

Journal of Organometallic Chemistry, 393 (1990) 137–142
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 20602

Synthèse de biaryles dissymétriques par électroréduction d'halogénures aromatiques catalysée par des complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine

Gilbert Meyer, Michel Troupel et Jacques Périchon

Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, C.N.R.S. (U.M.R. 28) 2, rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 20 février 1990)

Abstract

Nickel-2-2'-bipyridine complexes are useful catalysts in the preparation of un-symmetrical biaryls by electroreduction of a mixture of two aryl halides which are *para*-substituted with electron acceptors and electron donors, respectively. The syntheses were carried out in *N*-methylpyrrolidone by constant current electrolyses in an undivided cell fitted with a sacrificial magnesium anode.

Résumé

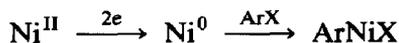
L'emploi de complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine catalyse la formation de biaryles dissymétriques par électroréduction d'un mélange de deux halogénures aromatiques substitués en *para* par un groupe électrodonneur et un groupe électroaccepteur respectivement. La synthèse est effectuée dans la *N*-méthylpyrrolidone, sous intensité imposée dans une cellule non divisée équipée d'une anode consommable en magnésium.

Introduction

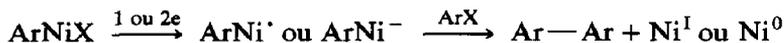
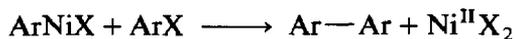
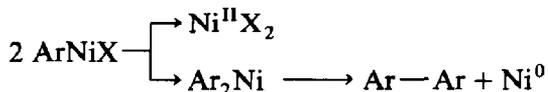
Les biaryles dissymétriques Ar-Ar' où l'un des noyaux est porteur d'un groupe électroaccepteur alors que l'autre est substitué par un groupe électrodonneur sont des composés d'intérêt connu pour leurs applications en optique non linéaire [1]. Aussi, observe-t-on un intérêt croissant pour tenter de mettre au point des synthèses simples et efficaces de telles molécules, et ce par voie chimique ou électrochimique [2].

Il a déjà été décrit que l'électroréduction d'halogénures aromatiques (ArX) en présence d'un système catalytique à base de nickel associé à un ligand approprié (phosphine tertiaire ou 2,2'-bipyridine) est un moyen efficace pour obtenir des

biaryles [3]. Le mécanisme généralement admis implique comme étapes préliminaires la réduction du précurseur nickel divalent en un complexe zérovalent actif, par addition oxydante, vis-à-vis de la liaison carbone-halogène, soit:



Dans la suite du cycle catalytique fournissant le biaryle, plusieurs chemins réactionnels ont été envisagés [3,4]:



La technique expérimentale est simple puisqu'on peut opérer par électrolyse à intensité imposée, dans une cellule non divisée munie d'une anode consommable en magnésium [5]. La réaction s'effectue dans un solvant tel la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) ou le *N,N*-diméthylformamide (DMF) en présence de quelques % de catalyseur.

Nous présentons ici nos résultats concernant l'application de cette méthode à la préparation de biaryles dissymétriques 4,4'-DC₆H₄C₆H₄A (où D est un groupe électrodonneur et A un groupe électroaccepteur) par réduction simultanée de 4-AC₆H₄Cl et de 4-DC₆H₄X (X = Cl ou Br). Le précurseur catalytique utilisé est le complexe NiBr₂ bipy en présence d'un excès de bipy (bipy = 2,2'-bipyridine).

Partie expérimentale

La cellule d'électrolyse comprenant une grille métallique (cathode, 20 cm²) entourant un barreau de magnésium (anode, 7 cm²) a déjà été décrite [6].

Les solvants sont distillés sous pression réduite, en présence de potasse alcoolique pour la NMP, en présence d'oxyde de baryum et de sulfate de cuivre pour le DMF. Le complexe NiBr₂, bipy est préparé par précipitation dans l'éthanol absolu d'un mélange équimolaire de NiBr₂, 2H₂O et de bipy. Les autres réactifs sont de provenance commerciale et utilisés sans purification préalable.

Les solutions d'électrolyses sont hydrolysées et extraites à l'éther diéthylique ou au chlorure de méthylène. Les dosages des réactifs et produits sont effectués par chromatographie gazeuse sur diverses colonnes et à l'aide d'étalons appropriés. Les produits sont identifiés par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (DI/Finnigan 800). L'évaporation du solvant d'extraction suivie d'une flash-chromatographie (silice 200-400 mesh, éluant éther 10-20% + pentane) permet de séparer les produits.

Résultats et discussion

Nous avons tout d'abord vérifié que le couplage réductif de deux halogénures AC₆H₄Cl et DC₆H₄Br peut être obtenu selon un processus catalytique impliquant la régénération de Ni⁰(bipy)₂ à partir du précurseur Ni^{II}. Pour ce faire, nous avons effectué une électrolyse à -1.1 V (par rapport à l'électrode au calomel saturé), soit au potentiel de la transition Ni^{II}/Ni⁰ [7], à partir de la solution suivante. Dans 30

Tableau 1

Electrosynthèse de biaryles: conditions expérimentales

(Conditions générales (sauf ex. 1 et 8): NMP (30 ml) + NiBr₂bipy(3 mmol.) + bipy(6 mmol.) + DC₆H₄X, anode en magnésium, cathode en acier inoxydable, intensité imposée (50 mA))

Expérience	DC ₆ H ₄ Br		AC ₆ H ₄ Cl		QE ^a (Coulombs)	
	D	quantité (mmol)	A	quantité initiale (mmol)		
1 ^b	CH ₃ O	13	CF ₃	11	720	
2	(CH ₃) ₂ N	41	CN	41	600	
3	CH ₃ S	8	CN	8	520	
4	CH ₃ O	4	F	40	400	
	DC ₆ H ₄ Cl		AC ₆ H ₄ Cl			
				quantité ajoutée (mmol.)	vitesse d'addition (mmol h ⁻¹)	
5	CH ₃ O	41	CN	15	3,7	830
6	(CH ₃) ₂ N	15	CN	12	4,3	600
7	CH ₃ O	41	F	28	4,6	1200
8 ^c	CH ₃ O	41	CN	20	12	400

^a QE = quantité d'électricité engagée. ^b Electrolyse à potentiel contrôlé. ^c Solvant DMF.

ml de NMP on ajoute NiBr₂ bipy (0.6 mmol), bipy (1.2 mmol), de l'iodure de potassium (13 mmol) en tant qu'électrolyte support, du bromo-4-anisole (13 mmol) et du chloro-4-trifluorométhylbenzène (11 mmol). La réduction potentiostatique est effectuée sous atmosphère inerte (argon) sur une cathode d'or, jusqu'à mise en jeu de 720 coulombs.

Les résultats obtenus (Tableaux 1 et 2, ex. 1) montrent bien que la formation du produit de couplage mixte est possible selon cette méthode. Nous avons toutefois décidé d'opérer par la suite dans des conditions plus avantageuses en vue d'une application synthétique. Nous avons alors effectué des électrolyses à intensité constante (pas de nécessité d'une électrode de référence) entre l'anode en magnésium

Tableau 2

Electrosynthèse de biaryles: résultats

Expéri- ence	AC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ D			Quantité (mmol) et [Rdt.] (%/ArX consommé)			
	quantité (mmol)	Rdt. (%)/ AC ₆ H ₄ Cl consommé	Rdt. (%)/ DC ₆ H ₄ X consommé	(AC ₆ H ₄) ₂	(DC ₆ H ₄) ₂	PhA	PhD
1	1,2	61	24	0.4[40]	0.3[12]	0.1	3
2	2,4	20	50	1.2[20]	t	6.9	2.2
3	1,2	15	15	t	1.6[40]	5	5
4	1	33	26	0.9[59]	0.7[36]	t ^a	0.8
5	9	60	56	3.5[46]	2.6[36]	0.3	0.2
6	2,5	21	65	3[50]	t	0.2	t
7	5,6	25	70	5.5[49]	1.2[30]	t	t
8	12	70	60	3.3[38]	3.9[39]	b	b

^a t = traces. ^b Non quantifié.

et une cathode en acier inoxydable. De plus la présence d'un électrolyte support n'est pas nécessaire puisque NiBr_2bipy est ionisé dans la solution [7] et qu'en outre des ions Mg^{II} et X^- sont formés en cours d'électrolyse.

Néanmoins l'obtention du biaryle dissymétrique avec un rendement satisfaisant impose un choix des conditions expérimentales dépendant des réactivités respectives, vis-à-vis de Ni^0 , des deux halogénures aromatiques ArX . Cette réactivité est de fait bien plus élevée pour un dérivé bromé (au lieu de chloré) et pour un noyau substitué par un groupe électroaccepteur (au lieu d'électrodonneur)

Ainsi dans le cas où le couplage mixte est recherché à partir de $\text{DC}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{AC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, ces réactivités peuvent être d'un ordre de grandeur comparable. L'électrolyse peut alors être menée dans une solution contenant un mélange des deux halogénures dans des proportions appropriées (ex 2 à 4 des Tableaux 1 et 2).

Cette technique n'est plus adaptée quand le couplage doit être effectué à partir de deux dérivés chlorés, où l'un des halogénures aromatiques est alors beaucoup plus réactif que l'autre vis-à-vis de Ni^0 . Selon une technique chronoampérométrique (addition de ArX à une solution de Ni^0 [7]), nous avons ainsi mesuré pour la réaction d'addition oxydante un rapport des constantes de vitesse de l'ordre de 10^6 en faveur du chloro-4-benzonitrile comparé au chloro-4-anisole. Nous avons d'ailleurs vérifié que, comme prévisible, l'électrolyse d'un mélange de ces deux halogénures fournit successivement le 4,4'- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ puis le 4,4'- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ après épuisement du chlorobenzonitrile. Le biphenyle dissymétrique n'est formé qu'en faible quantité.

Cette difficulté peut être contournée en effectuant l'ajout progressif (utilisation d'un pousse-seringue) du réactif $\text{AC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ de manière à maintenir constamment sa concentration à un niveau faible devant celle de $\text{DC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ présent en excès dans la solution. Pour les exemples correspondants (5 à 8 des Tableaux 1 et 2) la solution contenant le précurseur Ni^{II} est électrolysée jusqu'à environ 100 coulombs pour initier la formation du complexe $\text{Ni}^0(\text{bipy})_2$. A ce moment et de façon simultanée on ajoute l'excès de $\text{DC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ et on commence l'addition de $\text{AC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Nous avons tout particulièrement examiné le cas du couplage entre le chloro-4-anisole et le chloro-4-benzonitrile et nous avons constaté l'influence des paramètres suivants. Un facteur très important est la vitesse d'addition du chloro-4-benzonitrile laquelle impose le rapport des concentrations entre les deux halogénures. Si cette vitesse est augmentée ou diminuée on favorise respectivement la formation de $(\text{CNC}_6\text{H}_4)_2$ ou $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ au détriment du biaryle mixte.

D'autre part, lorsqu'on impose des intensités plus élevées (100 à 200 mA), les rendements en biaryles diminuent au profit de la formation majoritaire de benzonitrile et d'anisole. La mesure du potentiel pris par la cathode au cours de l'électrolyse montre que celui-ci évolue de environ -1.2 V/ECS (potentiel correspondant à la transition $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$) vers des valeurs plus cathodiques lorsqu'on augmente l'intensité. Il est vraisemblable qu'une partie du courant engagé provoque alors l'électroréduction directe des halogénures aromatiques en arènes.

L'emploi de DMF au lieu de la NMP, comme solvant, donne des résultats comparables (ex. 8 des Tableaux 1 et 2). Par contre l'utilisation d'autres anodes consommables tel le zinc ou l'aluminium a donné de mauvais rendements en biaryles symétriques et dissymétrique.

Pour les exemples récapitulés dans les Tableaux 1 et 2, les concentrations initiales ou la vitesse d'addition de l'halogénure le plus réactif ont été choisies après plusieurs

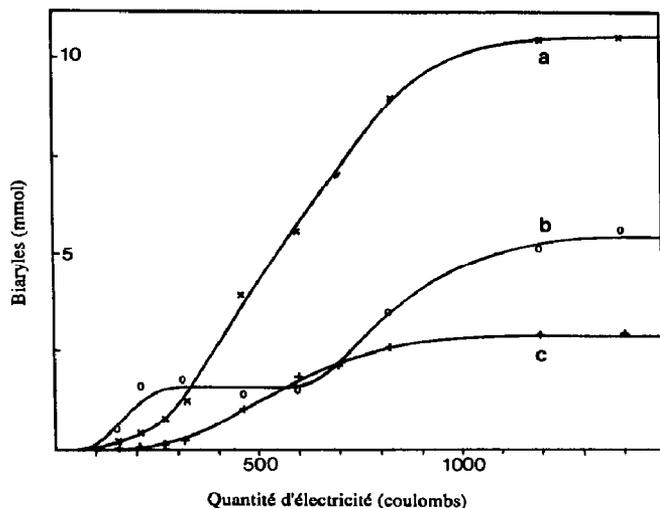


Fig. 1. Quantités de biaryles obtenus en fonction de la quantité d'électricité engagée. (a) $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, (b) $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ et (c) $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Pour les conditions expérimentales cf ex. 5 du Tableau 1.

essais permettant de déterminer des conditions favorables à l'obtention du biaryle mixte.

Dans tout les cas on met en évidence que le bilan en produits de réduction est supérieur à celui correspondant à un rendement faradique de 100%. Il est donc évident, qu'à la réaction électrochimique, se superpose une réduction d'origine chimique. Comme cela a été préalablement décrit [8], il est vraisemblable que ceci est dû aux propriétés réductrices du magnésium, accrues par son décapage électrochimique. Nous avons d'ailleurs vérifié que la consommation en magnésium est toujours supérieure à celle qui devrait correspondre uniquement à son électrooxydation.

En outre, au cours de l'avancement de l'électrolyse, on constate que les biaryles ne sont plus produits quantitativement, comme l'illustre la Fig. 1 sur un exemple. En échange, on détecte la formation conséquente d'arènes. Bien que nous n'ayons pas d'explication pour le moment, il semble que le système catalytique perde progressivement ses propriétés. Selon les cas le nombre de cycle du catalyseur est compris entre 1 et 6.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir avec des rendements modérés à bons, des biaryles dissymétriques par une méthode d'électrosynthèse associant une catalyse par des complexes du nickel. Ceci était l'objectif de ce travail. Le mécanisme de la réaction et notamment la nature et la réactivité des espèces organonickelées impliquées reste à préciser.

Références

- 1 K. Takagi, M. Ozaki, K. Nakatsu, M. Matsuoka et T. Kitao, *Chem. Lett.*, (1989) 173; D.S. Chemla et J. Zyss, *Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, 1987.
- 2 M. Lourak, R. Vanderesse, Y. Fort et P. Caubere, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 545; C. Combellas, H. Gautier, J. Simon, A. Thiebault, F. Tournilhac, M. Barzoukas, D. Josse, I. Ledoux, C. Amatore et J.N. Verpeaux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 203.

- 3 M. Troupel, *Ann. Chim.*, 76 (1986) 151.
- 4 C. Amatore et A. Jutand, *Organometallics*, 7 (1988) 2203.
- 5 G. Meyer, Y. Rollin et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 263.
- 6 Y. Rollin, M. Troupel, D.G. Tuck et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 131.
- 7 M. Troupel, Y. Rollin, O. Sock, G. Meyer et J. Périchon, *New J. Chem.*, 10 (1986) 593.
- 8 M.D. Rausch, W.E. McEwen et J. Kleinberg, *Chem. Rev.*, 57 (1957) 417; C. Saboureau, M. Troupel et J. Périchon, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 97.