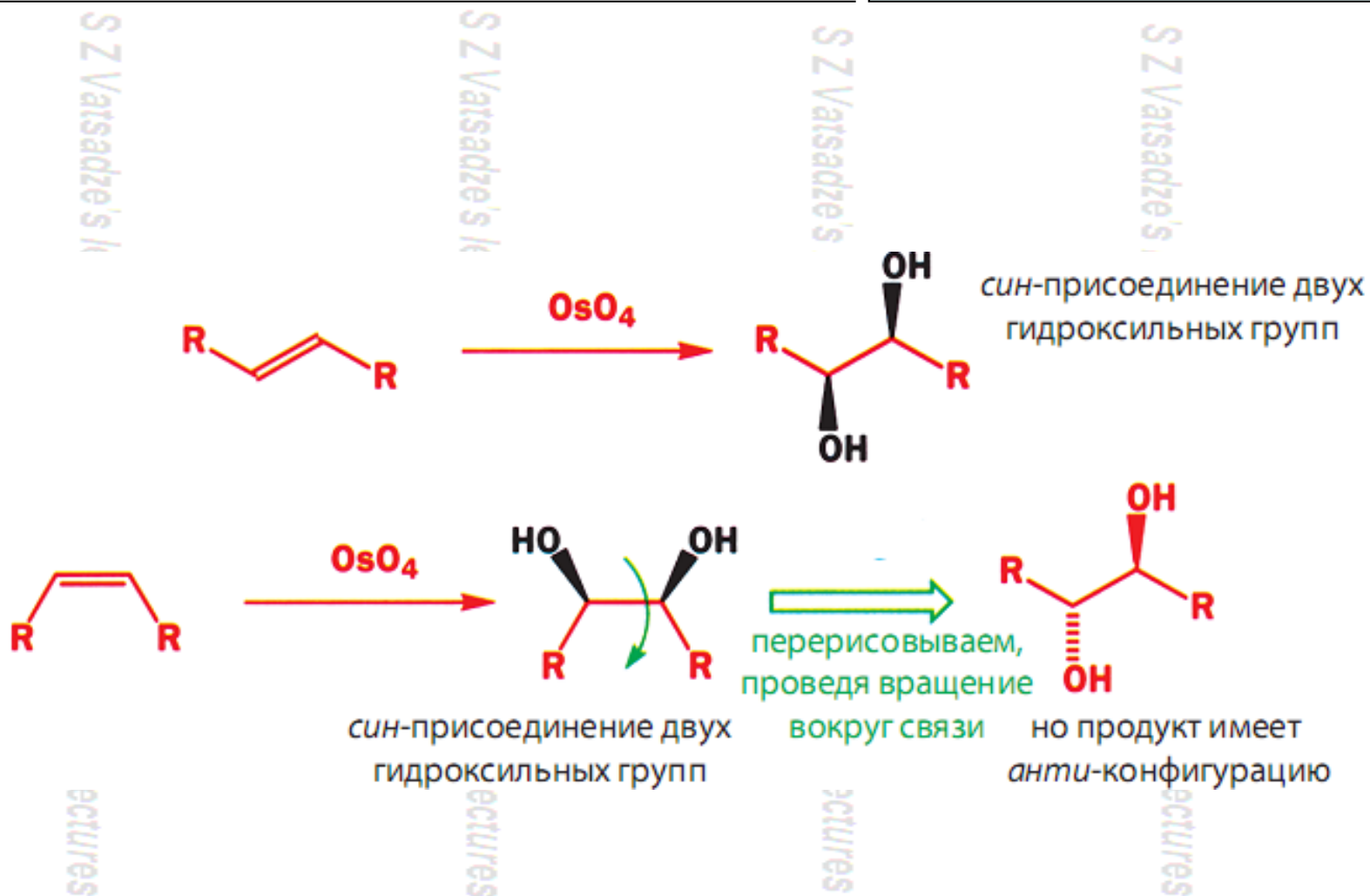
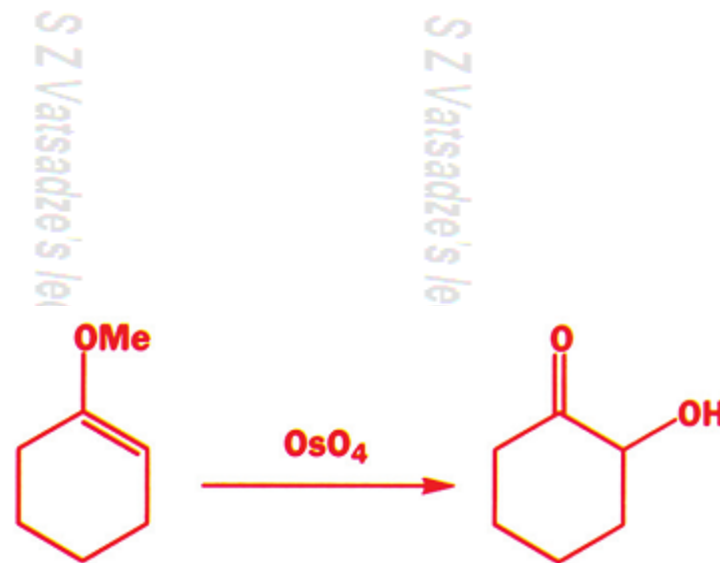
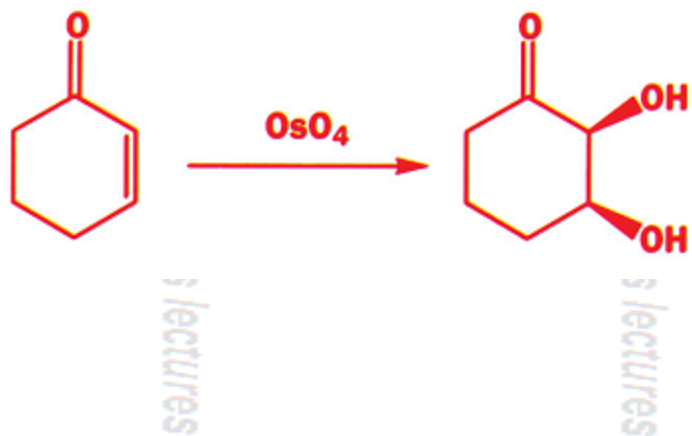
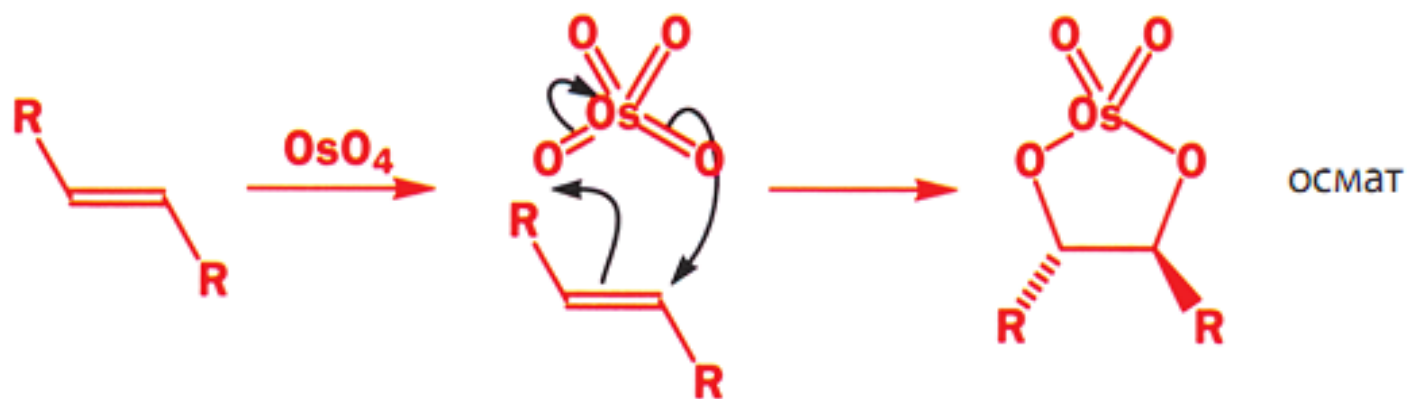


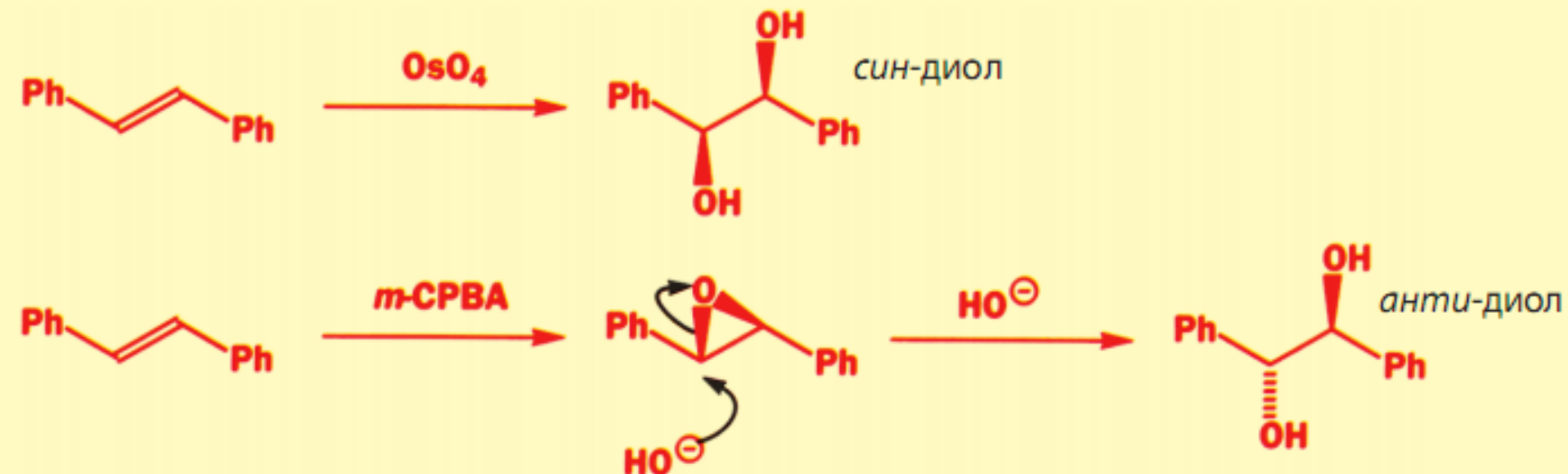
- Синхронное присоединение: гидросилирование (Вагнер; Криге, 1936)



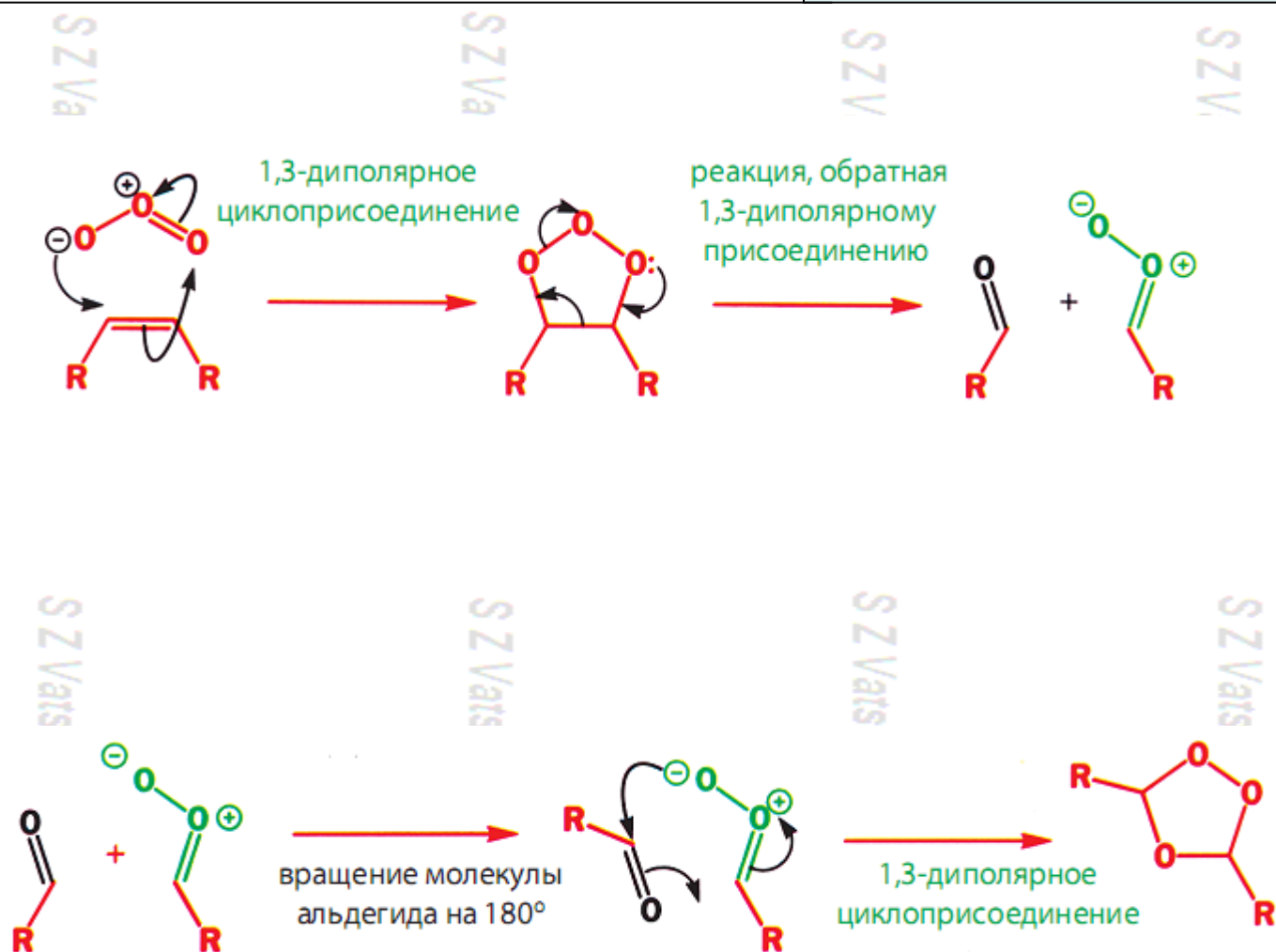
- Синхронное присоединение:  
гидроксилирование



- Синхронное присоединение:  
гидроксилирование

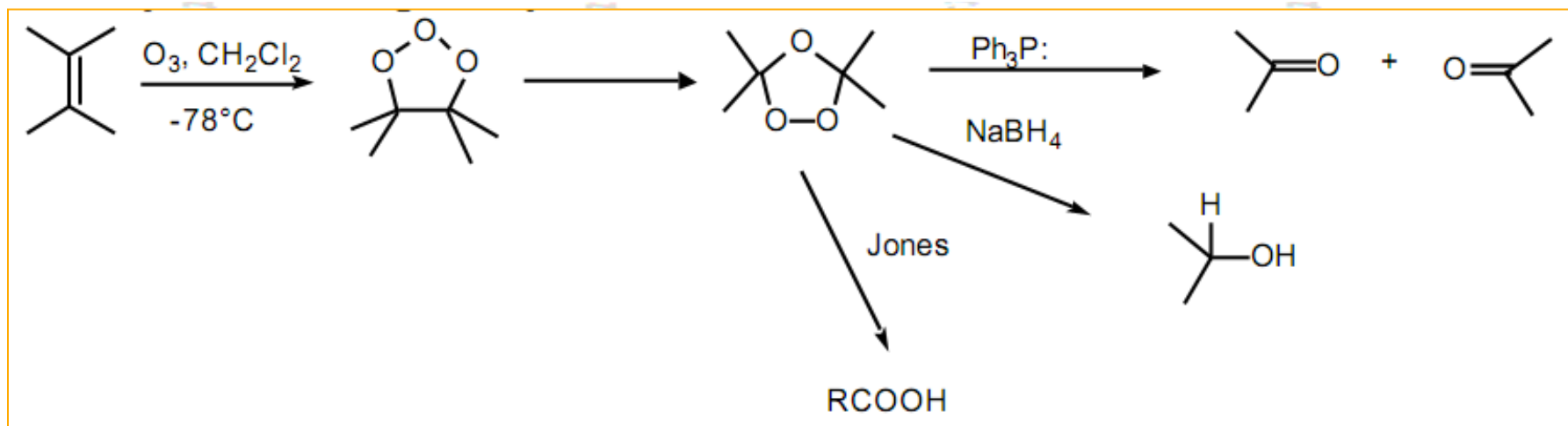
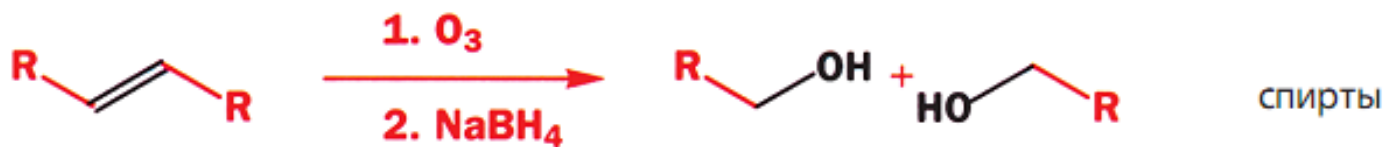
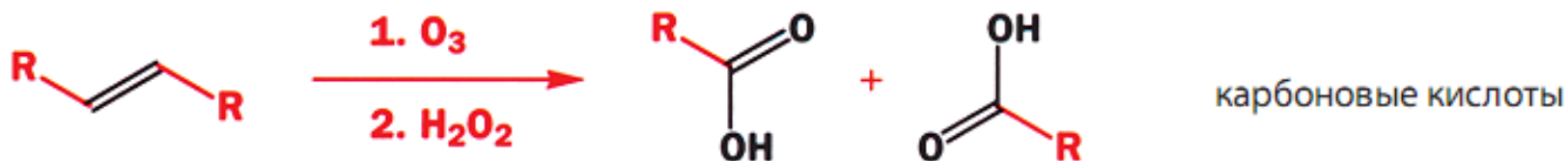
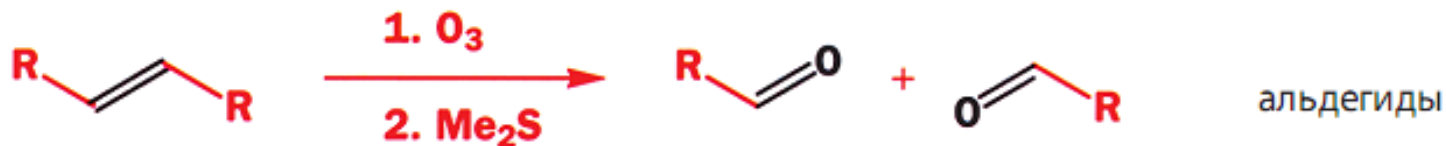


- Синхронное присоединение: озонлиз (1950)



- Синхронное присоединение:  
озонолиз

Озонолиз алкенов



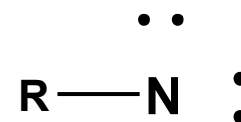
**Карбен** (carbene) – родовое название частиц  $\text{H}_2\text{C:}$  и их замещенных производных, содержащих электрически нейтральный двухвалентный атом углерода с двумя несвязывающими электронами. Несвязывающие электроны могут иметь антипараллельные спины (синглетное состояние) или параллельные спины (триплетное состояние) (Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, том 5).

Частный случай бирадикала (**так ли это?**).

К карбенам относят соединения вида  $\text{RR}'\text{C:}$ , где  $\text{R, R}'$  может быть  $\text{H, Hal}$ , алкил, арил,  $\text{N (!!!)}$  и т.п.

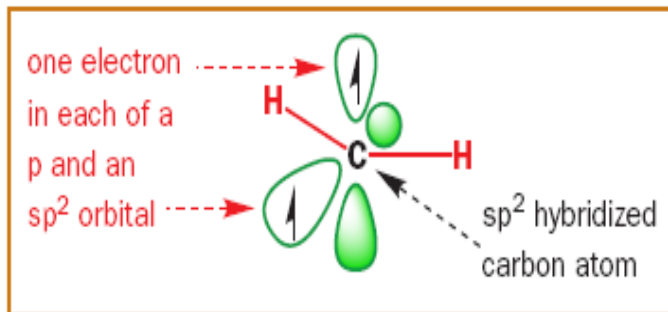
Существуют тяжелые аналоги карбенов – *силилены*, *гермилены*, *станнилены* и *плюмбилены*.

**Нитрен** – нейтральный, однокоординированный атом азота с четырьмя несвязывающими электронами,

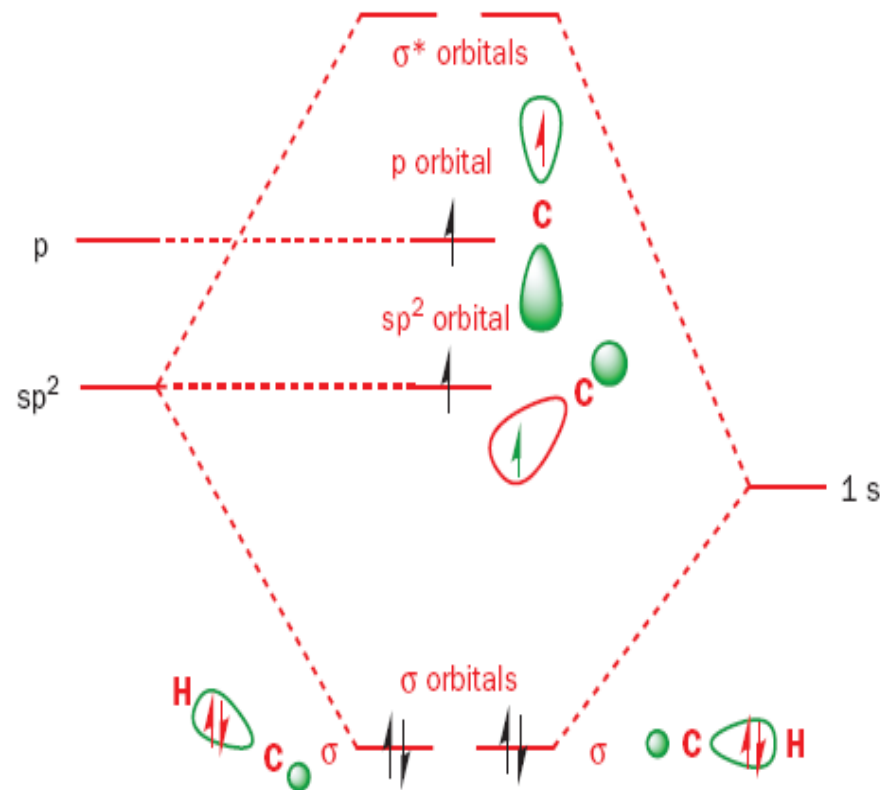


## • Строение карбенов

### Триплет

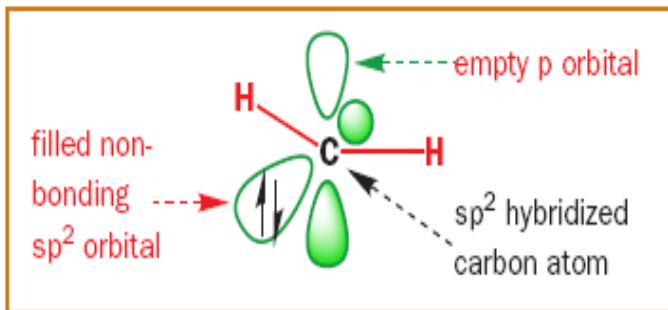


electronic structure of a bent ( $sp^2$ ) carbene with 2 unpaired electrons

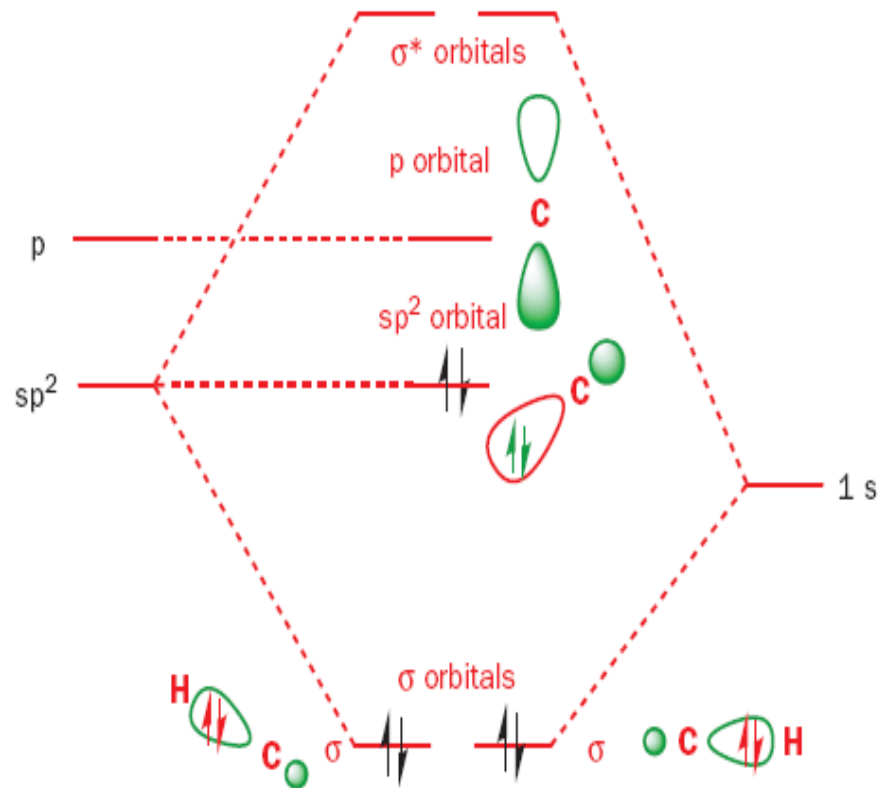


## Строение карбенов

Синглет



electronic structure of a bent ( $sp^2$ ) carbene with 2 paired electrons

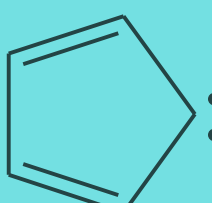




- Строение карбенов

Важная характеристика – энергетическое расщепление уровней  $^3B_1$  и  $^1A_1$ :  $\Delta E_{ST}(^3B_1 - ^1A_1)$ .

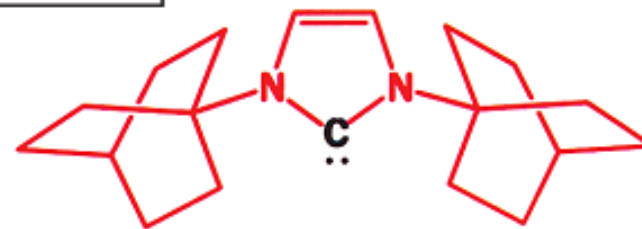
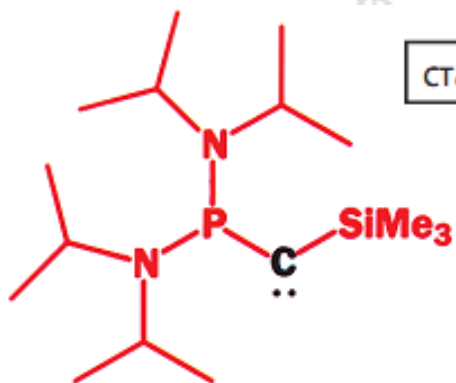
Для триплетов  $\Delta E_{ST} > 0$ . Это характерно для алкилзамещенных карбенов, например, для бис(*t*-бутил)карбена  $\Delta E_{ST} = 105$  кДж/моль. Большинство моно- и диарилкарбенов триплетны (**что известно про  $Ph_2C:$  ?**).

$CH_2$ 37-38	$CF_2$ -190
$CH(CF_3)$ 54	$CF(CF_3)$ -38
$C(CF_3)_2$ 74	$CHF$ -26
 $CH:$ 42-51	 $:$ - 37 (-160)
 $:$ 88	 $:$ -290

- Синхронное присоединение:  
циклопропанирование

*S Z Vatsadze's lecture**S Z Vatsadze's lecture**S Z Vatsadze's lectu**S Z Vatsadze's lectu*

стабильные карбены

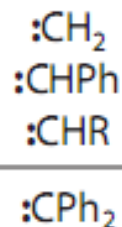
бесцветные  
кристаллыжидкость красного  
цвета*dze's lectures**dze's lectures**dze's lectures**dze's lectures*

- Синхронное присоединение: циклопропанирование

Триплетные карбены

Валентный угол 130–150°

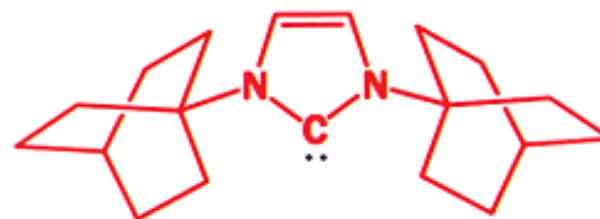
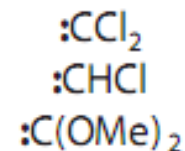
Наблюдаются методом ЭПР



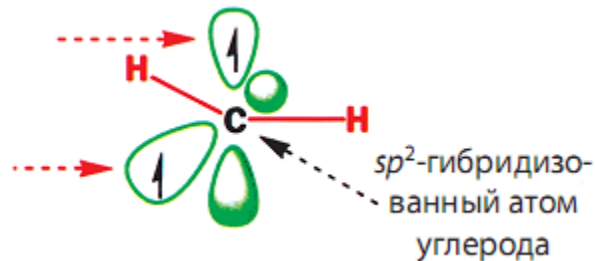
Синглетные карбены

Валентный угол 100–110°

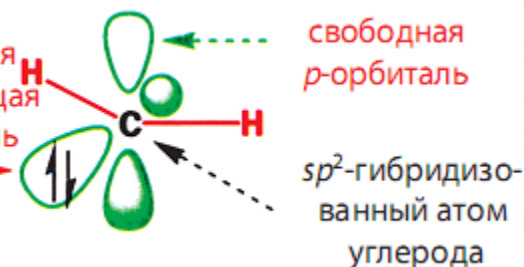
Все электроны спарены



по одному  
электрону на  
 $sp^2$ -орбитали  
и  $p$ -орбитали



заполненная  
несвязывающая  
 $sp^2$ -орбиталь



- Генерирование карбенов

Из **энергетически активированных** предшественников (подвод *дополнительной* энергии в виде тепла, фотолиза, радиолиза, эл. разряда; формально мономолекулярные реакции)

$\alpha$ -Элиминирование: дегидрирование, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, элиминирование из трехчленных циклов, гетероциклов, галогенметаллоорганических соединений.

- Диссоциация олефинов (фторкарбены), кетенов, распад илидов и бетаинов.
- Внутримолекулярные перегруппировки

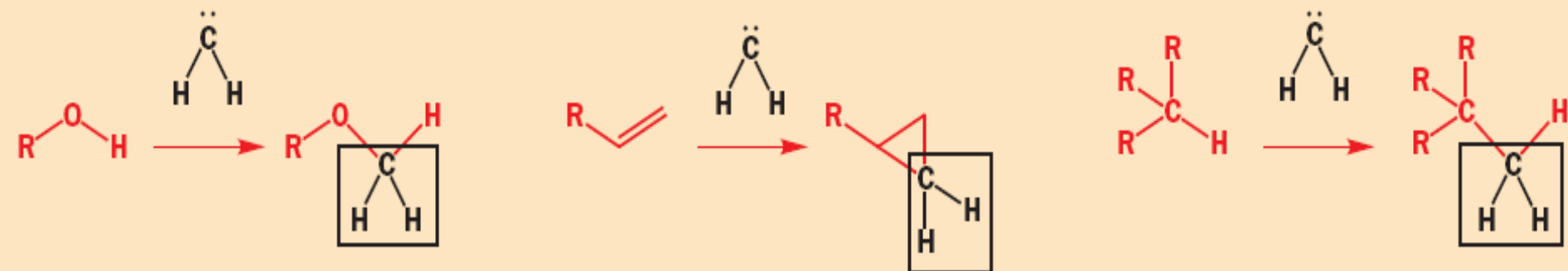
«**Химические**» методы – взаимодействие двух и более стабильных веществ, возможно, в присутствии катализатора и/или подвода энергии

- Сольволитические методы: получение дигалогенкарбенов щелочным гидролизом галоформов

## • Основные реакции карбенов

**Межмолекулярные.**

- Димеризация и полимеризация
- Внедрение в ординарные связи (C-H, O-H)
- Присоединение к кратным связям (циклопропанирование)
- Реакции комплексообразования

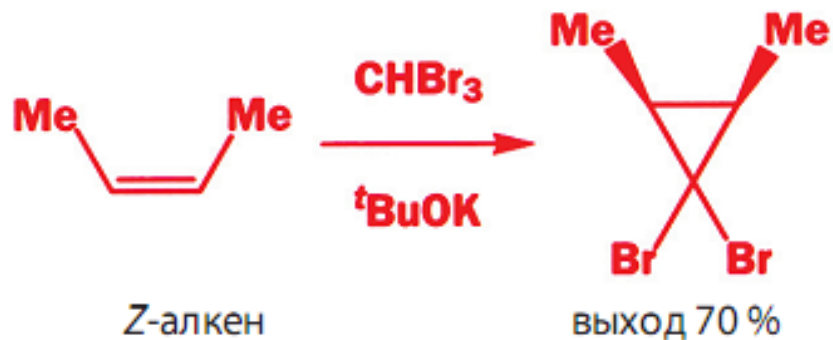
**Внутримолекулярные.**

- Внедрение в ординарные связи
- Присоединение к кратным связям
- Измеризации, перегруппировки

- Синхронное присоединение: циклопропанирование (1954)

S Z Varsadze

две метильные группы остаются *цис*  
(образуется <1 % *транс*)

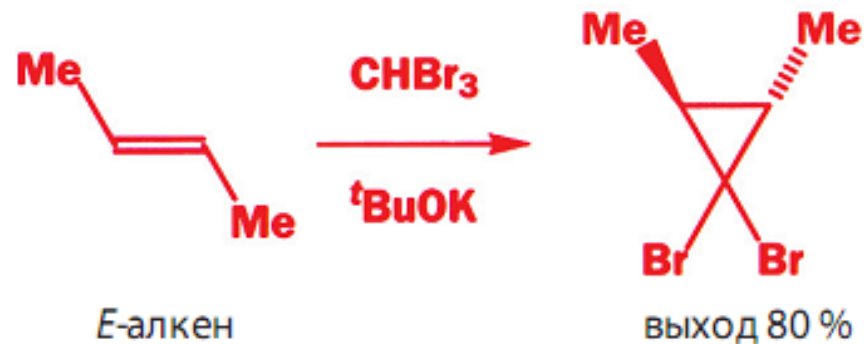


rdze's lectures

S Z Varsadze

S Z Varsadz

две метильные группы остаются *транс*  
(образуется <1 % *цис*)



rdze's lectures

S Z Varsadz

rdze's lectures

Анализ спиновой мультиплетности основного и возбужденного состояний карбенов по их химическим превращениям.

Постулаты Скелла: спиновое состояние карбена предопределяет его реакционную способность.

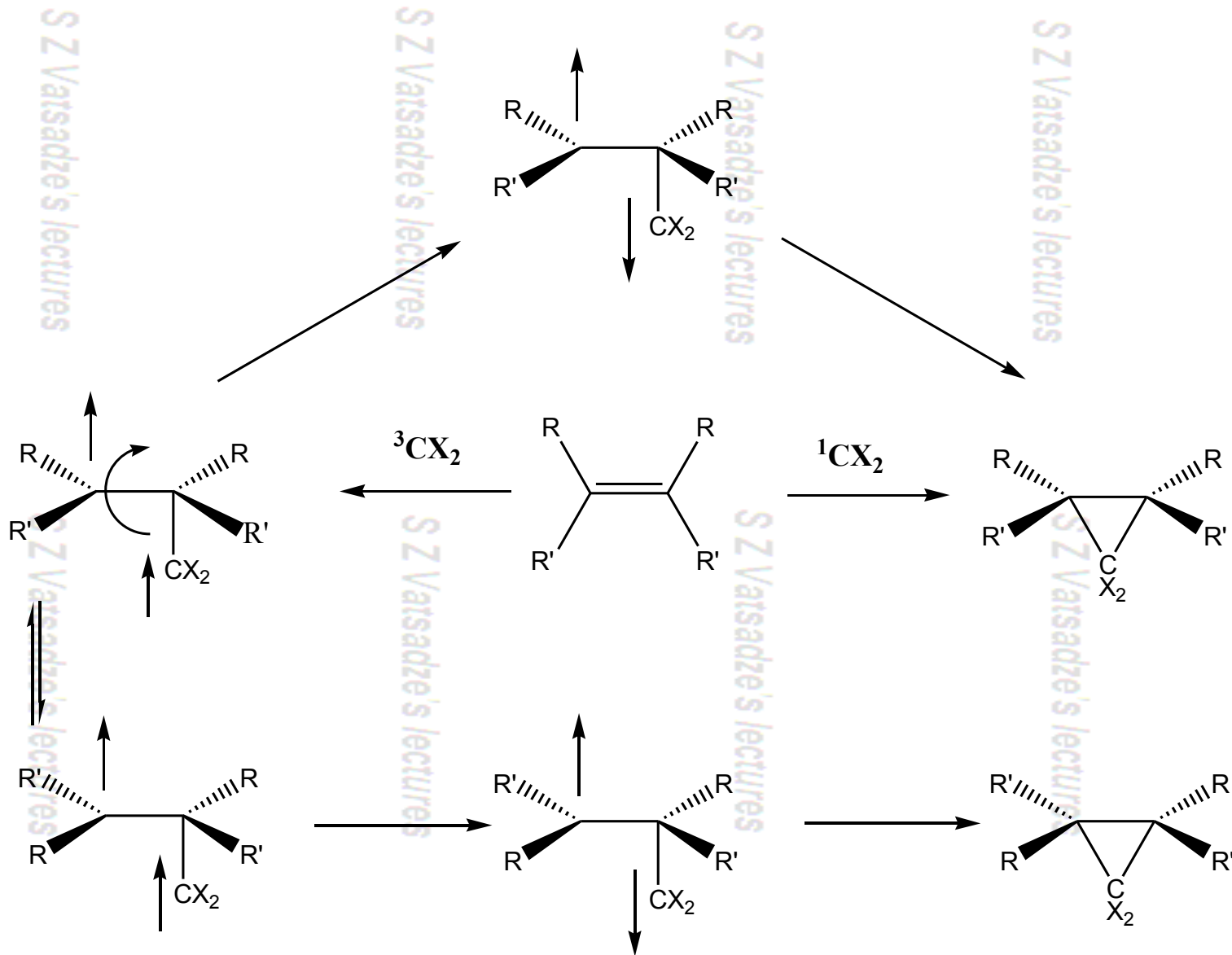
При реакции **синглетных** частиц с синглетными акцепторами возможен одностадийный процесс, например, стереоспецифическое присоединение к кратной связи или внедрение в ординарные связи. Синглетные карбены не должны взаимодействовать с триплетными частицами типа  $O_2$ .

Триплетные частицы должны эффективно реагировать с **триплетными** карбенами. Последние не могут одностадийно перехватываться синглетными акцепторами.

!!!Эти постулаты, как и многие другие, «работают» при условии большой разницы в энергиях основного и возбужденного состояний  $\Delta E_{ST} > kT$ !!! (чему равно  $kT$  при 298 K?)

• Строение и реакции карбенов

10. Реакционноспособные частицы





## • Циклопропанирование

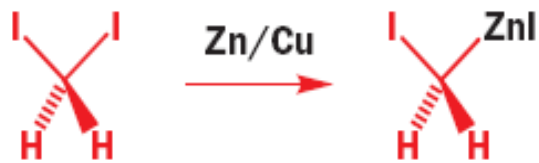
Если реакционную смесь разбавить инертным растворителем типа  $C_3F_8$  (перфторпропан), то  $:CH_2$  претерпевает больше столкновений перед реакцией, поэтому вероятность перехода синглет-триплет возрастает. Поэтому стереоспецифичность присоединения к алкенам уменьшается.



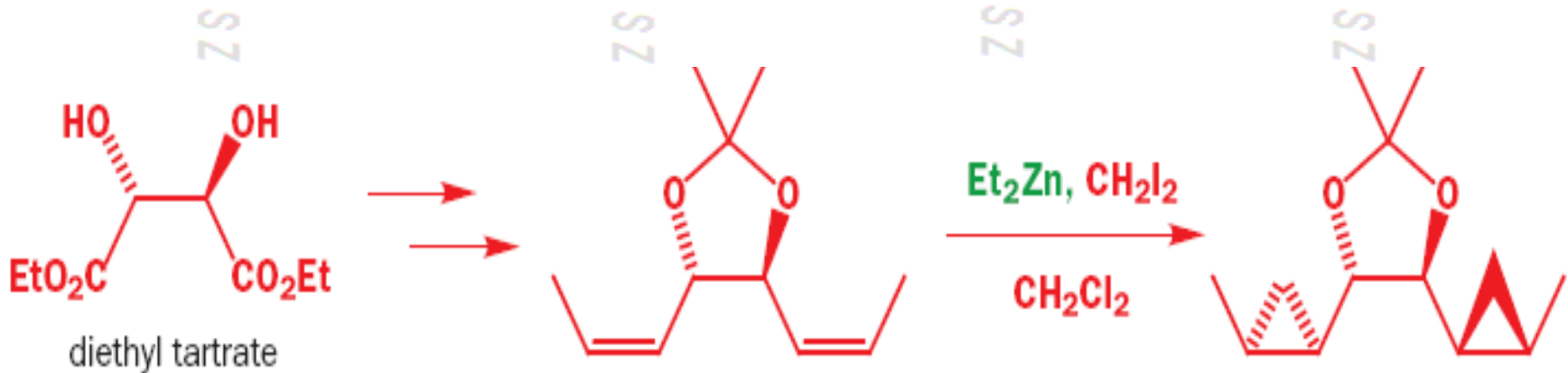
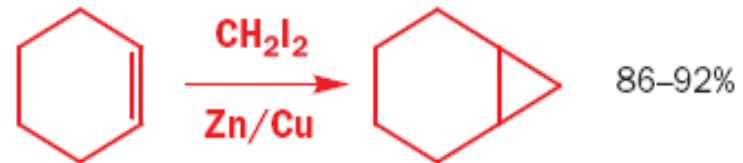
• Циклопропанирование

Циклопропанирование

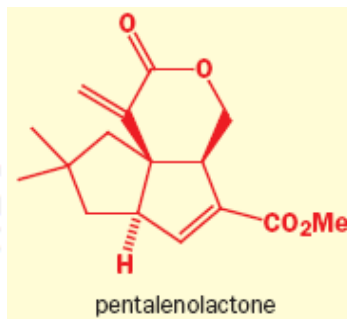
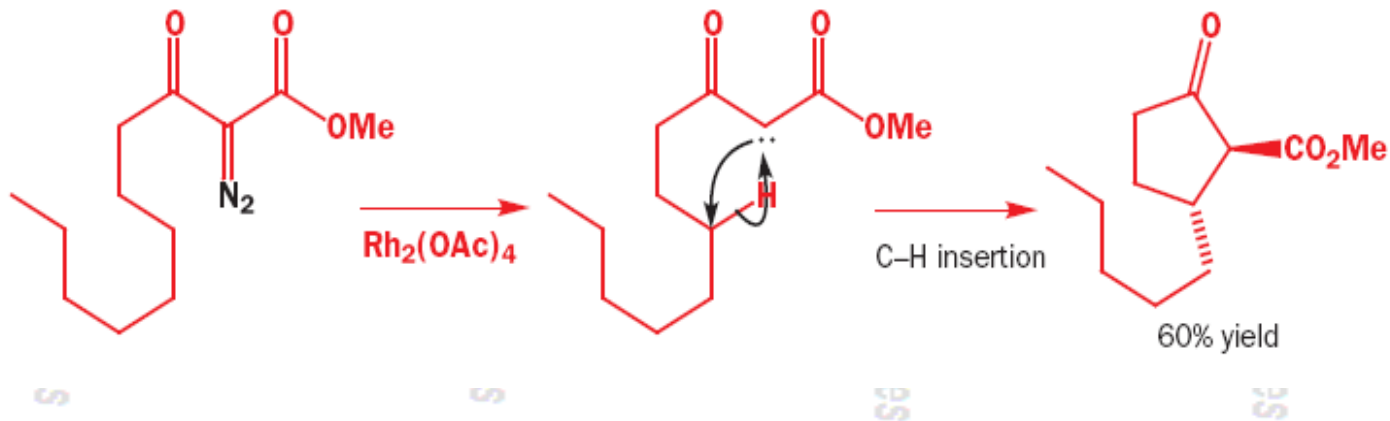
the Simmons-Smith reagent



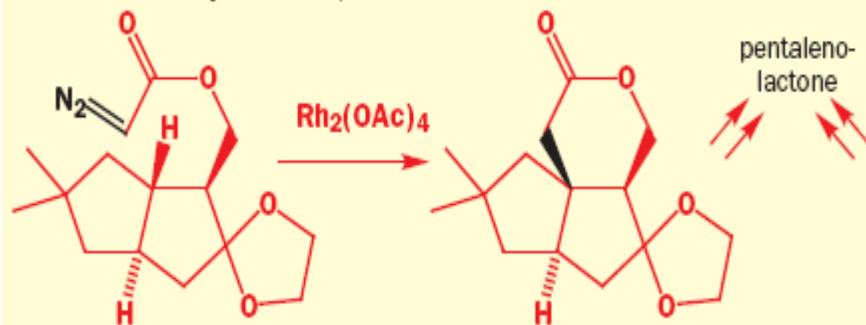
the Simmons-Smith reaction



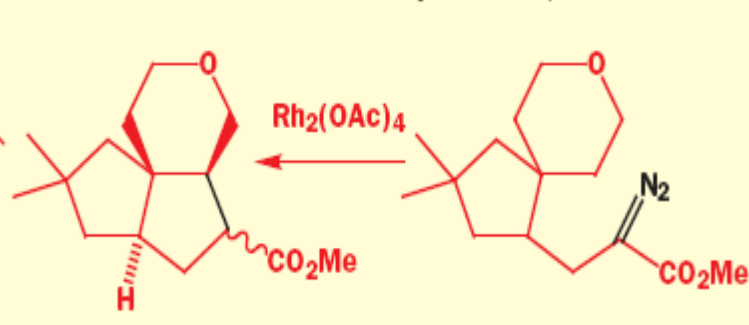
- Внедрение по C-H

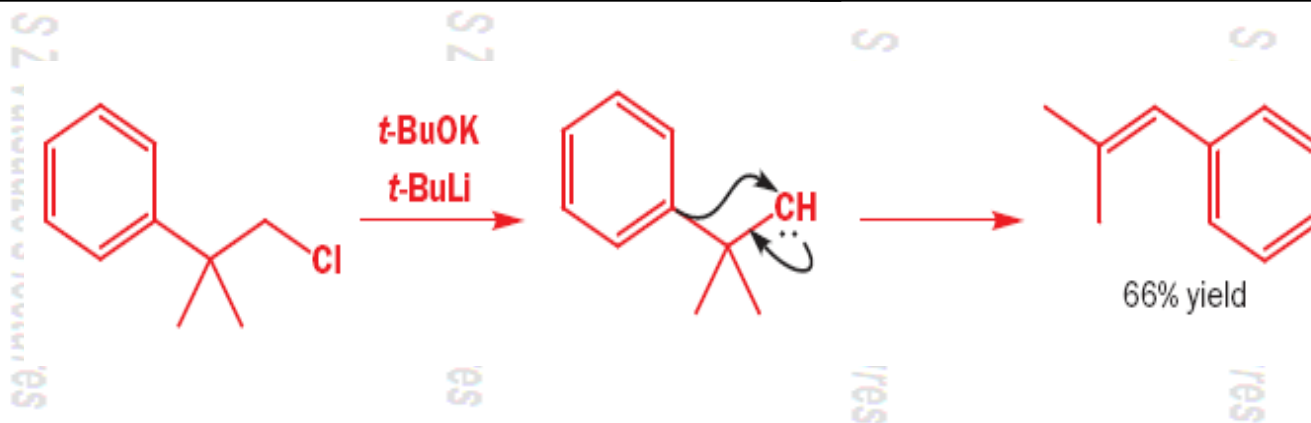


route 1: Cane's synthesis of pentalenolactone



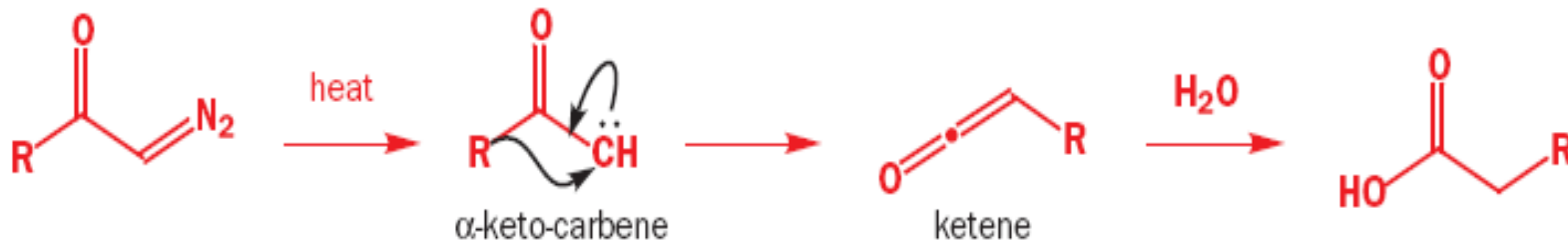
route 2: Taber's synthesis of pentalenolactone





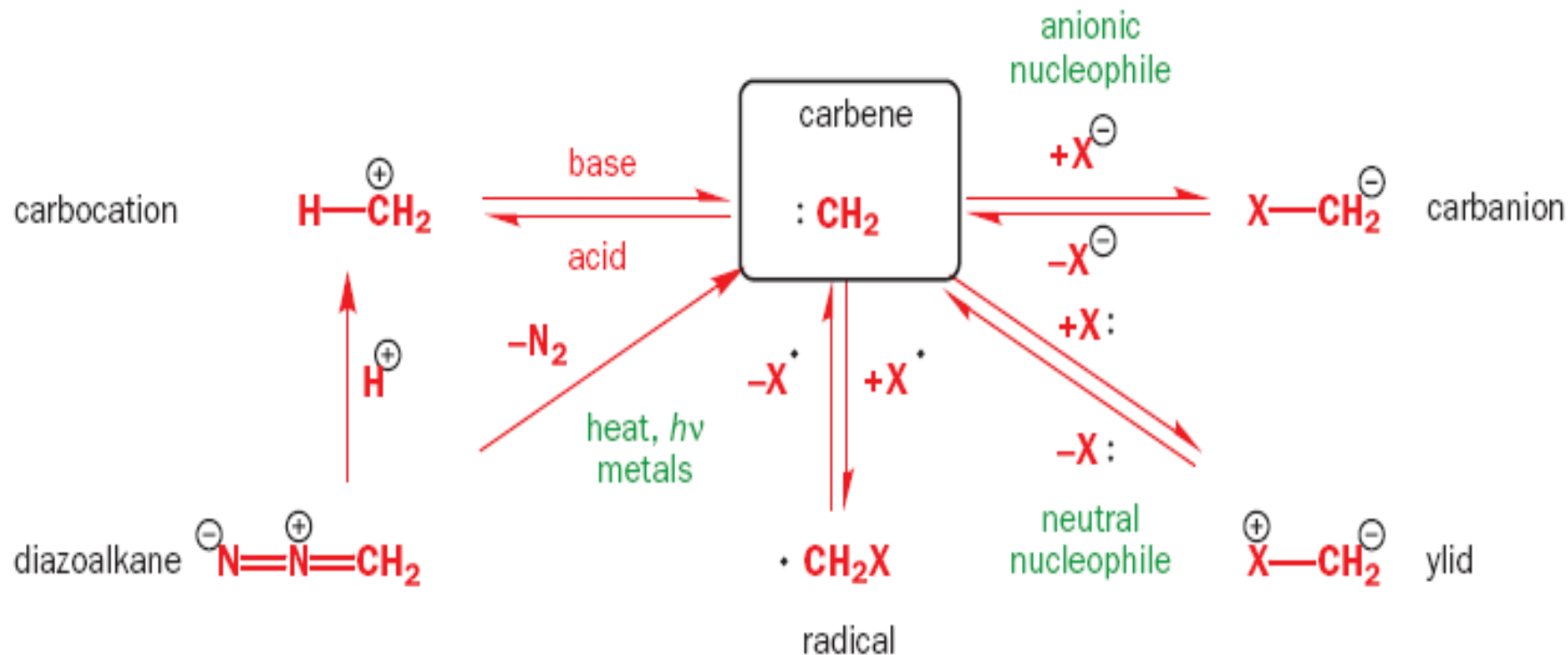
**Перегруппировка Вольфа**

the Wolff rearrangement



Как еще генерируют карбен в этой реакции?

- Заключение + Д/З



Д/З. Привести реальные примеры всех указанных выше общих реакций

- Синхронное присоединение: гидроборирование

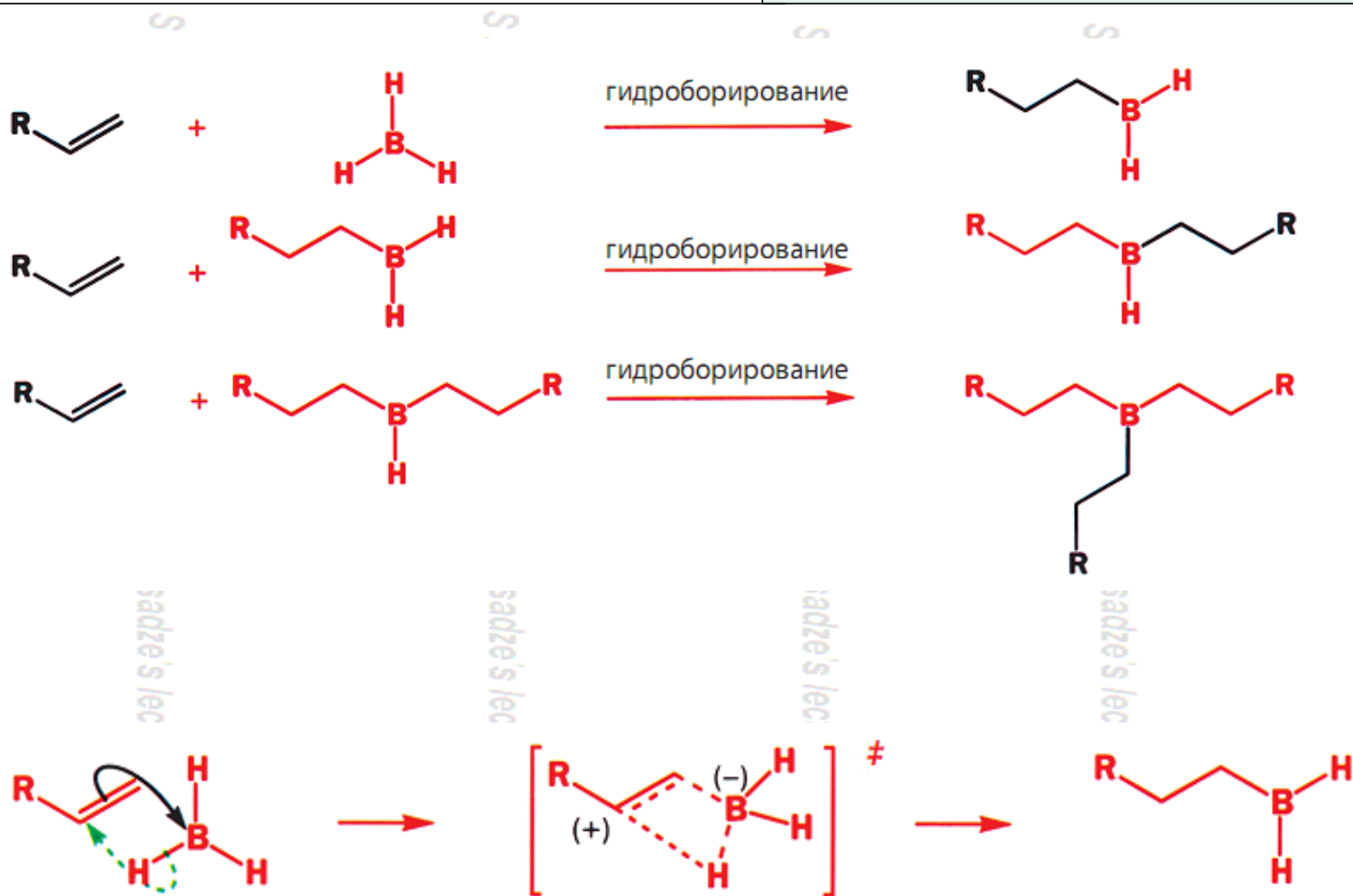
- **Гидроборирование**

- Гидроборирование – это *син*-присоединение борана к алкену.
- Его региоселективность высока – бор присоединяется к атому углерода, менее способному поддерживать положительный заряд.
- Окисление проходит с сохранением стереохимии.
- Суммарным результатом гидроборирования – окисления является присоединение воды по двойной связи.

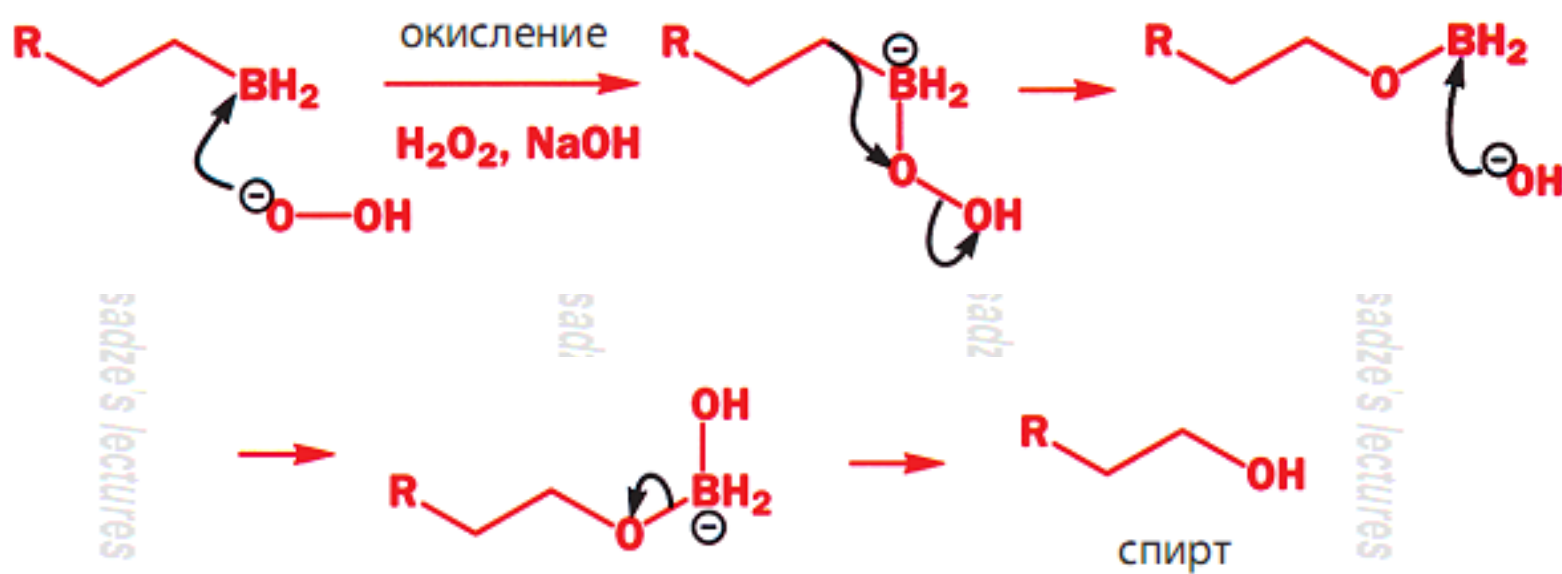
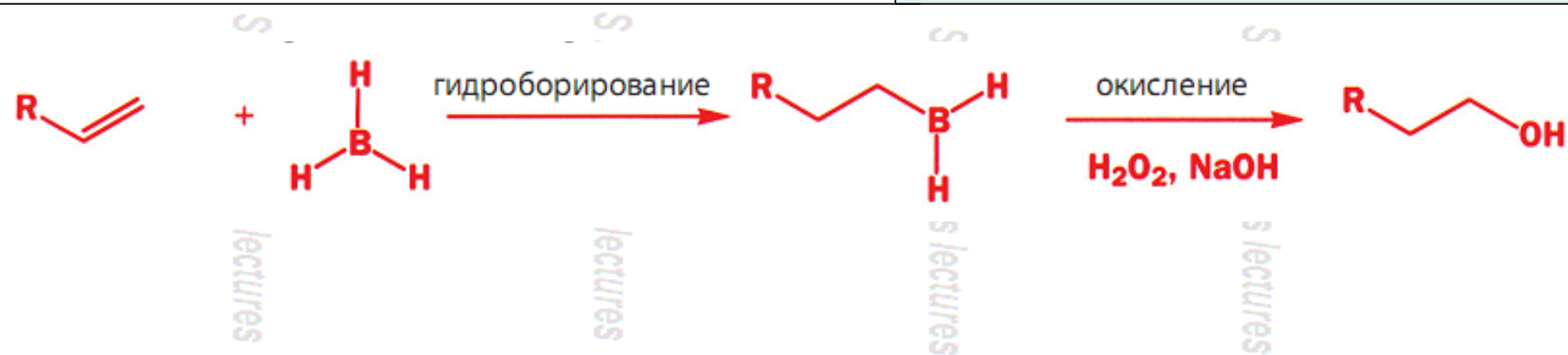
- **Отличительные особенности химии борорганических соединений**

- Бор является электрофилом из-за наличия свободной *p*-орбитали.
- Бор образует прочные связи В–О и слабые связи В–С.
- Миграция алкильных групп от атома бора к О, N или С стереоспецифична.

- Синхронное присоединение: гидроборирование

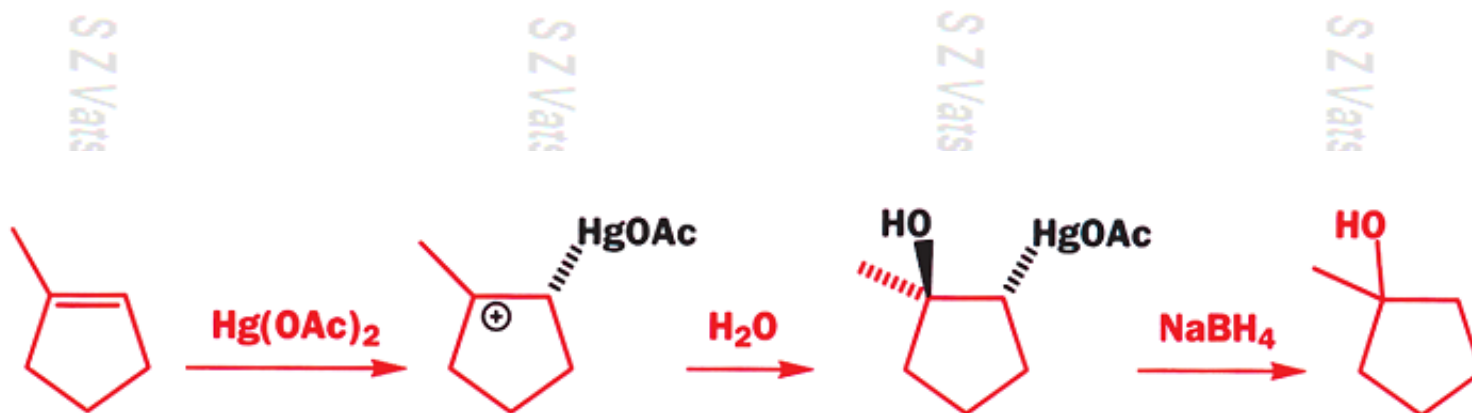
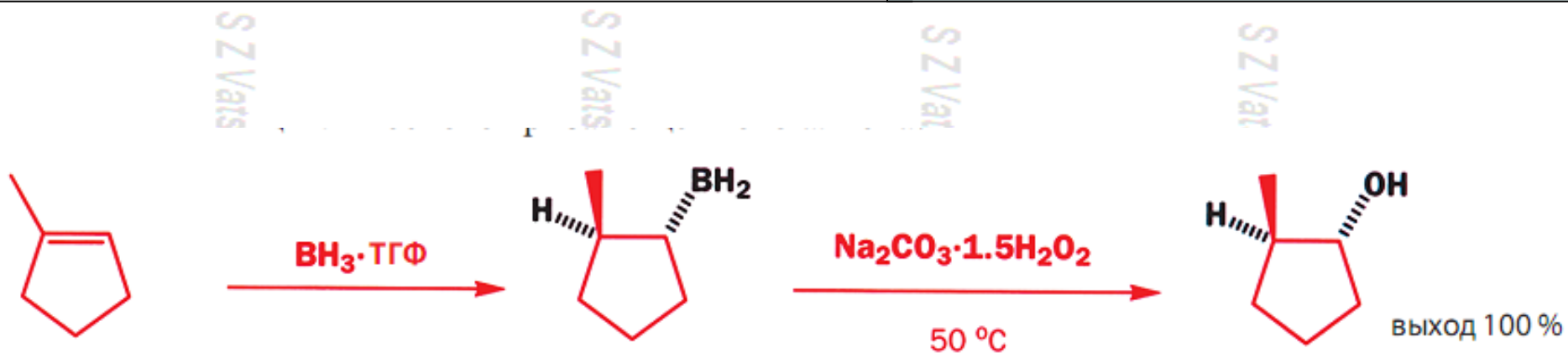


- Синхронное присоединение:  
гидроборирование

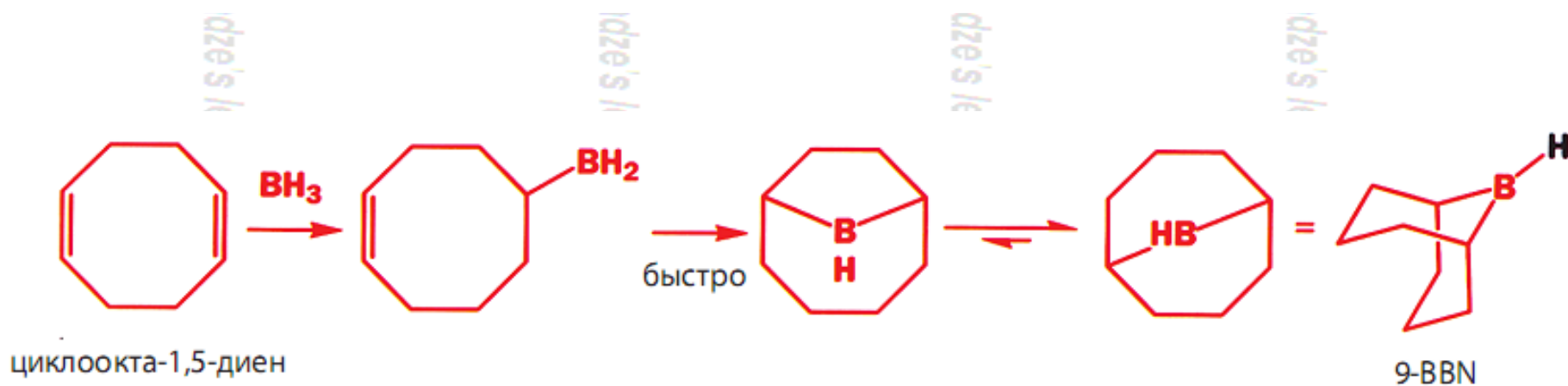
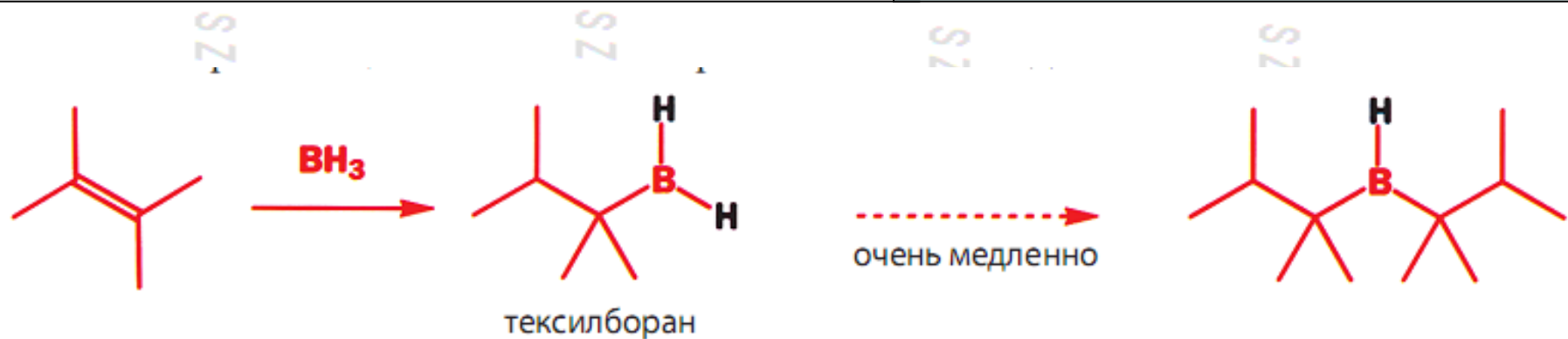




- Синхронное присоединение:  
гидроборирование

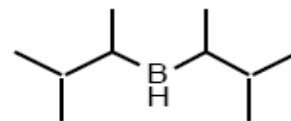


- Синхронное присоединение:  
гидроборирование

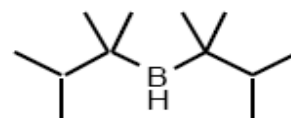


- Синхронное присоединение:  
гидроборирование

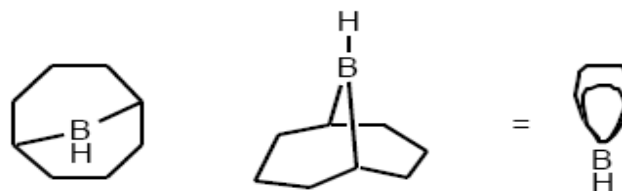
S Z Vatsadze's lectures

Disiamyl Borane (Sia<sub>2</sub>BH)

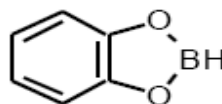
Thexyl Borane



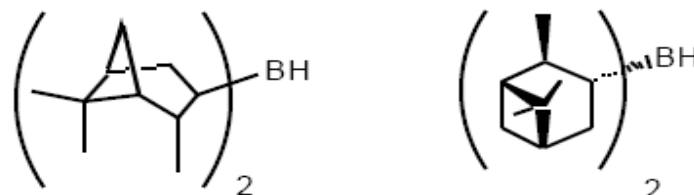
9-BBN



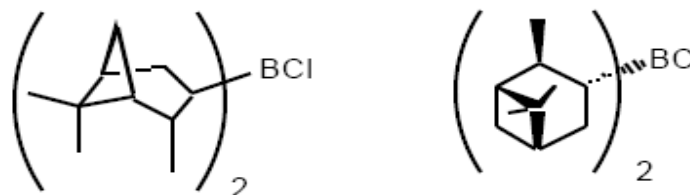
Catecholborane



Pinyborane



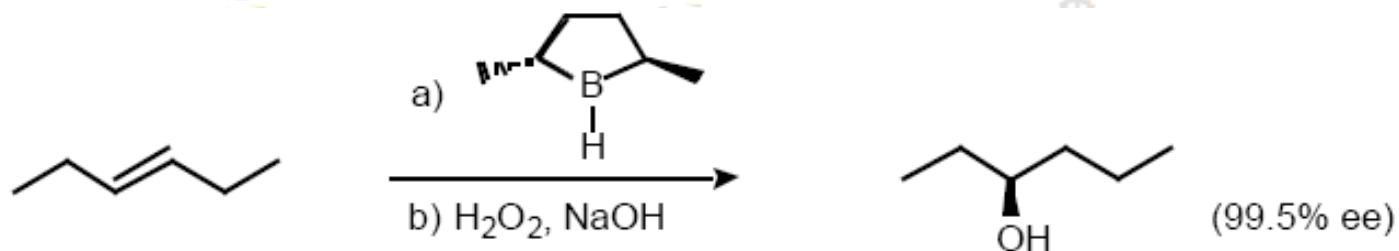
Alpine Borane

IPC<sub>2</sub>BCl (DIP-Cl)

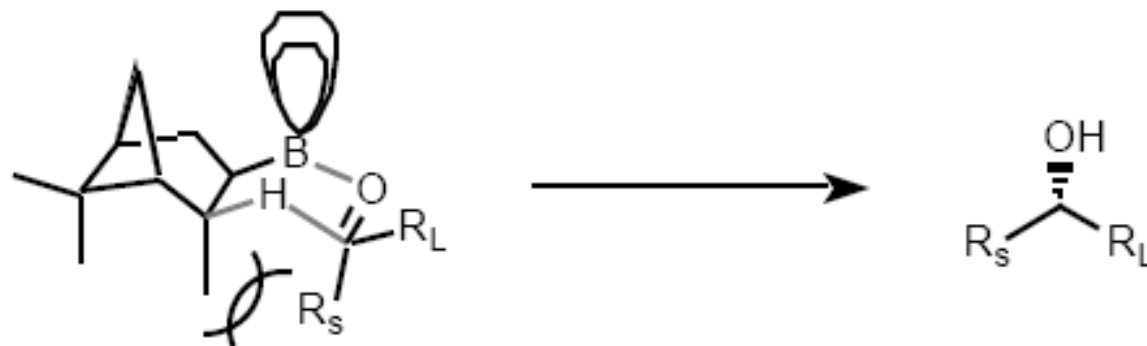
S Z Vatsadze's lectures

- Синхронное присоединение:  
гидроборирование

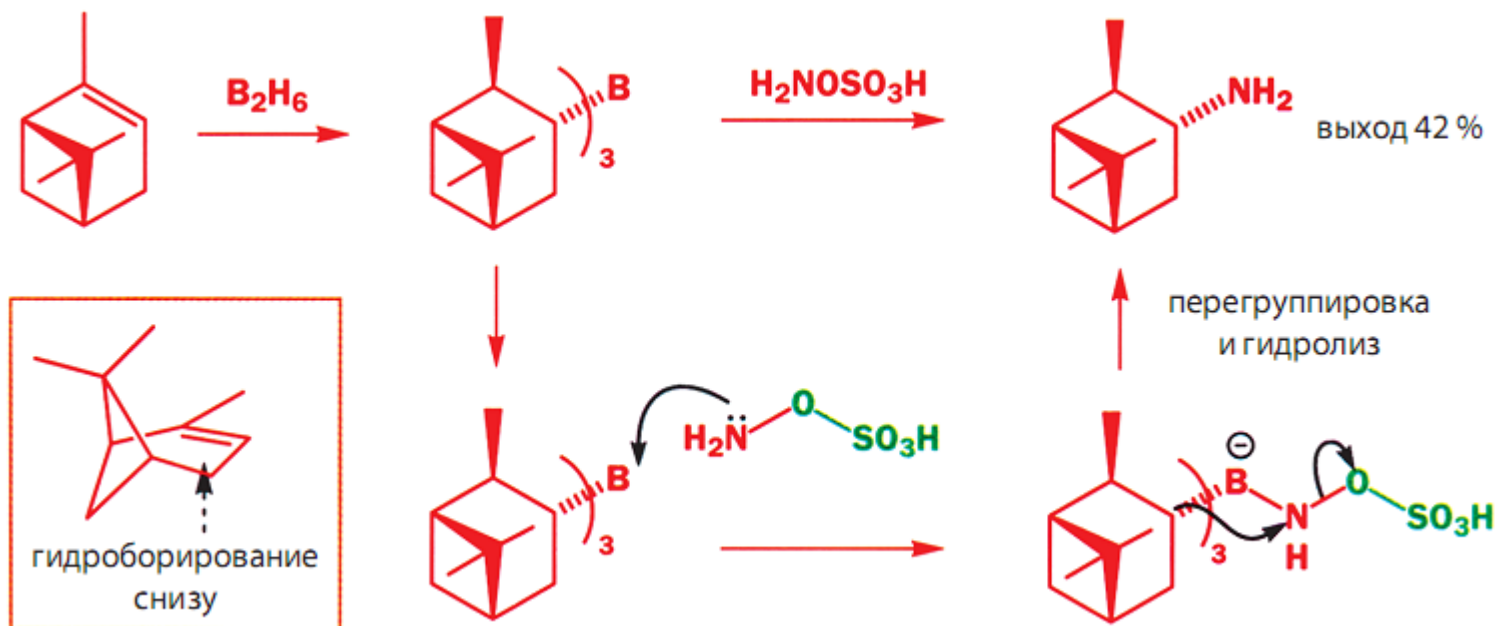
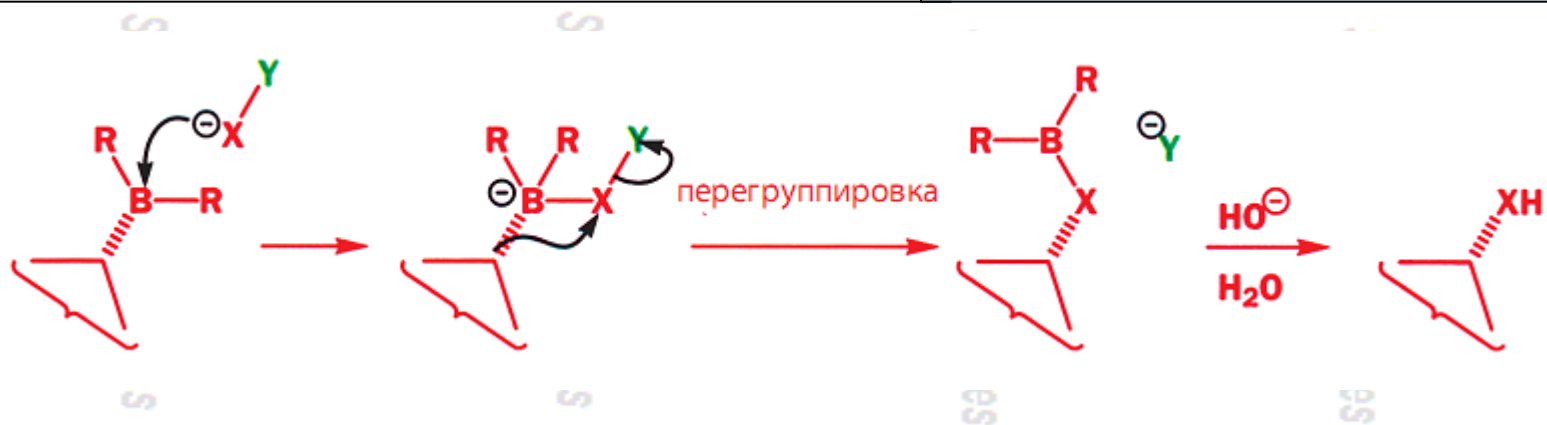
Асимметрическое гидроборирование



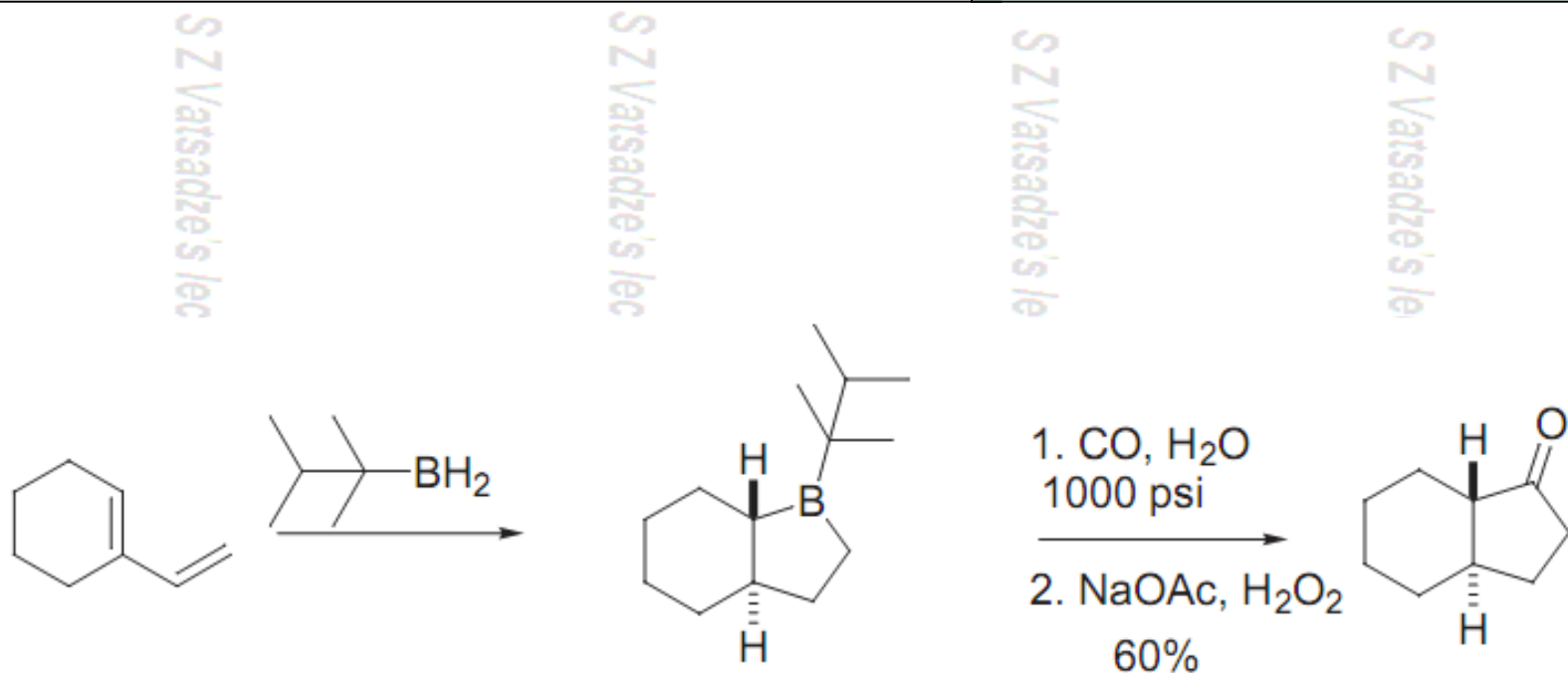
Асимметрическое восстановление



- Синхронное присоединение: гидроборирование



- Синхронное присоединение: гидроборирование



Brown, Negishi *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 594.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5477.

S Z Vatsadze's lec

S Z Vatsadze's lec

S Z Vatsadze's lec

S Z Vatsadze's lec

Алкены как лиганды

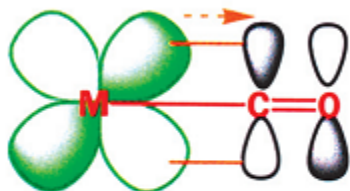
S Z Varsadze's lectu



π-донирование от металла к лиганду

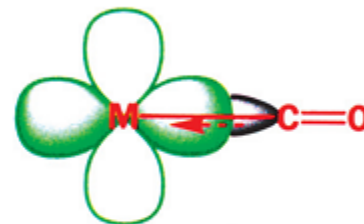


σ-донирование от лиганда к металлу



заполненная  $d$ -орбиталь

свободная  $\pi^*$ -орбиталь лиганда



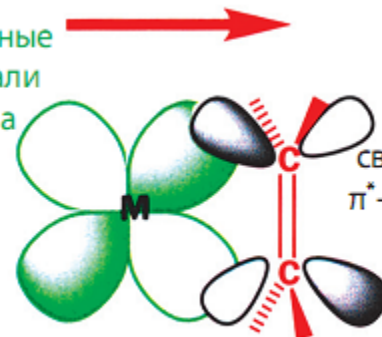
свободная  $d$ -орбиталь

заполненная  $sp$ -орбиталь лиганда

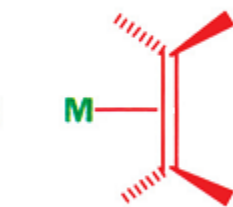
re's lectures



заполненные  $d$ -орбитали металла



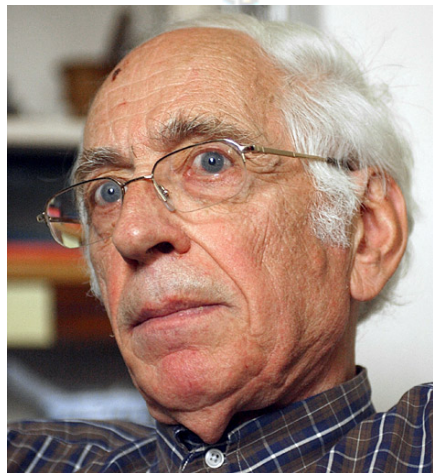
свободные  $\pi^*$ -орбитали алкена



перпендикулярный  $\pi$ -комплекс

- Метатезис олефинов

## Нобелевская премия по химии 2005



Ив Шовен  
(Yves  
Chauvin)

За "развитие метода  
метатезиса в  
органическом синтезе"



Роберт  
Груббс  
(Robert H.  
Grubbs)

Ричард Шрок  
(Richard R.  
Schrock)





- Метатезис олефинов

## Метатезис олефинов. История

метатезис (с греч) = перестановка

1968 **Бэнкс, Бэйли**: каталитический метатезис незамещенных олефинов

Позже: замещенные алкены, циклоалкены, диены, полиены, алкины

Традиционные катализаторы

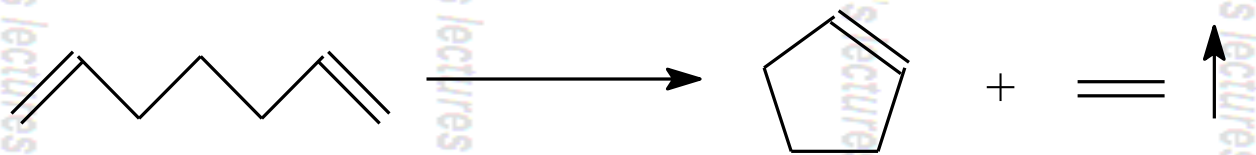
гомогенные

гетерогенные

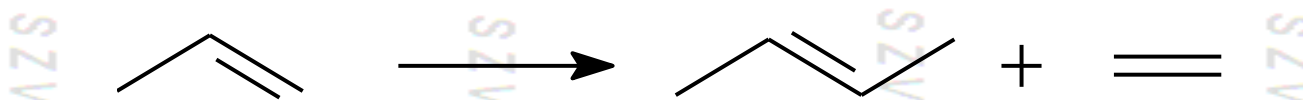
активные компоненты: соединения W, Re, Mo, Ru

- Метатезис олефинов

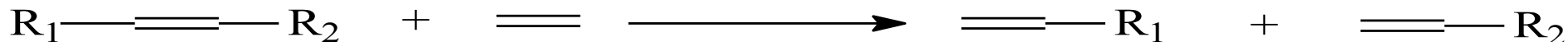
Соотношение продуктов определяется термодинамикой процесса:



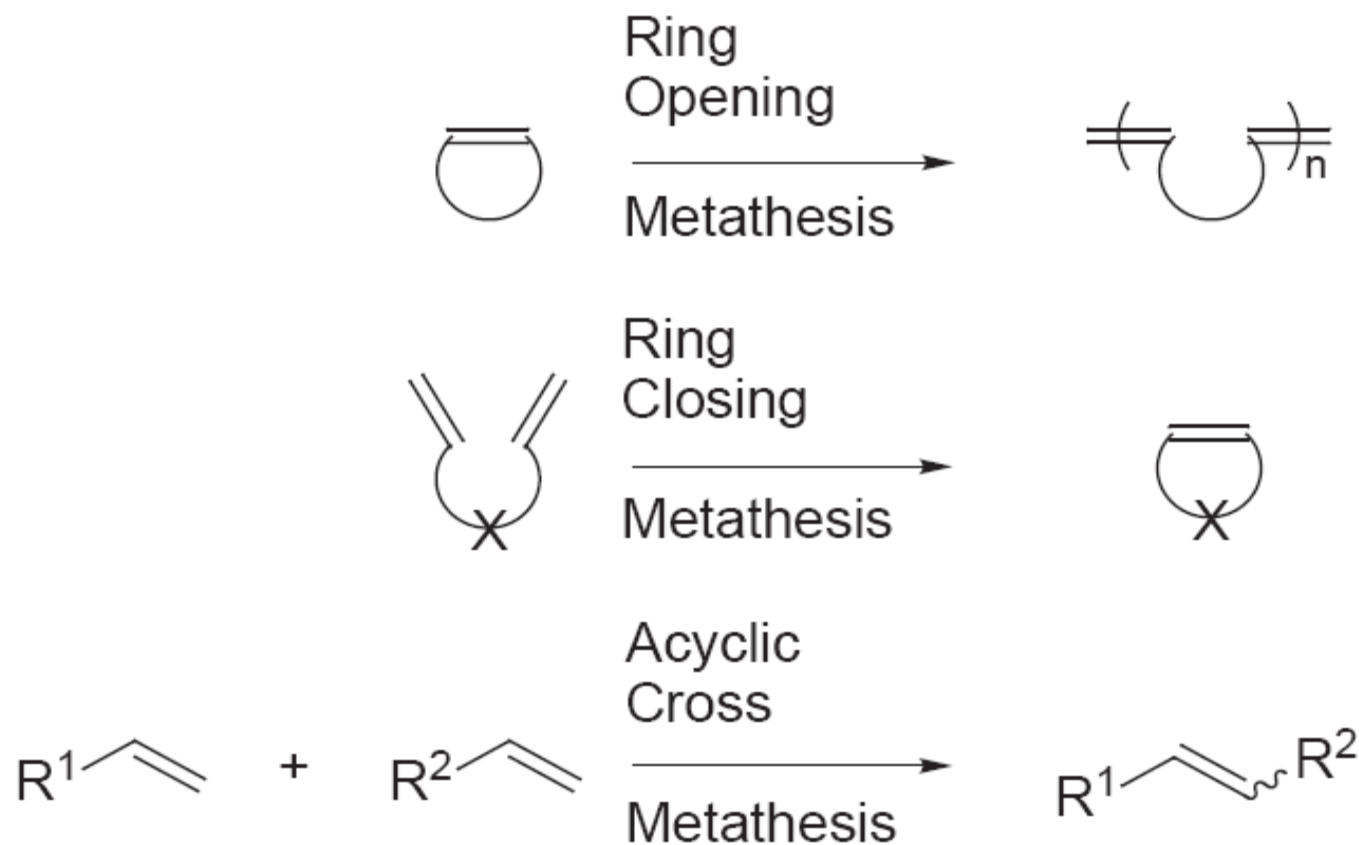
Промышленный процесс:



Один из важнейших процессов на основе метатезиса – реакция **этеннолиза**



## • Метатезис олефинов

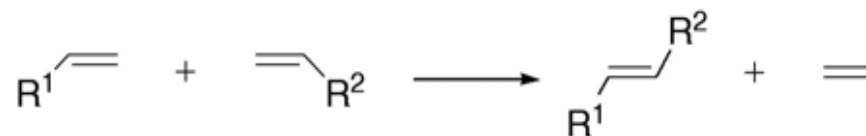


Grubbs *Comprehensive Org. Syn.*, Vol. 5, 1115.  
*Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446.  
*Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.

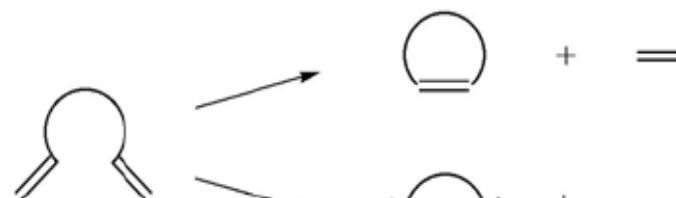
Schrock *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875 and 8378.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899.

- Метатезис олефинов

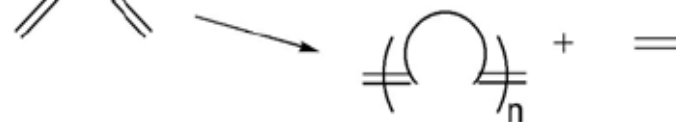
Cross metathesis (CM)



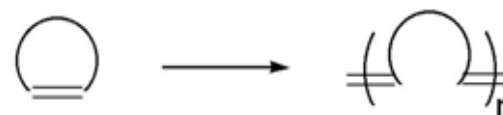
Ring-closing metathesis (RCM)



Acyclic diene metathesis polymerization (ADMP)



Ring-opening metathesis polymerization (ROMP)



Enyne metathesis (EYM)



Ring-opening cross metathesis (ROCM)



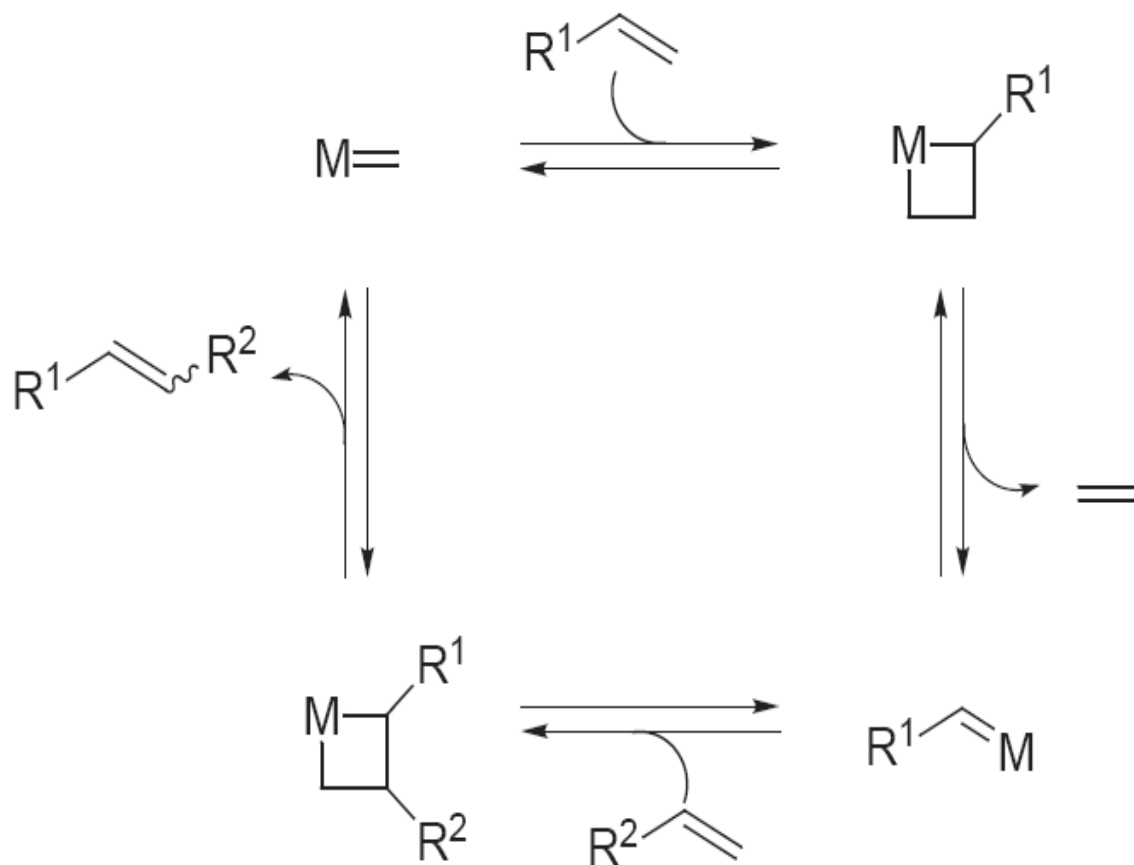
## • Метатезис олефинов

SZVa

SZVa

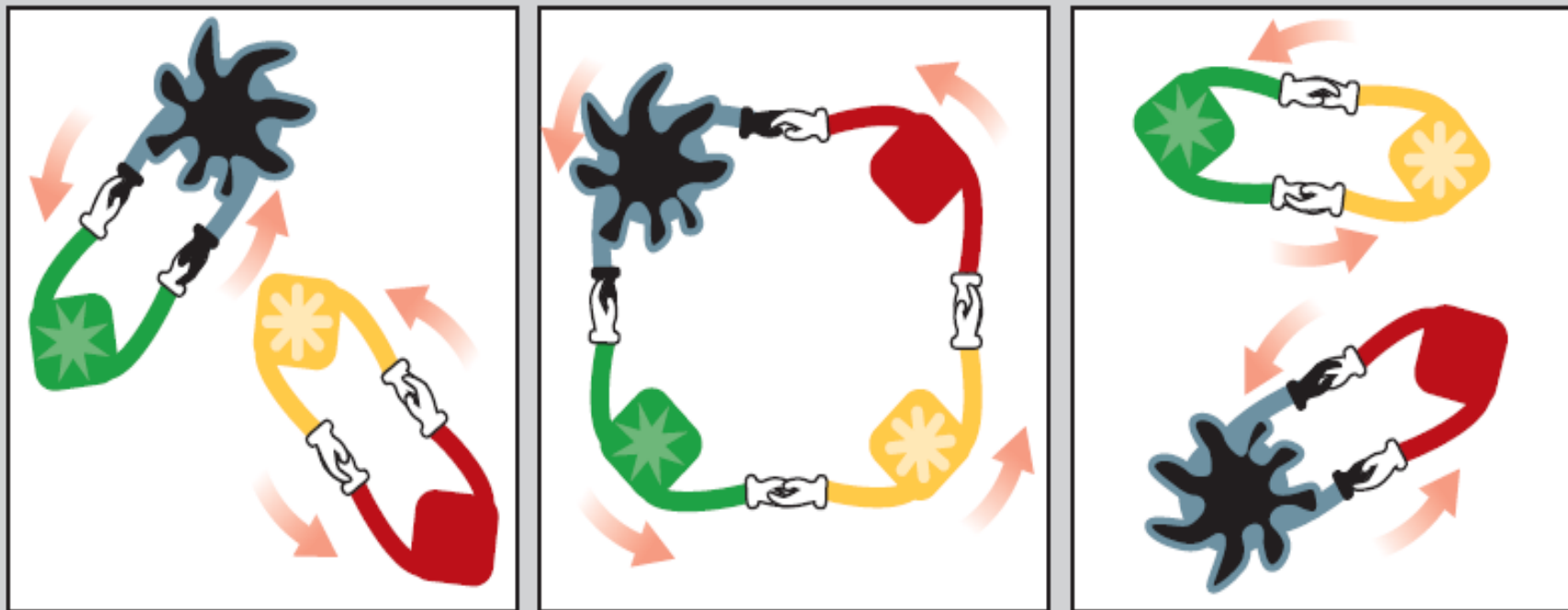
SZV

SZV



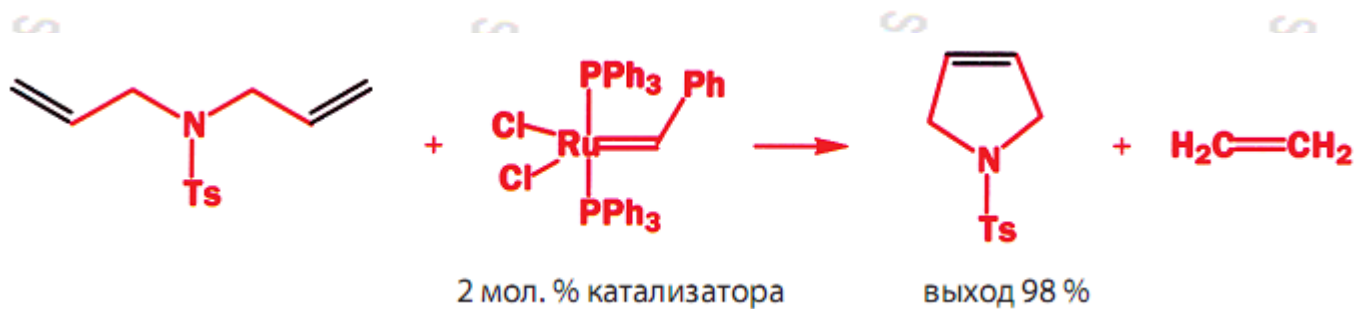
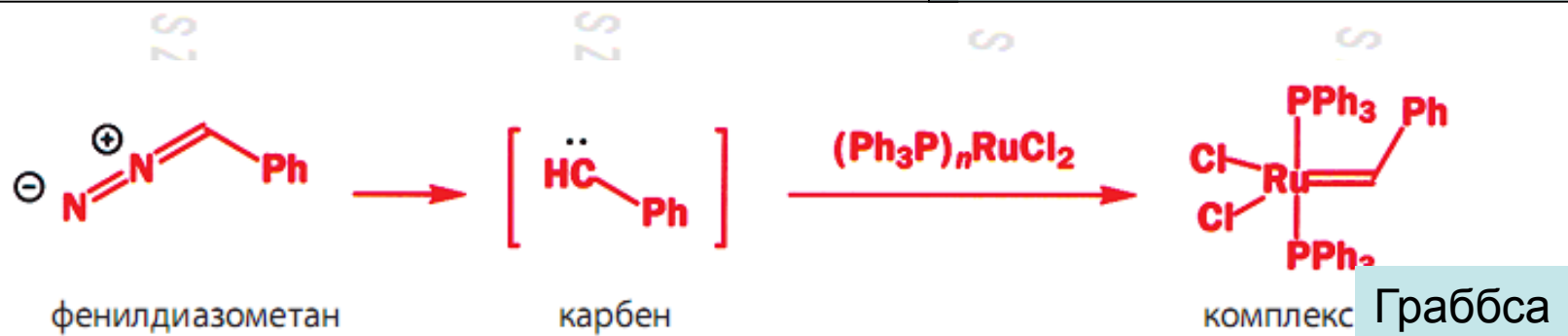
Grubbs *Comprehensive Organometallic Chem.*, Vol. 8, 1982, 499.  
 Sehrer *J. Sci. Ind. Res.* **1983**, 42, 250.

- Метатезис олефинов

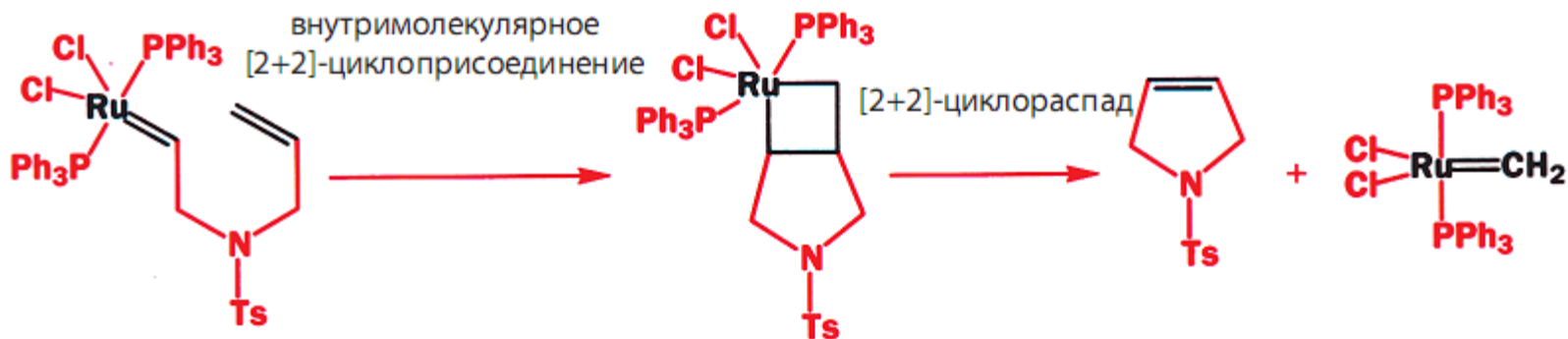
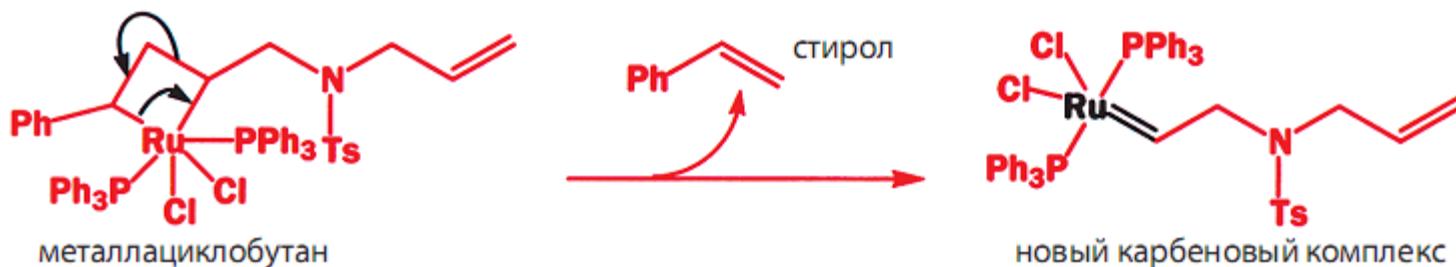
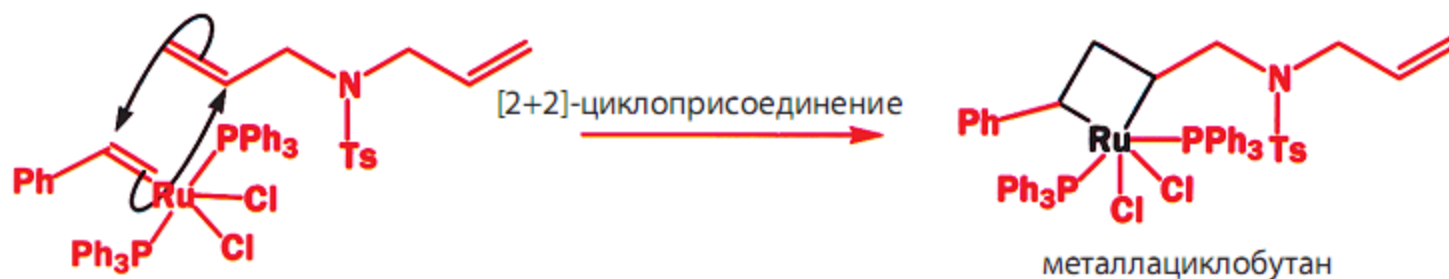


*This year's Nobel Prize in Chemistry is to be shared by three scientists: Frenchman **YVES CHAUVIN** and Americans **ROBERT H. GRUBBS** and **RICHARD R. SCHROCK**. The Royal Swedish Academy of Sciences citation runs "for the development of the metathesis method in organic synthesis". The Laureates' contributions have already assumed major significance in the chemicals industry, opening up new opportunities for synthesising molecules that will streamline the development and industrial production of pharmaceuticals, plastics and other materials. Production will become cheaper and more environmentally friendly.*

## • Метатезис олефинов



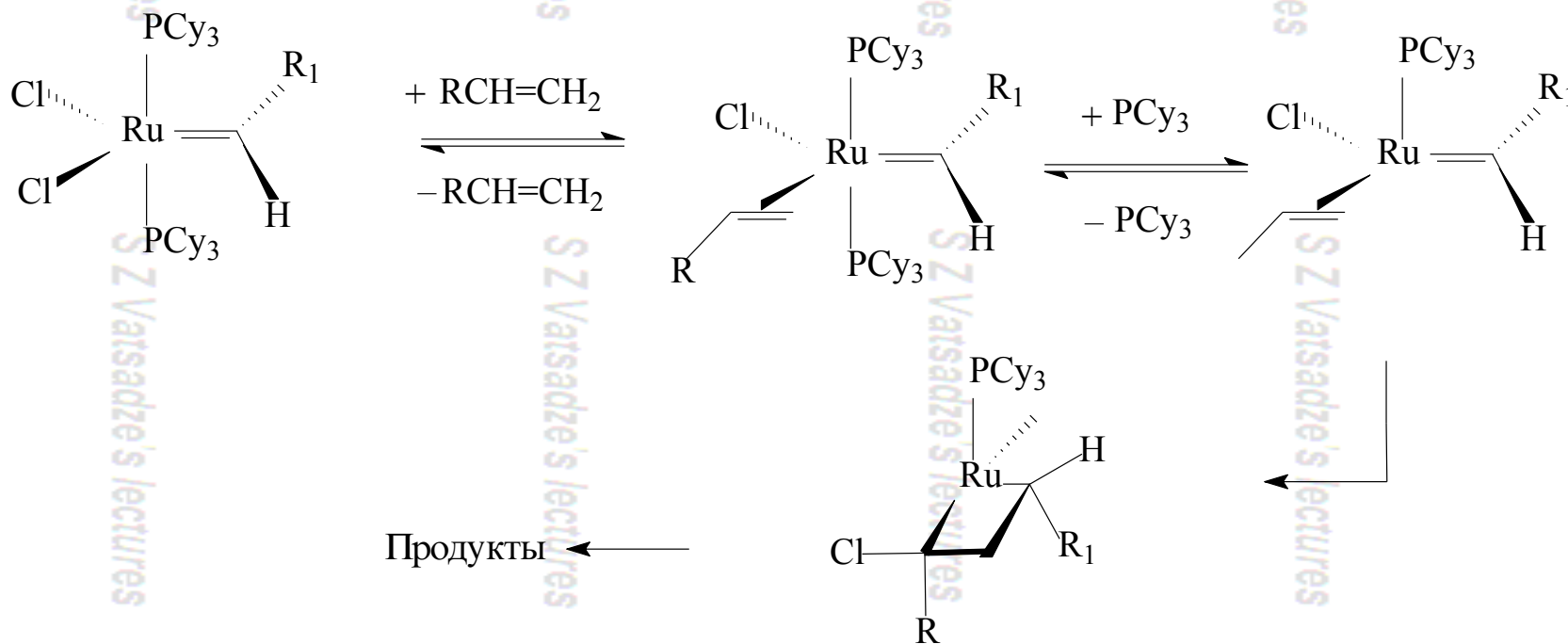
## • Метатезис олефинов



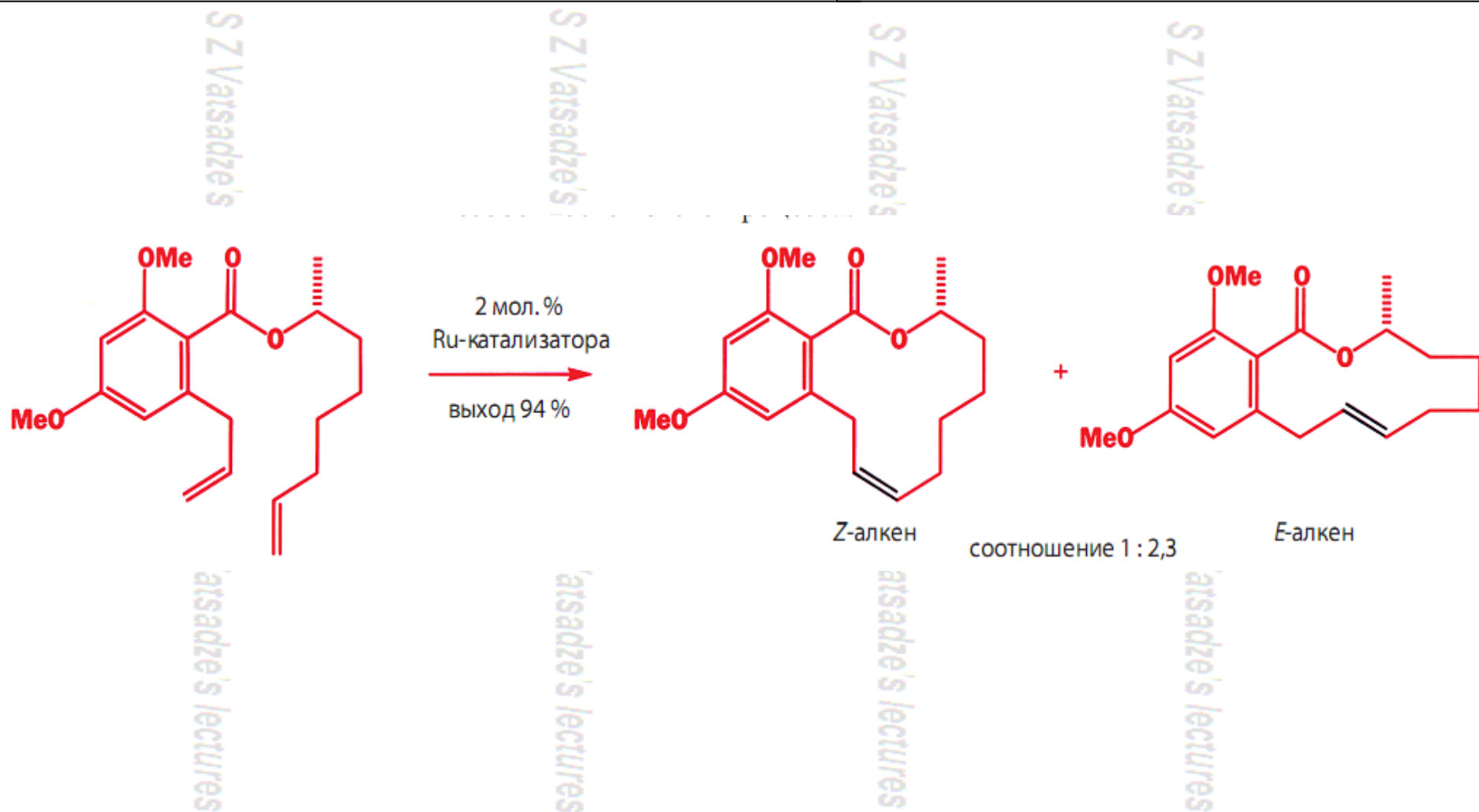


- Метатезис олефинов

Стадия, определяющая каталитические свойства – диссоциация фосфинового лиганда



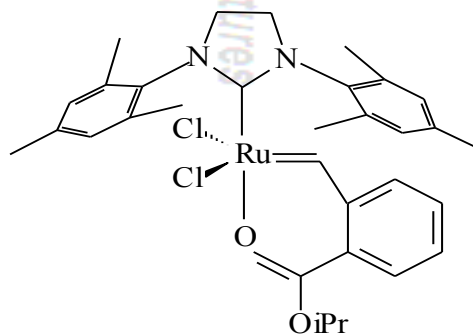
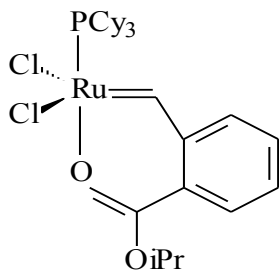
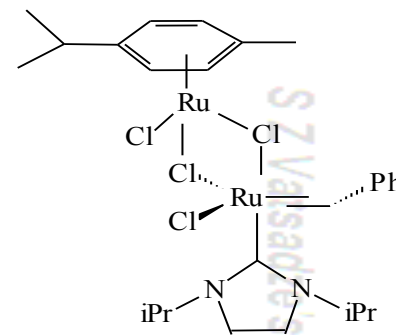
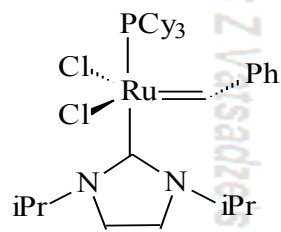
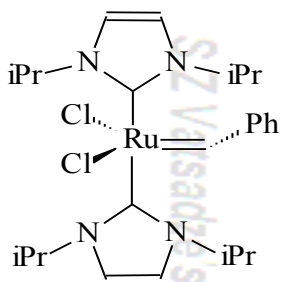
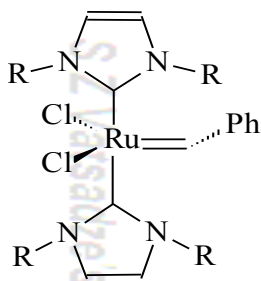
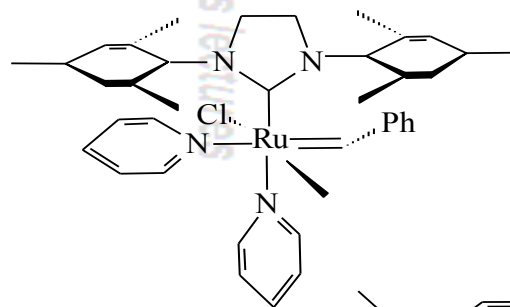
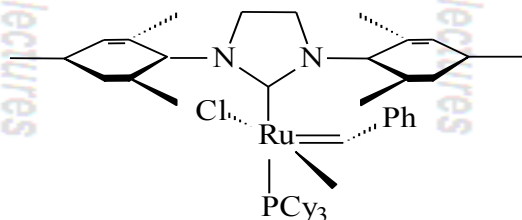
## • Метатезис олефинов



- Метатезис олефинов

## Карбеновые комплексы – катализаторы метатезиса

Cat. Граббса 2 поколения или «супер» катализаторы



- Метатезис олефинов

- Метатезис олефинов представляет собой замечательный метод создания «проблемных» циклов (которые трудно получить) – в данном случае 12-членного цикла.
- Реакция совместима с большим числом функциональных групп – здесь мы видим сложный и простой эфир, но могут присутствовать амины, спирты, эпоксиды, а также многие карбонильные группы.
- Реакция *E*-селективна. В предыдущем примере мог получаться только *Z*-алкен, но для 12-членного цикла *E*-алкен уже возможен, причем он является основным продуктом!
- Стереогенные центры не рацемизируются.

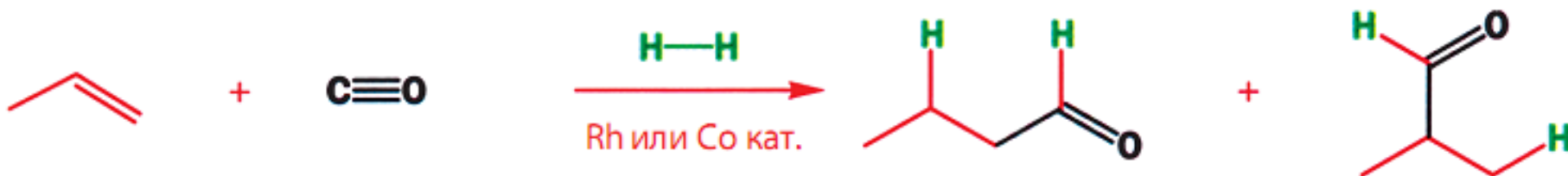
- Метатезис олефинов

## 6. Алкены

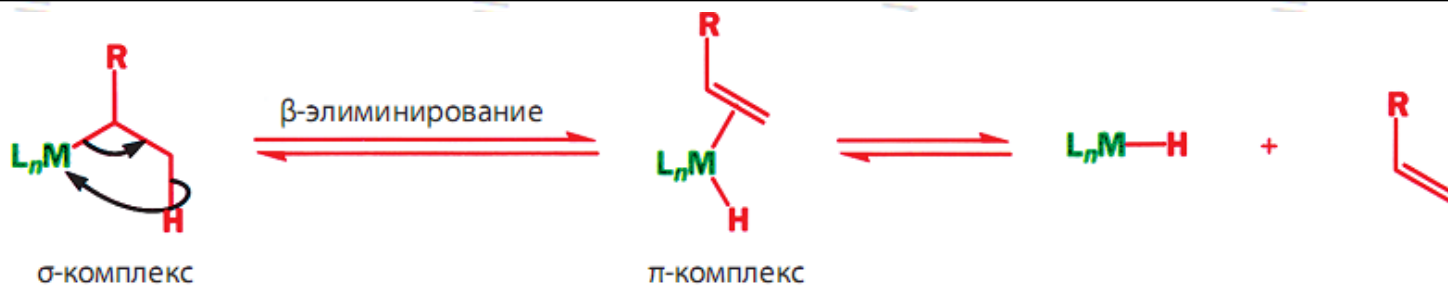
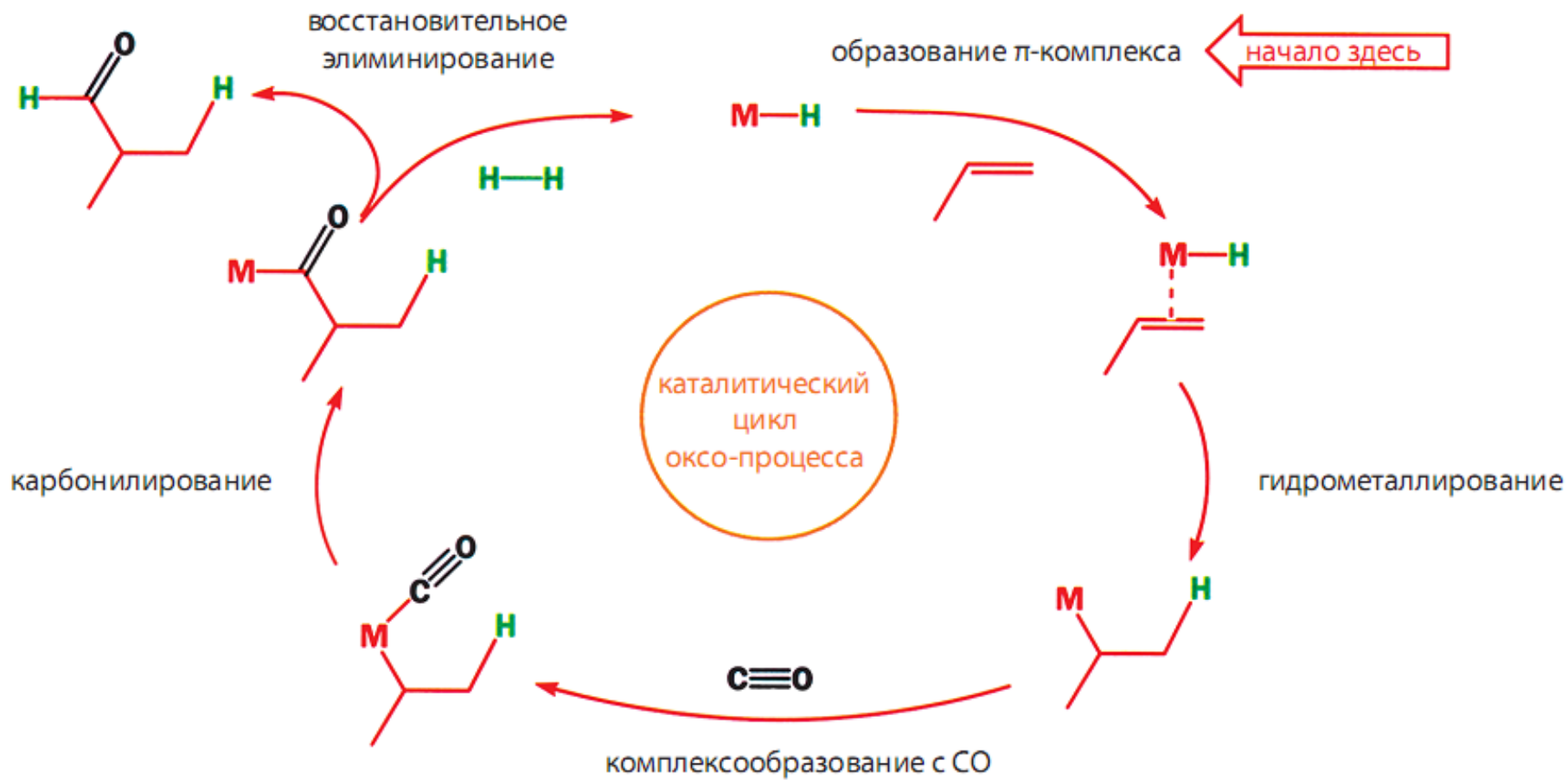


## • Гидроформилирование

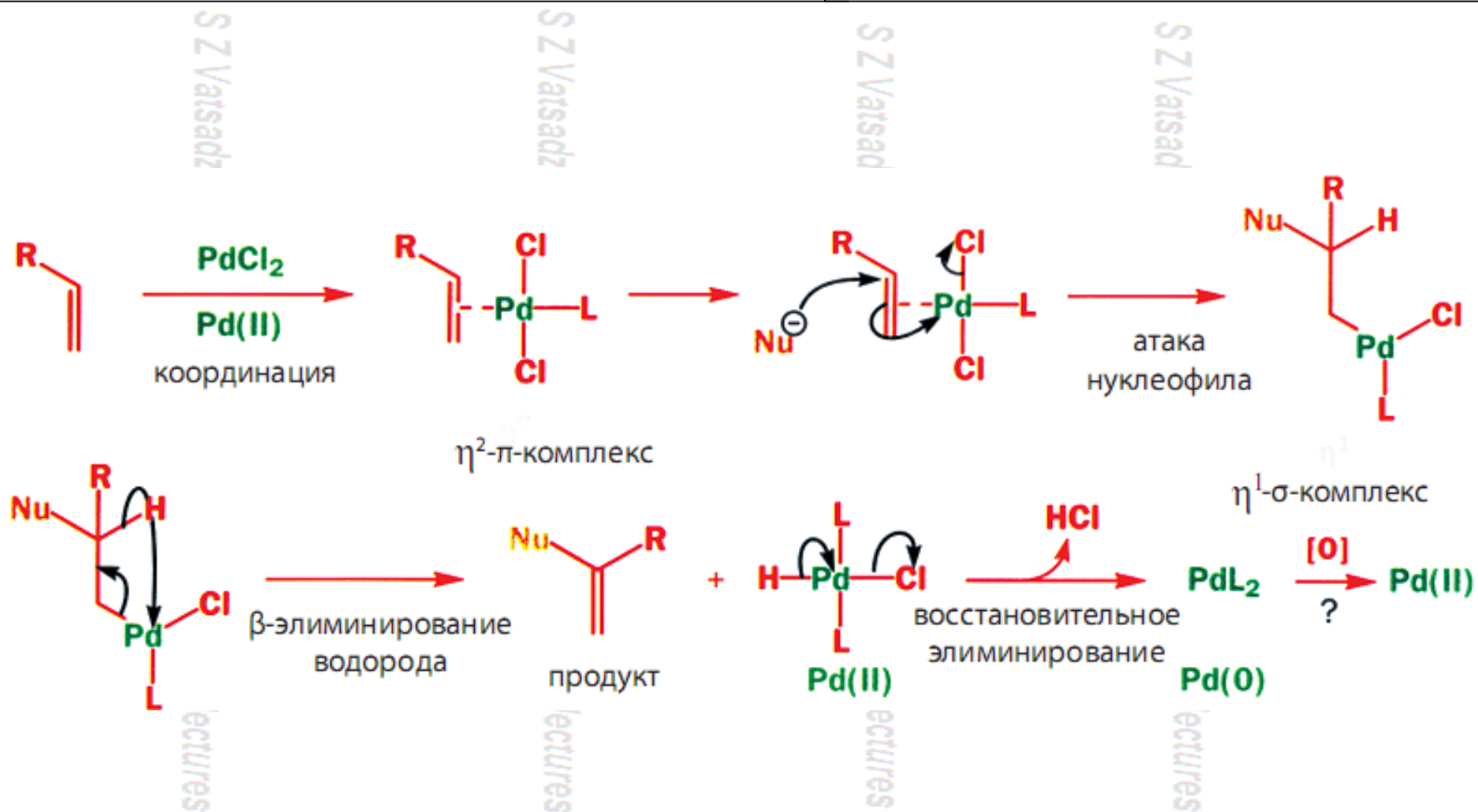
**Карбонилирование** (присоединение монооксида углерода к органической молекуле) представляет собой важный промышленный процесс, так как монооксид углерода – удобный одноуглеродный компонент, а образующиеся металл–ацильные комплексы можно превратить в альдегиды, кислоты и их производные. **Оксо–процесс (оксо-синтез)** – это гидроформилирование алкенов, например пропена, для получения очень ценных альдегидов путем двух внедрений с миграцией. Хотя при этом образуется смесь альдегидов, такой процесс оправдан, поскольку исходные соединения очень дешевы.



- Гидроформилирование



- Вакер-процесс





## • Вакер-процесс

