



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

М. СМИТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

**РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ,
СТРОЕНИЕ**

**УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ**

2-е издание

В четырех томах

1

**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.

С50 Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубленный курс для университетов и химических вузов : в 4 т. Т. 1 / М. Смит ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 458 с. : ил.

ISBN 978-5-906828-13-2 (Т. 1)
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. 1 рассматриваются вопросы строения органических соединений, даны представления о кислотах и основаниях, фотохимии, сонохимии и микроволновой химии, прослеживается взаимосвязь структуры и реакционной способности.

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 1

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. Лапко*

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

Усл. печ. л. 37,7. Заказ № ВЗК-04176-19.

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.
© Лаборатория знаний, 2020

ISBN 978-5-906828-13-2 (Т. 1)
ISBN 978-5-906828-12-5

Оглавление

ТОМ 1

Предисловие к русскому изданию.....	5
Предисловие.....	7
Биографическая заметка.....	10
Список сокращений.....	11
ЧАСТЬ I	15
Глава 1	
ЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	16
1.1. Ковалентная связь.....	16
1.2. Многовалентные атомы.....	20
1.3. Гибридизация.....	20
1.4. Кратные связи.....	23
1.5. Фотоэлектронная спектроскопия.....	26
1.6. Электронная структура молекул.....	29
1.7. Электроотрицательность.....	31
1.8. Дипольный момент.....	34
1.9. Индуктивный эффект и эффект поля.....	35
1.10. Длины связей.....	38
1.11. Валентные углы.....	43
1.12. Энергия связи.....	45
Глава 2	
ДЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	51
2.1. Молекулярные орбитали.....	53
2.2. Длины и энергии связей в соединениях с делокализованными связями.....	56
2.3. Типы молекул с делокализованными связями.....	58
2.4. Кросс-сопряжение.....	64
2.5. Правила резонанса.....	66
2.6. Мезомерный эффект.....	68

2.7.	Затруднение резонанса по стерическим причинам и в напряженных структурах	69
2.8.	<i>pπ-dπ</i> -Связь. Илиды	73
2.9.	Ароматичность	75
2.9.1.	Шестичленные циклы	80
2.9.2.	Пяти-, семи- и восьмичленные циклы	84
2.9.3.	Другие системы с ароматическим секстетом	90
2.10.	Альтернантные и неальтернантные углеводороды	91
2.11.	Ароматические системы с числом электронов, отличным от шести	93
2.11.1.	Двухэлектронные системы	95
2.11.2.	Четырехэлектронные системы. Антиароматичность	96
2.11.3.	Восьмиэлектронные системы	100
2.11.4.	Десятиэлектронные системы	101
2.11.5.	Системы, содержащие более десяти электронов. $(4n + 2)$ -электронные системы	105
2.11.6.	Системы, содержащие более десяти электронов. $4n$ -электронные системы	110
2.12.	Другие типы ароматических соединений	114
2.13.	Гиперконъюгация	118
2.14.	Таутомерия	123
2.14.1.	Кето-енольная таутомерия	123
2.14.2.	Другие виды таутомерии с переносом протона	127

Глава 3

СВЯЗИ БОЛЕЕ СЛАБЫЕ, ЧЕМ КОВАЛЕНТНЫЕ	131	
3.1.	Водородная связь	131
3.2.	$\pi-\pi$ -Взаимодействия	139
3.3.	Продукты присоединения	140
3.3.1.	Донорно-акцепторные комплексы	141
3.3.2.	Комплексы краун-эфиров и криптаты	145
3.3.3.	Соединения включения	150
3.3.4.	Циклодекстрины	154
3.4.	Катенаны и ротаксаны	156
3.5.	Кукурбит[<i>n</i>]урилы. Гироскан	160

Глава 4

СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФОРМАЦИЯ	161	
4.1.	Оптическая активность и хиральность	161
4.2.	Молекулы, проявляющие оптическую активность	165
4.3.	Проекция Фишера	178
4.4.	Абсолютная конфигурация	179
4.4.1.	Система Кана-Ингольда-Прелога	181
4.4.2.	Методы определения конфигурации	184
4.5.	Причины проявления оптической активности	188
4.6.	Молекулы, содержащие более одного стереогенного центра	190

4.7.	Асимметрический синтез	194
4.8.	Методы разделения	200
4.9.	Оптическая чистота	207
4.10.	Изомерия <i>цис-транс</i>	209
4.10.1.	Изомерия <i>цис-транс</i> соединений с двойными связями	210
4.10.2.	Изомерия <i>цис-транс</i> моноциклических соединений	213
4.10.3.	Изомерия <i>цис-транс</i> конденсированных и мостиковых циклических систем	215
4.11.	Изомерия «наружу-внутри»	217
4.12.	Энантиотопные и диастереотопные атомы, группы и поверхности	219
4.13.	Стереоспецифический и стереоселективный синтез	222
4.14.	Конформационный анализ	223
4.14.1.	Конформации систем с открытой цепью	225
4.14.2.	Конформации шестичленных циклов	231
4.14.3.	Конформация шестичленных циклов, содержащих гетероатомы	237
4.14.4.	Конформация других циклических соединений	239
4.15.	Молекулярная механика	242
4.16.	Напряжение	244
4.16.1.	Напряжение в малых циклах	246
4.16.2.	Напряжение в средних циклах	252
4.16.3.	Ненасыщенные циклы	254
4.16.4.	Напряжение, возникающее в результате неизбежных стерических затруднений	258

Глава 5

КАРБОКАТИОНЫ, КАРБАНИОНЫ, СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ, КАРБЕНЫ И НИТРЕНЫ	262	
5.1.	Карбокатионы	262
5.1.1.	Номенклатура	262
5.1.2.	Устойчивость и структура	263
5.1.3.	Способы получения карбокатионов и их химические свойства	274
5.2.	Карбанионы	277
5.2.1.	Строение и устойчивость карбанионов	277
5.2.2.	Строение металлоорганических соединений	287
5.2.3.	Способы получения и свойства карбанионов	292
5.3.	Свободные радикалы	294
5.3.1.	Строение и устойчивость свободных радикалов	294
5.3.2.	Способы получения свободных радикалов и их свойства	307
5.3.3.	Ион-радикалы	310
5.4.	Карбены	311
5.4.1.	Строение и устойчивость карбенов	311
5.4.2.	Способы получения и свойства карбенов	315
5.5.	Нитрены	321

Глава 6	
МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	324
6.1. Типы механизмов реакций	324
6.2. Типы реакций	325
6.3. Термодинамические условия протекания реакций	328
6.4. Кинетические условия реакций	330
6.5. Правила Болдуина для замыкания цикла	334
6.6. Кинетический и термодинамический контроль	336
6.7. Постулат Хэммонда	337
6.8. Принцип микроскопической обратимости	337
6.9. Теория Маркуса	338
6.10. Методы установления механизмов реакций	339
6.10.1. Идентификация продуктов реакции	339
6.10.2. Определение наличия интермедиата	340
6.10.3. Изучение катализа	342
6.10.4. Изотопная метка	342
6.10.5. Стереохимические доказательства	343
6.10.6. Кинетические доказательства	344
6.10.7. Изотопные эффекты	351
Глава 7	
ПРОЦЕССЫ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	357
7.1. Фотохимия	358
7.1.1. Основное и возбужденные состояния	358
7.1.2. Синглетные и триплетные состояния. Запрещенные переходы	360
7.1.3. Типы возбуждения	361
7.1.4. Номенклатура возбужденных состояний и их свойства	363
7.1.5. Фотолитическое расщепление	364
7.1.6. Превращения возбужденных молекул. Физические процессы	366
7.1.7. Превращения возбужденных молекул. Химические процессы	372
7.1.8. Установление механизмов фотохимических реакций	378
7.2. Сонохимия	379
7.3. Микроволновая химия	382
Глава 8	
КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	385
8.1. Теория Брэнстеда	385
8.1.1. Кислоты Брэнстеда	386
8.1.2. Основания Брэнстеда	394
8.2. Механизм реакций с переносом протона	397
8.3. Измерение кислотности растворителей	400
8.4. Кислотный и основной катализ	403

8.5. Кислоты и основания Льюиса	406
8.6. Влияние строения молекул на силу кислоты или основания	411
8.7. Влияние среды на силу кислот и оснований	422
Глава 9	
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И СВОЙСТВ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ	427
9.1. Мезомерный эффект и эффект поля	427
9.2. Пространственные эффекты	429
9.3. Количественные представления о влиянии строения на реакционную способность	433
9.4. Влияние среды на реакционную способность и скорость реакции	444
9.4.1. Высокое давление	445
9.4.2. Вода и другие неорганические растворители	446
9.4.3. Ионные растворители	448
9.4.4. Реакции без использования растворителей	450