

BIACTIVATION DE LA REACTION DE SONOGASHIRA PAR LA CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE ET SOUS IRRADIATION ULTRASONIQUE

Layla MHAMDI^a, Khemais SAID^a, Younes MOUSSAOUTI^{a,b}, Ridha BEN SALEM^{a*}.

^aLaboratoire de chimie organique physique (UR11ES74), Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax, 3018, Sfax, Tunisie.

^bFaculté des Sciences de Gafsa, Zarroug 2112, Gafsa, Université de Gafsa, Tunisie.

(Reçu le 15 Mai 2013, accepté le 25 Juillet 2013)

RESUME: Nous décrivons dans ce travail l'étude du couplage des halogénures d'aryles avec des alcynes terminaux en présence de complexes palladiés et d'Aliquat-336. Ce qui constitue un excellent système catalytique pour le couplage de Sonogashira sous irradiation ultrasonique dans des conditions optimisées à température ambiante et en absence de cuivre. Les rendements obtenus sont accrus grâce à l'activation sonochimique et en présence de la catalyse à transfert de phase pendant une durée très courte. Les produits isolés ont une pureté élevée. A cet égard, nous proposons des mécanismes réactionnels pouvant expliquer les résultats obtenus.

Mots Clés: Couplage de Sonogashira, irradiation Ultrasonique, Bi-activation, Activation anionique, catalyse par transfert de phase.

ABSTRACT: We describe in this work the study of the coupling of aryl halides with terminal alkynes in the presence of palladium-complex and Aliquat-336. This is an excellent catalyst system for the Sonogashira coupling under ultrasonic irradiation in optimized conditions at room temperature and in the absence of copper. Yields increased with the sonochemical activation in the presence of phase transfer catalysis for a very short duration. The isolated products are of high purity. In this regard, we propose reaction mechanisms that could explain the results.

Key Words: Sonogashira coupling, Ultrasound irradiation, Bi-activation, anionic activation, phase transfer catalysis.

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, l'utilisation des ultrasons en synthèse organique s'est particulièrement développée [1-34]. La technique permet de réduire la durée de la réaction, améliore les rendements et engendre un mode opératoire plus facile que le mode classique [35-37]. L'emploi des ultrasons permet également une bonne dispersion des réactifs au sein du milieu réactionnel assurant ainsi une interaction optimale entre les réactifs [17, 38, 39]. Ainsi, la mise en évidence du rôle propre de la sonochimie a tout d'abord été montré en milieu aqueux [40, 41] et ce, tant en milieu homogène [42], qu'hétérogène [43-45]. Les effets spécifiques des ultrasons sont rigoureusement liés aux phénomènes de cavitation acoustique [23,46-48]. En effet, la sonochimie implique une onde sonore ayant des fréquences se situant dans la gamme de 20 à 100 MHz [49]. Lors de l'implosion des bulles de cavitation, les ultrasons peuvent engendrer des températures extrêmes allant jusqu'à 5000 K et de très haute pressions allant jusqu'à 1000 atm [39, 50, 51], d'ondes de choc et de micro courants acoustiques. Chaque bulle de cavitation peut ainsi être considérée comme un microréacteur induisant une énergie d'activation très importante pour le système étudié. En revanche, la sonification des systèmes biphasiques accélèrent la vitesse de la réaction en assurant un meilleur contact entre les différentes phases en présence. Il s'avère à cet égard que dans le domaine de la synthèse organique, plusieurs réactions chimiques ont été ainsi réétudiées à l'aide de cette technique d'activation sonochimique [52-56].

* Correspondant, e-mail : Ridha.BenSalem@voila.fr

La création des liaisons Csp²-Csp catalysées par des complexes de palladium notamment pour la préparation des biarylacétylènes et d'énynes conjugués est d'un grand intérêt en synthèse organique [57-62]. Ces dernières années, plusieurs modifications ont été signalées pour la réaction de Sonogashira [63-84], l'importante modification est l'élimination du co-catalyseur de cuivre(I) [85-102]. Par ailleurs, les produits peuvent être isolés facilement par extraction.

Dans le cadre des recherches réalisées dans notre laboratoire sur l'activation sonochimique et anionique de la réaction de couplage de Sonogashira, nous rapportons dans ce travail l'étude de l'effet du système catalytique [1, 6, 103-107] et l'activation ultrasonique sur l'évolution de la réaction de couplage des halogénures d'aryles avec des alcynes terminaux. A cet égard, nous proposons des mécanismes réactionnels illustrant les résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSIONS:

Nous avons examiné, dans ce travail, l'étude de quelques réactions de Sonogashira en utilisant des halogénures d'aryles et des alcynes terminaux. Le produit isolé se forme par agitation magnétique et sous irradiation ultrasonique en présence de la catalyse à transfert de phase.

1. Etude de l'effet de la nature de la base dans la réaction de couplage de Sonogashira :

Dans un premier stade, nous avons étudié l'effet de la base sur le déroulement de la réaction de couplage du phénylacétylène par l'iodobenzène en présence de palladium. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

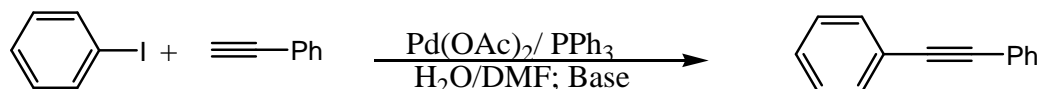


Schéma 1 : Effet lié à la base dans la réaction du couplage de Sonogashira de l'iodobenzène avec le phénylacétylène.

Tableau I : Influence de la nature de la base sur l'évolution de la réaction de couplage de Sonogashira entre l'iodobenzène et le phénylacétylène.

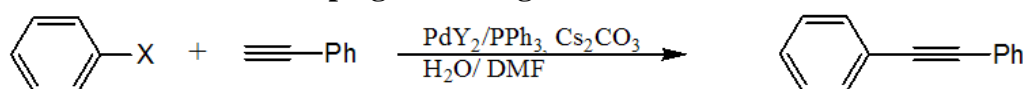
Base	Energie réticulaire en KJ.mol ⁻¹	Rendement en %
-	-	0
Et ₃ N	-	32
Pipéridine	-	38
NaOH	824	40
KOH	-	47
Na ₂ CO ₃	2301	52
K ₂ CO ₃	2084	54
Cs ₂ CO ₃	1921	62

Conditions réactionnelles: iodobenzène (1,0 éq.), phénylacétylène (1,5 éq.), Pd(OAc)₂ (1 mol%), PPh₃ (2,4 mol%), base (2 éq.), eau/DMF (1mL/2mL), 80°C pendant 8h.

Si nous examinons les résultats consignés dans le tableau I, nous constatons que la réaction de couplage de Sonogashira catalysée par du palladium en absence de cuivre en utilisant le phénylacétylène et l'iodobenzène par agitation magnétique à 80°C n'a pas eu lieu en l'absence d'une base. Par conséquent, il a été noté que le rendement dépend de la nature de la base utilisée. En outre, les différentes bases étudiées sont de type Et₃N, pipéridine, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ et Cs₂CO₃ comme il est indiqué dans le tableau I. La réactivité est accrue par l'addition de bases inorganiques telles que KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ et Cs₂CO₃. Ces anions carbonates se sont avérées plus efficaces et ont donné respectivement des rendements de 47, 52, 54 et 62 (%). Alors que,

l'ajout des bases organiques induit des rendements légèrement plus faibles que ceux obtenus en présence de bases inorganiques. En revanche, les résultats obtenus montrent que le rendement en alcyne augmente proportionnellement avec la taille du cation alcalin associé à l'anion carbonate. Elle a une incidence directe sur la valeur de l'énergie réticulaire des carbonates considérés. Ainsi, en présence de ces entités basiques, l'anion carbonate libre dans le milieu se trouve ainsi insuffisamment activé. Ceci induit un affaiblissement de la force d'attraction cation-anion de la base. Il en résulte ainsi une réactivité de l'ion carbonate plus prononcée quand la taille du cation alcalin augmente.

2. Influence de la nature de l'halogène en présence d'un système catalytique Pd(Y)₂ sur le rendement de la réaction de couplage de Sonogashira:



Y: OAc, Cl, PhCN

X: I, Br, Cl

Schéma 2 : influence de la nature de l'halogène en présence d'un système catalytique sur le rendement de la réaction de Sonogashira en milieu biphasique eau-DMF

Tableau II: Influence de la nature de l'halogène et du catalyseur sur la réaction de couplage de Sonogashira.

PdY ₂ X	Pd(OAc) ₂			PdCl ₂			PdCl ₂ (PhCN) ₂		
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	I
Rdts (%)	45	60	62	40	55	58	48	67	71

Conditions réactionnelles : halogénobenzène (1,0 éq.), phénylacétylène (1,5 éq.), Pd(Y)₂ (1 mol%), PPh₃ (2,4 mol%), Cs₂CO₃ (2 éq.), eau/ DMF (1 ml/ 2 ml), T = 80°C, t = 8 h.

Il ressort, à la lumière des résultats consignés dans le tableau II, que la réactivité de l'iodobenzène est comparable à celle du bromobenzène. Il s'avère qu'elle est légèrement supérieure à celle du dérivé chloré. Cette tendance peut être corrélée à divers paramètres physiques de la liaison carbone-halogène comme par exemple l'énergie de dissociation et la distance interatomique. Les énergies de dissociation de la liaison carbone-halogène sont les suivantes [108-110]: Ph-I 281 KJ.mol⁻¹, Ph-Br 346 KJ.mol⁻¹ et Ph-Cl 408 KJ.mol⁻¹. La longueur moyenne de la liaison carbone - halogène dans les halogénures aromatique, évolue dans le même sens que l'énergie de dissociation: 2,10Å pour C-I ; 1,90Å pour C-Br et 1,74Å pour C-Cl. [111]

Par ailleurs, ces résultats visualisent l'excellente réactivité de chlorure de bis(benzonitrile) palladium PdCl₂(PhCN)₂ comme précurseur pour la réaction de Sonogashira en comparaison avec l'acétate de palladium Pd(OAc)₂ et le chlorure de palladium PdCl₂. En revanche, nous remarquons que la réaction de couplage de Sonogashira peut être catalysée par des composés palladiés de type Pd(OAc)₂, PdCl₂ et PdCl₂(PhCN)₂ dans un mélange eau-DMF en présence de Cs₂CO₃ comme base. La réaction impliquant l'iodobenzène et le phénylacétylène catalysée par le PdCl₂(PhCN)₂ fournit le diphenylacétylène avec un rendement de 71%. Dans les mêmes conditions et avec le Pd(OAc)₂ et PdCl₂ comme catalyseurs les rendements obtenus sont respectivement de l'ordre de 62% et 58%.

Afin d'interpréter les résultats obtenus, nous proposons le mécanisme réactionnel illustrant la réaction de couplage du carbone sp² de l'iodobenzène avec le carbone sp du phénylacétylène (schéma 3).

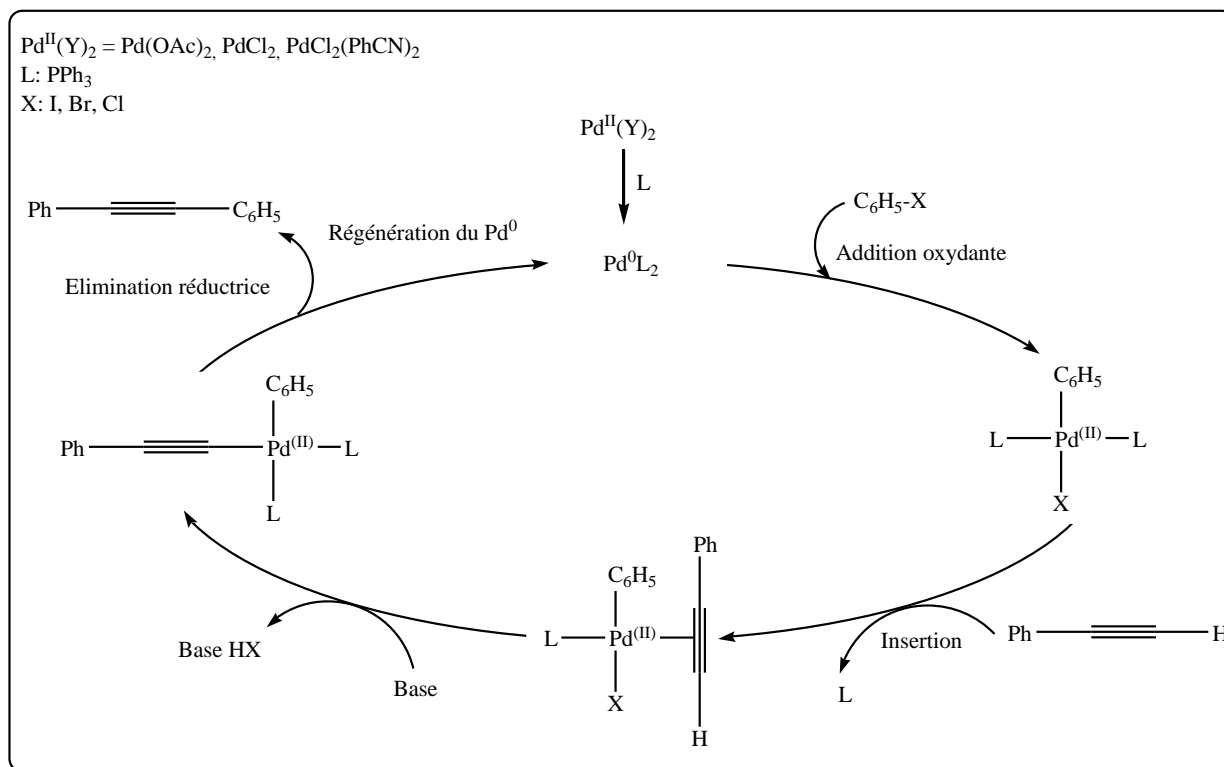


Schéma 3 : Mécanisme proposé pour le couplage de Sonogashira catalysé par Pd^{II}

La première étape qui consiste par addition oxydante à la formation de l'espèce organopalladiée $\text{C}_6\text{H}_5\text{PdL}_2\text{X}$. Elle se révèle comme étant l'étape limitante du cycle catalytique. De même, il est à noter que le dérivé halogéné ne possédant pas d'hydrogène labile pour que l'espèce organopalladiée $\text{C}_6\text{H}_5\text{PdL}_2\text{X}$ résultante de cette addition oxydante puisse avoir lieu par β -élimination avant l'étape d'insertion.

La deuxième étape correspond ensuite à la réaction d'insertion de l'alcyne dans le cycle catalytique. Ce qui se manifeste par la libération au préalable d'un site de coordination sur le palladium par perte d'un ligand L, puis coordination de l'alcyne terminal sur le palladium. Et enfin l'élimination réductrice qui fournit le produit de couplage attendu et permet la régénération de l'espèce catalytique palladium(0).

3. Influence du solvant sur la réaction de couplage de Sonogashira de l'iodobenzène avec le phénylacétylène:

Toute réaction possède à pression et à température constantes, une énergie d'activation bien définie. Ainsi, pour la modifier, il faut introduire dans le système réactionnel une activation spécifique destinée à abaisser ΔG^\ddagger ou apporter une énergie suffisante pour que le système puisse accéder à l'état de transition et franchir ainsi la barrière de potentiel. Dans le cadre de cette hypothèse, nous avons fait réagir le phénylacétylène avec l'iodobenzène en présence d'un catalyseur palladié dans différents solvants. L'influence de la polarité du solvant sur le rendement de cette réaction est illustrée par le tableau III.

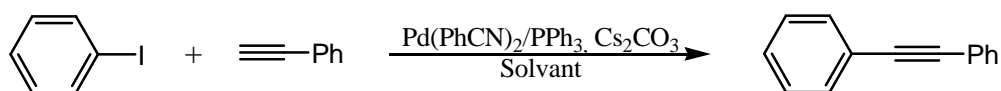


Schéma 4: Influence du solvant sur la réaction de couplage de Sonogashira impliquant l'iodobenzène avec le phénylacétylène:

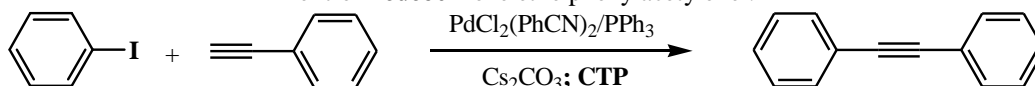
Tableau III: Influence du solvant sur la réaction de couplage de Sonogashira impliquant l'iodobenzène avec le phénylacétylène:

Solvant	ϵ à 25°C	Rendements %
CH ₃ CH ₂ OH	24.3	45
CH ₃ OH	32.6	53
H ₂ O	87	77
DMF	36.7	59
CH ₃ CN	37.5	58
CH ₂ Cl ₂	9.08	31
C ₆ H ₅ CH ₃	2.38	18
THF	7.58	22
H ₂ O/DMF	-	68

Les résultats rapportés dans le tableau III montrent que le rendement dépend de la nature du solvant. En revanche, les rendements obtenus tendent à diminuer quand on passe d'un solvant polaire à un autre apolaire. Une constante diélectrique plus élevée est associée à un meilleur rendement. Le pouvoir dissociant du solvant est en relation directe avec la constante diélectrique. Il a pour effet d'accélérer le processus de couplage. Ainsi, l'emploi d'un solvant qui possède une forte constante diélectrique entraîne à travers la dissociation de la liaison cation-anion de la base, l'activation prononcée de l'entité basique.

4. Effet lié aux agents catalyseurs à transfert de phase (CTP) sur la réaction de couplage de Sonogashira :

Afin d'examiner l'effet du CTP sur la réactivité du couplage de Sonogashira, nous avons réalisé des essais de couplage de Sonogashira impliquant l'iodobenzène avec le phénylacétylène en présence de bis (benzonitrile) de chlorure de palladium comme système catalytique dans un milieu biphasique eau-N, N-diméthylformamide et en présence de différents catalyseurs à transfert de phase.

Tableau IV: Influence du CTP sur le rendement de la réaction de couplage de Sonogashira entre l'iodobenzène et le phénylacétylène :


Solvant	CTP	Rdt (%)
Eau	-	77
	TBAB	78
	TEBAC	79
	Aliquat-336	86
Dichlorométhane	-	31
	TBAB	34
	TEBAC	37
	Aliquat-336	45
Métanol	-	53
	TBAB	57
	TEBAC	59
	Aliquat-336	61

CTP: catalyseur à transfert de phase; Rdt (%) : rendement en % ; TBAB : bromure de tétrabutylammonium ; TEBAC : chlorure de Triéthylbenzylammonium ; Aliquat-336 : chlorure de trioctylammonium ; durée : 8 h.

Nous constatons que l'ajout d'un agent catalyseur à transfert de phase de type tétra-alkylammonium en milieu organique induit une réactivité remarquable dans le cas où la base utilisée est le carbonate de césium. Par contre, il semble que l'agent catalyseur à transfert de phase joue un rôle néfaste en milieu aqueux. L'effet du catalyseur est d'exalter la basicité des ions carbonates CO_3^{2-} par suite d'un équilibre d'échange ionique Cs^+ avec $(\text{R})_4\text{N}^+$. Ainsi, plus la liaison se rompt facilement, plus l'halogénure aromatique est réactif vis-à-vis d'une réaction de réduction. Cependant, les résultats obtenus montrent une faible réactivité en milieu aqueux. Ceci semble être dû à la faible solubilité des réactifs dans l'eau. De même, le carbonate de césium est insoluble dans le N, N- diméthylformamide.

En effet, l'entité basique permet la régénération du catalyseur palladié sous sa forme active. L'utilisation d'un mélange eau/ N, N-diméthylformamide comme solvant permet d'améliorer le rendement de la réaction, dans la mesure où on augmente la solubilité du carbonate de césium. L'addition de catalyseur à transfert de phase de type Aliquat-336 engendre une augmentation du rendement de la réaction (tableau IV). Ainsi, ce dernier permet d'augmenter la force hydrophobe et par conséquent l'activation du précatalyseur Pd(II) pour aboutir à la forme active Pd(0) du catalyseur palladié. De même, il permet le transfert des ions carbonates CO_3^{2-} de la phase aqueuse vers la phase organique.

Afin d'argumenter ces résultats, nous proposons le mécanisme réactionnel le plus probable pour cette réaction de couplage de Sonogashira en milieu biphasique en présence de CTP (schéma 5).

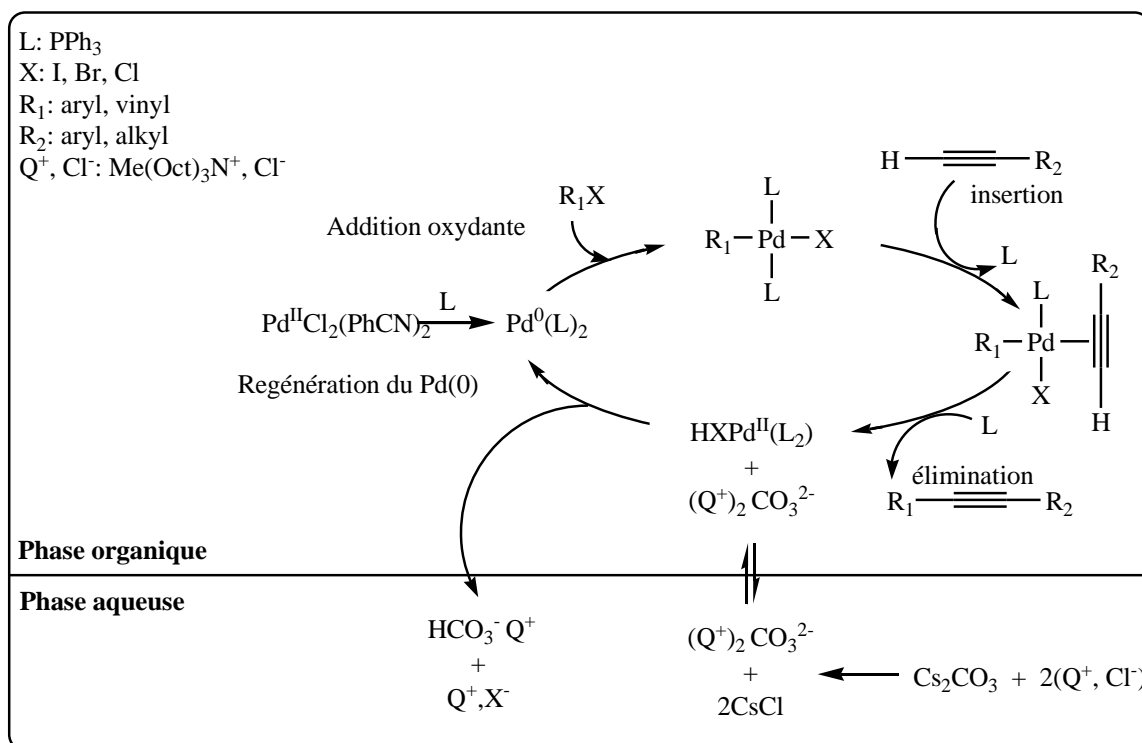


Schéma 5 : Mécanisme proposé pour la réaction de couplage de Sonogashira en milieu biphasique eau-DMF en présence d'Aliquat-336.

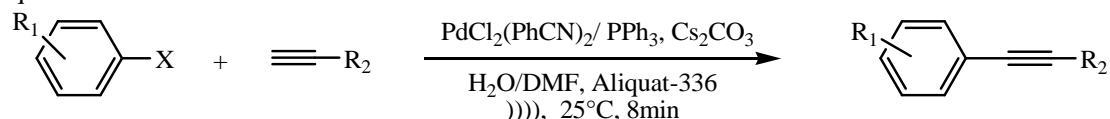
Le mécanisme débute par la préactivation du cycle catalytique de la réaction de Sonogashira par réduction de palladium (II) en palladium(0). Après de multiples équilibres d'échange de ligand, on a la génération de l'espèce catalytique. Cette étape a été confirmée, par voie électrochimique, par Amatore et Jutand [112,113] qui ont démontré l'action des phosphines dans la réduction du palladium (II) [114,115]. L'étape suivante consiste à l'addition oxydante de la liaison C-X sur le


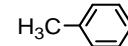
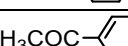
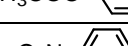
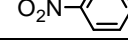
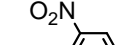
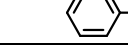
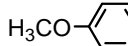
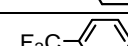
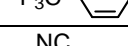
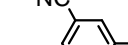
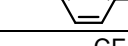
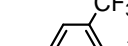
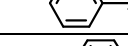
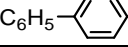
complexe du palladium (0). L'alkyne vient ensuite se coordonner au complexe de palladium (II) issu de l'addition oxydante. On obtient un complexe du palladium (II) qui conduit à un complexe σ par une réaction d'insertion dans la liaison Pd-R du complexe de palladium [HPdX(PPh₃)₂]. On obtient à ce stade le produit de couplage en question. Le complexe de palladium (0) est régénéré grâce à l'action de la base sur le complexe [HPdX(PPh₃)₂]. L'anion carbonates CO₃²⁻ est transporté de la phase aqueuse à la phase organique par l'intermédiaire du sel d'ammonium quaternaire (Aliquat-336).

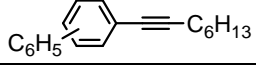
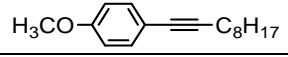
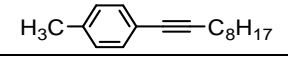
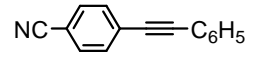
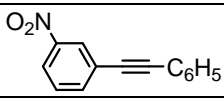
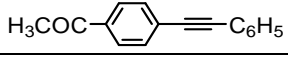
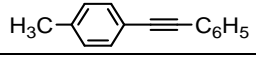
5. Activation sonochimique du couplage de Sonogashira en présence de l'Aliquat-336 :

Afin d'augmenter le rendement de la réaction de couplage de Sonogashira, nous avons opté pour la biactivation par le biais de la catalyse de transfert de phase type Aliquat-336 associée aux irradiations ultrasoniques.

Tableau V : Biactivation de la réaction de Sonogashira en absence d'iodure de cuivre par CTP et sous irradiation ultrasonique :



Entrées	halogénures d'aryles		Alcynes terminaux	Produits	Rdts (%)		
	X	R ₁	R ₂		*	**	***
1	I	H	C ₆ H ₅		68	85	96
2	I	p-CH ₃	C ₆ H ₅		45	62	81
3	I	p-COCH ₃	C ₆ H ₅		59	72	89
4	I	p-NO ₂	C ₆ H ₅		42	57	75
5	I	m-NO ₂	C ₆ H ₅		40	55	72
6	I	p-OCH ₃	C ₆ H ₅		55	70	87
7	I	p-CF ₃	C ₆ H ₅		44	60	79
8	I	m-CN	C ₆ H ₅		37	53	69
9	I	o-CF ₃	C ₆ H ₅		40	56	78
10	I	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ Br		30	50	62
11	I	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ F		36	55	69
12	I	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ CH ₃		54	68	87
13	I	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅		46	61	78
14	I	H	nC ₄ H ₉		52	67	80
15	I	C ₆ H ₅	nC ₈ H ₁₇		40	57	71

Entrées (suite)	halogénures d'aryles		Alcyne terminaux	Produits (suite)	Rdts (%)		
	X	R ₁	R ₂		*	**	***
16	I	C ₆ H ₅	nC ₆ H ₁₃		31	53	66
17	I	p-OCH ₃	nC ₈ H ₁₇		45	59	70
18	I	p-CH ₃	nC ₈ H ₁₇		47	62	73
19	Br	p-CN	C ₆ H ₅		38	54	77
20	Br	m-NO ₂	C ₆ H ₅		43	56	73
21	Br	p-COCH ₃	C ₆ H ₅		30	51	68
22	Br	p-CH ₃	C ₆ H ₅		46	56	72

* : halogénure d'aryle (1,0 éq.), alcyne terminal (1,5 éq.), PdCl₂(PhCN)₂ (0.1 mmol), PPh₃ (4 mmol), Cs₂CO₃ (2 éq.), (H₂O /DMF): (1mL/3mL), T= 80°C, t= 8h.

** : halogénure d'aryle (1,0 éq.), alcyne terminal (1,5 éq.), PdCl₂(PhCN)₂ (0.1 mmol), PPh₃ (4 mmol), Cs₂CO₃ (2 éq.), (H₂O /DMF): (1mL/3mL), Aliquat-336 (0.5mmol), T= 80°C, t= 8h.

*** : halogénure d'aryle (1,0 éq.), alcyne terminal (1,5 éq.), PdCl₂(PhCN)₂ (0.1 mmol), PPh₃ (4 mmol), Cs₂CO₃ (2 éq.), (H₂O /DMF): (1mL/3mL), Aliquat-336 (0.5mmol), irradiation Ultrasonique:T=25°C, t=8 min.

Dans cette optique, les résultats mentionnés dans le tableau V font ressortir que le couplage d'halogénures d'aryle avec des acétylènes terminaux catalysés par le palladium, activé par la catalyse à transfert de phase de type Aliquat-336 et sous irradiation ultrasonique dans des conditions optimisées à température ambiante tend à promouvoir le rendement en comparaison avec les conditions classiques. A cet égard, L'addition de catalyseur à transfert de phase type Aliquat-336 engendre une réactivité remarquable (tableau V) dans la mesure où il permet d'améliorer le rendement. Nous avons en outre mis en évidence l'effet positif de l'ultrason sur le rendement du produit de couplage comme l'illustre le tableau V. Lorsqu'on soumet la réaction de couplage de Sonogashira aux ondes ultrasons à 25°C, nous avons observé une augmentation sensible des rendements pendant une durée très courte (8 min). Nous avons ainsi accédé à la synthèse des biarylacétylènes avec de bons rendements (71-96 %). Non seulement les rendements sont très nettement améliorés, mais on constate que les produits isolés sous ultrasons ont une pureté accrue. L'accélération de la réaction sous ultrason est vraisemblablement due aux effets chimiques de la cavitation qui consiste à la formation des bulles dans le liquide qui après leur croissance subissent une implosion. Ces bulles constituent des microréacteurs chimiques dans lesquels sont atteintes des températures et des pressions très élevés au stade final de leur implosion ce qui engendre le dégagement d'une importante énergie. Ceci permet d'avoir une telle sorte d'agitation du milieu réactionnel, une activation du système catalytique et le rapprochement des réactifs par accroissement de leurs surfaces spécifiques et brassage des couches liquides situées à leur proximité. Il en résulte une augmentation du contact entre les réactifs ce qui favorise la formation du produit pendant une durée très courte et avec des rendements très accrus.

L'ensemble des phénomènes d'agitation, de pression, de température, d'ionisation,... générés par les ultrasons a pour conséquence de bouleverser les mécanismes réactionnels classiques. Ainsi, dans les milieux eau-DMF et en présence de la catalyse à transfert de phase, on a observé, sous ultrasons, des rendements très élevés. Cependant, La bi-activation sonochimique et anionique permet également d'obtenir des produits plus purs avec un meilleur rendement.

Afin de confirmer les résultats obtenus, nous proposons le mécanisme réactionnel illustrant les résultats obtenus (Schéma 6).

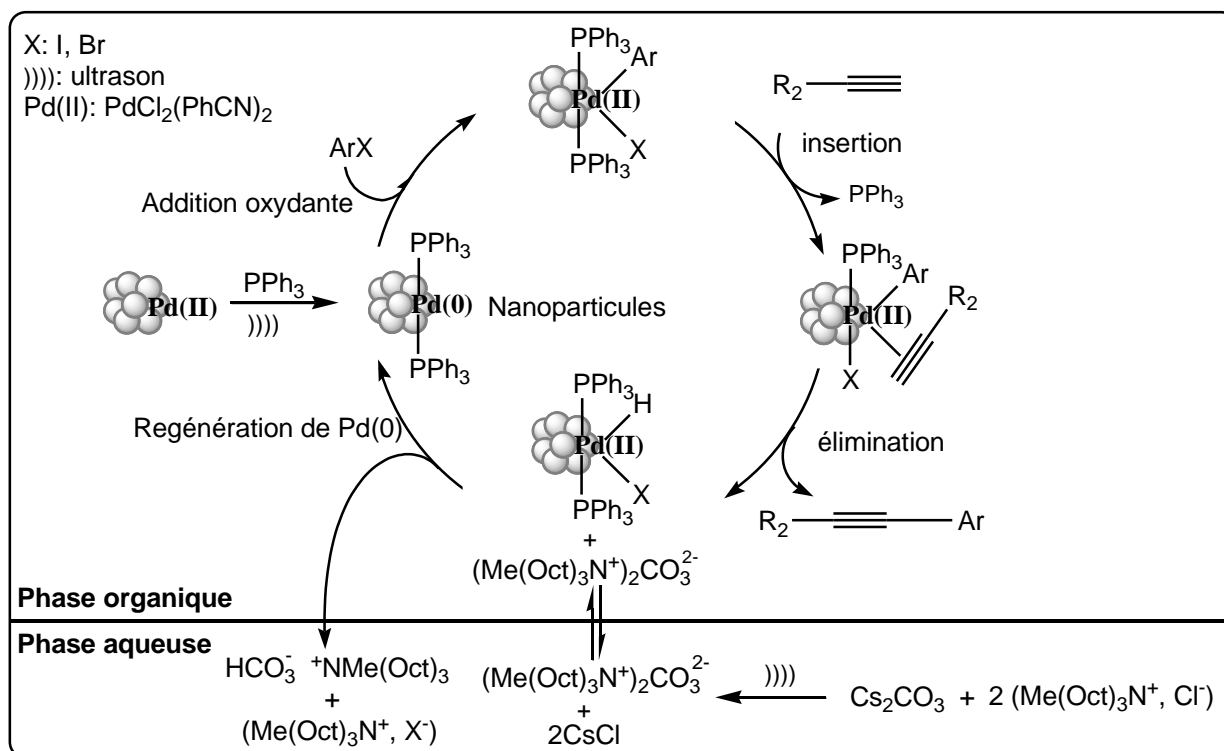
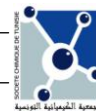


Schéma 6: Mécanisme proposé pour la réaction de couplage de Sonogashira en milieu biphasique eau-DMF en présence d'Aliquat-336 et sous irradiation ultrasonique.

Le mécanisme probable de la réaction de couplage de Sonogashira en milieu biphasique eau-DMF en présence d'Aliquat-336 et sous irradiation ultrasonique (Schéma 6), débute par la réduction du catalyseur Pd(II) pour former Pd(0). Il se révèle ainsi que la présence de l'ultrason a une grande importance dans cette étape ainsi que pour la stabilisation du Pd(0). En effet, le principe de cavitation tient dans l'apparition de bulles de gaz microscopiques dans le milieu réactionnel soumis au passage d'ondes ultrasonores de fortes puissances. Afin de donner naissance à un phénomène de cavitation l'onde doit avoir une intensité assez élevée. Il s'ensuit à ce stade une création de bulles ou certaines vont croître et brusquement implorer en créant localement des conditions extrêmes de température et de la pression qui favorisent la formation de nanoparticules de Pd(0) hautement réactives stabilisés par la triphénylphosphine. Dans un stade ultérieur, l'espèce Pd(0) est oxydée en Pd(II) par addition oxydante sur l'halogénure d'aryle. La perte d'un ligand labile permet de générer un site libre pour la coordination de la triple liaison de l'alcyne terminal sur le palladium (II). De ce fait, l'alcyne s'insère directement dans la liaison palladium-carbone. Puis une élimination permet d'obtenir le produit de couplage de sonogashira et le palladium se régénère grâce à l'élimination réductrice. Il s'avère que la présence de l'Aliquat-336 combiné aux ondes ultrasonores joue un rôle important dans la régénération du complexe de palladium (0), grâce à l'action de la base sur le complexe [HPdX(PPh₃)₂]. L'anion carbonate est transporté de la phase aqueuse à la phase organique par l'intermédiaire du sel d'ammonium quaternaire (Aliquat-336).

CONCLUSION

En conclusion, le couplage de Sonogashira a été réalisé à température ambiante avec des vitesses de réaction améliorées par l'utilisation combinée de l'Aliquat-336 en tant que catalyseur à transfert de phase, en présence de PdCl₂(PhCN)₂ sous irradiation ultrasonique. Le produit de couplage dépend du phénomène de cavitation acoustique dont l'apparition et le maintien au sein d'un milieu dépendent d'un grand nombre de facteurs, en particulier la température, la pression, la



viscosité, et surtout la présence de particules diverses et de microbulles jouant le rôle de germes de cavitation.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour leur soutien financier.

Mode opératoire :

1- Procédure classique:

Dans un tube en acier, on introduit (1.5 mmol) d'alcyne terminal, (1 mmol) d'halogénure d'aryle, (0.1 mmol) de Palladium, (2 mmol) de la base, (4 mL) du solvant et (0.5 mmol) du CTP, le réacteur en acier est supporté par un agitateur magnétique continu dans un bain d'huile maintenu à 80°C pendant 8 heures. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré, on fait une extraction du mélange 3 fois avec l'éther diéthylique et par la suite on sèche le produit par le MgSO₄ et le solvant est éliminé sous vide. Le produit de couplage est isolé par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane / dichlorométhane : (80/20 %) comme éluant.

2- Procédure par Activation ultrasonique:

La méthode reste identique à celle décrite pour le mode classique, sauf que le mélange réactionnel a été soumis dans un réacteur convenable à une irradiation ultrasonique pendant 8 min à température ambiante. La sonde à ultrasons est immergée directement dans le réacteur. L'irradiation est assurée par un générateur HF (GM 3200) qui émet la vibration sonore dans le mélange réactionnel et transforme l'énergie du secteur absorbée (fréquence du secteur 50 ou 60 Hz) en énergie de haute fréquence, avec une fréquence de 20 kHz. Le transducteur piézo-électrique connecté au générateur HF transforme l'énergie de haute fréquence du générateur HF en ultrason et ainsi en énergie mécanique. L'amplitude est maintenue constante au cours de la manipulation en utilisant un signal de retour du transducteur piézo-électrique (AMPLICHRON®- réglage) indépendamment de la charge actuelle, pourvu que la puissance maximale permise ne soit pas dépassée. Des sondes à gain élevé sont montées sur le transducteur piézo-électrique avec des sonotrodes spécifiques à chaque volume utilisé. A la fin de la réaction, on fait une extraction du mélange 3 fois avec l'éther diéthylique et par la suite on sèche le produit par MgSO₄ et le solvant est éliminé sous vide. Le produit de couplage est finalement isolé par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane / dichlorométhane : (80/20 %) comme éluant.

Diphénylacétylène (1): Mp = 55-56 °C. I.R : $\nu_{C=C} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2200 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) (δ /ppm) 7.27-7.36 (m, 6H), 7.49-7.56 (m, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz) (δ /ppm) 89.4, 123.3, 128.2, 128.3, 131.6. GC-MS *m/z* (relative intensity, %) 178 (M⁺, 100), 152 (14), 126 (7), 89 (13).

Phényl-p-tolylacétylène (2 ; 12 et 22): Mp 71-72.5 °C. I.R: $\nu_{C=C} = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2215 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) (δ /ppm) 2.34 (s, 3H), 6.93 (d, 2H, *J* = 7.81 Hz), 7.21-7.28 (m, 3H), 7.38 (d, 2H, *J* = 7.80 Hz), 7.39-7.41 (m, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz) (δ /ppm) 24.5, 92.9, 93.0, 119.9, 122.7, 126.8, 127.5, 129.0, 129.0, 129.4, 130.6, 135.0. GC-MS *m/z* (relative intensity, %): 192 (M⁺, 100), 165 (30), 139 (8), 115 (12), 94 (20).

(4-Acétylphényl)phénylacétylène (3 et 21): Mp 95-96 °C. I.R: $\nu_{C=O} = 1800 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2200 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) (δ /ppm) 2.57 (s, 3H), 7.33-7.36 (m, 3H), 7.52-7.54 (m, 2H), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz) (δ /ppm) 26.5, 88.6, 92.6, 122.6, 128.1, 128.2, 128.4, 128.7, 131.6, 131.7, 136.1, 197.1. GC-MS *m/z* (relative intensity, %): 220 (M⁺, 60), 205 (100), 176 (48), 151 (18), 102 (10), 88 (19).

(4-Nitrophényl)phénylacétylène (4): Mp 120-122 °C. I.R: $\nu_{C-NO_2} = 1548 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2200 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) (δ /ppm) 7.37-7.39 (m, 3H), 7.52-7.56 (m, 2H), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.73 Hz), 8.19 (d, 2H, *J* = 8.83 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz) (δ /ppm) 87.5, 94.7, 122.0, 123.6, 128.5,

129.2, 130.2, 131.8, 132.2, 146.9. GC-MS m/z (relative intensity, %): 223 (M^+ , 100), 193 (40), 176 (80), 165 (33), 151 (40), 139 (8), 126 (14).

(3-Nitrophényl)phénylacétylène (5 et 20): Mp 67-69 °C. I.R: $\nu_{C-NO_2} = 1548 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2200 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.31-7.35 (m, 3H), 7.47-7.51 (m, 3H), 7.76 (d, 1H, $J = 7.80$ Hz), 8.11 (d, 1H, $J = 8.10$ Hz), 8.31 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 86.9, 92.0, 122.3, 122.8, 125.2, 126.4, 128.5, 129.0, 129.3, 131.8, 137.2, 148.3. GC-MS m/z (relative intensity, %): 223 (M^+ , 100).

(4-Méthoxyphényl)phénylacétylène (6): Mp 58-59 °C. I.R: $\nu_{C=C} = 1602 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2210 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 3.76 (s, 3H), 6.83-6.86 (m, 2H), 7.26-7.29 (m, 3H), 7.43-7.52 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 54.9, 93.0, 93.4, 112.2, 115.2, 126.0, 127.4, 129.3, 131.0, 131.7, 151.9. GC-MS m/z (relative intensity, %): 208 (M^+ , 100), 193 (48), 165 (39), 139 (8).

(4-Trifluorométhylphényl)phénylacétylène (7): Mp 104-106 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.23 (m, 3H), 7.38-7.41 (m, 2H), 7.42-7.57 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 92.8, 93.0, 122.7, 124.1, 124.9, 126.3, 128.4, 128.6, 130.4, 132.2, 132.5. GC-MS m/z (relative intensity, %): 246 (M^+ , 100), 227 (18), 196 (16), 176 (20), 98 (16).

(3-Cyanophényl)phénylacétylène (8): Mp 69-71 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.27 (m, 3H), 7.45 (m, 1H), 7.52-7.55 (m, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.79 (m, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 92.8, 93.0, 112.6, 115.9, 122.5, 123.7, 128.4, 129.0, 129.3, 131.6, 132.2, 135.7, 136.5. GC-MS m/z (relative intensity, %): 203 (M^+ , 100), 176 (14), 151 (10), 75 (10).

(2-Trifluorométhylphényl)phénylacétylène (9): Oil. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.34 (m, 4H), 7.12-7.18 (m, 1H), 7.39-7.45 (m, 2H), 7.46-7.51 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 92.9, 93.1, 116.7, 119.6, 122.5, 124.8, 128.3, 128.6, 128.9, 131.7, 132.3, 132.7, 134.3. GC-MS m/z (relative intensity, %): 246 (M^+ , 100), 225 (34), 202 (24), 196 (16), 176 (10), 98 (8).

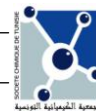
(4-Bromophényl)phénylacétylène (10): Mp 82-83 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.23 (m, 3H), 7.35-7.44 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 88.9, 91.2, 122.2, 122.5, 122.9, 128.4, 128.5, 131.7, 133.9. GC-MS m/z (relative intensity, %): 258, 256 (M^+ , 97, 100), 176 (44), 151 (19), 128 (8), 88 (30).

(4-Fluorophényl)phénylacétylène (11): Mp 162-163 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.23 (m, 4H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.43-7.49 (m, 6H), 7.52-7.61 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 92.8, 93.1, 121.9, 123.0, 127.3, 127.6, 127.9, 128.5, 128.7, 129.2, 131.7, 132.6, 136.3, 137.0. GC-MS m/z (relative intensity, %): 254 (M^+ , 100), 255 (23), 252 (26), 127 (9).

4-(Phényléthynyl)-1, 1'-biphényl (13): Mp 162-163 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.19-7.23 (m, 4H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.43-7.49 (m, 6H), 7.52-7.61 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 92.8, 93.1, 121.9, 123.0, 127.3, 127.6, 127.9, 128.5, 128.7, 129.2, 131.7, 132.6, 136.3, 137.0. GC-MS m/z (relative intensity, %): 254 (M^+ , 100), 255 (23), 252 (26), 127 (9).

1-(hex-1-ynyl)benzène (14): oil. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 0.94 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 1.33-1.48 (m, 4H), 2.04 (t, 2H, $J = 7$ Hz), 7.23-7.29 (m, 3H), 7.39-7.43 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 13.6, 19.0, 21.8, 30.9, 79.1, 99.2, 123.3, 128.4, 128.5, 132.1. GC-MS m/z (relative intensity, %): 258 (M^+ , 40), 143 (60), 129 (100), 115 (91), 101 (22), 89 (12).

1-Phényl-1-décyne (15): Oil. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 0.88 (t, 3H, $J = 6.54$ Hz), 1.28-1.44 (m, 10H), 1.52-1.69 (m, 2H), 2.31 (t, 2H, $J = 6.96$ Hz), 7.22-7.26 (m, 3H), 7.36-7.42 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 14.1, 19.1, 22.8, 28.7, 28.9, 29.0, 29.3, 31.9, 79.8, 90.9, 124.1, 128.1, 128.5, 131.6. GC-MS m/z (relative intensity, %): 214 (M^+ , 26), 171 (6), 157 (34), 143 (60), 129 (66), 115 (100), 91 (41).



1-Phényl-1-octyne (16): Oil. I.R: $\nu_{C=C} = 1599 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2203 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 0.90 (t, 3H, $J = 6.68 \text{ Hz}$), 1.26-1.49 (m, 6H), 1.53-1.63 (m, 2H), 2.36 (t, 2H, $J = 6.97 \text{ Hz}$), 7.23-7.30 (m, 3H), 7.37-7.42 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 14.0, 19.4, 22.6, 28.7, 31.2, 80.6, 90.9, 124.1, 127.8, 128.3, 131.5. GC-MS m/z (relative intensity, %): 186 (M^+ , 42), 157 (24), 143 (81), 129 (72), 115 (100), 91 (35).

1-(4-Méthoxyphényl)-1-décyne (17): Oil. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 0.92 (t, 3H, $J = 6.00 \text{ Hz}$), 1.29-1.37 (m, 10H), 1.46-1.51 (m, 2H), 2.07 (t, 2H, $J = 7.00 \text{ Hz}$), 3.75 (s, 3H), 6.76 (d, 2H, $J = 8.73 \text{ Hz}$), 7.31 (d, 2H, $J = 8.72 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 14.1, 18.9, 22.7, 28.9, 29.1, 29.2, 31.9, 55.6, 79.0, 99.2, 113.8, 115.1, 133.2, 160.3. GC-MS m/z (relative intensity, %): 244 (M^+ , 38), 201 (8), 188 (47), 173 (59), 159 (51), 147 (100), 121 (66), 115 (42), 91 (30).

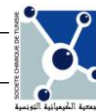
1-(4-Méthylphényl)-1-décyne (18): Oil. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 0.88 (t, 3H, $J = 6.46 \text{ Hz}$), 1.28-1.32 (m, 10H), 1.45-1.53 (m, 2H), 2.05 (t, 2H, $J = 7.56 \text{ Hz}$), 2.36 (s, 3H), 7.03 (d, 2H, $J = 7.93 \text{ Hz}$), 7.29 (d, 2H, $J = 8.00 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 14.1, 19.2, 22.0, 23.8, 28.7, 28.9, 29.1, 29.2, 31.9, 79.7, 99.9, 120.3, 128.7, 132.2, 137.6. GC-MS m/z (relative intensity, %): 228 (M^+ , 32), 185 (8), 171 (26), 157 (71), 143 (64), 131 (100), 115 (48), 91 (22).

(4-Cyanophényl)phénylacétylène (19): Mp 108-109 °C. I.R: $\nu_{CN} = 2228 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CC} = 2216 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) (δ/ppm) 7.29-7.39 (m, 3H), 7.47-7.50 (m, 4H), 7.59-7.64 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) (δ/ppm) 88.9, 93.0, 111.8, 117.9, 122.5, 127.9, 128.4, 128.9, 131.8, 132.1. GC-MS m/z (relative intensity, %): 203 (M^+ , 100), 176 (16), 151 (10), 75 (10).

RÉFÉRENCES

- [1] K. Saïd, M. Kammoun, Y. Moussaoui, R. Ben Salem, *Mediterranean Journal of Chemistry* **2011**, 1, 13.
- [2] G.-F. Chen, H.-M. Jia, L.-Y. Zhang, B.-H. Chen, J.-T. Li, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20, 627.
- [3] K. Bougrin, M. Lamiri, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 4455.
- [4] C. Einhorn, J. Einhorn, J. L. Luche, *Synthesis* **1989**, 787.
- [5] K.S. Suslick, R. Scheffold; in *Sonochemistry*, Ed. Springer-Verlag. New York, **1986**, 1, 60.
- [6] K. Saïd, Y. Moussaoui, M. Kammoun, R. Ben Salem, *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, 18, 23.
- [7] E. Kawashima, Y. Aoyama, T. Sekine, E. Nakamura, M. Kainosho, Y. Kyogoku, Y. Ishido, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1317.
- [8] R. Cella, H.A. Stefani, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 2619.
- [9] K. Venkatesan, Suresh S. Pujari, R.J. Lahoti, K.V. Srinivasan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, 15, 548.
- [10] M. Katohgi, H. Togo, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7481.
- [11] S. C.P. Costa, M.J.S.M. Moreno, M.L. S. Melo, A.S. C. Neves, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8711.
- [12] R. T. Weavers, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 6453.
- [13] F.-D. Wang, J.-M. Yue, *Synlett*, **2005**, 2077.
- [14] Brown, B.; Goodman, J. E. *High intensity ultrasonics*, Ilife Books Ltd, London, **1965**.
- [15] K. S. Suslick, *Ultraound: its chemical, physical and biological effects*, VCH, **1988**.
- [16] W. Bonrath, *Ultrason. Sonochem.*, **2003**, 10, 55.
- [17] G. V. Ambulgekar, S. D. Samant, A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, 12, 85.
- [18] M. Atobe, M. Sasahira, T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.*, **2000**, 7, 103.
- [19] R. Cella, H. A. Stefani, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 62, 5656.
- [20] Mason, T. J.; Lorimer, J. P. *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood, **1989**.
- [21] G. J. Price, *Ultrason. Sonochem.*, **2003**, 10, 277.
- [22] G. Cravotto, G. Palmisano, S. Tollari, G.M. Nano, A. Penoni, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, 1291.
- [23] T.J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 443.
- [24] K. Bougrin, A. Loupy, A. Petit, R. Benhida, J.L. Fourrey, B. Daou, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4875.
- [25] M. Atobe, Y. Kado, R. Asami, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, 12, 1.
- [26] V. Polackova, M. Hutka, S. Toma, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, 1299.
- [27] S.V. Ley, C.M.R. Low, *Ultrasound in Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [28] T.J. Mason, *Practical Sonochemistry*, Ellis, Horwood Limited, **1991**.
- [29] G. Cravotto, M. Beggiato, A. Penoni, G. Palmisano, S. Tollari, J.M. Leveque, W. Bonrath, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 2267.

- [30] Feng R.; Zhao, Y. Y.; Bao, C. G. *Ultrason. Sonochem.*, **1997**, *4*, 183.
- [31] P. Cognet, A. M. Wilhelm, H. Delmas, H. A. Lyazidi, P. L. Fabre, *Ultrason. Sonochem.*, **2000**, *7*, 163.
- [32] R. Feng, H. M. Li, *Sonochemistry and its application, Science and Technology Publisher of Anhui, Hefei*, **1992**.
- [33] D. H. Bremner, *Ultrason. Sonochem.*, **1994**, *1*, S119.
- [34] V. V. Boldyrev, *Ultrason. Sonochem.*, **1995**, *2*, S143.
- [35] E. Kowsari, M. Mallakmohammadi, *Ultrasound promoted synthesis of quinolines using basic ionic liquids in aqueous media as a green procedure*, *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, *18*, 447.
- [36] B.S. Singh, H. R. Lobo, D. V. Pinjari, K. J. Jarag, A. B. Pandit, G. S. Shankarling, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, *20*, 633.
- [37] J.L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, New York, **1998**, p 70.
- [38] B.S. Bhattachande, M.V. Adhikari, S.D. Samant, *Ultrason. Sonochem.*, **2002**, *9*, 31.
- [39] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, **2002**.
- [40] K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 937.
- [41] C. Petrier, J. L. Luche, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 910.
- [42] A. Weissler, in: R.E. Kirk, D.F. Othmer, (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Interscience, New York, USA, **1987**, vol. 15, p. 773.
- [43] C. Dupuy, C. Petrier, L.A. Sarandeses, J.L. Luche, *Synth. Commun.*, **1991**, *21*, 643.
- [44] T.J. Mason, *Chemistry with Ultrasound*, Elsevier, London, **1990**.
- [45] S. Moon, L. Duchin, J.V. Cooney, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3917.
- [46] B.E. Neppiras, *Phys. Rep.* **1989**, *61*, 159.
- [47] J.P. Lorimer, T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **1987**, *16*, 239.
- [48] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11771.
- [49] E.B. Flint, K.S. Suslick, *Sciences*, **1991**, 253, 1397.
- [50] M.A. Margulis, *High Energ. Chem.*, **2004**, *38*, 135.
- [51] S. S. Palimkar, V. S. More, K. V. Srinivasan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, P 853.
- [52] R. Patil, P. Bhoir, P. Deshpande, T. Wattamwar, M. Shirude, P. Chaskar, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, *20*, 1327.
- [53] K. Venkatesan, S. S. Pujari, R.J. Lahoti, K.V. Srinivasan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, 548.
- [54] M. A.P. Martins, M. Rossatto, L. D.T. Prola, L. Pizzuti, D. N. Moreira, P. T. Campos, C. P. Frizzo, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2012**, *19*, 227.
- [55] G. Palmisano, F. Tibiletti, A. Penoni, F. Colombo, S. Tollari, D. Garella, S. Tagliapietra, G. Cravotto, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, *18*, 652.
- [56] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467
- [57] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *Chem. Commun.*, **1977**, 291.
- [58] K. Sonogashira, *In Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, I. Fleming, Eds. Pergamon: Oxford, **1991**, *3*, p 521.
- [59] N. A. Bumagin, L. I. Sukhomlinova, E. V. Luzikova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 897.
- [60] M. Erdelyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4165.
- [61] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *46*, 653.
- [62] O. Vechorkin, D. Barmaz, V. Proust, X. Hu, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2009**, *131*, 12078.
- [63] R. Chinchilla and C. Najera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.
- [64] T. Posset and J. Blumel, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2006**, *128*, 8394.
- [65] J. Cheng, Y. Sun, F. Wang, M. Guo, J.-H. Xu, Y. Pan, Z. J. Zhang, *Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5428.
- [66] D. Méry, K. Heuzé, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **2003**, 1934.
- [67] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3679.
- [68] A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3291.
- [69] J. G. Molto, C. Najera, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *19*, 4073.
- [70] D. A. Alonso, C. Najera, M. C. Pacheco, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 1146.
- [71] C. Najera, J. G. Molto, S. Karlstrom, L. R. Falvello, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1451.
- [72] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1729.
- [73] A. Koelhoeffer, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 1295.
- [74] J.-C. Hierso, A. Fihri, R. Amardeil, P. Meunier, H. Doucet, M. Santelli, V. V. Ivanov, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3473.
- [75] A. Komaromi, Z. Novák, *Chem. Commun.*, **2008**, 4968.
- [76] K.W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6173.
- [77] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4176.
- [78] M. R. Eberhard, Z. Wang, C. M. Jensen, *Chem. Commun.*, **2002**, 818.
- [79] M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8443.
- [80] Y. Chenyi, H. J. Ruimao, *Org. Chem.*, **2006**, *71*, 2535.
- [81] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 2701.



- [82] H. Doucet, J.-C. Hierro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 834.
- [83] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.
- [84] S.S. Palimkar, V. S. More, K. V. Srinivasan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, 853.
- [85] M. Bakherad, A. Keivanloo, B. Bahramian, S. Jajarmi, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, *390*, 135.
- [86] A. Carpita, A. Ribecai, *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 204.
- [87] A. Komaromi, G. L. Tolnai, Z. Novak, *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 7294.
- [88] K. Sonogashira, *In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; F. Diederich, A. d. Meijera, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2004**, *1*, 319.
- [89] R. R. Tykwinski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1566.
- [90] E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1979.
- [91] K. Sonogashira, *In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; E. Negishi, A. d. Meijere, Eds. Wiley-Interscience: New York, **2002**, p 493.
- [92] R. Rossi, A. Carpita, F. Bellina, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1995**, *27*, 127.
- [93] J.-Z. Jiang, Y.-A. Wei, C. Cai, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *312*, 439.
- [94] J.-Z. Jiang, C. Cai, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *307*, 300.
- [95] S. S. Palimkar, P. H. Kumar, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 5109.
- [96] B. Liang, M. Dai, J. Chen, and Z. Yang, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 391.
- [97] S. Urgaonkar and J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5752.
- [98] A. Chandra, B. Singh, R. S. Khanna and R. M. Singh, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5664.
- [99] B. d. C. -Carnaulet, A. Archambeau, Ch. Meyer, J. Cossy, B. Folléas, J.-L. Brayer and J.-P. Demoute, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 956.
- [100] A. Soheili, J. A.-Walker, J. A. Murry, P. G. Dormer and D. L. Hughes, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 4191.
- [101] A. R. Gholap, K. Venkatesan, R. Pasricha, Th. Daniel, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4869.
- [102] L. Mhamdi, H. Bohli, Y. Moussaoui, R. ben Salem, *International Journal of Organic Chemistry*, **2011**, *1*, 119.
- [103] Y. Moussaoui et R. Ben Salem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2003**, *5*, 255.
- [104] Y. Moussaoui, K. Saïd, and R. Ben Salem, *ARKIVOC* **2006** (xii) 1-22. ISSN 1424-6376. Page 1.
- [105] Y. Moussaoui, R. Ben Salem / *C. R. Chimie*, **2007**, *10*, 630.
- [106] K. Saïd, Y. Moussaoui, R. Ben Salem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2009**, *11*, 59.
- [107] R. Ballini, D. Fiorini, M. V. Gil, A. Palmieri, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 2799.
- [108] I. Artaud, J. Seyden-Penne, P. Viout, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 613.
- [109] E. D'Incan, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 951.
- [110] R. Ballini, G. Bosica, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 355.
- [111] N. Ono, A. Kamimura, H. Miyake, I. Hamamoto, A. Kaji, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 3691.
- [112] D. W. Chasar, *Synthesis*, **1982**, 842.
- [113] K. F. Filmon, L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Coordination Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2323.
- [114] A. J. Cheny, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 754.