

П. Сайкс

**Механизмы реакций в
органической химии**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
П11

П11 **П. Сайкс**
Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс – М.: Книга по Требо-
ванию, 2024. – 318 с.

ISBN 978-5-458-32974-3

Издание 3-е. По 3-му английскому изданию (1971-г.). Перевод с английско-
го под редакцией проф. Я.М. Варшавского.

ISBN 978-5-458-32974-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Глава 6. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматических системах	138
1. Электрофильная атака бензола	138
π - и σ -Комплексы	138
Нитрование	140
Галогенирование	144
Сульфирование	146
Реакция Фриделя—Крафтса	147
Азосочетание	150
2. Влияние уже присутствующих заместителей	154
Индуктивный эффект заместителей	154
Мезомерный эффект заместителей	154
Суммарный эффект	155
Ориентация замещения	157
Влияние условий проведения реакции	161
Соотношение орто- и пара-изомеров	162
3. Кинетический и термодинамический контроль	163
4. Электрофильное замещение в других ароматических системах	165
5. Нуклеофильное замещение в ароматических системах	168
Замещение атомов водорода	168
Замещение неводородных атомов	169
Замещение галогена в неактивированном ядре	172
Глава 7. Присоединение по двойным углерод-углеродным связям	176
1. Присоединение брома	176
2. Ориентация при присоединении галогеноводородов	180
3. Другие реакции присоединения	182
Гидратация	182
Присоединение карбониевых ионов	183
Гидроксилирование	184
Гидрирование	184
Озонолиз	185
4. Присоединение к сопряженным диенам	188
Присоединение галогеноводородов	190
Реакция Дильса—Альдера	191
5. Присоединение анионов	193
Цианэтилирование	193
6. Присоединение к α , β -ненасыщенным карбонильным соединениям	194
Реакция Михаэля	196
Глава 8. Присоединение по двойным углерод-кислородным связям	198
1. Строение и реакционная способность	199
2. Реакции присоединения	201
Гидратация	201
Присоединение спиртов	203
Присоединение меркаптанов	204

Присоединение $-\text{CN}$, HSO_3^- и других агентов	204
Реакции с производными аммиака	205
Реакции с участием гидрид-ионов	207
Реакции с участием электронов растворенных металлов	210
Присоединение карбанионов и соединений с электроотрицательным атомом углерода	212
3. Стереохимия присоединения к карбонильным соединениям	223
4. Нуклеофильная атака производных карбоновых кислот	224
Реакции, индуцируемые основаниями	226
Реакции, катализируемые кислотами	227
Реакции присоединения нитрилов	230
Глава 9. Реакции отщепления (элиминации)	231
1. β -Отщепление (β -элиминация)	231
2. Механизм $E1$	232
3. Механизм $E2$	234
Стереоспецифичность отщепления по механизму $E2$	236
Ориентация отщепления по механизму $E2$. Правила Зайцева и Гофмана	238
4. Отщепление и замещение	243
5. Влияние активирующих групп	245
6. Дебромирование	247
7. α -Отщепление (α -Элиминация)	248
8. <i>цис</i> -Отщепление (<i>цис</i> -Элиминация)	250
Глава 10. Карбанионы и их реакции	252
1. Образование карбанионов	252
2. Стабильность карбанионов	254
3. Конфигурация карбанионов	257
4. Карбанионы и таутомерия	259
Синхронный и ступенчатый механизмы таутомерных превращений	259
Скорость таутомеризации	261
Строение таутомеров и положение равновесия	262
5. Реакции карбанионов	264
Реакции присоединения	264
Реакции замещения	265
Галогенирование кетонов	270
Декарбоксилирование	273
Перегруппировки	274
Глава 11. Радикалы и их реакции	276
1. Долгоживущие радикалы	277
2. Короткоживущие радикалы	280
Пути образования радикалов	280
Методы обнаружения радикалов	281
Стереохимия радикалов	285
Реакции радикалов	286
Бирадикалы	306
Рекомендуемая литература	308
Предметный указатель	311

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Книга Питера Сайкса «Механизмы реакций в органической химии» представляет собой хорошее учебное пособие, которое может быть использовано при изучении органической химии. В ней последовательно излагаются основные идеи английской химической школы, касающиеся механизмов органических реакций и оказавшие, как известно, огромное влияние на становление современных представлений о связи между строением химических соединений и их реакционной способностью.

Оригинальность построения книги, тщательность подбора материала, охватывающего практически все наиболее важные классы органических реакций, а также ясность и лаконичность изложения привлекли к книге П. Сайкса внимание химиков всего мира и создали ей широкую популярность. В Англии эта книга вышла тремя изданиями, каждое из которых многократно переиздавалось; она переведена на французский, японский, немецкий, испанский, итальянский и португальский языки.

Содержание и специфические особенности книги П. Сайкса, отличающие ее от всех других учебников по органической химии, охарактеризованы в предисловии, написанном известным английским химиком-органиком, лауреатом Нобелевской премии А. Тоддом, а также в двух предисловиях автора (к первому и к третьему изданиям), которые приведены ниже.

Первый русский перевод книги П. Сайкса, сделанный со второго английского издания, был с интересом встречен советскими читателями, особенно студентами, аспирантами и преподавателями высших учебных заведений. Предлагаемая вниманию читателя книга представляет собой русский перевод с последнего (третьего) английского издания, которое по сравнению со вторым изданием существенно переработано автором и дополнено большим числом новых примеров.

Учитывая, что книга носит в основном учебный характер; при ее переводе мы стремились использовать по возможности только общепринятые в русском языке термины, содержание и смысл которых не требует специальных пояснений. В связи с этим следует отметить, что английский термин «intermediate» во всех случаях мы переводили как «промежуточное соединение» независимо от того, шла ли речь об образующихся в ходе реакции устойчивых химических соединениях, которые можно выделить из реакционной смеси в свободном виде, или о ионах, неустойчивых молекулах, свободных радикалах и т. д.

Я. М. Варшавский

ПРЕДИСЛОВИЕ А. Р. ТОДДА

Наблюдаемое в течение последних приблизительно тридцати лет интенсивное развитие теории органической химии, или, более конкретно, представлений о механизме реакций, протекающих с участием соединений углерода, сильно изменило наши научные представления. Если раньше органическая химия выглядела в глазах студентов как нагромождение огромного числа фактов (часто не связанных между собой), которые необходимо было просто выучить и запомнить, то благодаря развитию теоретической органической химии это положение в корне изменилось. Сейчас органическая химия представляет собой уже более упорядоченную область знаний, в которой ясно ощущаются элементы логики. В течение длительного периода своего развития, начиная от идей Лэпуорта и Робинсона, теория органической химии претерпевала, естественно, непрерывные изменения. Хотя очевидно, что эта теория еще далека от совершенства, тем не менее уже сейчас она достигла такой степени общности, что химики-органики могут в полной мере оценить ее пользу и значение.

Было предпринято много попыток разработки новых методов обучения органической химии, однако единой общепринятой системы еще не существует; написано большое число книг, отражающих в какой-то мере эти попытки. Автор настоящей книги придерживается мнения, согласно которому нельзя сначала заставлять студентов заучивать фактический материал, а уже потом излагать им основные представления о механизмах реакций. В то же время он считает в равной мере неправильным игнорировать фактический материал в процессе обучения органической химии. Теория органической химии еще не достигла такого уровня, когда с ее помощью можно было бы надежно предсказывать поведение многих сложных

углеродсодержащих соединений, с которыми ежедневно приходится сталкиваться в практике научных исследований. Хорошая теория жизненно необходима для успешного развития органической химии, однако непреложным является тот факт, что органическая химия все же остается наукой экспериментальной, а не теоретической.

В Кембридже мы избрали средний путь обучения органической химии, смысл которого состоит в том, что изучение теории тесно увязывается с фактическим материалом. При этом студенты должны с самого начала разобраться в основных положениях теории и изучить проблему механизма реакций с привлечением по возможности большого числа конкретных примеров. Именно этот подход обеспечивает, как показывает опыт, наиболее эффективное изучение большинства разделов органической химии.

Д-р Сайкс, который всегда был тесно связан с таким подходом, написал эту книгу, представляющую собой, по существу, введение в проблему механизма органических реакций. В ней в предельно ясной и четкой форме излагается материал, который необходим студенту при изучении основного курса органической химии. Я с удовольствием могу рекомендовать эту книгу, которая облегчит студентам возможность систематизации фактического материала и позволит им яснее представить себе внутреннюю логику предмета. А это, в свою очередь, сведет к минимуму нагрузку на память при изучении органической химии.

А. Р. Тодд

26 апреля 1961 г.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К ПЕРВОМУ АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Последние двадцать лет характеризуются огромным увеличением объема наших знаний, касающихся органических реакций и в особенности важных деталей их механизма. Успехи в понимании механизма реакций обусловлены в основном использованием электронных теорий в органической химии, которые не только дали возможность систематизировать и объяснить большое количество уже известных фактов, но позволили также предсказать условия успешного проведения новых важных реакций.

Использование электронной теории освобождает студента от необходимости заучивания большого числа, на первый взгляд, не связанных между собой фактов, что в прошлом было характерно для органической химии. Новый подход не требует от него запоминания нового материала, но помогает ему несравненно лучше использовать уже известный материал. Вместо простого выучивания фактов этот подход помогает понять основные принципы. В то же время следует иметь в виду, что сложность органических молекул делает невозможным строгое применение к ним квантово-химических методов расчета. Общие закономерности, имеющие реальную ценность, могут быть получены из этих расчетов только при условии определенных приближений и допущений, и это обстоятельство никогда нельзя забывать. Тот день, когда химик-органик сможет работать не в лаборатории, а сидя в кресле за письменным столом, по-видимому, еще далек.

Основанный на электронных представлениях новый и эффективный подход к осмысливанию материала органической химии был положен в основу нескольких больших монографий. Наличие всех этих монографий не исключает, однако, потребности со стороны студентов, аспирангов и химиков с

классическим профессиональным образованием в небольшой книге, которая помогла бы им легко и быстро войти в курс новых представлений. Цель настоящей книги, написанной на основе курса лекций, который автор читал в течение ряда лет в Кембридже, состоит в том, чтобы заполнить этот пробел.

В книге умышленно минимум места отведен теории валентности. Это связано не только с тем, что данный вопрос достаточно подробно рассмотрен во многих книгах, но главным образом с желанием автора изложить по возможности больше сведений, которые помогли бы студенту на примере наиболее важных реакций понять, каким образом теоретические представления могут быть использованы на практике.

Исходя из существования трех основных классов реагентов — электрофилов, нуклеофилов и радикалов, в книге излагаются основные особенности поведения каждого из этих реагентов в наиболее важных органических реакциях — замещения, присоединения, отщепления и в перегруппировках. Во всех случаях примеры выбирались с таким расчетом, чтобы наиболее существенные особенности процесса не были замаскированы не относящимися к сущности дела второстепенными деталями и выявлялись в возможно более простой форме.

В тексте отсутствуют ссылки на оригинальные работы, так как, по мнению автора, в книге столь ограниченного объема место, необходимое для списков литературы, может быть использовано с большей пользой. Однако небольшой список наиболее важных книг все же приведен в конце книги, и любознательный читатель сможет при желании найти в этих книгах ссылки на интересующие его оригинальные статьи.

Мое знакомство с рядом оригинальных статей и других научных публикаций, и особенно с книгами Ингольда «Структура и механизм в органической химии», Гоулда «Механизм и структура в органической химии», Александера «Ионные органические реакции» и Хина «Физическая органическая химия», смогли почувствовать многие из тех, кто прочтет эту книгу.

Питер Сайкс

Кембридж
Апрель 1961 г.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К ТРЕТЬЕМУ АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

За девять лет, прошедших со времени выхода в свет первого издания этой книги, были детально исследованы механизмы многих органических реакций. Соответственно возросла степень достоверности наших представлений о соотношении между электронными и стерическими факторами, определяющем реакционную способность химических соединений в данных условиях.

Успехи, достигнутые в этой области, действительно очень велики, и теперь уже нет необходимости доказывать, что изучение механизмов реакций, даже на том несовершенном уровне, на котором это сейчас может быть сделано, является важнейшей задачей органической химии. Следует, однако, признать, что из-за допущений, которые неизбежно приходится делать при теоретическом рассмотрении поведения сложных молекул, составляющих, как известно, основу органической химии, возможность эффективного использования электронных и квантово-механических представлений требует не только изучения основных положений квантовой химии, но и выработки химической интуиции. Цель данной книги состоит в том, чтобы помочь читателю и в том, и в другом.

При подготовке третьего издания было решено не менять общего плана построения книги, поскольку, как показал опыт, этот план оказался в общем удачным. Так же как и в ранних изданиях, в первой главе излагаются общие принципы, на основе которых затем рассматривается зависимость реакционной способности химических соединений от их строения и от условий проведения реакции. После этого обосновывается существование трех основных классов реагентов — электрофилов, нуклеофилов и радикалов — и рассматривается вопрос об их участии в наиболее важных типах органических реакций, а именно замещения, присоединения и отщепления, а также

в перегруппировках. Добавлена только одна новая глава «Энергетика, кинетика и пути исследования механизмов реакций», содержание которой ясно из ее названия. Остальные главы основательно переработаны — добавлен новый материал, подобраны лучшие примеры, иллюстрирующие рассматриваемые закономерности, и найдены новые, более наглядные способы интерпретации экспериментальных данных.

Я постоянно отдавал себе отчет в том, что объем книги (а следовательно и ее цену!) увеличивать нельзя, поскольку успех прошлых изданий книги был обусловлен, в значительной мере, ее краткостью. Но при этом в новом издании неизбежно должны были остаться и действительно остались упрощения, характерные для короткой книги. По своему замыслу книга предназначалась студентам младших курсов университетов и технических колледжей, но неожиданно выяснилось, что ею стали широко пользоваться также и студенты старших курсов. Хотелось бы, чтобы то же самое было и с новым изданием. Главная цель этой книги состоит не столько в том, чтобы сообщить студенту необходимый объем фактического материала в области органической химии, сколько в том, чтобы научить его понимать пути превращений органических соединений, поскольку наиболее важная задача при обучении химии, как впрочем и любой другой науке, состоит, как мне кажется, в том, чтобы научить человека ориентироваться в новых для него ситуациях!

Я вновь благодарю многих читателей, которые любезно указали мне на ошибки и высказали разного рода практические замечания. Все эти замечания, в той или иной мере, учтены мною. Мне хотелось бы выразить особую признательность д-ру Г. Клэрку, внимательно прочитавшему всю книгу, а также Хасибу Улла за тщательную сверку корректуры. Я буду признателен всем читателям, которые сообщат мне свои замечания, касающиеся этого нового издания.

Питер Сайкс

Кембридж
Сентябрь, 1969