

# Possibilités offertes par l'électrochimie en synthèse organométallique et à la génération *in situ* d'espèces catalytiques

par Jacques Périchon

(Laboratoire d'électrochimie organique, E.R.A. C.N.R.S. n° 469, Université Paris Val-de-Marne, 94010 Créteil Cedex)



Alors que de nombreux travaux traitent des propriétés électrochimiques des composés organométalliques et plus particulièrement de ceux de transition (1), les possibilités offertes par l'électrochimie en synthèse organométallique n'ont été jusqu'alors qu'assez peu exploitées. Les principaux travaux, dans ce domaine, concernent essentiellement la synthèse de composés organométalliques les plus courants (mercure, plomb, étain, zinc, cadmium, etc.). A ce propos, d'excellentes revues font le point sur ces préparations électrochimiques (2, 3, 4).

Très récemment, un certain nombre de travaux ont été engagés sur l'électrosynthèse de composés organométalliques de transition ou de complexes de métaux de transition catalyseurs ou précurseurs catalytiques de réactions organiques ou de réactions électrochimiques. Cet aspect, qui apparaît comme très prometteur dans son application à la catalyse homogène, sera plus particulièrement développé dans le présent article qui, tout d'abord, donnera brièvement les méthodes usuelles et les principaux résultats obtenus concernant la préparation électrochimique des organométalliques.

## I. Électrosynthèse de composés organométalliques

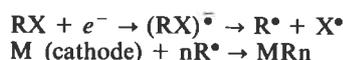
### I.1. Par réduction cathodique de substrats organiques

La synthèse se fait par réduction d'halogénures aliphatiques, d'aldéhydes, de cétones, de nitriles, sur des cathodes qui réagissent avec les radicaux formés pour donner l'organométallique.

Tableau 1

| Substrat  | Solvant, électrolyte support   | Conditions                         | Produit  |
|---|--|------------------------------------|--|
| $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ | 40 % $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  | Hg (2,8 A/dm <sup>2</sup> )        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{Hg} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 12 % (rendement chimique) |
| $\text{CH}_3\text{Br}$  | $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ ,<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$    | Pb                                 | $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$   |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$                                     | différents solvants, LiBr  | Pb(0,02 à 0,03 A/cm <sup>2</sup> ) | 100 % (rendement faradique)  |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$                                     | $\text{CH}_3\text{CN}$ ou $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ | Sn                                 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$<br>100 % (calculé à partir de la consommation en Pb).<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$   |

Dans le cas des halogénures aliphatiques on a :



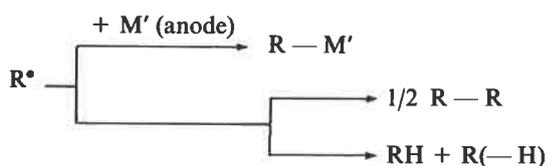
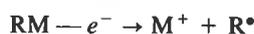
On peut ainsi préparer des organoplombiques ( $\text{R}_4\text{Pb}$ ), mercuriques ( $\text{R}_2\text{Hg}$  et  $\text{RHgX}$ ), stanniques, etc. Les rendements en organométalliques dépendent des conditions d'électrolyse (coulométrie à potentiel ou à intensité imposée), du substrat, du solvant utilisé (eau, méthanol, carbonate de propylène, tétrahydrofurane, acétonitrile, etc.), de l'électrolyte support (halogénures ou perchlorate de lithium, sodium, d'ammonium quaternaire).

Le tableau 1 donne d'après (4), à titre d'exemple, les résultats de quelques synthèses.

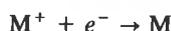
### I.2. Par oxydation anodique d'organométalliques

On oxyde une solution d'un organométallique à des anodes qui réagissent avec les radicaux formés pour donner l'organométallique recherché. On a ainsi :

• à l'anode :



• à la cathode :



Le processus global est une réaction de transmétallation :



déplacée vers la droite par apport d'énergie électrique.

Les radicaux  $\text{R}^\bullet$ , issus de l'oxydation de  $\text{RM}$ , peuvent également se

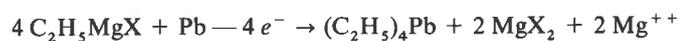
**Tableau 2**

| Substrat  | Solvant   | Conditions                  | Produit  |
|---|---|-----------------------------|--|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl                      | CH <sub>3</sub> — O — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — OCH <sub>3</sub><br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | Pb, 0,003 A/dm <sup>2</sup> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb 100 %   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr                      |   | Pb, 0,01 A/dm <sup>2</sup>  | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb 86 %    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl                      |   | Al                          | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al         |
| NaAl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>       |   | Pb, 0,7 A/cm <sup>2</sup>   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb 99 %    |
| NaAl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>       |   | Mg                          | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg 94 %    |
| NaAl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>       |   | Zn                          | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zn 80 %    |
| NaF — 2 Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |   | Sb                          | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb 80-90 % |

dimériser ou se dismuter. Ainsi, l'oxydation des alkyl et aryllithium et des organomagnésiens à des anodes de mercure donne des quantités importantes du produit de dimérisation R — R.

Cette méthode peut être employée pour la préparation d'organomagnésiens par oxydation sur anode de magnésium d'une solution très conductrice de tétraalkylaluminates dans un éther (4). Son application la plus importante est néanmoins la préparation d'organoplombiques par oxydation de solutions conductrices d'organomagnésiens dans un éther à des anodes de plomb.

Le procédé NALCO est ainsi un procédé industriel qui permet la préparation de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb par électrolyse de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgX dans un éther à point d'ébullition élevé (éther diméthylque de l'éthylène glycol). On a globalement :



L'ajout de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X permet de reformer C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgX à la cathode selon :



Le tableau 2 donne, d'après (4), les conditions de préparation d'organométallique par oxydation de solutions d'alkylaluminates ou d'organomagnésiens.

### I.3. Synthèse directe à des anodes métalliques utilisant des dérivés halogénés comme substrats

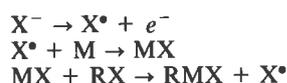
Tuck et collaborateurs (3) ont récemment développé un procédé intéressant et simple qui consiste en l'électrolyse sous haut potentiel (10 à 50 V) d'un dérivé halogéné aliphatique ou aromatique entre deux électrodes, une cathode inerte en platine et une anode en métal attaquant. Les auteurs proposent le

mécanisme en chaîne suivant :

• à la cathode :

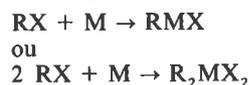


• à l'anode :



Ce mécanisme leur permet d'expliquer que le nombre de moles de métal dissous par Faraday consommé soit compris entre 1 et 10.

Globalement, le processus correspond à une réaction d'addition oxydante du métal avec le dérivé halogéné selon :



Les rendements chimiques (moles de produits formés/moles de métal dissous) sont généralement compris entre 70 et 90 %.

Le dérivé halogéné est, soit utilisé comme solvant, soit en solution concentrée dans l'acétonitrile ou un mélange benzène-méthanol. L'ajout d'halogénure d'ammonium quaternaire permet d'obtenir des organométalliques halogénés anioniques dont certains, tels RCdX<sub>2</sub><sup>-</sup>, n'étaient pas connus auparavant.

Le tableau 3 donne, d'après (3), les résultats de quelques préparations.

Dans le cas du cadmium la méthode semble donner quantitativement RCdX, lequel peut être stabilisé par des ligands appropriés.

**Tableau 3**

| Substrat   | Conditions   | Produits  |
|--|--|---|
| CH <sub>3</sub> I, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I   | Acétone, Cd  | CH <sub>3</sub> CdI, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CdI            |
| RX (R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )<br>(X = Cl, Br, I) | Acétone, Cd,<br>L (L = bipyridine, phénanthroline, diphos)               | RCdXL   |
| RX   | (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NX, Cd                     | RCdX <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N |
| RX   | CH <sub>3</sub> CN, Zn, L  | RZnXL   |
| RX   | CH <sub>3</sub> CN, Zn, (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NX | RZnX <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N |
| RX   | CH <sub>3</sub> OH — C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Sn, L               | R <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> L                                 |

Avec le zinc, on peut directement synthétiser des dérivés aryliques.

Pour l'étain, on accède sans complication à  $R_2SnX_2$ , lequel est isolé à l'état pur stabilisé par des ligands bidentés.

Avec le zirconium, le titane et l'hafnium, on forme des dérivés du type  $R_2MX_2$ .

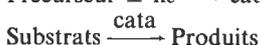
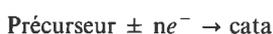
Ce procédé qui permet également l'accès à des organoaluminiques paraît donc *a priori* très intéressant à la fois par la simplicité de sa

mise en œuvre et par la sélectivité dans les produits obtenus. L'électrochimie permettant d'amorcer et d'entretenir le processus d'addition oxydante.

Les mêmes auteurs (3) ont tenté d'appliquer cette méthode à la préparation de complexes  $\sigma$ -arylnickel et  $\sigma$ -arylpalladium. Ils ont pu synthétiser des composés du type  $C_6F_5NiXL_2$ ,  $C_6F_5PdXL_2$ ,  $C_6F_5NiCNL_2$ . Toutefois, il ne semble pas que cette technique permette l'addition oxydante du nickel, du palladium ou du platine à des halogénures moins réactifs que  $C_6F_5X$ .

## II. Génération électrochimique *in situ* d'espèces catalytiques organométalliques ou complexes de coordination d'un métal de transition

Les travaux qui associent l'électrochimie et la catalyse homogène sont peu nombreux et, dans une très grande majorité, récents. Un premier processus consiste en la génération par voie électrochimique du catalyseur en présence de substrats en équilibre métastable. On a :

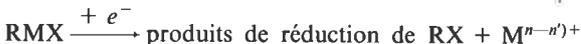
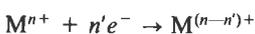


Dans ce cas, l'électrochimie n'intervient en définitive que pour amorcer la réaction chimique.

Cette méthode est intéressante à deux points de vue :

- lorsque le catalyseur est difficilement préparable par voie chimique et lorsque sa manipulation est délicate;
- on peut supposer que, dans certains cas, l'espèce générée au niveau de l'électrode sera différente et donc peut être plus active que celle issue d'une préparation chimique.

Un second type de processus consiste en la catalyse chimique, par un complexe d'un métal de transition, d'une réaction électrochimique. On a, par exemple, le schéma suivant dans lequel le substrat, que l'on veut réduire par l'électrochimie, est un dérivé halogéné et, le catalyseur, un complexe d'un métal de transition à bas degré d'oxydation :



La formation de l'intermédiaire organométallique RMX abaisse la surtension de réduction de RX et facilite donc la réduction électrochimique de ce substrat en donnant également, dans certains cas, des produits différents de ceux issus de la réduction électrochimique directe quand celle-ci est possible.

Il y a, ici, consommation d'énergie électrique initialement pour

préparer le catalyseur,  $M^{(n-n)^+}$ , puis, ensuite, pour réduire l'halogénure organique via l'intermédiaire organométallique.

### II.1. Génération électrochimique d'espèces catalytiques en présence de substrats en équilibre métastable

Ce procédé a été appliqué en premier lieu à des réactions d'oligomérisation du butadiène pour lesquelles certains complexes du nickel zérovalent sont actifs. Ainsi, Lehmkuhl et collaborateurs (6), après avoir montré que la réduction électrochimique de l'acétylacétonate de nickel en présence de différents ligands (triphenylphosphine, 1,3-cyclooctadiène, cyclooctatétrène, etc.) conduisait à la formation de nickel zérovalent stabilisé par ces ligands, ont effectué la même réduction en présence de butadiène et ont ainsi pu amorcer l'oligomérisation de ce composé. Les résultats obtenus par ces auteurs ainsi que par d'autres (voir 1) sont pratiquement identiques à ceux résultant d'une catalyse par des complexes du métal zérovalent préparés par voie chimique. Le seul avantage apporté ici par l'électrochimie est que l'on évite la préparation chimique du catalyseur et sa manipulation.

Très récemment des systèmes beaucoup plus intéressants ont été mis au point par Petit et collaborateurs. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de remplacer l'espèce  $Fe(NO)_2$ , catalyseur de la cyclodimérisation des diènes, par un procédé électrochimique dans lequel le précurseur est  $FeCl_3$  en présence de NO (7, 8).

Les résultats obtenus et les conditions expérimentales sont donnés dans le tableau 4.

Le procédé électrochimique évite la préparation très laborieuse du précurseur  $[Fe(NO)_2Cl]_2$  et sa réduction chimique en  $Fe(NO)_2$ . Il permet, d'autre part, une sélectivité et un cyclage du catalyseur très supérieurs aux performances des catalyseurs préparés par voie chimique. Il peut être appliqué à la transformation sélective du butadiène contenu dans une coupe pétrolière en  $C_4$ , les autres carbures de cette coupe n'étant pas attaqués.

Tableau 4

| Précurseur                                | Substrat | Anode | Cathode | E imposé       | Solvant                | Produit              |
|---|----------|-------|---------|----------------|------------------------|----------------------|
| $NO/FeCl_3 = 6$<br>( $FeCl_2 = 0,5$ mole) |          | Fe    | Pt      | -0,7 V/Ag/AgCl | carbonate de propylène | <br>(100 %)          |
| $NO/FeCl_3 = 6$<br>( $FeCl_2 = 0,5$ mole) |          | Fe    | $e^-$   | -0,7 V/Ag/AgCl | carbonate de propylène | <br>+<br><br>(100 %) |

Les mêmes auteurs (9) catalysent la méthanèse d'oléfines par un catalyseur généré par électroréduction de  $WCl_6$  dans  $CH_2Cl_2$  en présence d'une anode d'aluminium. Le catalyseur est vraisemblablement un carbène formé par réaction d'un organoaluminique produit à l'anode sur les espèces issues de la réduction de  $WCl_6$ .

Ces résultats exemplaires conduisent à penser que de nombreuses réactions utilisent la catalyse chimique par des espèces susceptibles d'être formées par électrolyse, doivent pouvoir être déclenchées par voie électrochimique et être, de ce fait, peut-être plus efficaces.

On peut, par exemple, envisager les réactions de dimérisation des alcènes, les réactions de substitution aromatique nucléophile,...

## II.2. Catalyse chimique d'une réaction électrochimique

Les travaux effectués dans ce domaine sont très récents et ont tous pour objet la formation de liaisons carbone-carbone par réduction électrochimique, en présence de cations de métaux de transition, de dérivés halogénés aliphatiques ou aromatiques.

Le processus passe par une série d'étapes électrochimiques et chimiques. La première étape électrochimique consiste en la formation d'un complexe de métal de transition à bas degré d'oxydation.

Le tableau 5 donne, d'après (10), les conditions d'obtention par électrosynthèse de complexes du nickel et du palladium zérovalent.

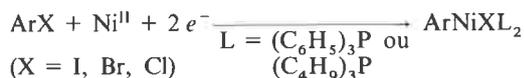
Tableau 5

| Sels du métal de transition       | Conditions   | Produits obtenus              |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| $NiX_2$<br>(X = Cl, Br, $ClO_4$ ) | THF ou THF-HMPT,<br>$LiClO_4$ , $P(C_6H_5)_3$ ,<br>-1,9 V/Ag <sup>f</sup> /Ag                        | $Ni(o) [(C_6H_5)_3P]_4$       |
| $NiX_2$                           | $C_2H_5OH$<br>( $C_4H_9$ ) <sub>4</sub> NX,<br>$P(C_6H_5)_3$ ,<br>-1 V/ECS                           | $[Ni(o)X [(C_6H_5)_3P]_n]^-$  |
| $NiX_2$                           | $C_2H_5OH$ ou THF<br>Diphos  | $Ni(o)$ (Diphos) <sub>2</sub> |
| $NiX_2$                           | $C_2H_5OH$ ou THF<br>( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub> P   | $Ni(o) [(C_4H_9)_3P]_n$       |
| $PdCl_4^-$                        | $C_2H_5OH$ ou THF ou DMF,<br>Diphos ou ( $C_6H_5$ ) <sub>3</sub> P<br>ou ( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub> P | $Pd(o)L_n$                    |

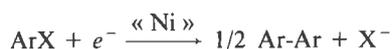
## Bibliographie

- (1) D. de Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 1247.
- (2) H. Lehmkuhl, dans *Organic Electrochemistry*, M. M. Baizer éditeur, M. Dekker, New York, (1973), 621.
- (3) D. G. Tuck, *Pure and Appl. Chem.*, 1979, **51**, 2005.
- (4) W. J. Settirini, L. D. McKeever, dans *Technique of electroorganic synthesis*, N. L. Weinberg éditeur, Wiley-Interscience, New York, Part II, (1975), 397.
- (5) J. H. Prescott, *Chem. Eng.*, 1965, **72**, 238, 249.
- (6) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **23**, C 30.
- (7) D. Huchette, J. Nicole, F. Petit, *Tetrahedron Let.*, 1979, **12**, 1035.

Certains de ces complexes zérovalents, en particulier ceux du nickel avec ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P et ( $C_4H_9$ )<sub>3</sub>P, réagissent rapidement avec les halogénures aromatiques pour donner des complexes  $\sigma$ -aryl nickel et il est donc possible d'accéder directement à ces espèces par voie électrochimique selon :

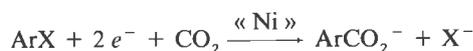


Les organométalliques  $ArNiX[(C_6H_5)_3P]_2$  sont électroréductibles en donnant du nickel zérovalent et les produits de réduction de  $ArX$  lesquels, dans certaines conditions, sont principalement des biaryls,  $Ar-Ar(II)$ . En présence d'un excès de  $ArX$  par rapport à  $Ni(II)$  (de 10 à 100  $ArX$  par  $Ni(II)$ ), on a donc un système catalytique qui permet de conduire la réaction électrochimique globale :



à des potentiels supérieurs à ceux où interviennent la réduction électrochimique des  $ArX$  laquelle donne essentiellement  $ArH$ .

La même réaction électrochimique menée à température ambiante sous pression atmosphérique de  $CO_2$ , en présence de quantités catalytiques de  $Ni(II)$ , donne l'aryl carboxylate  $ArCO_2^-$  avec d'excellents rendements faradiques et chimiques (12) selon :



L'intermédiaire réactionnel étant ici encore  $ArNiX[(C_6H_5)_3P]_2$ .

Il est également possible de préparer par voie électrochimique des complexes du nickel (I) avec des macrocycles azotés. Ces espèces réagissent rapidement avec les bromures aliphatiques  $RBr$ , pour donner du  $Ni(II)$  et principalement le produit de dimérisation  $R-R$  (13). Dans ce processus électrochimique catalytique en nickel, les auteurs supposent, sans le démontrer formellement, le passage par  $RNi^{III}X$ . Ces mêmes auteurs ont également montré (14) que la réduction électrochimique d'un complexe du  $Ni(II)$  avec des ligands macrocycliques azotés quadridentés en présence d'un  $RBr$  et d'une oléfine activée  $CH_2 = CH-Y$  conduit à de hauts rendements en  $R-CH_2-CH_2-Y$ . Dans ce cas, cependant, il n'y a pas recyclage du nickel.

En conclusion, ces divers exemples, non exhaustifs, montrent que l'électrochimie peut, dans certains cas, être une méthode intéressante et simple à la fois pour la préparation de composés organométalliques difficilement accessibles par d'autres méthodes et pour la synthèse *in situ* d'espèces catalytiques, organométalliques ou complexes de métaux de transition à bas degré d'oxydation, dotées de propriétés différentes de celles issues de préparation chimique. Il paraît opportun, du fait de ce dernier point, de développer des collaborations étroites entre spécialistes de la catalyse homogène et électrochimistes.

- (8) A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, p. 522.
- (9) M. Gilet, A. Montreux, J. Nicole, F. Petit, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1979, p. 521.
- (10) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque, J. Périchon, *J. Chem. Research*, 1980, (S), 24; (S), 147; (S), 268.
- (11) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque, J. Périchon, *J. Organometal. Chem.*, 1980, **202**, 435.
- (12) M. Troupel, Y. Rollin, J. F. Fauvarque, J. Périchon, *Nouveau Journal de Chimie*, sous-pression.
- (13) C. Gosden, K. P. Healy, D. Pletcher, *J. C. S. Dalton*, 1978, p. 972.
- (14) K. P. Healy, D. Pletcher, *J. Organometal. Chem.*, 1978, **161**, 109.