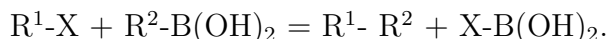


## Réaction de Suzuki

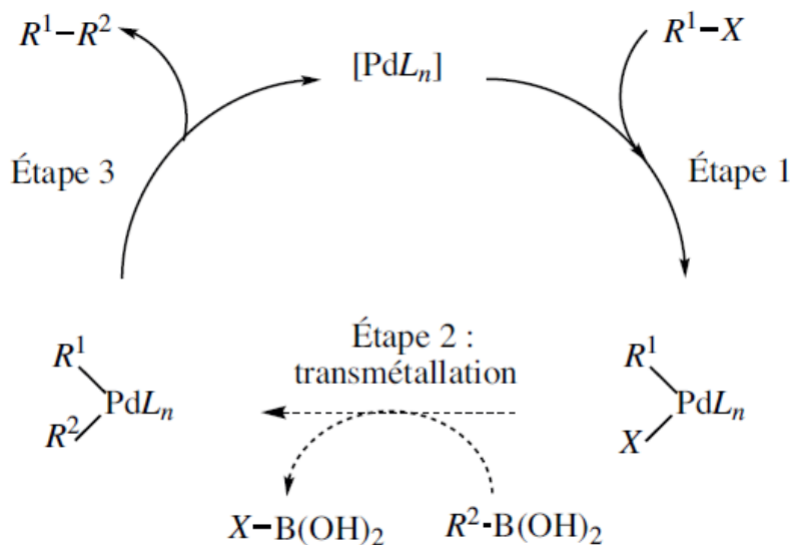
La réaction de couplage de Suzuki est l'une des réactions les plus utilisées en chimie de synthèse pour la formation de liaisons C-C. Depuis sa découverte en 1979, de nombreuses variantes ont été proposées, tant du point de vue des réactifs utilisés que des catalyseurs. Dans la suite, on étudiera uniquement l'un des cas de figure les plus courants, dans lequel un acide boronique réagit avec un dérivé halogéné, selon le bilan suivant :



Plus spécifiquement, on considère le cas où le composé noté  $R^1-X$  correspond à un dérivé halogéné aromatique, et où  $R^2-B(OH)_2$  est un acide arylboronique. On s'intéressera au mécanisme de cette réaction catalysée par un complexe de palladium et à certaines de ses applications en synthèse organique.

### Présentation du cycle catalytique

Une représentation simplifiée du cycle catalytique de la réaction de Suzuki est donnée ci-dessous :



1. Identifier la nature des étapes 1 et 3, en justifiant la réponse.

**Solution:** L'étape 1 est une addition oxydante : le nombre d'oxydation du Pd augmente de +II et on a ajout de deux ligands.

L'étape 3 est une élimination réductrice : le nombre d'oxydation du Pd diminue de II et on a départ de deux ligands.

### Catalyseur au Palladium

L'espèce notée  $[\text{PdLn}]$  est souvent générée in situ à partir d'un précurseur de Pd commercial.

2. En considérant que les ligands L sont des ligands triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), et que le numéro atomique du palladium est 46, proposer une (des) valeur(s) a priori possible(s) de  $n$ , et préciser le degré d'oxydation du palladium dans chacun des trois complexes représentés sur le cycle catalytique.

**Solution:** La configuration électronique du Pd est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$ . L'atome possède 4 OA vides : les OA 5s et 5p. On pourra donc associer 4 ligands et former le complexe  $\text{PdL}_4$ .

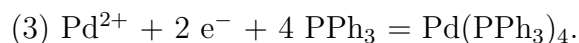
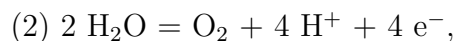
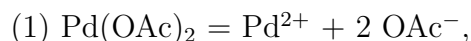
Les nombres d'oxydation des différents complexes sont :

Complexe	$\text{PdL}_n$	$\text{PdL}_2\text{R}^1\text{X}$	$\text{PdL}_2\text{R}^1\text{R}^2$
$no(\text{Pd})$	0	+II	+II

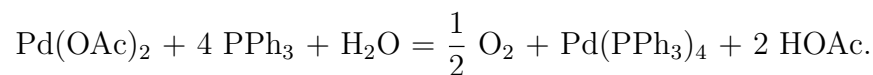
3. Deux des précurseurs de complexes de palladium couramment utilisés dans le couplage de Suzuki sont les complexes  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  et  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . Proposer une équation générale pour la formation d'une espèce de type  $[\text{PdLn}]$ , en partant du précurseur  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , d'un excès de  $\text{PPh}_3$ , et d'eau.

*Note :* Ac- :  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  ; dba = dibenzylideneacétone :  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH})_2\text{CO}$ .

**Solution:** On a les équations suivantes :



En combinant ces trois équations, on aboutit à l'équation-bilan suivante :



### Études autour des étapes 1 et 3

4. Commenter les résultats expérimentaux regroupés dans le tableau suivant. Quelles sont les conséquences qu'on peut en tirer concernant l'utilisation du couplage de Suzuki ?

Réaction étudiée :			
$R^1 - X + Pd(PPh_3)_4 = R^1PdX(PPh_3)_n + (4 - n) PPh_3$			
Solvant : $C_6H_6$ ; durée de réaction : 1 nuit			
$R^1$	X	Température de réaction	Rendement (%)
<i>Ph</i>	F	135 °C	0
<i>Ph</i>	Cl	135 °C	0
<i>Ph</i>	Br	80 °C	80
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	F	135 °C	0
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	80 °C	86
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	25 °C	90

**Solution:** Le couplage est efficace si la liaison C-X est polarisable (cas de l'atome d'iode).