



**ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК**

**М. СМИТ**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА**

**РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ,  
СТРОЕНИЕ**

**УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ  
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ**

**2-е издание**

**В четырех томах**

**2**

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



**Москва**

**Лаборатория знаний**

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

C50

**Смит М.**

C50 Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубленный курс для университетов и химических вузов : в 4 т. Т. 2 / М. Смит ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 539 с. : ил.

ISBN 978-5-906828-14-9 (Т. 2)

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. 2 рассмотрены реакции нуклеофильного и электрофильного замещения с участием алифатических и ароматических субстратов.

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 2

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. Ланко*

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

Усл. печ. л. 44,2. Заказ № ВЗК-04177-19.

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 978-5-906828-14-9 (Т. 2)

ISBN 978-5-906828-12-5

# Оглавление

## ТОМ 1

Предисловие к русскому изданию

Предисловие

Биографическая заметка

Список сокращений

## ЧАСТЬ I

Глава 1

**ЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

Глава 2

**ДЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

Глава 3

**СВЯЗИ БОЛЕЕ СЛАБЫЕ, ЧЕМ КОВАЛЕНТНЫЕ**

Глава 4

**СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФОРМАЦИЯ**

Глава 5

**КАРБОКАТИОНЫ, КАРБАНИОНЫ, СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ, КАРБЕНЫ И НИТРЕНЫ**

Глава 6

**МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Глава 7

**ПРОЦЕССЫ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Глава 8

**КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ**

Глава 9

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И СВОЙСТВ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ**

## ТОМ 2

<b>ЧАСТЬ II</b> .....	5
Номенклатура ИЮПАК для химических превращений .....	6
Символическое отображение механизмов реакций согласно номенклатуре ИЮПАК .....	9
Ссылки на <i>Organic Syntheses</i> .....	11
Глава 10	
<b>РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ</b> .....	13
10.1. Механизмы .....	13
10.1.1. Механизм $S_N2$ .....	14
10.1.2. Механизм $S_N1$ .....	20
10.1.3. Ионные пары в реакциях $S_N1$ .....	25
10.1.4. Смешанный $S_N1-S_N2$ -механизм .....	29
10.2. <i>SET</i> -механизмы .....	32
10.3. Содействие соседней группы .....	34
10.4. Механизм $S_Ni$ .....	57
10.5. Нуклеофильное замещение у аллильного атома углерода. Аллильные перегруппировки .....	58
10.6. Нуклеофильное замещение у алифатического тригонального атома углерода. Тетраэдрический механизм .....	62
10.7. Реакционная способность .....	67
10.7.1. Влияние структуры субстрата .....	67
10.7.2. Влияние атакующего нуклеофила .....	76
10.7.3. Влияние уходящей группы .....	85
10.7.4. Влияние реакционной среды .....	91
10.7.5. Межфазный катализ .....	99
10.7.6. Воздействие на реакционную способность с помощью ультразвука, микроволнового излучения и давления .....	102
10.7.7. Амбидентные (бидентантные) нуклеофилы. Региоселективность .....	104
10.7.8. Амбидентные субстраты .....	108
10.8. Реакции .....	109
10.8.1. Кислородсодержащие нуклеофилы .....	110
А. Атака атома углерода алкильной группы $OH$ -группой .....	110
Б. Атака атома углерода алкильной группы группой $OR$ .....	119
В. Атака атома углерода алкильной группы группой $OCOR$ .....	130
Г. Другие кислородсодержащие нуклеофилы .....	134
10.8.2. Нуклеофилы, содержащие серу .....	139
А. Атака группы $SH$ атома углерода алкильной группы .....	139
Б. Атака атома углерода алкильной группы группой $SH$ или $S$ .....	140

10.8.3. Нуклеофилы, содержащие азот .....	145
А. Атака атома углерода алкильной группы группами $NH_2$ , $NHR$ или $NR_2$ .....	145
Б. Атака атома углерода алкильной группы группой $NHCOR$ .....	159
В. Другие азотсодержащие нуклеофилы .....	163
10.8.4. Галогенсодержащие нуклеофилы .....	166
10.8.5. Углеродсодержащие нуклеофилы .....	180

## Глава 11

<b>РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ</b> .....	252
11.1. Механизмы .....	252
11.1.1. Механизм с участием аренииевого иона .....	253
11.1.2. Механизм $S_E1$ .....	260
11.2. Ориентация и реакционная способность .....	261
11.2.1. Ориентация и реакционная способность в монозамещенных кольцах бензола .....	261
11.2.2. Соотношение <i>орто</i> - и <i>пара</i> -замещенных продуктов .....	266
11.2.3. <i>ипсо</i> -Атака .....	268
11.2.4. Ориентация в ароматических кольцах, содержащих более одного заместителя .....	269
11.2.5. Ориентация в других циклических системах .....	271
11.3. Количественное описание реакционной способности субстрата .....	274
11.4. Количественное описание реакционной способности электрофилов. Фактор селективности .....	276
11.5. Влияние уходящей группы .....	280
11.6. Реакции .....	281
11.6.1. Водород как уходящая группа в простых реакциях замещения .....	281
А. Водород как электрофил .....	281
Б. Азотсодержащие электрофилы .....	283
В. Серосодержащие электрофилы .....	292
Г. Галогенсодержащие электрофилы .....	295
Д. Углерод в качестве нуклеофила .....	302
Е. Кислородсодержащие электрофилы .....	333
Ж. Металлсодержащие электрофилы .....	334
11.6.2. Водород как уходящая группа в перегруппировках .....	334
А. Группы, отщепляющиеся от кислорода .....	335
Б. Группы, отщепляющиеся от азота .....	338
11.6.3. Другие уходящие группы .....	342
А. Углеродсодержащие уходящие группы .....	342
Б. Кислородсодержащие уходящие группы .....	348
В. Серосодержащие уходящие группы .....	348
Г. Галогены в качестве уходящих групп .....	349
Д. Металлы в качестве уходящих групп .....	350

## Глава 12

## РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКОГО, АЛКЕНИЛЬНОГО И АЛКИНИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ..... 352

12.1. Механизмы .....	353
12.1.1. Бимолекулярные механизмы $S_E2$ и $S_Ei$ .....	353
12.1.2. Механизм $S_E1$ .....	357
12.1.3. Электрофильное замещение, сопровождающееся сдвигом двойной связи .....	361
12.1.4. Другие механизмы .....	363
12.2. Реакционная способность .....	363
12.3. Реакции .....	365
12.3.1. Водород в качестве уходящей группы .....	366
А. Водород как электрофил .....	366
Б. Галоген как электрофил .....	376
В. Азот как электрофил .....	383
Г. Сера как электрофил .....	390
Д. Углеродные реагенты .....	392
Е. Металл как электрофил .....	407
12.3.2. Металлы в качестве уходящих групп .....	411
А. Водород как электрофил .....	411
Б. Кислород как электрофил .....	412
В. Сера как электрофил .....	417
Г. Галоген как электрофил .....	417
Д. Азот как электрофил .....	420
Е. Углерод как электрофил .....	422
Ж. Металл как электрофил .....	425
12.3.3. Галоген в качестве уходящей группы .....	428
12.3.4. Углерод в качестве уходящей группы .....	434
А. Расщепление с образованием карбонильного соединения ..	434
Б. Ацильное расщепление .....	440
В. Прочие реакции расщепления .....	443
12.3.5. Электрофильное замещение у атома азота .....	445

## Глава 13

## РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ..... 451

13.1. Механизмы .....	451
13.1.1. Механизм $S_NAr$ .....	451
13.1.2. Механизм $S_N1$ .....	455
13.1.3. Ариновый механизм .....	457
13.1.4. Механизм $S_{RN}1$ .....	459
13.1.5. Прочие механизмы .....	461
13.2. Реакционная способность .....	462
13.2.1. Влияние строения субстрата .....	462

13.2.2. Эффект уходящей группы .....	465
13.2.3. Эффект атакующего нуклеофила .....	466
13.3. Реакции .....	467
13.3.1. Все уходящие группы за исключением водорода и $N_2^+$ .....	467
А. Кислород как нуклеофил .....	467
Б. Сера как нуклеофил .....	471
В. Азот как нуклеофил .....	473
Г. Галоген как нуклеофил .....	480
Д. Углерод как нуклеофил .....	481
13.3.2. Водород в качестве уходящей группы .....	512
13.3.3. Азот в качестве уходящей группы .....	516
13.3.4. Перегруппировки .....	527