

## Καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωτικής σύζευξης αλκυνίων με ακόρεστες ενώσεις υπό σχηματισμό κυκλικών ή ετεροκυκλικών ενώσεων

Η οξειδωτική σύζευξη αλκυνίων παρουσία καταλυτών μετάλλων οδηγεί ενδιάμεσα σε **μεταλλοκυκλοπενταδιένια**.

Σχηματισμός πιθανόν ενδιάμεσα **μεταλλοκυκλοεπτατριενίου** από τη συμμετοχή τρίτου αλκυνίου (P. Vollhardt) ή **μεταλλοκυκλοεξανόνης** από τη συμμετοχή CO (με προηγούμενη συμμετοχή αλκενίου, αντίδραση Pauson-Khand).

Αναγωγική απόσπαση οδηγεί σε **αρωματικούς δακτυλίους ή κυκλοπεντενόνες** αντίστοιχα, ενώ **ξανασηματίζεται ο μεταλλοκαταλύτης**,

Χρησιμοποιούνται συνήθως σύμπλοκα των Co, Rh, Ru, Ni, Pd σαν καταλύτες.

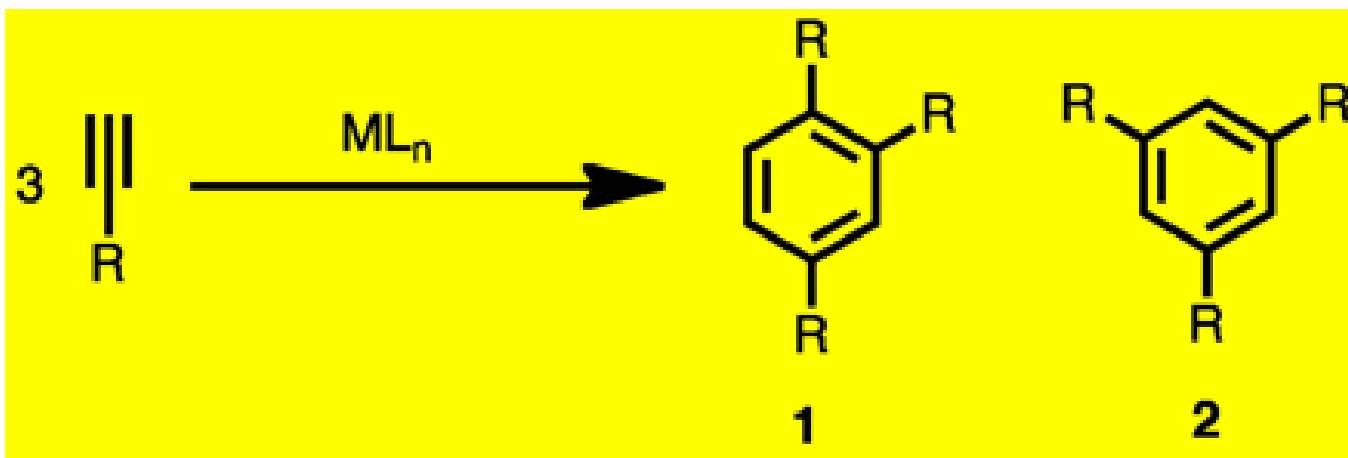
## Αντιδράσεις [2+2+2]τριμερισμού αλκυνίων. Σχηματισμός αρωματικών παραγώγων

«Ψευδο» περικυκλική[2+2+2] αντίδραση που γίνεται με τη βοήθεια κατάλυσης από μέταλλα.

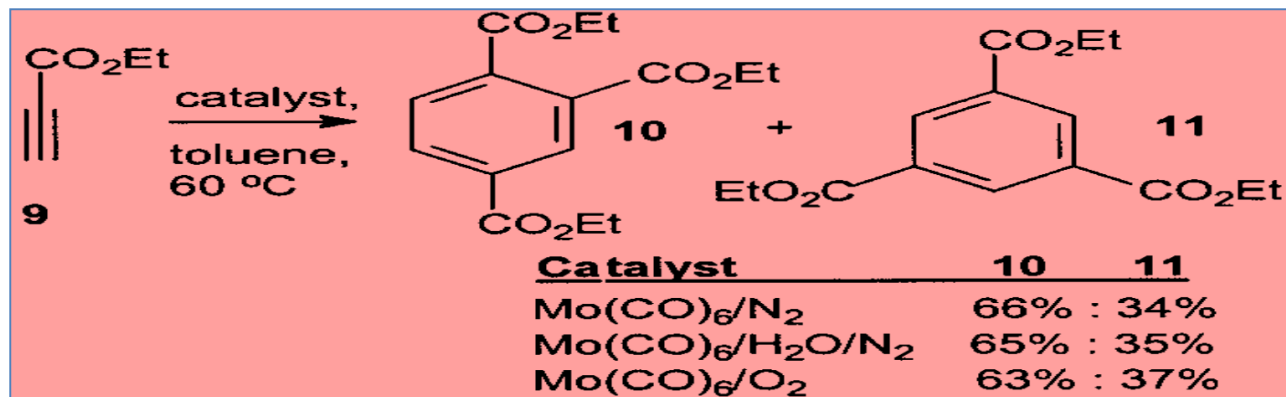
**Πλεονέκτημα:** σχηματισμός εκλεκτικά αρωματικών παραγώγων με υποκαταστάσεις που δεν ευνοεί πολλές φορές η αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.

**Μειονεκτήματα:** λήψη regio-ισομερών με τη χρήση περισσότερων αλκυνίων, επίσης η πιθανότητα λήψης προϊόντων κυκλοτετραμερισμού (κυκλοοκτατετραένια) ή διμερισμού (ενύνια) των αλκυνίων.

Η regio-εκλεκτικότητα επηρεάζεται στερεοχημικά από τους υποκαταστάτες του αλκυνίου και από τον καταλύτη. Ο σχηματισμός μεταλλοκυκλοπενταδιενίων με σύνδεση «**κεφαλή-κεφαλή**» ή «**ουρά-ουρά**» ευνοεί το 1, έχουν παρατηρηθεί όμως και προϊόντα σαν το 2 (Eur. J. Org. Chem. 2005, 4741, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6423).

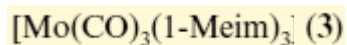


# Regio-εκλεκτικότητα τριμερισμού ηλεκτρονικά φτωχών αλκυνίων με καταλύτη του Mo (J. Organom. Chem. 2002, 649, 173).

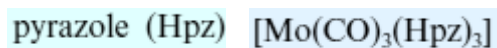


Το διφαινυλακετυλένιο δεν αντιδρά

Θεωρητικά 3:1



N-methyl-imidazole (1-Meim)



Αύξηση ηλεκτρονικής πυκνότητας

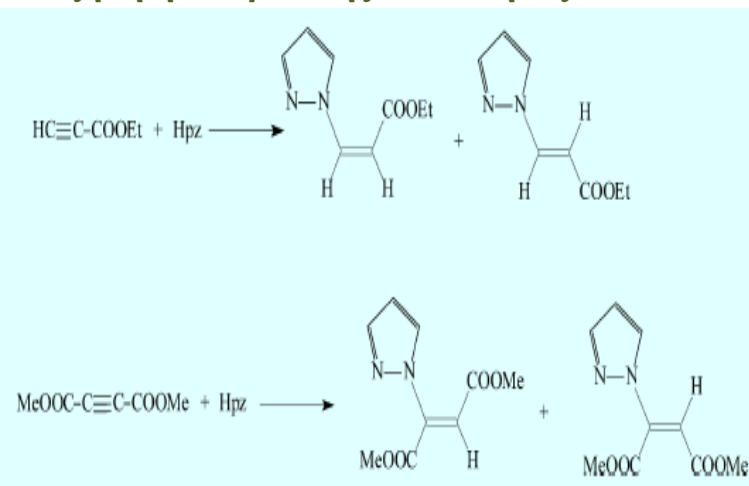
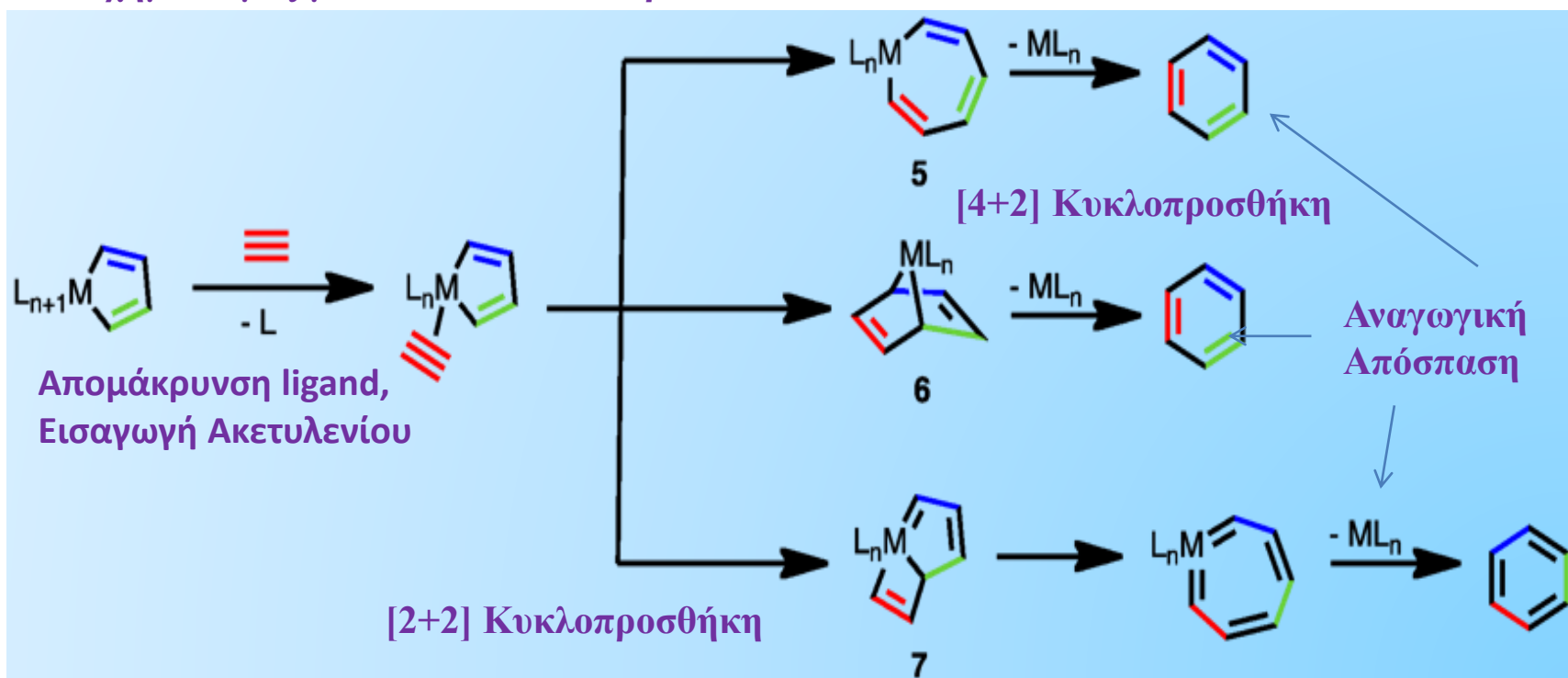
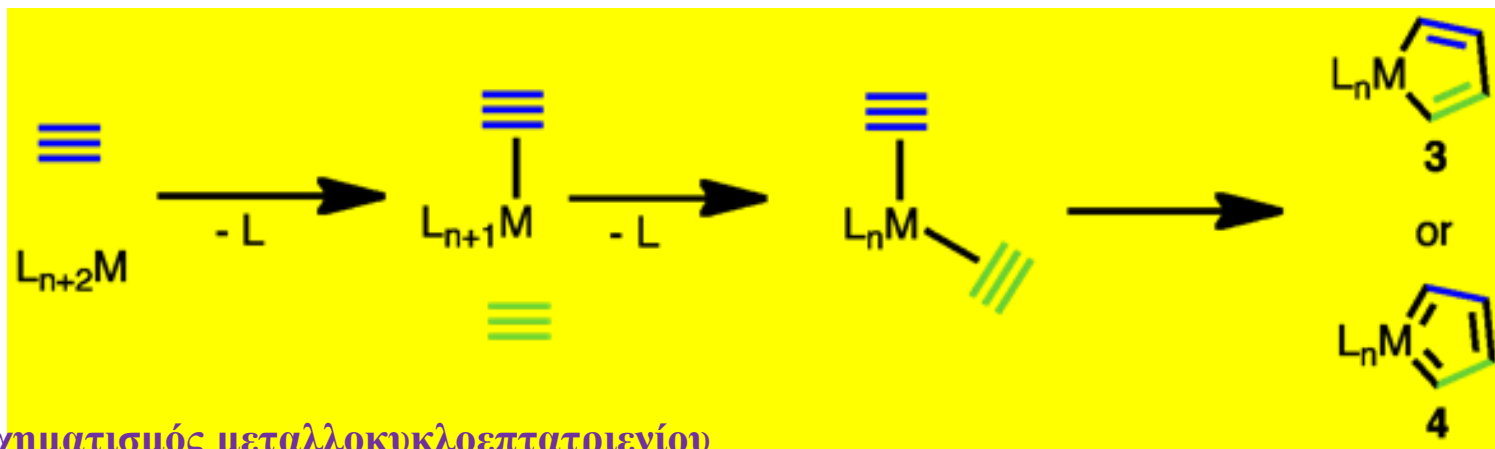


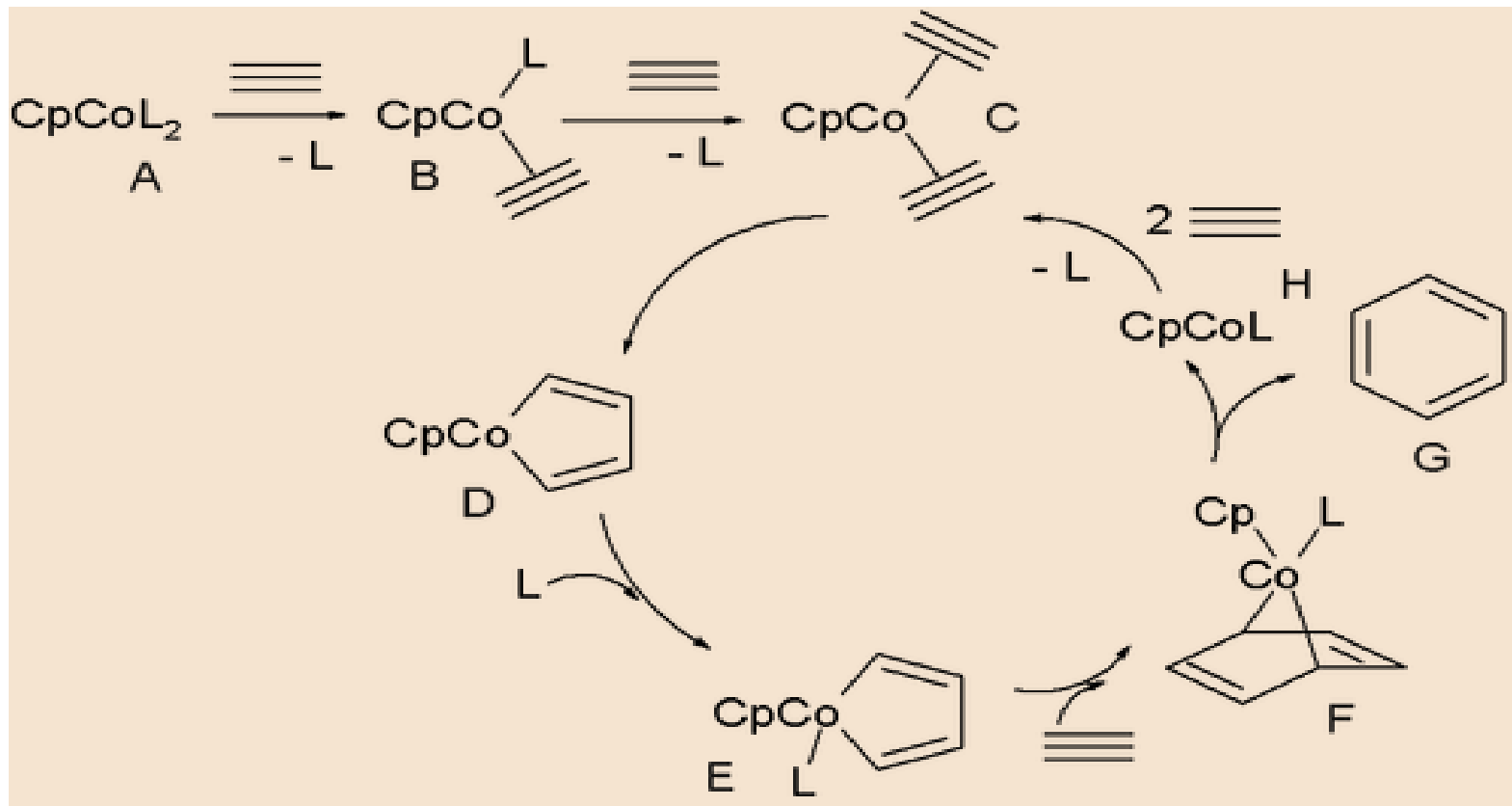
Table 2  
Cyclotrimerization products formed by employing complex 3 as active species

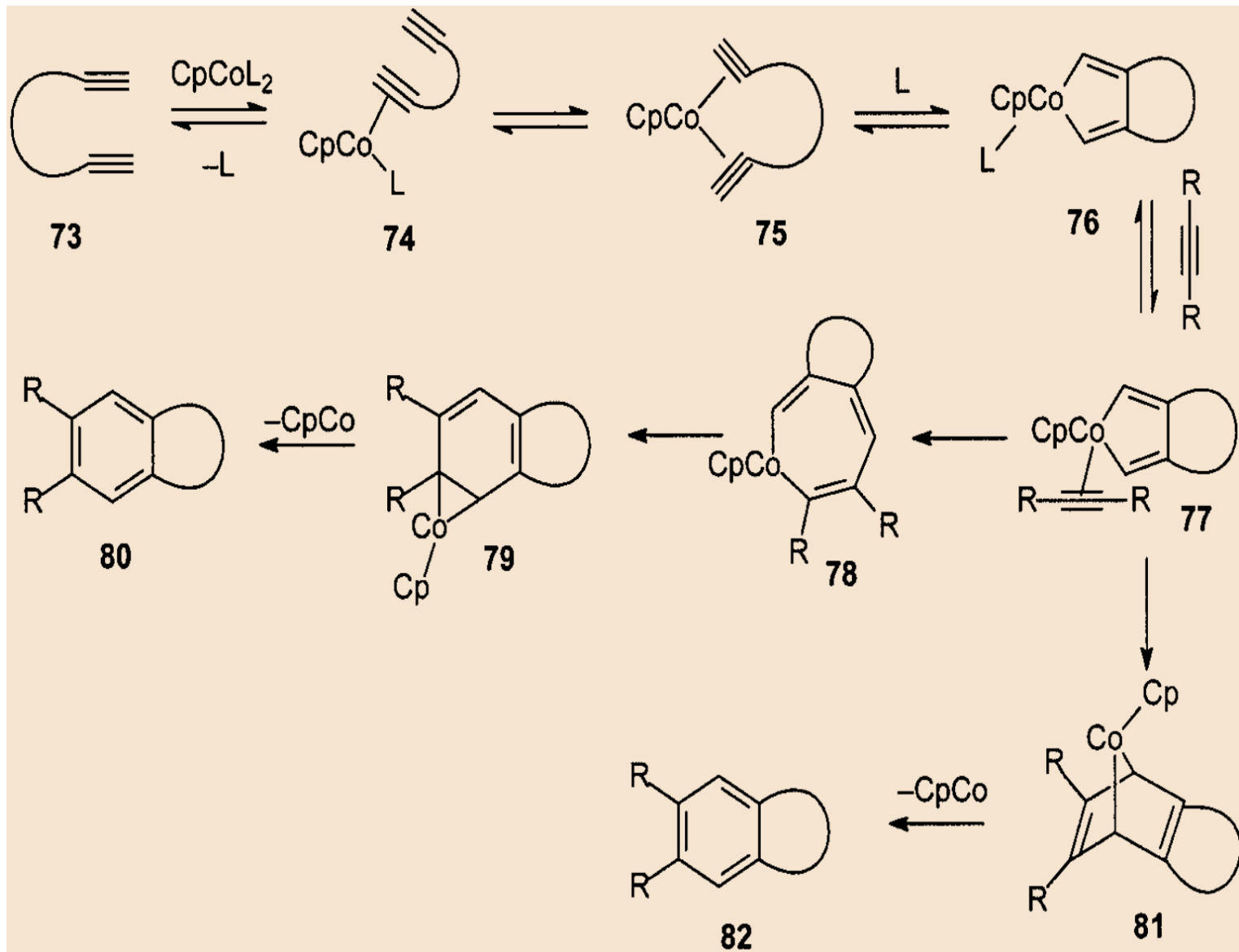
ALKYNE	PRODUCTS	
HCC-COOEt		
	73 %	27 %
H-C=C-Ph		
	94 %	6 %
MeOOC-C=C-COOMe		
	100 %	
CHC-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>		
	~100 %	

Μηχανισμός αντίδρασης. Αρχικά σχηματίζεται ενδιάμεσα ένα μεταλλοκυκλοπενταδιενικό σύμπλοκο. Απομάκρυνση ενός ligand και συναρμογή ενός μορίου αλκυνίου. Οξειδωτική κυκλοποίηση των συναρμοσμένων αλκυνίων παράγει το μεταλλοκυκλοπενταδιενικό σύμπλοκο 3 ή 4 (Inorg. Chem. 1968, 7, 1298, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11721).

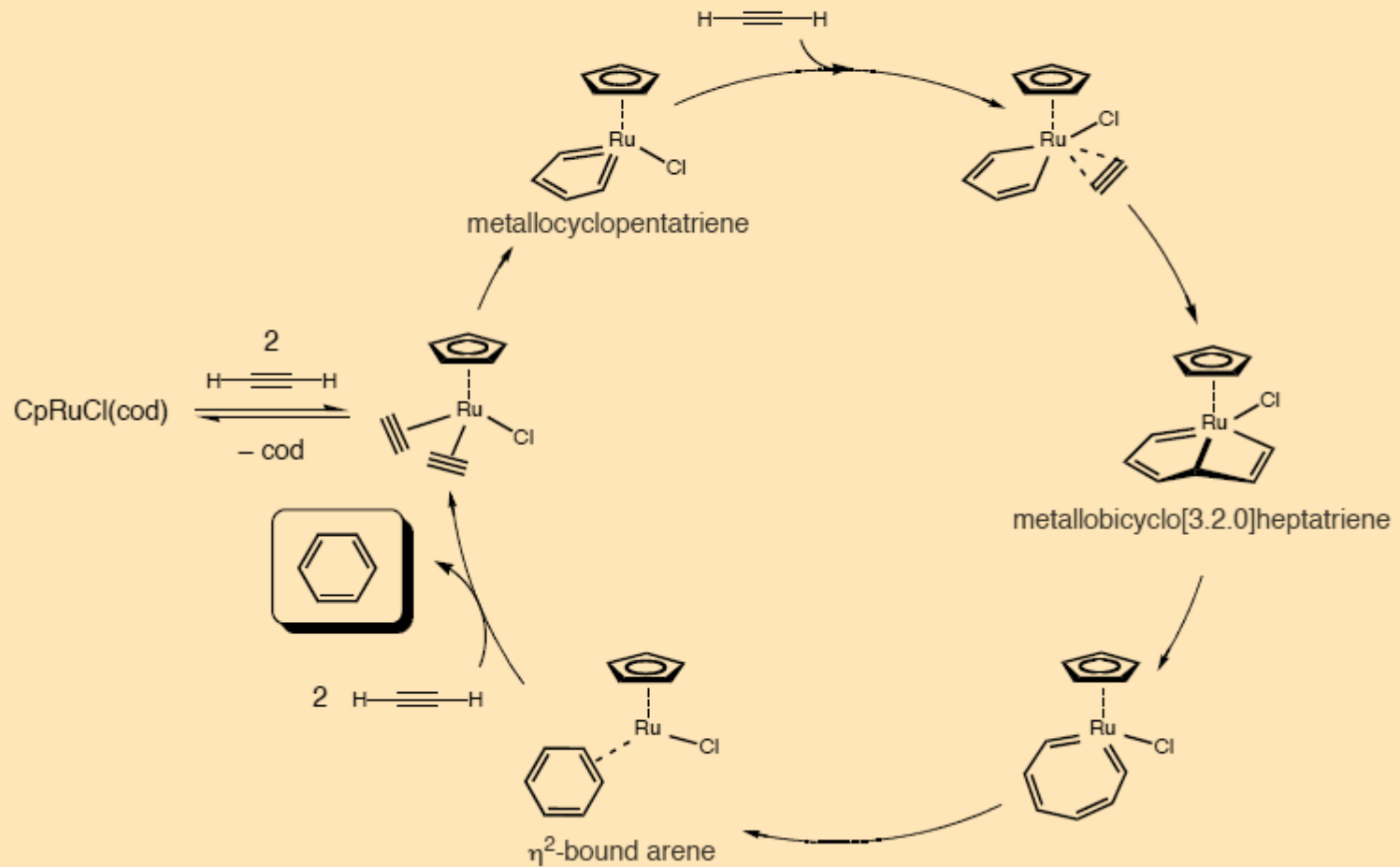


Στην περίπτωση καταλυτών Co τα μηχανιστικά σχήματα είναι:





# Μηχανιστικό σχήμα τριμερισμού ακετυλενίου στην περίπτωση καταλύτη Ru.

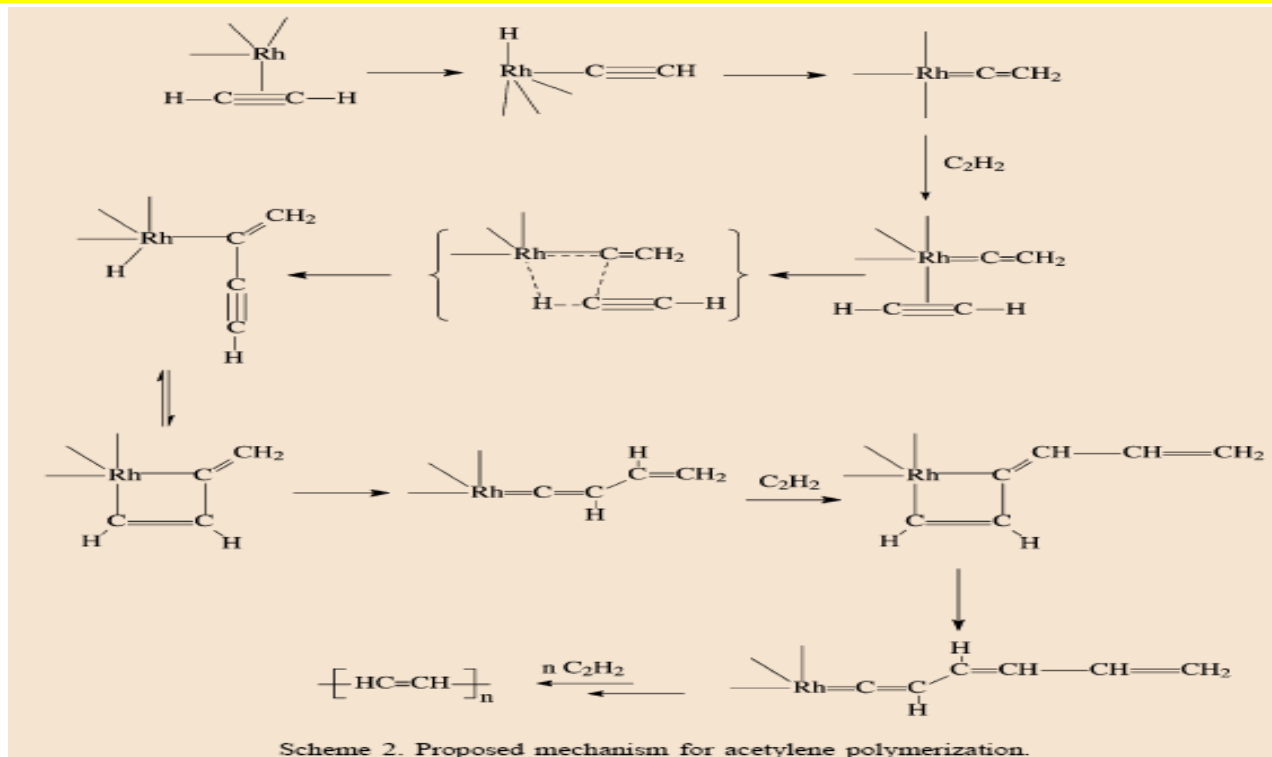
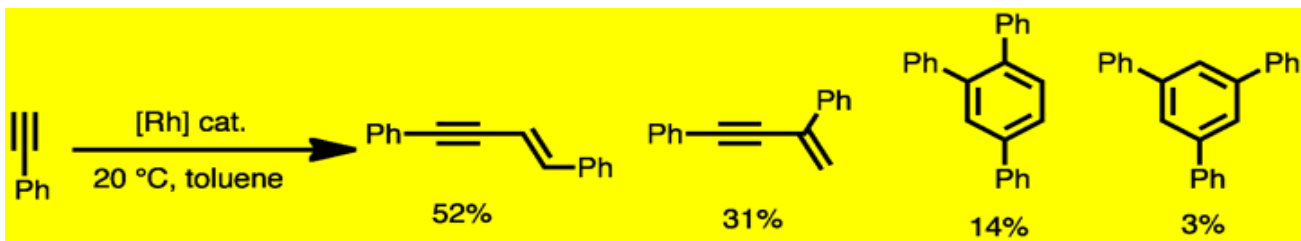


Η αντίδραση γίνεται παρουσία ομάδων αλκοόλης, αιθέρα, αμίνης, κετόνης, εστέρα, καρβοξυλικού οξέος, αμιδίου που δεν παρεμποδίζουν.

Τα **νιτρίλια** αντιδρούν και δίνουν **πυριδίνες**.

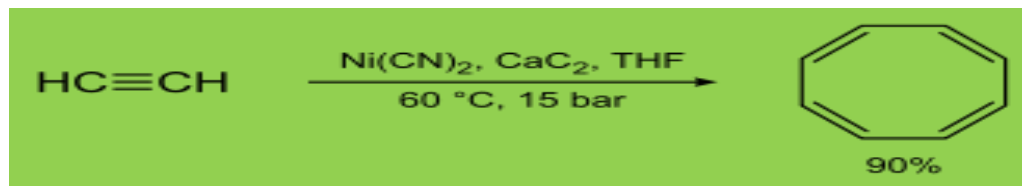
Σε κάποιες περιπτώσεις η αντίδραση **παρεμποδίζεται** λόγω σχηματισμού  **$\eta^4$ -συμπλόκων 18 e** που έχουν **κυκλοβουταδιένιο, κυκλοεξαδιένιο ή αρένιο (Chem. Ber. 1986, 119, 116)**.

Εκτός του σχηματισμού πολυμερών σαν παραπροϊόντα σχηματίζονται και **ενόνια**. Με τη χρησιμοποίηση καταλυτών του Rh ενισχύεται ο σχηματισμός ενονίων σαν παραπροϊόντων (J. Mol. Catal. A. 2003, 204-205, 333).

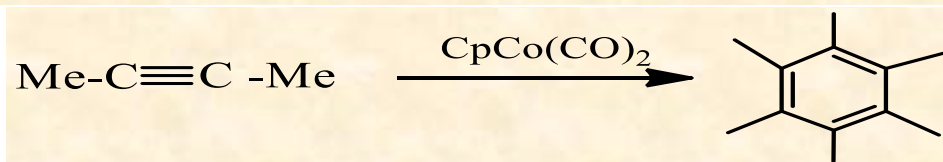




Με τη χρήση καταλυτών Ni σχηματίζονται σαν παραπροϊόντα κυκλοοκτατετραένια.

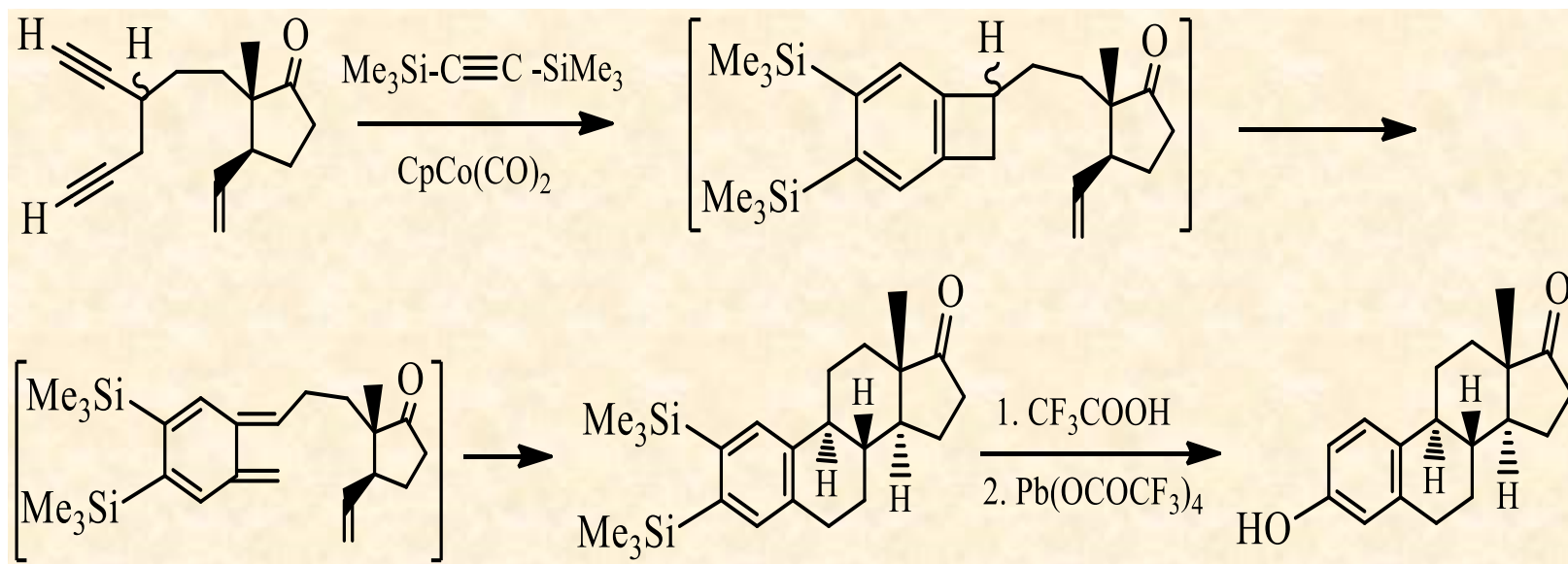


$\text{CpCo(CO)}_2$  : ένας κλασικός καταλύτης για τον τριμερισμό των αλκυνίων

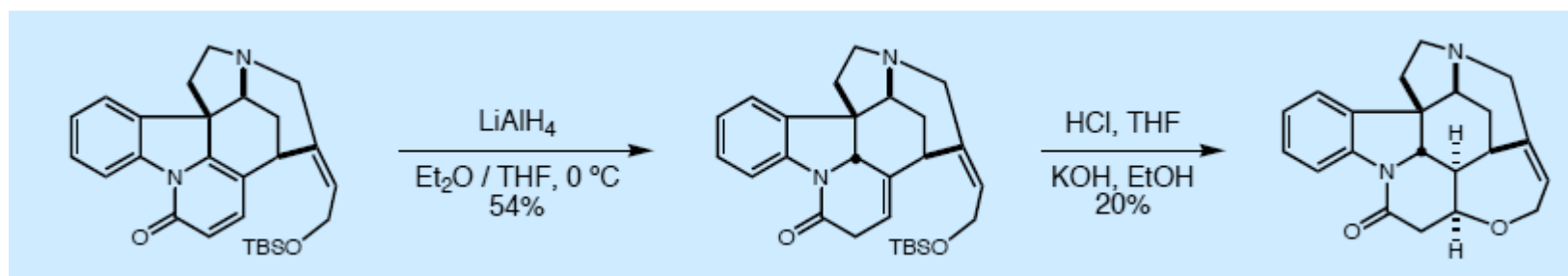
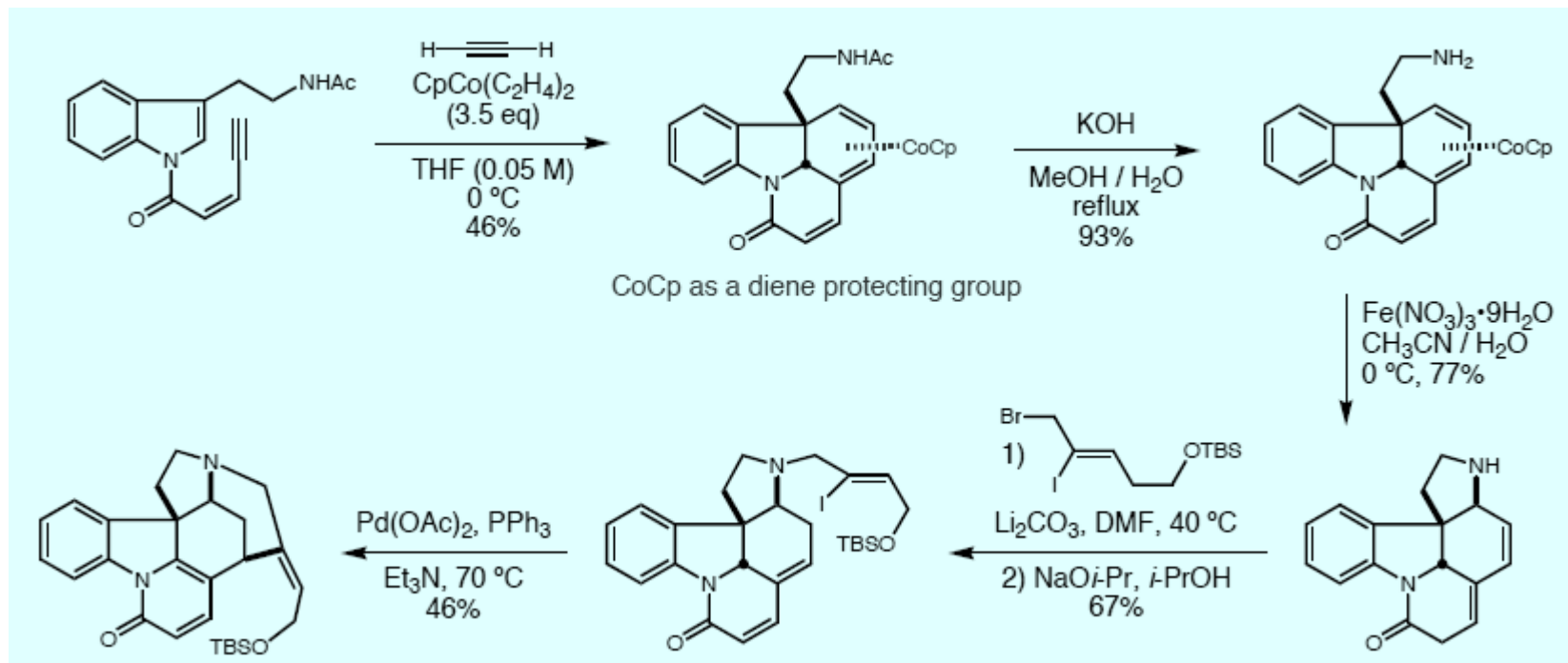
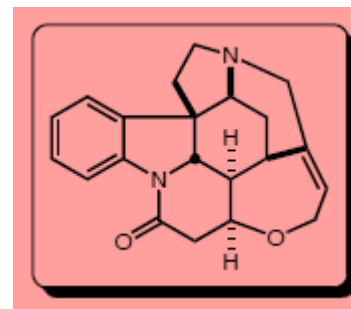


**Σύνθεση της οιστρόνης (K.P.C.Vollhardt).** Αρχικά σχηματίζεται ένα συμπυκνωμένο βενζοκυκλοβουτανικό ενδιάμεσο, που διανοίγεται και το νέο ενδιάμεσο κινονοδιμεθάνιο υφίσταται μια ενδομοριακή αντίδραση Diels-Alder (J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 5253).

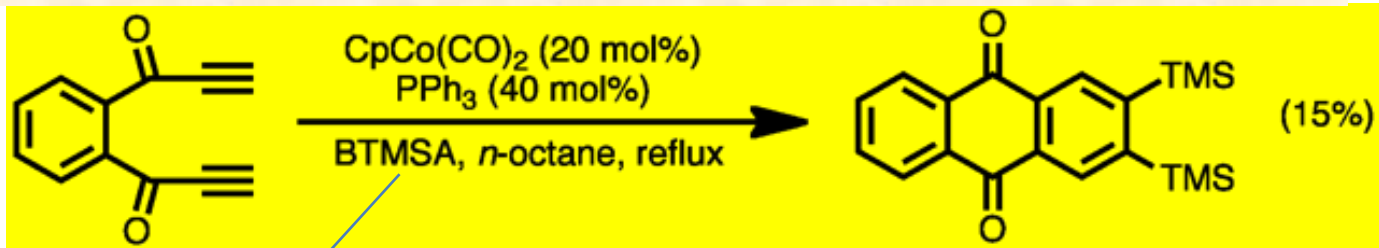
Η μία  $\text{SiMe}_3$  ομάδα απομακρύνεται με τριφθοροξικό οξύ, ενώ στην άλλη θέση οξειδώνεται με  $\text{Pb(OCOCF}_3)_4$  προς φαινόλη



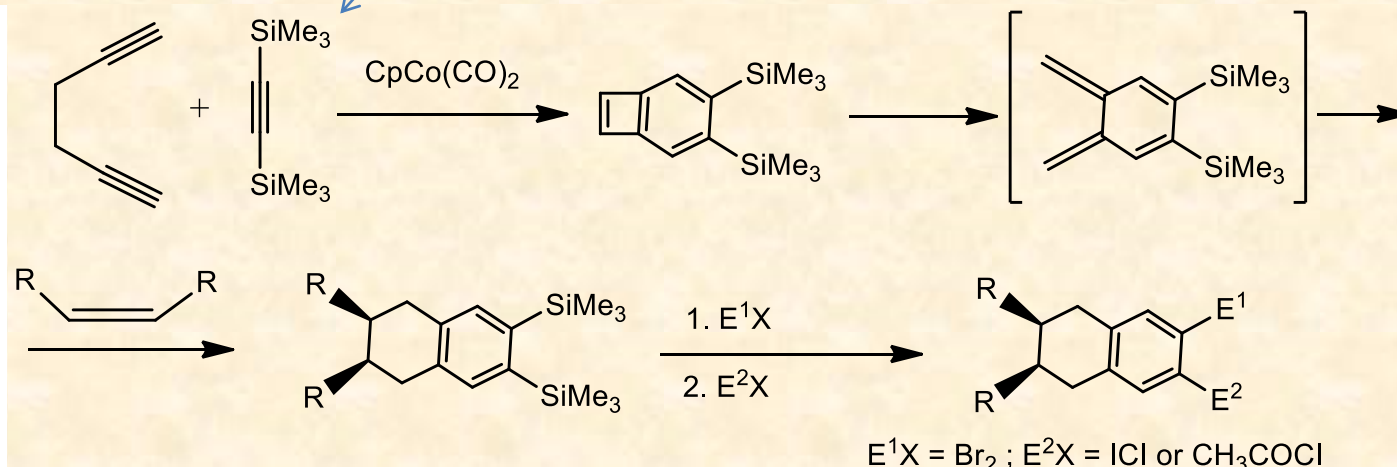
Σύνθεση στρυχνίνης κατά P. Vollhardt σε 14 στάδια  
(J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9324).



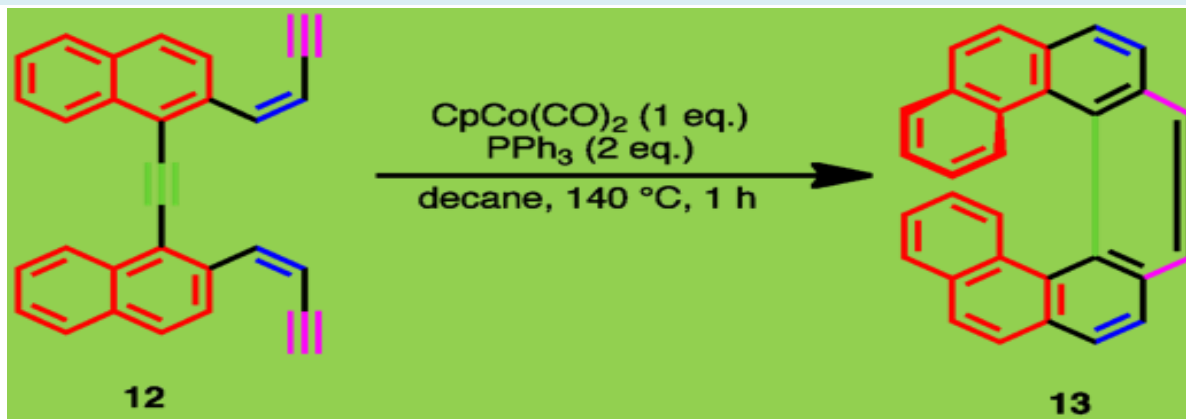
Αντίδραση σε διαλύτη διγλύμη και οκτάνιο (J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 4058).



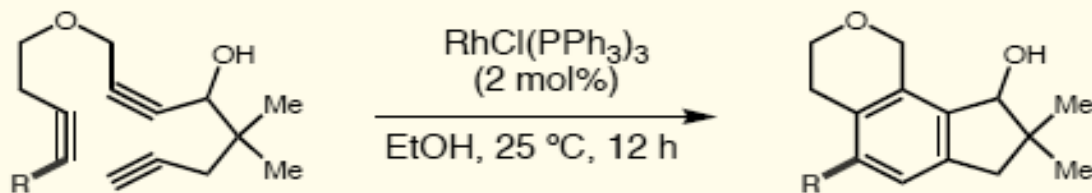
Μπορούν να ληφθούν διάφορα παράγωγα με αντικατάσταση των  $\text{SiMe}_3$  ομάδων.



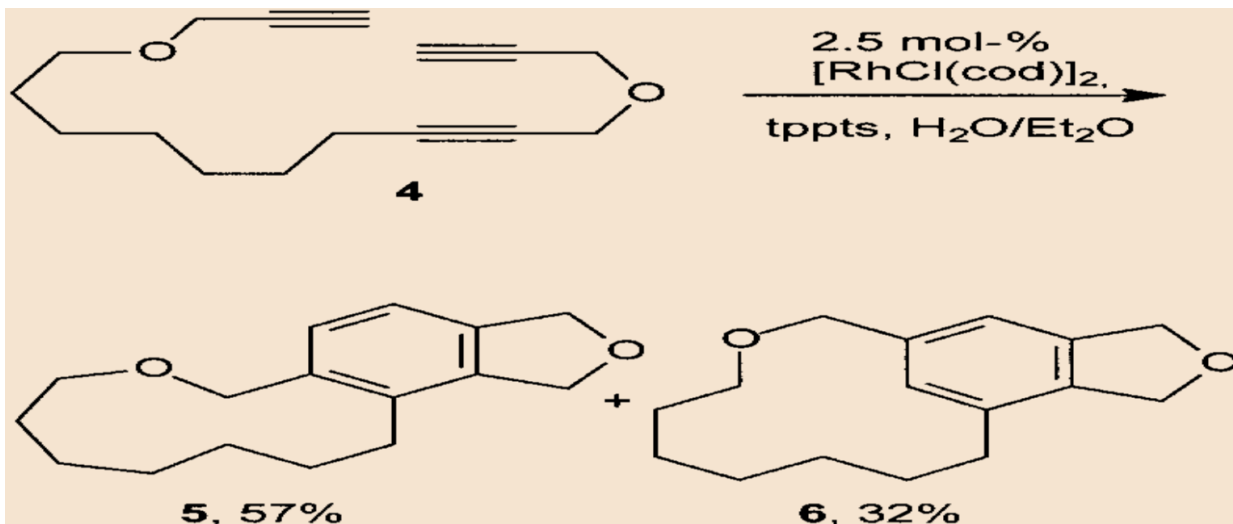
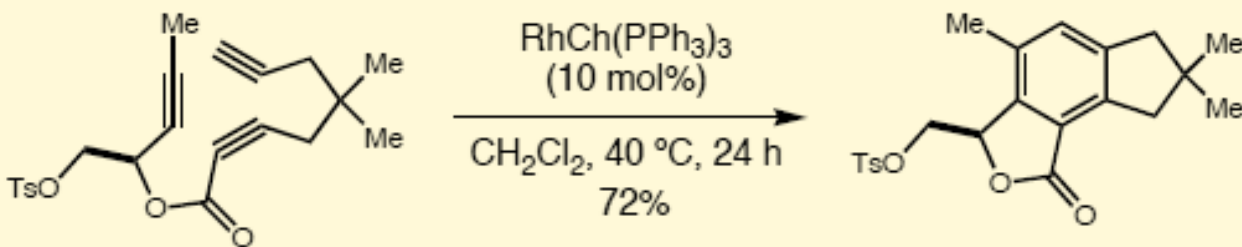
Σχηματισμός τριών νέων αρωματικών δακτυλίων σε ένα στάδιο δίνοντας μια ένωση με ελικοειδή δομή (J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9175).



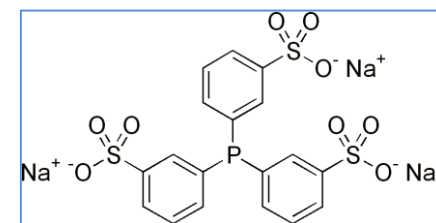
Χρήση του καταλύτη Wilkinson στον τριμερισμό ακετυλενικών παραγώγων (Tetrahedron Lett. 1988, 29, 813).



R = Me      82% (pterosin)  
 R = CH<sub>2</sub>OH    86% (calomelanolactone)



**tppts**



Σχηματισμός **πυριδινικών** παραγώγων από την [2+2+2] αντίδραση νιτριλίων με ακετυλένια (Αποδόσεις >90% για R=alkyl, Ph, PhCH<sub>2</sub>) (Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 505).

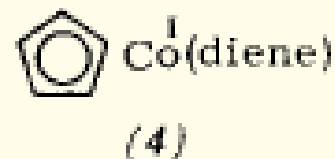
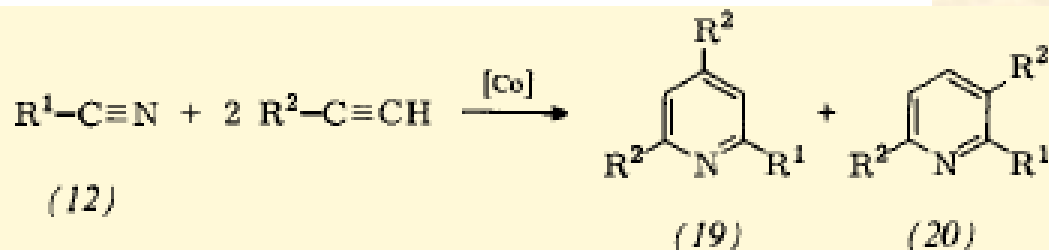
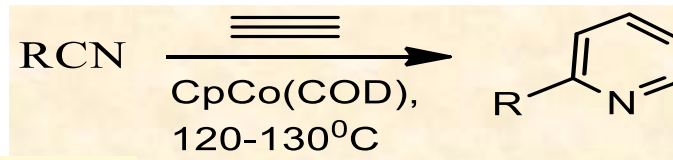


Table 1. Catalysts for pyridine synthesis generated *in situ* [eq. (e)].

No.	CoX <sub>n</sub> /Metal	No.	CoX <sub>n</sub> /MH	No.	CoX <sub>n</sub> /MR
(9a)	CoCl <sub>2</sub> /Li [a]	(10a)	CoCl <sub>2</sub> /LiH	(11a)	CoCl <sub>2</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li
(9b)	CoCl <sub>2</sub> /Na [b]	(10b)	CoCl <sub>2</sub> /LiAlH <sub>4</sub>	(11b)	CoCl <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgX
(9c)	CoCl <sub>2</sub> /Mg [c]	(10c)	CoCl <sub>2</sub> /NaBH <sub>4</sub>	(11c)	Co(acac) <sub>3</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al
(9d)	Co(acac) <sub>3</sub> /Mg [c]	(10d)	Co(OAc) <sub>2</sub> / Co(acac) <sub>2</sub> / Co(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } NaBH <sub>4</sub>	(11d)	Co(acac) <sub>2</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

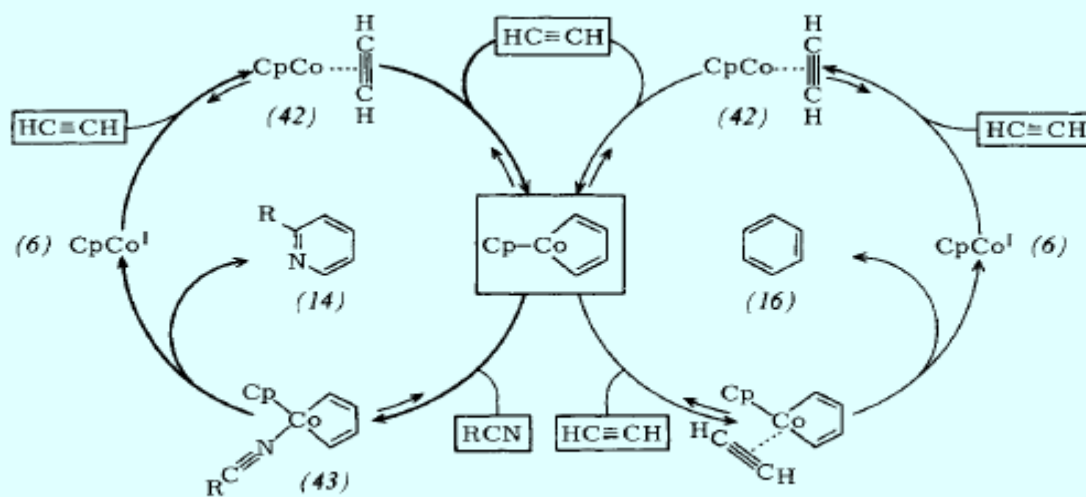
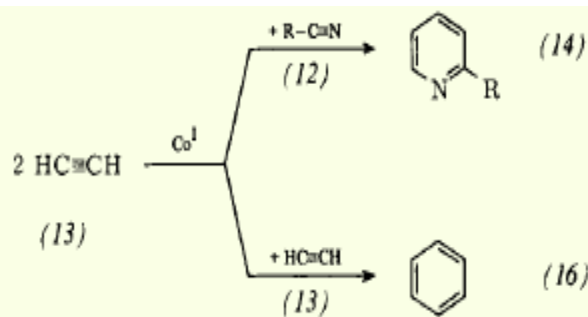
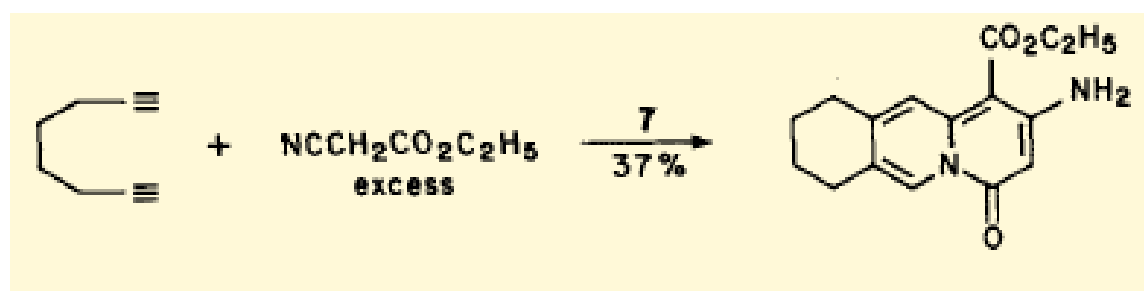
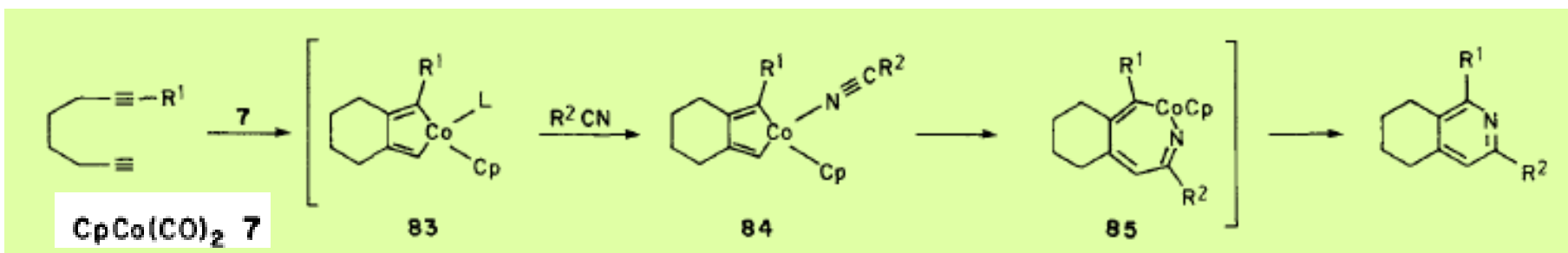
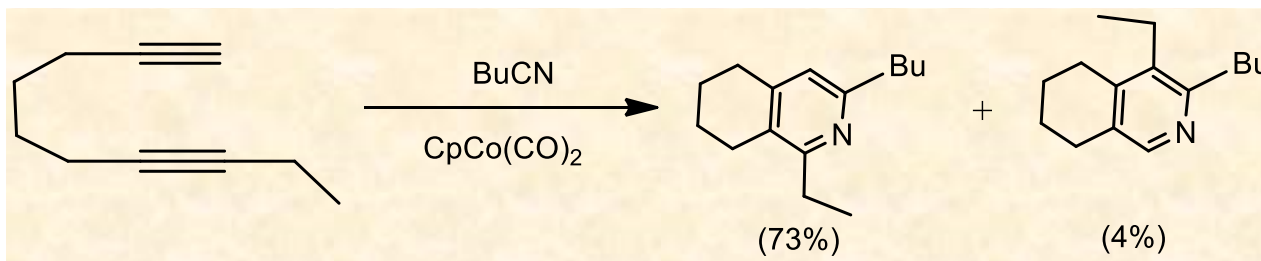
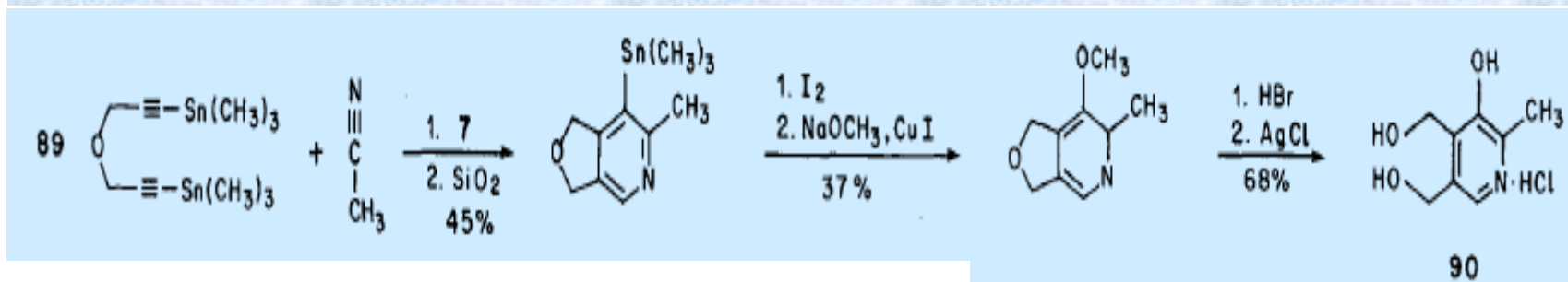


Fig. 1. Cobalt(I)-catalyzed reaction of alkyne and nitrile [cf. eq. (f)].

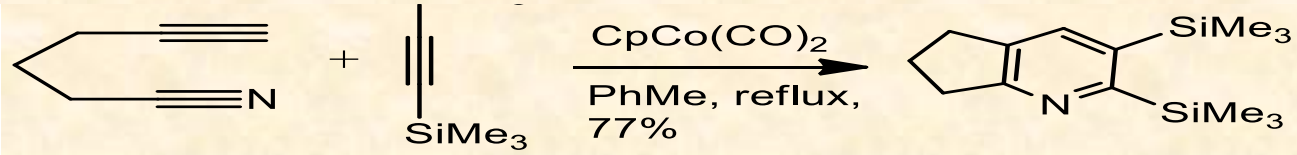
Η regio-εκλεκτικότητα της αντίδρασης επηρεάζεται από τη στεreoχημική παρεμπόδιση (Angew. Chem. Int. Ed. 1984, 23, 539).



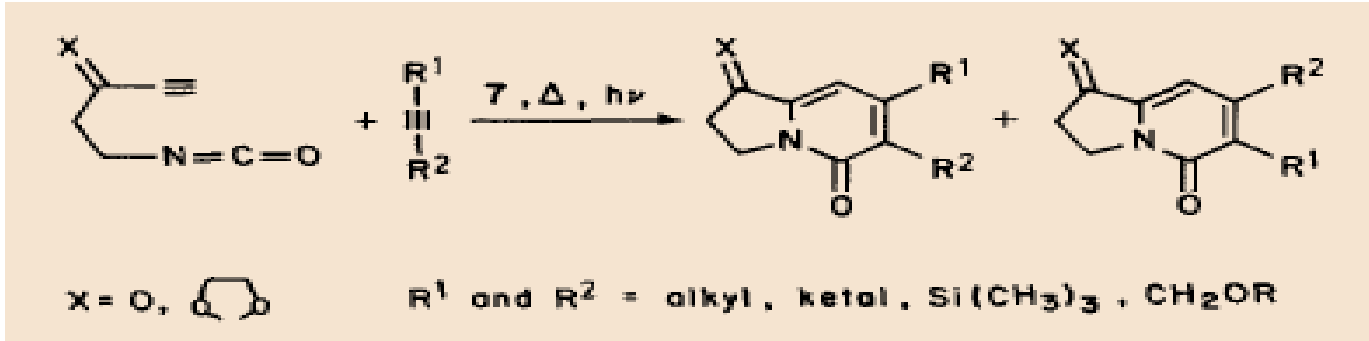
Regio-εκλεκτική σύνθεση της βιταμίνης B<sub>6</sub>.



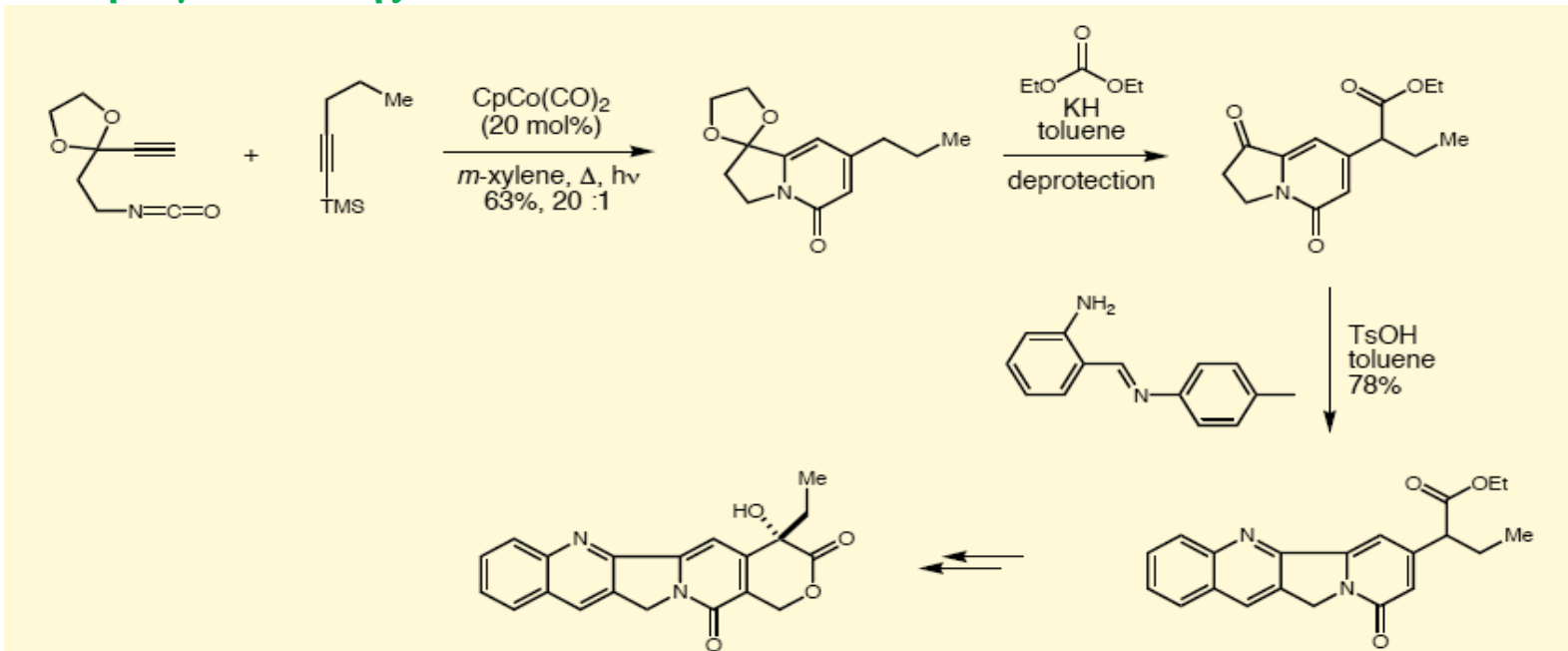
Από αλκυνυλονιτρίλια σχηματίζονται συμπυκνωμένα πυριδινικά παράγωγα (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 133).



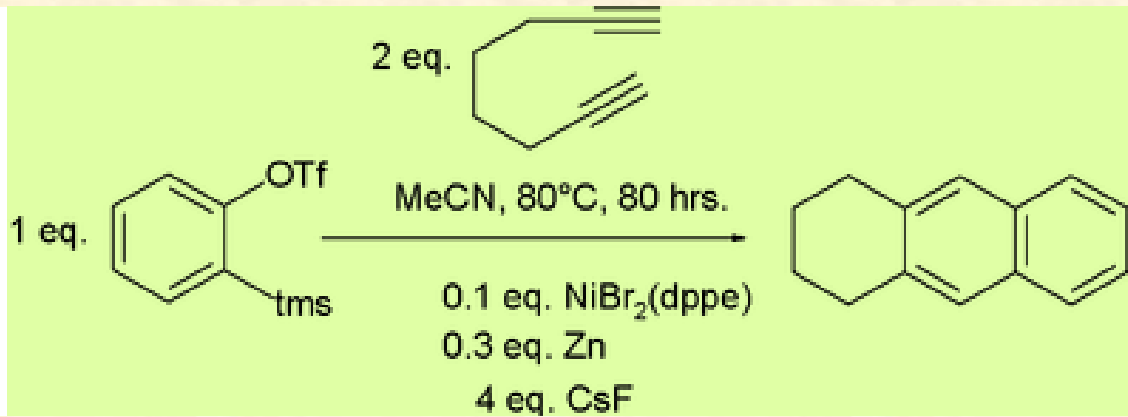
Από αλκυνυλοισοκυανικούς εστέρες σχηματίζονται συμπυκνωμένες πυριδόνες.



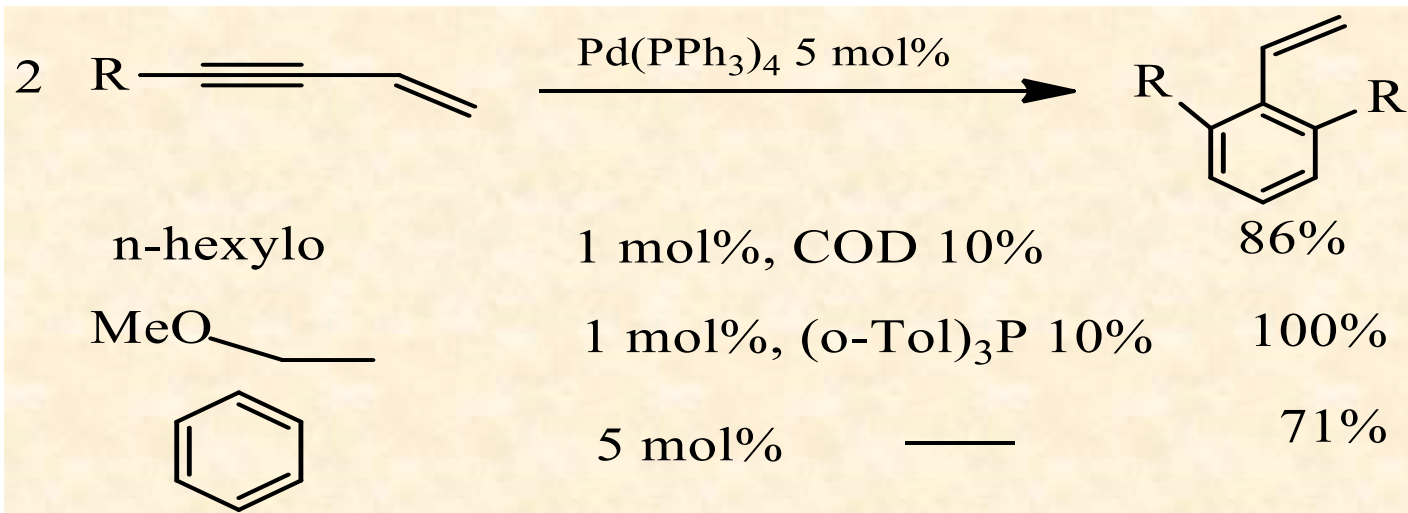
Σύνθεση καμπτοθεκίνης



Σχηματισμός αρωματικών παραγώγων με [2+2+2] αντίδραση αλκυνίων με αρωματικά παράγωγα με κατάλυση με Ni.

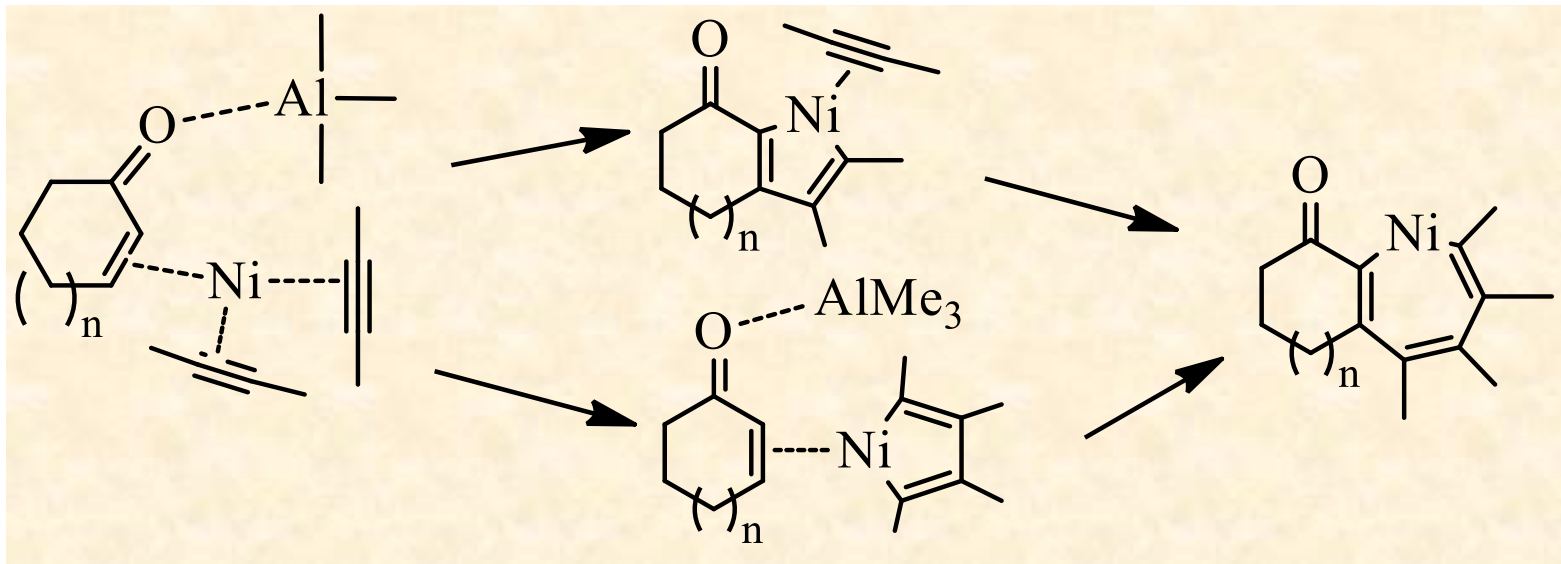
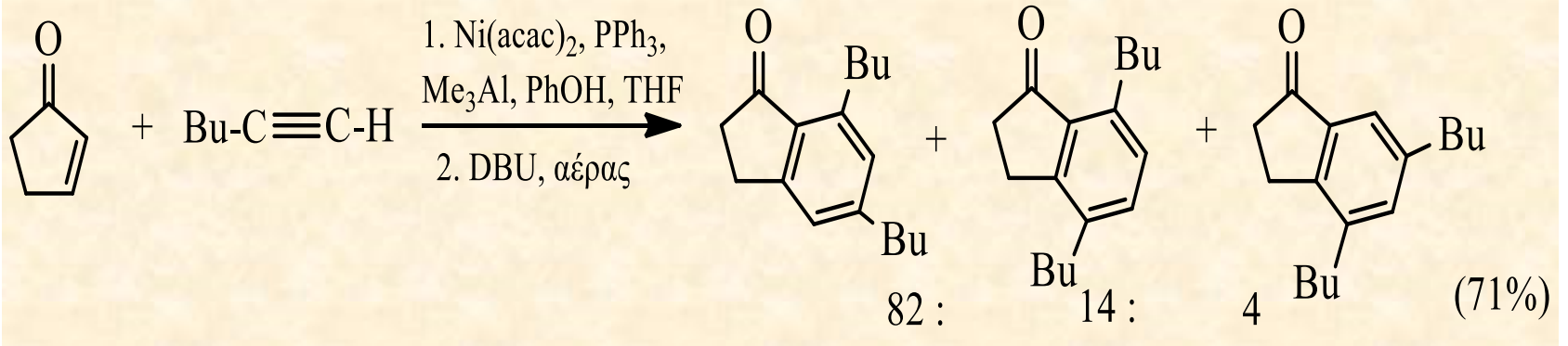


Σχηματισμός **στυρολικών παραγώγων** από [2+2+2] αντίδραση δύο αλκυνίων από ενόνια με ένα ολεφινικό δεσμό **των ενονίων** καταλυόμενη από Pd.

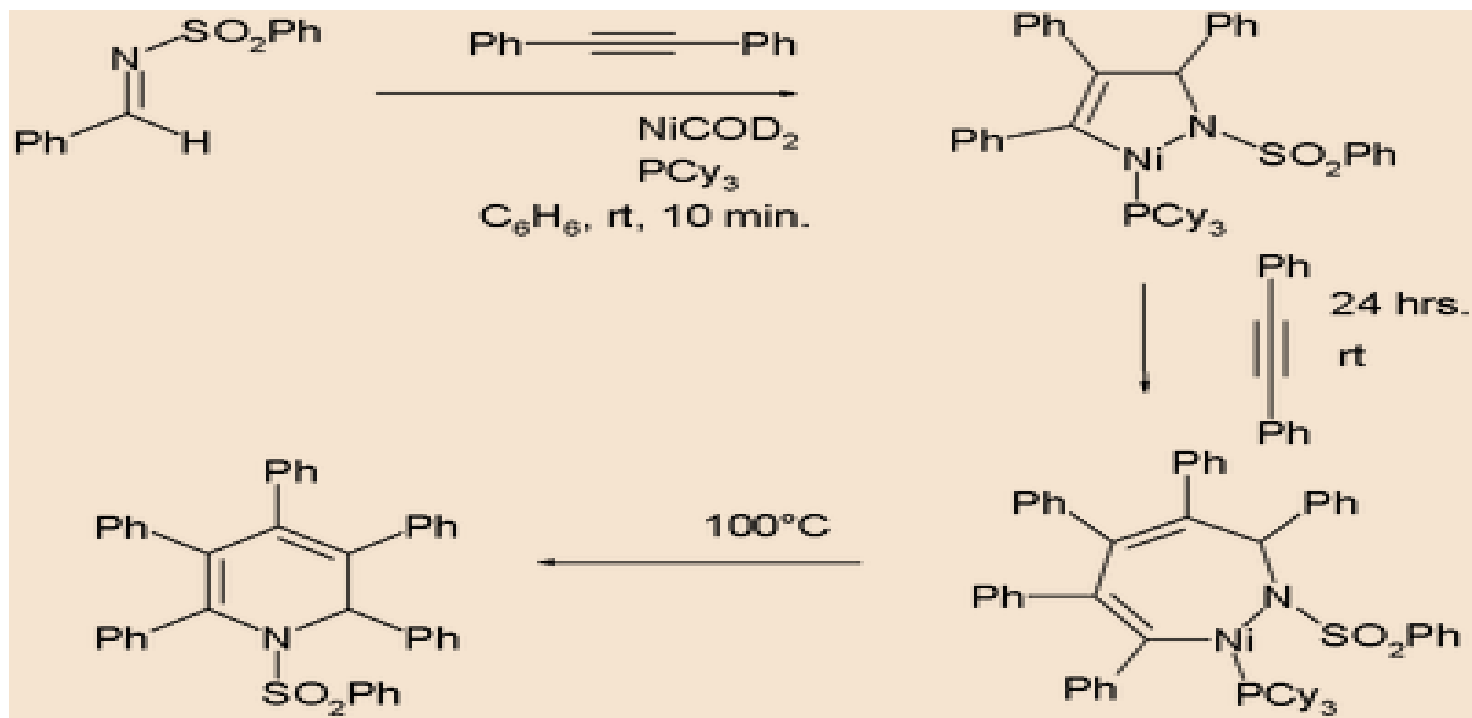




Σχηματισμός συμπυκνωμένων αρωματικών παραγώγων από αντίδραση [2+2+2] δύο αλκυνίων με τον ολεφινικό δεσμό κυκλοπεντενόνης καταλυόμενη από Ni με μεγάλη regio-εκλεκτικότητα.



Αντίδραση [2+2+2] δύο αλκυνίων με **ιμίνες** καταλυόμενη από **Ni** υπό σχηματισμό **διυδροπυριδινικών** παραγώγων.



Αντίδραση [3+2+2] αλλυλίου/αλκυνίων καταλυόμενη από **Co**.

