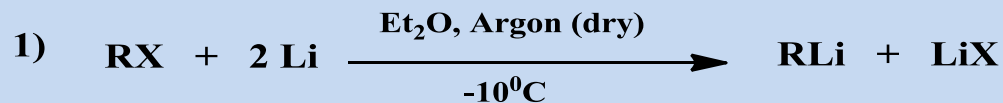


2. ΟΡΓΑΝΟΛΙΘΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

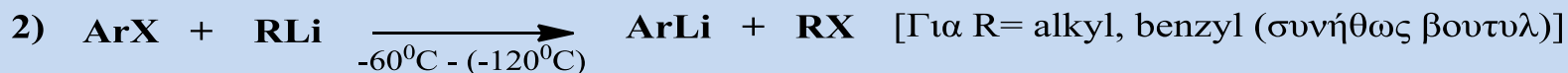
Περισσότερο δραστικές από τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Ισχυρότερα πυρηνόφιλα.

Οι RLi ενώσεις δεν είναι μονομερείς σε διαλύματα υδρογονανθράκων ή αιθέρα. Σε βενζόλιο και κυκλοεξάνιο είναι εξαμερή εκτός αν υπάρχει στερεοχημική παρεμπόδιση, οπότε είναι τετραμερή.

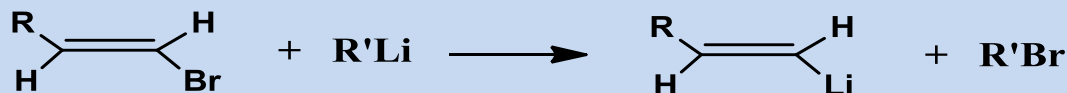
A. Παρασκευές.



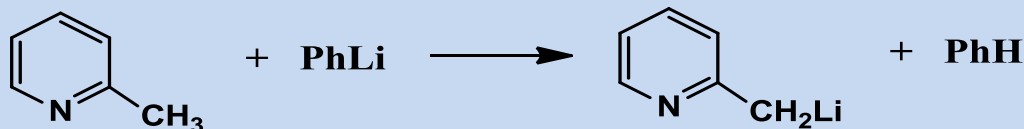
ArX: Πιο αδρανής με πυρηνόφιλα. Η μέθοδος έχει εφαρμογή για τη σύνθεση ArLi ενώσεων με θέρμανση στο σ.ζ. του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.



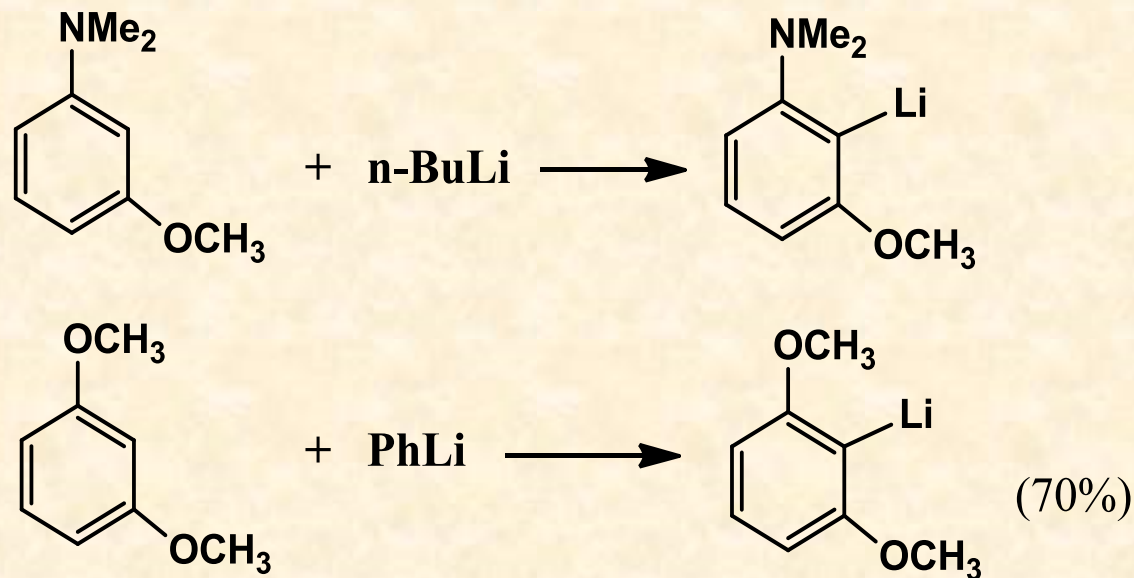
Σύνδεση Li με τον πιο ηλεκτραρνητικό C.

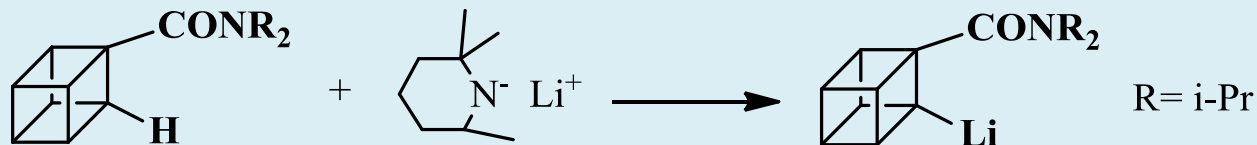
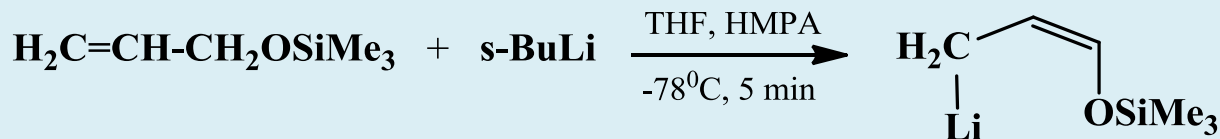
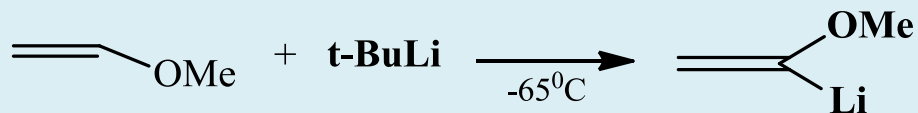
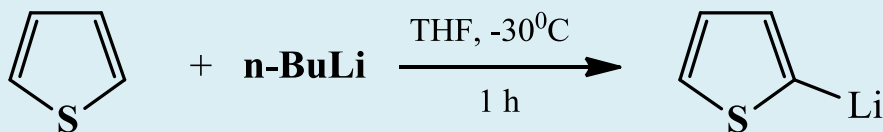
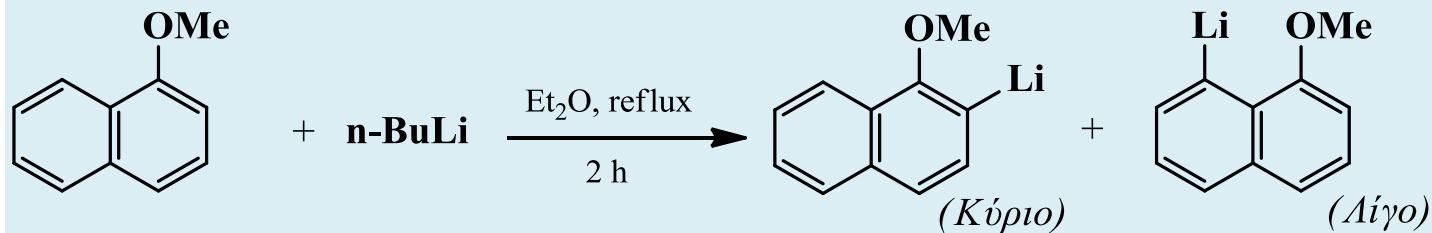
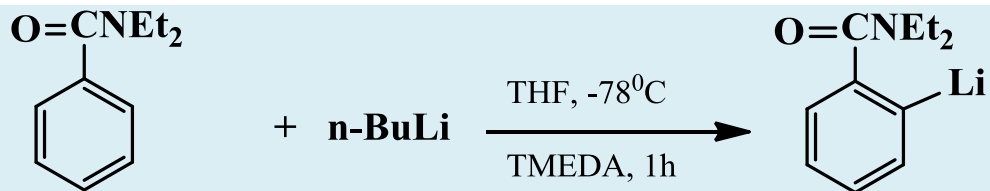


3) Μεταλλίωση οξίνων υδρογονανθράκων

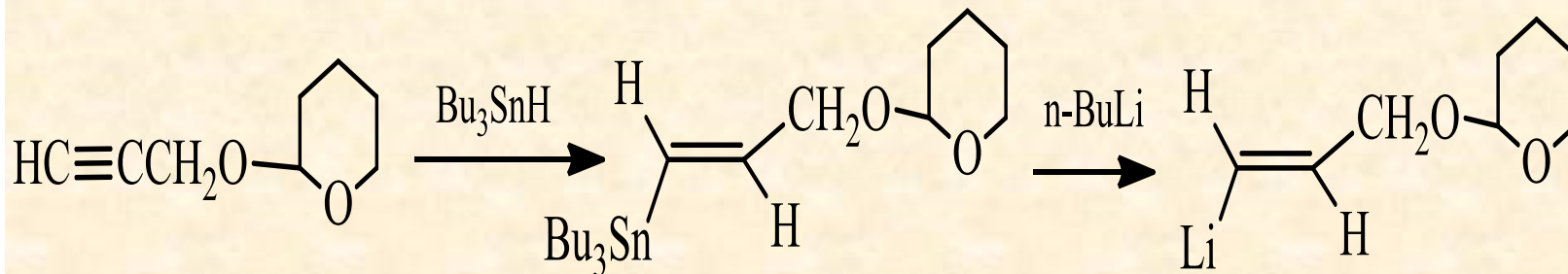
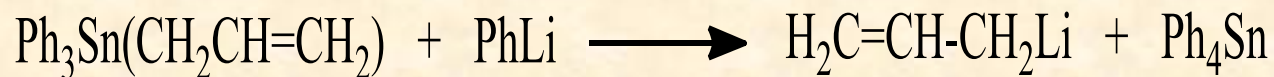


Παρουσία N, O, S, X σε αρωματικούς δακτυλίους προκαλεί regio-εκλεκτική λιθίωση σε ορθο-θέση. Αντίστοιχη παρουσία σε ολεφίνες οδηγεί σε λιθίωση στον C του διπλού δεσμού, που φέρει το ετεροάτομο. Αλλυλικά συστήματα λιθιώνονται υπό αλλυλική μετάθεση., ενώ κουβανικά παράγωγα λιθιώνονται σε α-θέση.





4) Ανταλλαγή M από Li. Ένωση σταθερότερου καρβανιόντος με το πιο ηλεκτροθετικό M.

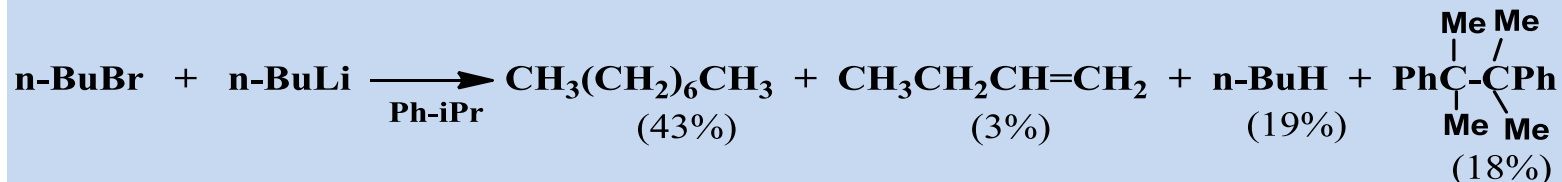


B. Αντιδράσεις

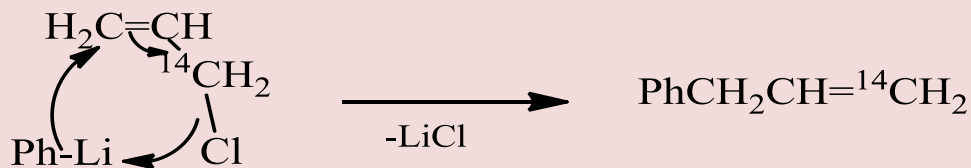
1) Αντίδραση με RX (Με καλές αποδόσεις).



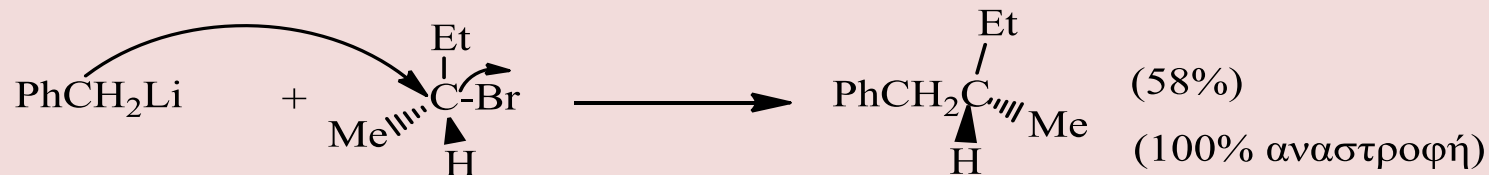
Μηχανισμός ελευθέρων ριζών.



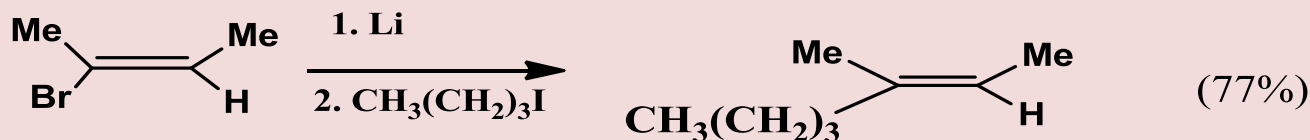
Τα αλλυλοαλογονίδια αντιδρούν με κυκλικό σύγχρονο μηχανισμό.

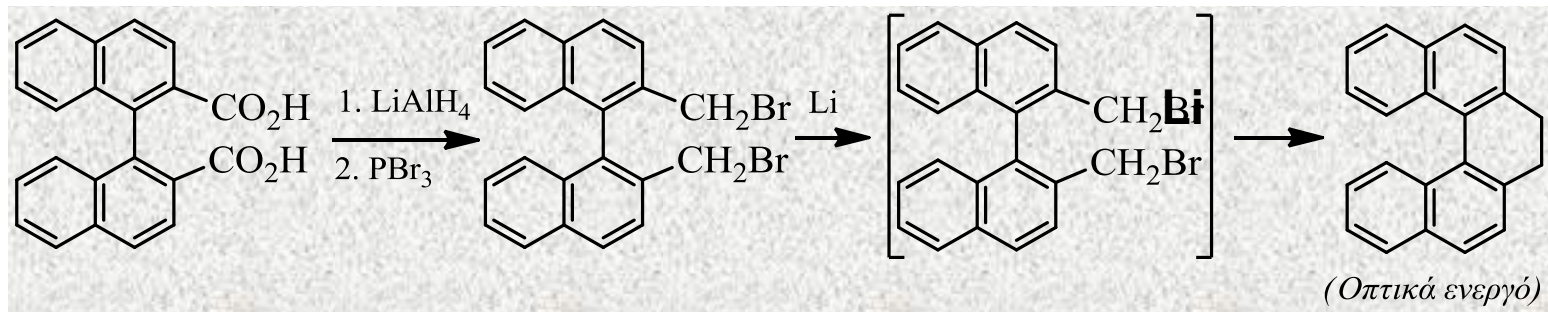


Το PhCH₂Li δίνει προϊόντα αναστροφής της δομής.



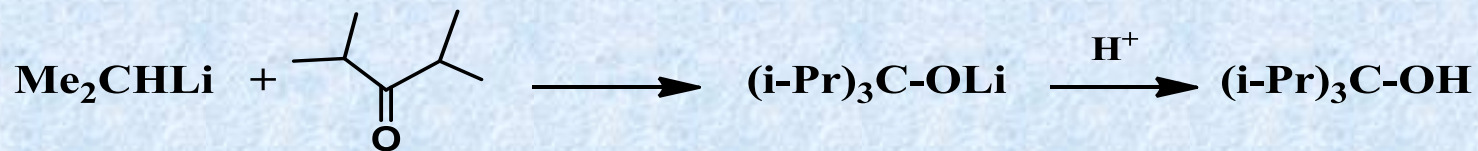
Οι βινυλολιθιακές ενώσεις αντιδρούν υπό διατήρηση της δομής.



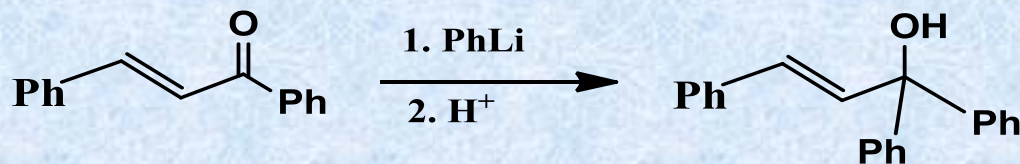


2) Αντίδραση με κετόνες. Δεν υπάρχει ανταγωνισμός με την αναγωγή.

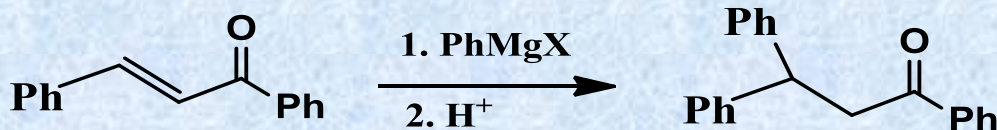
Σχηματίζονται $RR'R''COH$ ακόμη και παρεμποδισμένες



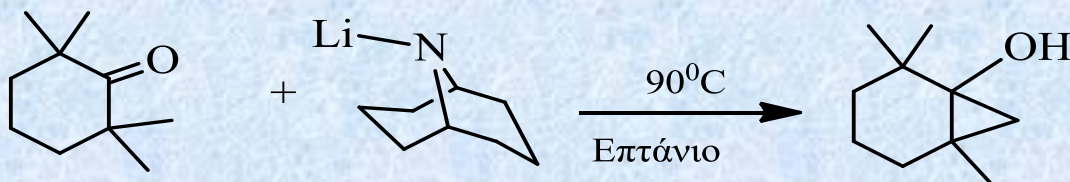
Οι α, β -ακόρεστες κετόνες αντιδρούν με 1,2-προσθήκη.



Όταν χρησιμοποιείται Mg εμπορίου:



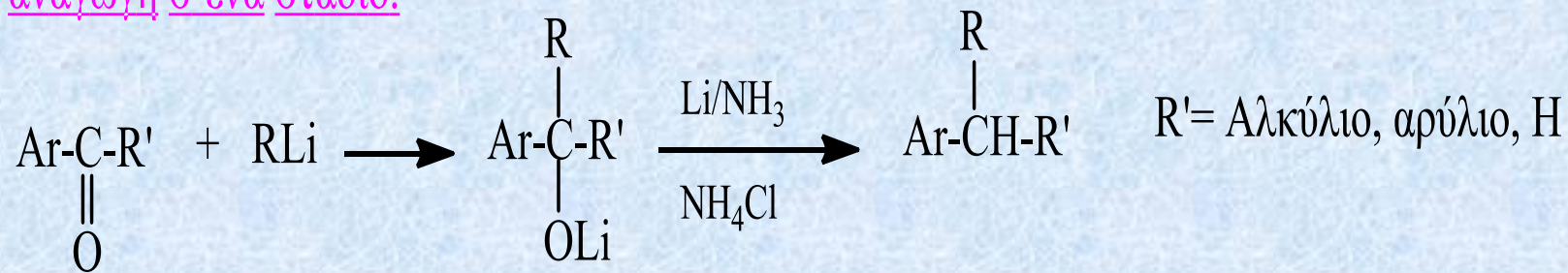
Όταν δεν υπάρχει α -H, μπορεί να αποσπασθεί β -H.



Επίδραση οργανολιθιακών ενώσεων με α-H σε κετόνες παρουσία SOCl₂ οδηγεί σε αλκένια

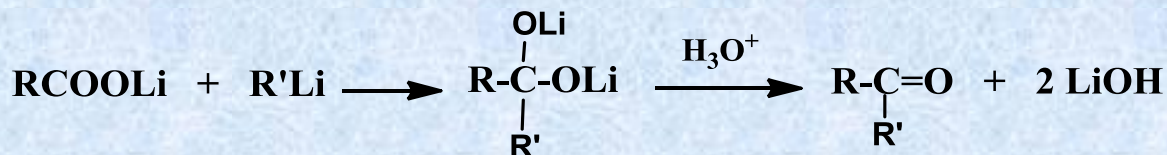
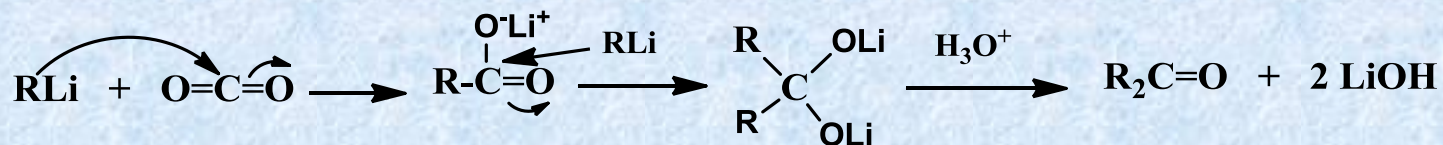


Επίδραση RLi και Li/NH₃ σε αρωματικές αλδεύδες ή κετόνες επιφέρει αλκυλίωση και αναγωγή σ' ένα στάδιο.



3) Αντίδραση με CO₂, RCOO⁻, RCOOR', HCONR₂. Σχηματισμός κετονών (ή αλδεϋδών).

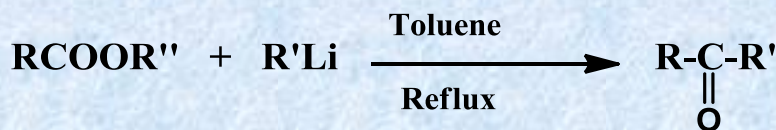
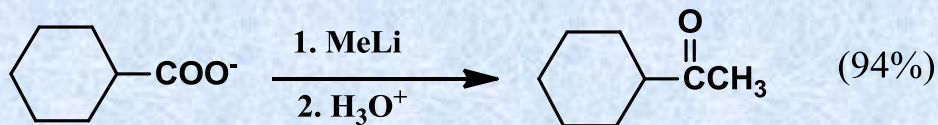
Οι RLi ενώσεις είναι ισχυρότερα πυρηνόφιλα από τις RMgX ενώσεις.



R = Αρυλιο, αλκυλιο

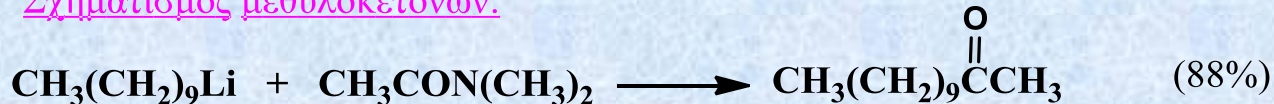
R' = Αρυλιο, RCH₂-, R₂CH-, R₃C-.

Όταν καταναλώνεται το RLi πριν την υδρόλυση, ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός των R₃COH.



Όταν γίνει η αντίδραση σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σχηματίζονται R₃COH.

Σχηματισμός μεθυλοκετονών:

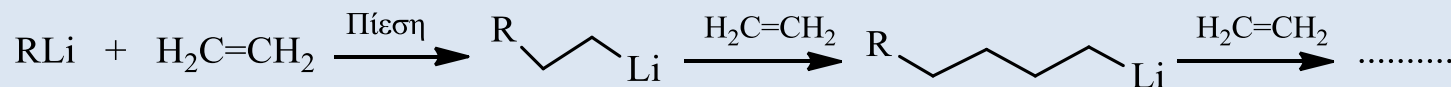


Σχηματισμός αλδεϋδών:

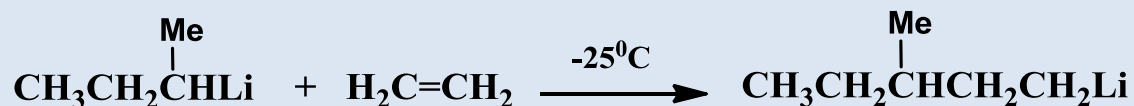


4) Αντίδραση με C=C. Σχηματισμός πολυμερών. Αντίθεση με RMgX.

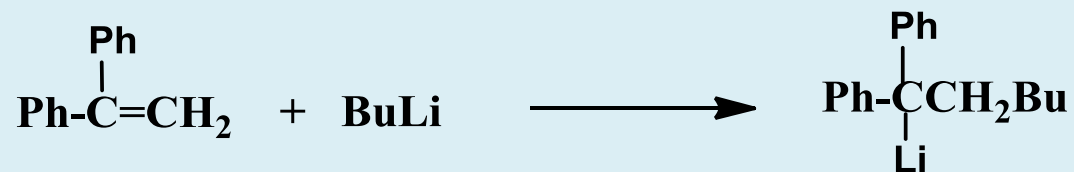
Γίνεται υπό πίεση.



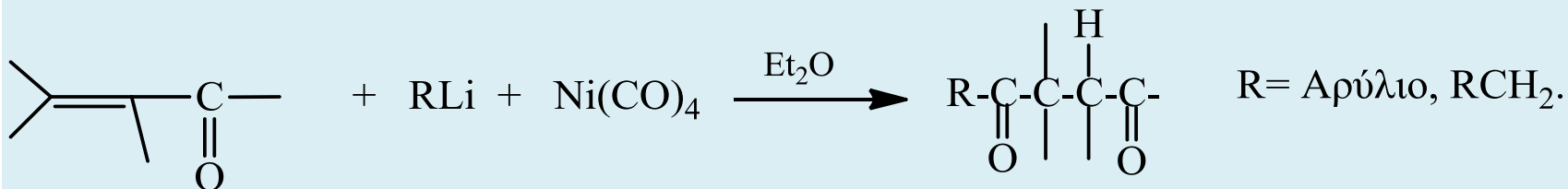
Σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να απομονωθούν μονομερή:



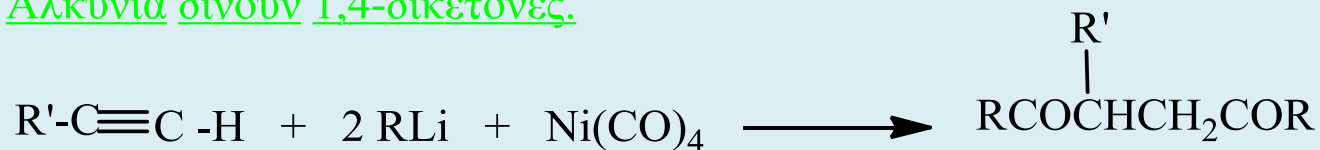
Τα συζυγή αλκένια δίνουν μονομερή.



Ενεργοποιημένα αλκένια ακυλιώνονται παρουσία Ni(CO)₄.

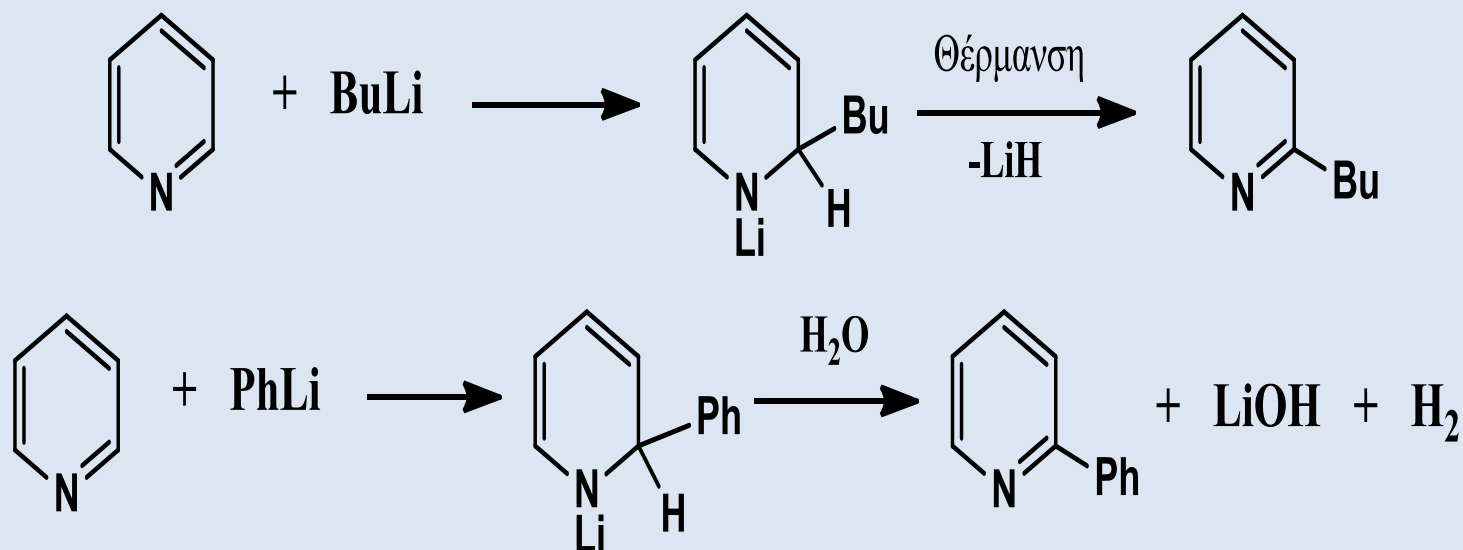


Αλκύνια δίνουν 1,4-δικετόνες.

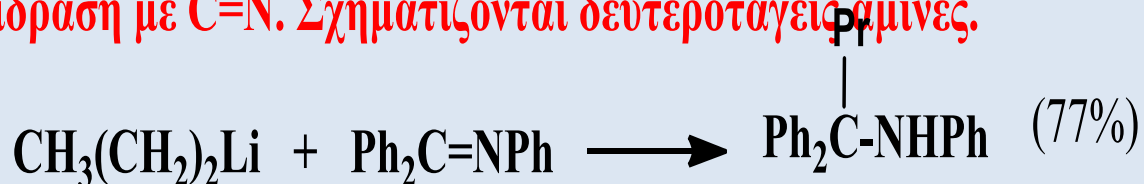


5) Αντίδραση με N-ούχους ετεροκυκλικούς αρωματικούς δακτυλίους (Αλκυλίωση Ziegler).

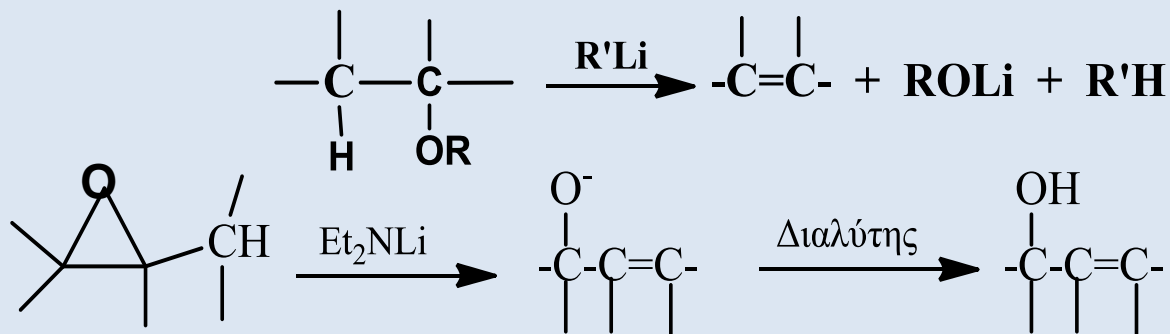
Είναι αντίδραση Αρωματικής Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης.



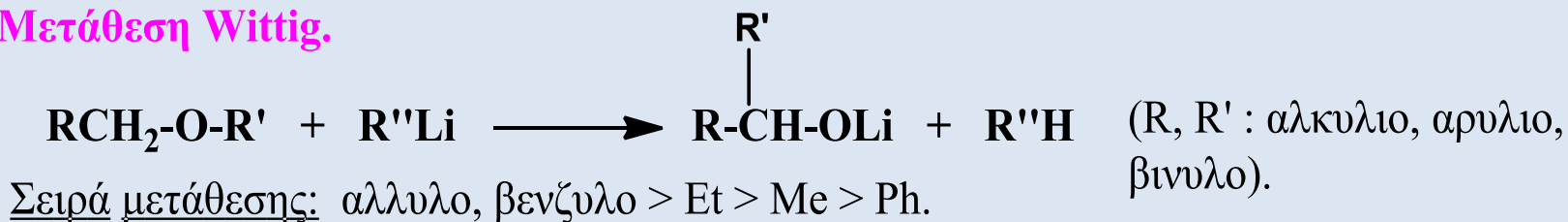
6) Αντίδραση με C=N. Σχηματίζονται δευτεροταγείς αμίνες.



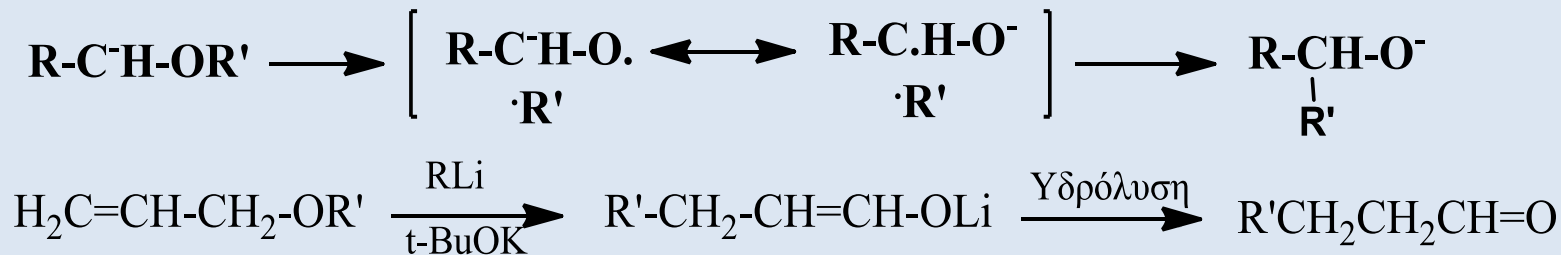
7) Αντίδραση με αιθέρες. Σχηματίζονται αλκένια.



Μετάθεση Wittig.



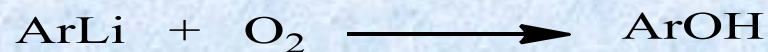
Μηχανισμός ζεύγους ριζών (για R' = αλκυλιο, αρυλιο).



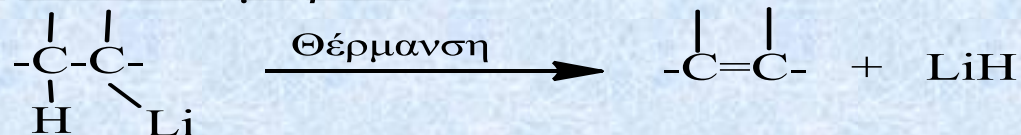
8) Υδρόλυση



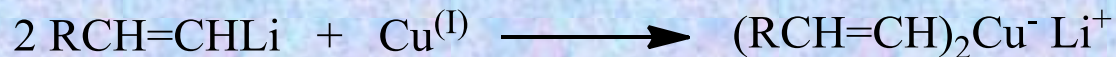
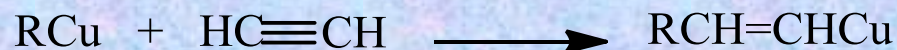
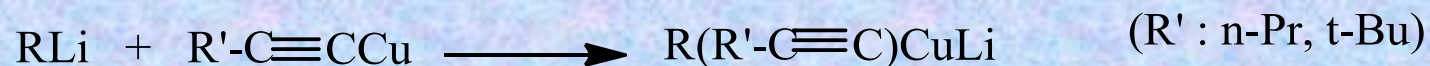
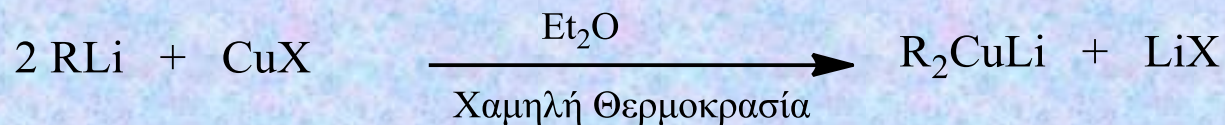
9) Οξείδωση



Πυρόλυση RLi ενώσεων με β-H.



10) Αντίδραση με ενώσεις Cu. Σχηματισμός οργανικών ενώσεων Cu (organocuprates).



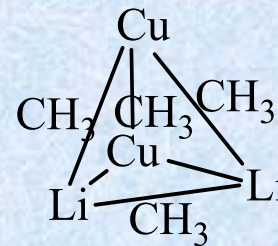
3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ

Πιο πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι: RCu , R_2CuLi , RCu.MgBr_2
(Gilman) (Norman)

Εκλεκτικά αντιδραστήρια. Προκαλούν regio-εκλεκτικές, διαστερεοεκλεκτικές και εναντιοεκλεκτικές αντιδράσεις.

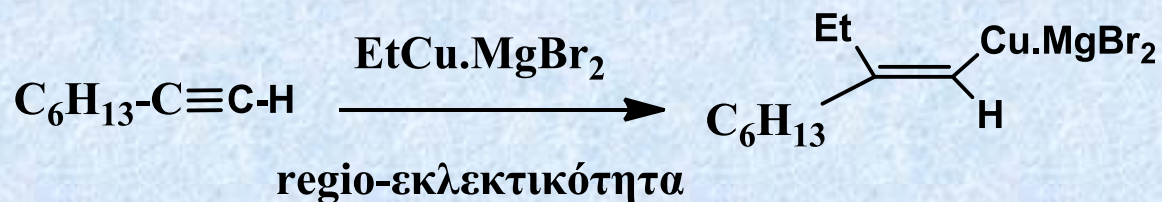
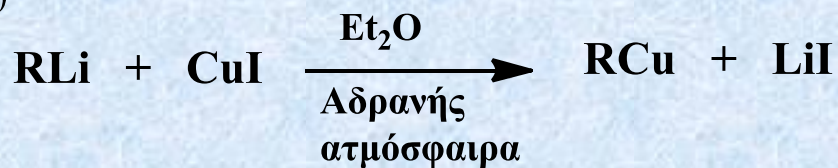
Τα αντιδραστήρια Gilman (R_2CuLi) είναι συνήθως διμερή σε διάλυμα με τετραεδρική διάταξη.

Τα άτομα μετάλλου βρίσκονται στις γωνίες του τετραέδρου και τα μεθύλια βρίσκονται στις πλευρές του τετραέδρου.



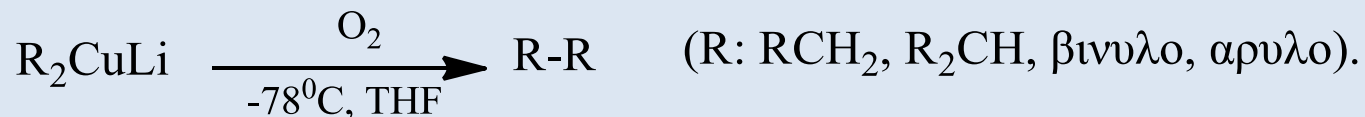
A. Παρασκευές: Όπως παραπάνω.

Η Me_2SCuBr είναι καλή πηγή $\text{Cu}^{(I)}$

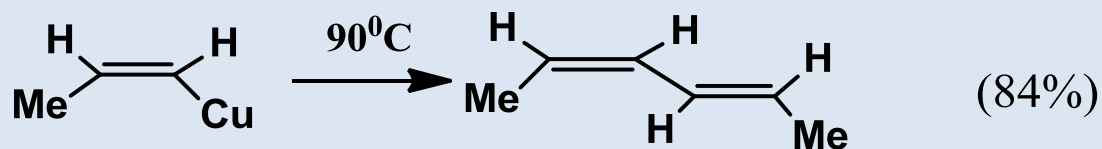
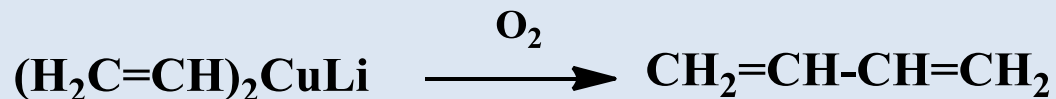
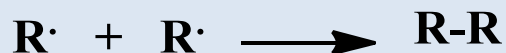
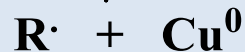


B. Αντιδράσεις

1) Αντίδραση σύζευξης (coupling reaction).



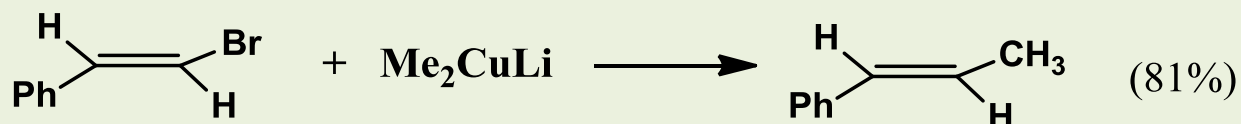
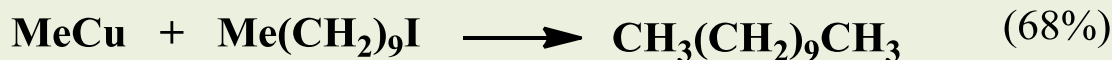
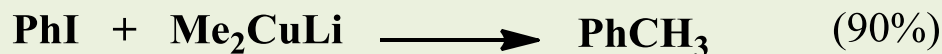
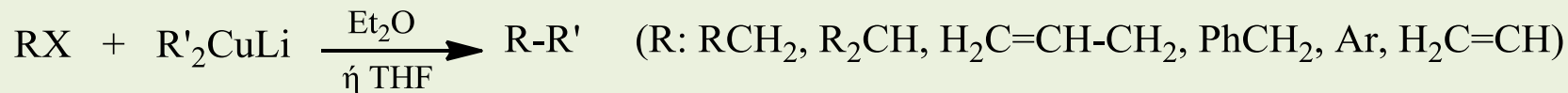
Με μηχανισμό ριζών



Συζεύγνυνται και ασύμμετρα:

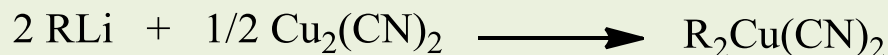


2) Αντίδραση με αλκυλαλογονίδια. Οι ομάδες: CO, COOH, COOR, CONR₂ δεν επηρεάζουν.



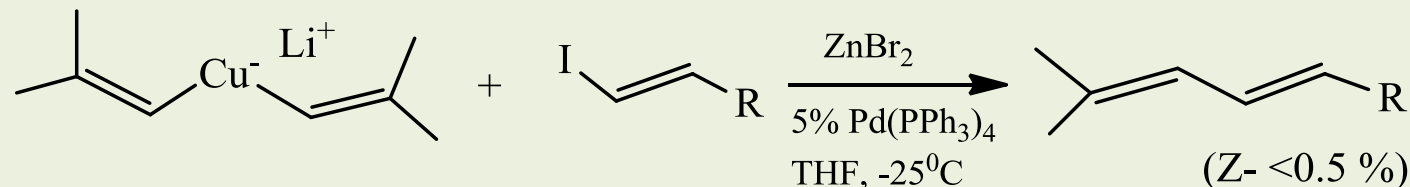
Στερεοειδικά,
με διατήρηση της
διαμόρφωσης

Για R₂CHX η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται με χρήση CN-συμπλόκων

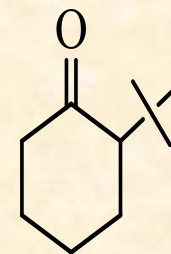
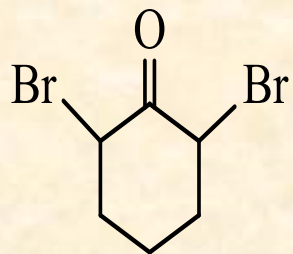
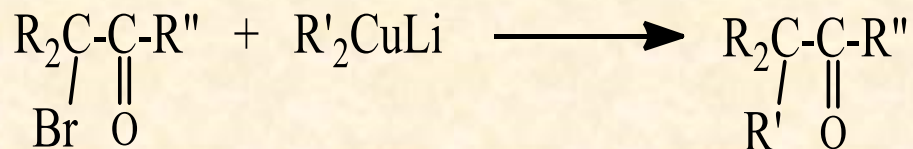


Με ZnBr₂ και Pd⁽⁰⁾ τα βινυλοαντιδραστήρια αντιδρούν στερεοειδικά.

Εισαγωγή δύο διπλών δεσμών με στερεοχημικά προκαθορισμένο τρόπο.

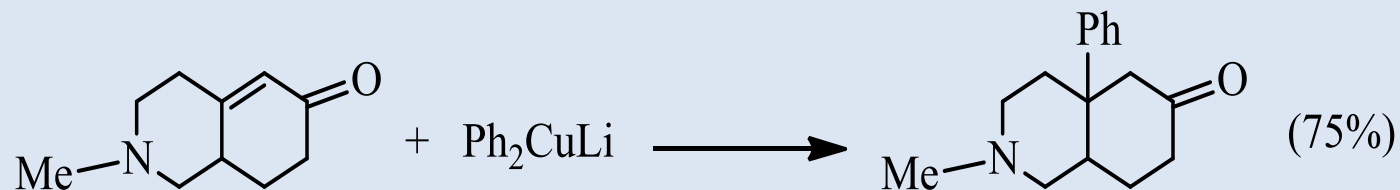
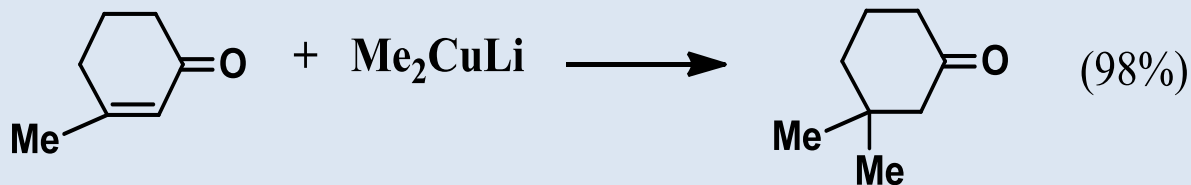
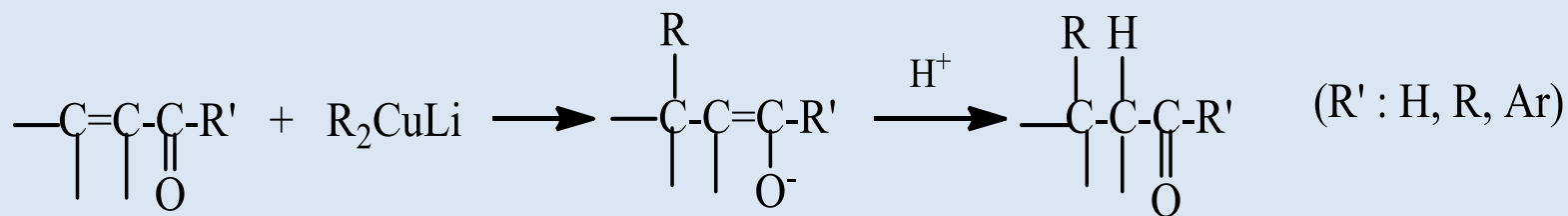


3) Δεν αντιδρούν με κετόνες. Χρησιμοποιούνται στην αλκυλίωση κετονών από αλογονοκετόνες.

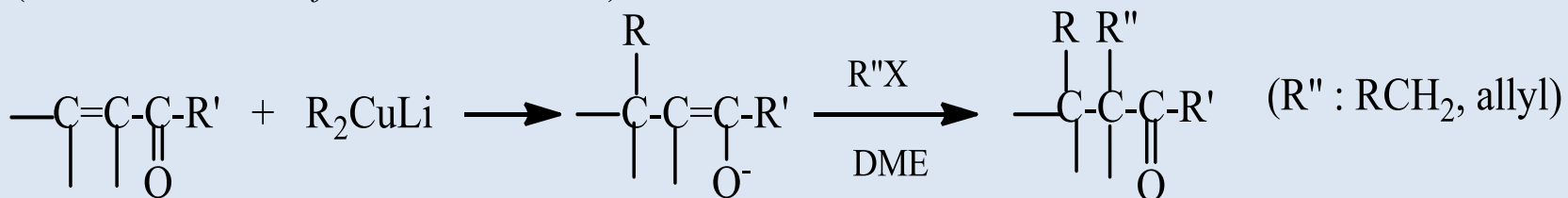


(66%)

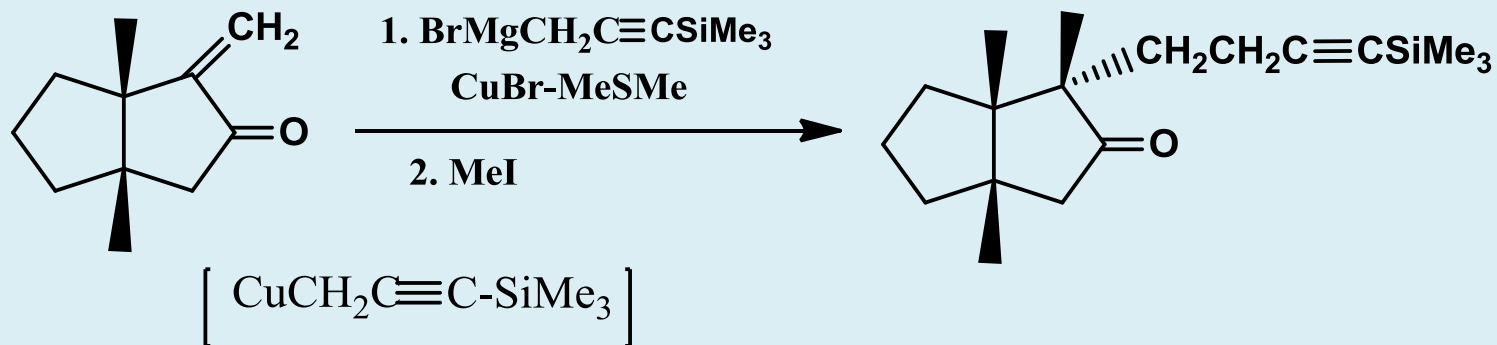
4) Αντίδραση με C=C-C=O. 1,4 -Προσθήκη (συζυγιακή προσθήκη).



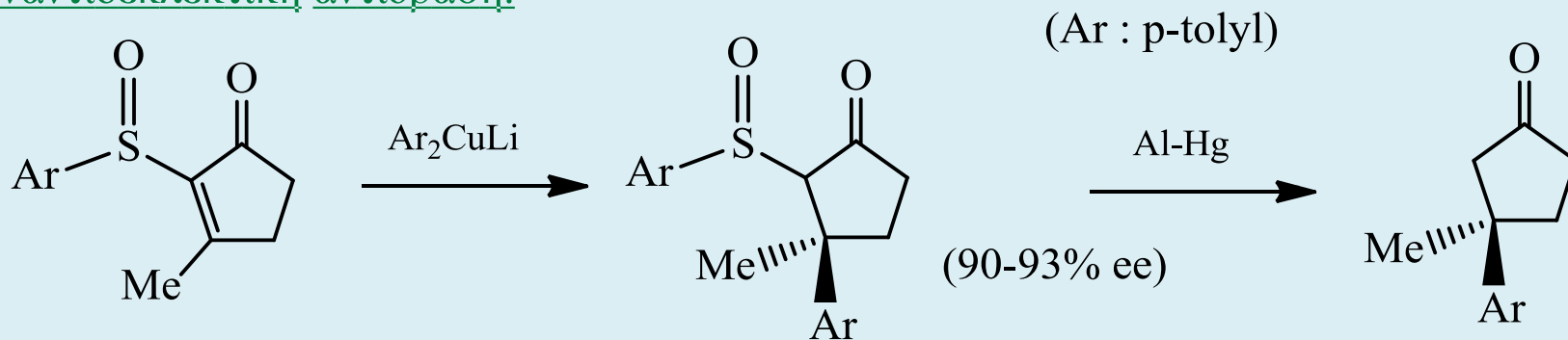
Μπορεί να υπάρξει παραπέρα αντίδραση του ενολικού ιόντος με άλλο ηλεκτρονιόφιλο (*tandem vicinal difunctionalization*).



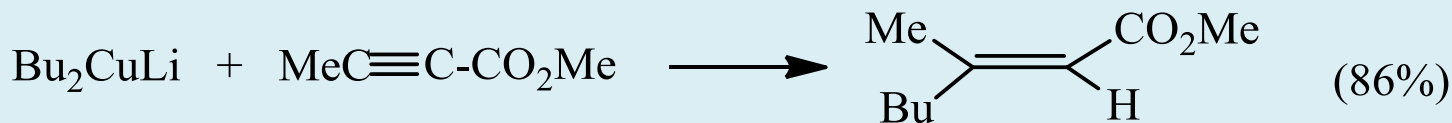
Διαστερεοεκλεκτική αντίδραση.



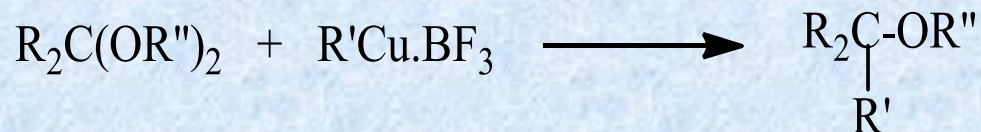
Εναντιοεκλεκτική αντίδραση.



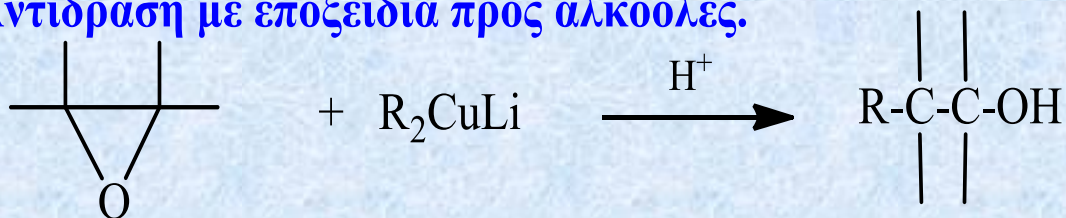
Συν-προσθήκη στο τριπλό δεσμό συζυγιακών συστημάτων



5) Αντίδραση με ακετάλες προς αιθέρες.

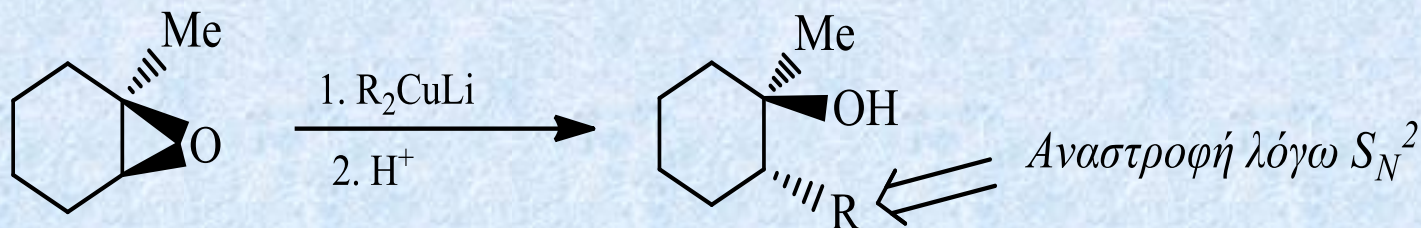


6) Αντίδραση με εποξειδία προς αλκοόλες.



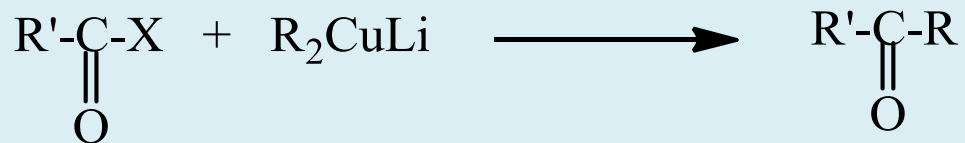
Είναι εκλεκτική αντίδραση. Δεν αντιδρούν με RCOOR' , RCOR' , RCOO^- .

Υπάρχει regio-εκλεκτικότητα και στερεοεκλεκτικότητα.



7) Αντίδραση με ακυλαλογονίδια προς κετόνες.

(Καθαρές αντιδράσεις με ήπιες συνθήκες σε υψηλές αποδόσεις).

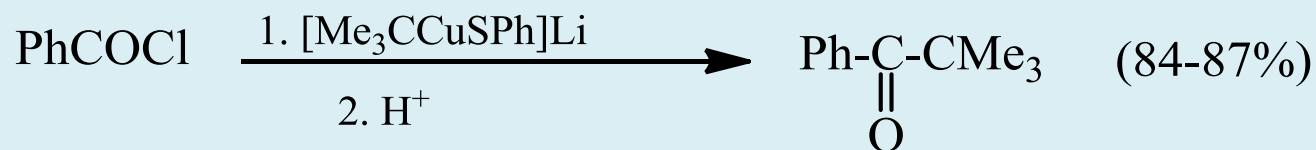
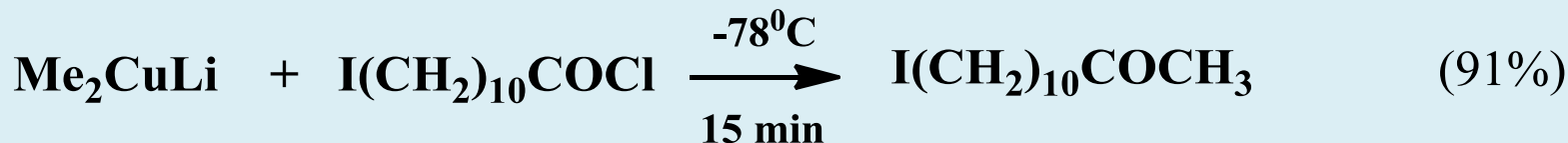


(R' : Αλκυλιο, αρυλιο, που περιέχει I, CO, COOR'', NO₂, CN).

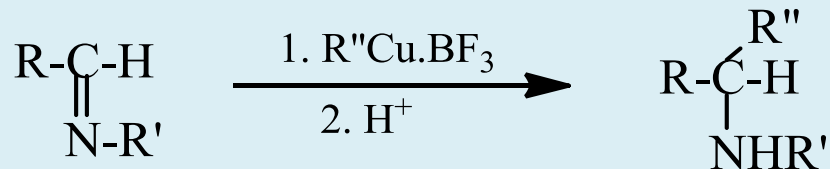
(R : CH₃, RCH₂, βινυλο, που φέρουν CN, Cl, COOR'').

Το PhS(R)CuLi χρησιμοποιείται για την εισαγωγή των R₂CH, R₃C ομάδων.

Το RCu(CN)ZnI χρησιμοποιείται για την εισαγωγή της R₂CH ομάδας.

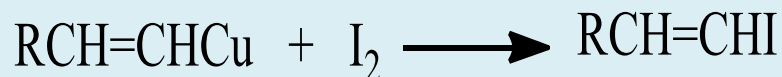


8) Αντίδραση με αλδιμίνες προς δευτεροταγείς αμίνες.

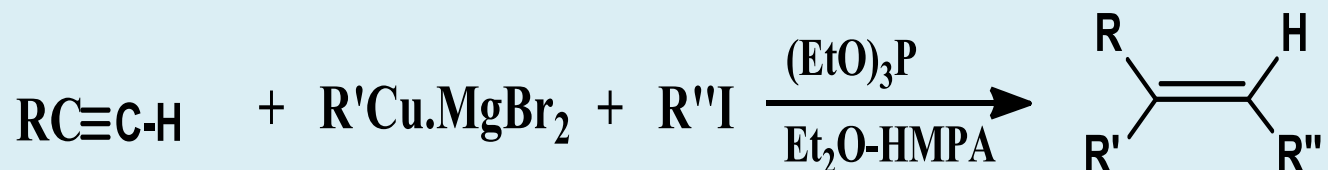




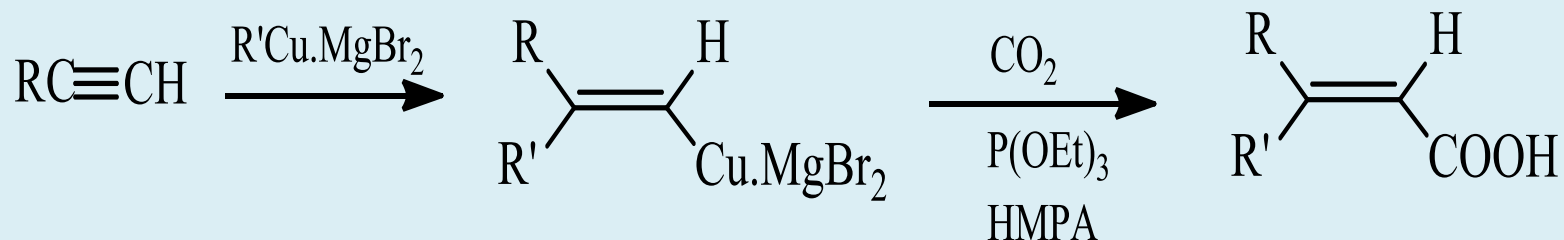
10) Αντίδραση με Αλογόνα. Η χλωρίωση, βρωμίωση γίνονται με NCS, NBS σε -45°C .



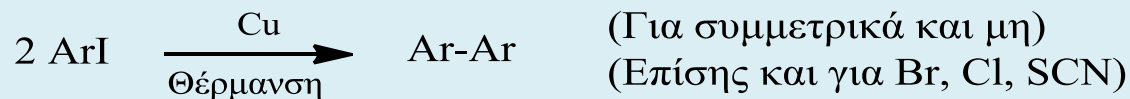
11) Προσθήκη σε αλκύνια. συν-στερεοεκλεκτικότητα.



(R' : RCH₂, R'' : RCH₂, allyl, PhCH₂, H₂C=CH, α-αλκοξυαλκυλο).



12) Αντίδραση Ullmann. Σύζευξη ArX με Cu. (Πυρηνόφιλη Αρωματική Υποκατάσταση).

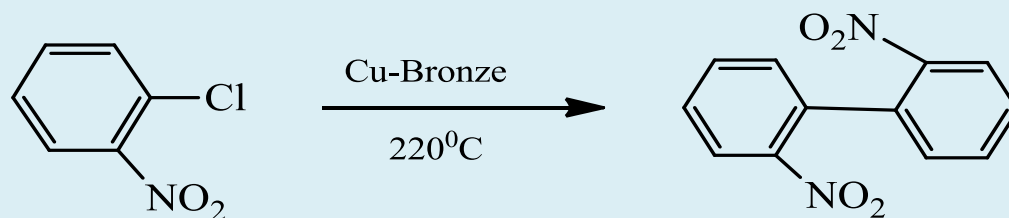


Υπαρξη NO₂ ομάδας ενεργοποιεί την ορθο θέση.

Οι R, OR ομάδες ενεργοποιούν όλες τις θέσεις.

Οι OH, NH₂, NHR, NHCOR ομάδες αναστέλλουν την δράση.

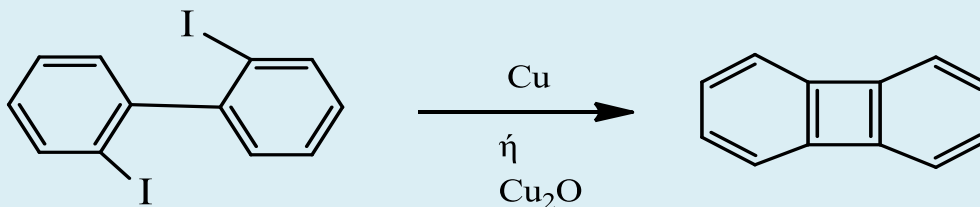
Οι COOH, SO₂NH₂ ομάδες οδηγούν σε πλήρη αποτυχία με παράπλευρες αντιδράσεις.



Αντίδραση δύο σταδίων, ανάλογη της Wurtz.



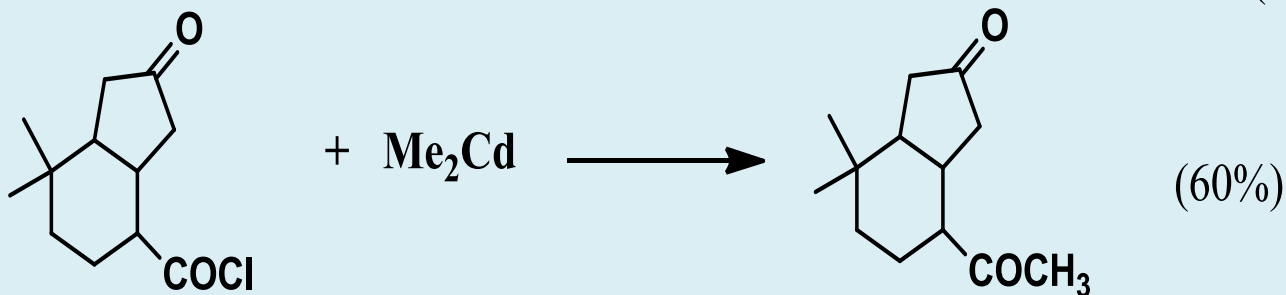
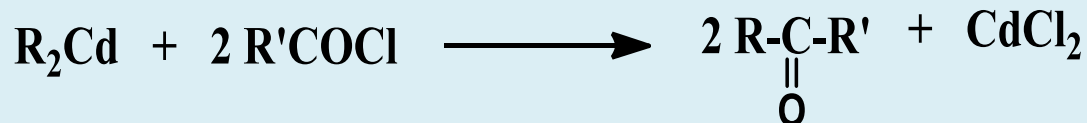
Αντίδραση μπορεί να γίνει και ενδομοριακά.



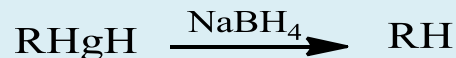
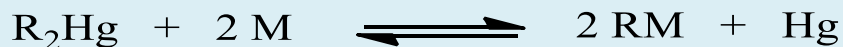
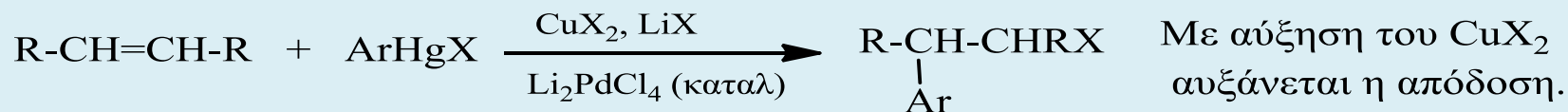
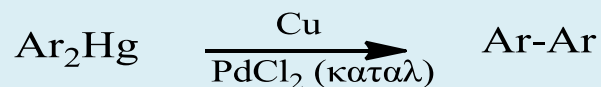
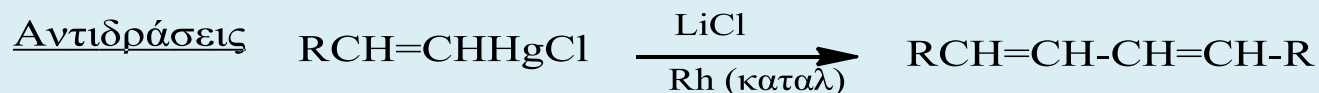
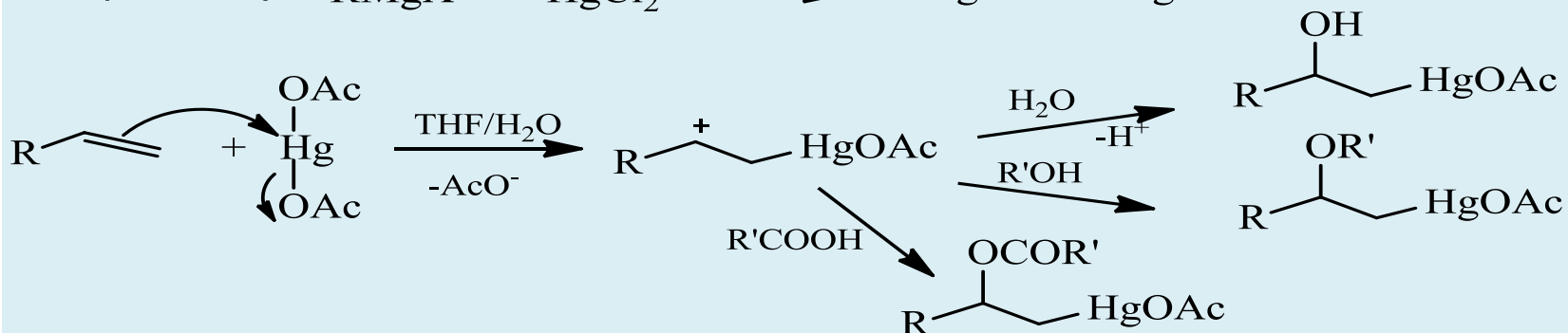
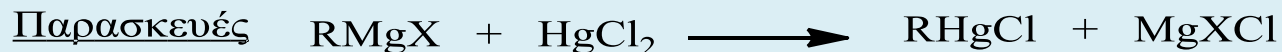
4. ΟΡΓΑΝΟΚΑΔΜΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Λιγότερο δραστικές από RMgX και RLi ενώσεις.

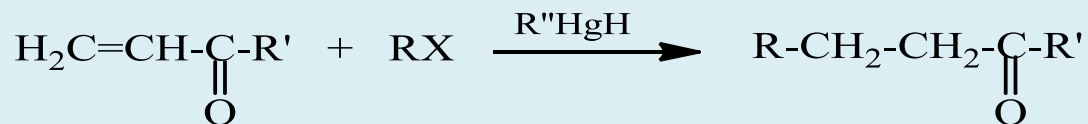
Δεν αντιδρούν με κετόνες, εστέρες. Μετατρέπουν εκλεκτικά ακυλοχλωρίδια σε κετόνες.



5. ΟΡΓΑΝΟΥΔΡΑΡΓΥΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

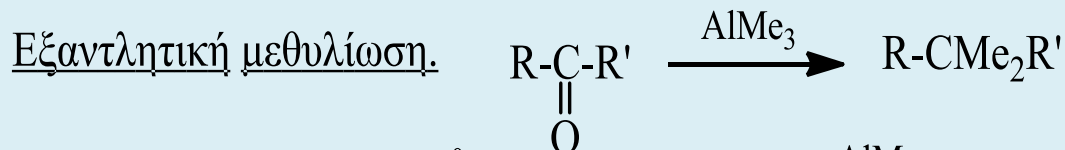
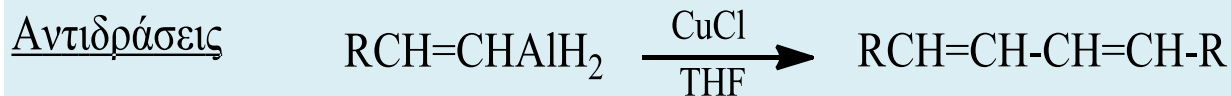
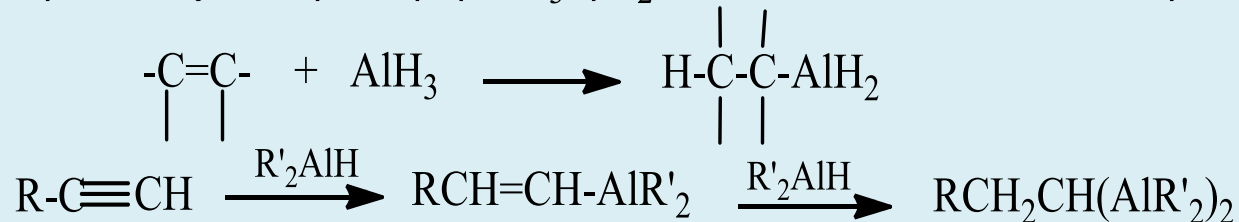


Υδρίδια προστίθενται στον διπλό δεσμό α,β-ακορέστων συστημάτων.

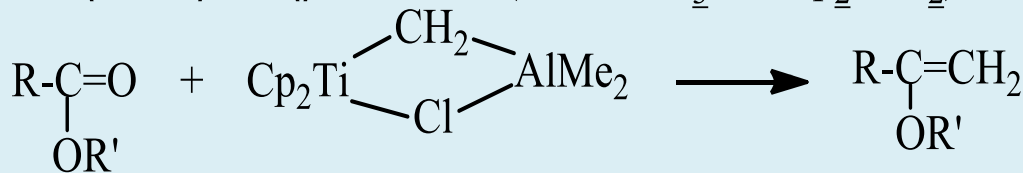


6. ΟΡΓΑΝΟΑΡΓΙΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Παρασκευές. Με προσθήκη AlH_3 ή R_2AlH σε αλκένια. Σε αλκύνια προστίθενται 1 ή 2 moles.



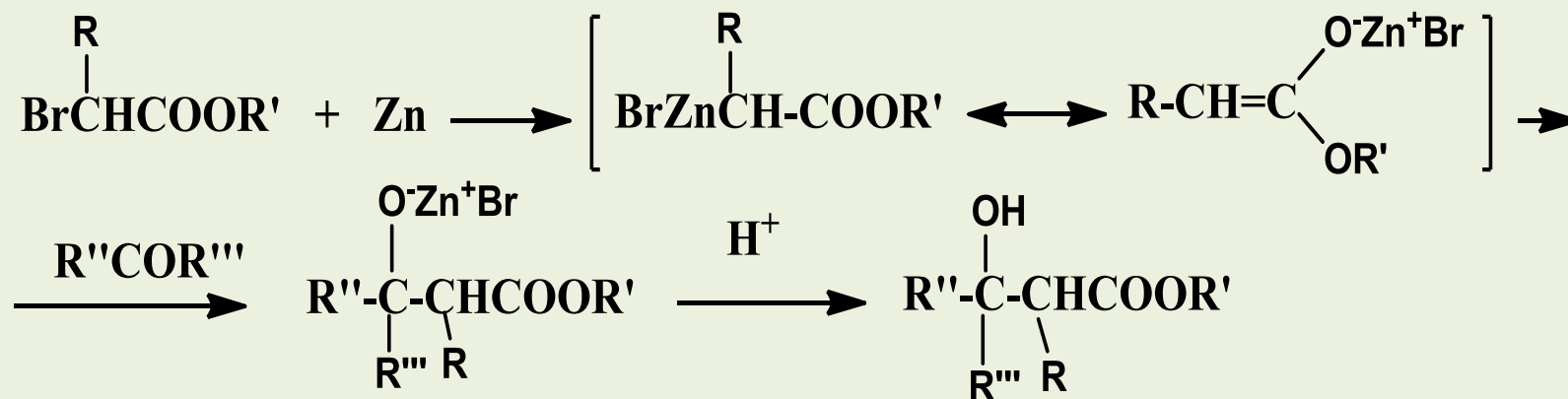
Παρασκευή αντιδραστηρίου Tebbe (από AlMe_3 και Cp_2TiCl_2)



7. ΟΡΓΑΝΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

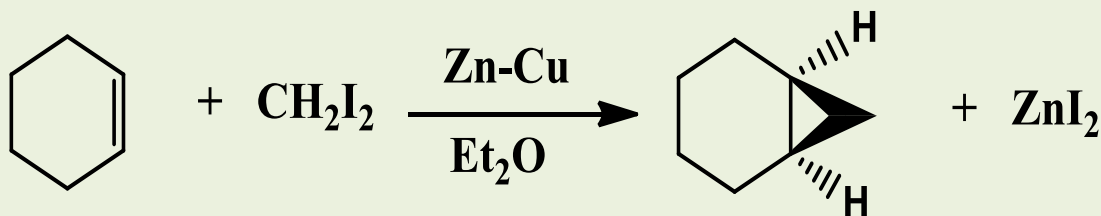
Ασθενέστερα πυρηνόφιλα από τις RMgX ενώσεις.

Σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα στην αντίδραση Reformatsky.

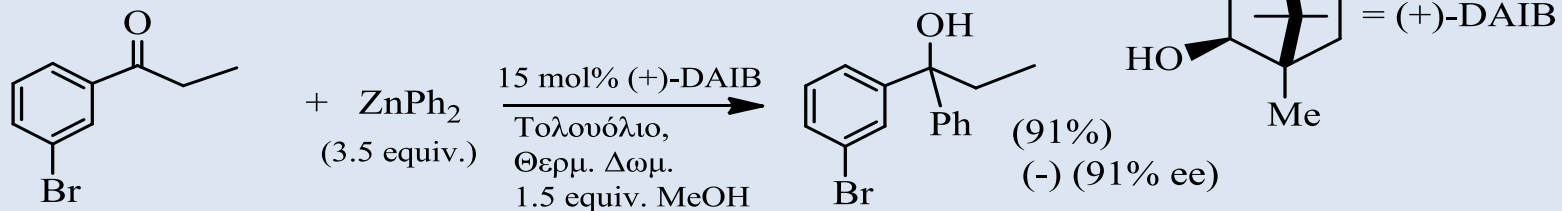


Σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα στην κυκλοπροπανίωση Simmons-Smith.

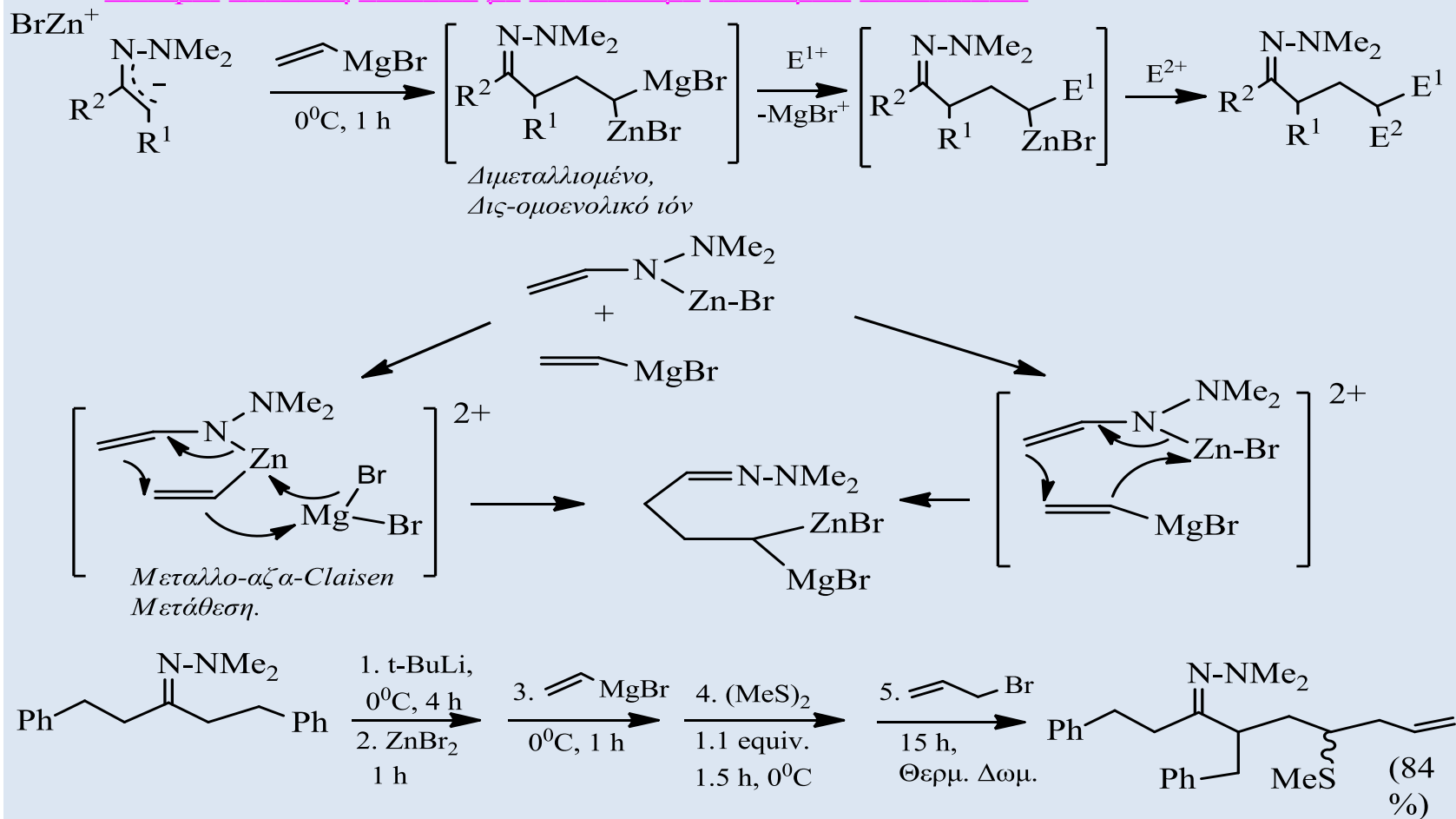
Ενδιάμεσο: ICH_2ZnI



Ασύμμετη καταλυτική προσθήκη $ZnPh_2$ σε κετόνες.

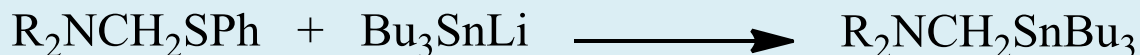
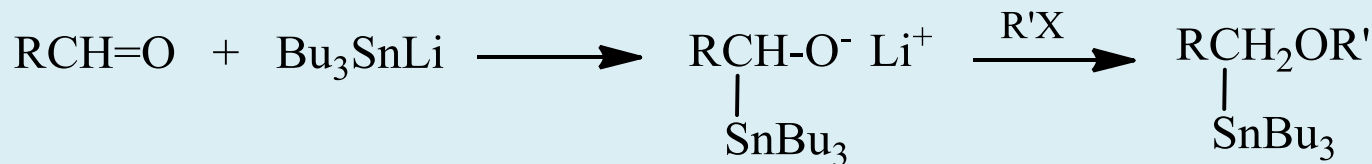
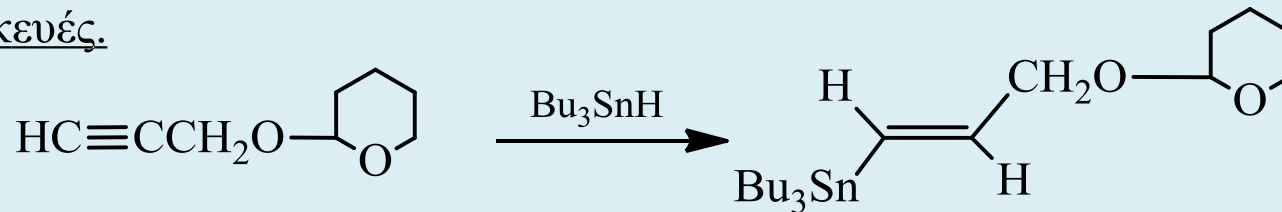


One-pot σύνθεση κετονών με συνδιασμό τεσσάρων συστατικών



8. ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

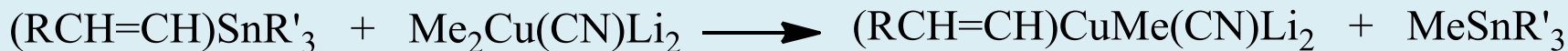
Παρασκευές.



Αντιδράσεις

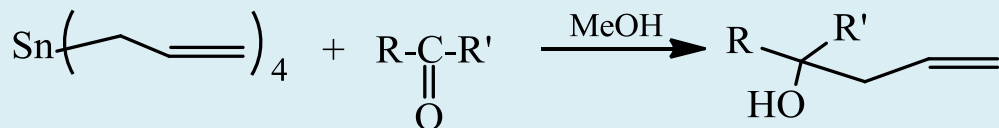


Σύνθεση άλλων οργανομεταλλικών ενώσεων

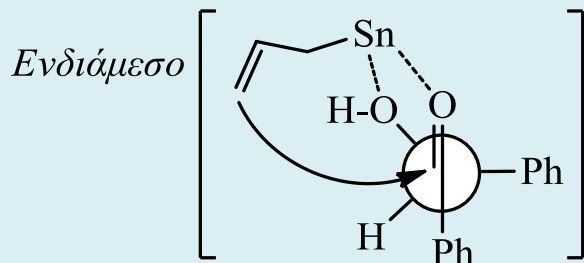
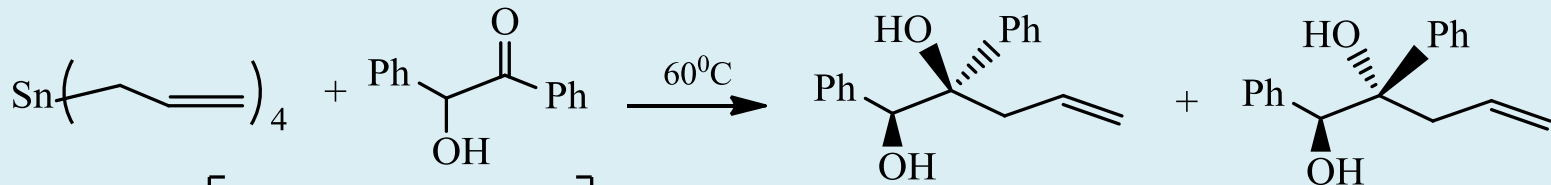


(R' : alkyl, COOR'', CN, Ph)

Αλλυλίωση καρβονυλικών ενώσεων. (Τα $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SnR}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Ar}_3$ απαιτούν οξέα κατά Lewis για ενεργοποίηση).

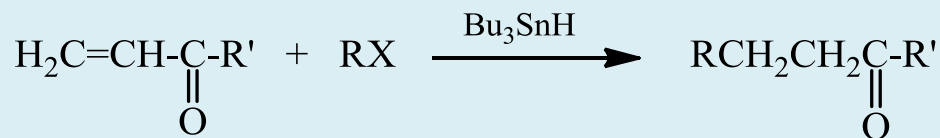


Όταν η κετόνη φέρει α -OH, η προσθήκη γίνεται εκλεκτικά.

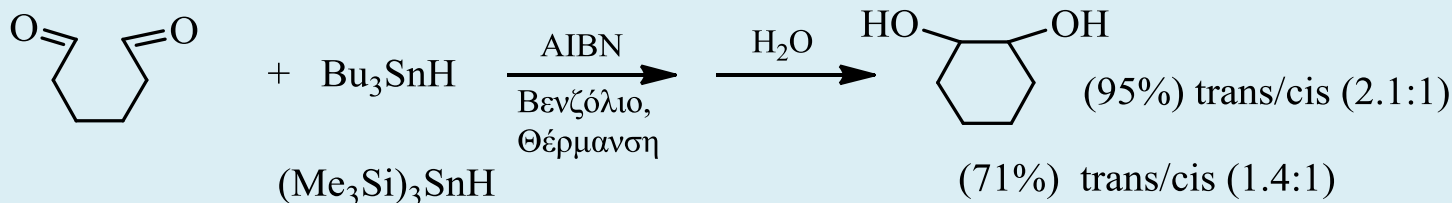


Toluene (20 h) (78%)	90 : 10
MeOH (1 h) (99%)	99 : 1

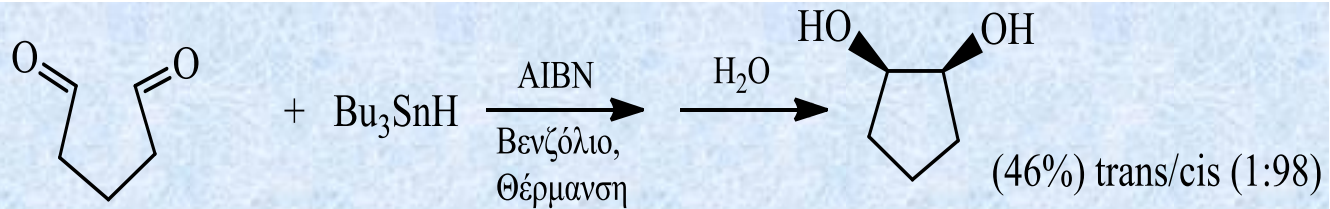
Υδρίδια κασσιτέρου. Εισάγουν αλκύλιο (από RX) σε διπλό δεσμό α,β -ακορέστου συστήματος.



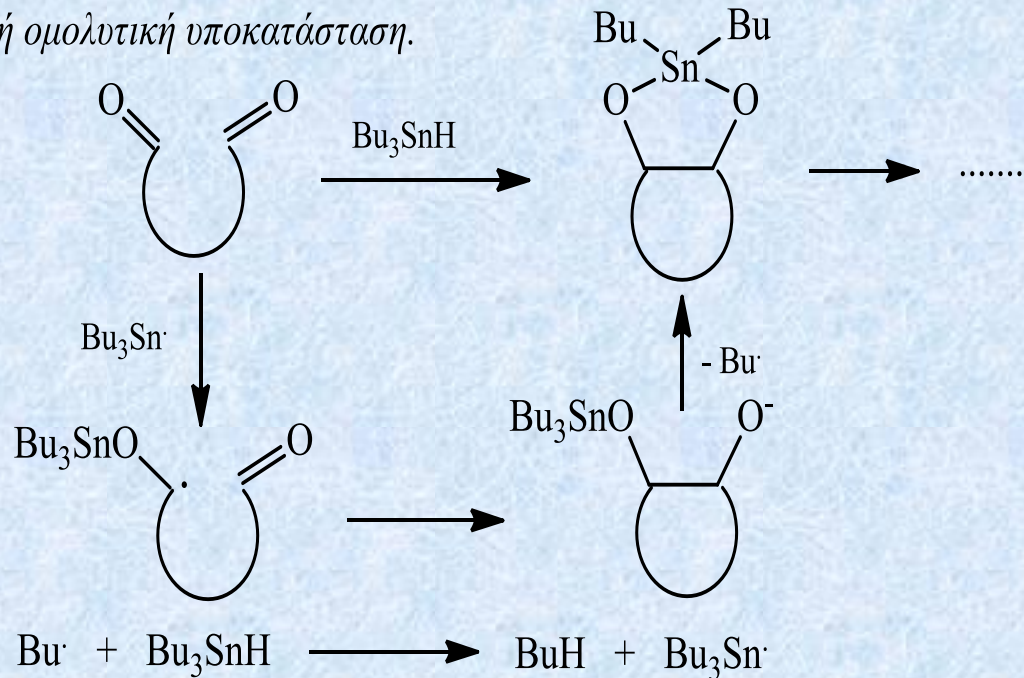
Πινακολική σύζευξη 1,5- και 1,6-δικαρβονυλικών ενώσεων με Bu_3SnH .



AIBN = 2,2'-Αζω-δις-ισοβουτυρονιτρίλιο.

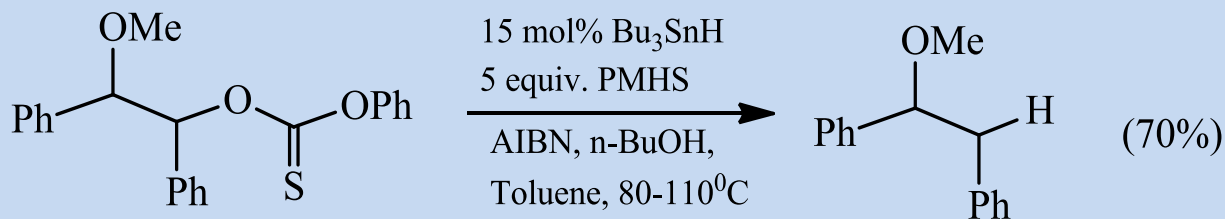
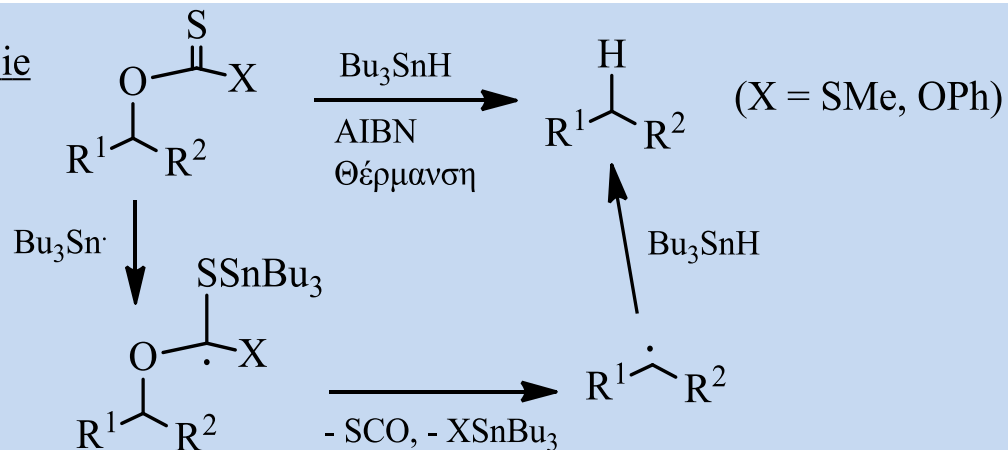


Ενδομοριακή ομολυτική υποκατάσταση.



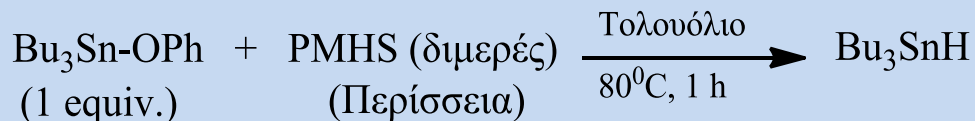
Αποξυγόνωση αλκοολών καταλύμενη με Bu_3SnH .

Αποξυγόνωση Barton-McCombie



PMHS = Πολυμεθυλοδροξυσιλάνιο [TMSO-(SiHMeO)_n-TMS].

Η αντίδραση μπορεί να γίνει με πλήρη αντικατάσταση του Bu₃SnH με Bu₃SnOPh ή (Bu₃Sn)₂O. Το Bu₃SnH σχηματίζεται ενδιάμεσα:



Χωρίς n-BuOH η απόδοση της προηγούμενης αντίδρασης είναι <5%.
Με n-BuOH η απόδοση της προηγούμενης αντίδρασης είναι 43%.

