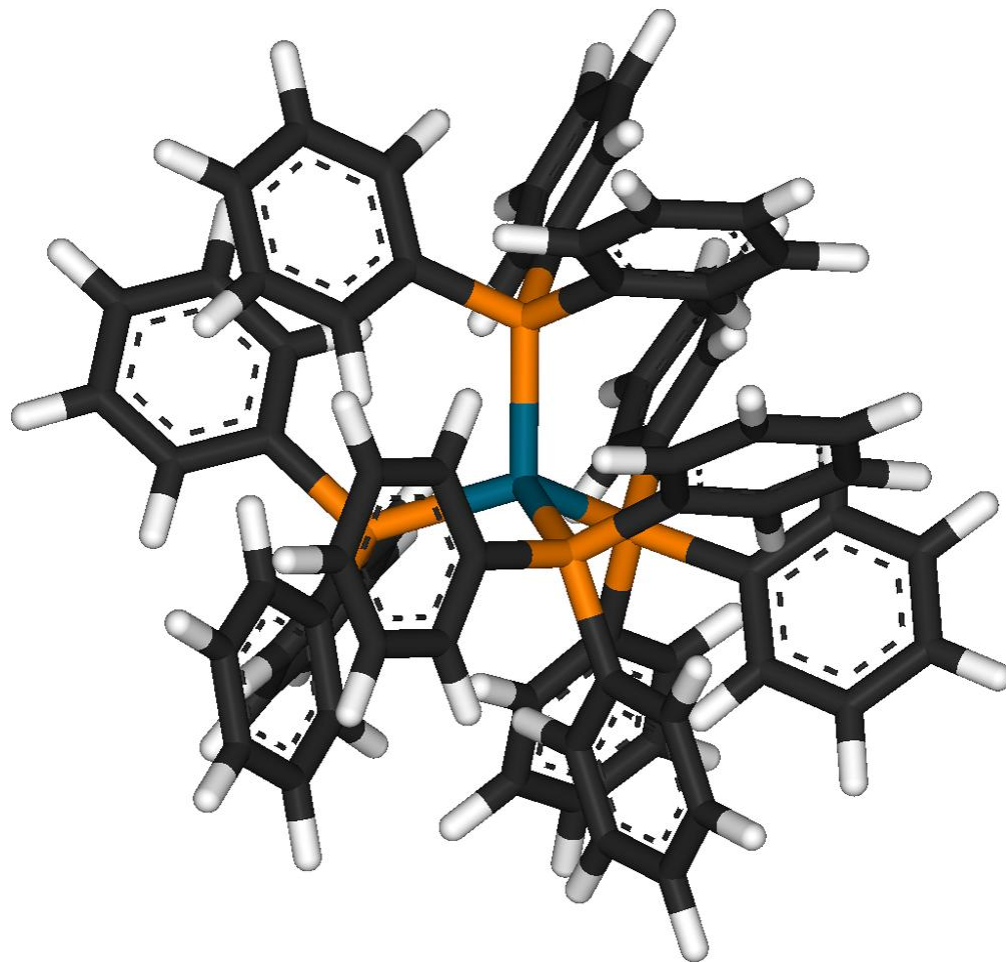
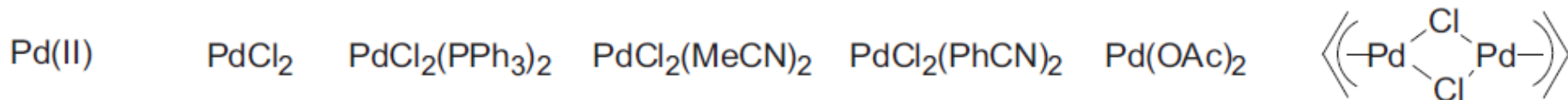
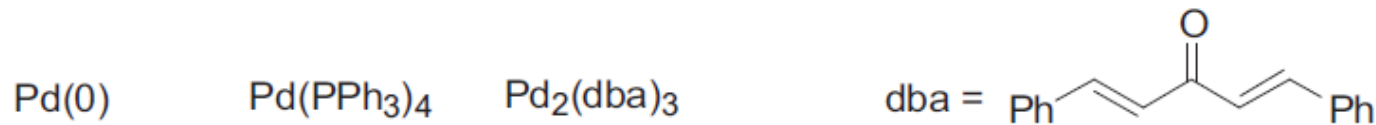


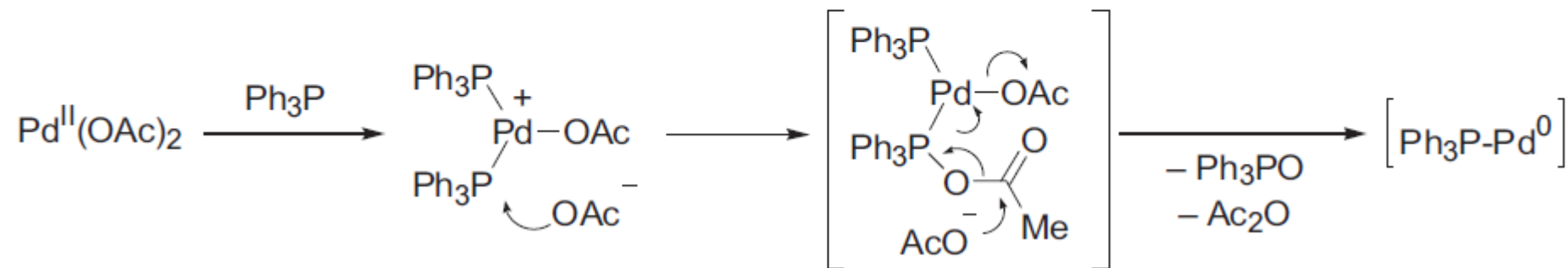
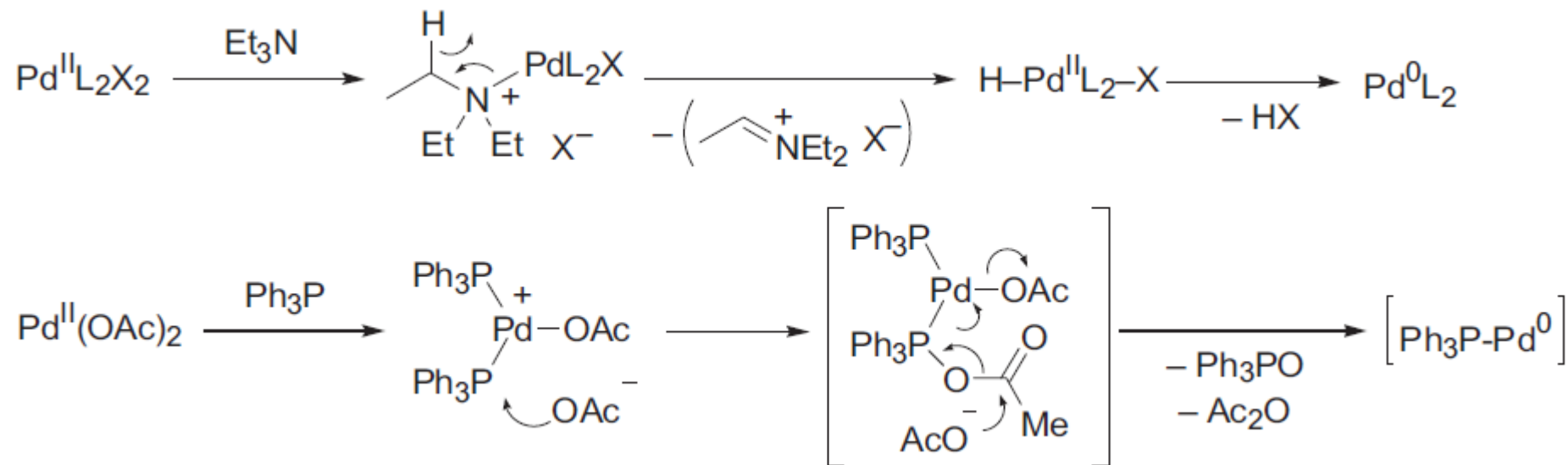
Методы образования углерод-углеродной связи с использованием катализа комплексами палладия



Общая характеристика палладиевых катализаторов

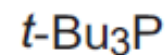
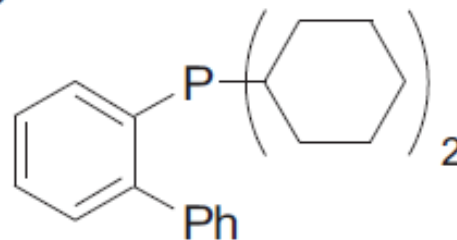
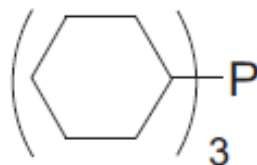
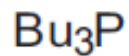
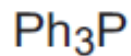


Генерация Pd(0)

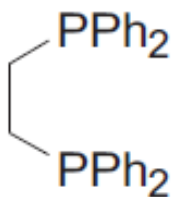


Лиганды, применяемые в палладиевых катализаторах

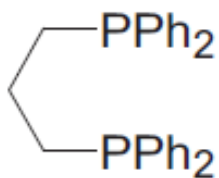
Монодентатные



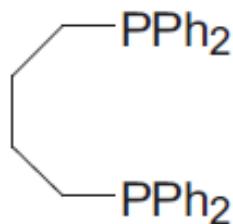
Бидентатные



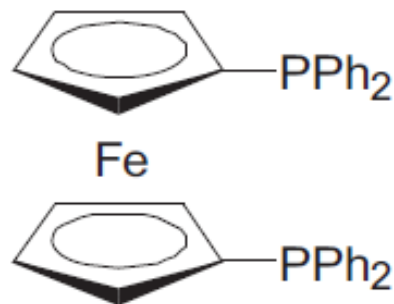
dppe



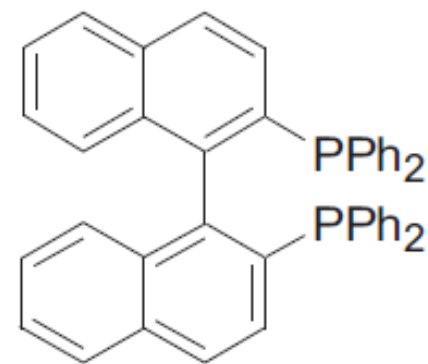
dppp



dppb



dppf

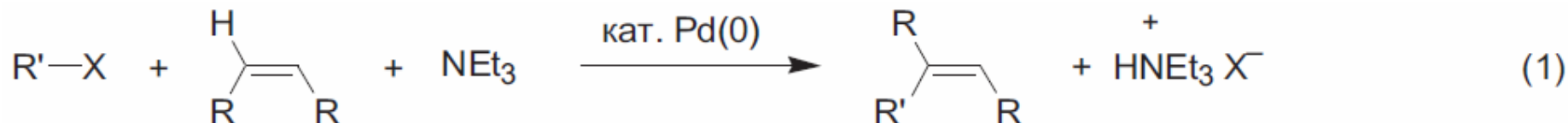


BINAP

Реакция Хека

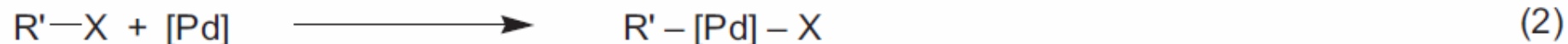
Т. Мизороки, Р. Хек, начало 1970-х гг.

Общее уравнение

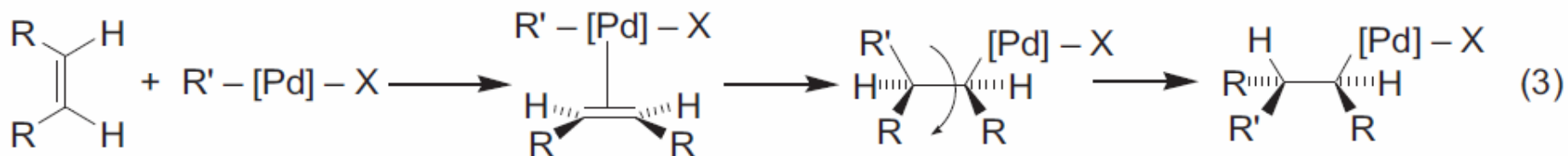


Ключевые стадии

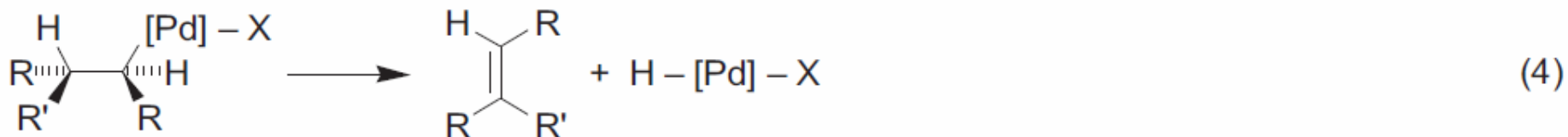
a) окислительное присоединение



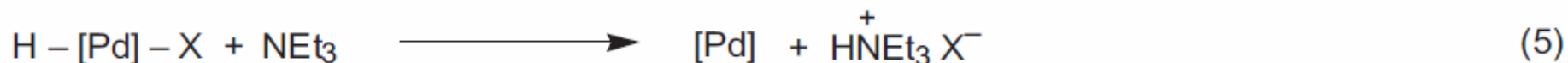
b) *син*-присоединение (карбопалладирование)



c) β -*син*-элиминирование H—[Pd]—X



d) регенерация катализатора

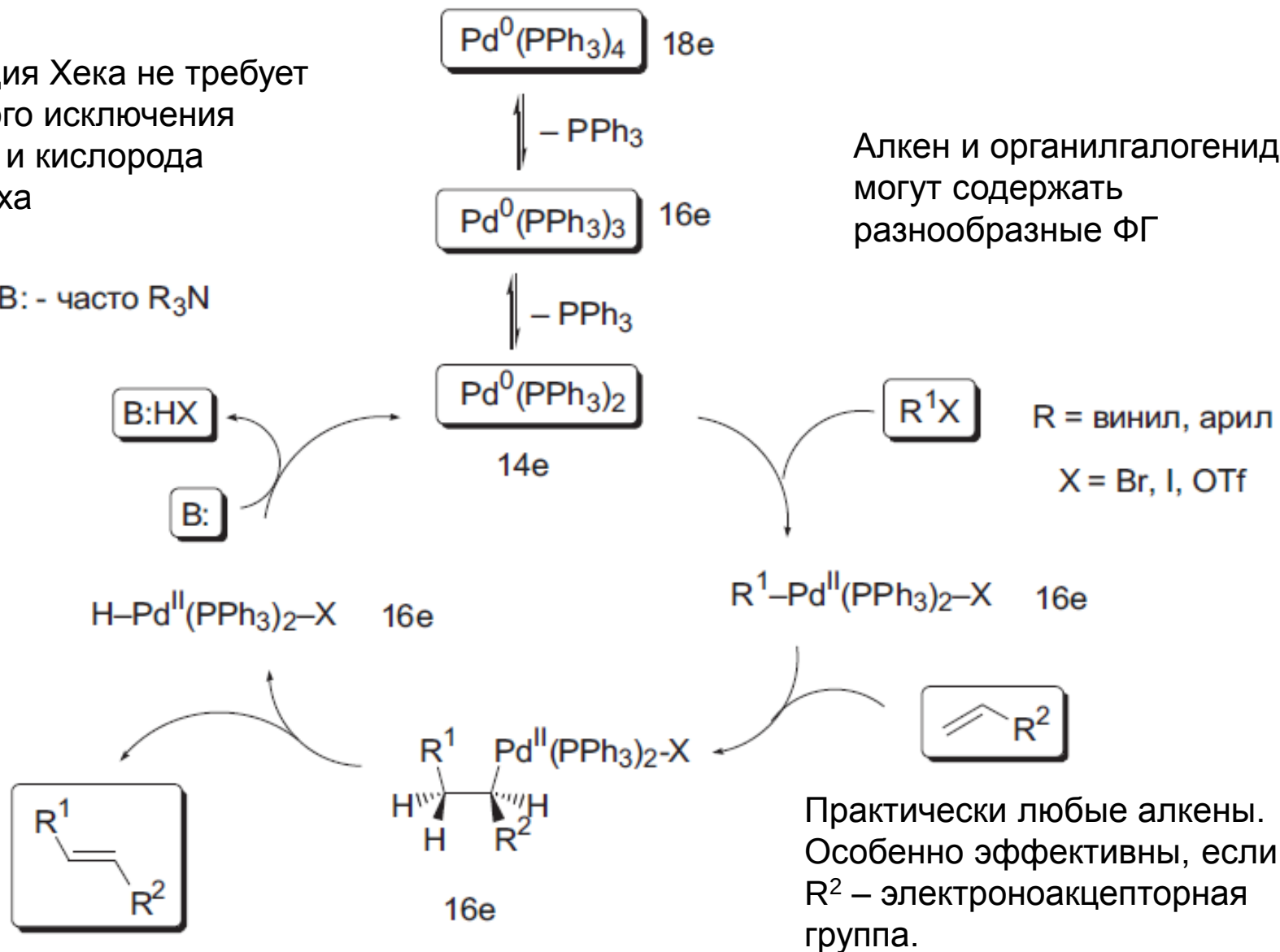


Каталитический цикл реакции Хека

Реакция Хека не требует полного исключения влаги и кислорода воздуха

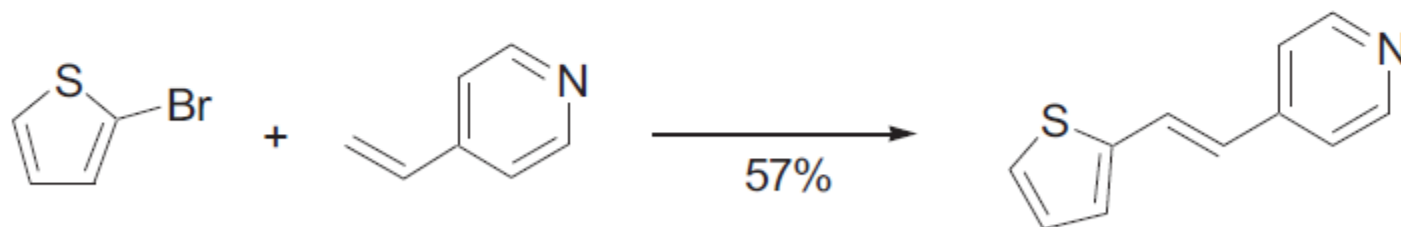
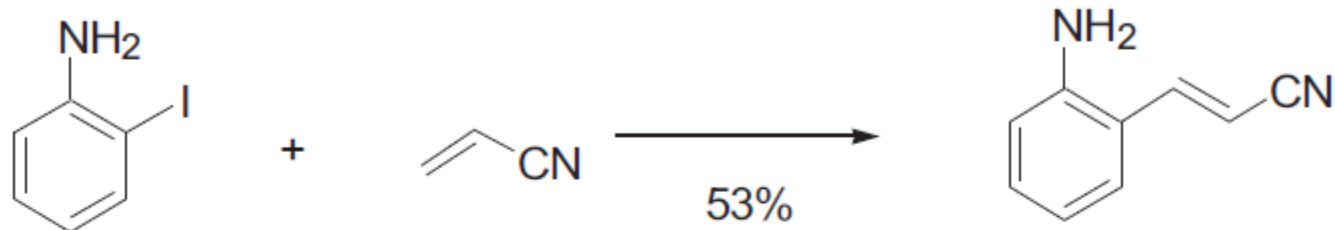
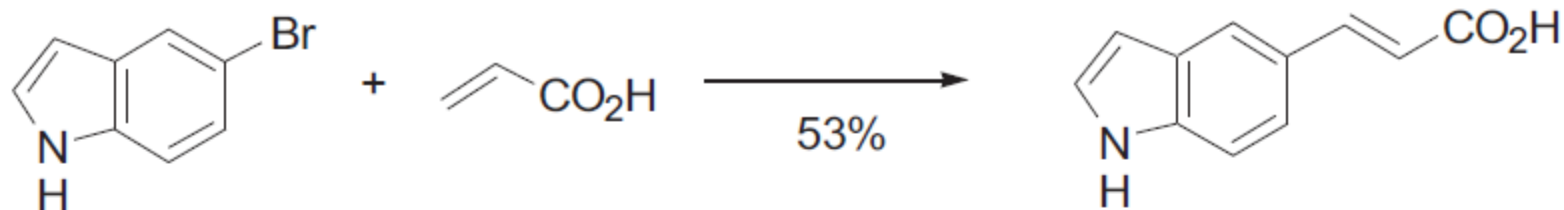
B: - часто R_3N

Алкен и органилгалогенид могут содержать разнообразные ФГ

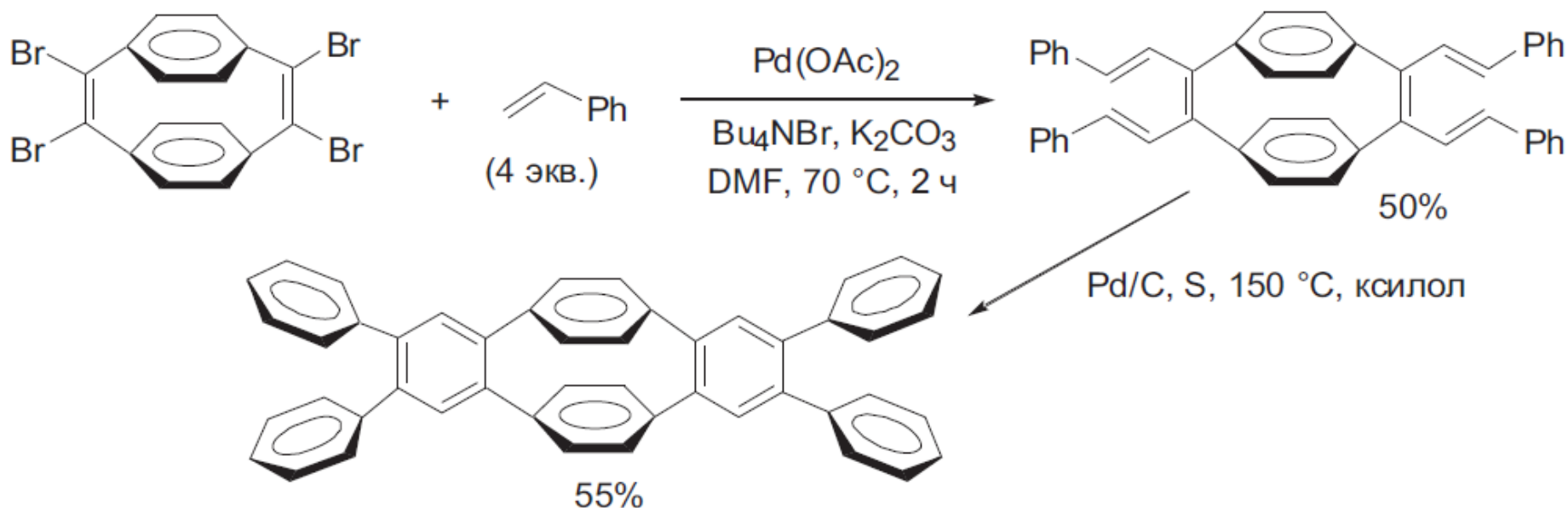
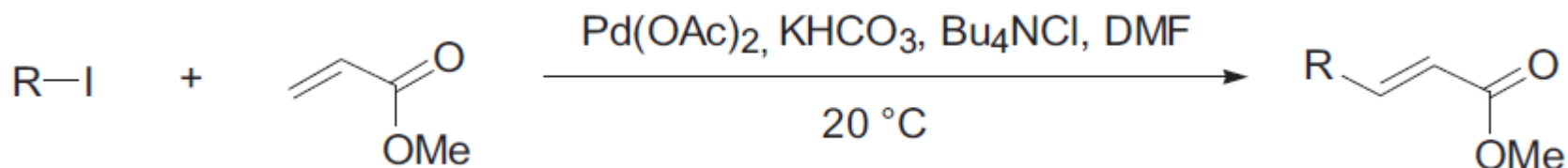


Примеры синтезов на основе реакции Хека

Типичные условия: 2% Pd(OAc)₂, 5% Ar₃P, Et₃N, 120 °C, DMF



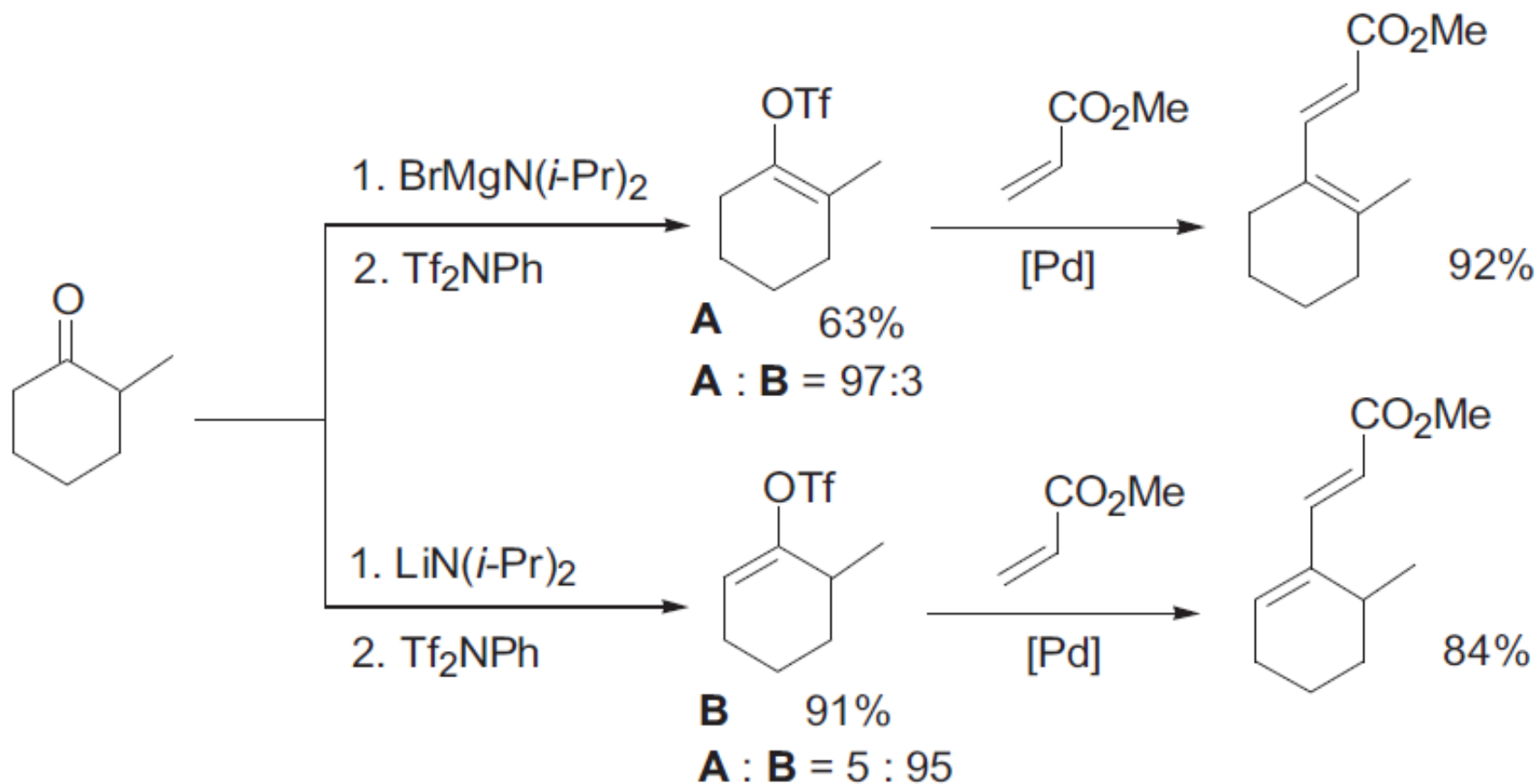
Протекание реакции Хека в присутствии солей тетрабутиламмония



Предполагается, то тетрабутиламмониевые соли существенно облегчают протекание завершающей стадии каталитического цикла, т. е. регенерацию нульвалентного палладия.

Использование винилтрифлатов в реакции Хека

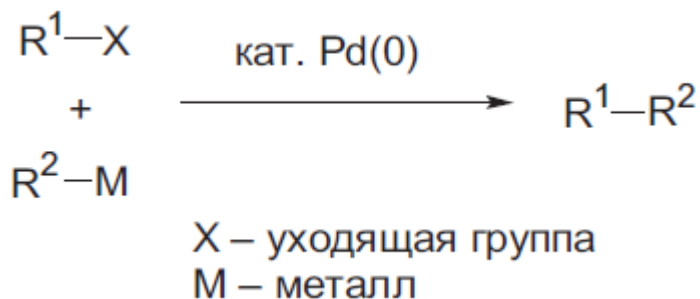
Условия: 2% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Et_3N , DMF, 75 °C



$\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_2\text{-O}^-$

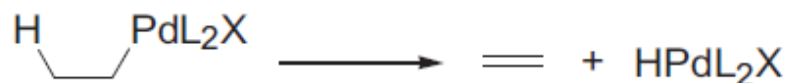
Сочетания с использованием металлоорганических соединений

Общее уравнение

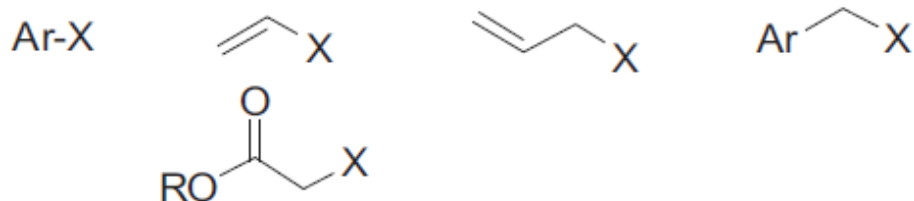


R¹-X

R¹ не должен содержать β-водорода, в противном случае – элиминирование HPdX

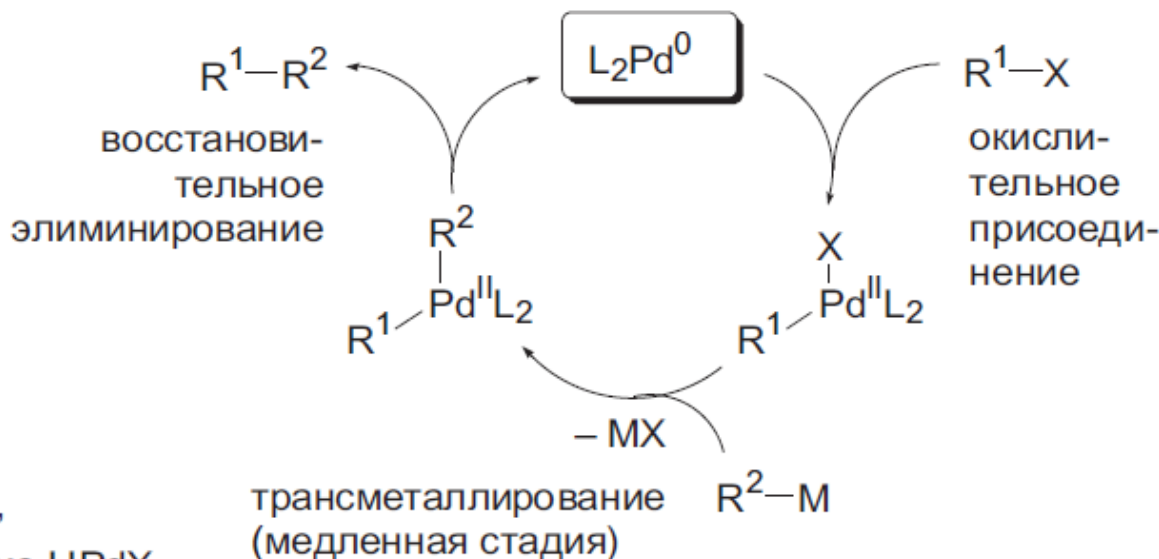


подходящие субстраты



X: I, Br, OTf, OP(O)(OR)₂

Каталитический цикл



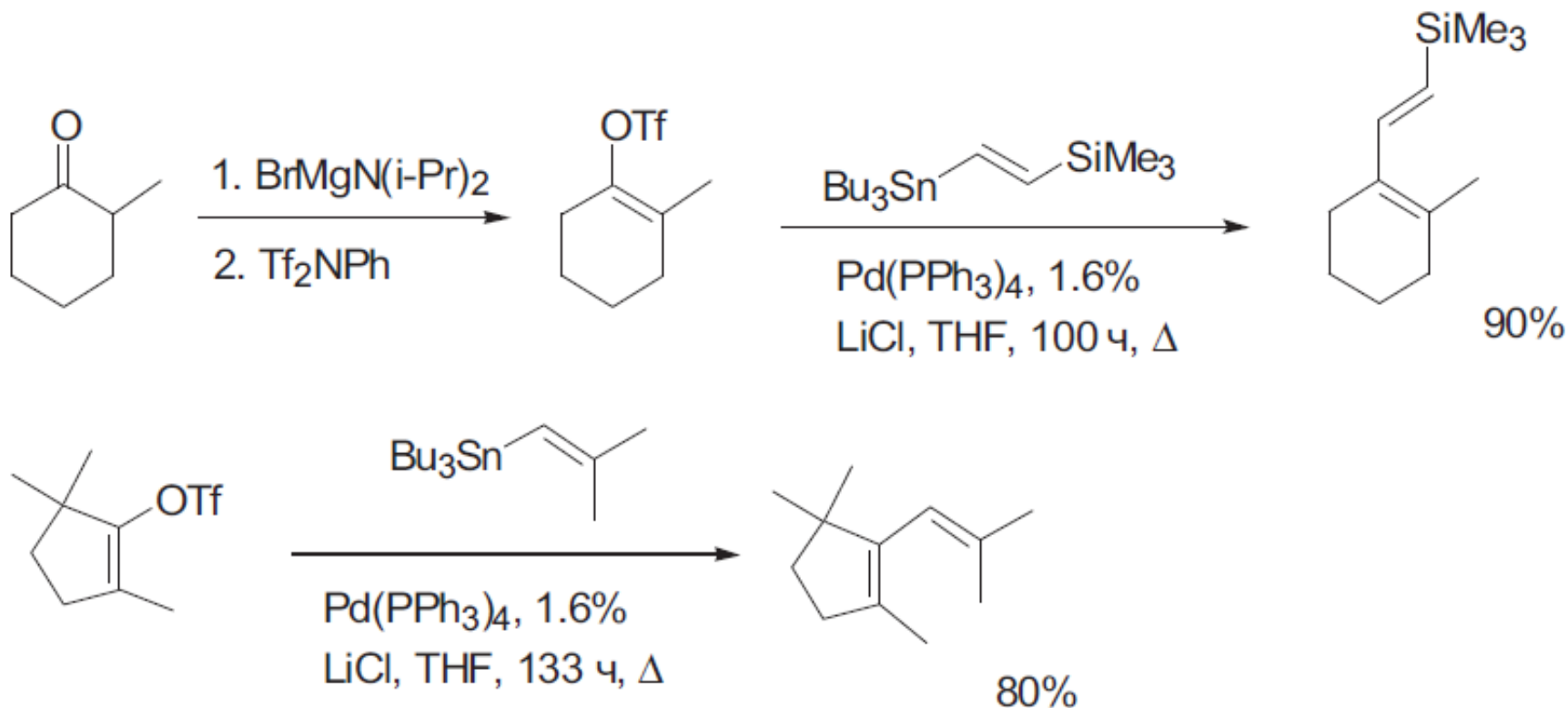
R²-M

R² практически любой заместитель, в том числе содержащий β-водород

RMgX	Кумада-Корию (Kumada-Corriu)
RZnX	Негиши (Negishi)
RBX ₂	Сузуки (Suzuki)
RSnR' ₃	Стилль (Stille)
RSiX ₃	Хияма (Hiyama)

Реакция Стилле

Открыта в конце 1970-х гг.

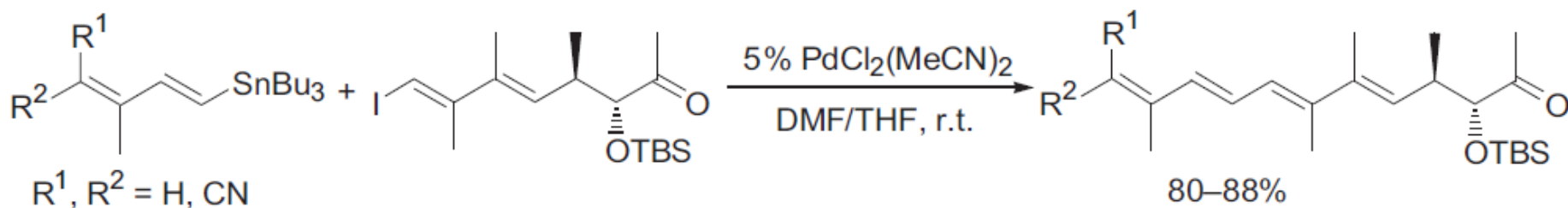
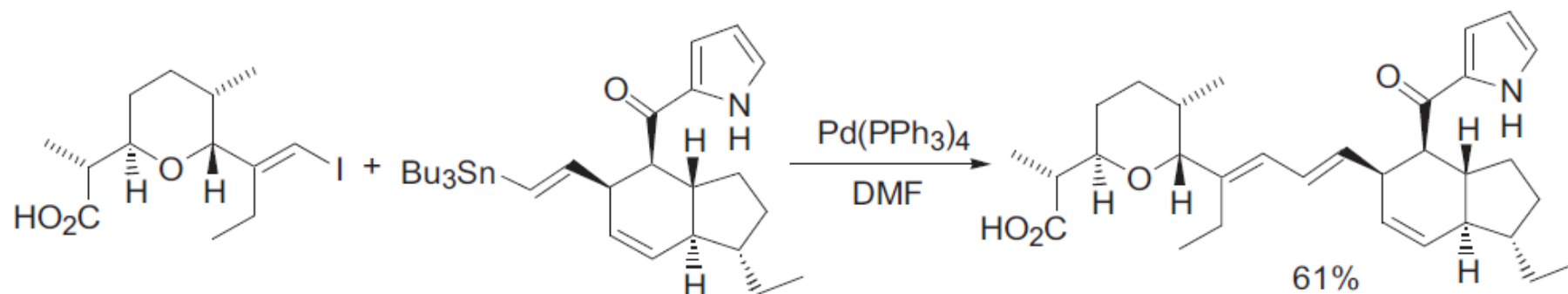
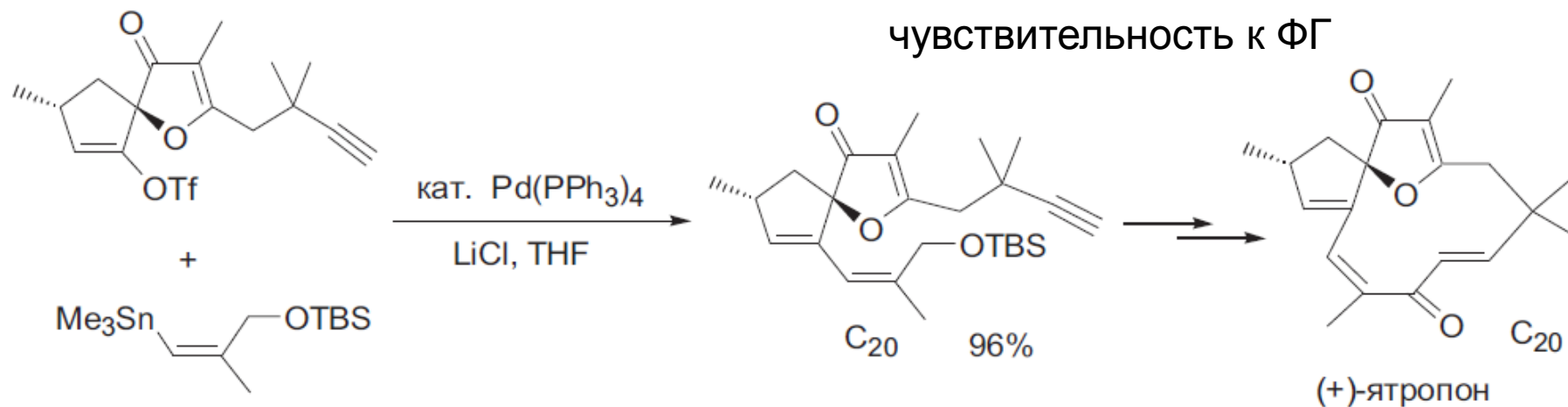


Достоинства

- Практически полное сохранение конфигурации двойной связи в обоих компонентах.
- Применимость к полифункциональным субстратам.

Реакция Стилле (примеры)

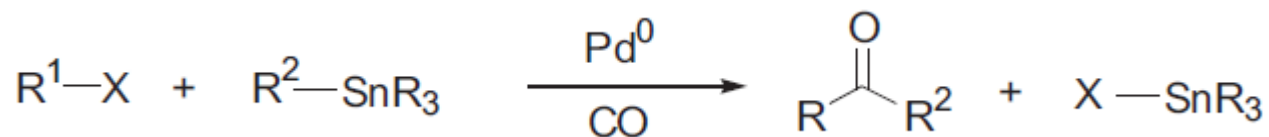
Ключевая стадия в конвергентных схемах синтеза. Малая чувствительность к ФГ



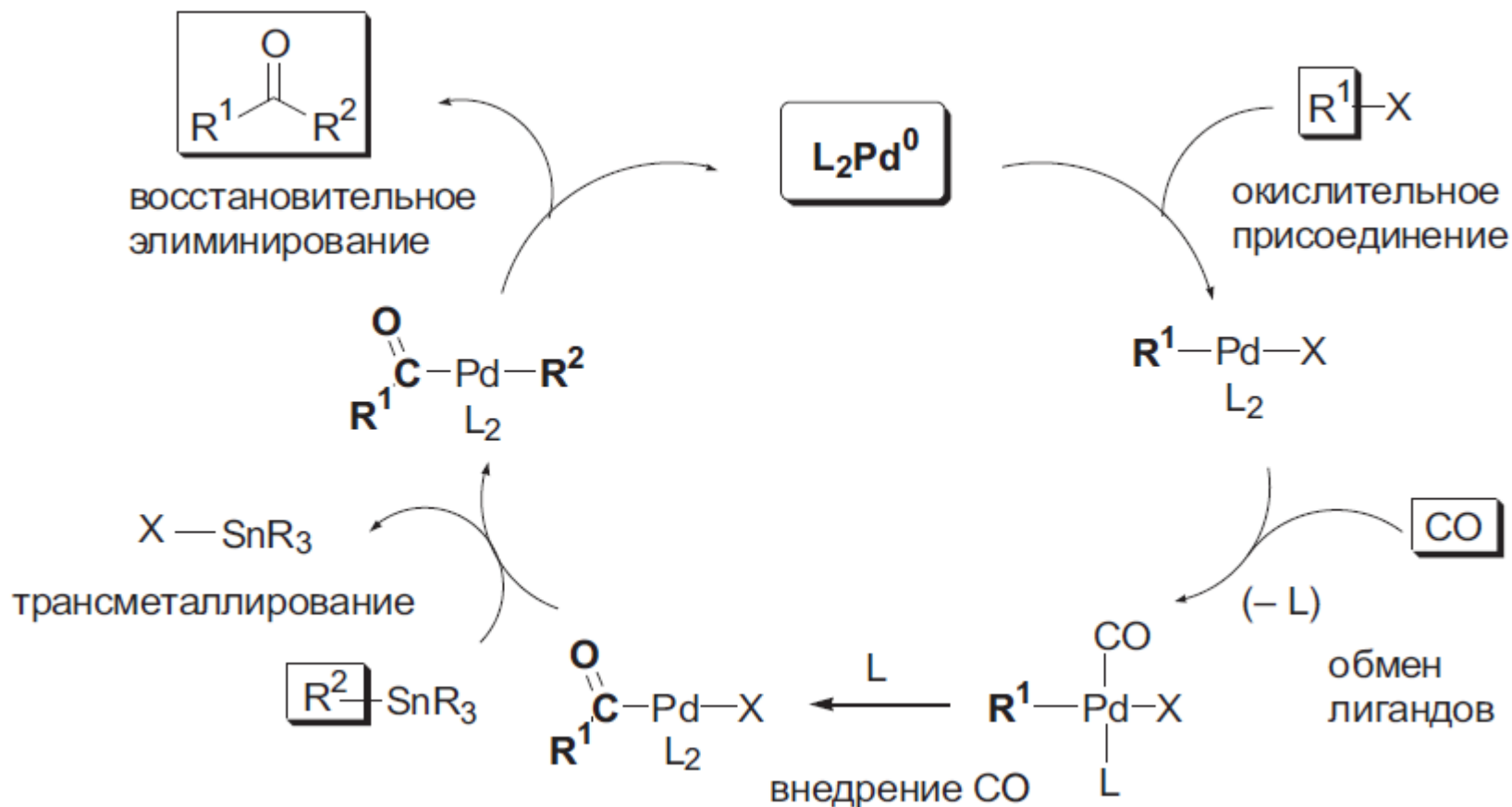
TBS = $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$

Реакция Стилле с включением C=O

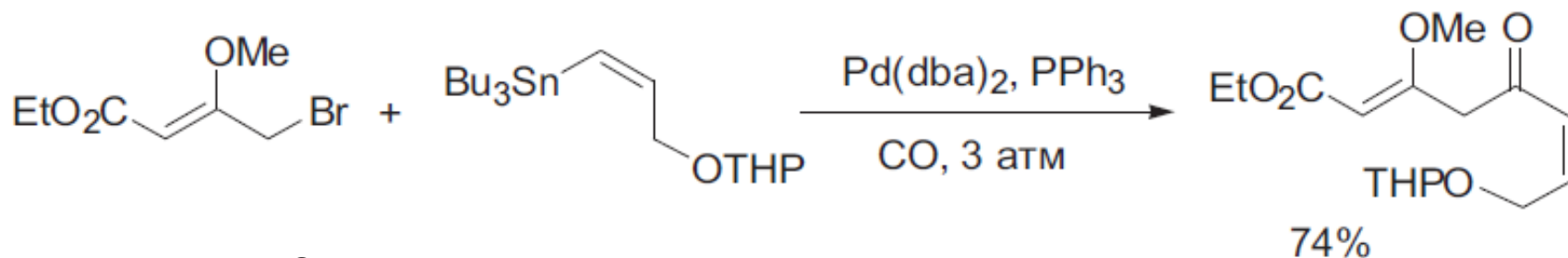
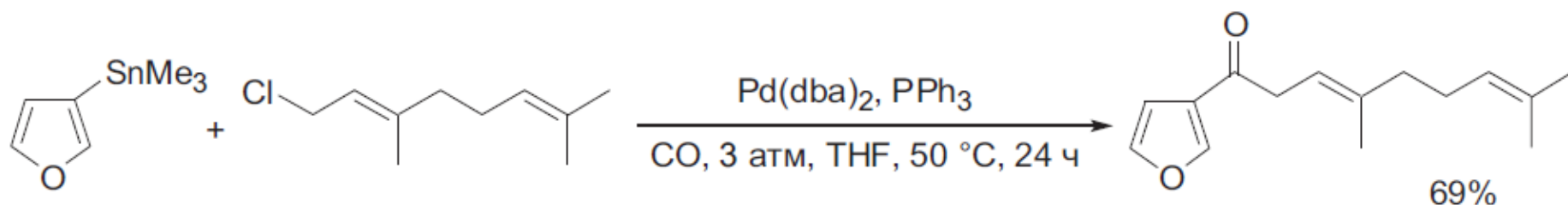
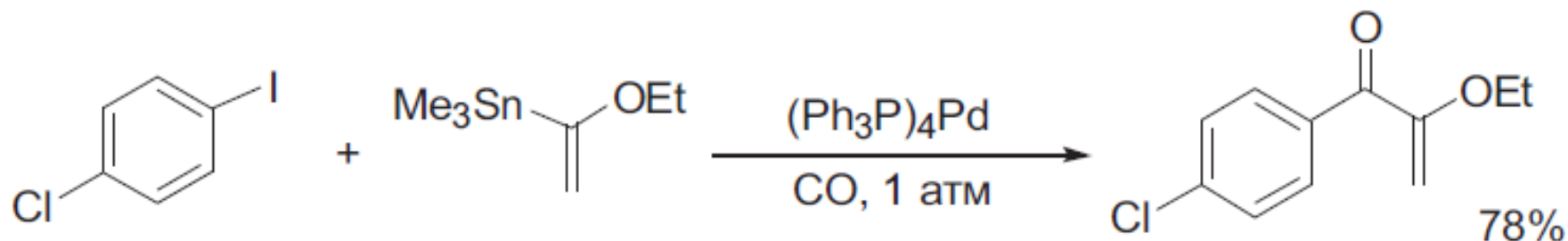
Общее уравнение



Каталитический цикл



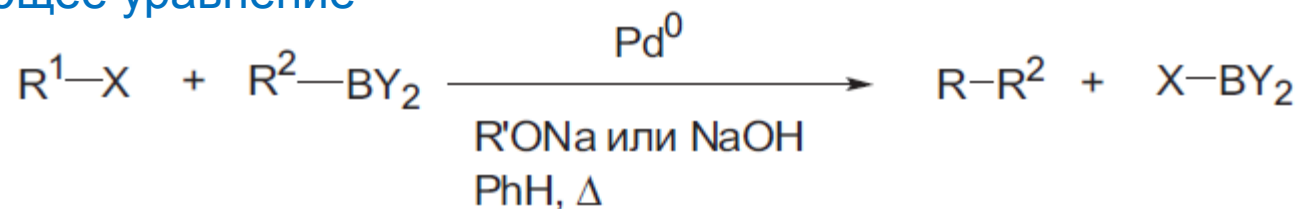
Реакция Стилле (примеры с включением C=O)



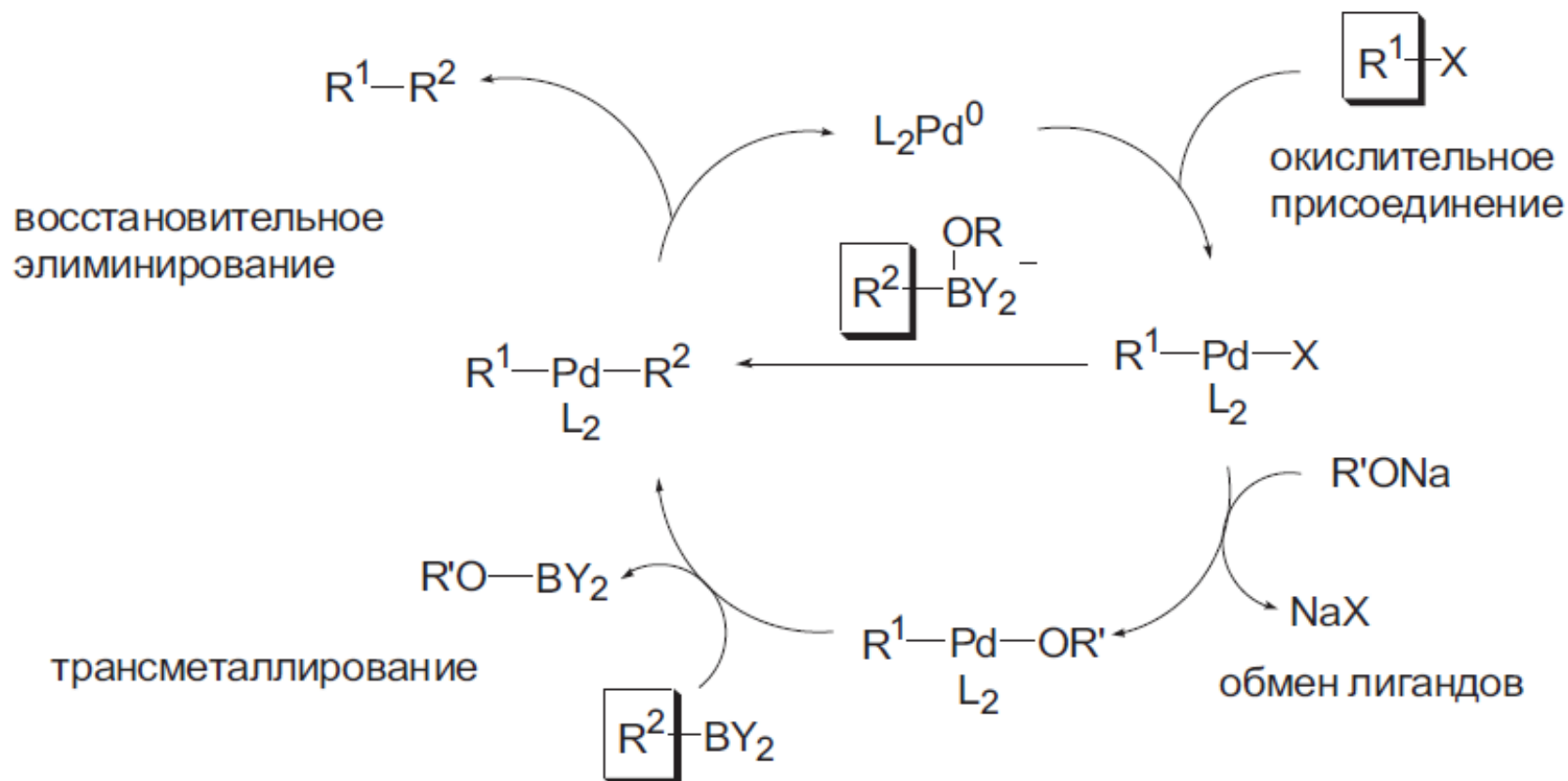
THP = 2-тетрагидропиранил

Реакция Сузуки

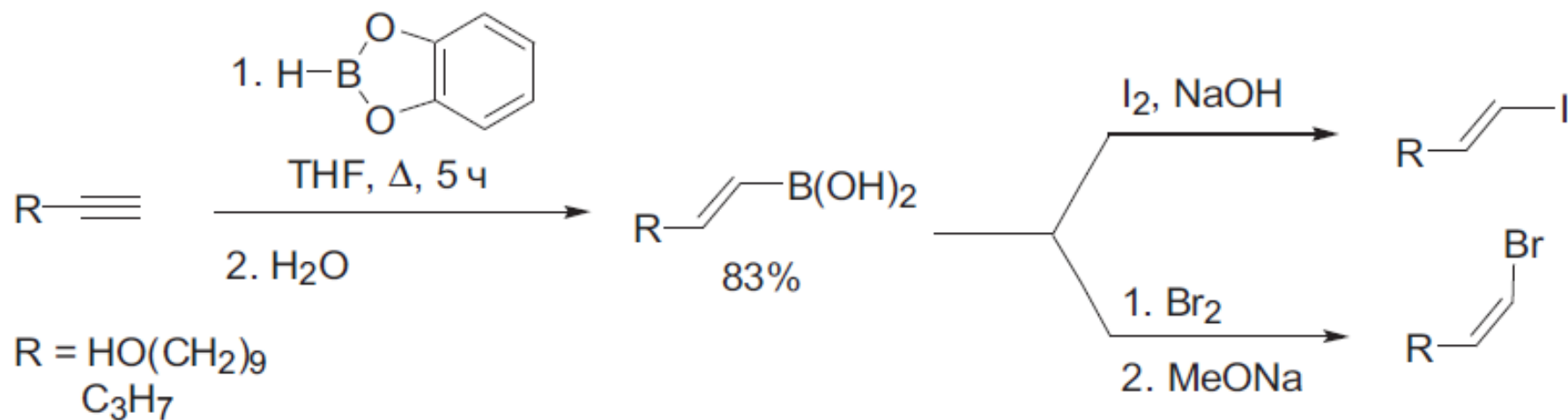
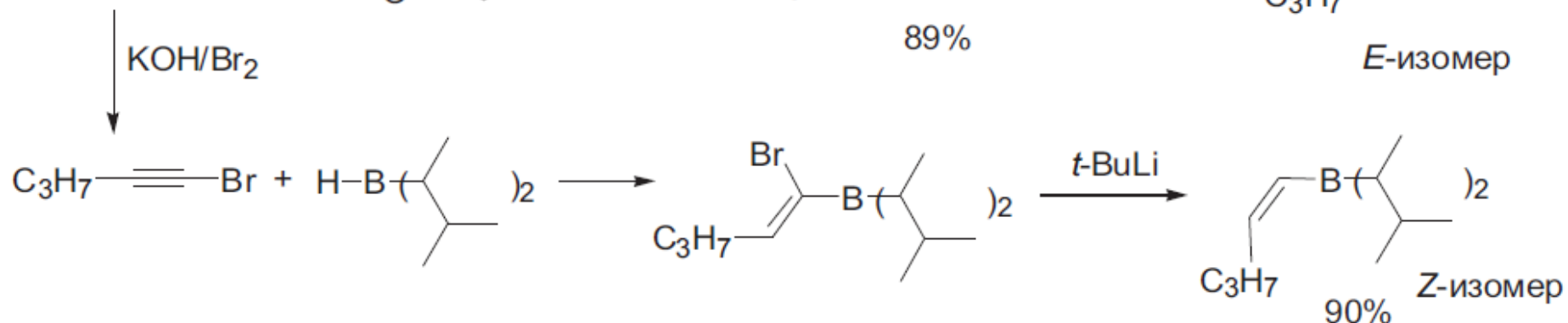
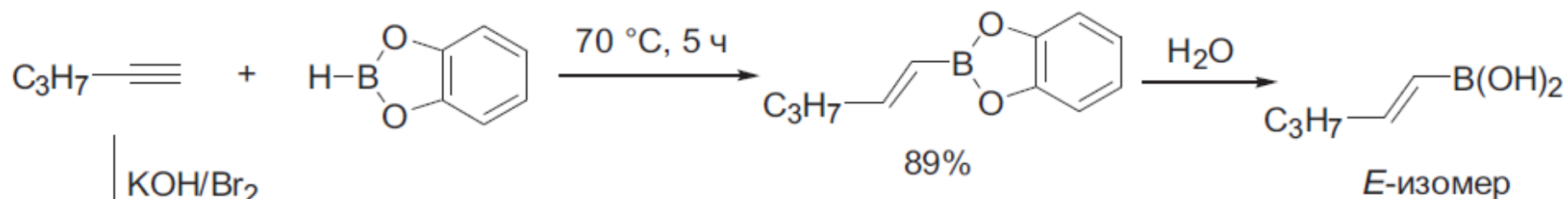
Общее уравнение



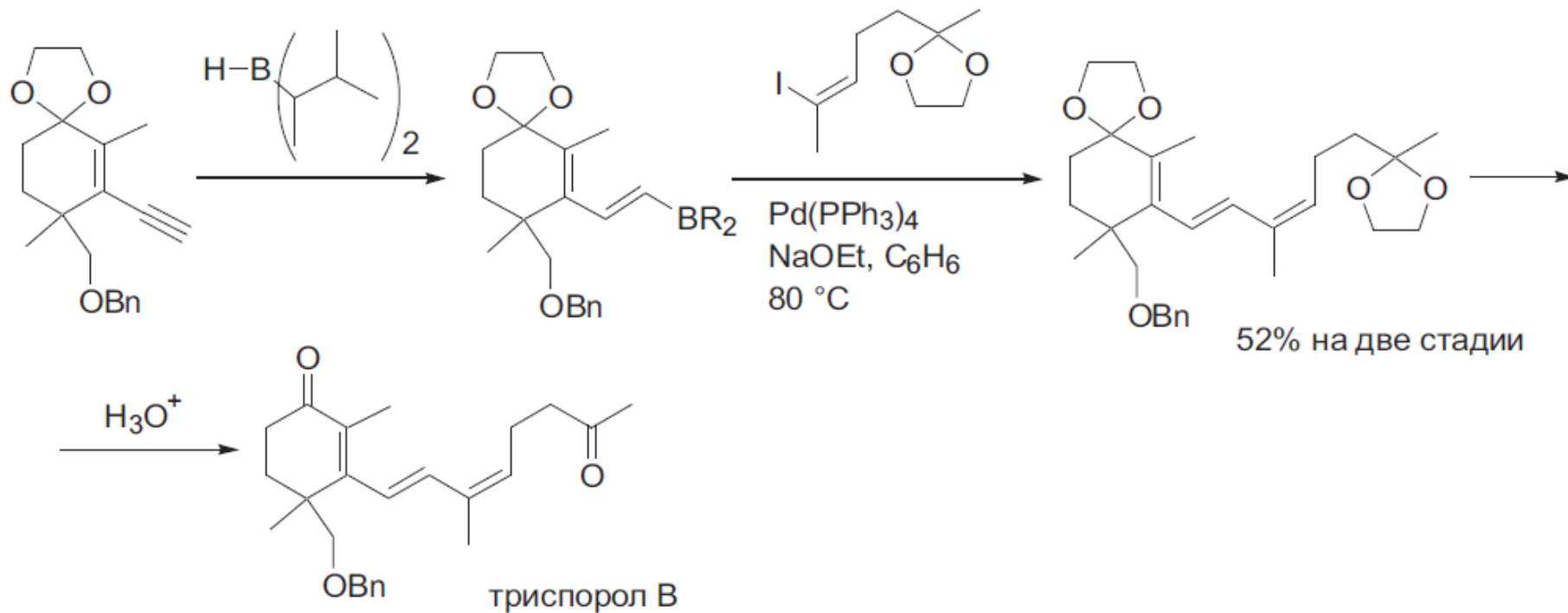
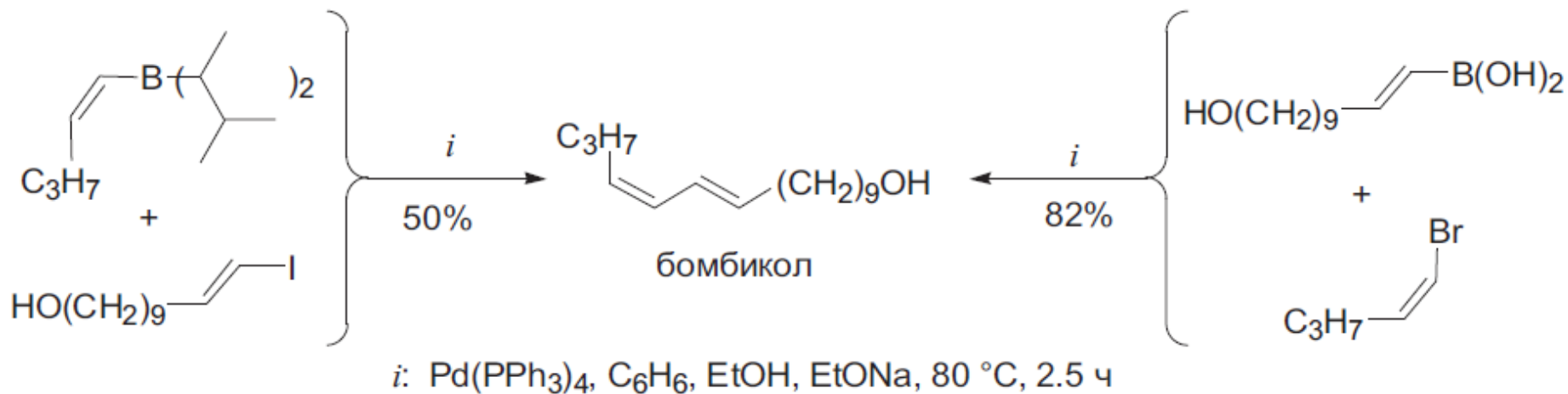
Каталитический цикл



Реакция Сузуки (примеры синтеза субстратов)

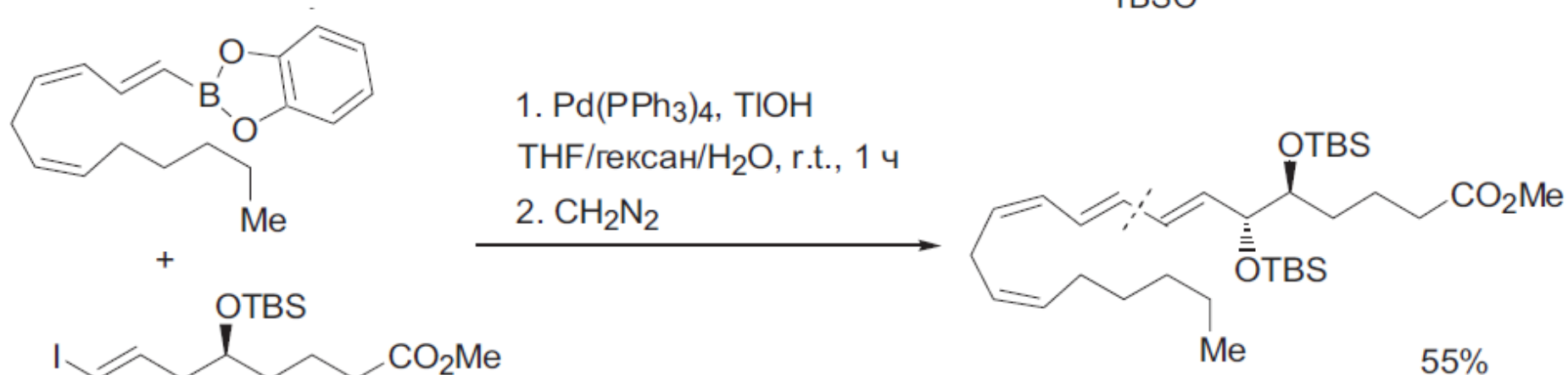
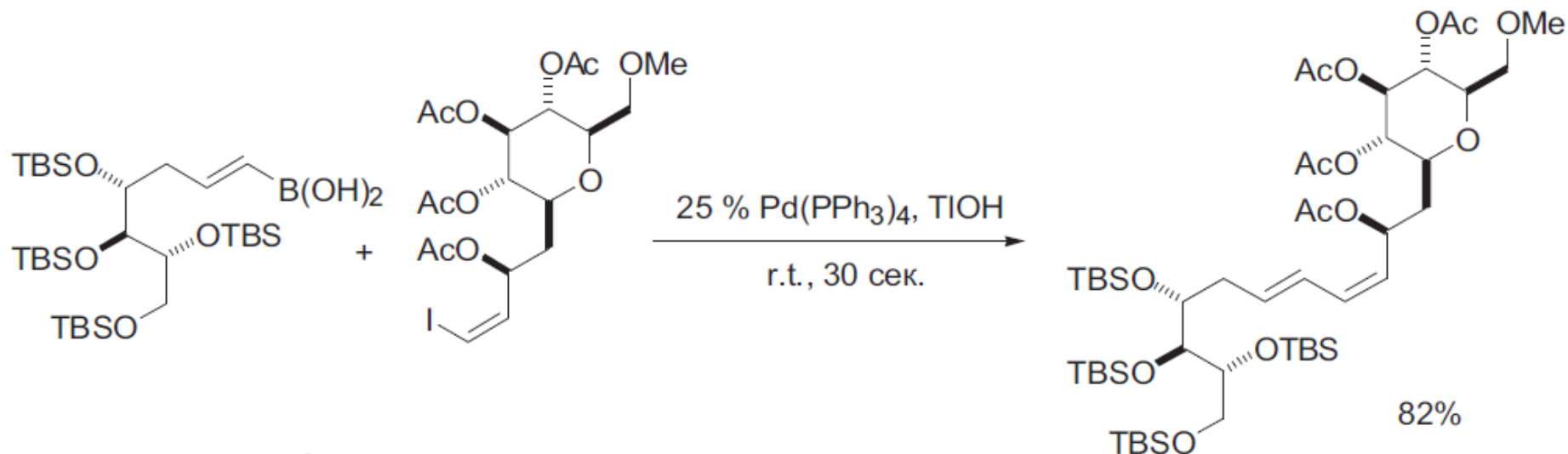


Реакция Сузуки (примеры синтеза БАС)



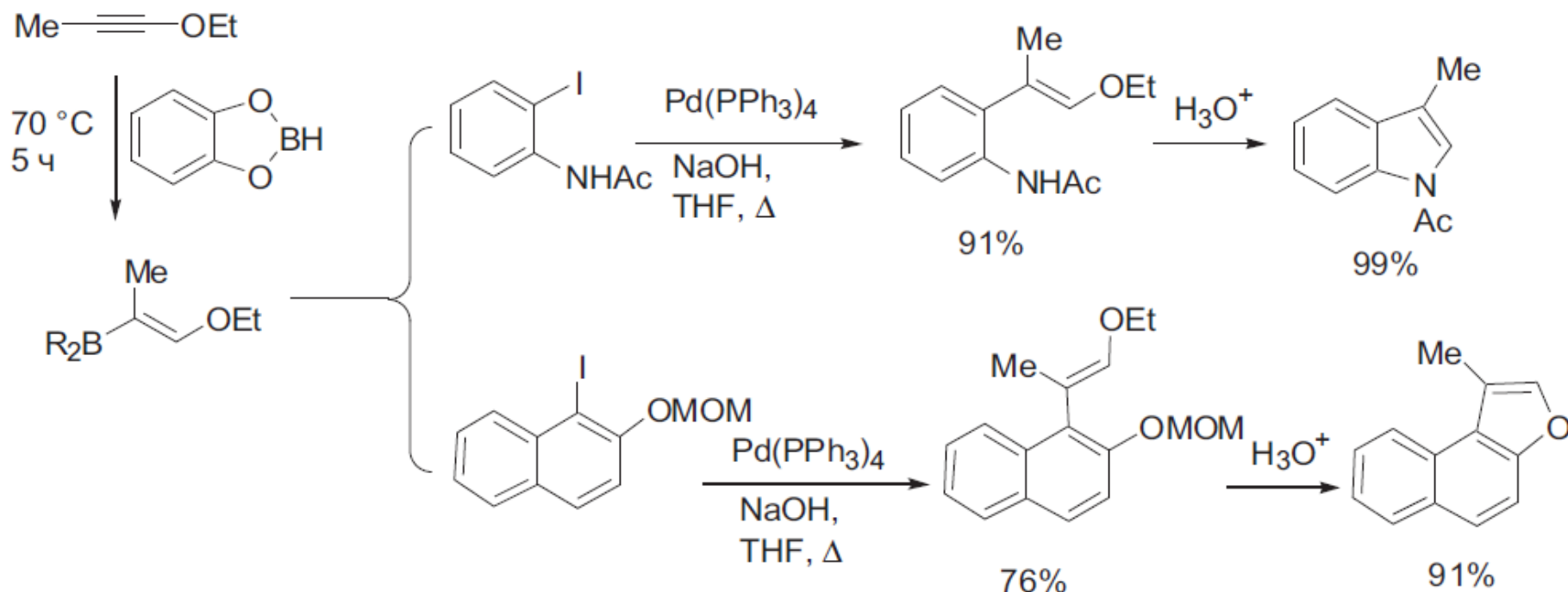
Реакция Сузуки (модификация Киши)

Условия кросс-сочетания могут быть смягчены, если заменить этилат натрия на гидроксид таллия:



Производное арахидоновой кислоты

Реакция Сузуки (пример синтеза арилалкенов)

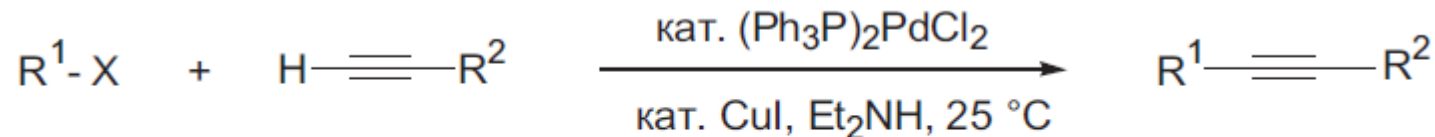


Использование β -алкоксивинилборанов для синтеза гетероциклов

Если исходные арилиодиды содержат в орто-положении гетероатомный заместитель, то получаемые из них аддукты далее могут претерпевать внутримолекулярную гетероциклизацию.

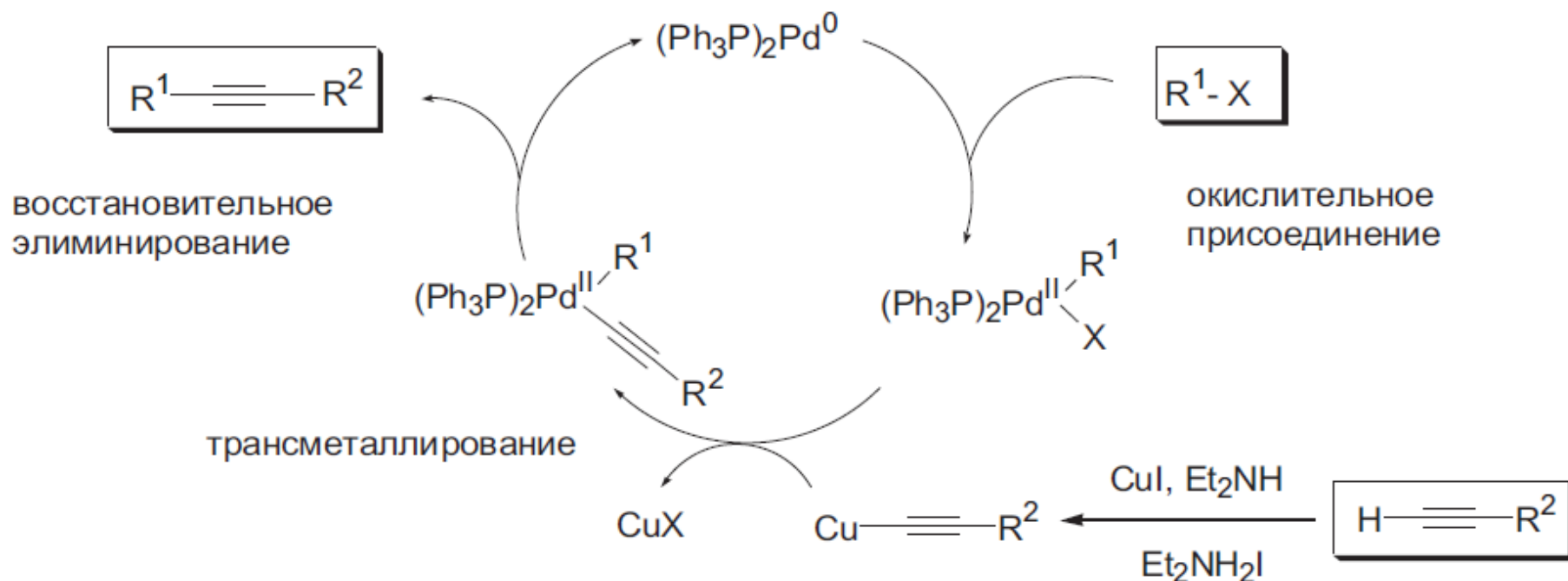
Реакция Соногаширы

Общее уравнение

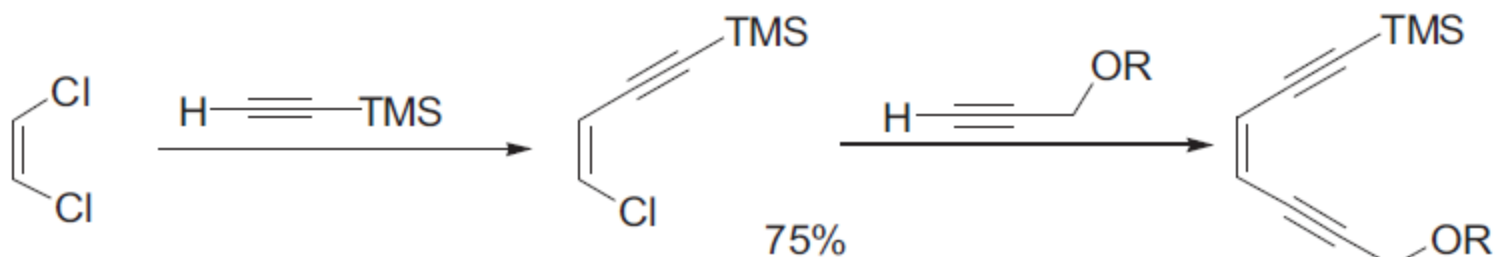
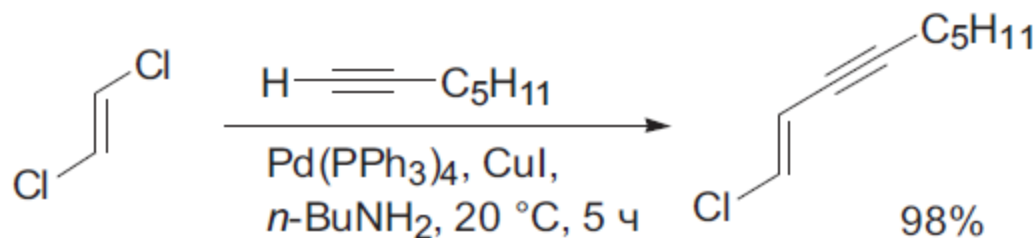
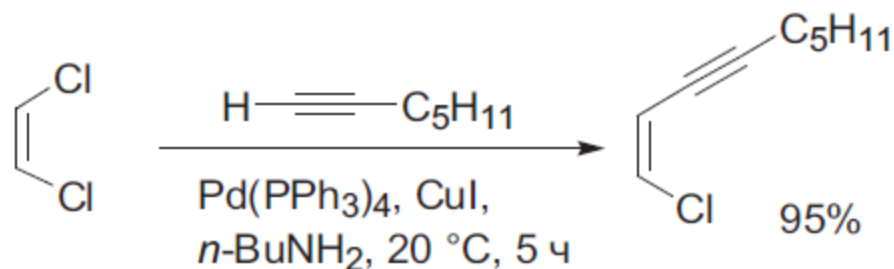
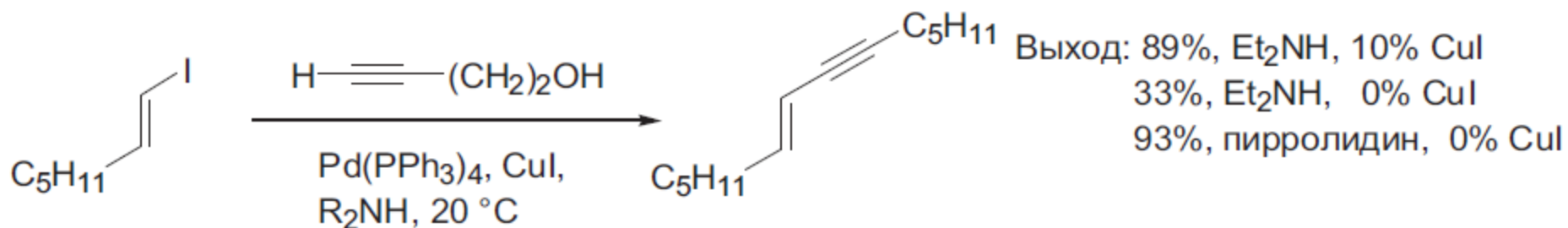


R^1 – арил, винил, гетарил
 X – Hal

Каталитический цикл

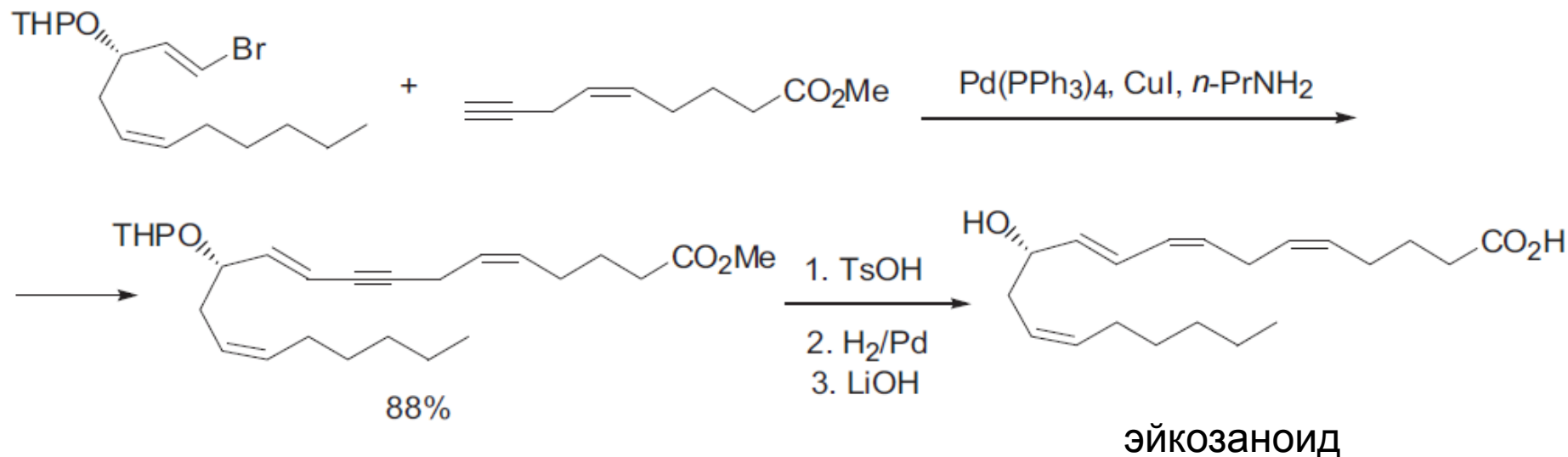
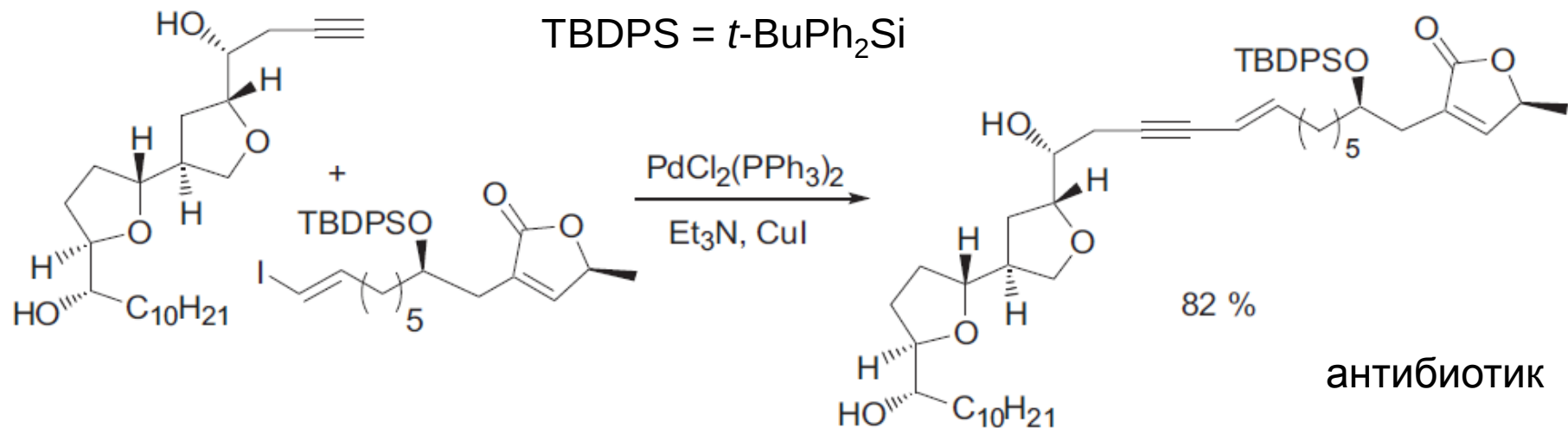


Реакция Соногаширы (примеры)

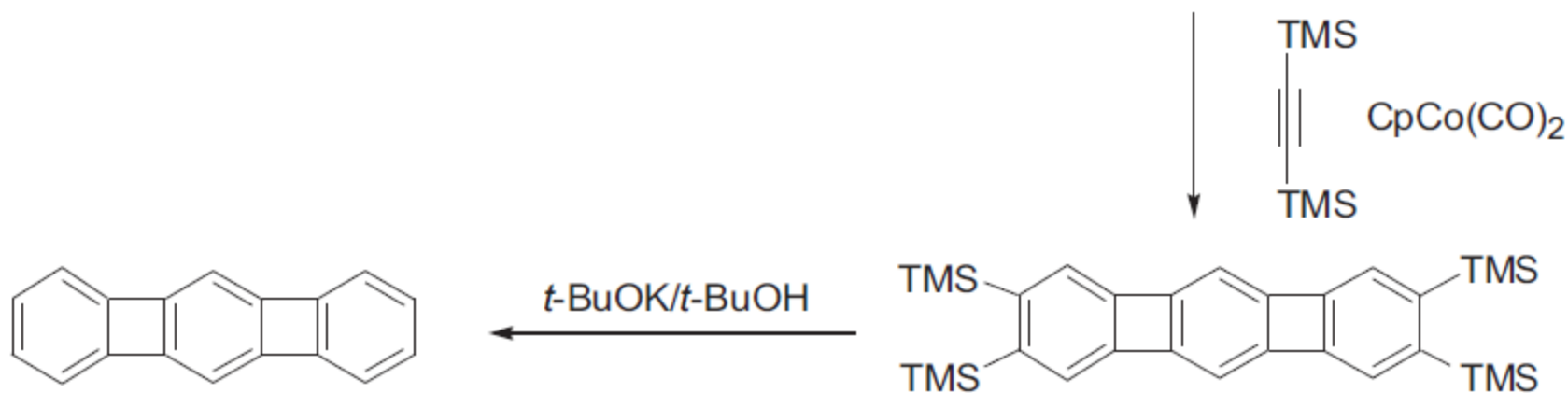
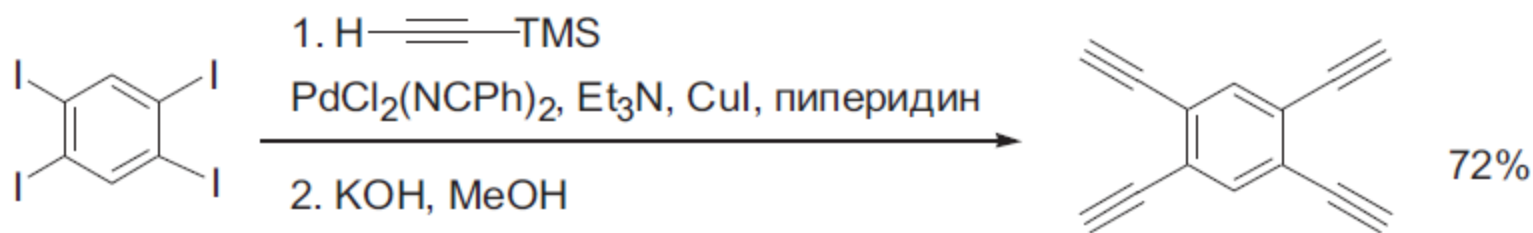
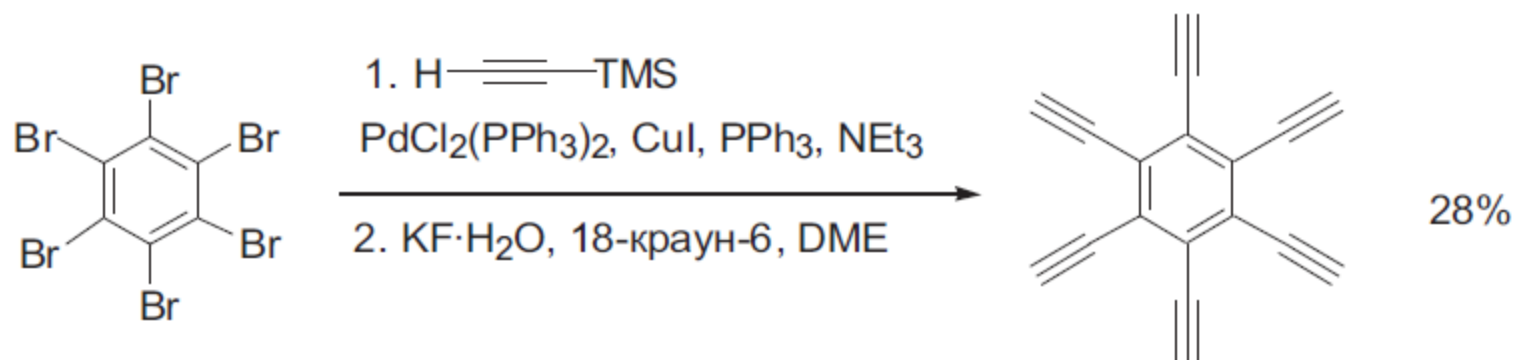


80%

Реакция Соногаширы (примеры синтеза БАС)

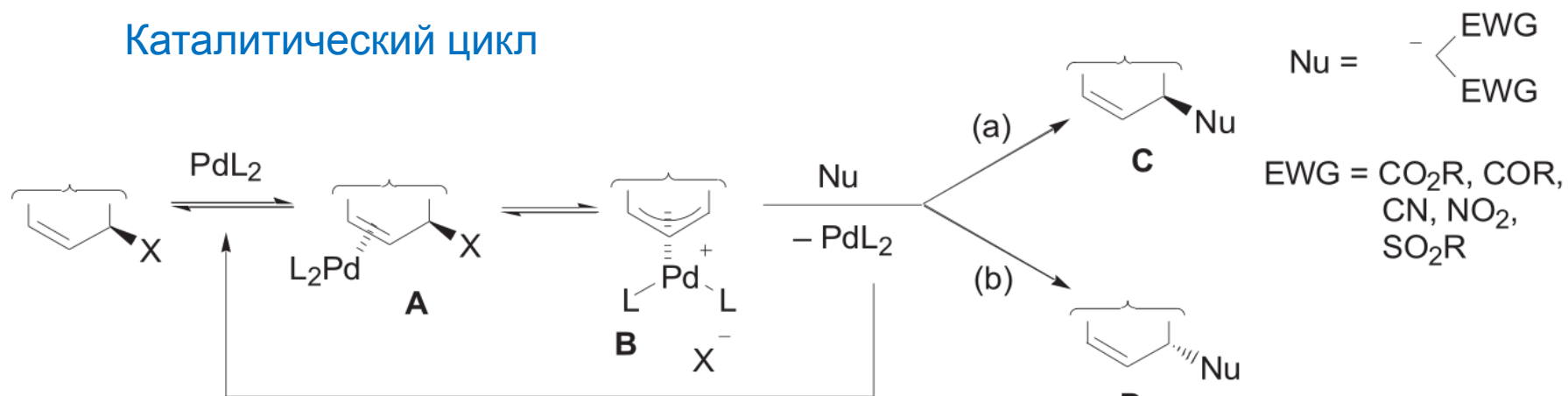


Реакция Соногаширы. Синтез поли(этинил)аренов



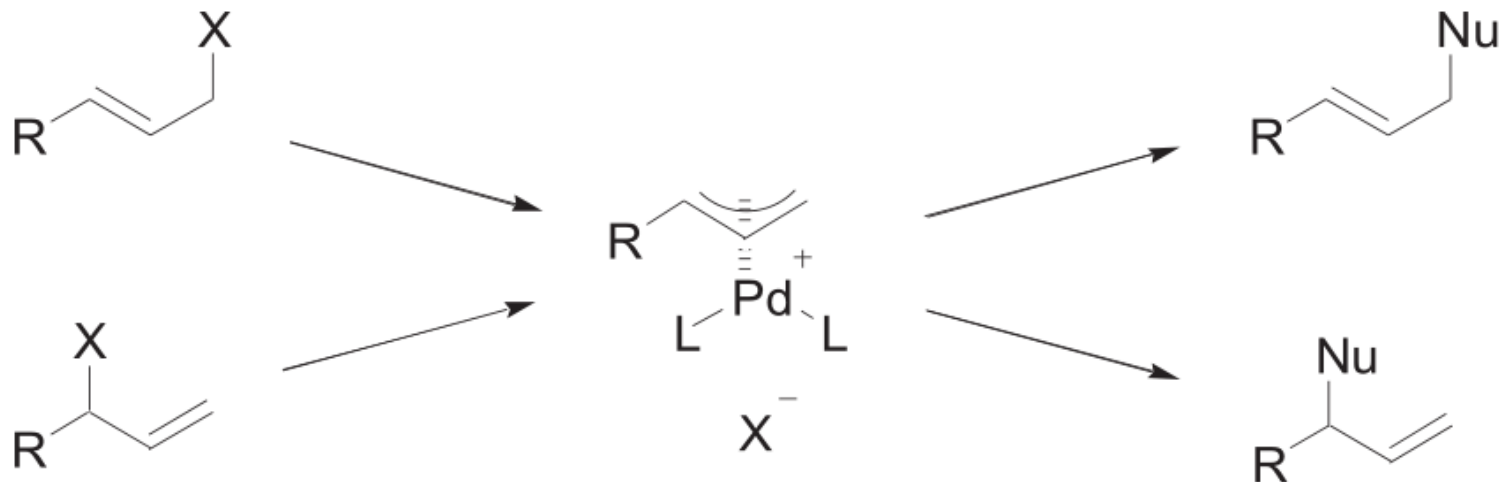
Реакции аллилирования

Каталитический цикл



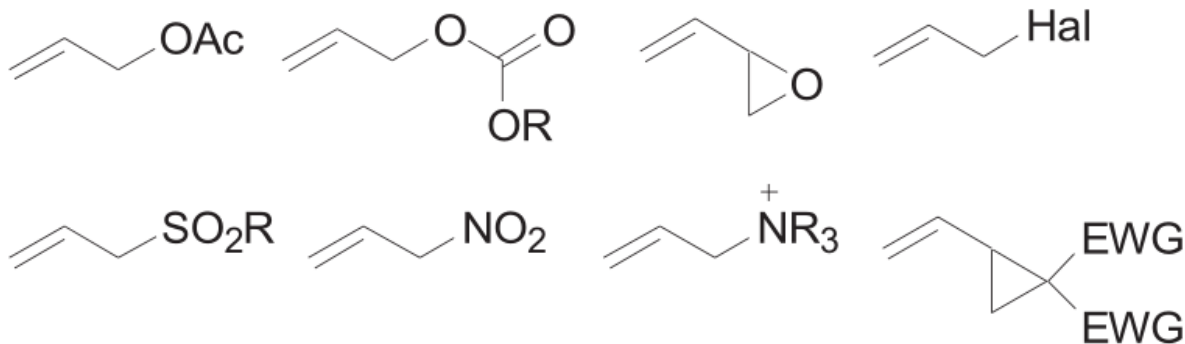
Pd и X находятся в транс-ориентации (A)

Для несимметричных субстратов возможно образование двух региоизомеров:

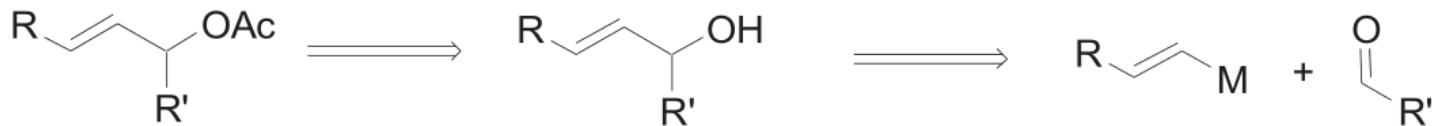
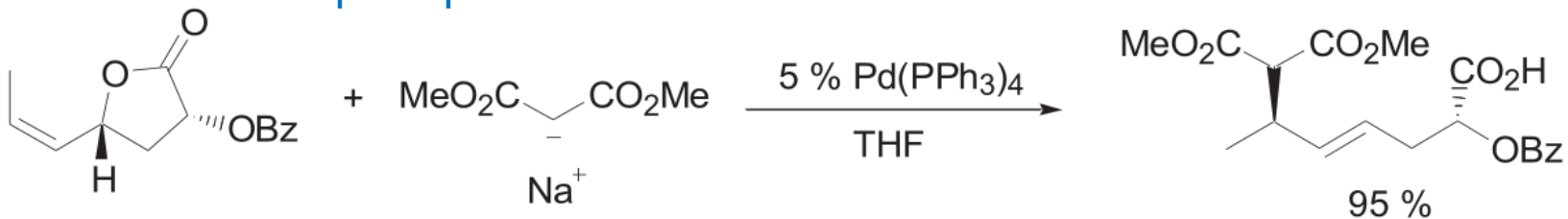


Реакции аллилирования

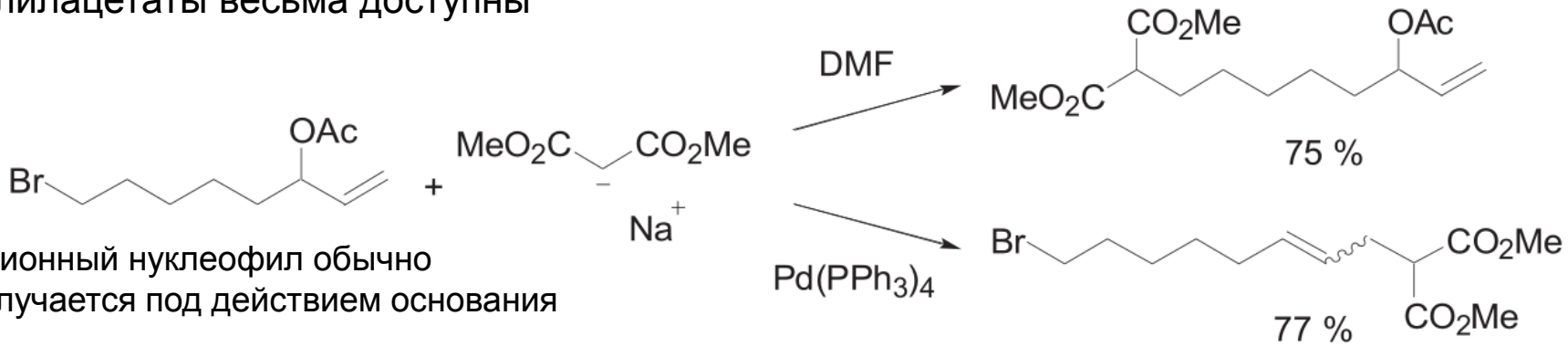
Субстраты, часто используемые в реакции Цуджи-Троста



Примеры



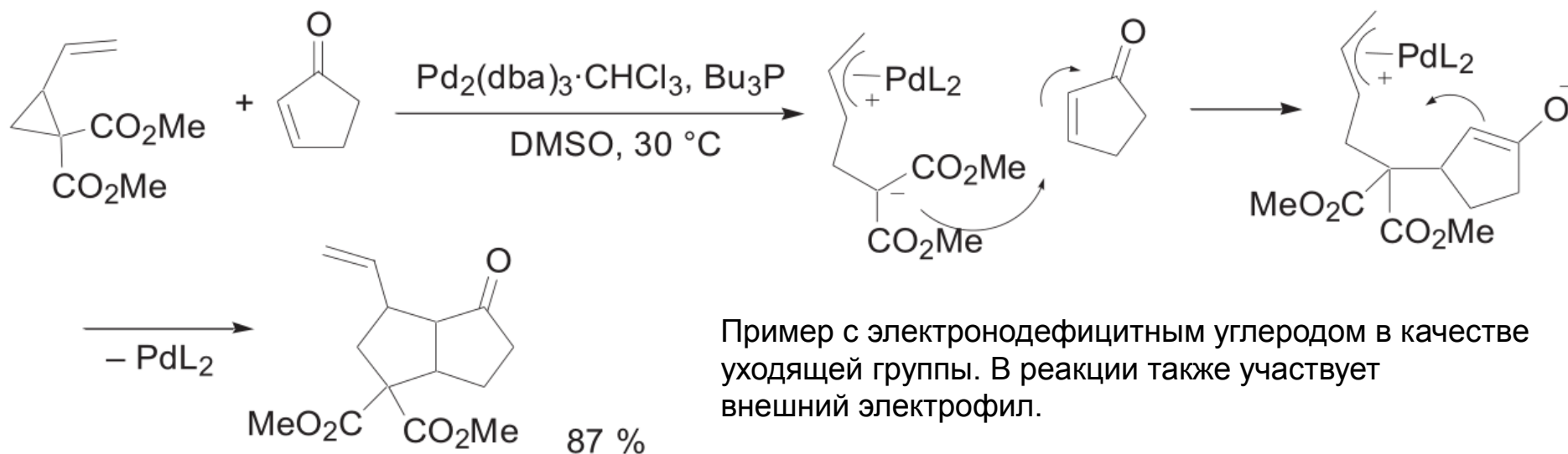
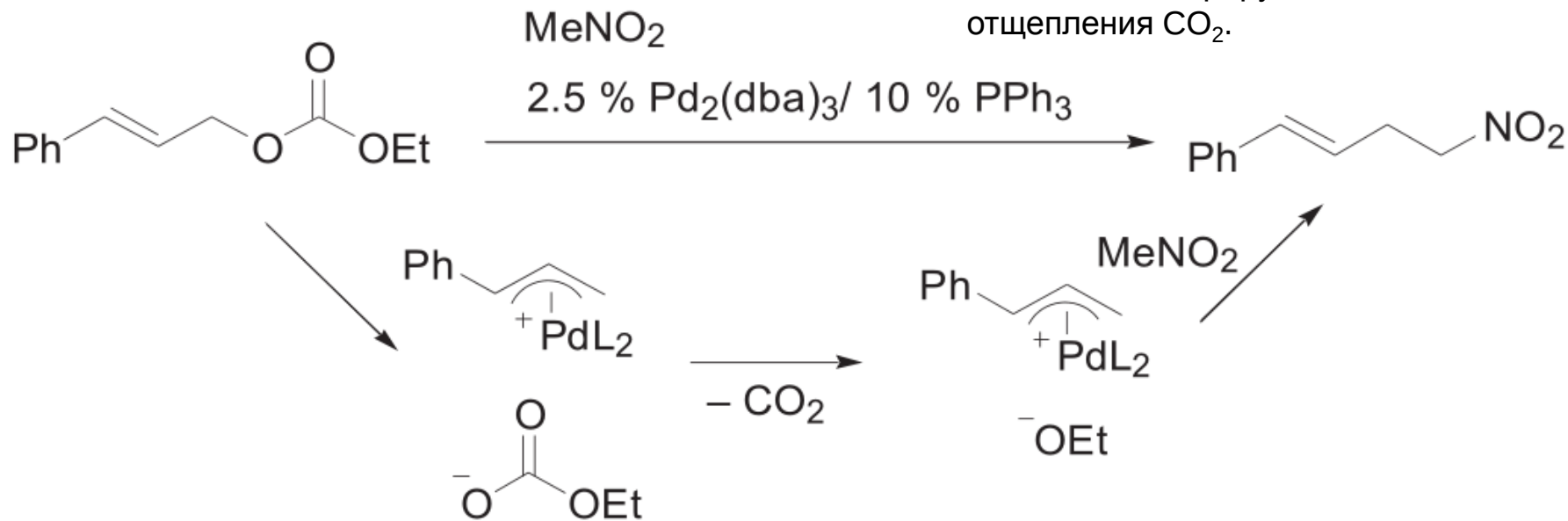
Аллилацетаты весьма доступны



Анионный нуклеофил обычно
получается под действием основания

Реакции аллилирования

При использовании аллилкарбонатов основание генерируется in situ после отщепления CO_2 .



Пример с электронодефицитным углеродом в качестве уходящей группы. В реакции также участвует внешний электрофил.

Реакции аллилирования

Использование металлорганических нуклеофилов

