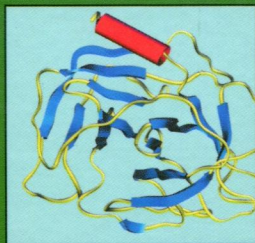


ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК



М. СМИТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

РЕАКЦИИ
МЕХАНИЗМЫ
СТРОЕНИЕ

3



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

М. СМИТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ,
СТРОЕНИЕ

УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ

2-е издание

В четырех томах

3

Перевод с английского под редакцией
профессора, доктора хим. наук М. А. Юровской



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
С50

Смит М.

C50 Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубленный курс для университетов и химических вузов : в 4 т. Т. 3 / М. Смит ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 550 с. : ил.

ISBN 978-5-906828-15-6 (Т. 3)

ISBN 978-5-906828-12-5

Новое издание известного учебника по органической химии отражает последние достижения в теории и изучении механизмов органических соединений. Широта охвата всех вопросов и литературы позволяет рассматривать эту книгу как энциклопедическое издание по теоретической органической химии. В создании русскоязычной версии принимали участие опытные преподаватели химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

В т. 3 обсуждаются реакции свободнорадикального замещения, а также реакции присоединения к кратным углерод-углеродным связям и кратным связям других типов.

Для студентов, аспирантов и научных работников химических специальностей.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

Учебное издание

Смит Майкл

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА.
РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ, СТРОЕНИЕ
Углубленный курс для университетов
и химических вузов**

В четырех томах

Том 3

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редакторы канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*, канд. биол. наук *Т. Е. Толстихина*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*

Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *И. Н. Панкова*

Компьютерная верстка: *О. Г. Лапка*

Подписано в печать 30.04.19. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 44,85. Заказ № ВЗК-04178-19.

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3. Телефон: (499) 157-5272,

e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография», филиал «Дом печати — ВЯТКА»

в полном соответствии с качеством предоставленных материалов.

610033, г. Киров, ул. Московская, 122.

Copyright © 2013 by John Wiley & Sons, Inc. All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with BKL Publishers and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

ISBN 978-5-906828-15-6 (Т. 3)
ISBN 978-5-906828-12-5

© Лаборатория знаний, 2020

ТОМ 3

Глава 14

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ	5
14.1. Механизмы	5
14.1.1. Радикальный механизм. Общее представление	5
14.1.2. Механизмы реакций свободнорадикального замещения ..	10
14.1.3. Механизмы реакций с ароматическими субстратами	12
14.1.4. Участие соседних групп в свободнорадикальных реакциях .	14
14.2. Реакционная способность	16
14.2.1. Реакционная способность по отношению к алифатическим субстратам	16
14.2.2. Реакционная способность положений в голове моста мостиковых систем	22
14.2.3. Реакционная способность ароматических субстратов	23
14.2.4. Реакционная способность атакующего радикала	24
14.2.5. Влияние растворителя на реакционную способность	26
14.3. Реакции	27
14.3.1. Водород в качестве уходящей группы	27
А. Замещение на галоген	27
Б. Замещение на кислород	37
В. Замещение на серу	46
Г. Замещение на азот	46
Д. Замещение на углерод	48
14.3.2. N ₂ в качестве уходящей группы	56
14.3.3. Металл в качестве уходящей группы	59
14.3.4. Галоген в качестве уходящей группы	62
14.3.5. Сера как уходящая группа	62
14.3.6. Углерод в качестве уходящей группы	64

Глава 15

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД	70
15.1. Механизмы	70
15.1.1. Электрофильное присоединение	70
15.1.2. Нуклеофильное присоединение	77
15.1.3. Свободнорадикальное присоединение	79
15.1.4. Циклические механизмы	81
15.1.5. Присоединение к сопряженным системам	81
15.2. Ориентация и реакционная способность	83
15.2.1. Реакционная способность	83
15.2.2. Ориентация	87

15.2.3.	Стереохимическая ориентация	91
15.2.4.	Присоединение к циклопропановым кольцам	93
15.3.	Реакции	96
15.3.1.	Изомеризация двойных и тройных связей	96
15.3.2.	Реакции, в которых к одному атому углерода присоединяется водород	97
А.	Присоединение галогена к другому атому углерода ненасыщенной связи	97
Б.	Присоединение кислорода к другому атому углерода ненасыщенной связи	99
В.	Присоединение серы к другому атому углерода ненасыщенной связи	110
Г.	Присоединение азота и фосфора к другому атому углерода ненасыщенной связи	113
Д.	Присоединение водорода к обоим атомам углерода ненасыщенной связи	120
Е.	Присоединение металла к другому атому углерода ненасыщенной связи	142
Ж.	Присоединение углерода или кремния к другому атому углерода ненасыщенной связи	150
15.3.3.	Реакции, в которых водород не присоединяется	216
А.	Присоединение галогена к одному или к обоим атомам углерода ненасыщенной связи	216
Б.	Присоединение кислорода, азота, серы к одному или обоим атомам углерода ненасыщенной связи	230
15.3.4.	Реакции циклоприсоединения	255
А.	Присоединение углерода к обоим атомам углерода двойной связи	262

Глава 16

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ УГЛЕРОД–ГЕТЕРОАТОМ

16.1.	Механизм и реакционная способность	318
	Нуклеофильное замещение у алифатического тригонального атома углерода. Тетраэдрический механизм	321
16.2.	Реакции	328
16.2.1.	Реакции, в которых водород или ион металла присоединяется к гетероатому	329
А.	Атака группой OH (присоединение H ₂ O)	329
Б.	Атака группой OR (присоединение ROH)	336
В.	Серосодержащие нуклеофилы	343
Г.	Атака группами NH ₂ , NHR или NR ₂ (присоединение NH ₃ , RNH ₂ или R ₂ NH)	347
Д.	Галогенсодержащие нуклеофилы	365
Е.	Атака металлоорганических соединений по атому углерода	368
Ж.	Атака соединений, содержащих активный водород, на атом углерода	409

3. Другие нуклеофилы с углеродным или кремниевым центром	456
16.2.2. Реакции ацильного замещения	468
А. Нуклеофилы O, N и S	468
Б. Атака группой OR по атому углерода ацильной группы. ...	481
В. Атака группой OCOR по атому углерода ацильной группы	491
Г. Атака галогеном	495
Д. Атака азотом по атому углерода ацильной группы	496
Е. Атака галогеном по атому углерода ацильной группы	508
Ж. Атака углеродом по атому углерода ацильной группы	511
16.2.3. Реакции, в которых атом углерода присоединяется к гетероатому	527
А. Присоединение кислорода к углероду	527
Б. Присоединение азота к углероду	529
В. Присоединение углерода к углероду	531
16.2.4. Присоединение к изонитрилам	535
16.2.5. Нуклеофильное замещение при атоме серы сульфониальной группы	538