



国外优秀科技著作出版专项基金资助  
国外名校名著

# 有机化学

## 结构与功能

Organic Chemistry  
Structure and Function

(原著第四版)

Fourth Edition

[美] K. 彼得 C. 福尔哈特  
K. Peter C. Vollhardt

尼尔 E. 肖尔 著  
Neil E. Schore

戴立信 席振峰 王梅祥 等译



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

# 有机化学 结构与功能

## Organic Chemistry Structure and Function

(原著第四版)

Fourth Edition

[美] K. 彼得 C. 福尔哈特 尼尔 E. 肖尔 著  
K. Peter C. Vollhardt Neil E. Schore

戴立信 席振峰 王梅祥 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

## 关于封面

被誉为抵抗细菌的最后一道防线的万古霉素，是当今医学上应对抗药性细菌最有效的抗生素之一。它最早在1956年由Eli Lilly公司发现。这个重要的天然产物具有新奇的和极具挑战性的分子结构，以致很多年来合成化学家在实验室中制备它的尝试都未能实现。最近由于合成策略和方法的进步，万古霉素的全合成已分别由三个小组独立地实现。它们是 Scripps 研究所和圣迪亚哥加州大学的 K. C. Nicolaou 小组 (Nicolaou 本人还建议应用万古霉素作为本书的封面，图像基于 Angew. Chem. Int. Ed. 1999 年 38 卷 15 期一文) 哈佛大学的 David A. Evans 小组及 Scripps 研究所的 Dale L. Boger 小组。封面为万古霉素的球棒模型，它凌驾于链球菌 *Streptococcus pyogenus* 之上，链球菌的最新菌株具有危险的抗药性。万古霉素的分子模型还跨越至封底。封底还有红霉素和青霉素的分子，它们一直是人们最为赞美的两种抗生素。构筑复杂分子 (如这三种抗生素) 的合成策略在第八章及其后的课文中讨论。与生物和医学相关的有机分子在很多“化学亮点”中均有涉及，例如化学亮点 20-2 专门讨论了封面、封底上的抗生素。并还在教材内容及很多习题中出现。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学：结构与功能/[美]福尔哈特(Vollhardt, K. P.), [美]肖尔(Schore, N. E.)著;戴立信,席振峰,王梅祥等译. —北京:化学工业出版社, 2006. 5

(国外名校名著)

书名原文: Organic Chemistry: Structure and Function  
ISBN 7-5025-8670-9

I. 有… II. ①福…②肖…③戴…④席…⑤王… III. 有机化学 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 051040 号

First published in the United States by W. H. Freeman and Company, New York and Basingstoke.  
Copyright © 2003 by W. H. Freeman and Company. All Rights Reserved.  
Authorized translation from the English Language edition published by W. H. Freeman and Company.

本书原版由美国的 W. H. Freeman and Company, New York and Basingstoke 出版, 保留所有权利。  
本书中文简体字版由 W. H. Freeman and Company 授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-8470

国外名校名著

**有机化学：结构与功能**

(原著第四版)

[美] K. 彼得 C. 福尔哈特 尼尔 E. 肖尔 著

戴立信 席振峰 王梅祥 等译

责任编辑: 何曙霓 宋林青

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 于兵

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

http://www.cip.com.cn

\*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳万龙印装有限公司装订

开本 889mm×1194mm 1/16 印张 75¼ 字数 2340 千字

2006年5月第1版 2006年5月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8670-9

定价: 280.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换



译 审：戴立信 中国科学院上海有机化学研究所，研究员，中国科学院院士

席振峰 北京大学化学与分子工程学院，教授

王梅祥 中国科学院化学研究所，研究员

参加翻译人员：甘良兵 第1~2章 北京大学化学与分子工程学院，教授  
王剑波 第3~4章 北京大学化学与分子工程学院，教授  
许家喜 第5~6章 北京大学化学与分子工程学院，教授  
裴 坚 第7~8章和索引 北京大学化学与分子工程学院，教授  
杨 震 第9~10章 北京大学化学与分子工程学院，教授  
席振峰 第11~12章 北京大学化学与分子工程学院，教授  
王 东 第13~14章 中国科学院化学研究所，研究员  
成 莹 第15章 北京师范大学化学系，教授  
张德清 第16章 中国科学院化学研究所，研究员  
俞初一 第17~18章 中国科学院化学研究所，研究员  
陈传峰 第19~20章 中国科学院上海有机化学研究所，研究员  
杨炳辉 第21~23章 中国科学院上海有机化学研究所，研究员  
陈耀全 第24~26章 中国科学院上海有机化学研究所，研究员

索引编制人员：陆 江 马 明 宋志毅 王 超 王志会 张 燕



## 译者序

在 Vollhardt 和 Schore 的《有机化学：结构与功能》的中译本即将付印之际，我们向读者——学习和从事有机化学的学生、教师以及科研人员等，竭诚地推荐这本主线清晰，内容新颖，编排独特，突出应用的有机化学教科书。

这本书的副题是结构与功能。全书突出了有机物的结构特征。在结构特征下，它的功能是什么，它的反应性又是如何？在反应介绍中，以结构化学为基础更强调了反应的机理。由于结构—功能—反应机理贯穿全书，使读者能够始终抓住主线，更好地在理性上理解有机化学，也为学习物理有机化学打下了良好的基础。

正如作者为中译本序言所写，本书在帮助读者理解有机化学的同时，也要带给读者有机化学前沿领域的研究乐趣。因此，很多新的研究成果出现在各章的“化学亮点”，并反映在各章的内容和习题之中。由于取材新颖，这本教科书对于研究生，对于科研人员也是一本有益的阅读资料。

本书在编排上有其独特之处。每节教材之后有一“小结”，每章最后又有串联前后各章的“大视野”，在习题部分每章都有“运用概念解题”，非常详尽的示范解题。作者通过这些形式不断地强化该章中介绍的重要概念。因此，只要认真阅读本书，就不致于在有机化学纷繁的素材中忽略了重要的概念。书中还应用很多静电势能图用以直观地显示结构特征。

本书用各种方式展现了有机化学的广泛应用性和与生活的息息相关。有很多素材介绍了有机化学与生命科学和材料科学的关连，如从细菌对抗生素的抗药性到有机导体等。以生命科学为例，有关的条目达数百条之多，因此本书也是医学院医预科学习的材料，并且为医预科学生准备了专门的试题（深度不同于化学系）。本书原文的可读性很好，文笔极佳，这一点是中译本难以企及之处。

在从英文翻译为中文时，有以下几点说明，并请读者谅解：

1. 化学名词的中文译名尽可能参照《英汉化学化工词汇》和全国自然科学名词审定委员会 1991 年公布的《化学名词》二书。仍有少数术语，为了保留确切的含义和使用方便，我们在某些地方仍保留，如 *syn-*、*anti-*等。

2. 为了便于读者进一步阅读有关文献，在一些关键词语首次出现时，都附有原文。对于一些常见人名，我们使用了译名，较多场合仍使用原文人名。



3. 原书中的度量衡单位为美制，如磅，呎，卡等，我们都未做换算（本书出现的非法定计量单位及其换算系数列于附表中）。为和国际化学界的常用习惯一致，反应试剂的当量比例，物质的量比等由于不涉及浓度单位以及核磁谱图中的 ppm 等，我们也都保留未变。

4. 化合物的命名遵照原书中的 IUPAC 命名规则翻译，即化合物中取代基的顺序按英文字首的顺序排列。

参加本书翻译工作的有北京大学化学与分子工程学院，中国科学院化学研究所，中国科学院上海有机化学研究所和北京师范大学化学系的科研人员和教学人员，名单另列。对于他们的辛勤努力和细致工作表示深切的敬意。在他们工作的基础上，我们进行了校改、统一等工作。我们也向化学工业出版社的领导及编辑表示衷心的感谢，是他们对有机化学的热心和富有成效的工作，使中译本得以早日呈现在读者面前。

最后，感谢 Vollhardt 教授为中译本所写的序言。正如他的序言所说，我们也欢迎广大读者对中文译本中的错误，缺失和不确切之处提出批评和指正。

戴立信 席振峰 王梅祥

2005 年 7 月

## 附表

非法定计量单位及其换算系数

单位名称	符号	换算关系
英尺	ft	1 英尺 = 0.3048 米
英亩		1 英亩 = 0.404686 公顷
美加仑	USgal	1 加仑 = 3.78541 升
磅	lb	1 磅 = 0.45359237 千克
巴	bar	1 巴 = $10^5$ 帕斯卡
标准大气压	atm	1 标准大气压 = 101325 帕斯卡
毫米汞柱	mmHg	1 毫米汞柱 = 133.322 帕斯卡
托	Torr	1 托 = 133.322 帕斯卡
卡	cal	1 卡 = 4.1868 焦耳



## Foreword

### Vollhardt-Schore Chinese Translation

The idea for writing of this textbook was conceived by me in 1978. The aim was to make organic chemistry understandable to the beginning student and at the same time convey the excitement of being at the frontiers of research. It took eight years to complete the manuscript, and the first edition appeared eventually in 1988. Since then, many changes have occurred in the way in which we teach the subject, and many advances have been made in the field. My co-author Neil Schore, who wrote the study guide and joined me for the text from the 2<sup>nd</sup> edition onward, and I have tried to keep pace with these developments in subsequent editions, the results of which you see in the pages that follow.

There are many innovations in this book and you are encouraged to look at their description in the Preface "A User's Guide to Organic Chemistry: Structure and Function." These innovations are complemented by an ever increasing range of electronic aids, available from the W. H. Freeman Website. As such, the text is a "work in progress," and I welcome suggestions for improvements from anybody, teachers and students, who are using it.

I am proud to have witnessed the translation of the textbook into 10 languages, the last, but not least, being the current Chinese version. My longstanding intention to seek such a translation solidified in year 2000, when I became fully aware of the breathtaking pace at which the industrial development of modern China was taking place. I was personally witness to it during a lecture tour of Shanghai and Beijing in September of 2002. I was deeply impressed by the high quality of the evolving research in synthetic organic chemistry, and, as the Chief Editor of an international journal in this area, experienced first hand the explosive growth of the number of excellent scientific publications. A new generation of students will build upon these successes, and I hope that studying from this book will catalyze this process.

My best wishes go to all the readers of "Organic Chemistry." To the teacher I say, no medium, book or otherwise, can replace the enthusiasm and commitment with which you portray the subject to your pupils. May you use the text as an aid in this endeavor. To the student I say, work hard, but don't lose track of the enjoyment of intellectual pursuit!



K. Peter C. Vollhardt  
Professor of Chemistry  
Department of Chemistry  
University of California at Berkeley  
Berkeley, CA 94720-1460



## 前言

### Vollhardt-Schore 《有机化学》中译本

写作这本教科书的起意始于1978年。意图是使初学的同学更易理解有机化学，同时又能带给他们研究前沿的诸多乐趣。我们花了八年时间完成了初稿，本书的第一版问世于1988年。此后，在我们教授有机化学的过程中又有了很多变化，有机化学领域也有很多新的进展。自第二版以后，本书的另一作者Neil E. Schore编写了读者指南并和我一起改写本书。我们在随后各版中，力图紧随有机化学的新发展，努力的结果也即本书现在的内容。

本书有很多创新，希望读者能阅看本书的序言——《有机化学：结构与功能》的读者指南。这些创新还得到不断发展的电子技术的帮助，可在W. H. Freeman的网址上看到。因此本书也是“与时俱进”。我们欢迎使用本书的任何人，老师和学生提出改进的建议。

我很荣幸地目睹本书已经译成十种文字，最后但绝非不重要的是现在的中文版本。我期盼有中文版的意念在2000年更加坚定了，当时我深深意识到了中国工业的惊人发展步伐。2002年9月，当我在上海、北京进行学术演讲之旅时，亲身感受了这一惊人发展。作为有机化学的一本国际刊物《SYNLETT》的主编，我对中国合成化学高质量的工作印象极深，并还直接体验到优异科学论文数的急剧增长。年轻一代的学生还会更上一层楼，我衷心希望，这本书能够催化这一过程。

我对有机化学的所有读者致以良好的祝愿。对于老师们，我要说，没有任何媒体、任何书或任何其他事物能替代你们向学生传授有机化学的热情和献身精神。在授课的努力过程中，愿本书能给您提供一些帮助。对于学生，我要说，努力工作，但不要失去在探索知识途中的乐趣。



# 序言

## 《有机化学：结构与功能》的读者指南

在前几版的《有机化学：结构与功能》中，我们都试图提供一个逻辑的框架以帮助学生学习和理解本书内容。这个框架的理念是：理解了有机分子的结构就能指引我们理解在化学反应中分子是如何起作用的。我们的目的是帮助学生理解课程中展示的极其大量的事实、并将这些事实融于现代有机化学的图像之中。我们在本书的这一版中继续应用这一理念，并且强化了在解决问题中的实际应用，删去了一些不太重要的细节，而更侧重于反应活性、反应机理和应用的主要概念。

### 学生使用本书的导读

#### 普通化学概念的复习与延伸

本书的前五章集中讨论成键、反应活性和立体化学的一般原理，以帮助学生理解结构与功能之间的关联。因此，第1章复习结构如何影响成键的基础知识，并为以后考察官能团奠定基础。第2章讨论极性反应的基本问题，比较酸、碱和亲核剂、亲电剂之间的性质，同时提出反应动力学和热力学的初步概念。

#### 酸碱强度通过平衡常数测量

布朗斯台德 (Brønsted) 和劳瑞 (Lowry) 为酸碱下了一个简单的定义：酸是质子供体，碱是质子受体。酸性和碱性通常是在水中测量的。酸提供……

### 发展理解功能的基本工具

在第2章中我们提供了有机化学主要官能团的总貌。第2章也描述了一般有机分子中的非活性骨架，如烷烃的性质和行为。第3章应用烷烃的自由基卤化反应介绍了键离解能的概念。第4章介绍了第一个环状分子：环烷烃。最后，为了使学生在理解卤代烷烃的取代反应和消除反应（第6, 7章）以及烯烃的加成反应（第12章）的机理之前预先有准备，我们在第5章中介绍了立体化学。

### 解题的创新教学方法

在这一版中，我们新增加的是章内练习的解答，称之为**运用概念解题 (Working with the Concepts)**。每一章中有两例解答，强调学生在解答问题时所需要的推理，并且逻辑地和小心地安排解答的步骤，使学生能注意到习题中的圈套并避免之。选择的练习都是典型的家庭作业或一些试

#### 运用概念解题

在你详细讨论上面这个问题前，我们先按步骤来解这个问题。

1. 分子在几何结构或者键的连接上发生了什么样的变化？答案是：六元环还保留着，但官能团从二级碳转移到了三级碳上。
2. 分子式发生了什么改变？答案是：起始物是  $C_6H_{10}O$  产物是  $C_6H_9Br$ ；净变化是羟基被溴原子所取代，与起始物相比没有碳原子的增减。
3. 考虑到官能团和所用的反应试剂会产生什么样的想法呢？答案是：我们是用  $HBr$  这个强酸和醇作用，醇羟基会被质子化而变成一个好的离去基团，这样……



题,使学生能够获得解答复杂问题的感觉,而不是那些人为简化了的问题。

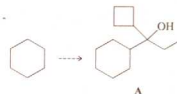
前几版中都有的章末习题这一特别类目在本版中仍然保留。

• 本版成倍地增加了本章综合题 (Chapter Integration Problems)。这些习题展示了应用本章及其他章节中的若干概念逐步解题的特色。和过去一样,我们特别强调习题的分析、原理的推导和逻辑的结论。

• 团队练习 (Team Problems)。鼓励学生之间的讨论和合作学习。这些练习可以指定为经常的家庭作业,但也可由学生小组在图书馆、教室或宿舍内进行解题,在这些场合,学生们可以自由交换意见和信息。

• 对于志在医学或相关领域的学生,医预科选择题 (Preprofessional Problems) 采用 MCAT、GRE 和 DAT 习题特征的多重选择的习题形式。此外,在附录中还选录了过去 MCAT 考试的实际段落和问题。

8-19. 三级醇在一些利用路易斯酸性金属化合物作为催化剂的工业过程中是一类重要添加剂 (参见 2.2 节)。醇提供金属高位阻的保护和疏水的环境 (参见图 8-3 以及化学亮点 8-1), 用于保证其在有机溶剂中的溶解度、更长的寿命以及对底物活化的选择性。制备这些三级醇, 通常都是按照 8-9 节中所列举的那些合成原则进行的。从环己烷开始, 任意使用其他含有四个或者更少碳原子的结构单元, 以及任何其他需要的试剂, 写出一条合成三级醇 A 的路线。



**小结** 在布朗斯特德-劳瑞规则中, 酸是质子给体, 碱是质子受体; 酸-碱相互作用是由平衡式决定的, 酸度常数  $K_a$  是对它的定量描述; 酸脱掉质子后就变成其共轭碱, 碱得到质子后就变成其共轭酸; 路易斯碱给出一对电子给路易斯酸形成一个共价键, 这个过程可用由碱上孤对电子指向酸的弯箭头来描述; 亲电剂和亲核剂是有机化学中类似于酸和碱的物质; 碳-卤键是卤代烷烃的官能团, 它含有一个亲电的碳原子可以和亲核剂发生反应, 该反应称为亲核取代反应。

## 帮助学生建立大视野

由于在学习多种有机化合物系列的结构与性能的过程中有如此众多的事实素材, 非常容易使学生在课程中忽略重要的概念。在本版中, 我们在很多节之后特加了小结

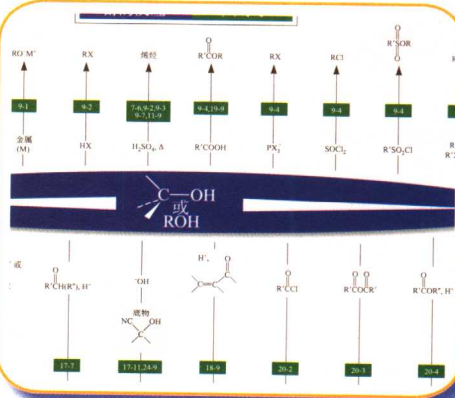
(In Summary), 强调了要求学生们记住的主要概念。

此外, 在每一章的最后部分都有一小节, 称之为大视野 (The Big Picture), 再次强调各命题之间的关系并使众多素材适应于课程的全盘叙述之中。大视野并不是一章的概括总结, 而是作为一个路线图指出我们曾去过何处并走向何方。这一小节经常再次强调每一章引言中的命题而使本章材料前后融会贯通。

我们在某些章的后面仍然保留了反应总结路线图 (Reaction Summary Road Maps), 汇总了用于每个主要官能团制备和应用的化学反应。但是, 为了对学生更为有用, 我们简化了这些路线图。和前几版相同, 制备路线 (Preparation Maps) 指出了每个官能团的可能源由, 也即官能团的前体。反应路线图 (Reaction Maps) 则表明每一官能团如何作用。两张路线图中的反应箭头均标有特定的试剂, 从起始的反应物到终止的产物。箭头还标有本书的节号, 表明课本中讨论反应转化的所在处。

### 大视野

烷烃缺乏官能团, 所以它们不发生官能团化分子中典型的亲电或亲核反应。事实上, 烷烃的反应性能很差。但是在合适的条件下, 它们经历键的均裂而生成具有奇数电子数目的有反应活性的自由基。这是一类化合物的结构……



## 化学家的真实化学

### 侧重于实际应用

本书的每一章都侧重于讨论有机化学在生物学、医学和工业中的应用, 很多内容是本版新增的。这些应用出现在正文讨论中, 有些则在练习中, 还有一

#### 化学亮点 20-2

##### 与细菌的战斗: 抗生素的战争

1928 年晚夏, 苏格兰细菌学家弗莱明爵士 (Sir Alexander Fleming) 去度假。当他回来的时候, 人类的历史进程发生了变化。Fleming 在实验室桌上留了一个含有金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 的培养皿, 在他离开时, 一段时间的冷天气停止了细菌的生长, 与此同时, 青霉菌的芽孢碰巧从地板上漂浮上来落入

培养皿的合成, 并杀死细菌。

##### 青霉素的作用

转肽酶 → 青霉素



1956 年, 从一个细菌的发酵液中发现一个更为复杂的抗生素, 万古霉素 (vancomycin) 该细菌来源于婆罗洲 (Borneo) 丛林的土壤之中 (青霉素、红霉素和万古霉素的分子模型示意图, 见本书封面)。由于纯化困难, 使得这个物质直到 20 世纪 80 年代才被用作药物, 而当时具有的所有已知抗生素的金黄色葡萄球菌已经对人类的

可以与细胞壁生长中高分子末端的氨基酸形成紧密的氢键网络, 从而阻止它们与其他氨基酸键连。但是在十年内, 又出现了耐万古霉素的金色葡萄球菌菌株, 它在聚合物末端微小的结构改性, 破坏了万古霉素与之键合的能力。科学家与细菌世界之间的战争仍在继续, 新的抗生素不断地被合成, 并进行活性测试; 同时, 微生物也在继续



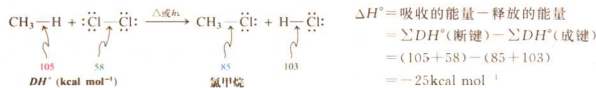
22-23. 万友可(枸橼醛西地那非, 见本章开篇)于1998年进入市场, 是治疗男性阳痿(MED)的有效方法。它是含氮化合物用于冠心病治疗的临床时偶然发现的。它通过在勃起组织中产生更多的一氧化氮(NO)最终引起血管扩张而起作用(见化学亮点29-13)。以下是万友可最初在实验室的制备路线。



烷烃燃烧释放出大量能量, 为现代工业社会提供了动力。我们在第2章已经了解到烷烃没有官能团, 那么, 燃烧又是如何发生的呢? 本章我们会看到, 烷烃不很活泼, 但却能进行几种类型的转变。这些过程(燃烧即为其中的一个例子)并不涉及酸碱化学, 而是被称为自由基反应。尽管在本课程中我们不会深入探讨自由基反应, 但它们在生物化学(例如, 衰老和疾病的过程)、环境(对地球臭氧层的破坏)以及工业(合成纤维和塑料的生产)等方面起着重要作用。

自由基反应起始于键的断裂, 或键的裂解。我们检测了该过程的能量变化并讨论了其发生的条件。本章的重点将讨论卤化——烷烃的氢原子被卤素取代的自由基反应。卤化反应的重要性在于, 它产生了一个活性官能团, 即把烷烃转变为卤代烷, 从而有利于进一步的化学转变。对于每个这种过程, 我们都会讨论所涉及的机理, 详细解释反应是如何发生的。我们会看到, 对于不同的烷烃, 以及相同烷烃分子的不同键, 反应的速率可能会不同, 我们也会了解到为什么会如此。有机化学中所有的反应都是通过有限的几种机理发生的。机理可以使我们理解反应是如何发生的、为什么能发生, 以及反应中可能生成什么产物。本章, 我们会运用机理的观点来阐述含卤化学品对同温层的臭氧层的影响。

最后, 我们将简单讨论一下烷烃的燃烧, 并指出该过程是如何成为有机分子能量数据的有用来源的。



反应



### 根据结构与功能统一对全书各章的编排

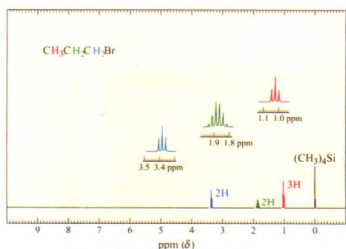
卤代烷烃的结构及其结构如何决定卤代烷烃在亲核取代反应及消除反应中的行为是第6、7章的主题。相继的几章介绍官能团的内容, 并按卤代烷烃的相同安排加以叙述: 命名、结构、光谱、制备、反应及生物学和其他应用。由于对结构和性能的侧重, 我们在讨论所有新的重要反应时, 同时讨论它的机理, 而不是将这些讨论分散至全书各个部分。这种对反应和机理讨论的统一安排相信将使学生大为受益。

我们对醇类讨论较早(第8、9章)。因为对醇类化学的理解将易于领会它们在合成中的中心作用。类似地, 我们在马尔可夫尼可夫规则(第12章)之前介绍碳正离子(及其重排反应, 见9-3节), 在共轭多烯(第14章)之前介绍烯炔(第12章); 共轭多烯则在芳香系统(第15章)之前。

在学习了一些基本的官能团之后, 在本书的上半部(第10、11章)即提出了谱学内容, 继续强化了结构如何影响性能的主题。这样的编排使学生能在以后的官能团讨论中贯穿应用谱学技术。

### 谱学的最新描述

我们将谱学结合在有关章节中, 但都以模块形式出现, 因而教师可在课程的任何阶段介绍谱学。对于核磁共振谱进行了全面修订



些则在化学亮点(Chemical Highlight)的框格中。应用的题材从对抗药性病菌的新抗生素家族(第20章)至导电有机聚合物(第14章)乃至稠环碳氢化合物化学的最近进展(第15章)。最新应用则包括合成氯化物与同温层的臭氧层(第3章), 自然界中的手性物质(第5章)以及碳水化合物衍生的甜味剂(第24章)。

全书一直强调有机化学的主要应用, 即合成新化合物和新材料。我们强调发展好的合成策略和避免误导, 这些均出现在运用概念解题和综合题中。对生物学和医学有重要作用的物质的专门合成在很多章节中均有讨论。

### 反应的早期介绍

学习结构如何影响性能的决定因素来源于对有机反应的理解。在本版中, 我们修改了第2章, 更加侧重于极性反应, 并在全课程中强调它们的重要性。然而, 和前几版相同, 我们详细讨论的第一个反应则是第3章中的甲烷自由基卤化反应。这样的顺序使我们在联系到最简单的有机键C—H键和C—C键时, 引入键离解能和自由基稳定性的概念。因为甲烷的卤化并不包含离子性物种, 从而使我们能从热力学的角度和势能图的角度对反应的全过程及单个步骤进行分析。这将使学生掌握一项新的工具, 对于所有将遇到的转化反应能判断其可行性。最后, 选择这个先导反应也使我们

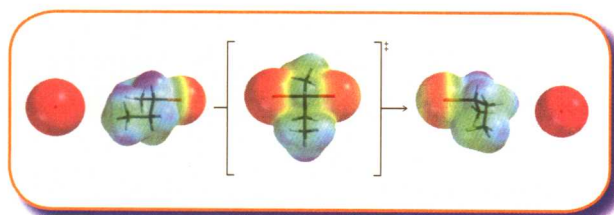
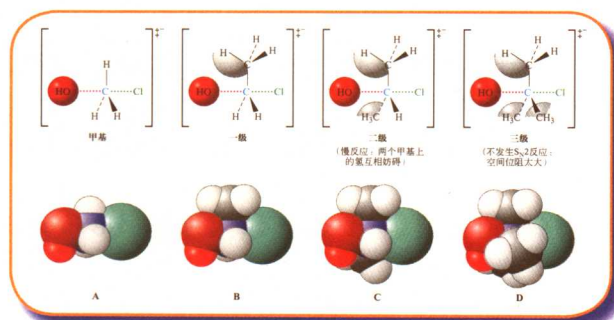
能归纳到反应性和选择性的问题, 并为学生提供一模型, 说明如何处理含有若干相等反应位点的分子。页边的反应图标(Reaction)突出指明在本书中讨论的多数主要反应的位置。



(第 10 章), 以 300MHz 谱图取代了旧的 90MHz 谱图。在以后各章中也均采用新的 300MHz 谱图。如同过去各版一样, NMR 和 IR 谱学均列于本书上半部的最后, 使学生能熟悉应用官能团来解释谱学的方法, 从而能够在介绍其他类型化合物时理解它们的谱学特征。我们在介绍离域  $\pi$ -系统 (第 14 章) 时, 引入紫外-可见光谱, 在处理羰基化合物时引入质谱 (用于说明  $\alpha$ -断裂的 McLafferty 重排反应, 第 20 章)。在某些正文讨论和习题中使谱学技术综合地用于结构测定。

## 动感形象的有机化学

本版仍旧重视反应机理, 因为这是理解反应为何发生和如何进行的学习之道。为回应读者的意见, 本版增加了推电子箭头的使用, 在 2-2 节中先期介绍, 在 6-3 节及以后各章中再次强调。



我们继续使用页边的机理 (Mechanism) 图标来突出标明重要机理的位置。本版还增加了多媒体链接图标, 指出这些机理已由 W. H. Freeman 网站进行动画制作。为了加强使学生理解: 相对少的机理类型可适用于大多数的有机反应, 我们在第 14 章之后增加了幕间曲 (Interlude), 总结了各类机理。

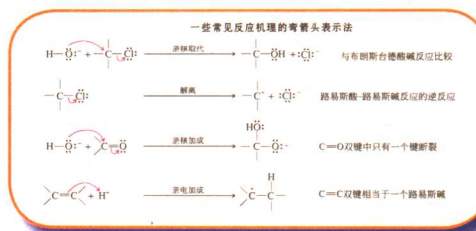


多媒体链接

## 幕间曲

### 有机反应机理小结

虽然, 关于有机化学的学习才进行了一半, 但事实上, 随着第 14 章的结束, 我们已经了解到了有机转化过程的三个主要类型: 自由基反应、极性反应和周环反应。本节将对目前已经接触到的反应在机理上做一个小结。



我们仍然保留了计算机制作的球棒模型和空间充填模型。如同前几版, 页边图标指出学生在此处搭建模型 (Model Building) 将对学生形象地观察三维结构和动态学更有帮助。本版中, 我们增加了很多物种的静电势能图, 可使学生看到电荷分布是如何影响与其他物种之间的行为。这里再一次说明: 结构决定功能。

搭建模型

机理

## 附录

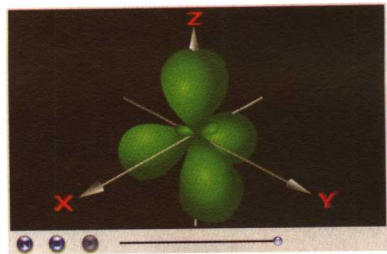
www.whfreeman.com/vollhardtschore4e 网站是由 W. H. Freeman 公司和 Sumanas Inc 联合建立的多媒体学习工具 (有些动画和动画化的机理是由 Roy Tasker 和西悉尼大学发明的 VisChem 项目用剧情描绘板描绘的)。网站功能的特色均与本书一致。这个有互动功能网站的两个特色是与书本课文结合的, 并用多媒体链接图标标明在本书的叙述部分。



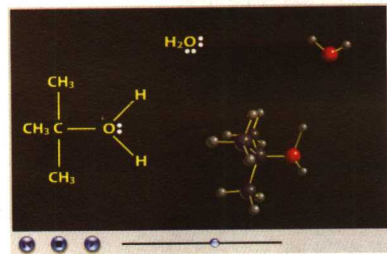
多媒体链接



• **动画**：网上动画使学生能在微观层次观察运动、三维形象、原子和分子的相互作用以及化学反应。内容着重于轨道和杂化。



• **动画展示机理**：多于 25 幅动画使学生以结构式及球棒模型观察分子的相互作用。内容包括化学反应性、结构及键合。



网站的其他特点有：

• **分子数据库** 120 CHIME 分子模型用分子类型归类——包括本书所有结构，用三维动画展现并有多种显示选择。

• **在线测验** 每章中 15~20 个随机多重选择的习题，具有评阅和反馈功能。分数储存可由教员以后察看。

• **命名练习** 设计为用于强化记忆的 19 个选择-填入练习 (drop and drag)。

• **反应练习** 用于帮助记忆的 16 个选择-填入练习。

• **工具** 互动的周期表及 Flash 格式的计算器。

**学习指南** 由 Neil Schore 编写，提供了本书和附录的直接连接。习题范例的解题及章后习题的解答均列于本指南。章节的解答指出错误逻辑的圈套并帮助学生能形象地看到各道练习的解答步骤。表格总结了各个官能团的谱学特征。本指南还附有关键词的汇编。ISBN 0-7167-9759-3。

**计算机化的测验题库** 由 Baylor 大学的 Charles M. Garner 和 Kevin G. Pinney 编制，可以 CD-ROM 的双重平台形式得到。教员可方便地改变或增加试题，也可加入自己的电子制图。教员如喜爱测试题库的硬拷贝，也有打印选择。

**Maruzen 分子结构模型组** 学生需要时可购买。这一套重要工具可用来表现轨道，单、双和叁键以及原子的位置。ISBN 0-7167-4822-3。

## 实验手册

Jerry R. Mohrig, *Carleton College*

Christina Noring Hammond, *Vassar College*

Paul F. Schatz, *University of Wisconsin-Madison*

Terence C. Morrill, *Rochester Institute of Technology*

《有机化学现代课目及实验》 (*Modern Projects and Experiments in Organic Chemistry*) 将帮助教员使他们的有机化学实验室成为新发现和批判思维的场所。在传统实验之外，实验手册还设置了一些以科学探究为基础的实验及几周的实验课目，以帮助学生更好地了解实验室的工作实际是如何完成的。不是简单地要学生按指引的去操作，而是使学生知道自己如何研究实验过程。以下两种版本在内容上完全相同，只是根据实验室设备的不同而有所区分。

## 有机化学现代课目及实验

微型和标准接口小型装置 ISBN 0-7167-9779-8

## 有机化学现代课目及实验

微型和 Williamson 小型装置 ISBN 0-7167-3921-6

## 有机化学常用技术

微型, 标准接口小型装置, Williamson 小型装置 ISBN 0-7167-6638-8

(*Modern Projects and Experiments in Organic Chemistry*) 一书的设计用以提供最高质量的内容, 学生易懂, 教师能灵活应用。项目包括

## 1. 实验手册, 两种不同版本:

微型及标准接口小型装置

微型及 Williamson 小型装置

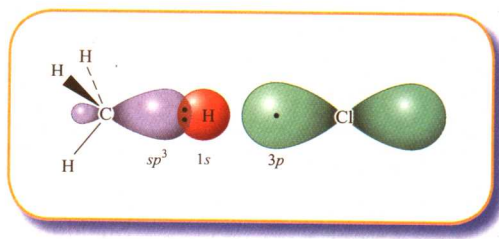
2. 客户使用选择: 所有实验均可通过 Freeman 的客户发行服务获得, 网址为 <http://custompub.whfreeman.com>, 教师可使用这一服务制作他们自己的实验手册, 甚至还可增添其他材料。

3. 化学常用技术: 在配套书的这一卷, 简明而全面地提供给学生有关重要技术的详细叙述。

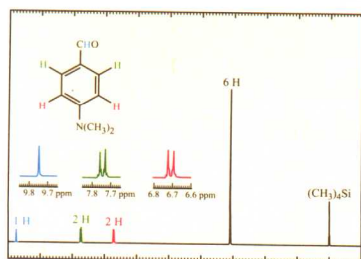
4. CD-ROM 与实验手册、客户使用手册或常用技术手册配套应用。

## 颜色功能性应用的说明

我们持续性地并功能性地使用不同的颜色, 用以帮助学生掌握基础原理, 包括命名、轨道、立体化学的顺序规则、谱图和官能团的关系、分子转换的拓扑变化以及官能团的反应活性。颜色用于练习题、各章的总结及习题。在本版中我们对于颜色在反应图示中的应用重新进行评价并简化了它的应用。例如, 只要可能,  $s$  轨道总用红色,  $2p$  轨道为蓝色,  $sp^n$  杂化轨道用紫色而  $3p$  轨道用绿色。



颜色还用于表示有机分子的名字和结构之间的关系。如右图所示 (见第 11 章), 给予分子独特化学性质的官能团和其他基团在主干上都能区分。



颜色也用于联系谱学特征和某一分子单元。例如右侧图谱中三种颜色表示三种不相等的氢所对应的三种独特的峰。这种观察可以帮助学生在知道一个分子的谱图后鉴别这个分子。



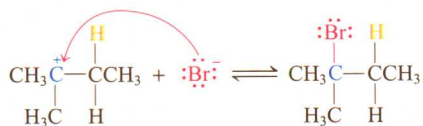
记住用颜色表示取代基的优先级:

- a. 最高—红色;
- b. 次高—蓝色;
- c. 第三高—绿色;
- d. 最低—黑色。



颜色也可提供了解分子的立体化学, 即原子在空间排布的信息。学生在第 5 章中将会看到取代基在三维空间的位置可按照“顺序规则”给出它们的优先顺序。指定的优先顺序按照红、蓝、绿和黑的顺序递减。

#### 步骤 4. 溴离子攫取



更为重要的是, 颜色还经常用来显示在反应机理中官能团是如何转换的。富电子或“亲核”部分用红色表示; 缺电子或“亲电”片段为蓝色; 自由基和离去基团为绿色。在这些转换中红色箭头表示电子的移动方向。

## 致谢

我们感谢以下各位教授, 他们翻阅了第四版的原稿。

Dawood Afzal, *Truman State University*

Ardeshir Azadnia, *Michigan State University*

Dave Baker, *Delta College*

David Bergbreiter, *Texas A&M University*

K. D. Berlin, *Oklahoma State University*

Neil R. Branda, *University of Alberta*

Richard Bunce, *Oklahoma State University*

Martin J. Campbell, *Henderson State University*

Sheldon I. Clare, *University of Arizona*

Edward Clennan, *University of Wyoming*

Barry A. Coddens, *Northwestern University*

Gilbert Cook, *Valparaiso University*

Sergio J. Cortes, *University of Texas-Dallas*

Carolyn A. Dockus, *College of DuPage*

Norma Dunlap, *Middle Tennessee State University*

Robert Dyer, *Northeastern State University*

Eric Enholm, *University of Florida*

Alla Gamarnik, *University of Maine*

Charles M. Garner, *Baylor University*

Rainer Glaser, *University of Missouri-Columbia*

Christopher M. Hadad, *Ohio State University*

James Hagen, *University of Nebraska-Omaha*

Steven Hardinger, *UCLA*

Colleen Kelley, *Northern Arizona University*

Madeleine M. Joullie, *University of Pennsylvania*

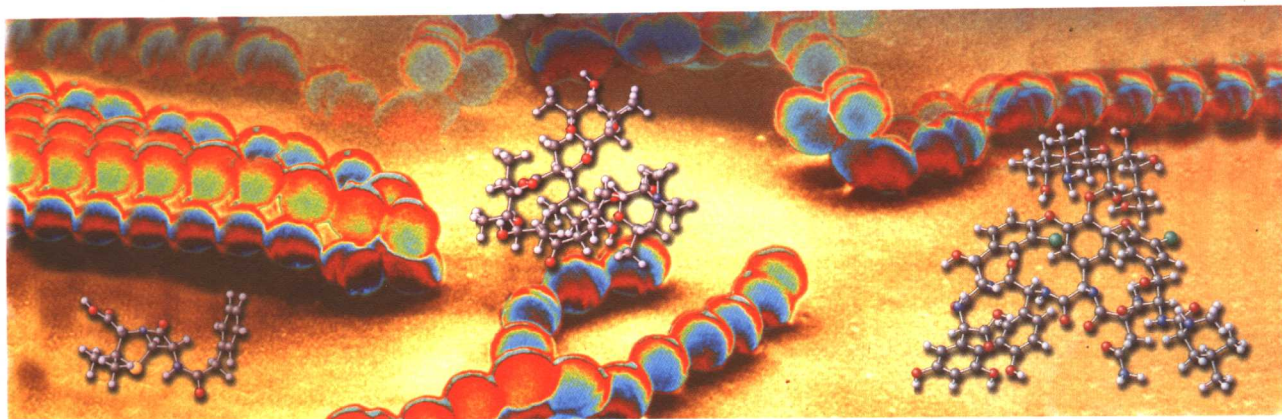
Bob Kane, *Baylor University*

Carl J. Lovely, *University of Texas at Arlington*  
John MacDonald, *Northern Arizona University*  
David McKinnon, *University of Manitoba*  
Barbara Migaj Grant, *MacEwan College*  
Bernard Miller, *University of Massachusetts*  
Debra L. Mohler, *Emory University*  
Melekeh Nasiri, *University of California, Davis*  
Paul R. Rablen, *Swarthmore College*  
Paul Sampson, *Kent State University*  
John B. Searle, *College of San Mateo*  
Jennifer Niven Shepherd, *Gonzaga University*  
Stanislaw Skonieczny, *University of Toronto*  
Robert P. Smart, *Grand Valley State University*  
Janice Paige Stevenson, *Virginia Tech*  
Kevin G. Pinney, *Baylor University*  
Paris Svoronos, *Queensborough Community College*  
Edward E. Waali, *University of Montana*  
Anne Wilson, *Butler University*  
Laurie Witucki, *Grand Valley State University*  
Jonathan Zerkowski, *Loyola University-Chicago*

Peter Vollhardt 感谢他在 UC Berkeley 的合成化学和物理化学的同事们，特别是 Bob Bergman、Ron Cohen、Darleane Hoffmann、Hal Johnston、Rich Saykally、Andrew Streitwieser 和 Evan Williams 等教授，他们给出很多总体的和专门的建议。他也感谢他的行政助手：Bonnie Kirk 在制作和处理原稿及校样中的后勤工作；他的研究生们：Peter Dosa 和 Michael Eichberg 描绘的静电势能图；Ognjen Miljanic 记录高场核磁谱并且和 David Barry 及 Phil Leonard 一起编写索引。

我们还要感谢对本版出版做出贡献的人：W. H. Freeman 公司的编辑 Jessica Fiorillo 和 Yolanda Cossio，他们从出版理念到出版全过程的指导；发展编辑 David Chelton。是他努力使我们用毅力和幽默把这项计划坚持下去；Charlie Van Wagner 用很高的技巧处理附录，助理编辑 Guy Copes 协调我们的全部工作；也感谢出版人，Michelle Julet，感谢她持续地远见和支持。我们还感谢 Freeman 公司的项目编辑 Mary Louise Byrd，版面设计人 Vicki Tomaselli 及出版联络人 Susan Wein，感谢他们精湛的工作，甚至对最微小细节的关注；并且感谢 TechBooks 的项目经理 Carole Kuhn。





## 与生物学相关的实例

### 第1章 有机分子的结构与化学键

- 酸-碱化学以及自然界中的色彩 (导言)
- 有机化合物-生命的构筑单元 (导言)
- Wöhler 的尿素合成 (1-1 节)
- 糖精: 商业上使用的最早的人工合成的有机化合物之一 (化学亮点 1-1)
- 构造异构体: 前列环素和凝血噁烷 (1-9 节)
- 致癌物的结构特征 (习题 42)
- 一种口服避孕药 lynestrenol 中的极性键和原子 (习题 42)

### 第2章 结构和反应性: 酸和碱, 极性和非极性分子

- 叶子表面防水蜡质层中的烷烃 (2-6 节)
- 烷烃信息素: 通过化学模仿进行的“性欺骗” (化学亮点 2-1)
- 自然界中有机物的化合物种类和官能团 (习题 38)
- 自然界中有机化合物中的烷基的命名方法 (习题 39)

### 第3章 烷烃的反应: 键的裂解能, 自由基卤化、相对反应性

- 自由基反应, 疾病, 衰老与环境 (导言)
- 催化剂和酶: 催化剂的功能 (化学亮点 3-1)
- 氯化反应, 三氯乙醛和 DDT (化学亮点 3-3)
- 同温层中的臭氧保护层和地球上的生命 (3-9 节)
- 自然界中有机物的自由基反应 (习题 25)

### 第4章 环烷烃

- 墨西哥薯蓣, 薯蓣皂苷配基以及合成的甾族化合

物 (导言)

- 萜类化合物 (例如菊酸、薄荷醇、樟脑和紫杉醇) (4-7 节)
- 甾族化合物 (例如胆固醇, 可的松以及甾族激素) (4-7 节)
- 节育: 从“避孕药丸”到米非司酮 (化学亮点 4-2)
- 葡萄糖的椅式构象 (习题 32)
- 自然界中萜类化合物的结构特征 (习题 33 和 35)
- 天然萜类化合物和甾族化合物的官能团 (习题 34 和 36)
- 自然界中有机物的张力环 (习题 37)
- 梭链孢酸, 一种反常的天然甾族化合物 (习题 40)
- 皮质激素生物合成过程中的酶催化氧化 (习题 41)
- 甾族化合物合成中的自由基转化反应 (习题 41)

### 第5章 立体异构体

- 镜像: 云杉树和橙子 (导言)
- 自然界中的手性物质: 丙氨酸, 乳酸和香芹酮 (化学亮点 5-1 和 5-2 节; 同时参见习题 36)
- 绝对构型: 历史的回顾——甘油醛 (化学亮点 5-2)
- 氨基酸的非对映异构体——异亮氨酸和别异亮氨酸 (练习 5-15)
- 酒石酸的立体异构体——路易斯·巴斯德 (化学亮点 5-3)
- 手性药物: 外消旋的还是对映体纯的? (化学亮点 5-4)
- 多巴胺氧化成去甲肾上腺素 (5-7 节和习题 57)
- 自然界为什么是“手性”的? 通过酶进行的对映