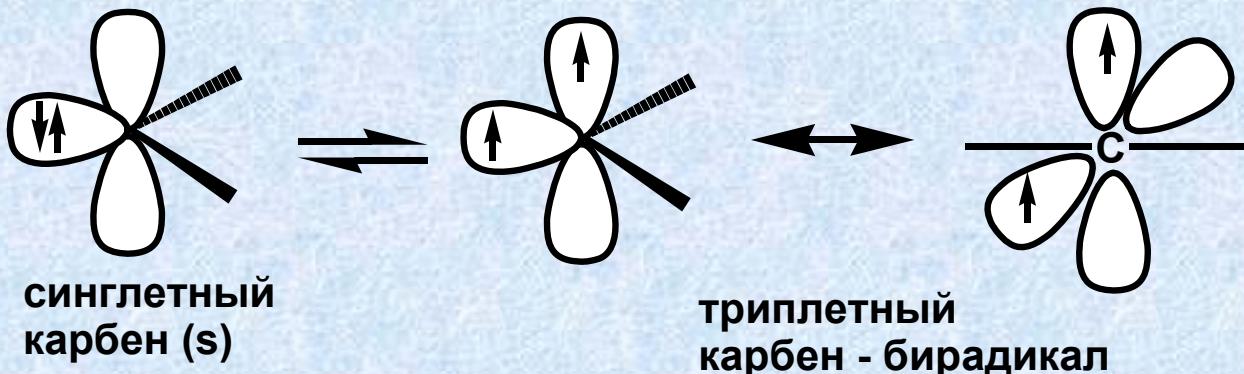


IV.4 Карбены, нитрены и родственные соединения (карбеноиды, нитреноиды)

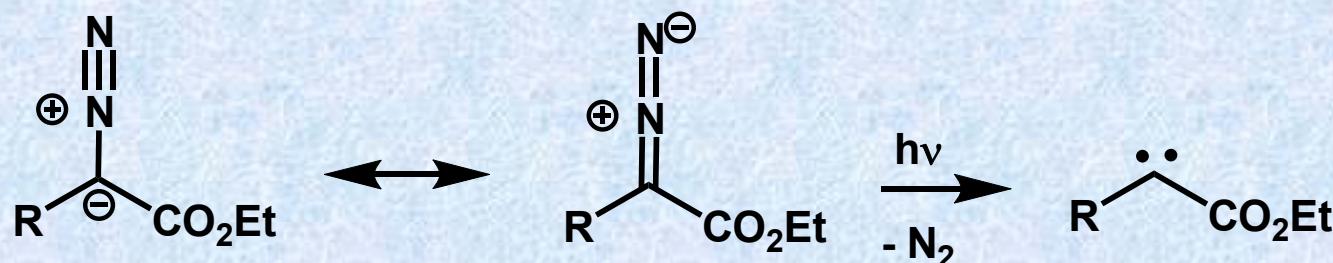
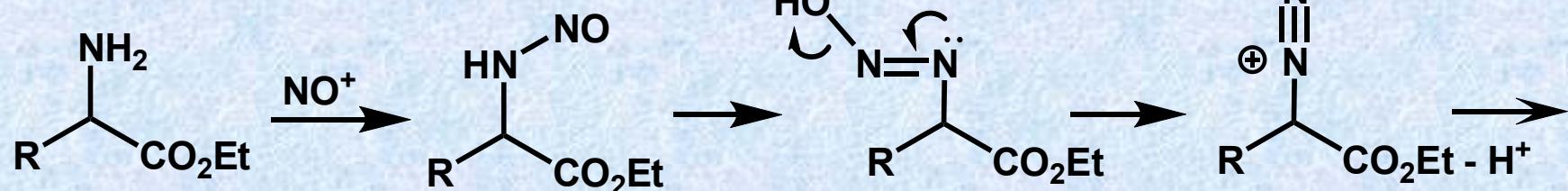
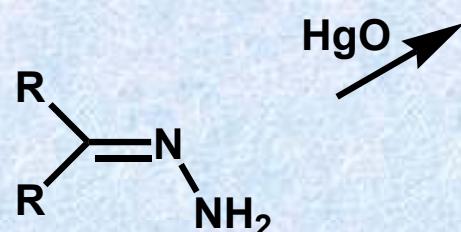
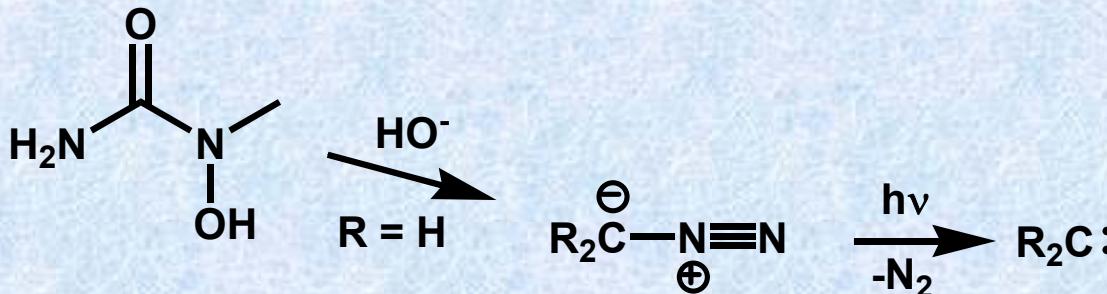
Карбены



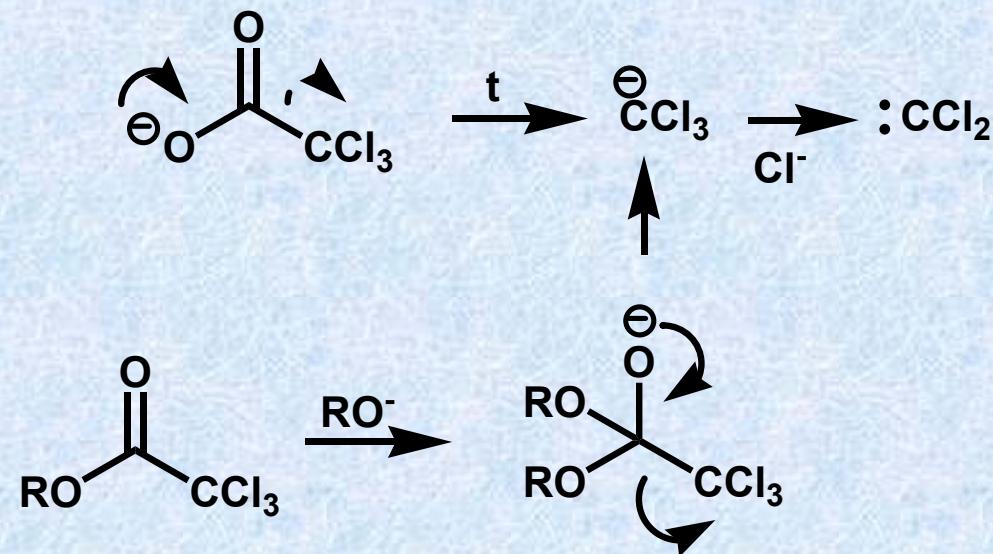
Диалкилкарбены, основное состояние тройное, если у заместителя есть неподеленные пары электронов, то основным состоянием может быть синглетное (например для дихлоркарбена)



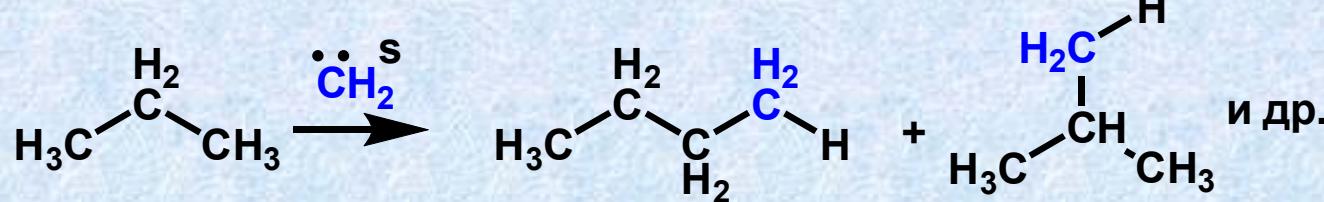
Генерирование карбенов



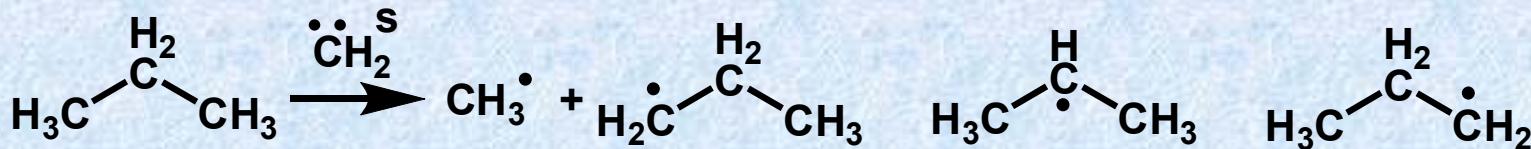
диазоэфир



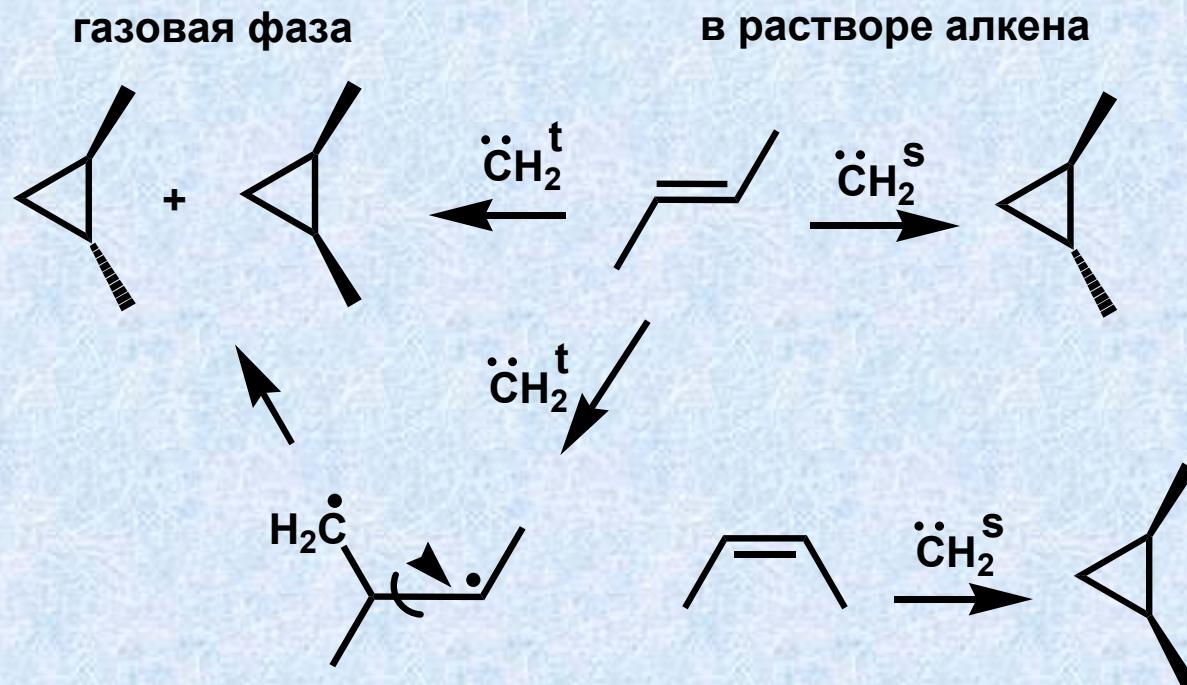
Реакции карбенов

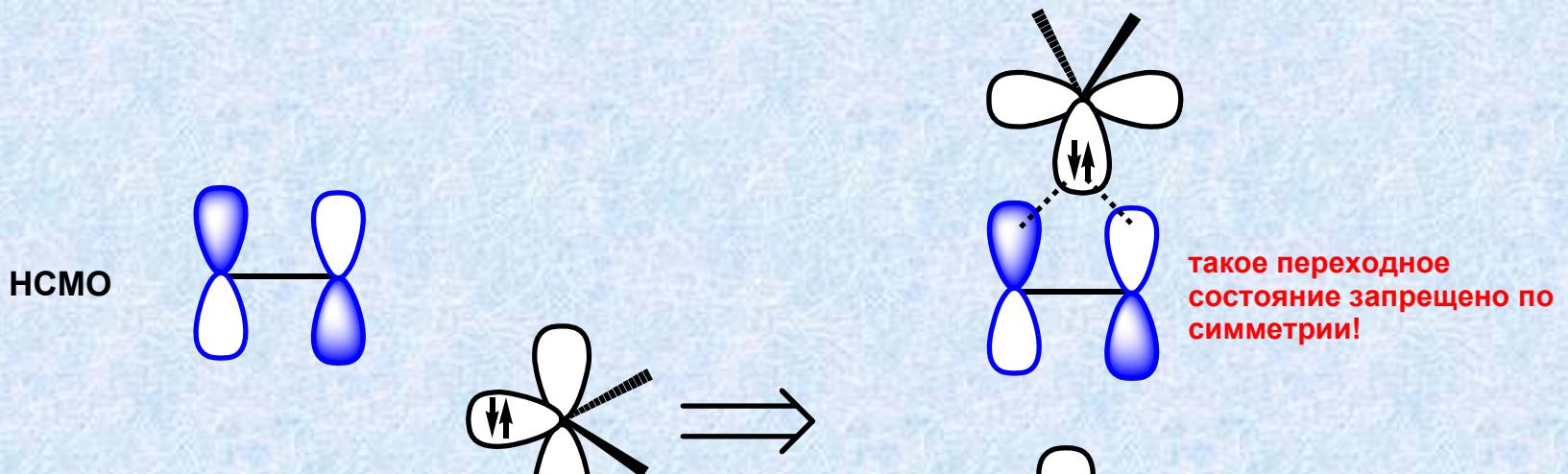


неселективное внедрение синглетного карбена по связям С-Н

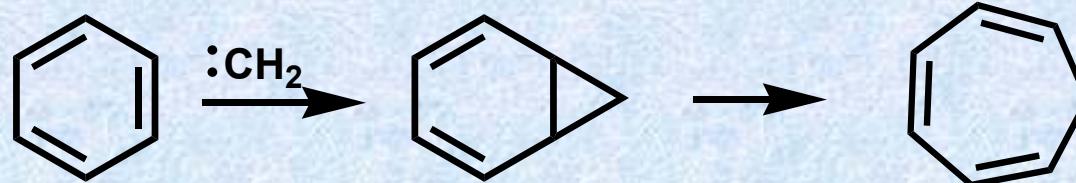
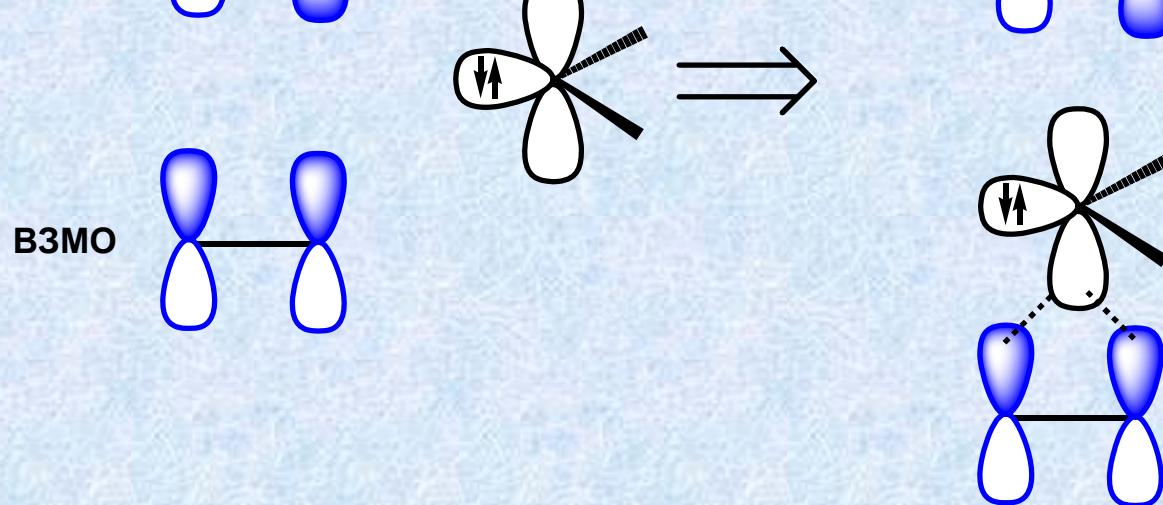


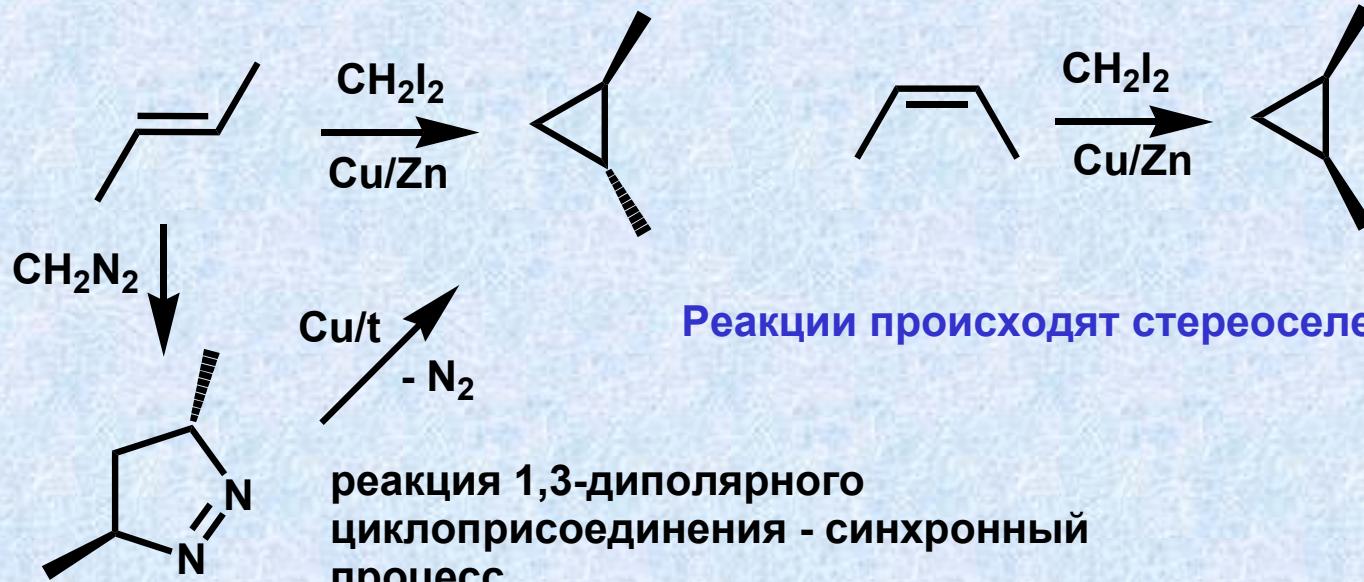
Превращение алканов в производные циклопропана



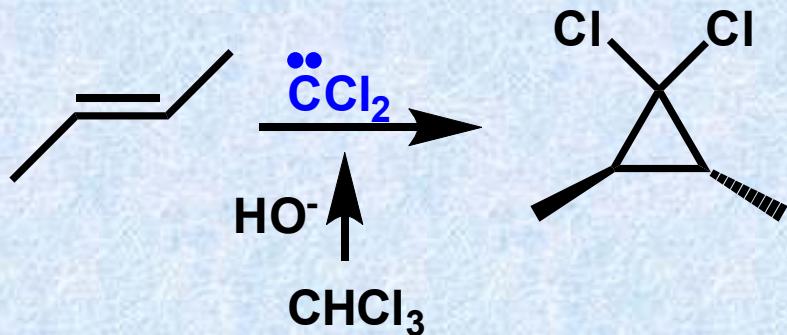


такое переходное
состояние запрещено по
симметрии!

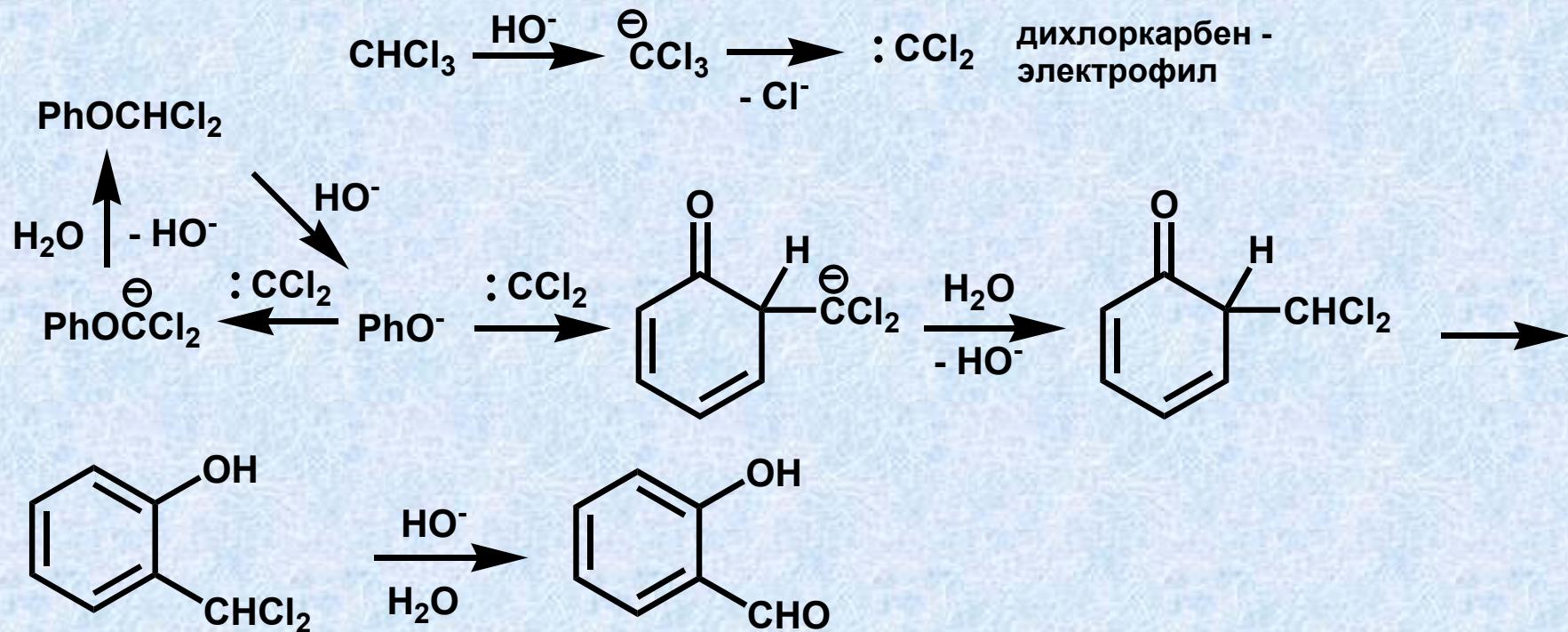


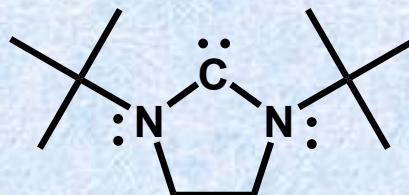
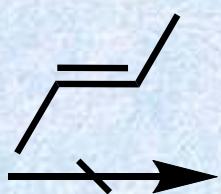
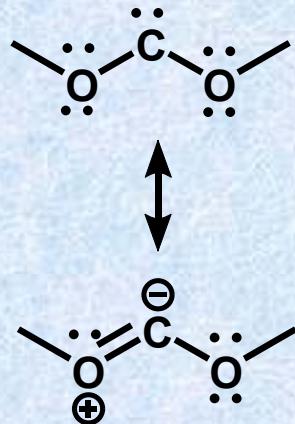


дихлоркарбен - основное состояние - синглет,
реакция присоединения происходит стереоселективно!

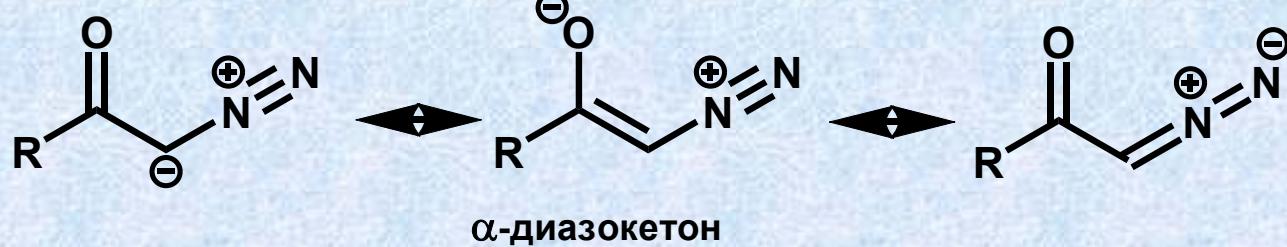
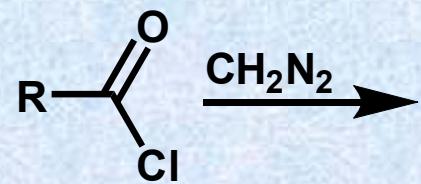
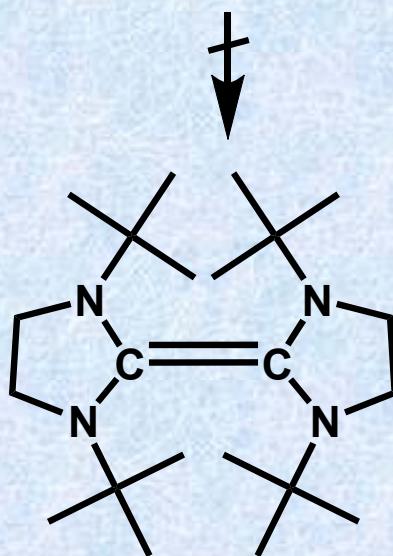


Реймер-Тимман



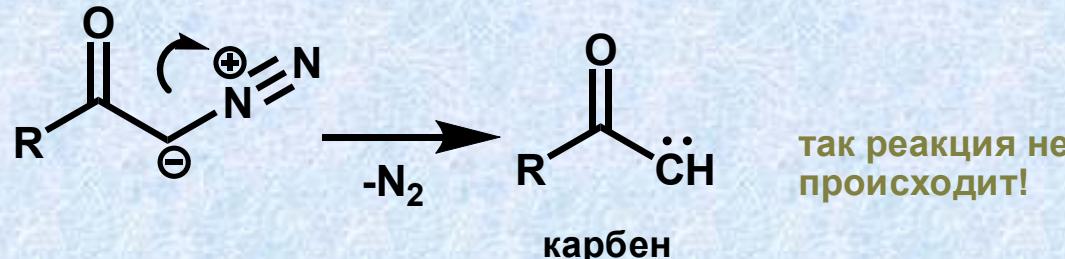
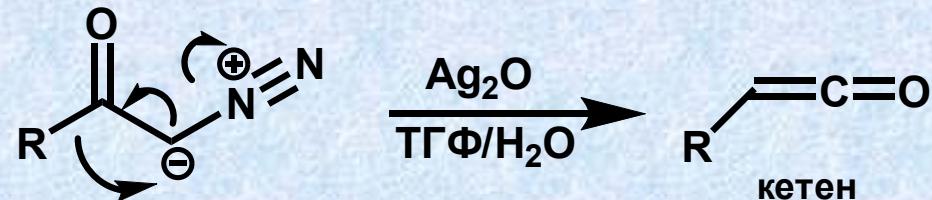


карбен -
учтоичивое соединение

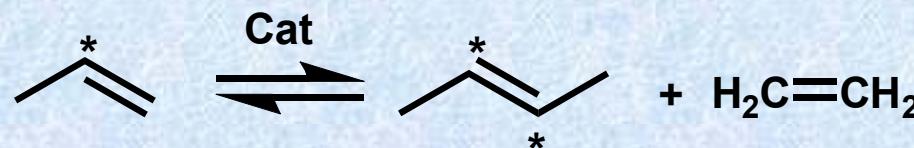


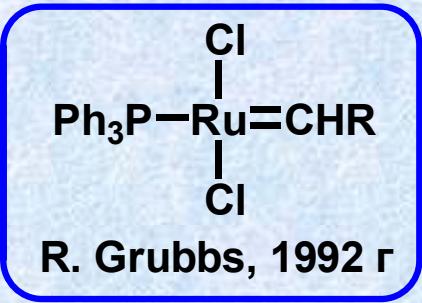
α -диазокетон

Перегруппировка Вольфа



Метатезис





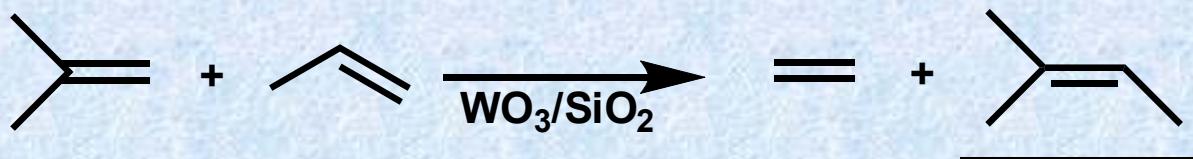
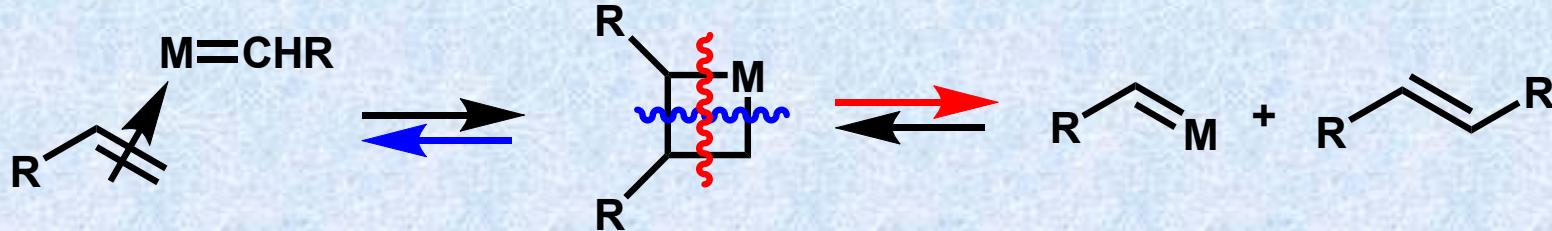
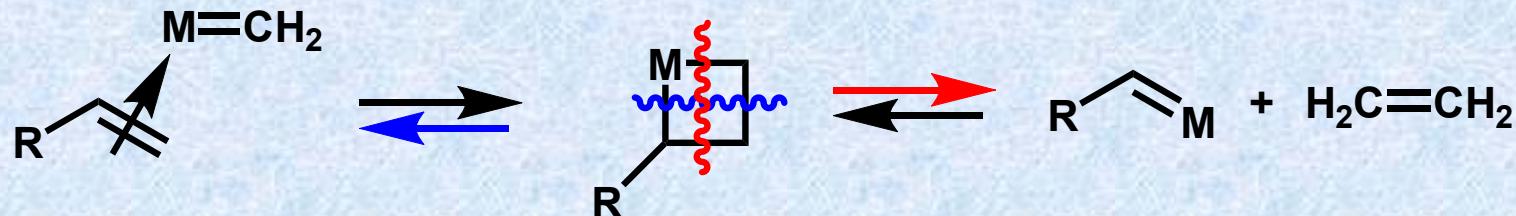
$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Ph}_3\text{P}-\text{Ru}=\text{CHR} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

R. Grubbs, 1992 г

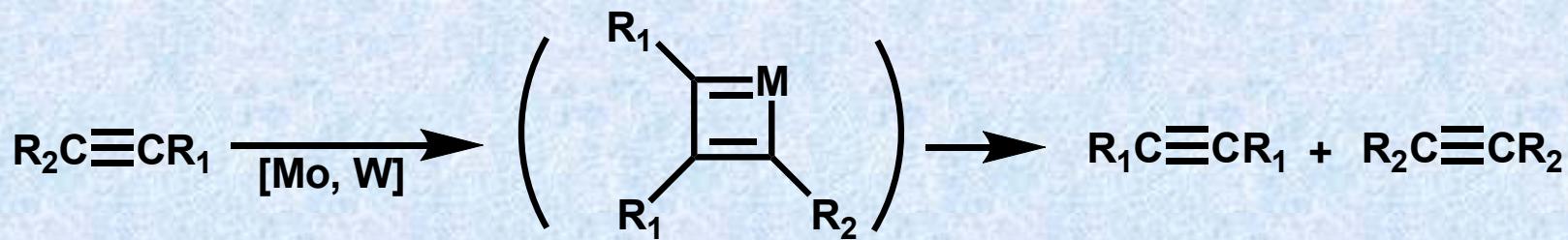
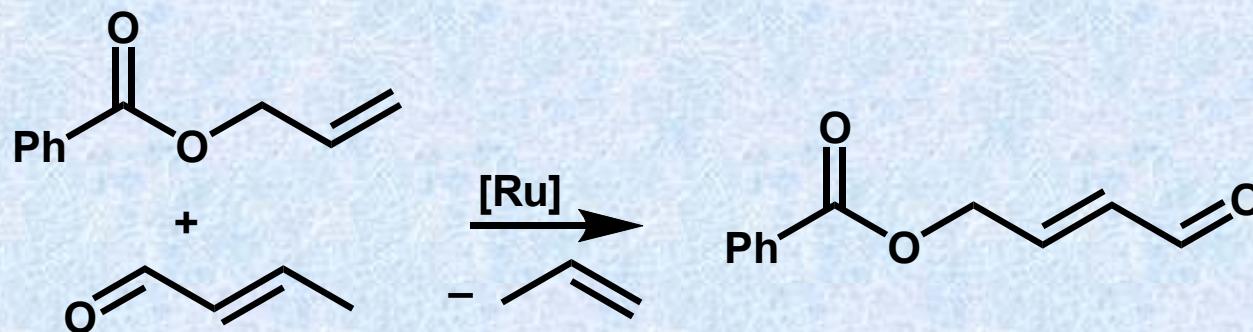
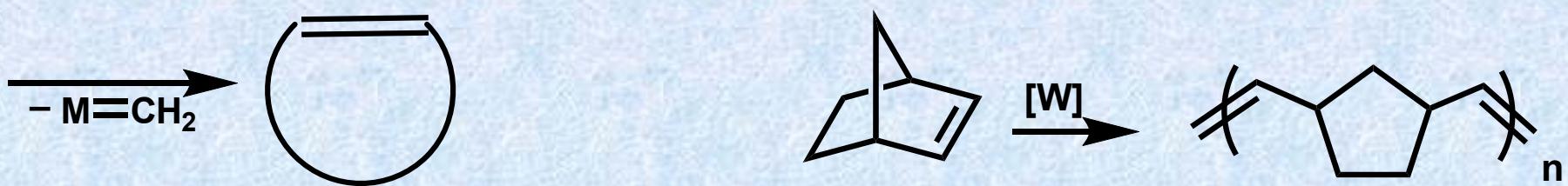
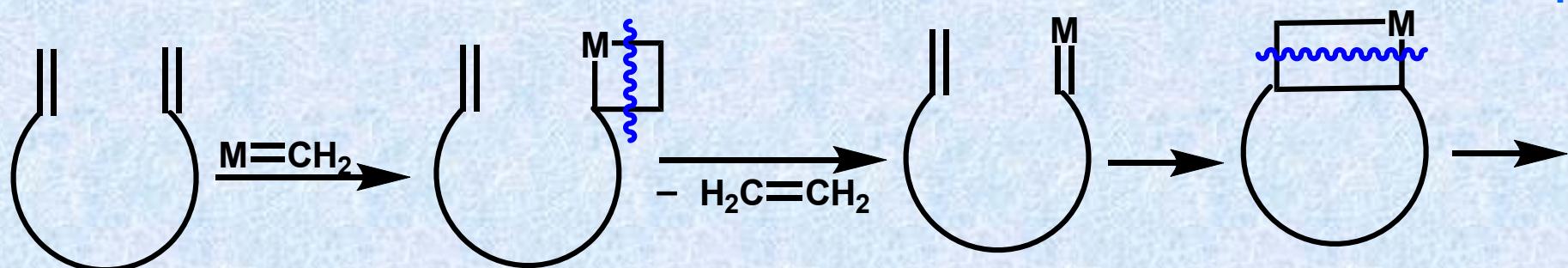
$\text{M}=\text{CHR}$
металлокарбен



Cat?

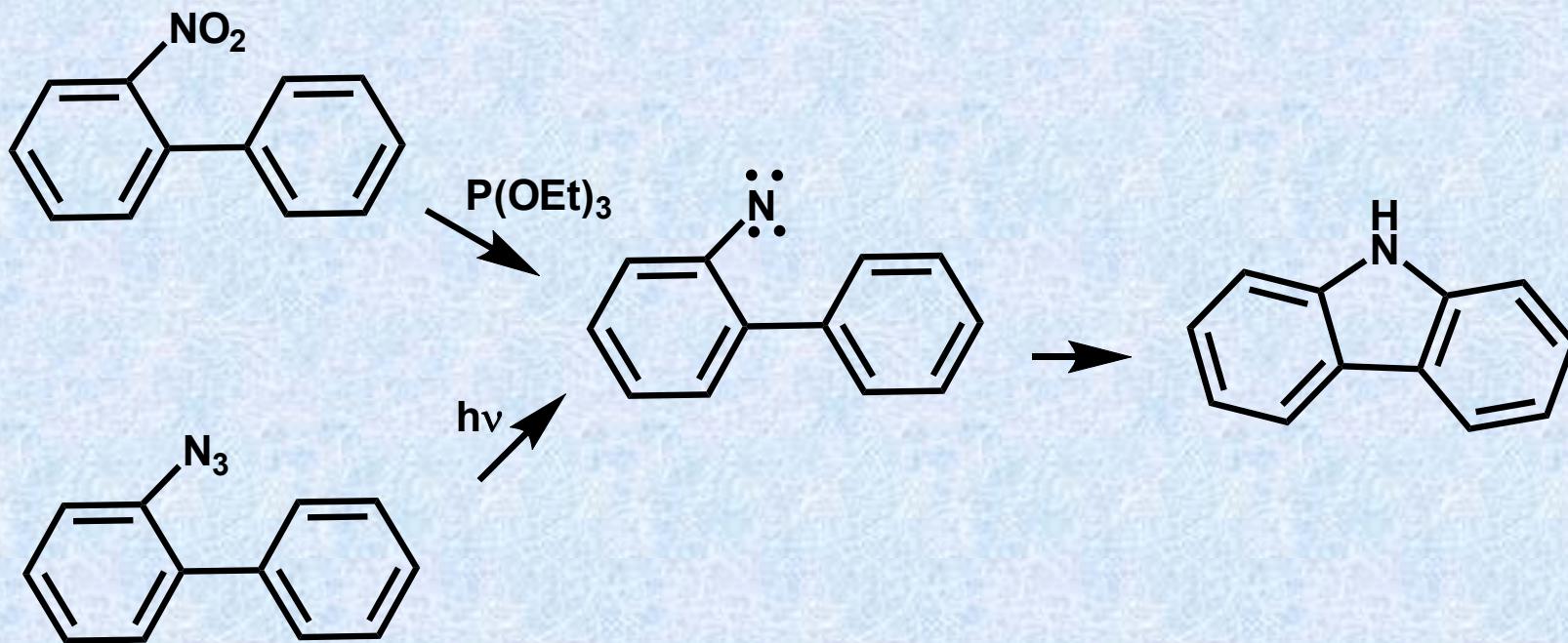
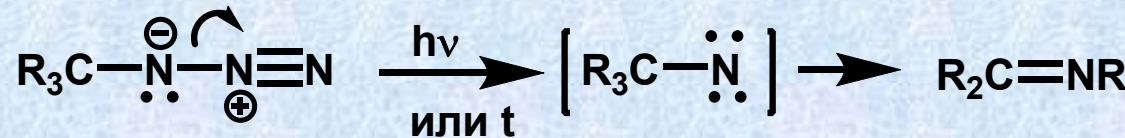


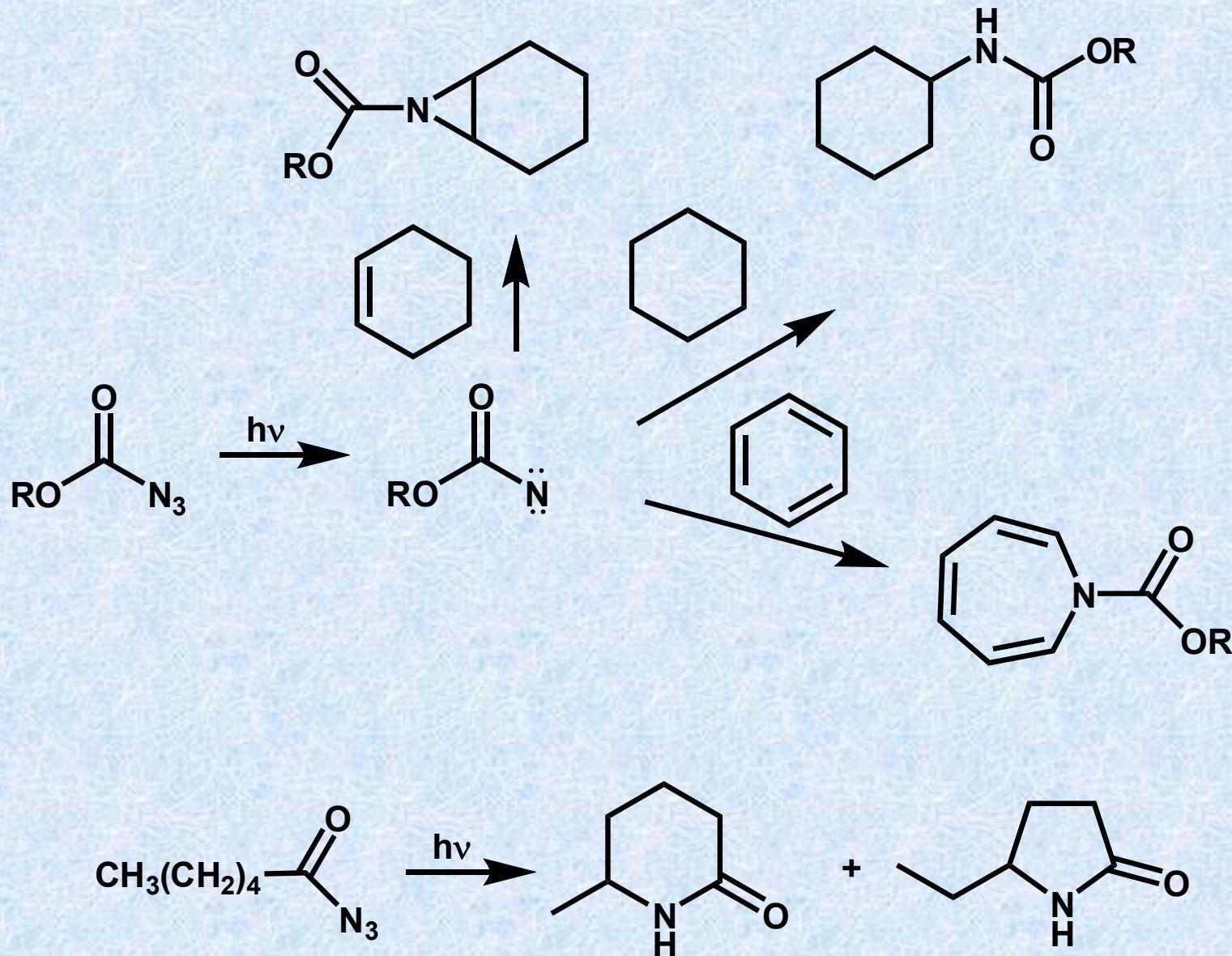
предшественник изопрена



Нитрены

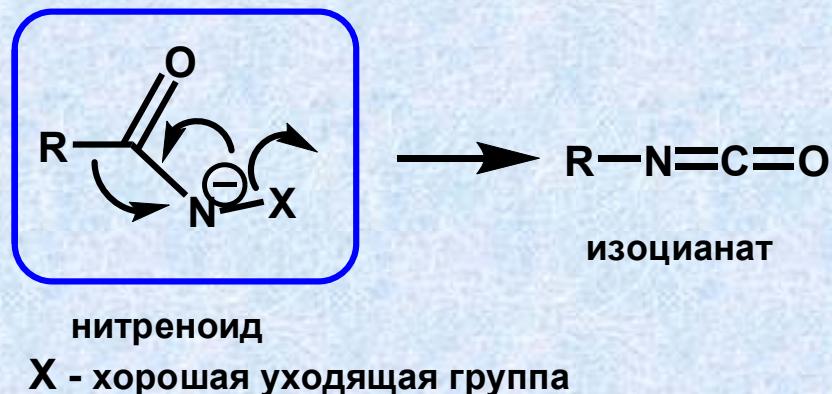
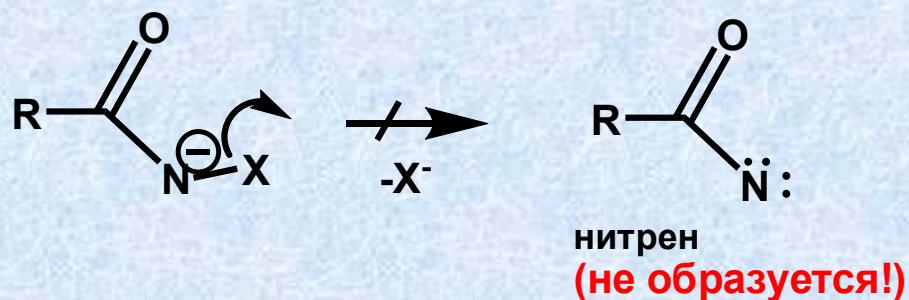
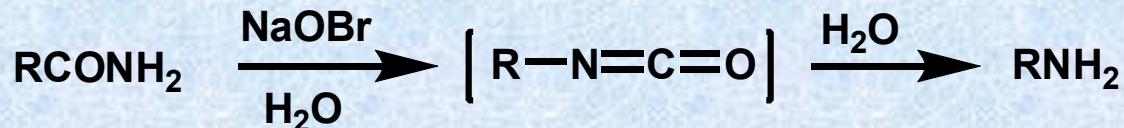
азотистые аналоги карбенов





«Секстетные» перегруппировки (Гофман, Курциус, Шмидт, Лоссен)

Пример (перегруппировка Гофмана):



Перегруппировка Курциуса

