

Feuilleter (/chimie/journals/CRCHIM/) des articles, des auteurs

Rechercher

Feuilleter



Tome 23 (2020)



non. 6-7








p. 363-374

Suivant

Plan

Mémoire

Synthèse de nouveaux triarylméthanés fonctionnalisés via des réactions de couplage croisé de Suzuki et de vinylation de type Heck

Kazem Mohammadiannejad (/chimie/search/%22Kazem%20Mohammadiannejad%22-c/)  (https://orcid.org/0000-0001-6383-8052)  ; Raziye Hosseini (/chimie/search/%22Raziye%20Hosseini%22-c/)  (https://orcid.org/0000-0002-7178-7467) ; Reza Ranjbar-Karimi (/chimie/search/%22Reza%20Ranjbar-Karimi%22-c/)  (https://orcid.org/0000-0002-2599-7252) 

Comptes Rendus. Chimie, **2020**, 23, non. 6-7, p. 363-374




(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_363_0.pdf)

Résumé

Une nouvelle classe de triarylméthanés (TRAM) contenant un ou deux groupements biaryle a été synthétisée efficacement grâce au Pd (PPh₃)₄- réaction de couplage croisé de Suzuki – Miyaura catalysée de TRAM bromés avec des dérivés d'acide arylboronique. Nous démontrons également que les TRAM bromés peuvent être efficacement fonctionnalisés via un processus de type Heck catalysé au Pd en un seul pot et en deux étapes. Ce protocole fournit un accès pratique à divers TRAM vinylés qui ne sont généralement pas obtenus en utilisant les méthodes de synthèse communes pour les TRAM.

Matériel supplémentaire:

Le matériel supplémentaire pour cet article est fourni dans un fichier séparé: crchim-34-suppl.pdf

(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_363_0/attach/crchim-34-suppl.pdf) 

(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_363_0/attach/crchim-34-suppl.pdf)

Métadonnées

Détail

BibTeX

Comment citer

Reçu le : 2020-04-26

Révisé le : 2020-05-12

Accepté le : 2020-05-27

Publié le : 2020-11-10

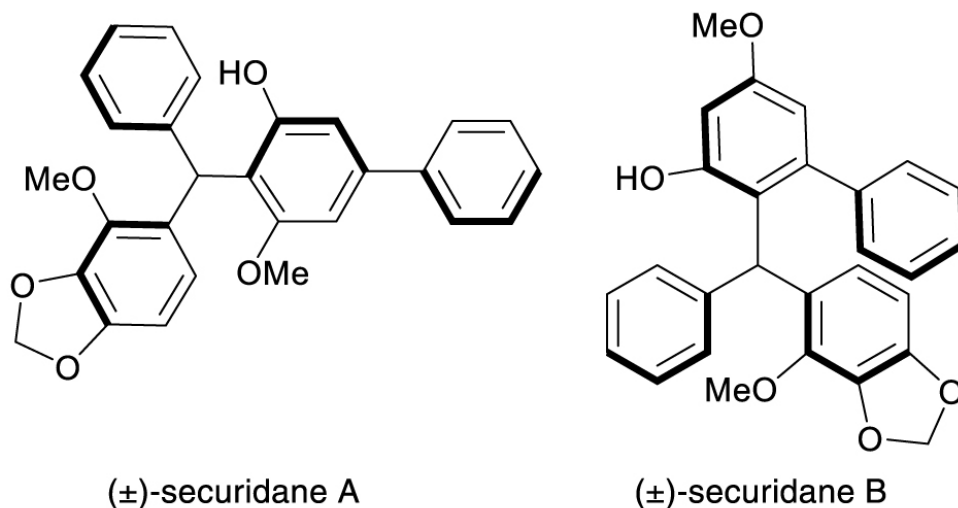
DOI: <https://doi.org/10.5802/crchim.34> (<https://doi.org/10.5802/crchim.34>)

Mots clés: Triarylméthanés, formation de liaisons C – C, catalyse palladium, réactions de couplage croisé Suzuki – Miyaura, réactions de type Heck

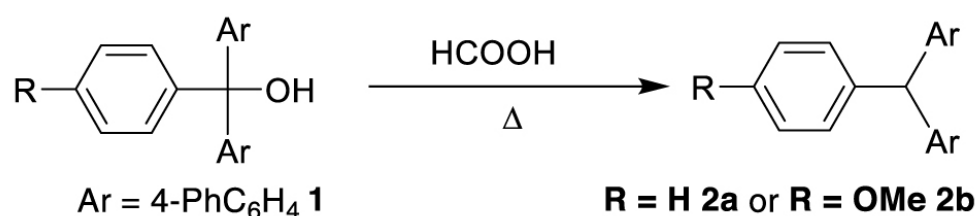
Texte intégral

1. Introduction

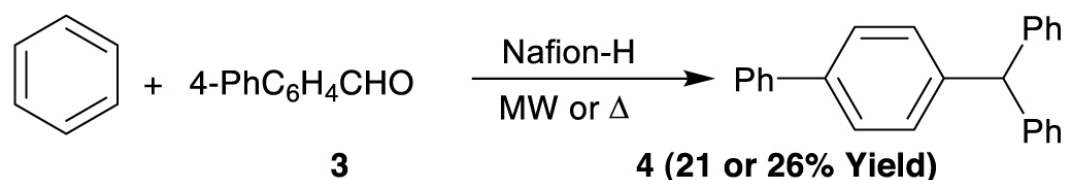
A. Structures of Securidanones A and B [9]



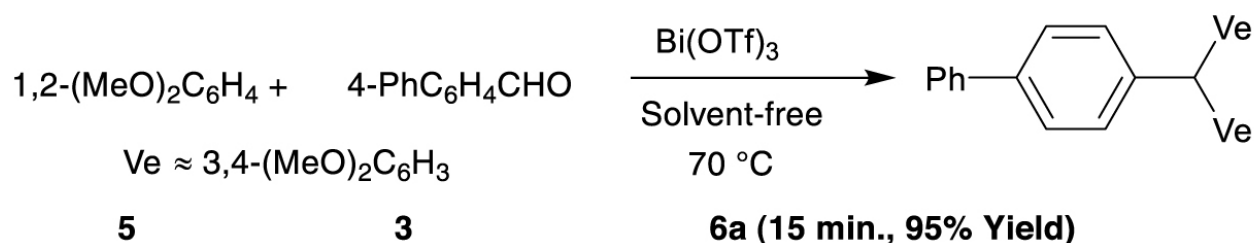
B. Reduction of the triarylmethanols by formic acid (Gibson *et al* [10])



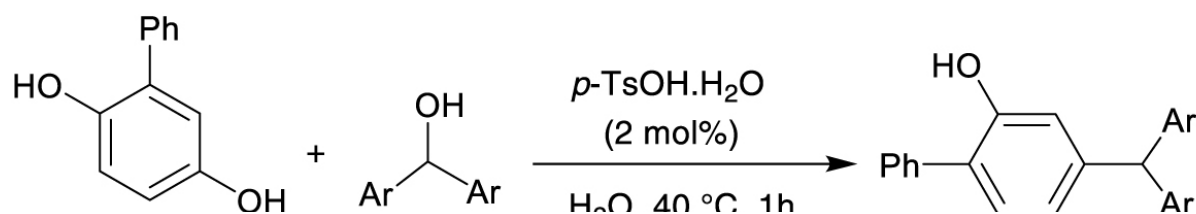
C. Friedel-Crafts reaction of 4-phenylbenzaldehyde with benzene (Prakash *et al* [11])



D. Alkylation reaction of veratrole with 4-phenylbenzaldehyde (Our previous work [12])



E. Functionalization of hydroquinones with benzhydryl alcohols (Singh *et al* [13])



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, and 4-XC₆H₄ (7 examples, 78-89% Yield)

7

8

9

(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_363_0/jpg/src/tex/figures/sc01.jpg)

Schéma 1.

Structures des Securidanes A et B (1A). Approches de la synthèse de triarylméthanés contenant une ou plusieurs unités de biaryle (1B – E).

Les biaryles sont des modèles privilégiés que l'on retrouve fréquemment dans les produits naturels, les matériaux fonctionnels, les polymères, les cristaux liquides, les réactifs chiraux et les composés biologiquement actifs. Ils sont également utilisés comme éléments constitutifs de la synthèse organique et comme ligands pour la catalyse homogène [1 , 2]. La réaction de couplage Suzuki – Miyaura des acides arylboroniques avec des halogénures / esters d'aryle et d'hétéroaryle est devenue un outil puissant pour la construction d'échafaudages biaryle [3 , 4 , 5 , 6 , 7]. Une nouvelle série de diarylméthanés comprenant un groupement biaryle a également été synthétisée par Gu *et al.* par la réaction à plusieurs composants d'organohalogénures, de tosylhydrazide et d'acides arylboroniques [8]. Récemment, Zhou *et al.* ont rapporté l'isolement de paires énantiomériques de Securidanes A et B, sous forme de deux triarylméthanés naturels (TRAM), à partir de *Securidaca inappendiculata* (Schéma 1 A) [9]. A ce jour, à notre connaissance, quelques TRAM portant un ou deux groupements biphényles ont été synthétisés au moyen de la réduction des triarylméthanols **1** par l'acide formique (Schéma 1 B) [10], micro-ondes catalysé par Nafion-H ou conventionnellement réaction de Friedel – Crafts chauffée du 4-phénylbenzaldéhyde **3** avec du benzène (schéma 1 C) [11], et la réaction d'alkylation de Friedel – Crafts du vératrole **5** avec **3** catalysée par Bi (OTf)₃ dans des conditions sans solvant (schéma 1 D) [12] ainsi que des réactions de fonctionnalisation catalysées par *p*-TsOH de hydroquinones substituées **7** par des alcools benzhydriques **8** (schéma 1 E) [13]. Cette limitation de la portée provient de trois facteurs déterminants: (i) Les acides aryl- et hétéroarylboroniques sont disponibles dans le commerce avec une plus grande diversité que les dérivés de biarylaldéhyde. (ii) Les biarylaldéhydes sont plus chers que les acides arylboroniques correspondants. (iii) Les réactions catalysées par l'acide des arylaldéhydes contenant du *N* avec des arènes échouent généralement dans des milieux acides en raison de la coordination du ou des sites azotés en noyaux H⁺ ou métalliques.

La réaction de couplage croisé de type Mizoroki – Heck est un procédé de formation de liaisons C – C bien connu, largement utilisé pour la vinylation d'halogénures ou de triflates d'aryle à l'aide de systèmes catalytiques contenant du Pd (0) [13 , 14 , 15 , 16 , 17]. En revanche, la vinylation des TRAM a reçu peu d'attention de la part des chercheurs à ce jour. Qian *et coll.* ont utilisé les réactions de vinylation de Heck catalysées par Pd (OAc)₂ de matrices de fluorophore comme étape clé pour la synthèse de sondes fluorescentes [18]. La réaction de couplage de Heck du 1-bromo-3- (diphénylméthyl) benzène avec l'acide styrylboronique a également été utilisée pour produire le TRAM vinylé correspondant [19]. De plus, des unités stilbénoides ont été incorporées dans quelques tétraarylméthanés en utilisant des réactions de couplage de Suzuki [20]. Dans le cadre d'un programme en cours sur l'extension des applications de synthèse des TRAM [12 , 21 , 22 , 23], nous décrivons ici nos efforts pour la fonctionnalisation des TRAM via les réactions de type Suzuki – Miyaura et Heck des TRAM bromés avec des acides arylboroniques et oléfines.

2. Experimental section

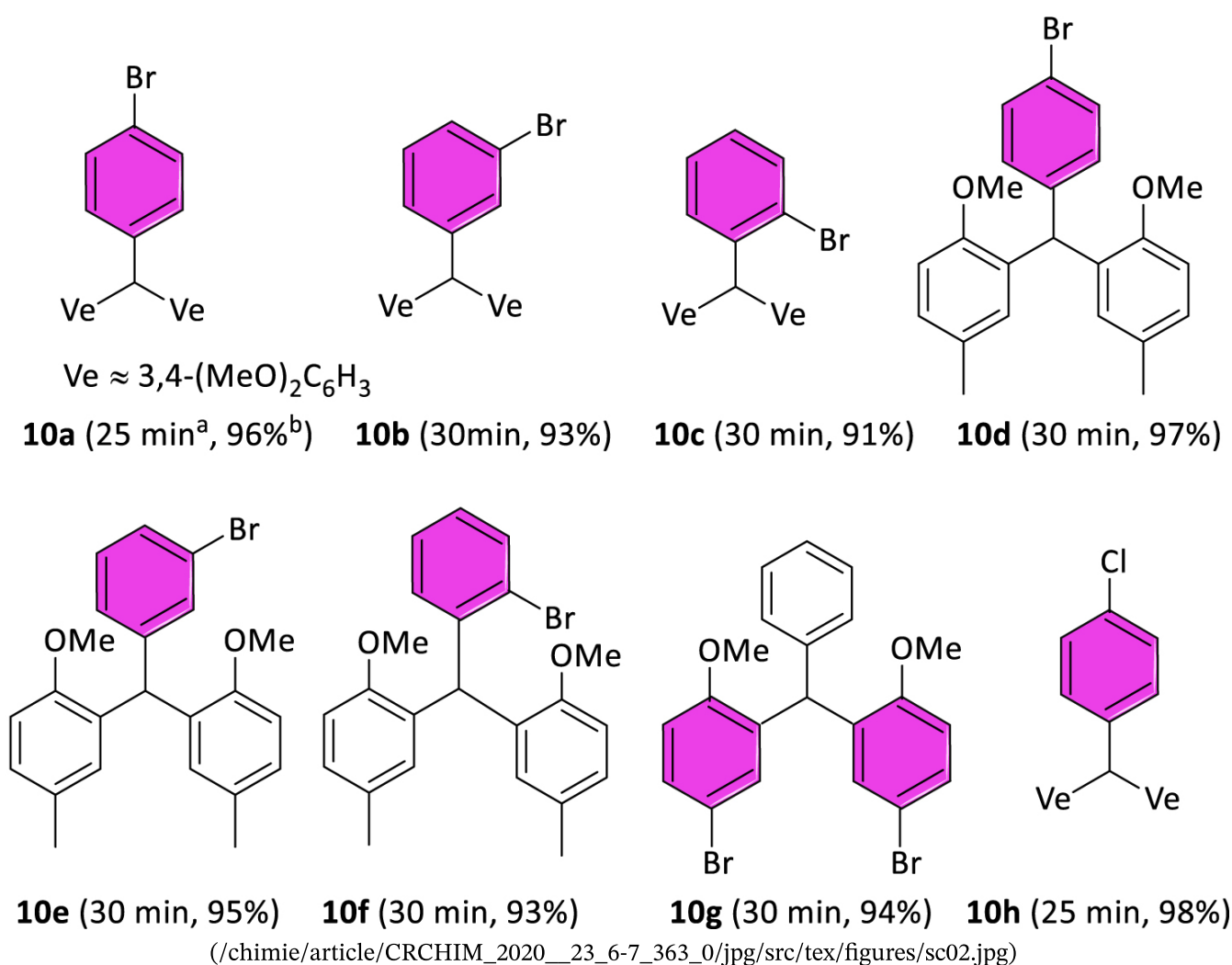
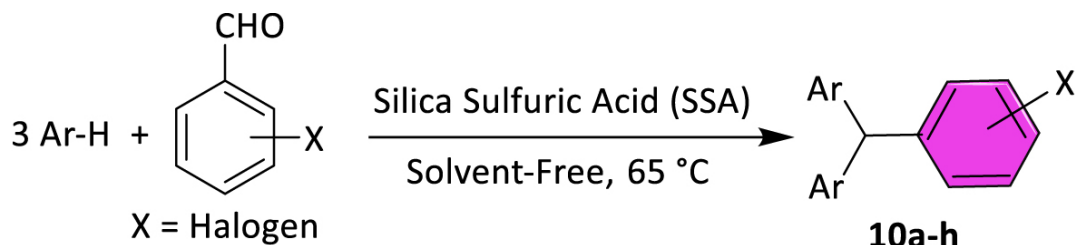
2.1. Considérations générales

Sauf indication contraire, tous les produits chimiques et solvants ont été obtenus auprès de fournisseurs commerciaux et ont été utilisés sans autre purification. Les solvants utilisés comme milieu réactionnel étaient anhydres et ils ont été purifiés selon des procédures standard. Une solution aqueuse de K₂CO₃ (2 M) a été fraîchement préparé dans de l'eau désionisée et a été utilisé dans des réactions sans dégazage. Toutes les réactions ont été effectuées dans un appareil séché à l'étuve avec des solvants séchés dans une atmosphère d'azote sec. Des analyses de Chromatographie sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur des plaques de gel de silice pré-enduites F254 (disponibles dans le commerce auprès de Merck) et visualisées sous lumière UV. Les points de fusion ont été enregistrés en utilisant un appareil Stuart SMP2 et n'ont pas été corrigés. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été obtenus sous forme de pastilles KBr en utilisant un spectrophotomètre Nicolet Impact 400D. Tous les spectres ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Varian UNITY Inova 500 MHz. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un instrument LECO CHNS-932.

2.2. Procédures générales

2.2.1. Procédure générale pour la préparation des TRAM halogénés (Schéma 2schemesc2)

Les TRAM halogénés **10a – h** ont été préparés selon notre méthode précédemment rapportée [24]. Un mélange d'arène (3 mmol), d'aldéhyde correspondant (1 mmol) et d'acide sulfurique de silice (SSA, 200 mg) a été agité à 65 °C pendant 25 à 30 minutes. Après achèvement de la réaction comme indiqué par CCM (éluant: *n*-hexane / EtOAc 10: 4), le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante et lavé deux fois avec EtOH absolu (5 ml). Le catalyseur a été séparé par simple filtration et le produit brut a été purifié par recristallisation dans EtOH. Les produits **10a** [22 , 24 , 26], **10b** [12], **10c** [26], **10e** [12] et **10h** [21 , 25 , 27] ont déjà été décrits et mis en correspondance avec des données bibliographiques.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_363_0/jpg/src/tex/figures/sc02.jpg)

Schéma 2.

Structures des TRAM préparés. Conditions de réaction: arène (3 mmol), aldéhyde (1 mmol) et SSA (200 mg) à 65 °C^a
Temps de réaction. ^b Rendement isolé.

2,2' - ((4- B romophényl) méthylène) bis (1-méthoxy-4-méthylbenzène) (10d)

Poudre blanche; 398 mg (97%); PF 153–155 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2998, 2934, 1513, 1463, 1245, 1262, 1139, 1027, 474; RMN ¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,35 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,01 (dd, *J*₁ = 8,3 Hz, *J*₂ = 2,4 Hz, 2H), 6,93 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 6,77 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 6,58 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 6,09 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,67 (s, 6H, OMe), 2,21 (s, 6H, Me); RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,17, 143,38, 131,76, 131,05, 130,90, 130,61, 129,27, 127,73, 119,42, 110,93, 55,91, 42,70, 20,74; Anal. Calculé pour C₂₃ H₂₃ BrO₂: C, 67,16; H, 5,64. Trouvé: C, 67,10; H, 5,59.

2,2' - ((2- Bromophényl) méthylène) bis (1-méthoxy-4-méthylbenzène) (10f)

Poudre blanche; 382 mg (93%); PF 133-135 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2987, 2938, 1613, 1526, 1464, 1127, 1087, 1035, 809, 456; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,43 (d, J = 7,9 Hz, 1 H), 7,09 (t, J = 7,5 Hz, 1 H), 6,96 - 7,00 (m, 1 H), 6,92 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 2,0 Hz, 2H), 6,69 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 6,39 (d, J = 1,75 Hz, 2H), 6,25 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,57 (s, 6H, OMe), 2,09 (s, 6H, Me); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,21, 143,52, 132,71, 130,80, 130,55, 130,33, 128,97, 127,61, 126,86, 125,34, 111,11, 55,99, 43,19, 20,83; Anal. Calculé pour C₂₃H₂₃BrO₂: C, 67,16; H, 5,64. Trouvé: C, 67,11; H, 5,61.

2,2' - (P hénylméthylène) bis (4-bromo-1-méthoxybenzène) (10g)

Poudre blanche; 427 mg (92%); PF 148-150 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2935, 1484, 1461, 1244, 1115, 913, 743, 450; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,32 (dd, J_1 = 8,5 Hz, J_2 = 2,5 Hz, 2H), 7,27-7,30 (m, 2H), 7,20-7,26 (m, 1H), 7,04 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 6,87 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 6,74 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,06 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,68 (s, 6H, OMe); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 156,27, 141,90, 134,29, 132,43, 130,35, 129,18, 128,26, 126,36, 112,77, 112,54, 55,86, 43,43; Anal. Calculé pour C₂₁H₁₈Br₂O₂: C, 54,57; H, 3,93. Trouvé: C, 54,49; H, 3,90.

2.2.2. Procédure générale pour les réactions de couplage Suzuki - Miyaura de TRAM avec des dérivés d'acide arylboronique 6a - l

Un four séché 25 mL ballon à deux cols équipé d'un condenseur et d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé avec du Pd (PPh₃)₄ (5% en moles), TRAM **10** (1 mmol) et d'acide arylboronique **11** (1,2 mmol). Après avoir effectué deux cycles de vide N₂, du tétrahydrofurane dégazé (THF, 5 ml) et de K₂CO₃ (1 ml de 2 M de solution non dégazé) ont été ajoutés à l'aide d'une seringue à usage unique. Le mélange résultant a été chauffé au reflux pendant le temps imparti, refroidi à température ambiante et filtré à travers un tampon de Celite; les volatils ont ensuite été éliminés sous vide. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant: éther de pétrole / méthanol 10: 1) pour obtenir le produit pur **6a - j**. Les produits **6k** et **6l** ont été synthétisés en utilisant des réactions de couplage Suzuki à un pot et double de TRAM **10g** avec des quantités doubles de **11a** et **11c** dans des conditions similaires.

4- (B est (3,4-diméthoxyphényl) méthyl) -1,1' -biphényl (6a)

Poudre blanche; 383 mg (87%); PF 126-128 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3004, 2933, 1591, 1513, 1462, 1266, 1240, 1138, 1027, 753; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,60 (dd, J_1 = 8,1 Hz, J_2 = 1,3 Hz, 2H), 7,54 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,43 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 7,33 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,20 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 6,82 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,73 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 6,66 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 2,1 Hz, 2H), 5,49 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,88 (s, 6H, OMe), 3,79 (s, 6H, Me); ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 148,86, 147,59, 143,47, 140,81, 139,08, 136,67, 129,66, 128,72, 127,13, 126,95, 126,92, 121,45, 112,88, 111,00, 55,88, 55,87, 55,65; Anal. Calculé pour C₂₉H₂₈O₄: C, 79,07; H, 6,41. Trouvé: C, 79,13; H, 6,40.

3- (B est (3,4-diméthoxyphényl) méthyl) -1,1' -biphényl (6b)

Huile jaune pâle; 357 mg (81%); FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3018, 2933, 1595, 1512, 1462, 1262, 1184, 1139, 1028, 751, 701; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,55 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,48 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,38-7,44 (m, 4H), 7,32- 7,35 (m, 1H), 7,14 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 6,82 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,76 (d, J = 1,7 Hz, 2H), 6,66 (dd, J_1 = 8,3 Hz, J_2 = 1,7 Hz, 2 H), 5,55 (s, 1 H, Ar₃ CH), 3,88 (s, 6H, OMe), 3,80 (s, 6H, OMe); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 148,86, 147,59, 144,93, 144,90, 141,11, 136,69, 128,71, 128,68, 128,27, 128,11, 127,24, 127,11, 127,08, 125,12, 121,54, 112,97, 111,11, 58,13, 56,05, 55,85; Anal. Calculé pour C₂₉H₂₈O₄: C, 79,07; H, 6,41. Trouvé: C, 79,36; H, 6,41.

4- (B est (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) -1,1' -biphényl (6c)

Poudre blanche; 367 mg (90%); PF 169 à 171 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3025, 2923, 1497, 1241, 1077, 1035, 759; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,62 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,43 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 7,32 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,14 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,02 (dd, J_1 = 8,1 Hz, J_2 = 1,5 Hz, 2H), 6,80 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,78 (d, J = 1,6 Hz, 2H), 6,21 (s, 1H, Ar₃CH), 3,70 (s, 6H, OMe), 2,22 (s, 6H, Me); ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,30, 143,31, 141,12, 138,26, 132,41, 130,76, 129,71, 129,24, 128,64, 127,55, 126,90, 126,87, 126,54, 111,03, 56,05, 42,74, 20,79; Anal. Calculé pour C₂₉H₂₈O₂: C, 85,26; H, 6,91. Trouvé: C, 85,20; H, 6,88.

3- (B est (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) -1,1' -biphényl (6d)

Poudre blanche; 347 mg (85%); PF 173 à 175 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2943, 2883, 1591, 1498, 1470, 1242, 1153, 1035, 806; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,53-7,56 (m, 2H), 7,4-7,45 (m, 3H), 7,29-7,35 (m, 3H), 6,98-7,10 (m, 3H), 6,79 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 6,67 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 6,23 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,69 (s, 6H, OMe), 2,21 (s, 6H, Moi); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,27, 144,62, 141,51, 140,56, 132,34, 130,77, 129,20, 128,57, 128,33, 128,27, 128,19, 127,55, 127,15, 126,94, 124,54, 110,96, 56,02, 43,17, 20,81; Anal. Calculé pour C₂₉H₂₈O₂: C, 85,26; H, 6,91. Trouvé: C, 85,18; H, 6,86.

1- (4- (B est (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) phényl) naphtalène (6e)

Poudre blanche; 339 mg (74%); PF 184 à 186 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3007, 2952, 1608, 1498, 1439, 1242, 1153, 1072, 1035, 808, 755; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,06 (s, 1H), 7,85–7,91 (m, 3H), 7,77 (d, J = 8,3 Hz, 1 H), 7,62 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,45–7,52 (m, 2H), 7,18 (d, J = 8,1 Hz), 7,03 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 6,81 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 6,70 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,71 (s, 6H, OMe), 2,23 (s, 6H, Me); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,30, 143,46, 138,17, 133,72, 132,48, 132,39, 131,05, 130,91, 130,77, 130,61, 129,82, 129,25, 128,25, 128,12, 127,73, 127,57, 126,83, 126,12, 125,66, 125,54, 125,40, 111,03, 55,91, 42,78, 20,75; Anal. Calculé pour C₃₃ H₃₀ O₂: C, 86,43; H, 6,59. Trouvé: C, 86,40; H, 6,61.

3- (4- (B est (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) phényl) pyridine (6f)

Poudre blanche; 307 mg (75%); PF 181 à 183 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2968, 2922, 1608, 1497, 1464, 1241, 1219, 1108, 1035, 772; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,88 (d, J = 2,0, 1 H), 8,56 (dd, J_1 = 4,9 Hz, J_2 = 1,9 Hz, 1 H), 7,90 (td, J_1 = 8,0 Hz, J_2 = 2,0 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,36 (dd, J_1 = 7,8 Hz, J_2 = 4,3 Hz, 1H), 7,17 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,02 (dd, J_1 = 8,5 Hz, J_2 = 2,1 Hz, 2H), 6,79 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,65 (d, J = 2,4 Hz, 2H), 6,21 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,69 (s, 6H, OMe), 2,21 (s, 6H, Me); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,26, 148,24, 148,09, 144,41, 136,56, 134,95, 134,07, 132,10, 130,70, 130,01, 129,27, 127,66, 126,66, 126,56, 123,42, 111,01, 60,40, 42,78, 29,68, 20,77; Anal. Calculé pour C₂₈ H₂₇ NO₂: C, 82,12; H 6,65; N, 3,42. Trouvé: C, 82,05; H 6,60; N, 3,36.

4' - (B est (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) - [1,1' -biphényl] -4-carbaldéhyde (6g)

Poudre blanche; 318 mg (73%); PF 166 à 168 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2952, 1883, 1699, 1603, 1557, 1497, 1462, 1242, 1169, 1034, 825, 733; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 10,05 (s, 1H, CHO), 7,94 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,77 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,18 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,03 (dd, J_1 = 7,3 Hz, J_2 = 1,7 Hz, 2H), 6,80 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,63 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 6,22 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,70 (s, 6H, OMe), 2,22 (s, 6H, Me); ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 201,05, 155,24, 147,18, 144,97, 136,76, 134,90, 132,01, 130,70, 130,23, 129,97, 129,27, 127,71, 127,39, 126,85, 110,98, 55,97, 42,85, 20,80; Anal. Calculé pour C₃₀ H₂₈ O₃: C, 82,54; H, 6,47. Trouvé: C, 82,47; H, 6,41.

2- (B est (3,4-diméthoxyphényl) méthyl) -1,1' -biphényl (6h)

Poudre blanche; 299 mg (68%); PF 117 à 120 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3055, 2999, 2930, 2831, 1590, 1514, 1463, 1250, 1181, 1183, 1025, 798; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,23–7,33 (m, 6H), 7,10–7,14 (m, 3H), 6,74 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,52 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 2,1 Hz, 2H), 6,48 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 5,46 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,85 (s, 6H, OMe), 3,71 (s, 6H, OMe); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 148,61, 147,27, 142,32, 141,90, 141,63, 136,98, 134,58, 130,06, 129,68, 129,28, 128,24, 127,82, 127,37, 127,25, 126,92, 126,86, 124,04, 121,53, 121,84, 110,73, 55,81, 55,76, 52,21; Anal. Calculé pour C₂₉ H₂₈ O₄: C, 79,07; H, 6,41. Trouvé: C, 79,00; H, 6,35.

1- (2- (B est (3,4-diméthoxyphényl) méthyl) phényl) naphtalène (6i)

Huile jaune pâle; 260 mg (53%); FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3054, 3002, 2934, 2834, 1591, 1512, 1462, 1414, 1263, 1242, 1184, 1139, 1028, 912, 742; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,87–7,90 (m, 1H), 7,81 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,70–7,73 (m, 2H), 7,30–7,38 (m, 4H), 7,20–7,24 (m, 1H), 6,78 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,59 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 2,1 Hz, 2H), 6,50 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 5,51 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,87 (s, 6H, OMe), 3,67 (s, 6H, OMe); RMN¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 174,38, 169,72, 148,69, 147,34, 142,18, 142,16, 139,07, 137,04, 132,89, 132,33, 130,32, 129,85, 128,20, 128,18, 128,02, 127,82, 127,79, 127,64, 127,41, 127,36, 126,21, 125,95, 121,60, 112,89, 110,81, 55,88, 55,83, 55,74, 55,70, 52,54; Anal. Calculé pour C₃₃ H₃₀ O₄: C, 80,79; H, 6,16. Trouvé: C, 80,72; H, 6,18.

3- (3- ((5- B romo-2-méthoxyphényl) (phényl) méthyl) -4-méthoxyphényl) pyridine (6j)

Poudre blanche; 381 mg (83%); PF 136-138 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3007, 2936, 2839, 1607, 1486, 1459, 1438, 1289, 1241, 1113, 1021, 806, 708; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,68 (dd, J_1 = 2,4 Hz, J_2 = 0,9 Hz, 1 H), 8,50 (dd, J_1 = 4,8 Hz, J_2 = 1,7 Hz, 1H), 7,68 (qd, J_1 = 8,0 Hz, J_2 = 2,4 Hz, J_3 = 1,7 Hz, 1 H), 7,33 (dd, J_1 = 8,7 Hz, J_2 = 2,6 Hz, 1H), 7,26–7,31 (m, 3H), 7,20–7,24 (m, 1H), 7,05–7,10 (m, 2H), 7,06 (d, J = 1,7 Hz, 1H), 6,98 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 6,93 (dd, J_1 = 2,6 Hz, J_2 = 0,6 Hz, 1H), 6,76 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 6,17 (s, 1H, Ar₃ H), 3,76 (s, 3H, OMe), 3,69 (s, 3H, OMe); RMN¹³ C (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 157,36, 156,37, 148,01, 147,71, 142,39, 136,33, 134,64, 133,78, 132,67, 132,45, 130,28, 129,61, 129,21, 128,61, 128,22, 126,30, 123,42, 112,74, 112,52, 111,28, 55,93, 55,82, 43,53; Anal. Calculé pour C₂₆ H₂₂ BrNO₂: C, 67,83; H, 4,82; N, 3,04. Trouvé: C, 67,77; H 4,75; N, 2,98.

3,3'' - (P hénylméthylène) bis (4-méthoxy-1,1' -biphényl) (6k)

Poudre blanche; 356 mg (78%); PF 65 à 67 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3028, 3000, 2933, 1605, 1483, 1462, 1242, 1110, 1075, 1025, 760, 700; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,56–7,61 (m, 6H), 7,45–7,49 (m, 4H), 7,40–7,44 (m, 2H), 7,30–7,40 (m, 7H), 7,06 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,49 (s, 1 H, Ar₃ CH), 3,84 (s, 6H, OMe); ¹³ C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 157,14, 143,60, 141,28, 133,15, 132,96, 129,52, 129,00, 128,78, 128,20, 126,81, 126,58, 126,15, 126,11, 111,29, 55,95, 43,79; Anal. Calculé pour C₃₃ H₂₈ O₂: C, 86,81; H, 6,18. Trouvé: C, 86,75; H, 6,15.

3,3' - ((P hénylméthylène) bis (4-méthoxy-3,1-phénylène)) dipyrindine (6l)

Poudre blanche; 248 mg (54%); PF 190–192 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3027, 2931, 2836, 1607, 1503, 1474, 1288, 1249, 1113, 1065, 1022, 801, 751, 712; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,66 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 8,47 (dd, J_1 = 4,8 Hz, J_2 = 1,6 Hz, 2H), 7,66–7,69 (m, 2H), 7,46 (dd, J_1 = 8,4 Hz, J_2 = 2,4 Hz, 2H), 7,20–7,31 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 6,99 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 6,26 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,77 (s, 6H, OMe); ¹³ RMN C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 157,47, 149,35, 148,23, 147,98, 147,65, 142,84, 136,39, 134,42, 133,76, 133,02, 129,54, 129,23, 128,59, 128,18, 126,22, 123,78, 123,41, 111,27, 55,87, 43,71; Anal. Calculé pour C₃₁ H₂₆ N₂ O₂: C, 81,20; H 5,72; N, 6,11. Trouvé: C, 81,15; H, 5,70; N, 6,06.

2.2.3. Procédure générale pour les réactions de couplage Mizoroki – Heck des TRAM avec les oléfines 13a – j.

Un ballon séché au four 25 ml à deux cols équipé d'un condenseur et d'un barreau d'agitation a été chargé avec PdCl₂ (0,05 mmol), de PPh₃ (0,1 mmol) et de LiBr (0,1 mmol); deux cycles de vide N₂ ont été réalisés. Du diméthylformamide anhydre (DMF, 2 ml) a été ajouté et la suspension résultante a été chauffée à 140 ° C pendant 30 minutes. Après refroidissement du mélange jaunâtre à la température ambiante, Et₃N (2 mmol) a été ajouté. Ceci a été suivi par l'addition d'une solution de TRAM **10** (1 mmol) et d'oléfine **12** (2 mmol) dans du DMF anhydre (3 ml). Le mélange réactionnel a été chauffé à 100 ° C pendant 36 h, laissé atteindre la température ambiante et filtré à travers un bouchon de célite. Après l'élimination des volatils sous vide, le produit brut a été purifié par Chromatographie éclair sur gel de silice en utilisant du *n*-hexane / EtOAc (5: 1) comme éluant pour obtenir le produit pur correspondant **13a-j**.

Acrylate de méthyle (E) -3- (4- (bis (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) phényl) (13a)

Poudre blanche; 371 mg (89%); PF 160 à 162 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3022, 2948, 2834, 1719, 1634, 1605, 1498, 1463, 1242, 1168, 1035, 858, 757; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,69 (d, J = 16,0 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,09 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,02 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 7,78 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,61 (s, 2H), 6,41 (d, J = 16,0 Hz, 1H), 6,16 (s, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,67 (s, 6H), 2,21 (s, 6H); RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,64, 155,20, 147,28, 145,09, 131,82, 131,72, 130,67, 129,80, 129,27, 127,82, 127,75, 116,66, 110,93, 55,93, 51,60, 43,11, 20,76; Anal. Calculé pour C₂₇ H₂₈ O₄: C, 77,86; H, 6,78. Trouvé: C, 77,80; H, 6,72.

Tert - butyl (E) -3- (4- (bis (2-méthoxy-5-méthylphényl) méthyl) phényl) acrylate (13b)

Poudre blanche; 389 mg (85%); PF 147 à 149 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3023, 2956, 2871, 1711, 1635, 1606, 1498, 1462, 1243, 1169, 1071, 1035, 807, 734; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,73 (d, J = 16,0 Hz, 1H), 7,41 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,08 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,01 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 2,7 Hz, 1H), 6,78 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,60 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 6,40 (d, J = 16,0 Hz, 1H), 6,16 (s, 6H, Ar₃CH), 3,67 (s, 3H, 6H, OMe), 2,20 (s, 6H, Me), 1,54 (s, 9H, Bu^t); RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,62, 155,21, 147,27, 145,07, 131,82, 131,73, 130,67, 129,78, 129,28, 127,79, 127,74, 116,64, 110,96, 55,95, 55,91, 51,54, 28,36, 20,74; Anal. Calculé pour C₃₀ H₃₄ O₄: C, 78,57; H, 7,47. Trouvé: C, 78,51; H, 7,40.

(E) -2,2' - ((4-S tyrylphényl) méthylène) bis (1-méthoxy-4-méthylbenzène) (13c)

Poudre blanche; 308 mg (71%); PF 105 à 107 ° C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3003, 2938, 2836, 1837, 1558, 1533, 1458, 1416, 1342, 1258, 1233, 1165, 1028, 876, 763; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,88 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,67 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,56 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 7,32–7,43 (m, 3H), 7,16 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 7,00 (dd, J_1 = 8,2 Hz, J_2 = 1,7 Hz, 2H), 6,92 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,77 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,57 (d, J = 1,7 Hz, 2 H), 6,08 (s, 1 H), 3,66 (s, 6 H), 2,20 (s, 6 H); RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 155,27, 131,75, 131,06, 130,91, 130,72, 130,62, 129,64, 129,26, 129,21, 128,61, 127,73, 127,56, 126,38, 126,51, 110,96, 110,96, 55,91, 42,69, 20,75; Anal. Calculé pour C₃₁ H₃₀ O₂: C, 85,68; H, 6,96. Trouvé: C, 85,60; H, 6,93.

Acrylate de méthyle (E) -3- (4- (bis (3,4-diméthoxyphényl) méthyl) phényl) (13d)

Huile jaune pâle; 390 mg (87%); FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2999, 2951, 2835, 1716, 1635, 1604, 1512, 1462, 1415, 1324, 1264, 1169, 1140, 1028, 731; RMN¹ H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,67 (d, J = 16,15 Hz, 1H), 7,45 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 6,79 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,65 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 6,58 (dd, J_1 = 8,6 Hz, J_2 = 1,8 Hz, 2H), 6,41

(d, $J = 16,0$ Hz, 1H), 5,45 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,85 (s, 6H, OMe), 3,79 (s, 3H, CO₂Me), 3,76 (s, 6H, OMe); ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 160,78, 148,84, 147,62, 147,01, 144,56, 136,04, 132,46, 129,80, 128,07, 121,34, 117,32, 112,64, 110,91, 55,87, 55,84, 55,81, 51,68; Anal. Calculé pour C₂₇H₂₈O₆: C, 72,30; H, 6,29. Trouvé: C, 72,25; H, 6,25.

Acrylate de méthyle (E)-3-(3-(bis(3,4-diméthoxyphényl)méthyl)phényl) (13e)

Huile jaune pâle; 351 mg (78%); FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3003, 2932, 2835, 1604, 1512, 1463, 1415, 1262, 1139, 1062, 754; RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,04 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 7,55 (dd, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,1$ Hz, 1 H), 7,23–7,30 (m, 2H), 6,93 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,77 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,64 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H), 6,53 (dd, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, 2 H), 6,27 (d, $J = 15,8$ Hz, 1 H), 3,86 (s, 6H), 3,77 (s, 6H), 3,77 (s, 3H); RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,13, 148,89, 147,59, 143,58, 142,60, 135,67, 133,70, 129,80, 129,72, 126,88, 126,80, 121,64, 119,71, 112,85, 110,95, 55,82, 55,80, 52,28, 51,59; Anal. Calculé pour C₂₇H₂₈O₆: C, 72,30; H, 6,29. Trouvé: C, 72,25; H, 6,23.

Acrylate de méthyle (E)-3-(2-(bis(3,4-diméthoxyphényl)méthyl)phényl) (13f)

Poudre blanche; 287 mg (64%); PF 115 à 117 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3000, 2950, 2834, 1716, 1631, 1512, 1462, 1316, 1263, 1243, 1139, 1027, 757; RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,04 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 7,55 (dd, $J_1 = 7,4$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 1 H), 7,23–7,32 (m, 3H), 6,93 (dd, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,64 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 6,53 (dd, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,1$ Hz, 2H), 6,27 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 5,76 (s, 6H), 3,86 (s, 6H), 3,77 (s, 6H), 3,75 (s, 3H); RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,16, 148,86, 147,56, 143,60, 142,60, 135,66, 133,69, 129,82, 129,76, 126,89, 126,82, 121,63, 119,71, 112,78, 110,89, 55,82, 55,80, 52,28, 51,16; Anal. Calculé pour C₂₇H₂₈O₆: C, 72,30; H, 6,29. Trouvé: C, 72,32; H, 6,25.

(E)-4,4'-((3-S tyrylphényl)méthylène) bis(1,2-diméthoxybenzène) (13g)

Poudre blanche; 317 mg (68%); PF 97 à 99 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2998, 2936, 1840, 1560, 1513, 1449, 1412, 1340, 1265, 1249, 1135, 1052, 995, 854, 761; RMN¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7,57 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,17–7,36 (m, 7H), 6,98 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 6,87 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,67 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 6,58 (dd, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,1$ Hz, 2H), 5,48 (s, 1 H), 3,70 (s, 6H), 3,63 (s, 6H, 6H); RMN¹³C (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 148,99, 147,73, 145,34, 137,41, 137,40, 136,85, 129,11, 129,04, 128,95, 128,45, 128,68, 128,06, 128,01, 126,93, 124,42, 121,49, 113,53, 112,15, 55,94, 55,42; Anal. Calculé pour C₃₁H₃₀O₄: C, 79,80; H, 6,48. Trouvé: C, 79,74; H, 6,42.

(E)-4,4'-((2-S tyrylphényl)méthylène) bis(1,2-diméthoxybenzène) (13h)

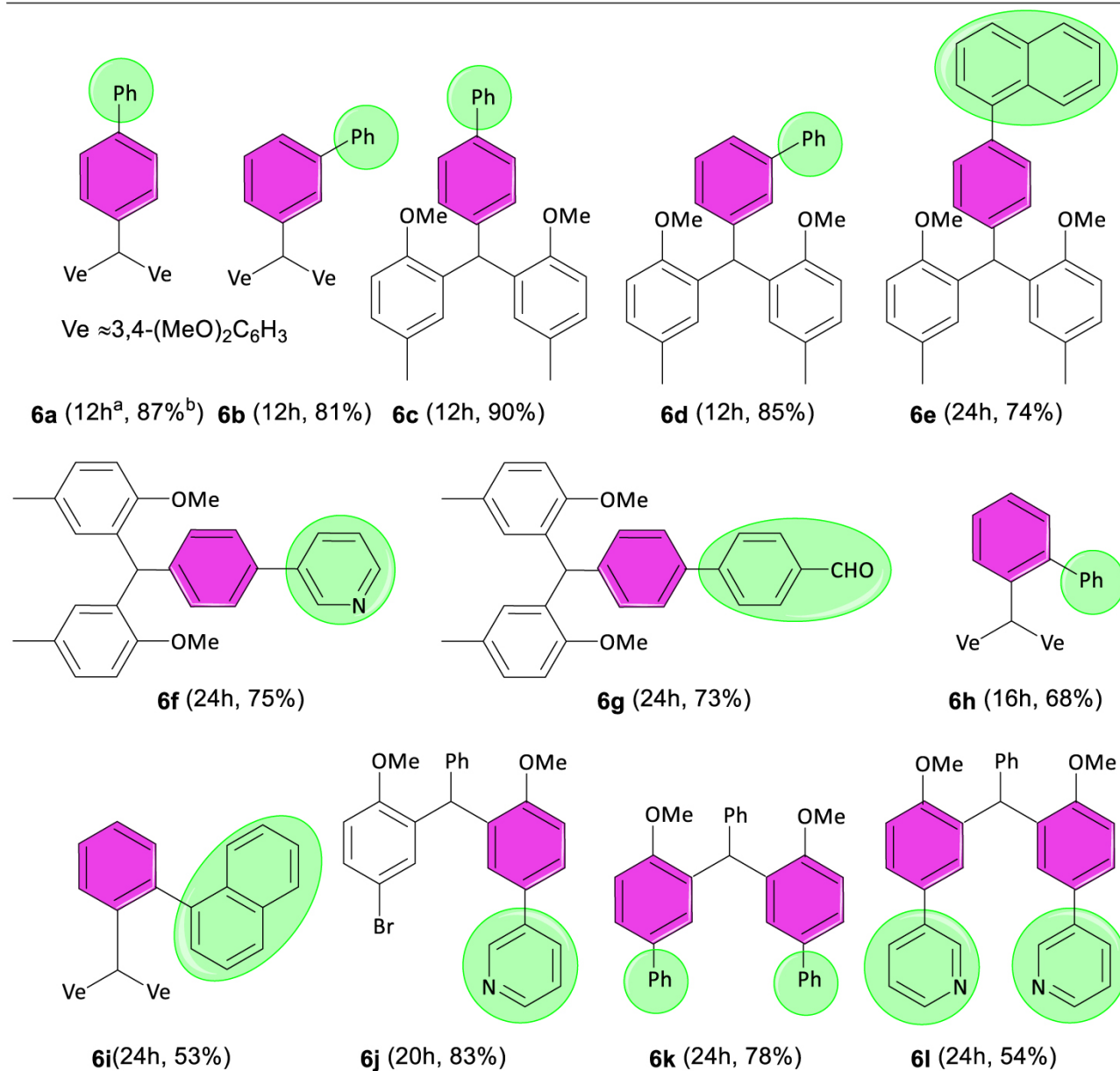
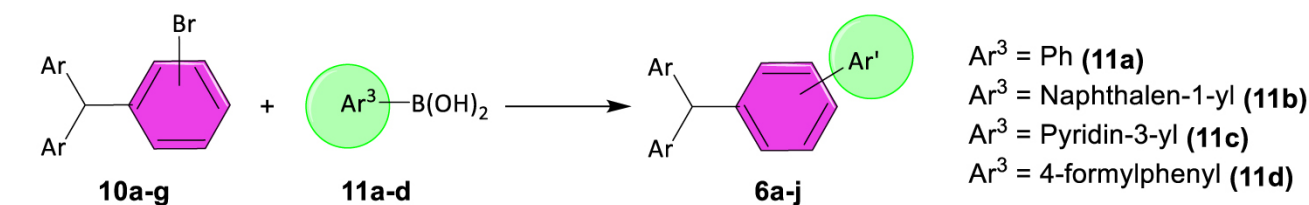
Poudre blanche; 294 mg (63%); PF 101 à 103 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2995, 2935, 1835, 1589, 1512, 1449, 1340, 1263, 1248, 1184, 1136, 1025, 761; RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,61 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,33–7,37 (m, 3H), 7,17–7,28 (m, 3H), 6,93 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 6,89 (dd, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 1H), 6,80 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,69 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 6,60 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 2,1$ Hz, 2 H), 5,74 (s, 1 H), 3,87 (s, 6 H), 3,77 (s, 6 H); RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 148,93, 147,56, 141,98, 137,58, 136,76, 136,19, 130,76, 129,54, 128,62, 127,59, 127,39, 126,87, 126,67, 126,47, 126,20, 121,68, 112,98, 111,04, 55,84, 52,78; Anal. Calculé pour C₃₁H₃₀O₄: C, 79,80; H, 6,48. Trouvé: C, 79,75; H, 6,43.

(E)-4,4'-((2-(4-C chlorostyryl)phényl)méthylène) bis(1,2-diméthoxybenzène) (13i)

Poudre blanche; 302 mg (60%); PF 131 à 133 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3020, 2933, 2834, 1590, 1512, 1462, 1414, 1263, 1139, 1028, 812, 754; RMN¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7,68 (dd, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, 1 H), 7,51 (d, $J = 16,2$ Hz, 1 H), 7,47 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H), 7,32 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,17–7,25 (m, 3H), 7,01 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 6,81 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 6,52 (dd, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, 2H), 5,51 (s, 1H, Ar₃ CH), 3,69 (s, 6H, OMe), 3,63 (s, 6H, OMe); RMN¹³C (126 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 149,02, 147,62, 142,70, 137,75, 136,52, 136,14, 129,97, 129,41, 129,06, 129,03, 126,89, 126,85, 126,59, 126,53, 126,05, 121,74, 113,68, 112,06, 55,92, 55,89, 55,85, 55,82, 51,87; Anal. Calculé pour C₃₁H₂₉ClO₄: C, 74,32; H, 5,83. Trouvé: C, 74,28; H, 5,80.

3-(4-(Best(3,4-diméthoxyphényl)méthyl)phényl)acrylonitrile (13j)

Poudre blanche; 266 mg (64%) (E:Z = 60:40 sur la base du spectre RMN¹H); PF 98 à 101 °C; FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3003, 2932, 2835, 2215, 1604, 1512, 1463, 1415, 1262, 1244, 1139, 1026, 966, 800, 754; RMN¹H de l'isomère (E) (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,60 (d, $J = 16,8$ Hz, 1H), 7,56 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,16 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,86 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,72 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 6,55 (dd, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, 2 H), 6,38 (d, $J = 16,8$ Hz, 1 H), 5,49 (s, 1 H), 3,70 (s, 6 H), 3,63 (s, 6 H); RMN¹H de l'isomère (Z) (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,73 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,35 (d, $J = 14,0$ Hz, 1H), 7,23 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 6,87 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,74 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 6,57 (dd, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, 2H), 5,81 (d, $J = 12,1$ Hz, 1 H), 5,51 (s, 1 H), 3,70 (s, 6 H), 3,63 (s, 6 H); RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 150,74, 149,02, 148,27, 148,05, 136,46, 132,22, 129,96, 129,11, 128,20, 121,44, 113,43, 112,18, 110,03, 55,94, 55,33; Anal. Calculé pour C₂₆H₂₅NO₄: C, 75,16; H, 6,07; N, 3,37. Trouvé: C, 75,10; H, 6,00; N, 3,30.



(/chimie/article/CRCHIM_2020_23_6-7_363_0/jpg/src/tex/figures/sc03.jpg)

Schéma 3.

Synthèse de TRAM contenant des unités de biaryle. Conditions de réaction: TRAM **10** (1 mmol), **11** (1,2 mmol), Pd (PPh₃)₄ (5 mol%), K₂CO₃ (1 ml, 2 M) et THF (5 ml) sous atmosphère N₂ et dans des conditions de reflux. ^a Temps de réaction. ^b Rendement isolé.

3. Résultats et discussion

3.1. Synthèse de nouveaux TRAM portant un ou deux groupements biaryle via des réactions de couplage croisé Suzuki – Miyaura catalysées par [Pd]

Le tétrakis (triphénylphosphine) palladium (0) est un produit disponible dans le commerce qui a été traditionnellement utilisé comme catalyseur commode dans les réactions de couplage [7 , 28 , 29 , 30]. Nous avons donc décidé d'étudier la réaction de couplage des TRAM bromés **10a – g** avec les acides arylboroniques **11a – d** en présence de Pd (PPh₃)₄ pour la construction de TRAM contenant des unités biaryle (s). En conséquence, le

traitement de TRAM **10a** avec de l'acide phénylboronique **11a** en présence de 5% molaire de Pd (PPh₃)₂ dans des conditions de réaction optimales (voir Informations à l'appui) a conduit à la formation du produit de couplage **6a** avec un rendement de 87% (schéma 3).

De même, les TRAM bromés **10a – h** ont été soumis à la réaction de couplage de Suzuki avec des dérivés d'acide arylboronique **11a – d** pour produire les produits de couplage correspondants, et les résultats sont présentés dans le schéma 3. La réaction des TRAM bromés **10b**, **10d** et **10e** avec l'acide phénylboronique **11a** s'est déroulée efficacement, et les produits de couplage souhaités **6b-d** ont été obtenus avec des rendements allant de 81% à 90%. Nous avons ensuite utilisé l'acide naphthalène-1-ylboronique **11b**, l'acide pyridin-3-ylboronique **11c** et l'acide (4-formylphényl) boronique **11d** comme partenaires de couplage dans la réaction avec TRAM **10d** dans des conditions optimales, et les produits **6e – g** ont été acquis avec des rendements de 74%, 75% et 73%, respectivement. Ensuite, nous avons examiné la réactivité du TRAM **10c** dans la réaction de couplage avec les acides arylboroniques. Bien que la réaction de TRAM **10c** avec l'acide phénylboronique **11a** ait généré le produit **6h** avec un rendement de 68% après 16 h, le produit **6i** a été isolé avec un rendement modéré via la réaction de couplage de **10c** avec l'acide naphthalène-1-ylboronique **11b** après 24 h. En conséquence, le TRAM **10c** *ortho*-bromé a montré une résistance significative à la réaction de couplage avec les acides arylboroniques probablement en raison des effets stériques du groupe diveratrylméthyle (Ve₂CH–). De plus, la réaction du TRAM chloré **10h** avec les acides phénylboroniques **11a** ne s'est pas déroulée efficacement même après 24 h en raison de la force de la liaison C – Cl. Ce résultat a prouvé que les TRAM bromés ont été sélectionnés correctement comme substrats pour cette procédure. D'autre part, nous avons trouvé ce protocole adapté à la synthèse indirecte de TRAM asymétriques. Par exemple, lorsque nous avons traité TRAM **10g** avec de l'acide pyridin-3-ylboronique **11c** dans des conditions optimales, TRAM **6j** asymétrique a été obtenu sélectivement avec un rendement de 83% après 20 h comme illustré sur le schéma 3. A notre connaissance, il existe quelques exemples de dérivés de TRAM contenant deux groupements biaryle. De plus, ce type de TRAM ne pouvait pas être synthétisé par des réactions d'alkylation de Friedel-Crafts d'aldéhydes. Des réactions de couplage doubles Suzuki – Miyaura utilisant des catalyseurs au palladium ont été rapportées à plusieurs reprises en synthèse organique [31 , 32 , 33 , 34 , 35]. Étonnamment, des réactions de couplage Suzuki à un seul pot et double de TRAM **10g** avec des quantités doubles de **11a** et **11c** dans des conditions de réaction optimales ont donné des produits **6k** et **6l** avec des rendements de 78% et 54%, respectivement. En outre, ce protocole peut offrir une approche efficace pour l'induction de la chiralité dans les molécules TRAM en construisant un fragment biaryl ou aryle (hétéroaryle) sur eux.

3.2. Synthèse de TRAM vinylés par réaction de couplage croisé Mizoroki – Heck de TRAM bromés avec des oléfines

Forts des résultats obtenus dans les réactions de couplage de Suzuki, nous nous sommes intéressés à l'étude des réactions de couplage de Heck catalysées au Pd de TRAM bromés avec des oléfines. Il existe différents rapports dans la littérature sur l'utilisation du PdCl₂ (PPh₃)₂ dans les réactions de couplage [4 , 36 , 37 , 38 , 39]. Nous avons initialement mis en place un protocole en deux étapes à un pot pour faire réagir TRAM **10d** avec l'acrylate de méthyle **12a** en présence de PdCl₂ (PPh₃)₂ généré in situ comme pré-catalyseur. Comme illustré dans Scheme 4, le produit de couplage attendu **10a** a été isolé avec un rendement de 89% dans des conditions de réaction optimales (voir Informations complémentaires).

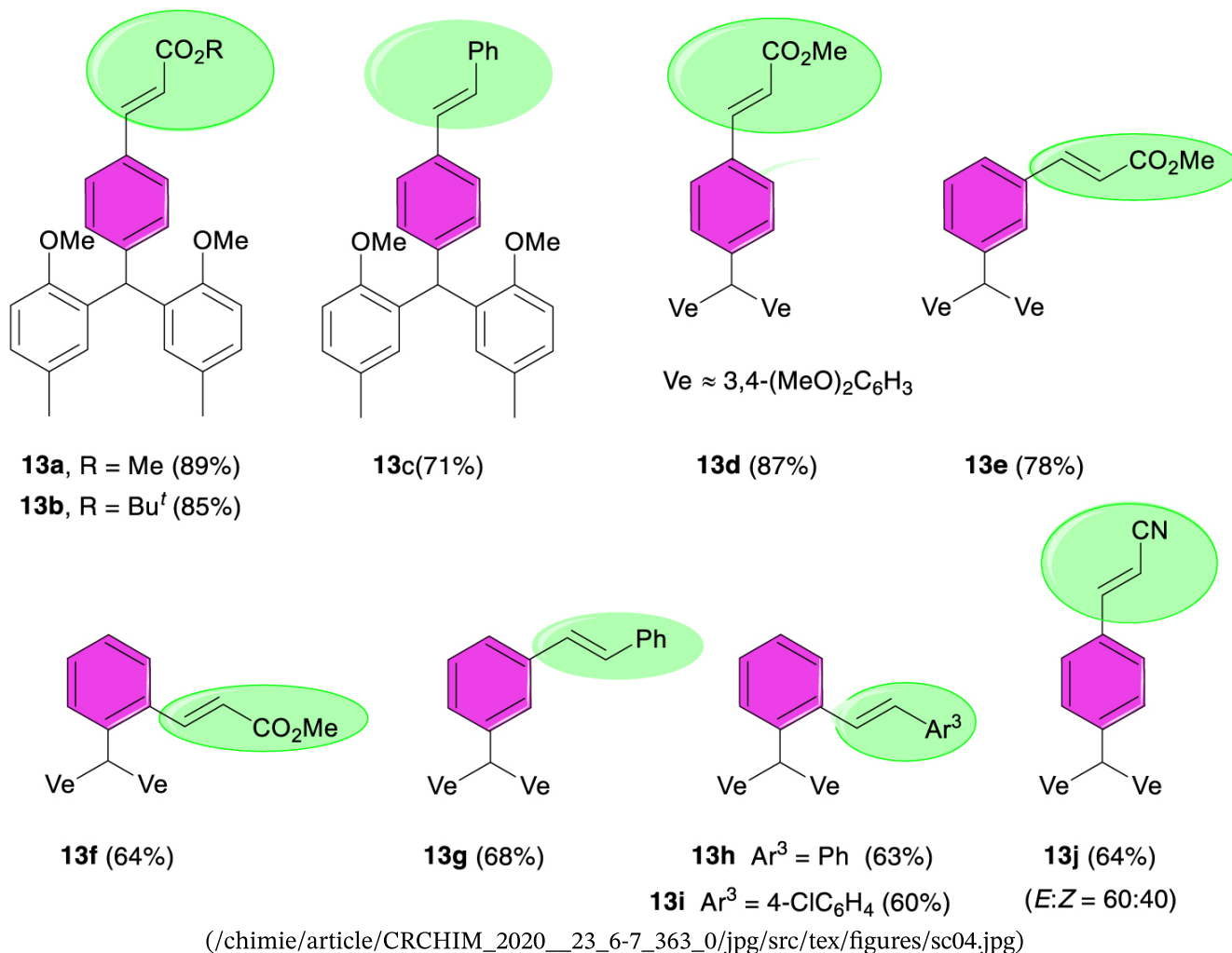
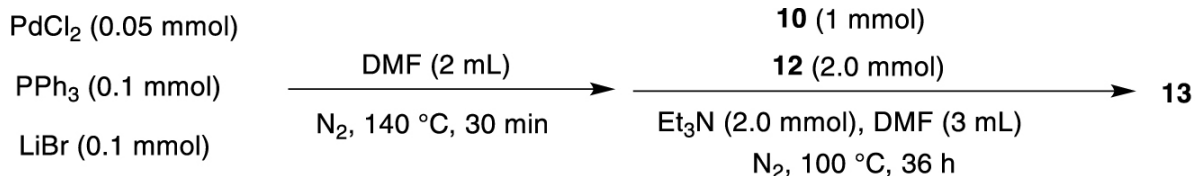


Schéma 4.

Structures de TRAM vinylées produites par réaction de type Mizoroki – Heck catalysée par PdCl₂ (PPh₃)₂ de TRAM bromés avec des oléfines.

Nous avons décidé d'examiner également la généralité de ce protocole, et les résultats sont illustrés dans le schéma 4. La réaction de couplage de Heck de TRAM **10d** avec l'acrylate de *tert*-butyle **12b a** produit le produit de couplage **13b** avec un rendement de 85%. Lorsque le styrène **12c a** été utilisé comme partenaire de couplage dans la réaction avec TRAM **10d**, le produit (*E*)-stilbène respectif **13c a** été isolé avec un rendement de 71%. Cependant, le triarylméthane **10d** n'a pas réagi avec l'acrylamide **12d** dans des conditions optimales. Nous avons ensuite porté notre attention sur la vinylation – fonctionnalisation des TRAM **10a – c** contenant deux fragments veratryl. Dans des conditions optimales, ces précurseurs ont subi une vinylation avec **12a** pour produire les acrylates d'aryle **13d-f correspondants** avec des rendements bons à élevés. Le substrat **10b a** également réagit en douceur avec **12c** pour produire le produit d'oléfination **13g** avec un rendement de 68%. La réaction de TRAM **10c** avec **12c** et le 4-chlorostyrène **12e** s'est bien déroulée pour générer les dérivés attendus (*E*)-stilbène **13h** et **13i** avec des rendements légèrement inférieurs. Ces résultats indiquent que les substrats contenant un substituant diveratrylméthyle à encombrement stérique (Ve₂CH-) en *ortho*-position de la liaison C – Br sont moins réactifs dans les réactions d'oléfination. De plus, l'acrylonitrile **12f a** réagit avec TRAM **10d** produisant un mélange non séparable d'isomères *E* et *Z* d'aryl acrylonitrile **13j** avec un rendement de 64% dans un rapport approximatif de 60:40, respectivement (basé sur ¹H RMN du mélange; voir Renseignements à l'appui). Composés **13a – j** produit par cette procédure n'a pas pu être synthétisé au moyen des méthodes de synthèse communes pour les TRAM. De plus, notre évaluation initiale a montré que ces composés peuvent être des éléments de base prometteurs en synthèse organique. Cette étude est actuellement en cours dans notre laboratoire.

4. Conclusion

En résumé, des TRAM symétriques et asymétriques portant une ou deux unités biaryl peuvent être synthétisés avec des rendements bons à élevés à partir de la réaction de couplage croisé Suzuki-Miyaura de TRAM bromés avec des acides arylboroniques en présence de Pd (PPh₃)₄, qui est un catalyseur bon marché et facilement disponible. Nous avons également développé une procédure de couplage de type Heck en un seul pot et en deux étapes pour la vinylation efficace des TRAM bromés. Ce protocole fournit une méthode exclusive et efficace pour la synthèse de TRAM fonctionnalisés, qui ne peuvent pas être produits par des méthodes conventionnelles. Les produits obtenus peuvent être utilisés comme éléments de base dans les transformations organiques ou comme ligands pour des objectifs de catalyse.

Bibliographie

- [1] VK Olkhovik; DA Vasilevskii; AA Pap; GV Kalechyts; YV Matveienko; AG Baran; NA Halinowski; VG Petushok (Arkivoc ix (2008) 69 et les références qui y sont citées)
- [2] CG Blettner; WA King; W. Stenzel; T. Schotten **J. Org. Chem.** Volume 64 (1999), p. 3885
- [3] G. Liu; F. Han; C. Liu; H. Wu; Y. Zeng; R. Zhu; X. Yu; S. Rao; G. Huang; J. Wang **Organometallics** Volume 38 (2019), p. 1459
- [4] C. Torborga; M. Beller **Adv. Synth. Catal.** Volume 351 (2009), p. 3027
- [5] RA Altman; SL Buchwald **Nat. Protocoles** Volume 2 (2007), p. 3115
- [6] L. Liu; Y. Dong; B. Pang; J. Ma **J. Org. Chem.** Volume 79 (2014), p. 7193
- [7] J. Rodriguez-Aguilar; B. Ordóñez; M. Vidal; M. C. Rezende; M. Domínguez **SynOpen** Volume 1 (2017), p. 24
- [8] N. Gu; Y. Wei; P. Liu; Y. Liu; B. Dai **Molecules** Volume 22 (2017), p. 2168
- [9] B. Zhou; D. X. Liu; X. J. Yuan; J. Y. Li; Y. C. Xu; J. Li; Y. Li; J. M. Yue **Res. Official J. Cast** (2018), p. 9 | Article (<https://doi.org/10.1155/2018/2674182>)
- [10] HW Gibson; S.-H. Lee; PT Engen; P. Lecavalier; J. Sze; YX Shen; M. Bheda **J. Org. Chem.** Volume 58 (1993), p. 3748
- [11] SGK Prakash; G. Fogassy; GA Olah **Catal. Lett.** Volume 138 (2010), p. 155
- [12] K. Mohammadiannejad-Abbasabadi; I. Mohammadpoor-Baltork; S. Tangestaninejad; M. Moghadam; V. Mirkhani; R. Kia **Tetrahedron** Volume 72 (2016), p. 1433
- [13] P. Singh; UP Singh; RK Peddinti **Tetrahedron Lett.** Volume 58 (2017), p. 2813
- [14] NJ Whitcombe; KK Hii; SE Gibson **Tetrahedron** Volume 57 (2001), p. 7449 (et les références qui y sont citées)
- [15] P. Xiao; C. Schlinquer; X. Pannecoucke; J.-P. Bouillon; S. Couve-Bonnaire **J. Org. Chem.** Volume 84 (2019), p. 2072
- [16] G.-Z. Wang; R. Shang; W.-M. Cheng; Y. Fu **J. Am. Chem. Soc.** Volume 139 (2017), p. 18307
- [17] OA Akrawi; A. Khan; M. Hussain; HH Mohammed; A. Villinger; P. Langer **Tetrahedron Lett.** Volume 54 (2013), p. 3037
- [18] Y. Qian; J. Karpus; O. Kabil; S. Y. Zhang; H. L. Zhu; R. Banerjee; J. Zhao; C. He **Nat. Commun.** Volume 2 (2011), p. 495
- [19] RJ Biediger; H. Bui; KM Henry; T. Thrash (brevet WO 2008/079371 A1)
- [20] S. Wang; WJ Oldham Jr; RA Hudack Jr; GC Bazan **J. Am. Chem. Soc.** Volume 122 (2000), p. 5695
- [21] I. Mohammadpoor-Baltork; M. Moghadam; S. Tangestaninejad; V. Mirkhani; K. Mohammadiannejad-Abbasabadi; HR Khavasi **Eur. J. Org. Chem.** (2011), p. 1357
- [22] K. Mohammadiannejad; R. Ranjbar-Karimi; F. Haghighat **New J. Chem.** Volume 43 (2019), p. 5543
- [23] K. Mohammadiannejad; R. Ranjbar-Karimi; F. Haghighat **Poly. Arom. Comp.** (2019), pp. 1-12 | Article (<https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1604555>)

- [24] I. Mohammadpoor-Baltork; M. Moghadam; S. Tangestaninejad; V. Mirkhani; K. Mohammadiannejad-Abbasabadi; MA Zolfigol **C. R. Chim.** Volume 14 (2011), p. 934
- [25] R. Goossens; M. Smet; W. Dehaen **Tetrahedron Lett.** Volume 43 (2002), p. 6605
- [26] I. Mohammadpoor-Baltork; M. Moghadam; S. Tangestaninejad; V. Mirkhani; K. Mohammadiannejad-Abbasabadi; MA Zolfigol **J. Iran. Chem. Soc.** Volume 8 (2011), p. 840
- [27] M. Kodomari; M. Nagamatsu; M. Akaike; T. Aoyama **Tetrahedron Lett.** Volume 49 (2008), p. 2537
- [28] A. Suzuki **Pure Appl. Chem.** Volume 66 (1994), p. 213
- [29] P. Dobrounig; M. Trobe; R. Breinbauer **Monatsh. Chem.** Volume 148 (2017), p. 3
- [30] V. Elumalai; AH Sandtorv; HEURE. Bjørsvik **Eur. J. Org. Chem.** (2016), p. 1344
- [31] JB Shaik; V. Ramkumar; B. Varghese; S. Sankararaman **Beilstein J. Org. Chem.** Volume 9 (2013), p. 698
- [32] ST Handy; D. Mayi **Tetrahedron Lett.** Volume 48 (2007), p. 8108
- [33] AY Habashneh; OO Dakhi; A. Zein; PE Georghiou **Synth. Commun.** Volume 39 (2009), p. 4221
- [34] S. Kotha; M. Meshram; C. Chakkapalli **Beilstein J. Org. Chem.** Volume 14 (2018), p. 2468
- [35] N. Gürbüz; I. Özdemir; B. Çetinkaya **Tetrahedron Lett.** Volume 46 (2005), p. 2273
- [36] N. Miyaura; A. Suzuki **A. Chem. Rev.** Volume 95 (1995), p. 2457 (et les références qui y sont citées)
- [37] Y. Liang; Y.-X. Xie; J.-H. Li **J. Org. Chem.** Volume 71 (2006), p. 379
- [38] J. Haner; K. Jack; J. Nagireddy; MA Raheem; R. Durham; W. Tam **Synthesis** Volume 5 (2011), p. 731
- [39] G. Albano; LA Aronica **Catalysts** Volume 10 (2020), p. 25



(<http://www.centre-mersenne.org>)



(<https://www.academie-sciences.fr>)



Mathdoc

(<http://www.mathdoc.fr>)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (<http://www.centre-mersenne.org>), l'Académie des Sciences (*/chimie/*), et les auteurs