

SIGMA-ALDRICH YOUNG CHEMISTS SYMPOSIUM

**6° Sigma Aldrich
Young Chemists Symposium**

6° SAYCS

Riccione, 9-11 ottobre 2006

Palazzo del Turismo, Piazzale Ceccarini 10



CATALISI DA SALI DI Cu(II) NELLE REAZIONI DI TRASPOSIZIONE ETEROCICLICA MONONUCLEARE

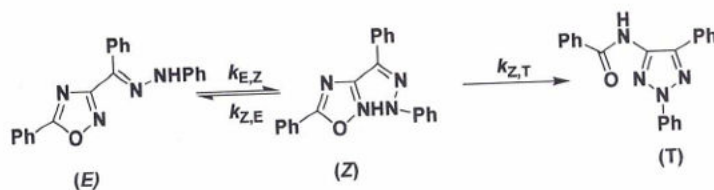
^aSalvatore Marullo, ^aFrancesca D'Anna, ^aVincenzo Frenna, ^aGabriella Macaluso,
^aVitalba Pace, ^bDomenico Spinelli

^aDipartimento di Chimica Organica "E. Paternò", Viale delle Scienze-
Parco d'Orleans II, 90128 Palermo-salvmarullo@libero.it

^bDipartimento di Chimica Organica "A. Mangini", Via S. Giacomo, 40126 Bologna

La catalisi da metalli di transizione ha raggiunto negli ultimi anni una primaria importanza in diversi ambiti di ricerca, dalla sintesi organica,¹ alla chimica supramolecolare,² fino allo studio dei meccanismi di azione dei metallo-enzimi.³

In questo contesto, abbiamo condotto uno studio cinetico della reattività dei fenilidrazoni *E* e *Z* del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo, in metanolo, in presenza di Cu(ClO₄)₂·6 H₂O, CuCl₂, CuSO₄·5H₂O e Cu(CH₃COO)₂·H₂O alla temperatura di 313 K.



I risultati ottenuti mostrano che la reattività dei substrati dipende dalla natura dell'anione del sale utilizzato: in particolare, in presenza Cu(ClO₄)₂·6H₂O e CuSO₄·5 H₂O si verifica solo l'isomerizzazione *E* \rightleftharpoons *Z* del doppio legame carbonio-azoto della catena laterale, mentre in presenza di CuCl₂ e Cu(CH₃COO)₂·H₂O si osserva anche la trasposizione a 4-benzoilammino-2,5-difenil-1,2,3-triazolo.⁴ In entrambi i casi le reazioni procedono attraverso la formazione di complessi di coordinazione tra substrato e ione rame. Il processo di isomerizzazione è attivato dalla acidità di Lewis del catione metallico, mentre la trasposizione è favorita dalla presenza di anioni aventi una maggiore abilità coordinante, come cloruro e acetato, nella sfera di coordinazione dello ione Cu(II).

1. Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127.
2. Wilkinson, M. J.; Van Leeuwen, N. M. P.; Reek, J. N. H. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2371.
3. Murakami, Y.; Kikuchi, J.; Hisaeda, Y.; Hayashida, O. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721.
4. Vivona, N.; Buscemi, S.; Frenna, V.; Cusmano, G. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1993**, *56*, 49.