

COMPOSTI ORGANOMETALLICI dello Sn

Sono composti che contengono legami C-Sn (R_4Sn).

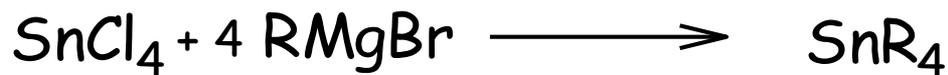
Molto utili come alternativa ai composti organometallici del Li e Grignard, nelle reazioni di coupling C-C.

- ✓ Sono molto stabili
- ✓ Resistono a CO_2 ed umidità
- ✓ Ampio impiego
- ✓ Tollerano ampia varietà di gruppi funzionali
- ✓ **Problema: sono molto tossici, volatili soprattutto tetrametilstannano.**



- ✓ **Impatto ambientale**

METODI DI PREPARAZIONE:



SnCl_4 anidro

Possibilità di usare anche Li derivati.

In questo caso tutti gli R sono uguali e comunque nella reazione di coupling viene trasferito sempre **un solo R**

Nel caso in cui sia necessario trasferire un gruppo più complesso, la sintesi prevede l'ottenimento di un composto del tipo $\text{R}_3\text{R}'\text{-Sn}$.

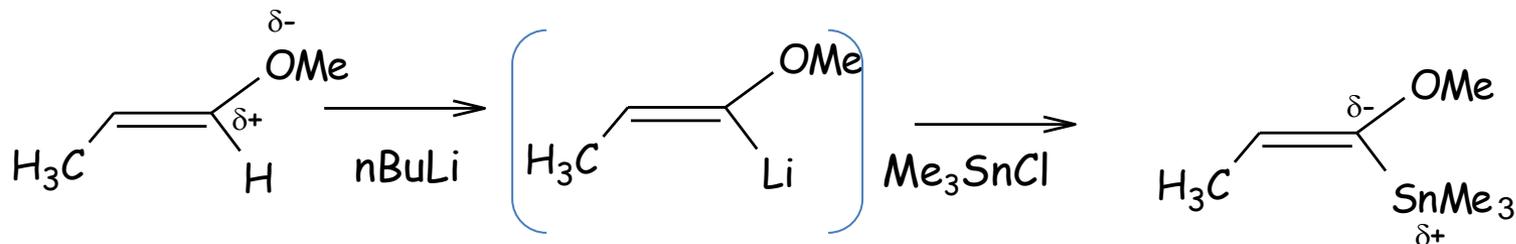
$\text{R}_3 = \text{Bu, Me}$ (gruppi che si trasferiscono lentamente)

R' è il gruppo che viene trasferito ($\text{Ar, ArCH}_2\text{-, CH}_2\text{=CH-}, \dots$)

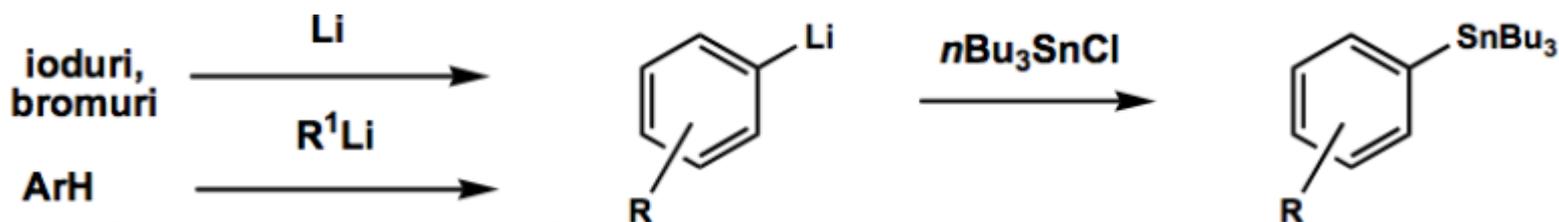
Priorità nella migrazione del gruppo R' :

ALCHINO > ALCHENE > ARILE > ALLILE = BENZILE > ALCHILE SOSTITUITO > ALCHILE

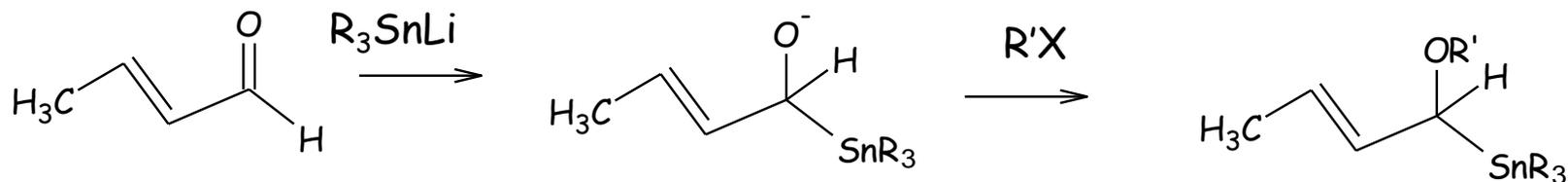
In questo caso si ottengono i corrispondenti stannani per transmetallazione da parte di triorganostannani (elettrofili /nucleofili):



Dove Me_3SnCl è un reattivo elettrofilo ($\text{Me}_3\text{Sn}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$).



Il reattivo R_3SnLi è invece un reattivo nucleofilo ($\text{R}_3\text{Sn}^{\delta-}\text{Li}^{\delta+}$)



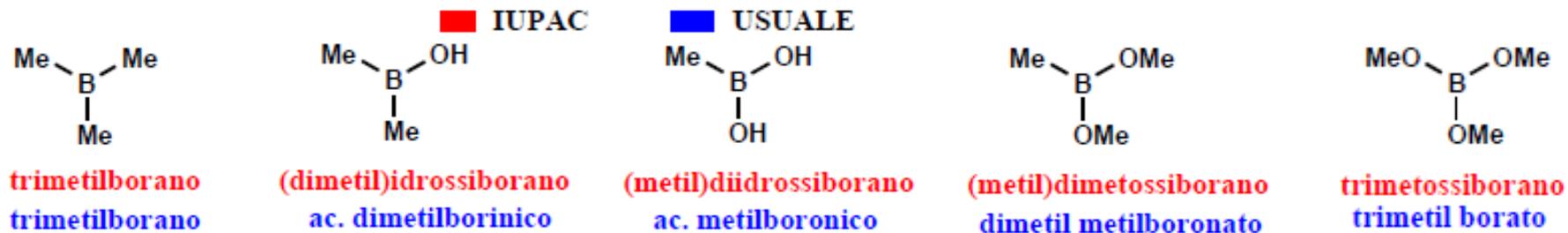
COMPOSTI ORGANOBORO (R_3B , R_4B^-)

I composti organoboro sono classificati spesso tra gli organometallici anche se le caratteristiche del Boro sono quelle di un semimetallo. In confronto ai tipici composti organometallici del Li, Mg... la differenza di elettronegatività con il C è piccola e il legame C-B è relativamente forte e quindi tali composti esibiscono bassa reattività nei confronti di elettrofili e reagiscono in condizioni molto diverse.



I composti organoboro sono essenzialmente di due tipi:

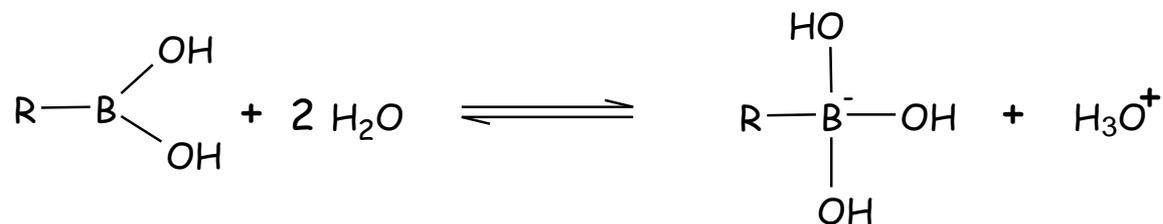
- ✓ Composti trivalenti in cui il boro ha una lacuna elettronica (orbitale p-libero) con caratteristiche di Acidi di Lewis. Sono sensibili all'aria, talvolta piroforici e tendono a dare complessi con solventi quali THF, Et₂O, o formare dimeri (es: BH₃---B₂H₆)



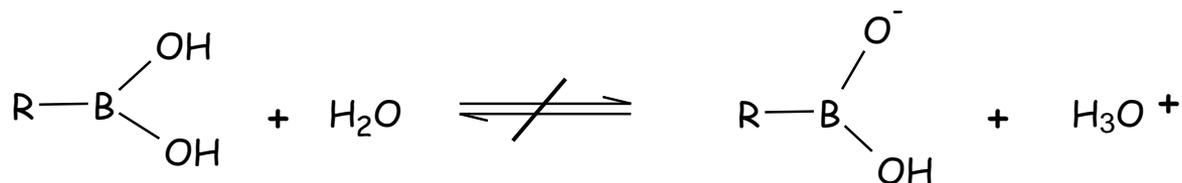
- ✓ Composti tetraivalenti in cui il boro ha una carica negativa



Tra i composti organoboro molto utilizzati nella sintesi organica, nelle reazioni di coupling abbiamo gli **ACIDI BORONICI** che si comportano come acidi di Lewis e quindi in H_2O tendono a coordinare un gruppo OH e formare una specie tetraedrica anionica:

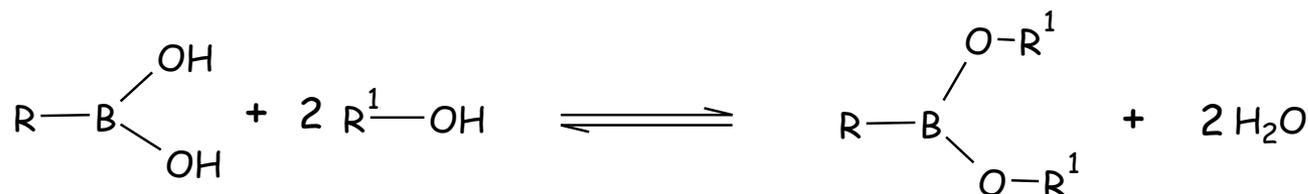


Piuttosto che comportarsi come un acido di Bronsted e perdere un protone

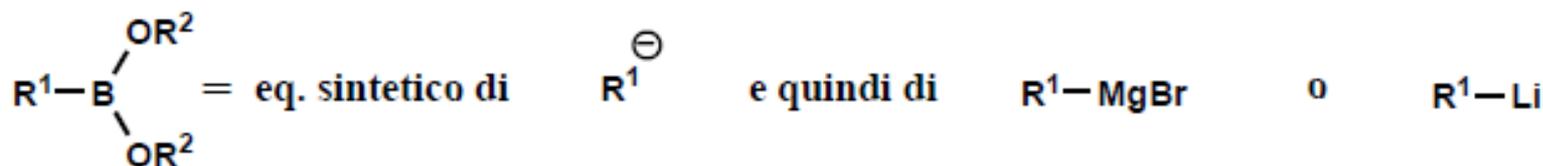


Acido debole, $pK_a = 8.9$ se R arile, $pK_a = 10$ se R alchile.

Acidi boronici e boronati sono in equilibrio tra loro e possono essere facilmente convertiti gli uni negli altri e viceversa



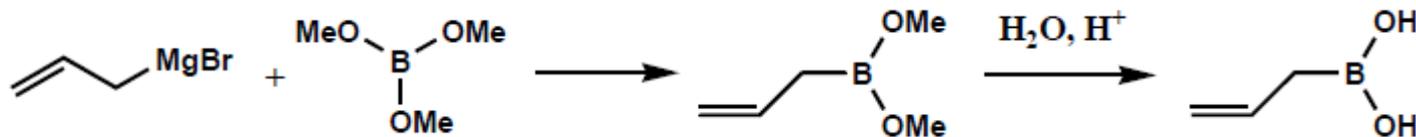
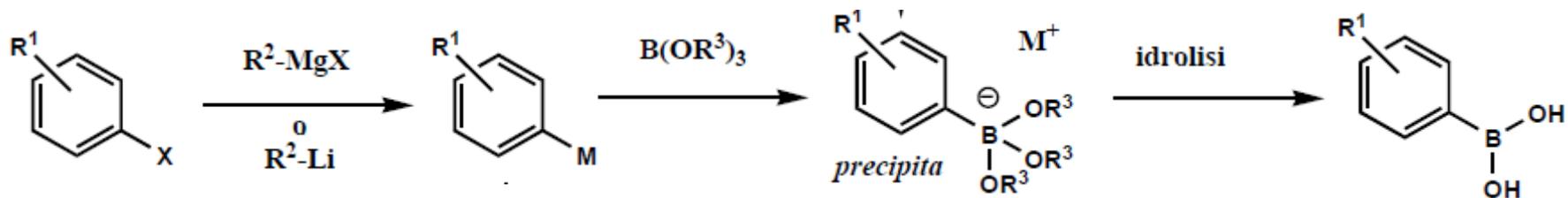
Gli acidi boronici e boronati (esteri) sono stabili all'aria a differenza dei borani che tendono ad ossidarsi all'aria, sono maneggevoli e disponibili in commercio. Il loro uso nelle reazioni di coupling C-C è dovuto al ruolo come nucleofili al C. Sono quindi equivalenti ai Li derivati e ai Grignard:



ovviamente le condizioni di reazione sono molto diverse rispetto ai Grignard ed agli organo-litio

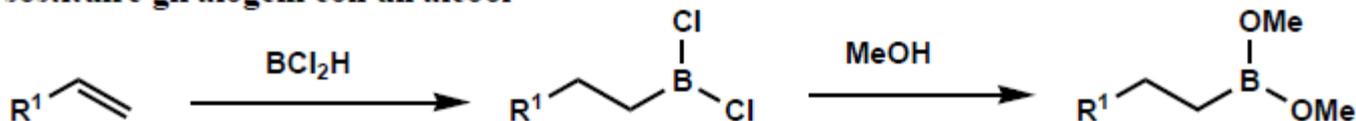
PREPARAZIONE di ESTERI e ACIDI BORONICI

✓ Transmetallazione di un Grignard o Li derivati



✓ Idroborazione di alcheni

La reazione diretta di dialcossiborani con alcheni è in genere lenta. Si può però usare un dialoborano e sostituire gli alogeni con un alcool



Complessi di Metalli di transizione utili come catalizzatori

Tra tutti i metalli di transizione il PALLADIO (Pd) è senz'altro il più utilizzato. E' molto versatile nelle reazioni di formazione C-C rispetto agli altri elementi di transizione:

- ✓ E' tollerato da molti gruppi funzionali (CO, OH..)
- ✓ Non è molto sensibile all'ossigeno
- ✓ Meno costoso del Rh, Pt, Os (tossico)

	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	IIIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933	28 58.693	29 63.546	30 65.38	31 69.723	32 72.64	33 74.922	34 78.96	35 79.904	36 83.798												
Scandio	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
	TITANIO	VANADIO	CROMO	MANGANESE	FERRO	COBALTO	NICHEL	RAME	ZINCO	GALLIO	GERMANIO	ARSENICO	SELENIO	BROMO	CRIPTO												
8.906	40 91.224	41 92.906	42 95.96	43 (98)	44 101.07	45 102.91	46 106.42	47 107.87	48 112.41	49 114.82	50 118.71	51 121.76	52 127.60	53 126.90	54 131.29												
Yttrio	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
	ZIRCONIO	NIOBIO	MOLIBDENO	TECNICIO	RUTENIO	RODIO	PALLADIO	ARGENTO	CADMIO	INDIO	STAGNO	ANTIMONIO	TELLURIO	IODIO	XENO												
171	72 178.49	73 180.95	74 183.84	75 186.1	76 190.23	77 192.22	78 195.08	79 196.97	80 200.59	81 204.38	82 207.2	83 208.98	84 (209)	85 (210)	86 (222)												
Lantanidi	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
	AFNIO	TANTALIO	WOLFRAMIO	RENIO	OSMIO	IRIDIO	PLATINO	ORO	MERCURIO	TALLIO	PIOMBO	BISMUTO	POLONIO	ASTATO	RADON												
103	104 (267)	105 (268)	106 (271)	107 (272)	108 (277)	109 (288)	110 (289)	111 (280)	112 (285)	113 (...)	114 (287)	115 (...)	116 (291)	117 (...)	118 (...)												
Lantanidi	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo												
	RUTHERFORDIO	DUBNIO	SEABORGIO	BOHRIO	HASSIO	MEITNERIO	DARMSTADTIO	ROENTGENIO	COPERNIGIO	UNUNTRIO	FLEROVIO	UNUNPENTIO	LIVERMORIO	UNUNSEPTIO	UNUNOCTIO												

Due tipi di composti del Pd sono utilizzati:

Sali di Pd(II), usati sia in quant. stechiometrica che catalitica

Complessi di Pd(0), usati in quant. catalitica

Il Pd ha $10e^-$ nel guscio esterno ($4d^{10}$) e quattro siti di coordinazione che gli permette di coordinare una varietà di ligandi (L_n) in modo da raggiungere la configurazione stabile di $18e^-$ del gas nobile successivo (Xe). Regola dei 18 elettroni di valenza.

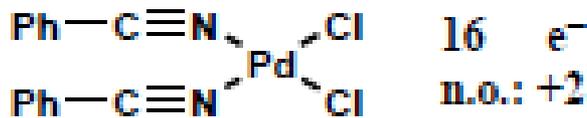
Possono entrare in gioco anche complessi, sempre stabili, con 14 o 16 elettroni.

Nella formazione di complessi con il Pd, i ligandi non idrocarburici possono mettere a disposizione:

$1e^-$ (-X, -CN, -NO, -H..)

$2e^-$ (una coppia di elettroni: base di Lewis, $:PR_3$, $:NR_3$, $:P(OR_3)$, CO, $R-C\equiv N:$)

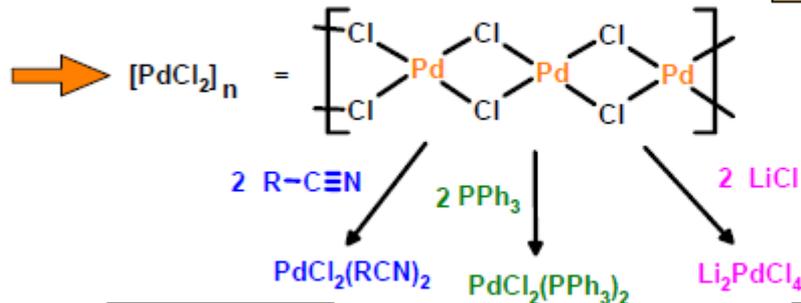
complessi di Pd(II)



- Buoni elettrofili
- Tendono a reagire con areni ed alcheni elettronricchi
- Tendono a reagire con basi di Lewis come ammine, fosfine, C=O
- Vengono facilmente ridotti da svariati composti organici

Il precursore più usato è il cloruro di palladio.

oligomero commerciale, insolubile, color ruggine

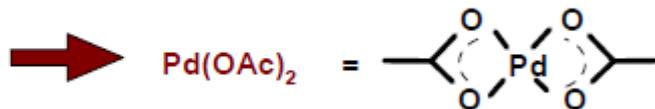


solido color oro, solubile

solido giallo solubile

solido rosso-marrone solubile, igroscopico

Molto usato è anche l'acetato



I composti di Pd(II), più stabili all'aria, vengono ridotti in situ a Pd(0) da molti composti organici (MeOH, ROH, NR₃ olefine, fosfine...) per ottenere i complessi Pd(0)

Alcuni dei quali sono anche disponibili in commercio

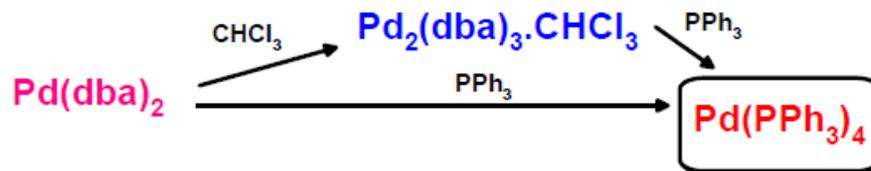
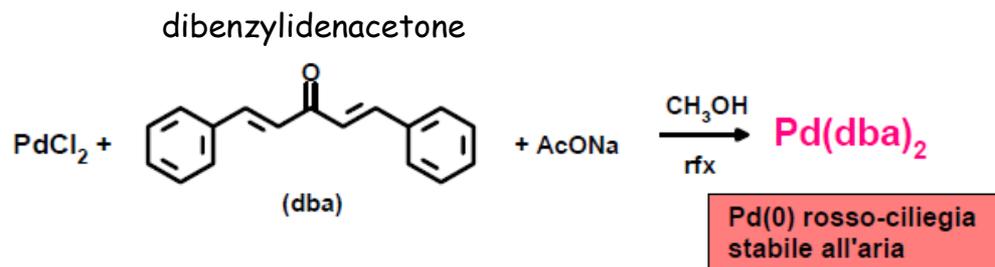
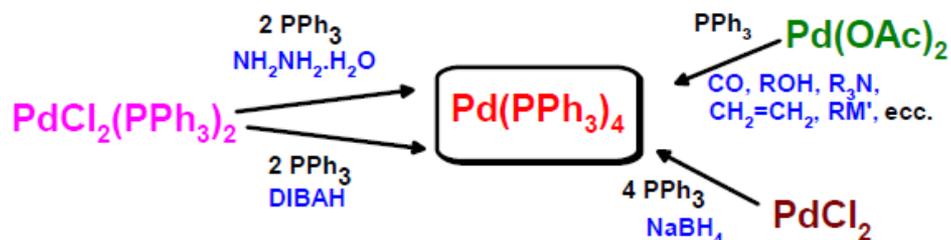
complessi di Pd(0)

- Buoni nucleofili
- Buone basi
- Facilmente ossidabili



18 e⁻
Pd(0)

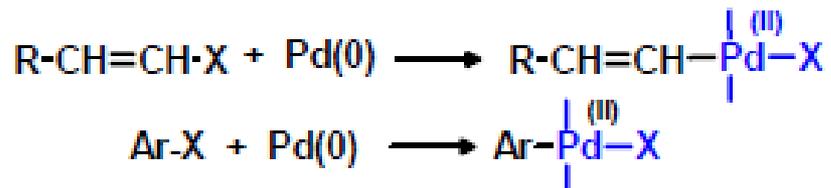
→ Pd(PPh₃)₄ tetrakis(trifenilfosfina) palladio giallo, sensibile all'aria



Per agire da catalizzatori metallo (Pd) deve poter cambiare il numero di elettroni, subire cioè:

✓ **Addizione ossidativa**

è l'addizione di una molecola R-X al Pd(0) con rottura del legame covalente, formazione di due nuovi legami. Il Pd incrementa la sua carica formale di 2 (nominalmente passa da Pd(0) a Pd(II)) perché gli elettroni di non legame vengono, ora, coinvolti nel legame.



Negli alogenuri organici (con C sp^2) la velocità di ossidazione è nell'ordine:

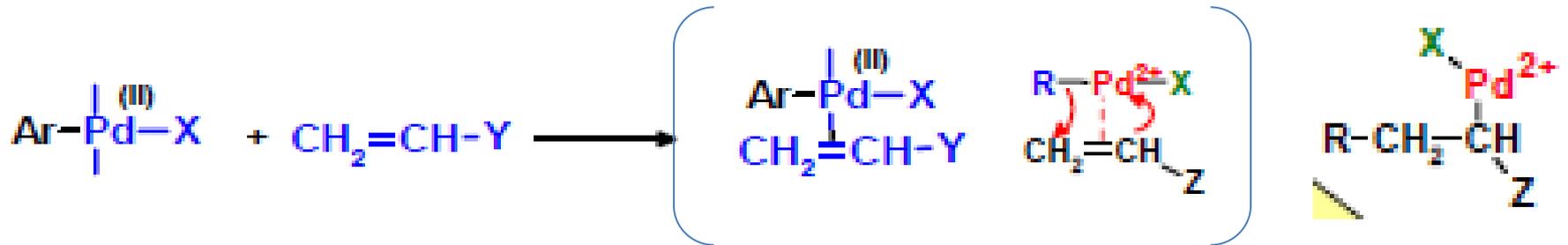


Anche acil alogenuri (RCO-X), composti allilici (R-CH=CH-CH₂-X), aldeidi (RCO-H) possono subire addizione ossidativa

A questo punto abbiamo due possibili reazioni:

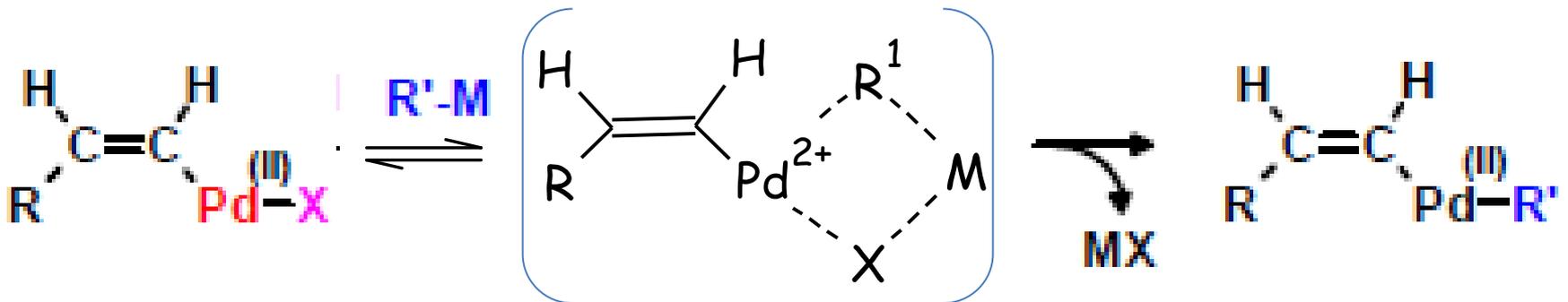
✓ Reazione di inserzione

Vari sistemi insaturi si possono addizionare al legame Pd-C (legame σ) con la migrazione di un elettrone dal Pd al legame insaturo.



✓ Reazione di transmetallazione

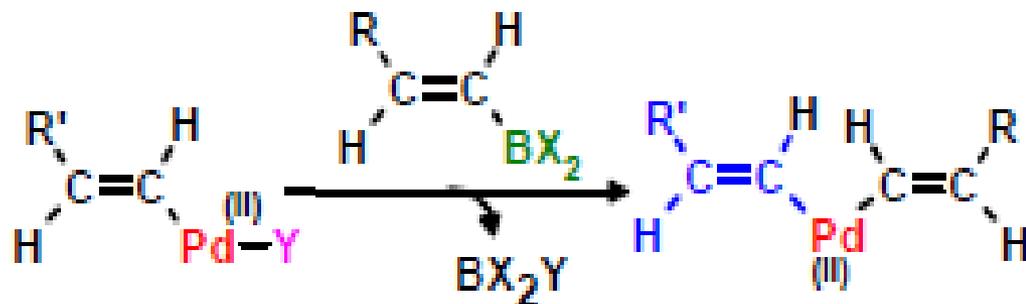
Molti composti organometallici (M-R), idruri (M-H, M= Mg, Zn, B, Sn, Al, Si, Hg), possono reagire con il complesso A-Pd-X e trasferire R al complesso del Pd (scambio del metallo). La driving force della reazione è la differenza di elettronegatività dei due metalli (Pd, M)



✓ Transmetallazione con **stannani**

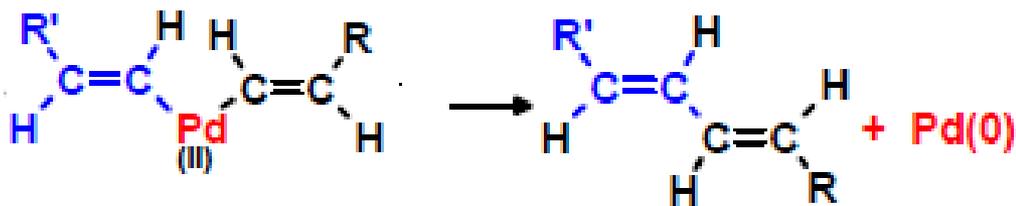
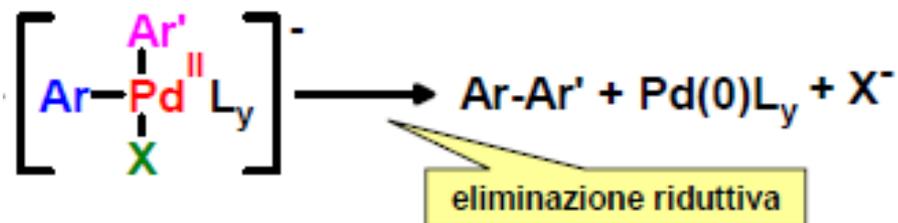


✓ Transmetallazione con **acidi boronici**



✓ Eliminazione riduttiva

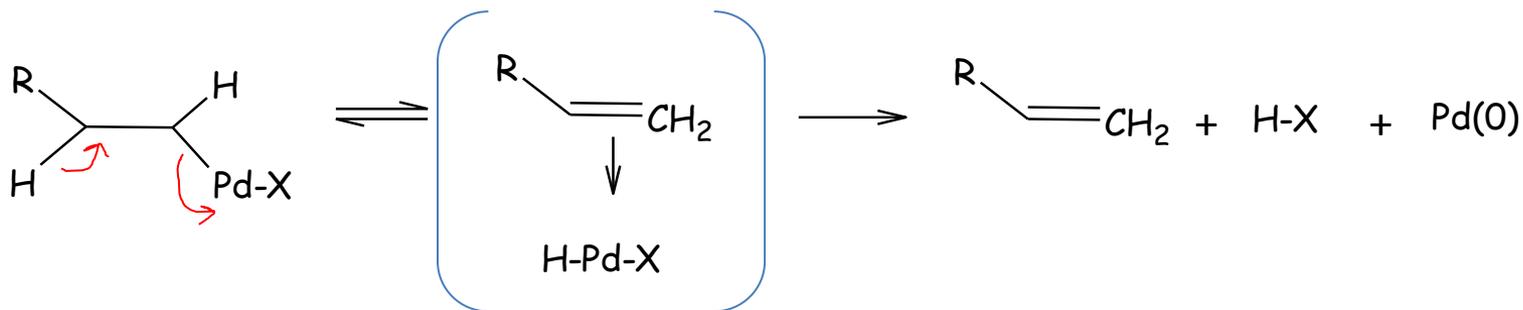
Si può considerare questo step come l'inverso dello step ossidativo. Coinvolge la perdita di due elettroni (uno per ogni ligando del Pd) con eliminazione di un prodotto:



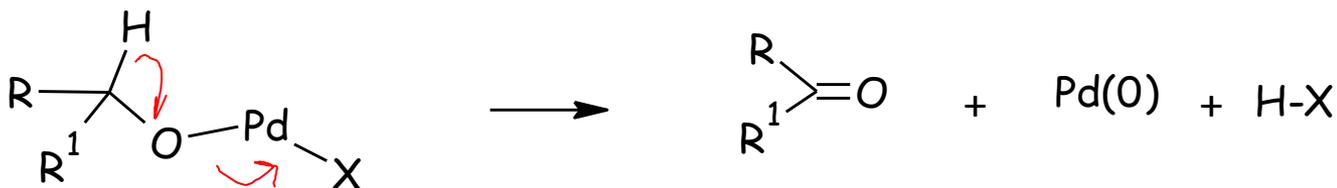
Il numero di ox e la carica formale del Pd si riduce e si ottiene di nuovo il Pd(0).

✓ β -Eliminazione

Un'altra reazione che può intervenire nell'ultimo step è la β -eliminazione, cioè l'eliminazione di idrogeni in posizione β dal complesso alchil-Pd con formazione di alchene, H-X e Pd(0). Il primo step è reversibile.



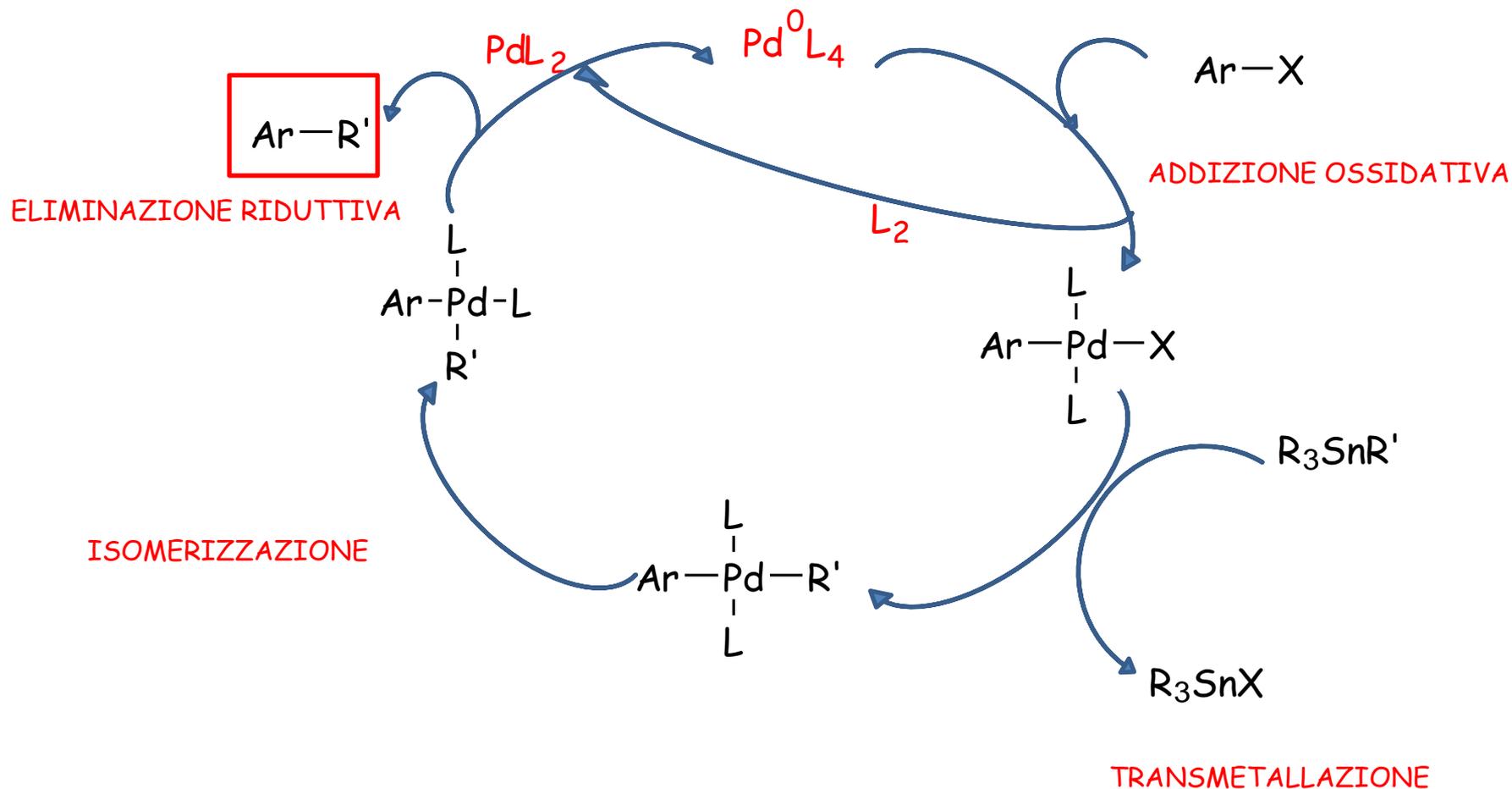
Nel caso di complessi alcossi-Pd la β -eliminazione dà un composto carbonilico.



In ogni caso si riforma il Pd(0) che rientra in circolo.

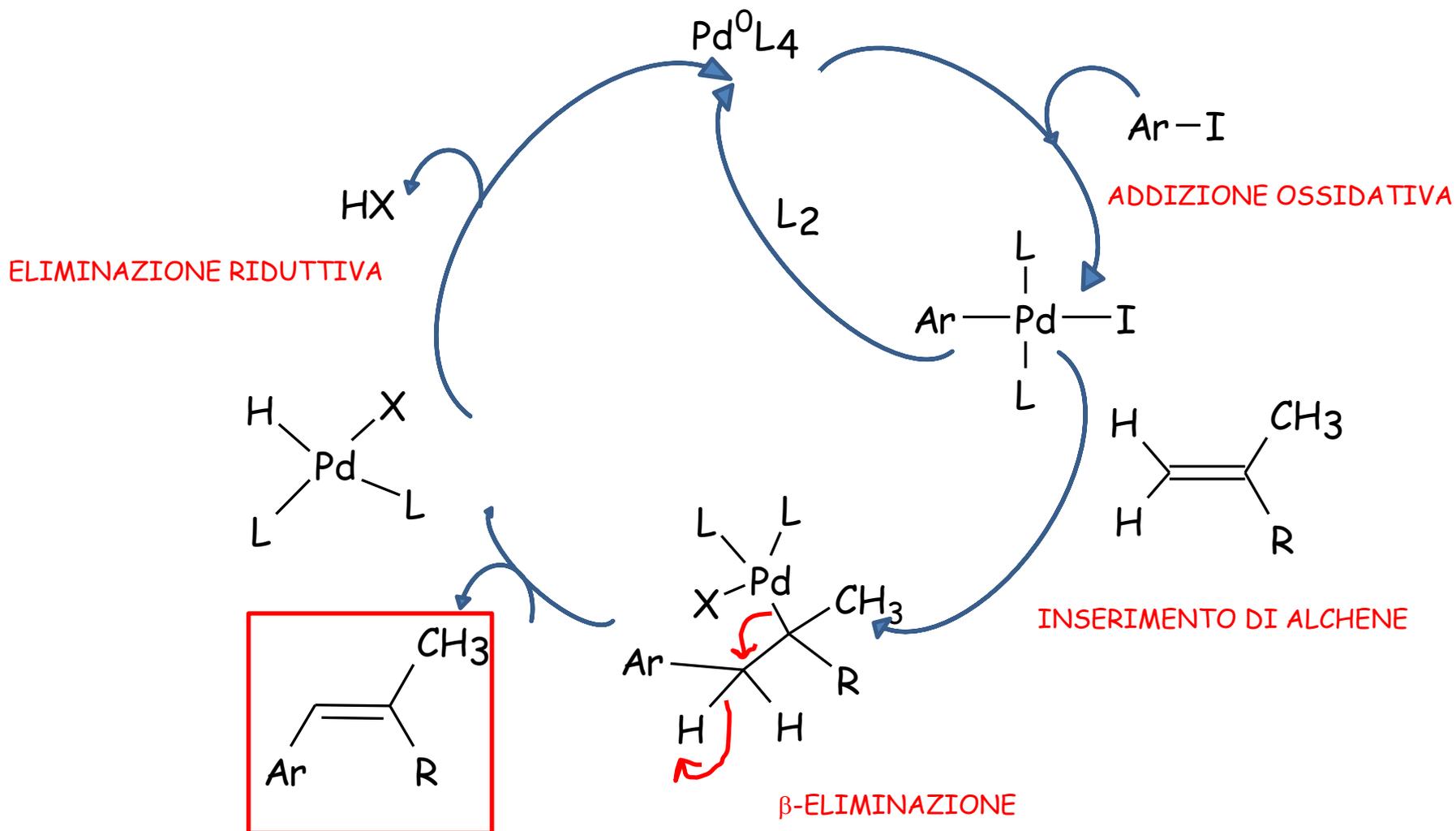
(1) REAZIONE di STILLE

(stannano + alogenuro o triflato, Tfl = $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-O-}$)

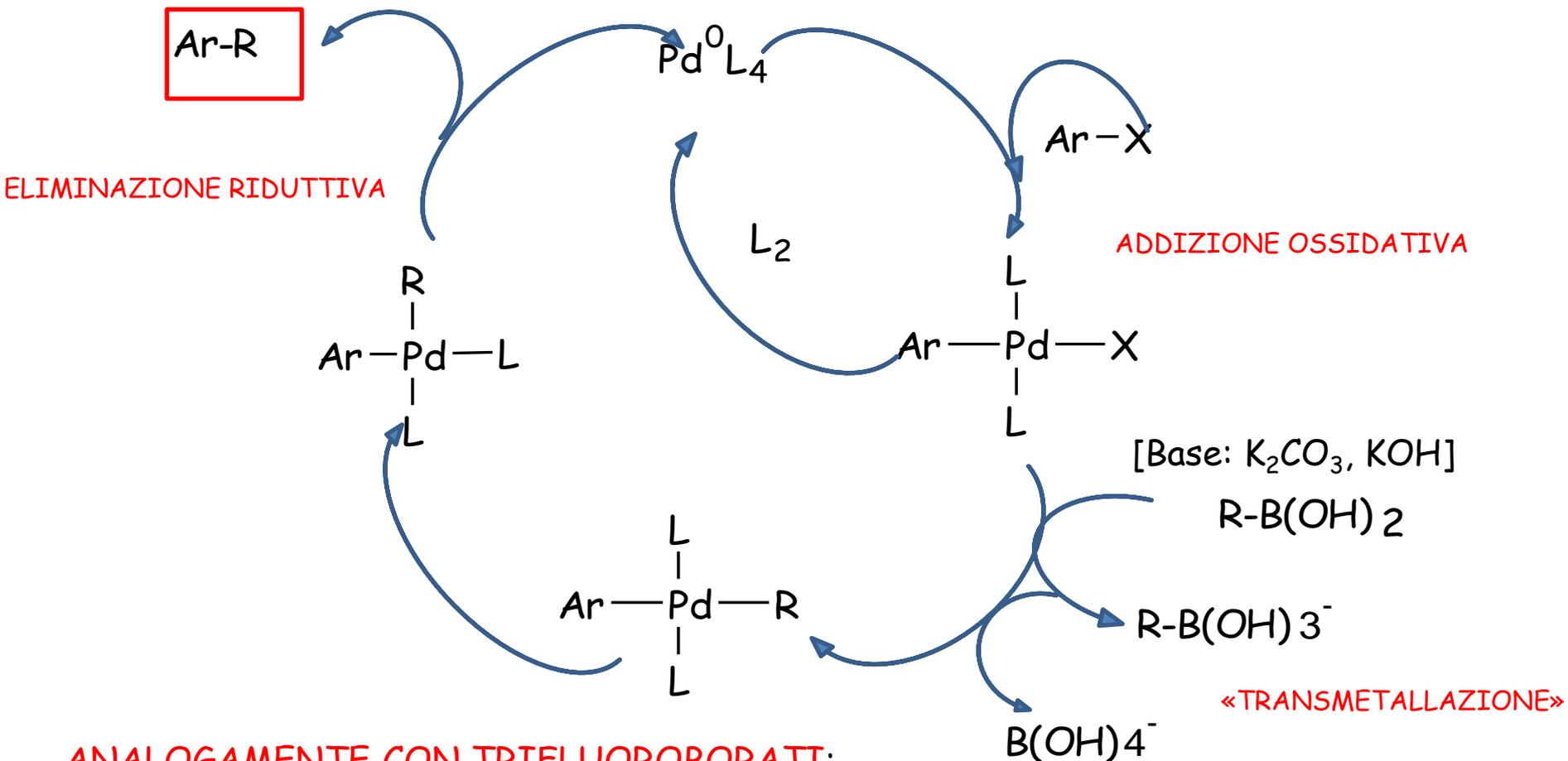


(2) REAZIONE DI HECK:

(alchene + alogenuro o triflato, Tfl = $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-O-}$)



(3) REAZIONE DI SUZUKI (alchene + acido boronico o trifluoroborati)



ANALOGAMENTE CON TRIFLUOROBORATI:

