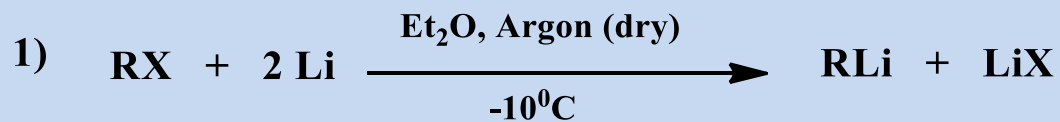


## 2. ΟΡΓΑΝΟΛΙΘΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

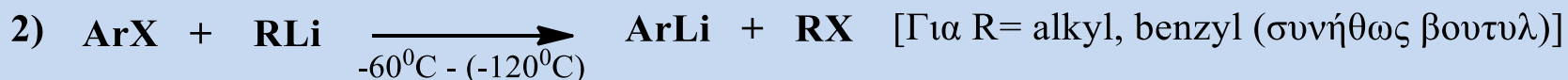
**Περισσότερο δραστικές από τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Ισχυρότερα πυρηνόφιλα.**

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.

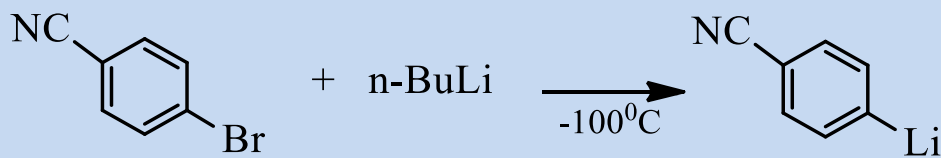
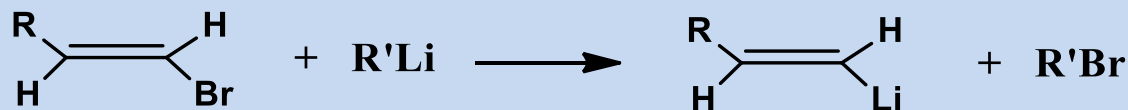
## A. Παρασκευές.



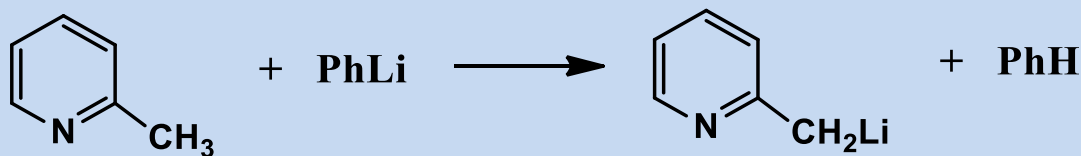
ArX: Πιο αδρανή με πυρηνόφιλα. Η μέθοδος έχει εφαρμογή για τη σύνθεση ArLi ενώσεων με θέρμανση στο σ.ζ. του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.



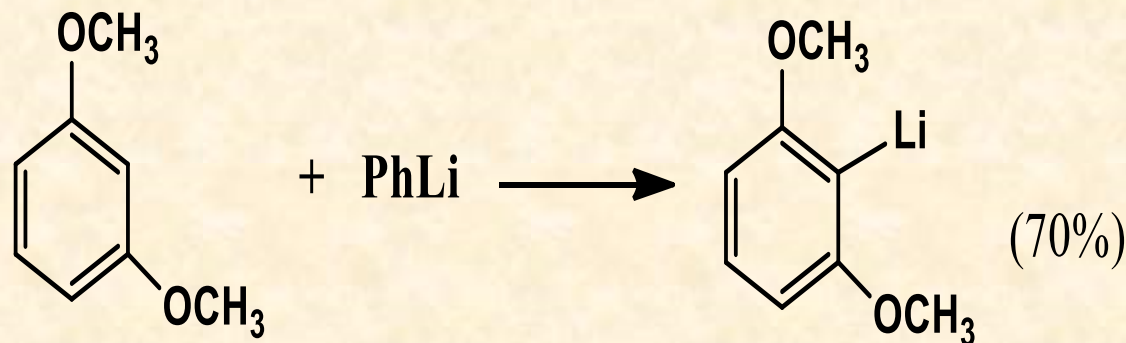
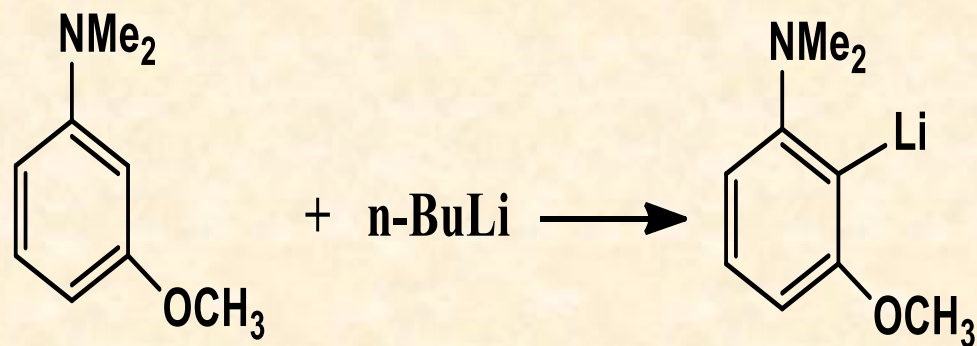
Σύνδεση Li με τον πιο ηλεκτραρνητικό C.

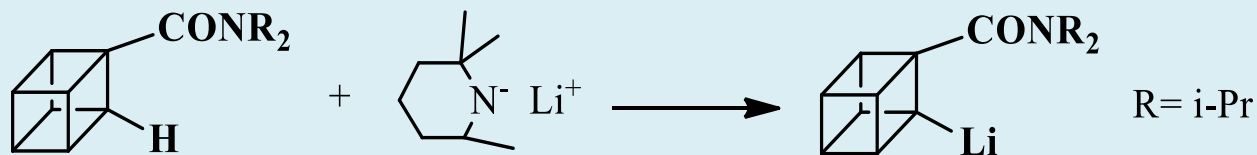
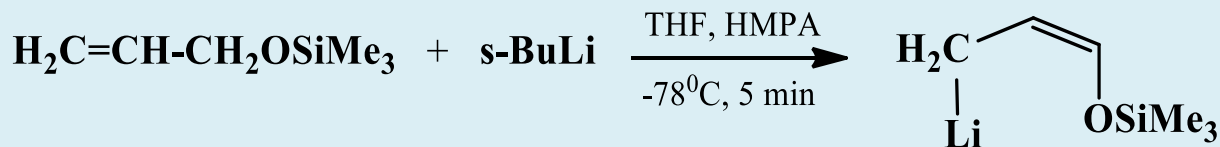
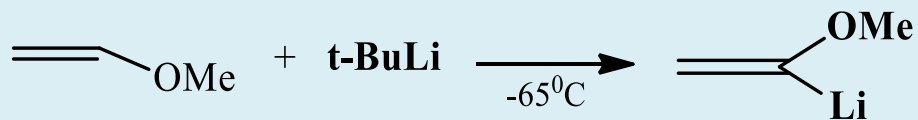
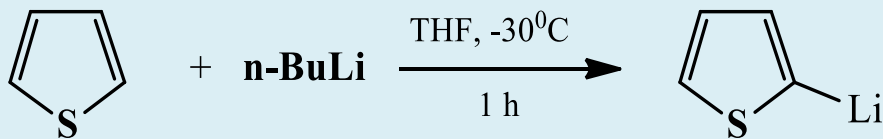
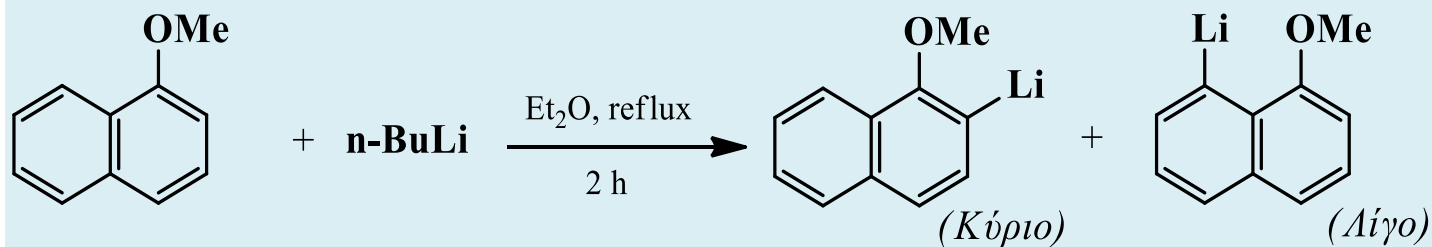
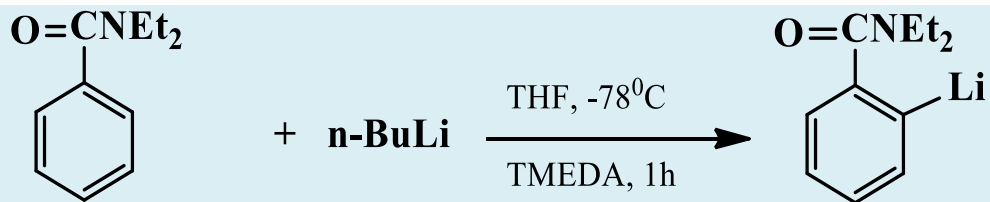


3) Μεταλλίωση οξίνων υδρογονανθράκων

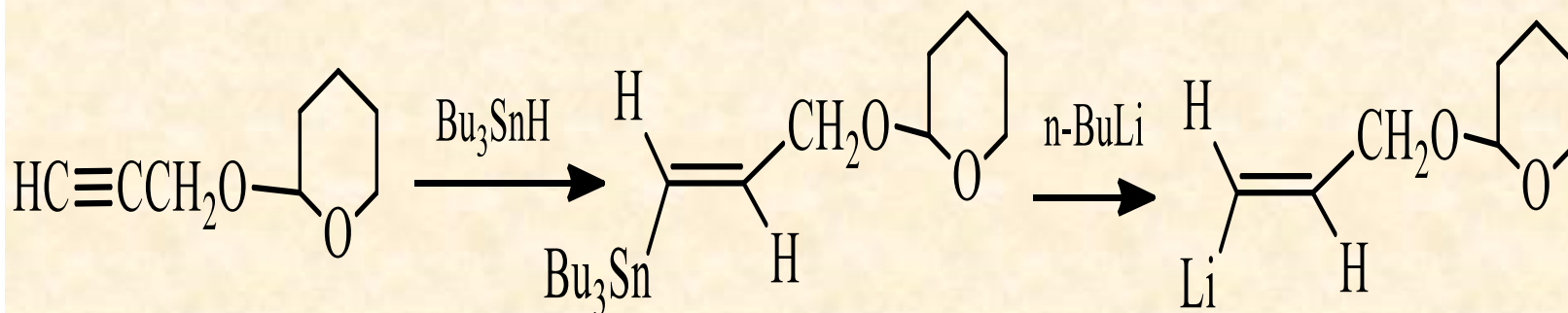
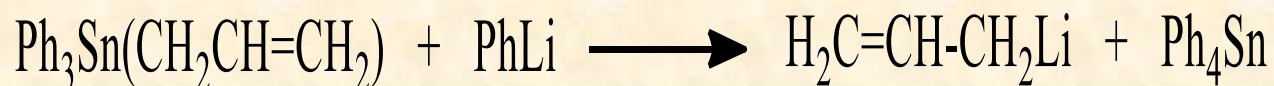


Παρουσία N, O, S, X σε αρωματικούς δακτυλίους προκαλεί regio-εκλεκτική λιθίωση σε ορθο-θέση. Αντίστοιχη παρουσία σε ολεφίνες οδηγεί σε λιθίωση στον C του διπλού δεσμού, που φέρει το ετεροάτομο. Αλλυλικά συστήματα λιθιώνονται υπό αλλυλική μετάθεση., ενώ κουβανικά παράγωγα λιθιώνονται σε α-θέση.





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

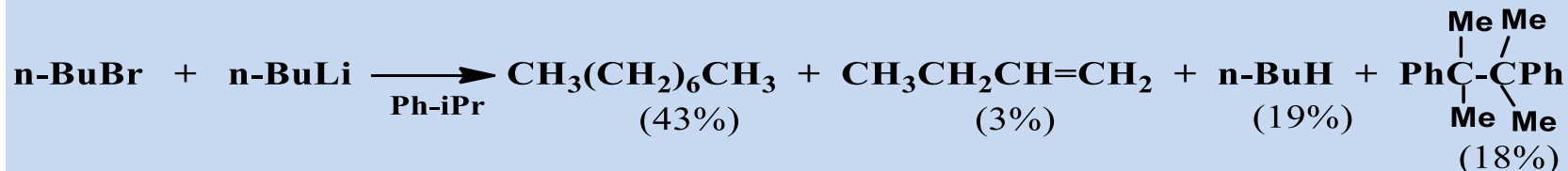


## B. Αντιδράσεις

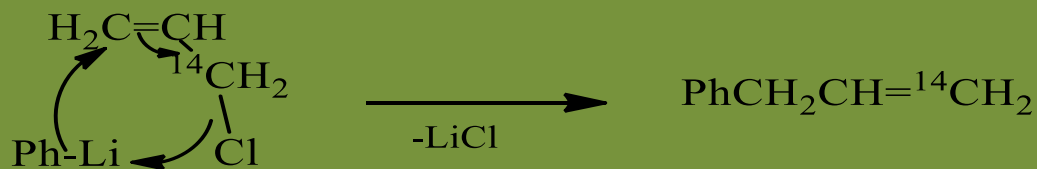
### 1) Αντίδραση με RX (Με καλές αποδόσεις).



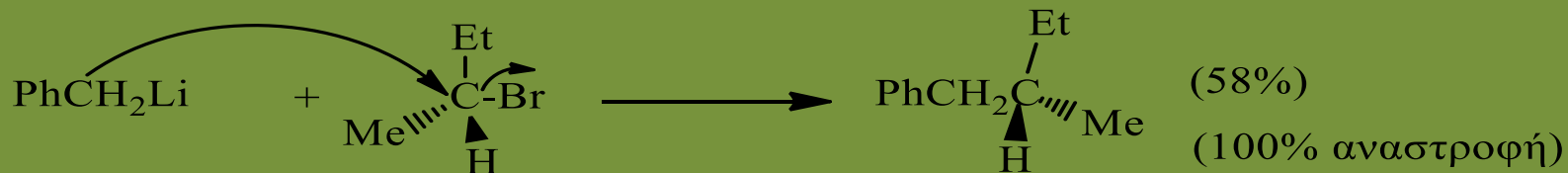
### Μηχανισμός ελευθέρων ριζών.



Τα αλλυλοαλογονίδια αντιδρούν με κυκλικό σύγχρονο μηχανισμό.

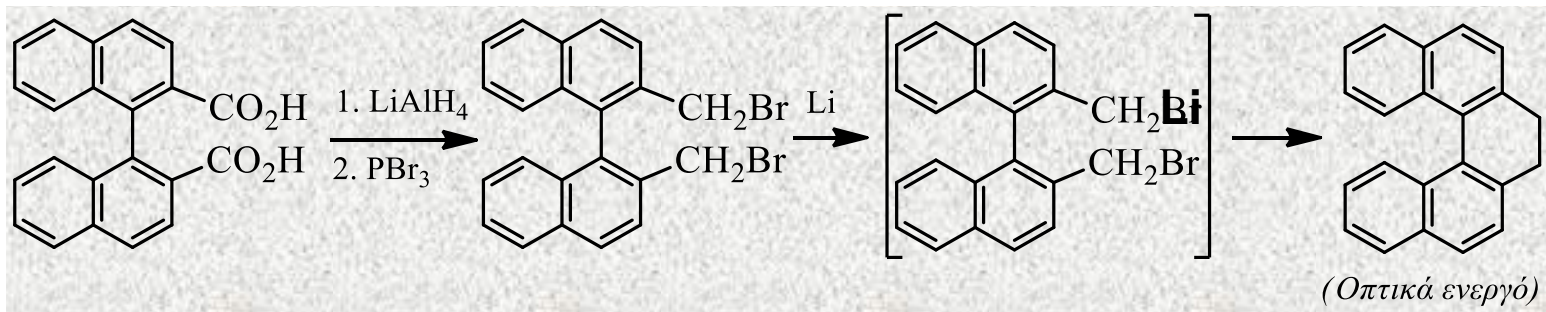


Το  $\text{PhCH}_2\text{Li}$  δίνει προϊόντα αναστροφής της δομής.



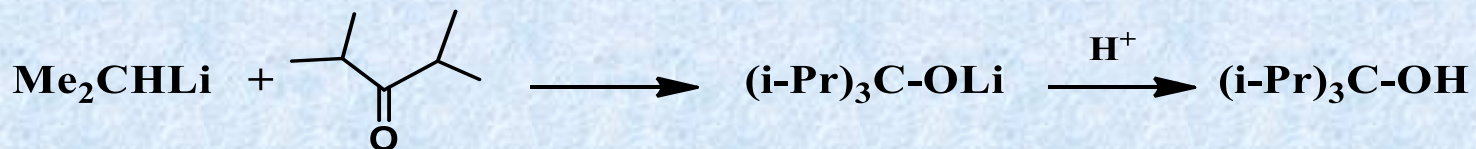
Οι βινυλολιθιακές ενώσεις αντιδρούν υπό διατήρηση της δομής.



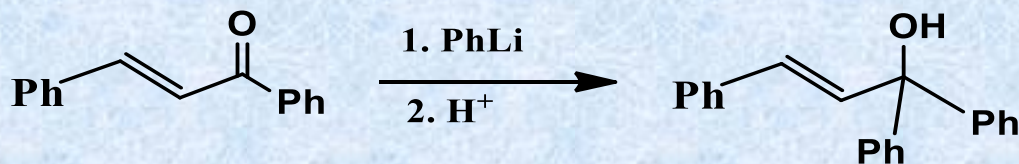


**2) Αντίδραση με κετόνες.** Δεν υπάρχει ανταγωνισμός με την αναγωγή.

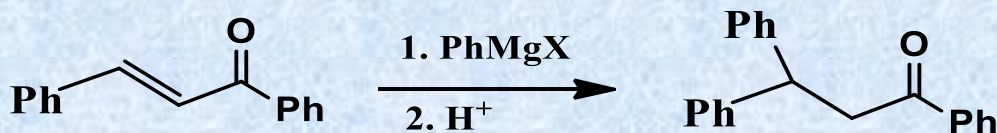
Σχηματίζονται  $RR'R''COH$  ακόμη και παρεμποδισμένες



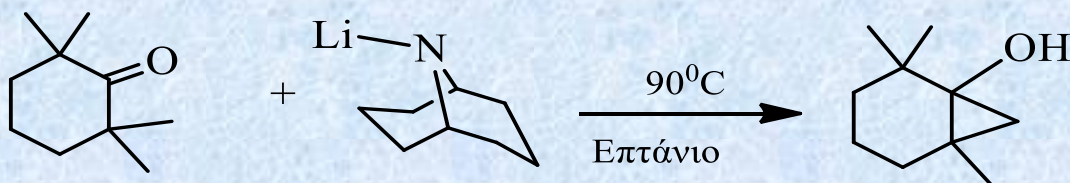
Οι  $\alpha, \beta$ -ακόρεστες κετόνες αντιδρούν με 1,2-προσθήκη.



Όταν χρησιμοποιείται Mg εμπορίου:



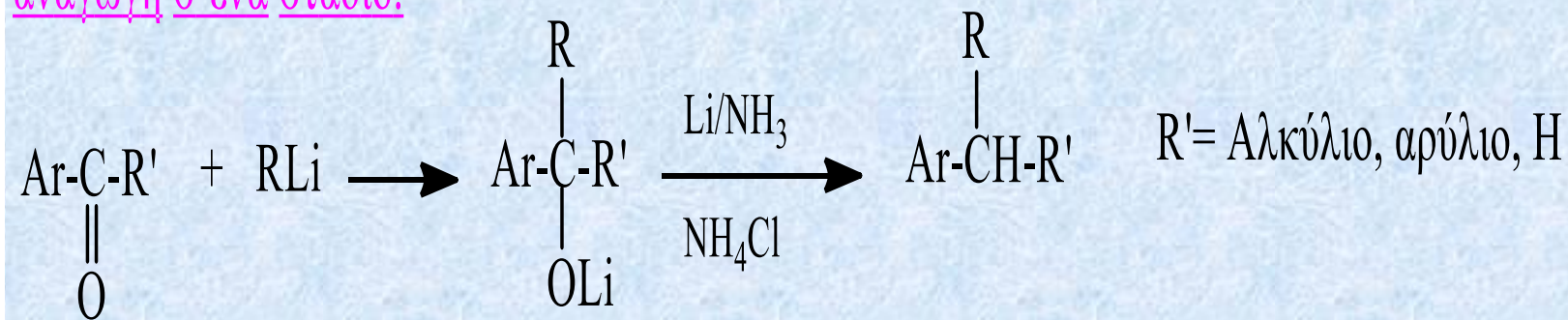
Όταν δεν υπάρχει  $\alpha$ -H, μπορεί να αποσπασθεί  $\beta$ -H.



Επίδραση οργανολιθιακών ενώσεων με α-H σε κετόνες παρουσία SOCl<sub>2</sub> οδηγεί σε αλκένια



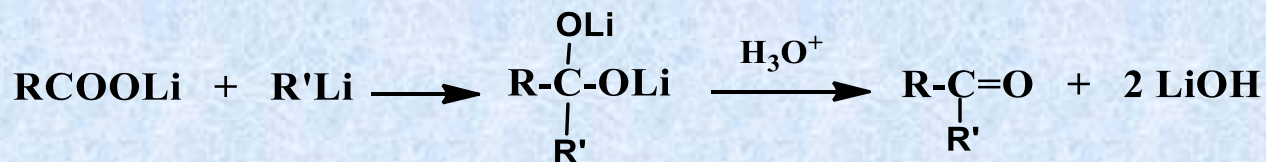
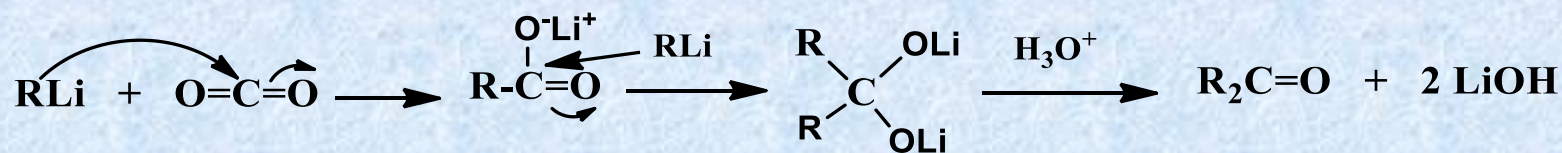
Επίδραση RLi και Li/NH<sub>3</sub> σε αρωματικές αλδεύδες ή κετόνες επιφέρει αλκυλίωση και αναγωγή σ' ένα στάδιο.





### 3) Αντίδραση με CO<sub>2</sub>, RCOO<sup>-</sup>, RCOOR', HCONR<sub>2</sub>. Σχηματισμός κετονών (ή αλδεϋδών).

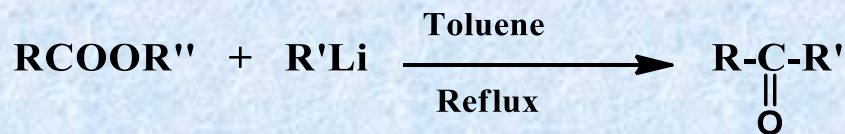
Οι RLi ενώσεις είναι ισχυρότερα πυρηνόφιλα από τις RMgX ενώσεις.



R = Αρυλιο, αλκυλιο

R' = Αρυλιο, RCH<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>CH-, R<sub>3</sub>C-.

Όταν καταναλώνεται το RLi πριν την υδρόλυση, ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός των R<sub>3</sub>COH.



Όταν γίνει η αντίδραση σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σχηματίζονται R<sub>3</sub>COH.

Σχηματισμός μεθυλοκετονών:

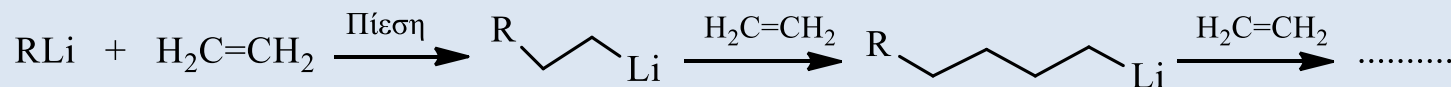


Σχηματισμός αλδεϋδών:

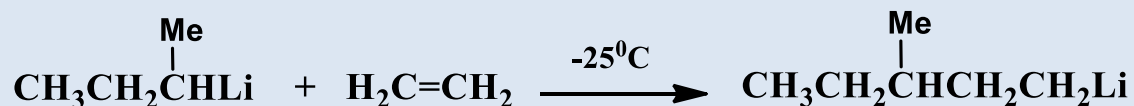


#### 4) Αντίδραση με C=C. Σχηματισμός πολυμερών. Αντίθεση με RMgX.

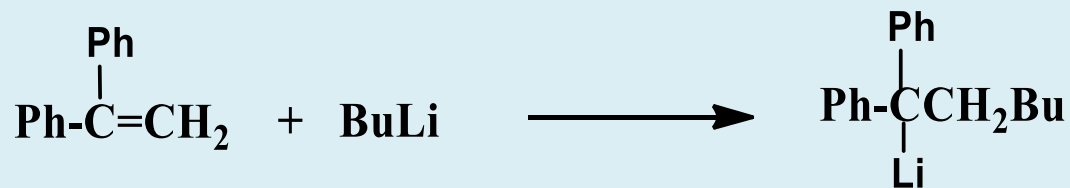
Γίνεται υπό πίεση.



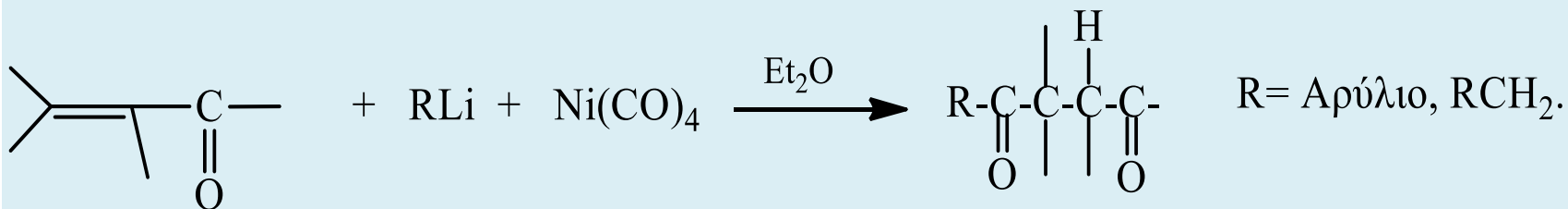
Σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να απομονωθούν μονομερή:



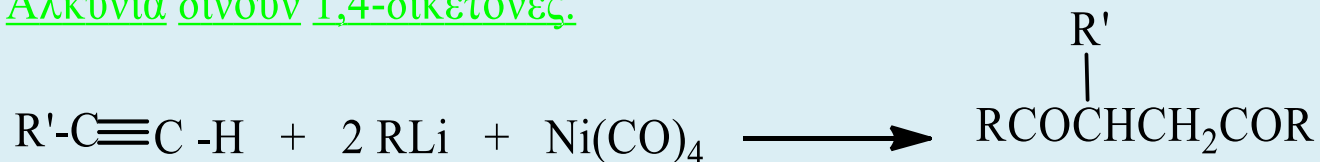
Τα συζυγή αλκένια δίνουν μονομερή.



Ενεργοποιημένα αλκένια ακυλιώνονται παρουσία Ni(CO)<sub>4</sub>.

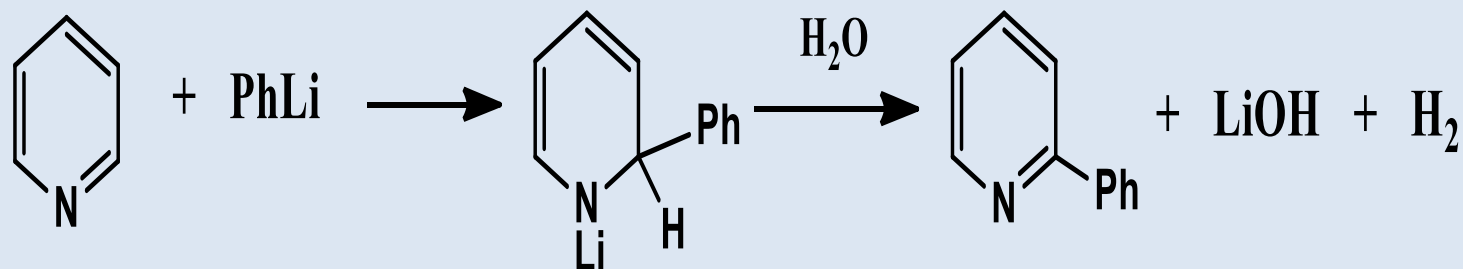
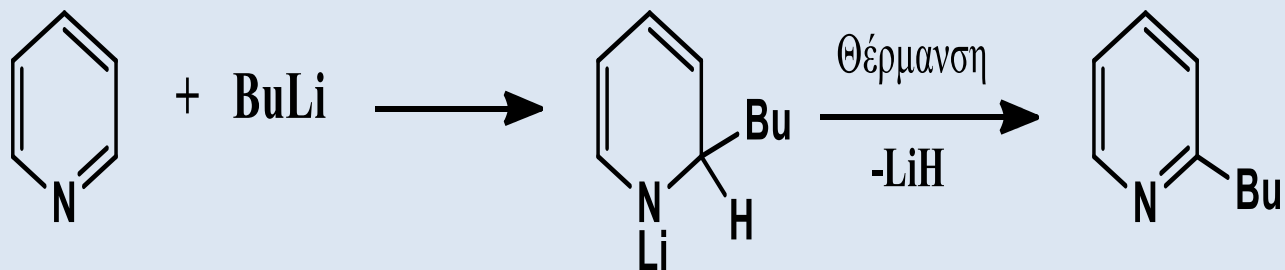


Αλκύνια δίνουν 1,4-δικετόνες.

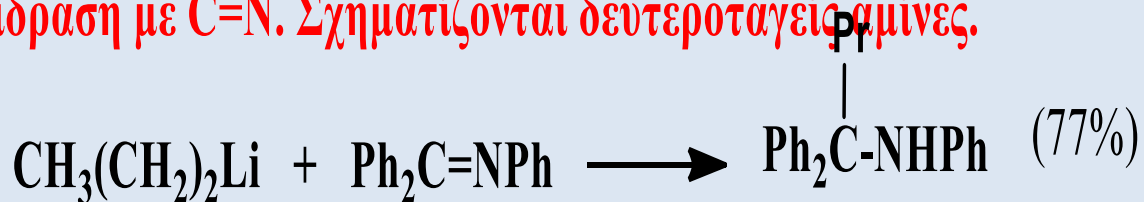


## 5) Αντίδραση με N-ούχους ετεροκυκλικούς αρωματικούς δακτυλίους (Αλκυλίωση Ziegler).

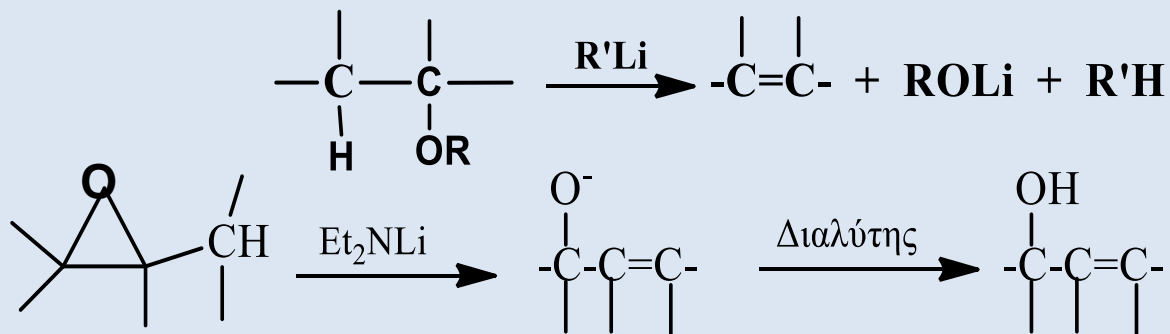
*Είναι αντίδραση Αρωματικής Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης.*



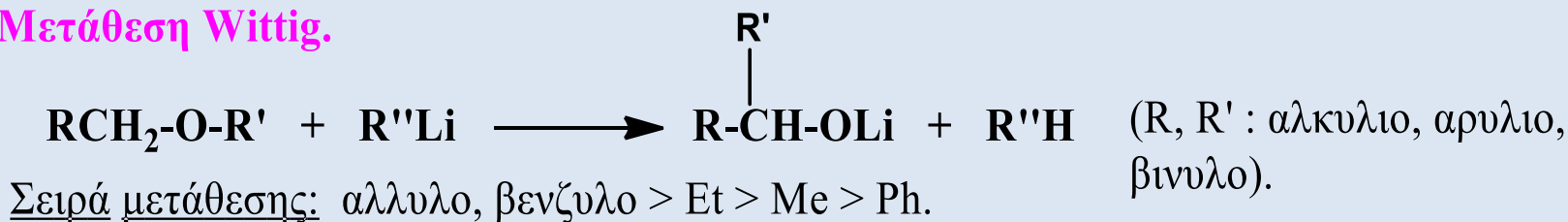
## 6) Αντίδραση με C=N. Σχηματίζονται δευτεροταγείς αμίνες.



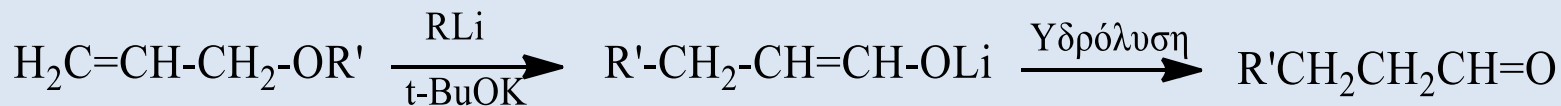
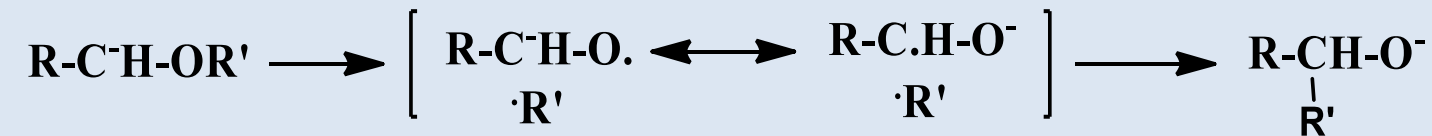
7) Αντίδραση με αιθέρες. Σχηματίζονται αλκένια.



Μετάθεση Wittig.



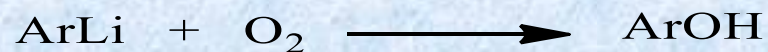
Μηχανισμός ζεύγους ριζών (για R' = αλκυλιο, αρυλιο).



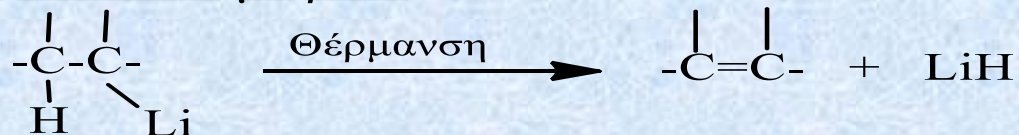
### 8) Υδρόλυση



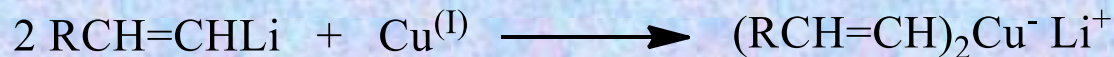
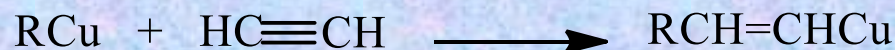
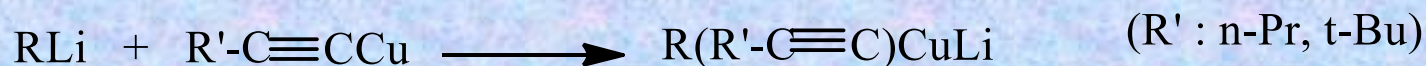
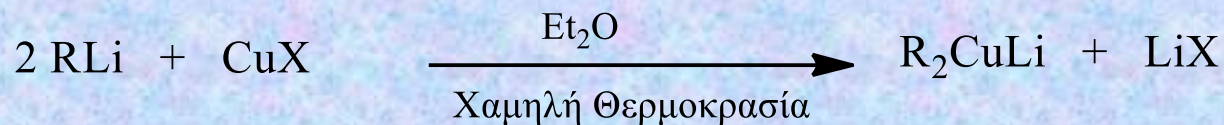
### 9) Οξείδωση



Πυρόλυση RLi ενώσεων με β-H.



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



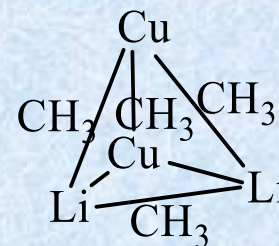
### 3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ

Πιο πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι:  $\text{RCu}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ ,  $\text{RCu.MgBr}_2$   
(Gilman) (Norman)

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

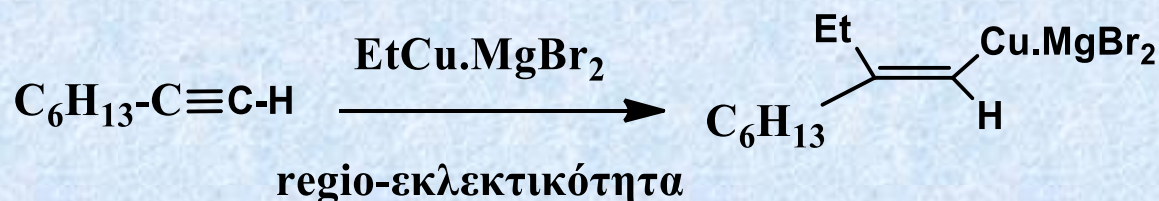
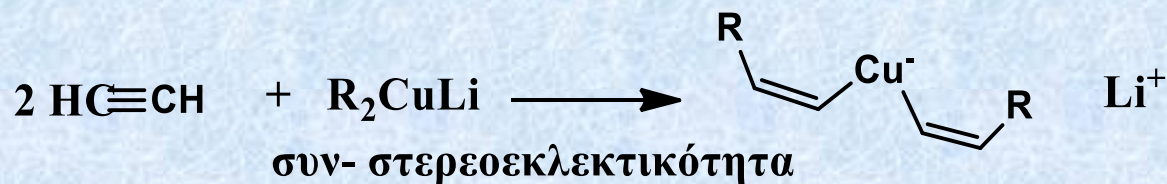
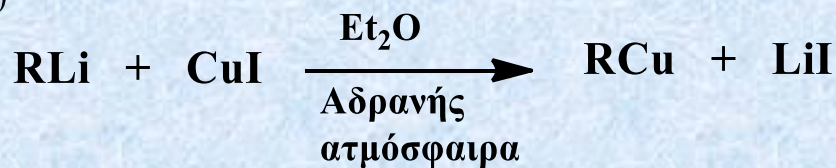
Τα αντιδραστήρια Gilman ( $\text{R}_2\text{CuLi}$ ) είναι συνήθως διμερή σε διάλυμα με τετραεδρική διάταξη.

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



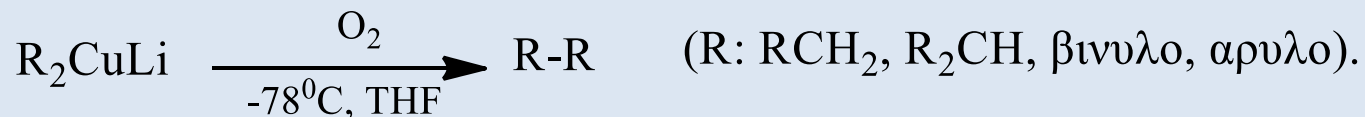
A. Παρασκευές: Όπως παραπάνω.

Η  $\text{Me}_2\text{SCuBr}$  είναι καλή πηγή  $\text{Cu}^{(I)}$

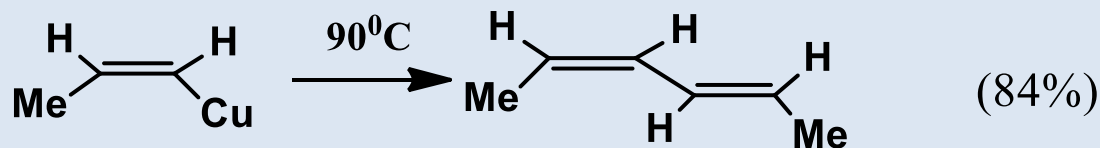
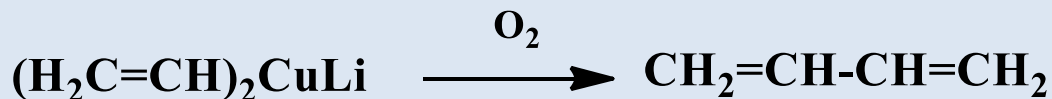
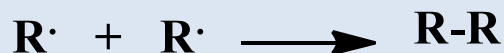
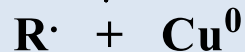


## B. Αντιδράσεις

### 1) Αντίδραση σύζευξης (coupling reaction).



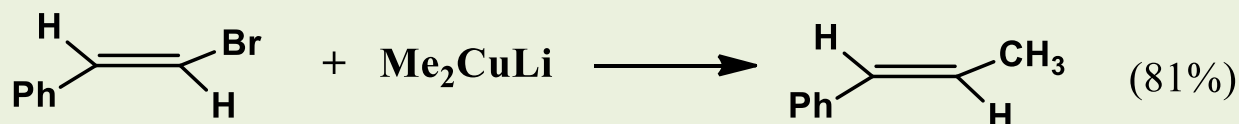
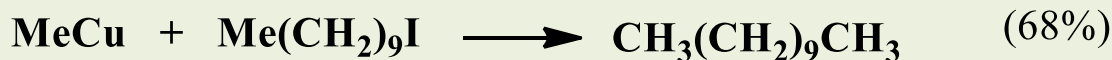
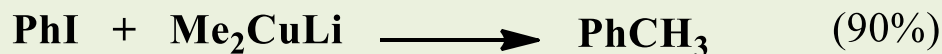
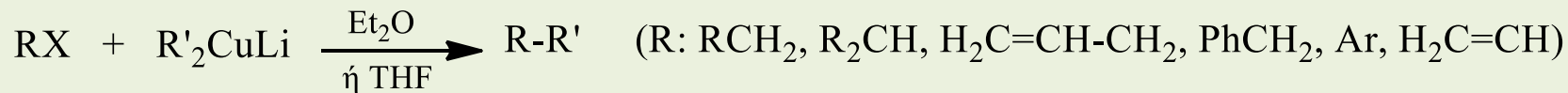
Με μηχανισμό ριζών



Συζεύγνυνται και ασύμμετρα:

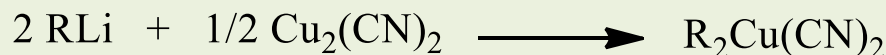


2) Αντίδραση με αλκυλαλογονίδια. Οι ομάδες: CO, COOH, COOR, CONR<sub>2</sub> δεν επηρεάζουν.



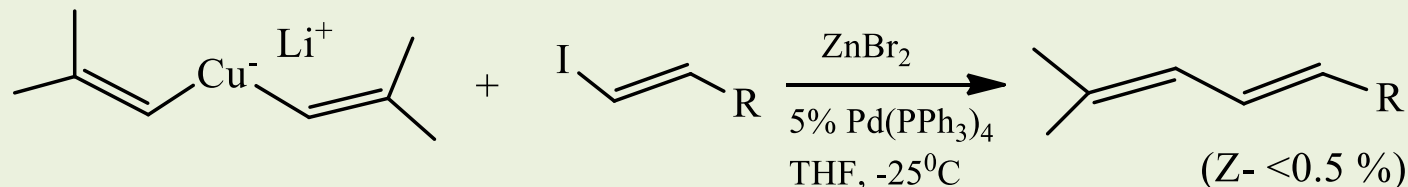
**Στερεοειδικά,  
με διατήρηση της  
διαμόρφωσης**

Για R<sub>2</sub>CHX η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται με χρήση CN-συμπλόκων



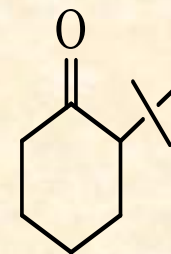
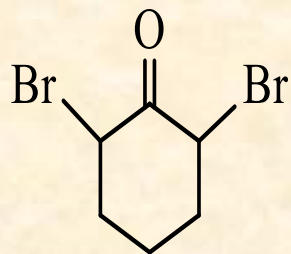
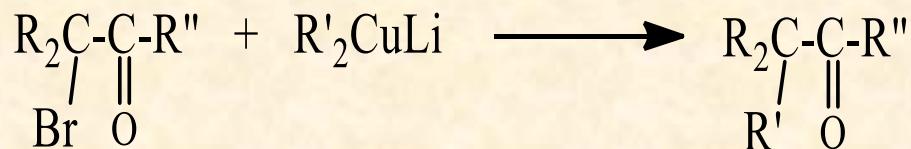
Με ZnBr<sub>2</sub> και Pd<sup>(0)</sup> τα βινυλοαντιδραστήρια αντιδρούν στερεοειδικά.

*Εισαγωγή δύο διπλών δεσμών με στερεοχημικά προκαθορισμένο τρόπο.*



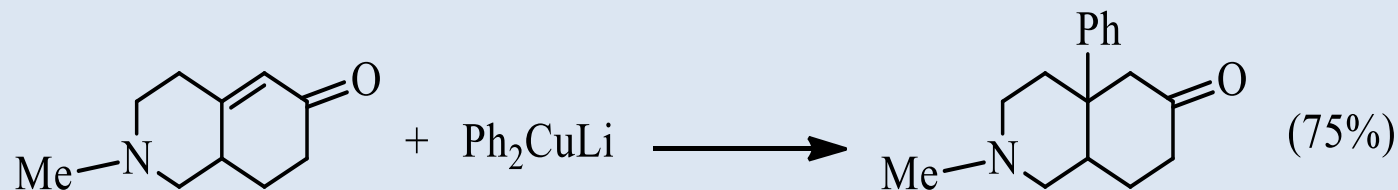
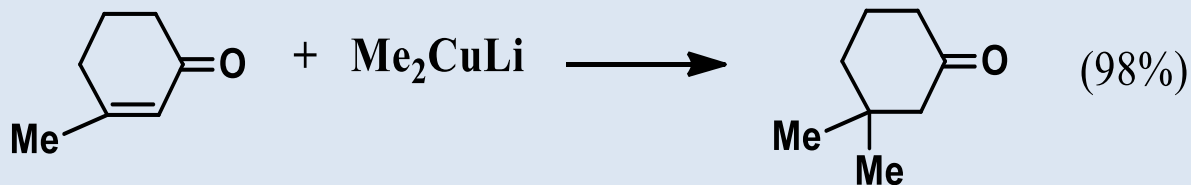
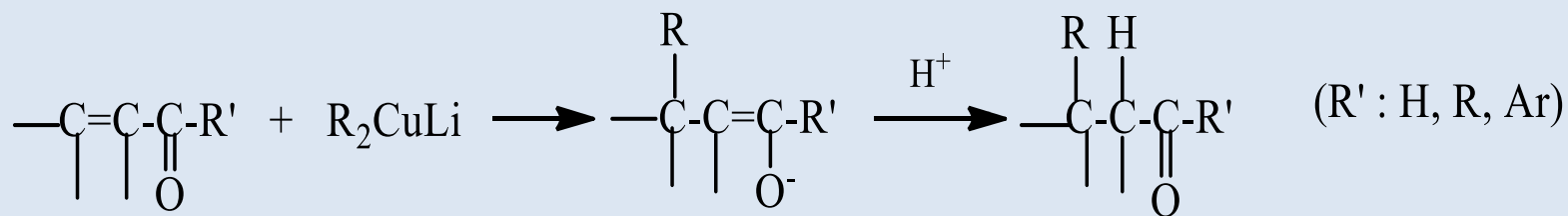


3) Δεν αντιδρούν με κετόνες. Χρησιμοποιούνται στην αλκυλίωση κετονών από αλογονοκετόνες.

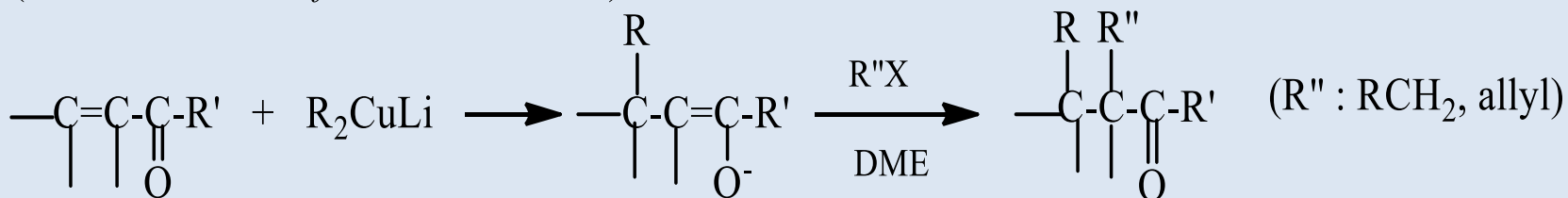


(66%)

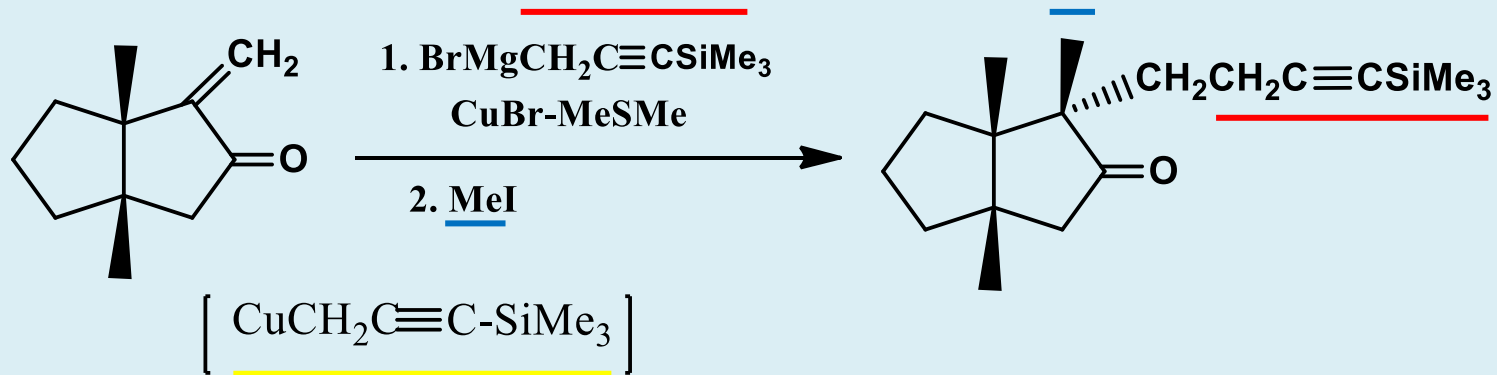
#### 4) Αντίδραση με C=C-C=O. 1,4 -Προσθήκη (συζυγιακή προσθήκη).



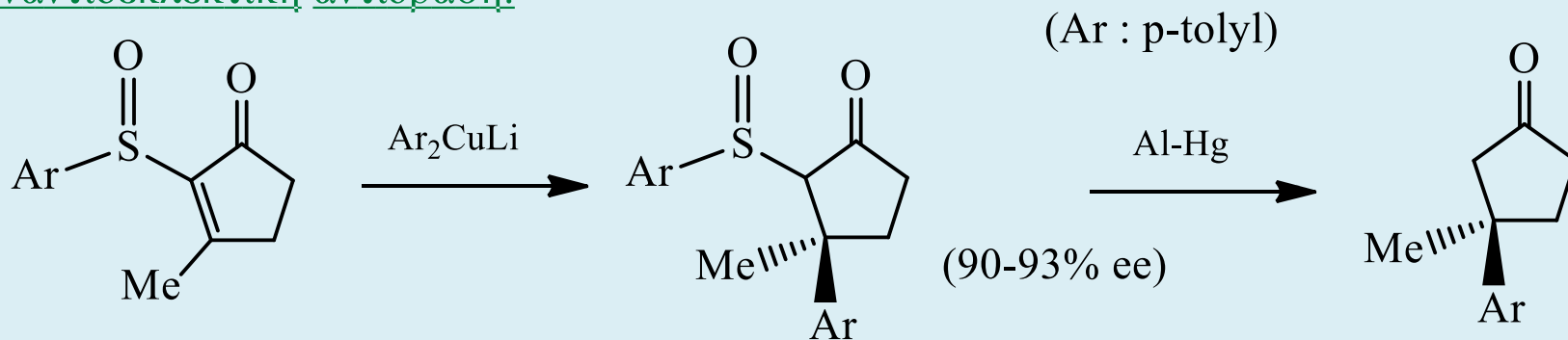
Μπορεί να υπάρξει παραπέρα αντίδραση του ενολικού ιόντος με άλλο ηλεκτρονιόφιλο (*tandem vicinal difunctionalization*).



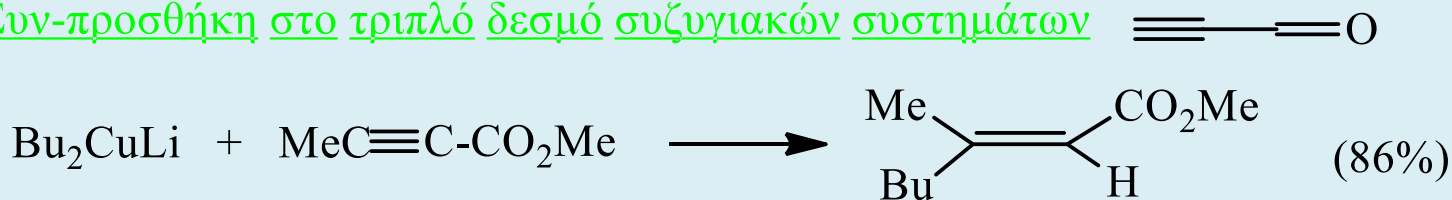
### Διαστερεοεκλεκτική αντίδραση.



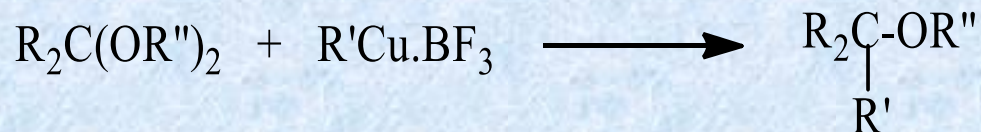
### Εναντιοεκλεκτική αντίδραση.



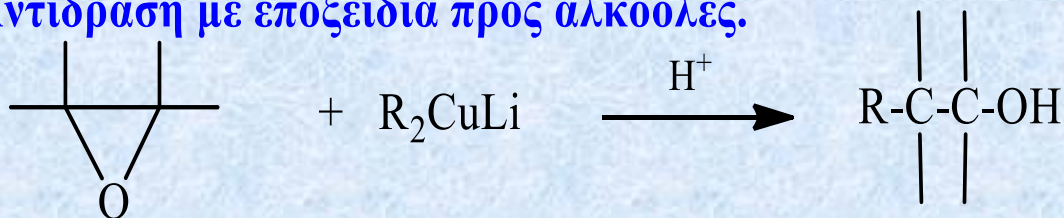
### Συν-προσθήκη στο τριπλό δεσμό συζυγιακών συστημάτων



### 5) Αντίδραση με ακετάλες προς αιθέρες.

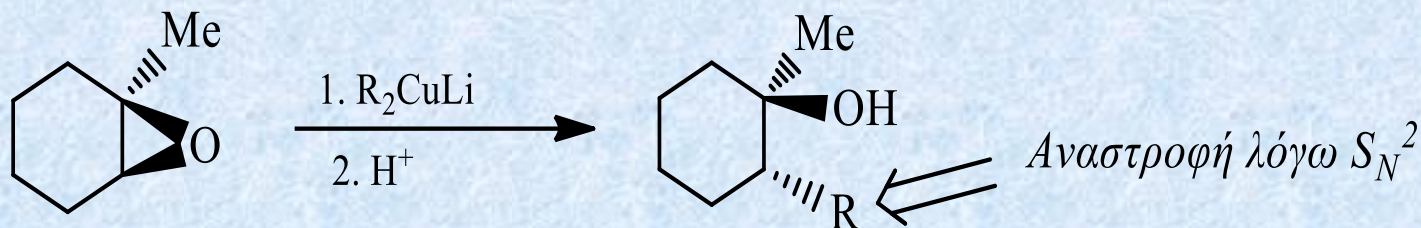


### 6) Αντίδραση με εποξειδία προς αλκοόλες.



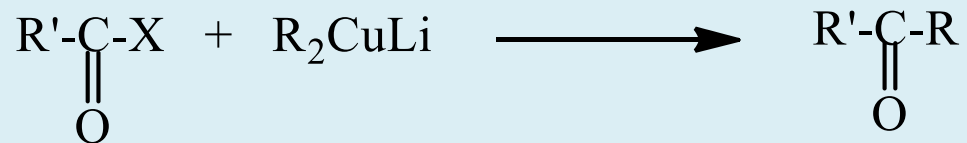
Είναι εκλεκτική αντίδραση. Δεν αντιδρούν με  $\text{RCOOR}'$ ,  $\text{RCOR}'$ ,  $\text{RCOO}^-$ .

Υπάρχει regio-εκλεκτικότητα και στερεοεκλεκτικότητα.



## 7) Αντίδραση με ακυλαλογονίδια προς κετόνες.

(Καθαρές αντιδράσεις με ήπιες συνθήκες σε υψηλές αποδόσεις).

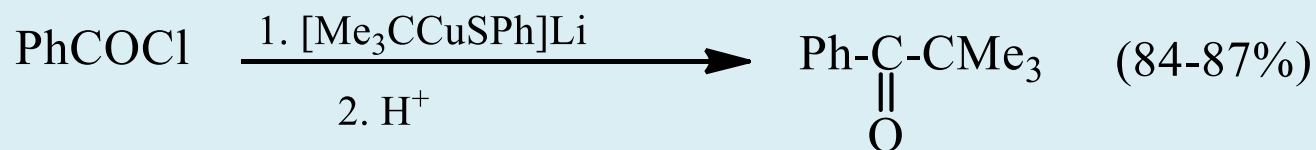
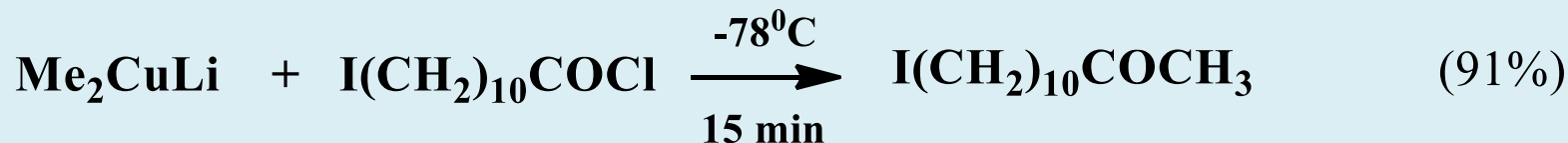


(R' : Αλκυλιο, αρυλιο, που περιέχει I, CO, COOR'', NO<sub>2</sub>, CN).

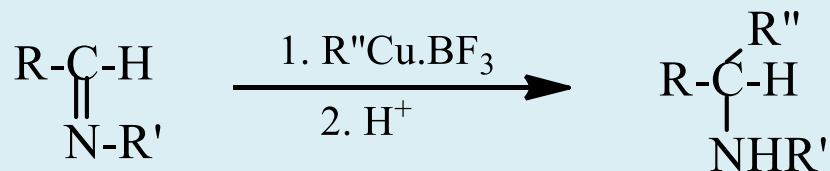
(R : CH<sub>3</sub>, RCH<sub>2</sub>, βινυλο, που φέρουν CN, Cl, COOR'').

Το PhS(R)CuLi χρησιμοποιείται για την εισαγωγή των R<sub>2</sub>CH, R<sub>3</sub>C ομάδων.

Το RCu(CN)ZnI χρησιμοποιείται για την εισαγωγή της R<sub>2</sub>CH ομάδας.

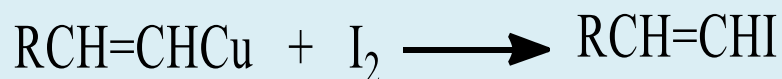


## 8) Αντίδραση με αλδιμίνες προς δευτεροταγείς αμίνες.

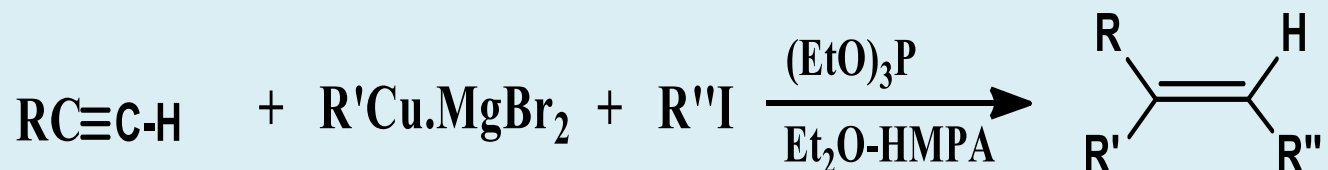




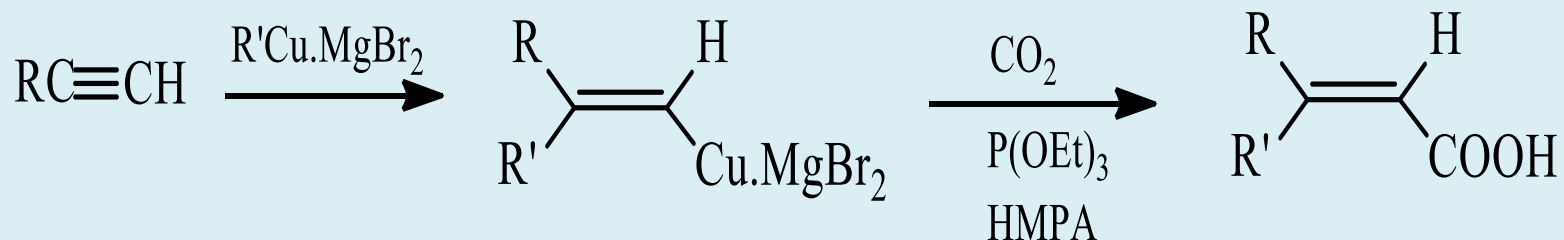
10) Αντίδραση με Αλογόνα. Η χλωρίωση, βρωμίωση γίνονται με NCS, NBS σε  $-45^{\circ}\text{C}$ .



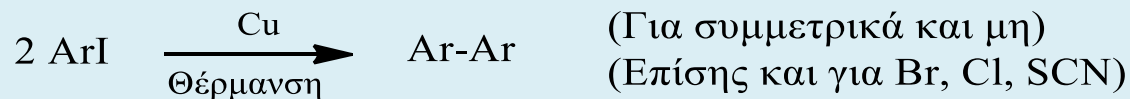
11) Προσθήκη σε αλκύνια. συν-στερεοεκλεκτικότητα.



(R' : RCH<sub>2</sub>, R'' : RCH<sub>2</sub>, allyl, PhCH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH, α-αλκοξυαλκυλο).



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

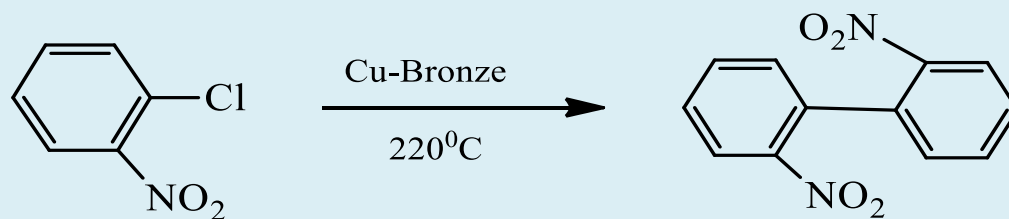


Υπαρξη NO<sub>2</sub> ομάδας ενεργοποιεί την ορθο θέση.

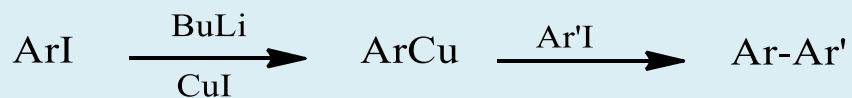
Οι R, OR ομάδες ενεργοποιούν όλες τις θέσεις.

Οι OH, NH<sub>2</sub>, NHR, NHCOR ομάδες αναστέλλουν την δράση.

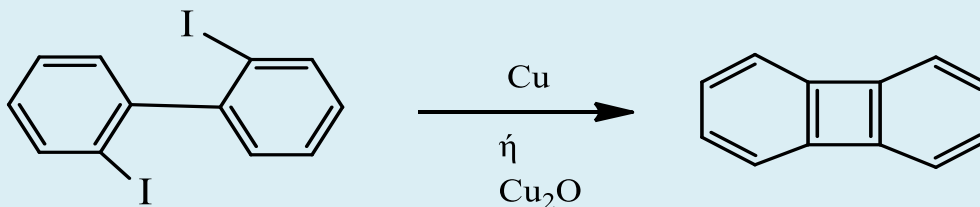
Οι COOH, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ομάδες οδηγούν σε πλήρη αποτυχία με παράπλευρες αντιδράσεις.



Αντίδραση δύο σταδίων, ανάλογη της Wurtz.



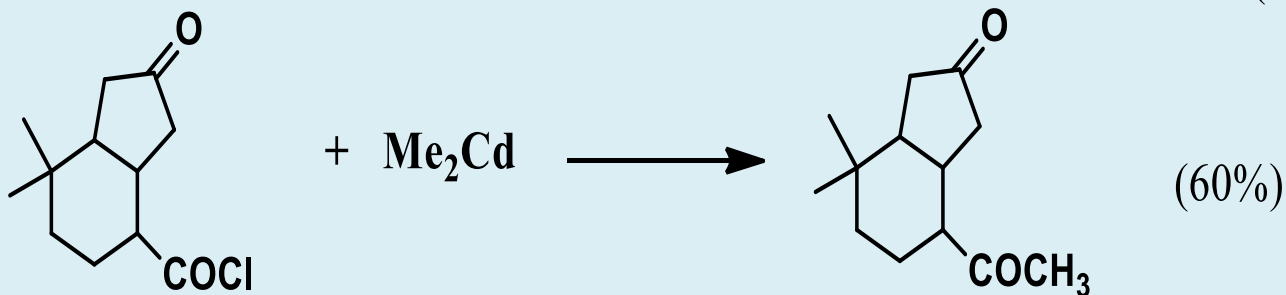
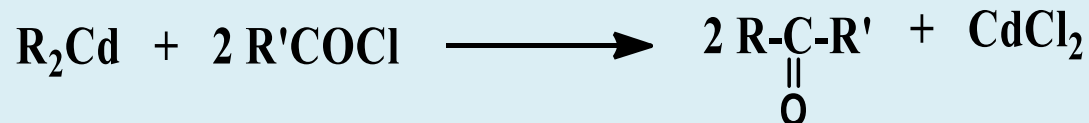
Αντίδραση μπορεί να γίνει και ενδομοριακά.



## 4. ΟΡΓΑΝΟΚΑΔΜΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

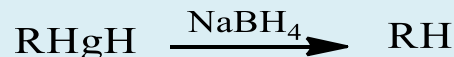
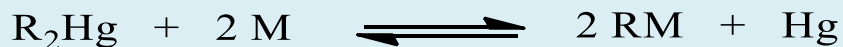
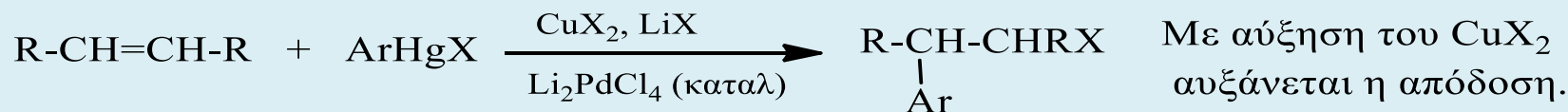
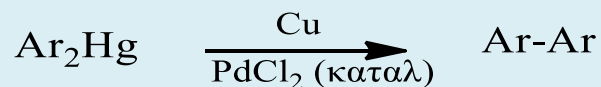
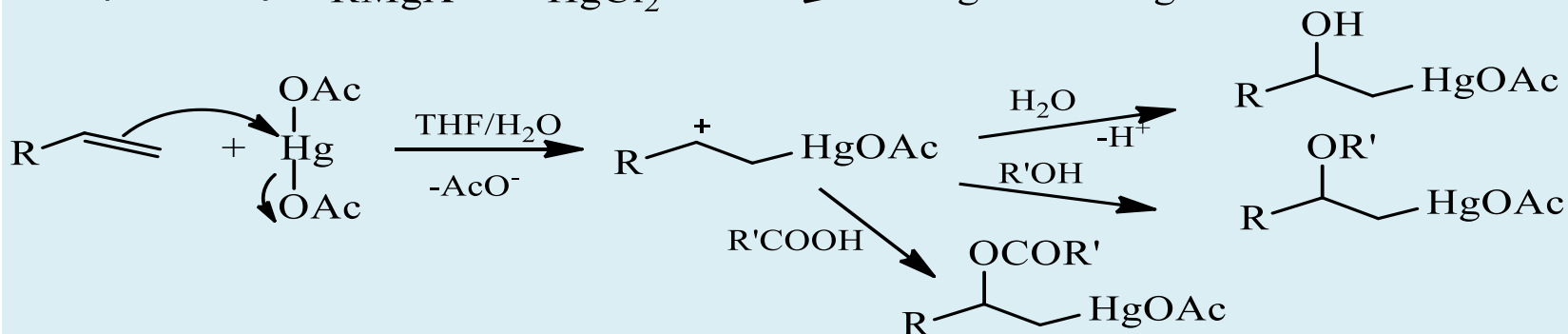
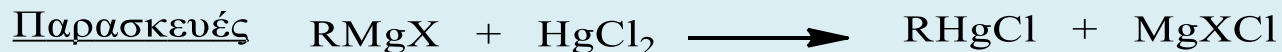
Λιγότερο δραστικές από  $\text{RMgX}$  και  $\text{RLi}$  ενώσεις.

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

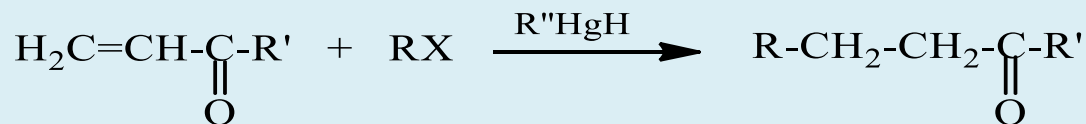




## 5. ΟΡΓΑΝΟΥΔΡΑΡΓΥΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

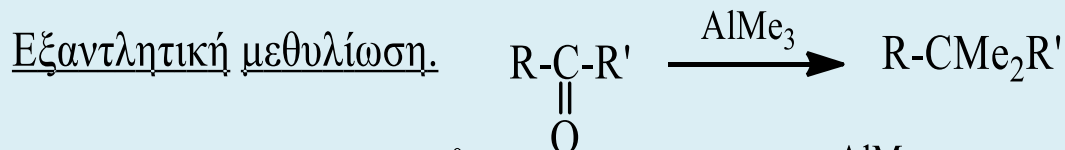
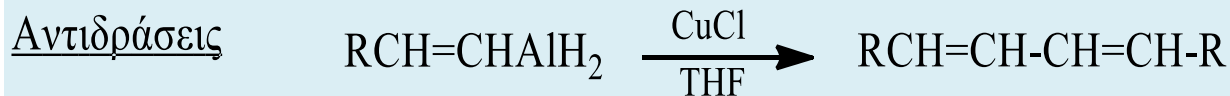
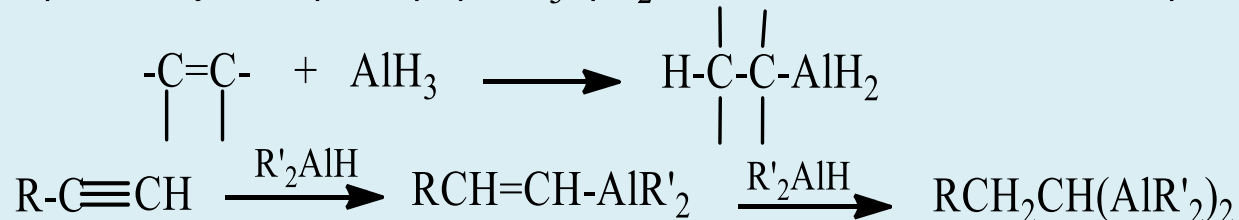


*Υδρίδια προστίθενται στον διπλό δεσμό α,β-ακορέστων συστημάτων.*

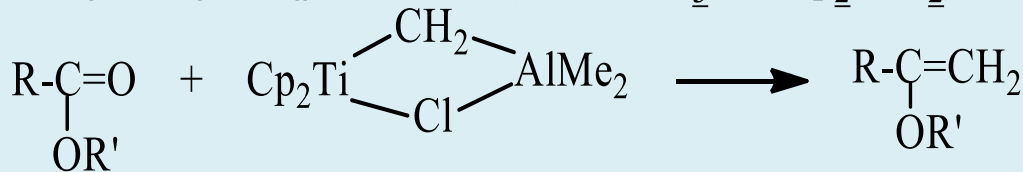


## 6. ΟΡΓΑΝΟΑΡΓΙΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Παρασκευές. Με προσθήκη  $\text{AlH}_3$  ή  $\text{R}_2\text{AlH}$  σε αλκένια. Σε αλκύνια προστίθενται 1 ή 2 moles.



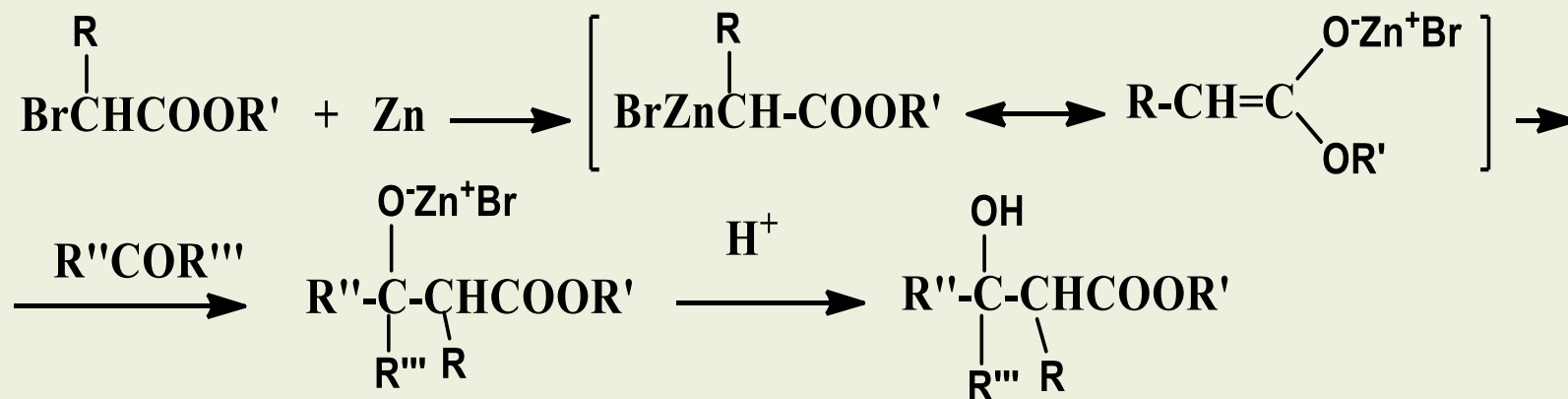
Παρασκευή αντιδραστηρίου Tebbe (από  $\text{AlMe}_3$  και  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ )



## 7. ΟΡΓΑΝΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

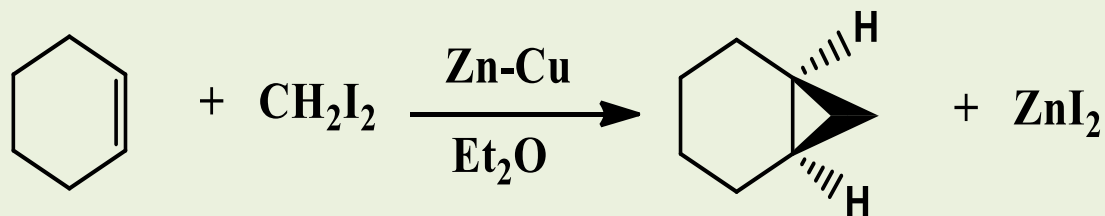
Ασθενέστερα πυρηνόφιλα από τις  $\text{RMgX}$  ενώσεις.

Σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα στην αντίδραση Reformatsky.

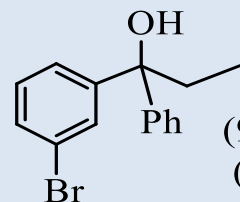
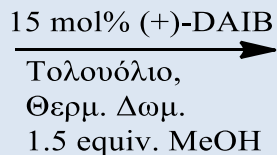
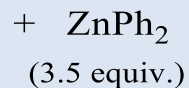
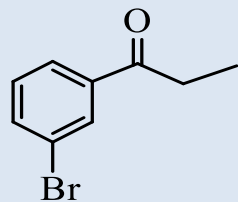


Σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα στην κυκλοπροπανίωση Simmons-Smith.

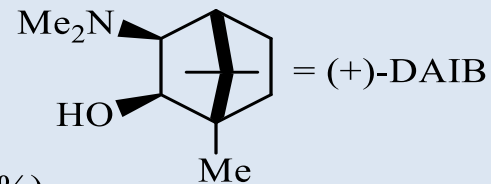
Ενδιάμεσο:  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$



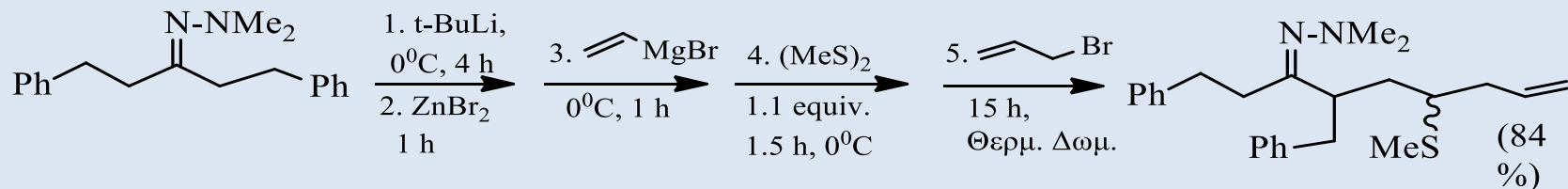
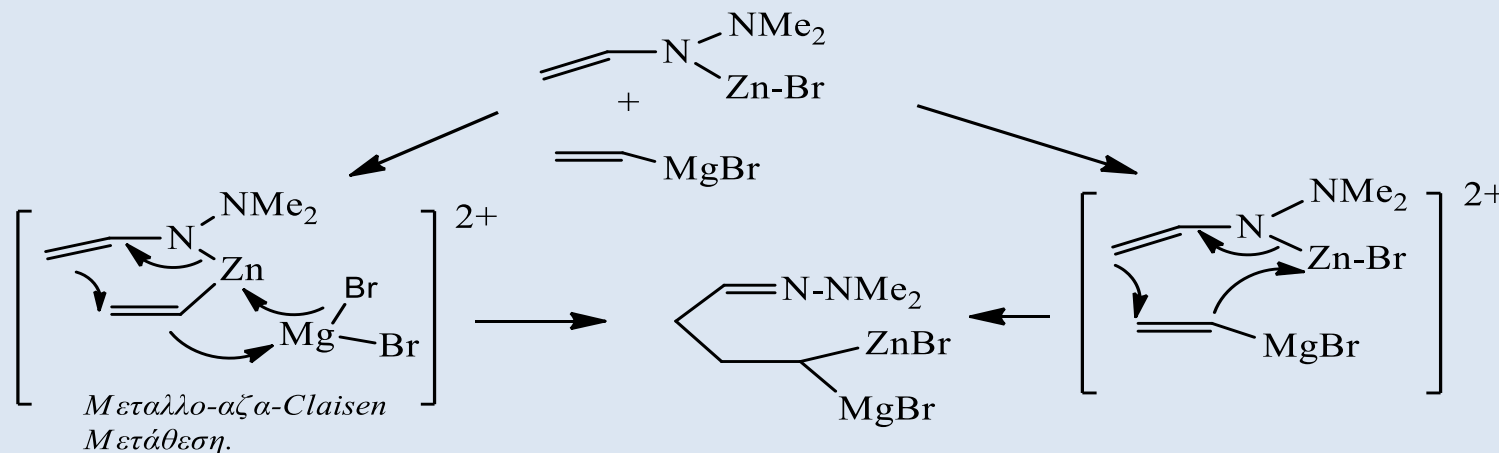
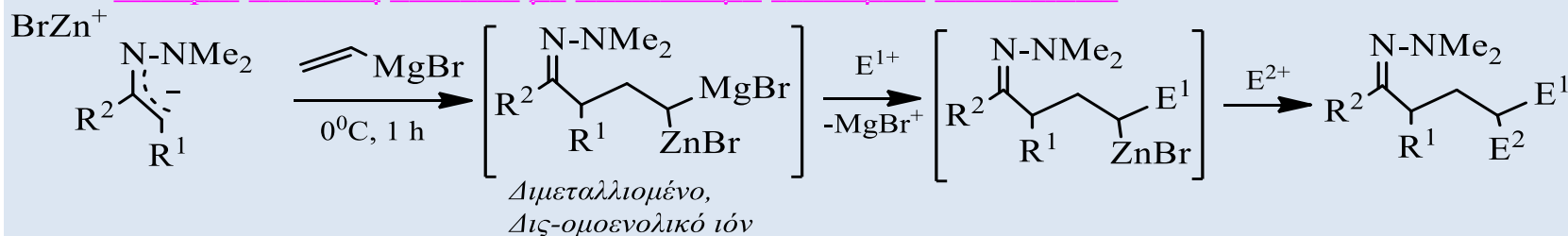
Ασύμμετρη καταλυτική προσθήκη  $ZnPh_2$  σε κετόνες.



(91%)  
(-) (91% ee)

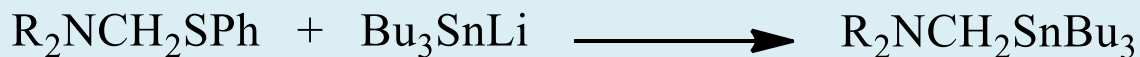
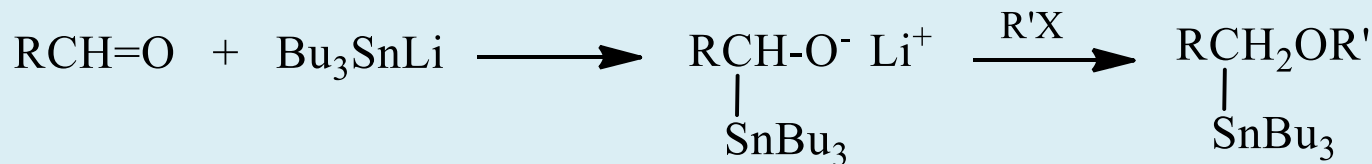
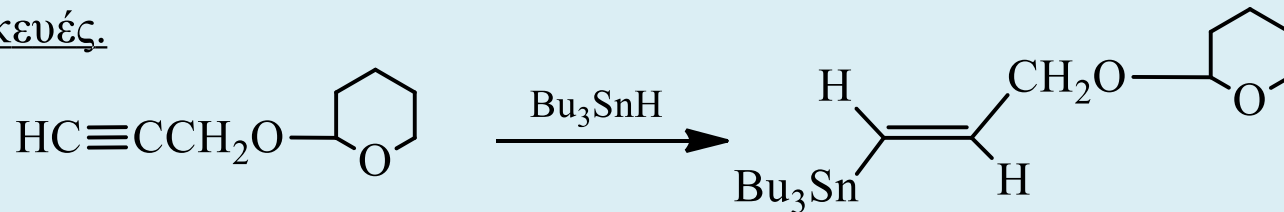


One-pot σύνθεση κετονών με συνδιασμό τεσσάρων συστατικών



## 8. ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

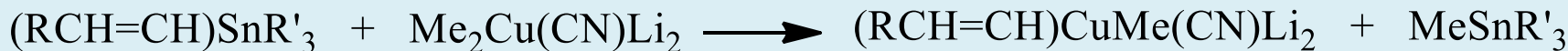
Παρασκευές.



Αντιδράσεις

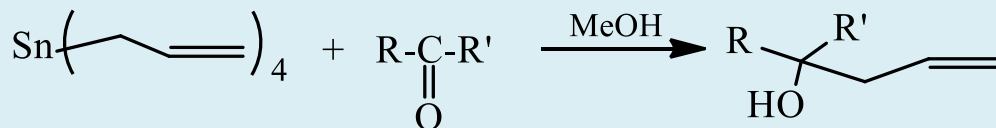


Σύνθεση άλλων οργανομεταλλικών ενώσεων

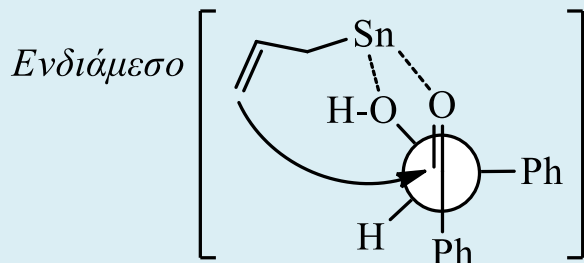
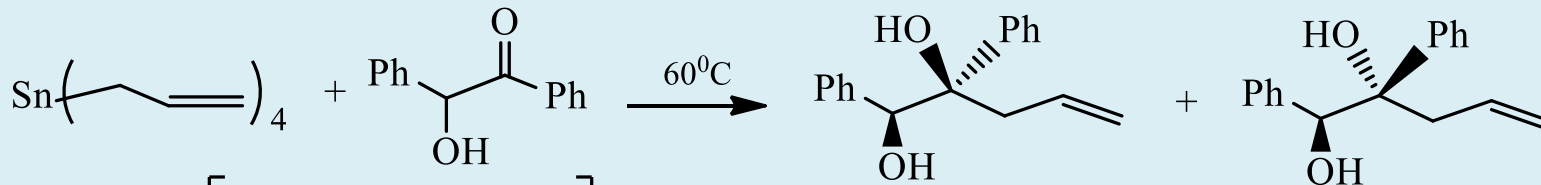


(R' : alkyl, COOR'', CN, Ph)

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).

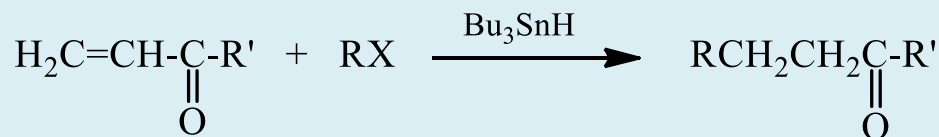


Όταν η κετόνη φέρει α-OH, η προσθήκη γίνεται εκλεκτικά.

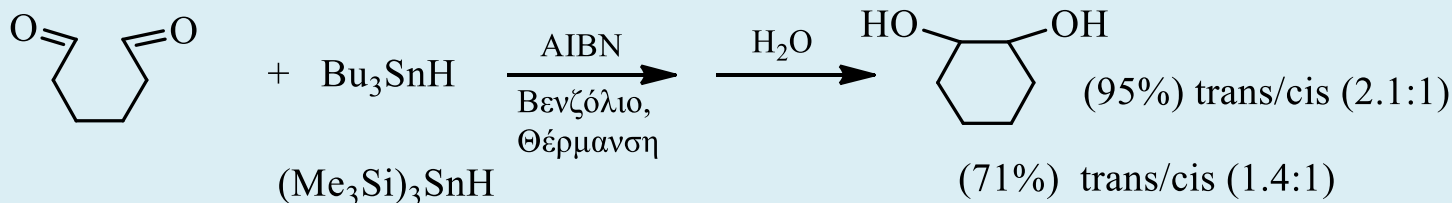


Toluene (20 h) (78%)	90 : 10
MeOH (1 h) (99%)	99 : 1

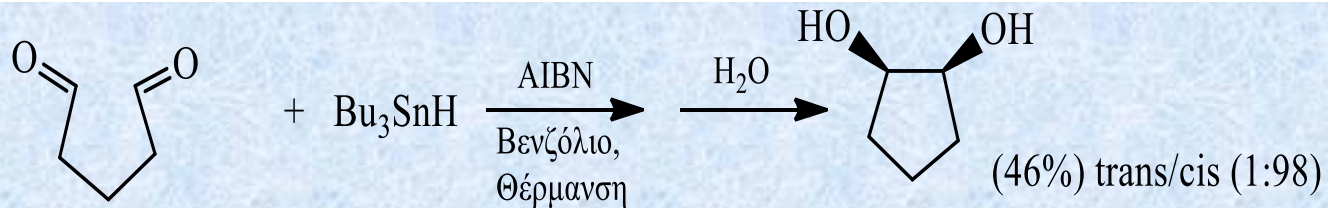
Υδρίδια κασσιτέρου. Εισάγουν αλκύλιο (από  $\text{RX}$ ) σε διπλό δεσμό α,β-ακορέστου συστήματος.



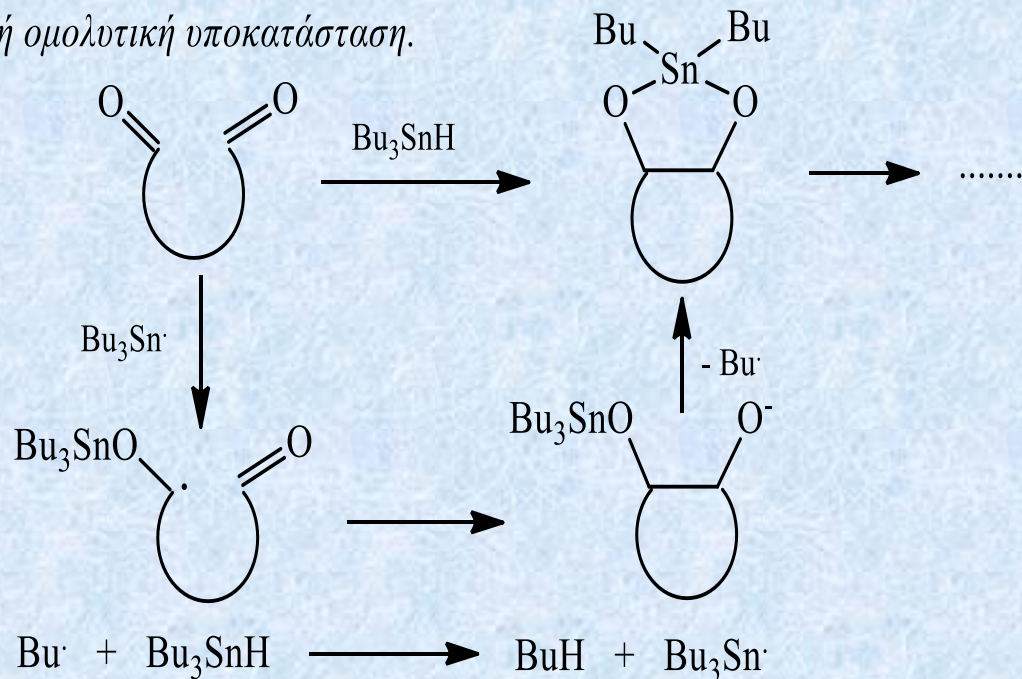
Πινακολική σύζευξη 1,5- και 1,6-δικαρβονυλικών ενώσεων με  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .



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

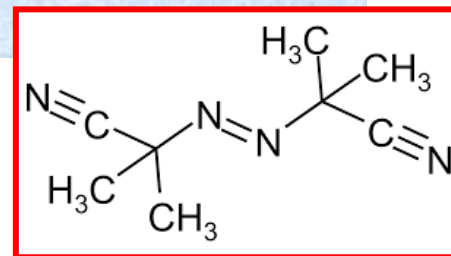


*Ενδομοριακή ομολυτική υποκατάσταση.*

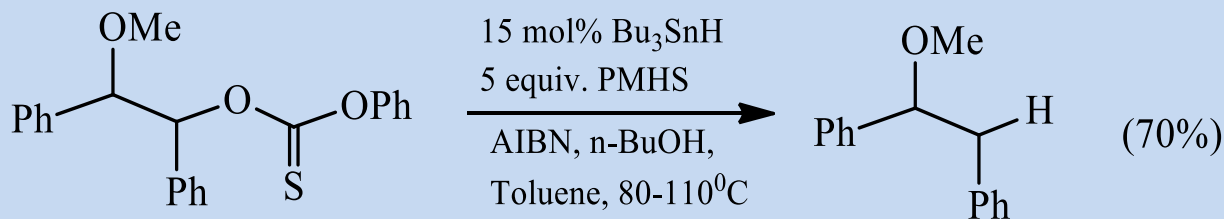
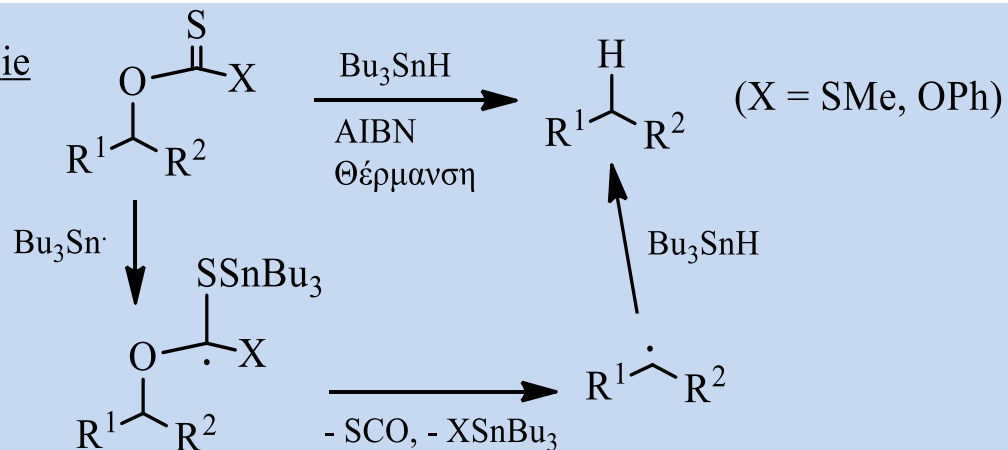


*Αποξυγόνωση αλκοολών καταλύμενη με  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .*

**AIBN =**

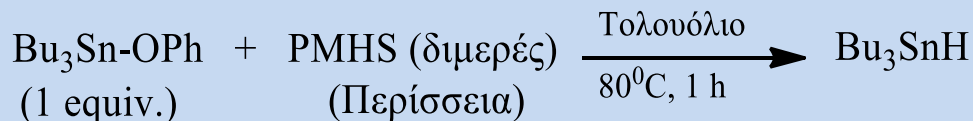


## Αποξυγόνωση Barton-McCombie



PMHS = Πολυμεθυλοδροξυσιλάνιο [TMSO-(SiHMeO)<sub>n</sub>-TMS].

Η αντίδραση μπορεί να γίνει με πλήρη αντικατάσταση του Bu<sub>3</sub>SnH με Bu<sub>3</sub>SnOPh ή (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O. Το Bu<sub>3</sub>SnH σχηματίζεται ενδιάμεσα:



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

