolore dans son état réduit se colore par oxydation. Là encore, une étude électrochimique fine permettra d'augmenter la durée de vie de l'afficheur.

Il est bien d'autres sujets abondamment travaillés dans le passé, que l'on se plaît aujourd'hui à considérer comme définitivement indignes d'intérêt et qui, pourtant, connaîtront sans doute un jour des développements inattendus. On hésite, à ce propos, à parler des piles à combustibles tant il semble décidé que seule n'est intéressante que la pile à hydrogène et oxygène dans certaines applications particulières. Or, sait-on que les études électrochimiques réalisées actuellement sur certains composés de coordination permettent de penser qu'après leur greffage sur des électrodes bien choisies, ces composés pourraient être d'intéressants catalyseurs pour les réactions rédox dont les cinétiques par trop lentes sont responsables de divers échecs.

les milieux dans lesquels fonctionnent ces complexes doués de propriétés rédox sont le plus souvent des milieux organisés, anisotropes, donc loin d'un milieu solvant classique. Une telle organisation spatiale existe, par exemple, dans les milieux membranaires où s'effectuent des échanges électroniques au sein de gradients de concentrations en protons ou en ions métalliques. L'influence de cette organisation est un problème complexe pour l'électrochimiste.

Il semble que la bioélectrochimie, cette nouvelle science consacrée à tous ces phénomènes, fasse encore mal la synthèse entre ces deux aspects qui sont une électrochimie de produits naturels ou de composés modèles au sein de milieux isotropes et, par ailleurs, les phénomènes liés à la structure organisée des membranes et autres milieux biologiques. Que de recherches restent encore à entreprendre de ce point de vue malgré les efforts déjà faits.

Mais la chimie des complexes de coordination, c'est aussi la catalyse des réactions organiques et l'on retrouve là les possibilités que nous réserve l'électrochimie en matière d'obtention *in situ* des catalyseurs et d'étude de leurs réactions rédox, de leurs réactions d'échanges de ligands, etc. Même si l'on se limite aux catalyseurs connus (ou soi-disant connus), bien des travaux restent à entreprendre. Or, il y a certainement de nombreux complexes dont on ne soupçonne pas encore soit les propriétés, soit même l'existence et qui doivent être examinés dans l'optique de la catalyse et de son approche électrochimique.

Il convient à ce propos de renvoyer dos à dos un certain nombre de chercheurs qui s'opposent en une vaine controverse. Selon certains, l'électrochimie prendra un jour ou l'autre l'avantage sur la catalyse homogène en matière de synthèse organique. A quoi répondent les autres que ladite catalyse homogène est bien trop riche de possibilités pour s'incliner devant une technologie nouvelle nécessitant de lourds investissements. Comme l'on aimerait convaincre ces plaideurs qu'il serait préférable d'unir la chimie de coordination et l'électrochimie pour le plus grand bien de notre compréhension détaillée des phénomènes de catalyse et, peut-être, pour celui de la réussite économique de notre industrie chimique !

Associations l'électrochimie et les autres disciplines

Cette assistance réciproque que l'électrochimie et une autre discipline peuvent s'apporter existe dans bien d'autres régions frontalières. Je ne choisirai qu'un seul exemple, ce que l'on peut attendre de la confrontation des concepts et des problèmes de la photochimie et de l'électrochimie.

Je ne fais pas allusion ici à cette discipline déjà constituée, qui peut être baptisée photoélectrochimie, et qui se propose de transformer directement l'énergie lumineuse et, en particulier, l'énergie solaire en énergie électrique. Ce processus met en œuvre des électrodes faites d'un matériau semi-conducteur photoactif et si les rendements de conversion sont encore modestes, des progrès sont sans doute à attendre.

Je veux, en fait, parler de l'utilisation de l'énergie lumineuse pour produire ou catalyser des transformations chimiques comportant des transferts d'électrons.

Une première possibilité est la photochimie des espèces instables, non isolables, mais aisément obtenues en solution par voie électrochimique. On est frappé, lors de la lecture des mises au point sur la photochimie, de constater alors qu'une multitude de composés stables ont été irradiés dans des conditions les plus variées, que très peu de travaux sont consacrés à la photochimie des cations, anions, radicaux ions, etc. organiques ou organométalliques susceptibles d'être obtenus en solution par électrolyse. L'électrochimie peut alors jouer le double rôle de méthode préparative de l'espèce à irradier et de méthode analytique permettant de suivre sa disparition ou l'apparition d'autres composés oxydables ou réductibles. Un large domaine de recherche est encore à explorer de ce point de vue.

Un autre domaine est constitué par la mise en œuvre d'effets catalytiques. Citons, par exemple, l'influence d'un photon sur un transfert d'électron qui aurait exigé des potentiels élevés, en valeur absolue, et qui peut alors se réaliser à des potentiels plus modestes entraînant ainsi une économie d'énergie. On a alors, selon les cas, des transferts d'électrons photoinduits ou photoassistés. Bien d'autres combinaisons d'effets variés peuvent être envisagés et, parmi toutes ces possibilités, on songe à une réduction, rendue intéressante du point de vue énergétique, de petites molécules telles que N_2 et CO_2 .

Mes lecteurs l'auront sans doute deviné : j'ai le sentiment que l'électrochimie des composés organiques et organométalliques est une science aux facettes multiples et passionnantes. Elle nécessite une véritable collaboration entre des spécialistes de disciplines chimiques variées. Or, on ne s'improvise pas organicien, photochimiste, spécialiste de la chimie de coordination ou électrochimiste. Un effort d'enseignement et de formation est donc nécessaire.

En matière d'enseignement, ne pouvons-nous demander à ceux d'entre nous qui enseignent la chimie organique au Second ou au Troisième Cycle d'introduire un ou deux exemples de réaction ou de synthèse faisant appel à une méthode électrochimique ? Un chapitre de cours consacré à la synthèse en général constitue une excellente occasion de décrire des synthèses en étapes multiples

dont l'une est réalisée par voie électrochimique. On montre ainsi comment l'électrochimie peut intervenir *comme toute autre méthode* dans l'élaboration progressive d'une molécule complexe. Plus intéressant encore serait un bref exposé montrant comment l'électrochimie permet d'obtenir *in situ* un nucléophile, un électrophile, une base forte *, un radical, etc. qui sont autant d'espèces réactives ouvrant la voie à d'intéressantes réactions. On montrerait ainsi que la méthode électrochimique relève aussi des considérations mécanistiques qui constituent l'ossature de nos cours de chimie organique. On peut également expliquer à cette occasion qu'une méthode électrochimique analytique permettra de suivre l'apparition ou la disparition de l'une de ces espèces, mettant ainsi l'accent sur le double aspect synthétique et analytique de l'électrochimie. Il est surprenant de constater combien le second aspect est ignoré du chimiste organicien qui n'hésite pourtant pas à faire appel à des méthodes analytiques bien plus sophistiquées. Mais n'y a-t-il pas à ce sujet un léger reproche à faire à nos collègues enseignant la chimie analytique en leur demandant de se souvenir que les espèces minérales ne sont pas les seules à s'oxyder et à se réduire avec ou sans réactions chimiques couplées aux transferts électroniques ? La chimie organométallique, mais aussi la chimie organique leur offre les multiples exemples propres à illustrer leurs cours. Les ouvrages généraux, cités par MM. Simonet et Périchon, mais aussi chacun des collègues spécialisés peuvent être d'une aide efficace pour préparer de tels enseignements, qu'il s'agisse de la synthèse ou des aspects analytiques.

Après l'enseignement, **la formation**. J'entends par là le complément d'expérience qu'il nous faut donner à nos thésards ou à nos jeunes docteurs au moment où ils sont à la recherche de voies nouvelles, après la soutenance de leur thèse. A ce propos, je suis tenté de proposer à mes collègues de la recherche fondamentale de procéder à des échanges de jeunes chercheurs entre laboratoires aux spécialités complémentaires. Au moment où l'on nous vante tant la mobilité des chercheurs, nous réaliserions ainsi la seule qui soit intéressante, celle qui est relative aux thèmes de recherche. Ces opérations devraient être favorablement accueillies (et donc aidées) par nos instances de décision. Mais soyons clairs : je ne suggère pas à mes collègues d'envoyer leurs jeunes collaborateurs dans nos laboratoires d'électrochimie organique qui se peuplèrent ainsi aux dépens des leurs ! Ce sont de véritables échanges de chercheurs qui doivent être effectués ou, à tout le moins, des stages suffisamment longs pour permettre une imprégnation non seulement en ce qui concerne les techniques mais aussi les modes de raisonnement. En outre, ces déplacements doivent bien se faire dans les deux sens. N'y a-t-il pas en effet des laboratoires d'électrochimie organique dont les membres, très compétents dans leur spécialité, ignorent les vrais problèmes actuels de la chimie organique ?

Signalons pour terminer que quelques laboratoires d'électrochimie organique ont déjà organisé de brefs stages relevant de la formation continue et donnant un enseignement oral et pratique à des chercheurs venant de la recherche fondamentale ou de firmes industrielles.

* *Dite alors base électrogénérée. Un exemple maintenant classique de telle base est le radical anion obtenu en milieu aprotique par réduction monoélectronique de l'azobenzène.*