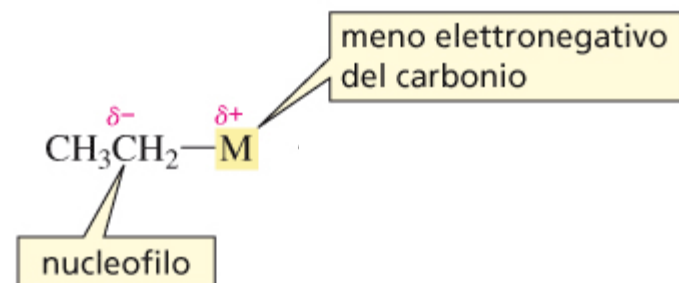
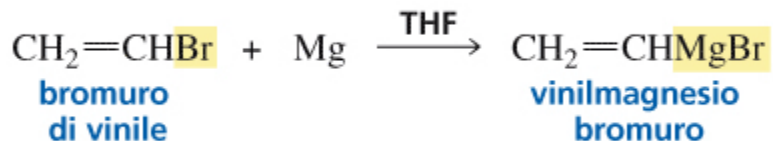
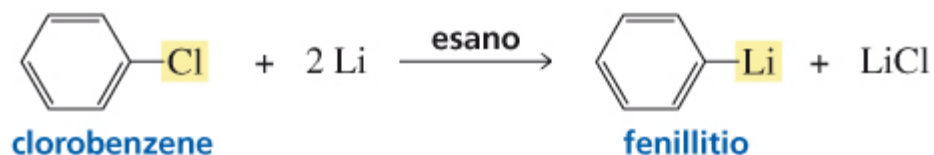
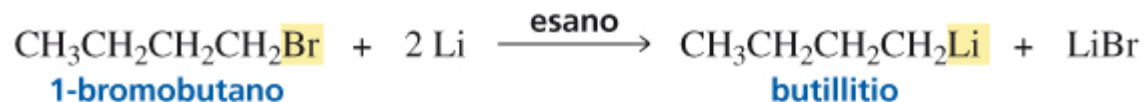


# Le reazioni di accoppiamento (coupling)

Formazione di composti organometallici

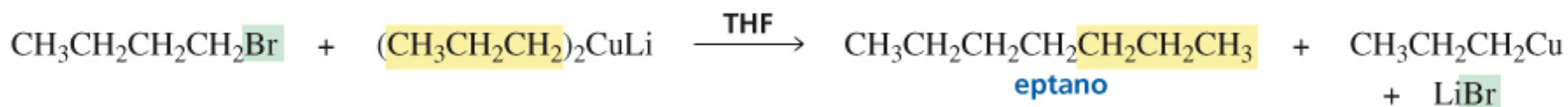


# Le reazioni di coupling

## Il reattivo di Gilman



Il nuovo metallo deve essere più elettronegativo del precedente, in questo modo il nuovo legame C-M è meno polare e più stabile.

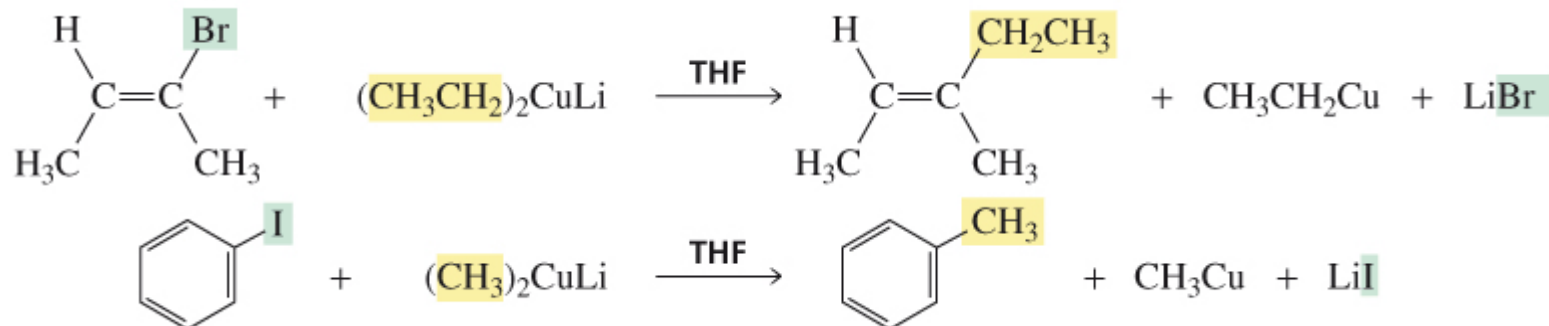


Il meccanismo è incerto, potrebbe coinvolgere sequenze di addizioni ossidative ed eliminazioni riduttive, o coinvolgere radicali.

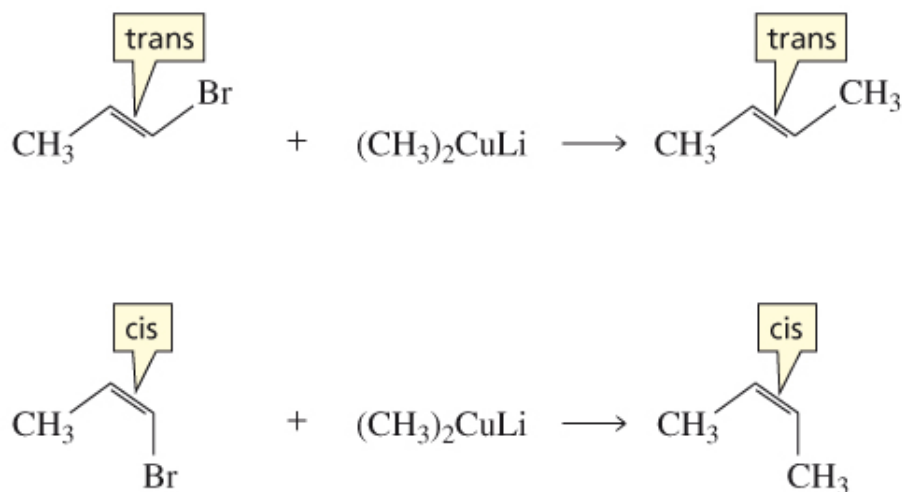
La reazione non avviene con litioalchili e Grignard, se non con alogenuri molto reattivi. I fluoruri alchilici non reagiscono, né gli alogenuri terziari.

# Le reazioni di coupling

## Il reattivo di Gilman



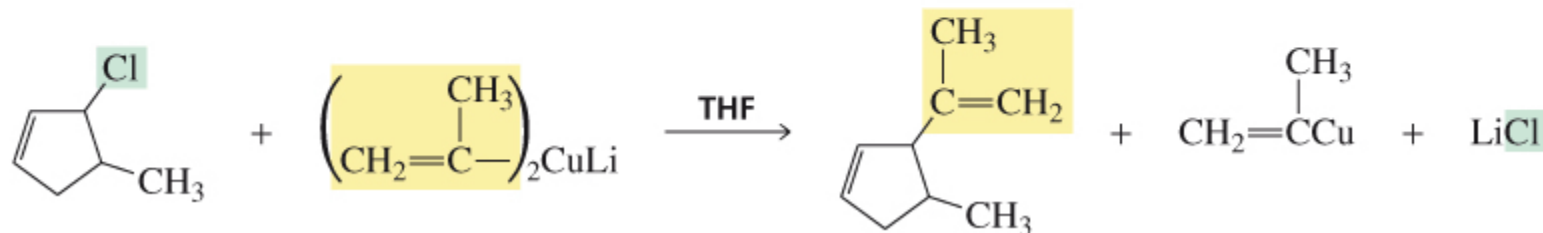
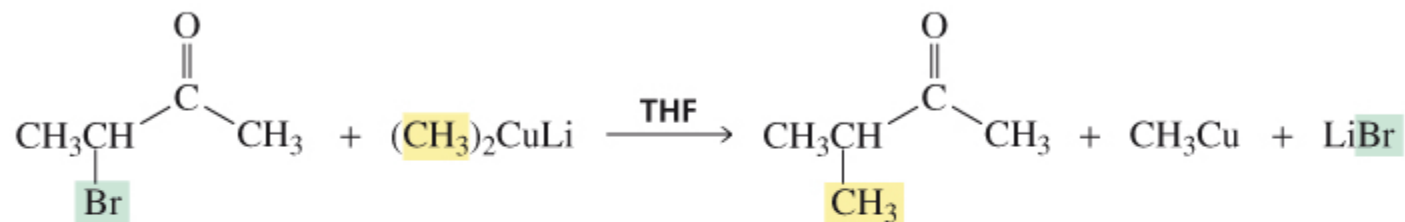
La reazione avviene con alogenuri vinilici e arilici, che non reagiscono con nucleofili (no S<sub>N</sub>).



La configurazione dell'alogenuro vinilico viene mantenuta.

# Le reazioni di coupling

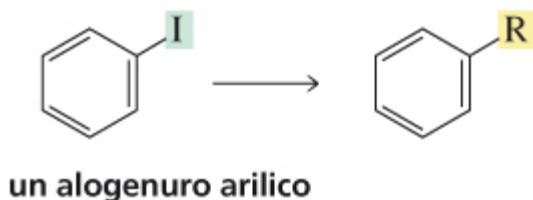
Il reattivo di Gilman



La reazione è compatibile con numerosi gruppi funzionali

# Le reazioni di coupling catalizzate da palladio

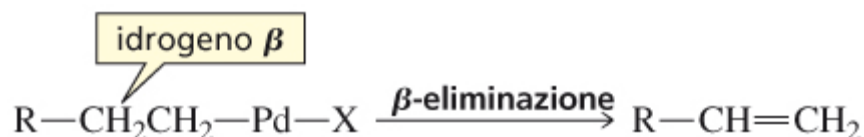
Reazione di Suzuki e reazione di Heck



L'alogeno di un alogenuro arilico o vinilico viene sostituito con un residuo carbonioso



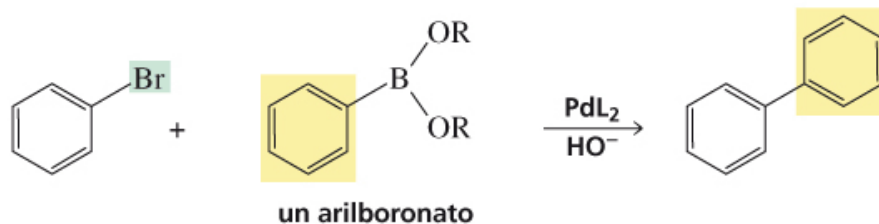
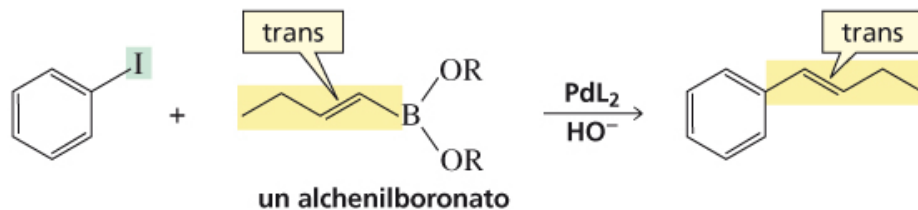
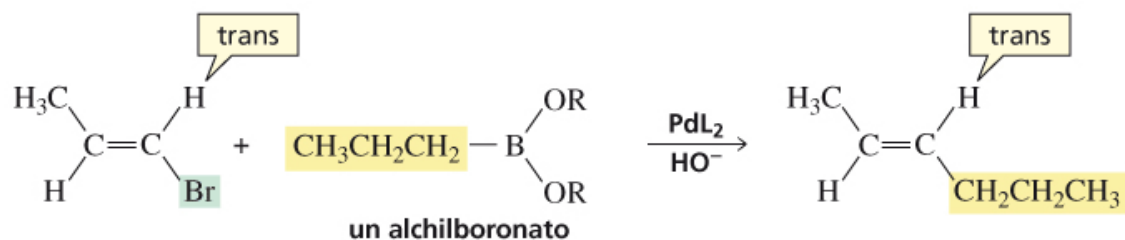
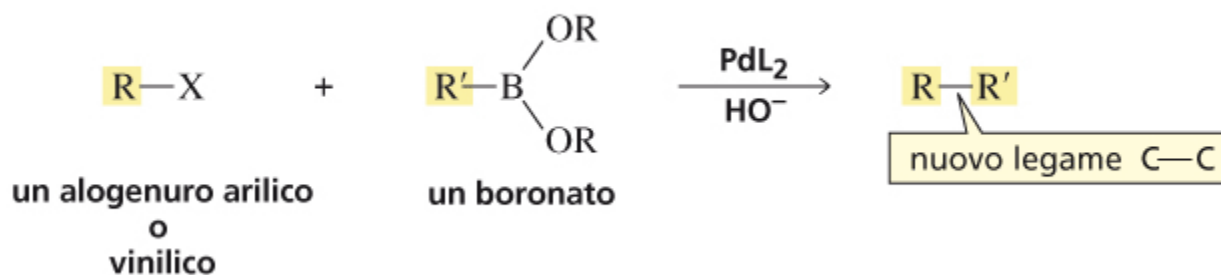
Il primo stadio della reazione è sempre addizione ossidativa del palladio al legame C-X



Se R fosse un gruppo alchilico, avverrebbe immediatamente un'eliminazione.

## La reazione di Suzuki

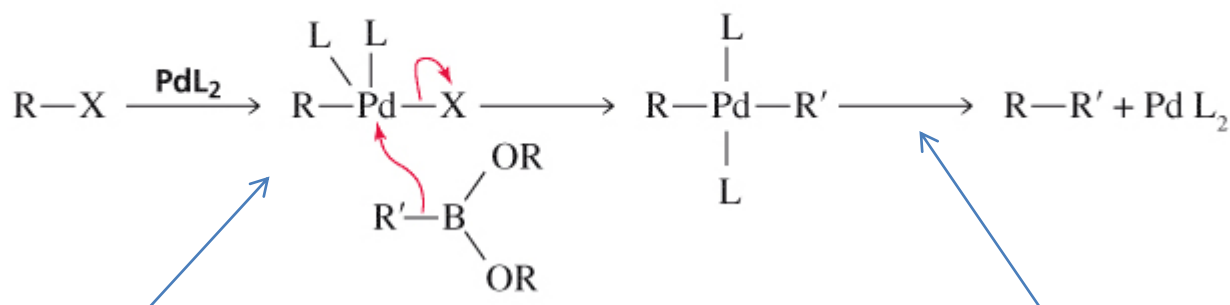
Accoppiamento di un alogenuro (vinilico o arilico) con un acido boronico (o boronato)



# La reazione di Suzuki

## Meccanismo

### MECCANISMO DELLA REAZIONE DI SUZUKI



Addizione ossidativa

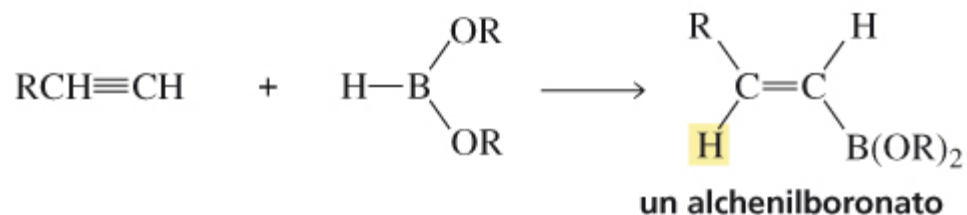
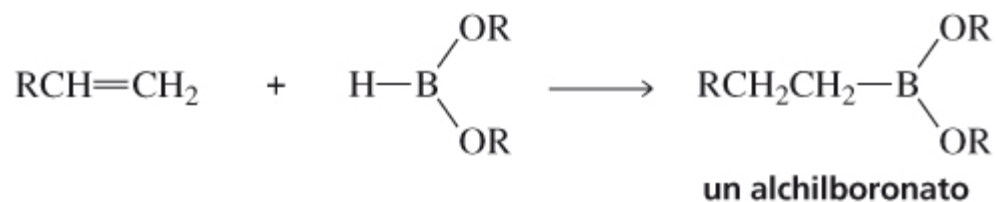
Eliminazione riduttiva

La reazione è catalitica (il complesso di Pd si riforma alla fine): basta una piccola quantità di metallo.

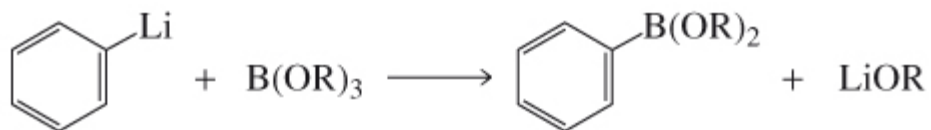
Il legante (L) è di solito una trifenilfosfina. La base utilizzata è  $OH^-$ .

# La reazione di Suzuki

Sintesi dei boronati



Idroborazione

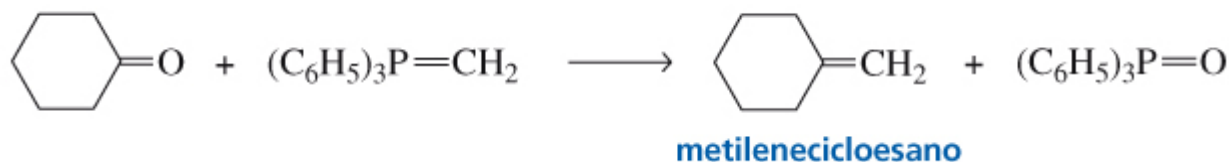
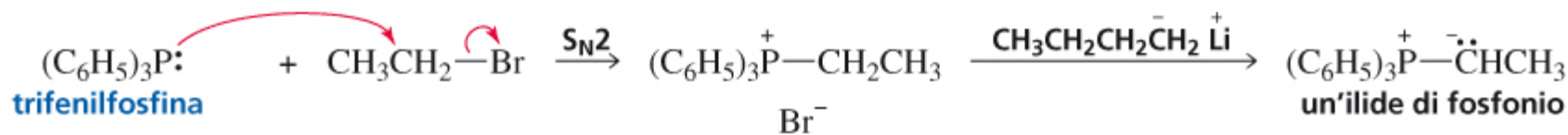
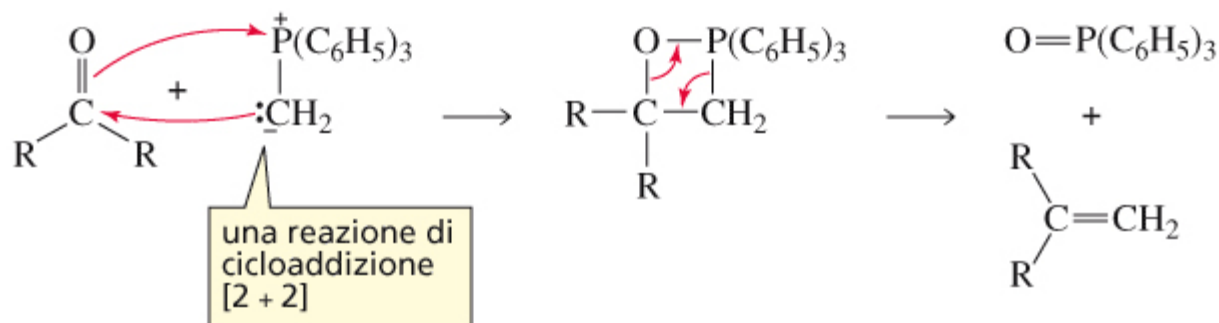




# La reazione di Suzuki

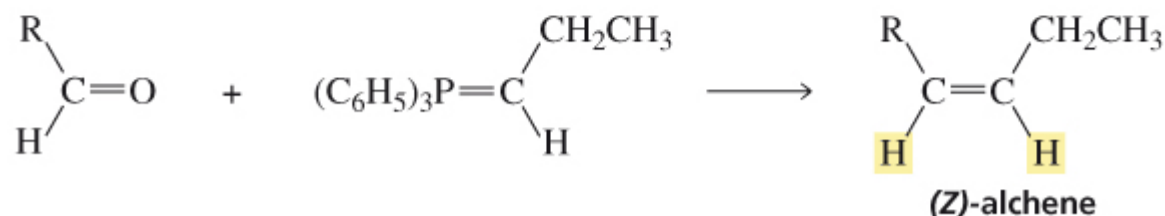
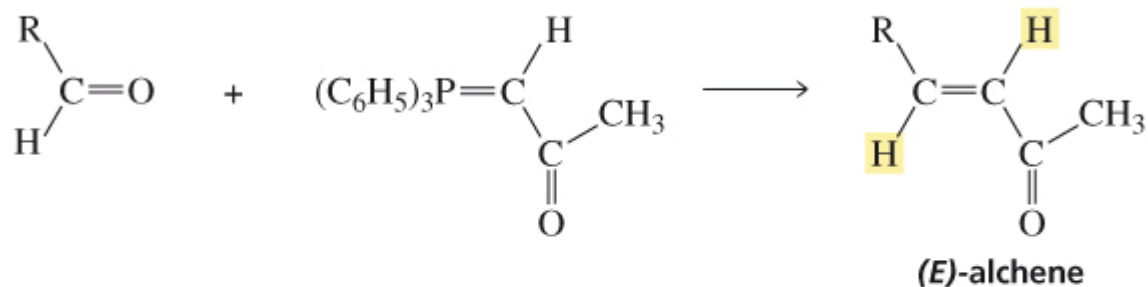
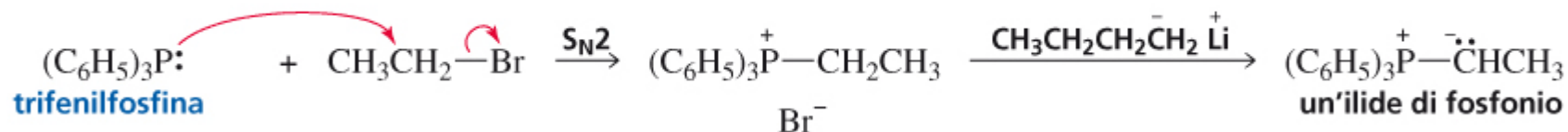
Sintesi degli alcheni terminali

## MECCANISMO DELLA REAZIONE DI WITTIG



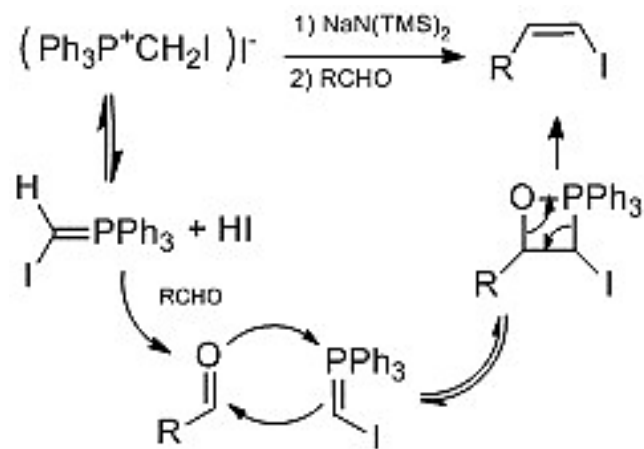
# La reazione di Suzuki

Sintesi degli alcheni terminali



# La reazione di Suzuki

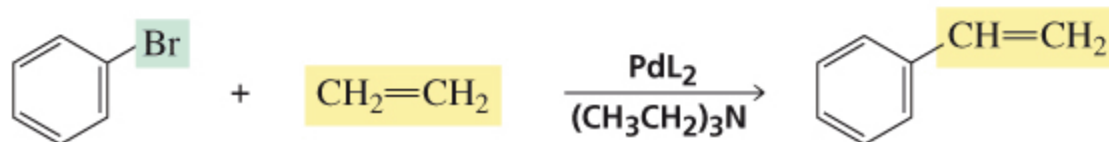
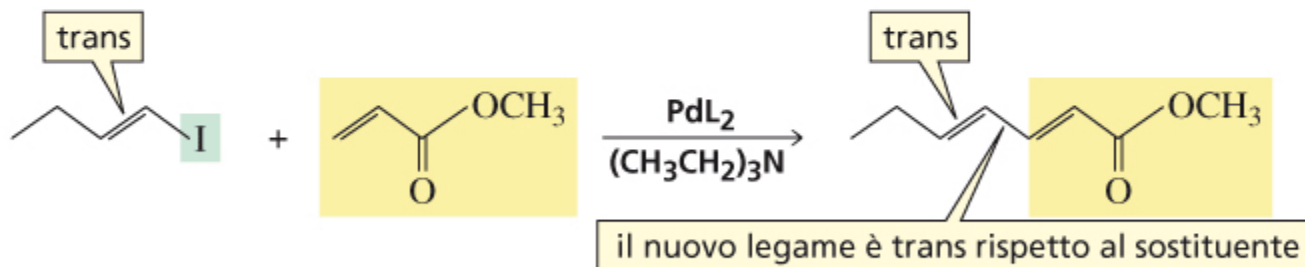
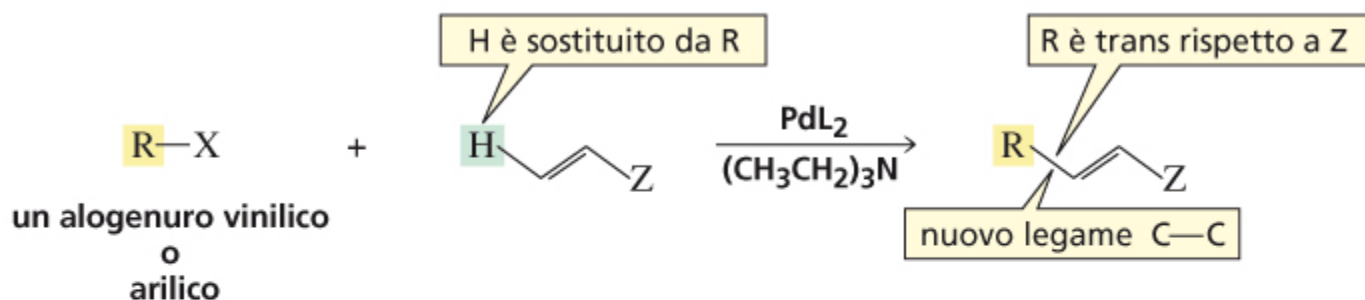
Sintesi degli alogenuri vinilici



Olefinazione di Stork-Zhao

## La reazione di Heck

Accoppiamento di un alogenuro arilico o vinilico con un alchene

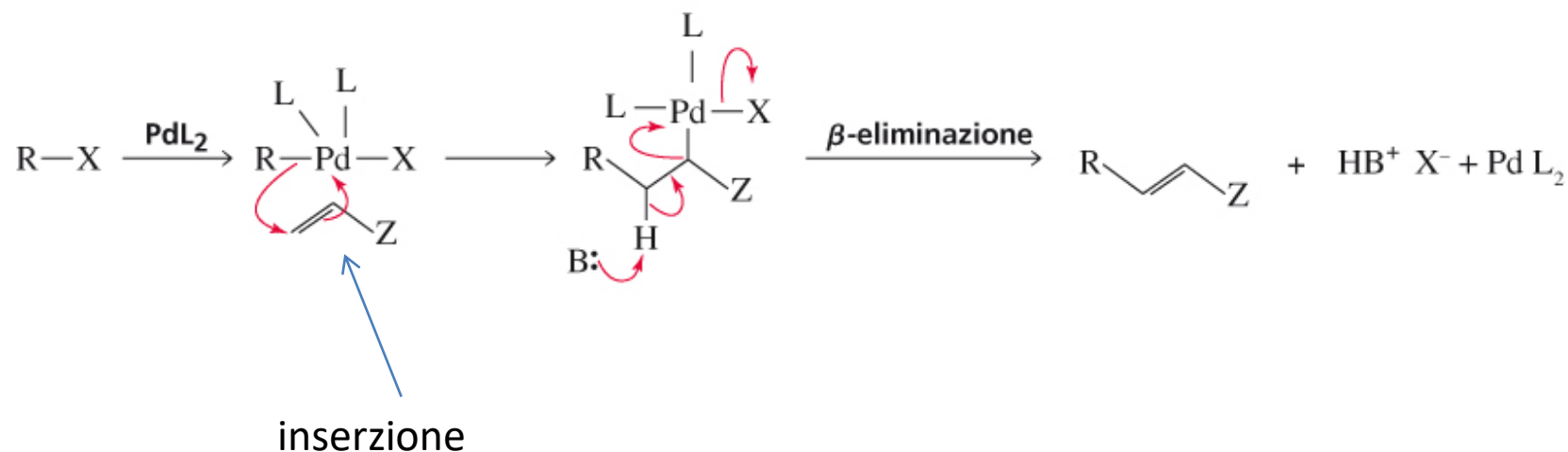


Si utilizza trietilammina come base.

# Le reazioni di coupling

Formazione di legami C-C catalizzata da complessi di metalli di transizione

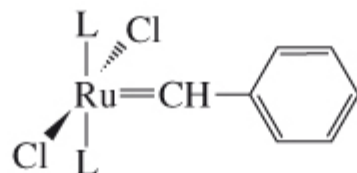
## MECCANISMO DELLA REAZIONE DI HECK



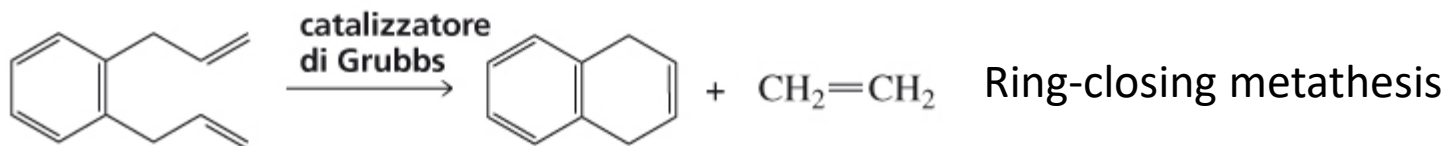
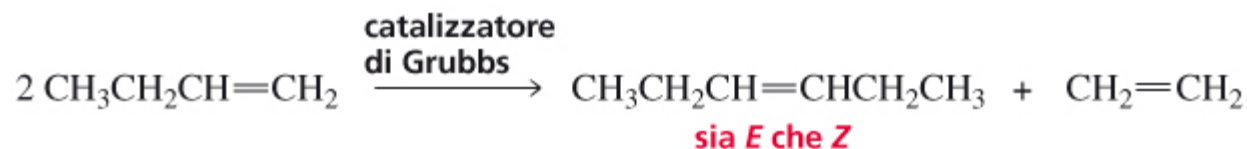
Si possono formare due isomeri, a meno che un C del vinile sia stericamente ingoberto o coniugato con un  $C=O$  o  $C=N$ .

# Metatesi degli alcheni

Trasposizione di legami C=C

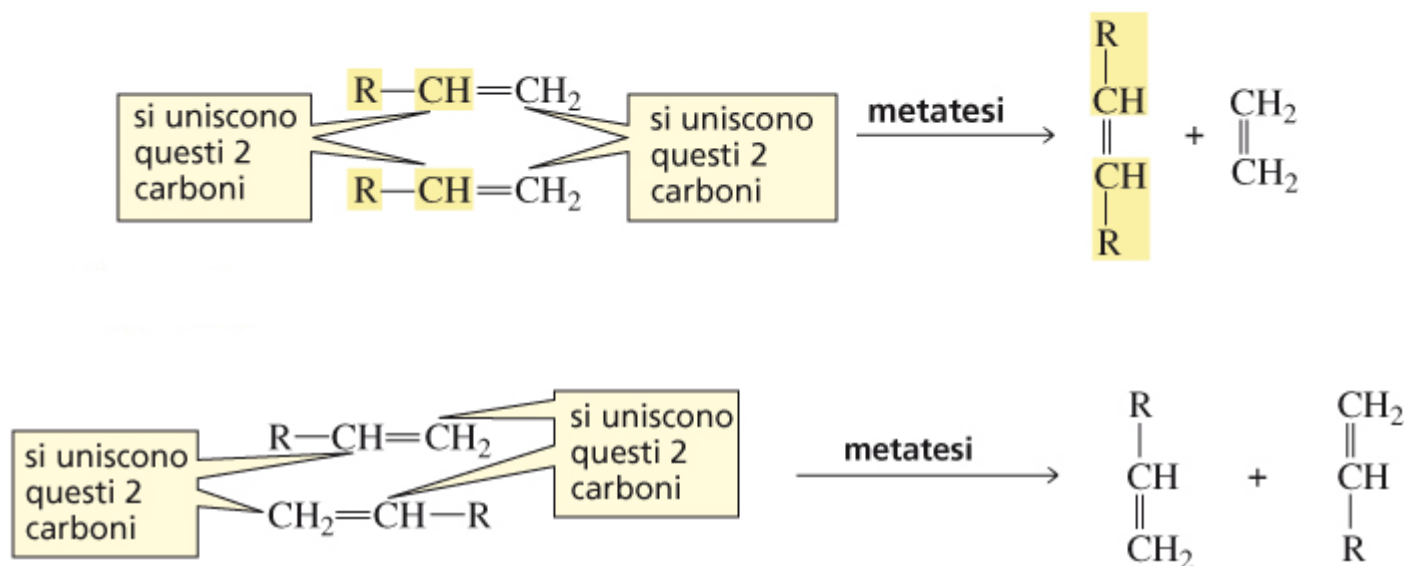


catalizzatore di Grubbs



# Metatesi degli alcheni

Possibili prodotti della reazione



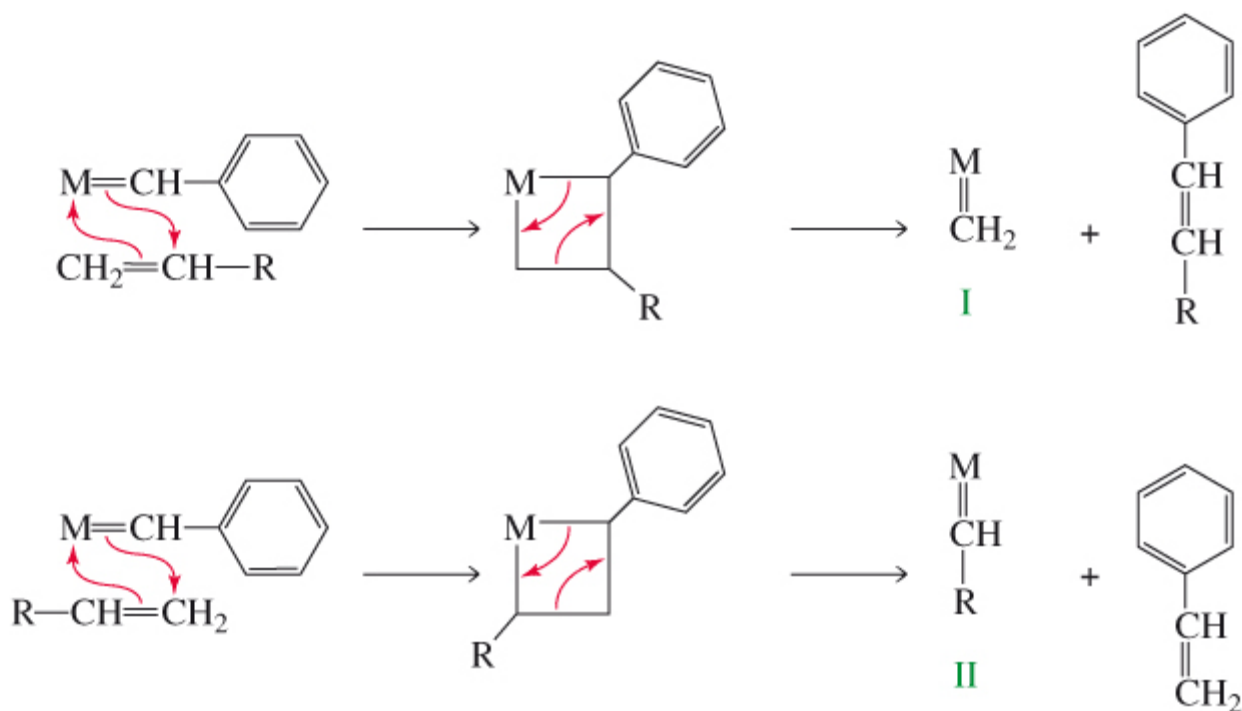
E' una reazione di equilibrio. Vanno usati reagenti con lo stesso gruppo R. L'etilene è un gas e la sua formazione sposta l'equilibrio verso i prodotti.

# Metatesi degli alcheni

## Meccanismo della reazione, I parte

### MECCANISMO DELLA METATESI

il catalizzatore di Grubbs è scritto come  $M=CH-\text{C}_6\text{H}_5$





# Metatesi degli alcheni

Meccanismo della reazione, II parte

## MECCANISMO DELLA METATESI (seguito)

