



Epoxydation aerobique des terpenes naturels: etude de l'activite catalytique des nouveaux complexes Ru-1,2,4-triazepines

Naïma Fdil^a, My Youssef Ait Itto^a, Mustapha Ait Ali^{a,*}, Abdellah Karim^a and Jean-Claude Daran^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390 Marrakech, Maroc

^bLaboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04, France

Reçu le 29 juillet 2002, reçu en forme révisée le 19 septembre 2002, accepté le 20 septembre 2002

Résumé—Aerobic epoxidation of a range of natural terpenic olefins was carried out by using the triazepinic complexes $[\text{RuCl}(\text{TZO})(p\text{-cymène})]$ C_1 and $[\text{Ru}(\text{TASZ})(p\text{-cymène})_2]$ C_2 , recently prepared from $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})_2]$ and the corresponding 1,2,4-triazepines (HTAZO and H_2TASZ). While, good similar stereoselectivity was observed for the two complexes, C_1 was shown to be more effective and chemoselective. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Récemment, les systèmes hétérocycliques ont connu de nombreuses applications en chimie organométallique. Ce type de ligand chélate les métaux de transition donnant lieu à des complexes mono, bi ou polynucléaires.^{1–5} C'est ainsi qu'un grand nombre de complexes avec des ligands hétérocycliques ont été synthétisés.^{6,7} Cependant, les seuls complexes contenant les 1,2,4-triazépines, reportés jusqu'alors dans la littérature, sont les deux entités $[\text{RuCl}(\text{TZO})(p\text{-cymène})]$ C_1 ^{8,9} et $[\text{Ru}(\text{TASZ})(p\text{-cymène})_2]$ C_2 ⁹ que nous avons préparées à partir du précurseur $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})_2]$ et les 1,2,4-triazépines correspondantes: la 2-méthyl-5-oxo-7-phényl-3-thioxo-3,4,5,6-tétrahydro-2H-1,2,4-triazépine (HTAZO)^{10,11} et la 2-méthyl-7-phényl-3,5-dithioxo-3,4,5,6-tétrahydro-2H-1,2,4-triazépine (H_2TASZ).^{10,11} Nous avons alors montré, via une étude structurale des complexes C_1 et C_2 , que ces systèmes hétérocycliques présentent différents sites de coordination et que les complexes correspondants possèdent une grande rigidité conformationnelle.^{8,9}

Suite à ce travail, nous rapportons ici les résultats des tests catalytiques des complexes C_1 et C_2 dans la réaction d'époxydation aerobique des oléfines terpéniques naturelles, en utilisant les conditions de Mukaiyama.¹² A cet effet, cinq monoterpènes (α -pinène, 2-carène, 3-carène, limonène et géraniol) et deux sesquiterpènes (valencène et β -himachalène) ont été choisis comme substrats. Ces oléfines terpéniques sont époxydées en solution dans le dichlorométhane, en présence des complexes catalytiques C_1 et C_2 , avec un bullage continu de l'oxygène moléculaire et en utilisant l'isobutyraldéhyde comme réducteur¹³ (Schéma 1). La réaction est contrôlée par analyse d'échantillons prélevés périodiquement, moyennant la chromatographie en phase gaz (CG). Les produits d'oxydation obtenus (Schéma 2) sont identifiés à partir de leurs données spectrales comparées à celles de la littérature.^{14–16} Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

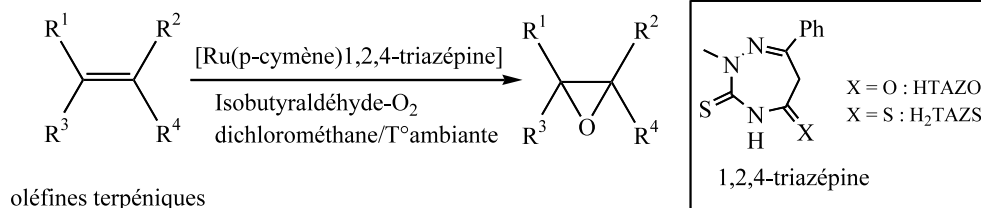


Schéma 1.

Keywords: 1,2,4-triazepine; ruthenium; aerobic epoxidation; terpenic olefines

* Corresponding author. Tel.: 21244434649; fax: 21244437408; e-mail: aitali@ucam.ac.ma

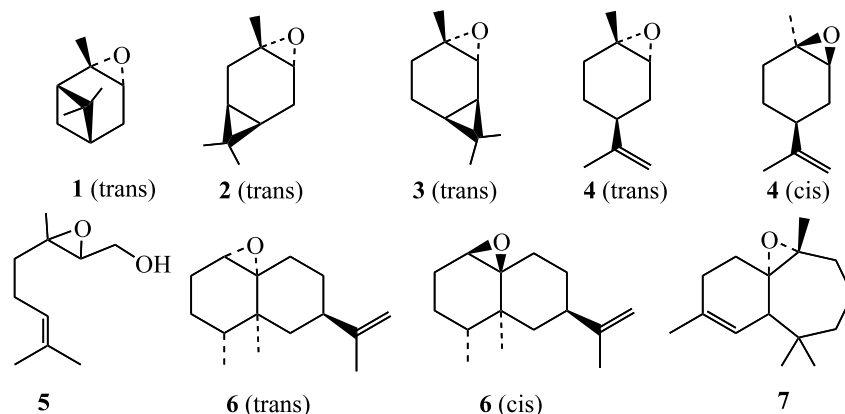


Schéma 2.

Tableau 1. Epoxydation catalysée par les complexes C_1 et C_2 ^a

Entrée	Substrat	Temps (heure)		Conversion (%)		Sélectivité ^b (%)		Rapport <i>trans/cis</i>	
		C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
1	α -pinène	0,5	4	100	100	98	82 ^c	98/2	96/4
2	3-carène	1,5	4	100	98	98	94	100/00	100/00
3	2-carène	3	8	96	92	98	94	100/00	100/00
4	limonène	1,5	8	100	90	91 ^c	37 ^d	56/44	60/40
5	géraniol	8	12	100	27	96 ^e	95 ^e	–	–
6	valencène	2,75	12	100	87	94	75 ^f	62/38	61/39
7	β -himachalène	7	24	75	00	96	–	100/00 ^h	–

^a Conditions: réactions à la température ambiante avec substrat/Ruthénium = 650. La conversion et le rapport *trans/cis* sont déterminés par CG.

^b La sélectivité est relative au monoépoxyde isolé (Schéma 2).

^c Diépoxyde 7%.

^d Diépoxyde 60%.

^e Verbénone 16%.

^f Diépoxyde 20%.

^g Sélectivité en 2,3-époxygéraniol 5.

^h 6 α -7 α -époxyhimachal-2-ène 7.

Il en ressort que les deux complexes C_1 et C_2 montrent une chimiosélectivité et stéréosélectivité très intéressantes. Une comparaison des temps des réactions catalysées respectivement par C_1 et C_2 , met en évidence une excellente activité du complexe C_1 .

Ainsi avec C_1 , une conversion totale de l' α -pinène (entrée 1) en époxyde correspondant est observée après 30 minutes avec une sélectivité et une stéréosélectivité en époxyde **1** *trans* de 98%. Cependant, lorsque le dimère C_2 est utilisé comme catalyseur, la réaction n'est totale qu'après 4 heures donnant lieu, en plus de l'époxyde correspondant, à la verbénone¹⁴ avec une chimiosélectivité de 16% (entrée 1). On notera également l'excellente chimiosélectivité (98%) et la stéréospécificité (100% en stéréoisomères **2** *trans* et **3** *trans*) des deux complexes lors de l'époxydation du 2-carène (entrée 3) et du 3-carène (entrée 2).

Par ailleurs et comparativement avec C_2 , l'époxydation des diènes terpéniques (entrées 4-7) met en évidence, encore une fois, la grande activité du complexe C_1 . Ce dernier révèle une bonne régiosélectivité dans le cas du limonène, dès lors qu'on obtienne une proportion de

91% en 1,2-époxylimonène **4** (entrée 4). En outre, avec ce même catalyseur C_1 , l'époxydation du géraniol (entrée 5), du valencène (entrée 6) et celle du β -himachalène (entrée 7) s'est avérée hautement régiosélective. On notera ici une stéréosélectivité similaire des deux complexes C_1 et C_2 en époxylimonène **4** (*trans/cis*: 56/44 pour C_1 et 60/40 pour C_2) et en époxyvalencène¹⁶ **6** (*trans/cis*: 62/38 pour C_1 et 61/39 pour C_2). Cependant, l'époxydation du β -himachalène, catalysée par le complexe C_1 , ne permet d'isoler que le 6 α -7 α -époxyhimachal-2-ène¹⁵ **7** avec une chimiosélectivité supérieure à 96%.

L'ensemble de toutes ces données nous permet de conclure que les deux entités triazépiniques Ru-TAZO C_1 et Ru-TAZS C_2 peuvent être utilisés comme catalyseurs efficaces et sélectifs de l'époxydation des oléfines terpéniques. Tout particulièrement, le complexe Ru-TAZO C_1 se manifeste par d'excellentes activité, chimio et régiosélectivité. Aussi faut-il souligner que le fait que l'entité Ru-TAZS C_2 révèle une activité relativement moins bonne, est vraisemblablement dû à sa structure dimérique encombrante qui rend difficile l'approche du substrat dans la sphère de coordination du métal.

Références

1. (a) Cases, J. S.; Castana, M. V.; Castellano, E. E.; Garcia-Tasende, M. S.; Sanchez, A.; Sanjuan, M. L.; Sordo, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 83; (b) Shi, M.; Lei, G.-X.; Masaki, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2071; (c) Enders, D.; Runsuik, J.; Breuer, K.; Brode, S.; Boehn, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913.
2. (a) Carcia, Y.; Konnigsbruggen, P. J. V.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Kahn, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 307; (b) Adrian, F.; Burguete, M. I.; Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Garcia, J.; Garcia-Espana, E.; Luis, S. V.; Mayoral, J. A.; Royo, A. J.; Sanchez, M. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2347; (c) Bertrand, G.; Diez-Barra, E.; Fernandez-Baeza, J.; Gornizka, H.; Moreno, A.; Otero, A.; Rodriguez-Curiel, R. I.; Tejada, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1965.
3. Bode, R. H.; Driessen, W. L.; Hulsbergen, F. B.; Reedijk, J.; Spek, A. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 505.
4. (a) Kempe, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 468; (b) Lucet, D.; Legall, T.; Mioskoowski, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2580.
5. (a) Allaoud, S.; Conté, S.; Karim, A.; Fenet, B.; Frange, B. *Main Group Met. Chem.* **1995**, *18*, 21; (b) Thozet, A.; Allaoud, S.; Zair, T.; Karim, A.; Frange, B. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 269.
6. Wills, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3101.
7. Bol, J. E.; Maase, B.; Gonesh, G.; Driessen, W. L.; Goobitz, K.; Reedijk, J. *Heterocycles* **1997**, *45*, 1477.
8. Ait Ali, M.; Ait Itto, My. Y.; Hasnaoui, A.; Riahi, A.; Karim, A.; Garcia-Granda, S.; Gutierrez-Rodriguez, A. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, e315.
9. Ait Ali, M.; Ait Itto, My. Y.; Hasnaoui, A.; Riahi, A.; Karim, A.; Daron, J.-C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 265.
10. Ait Itto, My. Y.; Hasnaoui, A.; Toledano, P. *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 2066.
11. Ait Itto, My. Y.; Hasnaoui, A.; Riahi, A.; Lavergne, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2087.
12. Yamada, T.; Takai, T.; Rhode, O.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1991**, 1.
13. Mode opératoire général de l'époxydation des oléfines terpéniques catalysée par le complexe C_1 : Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'un réfrigérant à boules surmonté d'un bulleur à huile, on introduit 0,012 mmol du complexe C_1 dans 5 ml de dichlorométhane. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 5 minutes sous un courant d'oxygène avant d'ajouter l'isobutyraldéhyde (1,72 mg, 24 mmol). Après 4 minutes d'agitation, le valencène (7,8mmol) est additionné et le mélange est laissé en agitation sous courant d'oxygène; l'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie en phase gaz (CG). A la fin de la réaction, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est filtré sur colonne d'alumine basique avec comme éluant le mélange hexane/acétate d'éthyle (90/10). Les deux époxydes stéréoisomères **6** obtenus sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice (70-230 mesh) imprégnée de 10% de nitrate d'argent utilisant comme éluant le mélange hexane/acétate d'éthyle (98/02).
14. Fdil, N.; Romane, A.; Allaoud, S.; Karim, A.; Castanet, Y.; Mortreux, A. *J. Mol. Catal.* **1996**, *108*, 15.
15. (a) Benharref, A.; Chekroun, A.; Lavergne, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 738; (b) Chiaroni, A.; Riche, C.; Benharref, A.; Lassaba, S.; Baouid, A. *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2504.
16. Shaffer, G. W.; Eschinasi, E. H.; Purzycki, K. L.; Doerr, A. B. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2181.