

ÉTUDE DE L'ARYLATION DES DIÈNES CONJUGUÉS EN PRÉSENCE DES COMPLEXES PALLADIÉS

K. SAÏD, Y. MOUSSAOUI, R. BEN SALEM*

* Laboratoire de chimie organique physique, Faculté des Sciences de Sfax, 3018 Sfax, Tunisie

(Reçu le 22 Mars 2004, accepté le 8 Octobre 2004)

RESUME: Nous décrivons dans ce papier l'étude de l'arylation de l'isoprène, du (*E*)-penta-1,3-diène et du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène en présence de complexes palladiés. La régiosélectivité de la réaction est établie dans chaque cas sur la base des données RMN du proton. A cet égard, nous proposons des mécanismes réactionnels pouvant expliquer les résultats obtenus.

SUMMARY: This paper describes the study of the arylation of isoprene, (*E*)-penta-1,3-diene and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene with palladium complexes. In every case, the regioselectivity of the reaction is established on ¹H-NMR data. Mechanisms are proposed in order to explain the results obtained for the five reactions.

Mots clés: arylation, diènes conjugués, complexes palladiés, mécanismes réactionnels.

INTRODUCTION

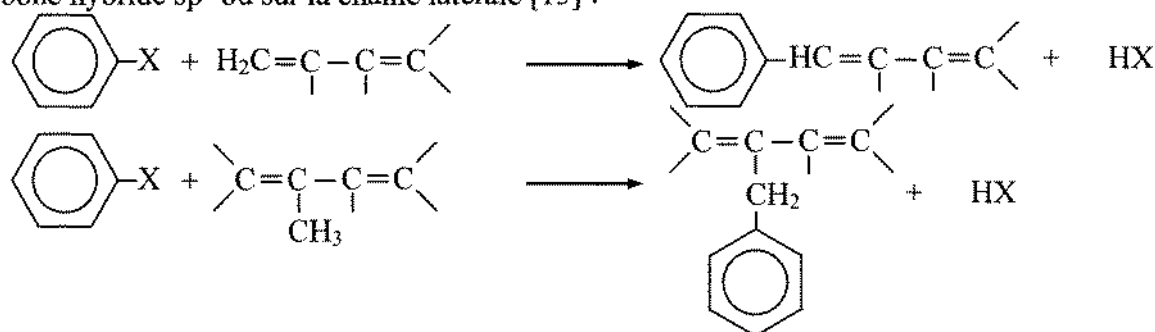
La réaction d'arylation des oléfines en présence de complexes à base d'éléments de transition est intéressante à double titre. Elle permet l'accès à des synthèses originales de composés difficilement accessibles par d'autres voies. De même, elle offre des perspectives nouvelles dans l'obtention de produits de base à intérêt industriel : arylation des alcools allyliques [1], des oléfines par des dérivés des métaux de groupe VIII (Ru, Rh, Pd...) [2], arylation des esters et d'éthers [3], oxydation des oléfines aux cétones [2], hydrogénation des alcools benzyliques [4], synthèse des dérivés d'acides 2,4-diénoïques [5-7], des hétérocycles [8], des composés cycliques [9], des dérivés diaryles [10-12].

Au cours de ce travail, nous nous proposons d'examiner l'arylation des diènes conjugués en présence de complexes palladiés. A cet égard, nous avons entrepris l'arylation de l'isoprène, du (*E*)-penta-1,3-diène et du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène dans un milieu basique (triéthylamine) et en présence d'un système catalytique PdY₂ (Y= OAc, Cl)/Ph₃P.

En outre, nous proposons des mécanismes réactionnels pouvant expliquer les résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les diènes conjugués peuvent donner diverses réactions à savoir l'arylation portant sur un carbone hybridé sp² ou sur la chaîne latérale [13] :



* corresponding author : e-mail: Ridha.BenSalem@fss.rnu.tn.



• Arylation du carbone hybridé sp^2 de l'isoprène

L'arylation portant sur le carbone hybridé sp^2 résulte globalement de la substitution d'un hydrogène de la chaîne principale par un groupement aryle. Ainsi, la réaction d'arylation de l'isoprène par l'halogénobenzène, représentée selon le schéma 1, peut donner trois produits de substitution.

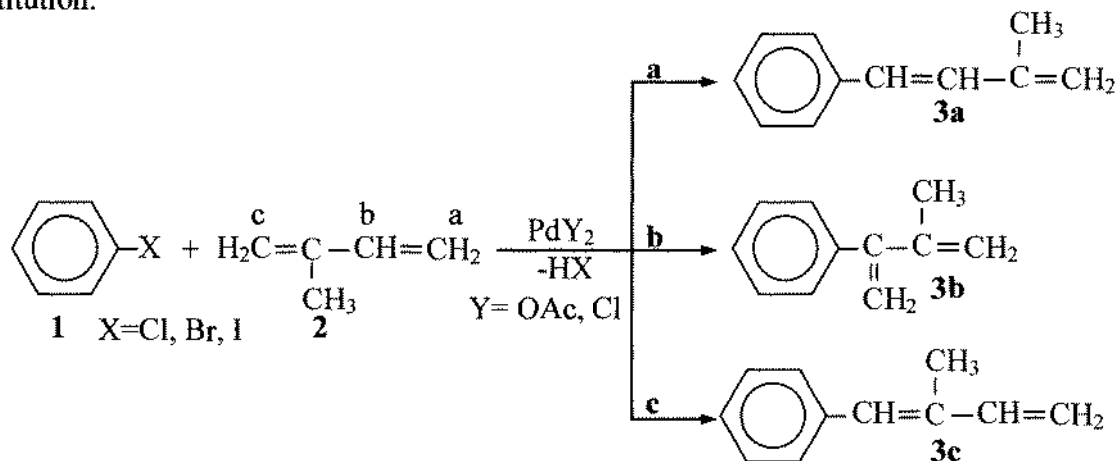


Schéma 1 : Réaction d'arylation de l'isoprène par l'halogénobenzène.

L'étude spectroscopique a révélé la présence d'un signal à 4.96 ppm attribuable aux protons vinyliques CH_2 . Comme le signal est un doublet, ceci exclut la possibilité **3c** qui conduirait à deux doublets. L'hypothèse **3b** est exclue par la courbe d'intégration qui indique la présence de deux protons CH_2 et non quatre. La présence du composé **3a** n'est contredite ni par la courbe d'intégration ni par la position des signaux. Il semble que c'est la structure adéquate au produit d'arylation de l'isoprène en présence de deux catalyseurs examinés dans cette étude.

➤ Influence de la nature de l'halogène dans la réaction d'arylation de l'isoprène

Afin de tester le comportement de l'halogène dans la réaction d'arylation des diènes conjugués, nous avons entrepris une étape comparative en présence de deux systèmes catalytiques examinés. L'influence de la nature de l'halogène dans la réaction d'arylation de l'isoprène est illustrée par le tableau I.

Tableau I : Influence de la nature de l'halogène dans la réaction d'arylation de l'isoprène.

| Y | OAc | | | Cl | | |
|---------|-----|----|----|----|----|----|
| X | Cl | Br | I | Cl | Br | I |
| Rdt (%) | 48 | 71 | 73 | 40 | 67 | 68 |

Il ressort, à la lumière des résultats du tableau I, que l'activité catalytique engendrée par l'acétate de palladium est légèrement supérieure à celle obtenue en présence de chlorure de palladium. La réactivité de l'iodobenzène et du bromobenzène sont comparables et supérieures à celle du dérivé chloré quelle que soit la nature du catalyseur.

Afin de confirmer les résultats obtenus, nous proposons le mécanisme réactionnel illustrant la réaction d'arylation du carbone sp^2 de l'isoprène selon la voie **a** (Schéma 2).

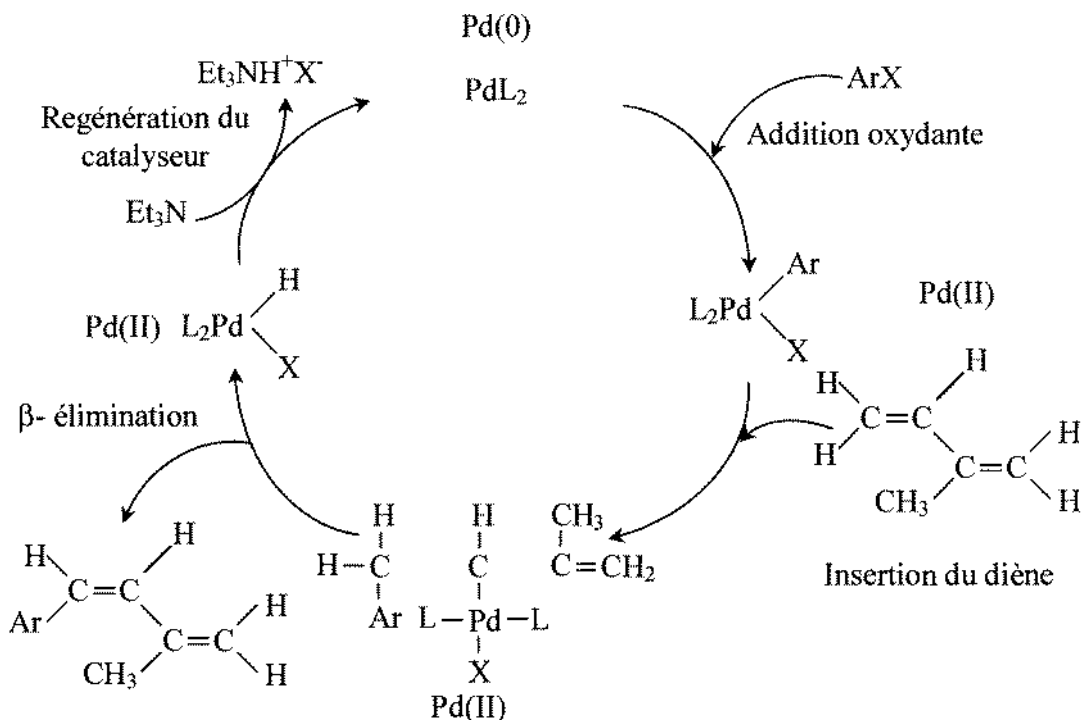
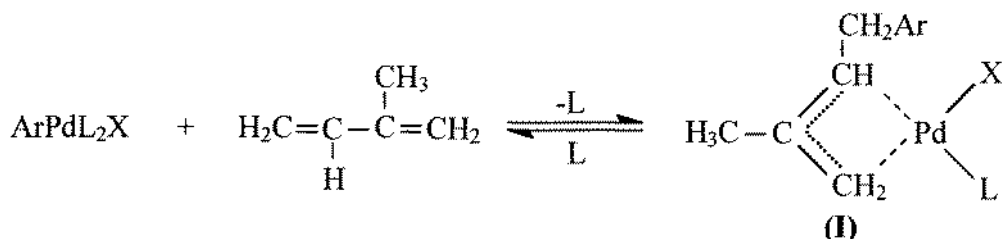
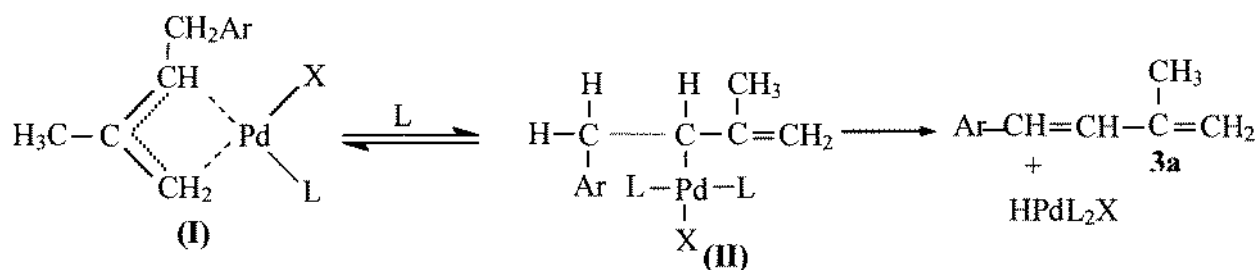


Schéma 2 : Proposition de mécanisme pour la réaction d'arylation de l'isoprène en présence de l'acétate de palladium.

Par ailleurs, compte tenu des résultats de la littérature [14-18], la formation d'un complexe intermédiaire de type **(I)** peut être considérée plausible :



Sous l'action de ligands basiques (PPh₃), la configuration pourrait être modifiée avec formation d'une liaison de type σ Pd-C [19]. Cependant, le composé **(II)** conduit au produit réactionnel attendu **3a**:



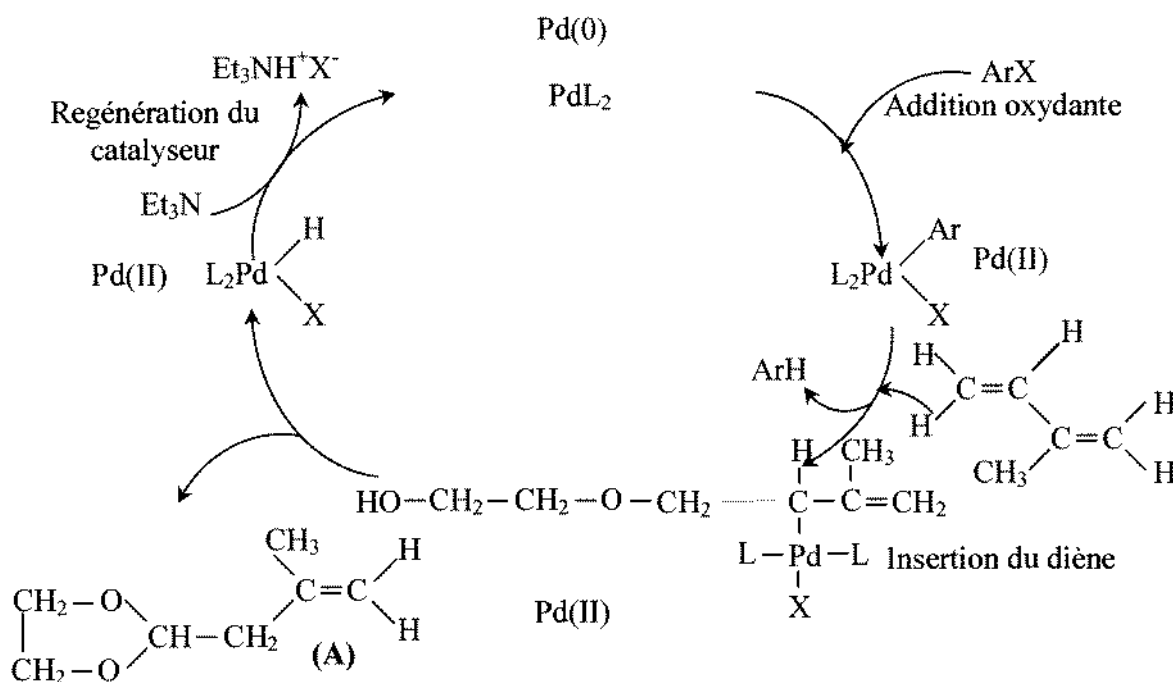
➤ **Etude de l'influence de la polarité du solvant sur le rendement de la réaction d'arylation**

Dans cette optique, nous avons fait réagir l'isoprène avec le bromobenzène 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 II :


Tableau II : Influence du solvant sur le rendement de la réaction d'arylation de l'isoprène par le bromobenzène.

| Solvant | Rendement en (%) | |
|-----------------|----------------------|-------------------|
| | Pd(OAc) ₂ | PdCl ₂ |
| Acétonitrile | 71 | 67 |
| Méthanol | 42 | 39 |
| Ethylène glycol | 14 | 10 |
| Eau | 7 | 5 |

Il en ressort une même réactivité catalytique engendrée par le chlorure et l'acétate de palladium où les rendements obtenus dans différents solvants sont presque identiques. Ces résultats montrent une faible réactivité en milieu aqueux. Ceci semble être dû à la faible solubilité des réactifs dans l'eau. En effet, les oléfines sont en général non miscibles à l'eau, l'acétate et le chlorure de palladium (Pd(OAc)₂, PdCl₂) sont insolubles dans l'eau [20]. En milieu organique, la réactivité est accrue. Ainsi, le rendement augmente quand on passe d'un solvant polaire protique à un solvant aprotique. Ceci est expliqué par la formation de produits secondaires (produits d'oxydations, d'isomérisations...). Dans ce contexte, ce résultat est confirmé par Jiro [20] qui a expliqué la chute de réactivité dans l'éthylène glycol par la formation d'un produit secondaire d'oxydation (A). Afin d'expliquer la formation de ce produit, nous proposons le mécanisme réactionnel suivant :


Schéma 3 : Proposition de mécanisme d'obtention du produit secondaire (A).

- **Arylation du carbone hybridé sp² de (*E*)-penta-1,3-diène**

Afin de tester le comportement du squelette carboné (chaîne linéaire ou ramifiée) vis-à-vis d'une réaction d'arylation catalysée par un complexe palladié, nous avons examiné dans un stade ultérieur la réaction impliquant l'halogénobenzène, le (*E*)-penta-1,3-diène en présence d'acétate de palladium. Cependant, l'arylation du carbone hybridé sp² du diène conjugué considéré peut donner diverses structures visualisées par le schéma 4:

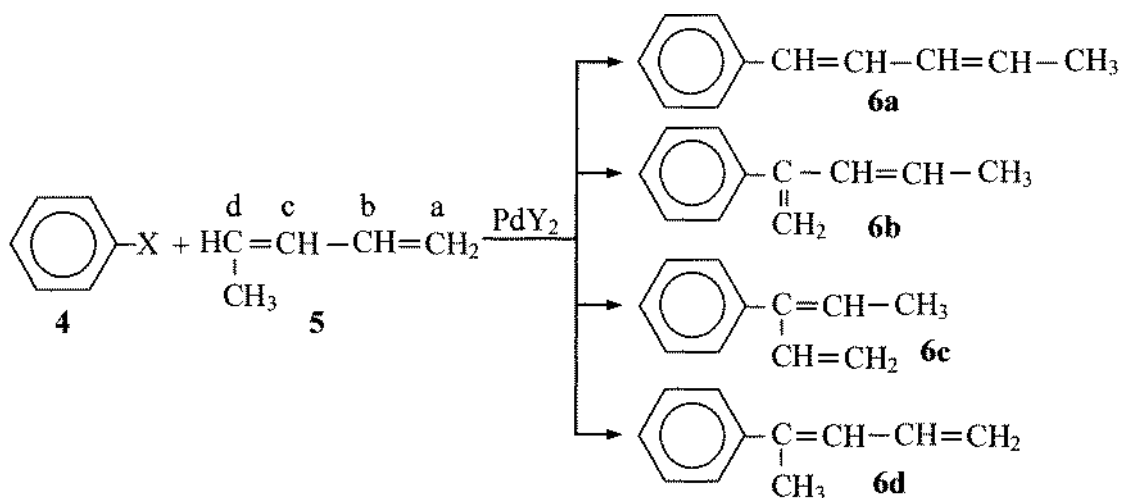


Schéma 4 : Réaction d'arylation du (*E*)-penta-1,3-diène par l'halogénobenzène.

Des quatre structures proposées auparavant, le spectre RMN ^1H permet d'en éliminer quelques unes. L'absence d'un système AB présentant une constante de couplage ($^3J_{\text{HH}}=2.5\text{Hz}$) relative aux protons éthyléniques géminaux permet d'éliminer la structure **6b**. De même, la présence d'un doublet dédoublé présente deux constantes de couplages ($^3J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$ et $^3J_{\text{HH}}=9.4\text{Hz}$) permet d'exclure la structure **6c** visualisant un quadruplet avec une seule constante de couplage ($^3J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$). Dans la structure **6d**, la constante de couplage est égale à 7Hz permet d'éliminer la structure **6d**. Seule la structure **6a** est par conséquent à retenir car elle est compatible avec les données spectroscopiques obtenues. Le tableau III regroupe les rendements des réactions d'arylation du (*E*)-penta-1,3-diène par l'halogénobenzène.

Tableau III : Influence de la nature de l'halogène dans la réaction d'arylation du (*E*)-penta-1,3-diène.

| Y | OAc | | | Cl | | |
|---------|-----|----|----|----|----|----|
| X | Cl | Br | I | Cl | Br | I |
| Rdt (%) | 49 | 75 | 80 | 42 | 71 | 77 |

D'après ces résultats, on observe que le (*E*)-penta-1,3-diène est plus réactif que l'isoprène, dans la réaction d'arylation portant sur le carbone hybridé sp^2 . Ceci semble être dû à la position du groupement méthyle qui induit une gêne stérique dans le complexe intermédiaire dans le cas de l'isoprène. De même, la différence de réactivité entre le (*E*)-penta-1,3-diène et l'isoprène est particulièrement significative pour les dérivés bromés et chlorés.

• **Arylation du carbone hybridé sp^2 du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène**

La réaction d'arylation portant sur le carbone hybridé sp^2 , du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène aboutit à la formation d'un seul produit arylé. Cela semble être dû à la présence d'une structure symétrique dans le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène **8**.

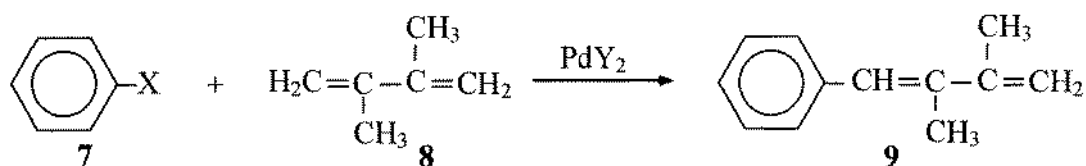
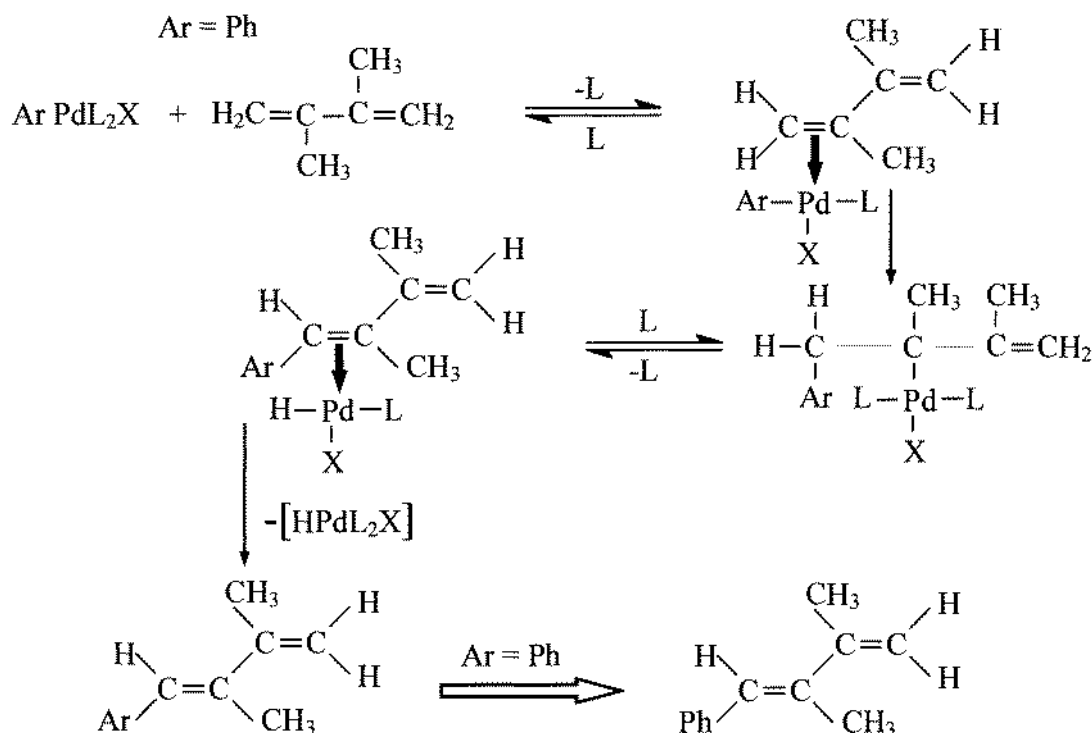


Schéma 5 : Réaction d'arylation du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène par l'halogénobenzène.


Tableau IV : Influence de la nature de l'halogène dans la réaction d'arylation du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène.

| Y | OAc | | | Cl | | |
|---------|-----|----|----|----|----|----|
| X | Cl | Br | I | Cl | Br | I |
| Rdt (%) | 47 | 54 | 59 | 41 | 50 | 55 |

Le rendement obtenu suite à l'arylation de l'isoprène est plus important que celui du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène. Ce résultat peut être expliqué par l'effet inductif (+I) dû à la présence de deux groupements méthyles dans la structure du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène augmentant la densité de charge sur le carbone siège de cette arylation. A cet égard, l'effet stérique induit par les groupements méthyle peut aussi être invoqué pour expliquer la différence de comportement de ces deux diènes vis-à-vis de la réaction d'arylation du carbone hybridé sp^2 de l'isoprène et du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène. Le schéma 6 illustre cette approche.



• Arylation de la chaîne latérale

Pour ce qui est de l'isoprène et de (*E*)-penta-1,3-diène, on constate que la réaction d'arylation portant sur la chaîne latérale, consistant dans la substitution d'un hydrogène du groupement méthyle par un groupement phényle, ne se produit pas. Cela est probablement dû à la position du groupement méthyle qui se révèle plus dégagé par rapport à la liaison éthylénique sur laquelle se fixe le complexe palladié. Cependant, dans le cas du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène l'arylation est possible. Ainsi, pour des raisons stériques, le rapprochement d'un hydrogène du groupement méthyle du complexe palladié se fait a priori de la manière ci-après :

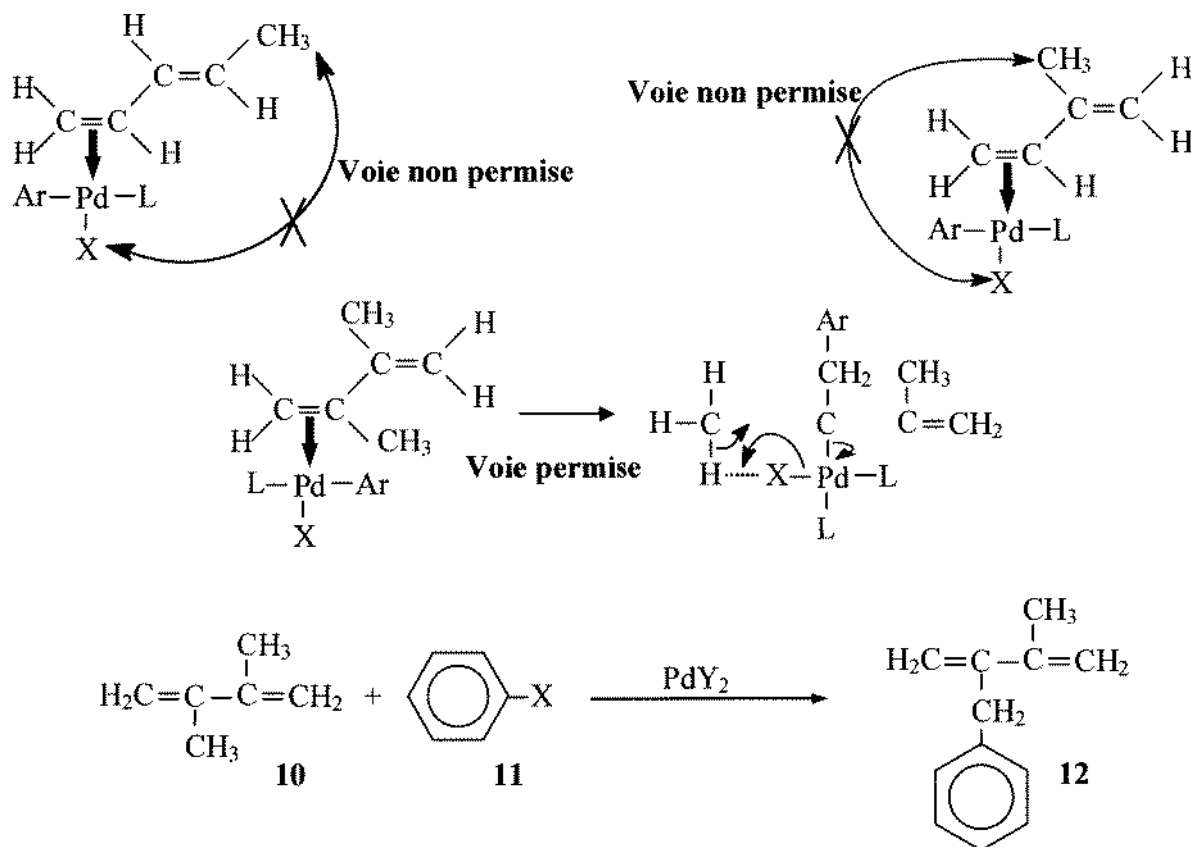


Schéma 7 : Réaction d'arylation de la chaîne latérale du 2,3-diméthylbuta-1,3diène par l'halogénobenzène.

CONCLUSION

Notre étude révèle une différence dans le comportement des diènes conjugués vis-à-vis d'une réaction d'arylation en présence de complexes palladiés. Ainsi, dans le cas de l'isoprène et du (*E*)-penta-1,3-diène, l'arylation a lieu au niveau du carbone éthylénique de la double liaison la moins substituée. En revanche, le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène est arylé en deux positions : l'une au niveau du carbone sp^2 de la chaîne principale, l'autre au niveau du méthyle en position latérale.

PARTIE EXPERIMENTALE

-Purification des diènes

On sèche le diène (l'isoprène, le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène et le (*E*)-penta-1,3-diène) sur CaCl_2 pendant une journée, puis on distille sous atmosphère d'argon ensuite on recueille sur CaH_2 . Enfin, on conserve le diène sous atmosphère inerte.

-Purification d'halogénobenzène

D'abord, on sèche l'halogénobenzène (le bromobenzène, l'iodobenzène et le chlorobenzène) sur CaCl_2 pendant 24 heures ensuite on distille sur P_2O_5 . Enfin, on le conserve sous atmosphère d'argon.

-Purification de la triéthylamine

La triéthylamine est séchée sur CaH_2 puis distillée sur sodium et conservée sous atmosphère inerte.

-Catalyseurs et ligands

Dans notre travail, nous avons utilisé comme catalyseurs deux systèmes différents à base de palladium : acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et Chlorure de palladium PdCl_2 . Dans tous les essais, la triphénylphosphine PPh_3 a été utilisée comme ligand.



-Mode opératoire

Dans un ballon, on introduit 20 mmol d'halogénobenzène (3.14g pour le bromobenzène, 4.08g pour l'iodobenzène, 2.25g pour le chlorobenzène), 18 mmol du diène (1.476g pour le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène, 1.224g pour l'isoprène et du (E)-penta-1,3-diène), 0.4mmol (0.105g) de triphénylphosphine, 0.2 mmol de PdX₂, 0.045g d'acétate de palladium, 0.035g de chlorure de palladium. On ajoute 25 mmol (1.252g) de triéthylamine et 10ml d'octane. On soumet le mélange réactionnel à une agitation magnétique avec chauffage sous reflux d'octane pendant 24 heures. Le contenu du ballon est ensuite extrait à l'éther. On sèche la phase étherée avec le sulfate de magnésium anhydre, on filtre puis on évapore le solvant et on isole le produit de la réaction. Les produits des réactions sont purifiés par chromatographie sur colonne de silicagel avec un système hexane: éthanol (90: 10) comme éluant. A la fin, nous analysons les produits obtenus par les méthodes spectroscopiques.

-Analyse des produits réactionnels

Dans tous nos essais, la composition obtenue a été déterminée quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. L'octane a été choisi comme étalon interne. Pour effectuer les mesures, nous avons utilisé un appareil CHROMPACK série 9002 à ionisation de flamme muni d'une colonne capillaire CP-SIL 5 CB WCOT (L = 25 m; D = 25 mm) dans les conditions suivantes :

Température du détecteur : 320°C.

Température de l'injecteur : 310°C.

Débits des gaz : -gaz vecteur (azote) : 30 ml / min.

La programmation de la température du four : -Température initiale : 100°C.
-Température finale : 280°C.

Enregistrements des spectres

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en pastille de KBr ou en solution dans le chloroforme sur un spectromètre SHIMADZUE I.R.470. Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil BRUKER. (300MHZ pour ¹H et 75MHZ pour le ¹³C), en prenant le TMS comme référence.

-Produit 3a: I.R : $\nu_{C=C} = 1658 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{=CH} = 3052 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (300MHZ) (CDCl₃): 1.82 (s, 3H); 4.96 (d, 2H, ²J_{HH} = 2.2Hz); 6.64 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.2Hz); 6.81 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.2Hz); 7.22 (m, 5H). RMN ¹³C (75MHZ) (CDCl₃): 15.26; 107.51; 112.95; 115.06; 118.47; 118.43; 129.11; 129.49; 137.49.

-Produit 6a: I.R : $\nu_{C=C} = 1647 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{=CH} = 2919 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (300MHZ) (CD₃COCD₃): 1.86 (d, 3H, ³J_{HH} = 7Hz); 6.02 (m, 1H); 6.28 (dd, 1H, ³J_{HH} = 12.8Hz, ³J_{HH} = 9.4Hz); 6.62 (dd, 1H, ³J_{HH} = 13Hz, ³J_{HH} = 9.4Hz); 7.09 (d, 1H, ³J_{HH} = 13Hz); 7.22 (m, 5H).

-Produit 9: I.R : $\nu_{C=C} = 1514 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{=CH} = 3028 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (300MHZ) (CDCl₃): 1.96 (s, 3H); 2.02 (s, 3H); 4.97 (d, 2H, ²J_{HH} = 2.1Hz); 6.64 (s, 1H); 7.22 (m, 5H).

-Produit 12: I.R : $\nu_{C=C} = 1600 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{=CH} = 2958 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (300MHZ) (CDCl₃): 1.90 (s, 3H); 3.55 (s, 2H) 4.83 (d, 2H, ²J_{HH} = 2.2Hz); 5.14 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.1Hz); 5.21 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.1Hz); 7.08 (m, 5H).

(s : singulet; d: doublet; dd: doublet dédoublé; m: multiplet).

Bibliographie

- [1] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5526.
- [2] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5538.
- [3] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5535.
- [4] B. Gancheui, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 6641.
- [5] J. I. Kim, J. T. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1986**, *7*, 472.
- [6] J. I. Kim, J. T. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1986**, *7*, 142.
- [7] J. I. Kim, J. T. Lee, C. K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1986**, *7*, 235.



- [8] G. Bocelli, M. Catellani, F. Cugini, R. Ferraccioli, *Arkivoc.*, **2002**, V, 120.
- [9] a- G. Bocelli, M. Catellani, G. P. Chiusoli, F. Cugini, B. Lasagni, M. Neri Mari, *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, 270, 123.
b- G. Bocelli, M. Catellani, F. Cugini, R. Ferraccioli, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2623.
c- M. Catellani, C. Cantucci, G. Cementano, R. Ferraccioli, *Synlett.*, **2001**, 803.
- [10] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2413.
- [11] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550.
- [12] J. Yin, M. P. Rainka, X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1162.
- [13] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5543.
- [14] M. Julia, M. Duteil, C. Grard, F. Kuntz, *Bull. Soc. Chim. F.*, **1973**, 2791.
- [15] R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *Chem. Comm.*, **1970**, 1293.
- [16] S. Danno, I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron.*, **1969**, 25, 4809.
- [17] J. Lukas, P. W. N. M. Van Leeuwen, H. C. Volger, P. Kramer, *Chem. Comm.*, **1970**, 799.
- [18] J. M. Rowe, D. A. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1451.
- [19] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organometal. Chem. Soc.*, **1975**, 40, 1083.
- [20] T. Jiro, *Synthesis*, **1984**, 369.