

Transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs : matériaux, activation et catalyse

Didier Astruc* professeur à l'Institut Universitaire de France

Electron-Transfer Processes Using Reservoir Molecules : Materials, Activation and Catalysis

Electron-reservoir molecules allow carrying out mono- and polyelectronic electron-transfer reactions for the synthesis of new molecular materials and for stoichiometric and catalytic activation of substrates. This text recalls some fundamental principles governing the thermodynamics and kinetics of electron-transfer reactions, electrocatalysis and redox catalysis and gives some examples taken from our research results: activation of O₂, molecular materials with C₆₀, electrocatalysis of organometallic reactions and coupling with polymerization of terminal alkynes, polyelectronic redox catalysis and molecular recognition.

Réservoir d'électrons, complexes à 19 électrons.

Electron-reservoir complexes; 19-electrons complexes.

Introduction

Les réactions de transferts d'électrons [1,2] sont maintenant bien connues des chimistes molécularistes depuis les travaux de Liby, Taube, Marcus et Hush en particulier. Les applications des réactions rédox interviennent dans les domaines de la purification de l'aluminium et de la synthèse (électrochimie), de la catalyse (procédé Wacker), de la chimie analytique (dosages), des mécanismes réactionnels (voltamétrie cyclique et techniques d'électrochimie rapides), de la chimie bioinorganique (mécanismes métalloenzymatiques) et de la chimie organique (radicaux). La chimie moléculaire des métaux de transition est la plupart du temps au centre de ces préoccupations étant donné la facilité de changement de degré rédox des métaux de transition.

Le développement de l'électrochimie a depuis longtemps beaucoup contribué à ce domaine tant par les aspects synthétiques que mécanistiques. Cependant, l'émergence parallèle d'une chimie de transferts d'électrons faisant intervenir des molécules réservoirs [3], c'est-à-dire possédant des formes red et ox stables, est apparue comme une alternative d'intérêt synthétique s'appuyant sur les aspects analytiques de la technique électrochimique. C'est ainsi que nous avons conçu des molécules simples, peu coûteuses, et pouvant faire office d'électrodes moléculaires c'est-à-dire de réservoirs pour les transferts stoechiométriques ou catalytiques [3, 4].

Molécules réservoirs d'électrons

La délocalisation électronique et la protection du métal à l'intérieur d'un complexe sandwich permet de stabiliser plusieurs degrés d'oxydation à l'aide des ligands cyclopentadiényles, arènes, ou mieux, de leurs homologues perméthylés. La combinaison des métaux de la première ligne des éléments de transition et de ces ligands permet de disposer d'une bibliothèque de systèmes rédox stables avec divers potentiels rédox. Dans les complexes sandwichs symétriques, l'orbitale antiliante est souvent d'énergie trop élevée pour pouvoir supporter l'addition d'un électron supplémentaire par rapport à la règle des 18 électrons. Par contre, dans les complexes mixtes, l'orbitale antiliante est d'énergie moins élevée. Les complexes sandwichs neutres stables à 19 électrons possédant les potentiels d'ionisation les plus bas sont ceux de la famille de [Fe(C₅H₅)(C₆H₆)] dont le cycle benzénique ou les deux cycles sont perméthylés. Par exemple, le complexe [Fe(C₅Me₅)(C₆Me₆)] est, avec un potentiel de 4,2 eV déterminé par spectroscopie photoélectronique He(I), le complexe neutre possédant le potentiel d'ionisation le plus bas qui soit encore connu actuellement. En fait, cette série de complexes possède quatre degrés d'oxydation (*schéma 1*) dont seuls les deux degrés d'oxydation centraux (Fe^{II} et Fe^I) sont stables. Les complexes à 19 électrons du Fe^I (d⁷), actifs en Jahn-Teller, sont facilement synthétisables, solubles et stables dans beaucoup de solvants jusqu'à environ 100 °C [5]. Ils peuvent être fonctionnalisés pour diverses applications et, par exemple, solubilisés dans l'eau à l'aide d'un groupement carboxylate sur l'un des deux cycles. Ils ont été caractérisés par de multiples techniques spectroscopiques et par diffraction des rayons X.

* Laboratoire de chimie organique et organométallique, URA CNRS n° 35, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.62.71. Fax : 05.56.84.66.46. E.mail : d.astruc@lcoo.u-bordeaux.fr

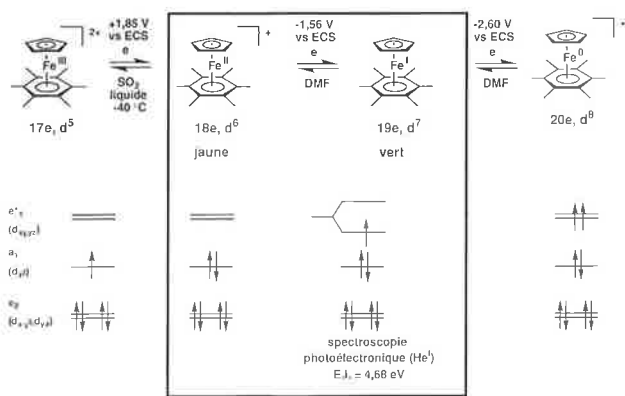


Schéma 1 - Système sandwich mixte réservoir d'électron. La partie encadrée concerne les états d'oxydation stables et utiles.

Transferts d'électrons stoechiométriques

La thermodynamique des transferts d'électrons stoechiométriques est donnée par la formule de Weller. La force motrice de la réaction représentée par l'enthalpie libre ΔG^0 est représentée par la différence de potentiels rédox entre le donneur et l'accepteur et par un terme électrostatique $e^2f/\epsilon d$ que les chimistes ont tendance à ne pas prendre en compte (équation 1) :

$$\Delta G^0 \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = 23,06 (E^0_{D/D^+} - E^0_{A/A^-} - e^2f/\epsilon d) \quad (\text{éq. 1})$$

avec : E^0_{D/D^+} et E^0_{A/A^-} = potentiels rédox standards en volts du donneur et de l'accepteur respectivement ; f = facteur de force ionique ; ϵ = constante diélectrique du solvant ; d = somme des rayons du donneur et de l'accepteur.

Si la charge de l'accepteur est d'une unité supérieure à la charge du donneur, le terme électrostatique est effectivement nul. Par contre, dans les autres cas, l'importance de ce terme dépend essentiellement de la taille du donneur et de l'accepteur et de la constante diélectrique du solvant. Ce facteur électrostatique peut être très important si le donneur et l'accepteur sont petits et si le solvant est peu polaire. Dans le cas contraire, ce facteur électrostatique est négligeable.

La cinétique du transfert d'électron est donnée par l'équation de Marcus (simplifiée) qui date de 1956 (équation 2) :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad (\text{éq. 2})$$

avec : ΔG^\ddagger = barrière d'activation ; λ = énergie de réorganisation pour une force motrice ΔG^0 nulle.

Cette expression contient également un facteur électrostatique qui n'est pas contenu dans l'équation 2.

Quand ΔG^0 diminue de 0 à $-\lambda$ (c'est-à-dire quand la force motrice augmente, ΔG^0 étant négatif pour une force motrice favorable), la vitesse de la réaction augmente car ΔG^0 diminue de $\lambda/4$ à 0. Quand la force motrice augmente encore, c'est-à-dire quand ΔG^0 est inférieur $-\lambda$, ΔG^0 augmente à nouveau, c'est-à-dire que la réaction devient plus lente. C'est la région inverse de la théorie de Marcus, contre-intuitive, qui n'a été vérifiée (à l'aide d'espaces rigides entre les deux centres rédox) qu'en 1984, ce qui a valu à H. Marcus le Prix Nobel en 1992. Si ΔG^0 est supérieur à $-\lambda$, ΔG^0 augmente. En particulier, quand ΔG^0 devient de plus en plus positif, la réaction devient de plus en plus lente, voire de vitesse nulle.

L'exemple de l'activation de O_2 par réduction monoélectronique à l'aide d'un complexe réservoir est particulièrement instructif quant à la réactivité du radical anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ car celui-ci est largement supposé être responsable d'un certain nombre de maladies du vieillissement. La différence de potentiel rédox entre le complexe du Fe^I et O_2 est de presque 1 V. En effet, le potentiel rédox Fe^I/Fe^{II} est de l'ordre de -1.6 V/ECS tandis que celui de $O_2/O_2^{\cdot-}$ est de l'ordre de -0.7 V/ECS. La réaction conduit à un rendement quasi-quantitatif en composé rouge à 18 électrons résultant de la perte d'un atome d'hydrogène provenant d'un groupement CH_3 du cycle benzénique. Le spectre RPE de $O_2^{\cdot-}$ peut être observé si l'on effectue la réaction dans un tube RPE contenant le complexe vert du $Fe(I)$ dans lequel on introduit de l'air ou O_2 à -100 °C, ce qui produit un changement de couleur du vert au rouge à partir du haut de la solution (schéma 2).

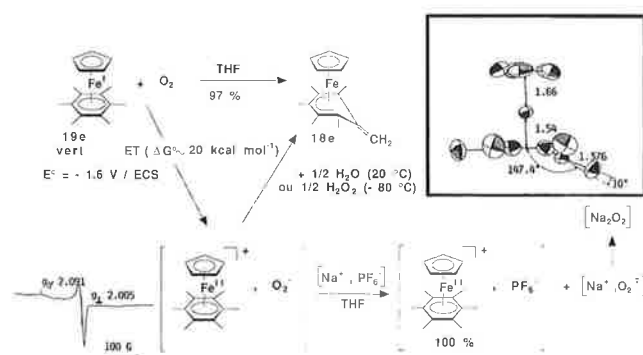


Schéma 2 - Activation C-H consécutive au transfert d'électron exergonique de Fe^I vers O_2 , la déprotonation par $O_2^{\cdot-}$ étant totalement inhibée par $Na^+PF_6^-$. Le spectre RPE de $O_2^{\cdot-}$ intermédiaire est représenté.

La réaction à -80 °C nécessite environ 1 minute, consomme 1/4 équivalent de O_2 et produit 1/2 équivalent de H_2O_2 . A température ambiante, 1/2 équivalent de O_2 est consommé et conduit à 1/2 équivalent de H_2O (rupture de la liaison O-O) [6]. Si on effectue cette même réaction dans le THF en présence de 1 équivalent de $Na^+PF_6^-$, la réaction suit un cours totalement différent. On isole en effet un équivalent de $[FeCp(C_6Me_6)]^+PF_6^-$ et 1/2 équiv. de Na_2O_2 . Le changement de réaction est dû au fait que les ions de la paire d'ions formée entre le cation organo-fer et $O_2^{\cdot-}$ s'échangent rapidement avec les ions de la paire d'ions $Na^+PF_6^-$, ce qui conduit à la dismutation rapide de $O_2^{\cdot-}$ en O_2 et O_2^{2-} induite par Na^+ [7]. Celui-ci joue donc le même rôle que l'enzyme superoxyde dismutase dans les milieux biologiques aérobies. D'une façon générale, les effets de sels tels que celui-ci jouent un rôle spectaculaire dans les réactions rédox moléculaires, que ce soit en chimie organique (états photoexcités), inorganique ou organométallique [8]. Il arrive même que le sel puisse intervenir en quantité catalytique pour changer quantitativement le cours d'une réaction [9].

La réaction avec O_2 du complexe du Fe^I totalement perméthylé $[Fe^I(C_5Me_5)(C_6Me_6)]$ a lieu à -80 °C en quelques secondes. Cette vitesse accrue de réaction permet de distinguer entre les mécanismes de transfert d'électron par sphère externe et par sphère interne. En effet, la coordination sur le fer est bloquée par la cage de groupements méthyle, ce qui empêche l'approche du métal par O_2 . Le fait que la réaction soit plus rapide résulte de l'accroissement de force motrice de 300 mV procuré par la perméthylation du Cp, en accord avec la loi de

Marcus énoncée ci-dessus pour un transfert d'électron par sphère externe. La perméthylation des sandwichs bloquant l'interaction de substrats ou de solvants avec le métal central devrait faire des complexes sandwichs perméthylés, tels que le décaméthylferrocène, de bons systèmes de référence pour la mesure des potentiels rédox électrochimiques (le ferrocène est une mauvaise référence car le cation ferricinium interagit, par le fer, considérablement avec les solvants).

Les réactions de transferts d'électrons stoechiométriques peuvent également conduire à la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires aux propriétés physiques originales. On sait déjà que le décaméthylferrocène réduit le tétracyanoéthylène ce qui a donné le premier ferroaimant moléculaire. Le trianion du C_{60} est également particulièrement notable du fait de ses propriétés supraconductrices avec des contre-cations alcalins à basse température. Les complexes du Fe^I sont les seules molécules permettant de réduire C_{60} jusqu'au trianion. La titration de C_{60} par le $Fe(I)$ permet d'obtenir, suivant la stoechiométrie, un mono-, di- ou trianion de C_{60} . Les trois matériaux moléculaires ont effectivement été synthétisés, mais même le trianion présente seulement des propriétés paramagnétiques dues au fait que le réseau est gouverné par le gros contre-cation sandwich du $Fe(II)$ (schéma 3).

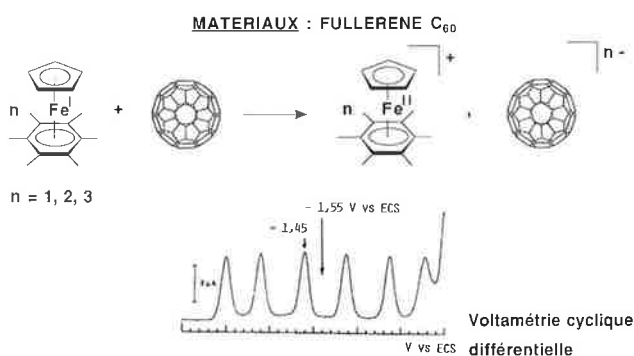


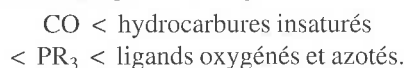
Schéma 3 - Réduction de C_{60} par Fe^I . La voltamétrie cyclique différentielle (L. Etchegoyen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3978) montre les potentiels de réduction de C_{60} .

Réactions électrocatalytiques (catalyse par transfert d'électron ou d'atome en chaîne)

Les premières réactions en chaîne sont apparues dans les années 1920 en chimie organique, alors que la rationalisation des réactions par transferts d'électrons en chaîne est intervenue au début des années 1950 quand Henry Taube a utilisé les radioisotopes pour déterminer les mécanismes réactionnels [10]. En électrochimie organométallique, Feldberg a le premier, en 1971, établi les lois cinétiques et leurs modélisations permettant de rationaliser les catalyses par transfert d'électron en chaîne. La contribution de Savéant et de son groupe dans ce domaine a été extrêmement importante car elle a notamment permis de rationaliser les réactions de catalyse par transfert d'électron en chaîne dans la substitution nucléophile aromatique [11] découverte par Bunnett. En chimie organométallique, Osborn et son équipe à Harvard ont démontré dès 1972 le mécanisme par transfert d'atomes en chaîne lors de l'addition oxydante d'halogénures organiques sur les complexes plan-carrés de $Ir(I)$ [12]. De nombreuses réactions par transfert d'électron en chaîne ont été découvertes dans les années 1970 (Rieke et al. : isomérisation de

complexes métaux-carbènes) et particulièrement dans les années 1980 (nombreux systèmes de Kochi) [13-15].

Il est possible de réfléchir à une analyse rationnelle de la mise en oeuvre d'une réaction électrocatalytique initiée par un système réservoir d'électrons [16]. Le principal problème consiste à déterminer si l'initiation de la réaction doit être réalisée par oxydation ou par réduction. La réaction doit globalement être thermodynamiquement favorable ($\Delta G^0 < 0$) mais, de plus, il est souhaitable d'étendre cette contrainte à chacune des deux réactions intervenant dans le cycle catalytique (l'étape chimique et l'étape rédox) afin de limiter les réactions parasites. On a, en général, très peu d'informations sur l'étape chimique qui intervient au niveau d'espèces radicalaires très réactives. Par contre, il est très facile de noter si l'étape rédox est thermodynamiquement favorable ou défavorable. Il suffit pour cela de connaître les potentiels rédox des composés de départ et d'arrivée. En l'absence de cette information, il est aussi possible de se faire une idée de la réponse en examinant les changements intervenus entre les composés de départ et d'arrivée. Par exemple, pour les réactions de substitution de ligands, qui sont très courantes, il suffit de comparer l'effet donneur global sur le métal des ligands sortant et entrant. L'effet donneur est dans l'ordre inverse du pouvoir accepteur π des ligands :



En général, l'ordre des orbitales moléculaires est sensiblement le même dans les produits de départ et d'arrivée, mais le composé le plus riche en électrons possède le jeu d'orbitales de plus haute énergie. On voit donc facilement que, si le composé d'arrivée est plus riche en électrons que le composé de départ, une réaction rédox thermodynamiquement favorable du cycle de propagation sera initiée par réduction. Par contre, si le composé d'arrivée est plus pauvre en électrons que celui de départ, une réaction rédox favorable du cycle de propagation sera initiée par oxydation (schéma 4).

COMMENT INITIER UNE REACTION DE TRANSFERT D'ELECTRON ELECTROCATALYTIQUE $A \rightarrow B$

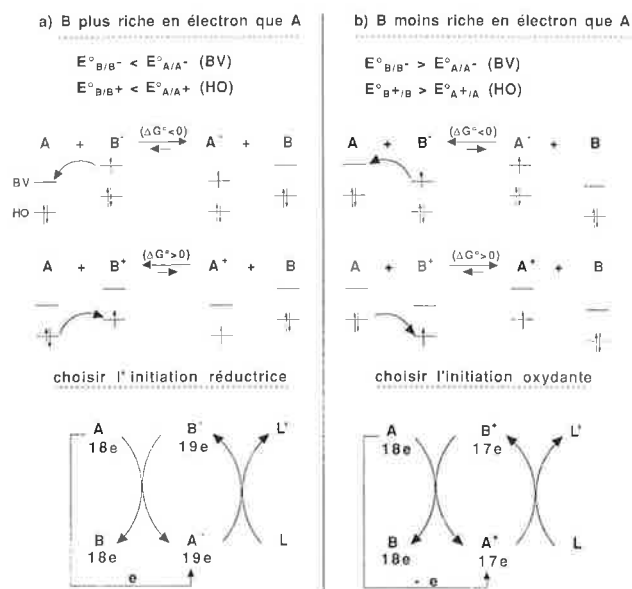


Schéma 4 - Réaction électrocatalytique (transfert d'électron en chaîne). Détermination du choix de l'initiation : oxydation ou réduction. BV : orbitale la plus basse vacante ; HO : orbitale la plus haute occupée.

Par exemple, la réaction de complexes hétérobinucléaires fulvalènes carbonylés avec les phosphines ou les phosphites conduit, après rupture de la liaison métal-métal et remplacement d'un CO par deux phosphines ou phosphites sur l'un des métaux, à des complexes zwitterioniques pouvant présenter un intérêt en optique non linéaire. Les réactions thermiques se font difficilement et, le plus souvent, avec perte d'un métal. Par contre, les réactions électrocatalytiques initiées par les réservoirs d'électrons du Fe(I) se font à température ambiante avec de très bons rendements. Le remplacement d'un CO par deux ligands PR_3 conduit à des composés d'arrivée plus riches en électrons que les composés de départ. Suivant la règle ci-dessus, il convient donc d'effectuer l'initiation à l'aide d'un réducteur. Celui-ci doit avoir un potentiel rédox du même ordre que celui du composé de départ ou plus négatif. Un initiateur ayant un potentiel rédox légèrement moins négatif que celui du composé de départ peut aussi convenir dans la mesure où une réaction d'initiation légèrement endergonique est compensée par le déplacement de la réaction irréversible vers les produits d'arrivée. Cependant, l'endergonicité ne doit pas être trop grande : un réducteur moyennement puissant tel que le cobaltocène ($E^0 = -0,89$ V/ECS) n'est en général pas efficace, n'étant pas assez réducteur. Il arrive même que le complexe $[FeCp(C_6Me_6)]$ ne soit pas un réducteur suffisamment puissant pour l'initiation, auquel cas, le complexe plus riche en électron $[Fe(C_5Me_5)(C_6Me_6)]$ est efficace (schéma 5 [17] remplacement de CO par une deuxième ligand PMe_3 dans le complexe RuW).

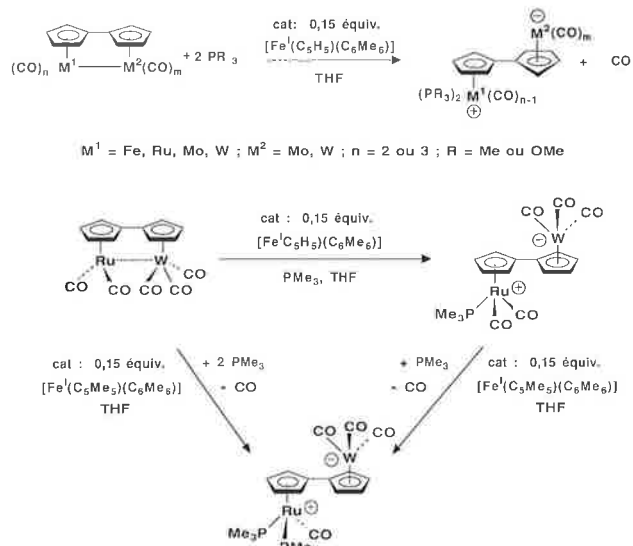


Schéma 5 - Réaction électrocatalytique. Le schéma du bas montre l'influence cruciale du pouvoir réducteur de l'initiateur.

Les réactions d'échange de ligands sont élémentaires mais elles peuvent également être utilisées pour la génération d'entités catalytiquement actives à partir de pré-catalyseurs. Le processus consiste donc à coupler un échange de ligands électrocatalytique avec une catalyse classique. Un exemple de couplage a été réalisé pour la polymérisation des alcynes termi-

naux. Les complexes de W(0) sont connus depuis les travaux de Katz pour polymériser les alcynes suivant le mécanisme de métallacyclobutadiène analogue à celui antérieurement proposé par Chauvin pour la métathèse des oléfines. Cependant, les réactions ont lieu à haute température ou nécessitent des durées de l'ordre de plusieurs jours. La seule raison de cette barrière cinétique est la stabilité des complexes hexacoordinés de W(0) à 18 électrons. Cette barrière cinétique est levée par un processus électrocatalytique dans la mesure où les espèces à 17 et 19 électrons peuvent échanger un ligand à des vitesses de l'ordre du milliard de fois plus grande que leurs homologues isostructuraux à 18 électrons. Le complexe $[W(CO)_3(CH_3CN)_3]$ correspond à ce critère. Pour le faire réagir comme catalyseur avec les alcynes, il est nécessaire d'amener deux molécules d'alcynes dans la sphère de coordination du tungstène, en remplacement de deux molécules d'acétonitrile. Suivant la règle précédente, la substitution de ligands peut être rendue électrocatalytique par initiation oxydante car le ligand rentrant est moins donneur globalement que le ligand sortant. Effectivement, si l'on utilise une quantité catalytique de ferricinium par rapport à $[W(CO)_3(CH_3CN)_3]$, la réaction est quasiment instantanée et donne de bons rendements en polyacétylènes (schéma 6) [18]. L'utilisation de plus basses températures de réactions permet un gain sensible de sélectivité par rapport au procédé non électrocatalytique.

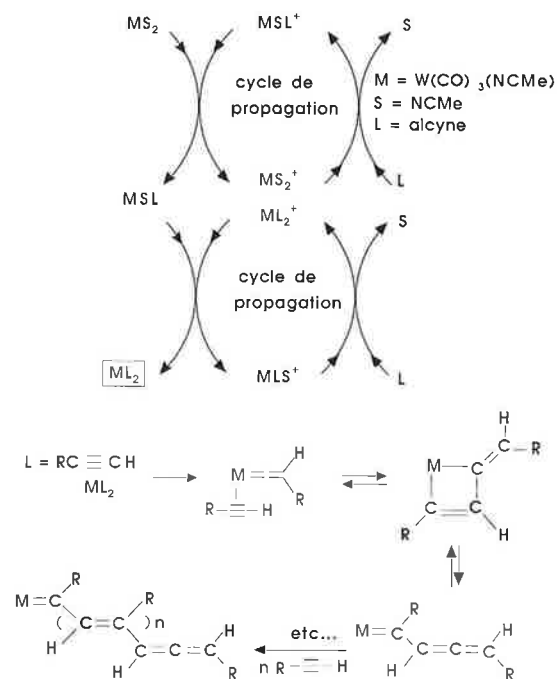
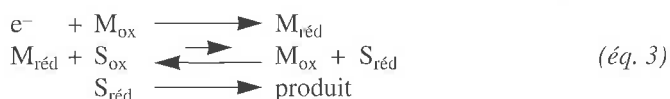


Schéma 6 - Couplage de l'électrocatalyse avec la polymérisation des alcynes terminaux.

Catalyse rédox

La catalyse rédox utilise un médiateur ou un catalyseur rédox pour catalyser, par exemple, une réduction cathodique ou une oxydation anodique. Si un substrat n'est pas électroactif dans les conditions d'électrode et de solvant utilisés, le médiateur ou catalyseur permet d'abaisser la surtension électrochimique de façon à rendre la réaction rédox possible. On

choisit un médiateur ou catalyseur ayant un potentiel rédox inférieur au potentiel du substrat. Ceci permet de l'utiliser dans la zone électroactive du solvant, l'équilibre rédox, *a priori* défavorable sur la base des potentiels rédox, est cependant favorisé par l'irréversibilité de la réaction chimique du substrat S suivant le transfert d'électron (équation 3).



On choisit le catalyseur rédox de telle façon que ses deux formes red et ox aient des structures quasiment identiques, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de changement structural important en passant d'une forme à l'autre. La réaction rédox entre l'électrode et le médiateur est donc rapide dans ces conditions. Le transfert d'électron entre le médiateur rédox et le substrat est beaucoup plus favorable qu'entre l'électrode et le substrat car il a lieu en solution homogène dans laquelle l'espace tridimensionnel permet une approche mutuelle idéale. Au contraire, quand le substrat s'approche de l'électrode, celle-ci ne dispose que d'un espace bidimensionnel pour son interaction avec le substrat. Cette difficulté rend le transfert d'électron cinétiquement beaucoup moins favorable (schéma 7).

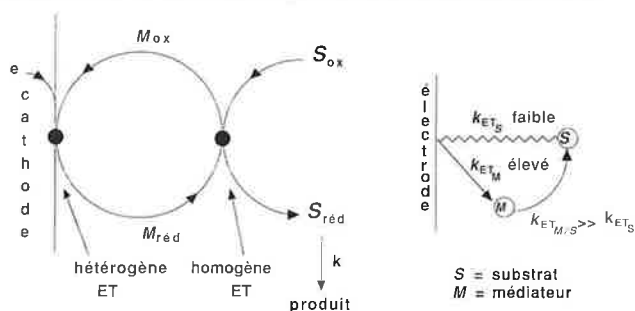


Schéma 7 - Principe de la catalyse redox.

La catalyse rédox a été largement décortiquée par Savéant et son groupe qui l'ont utilisée en particulier pour la détermination des potentiels rédox de systèmes rédox irréversibles et pour la détermination des cinétiques de réactions électrochimiques [11]. La méthode de Nicholson et Shain permet de déterminer facilement la constante de vitesse k de la réaction de la forme activée du catalyseur rédox avec le substrat. Il suffit pour cela de mesurer l'augmentation de la hauteur de la vague du catalyseur rédox en voltamétrie cyclique lorsque l'on y ajoute le substrat (équation 4) [2].

$$I_k/I_d = (kC_A)^{1/2}/0,446a^{1/2} \quad \text{avec : } a = nFv/RT \quad (\text{éq. 4})$$

I_k : intensité de la vague du médiateur en présence du substrat ; I_d : intensité de la vague du médiateur en l'absence du substrat ; C_A : concentration en substrat ; v : vitesse de balayage avec les conditions d'utilisation suivantes : a) $kC_A/a > 1$; b) $C_A/C_{Med} \gg B(kC_A/v)^{1/2}$ avec : $B = (RT/nF)^{1/2}/0,446$

Par exemple, nous avons appliqué ce procédé pour la détermination des cinétiques de catalyse rédox d'électroréduction de NO_3^- et de NO_2^- en NH_3 sur cathode de mercure dans l'eau. Les complexes $[\text{FeCp}(\text{arène})]^{+/0}$ sont connus pour catalyser cette réaction. Ils peuvent être fonctionnalisés de diverses façons par des groupements carboxylate, ce qui donne une bibliothèque de catalyseurs solubles dans l'eau et actifs. La force motrice du catalyseur peut être corrélée linéairement

avec le logarithme de la constante de vitesse k définie ci-dessus. Cependant, quand on encombre la sphère de coordination du métal par des gros substituants sur le ligand aromatique comme dans le complexe du tris-tertiobutylbenzène, k diminue de plusieurs ordres de grandeur, ce qui constitue une indication en faveur d'un mécanisme procédant par sphère interne ou, du moins pour lequel le substrat nitrate doit s'approcher de très près du métal lors du transfert d'électron [19a].

La transformation rédox de tout substrat nécessite plusieurs électrons. Il est donc indispensable d'élaborer des catalyseurs rédox capables de transférer plusieurs électrons à la fois au substrat. Les systèmes à 19 électrons peuvent transférer un seul électron, ce qui conduit à des constantes de vitesse relativement réduites concrétisant une efficacité modeste. Par contre, un arbre moléculaire disposant au bout de chaque branche d'un catalyseur rédox permet de transférer un nombre important d'électrons simultanément à courte distance pourvu que le substrat vienne au contact de l'arbre. Cette proximité est démontrée dans le cas des systèmes monométalliques ci-dessus, ce qui autorise à penser que les arbres correspondants devraient s'avérer des catalyseurs rédox plus efficaces que les complexes monométalliques (schéma 8) [19a].

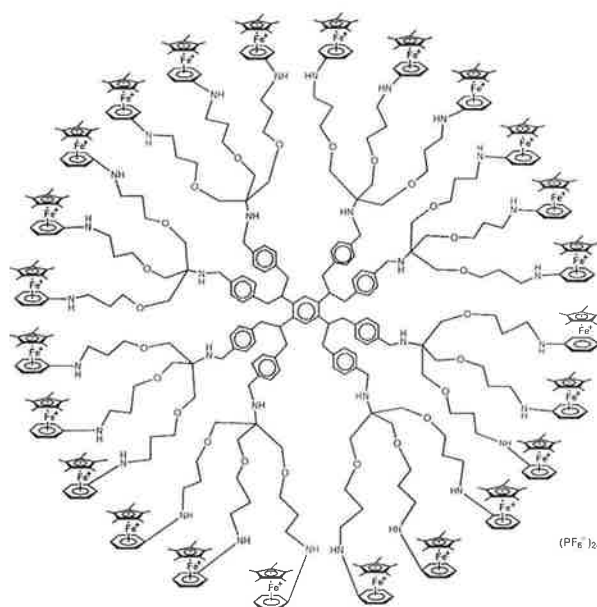


Schéma 8 - Dendrimères contenant 24 centres redox réversibles utiles pour la catalyse redox polyélectronique et la reconnaissance de petits anions inorganiques.

Arbres polyrédox et reconnaissance moléculaire

Les arbres moléculaires comportant à leur extrémité des centres rédox métallocéniques réversibles de type ferrocénique, cobaltocénique ou $[\text{CpFe}(\text{arène})]$ peuvent servir aussi en tant que sonde rédox pour la reconnaissance moléculaire. En particulier, la reconnaissance de petits anions inorganiques peut être réalisée grâce à différentes générations et topologies de tels arbres. Deux méthodes s'avèrent particulièrement efficaces pour cette reconnaissance : d'une part la variation de potentiel rédox dépendant de l'interaction avec l'anion, et d'autre part la variation du déplacement chimique de certains protons des

branches observée par RMN ^1H . La reconnaissance ainsi réalisée par ces arbres est efficace et sélective (schéma 8) [19b].

Conclusion

Les réactions de transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs permettent de conduire à des processus d'activation moléculaire puissants dans lesquels les effets de sels jouent un rôle considérable. Elles permettent également d'accéder à de nouveaux matériaux moléculaires tels que ceux indiqués ici avec le C_{60} . La disponibilité d'une bibliothèque de composés réservoirs d'électrons de potentiels variés permet une ingénierie moléculaire pour l'élaboration de systèmes catalytiques (de type électrocatalytique ou de catalyse rédox) dans lesquels plusieurs types de catalyse peuvent éventuellement être couplés. Ces réactions de transferts d'électrons sont également impliquées en électronique moléculaire dans de grands ensembles organisés plus complexes tels que les arbres moléculaires polymétalliques. Ces derniers pourront servir de zéolites moléculaires et supra-moléculaires et de nouveaux milieux réactionnels pour la reconnaissance, le transport, la réactivité et la catalyse.

Remerciements

Les exemples décrits ici ont été mis en lumière grâce à la collaboration des étudiants, collaborateurs et collègues cités dans les références que je remercie chaleureusement. Les aides financières de l'Institut Universitaire de France, du CNRS, de l'Université Bordeaux I, de la Région Aquitaine, de la fondation Humboldt, de Rhône-Poulenc, de la NSF et de l'OTAN ont permis ces réalisations.

Références

- [1] Ouvrage pour la préparation de l'agrégation : Sarrazin J., Verdaguer M., *L'oxydoréduction* Ellipse, Paris, **1991**.
- [2] Ouvrage de support du cours de DEA développant les principes de base succinctement énoncés dans cet article : Astruc D., *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**.
- [3] Astruc D., *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, p. 377 ; *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 1189 et dans la réf. 4, p. 305.
- [4] *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry*, (Astruc D. ed.), Gauthier-Villars, Paris, *New J. Chem.*, **1992**, *16*.
- [5] Hamon J.-R., Astruc D., Michaud P. J., *Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 758.
- [6] Astruc D., Hamon J.-R., Román E., Michaud P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 7502.
- [7] Hamon J.-R., Astruc D. J., *Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 5951-5953.
- [8] Loupy A., Tchoubar B., Astruc D., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 1141 ; Loupy A., Tchoubar B., *Effets de sels en chimie organique et organométallique*, Dunod, Paris, **1988**.
- [9] a) Ruiz J., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 5471 ; b) Delville-Desbois M.-H., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 8310 ; c) Delville M.-H., Mross S., Astruc D., Linares J., Varret F., Rabaâ H., Le Beuze A., Saillard J.-Y., Culp R.D., Atwood D.A., Cowley A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4133.
- [10] Taube H., *Electron-Transfer of Complex Ions in Solution*, Academic, New York, **1970**.
- [11] Savéant J.-M., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, p. 323 et **1993**, *26*, p. 455.
- [12] Osborn J.A. dans *Organotransition-Metal Chemistry* (Ishii Y., Tsutsui M. eds), Plenum, New York, **1978**, p. 69.
- [13] Kochi J.K., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *302*, p. 389.
- [14] Amatore C. dans *J. Organomet. Chem. Library*, (Trogler W.C. ed), Elsevier, New York, **1990**, *22*, p. 1.
- [15] Chanon M., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, *20*, p. 214.
- [16] Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 43.
- [17] Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 36.
- [18] Brown D.S., Delville M.-H., Boese R., Vollhardt K.P.C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, p. 661 ; *Organometallics* **1996**, *15*, p. 2360.
- [19] a) Rigaud S., thèse de l'Université Bordeaux I, en cours ; b) Valério C., thèse de l'Université Bordeaux I, septembre 1996.