

卫生部规划教材

全国高等医药院校教材

供药学类专业用

有机化学

第四版

倪沛洲 主编

人民卫生出版社

全国高等医药院校教材
供药学类专业用

有 机 化 学

第 四 版

倪沛洲 主 编

编 者 (以姓氏笔画为序)
王礼琛 (中国药科大学)
宋宏锐 (沈阳药科大学)
张珮瑛 (北京医科大学)
夏 鹏 (上海医科大学)
徐秀荣 (华西医科大学)
倪沛洲 (中国药科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学 / 倪沛洲主编. - 4 版. - 北京: 人民卫生出版社, 1999.

ISBN 7-117-03271-5

I . 有… II . 倪… III . 有机化学 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 48219 号

有 机 化 学

第四版

倪 沛 洲 主编

人民卫生出版社出版发行
(100078 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼)

三河市潮河印刷厂印刷

新华书店 经 销

787 × 1092 16 开本 28.25 印张 640 千字
1978 年 12 月第 1 版 1999 年 11 月第 4 版第 23 次印刷
印数: 190 661—200 660

ISBN 7-117-03271-5/R·3272 定价: 24.70 元

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究。

全国高等医药院校药学专业 第四轮规划教材修订说明

为适应我国高等药学教育的改革和发展,在总结前三轮药学专业教材编写经验的基础上,卫生部教材办公室于1996年9月决定进行第四轮教材修订,根据药学专业的培养目标,确定了第四轮教材品种和修订的指导思想,药学本科教育的培养对象是从事一般药物制剂、鉴定及临床合理用药等工作的药师,教材修订应紧紧围绕培养目标,突出各学科的基本理论、基本知识,同时又反映学科的新进展。该套教材可供药学及相关专业选用。全套教材共22种,均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材目录如下:

- | | | | |
|------------------|--------|-----------------|--------|
| 1. 高等数学(第三版) | 毛宗秀 主编 | 11. 药理学(第四版) | 李端 主编 |
| 2. 医药数理统计方法(第三版) | 刘定远 主编 | 12. 药物分析(第四版) | 刘文英 主编 |
| 3. 物理学(第三版) | 王鸿儒 主编 | 13. 药用植物学(第三版) | 郑汉臣 主编 |
| 4. 物理化学(第四版) | 侯新朴 主编 | 14. 生药学(第三版) | 郑俊华 主编 |
| 5. 无机化学(第三版) | 许善锦 主编 | 15. 药物化学(第四版) | 郑虎 主编 |
| 6. 分析化学(第四版) | 孙毓庆 主编 | 16. 药剂学(第四版) | 毕殿洲 主编 |
| 7. 有机化学(第四版) | 倪沛洲 主编 | 17. 天然药物化学(第三版) | 姚新生 主编 |
| 8. 人体解剖生理学(第四版) | 龚善玲 主编 | 18. 中医学基础(第四版) | 李向中 主编 |
| 9. 微生物学与免疫学(第四版) | 李明远 主编 | 19. 药事管理学(第二版) | 吴蓬 主编 |
| 10. 生物化学(第四版) | 吴梧桐 主编 | 20. 生物药剂学与药代动力学 | |
| | | | 梁文权 主编 |
| | | 21. 分子生物学基础 | 史济平 主编 |
| | | 22. 药学英语(第二版) | 胡廷熹 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版。

卫生部教材办公室

全国药学专业教材第二届评审委员会

主任委员:彭司勋

副主任委员:郑虎

委员(以姓氏笔画为序)

王夔 安登魁 李万亥 邹立家

郑俊华 胡昌奇 姚新生 梁文权

秘书:翁玲玲 冉兰

前　　言

本书第三版 1993 年出版以来，教学改革向更深层次发展，对教材提出了新的要求。根据 1998 年 7 月卫生部药学专业本科第四轮规划教材编写工作会议的精神，吸取了几年来各院校使用第三版教材的经验与建议进行了此版的编写，总的指导思想是，进一步精选内容，加强“三基”，体现“五性”，适当提高起点和拓宽知识面，注意联系药学实际，以适应跨世纪高等药学专业人才知识和能力结构的需要。

在内容方面增加了体内生物反应与有机化学关系的介绍，加强和加深了立体化学基本概念和一些反应机理。删去了与相关课程重复和应用较少的内容，对各类化合物的分类和命名等描述性内容作了较大的删改。在波谱知识方面删去了紫外吸收光谱和质谱。

本版在保持三版特点的基础上在内容的安排上仍以官能团为主线，但前后顺序上作了某些变动。将一些基本概念和理论尽可能再提前介绍，以便在后面章节中反复应用，如立体化学进一步提前，立为第三章，又如卤代烷提前到第四章。变动的另一个原因是更有利分散难点，如卤代烷 E2 消除反应的立体化学等内容移入烯烃的制备中介绍。还有在文学叙述，前后衔接等方面作了较多的优化工作。第一章绪论差不多是重新编写的，对三版中原有内容的篇幅作了较多的压缩，增加了有机化合物结构测定，简述了红外吸收光谱和核磁共振氢谱的基本原理。

参加本书编写工作的有中国药科大学倪沛洲教授（主编并编写第一、二、五和六章）、北京医科大学药学院张珮瑛教授（编写第三、十五和十七章）、上海医科大学药学院夏鹏教授（编写第四、七和八章）、沈阳药科大学宋宏锐副教授（编写第十三和十四章）、华西医科大学药学院徐秀荣副教授（编写第十一和十二章）、中国药科大学王礼琛教授（编写第九、十和十六章）六位同志。

本书在编写过程中得到了中国药科大学有机化学教研室有关教师的支持和帮助，并提出了不少宝贵意见。上海医科大学药学院陈瑛协助夏鹏教授编写了部分章节，在此一并表示衷心感谢。

我们在编写本书过程中作了一定的努力，限于编者水平和编写时间仓促，书中不妥和错误之处难免，敬希使用本书的师生和广大读者批评指正。

编　　者

1999 年 1 月

目 录

第一章 绪论	(1)
一、有机化合物和有机化学	(1)
二、有机化合物的结构	(2)
(一) 凯库勒结构式	(2)
(二) 离子键和共价键	(3)
(三) 现代共价键理论	(4)
1. 原子轨道和电子云	(4)
2. 价键法	(5)
3. 分子轨道法	(7)
三、有机化合物的结构测定	(8)
(一) 分离提纯	(8)
(二) 元素定性分析和定量分析	(8)
(三) 经验式和分子式的确定	(8)
(四) 有机化合物结构式的测定	(8)
1. 红外光谱	(8)
2. 核磁共振氢谱	(12)
四、有机化合物的分类	(17)
(一) 按官能团分类	(17)
(二) 按碳架分类	(17)
1. 链状化合物	(17)
2. 碳环化合物	(18)
3. 杂环化合物	(18)
五、有机酸碱的概念	(18)
(一) 勃朗斯德酸碱理论	(18)
(二) 路易斯酸碱理论	(21)
第二章 烷烃	(22)
一、同系列和构造异构	(22)
(一) 同系列和同系物	(22)
(二) 构造异构	(22)
二、命名	(23)
(一) 普通命名法	(23)
(二) 系统命名法	(24)
1. 直链烷烃	(24)
2. 含支链的烷烃	(24)

三、结构	(26)
四、构象	(27)
(一) 乙烷的构象	(27)
(二) 丁烷的构象	(29)
五、物理性质	(30)
(一) 分子间作用力	(30)
(二) 沸点	(31)
(三) 熔点	(32)
(四) 密度	(32)
(五) 溶解度	(32)
(六) 波谱性质	(33)
六、化学性质	(33)
(一) 氧化和燃烧	(33)
(二) 热裂反应	(34)
1. 共价键的键能	(35)
2. 烷基自由基的相对稳定性	(36)
(三) 卤代反应	(37)
1. 甲烷的卤代反应	(37)
2. 甲烷卤代反应的机理	(37)
3. 其他烷烃的卤代反应	(41)
习题	(43)
第三章 立体化学基础	(45)
一、对映异构	(45)
(一) 对映异构体和手性	(45)
(二) 对映异构体的表示法	(47)
(三) 构型的命名	(49)
(四) 对映异构体的物理性质	(51)
(五) 外消旋体	(53)
(六) 非对映异构体和内消旋体	(53)
(七) 构象异构和构型异构	(55)
二、对映异构体的合成及化学	(56)
(一) 手性中心的产生	(56)
(二) 外消旋体的拆分	(57)
(三) 对映异构体与手性试剂及非手性试剂的反应	(58)
(四) 手性分子在反应中的立体化学	(58)
1. 不断裂与手性碳相连的键的反应	(59)
2. 断裂与手性碳相连的键的反应	(62)
习题	(63)
第四章 卤代烷	(65)

一、分类和命名	(65)
(一) 分类	(65)
(二) 命名	(66)
二、结构	(66)
三、物理性质	(67)
四、化学性质	(69)
(一) 亲核取代反应	(70)
1. 常见的亲核取代反应	(70)
2. 亲核取代反应机理	(72)
3. 影响反应机理和活性的因素	(79)
(二) 消除反应	(85)
1. 消除反应机理	(85)
2. 消除反应的取向	(86)
3. 消除反应中卤代烷的活性	(87)
(三) 还原反应	(88)
(四) 有机金属化合物的形成	(88)
五、多卤烷和氟代烷	(89)
习题	(90)
第五章 烯烃	(93)
一、结构	(93)
二、同分异构	(94)
(一) 构造异构	(94)
(二) 顺反异构体	(94)
三、命名	(95)
四、物理性质	(96)
(一) 熔点、沸点和密度	(96)
(二) 波谱性质	(97)
五、化学性质	(99)
(一) 催化加氢	(99)
(二) 亲电性加成反应	(100)
1. 加卤化氢	(100)
2. 加硫酸	(103)
3. 加卤素	(103)
4. 加次卤酸	(106)
(三) 自由基加成反应	(107)
(四) 硼氢化反应	(108)
(五) 氧化反应	(109)
1. 被高锰酸钾氧化	(109)
2. 臭氧化反应	(110)

3. 被过氧酸氧化	(110)
(六) α 氢的卤代反应	(110)
(七) 聚合反应	(112)
六、制备	(112)
(一) 炔烃还原	(112)
(二) 醇脱水	(112)
(三) 卤代烷脱卤化氢	(112)
1. E2 消除的立体化学	(112)
2. 亲核取代和消除反应的关系	(114)
习题	(116)
第六章 炔烃和二烯烃	(118)
一、炔烃	(118)
(一) 结构、同分异构和命名	(118)
(二) 物理性质	(119)
(三) 化学性质	(121)
1. 炔氢的反应	(121)
2. 碳碳叁键的反应	(122)
(四) 制备	(127)
1. 乙炔的工业来源	(127)
2. 炔烃的制法	(127)
二、二烯烃	(128)
(一) 分类和命名	(128)
(二) 共轭二烯烃	(129)
1. 结构	(129)
2. 亲电性加成	(132)
(三) 聚集二烯烃	(135)
(四) 乙烯型和烯丙型卤代烃	(135)
1. 乙烯型卤代烃	(136)
2. 烯丙型卤代烃	(137)
习题	(139)
第七章 脂环烃	(141)
一、脂环烃的分类和命名	(141)
(一) 分类	(141)
(二) 命名	(141)
二、脂环烃的同分异构	(143)
(一) 构造异构	(143)
(二) 构型异构体	(143)
三、脂环烃的物理性质	(144)
四、环烷烃的稳定性	(144)

五、环烷烃的结构和构象	(145)
(一) 环丙烷和环丁烷的构象	(145)
(二) 环戊烷的构象	(146)
(三) 环己烷的构象	(147)
1. 椅式、船式和扭船式构象	(147)
2. 椅式构象中的竖键和横键	(148)
3. 翻环作用	(148)
(四) 取代环己烷的构象	(149)
(五) 六元环以上的环烷烃的构象	(151)
(六) 二环烷烃的构象	(152)
六、环烷烃的化学性质	(153)
(一) 与开链烷烃相似的化学性质	(153)
(二) 环丙烷和环丁烷的开环反应	(153)
(三) 环己烷的化学反应	(154)
(四) 二环和多环烷烃的化学反应	(156)
习题	(156)
第八章 芳烃	(159)
一、苯及其同系物	(159)
(一) 苯的结构	(159)
1. 凯库勒结构式	(159)
2. 共振论和苯	(159)
3. 苯的分子轨道模型	(160)
(二) 苯衍生物的同分异构、命名和物理性质	(161)
1. 同分异构	(161)
2. 命名	(162)
3. 物理性质	(163)
(三) 苯的亲电取代反应及其机理	(164)
1. 反应机理	(164)
2. 苯的常见亲电取代反应	(165)
(1) 卤代反应	(165)
(2) 硝化反应	(166)
(3) 碘化反应	(166)
(4) 傅瑞德尔-克拉夫茨反应	(167)
(四) 一取代苯的亲电取代反应的活性和定位规律	(169)
1. 取代基对反应速率的影响	(169)
2. 一取代苯的亲电取代反应的定位规律	(170)
3. 一取代苯的亲电取代反应的定位规律和活性的解释	(171)
4. 二取代苯亲电取代反应的定位规律	(174)
5. 定位规律的应用	(175)

(五) 苯的其他反应	(175)
1. 加成反应	(175)
2. 氧化反应	(175)
(六) 烷基苯侧链的反应	(176)
(七) 卤代芳烃	(176)
(八) 生物体内芳烃的反应	(178)
二、多环芳烃和非苯芳烃	(179)
(一) 脂环芳烃	(180)
1. 萘衍生物的同分异构和命名	(180)
2. 萘的结构	(180)
3. 萘的化学反应	(180)
(1) 亲电取代反应	(180)
(2) 氧化反应	(183)
(3) 还原反应	(183)
4. 蒽和菲的结构和性质	(184)
5. 其它脂环芳烃	(185)
(二) 联苯	(186)
(三) 非苯芳烃	(187)
1. 休克尔规则	(187)
2. 轮烯的芳香性	(188)
3. 环状正、负离子的芳香性	(188)
习题	(190)
第九章 醇、酚、醚	(193)
第一节 醇	(193)
一、分类和命名	(193)
(一) 分类	(193)
(二) 命名	(193)
1. 普通命名法	(193)
2. 系统命名法	(193)
二、结构和物理性质	(195)
(一) 结构	(195)
(二) 物理性质	(195)
1. 氢键	(195)
2. 结晶醇的形成	(196)
3. 红外光谱和核磁共振氢谱	(197)
三、化学性质	(198)
(一) 一元醇的化学反应	(198)
1. 醇中氧氢键 (O—H) 断裂的反应	(198)
2. 醇中碳氧键 (C—O) 断裂的反应	(199)

3. 生成酯的反应	(203)
4. 氧化和脱氢反应	(204)
(二) 二元醇的化学反应	(206)
1. 氧化反应	(206)
2. 频哪醇重排	(206)
四、制备	(207)
(一) 由烯烃制备	(208)
1. 酸催化水合	(208)
2. 硼氢化-氧化反应	(208)
3. 卤烃水解	(208)
4. 格氏试剂与醛、酮加成、水解制备 1°、2°、3°醇	(208)
第二节 酚	(209)
一、结构和命名	(209)
二、物理性质	(210)
三、化学性质	(212)
(一) 酚羟基的反应	(212)
1. 酸性	(212)
2. 酚酯的生成及傅瑞斯重排	(214)
3. 酚醚的形成及克莱森重排	(215)
4. 与三氯化铁显色	(216)
(二) 苯环上的取代反应	(216)
1. 卤代反应	(216)
2. 硝化和亚硝化反应	(217)
3. 磺化反应	(217)
4. 傅-克反应	(218)
5. 瑞穆-梯曼反应	(218)
(三) 氧化反应	(219)
四、制备	(219)
(一) 磷酸盐碱熔法	(219)
(二) 卤代苯的水解	(220)
(三) 异丙苯氧化法	(220)
第三节 醚和环氧化合物	(221)
一、醚的分类和命名	(221)
二、醚的结构和物理性质	(221)
三、醚的化学性质	(222)
(一) 锌盐的形成	(222)
(二) 醚键的断裂	(222)
(三) 自动氧化	(223)
四、醚的制备	(224)

(一) 醇分子间脱水	(224)
(二) 威廉姆逊合成法	(224)
五、冠醚	(224)
六、环氧化合物	(225)
(一) 环氧化合物的结构	(225)
(二) 环氧化合物的反应	(225)
1. 开环反应及反应机理	(225)
2. 开环反应的方向	(226)
3. 开环反应的立体化学	(227)
七、硫醇和硫醚	(227)
(一) 命名	(227)
(二) 硫醇的性质	(227)
1. 物理性质	(227)
2. 化学性质	(228)
(三) 硫醚的性质	(228)
1. 镍盐的生成	(228)
2. 氧化反应	(228)
习题	(229)
第十章 羰基化合物	(232)
一、醛、酮的结构和命名	(232)
(一) 结构	(232)
(二) 命名	(233)
1. 普通命名法	(233)
2. 系统命名法	(233)
二、醛、酮的物理性质	(234)
三、醛、酮的化学性质	(235)
(一) 亲核加成反应	(235)
1. 与含碳亲核试剂加成	(236)
2. 与含硫亲核试剂加成	(237)
3. 与含氧亲核试剂的加成	(238)
4. 与含氮亲核试剂加成	(240)
(二) α 活泼氢引起的反应	(241)
1. 羟醛缩合反应	(242)
2. 交叉羟醛缩合	(244)
3. 卤代反应和卤仿反应	(245)
4. 外消旋化	(246)
(三) 氧化和还原反应	(247)
1. 氧化反应	(247)
2. 还原反应	(248)

(四) 其它反应	(253)
1. 魏悌希反应	(253)
2. 安息香缩合反应	(253)
3. 醛的聚合反应	(254)
4. 甲醛与酚的聚合	(254)
四、醛、酮的制备	(255)
(一) 官能团转化法	(255)
1. 醇的氧化	(255)
2. 由烯烃和炔烃制备	(255)
3. 由芳烃侧链控制氧化制得	(255)
4. 罗森孟德还原法	(255)
(二) 向分子中直接引入羰基	(255)
1. 傅-克酰化反应合成芳酮	(255)
2. 傅瑞斯重排反应合成酚酮	(255)
3. 瑞穆-梯曼反应合成酚醛	(255)
4. 盖特曼-柯赫反应	(255)
五、不饱和醛、酮	(256)
(一) α, β -不饱和醛、酮的结构	(256)
(二) α, β -不饱和醛、酮的反应	(256)
1. 亲核加成	(256)
2. 亲电加成	(257)
3. 麦克尔反应	(258)
4. 狄尔斯-阿尔特反应	(259)
5. 还原反应	(260)
(三) 烯酮	(260)
六、醌类化合物	(261)
(一) 烯键的加成反应	(262)
(二) 羰基与氨衍生物的反应	(262)
(三) 1,4-加成反应	(262)
(四) 1,6-加氢反应	(262)
习题	(263)
第十一章 羧酸和取代羧酸	(267)
一、分类和命名	(267)
二、物理性质	(268)
三、结构和酸性	(270)
四、化学性质	(274)
(一) 成盐反应	(274)
(二) 羧基中羟基的取代反应	(274)
1. 生成酰卤	(274)

2. 生成酸酐	(275)
3. 酯化反应	(275)
4. 生成酰胺	(277)
(三) 还原反应	(278)
(四) α 氢的反应	(278)
(五) 脱羧反应	(279)
(六) 二元酸的热解反应	(279)
五、制备	(280)
(一) 氧化法	(280)
(二) 脂水解法	(280)
(三) 格氏试剂的羧化	(280)
(四) 丙二酸酯合成法	(281)
(五) 不饱和羧酸的制备	(281)
1. 脂水解法和格氏试剂羧化	(281)
2. 芳醛的缩合反应	(281)
六、取代羧酸	(282)
(一) 卤代酸和羟基酸的化学反应	(282)
1. 卤代酸在稀碱溶液中的反应	(282)
2. 羟基酸的脱水反应	(282)
3. 羟基酸的脱羧反应	(283)
(二) 羟基酸的制备	(284)
1. α 卤代酸水解	(284)
2. 羟基腈水解	(285)
3. 雷福尔马茨基反应	(285)
(三) 酚酸	(286)
(四) 氨基酸、多肽和蛋白质	(286)
1. 氨基酸	(286)
2. 多肽和蛋白质	(292)
习题	(294)
第十二章 羧酸衍生物	(297)
一、结构和命名	(297)
(一) 结构	(297)
(二) 命名	(298)
二、物理性质	(298)
三、化学性质	(301)
(一) 水解反应	(301)
1. 酯水解	(301)
2. 酰氯水解	(304)
3. 酸酐水解	(304)

(二) 4. 酰胺水解	(304)
(二) 5. 胍水解	(305)
(二) (二) 醇解反应	(305)
(二) 1. 酰卤的醇解	(305)
(二) 2. 酸酐的醇解	(305)
(二) 3. 酯的醇解	(306)
(二) 4. 胍的醇解	(306)
(三) (三) 氨解反应	(307)
(三) 1. 酰卤的氨解	(307)
(三) 2. 酸酐的氨解	(307)
(三) 3. 酯的氨解	(307)
(四) (四) 与有机金属化合物的反应	(308)
(四) 1. 与格氏试剂反应	(308)
(四) 2. 与二烃基铜锂反应	(309)
(五) (五) 还原反应	(309)
(五) 1. 氢化锂铝还原羧酸衍生物	(309)
(五) 2. 罗森孟德反应	(309)
(五) 3. 用催化氢化或化学试剂还原酯	(309)
(六) (六) 酯缩合反应	(310)
(七) (七) 达参反应	(312)
(八) (八) 酰胺的特性	(313)
(八) 1. 酰胺的酸碱性	(313)
(八) 2. 霍夫曼降解反应	(314)
(八) 3. 脱水反应	(315)
四、制备	(315)
(一) 由羧酸制备	(315)
(二) 由羧酸的衍生物间相互转化制备	(315)
(三) 由酮肟重排制备 N-取代酰胺	(316)
五、乙酰乙酸乙酯	(317)
(一) 酮式-烯醇式互变异构	(317)
(二) 酮式分解和酸式分解	(319)
(三) 在合成上的应用	(319)
六、丙二酸二乙酯在合成上的应用	(320)
七、碳酸衍生物	(321)
(一) 脯	(322)
(二) 脯	(323)
八、油脂、原酸酯	(324)
(一) 油脂	(324)
(二) 原酸酯	(325)

习题	(325)
第十三章 有机含氮化合物	(329)
一、胺的分类和命名	(329)
二、胺的结构和物理性质	(330)
三、胺的反应	(335)
(一) 碱性和铵盐的生成	(335)
(二) 烃基化	(337)
(三) 酰化和磺酰化	(338)
(四) 亚硝化	(338)
(五) 芳环上的取代	(340)
1. 卤代反应	(341)
2. 硝化反应	(341)
3. 磺化反应	(341)
(六) 其它反应	(342)
四、胺的制法	(343)
(一) 氨或胺的烃基化	(343)
(二) 硝基化合物的还原	(345)
(三) 脍和酰胺的还原	(345)
(四) 还原氨化	(346)
(五) 霍夫曼降解	(346)
(六) 加布瑞尔合成法	(346)
(七) 曼尼希反应	(347)
五、季铵盐和季铵碱	(348)
(一) 季铵盐	(348)
(二) 季铵碱	(348)
六、重氮化合物和偶氮化合物	(351)
(一) 芳香重氮盐	(351)
1. 被卤素或氰基取代	(351)
2. 被硝基取代	(352)
3. 被羟基取代	(352)
4. 被氢原子取代	(352)
5. 重氮盐的取代反应在合成上的应用	(353)
6. 还原反应	(354)
7. 偶合反应	(354)
(二) 偶氮化合物	(354)
(三) 重氮甲烷	(355)
1. 与有活泼氢的化合物反应	(355)
2. 与醛、酮反应	(356)
3. 分解成卡宾	(356)