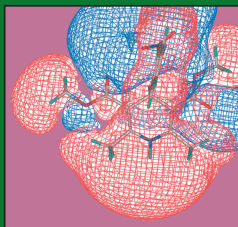


ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК



М. Смит

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

РЕАКЦИИ
МЕХАНИЗМЫ
СТРОЕНИЕ

1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАРЧА

РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ,
СТРОЕНИЕ

MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY

REACTIONS, MECHANISMS,
AND STRUCTURE

SEVENTH EDITION

Michael B. Smith
Professor of Chemistry

WILEY



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

Издательство «Лаборатория знаний»

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

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

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

© Лаборатория знаний, 2020

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.	$p\pi-d\pi$ -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[n]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</i> — <i>транс</i>	209
4.10.1.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i> соединений с двойными связями.	210
4.10.2.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i> моноциклических соединений	213
4.10.3.	Изомерия <i>цис</i> — <i>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

Предисловие к русскому изданию

В 1987–1988 гг. в издательстве «Мир» вышел в свет перевод на русский язык третьего издания книги Дж. Марча «Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: углубленный курс для университетов и химических вузов». Без преувеличения можно утверждать, что это уникальное издание стало по-настоящему настольной книгой для студентов, углубленно изучающих органическую химию, и аспирантов, а также преподавателей и химиков-органиков. Эта книга широко использовалась не только как учебное пособие по практической и теоретической органической химии, но и как ценный справочник, содержащий обширную библиографию. Но годы шли...

Прошедшие 30 лет были ознаменованы стремительным прогрессом и огромными успехами синтетической и теоретической органической химии, что служило стимулом к постоянному обновлению книги. После кончины Дж. Марча его учениками и коллегами было подготовлено несколько новых изданий этого фундаментального научного труда, что вызывает глубочайшее уважение.

Перевод на русский язык последнего, седьмого, английского издания и его публикация в издательстве «Лаборатория знаний» — большой и долгожданный праздник для всех российских химиков-органиков. Это последнее издание книги включает в себя такие достижения современной синтетической органической химии, как использование микроволнового и ультразвукового облучения, не говоря уже об обновленной публикациями последних лет библиографии.

Замечательно, что изложение теоретического материала сопровождается литературными ссылками, в которых можно найти обоснования отказа от некоторых общепринятых механистических представлений, альтернативные и дискуссионные варианты. Такой подход создает эффект сопричастности читателя к решению сложных задач теоретической органической химии и существенно расширяет его кругозор, повышает научный уровень, что весьма ценно, если эта книга используется как учебник органической химии.

Структура книги традиционно сохраняется от издания к изданию. Как и предыдущие, настоящее издание состоит из двух частей. Первая часть носит теоретический характер и содержит общие сведения о природе химической связи, понятии ароматичности и ароматических системах, гиперконъюгации и таутомерии, стереохимии и конформациях, молекулярной механике. Особого внимания заслуживает глава о интермедиатах органических реакций, таких как карбокатионы, карбанионы, свободные

радикалы, карбены и нитрены. Отдельная глава охватывает основополагающие сведения о механизмах органических реакций и методах их изучения.

В книге достаточно полно отражены огромные успехи органической химии в теории и практике фотохимических реакций, реакций, протекающих с использованием ультразвукового и микроволнового облучения, в развитии методов получения ионных жидкостей и их применений, в развитии методов получения металлосложных и органических катализаторов и в других новых направлениях. Завершает первую часть книги рассмотрение понятий кислотности и основности органических соединений, а также влияния структуры субстратов и условий реакций на ход органических процессов.

Во второй части книги можно найти почти все типы органических реакций, присущих конкретным классам соединений, причем на примере реальных, описанных в литературе процессов. Рассмотрены реакции нуклеофильного и электрофильного ароматического и алифатического замещения и присоединения, перегруппировки, циклизации, процессы окисления и восстановления и многие другие.

Книга содержит огромный литературный материал, обобщение которого стало возможным благодаря очень четкой и рациональной классификации. Очень важно, что, как и в более ранних, в настоящем издании библиография была тщательно обновлена публикациями последних лет.

К достоинствам книги относится последовательное использование номенклатуры ИЮПАК не только в названиях органических соединений, но и при классификации органических реакций.

Книга содержит несколько очень полезных приложений. В приложении А даны рекомендации по пользованию химической литературой; в приложении Б — классификация органических реакций по типам синтезированных соединений. Именной указатель реакций (приложение В), добавленный в русской версии издания, безусловно, будет удобен для всех интересующихся историей открытий и при поиске в справочниках по органической химии.

Высокий научный уровень книги, четкая классификация огромного литературного материала и его всеобъемлющий охват делают книгу не только уникальным справочным, но и блестящим учебным пособием.

*Заведующий кафедрой органической химии
химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова,
профессор В. Г. Ненайденко*

Предисловие

Органическая химия — энергично развивающаяся научная дисциплина, тесно связанная с другими областями знаний. В предлагаемом читателю седьмом издании «March's Advanced Organic Chemistry» нашли отражение последние достижения органической химии, как в новых, так и традиционных направлениях. Был пересмотрен каждый раздел предыдущего, шестого, издания, написаны новые главы. Обновлена цитированная литература и добавлены ссылки на более чем 5500 новых статей, опубликованных после 2005 г. Многие рисунки молекулярных орбиталей в предыдущем издании были датированы 60-ми годами прошлого столетия; теперь их сменили новые, выполненные в программе Spartan (Wavefunction, Inc). Структура седьмого издания не изменилась, основной целью было уделить внимание трем главным аспектам изучения органической химии: реакциям, механизмам и строению органических соединений. Некоторые специальные области органической химии, такие как терпены, углеводы, протеины, реагенты на основе металлоорганических соединений, стероиды, электрохимические реакции, комбинаторная химия, полимеризация и т. п., рассмотрены в общих чертах или вообще не включены в книгу. Этот учебник очень полезен для углубленного изучения предмета на первом году магистратуры. Хочется надеяться, что после прочтения той или иной главы студент (или аспирант) получит правильную мотивацию к дальнейшему подробному изучению темы и пожелает обратиться к нужным монографиям и статьям в научных журналах, процитированным в этом учебнике. Ведь надо признать, что рассмотреть и объяснить на понятном уровне сложные вопросы в одной книге, конечно же, не представляется возможным.

Изложение материала в этом учебнике основано на типах реакций, объяснение иллюстрируется большим количеством примеров конкретных органических реакций. При таком подходе часть II, посвященная механизмам реакций, была поделена на 10 глав (10–19), каждая относится к определенному типу реакций. В начале главы обязательно делается акцент на основных деталях механизма реакций этого типа, реакционной способности соединений, структурных особенностях и аспектах ориентации, а затем уже следуют пронумерованные разделы с конкретными реакциями. Препаративные методы получения различных классов соединений (кетонов, нитрилов и т. д.) можно найти в приложении Б.

Строению органических соединений посвящены главы 1–5 (часть I), где обсуждаются такие важные темы, как природа образования химической связи, структуры молекул и стереохимические особенности органических

соединений. Этот материал обеспечивает необходимую основу для понимания механизмов реакций. В главах 6–7 обсуждаются механизмы традиционных и фотохимических реакций, а в главах 8 и 9 приводится информация о методах изучения механизмов реакций.

Номенклатура ИЮПАК, которая была использована Дж. Марчем еще в третьем издании, с тех пор постоянно дополняется новыми соединениями и реакциями. Все это учтено в новом, седьмом, издании. Приложение А познакомит читателя с общими литературными источниками по органической химии, в том числе с научными журналами, где можно найти обзоры по интересующей теме. Однако для углубленного изучения темы следует обратиться к тем источникам, которые цитированы непосредственно в соответствующем разделе. В этом отношении данная книга очень полезна. В ней приведены более 20 000 ссылок на оригинальные статьи, даются указания на вторичные литературные источники, включая обзоры, книги и монографии. Приложение А также содержит краткое руководство по использованию компьютерных баз данных (Reaxys[®] и SciFinder[®]).

Несмотря на то что эта книга в основном рассчитана на магистерский и аспирантский уровни подготовки, в ней можно почерпнуть полезные сведения для курса бакалавриата, но только после завершения годового базового курса (также очень рекомендуется перед этим изучить курс по физической химии). По моему опыту, студенты, закончившие первый год обучения органической химии, часто имеют смутные представления о предмете, и им бывает полезно увидеть уже известный материал в другом изложении. В том случае, когда эта книга используется в качестве учебника по органической химии, целесообразно хорошо изучить материал первых девяти глав, особенно главы 1, 2, 4, 6 и 8.

Студенты, готовящиеся к экзаменам, и практикующие химики-органики найдут во второй части всеобъемлющие обзоры о механизмах и областях применения огромного числа реакций.

Любой, кто пишет книги, подобные этой, сталкивается с вопросом, какие единицы измерения величин использовать. Согласно рекомендациям ИЮПАК, во многих журналах энергия обязательно должна быть указана в джоулях. Однако химики-органики, публикующиеся в американских журналах, используют в качестве единиц измерения энергии преимущественно калории. У меня вошло в практику представлять фактически все значения энергии и в калориях, и в джоулях. Несмотря на то что ИЮПАК не рекомендует использовать ангстрем (Å), почти вся мировая научная литература (журналы по органической химии или по кристаллографии) используют ангстремы и лишь некоторые — пикометры. Я использовал и продолжаю использовать в качестве единиц измерения длин связей только ангстремы.

Разрешите еще раз выразить благодарность тем химикам, вклад которых был отмечен профессором Марчем при публикации первых четырех изданий. Я благодарю за оказанную коллегами-органиками помощь при подготовке 5 и 6-го изданий. Выражаю благодарность Лу Аллинжеру за указанные им недочеты в разъяснении темы гиперконь-

югации и за помощь в написании нового раздела. Благодарю Уоррена Хере и Шона Олингера из Wavefunction, Inc., Irvin, CA (www.wavefun.com) за предоставление программы Spartan 10 Macintosh (v.1.0.1), которая позволяет создавать иллюстрации моделей отдельных молекул и интермедиатов. Все структуры и рисунки в этой книге выполнены в редакторе ChemDraw® Ultra 11.0.1. (350440), любезно предоставленной CambridgeSoft Corporation, Cambridge, MA (www.cambridgesoft.com). Выражаю благодарность Адриану Шеллу (Elsevier) за содействие в подготовке материалов в программе Reaxys, обсуждаемой в приложении А, и всем читателям, которые оставили комментарии или указали на опечатки и ошибки в 6-м издании, что было учтено в 7-м издании. Особую благодарность хочу выразить междисциплинарному отделу издательства John Wiley & Sons и лично Джонатану Роза. Отдельное почтение выражаю редакторам Кристине Парриш и Аманде Аманулла (Wiley) за их блестящую работу в процессе превращения рукописи в готовую книгу, Санчари Сил из Thomson Digital, а также Джанетт Штифель. Конечно же, я всегда с огромным почтением вспоминаю профессора Джерри Марча — ведь на основе его труда удалось выпустить это новое издание. Я учился по книге Джерри еще будучи студентом и для меня большая честь продолжать эту традицию.

В заключение хочу поблагодарить свою жену Сару за ее терпение и понимание. Я также благодарю сына Стивена за его поддержку. Без их помощи эта работа была бы невозможна.

Майкл Б. Смит
май, 2012

Биографическая заметка

Майкл Б. Смит родился в Детройте, штат Мичиган, в 1946 г. Через 10 лет его семья переехала в Мэдисон Хайтс, штат Вирджиния, где он окончил школу и учился в Феррум-колледже, а позже перевелся в Политехнический институт Вирджинии и окончил его со степенью бакалавра по химии в 1969 г. После трехлетней стажировки в качестве химика-аналитика в компаниях Newport News Shipbuilding и Dry Dock Co. (Tenneco) в городе Ньюпорт-Ньюс поступил в аспирантуру в Университет Пердью, где выполнил научную работу под руководством профессора Джозефа Волински, и в 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию. Затем работал год в Институте исследования рака Аризонского государственного университета в группе профессора Джорджа Р. Петтита и еще год — в Массачусетском технологическом институте в группе профессора Сидни Хетч. Год 1979 — начало его профессиональной карьеры.





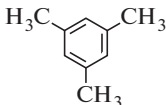
Профессор Смит — автор 20 книг и более 90 исследовательских статей. Среди них 5-е и 6-е издания расширенного курса органической химии Марча [*March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley], т. 6–12 сборника методик [*Compendium of Organic Synthetic Methods*, Wiley], 2-е издание курса по органической химии [*Organic Chemistry a Two Semester Course*, HarperCollins], 3-е издание сборника синтезов по органической химии [*Organic Synthesis*, Elsevier], а также учебник для бакалавров [*Organic Chemistry: An Acid-Base Approach*].

До недавнего времени научная работа профессора Смита включала в себя синтез и установление строения биологически активных липидов, выделенных из патогенных бактерий *Porphyromonas gingivalis*, «виновных» в возникновении рассеянного склероза. Кроме того, профессор Смит углубленно занимался синтезом красителей, которые могут использоваться в качестве биологических маркеров для обнаружения опухолей, а также получением противораковых алкалоидов.

До выхода на заслуженный отдых в 2017 г. профессор Смит работал на химическом факультете университета Коннектикута.

Список сокращений

Ниже приведены наиболее часто встречающиеся в книге сокращения. Другие аббревиатуры разъясняются непосредственно в тексте.

Δ	нагревание	
^1H ЯМР	протонный магнитный резонанс	
Ac	ацетил	
acac	ацетилацетонат (лиганд)	
9-BBN	9-борабисцикло[3.3.1]нонан	
BINAP	ацетат 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил	
BINOL	1,1'-би-2-нафтол	
Bn	бензил	$-\text{CH}_2\text{Ph}$
Boc	<i>tert</i> -бутоксикарбонил	
Bs	бронилат, O-(4-бромфенил)сульфенат	
Bu	бутил	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
t-Bu	<i>tert</i> -бутил	$-\text{CMe}_3$
Bz	бензоил	
Ср	циклопентадиенил	
Су	циклогексил	
DHQ	дигидрохинин	
DHQD	дигидрохинидин	
Dibal-H	гидрид диизобутилалюминия	$(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{AlH}$
dpm	1,1-бис(дифенилфосфино)метан	
Et	этил	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Me	метил	$-\text{CH}_3$
Mes	меситил	

[. . .]

ЧАСТЬ



Эта книга состоит из 19 глав. Главы 10–19 составляют часть II, а главы 1–9 можно рассматривать как введение к ней. Первые пять глав касаются строения органических соединений, в них обсуждаются типы химических связей, важные для органической химии, трехмерная структура органических молекул и реакционноспособные интермедиаты. В главах 6–9 рассматриваются вопросы, которые помогают составить основу для понимания материала, излагаемого в части II: кислоты и основания, фотохимия, сонохимия и микроволновая химия, соотношение между структурой и реакционной способностью.

В главах 10–19 непосредственно рассматриваются органические реакции и их механизмы.

Локализованную химическую связь можно определить как связь, в которой электроны поделены между не более чем двумя атомными ядрами. Именно такие связи встречаются в большинстве органических соединений¹. В гл. 2 будет рассмотрена концепция *делокализованной связи*, в которой электроны поделены между более чем двумя ядрами.

1.1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ²

Квантовая механика основана на фундаментальном принципе, согласно которому электроны ведут себя как волны (например, известна дифракция электронов), и, следовательно, для электронов можно записать волновое уравнение, точно так же как волновыми уравнениями можно описать световые, звуковые и другие волны. Уравнение, которое служит математической моделью электронов, известно как *уравнение Шрёдингера*; для одноэлектронной системы оно имеет вид

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0,$$

где m , E и V — масса, полная энергия и потенциальная энергия электрона соответственно; \hbar — постоянная Планка. В физическом смысле функция ψ есть корень квадратный от вероятности нахождения электрона в некотором пространстве, определяемом координатами x , y и z , с началом координат в ядре атома. Для систем, содержащих более одного электрона, волновое уравнение аналогично, но имеет более сложный вид.

Уравнение Шрёдингера — это дифференциальное уравнение, и его решения сами представляют собой уравнения, но уже не дифференци-

¹ См. Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 2008, 47, 7164.

² Здесь дается упрощенное представление об орбиталях. Более полное рассмотрение орбитальной теории применительно к органической химии см. в работах Matthews, P. S. C. *Quantum Chemistry of Atoms and Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986; Clark, T. *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, NY, 1985; Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, NY, 1985; MacWeeny, R. M. *Coulson's Valence*, Oxford University Press, Oxford, 1980; Murrell, J. N.; Kettle, S. F. A.; Tedder, J. M. *The Chemical Bond*, Wiley, NY, 1978; Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, NY, 1975; Zimmerman, H. E. *Quantum Mechanics for Organic Chemists*, Academic Press, NY, 1975; Borden, W. T. *Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1975.

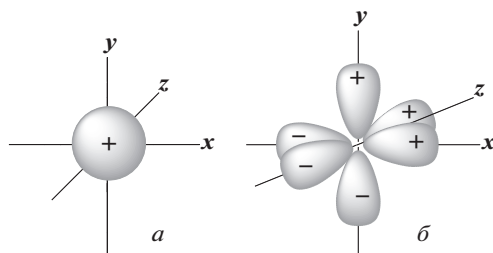


Рис. 1.1. *a* — Одна $1s$ -орбиталь; *б* — три $2p$ -орбитали

альные, а простые, и для них можно построить графики. Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются *орбиталями* или *электронными облаками*. Большинству студентов известны формы s - и p -атомных орбиталей (рис. 1.1). Каждая p -орбиталь имеет *узловую область* (*узел*), вероятность нахождения электрона в которой ничтожно мала³. Как видно из рис. 1.1, некоторые доли орбиталей помечены знаком «+», а другие — знаком «-». Знак означает не положительный или отрицательный *заряд*, так как обе доли электронного облака должны быть заряжены отрицательно, это знак волновой функции ψ . Если две доли орбитали разделены узлом, функция ψ по разные стороны от узла имеет противоположный знак. Согласно *принципу Паули* (или *принципу запрета Паули*), на одной орбитали не может находиться более двух электронов, и эти электроны должны иметь противоположные спины.

К сожалению, точное решение уравнения Шрёдингера возможно только в случае одноэлектронных систем, таких как атом водорода. (См. замечательную книгу, полезную для получения современных представлений о химической связи и межмолекулярных взаимодействиях и о квантово-химических методах расчета: *Цирельсон В. Г.* Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов. — М.: Лаборатория знаний, 2013. — *Прим. ред.*) Если бы его можно было точно решить для молекул, содержащих два или несколько электронов⁴, мы имели бы точную картину формы орбиталей любого электрона (это особенно важно для основного состояния электрона) и могли рассчитать энергию каждой орбитали. Поскольку точное решение невозможно, приходится делать грубые приближения. Существуют два общих приближенных метода: *метод молекулярных орбиталей* и *метод валентных связей*.

³ Согласно квантово-химическим расчетам по уравнению Шрёдингера, вероятность нахождения электрона в узловой области равна нулю, хотя такое представление игнорирует релятивистские рассуждения (теория относительности). Дирак показал, что при учете релятивистских эффектов узловые области имеют очень маленькую электронную плотность: см. Powell, R. E. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 558, а также Ellison, F. O., Hollingsworth, C. A. *J. Chem. Educ.* 1976, 53, 767; McKelvey, D. R. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 112; Nelson, P. G. *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 643. Общий обзор по релятивистским эффектам в химических структурах: Pyykkö, P. *Chem. Rev.* 1988, 88, 563.

⁴ См. Roothaan, C. C. J.; Weiss, A. W. *Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 194; Kolos, W.; Roothaan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 219. Обзор: Clark, R. G.; Stewart, E. T. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1970, 24, 95.

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает при перекрывании атомных орбиталей. При этом из атомных орбиталей появляется ровно такое же число *молекулярных орбиталей* (МО). В отличие от атомных орбиталей, в МО электронное облако принадлежит не одному атому, а двум или даже нескольким атомам. В локализованной связи число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум (на каждой из них содержится по одному электрону), поэтому возникают две молекулярные орбитали. Одна из них, называемая *связывающей орбиталью*, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали (иначе связь не образовалась бы), другая, называемая *разрыхляющей (антисвязывающей) орбиталью*, имеет более высокую энергию. Первыми заполняются орбитали с более низкой энергией. Поскольку каждая из двух исходных атомных орбиталей имела один электрон, оба электрона теперь могут заполнить одну новую *связывающую* молекулярную орбиталь, так как любая орбиталь может содержать два электрона. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной.

Прочность связи определяется электронной плотностью между двумя ядрами. Чем больше перекрывание электронных облаков, тем прочнее связь, однако полному перекрыванию препятствует отталкивание между ядрами. На рис. 1.2 показаны связывающая и разрыхляющая орбитали, которые возникают при перекрывании двух $1s$ -электронов. Разрыхляющая орбиталь имеет узел между ядрами, где электронная плотность близка к нулю, поэтому такая орбиталь не может образовать прочную связь. Если при перекрывании двух атомных орбиталей центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра, возникающую молекулярную орбиталь называют σ (*сигма*)-орбиталью, а образующуюся связь — σ -связью. Соответствующую разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* . σ -Орбитали образуются при перекрывании не только двух s -орбиталей, но любых других орбиталей (s , p , d или f), как одинаковых, так и разных, но при этом две перекрывающиеся доли орбитали должны иметь одинаковый знак: так, положительная s -орбиталь может образовать связь только при перекрывании с другой положительной s -орбиталью или с положительной долей p -, d - или f -орбитали. Любую σ -МО, независимо от того, из какого вида атомных орбиталей она возникла, графически можно представить в форме эллипса.

В расчетах по методу молекулярных орбиталей волновую функцию представляют линейной комбинацией волновых функций перекрывающихся атомных орбиталей (такой метод часто называют *линейной комбинацией атомных орбиталей*). Сумма волновых функций атомных орбиталей дает связывающую МО:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B, \quad (1.1)$$

где функции Ψ_A и Ψ_B — волновые функции атомных орбиталей атомов А и В соответственно, c_A и c_B — их весовые коэффициенты. Разрыхляющую МО представляют как

$$\Psi = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B. \quad (1.2)$$

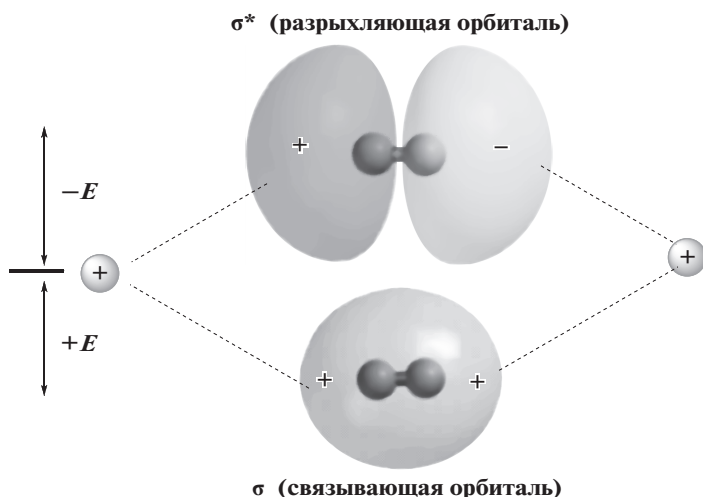


Рис. 1.2. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей дает одну σ - и одну σ^* -орбитали

В методе валентных связей волновое уравнение записывают для каждой из возможных электронных структур молекулы (каждую из них называют *канонической формой*), и полную волновую функцию получают суммированием всех этих функций с соответствующими весовыми коэффициентами:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots \quad (1.3)$$

Это выражение напоминает уравнение (1.1), но здесь каждая волновая функция Ψ_i представляет собой волновое уравнение для отдельной канонической формы, а коэффициенты c_i выражают количественный вклад этих форм в общую сумму. Например, можно записать волновую функцию для каждой из представленных ниже канонических форм молекулы водорода⁵:



При любом методе расчета коэффициенты c_i находят путем решения волнового уравнения при различных значениях c и выбирая решение, дающее наименьшую энергию. На практике оба метода расчета дают близкие решения для молекул, содержащих только локализованные электроны, и эти решения согласуются со структурами Льюиса, хорошо известными химикам-органикам. Делокализованные системы рассматриваются в гл. 2. Следует заметить, что волновое уравнение можно получить, исходя из экспериментальных данных, при использовании различных приближений. Однако часто расчеты по этим «экспериментальным» уравнениям менее точные, чем при использовании теоретических подходов⁶.

⁵ В этой книге пара электронов представлена двумя точками.

⁶ Schwarz, W. H. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1508. О моделировании см. также Pierrefixe, S. C. A. H.; Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 819; Pierrefixe, S. C. A. H.; Bickelhaupt, F. M. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 12816.

1.2. МНГОВАЛЕНТНЫЕ АТОМЫ

Одновалентный атом имеет только одну орбиталь, которая может участвовать в образовании связи, но атомы с валентностью 2 и более должны образовывать связи, используя по крайней мере две орбитали. Так, атом кислорода имеет две наполовину заселенные орбитали, на которых имеется по одному электрону, поэтому кислород проявляет валентность, равную двум. Кислород образует простые связи за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями двух других атомов. Согласно принципу максимального перекрывания, ядра этих двух атомов должны образовывать с ядром кислорода угол 90° , так как в образовании связи участвуют *p*-орбитали кислорода, расположенные взаимно перпендикулярно. По аналогии с этим следовало бы ожидать, что при образовании трех простых связей атомом азота, имеющим три взаимно перпендикулярные *p*-орбитали, углы между связями должны составлять 90° . Однако в действительности наблюдаемые величины валентных углов отличаются от идеальной геометрии; так, в молекуле Н–О–Н воды углы составляют $104^\circ 27'$, в молекуле аммиака Н–N–Н — $106^\circ 46' 7''$, а в спиртах С–О–Н и простых эфирах С–О–С углы еще больше (см. разд. 1.11). Этот вопрос будет обсуждаться далее; здесь же важно отметить, что в соединениях с ковалентными связями углы между связями являются характерными для всего класса соединений, и хотя атомы в молекулах постоянно колеблются, средние положения атомов для каждой молекулы данного соединения остаются неизменными.

1.3. ГИБРИДИЗАЦИЯ

Рассмотрим, например, атом ртути (Hg). Запишем его электронную формулу:



Хотя атом ртути не имеет наполовину заселенных атомных орбиталей, его валентность равна двум и он образует две связи. Это можно объяснить, если представить, что один из *6s*-электронов переходит на вакантную *6p*-орбиталь, что соответствует конфигурации



В таком состоянии атом имеет две наполовину заселенные орбитали, но эти орбитали неэквивалентны. Поэтому две связи, которые могли бы образоваться за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями других атомов, тоже были бы разными: при образовании связи *6p*-орбиталью достигается большее перекрывание, поэтому такая связь должна быть более устойчивой, чем связь, образуемая *6s*-орбиталью. Большая устойчивость достигается, когда в ходе образования связи *6s*- и *6p*-орби-

⁷ Bent, H. A. *Chem. Rev.* 1961, 61, 275, 277.

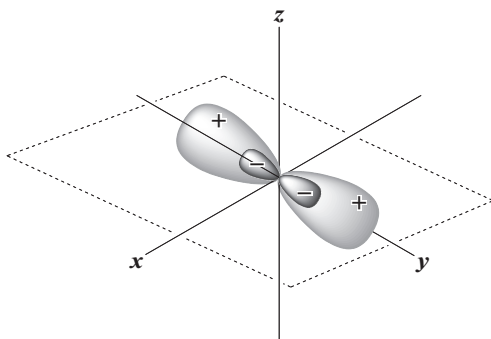


Рис. 1.3. Две sp -орбитали атома ртути

тали объединяются, образно говоря, они смешиваются, давая две новые, *эквивалентные орбитали* (рис. 1.3). Поскольку эти новые орбитали представляют собой смесь двух исходных орбиталей, их называют *гибридными*. Для образования гибридной орбитали необходимо слияние s - и p -орбиталей, поэтому ее называют sp -орбиталью. Каждая sp -орбиталь состоит из двух долей: большой и очень маленькой. Все sp -орбитали являются атомными орбиталями, хотя они возникают только в процессе образования связи и не отражают возможную структуру свободного атома. Атом ртути образует две связи путем перекрывания двух больших долей, показанных на рис. 1.3, с орбиталью другого атома; это может быть s -, p -, d - или f -орбиталь или же другая гибридная атомная орбиталь, но перекрываться могут только доли одного знака. В любом случае возникающая молекулярная орбиталь будет называться σ -орбиталью, так как она удовлетворяет данному выше определению σ -орбитали.

Как правило, из-за взаимного отталкивания эквивалентные орбитали располагаются как можно дальше друг от друга; так, две sp -орбитали образуют угол 180° . Это означает, что молекула HgCl_2 , например, должна быть линейной (в отличие от H_2O); так и есть на самом деле. Такого вида гибридизацию называют *диагональной*. sp -Гибридная орбиталь образует более прочную ковалентную связь по сравнению как с s -, так и с p -орбиталью, поскольку она дальше вытянута, чем эти орбитали, в пространстве в направлении орбитали другого атома и тем самым обеспечивает большее перекрывание. Хотя переход $6s$ -электрона в состояние $6p$ требует затраты энергии, выигрыш в энергии связи более чем компенсирует эту затрату. Сравним молекулы HgCl_2 и H_2O . Известно, что хлорид ртути(II) — линейная молекула, тогда как молекула воды — угловая. Из этого следует, что гибридные орбитали кислорода в молекуле воды отличаются от орбиталей ртути в HgCl_2 .

Возможны многие другие виды гибридизации. Рассмотрим атом бора, имеющий электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$ и валентность, равную трем. Для начала определимся, что у бора есть только три валентных электрона для образования связи. Любая предложенная модель гибридизации должна это учитывать, следовательно, он может проявлять

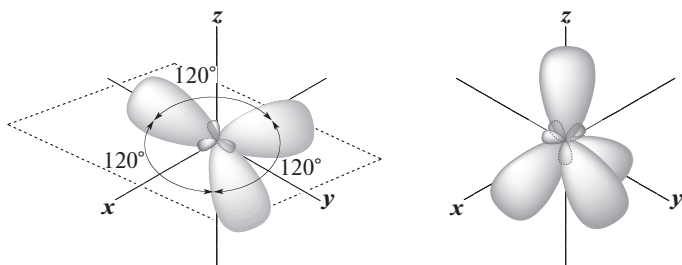
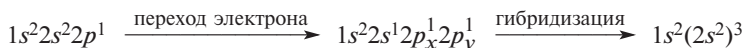


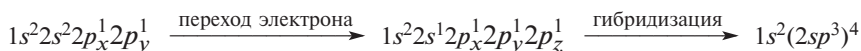
Рис. 1.4. Три sp^2 -орбитали и четыре sp^3 -орбитали

валентность, равную трем. Как и в случае ртути, можно представить, что происходит переход электрона и гибридизация:



В этом случае образуются три эквивалентные гибридные орбитали, каждая из которых называется sp^2 -орбиталью (*тригональная гибридизация*). Такой способ обозначения гибридных орбиталей, возможно, не самый лучший, так как негибридные орбитали тоже обозначают одной из этих букв, но следует помнить, что *каждая* из трех орбиталей — это sp^2 -орбиталь, и они показаны на рис. 1.4. Все три оси лежат в одной плоскости и направлены к углам равностороннего треугольника, что согласуется с известной структурой BF_3 , плоской молекулы с углами 120° .

В случае углерода, образующего четыре простые связи, гибридизацию можно представить следующим образом:



Образуются четыре эквивалентные орбитали, называемые sp^3 -орбиталями, каждая из которых направлена к углам правильного тетраэдра (см. рис. 1.4). Таким образом, следует ожидать, что валентные углы в метане будут равны $109^\circ 28'$, т. е. соответствовать углам правильного тетраэдра.

Гибридные орбитали, которые мы здесь обсуждаем, соответствуют только одному возможному приближенному решению уравнения Шрёдингера. В принципе, существует много разных равноценных способов комбинации, например, одной s - и трех p -атомных орбиталей для образования sp^3 -орбитали. Как будет показано в разд. 1.5, четыре связи С–Н в метане не всегда ведут себя так, как если бы они были эквивалентными. В новом альтернативном подходе⁶ для описания связей в соединениях углерода предполагается, что координационное число углерода не может быть больше 4, потому что атом углерода слишком мал, чтобы он мог иметь больше четырех заместителей.

1.4. КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Согласно приведенным выше представлениям о молекулярных орбиталях, в молекуле этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) каждый атом углерода должен использовать sp^2 -орбитали для образования связи с тремя атомами. Эти sp^2 -орбитали возникают в результате гибридизации $2s$ -, $2p_x^1$ - и $2p_y^1$ -электронов после перехода одного s -электрона на p -орбиту, как было показано в разд. 1.3. Можно полагать, что любой атом углерода, связанный с тремя разными атомами, использует для этих связей sp^2 -орбитали. Таким образом, каждый атом углерода этилена участвует в образовании трех σ -связей: по одной с каждым из двух атомов водорода и одной с другим атомом углерода. Поэтому каждый атом углерода имеет еще один электрон на орбитали $2p_z$, которая в соответствии с принципом максимального отталкивания перпендикулярна плоскости sp^2 -орбиталей. Две параллельные $2p_z$ -орбитали двух атомов углерода могут перекрываться, образуя две новые орбитали — связывающую и разрыхляющую (рис. 1.5). В основном состоянии оба электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая орбиталь остается вакантной. Молекулярные орбитали, образованные при перекрывании атомных орбиталей, оси которых параллельны, называют π -орбиталями, если они связывающие, и π^* -орбиталями, если они разрыхляющие.

Из схематического изображения молекулы этилена на рис. 1.5 видно, что две орбитали, образующие двойную связь, неэквивалентны⁸. σ -Орбиталь имеет форму эллипса и симметрична относительно оси C—C; π -орбиталь имеет форму двух эллипсов, один из которых расположен над плоскостью, а другой — под ней. Сама эта плоскость является узловой областью π -орбитали. Для того чтобы p -орбитали могли максимально перекрываться, они должны быть параллельны; это означает, что свободное вращение вокруг двойной связи невозможно, так как при вращении одной плоскости H—C—H относительно другой перекрывание двух p -орбиталей должно было бы уменьшиться. Поэтому все шесть атомов этилена лежат в одной плоскости, и углы между ними должны быть порядка 120° . Двойные связи короче соответствующих простых связей, так как максимальное перекрывание p -орбиталей обеспечивает и максимальную устойчивость (см. разд. 1.10). Двойные связи между углеродом и кислородом или азотом выглядят аналогичным образом: они состоят из одной σ - и одной π -орбиталей.

В соединениях с тройной связью, где атом углерода соединен только с двумя атомами, возможна sp -гибридизация; это означает, что все четыре атома ацетилена (2H и 2C) расположены на одной прямой (рис. 1.6)⁹.

⁸ Альтернативное представление см. в Pauling, L. *Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium*, Butterworth, London, 1959, pp. 2–5; Palke, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6543.

⁹ Обзоры по тройным связям: Simonetta, M.; Gavezzotti, A. в Patai, S. *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Wiley, NY, 1978, pp. 1–56; Dale, J. в Viehe, H. G. *Acetylenes*, Marcel Dekker, NY, 1969, pp. 3–96.

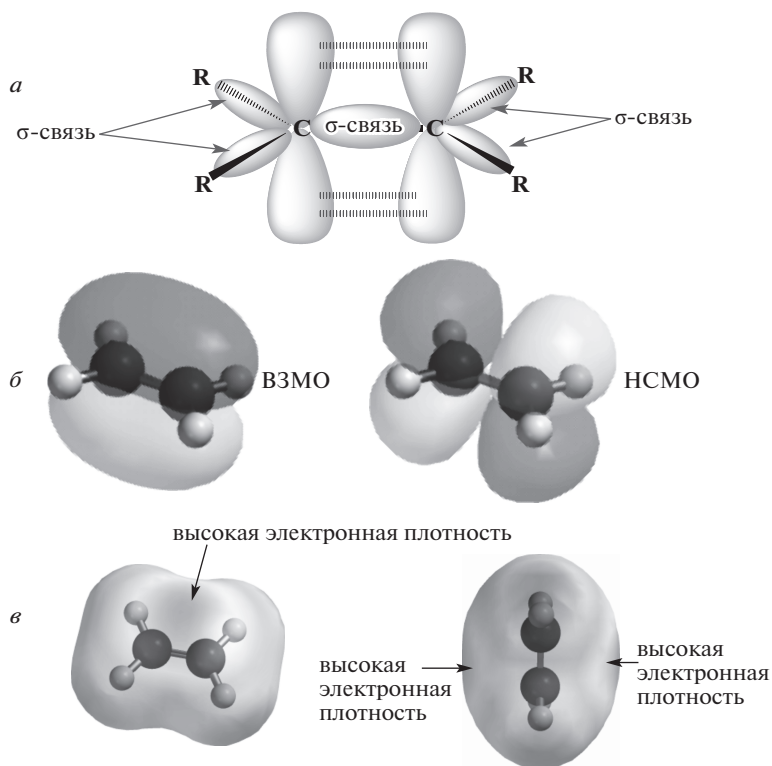


Рис. 1.5. Перекрывающиеся p -орбитали образуют π - и π^* -орбитали. σ -Орбитали показаны только на *а*; π -орбитали показаны на *б* как высшая занятая молекулярная орбиталь (*слева*) и как низшая свободная молекулярная орбиталь (*справа*). На карте электронной плотности этилена (*в*) места высокой электронной концентрации над атомами соответствуют локализации π -связи

У каждого атома углерода остаются еще по две p -орбитали с одним электроном на каждой. Эти орбитали перпендикулярны друг другу и оси C—C; они перекрываются, как показано на рис. 1.7, образуя две π -орбитали. Таким образом, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -орбиталей. Аналогичным образом построены и тройные связи между углеродом и азотом.

В большинстве органических соединений двойные и тройные связи образуют только элементы второго периода Периодической системы элементов: углерод, азот, кислород¹⁰. Кратные связи у элементов третьего периода встречаются редко, и соединения с такими связями обычно неустойчивы¹¹, так как необходимые для их образования p -орбитали рас-

¹⁰ Кратные связи также важны и для некоторых переходных металлов. Обзор по кратным связям металл—металл: Cotton, F. A. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 713.

¹¹ См. Schmidt, M. W.; Truong, P. N.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5217; Schleyer, P. von R.; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2105.

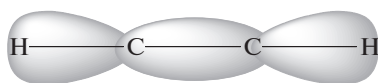


Рис. 1.6. σ -Орбитали ацетилена

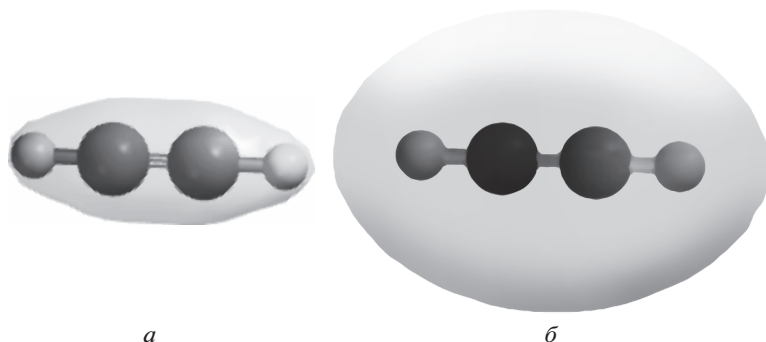


Рис. 1.7. Молекула ацетилена. Обратите внимание на то, что концентрация электронной плотности вдоль линии, соединяющей ядра, согласуется с перекрыванием σ -орбиталей в тройной связи (а). Карта электронного потенциала, показывающая места концентрации электронной плотности между атомами углерода, соответствующие двум π -связям (б)

положены далеко друг от друга, что затрудняет их перекрывание¹². Исключение составляют двойные связи $C=S$, которые встречаются часто; правда соединения с такими связями, как правило, намного менее устойчивы, чем соответствующие соединения со связями $C=O$ (см., однако, о pr - pd -связях в разд. 2.8). Устойчивые соединения с двойными связями $Si=C$ и $Si=Si$ встречаются редко, хотя некоторые примеры таких соединений известны¹³, в том числе *цис*- и *транс*-изомеры по связи $Si=Si$ ¹⁴.

В литературе есть упоминание о двухэлектронной четырехцентровой связи $C-C$ (в димере тетрацианэтилена)¹⁵. Однако такую многоцентровую связь нельзя отнести к кратным связям, описанным выше, это отдельный тип связи и сравнивать его надо скорее с одинарной связью $C-C$.

¹² Обзоры по двойным связям между углеродом и элементами, отличными от C, N, S или O см. в Jutzi, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1975, 14, 232. Raabe, G.; Michl, J. в Patai, S. and Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, part 2, Wiley: NY, 1989, pp. 1015–1142; *Chem. Rev.* 1985, 85, 419 (только Si); Wiberg, N. *J. Organomet. Chem.* 1984, 273, 141 (только Si); Gordon, M. S. *Mol. Struct. Energ.* 1986, 1, 101. Обзоры по $C=P$ - и $C\equiv P$ -связям см. в Regitz, M. *Chem. Rev.* 1990, 90, 191; Appel, R.; Knoll, F. *Adv. Inorg. Chem.* 1989, 33, 259; Markovski, L. N.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron* 1989, 45, 6019.

¹³ Связи $Si=C$ рассматриваются в работах Fink, M. J.; DeYoung, D. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1070; Fink, M. J.; Michalczyk, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* 1984, 3, 793; West, R. *Pure Appl. Chem.* 1984, 56, 163; Masamune, S.; Eriyama, Y.; Kawase, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987, 26, 584; Shepherd, B. D.; Campana, C. F.; West, R. *Heteroat. Chem.* 1990, 1, 1.

¹⁴ Michalczyk, M. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 821, *Organometallics* 1985, 4, 826.

¹⁵ Miller, J. S.; Novoa, J. *J. Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 189.

[. . .]

Этот учебник признается «золотым стандартом» учебной и профессиональной литературы по органической химии уже десятилетия.

Предлагаемое российскому читателю 2-е издание (1-е 1988 г.) охватывает сведения для более чем 2000 реакций в сопровождении более 20 000 литературных ссылок. В новом издании (7-е издание в оригинальной версии), подготовленном проф. Майклом Б. Смитом, отражены последние достижения в развитии теории и механизмов органических реакций. Это самый полный ресурс базовых знаний по программам магистерского и аспирантского уровней обучения.

Химики-органики давно высоко оценили труд первопроходца Дж. Марча, автора более ранних изданий. Во многих лабораториях на полке еще можно увидеть старенький четырехтомник – почти Библию для специалистов. Уже более 30 лет специалисты находят там ответы на теоретические и практические вопросы по органической химии.

Для студентов и аспирантов, химиков-органиков и других специалистов.