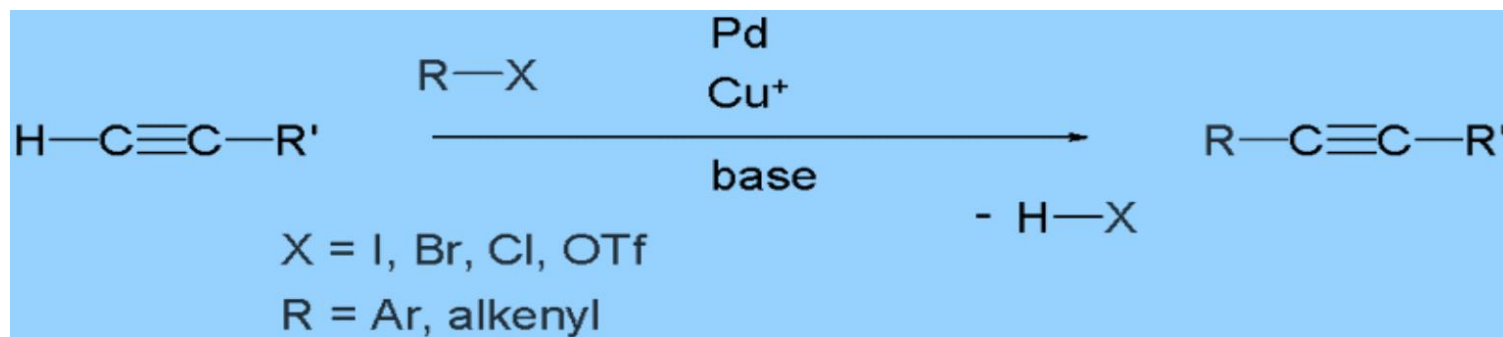


Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης τελικών αλκυνίων με αλογονίδια καταλυόμενη από Pd και Cu (Αντίδραση Sonogashira)



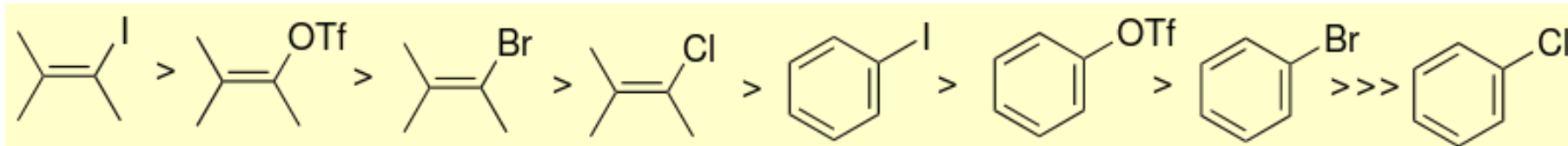
Cu^{I} : CuI, CuBr, AgI

[Pd] : PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(PPh₃)₄, Pd(OAc)₂ με PPh₃ ή Pd/C

Βάση : Et₂NH, Et₃N, BuNH₂, PrNH₂, πιπεριδίνη, πυρρολιδίνη, 2,6-λουτιδίνη

Δραστικότητα αλογονιδίων:

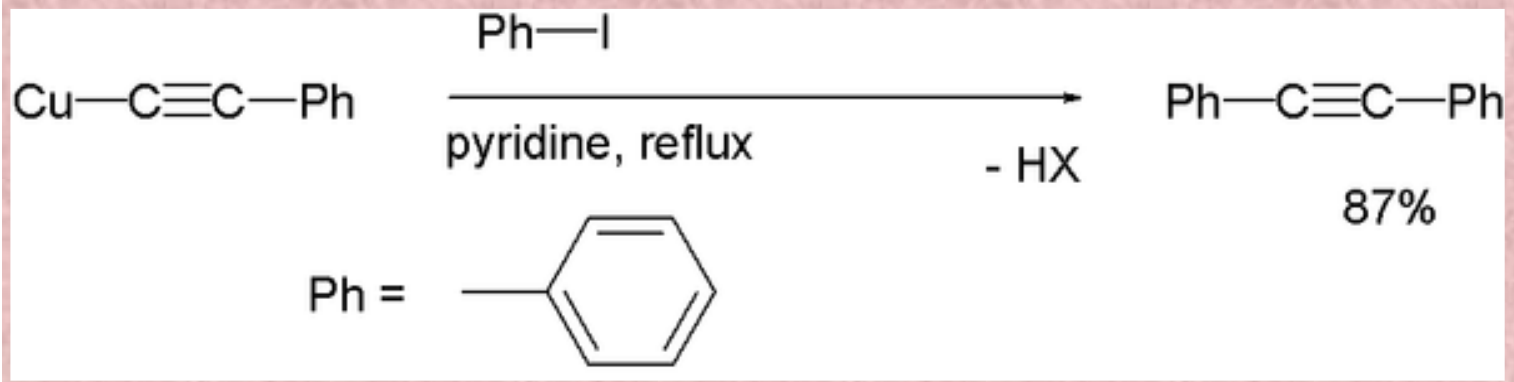
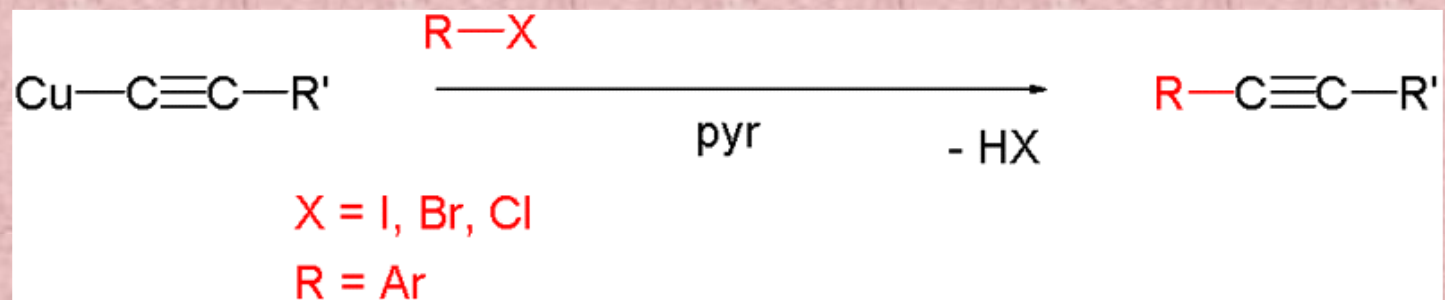
βινυλοιωδία ~ βινυλοβρωμία > αρυλοιωδία > βινυλοχλωρία >> αρυλοβρωμία



Συνήθως υπάρχει αποκλεισμός του αέρα (αδρανής ατμόσφαιρα Ar₂).

Είναι μια τροποποίηση της αντίδρασης Castro-Stevens.

Αντίδραση Castro-Stevens

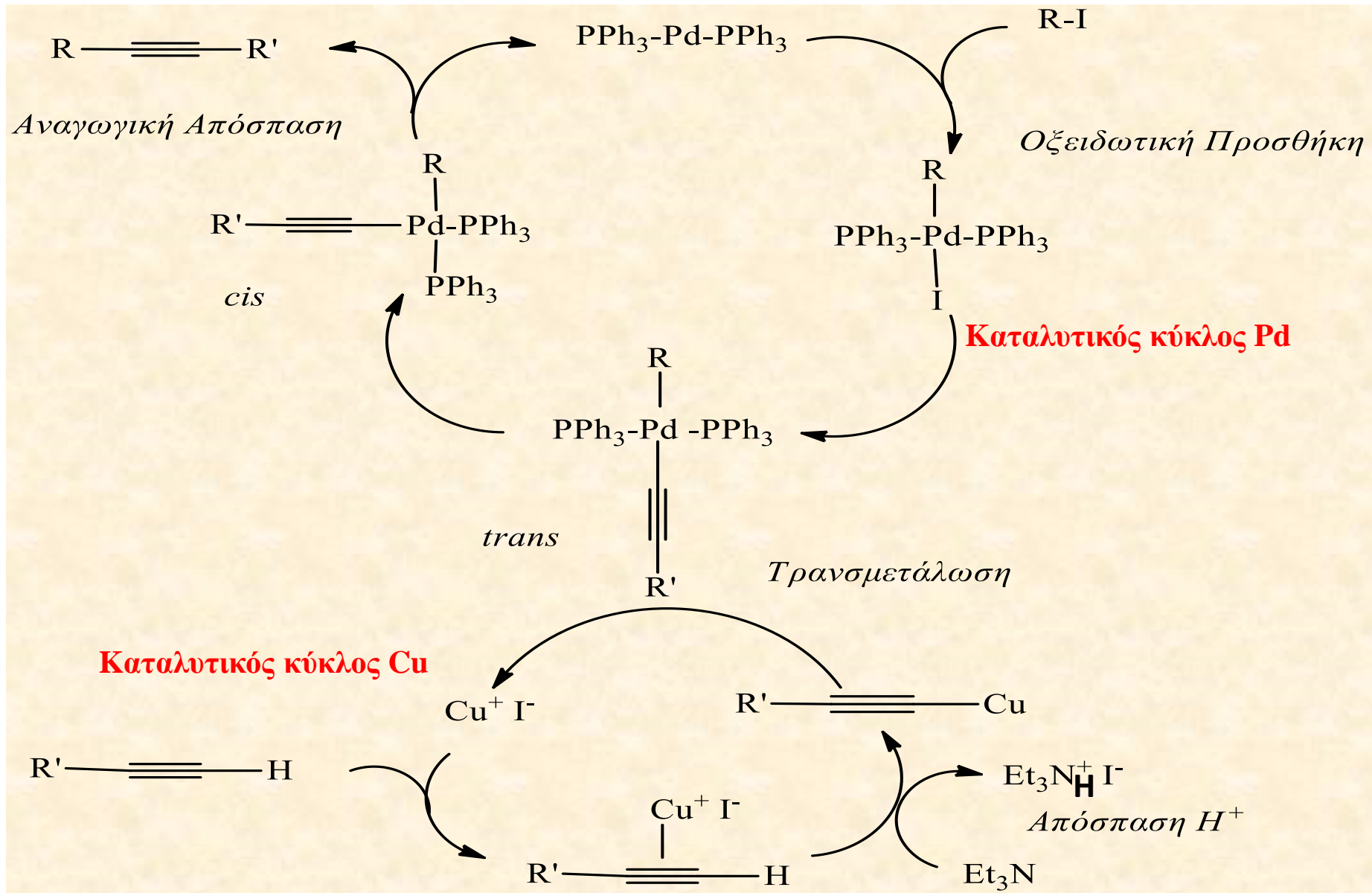


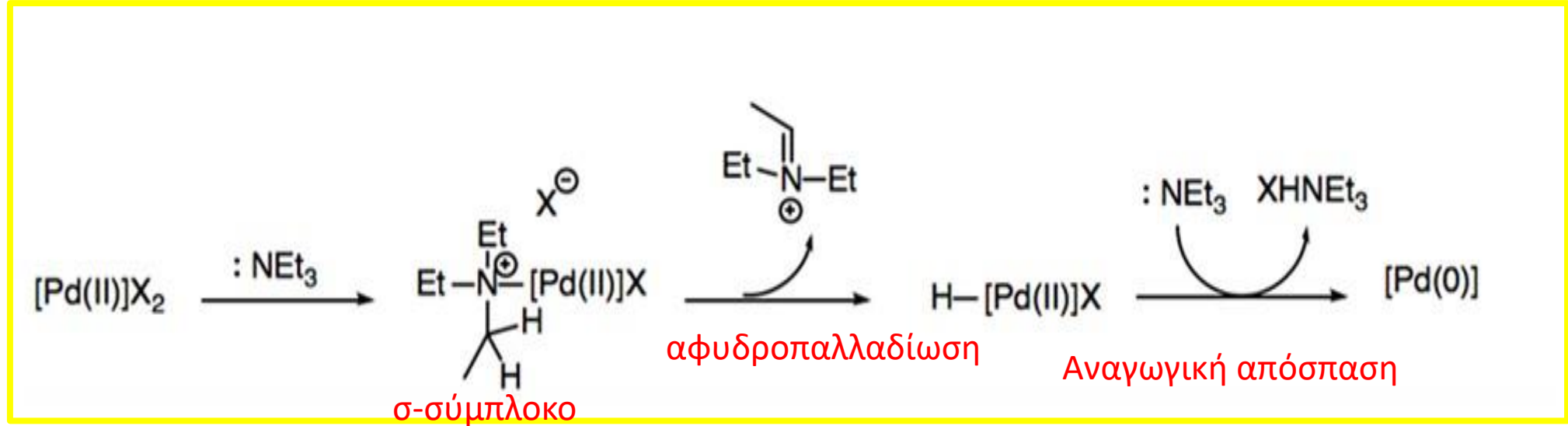
Η αντίδραση μπορεί να γίνει με ήπιες συνθήκες, σε θερμοκρασία δωματίου, σε υδατικό περιβάλλον, παρουσία ασθενούς βάσης και να οδηγήσει στη σύνθεση πολύπλοκων μορίων.

Συντίθενται φυσικά προϊόντα, φαρμακευτικές ουσίες, νανοϋλικά.

Μηχανισμός αντίδρασης Sonogashira:

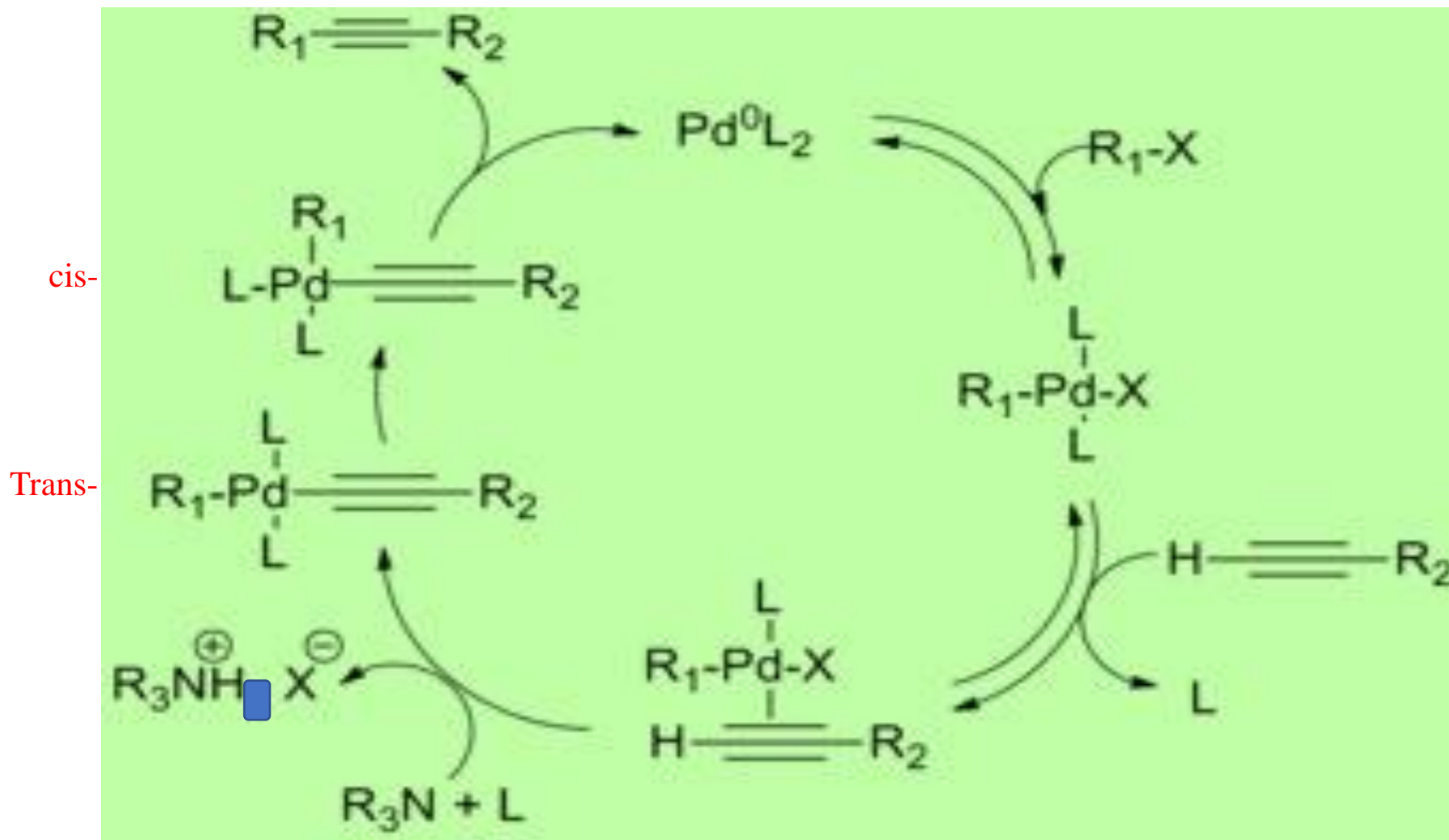
Η τρανσμετάλωση γίνεται με το χαλκοκαρβίδιο, που σχηματίζεται στον καταλυτικό κύκλο του Cu, προς ένα ενδιάμεσο trans-σύμπλοκο του Pd.





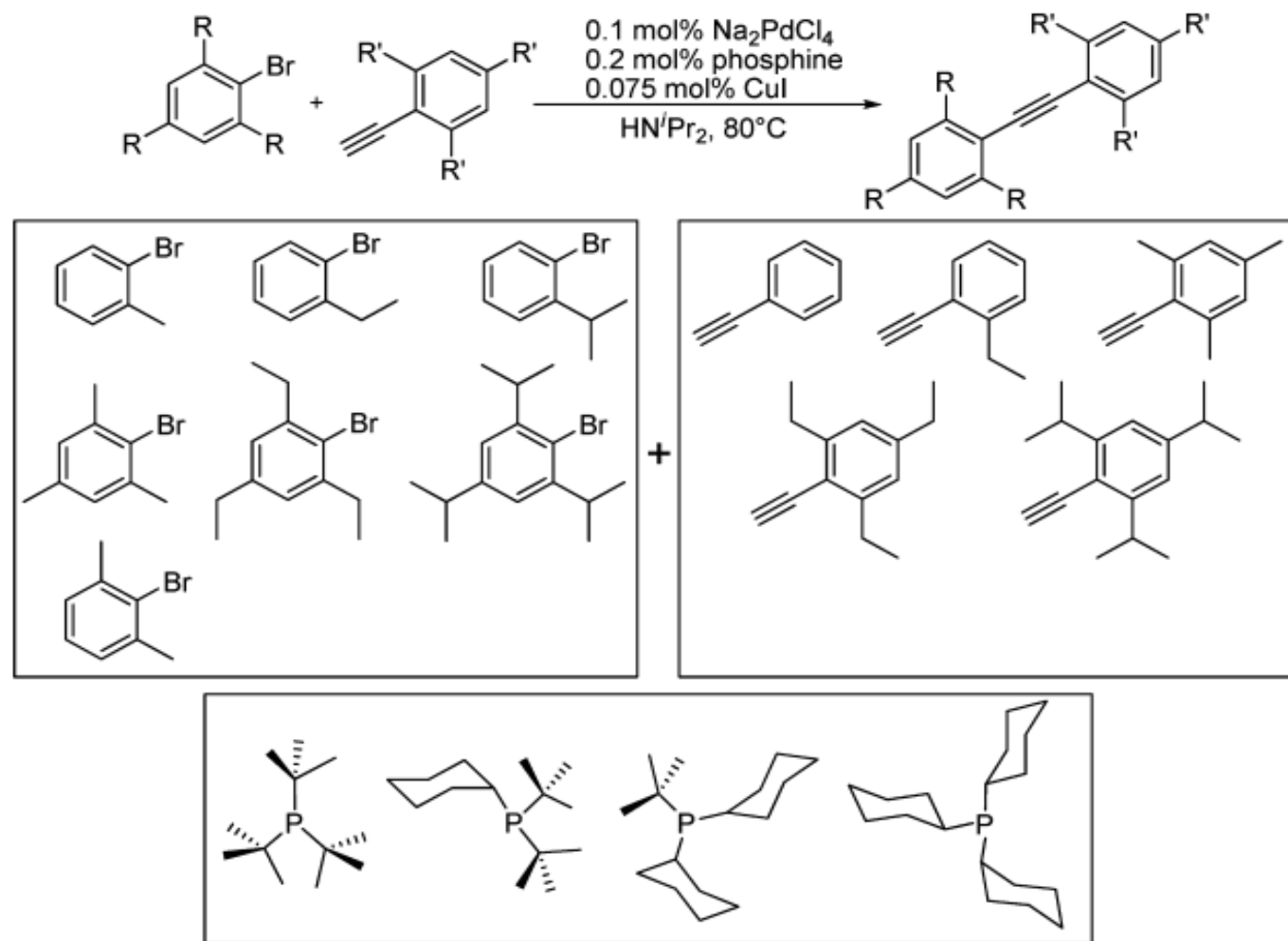
Μηχανισμός αντίδρασης Sonogashira χωρίς τη χρήση αλάτων Cu:

Αποφυγή σχηματισμού διυνίων από ομοσύζευξη. Δημιουργία συμπλόκου Pd με αντικατάσταση ligand.



Εύκολη αποπρωτονίωση από τη βάση

Scheme 1. Representation of 140 Different Sonogashira Cross-Coupling Reactions (7 Aryl Bromides \times 5 Acetylenes \times 4 Phosphines)



Ηλεκτρονικές Επιδράσεις των Υποκαταστατών των Αρυλοβρωμιδίων. Ομάδες δέκτες-ηλεκτρονίων στα αρυλοβρωμίδια επιταχύνουν την ταχύτητα της αντίδρασης Sonogashira.

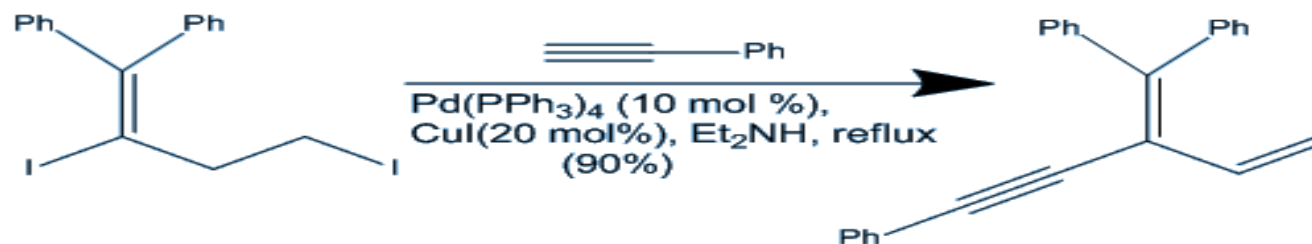
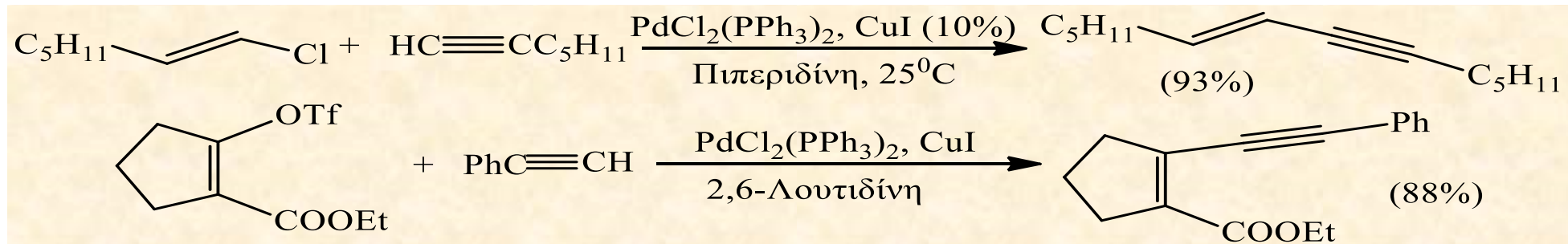
Στεreoχημικές Επιδράσεις των Υποκαταστατών των Αρυλοβρωμιδίων. Η επίδραση του στεreoχημικού όγκου των 2-υποκατεστημένων αρυλοβρωμιδίων στις αντιδράσεις Sonogashira είναι μικρή. Το στεreoχημικό αποτέλεσμα των 2,6-υποκατεστημένων αρυλοβρωμιδίων είναι πολύ περισσότερο αισθητό.

Ηλεκτρονικές Επιδράσεις των Υποκαταστατών του Ακετυλενίου. Ομάδες δέκτες-ηλεκτρονίων στο ακετυλένιο οδηγούν σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης Sonogashira.

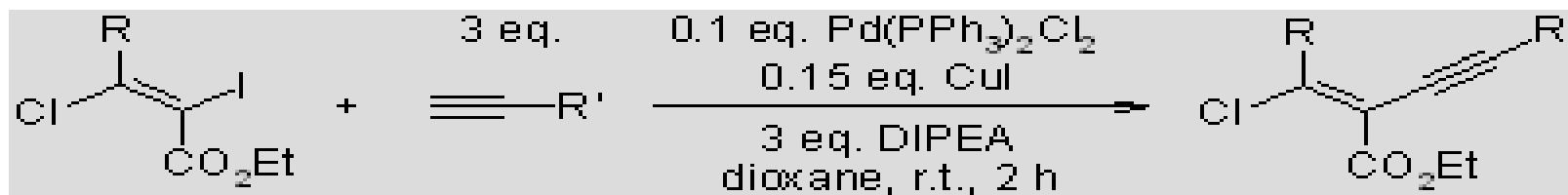
Στεreoχημικές Επιδράσεις των Υποκαταστατών του Ακετυλενίου. Η φύση του ακετυλενίου καθορίζει την επιλογή των κατάλληλων φωσφινών για μια αντίδραση Sonogashira. Ογκώδη ακετυλένια απαιτούν μικρές φωσφίνες, μικρότερα ακετυλένια απαιτούν μεγαλύτερου μεγέθους φωσφίνες.

Επιδράσεις στην Περίοδο Έναρξης της Αντίδρασης Sonogashira. Η χρήση ακετυλενίων που αυξάνονται σε όγκο οδηγεί σε πιο αργή περίοδο έναρξης της αντίδρασης Sonogashira.

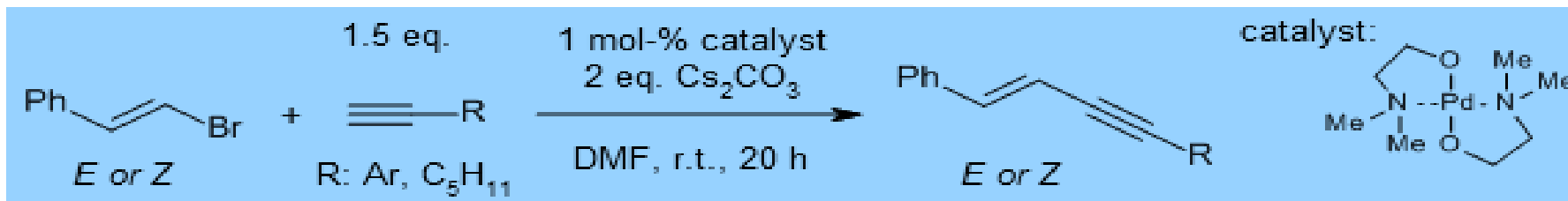
Σύνθεση ενυνίων:



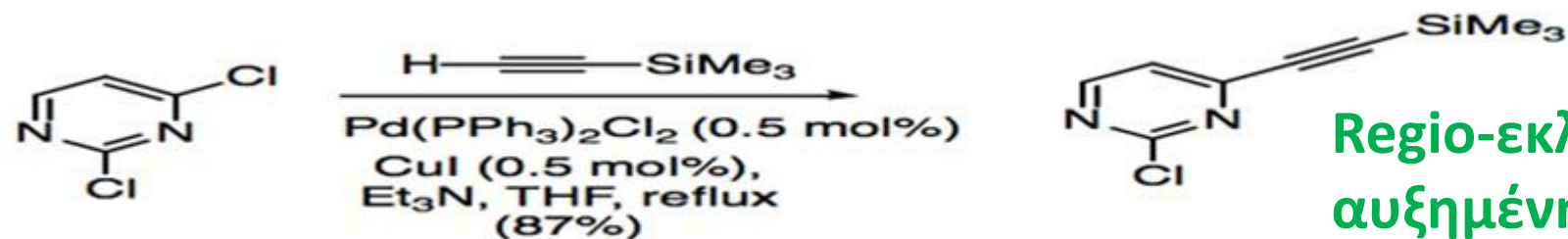
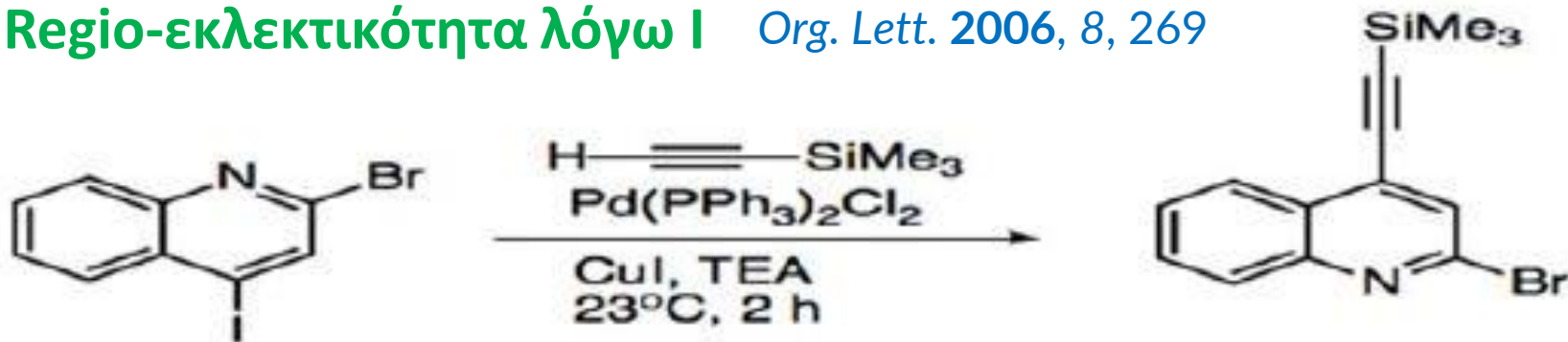
Regio-εκλεκτική και στερεοειδική σύνθεση



Σχηματισμός ενυνίων χωρίς τη χρησιμοποίηση Cu και ligand

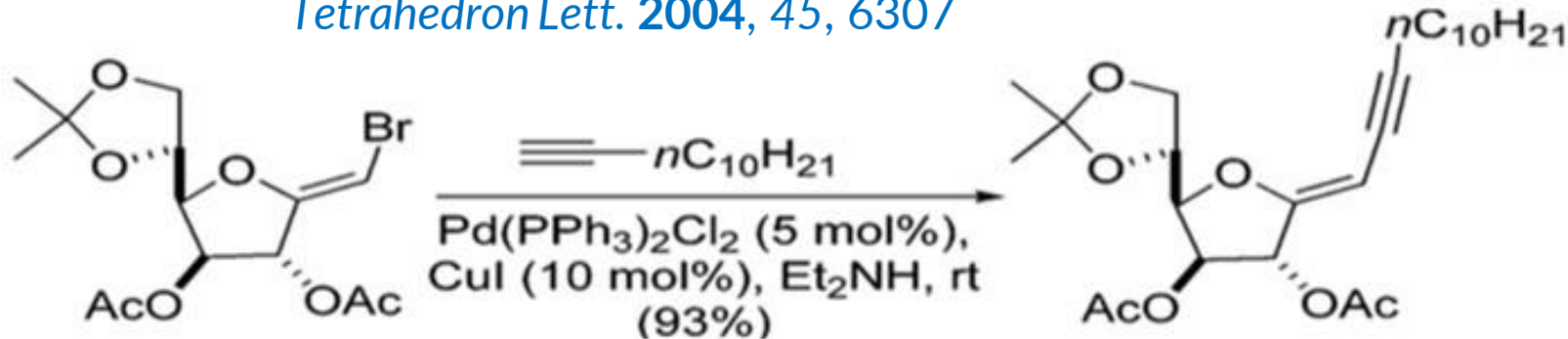


Regio-εκλεκτικότητα λόγω I *Org. Lett.* 2006, 8, 269



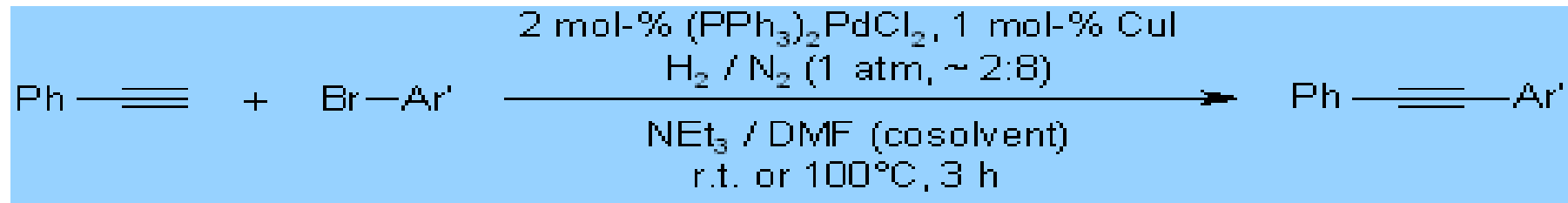
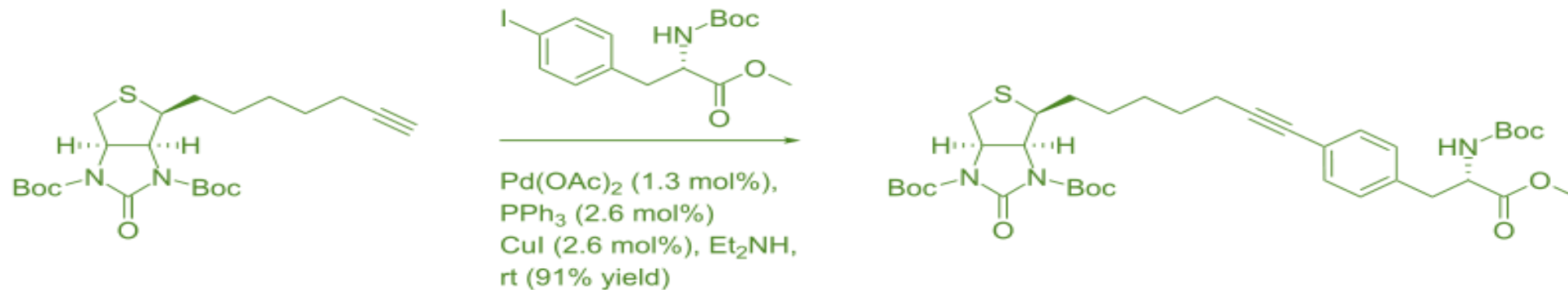
Regio-εκλεκτικότητα λόγω
αυξημένης ηλεκτρονικής
πυκνότητας

Tetrahedron Lett. 2004, 45, 6307

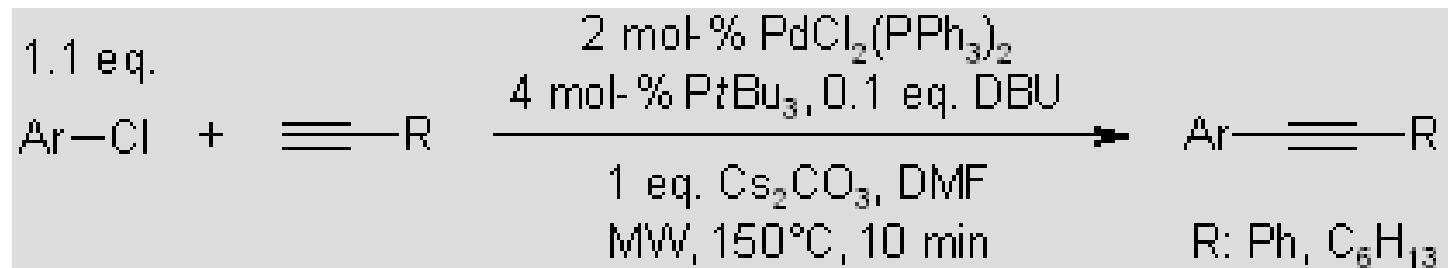


Διατήρηση στερεοχημείας

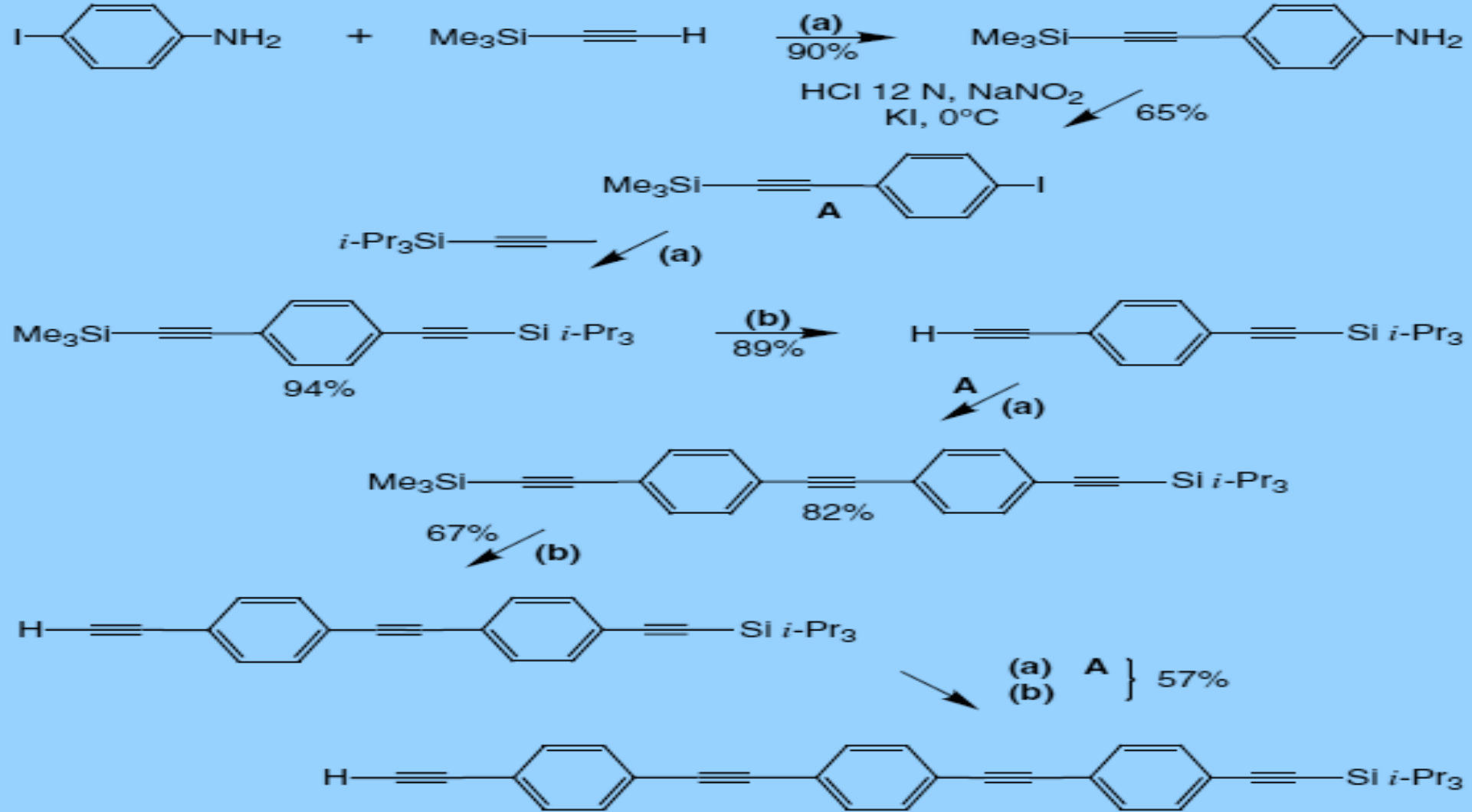
Σύνθεση αρυλοαλκυνίων:



Σχηματισμός αρυλοαλκυνίων μέσω σύζευξης αρυλοχλωριδίων

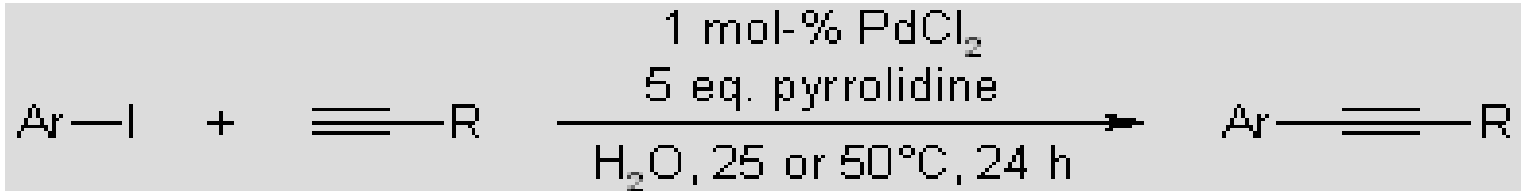


Σύνθεση ολιγοφαινυλοακετυλενικών παραγώγων.

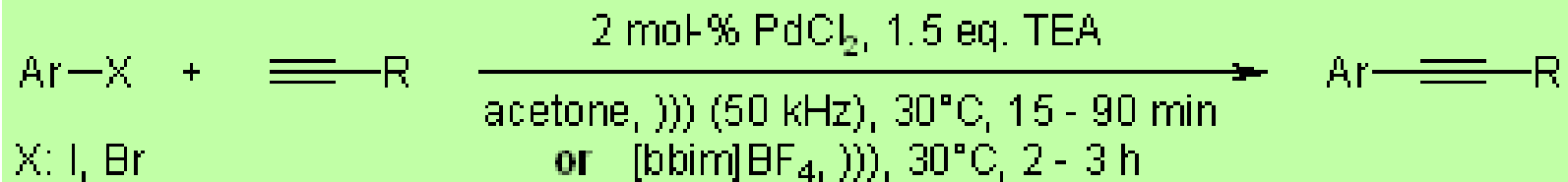


(a) - coupling: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]$ (1 mol%), CuI (1 mol%), NEt_3 (solvent), RT, 18 h
(b) - deprotection: aqueous NaOH M in a THF/EtOH : 1/1 mixture, RT, 30 min

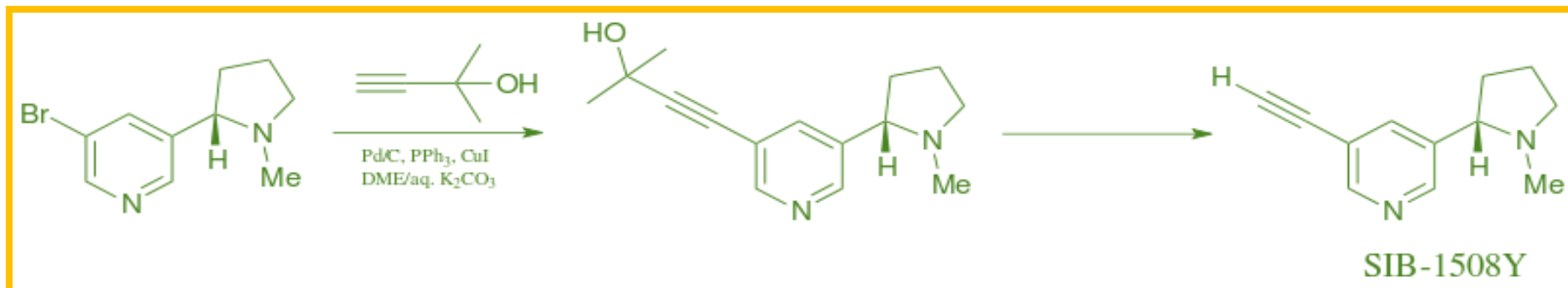
Αντίδραση απουσία Cu σε νερό και σε αέρα



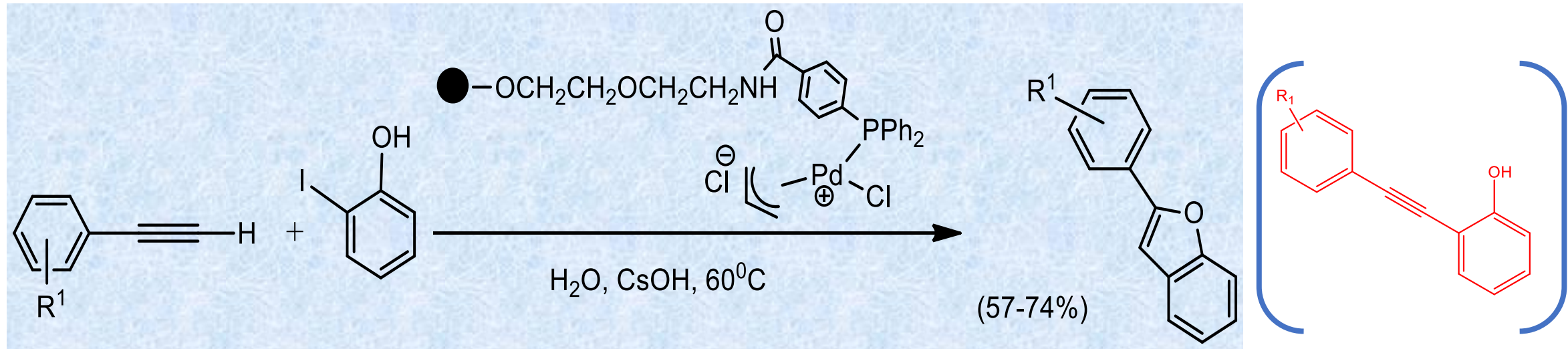
Αντίδραση απουσία Cu και ligand καταλυόμενη από νανοσωματίδια Pd υπό την επίδραση υπερήχων



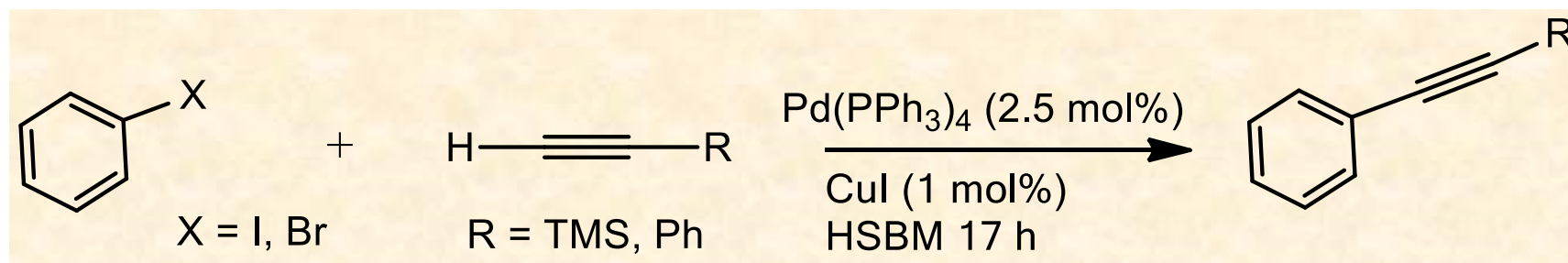
Το SIB-1508Y ή **αλτινικλίνη** ([Altinicline](#)) χρησιμοποιείται στη θεραπεία της Parkinson.



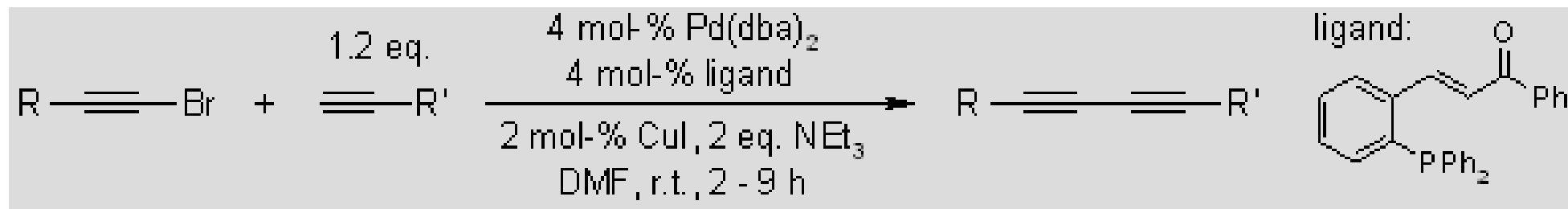
Αντίδραση Sonogashira σε νερό με καταλύτη προσροφημένο σε πολυμερές υπόστρωμα



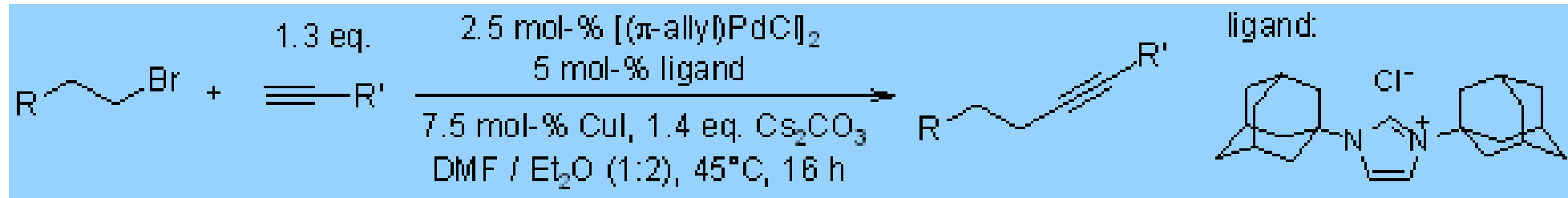
Αντίδραση Sonogashira χωρίς διαλύτη με συνθήκες ανάμειξης σε μεταλλικό σκεύος με μεταλλικές μπάλες υπό μεγάλη ταχύτητα (**high speed ball milling, HSDBM**)

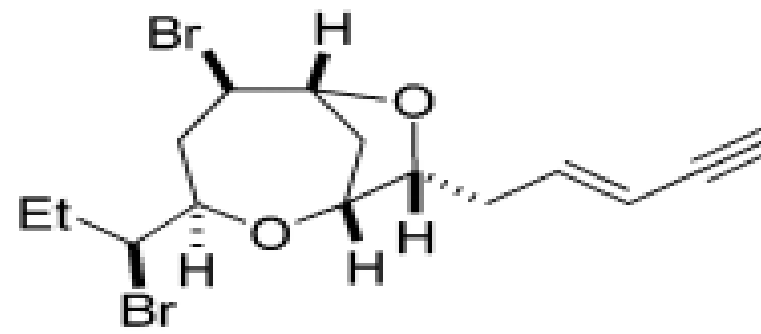
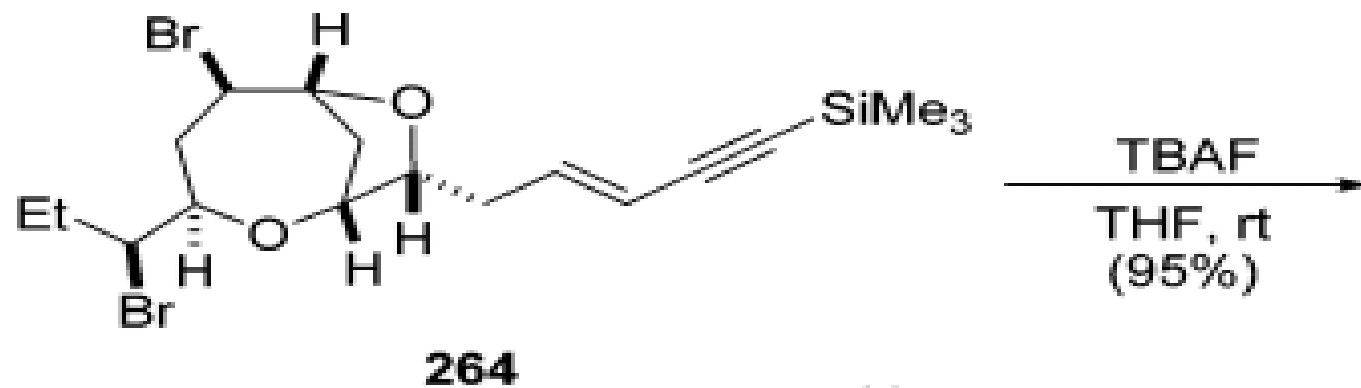
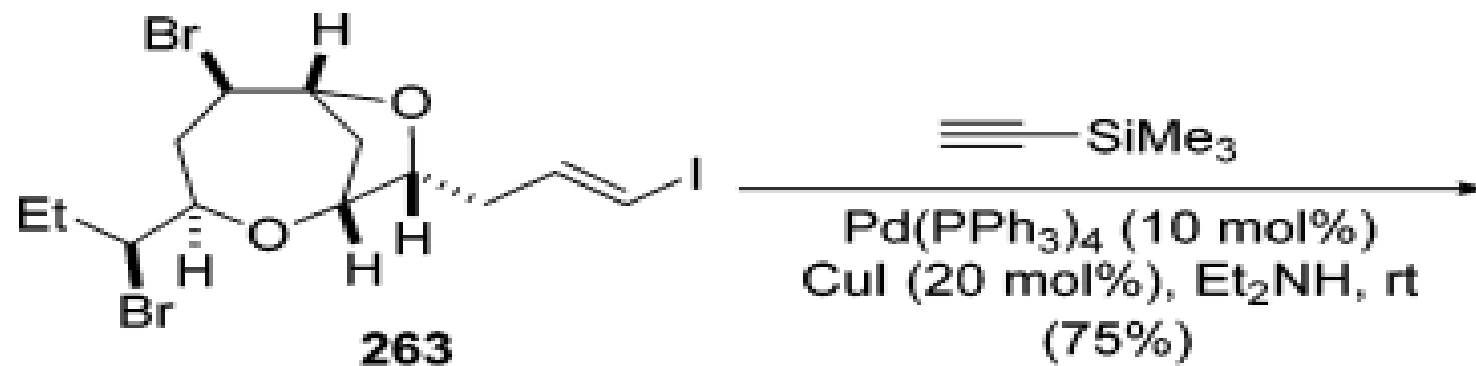


Σύνθεση διωνίων μέσω ετεροσύζευξης



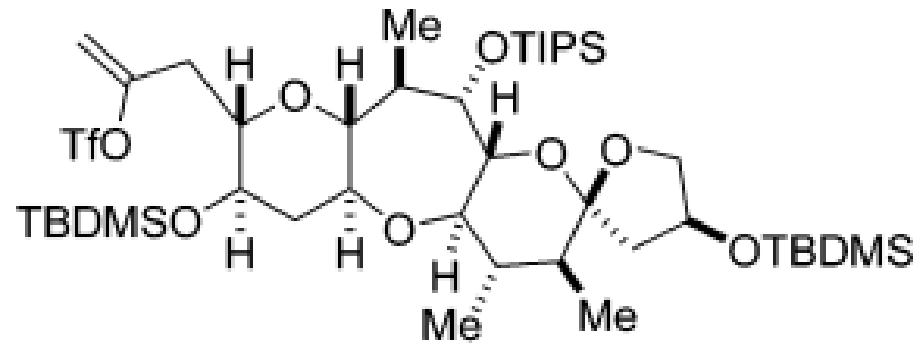
Χρήση καρβενίων σαν **ligands** στην αντίδραση Sonogashira αλκυνίων με **αδρανή αλκυλοβρωμίδια**



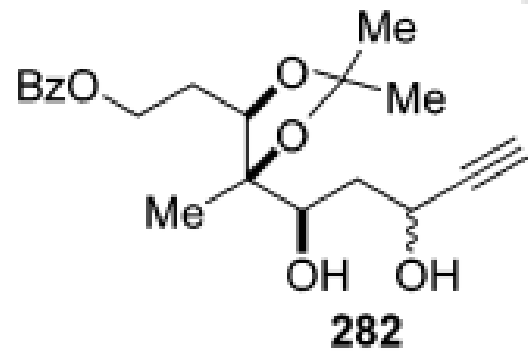


(-)-isoprelaurefucin

Μεταβολίτης της άλγης
Laurencia nipponica

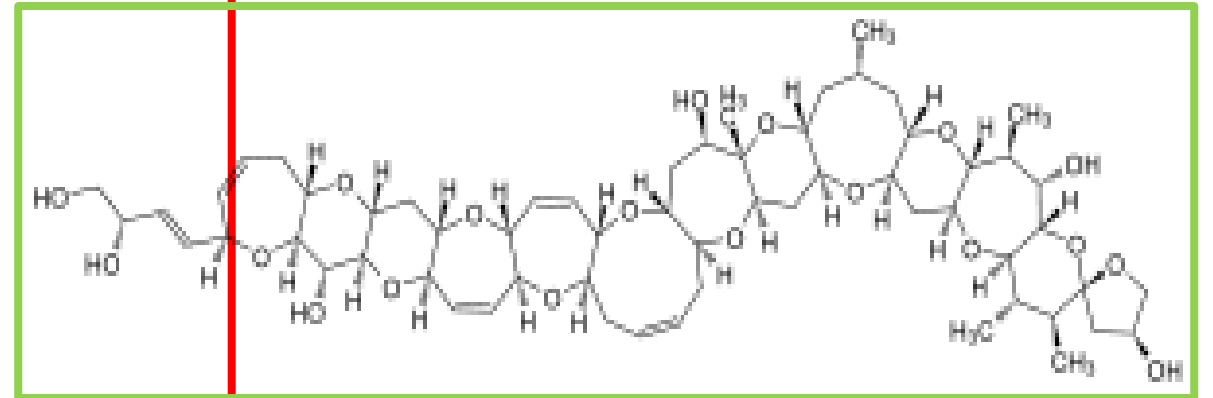
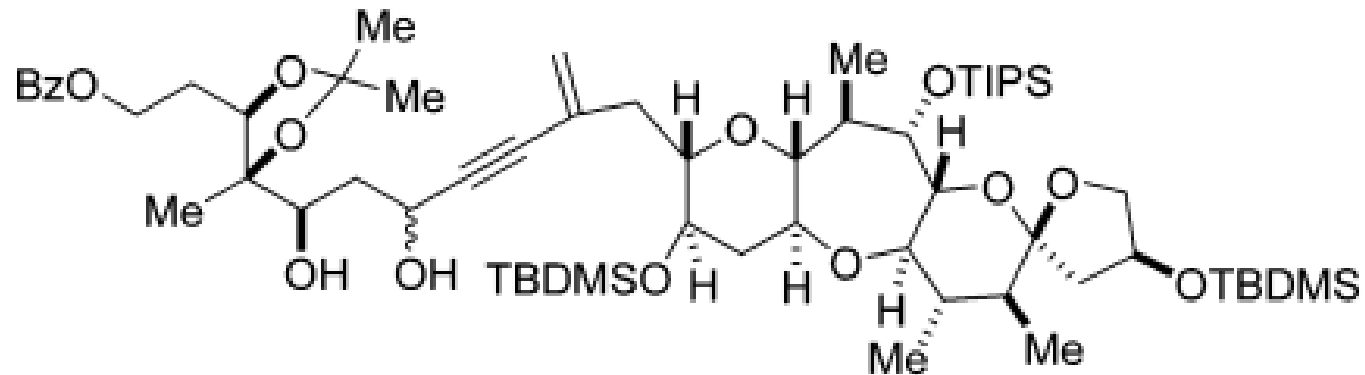


281



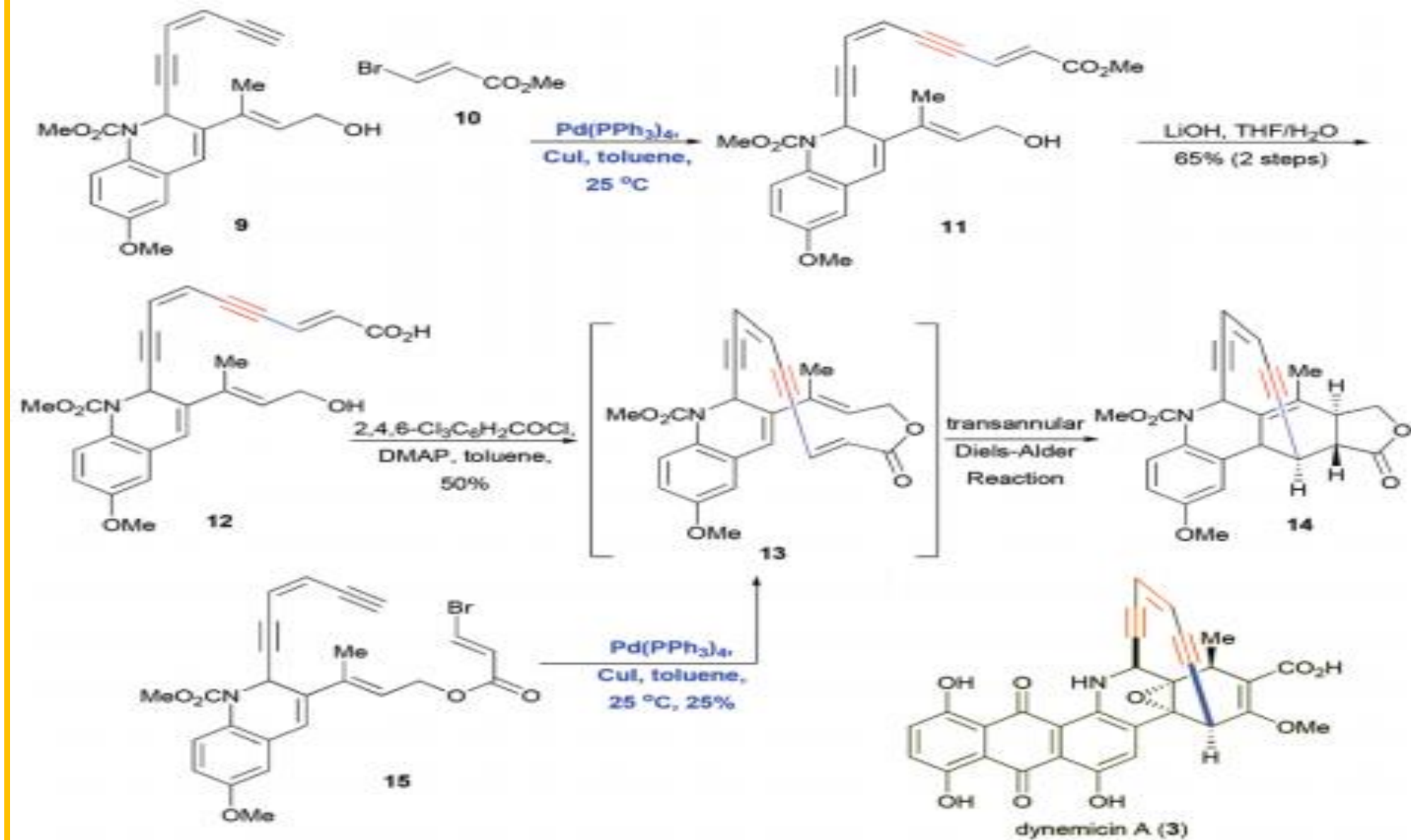
282

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%),
 CuI (20 mol%),
 $n\text{PrNH}_2$, rt
(87%)



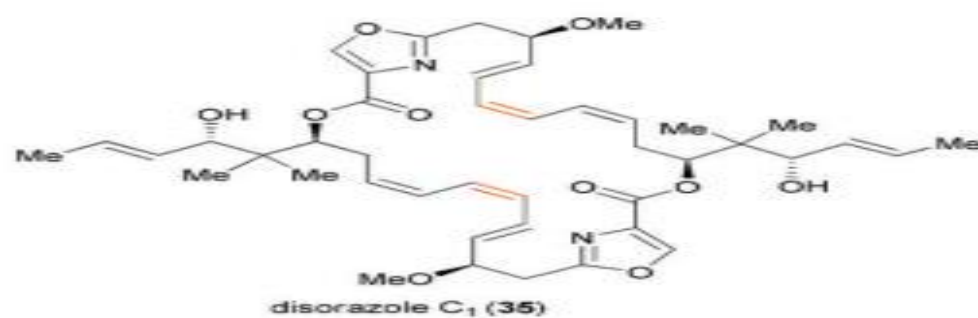
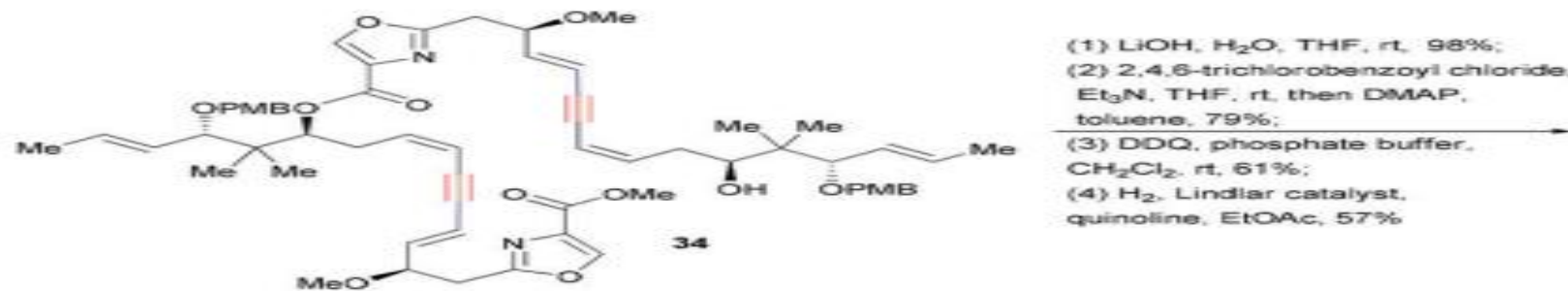
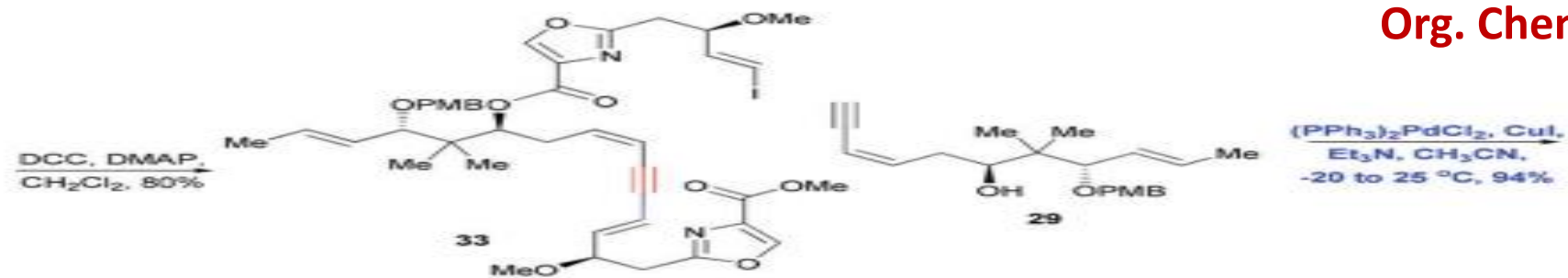
Ciguatoxin

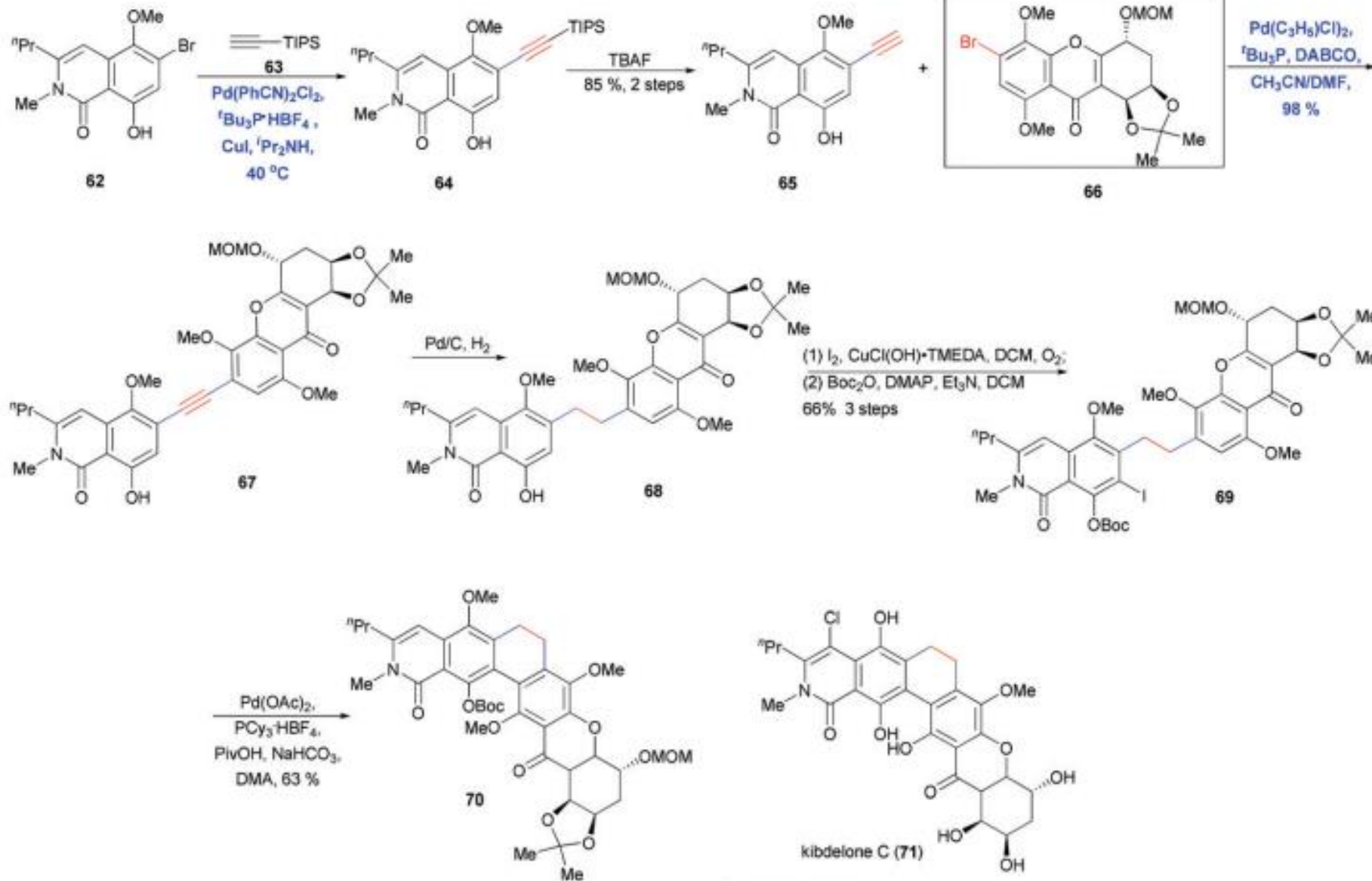
Επηρεάζει το νευρικό σύστημα,
Προκαλεί παράλυση,
Επηρεάζει την καρδιακή
λειτουργία

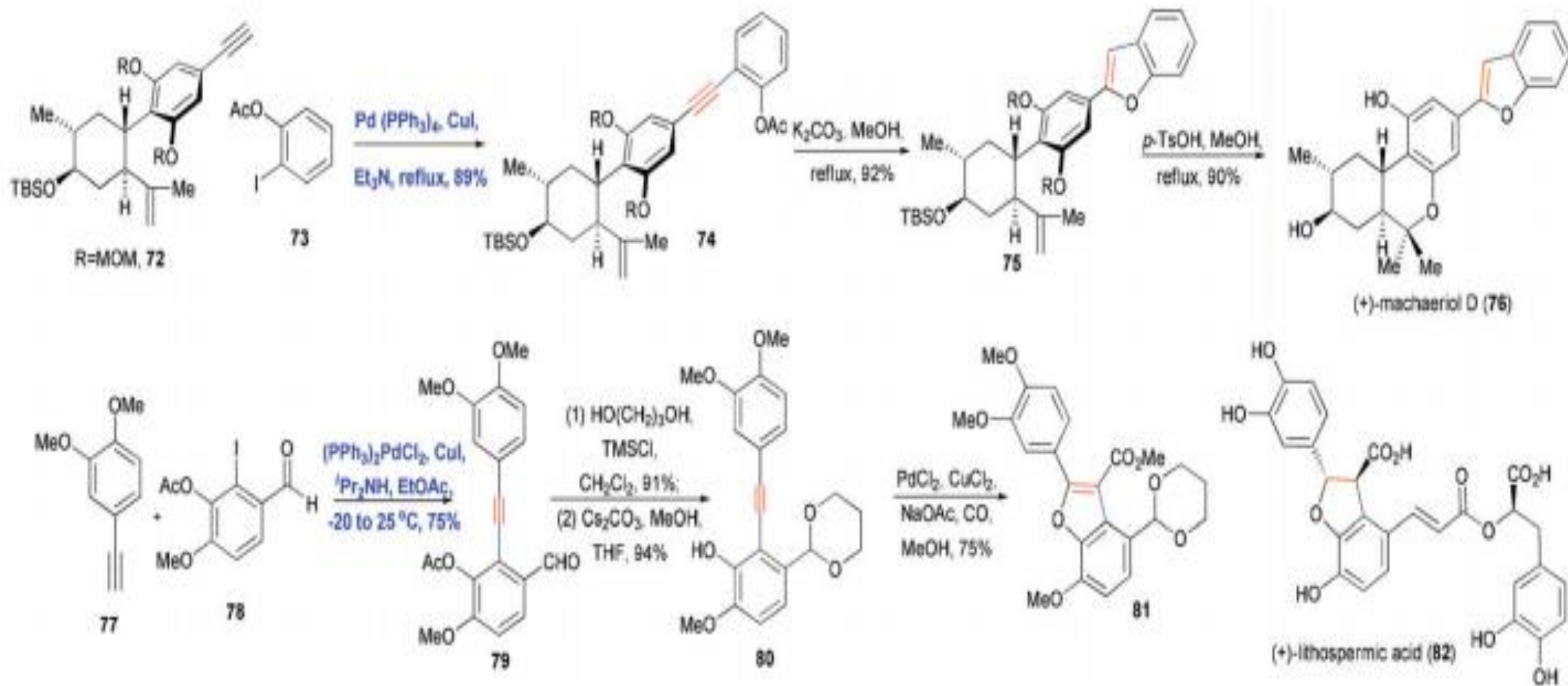


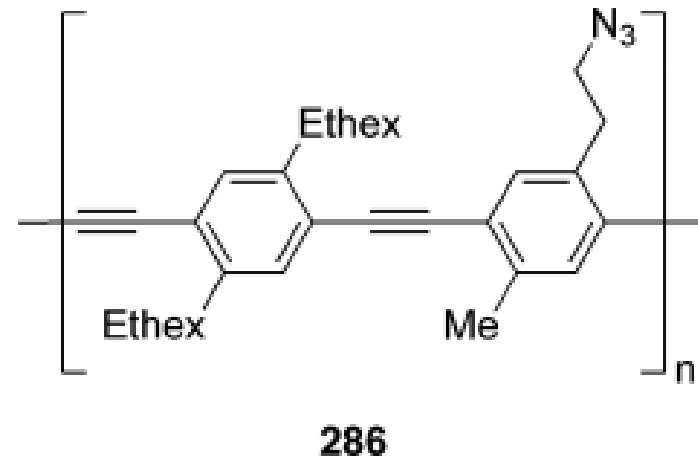
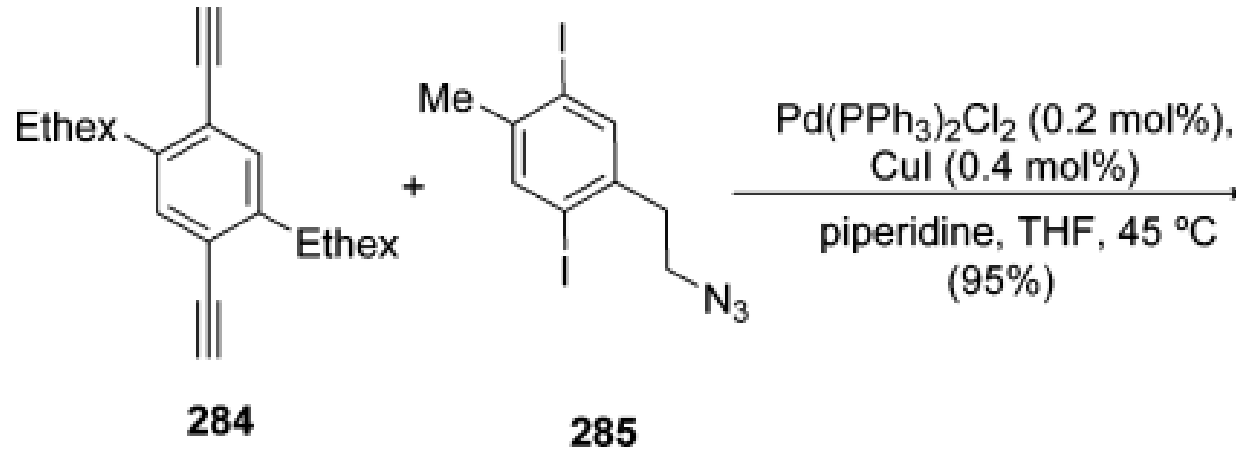


Org. Chem. Front., 2014, 1, 556





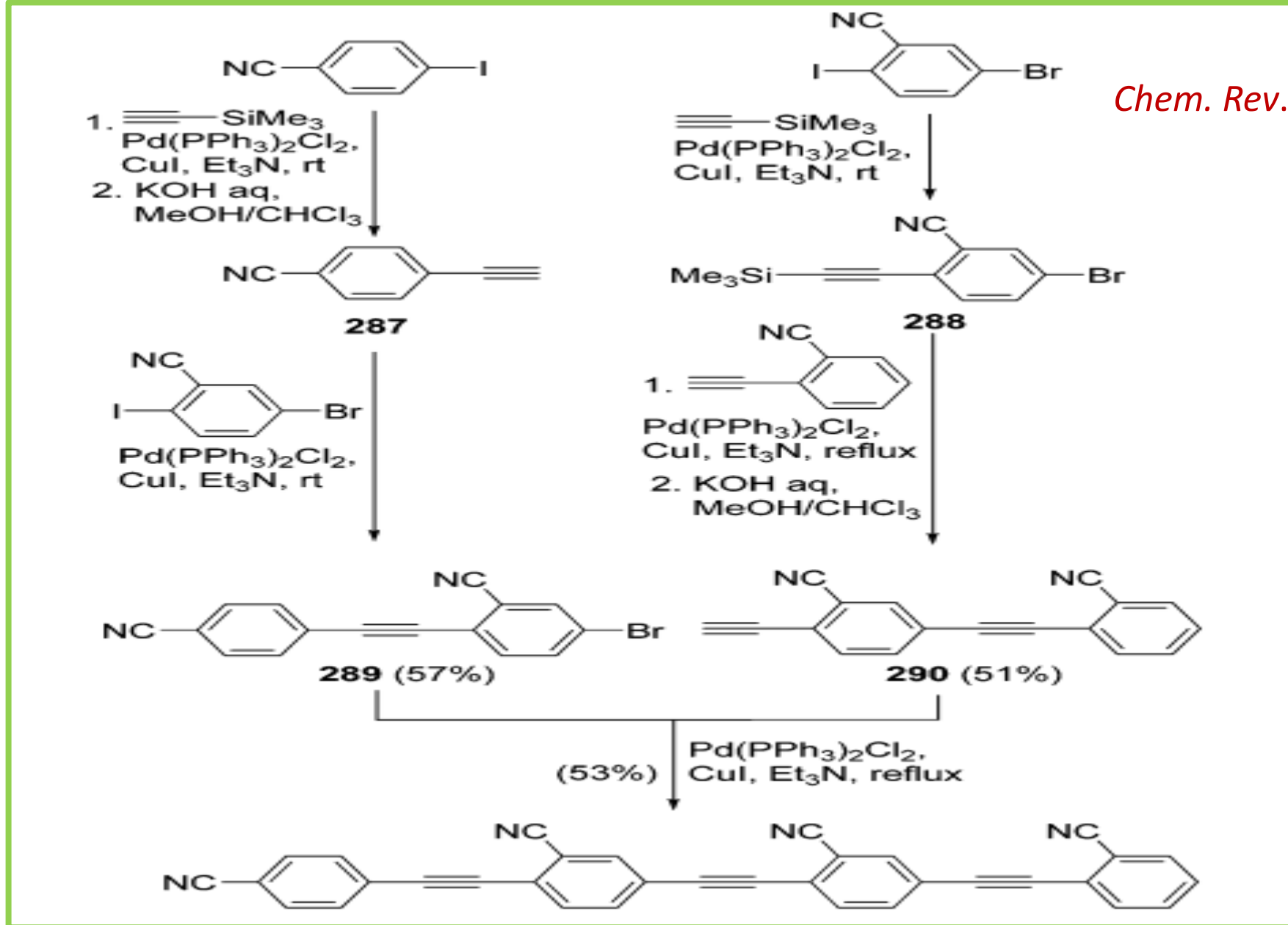




[Ethex = 2-Ethylhexyl]

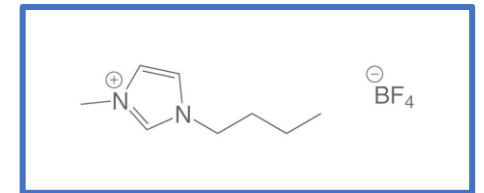
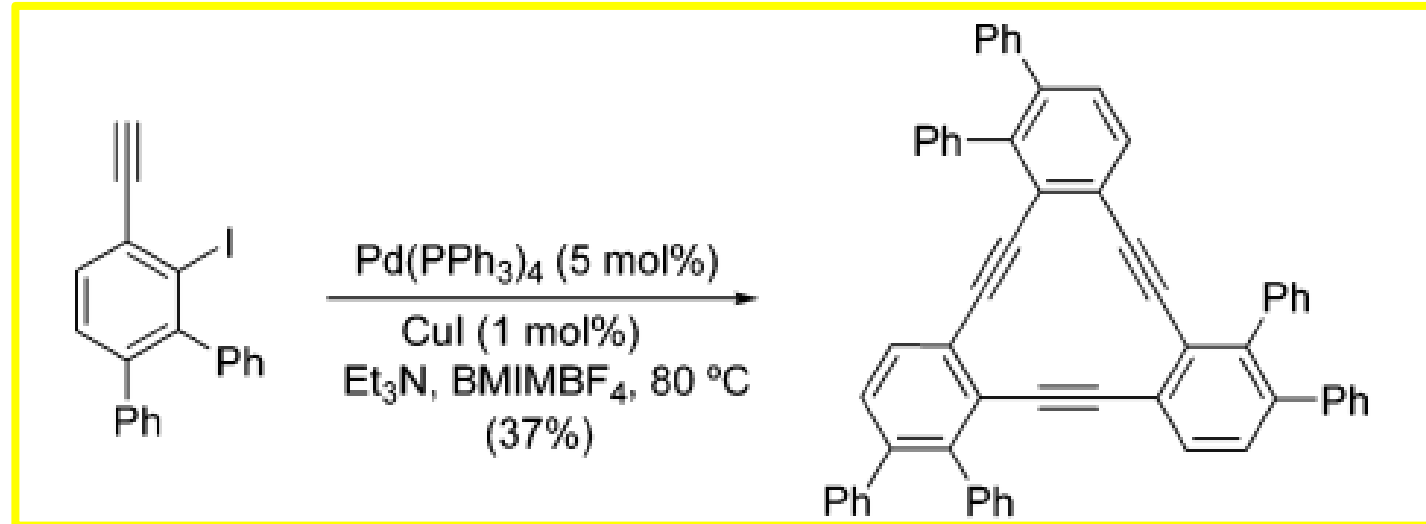
poly(phenyleneethynylene)s (PPEs)

Ηλεκτροοπτικές ιδιότητες, για μικροφακούς



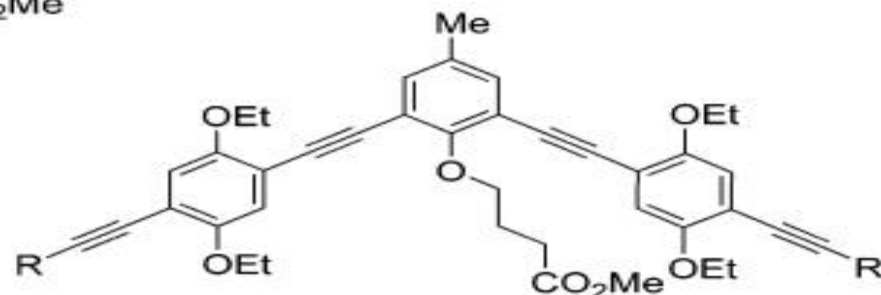
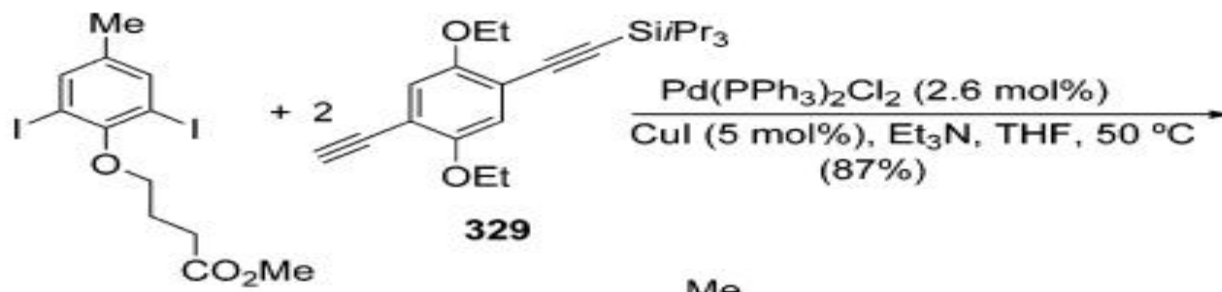
oligo(phenyleneethynylene)s (OPEs): φωσφορίζοντα υλικά, μοριακά σύρματα.

Τρισδιάστατες νανοδομές



BMIMBF₄

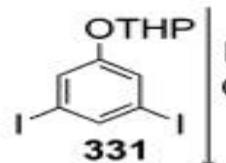
tribenzohexadehydro[12]annulene



330 (R = Si/Pr₃)

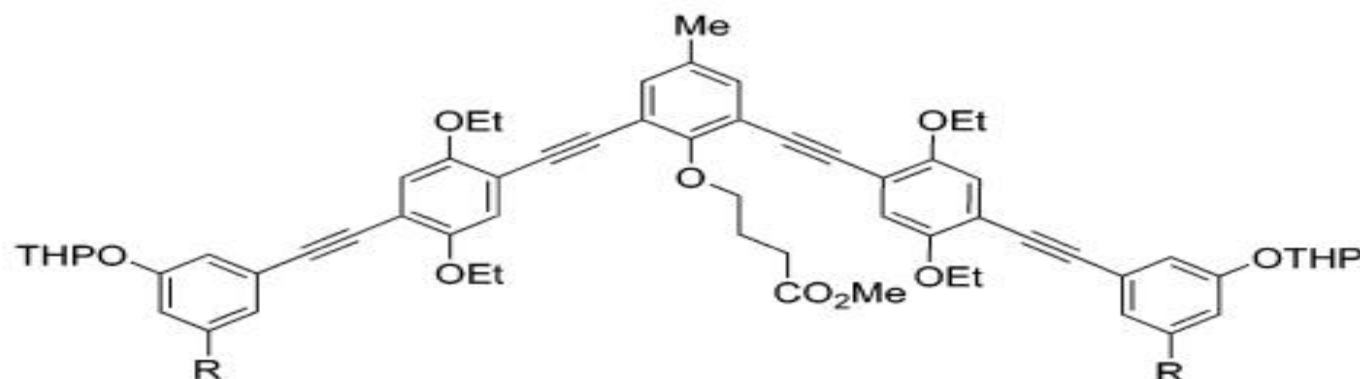
(74%) \downarrow TBAF, MeOH/THF, rt

330 (R = H)



331

\downarrow Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.8 mol%)
 CuI (5.2 mol%), Et₃N, 60 °C
 (81%)

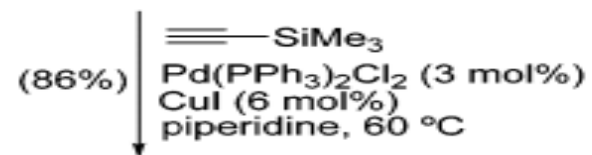


332 (R = I)

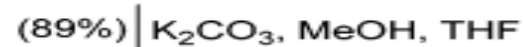
Chem. Rev. **2007**, *107*, 874

Τρισδιάστατες νανοδομές

332 (R = I)



332 (R = $\equiv\text{SiMe}_3$)



332 (R = $\equiv\text{H}$)



Glaser reaction

