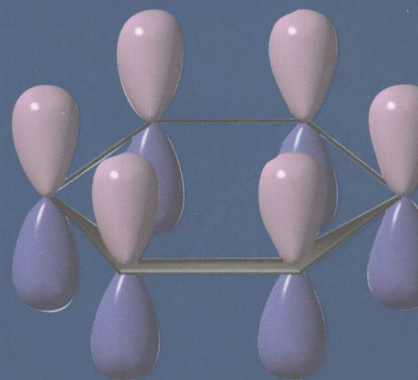




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学



中山大学 香港科技大学
古练权 汪波 黄志纾 吴云东 编著



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

中山大学 香港科技大学
古练权 汪波 黄志纾 吴云东 编著

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是按照有机化合物的结构与性质的关系以及有机化学的反应类型为主线的新体系来安排教学内容和顺序的有机化学教科书。全书分为三大部分,共二十章。第一部分是有机化合物的结构和性质。介绍有机化合物的结构理论、各种类型官能团的结构特征,化合物的命名原则及规律、结构和物理性质、化学性质以及波谱性质特征等。第二部分是有机化学反应。按照反应类型分类,系统讨论各类有机化学反应的基本特点和规律,包括反应机理、反应活性、选择性、立体化学以及在合成中的应用等。第三部分是生物有机化合物。介绍生物体中的主要有机化合物的结构、性质特点及生物功能。

本书可作为高等学校化学、生命科学和药学等专业的本科生学习有机化学课程的教科书或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/古练权等编著. —北京:高等教育出版社,
2008. 11

ISBN 978 - 7 - 04 - 024362 - 8

I. 有… II. 古… III. 有机化学 - 高等学校 - 教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 145192 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 岳延陆 封面设计 于涛 责任绘图 尹莉
版式设计 马敬茹 责任校对 杨雪莲 责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京新华印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2008 年 11 月第 1 版
印 张	53.25	印 次	2008 年 11 月第 1 次印刷
字 数	1 320 000	定 价	61.00 元
插 页	2		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 24362 - 00

序

大部分基础有机化学教科书都是以有机化合物的官能团为线索来安排教学内容的。这种编排的好处在于每一章的内容相对独立和系统,学生不会因为某一部分没有掌握好而影响到后续章节的学习。缺点是不同官能团之间的内在联系与区别往往得不到很好的阐述,而且相似的内容重复较多。十多年前我在香港科技大学开始我的教学生涯时就设想,可否按照有机化合物的结构与性质的关系以及有机化学的反应类型来安排教学内容和顺序? 2000年,高等教育出版社邀请中山大学古练权教授和我新编一部化学专业学生使用的《有机化学》教材。我觉得这是一个很好的机会,共同尝试写出一部在编写理念、章节结构和内容安排方面有所创新的《有机化学》教材。2001年,中山大学古练权、汪波、黄志纾和我开始了新编《有机化学》教材工作。经过将近八年的共同努力,在中山大学进行教学实践的基础上,经过多次修改,终于将这部《有机化学》教材交付出版,与广大老师和同学们见面。

本书分三部分。第一部分:系统介绍有机化合物的结构理论与结构特征,命名,物理性质和化学性质概述,以及光谱学性质。第二部分:按有机化学反应进行分类阐述,详细讨论了有机化学反应的机理、反应活性、选择性、立体化学特征以及合成应用。第三部分:介绍了脂类,糖类,氨基酸、多肽和蛋白质,核苷酸和核酸等生物大分子的结构、性质及生物功能。

本书的第一个特点是强调有机化学的系统性。以化合物的结构为主线,系统讨论化学结构对反应特性及其规律的影响。例如,卤代烃、醇、醚、硫醇、硫醚以及胺等化合物,都有一个碳-杂原子极性共价键。由于不同杂原子电负性不同,结果导致它们进行亲核取代反应的活性有很大差别。按照反应类型编排系统地学习有机化合物的结构与反应,有利于理解它们之间的内在联系和区别。所以,第一部分是学习有机化学的基础,也是学习的难点。希望老师和同学一定要注重结构与性质关系的教与学。

第二个特点是强调有机化合物基础结构理论。特别强调利用定性的分子轨道理论阐述有机化合物的结构与性质的关系。事实上分子轨道理论是目前理解化学反应最成功的理论。例如,利用分子轨道理论,可以很好地理解为什么烷烃不活泼,而烯烃和炔烃则容易发生亲电加成反应。又如,分子轨道理论可以很好地解释各种芳香分子和芳香离子的特殊稳定性。因此,学好分子结构基础理论是非常重要的。

第三个特点是强调有机酸碱理论的重要性。本书在第四章中用了较大的篇幅系统介绍各类化合物的酸碱性质及其影响因素,并在后续的章节中广泛地应用有机化合物的酸碱性强弱对比,及应用酸碱理论来分析阐明反应活性的差异。例如,不同的羰基化合物的 α -氢酸性不同,因此与 α -氢相关的反应中表现出的反应活性也不同。又如,离去基团的离去倾向与离去基团形成的负离子碱性密切相关。

总之,本书在编写理念、章节结构和内容安排方面都是一个新的尝试。其优点是系统性和理论性比较强,有助于引导学生在较高的层面上来学习有机化学,为学好和学活有机化学打下基

础。同时,由于减少了重复内容,篇幅大大减小,有利于学生的阅读与学习。当然,上述特点也对教师和学生提出了更高的要求,希望使用本书的老师 and 学生在系统性和理论方面多下功夫。我们本着探索和学习的愿望,希望通过本书与广大的同行交流,更希望大家提出宝贵意见,使之不断改进和成熟,目的是提高基础有机化学的教学效果和水平。

吴云东

2008年7月25日

前 言

有机化学是化学、生命科学、药学及相关学科专业的一门重要基础课。在有机化学 100 多年的发展历史中,有机化学教科书经过不断总结经验和改进,已经形成了一个完整体系。出现了许多影响很大、应用很广的教科书。

随着有机化学的发展,特别是近几十年来,有机化学与生命科学及相关学科的相互交叉和渗透的深入,新的反应和现象不断发现,新的理论不断阐明,先进研究手段的广泛应用,使有机化学的内容越来越丰富。作为基础课程的有机化学,如何在保证学科的基础性和系统性基础上,在不增加学时的情况下,使学生能够更好和更全面地学习和掌握有机化学的基本内容和知识,已经成为有机化学教学中的一个突出课题。我们在认真研究了目前国内出版有机化学教科书基础上,结合我们多年的教学经验和对学生基础的分析,决定尝试编写一本按照有机化合物的结构与性质的关系以及有机化学的反应类型为主线的新体系来安排教学内容和顺序的有机化学教科书,希望能更好地体现有机化学学习的规律性和系统性。从 2001 年开始,我们在中山大学进行教学实践的基础上,经过多次修改,终于完成了这部《有机化学》的编写工作。

教科书体系简介

本书按照有机化合物的结构与性质的关系以及有机化学的反应类型来安排全书的章节。全书内容分为三个部分:一、有机化合物的结构和性质;二、有机化学反应;三、生物有机化合物。

第一部分包括有机化合物分子结构基础、饱和碳氢化合物、不饱和碳氢化合物、含杂原子官能团化合物和有机酸碱理论、分子的手性与旋光异构、色谱和光谱等六章(第一章到第六章)。

第一章:系统介绍了原子结构与价键理论,分子轨道理论和杂化轨道理论,介绍了基本活性中间体的结构。此外,还介绍了有机化合物结构的表示方法,阐述了各种官能团化合物的分类及其结构特征。这些基本理论是正确认识有机化合物价键结构特点以及分子三维结构的基础,也是全面掌握有机化学内容的基础。

第二章到第五章:分别阐述了碳氢化合物烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃,以及各种官能团化合物的基本结构、稳定性以及化学反应特征。讨论了有机化合物的异构现象,介绍了有机化合物立体结构的表示方法。系统讨论了有机化合物酸碱理论以及影响有机化合物酸碱性的电子效应和空间效应。

第六章:介绍了有机化合物的分离纯化的原理和技术。系统介绍了紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的基本原理、技术,讨论了有机化合物波谱特征性质与结构的关系,以及如何利用波谱数据分析化合物的结构。

第一部分的学习重点是:全面掌握有机化合物的结构理论,并建立有机化合物的三维空间结构概念。全面掌握有机化合物酸碱理论、影响因素及其对有机化合物性质的影响。例如,在有机化学中,很多化学反应可以看成是酸碱反应,有机反应能否顺利进行以及反应活性如何都可以用化合物的酸碱性强弱进行分析。

本书的第二部分将根据反应类型对有机化学反应进行系统讨论。包括：有机化学反应的基本问题、 sp^3 杂化碳原子的亲核取代反应、消去反应、不饱和碳-碳键的加成反应、氧化还原反应、芳环的亲电亲核取代反应及芳环取代基反应、羰基化合物的亲核加成和亲核取代反应、羰基 α -取代反应和缩合反应、分子骨架重排反应与周环反应和多步骤有机合成等十章(第七章到第十六章)。本部分是全书的主体。在有机化合物的结构理论和酸碱理论指导下,应用热力学和动力学的基本原理全面认识有机化学反应的规律、反应机理。系统讨论反应条件及反应物结构对有机化学反应的活性及选择性的影响规律及有机反应立体化学特征。学习如何应用有机化学反应特点和规律,分析和解决有机合成问题。

这一部分的学习重点是理解和掌握各类有机化学反应的规律、反应机理及不同反应之间的内在联系。由于本书是按照有机化学反应类型分章节进行讨论的,因此,在每一章中,都可能涉及各种不同类型的化合物。所以,对不同化合物的结构特点、官能团性质及其相互影响等都必须全面掌握。难点是同时需要理解和掌握的内容和信息比较多;优点是有益于对比、认识不同类型化合物的反应规律,全面系统地掌握不同类型化合物的反应特点。

第三部分内容是生物有机化合物,包括:脂类,糖类,氨基酸、多肽和蛋白质,核苷、核苷酸和核酸等四章(第十七章到第二十章)。着重介绍生物体中的主要有机化合物的结构、性质特点及生物功能。这一部分内容对于理解有机化学与生命科学的融合和交叉,学习如何应用有机化学的观点、理论和方法解决生命科学中的化学问题至关重要。本部分相关内容也是学习其他相关课程,如生物化学、化学生物学、药物化学、食品化学、营养化学以及环境化学等的重要基础。

在采用本教材进行实际教学时,可以根据不同学校和不同的专业方向需要对书中的内容有所取舍。如生命科学和药学的非药化专业学生,可以少学习一些与有机合成相关的内容。但是有一点是共同的,都需要学习好第一部分以及第二部分的基本内容,系统掌握有机化合物结构与性质的关系。

另外,在本书中也适当加入了一些有机化学及相关学科进展的知识介绍内容(部分以小资料形式出现),将有助于开阔同学们的知识面和提高学习兴趣。

学习方法引导

有机化合物种类繁多,反应变化复杂。如何从复杂的体系中总结出有机化学的系统性和规律性,是有机化学教科书希望解决的问题。本书与目前使用的有机化学教科书在编排体系上是完全不同的。因此,有必要对如何更好地使用本书进行学习做一些介绍,供同学们参考。

首先,扎实地掌握有机化合物结构是学好有机化学的第一步。结构决定性质,这是化学学科的基本规律。有机化合物数目非常庞大,但是类型却只有十几种,每种类型的有机化合物的性质都有一些共同之处,主要由官能团结构特征决定每一类型化合物的性质特征。因此,掌握各官能团的结构特征尤为重要。在有机化合物基本结构基础上,理解和掌握反应的特点、作用机理和规律,是全面和系统地掌握和应用各种有机化学反应的关键。

在有机化学学习中,初学者普遍感到困难的是难以掌握有机化合物的三维空间结构。建议同学们从学习第一章的杂化轨道理论开始就采用一些辅助工具,如分子模型和化学绘图软件(如 ChemOffice 的 Chem3D)等,这有助于在头脑中建立起有机分子的三维空间图像。为了更准确客观地表示有机化合物的结构,也为了帮助同学们尽快掌握有机化合物的三维空间结构,本书尽可能多地采用了三维立体结构的表示方法。同学们在学习时,如果能经常动手画一画有机化合

物的立体结构,则可以更快更扎实地掌握这部分内容。

第二,学好有机化学,加强理解基础上的记忆是十分必要的。这就需要在学习中熟悉、掌握和应用结构与性质关系的基本规律。这些基本规律包括有机化学结构理论,酸碱理论,官能团之间相互转换规律,反应热力学、动力学基本原理以及影响化合物性质的电子效应和空间效应等。

价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论是最基本的结构理论,其中的难点在于分子轨道理论。基础有机化学中,要求定性地掌握分子轨道理论的基本要点及其对有机化学问题的阐述。本书采取了逐步深入的方式进行讨论。在第一章、第三章和第十五章分别介绍了该理论的基本要点,并对共轭体系、芳香性,以及前线轨道理论和对称性守恒原理对周环反应条件和立体化学特征进行了分析和阐述。

与其他有机化学教科书不同,本书特别强调了运用有机酸碱理论及有机化合物的酸碱性强弱来分析和理解有机化学反应的特征。因为有机化合物中存在多种原子与氢形成的化学键,如 C—H、O—H、N—H、S—H 和 P—H 键等。根据质子酸碱理论,当上述这些化学键发生异裂,氢以质子形式离去时,实际上是这些氢的酸性的体现。因此,相关化合物的反应活性可以直接用这些氢的酸性强弱来进行衡量。由于质子酸碱强弱体现的是溶液中的性质,且可以用 pK_a 值定量的衡量,因此,也为有机化学反应性质提供了一个可以参考的定量标准。建议同学们在课程学习初期特别注重加强第四章内容的学习。如果能在第一部分较好地理解并记住一些典型有机化合物类型的酸碱性基本数据,则有利于在后面有机反应学习中理解和分析有关反应的活性与选择性。

第三,尽可能多地完成本书各相关章节的练习题。这对于学好有机化学是十分有帮助的。多年的教学实践中,很多同学反映说,听得懂课,看得懂书,但是却不会做题。究其原因还在于没有扎实地掌握基本理论和规律。同时,还必须认识有机化学反应条件的重要性。一个官能团在不同的反应条件下可能发生多种类型反应。而多官能团化合物,则可能发生更多、更复杂的反应变化。除了要考虑反应条件外,多种官能团在分子内或分子间的相互作用和影响也是需要考虑的因素。因此,掌握扎实的基本理论和反应规律,善于根据不同情况和条件分析主要的反应部位和反应方向,多实践,多总结,多思考,就能提高分析问题和解决问题的能力。

最后需要强调的是,有机化学课程内容是一个完整的体系。本书按照有机化合物的结构与性质的关系以及反应类型的新体系安排有机化学基本内容,每一章都是后续章节的基础,前后内容一环紧扣一环。因此,循序渐进地掌握每一章的内容十分重要。此外,在学习中应及时地解决每一章学习中的疑惑和问题,因为这些疑惑和问题的累积会成为我们学好有机化学的阻碍。

与本教材配套的课件和授课录像等资料均可以在以下网站上下载,网址为: <http://jpkc.sysu.edu.cn/youjihuaixue/index.htm> 或 <http://ce.sysu.edu.cn/echemi/oc/>。

致谢

本书从 2001 年确定编写原则、章节结构和内容安排,到 2003 年 9 月写出初稿,再到今年将书稿交出版社,经历了近八年的时间。这期间得到多方支持和帮助,在此我们谨致以诚挚感谢。

本书在七年的教学实践中,得到中山大学化学与化学工程学院、药学院、生命科学院和环境科学学院的同学们的理解和大力支持,并且在学习过程中提出了许多很好的建议。很多同学参加了书稿的绘图和输入工作,为本书的完成作出了贡献。他们是张伟雄、杨贤锋、冯华杰、柯卓

锋、侯金强、彭谦、崔剑方、莫冬传、刘艳、姚尚清、陈泳、周丽华、黎亮、高磊、胡小波、黄映凤、林广欣、李杰、李任民、李志菊、冼超文、幸苑娜、余莉莉、左传为等。与本教材配套的精品课程网站的制作和维护得到中山大学信息与网络中心以及化学与化学工程学院厚朴工作室老师和同学们的大力支持。

本书在七年多来的教学实践中,得到了中山大学化学与化学工程学院和药学院任课老师季凤英、余志刚、刘岚、彭爱云、邱立勤、邵光、黎星术、鲁桂、卜宪章、马林、蔡继文、陈文华、庞冀燕、李厚金、陆伟刚、池振国、曾兆华等的支持和指点。

山西大学的丁景范教授为我们仔细地审阅全书,指出了多处错误,并提出了很多很好的建议。丁教授严谨治学、精益求精的精神使我们深受感动。

高等教育出版社岳延陆、鲍浩波和秦凤英老师在本书编写过程中给予了许多指导和帮助。

我们还要感谢以下基金对本书编写的支持:

1. 21世纪世界银行贷款教学改革项目基金
2. 中山大学教材建设基金
3. 香港科技大学访问学者基金
4. 中山大学博学工程“有机化学立体化教材”项目基金
5. 教育部精品课程建设项目基金
6. 广东省教育厅精品课程建设项目基金

由于本书采用的是新的体系,虽然经过将近八年的实践和多次的修改,错误和不完善之处在所难免。我们诚恳希望阅读和使用本书的广大教师和学生提出宝贵的意见。并欢迎与我们直接进行交流。

E-mail 地址:oc_zsust@yahoo.com.cn

作 者

2008年8月

目 录

绪论	1	3. 有机结构分析方法	4
一、认识有机化学	1	4. 有机合成研究	6
二、有机化学的发展历史	2	三、有机化学是现代科学技术的重要 基础学科	8
1. 有机化合物的认识过程	2	四、百年 Nobel 化学奖列表	9
2. 有机化合物结构探索	2		

第一部分 有机化合物的结构与性质

第一章 有机化合物分子结构基础	15	2.2.1 烷烃的同分异构	44
1.1 原子结构与价键理论	15	2.2.2 普通命名法	44
1.2 有机化合物结构的表示方法	17	2.2.3 烷烃中碳和氢的种类	46
1.2.1 Lewis 结构式	17	2.2.4 烷烃的 IUPAC 系统命名	48
1.2.2 Kekulé 结构式	20	2.3 开链烷烃的构象	52
1.3 分子轨道理论简介	21	2.3.1 乙烷的构象	52
1.4 杂化轨道理论	25	2.3.2 丁烷的构象	54
1.4.1 sp^3 杂化与碳-氢、碳-碳单键	25	2.4 环烷烃的命名	55
1.4.2 sp^2 杂化与碳-碳双键	27	2.4.1 单环环烷烃的命名	57
1.4.3 sp 杂化与碳-碳三键	28	2.4.2 二环桥环烷烃和稠环烃的命名	58
1.4.4 碳原子不同杂化轨道的比较	29	2.5 烷烃和环烷烃的燃烧热、生成热 与稳定性	59
1.4.5 氮原子的杂化轨道	30	2.5.1 燃烧热	59
1.4.6 氧原子的杂化轨道	31	2.5.2 生成热	60
1.5 电负性与键的极性	33	2.6 烷烃和环烷烃的化学反应与稳 定性	61
1.5.1 元素的电负性	33	2.7 Baeyer 环张力学说	62
1.5.2 极性共价键与偶极矩	34	2.8 环烷烃的构象	63
1.6 有机分子的基本骨架和官能团	37	2.8.1 环丙烷的构象	63
1.6.1 有机分子的基本骨架	37	2.8.2 环丁烷的构象	63
1.6.2 有机分子的官能团	37	2.8.3 环戊烷的构象	64
1.7 键的断裂方式与反应活性中间 体的基本结构	39	2.8.4 环己烷的椅型构象	64
1.7.1 化学键的断裂方式	39	2.8.5 单取代环己烷的构象分析	65
1.7.2 自由基和各种离子的基本结构	40	2.8.6 二取代环己烷的构象分析	67
第二章 饱和碳氢化合物	43	2.8.7 环己烷的其他构象	69
2.1 碳氢化合物的分类	43	2.8.8 多环烷烃的构象	70
2.2 开链烷烃的命名	44		

2.9 分子间的非共价作用与烷烃的 物理性质	70	4.5.3 有机化合物的酸性及其影响因素 ...	131
2.9.1 分子间的非共价作用概述	71	4.5.4 有机化合物的碱性及其影响因素 ...	144
2.9.2 烷烃的熔点、沸点变化规律	74	4.5.5 有机反应中常用的质子酸和质子 碱试剂	147
2.9.3 烷烃的溶解性能与疏水作用	77	4.5.6 Lewis 电子酸碱理论及其在有机 化学中的应用	150
第三章 不饱和碳氢化合物	79	4.6 含硫官能团的有机化合物	151
3.1 烯烃的结构和命名	79	4.7 含磷官能团的有机化合物	153
3.1.1 烯烃的顺反异构	79	4.8 杂环化合物的命名、结构与 性质	153
3.1.2 单烯烃的命名	81	4.8.1 分类与命名	154
3.1.3 烯烃中碳和氢的类型	83	4.8.2 结构与基本性质	156
3.1.4 多烯烃的命名	84	4.9 有机金属化合物	157
3.2 炔烃的分类与命名	85	4.9.1 有机金属化合物的命名	157
3.3 烯烃的 π 键与化学性质	87	4.9.2 有机金属化合物的结构	158
3.4 烯烃的稳定性与氢化热	88	4.9.3 有机金属化合物的性质及作用	158
3.5 二烯烃的稳定性与共轭结构	90	第五章 分子的手性与旋光异构	161
3.6 苯的结构与化学反应特性	91	5.1 光学活性与对映异构现象的 发现	162
3.7 苯的共振结构与共振理论	93	5.2 手性分子与手性碳原子	164
3.8 芳香性与 Hückel 规则	99	5.2.1 手性分子	164
3.9 分子轨道理论对共轭烯烃结构 以及芳香性的阐述	104	5.2.2 分子的手性与对称性	164
3.10 芳香烃的分类与命名	107	5.2.3 手性碳原子与对映异构	166
3.11 不饱和烃的熔点、沸点变化 规律	109	5.2.4 手性碳原子的 R、S 构型	168
第四章 含杂原子官能团化合物和 有机酸碱理论	113	5.2.5 手性化合物的对映异构体过 量值	172
4.1 含氮、氧、卤素官能团化合物的 命名	113	5.3 含有两个及两个以上手性碳原 子的手性分子	173
4.2 卤代烃的结构与物理和化学 性质	119	5.4 环状化合物的构型异构问题	176
4.2.1 卤代烃的结构与物理性质	119	5.5 不含手性碳原子的手性分子	178
4.2.2 卤代烃的化学反应特性	121	5.5.1 含氮、磷、硫原子的手性分子	178
4.3 含 C—O、C—N 单键化合物的 结构与物理和化学性质	122	5.5.2 丙二烯型手性分子	179
4.4 含 C=O、C=N、C≡N 键化合 物的结构与性质	125	5.5.3 联芳香类手性分子	180
4.5 有机化合物的酸碱性	129	5.5.4 螺旋形芳香稠环手性分子	181
4.5.1 Arrhenius 酸碱理论	129	5.6 手性化合物的性质	181
4.5.2 Brønsted-Lowry 的质子酸碱 理论	130	5.7 手性识别与对映体的拆分	182
		5.8 潜手性中心与潜手性面	186
		5.9 有机化合物同分异构小结	187
		第六章 色谱和波谱	190
		6.1 色谱技术	191

6.1.1 色谱法的基本类型	191	6.4.4 键的弯曲振动	220
6.1.2 重要的色谱方法	194	6.4.5 红外吸收峰的强度及其影响 因素	222
6.1.3 色谱法的应用	196	6.5 核磁共振谱	224
6.2 质谱	197	6.5.1 核磁共振的基本原理	224
6.2.1 基本原理	197	6.5.2 氢核磁共振波谱	227
6.2.2 高分辨质谱确定化合物分子式	199	6.5.3 碳核磁共振波谱	248
6.2.3 离子化技术种类	199	6.6 紫外-可见光谱	250
6.2.4 质谱中的离子类型	200	6.6.1 原理	250
6.2.5 离子相对强度的影响因素	202	6.6.2 Beer-Lambert 定律	252
6.2.6 质谱裂解规律	204	6.6.3 影响紫外-可见光谱的因素	252
6.3 电磁波与波谱技术	210	6.6.4 可见光谱与颜色	257
6.4 红外光谱	211	6.6.5 紫外-可见光谱的应用	258
6.4.1 原理	211	6.6.6 圆二色光谱简介	262
6.4.2 红外光谱图	212	6.7 综合分析	263
6.4.3 伸缩振动吸收频率及其影响因素	214		

第二部分 有机化学反应

第七章 有机化学反应的基本问题	273	7.6 有机化学反应机理的研究方法	296
7.1 键的解离能与反应中的焓变	273	7.6.1 动力学研究方法	296
7.2 化学平衡与 Gibbs 自由能	275	7.6.2 同位素效应研究方法	296
7.3 反应速率与动力学基本原理	276	7.6.3 反应中间体“捕获”方法	296
7.3.1 反应速率及其与反应物浓度的 关系	277	7.6.4 跟踪反应体系中成分变化方法	298
7.3.2 反应速率与温度的关系	279	7.6.5 示踪原子方法	298
7.3.3 反应过渡态理论与 Hammond 假说	280	7.6.6 立体化学方法	298
7.4 烷烃的卤代反应及其反应机理	282	第八章 sp^3 杂化碳原子的亲核取代 反应	301
7.4.1 自由基卤代反应的特点	282	8.1 有机溶剂的分类以及溶剂化 效应	301
7.4.2 自由基卤代反应机理分析	283	8.2 亲核取代反应能否进行的酸碱 性判断依据	305
7.4.3 烷烃与不同卤素反应的活性	284	8.3 亲核取代反应的 S_N1 和 S_N2 机理	306
7.4.4 烷烃的不同类型氢在卤代反应中 的活性与选择性	285	8.3.1 S_N1 反应机理	307
7.4.5 自由基的结构与烷烃卤代反应的 立体化学	289	8.3.2 S_N2 反应机理	308
7.4.6 烯丙型、苄基型自由基的稳定性	290	8.4 S_N1 反应与离子对机理	310
7.4.7 自由基卤代反应的合成应用	291	8.5 影响 S_N1 和 S_N2 反应的因素	311
7.5 有机反应的其他活性中间体	292	8.5.1 离去基团的影响	312
7.5.1 碳正离子的结构与稳定性	292	8.5.2 底物的烃基结构对 S_N1 和 S_N2 反 应的影 响	313
7.5.2 碳负离子的结构与稳定性	293		
7.5.3 卡宾的结构和稳定性	294		

8.5.3 亲核试剂的亲核性强弱对 S_N2 反应的影响	316	9.10 乙烯型卤代烃消去 HX 的反应	374
8.5.4 溶剂对 S_N1 和 S_N2 反应的影响	319	9.11 芳香卤代烃消去 HX 的反应	376
8.5.5 S_N1 和 S_N2 反应的竞争	321	9.11.1 苯炔的结构	376
8.5.6 分子内亲核取代反应	323	9.11.2 苯炔的反应	377
8.6 S_N1 反应中的碳正离子重排	323	第十章 不饱和碳-碳键的加成反应	380
8.7 通过 S_N1 和 S_N2 反应实现官能团的相互转化	327	10.1 不饱和碳-碳键的结构与加成反应活性	381
8.7.1 卤代烃与醇的相互转化	328	10.2 烯烃与 HX 的亲电加成	383
8.7.2 Williamson 醚合成法	333	10.2.1 烯烃与 HX 加成反应机理与反应活性	383
8.7.3 硫醇和硫醚的合成	335	10.2.2 烯烃与 HX 在气相和溶液相中亲电加成反应	385
8.7.4 胺和磷的制备	336	10.2.3 烯烃与 HX 加成反应的区域选择性	386
8.8 含碳亲核试剂的制备及其亲核取代反应	338	10.2.4 烯烃与 HX 加成反应的立体化学	388
8.8.1 sp 杂化碳亲核试剂	338	10.2.5 烯烃与 HX 加成反应中的分子重排	389
8.8.2 有机金属化合物的制备及其亲核取代反应	339	10.3 烯烃与水和醇的亲电加成反应	390
8.9 醚(环醚)的亲核取代反应	341	10.4 烯烃与卤素和次卤酸的亲电加成反应	392
8.9.1 醚与 HI、HBr 的亲核取代反应	341	10.4.1 烯烃与卤素和次卤酸加成的反应机理	392
8.9.2 1,2-环氧化合物的开环反应	343	10.4.2 烯烃与卤素加成的反应活性	393
第九章 消去反应	350	10.4.3 烯烃与次卤酸加成的区域选择性	393
9.1 消去反应的机理	350	10.4.4 烯烃与卤素和次卤酸反应的立体化学	394
9.2 E2 反应	351	10.4.5 环己烯类化合物与溴的加成反应	396
9.2.1 反应过渡态与反应活性	351	10.5 烯烃与其他亲电试剂的反应	398
9.2.2 E2 反应的区域选择性	352	10.5.1 烯烃的羟汞化-脱汞反应	398
9.2.3 E2 反应的立体化学	355	10.5.2 烯烃与乙硼烷的加成反应	399
9.2.4 环状化合物的 E2 消去反应	357	10.5.3 烯烃与卡宾的加成——环丙烷的合成	401
9.2.5 醇的 E2 消去反应	359	10.6 烯烃的自由基加成反应	402
9.3 E1 反应	360	10.7 炔烃的亲电加成反应和亲核加成反应	404
9.3.1 E1 反应活性及其影响因素	360	10.7.1 炔烃与 HX 的加成	404
9.3.2 E1 反应的区域选择性	361		
9.3.3 E1 反应的立体化学	362		
9.3.4 环状化合物的 E1 消去反应	364		
9.3.5 E1 反应中的重排	364		
9.4 E2/E1 的竞争	366		
9.5 E2/ S_N2 的竞争	367		
9.6 E1/ S_N1 的竞争	368		
9.7 E1cB 反应和似 E1cB 反应	370		
9.8 Cope 消去反应	372		
9.9 邻二卤代烃消去 X_2 的反应	373		

10.7.2 炔烃与 X_2 的加成	405	12.2.5 Friedel-Crafts 酰基化反应	467
10.7.3 炔烃的水合反应和硼氢化-氧化反应	406	12.3 取代基对苯环亲电取代反应的影响: 反应活性与定位规律	471
10.7.4 炔烃的亲核加成反应	408	12.3.1 取代苯的亲电取代反应实验事实	471
10.8 共轭二烯烃的亲电加成反应	409	12.3.2 取代基对苯环亲电取代反应活性影响的理论分析	473
10.8.1 共轭烯烃的 1,2-和 1,4-加成反应	409	12.3.3 取代基对苯环亲电取代反应区域选择性影响的理论分析	474
10.8.2 共轭二烯烃与 HX 加成的动力学和热力学控制	409	12.3.4 不同取代基定位效应小结	478
10.9 共轭二烯烃的 Diels-Alder 反应	412	12.3.5 邻位与对位取代比例	479
10.9.1 Diels-Alder 反应机理	413	12.3.6 多种取代基同时存在的影响	480
10.9.2 亲双烯体结构与反应活性	413	12.3.7 取代基的致活、致钝效应与定位效应在合成中的应用	481
10.9.3 双烯体结构与反应活性	413	12.4 多环芳烃的亲电取代反应	483
10.9.4 Diels-Alder 反应的区域选择性	415	12.5 芳香杂环化合物的亲电取代反应	485
10.9.5 Diels-Alder 反应的立体专一性	416	12.5.1 五元芳香杂环的亲电取代反应	486
第十一章 氧化还原反应	419	12.5.2 六元芳香杂环——吡啶的亲电取代反应	488
11.1 官能团的氧化程度与氧化还原反应	419	12.6 芳环的亲核取代反应	490
11.2 还原反应	421	12.7 芳香杂环的亲核取代反应	492
11.2.1 催化氢化还原	421	12.8 芳环取代基的反应	493
11.2.2 金属氢化物的负氢还原	430	12.9 芳香胺的制备及其反应	495
11.2.3 电子-质子还原	436	12.9.1 芳香胺的制备	495
11.2.4 羰基还原成亚甲基的方法	440	12.9.2 芳香胺的重氮化反应	496
11.3 氧化反应	441	12.9.3 芳香重氮盐的反应及其在合成中的应用	497
11.3.1 醇的氧化	442	第十三章 羰基化合物的亲核加成和亲核取代反应	507
11.3.2 不饱和烃的氧化反应	447	13.1 羰基化合物的结构与反应活性	507
11.3.3 醛、酮的氧化反应	451	13.2 羰基化合物的亲核加成反应概述	510
11.3.4 胺的氧化反应	452	13.2.1 与羰基加成的亲核试剂	510
11.4 酚和醌的氧化还原反应	453	13.2.2 羰基亲核加成反应的机理	510
第十二章 芳环的亲电取代、亲核取代反应及芳环取代基的反应	457	13.2.3 羰基亲核加成反应的立体化学	511
12.1 苯的亲电取代反应与烯烃的亲电加成反应对比	457	13.3 与含氧、含硫亲核试剂的亲核加成反应	512
12.2 苯环的亲电取代反应及其机理分析	459	13.3.1 与水的加成	512
12.2.1 卤代反应	460	13.3.2 与醇加成	515
12.2.2 硝化反应	462		
12.2.3 磺化反应	462		
12.2.4 Friedel-Crafts 烷基化反应	464		

13.3.3	与硫醇加成	517	14.2.1	醛、酮的 α -卤代反应	555
13.3.4	与饱和亚硫酸氢钠溶液的反应	517	14.2.2	羧酸及酰卤的卤代反应	558
13.4	与含氮亲核试剂的亲核加成 反应	518	14.2.3	α -卤代羰基化合物的反应	558
13.4.1	与伯胺和氨基衍生物的加成 反应	518	14.3	酮和酯的烷基化反应	560
13.4.2	与仲胺的加成反应	520	14.3.1	通过烯醇负离子的烷基化反应	560
13.5	与含碳亲核试剂的加成反应	521	14.3.2	通过亚胺或烯胺的烷基化反应	561
13.5.1	与氰基负离子的加成反应	521	14.3.3	β -二羰基化合物的烷基化反应	562
13.5.2	与炔基负离子的加成反应	523	14.4	羟醛加成和羟醛缩合反应	563
13.5.3	与有机金属试剂的加成反应	524	14.4.1	醛或酮分子的羟醛加成和羟醛 缩合反应	563
13.5.4	与磷 ylide 试剂反应——Wittig 反应	526	14.4.2	分子内羟醛加成反应和羟醛缩 合反应	565
13.5.5	与硫 ylide 试剂反应	528	14.4.3	交叉羟醛加成反应和羟醛缩合 反应	566
13.6	α, β -不饱和羰基化合物的亲核 加成反应	529	14.5	酮和酯的酰基化反应	568
13.7	羧酸及其衍生物的亲核取代 反应	533	14.5.1	Claisen 缩合——酯的酰基化 反应	568
13.7.1	羧酸及其衍生物的亲核取代反应 机理	534	14.5.2	分子内的 Claisen 缩合—— Dieckmann 缩合	570
13.7.2	羧酸及其衍生物的亲核取代反应 活性	534	14.5.3	交叉 Claisen 缩合	571
13.7.3	羧酸衍生物的相互转化——通过 酰基的亲核取代反应	535	14.5.4	酮的酰基化反应	571
13.7.4	酰氯的制备	539	14.5.5	酮通过烯胺的酰基化反应	572
13.7.5	酸酐的制备	540	14.6	Michael 反应和 Robinson 环合 反应	573
13.7.6	羧酸及其衍生物的相互转化 小结	542	14.7	β -二羰基化合物的反应及其 在有机合成中的应用	575
第十四章 羰基化合物 α-取代反应和 缩合反应			14.7.1	β -羧酸酯和 β -二羧酸酯的水 解脱羧反应	575
14.1	羰基化合物的 α -氢酸性以及烯 醇、烯醇负离子的形成与结构	545	14.7.2	β -二羰基化合物在合成中的 应用	577
14.1.1	羰基化合物及其类似化合物的 α -氢酸性	545	14.7.3	β -二羰基化合物的 γ -烷基化及 γ -酰基化反应	578
14.1.2	酮式-烯醇式互变异构	548	14.8	其他缩合反应	579
14.1.3	烯醇或烯醇负离子的形成	550	14.8.1	α -卤代酸酯的缩合反应	579
14.1.4	烯醇负离子形成的区域选择性	551	14.8.2	Mannich 反应	581
14.1.5	烯醇和烯醇负离子的结构及反 应特性	554	14.8.3	安息香缩合	582
14.2	羰基化合物的 α -卤代反应	555	14.9	缩合反应与杂环化合物的合成	583
			第十五章 分子骨架重排反应和周环 反应		
			15.1	重排反应简介	594

15.2 经过正离子的重排	595	的理论分析	619
15.2.1 Wagner-Meerwein 重排	595	15.7 电环化反应	623
15.2.2 pinacol 重排	596	15.8 σ -迁移反应	626
15.2.3 Demjanov 重排	598	15.8.1 Cope 重排——[3,3] σ -迁移反应	
15.2.4 Tiffeneau-Demjanov 重排	599	实例	627
15.2.5 Beckmann 重排	600	15.8.2 Claisen 重排——[3,3] σ -迁移	
15.2.6 氢过氧化物重排	601	反应实例	628
15.2.7 联苯胺重排	603	15.8.3 σ -迁移反应与前线轨道理论	628
15.3 经过负离子的重排	604	第十六章 多步骤有机合成	639
15.3.1 Favorskii 重排	604	16.1 有机合成的基本反应类型	639
15.3.2 季铵盐和铈盐的重排反应	606	16.2 有机合成路线的设计及合成	
15.3.3 Wittig 重排	607	策略	642
15.3.4 Fries 重排	608	16.2.1 合成路线设计基本原则	642
15.3.5 Benzillic 酸重排	609	16.2.2 合成策略	643
15.4 经过卡宾和氮宾的重排	609	16.2.3 有机合成路线的设计方法	644
15.4.1 Hofmann 重排	609	16.3 基团的保护和去保护	647
15.4.2 Wolff 重排	611	16.3.1 羟基的保护	648
15.5 周环反应简介	612	16.3.2 氨基的保护	649
15.6 环加成反应	613	16.3.3 羧基的保护	650
15.6.1 环加成反应的特性	614	16.4 有机合成中的立体选择性控制	
15.6.2 前线轨道理论与分子轨道对称守		问题	650
恒原理简介	616	16.5 多步骤有机合成实例分析	653
15.6.3 环加成反应条件和立体化学特征			

第三部分 生物有机化合物

第十七章 脂类	669	17.4.3 胆固醇的性质	682
17.1 蜡	670	17.5 前列腺素	682
17.2 甘油三酯——脂肪和油	670	17.5.1 化学结构	682
17.2.1 化学结构	670	17.5.2 前列腺素的生物合成途径	683
17.2.2 脂肪酸	671	17.6 萜类化合物	684
17.2.3 物理性质	672	17.6.1 萜类化合物的分类和结构	684
17.2.4 化学性质	673	17.6.2 萜类化合物的生物合成	686
17.2.5 肥皂和去污剂	674	第十八章 糖类	692
17.3 甘油磷脂	676	18.1 糖类的分类	693
17.3.1 化学结构	676	18.2 单糖	694
17.3.2 物理性质	677	18.2.1 单糖的直链结构及构型	694
17.3.3 化学性质	678	18.2.2 单糖的环状结构和变旋现象	698
17.4 甾体化合物	679	18.2.3 单糖的构象	703
17.4.1 化学结构	679	18.2.4 单糖的物理性质	704
17.4.2 胆固醇与激素	680	18.2.5 单糖的化学性质	706

18.2.6 葡萄糖结构的测定——Fischer 法	716	19.2.4 多肽的化学合成	762
18.3 双糖	719	19.2.5 组合合成法合成多肽:多肽库的 构建	766
18.3.1 还原性双糖的结构	719	19.3 蛋白质	768
18.3.2 非还原性双糖的结构	720	19.3.1 蛋白质的分类	768
18.4 多糖	721	19.3.2 蛋白质的结构	769
18.4.1 纤维素	722	19.3.3 蛋白质的变性	773
18.4.2 淀粉	723	第二十章 核苷酸和核酸	777
18.4.3 糖原	724	20.1 核酸与生命遗传	777
18.4.4 壳多糖	725	20.2 核酸的结构单元分子—— 核苷酸	778
18.5 一些重要的糖类及其衍生物	725	20.2.1 核苷酸的组成和结构	778
18.5.1 核糖和脱氧核糖	725	20.2.2 核苷酸的性质	782
18.5.2 氨基糖	726	20.2.3 重要的核苷酸及其衍生物	788
18.5.3 维生素 C	726	20.3 核酸的结构	792
18.5.4 环糊精	728	20.3.1 多聚核苷酸	792
18.5.5 葡聚糖	729	20.3.2 DNA 的二级结构	793
18.5.6 琼脂	729	20.3.3 RNA 的结构和分类	796
18.5.7 肽聚糖	729	20.4 核酸的性质	796
18.6 细胞表面的糖类化合物	730	20.4.1 核酸的水解	796
第十九章 氨基酸、多肽和蛋白质	733	20.4.2 紫外吸收	797
19.1 氨基酸	733	20.4.3 解离性质	798
19.1.1 α -氨基酸的结构	733	20.4.4 核酸碱基顺序分析中的化学	798
19.1.2 氨基酸的酸碱性	737	20.5 多聚核苷酸的合成	803
19.1.3 氨基酸的化学反应	741	20.5.1 DNA 的生物合成——DNA 的 复制	803
19.1.4 氨基酸的合成	751	20.5.2 mRNA 的生物合成——转录	804
19.2 肽	756	20.5.3 寡聚核苷酸的化学合成	805
19.2.1 肽键	756	20.5.4 PCR 法合成 DNA	807
19.2.2 多肽	757		
19.2.3 多肽链的化学反应	758		
附录一 主要类型有机化合物的 pK_a 范围表	811		
附录二 常见典型化合物的 pK_a 值	812		
参考文献	815		
索引	818		