

l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Août-
septembre
1998

n° 8-9

Numéro spécial

L'électrochimie organique (partie I)



SOMMAIRE



É D I T O R I A L

- L'électrochimie organique, une discipline en développement, par André Savall 2

É L E C T R O C H I M I E O R G A N I Q U E

- Introduction : électrochimie 1998, par C. Bailleux 3
- Électroactivité des molécules organiques. Principales réactions de conversion de fonctions et application à la synthèse électrochimique, par Jacques Simonet (coordonnateur), Patrick Baroux, Claude Biran, Catherine Combellas, Élisabeth Dunach, Bruno Fabre, Georges Le Guillanton, Maurice Medebielle, Claude Moinet, Guy Mousset, Jean-Yves Nedelec, Jacques Périchon, Jean Pinson, Jacques Simonet, André Thiébault 4
- Électrochimie moléculaire et réactivité organique et organométallique, par Christian Amatore (coordonnateur), Anny Jutand, Laurent Thouin, Jean-Noël Verpeaux 43
- Matériaux moléculaires d'électrode : catalyse et analyse, par Jean-Claude Moutet (coordonnateur), Fethi Bedioui, Christian Bourdillon, Chantal Degrand, Jacques Devynck, Pierre Labbe, Claude Lamy, Jean-Michel Léger, Jacques Moiroux, Jean-Claude Moutet 63

I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S 87

B O U R S E D E L ' E M P L O I 89

R E V U E S / L I V R E S 90

N O U V E A U T É S 93

M A N I F E S T A T I O N S 94

A C T I V I T É S D E L A S F C 98



La Rédaction tient à exprimer ses remerciements au professeur André Savall pour la part déterminante qu'il a pris au plan scientifique, et à Christian Bailleux pour la coordination de cet ouvrage.

Rédaction

Rédacteur en chef : Gilbert Schorsch

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Evelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : F. Bonneville (Club des jeunes), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), A. Lubineau (div. Chim. org.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. chim. coord.), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), B. Sillion (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. org.), C. Viel (club Histoire)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.

Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 1998

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 1998 - Tous droits réservés - Dépôt légal : août-septembre 1998

Index des annonceurs

EDIF p. 42

JE99 2^e de couv.

L'Actualité Chimique 3^e de couv.

Parke Davis Jouveinal 4^e de couv.

L'électrochimie organique, une discipline en développement

L'électrochimie, dans ses formes variées, joue un rôle essentiel dans le monde industriel actuel. Un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* (janvier, février 1992), réalisé à l'initiative et avec l'aide de l'EDF, montrait le dynamisme de cette discipline à travers ses princi-

paux domaines d'application. Ce numéro de *L'Actualité Chimique*, réalisé à l'initiative de l'EDF (Club Electrochimie organique), présente une sélection d'articles consacrés à l'électrochimie organique. C'est un domaine qui connaît une forte évolution et ses applications sont en augmentation croissante.

D'importants congrès internationaux, comme par exemple celui organisé conjointement par l'International Society of Electrochemistry et l'Electrochemical Society, à Paris, en septembre 1997, soulignent la vitalité de cette discipline et la diversité de ses applications. La France, notamment grâce à ses équipes de recherche universitaire et du CNRS, est bien présente dans ce domaine.

L'objectif de ce numéro est de focaliser l'attention sur les développements importants de la discipline et d'indiquer les tendances dans les applications en électrosynthèse, chimie organométallique, biochimie, dépollution, biocapteurs... Tous les aspects de l'électrochimie organique ne sont cependant pas couverts par l'ensemble des articles qui suivent ; en particulier, les domaines mécanistique et analytique n'ont pas été spécialement détaillés. La préférence a été accordée à la synthèse électroorganique, à certaines réalisations industrielles récentes, aux outils électrochimiques disponibles, aux nouveaux aspects de la discipline illustrés par le développement de matériaux moléculaires et de la bioélectrochimie. Cette démarche est destinée à présenter aux acteurs de l'industrie, de la recherche publique et de l'enseignement, la richesse et les potentialités de l'électrochimie organique.

Je voudrais remercier la Direction des Études et Recherches d'Électricité de France pour l'aide matérielle, la Société Française de Chimie pour la réalisation de l'édition ainsi que les auteurs et les coordonnateurs qui ont contribué à la constitution de ce dossier.

André Savall

Laboratoire de Génie Chimique, CNRS
Université Paul Sabatier, Toulouse

Introduction : électrochimie 1998

En janvier 1992, à l'occasion de l'inauguration de la toute nouvelle unité d'électrolyse Pechiney Aluminium - Dunkerque, *L'Actualité Chimique* publiait un numéro spécial Électrochimie de 148 pages. Ce numéro était le résultat d'une initiative du club EDF Électrochimie organique, alors présidé par André Tallec, de l'université de Rennes. Il visait à faire un point très complet sur les derniers développements de l'électrochimie à l'intention des ingénieurs ainsi que des enseignants.

Ce travail d'équipe, coordonné par Christian Amatore, de l'École Normale Supérieure, fut apprécié tant par les ingénieurs de fabrication, que par les enseignants et les étudiants en fin de cycle. Les participants réunis à cette occasion constitueront par ailleurs le noyau de base du groupe Électrochimie de la Société Française de Chimie, créé peu de temps après.

Devant ce succès, les membres du club EDF Photochimie présidé par Jean Faure de l'École Normale Supérieure de Cachan, décidèrent d'engager sans attendre une opération similaire. C'est ainsi que fut réalisé le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* « Photochimie 94 ». Comme le précédent, il rencontra un franc succès.

Ayant évalué à cinq ou six années la durée de vie opérationnelle d'un tel ouvrage, les membres du club EDF Électrochimie organique ont décidé, à la fin de 1996, de renouveler l'expérience et d'entreprendre la rédaction d'un nouveau numéro spécial « Électrochimie organique ».

Coordonné par André Savall, de l'université Paul Sabatier de Toulouse, actuel président du club EDF Électrochimie organique, cet ouvrage vous est aujourd'hui présenté. Pour des raisons d'ordre pratique, il vous est proposé sous la forme de deux numéros ordinaires de *L'Actualité Chimique*.

Ces deux numéros seront par la suite réunis sous une même jaquette pour constituer l'ouvrage initialement prévu, qui sera mis à la disposition de ceux qui le souhaiteront.

Pour terminer, André Savall et moi-même, tenons à adresser nos chaleureux remerciements aux rédacteurs et coordonnateurs de ce travail, dont les noms figurent ci-dessous ainsi qu'à la Société Française de Chimie pour son soutien permanent depuis une décennie.

Christian Bailleux

EDF, Direction des études et recherches

Animateur des clubs EDF « Électrochimie organique » et « Photochimie »

Coordonnateurs des chapitres

- Numéro 8-9, août-septembre 1998 : Jacques Simonet (Rennes I), Christian Amatore (ENS Ulm, Paris), Jean-Claude Moutet (université J. Fourier, Grenoble).
- Numéro 10, octobre 1998 : André Savall (université P. Sabatier, Toulouse), Hatem Marzouk (EDF, Les Renardières), Marc Thomalla (Lyon I), Maurice Comtat (université P. Sabatier, Toulouse).

Électroactivité des molécules organiques.

Principales réactions de conversion de fonctions et application à la synthèse électrochimique

Jacques Simonet (coordonnateur)

Introduction : Aspect général et principe d'une macroélectrolyse

La synthèse électrochimique en général qu'elle soit organique ou minérale repose sur la réactivité des substrats vis-à-vis de l'électron considéré dans tout ce qui suit comme l'élément clé fourni, par le biais d'une électrode (anode ou cathode en fonction de la polarité souhaitée), par le réseau électrique (dans ce pays : EDF).

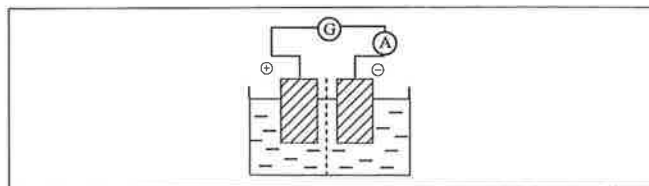
Par définition le réactif « électron » possède différentes vertus, en particulier celles d'être bon marché et non polluant. De façon constante, le chimiste organicien pour lequel le concept d'une cellule d'électrolyse, le signe des électrodes, des unités physiques comme le Volt, l'Ampère, le Coulomb restent d'un emploi relativement exceptionnel, a toujours quelques réticences à venir explorer cette Science qu'est l'Électrochimie sans complexe(s) excessif(s). L'intérêt de la méthode est soit de réaliser des réactions de réduction ou d'oxydation, soit de mesurer le potentiel redox d'un substrat (afin de choisir de façon judicieuse le réducteur ou l'oxydant chimique le mieux adapté). En vue de prendre en

compte toute méthode électrochimique il conviendra de se rappeler de deux équations de base :

– les composantes de la différence de potentiel aux bornes d'une cellule d'électrolyse:

$$\Delta E = |E_{i=0}| + \eta_a + |\eta_c| + RI$$

où $E_{i=0}$ représente la différence de potentiel à courant nul, qui peut être calculée par application de l'équation de Nernst lorsque les couples redox mis en jeu aux électrodes sont bien identifiés, η_a et η_c sont respectivement les surtensions anodique et cathodique et RI la chute ohmique due à la résistance électrique des électrolytes et du séparateur (figure 1).



ΔV : différence de potentiel (en Volt) appliquée aux bornes du générateur G.
I : Intensité (en Ampère) mesurée dans le circuit.

R : Résistance de l'ensemble de la cellule (anolyte, catholyte, séparateur).

Figure 1.

Baroux Patrick, UMR 6510 « Synthèse et Electrosynthèse Organiques », Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, Tel 02 99 28 16 28, Fax 02 99 28 62 92.

Biran Claude, URA CNRS 35, Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex, Tel 05 56 84 62 82, Fax 05 56 84 66 46.

Combellas Catherine, URA CNRS 429, Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Matériaux Moléculaires, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS Cedex 05, Tel 01 40 79 46 08, Fax 01 40 79 44 25.

Dunach Elisabeth, URA 426, Laboratoire de Chimie Moléculaire, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 NICE cedex 2, Tel 04 92 07 61 42, Fax 04 92 07 61 44.

Fabre Bruno, UMR 6510 « Synthèse et Electrosynthèse Organiques », Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, Tel 02 99 28 62 93, Fax 02 99 28 62 92.

Le Guillanton Georges, EP 66, Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex, Tel 02 41 87 30 91, Fax 02 41 87 21 23.

Medebielle Maurice, URA CNRS 438, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris 7-Denis Diderot, 2 Place Jussieu, 75251 PARIS Cedex 05, Tel 01 44 27 28 01, Fax 01 44 27 76 25.

Moinet Claude, UMR 6509 « Organométalliques et Catalyse », Laboratoire d'Electrochimie, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, Tel 02 99 28 67 88, Fax 02 99 28 16 60.

Mousset Guy, UMR 6504 « Synthèse, Electrosynthèse et Etude de Systèmes d'Intérêt Biologique », Equipe d'Electrosynthèse et Electroanalyse Bioorganique, Université Blaise Pascal, 24 Avenue des Landais, 63177 AUBIÈRE, Tel 04 73 40 71 60, Fax 04 73 27 44 43.

Nedelec Jean-Yves, UMR 28, Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, BP 28, Bât. D, 2 rue Henri Dunant, 94320 THIAIS Cedex, Tel 01 49 78 11 43, Fax 01 49 78 11 48.

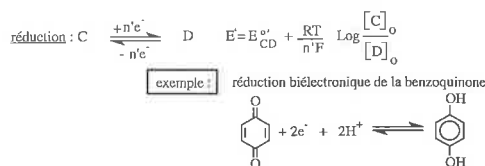
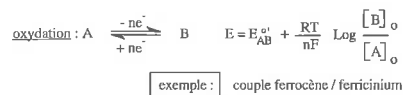
Périchon Jacques, UMR 28, Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, BP 28, Bât. D, 2 rue Henri Dunant, 94320 THIAIS Cedex, Tel 01 49 78 11 46, Fax 01 49 78 11 48.

Pinson Jean, URA CNRS 438, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris 7-Denis Diderot, 2 Place Jussieu, 75251 PARIS Cedex 05, Tel 01 44 27 28 01, Fax 01 44 27 76 25.

Simonet Jacques, UMR 6510 « Synthèse et Electrosynthèse Organiques », Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, Tel 02 99 28 62 92, Fax 02 99 28 62 92.

Thiébault André, URA CNRS 429, Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Matériaux Moléculaires, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS Cedex 05, Tel 01 40 79 46 08, Fax 01 40 79 44 25.

– l'équation de Nernst en prenant en compte deux réactions redox par définition rapides (au sens de la cinétique de transfert hétérogène d'électrons) qui correspondent à une oxydation (extraction d'électron prenant place à l'anode) et à une réduction (transfert d'électron situé à la cathode),



où E est le potentiel de (ou des) l'électrode(s) considérée(s), A, B, C et D étant des composés tous solubles, R et T : constante et paramètre thermodynamiques usuels, F : constante de Faraday (soit 96 500 coulombs), les $E = E_{AB}^{\circ}$ et $E' = E_{CD}^{\circ}$ étant les potentiels normaux apparents des couples redox A/B et C/D. Les concentrations symbolisées par [] sont celles correspondant ici à la surface de l'électrode. Dans la mesure où les concentrations sont faibles et peuvent être *ipso facto* confondues avec les activités, les potentiels normaux apparents deviennent assimilables aux potentiels standards. Tous les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode dite de référence (la plus utilisée étant l'électrode au calomel saturée, soit le système rapide Hg / HgCl / Cl⁻ K⁺ saturé dans l'eau).

Le potentiel standard est une valeur thermodynamique intrinsèque relative aux couples redox qui mesure la capacité qu'a A à s'oxyder et C à se réduire. A noter que les valeurs des potentiels standards peuvent être quelque peu modifiées par la solvation et l'effet de paire d'ions dû à l'électrolyte (importance de la délocalisation plus ou moins effective de la charge sur l'édifice moléculaire après transfert(s) d'électron).

Imaginons maintenant que la cellule, pour l'instant parfaitement rudimentaire correspondant à celle schématisée sur la figure 1, soit remplie avec un solvant aprotique (exemple : diméthylformamide ou acétonitrile) avec un électrolyte (exemple : sel d'ammonium quaternaire) que la polarité du milieu pourra contribuer à dissocier au moins partiellement. Le milieu devient alors suffisamment conducteur ionique pour qu'il y ait migration des ions entre les électrodes. Disposons maintenant le produit A (susceptible de s'oxyder) dans le compartiment où l'électrode supposée *a priori* non corrodable sera l'anode (signe ⊕ par convention) et le produit C (qui se réduit) dans l'autre compartiment où l'électrode, également inerte tant au plan chimique qu'électrochimique, sera la cathode (signe ⊖ par convention). Si on augmente progressivement la différence de potentiel entre les deux électrodes, rien ne se passe jusqu'à ce qu'un potentiel de seuil ΔE_s soit atteint (figure 2). Le courant croît alors rapidement. Si les entités formées aux électrodes sont des ions chargés (radical cation à l'anode, radical anion à la cathode), le voisinage des interfaces se colore fortement stigmatisant la formation plus ou moins stable de telles entités.

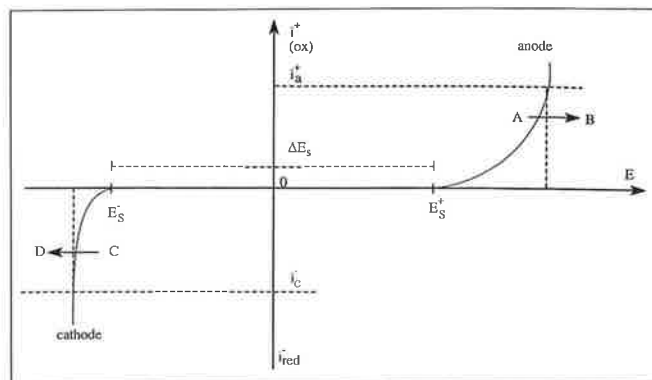


Figure 2.

A partir du potentiel de seuil, le courant à chaque électrode est relié au potentiel selon une équation de type logarithmique. Expérimentalement on observe des fonctions linéaires droites bien connues sous le patronyme de droites de Tafel :

$$E = k^{\pm} \text{Log}(i^{\pm}) + A^{\pm}$$

Les paramètres k^+ et k^- (respectivement traduisant les phénomènes cinétiques à l'anode et à la cathode) ne sont pas forcément égaux. Ils prennent en particulier en compte les cinétiques de transfert d'électron hétérogène propre à chaque interface. A noter pour des systèmes réversibles que si l'écart de potentiel ΔE est progressivement diminué, le courant d'électrolyse peut s'inverser et vérifie la réversibilité chimique et électrochimique des conversions $A \leftrightarrow B$ et $C \leftrightarrow D$ (il y a alors réduction de B et oxydation de D).

Maintenant, comment prévoir le potentiel d'oxydation ou de réduction des composés organiques ? C'est une question particulièrement importante pour les organiciens tentés par la technique électrochimique.

Avant toute chose, il convient de ne pas confondre potentiel de réduction (ou d'oxydation) et potentiel standard. Rappelons que ce dernier rend compte d'un processus électrochimiquement réversible, alors qu'un potentiel de réduction (ou d'oxydation), le plus souvent irréversible (électrochimiquement et chimiquement) implique des réactions chimiques couplées au(x) transfert(s) d'électron(s). De façon tout à fait schématique, on peut affirmer que l'électroactivité (capacité d'une molécule ou structure à subir un trans-

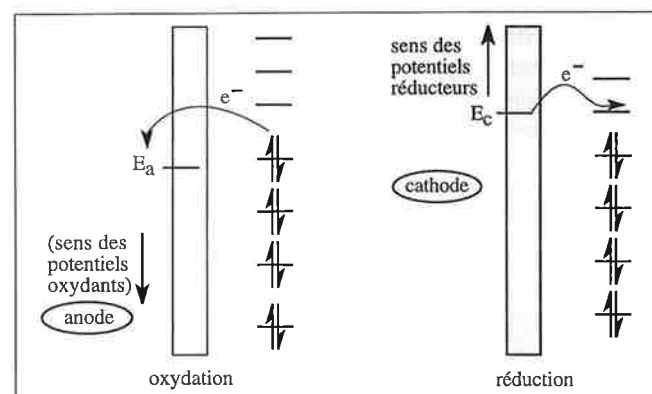


Figure 3 - Vision schématique d'un transfert prenant en compte d'une part les niveaux HOMO et LUMO des structures et les potentiels redox appliqués aux électrodes.

fert d'électron) dépend du niveau de l'orbitale basse vacante (π ou σ^*) pour envisager une réduction ou de celui de la haute occupée pour rendre compte d'une oxydation.

Ainsi le caractère oxydant de l'anode (mesuré en Volt par rapport à une électrode de référence) ou le caractère réducteur de la cathode doit correspondre sensiblement aux niveaux d'énergie respectifs des orbitales hautes occupées et basses vacantes des dérivés organiques susceptibles de conduire à des échanges électroniques hétérogènes (à l'interface électrode considérée / électrolyte liquide). En fait l'ajustement des énergies conduisant aux transferts de charge interface / substrat organique devra le plus souvent tenir compte des énergies d'activation propres à ce type de réaction (il intervient à un potentiel donné sur le courant obtenu et tient compte de la cinétique hétérogène du transfert d'électron).

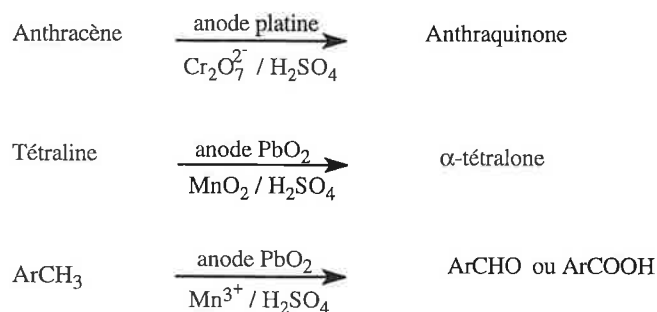
1. Conversion des principales fonctions chimiques sous électrolyse

1.1. Interconversion anodique de groupements fonctionnels

En général, l'utilisation de milieux aqueux ou hydro-alcooliques n'est pas vraiment générale, principalement du fait de la faible solubilité des substrats dans de tels solvants ainsi que de la grande facilité de dégager l'oxygène à l'anode, surtout en milieux basiques. Dans le cas de substrats non solubles dans l'eau, l'électrolyse d'émulsions ou de solutions micellaires est tout à fait envisageable (voir conditions pratiques traitées ailleurs dans ce recueil). Le caractère catalytique de certains matériaux anodiques (anodes de platine ou de palladium, présence d'adatoms) peut de plus être mis à profit dans l'orientation spécifique de certaines réactions d'électrodes.

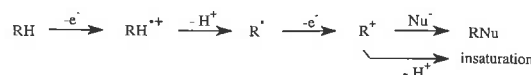
1.1.1. Oxydation en milieux aqueux

La conversion électrochimique de certaines fonctions organiques à l'interface électrolyte aqueux/anode est en principe possible. Néanmoins de telles conversions devront prendre place à un potentiel pour lequel le dégagement d'oxygène est très peu important. On pourra choisir une anode à très forte surtension d'oxygène ou opter pour des oxydations indirectes réalisées en présence de sels métalliques (procédés *in-cell* ou *ex-cell*). Quelques réactions indirectes de conversion sont données ci-dessous à titre d'exemple :



1.1.2. Comportement anodique de dérivés à hydrogène mobile

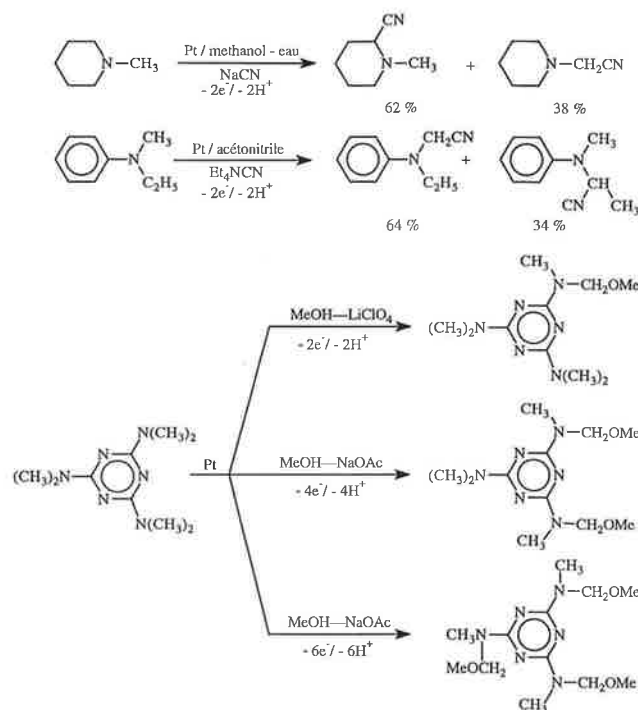
D'une façon générale, bien que de nombreuses exceptions peuvent exister, l'oxydation de groupements fonctionnels à hydrogène potentiellement mobile peut s'écrire selon le schéma suivant (qui implique un radical cation comme intermédiaire) :



Ainsi, la forte acidité prévisible du radical cation après transfert de charge permet-elle de créer facilement après la séquence réactionnelle $-e^- / -\text{H}^+ / -e^-$, une charge cationique le plus souvent portée par un carbone. A ce niveau, la réaction peut être pilotée par la nucléophilie du solvant (H_2O , MeOH, AcOH, acétonitrile) quand elle est suffisante. Dans le cas contraire, le cation peut conduire à une insaturation par le biais d'une seconde déprotonation.

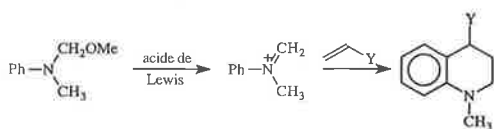
1.1.2.1. Fonctionnalisation de structures contenant l'azote

En général, l'oxydation électrochimique des amines conduit aux sels d'iminium facilement hydrolysés. L'intérêt de la méthode réside dans l'utilisation de milieux dans lesquels les nucléophiles seront suffisamment efficaces pour réagir sur l'intermédiaire iminium avant hydrolyse. Le nucléophile peut être l'ion cyanure ou le méthanolate [1, 2].

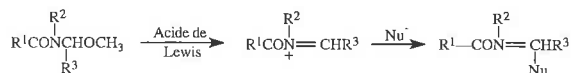


La méthylation anodique de la diméthyl-aniline conduit à un intermédiaire facilement reconverti en iminium par action d'un acide de Lewis. Ainsi l'addition d'une olé-

fine activée rend possible des synthèses faciles d'hétérocycles comme cela apparaît ci-après :

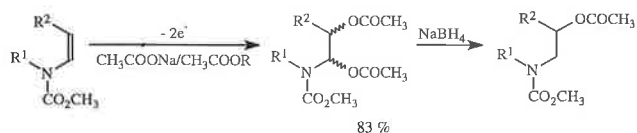


Aussi convient-il de souligner que les intermédiaires iminium peuvent réagir *ex situ* (hors électrolyse) avec une très large palette de nucléophiles [1]. C'est le cas, en particulier des carbamates :

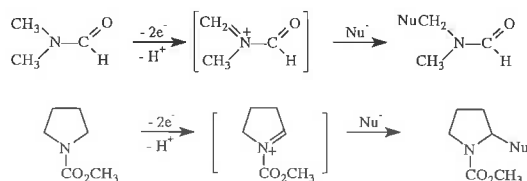


Quelques nucléophiles (ou donneurs) possibles : nitriles, cyanure, R—métal, malonates, P(OR)₃, oléfines enrichies en électrons, etc.).

Les α-èncarbamates sont facilement oxydés et additionnés en milieu carboxylique.

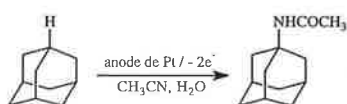


Les amides (exemple : diméthylformamide) ainsi que N-carboalkoxy-amines peuvent être substitués efficacement par les nucléophiles (réactions à 2 électrons).

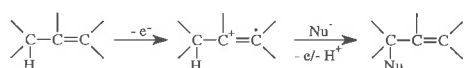


1.1.2.2. Fonctionnalisation des >C-H

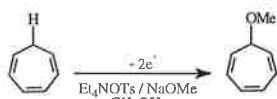
L'oxydation de C—H tertiaires est possible. Un des exemples typiques correspond à celui de l'adamantane oxydé dans l'acétonitrile pour conduire [3] à l'acétamide (via la réaction de Ritter) :



D'une façon plus générale, les systèmes allyliques donnent lieu facilement à substitution :

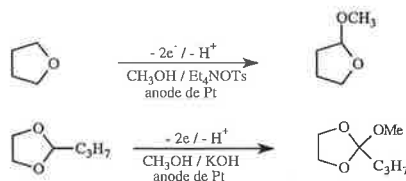


Citons ici à titre d'illustration, l'oxydation du cycloheptatriène qui conduit au dérivé substitué avec un bon rendement :



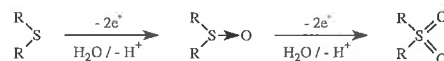
1.1.2.3. Fonctionnalisation des éthers

Le tétrahydrofur comme les 2-alkyl-1,3-dioxolanes peuvent être fonctionnalisés [1] par voie anodique. La réaction fondamentale a été réalisée dans le méthanol (anode de platine). D'autres milieux nucléophiles sont probablement candidats pour donner lieu à des réactions équivalentes :

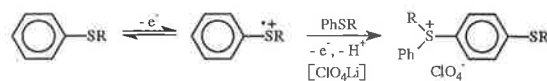


1.1.2.4. Oxydation des thioéthers

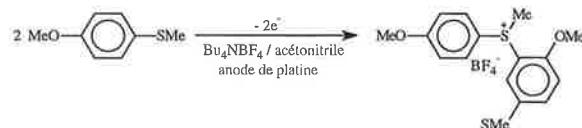
D'une façon tout à fait générale, l'oxydation des thioéthers en présence de nucléophiles (solvant organique conducteur additionné de quelques % d'eau) conduit facilement successivement aux sulfoxydes et aux sulfones correspondants (ceci en 2 stades biélectroniques bien distincts).



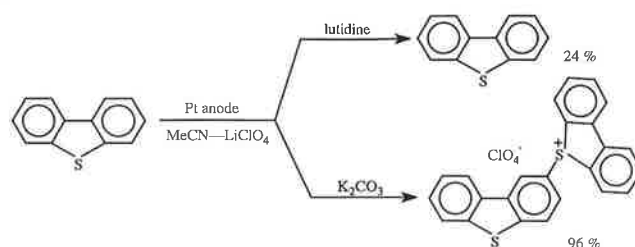
En absence de nucléophile, l'oxydation des thioéthers aromatiques conduit facilement [4] aux sels de sulfonium apparemment par couplage radical cation / substrat thioéther (cette réaction est globalement monoélectronique).



Néanmoins, une telle oxydation peut conduire à des sels plus complexes [5] quand la position para sur le cycle aromatique est occupée.

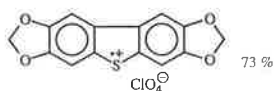


Dans certains cas, il y a compétition entre la formation du sulfoxyde et celle du sel de sulfonium. La nature de la base employée paraît jouer un rôle majeur dans la distribution des produits d'électrolyse.

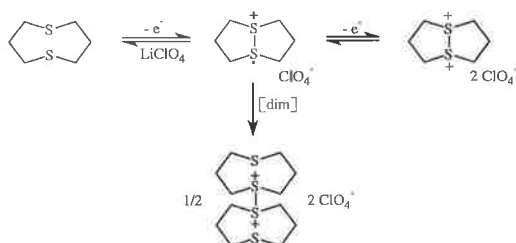


Les voies réactionnelles classiques mentionnées ci-dessus peuvent être néanmoins modifiées, quand l'atome de soufre est considérablement enrichi en électrons par la présence de groupements électrodonneurs en positions adéquates sur le noyau aromatique : l'obtention de sels de radicaux cations parfaitement stables est alors observée [6]. C'est en particu-

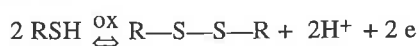
lier le cas avec les dibenzothiophènes substitués par des groupements alkoxy et amino. Le sel est alors obtenu avec un très bon rendement (précipitation ou électrodépôt conducteur à l'anode) par simple oxydation monoélectronique dans l'électrolyte acétonitrile / LiClO₄.



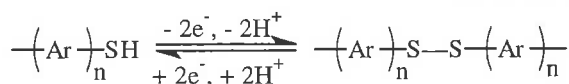
Citons également l'oxydation des dithioéthers cycliques [7] pour lesquels l'interaction transannulaire peut jouer un rôle dans la distribution des produits (l'oxydation à 1 électron conduit au dication dimère alors que l'oxydation à 2 électrons permet l'obtention du dication monomère).



Le couplage réversible conduisant à la construction facile de ponts disulfure

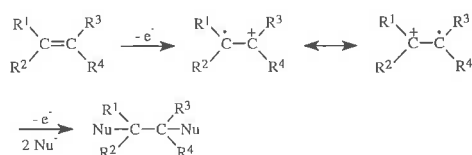


peut être réalisé par oxydation anodique (application à la conversion réversible cystéine / cystine). Les bas potentiels le plus souvent suffisants à la formation de ponts S—S ainsi que la très bonne réversibilité chimique de la réaction permettent d'envisager pour des matériaux conducteurs (polyaromatiques par exemple) riches en groupements —S—S— des applications dans le domaine du stockage de l'énergie, en particulier les polymères conducteurs de type polyphénylène.

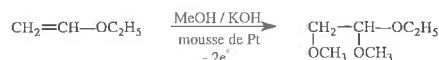


1.1.3. Oxydation des systèmes éthyléniques et polyéthyléniques

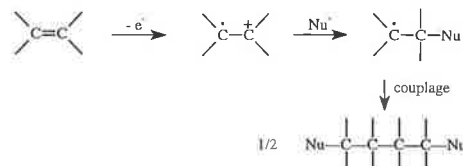
Quelques exemples bien ciblés d'addition anodique en présence d'un excès de nucléophile peuvent être donnés ici. On peut admettre que le plus souvent, la réaction se fait via le radical cation intermédiaire quand le potentiel appliqué n'est pas trop oxydant. Dans le cas contraire, les radicaux libres issus de l'oxydation de nucléophiles (exemple CH₃OH $\xrightarrow{\text{OX}}$ CH₃O[•]) peuvent être considérés [1] comme intermédiaires et donner lieu à des additions plus classiquement radicalaires. Le mécanisme d'addition anodique ne peut être établi de façon non équivoque qu'après analyse voltammétrique et mise en évidence - même fugace - du radical cation intermédiaire de l'oléfine.



Aussi convient-il de souligner que l'addition anodique (ci-après diméthoxylation par le solvant) d'oléfines enrichies en électron est, elle, particulièrement facile.



De nombreux exemples décrivent le couplage des radicaux libres intermédiaires (dont la formation est le plus souvent interprétée comme étant due à une première attaque nucléophile sur le radical cation intermédiaire).



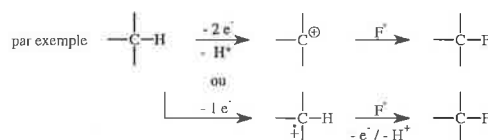
Quant aux diènes cycliques et acycliques oxydés sur anode de carbone, ils conduisent [8] généralement à des additions 1-4 :

diène	solvant électrolyte	produit principal	produit secondaire
	CH ₃ OH Et ₄ NOTs		
	CH ₃ OH Et ₄ NOTs		
	CH ₃ COOH Et ₄ NOTs		
	CH ₃ OH Et ₄ NOTs		

1.1.4. Fluoration anodique de composés organiques. Existence de fluorations régio- et stéréosélectives

(Patrick Baroux)

La fluoration électrochimique est basée sur le principe réactionnel de l'attaque de F⁻ (nucléophile) sur le (ou les) cation intermédiaire impliqué dans le processus à l'anode (activation de l'acidité de certains dérivés à hydrogène(s) mobile(s) par transfert de charge anodique).

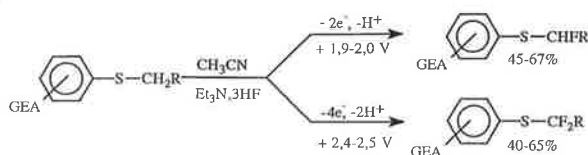


Il y a principalement deux agents de fluoration anodique qui sont à ce jour largement utilisées (Et₃N⁺, 3HF et Et₄NF⁺, 4HF). Ils peuvent être employés directement comme électrolyte.

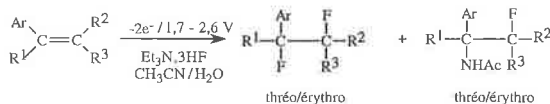
1.1.4.1. Complexe amine/acide fluorhydrique ($Et_3N.nHF$) avec $n = 3$ (commercial) ou 5 (pour l'instant non commercial)

Ces complexes sont utilisés à la fois comme agent fluorant et comme électrolyte support entre 0 et 2,5 V pour $n = 3$ et entre 0 et 3 V pour $n = 5$ par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS). Ils sont peu toxiques et ne nécessitent pas l'utilisation de matériel particulier (si ce n'est une cellule d'électrolyse de préférence en Téflon).

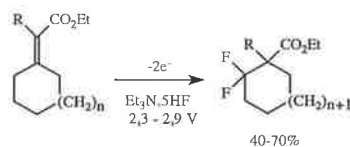
– Quelques exemples de substitution et d'addition anodique (tous les potentiels dans les exemples de fluoration donnés ici sont rapportés à l'ECS) sont donnés ci-après [9-11]. On doit utiliser de préférence une anode en platine.



R = H, $(CH_2)_2CH_3$, $(CH_2)_6CH_3$
 Groupement électroattracteur GEA = p-NO₂, p-CN, p-SO₂Me, p-SO₂Oct, p-SO₂Ph, o-SO₂nBu, p-SO₂tBu.



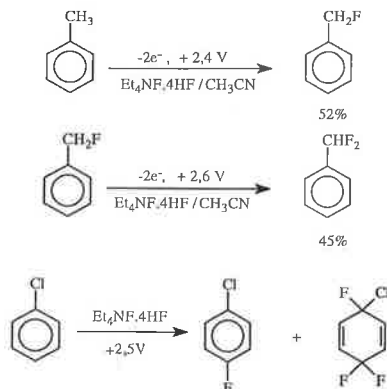
Ar : Ph, pMeOPh
 R¹ : CN, H
 R² : Ph, Me, OMe, H
 R³ : OEt, OBU, OMe, CN, pMePhSO₂.



R : H, Me, COOEt

1.1.4.2. Complexe sel d'ammonium/acide fluorhydrique ($Et_4NF.4HF$)

Ce réactif n'est malheureusement pas commercial et sa synthèse nécessite l'utilisation délicate d'acide fluorhydrique. Il est néanmoins utilisé [12] comme électrolyte support entre 0,5 et 3,5 V dans l'acétonitrile. Il rend possible la fluoration de fonctions C—H moins activées.



Electricité consommée n (F/mol)	Rdt (%) [13]	
2	19,2	23,6
4	6,4	53,3

1.2. Interconversion de groupements fonctionnels en réduction

1.2.1. Milieux aqueux et protiques

(Claude Moinet)

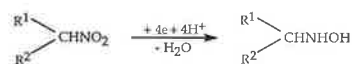
L'électroréduction en milieu protique (aqueux, hydroorganique ou organique) met le plus souvent en œuvre une électrode de travail à forte surtension d'hydrogène (mercure, plomb, graphite par exemple). De ce fait, le mercure a, en particulier, été très largement utilisé tant en analyse (polarographie, voltammétrie cyclique) qu'en électrolyse préparative sur électrode de grande surface.

Si, comme dans l'exemple du procédé Monsanto de préparation de l'adiponitrile, la réduction cathodique permet d'effectuer des réactions de couplage ou encore des réactions d'élimination (réduction de dérivés halogénés par exemple), une grande partie des études d'électroréduction en milieu protique s'est intéressée à la transformation de groupements fonctionnels (dérivés nitrés et nitrosés, composés azo et azoxy, oximes et imines, dérivés carbonyles).

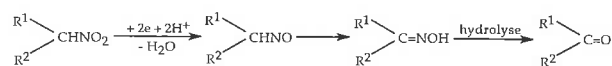
1.2.1.1. Les dérivés nitrés

1.2.1.1.1. Les dérivés nitrés aliphatiques

Les nitroalcanes primaires et secondaires conduisent par réduction à 4F par mole, en milieu acide ou neutre, à des alkyhydroxylamines [14] difficilement réductibles en amines correspondantes :

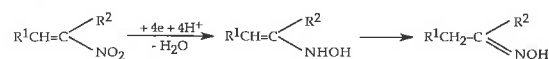


Des produits secondaires, oximes et cétones, résultant du réarrangement du produit de réduction à 2F par mole ont été mis en évidence [15] :

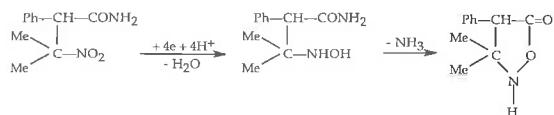


Par analogie avec le mécanisme proposé pour la réduction des dérivés nitrés aromatiques en milieu acide (*vide infra*), le passage par un intermédiaire dihydroxylamine a été envisagé [16]. La conversion électrochimique de nitroalcanes secondaires en cétones, en milieu alcoolique tamponné, a été réalisée avec des rendements élevés [17]. Le réarrangement en oxime ne peut être observé pour les nitroalcanes tertiaires et le rendement en alkyhydroxylamines est généralement élevé [15].

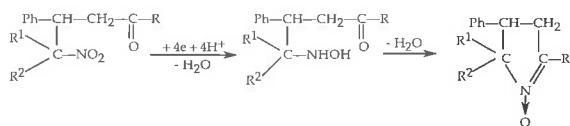
La réduction électrochimique de nitroalcènes insaturés en positions α,β consomme 4F par mole pour donner une hydroxylamine qui se réarrange en oxime [18-19] :



La réduction de nitroalcane convenablement substitués par des groupements réagissant avec la fonction hydroxylamine conduit à des hétérocycles. Ainsi, l'électroréduction d'une β -nitroamide donne une isoxazolone [20]:



et la réduction de γ -nitrocétones donne accès à des dérivés de la pyrroline et de la pyrrolidine [21]:



1.2.1.1.2. Les dérivés nitrés aromatiques

En milieu hydroorganique acide de faible pH, le nitrobenzène et de nombreux dérivés nitrés aromatiques présentent, sur goutte de mercure, deux vagues de réduction successives à 4 et 2F par mole conduisant respectivement à la formation d'une hydroxylamine et d'une amine:



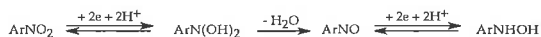
En milieu faiblement acide, neutre ou faiblement basique, seul le premier stade de réduction est observé. Le voltammogramme cyclique du nitrobenzène sur mercure ou sur carbone vitreux montre, dans ces conditions, un pic de réduction correspondant à la formation de la phénylhydroxylamine au premier balayage cathodique et, au balayage anodique retour, le pic d'oxydation de cette hydroxylamine en nitrosobenzène; au second balayage cathodique, le nitrosobenzène obtenu en oxydation est réduit réversiblement:



La méthode voltammétrique appliquée à d'autres composés nitrés aromatiques apparaît comme une méthode de choix pour contrôler la stabilité chimique des espèces formées.

Le mécanisme de réduction des dérivés nitrés aromatiques a été précisé en milieu acide [22]. Une espèce dihydroxylamine résultant de la réduction réversible à 2F par mole du groupement nitro a pu être mise en évidence expérimentalement pour des composés nitrés aromatiques à substituants fortement électroattracteurs (COR, CN, NO₂).

Le schéma de réduction d'un dérivé nitré aromatique en hydroxylamine correspondante, en milieu acide, est résumé ci-après:

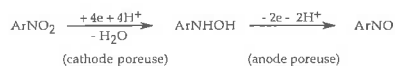


Selon la stabilité de la dihydroxylamine, sa déshydratation peut se produire totalement à la surface de l'électrode et le processus global à 4F par mole est directement observé, le dérivé nitrosé étant plus facilement réductible que le composé nitré initial. Dans le cas contraire, le composé nitrosé formé en solution à l'écart de l'électrode peut être piégé par un acide sulfonique qui le rend électro-inactif [23] ou isolé

directement si l'électrolyse est réalisée par percolation d'une cathode poreuse [24].



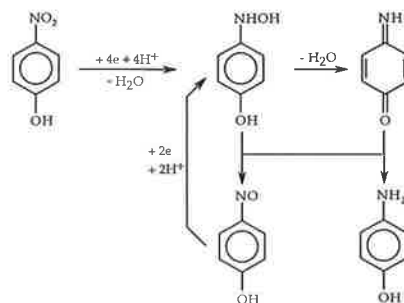
En dehors de ce cas particulier, la synthèse électrochimique de nitrosobenzènes à partir des nitrobenzènes correspondants ne peut être réalisée que dans une cellule à circulation à deux électrodes poreuses de polarités opposées [25, 26]. L'hydroxylamine quasi quantitativement formée par réduction du composé nitré sur la cathode poreuse est immédiatement et totalement oxydée sur l'anode poreuse:



Les dérivés nitrosés sont ainsi obtenus avec des rendements élevés sans formation de composés azoxy. Ces derniers composés résultent généralement de la condensation entre un dérivé nitrosé et une hydroxylamine.

La réduction électrochimique des composés nitrés aromatiques en milieu alcalin conduit à des dérivés azoxy, azo ou hydrazo selon la solubilité de ces dérivés.

Les phénylhydroxylamines à substituants électrodonneurs (OR, NR₂, SR) présentent, au contraire des composés analogues à substituants électroattracteurs, une stabilité limitée. Le produit final de réduction d'un nitrobenzène à substituant électrodonneur est généralement une aniline. Le mécanisme réactionnel a été étudié en détail [27]. Il fait intervenir une suite de réactions de déshydratation et redox comme le montre l'ensemble des réactions impliquées dans la réduction du *p*-nitrophénol.



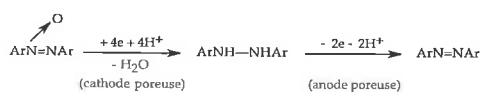
Les phénylhydroxylamines électrogénérées par réduction des dérivés nitrés correspondants ont été largement utilisées comme des intermédiaires de synthèse. La phénylhydroxylamine subit en milieu suffisamment acide à chaud la transposition de Gattermann pour conduire au *p*-aminophénol. L'électroréduction de dérivés nitrés aromatiques substitués en position ortho par des groupements capables de réagir sur la fonction hydroxylamine a été fréquemment utilisée pour la synthèse d'hétérocycles azotés [28].

La sélectivité qu'assure l'électrolyse à potentiel contrôlé a permis de ne réduire qu'un seul groupement nitro porté par un dinitrobenzène et d'obtenir des nitrophénylhydroxylamines [29].

1.2.1.2. Les dérivés azoxy et azo

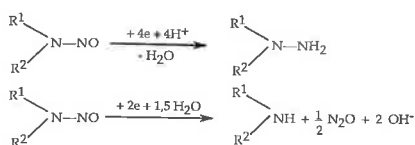
Les azoxybenzènes se réduisent à 4F par mole en hydrazobenzènes dans le même domaine de potentiel que les nitroben-

zènes. Les azobenzènes plus facilement réductibles conduisent également aux hydrazobenzènes. Le protocole expérimental mis en œuvre pour obtenir des dérivés azo à partir des composés azoxy est comparable à celui développé pour la synthèse des nitrosobenzènes à partir des nitrobenzènes. L'utilisation d'une cellule à circulation à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées permet ainsi de préparer les dérivés azo avec de bons rendements [30]:

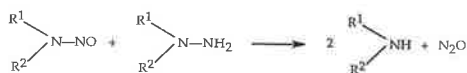


1.2.1.3. Les N-nitrosamines

En milieu acide, les N-nitrosamines sont réductibles à 4F par mole en hydrazines correspondantes alors qu'en milieu basique, la réduction consomme 2F par mole avec rupture de la liaison N-N et obtention de l'amine secondaire [31, 32]:

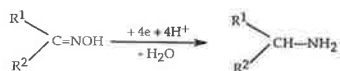


L'hydrolyse d'aryl ou de diarylnitrosamines dans un milieu de pH suffisamment bas se traduit par une réaction de transnitrosation entre la N-nitrosamine et l'hydrazine correspondante avec formation de l'amine secondaire et de N₂O [32]:



1.2.1.4. Les oximes et les imines

L'électroréduction de nombreuses oximes, en milieu acide, consomme 4F par mole pour conduire aux amines correspondantes [32]:



Les imines qui ont été postulées comme intermédiaires de réduction à 2F par mole apparaissent généralement plus faciles à réduire que les oximes correspondantes. Cependant, dans certains cas particuliers [33], l'électroréduction d'une oxime peut présenter deux stades successifs et l'imine formée au premier stade est isolable lorsqu'elle est suffisamment stable.

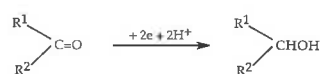
Les imines sont facilement hydrolysées en milieu aqueux. Cependant les bases de Schiff issues des aldéhydes et cétones aromatiques apparaissent les plus stables et sont réductibles à 2F par mole en amines correspondantes. En milieu suffisamment acide, certaines bases de Schiff présentent deux stades de réduction successifs à 1F par mole; l'électroréduction à un potentiel relatif au premier stade conduit à la forme dimère [32].

L'électroréduction d'oximes et d'imines prochirales en présence d'inducteurs asymétriques adsorbés [34] ou d'électrolytes chiraux [35] a fourni les amines correspondantes

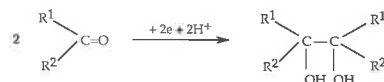
avec des excès énantiomériques limités. Par ailleurs, la réduction électrochimique d'oximes ou d'imines cycliques a pu être réalisée avec une stéréosélectivité élevée [36].

1.2.1.5. Les dérivés carbonyles

Selon la nature du substrat et les conditions expérimentales retenues (matériaux d'électrodes, pH du milieu), la fonction carbonyle est réduite en une seule étape à 2F par mole pour conduire à un alcool:



ou en deux stades successifs, la réduction au niveau du premier stade donnant, après dimérisation, un pinacol:



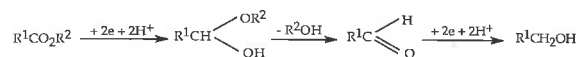
Par exemple, la 2-acétylpyridine est réductible à 2F par mole sur cathode de mercure, en milieu peu acide, pour donner l'alcool secondaire quel que soit le potentiel d'électrode. En milieu basique, le même substrat conduit au pinacol si le potentiel n'est pas trop cathodique, l'alcool secondaire n'apparaissant qu'à potentiel plus cathodique [37].

L'électroréduction de cétones prochirales pour des applications en synthèse asymétrique a été particulièrement étudiée par de nombreux auteurs. Diverses procédures ont été mises en œuvre: utilisation d'un électrolyte chiral [38, 39], d'un alcaloïde adsorbé à l'électrode [34, 40, 41, 42], d'un co-solvant chiral [43] ou d'électrodes modifiées chirales [44, 45]. Quelle que soit la méthode utilisée, les excès énantiomériques mesurés restent le plus souvent limités.

1.2.1.6. Les acides carboxyliques et leurs dérivés

La réduction électrochimique des acides carboxyliques et de leurs esters n'est observée que si la fonction carboxylique est suffisamment activée par un groupement fortement électro-attracteur.

La réduction conduit généralement à la formation d'aldéhydes et d'alcools selon des processus respectivement à 2 et 4F par mole. La fonction aldéhyde étant plus facile à réduire que la fonction carboxylique, l'alcool est, le plus souvent, le produit final. Cependant, lorsque l'aldéhyde est sous la forme d'hydrate ou d'hémiacétal plus difficile à réduire que la fonction carboxylique, il peut être isolé comme produit final.



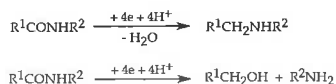
Ainsi, par électroréduction d'acides carboxyliques de la pyridine en milieu faiblement acide, l'aldéhyde correspondant a pu être isolé avec de bons rendements [46].

Lorsque la réaction de déshydratation est suffisamment lente pour se produire en solution à l'écart de la cathode, l'aldéhyde formé peut soit être piégé par un réactif chimique, soit extrait en continu.

Si la réduction de diesters aromatiques en dialcools correspondants est réalisable sans affecter le cycle aromatique, la réduction de l'acide phtalique en milieu acide a

conduit, à l'inverse, à la formation de l'acide 1,2-dihydro-phtalique [47].

L'électroréduction à 4F par mole d'amides activées sur plomb ou sur mercure, en milieu fortement acide, se traduit par la transformation du groupement carbonyle en groupement méthylène. En milieu moins acide, une réaction de coupure peut intervenir.

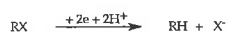


L'étude détaillée d'amides hétérocycliques a été réalisée [48].

Les nitriles activés sont réduits à 4F par mole en amines correspondantes en milieu acide. En milieu neutre ou basique, la réduction à 2F par mole s'accompagne de la rupture de la liaison carbone-azote avec libération d'ions cyanures [49].

1.2.1.7. Les dérivés halogénés

La réduction des dérivés halogénés se traduit par une rupture plus ou moins facile selon l'halogène (I > Br > Cl) et selon le nombre d'halogènes (—CX₃ > —CHX₂ > —CH₂X) de la liaison carbone-halogène.



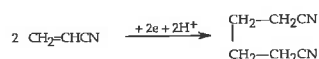
La réduction de dérivés polyhalogénés est ainsi réalisable par étapes (—CX₃, —CHX₂, —CH₂X).

Les mono et dihalogéno propanes substitués ont été utilisés comme modèles de réduction stéréosélective et stéréospécifique de dérivés halogénés [50, 51]. D'autres composés halogénés cycliques [52] et non cycliques [53] ont également été considérés d'un point de vue stéréochimique.

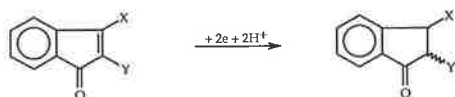
1.2.1.8. Les dérivés éthyléniques

La réduction électrochimique des composés éthyléniques est observée pour des oléfines suffisamment activées par des groupements électroaccepteurs (CN, COR, CO₂R).

L'exemple le plus connu est une réaction d'hydrodimérisation relative à la synthèse de l'adiponitrile par réduction de l'acrylonitrile (procédé Monsanto).



L'un des aspects intéressants de la réduction d'une double liaison concerne la stéréochimie de cette réaction. A titre d'exemple, la transformation électrochimique de cyclènes activés en cyclanes correspondants [54] est illustrée par la réduction d'indénones en indanones. La stéréochimie de la réaction apparaît dépendre du pH.



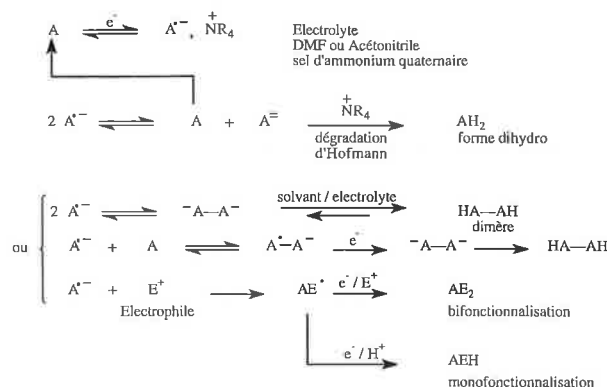
L'électroréduction d'oléfines activées prochirales (dérivés de la coumarine) [40] en présence d'un alcaloïde, dans les conditions de réduction des cétones prochirales, conduit aux produits hydrogénés avec des excès énantiomériques limités.

1.2.2. Pourquoi choisir les milieux organiques aprotiques ?

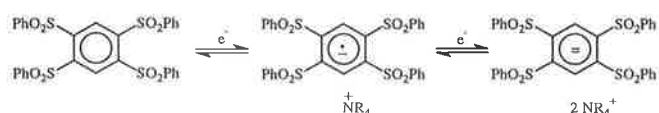
En général, dans de telles conditions expérimentales (très faible pouvoir protonant du solvant et de l'électrolyte), la formation plus ou moins fugace d'un radical anion comme intermédiaire peut être démontrée. En principe, le radical anion peut soit dimériser (c'est en principe un mode d'obtention de liaisons carbone-carbone), soit se dismuter. Il y a alors formation d'un dianion capable de réagir compte tenu de sa forte basicité sur le solvant (transfert de H⁺) ou sur l'électrolyte par décomposition d'Hofmann précisément quand on se trouve en présence de sels d'ammonium quaternaires.

Mais le radical anion et le dianion peuvent être aussi perçus comme des nucléophiles électroformés dont la réactivité peut être modulée en fonction de la nature « électrophile » du milieu. On veillera cependant à prendre en compte que certains des anions électroformés ne sont pas uniquement des bases ou des nucléophiles mais aussi, en fonction de leur environnement, des réducteurs par transfert d'électron.

Ainsi un grand nombre de π-accepteurs A (pour lesquels la localisation de l'électron, après transfert à la cathode, se fait sur le niveau orbitalaire π*), tels que les cétones et aldéhydes α-insaturés, aromatiques, les systèmes conjugués aromatiques (hétérocycles ou non) peuvent réagir cathodiquement selon le schéma - volontairement simplifié - suivant :

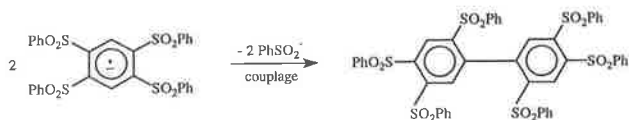


Afin d'illustrer ici, de façon succincte, les équations générales ci-dessus, on se rapportera aux quelques exemples de réactions électrochimiques qui suivent :

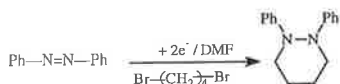


La tétrasulfone aromatique donnée en exemple apparaît être [55] l'un des meilleurs dérivés π-accepteurs de la chimie organique. Elle conduit successivement à un radical anion et un dianion dotés l'un et l'autre d'une très bonne stabilité en solution mais seulement à l'abri du bioxygène avec lequel des échanges d'électron sont rapides (formation du superoxyde d'ammonium).

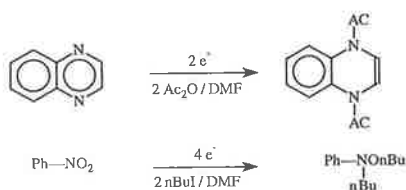
La réaction de décomposition naturelle du radical anion correspond à une réaction de couplage radicalaire très lente qui conduit au biphényl correspondant :



Les radicaux anions et les dianions de π -accepteurs sont le plus souvent considérés comme des réducteurs par transfert d'électron. Cependant, dans les deux exemples qui suivent, les intermédiaires cathodiques sont sans doute des nucléophiles. Ainsi, la forme réduite de l'azobenzène peut réagir [56] (intermédiaire supposé : son dianion) avec un di-électrophile (obtention du N,N'-diphénylhexahydropyridine).



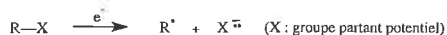
Deux autres exemples donnés ci-dessous [57, 58], montrent en absence de protonation, des réactions des nucléophiles formés à la cathode (radical anion et dianion) sur des électrophiles en excès.



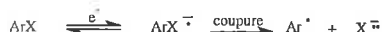
1.3. Scission de liaisons par transfert d'électron. Application à la déprotection électrochimique

De nombreux exemples de ruptures électrochimiques de liaisons carbone-carbone, carbone-hétéroatome et hétéroatomes-hétéroatomes existent. Un certain nombre de ces réactions peuvent trouver leur application en synthèse.

C'est dans le domaine de la réduction que les exemples de scission électrochimique sont de loin les plus nombreux. Il s'agit principalement des liaisons carbone-halogène, carbone-soufre, azote-soufre, carbone-azote ou plus rarement carbone-oxygène. De telles coupures peuvent intervenir par addition d'un électron sur une orbitale antiliante σ^* . Dans ce cas, l'addition de l'électron et la coupure sont simultanées, il s'agit d'un transfert d'électron dit dissociatif (aucun état intermédiaire).



Dans le cas contraire, l'électron peut être d'abord transféré sur une orbitale π^* (formation d'un radical anion intermédiaire ce qui essentiellement le cas pour des structures aromatiques et hétéroaromatiques).



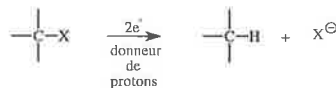
L'activation liée au transfert d'électron afin de créer des radicaux le plus souvent alkyle ou aryle est riche d'applica-

tions dans le domaine de la déprotection en chimie organique, dans celui de la dépollution (exemple lié à la destruction cathodique de dérivés polychlorés) et celui de la maîtrise des réactions radicalaires nucléophiles (voir la partie 3 relative à l'induction des réactions organiques par transfert monoélectronique). A noter que l'électroactivité de dérivés à groupe(s) partant(s) potentiel(s) est en général bonne : le potentiel de réduction observé (stade biélectronique irréversible) intègre non seulement le potentiel standard relatif au premier transfert mais aussi la cinétique de coupure du radical anion ArX^{\ominus} . Exemples : scissions cathodiques impliquant des groupes partants tels que Cl^- , Br^- , I^- , PhS^- , PhSO_2^- facilement réalisables surtout en solvants dipolaires aprotiques quand des électrodes de carbone ou d'acier inox sont utilisées et quand des potentiels très réducteurs sont indispensables.

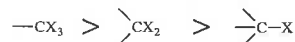
Il est judicieux de choisir « a priori » un solvant aprotique quand la coupure de dérivés ArX est envisagée. En effet, la présence d'agents protonants peut faire que dans certains cas (exemple : groupe partant dit « léthargique », cinétique de coupure du radical anion lente), la protonation peut l'emporter sur la coupure avec des taux souvent conséquents de formes dihydro).

1.3.1. Rupture cathodique de liaisons carbone-hétéroatome

Les halogénures sont le plus souvent facilement coupés (réduction à 2 électrons avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)



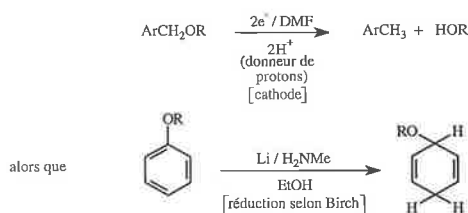
La facilité de réduction augmente avec le nombre de substitution sur un seul carbone.



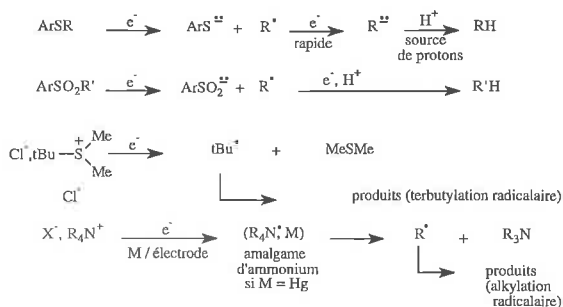
La persubstitution sur un carbone terminal par 3 atomes de fluor rend possible au moins une mono voire une disubstitution. Pour ce qui est des halogénures aromatiques, rappelons qu'il y a formation primaire de radicaux aryle Ar^\cdot . Leur utilisation dans des réactions d'addition à des oléfines (en principe radicalophiles), dans l'activation de chaînes radicalaires, voire de couplage, va dépendre des conditions expérimentales présidant à leur formation (solvant non-donneur d'atome d'hydrogène, adéquation de la liaison C-X à couper avec le métal M de l'électrode de façon à éviter des additions oxydantes conduisant à des enchaînements du type C-M-X , ainsi que du choix du groupe partant X). Ainsi, conviendra-t-il de garder à l'esprit que le radical aryle doit présenter une faible électroactivité au potentiel électrochimique qui permet sa formation - une activation indirecte (via un radical anion stable dont le potentiel standard est supérieur à celui du potentiel $E^\circ_{\text{ArX}^\ominus / \text{Ar}^\cdot}$) étant souvent bien préférable à une activation hétérogène puisque le potentiel d'électrode appliqué intègre souvent de fortes énergies d'activation qui se traduisent en surtension donc en excès de potentiel à appliquer. La littérature donne des valeurs de potentiels standard de réduction de radicaux libres qui peu-

vent faciliter ou justifier le choix des conditions expérimentales.

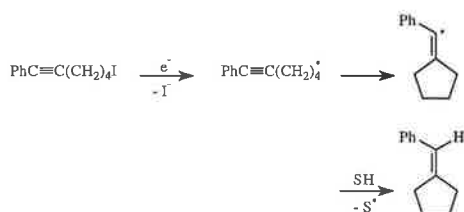
La position du groupe partant de la molécule subissant le transfert peut conditionner l'observation ou non d'un stade de réduction. Ainsi, les éthers, les esters et les amines normalement peu électroactifs peuvent conduire à des coupures à condition d'être en position benzylique ou allylique. Autrement la réduction des éthers et amines aromatiques ne sera possible que dans les conditions dites de Birch (réduction par Li métal dans les amines ou par l'électron solvaté, mais encore à très bas potentiels à $E \leq -2.9$ V / ECS à une cathode qui permet d'explorer des potentiels aussi réducteurs). Il conviendra aussi de considérer que dans le premier cas, la réaction de coupure (ici activée) l'emporte cinétiquement sur la protonation, ce qui n'est jamais (ou presque) observé chez Birch.



Voici maintenant quelques (autres) réactions de coupure utiles en synthèse :



avec un exemple [59] de cyclisation radicalaire intramoléculaire



1.3.2. Autres ruptures de liaisons

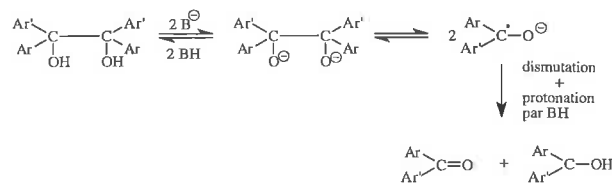
Les enchaînements carbone-carbone et hétéroatome-hétéroatome du type $\text{R}-\text{X}-\text{X}-\text{R}'$ peuvent être rompus électrochimiquement. La capacité à rompre cathodiquement s'inscrit à la fois dans le niveau π^* des orbitales rattachées aux groupements R et R' ainsi que celui du niveau σ^* de la liaison $\text{X}-\text{X}$. De nombreux exemples peuvent être trouvés pour la scission cathodique de liaisons $\text{C}-\text{C}$, $\text{S}-\text{S}$, $\text{S}-\text{O}$, $\text{S}-\text{N}$, $\text{P}-\text{S}$, $\text{P}-\text{N}$, etc. Certaines d'entre elles sont appli-

quées dans le domaine des déprotections (comme c'est le cas dans la scission cathodique des sulfonamides et des tosylates : *vide infra*).

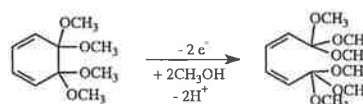
Une autre mention mérite d'être soulignée dans le cas de rupture cathodique de liaisons carbone-carbone fortement appauvries en électron.



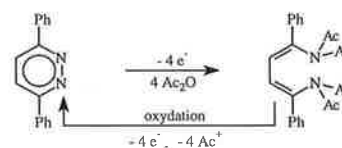
Attention à ne pas confondre cette réaction de rupture d'un dianion avec la rétrodimérisation des pinacols [60] en milieux fortement basiques :



Par contre, une situation contraire existe en oxydation puisque sont susceptibles d'être rompues uniquement les liaisons enrichies en électrons :



Evoquons pour finir, le cas pour l'instant exceptionnel [61] de la diphenylpyridazine réduite en présence d'anhydride acétique comme électrophile en soulignant la réversibilité chimique de la réaction (ici réaromatisation anodique).



1.3.3. Rupture de liaisons sous transfert d'électron. Application aux déprotections de fonctions.

(Guy Mousset)

La présence, dans une molécule organique, de plusieurs centres susceptibles de réagir avec un même type de réactif a conduit le chimiste organicien à développer la méthode de protection sélective de certaines fonctions [62]. De très nombreux groupements protecteurs ont été utilisés avec succès mais tous doivent satisfaire aux impératifs de quelques critères :

- ils doivent réagir de manière sélective, avec le meilleur rendement possible, en donnant un substrat protégé stable vis-à-vis des réactions envisagées.

- leur élimination doit être facile et ne pas entraîner de modifications du reste de la molécule.

- il faut éviter que le groupement protecteur, de par sa structure, apporte une fonctionnalité supplémentaire.

Un problème majeur que rencontre parfois le chimiste concerne la déprotection qui peut être rendue délicate en raison d'effets électroniques défavorables ou de la nécessité

d'employer des agents chimiques très réactifs (hydrolyse en milieu très acide, utilisation de réducteurs ou d'oxydants puissants) pouvant entraîner des dégradations de la molécule finale. L'électrochimie s'est révélée, durant les deux dernières décennies, être une alternative prometteuse aux techniques chimiques ou photochimiques [63-70]. Les fonctions de la chimie organique les plus souvent impliquées dans le processus de protection-déprotection sont certainement les aldéhydes et cétones, les amines, les alcools et thiols et peut-être à un degré moindre les acides carboxyliques dont l'estérification ou l'hydrolyse des esters correspondants posent moins de problèmes. Le départ d'un groupement protecteur par électrolyse, lorsque la méthode est applicable, est avantageux à plusieurs titres :

– il ne nécessite qu'un appareillage simple constitué par un système d'électrodes, un potentiostat et une source de courant continu.

– la réaction mise en œuvre sera dans chaque cas une réduction ou une oxydation avec comme réactif l'électron. Il n'y aura donc pas de sous-produits relatifs au réducteur ou à l'oxydant.

– le transfert d'un ou plusieurs électrons sur, ou à partir, d'un substrat dépendant respectivement du niveau d'énergie de l'orbitale basse vacante (BV) ou haute occupée (HO), il sera possible, en présence de plusieurs groupements électroactifs, d'obtenir une excellente sélectivité par le contrôle du potentiel appliqué.

– l'emploi de médiateurs redox dans des processus de réduction ou d'oxydation en phase homogène permet d'une part d'améliorer la sélectivité et d'autre part d'effectuer la déprotection dans des conditions particulièrement douces.

Parmi les nombreux travaux qui ont trait à ce domaine de l'électrosynthèse, nous nous proposons de développer quelques exemples pour lesquels l'électrochimie s'est révélée plus efficace ou plus sélective que les méthodes classiques de la chimie organique.

1.3.3.1. Déprotection de la fonction carbonyle.

Coupage de la liaison C—S

De très nombreuses synthèses, en particulier celles concernant des analogues de produits naturels, font intervenir des molécules polyfonctionnelles possédant fréquemment une ou plusieurs fonctions carbonyles.

Ces dernières peuvent être protégées de manière simple par formation d'acétals

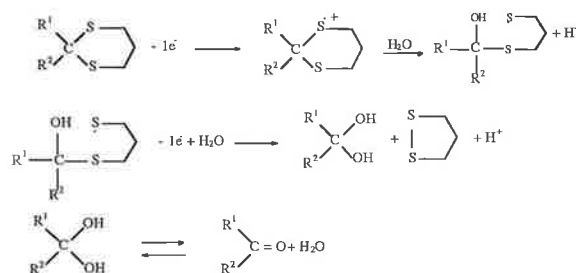
($\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C-O-R^3 \\ \diagup \\ R^2 \end{matrix}$), de dioxolanes

($\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C-O \\ \diagup \\ R^2 \end{matrix}$), de thiocétals ($\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C-S-R^3 \\ \diagup \\ R^2 \end{matrix}$) ou de dithia-

nes ($\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C-S \\ \diagup \\ R^2 \end{matrix}$)

Leur déprotection met en œuvre des réactions d'oxydation [71] ou d'hydrolyse (catalysées par les acides ou des sels métalliques) [72, 73]. Dans le cas des dithioacétals et des dithianes, l'électrochimie est une très bonne méthode pour la régénération des dérivés carbonyles. Les électrolyses réalisées à l'échelle préparative permettent d'isoler l'aldéhyde ou

la cétone avec des rendements qui peuvent atteindre 70 à 95 % [74] ainsi qu'un di-(ou poly) sulfure comme sous-produit. Le mode opératoire, de mise en œuvre très simple, consiste à oxyder, au potentiel fixé approprié, le dithioacétal ou le dithiane en solution dans l'acétonitrile (CH_3CN) contenant un électrolyte (sel d'ammonium ou sel de lithium à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et une quantité d'eau variant de 1 à 10 % en volume pour jouer le rôle de nucléophile. Il est à signaler que les dérivés soufrés et en particulier les disulfures donnent souvent d'importants phénomènes d'adsorption à l'interface électrode-solution. Afin d'éviter l'inhibition de la réaction électrochimique, il est parfois nécessaire d'abaisser périodiquement le potentiel à 0 Volt pendant quelques instants pour régénérer la surface de l'électrode [66]. Les électrolyses sont en général terminées après consommation d'une quantité d'électricité correspondant à 2 faradays par mole de substrat. Cette valeur peut être parfois plus importante, en particulier lorsque le potentiel imposé est très anodique car le disulfure formé en cours de réaction est alors lui-même oxydé. Il a également été montré [75] que la déprotection d'une fonction cétone se fait de manière préférentielle par rapport à un aldéhyde lorsqu'on est en présence du mélange des deux formes protégées. Le mécanisme généralement admis fait intervenir un premier échange monoélectronique suivi de la rupture rapide de la liaison carbone-soufre :

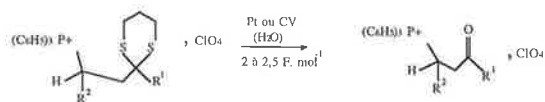


Dans le cas des dithiolanes dissymétriques $\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C-SR^3 \\ \diagup \\ R^2 \\ \diagdown \\ S-R^4 \end{matrix}$,

la formation du disulfure peut être envisagée par couplage inter ou intramoléculaire entre deux atomes de soufre. Ainsi, Utley [66] a mis en évidence la présence, dans les produits de réaction, des trois disulfures possibles ce qui laisse présager une compétition entre les deux types de mécanismes.

La réactivité des mono- ou polysaccharides est parfois compliquée en raison de la présence de multiples fonctions hydroxylées qui doivent être temporairement masquées sous forme d'esters ou de dioxolanes. Simonet [76] a adapté les conditions de la déprotection électrochimique au cas des dithioacétals de D-galactose, D-mannose et D-glucose en présence de fonctions esters et isopropylidène. L'oxydation du gem-disulfure en présence d'eau rend le milieu acide par libération de deux protons. L'addition d'un excès de carbonate de sodium à l'anolyte permet de libérer la fonction aldéhyde avec des rendements variant de 65 à 80 % sans hydrolyser les autres groupements protecteurs. La présence de groupements chargés au sein d'une molécule peut entraîner la formation d'associations avec la forme réduite du réactif lors de la réaction de déprotection chimique. Cristau

[69] a montré que l'électrochimie était la meilleure méthode pour déprotéger des sels de β -cétosphonium, les rendements pouvant être quantitatifs :

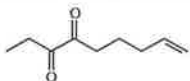


La synthèse de la Brévicomime

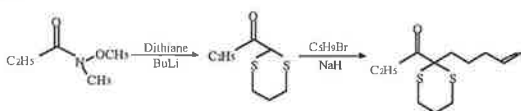


phéromone

d'un insecte parasite des pins de l'Ouest américain comme point de départ la dicétone

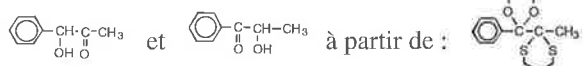


dont les premières étapes de la préparation sont les suivantes :

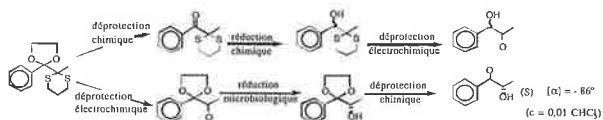


A ce stade, tous les essais de déprotection chimique de la fonction carbonyle se sont avérés infructueux en raison vraisemblablement d'une importante désactivation du dithiane par les effets électroniques dus à la fonction cétone en position α . Tous les réactifs chimiques classiquement employés y compris l'acide sulfurique concentré se sont révélés inopérants. Une étude électrochimique par voltammétrie cyclique [77] montre pour ce composé la présence d'une étape d'oxydation irréversible située à un potentiel assez fortement anodique ($E_p = +1,35$ V/ECS) ce qui est cohérent compte tenu de l'effet électroattracteur du groupement voisin. Les électrolyses préparatives réalisées avec des quantités de produit variant de 0,5 g à 2 g ont permis l'obtention de l' α -dicétone avec un rendement de 70 %.

La synthèse de composés naturels à intérêt biologique fait souvent appel à des synthons hydroxylés chiraux [78]. La sélectivité de la déprotection électrochimique a été utilisée comme étape clé pour la préparation des α -cétols isomères

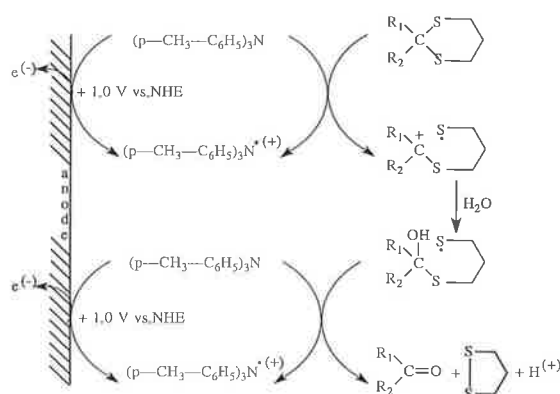


Le dioxolane peut être hydrolysé en milieu acide, par contre seule une oxydation électrochimique permet de régénérer la cétone à partir du dithiane.



Les voltammogrammes des dithiolanes et dithianes sont constitués par une vague d'oxydation complètement irréversible même pour des vitesses de balayage en tension de l'ordre de 40 V.sec⁻¹ en raison d'une coupure rapide de la liaison C-S du radical cation. Cette propriété permet d'envisager une déprotection faisant intervenir un transfert électronique en phase homogène par un processus de catalyse redox. Cette méthode, encore plus douce que celle mettant en jeu un transfert d'électron direct à la surface de l'électrode, offre la possibilité de travailler, selon le médiateur utilisé, à des

potentiels qui peuvent être jusqu'à 300mV inférieurs à celui du gem-disulfure ce qui a pour avantage d'éviter les phénomènes d'adsorption. Des hydrocarbures aromatiques tel que le 9,10-diphénylanthracène [79] ou des triarylamines [74] utilisés sous forme de leur radical cation comme agent d'oxydation conduisent dans l'acétonitrile à la régénération des dérivés carbonyles avec des rendements quasi quantitatifs.



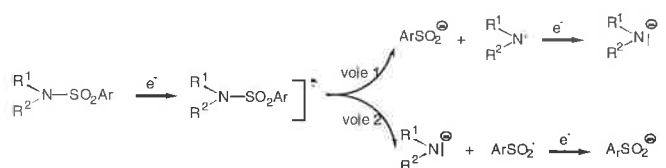
1.3.3.2. Déprotection de la fonction amine. Coupure de la liaison N—S ou C—N

La synthèse peptidique par condensation d'amino acides implique la protection de la fonction amine dans l'un des substrats et celle de la fonction acide dans l'autre :



Pour pouvoir poursuivre l'enchaînement des acides aminés, le chimiste est conduit à éliminer sélectivement les groupements P¹ ou P². Les méthodes les plus classiques de protection de la fonction amine consistent à remplacer un des atomes d'hydrogène par un substituant à effet fortement électroattracteur du type 1 p.toluène sulfonyl (CH₃—C₆H₄—SO₂) alkyl-ou aryloxy-carbonyl (Boc : (CH₃)₃C—O—CO— ou C₆H₅—CH₂—O—CO—) et halogénoéthoxy-carbonyl (YCH₂CH₂—O—CO— avec Y = F, Cl, Br, I).

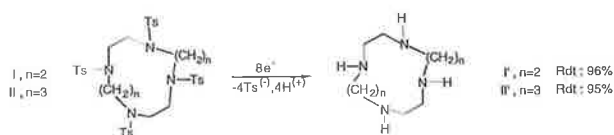
La coupure de la liaison azote-soufre par réduction électrochimique des arylsulfonamides a donné lieu à plusieurs études [80-83] montrant un échange global de deux électrons :



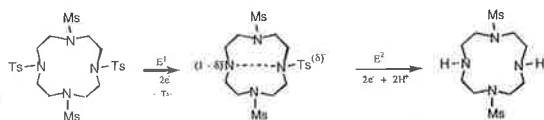
Des électrolyses indirectes réalisées en présence d'un piège à radicaux [84] (Phényl-N-terbutylnitrone) ont montré, par analyse des spectres de RPE, la formation transitoire du radical aminyle.

La synthèse de macrocycles polyaminés ou de multihétéromacrocycles fait souvent appel à une étape de déprotection de fonctions amines bloquées sous forme de tosyl ou de métylamide (CH₃ SO₂-N) [85, 86]. La méthode électrochi-

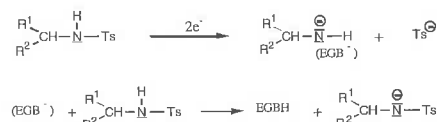
mique s'est, une fois encore, révélée bien adaptée en ce sens qu'elle libère les fonctions amines avec d'excellents rendements et peut être très sélective lorsqu'on se trouve en présence de groupements protecteurs de natures différentes :



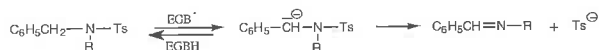
Dans le cas de N,N'-tosyl, N'',N''' mésylamides [86], les groupements mésyls non électroactifs ne sont pas éliminés, par contre les auteurs signalent la présence de deux étapes de réduction très voisines ($\Delta E_p \approx 90$ mV) pour les groupements tosylamides. Cette particularité est interprétée par un accroissement de la charge anionique du second groupement tosyl par effet trans-annulaire de telle sorte que les deux coupures n'interviennent pas simultanément.



Il est à noter que pour les sulfonamides secondaires de même que pour ceux possédant un groupement benzyle sur l'atome d'azote, les électrolyses doivent être réalisées en présence d'un excès de donneur de protons dont le pKa est inférieur à celui du sulfonamide. En effet, les premiers peuvent jouer eux-mêmes le rôle d'agent protonant vis-à-vis des anions électrogénérés avec formation d'une espèce non électroactive [86].

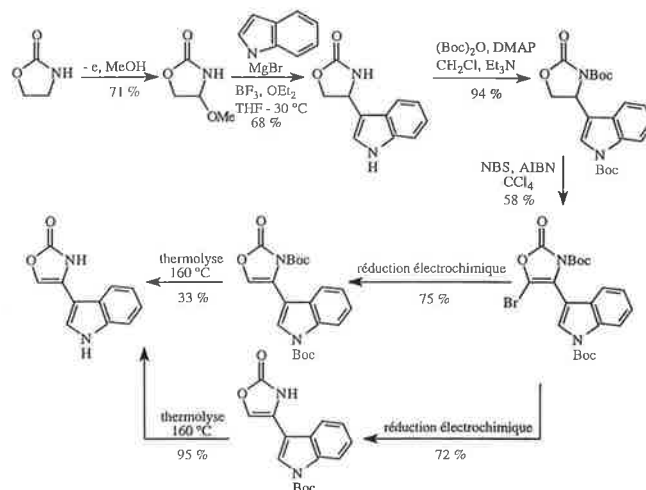


Les seconds, par effet de conjugaison, conduisent à des structures de type imine plus facilement réductibles que le substrat :



La synthèse d'inhibiteurs de Protéines Kinases a connu un intérêt croissant durant ces dernières années en raison de leurs applications cliniques pour le traitement des affections cardio-vasculaires [87]. De nombreuses molécules à activité potentielle font intervenir des cycles oxazolone ou indole dont les fonctions carbamate ou amine secondaire sont protégées par des groupements tertbutoxycarbonyle. Une synthèse de ce genre de composé [88] a fait intervenir l'électrochimie dans plusieurs étapes. La formation du cycle oxazolone est possible par une bromation de l'oxazolidinone suivie de l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, malheureusement, le cycle indolique fixe également un atome de brome ce qui entraîne une perte totale d'activité biologique pour le produit final. L'hydrogénéolyse de la liaison carbone-brome par les réactifs

classiques de la chimie organique est rendue très délicate voire impossible en raison de la possibilité de réduction du cycle oxazolone.



Le voltammogramme du composé bromé (Figure 4) comporte trois étapes de réduction en présence d'un donneur de proton (Bu_4NHSO_4 ou H_2O) chacune mettant en jeu deux moles d'électrons par mole de substrat. Les électrolyses préparatives ont montré que la première correspondait à la réduction de la liaison carbone-brome.

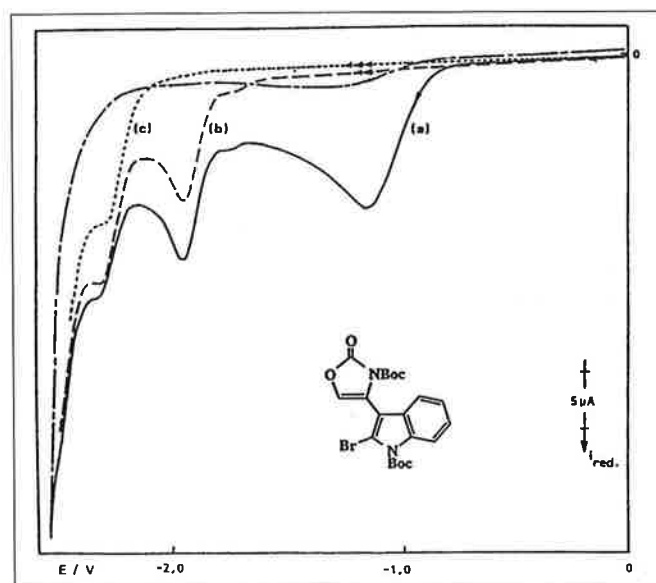
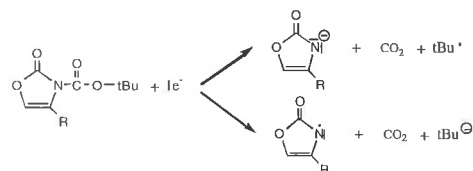
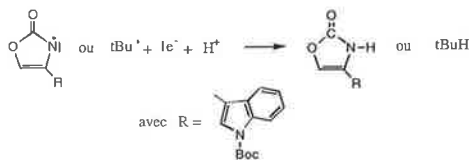


Figure 4 - courbe a : voltammogramme de la 2-bromo-N-terbutoxycarbonyl-4-(3-N-terbutoxycarbonyl indolyl)-oxazol-2-one sur une électrode stationnaire de mercure. Electrolyte DMF + NBu_4BF_4 0,1 M. Vitesse de balayage en tension 0,1 V.sec⁻¹. Electrode de référence Ag/Ag I/I⁻ (Bu_4NI 0,1 M DMF). - courbe b : après électrolyse à -1,20 V. - courbe c : après électrolyse à -2,0 V.

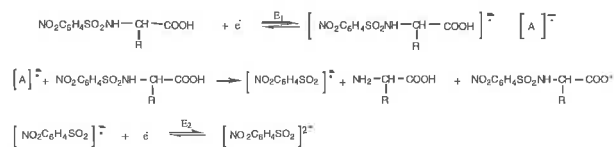
La seconde a été attribuée à la déprotection de la fonction carbamate de l'oxazolone par coupure de la liaison carbone-azote :



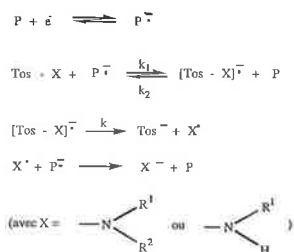


La dernière étape du voltammogramme située à un potentiel très négatif ($E_p = -2,30$ V) pourrait correspondre à la déprotection de la fonction amine de l'indole mais dans de telles conditions, le cycle oxalozone s'ouvre ce qui provoque la destruction du produit. Bien que l'électrochimie n'ait pas permis une déprotection complète, on peut malgré tout constater que le rendement de la thermolyse est de 33 % lorsque les deux groupements Boc sont présents alors qu'il atteint 95 % lorsque l'un d'eux a été éliminé au préalable par électroréduction.

La déprotection des fonctions amine ou carbamate par rupture des liaisons N-S ou C-N nécessite en général des potentiels fortement cathodiques (voisins ou inférieurs à $-2,0$ V par rapport à l'électrode Ag/Ag⁺) aux détriments de la sélectivité. Zanoni [89] a utilisé les groupements p.NO₂C₆H₄SO₂ - (nosyl) et p.NO₂C₆H₄CH₂SO₂ pour protéger la fonction amine d'aminoacides. Un premier transfert électronique intervient alors à $-1,0$ V avec formation du radical anion correspondant qui se coupe rapidement pour libérer l'aminoacide et un radical anion p.nitrobenzène-sulfinate :



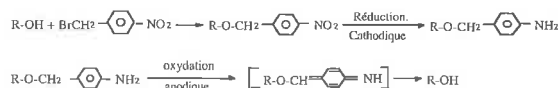
Pletcher [90] a obtenu des résultats similaires pour des 4-nitrobenzyloxycarbonyl amides. Le caractère totalement irréversible de la vague de réduction des tosylamides laisse prévoir, comme pour les dithiolanes, l'utilisation possible d'un processus catalytique en phase homogène.



Divers médiateurs (P) ont été utilisés ; il s'agit par exemple d'hydrocarbures aromatiques tels que le pyrène ou l'anthracène [85]. Cependant, dans le cas des tosylamides secondaires, l'acidité du proton de la fonction amide est suffisante, en milieu non aqueux, pour transformer la réduction réversible du médiateur en un processus irréversible incompatible avec un mécanisme catalytique. Maia [91] a utilisé dans ce cas un nouveau type de catalyseur, insensible aux réactions de protonation, constitué par des complexes macrocycliques du Nickel (couples NiL²⁺/NiL⁺ ou NiL/NiL⁻). Les rendements de déprotection sont supérieurs à 90 %.

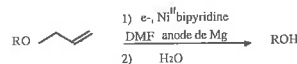
1.3.3.3. Déprotection des fonctions alcool et thiol. Coupure de liaisons C—O, S—O ou C—S

La rupture de la liaison carbone-oxygène est difficile à réaliser et nécessite une activation par des groupements à fort effet électronique ou susceptibles de donner lors de la rupture, un intermédiaire stabilisé par résonance. Pour ces raisons, la protection de la fonction alcool est souvent réalisée sous forme d'éther benzyle [92] ou allylique [93] ainsi que de tosylate [92]. Torii [94] a utilisé le groupement 4-nitrobenzyle pour protéger des alcools dont la déprotection fait intervenir d'une part la réduction du dérivé nitré en amine puis l'oxydation électrochimique de cette dernière sur une électrode de platine à courant constant (13mA/cm²) :



Selon la nature du solvant et de l'électrolyte, les rendements en alcool varient de 69 à 93 %. Les auteurs ont également montré que la méthode pouvait être très sélective dans le cas d'éthers dissymétriques tels que , le groupement benzyle n'étant pas affecté par la réaction d'oxydation.

Dunach [95] a étudié la déprotection d'alkyl ou d'aryl alkyl éthers. Alors que la méthode chimique classique nécessite deux étapes faisant intervenir dans l'une une base forte et dans l'autre l'hydrolyse acide d'un éther d'énol, la réduction électrocatalytique en présence de complexes de nickel fournit en une seule étape les alcools ou phénols attendus avec des rendements variant de 40 à 99 %.

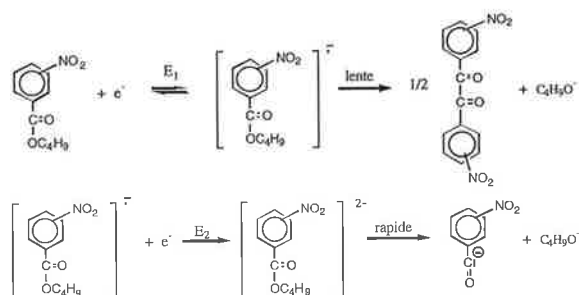


Les processus de catalyse redox peuvent également être utilisés avantageusement pour la coupure d'un groupement p-méthoxybenzyle [96]. L'agent de transfert d'électron en phase homogène est alors le radical cation stable de la tris-(p-bromophényl) amine. Avec ce médiateur, un groupement benzyle ne sera pas affecté car son oxydation intervient à un potentiel plus anodique [97] .

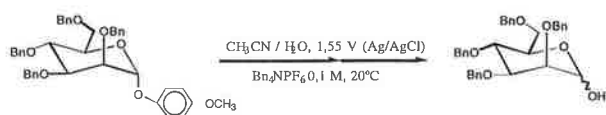
Les premiers exemples de coupure du groupement p-toluène sulfonyle par réduction électrochimique d'esters sulfoniques ont été rapportés par Horner [98]. Les alcools isolés avec de bons rendements (55 à 98 %) sont accompagnés d'acide p-toluènesulfonique. Maia [91] a, en ce qui le concerne, réduit en phase homogène neuf esters de tosyloxy avec un complexe de Nickel (Niacacen) comme médiateur pour pouvoir travailler en présence d'un donneur de proton ce qui permet d'améliorer les rendements en alcool qui peuvent alors atteindre 90 %.

Alves, Jorge et Stadiotto [99] ont étudié la réduction d'esters de p-nitrobenzyle. Les voltammogrammes en milieu non-aqueux, sur électrode de carbone vitreux comportent deux étapes cathodiques. La première, faiblement réversible, située à un potentiel peu négatif, correspond à la formation du radical-anion, la seconde est attribuée à sa réduction en

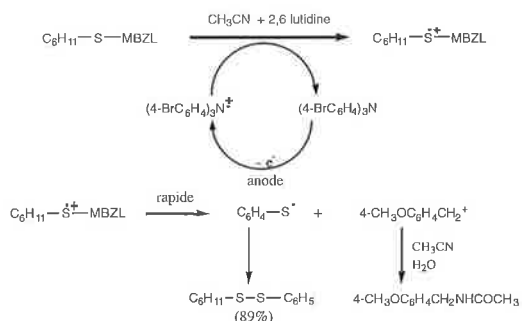
dianion. Les électrolyses préparatives effectuées à potentiel fixé montrent une décomposition lente du radical anion et beaucoup plus rapide du dianion :



La synthèse d'oligosaccharides nécessite très souvent la protection des différentes fonctions alcool de la molécule de sucre. Iacobucci [100] a pu, par une oxydation du groupement p-méthoxyphényle (PMP), réaliser avec des rendements supérieurs à 74 % la déprotection sélective de la position anomère de sucres protégés :



Steckhan [101] a mis à profit les propriétés redox du groupement 4-méthoxybenzyle (MBZL) pour effectuer la déprotection de thioéthers par oxydation en phase homogène par le radical-cation de la tris-(4-bromophénylamine).



Cette méthode électrochimique de déprotection très sélective a été appliquée également à la synthèse de dérivés de la cystine par oxydation indirecte de la cystéine :



En conclusion, ces quelques exemples choisis parmi de nombreux travaux montrent que l'électrochimie peut être une méthode avantageuse pour réaliser la coupure de certaines liaisons avec comme objectif la déprotection de fonctions ou la modification du squelette d'une molécule. Son avantage réside dans le fait qu'il est possible de contrôler ou de modifier à volonté le pouvoir réducteur ou oxydant d'un réactif « propre » qui est l'électron et ceci par le simple choix d'un potentiel. Cette possibilité ainsi que le développement de l'électrolyse indirecte en phase homogène (catalyse redox) en font une technique très sélective et non perturbante particulièrement bien adaptée aux cas de composés

polyfonctionnels fragiles [100,102]. Il est évident que l'électrochimie ne peut être considérée comme la technique providentielle et universelle car elle reste tributaire d'un certain nombre de contraintes parmi lesquelles l'emploi d'électrodes pouvant entraîner des phénomènes d'inhibition avec comme conséquence une diminution du rendement. Il est clair que, dans le domaine de la déprotection, les nombreux exemples cités dans la littérature font de l'électrochimie une méthode de choix qui, de plus en plus, cesse d'être considérée comme le dernier recours.

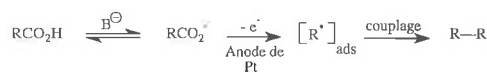
2. Electroformation de liaisons

La méthode électrochimique permet l'établissement de liaisons. La formation de liaisons carbone-carbone par couplage de radicaux carbonés peut être obtenue soit par oxydation (oxydation de carboxylates, de carbanion, radicaux cations) soit par réduction (couplage de radicaux anions ou de radicaux issus de la scission de liaisons C—X particulièrement labiles). Néanmoins, bien d'autres méthodes existent en électrochimie pour permettre la formation non seulement de liaisons carbone-carbone mais aussi de liaisons carbone-hétéroatome. Nous n'envisageons dans ce sous-chapitre que la genèse de liaisons carbone-carbone. Des liaisons C—N, C—S ou C—O peuvent être formées anodiquement par action de nucléophiles sur les carbocations appropriés.

2.1. Réactions anodiques

2.1.1. Réaction de Kolbe. Couplage des carboxylates

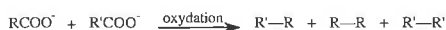
La réaction de Kolbe est probablement la plus ancienne réaction [1] de l'électrochimie moléculaire. Elle correspond essentiellement à l'oxydation d'alkylcarboxylates dans des conditions expérimentales particulièrement accessibles : becher dans lequel sont plongées deux électrodes de platine reliées à un générateur de courant. Solvant : le plus souvent méthanol additionné d'une base (KOH ou méthanolate de sodium par exemple). Afin de favoriser le couplage radicalaire, de fortes concentrations de carboxylates sont en principe nécessaires. Il est important de noter que l'existence du radical intermédiaire R[•] supposé fortement adsorbé



à la surface du platine, n'a pu être formellement démontrée. La réaction de Kolbe comporte néanmoins une contrainte forte : nécessité d'utiliser exclusivement une anode de platine, ce qui limite sans doute du fait du coût de l'investissement ses multiples applications synthétiques (rappelons que l'utilisation d'autres matériaux d'électrode conduit directement à l'obtention du carbocation -réaction à deux électrons dite « pseudo-Kolbe »).

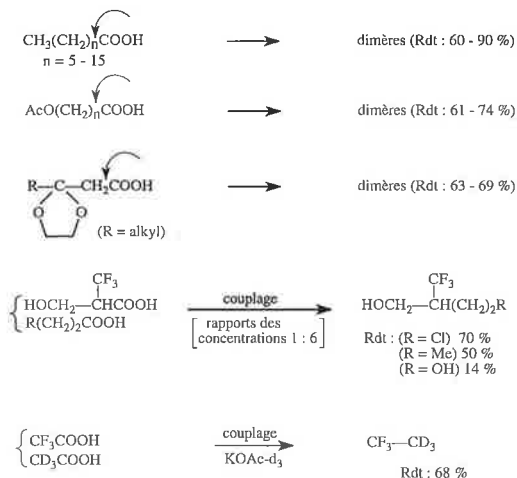
L'intérêt synthétique de la réaction de Kolbe tient aussi dans sa grande versatilité. Ainsi en est-il du couplage mixte permettant la synthèse de dimères dissymétriques (un ajuste-

ment judicieux des rapports de concentration des carboxylates peut permettre l'obtention du produit de couplage dissymétrique avec un bon rendement).



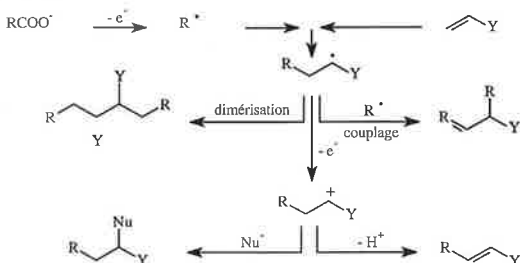
La synthèse de chaînes longues - comportant éventuellement des ramifications ou des insaturation - est ainsi modulable à l'infini. Il est aussi possible [1] de réaliser la réaction de Kolbe sur des diacides dont une fonction acide est protégée par estérification.

Quelques exemples de couplage selon Kolbe :

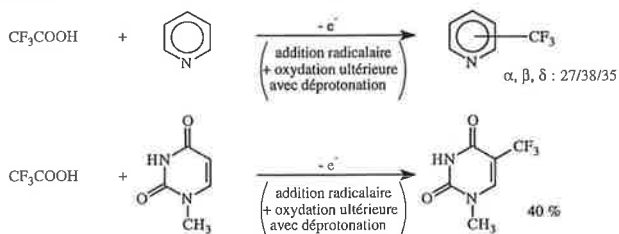


2.1.2. Radicaux libres formés selon Kolbe. Additions sur les systèmes insaturés

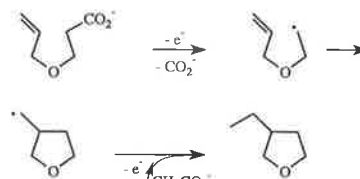
Les radicaux libres - en solvants faiblement donneur d'atomes d'hydrogène - peuvent aussi s'additionner de façon classique sur les systèmes insaturés radicalophiles. Le schéma ci-après rend compte des différentes possibilités réactionnelles pour l'addition de radicaux alkyle libres sur les oléfines.



L'oxydation selon Kolbe peut apparaître comme une source facile et continue dans le temps (intensité imposée) de $CF_3\cdot$ à partir [103, 104] de l'ion trifluoroacétate (mais d'autres sources par voie cathodique sont également possibles, notamment à partir de CF_3X).

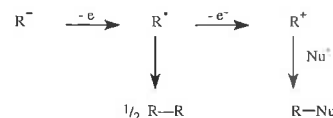


Cependant les exemples d'addition radicalaire les plus significatifs restent ceux correspondant à des réarrangements internes, le plus souvent, avec cyclisation. Ainsi, l'oxydation du radical intermédiaire peut ne pas intervenir [105] quand il y a formation concomitante de radicaux alkyle (génération importante de radicaux méthyle) comme c'est le cas quand l'électrolyte est l'acétate de sodium.



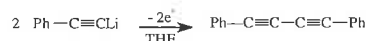
2.1.3. Couplage oxydant - oxydation de carbanions

Les carbanions au sens le plus large (réactifs de Grignard, organolithiens, anions en α d'un système insaturé, etc.) sont en principe facilement oxydables sur anode solide (matériaux tels que le platine, le carbone vitreux, le graphite ou TiO_3).

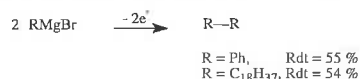


Le rendement en dimère dépendra -en principe- du potentiel électrochimique appliqué à l'anode, de l'électroactivité du substrat et donc de la capacité du radical à être facilement oxydé ou non. De nombreux exemples [1] de dimérisation d'anions peuvent être tirés d'une littérature récente :

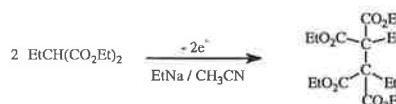
- dimérisation des anions dérivés des aryl acétylènes :



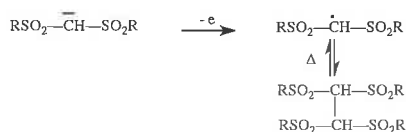
- couplage anodique des réactifs de Grignard



- dimérisation des malonates

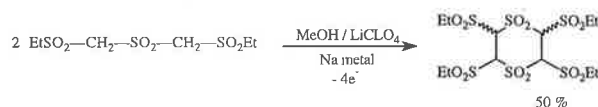


- couplage des anions de sulfone [106] (dimérisation radicalaire réversible avec la température).

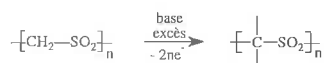


(si R = Et, Rdt : 78 %)

Mais de façon quelque peu surprenante, des composés présentant maintenant deux hydrogènes acides le long de la chaîne peuvent conduire à des couplages régiosélectifs avec un rendement acceptable :

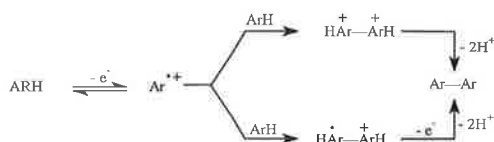


Il apparaît ainsi que dans des conditions expérimentales adéquates, des polysulfones linéaires puissent être oxydées [107] en un polymère fortement maillé, sans hydrogène mobile et de plus particulièrement polaire.

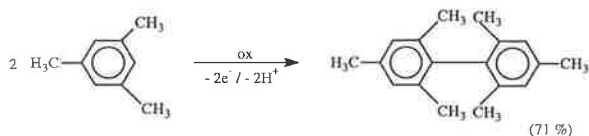


2.1.4. Couplage via des radicaux cations

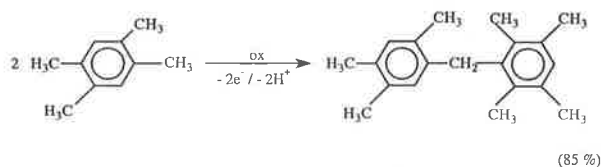
En solvant non nucléophile (mais à propriété basique ou/et en présence de bases organiques fortement encombrées telle la lutidine), deux mécanismes peuvent en principe entrer en compétition pour un dérivé aromatique ArH de niveau HOMO adéquat : dimérisation radicalaire vs addition radical substrat :



Il convient de plus de garder à l'esprit que les couplages symétriques ne sont pas forcément favorisés. Ainsi, le mésitylène [108] conduit (anode de platine, acétonitrile additionné de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium) à un couplage aromatique-aromatique



alors que le tétraméthylbenzène [109] donne essentiellement lieu (anode de charbon, chlorure de méthylène, BF_4NBu_4) à un couplage dissymétrique.

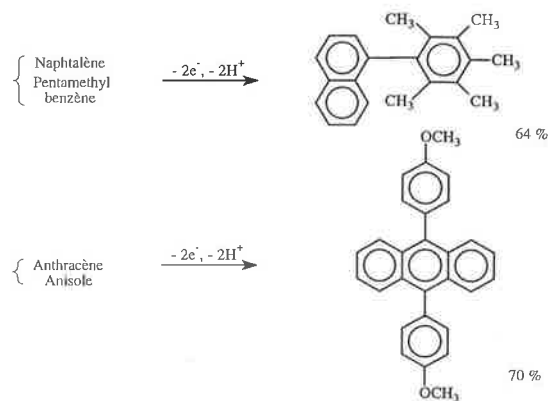


Tout peut donc dépendre de l'acidité relative du radical cation primaire ainsi que de la capacité de l'intermédiaire cationique à conduire une addition électrophile. Dans les deux exemples donnés ci-dessus, l'argument de l'encombrement ne peut expliquer de façon totalement satisfaisante la régiosélectivité du couplage.

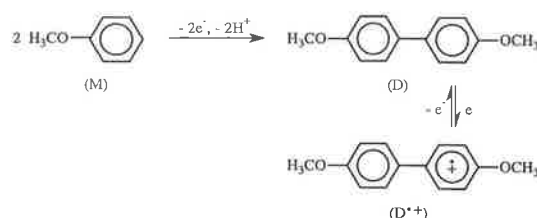
Des couplages mixtes sont bien entendu envisageables entre deux structures aromatiques différentes.



Les conditions expérimentales peuvent être choisies [1] telles que le produit de couplage non symétrique soit largement prépondérant.



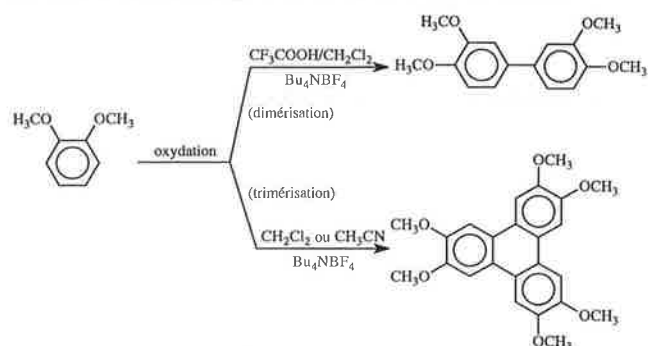
Pour ce qui est des dérivés aromatiques substitués par des groupements électrodonneurs, une mention spéciale dans cette rubrique s'impose pour ce qui est des éthers aromatiques. En effet, l'anisole (M) est connu pour conduire anodiquement au dimère D :



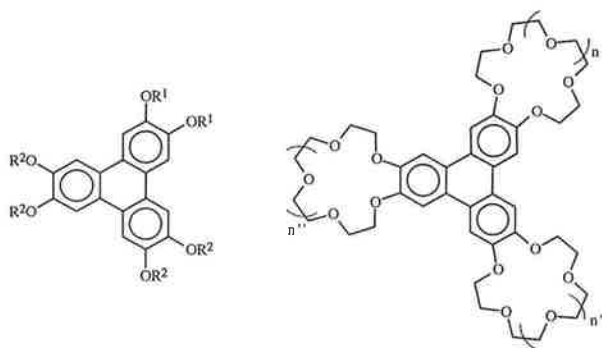
lui-même plus facilement électroactif que la forme monomère M ($E_M^\circ > E_D^\circ$).

Cette propriété (oxydation plus facile des dimères et oligomères conjugués provoquée par une augmentation du niveau d'énergie de l'orbitale Haute Occupée) se retrouve très souvent pour les dérivés aromatiques de l'oxygène du soufre et de l'azote. La formation inévitable du radical cation du (ou des) dimère dans la solution d'électrolyse contribue à compliquer, du fait de sa dégradation au cours de l'électrolyse, la sélectivité de la réaction de couplage. Il existe alors deux façons de réorienter la réaction : (i) utilisation de cellules à anode poreuse où la forme oxydée extraite de façon continue, est alors réduite chimiquement (superoxyde électroformé, zinc en poudre) ou électrochimiquement. (ii) se placer dans les conditions dans lesquelles un dépôt conducteur impliquant le dimère intervient dans un sel de valence mixte et qui sera facilement réduit en fin d'électrolyse par simple trempage de cette électrode électrochimiquement modifiée dans l'ammoniaque ou une amine tertiaire.

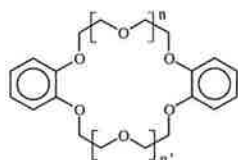
A ce titre, le couplage du vétratole constitue un exemple particulièrement intéressant. En effet, deux possibilités réactionnelles peuvent se présenter en fonction du milieu :



Le rendement relatif de formes dimère et/ou trimère va dépendre des conditions expérimentales. De telles conditions qui rendent possible la trimérisation de manière concomitante avec l'électrocrystallisation ont été définies avec succès et font que ce mode de trimérisation peut être utilisé pour électrogénérer des cristaux liquides discotiques ou ionophores. Rappelons que la synthèse organique la plus conventionnelle ne permet pas facilement une telle ingénierie moléculaire par ailleurs modulable à l'infini quand la technique électrochimique est choisie [110]. Ainsi, l'électrolyse de mélanges d'orthodiéthers conduit-elle à la synthèse de systèmes discotiques où les structures de R¹ et R² peuvent être choisies à loisir et donc largement modulées. Par exemple, des trimères à propriétés ionophores peuvent facilement comporter deux, voire trois sites cryptants différents.



Enfin, l'existence de processus de trimérisation anodique spécifique aux orthodiéthers a été mis à profit pour la formation anodique de poly[éthers couronnes], principalement à partir de dibenzoéthércouronnes,

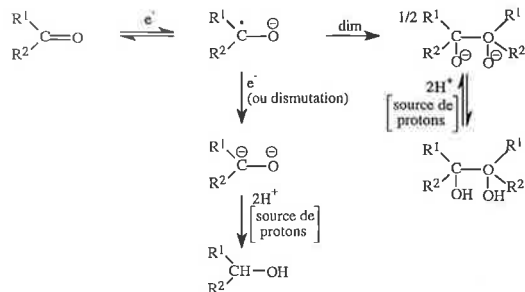


résines électroformées [111] dont les propriétés ionophores ont été appliquées à la dépollution par extraction d'effluents d'ions de métaux lourds, surtout à de très faibles concentrations.

2.2. Réactions cathodiques

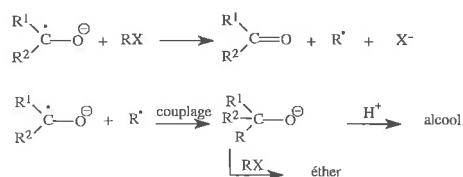
2.2.1. Réactions de couplage en milieu organique

D'une façon générale, les cétones, les aldéhydes et les imines aromatiques qui possèdent par conséquent une conjugaison suffisante sont réduits en dimères via le radical anion. Dans les milieux de faible acidité l'obtention des dimères (formation de pinacols pour les cétones ou les aldéhydes) dépendra de la tendance à dismutation du radical anion. En principe, les milieux

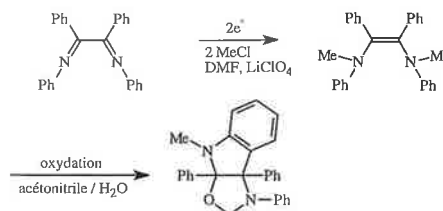


organiques aprotiques ne paraissent pas appropriés pour l'obtention de pinacols (une source de protons est nécessaire pour empêcher la rétrodimérisation mais elle entraîne *ipso facto* la protonation du radical anion et favorise en principe l'obtention de l'alcool). Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes à base de sels de lithium oriente vers la formation des dimères (Li⁺ comme acide de Lewis). D'autre part, l'addition d'électrophiles organiques (tels les halogénures d'alkyle) rend la distribution des produits de la réduction souvent plus difficile à maîtriser, car le radical anion peut jouer aussi le rôle de réducteur et libérer en solution des radicaux libres. Un choix judicieux des conditions expérimentales est nécessaire pour garder à la réaction, une certaine sélectivité.

Par exemple :

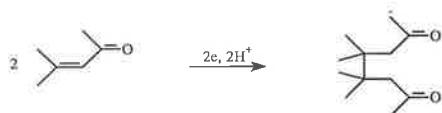


De nombreuses cétones et imines ont été fonctionnalisées de la sorte par les halogénures d'alkyle sous activation cathodique dans les solvants organiques polaires. A noter que les α di-imines conduisent, en présence d'ion lithium, préférentiellement aux ènediamines cis. Ainsi, le cas de certaines ènediamines [112] apparaît-il significatif car leur oxydation ultérieure permet l'accès particulièrement facile à des oxazolidines originales (existence pour l'ènediamine d'une double cyclisation anodique) avec de très bons rendements.

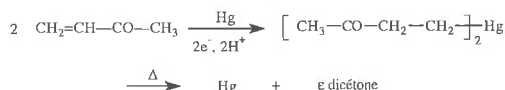


Les oléfines activées cathodiquement (existence d'un carbone rendu plus électrophile) ont été particulièrement étudiées dans des milieux qui favorisent le couplage en hydrodimères. Il a déjà été fait mention au cours de ce Chapitre de la réaction de couplage à grande échelle de l'acrylonitrile en adiponitrile, les conditions industrielles permettant en milieux aqueux de réaliser cette réaction-clé à l'interface de la cathode dans une zone rendue hydrophobe du fait de la forte adsorption de l'électrolyte à base de sels de tétraalkylammonium. Si le β-ionone et le rétinol (réduction dans

l'acétonitrile en présence de sels d'ammonium - cathode de mercure) conduisent aux mélanges de pinacols, par contre les énones plus simples se couplent cathodiquement de façon préférentielle en ε -dicétones correspondantes :

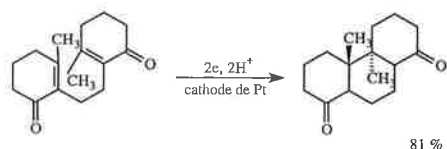


Le rapport dicétone/pinacol a pu être orienté de façon efficace par addition de sels chromiques dans le diméthylformamide utilisé comme solvant d'électrolyse. Prendre garde également au mercure qui peut conduire à des organo-mercuriques quelquefois de façon presque quantitative :

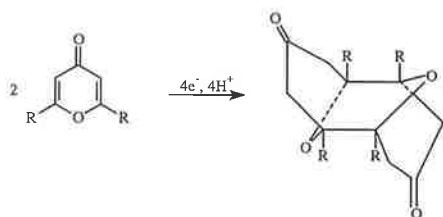


D'une façon générale, il est acquis que toutes les oléfines convenablement activées conduisent à des couplages en milieux suffisamment pauvres en donneurs de protons. Ceci peut être à la base du processus de polymérisation par addition des anions organiques sur le substrat insaturé selon Michael. De plus, dans des conditions expérimentales strictement définies, les sulfoxydes et les sulfones α -insaturés peuvent donner des hydrodimères [113] même si la stabilité des formes couplées (en principe un dianion) est relative avec élimination de groupes partants.

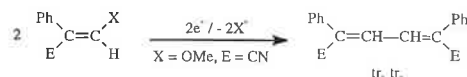
Des couplages intramolécules prenant en compte la dimérisation de deux motifs énones sont également décrits. Dans l'exemple [114] donné ci-après, le milieu électrolytique est l'acétonitrile additionné d'un sel de tétraalkylammonium (Et_4NCl). La cathode est une plaque de platine. L'eau est ajoutée pour assurer la protonation des formes anioniques intermédiaires.



Des exemples de double couplage de cétones α,α' -diéthyléniques (ci-dessous cas des pyronne4-ones) peuvent être également cités [115] :

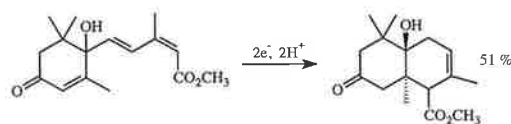
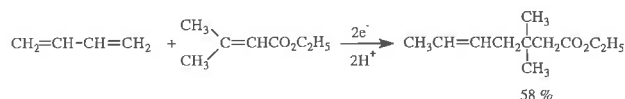


alors que des dimérisations d'oléfines activées avec existence d'un groupe partant branché sur la double liaison oléfinique rend possible la formation de nouveaux accepteurs π plus facilement réduits que les dérivés de départ [116]. Toutes les méthodes de réduction classiques - hormis l'utilisation de cellules redox - ne sont pas capables de maîtriser la faisabilité de telles dimérisations.

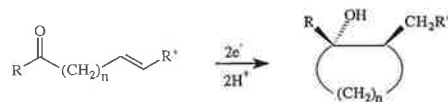


Il est intéressant de noter qu'ici le terme d'hydrodimère est impropre puisque la réaction se fait sans apport de donneur de protons.

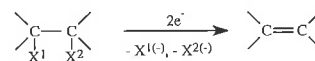
Bien entendu, de nombreux autres exemples d'hydrodimérisations dites « mixtes » existent dans une littérature récente. Pratiquement toutes celles décrites exigent d'être menées dans des solvants organiques polaires à la fois pour des problèmes de solubilité et pour atteindre des potentiels suffisamment réducteurs.



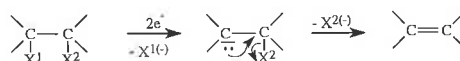
Enfin mentionnons ici l'importante réaction décrite par Shono [117] relative au couplage intramolécule de groupements faiblement électroactifs et pour lesquels l'activation électrochimique joue un rôle - apparemment - spécifique, même si le rendement électrique est en général relativement faible car le cation de l'électrolyte (ammonium quaternaire) est sans doute réduit de façon concomitante.



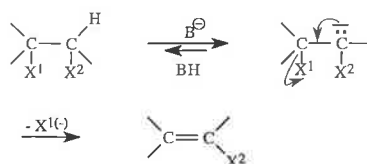
Les éliminations cathodiques doivent être mentionnées car elles sont souvent utiles et leur maîtrise paraît souvent indispensable, surtout dans la genèse d'insaturation sur une chaîne.



De nombreuses réactions de ce type ont été décrites avec X^1 et X^2 étant des groupes partants potentiels : X^1 ou/et X^2 tels que I, Br, Cl, F, SO_2R , SR, OAc, OMe, OH, etc... En général, on peut admettre que c'est la liaison C—X la plus activée qui est coupée à deux électrons et l'anion qui élimine le deuxième groupe, d'où l'importance du choix de l'électrophore (niveau π^* ou σ^* selon la nature de X^1 ou de X^2) afin de mener à bien ce genre de réaction.



Donc tout va dépendre de la stabilité du substrat dans le milieu et de la capacité des nucléofuges $X^{1(-)}$ et $X^{2(-)}$ à partir puisque cette réaction peut en plus être perturbée par la présence de bases accumulées en cours d'électrolyse, comme c'est surtout le cas dans les cellules à deux compartiments.

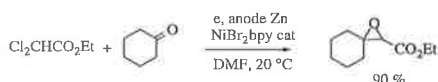


Une réaction parasite de ce type (élimination anionique ou β -élimination) n'apparaît pas toujours clairement puisque souvent la liaison C—X² peut être facilement rompue à la cathode et conduit - en principe - au même produit. Néanmoins, une approche réfléchie des conditions expérimentales à mettre en œuvre est toujours indispensable (présence d'un tampon ou d'un donneur de proton adéquat). De telles considérations sur le devenir des intermédiaires sont également nécessaires en chimie organique notamment quand une réduction par les métaux est envisagée.

2.2.2. Electrosynthèse de liaisons carbone-carbone via une catalyse par des complexes de métaux de transition. Application à l'activation sélective des halogénures aromatiques et hétéroaromatiques

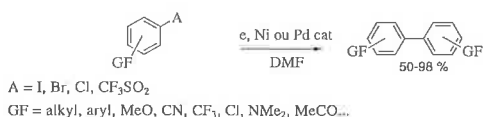
(Jacques Périchon et Jean-Yves Nédélec)

Il est bien connu que la présence de quantités catalytiques des complexes de métaux de transition comme le nickel, le palladium, ou le cobalt permet de conduire l'électroréduction de la plupart des halogénures organiques à des potentiels très supérieurs à ceux où interviennent normalement la réduction de ces espèces. Associée au procédé d'électrolyse à anode consommable cette catalyse homogène a déjà fait la preuve de son efficacité pour effectuer la synthèse en une seule étape dans des conditions simples de divers produits comme par exemple des alcools homoallyliques, des β -cétoesters ou nitriles, des époxydes à partir de chlorures allyliques ou de chlorures α -activés et de composés carbonylés [118, 119]. Ainsi :



Le procédé électrochimique catalytique en nickel permet l'emploi des chlorures au lieu des bromures et évite la préparation souvent aléatoire d'un réactif organozincique. Il est aussi plus sélectif et plus efficace que les procédés mettant en jeu seulement une anode consommable (Mg, Zn) en évitant notamment les réactions chimiques de dégradation des substrats par l'anode électrodécappée.

En série aromatique l'intérêt du procédé a été démontré dans l'électroréduction dimérisante d'halogénures [120, 121] ou de triflates [122].

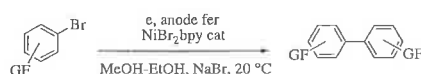


Un certain nombre d'études électroanalytiques [123, 124, 125] ont permis d'établir les mécanismes de ces réactions qui mettent en jeu des processus classiques en catalyse homo-

gène : addition oxydante, élimination réductrice, métathèse avec en plus une activation mono- ou bi-électronique des intermédiaires σ aryl-nickel ou -palladium.

Le procédé a également été utilisé pour effectuer la polymérisation de dihalogénures aromatiques comme par exemple le 1,4-dichlorobenzène [126], le 4,4' dibromobiphényl [127] ou de dihalogénures hétéroaromatiques comme par exemple le 2,5 dibromofuranne, [128] la 3,6-dibromopyridine [129], etc...

Très récemment [130] il a été mis en évidence sur une série d'exemples variés que l'électrodimerisation des bromures aromatiques catalysée par le nickel pouvait être réalisée dans des milieux protiques : mélanges DMF-éthanol (20/80) ou éthanol-méthanol (50/50) avec des rendements chimiques du même ordre qu'en milieu aprotique. Par exemple :

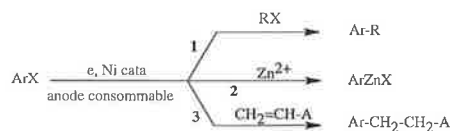


Les réactions de dimérisation d'halogénures aromatiques peuvent aussi être conduites chimiquement en associant un réducteur comme Zn à un catalyseur comme NiBr₂bpy à condition toutefois d'utiliser un milieu aprotique. Les derniers résultats obtenus dans MeOH/EtOH soulignent par contre l'intérêt de l'association électrochimie-catalyse dans la mesure où ils ouvrent la voie à des procédés de synthèse plus « propres » dans lesquels l'eau pourrait devenir le solvant majoritaire de la réaction.

L'intérêt de l'activation des halogénures aromatiques ou hétéroaromatiques réside surtout dans la possibilité de substituer sélectivement l'halogénure par des groupes carbonés variés. En chimie, la voie classique nécessite au moins 2 étapes : synthèse d'un organométallique puis couplage de celui-ci avec un électrophile carboné souvent grâce à une catalyse appropriée. La première étape est très difficile à réaliser d'une part lorsque le noyau porte des groupements fonctionnels attracteurs et d'autre part si on veut préparer un organométallique doux (par exemple zincique) de telle manière qu'il soit compatible avec le substrat sur lequel on veut le faire réagir.

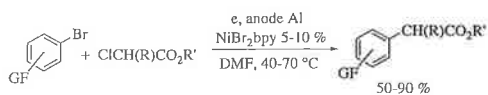
Dans un certain nombre de cas, l'association du procédé à anode consommable avec une catalyse par le nickel apporte une solution simple et efficace à ces problèmes.

Le schéma ci-dessous résume un certain nombre de possibilités qui ont été récemment mises en évidence; ArX (X = Br ou Cl) symbolise un halogénure aromatique ou hétéroaromatique.

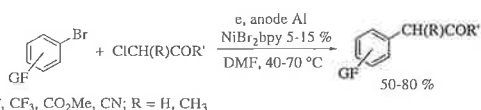


2.2.2.1. Couplage d'halogénures

La réaction 1 menée avec des α -halogénoesters (ClCH₂CO₂R ou ClCH(CH₃)CO₂R) conduit à des esters α -arylacétiques ou α -arylpropioniques [131].



A partir d' α -chlorocétone : ClCH₂COMe, ClCH₂COPh, ClCH(CH₃)COMe, on forme des benzylcétone [132].

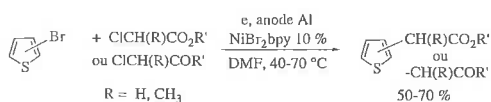


Dans les deux cas, la formation de biaryle est très minoritaire et la réaction de réduction de l'halogénure activé (en RH et R-R) est minimisée par l'addition lente de celui-ci à la solution de ArX dans le DMF (entre 1,2 et 2 équivalents de RX sont nécessaires pour consommer la totalité de ArX).

Très récemment, ce procédé qui conduit à des intermédiaires intéressants pour la synthèse de produits utilisables en pharmacie, agrochimie ou comme parfum, a pu être réalisée sans grande diminution des rendements chimiques dans des solvants protiques : éthanol-DMF (80/100) et éthanol-méthanol (50/50) [133].

Les réactions tolèrent la présence de groupes réactifs (CN, CF₃, CO₂R, COCH₃) sur le noyau aromatique ce qui, associé au fait que l'on peut aussi bien utiliser les chlorures que les bromures, rend le procédé très intéressant en synthèse en évitant un certain nombre d'étapes délicates.

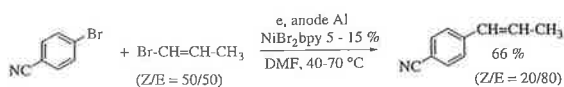
Les 2- ou 3-bromothiophènes peuvent également être couplés avec de bons rendements avec les α -chloroesters et les α -chlorocétone [134].



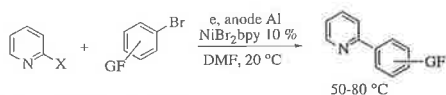
L'intérêt majeur de cette dernière réaction est l'activation de la position 3 du thiophène sachant que ni le zincique, ni le magnésien ne sont directement accessibles à partir du 3-bromothiophène, et que leur préparation requière celle, préalable, du lithien à -70° C.

Par la réaction 1 on peut également réaliser l'allylation [132] (RX = chlorure ou acétate allyliques) ou encore la vinylation [132] (RX = bromure ou chlorure vinylique) d'halogénures aromatiques.

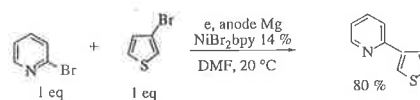
Par exemple :



Le cas des 2-chloro ou bromopyridines est particulièrement intéressant puisqu'on peut réaliser en une seule étape l'arylation de ce type de substrat [135].



ou son couplage avec le bromothiophène [135].

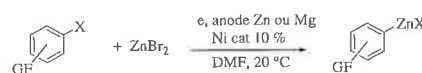


Ici encore l'association électrochimie-catalyse homogène par des complexes du nickel permet l'obtention de manière simple et efficace en une seule opération de produits difficiles d'accès par les méthodes chimiques usuelles.

2.2.2.2. Synthèse de zinciques

La réaction 2 d'accès en une seule étape à des zinciques aromatiques ou hétéroaromatiques présente également un grand intérêt en synthèse puisque les zinciques, réactifs doux, tolèrent la présence de groupements fonctionnels réactifs divers et ne réagissent qu'en présence de catalyseurs appropriés.

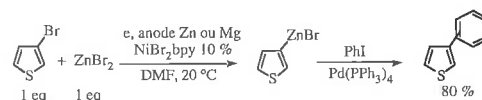
La réaction :



X = Cl, Br; GF = CH₃, OCH₃, CF₃, CO₂R, CN, COCH₃, NMe₂, F

est catalysée par des complexes du nickel(II) avec la bipyridine, soit Ni(BF₄)₂Bipy₃ + 2 Bipy pour les dérivés substitués en méta et para, soit NiBr₂Bipy pour les dérivés substitués en ortho. Une anode consommable de zinc peut être utilisée comme source de Zn²⁺ [136] ; il paraît toutefois préférable d'employer une anode de magnésium en présence de ZnBr₂ (1,1 équivalent) [137], ce dernier assurant également la conductivité du milieu.

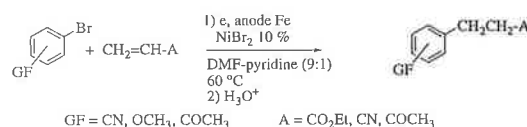
Les rendements en zincique, estimés après traitement par I₂, sont compris entre 50 et 80 %. L'intérêt de cette méthode est la grande tolérance fonctionnelle. Elle permet, entre autres, l'accès au bromure de 3-thienylzinc [137], lequel ne peut être obtenu alternativement qu'à partir du lithien correspondant par transmétallation.



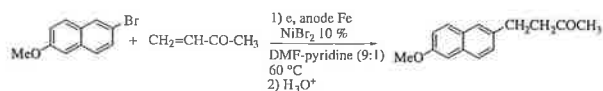
Ce zincique peut ensuite être arylé à l'aide d'une catalyse par Pd(0)(PPh₃)₄.

2.2.2.3. Addition aux oléfines activées

La réaction 3 d'addition de groupes aryle sur des oléfines appauvries en électrons

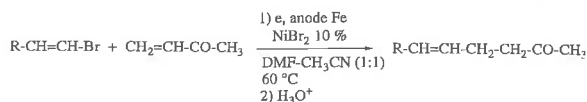


nécessite la présence de NiBr₂.xH₂O comme catalyseur ainsi que l'utilisation de la pyridine comme co-solvant. Les rendements isolés en produits d'addition sont compris entre 40 et 90 % [139]. La réaction a été optimisée en vue de la préparation de la nabumétone selon :



Ce dernier composé est obtenu avec un rendement isolé de 90 % par rapport au bromonaphtalène initial.

La méthode est aussi applicable à l'addition de groupes vinyle de manière stéréospécifique [140]. L'utilisation de l'acétonitrile comme co-solvant est ici préférable.



Les réactions d'alkylation sont plus efficacement conduites en présence de complexes du cobalt comme la vitamine B₁₂ ou les cobaloximes, ou encore des nickel cyclams : [141, 142]

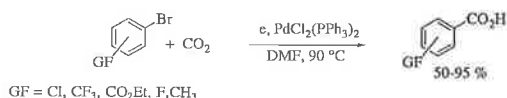


La voie électrochimique présente une grande simplicité par rapport aux méthodes chimiques lesquelles mettent en jeu la formation d'un cuprate via le lithien ou le zincique correspondant, eux-mêmes difficiles d'accès quand un groupement fonctionnel électroattracteur est présent sur le reste de la molécule.

2.2.2.4. Autres réactions mettant en jeu l'activation des halogénures aromatiques ou hétéroaromatiques

Carboxylation

L'électroréduction des halogénures aromatiques en présence de quantités catalytiques d'un complexe du nickel (Ni-PPh₃ [143] ou Ni-dppen [144]) conduit majoritairement à l'arylcarboxylate. Cette réaction peut aussi être catalysée par des complexes du palladium; dans ce cas, l'intérêt réside surtout dans l'utilisation des triflates aromatiques [122] eux-mêmes aisément obtenus à partir des phénols :



GF = Cl, CF₃, CO₂Et, F, CH₃

Trifluorométhylation

L'électroréduction d'un halogénure aromatique ou hétéroaromatique dans un mélange DMF-TMEDA vers 100 °C en présence de CF₃Br sous pression (2 à 6 bars) et d'une anode consommable de cuivre, conduit au produit trifluorométhylé avec d'excellents rendements pour les dérivés bromés activés par des groupes attracteurs [145].



GF = NO₂, CN, COCH₃, Cl

Dans les mêmes conditions, les 2 et 3-bromopyridine sont aussi trifluorométhylées (70 % isolé). A notre connaissance,

ce procédé en une étape est l'un des plus efficaces pour introduire le groupe CF₃ dans une structure aromatique.

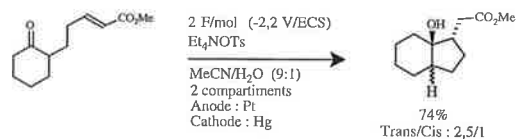
Il a été montré que la réaction passe par la formation d'un organocuvreux « CF₃Cu-TMEDA » qui réagit avec l'aromatique avec une vitesse qui dépend de la nature de l'halogène (I > Br >> Cl) et de celle des groupes substituants (attracteur > donneur).

2.2.3. Cyclisations Intramoléculaires par Electrosynthèse : Catalyse par des Complexes Organométalliques

(E. Dunach)

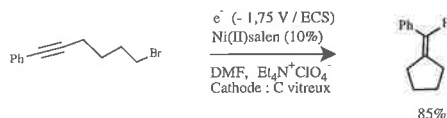
Les réactions intramoléculaires constituent un outil puissant en synthèse organique, pour la construction régio- et stéréosélective de molécules polycycliques [146].

En électrosynthèse, de nombreux exemples témoignent des possibilités variées de réduction ou d'oxydation directe de substrats difonctionnels facilement réductibles ou oxydables menant à la formation de nouvelles liaisons C-C dans des réactions intramoléculaires [147]. Ainsi, la réduction directe d'un ester α,β-insaturé, portant un groupement carbonyle en position ω, peut conduire de manière régio-sélective à l'hydroxyester correspondant avec de bons rendements [39].



Dans le cas de substrats plus difficilement réductibles, la présence de médiateurs, généralement des complexes organométalliques en quantité catalytique permet d'orienter la réactivité et de contrôler la sélectivité des processus. Nous allons présenter brièvement quelques exemples récents de cyclisations intramoléculaires associant l'électrosynthèse à la catalyse organométallique.

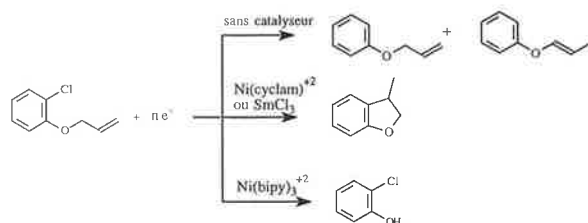
La cyclisation des 6-iodo et 6-bromo-1-phényl-1-hexyne conduisant au benzylidèncyclopentane est catalysée par du Ni^I(salen), généré électrochimiquement *in situ* à partir de Ni^{II}(salen) (salen = 2,2'-éthylène-bis(nitrilométhylidène) diphénolate) et utilisé en quantité de 10% molaire [149]. La réduction directe des mêmes substrats en absence de catalyseur conduit préférentiellement à la déhalogénéation avec formation de 1-phényl-1-hexyne, avec un très faible taux de cyclisation [150].



La réduction électrochimique de l'allyl 2-chlorophényl éther constitue également un exemple dans lequel la chémo-sélectivité peut être contrôlée par la présence de médiateurs organiques ou organométalliques. Ainsi, sa réduction directe, sans catalyseur, conduit essentiellement à une protodéhalogénéation et à une isomérisation de la double liaison [151a]. Il a été montré avec des substrats analogues, tel le *o*-(3-buté-

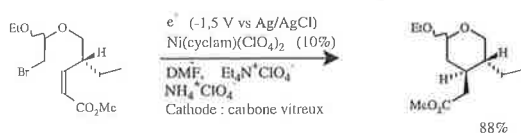
nyl)bromobenzène, que la réduction directe sur Hg ou Pt génère des anions phényles conduisant préférentiellement à la déhalogénéation ; toutefois, la réduction en présence d'un médiateur organique, tel le *m*-toluonitrile, engendre des radicaux phényles entraînant des cyclisations intramoléculaires [151b].

La cyclisation impliquant la double liaison de **3** s'effectue avec de bons rendements en présence d'une quantité catalytique de Ni(cyclam)Br₂ [152] (cyclam = 1,4,7,11-tétrazacyclotétradécane) ou en présence de SmCl₃ [153a]. Des cyclisations semblables ont été décrites par voie chimique en présence de quantités stœchiométriques de SmI₂ [153b].



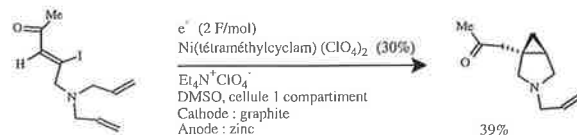
La nature du ligand dans le complexe organométallique est capable d'orienter fortement la réactivité, comme le montrent les résultats de l'électroréduction du substrat en présence de Ni(bipy)₃(BF₄)₂ (bipy = 2,2'-bipyridine), dans laquelle une coupure de la liaison O-C(allylique) a lieu sélectivement sans aucune cyclisation [154a,b]. Le même comportement est observé avec les dérivés analogues bromés ou iodés. Il est à noter que la réaction chimique de **3** en présence de quantités stœchiométriques de complexes du Ni(0) associés à PPh₃ ou à la pyridine comme ligands ne conduit pas à une cyclisation, mais à la formation de phénol avec de faibles conversions [154c]. Toutefois, des cyclisations en présence de complexes du nickel à bas degré d'oxydation ont été reportées avec des systèmes Ni(II)/Cr(II) [154d] ou avec du nickel en poudre [154e].

Les complexes du Ni^{II}(cyclam) sont connus pour engendrer électrochimiquement des intermédiaires de nature radicalaire en présence de dérivés halogénés [155], par l'intermédiaire du couple redox Ni^{II} / Ni^I. Ces complexes ont été récemment utilisés pour la préparation régio- et stéréosélective de tétrahydro-2H-pyranes et de lactones diversement fonctionnalisés [156], et cette méthode a été appliquée à la synthèse de précurseurs de la tacamonine et à des intermédiaires dans la synthèse d'alcaloïdes tels Ipecac et Corynanthe [156].



Des cyclisations électrochimiques de type radicalaire à l'aide de complexes du Ni(II) associés à des ligands macrocycliques azotés apparentés au cyclam ont été décrites dans le cas de bromures vinyliques [157a] d'halogénures d'aryle [157a,b] ou de bromoéthers insaturés [158a]. La synthèse d'hétérocycles azotés [158b] et la formation de cyclopropanes

par des réactions tandem à partir de iodures ou bromures vinyliques activés et ω-insaturés ont été récemment reportées [159].

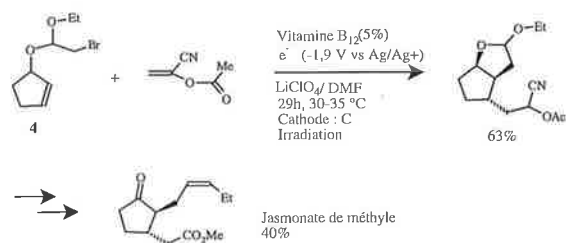


Ces réactions électrochimiques de type radicalaire catalysées par des complexes du nickel(II) conduisent à des résultats comparables à ceux obtenus dans les cyclisations en présence d'hydrures d'étain ou de diiodosamarium [153b], qui nécessitent des quantités stœchiométriques de réactifs.

Des complexes du Ni(II) associés à la triphénylphosphine, tel le Ni(PPh₃)₄Cl₂ permettent le couplage intramoléculaire électroréductif sélectif de bromures d'aryle possédant des substituants chlorovinyle [160].

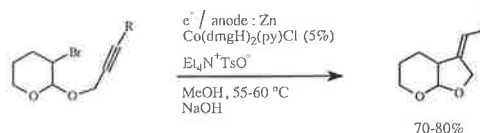
Une nouvelle alternative à la synthèse de dérivés de la céphalosporine, faisant intervenir des intermédiaires de type π-allyl nickel a été développée en présence de quantités catalytiques de Ni(bipy)Cl₂ et PbBr₂ [161].

Des complexes du Co^{III}, faisant intervenir le couple redox Co^{III} / Co^I ont aussi été décrits pour induire des cyclisations intramoléculaires de type radicalaire. Ainsi, la vitamine B₁₂ catalyse la cyclisation électrochimique d'halogénures d'alkyle dans des réactions stéréosélectives, montrant dans certains cas une sélectivité différente de celle obtenue par voie chimique en utilisant l'hydrure de tributylétain. Une synthèse stéréo- et régiosélective de jasmonate de méthyle a été réalisée faisant intervenir la cyclisation électrochimique ci-après, suivie de l'addition de l'acétate de 1-cyanovinyle, en combinant une addition radicalaire avec une addition de type Michael [162a].



Des cyclisations électrochimiques catalysées par la vitamine B₁₂ incluent également la préparation de produits naturels comme des prostaglandines [162b] ou des phéromones [162c].

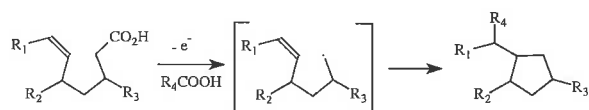
L'utilisation de chloro(pyridine)cobaloxime(III) combinée avec une anode consommable de zinc permet la cyclisation électroréductive d'éthers de 2-bromoalkyle-2'-alkynyle et d'autres bromoacétals [163a]. La réaction a été optimisée et peut être conduite avec 5% de catalyseur, dans des cellules à compartiment unique [163b].



L'utilisation de complexes d'organocobalt(I) pour des cyclisations intramoléculaires a été également étudiée par voie chimique, faisant intervenir une homolyse photolytique de complexes Co-salen et Co-salophen [164].

La catalyse par des complexes électrogénérés du palladium(0) a été reportée dans le cas de la cyclisation réductive de N-alkényl-bromoanilines, conduisant à la synthèse de dérivés de l'indole [165a] avec des rendements de 30-80%. Le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ est utilisé comme précurseur catalytique en quantité de 5% molaire, dans des cellules à deux compartiments munies d'une cathode en étain. Il est à noter que la catalyse par voie chimique avec du Pd(II) conduit à des cyclisations oxydantes dans des réactions de type Heck intramoléculaires [165b].

Des réactions de cyclisation intramoléculaires par électrooxydation ont également été étudiées [147b]. Parmi les nombreux exemples [166a] nous pouvons citer des oxydations de type Kolbe d'acides carboxyliques, suivies de cyclisation, méthode qui a été appliquée à la préparation de dérivés du tétrahydrofurane et des pyrrolidines [166b]. L'électrooxydation d'alcools, phénols et d'acides carboxyliques insaturés peut être aussi induite par la présence de dérivés de l'étain [147b] ou du sélénium [166c].



L'utilisation de Mn(III) dans des oxydations chimiques et électrochimiques de composés dicarbone-1,3 a été décrite [147b], ainsi que des exemples de catalyse par du $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ impliquant des cyclisations intramoléculaires en électrooxydation, pour la synthèse de précurseurs de l'acide sorbique [167].

Récemment il a été montré que l'électrooxydation de l'hydrure de triphényl étain génère sélectivement des radicaux $\text{Ph}_3\text{Sn}\cdot$, capables d'initier des réactions radicalaires [168]. Ces processus ont montré leur efficacité dans la cyclisation de dérivés halogénés insaturés.

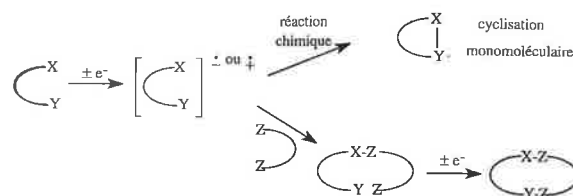
L'ensemble de ces travaux, centrés notamment sur des exemples de processus radicalaires, montre que l'électrosynthèse constitue une alternative intéressante aux réactions de cyclisation intramoléculaires par voie chimique, qui nécessitent généralement des quantités stœchiométriques de réactifs organométalliques [146, 153b]. D'autre part, des résultats récents d'électrolyse à un seul compartiment [169] font de l'électrochimie un outil de mise en œuvre simple, possédant de vastes possibilités d'application en catalyse et en synthèse organique.

2.2.4. Cyclisations activées par transfert d'électron

(Georges Le Guillanton)

Des molécules organiques possédant deux sites électroactifs et/ou réactionnels X et Y, séparés par une chaîne hydrocarbonée, peuvent être activées par voie électrochimique, le transfert d'électron conduit soit à un radical anion, soit à un radical cation qui peut, le cas échéant, évoluer vers un

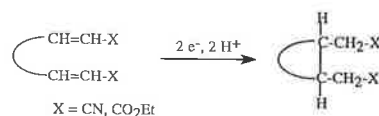
composé cyclisé. La cyclisation pourra être soit monomoléculaire parce qu'il existe une activation préférentielle de Y, soit bimoléculaire pour des composés bifonctionnels possédant des fonctions de même nature pouvant réagir avec un autre composé inactif du point de vue électrochimique.



Plusieurs mises au point pourront être consultées [170] dont les toutes récentes de Little et Schwaebe [171], Moeller [172], Tabakovic [173] et Nédélec, Périchon et Troupel [174]. Ici ne seront décrits que quelques exemples significatifs.

2.2.4.1. Cyclisations à la cathode

Les premiers exemples de cyclisation intramoléculaire à partir de composés d'éthyléniques activés sont en fait une extension du procédé d'hydrodimérisation de l'acrylonitrile décrit par Baizer [175]. Le transfert d'électron conduit initialement à un radical anion qui dans les conditions inévitablement fort basiques du procédé, donne un produit d'addition selon Michael avec la seconde double liaison. La réduction ultérieure du radical et la protonation conduisent finalement au cycle [Cf réf. citées dans [171]].

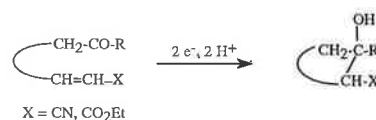


Ce type de cyclisation a trouvé des applications dans la synthèse de nombreux produits naturels: la 1-sterpurine par exemple [176].

Le rendement peut être quantitatif lorsque le cycle obtenu comporte 3, 5 ou 6 atomes de carbone.

Si la chaîne entre les deux fonctions éthyléniques comporte des atomes d'oxygène ou d'azote, il est alors possible d'obtenir des composés hétérocycliques. L'hétéroatome peut aussi être introduit à partir de la double liaison activée comportant par exemple un atome d'azote.

Avec les composés comportant une double liaison activée et une fonction carbonylée en bout de chaîne, il est possible de préparer des cyclanols fonctionnalisés en position 2. La réaction doit se faire en présence d'un donneur de protons [177].



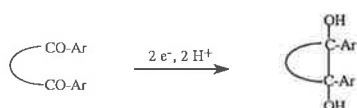
Ce type de cyclisation a aussi été étendu à des alcènes non conjugués. Ce procédé a pu être appliqué dans une étape clé, lors de la synthèse de produits naturels ou de molécules complexes (voir références dans [171]).

Si la double liaison est remplacée par un cycle aromatique (phényle, pyridyle), la cyclisation est encore possible à

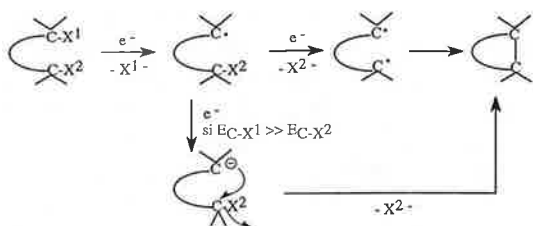
condition que la fonction carbonyle ne soit pas trop encombrée et que la formation de cycles à six atomes de carbone soit recherchée. Avec la 5-phényl-2-pentanone, le rendement est compris entre 40 et 70 %, mais le succès de la cyclisation paraît aussi dépendre de la nature de l'électrode et du solvant [178].



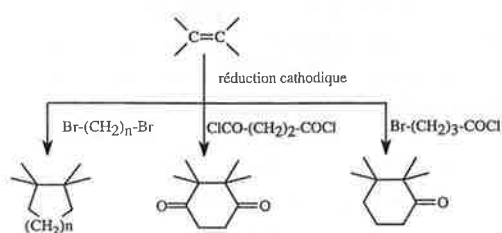
La réduction de dicétones dont les groupements carbonyle sont séparés par une chaîne carbonée, pouvant inclure des cycles aromatiques, permet de préparer des diols cycliques [179].



La cyclisation cathodique peut aussi intervenir à partir de molécules possédant de bons groupes partants comme un atome d'halogène ou un groupement sulfonate. De nombreux exemples ont été décrits par Rifi [170] et peuvent être partiellement expliqués par le schéma général ci-dessous :

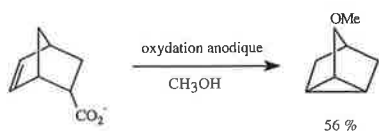


Comme exemples de cyclisation bimoléculaire, on peut citer le cas de la réduction de liaisons activées C=C ou C=N en présence d' α - ω -dibromures ou de di-chlorures d'acide considérés comme biélectrophiles et conduisant à des cyclanes ou des cyclanones [180].

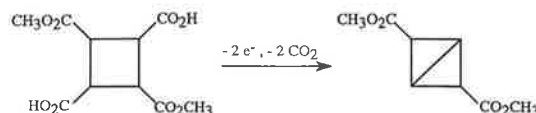


2.2.4.2. Cyclisations à l'anode

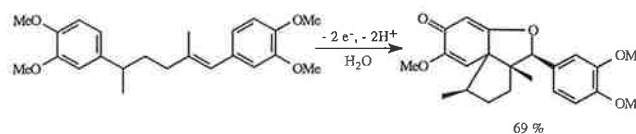
Toute cyclisation nécessitant une activation anodique doit générer un carbocation interactif avec un autre site aux propriétés de donneur. Le carbocation pourra être obtenu lors de la décarboxylation biélectronique selon une pseudo-Kolbe [181].



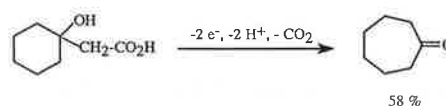
Il est aussi possible d'obtenir un couplage carbone-carbone radicalaire, par une réaction de Kolbe intramoléculaire [182].



Des réactions de couplage impliquant un cycle aromatique substitué par une chaîne possédant une double liaison C=C en position δ , permettent d'obtenir des molécules polycycliques complexes (voir d'autres exemples dans la réf. [172]).

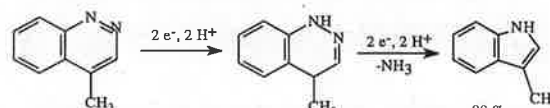


L'oxydation ou la réduction électrochimique permet aussi de modifier la taille d'un cycle. Il est possible d'obtenir une extension par création d'un carbocation judicieusement placé, pour préparer la cycloheptanone [181].

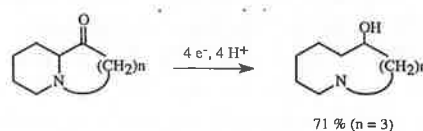


Ce type de réaction a été intégré dans une étape de la préparation de la *dl*-muscone à partir de la cyclodécaneone [183].

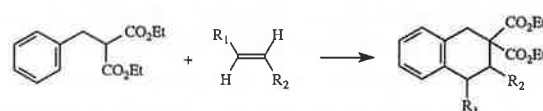
Il est aussi possible de réduire la taille de certains hétérocycles [184] :



ou de rompre une liaison commune à deux cycles accolés [185] :



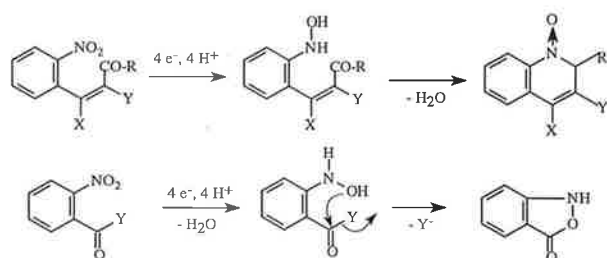
La cyclisation peut être intramoléculaire. Par exemple le radical formé lors de l'oxydation du diéthyl-2-phénylméthylmalonate peut être piégé par un éthylénique ou un acétylénique, ce qui conduit à un produit bicyclique en présence d'un médiateur oxydant (Mn^{III}) constamment régénéré électrochimiquement [186].



2.2.4.3. Composés hétérocycliques

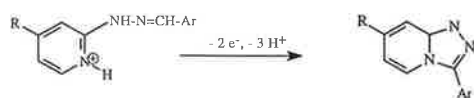
Dans le domaine de l'obtention spécifique de composés hétérocycliques, citons les nombreuses publications faisant

état de la réduction de nitrobenzènes orthosubstitués [187]. L'hydroxylamine formée peut ainsi s'additionner ou se substituer par l'azote ou l'oxygène selon la nature du substituant en position ortho.



Afin de créer des liaisons C-N, il est aussi possible d'oxyder des imidamines, des hétéro-allènes aussi bien que les amides [173].

L'oxydation des hydrazones et des bases de Schiff est une méthode générale importante pour former une liaison N-N [173].



La formation d'une liaison C-O peut se faire par oxydation d'enediamines, de N-acylhydrazones, d'énols en présence d'oléfines, d'alcools éthyléniques [173]. Enfin, certaines de ces réactions sont initiées indirectement par le biais d'un médiateur électroformé supposé être I⁺, Br⁺ ou Cl⁺ [173] (forte polarisation de l'halogène sous champ électrique).

3. Activation de réactions organiques par transfert monoélectronique

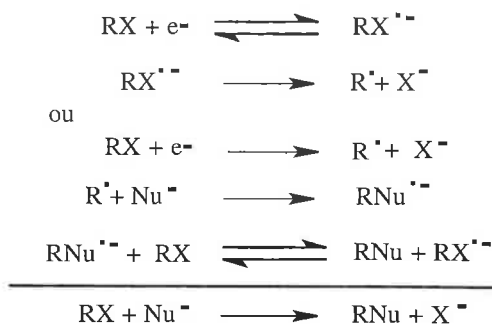
(Catherine Combellas, Maurice Medebielle, Jean Pinson et André Thiébault)

Parmi les réactions à transfert monoélectronique induites par électrochimie (cycloadditions, isomérisations...), la réaction de substitution S_{RN}1 (« Radical Nucleophilic Substitution » du 1^{er} ordre) a été la plus étudiée, tant en ce qui concerne ses aspects préparatifs que son mécanisme. L'étape clé de cette réaction est l'attaque d'un nucléophile sur un radical dans un processus en chaîne où les électrons n'interviennent que de manière catalytique. Les réactions S_{RN}1 peuvent être déclenchées de plusieurs manières : spontanément par simple mélange des réactifs (réaction « thermique »), par photochimie, par réduction à l'aide de métaux réducteurs mais aussi par électrochimie [188-192]. Nous montrerons dans cette section que l'électrochimie constitue une méthode intéressante d'initiation de cette réaction car elle permet à la fois une estimation rapide de l'efficacité d'un couple substrat-nucléophile et la préparation de produits à l'échelle du laboratoire.

3.1. Mécanisme des réactions S_{RN}1

La compréhension du mécanisme est essentielle pour bien conduire la réaction à l'échelle préparative. Il est décrit par

les étapes suivantes (avec: R: reste alkyle ou aryle, X groupe partant: halogène, SAR...).



Sa première étape est la formation du radical R[•] qui peut intervenir soit par coupure d'un radical anion intermédiaire RX^{•-} soit directement lorsque la coupure est concertée avec le transfert d'électron. Le premier cas s'observe avec les composés aromatiques et hétéroaromatiques [193, 194], la plupart des composés benzyliques [195] et le second avec les dérivés aliphatiques ou perfluoroaliphatiques [196, 197]. L'étape suivante qui constitue la clé du mécanisme est l'attaque du radical par le nucléophile ; la réaction se termine par un échange d'électron qui assure la propagation de la chaîne. La consommation globale d'électricité est par conséquent théoriquement nulle.

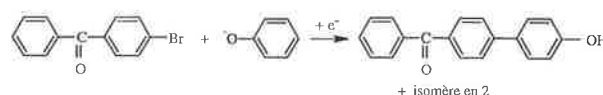
Dans un mécanisme en chaîne, toute réaction consommant les porteurs de chaîne diminue le rendement de la réaction. Dans le cas d'une réaction S_{RN}1, le radical neutre R[•], qui est l'espèce la plus réactive, subit le plus aisément des réactions de désactivation entrant en compétition avec la substitution. Les plus importantes de ces réactions sont d'une part le transfert d'un atome d'hydrogène du solvant (SH) au radical R[•] et d'autre part la réduction de ce radical en carbanion, qui toutes deux conduisent à RH.

Pour éviter la réaction de transfert d'atome d'hydrogène :

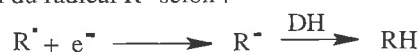


on doit choisir un solvant aussi mauvais donneur d'atome d'hydrogène que possible, c'est pourquoi l'ammoniac liquide est très souvent utilisé [198-200]. Parmi les solvants organiques, on utilise principalement l'acétonitrile et le DMSO, mais les résultats dépendent de la nature du radical R[•] [201-203].

Par exemple lors de la réaction du radical 4-benzoylphényle (obtenu par réduction électrochimique de la 4-bromobenzophénone) avec le nucléophile phénate, le rendement en 2- et 4-hydroxy-4'-benzoylbiphényle atteint 60% (pour un rapport nucléophile /substrat de 5,6) dans l'ammoniac liquide alors que dans le DMSO, il faut augmenter le rapport nucléophile / substrat jusqu'à 9.5 pour obtenir un rendement de 50% seulement



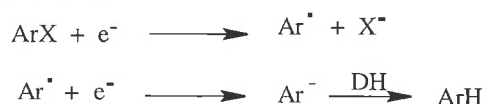
L'autre réaction de terminaison de chaîne correspond à la réduction du radical R[•] selon :



où DH représente maintenant un donneur de proton résiduel de la solution (par exemple des traces d'eau) ou à défaut le solvant. L'influence de la réduction du radical sur le résultat global de la réaction dépend de paramètres cinétiques et thermodynamiques que nous examinerons plus loin dans la discussion.

3.2. Estimation de l'efficacité de la réaction $S_{RN}1$ par voltammétrie cyclique

L'électrochimie est la seule parmi les méthodes d'induction qui permette également d'estimer rapidement l'efficacité d'un couple substrat/nucléophile. La Figure 5 représente le voltammogramme typique d'un dérivé aromatique halogéné ArX. La première vague, biélectronique, conduit au dérivé réduit ArH :



la seconde au radical anion ArH $^{\cdot-}$. L'addition d'un nucléophile permet de déclencher le mécanisme $S_{RN}1$, catalytique en électron. Si la réaction est efficace, on doit donc, comme sur la Figure 5 observer: a) la baisse de la première vague (plus la réaction est efficace plus la vague est petite pour un rapport nucléophile/substrat donné) ; b) l'apparition de la vague du produit substitué ; c) la baisse concomitante de la vague de ArH.

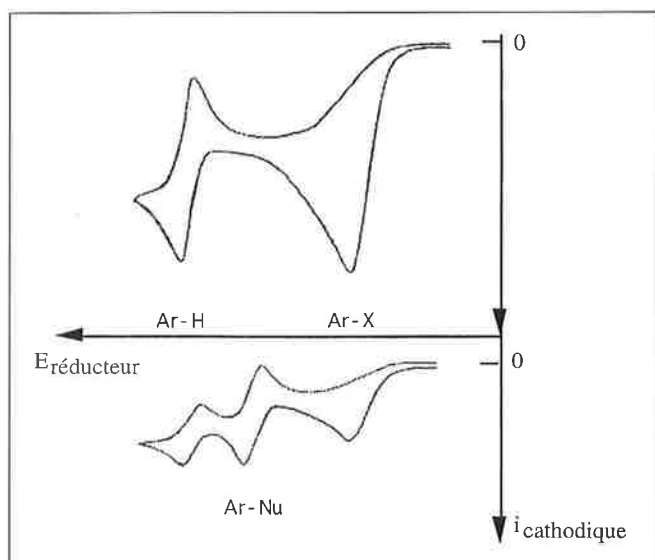


Figure 5 - Morphologie des voltammogrammes d'une solution de ArX seul (en haut) et en présence du nucléophile Nu $^-$.

Les variations de la hauteur de la première vague ont été utilisées pour mesurer la constante de vitesse de l'attaque du nucléophile sur le radical et dans le cas où R est un reste aromatique ainsi que la vitesse de coupure du radical anion $RX^{\cdot-}$ [193, 204].

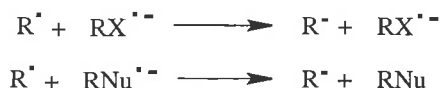
3.3. Quelques exemples de réactions $S_{RN}1$

Les proportions respectives des produits RNu et RH obtenus dans des conditions de $S_{RN}1$ dépendent: a) des constantes cinétiques évoquées précédemment, b) du type de

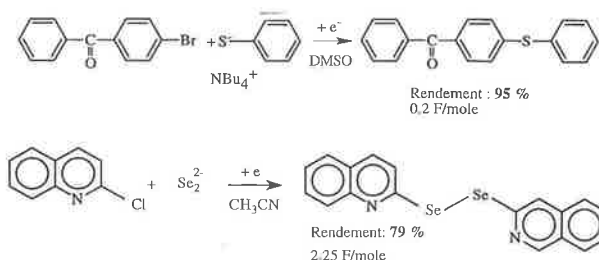
mécanisme permettant de générer R $^{\cdot}$ (en 2 étapes ou en 1 étape) et c) de la facilité de réduction du radical R $^{\cdot}$.

3.3.1. Le radical est produit par coupure d'un radical anion, la vitesse de coupure du radical anion est faible

C'est essentiellement dans le cas des dérivés aromatiques que la réduction de RX passe par un radical anion. Le radical aromatique R $^{\cdot}$ obtenu est alors toujours plus réductible que le produit de départ (bien qu'il ne soit pas connu avec précision, le potentiel de réduction du radical phényle peut être estimé à - 0.3V/SCE [191], [205] alors que par exemple l'iodobenzène est réduit à E $^{\circ}$ = -2.44 V/SCE [206]). Au potentiel de réduction du dérivé aromatique, le radical est donc facilement réduit en carbanion, cependant si la coupure du radical anion est suffisamment lente, le radical anion formé à l'électrode a le temps de diffuser dans la solution. La réduction de R $^{\cdot}$, qui est alors produit en solution ne fait pas intervenir l'électrode, mais les espèces réductrice en solution :



Cependant, comme la concentration des espèces $RX^{\cdot-}$ et $RNu^{\cdot-}$ est faible, la réduction de R $^{\cdot}$ est peu efficace et la situation est favorable à la réaction $S_{RN}1$ [204, 207-209]



3.3.2. Le radical est produit par coupure d'un radical anion, la vitesse de coupure du radical anion est grande

Le radical anion n'a pas le temps de diffuser dans la solution avant de se couper. Par conséquent, le radical neutre R $^{\cdot}$ est formé près de l'électrode et est facilement réduit par celle-ci [207] (figure 6).

Cette situation est nettement moins favorable que la précédente. C'est pourquoi, pour substituer un nucléophile à un halogène sur la quinoléine, il vaut mieux partir du dérivé 2-chloro, dont la constante de coupure du radical anion est $k_1 = 1.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ dans l'ammoniac liquide, que du dérivé 2-iodo : $k_1 = 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Un autre exemple est décrit dans le tableau ci-dessous :

Substrat	Solvant	Nucléophile	k_1 (-40°C)	Rendement de Substitution
4-Bromobenzophénone	NH $_3$	PhO $^-$	590 s $^{-1}$	60 %
4-Chlorobenzonitrile	NH $_3$	PhO $^-$	9.3 10 8 s $^{-1}$	10 %

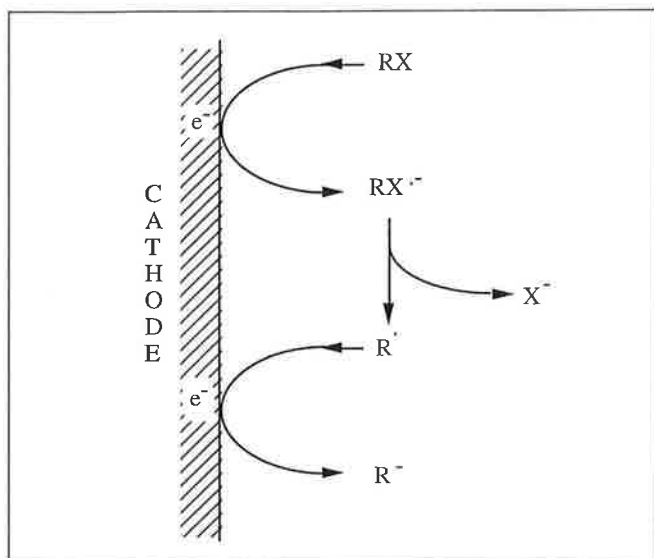
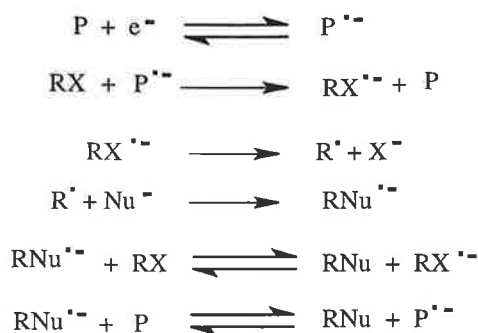


Figure 6.

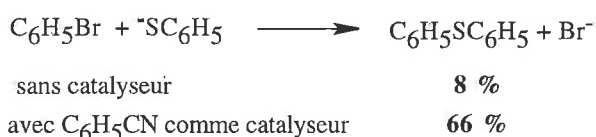
De manière générale, pour obtenir un bon rendement de substitution, il vaut mieux partir d'un dérivé chloré que d'un dérivé bromé et un dérivé iodé est encore moins favorable car les vitesses de coupure augmentent en général du chlore au brome à l'iode [206]. L'ordre de réactivité est ainsi l'inverse de celui observé par induction photochimique.

Il est cependant possible de limiter la réduction de R^{\bullet} à l'électrode en utilisant une méthode indirecte dérivée de la « catalyse redox » [210-212]. Ainsi la réaction d'activation ne se fait pas à partir de l'électrode mais à partir d'un radical anion stable formé lui-même par réduction hétérogène du catalyseur P (plus facile à réduire que le produit de départ) (Figure 7) :

Les réactions successivement mises en jeu sont les suivantes :



La réduction du radical n'a plus lieu à l'électrode mais en solution, ce qui vu la faible concentration des espèces réductrices $ArX^{\bullet -}$, $ArNu^{\bullet -}$, $P^{\bullet -}$ est moins défavorable au processus $S_{RN}1$. Par exemple [210] :



Les catalyseurs utilisables sont des espèces courantes (quinoxaline, phthalonitrile, cyanopyridines, bipyridines, pyridazine, quinoléine, phénylpyridines, benzonitriles, naph-

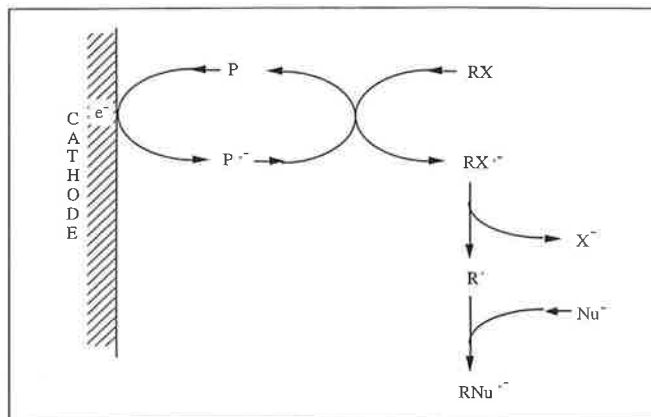
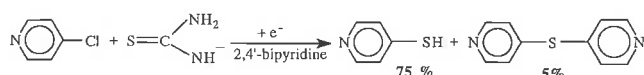


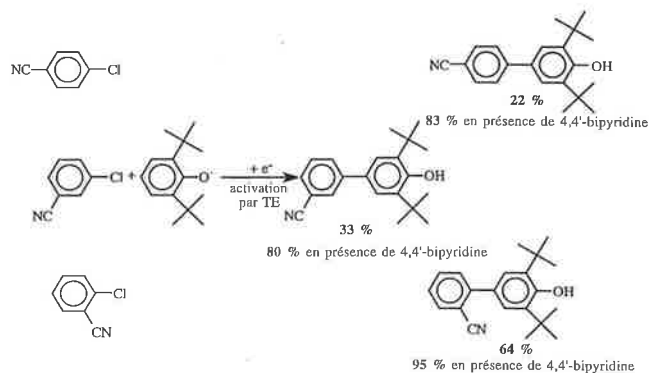
Figure 7.

talène, phénylpyridines, méthyl-naphthyléthers) dont les potentiels standard de réduction sont donnés dans la littérature [199, 213-214]. Citons quelques réactions à partir de dérivés chlorés :

– la sulfuration des aromatiques en utilisant l'anion de la thiourée comme nucléophile : [215]

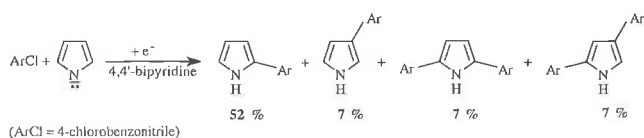


– la synthèse de polyaryles dissymétriques lorsque le nucléophile est un anion de phénol. La réaction $S_{RN}1$ électro-induite permet alors la création de nouvelles liaisons C-C en ortho et en para de l'oxygène du phénol. Elle devient régiosélective lorsque 2 des 3 positions de couplage sont bloquées [198, 199] :

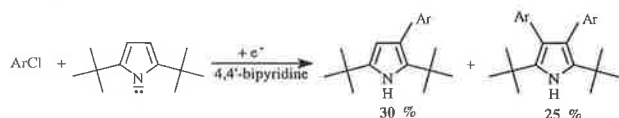


Les rendements ci-dessus obtenus pour les différents chlorobenzonitriles avec et sans catalyseur illustrent bien l'intérêt de l'induction par catalyse redox. La réaction est également possible lorsque ArX est une pyridine ou une quinoléine (sauf lorsque le groupe partant est substitué en position 2), une sulfone, un ester ou une cétone.

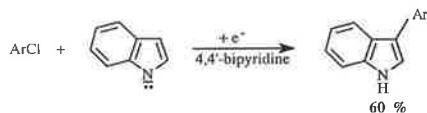
– la synthèse d'aryl-pyrroles, -indoles ou -imidazoles [200]. Comme les anions de phénols, les anions de pyrroles conduisent, dans des conditions de $S_{RN}1$ à de nouvelles liaisons C-C. Dans le cas de l'anion du pyrrole, on forme principalement le produit de substitution en 2 de l'azote, mais également en faibles quantités le produit de monosubstitution en 3 et les produits de disubstitution en 2,5 et 2,4 :



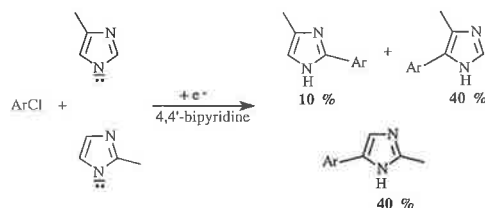
Lorsque le pyrrole est disubstitué en 2,5, on n'obtient plus que 2 produits :



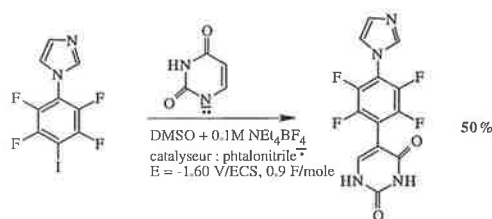
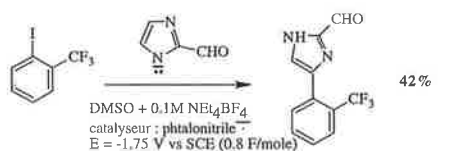
L'anion de l'indole donne sélectivement le produit de monosubstitution en 3 :



La réactivité de l'anion de l'imidazole est faible et augmente lorsque l'imidazole est substitué par des groupements méthyles :



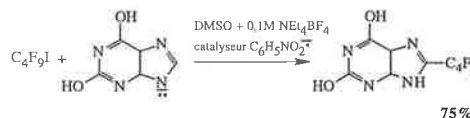
Deux exemples d'utilisation de la catalyse redox pour substituer des dérivés iodés par un anion d'imidazole ou d'uracile sont donnés ci-dessous [216] :



3.3.3. Le radical est formé par transfert d'électron concerté avec la coupure ; il est plus difficilement réductible que le substrat

C'est le cas des iodoperfluoroalcanes : par exemple, dans l'acétonitrile $C_6F_{13}I$ est réduit à $-1,32$ V/ECS alors qu'on observe la réduction du radical $C_6F_{13}^{\bullet}$ vers $-1,90$ V/ECS. Bien que la réduction ultérieure du radical ne soit pas à craindre, la catalyse redox est néanmoins utile. En effet, comme les radicaux formés bloquent l'électrode, la catalyse redox permet de les générer en solution et donc d'éviter le

phénomène de blocage. Il est alors possible d'obtenir de bons rendements de substitution :



Cette réaction conduit de manière simple et rapide à la xanthine perfluoroalkylée dont la synthèse par des méthodes classiques serait plus difficile.

3.3.4. Le radical est formé par transfert d'électron concerté avec la coupure ; il est plus facilement réductible que le substrat

L'iodoadamantane est réduit à $-2,20$ V/ECS [217] selon un mécanisme dans lequel la coupure de la liaison C-I est concertée avec le transfert d'électron ; comme la réduction du radical adamantyle en carbanion a lieu à $-1,81$ V/ECS [218], le radical formé au niveau de l'électrode est immédiatement réduit. Ces conditions sont très défavorables pour l'induction électrochimique : lorsque la réaction est menée en présence d'un catalyseur convenable (9-10 diphenylanthracène, $E^{\circ} = -1,86$ V/ECS), le rendement en produit de substitution par le thiophénate ne dépasse pas 15%. Par contre le rendement obtenu par photochimie dans des conditions beaucoup moins réductrices atteint 75%, bien que le turnover de la réaction ne dépasse pas 2.

3.3.5. Mise en œuvre de la réaction en l'absence de données cinétiques et thermodynamiques

En l'absence de données cinétiques et thermodynamiques relatives à la réduction de RX, il est néanmoins possible d'essayer de mettre en œuvre une réaction $S_{RN}1$ électro-induite. On peut en effet raisonner simplement dans le cas où le milieu est non donneur d'atome d'hydrogène (ammoniac liquide par exemple), ce qui par ailleurs est le plus favorable pour la réaction $S_{RN}1$ quel que soit le mode d'induction.

Le plus simple est de tenter d'abord la méthode d'induction directe par une électrode en opérant dans des conditions galvanostatiques. Si le produit majoritaire obtenu est RH, il faut diminuer le courant imposé. Si cela ne suffit pas, on peut essayer de mettre en œuvre la réaction par catalyse redox. En dehors de la situation favorable où l'on synthétise du premier coup RNu avec un bon rendement, 2 situations défavorables peuvent alors se produire :

- le composé de départ RX est peu transformé, preuve que le catalyseur n'est pas assez efficace. Il faut alors choisir un catalyseur moins oxydant (plus difficile à réduire),
- le produit de la réaction reste RH, même lorsque le courant d'électrolyse est très faible. Dans ce cas, le catalyseur est trop efficace et il faut en choisir un plus oxydant (plus facile à réduire).

Par tâtonnements, on peut ainsi évaluer les possibilités de l'induction électrochimique. Les raisonnements précédents, qui s'appliquent dans un solvant non donneur d'H, ne sont

pas valables avec un solvant donneur d'H car le produit RH ne provient alors pas uniquement de la réduction, mais aussi du transfert d'atome d'hydrogène du solvant.

3.4. Induction des réactions $S_{RN}1$ par photochimie et comparaison avec l'électrochimie

De nombreuses réactions $S_{RN}1$ ont été induites photochimiquement et ont conduit à des produits difficiles à obtenir par d'autres méthodes [219-223]. La transposition électrochimique de ces réactions est toujours envisageable et il est possible de prévoir dans quel sens les rendements en produits de substitution seront influencés par le type d'induction [198].

Lorsque la réaction est initiée photochimiquement, les rendements sont bons si la vitesse de propagation des chaînes est suffisante. Pour cela, il est souhaitable a) que le radical anion $RX^{\cdot-}$ se coupe rapidement, ce qui nécessite d'utiliser des dérivés iodés, éventuellement bromés mais jamais chlorés et b) d'avoir une vitesse de couplage de R^{\cdot} et du nucléophile Nu^- grande. L'inconvénient majeur de l'initiation photochimique est son manque d'universalité : en effet, quand le rendement quantique d'initiation devient trop faible, l'initiation de la réaction en chaîne ne fonctionne pas et le composé de départ n'est pas transformé. Au contraire, l'initiation électrochimique est plus générale et permet de fabriquer sans problème les radicaux neutres R^{\cdot} . L'efficacité de l'initiation est cependant un inconvénient majeur dans nombre de $S_{RN}1$ initiées par une électrode car les radicaux R^{\cdot} étant produits en milieu réducteur (électrode ou concentrations élevées de $RX^{\cdot-}$) sont facilement réduits en R^- , ce que l'on n'observe pas dans le cas de l'induction photochimique, qui a lieu en milieu non réducteur. On peut néanmoins pallier cet inconvénient de l'induction électrochimique en opérant indirectement par l'intermédiaire d'un catalyseur redox; on peut alors contrôler la concentration de réducteur dans le milieu par le biais du courant d'électrolyse, un faible courant favorisant la substitution au détriment de la réduction. Les 2 types d'initiation conduisent alors à des résultats analogues [223].

Lorsque le produit de départ est dihalogéné, les résultats obtenus avec les initiations photochimique et électrochimique sont différents [224]. La majorité des $S_{RN}1$ induites photochimiquement sur des dérivés dihalogénés XXR donne le produit disubstitué $NuRNu$. Le produit monosubstitué $NuRX$ est obtenu principalement lorsque le dérivé dihalogéné de départ possède au moins un chlore comme groupe partant et lorsque le nucléophile se comporte dans $NuRX^{\cdot-}$ comme un groupement « accepteur d'électrons » qui accroît la stabilité du radical anion (cas des anions des mercapto-pyridines et pyrimidines).

Dans les autres cas, lorsque le nucléophile substitué se comporte comme un groupement « donneur d'électrons », l'anion radical $NuRX^{\cdot-}$ est déstabilisé et la réaction aboutit au produit de disubstitution par a) un processus en chaîne sur XXR impliquant la fragmentation de $NuRX^{\cdot-}$ et/ou b) un processus en chaîne secondaire sur $NuRX$ [225].

L'induction électrochimique permet d'inverser ces tendances comme le montrent les exemples du Tableau suivant :

Substrat	Nucléophile	Induction photochimique [225, 226]		Induction électrochimique [224]	
		ClArNu	ArNu ₂	ClArNu	ArNu ₂
		100 %	0	—	—
		—	—	10 %	52 %
	$H_3C^+C(O)CH_2^-$	0	40 %	48 %	0

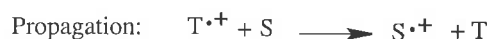
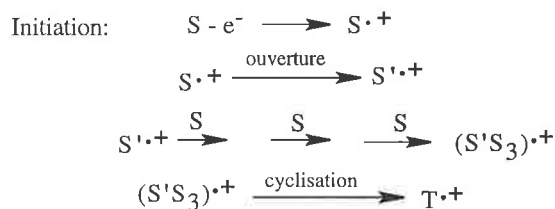
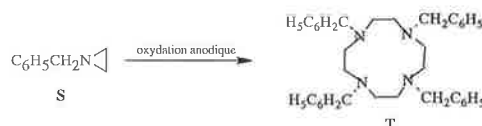
3.5. Autres réactions catalysées à transfert monoélectronique

D'autres réactions électrocatalytiques aussi bien en réduction qu'en oxydation ont été observées. Nous décrirons quelques exemples. La réaction en chaîne électrocatalysée, qui partant d'un dérivé aromatique halogéné et d'un alcoolate conduit au dérivé déshalogéné et à la cétone [227] :

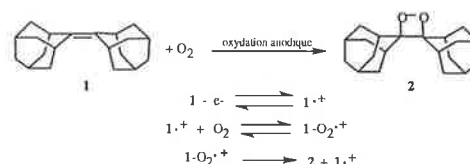


et dont l'étape clé est le transfert d'un atome d'hydrogène, est initiée comme la réaction $S_{RN}1$ par la formation et la coupure du radical anion du dérivé aromatique halogéné.

En oxydation citons l'exemple de la formation d'un macrocycle à partir d'une aziridine qui ne consomme que 0.25 F/mole indiquant le caractère électrocatalytique de la réaction [228] :

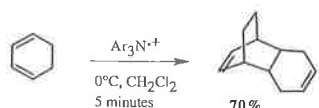


La formation du dioxétane de l'adamantylidèneadamantane est aussi électrocatalysée comme le montre la baisse de la vague de l'oléfine en présence de dioxygène [229, 230] :

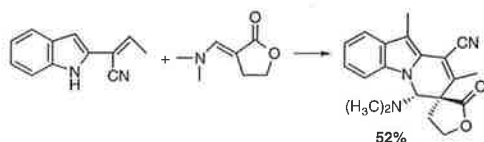


Cependant, les plus étudiées des réactions électrocatalysées par oxydation sont les cycloadditions [231-233] au moyen de radicaux cations disponibles au plan commercial. Le prototype de ces réactions est la dimérisation du cyclohexadiène

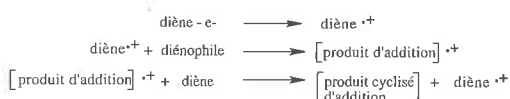
ne qui est catalysée par 5 % d'hexachloroantimonate de 4-bromophénylammonium :



Il faut noter le bon rendement et la facilité de la réaction par transfert d'électron alors que la réaction thermique nécessite 20 h à 200°C pour seulement 30 % de rendement. Le fait que la réaction soit induite par seulement 5% de radical cation met clairement en évidence son mécanisme en chaîne. La même cycloaddition [2+2] peut être induite par électrochimie avec un rendement de 95 % [234]. Des cycloadditions [4+2] peuvent aussi être induites anodiquement : [235, 236]

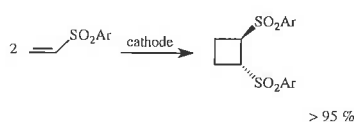


Le mécanisme proposé pour la chaîne est le suivant [234] :



Il est important de noter cependant que l'addition catalysée par transfert d'électron (interaction d'une SUMO vis-à-vis d'une diène conjuguée) ne peut conduire, par application stricte des règles de Woodward-Hofmann aux additions [2 + 4] mais uniquement à celles correspondant à des [2 + 2]. L'obtention de cycles à 6 chaînons peut - sans doute - être interprétée par des recombinaisons au niveau de la forme oxydée de l'adduit.

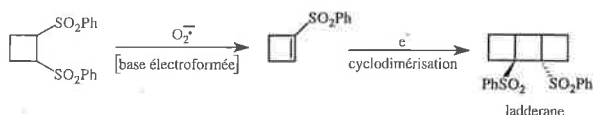
Pour ce qui est des cyclodimérisations ou cycloadditions formées exclusivement à la cathode (ou catalysées par des radicaux anions électroformés) les exemples sont beaucoup plus rares. Citons juste la cyclodimérisation [237] des arylvinylsulfones



et la cycloaddition [238] des sulfones vinyliques sur certaines oléfines activées.



Les réactions sont catalytiques en électron. La réaction de cyclodimérisation n'a pas son équivalent - pour l'instant - en chimie organique. Elle permet la synthèse - vraisemblablement via le radical anion du substrat - à un synthon qui offre un large éventail de possibilités synthétiques [239].



De plus des exemples de deutériation quantitative catalysée par transfert monoélectronique à la cathode ont également été décrits [240].

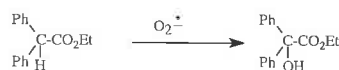
4. Intermédiaires électroformés pour la synthèse

(Georges Le Guillanton et Claude Biran)

Certaines réactions électrochimiques font appel à des intermédiaires réactionnels dont la durée de vie est extrêmement courte qui réagissent immédiatement, in situ, pour conduire aux produits de la réaction. A l'opposé, il est possible de préparer des espèces intermédiaires qui peuvent être beaucoup plus stables et de ce fait utilisées comme de véritables réactifs chimiques. Les espèces que nous mentionnerons dérivent soit directement d'éléments (O_2 , S_8 , halogénures) ou de molécules très simples: CO_2 , disulfures et diséléniures organiques R-S-S-R ou R-Se-Se-R.

4.1. L'ion superoxyde

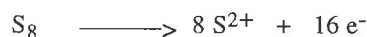
En milieu anhydre l'oxygène est facilement réduit en ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Cet ion relativement stable peut être utilisé comme agent de transfert électronique, comme radical, comme nucléophile ou comme base électroformée capable d'extraire un proton sur un carbone tertiaire de faible pK_A [241]. Par exemple les esters de type $Me-CH_2-CO_2Et$ ou Ph_2CH-CO_2Et sont transformés en composés hydroxy correspondants.



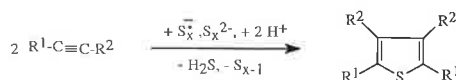
$O_2^{\bullet-}$ est aussi un agent permettant l'époxydation d'étones.

4.2. Les espèces réduites et oxydées du soufre

Le soufre étant peu soluble dans les solvants organiques, n'avait jamais été utilisé directement en électrochimie pour la synthèse de composés thioorganiques. Ceci est devenu possible grâce à la mise au point d'une électrode soluble carbone-soufre [242]. L'intérêt synthétique d'une telle électrode dépend du potentiel de travail qu'on lui applique. Pour des potentiels inférieurs à - 0,6 V (utilisation en cathode), elle est source d'espèces nucléophiles : $S_X^{\bullet-}$ et S_X^{2-} , et pour des potentiels supérieurs à + 2,0 V (utilisation en anode) elle devient source d'espèces électrophiles S^{2+} selon la réaction :

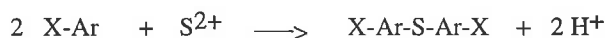


Les anions polysulfures électrogénérés ont été mis en réaction avec des composés éthyléniques possédant ou non un groupe partant, mais les réactions sont difficilement prévisibles. Par contre à partir d'alcynes activés il est possible de préparer des thiophènes [243].

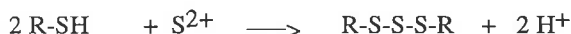


Les cations électrophiles S^{2+} sont stables en solution pendant un temps suffisamment long pour qu'il soit possible d'ajouter au milieu réactionnel un substrat approprié, une fois l'électrolyse achevée [244].

S^{2+} réagit non seulement avec les éthers aromatiques, les amines aromatiques et les phénols, mais aussi avec certains hydrocarbures et des hétérocycles à caractère aromatique. Les rendements en sulfures sont souvent supérieurs à ceux qui permettent de les obtenir par des méthodes purement chimiques. Le plus généralement il y a une très forte sélectivité et régiosélectivité [245].



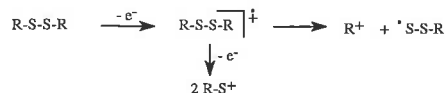
S^{2+} peut aussi réagir avec des nucléophiles pour donner des produits pouvant avoir une certaine importance industrielle. A partir des thiols il est possible de préparer, en présence de triéthylamine, des mélanges de polysulfures, où le trisulfure est le produit principal [246].



Les potentialités offertes par ces espèces pour la création de liaisons C-S ont été présentées dans une mise au point [247].

4.3. Les électrophiles issus de l'oxydation des disulfures

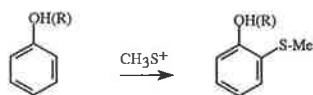
Le mécanisme d'oxydation des disulfures organiques a été précisé. Si R est aliphatique l'oxydation est monoélectronique dans l'acétonitrile et le radical cation se scinde en R^+ et $R-S-S^+$, R^+ réagissant *in situ* avec toute fonction nitrile présente dans le milieu pour conduire à un amide substitué [248]. Dans le dichlorométhane l'oxydation est biélectronique et conduit au cation $R-S^+$, très stable en solution [249]. Ce cation permet de créer des liaisons C-S.



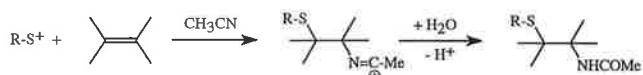
Le cation $R-S^+$ peut réagir avec des nucléophiles, $R'S^-$ par exemple, pour conduire d'une manière simple à des disulfures dissymétriques [250].



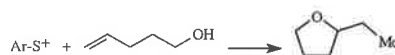
La substitution électrophile de composés aromatiques (phénols, éthers aromatiques) permet d'introduire un groupement S-Me de manière sélective et régiosélective [251].



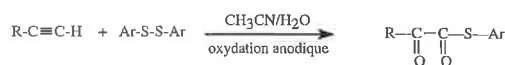
La réaction avec des alcènes en milieu acétonitrile, conduit finalement à des acétamides portant un groupement S-R [252].



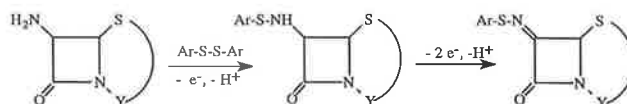
En milieu CH_2Cl_2 , $Ar-S^+$ s'ajoute sur la double liaison d'alcools éthyléniques en introduisant encore le groupement S-Ph, une cyclisation pouvant intervenir si la longueur de la chaîne s'y prête [253].



L'oxydation de $Ar-S-S-Ar$ en présence d'acétyléniques vrais et d'un nucléophile conduit de manière intéressante à des α -oxo-thioesters [249].

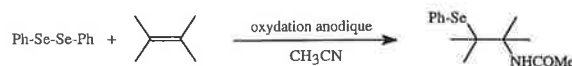


Enfin $Ar-S^+$ peut réagir avec une amine primaire pour synthétiser des sulfénimines [254a]; cette réaction permet la fonctionnalisation de pénicillines et de céphalosporines [254b].

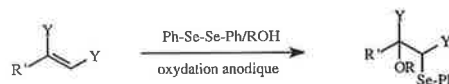


4.4. Les cations issus de l'oxydation de l'enchaînement sélénium-sélénium

Le cation $R-Se^+$ est préparé par oxydation d'un diséléniure, le plus souvent $Ph-Se-Se-Ph$, dans l'acétonitrile. Il peut réagir avec un éthylénique présent au cours de l'électrolyse pour donner une réaction d'acétamidossélénylation car le solvant CH_3CN piège le carbocation formé entre $R-Se^+$ et l'éthylénique [255].

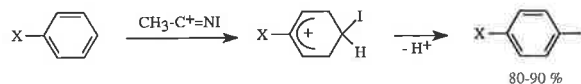


En milieu protique le cation $R-Se^+$ s'ajoute sur une double ou une triple liaison permettant ainsi d'introduire le groupement Se-R dans une molécule (réaction d'oxysélénylation) [256].



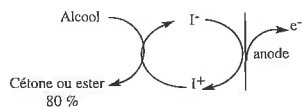
4.5. Les formes oxydées des halogénures comme médiateurs

Miller [257] a montré que l'oxydation électrochimique de l'iode en milieu acétonitrile conduisait à l'espèce I^+ , stabilisée par le solvant sous forme de $CH_3-C^+=NI$. Ce complexe permet d'introduire un atome d'iode sur un aromatique.

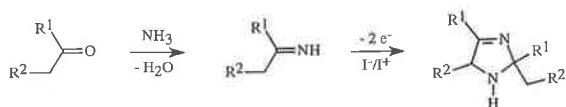


Shono [258a] a signalé que I^+ pouvait être généré à l'anode à partir de I^- introduit sous forme d'électrolyte et que le

couple I^-/I^+ était un médiateur capable d'oxyder un alcool en cétone ou ester [258b].



Ce couple a été utilisé pour obtenir des 2,5-dihydro-1H-imidazoles par oxydation indirecte de cétones dans l'ammoniaque [258c].

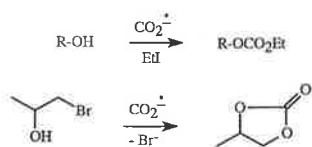


Il est aussi possible d'utiliser les couples Br^-/Br^+ et Cl^-/Cl^+ qui jouent le rôle de médiateur pour l'oxydation d'alcools en cétones [2590] de disulfures organiques [253], de diséléniures [256], de doubles liaisons $C=C$ pour préparer des époxydes avec d'excellents rendements [260] ou pour obtenir des hétérocycles azotés [261].

4.6. Le dioxyde de carbone et son radical anion

La réduction du dioxyde de carbone en radical anion $CO_2^{\cdot-}$ est une réaction qui a connu un grand développement car ouvrant l'accès à des molécules simples comme l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol ou même le méthane [262a]. Une publication récente montre que l'on peut obtenir principalement l'éthanol à condition de mettre en œuvre une électrode à diffusion gazeuse et un catalyseur de type perovskite [262b]. Toutefois il n'est pas toujours possible de savoir si CO_2 intervient par l'intermédiaire de son radical anion ou à cause de son rôle électrophile.

CO_2 peut être transformé en carbonates organiques, avec des rendements élevés, après activation par l'ion superoxyde [263].



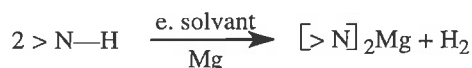
Enfin il faut signaler les espèces intermédiaires obtenues soit par réduction de l'anthracène, de la quinone du pyrène..., soit par oxydations d'amines tertiaires, qui servent de médiateurs dans des catalyses redox (Cf. mise au point [264]).

4.7. Les bases électroengendrées

Les bases électroengendrées (BEE) ont fait l'objet de nombreuses études [265] mais essentiellement selon des techniques d'électrolyse en cellule à double compartiments, le contre-ion étant le plus souvent de type ammonium quaternaire apporté par l'électrolyte support. Par ailleurs et dans ce contexte, en dehors des travaux de Shono [266] mettant en jeu la réduction de 2-pyrrolidone sur électrode de platine avec dégagement d' H_2 , peu d'auteurs se sont intéressés à la génération d'anions à caractère basique prédominant, à par-

tir des acides conjugués correspondants, capables de déprotoner des acides faibles pour faire réagir in situ les anions qui en dérivent sur des électrophiles. En outre, très peu d'expériences -en dehors de celles de Périchon et coll [267] qui ont utilisé l'anion phényle, formé par électroréduction du bromobenzène, pour réaliser des cyanométhylations [267a] ou pour synthétiser des β -oxonitriles [267b]- ont mis en jeu la technique de l'anode consommable.

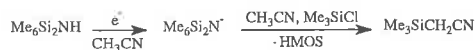
Plus récemment, vient d'être mise au point une voie d'accès, en une seule étape à des amidures de magnésium symétriques par simple électrolyse, en compartiment unique, avec une anode de magnésium, de la 2-pyrrolidone, de l'hexaméthylsilazane ou de la diisopropylamine [268].



Ces amidures sont connus pour réaliser des orthométallations directes d'amides [269, 270], des réductions sélectives de cétones [271] et sont également utilisés comme catalyseurs de polymérisation de lactames et d'acides aminés [272, 273].

Comparativement, leur synthèse conventionnelle par voie chimique nécessite une déprotonation du $-N-H$ de l'amine par le butyllithium suivie d'une transmétallation par un organomagnésien symétrique.

Stables à température ambiante et de réactivité modulable, ces BEE constituent d'intéressants substitués de bases lithiées. Ainsi, le sel de magnésium de la 2-pyrrolidone, le moins basique des trois, permet, à partir de cétones dissymétriques, la synthèse régiosélective des énoxysilanes les plus substitués et si deux stéréoisomères sont possibles, la synthèse stéréosélective de l'isomère (Z) [274]. En alkylation, ce résultat a été appliqué à une synthèse compétitive de la 2,2-diméthylcyclopentanone [268]. Celui de l'hexaméthylsilazane peut présenter, pour un rapport précis, solvant/cosolvant (DME/HMPT) des performances équivalentes à celle du LDA mais à température ambiante, pour l'accès régiosélectif aux énoxysilanes les moins substitués, alors que dans la N-méthylpyrrolidone, la réaction conduit exclusivement à des cétoylations; par ailleurs, cette même base a permis une synthèse du triméthylsilylacétonitrile à partir de l'acétonitrile [268] lui-même, utilisé comme solvant, ce qui constitue une voie bien supérieure à celle décrite précédemment par voies chimique ou électrochimique :



Conclusion

L'activation aux électrodes des molécules organiques par le biais de transfert monoélectronique le plus souvent hétérogène est une technique qui apparaît tout à fait générale puisque bien peu de fonctions organiques ne réagissent pas à une anode ou à une cathode. Les exemples cités au cours de ce chapitre donnent une idée de ce que l'électrochimie peut faire, étant entendu, que l'anode et la cathode ne doivent pas être uniquement considérés -respectivement- comme l'oxydant ou le réducteur idoïne dont le potentiel est parfaitement

ajusté à la réaction souhaitée. En effet, un grand nombre de réactions tirent leur intérêt du fait de la sélectivité (c'est en particulier vrai quand plusieurs fonctions électroactives peuvent réagir), de la possibilité de créer des nucléophiles (ou des électrophiles) dans des milieux adéquats et à des concentrations parfaitement contrôlées en temps réel par simple réglage de la densité de courant de l'électrode de travail. Des exemples montrent que le matériau de l'électrode est également important (électrocatalyse sur métaux nobles, formation contrôlée des entités réactives quand le radical [ou ses formes réduites ou oxydées] est recherché comme intermédiaire clé). Les substitutions aromatiques radicalaires peuvent aussi être induites par voie électrochimique et il a été montré que dans la compréhension des réactions organiques [qui sont -éventuellement- activées par transfert monoélectronique], l'électrochimie est une méthode parfaitement adaptée au contrôle et au choix des conditions opératoires. De plus, il faut souligner que le panel des contributeurs à ce chapitre est suffisamment large et les coordonnées des spécialistes suffisamment précises pour que tout lecteur de cet article puisse facilement nouer des contacts. Ne crions pas déjà : « tous à nos cellules, tous à nos électrodes ». Il convient aussi de lire soigneusement le reste de ce recueil afin de parfaire nos connaissances dans le vaste domaine de la science « électrochimie organique ».

Références

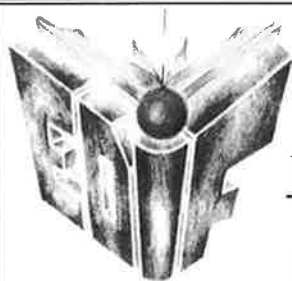
- [1] Une partie des généralités développées dans ce chapitre est extraite de deux ouvrages de référence mettant pour l'un en exergue l'aspect analytique et réactif des principales fonctions chimiques : H. Lund and M.M. Baizer, *Organic Electrochemistry* (3rd Edition), M. Dekker inc., N.Y. 1991 et pour l'autre, l'aspect plus organique avec modes opératoires précis de certaines réactions importantes (et fiables-faciles à mettre en œuvre) de l'électrochimie organique. T. Shono, *Electroorganic Synthesis*, Academic Press, 1991. Le lecteur pourra se reporter aux références citées dans ces 2 ouvrages.
- [2] M. Cariou, K. El. Hobbi et J. Simonet, *Electrochim. Acta.*, **1993**, 38, 2481-2484.
- [3] A. Bewick, J.M. Mellor et B.S. Pons, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 738.
- [4] K. Uneyama et S. Torii, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 329.
- [5] M.N. Elinson et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 350, 117-132.
- [6] M. Cariou, T. Douadi et J. Simonet, *New J. Chem.*, **1995**, 19, 65-76.
- [7] G. S. Wilson, D.D. Swanson, J.T. Klug, R.S. Glass, M.D. Ryan et W.K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1040.
- [8] T. Shono, I. Nishiguchi et M. Ohkawa, *Chem. Lett.*, **1976**, 573.
- [9] P. Baroux, R. Tardivel et J. Simonet, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 841.
- [10] P. Baroux, R. Tardivel et J. Simonet, *J. Electrochem. Soc.*, sous presse.
- [11] S. Hara, S. Chen, T. Hoshio, T. Fukuhara et N. Yoneda., *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 8511.
- [12] K. Momota, K. Mukai, K. Kato et M. Morita., communication personnelle.
- [13] K. Momota, H. Horio, K. Kato, M. Morita et Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 233.
- [14] P.E. Iversen et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1965**, 19, 2303.
- [15] P.E. Iversen et H. Lund, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4027.
- [16] F. Miralles-Roch, A. Tallec et R. Tardivel, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 963 ; **1993**, 38, 2379 ; **1995**, 40, 1877.
- [17] J. Nokami, T. Sonoda et S. Wakabayashi, *Synthesis*, **1983**, 763.
- [18] S. Torii, H. Tanaka et T. Katoh, *Chem. Lett.*, **1983**, 607.
- [19] T. Shono, H. Hamaguchi, H. Mikami, H. Nogusa et S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 2103.
- [20] M. Cariou, R. Hazard, M. Jubault et A. Tallec, *J. Chem. Research (S)*, **1986**, 184.
- [21] M. Cariou, R. Hazard, M. Jubault et A. Tallec, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 2359.
- [22] A. Darchen et C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 61, 373 ; **1976**, 68, 173 ; **1977**, 78, 81 ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 487.
- [23] A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 820.
- [24] H.J. Landaez-Machado, A. Darchen et C. Moinet, *Electrochim. Acta*, **1980**, 25, 1519.
- [25] C. Lamoureux, C. Moinet et A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1986**, 31, 1 ; *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, 16, 819.
- [26] C. Lamoureux et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, 59.
- [27] A. Darchen et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 401 ; **1972**, 4061 ; **1973**, 1608.
- [28] H. Lund, *Organic Electrochemistry*, Ed. H. Lund et M.M. Baizer, Marcel Dekker, New York, **1991**, p. 701.
- [29] A. Tallec, *Ann. Chim.*, **1968**, 3, 155 ; **1968**, 3, 347 ; **1969**, 4, 67.
- [30] N. Guennec et C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 487, 177.
- [31] G. Jacob, C. Moinet et A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 1417.
- [32] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 13, 249.
- [33] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1964**, 18, 563.
- [34] M. Jubault, A. Le Bouc et A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1980**, 25, 1359 ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 232.
- [35] L. Horner et D.H. Skaletz, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3679 ; *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1365.
- [36] A.J. Fry et R.G. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6448.
- [37] D.H. Evans et E.C. Woodbury, *J. Org. Chem.*, **1967**, 92, 2158.
- [38] L. Horner et D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 5889 ; **1971**, 1245 ; *Electrochim. Acta*, **1974**, 19, 611.
- [39] W.J.M. Van Tilborg et C.J. Smit, *Rec. J. Roy. Netherl. Chem. Soc.*, **1978**, 97, 89.
- [40] R.N. Gourley, J. Grimshaw et P.G. Millar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1967**, 1278 ; *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2318.
- [41] E. Kariv, H.A. Terni et E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 639 ; *Electrochim. Acta*, **1973**, 18, 433.
- [42] H. Wendt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 256.
- [43] D. Seebach et H.A. Oei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 634.
- [44] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv et L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3549.
- [45] B.E. Firth, L.L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. Lennox et R.W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8271.
- [46] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 972.
- [47] C. Mettler, *Chem. Ber.*, **1906**, 39, 2933.
- [48] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 2325.
- [49] J. Volke et V. Skala, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 36, 393.
- [50] C.K. Mann, J.L. Webb et H.M. Walborsky, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 2249 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2042.
- [51] S. Jouannet, R. Hazard et A. Tallec, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 397.
- [52] A.J. Fry et R.G. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 553 ; **1972**, 94, 8475.
- [53] M.F. Chasle-Pommeret, S. Jouannet, A. Lebouc et A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, 1287.
- [54] J. Sarrazin et A. Tallec, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1579 ; *Electrochim. Acta*, **1977**, 22, 1189 ; *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, 571.
- [55] J. Simonet, Résultats non publiés.
- [56] C. Degrand, P.L. Compagnon, G. Belot et D. Jacquin, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1189.
- [57] H. Lund et J. Simonet, *C.R. Acad. Sci.*, **1973**, C277, 1387-1389.
- [58] J.H. Wagenknecht, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1836.
- [59] B.C. Willett, W.M. Moore, A. Salajegheh et D.G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1162.
- [60] M.A. Michel, G. Mousset, J. Simonet et H. Lund, *Electrochim. Acta.*, **1975**, 20, 143-149.
- [61] H. Lund et J. Simonet. *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1973**, t. 277, 1387-1389.
- [62] T.W. Green et P.G.M. Wuts « Protective groups in organic synthesis », John Wiley and Sons New York **1991** et références citées.

- [63] V.G. Mairanovski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, *15*, 281.
- [64] M.I. Montenegro, *Electrochimica Acta*, **1986**, *11* (6), 607.
- [65] J.G. Gourcy, G. Jeminet et J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 634.
- [66] Q.N. Porter et J.H.P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 255.
- [67] R.L. Blankespoor, A.N.K. Lau et L. Miller, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4441.
- [68] S. Wieditz et H.J. Schäfer, *Acta Chem. Scand. B.*, **1983**, *37*, 475.
- [69] H.J. Cristau, B. Chabaud et C. Niangoran, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1527.
- [70] S. Dapperheld et E. Steckhan, *Angew. Chem.*, **1982**, *21*, 780.
- [71] H. Kunz et H. Waldmann, *In Comprehensive Organic Synthesis* (Éditeurs B.M. Trost et I. Fleming), *Pergamon Oxford*, **1991**, *6*, 675.
- [72] E.J. Corey et B.W. Erickson, *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 3553.
- [73] B.T. Grobel et D. Seebach, *Synthesis*, **1977**, 357.
- [74] M. Platen et E. Steckhan, *Tetrahedron Letters*, **1980**, *21*, 511.
- [75] M. Kimura, H. Kawai et Y. Sawaki, *Electrochimica Acta*, **1997**, *42* (3), 497.
- [76] A. Lebouc, J. Simonet, J. Gelas et A. Dehbi, *Synthesis*, **1987**, *3*, 2044.
- [77] A.M. Martre, G. Mousset, R. Bel-Rhlid et H. Veschambre, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 2599.
- [78] P. Besse, H. Veschambre, M. Dickman et R. Chenevert, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 8288.
- [79] P. Martigny et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *111*, 133.
- [80] a) L. Horner et H. Neumann, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 462.
b) L. Horner et R. Singer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1969**, *12*, 793.
- [81] R.T. Cottrell et C.K. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3579.
- [82] R. Kossai, G. Jeminet et J. Simonet, *Electrochimica Acta*, **1977**, *22*, 1395.
- [83] B. Nyasse, L. Grehn, V. Ragnarsson, H.L.S. Maia, L.S. Monteiro, I. Leito, I. Koppel et J. Koppel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1995**, *1*, 2025.
- [84] R. Kossai, B. Emir, J. Simonet et G. Mousset, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *270*, 253.
- [85] R. Kossai, J. Simonet et G. Jeminet, *Tetrahedron Letters*, **1979**, *12*, 1059.
- [86] A. Lebouc, P. Martigny, R. Carlier et J. Simonet, *Tetrahedron Letters*, **1985**, *41* (7), 1251.
- [87] H.C. Cheng, P.J. Robinson, R.C. Dage et W.D. Jones, *J. Cardiovas. Pharmacol.*, **1991**, *17*, 445.
- [88] A.M. Martre, G. Mousset, M. Prudhomme et E. Rodrigues-Pereira, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40* (12), 1805.
- [89] M.V.B. Zanoni, C.H.M. Sartorello et N.R. Stradiotto, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *361*, 103.
- [90] H.L.S. Maia, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro et D. Pletcher, *Port. Electrochim. Acta*, **1987**, *187*.
- [91] H.L.S. Maia, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, D. Court et D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *164*, 347.
- [92] T.W. Green et P.G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis* 2^{ème} ed. Wiley New York **1991** p. 46-55.
- [93] R. Grigg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1979**, 712 et références citées.
- [94] K. Fukase, H. Tanaka, S. Torii et S. Kusumoto, *Tetrahedron Letters*, **1990**, *31* (3), 389.
- [95] S. Olivero et E. Dunach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2497.
- [96] W. Schmidt et E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 673.
- [97] W. Schmidt et E. Steckhan, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 577.
- [98] L. Horner et H. Neumann, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 1715 et 3462.
- [99] S.M. Alves Jorge et N.R. Stradiotto, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *415*, 27.
- [100] S. Iacobucci, N. Filippova et M. d'Alarcao, *Carbohydrate Research*, **1995**, *277*, 321.
- [101] M. Platen et E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 1563.
- [102] S. Torii et I. Tanaka et T. Inokuchi, *Top. Curr. Chem.*, **1988**, *148* (Electrochemistry 3) 153-94 CODEN : TPCCAQ ISSN : 0340-1022.
- [103] J.H.P. Utley et R.J. Holman, *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 987.
- [104] R.N. Renaud, P.J. Champagne et S. Savard, *Can. J. Chem.*, **1979**, *57*, 2627.
- [105] L. Becking et H.J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 2797.
- [106] G. Le Guillanton et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 3149.
- [107] J. Simonet, Résultats non publiés.
- [108] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.*, **1971**, *25*, 534.
- [109] L. Erbersson, K. Nyberg et H. Sternerup, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, *27*, 1679.
- [110] J.M. Chapuzet et J. Simonet, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 791-798.
- [111] V. Le Berre, L. Angely, N. Simonet-Gueguen et J. Simonet, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, *9*, 419.
- [112] M. Cariou, R. Carlier et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1986**, 781.
- [113] J. Delaunay, A. Orliac et J. Simonet, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 3613-3619.
- [114] L. Mandel, R.F. Daley et R.A. Day, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 1081.
- [115] G. Mabon, G. Le Guillanton et J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 571-2.
- [116] G. Mabon, C. Moinet et J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 1040.
- [117] T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu et M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 545.
- [118] S. Durandetti, S. Sibille et J. Périchon, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2198.
- [119] A. Conan, S. Sibille et J. Périchon, *J. Org. Chem.*, **1990**, *56*, 2018.
- [120] Y. Rollin, M. Troupel, O.G. Tuck et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *303*, 131.
- [121] S. Torii, H. Tanaka et K. Morisaki, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *26*, 1655.
- [122] A. Jutand, S. Negri et A. Mosleh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1729.
- [123] M. Durandetti, M. Devaud et J. Périchon, *N. J. Chem.*, **1996**, *20*, 659.
- [124] C. Amatore et A. Jutand, *Organometallics*, **1988**, *7*, 2203.
- [125] C. Amatore, in S. Torii (Ed) *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Kodansha, Tokyo, **1995**, p. 227.
- [126] M.A. Fox, D.A. Chandler et C. Lee, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3246.
- [127] A. Aboulkassim et C. Chevrot, *Polymer*, **1993**, *34*, 401.
- [128] G. Zotti, G. Schiavon, N. Commisso, A. Berlin et G. Pagani, *Synth. Met.*, **1990**, *36*, 337.
- [129] G. Schiavon, G. Zotti, G. Bontempelli et F. Lococo, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *242*, 131.
- [130] R. Barhdadi, V. Courtois, M. Troupel et J. Périchon, *Tetrahedron*, sous presse.
- [131] M. Durandetti, S. Sibille, J.Y. Nédélec et J. Périchon, in S. Torii (ed) *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Kodansha, Tokyo, **1995**, p. 209.
- [132] M. Durandetti, J.Y. Nédélec et J. Périchon, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1748.
- [133] M. Troupel et R. Barhdadi, résultats à publier.
- [134] M. Durandetti, J.Y. Nédélec et J. Périchon, en cours de publication.
- [135] C. Gosmini, J.Y. Nédélec et J. Périchon, en cours de publication.
- [136] S. Sibille, V. Ratovelomanana et J. Périchon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 283.
- [137] C. Gosmini, J.Y. Nédélec et J. Périchon, en cours de publication.
- [138] C. Gosmini, J.Y. Nédélec et J. Périchon, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7684.
- [139] S. Condon-Gueugnot, E. Léonel, J.Y. Nédélec et J. Périchon, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7684.
- [140] S. Condon-Gueugnot et J.Y. Nédélec, *Synthesis*, sous presse.
- [141] R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orłinski, H.R. Ruf, P. Stamouli, O. Tinembart, L. Walder et C. Weymeuth, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 63.
- [142] S. Ozaki, H. Matsushita et H. Ohmori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **1993**, 649.
- [143] M. Troupel, Y. Rollin, J. Périchon et J.F. Fauvarque, *N. J. Chem.*, **1981**, *5*, 621.
- [144] J.F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. François et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 273.

- [145] J.M. Paratian, E.Labbé, S. Sibille, J.Y. Nédélec et J. Périchon, *J. Electrochem. Soc. Japan (Denki Kagaku)*, **1994**, *62*, 1129.
- [146] a) B. Giese dans « Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds », Pergamon Press, **1986**. b) G. Stork, « Radical-Mediated Cyclization Processes », dans « Selectivity - a Goal for Synthetic Efficiency », Ed. W. Bartmann, B. M. Trost, Verlag Chemie, Basel, **1984**.
- [147] Pour des revues récentes, voir a) R. D. Little et M. K. Schwaebe dans « Reductive Cyclizations at the Cathode », *Topics in Current Chemistry*, **1997**, n° 185 p1-48, Ed. E. Steckhan, Springer-Verlag, Berlin. b) K. D. Moeller dans « Intramolecular Carbon-Carbon Bond Forming Reactions at the Anode », *ibid.*, p49-86. c) J.-Y. Nédélec, J. Périchon et M. Troupel dans « Organic Electroreductive Coupling Reactions Using Transition Metal Complexes as Catalysts », *ibid.* p141-173.
- [148] a) R. D. Little, D. P. Fox, L. V. Hijifte, R. Dannecker, G. Sowell, R. L. Wolin, L. Moëns et M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 2287. b) A. J. Fry, R. D. Little et J. Leonetti, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5017.
- [149] M. S. Mubarak et D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *332*, 127.
- [150] a) B. C. Willet, W. M. Moore, A. Salajegheh et D. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1162. b) M. S. Mubarak, D. D. Nguyen et D. G. Peters, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2648.
- [151] a) M. Kimura, H. Miyahara, N. Moritani et Y. Sawaki, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 3897. b) M. D. Koppang, G. A. Ross, N. F. Woolsey et D. E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1441.
- [152] S. Olivero, J. C. Clinet et E. Duñach, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4429.
- [153] a) H. Hebri, E. Duñach et J. Périchon, *Synth. Commun.*, **1991**, *21*, 2377 ; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 29.
- [154] a) S. Olivero et E. Duñach; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2497 ; b) S. Olivero et E. Duñach, *Synlett*, **1994**, 531 ; c) J. G. Rodriguez et L. Canoira, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1989**, *38*, 351. d) D. M. Hodgson et C. Wells, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 1604. e) J. Boivin, J. Yousfi et S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 9553.
- [155] a) J. Y. Becker, J. B. Kerr, D. Pletcher et R. Rosas, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *117*, 87 ; b) J. H. Espenson, M. S. Ram et A. Bakac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6892.
- [156] M. Ihara, A. Katsumata, F. Setsu Y. Tokunaga et K. Fukumoto, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 677.
- [157] a) S. Ozaki, I. Horiguchi, H. Matsushita et H. Ohmori, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 725. b) J. C. Clinet et E. Duñach, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *503*, C48.
- [158] a) S. Ozaki, H. Matsushita et H. Ohmori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1120 ; b) S. Ozaki, S. Mitoh et H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, **1996**, *44*, 2020.
- [159] S. Ozaki, E. Matsui, J. Waku et H. Ohmori, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2705.
- [160] M. A. Fox, D. A. Chandler et C. Lee, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3246.
- [161] H. Tanaka, Y. Kameyama, Y. Sumida et S. Torii, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 7029.
- [162] a) S. Busato et R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, *77*, 92 ; b) S. Busato, O. Tinembart, Z. D. Zhang et R. Scheffold, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 3155 ; c) L. Auer, C. Weymuth et R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 810.
- [163] a) S. Torii, T. Inokuchi et T. Yukawa, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 5875 ; b) T. Inokuchi, H. Kawafuchi, K. Aoki, A. Yoshida et S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *67*, 595.
- [164] V. L. Patel et G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 871.
- [165] a) H. Tanaka, Q. Ren et S. Torii, dans « Novel Trends in Electroorganic Synthesis », Torii S. (Ed), Kodansha, Tokyo, **1995**, p195 ; b) R. C. Larock et D. E. Stinn, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 4687.
- [166] a) J. S. Swenton et G. W. Morrow, Eds. *Tetrahedron*, **1991**, *4/5*, Symposia in print n° 42 ; b) L. Becking et H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 2797 ; c) R. Vukicevic, S. Konstantinovic, M. L. Mihailovic, *Tetrahedron*, **1991**, *4/5*, 859.
- [167] J. P. Coleman, R. C. Hallcher, D. E. McMackins, T. E. Rogers, J. H. Wagenknecht, *Tetrahedron*, **1991**, *4/5*, 809.
- [168] H. Tanaka, H. Ogawa, H. Suga, S. Tori, A. Jutand, S. Aziz, A. G. Suarez et C. Amatore, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9402.
- [169] J. Chaussard, J. C. Folest, J. Y. Nédélec, J. Périchon, S. Sibille et M. Troupel, *Synthesis*, **1990**, *5*, 369.
- [170] J. Simonet et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1986**, *2*, 221-233.
- [171] R.D. Little et M.K. Schwaebe, in *Topics in Current Chemistry, Electrochemistry - VI- Electroorganic Synthesis: Bond Formation at Anode and Cathode* (Ed. E. Steckhan) Springer, **1997**, *185*, p 1-48.
- [172] K.D. Moeller, *ibid.*, p 49-86.
- [173] I. Tabakovic, *ibid.*, p 87-139.
- [174] J.-Y. Nédélec, J. Périchon et M. Troupel, *ibid.*, p 141-173.
- [175] M.M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **1964**, *111*, 215.
- [176] L. Moëns, M.M. Baizer et R.D. Little, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 4497.
- [177] A.J. Fry, R.D. Little et J. Leonetti, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5017.
- [178] N. Kise, T. Suzumoto et T. Shono, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1407.
- [179] R.N. Gourley et J. Grimshaw, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2388.
- [180] C. Degrand, P.-L. Compagnon, G. Belot et D. Jacquin, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45(7)*, 1189-1196.
- [181] E.J. Corey, N.L. Bauld, R.T. La Londe, J. Casanova et E.T. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 2645.
- [182] A.F. Velluro et G.W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3021 ; *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 2241.
- [183] T. Shono, J. Hayashi, H. Omoto et Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2667.
- [184] S. Kwee et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **1969**, *23*, 2711-16.
- [185] N.J. Leonard, S. Swann et J. Figueras, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4620.
- [186] F. Bergamini, A. Citterio, N. Gatti, M. Nicolini, R. Santi et R. Sebastiano, *J. Chem Research (S)*, **1993**, 364.
- [187] A. Tallec, *L'actualité Chimique*, **1977**, 7-12.
- [188] J. F. Bunnett, *Acc. Chem Res*, **1978**, *11*, 413.
- [189] J.M. Savéant, *Acc. Chem Res*, **1980**, *13*, 323.
- [190] R. A. Rossi et R. H. Rossi, *Aromatic Nucleophilic Substitution by the S_{RN}1 Mechanism*, ACS Monograph 178, American Chemical Society: Washington, D. C., **1983**.
- [191] J.M. Savéant, *Adv Phys. Org. Chem.*, **1990**, *26*, 1.
- [192] J. Pinson et J.M. Savéant, Electrochemical Induction of S_{RN}1 Nucleophilic Substitution. In *Electroorganic Synthesis. Festschrift for Manuel M. Baizer*, R.D. Little et N.L. Weinberg, Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, **1991**, pp 29-44.
- [193] C. Amatore, M.A. Oturan, J. Pinson, J. M. Savéant et A. Thiébault *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3451.
- [194] C. Amatore, C. Combellas, J. Pinson, M.A. Oturan, S. Robveille, J. M. Savéant et A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4846.
- [195] C.P. Andrieux, A. Le Gorand et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6892.
- [196] C.P. Andrieux, I.Gallardo, J.M. Savéant et K.B. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 638.
- [197] M. Médebielle, J. Pinson et J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6872.
- [198] N. Alam, C. Amatore, C. Combellas, A. Thiébault et J.N. Verpeaux, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6347.
- [199] P. Boy, C. Combellas, C. Suba et A. Thiébault, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4482.
- [200] M. Chahma, C. Combellas et A. Thiébault, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 8015.
- [201] J.F. Bunnett, R.G. Scamehorn et R. P. Traber, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 3677.
- [202] R.F. Bridger et G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3754.
- [203] C. Degrand et R. Priest, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 5242.
- [204] C. Amatore, J. Chaussard, J. Pinson, J.M. Savéant et A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6012.
- [205] B. Jaun, J. Schwartz et R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5741.

- [206] C. P. Andrieux, J. M. Savéant et D. Zann, *Nouv. J. Chim.*, **1984**, 8, 107.
- [207] C. Amatore, J. Pinson, J.M. Savéant et A. Thiébaud, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 817.
- [208] J. Pinson et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1506.
- [209] M. Genesty, C. Thobie, A. Gautier et C. Degrand, *J. Appl. Electrochem.*, **1993**, 23, 1125.
- [210] J.E. Swartz et T. Stenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2520.
- [211] C. Amatore, M.A. Oturan, J. Pinson, J. M. Savéant et A. Thiébaud, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6318.
- [212] C. Degrand, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 5237.
- [213] L. Héites, Zuman et P., Handbook Series in Electrochemistry, CRC Press, Cleveland, **1977**.
- [214] A.J. Bard et H.Lund, Encyclopedia of Electrochemistry, M. Dekker, New York, **1973**.
- [215] C. Combellas, S.Dellerue, G.Mathey et A. Thiébaud, *Tetrahedron Let.*, **1997**, 38, 539.
- [216] M. Médebielle, M.A. Oturan, J. Pinson et J.M. Savéant, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1331.
- [217] M. Abhala, P. Hapiot, A. Houmam, M. Jouini, J. Pinson et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11488.
- [218] D. Occhialini, J.S. Kristensen, K. Daajsberg et H. Lund, *Acta. Chem. Scand.*, **1992**, 46, 474.
- [219] R. Beugelmans et G. Roussi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 950.
- [220] R. Beugelmans et G. Roussi, *Tetrahedron.*, **1981**, 37 *supp.1*, 393.
- [221] R.R. Bard et J.F. Bunnett, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1546.
- [222] M.F. Semmelhack, B.P. Chong, R.D. Stauffer, T.D. Rogerson, A. Chong et L.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2507.
- [223] C. Combellas, H. Gautier, J. Simon, A. Thiébaud, F. Tournilhac, M. Barzoukas, D. Josse, I. Ledoux, C. Amatore et J.N. Verpeaux, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, 203.
- [224] C. Amatore, C. Combellas, N-E. Lebbbar, A. Thiébaud et J.N. Verpeaux, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 18.
- [225] C. Amatore, R. Beugelmans, M. Bois-Choussy, C. Combellas et A. Thiébaud, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5688.
- [226] R. A. Alonso et R. A. Rossi, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 4760.
- [227] C. Amatore, J. Badoz-Lambling, C. Bonnel-Huyghes, J. Pinson, J.M. Savéant et A. Thiébaud, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1979.
- [228] R. Kossai, J. Simonet et G. Dauphin, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 3575.
- [229] S. Nelsen et R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2096.
- [230] E.L. Clennan, W. Simmons et C.W. Almgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2098.
- [231] N.L. Bauld, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 5307.
- [232] N.L. Bauld, D.J. Bellville, B. Harirchian, K.J. Lorenz, R.A. Pabou Jr, D.W. Reynolds, D.D. Wirth, H.S. Chiou et B.K. Marsh, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 371.
- [233] M. Chanon et L. Ebersson, *Photoinduced Electron Transfer, Part A*; M.A. Fox et M. Chanon, Eds; Elsevier, Amsterdam, **1988**, p 409.
- [234] J. Mlcoch et E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 1081.
- [235] C.F. Gürtler, E. Steckhan et S. Blechert, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 436.
- [236] J. Delaunay, A. Orliac, J. Simonet et L. Toupet, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 6205.
- [237] J. Delaunay, A. Orliac et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2083-84.
- [238] J. Delaunay et J. Simonet, à paraître.
- [239] J. Delaunay et J. Simonet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1997**, 324 II, 269-273.
- [240] La deutériation catalytique des sulfoxydes et de sulfones α -insaturés est mise en exergue.
- $$\text{Ar-SO-CH=C} \longrightarrow \text{ArSO-CD=C}$$
- Voir par exemple : S. Diederichs, J. Delaunay, G. Mabon et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 8423-8426.
- [241] K. Kyriacou, Modern Electroorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, pp 215-219.
- [242] G. Le Guillanton, Q. T. Do et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, 433-440; *ibid* **1990**, 127, 427-439.
- [243] G. Le Guillanton, Q. T. Do et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27 (20), 2261-2262.
- [244] a) G. Le Guillanton, Q. T. Do et J. Simonet, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, 393-394.
b) G. Le Guillanton, D. Ew, Q. T. Dw et J. Sw, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141(2), 316-323.
c) G. Le Guillanton, D. Elothmani et C. Lopez, E. Vw, *New J. Chem.*, **1994**, 18(2), 239-242.
- [245] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do et D. Elothmani, J. Sw, Fr. Demande Fr. 2,665,714 (Cl. C25B3/10), 14 Feb **1992**, Appl.90/10,217, 09 Aug **1990**; 32 pp.; *Chem. Abstr.*, **1993**, 118 (2), 13271u; b) Q.T. Do, D. Elothmani, J. Simonet et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131 (7), 779-788; c) D. Elothmani, Q.T. Do, J. Simonet G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131 (7), 789-793.
- [246] G. Le Guillanton, Q.T. Do et J. Simonet, Fr. Demande Fr. 2,669,042 (Cl. C25B3/00), 15 May **1992**, Appl.90/14,006, 12 Nov **1990**; 21 pp.; *Chem. Abstr.*, **1993**, 118 (17), 168808y; Q.T. DO, D. Elothmani, J. Simonet et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133 (3), 273-281.
- [247] G. Le Guillanton, *Sulf. Rep.*, **1992**, 12 (2), 405-435.
- [248] D. Elothmani, Q. T. Do, J. Simonet et G. Le Guillanton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 715-717.
- [249] G. Le Guillanton, S. Boryczka, D. Elothmani, Q.T. Do et J. Simonet, *Denki Kagaku, Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku.*, **1994**, 62 (12), 1283-1286; S. Boryczka, D. Elothmani, Q.T. Do, J. Simonet et G. Le Guillanton, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143 (12), 4027-4032.
- [250] Q.T. Do, D. Elothmani, G. Le Guillanton et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38 (19), 3383-3384.
- [251] Q.T. Do et G. Le Guillanton, à paraître.
- [252] G. Bontempelli, F. Magno et G.A. Mazzocchin, *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 42, 57;
A. Bewick, D.E. Coe, J.M. Mellor et D. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 51.
A. Bewick, D.E. Coe, M. Libert et J.M. Mellor, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 144, 235.
A. Bewick, D.E. Coe, J.M. Mw et N.M. Ow, *J. Chem. Soc., Perkin trans I*, **1985**, 1045.
- [253] S. Töteberg-Kaulen et E. Steckhan, *Tetrahedron*, **1988**, 44 (14), 4389.
- [254] a) T. Fuchigami, S. Ichikawa et A. Konno, *Chem. Lett.*, **1992**, 2405-2408.
b) H. Tanaka, Proceedings of the 183rd Meeting, Honolulu (Hawaï, USA), The Electrochemical Society, Extended abstracts, **1993**, 93-1, p. 2266.
- [255] A. Bewick, D.E. Coe, G.B. Fuller et J.M. Mellor, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 3827-3828; A. Kunai, J. Harada, J. Izumi, H. Tachihara et K. Sasaki, *Electrochim. Acta*, **1983**, 28(10), 1361-1366; C. Degrand et M. Nour, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 199, 211-218.
- [256] S. Torii, K. Uneyama et M. Ono, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 2653-2654 et 2741-2744.
- [257] L.L. Miller et B.F. Watkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 98 (6), 1515-1519.
- [258] a) T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi et M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 165-168.
b) G. Dixit, R. Rastogi et K. Zutshi, *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 561.
c) T. Chiba, H. Sakagami, M. Murata et M. Okimoto, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6764.
- [259] T. Shono, Y. Matsumura, J. hayashi et M. Mizo, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 1867.
- [260] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, H. Tazawa et S. Matsunami, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4661; J.Y. Becker et D. Zemach, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1981**, 336; K. Rossen, R.P. Volante et R.J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38 (5), 777-778.
- [261] T. Shono, Y. Matsumura, S. Katoh, K. Takeuchi, K. Sasa, T. Kamada et R. Shimizu, *J. amer. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2368; A. Papadopoulos, B. Lewall, E. Steckhan. K.-D. Ginzl, F. Knoch et M. Nieger, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 563.
- [262] a) K. Kyriacou, Modern Electroorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, pp 150-154;
b) M. Schwartz, R.L. Cook, V.M. Kehoe, R.C. Macduff, J. Patel et A.F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 614.

- [²⁶³] M.A. Casadei, M. Feroci, A. Inesi, L. Rossi, F. Micheletti Mw et L. Rossi, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 167 ; M.A. Casadei, A. Inesi et L. Rossi, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38* (20) ; 3565-3568.
- [²⁶⁴] J. Simonet et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**(2), 180-194.
- [²⁶⁵] J.H.P Utley, *Top. in Curr. Chem.*, **1987**, *142*, 131.
M.R. Miyazymbetov et D.H. Evans, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 9627.
- [²⁶⁶] T. Shono, M. Ishifune, T. Okada et S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 2.
T. Shono, O. Ishige, H. Uyama et S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 546.
- [²⁶⁷] R. Barhadi, J. Gal, M. Heintz et M. Troupel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, 50.
R. Barhadi, J. Gal, M. Heintz, M. Troupel et J. Perichon, *Tetrahedron*, **1999**, *49*, 5091.
- [²⁶⁸] D. Bonafoux, Thèse Université de Bordeaux I, **1996**.
- [²⁶⁹] P.E. Eaton, R.G. Daniels, D. Casucci et T.T. Cunkle, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2100.
- [²⁷⁰] P.E. Eaton, C.H. Lee et Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8016.
- [²⁷¹] M. Moore, M. Finkelstein et S.D. Ross, *Tetrahedron*, **1980**, *96*, 727.
- [²⁷²] M.E. Chiddix et W.E. Daniels, General Aniline and Film Cap., Brevet américain n° 1, **1967**, 503, 080.
- [²⁷³] T. Komori, T. Nonaka et T. Fushigami, *Chem. Lett.*, **1986**, 11.
T. Komori, T. Nonaka, T. Fushigami et K. Zhang, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1987**, *60*, 3315.
- [²⁷⁴] D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *493*, 27.
D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, P. Cazeau et J. Dunoguès, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5532.



RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE

★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★★

102, Avenue Georges Clemenceau
94700 MAISONS ALFORT - FRANCE

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

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.

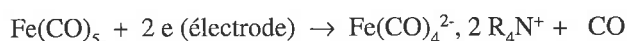
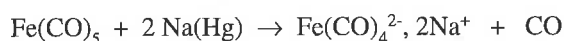
Nous espérons ainsi contribuer à sensibiliser une plus grande fraction de la communauté des chimistes à ce que peut lui apporter l'électrochimie. La vision « méthode préparative » (électrosynthèse), tout comme la vision technique « statique de spectroscopie redox » donnant accès au pouvoir oxydant ou 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

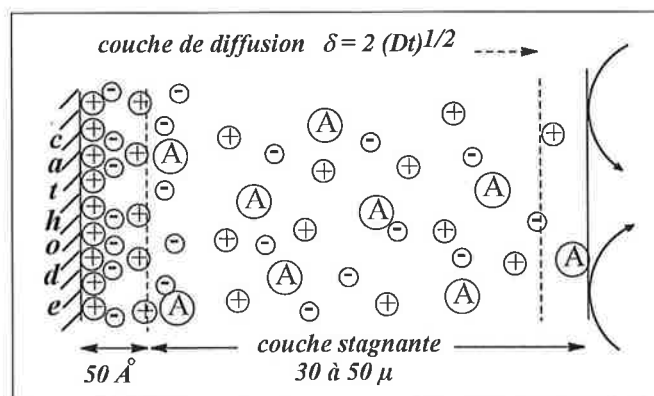


Figure 1 - Représentation schématique de la solution au voisinage d'une électrode, faisant apparaître sa structuration en couches successives.

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} .

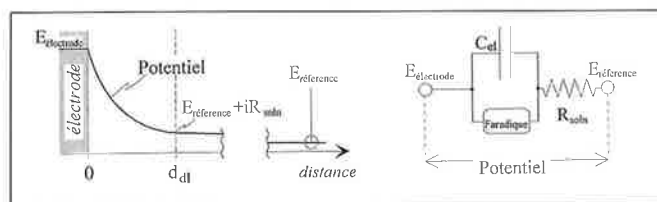


Figure 2 - A gauche, variation du potentiel entre l'électrode et la solution: la différence de potentiel est presque intégralement localisée dans la double couche (entre 0 et d_{dl}); au-delà, la variation de potentiel correspond au terme de chute ohmique lié au passage d'un courant dans la solution. 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 .

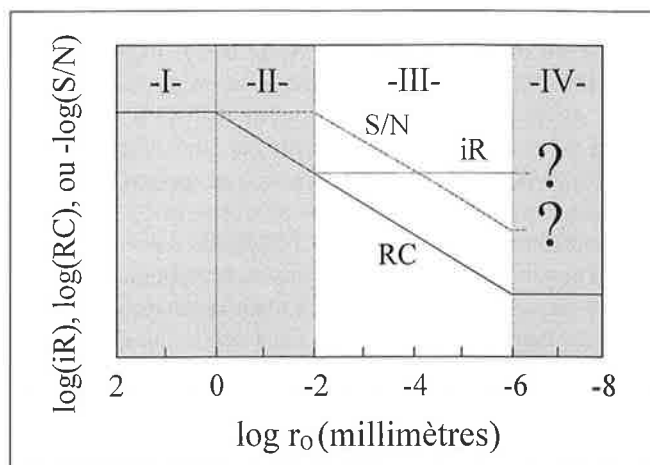


Figure 3 - Influence du rayon r_0 de l'électrode sur la chute ohmique (iR), la constante de temps (RC) et le rapport signal sur bruit (S/N) pour les différentes classes d'électrodes.

- *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 θ 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 θ , 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 θ 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^* .

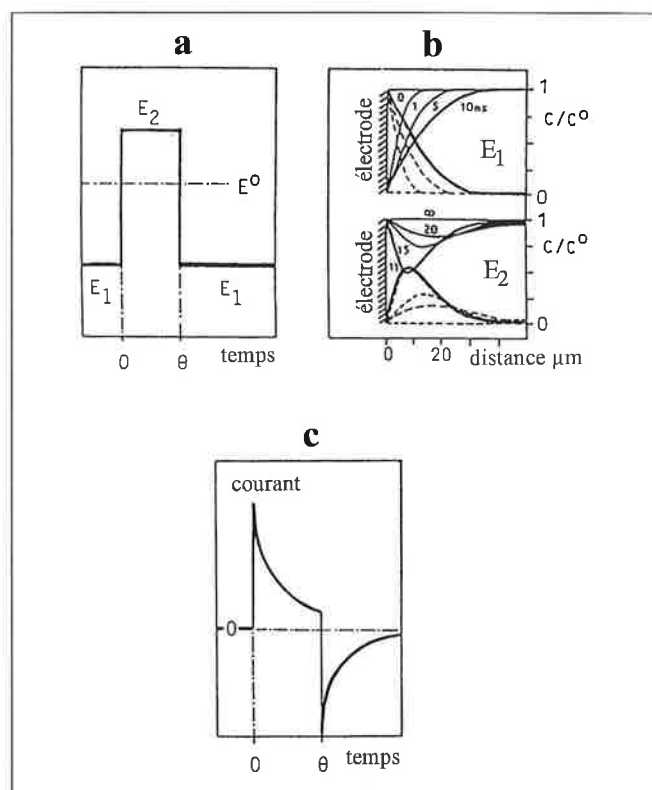


Figure 4 - Chronoampérométrie à double saut de potentiel. (a) perturbation de potentiel appliquée à l'électrode; E^0 est le potentiel normal de la réaction électrochimique étudiée. (b) profils de concentration correspondant à l'espèce en solution (traits pleins) et à l'espèce oxydée ou réduite (pointillés); 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) et 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 ΔE 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.

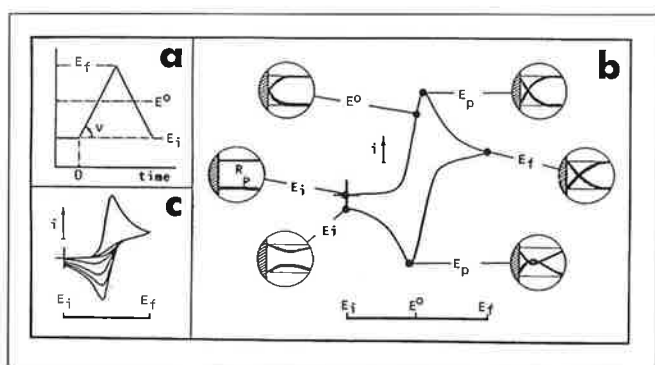


Figure 5 - Voltammétrie cyclique. (a) signal triangulaire de potentiel – en fonction du temps – appliqué à l'électrode ; v est la vitesse de balayage et E^0 est le potentiel normal de la réaction électrochimique étudiée. (b) allure d'un voltammogramme cyclique réversible, l'espèce formée par transfert 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 μm 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 la 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 μm) 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 β 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 θ 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 β). 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 diffusif. 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 μm). 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_{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 θ sur le composé étudié et en oxydation sur le ferrocène pendant le même temps θ 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 θ , 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 θ 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.

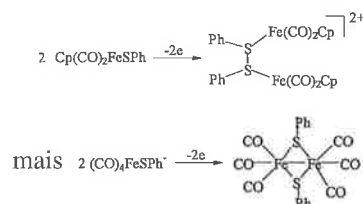
2.5. Voir réagir les espèces transitoires: cinétique et mécanisme réactionnel

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 A^* décrit par la loi de Nernst est fortement déplacé par la réaction chimique qui consomme A^* . Si le processus électrochimique global est contrôlé par la cinétique homogène, et non pas par la vitesse du transfert d'élec-

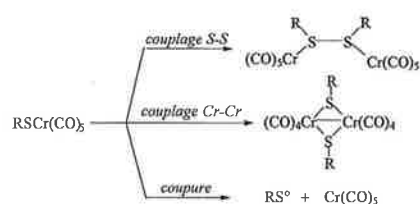
tron hétérogène, ceci se traduit par un déplacement du potentiel de pic en voltammétrie: la réduction de A est « avancée » c'est-à-dire facilitée par rapport à sa valeur thermodynamique, et ce d'autant plus que la cinétique est plus efficace. La loi de dépendance du potentiel de pic avec les paramètres 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 $[RT/F(p+1)]$, 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 A^* .

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 A^{*+} 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 μs); 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 RS^* 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 mécanistiques complexes.

3.1. Détermination du mécanisme de réactions catalysées par le palladium

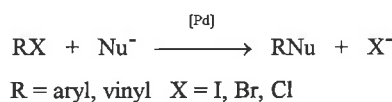
Les réactions catalysées par des complexes de métaux de transition font intervenir des cycles catalytiques dans lesquels le métal est présent sous différents degrés d'oxydation. La plupart des complexes organométalliques intermédiaires sont électrooxydables ou/et électroréductibles. Ils pourront donc 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 mécanistiques 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 (milieu 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.

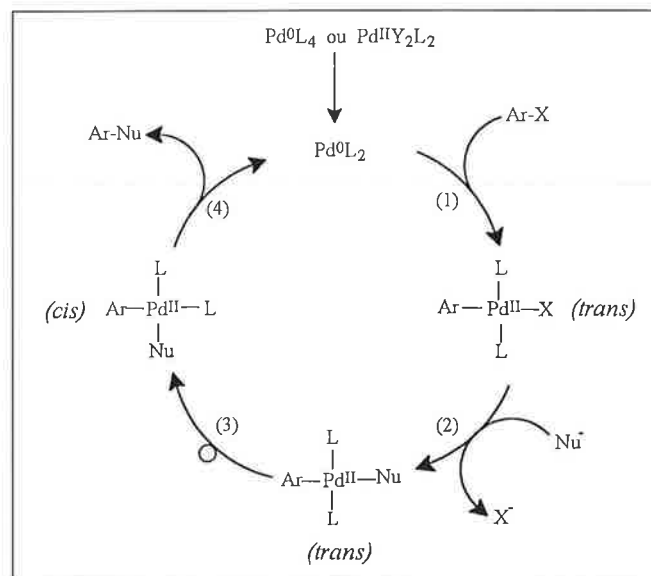


Schéma 1 - Cycle catalytique postulé.

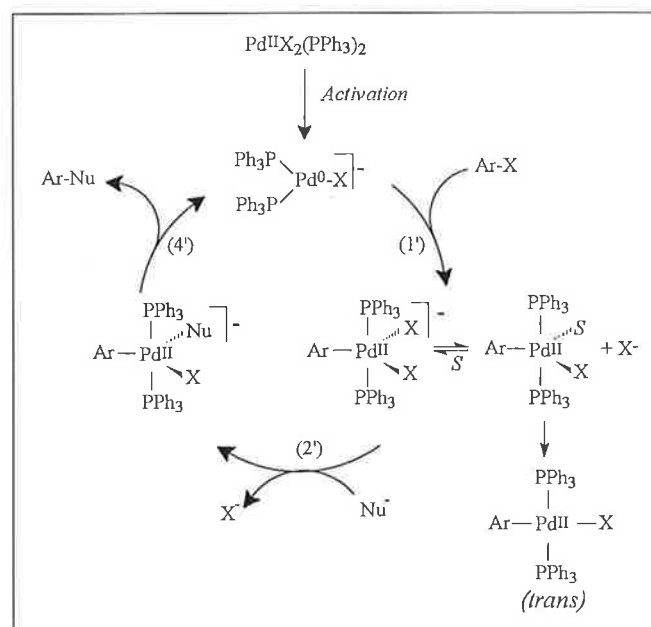


Schéma 2 - Nouveau cycle catalytique.

La première étape est une réaction d'addition oxydante d'un complexe du palladium(0) avec l'halogénure aromatique, supposée conduire à un complexe σ -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 σ -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 σ -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 O_1 , observé sur le voltammogramme retour (Figure 6a).

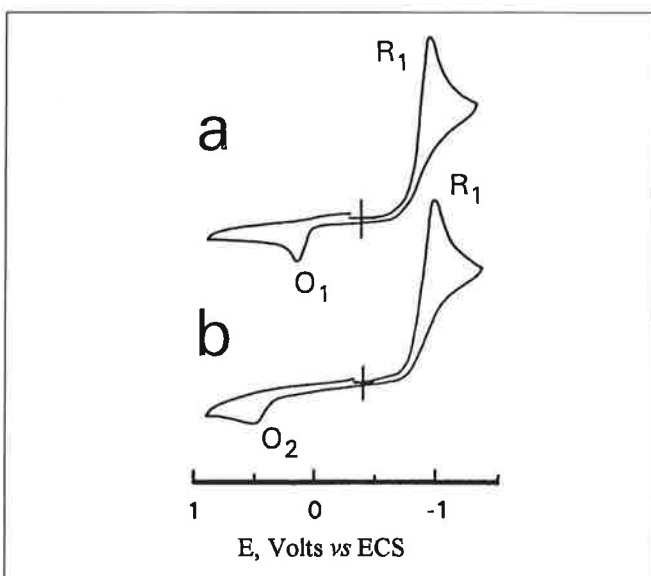


Figure 6 - Voltammétrie cyclique de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 2 mM dans le THF ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0,3 M) sur une électrode d'or (0,5 mm de diamètre) à la vitesse de balayage de $0,2 \text{ V s}^{-1}$. 20 °C. (a) seul. (b) en présence de PhI, 10 équiv.

A faible vitesse de balayage (temps longs), le pic d'oxydation 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 θ suivi d'un saut de potentiel sur la vague d'oxydation du palladium(0) pendant le même temps θ). A titre d'exemple, la réactivité du palladium(0) électrogénéré avec PhI a été examinée en présence de ligand PPh_3 en concentration variable. Comme le montre

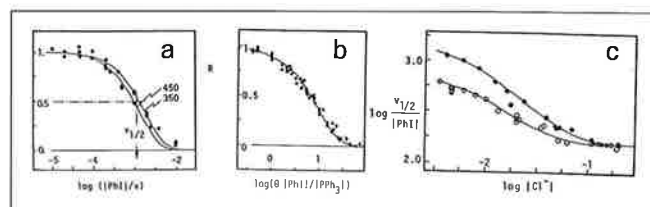


Figure 7 - (a) Voltammétrie cyclique de $\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, 2 mM dans le THF ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0,3 M) en présence de PhI (1-10 équiv) sur une électrode d'or (0,5 et 0,125 mm de diamètre) à différentes vitesses de balayage v ($0,2 < v < 1000 \text{ V s}^{-1}$). Variation de $r = i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)/i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)_0$ 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 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 $R = i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)/i_{\text{ox}}(\text{Pd}^0)_0$ 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 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 $K_{BC} = 90 \text{ M}^{-1}$, $k_B = 500 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_C = 50 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. 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}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].

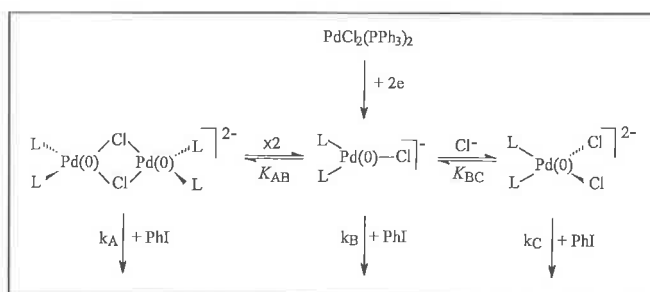


Schéma 3.

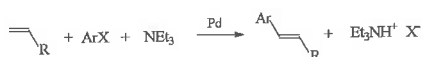
Ainsi, contrairement à ce qui était postulé dans la littérature, le complexe $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$ n'est pas formé en solution dès l'instant où il est généré à partir d'un précurseur portant des ions halogénures comme $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ mais il va se complexer avec les ions chlorure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

Une étude par RMN ^{31}P de la réaction d'addition oxydante de 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 PhI montre sur le voltammogramme retour une espèce oxydable en O_2 (Figure 6b) dont la concentration augmente avec la concentration en ions chlorure. Ainsi un même complexe intermédiaire est détecté en RMN ^{31}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 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.

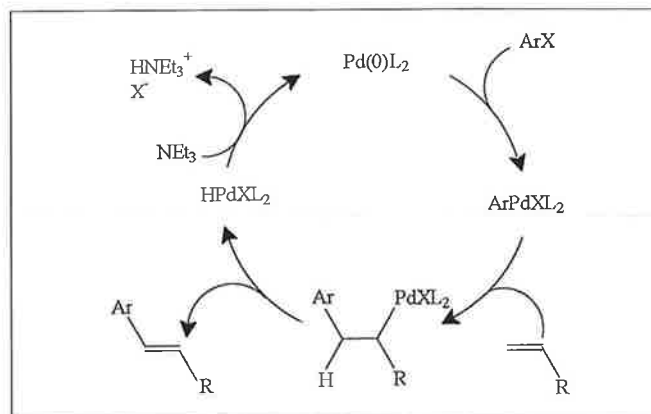


Schéma 4 - Cycle catalytique postulé.

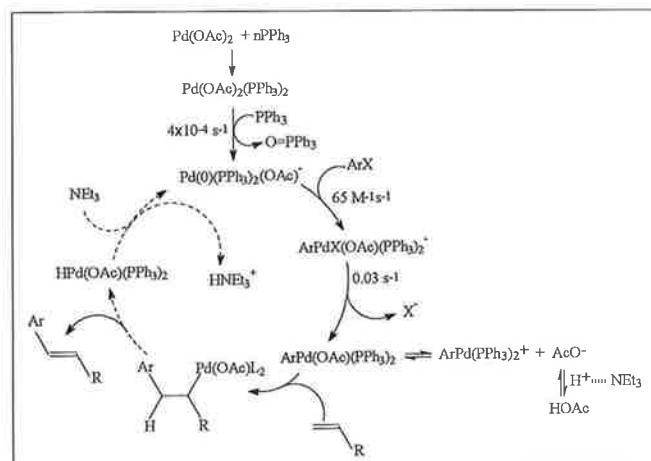
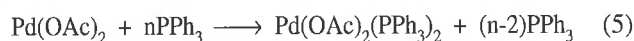


Schéma 5 - Nouveau cycle catalytique.

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:



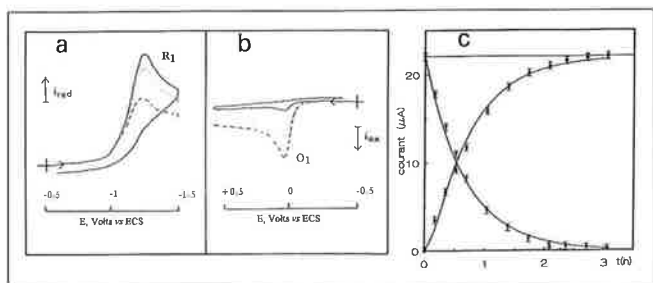


Figure 8 - (a) Voltammétrie cyclique de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2 mM et PPh_3 , 4 mM dans le DMF (0,3 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) à une électrode d'or (0,5 mm de diamètre) à la vitesse de balayage de $0,2 \text{ V s}^{-1}$, en fonction du temps (-) 4, (...) 14, (-) 33 min. (b) Voltammétrie cyclique du complexe du palladium(0) formé *in situ* à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2 mM et 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 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 V (V). Variation du courant d'oxydation du palladium(0) à un potentiel de +0,4 V (•).

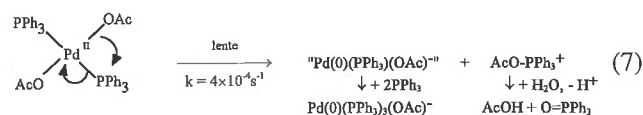
Si la voltammétrie cyclique en réduction est effectuée en fonction du temps, on constate que le courant de réduction de $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ décroît, ce qui signifie que ce complexe n'est pas stable en solution. Si parallèlement, on effectue une voltammétrie cyclique directement 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}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}P) que celles du complexe $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ lorsque celui-ci est mis en solution en présence d'ions acétate. L'étude effectuée à partir de $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ 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}P):

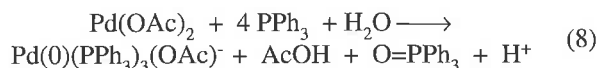


Le palladium(0) formé *in situ* à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n\text{PPh}_3$ ($n > 3$) présente les mêmes caractéristiques.

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 $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})^-$.

Une analyse des complexes formés lors de l'addition oxydante par spectroscopie RMN ^{31}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 $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$.

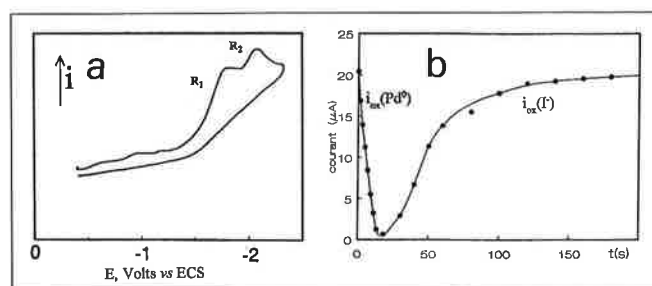


Figure 9 - Addition oxydante de PhI, 2 mM avec le complexe du palladium(0) formé *in situ* à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2 mM et PPh_3 , 6 mM, dans le DMF (0,3 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$). (a) Voltammétrie cyclique de $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ à une électrode d'or (0,5 mm 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 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 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 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 R^\bullet obtenus à la suite d'un transfert monoélectronique dissociatif ou de la coupure d'un radical anion RY^\bullet sont généralement réductibles au potentiel de réduction du précurseur 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 RY .

3.2.1. Diminuer le pouvoir réducteur du milieu

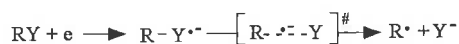
Le contrôle du potentiel d'électrode permet virtuellement de contrôler son pouvoir réducteur et partant la cinétique de production des espèces électrogénérées. Dans la pratique, si on essaye d'opérer à très faible densité de courant pour avoir un milieu peu réducteur au voisinage de l'électrode, on se 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 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 σ^* serait alors responsable de la coupure:

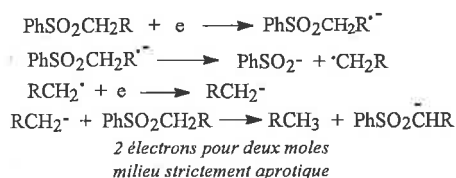
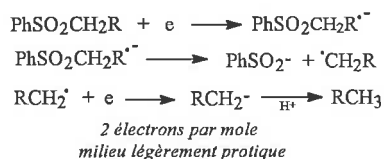


On peut voir, dans cette démarche, une analogie avec la catalyse redox, dans la mesure où le groupe électrophore Y joue le rôle d'un médiateur redox *intramoléculaire* greffé sur le substrat au départ et le quittant une fois son travail accompli. L'essentiel du problème est dans le choix du groupe partant 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 σ^*) 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 π^* susceptible de recevoir l'électron et de le transférer dans l'orbitale σ^* 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 distinction. 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[•]) à l'échange de deux (réduction de RY en R⁻). 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 α, celui-ci est effectivement électrogénéré à un potentiel où il n'est pas réduit: [33]

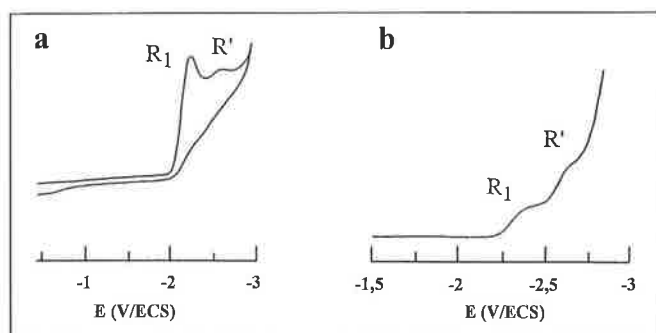
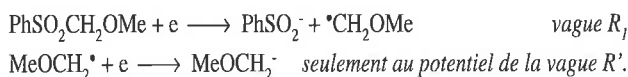
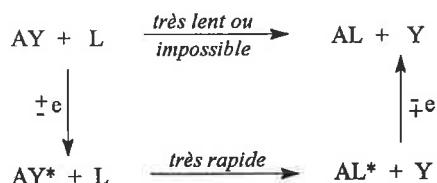


Figure 10 - Réduction électrochimique d'une solution de méthoxyméthyl phényl sulfone $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ en concentration 2 mM dans le THF ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0,3 M). à gauche, voltammétrie cyclique sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm pour une vitesse de balayage de 1 V/s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

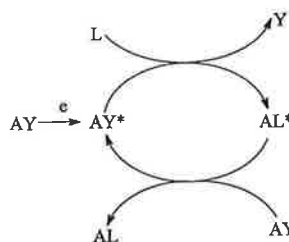
Du point de vue préparatif, les radicaux $\text{MeOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ et MeOCHR^{\bullet} ont donné lieu, selon les conditions, à la formation de dimères, d'éthers d'énols par dismutation, ou de produits de couplage avec des radicaux anions aromatiques stables. Les principales constantes 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 $\text{S}_{\text{RN}}1$ 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 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 ΔG^0 de chacune de ces deux réactions (réaction à partir de AY et à partir de AY[•]), 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.

$$\Delta G^0 = -nF E_r^0 + [\Delta G^0]_{\pm} + nF E_p^0 = [\Delta G^0]_{\pm} + nF(E_p^0 - E_r^0)$$

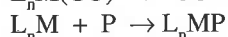
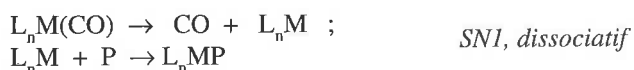
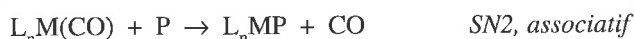
avec $n = 1$ pour une activation par réduction monoélectronique et $n = -1$ pour une oxydation. Cette écriture permet d'identifier les contributions partielles correspondant aux deux étapes que sont la réaction de l'espèce activée d'une part et le transfert d'électron en phase homogène d'autre part. 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.

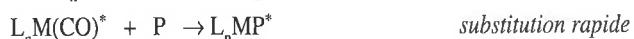
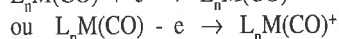
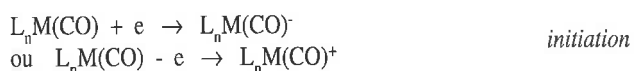
D'un point de vue purement préparatif, l'électrochimie peut ne pas être le meilleur moyen d'initier la réaction, notamment quand le caractère oxydant ou réducteur de

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.



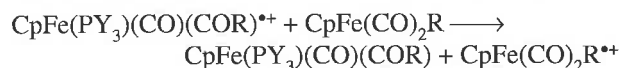
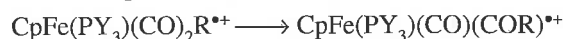
Ces processus en chaînes sont en fait si efficaces, les vitesses de réaction des espèces paramagnétiques tellement supérieures à celles des espèces « stables » qu'il est légitime de se demander si certaines réactions qui ont toujours été décrites avec des complexes à 16 ou 18 électrons ne sont pas en 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.

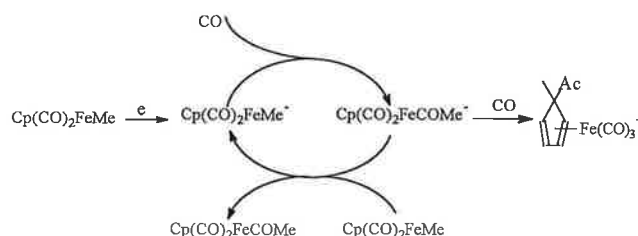
Dans la mesure où c'est à partir d'un complexe à 19 électrons que se produit la migration insertion, il convenait d'essayer de déclencher un processus catalytique analogue *en réduction*, en ajoutant directement un électron au complexe à 18 électrons de départ. Une telle approche permettait d'envisager 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 $CpFe(CO)_2^{\cdot -}$ 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 $CpFe(CO)_2^{\cdot -}$ 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 intervention 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:

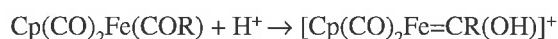


La migration-insertion de CO peut donc bien être initiée par réduction monoélectronique sans l'intervention d'autre ligand que CO et dans des conditions très douces. La principale réaction compétitrice, la migration du groupe acyle sur le ligand Cp, est favorisée par une forte concentration en CO, alors 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 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COR})$

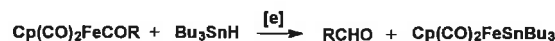
La dernière étape d'un processus de carbonylation est la décooordination du groupement acyle qui vient d'être construit par migration-insertion de CO. Il faut que cette étape soit réalisée dans des conditions douces, en particulier dans l'optique d'un processus catalytique en métal.

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]:



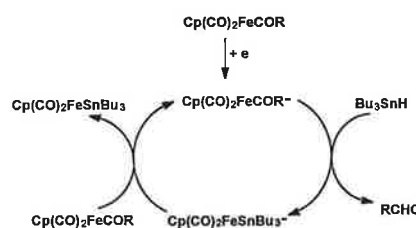
L'utilisation d'un hydrure, équivalent de H^- , a également été envisagée. Les hydrures « ioniques » tels LiAlH_4 réagissent préférentiellement sur un CO terminal [42]. Les hydrures d'étain ou de silicium, plus covalents, coupent effectivement la liaison acyl-fer pour conduire à un mélange

d'aldéhyde et d'alcool stannylé ou silylé, mais là encore, une forte activation thermique (chauffage prolongé à 120°C) ou photochimique est nécessaire [43]. Nous avons étudié l'activation électrochimique de tels complexes acyle, seuls puis en présence de Bu_3SnH , 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

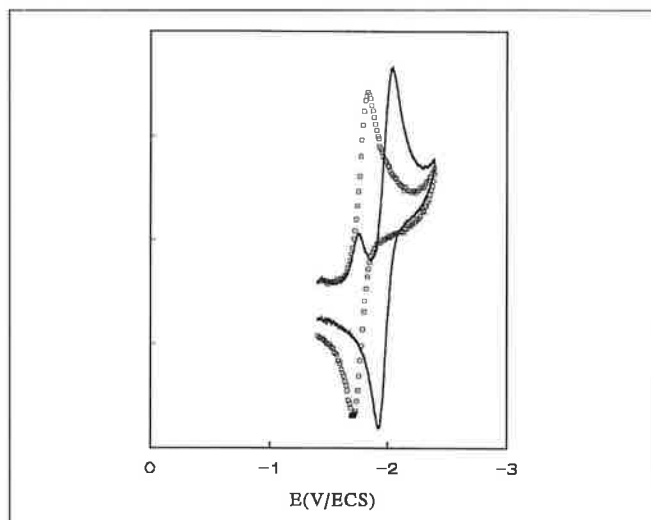


Figure 11 - Voltammétrie cyclique du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ en solution 2 mM dans le THF ($n\text{-Bu}_4\text{N BF}_4$ 0,3 M) sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm, à une vitesse de balayage de 0,5 V/s; complexe seul (courbe en points) et en présence de 5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

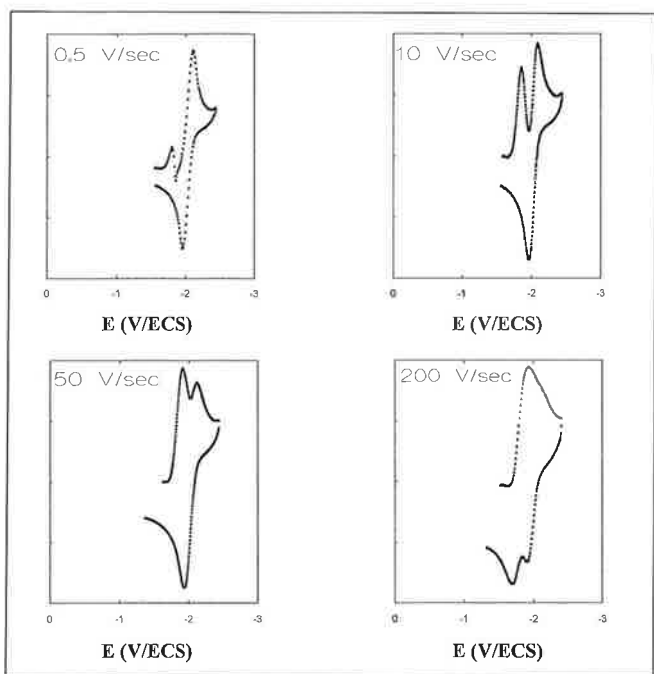


Figure 12 - Voltammétrie cyclique du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ en solution 3 mM dans le THF ($n\text{-Bu}_4\text{N BF}_4$ 0,3 M) sur électrode d'or de diamètre 0,5 mm, en présence de 10 équivalents d'hydrure de tributyl étain ; à diverses vitesses de balayage.

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 Bu_3SnH 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 δ_{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

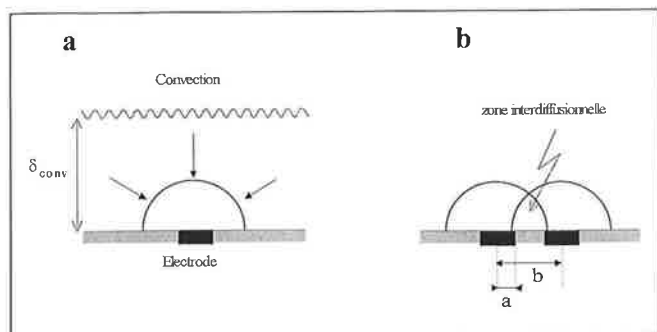


Figure 13 - Représentations schématiques de couches de diffusion développées à la surface d'ultramicroélectrodes en régime de diffusion sphérique pour une durée caractéristique t de la perturbation électrochimique telle que $b^2 < Dt$. (a) cas simple d'une ultramicroélectrode. (b) dispositif couplant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

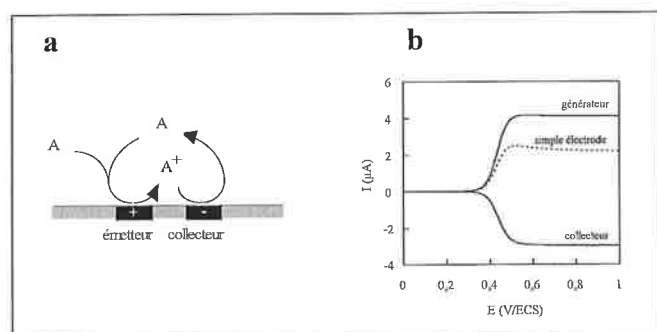


Figure 14 - (a) Principe de fonctionnement d'un dispositif à ultramicroélectrodes couplées en mode émetteur-collecteur. (b) Voltammogrammes enregistrés à partir de deux bandes de platine parallèles (longueur 4 mm, largeur 5 μm) séparées par une bande isolante de 2,5 μm , dans une solution contenant du ferrocène (Fc). $C_{\text{Fc}} = 2 \text{ mM}$ dans CH_3CN , $n\text{Bu}_4\text{BF}_4$ 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.

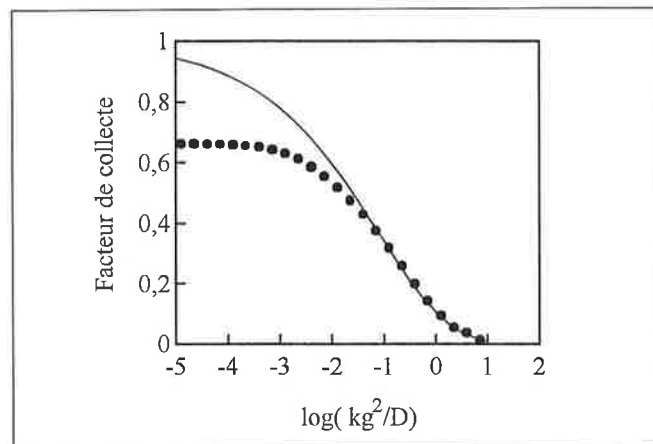


Figure 15 - Facteurs de collecte simulés numériquement en fonction de $\log(kg^2/D)$ pour un mécanisme EC (réaction chimique consécutive au transfert d'électron). Assemblage émetteur/collecteur constitué de deux bandes parallèles de largeur w et situées à une distance g l'une de l'autre, k constante 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.

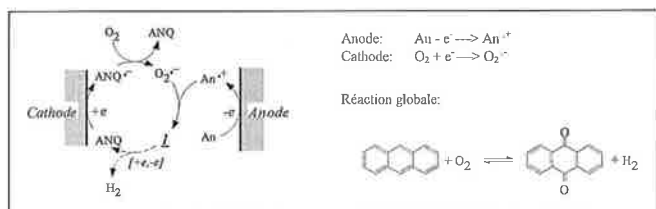


Figure 16 - Génération d'antraquinone sur un dispositif à ultramicroélectrodes couplées par coélectrolyse du dioxygène (cathode) et de l'antracène (anode). L'espèce intermédiaire indiquée par 1 dans le schéma représente l'endoperoxyde intermédiaire formé par addition du superoxyde sur le radical cation 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].

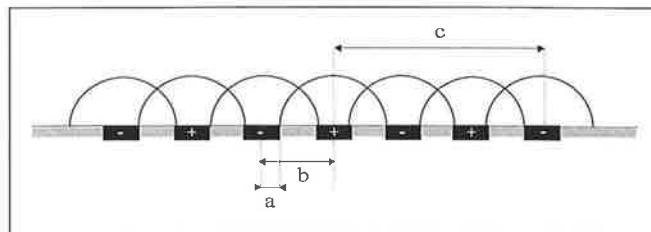


Figure 17 - Représentation schématique de couches de diffusion créées par un réseau d'ultramicroélectrodes pour une durée t caractéristique de la perturbation électrochimique telle que $b^2 < Dt < c^2$.

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 (ϵ). 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^{ème} 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., Chaoui 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.

Matériaux moléculaires d'électrode : catalyse et analyse

Jean-Claude Moutet (coordonnateur)

Introduction

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte, avec comme objectifs améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques, voire même accéder à de nouvelles réactions. Une réaction d'électrode peut être orientée dans le sens souhaité grâce à l'immobilisation à sa surface de l'espèce catalytique appropriée. En d'autres termes, il est possible de construire sur mesure une électrode modifiée pour l'application envisagée. A côté des propriétés catalytiques, qui sont d'un intérêt général lorsqu'on s'adresse à des processus de transfert d'électron, il est également envisageable de doter une surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés chimiques et physico-chimiques particulières, comme par exemple des propriétés complexantes, électrochromes, photochimiques ou électroniques.

Limitée dans les années 70 à la fonctionnalisation par adsorption ou accrochage covalent de monocouches d'un réactif, la modification d'électrodes par le dépôt de multicouches est à l'origine de l'intérêt accru qui a été porté à ces systèmes dès le début des années 80. Les électrodes modifiées sont alors réalisées à partir de films de polymères organiques ou de matériaux minéraux fonctionnalisés. On a ainsi accès à de véritables matériaux moléculaires d'électrode, qui présentent comme caractéristique essentielle une forte concentration en espèces actives réparties dans un réseau tridimensionnel, au voisinage immédiat de la source d'électrons.

En catalyse, le gain en réactif électrochimique, qui n'est plus dispersé dans toute la phase électrolytique, est très impor-

tant et sa concentration sur l'électrode peut atteindre la mole par litre, avec comme résultat un effet électrocatalytique très important pour une faible quantité de catalyseur. Les problèmes liés à la récupération du catalyseur et à la purification du mélange réactionnel sont simplifiés, ainsi que ceux que peuvent poser la solubilisation de certains réactifs chimiques, notamment en milieu aqueux. Il est aussi possible de construire sur la surface d'une électrode des systèmes catalytiques sophistiqués, associant par exemple un médiateur redox à un catalyseur, ou même deux catalyseurs ayant chacun leur spécificité.

En analyse, l'objectif principal de la manipulation de surface est le développement de capteurs originaux, grâce à l'apport des propriétés remarquables de reconnaissance et de complexation, ou simplement d'accélération du transfert d'électron, d'espèces organiques, inorganiques ou biologiques.

A l'évidence, les progrès des recherches sur ces nouveaux matériaux d'électrode ne peuvent être faits qu'en faisant appel à d'autres domaines, comme la chimie organique et inorganique, la biochimie, la chimie des polymères et celle des matériaux minéraux, ainsi que l'analyse des surfaces. L'apport de l'électrochimie reste cependant primordial pour sa puissance analytique. C'est aussi un excellent outil synthétique pour le dépôt par électropolymérisation ou électroprécipitation de polymères et autres matériaux sur les surfaces conductrices.

Nous présentons ici quelques exemples significatifs relatifs à l'élaboration de matériaux moléculaires d'électrode dérivés de catalyseurs chimiques et d'espèces biologiques, qui ont des applications potentielles pour l'activation de petites molécules dans un but de synthèse et pour l'électroanalyse.

Fethi Bedioui, URA 216 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tel : 01 44 27 66 94 ; Fax : 01 44 27 67 50.

Christian Bourdillon, UPRES-A N° 6022, Laboratoire de Technologie Enzymatique, Université de Technologie de Compiègne, BP 20529, 60205 Compiègne Cedex. Tel : 03 44 23 44 05 ; Fax : 03 44 20 39 10 ; E-mail : christian.bourdillon@utc.fr

Chantal Degrand, UMR 6504 CNRS, Laboratoire de Synthèse, Electrosynthèse et Etude de Systèmes à Intérêt Biologique, Université de Clermont-Ferrand, 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex. Tel : 04 73 40 71 59 ; Fax : 04 73 27 44 43 ; E-mail : Degrand@cicsun.univ-bpclermont.fr

Jacques Devynck, URA 216 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tel : 01 44 27 66 94 ; Fax : 01 44 27 67 50 ; E-mail : devynck@ext.jussieu.fr

Pierre Labbe, UMR 5630 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tel : 04 76 51 47 18 ; Fax : 04 76 51 42 67 ; E-mail : pierre.labbe@ujf-grenoble.fr

Claude Lamy, UMR 6503 CNRS, Laboratoire de Chimie 1, Electrochimie et Interactions, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tel : 05 49 45 36 28 ; Fax : 05 49 45 35 80 ; E-mail : lamy@hermes.univ-poitiers.fr

Jean-Michel Léger, UMR 6503 CNRS, Laboratoire de Chimie 1, Electrochimie et Interactions, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tel : 05 49 45 36 28 ; Fax : 05 49 45 35 80.

Jacques Moiroux, UMR 7591 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris 7 - Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05. Tel : 01 44 27 28 01 ; Fax : 01 44 27 76 25 ; E-mail : moiroux@paris7.jussieu.fr

Jean-Claude Moutet, UMR 5630 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tel : 04 76 51 44 81 ; Fax : 04 76 51 42 67 ; E-mail : jean-claude.moutet@ujf-grenoble.fr

I - Electrocatalyse : activation de petites molécules

I-1. Oxygène moléculaire : oxydations d'hydrocarbures catalysées par des métalloporphyrines immobilisées sur une électrode

Fethi Bedioui, Jacques Devynck

I-1.1. Introduction

Les oxydations d'hydrocarbures par l'oxygène moléculaire à la température ambiante sont des réactions souvent thermodynamiquement réalisables mais cinétiquement très défavorisées. Elles nécessitent donc de bons catalyseurs, dont les meilleurs prennent comme modèle les systèmes biologiques du type cytochrome P-450. Les plus fréquemment proposés sont des métalloporphyrines qui mettent en jeu les systèmes oxydoréducteurs du fer (comme le cytochrome P-450) ou du manganèse. Ces catalyseurs, dont l'efficacité est bien établie lorsque les oxydants sont des composés du type hypochlorite ou iodosylbenzène [1], sont beaucoup moins efficaces en présence d'oxygène moléculaire.

De nombreux travaux ont été entrepris au cours des dix dernières années pour tenter d'augmenter l'efficacité des systèmes catalytiques modèles de cytochrome P-450. Parmi les améliorations possibles figurent en bonne place la mise en œuvre des méthodes électrochimiques et, plus particulièrement l'utilisation d'électrodes modifiées [2].

L'oxydation par l'oxygène avec des électrodes modifiées vise ainsi à résoudre plusieurs problèmes :

- tenter d'accélérer et d'orienter les échanges électroniques en réalisant une, ou plusieurs étapes du cycle catalytique par voie électrochimique;
- augmenter la sélectivité en créant, à la surface de l'électrode, un environnement favorable autour du site catalytique.

Le schéma de la *figure 1* a été proposé pour la catalyse par le cytochrome P450 de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène. Le processus comporte :

- Une réduction préalable de l'ion métallique central;
- La fixation de l'oxygène et l'activation du complexe formé;
- La réduction du complexe activé $P-450-Fe(V) = O^+$ qui conduit au transfert de l'oxygène sur le substrat.

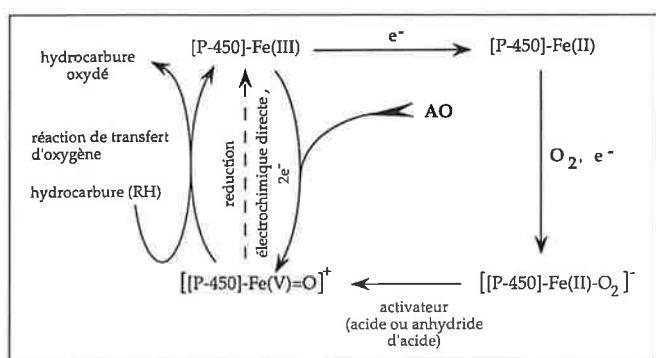


Figure 1 - Schéma simplifié du cycle catalytique de l'oxydation d'un hydrocarbure RH par l'oxygène moléculaire en présence de cytochrome P-450; AO : oxydant chimique.

Cette dernière réduction peut être réalisée par un réducteur chimique, mais il a été montré qu'une meilleure efficacité pouvait être observée, dans certains cas, si la réduction est effectuée par voie électrochimique à une électrode appropriée.

L'efficacité des systèmes utilisant les porphyrines synthétiques peut être également considérablement augmentée par le contrôle de l'environnement du site catalytique, en utilisant comme modèles les sites actifs de réactions enzymatiques, en phase homogène ou en phase hétérogène.

De nombreuses approches, mises en place dès les années 60, ont consisté à synthétiser des structures supramoléculaires de complexes solubles dans lesquels l'environnement stérique du site catalytique est adapté à la molécule d'oxygène. C'est ce qui est réalisé, par exemple, avec les porphyrines à anse de panier, ou encore avec les porphyrines cofaciales [3].

D'autres approches, plus récentes, visent à créer le site catalytique en phase hétérogène. L'objectif est alors de mimer l'encombrement de l'enveloppe protéique de l'enzyme naturelle par une matrice minérale ou organique. L'avantage attendu résulte du fait que la matrice minérale ou polymère peut reproduire un site parfaitement défini, stable, évitant en particulier l'auto-destruction du catalyseur au cours des réactions catalytiques. Les polymères conducteurs du type polypyrrole, polythiophène ou polyaniline ont été fréquemment proposés comme supports de catalyseurs [4]. En ce qui concerne les structures minérales, les structures-hôte sont les structures lamellaires du type montmorillonite, ou les structures-cage du type zéolithe [5].

I-1.2. Elaboration d'électrodes modifiées par des films catalytiques à base de métalloporphyrines

La polymérisation électrochimique est une méthode élégante et de mise en œuvre facile pour immobiliser des métalloporphyrines, à la surface d'une électrode [6]. Le principe est fondé sur l'oxydation (ou la réduction) électrochimique d'un monomère du complexe possédant un groupement électropolymérisable. Le polymère se dépose à la surface de l'électrode. Il a été montré que le complexe conserve, dans le polymère, les propriétés électrochimiques du monomère en solution, donc, a priori, les propriétés catalytiques qui lui sont liées.

Les groupements fonctionnels électropolymérisables, préalablement fixés sur le cycle porphyrinique, sont le plus couramment des groupements pyrrole, phénol, aniline ou vinyle. Il est également possible d'incorporer des porphyrines possédant des groupements fonctionnels électriquement chargés comme ions compensateurs de charge lors de l'électropolymérisation, ou encore de les fixer par échange d'ions sur des polymères possédant eux-mêmes des groupements échangeurs d'ions.

La *figure 2* montre, à titre d'exemple, quelques porphyrines de manganèse possédant un ou plusieurs groupements pyrrole électropolymérisables, utilisées pour la catalyse de l'oxydation d'alcane par l'oxygène. Ces porphyrines sont

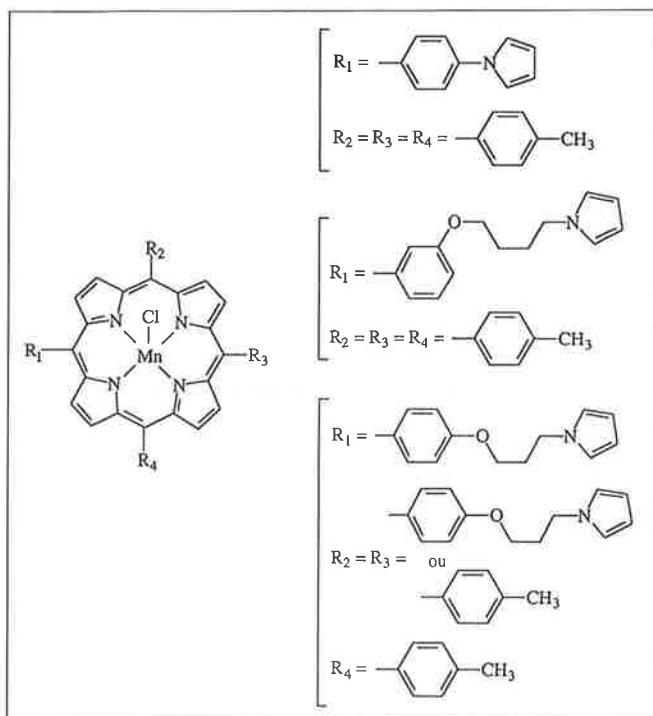


Figure 2 - Structure de quelques porphyrines substituées électropolymérisables.

électropolymérisées par oxydation (balayage de potentiel ou potentiel contrôlé) d'une solution du monomère dans un solvant comme l'acétonitrile. La polymérisation peut être suivie par le tracé de voltammogrammes cycliques sur lesquels apparaît le système caractéristique du couple Mn(II)/Mn(III). L'analyse des voltammogrammes indique également la quantité de porphyrine électroactive déposée. On trouve dans la littérature déjà citée la description d'électrodes modifiées, préparées à partir de grilles de platine, de feutre de graphite ou de toiles de carbone, de superficie suffisante (quelques dizaines de cm²) pour réaliser des électrolyses préparatives.

1-1.3. Oxydations biomimétiques par l'oxygène moléculaire catalysées par des films de métalloporphyrines électropolymérisées

Le mécanisme de la catalyse électroassistée reporté sur la figure 1 a fait l'objet de nombreuses études analytiques, mais il n'existe que peu d'exemples d'application d'électrodes modifiées à l'échelle préparative. Les réactions développées à l'échelle préparative concernent l'oxydation et plus particulièrement l'époxydation d'alcènes [6] ; un exemple concerne l'oxydation de dérivés du type thioacétamide d'intérêt pharmaceutique [7] (figure 3). Le catalyseur est, dans tous les cas, une porphyrine de manganèse; l'oxydation passe par un composé du manganèse de valence élevée, « Mn(V) = O⁺ », formellement comparable à la forme active du cytochrome P-450 correspondant.

La réaction se déroule en milieu non aqueux (dichlorométhane ou acétonitrile), en présence d'un électrolyte support (perchlorate de tétraalkylammonium), en solution saturée d'oxygène à la pression atmosphérique. Le potentiel de

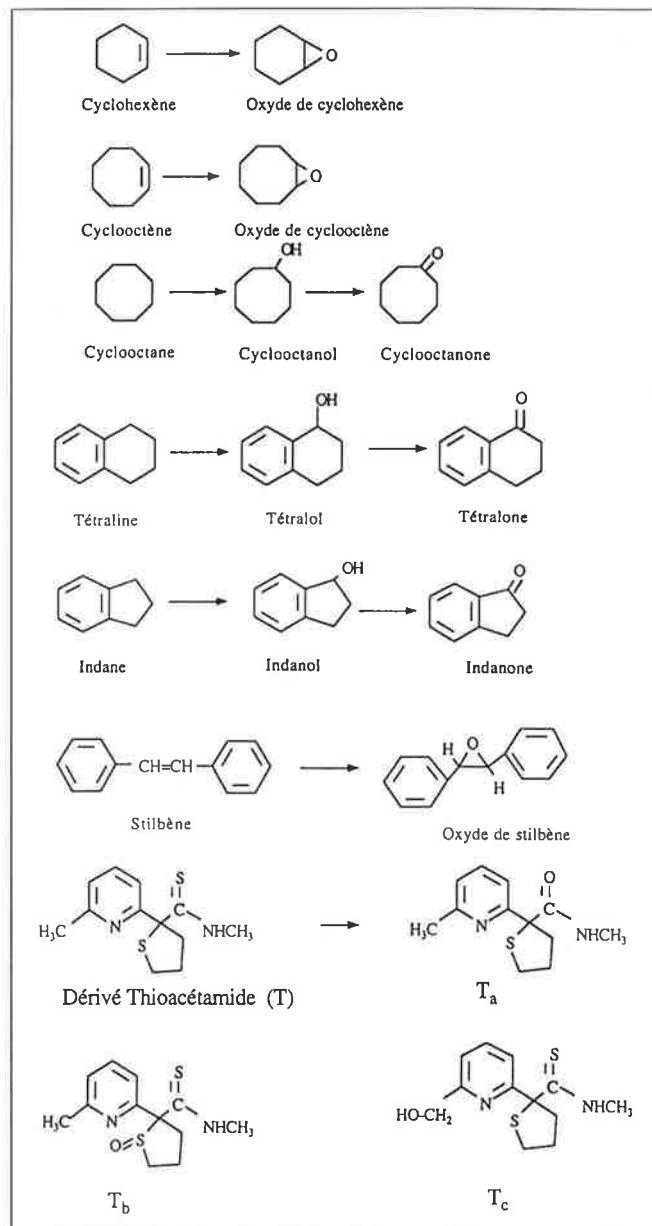


Figure 3 - Réactions d'oxydation par l'oxygène moléculaire catalysées par diverses porphyrines de manganèse électropolymérisées sur une électrode de feutre de carbone.

réduction est d'environ - 0,5 V/SCE, les électrodes sont des toiles de graphite ou de feutre de carbone modifiées. Les concentrations de substrat sont de l'ordre de 0,1 M, le rapport catalyseur/substrat étant de 1/1000.

Les résultats des électrolyses à des électrodes modifiées ont été comparés à ceux obtenus avec le catalyseur en solution. Ceux-ci dépendent de nombreux facteurs, en particulier du type d'activateur impliqué dans la formation du complexe activé mais, d'une façon générale, l'utilisation d'électrodes modifiées conduit à la formation des produits d'oxydation indiqués sur la figure 3 avec une plus grande efficacité lorsque le catalyseur est supporté :

- toutes choses égales par ailleurs, la quantité de catalyseur nécessaire est beaucoup plus faible (de l'ordre de 1/10);
- le « turnover horaire » du catalyseur (rapport du nombre de molécules de substrat transformé par molécule de catalyseur) est sensiblement plus élevé;

– le rendement faradique (nombre de molécules du produit d'oxydation/quantité d'électricité) peut être très élevé et approcher, dans certains cas, 100 %.

Cette meilleure efficacité a été expliquée par le confinement du catalyseur au contact de l'électrode, mais aucune différence significative de sélectivité, liée à une éventuelle configuration particulière du site catalytique, n'a été observée jusqu'à présent dans les exemples proposés.

Ces premiers exemples de catalyse d'oxydation par l'oxygène moléculaire à l'aide de catalyseurs modèles de cytochrome P-450 incorporés dans des électrodes modifiées montrent que le catalyseur fonctionne généralement de façon plus efficace que lorsqu'il est en solution. L'électrochimie s'avère être une bonne méthode pour assurer les transferts électroniques, et le confinement du catalyseur dans le film polymère est un facteur favorable dans la mesure où il assure à la fois une meilleure stabilité et une plus grande concentration efficace.

Des progrès dans la sélectivité des réactions passent par un meilleur contrôle de l'environnement moléculaire du site catalytique dans le film déposé à l'électrode. Un tel contrôle pourrait être assuré en utilisant, comme support de catalyseur, de nouveaux composés électropolymérisables décrits par ailleurs.

I-2. Réduction électrocatalytique de l'oxygène moléculaire

Claude Lamy, Jean-Michel Léger

I-2.1. Films de polymères contenant des microparticules métalliques

La réduction électrocatalytique de l'oxygène a également été étudiée à des électrodes de polymères organiques conducteurs (polyaniline, polypyrrole...) modifiés par l'inclusion de particules métalliques (Pt, Pd...).

Holdcroft et Funt ont étudié la réduction de l'oxygène sur un disque tournant de carbone vitreux modifié par des films de polypyrrole de différentes épaisseurs (0,08 à 0,8 μm) dans lesquels ils ont dispersé de faibles quantités de platine (0,8 à 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Ils ont mis en évidence une déviation de la linéarité des courbes de Levich pour de faibles masses de Pt et de faibles épaisseurs de films, qui serait due à une faible perméabilité des films à l'oxygène [8]. Cet effet n'a pas été trouvé par d'autres auteurs [9, 10] qui ont obtenu des droites de Koutecky-Levich, à partir desquelles ils ont évalué le nombre n d'électrons impliqués : n augmente de 2 (production d'eau oxygénée) à 4 (production de H_2O) lorsque la quantité de platine augmente. Cependant le film de polypyrrole peut participer à la réduction de l'oxygène avec production d'eau oxygénée [10, 11], ce qui conduit à la dégradation du film par oxydation et à une diminution de l'activité électrocatalytique. D'autres matériaux (Pd dispersé dans le polythiophène [12], le polypyrrole [13], ou la polyaniline [14]) ont été utilisés pour la réduction de l'oxygène. En particulier, Yassar *et al.* [12] ont obtenu des activités spécifiques élevées pour la réduction de l'oxygène en contrôlant la taille des particules par la durée des impulsions de potentiel utilisées pour le dépôt du Pd (160 A/g pour des tailles de l'ordre de 6 nm).

I-2.2. Films de métalloporphyrines et de phtalocyanines

Des porphyrines de cobalt [15] ou des phtalocyanines de fer [16] tétrasulfonées ont été introduites dans des films de polypyrrole comme contre-ions pendant le processus d'électropolymérisation. Ces électrodes ainsi modifiées ont une bonne activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène, donnant lieu à un processus à 4 électrons (production d'eau) avec la phtalocyanine de fer [17]. Par exemple, l'activité électrocatalytique, pour la réduction de l'oxygène, de différentes électrodes modifiées par des films de polymères conducteurs contenant des porphyrines ou des phtalocyanines de fer ou de cobalt est résumée dans la figure 4. Cependant, la stabilité des films de polymères ainsi modifiés n'est pas excellente, les macrocycles tétrasulfonés pouvant être expulsés du film aux potentiels plus négatifs où se produit la réduction de l'oxygène [18, 19]. Pour ces raisons la voie d'approche consistant à électropolymériser un complexe dont le macrocycle est substitué par des groupements électropolymérisables (voir le paragraphe I-1 et la référence 6, par exemple) est plus attractive. Ainsi l'électropolymérisation de la tétramino-phtalocyanine de cobalt et de la tétra(*o*-aminophényl)porphyrine de cobalt ou de fer en milieu organique conduit à des polymères (CoTAPc, CoTAPP, FeTAPP) relativement stables en milieux aqueux acides. Leur activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène à 4 électrons est importante, en particulier avec la poly(tétramino-phtalocyanine) de cobalt [20].

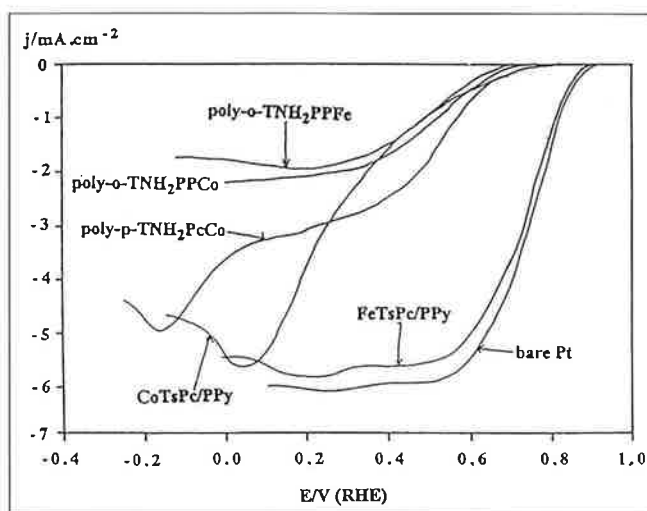


Figure 4 - Réduction électrocatalytique de l'oxygène à différentes électrodes modifiées à base de macrocycles de fer ou de cobalt dispersés dans le polypyrrole (PPy), ou électropolymérisés (H_2SO_4 0,5 M, $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$; $\Omega = 2500 \text{ tour min}^{-1}$); MTsPc = phtalocyanine tétrasulfonée; polyTNH₂(PPM) ou (PcM) = tétraaminophényl porphyrine ou tétraamino phtalocyanine.

I-3. Activation électrochimique du dioxyde de carbone

J.-C. Moutet

Le gaz carbonique, sous forme de carbonates et de dioxyde de carbone, est une source de carbone très abondante et bon marché. Cependant, sa grande stabilité nécessite une activation réductrice très efficace, telle que le procédé Fisher-Tropsch, pour convertir cette forme la plus oxydée du

carbone en combustibles et autres produits à haute valeur ajoutée (schéma 1), ou dans un but de dépollution. D'une manière générale, la réduction électrochimique du CO₂ sur des électrodes métalliques massives est peu sélective (schéma 2), passivante et nécessite l'application de surtensions importantes [21]. Les cathodes catalytiques qui conjuguent l'activité et la sélectivité de catalyseurs moléculaires avec les avantages liés à leur immobilisation sur une électrode, sont une approche très attractive pour atteindre à plus ou moins long terme l'objectif de mettre au point une activation efficace du dioxyde de carbone.

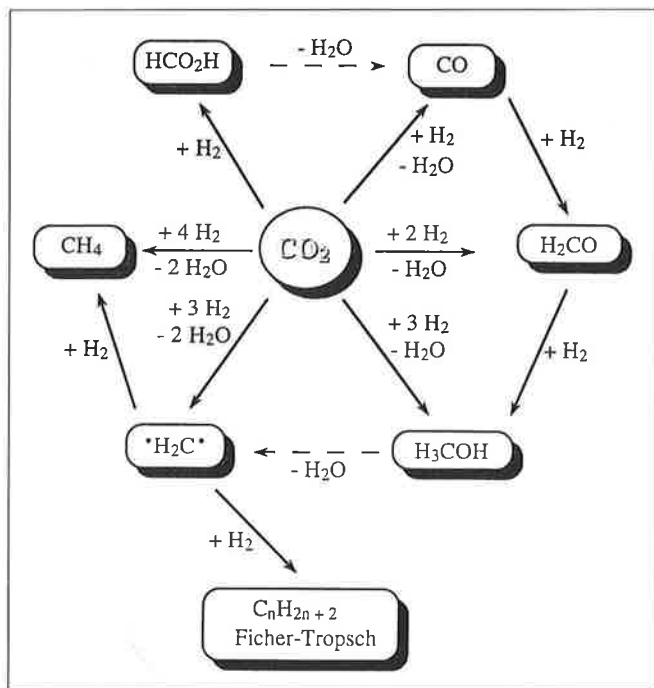


Schéma 1 - Activation réduction du dioxyde de carbone par l'hydrogène moléculaire.

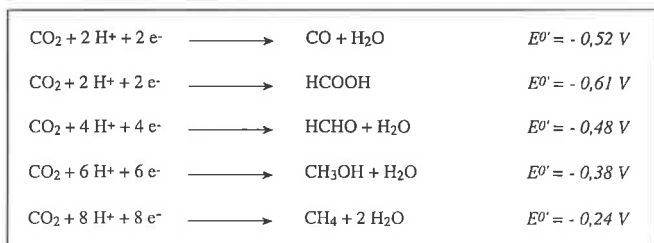


Schéma 2 - Réduction électrochimique du dioxyde de carbone en milieu aqueux (potentiels vs ENH) [22].

Un grand nombre de systèmes photo- et électrocatalytiques, utilisant en particulier comme catalyseurs homogènes des complexes macrocycliques (porphyrines, phtalocyanines, azaannulènes), polypyridiniques ou phosphorés de métaux de transition et des clusters fer-soufre, ont été étudiés pour la réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone en milieu homogène et sur électrodes modifiées [22]. A côté des avantages inhérents à leur immobilisation à la surface d'une électrode (voir l'introduction de ce chapitre), nous verrons que les électrodes modifiées ont permis de concevoir des systèmes électrocatalytiques plus sophistiqués associant plusieurs composants, ou faisant appel à des maté-

riaux n'ayant pas leur équivalent en catalyse homogène. Enfin, dans ce domaine l'électrochimie est là encore un important outil synthétique pour l'élaboration, par électropolymérisation, de cathodes catalytiques.

I-3.1. Cathodes modifiées par des catalyseurs classiques

Le transfert de l'activité de ces catalyseurs moléculaires de la phase homogène à la phase supportée a pu être très simplement réalisé par leur adsorption en monocouche sur électrode, comme dans le cas de phtalocyanines de cobalt et de nickel [23]. Par contre, l'électropolymérisation de complexes du type Re(bpy)(CO)₃Cl [24] et [Co(terpy)₂]²⁺ [25] (bpy = 2,2'-bipyridine, terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) dont les ligands azotés sont substitués par des groupes vinyle ou pyrrole, ou leur incorporation dans une membrane de Nafion [26], est une voie d'accès à des matériaux catalytiques tridimensionnels. De ces études conduites en milieu organique et aqueux, il ressort que l'immobilisation de ces catalyseurs sur électrode s'accompagne d'une augmentation significative de leur stabilité en fonctionnement. Enfin, seuls des produits issus d'une réduction biélectronique du CO₂ ont pu être obtenus sur ces cathodes, à savoir le monoxyde de carbone et l'acide formique (schéma 3). Ce dernier composé est plus particulièrement formé en milieu aqueux faiblement acide.

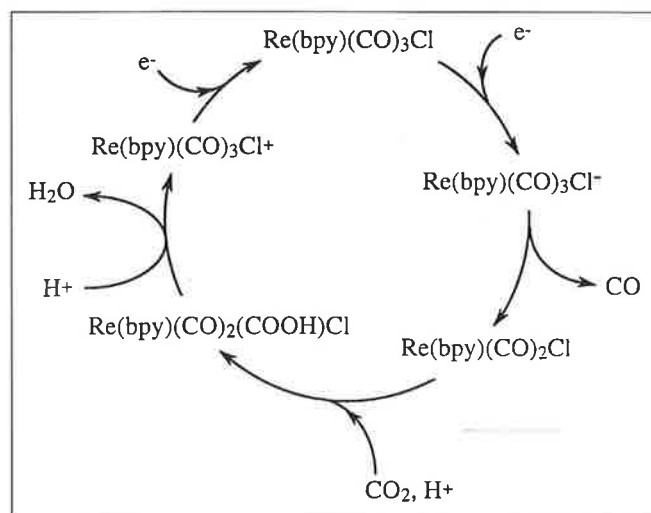


Schéma 3 - Réduction biélectronique du CO₂ en CO catalysée par un complexe du rhénium en milieu hydro-organique.

I-3.2. Un électropolymère organométallique

La polymérisation électrochimique de complexes métalliques est aussi une voie d'accès à des polymères originaux très actifs pour l'activation du dioxyde de carbone. Par exemple, la réduction du complexe Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ conduit au dépôt quantitatif sur électrode d'un matériau polymère insoluble (figure 5A) caractérisé par un enchaînement de liaisons métal-métal [27]. Ce polymère organométallique peut être synthétisé par électroréduction au cœur d'un film de polypyrrole fonctionnalisé par le complexe monomère [28], conduisant à un véritable polymère « organo-inorganique » à la stabilité accrue (figure 5B). Ces nou-

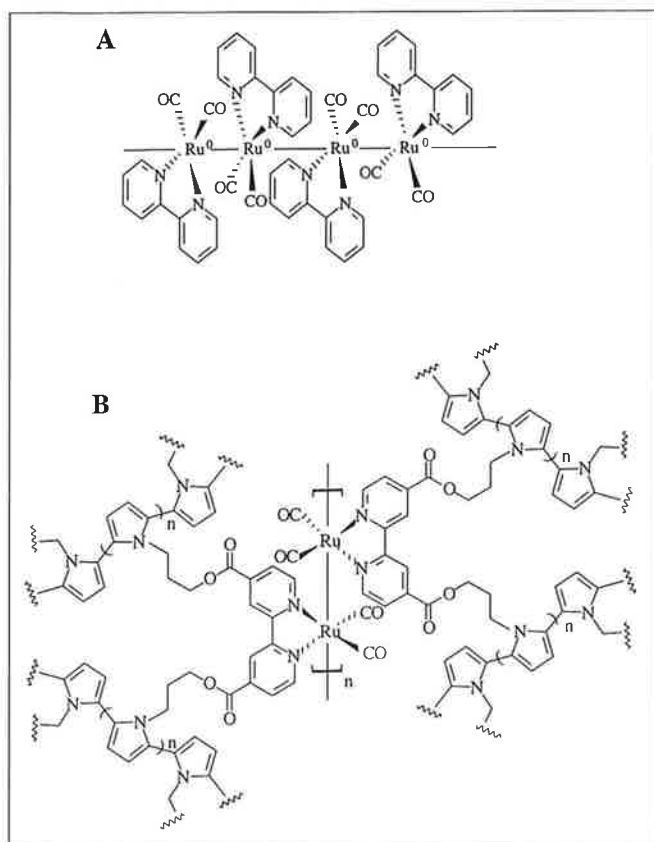


Figure 5 - Polymère organométallique obtenu par électroréduction d'un complexe carbonyle du ruthénium (A) en solution et (B) préalablement immobilisé dans un film de polypyrrole.

veaux matériaux sont les prototypes de nouvelles cathodes moléculaires actives pour la réduction du CO_2 en CO et en formiate, en milieu organique ou aqueux.

1-3.3. Réduction multiélectronique du CO_2 : systèmes catalytiques multi-composants

La réduction du dioxyde de carbone pour synthétiser des dérivés tels que le méthanol ou les alcanes nécessite le développement de procédés plus sophistiqués capables de transférer 6 à 8 e^- par molécule de CO_2 (schéma 2). Par exemple, l'électroréduction en milieu aqueux du dioxyde de carbone sur des électrodes modifiées par un film inorganique (sel d'Everitt, bleu de Prusse, porphyrine métallique) ou organique (quinone) et en présence d'un complexe du cobalt ou du fer comme catalyseur, permet de produire du méthanol et même des composés en C_2 ou C_3 , avec il est vrai de faibles rendements chimiques et électriques [29]. Un système « tout solide », constitué d'une bicouche de bleu de Prusse et de polyaniline dans laquelle est incorporé le catalyseur, a même été décrit [29c]. Le rôle du film recouvrant l'électrode est multiple : adsorption du catalyseur, médiation du transfert d'électron et limitation du dégagement concurrentiel d'hydrogène.

Les matériaux composés d'un simple polymère redox du type polyviologène incorporant des microparticules de palladium métallique sont actifs pour la réduction en milieu aqueux du CO_2 en formiate, avec une faible surtension (- 0,7 V ECS) et de bons rendements électriques [30]. La

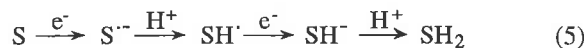
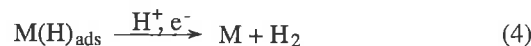
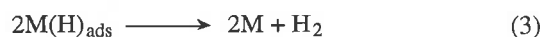
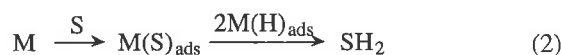
réduction a pu être conduite jusqu'au méthanol dans le cas d'un composite poly(mercapto-quinone)-ruthénium [31]; la forme exacte du ruthénium dans le film, complexe ou agrégats métalliques, n'ayant pas été clairement établie.

L'approche la plus attractive est donc a priori un système à deux composants catalytiques. Son intérêt a été démontré dans le cas d'un film de poly[Rh(bpy)(cyclooctadiène)]⁺ contenant une dispersion de rhodium métallique [32], qui a permis de réduire en milieu organique ou hydro-organique le dioxyde de carbone en méthanol et en hydrocarbures, dont la distribution permet de voir en cette catalyse un véritable « Fisher-Tropsch » électrochimique. Très schématiquement, le CO_2 réduit en CO par le complexe de rhodium est ensuite hydrogéné par l'hydrogène produit par réduction des protons sur les particules de rhodium métallique. L'optimisation de tels matériaux catalytiques nécessite cependant un choix judicieux des différents catalyseurs et des conditions opératoires pour atteindre un juste équilibre entre réduction du CO_2 et production d'hydrogène, améliorer les rendements et limiter la surtension.

1-4. Hydrogénation électrocatalytique

J.-C. Moutet

L'hydrogénation électrocatalytique (HEC) de substrats organiques insaturés peut être vue comme l'analogue électrochimique de l'hydrogénation catalytique classique [33]. Ce procédé électrochimique correspond en effet à la réaction de l'hydrogène, produit par réduction de l'eau ou de protons puis adsorbé sur une électrode métallique M (eq. 1), avec une molécule insaturée S également adsorbée (eq. 2). L'efficacité du processus est déterminée par sa compétition avec le dégagement d'hydrogène (eq. 3 et 4). Enfin l'HEC doit être distinguée de la plus classique réaction de réduction - protonation (eq. 5), qui le plus souvent nécessite l'application de potentiels plus négatifs et conduit à une sélectivité différente.



Ce procédé d'électrosynthèse n'a jamais connu le même succès que l'hydrogénation classique utilisant des catalyseurs hétérogènes ou homogènes, malgré les avantages qu'on peut lui reconnaître. En particulier, l'hydrogène est produit *in situ*, en quantité contrôlée et sous une forme déjà activée, ce qui permet de conduire les hydrogénations dans des conditions de pression et de température plus douces qu'en hydrogénation catalytique. La principale limitation de l'HEC est essentiellement liée à la faible activité catalytique des électrodes conventionnelles, comme, en particulier,

celles en platine ou platine-platiné. Des progrès significatifs ont été réalisés avec l'utilisation de cathodes obtenues par dépôt électrochimique de métaux catalytiques (métaux nobles, nickel) sur des plaques métalliques ou sur carbone [34-36]. Une avancée majeure a été l'introduction du nickel de Raney, en poudre [37] ou immobilisé sur une plaque de nickel [38], comme matériau d'électrode. On peut aussi attendre un regain d'intérêt pour ce procédé d'électrosynthèse avec le développement de matériaux moléculaires d'électrode constitués soit de dispersions de microparticules de métaux catalytiques dans des films de polymères, soit de polymères dérivés de catalyseurs homogènes du type complexes de métaux de transition [39]. Ces deux derniers points sont développés dans la suite de ce paragraphe.

1-4.1. Microparticules métalliques dispersées dans des films de polymères

L'intérêt de disperser des particules de métaux catalytiques dans des matrices polymériques est d'augmenter la surface spécifique du catalyseur, donc d'améliorer l'efficacité catalytique du système. Un aspect non négligeable est la diminution des coûts, grâce à une importante réduction des quantités de métaux nécessaires pour obtenir un effet catalytique important. L'adsorption d'un polymère à la surface de microparticules métalliques a aussi un effet stabilisant à long terme, en prévenant leur aggrégation en particules de plus grande taille moins actives et en limitant les pertes de catalyseur par dégradation chimique ou physique.

On trouve dans la littérature une quantité importante de résultats relatifs à l'incorporation de platine et d'autres métaux nobles dans diverses matrices polymériques, ainsi qu'à l'application de ces matériaux à la réduction électrocatalytique de l'eau en hydrogène. Les polymères utilisés peuvent être isolants (Nafion en particulier [40]), conducteurs redox (poly viologène [41, 42]), ou conducteurs électroniques (poly(3-méthylthiophène) [43] et polyaniline [44], par exemple). Ces polymères « dopés » par des métaux à propriétés catalytiques ont également montré leur activité pour l'hydrogénation électrocatalytique de composés organiques insaturés, en milieu aqueux ou hydroorganique. On peut citer comme exemples caractéristiques d'électrosynthèse, à l'échelle du laboratoire, l'hydrogénation de l'éthylène sur palladium déposé sur une membrane poreuse de polytétrafluoroéthylène [45] et celle d'énones sur un film de Nafion contenant des microparticules de nickel [46].

La polymérisation électrochimique de dérivés du pyrrole a été appliquée à la synthèse de cathodes catalytiques stables, par dépôt de films sur des supports de grande surface, comme des feutres de carbone, dans lesquels sont ensuite électroprécipitées des microparticules de métaux nobles [47, 48]. Ces polymères échangeurs d'anions du type poly(pyrrole-alkylammonium) conduisent à une bonne répartition du métal dans toute la matrice polymérique, par incorporation par échange d'ions de complexes métalliques anioniques (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , RhCl_6^{3-} , par exemple) suivie de leur électroréduction [47]. L'activité de ces matériaux peut

être encore améliorée en associant au catalyseur métallique un médiateur redox assurant un transport d'électrons efficace dans le film à un potentiel correspondant à celui de la réduction des protons [42, 49] (schéma 4). Ces cathodes sont stables et efficaces pour l'HEC sélective de doubles et triples liaisons C-C conjuguées avec un noyau aromatique ou un groupe carbonyle, même en utilisant de faibles quantités de métaux (quelques μmoles par cm^2). Leur activité est modulable, car il est possible de jouer sur la nature et la quantité de catalyseur incorporé dans le polymère, voire même d'utiliser des catalyseurs bi-métalliques [50].

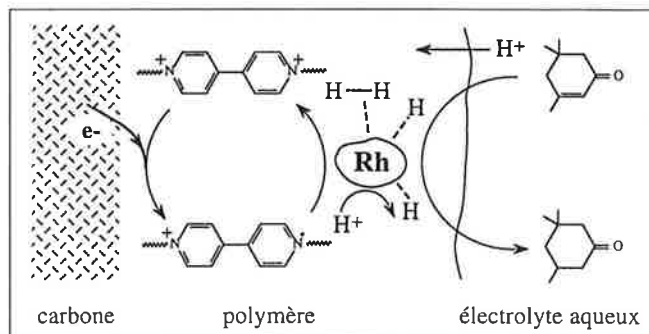


Schéma 4 - Hydrogénation électrocatalytique d'une énone sur un film de poly(pyrrole-viologène) contenant une dispersion de microparticules d'un métal noble.

Des électrodes composites réalisées par dépôt de métaux nobles (Au, Pt, Au-Pt) sur les deux faces d'une membrane de Nafion ont également été utilisées dans un système d'électrolyse moins conventionnel du type *spe* (« solid polymer electrolyte »), dont le principe de fonctionnement est décrit dans le schéma 5 [51]. Les protons formés dans le compartiment anodique migrent à travers la membrane pour être réduits en hydrogène sur l'autre face, où est alors hydrogénée une oléfine par exemple. Malgré des rendements électriques peu élevés, même à de faibles densités de courant (5 mA/cm^2), cette technique présente l'avantage de simplifier la séparation et la purification des produits qui se trouvent en milieu non électrolytique.

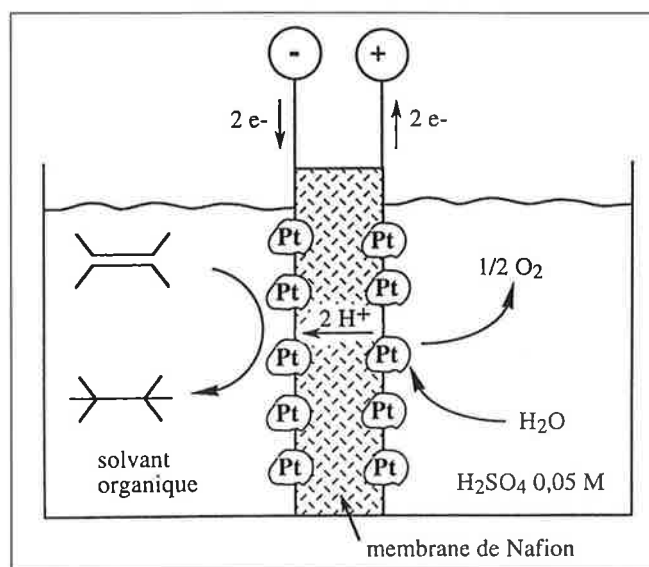


Schéma 5 - Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine par la méthode *spe*.

I-4.2. Matériaux d'électrode purement moléculaires

Les différentes cathodes décrites dans le paragraphe précédent sont dérivées de catalyseurs de type hétérogène. L'utilisation en HEC de catalyseurs homogènes tels que des complexes de métaux de transition est, a priori, un approche encore plus attractive, si on considère la grande activité et l'importante sélectivité (régio- et stéréosélectivité) qu'on peut atteindre avec ces catalyseurs. Alors que de nombreux complexes métalliques ont été étudiés comme catalyseurs pour diverses activations électrochimiques, il est surprenant de constater que leur utilisation en HEC n'a été que très récemment abordée, quoique leur application dans le domaine de l'électroréduction et de la photoréduction des protons en hydrogène soit maintenant bien établie [52].

C'est dans ce contexte qu'ont été récemment développés et appliqués en hydrogénation électrocatalytique des matériaux moléculaires d'électrode, obtenus par électropolymérisation de complexes polypyridiniques du rhodium (III) [53-55] et du palladium (II) [56] substitués par des groupes pyrrole. Ces films de polymères, déposés sur carbone, se sont révélés stables et actifs pour l'hydrogénation d'oléfines et de cétones, avec des rendements et des nombres de cycles élevés. Un aspect important est que ces matériaux fonctionnent dans des électrolytes aqueux ou hydro-organiques, l'immobilisation des catalyseurs sur électrode permettant de s'affranchir des problèmes que pourraient poser leur solubilité et leur stabilité dans ces milieux. Le mécanisme de la réaction peut être considéré comme l'activation électrochimique d'une hydrogénation par transfert d'hydrogène, le donneur étant simplement l'eau et l'intermédiaire catalytique clef étant un complexe métal-hydrure (*schéma 6*).

Ces cathodes catalytiques sont aussi un moyen de construire des interfaces électrode-électrolyte chirales à partir de catalyseurs optiquement actifs. Cette possibilité a été tout récemment démontrée [57] avec une électrode modifiée synthétisée à partir d'un complexe électropolymérisable du rhodium contenant un ligand chiral. Cette cathode présente la sélectivité du complexe métallique immobilisé et a permis d'hydrogéner des cétones prochirales avec des excès énantiomériques significatifs. Cette expérience démontre la vali-

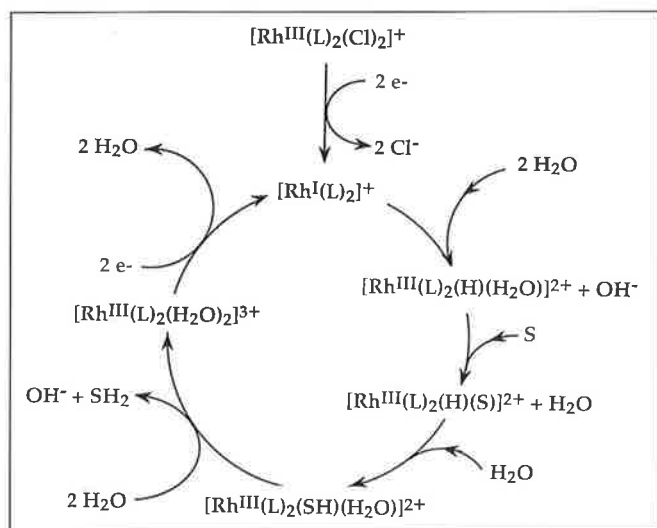


Schéma 6 - Cycle proposé pour l'hydrogénation électrochimique d'un substrat S en produit SH₂ catalysée par un complexe du rhodium.

dité de cette approche pour la mise au point de synthèses électrochimiques asymétriques, un aspect de l'électrochimie moléculaire qui reste à développer malgré les multiples tentatives qui ont pu être faites.

I-5. Oxydation d'alcools et de petites molécules à des électrodes de polymères conducteurs modifiés par l'insertion de métaux catalytiques

Claude Lamy, Jean-Marie Léger

I-5.1. Oxydation d'alcools

L'oxydation de petites molécules organiques sur métaux nobles est l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs années, particulièrement dans le cas du méthanol [58], pour son intérêt comme carburant dans une pile à combustible à oxydation directe [59]. L'idée d'utiliser des polymères organiques conducteurs est apparue relativement récemment [44, 60]. L'inclusion de métaux (Pt, Pd, Ru...) à l'intérieur d'une matrice de polymère conducteur électronique (polyaniline, polypyrrole, polythiophène...) est en effet un moyen intéressant pour disperser un catalyseur ou un électrocatalyseur à l'échelle moléculaire [61]. Chaque site catalytique peut alors être accessible aux molécules réagissantes, si bien que l'activité (électro)catalytique est fortement augmentée. De plus, les propriétés catalytiques peuvent être modifiées, soit par interaction du catalyseur avec le substrat conducteur électronique, soit par formation d'agrégats métalliques de structure particulière. Enfin, le processus d'activation électrocatalytique se produit à l'intérieur de la matrice polymère, si bien que la réaction électrochimique perd son caractère hétérogène et relève plutôt de la catalyse homogène. Cela conduit à la notion d'électrodes volumiques, où la surface développée accessible à la réaction (électro)catalytique devient importante. L'insertion de métaux à l'état divisé est usuellement réalisée par réduction électrochimique d'un sel précurseur (H₂PtCl₆, PdCl₄, RuCl₃...), soit à potentiel contrôlé (constant, impulsif...), soit à intensité constante.

Les premiers travaux de Kost *et al.* [44] et de Ocon-Esteban *et al.* [60] ont montré que des quantités de platine très faibles (de l'ordre de quelques dizaines de µg/cm²) dispersées dans un film de polyaniline électrodéposé sur un support inactif (électrode d'or ou de carbone vitreux) sont suffisantes pour activer fortement l'oxydation du méthanol (densité de courant apparente au moins 100 fois plus grande que sur le platine lisse). De plus, le platine dispersé a un comportement différent du platine massif, notamment en ce qui concerne l'empoisonnement par le monoxyde de carbone issu de la chimisorption dissociative du méthanol [62]. En effet, les techniques de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ont permis de constater la quasi-absence de la bande d'absorption IR (vers 2050 cm⁻¹) associée à CO linéairement adsorbé [63]. Cela pourrait résulter de la structure particulière des monocristallites de platine (taille de quelques nanomètres), car l'oxydation électrocatalytique du méthanol a été montrée être très sensible à la structure [64]. Une autre possibilité résulterait d'interactions particulières entre certains sites du polymère conducteur et les atomes de platine dans la cristallite.

D'autres polymères conducteurs, tels le polypyrrole [65, 66], le polythiophène [67], ou la polyméthoxyaniline [68], ont été modifiés par du platine dispersé pour oxyder le méthanol, mais dans certains cas (polythiophène) l'interaction des cristallites de Pt avec la matrice polymère conductrice conduit à une diminution du courant d'oxydation [69] (figure 6).

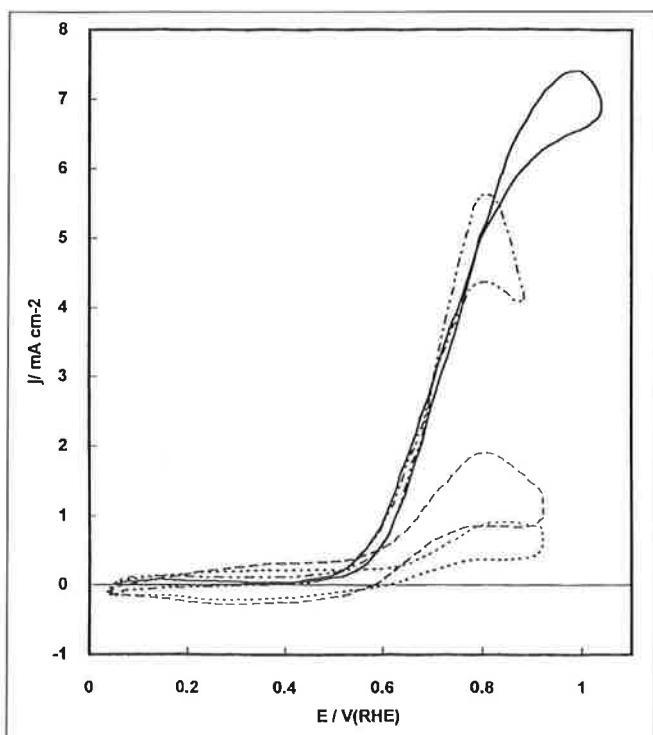


Figure 6 - Oxydation électrocatalytique de CH_3OH 0,1 M dans HClO_4 0,1 M à une électrode d'or recouverte de différents polymères conducteurs modifiés par 0,1 mg cm^{-2} de platine dispersé ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$) : (—) polyaniline ; (---) polypyrrole ; (- - -) poly(3-méthylthiophène) ; (....) copolymère de pyrrole-dithiophène.

Afin de diminuer l'empoisonnement des catalyseurs par CO et d'augmenter l'activité électrocatalytique, des alliages à base de platine ont été considérés. Les systèmes Pt/Ru et Pt/Sn donnent les meilleurs résultats [70]. De tels systèmes catalytiques ont été également dispersés dans des polymères conducteurs, notamment la polyaniline [71, 72] et le poly-3-méthylthiophène [73]. Cependant, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la polyaniline ou le polypyrrole, le polyméthylthiophène conduisant à des densités de courant d'oxydation du méthanol plus faibles [74]. Des alliages Pt/Sn, Pt/Ru et Pt/Ru/Sn dispersés dans la polyaniline conduisent tous à une diminution des surtensions d'oxydation du méthanol par suite du déplacement important (de l'ordre de 150 mV par rapport au platine pur) des caractéristiques courant-tension vers les potentiels plus négatifs [74-76].

L'oxydation électrocatalytique d'autres alcools (éthanol, alcool benzylique...) a également été considérée. Dans le cas de l'éthanol, des catalyseurs à base de platine (platine pur, alliages Pt/Ru et Pt/Sn) ont été dispersés dans la polyaniline [72, 74]. La modification du platine par alliage avec l'étain a un effet remarquable, puisque les courbes intensité-potential sont déplacées de plus de 200 mV vers les potentiels plus négatifs, l'oxydation de l'éthanol débutant à 0,2 V/ERH. Les densités de courant sont aussi multipliées par un facteur 2.

Par ailleurs, des électrodes modifiées, préparées à partir de complexes polypyridiniques du ruthénium substitués par des groupes pyrrole, ont permis l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et du 1-phényléthanol en acétophénone respectivement, avec des rendements faradiques élevés (supérieurs à 80 %) [77, 78]. Les états de valence du ruthénium supérieurs à (III) constituent des électrocatalyseurs particulièrement efficaces pour oxyder les molécules organiques. Ainsi, des particules de tétraoxyde de ruthénium, RuO_2 , insérées dans des films de poly-[$\text{Ru}(2,2'$ -bipyridine) $_3$] $^{2+}$ ont une activité catalytique importante pour l'électrooxydation de divers alcools primaires et secondaires (« turn over » dépassant 10 000 dans certains cas) [79, 80]. Enfin, l'oxydation de l'alcool cinnamique conduit non seulement au cinnamaldéhyde, mais également à du glyoxal et du benzaldéhyde par un processus à 6 électrons [80].

1-5.2. Oxydation du monoxyde de carbone et de l'acide formique

A côté des alcools, l'oxydation d'autres petites molécules organiques (HCOOH , HCHO ...) et du monoxyde de carbone (CO) a été étudiée à des électrodes de platine et de ses alliages dispersés dans un polymère organique conducteur. L'oxydation de l'acide formique a été particulièrement considérée. Les premières études de Gholamian *et al.* [81] ont montré que l'insertion de 100 $\mu\text{g/cm}^2$ de Pt dans la polyaniline permettait d'accroître fortement (d'un facteur 10) les courants d'oxydation, tout en diminuant sensiblement les phénomènes d'empoisonnement. Ces résultats ont été

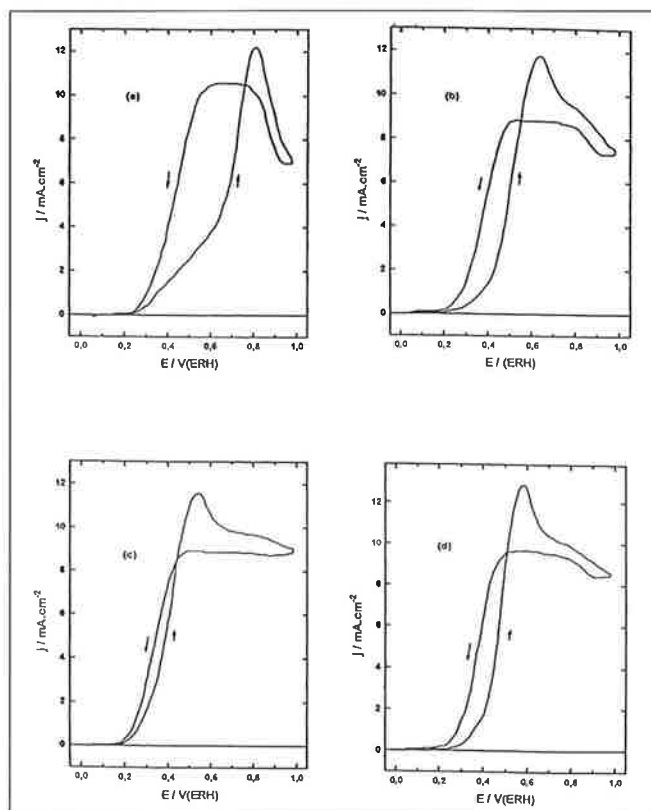


Figure 7 - Voltammogrammes d'électrodes à base de platine dispersé ($m_{\text{Pt}} = 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$) dans la polyaniline (PAni), enregistrés à 5 mV s^{-1} et à la température ambiante, en milieu HClO_4 0,1 M + HCOOH 0,1 M : (a) PAni/Pt ; (b) PAni/Pt-Ru ; (c) PAni/Pt-Sn ; (d) PAni/Pt-Ru-Sn.

confirmés par Laborde *et al.* [63, 67, 75]. D'autres polymères organiques conducteurs (poly-*o*-toluidine [82], polythiophène [83]) ont été utilisés pour disperser les catalyseurs Pt et alliages Pt/Ru [75], Pt/Pb [83] et Pt/Sn [76]. La présence de Pb [83] et surtout d'étain [76] diminue fortement l'empoisonnement des électrodes par les résidus d'adsorption de l'acide formique (espèces poisons vraisemblablement de type CO), tout en déplaçant les courbes intensité-potentiel vers les potentiels plus cathodiques (diminution de la surtension, par rapport au Pt seul, de 100 mV en-dessous de 4 mA/cm² et de plus de 300 mV pour des densités de courant plus élevées) (*figure 7*). Un comportement similaire a été trouvé pour l'oxydation de l'aldéhyde formique HCHO [76].

Les alliages Pt/Sn dispersés dans la polyaniline ont des propriétés remarquables pour diminuer les surtensions d'oxydation de HCOOH, HCHO et, surtout, de CO. Dans ce dernier cas, les courbes intensité-potentiel sont déplacées négativement de 600 mV, si bien que l'oxydation de CO débute à bas potentiel (autour de 0,2 V/ERH) et surtout il apparaît un courant limite de transport par diffusion de CO au sein de la solution [84]. Dans ces conditions, l'électrode n'est plus bloquée par une chimisorption forte. Une étude de courants de diffusion à l'électrode tournante a permis de déterminer avec précision le coefficient de diffusion de CO au sein d'une solution d'acide perchlorique ($D \approx 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (*figure 8*).

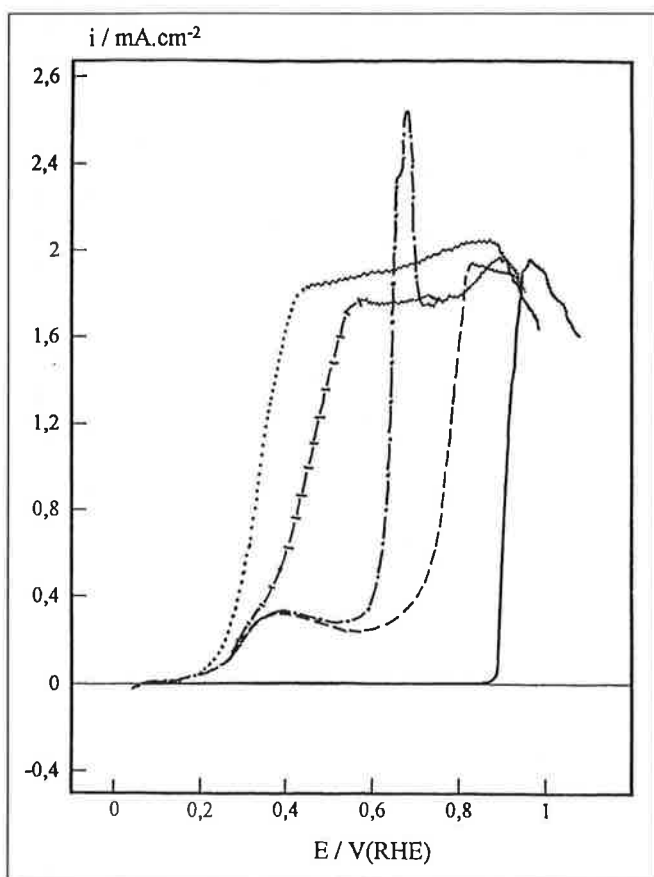


Figure 8 - Oxydation électrocatalytique de CO dissous à saturation dans HClO₄ 0,1 M à une électrode or/polyaniline modifiée par différents catalyseurs dispersés à base de platine ($m_{\text{Pt}} = 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$): (—) platine lisse massive; (---) platine dispersé; (—) Pt/Ru dispersé; (.....) Pt/Sn dispersé; (-|-) Pt/Ru/Sn dispersé.

II - Electroanalyse et capteurs

Les nouveaux besoins en outils analytiques, dans des domaines comme ceux de l'environnement, du médical et du contrôle qualité en particulier, ont créé une demande croissante en capteurs qui doivent être sensibles, stables, rapides, sélectifs et simples d'utilisation. Ce cahier des charges peut être rempli par un capteur électrochimique constitué par une couche « sensible » déposée à la surface d'une électrode. Cet exposé restera essentiellement restreint aux capteurs ampérométriques, qui sont a priori rapides, très sensibles et ne demandent qu'une instrumentation simple. Dans ce domaine également, l'électrochimie moléculaire est un excellent outil pour caractériser, mais aussi pour synthétiser ces couches sensibles.

Une espèce chimique ou biologique peut, dans de nombreux cas, être simplement détectée par son oxydation ou sa réduction à un potentiel bien défini. Cependant, la sensibilité et la sélectivité d'une électrode peuvent être largement améliorées grâce à la modification chimique de sa surface. Un simple médiateur redox accélérera le transfert d'électron avec le substrat à détecter. La sélectivité du capteur sera encore améliorée avec l'utilisation d'un catalyseur très spécifique de la molécule cible. Une membrane ionique permettra de concentrer à l'électrode une espèce électroactive, une membrane perm-sélective de diminuer les interférences parasites. La détection électrochimique d'une espèce électroinactive est même possible, grâce aux perturbations des propriétés électrochimiques d'une couche sensible interagissant spécifiquement avec l'espèce cible. Ces différents cas de figure sont illustrés dans ce paragraphe par quelques exemples caractéristiques.

II-1. Capteurs électrochimiques pour le dosage du monoxyde d'azote NO

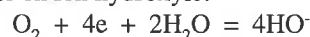
Jacques Devynck, Fethi Bedioui

L'analyse directe du monoxyde d'azote au moyen de capteurs électrochimiques est de mise au point assez récente. Son développement a accompagné l'explosion des travaux sur cette petite molécule, dont les implications dans les systèmes biologiques sont extrêmement variées. On se reportera, en particulier pour les études de caractérisation, à une récente mise au point [85].

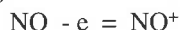
Les systèmes mis en œuvre reposent initialement sur certaines analogies de comportement avec l'oxygène moléculaire :

— O₂ et NO sont électriquement neutres et de petite taille, ce qui leur permet de franchir par simple diffusion toutes les « barrières » comme les membranes artificielles ou les membranes cellulaires;

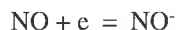
— La détection met en jeu des propriétés redox simples, rendant les capteurs électrochimiques (directs ou indirects) bien adaptés à leur détermination. Le principe de l'électrode de Clark, utilisée pour le dosage de l'oxygène, repose sur sa réduction directe en ion hydroxyle.



Dans le cas de NO, la réaction est soit une oxydation,



soit une réduction.



Ces réactions sont réalisées dans des conditions où la détection est, a priori, très peu sélective. La sélectivité est introduite de deux façons : soit par l'interposition d'une membrane adaptée entre le milieu de mesure et l'électrode, soit par un traitement chimique ou électrochimique des électrodes. Les capteurs à NO utilisent, comme l'électrode à oxygène, la possibilité de limiter les interférences par une protection de l'électrode à l'aide de membranes sélectives. Dans le cas de NO, on verra qu'un traitement chimique de la surface comme l'électropolymérisation de composés moléculaires, peut améliorer considérablement les qualités des capteurs.

II-1.1. Oxydation directe de NO : électrode du type Clark

Le premier capteur de NO décrit est une électrode de Clark modifiée (figure 9). Le capteur comprend un fil de platine de 150 à 250 μm , placé dans un compartiment contenant KCl+HCl (pH 3,5), séparé de la solution à analyser par une membrane de néoprène (perméable à NO). La mesure est une simple ampérométrie à différence de potentiel constante (0,9 V, ref.: Ag/AgCl). La sensibilité, très variable selon l'électrode, est de l'ordre de 3 à 100 pA/ μM [86]. Les premières mesures in vivo ont été réalisées avec cette électrode, pour mettre en évidence la libération de NO dans le cerveau de rat. D'autres applications ont été décrites, en particulier dans le domaine vasculaire.

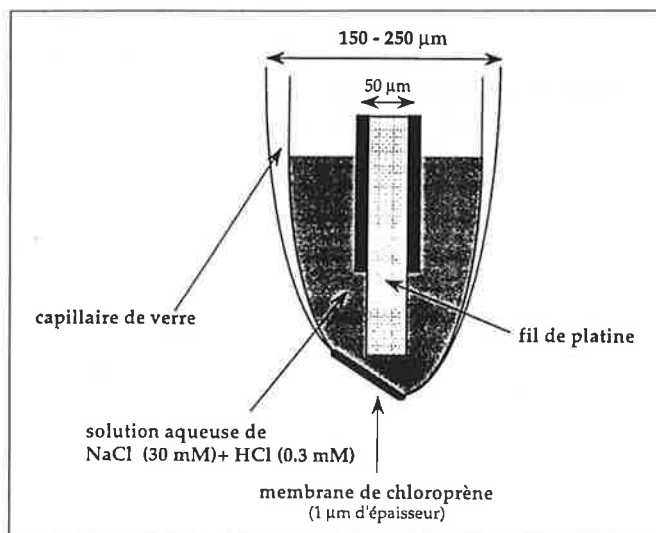


Figure 9 - Capteur à NO dérivé d'une électrode de Clark.

Une variante « tout solide » a été proposée ultérieurement par Ichimori [87] (figure 10). Une électrode de platine irradié de 200 μm est recouverte de trois membranes : une première de KCl, une seconde de nitrocellulose et une troisième de silicone. La seconde électrode est une simple fibre de carbone. La mesure est une ampérométrie à potentiel contrôlé (0,4 V). La gamme de concentrations accessibles annoncée est de l'ordre de 6 nM à 1 mM.

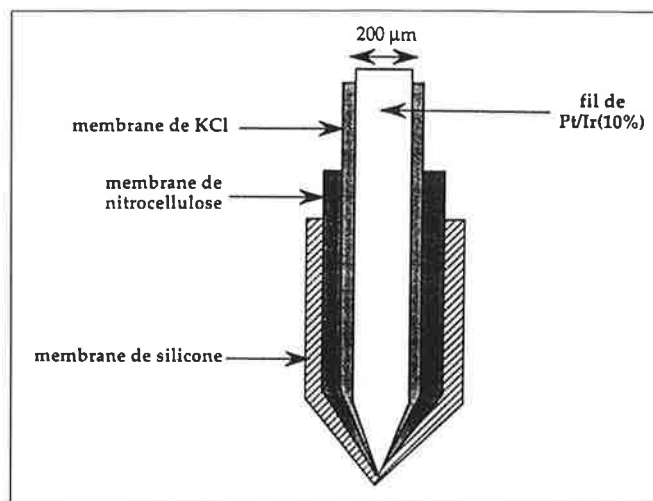


Figure 10 - Capteur à NO « tout solide ».

Ces deux capteurs sont actuellement commercialisés, le premier par WPI (Word Precision Instrument (Sarsota, USA), le second par Inter Medical Company (Nagoya, Japon).

II-1.2. Réduction directe de NO

Un capteur de NO mettant à profit la réduction directe de NO à -1,2 V/Ag-AgCl à une ultramicroélectrode de graphite a été proposé [88]. Il n'a pas été développé du fait de sa faible sensibilité liée aux interférences des autres espèces réductibles en milieu biologique, en particulier de l'oxygène.

II.1.3. Oxydation catalytique de NO à une électrode modifiée

Le capteur, initialement décrit par Malinski et Taha [89], constitue une excellente application des tentatives pour améliorer à la fois la sensibilité et la sélectivité en utilisant une électrode modifiée par électropolymérisation d'une métalloporphyrine. Le processus d'élaboration de l'électrode est décrit sur la figure 11 : une microfibre de carbone de quelques micromètres de diamètre (1 à 30 μm) est recouverte d'un film de porphyrine de nickel déposé par électropolymérisation d'une solution dans NaOH de tétrakis (3-méthoxy-4-hydroxyphényl)porphyrine de nickel. La polymérisation est effectuée par balayage du potentiel, entre 0 V et 1 V/ECS et la formation du film peut être suivie par le tracé des voltammogrammes sur lequel apparaît le couple Ni(II)/Ni(III) (figure 11A). L'électrode est ensuite recouverte d'un film de Nafion qui limite les interférences des anions, en particulier celles des ions nitrites souvent présents en même temps que NO en milieu biologique. Un voltammogramme de l'électrode ainsi recouverte permet de qualifier l'électrode ainsi préparée (figure 11C). La présence de NO est alors caractérisée par un pic à 0,7 V/ECS, avec et sans ions nitrite (figure 11D).

Plusieurs facteurs contribuent à améliorer les performances de ce capteur et à le rendre compatible avec les caractéristiques spécifiques des milieux biologiques :

– un choix judicieux des techniques analytiques, comme la voltammétrie différentielle à impulsions (VDI) ou l'ampé-

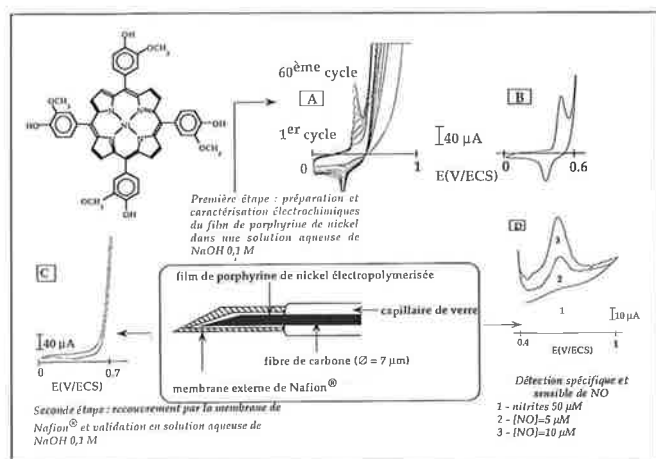


Figure 11 - (A) Synthèse, (B, C) caractérisation et (D) application à la détection du NO d'une électrode modifiée par un film de porphyrine de nickel.

rométrie différentielle à impulsions constantes (ADI) permet une très grande sensibilité et améliore la stabilité de l'électrode;

— l'utilisation d'ultramicroélectrodes sur lesquelles on observe un effet d'amplification dû à la prépondérance de la composante sphérique de la diffusion; le gain de sensibilité ajouté à celui qui résulte de l'utilisation des techniques impulsives est alors suffisant pour les applications biologiques dans le domaine vasculaire, où les concentrations de NO à mettre en évidence sont de l'ordre de 10 nM [90]. La réduction de la taille permet par ailleurs la mise en œuvre des techniques analytiques à l'échelle monocellulaire [89].

Compte tenu des performances des électrodes à porphyrine, sensiblement supérieures à celles des électrodes précédemment décrites, des variantes ont été proposées par plusieurs équipes, pour tenter en particulier d'amplifier l'effet catalytique du film de porphyrine de nickel. Cet effet catalytique est contesté [90], mais la présence de complexe de nickel apparaît indispensable au bon fonctionnement de l'électrode [91].

Les applications proposées concernent principalement, jusqu'à présent, le domaine biologique et médical, où la caractérisation *in situ* de NO est un élément déterminant dans l'étude de son rôle physiologique. Des exemples particulièrement significatifs ont été décrits en neurologie, dans le domaine cardiovasculaire et en immunologie [85, 92].

II-2. Electrodes modifiées par un polymère échangeur d'ions pour l'analyse ou l'immunoanalyse de traces dans les milieux aqueux ou biologiques

Chantal Degrand

Les premières études sur la possibilité de préconcentrer des espèces, par échange ionique, à la surface d'une électrode modifiée par un film de polymère échangeur d'ions datent des années 1980 [93, 94]. Elles furent à l'origine d'une nouvelle technique analytique appelée voltammétrie par échange ionique (VEI) [95], dont les applications sont encore en plein développement. Cette technique a d'abord utilisé des électrodes solides (carbone vitreux, graphite pyro-

lytique, platine, or). A partir de 1984 [96, 97] sont apparues des électrodes modifiées dans leur masse (électrodes à pâte de carbone) et, très récemment, des électrodes sérigraphiées modifiées par un échangeur d'ions [98]. Dans tous les cas, l'étape de préconcentration par échange ionique est suivie d'une détection voltammétrique, le signal électrique enregistré dépendant de la concentration de l'espèce électroactive incorporée.

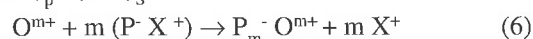
Parallèlement à l'utilisation des polymères organiques s'est développée celle des matériaux minéraux échangeurs d'ions tels que les zéolithes [99], qui peuvent être compétitifs d'un point de vue performances analytiques avec les polymères organiques. Les électrodes à pâte de graphite imprégnées de monomères ioniques, tels que des tensioactifs [100] sont également très prometteuses.

Cependant, cette section se limitera aux polymères échangeurs d'ions. Elle n'examinera pas le cas où le polymère échangeur d'ions est mélangé à un ligand capable d'interagir spécifiquement avec les espèces en solution, en particulier les cations métalliques (préconcentration par complexation) car, dans ces cas là, le polymère a un rôle secondaire.

Cet exposé s'attachera à souligner l'apport de sensibilité que procure la VEI pour l'analyse ou l'immunoanalyse de traces organiques dans les milieux aqueux ou biologiques. Il insistera sur la place privilégiée du Nafion, ionomère perfluoré polyanionique porteur de sites SO_3^- . Il tire parti de deux excellentes mises au point très récentes sur les applications analytiques des électrodes modifiées par des polymères organiques, en surface [101] ou en volume [102]. Seules seront citées quelques références parues ultérieurement.

II-2.1. Facteurs influençant la réponse électrochimique

Considérons par exemple la préconcentration et la détection cathodique d'une espèce cationique O^{m+} à une électrode modifiée par un film polyanionique, tel que le Nafion. Le pouvoir extracteur du film dépend de l'équilibre (6) d'échange de l'espèce électroactive cationique O^{m+} et des contre-ions X^+ non électroactifs présents en solution ou déjà incorporés dans le film au niveau de ses sites anioniques d'échanges P^- . Il est exprimé par le coefficient de sélectivité K_X^{O} auquel est associé le coefficient de distribution $k_D = (\text{O}^{m+})_p / (\text{O}^{m+})_s$.



$$K_X^{\text{O}} = (\text{O}^{m+})_p (\text{X}^+)_s^m / (\text{O}^{m+})_s (\text{X}^+)_p^m \quad (7)$$

Les indices p et s indiquent les concentrations dans le polymère polyanionique et en solution. La figure 12 représente l'allure typique d'une isotherme de partition. Au pied de la courbe, la pente de la partie linéaire correspond à k_D . Aux concentrations élevées, tous les sites échangeables P^- du polymère sont occupés et $(\text{O}^{m+})_p$ tend vers une valeur limite.

Si on considère le cas où l'espèce électroactive O^{m+} préconcentrée se réduit à l'interface polymère/électrode, le courant de réduction mesuré est fonction de la concentration de O^{m+} incorporé et de sa vitesse de transport dans le film. Lorsqu'on utilise la voltammétrie linéaire ou cyclique, les courbes de calibration reliant le courant de pic $(I_p)_p$ à $(\text{O}^{m+})_s$ présentent une allure semblable à l'isotherme schématisée

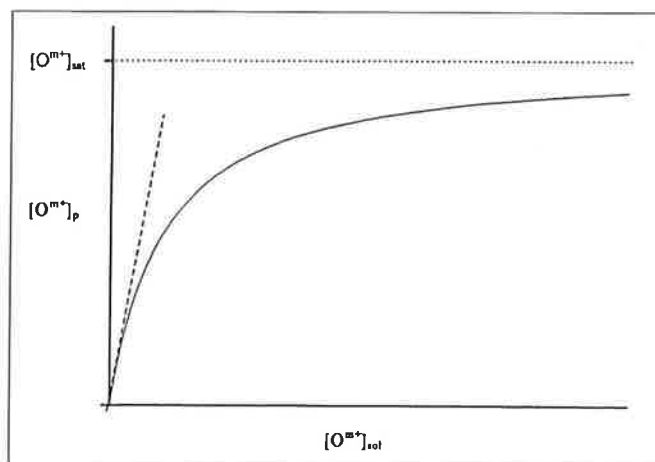


Figure 12 - Isotherme de partition d'une espèce cationique entre solution et film de Nafion.

figure 12. Le courant de pic (I_p)_p varie linéairement avec (O^{m+})_p aux faibles concentrations, tandis qu'il tend vers une limite aux fortes concentrations. Aux faibles concentrations, il est classique d'observer des courants de pics voltammétriques 100 fois plus élevés sur électrode modifiée que sur électrode nue.

II-2.2. Choix du polymère échangeur d'ions et du type d'électrode

Le choix du polymère doit tenir compte de ses propriétés échangeuses d'ions, mais également de la simplicité et de la reproductibilité du procédé de fabrication de l'électrode modifiée. Celle-ci doit être stable, conduire à des résultats analytiques sensibles, reproductibles et éventuellement spécifiques et, dans la mesure du possible, l'électrode doit être réutilisable.

Le choix le plus populaire de tous les polymères est certainement le Nafion en raison non seulement de sa stabilité et de sa manipulation aisée, mais également en raison de sa perméabilité remarquable [95]. Les gros cations hydrophobes s'accumulent préférentiellement aux petits cations hydrophiles et son caractère polyanionique constitue une barrière contre les anions indésirables. D'autre part, sa microstructure constituée de canaux étroits empêche la pénétration des molécules volumineuses telles que les protéines, d'où la possibilité d'utiliser des capteurs électrochimiques modifiés par du Nafion dans les milieux biologiques complexes [103]. Les cations organiques hydrophobes ont tendance à s'accumuler irréversiblement dans les films de Nafion, ce qui rend souvent les électrodes à usage unique. Deux solutions pour pallier cet inconvénient sont l'utilisation d'une électrode à pâte de graphite imprégnée de Nafion, dont la surface est aisément renouvelable [104], ou l'utilisation d'une électrode sérigraphiée recouverte d'un film de Nafion, de très faible coût et jetable [105], qui présente en outre la propriété intéressante de donner des courants résiduels capacitifs beaucoup plus faibles que les électrodes classiques, apportant ainsi un gain de sensibilité. Les trois types d'électrodes modifiées conduisent à une bonne reproductibilité des résultats analytiques (déviations standard relatives de l'ordre de 5 %).

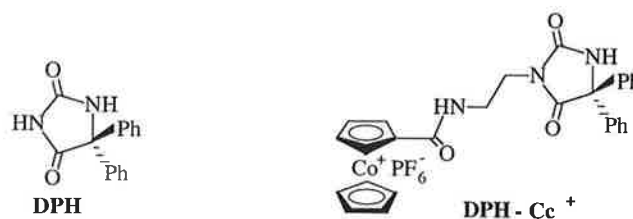
Parmi les autres polymères utilisés, ceux de la série Kodak AQ sont des polyesters aromatiques substitués par des groupes SO_3^- , dont les propriétés sont voisines de celles du Nafion. Dans la série des polymères échangeurs d'anions, le Tosflex est l'analogue du Nafion actuellement le plus utilisé en analyse de traces [106]. Signalons également les formes protonée et quaternisée de la poly(4-vinylpyridine) et les dérivés anioniques et cationiques du pyrrole électropolymérisés.

Les polymères de Nafion, Tosflex et Kodak AQ sont très hydrophobes en raison de leurs poids équivalents élevés et de la présence parsemée des sites d'échange ionique. Le dépôt de quelques microgouttes d'une solution du polymère sur la surface d'une électrode de carbone ou de graphite pyrolytique conduit en général après séchage ou cuisson à des films stables et reproductibles. Les matériaux polymériques de poids équivalents faibles ont tendance à se comporter comme des polyélectrolytes et il peut être nécessaire de les stabiliser par réticulation. Une autre méthode très efficace pour obtenir des films stables est l'électropolymérisation de motifs monomères électroactifs.

II-2.3. Exemples d'électroanalyses en présence de polymères échangeurs d'ions

En raison de leur caractère hydrophobe anionique, les électrodes modifiées par du Nafion ou du Kodak AQ sont particulièrement bien adaptées au dosage de molécules organiques protonées aux pH physiologiques. L'adénine a été ainsi détectée avec une limite de détection de 8×10^{-8} M (carbone vitreux + film de Nafion) et la dopamine *in vivo* avec une limite de détection de 10^{-9} M à une fibre de carbone recouverte de Nafion. Le rôle de ce dernier est également d'inhiber par répulsion électrostatique la détection anodique parasite de l'acide ascorbique. Le méthyl viologène dicationique, un pesticide puissant, a pu être détecté jusqu'à une concentration de 4×10^{-10} M sur une électrode modifiée par un film Kodak AQ 55D.

La détection sensible sur électrode modifiée par du Nafion de médicaments marqués par un système redox cationique tel que le cobalticinium (celui-ci se réduit réversiblement en cobaltocène vers -1 V) a permis de mettre au point une nouvelle technique d'immunoanalyse du type compétitif en phase homogène, selon le concept schématisé figure 13 [103]. Cette technique a été appliquée au dosage de la phénytoïne DPH, un antiépileptique d'index thérapeutique compris entre 2×10^{-5} M et 8×10^{-5} M, dans 5 μ l d'échantillon clinique (dilution 1/200). Le dosage du médicament marqué DPH-Cc⁺ resté libre après immunoréaction est effectué par exemple sur une électrode à pâte de graphite imprégnée de Nafion (limite de détection 10^{-8} M par voltamétrie à vague carrée) [104].



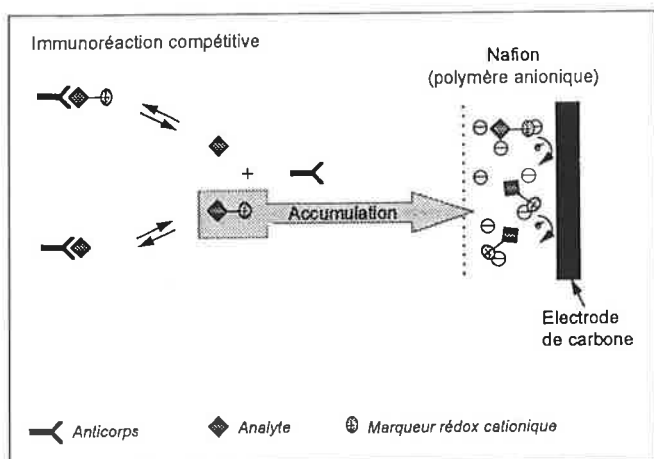


Figure 13 - Principe de la détection électrochimique d'anticorps sur une électrode modifiée par un film de Nafion.

La modification d'une électrode par un film de Nafion permet également d'accroître la sensibilité des immunodosages enzymatiques, lorsque le marqueur est l'enzyme phosphatase alcaline (AP) et lorsque le couple substrat / produit est choisi de telle façon que le substrat soit anionique (S^-) et le produit d'hydrolyse de la réaction enzymatique soit électroactif et cationique (P^+) [107]. Dans ces conditions, seul P^+ est en mesure de s'accumuler puis d'être détecté. Le dosage de la phénytoïne a pu être ainsi réalisé dans 1 μ l d'échantillon clinique par la technique ELISA [108], dont la figure 14 schématise l'étape finale. A partir du substrat ci-dessous marqué au cobalticinium, la limite de détection de l'AP peut atteindre 4×10^{-16} M après une heure d'hydrolyse enzymatique, avec accumulation simultanée de P^+ sur une électrode sérigraphiée modifiée par un film de Nafion [105].

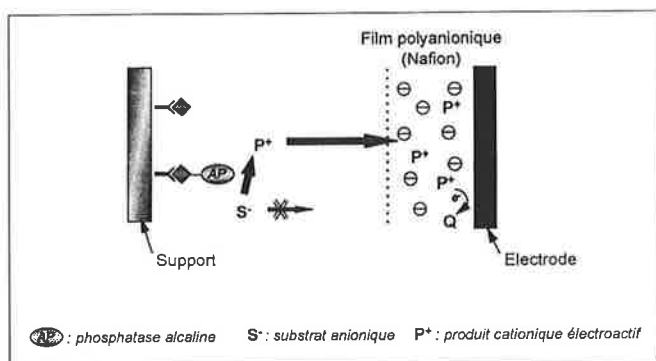
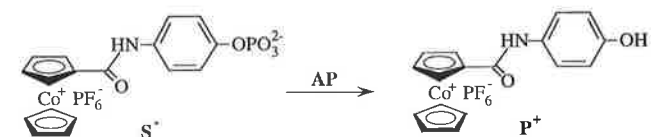


Figure 14 - Immunodosage enzymatique à l'aide d'une électrode modifiée par un film de Nafion.

II-2.4 Conclusion

En associant VEI et immunoanalyse ou immunodosage enzymatique, on dispose de nouvelles techniques d'analyses tout terrain qui allient sensibilité et spécificité et qui sont en passe de rivaliser avec des techniques de laboratoire beau-

coup plus sophistiquées. La réalisation de capteurs sérigraphiés, de très faible coût et par conséquent jetables, ne peut que contribuer au développement de ces méthodes pour le dosage, par exemple, de polluants dans l'environnement, de médicaments dans le domaine de la santé, etc. Certains marqueurs organométalliques redox tels que le cobalticinium se sont révélés très adaptés aux dosages, car les échanges redox ne sont pas accompagnés d'échanges de protons qui ralentissent le processus électrochimique global. Les techniques pulsées telles que la voltammétrie à vague carrée sont très sensibles dans ces conditions et conduisent à un gain de sensibilité de 10 à 15 par rapport à la voltammétrie linéaire.

II-1.3. Complexants, complexant redox et reconnaissance moléculaire

Jean-Claude Moutet

II-1.3.1. Préconcentration d'ions métalliques dans des polymères complexants

L'analyse de traces peut être largement améliorée grâce à la préconcentration d'espèces électroactives à la surface d'électrodes modifiées par des films de polymères échangeurs d'ions (voir le paragraphe précédent), ou par des microstructures chimiques complexantes. Ce deuxième cas sera abordé dans ce paragraphe. La détection électrochimique qui suit l'étape de préconcentration peut être tout à fait semblable à la technique classique de redissolution anodique. De multiples réactifs complexants ont été étudiés dans cette optique. On peut citer comme exemples caractéristiques la détection d'ions uranyle sur des électrodes modifiées par un oxyde de phosphine [109], le dosage de sels de nickel, cobalt et cadmium avec l'utilisation de polyaminoacides [110], la détection de traces de cuivre avec des films de poly(pyrrôle-dithiocarbamate) [111] (figure 15) et celle de traces de nickel sur électrode de pâte de carbone modifiée par la diméthylglyoxime [112].

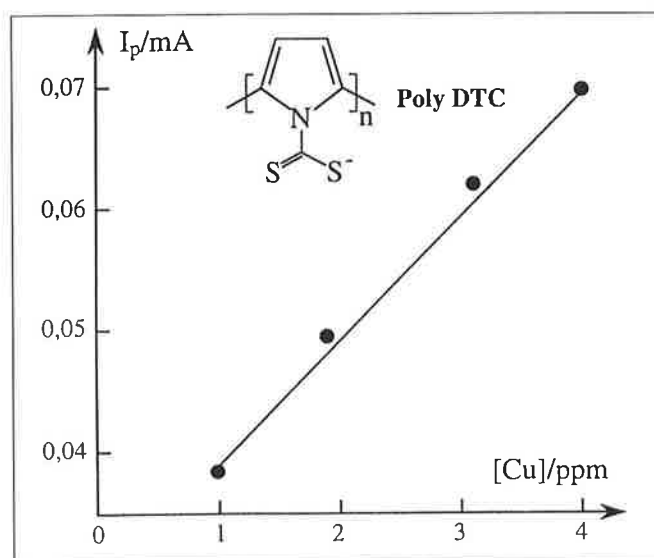


Figure 15 - Courbe de calibration de Cu^{2+} obtenue en solutions diluées par voltammétrie cyclique sur une électrode modifiée par un film de polyDTC [111].

Il est évident qu'un gain important en sélectivité peut être obtenu si le sel métallique forme sur l'électrode un complexe présentant un couple redox caractéristique et bien défini, plutôt qu'un simple pic irréversible de redissolution. Les remarquables propriétés de coordination des ligands polypyridiniques vis-à-vis des métaux de transition ont été en particulier largement appliquées pour l'analyse de cations métalliques, ces ligands étant utilisés sous forme de films de polymères [113-116] ou mélangés à une pâte de carbone [117].

11.1.3.2. Reconnaissance électrochimique par des systèmes complexants redox

a) Récepteurs moléculaires redox

L'utilisation en électroanalyse d'espèces redox présentant des propriétés spécifiques de complexation et dont l'activité électrochimique est perturbée de façon significative à la suite de son interaction avec une molécule cible est une approche moins conventionnelle, qui a prouvé son intérêt pour la détection d'espèces chimiques électroinactives ou qui ne peuvent former de complexes présentant une électroactivité caractéristique.

C'est en particulier le cas de nombreux matériaux d'électrode dérivés de complexes de métaux de transition, dont l'électroactivité est très sensible à la coordination spécifique du centre métallique avec une espèce chimique. Un exemple illustratif est fourni par la détection d'halogénures d'alkyle RX sur électrode de graphite modifiée par un polymère époxy de la vitamine B₁₂ [118]. L'addition oxydative d'un RX sur le complexe de Co(I) conduit à un complexe {R-Co(III)} dont la réduction électrochimique irréversible est caractéristique et, de plus, permet la régénération du capteur par régénération dans le film de la forme active Co(I) du complexe.

La complexation peut aussi concerner un site de la molécule proche mais indépendant du site redox. On a alors un récepteur redox-actif, capable de reconnaître une espèce cible grâce aux perturbations (interactions à travers l'espace, contraintes stériques) créées par sa complexation. De nombreux prototypes ont été étudiés en phase homogène. Ce sont en particulier des métallocènes-ester couronne ou cryptands, pour la détection électrochimique des ions alcalins et alcalino-terreux [119]. La différence de potentiel entre les formes libres (E_1^0) et complexées (E_c^0) d'un ligand redox L dépend en particulier de la stabilité du complexe dans ses états oxydé et réduit, avec, par exemple, un cation métallique M^+ . Elle est du type $E_c^0 - E_1^0 = (RT/F) \ln (K_{red}/K_{ox})$, où K_{red} et K_{ox} sont les constantes de stabilité du complexe réduit et oxydé (schéma 7). L'utilisation de ces récepteurs redox pour le développement de capteurs passe par leur immobilisation sur électrode sans perte de leur propriétés de reconnaissance électrochimique. La validité de cette approche a été récemment démontrée [120] dans le cas du ferrocène-éther couronne L_1 (figure 16). Ce ligand redox électropolymérisable complexe sélectivement et reconnaît les cations baryum parmi les autres cations des groupes 1 et 2. Avec les électrodes modifiées par des films de poly L_1 , la différence entre le potentiel d'oxydation de ce ferro-

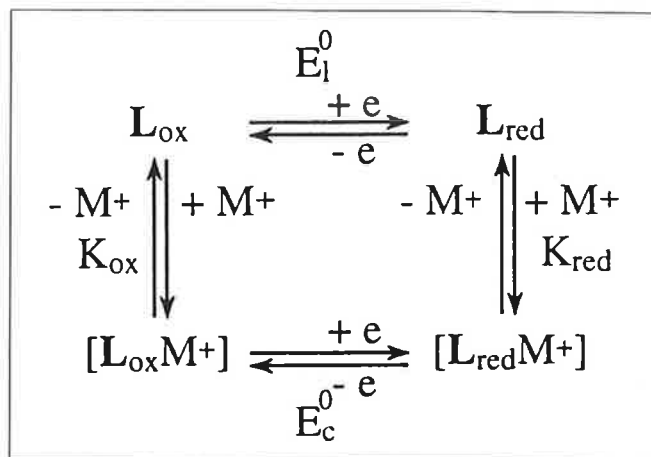


Schéma 7 - Équilibres de complexation et réactions redox pour un récepteur redox-actif.

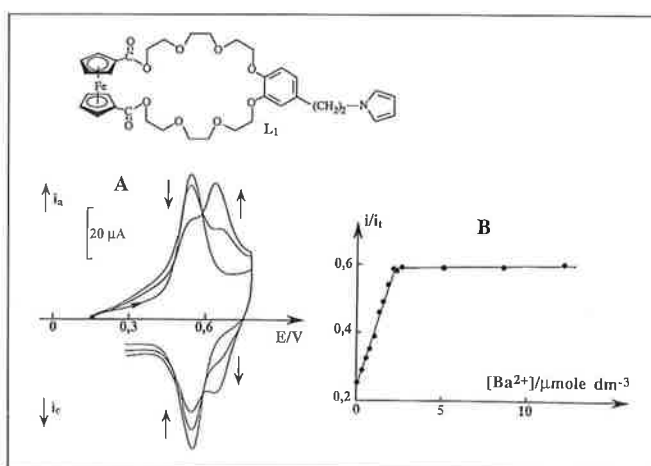


Figure 16 - (A) Evolution de la réponse électrochimique en milieu acétonitrile d'une électrode modifiée Pt/poly L_1 , en présence de quantités croissantes d'ions baryum; (B) courbe de calibration correspondante [120].

cène libre et complexé ($E_c - E_1 = 170$ mv) est remarquable (figure 16A). La détection sélective des ions Ba^{2+} à des concentrations micromolaires (figure 16B) est alors possible. De plus, la déstabilisation du complexe par oxydation s'accompagne de l'expulsion des cations baryum et permet donc la régénération du capteur.

b) Polymères conducteurs fonctionnalisés

La variation de la réponse électrochimique d'un polymère conducteur fonctionnalisé à la suite de son interaction spécifique avec un élément externe est également une voie d'approche vers le développement de couches sensibles et de nouveaux capteurs électrochimiques [121]. En particulier, la détection des ions alcalins grâce à la perturbation de l'électroactivité de films de polypyrrole [122] et de polythiophène [123-126] fonctionnalisés par des groupes du type polyester ou éther-couronne, ainsi que celle de matériaux polymères obtenus par électropolymérisation de dibenzothères couronne [127], a été largement démontrée. Un exemple remarquable est présenté dans la figure 17. La modification de l'électroactivité de ces polymères conducteurs est probablement le résultat de facteurs stériques et électroniques.

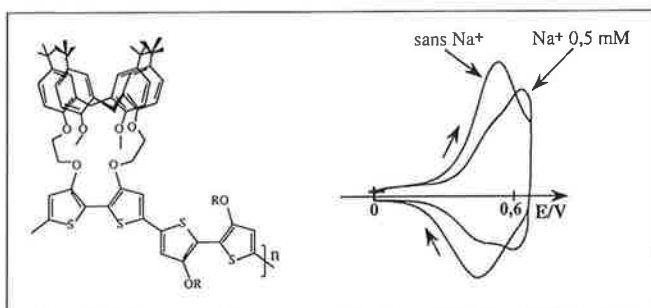


Figure 17 - Courbes de voltammétrie cyclique en milieu acétonitrile pour un copolymère poly(alkylthiophène-calixarènebithiophène) en absence et en présence d'ions sodium [126].

Les multiples fonctionnalisations qu'on peut envisager pour ces matériaux permettent d'imaginer de nombreuses applications en analyse. La reconnaissance énantiosélective est en particulier un objectif important. Dans ce contexte, il a été montré que des polythiophène [128] et polypyrrole [129] chiraux, obtenus par électropolymérisation de monomères substitués par des groupes optiquement actifs, présentent une variation significative de leur activité électrochimique en fonction de la configuration des anions de l'électrolyte (figure 18). Ce phénomène, qui peut s'expliquer par une différence de diffusion des contre-ions optiquement actifs dans un environnement chiral au cours du processus de « dopage-dédopage » du polymère conducteur [129], rend possible la reconnaissance énantiosélective de ces anions.

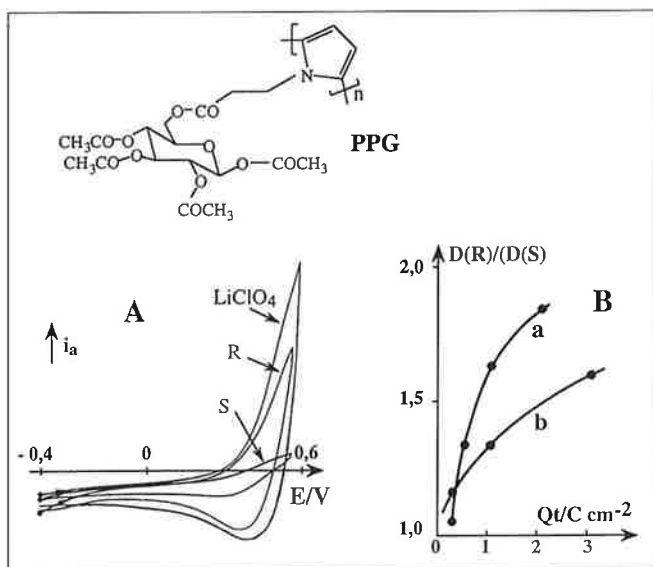


Figure 18 - Evolution du voltampérogramme en milieu aqueux d'un film de poly(pyrrole-glucose) en fonction de l'électrolyte support : R = (1R)-(-)-10-camphorsulphonate, S = (1S)-(+)-10-camphorsulphonate. (B) Rapport entre les taux de dopage selon la configuration R ou S de l'anion en fonction de l'épaisseur du film, en milieu (a) aqueux et (b) organique [129].

II-4. Les biocapteurs électrochimiques

Pierre Labbé, Jacques Moiroux, Christian Bourdillon

Un biocapteur est un outil de mesure comprenant un élément biologique doué de propriétés de reconnaissance moléculaire étroitement couplé à un transducteur physique chargé

de convertir le signal biologique de reconnaissance en une information quantifiable [130] (figure 19). Dans la nature un grand nombre de molécules sont douées de fonctions de reconnaissance moléculaire : ces biomolécules permettent aux organismes vivants de métaboliser (enzymes), de se reproduire (ADN), de traiter l'information et de communiquer (neurotransmetteurs, hormones, récepteurs), ou de se protéger (mécanismes de défense immunitaire, anticorps). La reconnaissance moléculaire correspond au regroupement des parties complémentaires de la biomolécule et de sa molécule cible : enzyme-substrat, anticorps-antigène, récepteur-hormone, séquences d'ADN complémentaires. Ces associations se caractérisent par une grande spécificité et les biocapteurs mettent à profit cette capacité des biomolécules à reconnaître une substance unique dans un milieu en contenant plusieurs.

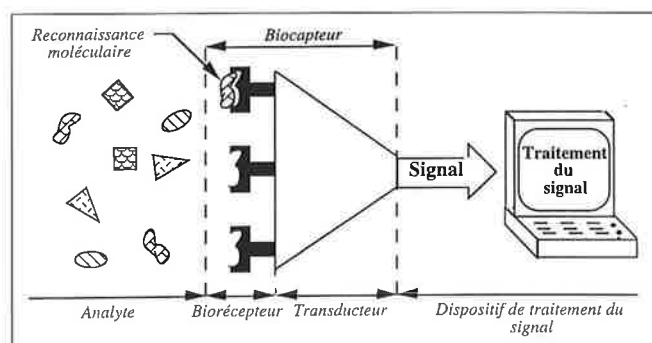


Figure 19 - Principe d'une chaîne de mesure utilisant un biocapteur.

Dans tous les cas, l'immobilisation du matériel biologique à la surface du transducteur constitue une étape déterminante dans la construction du biocapteur. L'arrangement spatial des biomolécules doit permettre une reconnaissance optimale de la molécule cible avec un minimum de contraintes diffusionnelles, tout en autorisant le suivi efficace de la réaction par le transducteur.

Les biocapteurs électrochimiques associent l'élément biologique de reconnaissance avec une électrode qui joue le rôle de transducteur. Il devient alors possible de mettre à profit l'ensemble des techniques analytiques de l'électrochimie (ampérométrie, potentiométrie, impédancemétrie, conductimétrie, etc.) reconnues depuis fort longtemps pour leur facilité de mise en œuvre et leur extrême sensibilité. Ce concept permet en outre d'accéder à l'ensemble des méthodes de l'électrochimie moléculaire, non seulement pour caractériser le matériau biomoléculaire fixé à la surface de l'électrode, mais également pour mettre en œuvre de nouvelles méthodes de biofonctionnalisation de surfaces conductrices ou de transduction du signal biologique. Cette combinaison d'avantages est à l'origine d'un nombre considérable de recherches dans le domaine des biocapteurs électrochimiques et le nombre de congrès internationaux ainsi que d'articles dans les revues scientifiques montrent bien l'intérêt que suscitent ces biocapteurs. L'activité française dans ce domaine est bien structurée en particulier via plusieurs associations telles que le Club Microcapteurs Chimiques CMC2 [131] et le Groupe Français de Bioélectrochimie GFB [132].

Dans la pratique, les biocapteurs électrochimiques et plus généralement les biocapteurs peuvent être classés en deux catégories. La première concerne les électrodes enzymatiques dans lesquelles un système enzymatique ou multi-enzymatique catalyse sélectivement la transformation d'un substrat S en produit P. Cette catalyse est associée à la détection électrochimique de l'un des produits P ou réactifs S de la catalyse enzymatique (figure 20A). Ces biocapteurs métaboliques présentent l'avantage d'une autorégénération de leur structure de reconnaissance. Le cas le plus courant est celui de la formation d'un complexe enzyme-substrat qui se décompose en libérant le produit de la réaction enzymatique : l'enzyme est alors disponible pour un nouveau cycle catalytique. La réponse du biocapteur sera fonction de la concentration en substrat S *via* les caractéristiques cinétiques du mécanisme enzymatique. Les enzymes étant souvent incluses dans un film déposé à la surface de l'électrode, la réponse sera également conditionnée par les processus de diffusion des substrats jusqu'à l'enzyme et des substances électroactives jusqu'à la surface de l'électrode. Dans le cas d'un capteur ampérométrique, le signal de transduction dépendra aussi de la cinétique des transferts d'électron impliqués dans le fonctionnement du capteur et donc du potentiel imposé à l'électrode.

La deuxième catégorie de biocapteurs concerne les systèmes basés sur la transduction du signal biologique issu de la seule réaction d'affinité entre la biomolécule immobilisée et la molécule cible complémentaire. On parle alors de capteurs d'affinité (figure 20B). La réaction d'affinité (qui n'implique pas dans ce cas la transformation chimique de la molécule cible) se traduit cependant par une modification de

l'interface électrode solution (par exemple permittivité, perméabilité, potentiel de surface, etc.) qui peut alors être détectée électrochimiquement par ampérométrie, impédancemétrie ou mesure capacitive, par exemple. Cette catégorie, qui englobe les immunocapteurs (basé sur les réactions antigène-anticorps) ou les sondes à ADN (basé sur les réactions d'hybridation entre deux séquences d'ADN complémentaires), connaît actuellement un développement sans précédent. En effet ces capteurs permettent de diversifier très largement la gamme des substrats détectés. Ils se caractérisent en outre par une puissante sélectivité qui correspond à des besoins sans cesse croissants, tant dans le domaine de la biologie clinique pour le diagnostic précoce de maladies héréditaires ou infectieuses que dans celui de l'environnement pour la détection quantitative et sélective de polluants. Ces capteurs rapides, simples d'utilisation et économiques constituent une alternative potentielle aux méthodes classiques de détection (test ELISA, hybridation radioisotopique) souvent lourdes à mettre en œuvre, longues et coûteuses. L'importance des enjeux analytiques et, bien évidemment, celle des retombées économiques est à l'origine de l'intense activité de recherche dans ce domaine.

Les paragraphes suivants ont pour objectif d'illustrer de manière non exhaustive les développements récents relatifs aux biocapteurs électrochimiques et les nouveaux concepts rendus possibles par les progrès conjoints de l'ingénierie moléculaire et des biotechnologies. Un paragraphe sera également consacré plus spécialement à l'apport de l'électrochimie moléculaire aux biocapteurs.

II-4.1. Electrodes enzymatiques

Depuis la proposition d'un tel capteur par Updike et Hicks [133] en 1967, les électrodes enzymatiques n'ont cessé de recevoir une attention considérable. Les applications concernent toujours essentiellement la détection de métabolites dans les fluides biologiques (glucose, lactate, cholestérol, créatinine, amino-acides, etc.) [134] et continuent de s'élargir à d'autres domaines comme le contrôle de qualité, l'environnement [135] ou la sécurité civile et militaire [136]. Le lecteur pourra se référer aux mises au point récentes [134-140] et aux références citées pour une bibliographie plus exhaustive des travaux récents. Ces travaux ont essentiellement porté sur l'amélioration des systèmes existant *via* la mise en œuvre de nouveaux relais d'électrons pour la connection électrique d'enzymes, de nouvelles membranes ou autres stratégies pour améliorer la spécificité des électrodes, sur la microfabrication d'électrodes à usage unique et de systèmes miniatures, ainsi que sur la mise au point de nouvelles méthodes d'immobilisation et de stabilisation d'enzymes. On assiste parallèlement au développement de nouvelles électrodes enzymatiques basées sur des conceptions, stratégies de mesure et méthodes d'immobilisation innovantes.

Les études bioélectrochimiques des métalloprotéines et des enzymes pour la mise au point de biocapteurs ampérométriques nécessitent très souvent un contact électrique efficace entre l'électrode et la protéine redox. La fixation contrôlée de molécules biologiques doit ainsi permettre la

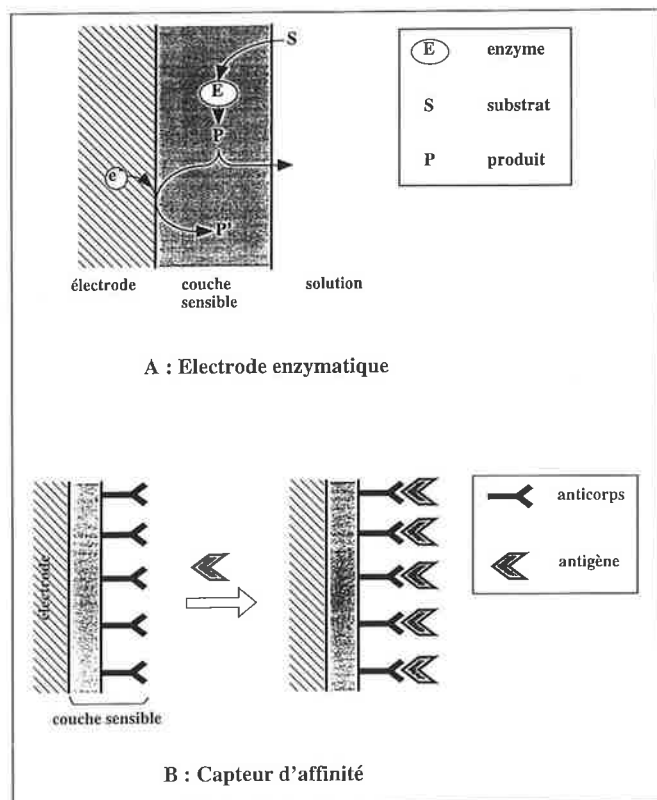


Figure 20 - Principe de fonctionnement (A) d'une électrode enzymatique à détection ampérométrique et (B) d'un biocapteur électrochimique d'affinité.

préparation non dénaturante d'une forte densité surfacique d'enzymes actives, caractérisées par un accès facilité du substrat au site actif et une connexion électrique optimale entre le site redox actif de la protéine et la surface de l'électrode.

Une possibilité pour atteindre cet objectif réside dans le contrôle, au niveau moléculaire, de la construction couche par couche d'une interface bioélectrochimique. Cet assemblage organisé de biomolécules à la surface d'une électrode a été entrepris suivant plusieurs stratégies : une première voie prometteuse réside dans l'utilisation de systèmes d'association par affinité basés soit sur la formation de complexes avidine-biotine [141-143] soit sur celle de complexes anticorps-antigène [144, 145]. Cette dernière stratégie est décrite plus en détail dans le paragraphe II-4.4.

Une seconde voie, particulièrement élégante, met en œuvre l'assemblage autoorganisé de molécules amphiphiles sous forme de monocouches ou de bicouches, qui peuvent alors servir pour l'ancrage contrôlé de biomolécules à la surface de l'électrode. Une approche similaire est basée sur la réactivité importante de l'or [146] ou du platine [147] vis-à-vis de composés thioalkyles, qui entraîne la formation spontanée d'une couche monomoléculaire bien structurée, stable et aisément caractérisable. L'interface ainsi fournie et, si nécessaire, fonctionnalisée permet une immobilisation contrôlée des biomolécules.

De nombreuses combinaisons de ces différentes stratégies peuvent être imaginées et la *figure 21* illustre la sophistication remarquable des assemblages qui peuvent être réalisés à la surface d'une électrode [148]. Le protocole présenté dans cet exemple permet ainsi de contrôler à la surface d'une même électrode la répartition spatiale des sites utilisés pour

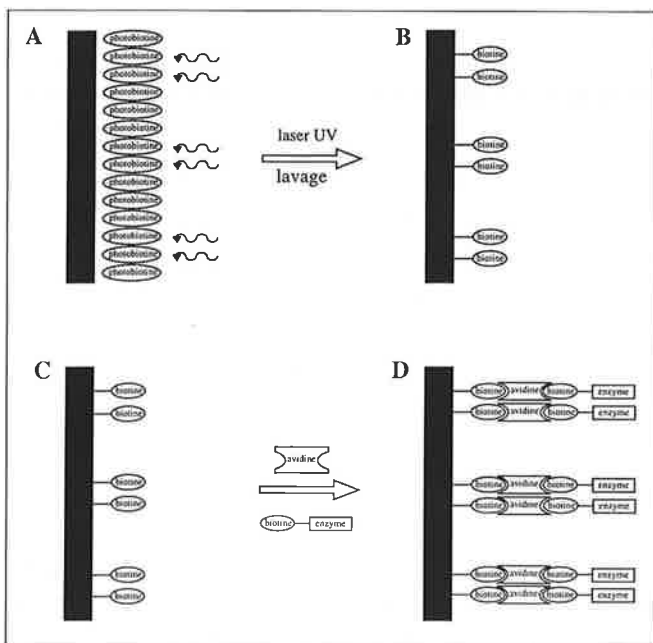


Figure 21 - Immobilisation d'enzymes au moyen d'une fonctionnalisation photochimique basée sur la photobiotine. A) La photobiotine déposée à la surface d'une électrode de carbone vitreux est irradiée par un réseau de diffraction au moyen d'un rayonnement laser UV; la photobiotine se greffe sur les zones de la surface irradiée par le réseau de diffraction. B) la photobiotine non irradiée n'a pas réagi et peut être éliminée par lavage. C) Réaction de la surface d'électrode biotinylée avec l'avidine et l'enzyme biotinylée. D) L'enzyme se fixe uniquement sur le réseau des zones fonctionnalisées par la biotine [148].

immobiliser l'enzyme de ceux réservés au transfert d'électron. Il est ainsi possible de conserver intactes les caractéristiques de transfert électronique des zones non fonctionnalisées de la surface de l'électrode et donc de maintenir une sensibilité importante du capteur ampérométrique.

Les besoins modernes de l'analyse environnementale ou clinique nécessitant des mesures extrêmement sensibles et très rapides, de nombreux efforts ont porté sur l'amélioration des limites de détection des électrodes enzymatiques. Le recyclage électrochimique du substrat ou cosubstrat d'un système enzymatique constitue dans ce contexte un moyen particulièrement bien adapté pour obtenir des sensibilités très élevées par amplification électroenzymatique du signal. Dans ces systèmes, la molécule recyclée peut être la substance à détecter (*figure 22A*), mais elle peut également être produite par une réaction enzymatique complémentaire (*figure 22B*). Ces systèmes ont été appliqués avec succès à la détection nanomolaire de dérivés du phénol et du catéchol [149,150], de flavines [151], ou du salicylate à des doses thérapeutiques [152]. Des modèles cinétiques [153,154] ont été élaborés afin d'identifier les étapes limitatives du processus d'amplification et d'optimiser les paramètres du biocapteur en vue d'une amplification maximale.

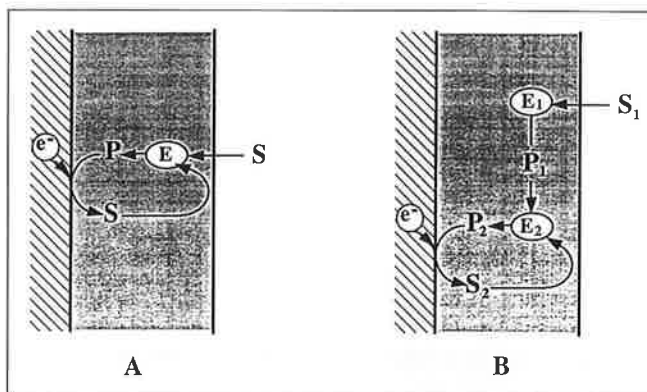


Figure 22 - Principe de l'amplification électroenzymatique de la réponse d'un biocapteur ampérométrique monoenzymatique (A) ou bienzymatique (B).

Une autre stratégie d'amplification consiste à co-immobiliser deux systèmes enzymatiques, de telle sorte que le produit généré à partir du substrat par le premier système serve de substrat au deuxième système pour générer un produit qui, à son tour, constitue le substrat du premier système. Par un phénomène de recyclage répétitif, la formation d'un produit (ou coproduit) peut être réalisée au-delà des limitations stœchiométriques. Par ce moyen, la sensibilité de la détection d'un substrat, d'un produit ou d'un coproduit, peut être augmentée de façon considérable [155]. Un tel système est illustré par la *figure 23*, par la co-immobilisation d'une glucose déshydrogénase et de la polyphénol oxydase à la surface d'une électrode de Clark. Ce capteur, qui permet la détection rapide et sélective du phénol à 10 nM (facteur d'amplification de 350), a été appliqué avec succès à la réalisation de tests immunoenzymatiques compétitifs basés sur un marqueur enzymatique : la phosphatase alcaline. L'utilisation d'un biocapteur permet de réduire à quelques minutes une analyse qui nécessite plusieurs heures dans les conditions standard [156].

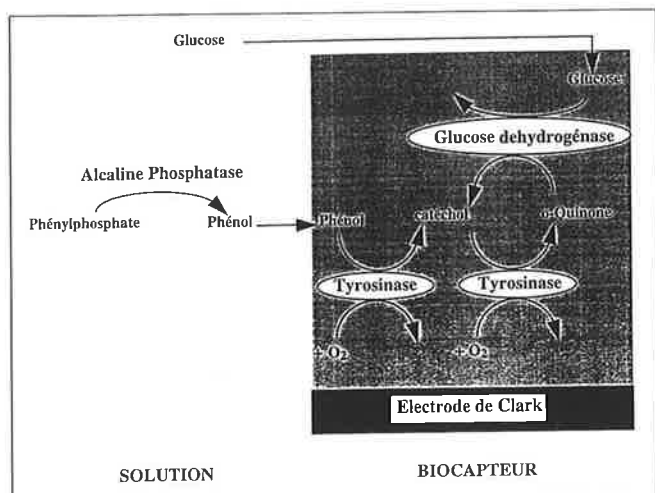


Figure 23 - Utilisation d'un biocapteur à phénol pour la réalisation de tests immunoenzymatiques compétitifs basés sur un marqueur enzymatique : l'alcaline phosphatase; le biocapteur à phénol, basé sur la coimmobilisation de la tyrosinase et de la glucose déshydrogénase à la surface d'une électrode de Clark met en jeu le recyclage enzymatique du catéchol [156].

II-4.2. Immunocapteurs

La grande spécificité des interactions anticorps-antigène, ainsi que la possibilité de produire des anticorps monoclonaux pour une variété de matériel non biologique ou pour des fragments synthétiques d'antigènes biologiques complexes, ont ouvert la voie au développement d'immunocapteurs pour des applications dans les domaines du diagnostic clinique, de l'étude des polluants dans l'environnement ou de l'analyse des aliments. La détection électrochimique des interactions anticorps-antigène a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de sa rapidité de mesure.

Une première approche est basée sur la détection ampérométrique indirecte d'interactions anticorps-antigène dans le cadre de dosages immunologiques compétitifs, *via* l'utilisation d'anticorps (ou d'antigènes) fonctionnalisés par un groupe redox et leur association compétitive à la surface d'une électrode fonctionnalisée par l'antigène (ou l'anticorps) correspondant en présence de l'analyte visé : l'anticorps (ou l'antigène) [157].

Une approche similaire est basée sur l'utilisation d'anticorps ou d'antigènes modifiés par une enzyme redox, leur association compétitive sur la surface d'une électrode fonctionnalisée (par l'antigène ou l'anticorps correspondant) et la transduction ampérométrique du signal biologique *via* la réaction bioélectrocatalytique caractérisant l'enzyme utilisée [158, 159].

La détection directe des associations anticorps-antigène a également motivé un nombre important de travaux. La mesure des changements de capacité induits à l'interface électrode-électrolyte par suite de la formation de complexes antigène-anticorps a constitué une première voie d'élaboration d'immunocapteurs [160].

Plus récemment, des immunocapteurs ampérométriques directs ont également été proposés. La détection d'un anticorps en solution est assurée au moyen d'une électrode modifiée par une couche monomoléculaire de l'antigène. La formation du complexe anticorps-antigène à la surface de

l'électrode abaisse la perméabilité de la couche sensible vis-à-vis d'une sonde redox moléculaire présente en solution (par exemple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) [161]. Cependant des signaux faibles ont été obtenus et la réponse de l'électrode en présence de l'anticorps dépend très fortement de la qualité de la couche d'antigène greffé (en particulier l'existence de défauts et de trous). L'utilisation d'une enzyme redox comme sonde bioélectrocatalytique a permis de s'affranchir de l'existence de ces défauts, tout en permettant une amplification bioélectrocatalytique du phénomène d'isolation de la surface de l'électrode par formation du complexe anticorps-antigène [162]. Le fonctionnement de ce capteur décrit dans la figure 24 est basé sur la connexion électrique de la glucose oxydase.

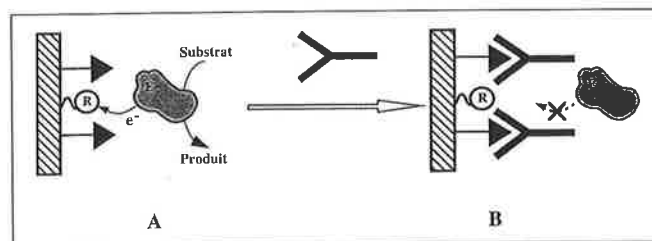


Figure 24 - Exemple d'un immunocapteur ampérométrique. La surface de l'électrode est fonctionnalisée par l'antigène et un médiateur redox capable de connecter électriquement l'enzyme E présente en solution. L'association de l'anticorps avec les antigènes greffés crée des contraintes stériques qui inhibent la connexion électrique de l'enzyme. Le phénomène d'inhibition, qui peut être détectée ampérométriquement en présence du substrat de l'enzyme, est directement dépendant du taux d'association anticorps-antigène obtenu [162].

II-4.3. Sonde à ADN

La détection des séquences d'acides nucléiques correspond à des besoins potentiels énormes pour le diagnostic clinique de pathologies infectieuses, héréditaires ou acquises [134]. Depuis quatre ans environ, une activité de recherche intense se développe pour mettre au point des biocapteurs à ADN basés sur une transduction optique ou électrochimique. Le principe de fonctionnement de ces capteurs consiste généralement à immobiliser à la surface du transducteur (par exemple une électrode) un simple brin d'ADN en mesure de s'associer avec le brin complémentaire présent dans la solution d'analyse. Le phénomène de reconnaissance entre les deux brins complémentaires (processus d'hybridation) est souvent détecté par association d'un indicateur d'hybridation approprié avec le double brin d'ADN formé lors de la reconnaissance.

Un indicateur d'hybridation est un composé qui interagit de différentes façons quantifiables avec un simple ou un double brin d'ADN. Un certain nombre de petites molécules interagissent réversiblement avec les doubles brins d'ADN, soit par intercalation soit par liaisons électrostatiques dans des sites de fixation spécifiques. Les sondes d'hybridation les plus courantes sont des colorants hétérocycliques (anthracylines, phénothiazines, dérivés de l'acridine [163]), ou des complexes de métaux de transition (Pt, Ru, Co, Fe) comportant des ligands aromatiques bi- ou tridentés, comme par exemple les complexes tris(1,10-phénanthroline) et tris(2,2'-bipyridine) du ruthénium(II) [164]. Du fait de l'électroactivi-

té de la plupart de ces indicateurs d'hybridation, l'électrochimie constitue un mode de détection de l'événement de reconnaissance particulièrement bien adapté. Plusieurs systèmes basés sur une transduction ampérométrique ou chronopotentiométrique ont été récemment appliqués avec succès à la détection spécifique de séquences d'ADN [165]. Les exemples décrits dans la littérature concernent par exemple le dépistage du virus HIV ou la détection de modifications de l'ADN induites par des radiations. Les avantages de ce type de reconnaissance moléculaire, par rapport à d'autres biorécepteurs comme les anticorps sont multiples : grande stabilité de l'élément de reconnaissance moléculaire, réversibilité du processus d'hybridation, possibilité de synthèse des séquences d'acides nucléiques en laboratoire.

Outre la reconnaissance de séquences d'ADN, une application nouvelle et prometteuse des biocapteurs à ADN est basée sur l'exploitation des interactions moléculaires qui peuvent intervenir entre l'ADN immobilisé sur une surface et certaines drogues ou substances toxiques, de façon à réaliser un dépistage rapide de ces produits. Cette stratégie a été appliquée avec succès pour la détection de polluants tels que des composés aromatiques [166] ou des dérivés de l'hydrazine [167].

L'utilisation d'acides nucléiques comme élément de reconnaissance d'un biocapteur n'en est qu'à ses débuts. On peut néanmoins prédire un développement futur important pour ce type de biocapteurs en raison des différents mécanismes d'interaction de l'ADN et des possibilités variées de transduction du signal de reconnaissance moléculaire.

II-4.4. Apports de l'électrochimie moléculaire aux biocapteurs

II-4.4.1. Outil analytique

Le premier apport de l'électrochimie moléculaire dans le domaine des biocapteurs a d'abord concerné l'analyse mécanistique.

a) Cinétique électroenzymatique

Dans le cas de figure le plus fréquemment rencontré il faut considérer les différentes étapes permettant le transfert d'électrons entre l'électrode et l'enzyme redox par l'intermédiaire d'un médiateur. L'électrocatalyse enzymatique impliquant la glucose oxydase constitue un exemple typique.

L'oxydation du glucose (G) par un cosubstrat oxydant monoélectronique (Q), électrochimiquement généré, peut être catalysée par la glucose oxydase dont le groupe prosthétique est FAD (flavine adénine diphosphoribonucleotide). Le processus met en jeu la séquence des réactions suivantes:



FAD symbolise la forme oxydée de la glucose oxydase, FADH₂ la forme totalement réduite, FADG le complexe précurseur formé entre G et l'enzyme, GL la gluconolactone et P la forme réduite du médiateur (ou cosubstrat).

La voltammétrie cyclique peut être utilisée pour l'analyse du processus catalytique, P, G et l'enzyme étant les seules espèces introduites dans la solution tamponnée. P est un dérivé du ferrocène, Q est généré à l'électrode de travail. Le couple P/Q présente un comportement pratiquement nernstien (potentiel standard: $E^\circ_{\text{P/Q}}$). Cette approche est particulièrement bien adaptée aux cas où Q n'est pas assez stable pour pouvoir être isolé. Les caractéristiques cinétiques de l'enzyme, k_3 , k_2 et $k_{\text{red}} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ peuvent alors être déterminées [168]. La constante de vitesse k_3 est obtenue lorsque la concentration en médiateur est suffisamment faible pour que la consommation de Q par l'enzyme puisse être prise comme une réaction de pseudo premier ordre. Dans la littérature électrochimique, il existe de nombreuses publications qui assimilent systématiquement cette consommation de Q par l'enzyme comme une réaction de pseudo premier ordre dès que G est présent en excès, quelle que soit la concentration en médiateur [169]. C'est une approximation abusive qui provoque une sous estimation de k_3 pouvant atteindre deux ordres de grandeur.

La réaction globale (10) consiste en fait en des transferts séquentiels de 2 électrons et de 2 protons. FADH₂ et le radical intermédiaire FADH• peuvent notamment être déprotonés. L'étude cinétique montre qu'il n'existe aucune corrélation entre k_3 et $E^\circ_{\text{P/Q}}$, c'est-à-dire entre k_3 et la force motrice des transferts d'électrons. Par contre, k_3 augmente de manière tout à fait significative avec le pH pour atteindre un plateau à pH ≥ 8 . Cependant, ce maximum demeure au moins 100 fois plus faible que celui que donnerait un processus seulement contrôlé par la diffusion de Q vers l'enzyme et la valeur de ce maximum dépend, de façon remarquable, de la charge électrique globale portée par Q.

La formation d'un complexe précurseur entre Q et le site prostétique doit alors être prise en compte [168]. La structure cristalline de la glucose oxydase étant connue [170], tous les résultats conduisent à formuler la conclusion suivante. Il y a, en quelque sorte, reconnaissance moléculaire de Q par l'enzyme, cette reconnaissance opère de manière négative et fait intervenir l'interaction électrostatique entre Q et la flavine réduite [171].

Il est également intéressant de souligner que, comme dans de nombreux autres exemples, l'activité de l'enzyme peut être supérieure lorsqu'elle fonctionne avec un cosubstrat artificiel plutôt qu'avec son cosubstrat naturel, le dioxygène dans le cas des oxydases. C'est à pH ≥ 8 que la glucose oxydase présente son maximum d'activité vis-à-vis d'un cosubstrat monoélectronique alors que cette activité décroît très sensiblement au-delà de pH 7 avec le dioxygène [172] du fait de la chimie particulière du système dioxygène/flavine en milieu basique.

(b) Modélisation du fonctionnement

d'une « électrode à enzyme »

obtenue par immobilisation d'enzymes

à la surface d'une électrode, avec contrôle

de la distribution spatiale des sites d'activité enzymatique

Le comportement d'« électrodes à enzyme » obtenues par emprisonnement d'enzymes au sein de polymères ou de gels déposés ou générés à la surface d'électrodes ne peut être

analysé quantitativement de manière exhaustive par manque de maîtrise expérimentale de plusieurs paramètres, tels que la vitesse du déplacement des électrons ou des transporteurs d'électrons entre la surface de l'électrode et le site enzymatique, la répartition spatiale des protéines immobilisées et la proportion d'enzymes ayant conservé leur activité après immobilisation.

Une technique permettant la construction d'une « électrode à enzyme » par immobilisations successives de monocouches moléculaires d'enzymes avec sauvegarde intégrale de leur activité a été récemment mise au point [145]. La fixation pas à pas d'une nouvelle monocouche sur la monocouche précédente résulte de la reconnaissance moléculaire par un réactif immunologique. Une liaison antigène/anticorps est établie conformément à la représentation schématique de la figure 25.

En absence de glucose, c'est-à-dire en absence de catalyse enzymatique, il est possible d'atteindre, en voltammétrie cyclique, des vitesses de balayage linéaire du potentiel assez grandes pour que l'épaisseur de la couche de diffusion du médiateur devienne comparable à celle de l'édifice protéique immobilisé sur l'électrode. Dans ces conditions, la partition de P et de Q entre la solution et l'édifice protéique d'une part, et la diffusion de P et de Q au sein de cet édifice protéique d'autre part, peuvent être caractérisées quantitativement [145].

A concentration en médiateur suffisamment élevée, l'« électrode à enzyme » fonctionne sous le seul contrôle cinétique de la réaction enzymatiquement catalysée. Le nombre d'enzymes actives immobilisées peut alors être aisément déterminé à partir du courant de plateau obtenu en voltammétrie cyclique (voir figure 26) [145]. La figure 25 met également en évidence la nature discrète, pas à pas, de la construction. A chaque pas une nouvelle monocouche, comportant autant d'enzymes actives que la précédente, est immobilisée. Typiquement, la concentration superficielle en sites actifs dans une monocouche est $\Gamma_E^0 = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$. Un marquage radioactif de la protéine par ^{125}I permet une évaluation indépendante du nombre total d'enzymes immobilisées, actives et non actives. Il apparaît que l'activité enzy-

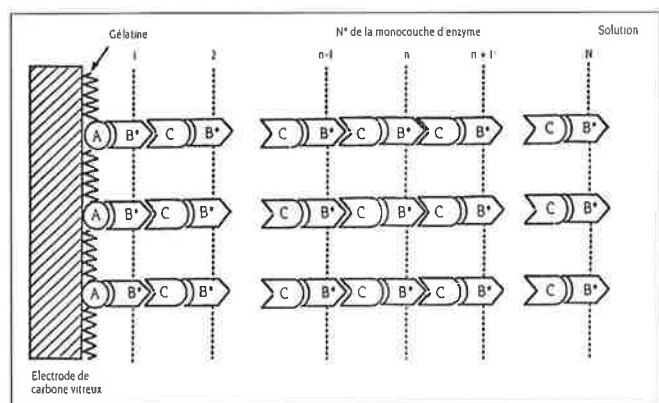


Figure 25 - Représentation schématique de l'immobilisation de N monocouches de glucose oxydase sur l'électrode. (A) IgG de souris adsorbé; la gélatine est ensuite déposée afin d'éviter l'adsorption non spécifique des réactifs ultérieurement ajoutés de manière séquentielle. (B) Conjugué glucose oxydase IgG anti-souris. (C) Anticorps monoclonal anti-glucose oxydase produit chez la souris. Les étoiles * indiquent la position approximative des sites enzymatiques.

matique est intégralement préservée lors de ce type d'immobilisation par mise en jeu de réactions immunologiques et que les caractéristiques cinétiques de l'enzyme immobilisée sont identiques à celle de l'enzyme en solution [144].

A concentration en médiateur suffisamment faible, la diffusion du médiateur au sein de l'édifice protéique participe au contrôle cinétique du fonctionnement de l'« électrode à enzyme », ce phénomène cause les déviations par rapport à la linéarité observables dans la figure 26b. Comme les caractéristiques de cette diffusion sont connues, nous avons accès à la valeur moyenne de la distance séparant deux monocouches successives de sites enzymatiquement actifs (voir figure 26).

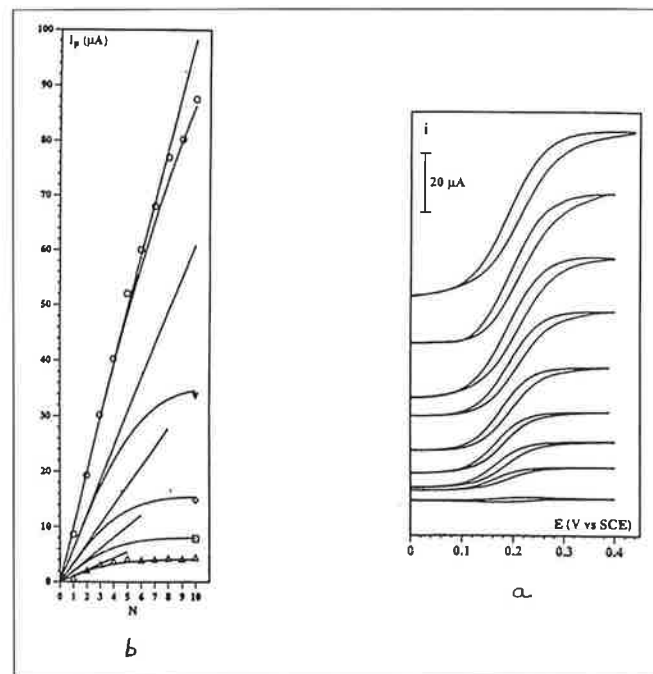


Figure 26 - (a) Voltammétrie cyclique de la catalyse de l'oxydation du glucose en fonction du nombre (N) de monocouches de glucose oxydase immobilisées sur le disque de carbone vitreux (diamètre: 3 mm) en présence de glucose 0,5 M et de ferrocène méthanol 0,1 mM. Tampon phosphate pH 8, force ionique 0,1 M, température: 25 °C, vitesse de balayage linéaire du potentiel: 0,04 V s⁻¹. Du bas vers le haut: $N = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ et 8. Pour chaque voltammogramme, le zéro de courant est donné par l'horizontale au pied de la vague. (b) Courants de plateau i_p en fonction de N pour différentes concentrations en ferrocène méthanol: 0,2 mM (°), 0,05 mM (▼), 0,02 mM (◇), 0,01 mM (⊙) et 0,005 mM (Δ). Les droites indiquent la proportionnalité attendue en absence de contrôle cinétique par la diffusion du médiateur, les courbes correspondent à la simulation de l'interférence de cette diffusion.

Cette approche est évidemment généralisable à l'immobilisation d'autres oxydases, après acquisition des matériaux biologiques adéquats. Elle est également généralisable à la construction et à l'étude du fonctionnement de systèmes pluri-enzymatiques organisés, par exemple avec deux enzymes en compétition vis-à-vis d'un même substrat, ou avec une enzyme utilisant comme substrat le produit de l'autre. Il suffit que l'une des deux enzymes consomme le médiateur, la réaction catalysée par l'autre pouvant ne pas être une réaction redox. L'électrode peut donc servir simultanément de support pour la construction de structures enzymatiques complexes présentant une activité spatialement contrôlée, de déclencheur pour la mise en fonctionnement du système et de capteur pour l'analyse de son comportement.

II-4.4.2. Outil synthétique

L'électropolymérisation est une approche simple et attrayante pour l'immobilisation de biomolécules à la surface d'une électrode. C'est en outre une méthode parfaitement adaptée à la fabrication de microbioélectrodes. Son principe est basé sur l'oxydation ou la réduction électrochimique d'un monomère en solution, qui génère à la surface de l'électrode un film de polymère insoluble dans lequel sont piégées physiquement des biomolécules présentes en solution.

Dans le cas de polymères non conducteurs, tels que le polyindole, le polyphénol ou le poly(*o*-phénylènediamine), le phénomène de polymérisation est rapidement stoppé, ne produisant que des films extrêmement fins et ne contenant que des quantités très faibles de biomolécules. Dans le cas des polymères conducteurs, le film formé sur l'électrode peut croître de façon importante et régulière grâce à sa conductivité électronique et le contrôle de la coulométrie permet de moduler l'épaisseur du polymère électrogénéré.

Différents polymères conducteurs ont été utilisés pour l'immobilisation de biomolécules : la polyaniline, le polythiophène et, surtout, le polypyrrole. L'inconvénient majeur des monomères aniline et thiophène est qu'ils ne polymérisent bien que dans des milieux organiques, dans lesquels les biomolécules sont insolubles et susceptibles de subir une forte dénaturation. Depuis les premiers travaux apparus en 1986 sur l'immobilisation de la glucose oxydase dans le polypyrrole [173], la prédominance de ce polymère pour la réalisation de biocapteurs s'explique par sa capacité à être électrogénéré en milieu aqueux. Outre des conditions douces et non dénaturantes de mise en œuvre pour l'immobilisation de biomolécules, les films de polypyrrole présentent l'avantage de pouvoir être facilement fonctionnalisés par des groupements chimiques capables soit de former des liaisons avec des biomolécules, soit d'être utilisés comme médiateurs redox. Les caractéristiques de cette méthode attrayante d'élaboration de biocapteurs sont à l'origine de nombreux travaux résumés dans plusieurs mises au point [137, 174-176].

Une autre approche est basée sur une nouvelle classe de dérivés amphiphiles du pyrrole, qui ont la propriété de s'adsorber sur une électrode, puis d'être électropolymérisés dans cet état adsorbé en milieu aqueux [177]. L'élaboration de couches sensibles par adsorption, puis électropolymérisation d'un film de monomère amphiphile dans lequel est piégée une biomolécule constitue une méthode originale de construction de biocapteurs [178].

Les films de polymères électrogénérés ont également été utilisés pour améliorer la sélectivité des biocapteurs ampérométriques et pour réduire les interférences résultant de la présence, dans le milieu d'analyse, de substances électroactives au potentiel de travail du biocapteur. Une solution simple consiste à utiliser une membrane d'exclusion interne (entre la couche sensible et l'électrode) ou externe (entre la solution d'analyse et la couche sensible), ou une combinaison de ces deux types de membranes. Ces membranes mettent en jeu des phénomènes d'exclusion stérique et/ou de répulsion électrostatique. Les membranes classiquement utilisées sont obtenues par électrodéposition de polypyrrole suroxydé [179], de polyphénol [180], ou de polydiaminobenzène [181].

Conclusion

Au cours de ces 20 dernières années, l'intense activité qui s'est développée autour de la modification des surfaces d'électrode a ouvert un vaste champ d'applications potentielles, en particulier en électrosynthèse et en électroanalyse. Nous avons voulu présenter ici quelques exemples illustratifs des recherches menées dans ce domaine en France et dans le monde.

Cet aspect original de l'électrochimie moléculaire a eu comme premier mérite de créer de nouvelles et nombreuses passerelles entre l'électrochimie, la chimie organique et inorganique, la photochimie, la chimie des polymères et la physico-chimie des surfaces.

Les électrodes modifiées ont déjà trouvé quelques applications remarquables dans le domaine des capteurs et démontré leur intérêt potentiel en électrocatalyse. Le développement de nouveaux matériaux stables, actifs et sélectifs, ainsi que la mise au point de techniques de modification de surface simples, reproductibles et se prêtant à une fabrication en série devrait permettre de multiplier leurs applications pratiques en catalyse et en analyse.

Références

- [1] (a) D. Mansuy, P. Battioni, *Bioinorganic Catalysis*, J. Reedijk (Ed.), Marcel Dekker, New-York (1993). (b) B. Meunier, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1411.
- [2] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **1996**, 113, 3.
- [3] J.P. Collman, X. Zhang, V.J. Lee, U.S. Uffelman, J.J. Brauman, *Science*, **1993**, 261, 1404 et références citées.
- [4] A. Deronzier, J.C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 339.
- [5] (a) N. Herron, *J. Coord. Chem.*, **1988**, 19, 25. (b) F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 144, 39.
- [6] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 30.
- [7] G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J.-P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 352, 181.
- [8] S. Holdcroft, B.L. Funt, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 240, 89.
- [9] F.T.A. Vork, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 135.
- [10] C.C. Chen, C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 350, 161.
- [11] R.C.M. Jakobs, L.J.J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, **1985**, 30, 1433.
- [12] A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 255, 53.
- [13] A. Leone, W. Marino, B.R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 438.
- [14] H.S. Li, M. Josowicz, D.R. Baer, M.H. Engelhard, J. Janata, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 798.
- [15] K. Okabayashi, O. Ikeda, H. Tamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 684.
- [16] R.A. Bull, F.R. Fan, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 687.
- [17] A. Elzing, A. Van Der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 233, 113.
- [18] A. El Hourch, S. Belcadi, P. Moisy, P. Crouigneau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 339, 1.
- [19] C. Coutanceau, P. Crouigneau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, 389.
- [20] O. El Mouahid, C. Coutanceau, E.M. Belgsir, P. Crouigneau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.
- [21] La réduction monoélectronique du CO₂ sur platine ne se produit qu'à partir de -2 V : J. Augustynski, *Chimia*, **1988**, 42, 172.
- [22] J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 93, 245.
- [23] (a) M. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 158. (b) N. Nakazawa, Y. Mizobe,

- Y. Matsumoto, Y. Uchida, M. Tesuka, M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 809. (c) C.M. Leiber, N.S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5033.
- [24] (a) T.R. O'Toole, B.P. Sullivan, L.D. Margerum, R.W. Murray, T.J. Meyer, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 279, 217. (b) C.R. Cabrera, H.D. Abruna, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 209, 101. (c) S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Mol. Cat.*, **1988**, 45, 381.
- [25] (a) A.R. Guadalupe, D.A. Usifer, K.T. Potts, H.C. Hurell, A.-E. Mogstad, H.D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3462. (b) T. Yoshida, T. Iiada, T. Shirasagi, R.J. Lin, M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 344, 355.
- [26] T. Yoshida, K. Tsusumida, S. Teratani, K. Yasufuku, M. Kaneko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 631.
- [27] M.-N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 189.
- [28] M.-N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5973.
- [29] (a) K. Ogura, C.T. Migita, K. Wadaka, *J. Mol. Cat.*, **1991**, 67, 161. (b) K. Ogura, M. Fujita, *J. Mol. Cat.*, **1987**, 41, 303. (c) K. Ogura, K. Mine, J. Yano, H. Sugihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 20.
- [30] C.J. Stalder, S. Chao, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3676.
- [31] G. Arai, T. Harashima, J. Yasumori, *Chem. Lett.*, **1989**, 1215.
- [32] T.R. O'Toole, T.J. Meyer, B.P. Sullivan, *Chem. Mat.*, **1989**, 1, 574.
- [33] F. Beck, *Int. Chem. Eng.*, **1979**, 19, 1.
- [34] K. Junghans, *Chem. Ber.*, **1974**, 107, 3191.
- [35] L.L. Miller et L. Christensen, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2059.
- [36] M.J. Lain et D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 109.
- [37] T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai, Y. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56, 719.
- [38] G. Belot, S. Desjardins, J. Lessard, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5347.
- [39] J.-C. Moutet, *Org. Prep. Proc. Int.*, **1992**, 24, 309.
- [40] K. Itaya, H. Takahashi, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 208, 373.
- [41] R.N. Dominey, N.S. Lewis, J.A. Bruce, D.C. Bookbinder, N.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 467.
- [42] L. Coche, J.-C. Moutet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6887.
- [43] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5281.
- [44] K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **1986**, 60, 2379.
- [45] G.P. Sakellaropoulos, S.H. Langer, *J. Cat.*, **1981**, 67, 77.
- [46] T. Yamada, T. Osa, T. Matsue, *Chem. Lett.*, **1987**, 1611.
- [47] I.M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet, S. Hamar-Thibault, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 167.
- [48] N. Takano, Y. Kawakami, N. Takeno, *Chem. Lett.*, **1996**, 589.
- [49] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin, J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5905.
- [50] J.-C. Moutet, Y. Ouenoughi, A. Ourari, S. Hamar-Thibault, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 1827.
- [51] Z. Ogumi, K. Nishio, S. Yoshizawa, *Electrochim. Acta*, **1981**, 26, 1779.
- [52] U. Koëlle, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 157.
- [53] I.M.F. de Oliveira, J.-C. Moutet, *J. Mol. Cat.*, **1993**, 81, L 19.
- [54] S. Chardon-Noblet, I.M.F. de Oliveira, J.-C. Moutet, S. Tingry, *J. Mol. Cat. A*, **1995**, 99, 13.
- [55] H. Cano-Yelo Bettega, J.-C. Moutet, S. Tingry, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 391, 51.
- [56] A. Deronzier, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 327, 147.
- [57] J.-C. Moutet, C. Duboc-Toia, S. Ménage, S. Tingry, *Adv. Mat.*, **1998**, 10, 665.
- [58] B. Beden, C. Lamy, J.-M. Léger, *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R. White (Eds.), Vol. 22, pp. 97-264, Plenum Press, New-York (1992).
- [59] J.-M. Léger, C. Lamy, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1021.
- [60] P. Ocon-Esteban, J.-M. Léger, C. Lamy, E.M. Geniès, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, 19, 462.
- [61] C. Lamy, J.-M. Léger, F. Garnier, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. Nalwa (Ed.), Vol. 3, pp. 471-496, John Wiley & Sons, Chichester (1997).
- [62] B. Beden, C. Lamy, «*Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*», R.J. Gale (Ed.), Chap.5, pp. 149-262, Plenum Press, New York (1988).
- [63] H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, 24, 219.
- [64] C. Lamy, J.-M. Léger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 150, 71.
- [65] M. Ulmann, R. Kostecki, J. Augustynski, D.J. Strike, M. Koudelka-Hep, *Chimia*, **1992**, 46, 138.
- [66] M. Hepel, M. Yi-Chen, U. Stimming, *Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems*, O. Savadogo, P.R. Roberge, T.N. Veziroglu (Eds.), pp. 629-657, Ecole Polytechnique, Montréal (1995).
- [67] H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, F. Garnier, A. Yassar, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, 20, 524.
- [68] P. Olivi, V. P. Nunes, 20^{ième} Réunion de la Société Brésilienne de Chimie, Résumé n° EQ-85, Vol. 3 (1997).
- [69] H. Laborde, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (1992).
- [70] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 869.
- [71] C.T. Hable, M.S. Wrighton, *Langmuir*, **1991**, 7, 1305.
- [72] H. Laborde, A. Rezzouk, J.-M. Léger, C. Lamy, *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Storage and Conversion*, S. Srinivasan, D.D. McDonald, A.C. Khandkar (Eds.), Vol. 94-23, pp. 275-293, The Electrochemical Soc., Inc., Pennington (1994).
- [73] S. Swathirajan, Y. M. Mikhail, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2105.
- [74] C.T. Hable, M.S. Wrighton, *Langmuir*, **1993**, 9, 3284.
- [75] H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, 24, 1019.
- [76] W.T. Napporn, H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 404, 153.
- [77] S. Cosnier, A. Deronzier, A. Llobet, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 280, 213.
- [78] W.F. De Giovanni, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 337, 285.
- [79] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2398.
- [80] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Rolland, *J. Mol. Cat.*, **1992**, 71, 303.
- [81] M. Gholamian, J. Sundaram, A.Q. Contractor, *Langmuir*, **1987**, 3, 741.
- [82] P. Herrasti, R. Diaz, P. Ocon, *New J. Chem.*, **1993**, 17, 279.
- [83] R. Schrebler, M.A. Del Valle, H. Gomez, C. Veas, R. Cordova, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 380, 219.
- [84] W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 408, 141.
- [85] *Methods in Nitric Oxide Science*, M. Feelich, J.S. Stampler (Eds.), Wiley, New York (1996).
- [86] K. Shibuki, *Neuroscience Research*, **1990**, 9, 69.
- [87] K. Ichimori, H. Ishida, M. Fukahori, H. Nakazawa, E. Murakami, *Rev. Science Instr.*, **1994**, 65, 2714.
- [88] A. Meulemans, *Neuroscience Letters*, **1993**, 157, 7.
- [89] T. Malinski, Z. Taha, *Nature*, **1992**, 358, 676.
- [90] Lantoine, S. Trevin, F. Bedioui, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 392, 85.
- [91] S. Trevin, F. Bedioui, J. Devynck, *Talanta*, **1996**, 43, 303.
- [92] F. Bedioui, S. Trevin, J. Devynck, F. Lantoine, A. Brunet, M.A. Devynck, *Biosens. Bioelectron.*, **1997**, 12, 205.
- [93] N. Oyama, F.C. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 247.
- [94] I. Rubinstein, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6641.
- [95] M.W. Espenscheid, A.R. Ghatak-Roy, R.B. Moore III, R.M. Penner, M.N. Szentirmay, C.R. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **1986**, 82, 1051.
- [96] J. Wang, B. Greene, C. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 158, 15.
- [97] K. Kalcher, *Electroanalysis*, **1990**, 2, 419.
- [98] C.G. Neuhold, J. Wang, X. Cai, K. Kalcher, *Analyst*, **1995**, 120, 2377.
- [99] A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1996**, 8, 971.
- [100] K. Digua, J.M. Kauffmann, M. Khodari, *Electroanalysis*, **1994**, 6, 459.
- [101] P. Ugo, L.M. Moretto, *Electroanalysis*, **1995**, 7, 1105.
- [102] K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I.S. Van Cara, K. Vytras, C. Neuhold Z. Yang, *Electroanalysis*, **1995**, 7, 5.

- [103] A. Le Gall La Salle, B. Limoges, S. Rapicault, C. Degrand, P. Brossier, *Anal. Chim. Acta.*, **1995**, 311, 301.
- [104] S. Rapicault, B. Limoges, C. Degrand, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 930.
- [105] O. Bagel, B. Limoges, C. Degrand, **1997**, 69, 000.
- [106] P. Ugo, L.M. Moretto, G.A. Mazzochin, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 305, 74.
- [107] S. Rapicault, B. Limoges, C. Degrand, *Electroanalysis*, **1996**, 8, 880.
- [108] A. Le Gal La Salle, B. Limoges, C. Degrand, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1245.
- [109] K.H. Lubert, M. Schnurrbusch, A. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 144, 123.
- [110] L. Piszczek, A. Ignatowicz, J. Kielbava, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 171.
- [111] O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 128.
- [112] K.N. Thomsen, L. Kryger, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 151.
- [113] A.P. Guadalupe, H.D. Abruna, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 142.
- [114] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 205, 309.
- [115] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5986.
- [116] M.N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, S. Tingry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2503.
- [117] S.V. Prabhu, R.-P. Baldwin, L. Kryger, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 107.
- [118] A. Ruhe, L. Walder, R. Scheffold, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **1987**, 8, 225.
- [119] P.D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 79.
- [120] A. Ion, I. Ion, A. Popescu, M. Ungureanu, J.-C. Moutet et E. Saint-Aman, *Adv. Mat.*, **1999**, 9, 711.
- [121] F. Garnier, *Adv. Mat.*, **1989**, 1, 117.
- [122] M.-G. Minett, J.-R. Owen, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C 211.
- [123] J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C 341.
- [124] P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mat.*, **1993**, 5, 848.
- [125] M.J. Marsella, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12214.
- [126] M.J. Marsella, R.J. Newlan, P.J. Carroll, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9842.
- [127] V. Le Berre, L. Angely, N. Simonet-Guegen, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 206, 115.
- [128] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Guy, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 658.
- [129] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, F. Tran-Van, P. Angibeaud, J.P. Utille, *Adv. Mat.*, **1992**, 4, 511.
- [130] A.P.F. Turner, *Biosensors. Fundamentals and Applications*, A.P.F. Turner, I. Karube, I. Karube, G.S. Wilson (Eds.), p. 5, Oxford University Press (**1987**).
- [131] Club Microcapteurs Chimiques CMC2, Président : N. Jaffrezic, IFOS/LPCIC/CMC2, Ecole Centrale de Lyon, BP 163, 69131 Ecully Cedex.
- [132] Groupe Français de Bioélectrochimie GFB, Président : P. Leduc, URA 400 CNRS, Université René Descartes, 45 rue des Saints Pères, 75270 Paris cedex 06.
- [133] S.J. Updike, G.P. Hicks, *Nature*, **1967**, 214, 986.
- [134] J. Wang, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 184R.
- [135] K.R. Rogers, L.R. Williams, *Trends Anal. Chem.*, **1995**, 14, 289.
- [136] B.M. Paddle, *Biosens. Bioelectron.*, **1996**, 11, 1079.
- [137] P.N. Bartlett, J.M. Cooper, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 362, 1.
- [138] M. Alvarez-Icaza, U. Bilitewski, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 525 A.
- [139] A.P. Turner, *Analisis*, **1993**, 21, M 17.
- [140] G. Harwood, C. Ponton, *Adv. Drug. Delivery Rev.*, **1996**, 18, 163.
- [141] T. Hoshi, J.I. Anzai et T. Osa, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 770.
- [142] P. Pantano, T.H. Morton, W.G. Kuhr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1832.
- [143] S. Lee, J. Anzai, T. Osa, *Sensors & Actuators B*, **1993**, 12, 153.
- [144] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Gueris, J. Moiroux, J.M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12264.
- [145] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, J.M. Saveant, *J. Am. Soc.*, **1995**, 117, 11499.
- [146] J.M. Kaufmann (Ed.) *Bioelectrochem. Bioenerg. Special Issue*, **1977**, 42, 1.
- [147] X.D. Dard, J. Lu, C. Cha, *Bioelectrochem., Bioenerg.*, **1995**, 36, 73.
- [148] N. Dontha, W.B. Nowall, W.G. Kuhr, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 2619.
- [149] (a) S. Cosnier, C. Innocent, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1993**, 31, 147. (b) J.-L. Besombes, S. Cosnier, P. Labbé, G. Reverdy, *Anal. Lett.*, **1995**, 28, 405.
- [150] (a) J. Kulis, R.D. Schmid, *Anal. Lett.*, **1990**, 23, 589. (b) H. Kott, B. Grundig, K.-D. Strehllitz, U. Stottmeister, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 65.
- [151] S. Cosnier, M. Fontecave, D. Limosin, V. Nivière, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3095.
- [152] T. J. Moore, M. J. Joseph, B. W. Allen, L. A. Coury Jr, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1896.
- [153] E. Burestedt, A. Narvaez, T. Ruzgas, L. Gorton, J. Emmneus, E. Dominguez, G. Marko-Varga, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 1605.
- [154] V. Desprez, P. Labbé, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 415, 191.
- [155] A. Mawer, A. V. Eremenko, K. Streffer, U. Wollenberger, F. W. Scheller, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1996**, 65, 39.
- [156] C. G. Bauer, A. V. Eremenko, E. Ehrentreich-Forster, F. F. Bier, A. Makover, H. B. Heineman, F. W. Scheller, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2453.
- [157] J.M. Doyl, K.R. Wehmeyer, W.R. Heineman, H.B. Hallsall, *Electrochemical Sensors in Immunological Analysis*; T.T. Ngo (Ed.), pp. 87-102, Plenum Press, New York (**1987**).
- [158] W.O. Ho, D. Athey, C.J. Mc Neil, *Biosens. Bioelectron.*, **1995**, 10, 683.
- [159] J. Rishpon, L. Soussan, I. Rosen Margalit, E. Hadas, *Immunoassays*, **1992**, 13, 231.
- [160] H.S. Bresler, M.J. Lenkevich, J.F. Murdock, A.L. Newman, R.O. Robbin, *Biosensors Design and Application*, P.R. Mathewson, J.W. Finley (Eds.), pp.89-104, ACS Symposium Series, Vol. 511, American Chemical Society, Washington D.C. (**1992**).
- [161] I. Willner, R. Blonder, A. Dagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9365.
- [162] R. Blonder, E. Katz, Y. Cohen, N. Itzhak, A. Riklin, I. Willner, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 3151.
- [163] J.M. Kelly, M.E.G. Lyons, W.J.M. Van der Putten, *Electrochemistry, Sensor and Analysis*, M.R. Smith, J.G. Vos (Eds.), p. 205, Elsevier, New York (**1986**).
- [164] R.S. Mikkelsen, *Electroanalysis*, **1996**, 8, 15 et références citées.
- [165] (a) D. Johnston, K. Glasgow, H.H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8933. (b) J. Wang, E. Palecek, P. Nielsen, G. Rivas, X. Cai, H. Shiraishi, N. Dontha, D. Luo, P. Farias, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7667. (c) J. Wang, X. Cai, G. Rivas, H. Shiraishi, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 326, 141. (d) J. Wang, X. Cai, G. Rivas, H. Shiraishi, P. Farias, N. Dartha, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2629. (e) J. Wang, X. Cai, B. Tian, H. Shiraishi, *Analyst*, **1996**, 121, 965. (f) X.M. Millau et R.S. Mikkelsen, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 2317.
- [166] P.C. Pandey et H.H. Weetall, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1236.
- [167] J. Wang, M. Chicharro, G. Rivas, X. Cai, N. Dartha, P. Farias, H. Shiraishi, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2251.
- [168] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2.
- [169] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 667.
- [170] H. J. Hecht, H. M. Kalisz, J. Hendle, R. D. Schmid, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.*, **1993**, 229, 153.
- [171] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 529.
- [172] M. K. Weibel, H. J. Bright, *J. Biol. Chem.*, **1971**, 246, 2734.
- [173] M. Umana, J. Waller, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 2979.
- [174] G. Bidan, *Sensors & Actuators B*, **1992**, 6, 45.
- [175] P.N. Bartlett, P.R. Birkin, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1118.
- [176] M.V. Deshpande, D.P. Amalnerkar, *Prog. Polym. Sci.*, **1993**, 18, 623.
- [177] L. Coche-Guérente, A. Deronzier, B. Galland, P. Labbé, J.-C. Moutet, G. Reverdy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 386.
- [178] S. Cosnier, *Electroanalysis*, **1997**, 9, 894.
- [179] D.J. Strike, N.F. De Rooij, M. Koudelka-Hep, *Sensors & Actuators B*, **1993**, 13, 61.
- [180] I.M. Christie, P. Vadgama, S. Lloyd, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 274, 191.
- [181] S.V. Sasso, R.J. Walla, A.M. Yacynych, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 1111.

Recherche

Découverte d'un rotor moléculaire

La Mission de l'Information Scientifique et Technique du CNRS annonce qu'une collaboration entre l'équipe de Christian Joachim, du groupe « électronique moléculaire » du Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES/CNRS à Toulouse), et le groupe « Nanoscale Sciences » de James Gimzewski, des laboratoires de recherche d'IBM à Zurich, a permis d'observer pour la première fois une seule et même molécule en rotation, ouvrant la voie à la conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du nanomètre (10^{-9} mètre).

Le microscope qui a conduit à l'observation du rotor moléculaire est un microscope à effet tunnel (STM), inventé par IBM Zurich au début des années 80. La pointe ultrafine de cet instrument est utilisée pour imager les surfaces avec une résolution atomique, mais aussi pour manipuler individuellement atomes et molécules. Ces expériences nécessitent un travail théorique afin de concevoir les molécules, d'interpréter les images STM expérimentales et de confirmer les comportements unimoléculaires observés. Ces outils théoriques ont été développés au CEMES/CNRS au début des années 90.

Les expériences les plus récentes réalisées par l'équipe de James Gimzewski, responsable de l'effort en nanoengineering des laboratoires IBM de Zurich, ont permis d'étudier le changement réversible de conformation de molécules spécialement conçues pour être

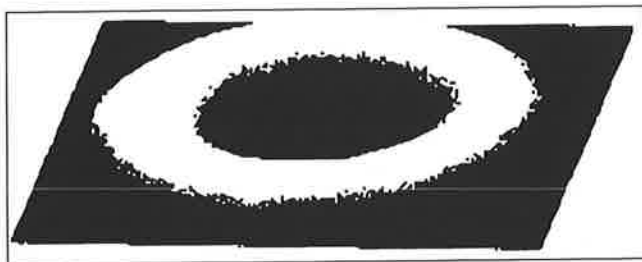


Figure 1b - Image en microscopie à effet tunnel du rotor moléculaire. Quand le rotor tourne, sa vitesse de rotation est trop grande et ne permet pas un suivi du mouvement des pales. Le rotor apparaît alors dans l'image du microscope à effet tunnel comme un anneau. Dimension de l'image : 2 nm x 2 nm. IBM-Zurich & CNRS-CEMES.

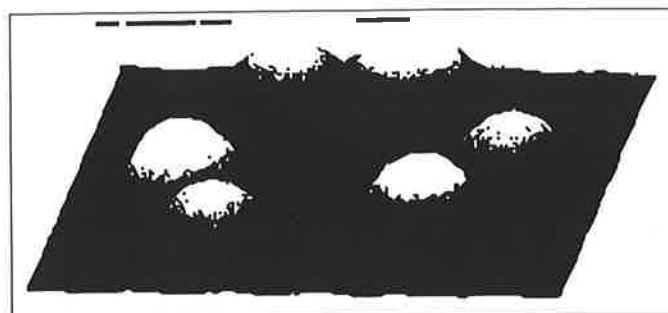


Figure 1a - Image en microscopie à effet tunnel du rotor moléculaire. Quand le rotor ne tourne pas, chaque groupe de 2 bosses correspond à une pale du rotor. Dimension de l'image : 2 nm x 2 nm. IBM-Zurich & CNRS-CEMES.

commutées par une impulsion de tension appliquée par la pointe du STM, la molécule devenant un commutateur électrique. Chaque molécule a la forme d'une hélice équipée de 3 pales, chacune terminée par 2 pieds moléculaires. Ces molécules ont pu être assemblées en une monocouche à la surface du cuivre. Par enregistrement d'une série d'images STM dans une région de la monocouche possédant quelques défauts ponctuels, les scientifiques ont remarqué, de façon inattendue, un objet de forme circulaire à la place de la molécule d'origine. De plus, ce nouvel objet était dans une position légèrement différente, décalée d'un quart de nanomètre. Il avait profité de l'espace créé par un défaut local pour s'échapper de la cavité formée autour de lui par les autres molécules de la monocouche. L'enregistrement au cours du temps d'une succession d'images a montré que cet objet pouvait revenir dans sa position initiale en redonnant une image STM à six bosses. Il devenait clair que la molécule en forme d'hélice, une

fois libérée latéralement de sa cavité moléculaire, se mettait à tourner spontanément expliquant ainsi la forme circulaire et floue des images STM. Il s'agissait de la première observation d'un effet de roulement à l'échelle moléculaire, les molécules entourant le rotor empêchant sa rotation lorsqu'il rejoint sa cavité.

Les chercheurs du CEMES/CNRS à Toulouse ont calculé les propriétés mécaniques de ce rotor moléculaire pour retrouver l'effet bloquant de la cavité moléculaire, confirmant ainsi les observations de leurs collègues d'IBM Zurich. Les calculs effectués par l'équipe de Christian Joachim montrent que l'énergie thermique fournie par la surface est suffisante pour faire tourner le rotor à température ambiante, lorsque son axe de rotation est décalé dans la cavité d'un quart de nanomètre. Une fois ce rotor ramené à l'intérieur de la cavité, un phénomène de cliquet moléculaire entre les pales du rotor et celles des molécules de la cavité bloque la rotation. I.B. Johannson, un autre membre de cette collaboration internationale qui a synthétisé ce premier rotor moléculaire au Riso National Laboratory (Danemark), travaille maintenant sur de nouvelles formes de rotor moléculaire. Si le présent rotor n'offre pas actuellement d'intérêt pratique, des roues moléculaires plus sophistiquées pourraient à terme entrer dans la fabrication de moteur moléculaire.

Les chercheurs d'IBM Zurich et du CEMES/CNRS à Toulouse étudient depuis quelques années les propriétés des molécules individuelles. Ils explorent en particulier les procédés de manipulation de molécules à l'unité pour construire des dispositifs électroniques et mécaniques ne mesurant que quelques nanomètres. Ils ont été les premiers à manipuler des molécules une par une à température ambiante dès 1995, à réaliser un boulier moléculaire en 1996 puis à mettre au point le premier amplificateur moléculaire dont la partie active mesure moins de 1 nm.

Référence :

Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing, J. K. Gimzewski, C. Joachim, R.R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannson, *Science*, 24 juillet 1998.

Dans l'article intitulé : **La catalyse montpelliéraine à l'honneur**, paru dans *L'Actualité Chimique* du mois de juin 1998 (p. 41), il a été omis de signaler le nom de Gérard Avignon, ingénieur conseil, en tant que co-inventeur du procédé de préparation du 5-hydroxyméthylfurfural.

Le projet européen ASTEQ pour les produits agro-alimentaires

La qualité des fruits et légumes, telle qu'elle est perçue par le consommateur, ne repose pas seulement sur leur aspect visuel, mais aussi sur la présence de défauts internes, sur leur odeur et leur goût, autrement dit sur différentes propriétés qui peuvent être discernées par nos sens.

L'Action Concertée ASTEQ (« Artificial Sensing Techniques for Estimating Quality ») est un projet européen, dont la coordination est assurée par l'Institut National Agronomique à Paris, et qui a pour objectif d'améliorer les techniques et les méthodes analytiques permettant de mesurer et de contrôler certaines caractéristiques de qualité des fruits et légumes.

Dix-neuf instituts de recherches et industriels, émanant de neuf pays différents, participent au projet ASTEQ qui a tenu son premier meeting à Montpellier en février 1998 et dont l'action va se dérouler sur 3 ans.

ASTEQ prend naturellement la suite d'un autre projet européen, SENSORAL, qui a d'ores et déjà démontré combien l'utilisation de la vision artificielle était utile dans le contrôle qualité.

Les objectifs de ASTEQ sont les suivants :

– comparer les techniques récentes et complémentaires de l'imagerie interne (résonance magnétique nucléaire, tomographie diélectrique...), de la vision pour l'analyse des surfaces (dans le domaine du visible, de l'UV, du proche et moyen IR...) et des capteurs d'arômes (nez artificiels variés reposant sur des technologies différentes) ;

– étudier si la fusion des données issues des différents capteurs permet d'obtenir une meilleure corrélation des réponses instrumentales avec la qualité perçue par le consommateur.

Ce projet est caractérisé par l'omniprésence des techniques chimiométriques pour l'établissement et l'interprétation des protocoles expérimentaux, le traitement des données multidimensionnelles et les techniques de fusion de données multicapteurs.

ASTEQ réunit scientifiques et industriels opérant à tous les niveaux de la chaîne agro-alimentaire, des producteurs aux distributeurs, et ce dans le but de garantir que les méthodes et les techniques développées dans le cadre du projet, répondent aux réels besoins et contraintes du marché. Cette étroite coopération vise aussi à assurer un transfert des nouvelles technologies plus rapide et plus efficace de la recherche vers l'industrie.

• **Douglas N. Rutledge**, INA PG, Laboratoire de Chimie analytique, 16, rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.08.16.48. Fax : 01.44.08.16.53. E-mail : rutledge@inapg.inra.fr

Rectificatif

Suite à notre information sur le soutien aux colloques scientifiques (*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 36), la Direction de la recherche du ministère de l'Éducation nationale de la Recherche et de la Technologie (MENRT) nous signale que la Direction de l'Information Scientifique des Techniques Nouvelles et des Bibliothèques (DISTNB) à laquelle était rattaché le bureau des Colloques a été supprimée dans la nouvelle organisation des directions du Ministère.

Les demandes d'aides pour les congrès importants doivent être adressées directement aux Départements scientifiques.

Nous vous prions d'accepter nos excuses pour l'information erronée parue dans le numéro de juillet.

Distinction

- **Pierre Potier**, directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, s'est vu attribuer la médaille d'or 1998 du CNRS.
- **Paul Hagemuller**, professeur des universités, a été promu commandeur de la Légion d'honneur
- **Marius Chemla**, professeur des universités, a été promu au grade de chevalier de l'ordre national du Mérite
- **Marie-Florence Grenier-Loustalot**, directeur de recherche au CNRS, directeur du Service Central d'Analyse, Vernaison, a été nommée chevalier de l'ordre national du Mérite.

Le cristal du CNRS 1997

Le Cristal du CNRS, créé en 1992, honore des ingénieurs, techniciens et personnels administratifs du CNRS qui ont à leur actif une réalisation remarquable d'accompagnement de la recherche et une participation exemplaire au rayonnement du CNRS. Le Cristal 1997 a été décerné à quinze lauréats. Nous avons relevé, dans le département des Sciences chimiques :

– Pierre Bernhardt (Laboratoire d'études de la réactivité catalytique, des surfaces et interfaces, CNRS-université Strasbourg 1).

Il a conçu et réalisé un système complet simulant le régime transitoire d'un moteur à essence. Ce pilote, entièrement automatisé, a été commercialisé et a notamment équipé un laboratoire de catalyse pour l'environnement. Il a également réalisé le couplage d'un système pilote connecté à un spectromètre de masse pour l'étude des réactions d'élimination des oxydes d'azote dans les moteurs Diesel.

– Daniel Ruffier (Centre de recherches sur la physique des hautes températures, CNRS, Orléans).

Spécialiste en mécanique de précision, il a conçu et développé divers instruments et prototypes qui connaissent actuellement un développement industriel. Il a notamment conçu et réalisé un ensemble original auprès du Synchrotron (Très Grand Équipement), à Orsay, permettant de coupler absorption et diffraction-X à haute température. Cet ensemble, développé au Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électro-magnétique (CNRS-CEA-ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche) sera un des premiers à être placé sur une ligne de lumière du projet SOLEIL.

– Monique Séverac (Institut de Chimie des Substances Naturelles, ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette).

Responsable administratif et financier de l'ICSN, le plus gros laboratoire du département des sciences chimiques, elle a également joué un rôle important dans la mise au point des logiciels d'assistance à la gestion de laboratoires. Membre du comité de pilotage du logiciel X-lab, elle a été une des premières expérimentalistes de ce nouveau système de gestion.

Nécrologie

Paul D. Bartlett (1907-1997)

Une grande figure de la chimie organique-physique nous a récemment quitté. Paul D. Bartlett, qui était professeur émérite de chimie à l'université de Harvard (chaire Erving), est décédé récemment à l'âge de 90 ans.

Après avoir débuté sous la direction de James B. Conant, il a, au cours d'une longue carrière, apporté des contributions exceptionnelles à la compréhension des mécanismes des réactions chimiques organiques, ce qu'on appelle la chimie organique physique. Le laboratoire Bartlett était un haut lieu de la chimie organique mondiale et bien des contributions sont devenues classiques comme les réactivités des halogènes en tête de pont et bien d'autres qui ont eu une influence énorme pour aider les chimistes à choisir les conditions expérimentales. Il avait abordé des domaines très divers comme les réactions des carbocations avec les hydrocarbures saturés, les constantes absolues des vitesses des réactions de polymérisation, etc. Son école a vu commencer les carrières d'un très grand nombre de collègues dont beaucoup sont devenus fameux à leur tour.

Il a reçu un très grand nombre de distinctions. Il a eu entre autres les prix Adams et Robert A. Welch, et la US National Medal of Science. Ceux qui l'ont approché se rappellent son attitude ouverte et avenante envers tous et son approche scrupuleuse des problèmes.

BOURSE
DE L'EMPLOI

OFFRES

97243 - OFFRES DE MOBILITÉ

Souhaitant favoriser les échanges entre la recherche et l'industrie, la société **Elf propose à des chercheurs ou enseignants-chercheurs statutaires d'effectuer une mobilité dans les laboratoires de recherche du groupe**. Dans tous les cas, le chercheur continue d'appartenir à son organisme d'origine (CNRS, université, école de chimie), et un contrat entre Elf et l'organisme définit les engagements réciproques : propriété intellectuelle et/ou industrielle, prise en charge du salaire du chercheur.

1 - Un chercheur ayant une bonne connaissance de la physico-chimie de la floculation et de la chimie de l'aluminium en solution. Le domaine d'application consistera en l'étude des phénomènes de floculation (traitement des eaux) mettant en œuvre des coagulants minéraux à base de sels d'aluminium.

Lieu : Levallois-Perret (92).

2 - Un chercheur ayant de bonnes connaissances en chimie organique et des compétences en modélisation moléculaire. Utilisation courante de logiciels spécialisés de corrélations structures/propriétés et des moyens informatiques associés. Objectifs : étude et modélisations des interactions de petites molécules avec les surfaces.

Lieu : Levallois-Perret (92).

3 - Un chercheur spécialiste en catalyse. Mise au point d'un catalyseur original pour la fabrication des carburants aux spécifications 2005 ; compétences appréciées en zéolithes ; préparation, caractérisation, évaluation en pilote.

Lieu : Solaize (69).

4 - Un chercheur spécialiste en génie chimique pour traiter les problèmes concernant l'optimisation des procédés de déshydratation et de séchage des boues. Mise en place d'une méthodologie pour définir un sécheur.

Lieu : Lacq (64).

- Les candidatures sont à adresser à Mme Krieger, Direction Recherche Technologie Environnement, Elf-Aquitaine, Tour Elf, 92078 Paris La-Défense Cedex. Tél. : 01.47.44.66.86. E-mail : Monique.Krieger@elf-p.fr

97244 - PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE

Le département de Chimie organique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) recherche des candidats à un poste de professeur de chimie organique biologique.

Adresser CV et lettre de motivation à S. Lavielle, Laboratoire de Chimie organique biologique, Université Paris VI, tour 44-45, 3^e étage, boîte courrier n° 182, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.64. Fax : 01.44.27.71.50.

E-mail : lavielle@ccr.jussieu.fr

Livres

**CHIMIE ORGANIQUE,
MÉTHODES ET MODÈLES**

Pierre Vogel
De Boeck Université, 1998

Ce livre de plus de 1 400 pages, préfacé par Jean-Marie Lehn, constitue pour l'essentiel le cours de chimie organique avancé de l'université et de l'École polytechnique fédérale de Lausanne. Sa taille et son titre sont trompeurs car il ne s'agit pas d'un traité général de chimie organique, mais plutôt d'un ouvrage utilisable avec profit par les étudiants français en fin de deuxième cycle et il sera sans doute encore plus profitable aux étudiants de troisième cycle et aux chercheurs pratiquant la synthèse organique. Articulé autour de huit chapitres, ce livre aborde une vision résolument quantitative de la réactivité en fournissant aux chimistes organiciens des outils simples et prédictifs pour la synthèse. Les deux premiers chapitres montrent comment la thermo-chimie permet une évaluation précise des constantes d'équilibre des réactions organiques et organométalliques. Le premier chapitre pose les principes où il est fait largement recours aux incréments de groupes pour les chaleurs standard de formation ou pour les entropies standard. Le deuxième chapitre introduit les déviations à ces règles d'additivité (aromaticité, tension de cycles, effets anomères, entropie de cyclisation, etc.) et débouche sur des méthodes de synthèse comportant des fragmentations thermiques ou des problèmes d'intérêt général comme le vieillissement du vin. Le troisième chapitre, consacré à la cinétique chimique qui fait, contrairement à l'habitude, une large place à l'entropie d'activation, traite en détail de la désymétrisation des composés polyfonctionnels (principe de Dimroth) et la désymétrisation par la chiralité. Le chapitre suivant, plus classique, décrit les intermédiaires réactifs et fait une large place à la chimie radicalaire. Sont notamment abordées les découvertes de la chimie en phase gazeuse qui seule permet de séparer les propriétés intrinsèques des molécules (effets inducteurs, etc.) des propriétés de solvation qui sont largement traitées dans le chapitre suivant. Cette présentation de la solvation, des paires d'ions et de leur agrégation, largement sous-estimée dans la plupart

des livres de chimie organique de synthèse, est ici bien développée et permet une rationalisation de la réactivité dans des solvants non traditionnels pour la synthèse organique (eau, milieu super-ionisants, etc.). Les orbitales moléculaires (théorie des perturbations) ne sont introduites qu'au chapitre 6, même si c'est le langage des OM qui est utilisé dans les chapitres précédents lorsqu'il y a référence à la structure. On peut juger que certains chapitres, en particulier sur la chimie radicalaire, souffrent d'avoir été placés avant les études théoriques. Le septième chapitre traite de la modélisation des états de transition des réactions concertées. Un grand nombre d'exemples illustrent la théorie de Bell-Evans-Polyani sur le mélange des configurations en donnant des clés pour la prévision des différentes sélectivités (régio- chimio- et stéréo-) des réactions concertées. Enfin, le dernier chapitre, consacré à la chimie des métaux de transition, est très développé et (comme bon nombre des autres chapitres) pourrait faire la trame sinon la totalité d'un cours de troisième cycle.

Tout le livre est illustré de nombreux tableaux, de données numériques et de formules qui en font un ouvrage de référence. Il intègre également de nombreuses synthèses totales et de nombreuses découvertes contemporaines qui renforcent la vision moderne et originale de l'auteur de la chimie organique.

Il s'agit, à coup sûr, d'un livre à conseiller aux étudiants de troisième cycle, qui doit figurer dans les bibliothèques des laboratoires de chimie organique et qui mérite d'être lu soigneusement de bout en bout, mais sans pouvoir répondre à la question : combien de temps cela prendra-t-il ?

André Lubineau

**PRINCIPLES OF CHEMICAL
NOMENCLATURE.
A GUIDE TO IUPAC
RECOMMENDATIONS**

G.J. Leigh, H.A. Favre, W.V. Metanovski
Relié, 133 p.
Blackwell Science Ltd, Oxford, 1998

Bien que la connaissance de la nomenclature s'avère indispensable à la communication écrite et orale entre chimistes,

son enseignement demeure très fréquemment limité sinon négligé. Pour remédier à cette insuffisance, les auteurs de ce guide, membres compétents des commissions de nomenclature de l'IUPAC ou du Chemical Abstracts Service, ont souhaité offrir aux étudiants avancés, à leurs professeurs et aux chercheurs, un condensé des recommandations actuelles de l'IUPAC dans les trois domaines : inorganique, organique et macromoléculaire, ainsi que quelques bases de nomenclature biochimique.

Si l'originalité tient à la réunion en un seul ouvrage, bref mais relativement complet, des recommandations publiées séparément par les commissions, elle résulte également du caractère pédagogique de sa présentation. Les principes des divers systèmes sont progressivement abordés et discutés et des exemples choisis, plutôt qu'une suite complexe de règles, viennent en illustrer l'application.

Ce guide s'adresse aux débutants et, par suite, on trouve d'abord des définitions, relatives aux éléments, puis un chapitre préliminaire qui traite de la représentation des divers types de composés par des formules moléculaires et structurales.

L'exposé des systèmes généraux de nomenclature fait ensuite l'objet du chapitre principal. On y présente successivement :

- la nomenclature de type binaire, essentiellement inorganique, où le nom se forme par simple combinaison de ceux des constituants électropositifs et électro-négatifs et n'apporte pas d'informations sur la structure. Un tableau rassemblant les noms des atomes, groupes d'atomes et ions, dérivés de tous les éléments confère à cette section un développement notable.

- la nomenclature de type coordination, où le nom, comme la formule, décrit l'addition de ligands anioniques ou neutres à un atome central, généralement mais pas exclusivement métallique. Là encore, les noms et abréviations désignant les nombreux ligands éventuels sont donnés sous forme de copieux tableaux et le lecteur est entraîné vers une complexité croissante quand on passe des composés de coordination mononucléaires aux poly-nucléaires et à l'introduction de descripteurs structuraux. De nécessaires renvois aux traités de base sont d'ailleurs inclus.

- la nomenclature substitutive, essentiellement organique et plus facile à uni-

fier que les précédentes. Elle est, comme on sait, basée sur la substitution, par divers atomes ou groupes, des atomes d'hydrogène d'un hydrure fondamental. Les principes de construction des noms des hydrures acycliques, homocycliques ou hétérocycliques et des radicaux correspondants sont très détaillés, ceux régissant les noms des composés fonctionnalisés étant suffisamment mais plus succinctement présentés. Un certain nombre de noms triviaux usuels admis sont également donnés, mais on ne revient pas sur la nomenclature stéréochimique assez brièvement traitée au chapitre « formules ».

Les chapitres suivants, relativement succincts, seront très appréciés pour leur clarté. Ils traitent :

– de divers aspects de la nomenclature des composés organométalliques, en particulier de la nomenclature substitutive appliquée aux hydrures des éléments des groupes 14 à 17 et au bore.

– de la nomenclature macromoléculaire (ou des polymères) où, après des considérations générales, on expose les divers types de nomenclature : celle usuelle basée sur les noms des monomères, puis celle basée sur les structures dans le cas des polymères monocaténaux et bicaténaux réguliers. L'extension aux polymères inorganiques et de coordination est abordée et une liste des principaux noms commerciaux courants est également donnée.

– de la nomenclature biochimique où sont présentées les notions nécessaires à la compréhension des noms et formules des hydrates de carbone, des amino-acides et peptides (avec les noms et symboles des amino-acides naturels), des lipides (essentiellement des glycérides) et également des stéroïdes.

L'entreprise se révèle comme un succès dans la mesure où les auteurs ont su se limiter aux notions essentielles, tout en offrant au débutant des possibilités certaines de compréhension et d'application. En conclusion, ils montrent que la nomenclature, qui suit la découverte des nouveaux composés, est un sujet en constante évolution et que le difficile objectif du nom unique pour un composé donné, le « rêve » des fondateurs de la nomenclature organique, en 1892, ne semble plus inaccessible aujourd'hui.

J. Rigaudy

GUIDE DES NOMENCLATURES. MANUEL PRATIQUE

Environnement Entreprise Consultants,
Cabinet Conseil Murat
Société Alpine de Publications, 1998

Cette seconde édition traite de l'environnement dans trois chapitres interdépendants : les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), l'eau, et les déchets dangereux.

Dans chaque chapitre, la nomenclature n'est pas abordée *ex abrupto*, mais est toujours précédée d'une brève introduction rappelant au lecteur les définitions utiles dans le domaine, la réglementation en vigueur, les principes ayant servi de base à son élaboration ainsi que la manière de l'utiliser. Cette présentation rend ce manuel très didactique.

Dans la première partie, la présentation alphanumérique de la « nouvelle nomenclature des ICPE » basée sur l'ancienne, permet une recherche aisée de la préparation, substance ou activité, soit par ordre alphabétique, soit par ordre numérique. Par ailleurs, la liaison entre nouvelle nomenclature des ICPE et guide de classification, d'étiquetage et d'emballage des substances dangereuses, rend l'ensemble cohérent.

La « nomenclature eau » fait l'objet de la seconde partie. Celle-ci permet d'évaluer l'impact sur le milieu aquatique en général (nappes souterraines, eaux superficielles, mer...) des prélèvements, rejets ou modifications apportées par les ICPE, mais également par un IOTA (une installation, un ouvrage, des travaux ou des aménagements) non soumis au régime des installations classées. La présentation des diverses rubriques, sous la forme de deux documents distincts issus d'un classement numérique et alphabétique, permet d'accéder rapidement à l'information.

La dernière partie concerne « la nomenclature déchets dangereux ». L'introduction rappelle fort judicieusement les différentes familles de déchets, le décret n° 97-517 du 15 mai 1997 ainsi que les annexes de la directive de base n° 91/689/CEE du 12 décembre 1991 relative aux déchets dangereux. Les 20 catégories d'origine des déchets sont ensuite classées de manière numérique et selon le code européen à 6 chiffres.

En résumé, cette nouvelle édition du « Guide des nomenclatures », se caractérise par sa clarté, sa concision et sa facilité d'utilisation. Ces qualités, jointes à une présentation agréable, feront de cet

ouvrage un auxiliaire indispensable pour tous ceux qui travaillent dans le domaine de la protection de l'environnement.

J.-P. Alazard

LIVRES PARUS

- **Le génie chimique à l'usage des chimistes**
J. Lieto
468 p., 450 F
Tec et Doc-Lavoisier, 1998
- **Génie des procédés**
sous la direction de J.-Cl. Charpentier
6 volumes, 6 980 F HT
(offre spéciale valable en 1998)
Techniques de l'Ingénieur
- **Nanostructured materials. Clusters, composite and thin films**
sous la direction de V.M. Shalaev,
M. Moskovits
268 p., relié : 70 £
American Chemical Society, 1998
- **Photoinitiated polymerisation. Theory and applications**
J.-P. Fouassier
140 p., 75 £
Rapra Technology Ltd, 1998
- **Carbon reinforcements and carbon/carbon composites**
E. Fitzer, L.M. Manocha
342 p., relié : 935 F
Springer, 1998
- **Photopolymerization. Fundamentals and applications**
sous la direction de A.B. Scranton,
C.N. Bowman, R.W. Peiffer
242 p., relié : 75 £
American Chemical Society, 1998
- **Photonic and optoelectronic polymers**
sous la direction de S.A. Jenekhe, K.J. Wynne
564 p., relié : 99 £
American Chemical Society, 1998
- **Thermoplastics and thermoplastic composite in the automotive industry 1997-2000**
255 £ (prix de souscription 200 £)
Rapra Technology Ltd., 1998
- **Filters and filtration handbook**
(4^e édition)
plus de 1 000 p., 149 £
Elsevier Science, 1997

• **Matériaux et contacts.**

Une approche tribologique

sous la direction de G. Zambelli,
L. Vincent
320 p., broché, 91, 80 FS
PPUR, Lausanne, 1997

• **Pratique des plans d'expériences**

P. Schimmerling, J.-Cl. Sisson,
A. Zaïdi
544 p., relié : 600 F
Tec et Doc-Lavoisier, 1998

• **Les aérosols. Physique et métrologie**

A. Renoux, D. Boulaud
320 p., 400 F
Tec et Doc-Lavoisier, 1998

• **Guide des nomenclatures (2^e édition)**

125 p., 178 F
Société Alpine de publications

• **Directory of chemical industry in Italy**

600 p.
Federchimica

• **EuroChem monitor (6 volumes) :**

European legislation on the marketing and use of dangerous substances and preparations

plus de 6 000 p., 1 250 £
Agra Europe, 1998

• **European dangerous chemicals and environment law**

450 £
Agra Europe, 1998

Revue

BULLETIN DE L'UDP

Sommaire du n° 805
(juin 1998)

Cahier 1

- Grandeurs qui se conservent et grandeurs conservatives, par J.-Ph. Pérez.
- Modulation et démodulation spatiales en optique cohérente, par J.-Ph. Pérez.
- Analyse de pratiques et didactiques : propositions pour une formation des professeurs de sciences physiques, par M. Saint-Georges, P. Bonnefois.
- Rendons à Dulong et Petit..., par B. Roulet.
- Détermination de la structure des acides maléique et fumarique, par G. Salgado, adapté par F. Carrière.
- Utilisation du logiciel Excel, par P. Couchot, S. Virot, O. Cheikh Ahmed, R. Mercier.
- Quelques pistes pour démarrer la chimie dans les champs et les jardins en seconde, par M. Barral.
- Dosages de mélanges d'acides, par J. Petit, J. Sourisseau.
- Quelques variantes pour le titrage de la vitamine C, par D. et C. Petitfaux.
- Expériences simples et peu coûteuses d'électromagnétisme en classe de première. Génie électrotechnique, par C. Haouy.
- Valorisation des déchets de laboratoire, par A. Mathis.
- Réalisation d'un testeur d'amplificateur opérationnel.
- Les Olympiades de la chimie à l'aube de l'an 2000, par M. Boyer, A. Gilles.
- Les Olympiades de physique : Un concours pour séduire les physiciens débutants.
- Doit-on continuer à enseigner les sciences physiques à tous les élèves de seconde ?, par J. Bousquet.

Cahier n° 2 : Chimie

- De l'enseignement de la corrosion galvanique, par M. Matlosz et l'équipe enseignante de l'ENSIC de Nancy.
- Modélisation de l'oxygène moléculaire, de l'oxygène atomique et de l'ozone dans l'atmosphère neutre et ionisée, par M. Ayachi.
- Les effets du rayonnement solaire ultraviolet sur les constituants minoritaires de l'atmosphère moyenne, par M. Ayachi.
- La 2-hydroxypyridine, catalyseur bifonctionnel tautomérique : étude de l'équilibre de tautométrie et de l'activité catalytique, par A. Loppinet-Sérani, F. Charbonnier, C. Rolando.
- Réaction de Wittig en conditions de transfert de phase ; application à une réaction de vinylogation, par J.-C. Giudicelli.
- Deux expériences de chimie organique analytique adaptées aux classes de PC et PC⁺, par R.-E. Eastes.
- Transformation et détermination de la structure d'un composé inconnu
- Analyse et préparation de l'oxalate de fer (II) ; préparation du trioxaloferrate (III) de potassium.

Sommaire du n° 806
(juillet-août-septembre 1998)

- Éditorial : Les sciences à l'école primaire, par J. Tinns
- La main à la pâte, par G. Charpak, P. Léna, Y. Quééré
- De l'idée à l'expérimentation : genèse de La main à la pâte, par S. Tricoire
- Sur le terrain de « La main à la pâte » : Interviews et témoignages
- En passant par une circonscription, par R. Midol
- La « map », c'est un enthousiasme pour la science..., par Y. Janin et H. Latreille
- La salle de découvertes de Vaulx-en-Velin

- Vu de l'IUFM..., par R. Farison
- Les sciences, c'est familier !, par M. Hvass-Faivre d'Acier
- Portraits d'élèves : les enseignants témoignent, par C. Marin, N. Lagaignoux
- Une coopération originale..., par S. Champion
- Un site Internet pour les enseignants, par I. Catala, D. Jasmin
- La main à la pâte » au-delà des médias, par S. Ernst
- Quelques principes à l'origine de « La main à la pâte », par P. Bernard
- Le projet « La main à la pâte » : relancer l'enseignement des sciences à l'école primaire, par C. Larcher, E. Saltiel
- Pour mettre la main à la pâte, par J.-M. Bérard
- L'écrit et « La main à la pâte », par E. Saltiel
- Le programme « Insights » et son développement, par K. Worth
- Les documents « Insights » : qu'ont-ils de particulier ?, par E. Saltiel
- Activités scientifiques et usage d'Internet à l'école primaire, par B. Desbeaux-Salviat
- Enseigner les sciences physiques avec de jeunes élèves : quelles épistémologie pour quelle démarche ?, par A. Laugier, A. Dumon
- Initiation précoce à la technologie en classes maternelles : une expérimentation, par Ph. Sénési
- Mesurer la puissance consommée par son baladeur, par B. Raulin
- Effectifs : le calendrier du professeur de collège, par D. Launer
- Vidéo et législation : où en sommes-nous ?, par D. Launer
- Apprendre et enseigner l'énergie en Europe : projet Comenius : Actions III-1, par J. Marché
- Sécurité en chimie : pour sensibiliser les futurs citoyens, formons les professeurs stagiaires, par A. Goube

Appareils

**LE SPECTROMÈTRE
A RAYONS-X ARL 9800**

Modulaire dans sa conception et son intégration, cet instrument est destiné à répondre aux standards actuels de la fabrication et du contrôle de qualité, tout en possédant la souplesse nécessaire à une adaptation aux besoins futurs.

L'ARL 9800 peut intégrer, dans le même instrument, des canaux fixes, un ou plusieurs goniomètres universels et la diffraction de rayons-X permettant, sur le même échantillon, un dosage élémentaire et un dosage de phases. En quelques secondes, jusqu'à 32 éléments peuvent être déterminés simultanément grâce à l'utilisation de nouveaux canaux fixes.

Le goniomètre universel apporte la capacité totale d'analyser des éléments non routiniers et peut se substituer à n'importe lequel des canaux fixes. Il permet d'effectuer un dosage semi-quantitatif ou universel et sans standard, grâce à des logiciels appropriés tels que QuantAS ou UniQuant.

Alors que l'analyse par XRF fournit une information élémentaire de l'échantillon, le module breveté de diffraction de rayons-X (XRD) fournit l'information minéralogique.

Ce module intégré permet l'analyse des phases ou des composés de nombreux matériaux tels que les clinkers, les ciments, les minerais de fer, les composants des bains électrolytiques d'élaboration de l'aluminium, les laitiers, les aggloms, les sables, les roches, les minéraux, etc.

- ARL Applied Research Laboratories SA, En Vallaire Ouest C, case postale, CH-1024 Ecublens, Suisse.
Tél. : +41 (21) 694 71 11.
Fax : +41 (21) 694 71 12.

**UN ANALYSEUR DE GAZ
DE COMBUSTION**

Le Xendos 2700, de Servomex, est destiné à la mesure en continu de l'oxygène et des imbrûlés gazeux dans les gaz de combustion, jusqu'à 1 800 °C. Il peut être fourni avec une seule mesure, celle de l'oxygène.

Les cellules de cet analyseur permettent une excellente précision de mesure, une stabilité exemplaire et une quasi-insensibilité aux éléments interférents, comme la

vapeur d'eau et le CO₂. L'appareil est doté : d'un système de calibration automatique, d'un système de rétro soufflage pour éviter les bouchages lors des prélèvements et d'un témoin d'usure des cellules.

- Servomex, 8, rue Proudhon, BP 50, 93212 Saint-Denis La Plaine Cedex.
Serveur : <http://www.servomex.com>

**UN CONTRÔLEUR DE NIVEAU
UNIVERSEL**

La sonde à transmetteur intégré Besta CLS 4-20, de la division Industrie de GEC France, permet une mesure précise et fiable, dans une plage étendue de température et de pression, et quel que soit l'environnement, pour les liquides, mousses, émulsions et pondéreux légers.

Le principe est basé sur la mesure de la capacité électrique entre une sonde et le réservoir, capacité proportionnelle à la hauteur de remplissage et convertie d'abord en fréquence puis en signal normalisé 4-20 mA pour une exploitation directe par un automatisme. Point important : la mesure est indépendante de la densité du fluide.

Le système CLS 4-20 est capable de fonctionner sous une pression de 100 bars (à 20 °C) dans une plage de températures de service de - 50 à + 200 °C. Il peut être équipé d'une sonde de longueur variable entre 100 mm et 4 m et plus, disponible en différents matériaux (inox, Hastelloy) et revêtement Teflon choisis en fonction de l'environnement.

- GEC France, 2, rue Henri Bergeron, 92665 Asnières Cedex.
Tél. : 01.40.80.54.00.
Fax : 01.47.33.96.03.

**UN DÉTECTEUR DE GAZ
ET VAPEURS COMBUSTIBLES**

Le transmetteur Polytron IR détecte les gaz et vapeurs combustibles par un système optique à double compensation, sans formation d'image.

Le rayonnement IR est émis par deux sources de fréquences différentes, et génère un total de quatre signaux sur deux longueurs d'ondes différentes. L'exploitation de ces signaux donne le signal de sortie compensant les variations climatiques et le vieillissement des com-

posants optiques et électroniques.

Ces caractéristiques réduisent les exigences de maintenance à un nettoyage périodique et un contrôle éventuel des réponses.

Le traitement des signaux par microprocesseur permet une configuration pour de nombreuses substances cibles et domaines de mesure. Il permet également un autocontrôle complet de tous les paramètres relatifs et génère des signaux d'état spécifiques pour un diagnostic en continu.

- Draeger Industrie, 3c, route de la Fédération, BP 141, 67025 Strasbourg.
Tél. : 03.88.40.76.76.
Fax : 03.88.40.76.67.

**ANALYSEUR DE GAZ ET VAPEURS
DANS L'AIR DRÄGER CMS**

Le Dräger CMS est un système permettant la détermination quantitative de substances toxiques présentes sous forme de gaz ou vapeurs dans l'air ambiant. Il est constitué d'un analyseur (unité d'évaluation) et de plaquettes spécifiques à des substances chimiques.

Le principe de mesure repose sur la réaction chimique de la substance à mesurer avec un système réactif approprié. L'analyseur identifie la plaquette par un code à barre et en déduit le gaz à mesurer, ainsi que tous les paramètres de mesure.

Lors de la mesure, le polluant à évaluer réagit chimiquement avec le système réactif. Cette réaction est suivie opto-électroniquement. Le résultat de la mesure est affiché en texte clair sur l'afficheur de l'analyseur.

L'analyseur possède une mémoire permettant l'enregistrement de 50 valeurs de mesure avec la date et l'heure.

De nouvelles plaquettes sont actuellement disponibles, à savoir : benzène, chlorure de vinyle, dioxyde de carbone, dioxyde de soufre, hydrogène sulfuré, toluène, xylène.

La gamme comporte maintenant 28 plaquettes et continue à s'étendre avec de nouveaux gaz et de nombreux domaines de mesure. Chaque plaquette permet d'effectuer 10 mesures.

- Draeger Industrie SA, 3c, route de la Fédération, BP 141, 67025 Strasbourg.
Tél. : 03.88.40.76.76.
Fax : 03.88.40.76.67.

MANIFESTATIONS

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

17-19 novembre 1998

28^e Colloque national du GFP

Villeneuve d'Ascq

Division Matériaux polymères et
élastomères

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 42)

- L. Reibel.
Tél. : 03.88.41.40.72.

10-11 décembre 1998

Journées de la division Chimie de coordination

Rennes

(*L'Act. Chim.*, avril 1998, p. 43)

- Véronique Guerchais.
Tél. : 02.99.28.67.29.

21-22 janvier 1999

Journées scientifiques SFC-Grand Est

Strasbourg

(*L'Act. Chim.*, juin 1998, p. 51)

- Maurice Goeldner.
Tél. : 03.88.67.69.91.

25-26 février 1999

Groupe Electrochimie : Journée d'étude des piles à combustible

Paris

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998,
p. 47)

- André Marquet. Fax : 01.47.65.42.74.

12-14 mai 1999

9^e Journées MIEC :

Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, juin 1998,
p. 50)

- Renseignements : J.-P. Rabine,
Fax : 04.92.07.61.25.

20-25 juin 1999

Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques

Carry-le-Rouet

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998,
p. 48)

- R. Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19
boschiero@drecam.cea.fr

27-30 juin 1999

Réunion division Chimie physique : Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998,
p. 46)

- M. Pellan. Tél. : 01.69.15.73.77.
<http://www-drecam.cea.fr/photo-processes>

5-9 juillet 1999

IV^e Conférence Paul Sabatier pour la catalyse : oxygen and catalytic activation

Strasbourg

Division Catalyse

(*L'Act. Chim.*, mai 1998, p. 49)

- G. Maire. Tél. : 03.88.41.60.43.

30 août-3 septembre 1999

5th International Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals

Lyon

(*L'Act. Chim.* mars 1998, p. 43)

- Pierre Gallezot. Tél. : 04.72.44.53.86.

Calendrier des manifestations à venir

Jusqu'au 31 décembre 1998

Les rayons de la vie (1895-1930) : une histoire des applications médicales des rayons X et de la radioactivité

Paris

Cette exposition est organi-
sée, dans le cadre du centenai-
re de la découverte de la
radioactivité, par l'Institut
Curie et le Muséum National
d'Histoire Naturelle

Renseignements : Muséum National
d'Histoire Naturelle, Galerie
de minéralogie et de géologie,
36, rue Geoffroy-St-Hilaire,
75005 Paris.
Tél. : 01.44.32.40.56.
Serveur : <http://www.curie.fr>

19-20 octobre 1998

Chiral Europe'98

Nice

Renseignements : Scientific Update.
Tél. : +44 (1435) 873062.
Fax : +44 (1435) 872734
E-mail :
scientificupdate@dial.pipex.com

27-28 octobre 1998

First France-Israel Bi-national workshop

on biosensors and biochips

Beer-Sheva (Israël)

Renseignements : Nancy Deutsch c/o
Arieh Levy,
The Institute for Applied
Biosciences, Ben Gurion University
of the Negev, PO Box 653,
Beer-Sheva 84105, Israël.

28-29 octobre 1998

Symposium on cosmetic ingredients and biotechnology

Rennes

Au cours des deux journées
du symposium, quatre thèmes
majeurs seront abordés : bio-
technologies végétales, bio-
technologies marines, bio-
technologies microbiennes et
enzymatiques, encapsulation
des actifs biotechnologiques.

Renseignements : Roland Conanec,
CBB Développement, 9, rue du Clos
Courtel, 35700 Rennes.
E-mail : nadine.jemignon@cbb-developpement.com
Serveur : <http://www.cbb-developpement.com>

29-30 octobre 1998

La maîtrise des agents physiques, chimiques

et biologiques au travail et dans l'environnement

Fontevraud

Renseignements : Isabelle Le Marec,
CNAM-IFPP, 25, bd Guy Mollet, BP
31115, 44311 Nantes Cedex 3.
Tél. : 02.40.16.10.48.

3-6 novembre 1998

Pollutec 98

Lyon

Renseignements : Pollutec, 70, rue
Rivay, 92532 Levallois-Perret Cedex.
Tél. : 01.41.22.00.55.
Fax : 01.47.56.21.10. Serveur vocal :
08.36.68.09.29 (code Pollutec 027)
Serveur : <http://www.pollutec.com>

6 novembre 1998

Prévention et traitement des émissions d'oxydes de soufre

Lyon

Renseignements : Catherine Boux,
Ademe, 27, rue Louis Vicat,
75737 Paris Cedex 15.
Tél. : 01.47.65.20.83.
Fax : 01.46.38.31.41.

11-13 novembre 1998

XII Encontro Luso-Galego de Quimica

Matosinhos (Portugal)

Renseignements : Secretariado do XII
Encontro-Luso-Galego de Quimica,
Departamento de Quimica,
Faculdade de Ciências do Porto,
Rua do Campo Alegre,
4150 Porto, Portugal.
Tél. : +351 (2) 6082909.
Fax : +351 (2) 6082959.
Serveur :
<http://www.fe.up.pt/deqwww/elgq>

17-18 novembre 1998

Gaz & Électricité'98

Paris

Renseignements : Sophie Noël,
Gaz & Electricité'98, Euroforum,
35, rue Greneta, 75002 Paris.
Tél. : 01.44.88.14.63.
Fax : 01.44.88.14.99.

18-19 novembre 1998

1st World ethanol Conference

Londres (Grande-Bretagne)

Renseignements : Agra Europe,
25 Frant Road, Tunbridge Wells,
Kent TN2 5JT, Grande-Bretagne.
Tél. : +44 1892 533 511.
Fax : +44 1892 544 895.
E-mail :
conferences@agra-europe.com
Serveur <http://www.fo-licht.com>

18-20 novembre 1998

Risque et société

Paris
Colloque sous l'égide de l'Académie des sciences et dans le cadre des célébrations du Centenaire de la découverte de la radioactivité.

Renseignements : Centre Antoine Bécère, 45, rue des Saints Pères, 75006 Paris. Tél. : 01.42.86.22.95. Fax : 01.47.03.93.85.

1^{er} décembre 1998

Table ronde : L'industrie et les jeunes chercheurs

Paris
Renseignements : Françoise Muller-Gauthier, Maison Européenne des Technologies, Université Pierre et Marie Curie, 105, boulevard Raspail, 75006 Paris. Tél. : 01.44.39.08.71. Fax : 01.44.39.08.70. E-mail : met@admp6.jussieu.fr Serveur : <http://www.adm.admp6.jussieu.fr/met/index/htm>

2-3 décembre 1998

Mondiaviti

Bordeaux
Renseignements : ITV France, La Jasse de Maurin, Maurin, 34978 Lattes Cedex 2. Tél. : 04.67.27.80.08. Fax : 04.67.42.97.15. E-mail : sitevinitex@bordeaux-expo.com Serveur : <http://www.bordeaux-expo.com>

7-9 décembre 1998

5th EUFEPS Conference : optimising drug development : fast tracking into human

Wiesbaden (Allemagne)
Conférence organisée par The European Federation for Pharmaceutical Sciences (EUFEPS).

Renseignements : 5th EUFEPS Conference, Marshwood House, 52 Gresham Road, Staines TW18 2AN, Royaume-Uni. Tél. : +44 178 44 64 106. Fax : +44 178 44 55 078. E-mail : Eufeps5th@aol.com

25-27 janvier 1999

Fluorine in coatings III

Floride (FL, États-Unis)
L'objectif de ce colloque, organisé par « The Paint Research Association » est de réunir indus-

triels et académiques travaillant dans le domaine des matériaux organiques et inorganiques fluo-rés (peintures, revêtements, élastomères, couches minces, résines, tensio-actifs...).

• Renseignements : Paint Research Association. Tél. : +44 (181) 977 4427. Fax : +44 (181) 943 4705. B. Ameduri, ENSC Montpellier. Tél. : 04.67.14.43.68. Fax : 04.67.14.72.20. E-mail : ameduri@cit.enscm.fr

26-29 janvier 1999

Point doc 99

Paris
Renseignements : Les Rencontres d'affaires, 18, bd de Reuilly, 75012 Paris. Tél. : 01.40.01.02.02. Fax : 01.40.01.91.15.

22-26 février 1999

Interplastica/Laki I Kraski 99 : 5^e salon international plastique et caoutchouc/ peintures et vernis

Moscou (Russie)
Renseignements : Promessa SA, 3, rue du Pont, 28700 Bleury. Tél. : 02.37.31.17.66. Fax : 02.37.31.17.64/58 68. E-mail : Promessa@i-t.fr Serveur : <http://www.tradefair.de>

7-12 mars 1999

Pittcon '99

Orlando (FL, États-Unis)
Renseignements : The Pittsburgh Conference, Dept. CFP, 300 Penn Center Blvd., Suite 332, Pittsburgh, PA 15235-5503, États-Unis. Tél. : +1 (412) 825-3220. Fax : +1 (412) 825-3224. E-mail : pittconinfo@pittcon.org

31 mars-1^{er} avril 1999

Agoral 99 : Les produits alimentaires et l'eau

Nantes
Renseignements : Agoral, 1, avenue des Olympiades, 91744 Massy Cedex. Tél. : 01.69.93.50.81. Fax : 01.69.93.50.44. E-mail : agoral@ensia.inra.fr

12-15 avril 1999

Recent advances in ring opening (metathesis) polymerization

Mons (Belgique)

Cette réunion RO(M) P'99 est organisée par le service des matériaux polymères et composites de l'université de Mons-Hainaut, sous les auspices de l'European Polymer Federation EPF, et avec le support du Belgian Polymer Group BPG, de la Société Royale de Chimie SRC, du FNRS et de la communauté française de Belgique.
Thèmes retenus : mécanismes, cinétique, génie macromoléculaire, applications.

• Renseignements : Philippe Dubois et Philippe Degee, Service des matériaux polymères et composites, Université de Mons-Hainaut, place du Parc, 20, B-7000 Mons, Belgique. Tél. : +32 (65) 37.34.81. Fax : +32 (65) 37.34.84. E-mail : ROMP99@umh.ac.be Serveur : <http://morris.umh.ac.be/ROMP99/FIRST.htm>

12-16 avril 1999

1^{re} Biennale des technologies et des processus industriels

Paris-Nord
Interchimie, le salon international des équipements et des techniques de transformation de la matière, et Mesucora, le salon des technologies, de la qualité et des processus industriels, se sont unis pour apporter des réponses plus globales aux attentes des professionnels. Ils ont créé une plate-forme internationale où chaque salon gardera et renforcera de façon spécifique ses domaines propres.

• Renseignements : Comité des Expositions de Paris, 55, quai Alphonse Le Gallo, BP 317, 92107 Boulogne Cedex. Tél. : 01.49.09.60.88. Fax : 01.49.09.60.03. E-mail : industrie@comite-expo-paris.asso.fr

12-16 avril 1999

Salon du Laboratoire

Paris-Nord
Le salon du Laboratoire rejoint la 1^{ère} biennale des technologies et des processus industriels.

• Renseignements : Comité des Expositions de Paris, 1^{ère} Biennale des technologies et des processus industriels, BP 317, 55, quai Alphonse Le Gallo, 92107 Boulogne Cedex. Tél. : 01.49.09.60.88. Fax : 01.49.09.60.03. E-mail : industrie@comite-expo-paris.asso.fr

13-15 avril 1999

2^e Atelier sur l'analyse, les méthodologies de traitements et la réhabilitation des sols pollués

Paris-Nord Villepinte
• Renseignements : Vincent Limousin, Association Interchimie, 92038 Paris La-Défense Cedex. Tél. : 01.47.17.62.91/47.17.63.66. Fax : 01.47.17.63.65.

14-16 avril 1999

TiO₂ '99 Conference

Padoue (Italie)
Renseignements : Melanie Searle, Intertech Conferences, 411 US Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781 9800. Fax : +1 (207) 781 2150. E-mail : info@intertechusa.com Serveur : <http://www.intertechusa.com>

19-21 avril 1999

Carbon black world 99

Venise (Italie)
Renseignements : Karen Zacharias, Intertech Conferences, 411 US Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781 9800. Fax : +1 (207) 781 2150. E-mail : info@intertechusa.com Serveur : <http://www.intertechusa.com>

29-30 avril 1999

Pesticides in food in mediterranean countries

Castellon (Italie)
Les aspects législatifs et le contrôle des résidus seront traités et, à l'occasion de ce symposium, sera créée une association regroupant les chercheurs travaillant sur les pesticides, qui sera intitulée « Mediterranean Group of Pesticide Research »

- Renseignements : Paolo Cabras, Symposium Secretariat, Dipartimento di Tossicologia, Università di Cagliari, Viale Diaz, 182, 09126 Cagliari, Italie.
Tél. : +39 (70) 305379.
Fax : +39 (70) 300740.
E-mail : pcabras@unica.it
Serveur : <http://vaxca1.unica.it/pesticides>

5-7 mai 1999

XXIX Jornadas anuales del CED

Barcelone (Espagne)

- Renseignements : CED-Comité español de la detergencia, General secretariat, Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelone, Espagne.
Tél. : +34 (93) 204 02 12/400 61 00.
Fax : +34 (93) 280 53 00/204 59 04.
E-mail : ced@cid.csic.es
Serveur : <http://cid.csic.es/~ced/>

23-28 mai 1999

Europolymer Conference 1999 (Eupoc'99) : Regular macromolecular structures based on controlled polymerization processes

Gargnano (Italie)

- Renseignements : Mauro Aglietto, Europolymer Conference 99, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35, I-56126 Pise, Italie.
Tél. : +39 (50) 918269.
Fax : +39 (50) 918320 ou 918260.
E-mail : elit@dcci.unipi.it

30 mai-2 juin 1999

COPS-V : 5th International Symposium on the characterisation of porous solids

Heidelberg (Allemagne)

- Renseignements : Llona Langguth/Renate Strauss, Dechema e.V., Congress Office, PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt/Main, Allemagne.
Tél. : +49 (69) 7564-254/-249.
Fax : +49 (69) 7564-176.
E-mail : tagungen@dechema.de
Serveur : <http://dechema.de/cops>

31 mai-4 juin 1999

Europlast 99

Paris

- Renseignements : Europlast, Miller Freeman, 70, rue Rivay, 92532 Levallois-Perret Cedex.
Tél. : 01.47.56.21.80.
Fax : 01.47.56.21.40.

1-3 juin 1999

Maîtrise de la corrosion des ouvrages par protection cathodique et revêtements

Aix-en-Provence

- Renseignements : Cefracor, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
Tél. : 01.47.05.39.26.
Fax : 01.45.55.90.74.

8-10 juin 1999

Oftech 99 : 4^e Exposition internationale sur les traitements industriels des surfaces

Essen (Allemagne)

- Renseignements : Ulla van Saarloos.
Tél. : +44 1707 275 641.
Fax : +44 1707 275 544.

19-24 juin 1999

FEB'S'99

Nice

Cette 26^e manifestation de la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire débutera par la conférence de S. Prusiner qui présentera la Sir Hans Krebs Lecture.

- Renseignements : Congrès Louis Pasteur, FEB'S'99, 19, rue du Maréchal Lefebvre, 67100 Strasbourg.
Fax : 03.88.39.53.18.
Serveur : <http://coli.polytechnique.fr/febs99>

3-7 juillet 1999

4th Liquid matter Conference

Grenade (Espagne)

- Renseignements : Roque Hidalgo-Alvarez, Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada, Campus de Fuentenueva, E-18071 Granada, Espagne.
Tél. : +34 (58) 243213.
Fax : +34 (58) 243214.
E-mail : liquid99@ugr.es
Serveur : <http://www.ugr.es/~liquid99>

4-8 juillet 1999

13th International Symposium on affinity technology and bio-recognition

Compiègne

- Renseignements : Conference ATBR, Université de technologie de Compiègne, BP 20.529, 60205 Compiègne Cedex.

5-7 juillet 1999

Stereochemistry and control in molecular reaction dynamics

Leeds (Grande-Bretagne)

- Cette Discussion est organisée par la Faraday Division de la Royal Society of Chemistry.
- Renseignements : B.J. Whitaker, School of Chemistry, The University of Leeds, Leeds LS2 9JT, Grande-Bretagne.
E-mail : benw@chem.leeds.ac.uk
Serveur : <http://www.chem.leeds.ac.uk/faraday113>

11-15 juillet 1999

9th European congress on biotechnology

Bruxelles (Belgique)

- Renseignements : Documenta cv, Lakenweverss traat 21, 1050 Brussels, Belgique.
Tél. : +32 (2) 510 2314.
Fax : +32 (2) 510 2615.
E-mail : ecb9.orcom@skynet.be
Serveur : <http://www.ecb9.be>

1-6 août 1999

5th World Congress of theoretically oriented chemists : Watoc'99

Londres (Royaume-Uni)

- Organisé par la Royal Society of Chemistry, le 5^e Congrès mondial de 1999 vient après ceux tenus à Jérusalem, Toyohashi, Toronto et Budapest.
Date limite de soumission des résumés : 15 janvier 1999.
- Renseignements : John F. Gibson, Watoc'99, The Royal Society of Chemistry, Piccadilly, Burlington House, London W1V 0BN, Royaume-Uni.
Tél. : +44 (171) 437 8656.
Fax : +44 (171) 734 1227.
E-mail : conferences@rsc.org
Serveur : <http://www.rsc.org/lap/confs/watoc99.htm>

22-27 août 1999

6th International Conference on circulating fluidized beds

Würzburg (Allemagne)

- Renseignements : Christiane Mitter, Congress Office, Dechema e.V., Congress Office, PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt am Main, Allemagne.
E-mail : nick@dechema.de
Serveur : <http://dechema.de/cfb-6>

29 août-3 septembre 1999

ECSBM 1999 : 8th European Conference on the spectroscopy of biological molecules

Enschede (Pays-Bas)

- Renseignements : ECSBM99 Conference secretariat, CAT, J.A. Spierenburg, University of Twente, PO Box 217, 7500 AE Enschede, Pays-Bas.
Tél. : +31 (53) 4894444.
Fax : +31 (53) 4894442.
E-mail : j.a.spierenburg@basics.utwente.nl
Serveur : <http://www.tn.utwente.nl/ecsbm99>

30 août-2 septembre 1999

Eurocorr'99

Aix-La-Chapelle (Allemagne)

- La manifestation est placée sous le patronage de la Fédération Européenne de la Corrosion.
Date limite de soumission des résumés de communication : 30 novembre 1998.
Une exposition est prévue.
- Renseignements : Kirsten Müller, Dechema e.V., Congress office, PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt am Main, Allemagne.
Tél. : +49 (69) 7564 242.
Fax : +49 (69) 7564 304.
E-mail : eurocorr@dechema.de
Serveur : <http://dechema.de/eurocorr>

1-3 septembre 1999

Surface science of metal oxides

Ambleside (Royaume-Uni)

- Renseignements : G. Thornton, Chemistry Department, Manchester University, Manchester M13 9PL, Royaume-Uni.
E-mail : chris@ssci.liv.ac.uk
Serveur : <http://www.rsc.org/is/journals/current/faraday/fadmeet.htm>

5-9 septembre 1999

**Macromolecules'99 :
Polymers in the new
millennium**

Bath (Royaume-Uni)

- Renseignements : A.J. Amass, Macromolecules'99, CEAC, Aston University, Aston Triangle, Birmingham, B4 7ET, Royaume-Uni. Tél. : +44 (121) 359 3611. Fax : +44 (121) 359 4094. E-mail : a.j.amass@aston.ac.uk

6-9 septembre 1999

Colloque Eurofillers 99

Lyon

- Renseignements : Eurofillers 99 Secretariat, LMM/INSA Lyon, bât. 403, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.89.79. Fax : 04.72.43.85.27. E-mail : eurofillers@insa-lyon.fr

12-16 septembre 1999

**ISIC'99 : 14th International
Symposium on industrial
crystallization**

Cambridge (Royaume-Uni)

- Renseignements : Will Dew, IChemE Conference Section (Xn), 165-189 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, Royaume-Uni. Tél. : +44 1788 578214. Fax : +44 1788 577182. E-mail : wdew@icheme.org.uk

5-7 octobre 1999

Biotechnica'99

Hanovre (Allemagne)

- Renseignements : Oliver Wedekind, Deutsche Messe AG, Messegelände, D-30521 Hanovre, Allemagne. Tél. : +49 (511) 89 32128. Fax : +49 (511) 89 31218.

E-mail : oliver.wedekind@messe.de
Serveur :
<http://www.biotechnica.de>

5-7 octobre 1999

**2^e Congrès européen
de génie des procédés**

Montpellier

La manifestation est placée sous le patronage de la Fédération Européenne du Génie Chimique.

- Renseignements : Jean Buendia, Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33. E-mail : SCl.fr@Wanadoo.fr. Serveur : <http://www.scifrance.org>

11-13 octobre 1999

**8th International
Symposium catalyst
deactivation**

Brugge (Belgique)

- Renseignements : Catalyst deactivation, Technologisch Instituut vzw, Desguinlei 214, B-2018 Antwerpen, Belgique. Tél. : +32 (3) 216 06 96. Fax : +32 (3) 216 06 89. E-mail : cd@conferences.ti.kviv.be. Serveur : <http://www.ti.kviv.be/conf/cd.htm>

12-15 octobre 1999

Ilmac 99

Bâle (Suisse)

- Renseignements : Ilmac 99, Messe Basel, Case Postale, CH-4021 Bâle, Suisse. Tél. : +41 61 686 22 26. Fax : +41 (61) 686 21 90. E-mail : ilmac@messebasel.ch. Serveur : <http://www.messebasel.ch/ilmac>

19-22 octobre 1999

13a Rich e Mac 1999

Milan (Italie)

- Renseignements : Secretariat Eiom, Viale Premuda, 2, 20129 Milano, Italie. Tél. : +39 (02) 55181842. Fax : +39 (2) 55016755 - 55184161. E-mail : bias.group@bias-net.com. Serveur : <http://www.bias-net.com>

9-11 février 2000

**6th International
Symposium on
hyphenated techniques in
chromatography (HTC-6)**

Brugges (Belgique)

- Renseignements : HTC-6, Congress Secretariat, Ordibo Bvba, Lucas Henninckstraat 20, B-2610 Wilrijk (Antwerp), Belgique. Tél. : +32 (3) 561 2831. Fax : +32 (3) 827 8439. E-mail : smitsr@pophost.eunet.be. Serveur : <http://www.ordibo.be/htc>

15-17 mai 2000

**IXth International
Symposium
on luminescence
spectrometry
in biomedical
and environmental analysis,
spectroscopic and imaging
detection techniques**

Montpellier

Le congrès est organisé par l'université de Montpellier et par l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM).

- Renseignements : Dan A. Lerner, Université de Montpellier, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Tél. : 04.67.14.43.23.

Fax : 04.67.14.43.49.

E-mail : lerner@enscm.fr

29 mai-2 juin 2000

**5^e Congrès mondial
des agents tensioactifs**

Florence (Italie)

La manifestation est patronnée par le CESIO (Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermédiaire Organiques).

- Renseignements : Cesio 2000, Assobase, PITIO, Via Accademia, 33, 20131 Milan, Italie. Tél. : +39 (2) 26.810.355. Fax : +39 (2) 26.810.311.

9-14 juillet 2000

**12th International
Congress on catalysis**

Grenade (Espagne)

Principaux thèmes :

- conception moléculaire des catalyseurs,
- caractérisation-réactivité,
- la catalyse en chimie fine,
- la catalyse pour la conversion des combustibles fossiles et le gaz naturel, pétrochimie,
- la catalyse pour un environnement meilleur,
- conception d'un réacteur catalytique avancé.

Date limite de soumission des résumés de communication : 1^{er} mars 1999.

- Renseignements : Eurocongres, Avda. de la Constitución, 18 Bq. 4 Bajo, 18012 Granada, Espagne. Tél. : +34 (958) 20 86 50/93 61. Fax : +34 (958) 20 94 00. E-mail : eurocongres@mx3.redestb.es

DIVISIONS

Catalyse/Chimie de coordination

12-13 novembre 1998

**Journées catalyse homogène -
Approche moléculaire de la catalyse**
Toulouse

Le Laboratoire de catalyse, chimie fine et polymères (Philippe Kalck) organise, sous l'égide des divisions Catalyse et Chimie de coordination de la Société Française de Chimie, deux journées consacrées à l'approche moléculaire de la catalyse.

L'objectif de ces journées est de rassembler les différentes communautés scientifiques qui s'intéressent à cette approche, chimie de coordination, chimie organique, chimie théorique, et bien sûr catalyse. Il s'agit, par des conférences de mise au point, de présenter l'état de l'art au niveau des cinq têtes de chapitre qui ont été retenues : nouveaux concepts en chimie de coordination en direction de la catalyse, catalyse biomimétique, chimie organique utilisant des composés des métaux de transition, catalyse organométallique des surfaces, et modélisation des étapes essentielles de la catalyse.

Le dernier après-midi sera consacré à une table ronde qui aura pour but de susciter une discussion aussi riche que possible entre les différentes sensibilités.

Cette réunion aura lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

- Renseignements : Philippe Kalck.
Tél. : 05.61.17.56.90. Fax : 05.61.17.56.00.
E-mail : pkalck@ensct.fr

Chimie de coordination

10-11 décembre 1998

Journées de la division
Rennes

Ces journées auront lieu à l'université de Rennes I. Le programme scientifique détaillé sera établi ultérieurement mais, dès à présent, les personnes intéressées peuvent adresser leur projet de communication ou de poster. Les présentations « flashs » doivent s'appuyer sur 3 transparents maximum et sont limitées à 5 minutes par personne. Elles ont pour objectif d'attirer l'attention sur un thème de recherche ou un résultat récent et sont

accompagnées de la présentation d'un poster autour duquel la discussion peut s'amorcer. Il a été décidé que quelques communications de 20 minutes (15 minutes + 5 minutes de discussion) pourraient être présentées lors de ces journées.

- Renseignements et envoi des projets de posters et communications « flash » : Véronique Guerchais et Hubert Le Bozec, Université Rennes I, Laboratoire chimie de coordination organique, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex.
Tél. : 05.99.28.62.80. Fax : 02.99.28.69.39.

Chimie organique

1-2 décembre 1998

**Journées de la division et de la
Société de Chimie Thérapeutique**
Paris

Ces journées auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Conférenciers annoncés :

- M. Chmielewski (université de Varsovie, Pologne).
- P. Compain, Prix Dina Surdin (université de Lyon).
- J. D'Angelo (université Paris Sud).
- S.E. Denmark, conférencier Rhône-Poulenc (university of Illinois, États-Unis).
- P. Dixneuf (université de Rennes).
- M. Goeldner (université de Strasbourg).
- P. Metzner, Prix de la division (université de Caen).
- M. Reetz (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Allemagne).
- D. Scherman (CNRS-RP Rorer).
- Le lauréat du Prix Servier.

- Renseignements : C. Greck, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Fax : 01.44.07.10.62. E-mail : greck@ext.jussieu.fr

Novembre et décembre 1998

**Conférences
SFC-Rhône-Poulenc 1998 :
Scott E. Denmark**

Grâce au soutien financier de la Société Rhône-Poulenc, le professeur S.E. Denmark (University of Illinois, Urbana-Champaign, États-Unis) présentera une série de conférences en France, du 30 novembre au 4 décembre 1998 :

- 30 novembre : université de Rennes.
- 1 décembre : Journées de la division Chimie organique de la SFC et de la Société de Chimie Thérapeutique, École Nationale de Chimie de Paris.
- 3 décembre : université de Lyon.
- 4 décembre : université de Strasbourg.

- Renseignements : C. Greck, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Fax : 01.44.07.10.62.
E-mail : greck@ext.jussieu.fr

Matériaux polymères et élastomères

16-17 mars 1999

**Congrès SAGE (SFIP/AFICEP, GFP) :
Les élastomères dans les polyolé-
fines et les thermoplastiques du futur**

Lyon

- Renseignements : Nicole Hagimont, SFIP, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense.
Tél. : 01.46.53.10.74. Fax : 01.46.53.10.73.

11-15 avril 1999

**4th International Symposium
on polymers in dispersed media**

Lyon

- Renseignements : N. Bernier, CNRS-BioMérieux, UMR 103, ENS de Lyon, 46, allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07. Tél. : 04.72.72.83.60.
Fax : 04.72.72.85.33.
E-mail : PDM@ens-bma.cnrs.fr

5-9 septembre 1999

**Euro-Fillers'99 : Charges
et polymères**

Villeurbanne

- Renseignements : J.F. Gérard, Laboratoire des matériaux macromoléculaires, INSA de Lyon, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.43.83.83. Fax : 04.72.43.85.00.

SECTIONS

Alsace-Mulhouse

Assemblée générale de la section

Afin de pourvoir au renouvellement de la totalité du bureau de la section, tous les membres de la section Alsace-Mulhouse sont conviés à une assemblée générale qui aura lieu le jeudi **26 novembre** à 17 h, amphithéâtre E. Noeltling de l'ENSCMu.

- Renseignements et dépôt de candidature : Philippe Dumas, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Laboratoire de chimie macromoléculaire, 3, rue Alfred Werner, 68100 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.42.70.20. Fax : 03.89.43.79.99.

Alsace-Mulhouse/ Alsace-Strasbourg/ Champagne- Ardenne/Lorraine

21-22 janvier 1999

SFC Grand-Est

Strasbourg

La réunion se tiendra à la faculté de chimie de Strasbourg.

Objectifs et programme préliminaire : cette réunion est destinée à rassembler les chimistes de l'Est de la France et à leur permettre de présenter leurs travaux dans les différentes disciplines chimiques.

Les conférenciers suivants ont accepté de présenter leurs travaux : Martin Karplus (Strasbourg-Harvard), Philip Kocienski (Glasgow), Jean-Marie Beau (Orsay), Pierre Braunstein (Strasbourg), Philippe Dumas (Mulhouse), Claire Herold (Nancy), Dieter Hoppe (Münster), Charles Mioskowski (Strasbourg), Jacques Muzart (Reims), Christian Tondre (Nancy) et Wolf-Dietrich Woggon (Bâle).

- Renseignements : Maurice Goeldner, Laboratoire de chimie bioorganique, Faculté de pharmacie, ULP Strasbourg, BP 24, 67401 Illkirch Cedex. Fax : 03.88.67.88.91. E-mail : goeldner@bioorga.u-strasbg.fr

Aquitaine/Languedoc-Roussillon/Midi-Pyrénées

27 novembre 1998

8^e Journée Chimie Grand Sud-Ouest

Pau

- 8 h, accueil des participants dans le grand hall de l'université de Pau et des pays de l'Adour.
 - 9 h, allocutions d'ouverture.
 - 9 h 20, conférence plénière : *Virus artificiels*, par Jean Paul Behr (univ. Strasbourg I).
 - 10 h 45, session de communications par affiches.
 - 13 h, déjeuner.
 - 14 h 15, session de communications orales de jeunes chercheurs en 8 ateliers :
 1. Synthèse organique, hétérochimie.
 2. Catalyse.
 3. Biomolécules, bioconversion et biométabolisme.
 4. Systèmes moléculaires à propriétés finalisées.
 5. Matériaux et chimie du solide.
 6. Electrochimie, génie chimique.
 7. Théorie et modélisation.
 8. Pollution, sécurité et environnement.
 - 17 h 30, session de clôture, bilans et perspectives.
- Les frais d'inscription s'élèvent à 160 F (livre des résumés, pauses café et repas de midi).
- Les résumés de communications sont à envoyer avant le 30 octobre 1998 à J.-M. Sotiropoulos, Université de Pau et des Pays de l'Adour, LPCM, av. de l'Université, 64000 Pau. Tél. : 05.59.92.30.35. Fax : 05.59.92.30.29.
- Renseignements : E-mail : gso98@univ-pau.fr

Centre

19 novembre 1998

Festival de la chimie 98

Orléans

La section organise le « Festival de la chimie 98 » au Centre régional de documentation pédagogique à Orléans. Cette réunion a pour but de promouvoir les contacts entre les industriels et les chercheurs des laboratoires universitaires et du CNRS, et de contribuer à favoriser l'intégration des étudiants formés par l'université d'Orléans dans les entreprises de la région.

A cette occasion, deux conférences d'intérêt général seront présentées :

- *Cônes, tubes et boules : géométrie dans la chimie du carbone*, par T. Ebbesen (ISIS, Strasbourg et NEC, États-Unis).
- *La naissance d'un médicament*, par G. Grassy (Centre de biologie structurale, université de Montpellier).

Les laboratoires et entreprises pourront ensuite présenter leurs activités sous forme de posters.

- Renseignements : François Beguin, CRMD-CNRS, 1B, rue de la Ferrollerie, 45071 Orléans Cedex 02. Fax : 02.38.63.37.96. E-mail : beguin@cnrs-orleans.fr

GROUPES

Formulation

28-29 octobre 1998

Journées du groupe Formulation de la Société Française de Chimie

Montpellier

Thème des journées : Les mousses : moussage et démoussage

Le mercredi 28 octobre :

- 9 h, Allocutions de bienvenue, par R. Escale et C. Treiner (Société Française de Chimie) ;
- 9 h 15, Mousses et anti-mousses : fascination et réalité, par G. Schorsch (UIC) ;
- 10 h, Génération de mousses à haute énergie, par R. Sarraf (Société ISHER) ;
- 11 h, Physico-chimie de mousses, par J. Lachaise (Univ. Pau) ;
- 11 h 45, Décontamination par les mousses, par M. Faury (CEA) ;
- 12 h 15, Rhéologie et texture des mousses, par G. Boissonnet (CEA) ;
- 15 h, Mousses de bière, par J.M. Dimeglio (Univ. Strasbourg) ;
- 15 h 30, Mousses alimentaires (Nestlé) ;
- 16 h, Mousses de champagne, par M. Adler (CNRS Thiais) ;
- 17 h, Désoxydation des surfaces par les mousses, par M. El Ghzaoui (Univ. Montpellier) ;

- 17 h 30, Les mousses en cosmétique (SEPIC).

Le jeudi 29 octobre 1998 :

- 9 h, Formulation des mousses, par J.L. Salager (Univ. des Andes) ;
- 9 h 45, Tensioactifs fluorés utilisés pour les mousses extinctrices, par M. Pabon (Atochem) ;
- 10 h 15, Mousses extinctrices, par M. Scyizin (Société 3S) ;
- 11 h 15, Physico-chimie des anti-mousses, par M. Bergeron (Rhône-Poulenc) ;
- 11 h 45, Formulation des anti-mousses, par J. Cavezzan (Rhône-Poulenc) ;
- 12 h 15, Mousses polyuréthanes : contrôle de la structure cellulaire par les additifs de formulation, par G. Tersac (École Centrale, Paris) ;
- 15 h, Enseignement de la formulation en France, par B. Waegell (Univ. Aix-Marseille) ;
- 15 h 45, Présentation de TP.

- Renseignements : S. Lagerge, LAMMI, Université Montpellier II, pl. E. Bataillon, CC015, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. : 04.67.14.46.20. Fax : 04.67.14.33.04. E-mail : slagerge@univ-montp2.fr ou J. Rouvière, LMPM, Université Montpellier II, pl. E. Bataillon, CC016, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. : 04.67.14.33.24. Fax : 04.67.14.38.85. E-mail : jrouviere@univ-montp2.fr

PARRAINAGES

12-14 mai 1999

9^e MIEC - Multimédia et informatique pour l'enseignement de la chimie

Bruxelles (Belgique)

Le comité d'organisation souhaite recevoir les propositions de communications, démonstrations, etc. sur tous les sujets se situant à l'intersection informatique, enseignement et chimie, c'est-à-dire touchant aux thèmes :

- enseignement sur mesure, autoformation, formation à distance, évaluation des résultats obtenus, intégration dans le cursus,
- nouvelles approches (hypertexte, multimédias, CD-Rom...),
- acquisition et traitement de données,
- coopération interlaboratoires, production, édition de logiciels, diffusion,
- utilisation du réseau Internet en chimie...

- Renseignements : Jean-Pierre Rabine, Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), Université de Nice Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.92.07.61.23. Fax : 04.92.07.61.25. E-mail : rabine@hermes.unice.fr Serveur : http://www.unice.fr/cdiec/

18-22 juillet 1999

OMCOS 10 : 10th IUPAC Symposium on organo-metallic chemistry directed towards organic synthesis

Versailles

• Renseignements : Chantal Iannarelli, C2S,
2, rue des Villarmains, BP 124, 92210 Saint-Cloud.
Tél. : 01.47.71.90.04. Fax : 01.47.71.90.05.
E-mail : c2s@club-internet.fr
Serveur : <http://www.congres-scientifiques.com>

ANALYSIS

Sommaire du n° 5, juin 1998

- **Dossier : Microcolumn separation techniques developing in Japan**
 - Foreword, by T. Takeuchi
 - Recent development of GC capillary columns in Japan, by C. Watanabe, Y. Kawahara, K. Jinno
 - A simple flow switching interface for two-dimensional capillary supercritical fluid chromatography, by S. Hishimoto, Y. Hirata
 - Microcolumn liquid chromatography coupled with solid phase micro extraction (SPME/micro-LC) for the analysis of benzodiazepines in human urine, by K. Jinno, M. Taniguchi, H. Sawada, M. Hayashida
 - UV absorption detection with a packed flow cell in microcolumn liquid chromatography, by T. Enami, N. Nagae
 - Application of semi-microcolumn liquid chromatography to forensic analysis, by O. Shirota, A. Suzuki, T. Ogawa, Y. Ohtsu
 - Studies of carbohydrate-protein interaction, by capillary electrophoresis, by A. Taga, S. Yasueda, M. Mochizuki, H. Itoh, S. Honda
 - High-performance capillary electrophoresis/frontal analysis for stereoselective drug-protein binding study, by A. Shibukawa, Y. Kuroda, T. Nakagawa
 - Ultrasensitive on-column detection of capillary electrophoresis using laser-induced capillary vibration method, by T. Odake, T. Kitamori, T. Sawada
 - Recent developments in MEKC-MS, by K. Otsuka, S. Terabe
 - Capillary electrochromatography, electrically enhanced concentration, instrumentation of a chromatographic system for space station, and dynamic observation and analysis of human sweat, by T. Tsuda
 - Fritless packed columns with great potential for use in capillary electrochromatography, by C. Fujimoto
 - Optical chromatography. A new tool for separation of particles, by T. Imasaka

• **Original articles**

- Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere, by F. Séby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O.F.X. Donard
- Polymorphism of sugars studied by time domain NMR, by D. Le Botlan, F. Casseron, F. Lantier
- Application of atmospheric pressure microwave digestion to total Kjeldahl nitrogen determination in pharmaceutical, agricultural and food products, by Z. Chemat, D.E. Hadj-Boussaad, F. Chemat
- Determination of macrominerals and trace elements in the alga *Spirulina platensis*, by L. Campanella, G. Crescentini, P. Avino, A. Moauro
- Dependence on molecular weight of acid-base properties of humic and fulvic acids, by A. Falzoni, R. Seeber, D. Tonelli, C. Ciavatta, C. Gessa, D. Montecchio
- Electrochemical probe for polyamines detection in biological fluids, by L. Scarciglia, D. Compagnone, G. Federici, G. Palleschi
- Selective membrane sensors for free radical analysis based on potentiometric and Chemfet devices, by L. Campanella, G. Favero, F. Occhionero, M. Tomassetti

Sommaire du n° 6, juillet-août 1998

- **Dossier : Metals and biomolecules**
 - Metals and biomolecules - Bioinorganic analytical chemistry, by R. Lobinski, M. Potin-Gautier
 - Metal-biomolecule complexes in plants : occurrence, functions, and applications, by M.N.V. Prasad
 - Application of high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry to the investigation of phytochelatin complexes and their role in heavy metal detoxification in plants, by I. Leopold, D. Günther, D. Neumann
 - The interaction of the pectic polysaccharide Rhamnogalacturonan II with heavy metals and lanthanides in wines and fruit juices, by P. Pellerin, M.A. O'Neill
 - Speciation of metals in biomolecules by use of inductively coupled plasma mass spectrometry with low and high mass resolution, by N. Jakubowski, C. Thomas, D. Klueppel, D. Stuewer
 - The coupling of size-exclusion HPLC with ICP-MS in bioinorganic analysis, by A. Makarov, J. Szpunar
 - The coupling of reversed-phase HPLC with ICP-MS in bioinorganic analysis, by H. Chassaingne, J. Szpunar
- The coupling of capillary electrophoresis to ICP-MS, by B. Michalke, P. Schramel
- Hyphenated techniques as tools for speciating biological metals : metallo-thionein and metal-binding proteins, by K.T. Suzuki
- Characterization of the polymorphism of metal lothionein by CZE with diode-array detection, by G. Bordin, V. Virtanen, A.R. Rodriguez
- Study of the polymorphism of metallothioneins by ion-spray mass spectrometry, by H. Chassaingne, R. Lobinski
- Trace element speciation in toxicology and clinical sciences, by D.M. Templeton
- Aluminium toxicity : The relevant role of the metal speciation, by P. Zatta, P. Zambenedetti, R. Milacic
- The chemical speciation of aluminium and silicon in human serum, by A. Sanz-Medel
- Lead-binding proteins – a way to understand lead toxicity ?, by I.A. Bergdahl
- Tumor-inhibiting ruthenium complexes – formulation and analytical characterization, by T. Pieper, B.K. Keppler
- **Dossier : Pesticide analysis**
 - Multiresidue solid-phase extraction for trace-analysis of pesticides and their metabolites in environmental water, by V. Pichon
 - Supercritical fluid extraction as a useful method for pesticides determination, by V. Camel
 - Immunoextraction of pesticides at the trace level in environmental matrices, by M. Bouzige, V. Pichon
 - LC-MS methods for trace determination of pesticides in environmental samples, by I. Ferrer, D. Barceló
 - GC-MS and LC-MS evaluation of pesticide degradation products generated through advanced oxidation processes : an overview, by A. Agüera, A.R. Fernández-Alba
 - Automation in multiresidue analysis of pesticides using on-line solid-phase extraction and liquid chromatography, by M.-C. Hennion
 - Solid-phase microextraction and gas chromatography for rapid analysis of pesticides, by C. Miège, J. Dugay
 - Biosensors for the detection of pesticides, by J.-L. Marty, B. Leca, T. Noguier
 - Applications and validation of immunoassays for pesticides analysis, by M.-C. Hennion
 - Electrochemical biosensors for pesticide determination in food samples, by G.S. Nunes, D. Barceló