



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

**SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris
képzésfejlesztés a mesterképzéshez**

Karbének

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020

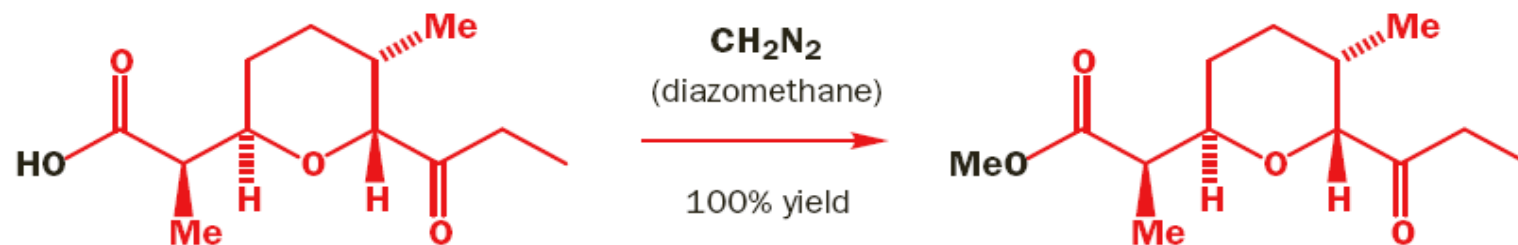


MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

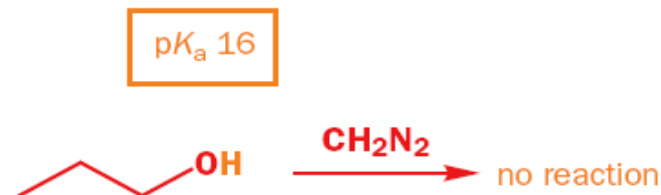
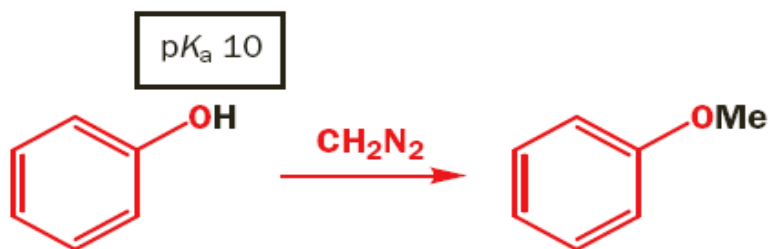
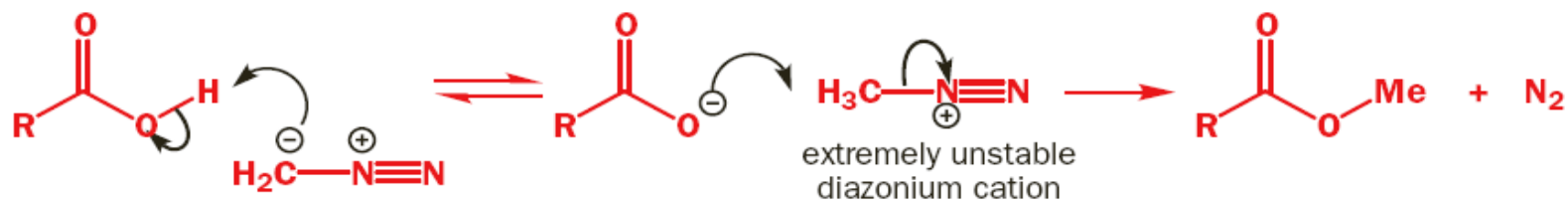
Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

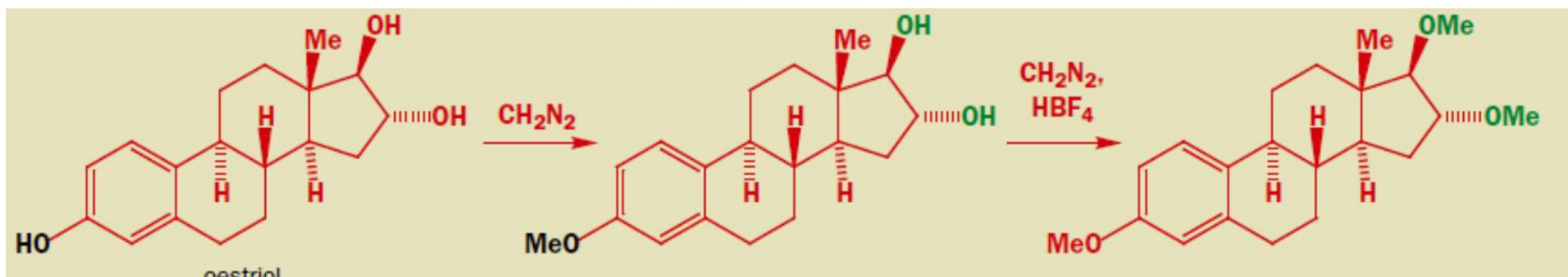


a mechanizmus (ionos)



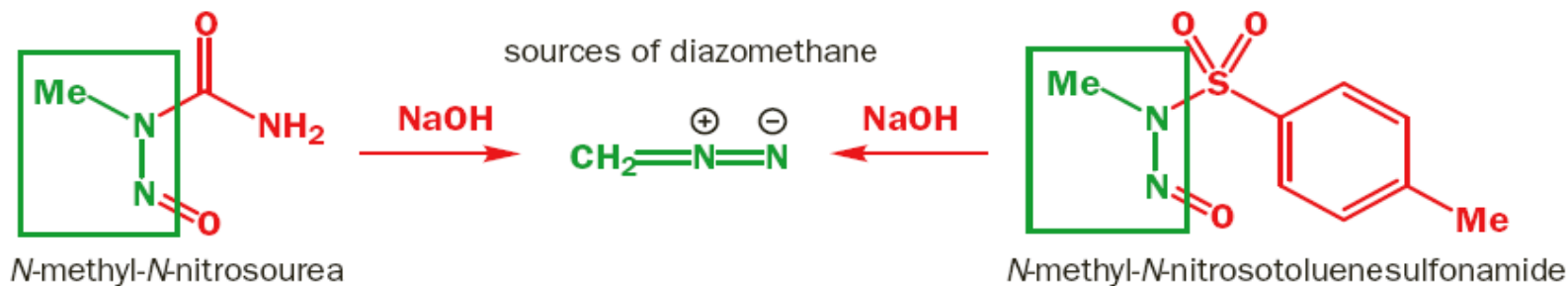
követelmény: az OH-csoport protonjának elegendően savasnak kell lennie

egy alkalmazás: szelektív metilezés

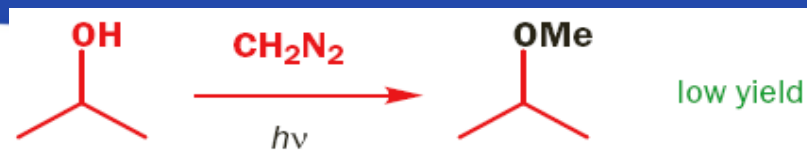


diazomethane has a boiling point of $-24\text{ }^\circ\text{C}$, and it is a toxic and highly explosive gas

előállítás: in situ



alkohol metilezése fény hatására

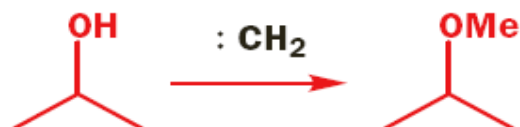


a mechanizmus

a diazometán fotolitikus bomlása

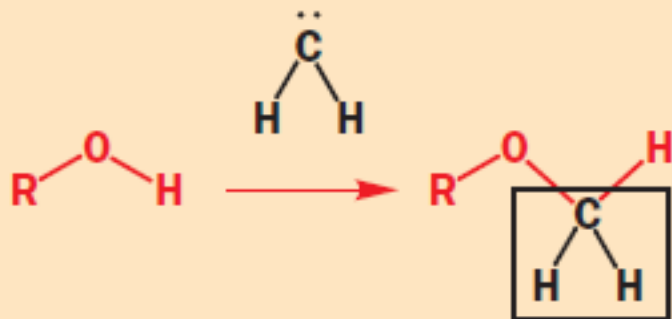


a képződött karbén reakciója

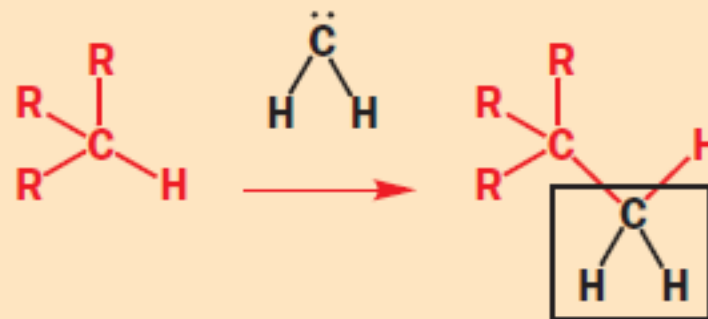


tipikus karbénreakciók

insertion in an O–H bond

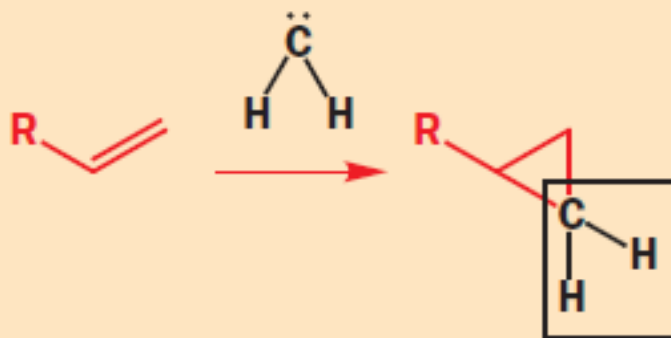


insertion in a C–H bond



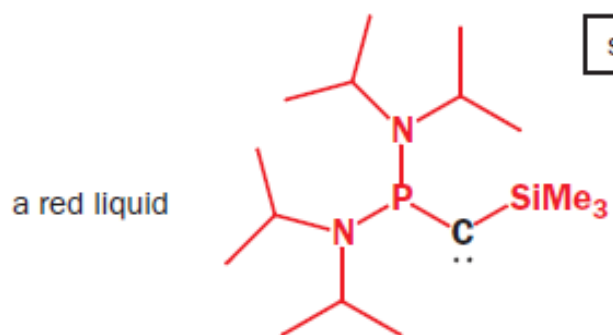
beékelődés (inzertálódás) σ kötésbe

insertion in a C=C bond

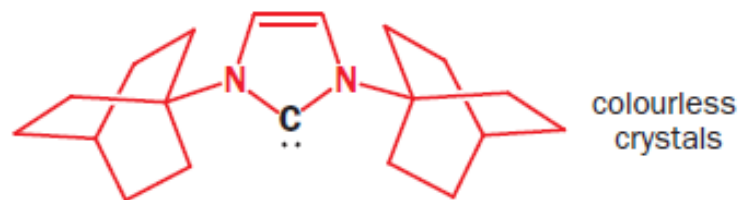


beékelődés (inzertálódás) π kötésbe

Honnan tudjuk, hogy egyáltalán létezik karbén (hiszen általában eszméletlenül reaktív)?

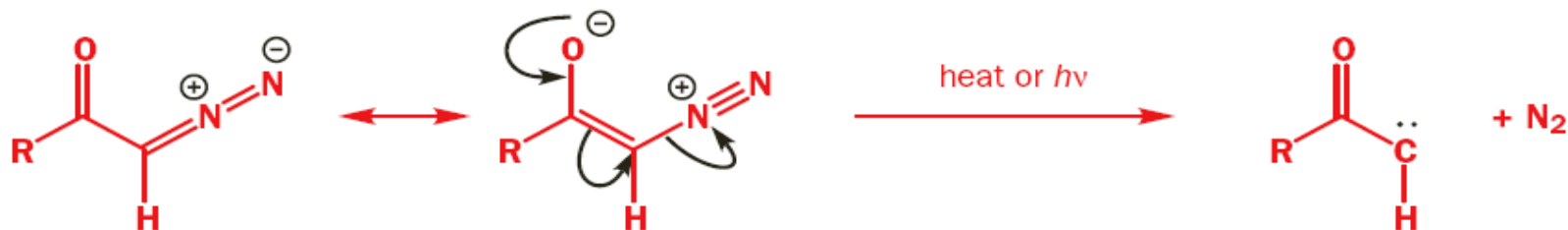


stable carbenes

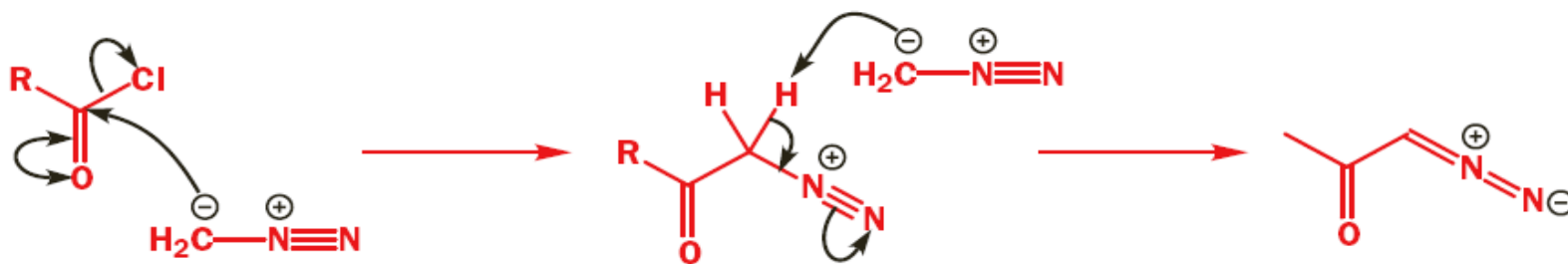


csináljunk karbént

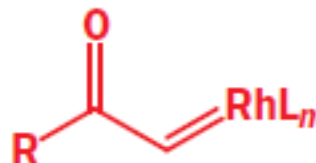
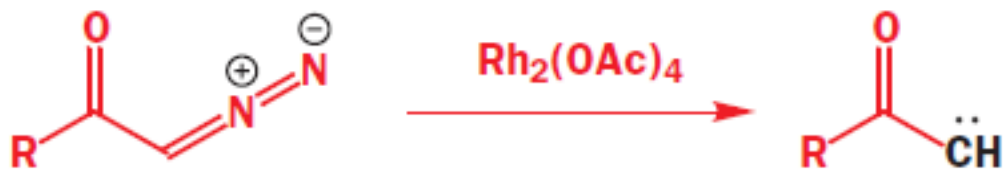
(1) hő vagy fénybesugárzás hatására történő bomlás



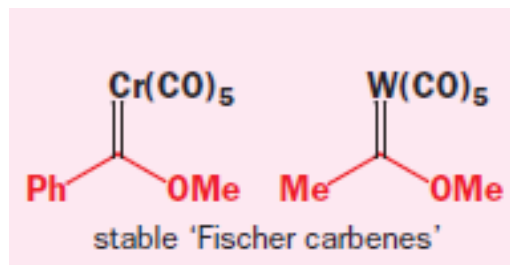
na jó, de honnan van a reaktáns?



(2) ródium- vagy rézsó segítségével

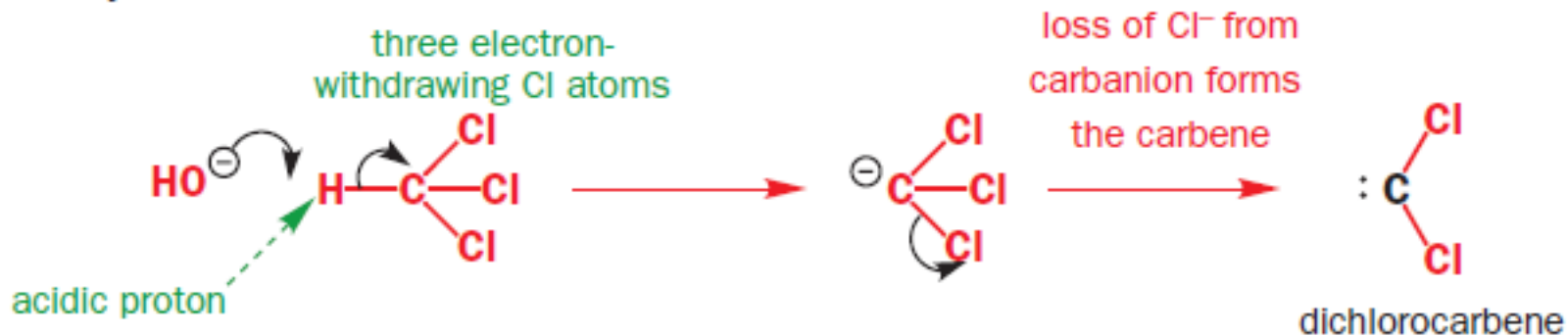


intermedier (ródium karbenoid komplex – nem stabilis)



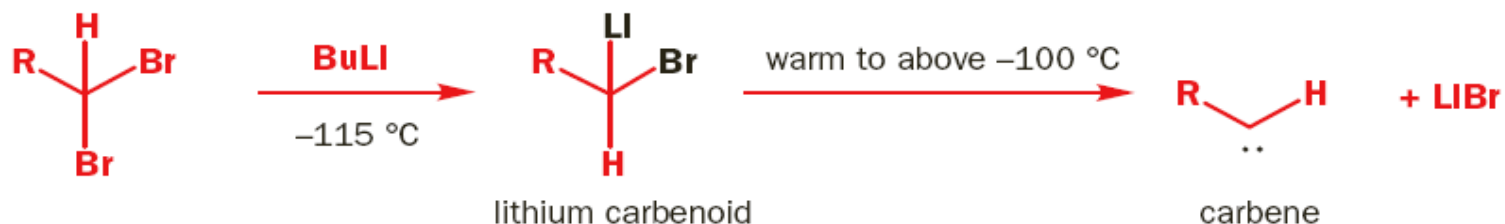
stabilis fém karbenoidok

(3) báziskatalizálta α elimináció

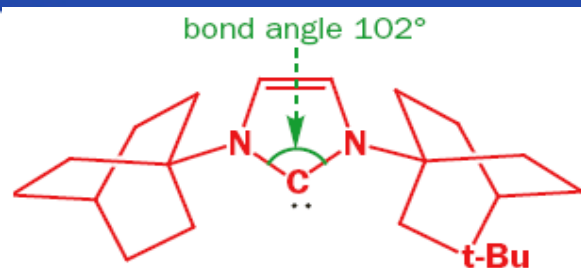


ha a dög proton nem akar lejönni (nem elég savas), akkor erősítsük a bázist

erős bázisok: BuLi, LDA (lítium diizopropilamid), t-BuLi/t-BuOK (Schlosser bázis)



a karbének szerkezete



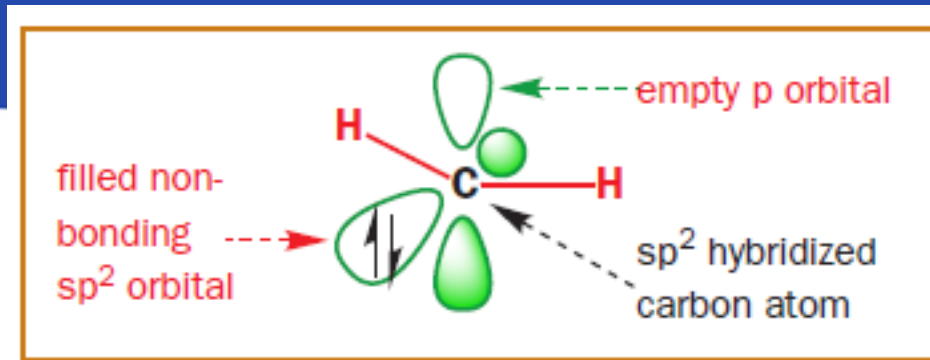
röntgenszerkezet

ilyenek még (a kötésszög 100-110°:
:CCl₂, :CHCl, :C(OMe)₂)

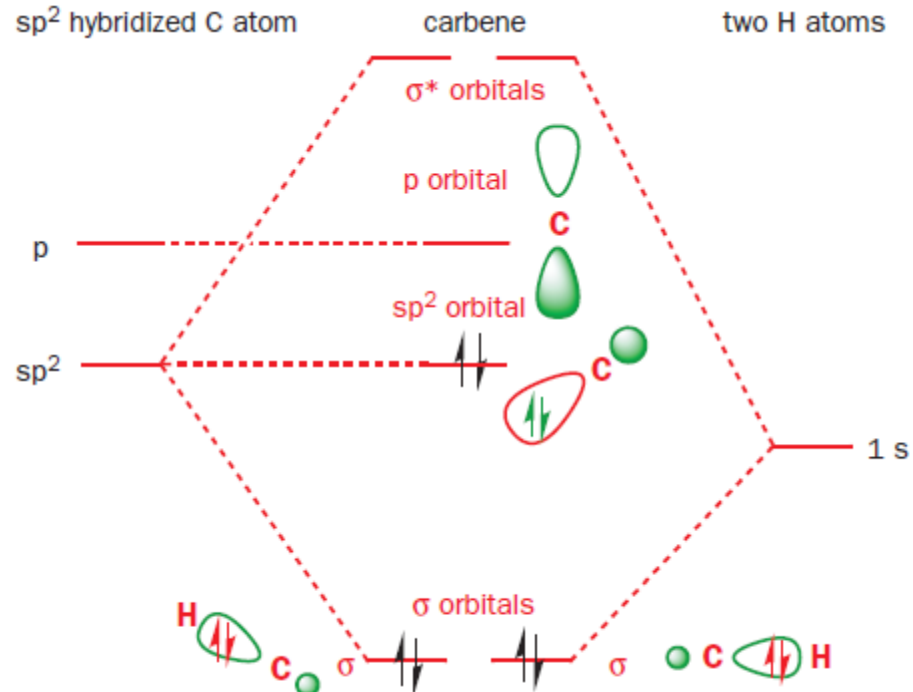
az elektronpár párosított

párosítatlan elektronokkal rendelkezők (ESR-aktívak) és a kötésszög 130-150°:
:CH₂, :CHPh, :CHR, C(Ph)₂

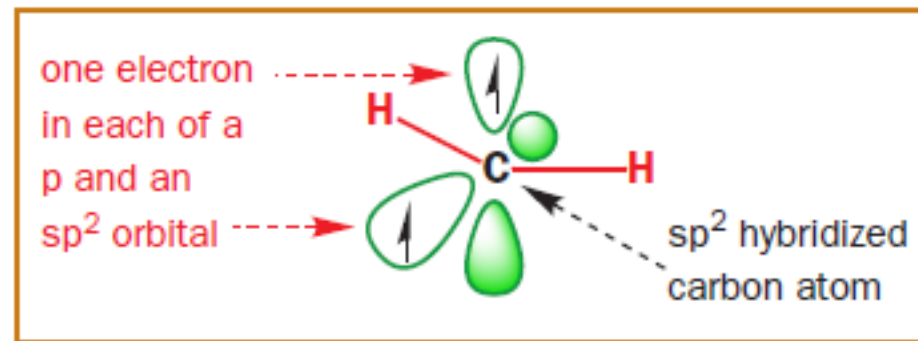
szingulet karbén



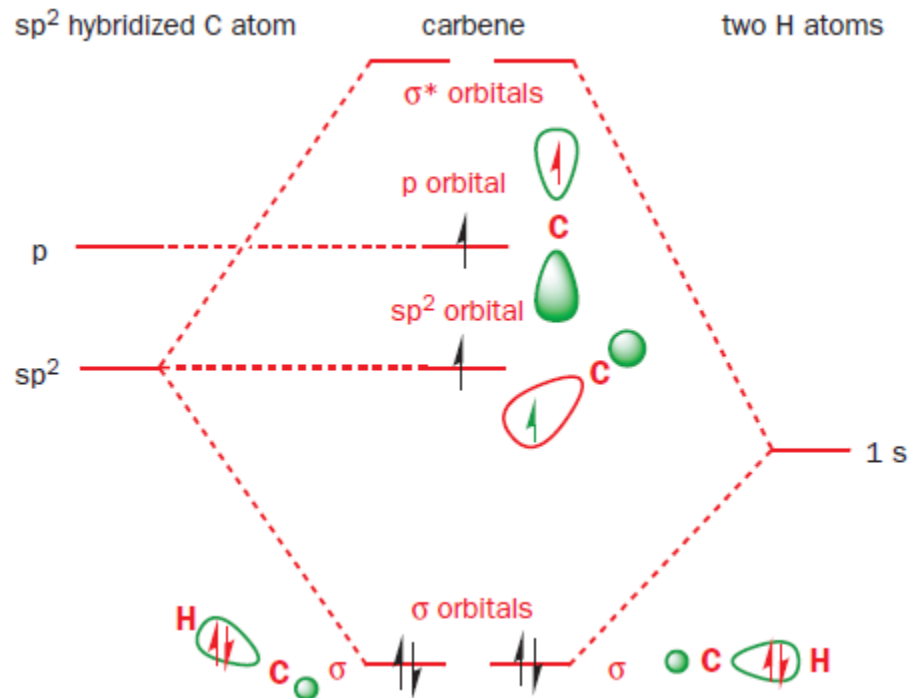
MO kép



triplet karbén

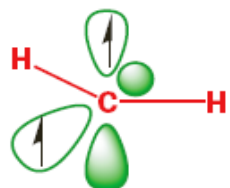


MO kép

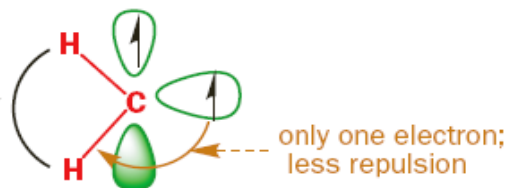


Triplet carbenes

two unpaired electrons:
observable by ESR

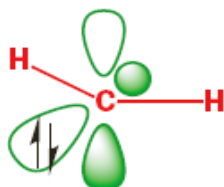


larger bond angle
(130–150°)



Singlet carbenes

no unpaired electrons: not
observable by ESR



smaller bond angle
(100–110°)



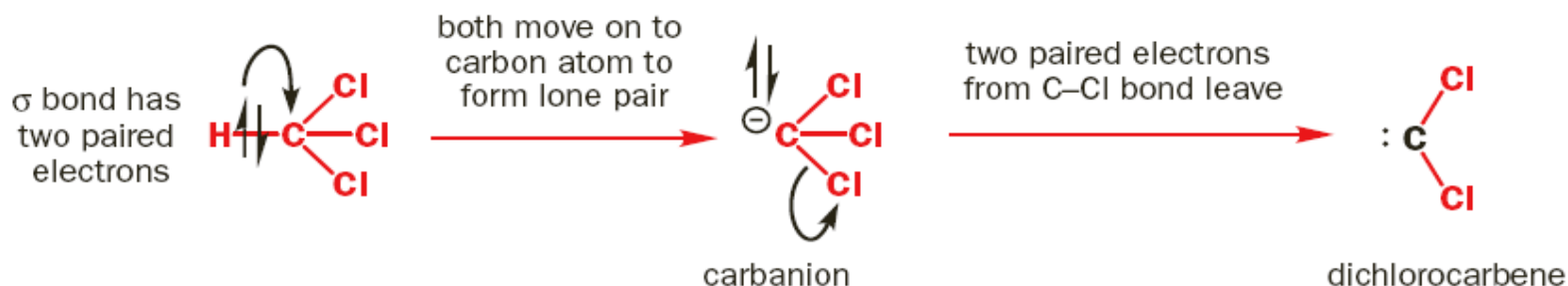
általában a triplet karbénnek stabilisabbak mint a szinguletek – Hund szabály, de az energiakülönbség csak ~40 kJ/mol * azaz reakció során képződhet szingulet karbén is

lehet a szingulet is alapállapot (azaz a szingulet karbén a stabilisabb), de ekkor a karbéncentrumhoz elektrongazdag, kötetlen elektrópárral rendelkező szubsztituens(ek)nek kell kapcsolódniuk (pl. :CCl₂, :CHCl, :C(OCH₃)₂)



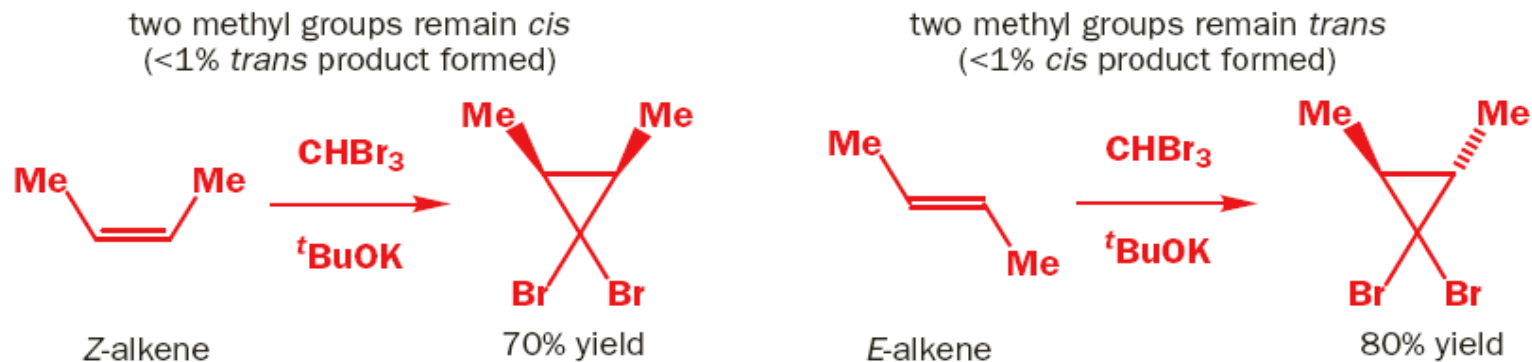
nukleofil karbén

reakció közben képződhet a szingulet karbén is, sőt, mivel általában molekulákból ionos mechanizmussal képződnek (a molekulák meg általában párosított elektronokkal rendelkeznek), ezért általában szingulet karbén képződik

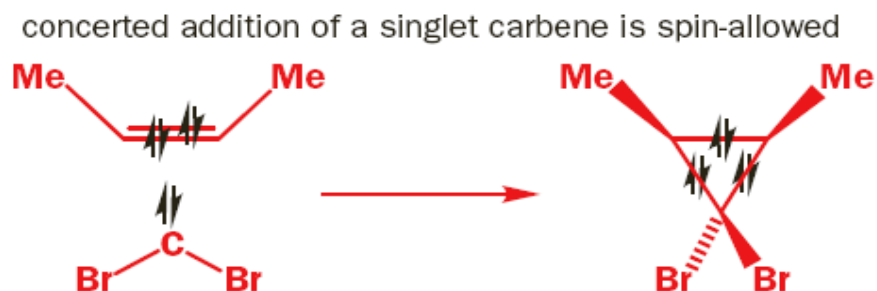


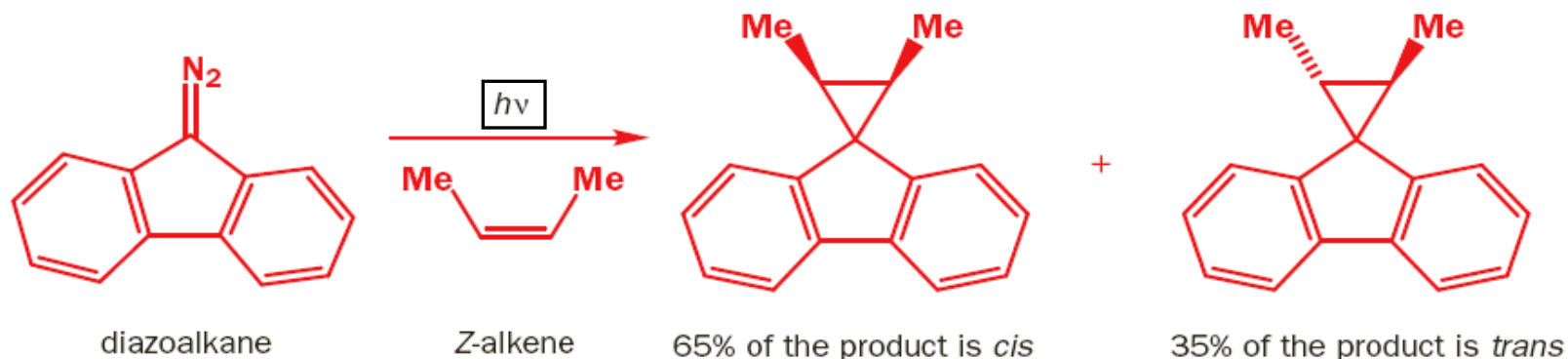
itt (véletlenül) az alapállapot is a szingulet

az, hogy milyen állapotú karbén reagál függ:
hogyan keletkezett
milyen gyorsan reagál tovább
tud-e váltani spinállapotot

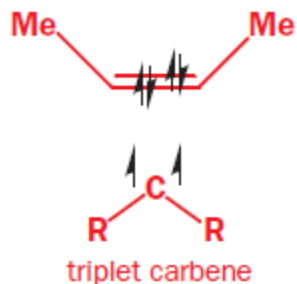
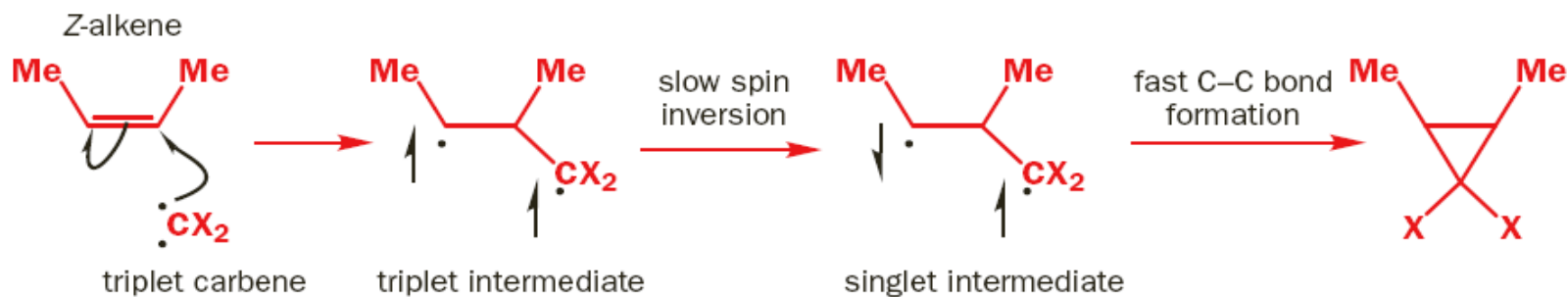


a szingulet karbén koncentrikusan és sztereospecifikusan reagálnak



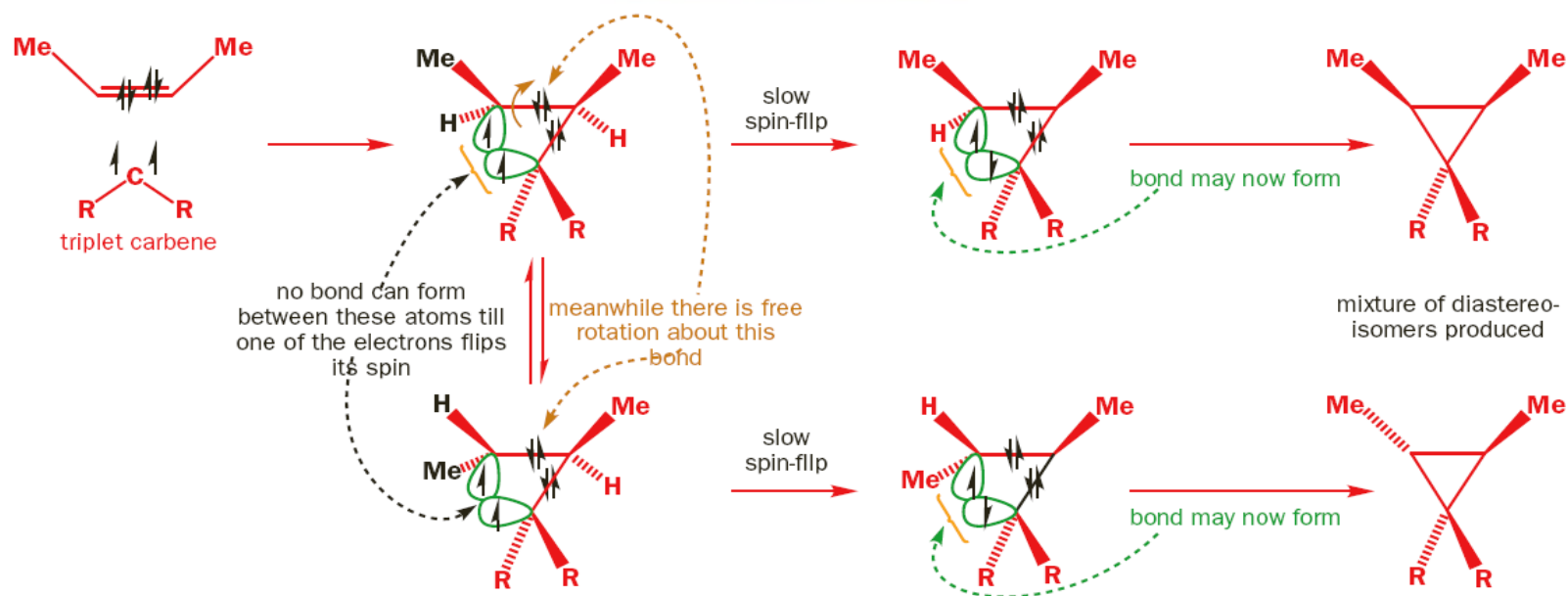


fénybesugárzás hatására triplet karbén keletkezik és a sztereospecifitás elveszik

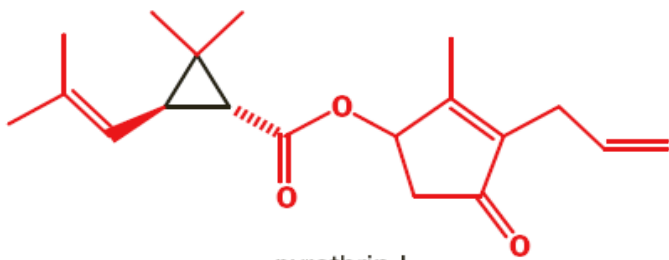


nem tud koncertikusan reagálni

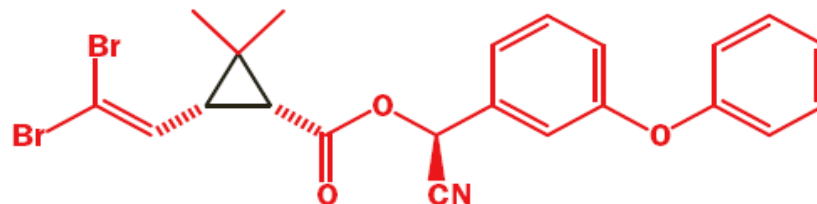
a részletes mechanizmus



Fontos ciklopropánok (természetes eredetű és szintetikus)



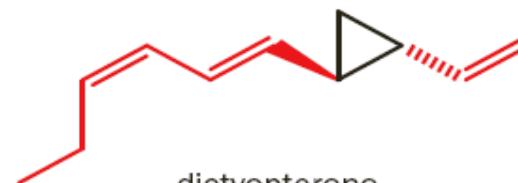
pyrethrin I



decamethrin

környezetbarát rovarölőszerek (kis mennyiség kell)

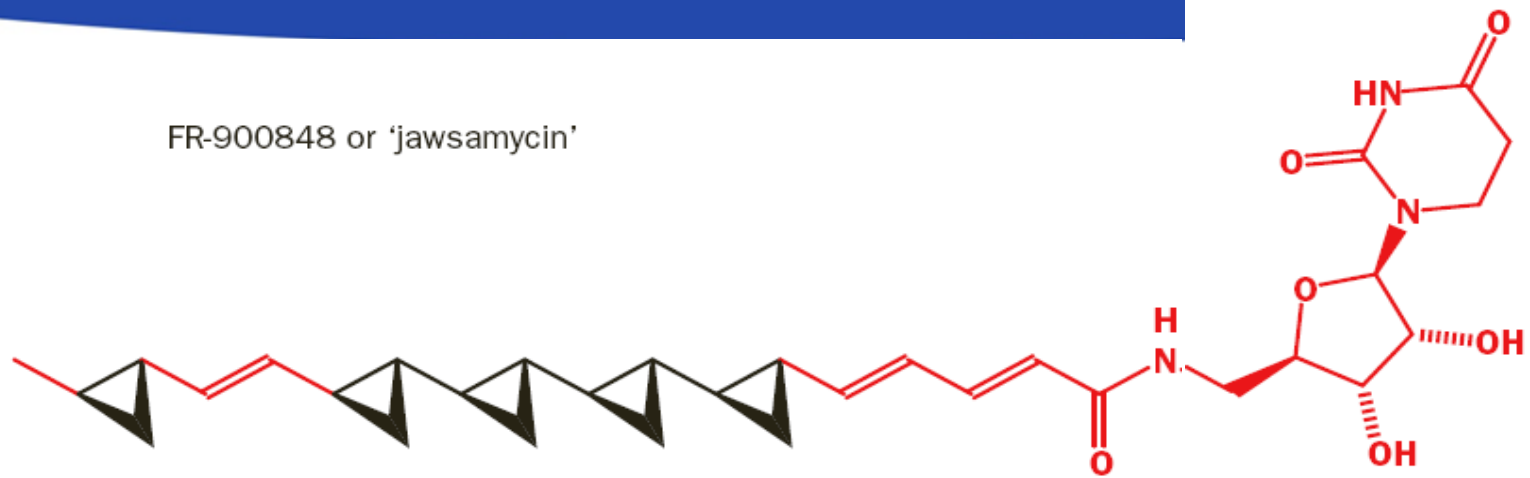
mondják a tengernek ózon- vagy jódszaga van



dictyopterene

a barna algák női szex feromonja

FR-900848 or 'jawsamycin'

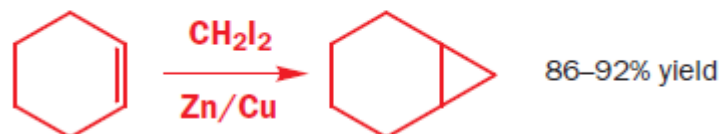


gombaellenes antibiotikum

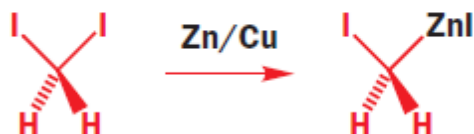
Reakciótípusok

beékelődés szén-szén kettős kötésbe

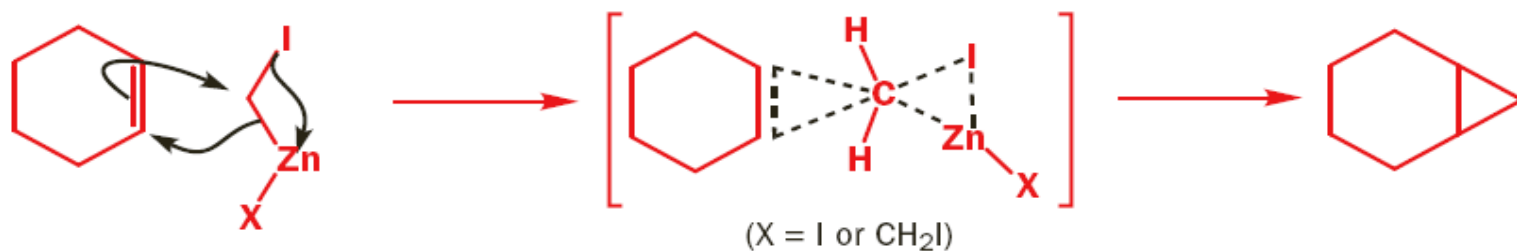
the Simmons–Smith reaction



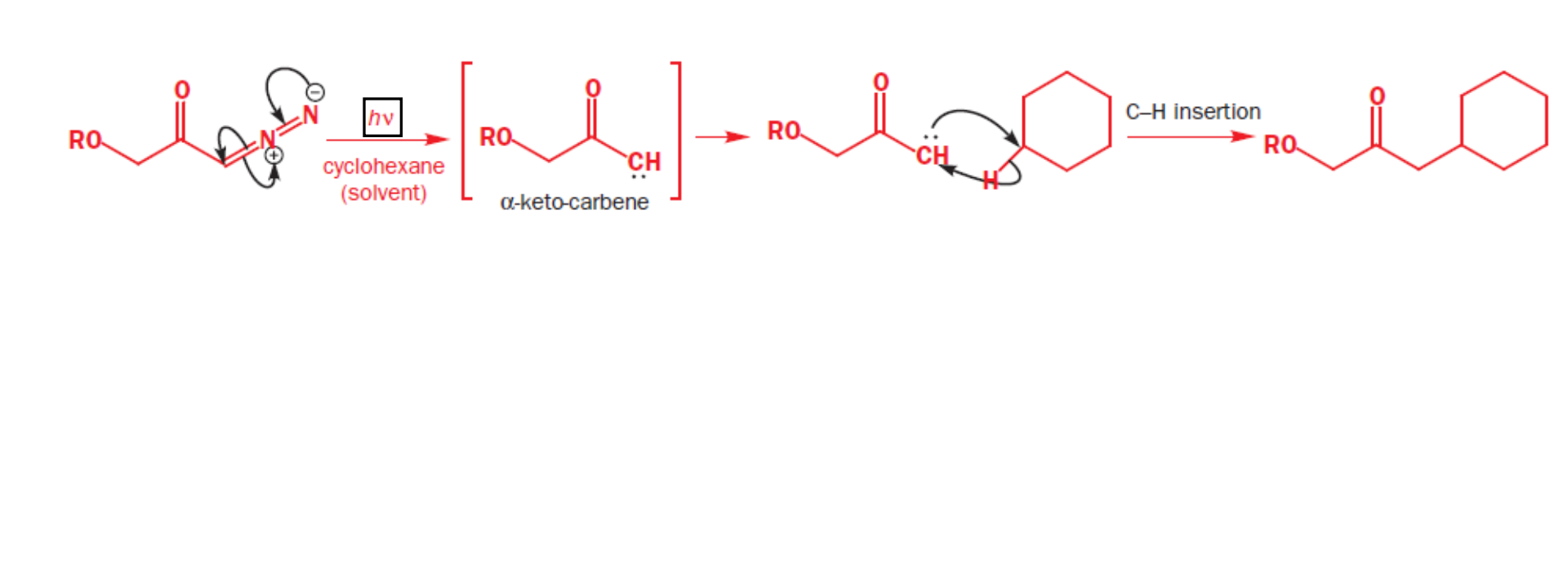
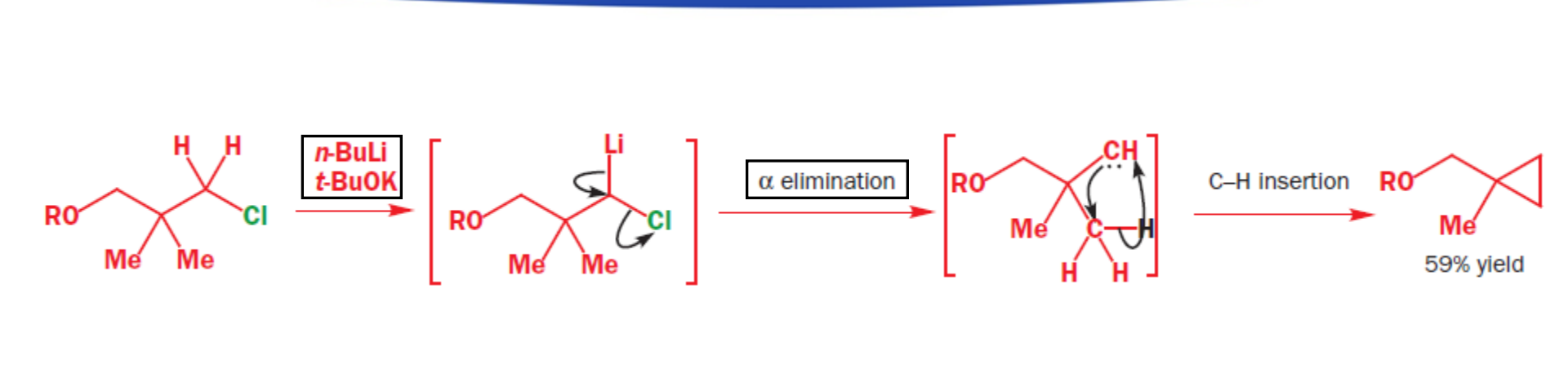
the Simmons–Smith reagent



structure of the Simmons–Smith reagent

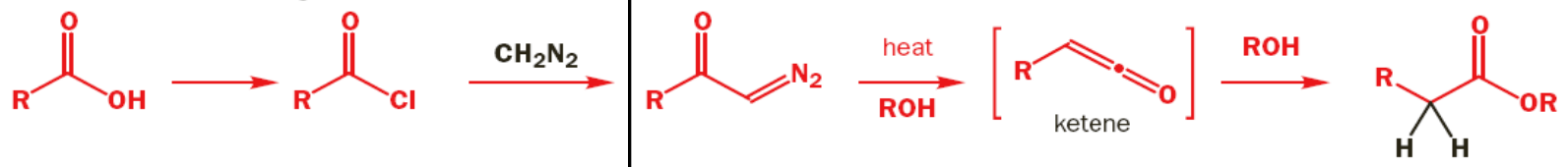


beékelődés C–H kötésbe



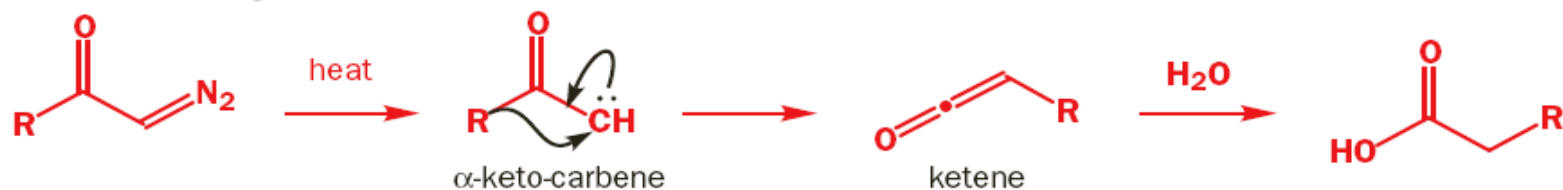
beékelődés C–C (egyés) kötésbe

the Arndt–Eistert homologation

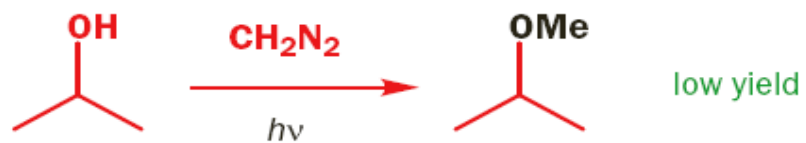


Wolff átrendeződés

the Wolff rearrangement

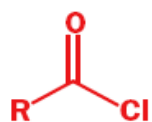


beékelődés O–H kötésbe



A nitrének a karbének nitrogénanalógjai

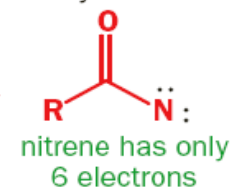
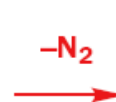
formation of the nitrene



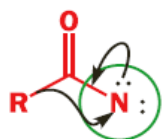
$\xrightarrow{\text{NaN}_3}$



acyl nitrene

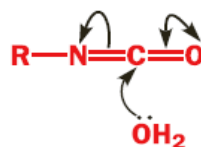


the Curtius rearrangement

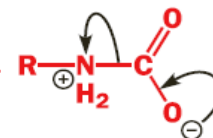
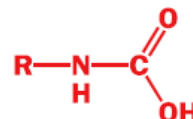


C to N migration of R

isocyanate



carbamic acid



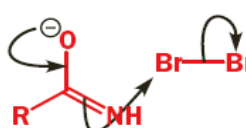
$\xrightarrow{-\text{CO}_2}$



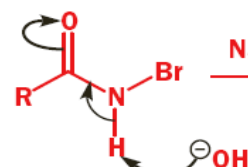
Hofmann rearrangement



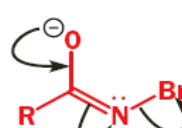
$\xrightarrow{\text{NaOH}}$



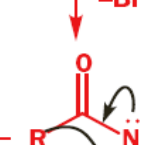
$\xrightarrow{\text{Br}_2}$



$\xrightarrow{\text{NaOH}}$



$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$



acyl nitrene

$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$



isocyanate

$\xrightarrow{-\text{CO}_2}$



amine

amide to amine
with loss of a
carbon atom

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE