

بررسی محاسباتی شیمی فضایی افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌ها

راضیه رضوی*⁺، محبوبه زاهدی فر

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران

سید علی احمدی

گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

چکیده: فرایندهای صورت‌بندی به انرژی نسبتاً پائینی نیاز دارند. ویژگی‌های فضا شیمیایی یک مولکول، چه از نظر پیکربندی و چه از نظر صورت‌بندی، می‌تواند بر واکنش‌پذیری آن تاثیرگذار باشند. در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار گوسین با دو روش B3LYP/6-311G و B3LYP/6-311G(d,p) واکنش افزایش هالوژن‌ها به آلکن با استخلاف‌های متیل و ترشيو بوتیل در حضور نوکلئوفیل‌های متفاوت، از جمله HCN، HPM₂ و HPM_{Ph} بررسی شد و بهینه‌سازی ساختاری و پارامترهای واکنش‌پذیری ترکیب‌ها فضا‌گزینی در واکنش‌های گوناگون محاسبه شد نتیجه‌ها نشان داد که افزایش برم به سیکلو هگزن با استخلاف متیل در محیط نوکلئوفیل HPM_{Ph} از پایداری بیش‌تری برخوردار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: شیمی فضایی، آلکن، فضا - گزینی، تابعیت دانسته چگال.

KEYWORDS: Stereochemistry, Alkene, Halogen addition, DFT

مقدمه

آب پیروی کند ولی کلر از این قاعده پیروی نمی‌کند [۱] در واکنش‌های افزایشی به آلکن از آنجا که آلکن دارای یک پیوند پای می‌باشد و هالوژن دارای یک پیوند سیگما است شکست یک پیوند سیگما و پای برای تشکیل دو پیوند سیگما در فرآورده منجر به آزاد شدن انرژی بیش‌تری ناشی از تشکیل دو پیوند سیگما در فرآورده است و فرآورده‌های واکنش‌های افزایشی از پایداری بیش‌تری نسبت به مواد اولیه برخوردار هستند. و انجام این چنین واکنش‌های به صورت خود به خودی صورت می‌گیرد [۲]. پخش شدگی ابر الکترونی و دانسته ابر الکترونی در پیوند سیگما به صورت متقارن می‌باشد که دلیل دیگری بر پایداری ترکیب‌ها با پیوند سیگما است [۲]. واکنش‌های آلکن‌ها از نوع افزایشی چه در آلکن‌های خطی و چه در آلکن‌های حلقوی به صورت فضا‌گزین انجام می‌شود [۷-۲]

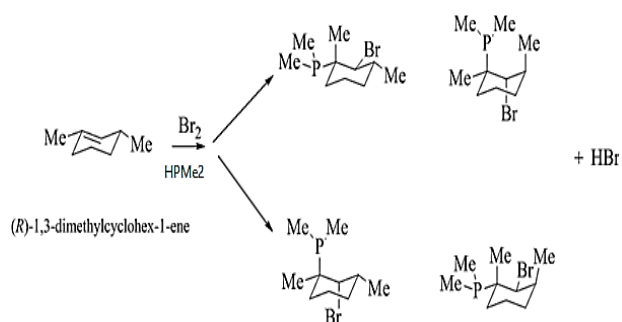
افزایش هالوژن‌ها در حضور نوکلئوفیل‌های متفاوت به آلکن‌ها یکی از مهم‌ترین واکنش‌های فضا‌ویژه‌ای است که در شیمی فضایی مورد بحث قرار می‌گیرد [۱]. افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌های حلقوی از این جهت دارای اهمیت بیش‌تری است که حلقه سه ضلعی هالوژنیوم تمایل به تشکیل در سمت خلوت تر حلقه را دارد و در ادامه افزایش نوکلئوفیل به این حلقه سه ضلعی با دو شرط حمله از پشت^۱ و حمله به کربن نوع بالاتر و مثبت تر ایجاد فرآورده‌ی با فضا‌ویژگی خاص می‌کند. همچنین در حلقه‌های شش ضلعی سیکلو هگزن تفاوت دو موقعیت محوری و استوایی از لحاظ پایداری تأثیر چشمگیری بر نوع فرآورده‌های ایجاد شده می‌گذارد. در واکنش‌های افزایشی هالوژن‌ها به آلکن‌ها از بین هالوژن‌ها برم می‌تواند از قاعده مارکونیکوف در حضور

* عهده دار مکاتبات

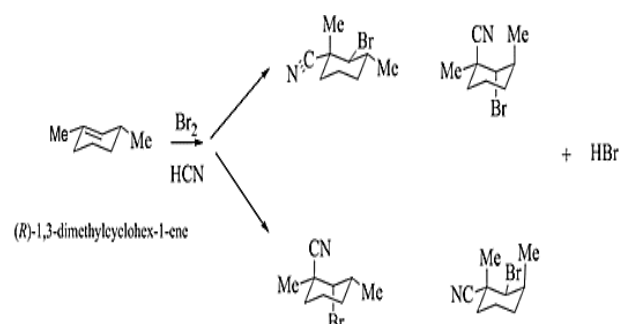
+E-mail: R.Razavi@ujiroft.ac.ir

(۱) back attack

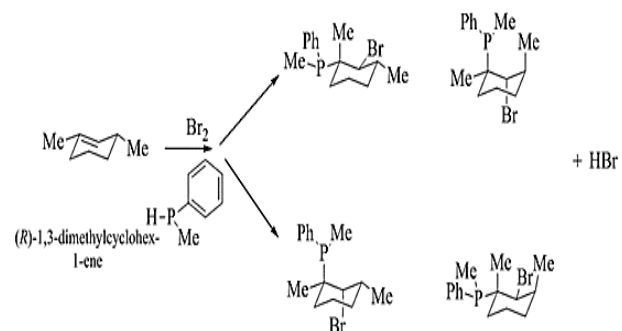
واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})_2$ به (R) -۱ و ۳-دی متیل سیکلو هگزن (واکنش ۱)



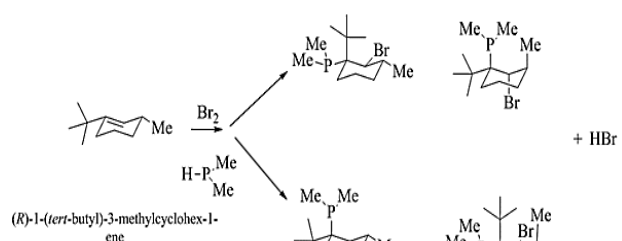
واکنش افزایش Br_2 و HCN به (R) -۱ و ۳-دی متیل سیکلو هگزن (واکنش ۲)



واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})(\text{Ph})$ به (R) -۱ و ۳-دی متیل سیکلو هگزن (واکنش ۳)



واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})_2$ به (R) -۱-ترشیو بوتیل-۳-متیل سیکلو هگزن (واکنش ۴)



پژوهش های اخیر بر روی واکنش هایی بیش تر صورت گرفته است که در حضور کاتالیست های فلزی انجام می شوند [۸-۱۸] فلزهای واسطه نقش نولوفیل را در شرایط محیطی مناسب به خوبی بازی می کنند و با اتصال به آلکن می توانند کربو کاتیون پایدارتری به لحاظ تقویت ابر الکترونی، تشکیل دهند [۱۷] در مورد افزایش هیدروسیانید شیمی فضایی سپس گزارش شده است که پایداری خوبی در حضور کاتالیست فلزی دارد [۱۶] بیش تر واکنش های سنتزی افزایشی آلکن ها بر روی ترکیب هایی انجام شده است که مصرف های صنعتی و دارویی درخشان دارند [۱۹،۲۰]. در این مطالعه با استفاده از محاسبه های شیمی کوانتمی بر روی آلکن حلقوی سیکلو هگزن با استخلاف های پر حجم و کم حجم با هالوژن های کلر و برم در حضور نولوفیل های قوی و برخی ضعیف سعی در تفسیر قطعی فضا گزینی فرآورده ها و پایداری آن ها در محیط های واکنش گوناگون شده است

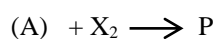
محاسبه ها

بهینه سازی ساختارهای شیمیایی ترسیم شده با نرم افزار گوس و یو، با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ و روش محاسباتی B3LYP با مجموعه پایه های ۶-۳۱۱G++(d,p) و ۶-۳۱۱G انجام شد. انرژی پایداری و خواص واکنش پذیری و فضا گزینی مربوط به ترکیبها از نتیجه های بهینه سازی به دست آورده شد.

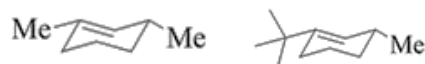
نتیجه ها و بحث

نتیجه ها

برای بررسی اثرات استخلافی در واکنش آلکن ها با هالوژن ها واکنش کلی زیر در نظر گرفته شد



در رابطه بالا X_2 ، Br_2 و Cl_2 می باشد و ترکیب (A) -، (R) در حضور نولوفیل های گوناگون از جمله HCN ، HPR_2 که در آن $R=\text{Me}$ و $R=\text{MePh}$ می باشند و استخلاف ترشیو بوتیل نیز در ترکیب A نیز از متیل به ترشیو بوتیل نیز تغییر پیدا کرده است. (مطابق با شکل های زیر)



با توجه به نوع تغییرها در ماده اولیه و نوع هالوژن ها و نوع نولوفیل مورد استفاده در واکنش مربوطه فرآورده های احتمالی طبق واکنش های زیر در نظر گرفته شده اند.

جدول ۱ انرژی‌های بهینه شده بر حسب کیلو ژول با روش
B3LYP/6-311++G(d,p) و Cl₂ و Br₂ B3LYP/6-311G

هالوژن	E(Kj)/B3LYP/6-311G	E(Kj)/B3LYP/6-311++G(d,p)
Br ₂	-۱۳۵۱۸/۴۶	-۱۳۵۱۸/۷۶
Cl ₂	-۲۴۱۶/۸۰۴۷	-۲۴۱۶/۸۸

جدول ۲ انرژی‌های بهینه شده بر حسب کیلو ژول با روش
B3LYP/6-311++G(d,p) و B3LYP/6-311G نوکلئوفیل‌ها

نوکلئوفیل	E(Kj)/B3LYP/6-311G	E(Kj)/B3LYP/6-311++G(d,p)
HP(Me) ₂	-۱۱۰۷/۵۲۲۸	-۱۱۰۷/۶۸
HP(Me)(Ph)	-۱۶۱۰/۹۸۱۰	-۱۶۱۱/۲۷
HCN	-۲۴۵/۳۰۶۵	-۲۴۵/۴۰

جدول ۳ تاثیر نوع استخلاف بر پایداری سیکلو هگزن مورد استفاده به روش
B3LYP/6-311++G(d,p) و B3LYP/6-311G

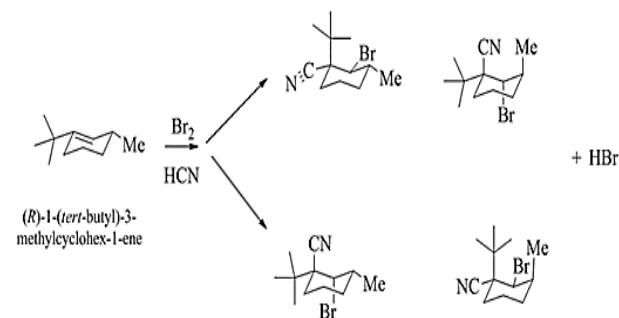
سیکلو هگزن	E(Kj)/B3LYP/6-311G	E(Kj)/B3LYP/6-311++G(d,p)
(R)-1,3-dimethylcyclohex-1-ene	-۸۲۲/۶۱۶۴	-۸۲۲/۸۷
(R)-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohex-1-ene	-۱۱۳۵/۵۰۶۶	-۱۱۳۵/۸۵

تغییر نوع استخلاف در ماده A نیز بر عملکرد ملکول‌ها در واکنش تاثیر بسزایی خواهد داشت از این رومقایسه انرژی دو استخلاف متیل و ترشیو بوتیل در جدول ۳ آورده شده است نتیجه‌ها نشان می‌دهد ملکول با استخلاف ترشیو بوتیل اگر چه حجم زیادی تری نسبت به گروه عاملی متیل دارد ولی بدلیل افزایش دانسیته ابر الکترونی و افزایش تعداد اتم‌های موجود در ملکول پایداری بیش‌تری نشان می‌دهد. نمودار ۱ تفاوت چشمگیر پایداری ترکیب‌ها را در مواد اولیه نشان می‌دهد. این نمودار معرف این است که هر چه ملکول پایدارتر باشد انرژی آن منفی‌تر (کم‌تر) می‌باشد و میزان پایداری هر ترکیب را نشان می‌دهد. جدول ۴ میزان انرژی مربوط به هر واکنش را با توجه به رابطه

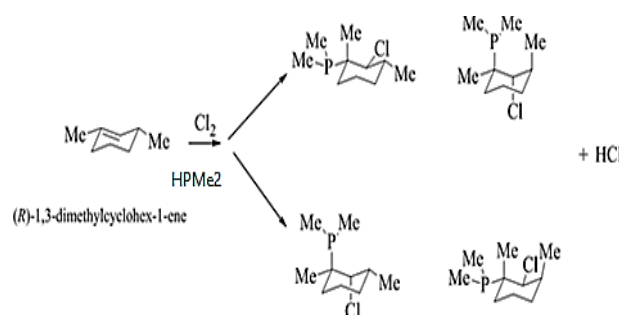
$$\Delta E(Kj) = \sum \text{انرژی مواد اولیه} - \sum \text{انرژی های فرآورده}$$

به‌دست می‌دهد انرژی هر واکنش نشان می‌دهد کدام واکنش با توجه به پایداری فرآورده‌های خود به صورت خودبه‌خودی و با انرژی کم‌تری انجام می‌شود. تفاوت معنی‌دار مقدار انرژی در استفاده از دو مجموعه پایه برای انرژی واکنش وابسته به میزان افزایش نفوذ پذیری و افزایش فضای اربیتال در دو مجموعه پایه می‌باشد.

واکنش افزایش Br₂ و HCN به (R)-1-ترشیو بوتیل-3-متیل سیکلو هگزن (واکنش ۵)

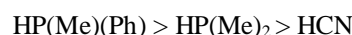


واکنش افزایش Cl₂ و HP(Me)₂ به (R)-1-دی‌متیل سیکلو هگزن (واکنش ۶)

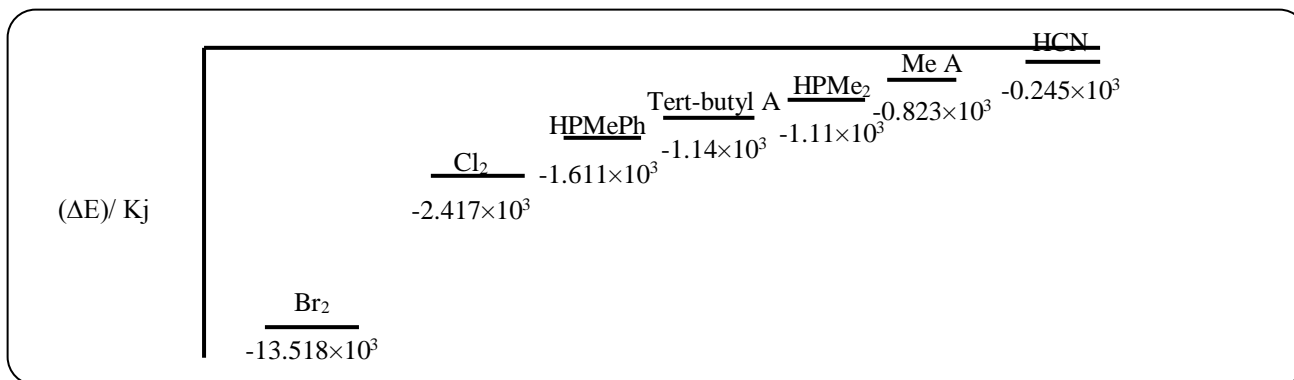


بحث

میزان انرژی پایداری یکی از عامل‌ها و ویژگی‌های بسیار مهم در انجام شدن یک واکنش شیمیایی می‌باشد برای بررسی این که کدام یک از ملکول‌ها (ماده اولیه، معرف‌ها و مواد فرآورده) پایداری ملکولی بیش‌تری دارند هر کدام که انرژی تشکیل منفی‌تری داشته باشند را ملاک بررسی قرار می‌دهیم برای دستیابی به این منظور انرژی بهینه‌سازی ساختار ملکول محاسبه شده است که جدول‌های ۱ و ۲ انرژی مربوط به هالوژن‌ها و نوکلئوفیل‌ها را نشان می‌دهند. از مقایسه انرژی‌های جدول ۱ نتیجه می‌شود که ملکول Br₂، ملکول پایدارتری می‌باشد و همان‌گونه که انتظار می‌رود می‌تواند در شروع واکنش انرژی فعال‌سازی کافی برای شروع آزمایش را فراهم نماید و نسبت به ملکول Cl₂ عملکرد سریع‌تری در انجام واکنش از خود نشان دهد. انرژی‌های محاسبه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که ترتیب پایداری نوکلئوفیل‌های مورد استفاده به قرار زیر می‌باشد. چنان‌چه بخواهیم بر اساس واکنش‌پذیری ترکیب‌ها نسبت به الکترون‌گاتیوی ترکیب‌ها بحث کنیم، از آنجا که برم نسبت به کلر الکترون‌گاتیوی بیش‌تری دارد در آغاز واکنش نیز پیش‌قدم خواهد بود.



حضور حلقه آروماتیک دلیل پایداری نوکلئوفیل مورد استفاده نسبت به ترکیب‌های آلیفاتیک شده است



جدول ۶ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})_2$ به $(R)-1-3$ دی متیل سیکلو هگزن بر اساس مجموعه پایه $\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-822.6164	(R)-1,3-dimethylcyclohex-1-ene
-13518.4648	Br_2
-1107.5228	$\text{HP}(\text{Me})_2$

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-8687.8603	(1S,2S,3R)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexyl dimethylphosphine
-8687.8237	((1R,2R,3S)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexyl) dimethylphosphine
-6760.8243	HBr

جدول ۷ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش HCN و Br_2 به $(R)-1-3$ دی متیل سیکلو هگزن $\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-822.6164	(R)-1,3-dimethylcyclohex-1-ene
-13518.4648	Br_2
-245.3065	HCN

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-7825.6830	(1R,2S,3R)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexanecarbonitrile
-7825.6781	(1S,2R,3S)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexanecarbonitrile
-6760.8243	HBr

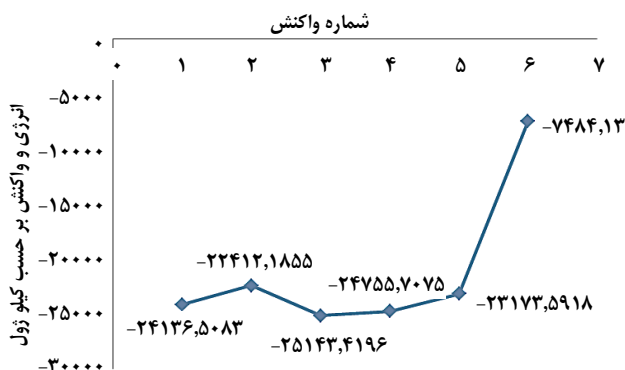
جدول‌های ۶ تا ۱۱ انرژی مربوط به مواد اولیه و فرآورده‌ها را نشان می‌دهند. از آنجا که دقت محاسبه‌ها با توجه به استفاده از مجموعه پایه $\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ بیش تر می‌باشد بنابراین همه محاسبه‌های انجام شده براساس این مجموعه پایه گزارش شده‌اند.

جدول ۴ انرژی مربوط به شش واکنش طراحی شده

شماره واکنش	$(\Delta_r E)/\text{Kj}/ \text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$	$(\Delta_r E)/\text{Kj}/ \text{B3LYP}/6-311\text{G}$
۱	-24136.5083	-7935.74
۲	-22412.1855	-7825.81
۳	-25143.4196	-2764.12
۴	-24755.7075	-8242.15
۵	-23173.5918	-
۶	-7484.1300	-3136.77

جدول ۵ انرژی واکنش افزایش Br_2 و Cl_2 به $(R)-1-3$ دی متیل سیکلو هگزن

انرژی واکنش افزایش Cl_2 برحسب کیلوژول	انرژی واکنش افزایش Br_2 برحسب کیلوژول	نوکلتوفیل
-3137.1861	-8687.9043	$\text{HP}(\text{Me})_2$
-2275.0733	-7825.7978	HCN



نمودار ۲ مقایسه سطح انرژی واکنش‌های طراحی شده بر اساس مجموعه پایه $\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$

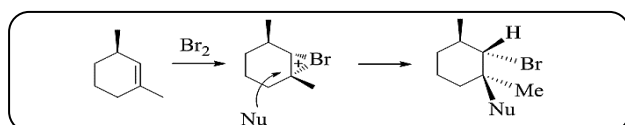
نتیجه‌های به‌دست آمده از میزان پایداری نشان می‌دهد همه واکنش‌ها به‌صورت خود به خودی می‌باشند و واکنش شماره ۳ با کم‌ترین میزان انرژی، سریع‌تر و با فرآورده‌های پایدارتر انجام می‌شود. نمودار ۲ میزان سطح انرژی واکنش‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱۲ فضا گزینی نوکتوفیل در حلقه شش ضلعی [1]

موقعیت	موقعیت	موقعیت	استخلاف‌های روی حلقه
anti	ee	aa	1,2
syn	ea	ae	1,2
syn	ee	aa	1,3
anti	ea	ae	1,3
anti	ee	aa	1,4
syn	ea	ae	1,4

نتیجه‌های به‌دست آمده از جدول شماره ۵ نشان می‌دهد ترتیب واکنش پذیری هالوژن‌ها به صورت $\text{Cl}_2 < \text{Br}_2$ است. برم دار شدن به شدت گرما زا است و به دشواری می‌توان آن را کنترل کرد ترتیب الکترونگاتیوی $\text{Cl} > \text{Br}$ در اندازه دو قطبی پیوندی منعکس می‌شود. ترتیب قطبش‌پذیری تعیین می‌کند در این نتیجه‌ها، توجه به اهمیت قطبش‌پذیری به ویژه در فاز گازی معطوف می‌شود، زیرا در فاز گازی حلال‌پوشی و پایدار شدن آنیون رخ نمی‌دهد. توانایی ذاتی گروه استخلافی در اسکان دادن بار منفی بسیار مهم می‌شود.

مرحله اول در برم‌دار شدن، تشکیل یک کمپلکس میان یک آلکن و Br_2 است. وجود این کمپلکس‌های نسبتاً ضعیف مدت هاست که شناخته شده است. تشکیل کمپلکس را می‌توان به روش طیف‌نگاری مشاهده دید و این کمپلکس‌ها پس از آن با سرعتی متناظر با تشکیل فرآورده برم‌دار شدن ناپدید می‌شوند. مرحله دوم در برم‌دار شدن شامل تشکیل یک واسطه‌ی یونی می‌شود. این که آیا یک واسطه پل‌دار تشکیل می‌شود یا یک کربوکاتیون، به پایداری کاتیون به دست آمده بستگی دارد. سیستم‌های آلیفاتیک معمولاً از طریق واسطه پل‌دار واکنش می‌دهند و گروه‌های الکترون‌کننده شرایط را برای واسطه‌های پل‌دار دلخواه می‌کنند. سرعت واکنش با استخلاف‌های آلیلی افزایش می‌یابد افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌ها به صورت آتی است. همیشه حلقه‌های هالونیوم در جای خلوت تشکیل می‌شوند. نوکتوفیل همیشه به کربنی که مثبت‌تر یا پایدارتر است حمله می‌کند. بهترین فرم برای حلقه شش ضلعی، فشکل صندلی است. در شکل صندلی، در هر کربنی دو موقعیت داریم. یک موقعیت محوری و دیگر موقعیت استوایی. گروه‌های حجیم به طور کلی دوست دارند موقعیت محوری را بپذیرند به شرط آن که دافعه ۳ و ۱ نداشته باشند. اگر دافعه ۳ و ۱ داشته باشند در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند. در مولکول‌ها هر چه تعداد موقعیت استوایی پر شده با استخلاف‌ها نسبت به موقعیت محوری بیش‌تر باشد، آن مولکول پایدارتر است یعنی دارای انرژی منفی تری است [1]. مکانیسم واکنش افزایش هالوژن‌ها به سیکلو هگزن به صورت زیر دیده می‌شود.



شمای ۱ مکانیسم واکنش افزایش هالوژن‌ها به سیکلو هگزن

جدول ۸ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})(\text{Ph})$ به $(R)-1,3$ -دی متیل سیکلو هگزن / $\text{B3LYP}/6-311++G(\text{d,p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-822.6164	(R)-1,3-dimethylcyclohex-1-ene
-13518.4648	Br_2
-1610.9810	methyl(phenyl)phosphine

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-9191.3171	((1S,2S,3R)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexyl)(methyl)(phenyl)phosphine
-9191.2782	((1R,2R,3S)-2-bromo-1,3-dimethylcyclohexyl)(methyl)(phenyl)phosphine
-6760.8243	HBr

جدول ۹ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش Br_2 و $\text{HP}(\text{Me})_2$ به $(R)-1$ -ترشبو بوتیل-۳-متیل سیکلو هگزن / $\text{B3LYP}/6-311++G(\text{d,p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-1135.5044	(R)-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohex-1-ene
-13518.4648	Br_2
-1107.5228	$\text{HP}(\text{Me})_2$

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-8997.4606	((1R,2S,3R)-2-bromo-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohexyl)dimethylphosphine
-8997.4225	((1S,2R,3S)-2-bromo-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohexyl)dimethylphosphine
-6760.8243	HBr

جدول ۱۰ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش Br_2 و HCN به $(R)-1$ -ترشبو بوتیل-۳-متیل سیکلو هگزن / $\text{B3LYP}/6-311++G(\text{d,p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-1135.5044	(R)-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohex-1-ene
-13518.4648	Br_2
-245.3065	HCN

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-8277.4470	(1S,2S,3R)-2-bromo-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohexanecarbonitrile
-8135.3204	(1R,2R,3S)-2-bromo-1-(tert-butyl)-3-methylcyclohexanecarbonitrile
-6760.8243	HBr

جدول ۱۱ انرژی مواد اولیه، فرآورده‌ها و واکنش افزایش Cl_2 و $\text{HP}(\text{Me})_2$ به $(R)-1,3$ -دی متیل سیکلو هگزن / $\text{B3LYP}/6-311++G(\text{d,p})$

انرژی (Kj)	مواد اولیه
-822.6164	(R)-1,3-dimethylcyclohex-1-ene
-2416.8047	Cl_2
-1107.5228	$\text{HP}(\text{Me})_2$

انرژی (Kj)	فرآورده‌ها
-3137.0677	((1S,2S,3R)-2-chloro-1,3-dimethylcyclohexyl)dimethylphosphine
-3137.0300	((1R,2R,3S)-2-chloro-1,3-dimethylcyclohexyl)dimethylphosphine
-1210.0323	HCl

نتیجه گیری

نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌ها با استفاده از دو مجموعه پایه B3LYP/6-311++G(d,p) و B3LYP/6-311G نشان می‌دهد که استفاده از مجموعه پایه که نفوذپذیری اربیتال‌ها را نیز در نظر گرفته است دقت بیش‌تری در اندازه‌گیری‌ها را نشان می‌دهد در نتیجه مجموعه پایه مناسب‌تری می‌باشد. همان‌گونه که میزان انرژی‌های محاسبه شده نشان می‌دهد برم در حمله نسبت به کلر واکنش‌پذیری بیشتری دارد و واکنش انجام شده توسط آن گرمازا می‌باشد. میزان انرژی واکنش‌ها گویای انجام شدن مکانیسم بر اساس شمای ۱ می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۰۶/۰۸/۱۳۹۷؛ تاریخ پذیرش: ۰۸/۱۱/۱۳۹۷

جدول ۱۳ فضا گزینی سیکلو هگزن با توجه به موقعیت استخلاف‌ها و

حمله نوکلئوفیل

Me	1	3	a	a	syn
Br	1	2	e	e	anti
Me	1	3	e	a	anti
Nu	1	3	e	e	syn

بنابراین فرآورده‌هایی که از مکانیزم فوق تبعیت می‌کنند پایدارترند. تمامی فرآورده‌ها واکنش افزایشی هالوژن‌ها به سیکلو هگزن، به شکل صندلی سیکلو هگزان وجود دارند. در واکنش افزایش Br_2 و $HP(Me)_2$ به $(R)-3$ و 1 -دی متیل سیکلو هگزن از مکانیسم بالا پیروی کرده است.

منابع

- [1] Carey, Francis, A., Sundberg, Richard J. "Advanced Organic Chemistry" Part A, ISBN 978-0-387-44899-2 (2007.)
- [2] Ying-Zhou Li, Rakesh Ganguly, Weng Kee Leong, Oxidative Addition of Halogen Across an Os-Os or Os-Sb Bond: Formation of Five-Membered Osmium-Antimony Carbonyl Rings, *Journal of Organometallic Chemistry*, **811**: 66-73 (2016).
- [3] Yana Chernykh Petr Beier, Development of (2-Bromo-1,1,2,2-Tetrafluoroethyl)(Phenyl)Sulfane as Tetrafluoroethyl-Radical and Tetrafluoroethylene-Diradical Synthons for Additions to Alkenes, *Journal of Fluorine Chemistry*, **156**: 307-313 (2013).
- [4] Kagna Ouch Sampson, Davinder Kumar, Mark S. Mashuta, Craig A. Grapperhaus, Addition of Polysubstituted Alkenes, Aromatic Alkynes, and Dienes to a Metal-Stabilized Thiyl Radical via Carbon-Sulfur Bond Formation: Electrochemical, Chemical, and Computational Investigations, *Inorganica Chimica Acta*, **408**: 1-8(2013).
- [5] Ouch K., Mashuta M.S., Grapperhaus C.A., Metal-Stabilized Thiyl Radicals as Scaffolds for Reversible Alkene Addition via C-S Bond Formation/Cleavage, *Inorg. Chem.*, **50(20)**: 9904-9914(2011).
- [6] Vincent E. Kaasjager, Elisabeth Bouwman, Gorter S., Jan Reedijk, Craig A. Grapperhaus, Joseph Reibenspies H., Jason J. Smee, Marcetta Y. Darenbourg, Agnes Derecskei-Kovacs, Lisa M. Thomson, Unique Reactivity of a Tetradentate N_2S_2 Complex of Nickel: Intermediates in the Production of Sulfur Oxygenates, *Inorg. Chem.*, **41 (7)**: 1837-1844 (2002).
- [7] Grapperhaus C.A., Kozlowski P.M., Kumar D., Frye H.N., Venna K.B., Poturovic S., Singlet Diradical Character of an Oxidized Ruthenium Trithiolate: Electronic Structure and Reactivity, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**: 4085(2007).
- [8] Walling C., Helmreich W., Reactivity and Reversibility in the Reaction of Thiyl Radicals with Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **81(5)**: 1144-1148 (1959).

- [9] Chatgialiloglu C., Ferreri C., Ballestri M., Mulazzani Q.G., Landi L., Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences *J. Am. Chem. Soc.* **122**: 4593 (2000).
- [10] Ichinose Y., Oshima K., Utimoto K., Application of Free Radical Substitution Reaction into Interconversion of 1-Alkenylsulfides, 1-Alkenylgermanes, and 1-Alkenylstannanes, *Chem. Lett.* **17**:4 669 (1988).
- [11] Lalevee J., Allonas X., Fouassier J.P., Search for High Reactivity and Low Selectivity of Radicals Toward Double Bonds: The Case of a Tetrazole-Derived Thiyl Radical, *J. Org. Chem.* **71**: 9723(2006).
- [12] Grapperhaus C.A., Venna K.B., Mashuta M.S., Carbon– Sulfur Bond Formation via Alkene Addition to an Oxidized Ruthenium Thiolate *Inorg. Chem.* **46**: 8044(2007).
- [13] Ouch K., Mashuta M.S., Grapperhaus C.A., Alkyne Addition to a Metal-Stabilized Thiyl Radical: Carbon–Sulfur Bond Formation between 1-Octyne and $[\text{Ru}(\text{SP})_3]^+$, *J. Inorg. Chem.* **475**: - (2012).
- [14] Shin R.Y.C., Teo M.E., Leong W.K., Vittal J.J., Yip J.H.K., Goh L.Y, Webster R.D., “Square Planar Versus Tetrahedral NiS₄ Cores in the Coordination Spheres of (HMB)Ru(II), Cp*₂Ru(III), a Related CuS₄ Complex. Synthetic, Single-Crystal X-Ray Diffraction, Magnetic Studies, *Organometallics* **24**: 1483(2005).
- [15] Grapperhaus C.A., Ouch K., Mashuta M.S., Redox-Regulated Ethylene Binding to a Rhenium-Thiolate Complex., *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 64 (2009).
- [16] Roy Jackson W., Craig G. Love¹, The Stepeochemistw of Metal Catalysed Hydrogen Cyanide Addition to Alkenes, *Tetrahedron Letters*, **23(15)**: 1621-1624 (1982).
- [17] Coleman J.P., Hegedus L.S. "Principles and Applications of Organometallic Chemistry", University Science Books, Mill Valley, California, **462** (1980).
- [18] Elmes P.S., Jackson W.R., Comprehensive Organic Functional Group Transformations: Synthesis: carbon, *Amer. Chem. Soc.*, **101**: 6128(1979).
- [19] Brawn E.S., “Aspects of Homogeneous Catalysis”, Ed. Ugo R., Reidel Publishing Co., **2**, 57 (1974).
- [20] Whitesides G.M., Boschetto D.J., Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry, *J.Amer. Chem. Soc.*, **93**: 1529 (1971).