

Методы органической химии

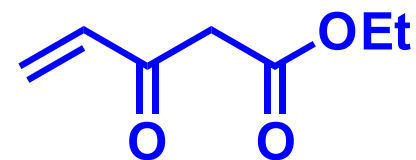
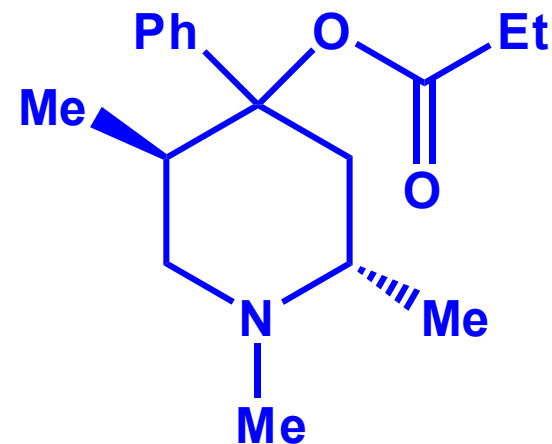
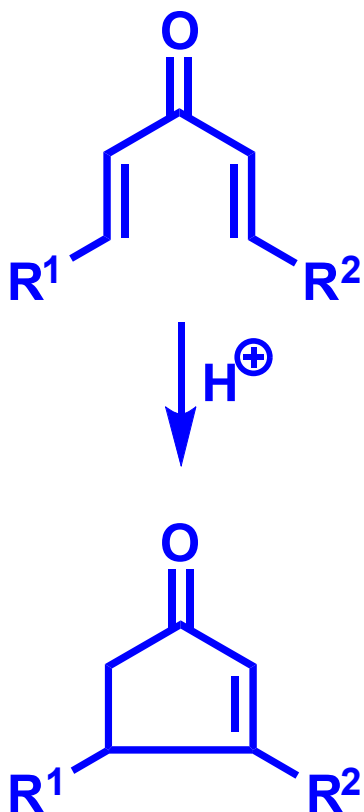
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 25

Тандемные реакции

***Тандемной* называется реакция, в которой
структурные особенности
первоначально образующихся продуктов
благоприятствуют
протеканию дальнейших превращений
в условиях данной реакции.**

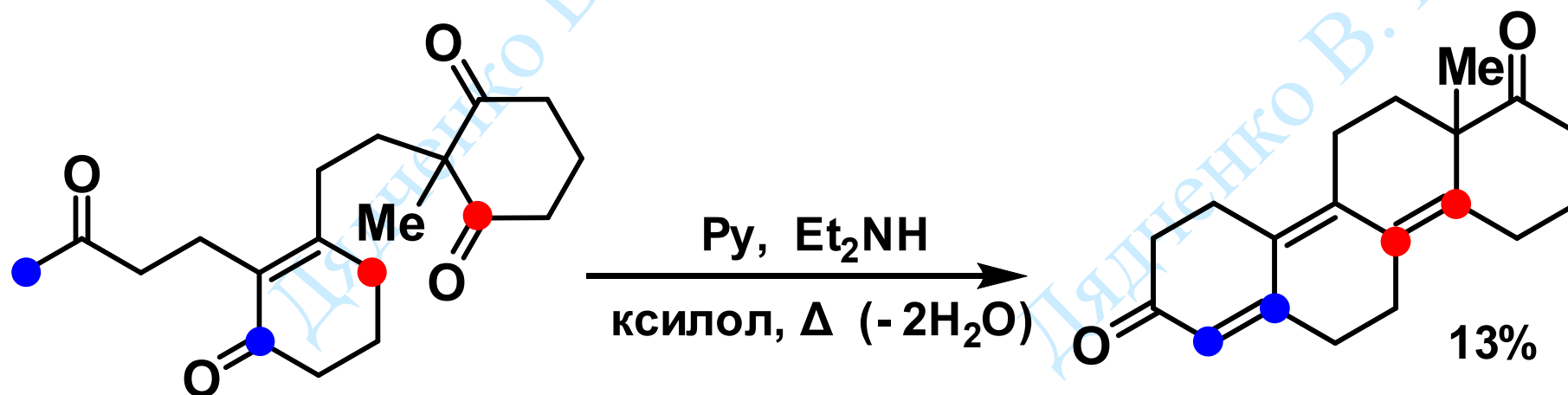
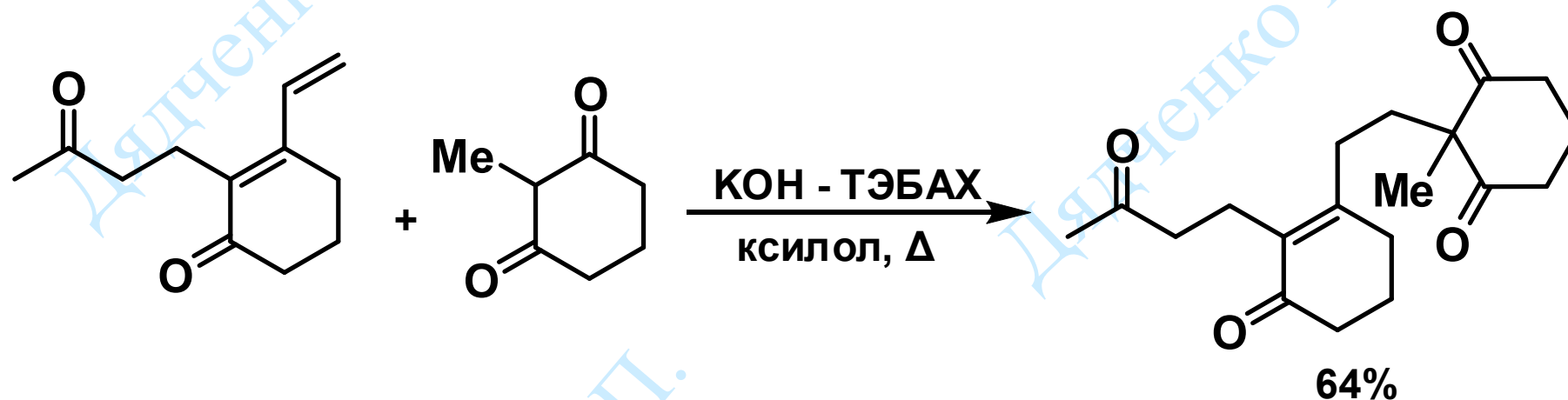


Иван Николаевич Назаров

1906 - 1957

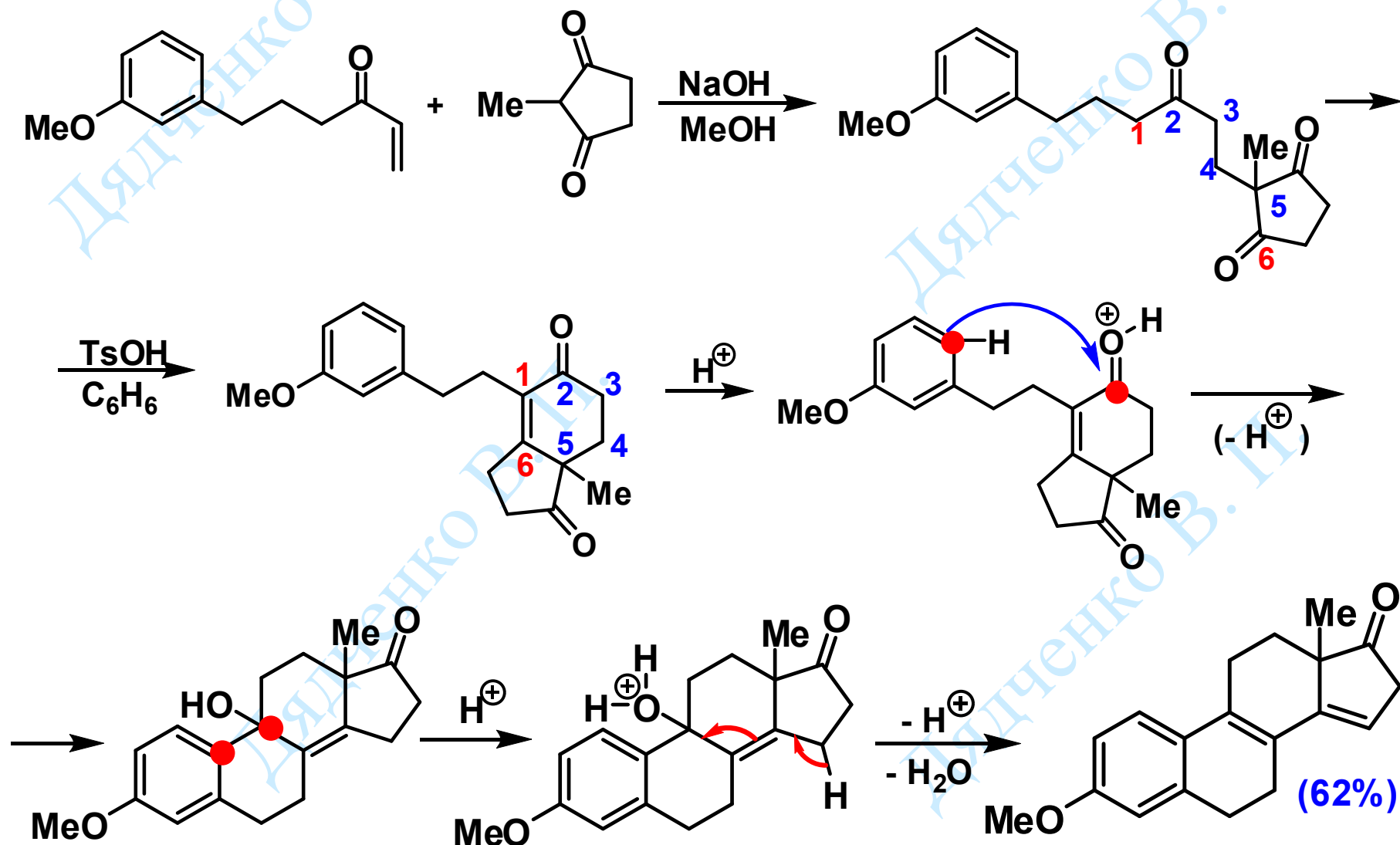
бис-Аннелирование

С. И. Завьялов, Г. В. Кондратьева, Л. Ф. Кудрявцева,
Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 529



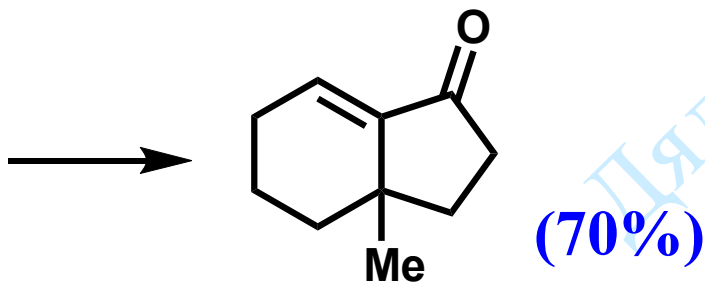
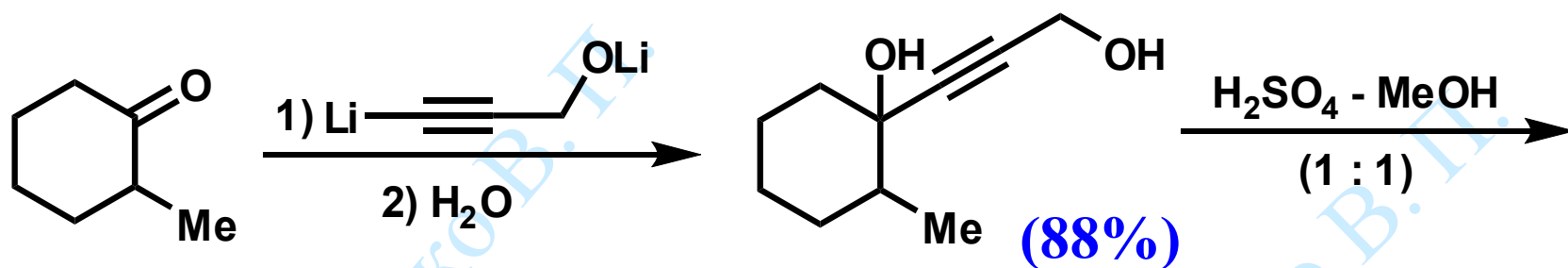
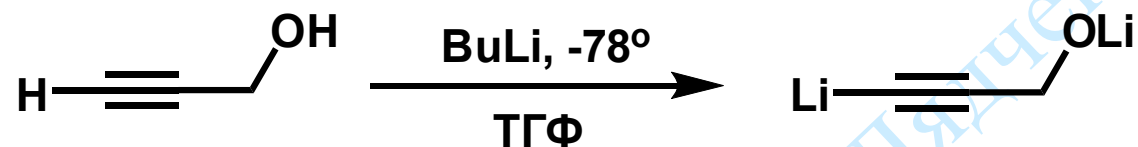
бис-Аннелирование

C. H. Douglas, J. M. H. Graves, D. Hartley, G. A. Hughes, B. J. McLoughlin,
J. Siddal, H. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5072-5094



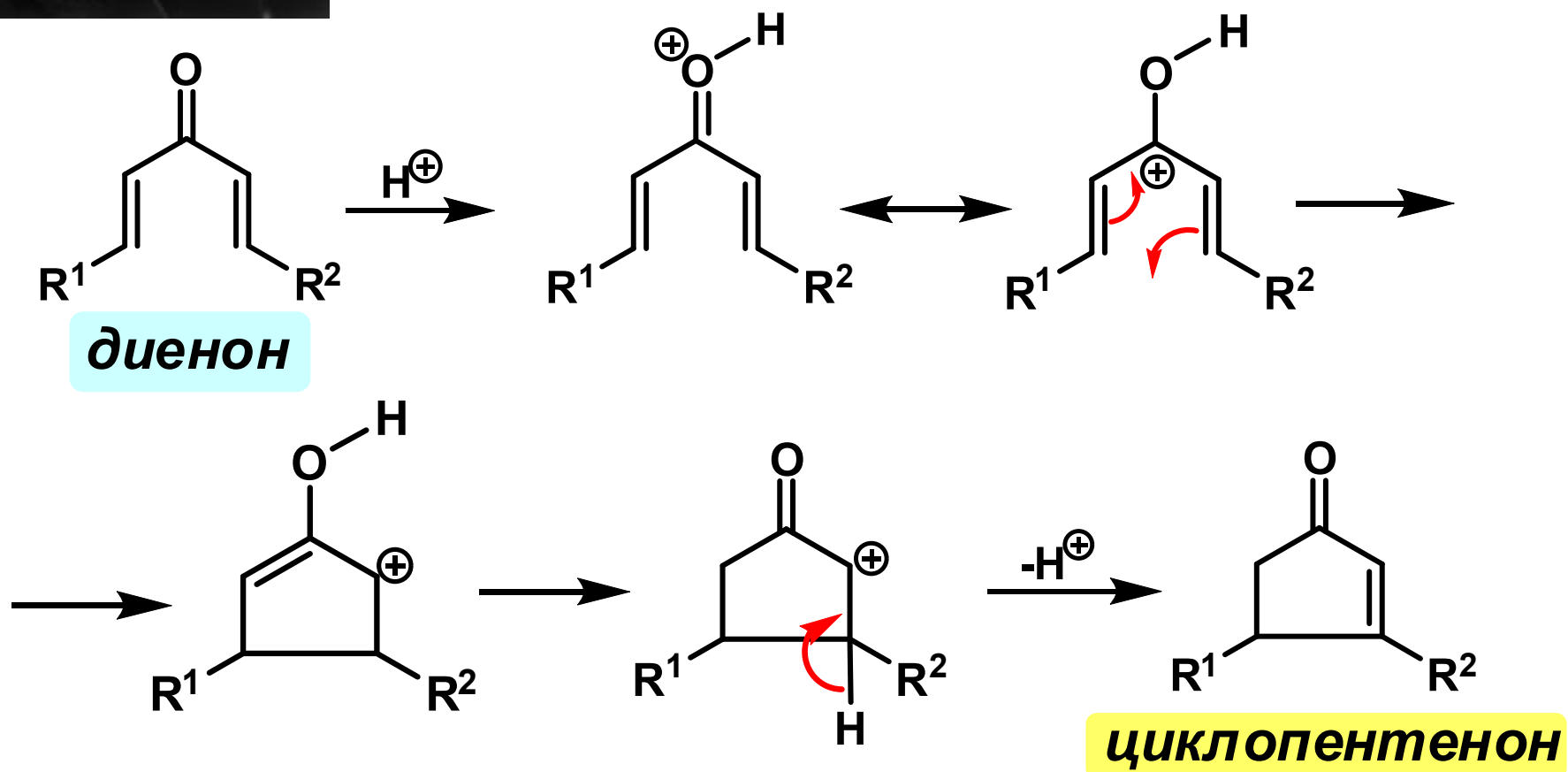
Аннелирование на основе пропаргиловых спиртов

T. Hiyama, M. Shinoda, H. Saimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
1981, v. 54, p. 2747.





Электроциклическая перегруппировка Назарова



Кремнийорганические соединения в синтезе

Средние энергии связей элементов IV группы

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann
Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley, 1999, p. 259

C-C 85 ккал/моль

Si-Si 50-60 ккал/моль

Ge-Ge 45-50 ккал/моль

Sn-Sn 25-35 ккал/моль

Энтальпии образования соединений кремния и углерода

Соединение углерода	$\Delta H^\circ_{\text{образования}}$, ккал/моль	Лит.	Соединение кремния	$\Delta H^\circ_{\text{образования}}$, ккал/моль	Лит.
CO_2	-94	1	SiO_2 (α -кварц)	-217,7	4
CF_4	-22,3	2	SiF_4	-385,97	5
CH_4	-17,8	3	SiH_4	+7,3	5
C_2H_6	-19,9	3	Si_2H_6	+19,2	5
C_3H_8	-25	3	Si_3H_8	+29,9	5
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-40,1	3	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3$	-7,8	5
			$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	-57,1	5

Литература к таблице по энтальпиям образования

1. *Химическая энциклопедия*, т. 5, 44, М., 1998.
2. E. Greenberg, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 222.
3. J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
4. *Химическая энциклопедия*, т. 2, 1025, М., 1990.
5. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, 1982, v. 11, p. 2.
6. J. B. Pedley, B. S. Iseard, *CATCH Tables for Silicon Compounds*, University of Sussex, 1972.

Средние энергии связей элементов IV группы

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann
Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley, 1999, p. 259

Элемент IV группы	Энергия связи, ккал/моль						
	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	99	85	116	78	68	51	80
Si	77	60-80	139	93	74	56	88
Ge	69	61	111	85	66	51	-
Sn	60	46	-	82	65	45	-

Длины связей в соединениях углерода и кремния

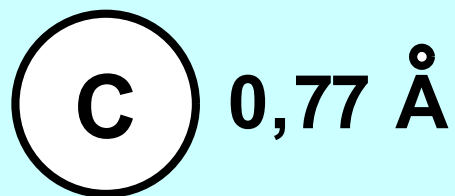
Углерод



Кремний



Ковалентный радиус



Литература по длинам связей

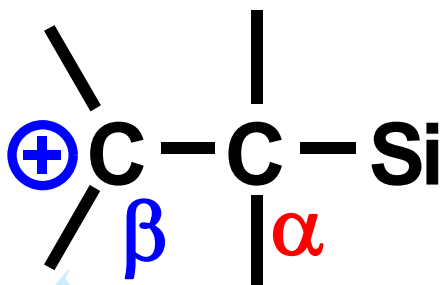
1. ***Химическая энциклопедия***, М., 1992, т. 3. 345.
2. ***Handbook of Chemistry and Physics***, 53rd Ed.,
The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1972.
3. M. Dang-Nhu, G. Pierre, R. Saint-Loup, ***Mol. Phys.***,
1974, v. 28, p. 447.
4. R. W. Kilb, L. Pierce, ***J. Chem. Phys.***, 1957, v. 27,
p. 108.
5. K. C. Shotton, A. G. Lee, W. J. Jones, ***J. Raman Spectrosc.***, 1973, v. 1, p. 243.

Особенности соединений кремния

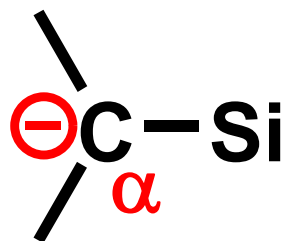
- 1) Простые связи атома **Si** с электроотрицательными элементами: O и F – очень прочные связи.
- 2) Двойные связи с атомом **Si** – слабые связи.
- 3) Нуклеофильное замещение при атоме **Si** протекает значительно легче, чем при атоме C.

Электронные эффекты атома кремния

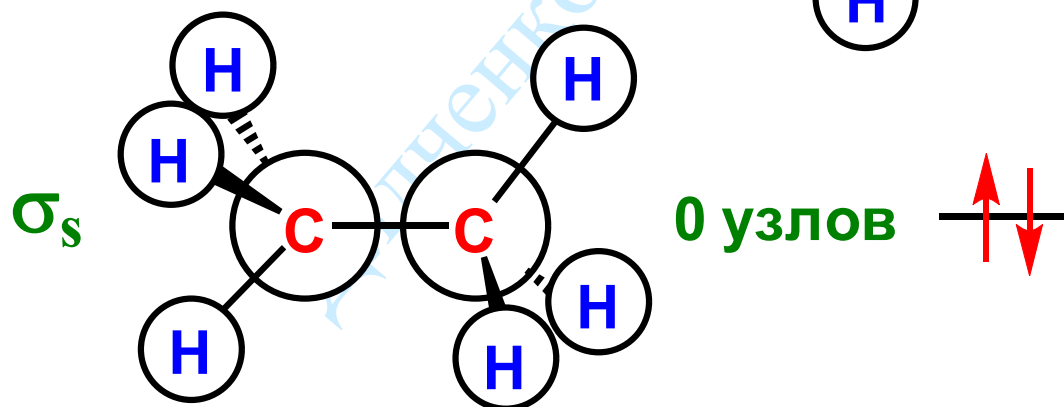
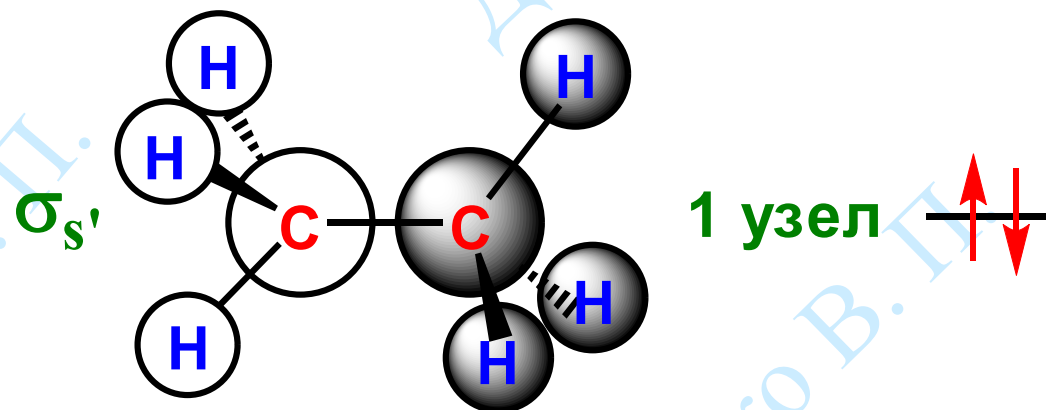
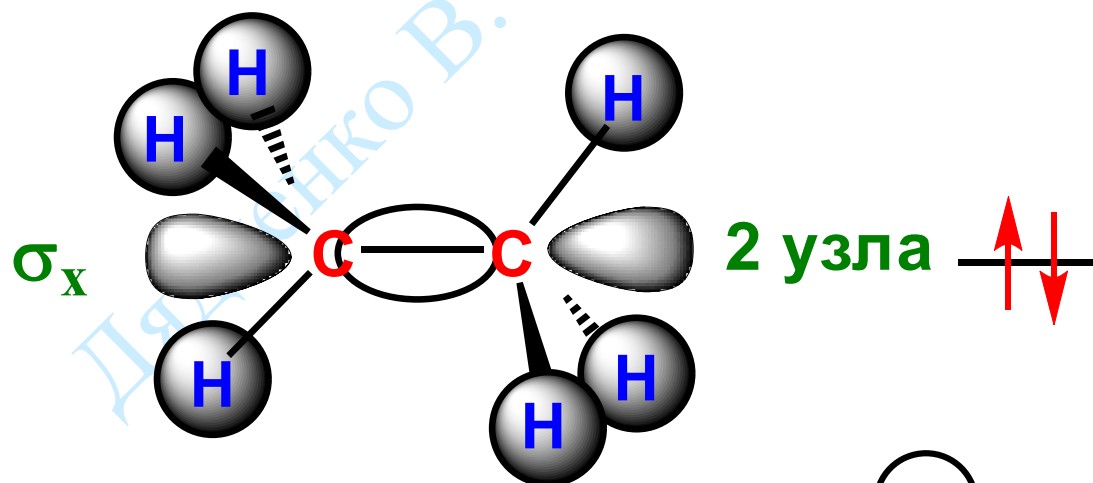
- 1) Связь C-Si стабилизирует карбокатионный центр в β -положении к атому кремния.



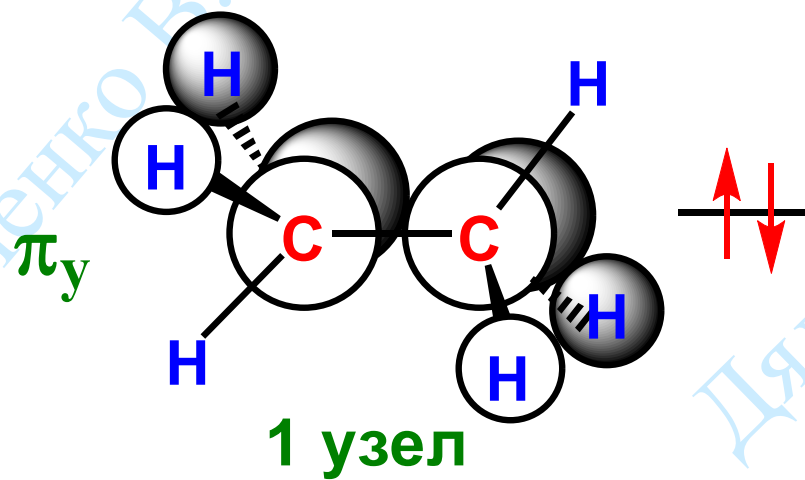
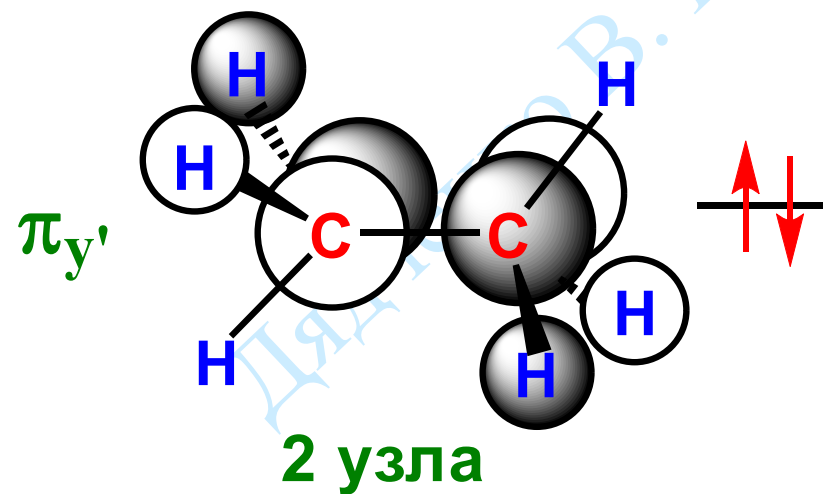
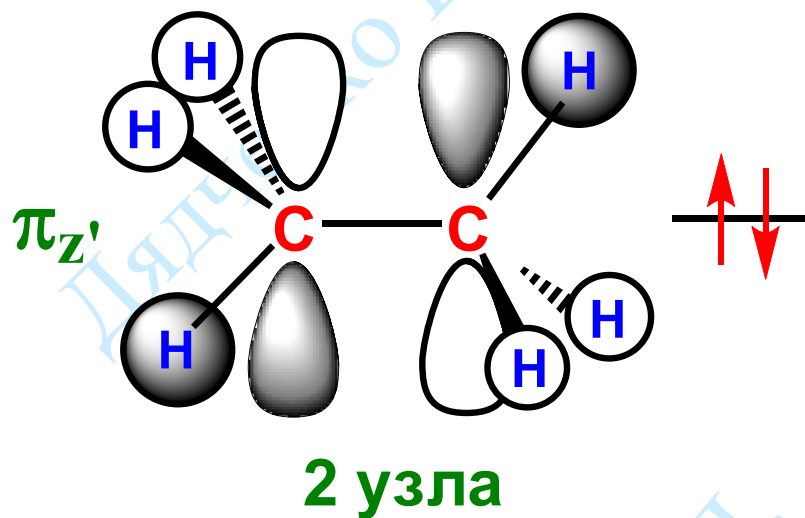
- 2) Атом Si стабилизирует соседний анионный центр (т. е. α -карбанион).



Многоцентровые связывающие σ -МО этана



Многоцентровые связывающие π -МО этана



Гиперконъюгация в катионах

