

*Journal of Organometallic Chemistry*, 244 (1983) 191–200  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## PHOTOLYSE DE COMPLEXES $\eta^3$ -ALLYLPALLADIUM: ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES NITROXYDES ALLYLIQUES FORMES EN PRESENCE DE NITROSODURENE

MICHEL P. CROZET,

*Laboratoire des Intermédiaires à courte durée de vie en synthèse organique; CNRS LA 109;  
Université d'Aix-Marseille 3; rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)*

JACQUES MUZART, PATRICK PALE,

*Laboratoire de Photochimie, Réarrangements thermiques et photochimiques; CNRS ERA 688;  
UER Sciences, 51062 Reims Cedex (France)*

et PAUL TORDO

*Laboratoire de Structure et Réactivité des Espèces Paramagnétiques; CNRS LA 126;  
Université de Provence; rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)*

(Reçu le 29 septembre 1982)

### Summary

Photolysis of  $\eta^3$ -allylpalladium complexes leads to 1,5-dienes and in the presence of oxygen to conjugated carbonyl compounds. In the presence of nitrosodurene photolysis leads to nitroxides resulting from trapping of allylic radicals, and in the presence of oxygen allyloxy radicals are formed. The reaction products are characterized by electron spin resonance. Results with other free radical scavengers are also reported.

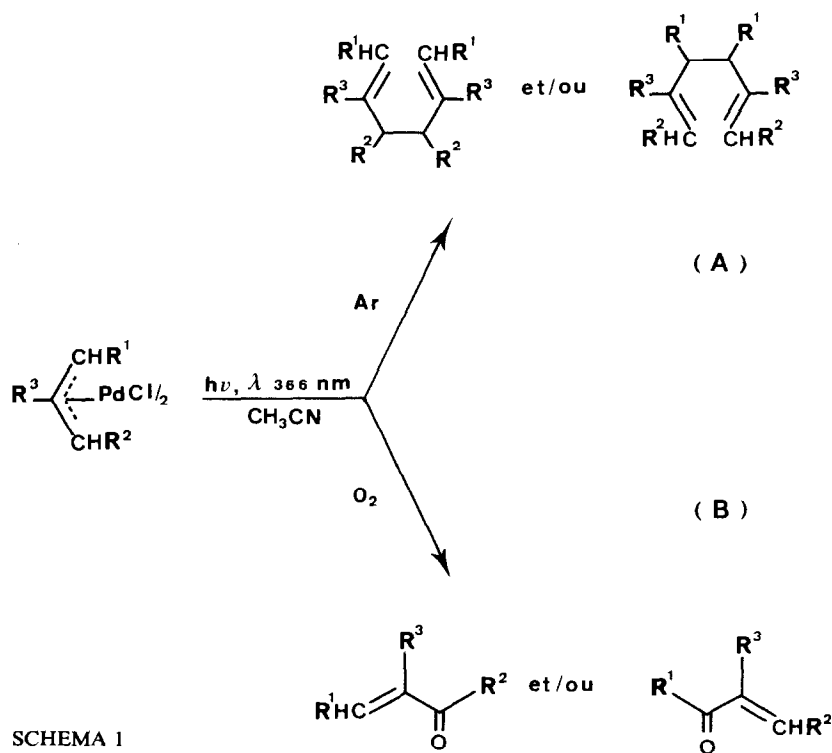
### Résumé

La photolyse de complexes  $\eta^3$ -allylpalladium conduit aux diènes-1,5 ou à des composés carbonylés conjugués (en présence d'oxygène). Lorsque la photolyse est effectuée en présence de nitrosodurène, la résonance paramagnétique électronique permet de mettre en évidence les nitroxydes résultant du piégeage de radicaux allyliques ou de radicaux allyloxyle (en présence d'oxygène). Différents résultats obtenus avec d'autres pièges à radicaux sont aussi rapportés.

---

### Introduction

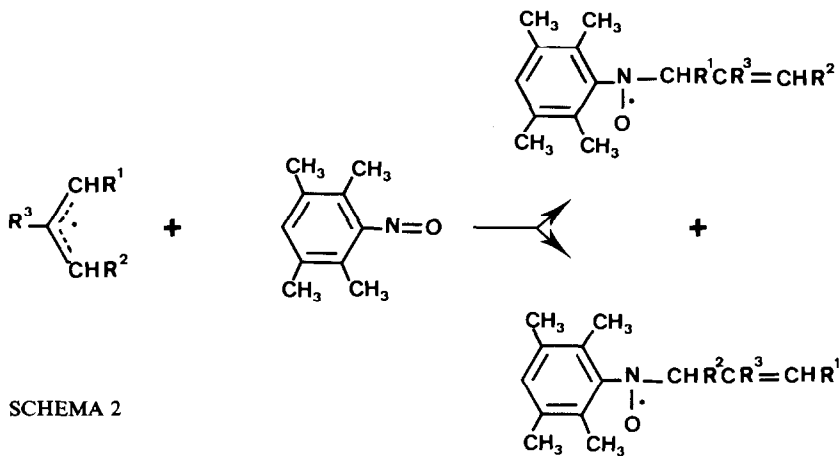
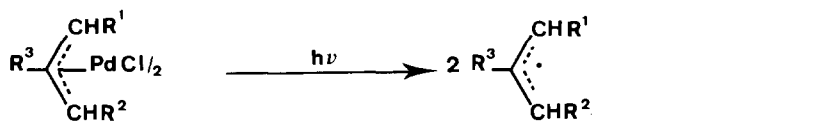
La photolyse à 366 nm des complexes  $\eta^3$ -allylpalladium en solution diluée dans l'acétonitrile conduit avec de bons rendements à des diènes-1,5 [1] ou en présence



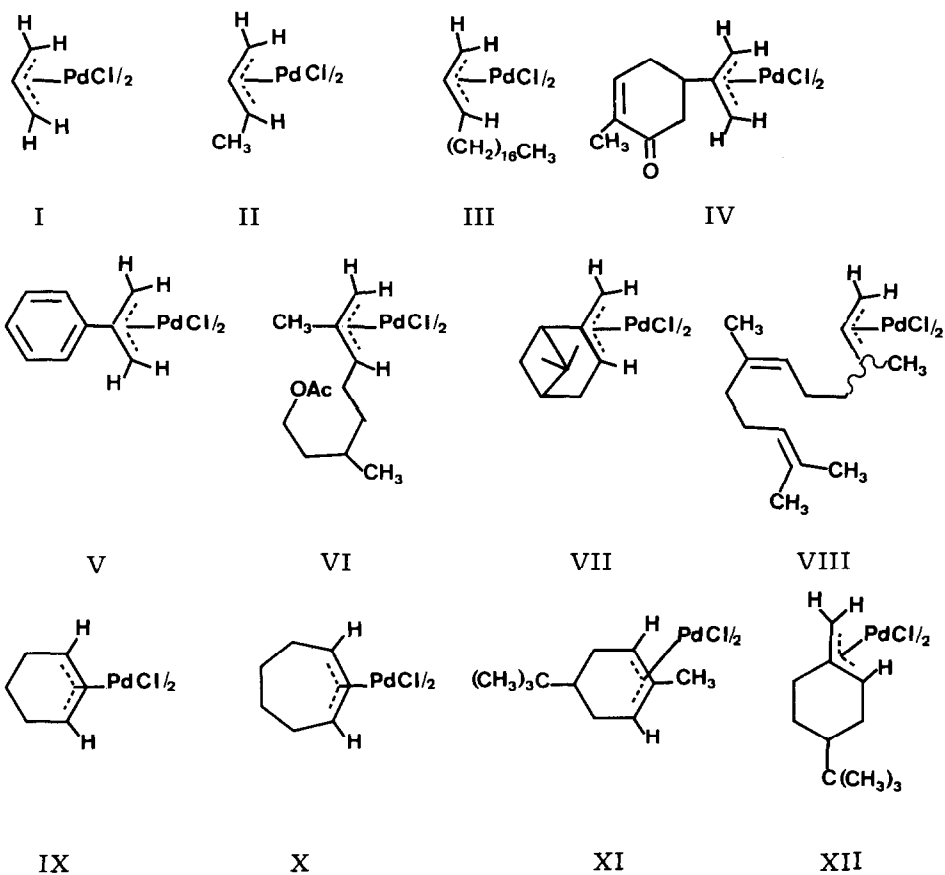
d'oxygène à des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques [2] (Schéma 1). Ces différentes réactions sont susceptibles de faire intervenir la formation intermédiaire de radicaux allyliques [3], dont le couplage (réaction A) est certainement une réaction rapide. En effet, les constantes de vitesse des réactions de couplage pour des radicaux alkyle simples varient de  $10^8$  à  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  [4]. Pour pouvoir entrer en compétition avec cette formation de diènes-1,5 un processus chimique très rapide est nécessaire. C'est le cas en présence d'oxygène (réaction B) puisqu'il est connu que le radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$  réagit avec l'oxygène avec une constante de vitesse de  $2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  à 298 K [5]. Etant donné la valeur élevée de ces constantes de vitesse, il est peu probable de pouvoir détecter des radicaux allyle par RPE au cours de la photolyse directe de complexes  $\eta^3$ -allylpalladium; en effet, à  $-70^\circ\text{C}$  aucun signal n'est mis en évidence, la détection de radicaux allyle ou allylperoxy nécessitant de très basses températures ou un système dynamique [6].

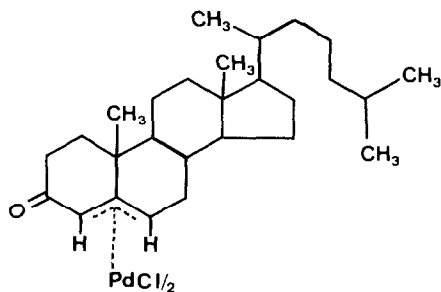
La technique du piégeage des radicaux (spin trapping) par des composés nitroso ou des nitrones et la caractérisation par RPE des nitroxydes formés a permis, dans de nombreuses études de mécanismes réactionnels, la mise en évidence de radicaux intermédiaires intervenant dans la formation des produits ou comme processus minoritaire et ceci dans les conditions des réactions étudiées [7].

Dans ce but, la photoréactivité des complexes I–XIII a été examinée par RPE en présence de phényl t-butylnitron (PBN), tri-t-butyl-2,4,6 deutério-3,5 nitrosobenzène (TBN) ou nitrosodurène (ND) afin de déterminer si des radicaux allyliques pouvaient être détectés selon le Schéma 2.



SCHEMA 2





XIII

### Résultats et discussion

Les complexes I–XIII ainsi que les pièges à radicaux utilisés (ND, TBN et PBN) sont solubles dans un mélange CD<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/2). Aucun signal de RPE significatif n'est observé lorsque ces pièges sont soumis à l'action de la lumière ultra-violette dans le mélange CD<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou quand une solution de complexe et de piège est conservée dans l'obscurité. Par contre, l'irradiation d'une telle

TABLEAU I

NITROXYDES FORMÉS PAR PHOTOLYSE DE COMPLEXES  $\eta^3$ -ALLYLPALLADIUM EN PRÉSENCE DE NITROSODURÈNE À 25°C DANS CD<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/2)

| Complexe | Nitroxyde <sup>a</sup> |                    |                    |
|----------|------------------------|--------------------|--------------------|
|          | noyaux H couplés       | $a_N$ <sup>b</sup> | $a_H$ <sup>b</sup> |
| I        | 2                      | 13.57              | 10.26              |
| II       | 1                      | 14.06              | 7.5                |
|          | 2                      | 14.0               | 10.63              |
| III      | 1                      | 14.37              | 7.37               |
|          | 2                      | 14.25              | 10.63              |
| IV       | 2                      | 13.75              | 9.44               |
| V        | 2                      | 13.62              | 9.81               |
| VI       | 1                      | 13.75              | 9.75               |
|          | 2                      | 13.75              | 9.75               |
| VII      | 1                      | 13.94              | 6.94               |
|          | 2 <sup>c</sup>         | 13.75              | 11.0; 11.75        |
| VIII     | 0                      | 14.12              | –                  |
|          | 2                      | 14.12              | 10.62              |
| IX       | 1                      | 13.87              | 9.0                |
| X        | 1                      | 13.75              | 7.5                |
| XI       | 1                      | 13.87              | 10.75              |
|          | 1                      | 14.37              | 4.62               |
| XII      | 1                      | 13.87              | 10.37              |
|          | 2                      | 14.0               | 9.62               |
| XIII     | 1 <sup>d</sup>         | 13.75              | 7.25               |

<sup>a</sup> Les proportions des nitroxydes ne sont pas précisées en cas de mélanges celles-ci étant généralement peu significatives en l'absence de données cinétiques [11]. <sup>b</sup> Les constantes de couplage  $a$  sont données en Gauss. <sup>c</sup> Les 2 noyaux d'hydrogène ne sont pas équivalents. <sup>d</sup> Ce spectre est accompagné par d'autres signaux mal résolus.

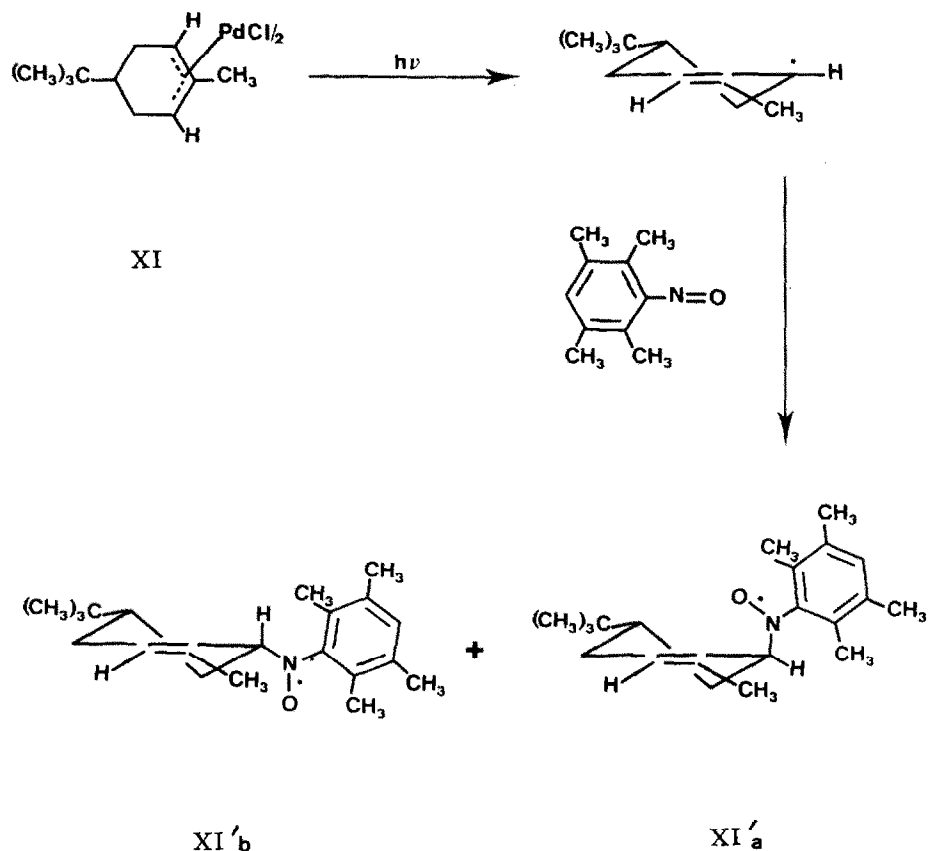
solution à  $\lambda > 290$  nm provoque l'apparition immédiate à 25°C de signaux attribuables aux nitroxydes rapportés dans le Tableau 1, ainsi que le dépôt de palladium sur les parois du tube en particulier au niveau de la zone d'irradiation.

Bien qu'un grand nombre de nitroxydes aient déjà été décrits [8] seul dans le Tableau 1, les nitroxydes correspondants à I et II sont connus [9]; aussi les résultats de ce tableau nécessitent différents commentaires.

Les complexes  $\eta^3$ -allylpalladium utilisés dans cette étude se répartissent en 4 groupes différents. Par rupture homolytique des liaisons carbone-palladium, les complexes I, IV et V peuvent conduire à des radicaux allyliques primaires, les complexes IX, X, XI et XIII à des radicaux allyliques secondaires, (une forme limite faisant intervenir un radical centré sur l'atome d'oxygène peut être envisagée pour XIII), les complexes II, III, VI, VII et XII à des radicaux allyliques de formes limites primaires et secondaires et le complexe VIII à un radical allylique de formes limites primaire et tertiaire.

Les résultats du Tableau 1 confirment ces possibilités. On forme par piégeage des radicaux allyliques résultant de la photolyse des complexes I, IV et V, des nitroxydes présentant un couplage de l'électron célibataire avec un noyau d'azote et deux noyaux d'hydrogène équivalents (spectre à 9 raies).

Les complexes IX, X, XI et XIII conduisent à des nitroxydes présentant un couplage avec un seul noyau d'hydrogène (6 raies d'égale intensité). Cependant à



SCHEMA 3

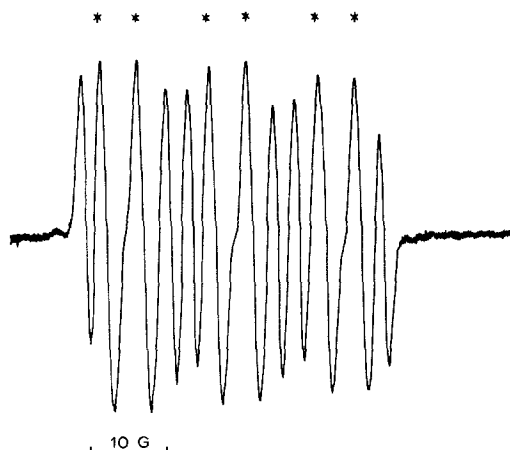


Fig. 1. Spectre RPE des nitroxydes formés à partir du complexe XI et du nitrosodurène. (\*) Raies relatives au nitroxyde en position pseudo-équatoriale.

partir de XI, la photolyse fournit un radical cyclohexenyle portant un groupement *t*-butyle et l'absence de mobilité conformationnelle induit la formation de 2 nitroxydes, la fonction nitroxyde pouvant se retrouver en position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale (Schéma 3) ce qui entraîne des constantes de couplage différentes (Fig. 1).

En utilisant l'équation  $a_H = B \cos^2 \bar{\theta}$  avec les approximations classiques dans les études conformationnelles des nitroxydes [10], on calcule pour  $a_H$  10.75 G,  $\theta$  50° et  $a_H$  4.62 G,  $\theta$  65°. L'examen des modèles moléculaires indique qu'un angle de 65° entre la liaison C-H <sub>$\beta$</sub>  et l'axe de l'orbitale *p*-décrivant l'électron célibataire de la fonction nitroxyde est compatible avec la fonction nitroxyde en position pseudo-équatoriale (XI'b), la fonction nitroxyde en position pseudo-axiale s'accorderait donc avec un angle de 50° (XI'a). La température (25°C ou -45°C) n'influe pas sur les proportions de XI'a et XI'b de l'ordre de 1/1, par contre, le rapport des signaux relatifs à XI'a et XI'b diminue au cours du temps à 25°C après arrêt de l'irradiation. Ainsi, 30 min après irradiation les proportions sont de l'ordre de 1/2, le nitroxyde XI'b ( $a_H$  4.62 G) est donc celui qui a la plus faible cinétique de disparition.

Le complexe XIII, qui devrait conduire également à plusieurs types de nitroxydes, nous a fourni des signaux de qualité inférieure à partir desquels il n'a été possible de caractériser qu'un seul nitroxyde secondaire sans pouvoir préciser ni la position (C(4) ou C(6)) ni la stéréochimie de la fonction nitroxyde.

Les complexes II, III, VI, VII et XII conduisent à un mélange de nitroxydes primaires (9 raies) et secondaires (6 raies). On constate comme cela est attendu [7] que la constante de couplage  $a_H$  diminue avec l'augmentation de l'encombrement stérique du groupement lié à l'atome de carbone porteur de l'atome d'hydrogène couplé  $a_H(\text{II}) > a_H(\text{III})$ . Dans le cas du complexe XII, on observe la formation du nitroxyde primaire et d'un seul nitroxyde secondaire ( $a_H$  10.37 G) dont la constante de couplage est comparable à celle observée pour le nitroxyde dérivé de XI avec la fonction nitroxyde en position pseudo-axiale. Deux heures après la fin de l'irradiation seul le nitroxyde secondaire persiste et malgré la simplification des signaux nous n'avons pas pu détecter ceux relatifs au nitroxyde secondaire avec la fonction

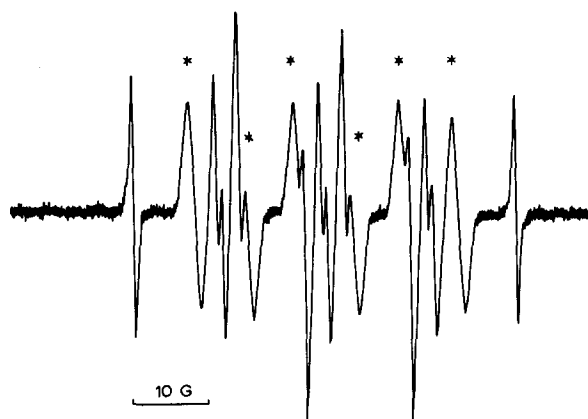


Fig. 2. Spectre RPE des nitroxydes formés à partir du complexe VII et du nitrosodurène. (\*) Raies relatives au nitroxyde formé par piégeage du radical allylique secondaire.

nitroxyde en position pseudo-équatoriale, qui ne se serait donc pas formé dans la réaction de piégeage en quantité notable. Le spectre du nitroxyde primaire dérivé du complexe VII indique que les 2 noyaux d'hydrogène du groupement méthylène ne sont pas équivalents. Cette non-équivalence est bien connue lorsque le groupement méthylène est lié à un carbone asymétrique [11], une non équivalence due à la présence plus lointaine d'un carbone asymétrique est plus rare (Fig. 2).

Enfin, le complexe VIII fournit un mélange de nitroxyde primaire et tertiaire, ce dernier étant majoritaire ce qui est en accord avec la plus grande réactivité des radicaux tertiaires avec le nitrosodurène (Tableau 2) [7] et la plus grande stabilité des nitroxydes tertiaires [7].

Le Tableau 2 rapporte des valeurs indicatives de constantes de piégeage de divers types de radicaux par les trois pièges utilisés dans cette étude. Si les constantes de vitesse sont approximatives, leur rapport est certainement beaucoup plus précis [7].

Les résultats observés dans notre étude sont en accord avec ces différences de réactivité des pièges à radicaux. En effet, à partir des complexes I et II, aucun nitroxyde n'a pu être mis en évidence avec la nitrone PBN. Si un mélange PBN et

TABLEAU 2

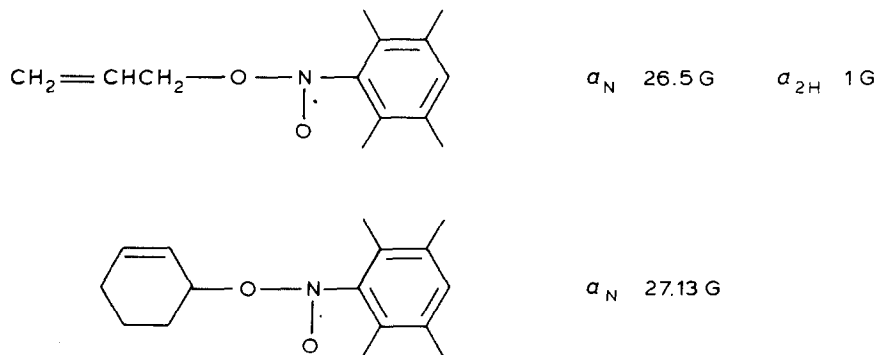
CONSTANTES DE VITESSE DU SECOND ORDRE APPROXIMATIVES POUR LE PIÉGEAGE DE RADICAUX<sup>a</sup> [7]

| Radical               | Piège         |     |     |
|-----------------------|---------------|-----|-----|
|                       | PBN           | TBN | ND  |
| $RCH_2CH_2^{\cdot}$   | 1.3           | 4.7 | 407 |
| $RCH_2^{\cdot}CHCH_3$ | 0.7           | 3.3 | 406 |
| $t-Bu^{\cdot}$        | 0.1           | 2.3 | 900 |
| $RO^{\cdot}$          | 55            |     |     |
| $ROO^{\cdot}$         | $ca. 10^{-3}$ |     |     |

<sup>a</sup> Ces valeurs sont données en  $l\ mol^{-1}\ s^{-1} \times 10^{-5}$ .

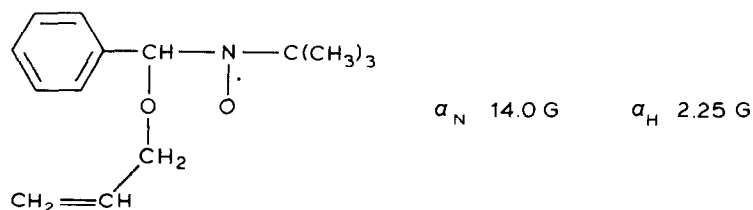
ND est utilisé, on détecte uniquement le nitroxyde résultant du piégeage par le nitrosodurène ce qui permet d'exclure une éventuelle dégradation du complexe par la nitrone. D'autre part, en présence de TBN, I conduit au nitroxyde correspondant détecté avec une faible intensité, ( $a_N$  13.75 G;  $a_{2H}$  17.0 G) tandis que ND permet l'obtention de signaux de forte intensité aisément identifiables (Tableau I). Par ailleurs, au cours de cette étude, il n'a pas été possible de mettre en évidence même à  $-45^\circ\text{C}$  de nitroxyde résultant du piégeage d'un radical centré sur l'atome de palladium ( $I = 5/2$ ). A notre connaissance seul un essai négatif d'un tel piégeage a été rapporté [12].

D'une façon générale dans la méthode de piégeage des radicaux, la présence d'oxygène cause un élargissement des raies des spectres RPE des nitroxydes et une diminution concomitante du rapport signal/bruit [7] mais les nitroxydes peuvent néanmoins être observés. Différents essais réalisés avec des solvants non désoxygénés ou dans lesquels un bullage d'oxygène a été effectué avant la photolyse n'ont pas montré de différences significatives à  $25^\circ\text{C}$  avec le nitrosodurène. Avec la nitrone PBN en présence d'oxygène, il est possible de mettre en évidence le piégeage en faible quantité de radicaux alcoxyle, les spectres RPE ayant une faible intensité. Par contre lorsque la photolyse est effectuée à  $-45^\circ\text{C}$  avec de telles solutions en présence de nitrosodurène, le seul signal observé au début de l'enregistrement correspond au piégeage d'un radical alcoxyle  $\text{RO}^\cdot$ , par exemple:



Ces nitroxydes disparaissent rapidement lorsque la température est supérieure à  $-30^\circ\text{C}$  et seuls les nitroxydes résultant du piégeage des radicaux allyliques sont alors détectés.

Avec la nitrone PBN à  $-45^\circ\text{C}$  en présence d'oxygène, il devient également possible de mettre en évidence avec une forte intensité les signaux relatifs au nitroxyde résultant du piégeage d'un radical alcoxyle [13], par exemple:





Contrairement au cas précédent, ces nitroxydes sont relativement persistants et peuvent encore être observés lorsque la température est ensuite élevée à 25°C.

Les radicaux alkoxyde piégés pourraient être issus de la décomposition photochimique de complexes  $\mu$ -peroxo ou de radicaux peroxyde [4].

Contrairement aux radicaux alkoxyde, les radicaux peroxyde sont très peu réactifs vis à vis des pièges utilisés (tableau 2) et n'ont pas été détectés sous forme de nitroxyde.

Ces différents résultats de piégeage de radicaux à basse température confirment que la photolyse de complexes  $\eta^3$ -allylpalladium peut faire intervenir des radicaux allyliques et en présence d'oxygène des radicaux alkoxyde qu'il est possible de mettre en évidence avec la nitrone PBN et le nitrosodurène.

Avec le nitrosodurène, à des températures supérieures à  $-30^\circ\text{C}$  dans les conditions opératoires utilisées, l'instabilité des nitroxydes résultant du piégeage des radicaux alkoxyde et éventuellement la réversibilité de l'addition des radicaux allyliques sur l'oxygène [6, 14] ne permettent d'observer que les nitroxydes correspondant au piégeage des radicaux allyliques.

En conclusion, la photolyse des complexes  $\eta^3$ -allylpalladium provoque la formation de radicaux allyliques [15]. Par piégeage avec le nitrosodurène à des températures inférieures à  $-30^\circ\text{C}$  en présence d'oxygène, il est possible de mettre en évidence par RPE la formation de nitroxydes dérivés de radicaux alkoxyde tandis qu'à des températures plus élevées seuls les nitroxydes dérivés des radicaux allyliques sont observés.

Cette réaction de photolyse des complexes  $\eta^3$ -allylpalladium en présence de nitrosodurène constitue une voie d'accès simple, efficace et générale aux durylnitroxydes allyliques.

### Partie expérimentale

Les complexes  $\eta^3$ -allylpalladium ont été préparés à partir des alcènes [16] ou des chlorures allyliques [17] correspondants.  $\text{CD}_3\text{CN}$  (> 99.6% D) commercialisé par le CEA est utilisé directement.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Purex commercialisé par SDS est distillé sur  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  avant utilisation. La phényl t-butyl nitrone (PBN) est un produit Aldrich. Le nitrosodurène (ND) et le tri-t-butyl-2,4,6 deutério-3,5 nitrosobenzène sont préparés suivant des méthodes décrites [18]. Les expériences sont réalisées sur des quantités de  $10^{-5}$  mol de complexe dans 400  $\mu\text{l}$  de  $\text{CD}_3\text{CN}$  et  $2 \times 10^{-5}$  mol de piège dans 800  $\mu\text{l}$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Pour les photolyses, nous avons utilisé une cellule en M surmontant un tube en pyrex. Ce type de cellule permet de préparer séparément les solutions de piège et de réactif et d'effectuer le dégazage par bullage d'argon à travers des septums. Après 15–30 min de bullage, la cellule est retournée pour effectuer le mélange et l'introduction à l'abri de l'air de l'échantillon à étudier dans le tube d'analyse. Ce tube est ensuite soumis à la photolyse directement à travers la cavité de l'appareil RPE VARIAN E 109 équipé d'un accessoire à température variable. La photolyse est réalisée par une lampe ORIEL 1000 W mercure (xénon) équipée d'un système optique.

Les temps d'irradiation sont variables et la majorité des spectres ont été enregistrés durant la photolyse quelques minutes après le début de l'irradiation pour les nitroxydes dérivés des radicaux allyliques tandis que pour les nitroxydes dérivés des radicaux alkoxyde, l'enregistrement est réalisé dès le début de la photolyse.

## Remerciements

Les auteurs remercient le C.N.R.S. pour son soutien financier, "A.T.P. Chimie Fine", les Professeurs J.P. Pete et J.M. Surzur pour de fructueuses discussions et la D.G.R.S.T. pour une bourse attribuée à P.P.

## Références

- 1 J. Muzart et J.P. Pete, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 257.
- 2 J. Muzart, P. Pale et J.P. Pete, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 668.
- 3 R. Benn et G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C38.
- 4 K.U. Ingold dans J.K. Kochi (Réd.) *Free Radicals*, John Wiley and Sons, New York, 1973, vol. 1, ch. 2, p. 43.
- 5 J. Alistair Kerr dans J.K. Kochi (Réd.), *Free Radicals*, John Wiley and Sons, New York, 1973, vol. 1, ch. 1, p. 29.
- 6 W. Martir et J. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3728.
- 7 M.J. Perkins dans *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London, 1980, vol. 17, p. 13 et références citées.
- 8 A.R. Forrester dans K.H. Hellwege (Réd.), *Landolt-Börnstein Magnetic Properties of Free Radicals*, Springer-Verlag, Berlin, 1979, vol. 9, part C 1, ch. 6.
- 9 (a) S. Terabe, R. Kuruma et R. Konaka, *J. Chem. Soc. Japan*, 46 (1973) 3051; (b) G. Bastien, H.P. Crozet, E. Flésia et J.H. Surzur, *Bull. Soc. Chim. France*, (1979) 606.
- 10 G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, R. Lenk, M.A. Maréchal et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 3963.
- 11 Y. Maeda et K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4975 et références citées.
- 12 J.R. Boehm, D.J. Doonan et A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4845.
- 13 Au début de l'enregistrement, on note également la présence d'autres signaux de faible intensité qui pourrait correspondre au piégeage du radical allyle.
- 14 (a) D.G. Hendry et G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2371; (b) G.A. Russell dans J.O. Edwards (Réd.), *Peroxide Reactions Mechanism*, Interscience Publishers Inc., New York, 1962, p. 110.
- 15 La formation de radicaux est confirmée par l'initiation très efficace de la polymérisation de l'acrylate de méthyle par les complexes  $\eta^3$ -allylpalladium en présence de lumière ultra-violette.
- 16 (a) H.C. Volger, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 225; (b) B.M. Trost, P.E. Strege, L. Weber, T.J. Fullerton et T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3407; (c) B.M. Trost, P.J. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3573.
- 17 (a) M. Sakakibara, Y. Takahashi et S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1969) 396; (b) T. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi et Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 401.
- 18 (a) S. Terabe, K. Kuruma et R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1973) 1252; (b) S. Terabe et R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1973) 369.