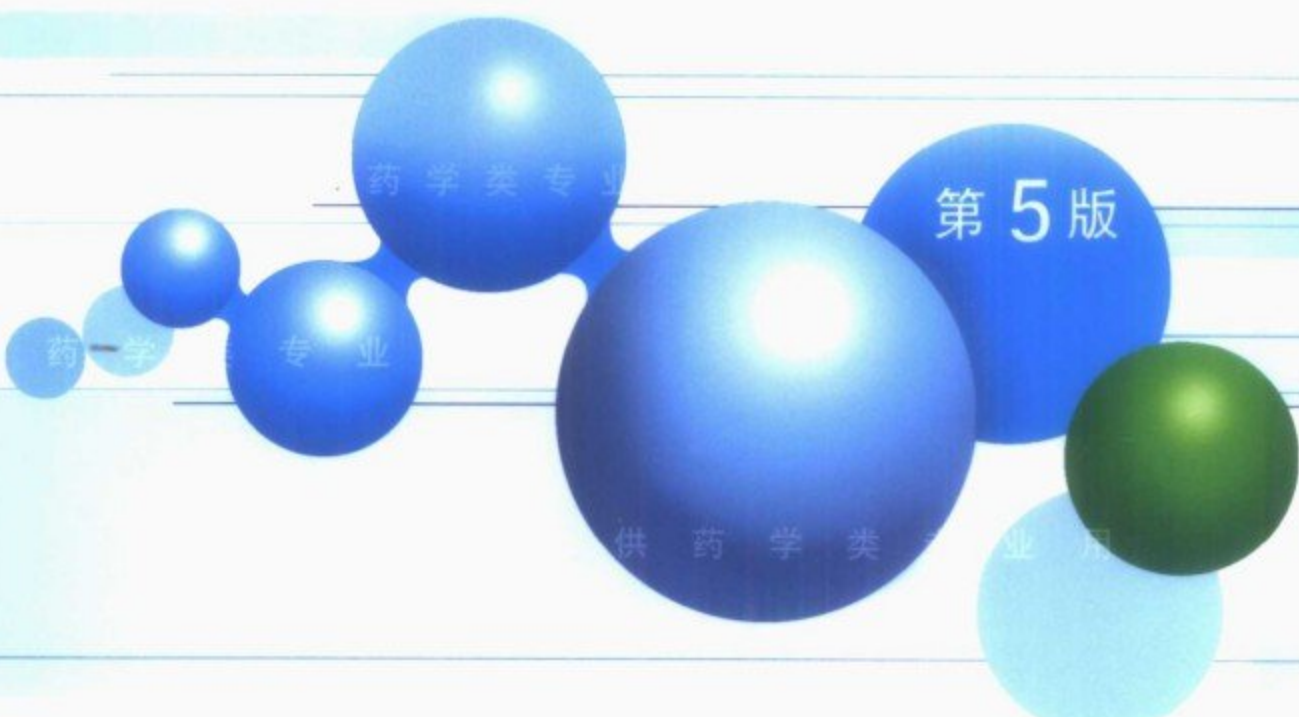


- 
- 全国高等医药教材建设研究会规划教材
 - 卫生部规划教材 · 全国高等学校教材
 - 供药学类专业用

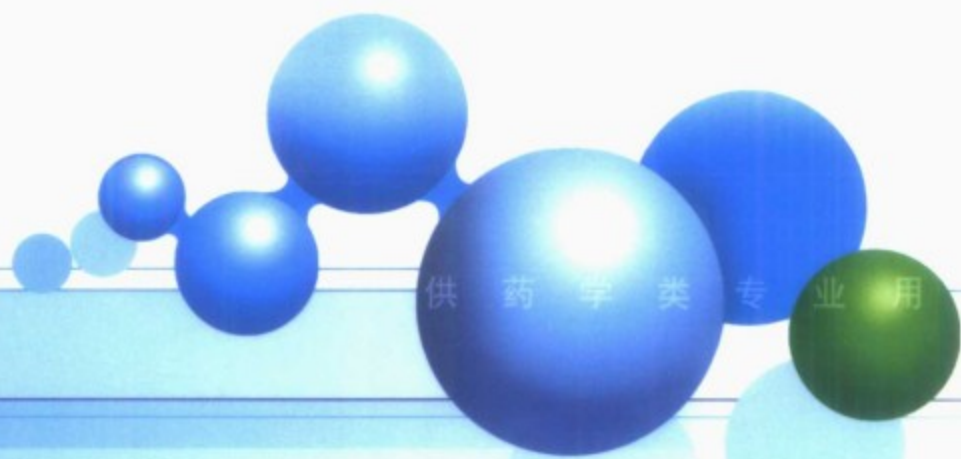
有机化学



第5版

主编 倪沛洲

 人民卫生出版社



供 药 学 类 专 业 用

1. 药学导论
2. 医学导论
3. 高等数学 (第3版)
4. 医药数理统计方法 (第3版)
5. 物理学 (第4版)
6. 物理化学 (第5版)
7. 无机化学 (第4版)
8. 分析化学 (第5版)
- 9. 有机化学 (第5版)**
10. 人体解剖生理学 (第4版)
11. 微生物学与免疫学 (第5版)
- ★ 12. 生物化学 (第5版)
13. 药理学 (第5版)
- ★ 14. 药物分析 (第5版)
15. 药用植物学与生药学 (第4版)
16. 药物毒理学
17. 临床药物治疗学
18. 药物化学 (第5版)
- ★ 19. 药剂学 (第5版)
- ★ 20. 天然药物化学 (第4版)
21. 中医学概论 (第5版)
- ★ 22. 药事管理学 (第3版)
23. 药学分子生物学 (第2版)
24. 生物药剂学与药物动力学 (第2版)
25. 药学英语 (第2版)

★为普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-117-05613-4



9 787117 056137 >

定 价：43.00 元

责任编辑 兰 南

封面设计 赵京津

版式设计 盖 伟

责任校对 吴小翠

潘 爽

全国高等学校教材

· 供药学类专业用 ·

有机化学

第 5 版

主 编 倪沛洲

编 者

王礼琛 (中国药科大学)
宋宏锐 (沈阳药科大学)
吴秋业 (上海第二军医大学)
张佩瑛 (北京医科大学)
孟昭力 (山东大学)
罗 智 (华中科技大学)
郭 丽 (四川大学)
薛德钧 (江西中医学院)
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. —5 版. —北京:
人民卫生出版社, 2003

ISBN 7-117-05613-4

I. 有… II. 倪… III. 有机化学-医学院校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 051099 号

有机化学
第 5 版

主 编: 倪 沛 洲

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

印 刷: 北京人卫印刷厂(天运)

经 销: 新华书店

开 本: 850×1168 1/16 印张: 36

字 数: 879 千字

版 次: 1978 年 12 月第 1 版 2003 年 8 月第 5 版第 30 次印刷

标准书号: ISBN 7-117-05613-4/R·5614

定 价: 43.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等学校药学类专业 第五轮规划教材修订说明

卫生部全国高等学校药学类专业教材于1979年出版第一轮,1987年、1993年、1998年进行了三次修订,为我国培养了大批的药学专业人才。为适应我国高等药学教育的改革和发展,现根据全国高等医药教材建设研究会、卫生部教材办公室关于“药学专业第五轮教材修订意见”的精神,在第四轮的基础上进行了修订。该轮教材在编写前经过了药学专业教材评审委员会各位专家的反复论证,从教材种类到每门教材所要达到的目标,都进行了认真讨论。最后决定本轮教材要紧扣药学专业本科教育,以培养能承担药房、药检、药物流通及药事管理工作的药师为主的目标,与国内现行的执业药师制度接轨的原则进行编写。主编及编写人员坚持“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适用性)原则,取材适当,内容阐述循序渐进,既要保证教材的水平和质量,又要使学生能够更容易地达到培养目标和要求。

应该指出,药学类专业教材从第一轮起一直在彭司勋院士关心与领导下进行编写出版,他为教材建设付出许多努力也作出很大贡献,建立了严格、认真、科学的好传统。

该套教材继承和发扬了规划教材的良好传统,编写、编辑过程中管理严格,在教材质量上也有了很大提高。

该套教材可供药学及相关专业选用。本轮教材共25种,其中修订16种,新编3种:《药理学导论》、《药物毒理学》、《临床药物治疗学》;合并1种:《药用植物学与生药学》第4版;沿用上版教材4种:《高等数学》第3版、《医药数理统计方法》第3版、《人体解剖生理学》第4版、《药学英语》第2版;《医学导论》与基础医学专业共用,具体教材书目如下:

1	药理学导论	主 编	毕开顺
2	医学导论	主 编	文历阳
3	高等数学(第3版)	主 编	毛宗秀
4	医药数理统计方法(第3版)	主 编	刘定远
5	物理学(第4版)	主 编	舒辰慧
6	物理化学(第5版)	主 编	侯新朴
		副主编	詹先成
7	无机化学(第4版)	主 编	许善锦
		副主编	姜凤超
8	分析化学(第5版)	主 编	李发美
9	有机化学(第5版)	主 编	倪沛洲
10	人体解剖生理学(第4版)	主 编	龚茜玲

11	微生物学与免疫学(第5版)	主 编	沈关心
★12	生物化学(第5版)	主 编	吴梧桐
13	药理学(第5版)	主 编	李端
		副主编	殷明
★14	药物分析(第5版)	主 编	刘文英
15	药用植物学与生药学(第4版)	主 编	郑汉臣 蔡少青
16	药物毒理学	主 编	楼宜嘉
17	临床药物治疗学	主 编	姜远英
		副主编	李俊
18	药物化学(第5版)	主 编	郑虎
★19	药剂学(第5版)	主 编	崔福德
★20	天然药物化学(第4版)	主 审	姚新生
		主 编	吴立军
		副主编	吴继洲
21	中医学概论(第5版)	主 编	王建
★22	药事管理学(第3版)	主 编	吴蓬
23	药学生物学(第2版)	主 编	史济平
24	生物药剂学与药物动力学(第2版)	主 编	梁文权
25	药学英语(第2版)	主 编	胡延熹

其中标有星号的为普通高等教育“十五”国家级规划教材。以上教材均由人民卫生出版社出版。

全国高等医药教材建设研究会
卫生部教材办公室
2003年5月

全国高等学校药学专业教材第三届评审委员会

主任委员 郑 虎

副主任委员 毕开顺

委员(以姓氏笔画为序)

刘俊义 吴继洲 吴梧桐

吴满平 张志荣 姜远英

徐文方 曾 苏

秘书 徐 正

前 言

本书根据四年制本科药学专业的培养目标，21 世纪对高等药学人才的要求编写而成的，并根据第四版教学过程中的体会进行了一些改进。

在内容上，第一章至十四章以四版为基础，进行了适当的增删，并对章节顺序作了一些变动。例如，将醇和醚列为第五章，列在卤烃的后面。这是因为这几类化合物在结构、反应类型和反应机理方面有一定的相似之处并便于学生相互联系和比较，有利于培养学生建立从结构和反应机理来理解并掌握反应内容的基本思想和方法。四版中的第七章脂环烃的有关内容分散在第二章的烷烃和环烷烃以及第五章的烯烃中。立体化学基础仍立为第三章，主要讨论立体异构体。原该章中关于对映异构的合成和化学是十分重要的，为便于学生的理解和吸收，将此部分内容分散在相关章节中讨论。考虑到周环反应在有机理论中的重要性，本版又重新写了周环反应，列为第十五章。

21 世纪是生命科学主导的世纪，通过有机化学的教学，不仅要让学生了解有机化学在药学学科中的重要性，还要认识与生命科学的密切关系。为此，增加了与人体有关的有机化学基础知识，多官能团在复杂生物分子中的化学及相互影响。我们将四版中糖、核苷和生物体内的有机化学简介扩增为：氨基酸、多肽、蛋白质和酶的化学（简介），糖类，核酸和辅酶的化学（简介）及类脂四章（第 16-19 章）。例如：把四版中作为一节内容的氨基酸、多肽和蛋白质扩增为一章，并将具有生物活性的酶列入此章。因为，酶不仅是生物催化剂，在未来的药物合成中，酶促反应将越来越重要。类脂是第五版中新立的一章，它以第四版萜类和甾族化合物的内容为基础，将油脂内容并入此章，并将与生物膜有关的磷脂作了必要的补充。

为适应培养各方面人才的需要，本书在进一步突出“三基”的同时，还介绍在一些相关领域的新发展，如蛋白质和核苷的生物合成等，通过这些例子让学生了解生物全成和有机化学的密切关系。这些内容都作为扩展性知识，一般用小字打印，给学有余力的学生参考和自学。我们还写了一些著名化学家（他们中的大多数获过诺贝尔奖）的传记，供学生阅读。以培养学生对事业的热爱和开拓创新精神。本书还增加各类有机化合物的英文系统命名和增加了英文人名反应的索引，供读者参考。

本书还有配套辅导教材《有机化学学习指导》，内容包括：各章的内容提要，例题解析，习题和练习题及参考答案。

参加本书编写的有中国药科大学倪沛洲教授（主编并编写第一和第二章）、北京大学药学院张佩瑛教授（编写第十六、十七、十八和十九章）、中国药科大学王礼琛教授（编写第九章）、江西中医学院的薛德钧教授（编写第六和第七章）、沈阳药科大学宋宏锐教授（编写第四和第五章）、山东大学药学院孟昭力副教授（编写第十一和第十二章）、四川大学药学院郭丽副教授（编写第十四和第十五章）、华中科技大学药学院罗智副教授（编写第十和第十三章）和上海第二军医大学药学院吴秋业副教授（编写第三和第八章）。

限于我们的水平和时间仓促，书中难免有很多不妥之处，敬请使用本书的师生和广大读者批评指正。

编 者

二〇〇三年五月

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
三、有机化合物的结构测定	15
四、有机化合物的分类和构造式的表示	27
五、有机酸碱的概念	30
第二章 烷烃和环烷烃	36
第一节 烷烃	36
一、同系列和构造异构	36
二、命名	38
三、结构	42
四、构象	43
五、物理性质	46
六、化学反应	50
第二节 环烷烃	63
一、分类和命名	63
二、同分异构	64
三、物理性质和化学反应	66
四、结构	67
五、构象	70
第三章 立体化学基础	75
一、平面偏振光及比旋光度	75
二、对映体异构和手性	77
三、分子的对称性和手性	78
四、含一个手性碳原子的化合物	81
五、含两个手性碳原子的化合物	88
六、外消旋体的拆分	92
七、取代环烷烃的立体异构	93

八、构象异构和构型异构	98
九、烷烃卤代反应的立体化学	99
第四章 卤代烷	102
一、分类和命名	102
二、结构	104
三、物理性质	105
四、化学反应	107
第五章 醇和醚	133
第一节 醇	133
一、分类和命名	133
二、结构和物理性质	135
三、化学反应	138
四、制备	150
第二节 醚和环氧化合物	152
一、醚的分类与命名	152
二、醚的结构和物理性质	153
三、醚的化学反应	154
四、醚的制备	155
五、冠醚	156
六、环氧化合物	157
七、硫醇和硫醚	159
第六章 烯烃	161
一、结构	161
二、同分异构现象	162
三、命名	164
四、物理性质	166
五、化学反应	169
六、制备	185
第七章 炔烃和二烯烃	191
一、炔烃	191
二、二烯烃	202
三、卤乙烯型和卤丙烯型卤代烃	211
四、电性效应小结	213
五、富勒烯	215
第八章 芳烃	217

一、苯及其同系物.....	217
二、多环芳烃和非苯芳烃.....	243
第九章 羰基化合物.....	254
一、结构和命名.....	254
二、物理性质.....	256
三、化学反应.....	259
四、制备.....	285
五、不饱和醛、酮.....	286
第十章 酚、醌.....	292
第一节 酚.....	292
一、结构和命名.....	292
二、物理性质.....	294
三、化学反应.....	295
四、制备.....	306
第二节 醌.....	308
一、分类和命名.....	308
二、制备.....	309
三、对苯醌的反应.....	311
第十一章 羧酸和取代羧酸.....	316
一、分类和命名.....	316
二、物理性质.....	318
三、结构和酸性.....	321
四、化学反应.....	325
五、制备.....	333
六、取代羧酸.....	337
第十二章 羧酸衍生物.....	342
一、结构和命名.....	342
二、物理性质.....	344
三、化学反应.....	348
四、制备.....	362
五、乙酰乙酸乙酯.....	363
六、丙二酸二乙酯在合成上的应用.....	367
七、碳酸及原酸衍生物.....	368
第十三章 有机含氮化合物.....	372
一、硝基化合物.....	372

二、胺类	377
三、重氮化合物和偶氮化合物	400
第十四章 杂环化合物	407
一、分类和命名	407
二、六元杂环化合物	413
三、五元杂环化合物	433
第十五章 周环反应	446
一、电环化反应	447
二、环加成反应	454
三、 σ 迁移反应	459
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质和酶的化学(简介)	466
第一节 氨基酸	466
一、结构	466
二、酸碱性及分类	469
三、等电点	471
四、氨基酸的化学反应	472
第二节 多肽和蛋白质	473
一、多肽的命名	474
二、肽键的结构特点	474
三、肽的一级结构测定	475
四、蛋白质的结构层次	476
第三节 酶的化学(简介)	481
一、酶分子的结构特点	481
二、酶催化作用特点	482
三、与酶的高效性有关的因素	484
第十七章 糖类	485
第一节 单糖	485
一、开链结构及构型	486
二、环状结构及构象	488
三、化学反应	493
第二节 寡糖和多糖	500
一、双糖	500
二、多糖	503
第三节 扩展性知识	505
一、环糊精	505
二、糖脂	505

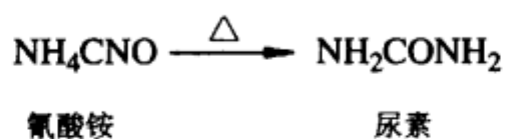
三、糖蛋白	507
四、糖与血型物质	507
五、化学糖生物学和糖类药物 (简介)	508
第十八章 核酸和辅酶化学 (简介)	512
第一节 核酸	512
一、分类	512
二、化学组成	513
三、理化性质	520
四、ATP (三磷酸腺苷)	522
五、扩展性知识	524
第二节 辅酶的化学 (简介)	526
一、NAD ⁺	526
二、辅酶 A 和乙酰辅酶 A	529
三、磷酸吡哆醛	530
四、硫胺素焦磷酸酯	533
五、硫辛酸	535
第十九章 类脂	538
第一节 油脂、磷脂和蜡	538
一、油脂	538
二、磷脂	540
三、蜡	543
四、磷脂与生物膜	543
第二节 萜类	544
一、结构	544
二、分类及代表性化合物	545
三、萜类的生物合成途径	551
第三节 甾族化合物	553
一、基本骨架	553
二、基本骨架的编号	554
三、命名	554
四、甾族化合物的构型和构象	556
五、甾族化合物的构象分析举例	558
六、胆固醇 (胆甾醇)	559
附录 人名索引	561

一、有机化合物和有机化学

有机化合物 (organic compound) 都含碳元素, 是碳的化合物。绝大多数有机化合物还含氢, 有的还含氮、氧、硫和卤素等元素。有机化学就是研究有机化合物的结构、性质、合成、反应机理和碳化合物间相互转变规律的一门学科。

对有机化合物的认识和对其他事物的认识一样, 逐渐由浅入深, 由表及里。人们在生活和生产实践中, 早已使用着各种有机化合物, 最初从动植物中提取和加工得到各种有用的物质, 如糖、酒、染料和药物等。18 世纪末已得到了许多纯的化合物, 如酒石酸、尿酸和乳酸等。这些化合物与从矿物中得到的化合物相比, 在性质上有明显差异, 如对热不稳定, 加热后易分解等。当时人们认为只有来自生物体, 在“生命力”影响下产生的化合物才可能有这些特性。同时为区别这两类不同来源的化合物, 把它们分别称为有机化合物和无机化合物。从此有了有机化合物和有机化学的名词。

在 19 世纪 20 年代韦勒 (F. Wohler) 用非生物体取得的物质氰酸铵合成了尿素。随后化学家们又陆续合成了不少有机化合物, 从此打破了只能从有机体取得有机化合物的禁锢, 促进了有机化学的发展, 开辟了人工合成有机化合物的新时期。



19 世纪初随着测定物质组成方法的建立和发展, 在测定许多有机化合物的组成中发现, 它们都含有碳, 是碳的化合物。可见有机化合物已不是原来的涵义, 但已习惯使用, 一直沿用至今。

有机化合物有千万种以上, 它们的性质各异, 千变万化, 但大多数有机化合物有些共同的特点, 绝大多数有机化合物可以燃烧, 燃烧时碳化变黑, 最后生成二氧化碳和水, 这一特点可用来区别有机化合物和无机化合物; 有机化合物在水中一般溶解度很小; 固体有机化合物的熔点较低, 一般在 300℃ 以下; 有机化合物的反应速度较慢, 并常伴有副反应, 产物复杂, 经分离提纯才能得纯的化合物。

练习题 1.1 从某有机反应液中分离出少量白色固体，其熔点高于 300℃。能否用一简单方法推测它是无机物还是有机物？

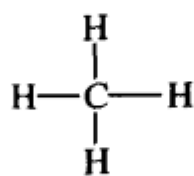
人类虽应用有机化合物由来已久，但有机化学作为一门学科还是从 19 世纪开始，随着一系列科学技术的进步，至今，有机化学已由实验性学科发展成实验、理论并重的学科，并发展了有机天然化学、物理有机化学、量子有机化学和有机合成化学等成熟的分支学科。同时，有机化学与数学、物理和生物学等学科相互渗透和交叉，孕育和形成了新的学科，如有机催化化学、生物有机化学和计算化学等。近二十年来有机化学步入了一个新的高速发展时期，新试剂和新反应的大量出现，特别是高选择性控制和不对称合成，如反应底物中手性诱导的不对称反应、手性催化剂的不对称反应，利用生物的不对称合成反应和新的拆分方法是近年来发展最快的领域。21 世纪是生命科学的世纪，有机化学与生物学、物理学等学科密切配合，将促进生命科学的发展，有机化学在解决人类可持续发展和生命运动等问题中将发挥越来越重要的作用。在医药领域中，药物制备、质量控制、贮存、作用机制和体内代谢等方面都与有机化学密切相关，因此有机化学是药学类各专业的必修的基础课。

二、有机化合物的结构

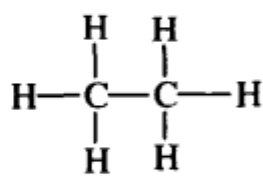
有机化合物的性质取决于结构，反之，从性质可推测化合物的结构，结构和性质的关系是有机化学的精髓。对有机化合物结构的研究是有机化学学科的重要内容之一。按现代观点，有机化合物的结构是指分子的组成、分子中原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子云分布、三维结构和分子中原子或原子团之间相互影响等，这些认识是在长期研究有机化合物结构和性质中逐渐形成和发展起来的。

(一) 凯库勒结构理论

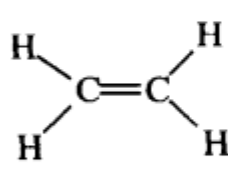
19 世纪初，通过元素定量分析等方法可知有机化合物的分子组成，但化学家们感到困惑的是分子中原子如何相互结合以及为何有同分异构现象等一系列问题。19 世纪后期凯库勒 (A. Kekulé) 在有关结构学说的基础上，提出了化合物分子中原子间相互结合的两个基本原则：有机化合物中碳原子为四价；碳原子除能与其它元素结合外，还可以和其它碳原子以单键、双键和三键相互结合成碳链或碳环，并把一些化合物用化学式表示，如甲烷、乙烷、乙烯和环戊烷等。这些化学式代表了分子中原子的种类、数目和彼此结合的顺序和方式，称为 Kekule 结构式 (这些结构式现称为构造式)。



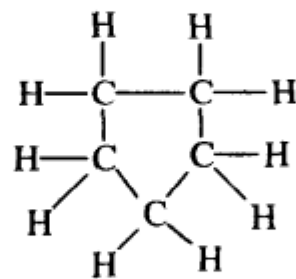
甲烷



乙烷

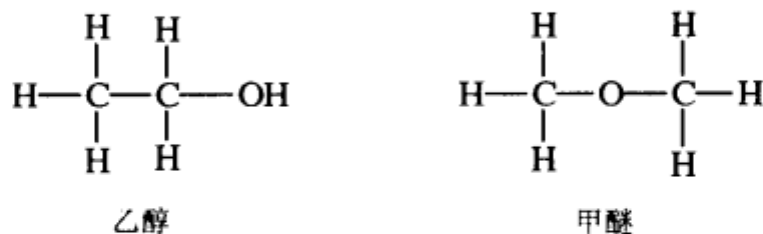


乙烯



环戊烷

不久古柏尔 (A. Couper) 亦独立地提出了类似的论点, 这些论点对有机化学发展有特殊重要的意义, 解决了分子中原子相互结合的顺序和方式的问题, 并从理论上阐明了产生同分异构体 (isomers) 的原因, 如 C_2H_6O 有两个同分异构体, 乙醇和甲醚, 两者的差别在于分子中原子相互结合顺序不同, 因此凯库勒结构理论在有机化学发展史上起了很大的推动作用。



练习题 1.2 写出下列化合物的可能的 Kekule 结构式。

- (1) C_3H_8O (2) C_2H_7N (3) C_3H_6O (4) $C_2H_4O_2$

Friedrich August Kekulé Von Stradonitz (凯库勒) (1829-1896), 出生在德国的 Darmstadt, 在 Giessen 大学开始学习建筑学, 后改学化学。1852 年博士毕业后继续在巴黎深造。1856 年回到德国, 在海德堡大学成为一名讲师。1858 年, 被委派到比利时的 Ghent 大学, 在那里他第一次提出了碳四价的理论。几乎同时古柏尔也独立发表了这个理论, 并成为有机化学的奠基。1865 年已是化学教授的凯库勒搬到了波恩, 同年他又发表了苯环结构的著名理论。由于他对化学的巨大贡献, 凯库勒成为了他那个时代的最具影响力的化学家之一。在伦敦化学协会的纪念凯库勒的文献中, 他的颂扬者是这样评述的: 现代有机化学的基础有四分之三是由凯库勒奠定的。

Archibald Scott Couper (古柏尔) (1831-1892), 在十九和二十世纪的大部分岁月里, Couper 在有机结构领域几乎成为一名被遗忘的人物。Couper 出生在苏格兰的 Kirkcaldy, 他从小是个勤奋的孩子, 1852 年进入 Edinburgh (爱丁堡) 大学, 之前他一直在家受教育。后来来到巴黎, 在 Wurtz (伍茨) 门下继续学习, 这对 Couper 来说可能是个很好的机会, 因为 Wurtz 是 Sorbonne 大学第一个有机化学教授, 但这也可能是 Couper 长期未被关注的原因所在。在 Sorbonne 读书期间, Couper 提出: 在碳化合物中碳是四价的, 碳原子间可以成键。Kekule 因为这个思想得到了奖励和荣誉, Couper 也独立地提出了这个思想, 但是以 Wurtz 的名义发表的。因为 Wurtz 要求他的学生在离开他的实验室前提出新的理论时要慎重考虑, 最后 Couper 的论文比 Kekule 晚了一个月发表。Couper 还提出了有机化合物结构的简易表达方式, 那就是用一个短线来表示结构式中的化学键。后来 Couper 在和 Kekule 争论谁对发展结构理论的基础概念更优先时失败了, 他生命的最后三十年也就在无人关注下默默度过。

进入 20 世纪后, 对有机化合物的立体结构有了初步认识, 荷兰化学家范霍夫 (J. H. Van't Hoff) 和法国化学家贝尔 (J. A. Le Bel) 从某些化合物的旋光性提出了饱和碳原子的四面体结构 (图 1-1 (a))。在甲烷分子中, 碳原子处在四面体的中心, 四个氢原子处在四面体的四个顶