

formés après réduction ou oxydation d'espèces organométalliques de degré d'oxydation connu.

C'est ainsi que des complexes du palladium(0) de type  $Pd(0)L_2$ , faiblement ligandés donc très réactifs, sont engendrés par réduction électrochimique de complexes bivalents  $Pd(II)X_2L_2$  ( $X = I, Br, Cl$ ). La réactivité du complexe résultant dans des réactions d'addition oxydante avec les halogénures aromatiques, est suivie par voltammétrie cyclique à grande vitesse de balayage (dans le cas présent : étude de la variation du courant d'oxydation de  $Pd(0)L_2$  en présence de l'halogénure aromatique, en fonction du temps de balayage en potentiel). Il se forme en réalité des espèces anioniques  $Pd(0)L_2X_x^{x-}$  dont la structure et la réactivité dépendent de  $X$  et donc de la nature du précurseur du palladium(0) [5]. Une comparaison a été établie (structure et réactivité) avec les complexes du palladium(0) obtenus par réduction chimique. L'étude a été étendue à d'autres précurseurs du palladium(0) comme  $Pd(0)(dba)_2$  associé à différentes phosphines. Dans ce cas, l'espèce réactive est bien  $PdL_2$ , mais celle-ci est en concentration très faible car impliquée dans un équilibre endergonique avec l'espèce majoritaire en solution:  $Pd(dba)L_2$  [6]. Ainsi de façon générale, il a été établi que la réactivité des complexes du palladium(0), «  $Pd(0)L_2$  » dépend de leur précurseur et de la méthode qui permet de les engendrer. Il est alors possible de comparer la réactivité de différents catalyseurs et de déterminer le plus performant pour l'addition oxydante, dans un contexte donné. L'étude du mécanisme d'une étape élémentaire telle que l'addition oxydante de métaux à bas degré d'oxydation avec les halo-

gènes aromatiques ou vinyliques est fondamentale puisqu'elle constitue la première étape (parfois cinétiquement déterminante) de nombreuses réactions catalytiques.

A l'aide des différentes techniques électrochimiques, associées à des techniques spectroscopiques, il est désormais possible d'établir le mécanisme de réactions catalysées par des complexes de métaux de transition. Des espèces organométalliques nouvelles, jamais postulées jusqu'alors, ont été mises en évidence ainsi que leur rôle clé dans des processus catalytiques. Ces informations permettent d'interpréter de nombreux résultats de la littérature concernant l'utilisation souvent empirique de différents complexes du palladium comme catalyseurs.

### Références

- [1] Amatore C., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1992**, *11*, p. 3009.
- [2] Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 1818.
- [3] Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki M., G. Meyer, *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 5605.
- [4] Amatore C., Azzabi M., Calas P., Jutand A., Lefrou C., Rollin Y., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *288*, p. 455.
- [5] Amatore C., M. Azzabi, Jutand A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 1670
- [6] Amatore C., Jutand A., Khalil F., M'Barki M., Mottier L., *Organometallics*, **1993**, *12*, p. 3168.

## Approche électrochimique de la réactivité des complexes organométalliques

Jean-Noël Verpeaux\* *directeur de recherche*

L'exposé de J.-N. Verpeaux a montré en quoi l'électrochimie peut être utile au chimiste de coordination (utilisation analytique, spectroscopie redox, étude des propriétés redox, préparation d'espèces réduites ou oxydées, électropolymérisation, étude de la réactivité, analyse mécanistique). Plus précisément, il a défini les bases de la cinétique électrochimique et montré comment l'électrochimie peut créer simplement des intermédiaires réactionnels paramagnétiques à partir des

complexes à 18 électrons et peut, à partir des courbes intensité potentiel et de leur variation au cours du temps, donner des renseignements cinétiques et mécanistiques sur une réaction chimique. On peut se reporter à l'exposé complémentaire d'A. Jutand dans ce numéro et à la référence suivante :

### Références

- C. Amatore, Electrochemical approaches for the determination of organometallic reactivity, dans *Organometallic Radical Process*, Edité par W.C. Trogle, Elsevier, Amsterdam, **1990**.

\* Ecole Normale Supérieure  
24, rue Chomond, 75231 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01.44.32.32.62. Fax : 01.44.32.33.25.