

Références

1. Шлиховый анализ // Горная энциклопедия. 2008–2013. URL: <http://www.mining-enc.ru/sh/shlixovyj-analiz/> (дата обращения: 10.03.14).
2. Iasikov E.G. Les cours de discipline «Les méthodes de recherche sur la naturalité». Université polytechnique de Tomsk, 2013.
3. Коптchenkova E.V. L'analyse minéralogique de schlichs. – М.: La maison d'édition d'Etat de la littérature géologique, 1951. – 209 p.
4. Месторождения золота – Франция // Месторождения золота. 2001–2003. URL: <http://gold-deposit.ru/country-64.html> (дата обращения: 10.03.14).
5. Orpaillage // Wikipedia. URL: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Orpaillage> (la date d'appel: 10.03.14).

*Firstova O.A., Fefelova A.G., Belyaeva V.E.
l'Université polytechnique de Tomsk*

BIPHÉNYLES SYMÉTRIQUES: LES APPROACHES DE LA SYNTHÈSE ET L'APPLICATION

La préparation de biaryles est un objectif important dans la synthèse organique, depuis l'unité de biaryle est trouvée dans un certain nombre de produits naturels, les produits pharmaceutiques, les polymères conducteurs [1]. En ce qui concerne une utilisation médicale, les biphényles sont des composants de médicaments utilisés comme antibiotiques, anti-inflammatoire, antifongique, anti-tumoral, anti-histaminiques et les moyens de l'infertilité [2]. En outre, le biphényle est utilisé largement comme un cadre de base, fonctionnalise polymères et des ligands chiraux [3].

La synthèse de biaryles est un objectif important dans la synthèse organique. Préparation de biphényle substitué était le sujet de nombreuses études, depuis le siècle dernier [4]. Les plusieurs façons d'obtenir un large nombre de biphényles substitués étaient développés. Les premières expériences menées par Ullman. La réaction est chauffée (halogénures d'aryle substitués et non substitués) avec un excès de poudre de cuivre. [5]. Les nombreuses méthodes ont développé pour obtenir les biphényles symétriques et asymétriques par homo – et de couplage croisé d'halogénures d'aryle avec sulfonates sur la base de nickel – et processus catalysées par le palladium [6–8] est aussi utilisé pour produire la réaction de biphényle est catalysée avec composés de cuivre [9], ainsi que de l'interaction des acides boroniques avec des halogénures d'aryle [10].

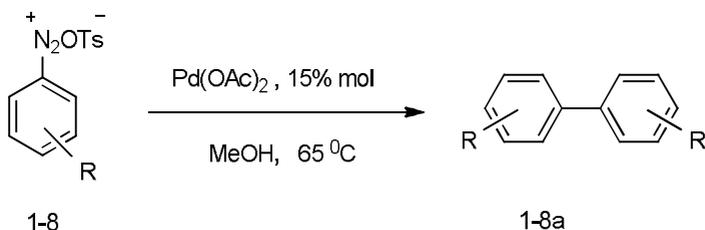
L'une des méthodes les plus connues pour la formation de liaisons aryle-aryle est la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura [11–12].

Récemment, les nombreuses expériences ont été réalisées avec les sels arènediazonium comme substrats [13]. Les composés de diazonium représentent un groupe important de composants organiques avec la formule générale $R-NuN_2^+X^-$, dans laquelle R peut être un groupe alkyle ou aryle et X est un anion organique ou inorganique sel un atome d'halogène. Sels de diazonium, en particulier ceux où R est un groupe aryle, sont des intermédiaires importants et ont trouvé de larges applications dans la synthèse organique [14].

Il y a quelque temps, arènediazonium tosylates (ADT) ont été synthétisés dans laboratoire de la synthèse organique à l'université polytechnique de Tomsk. Cette sel arènediazonium a une stabilité de stockage élevée et présentent une plus grande réactivité dans les réactions typiques de la chimie de diazonium [15].

Dans notre travail, nous avons décidé d'examiner la capacité réactionnaire de sels de diazonium tosylate pour obtenir de biphényles. Pour la réaction, le catalyseur est nécessaire, qui détermine le mécanisme de la réaction. Selon de nombreuses sources scientifiques de l'acétate de palladium est le catalyseur le plus couramment utilisé.

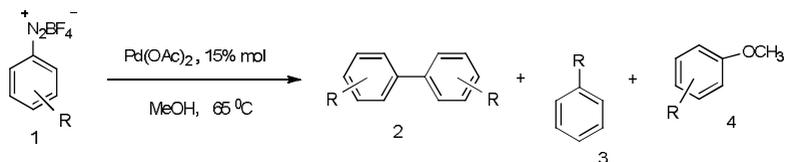
La schéma de la réaction est représenté ci-dessous (schéma 1).



La schéma 1. Préparation de biphenyle par tosylates d'aryldiazonium

La réaction se déroule avec un rendement assez élevé (environ 70 %).

Ce sont des sels de diazonium tétrafluoroborate que a été utilisés comme substrat pour synthèse de biphényles (Schéma 2, tableau 1) [16]. Il a été décidé de comparer la capacité réactionnaire de sels de diazonium tétrafluoroborate et tosylate.



La schéma 2. Préparation de biphenyle par diazonium tétrafluoroborate

Tableau 1

Les résultats de homocouplage de ADT 1-4 dans le méthanol en présence de 15 % en mole de Pd (OAc)₂ à 65 °C

ADT	Produit (R)	Temp, min.	Rendement pratique, %	Rendement de l'article, %
1	4-Br	1.5	68	66
2	4-OCH ₃	12	83	88
3	2-OCH ₃	2	66	66
4	4-CH ₃	2	70	82

Notons que le temps de nos réactions a diminué considérablement. Dans le cas de sels de diazonium tétrafluoroborate du temps de la réaction était ne moins que une heure. En cas de tosylates sels de diazonium le temps de la réaction ne dépasse pas 12 minutes, cela signifie que tosylates de diazonium sont plus réactifs. Malheureusement nous ne pouvons pas comparer les rendements absolument parce que les auteurs de l'article initial donné les rendements analytique seulement.

En étudiant de la littérature scientifique, on a trouvé un moyen de couplage aryle-aryle dans les micro-ondes. La micro-ondes chauffage diélectrique a d'abord à été examinés par Gedye dans le cadre de chimie organique dans les années 1980. La technologie des micro-ondes déclenche le chauffage dans le système réagir soit par la polarisation dipolaire ou conduction ionique. Lorsqu'il est irradié à des fréquences de micro-ondes, des ondes électromagnétiques passent à travers les dipôles ou des ions de l'échantillon et les molécules provoquent à osciller. Parce que le rayonnement de micro-ondes est introduite dans le système réactionnel à distance sans contact physique direct avec les matériaux de la réaction, ce qui peut conduire à une augmentation rapide de la température dans tout l'échantillon provoquant moins de sous-produits ou des produits de décomposition. En revanche, le chauffage conventionnel de réaction organique tel que le bain de glycérol est assez lente et créer

un gradient de température à l'intérieur, ce qui peut entraîner une surchauffe localisée et réactif décomposition quand il est chauffé pendant des périodes prolongées [17].

Dans notre travail, le chauffage est effectué dans un bain de glycerol. On a décidé de vérifier les avantages de micro-ondes application avant cette méthode.

Tableau 2

Les résultats de homocouplage de ADT avec et sans micro-ondes sous les mêmes conditions

Nom	Biphényle	Rendement de produit souhaité	Rendement avec micro-ondes	Le temp de la reaction, min
a	4-Br	67.8	69.4	1-1.5
b	4-CH ₃	70	80	1-1.5

Comme on peut voir dans le tableau, l'utilisation de micro-ondes a permis d'augmenter le rendement de biphényle.

Résumé.

Notre recherche nous a permis d'établir que les tosylates de arènediazonium ont plutôt forte réactivité par rapport à tétrafluoroborates. La synthèse a été effectuée dans du méthanol au reflux en présence d'acétate de palladium comme catalyseur. Temps de réaction prouve haute réactivité de substrat: il a fallu de 1 à 12 minutes. Quant à l'utilisation des micro-ondes, à présent nous continuons à étudier ce domaine. Nous sommes sûrs que ce protocole peut être utilisé pour d'autres recherches.

Références

1. Lemaire M., Hassan J., Se'vignon M., Gozzi C., Schulz E. Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction // Chem. Rev. 2002. – № 102. – P. 1359–1469.
2. Gwaltney S., O'Connor S., Nelson L., Sullivan G. et al. Aryl Tetrahydropyridine Inhibitors of Farnesyltransferase: Bioavailable Analogues with Improved Cellular Potency // Med. Chem. Lett. 2003. – № 13. – P. 1363–1366.

3. Kuroboshi M., Waki Y., Tanaka H. Palladium-catalyzed benzoin-mediated redox process leading to biaryls from aryl halides // SYNLETT. – 2002. – № 4. – P. 637–639.
4. Cepanec I. Synthesis of Biaryls. – Amsterdam: Elsevier, 2004.
5. Venkatraman S., Chao-Jun Li. Carbon-Carbon Bond Formation via Palladium-Catalyzed Reductive Coupling in Air // OrgLett. – 1999. – Vol. 1 (7). – P. 1133–1135.
6. Leadbeater N., Resouly S. Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Nickel Complexes // Tetrahedron. – 1999. – Vol. 55. – P. 11889 – 11894.
7. Takanashi M., Kuroda T. et al. A New Synthesis of Unsymmetrical Diphenic Acid Derivatives: Template-directed Intramolecular Ullman Coupling Reaction // TetLett. – 1991. – Vol 32 (47). – P. 6919–6922.
8. Libeskind L., Braitsch D. Nickel-Phosphine complex-catalyzed homo coupling of aryl halides in the presence of zinc powder // Tetrahedron Lett. – 1975. – Vol. 18. – P. 4089–4091.
9. Cepanec I., Litvic M. Et al. Copper(I)-catalyzed homo-coupling of aryldiazonium salts: synthesis of symmetrical biaryls // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 6269–6272.
10. Ding Y., Cheng K., Qi C., Song Q. Ferrous salt-promoted homocoupling of arenediazonium tetrafluoroborates under mild conditions // TetLett. – 2012. – Vol. 71. – P. 6269–6277.
11. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 2457–2483.
12. Diederich F., Stang P. Metal-Catalyzed Cross-coupling Reactions // Wiley-VCH, Weinheim. – 1998. – P. 1123–1125.
13. Filimonov V., Postnikov P., Krasnokutskaya E., Lee Y., Hwang H., Kim H. Ki-Whan Chi. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // Org.Lett. – 2008. – Vol. 10 (18). – P. 3961–3964.
14. Fanyang M., Guangbin D., Zhanga Y., Jianbo W. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis // Org. Biomol. Chem. – 2013. – Vol 11. – P. 1582–1593.
15. Kutonova K., Trusova M., Postnikov P., Filimonov V., Parello J. A Simple and Effective Synthesis of Aryl Azides via Arenediazonium Tosulates. Synthesis // Org. Lett. – 2013. – Vol. 45. – P. 2706–2710.
16. Robinson M. et al. Palladium-catalyzed homocoupling of arenediazonium salts: an operationally simple synthesis of symmetrical biaryls // Tet. Lett. – 2007. – Vol. 48. – P. 7687–7690.
17. Liu H., Zhang L. Microwave Heating in Organic Synthesis and Drug Discovery / State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, China, 2005.

Maître-assistant P.S. Postnikov, Université polytechnique de Tomsk