

卫生部规划教材

高等医药院校教材

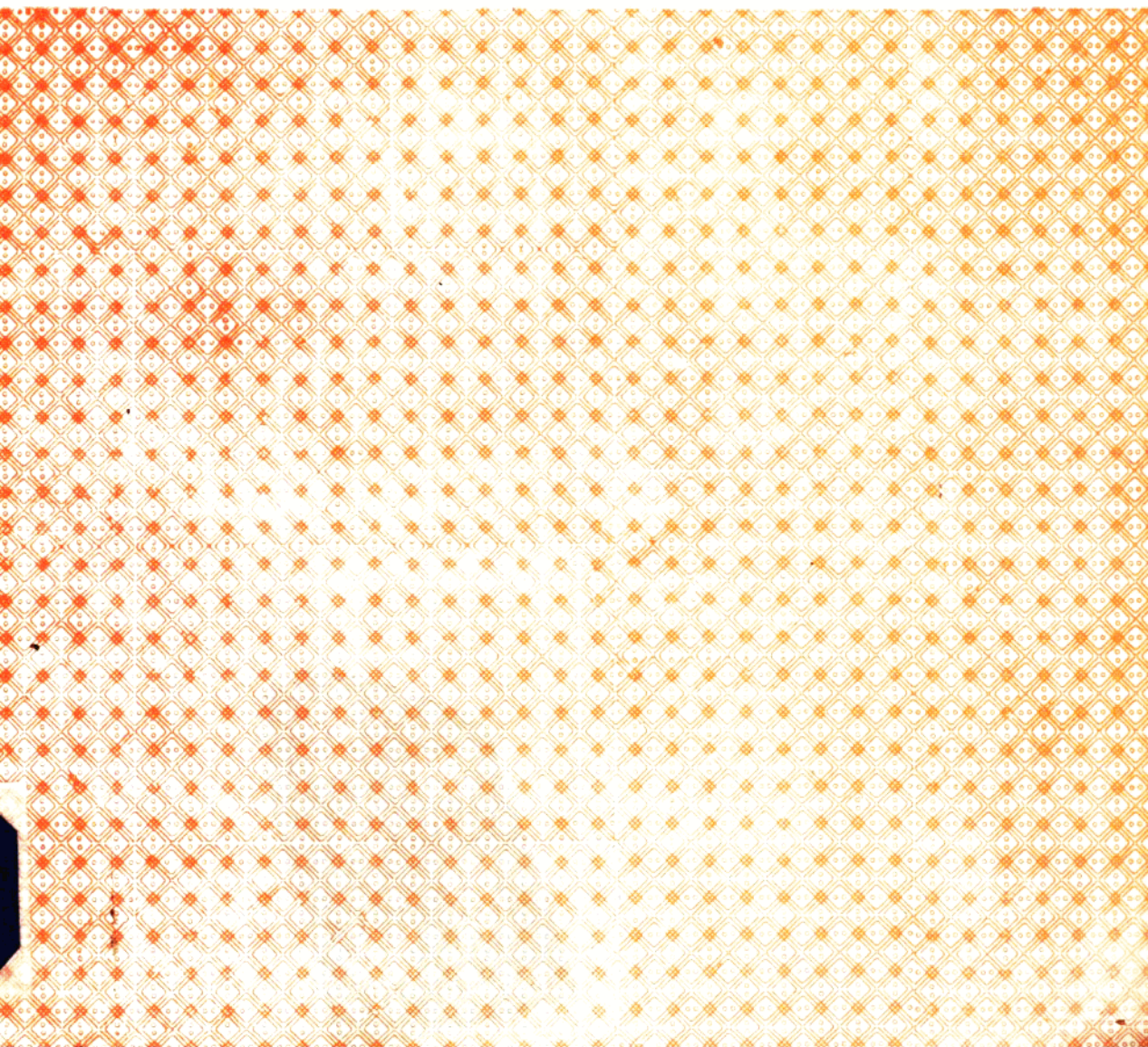
供药学类专业用

有机化学

第三版

廖清江 主编

人民卫生出版社



说 明

这套“普通高等教育医药类规划教材”是卫生部组织编写的规划教材。初版始于1978年,迄1983年出齐。1985年至1989年进行了第二轮修订。这次第三轮修订工作是1990年开始的。由于出版单位和课程设置的变动,故新版教材的版次略有不同,多数为第三版,少数为二版和一版,请读者注意。本教材紧密结合药学专业培养目标要求,着重基础理论基本知识,亦反映本学科的新发展。本教材可供药学及相关专业选用。全套教材现为19种,均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材名录如下:

- | | | |
|-------------------|-----|----|
| 1 《高等数学》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 2 《医药数理统计方法》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 3 《物理学》(第二版) | 王鸿儒 | 主编 |
| 4 《物理化学》(第三版) | 鲁纯素 | 主编 |
| 5 《无机化学》(第二版) | 王 夔 | 主编 |
| 6 《分析化学》(第三版) | 孙毓庆 | 主编 |
| 7 《有机化学》(第三版) | 廖清江 | 主编 |
| 8 《人体解剖生理学》(第三版) | 钱梓文 | 主编 |
| 9 《微生物学》(第三版) | 王道若 | 主编 |
| 10 《生物化学》(第三版) | 陈琼华 | 主编 |
| 11 《药理学》(第三版) | 竺心影 | 主编 |
| 12 《药物分析》(第三版) | 安登魁 | 主编 |
| 13 《药用植物学》(第二版) | 沈联德 | 主编 |
| 14 《生药学》(第二版) | 徐国钧 | 主编 |
| 15 《药物化学》(第三版) | 李正化 | 主编 |
| 16 《天然药物化学》(第二版) | 姚新生 | 主编 |
| 17 《药剂学》(第三版) | 奚念朱 | 主编 |
| 18 《中医学基础》(第三版) | 李向中 | 主编 |
| 19 《药事管理学》 | 吴 蓬 | 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版,新华书店总店科技发行所发行。

全国药学专业教材评审委员会

主任委员:彭司勋

副主任委员:郑 虎

委 员:王 夔 安登魁 胡 晋

奚念朱 楼之岑 龙 焜

秘 书:翁玲玲

前 言

根据国家教委对全国普通高等学校药学专业本科有机化学课程提出的基本要求，参照 1989 年 12 月卫生部召开的药学专业第三版教材编写工作会议的精神，并以四年制药学专业教学计划规定有机化学讲课 108 学时编写本教材。

有机化学是药学专业的基础课，而教材又是在特定时间内完成教学工作所需的工具，其内容就有别于专著与参考书，力求根据讲课学时数，精选教材内容，使学生理解并掌握有机化学的基础理论、基本知识和基本技能，留有适当篇幅供学有余力的学生自学提高，避免学生负担过重，此为编写本书的指导思想之一。并同时编写《有机化学实验》教材供选用，以利基本技能的掌握。

为了提高教材质量，在各章节中强化了对各类有机化合物的结构特征、结构与化学性质的关系及应用的理论解释，由此反映出教材是随着有机化学及其相关学科的发展亦在不断完善与更新内容。例如电子离域与共振论对共轭效应及芳环亲电取代定位规律的解释；用反应过渡态及其活化能对反应取向及历程的分析；构型、构象与动态立体化学的关系以及分子轨道对称性对周环反应中协同反应规律的预测等。

教材内容不仅传授知识，尚需培养学生分析与思维能力，提高学习兴趣与钻研精神。对于有机化学反应不是死记硬背而应理解其变化规律，灵活掌握其应用方法。本教材力求结合各章内容中某些重点关键问题，反映出分析问题与推断结论的思维逻辑；并还提出启发性思考问题以培养与提高学生的思维能力。

参加本书编写工作的有中国药科大学廖清江教授（主编并编写第八、第十四章）、黄嘉梓教授（编写第七、第十三章），上海医科大学药学院夏鹏教授（编写第二、第十五章），北京医科大学药学院张珮瑛教授（编写第三、第六章），华西医科大学药学院蔡纯一教授（编写第一、第九、第十章），沈阳药学院张雅芳副教授（编写第十一、第十二章），广东医药学院居绍敬副教授（编写第四、第五章）七位同志。我们诚恳地欢迎读者对本教材提出意见与建议。

编 者

1992 年 8 月于南京

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化合物及有机化学	1
二、有机化合物的特性和分类	1
(一) 有机化合物的特性	1
1. 可燃性	1
2. 熔点较低	1
3. 难溶于水	2
4. 反应速度慢	2
5. 反应复杂	2
(二) 有机化合物的分类	2
1. 按碳架分类	2
2. 按功能基分类	3
三、有机化合物的分子结构	3
(一) 经典结构理论	4
(二) 共价键结构理论	4
1. 路易斯结构式	4
2. 原子轨道	5
3. 价键法	6
4. 分子轨道法	6
5. 原子轨道的杂化	8
四、共价键的性质	11
(一) 键长	11
(二) 键角	12
(三) 键能	12
(四) 键的极性	14
习题	15
第二章 链烃	16
第一节 烷烃	16
一、同系列及分子通式	16
二、分子结构和异构现象	16
(一) 分子结构	16
(二) 异构现象	17
1. 结构异构	17
2. 构象	18
三、命名	20
(一) 普通命名法	20
(二) 系统命名法	21

四、分子结构特征和性质	23
(一) 烷烃分子的结构特征与共性	23
(二) 物理性质	23
(三) 化学性质	25
1. 燃烧反应	26
2. 热裂反应	26
3. 卤代反应	26
五、对卤代反应的进一步讨论	27
(一) 反应热	27
(二) 反应历程——游离基链锁反应	27
(三) 活化能和过渡状态	29
(四) 过渡状态的结构	31
(五) 律速阶段	32
(六) 烷烃结构及卤素对反应的影响——反应活性及选择性	32
第二节 烯烃	35
一、分子结构	35
二、同系列及异构现象	36
(一) 结构异构	36
(二) 几何(顺反)异构	37
三、命名	37
四、物理性质	39
五、化学性质	40
(一) 催化氢化	41
(二) 亲电加成	42
1. 与卤化氢的加成	42
2. 与羧酸的加成	45
3. 与卤素的加成	46
4. 与醌酸汞(I)的加成	48
(三) 游离基加成	49
(四) 硼氢化反应	49
(五) 与高锰酸钾、四氧化钨和臭氧的氧化	51
(六) 环氧化	52
(七) 聚合	54
(八) 烯丙位的卤代	54
第三节 二烯烃	55
一、分类	55
二、命名	55
三、1, 2-二烯的结构和性质	56
四、1, 3-二烯的结构	57

(一) 分子轨道法的描述	57
(二) 共振论的描述	58
五、1, 3-二烯的性质	60
(一) 稳定性	60
(二) 亲电加成	61
1. 1, 2-加成和 1, 4-加成	61
2. 反应历程	61
3. 1, 2-加成和 1, 4-加成产物的相对数量	62
(三) 游离基加成	63
第四节 炔烃	65
一、分子结构	65
二、命名	66
三、物理性质	66
四、化学性质	67
(一) 乙炔及末端炔烃的酸性	67
1. 氢原子被碱金属取代	67
2. 与格氏试剂的反应	68
3. 氢原子被重金属取代	68
(二) 炔键的反应	68
1. 还原	68
2. 亲电加成	70
3. 游离基加成	72
4. 亲核加成	73
5. 硼氢化反应	73
6. 氧化	73
习题	74
第三章 立体化学	78
第一节 对映异构	78
一、对映异构体和手性	78
二、对映异构体的表示法	80
三、构型的命名	80
四、对映异构体的物理性质	84
(一) 平面偏振光及比旋光度	84
(二) 旋光性与手性的关系	86
五、外消旋体	86
六、非对映异构体及内消旋体	87
第二节 对映异构体的化学	90
一、手性碳原子的合成及对映异构体的化学性质	90
(一) 由非手性分子合成一个手性碳原子	90
(二) 外消旋体的拆分	91

(三) 对映异构体的反应	94
1. 与手性试剂及非手性试剂的反应	94
2. 不产生新手性碳的反应	94
3. 产生第二个手性碳的反应	95
4. 断裂与手性碳相连的键的反应	97
二、相对构型和绝对构型	98
三、构象异构和构型异构	100
第三节 卤素对烯烃加成的立体化学	101
习题	103
第四章 脂环烃	106
第一节 概述	106
一、结构、分类及命名	106
(一) 分类	106
(二) 单环脂环烃的结构和命名	106
(三) 氢不足指数 (不饱和度)	106
二、物理性质与燃烧热	107
三、化学性质	108
四、稳定性——环张力	109
第二节 脂环化合物的立体异构	110
一、环己烷的构象	111
(一) 椅式、船式和扭船式构象	111
(二) 直立键 (a 键) 和平伏键 (e 键)	112
(三) 翻环作用	112
二、环戊烷的构象	113
三、单取代环己烷的构象	113
四、二取代环己烷的立体异构	114
(一) 几何异构和构象异构	114
(二) 对映异构	116
五、环己烯的立体异构	117
六、其它脂环烃的对映异构——手性轴	118
七、十氢萘的构型和构象	118
习题	119
第五章 芳烃	121
第一节 单环芳烃	122
一、苯的结构	122
(一) 凯库勒 (Kekulé) 结构式	122
(二) 芳香六隅体	122
(三) 分子轨道理论	123
(四) 共振论	124

二、同分异构和命名	124
(一) 同分异构	124
(二) 命名	124
三、物理性质	125
四、化学性质	125
(一) 亲电取代反应	125
1. 反应历程	126
2. 卤代反应	127
3. 硝化反应	127
4. 磺化反应	128
5. 傅瑞德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应	129
(二) 加成反应	131
1. 加氢反应	131
2. 加氯反应	131
(三) 氧化反应	132
(四) 环上侧链的反应	132
1. 侧链卤代	132
2. 侧链氧化	132
五、联苯的立体异构	133
第二节 稠环芳烃	133
一、萘	133
(一) 结构	133
(二) 性质	134
1. 亲电取代反应	134
2. 氧化反应	135
3. 加氢反应	136
二、蒽和菲	136
(一) 结构	136
(二) 性质	136
三、其它稠环芳烃	137
第三节 非苯芳烃	138
一、贺克尔规则	138
二、轮烯的芳香性	139
三、环状正、负离子的芳香性	139
四、分子轨道理论解释	140
第四节 红外吸收光谱和核磁共振谱	141
一、电磁波谱和吸收光谱	142
二、红外吸收光谱 (IR)	143
(一) 分子振动和吸收频率	143
(二) 特征吸收峰	143

(三) 烯、炔和醇的红外吸收光谱图	145
(四) 醛和酮的红外吸收光谱图	148
(五) 共轭羰基化合物的红外吸收光谱图	148
(六) 羧酸及其衍生物的红外吸收光谱图	158
三、核磁共振谱 (NMR)	159
(一) 基本概念	159
(二) 基本原理	163
(三) 屏蔽效应	163
(四) 化学位移	164
(五) 自旋-自旋偶合	167
1. 起因	167
2. 含有双键化合物的自旋-自旋偶合	171
3. 更复杂的裂分方式	173
(六) 碳-13 核磁共振谱	174
习题	179
第六章 卤烃	184
第一节 概述	184
一、结构特征	184
二、命名	186
三、物理性质	186
第二节 卤烃的化学性质	188
一、卤代烷的亲核性取代反应	188
(一) 由负离子作为亲核性试剂的反应	189
1. 水解反应	189
2. 成醚反应	190
3. 腈的形成	190
4. 碘化物的形成	190
5. 与炔基负离子的反应	190
(二) 由具未共用电子对的中性分子作为亲核性试剂的反应	190
1. 与水或醇的反应	190
2. 与氨的反应	191
二、对亲核取代反应的进一步讨论	191
(一) 亲核性取代反应的动力学研究	191
(二) 双分子亲核取代反应	191
(三) 单分子亲核取代反应	193
(四) 影响反应历程和活性的因素	195
1. 烷基的影响	195
2. 溶剂效应	195
3. 试剂的影响	199
4. 离去基团的影响	200

三、消除反应	201
(一) 消除反应的历程	202
(二) 消除反应的取向	202
(三) 消除反应中卤代烷的活性	204
(四) 消除反应中的立体化学	204
(五) E1 和 E2 的关系	207
(六) 消除和取代反应的关系	208
1. 烷基影响	208
2. 试剂的影响	208
3. 溶剂及温度的影响	209
四、卤素位置对反应活性的影响	209
(一) 卤乙烯型和卤代芳烃化合物	209
(二) 烯丙基型卤化物和卤苄	212
(三) 卤代脂环化合物	213
五、有机金属化合物的形成	214
(一) 结构特征	215
(二) 有机金属化合物的某些反应	216
1. 与活泼氢的反应	216
2. 与氧的反应	217
3. 偶联反应	218
六、还原反应	218
第三节 多卤烃及氟代烃的特性	220
一、多卤烃的特性	220
二、氟代烃的特性	221
习题	222
第七章 醇、酚、醚	225
第一节 醇	225
一、分类	225
二、命名	226
(一) 普通命名法	226
(二) 系统命名法	226
三、物理性质	228
四、化学性质	231
(一) 由氧氢键断裂引起的反应	231
(二) 由碳氧键断裂引起的反应	233
1. 取代反应	233
2. 脱水反应	237
(三) 氧化和脱氢反应	239
(四) 多元醇的特性	240
1. 脱水反应	240

2. 氧化反应	242
五、硫醇	243
(一) 物理性质	244
(二) 化学性质	244
1. 弱酸性	244
2. 氧化反应	245
第二节 酚	245
一、分类及命名	245
二、酚的来源及工业制法	246
三、物理性质	247
四、化学性质	251
(一) 与氧氢键断裂有关的反应	251
1. 酸性	251
2. 与三氯化铁的显色反应	252
3. 芳醚的形成与克莱逊 (Claisen) 重排	252
(二) 与碳氧键断裂有关的反应	255
(三) 苯环上的取代反应	256
1. 碘化反应	256
2. 卤代反应	256
3. 硝化反应	257
4. 傅-克 (Friedel-Crafts) 反应	258
5. 与甲醛的缩合反应	259
6. 柯尔柏 (Kolbe) - 许密脱 (Schmitt) 反应	259
7. 瑞穆尔-蒂曼 (Reimer-Tiemann) 反应	260
(四) 氧化还原反应	261
第三节 苯环亲电取代的定位规律	261
一、取代基的分类	261
二、定位效应的理论解释	263
三、双取代苯的定位规律	268
四、有机合成路线的设计	268
第四节 醚	270
一、分类与命名	270
二、物理性质	271
三、化学性质	273
(一) 铊盐的形成	274
(二) 醚键的断裂	274
(三) 过氧化物的形成	275
四、环醚和冠醚	276
(一) 环醚	276
(二) 冠醚	278

五、硫醚	280
(一) 结构与命名	280
(二) 硫醚的性质	280
1. 与卤代烷反应, 生成硫盐	280
2. 氧化反应	280
习题	281
第八章 羰基化合物	285
第一节 醛与酮	285
一、命名	286
(一) 普通命名法	286
(二) 系统命名法	286
二、物理性质	288
三、化学性质	290
(一) 羰基的结构特征及醛酮的反应性能	290
(二) 亲核加成反应	292
1. 与含碳亲核试剂加成	292
2. 与含氮亲核试剂加成	295
3. 与含硫亲核试剂加成	297
4. 与含氧亲核试剂加成	298
(三) α -活泼氢原子所引起的反应	300
1. α -碳上氢原子的活泼性	300
2. 醇醛或醇酮缩合反应	301
3. 醛或酮的交叉缩合反应	304
4. 卤代与卤仿反应	305
(四) 其他负碳离子对羰基的加成反应	307
1. 与醇醛(酮)缩合有关的反应	307
2. 达参(Darzen)反应	309
3. 安息香缩合	309
4. 魏悌锡(Wittig)反应	310
(五) 氧化还原反应	310
1. 康尼查罗(Cannizzaro)反应	310
2. 醛的氧化反应	311
3. 酮的氧化反应	312
4. 还原反应	312
(六) 其他反应	313
1. 醛的聚合	313
2. 满尼希(Mannich)反应	314
3. 醛的鉴定	314
第二节 不饱和醛酮	314
一、 α 、 β -不饱和醛酮的化学性质	315
(一) 亲电加成反应	315

(二) 亲核加成反应	316
(三) 麦考尔 (Michael) 加成	317
(四) 插烯作用 (插烯系规则)	319
(五) 还原反应	320
二、乙烯酮	321
第三节 醌类	323
一、烯键的加成反应	324
二、羰基与氮衍生物的反应	324
三、1, 4-加成反应	324
四、1, 6-加氢反应	325
第四节 紫外吸收光谱与质谱	325
一、紫外吸收光谱	325
(一) 测定与表示方法	326
(二) 有机化合物电子跃迁的类型	326
1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁	327
2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁	327
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	328
4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	329
(三) 醛酮的紫外吸收光谱	330
1. 脂肪族饱和醛、酮	330
2. α , β -不饱和醛、酮	330
3. 芳香醛酮	332
4. 在推断结构应用方面的实例	332
二、质谱	333
(一) 测定与表示方法	333
(二) 分子离子	334
(三) 裂分作用	336
习题	337
第九章 羧酸和取代酸	340
第一节 羧酸	340
一、分类和命名	340
二、物理性质	341
三、化学性质	344
(一) 酸性与成盐反应	344
(二) 羧酸衍生物的生成	346
1. 形成酰卤的反应	346
2. 形成酸酐的反应	346
3. 酯化反应	347
4. 形成酰胺的反应	349
(三) 还原反应	349

(四) 羟基上的反应	350
(五) 脱羧反应	351
(六) 二元酸的热解反应	352
1. 乙二酸及丙二酸的脱羧反应	352
2. 丁二酸及戊二酸的脱水反应	352
3. 己二酸及庚二酸的脱水脱羧反应	352
第二节 取代羧酸	353
一、分类和命名	353
二、取代酸的酸性	354
(一) 诱导效应	354
(二) 共轭效应	356
(三) 场效应	358
三、羟基酸	360
(一) 羟基酸的脱水反应	360
(二) 脱羧反应	361
四、氨基酸	362
(一) 偶极离子和等电点	363
(二) 脱羧反应	364
(三) 受热反应	364
(四) 显色反应	365
(五) 形成配合物	366
五、多肽	366
习题	366
第十章 羧酸及碳酸衍生物	370
第一节 羧酸衍生物	370
一、分类和命名	370
二、物理性质	372
三、结构和性质的关系	377
(一) α 氢原子的酸性	378
(二) 羰基氧的碱性	378
(三) 羰基的亲核反应	379
1. 碱催化的反应历程	379
2. 酸催化的反应历程	380
四、化学性质	380
(一) 水解	380
(二) 醇解	383
(三) 氨解	384
(四) 还原反应	386
(五) 与有机金属化合物的反应	387

(六) 酰胺的特性	387
1. 酸碱性	387
2. 与次卤酸盐反应	388
3. 脱水反应	389
(七) 雷福尔马茨基 (Reformatsky) 反应	390
(八) 酯缩合反应	390
五、乙酰乙酸乙酯	393
(一) 互变异构现象	393
(二) 酮式分解和酸式分解	395
(三) α 亚甲基上的烃基化和酰基化	396
(四) 在合成上的应用	396
六、丙二酸二乙酯	397
七、油脂与蜡	398
(一) 油脂	398
1. 组成和结构	398
2. 性质	399
(二) 蜡	400
第二节 碳酸衍生物	400
一、碳酰氯	400
二、碳酰胺	401
(一) 氨基甲酸酯	402
(二) 脲 (尿素)	402
三、硫脲与胍	405
(一) 硫脲	405
(二) 胍	405
四、原酸及其衍生物	406
第三节 有机合成	407
一、合成设计的相关要素	408
(一) 碳架的形成	408
1. 羰基的加成	408
2. 活泼亚甲基的酰化和烃基化	408
3. 共轭加成	408
4. 双烯加成	408
5. 伯卤的亲核取代	409
(二) 功能基的运用	409
(三) 立体控制	410
二、合成路线设计	410
(一) 含双键化合物的合成	410
(二) 醇类化合物的合成	411
(三) 羰基化合物的合成	413

(四) 羧酸及其衍生物的合成	414
习题	416
第十一章 有机含氮化合物	421
第一节 硝基化合物	421
一、定义、分类及命名	421
二、物理性质	421
三、硝基的结构	422
四、化学性质	423
(一) 硝基对苯环邻、对位上取代基的影响	423
1. 增强卤素原子的活泼性	423
2. 增强甲基氢原子的活泼性	424
3. 增强酚羟基的酸性	424
(二) 硝基的还原反应	424
(三) 互变异构现象	425
第二节 胺类	425
一、分类和命名	425
二、物理性质	426
三、胺类的结构和对映异构现象	428
四、化学性质	430
(一) 碱性	430
(二) 酰化和磺酰化反应	432
(三) 与亚硝酸反应	433
(四) 氧化反应	436
(五) 苯环上的取代反应	436
(六) 与醛类反应	438
(七) 异腈反应	438
(八) 与卤代烃反应	438
五、季铵盐和季铵碱	439
(一) 命名	439
(二) 性质	439
(三) 彻底甲基化和霍夫曼消除反应	440
(四) 相转移催化剂	442
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	442
一、结构和命名	443
二、重氮盐的性质	444
(一) 放出氮气的取代反应	444
1. 被卤素或氰基取代	444
2. 被硝基取代	445
3. 被羟基取代	446

4. 被氢原子取代	446
5. 取代反应在合成上的应用	447
(二) 还原反应	449
(三) 偶合反应	449
三、重氮甲烷的性质	451
(一) 与含有活泼氢化合物反应	451
(二) 与醛、酮反应	451
(三) 分解成卡宾的反应	452
四、卡宾 (Carbene)	452
习题	454
第十二章 杂环化合物	460
第一节 分类和命名	460
一、分类	460
二、命名	461
(一) 特定杂环的俗名和半俗名	461
(二) 无特定名称的稠杂环母环的命名规则	464
1. 选择基本环的次序规则	465
2. 稠合边的表示方法	466
3. 周边编号方法	466
4. 命名实例	467
(三) 保留俗名和半俗名的饱和杂环	468
(四) 杂桥环与杂螺环的命名	468
第二节 六元杂环化合物	469
一、含一个氮原子的六元杂环	469
(一) 吡啶	469
1. 吡啶的结构	469
2. 物理性质及其光谱	470
3. 吡啶及其衍生物的碱性	472
4. 化学反应	472
(1) 氮原子的反应	472
(2) 亲电取代反应	473
(3) 亲核取代反应	474
(4) 氧化还原反应	475
(二) 喹啉和异喹啉	476
1. 结构和性质	476
2. 喹啉的合成——斯克劳普反应	478
二、含两个氮原子的六元杂环	479
三、含氧原子的六元杂环	481
第三节 五元杂环化合物	482
一、含一个杂原子的五元杂环	482