

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. 2 / М. Смит ; пер. с англ. — 3-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2022. — 625 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-874-2 (Т. 2)

ISBN 978-5-00101-872-8

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**

Деривативное издание на основе печатного аналога: 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.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

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 978-5-00101-874-2 (Т. 2)
ISBN 978-5-00101-872-8**

ТОМ 2

| | |
|---|-----|
| ЧАСТЬ II | 5 |
| Номенклатура ИЮПАК для химических превращений | 6 |
| Символическое отображение механизмов реакций согласно номенклатуре ИЮПАК | 9 |
| Ссылки на Organic Syntheses | 11 |
| Глава 10 | |
| РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ | 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. SET-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

| | |
|--|------------|
| РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ | 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 орто- и пара-замещенных продуктов | 266 |
| 11.2.3. ипсо-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 |
| Приложение Б | |
| КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ТИПУ СИНТЕЗИРУЕМОГО СОЕДИНЕНИЯ | 533 |
| Приложение В | |
| УКАЗАТЕЛЬ ИМЕННЫХ РЕАКЦИЙ | 560 |
| ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ | 565 |