

CATALYSE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL DE L'ELECTROSYNTHÈSE DE 1,1 DIARYLETHANE À PARTIR  
D'HALOGENURES AROMATIQUES ET D'ETHYLENE.

Y. ROLLIN, G. MEYER, M. TROUPEL

Laboratoire d'Electrochimie Organique, L.A. 329 de l'Université Paris Val de Marne,  
Avenue du Général de Gaulle - 94000 CRETEIL CEDEX (FRANCE)

J.F. FAUVARQUE

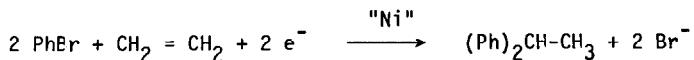
Laboratoire de Chimie Organométallique - C.S.P. de l'Université Paris Nord,  
93430 - VILLETTANEUSE (FRANCE)

ABSTRACT :

In mixed THF-HMPA, the electrochemical reduction of nickel bromide leads to catalytic nickel species very efficient towards the electro-reductive coupling of ethylene with arylhalides yielding 1,1 diarylethane as the main product.

Les complexes issus de la réduction du nickel(II) sont des catalyseurs qui permettent l'activation de liaisons carbone halogène. Cette propriété a été décrite en particulier à propos de la catalyse de réactions de substitutions nucléophiles (1) et de la réduction dimérisante d'halogénures organiques généralement aromatiques (2). Quelques travaux récents font état des possibilités offertes par l'électrochimie pour la réalisation de telles synthèses (3). PLETCHER et Coll. (4) ont également reporté la possibilité d'obtention de produits de couplage ( $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Y$ ) à partir de bromures aliphatiques ( $R\text{Br}$ ) et d'oléfines activées ( $R-\text{CH}=\text{CH}-Y$ ) par l'intermédiaire d'un complexe du nickel électrogénéré. Pour notre part, nous avons déjà décrit l'électrosynthèse de biaryles (5) et d'aryl carboxylates (6) à partir d'halogénures aromatiques ( $\text{ArX}$ ). Nous avons aussi montré que l'électro-réduction de nickel(II), en l'absence de coordinat phosphiné, permet l'obtention de complexes du nickel à basse valence, très différents de ceux issus de préparations chimiques et présentant une activité très élevée vis à vis de liaisons carbone-halogène (7).

Nous décrivons dans le présent travail, l'application de cette propriété à une réaction de couplage par voie électrochimique entre l'éthylène et des halogénures aromatiques conduisant au 1,1 diaryléthane, réaction qui, à notre connaissance, ne possède pas d'équivalent chimique. Cette synthèse électrochimique que nous avons étudiée en particulier avec l'éthylène et  $\text{PhBr}$ , comme modèles respectifs d'alcène et de  $\text{ArX}$ , s'écrit globalement dans ce cas :



Les électrolyses sont effectuées dans le solvant mixte THF/HMPT, rendu conducteur par  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ . Le précurseur catalytique est  $\text{NiX}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Br}$  ou  $\text{Cl}$ ). Ces conditions sont celles que nous avons utilisées (7) pour former une espèce du nickel à bas degré d'oxydation, vraisemblablement halogénée, laquelle, en présence de  $\text{PhBr}$ , donne très

rapidement un complexe aryl nickel instable. Sous atmosphère d'argon, ce complexe peut, soit se décomposer spontanément, soit être réduit à - 2,6 V avec observation d'un courant catalytique dont l'intensité dépend de la concentration en PhBr. On obtient dans les deux cas une réduction catalytique de PhBr en un mélange de biphenyle et de benzène.

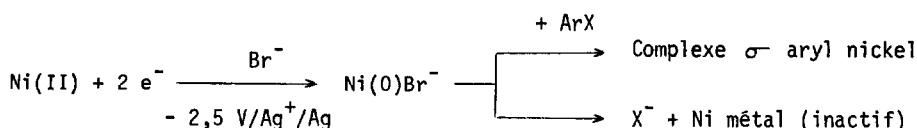
En présence d'éthylène, à pression atmosphérique, le courant catalytique de réduction de PhBr disparaît et les électrolyses (8 à 10 Faradays/Ni) menées au potentiel de réduction de Ni(II), conduisent essentiellement à du 1.1. diphénylethane, et à du biphenyle en quantité plus faible. Le benzène n'est obtenu qu'à l'état de traces. Il se forme également, mais en quantités faibles, d'autres produits de couplage entre PhBr et l'éthylène à savoir, styrène, éthylbenzène, bibenzyle.

Si le rendement faradique de réduction de PhBr est bon (80 à 100 %), les rendements faradiques et chimiques de conversion de PhBr en 1.1 diphénylethane dépendent des conditions expérimentales, dans la mesure où la réduction dimérisante de PhBr en biphenyle reste une réaction concurrente non négligeable. Cette formation de biphenyle est d'autant plus faible que, d'une part, la pression d'éthylène est élevée (domaine exploré entre 0,5 et 2 atm.) et, d'autre part, la concentration de PhBr dans les solutions est faible (domaine exploré entre 0,05 M et 1 M). Toutefois, si la teneur en PhBr devient inférieure à 0,1 M, on observe alors une précipitation progressive du nickel métallique, probablement due à une diminution trop importante de la vitesse de formation du complexe aryl nickel à partir de PhBr et du Ni à basse valence.

Le rôle de la température est essentiel et nous avons montré que les solutions doivent être maintenues entre 0°C et 5°C pour favoriser la synthèse du 1.1. diphénylethane. En effet, le biphenyle est obtenu en des proportions d'autant plus importantes que la température est élevée. La température ne peut toutefois être fixée à des valeurs trop basses car on observe alors une précipitation progressive du nickel, conduisant à un épuisement du système catalytique.

Nous avons regroupé dans le tableau les résultats obtenus dans les conditions générales suivantes. Une solution de HMPT/THF (2/3, 1/3 en vol.) contenant initialement  $\text{LiClO}_4$  (0,3 M),  $\text{NiBr}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  ( $4 \cdot 10^{-2}$  M),  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (0,1 M),  $\text{ArX}$ , et maintenue sous atmosphère d'éthylène, est électrolyisée sur nappe de mercure au potentiel de réduction de Ni(II). La quantité d'électricité mise en jeu est de 400 C. La température est maintenue entre 0°C et 5°C.

Nous ne pouvons, faute de données suffisantes, proposer pour l'instant un mécanisme précis quant à cette réaction de couplage entre  $\text{ArX}$  et l'éthylène. Cependant nous pensons que, comme en absence d'éthylène (7), l'étape préliminaire est la réduction de Ni(II) en un complexe halogéné du nickel à basse valence, par exemple  $\text{Ni}(0)\text{Br}^-$ . Ce complexe instable, soit réagit rapidement avec  $\text{ArX}$  pour donner un complexe aryl nickel lui-même très réactif, soit se décompose avec précipitation de nickel métallique selon :



La réaction parasite de précipitation du nickel devient prépondérante lorsque les solutions contiennent  $\text{ArX}$  à faible concentration et (ou) sont maintenues à basse température (conditions défavorisant la formation parasite de biphenyle). A l'appui de ces hypothèses nous avons montré que l'addition d'ions bromures ( $\text{NBu}_4\text{Br}$  0,1 M) aux solutions initiales permet de limiter la formation de nickel métal, le complexe  $\text{Ni(O)Br}$  étant probablement légèrement stabilisé par l'excès d'ions  $\text{Br}^-$ .

Dans la mesure où l'étape électrocatalytique de réduction de  $\text{PhBr}$  (7) n'est plus observée lorsque les solutions contiennent de l'éthylène, nous supposons qu'il y a interaction très rapide entre le complexe aryl nickel et l'alcène permettant l'obtention concurrenente d'intermédiaires réactionnels différents de ceux qui conduisent à la formation de biphenyle. Cette hypothèse peut rendre compte des influences respectives de la pression d'éthylène et de la concentration de  $\text{PhBr}$ . En particulier, le fait que la formation de biphenyle soit favorisée par une élévation de température peut s'expliquer soit par activation thermique de la réaction de réduction dimérisante de  $\text{PhBr}$  soit par diminution de la solubilité de l'éthylène, les deux facteurs pouvant intervenir simultanément.

Dans le même ordre d'idée, lorsque l'alcène utilisé est le styrène (les autres conditions restant identiques à celles définies précédemment) à une concentration comprise entre 0,2 et 2 M, nous avons pu montrer que les électrolyses conduisent au 1,1,2 triphényl éthane comme produit majoritaire, la formation de biphenyle devenant très limitée et ce, d'autant plus que la concentration en styrène est élevée. Par contre, dans le cas où l'alcène utilisé est du cyclohexène (1 M), il ne se forme que du biphenyle (90 %). Dans le cas du propylène (à pression atmosphérique), on obtient du 1,1. diphényl propane mais en quantité inférieure à celle de Ph-Ph.

Par ailleurs, l'hypothèse de l'intervention d'un mécanisme benzynique ne semble pas devoir être retenue puisque, lorsque le couplage est effectué à partir d'éthylène et de para bromo anisole, il n'y a pas modification de la position du groupe  $\text{O}-\text{CH}_3$ .

L'addition de coordinats phosphinés ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ , diphos) aux solutions, défavore la formation de 1,1. diphényléthane.

La présence d'eau introduite volontairement ou non (jusqu'à 1 M) dans les solutions, n'affecte pas les proportions respectives de diaryl éthane et de biphenyle, et le benzène reste un produit très minoritaire. Toutefois, on observe un épuisement d'autant plus rapide du système catalytique (non expliqué pour l'instant) que la teneur en eau est élevée.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction de couplage électrochimique entre un alcène et un halogénure aromatique pour tenter, d'une part d'apporter des renseignements plus précis quant au mécanisme mis en jeu et, d'autre part, de l'étendre si possible à de nouvelles réactions électrocatalytiques permettant la synthèse en une seule étape, de liaisons carbone-carbone entre d'autres halogénures organiques (vinyliques, aliphatiques, etc..) et des oléfines activées ou non et impliquant en particulier comme catalyseurs des complexes du nickel très actifs obtenus par voie électrochimique.

ArX	Rendement en 1.1. Diaryl éthane (DAE) et observations
PhBr (0,2 M)	65 %
PhBr (0,4 M)	40 %
PhBr (0,2 M)	33 % pour P éthylène = 0,5 atm.
PhBr (0,2 M)	45 % à température de 20°C
PhCl (0,4 M)	0 % précipitation de nickel métal (même à T = 40°C)
PhI (0,2 M)	60 %
PhCH <sub>2</sub> Cl (0,1 M)	0 % formation uniquement de Ph-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Ph
pBrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (0,2 M)	DAE majoritaire identifié par RMN
pBrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> (0,2 M)	DAE majoritaire identifié par RMN

Bibliographie

- (1) a/ K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, 49, 1958.  
 b/ E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1821.  
 c/ J.F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 1977, 132, C - 17.  
 d/ L. Cassar, M. Foa, F. Montanari, G.P. Marinelli, *J. Org. Chem.*, 1979, 173, 335.
- (2) a/ M. Zembayashi, K. Tamao, J.I. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Letters*, 1977, 47, 4089.  
 b/ T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, 51, 2091.
- (3) a/ P.W. Jennings, D.G. Pillsbury, J.L. Hall, V.T. Brice, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 719.  
 b/ C. Gosden, K.P. Healy, D. Pletcher, *J.C.S. Dalton*, 1978, 972.  
 c/ M. Mori, Y. Hashimoto, Y. Ban, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 631.
- (4) K.P. Healy, D. Pletcher, *J. Organomet. Chem.*, 1978, 161, 109.
- (5) a/ M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J.F. Fauvarque, J. Périchon, *J. Chem. Research*, 1980, (S) 26.  
 b/ M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. Périchon, J.F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 202, 435.
- (6) M. Troupel, Y. Rollin, J. Périchon, J.F. Fauvarque, *Nouveau Journal de Chimie*, 1981, 5-12, 621.
- (7) Y. Rollin, M. Troupel, J. Périchon, J.F. Fauvarque, *J. Chem. Research*, 1981, (M), 3801, (S) 322.

(Received in France 16 June 1982)