

# ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

## Παρασκευές

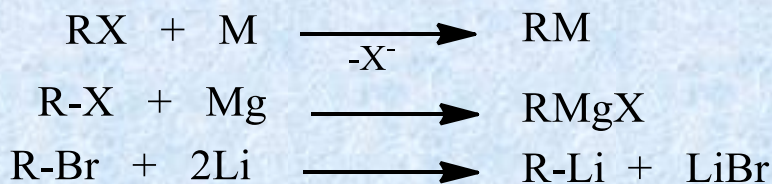
1) ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ X ΜΕ Μ

2) ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΟ

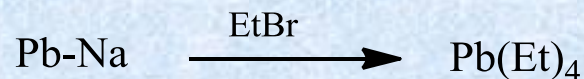
3) ΜΕΤΑΛΛΙΩΣΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ Η ΜΕ Μ

1) Ανταλλαγή X με M.

α) Από RX ή ArX με M. Για Mg, Li, αλλά και Na, Be, Zn, Hg, As, Sb, Sn



Όταν η αντίδραση είναι αργή, χρησιμοποιείται κράμα του M με K ή Na.

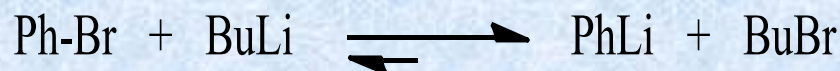


Το M χρησιμοποιείται με τη μορφή σκόνης ή ατμών (ενεργή μορφή): Mg, Ca, Zn, Al, Sn, Cd, Ni, Fe, Ti, Cu, Pd, Pt.

Σειρά δραστηριότητας των X: I > Br > Cl.

Τα χρησιμοποιούμενα αλογονίδια είναι: RCH<sub>2</sub>X, R<sub>2</sub>CHX, R<sub>3</sub>CX, ArX (τα χλωρίδια σε THF), RCH=CH-CH<sub>2</sub>X, PhCH<sub>2</sub>X, H<sub>2</sub>C=CH-X. Δεν αντιδρούν τα H-C≡C-X.

β) Από  $RX$  και οργανομεταλλικές ενώσεις (σύνδεση  $M$  με ηλεκτραρνητικότερο  $C$ ).  
(Παρασκευή συνήθως αρωματικών οργανομεταλλικών ενώσεων)

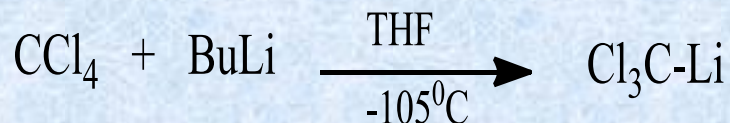


$M$ : Li, Mg     $X$ : Br, I.

$R'$ : Bu ή αλκυλο     $R$ : Ar

Γενικά τα  $RX$  είναι αδρανή, τα  $RCH=CHCH_2X$ ,  $ArCH_2X$  δίνουν σύζευξη Wurtz

$\alpha$ -Αλογονολιθιακές ενώσεις παρασκευάζονται σε χαμηλή θερμοκρασία, σε ψηλότερη σχηματίζονται καρβένια

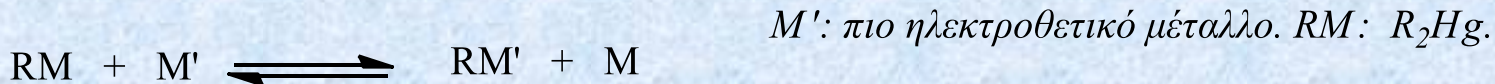


Επίσης από οργανομεταλλικά ιόντα.



2) Ανταλλαγή μετάλλου με μέταλλο.

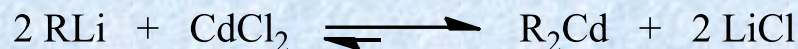
α) Αντίδραση οργανομεταλλικής ένωσης με μέταλλο.



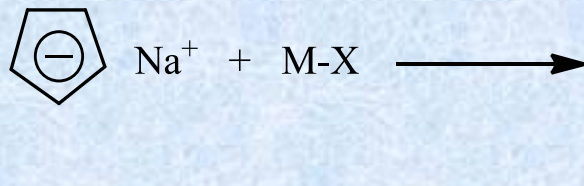
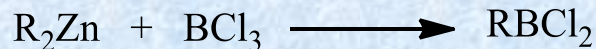
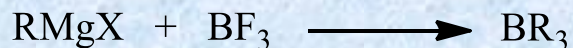
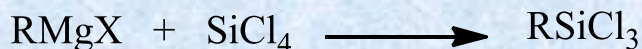
Σχηματίζονται παράγωγα των : Li, Na, K, Be, Mg, Al, Ga, Zn, Te, Cd, Sn ...

Πλεονέκτημα είναι η μη ύπαρξη RX. Οι ενώσεις του Bi δεν παρασκευάζονται από  $R_2Hg$  ενώσεις.

β) Αντίδραση οργανομεταλλικών ενώσεων με  $M'-X$  ή  $M'-NO_3$ .



Από  $RMgX$  και  $M-X$  παρασκευάζονται αλκυλοενώσεις των Be, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Sb, Co, Pt και Au. Επίσης των Si, B, Ge, P, As, Sb, Bi. Παρασκευάζονται και μεταλλοκένια.

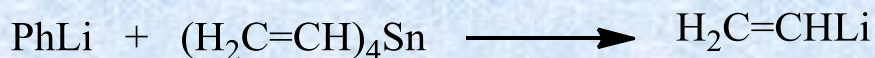


γ) Αντίδραση μεταξύ οργανομεταλλικών ενώσεων.

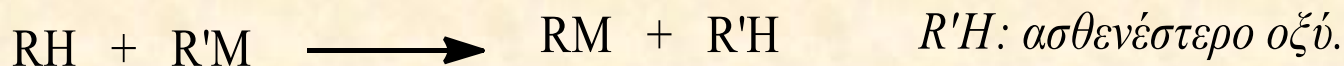


Για την κατεύθυνση της αντίδρασης το πιο ηλεκτροθετικό μέταλλο ενώνεται με το R ή το Ar, που δίνει το σταθερότερο καρβανιόν: βινυλο > φαινυλο > κυκλοπροπυλο > αιθυλο > n-προπυλο > n-βουτυλο > neo-πεντυλο > κυκλοβουτυλο > κυκλοπεντυλο. Διατηρείται η διαμόρφωση.

Παρασκευάζονται βινυλο- ή αλλυλολιθιακές ενώσεις και ενώσεις ιόντων Cu.



3) Μεταλλίωση. Αντίδραση μετάλλου με υδρογονάνθρακα. Αντικατάσταση H με M.



Έτσι μεταλλιώνονται αρωματικές, αλλυλικές, βενζυλικές, προπαργυλικές και γενικά ενώσεις με αρκετά όξινο H. Υπάρχει επίδραση *field effect* και όχι φαινομένου συντονισμού.

Όταν R=Ar, OMe, CF<sub>3</sub> υπάρχει ορθο-προσανατολισμός, όταν R=i-Pr υπάρχει μετα- και παρα-προσανατολισμός. Συνήθως χρησιμοποιούνται BuLi, R'MgX, (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Mg, Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>K.

Από τη μελέτη της αντίδρασης του Ph<sub>3</sub>CH με το R'Li φάνηκε η μείωση της δραστηριότητας κατά τη σειρά: αλλυλο > Bu > Ph > βινυλο > Me.

## Τύπος - Δραστικότητα

Το είδος του δεσμού C-M εξαρτάται από τον ιονικό χαρακτήρα του M και από το οργανικό τμήμα, που συνδέεται σ'αυτό. Όταν το M είναι K ή Na, οι δεσμοί είναι ιονικοί. Όταν το M είναι Mg ή λιγότερο ηλεκτροθετικό μέταλλο, οι δεσμοί είναι ομοιοπολικοί.

Τα αλκυλο- ή αρυλο- παράγωγα των Na, K, Rb, Cs είναι στερεά, μη πτητικά, αδιάλυτα σε βενζόλιο και άλλους διαλύτες. Τα αλκυλοπαραγωγα του Li είναι διαλυτά μη πτητικά στερεά, μη μονομερή σε υδρογονάνθρακες η αιθέρα.

Συσχετισμός δραστικότητας με ιονικό χαρακτήρα.

Ενώσεις Na ή K: αυθόρμητα εύφλεκτες στον αέρα.

Ενώσεις Mg: αντιδρούν με οξυγόνο, αλλά όχι τόσο βίαια.

Ενώσεις Li: είναι πιο δραστικές από τις του Mg. Π.χ. αντιδρούν με  $\text{RCOO}^-$ , ενώ του Mg δεν αντιδρούν.

Ενώσεις Cd: λιγότερο δραστικές από του Mg. Π.χ. δεν αντιδρούν με κετόνες



1) Υδρόλυση οργανομεταλλικών ενώσεων με κατεργασία με οξέα.



Ενώσεις του Mg και Li υδρολύονται και με νερό. Επίσης υδρολύονται και ενώσεις των SiR<sub>3</sub>, HgR, Na και B(OH)<sub>2</sub>. Τα ArMgX και ArLi χρησιμοποιούνται στην παρασκευή αλάτων ασθενών οξέων.

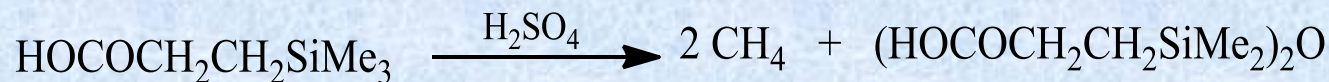


Αντικατάσταση M από H (σαν ηλεκτρονιόφιλο). Εισάγεται D ή T.



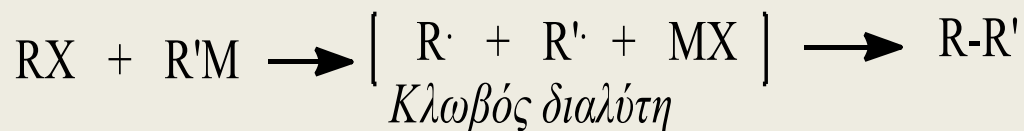
Το νερό υδρολύει τα πιο ηλεκτροθετικά μέταλλα: Na, K, Li, Zn.

Για πιο αδρανή μέταλλα χρειάζονται ισχυρότερα οξέα. Π.χ. τα R<sub>2</sub>Zn αντιδρούν με έκρηξη με το νερό, τα R<sub>2</sub>Cd αντιδρούν αργά, τα R<sub>2</sub>Hg δεν αντιδρούν με νερό, αλλά με π. HCl. Τα BR<sub>3</sub> είναι αδρανή στο νερό, τα AlR<sub>3</sub> αντιδρούν βίαια με το νερό. Οι ενώσεις των Si, Sb, Bi είναι αδρανείς στο νερό. Δεσμοί R-Si διασπώνται με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

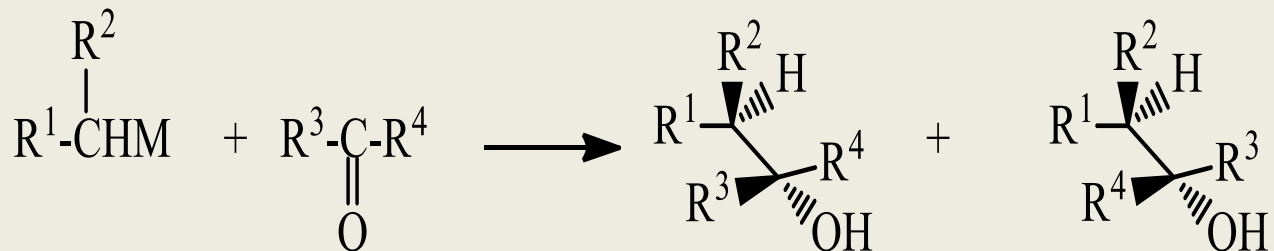




Γίνεται πυρηνόφιλη υποκατάσταση (πρώτα ανταλλαγή και μετά υποκατάσταση  $S_N^1$  ή  $S_N^2$ ) ή λειτουργεί μηχανισμός ελευθέρων ριζών.



3) Αντίδραση με καρβονυλικές ενώσεις. Με αντίδραση χειρόμορφης οργανομεταλλικής ένωσης σε μη χειρόμορφο υπόστρωμα δημιουργούνται δύο ασύμμετρα κέντρα.

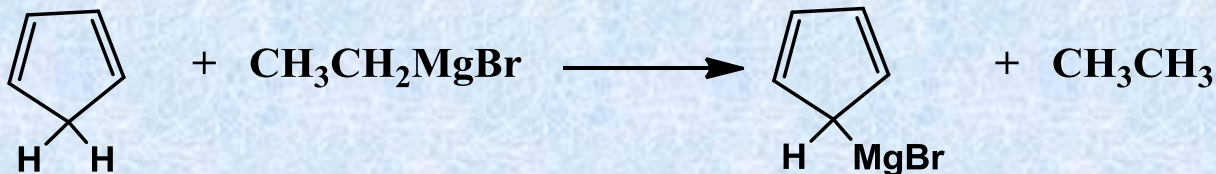


# 1. ΟΡΓΑΝΟΜΑΓΝΗΣΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (Αντιδραστήρια Grignard)

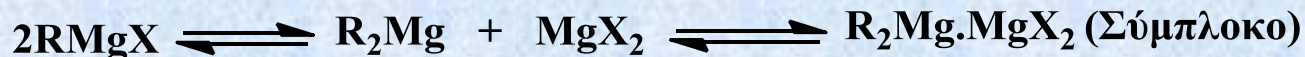
## A. Παρασκευές



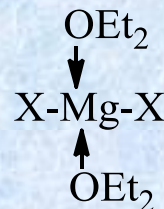
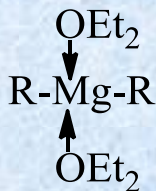
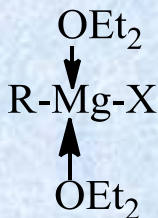
β) Αντίδραση με ενώσεις που έχουν οξίνα Η.



## B. Δομή. Ισορροπία Schlenk.



Η ισορροπία εξαρτάται από τη φύση του αλκυλίου, το αλογόνο, τον διαλύτη, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία. Καθένα από τα παραπάνω είδη μπορεί να συναρμοσθεί με δύο μόρια αιθέρα.





## Γ. Αντιδράσεις

Δεν αντιδρούν με  $R_3N$ ,  $ROR'$ ,  $ArH$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ . Χρησιμοποιούνται στη σύνθεση απλών μορίων και όχι στη σύνθεση φυσικών προϊόντων.

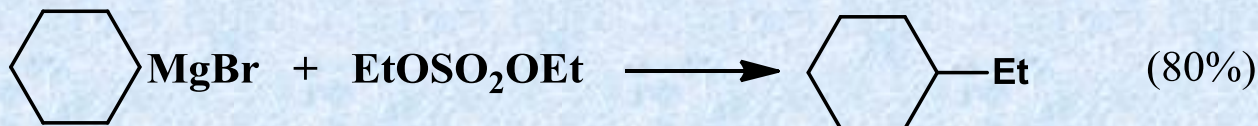
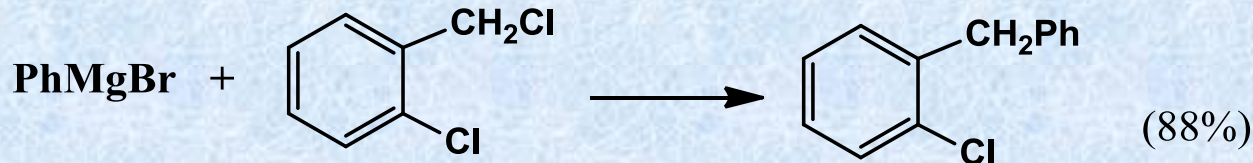
α) Αντίδραση με όξινα Η. Μεταφορά Mg σε πιο ηλεκτραρνητικό άτομο.



β) Αλκυλίωση. Σχηματίζονται αλκάνια. (με  $S_N^2$  υποκατάσταση)



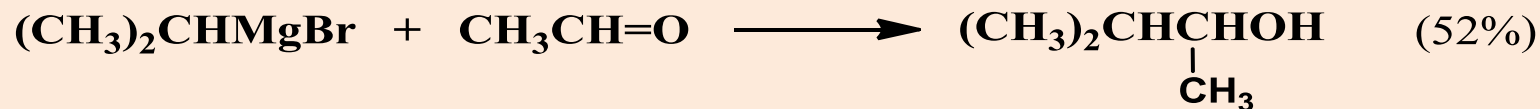
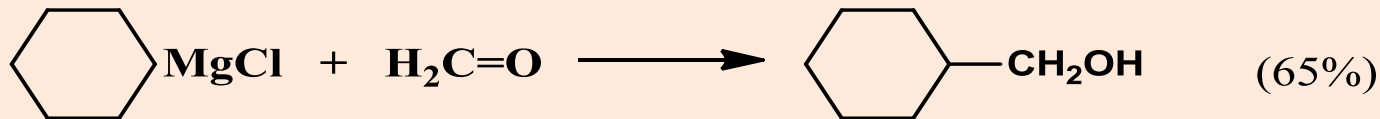
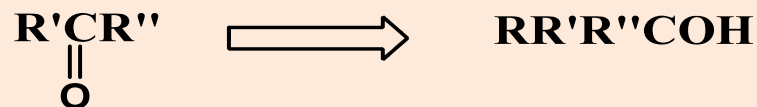
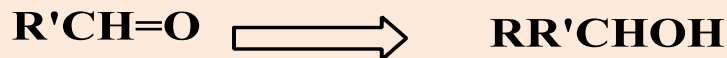
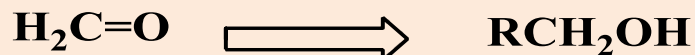
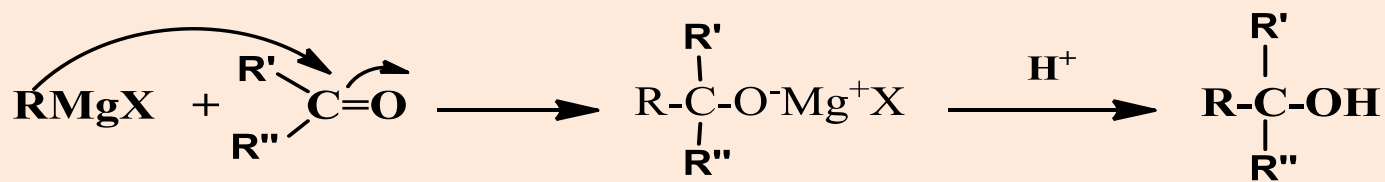
Χαμηλές αποδόσεις για κορεσμένα αλογονίδια λόγω διμερισμού και αποσπάσεων.



Μικροί Ο-ούχοι δακτύλιοι διανοίγονται προς ROH.

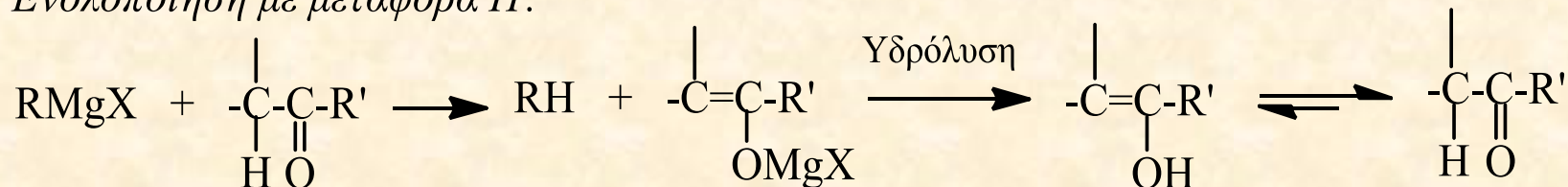


γ) Αντιδράσεις με καρβονυλικές ενώσεις. Αντίδραση Grignard:

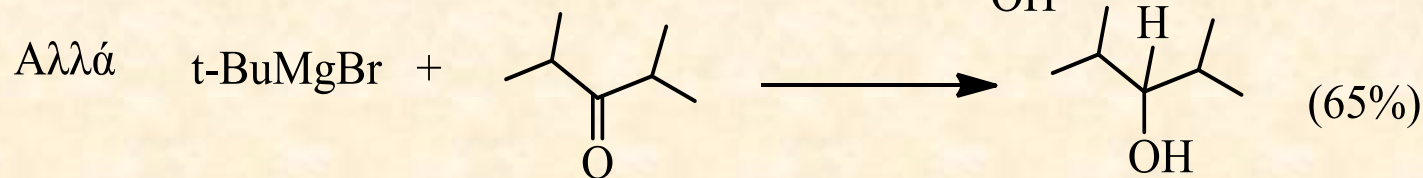
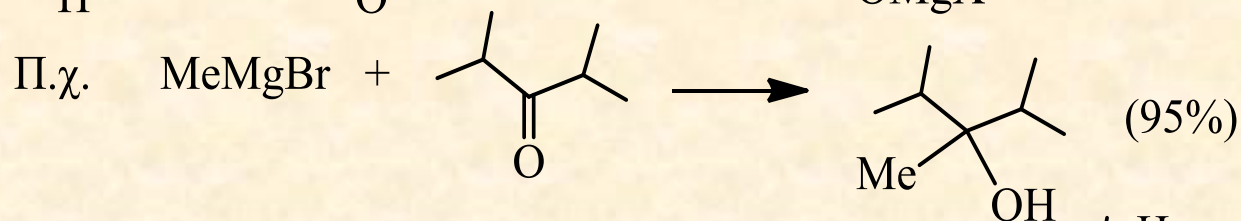
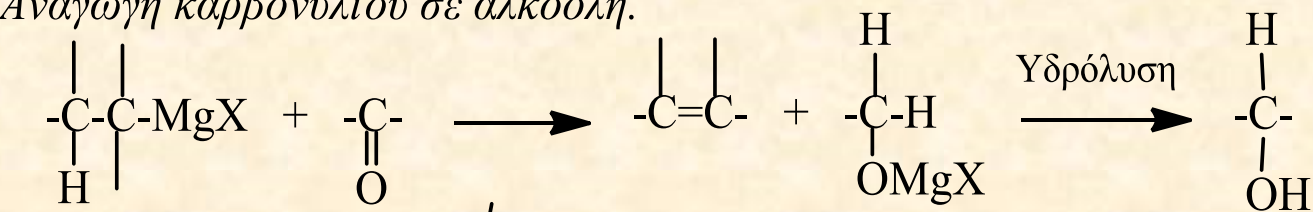


*Περιορισμοί-Παράπλευρες αντιδράσεις. Για ογκώδεις ενώσεις Grignard και παρεμποδισμένες κετόνες μπορεί να συμβεί ενολοποίηση της κετόνης ή αναγωγή της κετόνης από το β-H της οργανομαγνησιακής ένωσης. Αυτές αποφεύγονται με προσθήκη CeCl<sub>3</sub>.*

*Ενολοποίηση με μεταφορά H:*

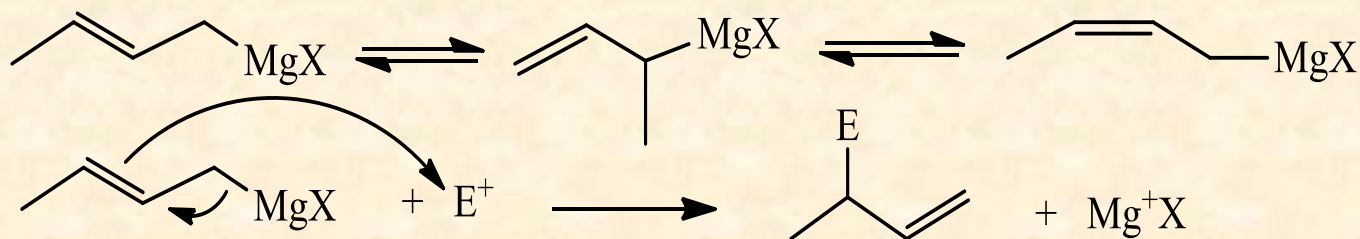


*Αναγωγή καρβονυλίου σε αλκοόλη.*

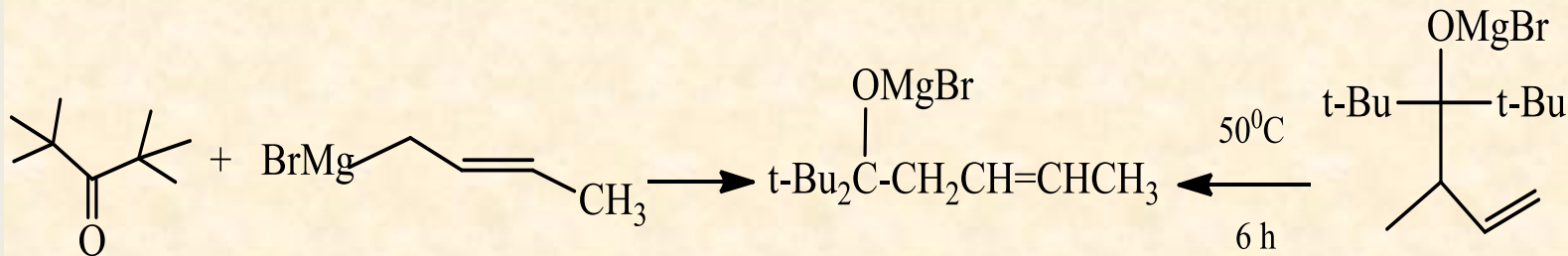
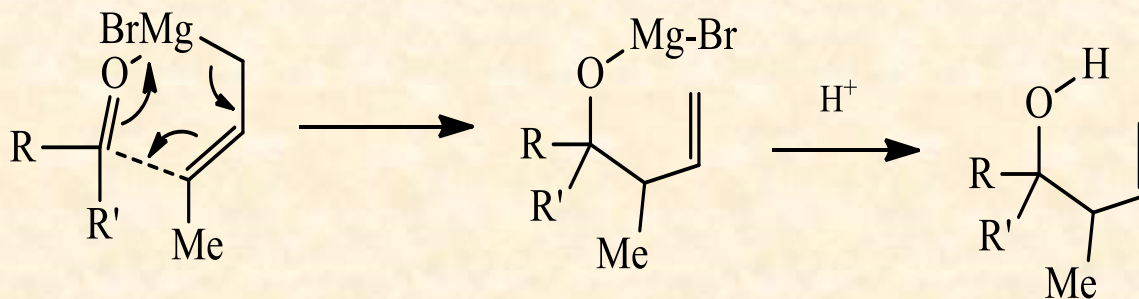


Ακόμη μπορεί να συμπυκνωθεί ενολικό ιόν με περίσσεια κετόνης.

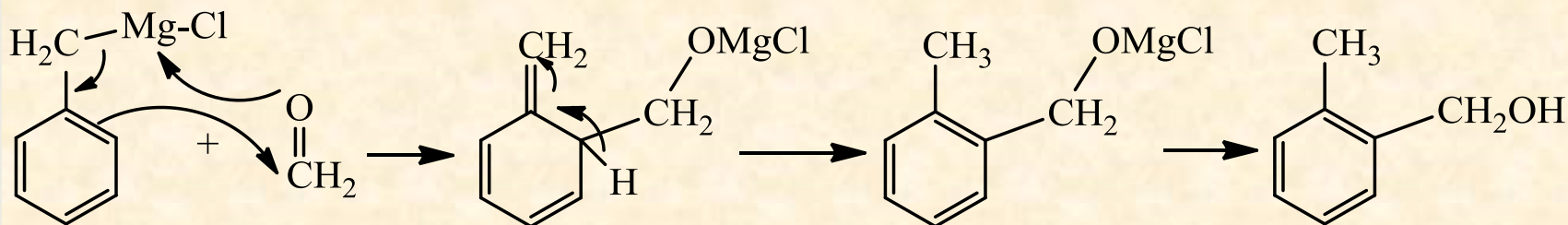
Αλλυλο-αντιδραστήρια Grignard. Σε διαλύματα βρίσκονται σαν μίγματα σε ισορροπία. Σε μεγαλύτερη αναλογία βρίσκεται το πρώτο ισομερές.



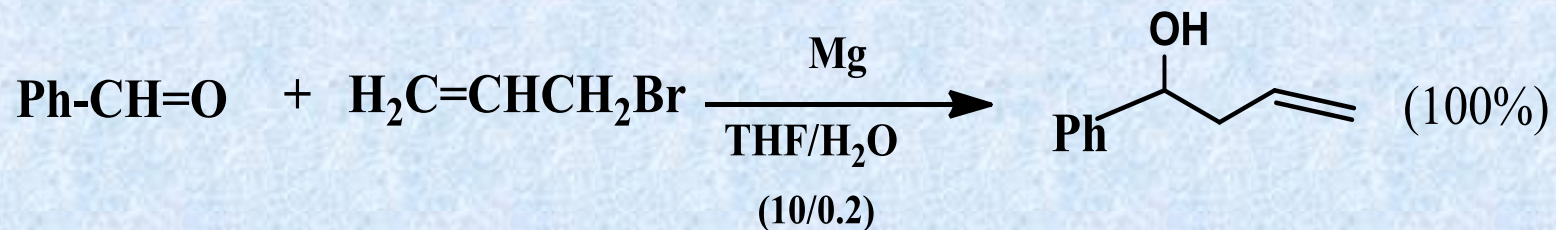
Αντιδρούν με κυκλική μεταβατική κατάσταση υπό αλλυλική μετάθεση.



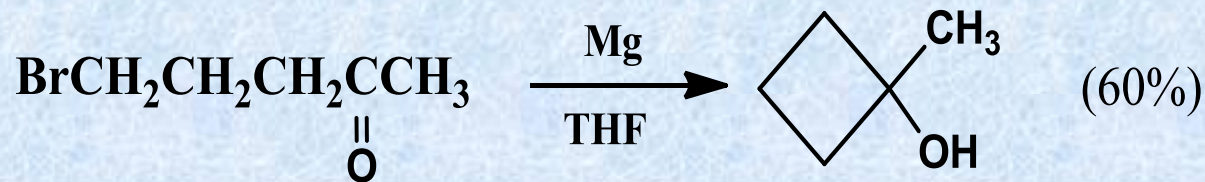
Βενζυλο-αντιδραστήρια Grignard. Αντιδρούν μέσω κυκλικής μεταβατικής κατάστασης.



**Αντίδραση Barbier: Προσθήκη  $RX$  και  $>C=O$  σε  $Mg$  σε THF**



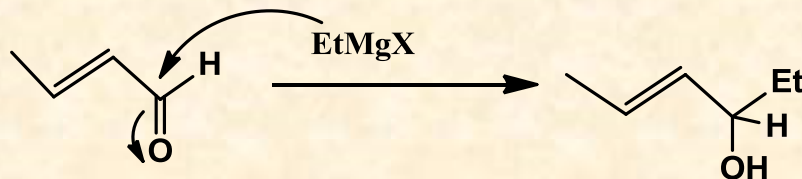
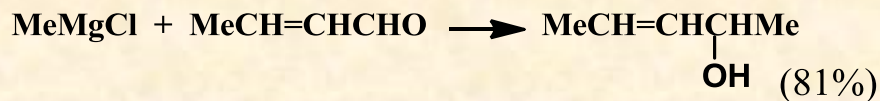
**Ενδομοριακές αντιδράσεις Grignard οδηγούν σε 4- ή 5-μελείς δακτυλίους.**



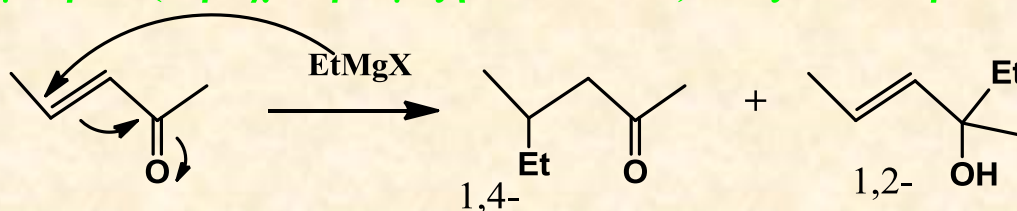


Ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις δίνουν προϊόντα 1,2- και 1,4-προσθήκης (συζυγιακή προσθήκη).

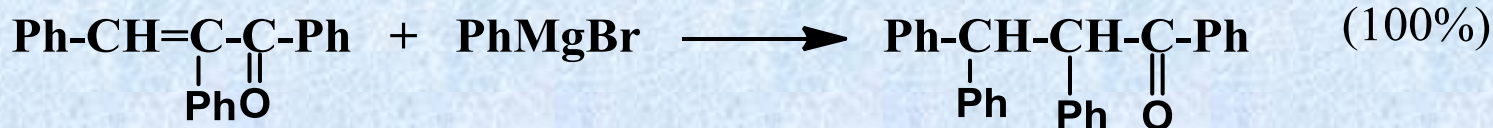
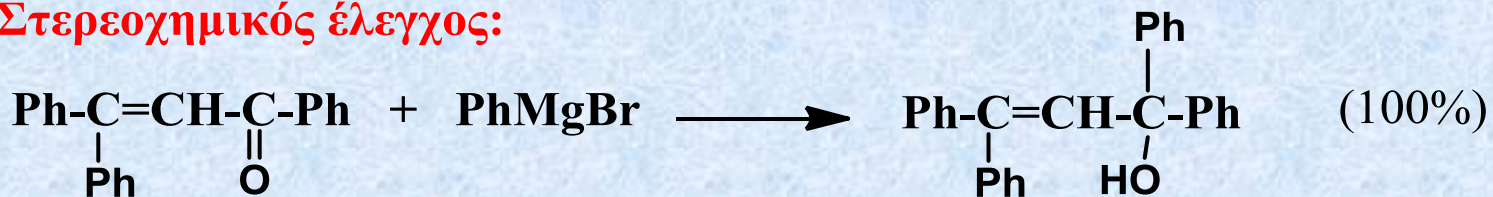
- Καθαρό Mg: Μόνο 1,2-προσθήκη.



- Mg εμπορίου (περιέχει πρόσμιξη αλάτων  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ): Αυξάνει το προϊόν 1,4-προσθήκης.



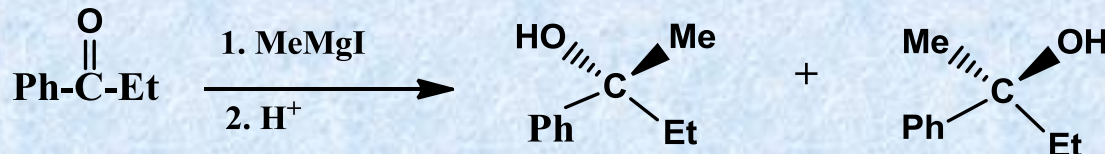
### Στερεοχημικός έλεγχος:



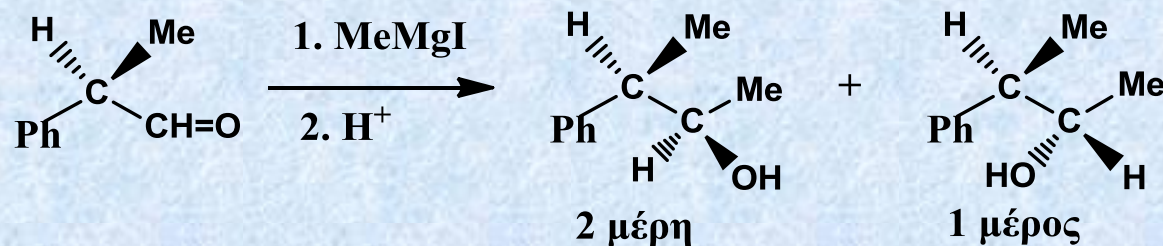
Υποκαταστάτης κοντά στο καρβονύλιο αυξάνει την 1,4-προσθήκη.  
 Υποκαταστάτης στο διπλόδεσμό (β-θέση) αυξάνει την 1,2-προσθήκη.

## Στερεοεκλεκτικότητα αντίδρασης Grignard. Διαστερεοεκλεκτική αντίδραση.

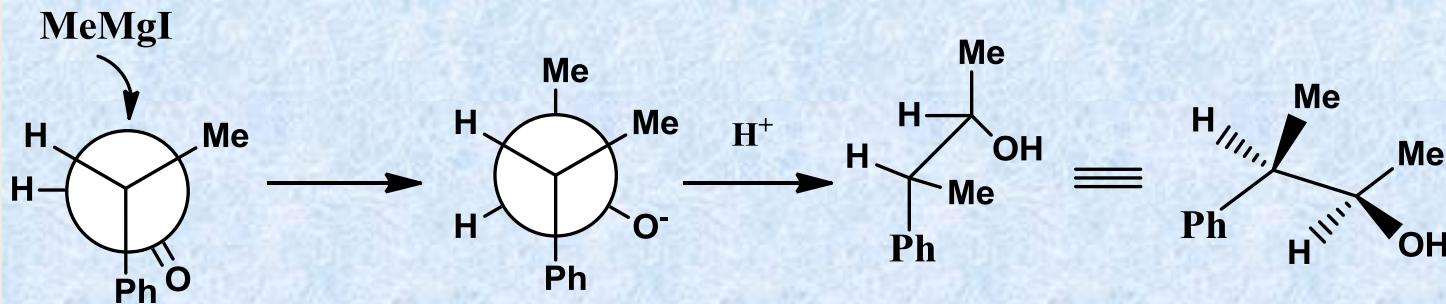
Συμμετρικά αντιδραστήρια δίνουν ίσα ποσά εναντιομερών.



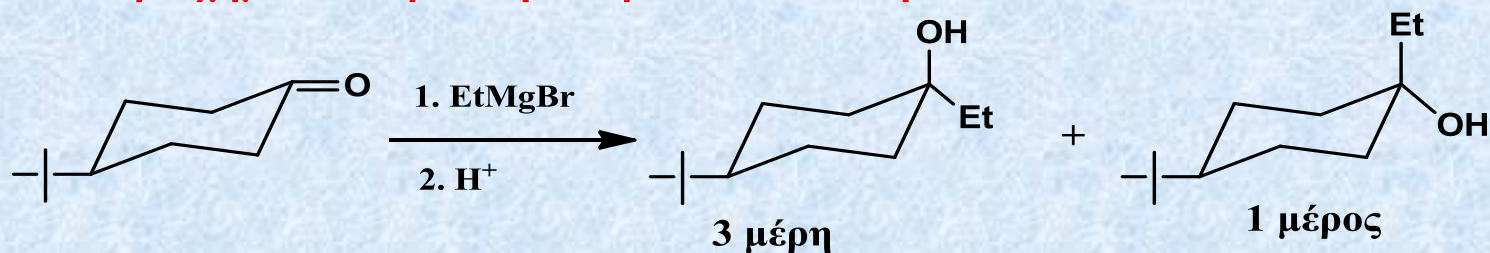
Ασύμμετρα αντιδραστήρια δίνουν διαφορετικά ποσά διαστερεοϊσομερών.



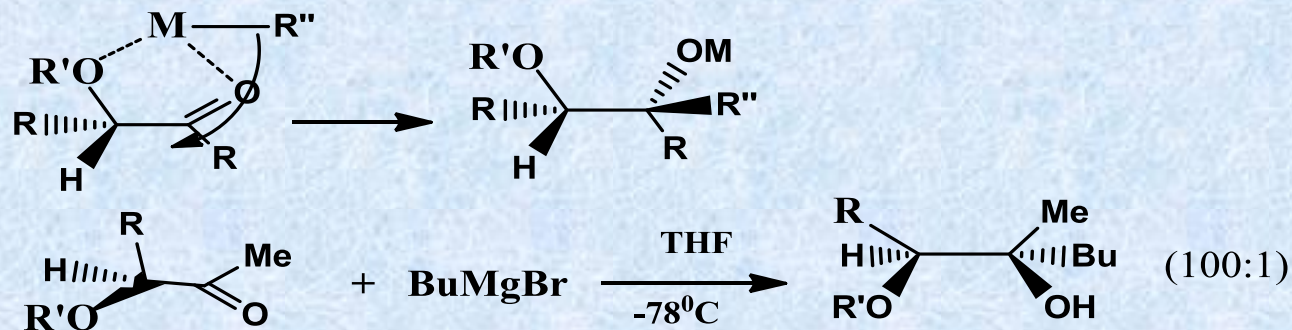
Ισχύει ο κανόνας του Cram: Προσθήκη RMgX κατά προτίμηση από την λιγότερο παρεμποδισμένη πλευρά της διαμόρφωσης.  $\Rightarrow$  O- και ογκώδης α- ομάδα σε αντι- θέση.



## Η στεreoχημεία επιδρά στην στερεοεκλεκτικότητα.



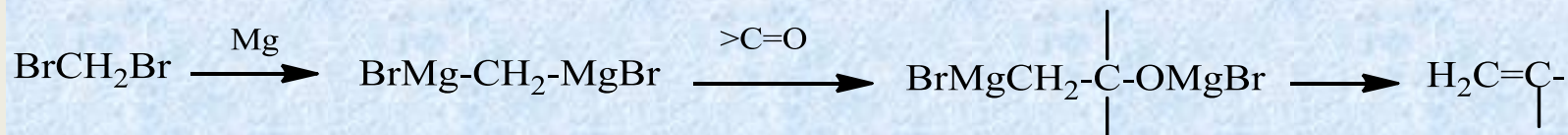
## Επίδραση γειτονικής ομάδας μέσω κυκλικής μεταβατικής κατάστασης.



$\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$

Για  $\text{R}'\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$  δεν υπάρχει στερεοεκλεκτικότητα στις αντιδράσεις με  $\text{RMgBr}$ ,  $\text{RLi}$ .

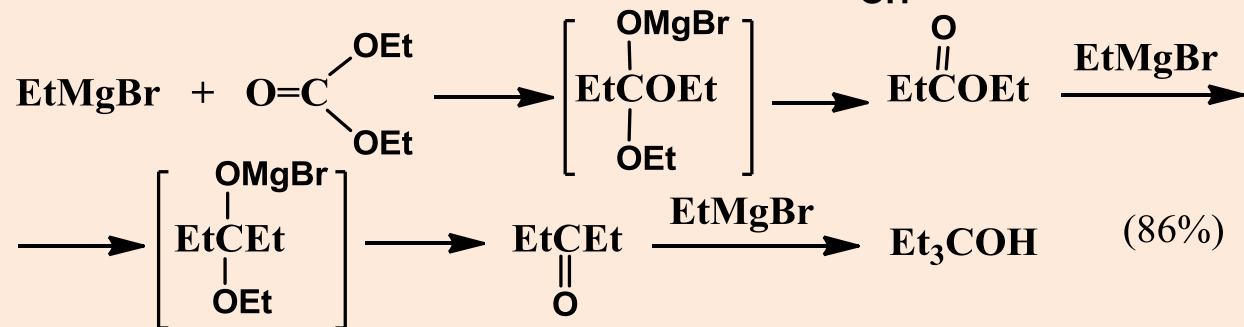
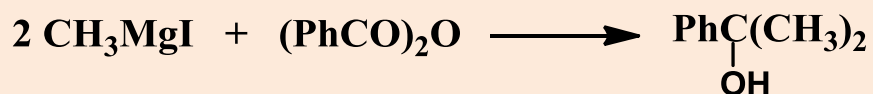
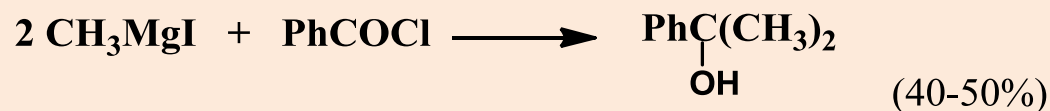
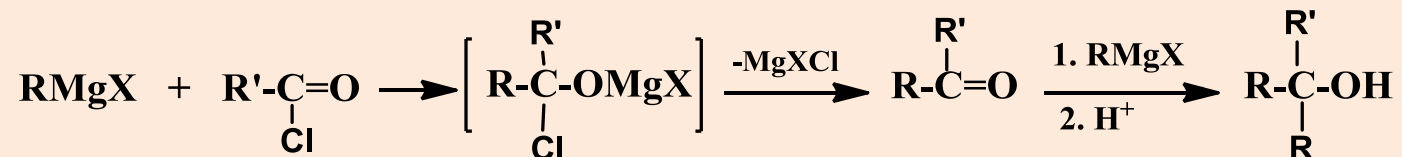
Τα  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  με καρβονυλικές ενώσεις δίνουν αλκένια.



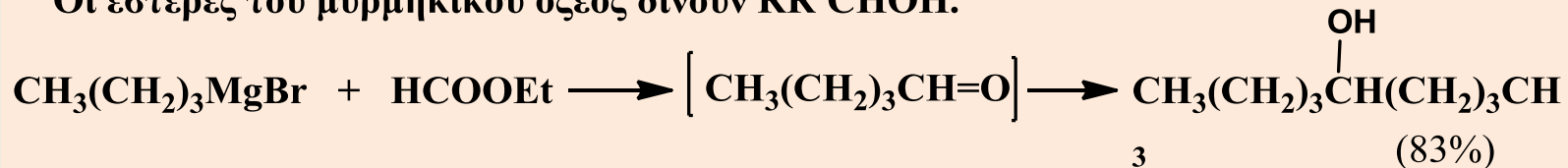
## γ) Αντιδράσεις με παράγωγα οξέων

### I. Αντιδράσεις με ακυλαλογονίδια, ανυδρίτες, εστέρες.

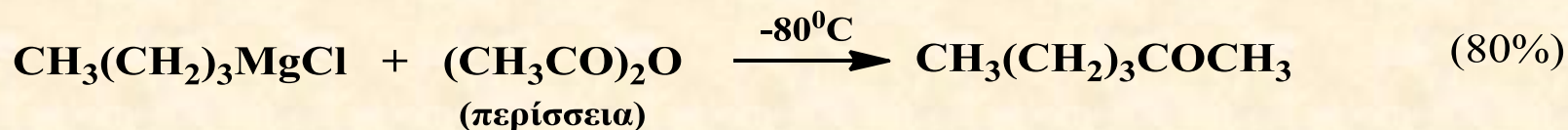
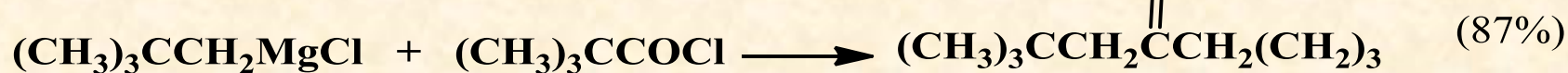
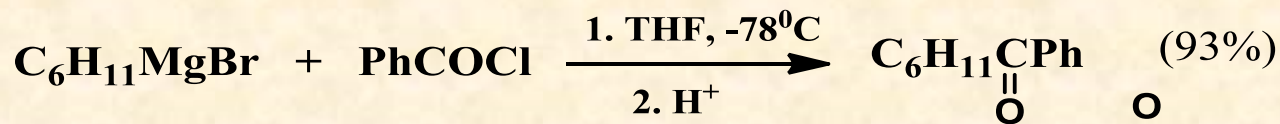
Αρχικά σχηματίζονται κετόνες, που συνήθως αντιδρούν παραπέρα προς  $RR'R''COH$ .



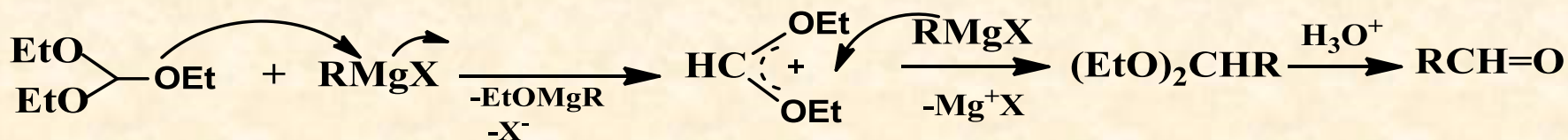
Οι εστέρες του μυρμηκικού οξέος δίνουν  $RR'CHOH$ .



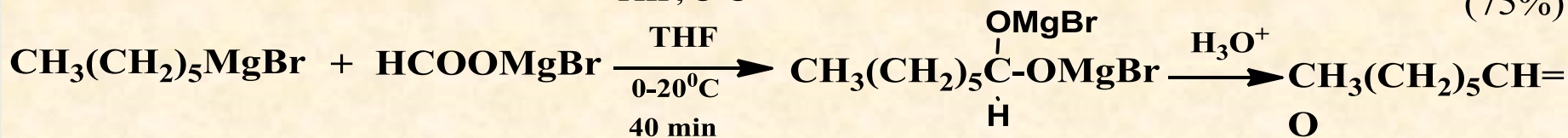
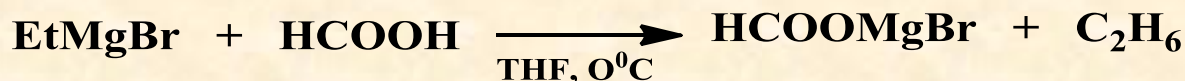
Απομόνωση κετονών γίνεται με ειδικές συνθήκες (περίσσεια ακυλο-ένωσης, χαμηλή θερμοκρασία, στερεοχημικά παρεμποδισμένο προϊόν)



Ορθοφορμικοί εστέρες οδηγούν σε  $\text{RCH}=\text{O}$ .



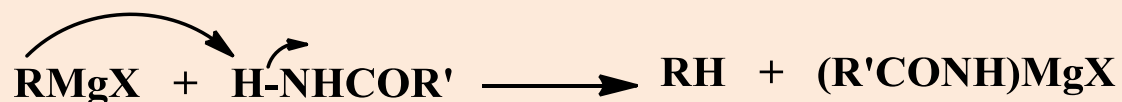
Περίσσεια  $\text{RMgX}$  με  $\text{HCOOH}$  οδηγεί σε  $\text{RCH}=\text{O}$



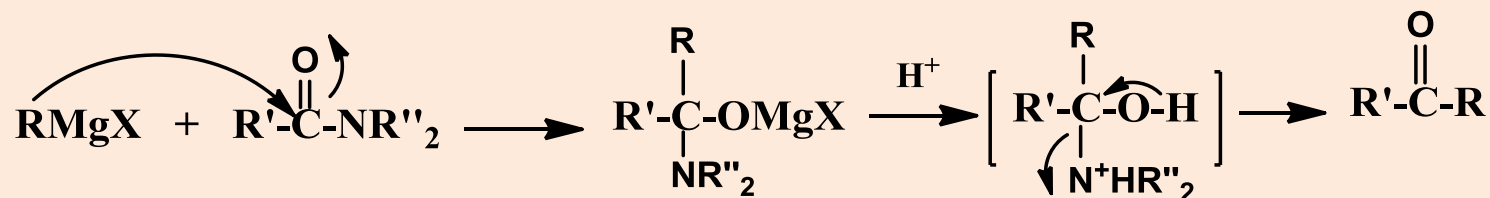


## II. Αντίδραση με αμίνια.

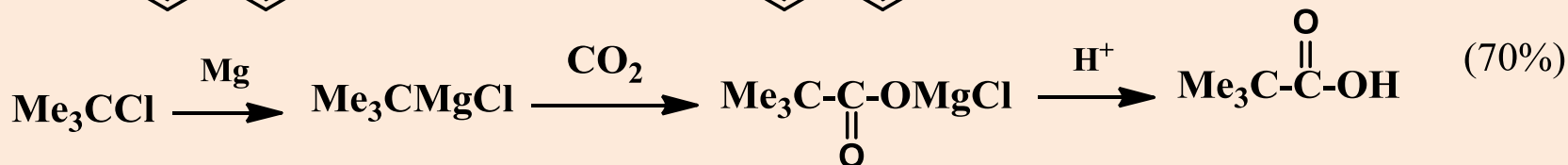
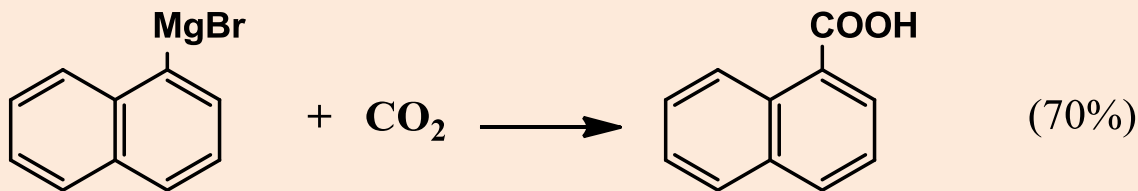
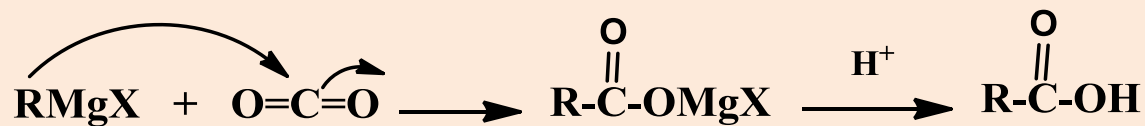
Με πρωτοταγή και δευτεροταγή αντιδρά η αμινο- ομάδα.



Με τριτοταγή σχηματίζονται κετόνες μετά από κατεργασία με οξύ.

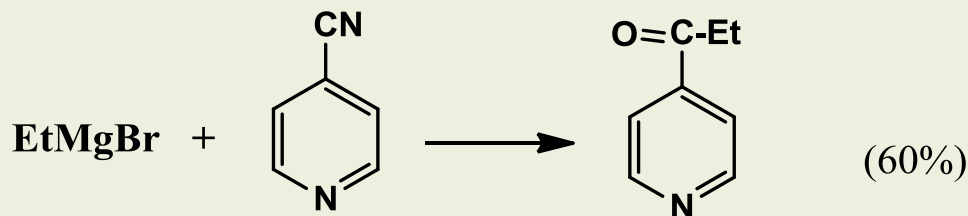
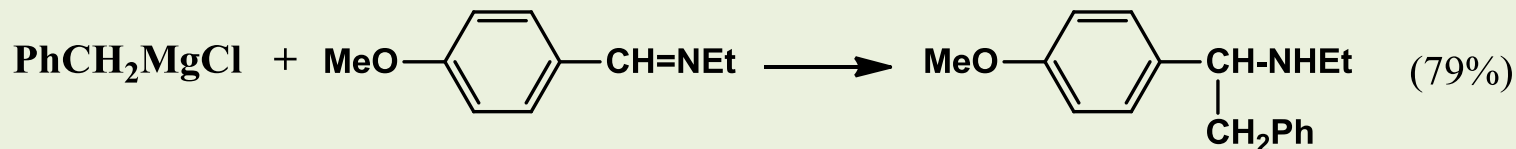


### δ) Αντίδραση με διοξείδιο του άνθρακα.

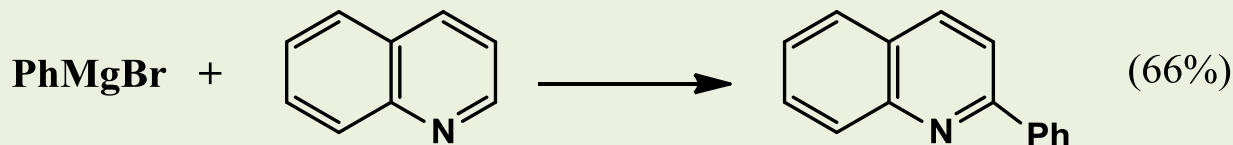
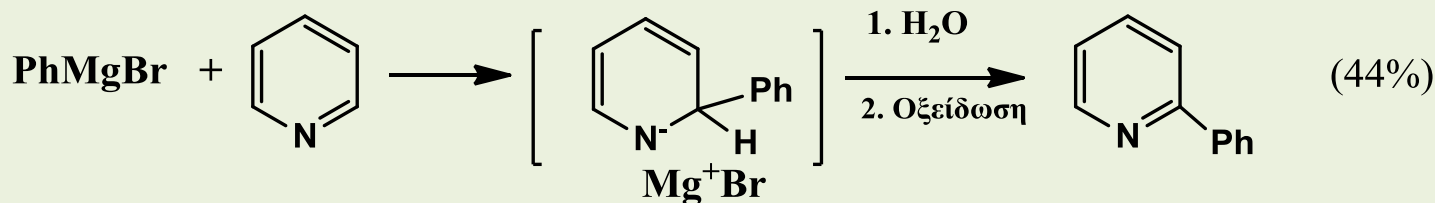


ε) Αντίδραση με δεσμούς >C=N- και -C≡N

Οι ιμίνες δίνουν RR'NH, ενώ τα νιτρίλια κετόνες.



στ) Αντιδράσεις με πυριδίνη και κινολίνη.



ζ) Αντίδραση με τελικά αλκύνια. Σχηματισμός αλκυνυλο-ενώσεων Grignard.

