

Journal of Organometallic Chemistry, 202 (1980) 435–446
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CATALYSE PAR DES COMPLEXES σ -ARYL-NICKEL DE L'ELECTROREDUCTION EN BIARYLES DES HALOGENURES AROMATIQUES

MICHEL TROUPEL, YOLANDE ROLLIN, SOLINE SIBILLE, JACQUES PERICHON *

*Laboratoire d'Electrochimie Organique, ERA No. 469, de l'université Paris-Val de Marne,
Avenue du Gal de Gaulle, 94 010 Creteil Cedex (France)*

et JEAN-FRANÇOIS FAUVARQUE

*Laboratoire de Chimie Organométallique, CSP de l'Université Paris-Nord, 93 430-Villetaneuse
(France)*

(Reçu le 9 juin 1980)

Summary

In mixed THF/HPMA, electrochemical reduction of NiX_2L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$ or Br) yields a zerovalent nickel complex which reacts very rapidly with ArX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) by oxidative addition to give ArNiXL_2 , which also is electroreducible. Thus it is possible to obtain a catalytic electroreduction of ArX which affords mainly biaryls when $\text{X} = \text{Cl}$. A mechanism is suggested according the various results especially with a view to explain the loss of catalytic activity. A clear indication of increasing activity is given when aliphatic bromides are added to the solutions.

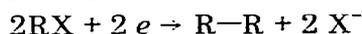
Résumé

La réduction électrochimique de NiX_2L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) dans le mélange THF/HMPT conduit à un complexe du nickel zérovalent qui réagit très rapidement avec les ArX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) pour donner le produit d'addition oxydante ArNiXL_2 , lui-même électroréductible. On montre que l'on peut ainsi catalyser la réduction électrochimique des ArX essentiellement en biaryles si $\text{X} = \text{Cl}$. On propose un mécanisme rendant compte des résultats observés et en particulier de la consommation du catalyseur. On met en évidence que la présence dans le milieu de bromures aliphatiques évite la disparition du catalyseur.

Introduction

Quelques études récentes font état de la catalyse par des complexes de métaux de transition à bas degrés d'oxydation de l'électroréduction de dérivés halo-

généralisés aromatiques [1], benzyliques [1], allyliques [2], aliphatiques [3], l'objectif principal est le couplage de ces espèces selon le schéma global:



Ces réactions sont décrites en présence de complexes du cobalt [2], du fer [1], et également du nickel. A ce propos, Pletcher et coll. [3] utilisent un complexe électrogénéré du nickel(I) associé à des coordinats macrocycliques azotés pour réduire des dérivés aliphatiques bromés et iodés en un mélange d'alcane, d'alcène et de dimère.

Les mécanismes proposés sont dans la plupart des cas très succincts. Ainsi, Pletcher [3] invoque la formation d'un intermédiaire $RNi^{III}X$, lequel se décompose rapidement en donnant un radical $R\cdot$ qui se dimérise ou se dismute. Anson et coll. [2] envisagent une interaction entre le chlorure d'allyle et un complexe électrogénéré du cobalt(I) avec la bipyridine. Seuls, Savéant et coll. [4] caractérisent sans ambiguïté la formation d'un complexe organométallique $n-C_4H_9CoX$ lors de la réduction de complexes du cobalt(II) avec la tétraphénylporphine ou des cobalamines, en présence de bromobutane. Ce complexe est lui-même électroréductible en donnant une espèce relativement stable $n-C_4H_9CoX^-$.

Dans tous les cas, la réaction de couplage n'est pas unique et le catalyseur utilisé perd plus ou moins rapidement son activité. Les interprétations à ce sujet sont en général peu détaillées.

Pour notre part, nous avons déjà fait état [5] de la réduction dimérisante d'halogénures aromatiques catalysée par des complexes avec la triphénylphosphine (L) du nickel(0) électrogénérés dans des mélanges tétrahydrofurane/hexaméthylphosphorotriamide (THF/HMPT). Nous avons démontré que dans ce cas, le processus catalytique provient de la formation de complexes $ArNiXL_2$, électroréductibles en redonnant du nickel(0). La réaction de formation de $ArNiXL_2$ par addition oxydante de ArX au nickel(0) est couramment admise dans les réactions chimiques impliquant la transformation de ArX . Nous avons déjà pour cette étape, déterminé les paramètres cinétiques (constantes de vitesse et énergie d'activation) dans le cas des halogénobenzènes [6,7].

Parallèlement, nous avons déjà mis en évidence [8] que les espèces du nickel(0) formées instantanément aux électrodes peuvent avoir une activité très différente de celles résultant d'une préparation électrolytique exhaustive.

Dans le présent travail nous décrivons en premier lieu dans quelles conditions de tels complexes très réactifs du nickel(0) peuvent être générés par voie électrochimique. Nous examinons ensuite leurs possibilités catalytiques dans des réactions de couplage de dérivés halogénés aromatiques et nous proposons un mécanisme permettant d'expliquer le processus de formation de ces produits de couplage et la disparition du catalyseur. Enfin, nous montrons que la présence dans le milieu réactionnel d'halogénures aliphatiques permet dans certains cas d'améliorer le recyclage du catalyseur.

Résultats et discussions

(1) Propriétés électrochimiques de complexes du nickel avec PPh_3 (L) dans le mélange THF/HMPT

(1.1) En l'absence de dérivé halogéné

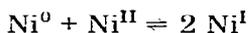
En présence de HMPT (50% en volume), les solutions de NiX_2L_2 ($X^- = Br^-$ ou

Cl^-) présentent une couleur bleue intense et sont réductibles, même sans excès de coordinaat L, en une seule étape irréversible à -1.9 V (LiClO_4 ou NBU_4ClO_4 comme électrolyte support).

Par électrolyse à -2 V on obtient successivement une solution jaune (après 1 F par Ni^{II}) oxydable à -1.3 V et réductible à -1.9 V, puis une solution rouge oxydable à -1.3 V et non réductible (après 2 F par Ni^{II}). Ces solutions sont stables.

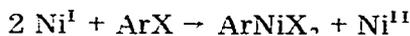
L'addition d'un excès de L ne modifie pas considérablement les observations précédentes. Lorsque l'excès de L est important (10^{-1} M pour 10^{-3} à 10^{-2} M en Ni^{II}), il apparaît une vague de réduction à -1.3 V, d'intensité faible (10%) par rapport à la vague à -1.9 V, laquelle présente une intensité plus importante (le double environ) qu'en absence de l'excès de L.

Ces observations sont facilement interprétées en admettant qu'en milieu THF/HMPT le nickel bivalent (NiX_2L_2) forme un complexe non électroréductible en Ni^{I} mais réductible à -1.9 V en Ni^0 et qu'ensuite il se produit un équilibre rapide:



En oxydation c'est la transition $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}} + 2e^-$ qui est observée à -2.3 V quelque soit le complexe Ni^0 ou Ni^{I} dans la solution. Ce mécanisme est analogue à celui que nous avons proposé dans le THF sans HMPT en présence d'un donneur fort d'ions Cl^- [9] ainsi qu'à celui proposé par Bontempelli et coll. pour l'électrochimie du perchlorate de nickel dans l'acétonitrile en présence de L en excès [10].

Ce mécanisme est corroboré par le fait que, quelle que soit l'espèce obtenue par électrolyse (Ni^{I} pour 1 F, Ni^0 pour 2 F) la solution réagit avec un excès d'halogénure aromatique selon:



ou

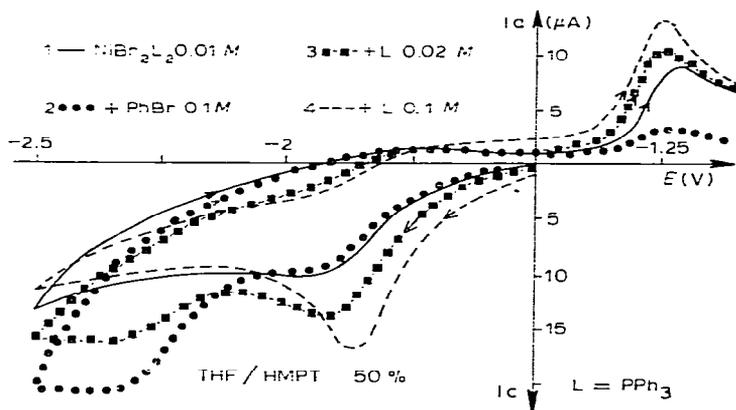


Fig. 1. Voltamétrie cyclique (0.1 V s^{-1}) dans le mélange THF/HMPT ($+\text{LiClO}_4 0.3 \text{ M}$) à une électrode de platine.

avec des vitesses comparables, pratiquement identiques à celles mesurées pour les réactions du Ni^0 dans le THF (sans HMPT) en présence d'un excès de L [6].

(1.2) En présence d'un dérivé halogéné aromatique

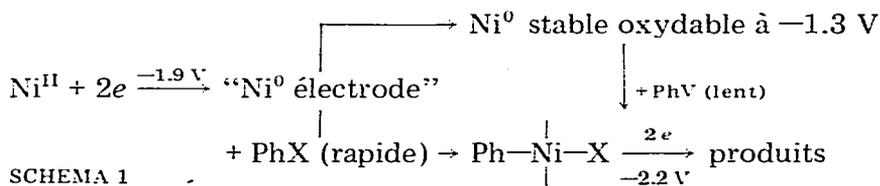
En présence d'un excès du coordinaat L ($10^{-1} M$), l'addition d'halogénure aromatique ne modifie pas le comportement électrochimique du Ni^{II} . Celui-ci est réduit à $-1.9 V$ en Ni^0 dont on observe par voltampérométrie cyclique la réoxydation à $-1.3 V$.

Si les solutions de NiX_2L_2 , dans le mélange THF/HMPT sans excès de L, contiennent un halogénobenzène, les voltampérogrammes présentent, outre l'étape de formation de Ni^0 à $-1.9 V$, un second processus de réduction à $-2.2 V$ (potentiel de réduction de PhNiXL_2 [6]) et la diminution corrélative de l'étape de réoxydation à $-1.3 V$. (Fig. 1 courbes 1 et 2). Ce résultat montre que la réduction de NiX_2L_2 génère instantanément au niveau de l'électrode un complexe Ni^0 très actif qui, au lieu d'évoluer totalement vers une espèce Ni^0 stable en solution et oxydable à $-1.3 V$ réagit rapidement avec PhX pour donner le produit d'addition oxydante PhNiXL_2 .

L'intensité de l'étape à $-2.2 V$ est fonction de la concentration en PhX. Elle tend, sans jamais la dépasser, vers l'intensité de l'étape à $-1.9 V$ pour quelques $10^{-2} M$ en PhX et $10^{-2} M$ en Ni^{II} . Ce dernier point montre que la réduction du complexe PhNiXL_2 ne régénère pas rapidement du Ni^0 très actif.

L'addition progressive de L aux solutions de NiX_2L_2 et PhX en excès augmente l'intensité de l'étape à $-1.9 V$ mais a surtout pour conséquence de diminuer celle de l'étape à $-2.2 V$ alors que corrélativement celle de l'étape de réoxydation de Ni^0 à $-1.3 V$ augmente (Fig. 1, courbe 3). En présence d'un excès suffisant de L ($10^{-1} M$ pour $10^{-2} M$ de Ni^{II}), on retrouve un comportement électrochimique analogue à celui observé en l'absence de PhX (Fig. 1, courbe 4).

Le Schéma 1 rend compte de l'ensemble de ces résultats.



Nous n'avons pas déterminé la structure de l'espèce Ni^{II} électroactive, ni celle du Ni^0 stable en solution. On peut également envisager que la présence d'un excès de L modifie la nature du Ni^0 instantanément formé à l'électrode. On n'observe cependant aucun déplacement significatif du potentiel de la transition $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$.

Ces résultats associés à ceux que nous avons déjà obtenus concernant les complexes Ni^0 avec PBU_3 [8] démontrent que la réduction électrochimique peut générer des complexes du Ni^0 incomparablement plus réactifs que ceux obtenus par voie chimique ou coulométrique.

Des résultats analogues à ceux que nous venons de décrire à propos de PhX ont été obtenus avec d'autres halogénures aromatiques, avec PhCH_2Cl , avec des halogénures vinyliques. Dans le cas des dérivés aliphatiques, par cette méthode, on ne met en évidence de réaction suffisamment rapide du "Ni⁰-électrode" qu'avec les bromures secondaires et tertiaires.

Nous avons tentés de mettre à profit la formation rapide par voie électrochimique de ArNiXL_2 pour catalyser la réduction électrochimique des ArX en ArAr .

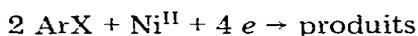
(2) Formation de biaryles par électroréduction catalytique de ArX

(2.1) *Blocage de la réaction par transformation du catalyseur.* L'électrolyse à 40°C au potentiel de réduction de ArNiXL_2 (entre -2.2 et -2.4 V) de solutions dans le mélange THF/HMPT de ArX , NiXL_2 et L (dans le rapport 10/1/8) conduit à de bons rendements en biaryles principalement lorsque $\text{X} = \text{Cl}$, qu'il s'agisse de rendements chimiques ou faradiques. Cependant les électrolyses s'arrêtent avant terme (60% d' ArX consommé, soit environ 10 F/Ni) [5]. Les solutions prennent une coloration noire et les complexes du nickel présents ne sont plus électroactifs.

L'élimination ou l'addition préalable d'eau dans le milieu ne modifie pas le recyclage du catalyseur mais seulement les proportions de ArAr et ArH .

Le taux de recyclage du catalyseur croît avec la température et avec la proportion de coordinaat L, mais n'est jamais parfait (environ 7 F/Ni à 50°C sans excès de L).

Au minimum, en l'absence d'un excès de L et à 20°C , l'électrolyse consomme 4 F et 2 ArX par Ni^{II} quel que soit l'excès de ArX , selon :



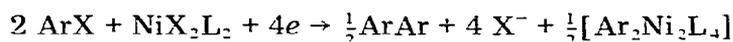
La solution obtenue est noire et électrochimiquement inactive à une électrode de platine (-0.6 à -3 V) mais on détecte en oxydation à l'électrode de mercure ou d'argent les ions halogénures libérés par l'électrolyse; les proportions de produits organiques récupérés à l'issue de l'électrolyse dépendent des conditions de traitement de l'électrolyte.

Lorsque celui-ci est hydrolysé immédiatement par HCl 1 N on obtient de l'ordre de 0.5 mol de ArAr et de 1 mol de ArH pour 2 mol de ArX transformé. Si, avant hydrolyse, l'électrolyte est traité par un oxydant (O_2 ou Br_2) la proportion de ArAr devient nettement plus importante (0.75 mol de ArAr pour 2 mol de ArX).

Plus précisément, dans le cas où ArX est le *p*-chlorobiphényle, la précipitation de *p*-quaterphényle insoluble à partir de 2 F par Ni^{II} montre que du biaryle est formé durant l'électrolyse. Après filtration, le traitement de la solution par un oxydant (O_2 ou Br_2) précipite une quantité supplémentaire de quaterphényle alors que l'hydrolyse acide conduit uniquement à du biphényle.

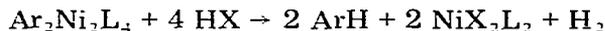
L'introduction de O_2 , Br_2 ou H^+ aux solutions, en fin d'électrolyse (4 F/ Ni^{II}) régénère assez rapidement du Ni^{II} et l'électrolyse peut alors être poursuivie. On peut ainsi par introductions successives d'un oxydant ou de H^+ transformer la totalité du ArX initial, soit principalement en ArAr avec un oxydant, soit principalement en ArH avec H^+ .

Lors de l'électrolyse (4 F/ Ni^{II}) on observe donc la réaction stoechiométrique :

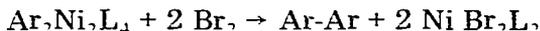


où l'écriture $\text{Ar}_2\text{Ni}_2\text{L}_4$ ne préjuge en rien de la véritable structure du complexe

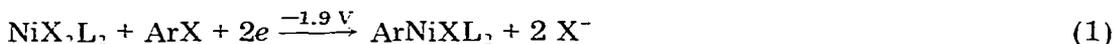
présent en solution, mais respecte simplement la stoechiométrie en coordinat et explique commodément la régénération du nickel électroactif selon:



ou



(2.2) *Mécanisme de formation du biaryle.* L'ensemble de nos résultats peut s'interpréter par les réactions successives suivantes: Le Ni^0 formé à l'électrode réagit immédiatement avec ArX (en l'absence d'un excès de L) pour donner ArNiXL_2 .



ArNiXL_2 est réductible à -2.2 V avec une hauteur de vague égale à celle de NiX_2L_2 , nous admettons donc un processus biélectronique:



A ce niveau 4 F ont été consommés par mol de Ni. Cette réaction nous paraît plus probable que la réaction 2a qui explique la formation de ArH mais



pas celle de ArAr ni le blocage de l'électrolyse.

La formation de biaryle nécessite la rencontre de deux espèces possédant un groupe aryle, la plus abondante étant ArX nous proposons comme étape suivante:

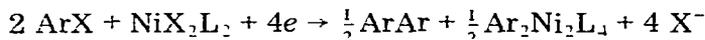


Il s'agit formellement d'une réaction d'addition oxydante sur un ArX d'un complexe zérovalent du nickel, ici particulièrement efficace grâce à la charge négative de l'intermédiaire instable ArNiL_2^- .

Le complexe Ar_2NiL_2 que nous n'avons pas caractérisé n'est pas stable dans nos conditions, à température ambiante et en absence d'excès de L , il évolue selon:



L'ensemble reproduit la stoechiométrie observée:



Les complexes de type Ar_2NiL_2 ont déjà été mis en évidence et invoqués dans la formation de biaryles [11]. En particulier on sait que leur décomposition thermique fournit du biaryle:



Cette réaction, lorsqu'elle se produit, augmente le recyclage du catalyseur et explique l'influence de la température sur ce recyclage.

Il est aussi probable qu'un excès de coordinat facilite la décomposition avec régénération d'une espèce active selon :



ce qui explique bien l'effet de l'excès de L sur le recyclage du nickel.

Le même blocage s'observe pour des mélanges de THF avec d'autres solvants (diméthylformamide, *N*-méthylpyrrolidone).

Nous avons mentionné que l'addition de HX ou d'un oxydant (O_2 ou Br_2) après blocage de l'électrolyse permettait une réactivation, mais il n'est pas possible d'effectuer directement l'électrolyse en présence de HX ou de Br_2 plus facilement réductibles que Ni^{II} .

(3) Formation de biaryles par électrolyse d'un mélange de ArX et RX en présence de complexes du nickel avec L

Les dérivés halogénés aliphatiques RX constituent des oxydants doux généralement électrochimiquement inertes aux potentiels utilisés. Cependant, après blocage d'une électrolyse, l'addition de RCl ou RBr au milieu réactionnel ne permet pas de retrouver du nickel électroactif même après chauffage à 50°C . RX n'est donc pas assez oxydant vis à vis de $\text{Ar}_2\text{Ni}_2\text{L}_2$.

Toutefois, l'électrolyse d'un mélange $\text{ArX} + \text{RBr}$ peut être menée jusqu'à consommation complète d'un des deux halogénures en présence de NiX_2L_2 dans le mélange THF/HMPT, en présence ou non d'un excès de L. Les intensités d'électrolyse entre 30 et 40°C sont importantes (20 à 30 mA/cm^2). Les produits de la réaction sont principalement ArH, ArAr, RH et R(-H) et en quantité moindre ArR. A la fin de l'électrolyse le nickel se retrouve dans certains cas sous forme Ni^0 et l'électrolyse recommence par addition d'une nouvelle charge de réactifs.

(3.1) Résultats. Nous avons reporté sur les Fig. 2 à 5 l'évolution des concen-

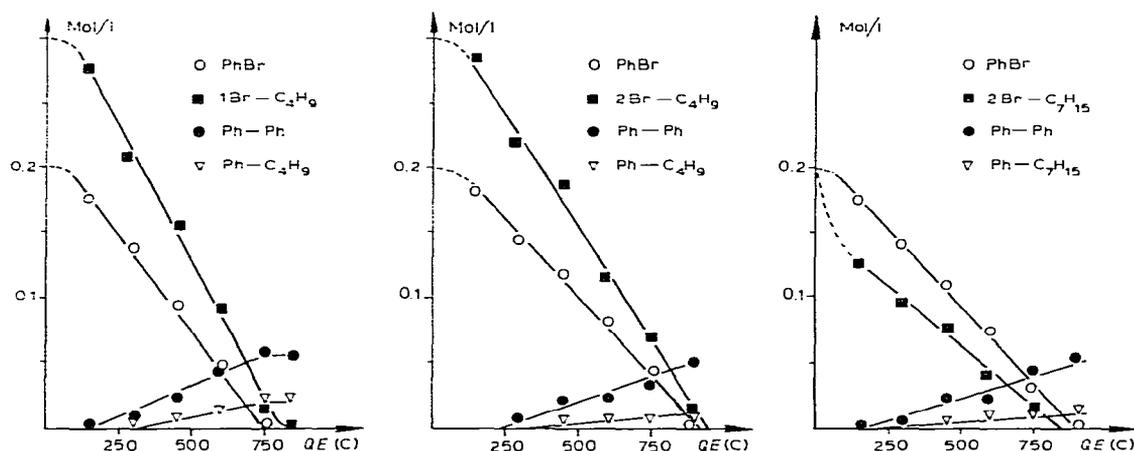


Fig. 2. Solvant THF/HMPT (50%) + LiClO_4 0.3 M + PPh_3 0.1 M + $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 10^{-2} M . Electrolyse à -2.4 V d'un mélange PhBr + RBr.

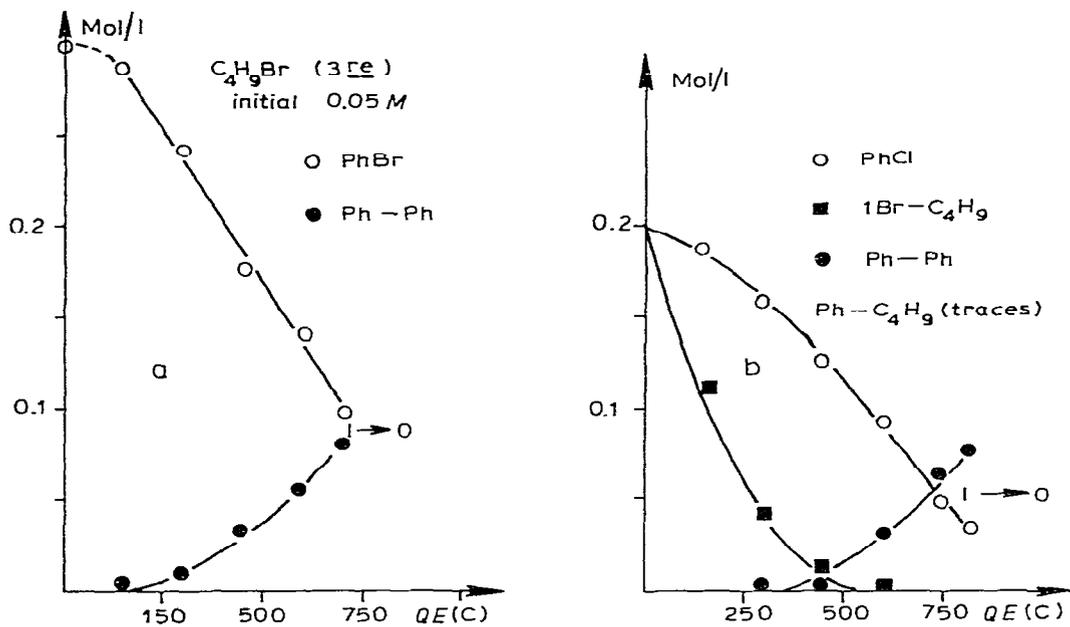


Fig. 3. Solvant THF/HMPT (50%) + LiClO₄ 0.3 M + PPh₃ 0.1 M + NiCl₂(PPh₃)₂ 10⁻² M. Electrolyse à -2.4 V d'un mélange PhX + RBr.

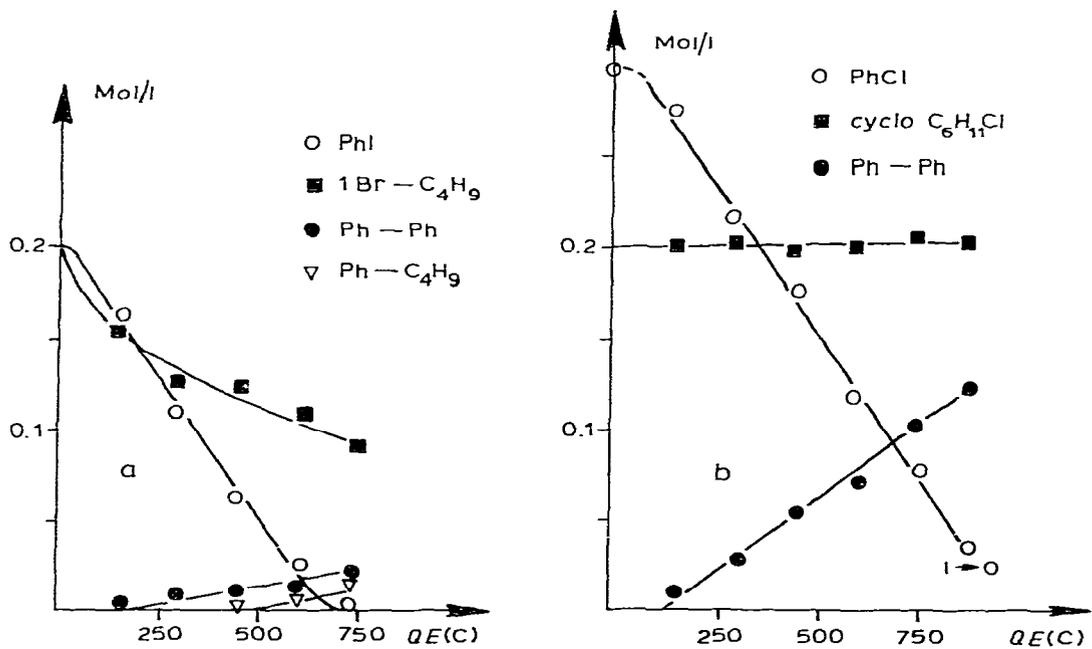


Fig. 4. Solvant THF/HMPT (50%) + LiClO₄ 0.3 M + PPh₃ 0.1 M + NiCl₂(PPh₃)₂ 10⁻² M. Electrolyse à -2.4 V d'un mélange PhX + RX'.

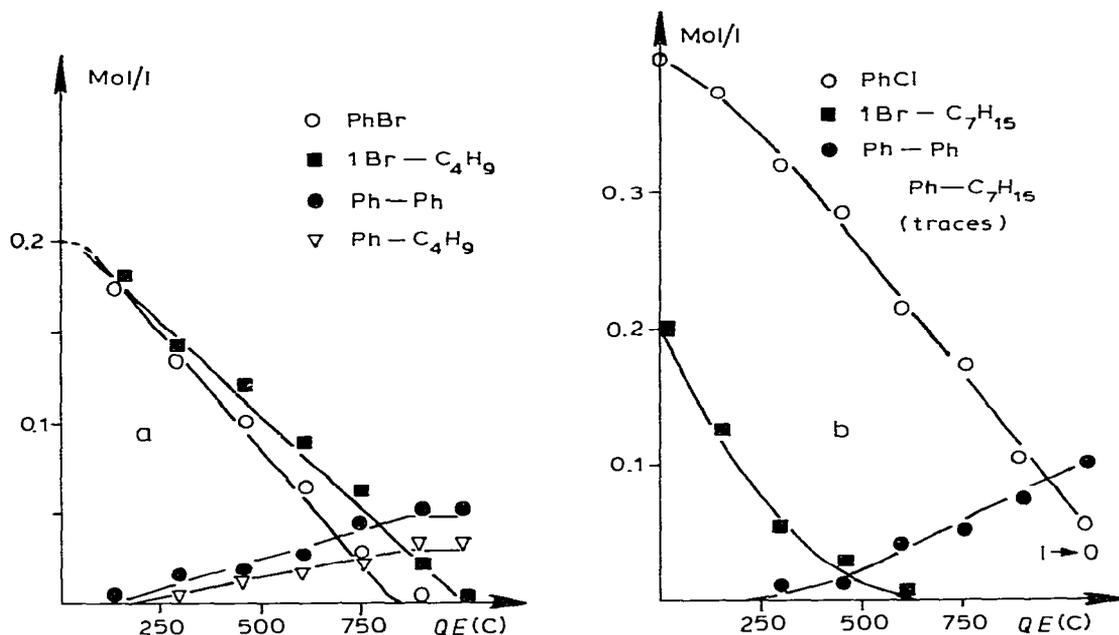


Fig. 5. Solvant THF/HMPT (50%) + LiClO₄ 0.3 M + NiCl₂(PPh₃)₂ 10⁻² M. Electrolyse à -2.4 V d'un mélange PhX + RBr.

trations de PhX, de RX et de PhPh en fonction de la quantité d'électricité consommée, pour quelques systèmes caractéristiques.

Les rendements chimiques en biaryle par rapport à PhX transformé sont les mêmes en présence ou en absence de RX, soit environ: 20% avec PhI, 50% avec PhBr et 80% avec PhCl.

Les consommations relatives de ArX et RX dépendent de leurs vitesses relatives de réaction avec Ni⁰. Si les vitesses sont comparables, les consommations sont simultanées (Fig. 2). Si RX réagit plus rapidement que ArX il est consommé en premier et l'électrolyse se bloque s'il reste beaucoup de ArX après épuisement de RX; ceci est le cas avec le bromure de *t*-butyle et PhBr (Fig. 3a) ainsi qu'avec le 1 bromobutane et PhCl (Fig. 3b). Dans ce dernier cas des chlorures aromatiques, tous les bromures aliphatiques testés se sont montrés trop réactifs, leur présence améliore le recyclage du catalyseur mais n'évite pas le blocage.

A l'inverse (RX moins réactif que PhX) PhI peut être consommé intégralement avant le 1-bromobutane (Fig. 4a), quant aux chlorures aliphatiques, inertes vis à vis du Ni⁰, ils n'ont pas d'effet (Fig. 4b).

L'amélioration du recyclage du nickel est encore plus manifeste lorsque les solutions ne contiennent pas d'excès de L (Fig. 5). Dans ces conditions où, sans RX l'électrolyse ne consomme que 4 F par Ni^{II}, on constate que la présence de RBr permet le passage de l'ordre de 10 F par Ni^{II}.

(3.2) Discussion. D'après les résultats décrits, nous supposons que RBr agit sur l'espèce Ar₂NiL₂ selon le processus redox (éq. 7) dans lequel du nickel actif



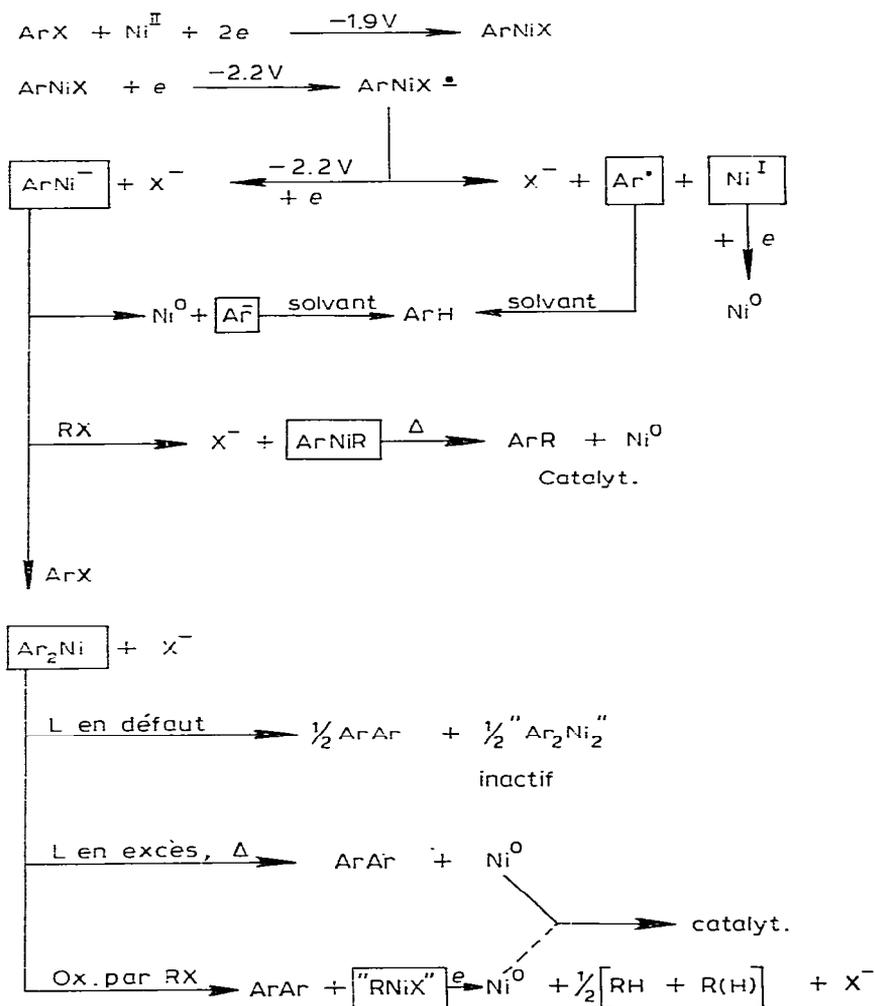
électroréductible en Ni^0 est formé. A l'appui de cette hypothèse, on constate, que RBr est transformé en RH et $\text{R}(-\text{H})$.

La formation partielle de PhR peut être expliquée par la réaction suivante (avec $\text{Ar} = \text{Ph}$).



Selon ces hypothèses, le RX utilisé pour améliorer les performances du catalyseur doit être suffisamment oxydant vis à vis de Ar_2NiL_2 ou ArNiL_2^- mais ne doit pas réagir trop rapidement avec Ni^0 . A ce propos l'étude de la cinétique des réactions entre les RX et Ni^0 formé par coulométrie montre que: les RCl ne réagissent pas ou très lentement avec Ni^0 , les RBr primaires et secondaires présentent respectivement des vitesses de réaction du même ordre de grandeur que

SCHÉMA 2



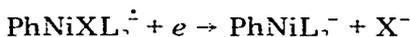
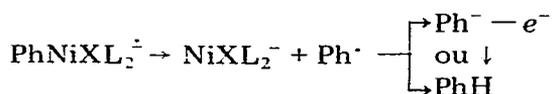
PhBr et PhI, et les RBr tertiaires réagissent plus rapidement que PhI lui-même.

Une situation convenable est réalisée dans le cas de PhBr et d'un RBr primaire ou secondaire. Par contre, avec PhCl nous n'avons jusqu'à présent trouvé que, soit des RX trop réactifs vis à vis du Ni⁰ (RBr, CH₂Cl₂), soit trop peu oxydants (RCl).

Pour expliquer les différences de rendement en PhPh selon la nature de PhX nous supposons que la réduction de PhNiXL₂, en présence ou non de RX, se fait par une étape primaire monoélectronique.



et nous admettons, conformément aux données de Pinson et Savéant [12] concernant la stabilité des ArX^{·-} que l'ordre de stabilité est identique pour PhNiX^{·-}, soit: PhNiC^{·-} > PhNiBr^{·-} > PhNiI^{·-}. Ce radical anion pourrait alors évoluer selon deux réactions concurrentes:



La première réaction majoritaire avec X = I, conduit essentiellement au benzène. La seconde majoritaire avec X = Cl conduit à Ph₂NiL₂ puis au biphényle.

En définitive, on peut résumer sur le schéma global suivant les diverses possibilités de la réduction des ArX en présence de complexes du nickel associés à PPh₃.

Nous n'avons pas fait figurer ce coordinat sur le Schéma 2.

Annexe expérimentale

Les solvants THF et HMPT et les électrolytes (LiClO₄ ou NBU₄ClO₄) ont été purifiés selon des méthodes déjà décrites [13].

La préparation des complexes NiX₂L₂ a également déjà été donnée [14].

Les relevés voltampérométriques ont été effectués à l'aide d'électrodes indicatrices [13] et d'appareils Solea-Tacussel.

Les électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectuées dans une cellule à deux compartiments maintenus sous atmosphère d'argon sec et séparés par un disque fritté (3 cm de diamètre, porosité 4 ou 5). L'électrode de travail est une nappe de mercure, l'électrode auxiliaire une grille de platine ou d'argent.

Tous les potentiels sont exprimés par rapport au système de référence Ag(s)/AgClO₄ 0.1 M, LiClO₄, 0.1 M.

Les produits ont été analysés par C.P.L.G. à l'aide d'un appareil Intersmat IGS 120 DFL et de colonnes SE 30.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre d'une action thématique programmée du CNRS: "Chimie de coordination".

Bibliographie

- 1 P.W. Jennings, D.G. Pillsbury, J.L. Hall et V.T. Brice, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 719.
- 2 S. Margel et F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1232.
- 3 (a) C. Gosden, K.P. Healy et D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 972; (b) C. Gosden et D. Pletcher, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 401.
- 4 D. Lexa, J.M. Saveant et J.P. Soufflet, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 159.
- 5 M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J.F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Chem. Research (S)*, (1980) 26.
- 6 M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J.F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Chem. Research (M)*, (1980) 173, (S), 24.
- 7 S. Sibille, M. Troupel, J.F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Chem. Research (M)*, (1980) 2201, (S), 147.
- 8 S. Sibille, J.C. Folest, J. Coulombeix, M. Troupel, J.F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Chem. Research (S)*, (1980) 268.
- 9 M. Troupel, Y. Rollin, C. Chevrot, F. Pfluger et J.F. Fauvarque, *J. Chem. Research (M)*, (1979) 601, (S), 50.
- 10 G. Bontempelli, F. Magno, B. Corain et G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, 103 (1979) 243.
- 11 (a) M.F. Semmelhack, P.M. Helquist et L.D. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5908; (b) D.G. Morell et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7262. (c) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato et M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1958; (d) E. Negishi, A.O. King et N. Okukado, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 1821; (e) T.T. Tsou et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6319; (f) M.F. Semmelhack et L.S. Ryono, *ibid.*, 97 (1975) 3873; (g) G.W. Parshall, *ibid.*, 96 (1974) 2360.
- 12 J. Pinson et J.M. Savéant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1506.
- 13 J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. Chim. France*, 3 (1968) 1279.
- 14 L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.