

# Électrochimie moléculaire et réactivité organique et organométallique

Christian Amatore (coordonnateur), Anny Jutand, Laurent Thouin et Jean-Noël Verpeaux

## Introduction

L'ajout ou le retrait d'un électron à une molécule, organique ou inorganique, correspond à une activation considérable. L'espèce obtenue qui, dans la plupart des cas, se caractérise par un nombre impair d'électrons, possède un niveau d'énergie bien supérieur à celui de la molécule de départ, et donc une bien plus grande réactivité chimique. L'enjeu de l'électrochimie moléculaire consiste à maîtriser cette activation afin de guider la réactivité induite vers un processus souhaité, de façon sélective.

En chimie organique, les transferts monoélectroniques engendrent généralement des espèces paramagnétiques (anions radicaux, radicaux cations, radicaux libres) extrêmement instables; parfois même, le transfert d'électron provoque la coupure de la molécule sans que l'on passe véritablement par l'ion radical intermédiaire. Ceci peut expliquer pourquoi, de façon schématique, la communauté des chimistes organiciens a, pendant longtemps, perçu l'électrochimie principalement comme une méthode préparative permettant de réaliser des oxydations ou des réductions, et vers laquelle on va se tourner... quand les méthodes classiques échouent. En revanche, et parce que l'importance et l'implication d'espèces paramagnétiques dans certains processus réactifs ont été invoquées et reconnues très tôt en chimie organique, c'est avant tout vers ce domaine que les électrochimistes, issus pour la plupart de la chimie analytique, se sont tournés pour trouver un champ d'application à leurs méthodes. La faible durée de vie des espèces, la complexité des problèmes mécanistiques ont été autant de défis qui ont stimulé les électrochimistes et les ont conduits à faire progresser les méthodes électrochimiques et étendre leur domaine d'application [1]. Cet intérêt mutuel a été conforté par quelques succès industriels remarquables en électrochimie organique [2].

Les rapports entre électrochimie moléculaire et chimie de coordination sont assez différents. Cela tient à la propriété générale des métaux de transition de pouvoir s'accommoder de différents états d'oxydation; même si c'est loin d'être systématique, il arrive souvent que le complexe de coordination obtenu après transfert d'un électron soit lui-même suffisamment stable pour être observé. Depuis les travaux pion-

niers des groupes de A. Vlcek et R.E. Dessy [3], à la fin des années cinquante, qui avaient montré que de nombreux composés organométalliques ou de coordination étaient électroactifs, c'est-à-dire qu'ils pouvaient être oxydés ou réduits à l'électrode, et que les dérivés, généralement paramagnétiques ainsi obtenus après transfert d'un électron pouvaient être étudiés grâce aux méthodes électrochimiques, de nombreux travaux de chimie de coordination ont fait appel à l'électrochimie, pour mesurer des potentiels d'oxydation ou de réduction, et déterminer les grandeurs thermodynamiques que sont les potentiels normaux  $E^0$  [4]. L'électrochimie ainsi utilisée apparaît comme une méthode de « spectroscopie redox » venant en complément d'autres méthodes spectroscopiques: la voltammétrie cyclique, qui permet d'effectuer facilement une telle détermination, ne demande qu'un équipement « léger » et peu onéreux.

De fait, un survol de la littérature montre que, jusqu'au milieu des années 80, le chimiste de coordination fait bien davantage appel aux données électrochimiques que l'organicien, alors que, paradoxalement, la plupart des électrochimistes, eux, s'attaquent à des problèmes de chimie organique.

Cette situation, en ce qui concerne la chimie de coordination, s'est modifiée progressivement depuis une dizaine d'années, par conjonction de deux facteurs: d'une part le développement récent de nouveaux outils électrochimiques comme les microélectrodes de très faible dimension (de l'ordre de quelques microns de rayon) qui permettent d'obtenir des informations cinétiques et donc d'aborder des problèmes mécanistiques dans des milieux proches (en termes de polarité, de force ionique et de pouvoir coordinant) de ceux de la chimie homogène, et d'autre part la prise de conscience du rôle déterminant joué par certaines espèces paramagnétiques à 17 et 19 électrons dans de nombreux schémas réactionnels, et tout particulièrement dans les processus catalytiques en chaîne [5]. De tels processus en chaîne sont en fait si efficaces, les vitesses de réaction à partir des espèces paramagnétiques tellement supérieures à celles des espèces « stables » qu'il est légitime de se demander si certaines réactions décrites à partir de complexes à 16 ou 18 électrons ne sont pas en réalité démarrées par des traces d'oxydant ou de réducteur dont le rôle reste insoupçonné.

On conçoit alors que, depuis une dizaine d'années, ces espèces paramagnétiques dérivées de complexes de coordination suscitent autant d'intérêt que les intermédiaires paramagnétiques organiques.

Cet article a pour but premier de montrer pourquoi et comment les méthodes électrochimiques, et notamment celles de l'électrochimie cinétique, sont des outils incomparables pour aborder des problèmes mécanistiques complexes en chimie organique, organométallique ou de coordination. Nous allons tout d'abord montrer sous quelles conditions une électrode peut être vue comme une très grosse molécule dont on peut ajuster le pouvoir oxydant ou réducteur à volonté par contrôle du potentiel, ce qui signifie également contrôle de la force motrice de la réaction et donc de la sélectivité, et comment cette même électrode permet, par la mesure du courant résultant, de connaître l'évolution des espèces électroactives à son voisinage.

Quelques études récentes effectuées dans notre groupe viennent ensuite illustrer la façon dont ces informations peuvent être utilisées pour déterminer des mécanismes réactionnels en chimie organique ou en chimie de coordination.

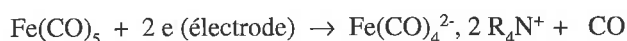
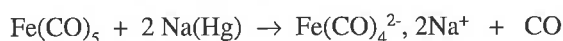
Nous espérons ainsi contribuer à sensibiliser une plus grande fraction de la communauté des chimistes à ce que peut lui apporter l'électrochimie. La vision « méthode préparative » (électrosynthèse), tout comme la vision technique « statique » de spectroscopie redox » donnant accès au pouvoir oxydant ou réducteur d'un composé à travers la détermination d'un potentiel thermodynamique ne constituent que deux facettes de cette discipline, mais la plus prometteuse est probablement ailleurs, dans la possibilité de générer des espèces transitoires, de suivre simultanément leur flux de production et leur vitesse de consommation, pour tirer des informations sur la réactivité et de là remonter au mécanisme réactionnel.

## 1. Aspects fondamentaux des réactions aux électrodes

### 1.1. Intermédiaires de la chimie homogène et espèces électrogénérées

Si l'on veut pouvoir utiliser et transposer les données cinétiques obtenues par électrochimie pour interpréter la réactivité « homogène », il convient de se demander si les espèces transitoires générées et réagissant dans l'un et l'autre cas sont bien les mêmes, du point de vue structure et réactivité [6].

Il est clair que la structure du premier intermédiaire issu du transfert d'électron ne dépendra pas de la nature (électrode ou agent chimique) du donneur ou de l'accepteur d'électron. Par contre, pour les intermédiaires chargés, il peut y avoir une différence de contre-ion et donc une différence de structure en termes de paires d'ions voire de solubilité: ainsi la réduction « chimique » du fer pentacarbonyle par l'amalgame de sodium va-t-elle conduire au réactif de Collman, sodé, alors que la réduction électrochimique fournira le dérivé ammonium quaternaire, utilisant le contre-cation provenant de l'électrolyte support présent en excès.



Cette différence peut d'ailleurs être exploitée à travers des études comparées de l'influence du cation ou de la paire d'ions.

En ce qui concerne la réactivité comparée des espèces « chimiques » ou électrogénérées, il faut garder à l'esprit que le milieu environnant peut ne pas être le même: les milieux électrochimiques ont généralement une force ionique plus importante, un solvant de constante diélectrique plus élevée que les milieux de la chimie homogène. Néanmoins, l'utilisation de microélectrodes (voir ci-dessous) permet de faire des études électrochimiques dans des milieux beaucoup plus proches de ceux de la chimie conventionnelle, avec des solvants comme le THF et de très faibles quantités d'électrolyte support.

### 1.2. Structuration de l'espace au voisinage de l'électrode et transport des espèces

On pourrait être tenté de penser que les espèces électrogénérées vont réagir à proximité de l'électrode, et donc dans une zone où existe un fort champ électrique dû à la différence entre le potentiel de l'électrode et celui de la solution; un tel effet serait à même de modifier considérablement les molécules polarisables, et donc leur réactivité chimique. En fait, il n'en est rien; car il existe une très forte structuration de l'espace au voisinage immédiat de celle-ci (double couche) qui fait qu'au-delà de quelques dizaines d'ångströms, il n'y a plus de champ électrique notable [7]. Ceci a deux conséquences importantes: (i) les réactions chimiques consécutives au transfert d'électron ont lieu dans un environnement normal du point de vue électrostatique, et (ii) la migration (déplacement dû à la force à laquelle est soumise une particule chargée située dans un champ électrique) n'intervient pas dans le transport des espèces étudiées dès lors que le milieu contient un excès d'électrolyte support.

Par ailleurs, tout solide macroscopique (ici l'électrode) immergé dans un liquide est recouvert d'une fine pellicule de liquide, appelée couche stagnante, qui adhère à sa surface et n'est pas affectée par la convection (Figure 1). Ainsi, tant que l'on reste à l'intérieur de cette couche stagnante, le transport des espèces est assuré exclusivement par diffusion, sous l'effet d'un gradient de concentration créé par la consommation ou la production des espèces à l'électrodes. La zone de l'espace comprise entre la solution elle-même et

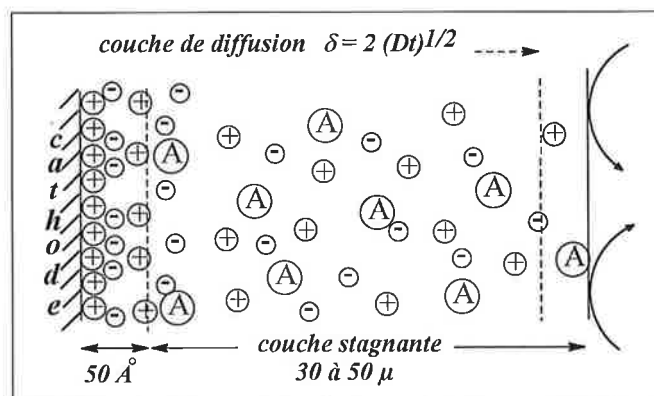


Figure 1 - Représentation schématique de la solution au voisinage d'une électrode, faisant apparaître sa structuration en couches successives.

l'électrode, et dans laquelle s'établissent les gradients de concentration, est appelée couche de diffusion. Son épaisseur dépend de la taille et de l'état de solvation de l'espèce et de la viscosité du milieu à travers le coefficient de diffusion  $D$ , ainsi que du temps écoulé depuis le début de la perturbation.

### 1.3. Interface électrode solution: schéma électrique équivalent

Au centre de toute étude électrochimique, il y a une électrode à laquelle on applique un potentiel variable et qui plonge dans une solution dont le potentiel est fixe. La différence entre ces deux potentiels gouverne l'énergie des électrons injectés ou prélevés aux molécules présentes en solution. L'essentiel de cette différence de potentiel est géré dans la double couche, qui se comporte comme une capacité  $C$  dans laquelle est stockée l'énergie électrochimique disponible. La réaction électrochimique fonctionne alors comme un shunt. Pour qu'il y ait mesure, il faut une réponse sous forme d'un courant, et ceci induit nécessairement une chute ohmique  $iR_{sol}$ .

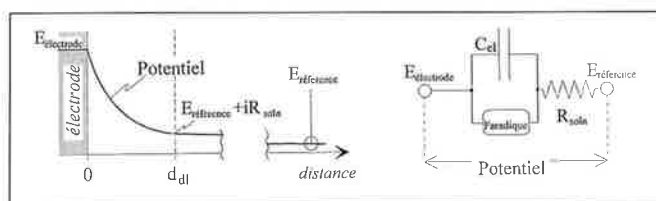


Figure 2 - À gauche, variation du potentiel entre l'électrode et la solution: la différence de potentiel est presque intégralement localisée dans la double couche (entre 0 et  $d_{dl}$ ); au-delà, la variation de potentiel correspond au terme de chute ohmique lié au passage d'un courant dans la solution. La figure de droite montre le schéma électrique équivalent à l'interface électrode-solution.

La figure 2 montre la variation du potentiel et décrit le schéma électrique équivalent. Ce dernier permet d'introduire les trois paramètres fondamentaux qui peuvent limiter le domaine d'utilisation des méthodes électrochimiques:

- la chute ohmique  $iR_{sol}$  qui introduit une erreur systématique sur le contrôle du potentiel,
- la constante de temps  $R_{sol}C$  qui, aux temps courts, limite et amortit les variations de potentiel dans le temps ( $dE/dt$ ),
- le bruit fondamental qui est proportionnel à  $C$ , le rapport signal sur bruit, plus important pour faire des mesures, étant lui proportionnel à  $i/C$ .

### 1.4. Différentes classes d'électrodes

L'influence de la taille de l'électrode sur les trois paramètres ci-dessus conduit à distinguer trois classes d'électrodes comme illustré dans la figure 3 [8].

- *électrodes préparatives*: ce sont celles dont la taille, de l'ordre du  $cm^2$  ou plus, est comparable à la dimension de la cellule et confère à l'ensemble électrodes solution une géométrie cylindrique. Pour ces électrodes utilisées en électrolyse préparative, les trois grandeurs  $iR_{sol}$ ,  $R_{sol}C$ , et  $i/C$  sont indépendantes du rayon  $r_0$ .

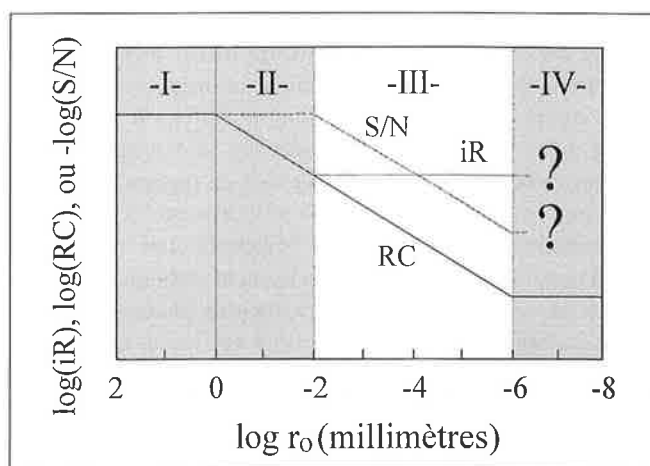


Figure 3 - Influence du rayon  $r_0$  de l'électrode sur la chute ohmique ( $iR$ ), la constante de temps ( $RC$ ) et le rapport signal sur bruit ( $S/N$ ) pour les différentes classes d'électrodes.

- *microélectrodes*: ces électrodes de petite taille, dont le diamètre est compris entre quelques millimètres et quelques dizaines de microns, sont utilisées pour l'électrochimie cinétique. En effet, du fait de la géométrie conique imposée par cette faible dimension,  $R_{sol}$  devient proportionnel à  $1/r_0$  ce qui implique que  $iR_{sol}$  et  $R_{sol}C$  sont maintenant l'un et l'autre proportionnels à  $r_0$ . Dans ce cas, diminuer la taille de l'électrode revient à diminuer d'autant les facteurs limitants que sont la chute ohmique et la constante de temps. Depuis les années quatre-vingts, c'est-à-dire depuis le développement technologique de fibres métalliques ou de carbone micrométriques, les domaines de l'électrochimie analytique et /ou cinétique ont été accrus de façon extraordinaire. En électrochimie transitoire (voir ci-dessous), les courants détectés augmentent avec la concentration, bien sûr, mais aussi avec une fonction inverse du temps d'observation ( $i$  proportionnel à  $t^{-1/2}$ ). La diminution de la chute ohmique liée à la diminution du diamètre de l'électrode permet donc d'obtenir des mesures de bonne qualité dans des milieux très concentrés, ou dans des milieux très résistifs (électrochimie dans des solvants non classiques comme les éthers voire les hydrocarbures, dans des gels ou des huiles, électrochimie en l'absence d'électrolyte support...). La diminution simultanée de la chute ohmique et de la constante de temps permet en outre d'accéder à des temps très courts, c'est-à-dire d'obtenir des informations cinétiques dans des gammes de temps de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes.

- *ultramicroélectrodes* [9]: Si l'on continue à diminuer la taille de l'électrode, il va arriver un moment où celle-ci sera plus petite que la couche de diffusion, c'est-à-dire que la zone de solution dans laquelle s'établissent des gradients de concentration. Bien sûr, cette condition n'est pas liée uniquement à la taille de l'électrode; elle dépend également de celle de la couche de diffusion, et donc de la gamme de temps et du coefficient de diffusion de l'espèce dans le milieu. Pour des conditions « habituelles », c'est-à-dire un milieu classique dans lequel le coefficient de diffusion des molécules est de l'ordre de quelques  $10^{-6} cm^2 s^{-1}$  et des gammes de temps de 10 à 100 ms, la couche de diffusion s'étend sur quelques microns, ce qui situe la frontière entre la deuxième et la troisième classe d'électrodes pour de telles conditions d'utilisa-

tion. Dès que la taille de l'électrode avoisine celle de la couche de diffusion, les effets de bord, négligeables jusqu'alors, deviennent prépondérants, et on passe d'un régime de diffusion plane à un régime de diffusion sphérique. Pour la même raison, l'intensité  $i$  devient alors proportionnelle au rayon de l'électrode et non plus à sa surface, et le rapport signal sur bruit inversement proportionnel à ce rayon. Les gradients de concentration à l'électrode dans ce type de régime conduisent à un courant quasiment stationnaire, c'est-à-dire à un voltammogramme présentant un plateau. La haute valeur du rapport signal sur bruit ainsi que le fait que le courant est pratiquement indépendant de variations de concentrations qui interviendraient à des distances de quelques  $r_0$  de l'électrode font de ces ultramicroélectrodes de remarquables capteurs locaux, particulièrement adaptés à mesurer des variations de flux de molécules dans des milieux complexes [10].

## 2. Outils et méthodes de l'électrochimie cinétique

### 2.1. Cinétique électrochimique; principes généraux

En cinétique chimique, toute mesure revient à comparer la vitesse de la réaction chimique étudiée à une vitesse connue, de référence, qui sert d'horloge. Cette référence peut être un objet extérieur tel un chronomètre, la base de temps d'un oscilloscope, ou bien encore un phénomène physique comme un flux de réactifs dans les expériences dites stopped-flow; dans de nombreux cas, on mettra en compétition avec une réaction chimique parallèle dont la vitesse est connue; c'est le principe des horloges radicalaires.

Puisque les réactions électrochimiques sont nécessairement tributaires du transfert de matière de la solution vers l'électrode, ou de l'électrode vers la solution, c'est la vitesse de ce transfert par diffusion des réactifs et produits, qui sert de base de temps. Cette vitesse est accessible par l'intermédiaire des gradients de concentration. Ainsi, si l'espèce formée par transfert d'électron ( $A + e \rightarrow A^*$ ) a une durée de vie longue par rapport au transfert de matière, les profils de concentration ne seront pas affectés par la réaction chimique. Dans le cas contraire, le profil de concentration est restreint à une zone d'espace beaucoup plus petite que la couche de diffusion. L'information cinétique provient donc de l'étude des courbes liant le potentiel, le courant (proportionnel au gradient de concentration de l'espèce à l'électrode) et le temps [6].

Les diverses méthodes électrochimiques dépendent de la nature (potentiel ou courant), de la forme et de l'amplitude de la perturbation électrique appliquée à l'électrode. Les plus fréquemment utilisées pour l'étude des processus d'activation de molécules organiques ou de complexes de coordination sont la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie [1, 6, 7].

### 2.2. Méthodes cinétiques transitoires

En chronoampérométrie, la perturbation en potentiel a la forme d'un créneau (Figure 4a). Dès le début de la perturbation, le potentiel imposé à l'électrode est tel que l'espèce A

est immédiatement réduite et que sa concentration tombe à zéro au niveau de l'électrode. Pendant la durée  $\theta$  de ce saut de potentiel, cette chute de concentration se propage vers la solution et les profils de concentration de A et de  $A^*$  se modifient « en s'étalant » avec le temps (Figure 4b). Ceci entraîne une diminution du courant selon une loi en  $t^{-1/2}$  (Figure 4c). Après la durée  $\theta$ , le potentiel est ramené à sa valeur initiale où A n'est plus électroactif mais où  $A^*$  est oxydé. On a donc cette fois un courant d'oxydation qui lui aussi diminue avec le temps. La mesure de ce courant, en particulier au même temps  $\theta$  après le retour au potentiel initial donne une information quantitative sur la fraction de  $A^*$  qui a survécu, et donc a contrario sur la vitesse de la réaction qui consomme  $A^*$ .

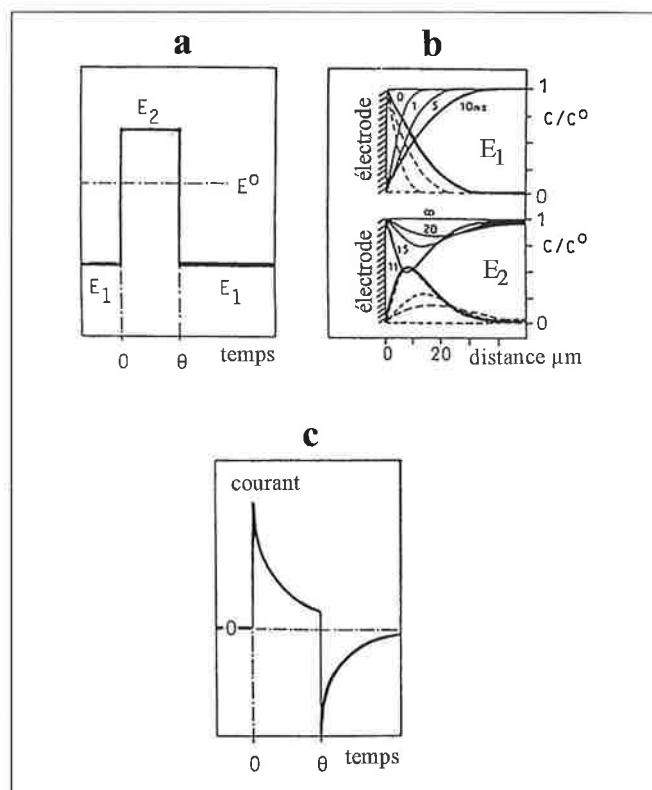
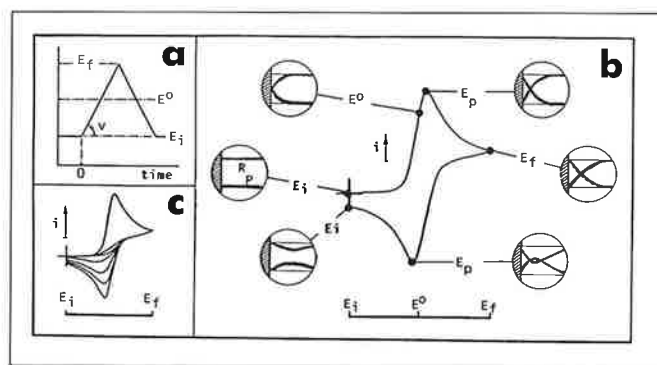


Figure 4 - Chronoampérométrie à double saut de potentiel. (a) perturbation de potentiel appliquée à l'électrode;  $E^0$  est le potentiel normal de la réaction électrochimique étudiée. (b) profils de concentration correspondant à l'espèce en solution (traits pleins) et à l'espèce oxydée ou réduite (pointillés); les indications de temps en millisecondes correspondent aux profils pour une expérience où  $\theta = 10$  ms; en haut, potentiel  $E_2$ ,  $0 < t < \theta$ , en bas, retour au potentiel  $E_1$ ,  $t > \theta$ . (c) allure du chronoampérogramme représentant le courant en fonction du temps.

En voltammétrie cyclique, la perturbation en potentiel est triangulaire (Figure 5a); le potentiel décrit un segment de part et d'autre du potentiel normal  $E^0$  du système redox étudié. La courbe, donnant le courant en fonction du potentiel, fait alors apparaître deux régions: au début, tant que  $E^0$  n'est pas atteint, le courant est limité par l'échange d'électron à l'électrode: à chaque  $\Delta E = E - E^0$  correspond une valeur de  $A/A^*$  (loi de Nernst); dans cette zone de la courbe, le courant augmente de façon exponentielle. Une fois que le potentiel normal  $E^0$  est dépassé de quelques dizaines de mV, la situation est identique à celle décrite ci-dessus pour la chronoampérométrie: l'échange d'électron, c'est-à-dire le cou-

rant, est limité par le transport de A par diffusion de la solution vers l'électrode. On assiste à une diminution de  $i$  en  $t^{-1/2}$  ou, comme  $E$  est fonction linéaire de  $t$  jusqu'à l'inversion de balayage de potentiel, à une décroissance en  $E^{-1/2}$ . La convolution des deux phénomènes, contrôle de  $i$  par  $\Delta E$  puis par le transport diffusionnel est à l'origine de la forme caractéristique du voltammogramme représenté en *figure 5b*, avec existence d'un pic correspondant à un maximum de courant. Après inversion du sens de balayage du potentiel, un phénomène analogue se met en place, qui concerne cette fois l'oxydation de l'espèce produite  $A^*$ . Si  $A^*$  est stable chimiquement pendant la durée du balayage, la branche « retour » du voltammogramme présente un pic d'oxydation de même taille que le pic de réduction de A: le voltammogramme est dit chimiquement totalement réversible. Dans le cas contraire, le pic d'oxydation de  $A^*$  est plus petit, voire complètement inexistant.



**Figure 5** - Voltammétrie cyclique. (a) signal triangulaire de potentiel – en fonction du temps – appliqué à l'électrode ;  $v$  est la vitesse de balayage et  $E^0$  est le potentiel normal de la réaction électrochimique étudiée. (b) allure d'un voltammogramme cyclique réversible, l'espèce formée par transfert d'électron est chimiquement stable dans la gamme de temps correspondante. Les profils de concentration pour les espèces initiale (trait plein) et oxydée ou réduite (pointillé) aux points caractéristiques du voltammogramme sont également représentés. (c) modification de l'allure du voltammogramme si la stabilité chimique du composé oxydé ou réduit diminue.

Pour un système redox  $A/A^*$  donné dans lequel  $A^*$  est réactif, le voltammogramme doit être réversible pourvu que la vitesse de balayage du potentiel soit suffisamment élevée, et devenir progressivement irréversible quand on diminue cette vitesse de balayage (*Figure 5c*). Il est actuellement possible d'explorer en routine, avec un équipement relativement simple et peu onéreux et des microélectrodes d'environ 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, des gammes de vitesse de quelques milliers de volts par seconde (c'est-à-dire des temps de demi-vie de l'ordre de quelques microsecondes). L'utilisation de microélectrodes de taille micrométrique (et un équipement électronique un peu plus lourd) permet encore de gagner deux à trois ordres de grandeur.

Dans bien des cas, l'intérêt est d'associer les deux méthodes: la voltammétrie cyclique donne une information riche du point de vue visuel (allure et modification des voltammogrammes avec la vitesse de balayage, perte de réversibilité, apparition de nouvelles vagues...) et la chronoampérométrie fournit des données moins parlantes mais plus quantitatives, un peu comme la courbe d'intégration complète le spectre RMN.

### 2.3. Méthodes stationnaires

Contrairement aux méthodes électrochimiques transitoires remarquablement bien adaptées à l'étude des phénomènes dépendant du temps, les méthodes stationnaires sont, par définition, très peu sensibles aux échelles de temps. L'existence d'un courant stationnaire traduit le fait que la vitesse du transport de matière à l'électrode reste constante, du fait de régimes hydrodynamiques (convection forcée) ou diffusionnels (diffusion sphérique aux ultramicroélectrodes) particuliers. Ces méthodes permettent donc principalement de quantifier les échanges d'électron à l'interface électrode-solution en fonction du potentiel, mais indépendamment de toute réminiscence de ce qui a pu s'y passer auparavant, c'est-à-dire de tout « effet mémoire » inscrit dans la couche de diffusion [11].

On peut y voir plusieurs avantages. En voltammétrie cyclique, par exemple, il n'est pas nécessairement aisé de savoir si le voltammogramme enregistré est bien celui de l'espèce en solution ou s'il est dû à une espèce électrogénérée au potentiel « de repos » de l'électrode et donc présente en forte concentration dans la couche de diffusion; pour prendre un exemple simple, on obtient, en voltammétrie cyclique, le même voltammogramme pour une solution de ferrocène ou de ferricinium ou d'un quelconque mélange de ces deux espèces pourvu que la concentration totale soit la même. Par contre, le voltammogramme stationnaire fait la différence en se positionnant par rapport au courant nul. Si la réduction d'une espèce A au potentiel  $E^A$  engendre un produit B très réactif et réductible à un potentiel  $E^B$  inférieur à  $E^A$ , la vague de réduction de B en voltammétrie cyclique sera beaucoup plus petite que celle de A, (et parfois peu visible) du fait de la réaction rapide de B dans la couche de diffusion, alors que le voltammogramme stationnaire présentera deux plateaux successifs de même hauteur, traduisant le fait qu'entre  $E^A$  et  $E^B$ , la réduction de A ne consomme qu'un électron alors qu'à un potentiel inférieur à  $E^B$ , il y a échange de deux électrons à l'électrode. Un exemple sera donné ci-dessous dans le cadre de l'électrogénération de radicaux libres.

La polarographie et la voltammétrie sur électrode tournante sont deux méthodes stationnaires fondées sur le principe de la convection forcée [7]. L'épaisseur de la couche stagnante est alors ramenée à des valeurs beaucoup plus faibles (5 à 10  $\mu\text{m}$ ) ce qui assure un transport de matière à l'électrode très efficace.

L'utilisation d'ultramicroélectrodes à très basse vitesse de balayage (20 à 50 mV/s) conduit aux mêmes types de voltammogrammes [9] présentant une forme de plateau; cependant, l'origine est toute différente, puisque le transport a lieu par diffusion à géométrie cylindrique ou sphérique (voir ci-dessus) sans contribution de la convection. Cette dernière méthode tend aujourd'hui à supplanter les précédentes, car elle est particulièrement simple à mettre en œuvre, et permet de s'affranchir de l'utilisation de mercure qui peut intervenir dans les réactions électrochimiques (cas de la polarographie), ou de cellules spécialement conçues pour adapter l'électrode tournante (taille, asservissement, étanchéité...).

## 2.4. Détermination du nombre d'électrons mis en jeu au cours des réactions électrochimiques à l'échelle de temps des méthodes transitoires

Tout processus de transfert d'électron(s) qui se traduit en voltammétrie cyclique par un pic de réduction (ou d'oxydation) irréversible pose le problème du nombre absolu d'électron(s) impliqué(s) dans le transfert. Le nombre d'électron(s)  $n$  est souvent déterminé après une électrolyse exhaustive,  $n$  étant proportionnel à la quantité d'électricité consommée  $Q$ :

$$Q = nFC^0V$$

(F: nombre de Faraday,  $C^0$ : concentration, V: volume de la cellule)

Mais cette méthode est souvent une source d'erreur car l'échelle de temps de l'électrolyse et de la voltammétrie cyclique ne sont pas les mêmes [12]. Il peut en effet y avoir changement de mécanisme et donc du nombre d'électron(s) échangé(s) selon l'échelle de temps considéré (réaction père-fils par exemple). Une autre méthode consiste à comparer le courant de pic de réduction (ou d'oxydation) du composé étudié avec le courant de pic d'oxydation (ou de réduction) d'un autre composé dont le nombre d'électron impliqué dans le transfert est connu. On choisit en général un composé de référence présentant une pic d'oxydation ou de réduction réversible ( $n = 1$ ). Mais cette deuxième méthode est également une source d'erreur car l'expression du courant de pic en voltammétrie cyclique [13]:

$$i_p = Bn^{\beta}FAC^0(DFv/RT)^{1/2}$$

(A: surface de l'électrode,  $v$ : vitesse de balayage)

est fonction, d'une part du coefficient de diffusion  $D$  (généralement inconnu) de l'espèce considérée et d'autre part de deux constantes  $B$  et  $\beta$  qui dépendent du mécanisme de la réaction chimique qui suit le transfert d'électron, mécanisme lui-aussi inconnu. Il est alors évident que toute comparaison directe des courants de pic de deux substrats différents pour déterminer le nombre d'électron(s) va conduire à un résultat erroné, les coefficients de diffusion pouvant considérablement varier d'une molécule à l'autre (cette méthode ne pourra donc s'appliquer qu'à des composés d'une même famille). De plus, les mécanismes de réduction ou d'oxydation eux-mêmes peuvent être différents. Ce dernier problème peut néanmoins être contourné en faisant appel à la chronoampérométrie par simple saut de potentiel. En effet, en effectuant un saut de potentiel pendant un temps  $\theta$  au delà du potentiel de pic (à  $E = E_p + 200\text{mV}$ ), l'expression du courant de diffusion devient [14]:

$$i_{\text{chrono}} = nFAC^0(D/\pi\theta)^{1/2}$$

Le courant ne dépend donc plus du mécanisme de la réaction qui suit le transfert d'électron comme c'est le cas en voltammétrie cyclique (*cf*  $B$  et  $\beta$ ). Mais il reste encore une inconnue: le coefficient de diffusion  $D$ . Il est donc nécessaire de trouver une autre expression du courant faisant appel à un autre régime diffusionnel. Ceci est obtenu en effectuant une voltammétrie à faible vitesse de balayage sur une ultramicroélectrode de petite taille (rayon  $r$  de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ). Dans ces conditions de diffusion sphérique, le cou-

rant présente un plateau et l'expression du courant stationnaire est [15]:

$$i_{\text{lim}} = 4nFrC^0D$$

On dispose alors de deux équations à deux inconnues,  $n$  et  $D$  et le nombre d'électron(s) peut ainsi être déterminé. Néanmoins, pour éliminer les incertitudes dues à la surface de l'électrode utilisée pour la chronoampérométrie et au rayon de l'ultramicroélectrode, il est préférable d'utiliser une autre substance comme référence, substance dont on connaît le nombre d'électrons ( $n$ ) impliqué dans le processus électrochimique comme par exemple le ferrocène ( $n = 1$ ).

La stratégie utilisée [16] consiste donc à introduire le composé étudié (par exemple en réduction) à la concentration  $C^0$  et le ferrocène à la concentration  $C^0_{\text{Fe}}$ , si possible dans une même cellule pour minimiser les erreurs sur les volumes donc sur les concentrations. Une chronoampérométrie effectuée en réduction pendant un temps  $\theta$  sur le composé étudié et en oxydation sur le ferrocène pendant le même temps  $\theta$  permet de déterminer le rapport:

$$R_{\text{chrono}} = (i_{\text{chrono}}/i_{\text{chrono}}^{\text{Fe}})(C^0_{\text{Fe}}/C^0) = n(D/D_{\text{Fe}})^{1/2}$$

Une voltammétrie avec une ultramicroélectrode, effectuée en réduction sur le composé étudié puis en oxydation sur le ferrocène, avec la même vitesse de balayage, permet de déterminer le rapport:

$$R_{\text{lim}} = (i_{\text{lim}}/i_{\text{lim}}^{\text{Fe}})(C^0_{\text{Fe}}/C^0) = n(D/D_{\text{Fe}})$$

D'où l'on déduit aisément le nombre d'électron(s) ainsi que le rapport des coefficients de diffusion:

$$n = (R_{\text{chrono}})^2/R_{\text{lim}} \quad D/D_{\text{Fe}} = (R_{\text{lim}}/R_{\text{chrono}})^2$$

Pour que la méthode exposée soit valable, il est nécessaire que l'échelle de temps des deux méthodes soit la même, pour éviter des erreurs liés à un changement de mécanisme éventuel. Il faut donc vérifier que la durée du saut de potentiel  $\theta$ , utilisé pour la chronoampérométrie, est voisine du temps caractéristique  $t$  de la voltammétrie effectuée sur ultramicroélectrode. Celui-ci dépend du rayon de l'électrode et du coefficient de diffusion de l'espèce considérée et peut être calculé par l'expression:  $t = r^2/D$ . Si les valeurs de  $t$  et  $\theta$  sont très différentes, il faudra changer la taille de l'ultramicroélectrode ou la durée du saut de potentiel.

La connaissance du nombre absolu d'électron(s) impliqué(s) dans un processus électrochimique est souvent cruciale en chimie organométallique. Il est en effet primordial de connaître le degré d'oxydation d'un complexe organométallique obtenu par réduction (ou oxydation) d'un complexe où le métal est à un degré d'oxydation bien défini. Par exemple, la réduction électrochimique du complexe du palladium(II),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  qui se traduit par un pic de réduction irréversible, conduit-elle à un complexe du palladium(I) ou du palladium(0) et le pic d'oxydation observé sur le voltammogramme retour est-il celui d'un complexe du palladium(I) ou du palladium(0)? La réponse à cette question est fondamentale car seuls les complexes du palladium(0) sont actifs dans la plupart des réactions catalytiques. Il serait alors très intéressant de pouvoir former par réduction électrochimique de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , un complexe du palladium(0) et d'étudier sa réactivité dans des processus catalytiques.

Si on compare l'intensité du courant de pic de réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  avec celle du courant de pic d'oxydation d'un autre complexe comme le ferrocène, mis en solution à la même concentration, on constate que les deux valeurs sont très proches. Comme l'oxydation électrochimique du ferrocène est monoélectronique, on est tenté de conclure que la réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  est elle aussi monoélectronique et qu'elle conduit à la formation d'un complexe du palladium(I). Cependant, une électrolyse exhaustive conduit au passage de deux faradays par mole de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , démontrant qu'un complexe du palladium(0) est obtenu après électrolyse.

Une détermination du nombre d'électron(s) selon la méthode exposée ci-dessus donne les résultats suivants [16]:

$$n = 2,03 \pm 0,08 \quad \text{et} \quad D_{\text{Fe}}/D = 2,9$$

Les coefficients de diffusion des deux espèces sont donc très différents (dû entre autre à la différence de taille des ligands), ce qui exclut bien sûr toute comparaison directe des courants de réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  et d'oxydation du ferrocène obtenus par voltammétrie cyclique.

La réduction électrochimique de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  implique donc deux électrons et le pic d'oxydation observé sur le voltammogramme retour caractérise bien un complexe du palladium(0) électrogénéré. Cette étude est fondamentale puisqu'elle a permis, entre autre, d'étudier le mécanisme de la réaction d'addition oxydante du complexe du palladium(0) avec les halogénures aromatiques, première étape de tous les cycles catalytiques des réactions d'arylation catalysées par le palladium (voir paragraphe 3.1.1).

La détermination du nombre absolu d'électron(s) mis en jeu lors de la réduction (ou de l'oxydation) d'un complexe organométallique est préalable à toute étude mécanistique. En effet un « simple » changement de la nature du ligand sur le métal comme dans  $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$  ( $\text{dppe} = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) conduit à un résultat complètement différent. La réduction de ce complexe en voltammétrie cyclique se traduit par une vague irréversible mais un seul électron est transféré. La réduction électrochimique engendre donc un complexe du palladium(I) (certainement stabilisé par le caractère bidentate du ligand dppe) qui lui, ne réagit pas avec les halogénures aromatiques.

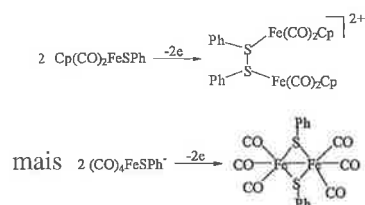
## 2.5. Voir réagir les espèces transitoires: cinétique et mécanisme réactionnel

La voltammétrie cyclique, éventuellement associée à la chronoampérométrie, permet de suivre, du point de vue cinétique, l'évolution des espèces primaires électrogénérées dans toute la gamme de temps allant de quelques secondes à quelques centaines de nanosecondes. L'information contenue dans un ensemble de voltammogrammes permet d'aller plus loin que la simple détermination du temps de demi-vie (ou de la vitesse de disparition) de l'espèce activée. Ainsi, dans le cas d'un système très réactif, la vague observée est chimiquement irréversible, sauf peut-être à très haute vitesse de balayage. L'équilibre entre le composé initial A et sa forme activée  $\text{A}^\bullet$  décrit par la loi de Nernst est fortement déplacé par la réaction chimique qui consomme  $\text{A}^\bullet$ . Si le processus électrochimique global est contrôlé par la cinétique homogène, et non pas par la vitesse du transfert d'élec-

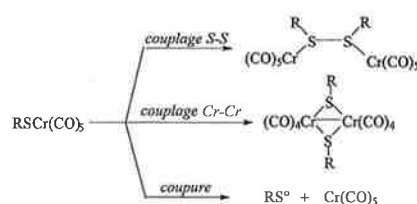
tron hétérogène, ceci se traduit par un déplacement du potentiel de pic en voltammétrie: la réduction de A est « avancée » c'est-à-dire facilitée par rapport à sa valeur thermodynamique, et ce d'autant plus que la cinétique est plus efficace. La loi de dépendance du potentiel de pic avec les paramètres expérimentaux intervenant en cinétique (gamme de temps, c'est-à-dire ici vitesse de balayage, concentration...) donne accès à la molécularité de la réaction [13]. En pratique, la pente du graphe potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) qui vaut  $[\text{RT}/\text{F}(p+1)]$ , c'est-à-dire  $60/(p+1)$  mV par unité de log décimal permet de distinguer aisément une réaction monomoléculaire ( $p = 1$ ) ou bimoléculaire ( $p = 2$ ) en  $\text{A}^\bullet$ .

Ce critère a été fréquemment utilisé pour déterminer le mécanisme de réactions de dimérisation, en réduction et plus encore en oxydation, et distinguer entre un couplage entre le radical cation  $\text{A}^{+\bullet}$  et l'espèce parent A (pente de 30 mV par unité de  $\log v$ ) ou un couplage entre deux radicaux cations (pente de 20 mV par unité de  $\log v$ ).

Nous pouvons aussi illustrer ce point à l'aide d'un exemple pris en chimie de coordination. L'oxydation des thiolates de chrome carbonyle  $\text{RSCr}(\text{CO})_5^-$  fournit, dans un premier temps le radical à 17 électrons qui a une durée de vie très courte (inférieure à 50  $\mu\text{s}$ ); le produit final majoritairement formé lors de l'oxydation préparative est le complexe neutre possédant le ligand disulfure  $(\text{RSSR})\text{Cr}(\text{CO})_5$ . Il était important d'étudier le mécanisme de formation de ce produit dans le contexte d'une discussion entre réaction centrée sur le métal ou centrée sur le ligand [17]. En effet, il est connu que les formes oxydées de thiolates de fer carbonyle peuvent conduire soit au dimère possédant une liaison fer-fer, soit au dimère présentant un pont disulfure:



Plusieurs voies d'évolution du radical chrome carbonyle pouvaient être envisagées:



Si une dimérisation avec couplage S-S pouvait sembler être la première étape du mécanisme conduisant au produit effectivement obtenu, à savoir  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{RSSR})$ , elle était incompatible avec la pente de 30 mV expérimentalement trouvée qui, elle, exigeait une réaction monomoléculaire. Cette condition a permis d'établir que le complexe neutre  $\text{RSCr}(\text{CO})_5$  subissait une fragmentation et que le radical thiyl  $\text{RS}^\bullet$  dimérisait rapidement pour donner le disulfure qui pouvait alors coordiner le centre insaturé  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ .

### 3. Applications à l'étude de mécanismes réactionnels complexes

Nous allons, dans la suite de cet article, illustrer à l'aide d'exemples concrets comment l'utilisation des diverses méthodes présentées ci-dessus, combinées entre elles ou associées à d'autres méthodes spectroscopiques ou préparatives, a permis de résoudre quelques problèmes mécanismes complexes.

#### 3.1. Détermination du mécanisme de réactions catalysées par le palladium

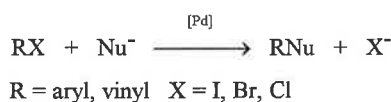
Les réactions catalysées par des complexes de métaux de transition font intervenir des cycles catalytiques dans lesquels le métal est présent sous différents degrés d'oxydation. La plupart des complexes organométalliques intermédiaires sont électrooxydables ou/et électroréductibles. Ils pourront donc être détectés et caractérisés par électrochimie (voltamétrie cyclique, ampérométrie, chronoampérométrie) et leur réactivité étudiée par ces mêmes techniques. Le mécanisme et la cinétique d'étapes élémentaires (addition oxydante, élimination réductrice, insertion, échange de ligands) peuvent alors être étudiés et les étapes successives de cycles catalytiques caractérisées. Deux approches à ces études mécanismes sont possibles:

- L'électrochimie d'une part, permet de créer par activation *via des cascades de transferts d'électrons et de réactions chimiques*, des espèces organométalliques stables ou fugaces et d'étudier leur réactivité avec des substrats organiques dans des gammes de temps allant de la seconde à la dizaine de nanosecondes. Dans ce contexte, les ultramicroélectrodes se sont révélées être des outils parfaitement adéquats permettant de réaliser de telles études dans des conditions analogues à celles utilisées en synthèse (milieux résistifs).

- L'électrochimie, *technique analytique* d'autre part, est utilisable pour caractériser différents complexes organométalliques déjà existants en solution. Ceux-ci sont détectés par leur pic de réduction ou/et d'oxydation dont le courant est proportionnel à leur concentration. Leur réactivité en présence d'un substrat est alors étudiée en suivant l'évolution de leur courant de réduction ou/et d'oxydation, en fonction du temps. On peut également suivre l'évolution des espèces formées au cours du temps, ce qui permet d'accéder à la cinétique des différentes étapes chimiques d'un cycle catalytique.

##### 3.1.1. Mécanisme des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques

L'étude du mécanisme de cette réaction est une illustration de l'utilisation de l'électrochimie pour créer et étudier la réactivité d'espèces de faible durée de vie.



Cette réaction, découverte en 1976 [18] dans le cas des halogénures aromatiques et en 1979 pour les halogénures vinyliques [19], s'est considérablement développée et permet la création de nombreuses liaisons: C-H, C-C, C-O, C-N, [20]. Le mécanisme postulé pour cette réaction est illustré dans le schéma 1.

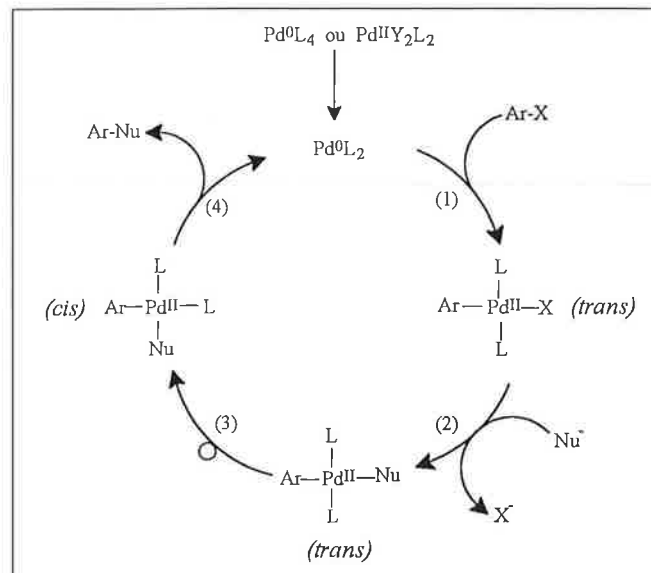


Schéma 1 - Cycle catalytique postulé.

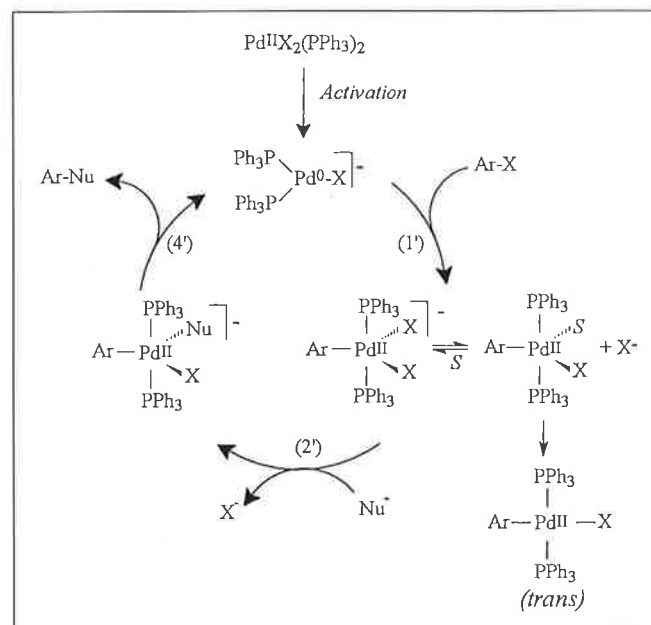


Schéma 2 - Nouveau cycle catalytique.

La première étape est une réaction d'addition oxydante d'un complexe du palladium(0) avec l'halogénure aromatique, supposée conduire à un complexe  $\sigma$ -arylpalladium(II) de stéréochimie *trans* (éqn 1, Schéma 1). Ce dernier complexe est supposé réagir avec le nucléophile (éqn 2, Schéma 1). Cependant, les réactions d'attaque nucléophile sur le complexe stable  $\sigma$ -arylpalladium *trans* (éqn 2, Schéma 1) donnent bien le produit de couplage mais avec une vitesse inférieure à celle de la réaction catalytique [18, 21], suggérant que le complexe  $\sigma$ -arylpalladium *trans* n'est pas



un intermédiaire réactionnel pour la réaction de couplage et donc que le mécanisme est plus complexe.

Les catalyseurs habituellement utilisés sont des complexes du palladium(0) du type  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$  ou des complexes du palladium(II) du type  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  qui sont alors réduits *in situ* en palladium(0) par le nucléophile, si celui-ci est réducteur. Dans le cas contraire, un réducteur chimique (dérivé aluminique, hydrure métallique...etc) est ajouté aux réactifs [20].

Comme cela a été exposé dans le paragraphe 2.4, un complexe du palladium(0) peut être engendré par la réduction électrochimique biélectronique de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  dans le THF [16]. Le complexe du palladium(0) est alors détecté par son pic d'oxydation  $\text{O}_1$ , observé sur le voltammogramme retour (Figure 6a).

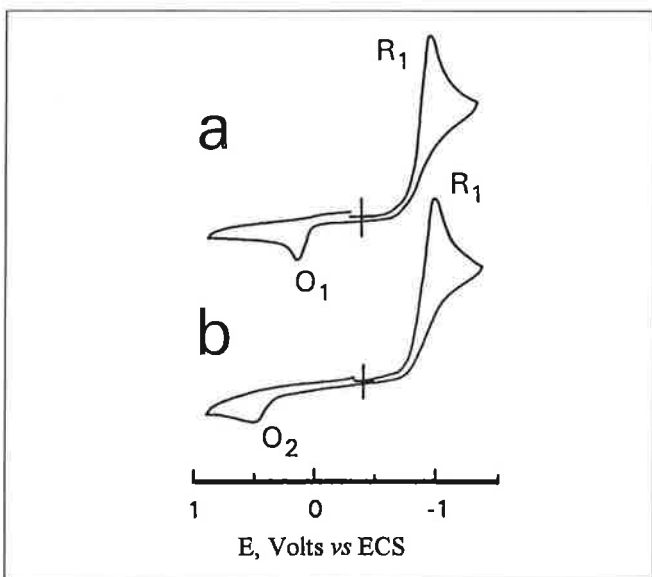


Figure 6 - Voltammétrie cyclique de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 2 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ , 0,3 M) sur une électrode d'or (0,5 mm de diamètre) à la vitesse de balayage de 0,2 V  $\text{s}^{-1}$ . 20 °C. (a) seul. (b) en présence de PhI, 10 équiv.

A faible vitesse de balayage (temps longs), le pic d'oxydation  $\text{O}_1$  du palladium(0) disparaît en présence d'iodobenzène, suite à la réaction d'addition oxydante (Figure 6b). Quand la vitesse de balayage augmente (l'échelle de temps diminue), le courant du pic d'oxydation du palladium(0) augmente progressivement jusqu'à retrouver sa valeur initiale obtenue en absence de PhI. A grande vitesse de balayage, la réaction d'addition oxydante n'a donc plus lieu. En portant la variation du courant d'oxydation du palladium(0) en présence de PhI (normalisé à sa valeur en absence de PhI) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, on obtient une courbe (Figure 7a) qui représente la cinétique de la réaction d'addition oxydante du palladium(0) électrogénéré.

De cette courbe est déduite la constante de vitesse de la réaction d'addition oxydante. Le même type d'étude peut être effectué par chronoampérométrie à double saut potentiostatique (saut de potentiel sur la vague de réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  pendant un temps  $\theta$  suivi d'un saut de potentiel sur la vague d'oxydation du palladium(0) pendant le même temps  $\theta$ ). A titre d'exemple, la réactivité du palladium(0) électrogénéré avec PhI a été examinée en présence de ligand  $\text{PPh}_3$  en concentration variable. Comme le montre

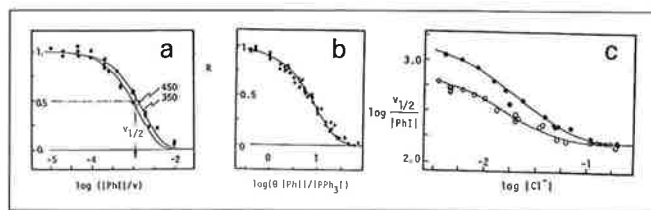


Figure 7 - (a) Voltammétrie cyclique de  $\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 2 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ , 0,3 M) en présence de PhI (1-10 équiv) sur une électrode d'or (0,5 et 0,125 mm de diamètre) à différentes vitesses de balayage  $v$  ( $0,2 < v < 1000 \text{ V s}^{-1}$ ). Variation de  $r = i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)/i_{\text{ox}}(\text{Pd}^2+)$  en fonction de  $\log[\text{PhI}]/v$ .  $k = 400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . (b) Chronoampérométrie de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 2 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ , 0,3 M) en présence de PhI (5-50 équiv) et de  $\text{PPh}_3$  (1-5 équiv) sur une électrode d'or (0,5 et 0,125 mm de diamètre) à différents temps de saut ( $5\text{ms} < \theta < 100\text{ms}$ ). Variation de  $R = i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)/i_{\text{ox}}(\text{Pd}^2+)$  en fonction de  $\log\theta[\text{PhI}]/[\text{PPh}_3]$ ,  $k = 0,065 \text{ s}^{-1}$ . (c) Addition oxydante de PhI avec le palladium(0) électrogénéré par réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Variation de  $\log v_{1/2}/[\text{PhI}]$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$ , pour  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2] = 1$  (O) et 2 mM (\*). Les courbes en traits pleins sont les courbes théoriques simulées à partir des valeurs de  $K_{\text{BC}} = 90 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{\text{B}} = 500 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{C}} = 50 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . 20 °C.

la figure 7b, la réaction d'addition oxydante est d'ordre -1 en phosphine. L'espèce générée à partir de la réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  seul, en absence de ligand, est donc la plus réactive ( $t_{1/2} = 80 \text{ ms}$  pour  $[\text{PhI}] = 2 \text{ mM}$ ) [22a]. Seules les méthodes transitoires (voltammétrie cyclique à vitesse de balayage variable et chronoampérométrie à temps variable) permettent de créer et de quantifier la réactivité d'espèces organométalliques d'aussi faibles durées de vie.

La réduction biélectronique de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  était supposée conduire au complexe  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$  et l'addition oxydante au complexe  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  *trans* (éqn 1, Schéma 1). Cependant, après une électrolyse exhaustive et le passage de deux faradays par mole de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , trois signaux sont détectés en RMN  $^{31}\text{P}$  dont l'intensité relative dépend à la fois de la concentration en palladium et de celle des ions chlorure rajoutés préalablement à  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , avant l'électrolyse. Ces expériences suggèrent que trois complexes du palladium(0) sont formés par réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Une détermination de la constante de vitesse d'addition oxydante avec PhI par la méthode décrite ci-dessus, effectuée en présence d'ions chlorure montre effectivement une dépendance avec la concentration en ions chlorure et avec la concentration en palladium (Figure 7c). Le palladium(0) électrogénéré est complexé par les ions chlorure pour former des espèces anioniques en équilibre dont un dimère, selon le schéma 3. Après résolution des équations cinétiques correspondant à ce schéma mécanistique, les courbes cinétiques simulées se superposent parfaitement avec les données expérimentales (Figure 7c) [22a].

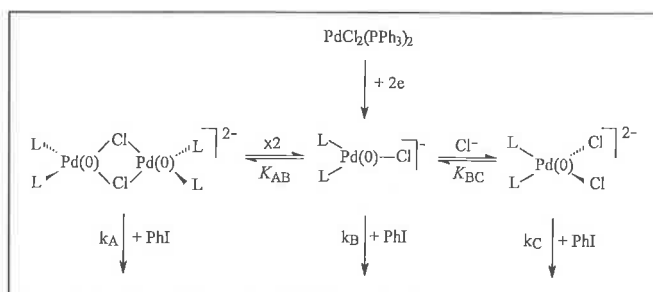


Schéma 3.

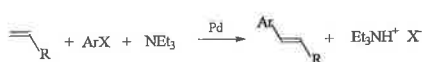
Ainsi, contrairement à ce qui était postulé dans la littérature, le complexe  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$  n'est pas formé en solution dès l'instant où il est généré à partir d'un précurseur portant des ions halogénures comme  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  mais il va se complexer avec les ions chlorure pour former des espèces anioniques.

Une étude par RMN  $^{31}\text{P}$  de la réaction d'addition oxydante de  $\text{PhI}$  effectuée à partir du complexe électrogénéré  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}^-$  met en évidence deux signaux distincts et donc la formation de deux complexes phénylpalladium(II) dont le complexe attendu  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  de stéréochimie *trans*. L'autre signal est celui d'un intermédiaire qui disparaît au cours du temps pour donner le complexe *trans*. La concentration de cet intermédiaire augmente avec la concentration en ions chlorure tandis que la vitesse de formation du complexe *trans* est ralentie. Alors que le complexe *trans* n'est pas oxydable, une voltammétrie cyclique effectuée sur une solution de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  en présence de  $\text{PhI}$  montre sur le voltammogramme retour une espèce oxydable en  $\text{O}_2$  (Figure 6b) dont la concentration augmente avec la concentration en ions chlorure. Ainsi un même complexe intermédiaire est détecté en RMN  $^{31}\text{P}$  et en voltammétrie cyclique qui conduit au complexe *trans* avec une cinétique d'autant plus lente que la concentration en ion chlorure est élevée. Ces résultats montrent que l'addition oxydante conduit à deux complexes en équilibre avec les ions chlorure (éqn 1', Schéma 2) et c'est l'espèce pentacoordinée neutre qui conduit au complexe  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  *trans* (Schéma 2) [22b].

La formation du complexe *trans* étant relativement lente (elle est de plus fortement ralentie par la présence d'ions chlorure), nous avons émis l'hypothèse que le nucléophile pourrait réagir avec l'un des deux intermédiaires pentacoordinés formés lors de l'addition oxydante (étape 2' du Schéma 2) pour former une nouvelle espèce anionique pentacoordinée dans laquelle les deux entités susceptibles de donner le produit de couplage par élimination réductrice, sont adjacentes (étape 4' du Schéma 2). On éviterait ainsi les étapes 2 et 3 du schéma 1, l'étape 3 étant thermodynamiquement défavorable. Des études préliminaires ont montré que la vitesse de formation du produit de couplage 2-Th-Ph (Th = thiényl) à partir de l'attaque du nucléophile 2-Th sur le complexe pentacoordiné est 2,5 fois plus grande que celle observée à partir du complexe neutre  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  *trans* [23]. Ces résultats confirment donc les hypothèses émises dans le schéma 2 et permettent d'éliminer le complexe  $\text{ArPdXL}_2$  *trans* comme intermédiaire réactionnel et d'interpréter les données de la littérature qui semblaient jusqu'alors incohérentes. Cette étude met en évidence le rôle clé joué par les ions chlorure capables de complexer à la fois les complexes du palladium(0) et du palladium(II).

### 3.1.2. Mécanisme de la réaction de Heck

L'étude du mécanisme de la réaction de Heck est une illustration de l'utilisation de l'électrochimie comme technique analytique.



Cette réaction d'arylation d'oléfines catalysée par le palladium, découverte en 1974 [24] a fait l'objet de nombreux travaux [20c,25] et est maintenant développée dans l'industrie. Elle nécessite la présence d'une base. Le mécanisme généralement proposé dans la littérature est décrit dans le schéma 4.

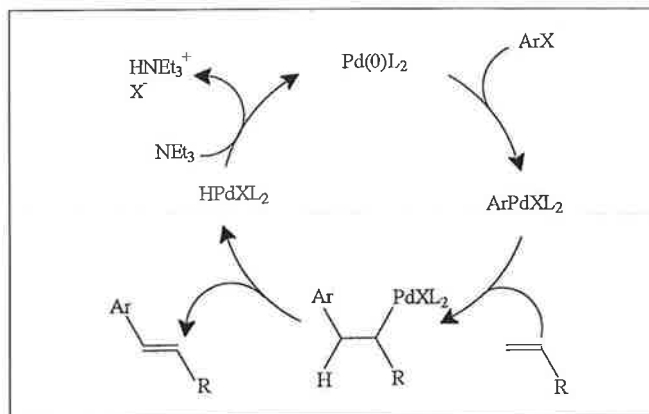


Schéma 4 - Cycle catalytique postulé.

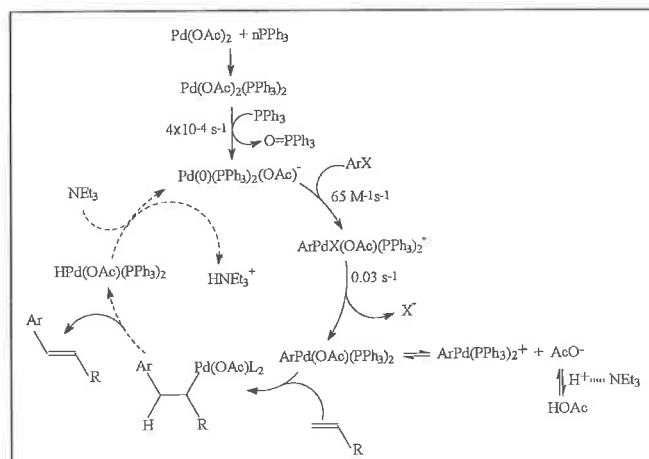
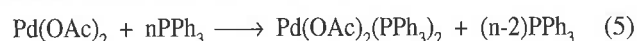


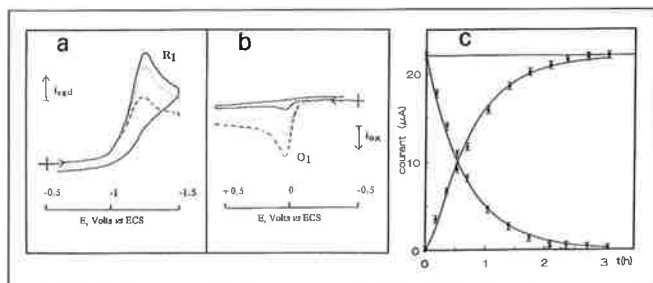
Schéma 5 - Nouveau cycle catalytique.

Le catalyseur postulé est un complexe du palladium(0),  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$  capable d'initier le cycle catalytique selon une réaction d'addition oxydante avec l'halogénure aromatique. On est cependant frappé par le fait que, bien souvent, le système catalytique utilisé n'est pas un complexe du palladium(0) mais est constitué d'un mélange d'un sel de palladium(II),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  et de phosphines. Cependant le palladium(II) n'est pas capable d'activer les halogénures aromatiques selon une réaction d'addition oxydante et de ce fait l'origine du palladium(0), véritable catalyseur de la réaction, était jusqu'alors mystérieuse. Nous avons cherché dans un premier temps à résoudre ce problème, c'est-à-dire à déceler parmi tous les réactifs présents dans le milieu, celui capable de réduire chimiquement le palladium(II) en palladium(0).

Une voltammétrie cyclique effectuée en réduction sur un mélange  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n\text{PPh}_3$  ( $n \geq 2$ ) donne un pic de réduction, identique à celui du complexe  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  (Figure 8a).

La première réaction est donc une complexation rapide de l'acétate de palladium par la phosphine:





**Figure 8** - (a) Voltammétrie cyclique de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 2 mM et  $\text{PPh}_3$ , 4 mM dans le DMF (0,3 M  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ) à une électrode d'or (0,5 mm de diamètre) à la vitesse de balayage de  $0,2 \text{ V s}^{-1}$ , en fonction du temps (-) 4, (...) 14, (- -) 33 min. (b) Voltammétrie cyclique du complexe du palladium(0) formé in situ à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 2 mM et  $\text{PPh}_3$ , 4 mM en fonction du temps: (-) 7, (...) 17, (- -) 31 min. (c) Variation des courants de plateau à une électrode tournante (2 mm de diamètre,  $\omega = 105 \text{ rad s}^{-1}$ ) du mélange de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 2 mM et  $\text{PPh}_3$ , 4 mM, en fonction du temps. 25°C. Variation du courant de réduction du complexe  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  à un potentiel de  $-1,3 \text{ V}$  (V). Variation du courant d'oxydation du palladium(0) à un potentiel de  $+0,4 \text{ V}$  (•).

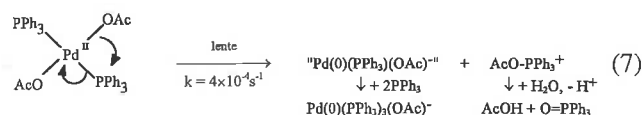
Si la voltammétrie cyclique en réduction est effectuée en fonction du temps, on constate que le courant de réduction de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  décroît, ce qui signifie que ce complexe n'est pas stable en solution. Si parallèlement, on effectue une voltammétrie cyclique directement en oxydation, un pic d'oxydation est observé dont le courant augmente en fonction du temps (Figure 8b). Ce pic d'oxydation disparaît en présence d'iodobenzène, il caractérise donc un complexe du palladium(0) qui s'est alors formé spontanément à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ . Une étude menée en parallèle par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$ , aboutit aux mêmes conclusions et, de plus, le signal de l'oxyde de triphénylphosphine est détecté. C'est donc la phosphine qui réduit le palladium(II) en palladium(0) [26a].

Le complexe du palladium(0) formé in situ à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n\text{PPh}_3$  ( $n > 3$ ) présente les mêmes propriétés (même potentiel d'oxydation et même signal large en RMN  $^{31}\text{P}$ ) que celles du complexe  $\text{Pd}(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4$  lorsque celui-ci est mis en solution en présence d'ions acétate. L'étude effectuée à partir de  $\text{Pd}(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4$  a montré que les ions acétate peuvent complexer le palladium(0) pour former des espèces anioniques en équilibre avec le ligand (signal large en RMN  $^{31}\text{P}$ ):

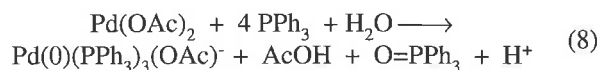


Le palladium(0) formé in situ à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n\text{PPh}_3$  ( $n > 3$ ) présente les mêmes caractéristiques.

Le mécanisme de la transformation spontanée du palladium(II) en palladium(0) a été étudié en suivant les cinétiques de disparition de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  et de formation du palladium(0), par ampérométrie. Une électrode tournante est polarisée respectivement sur le plateau de la vague de réduction de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  et d'oxydation du palladium(0) et l'évolution des courants respectifs est enregistrée en fonction du temps (Figure 8c). La réaction de formation du palladium(0) est d'ordre zéro en phosphine et d'ordre un en palladium(II). Cela signifie que l'étape lente de réduction du palladium(II) en palladium(0) par la phosphine est une réaction intramoléculaire (réduction par sphère interne) (éqn 7) [26b].

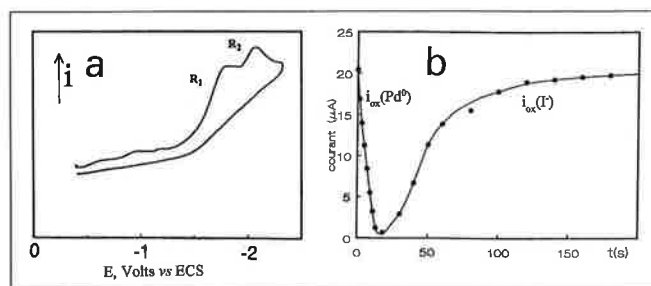


Réaction globale:



Une fois élucidée l'origine de la formation du palladium(0), il était tentant de poursuivre l'étude du cycle catalytique en étudiant la cinétique de l'addition oxydante du palladium(0) formé in situ avec, par exemple, l'iodobenzène. Celle-ci a été étudiée par ampérométrie. L'électrode tournante est polarisée sur le plateau de la vague d'oxydation du palladium(0) formé in situ et la décroissance du courant d'oxydation, en présence de PhI, est enregistrée en fonction du temps. Un traitement cinétique classique permet de déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction d'addition oxydante. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de la réaction n'est pas affectée par la concentration en ions acétate mais est ralentie quand on augmente la concentration en phosphine. Ceci confirme l'existence de l'équilibre (6) et montre que l'espèce réactive dans l'addition oxydante est le complexe le plus faiblement ligandé  $\text{Pd}(\text{O})(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})^-$ .

Une analyse des complexes formés lors de l'addition oxydante par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  montre que le complexe  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  trans, supposé s'être formé (Schéma 4), n'est pas présent mais deux nouveaux signaux sont détectés. Ils sont attribués à deux nouveaux complexes  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  et  $\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2^+$  qui ont été synthétisés indépendamment. Une voltammétrie cyclique effectuée sur une solution contenant le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  présente deux pics de réduction (Figure 9a). Le premier pic caractérise la réduction du complexe cationique  $\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2^+$ , le deuxième pic, celle du complexe neutre  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ .



**Figure 9** - Addition oxydante de PhI, 2 mM avec le complexe du palladium(0) formé in situ à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 2 mM et  $\text{PPh}_3$ , 6 mM, dans le DMF (0,3 M  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ). (a) Voltammétrie cyclique de  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  à une électrode d'or (0,5 mm de diamètre) à la vitesse de balayage de  $0,2 \text{ V s}^{-1}$ . (b) Variation du courant d'oxydation à une électrode tournante en or (2 mm de diamètre,  $\omega = 105 \text{ rad s}^{-1}$ ) polarisée à  $+0,4 \text{ V}$ , en fonction du temps. 25 °C.

Une étude par chronoampérométrie à simple saut potentiostatique montre que les deux complexes sont en équilibre (éqn 9) et la constante d'équilibre a été déterminée ( $K = 7,5 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ) [26c].



Le produit final résultant de la réaction d'addition oxydante de PhI avec le palladium(0) formé *in situ* à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n \text{PPh}_3$  ( $n > 3$ ), c'est-à-dire dans les conditions de la réaction de Heck, n'est donc pas  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  mais  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  en équilibre avec le complexe cationique. Le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  se forme à partir d'un complexe pentacoordiné anionique de faible durée de vie (Schéma 5,  $\text{ArX} = \text{PhI}$ ) qui évolue rapidement vers la formation de  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ , en libérant les ions iodure détectés par leur pic d'oxydation. La cinétique d'apparition des ions  $\text{I}^-$  et donc de la formation de  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  a été suivie par ampérométrie (Figure 9b).

Le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  ainsi formé réagit avec une oléfine, comme le styrène, pour former du stilbène selon la réaction classique de Heck. La réaction est lente mais est accélérée en présence d'une base comme la triéthylamine. Le complexe  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  ne réagit pas dans ces conditions expérimentales, sauf en présence d'ions acétate. Ceux-ci peuvent en effet substituer l'iodure de  $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$  pour former  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ . Puisque le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  est en équilibre avec le complexe cationique  $\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2^+$  (éqn 9), la réaction avec l'oléfine pourrait procéder par l'intermédiaire du complexe cationique. La réactivité de ce dernier a donc été testée indépendamment dans les mêmes conditions. En absence ou en présence de triéthylamine, le complexe cationique est toujours moins réactif que le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  qui est donc le véritable intermédiaire de la réaction de Heck. Un nouveau cycle catalytique est alors proposé (Schéma 5) [26d].

Les ions acétate portés par le précurseur du palladium(0) jouent donc un rôle clef puisqu'ils se retrouvent liés au palladium sur tous les complexes du cycle catalytique et en particulier, sur l'intermédiaire réactionnel  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$  engagé dans l'étape cinétiquement déterminante. On peut ainsi comprendre pourquoi  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  est si souvent utilisé comme précurseur catalytique dans les réactions de Heck. Le rôle de la base habituellement dévolu au recyclage du palladium(II) en palladium(0) à la fin du cycle catalytique (Schéma 4) est plus complexe. Outre le fait que la réaction d'addition oxydante est ralentie en présence de base, celle-ci joue également un autre rôle très important puisqu'elle accélère la réaction lente d'attaque de l'oléfine par le complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ . En fait comme indiqué dans le schéma 5, la base en neutralisant les protons présents dans le milieu réactionnel, provoque par un jeu de déplacement d'équilibres, une augmentation de la concentration du complexe  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ , espèce la plus réactive.

Les résultats de ces deux études montrent que, contrairement à ce qui était admis jusqu'à ces travaux, le complexe  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$  supposé être l'espèce réactive dans toutes les réactions d'addition oxydante n'existe pas dès l'instant où il est en présence d'ions halogénure ou acétate. La formation de nouvelles espèces anioniques  $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2\text{X}^-$  va avoir une triple influence: sur la cinétique de la réaction d'addition oxydante, sur la nature chimique des produits formés lors cette réaction et sur les étapes ultérieures d'attaque du nucléophile.

Ainsi l'utilisation des différentes techniques électrochimiques permet de caractériser d'un point de vue cinétique et thermodynamique les étapes successives d'un cycle cataly-

tique complexe. Il est bien sûr nécessaire d'y associer des techniques spectroscopiques comme la spectroscopie RMN, pour pouvoir parfaitement caractériser du point de vue structural, les intermédiaires organométalliques formés.

### 3.2. Electrogénération de radicaux non réductibles

Si la chimie radicalaire présente des avantages évidents (réactions efficaces, sélectives dans des conditions douces...) son développement reste limité par les problèmes posés par l'étape d'initiation qui conduit à la formation des premiers radicaux. Le succès de la réaction dépend bien souvent de l'équilibre entre vitesse de production et vitesse de réaction, c'est-à-dire de la concentration stationnaire des radicaux. De ce point de vue, il peut sembler paradoxal que l'électrochimie, qui est le domaine même des transferts monoélectroniques et qui permet de maîtriser le flux des espèces produites à l'électrode par contrôle de la densité du courant d'électrolyse, ne soit effectivement utilisée, en chimie organique, que dans quelques cas bien particuliers. Si la réaction de Kolbe a permis d'accéder à divers squelettes carbonés par formation de liaison C-C à partir de deux radicaux, y compris par hétérocouplage [27] et même avec une certaine diastéréosélectivité dans ses développements les plus récents, une telle stratégie de formation de radicaux reste très limitée par le choix restreint, en oxydation, de groupes partants jouant le même rôle que  $\text{CO}_2$ . En réduction, le nombre de groupes partants potentiels est quasiment illimité, mais la situation n'est pas favorable. La principale raison tient au fait que les radicaux libres  $\text{R}^\bullet$  obtenus à la suite d'un transfert monoélectronique dissociatif ou de la coupure d'un radical anion  $\text{RY}^\bullet$  sont généralement réductibles au potentiel de réduction du précurseur  $\text{RY}$ . Si, de fait, on engendre bien le radical, il n'a que peu de chances d'échapper à une seconde réduction conduisant à l'anion, qui, de façon générale, se protone dans le milieu:



Ceci explique en particulier le fait *a priori* surprenant que, sauf cas particulier, on n'obtient jamais de dimère R-R par réduction d'un composé  $\text{RY}$ .

#### 3.2.1. Diminuer le pouvoir réducteur du milieu

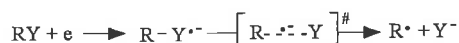
Le contrôle du potentiel d'électrode permet virtuellement de contrôler son pouvoir réducteur et partant la cinétique de production des espèces électrogénérées. Dans la pratique, si on essaye d'opérer à très faible densité de courant pour avoir un milieu peu réducteur au voisinage de l'électrode, on se heurte à des difficultés importantes liées au fait que l'on maîtrise mal les espèces produites. On préfère donc faire en sorte que la formation du radical ait lieu loin de l'électrode, là où, du fait de l'établissement de gradients de concentration, la concentration en espèces réductrices électrogénérées est plus faible.

Le principe consiste alors à « régler » la zone de la solution où sera produit le radical, de telle manière que la vitesse de sa réduction devienne plus faible que celle de sa réaction, attendue, avec un radicalophile. Pour cela, deux possibilités: soit le radical anion  $\text{RY}^\bullet$  formé à l'électrode a une durée de

vie suffisante pour diffuser loin de celle-ci avant de se fragmenter; soit on choisit de générer, à l'électrode, un radical anion auxiliaire stable (forme réduite d'un médiateur) qui va diffuser et réduire le composé RY en solution. Le premier cas peut être illustré par la réduction des halogénures de perfluoroalkyle [28]; la relative stabilité de l'anion radical  $R_F X^{\bullet-}$  combinée au fait que les radicaux  $R_F^{\bullet}$  ne sont pas facilement réductibles a permis de développer une chimie radicalaire sous activation électrochimique, dans laquelle  $R_F^{\bullet}$  peut être additionné à des doubles liaisons ou couplé à l'oxygène pour donner finalement des acides carboxyliques perfluorés [29]. Le second cas correspond aux réductions indirectes dans lesquelles un radical anion stable, formé à l'électrode par réduction du médiateur redox, va transférer un électron à la molécule RY et ainsi former le radical  $R^{\bullet}$  à une distance de l'électrode qui dépend notamment de la différence entre les potentiels de réduction du médiateur et de RY [30]. Le sort du radical carboné  $R^{\bullet}$  est alors fixé par la compétition entre sa réduction par la forme réduite du médiateur (qui elle-même est liée au flux de cette espèce, c'est-à-dire à la densité de courant) et la réaction radicalaire souhaitée. Cette méthode, qui a permis d'obtenir de bons rendements dans des réactions de substitution aromatique de type  $S_{RN}1$  sous activation électrochimique, y compris dans le cas de la monosubstitution de dichloroarènes [31], est explicitée et illustrée de façon beaucoup plus complète dans un autre article.

### 3.2.2. Utiliser un groupe partant électrophore

Une autre façon d'empêcher la réduction du radical électrogénéré est de faire en sorte que le précurseur RY soit réduit à un potentiel moins négatif que le radical  $R^{\bullet}$ . Ce n'est pas chose aisée dans la mesure où le radical est une espèce déficiente en électrons (7 seulement dans la couche périphérique). En général, on ne peut pas jouer sur R qui est imposé par la structure du composé cible; c'est donc le groupe partant Y qui doit porter un motif fortement attracteur, associé à une orbitale vacante de basse énergie. Un transfert électronique intramoléculaire de cette orbitale vers l'orbitale  $\sigma^*$  serait alors responsable de la coupure:

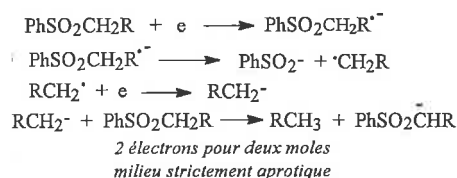
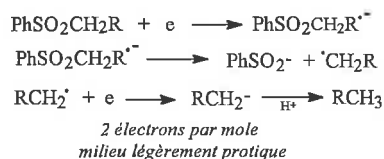


On peut voir, dans cette démarche, une analogie avec la catalyse redox, dans la mesure où le groupe électrophore Y joue le rôle d'un médiateur redox *intramoléculaire* greffé sur le substrat au départ et le quittant une fois son travail accompli. L'essentiel du problème est dans le choix du groupe partant Y qui doit être suffisamment électroattracteur pour que la réduction soit facile mais qui doit aussi pouvoir « rendre » l'électron ce qui sous entend (i) que la barrière d'activation (différence énergétique entre l'orbitale non-liante de Y et la  $\sigma^*$ ) ne soit pas trop importante et (ii) qu'un recouvrement orbitalaire partiel puisse s'établir, par exemple par une déformation géométrique de l'anion radical après le transfert initial.

Le groupement arènesulfonyle  $ArSO_2$  répond aux critères définis ci-dessus; en effet, son caractère de groupe partant (pseudo-halogène) a été exploité dans de nombreuses syn-

thèses, le noyau aromatique portant le groupement  $SO_2$  présente une orbitale de type  $\pi^*$  susceptible de recevoir l'électron et de le transférer dans l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison carbone soufre.

L'étude de la réduction électrochimique de diverses phényl alkyl sulfones, associant méthodes transitoires et électrolyses préparatives a permis de conclure que, dans le cas général, le radical  $R^{\bullet}$  issu de la coupure de l'anion radical  $PhSO_2R^{\bullet-}$  était réductible au potentiel de réduction de la sulfone [32]. En milieu légèrement protique, la réduction est globalement biélectronique et conduit à l'hydrocarbure RH ainsi qu'à l'ion benzènesulfinate. Par contre, en milieu rigoureusement aprotique, la réduction tend à devenir monoélectronique. Cela signifie-t-il que dans de telles conditions la réduction s'arrête au stade d'un radical qui ne serait pas réductible ? Pas nécessairement, car on peut aussi imaginer que le carbanion  $R^-$  formé après transfert de deux électrons puisse réagir avec la sulfone de départ, par exemple par déprotonation, la rendant ainsi non réductible, et faisant passer le nombre d'électrons consommés à deux mais pour deux moles de sulfone, soit une réaction globalement monoélectronique. De telles réactions « père-fils » ont été parfaitement identifiées aussi bien en chimie organique que dans le domaine de la chimie de coordination.



Comment faire la distinction entre une « vraie » réduction monoélectronique conduisant à un radical non réductible et une réaction globalement monoélectronique consommant deux électrons pour la moitié seulement du produit de départ ? L'analyse des produits formés ne permet pas nécessairement de trancher car on peut concevoir que la réaction père-fils entre l'anion  $RCH_2^-$  et le dérivé parent  $RCH_2Y$  (ici  $Y = SO_2Ph$ ) conduise, *via* un déplacement nucléophile, à l'ion  $Y^-$  et au dimère  $(RCH_2)_2$  identique au produit attendu par dimérisation du radical non réductible.

Les méthodes voltammétriques permettent de faire la différence. Un premier critère est la dépendance du nombre d'électron mis en jeu avec la gamme de temps de la mesure; dans le cas d'une réaction père-fils, une augmentation de la vitesse de balayage se traduit par une augmentation du courant normalisé (qui tend à passer de 1 à 2) car elle correspond à un blocage progressif de la cinétique de cette réaction bimoléculaire [33]. Un second critère est l'existence d'une (seconde) vague de réduction propre au radical, et située à un potentiel plus faible que celui correspondant à la réduction de RY. En voltammétrie cyclique, cette seconde vague est souvent de taille très inférieure à la première; en

effet, si le radical produit au potentiel de la première vague réagit très vite, par dimérisation ou par abstraction d'atome d'hydrogène, la deuxième vague de réduction observée ne met en jeu que la quantité de substrat parvenant à l'électrode par diffusion au moment où le potentiel atteint la valeur de cette deuxième vague. Par contre en voltammétrie stationnaire, on observe deux paliers de même taille traduisant que l'on passe, à l'électrode, d'un courant dû à l'échange d'un électron par mole (réduction de RY en R<sup>•</sup>) à l'échange de deux (réduction de RY en R<sup>-</sup>). Ceci est visible sur la figure 10 où l'on voit que si le groupement alkyle de la sulfone porte un substituant alcoxy capable de stabiliser le radical en position  $\alpha$ , celui-ci est effectivement électrogénéré à un potentiel où il n'est pas réduit: [33]

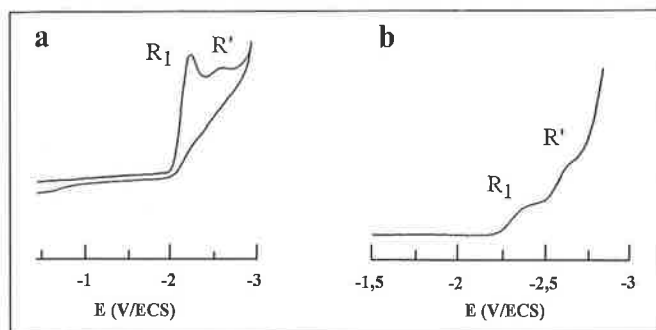
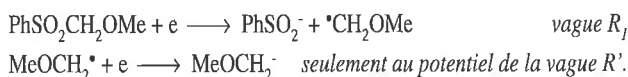


Figure 10 - Réduction électrochimique d'une solution de méthoxyméthyl phényl sulfone  $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  en concentration 2 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{N BF}_4$  0,3 M). à gauche, voltammétrie cyclique sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm pour une vitesse de balayage de 1 V/s ; à droite, voltammétrie stationnaire sur microélectrode d'or de diamètre 25  $\mu\text{m}$  pour une vitesse de balayage de 10 mV/s.

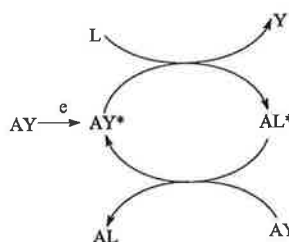
Du point de vue préparatif, les radicaux  $\text{MeOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\text{MeOCHR}^\bullet$  ont donné lieu, selon les conditions, à la formation de dimères, d'éthers d'énols par dismutation, ou de produits de couplage avec des radicaux anions aromatiques stables. Les principales constantes cinétiques et thermodynamiques de ces processus de réduction ont pu être déterminées.

### 3.3. Réactions catalysées par transfert monoélectronique: mise en évidence et aspects cinétiques

Les méthodes électrochimiques ne sont pas utilisables pour les seules réactions à caractère redox. Elles constituent également un outil privilégié pour l'étude de réactions qui, du point de vue bilan, ne correspondent ni à une réduction ni à une oxydation, mais qui, par contre, mettent en jeu comme intermédiaires clef les formes réduites ou oxydées des produits initiaux ou finaux.



De tels processus, dits « à zéro électron » ont été bien identifiés, que ce soit en chimie organique (substitutions aromatiques  $S_{\text{RN}}1$  par exemple [34]) ou en chimie de coordination, voir ci-dessous. Le mécanisme en chaîne peut être décrit par un cycle catalytique dans lequel on « entre » par un transfert d'électron qui constitue l'étape d'initiation [35]. L'aspect « catalytique en électron » devient plus évident si l'on songe que la forme activée du produit  $\text{AL}^\bullet$  va pouvoir transférer son électron ou son trou au réactif de départ AY.



#### 3.3.1. Aspects thermodynamique et cinétique

L'accélération considérable de la réaction par passage à l'espèce activée peut *a priori* avoir une origine thermodynamique ou cinétique. En fait, il est possible de comparer les valeurs de  $\Delta G^0$  de chacune de ces deux réactions (réaction à partir de AY et à partir de  $\text{AY}^\bullet$ ), simplement en remarquant que la catalyse par transfert d'électron ne modifie pas la thermodynamique globale et que ces deux grandeurs sont donc liées aux potentiels normaux  $E_r^0$  et  $E_p^0$  des deux couples redox réactif et produit, conformément au cycle thermodynamique.

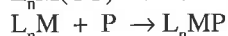
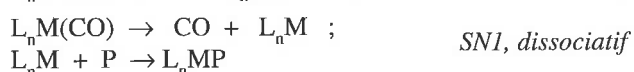
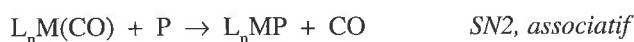
$\Delta G^0 = -nF E_r^0 + [\Delta G^0]^\ddagger + nF E_p^0 = [\Delta G^0]^\ddagger + nF(E_p^0 - E_r^0)$  avec  $n = 1$  pour une activation par réduction monoélectronique et  $n = -1$  pour une oxydation. Cette écriture permet d'identifier les contributions partielles correspondant aux deux étapes que sont la réaction de l'espèce activée d'une part et le transfert d'électron en phase homogène d'autre part. Dans de nombreux cas, les valeurs des  $E^0$  peuvent être obtenues directement par voltammétrie cyclique rapide.

Parmi les systèmes qui ont été caractérisés, on trouve des processus associant une réaction thermodynamiquement défavorisée suivie d'un transfert d'électron exergonique aussi bien que l'inverse. Ceci suggère que la remarquable augmentation de vitesse provient d'un abaissement considérable des barrières d'activation quand on passe aux espèces activées par oxydation ou par réduction ; ceci suggère également qu'un même processus doit *a priori* pouvoir être catalysé en oxydation et en réduction puisque, dans un cas comme dans l'autre, la thermodynamique globale reste la même. Par contre, en choisissant un mode d'activation plutôt que l'autre, on choisit lequel, du réactif ou du produit, porte préférentiellement l'activation, en liaison avec la facilité du transfert d'électron en phase homogène, ce qui peut être capital si ces espèces donnent lieu à des réactions parasites qui peuvent fonctionner comme des terminaisons.

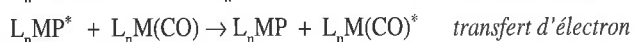
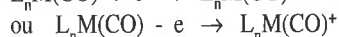
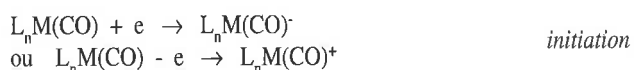
D'un point de vue purement préparatif, l'électrochimie peut ne pas être le meilleur moyen d'initier la réaction, notamment quand le caractère oxydant ou réducteur de

l'électrode ou de certaines espèces électrogénérées favorise des réactions de terminaison ; par contre, elle présente des avantages incomparables pour établir un mécanisme et extraire les informations cinétiques ; les deux exemples cités ci-dessus, réaction  $S_{RN}1$  ou échange de ligands en chimie de coordination ont largement contribué à établir, auprès des non-spécialistes, la réputation des méthodes électrochimiques dans ce domaine.

Ainsi, au début des années 80, trois groupes [36] ont montré quasi simultanément et sur des composés de coordination assez différents, que les réactions d'échange de ligand jusqu'alors décrites soit par un processus associatif analogue à un mécanisme  $SN2$  soit par un processus dissociatif analogue à un mécanisme  $SN1$  et mettant en jeu des espèces à 18 ou 16 électrons



étaient accélérées par un facteur un million et plus si, lors d'une étape d'initiation, il y avait production d'espèces paramagnétiques à 17 ou 19 électrons capables d'amorcer une réaction en chaîne.



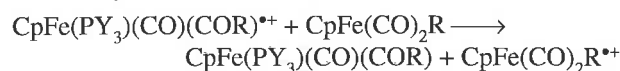
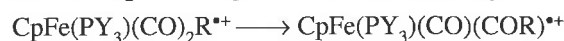
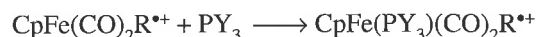
Ces processus en chaînes sont en fait si efficaces, les vitesses de réaction des espèces paramagnétiques tellement supérieures à celles des espèces « stables » qu'il est légitime de se demander si certaines réactions qui ont toujours été décrites avec des complexes à 16 ou 18 électrons ne sont pas en réalité démarrées par des traces d'oxydant ou de réducteur dont le rôle reste insoupçonné. On conçoit alors l'importance prise, depuis une quinzaine d'années, par l'étude des espèces paramagnétiques correspondantes.

Les réactions catalysées par transfert d'électron ne sont pas limitées aux échanges de ligands ; d'autres processus, plus riches du point de vue chimique, peuvent être ainsi considérablement accélérés.

### 3.3.2. Migration-insertion de CO dans une liaison alkyl fer Fe-R

Il s'agit là d'une étape clef de la carbonylation qui est elle-même au centre de nombreux processus de la chimie organique catalysée par des complexes de coordination, et plus précisément par les métaux carbonylés ; son importance industrielle est considérable: carbonylation des alcools, hydroformylation d'alcènes, procédé Fischer Tropsch... Cette migration-insertion conduit à la formation de la liaison entre le carbone de l'organométallique et celui du monoxyde de carbone. Elle requiert généralement, à partir du complexe alkylmétal carbonylé, des conditions dures et une forte activation thermique, photochimique ou l'utilisation de fortes pressions de CO [37].

Il a été montré à partir de  $CpFe(CO)_2R$  qu'une catalyse par « trou » (c'est-à-dire par transfert d'électron *en oxydation*) permettait d'induire la migration insertion de CO dans des conditions douces de température et de pression [38] pourvu que la réaction soit conduite en présence d'un ligand électrodonneur comme une phosphine:



La forme oxydée du complexe de départ, qui possède 17 électrons, fixe rapidement un ligand donneur ce qui conduit à un nouveau complexe, toujours cationique, mais à 19 électrons cette fois-ci. Celui-ci est le siège de l'insertion de CO dans la liaison Fe-C, processus qui permet de refaire passer le centre métallique à 17 électrons. Le transfert d'électron homogène entre la forme oxydée du complexe acyle et le complexe alkyle régénère alors l'espèce réactive  $CpFe(CO)_2R^{*+}$  et fournit le complexe acyle sous sa forme neutre.

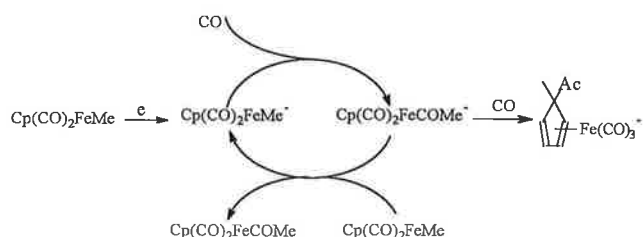
Dans la mesure où c'est à partir d'un complexe à 19 électrons que se produit la migration insertion, il convenait d'essayer de déclencher un processus catalytique analogue *en réduction*, en ajoutant directement un électron au complexe à 18 électrons de départ. Une telle approche permettait d'envisager de conduire la réaction avec CO comme seul ligand additionnel, condition indispensable pour envisager à plus long terme de rendre le processus catalytique en métal.

L'étude de la réduction de complexes  $CpFe(CO)_2R$  par voltammétrie cyclique a montré que l'évolution du radical anion à 19 électrons était très largement liée à la nature de R [39, 40]. Ainsi pour  $R = CH_2Ph$ , la coupure de la liaison Fe-C est la voie quasi unique: un mécanisme globalement biélectronique conduit à l'anion  $CpFe(CO)_2^-$  visible sur la partie « retour » du voltammogramme, et au toluène après protonation. A l'autre extrême se situe le cas où  $R = CH_3$ . Le voltammogramme montre que la réduction, monoélectronique dans ce cas, conduit à la formation de nombreux produits intermédiaires, parmi lesquels  $CpFe(CO)_2^-$  est très minoritaire. La coupure qui produirait un radical méthyle peu stabilisé n'est plus favorisée.

Des études par spectroélectrochimie [40], au cours desquelles ce complexe méthylfer est réduit, en présence de  $PPh_3$ , à l'intérieur d'une cellule infrarouge, ont montré qu'une quantité catalytique d'électrons suffit, dans ces conditions, pour convertir  $CpFe(CO)_2Me$  en dérivé acyle  $Cp(PPh_3)Fe(CO)(COMe)$ . Cette conversion est comparable à celle qui fonctionne en oxydation, mais avec interversion des étapes de migration de CO et de coordination de la phosphine.

L'étude par voltammétrie cyclique de la réduction de ce même composé méthylfer en l'absence de  $PPh_3$ , mais sous atmosphère de CO, montre la formation de  $CpFe(CO)_2(COMe)^{\cdot-}$  caractérisé par sa vague d'oxydation [40]. La migration-insertion recherchée a donc bien lieu. Cette vague d'oxydation n'est cependant observable qu'à assez haute vitesse de balayage, montrant que cet anion à

19 électrons, qui possède une durée de vie intrinsèque de l'ordre de la seconde, réagit très vite dans le milieu. Il a été possible de mettre en évidence et de mesurer la vitesse du transfert d'électron endergonique entre cet anion du complexe acyle et le complexe de départ (seconde étape du cycle catalytique cherché) en étudiant par voltammétrie cyclique la réduction de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{COMe})$  en présence de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ . Malheureusement, une autre réaction peut intervenir de façon compétitive, qui détruit l'intermédiaire clef  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{COMe})^-$ . Elle consomme une nouvelle molécule de CO et implique la migration du groupe acyle sur le ligand cyclopentadiényle [40]. Cette réaction fonctionne comme une terminaison vis-à-vis du cycle catalytique précédent:

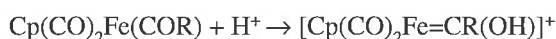


La migration-insertion de CO peut donc bien être initiée par réduction monoélectronique sans l'intervention d'autre ligand que CO et dans des conditions très douces. La principale réaction compétitrice, la migration du groupe acyle sur le ligand Cp, est favorisée par une forte concentration en CO, alors que la propagation du cycle est favorisée par une forte concentration en substrat  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ . Nous avons là un exemple d'un processus en chaîne efficace, qui nécessite la présence d'un réactif (ici, CO) pour être initié, mais qui est « tué » si cet initiateur est présent en trop grande concentration. La mise en lumière d'un tel phénomène, rendu possible par association de résultats d'études voltamétriques est décisif pour mettre au point les « bonnes conditions » pour une carbonylation efficace.

### 3.3.3. Hydrogénolyse de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COR})$

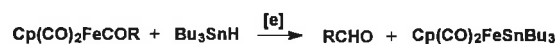
La dernière étape d'un processus de carbonylation est la décoordination du groupement acyle qui vient d'être construit par migration-insertion de CO. Il faut que cette étape soit réalisée dans des conditions douces, en particulier dans l'optique d'un processus catalytique en métal.

Le passage d'un complexe acylfer  $\text{L}_n\text{Fe}(\text{COR})$  à l'aldéhyde correspondant peut, dans certains cas, être effectué par simple protonation par un acide faible. Par contre, dans d'autres cas comme par exemple dans la série  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$  qui est l'une des plus utilisées en chimie préparative, le proton se fixe sur l'oxygène et conduit à un complexe hydroxycarbénique [41]:



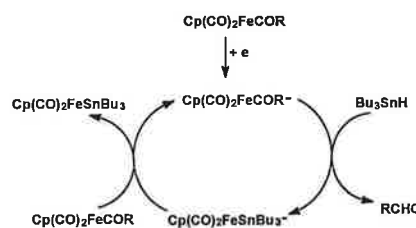
L'utilisation d'un hydrure, équivalent de  $\text{H}^-$ , a également été envisagée. Les hydrures « ioniques » tels  $\text{LiAlH}_4$  réagissent préférentiellement sur un CO terminal [42]. Les hydrures d'étain ou de silicium, plus covalents, coupent effectivement la liaison acyl-fer pour conduire à un mélange

d'aldéhyde et d'alcool stannylé ou silylé, mais là encore, une forte activation thermique (chauffage prolongé à  $120^\circ\text{C}$ ) ou photochimique est nécessaire [43]. Nous avons étudié l'activation électrochimique de tels complexes acyle, seuls puis en présence de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , pour voir si un transfert monoélectronique était capable de labiliser la sphère de coordination et donner la réaction attendue:



Une étude par voltammétrie cyclique révèle le comportement caractéristique d'une réaction à zéro électron consommant l'anion à 19 électrons du complexe acyle: on voit, sur la *figure 11*, la diminution considérable de la vague de réduction de  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COR})$ , la perte de sa réversibilité et l'apparition de la vague caractéristique de la réduction de  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSnBu}_3$ . La *figure 12* illustre bien comment le facteur temps, représenté par la vitesse de balayage, contrôle le degré de propagation du mécanisme en chaîne dans la couche de diffusion.

Une étude par spectroélectrochimie, ainsi que le suivi par spectroscopie infrarouge d'une électrolyse préparative confirme bien la formation du complexe hétérobinucléaire ainsi que de l'aldéhyde suivant un mécanisme en chaîne:



Sous activation électrochimique, l'hydrogénolyse est une réaction très rapide à température ambiante: le passage du spectre IR des produits de départ à celui des produits d'arrivée prend quelques dizaines de secondes alors que le potentiel de l'électrode est fixé 300 mV au-dessus du potentiel de

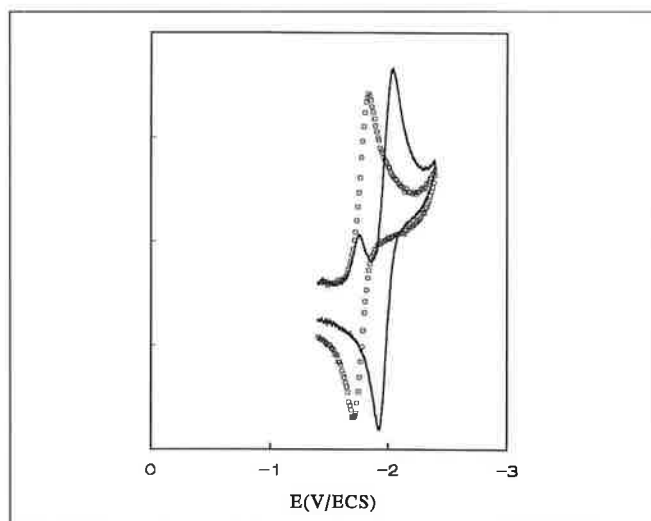


Figure 11 - Voltammétrie cyclique du complexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  en solution 2 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{N BF}_4$  0,3 M) sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm, à une vitesse de balayage de 0,5 V/s; complexe seul (courbe en points) et en présence de 5 équivalents d'hydrure de tributyl étain (courbe en trait plein).



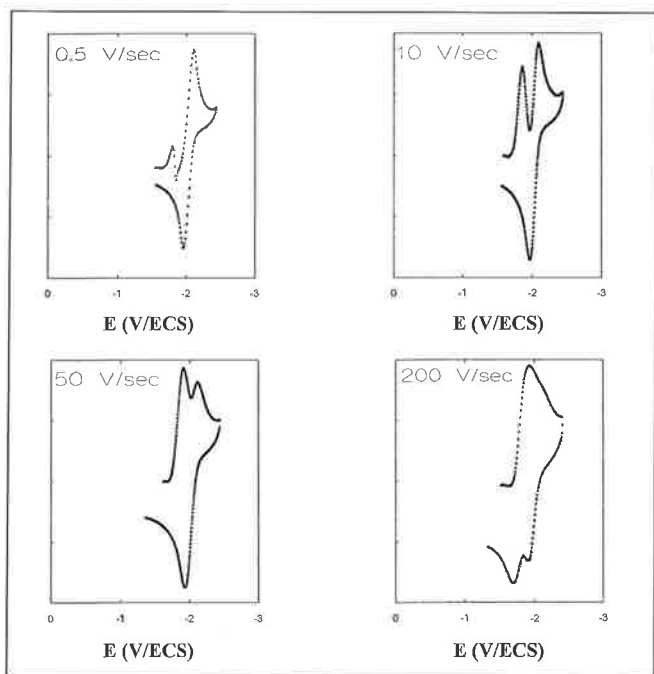


Figure 12 - Voltammétrie cyclique du complexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  en solution 3 mM dans le THF ( $n\text{-Bu}_4\text{N BF}_4$  0,3 M) sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm, en présence de 10 équivalents d'hydrure de tributyl étain ; à diverses vitesses de balayage.

pic, c'est-à-dire que le flux de production d'anions à 19 électrons est très faible. La simulation des voltammogrammes expérimentaux permet de déterminer la constante de vitesse,  $k_1 = 6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la réaction entre l'anion du complexe acyle et l'hydrure d'étain. Le transfert d'électron étant thermodynamiquement favorable, il est de l'ordre de la vitesse limite de diffusion. Le fait que la durée de vie de l'anion à 19 électrons  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COR})^-$  est environ cent fois plus courte en présence de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  exclut un mécanisme dont la première étape serait une décoordination de CO ou toute autre évolution spontanée de cet intermédiaire. Le processus commence par une interaction entre l'anion à 19 électrons et l'hydrure d'étain.

Du point de vue préparatif, cette réaction peut être aussi vue comme une réduction d'un chlorure d'acyle (le complexe acyle étant  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+ + \text{RCOCl}$ ) par l'hydrure d'étain avec formation sélective de l'aldéhyde.

#### 4. Perspectives: nouveaux outils par assemblage d'ultramicroélectrodes

Les exemples donnés précédemment démontrent la puissance des outils électrochimiques pour la résolution de problèmes mécanistiques posés en chimie organométallique. Ces problèmes ont trouvé une réponse en associant bien souvent les différentes techniques électrochimiques décrites plus haut à l'utilisation maintenant courante des ultramicroélectrodes. Un grand nombre de travaux portant sur ces électrodes, publiés chaque année dans la littérature, témoigne de leur impact inégalé en électrochimie, tant d'ailleurs d'un point de vue fondamental que pratique.

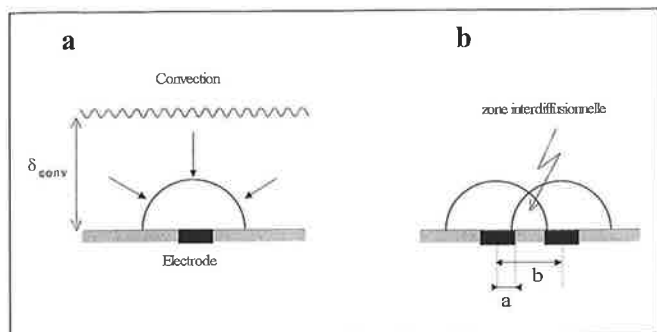
Pour la plupart des études, la richesse des informations que peuvent procurer ces électrodes ne découle qu'indirecte-

ment de leur faible dimension mais résultent en réalité des propriétés qui caractérisent intrinsèquement ces objets (classe III des électrodes): réduction de la chute ohmique  $R_i$ , réduction de la constante de temps RC de la cellule électrochimique, mesure de courants diffusionnels à l'état quasi stationnaire ou bien encore amélioration du rapport signal sur bruit. Il ressort de ces spécificités un développement conséquent d'applications: accès aux milieux résistifs, accès aux milieux concentrés, mesures résolues en temps à l'échelle des nanosecondes ou bien encore sensibilité des mesures électrochimiques...

Face à cette diversité, d'autres applications tirent aussi avantage de la principale caractéristique physique de ces électrodes, leur faible taille. Les progrès réalisés dans le domaine des micro et nanotechnologies autorisent désormais la conception d'électrodes de dimensions inférieures au micron, ce qui permet de les employer pour des détections à l'échelle submicrométrique. Nous pouvons citer pour exemple les applications biologiques des ultramicroélectrodes fondées sur leur capacité d'analyse locale dans les domaines plus spécifiques de la neurobiologie ou de la neurotransmission [10]. Une ultramicroélectrode peut en effet être implantée dans le tissu vivant sans en altérer la structure et détecter tout messager chimique (neurotransmetteur) s'il est électroactif dans le milieu. Outre la faible taille de ces électrodes, ces applications bénéficient d'un bon rapport signal sur bruit des mesures et de l'immunité de ces électrodes face à la chute ohmique.

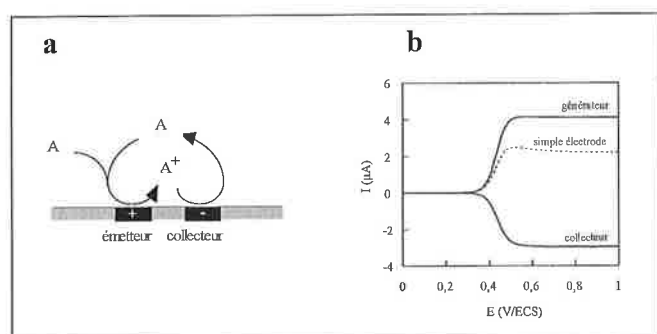
D'autres applications très récentes, également fondées sur la localisation spatiale, mettent en jeu le couplage d'ultramicroélectrodes où les électrodes sont disposées de telle sorte qu'une très faible distance sépare chacune d'entre elles. Ces assemblages constituent en tant que tels de nouveaux outils qu'il appartient de présenter ci-après en raison de leurs réelles potentialités. Ces dispositifs bénéficient non seulement des propriétés connues des ultramicroélectrodes mais tirent aussi avantage des interactions qui résultent du couplage. Le principe est lié à la résolution spatiale due aux couches de diffusion finies que les électrodes développent à leur surface. En effet, nous avons montré précédemment que différents régimes diffusionnels peuvent s'instaurer à la surface de ces électrodes suivant la durée de la perturbation électrochimique et en fonction de leur taille caractéristique. Aux temps courts, une diffusion plane s'établit puis celle-ci devient sphérique lorsque la couche de diffusion au cours du temps excède par ses dimensions celles de l'électrode (Figure 13a). Toutefois, celle-ci ne dépasse pas l'épaisseur  $\delta_{\text{conv}}$  de la couche stagnante (couche d'arrêt) et le régime diffusionnel ne se voit donc pas perturbé par la convection dite « naturelle » de la solution au voisinage de l'électrode. Si une seconde électrode est alors placée dans le même plan que la première et à une distance de quelques micromètres, on peut dès lors concevoir des interactions entre couches de diffusion respectives (Figure 13b). L'intérêt est de pouvoir envisager différents modes de fonctionnement pour ce type d'assemblage avec des applications immédiates notamment en électrochimie moléculaire.

Lorsque ces électrodes sont portées au même potentiel, ce mode de fonctionnement présente peu d'avantages puisque



**Figure 13** - Représentations schématiques de couches de diffusion développées à la surface d'ultramicroélectrodes en régime de diffusion sphérique pour une durée caractéristique  $t$  de la perturbation électrochimique telle que  $b^2 < Dt$ . (a) cas simple d'une ultramicroélectrode. (b) dispositif couplant deux ultramicroélectrodes.

les électrodes initient localement le même schéma réactionnel. D'autre part, les interférences entre couches de diffusion font que les courants mesurés sur chacune des électrodes sont notablement inférieurs à ceux mesurés en absence de couplage, d'où un effet d'écran préjudiciable. En revanche, ce n'est pas le cas pour un mode de fonctionnement où les électrodes sont portées à un potentiel différent. Comme le montre la figure 14a, une première électrode peut être portée à un potentiel permettant d'engendrer électrochimiquement un intermédiaire réactionnel et la seconde portée à un autre potentiel où cet intermédiaire peut être détecté [44-46].

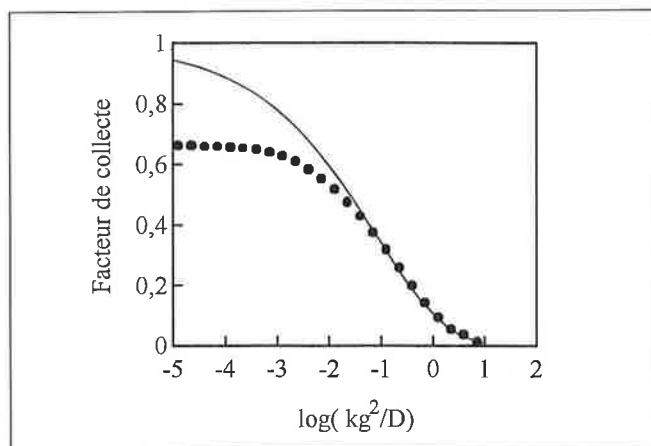


**Figure 14** - (a) Principe de fonctionnement d'un dispositif à ultramicroélectrodes couplées en mode émetteur-collecteur. (b) Voltammogrammes enregistrés à partir de deux bandes de platine parallèles (longueur 4 mm, largeur 5  $\mu\text{m}$ ) séparées par une bande isolante de 2,5  $\mu\text{m}$ , dans une solution contenant du ferrocène (Fc).  $C_{\text{Fc}} = 2 \text{ mM}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $n\text{Bu}_4\text{BF}_4$  0,1 M. Une seule électrode est connectée (trait discontinu). Les deux électrodes sont connectées avec balayage de potentiel pour l'émetteur et potentiel fixe pour le collecteur,  $E_{\text{collecteur}} = 0 \text{ V/ECS}$  (traits pleins).

L'intérêt de ce montage fonctionnant en mode émetteur-collecteur est de pouvoir être utilisé pour la détection d'intermédiaires fugaces dans des conditions fortement résistives où les techniques habituelles ne peuvent l'être en raison de la chute ohmique trop importante [45]. Un autre avantage est que ce dispositif présente un taux de capture très élevé en comparaison notamment d'une électrode classique de type disque-anneau [47]. De même, l'intermédiaire capturé à la seconde électrode redonne l'espèce de départ qui peut alors, par diffusion, atteindre l'électrode émettrice et participer de nouveau au cycle émetteur-collecteur (Figure 14a). Ce recyclage d'espèce s'observe expérimentalement par un courant mesuré à l'électrode émettrice plus élevé que celui d'une simple électrode portée au

même potentiel (comparaison entre les voltammogrammes de la figure 14b). Ce processus est d'autant plus important que la distance séparant les deux électrodes est plus faible. Ces aspects sont particulièrement intéressants pour leurs implications en électrochimie analytique. Un exemple est la réduction du dioxygène en eau, réaction toujours associée à une réduction partielle en peroxyde d'hydrogène. La formation de cette espèce, réactive et oxydante, peut être facilement détectée sur de tels dispositifs avec une très grande sensibilité [48].

Ces dispositifs à ultramicroélectrodes appariées fonctionnant en mode émetteur-collecteur peuvent être aussi adaptés, suivant le même principe, à l'étude de cinétiques rapides impliquant des espèces électrogénérées. Ils permettent d'analyser la réactivité d'intermédiaires réactionnels puisque le taux de capture dépend de leur durée de vie dans le milieu et du temps qui leur est nécessaire pour diffuser de l'électrode émettrice vers l'électrode collectrice. En se référant aux méthodes transitoires appliquées à la cinétique chimique, la notion de gamme temporelle est facilement transposée ici en une notion spatiale où la distance séparant les deux électrodes impose l'échelle de temps. En effet, le taux de capture des espèces est une mesure indirecte de la cinétique chimique puisqu'il est maximal pour une réaction très lente alors qu'il tend vers zéro pour une réaction extrêmement rapide. Les fenêtres de temps adaptées à l'étude cinétique seront directement liées à la distance inter-électrode comme le montre la figure 15.

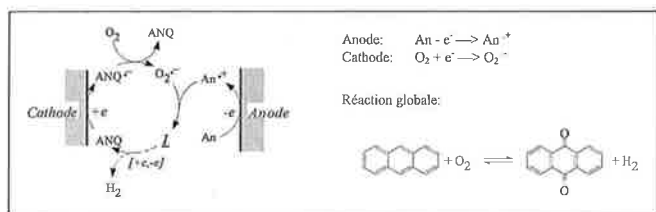


**Figure 15** - Facteurs de collecte simulés numériquement en fonction de  $\log(kg^2/D)$  pour un mécanisme EC (réaction chimique consécutive au transfert d'électron). Assemblage émetteur/collecteur constitué de deux bandes parallèles de largeur  $w$  et situées à une distance  $g$  l'une de l'autre,  $k$  constante de vitesse de la réaction de premier ordre,  $D$  coefficient de diffusion,  $w/g = 2$ ,  $(Dt)^{1/2}/g = 50$  (points). La limite supérieure (trait continu) correspond au taux de collecte calculé pour le plus court chemin diffusionnel entre bords adjacents des électrodes.

Pour un assemblage donné, le facteur de collecte dépend essentiellement du rapport  $kg^2/D$  (voir légende figure 15). Lorsque celui-ci devient important (cinétique rapide), le taux de collecte diminue et suit une variation décrite par la courbe en trait plein, ce qui montre que l'espèce détectée parcourt le chemin diffusionnel le plus court qui est celui joignant les deux bords en regard de l'émetteur et du collecteur. Inversement, lorsque le rapport est faible (cinétique lente), le facteur de collecte dépend à la fois de ce

paramètre et de la géométrie de l'assemblage. Dans les conditions classiques d'études (tailles de molécules, solvant, température...) un temps de demi-vie de l'ordre de la milliseconde nécessite une distance entre électrodes de l'ordre du micron, ce qui est facilement réalisable par les techniques actuelles de fabrication. Le principal intérêt est que la mesure se fait ici en régime de diffusion stationnaire et non plus en régime transitoire, ce qui autorise l'utilisation de milieux peu conducteurs [45].

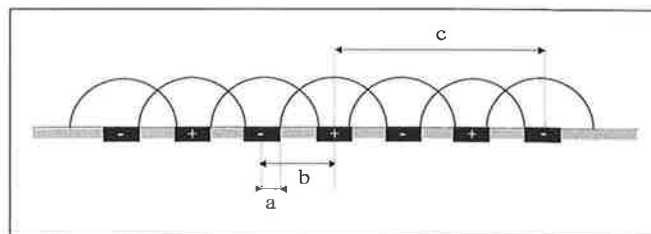
Un autre exemple d'application consiste à utiliser indépendamment chaque électrode pour générer simultanément deux intermédiaires hautement énergétiques, qui réagissent après diffusion dans l'espace inter-électrode pour donner le produit final de la coélectrolyse (mode émetteur-émetteur). Ce principe est illustré *figure 16* dans le cas de la génération d'antraquinone à partir de l'oxydation d'antracène et la réduction du dioxygène sur un couple d'électrodes appariées [49]. Dans le cas présent, le dispositif sert à catalyser une réaction thermodynamiquement favorable mais de vitesse très lente.



**Figure 16** - Génération d'antraquinone sur un dispositif à ultramicroélectrodes couplées par coélectrolyse du dioxygène (cathode) et de l'antracène (anode). L'espèce intermédiaire indiquée par I dans le schéma représente l'endopéroxyde intermédiaire formé par addition du superoxyde sur le radical cation de l'antracène.

D'un point de vue électrosynthétique, la coélectrolyse d'intermédiaires très réactifs impliqués dans une même réaction chimique présente un intérêt particulier dans ce domaine. L'originalité du dispositif réside dans la possibilité de faire réagir deux réactants de haute énergie à partir d'une même solution contenant initialement les précurseurs non réactifs. L'inconvénient qui pourrait cependant résulter de ce type de dispositif est le taux de conversion ou la quantité de matière transformée par unité de temps. Cet obstacle peut être simplement levé par l'association d'un grand nombre d'électrodes sous forme de deux réseaux alternés (*Figure 17*). Outre une surface développée plus conséquente, un nouvel avantage associé à ces réseaux d'ultramicroélectrodes est une interpénétration plus importante des couches de diffusion. Chaque électrode voit en effet à sa proximité deux électrodes portées à un autre potentiel. Pour des applications électrosynthétiques, cela se traduit par une augmentation du rendement de réaction entre les deux intermédiaires électrogénérés, pour des distances inter-électrodes comparables à celles d'un dispositif à deux électrodes [50-52].

Ce type de réseau peut d'ailleurs aussi bien être employé pour la détection d'intermédiaires réactionnels dans le cadre de l'application présentée plus haut. En comparaison avec un dispositif à deux électrodes couplées, le facteur de collecte ainsi que l'amplification du courant aux électrodes émettrices augmentent de façon notable conférant à ces dispositifs une sensibilité de mesure accrue [48, 53].



**Figure 17** - Représentation schématique de couches de diffusion créées par un réseau d'ultramicroélectrodes pour une durée  $t$  caractéristique de la perturbation électrochimique telle que  $b^2 < Dt < c^2$ .

Ces réseaux enfin permettent d'envisager les mêmes applications en milieu peu conducteurs, au même titre qu'un dispositif à deux électrodes. En effet, le courant n'est localisé qu'au voisinage immédiat du réseau et c'est précisément dans cette zone que le milieu devient conducteur du fait de la création d'espèces chargées. Ces réseaux autorisent donc l'emploi de milieux à faible concentration d'électrolyte support (sel ionique, inerte, employé habituellement en fort excès pour le transport du courant) ou bien encore de solvants à faible permittivité électrique ( $\epsilon$ ). Pour des fins préparatives, ce sont des conditions qui se rapprochent de celles rencontrées en synthèse organique ou organométallique, évitant de surcroît le coût habituel dû à l'extraction de l'électrolyte support. D'autre part, un effet favorable doit résulter de la diminution de la force ionique puisque les phénomènes de migration qui interviennent dans de telles conditions accentuent le flux d'espèces chargées de l'électrode où elles sont générées vers les électrodes avoisinantes [54-56]. Cela se traduit ainsi par une augmentation du rendement de réaction entre intermédiaires électrogénérés en mode émetteur-émetteur ou bien encore par une augmentation du facteur de collecte en mode émetteur-collecteur [45].

De ce qui précède, les propriétés de dispositifs à ultramicroélectrodes couplées s'avèrent donc être remarquables. Elles en font des outils qui élargissent notablement les champs d'investigation des techniques électrochimiques classiques [57]. A ce titre, les quelques exemples qui ont été donnés illustrent tant d'un point de vue conceptuel que pratique ces nouvelles perspectives offertes en électrochimie organique ou organométallique. L'assemblage d'ultramicroélectrodes et leur développement ne sont en effet que très récents et subordonnés aux progrès des techniques de micro et nanotechnologies. Ils nécessitent d'autre part une très bonne compréhension des processus diffusionnels au voisinage des électrodes pour exploiter les mesures et remonter à l'information souhaitée. Ce dernier point ne constitue plus actuellement de difficulté majeure et confère à ces dispositifs toutes leurs potentialités. De nouveaux domaines pourront dès lors être explorés, domaines qui appréhendent aussi bien la réactivité chimique que les processus physico-chimiques fondamentaux.

## Références

- [1] *Organic electrochemistry*, Lund H. and Baizer M. Eds, 3<sup>ème</sup> édition, M. Dekker, New York, 1990.
- [2] Voir *l'Actualité Chimique*, numéro spécial consacré à l'Electrochimie, Janv.-Fev. 1992.

- [3] Vlcek A.A., *Nature*, **1956**, 177, p. 1043; *Z. Anorg. Chem.* **1960**, 304, 109; Dessy R.E., Bares L.A., *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 415 ; voir aussi Geiger W.E., Connelly N.G., dans *Advances in Organometallic Chemistry*, Stone F.G.A. et West R. Eds., Vol. 24, Academic Press, Orlando, **1985**, p. 87.
- [4] *Molecular electrochemistry of inorganic, bioinorganic and organometallic compounds*, Pombeiro A.J.L., Mc Cleverty J. A., Eds., NATO ASI Series, Ser.C, Vol. 385, Kluwer Academic publishers, Dordrecht, **1993**.
- [5] *Organometallic Radical Processes*, Trogler W.C. Ed., Journal of Organometallic Chemistry Library 22, Elsevier Amsterdam, **1990**.
- [6] Amatore C., *Electrochemical approaches for the determination of organometallic reactivity*, chapitre 1 de la référence 5, p. 1-48.
- [7] Bard A. J., Faulkner R.L., dans *Electrochemical methods*, J. Wiley & sons, New York **1980**; version française Masson, Paris, **1983**.
- [8] Amatore C., Les ultramicroélectrodes: de nouveaux horizons pour l'électrochimie moléculaire ? dans *Spectra 2000*, **1990**, 151, p. 43.
- [9] Amatore C., *Chemical applications of electrochemistry at ultramicroelectrodes* dans *Microelectrodes: Theory and Applications*, Montenegro I., Queiros M.A., Daschbach J.L. Eds., NATO ASI Series, Ser.E, Vol. 197, Kluwer Academic publishers, Dordrecht, **1993**, p. 269.
- [10] Amatore C., *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II b*, **1996**, 323, p. 757.
- [11] Ces méthodes électrochimiques stationnaires sont néanmoins utilisées en cinétique chimique, pour suivre des réactions chimiques lentes à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique. On utilise pour cela le fait que le courant de plateau est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive.
- [12] Voir Amatore C., *Relationship between Micro and Macro Phenomena*, chapitre 4 de la référence [1], p. 207.
- [13] Andrieux C.P., Savéant J.M., dans *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Bernasconi C.F. Ed., Vol. 6, 4/E, partie 2, *Electrochemical reactions* J. Wiley & sons, New York **1986**, chapitre 7, p. 305.
- [14] Bard A. J., Faulkner, R. L., *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**, p. 143.
- [15] Bard A. J., Faulkner, R. L., *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**, p. 288.
- [16] Amatore C., Azzabi M., Calas P., Jutand A., Lefrou C., Rollin Y., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 288, p. 455.
- [17] Springs J., Janzen C.P., Darensbourg M.Y., Calabrese J.C., Krusic P.J., Verpeaux J.N., Amatore C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 5789.
- [18] Fauvarque J. F., Jutand A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, p. 765.
- [19] Murahashi S. I., Yamamura M., Yanagisawa K. I., Mita N., Kondo K., *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, p. 2408.
- [20] (a) Kumada M., *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, p. 669. (b) Negishi E. I., *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, p. 340. (c) Malleron J.-L., Fiaud J.-C., Legros J.-Y., *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions. Synthetic Aspects and Catalytic Cycles*, Academic Press, London, **1997**.
- [21] (a) Fauvarque J. F., Jutand A., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 132, p. C17. (b) Fauvarque J. F., Jutand A., *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 177, p.273.
- [22] (a) Amatore C., Azzabi M., Jutand A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 1670. (b) Amatore C., Jutand A., Suarez, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 9531.
- [23] Amatore C., Fuxa A., Jutand A., résultats non publiés.
- [24] Dieck H. A., Heck R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, p. 1133.
- [25] (a) Heck R.F., *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**. (b) de Mejeire A., Meyer F. E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 2379.
- [26] (a) Amatore C., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1992**, 11, p. 3009. (b) Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1995**, 14, p. 1818. (c) Amatore C., Carré E., Jutand A., *Acta Chemica Scandinavica*, **1998**, 52, p. 100. (d) Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki, Meyer G., *Organometallics*, **1995**, 14, p. 5605.
- [27] Schäfer H.J. dans *Electrolytic oxidative coupling*, chapitre 23 de la référence [1], p. 949.
- [28] Calas P., Moreau P., Commeyras A., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 78, p. 271.
- [29] Dapremont-Avignon C., Calas P., Amatore C., Bénédicte-Malouet S., Commeyras A., *J. Fluorine Chem.*, **1996**, 77, p. 21 et références citées.
- [30] Simonet J. dans *Electrogenerated reagents*, chapitre 29 de la référence [1], p. 1217.
- [31] Alam N., Amatore C., Combellas C., Thiebault A., Verpeaux J.N., *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, p. 6347. Amatore C., Combellas C., Lebbar N.E., Thiebault A., Verpeaux J.N., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, p. 18.
- [32] Simonet J. dans *The Chemistry of Sulfoxides and Sulfoxides*, Patai S., Rappoport Z., Stirling C.J.M., Eds Wiley, New York **1988**, ch. 22; Mabon G., Chaquiq El Badre M., Simonet J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, 129, p. 9.
- [33] Amatore C., Bayachou M., Boutejengout F., Verpeaux J.N., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, 130, p. 371.
- [34] Savéant J.M., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 323 et références citées.
- [35] Kochi J. K., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 300, p. 139; Chanon M., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 20, p. 214; Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 643.
- [36] Bezems G.J., Rieger P.H., Visco S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, p. 265 ; Summers D. P., Luong J.L., Wrighton M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 101, p. 5238 ; Hershberger J.W., Klinger R.J., Kochi J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 102, p. 3034 ; voir aussi Kochi J.K., dans *Activation of diamagnetic metal carbonyls by electrochemical, thermal and photochemical electron transfer*, chapitre 7 de la référence [5], p. 201.
- [37] Collman J.P., Hegedus L.S., dans *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1980**.
- [38] Magnuson R.H., Meirowitz R., Zulu S.J., Giering W.P., *Organometallics* **1983**, 2, p. 460.
- [39] Amatore C., Bayachou M., Verpeaux J.N., résultats non publiés; Bayachou M., thèse Université Pierre et Marie Curie; décembre **1995**.
- [40] Amatore C., Bayachou M., Verpeaux J.N., Pospisil L., Fiedler J., *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 387, p. 101.
- [41] Green M.L.H., Hurley C.R., *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10, p. 188.
- [42] Wong A., Atwood J.D., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 210, p. 395.
- [43] Akita M., Oku T., Moro-oka Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, p. 1790 ; Akita M., Oku T., Tanaka M., Moro-oka Y., *Organometallics*, **1991**, 10, p. 3080.
- [44] Varco Shea T., Bard A.J., *Anal. Chem.*, **1987**, 59, p. 2101.
- [45] Bartelt J.E., Deakin M.R., Amatore C., Wightman M.R., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, p. 2167.
- [46] Fosset B., Amatore C., Bartelt J.E., Michael A.C., Wightman R.M., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, p. 306.
- [47] Albery W.J., Hitchman M.L., dans *Ring Disk Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, **1971**.
- [48] Postelthwaite T.A., Hutchison J.E., Murray R., Fosset B., Amatore C., *Anal. Chem.*, **1996**, 68, p. 2951.
- [49] Amatore C., Brown A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 1482.
- [50] Bard A.J., Crayston J.A., Kittlesen G.P., Varco Shea T., Wrighton M.S., *Anal. Chem.*, **1986**, 58, p. 2321.
- [51] Chidsey C.E., Feldman B.J., Lungren C., Murray R.W., *Anal. Chem.*, **1986**, 58, p. 601.
- [52] Niwa O., Morita M., Tabei H., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 62, p. 447.
- [53] Niwa O., Xu Y., Brian Halsall H., Heineman W.R., *Anal. Chem.*, **1993**, 65, p. 1559.
- [54] Drew S.M., Wightman R.M., Amatore C.A., *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 317, p. 117.
- [55] Amatore C., Bento F., Montenegro I., *Anal. Chem.*, **1995**, 67, p. 2800.
- [56] Bento M.F., Thouin L., Amatore C., Montenegro M.I., *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, p. 137.
- [57] Amatore C. dans *In Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein, Ed. M. Dekker: New York, **1995**, chapitre 4, p. 131.