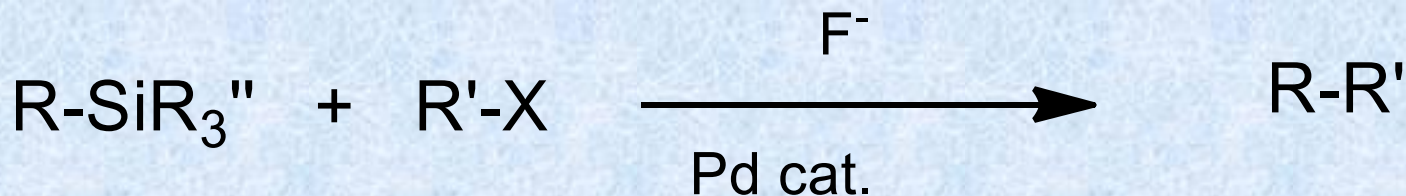


## Αντιδράσεις σύζευξης με σιλυλοπαράγωγα (αντίδραση Hiyama).

Τα παράγωγα του Si παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη χρήση τους για τρανσμετάλλωση καθώς **δεν είναι τοξικά και είναι σχετικά φθηνά**. Συνήθως χρησιμοποιούνται αρυλο- και βινυλο- παράγωγα. Η αντίδραση είναι **ανάλογη με την αντίδραση Suzuki** και **απαιτεί για ενεργοποίηση της την ύπαρξη F<sup>-</sup> ή μιας βάσης**.



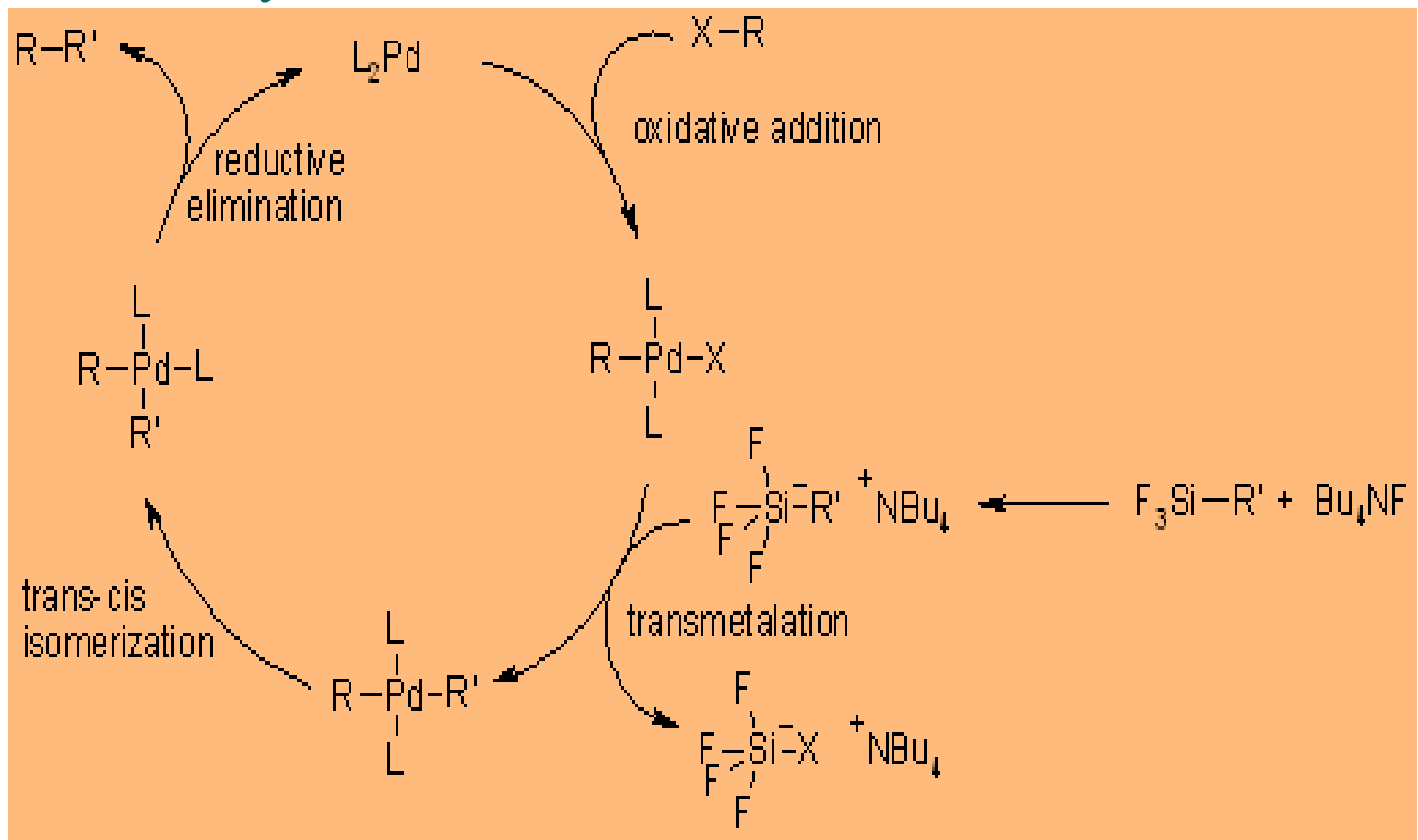
R = Aryl, Alkenyl, Alkynyl

R' = Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Alkyl

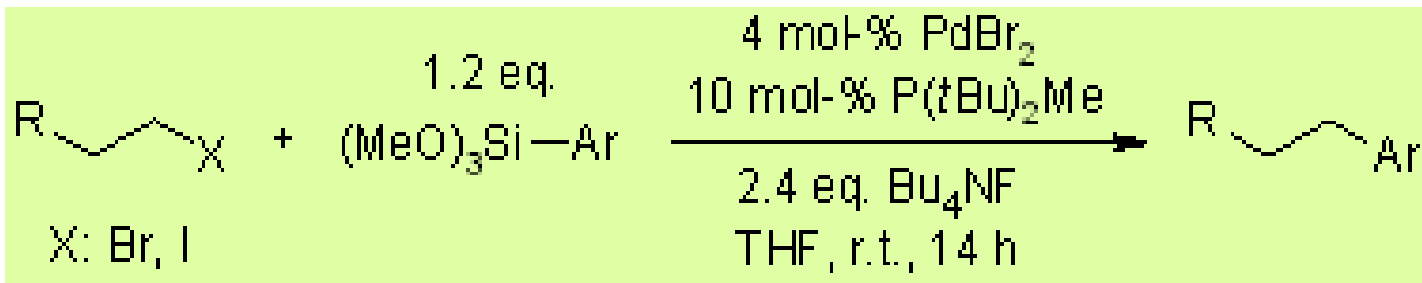
X = Cl, Br, I, OTf

R'' = OR, Cl, F, Alkyl

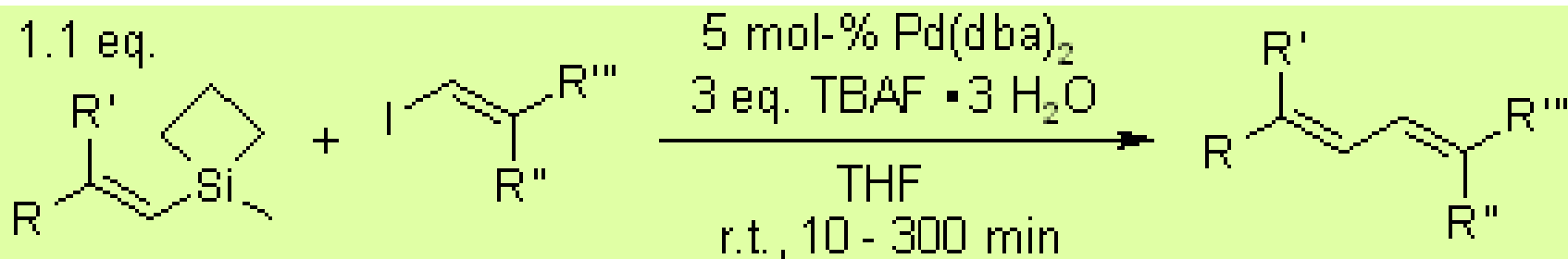
Μηχανισμός της αντίδρασης. Σημαντική είναι η **πόλωση του δεσμού Si-C**. Για το σκοπό αυτό **ενεργοποιείται το σιλάνιο με ιόντα  $F^-$  προς πεντασθενές σιλυλοπαράγωγο**, που υφίσταται στη συνέχεια την τρανσμετάλλωση με μεταφορά αλκυλίου στο  $Pd^{II}$ . Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με  $F^-$  ή  $RO^-$  υποκαταστάτες στο σιλάνιο.



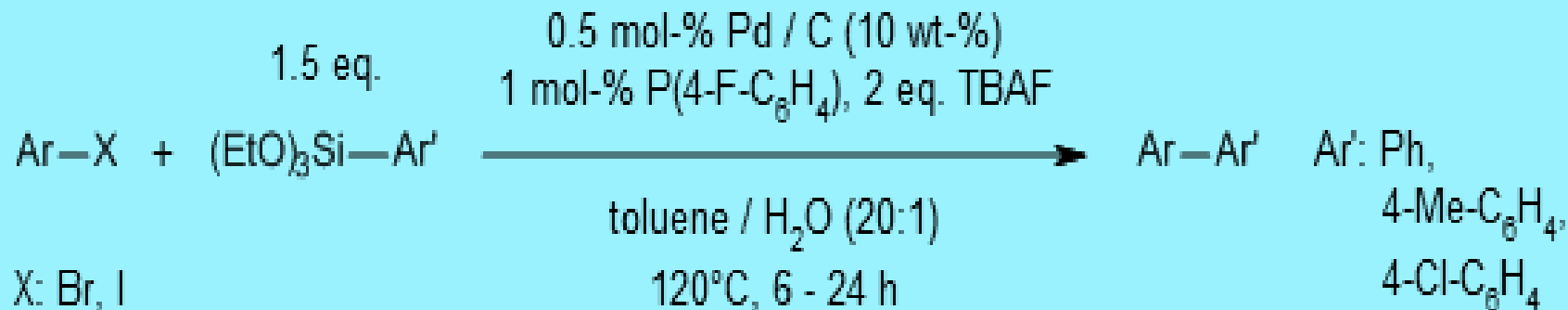
Σχηματισμός αρωματικών παραγώγων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (J.-Y. Lee, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5616).



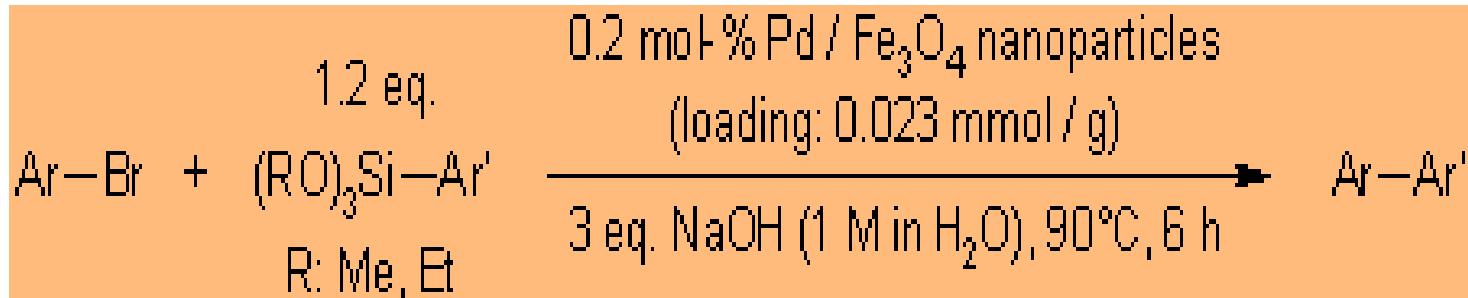
Αντίδραση με διατήρηση της στεreoχημείας (**στερεοειδική αντίδραση**) (S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5821).



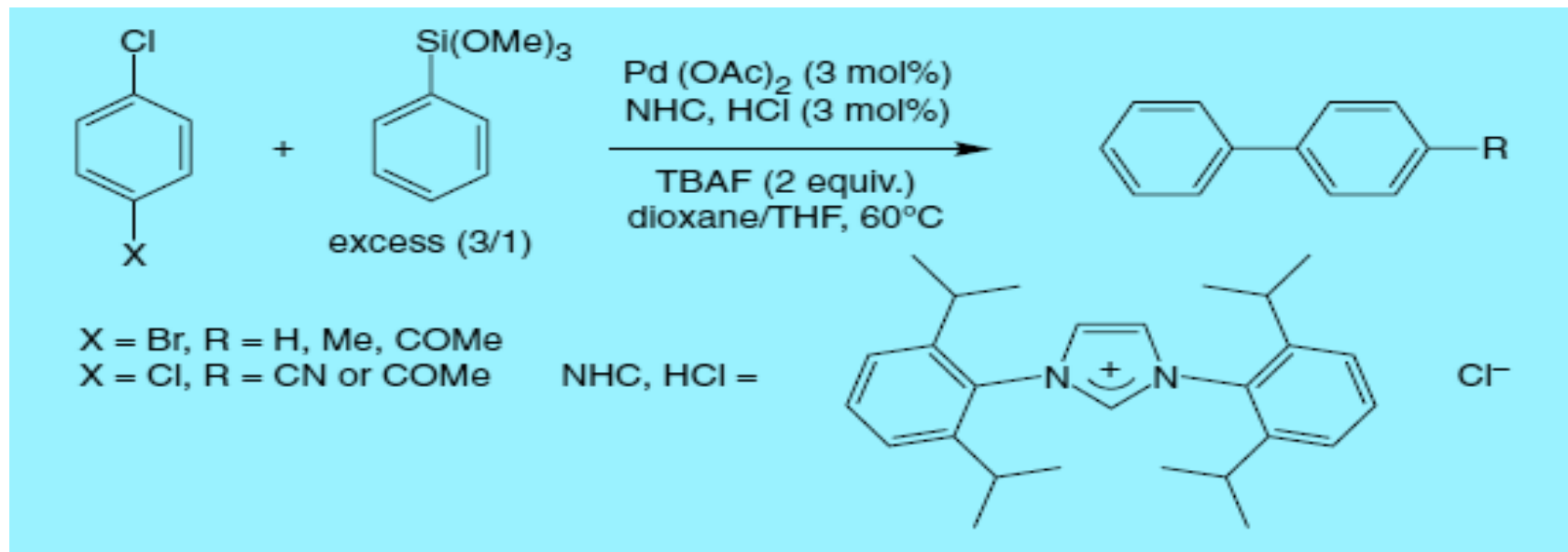
**Κατάλυση με Pd/C** (Y. Monguchi, T. Yanase, S. Mori, H. Sajiki, *Synthesis*, **2013**, 45, 40)



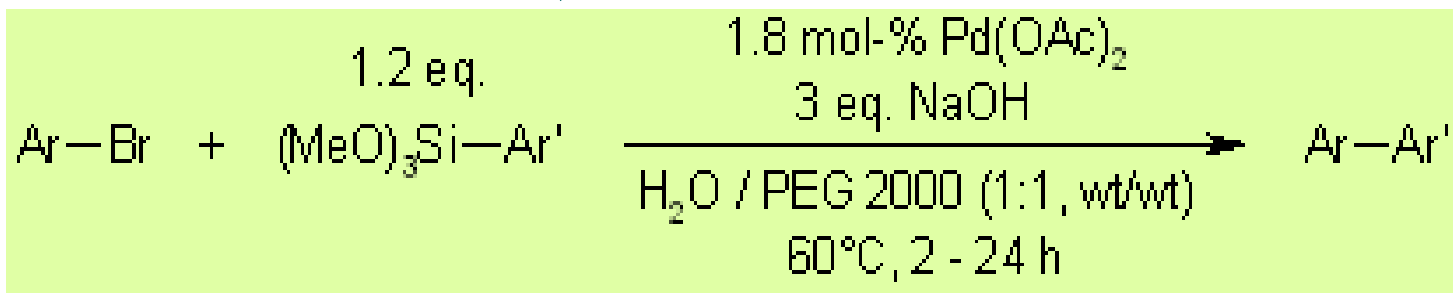
**Κατάλυση με μαγνητικά νανοσωματίδια Fe που μπορούν να ανακτηθούν και να ξαναχρησιμοποιηθούν** (B. Sreedhar, A. S. Kumar, D. Yada, *Synlett*, **2011**, 1081).



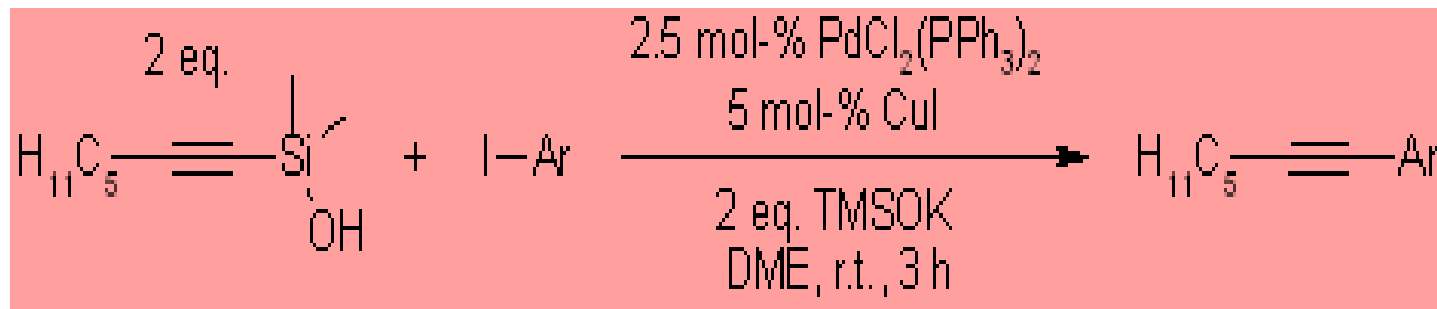
Σχηματισμός διαρυλίων με ιμιδαζολο-ligand χωρίς παραπροϊόντα ομοσύζευξης.



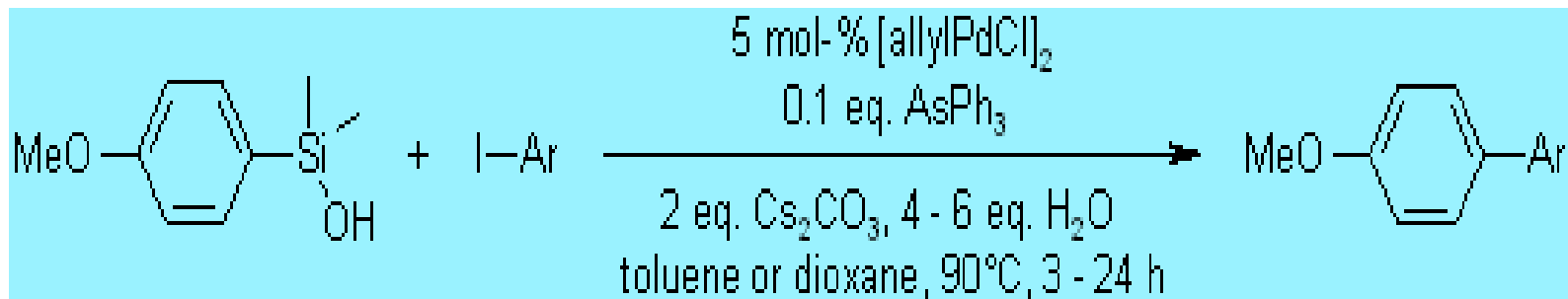
Αντίδραση σε υδατικό διάλυμα με πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG). Το προϊόν παραλαμβάνεται με εκχύλιση με  $\text{CH}_3\text{COOEt}$  και ο καταλύτης μπορεί να **ξαναχρησιμοποιηθεί οκτώ (8) φορές** (S. Shi, Y. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 5927).



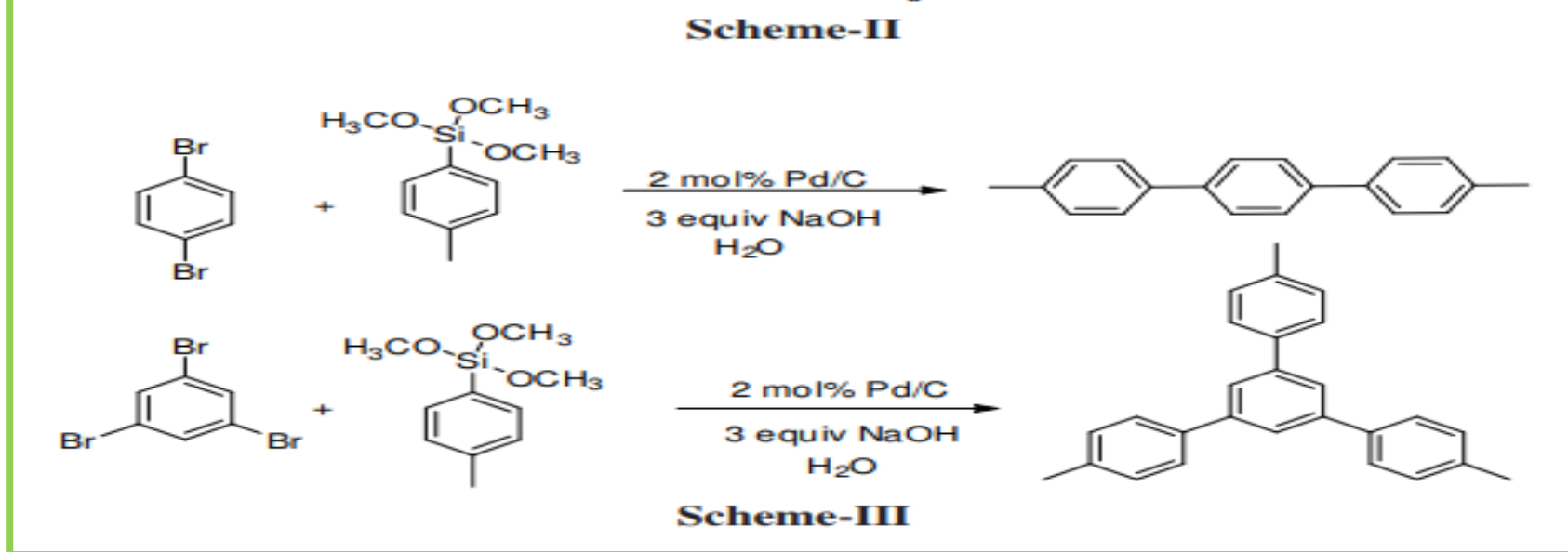
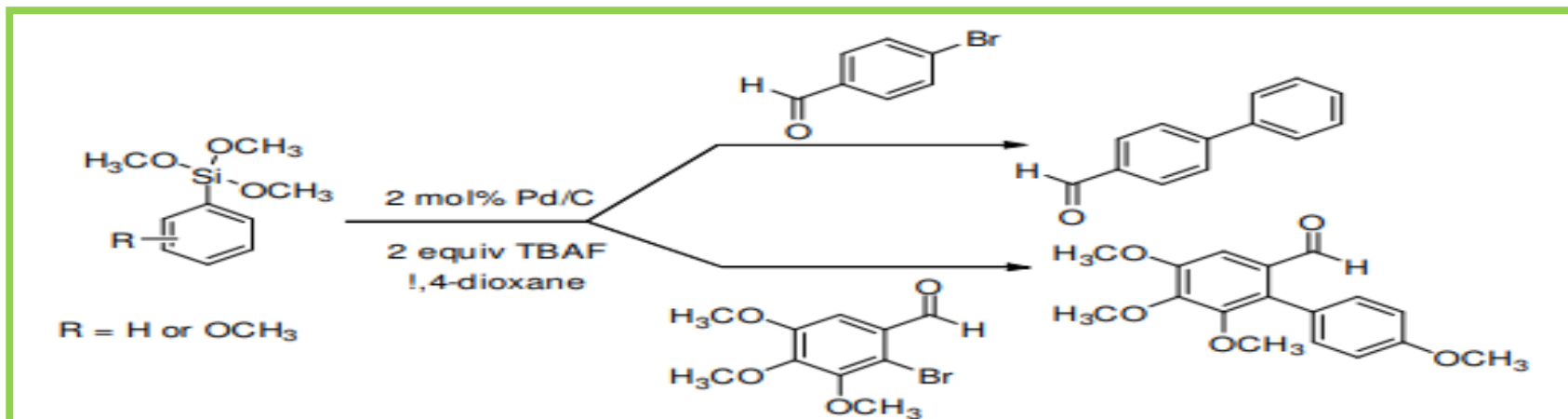
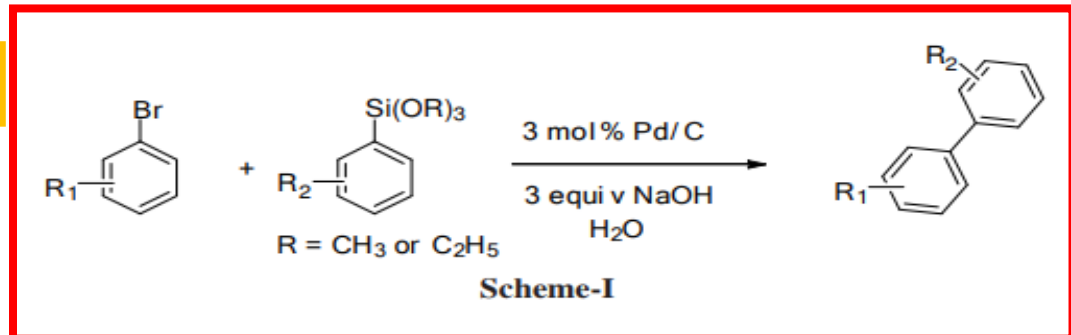
**Αντίδραση Hiyama-Denmark χωρίς τη χρήση F<sup>-</sup> σαν ενεργοποιητή** (S. E. Denmark, S. A. Tymonko, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9151).

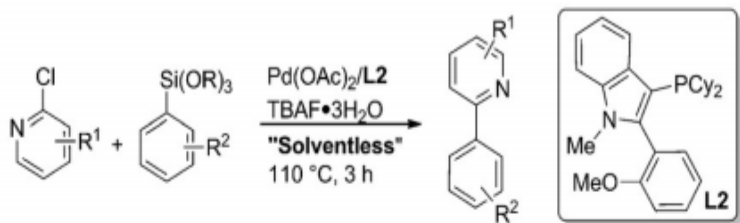


**Σχηματισμός διαρυλίων** (S. E. Denmark, M. H. Ober, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 1703).



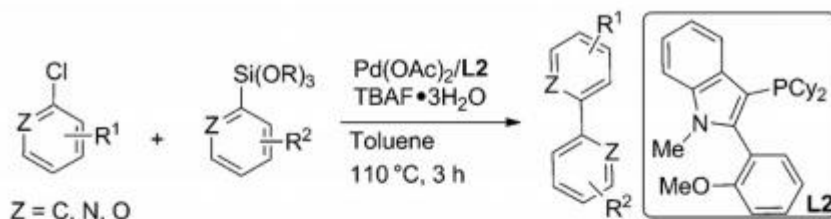
Pd/C-Catalyzed Ligand-Free



**Table 5.** Palladium-catalyzed Hiyama cross-coupling reaction of heteroaryl chlorides and alkenyl chloride with aryltrialkoxysilanes.<sup>[a]</sup>

Entry	Het-ArCl	Ar'Si(OR) <sub>3</sub>	Product	Mol% Pd	% Yield <sup>[b]</sup>
1				0.05	99
2				0.1	97
3				0.2	88
4				0.2	83
5				0.1	81
6				0.2	63

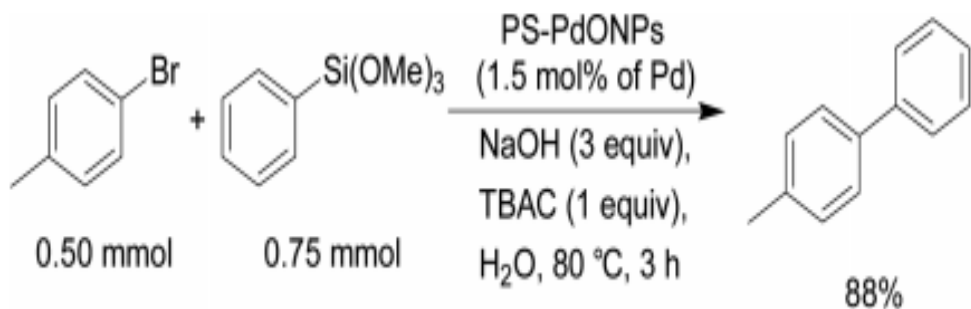
[a] Reaction condition: ArCl (0.5 mmol), Ar'Si(OR)<sub>3</sub> (1.0 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>/L2 = 1:4 and TBAF·3H<sub>2</sub>O (1.0 mmol) were stirred for 3 h at 110 °C under nitrogen. [b] Isolated yields.

**Table 6.** Palladium-catalyzed Hiyama cross-coupling reaction of aryl- or heteroaryl chlorides with heteroaryl trialkoxysilanes.<sup>[a]</sup>

Entry	Het-ArCl	Het-Ar'Si(OR) <sub>3</sub>	Product	Mol% Pd	% Yield <sup>[b]</sup>
1				1	67
2				1	81
3				1	87
4				1	60
5				1	54

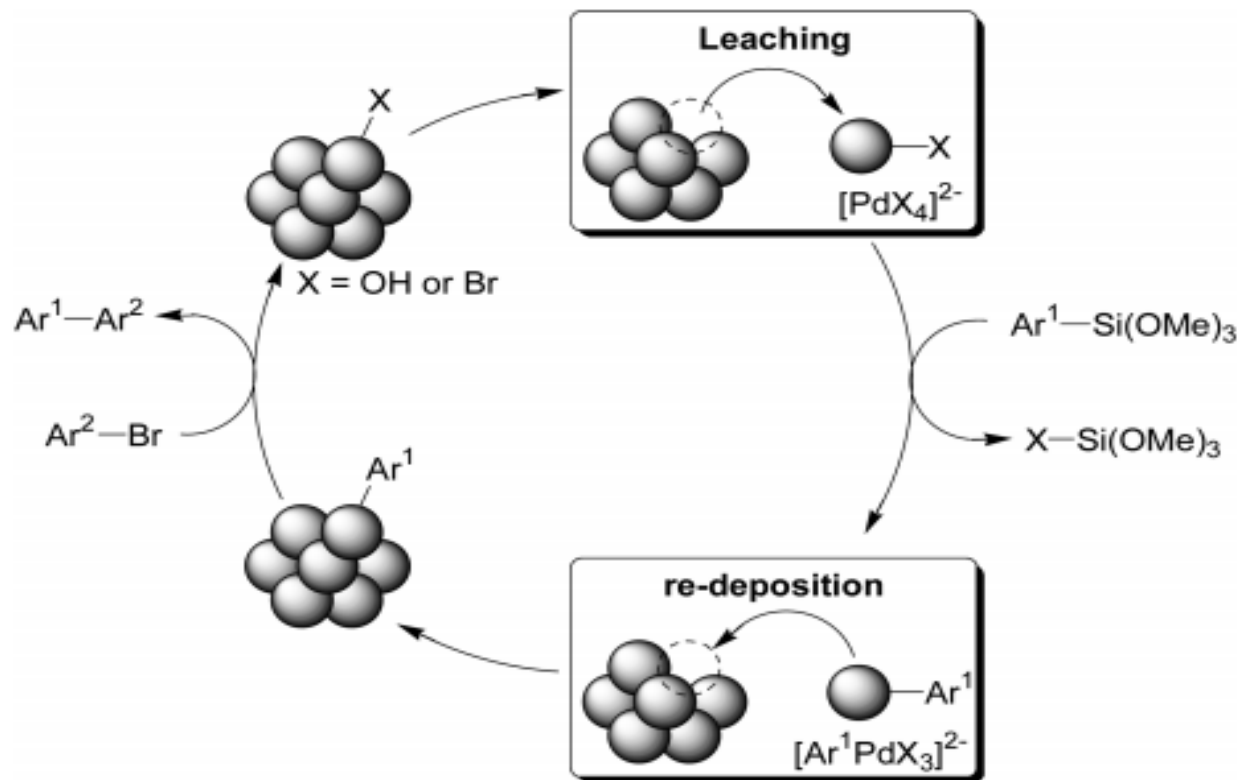
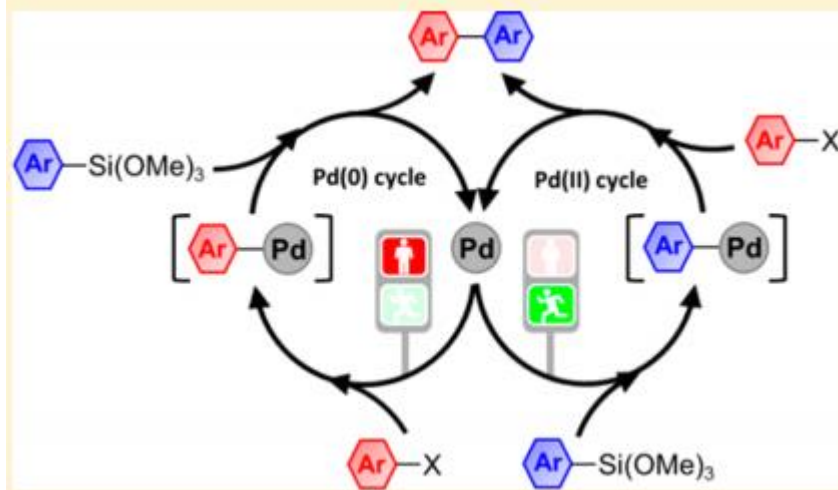
[a] Reaction condition: ArCl (0.5 mmol), Ar'Si(OR)<sub>3</sub> (1.0 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>/L2 = 1:4, TBAF·3H<sub>2</sub>O (1.0 mmol), and 1 mL toluene were stirred for 3 h at 110 °C under nitrogen. [b] Isolated yields.



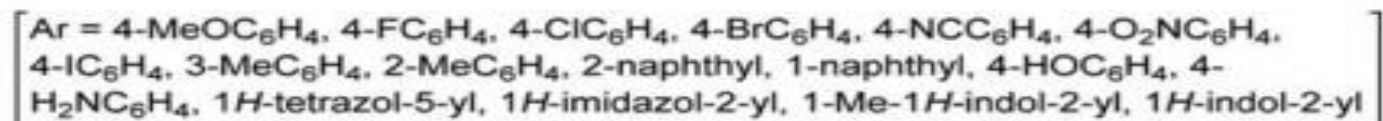
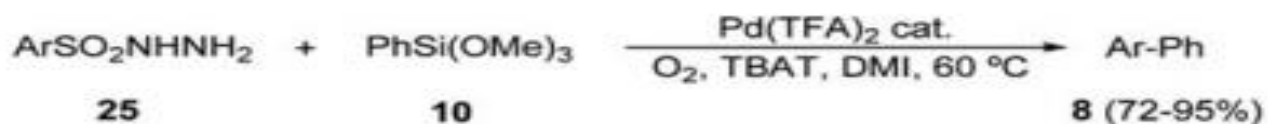


**Polystyrene-Stabilized PdO Nanoparticles**

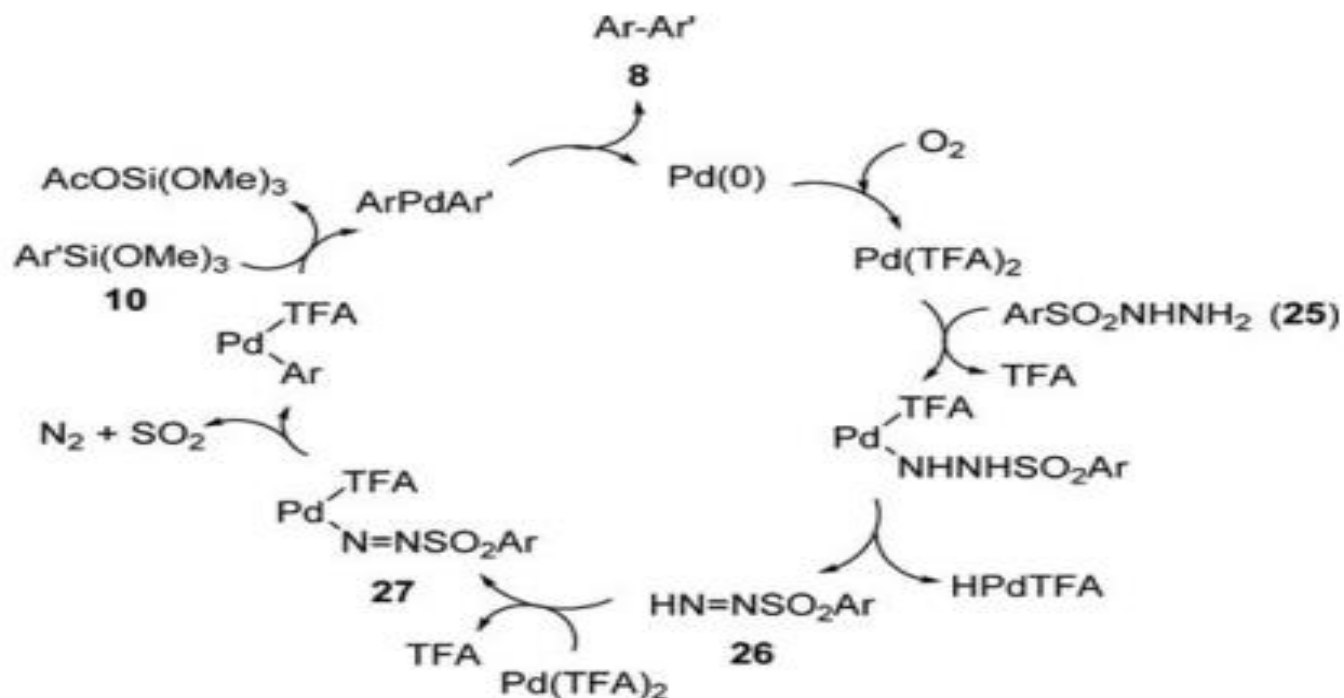
addition of NaI: 0%  
 addition of PVPy: 1%



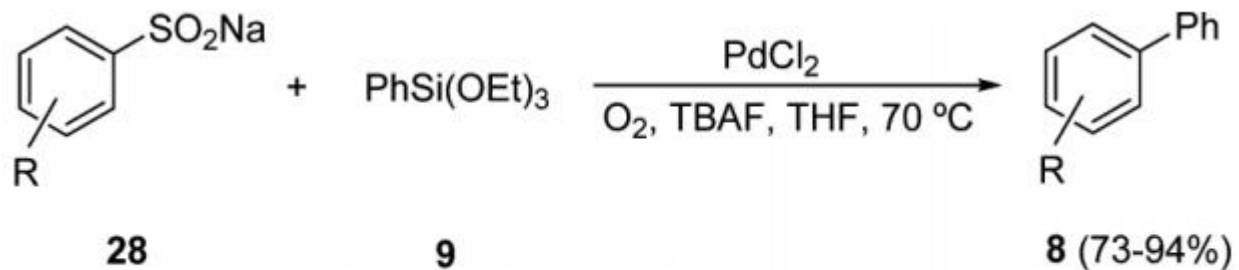
*Organometallics*,  
**2017**, 36, 1618



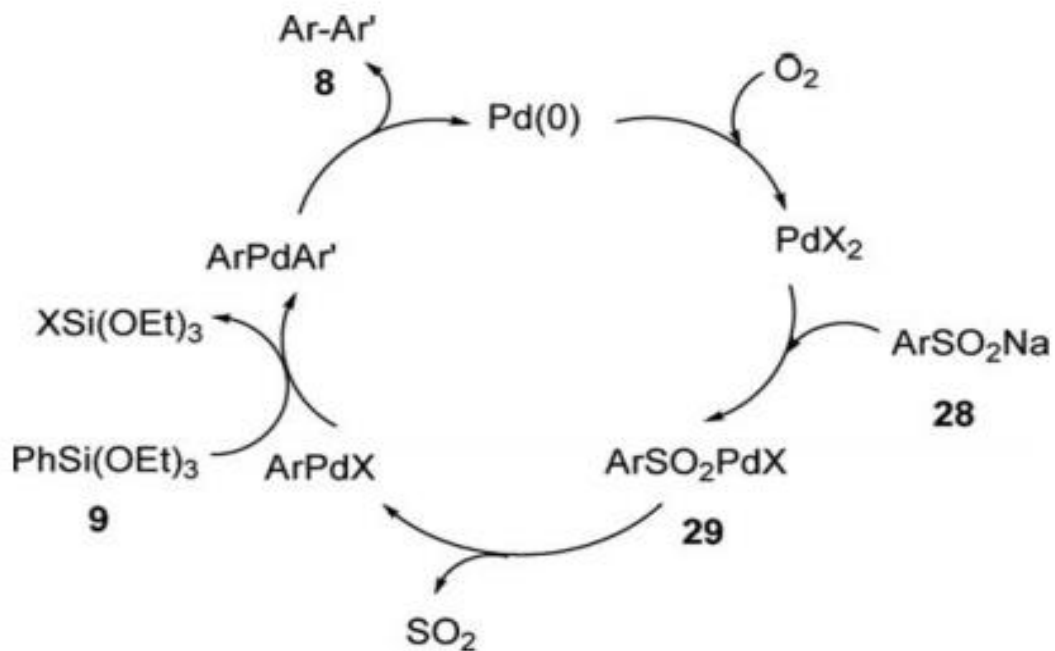
**Scheme 14.** Coupling between hydrazines and the silane **10**.



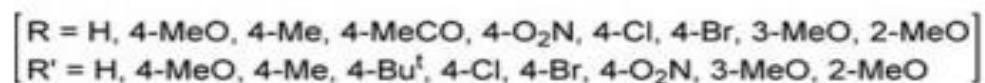
**Scheme 15.** Proposed mechanism for the coupling between hydrazines and the silane **10**.



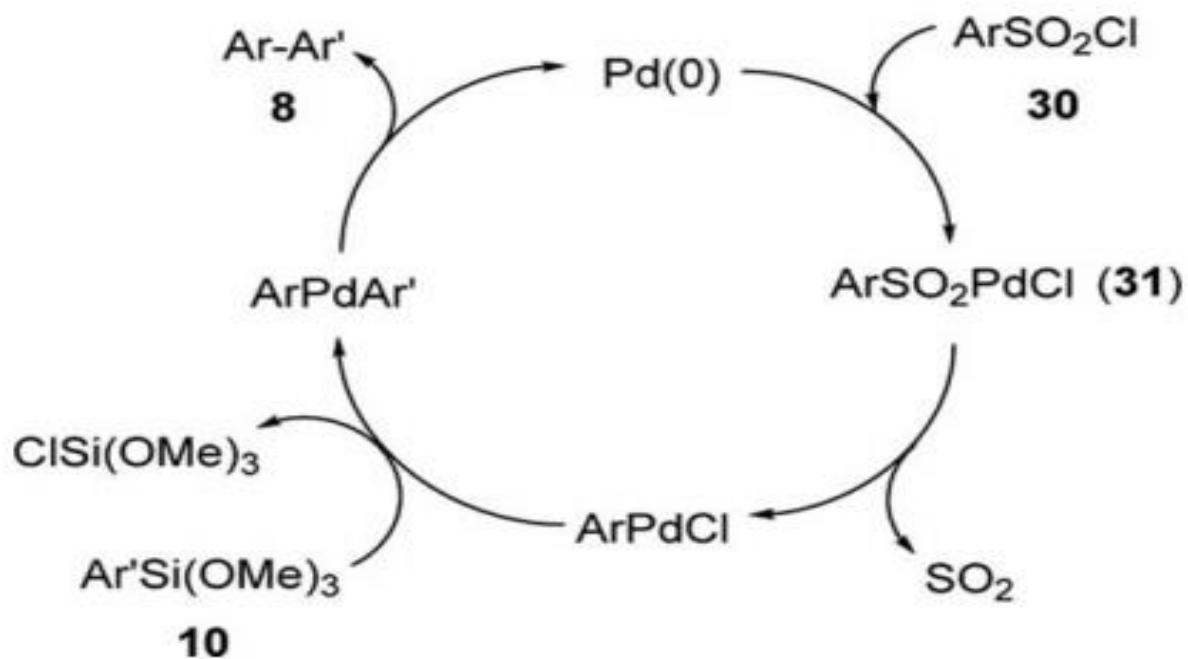
[ R = 4-Me, 4-MeO, 4-Cl, 4-Br, 4-F, 4-O<sub>2</sub>N, 3-Me, 3-O<sub>2</sub>N, 3-F, 3,5-Me<sub>2</sub>,  
 2-Me, 2-Cl, 2,6-Me<sub>2</sub> ]



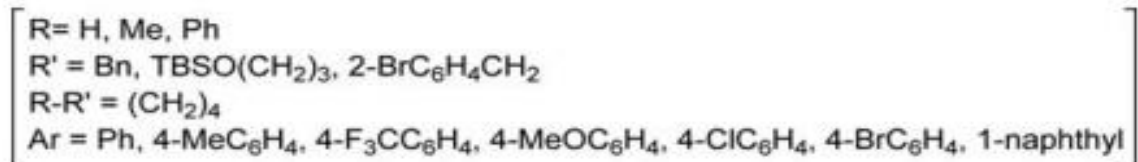
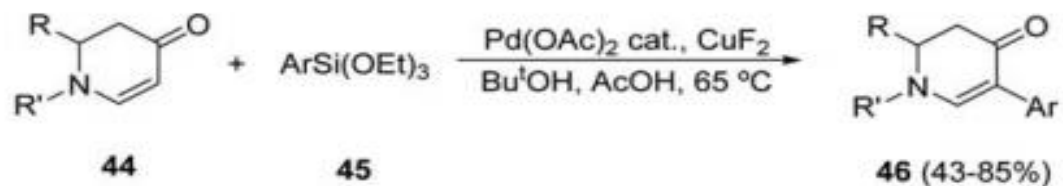
**Scheme 17.** Possible mechanism for the oxidative coupling between a sulfinate and the silane **9**.



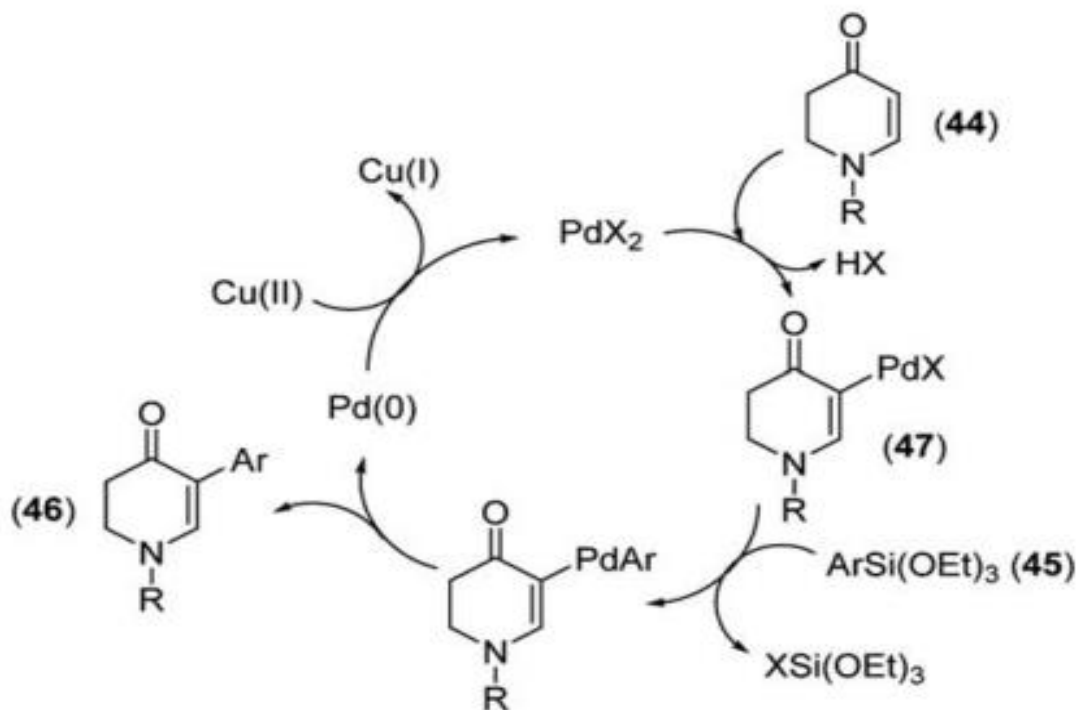
**Scheme 18.** Coupling of sulfonyl chlorides **30** with silanes **10**.



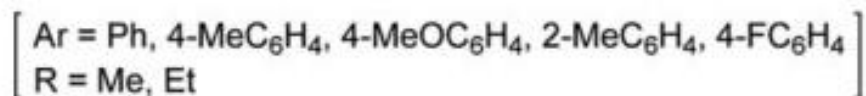
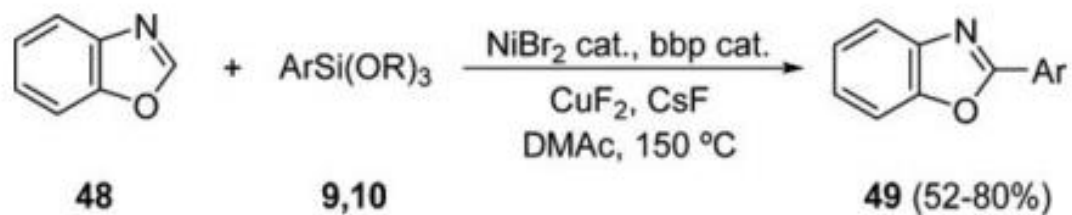
**Scheme 19.** Proposed mechanism for the coupling between sulfonyl chlorides **30** and silanes **10**.



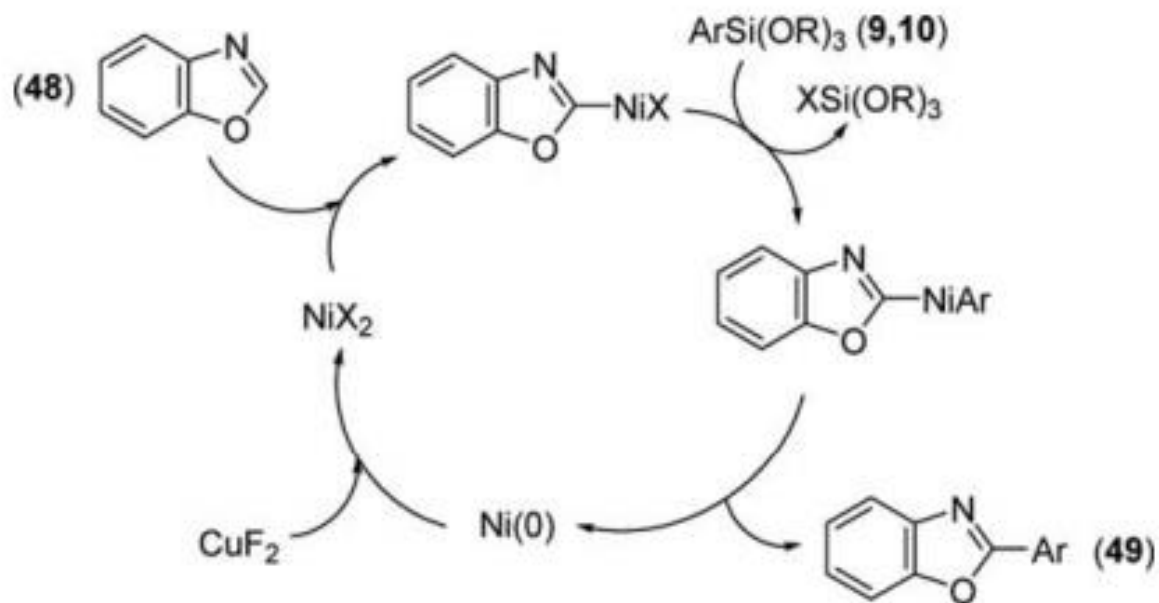
**Scheme 23.** Coupling of compounds **44** with silanes **45**.



**Scheme 24.** Proposed mechanism for the arylation of compound **44** with the silane **45**.



**Scheme 25.** Arylation of benzoxazole **48** with silanes **9** and **10**.



**Scheme 26.** Plausible mechanism for the arylation of benzoxazole **48** with silanes **9** and **10**.