

Química de organometálicos

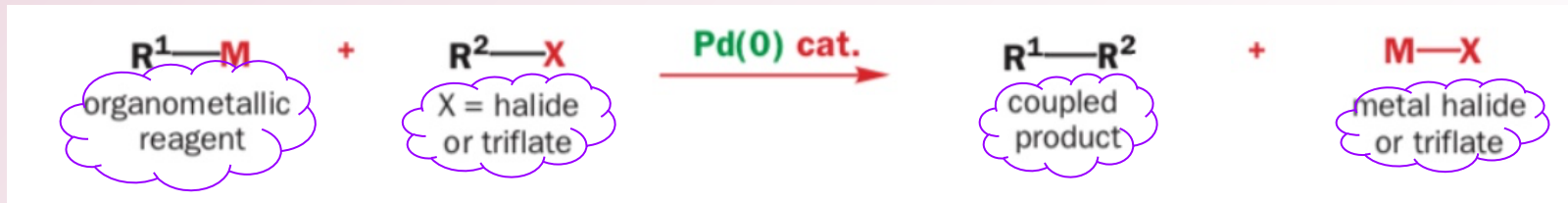
Julia Araujo do Carmo

Marina Pagangrizo Monteiro

Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

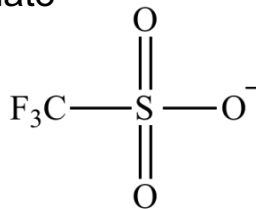
Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., Organic Chemistry, 1st ed., pp. 1324 - 1327, 2001

Acoplamento cruzado de organometálicos e halogenetos



Metais (**M**) =
Mg, Zn, Cu, Sn,
Si...

X = F, Cl, Br, I ou
triflate



Na ausência do metal de
transição a reação pode
ocorrer com rendimento
baixo ou pode não ocorrer

Etapas da reação

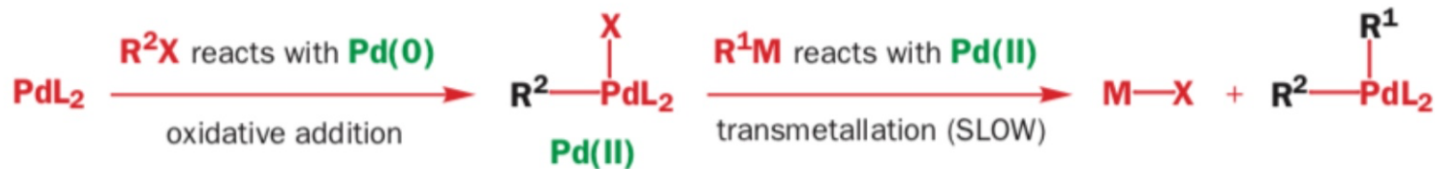


1) **Paládio (0)** é oxidado a **paládio (II)** através da reação de adição de **haletos / triflato**

2) Transmetalção: formação de haletos metálicos através da transferência do nucleófilo **R1** do organometálico para o paládio e do **haletos / triflato** para o **metal**.

3) Redução do **paládio (II)** a **paládio (0)** e eliminação

Escolha de reagentes



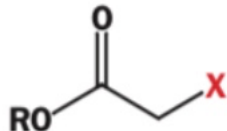
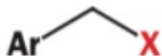
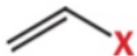
R2 reage primeiro com Pd por adição oxidativa e R1 reage depois por transmetalção

R^1-M $\text{R}^1 =$ almost anything including examples with β H

$\text{M} = \text{MgX}, \text{ZnX}, \text{Cu}, \text{SnR}_3, \text{SiR}_3/\text{TASF}, \text{ZrCp}_2\text{Cl}, \text{AlMe}_2, \text{B(OR)}_2$

R^2-X R^2 must not have β Hs that can eliminate

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}, (\text{Cl}), \text{OTf}, \text{OPO(OR)}_2$



$\text{R}_\text{F} = \text{per-fluoroalkyl}$

R2 não pode sofrer β -eliminação!

Diferença na reatividade relativa de iodetos e triflatos aromáticos



O iodeto é mais reativo e acopla com o paládio (0) à temperatura ambiente.
O triflato necessita de temperatura igual a 65 °C para que a segunda reação de adição oxidativa com o paládio (0) ocorra.

Acoplamento de Stille

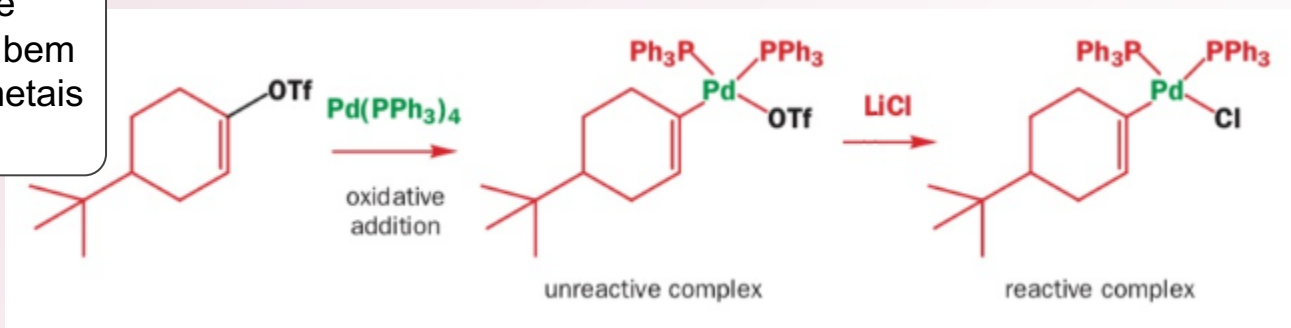
Utilizado para acoplamento de sistemas aromáticos e vinílicos



todos os componentes
possuem ligação sigma

Os triflatos são utilizados por serem facilmente preparados a partir de fenóis ou aldeídos enolizáveis ou cetonas, contudo são menos reativos que os haletos.

Os triflatos
não se
ligam bem
aos metais



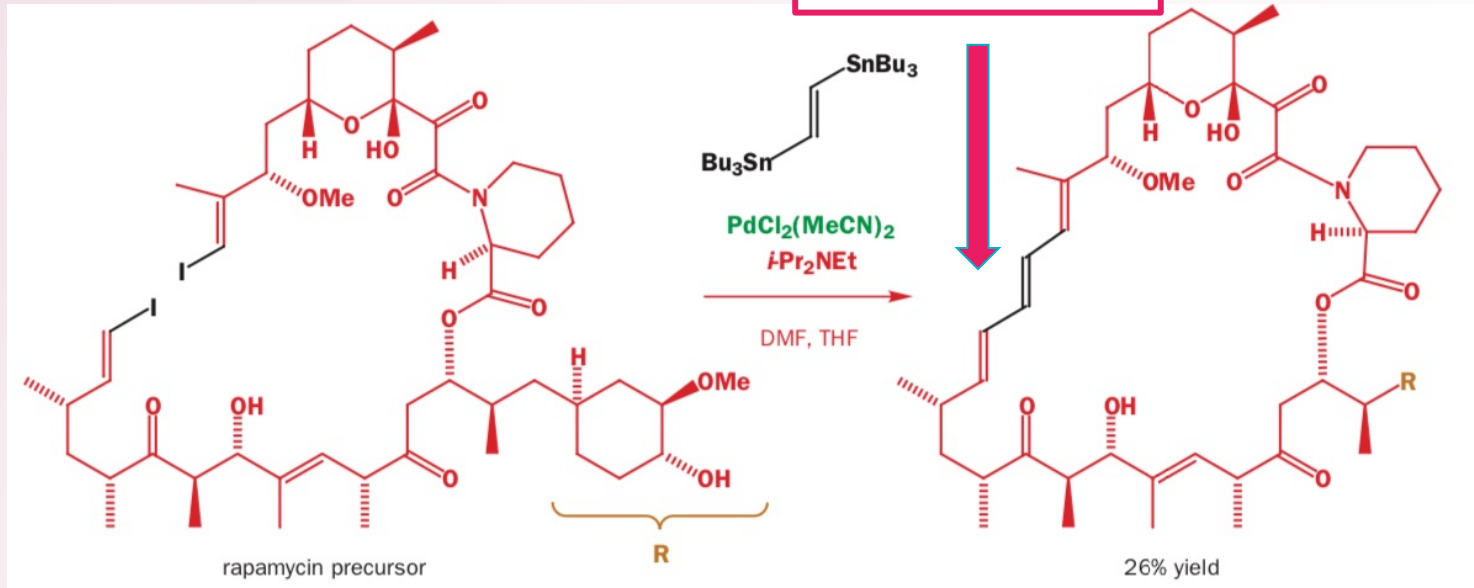
A troca de ligantes possibilita a formação da geometria quadrado planar necessária.

Utilização em sínteses

Macroclicação

Moléculas com vários grupos funcionais diferentes

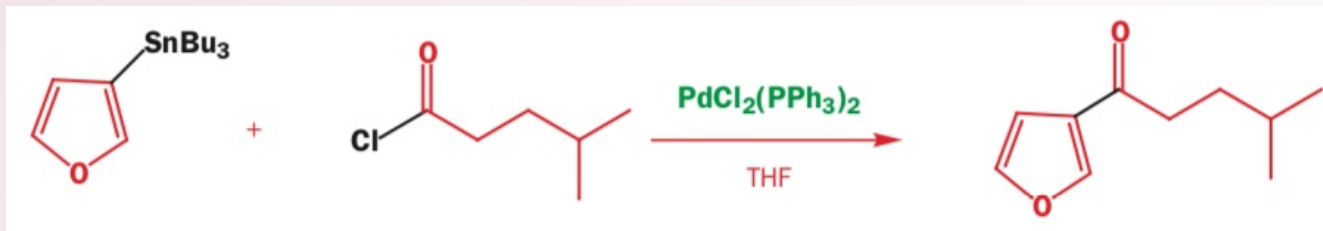
A geometria das duas duplas é mantida



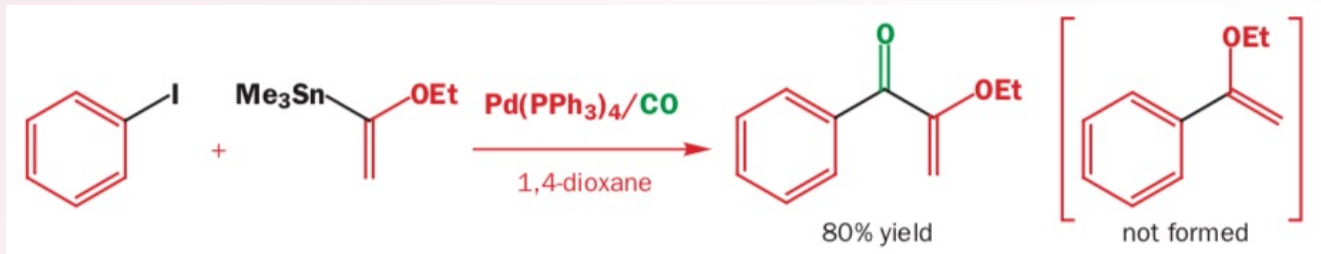
Síntese da Rampacimina

Acoplamento de Stille combinado com Carbonilação

Realizar o acoplamento em atmosfera de CO para **prevenir** a descarboxilação:



Realizar o acoplamento em uma solução saturada de CO para obter um produto Carbonilado:



Mecanismo da reação de carbonilação:

