

● 高等学校教材

# 高等有机化学

(第二版)

魏荣宝 主编

 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

# 高等有机化学

Gaodeng Youji Huaxue

(第二版)

魏荣宝 主编



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容提要

本书是高等学校化学化工类专业高等有机化学课程教材,是在第一版的基础上,经过多年教学实践,结合有机化学学科发展修订而成的。本版对电子效应和一些反应进行了增补和调整。全书仍分 19 章,分别对共价键、电子效应、空间效应、各类反应机理及研究方法、有机活性中间体、超分子化学和立体化学等进行了详细的阐述。每章后有思考题、习题和参考答案。

本书可供高等学校化学、化工、材料、医药、环境等类专业研究生和本科高年级学生使用,也可供相关专业和科研人员选用。

## 图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学 / 魏荣宝主编 — 2 版 — 北京: 高等教育出版社, 2011 9

ISBN 978-7-04-032703-8

I ①高… II ①魏… III ①有机化学—高等学校—教材  
IV ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 124342 号

策划编辑 鲍浩波  
插图绘制 尹 莉

责任编辑 岳延陆  
责任校对 刘 莉

封面设计 于文燕  
责任印制 尤 静

版式设计 余 杨

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
印 刷 化学工业出版社印刷厂  
开 本 787mm × 1092mm 1/16  
印 张 37 5  
字 数 920 千字  
购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
版 次 2007 年 5 月第 1 版  
2011 年 9 月第 2 版  
印 次 2011 年 9 月第 1 次印刷  
定 价 58.00 元

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 32703-00

# 序

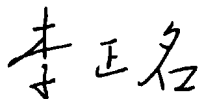
高等有机化学是化学、化工、材料、医类等研究生以及大学高年级学生的必修课程。在掌握基础有机化学的基础上,学习高等有机化学将对化学结构、反应机理、合成艺术有更深层次理解,使学生在有机化学领域里不断地提高发现问题、提出问题的能力和分析问题、解决问题的本领。

据中国化学会报道,截止到2006年11月5日,在Chemical Abstract上登录的已知结构的化合物已达30 168 385种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学已发展成为包含物理有机化学、有机合成化学、天然有机化学、化学生物学、金属有机化学、药物有机化学、农药化学、新材料化学、分离分析化学等学科且内容相互交叉、相互交融的重要基础科学。

作者在出版了“少学时”的高等有机化学教材之后,又编写了“多学时”的教材。该教材在介绍传统知识的基础上,增加学生必须很好掌握的复杂有机化合物的命名,有机立体化学中确定构型的一些新规定等;介绍了新知识如树形化合物、分子棒、环糊精、环形立体异构、无溶剂合成、微波合成和Metathesis反应等;特别是结合现代技术对一些传统基础知识做了新的诠释:如烷基的电子效应,烷基苯的亲电子取代反应历程等;书中多处采用三维结构图,强化了有机物质的立体概念;书后附有一定难度的习题和参考答案,以便学生更好地掌握和巩固所学到的知识。

本书内容丰富,选材新颖,有深入浅出、简明扼要的特色,适合高等学校研究生使用和本科高年级学生学习选用,对有关专业研究人员自学、考研、进修也是一本很有价值的参考书。

中国工程院院士、南开大学教授



2006年11月2日

## 第二版前言

本书第一版出版以来,深受广大读者的青睐和喜欢。根据有机化学科学的发展和广大读者的意见,我们在第二版中对部分章节的内容进行了修改和补充。在有机化学电子效应的论述中,增加了有机化学中的螺共轭效应和异头效应,以期给学生一个较完整的有机化学中的立体电子效应,将有机化学中的新反应融入其中。例如,异头效应引起的1,4-消除反应和1,6-消除反应;利用环状二酮作为酰化剂增长碳链的铟催化的逆Claisen缩合反应(indium-catalyzed retro-Claisen condensation);利用醛与活性烯烃生成多官能团的Morita-Baylis-Hillman(MBH)反应等。

本书在再版过程中,得到了高等教育出版社岳延陆编审、鲍浩波编辑的鼓励和支持。同时特别感谢清华大学李艳梅教授、李兆陇教授,南开大学袁直教授、张宝申教授、王永梅教授,天津大学张文勤教授、张明杰教授,西安交通大学曹瑞军教授,河北工业大学赵继全教授,内蒙古师范大学李改枝教授等有机化学专家对高等有机化学(第一版)提出的许多具体的修改意见和建议。在新增的内容中,参考了国内外有关专家的文献资料和出版专著,在此深表谢意。

参加第二版编写和修改的有何旭斌、欧其、魏荣宝。

由于水平有限,书中疏漏之处,敬请读者多提宝贵意见,使本书成为广大读者喜欢的精品。

魏荣宝

2011年2月

# 第一版前言

高等有机化学是高等学校理工农医类专业高年级学生和研究生的必修课程。在基础有机化学的基础上,高等有机化学将对有机化学中的结构、反应机理、合成艺术进一步深入系统地讨论,使学生继续深化有机化学的学习,不断提高发现问题、提出问题的能力和分析问题、解决问题的技能。

20世纪80年代以来,全世界每年在美国化学文摘(CA)登录的新有机化合物上百万种。据中国化学会报道,截止到2006年11月5日,人类已知结构的化合物已达30 168 385种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学已发展成为包括物理有机化学、有机合成化学、天然产物有机化学、有机化学生物学、金属有机化学、药物有机化学、农药有机化学、有机新材料化学和有机分离分析化学等学科相互交叉、相互包容的基础科学。

学科的迅速发展,为有机化学科学提供了难得的发展机遇和挑战。据了解,国内的理工农医院校几乎都设有高等有机化学课,为了适应21世纪教学改革的需要,在高等教育出版社的指导帮助下,结合本书作者多年的教学科研经验,编写了这本新教材。该教材力图在课程体系、教学内容和指导学生学习方法上有所创新,希望能成为广大读者喜欢的一本书。

全书共分19章。第1章共价键,介绍了分子轨道理论、共振论、杂化轨道与构型以及氢键。第2章有机化学中的电子效应和空间效应,介绍了有机化学中的电子效应(诱导效应、共轭效应与超共轭效应、场效应)以及烷基在不同环境中的电子效应(吸电子诱导效应、给电子诱导效应和超共轭效应)等。第3章反应机理及研究方法,介绍了有机反应的类型、研究反应机理的方法、同位素效应和Hammett取代基效应等。第4章氧化还原反应,介绍了几种典型历程和几种典型的氧化还原反应。第5章复杂有机化合物命名和NMR谱,介绍了多桥环、多螺环、偶氮染料、树形化合物、芳稠环化合物、杂环化合物的命名和系统命名法与IUPAC命名法的区别;利用300 MHz NMR谱确定取代苯基位置的简单方法和手性因素对NMR的影响。第6章酸碱理论,介绍了软硬酸碱及Hammett酸函数的概念。第7章有机化合物的芳香性,介绍了芳香性、非芳香性、反芳香性、同芳香性及反同芳香性的判断;方克酸、二茂铁、Y芳香性以及有机化学中的应用。第8章立体化学,介绍了有机分子的构象,手性中心化合物的光学异构(C、S、P、N、Si等),手性轴化合物的光学异构(丙二烯型化合物、螺环类化合物、螺杂环和螺环酮类化合物、亚烷基环烃类化合物、联芳烃类化合物、金刚烷类型化合物、索烷类化合物),含手性面化合物的光学异构(柄状化合物、螺旋化合物)和环状立体异构(cyclostereoisomerism),构象异构体以及旋光化合物的构型标记的特殊规定和用氧化数法弥补Cahn-Ingold-Prelog顺序规则的缺欠等内容。第9章有机活性中间体,介绍了碳正离子中间体、碳负离子中间体、自由基中间体的稳定性和构象。第10章亲电加成反应,介绍了碳-碳双键、碳-碳三键的加成历程、立体化学、邻位效应、反马氏加成等内容。第11章亲电取代反应,介绍了饱和碳原子上的亲电取代反应和苯环上的亲电取代反应,对烷基苯的定位效应进行了新的解释。第12章亲核加成反应,介绍了碳-碳双键、碳-碳三键、羰基、羧酸衍生物进行亲核加成的历程,立体化学以及结构与活性的关系。第13章

## II 第一版前言

亲核取代反应,介绍了 $S_N1$ 、 $S_N2$ 、 $S_Ni$ 、邻位基团参与等历程。第14章自由基的反应,介绍了卡宾、乃春及2005年获Nobel奖的Metathesis反应。第15章消除反应,介绍了E1、E1cb、E2和热消除历程以及反Saytzhf规则和Hofmann规则的实例。第16章有机光化学,介绍了光化学的基本概念以及烯烃、芳烃、酮类的光化学反应。第17章周环反应,介绍了前线轨道理论,电环化反应,环加成反应([4+2]环加成反应、烯炔的环加成反应、Diels-Alder烯加成反应、[2+2]环加成反应以及[4+6]、[4+8]反应), $\sigma$ 键迁移([1,3] $\sigma$ -H迁移、[1,5] $\sigma$ -H迁移、 $\sigma$ -碳迁移)。第18章分子重排反应。第19章超分子化学,介绍了大环冠醚、环糊精、杯芳烃、树形化合物、分子棒的合成、性质和应用。

为了扩大学生的知识面,加强学生创新能力的培养,书后附有ChemDraw绘图工具、有机化合物网址、各国专利网址、国内外有影响的有机化学方面杂志简介以及本书在编写过程中参考过的最近出版的有机化学参考书。

书中加强了规律性的总结,使学生逐步掌握用规律去记忆理解,摆脱死记硬背的烦恼。如 $S_N$ 反应中邻位效应基团特征;pinacol重排基团移动与开环次序;硝基对苯环上基团酸性和活性影响的一致性。

增加了一些新的内容。如:无溶剂合成和微波合成;特殊立体异构体的构型标记,Prelog 1980年关于Z/E顺序规则的修改建议;关于Cahn-Ingold-Prelog顺序规则的缺欠及用氧化数判断的建议;环状立体异构;分子棒;手性化合物构型的确定方法及R/S构型与旋光方向的经验规律等;关于烷基苯电子效应的解释;用 $^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移值解释取代基的定位效应;烷基的吸电子诱导效应;采用换元法命名复杂有机化合物等。

感谢高等教育出版社岳延陆编审、鲍浩波、翟怡编辑对本书出版的鼓励和支持,使我们树立了一定要写好这本书的决心。感谢国家基金委(No. 20472064)对我们科研工作的支持,书中许多新的知识来自于我们的科研项目研究成果。

感谢中国工程院院士、著名有机化学专家、南开大学李正名教授为本书作序,先生的热情鼓励和支持,使我受益匪浅。

著名有机化学专家、南开大学王积涛教授曾对本书初稿提出宝贵意见,恩师的谆谆教诲,永远铭记在心,终身难忘。作者愿将此书献给尊敬的导师,以寄托永久的思念。

感谢我的老师、著名有机化学专家、南开大学周秀中教授花费了大量的精力和时间对全书进行认真仔细的审阅,提出了很好的修改意见。作者按照先生的意见,对有关部分进行了修改和补充。

本书在编写过程中,参考了大量国内外有机化学专家、学者的文献资料和出版的教科书,深表谢意。

参加本书编写的有梁娅、陆燕、王志新(第3章,第16章,第17章),其余章节由魏荣宝编写,研究生陈苏战、刘秀明、李洪波、郭金晶等参加了部分工作。全书由魏荣宝统稿和定稿。

由于水平有限,疏漏之处在所难免,敬请批评指正。

魏荣宝

2006年9月

# 目 录

<b>第 1 章 共价键</b> .....	1	2.1.7 螺共轭效应 .....	40
1.1 价键理论 .....	1	<b>2.2 有机化合物的空间效应</b> .....	46
1.2 共振论 .....	2	2.2.1 空间效应对反应活性的影响 .....	46
1.2.1 关于共振论的描述 .....	2	2.2.2 空间效应对酸碱性的影响 .....	48
1.2.2 共振论在有机化学中的应用 .....	4	2.2.3 利用堵位基团的空间效应进行选择性反应 .....	50
1.3 分子轨道理论 .....	6	习题 .....	51
1.3.1 分子轨道理论的描述 .....	6	<b>第 3 章 反应机理及研究方法</b> .....	57
1.3.2 Hückel 分子轨道理论 .....	6	3.1 简介 .....	57
1.3.3 苯的分子轨道 .....	8	3.2 有机反应的类型 .....	58
1.4 杂化轨道 .....	9	3.2.1 取代反应 .....	58
1.4.1 $sp^3$ 杂化与四面体构型 .....	9	3.2.2 加成反应 .....	59
1.4.2 $sp^2$ 杂化与平面构型 .....	11	3.2.3 消除反应 .....	60
1.4.3 $sp$ 杂化与线状构型 .....	12	3.2.4 重排反应 .....	62
1.4.4 杂化轨道和分子构型 .....	13	3.2.5 氧化还原反应 .....	63
1.5 氢键 .....	14	3.3 反应机理的研究 .....	64
1.5.1 氢键的形成 .....	14	3.3.1 研究反应机理的意义 .....	64
1.5.2 分子内氢键 .....	15	3.3.2 确定反应机理的基本原则 .....	65
1.5.3 氢键对物理性质的影响 .....	16	3.3.3 研究反应机理的方法 .....	65
1.5.4 氢键在有机化学中的应用 .....	16	3.4 取代基效应 .....	71
习题 .....	21	3.4.1 Hammett 方程 .....	72
<b>第 2 章 有机化学中的电子效应和空间效应</b> .....	23	3.4.2 Hammett 方程的应用 .....	75
2.1 有机化学中的电子效应 .....	23	习题 .....	76
2.1.1 电子效应简介 .....	23	<b>第 4 章 氧化还原反应</b> .....	79
2.1.2 诱导效应 .....	24	4.1 几种典型的反应历程 .....	79
2.1.3 共轭效应与超共轭效应 .....	26	4.1.1 氢负离子转移历程 .....	79
2.1.4 场效应 .....	29	4.1.2 氢原子转移历程 .....	79
2.1.5 烷基的电子效应 .....	32	4.1.3 电子直接转移历程 .....	80
2.1.6 异头效应 .....	34	4.1.4 形成酯的中间体历程 .....	80
		4.1.5 加成-消除反应历程 .....	80



## II 目录

4.2 几种典型的氧化还原反应	81	反应	124
4.2.1 涉及立体化学的氧化 还原反应	81	6.6.6 重排反应中的酸碱 反应	125
4.2.2 涉及重排的氧化还原 反应	82	习题	126
4.2.3 特殊的氧化还原反应	83	<b>第7章 有机化合物的芳香性</b>	128
习题	92	7.1 芳香性、非芳香性、反芳香 性、同芳香性及反同芳香性 的判断	128
<b>第5章 复杂有机化合物的命名和   <sup>1</sup>H-NMR 谱</b>	94	7.1.1 芳香性的判断	128
5.1 复杂有机化合物的命名	94	7.1.2 反芳香性的判断	130
5.1.1 IUPAC 命名和系统 命名	94	7.1.3 非芳香性的判断	131
5.1.2 多环烃的命名	94	7.1.4 同芳香性的判断	132
5.1.3 其他类化合物的命名	98	7.1.5 反同芳香性的判断	132
5.2 复杂有机化合物的 <sup>1</sup> H- NMR 谱	102	7.2 Y 芳香性	133
5.2.1 取代苯的裂分模型	102	7.3 方克酸类	133
5.2.2 手性因素的影响	109	7.4 二茂铁类物质	133
5.2.3 顺反异构的影响	111	7.5 关于芳香性的新概念	134
5.2.4 二维核磁共振谱	112	7.6 在有机化学中的应用	134
习题	115	7.6.1 亲核取代反应	134
<b>第6章 酸碱理论</b>	118	7.6.2 偶极矩	135
6.1 Arrhenius 的酸碱概念	118	7.6.3 酸碱性	135
6.2 酸碱质子理论	118	习题	137
6.3 酸碱的 Lewis 理论	119	<b>第8章 立体化学</b>	139
6.4 软硬酸碱的概念	120	8.1 有机分子的异构体	139
6.5 超强酸和超强碱	121	8.1.1 异构体的种类	139
6.5.1 常见的超强酸	121	8.1.2 构型表示法	139
6.5.2 常见的超强碱	121	8.1.3 空间张力和分子力学	141
6.6 酸碱在有机化学中的应用	123	8.2 有机分子的构象	141
6.6.1 有机反应的催化剂	123	8.2.1 绕单键旋转的构象	141
6.6.2 亲核加成反应中的酸碱 反应	123	8.2.2 绕双键旋转的构象	144
6.6.3 亲电加成反应中的酸碱 反应	124	8.2.3 绕三键旋转的构象	145
6.6.4 亲核取代反应中的酸碱 反应	124	8.2.4 绕共轭双键中的特殊 单键旋转的构象	145
6.6.5 亲电取代反应中的酸碱		8.2.5 环己烷衍生物的构象	146

的构象 .....	152	9.4.1 卡宾 .....	215
8.2.10 杂环的构象 .....	154	9.4.2 乃春 .....	217
8.3 手性与手性合成 .....	157	9.4.3 氧宾 .....	218
8.3.1 手性的意义 .....	157	9.5 苯炔 .....	219
8.3.2 分子的对称性与手性 .....	158	9.5.1 苯炔的结构 .....	219
8.3.3 一些基本概念 .....	162	9.5.2 苯炔的生成 .....	221
8.3.4 产生旋光性的原因 .....	165	习题 .....	223
8.3.5 构型标记的特殊规定 .....	166	<b>第10章 亲电加成反应</b> .....	226
8.3.6 含有手性原子的化合物 .....	170	10.1 碳-碳双键的亲电加成反应 .....	226
8.3.7 含有手性轴的化合物 .....	171	10.1.1 亲电加成反应的历程 .....	226
8.3.8 含有手性面的化合物 .....	178	10.1.2 亲电加成反应的立体化学 .....	230
8.3.9 $d^2sp^3$ 杂化类型化合物 .....	179	10.1.3 亲电加成反应的活性 .....	239
8.3.10 环状立体异构体 .....	180	10.1.4 亲电加成反应的定向规律 .....	242
8.3.11 构象异构体 .....	182	10.2 炔烃和丙二烯类的亲电加成反应 .....	245
8.3.12 有机化合物构型的确定 .....	183	10.2.1 炔烃的亲电加成反应 .....	245
8.3.13 旋光与构型的关联 .....	189	10.2.2 丙二烯类的亲电加成反应 .....	246
8.3.14 手性化合物获得方法 .....	189	10.3 共轭二烯烃的亲电加成反应 .....	247
习题 .....	197	10.4 亲电加成反应在有机合成中的应用 .....	251
<b>第9章 有机活性中间体</b> .....	200	习题 .....	254
9.1 碳负离子中间体 .....	200	<b>第11章 亲电取代反应</b> .....	256
9.1.1 碳负离子的构型 .....	200	11.1 饱和碳原子上的亲电取代反应 .....	256
9.1.2 碳负离子的产生 .....	200	11.1.1 亲电取代反应历程 .....	256
9.1.3 碳负离子的稳定性 .....	201	11.1.2 影响亲电取代反应的因素 .....	257
9.2 碳正离子中间体 .....	202	11.1.3 反应实例 .....	257
9.2.1 引言 .....	202	11.2 苯环上的亲电取代反应 .....	259
9.2.2 碳正离子的形成 .....	203	11.2.1 亲电取代反应历程 .....	259
9.2.3 碳正离子的反应 .....	206		
9.2.4 碳正离子的结构及其稳定性 .....	206		
9.3 自由基中间体 .....	212		
9.3.1 自由基的电子构型 .....	213		
9.3.2 自由基的产生 .....	213		
9.3.3 自由基的检测 .....	214		
9.4 双自由基 .....	215		

11.2.2 亲电取代反应的特性和 相对活性 .....	261	体化学 .....	313
11.2.3 取代基效应的定量 关系 .....	271	12.3.3 反应举例 .....	315
11.3 稠环芳烃的亲电取代反应 .....	275	12.4 羧酸衍生物与亲核试剂的 反应 .....	331
11.3.1 萘的亲电取代反应 .....	275	12.4.1 反应历程 .....	331
11.3.2 其他稠环芳烃的亲电 取代反应 .....	279	12.4.2 结构与活性的关系 .....	331
11.4 其他芳香烃上的亲电取代 反应 .....	280	12.4.3 反应举例 .....	333
11.4.1 金属茂类化合物的亲电 取代反应 .....	280	12.4.4 Claisen 酯缩合及其 有关反应 .....	338
11.4.2 烯烃类芳烃的亲电取代 反应 .....	280	12.5 金属氢化物与羰基的亲核 加成反应 .....	341
11.5 反应实例 .....	281	12.5.1 反应历程 .....	341
11.5.1 氟和氟作为亲电 试剂 .....	281	12.5.2 反应的立体化学 .....	344
11.5.2 氮作为亲电试剂 .....	281	12.6 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的 亲核加成反应 .....	346
11.5.3 硫作为亲电试剂 .....	284	12.6.1 反应历程 .....	346
11.5.4 卤素作为亲电试剂 (氯代和溴代反应) .....	286	12.6.2 影响亲核加成方式的 因素 .....	347
11.5.5 碳作为亲电试剂 .....	287	12.6.3 应用举例 .....	349
11.5.6 氧作为亲电试剂 .....	294	12.7 碳-氮重键的亲核加成 反应 .....	350
11.5.7 氢作为亲电试剂 .....	294	12.7.1 亚胺的亲核加成 反应 .....	350
11.5.8 Stiles-Sisti 反应 .....	296	12.7.2 腈的亲核加成反应 .....	351
11.5.9 无溶剂的反应 .....	296	12.8 分子内的自催化亲核加成 反应 .....	353
习题 .....	298	12.9 Morita-Baylis-Hillman 反应 .....	355
<b>第 12 章 亲核加成反应</b> .....	301	12.10 铟催化的逆 Claisen 缩合 反应 .....	357
12.1 碳-碳双键的亲核加成 反应 .....	301	习题 .....	358
12.1.1 氰乙基化反应 .....	303	<b>第 13 章 亲核取代反应</b> .....	364
12.1.2 Michael 反应 .....	304	13.1 脂肪族的亲核取代反应 .....	364
12.2 碳-碳三键的亲核加成 反应 .....	306	13.1.1 脂肪族亲核取代反应 的分类 .....	364
12.3 羰基亲核加成反应 .....	308	13.1.2 $S_N1$ 机理进行的亲核 取代反应 .....	364
12.3.1 影响羰基进行亲核 加成反应的因素 .....	309	13.1.3 $S_N2$ 机理进行的亲核	
12.3.2 羰基加成反应的立			

取代反应 .....	365	14.3 卡宾和乃春的反应 .....	415
13.1.4 离子对机理 .....	367	14.3.1 卡宾的反应 .....	415
13.1.5 分子内的亲核取代 反应(S <sub>N</sub> i)历程 .....	368	14.3.2 乃春的反应 .....	418
13.1.6 S <sub>N</sub> V 历程 .....	375	14.4 Metathesis 反应 .....	418
13.1.7 影响亲核取代反应历程 的因素 .....	376	习题 .....	420
13.1.8 在有机合成中的 应用 .....	383	<b>第 15 章 消除反应</b> .....	425
13.2 芳香环上的亲核取代反应 .....	389	15.1 消除反应的分类 .....	425
13.2.1 反应历程 .....	390	15.2 消除反应的历程 .....	425
13.2.2 影响芳环上亲核取代 反应的因素 .....	393	15.2.1 E1 历程 .....	426
习题 .....	401	15.2.2 E1cb 历程 .....	426
<b>第 14 章 自由基的反应</b> .....	406	15.2.3 E2 历程 .....	427
14.1 概述 .....	406	15.3 消除反应的取向 .....	429
14.1.1 自由基引发剂 .....	406	15.3.1 Saytzeff 规则 .....	429
14.1.2 稳定的自由基 .....	407	15.3.2 Hofmann 规则 .....	430
14.1.3 自由基的检测 .....	409	15.3.3 反 Saytzeff 规则和 Hofmann 规则 .....	430
14.2 几种重要的自由基反应 .....	409	15.4 影响消除反应的因素及消除 反应与取代反应的竞争 .....	431
14.2.1 芳香胺与亚硝酸酯 的反应 .....	409	15.4.1 反应物结构的影响 .....	431
14.2.2 Meerwein 烯烃的芳基 化反应 .....	409	15.4.2 碱的影响 .....	431
14.2.3 与溴化氢的加成 反应 .....	410	15.4.3 离去基团的影响 .....	432
14.2.4 与卤甲烷的加成 反应 .....	411	15.4.4 溶剂的影响 .....	432
14.2.5 过氧化物引发的芳香 烃的取代反应 .....	411	15.4.5 温度的影响 .....	433
14.2.6 芳香自由基的[1,5]和 [1,6]迁移反应 .....	412	15.5 消除反应的立体化学 .....	433
14.2.7 硝基与 $\alpha, \beta$ -不饱和酸、 酯、酮中的双键的自由 基加成反应 .....	412	15.5.1 E2 反应的立体化学 .....	433
14.2.8 分子内加成反应 .....	413	15.5.2 E1 反应的立体化学 .....	436
14.2.9 Hunsdiecker 反应 .....	414	15.6 热消除反应 .....	436
14.2.10 重氮盐放氮的反应 .....	414	15.6.1 热消除反应历程 .....	436
		15.6.2 热消除反应举例 .....	437
		15.7 各种消除反应 .....	439
		15.7.1 简单的消除反应 .....	439
		15.7.2 特殊的消除反应 .....	442
		习题 .....	449
		<b>第 16 章 有机光化学</b> .....	452
		16.1 引言 .....	452
		16.2 烯烃的光化学 .....	454
		16.2.1 顺、反异构化反应 .....	454
		16.2.2 加成反应 .....	454

16.2.3 双- $\pi$ -甲烷重排 反应 .....	455	<b>第 18 章 分子重排反应</b> .....	503
16.2.4 三- $\pi$ -甲烷重排 反应 .....	456	18.1 重排反应的分类 .....	503
16.3 苯类化合物的光化学 .....	456	18.1.1 分子内重排及分子间 重排 .....	503
16.3.1 苯环的光化学 .....	456	18.1.2 按反应历程分类 .....	504
16.3.2 芳环光取代反应 .....	457	18.1.3 按不同元素之间的迁 移分类 .....	505
16.3.3 光照下的 Fries 重排 反应 .....	458	18.1.4 按迁移的相对位置 分类 .....	505
16.3.4 芳环光加成反应 .....	459	18.1.5 按化合物和官能团 分类 .....	505
16.3.5 富勒烯与甲基蒽的光 加成反应 .....	459	18.2 亲核重排 .....	506
16.4 酮的光化学 .....	460	18.2.1 [1,2]迁移重排 .....	506
16.4.1 Norrish 型反应 .....	461	18.2.2 碳-碳的重排 .....	507
16.4.2 Norrish-II 型反应 .....	462	18.2.3 碳-氮的重排 .....	516
16.4.3 鲁米酮重排 .....	462	18.2.4 碳-氧的重排 .....	519
16.4.4 与烯烃的加成反应 .....	463	18.3 亲电重排 .....	520
16.4.5 无溶剂反应 .....	463	18.3.1 Favorskii 重排 .....	520
习题 .....	466	18.3.2 Stevens 重排 .....	521
<b>第 17 章 周环反应</b> .....	468	18.3.3 Wittig 重排 .....	523
17.1 引言 .....	468	18.3.4 Meisenheimer 重排 .....	524
17.1.1 周环反应的特点 .....	468	18.3.5 Neber 重排 .....	524
17.1.2 前线轨道理论 .....	468	18.3.6 Lossen 重排 .....	525
17.2 电环化反应 .....	471	18.4 芳环上的重排 .....	525
17.3 环加成反应 .....	475	18.4.1 联苯胺重排 .....	525
17.3.1 [4+2]环加成反应 .....	475	18.4.2 Fires 重排 .....	526
17.3.2 烯炔的环加成反应 .....	481	18.4.3 苯醚重排 .....	527
17.3.3 Diels-Alder 烯加成 反应 .....	481	18.4.4 Fischer-Hepp 重排 .....	528
17.3.4 [2+2]环加成反应 .....	482	18.4.5 N-重氮基的重排 .....	528
17.3.5 其他环加成反应 .....	483	18.4.6 Orton 重排 .....	528
17.4 $\sigma$ 键迁移 .....	485	18.5 自由基的重排 .....	528
17.4.1 [1,3] $\sigma$ -H 迁移 .....	485	18.5.1 换位重排反应 .....	529
17.4.2 [1,5] $\sigma$ -H 迁移 .....	487	18.5.2 Claisen 重排反应 .....	529
17.4.3 $\sigma$ -碳迁移 .....	488	18.5.3 Cope 重排反应 .....	533
17.4.4 [3,3] $\sigma$ -烷基迁移 .....	490	习题 .....	536
17.4.5 [5,5] $\sigma$ -烷基迁移 .....	490	<b>第 19 章 超分子化学简介</b> .....	539
习题 .....	494	19.1 大环冠醚 .....	539
		19.1.1 命名 .....	539

19.1.2	合成方法	540	端基的树形大分子	556	
19.1.3	冠醚的性能	542	19.4.5	合成方法	558
19.1.4	冠醚的应用	543	19.5	分子棒	564
19.2	环糊精	544	19.5.1	几种典型的分子棒	564
19.3	杯芳烃	546	19.5.2	合成方法举例	567
19.3.1	简介	546	习题	568	
19.3.2	合成	547	<b>附录</b>	571	
19.3.3	结构特征	548	1. 有机化学绘图工具		
19.3.4	杯芳烃的应用	548	ChemDraw 9.0	571	
19.3.5	展望	550	2. 重要的有机化合物网址	574	
19.4	树形化合物	550	3. 专利网址	575	
19.4.1	简介	550	4. 国内外有影响的化学类杂志		
19.4.2	树形大分子的结构		简介	576	
	特点	555	5. 有机化合物中的 H 和 C 的		
19.4.3	催化活性中心在核心		化学位移值	577	
	位置的树形大分子	555	<b>主要参考书</b>	578	
19.4.4	催化活性中心在外围		<b>索引</b>	580	

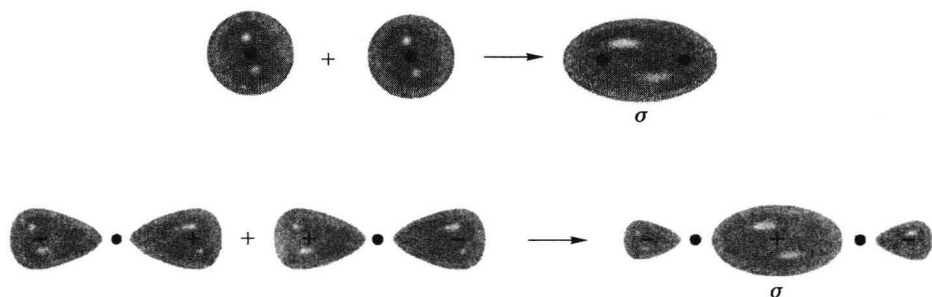
# 第 1 章 共价键

## 1.1 价键理论

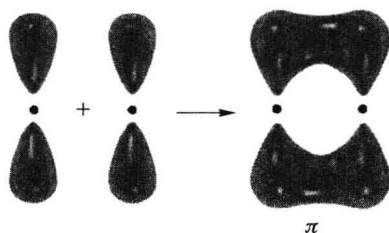
价键理论也叫电子配对理论,即化学键的形成是由于原子间电子对共用的结果,这样的化学键称为共价键。这个概念首先由 Lewis 于 1916 年提出,到现在关于化合物结构的描述还是以 Lewis 的结构式为基础。

经典的结构式以短线表示共用电子对,在成键原子的原子核间吸引两核而构成共价键,同时用电子对充满彼此的价电子层,而构成稳定的电子层结构。通常用圆点表示未共用的价电子。共价键可以是单键、双键或三键。共用电子对可以是双方各自提供的,也可以是由单方提供而形成的配位键。

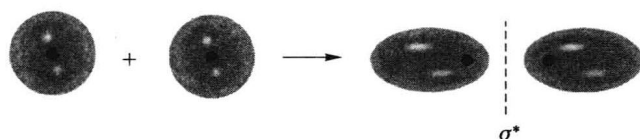
形成单键( $\sigma$  键):



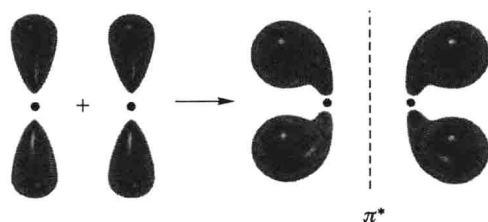
形成  $\pi$  键:



形成  $\sigma^*$  键:



形成  $\pi^*$  键:



s 电子不可能与 p 电子形成  $\pi$  键,即使形成,也和原子轨道的能量相同,因为成键部分和反键部分的能量是相等的(图 1-1)。

正确书写经典结构式必须遵守下面一些基本规则:

(1) 共用电子数和未共用电子数的总和必须等于构成分子的中性原子的价电子数总和。

(2) 每个构成原子的稳定价电子层结构的电子数,第 1 周期原子的价层电子不能超过 2,第 2 周期原子的价层电子不能超过 8,其他周期原子的价层电子可以有 10 或 12,但不能超过 18。

(3) 在上述的前提下,应使共用电子对即共价键尽可能多,而未共用电子对尽可能少。

(4) 如果是离子,则在原子(团)固有的电子数总和上再加上负离子或减去正离子的电荷数,其中原子拥有的电子数服从规则(2)。结构式中每个原子的形式电荷,可以根据价电子占有数( $1/2$  共用电子数加上未共用电子数)与自身核电荷数比较计算。例如, $\text{H}_2\text{SO}_4$  价电子总数为 32,可能的结构式为

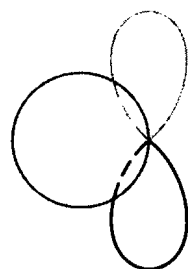
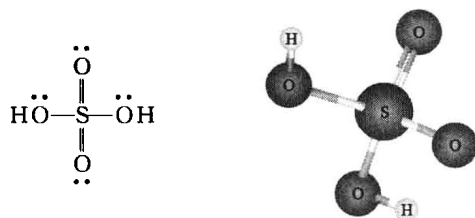


图 1-1 s 电子与 p 电子成键示意图



经典的结构式是抽象的,并没有给出电子共用的明确概念和共价键的本性。直到 1927 年 Heitler 和 London 利用 Schrödinger 方程处理氢分子,才为价键理论的发展建立了量子力学基础。价键理论和分子轨道理论都是建立在量子力学的基础上的,都是量子力学的不同的近似处理,它们相辅相成,是当前阐明共价键和分子结构应用较普遍的两种方法。

## 1.2 共振论

### 1.2.1 关于共振论的描述

苯的结构是不能用一个 Kekulé 式来表示的。因为 Kekulé 式表示的苯有三个碳-碳双键和三个碳-碳单键,它应该有典型的双键性质和反应,而实际上苯并没有典型的双键反应。另外,



如果苯的结构是 Kekulé 式的 1,3,5-环己三烯的话,由于双键与单键的键长不等,苯的各碳-碳键的键长应该也是不相等的,而实际上,苯的各碳-碳键的键长是相等的。这说明用单一的 Kekulé 式表示苯的结构不能反映苯的真实状态。图 1-2 是与苯相关物质的能量图。

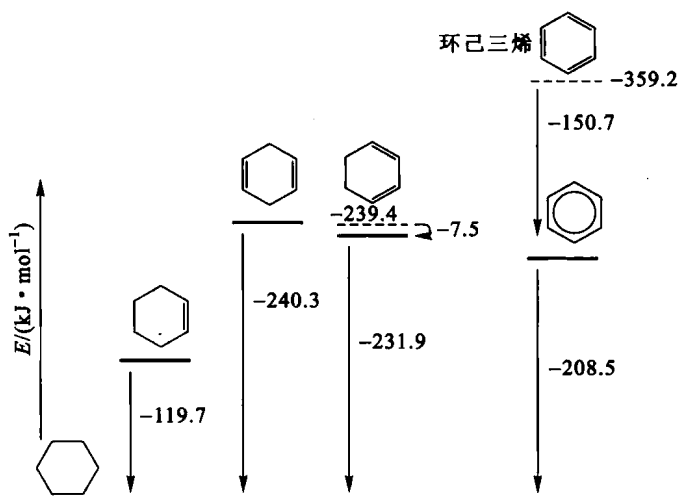
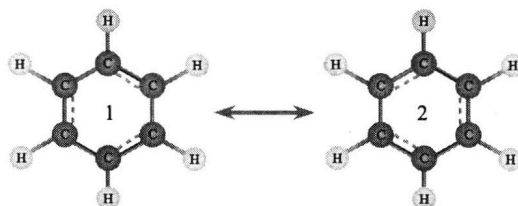


图 1-2 与苯相关物质的能量图

为了解决使用经典结构式所造成的缺陷,美国化学家 Pauling 于 1931—1933 年在美国化学会志(Journal of the American Chemical Society)及化学物理杂志(Journal of Chemical Physics)上发表的论文中提出了“共振论”(resonance theory)。

共振论的基本观点是,许多不能用一个经典价键结构式描述的分子,可以用几个经典价键结构式的组合来描述。物质的真实结构可以认为是这些价键结构式的杂化体(hybride)。每个参与描述真实物质结构的价键结构式称为共振结构(resonance structure)。Pauling 指出,这些共振结构本身可能是不存在的,共振论是用假设的价键结构去近似地描绘真实物质结构的理论。由此,共振论主张用两个 Kekulé 式的共振结构来描述苯的结构:



结构 1,2 可以说明苯的真实结构既不是 1 也不是 2,而是结构 1 与结构 2 的共振杂化体。共振的结果,使得苯中各碳-碳键的键长相等,没有典型的双键和单键,因此反映不出典型的双键性质,它也可以说明苯的二取代物只有邻位、对位和间位三种物质的事实。

画极限结构式的指导规则是:

(1) 在所有结构式中,原子的空间位置应保持不变,只允许键和电子移动,不允许原子核的位置变化。