

## CATALYSE CHIMIQUE PAR LE SYSTEME NICKEL-2,2'-BIPYRIDINE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'HALOGENURES ALIPHATIQUES

SALAH MABROUK, SYLVAIN PELLEGRINI, JEAN-CLAUDE FOLEST, YOLANDE ROLLIN et JACQUES PERICHON

*Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (L.E.C.S.O.), U.M. No. 28, C.N.R.S., 2, rue Henri - Dunant 94320 Thiais (France)*

(Reçu le 2 septembre 1985)

### Summary

In dimethylformamide or *N*-methylpyrrolidone the Ni–bipyridyl system catalyses the electrochemical reduction of functionalised or non-functionalised aliphatic halides. High yields of dimeric products are obtained besides primary mono- or di-bromides. Analysis of the reaction products shows the formation of dialkylnickel which can be isolated by coulometry. This species acts as a reducing agent for aliphatic halides.

### Résumé

On montre qu'en milieu DMF ou NMP le système Ni–bipyridine permet la catalyse de la réduction électrochimique d'halogénures aliphatiques fonctionnalisés ou non. On obtient en particulier de hauts rendements en dimère lorsque l'halogénure est un dérivé primaire mono- ou dibromé. L'analyse des réactions montre que celles-ci impliquent des intermédiaires dialkylnickel, que l'on peut préparer par voie électrochimique et qui jouent globalement un rôle de réducteur vis-à-vis de l'halogénure.

---

### Introduction

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés au comportement électrochimique de complexes phosphinés du nickel en relation avec la catalyse chimique par ces complexes de réactions électrochimiques mettant en jeu des halogénures organiques [1]. Très récemment, Smith et Kuo [2] ont étudié de ce point de vue le système nickel-phénanthroline et sa réactivité sur les bromures aliphatiques et les oléfines. De même, Bontempelli et coll. [3] ont présenté une étude électroanalytique du système nickel-2,2'-bipyridine et de sa réactivité vis à vis du bromure d'allyle. Pour notre part, dans le cadre de travaux portant sur l'électrosynthèse catalytique en nickel, de liaisons carbone-carbone à partir d'halogénures organiques

(homocouplage, hétérocouplage, etc.) nous avons également effectué l'étude électrochimique du système nickel-2,2'-bipyridine (Bipy) et mis en évidence ses possibilités intéressantes vis-à-vis de l'électroréduction dimérisante des halogénures aromatiques [4]. Dans le présent papier nous présentons nos résultats relatifs d'une part à la réactivité du système nickel-Bipy dans le diméthylformamide (DMF) et la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) vis-à-vis de bromures aliphatiques RBr, de dibromures aliphatiques BrC<sub>n</sub>Br ( $n \geq 4$ ) et de bromures fonctionnalisés YC<sub>n</sub>Br (Y = Cl, OCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub>), d'autre part aux conditions d'électrocatalyse dimérisante de ces dérivés halogénés ainsi qu'à la nature des intermédiaires impliqués dans ces réactions.

### Partie expérimentale

Les solvants sont purifiés de la manière suivante: la NMP est distillée en présence de potasse alcoolique sous pression réduite d'argon, le DMF, préalablement séché sur baryte, est distillé une première fois, stocké sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'obscurité à 0°C, puis distillé une seconde fois, juste avant utilisation, sous pression réduite d'argon.

L'électrolyte support est NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> séché sous vide en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. NiBr<sub>2</sub>Bipy est préparé par précipitation dans l'éthanol d'un mélange stoechiométrique de NiBr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et de bipyridine. Il est filtré, lavé à l'acétone et séché sous vide. Tous les autres produits de provenance commerciale ont été utilisés sans purification préalable. Les produits formés au cours des électrolyses sont identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse, à partir de prélèvements traités par hydrolyse acide et extraction à l'éther.

L'appareillage électrochimique et les techniques d'électrolyse utilisés ont déjà été décrites [1b]. Toutes les valeurs de potentiel sont exprimées par rapport au système de référence électrode au calomel saturé (ECS).

### Résultats et discussion

#### *Electrochimie du système Ni-Bipy en milieu DMF ou NMP*

L'étude électrochimique de ce système sera prochainement publiée en détail [5]. Nous ne donnons donc que les principaux résultats.

La nickel(II) introduit sous forme NiBr<sub>2</sub>Bipy en présence d'au moins 1 équivalent de Bipy est, dans le DMF ou la NMP, sous forme majoritaire Ni(Bipy)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Sa réduction (Fig. 1) à une micro électrode d'or ou de platine fait apparaître deux étapes quasi réversibles. La première biélectronique à -1.1 V correspond à la formation de Ni<sup>0</sup>(Bipy)<sub>2</sub>. La seconde à -1.9 V traduit la réduction de Ni<sup>0</sup>(Bipy)<sub>2</sub> en Ni(Bipy)<sub>2</sub><sup>-</sup>. On relève enfin la réduction à -2.2 V du Bipy libre en solution.

Ce comportement est tout-à-fait analogue à celui relevé dans l'acétonitrile, d'une part par Bartak et coll. [6], d'autre part par Bontempelli et coll. [3]. Il est également comparable à celui observé dans le cas où l'orthophénanthroline est utilisée comme ligande du nickel [2].

L'électrolyse exhaustive de la solution de Ni(Bipy)<sub>2</sub><sup>2+</sup> sur cathode d'or ou de platine à -1.2 V permet de préparer avec un rendement faradique voisin de 100% le complexe Ni<sup>0</sup>(Bipy)<sub>2</sub> lequel est stable en solution sous atmosphère d'argon.

#### *Réaction de Ni<sup>0</sup>(Bipy)<sub>2</sub> avec les halogénures aliphatiques*

La réaction entre Ni<sup>0</sup>(Bipy)<sub>2</sub> et les divers halogénures étudiés, RX, ajoutés en

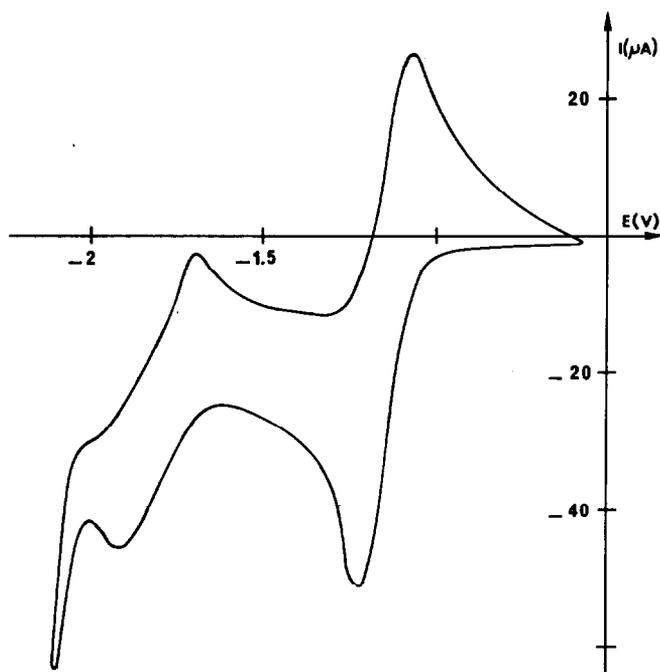


Fig. 1. Voltamétrie cyclique de  $\text{NiBr}_2\text{Bipy } 2 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Bipy } 4 \times 10^{-2} \text{ M}$  dans la NMP  $0.1 \text{ M}$  en  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ; vitesse de balayage:  $0.04 \text{ V sec}^{-1}$ .

large excès à la solution (au moins 10 RX par  $\text{Ni}^0$ ) est de premier ordre par rapport à  $\text{Ni}^0$ . Elle est également du premier ordre par rapport à RX.

Le Tableau 1 donne les valeurs des constantes cinétiques mesurées à  $20^\circ\text{C}$  dans le DMF  $0.1 \text{ M}$  en  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ .

$\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  à  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  est préparé par réduction coulométrique d'une solution de  $\text{NiBr}_2\text{Bipy } 2 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{Bipy } 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ . On suit sa vitesse de disparition lors de l'addition d'un RX ( $2 \times 10^{-1} \text{ M}$  à  $1 \text{ M}$ ) par ampérométrie sur une micro électrode d'or dont le potentiel est fixé au potentiel d'oxydation de  $\text{Ni}^0$  en  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

Les énergies d'activation des réaction sont voisines, de l'ordre de  $55 \text{ kJ}$ . On constate que la réactivité des dérivés bromés ne dépend que peu de la classe de l'halogénure ( $1^{\text{aire}}$ ,  $2^{\text{aire}}$ ,  $3^{\text{aire}}$ ) et est très nettement supérieure à celle des homologues chlorés.

TABLEAU 1

CONSTANTES CINÉTIQUES À  $20^\circ\text{C}$  DANS LE DMF  $0.1 \text{ M}$  EN  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$

Halogénure	$K (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$	1.1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0.9
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	3.5
$\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	3.1
$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$2 \times 10^{-2}$
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$	$1.5 \times 10^{-2}$

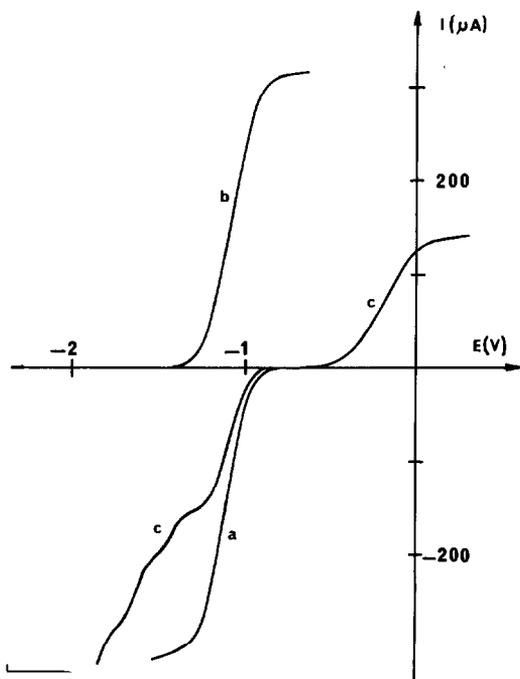
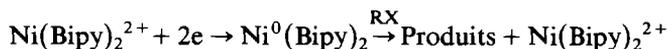


Fig. 2. Courbes intensité-potential à une microélectrode d'or tournante ( $600 \text{ tours min}^{-1}$ ) dans la NMP  $0.1 \text{ M}$  en  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  de (a)  $\text{NiBr}_2\text{Bipy}$   $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{Bipy}$   $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ; (b) après passage de 2 moles d'électrons par mole de nickel(II); (c) après addition de  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$ .

$\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  est intégralement consommé lors de la réaction. Les voltampérogrammes tracés aussitôt après (Fig. 2) montrent, dans le cas où l'halogénure est primaire, qu'il s'est formé  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$  à une concentration qui dépend de la nature de l'halogénure et une espèce oxydable irréversiblement à  $-0.2 \text{ V}$  et réductible en deux étapes réversibles à  $-1.5$  et  $-1.8 \text{ V}$ . La concentration de cette espèce diminue au cours du temps au profit de celle du  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Ce dernier est totalement récupéré au bout d'environ 30 min dans le cas où  $\text{RX}$  est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$   $0.2 \text{ M}$ . Conjointement à cette évolution de la solution on met en évidence la formation de dimère  $\text{R-R}$ .

On peut donc envisager un cycle catalytique en nickel permettant l'électroréduction de l'halogénure organique au potentiel du système  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$ :



#### *Electroréduction quantitative d'halogénures aliphatiques en présence de quantités catalytiques de $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$*

Toutes les réactions d'électrolyse ont été effectuées dans les conditions suivantes: la cellule ne comporte qu'un seul compartiment. La cathode est une grille d'or, de platine ou en feutre de carbone, son potentiel est fixé au niveau de la réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^0$  soit  $-1.2 \text{ V}$ . L'anode, du type anode soluble, est un barreau de zinc ou de magnésium. Nous avons vérifié pour ce système, qu'en l'absence de passage du

TABLEAU 2

RÉSULTATS DES RÉACTIONS DE  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  AVEC LES HALOGÉNURES  $\text{RX}$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) et  $\text{YC}_n\text{Br}$  ( $Y = \text{Cl}, \text{OCOCH}_3, \text{OCH}_3$ )

Halogénure	Alcane + <sup>a</sup> Alcène (%)	Dimère R-R (%) <sup>a</sup>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$	15	85
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}$	10	89
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$	10	21
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	90	10
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	90	0
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	40	60
$\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	30	65
$\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	10	38 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Les rendements sont exprimés par rapport à l'halogénure initial. <sup>b</sup>  $\text{R-R} = \text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Cl}$ .

courant il n'y a pas de réaction chimique notable entre l'anode et l'halogénure ou  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$ . De même la présence de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  ou  $\text{Zn}^{\text{II}}$  libérés au cours de l'électrolyse est sans influence sur la nature et la proportion des produits formés, puisqu'en effet, des électrolyses effectuées dans une cellule à compartiments anodique et cathodique séparés conduisent à des résultats identiques. Le solvant DMF ou NMP contient  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  à 0.1 M,  $\text{NiBr}_2\text{Bipy}$  entre  $10^{-2}$  et  $2 \times 10^{-2}$  M et au moins 1 équivalent supplémentaire de Bipy. La concentration initiale de l'halogénure est de 0.4 à 0.8 M. L'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que la densité de courant initialement de l'ordre de 10 à 20 mA par  $\text{cm}^2$  de cathode atteigne une valeur égale au dixième de sa valeur initiale.

(a) *Cas des halogénures  $\text{RX}$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) et  $\text{YC}_n\text{Br}$  ( $Y = \text{Cl}, \text{OCOCH}_3, \text{OCH}_3$ ).* Les résultats obtenus sont donnés sur Tableau 2. Tous les dérivés bromés sont entièrement consommés après passage de l'ordre de 1 mole d'électron par mole d'halogénure. Alors que les bromures primaires conduisent à de bons rendements en dimère, les secondaires et tertiaires sont essentiellement réduits en un mélange de l'alcane et de l'alcène correspondant.

Les dérivés chlorés ne sont que partiellement consommés. Après passage de 0.3 à 0.5 mole d'électron par mole de  $\text{RCl}$  on constate qu'il y a coexistence en solution du  $\text{RCl}$  et de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$ , la solution n'évolue alors que très lentement vers la disparition du  $\text{Ni}^0$ . Les  $\text{RCl}$  primaires peuvent cependant être réduits totalement avec d'assez bons rendements en dimère lorsque la solution initiale ne contient qu'un équivalent de Bipy par équivalent de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Dans ces conditions on forme en effet à l'électrode une espèce  $\text{Ni}^0\text{Bipy}$  beaucoup plus réactive que  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  [5,7].

Les voltampérogrammes tracés à divers degrés d'avancement de la réaction d'électrolyse montrent que jusqu'à environ 0.7 mole d'électron par mole de  $\text{RBr}$  (soit de 14 à 28 moles d'électrons par mole de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  initial) on récupère uniquement  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$  en quantités très voisines de celles introduites à l'origine.

(b) *Cas des halogénures du type  $\text{BrC}_n\text{Br}$ .* Les électrolyses ont été conduites dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. La Fig. 3 donne l'évolution des concentrations en fonction de la quantité d'électricité dépensée pour la réduction de  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  ( $\text{BrC}_n\text{Br}$ ). On forme le dimère  $\text{BrC}_{2n}\text{Br}$ , le trimère  $\text{BrC}_{3n}\text{Br}$ , le tétramère  $\text{BrC}_{4n}\text{Br}$  ainsi que vraisemblablement des produits plus lourds non détectables en CPG.

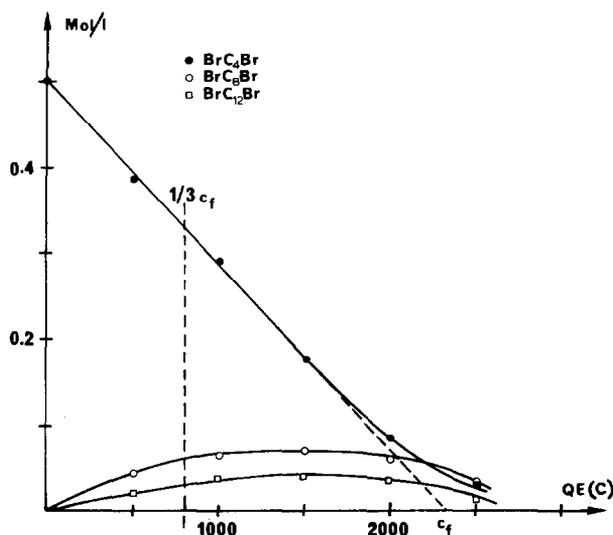


Fig. 3. Variation des concentrations de  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ ,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Br}$  et  $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$  en fonction de la quantité d'électricité dépensée lors de l'électrolyse à  $-1.4$  V dans la NMP  $0.1$  M en  $\text{BF}_4\text{NBU}_4$  de  $\text{NiBr}_2\text{Bipy}$   $2 \times 10^{-2}$  M, Bipy  $2 \times 10^{-2}$  M,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$   $5 \times 10^{-1}$  M.

$\text{BrC}_{2n}\text{Br}$  et  $\text{BrC}_{3n}\text{Br}$  sont les produits très majoritaires jusqu'à  $0.3$  à  $0.4$  mole d'électron par mole de  $\text{BrC}_n\text{Br}$  puis leurs concentrations passent par un maximum et décroît. Le Tableau 3 donne les résultats obtenus pour divers dibromures.

Dans tous les cas on ne forme que des traces de produits cycliques. Les dérivés dichlorés, très peu réactifs vis-à-vis de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$ , ne sont pratiquement pas réductibles dans ces conditions. Leur réduction quantitative n'est possible qu'en présence de seulement 1 équivalent de Bipy par équivalent de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

#### Nature des espèces et des réactions mises en jeu

(a) *Cas des monohalogénures.* Nous avons suivi par ampérométrie la disparition de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  préparé par coulométrie et l'apparition de  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$  lors de l'addition à la solution de  $\text{Ni}^0$  de divers  $\text{RBr}$  (Fig. 4), les deux réactifs étant en quantités équimolaires. On consomme une mole de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  par mole de  $\text{RBr}$  ajouté et il apparaît simultanément une demi mole de  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$ .

TABLEAU 3

RÉSULTATS DES RÉACTIONS DE  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  AVEC LES HALOGÉNURES  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n = 4, 5, 6$ )

Dibromure	Rendement <sup>a</sup> après passage de $0.3$ à $0.4$ mole d'électron par mole de $\text{BrC}_n\text{Br}$		Rendement au maximum <sup>a</sup> de la concentration en $\text{BrC}_n\text{Br}$	
	$\text{BrC}_{2n}\text{Br}$ (%)	$\text{BrC}_{3n}\text{Br}$ (%)	$\text{BrC}_{2n}\text{Br}$ (%)	$\text{BrC}_{3n}\text{Br}$ (%)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	55	43	35	30
$\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	55	30	61	15
$\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	66	(b)	58	(b)

<sup>a</sup> Rendements calculés par rapport à la quantité de  $\text{BrC}_n\text{Br}$  consommé. <sup>b</sup> Non détectable par CPG.

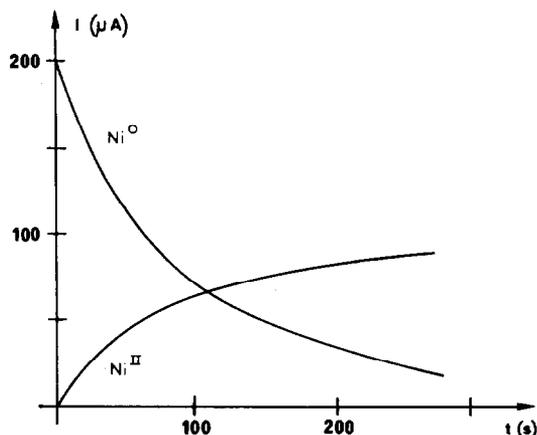


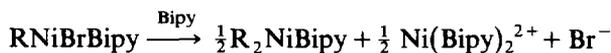
Fig. 4. Variation en fonction du temps des intensités (a) de réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^0$  ( $E$  fixé à  $-1.4$  V), (b) d'oxydation de  $\text{Ni}^0$  (en  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) ( $E$  fixé à  $-0.8$  V) après addition de  $2 \times 10^{-2}$  M de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  à une solution  $2 \times 10^{-2}$  M de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  dans la NMP 0.1 M en  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ .

Le voltampérogramme de la solution obtenue après ajout de 1 équivalent de RBr par équivalent de  $\text{Ni}^0(\text{Bipy})_2$  est qualitativement analogue à celui présenté dans la Fig. 2. Il montre que le milieu contient:  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$  à une concentration moitié de la concentration initiale, et une espèce oxydable à  $-0.2$  V avec une intensité identique à celle du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  présent et réductible en deux étapes d'intensité globale identique à celle de l'intensité d'oxydation.

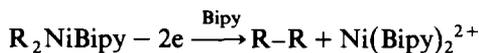
Les solutions ainsi obtenues n'évoluent que très lentement au cours du temps. Une électrolyse de cette solution menée au potentiel de l'étape d'oxydation consomme environ 1 mole d'électron par mole de nickel initialement introduit sous forme de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Après électrolyse on récupère l'intégralité du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  initial alors que 80% du RBr initial ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ) ont été transformés en dimère. Corrélativement, les deux étapes de réduction à  $-1.5$  et  $-1.8$  V ont disparu.

L'oxydation chimique par l'oxygène de la solution obtenue après réaction de  $\text{Ni}^0$  avec RBr donne un résultat identique à celui de l'oxydation électrochimique.

Il apparaît donc que l'espèce oxydable et réductible contient la moitié du nickel introduit initialement et la totalité du RBr. Il ne peut donc s'agir que d'un alkylnickel,  $\text{R}_2\text{Ni}$  formé vraisemblablement selon les réactions suivantes:

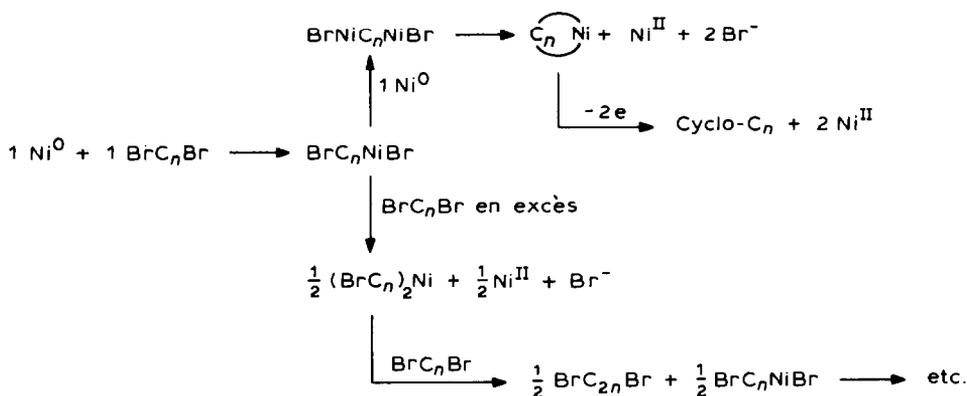


Ces espèces,  $\text{R}_2\text{Ni}$ , ont déjà été préparées par voie chimique (action de  $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$  sur RBr) et étudiées par Yamamoto et coll. [8]. D'après nos résultats  $\text{R}_2\text{Ni}$  est oxydable par voie électrochimique ou chimique selon la réaction globale:



Nous n'avons pas étudié la réduction de  $\text{R}_2\text{Ni}$ . Comme cela a été proposé par Smith et Kuo [2] dans le cas où le ligande est la phénanthroline, cette espèce pourrait





SCHEMA 3

présence de dibromures en excès aboutissait à la formation d'oligomères  $\text{BrC}_n\text{Br}$  (avec  $n = 2, 3, 4, \dots$ ). On peut expliquer cette différence par le processus montré dans le Schéma 3. En présence de 1 équivalent de  $\text{Ni}^0$  pour 0.5 équivalent de  $\text{BrC}_n\text{Br}$ , on aboutirait à la formation du métallocycle via un bis  $\sigma$  alkylnickel. Si  $\text{BrC}_n\text{Br}$  est en excès par rapport à  $\text{Ni}^0$ , on formerait un dialkylnickel dibromé lequel évoluerait vers le dimère par réaction avec l'excès d'halogénure.

#### Réaction de $\text{R}_2\text{NiBipy}$ avec $\text{R}'\text{Br}$

Si l'on fait réagir un  $\text{R}_2\text{Ni}$  préparé par voie électrochimique, par exemple à partir de 1-bromooctane, avec un  $\text{R}'\text{Br}$  en excès, par exemple le 1-bromohexane, on constate la disparition de  $\text{R}_2\text{Ni}$ , la formation de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ainsi que principalement de  $\text{R}-\text{R}$ ,  $\text{R}'-\text{R}'$  et  $\text{R}-\text{R}'$ .

Les formations de  $\text{R}-\text{R}$  et  $\text{R}'-\text{R}'$  peuvent s'expliquer à partir du mécanisme proposé par Yamamoto et coll. [10]:

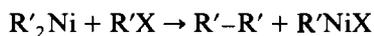
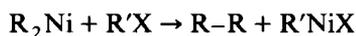
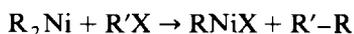


TABLEAU 4

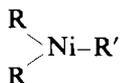
RÉSULTATS DE RÉACTION DE  $\text{R}_2\text{NiBipy}$  AVEC  $\text{R}'\text{Br}$ 

Produits (concentrations initiales)	Concentration des produits après réaction (30 min).	Produits formés (%) par rapport à	
		RBr transformé	R'Br transformé
$\text{R}'\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ (0.2 M)	0.13 M		
$\text{R}_2\text{Ni} = (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2\text{Ni}$ ( $6 \cdot 10^{-2}$ M)	0		
$\text{R}-\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ( $\epsilon$ )	$2.4 \cdot 10^{-2}$ M	40	
$\text{R}'-\text{R}' = \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (0)	$2.1 \cdot 10^{-2}$ M		60
$\text{R}'-\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (0)	$3.3 \cdot 10^{-2}$ M	28	47

Ces auteurs expliquent également la formation de produits d'hétérocouplage par la réaction globale:



Comme dans le cas de l'homocouplage, ils supposent le passage par des intermédiaires du type:



### Conclusion

Le système nickel-Bipy s'avère être un excellent catalyseur pour les réductions électrochimiques dimérisantes des bromures primaires fonctionnalisés ainsi que des dibromures. Ces réactions se produisent dans des conditions douces (température ambiante, potentiel peu réducteur) compatibles a priori avec la présence sur la chaîne carbonée de groupes fonctionnels réactifs. Les méthodes électrochimiques permettent en outre de suivre les réactions chimiques qui interviennent, de mettre en évidence et de préparer certains intermédiaires, par exemple des dialkylnickels dont la préparation usuelle par des méthodes chimiques est souvent délicate.

Des travaux sont en cours pour approfondir les résultats présentés dans cet article et pour étendre à d'autres réactions mettant en jeu le système nickel-Bipy, l'application des techniques électrochimiques.

### Bibliographie

- 1 (a) G. Schiavon, G. Zotti et G. Bontempelli, *J. Electroanalyt. Chem.*, 161 (1984) 323; (b) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille et J. Perichon, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 435; (c) G. Schiavon, G. Bontempelli et B. Corain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1074; (d) M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon et J.F. Fauvarque *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 621.
- 2 W.H. Smith et Y.M. Kuo, *J. Electroanalyt. Chem.*, 188 (1985) 189 et 203.
- 3 G. Bontempelli, S. Daniele et M. Fiorani, *Ann. Chim.*, 75 (1985) 19.
- 4 Y. Rollin, M. Troupel, J. Perichon et D.G. Tuck, en cours de publication.
- 5 Y. Rollin, M. Troupel et J. Perichon en cours de publication.
- 6 B.D. Henne et D.E. Bartak, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 369.
- 7 S. Mabrouk, Thèse, Université Paris VI, 1985.
- 8 T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3350.
- 9 (a) S. Takahashi, Y. Suzuki et N. Hagihara, *Chem. Lett.*, (1974) 1363; (b) S. Takahashi, Y. Suzuki, K. Sonogashira et N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976) 839.
- 10 T. Yamamoto, J. Kohara et K. Osakada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2147.