



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

М. СМИТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

**РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ,
СТРОЕНИЕ**

**УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ**

2-е издание

В четырех томах

4

**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. 4 / М. Смит ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 511 с. : ил.

ISBN 978-5-906828-16-3 (Т. 4)

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. 4 обсуждаются реакции элиминирования, окисления и восстановления, а также перегруппировки. В приложениях дается описание литературных источников, приводится список реакций, классифицированный по способу получения конкретного класса соединений.

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 4

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. 41,60. Заказ № ВЗК-04179-19.

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 978-5-906828-16-3 (Т. 4)
ISBN 978-5-906828-12-5

© Лаборатория знаний, 2020

ТОМ 4

Глава 17

РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ	5
17.1. Механизмы и ориентация	5
17.1.1. Механизм <i>E2</i>	6
17.1.2. Механизм <i>E1</i>	14
17.1.3. Механизм <i>E1cB</i>	16
17.1.4. Спектр механизмов <i>E1-E2-E1cB</i>	22
17.1.5. Механизм <i>E2C</i>	24
17.2. Региохимия образования двойной связи	25
17.3. Пространственная ориентация двойной связи	30
17.4. Реакционная способность	31
17.4.1. Влияние структуры субстрата	31
17.4.2. Влияние атакующего основания	33
17.4.3. Эффект уходящей группы	34
17.4.4. Влияние среды	35
17.5. Механизмы и ориентация в реакциях пиролизического элиминирования	36
17.5.1. Механизмы	36
17.5.2. Ориентация при пиролизическом элиминировании	40
17.5.3. 1,4-Сопряженное элиминирование	41
17.6. Реакции	41
17.6.1. Реакции с образованием связей $C=C$ и $C\equiv C$	42
А. Реакции, в которых водород отрывается с одной стороны .	42
Б. Реакции, в которых ни один из уходящих атомов не является водородом	63
17.6.2. Реакции фрагментации	70
17.6.3. Реакции, в которых образуются связи $C\equiv N$ и $C=N$	74
17.6.4. Реакции, в которых образуется связь $C=O$	79
17.6.5. Реакции, в которых образуется связь $N=N$	80
17.6.6. Реакции экструзии	81

Глава 18

ПЕРЕГРУППИРОВКИ	85
18.1. Механизмы	86
18.1.1. Нуклеофильные перегруппировки	86
18.1.2. Истинная природа миграций	89
18.1.3. Способность к миграции	93
18.1.4. Эффект памяти	96
18.2. Дальние нуклеофильные перегруппировки	97
18.3. Свободнорадикальные перегруппировки	99

18.4.	Перегруппировки карбенов	103
18.5.	Электрофильные перегруппировки	104
18.6.	Реакции	104
18.6.1.	1,2-Перегруппировки	105
А.	Миграции R, H, Ag от углерода к углероду	105
Б.	Миграция других групп от углерода к углероду	128
В.	Миграции R и Ag от углерода к азоту	131
Г.	Миграция R и Ag от углерода к кислороду	142
Д.	Миграции от азота к углероду, от кислорода к углероду, от серы к углероду	145
Е.	Миграции от бора к углероду	150
18.6.2.	Перегруппировки, отличные от 1,2-перегруппировок	156
А.	Электроциклические перегруппировки	156
Б.	Сигматропные перегруппировки	169
В.	Другие циклические перегруппировки	200
Г.	Нециклические перегруппировки	213
Глава 19		
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ		219
19.1.	Механизмы	220
19.2.	Реакции	223
19.2.1.	Окисление	224
А.	Элиминирование водорода	225
Б.	Реакции окисления, включающие разрыв углерод-углеродных связей	246
В.	Реакции, включающие замещение водорода на кислород ..	263
Г.	Реакции, в которых кислород присоединяется к субстрату ..	285
Д.	Окислительное сочетание	294
19.2.2.	Восстановление	296
А.	Селективность реакции	297
Б.	Атака по атому углерода (C—O и C=O)	301
В.	Асимметрическое восстановление	312
Г.	Атака по некарбонильной кратной связи с гетероатомом ..	322
Д.	Реакции восстановления, в которых гетероатом уходит из субстрата	335
Е.	Восстановление с расщеплением	362
Ж.	Восстановительное сочетание	364
З.	Реакции, в которых органический субстрат и окисляется, и восстанавливается	372

Приложение А

ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ		379
А.1.	Первичные источники	380
А.1.1.	Журналы	380
А.1.2.	Патенты	382

А.2.	Вторичные источники	385
А.2.1.	Списки заглавий статей	386
А.2.2.	Реферативные источники	387
А.2.3.	Справочник Бельштейна	391
А.2.4.	Информационные таблицы	394
А.2.5.	Обзорные статьи	397
А.2.6.	Ежегодные обзоры	400
А.2.7.	Обзоры последних достижений	400
А.2.8.	Общие монографии	401
А.2.9.	Монографии и трактаты по специальным областям	403
А.2.10.	Учебники	403
А.2.11.	Другие книги	405
А.3.	Литературный поиск	407
А.3.1.	Литературный поиск по печатным материалам	407
А.3.2.	Литературный поиск в Интернете	410
А.3.3.	SciFinder — база данных CAS	411
А.3.4.	Индекс научного цитирования	415
А.3.5.	Поиск журнальных статей	417
А.3.6.	Reaxys®	418

Приложение Б

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ТИПУ СИНТЕЗИРУЕМОГО СОЕДИНЕНИЯ	423
--	-----

Приложение В

УКАЗАТЕЛЬ ИМЕННЫХ РЕАКЦИЙ	450
--	-----

Предметный указатель	455
-----------------------------------	-----