

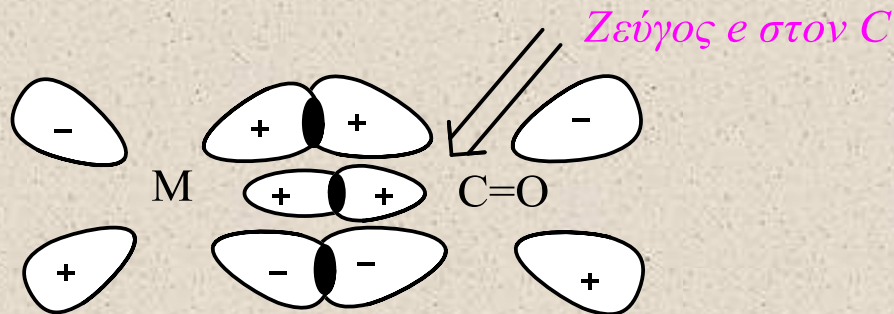
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

I. Υποκαταστάτες (Ligands)

Από σύνδεση s-τροχιακού προκύπτει σ-οργανομεταλλική ένωση.
Από σύνδεση π-τροχιακού προκύπτει π-αλκενο-σύμπλοκο. Στο τελευταίο η σύνδεση γίνεται μέσω "συνεργιστικού δεσμού" (backbonding).



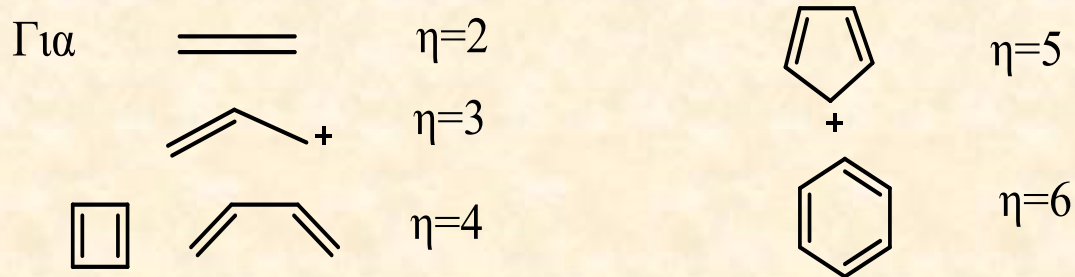
Ligands π-δέκτες με τροχιακά s-δότες: $:\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}:$, $:\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}}:$ \longleftrightarrow $:\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}:$, $:\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{R}$



Απτο-αριθμός η: αριθμός συνδεδεμένων ατόμων του ligand.

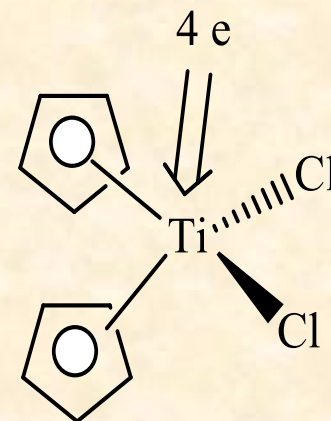
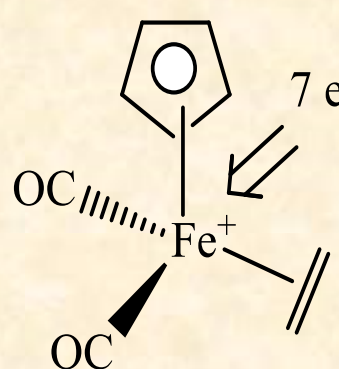
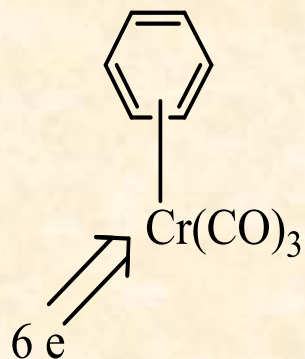
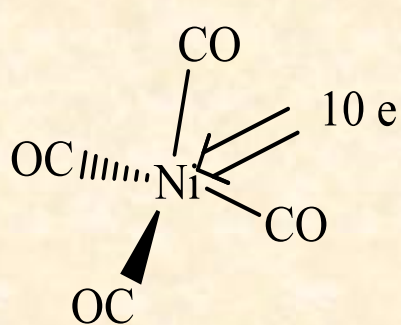
Όταν υπάρχει σ-δεσμός, $\eta=1$.

Όταν υπάρχει π-δεσμός, η =αριθμός ατόμων C με p τροχιακά, που συμμετέχουν στο δεσμό.



II. Κανόνας των 18 e. Συνήθως στις οργανομεταλλικές ενώσεις τα συνολικά e είναι 18 (όσο είναι το σύνολο e της εξωτερικής στοιβάδας του υψηλότερου ευγενούς αερίου Kr: $3d^{10}, 4s^2, 4p^6$).

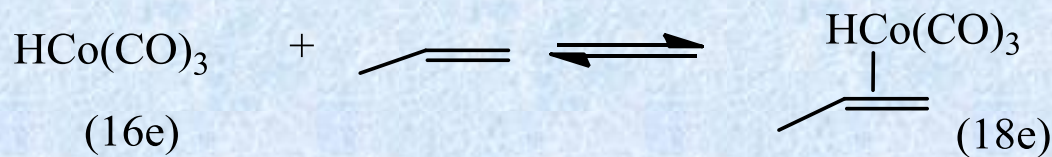
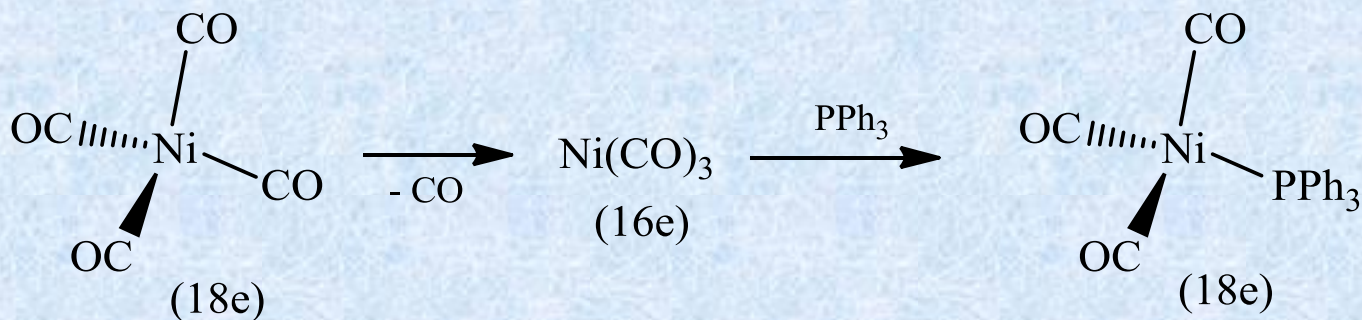
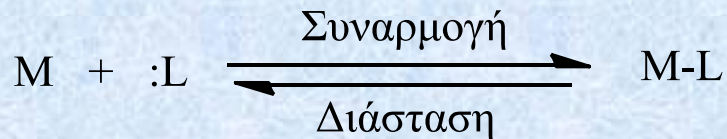
Εξάιρεση αποτελεί το Ti, που έχει 16 e.



III. Μηχανισμοί αντιδράσεων.

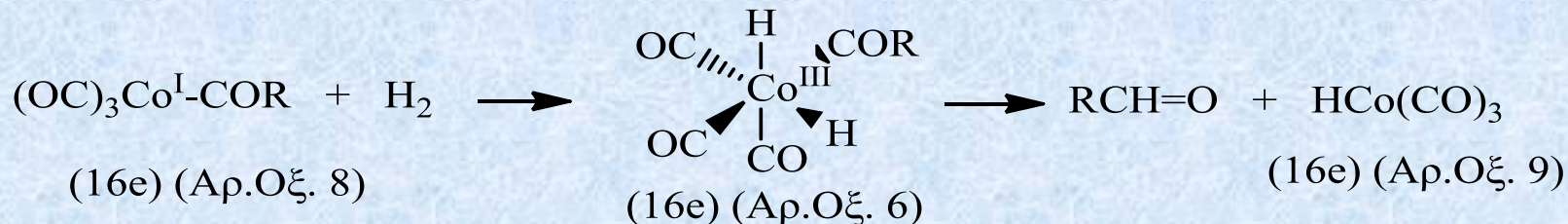
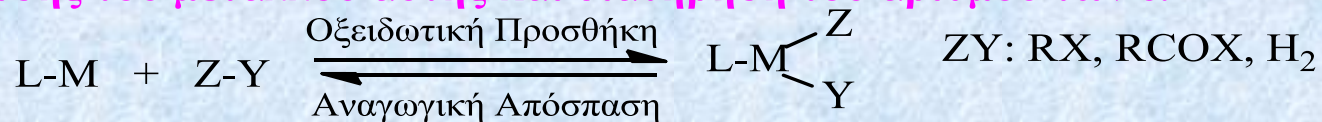
α) Συναρμογή - Διάσπαση.

Ένα ligand μπορεί να ενωθεί σε μια οργανομεταλλική ένωση, αφού απομακρυνθεί κάποιο άλλο, έτσι ώστε να πληρούται ο κανόνας των 18 e.

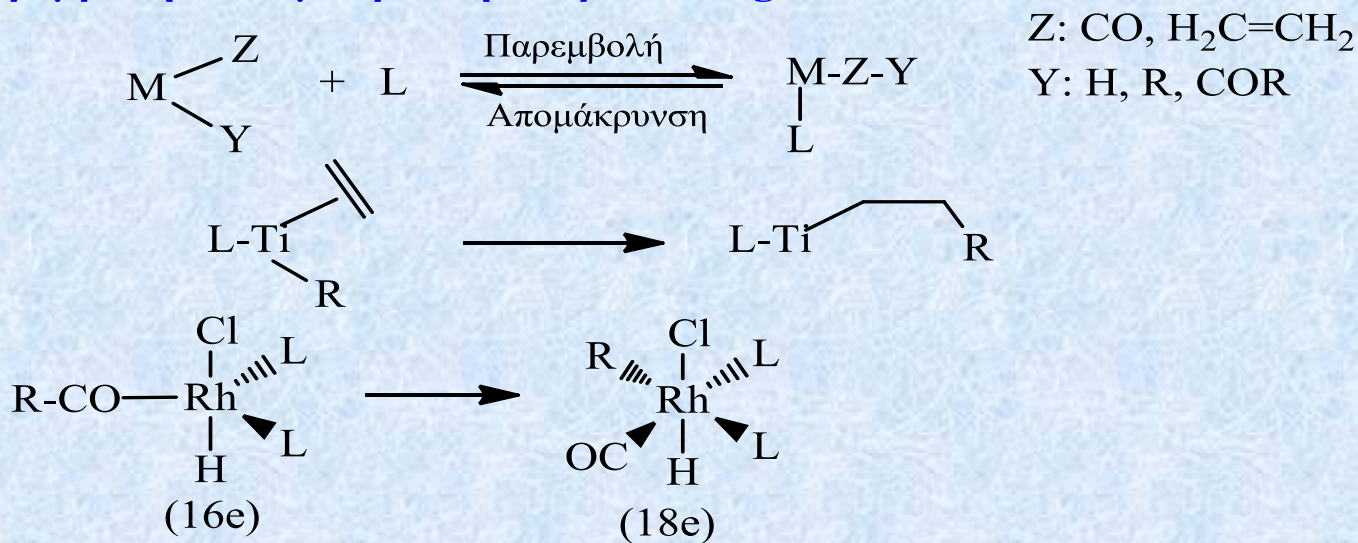


β) Οξειδωτική προσθήκη - Αναγωγική απόσπαση

Ένα ligand προστίθεται ή αποσπάται από μια οργανομεταλλική ένωση με μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του μετάλλου αυτής και διατήρηση του αριθμού των e.



γ) Παρεμβολή - Απομάκρυνση ακορέστου ligand.



β-Απόσπαση υδριδίου.



ΟΡΓΑΝΟΤΙΤΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

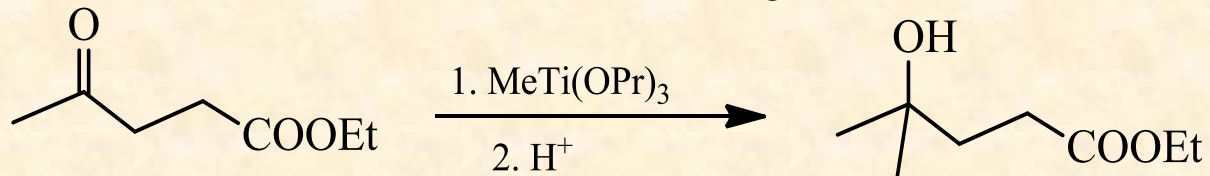
α) σ-Οργανοτιτανικές ενώσεις.



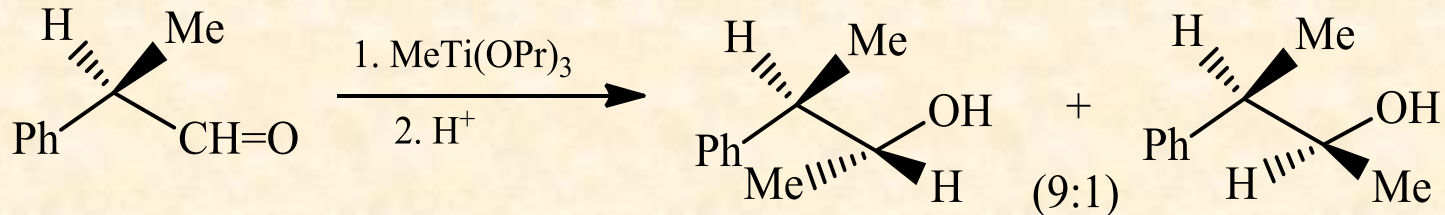
Ο C είναι αρνητικά πολωμένος και είναι καλά πυρηνόφιλο.

Είναι πιο εκλεκτικές από τις RMgX ενώσεις.

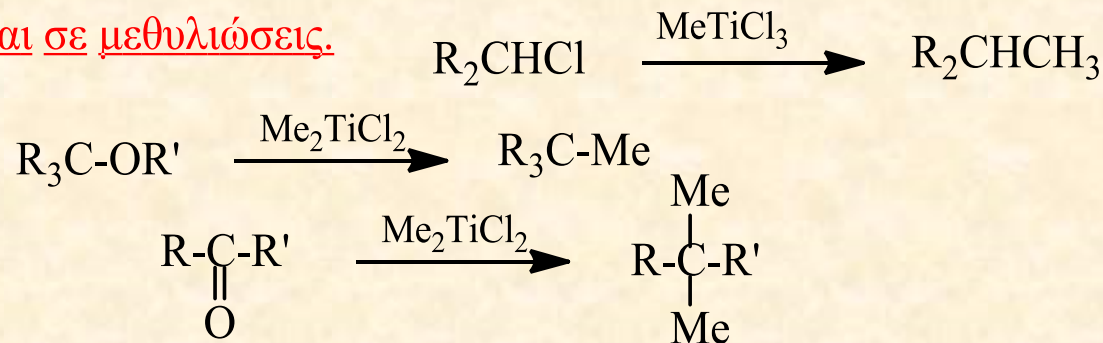
Αντιδρούν με RCH=O, RCOR' παρουσία COOR', CN, X, 



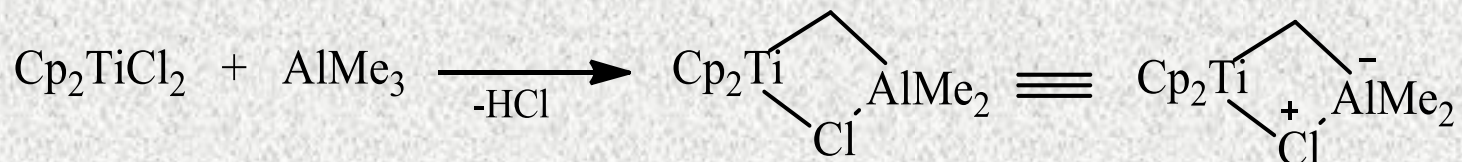
Εμφανίζουν διαστερεοεκλεκτικότητα.



Χρησιμοποιούνται σε μεθυλιώσεις.

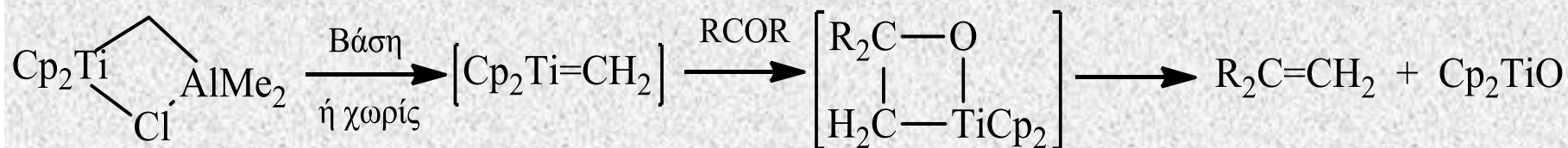


β) Αντιδραστήριο Tebbe.

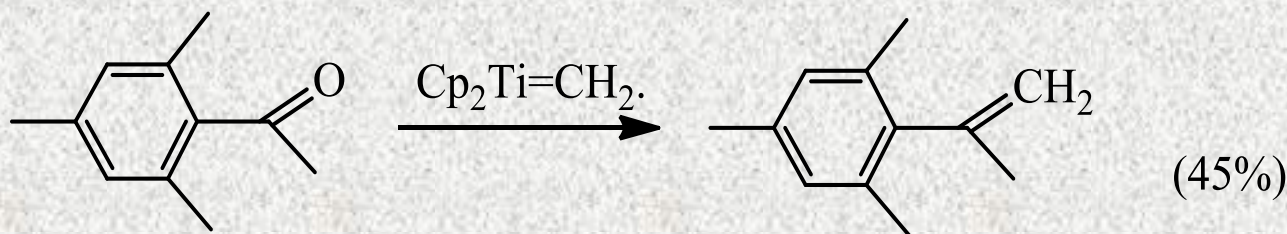


Ενδιάμεσα σχηματίζεται το πυρηνόφιλο καρβένιο (καρβένιο τύπου Schrock): $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$.

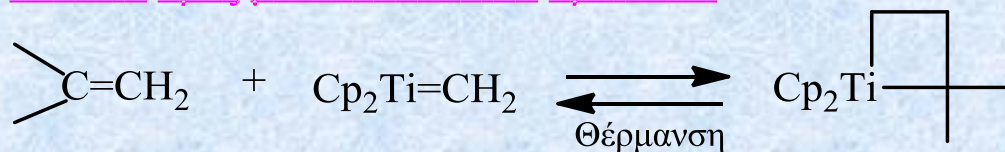
I. Αντιδρά με $\text{C}=\text{O}$ ($\text{RCH}=\text{O}$, RCOR' , RCOOR' , λακτόνες, αμίδια).



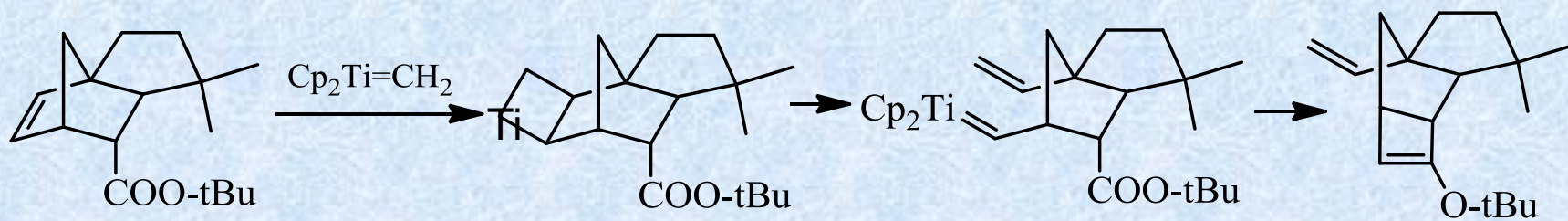
Πλεονεκτήματα σε σχέση με την αντίδραση Wittig: Διατήρηση στερεοχημείας ασυμμέτρου C με ενολοποιήσιμο H δίπλα στο $\text{C}=\text{O}$. Αντίδραση παρεμποδισμένων κετονών.



II. Αντιδρά με αλκένια προς μεταλλοκυκλικά προϊόντα.

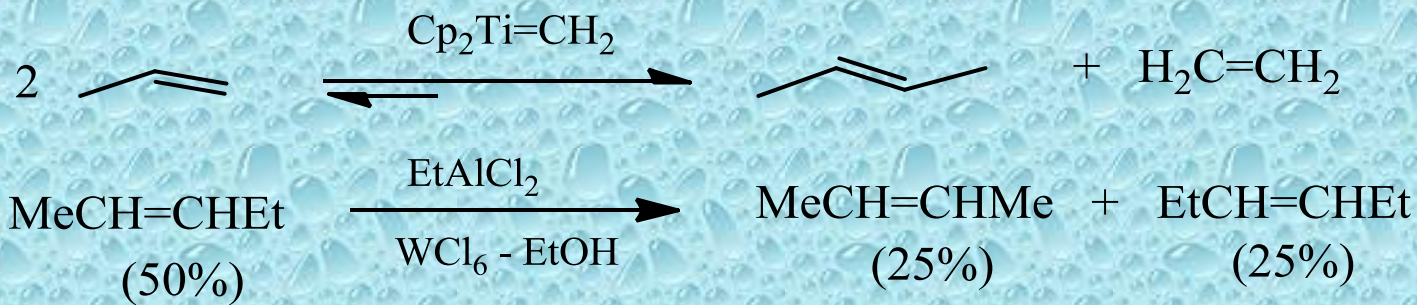


Χρησιμοποιείται στη σύνθεση καπνελληνίου κατά Grubbs.



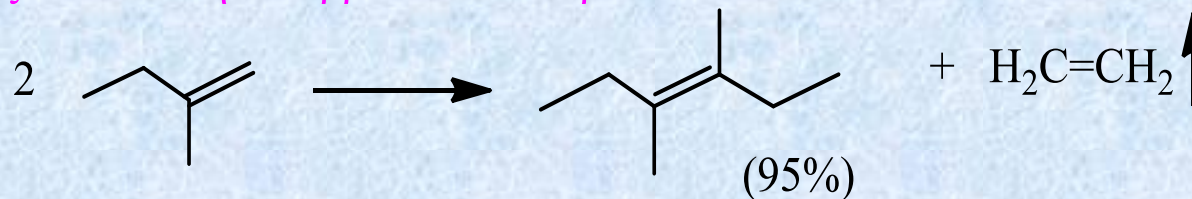
ΜΕΤΑΘΕΣΗ ΟΛΕΦΙΝΗΣ (OLEFIN METATHESIS)

Μετατροπή αλκενίων σε άλλα αλκένια με τη βοήθεια καταλυτών (Ti, Mo, W, Ru, Re).



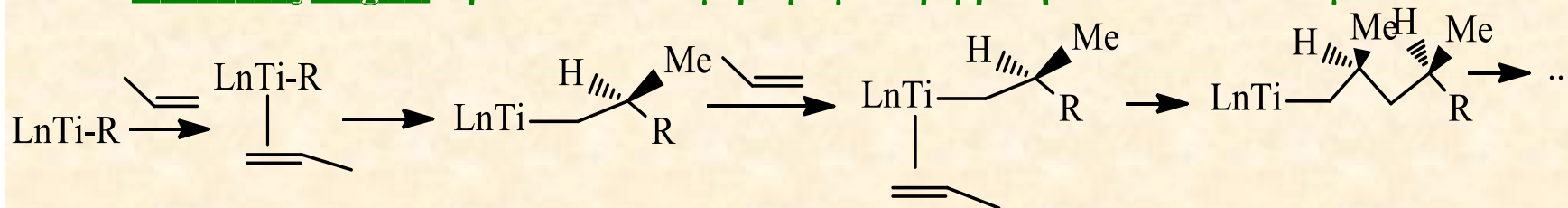
Με βάση τη στατιστική αναλογία υπάρχει μικρή απόδοση στα προϊόντα.

Όταν αντιδρούν όμως τελικά αλκένια, η απόδοση αυξάνεται λόγω έκλυσης αιθυλενίου και απομάκρυνσης του από την ισορροπία σαν αερίου.

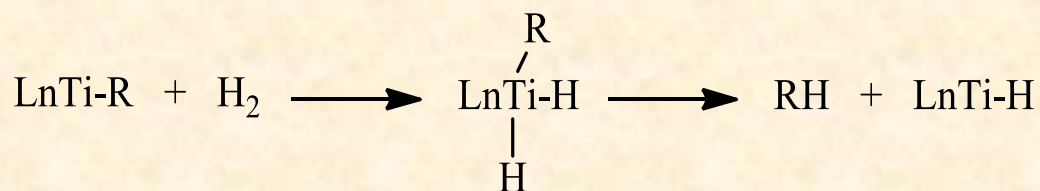


Άλλες αντιδράσεις οργανοτιτανικών ενώσεων

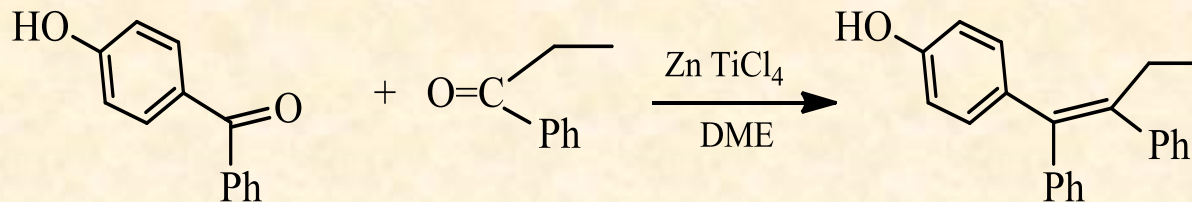
Καταλύτες Ziegler. Προκαλούν πολυμερισμό με παρεμβολή αλκενίων στο δεσμό C-Ti.



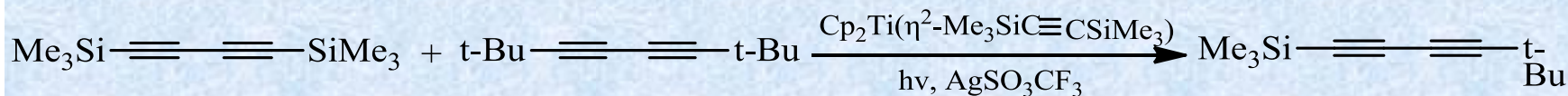
Η αντίδραση σταματά με β -απόσπαση H ή με υδρογόνωση.



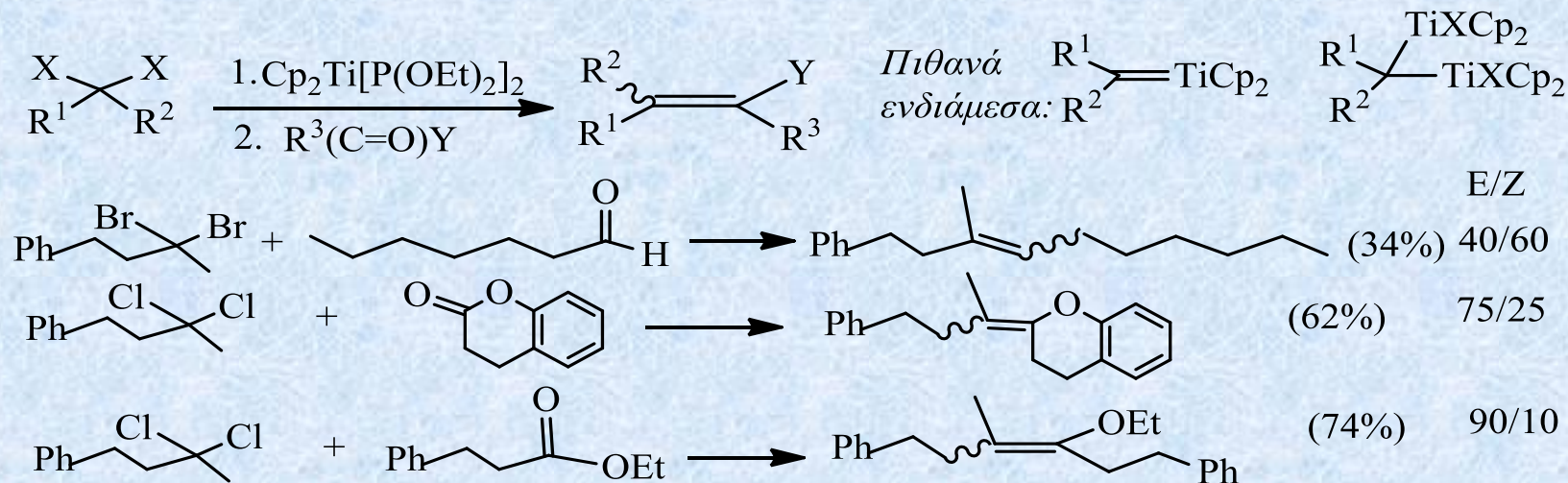
Αντίδραση McMurry



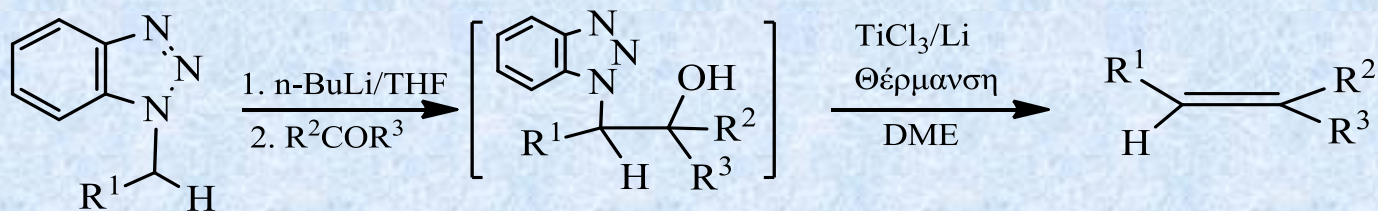
Μετάθεση απλών δεσμών με τη βοήθεια τιτανοκενίου.



Σχηματισμός αλκενίων από διαλογονίδια και καρβονυλικές ενώσεις.

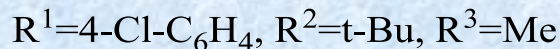


Trans-Στερεοεκλεκτική ολεφिनολοποίηση κετονών μέσω απόσπασης υδροξυβενζοτρίαζολίου.



72%

E/Z
41/1



72%

100/0



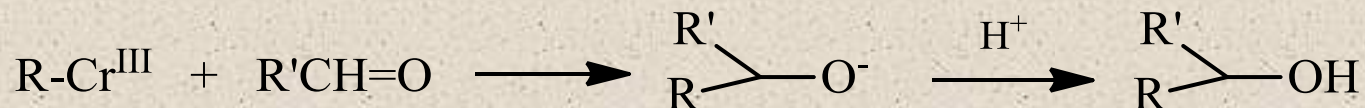
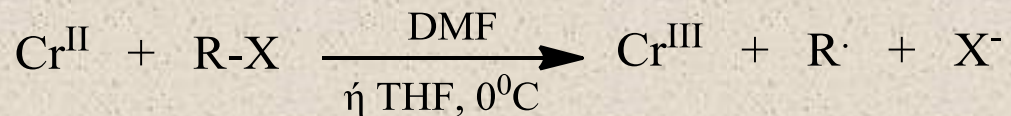
51%

13/1

ΟΡΓΑΝΟΧΡΩΜΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

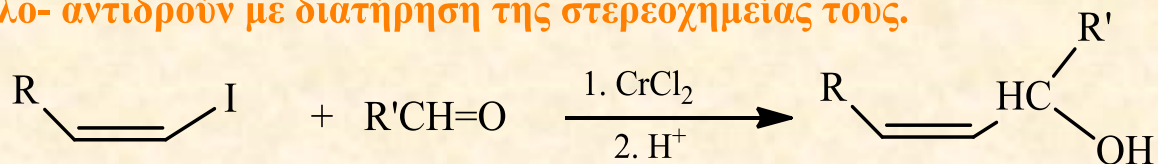
α) σ-Οργανοχρωμιο^{III} ενώσεις

Παρασκευάζονται in situ από RX (R: αλλυλο, αρυλο, βινυλο, αλκυλο).

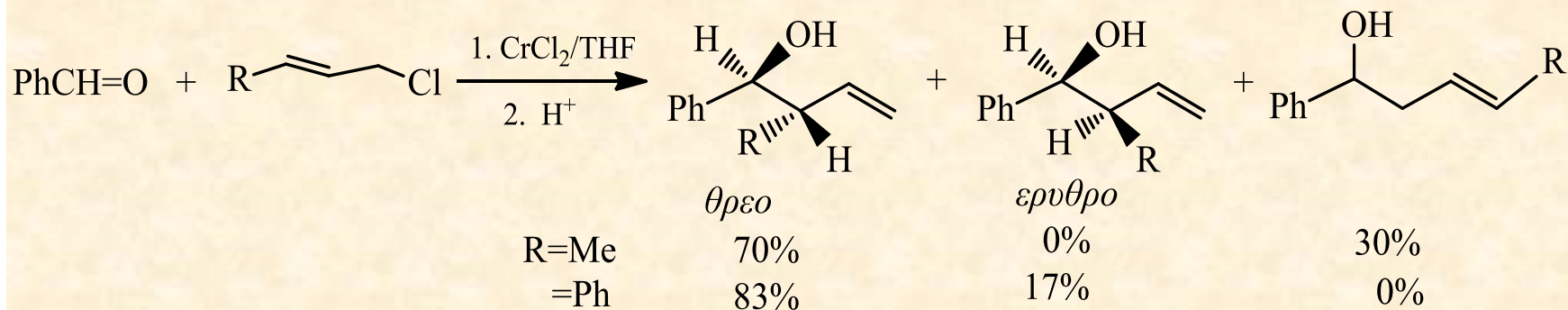


Αντιδρούν με καρβονυλικές ενώσεις και παρουσιάζουν δύο πλεονεκτήματα σε σχέση με τις $RMgX$.

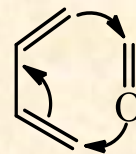
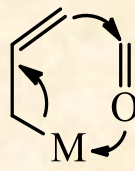
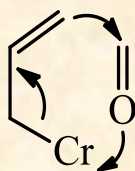
I) Τα βινυλο- αντιδρούν με διατήρηση της στεreoχημείας τους.



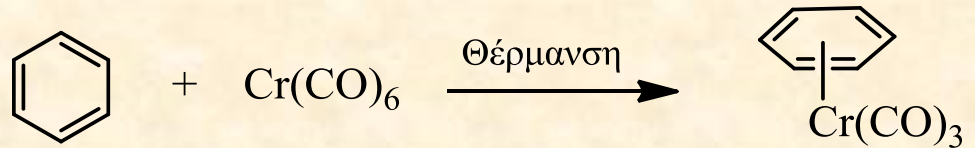
II) Στα αλλυλο- αντιδρά ο πιο υποκατεστημένος C προς θρεο- παράγωγο.



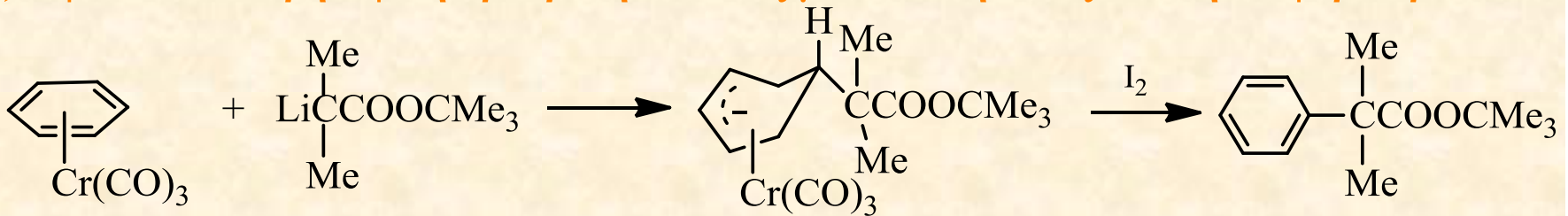
Στην αντίδραση υπάρχει αναλογία με την αλδολική αντίδραση και την αντίδραση Diels-Alder με μεταβατική κατάσταση σχήματος ανακλίντρου.



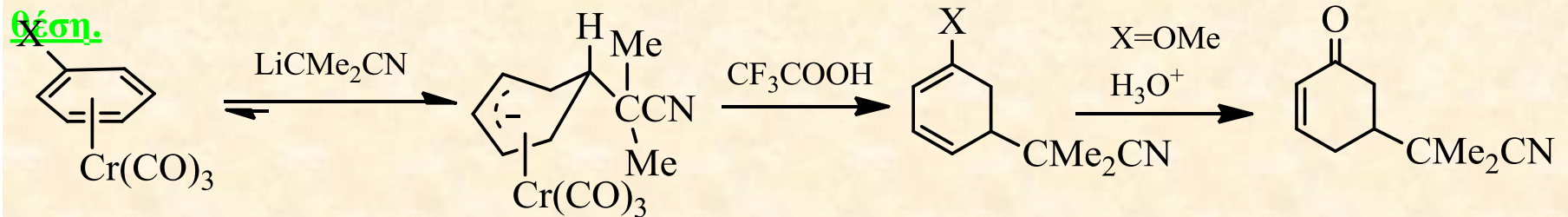
β) Cr-αρενικά σύμπλοκα. Είναι δέκτες ε.



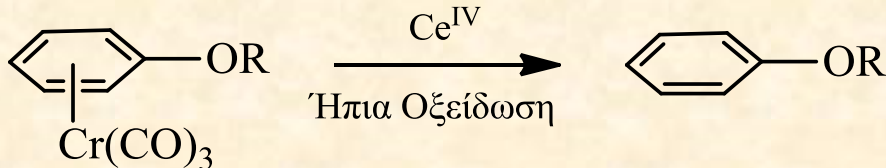
Γ) Υφίστανται πυρηνόφιλη προσβολή δίνοντας μετά από ήπια οξείδωση διάφορα προϊόντα.



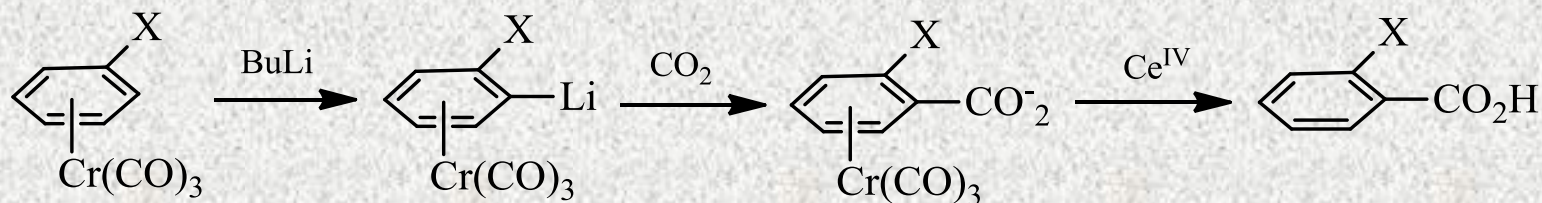
Όταν προυπάρχει υποκαταστάτης X (X=Me, OMe, N⁺Me₃), η προσβολή γίνεται σε μετα-θέση.



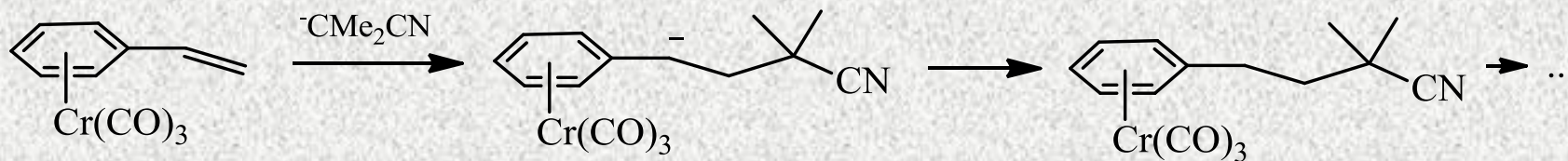
Τα RLi, RMgX, ενολικά ιόντα δεν αντιδρούν. Όταν X=Cl, γίνεται υποκατάσταση.



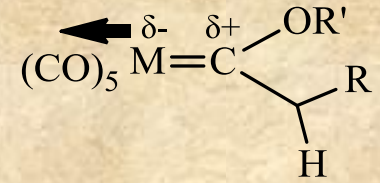
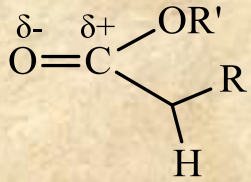
II) Υφίστανται λιθίωση (έχοντας όξινα Η). Όταν ο προυπάρχον υποκαταστάτης X= OMe, F, Cl, λιθιώνονται σε ορθο-θέση.



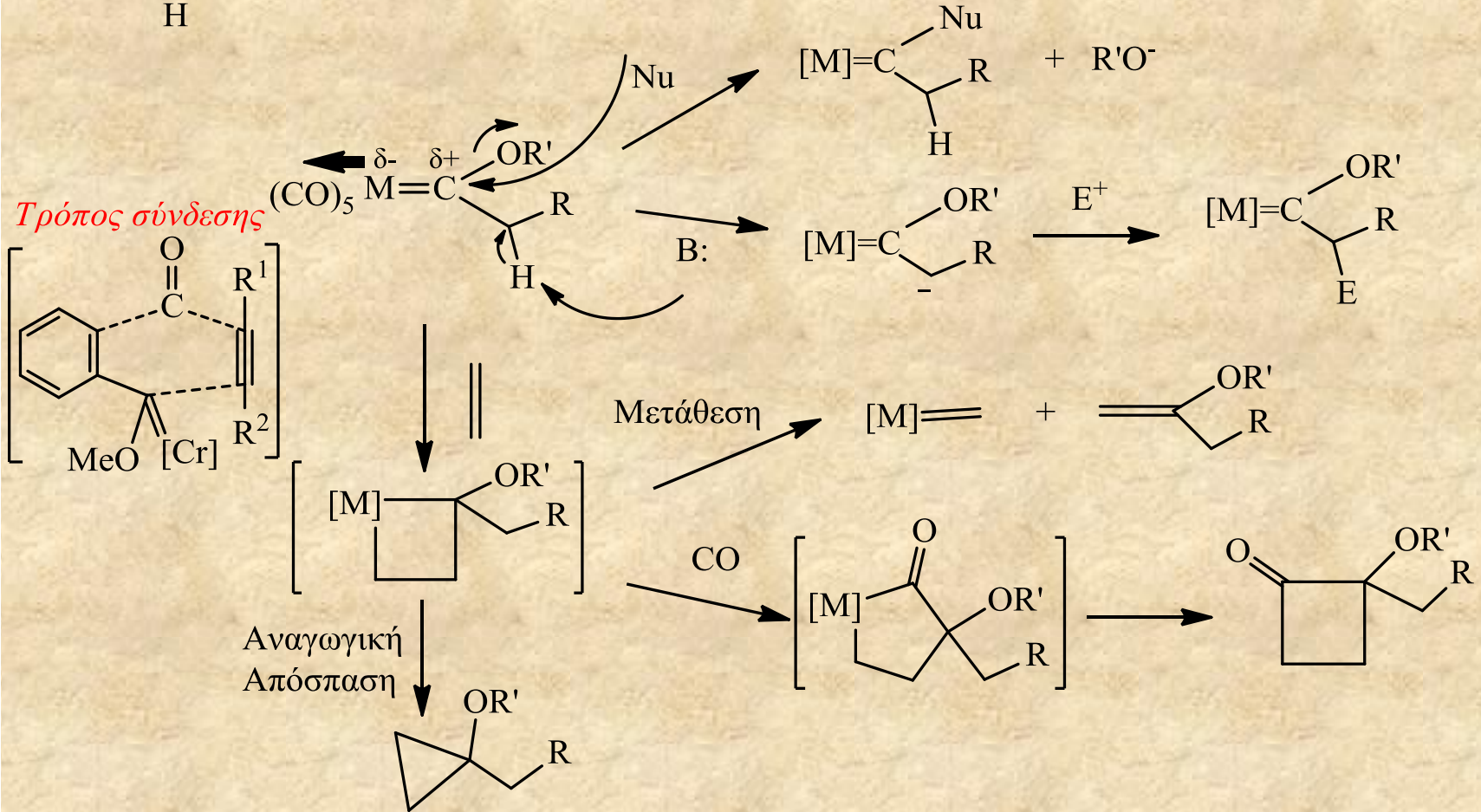
III) Ενεργοποιούν βενζυλικούς C, που υφίστανται π.χ. προσθήκη Michael.



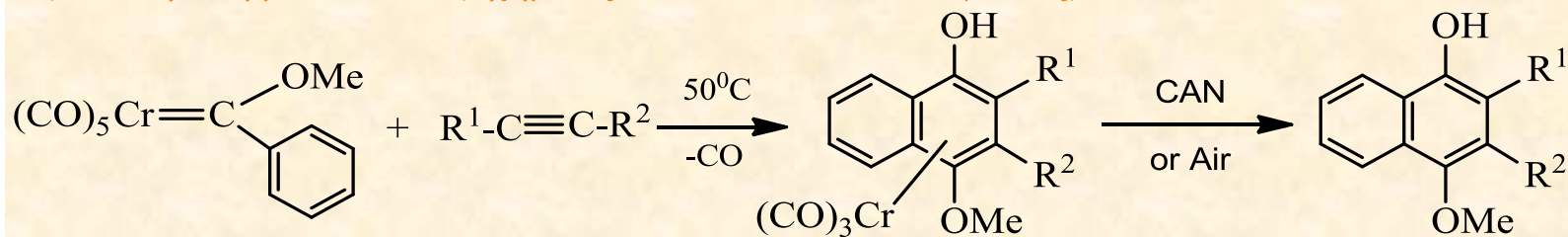
γ) Σύμπλοκα Cr-καρβενίων (καρβένια τύπου Fischer). Περιέχουν ηλεκτρονιόφιλο C (κατ' αναλογία με τον C των εστέρων).



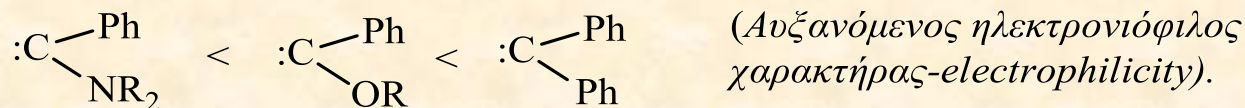
Αντιδράσεις καρβενίων τύπου Fischer.



I) Αντίδραση με αλκύνια (Σχηματίζονται 2-αλκυλο-α-ναφθόλες)



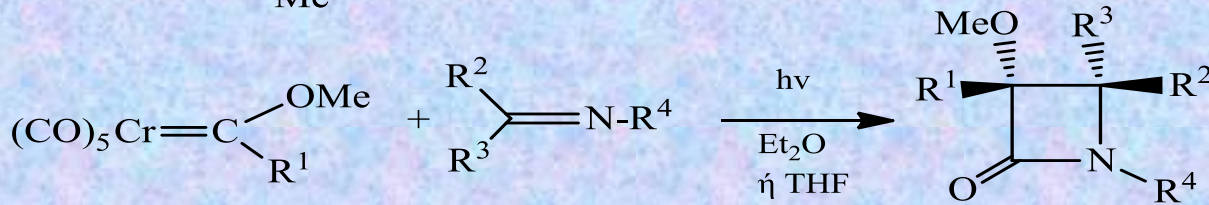
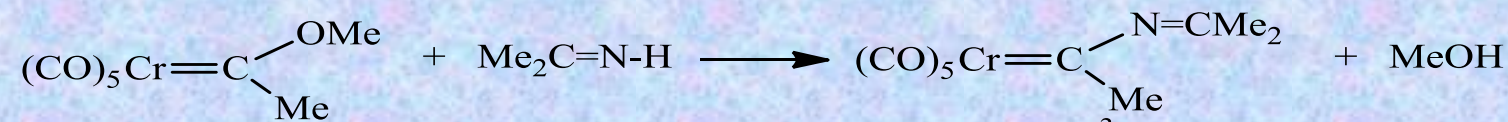
Σειρά δραστηριότητας καρβενίων τύπου Fischer.



Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη σύνθεση αντιβιοτικών (παραγώγων της βιταμίνης K).

II) Αντίδραση με ιμίνες (Σύνθεση β-λακταμών).

Θερμικά προσβάλλεται ο α-C. Φωτοχημικά σχηματίζονται β-λακτάμες στερεοειδικά.



R¹: Me, Ph.

R³: Ph, PhCH=CH.

R²: H, Ph.

R⁴: Me, Ph, H, PhCH₂, MeO-C₆H₄-

III) Αντίδραση με αζωβενζόλιο. Με ήπιες συνθήκες (0°C, χαμηλή ένταση φωτός) το κύριο προϊόν είναι η 1,3-διαζετιδινόνη.

