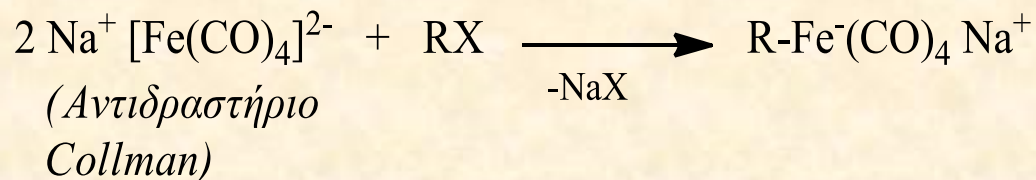


# ΟΡΓΑΝΟΣΙΔΗΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

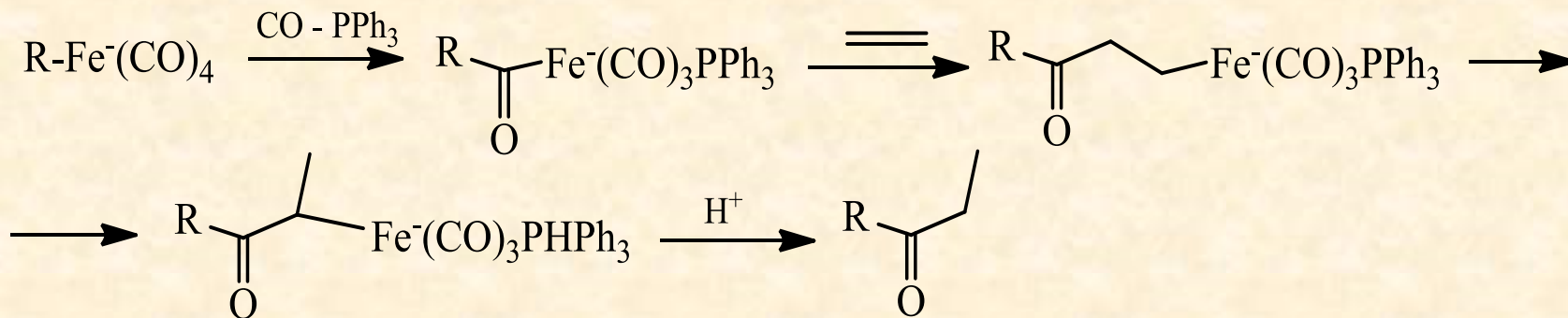
α) Σύμπλοκα ακυλο-ενώσεων σιδήρου.

1) Σύνθεση κετονών.

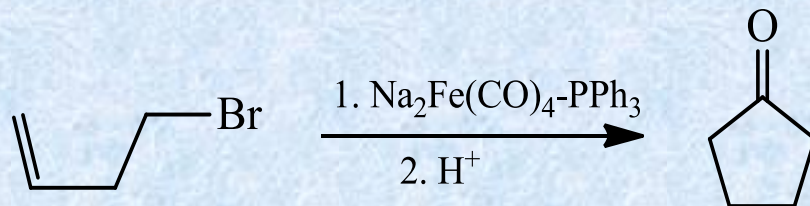
Δεσμοί C-Fe σχηματίζονται εύκολα με πυρηνόφιλη υποκατάσταση (οξείδωση) ενός ανιονικού συμπλόκου σιδήρου σε RX ή RTs.



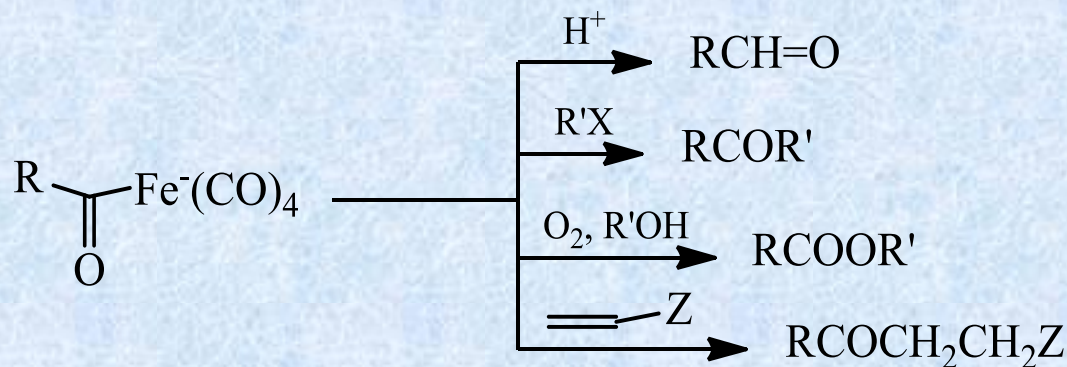
Παρουσία CO και PPh<sub>3</sub> αντιδράσεις εισαγωγής ligand και ανταλλαγής οδηγούν σ' ένα σύμπλοκο, που αντιδρά με αλκένια προς κετόνες μετά από ισομερείωση και υδρόλυση.



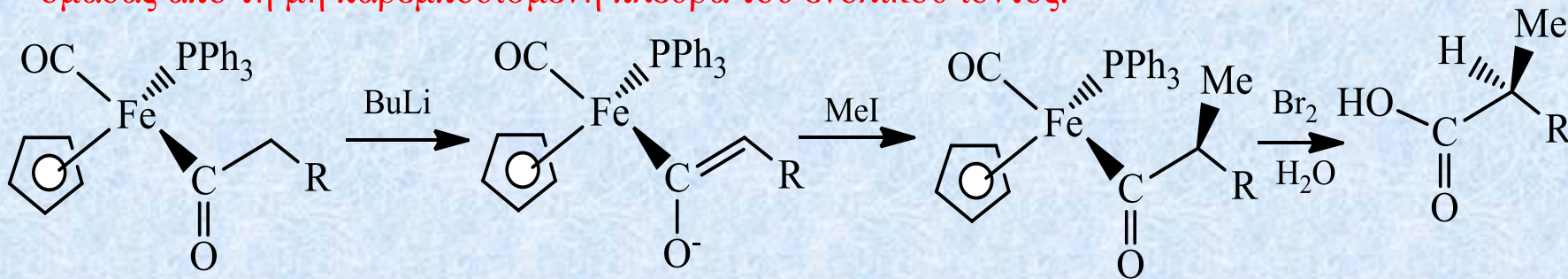
Με τη μέθοδο αυτή συντίθενται κυκλοπεντανόνες σε φυσικά προϊόντα.



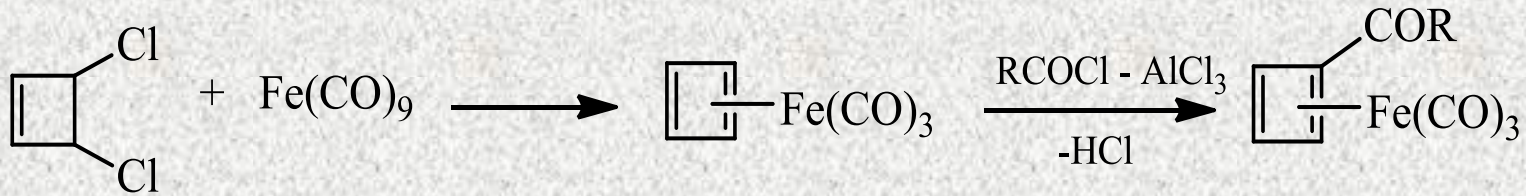
Τα ακυλοσιδηρικά ανιόντα δίνουν διάφορες χρήσιμες αντιδράσεις.



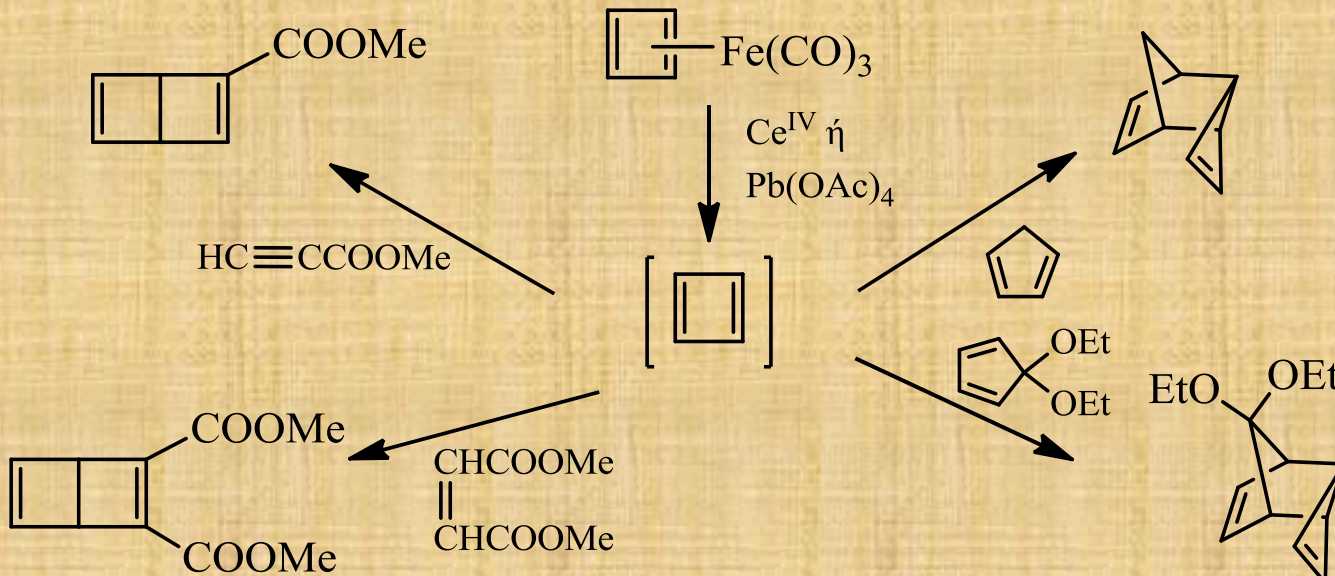
II) Εναντιοεκλεκτική σύνθεση. Αλκυλίωση εναντιοεκλεκτικά μιας ενολοποιήσιμης ακυλομάδας από τη μη παρεμποδισμένη πλευρά του ενολικού ιόντος.



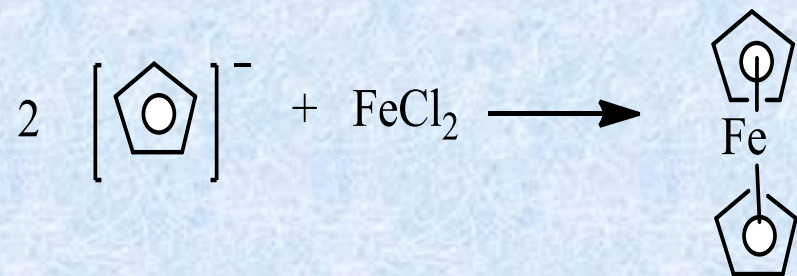
**β) Σταθεροποίηση κυκλοβουταδιενίου.** Αυτό έχει μεγάλη τάση, είναι ασταθές και έχει πολύ μικρή περίοδο ζωής. Σαν σύμπλοκο με  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  χρησιμοποιείται συνθετικά και αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα.



Από το σύμπλοκο το κυκλοβουταδιένιο ελευθερώνεται με οξείδωση και μπορεί να αντιδράσει με διένια σε αντιδράσεις Diels-Alder ή σε [2+2]-αντιδράσεις.

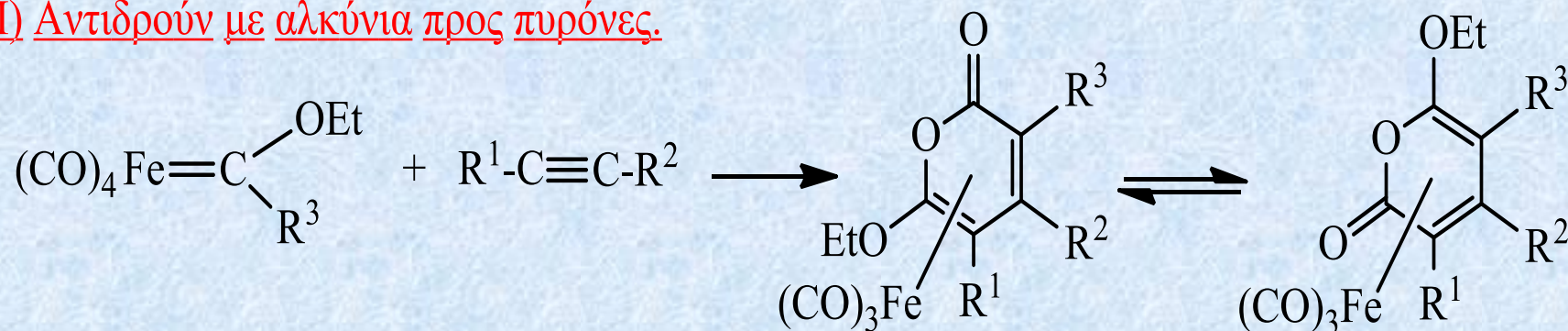


γ) **Φερροκένια.** Είναι από τις καλύτερα γνωστές π-οργανομεταλλικές ενώσεις. Είναι σχετικά σταθερό. Εξαχνώνεται στους 100<sup>0</sup>C. Παρασκευάζεται από άλας Fe<sup>II</sup>.

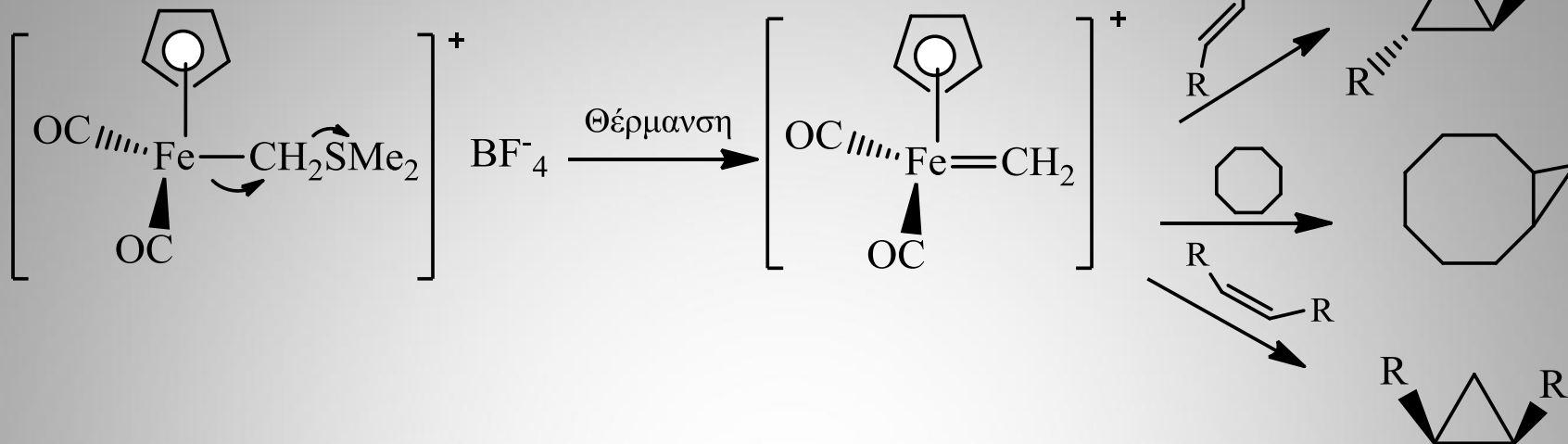


δ) Σύμπλοκα Fe-καρβενίων (καρβένια τύπου Fischer).

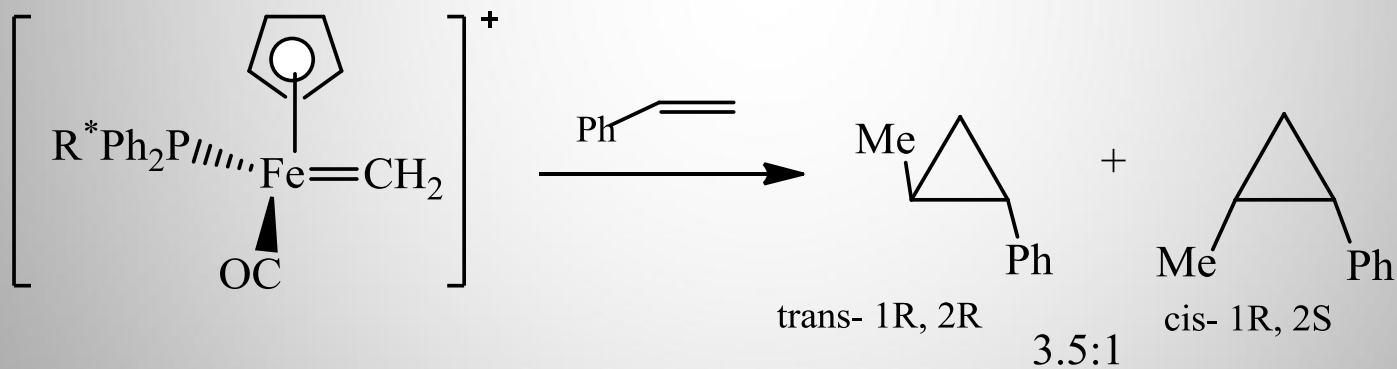
1) Αντιδρούν με αλκύνια προς πυρόνες.



II) Αντιδρούν με αλκένια προς κυκλοπροπανικά παράγωγα.

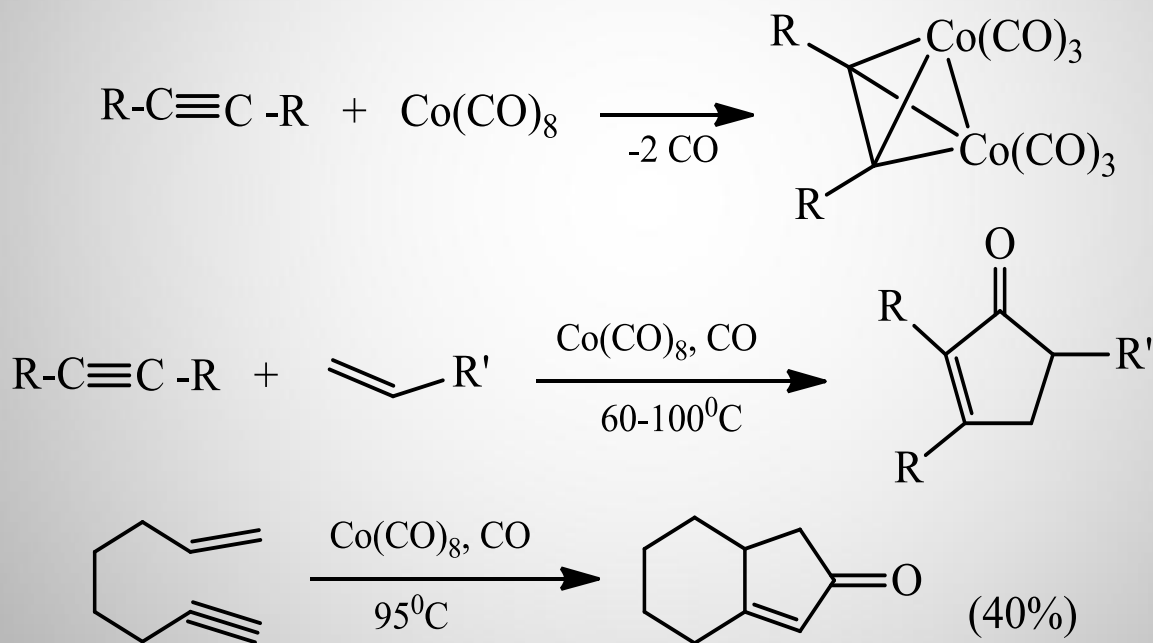


Με ασύμμετρη φωσφίνη στη θέση του CO η αντίδραση γίνεται με ασυμμετρία.

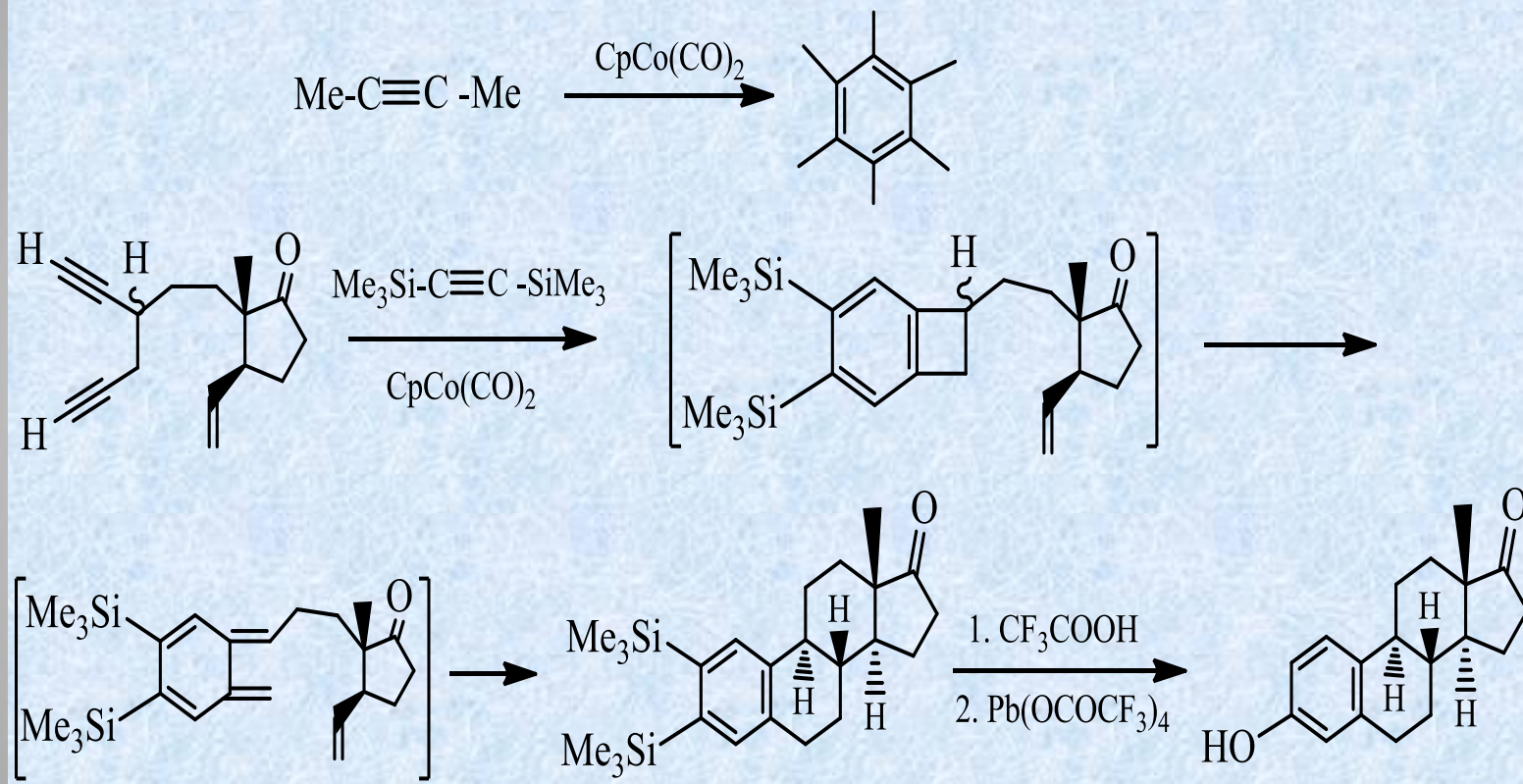


# ΟΡΓΑΝΟΚΟΒΑΛΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

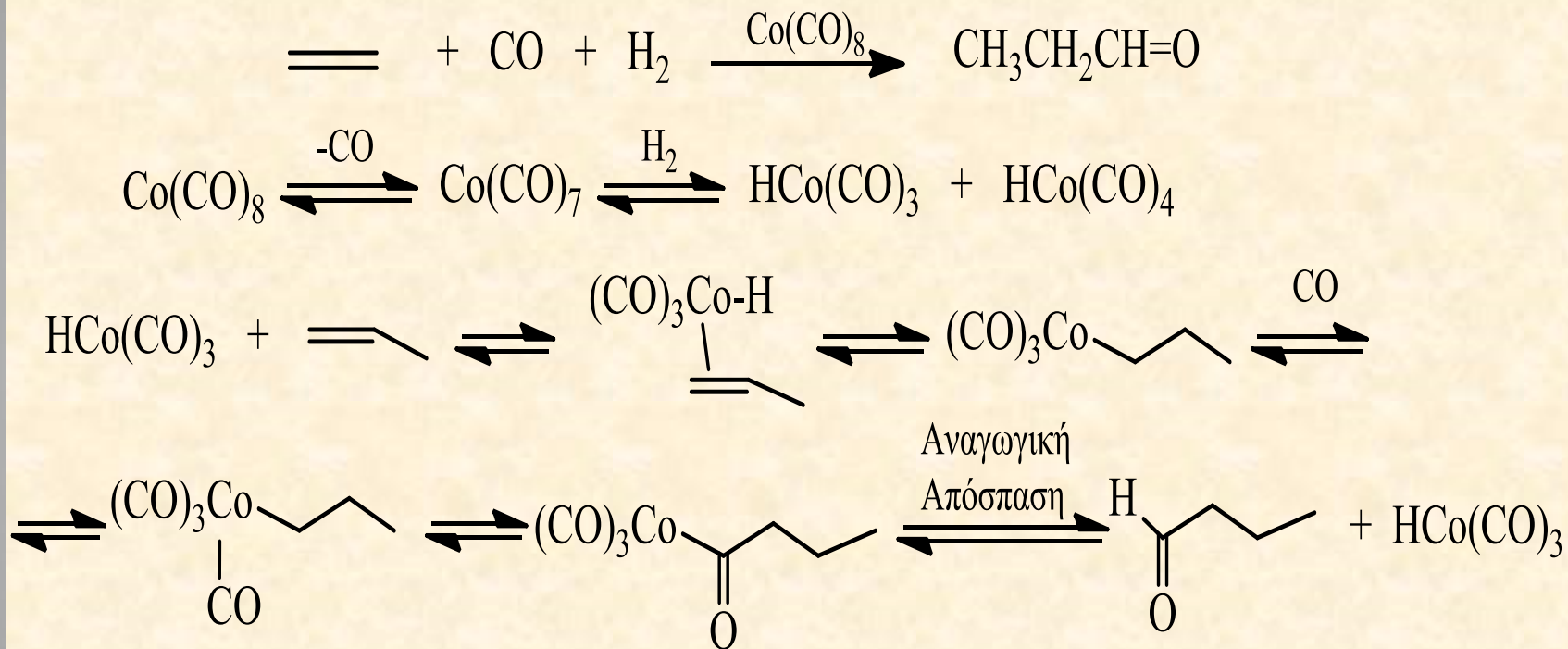
**α) Αντίδραση Pauson-Khand.** Το  $\text{Co}(\text{CO})_8$  αντιδρά με αλκύνια προς τετραεδρικά σύμπλοκα, όπου και τα 4 ε συμμετέχουν σε δεσμούς. Τα σύμπλοκα αυτά χωρίς απομόνωση αντιδρούν με αλκένια και CO προς κυκλοπεντενόνες. Με τη χρήση ενυνίων σχηματίζονται δικυκλικές ενώσεις.



**β) Τριμερισμός αλκυνίων.** Το  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  καταλύει τον τριμερισμό αλκυνίων προς αρωματικές ενώσεις. Η μέθοδος εφαρμόστηκε στη σύνθεση της οιστρόνης από τον Vollhardt.

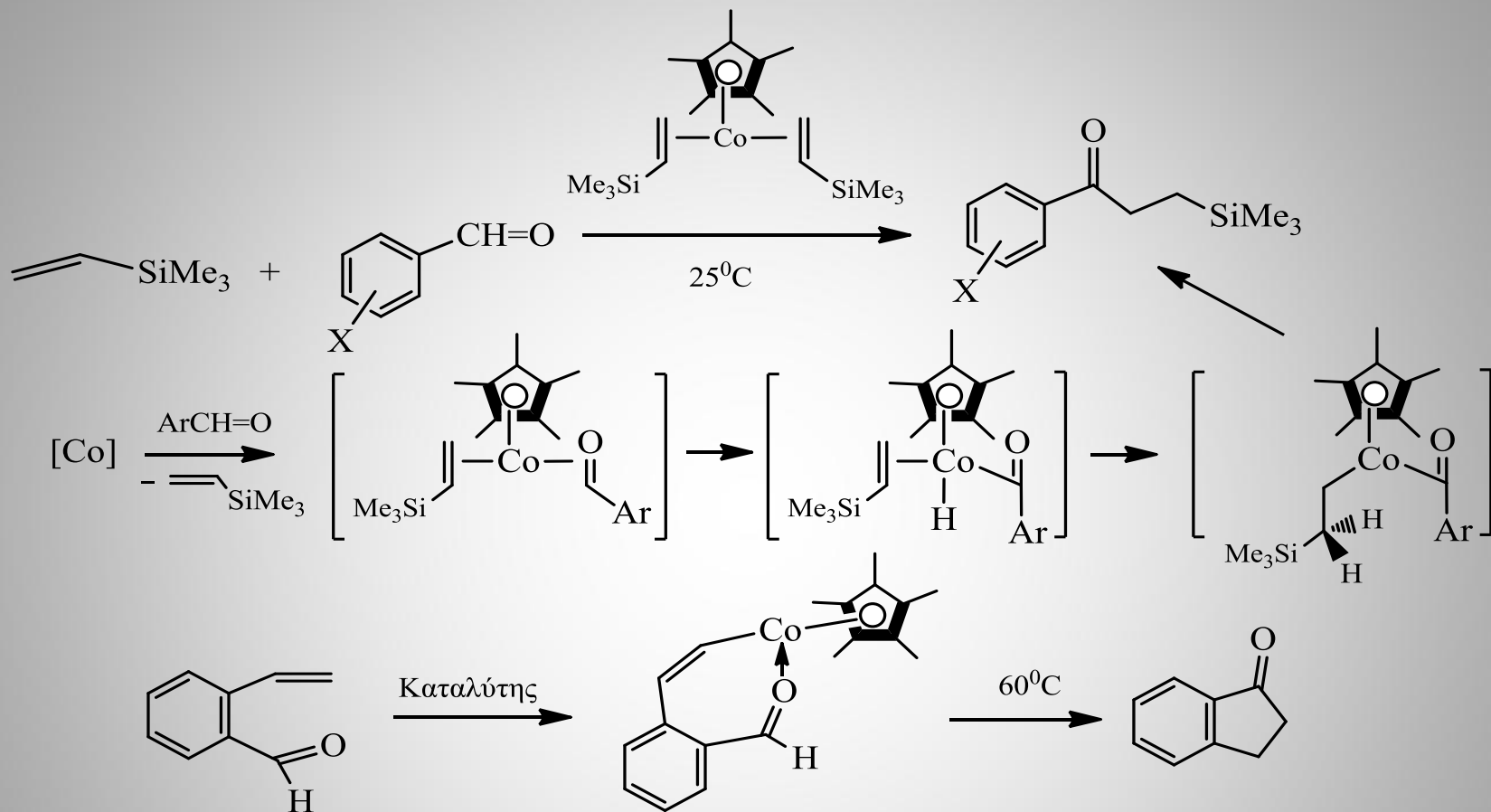


**γ) Υδροφορμυλίωση.** Γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (150<sup>0</sup>C) και σε υψηλή πίεση (300 atm) παρουσία Co(CO)<sub>8</sub> με ενδιάμεσο σχηματισμό HCo(CO)<sub>3</sub>.

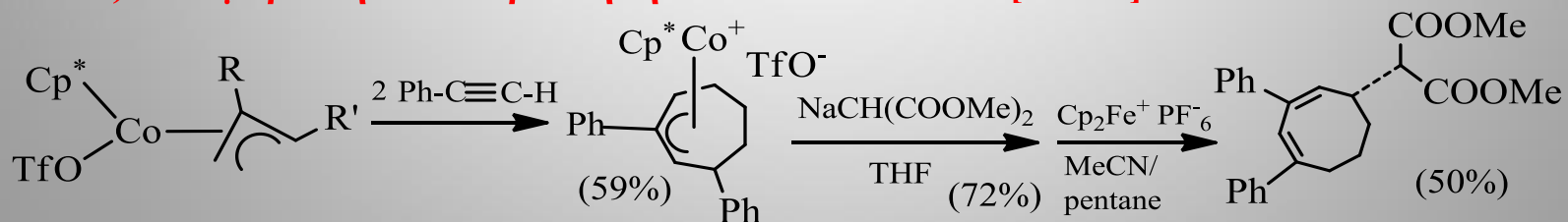




**Υδροακυλίωση ολεφινών με  $\text{ArCH=O}$  καταλυόμενη από  $\text{Co}^{\text{I}}$ .**

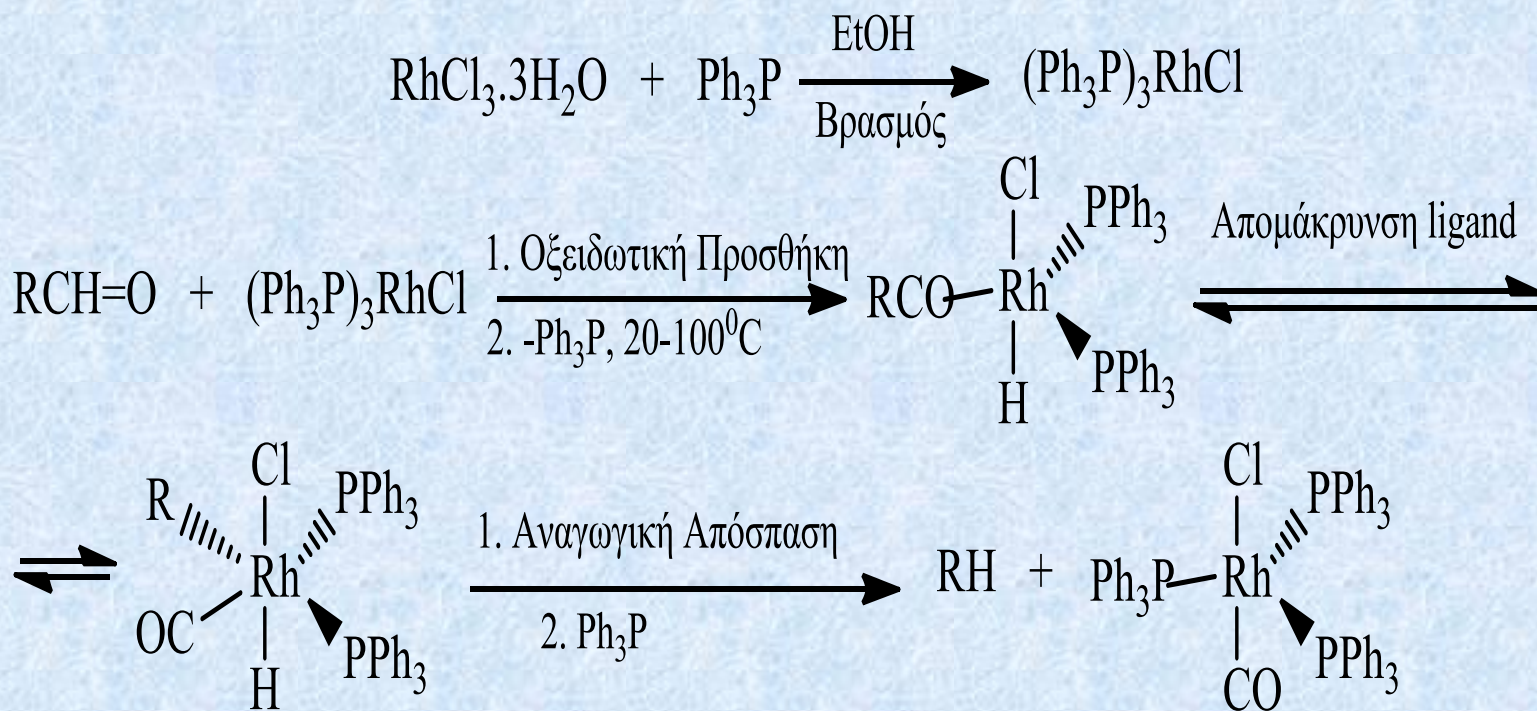


**δ) Ενδομοριακή κυκλοπροσθήκη αλλυλίου/αλκυνίου [3+2+2].**

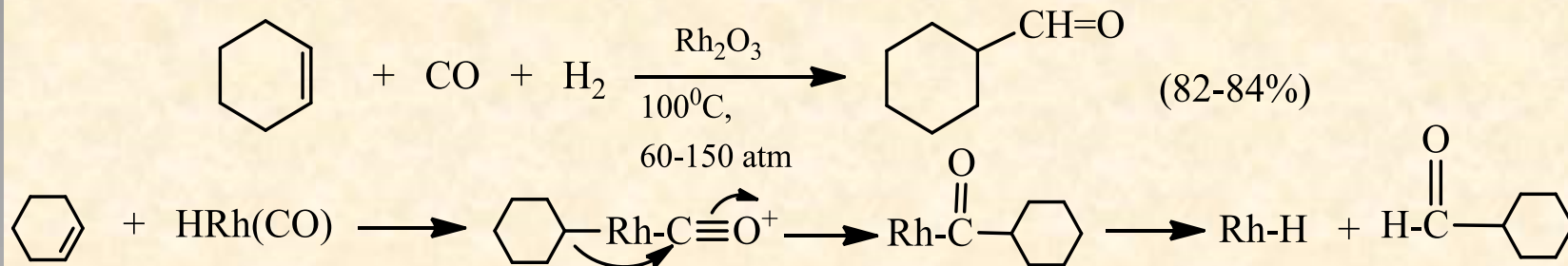


# ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ Rh

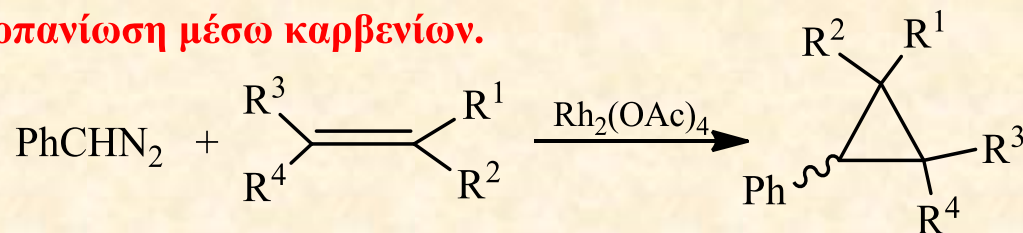
α) Καταλύτης Wilkinson.  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ . Χρησιμοποιείται στην ομογενή υδρογόνωση. Επίσης στην αποκαρβonyλίωση αλδευδών και αλογονιδίων οξέων. Αν υπάρχει R ασύμμετρο, διατηρεί την στερεοχημεία του.



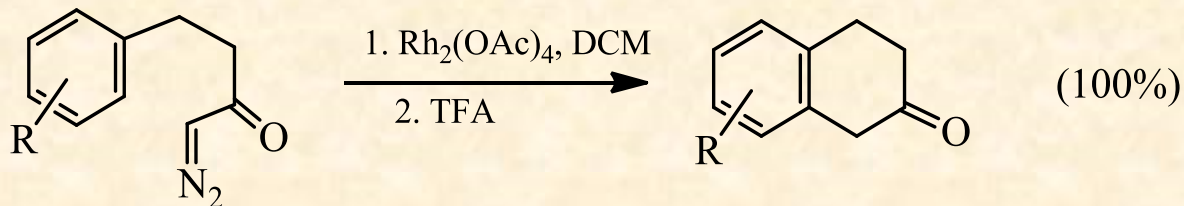
**β) Υδροφορμυλίωση.** Αντίστοιχη με του Co. Μεταφέρεται αλκύλιο από το Rh στο C=O.



**γ) Κυκλοπροπανάωση μέσω καρβενίων.**

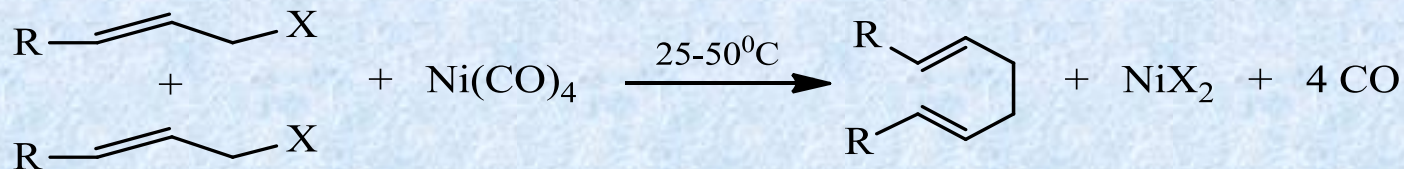


**δ) Εισαγωγή CH μέσω καρβενίου**

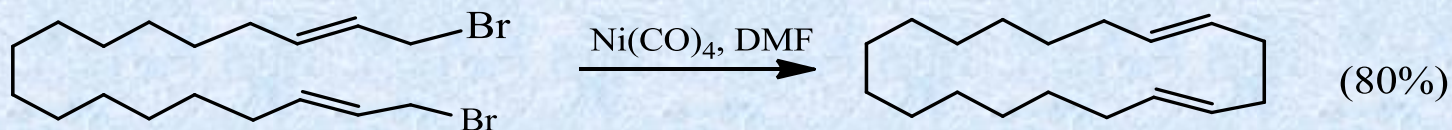


# ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Ni

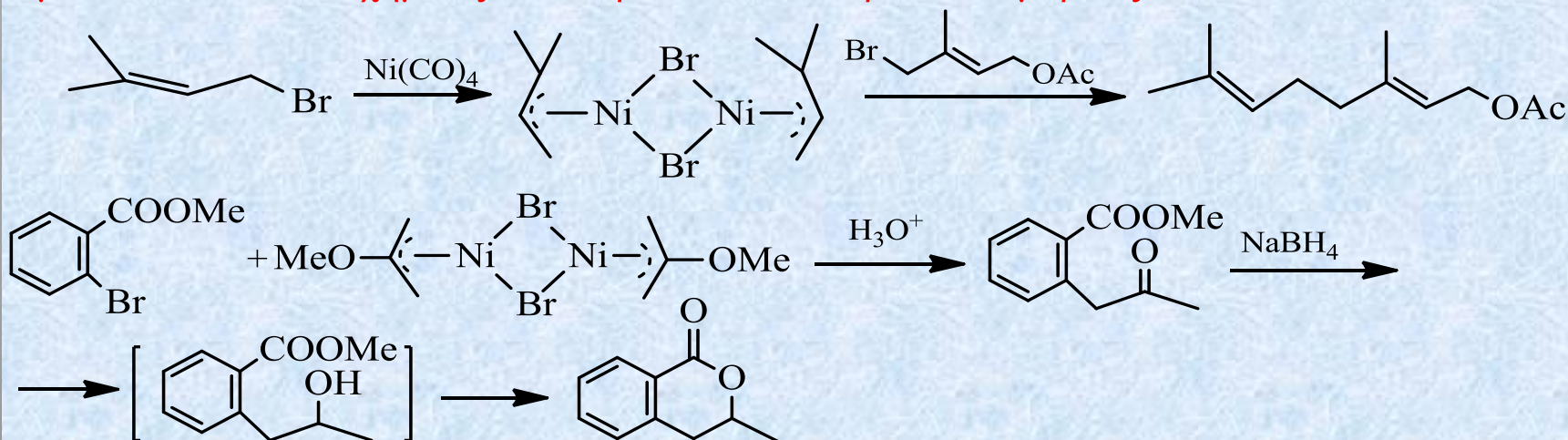
Το  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  προκαλεί αναγωγική σύζευξη αλλυλαλογονιδίων σε DMF (ή σε απρωτικούς διαλύτες).



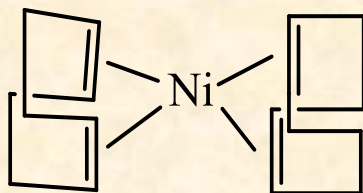
Η μέθοδος χρησιμοποιείται στη μακροκυκλοποίηση.



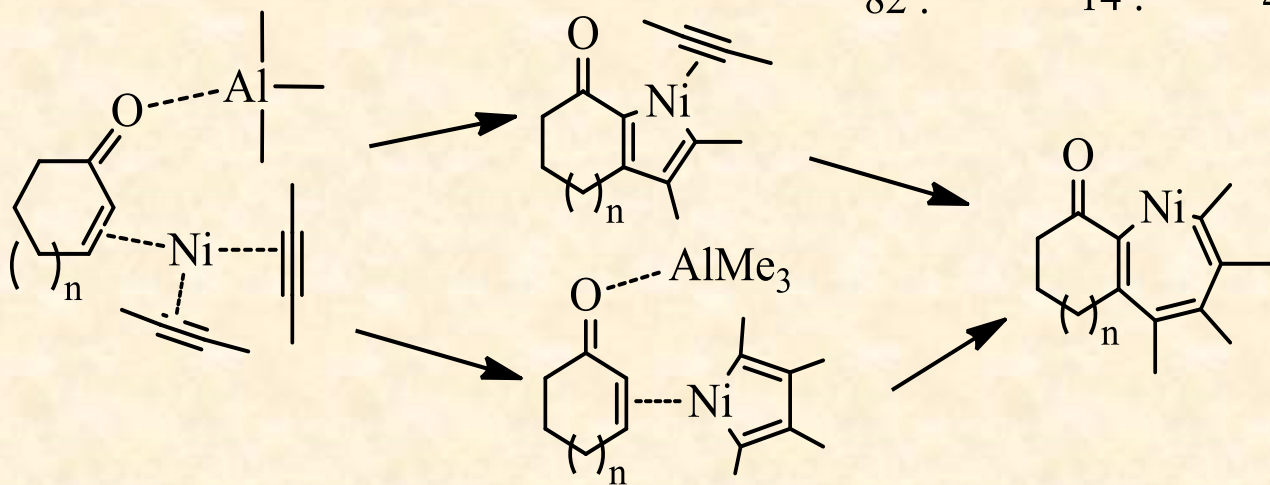
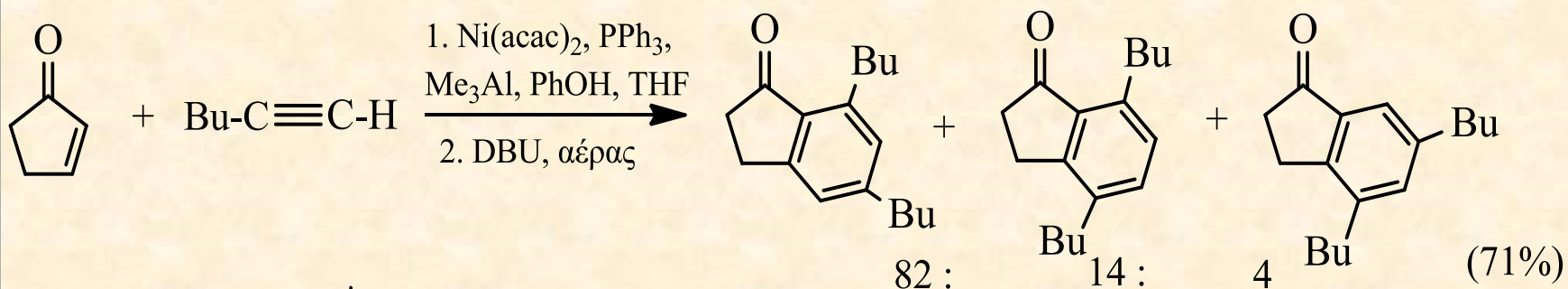
Η αντίδραση του αλλυλαλογονιδίου σε βενζόλιο οδηγεί σ' ένα η<sup>3</sup>-αλλυλο σύμπλοκο, που απομονώνεται με κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία. Αυτό στη συνέχεια συζεύγνεται με άλλο RX. Έτσι σχηματίζονται τερπένια και διυδροισοκουμαρίνες.



Το σύμπλοκο με 1,5-κυκλοοκταδιένιο  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  είναι λιγότερο τοξικό και χρησιμοποιείται αντί του  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .



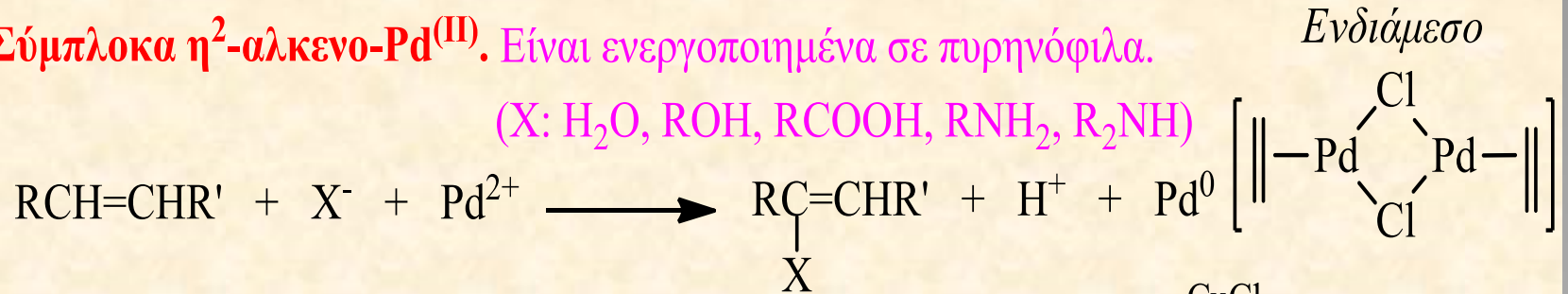
Τριμερισμός regio-εκλεκτικά  $\alpha,\beta$ -ενονών με αλκύνια με κατάλυση από Ni και Al.



# ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Pd

α) Σύμπλοκα η<sup>2</sup>-αλκενο-Pd<sup>(II)</sup>. Είναι ενεργοποιημένα σε πυρηνόφιλα.

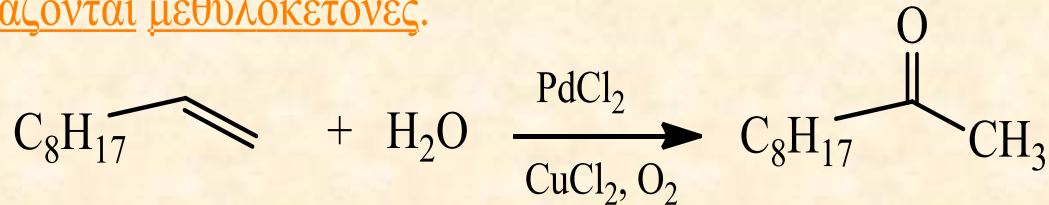
(X: H<sub>2</sub>O, ROH, RCOOH, RNH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>NH)



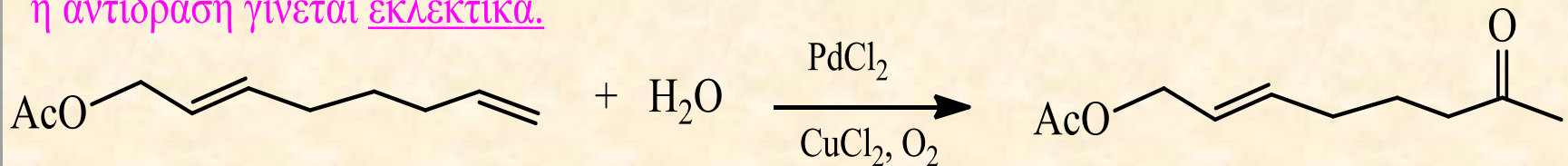
Χρησιμοποιείται καταλυτική ποσότητα Pd<sup>(II)</sup> γιατί στον αέρα:  $Pd^0 \xrightarrow{CuCl_2} Pd^{(II)}$

Στην αντίδραση αυτή στηρίζεται η βιομηχανική μέθοδος σύνθεσης CH<sub>3</sub>CH=O (Walker).

Έτσι παρασκευάζονται μεθυλοκετόνες.

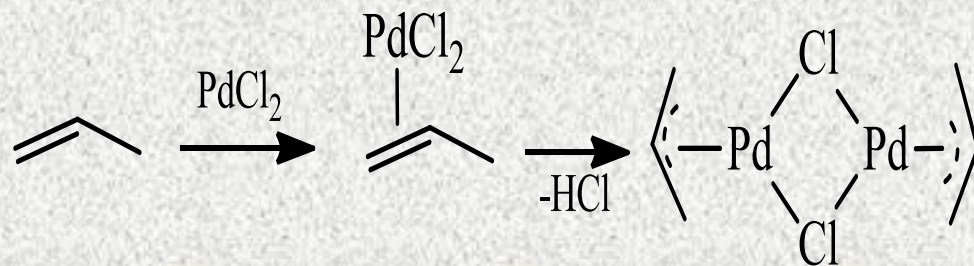


Τα 1,2-διυποκατεστημένα αλκένια αντιδρούν πιο αργά από τα μονουποκατεστημένα, οπότε η αντίδραση γίνεται εκλεκτικά.

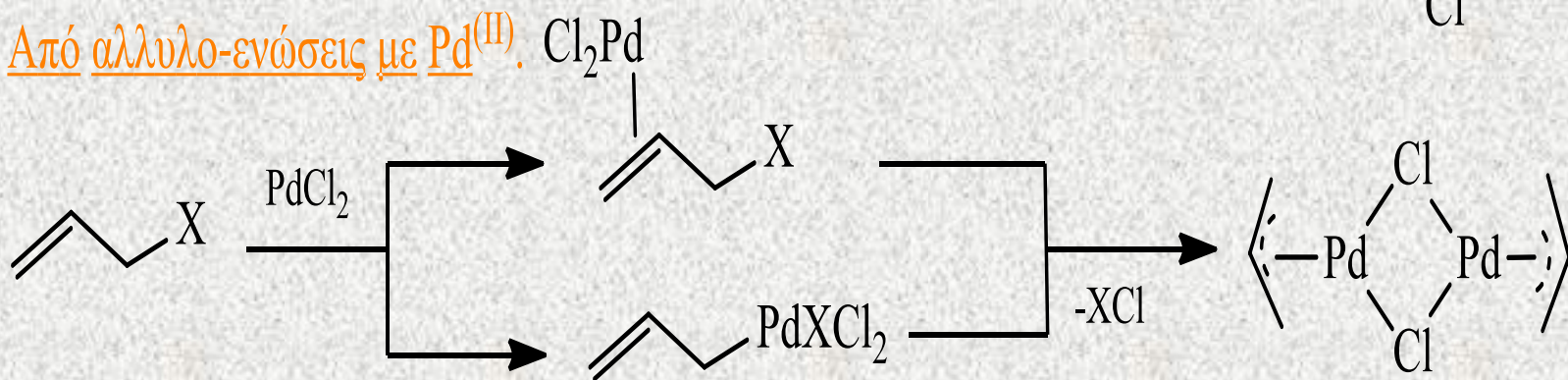


## β) Σύμπλοκα η<sup>3</sup>-αλλυλο-Pd.

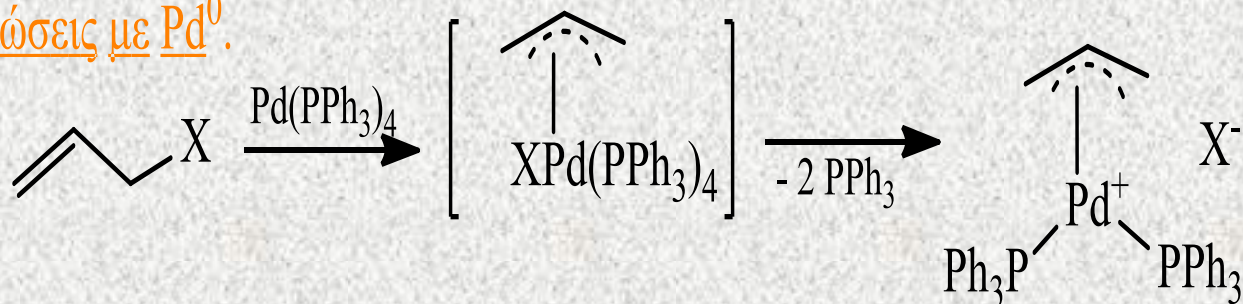
1) Παρασκευές, Από αλκένια με Pd<sup>(II)</sup>.



Από αλλυλο-ενώσεις με Pd<sup>(II)</sup>.

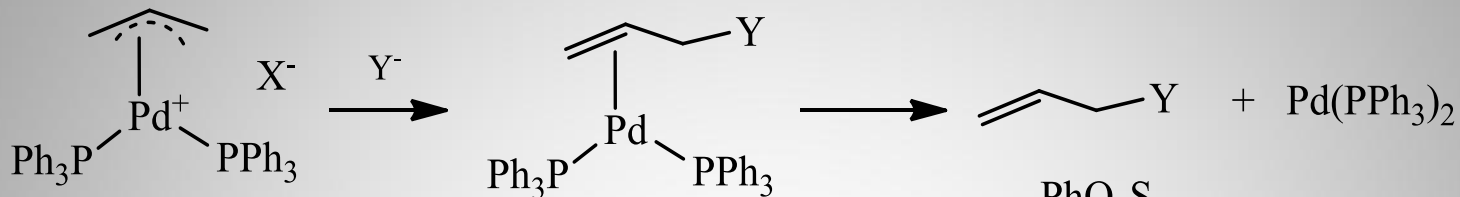


Από αλλυλο-ενώσεις με Pd<sup>0</sup>.

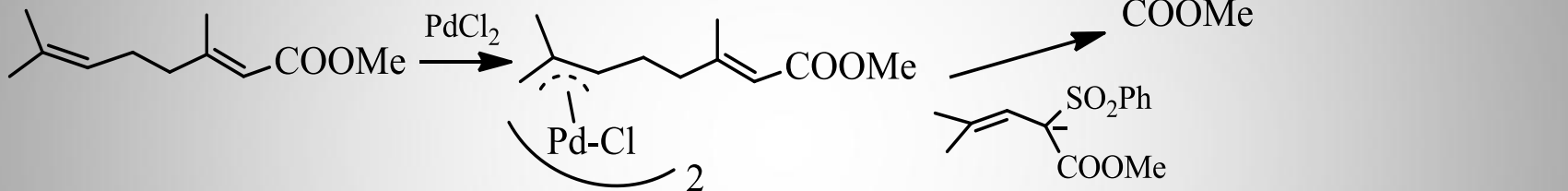


## II) Αντιδράσεις.

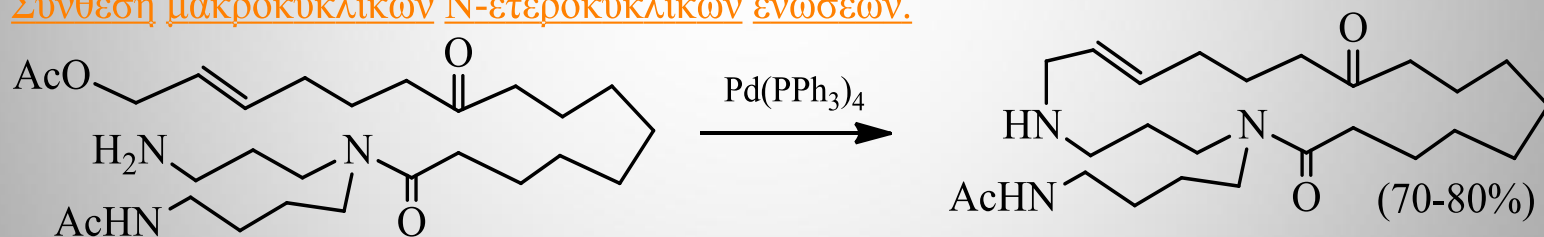
Με πυρηνόφιλα στο λιγότερο υποκατεστημένο άτομο C.



Πρενυλίωση.

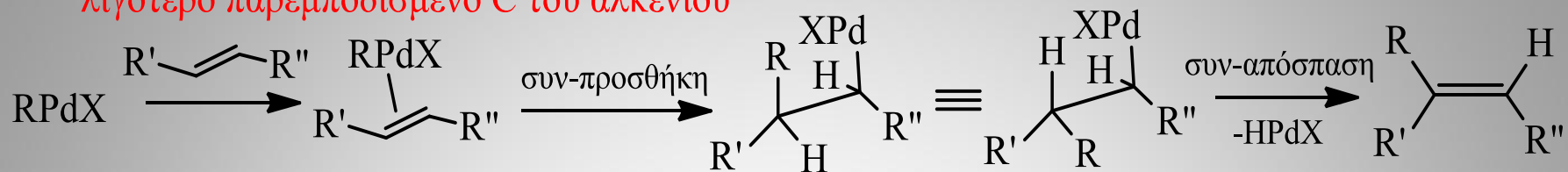


Σύνθεση μακροκυκλικών N-ετεροκυκλικών ενώσεων.



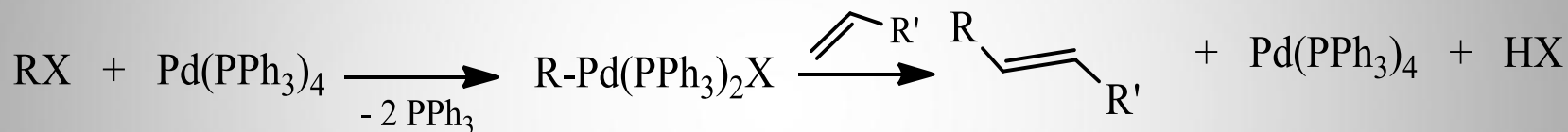


**γ) Αντίδραση Heck.** Αντίδραση σύζευξης, όπου το R του  $RPdX$  αντικαθιστά H από το λιγότερο παρεμποδισμένο C του αλκενίου



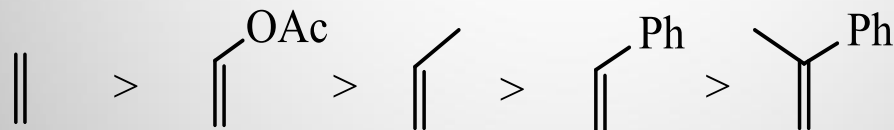
R: Ar, allyl,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{C-CH}_2$ , χωρίς  $\beta\text{-H}$ .

Τα  $RPdX$  μπορεί να σχηματισθούν και in situ

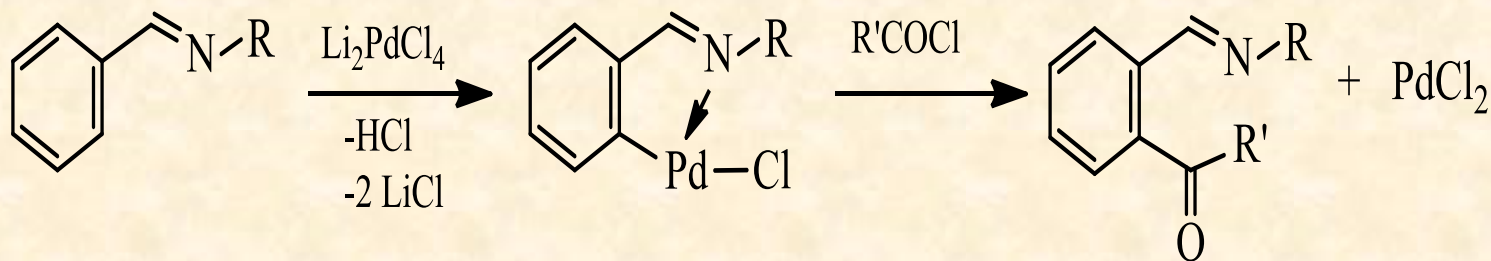


R': Alkyl, aryl,  $\text{COOMe}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH(OEt)}_2$ .

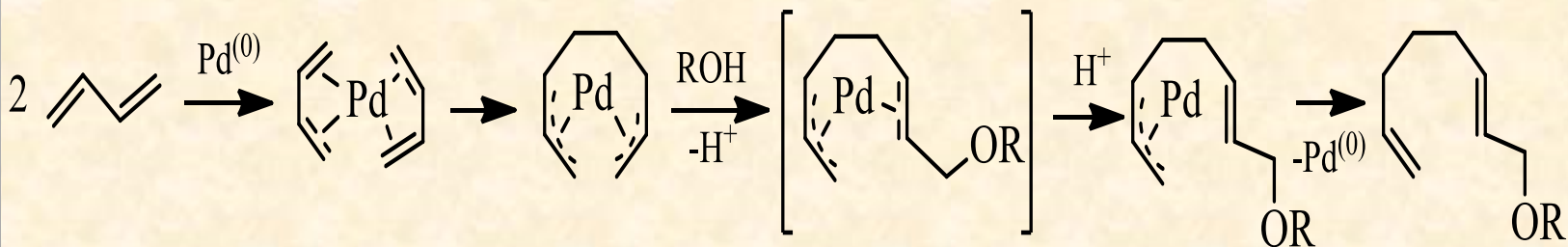
Η σύζευξη εξαρτάται από στεreoχημικούς παράγοντες. Η σειρά δραστηριότητας είναι:



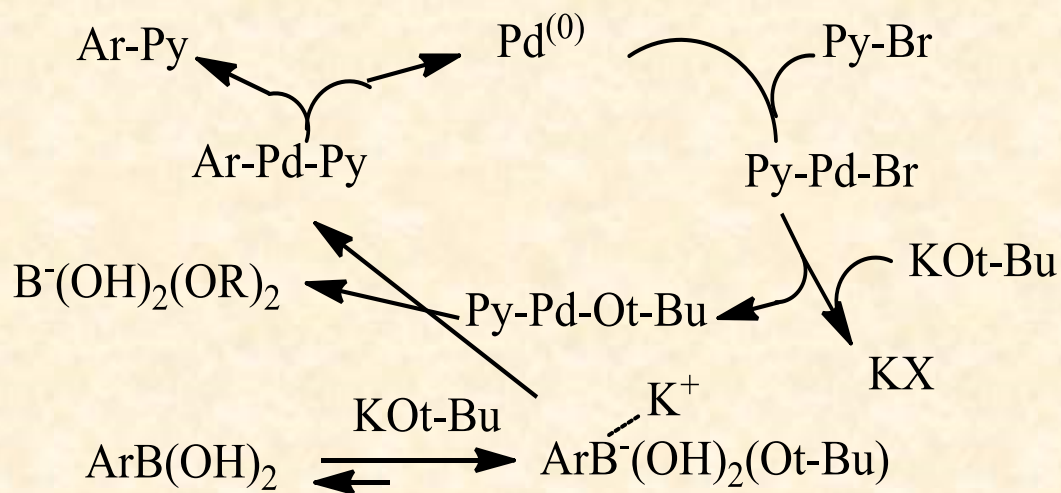
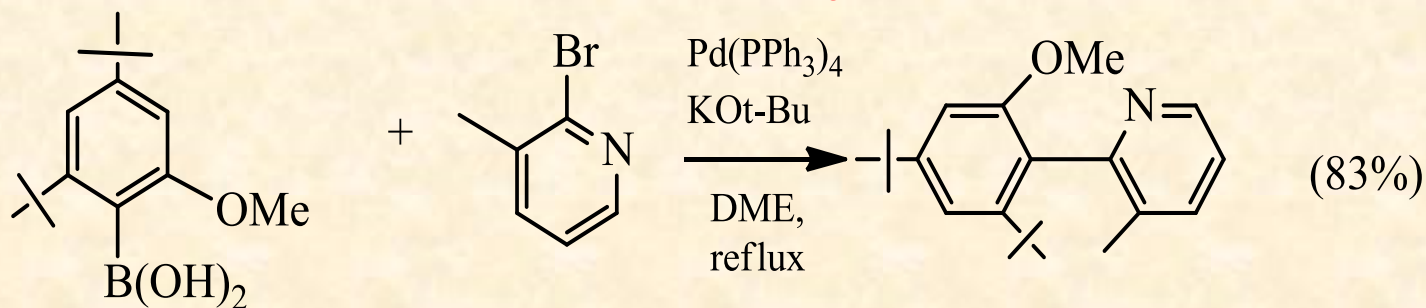
**δ) Ορθο-μεταλλίωση με Pd.** Το άτομο του C στο Pd έχει πυρηνόφιλο χαρακτήρα και αντιδρά με  $\text{RCOCl}$  και αλκένια.



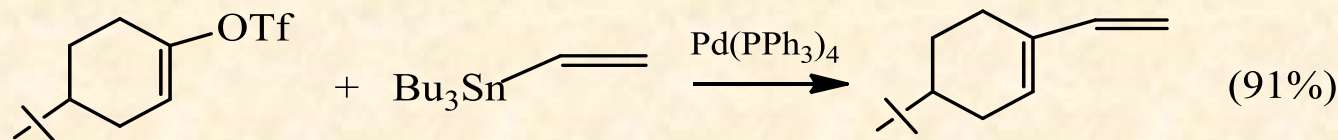
**ε) Τελομερείωση.** Αντίδραση συζυγών διενίων με  $\text{Pd}^{(0)}$  παρουσία πυρηνοφίλων. Αρχικά γίνεται διμερισμός προς δις π-αλλυλο-σύμπλοκο, στη συνέχεια πυρηνόφιλη προσβολή και αναγωγική απόσπαση.



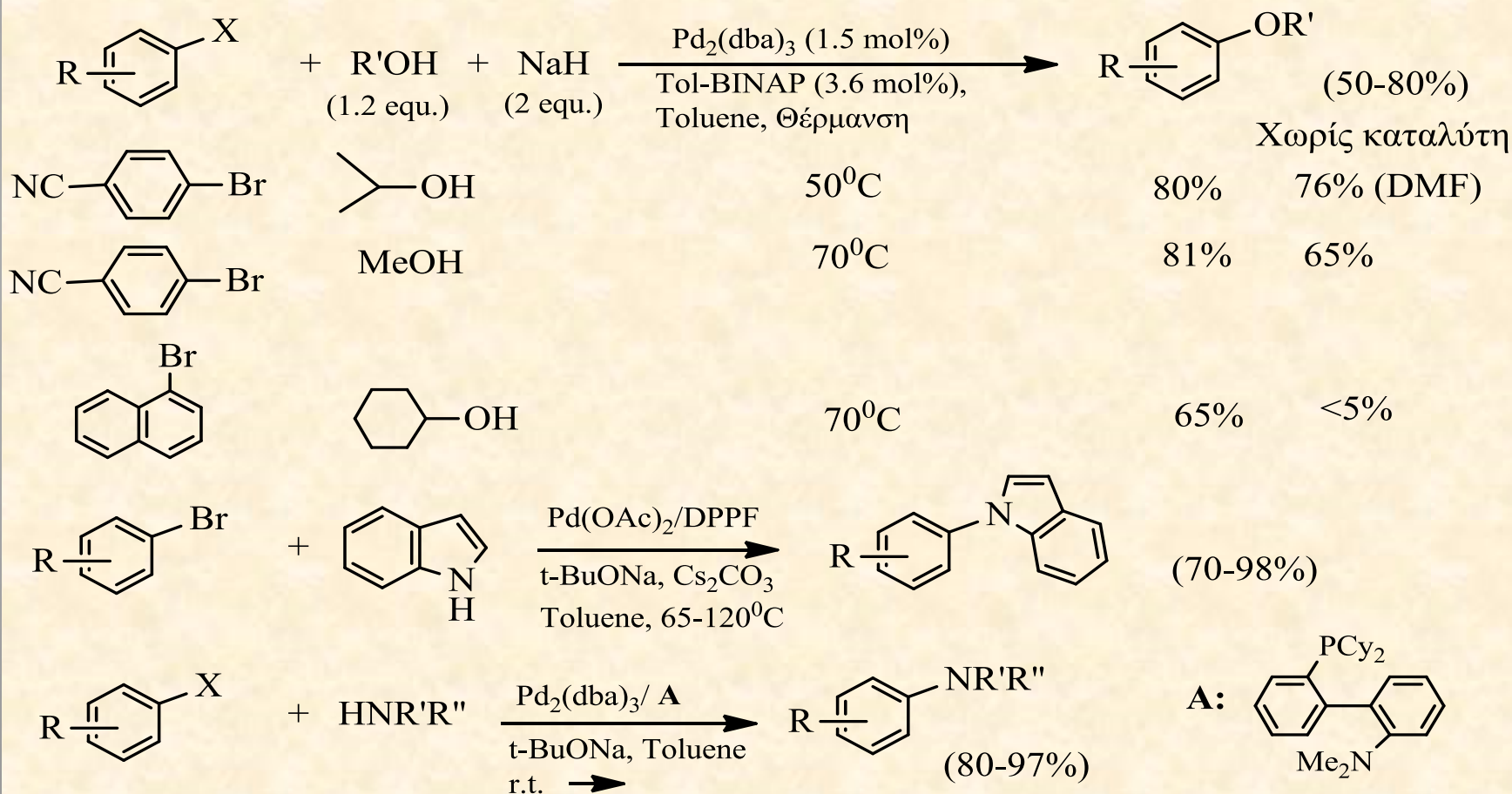
**στ) Σύζευξη Suzuki.** Βινυλοβορονικά και αρυλοβορονικά οξέα συζεύγγονται με βινυλο-αλογονίδια και αρυλαλογονίδια παρουσία  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .



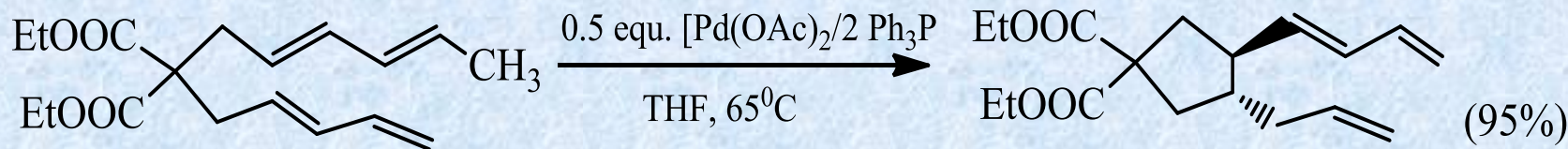
**ζ) Σύζευξη Stille.** Σύζευξη οργανοκασσιτερικών αντιδραστηρίων (βινυλο- ή αρυλο) με βινυλοαλογονίδια, βινυλοτριφλικές εστέρες, ακυλοχλωρίδια, οξικούς αλλυλεστέρες παρουσία ενώσεων Pd [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ].



**η) Σύζευξη αρυλαλογονιδίων με ROH ή RR'NH με κατάλυση Pd.**



**θ) Κυκλοποίηση ακύκλων δις-διενίων με καταλύτη Pd.**



**ι) [4+2] Κυκλοποίηση με διμερισμό ενυνίων προς στυρένια με κατάλυση Pd**

