

## Catalyse par des complexes du nickel et de la 2,2'-bipyridine, de l'électrosynthèse d'arylthioéthers à partir de thiophénol et d'halogénures aromatiques

G. Meyer et M. Troupel

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

(Reçu le 30 avril 1988)

### Abstract

Electroreduction of a mixture of aromatic halides ArX and thiophenol in the presence of 2,2'-bipyridinenickel complexes gives the corresponding sulfides, ArSPh, in good yields. The reaction is performed at room temperature using *N*-methylpyrrolidone as solvent in an undivided cell fitted with a sacrificial magnesium anode. A mechanism is proposed from results of an electroanalytical study.

### Résumé

En présence de complexes du nickel et de la 2,2'-bipyridine, l'électrolyse d'une solution contenant un halogénure aromatique et du thiophénol conduit avec de bons rendements au thioéther ArSPh. La réaction est effectuée à température ambiante, en milieu solvant *N*-méthylpyrrolidone dans une cellule sans séparateur en utilisant une anode soluble en magnésium. Un mécanisme est proposé à partir d'une étude électroanalytique.

---

### Introduction

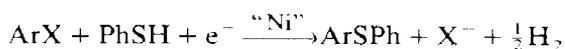
Comme pour la plupart des réactions de substitution nucléophile en série aromatique, la synthèse de sulfures ArSAr' à partir d'un thiophénol Ar'SH (ou Ar'S<sup>-</sup>) et d'un halogénure aromatique ArX, présente certaines difficultés. Seuls les halogénures activés sont efficaces dans des conditions douces. Dans la majorité des cas il faut employer des conditions particulières telles: le choix d'un solvant approprié, une élévation de température, l'addition d'un catalyseur [1,2]. Malgré cela les rendements et les sélectivités obtenus ne sont pas toujours satisfaisants [3].

Une activation par voie électrochimique a aussi été envisagée en milieu ammoniac liquide [4], diméthylsulfoxyde [5] ou *N,N*-diméthylformamide [6]. Il s'agit

dans ces cas, d'initier, en présence de  $\text{Ar}'\text{S}^-$ , l'électroréduction de  $\text{ArX}$ , soit en imposant le potentiel au niveau requis, soit en utilisant un médiateur redox. Un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{RN}}1$  est alors impliqué [3d].

Pour notre part, nous avons précédemment montré que l'électrochimie associée à l'utilisation de complexes du nickel avec la 2,2'-bipyridine (bipy) constitue un moyen efficace d'activation de substrats halogénés. On peut ainsi soit obtenir leur réduction dimérisante selon une réaction faradique [7] soit catalyser une substitution nucléophile d'échange d'halogénures sur le noyau aromatique [8].

La mise en oeuvre expérimentale est très simple puisqu'on utilise une cellule d'électrolyse sans séparateur grâce à l'emploi d'une anode soluble en magnésium. Nous avons mis à profit cette technique pour réaliser, grâce au système catalytique nickel-bipy, le couplage entre un halogénure aromatique et le thiophénol selon la réaction globale:



## Partie expérimentale

La cellule d'électrolyse comprenant une cathode constituée d'une grille d'acier inoxydable ( $20 \text{ cm}^2$ ) entourant un barreau de magnésium ( $8 \text{ cm}^2$ ) a déjà été décrite [7]. Le solvant utilisé est la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), préalablement purifiée par distillation sous pression réduite, en présence de potasse alcoolique.  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.1 *M* est ajouté en tant qu'électrolyte support. Les autres réactifs sont de qualité commerciale. Les potentiels sont exprimés par rapport à une électrode au calomel saturé (E.C.S.).

Selon une expérience type, on ajoute, à 30 ml de solvant plus l'électrolyte:  $\text{ArX}$  (12 mmol),  $\text{PhSH}$  (18 mmol),  $\text{NiBr}_2\text{bipy}$  (0.6 mmol) et bipy (1.2 mmol). La cellule est maintenue sous atmosphère inerte (argon) et l'électrolyse est effectuée à température ambiante sous intensité imposée ( $30 \text{ mA/cm}^2$  apparent de cathode). L'avancement de la réaction est suivi par analyse chromatographique (CPV) de prélèvements. Après électrolyse, la solution est hydrolysée par  $\text{HCl}$  6*N*, et les produits organiques sont extraits à l'éther diéthylique. La solution étherée est analysée par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (CPV-SM). L'évaporation de l'éther et une chromatographie préparative (éther 1 à 2% pentane 98–99% sur  $\text{SiO}_2$  200–400 mesh) permet d'isoler les produits.

## Résultats et discussion

Pour des expériences effectuées dans des conditions expérimentales telles que décrites ci-dessus, on constate bien que la quantité de  $\text{ArSPh}$  obtenue dépend de la quantité d'électricité engagée. La Fig. 1 indique que le rendement faradique n'est en général proche du rendement théorique qu'au début de la réaction. On observe d'autre part que le rendement chimique tend vers un maximum, voire même décroît, lorsqu'on poursuit l'électrolyse. Corrélativement si la sélectivité est excellente tant que le maximum en  $\text{ArSPh}$  n'est pas atteint on obtient ensuite en proportions variables, selon les cas, des produits secondaires tels du biphenyle et le thiol  $\text{ArSH}$ .

Plusieurs facteurs influencent la réaction. Toutes choses égales par ailleurs, les

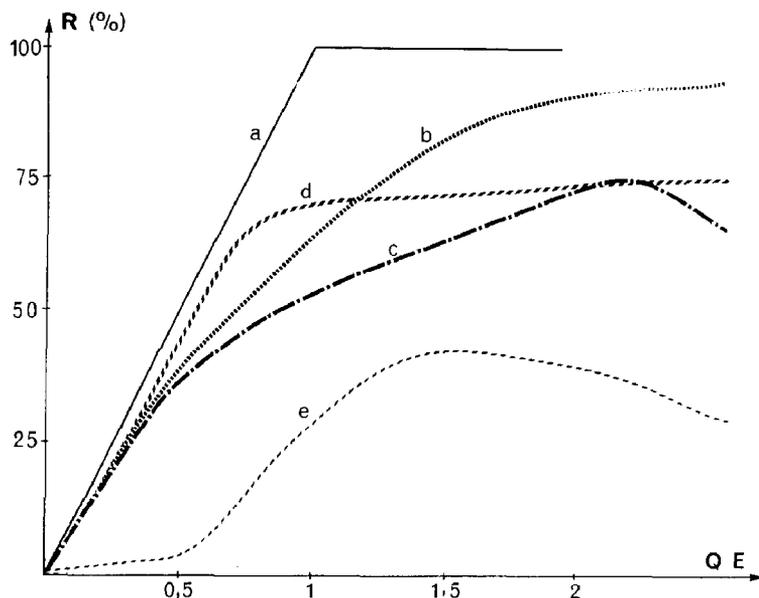


Fig. 1. Electrolyse de ArSPh: Rendement ( $R$ ) en ArSPh (par rapport à ArX initial) en fonction de la quantité d'électricité ( $QE$  en moles d'électrons par mole de ArX). Les conditions générales sont précisées dans la partie expérimentale: (a) courbe théorique, (b) PhI, (c) PhBr, (d) PhBr +  $NiBr_2$  bipy  $4 \times 10^{-2} M$ , (e) chloro-2 benzonitrile.

meilleurs rendements sont obtenus pour les halogénures les plus réactifs tels les composés iodés ou substitués par un groupement fortement attracteur (ex: le bromo-2 benzonitrile).

A partir de PhBr choisi comme modèle, nous montrons que les résultats (Tableau 1) sont aussi fonction de paramètres tels: la concentration initiale en catalyseur  $NiBr_2$ bipy, la densité de courant imposée, le rapport des concentrations en PhSH et PhBr. Les rendements chimiques en PhSPh se situent entre 50 et 75%, le rendement faradique étant très dépendant de la quantité de catalyseur employée: (Fig. 1 c,d). A ce propos, nous avons vérifié qu'en absence de sel de nickel, l'électrolyse ne permet

Tableau 1

Electrolyse d'une solution 0.4 M en PhBr

PhSH (M)	$NiBr_2$ bipy (M) <sup>a</sup>	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_{max}$ (%)	$QE$ <sup>b</sup>
0.6	$10^{-2}$	30	46	2
0.6	$2 \times 10^{-2}$	30	70	2
0.6	$4 \times 10^{-2}$	30	70	0.9
0.4	$2 \times 10^{-2}$	30	60	1.1
0.8	$2 \times 10^{-2}$	30	60	2
0.6	$2 \times 10^{-2}$	50	58	2
0.6	$2 \times 10^{-2}$	10	62	1.5

<sup>a</sup> Le ligande bipyridine est ajouté à raison de 2 moles par mole de  $NiBr_2$ bipy. <sup>b</sup> Le rendement maximum ( $R_{max}$ ) en PhSPh par rapport à PhBr initial est obtenu en poursuivant l'électrolyse jusqu'à mise en jeu d'une quantité d'électricité ( $QE$ ) comprise entre 1.1 et 2 moles d'électrons par mole de PhBr dépendant essentiellement de la teneur en catalyseur (cf. Fig. 1c-1d).

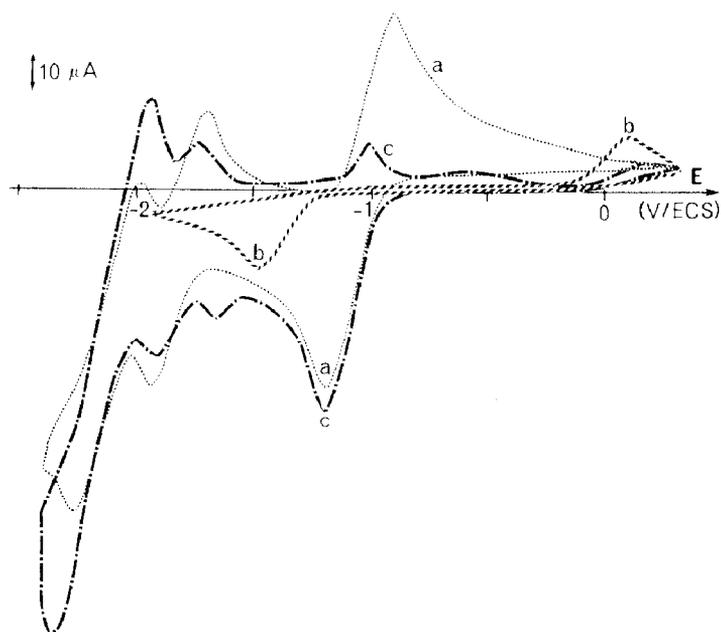


Fig. 2. Voltamétrie cyclique ( $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ) à une micro électrode d'or ( $3 \text{ mm}^2$ ) d'une solution dans la NMP +  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $0.1 \text{ M}$  de: (a)  $\text{NiBr}_2\text{bipy}$   $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{bipy}$   $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ; (b)  $\text{PhSH}$   $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ; (c)  $\text{id}_a$  +  $\text{PhSH}$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

pas d'obtenir  $\text{PhSPh}$ . Nous excluons donc, dans notre cas, l'intervention d'un mécanisme de type  $S_{\text{RN}}1$  où le ligande bipyridine, électroréductible à  $-2.2 \text{ V}$ , jouerait le rôle de médiateur rédox vis-à-vis de  $\text{PhBr}$ .

Nous avons effectué une étude électroanalytique en vue de déterminer la nature et la réactivité des espèces impliquées dans le processus catalytique.

L'électrochimie, en milieu NMP, des systèmes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine, et la réactivité du nickel zérovalent vis-à-vis de  $\text{PhBr}$  ont précédemment été étudiées [9]. Les principaux résultats concernant notre propos sont les suivants. Pour les conditions utilisées, le nickel divalent est réductible (Fig. 2a) selon un processus biélectronique quasi-réversible:



Pour des potentiels plus cathodiques, on observe en outre deux transitions réversibles, l'une concernant le complexe  $\text{Ni}^0\text{-bipy}$ :



l'autre l'excès de ligande:



Le complexe  $\text{Ni}^0(\text{bipy})_2$  obtenu par électrolyse réagit avec  $\text{PhBr}$  selon une réaction de second ordre dont la constante de vitesse mesurée par chronoampérométrie, est égale à  $0.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Cette valeur est en accord avec la diminution observée pour le signal d'oxydation du  $\text{Ni}^0$ , lorsque la voltamétrie cyclique est effectuée sur une solution contenant  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et un excès de  $\text{PhBr}$ .

Par ailleurs (Fig. 2b) le thiophénol est réduit irréversiblement à  $-1.45 \text{ V}$ . Les

ions  $\text{PhS}^-$  ainsi obtenus s'oxydant à 0.1 V comme vérifié à partir d'une solution de  $\text{PhSNa}$  et ce vraisemblablement en disulfure.

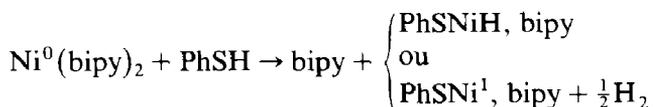
Pour une solution contenant un mélange de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_2^{2+}$  et de  $\text{PhSH}$  (Fig. 2c), la transition  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$  n'est pas modifiée quelle que soit la quantité de  $\text{PhSH}$  ajoutée. Par contre le pic d'oxydation de  $\text{Ni}^0$  à  $-1$  V disparaît dès que la proportion  $\text{PhSH}/\text{Ni} > 1/3$ . Corrélativement le balayage cathodique indique la présence d'un nouveau pic à  $-1.7$  V, une atténuation de l'intensité du signal à  $-1.9$  V (transition  $\text{Ni}^0(\text{bipy})_2/\text{Ni}^0(\text{bipy})_2^{\cdot-}$ ) et inversement une augmentation d'intensité à  $-2.2$  V (réduction du bipy libre). Cette augmentation est cohérente avec la récupération d'une mole de bipy par mole de nickel. Lorsque la teneur en  $\text{PhSH}$  est telle que  $1/1 > \text{PhSH}/\text{Ni} > 1/3$  la seule modification est un accroissement du signal à  $-1.7$  V. Pour des quantités plus importantes en  $\text{PhSH}$ , on détecte alors sa propre réduction à  $-1.45$  V.

Cette évolution des voltampérogrammes nous conduit à formuler les hypothèses suivantes. La réaction du nickel zérovalent avec le thiol n'est pas un simple transfert d'électrons régénérant du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  selon:



Ce bilan serait d'ailleurs incompatible avec le fait que, lors des électrolyses exhaustives en présence de  $\text{ArX}$ , on constate dès le départ la formation de  $\text{ArSPh}$ . De plus, on n'aboutit pas à un complexe entre  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{PhS}^-$  alors qu'une telle complexation est mise en évidence par voltampérométrie lorsqu'on ajoute  $\text{PhSNa}$  à une solution de  $\text{Ni}(\text{bipy})_2^{2+}$ , et ce avec une stoechiométrie permettant d'envisager la formation de  $\text{Ni}(\text{PhS})_4^{2-}$  tel que décrit dans l'acétonitrile [10].

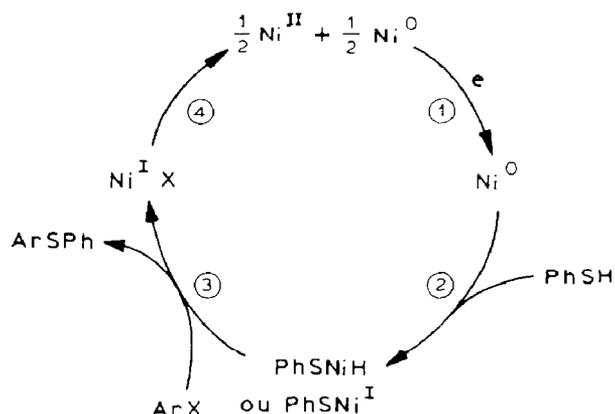
Nous envisageons plutôt une réaction



conduisant, soit à un complexe de type hydrure de nickel, soit à un complexe du nickel monovalent, la coloration intense des solutions ne permettant pas d'observer l'éventuel dégagement d'hydrogène. L'une ou l'autre espèce obtenue est elle même réductible à  $-1.7$  V.

Les résultats obtenus lorsque  $\text{PhSH}$  est en défaut par rapport au nickel laissent supposer l'intervention d'une réaction supplémentaire de complexation de deux moles de  $\text{Ni}^0$  par le complexe organonickelé soufré. Ces points sont en accord avec des relevés chronoampérométriques effectués au niveau de l'étape d'oxydation d'une solution électrolytique de  $\text{Ni}^0(\text{bipy})_2$ . L'addition de thiophénol, à raison de  $\text{PhSH}/\text{Ni}^0 < 1/3$ , consomme  $\text{Ni}^0$  dans un premier temps très bref selon une stoechiométrie 1/1 puis dans un second temps (quelques secondes) selon une stoechiométrie cohérente avec la complexation ci-dessus envisagée. Si  $\text{PhSH}$  est ajouté en excès,  $\text{Ni}^0$  disparaît totalement selon une réaction trop rapide pour être suivie par la méthode utilisée. Dans tous les cas on observe après réaction un signal de réduction à  $-1.7$  V.

Le comportement électrochimique des solutions de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_2^{2+}$  et  $\text{PhSH}$  n'est pas modifié par l'addition de  $\text{PhBr}$  même en large excès. Ceci est logique compte tenu de la grande différence entre les activités respectives de  $\text{Ni}^0(\text{bipy})_2$  vis-à-vis de

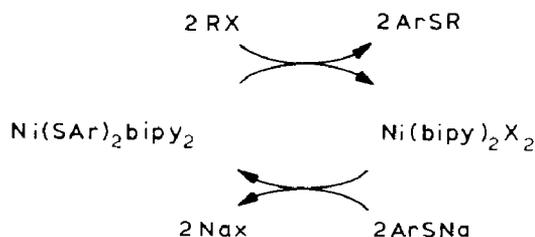


Schema 1.

PhBr ou PhSH. Ce point est aussi en accord avec le fait qu'aucune réduction dimérisante de l'halogénure aromatique n'est observée contrairement à ce qui se passe en absence de PhSH [7].

Nous proposons le schéma réactionnel 1: le cycle catalytique est amorcé puis entretenu (étape 1), par la réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_2^{2+}$ . En effet des expériences effectuées à potentiel contrôlé à  $-1.1 \text{ V}$  ont montré que, dans ces conditions aussi, PhSAr est majoritairement formé. L'activation de la liaison carbone-halogène n'est vraisemblablement obtenue (étape 3) qu'à partir de l'un au l'autre complexe organonickelé soufré (étape 2) sans pouvoir préciser à quel moment s'effectue la réduction du proton de PhSH. Les résultats vont de pair avec l'ordre logique d'activation  $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl}$ , et les effets de substituant. Si la formation de ArSPh libère  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}$ , nous savons [9] que celui-ci est instable vis-à-vis de la dismutation.

Ce processus catalytique est différent de celui envisagé par Yamamoto et coll. [3a] (Schema 2), lequel schéma implique uniquement des complexes du nickel



Schema 2.

divalent. Les conditions expérimentales sont alors plus sévères (plusieurs heures à une température de  $100$  à  $120^\circ \text{C}$ ). L'électrolyse potentiostatique au niveau de la formation du nickel zérovalent est donc efficace. Nous avons toutefois privilégié les expériences intensostatiques dans la mesure où dans un but préparatif, le dispositif expérimental est plus simple. Il est vraisemblable qu'une partie de l'électricité alors engagée provoque la réduction de PhSH en  $\text{PhS}^-$ . Cet ion, complexant puissant du nickel divalent [10], pourrait être responsable de la diminution d'activité catalytique progressivement observée (cf. Fig. 1).

Ainsi que déjà mentionné, lorsque le rendement en ArSPh tend vers un maxi-

Tableau 2  
Electrosynthèse de ArSPh<sup>a</sup>

	$R_{\max}^b$	$QE^c$
Chlorobenzène	traces	—
Chloro-2 benzonitrile	50	1.5
Chloro-2 anisole	0	—
Bromobenzène	70	2
Bromo-2 benzonitrile	90	1.8
Bromo-4 anisole	35	2
Iodobenzène	85	2
Iodo-2 anisole	85	1.5
Iodo-4 anisole	90	1.2
Bromo-2 butène-2	25	1.3

<sup>a</sup> Conditions générales: ArX (0.4 M), PhSH (0.6 M) NiBr<sub>2</sub>bipy ( $2 \times 10^{-2}$  M), bipy ( $4 \times 10^{-2}$  M), T ambiante densité de courant 30 mA/cm<sup>2</sup>. <sup>b</sup>  $R_{\max}$ : rendement maximum en ArSPh vis-à-vis de ArX initial. <sup>c</sup> QE: quantité d'électricité (moles d'électrons par mole de ArX) correspondant à  $R_{\max}$ .

mum, voire même diminue, on constate la formation de divers sous produits, ArSH, PhH, PhPh. L'intervention d'une réaction oxydante de PhSAr vis-à-vis du Ni<sup>0</sup> recyclé est envisageable [2,11]. Nous avons cependant mis en évidence par chronoampérométrie que la cinétique de la réaction Ni<sup>0</sup>  $2 \times 10^{-2}$  M + PhSPh  $4 \times 10^{-1}$  M est lente ( $t_{1/2}$  30 min à 20°C). L'électroréduction directe de PhSAr dans nos conditions expérimentales (intensité imposée) peut aussi rendre compte de sa dégradation. En effet les arylthioéthers sont eux-mêmes électroréductibles, par exemple  $E_{\text{réd}} - 2.5$  V pour PhSPh.

Les ions Mg<sup>II</sup> fournis par l'oxydation de l'anode ne semblent pas avoir un rôle prépondérant dans le mécanisme catalytique. On obtient effectivement des résultats identiques en opérant dans une cellule à deux compartiments séparés par une paroi frittée. L'avantage du procédé à anode soluble est toutefois de pouvoir opérer sans séparateur tout en évitant de provoquer l'oxydation anodique de RSH (ou RS<sup>-</sup>) en RSSR.

Les résultats de cette réaction de couplage électrocatalytique sont résumés dans le Tableau 2.

Il apparaît donc que le procédé est efficace pour les composés iodés ou bromés, voire pour des dérivés chlorés à condition que ces derniers soient activés. Un exemple à partir du bromo-2 butène-2 montre que la réaction peut être étendue aux halogénures vinyliques.

## Conclusion

En conclusion, nous pensons avoir démontré que des complexes bas-valents du nickel et de la bipyridine, générés par voie électrochimique permettent dans des conditions simples et douces de catalyser la réaction faradique de couplage entre le thiophénol et des halogénures aromatiques. Quelques essais préliminaires nous ont permis de mettre en évidence qu'une catalyse analogue est obtenue lorsque PhSH est remplacé par le disulfure PhSSPh, les rendements en ArSPh restant du même ordre de grandeur qu'à partir du thiophénol.

**Bibliographie**

- 1 J. March, in *Advanced Organic Chemistry*, 3rd edition, p. 589, J. Wiley, New York, 1985.
- 2 K. Takagi, *Chem. Lett.*, 11 (1987) 2221.
- 3 (a) T. Yamamoto et Y. Sekine, *Inorg. Chim. Acta*, 83 (1984) 47; (b) H. Cristau, B. Chabaud, A. Chêne et H. Christol, *Synthesis*, (1981) 892; (c) H. Cristau, B. Chabaud, R. Labaudinière et H. Christol, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 875; (d) J.F. Bunnet, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 413 et réf. citées.
- 4 C. Amatore, M. Oturan, J. Pinson, J.M. Savéant, et A. Thiebault, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3451 et réf. citées.
- 5 J. Swartz et T. Stenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2520.
- 6 J. Simonet et N. Djeghidjeh, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 367.
- 7 Y. Rollin, M. Troupel, D. Tuck et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 131.
- 8 G. Meyer, Y. Rollin et J. Périchon, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3497.
- 9 M. Troupel, Y. Rollin, O. Sock, G. Meyer, et J. Périchon, *New J. Chem.* 10 (1986) 593.
- 10 S.G. Rosenfield, W.H. Armstrong et P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3014.
- 11 E. Wenkert, M.E. Shepard et Mc A.T. Phail, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 17 (1986) 1390.