



卫生部“十二五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材

全国高等学校药学专业第七轮规划教材

供药学类专业用

有机化学

第7版

策划编辑 / 曹锦花

责任编辑 / 曹锦花

欧阳丹

封面设计 / 尹岩

版式设计 / 邹桂荣

人民卫生出版社网站:

门户网: www.pmph.com 出版物查询、网上书店

卫人网: www.ipmph.com 护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训



ISBN 978-7-117-14386-8



9 787117 143868 >

定 价: 55.00 元

卫生部“十二五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材
全国高等学校药学专业第七轮规划教材
供药学类专业用

有机化学

第7版

主 编 陆 涛

副主编 胡 春 项光亚

编 者 (以姓氏笔画为序)

叶晓霞 (温州医学院)

赵正保 (山西医科大学)

何 炜 (第四军医大学)

赵华文 (第三军医大学)

张雁冰 (郑州大学药学院)

胡 春 (沈阳药科大学)

陆 涛 (中国药科大学)

项光亚 (华中科技大学同济药学院)

林友文 (福建医科大学)

唐伟方 (中国药科大学)

孟昭力 (山东大学药学院)

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陆涛主编. —7 版. —北京: 人民卫生出版社, 2011.7

ISBN 978-7-117-14386-8

I. ①有… II. ①陆… 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 091310 号

门户网: www.pmph.com	出版物查询、网上书店
卫人网: www.ipmph.com	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

本书本印次封底贴有防伪标。请注意识别。

有机化学

第 7 版

主 编: 陆 涛

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

010-59787586 010-59787592

印 刷: 北京汇林印务有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 38

字 数: 923 千字

版 次: 1978 年 12 月第 1 版 2011 年 7 月第 7 版第 45 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-14386-8/R·14387

定 价: 55.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业第七轮规划教材

出版说明

全国高等学校药学类专业本科卫生部规划教材是我国最权威的药学类专业教材,于1979年出版第一版,1987年、1993年、1998年、2003年、2007年进行了5次修订,并于2007年出版了第六轮规划教材。第六轮规划教材主干教材29种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中22种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材;配套教材25种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中3种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本次修订编写出版的第七轮规划教材中主干教材共30种,其中修订第六轮规划教材28种。《生物制药工艺学》未修订,沿用第六轮规划教材;新编教材2种,《临床医学概论》、《波谱解析》;配套教材21种,其中修订第六轮配套教材18种,新编3种。全国高等学校药学专业第七轮规划教材及其配套教材均为卫生部“十二五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材,具体品种详见出版说明所附书目。

该套教材曾为全国高等学校药学类专业唯一一套统编教材,后更名为规划教材,具有较高的权威性和一流水平,为我国高等教育培养大批的药学专业人才发挥了重要作用。随着我国高等教育体制改革的不断深入发展,药学类专业办学规模不断扩大,办学形式、专业种类、教学方式亦呈多样化发展,我国高等药学教育进入了一个新的时期。同时,随着国家基本药物制度建设的不断完善及相关法规政策、标准等的出台,以及《中国药典》(2010年版)的颁布等,对高等药学教育也提出了新的要求和任务。此外,我国新近出台的《医药卫生中长期人才发展规划(2011—2020年)》对我国高等药学教育和药学专门人才的培养提出了更高的目标和要求。为跟上时代发展的步伐,适应新时期我国高等药学教育改革和发展的要求,培养合格的药学专门人才,以满足我国医药卫生事业发展的需要,从而进一步做好药学类专业本科教材的组织规划和质量保障工作,全国高等学校药学专业教材第三、第四届评审委员会围绕药学专业第六轮教材使用情况、药学教育现状、新时期药学领域人才结构等多个主题,进行了广泛、深入地调研,并对调研结果进行了反复、细致地分析论证。根据药学专业教材评审委员会的意见和调研、论证的结果,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定组织全国专家对第六轮教材进行修订,并根据教学需要组织编写了部分新教材。

药学类专业第七轮规划教材的编写修订,坚持紧紧围绕全国高等学校药学类专业(本科)教育和人才培养目标要求,突出药学专业特色,以教育部新的药学教育纲要为基础,以国家执业药师资格准入标准为指导,按照卫生部等相关部门及行业用人要求,强调培养目标与用人要求相结合,在继承和巩固前六轮教材建设工作成果的基础上,不断创新

全国高等学校药学专业第四届 教材评审委员会名单

顾 问

郑 虎 四川大学华西药学院

主任委员

毕开顺

副主任委员

姚文兵 朱家勇 张志荣

委 员 (以姓氏笔画为序)

王凤山 山东大学药学院
刘俊义 北京大学药学院
朱依淳 复旦大学药学院
朱家勇 广东药学院
毕开顺 沈阳药科大学
张志荣 四川大学华西药学院
张淑芳 中国执业药师协会
李 高 华中科技大学同济药学院
李元建 中南大学药学院
李勤耕 重庆医科大学
杨世民 西安交通大学医学院
杨晓红 吉林大学药学院
陆 涛 中国药科大学
陈 忠 浙江大学药学院
罗光明 江西中医学院
姚文兵 中国药科大学
姜远英 第二军医大学
曹德英 河北医科大学
黄 民 中山大学药学院
彭代银 安徽中医学院
潘卫三 沈阳药科大学

前 言

《有机化学》第7版是在全国高等医药教材建设研究会、第四届教材评审委员会的组织下,以《有机化学》第6版为基础进行修订的。在编写过程中,贯彻以有机化学的基本知识、基本反应和基本理论为主的指导思想,根据教学经验,并吸取了广大读者对《有机化学》第6版的意见和建议,在章节编排顺序以及相关内容上作了较大调整,对各章有错误的地方作了改正,应该淘汰的内容予以删除,使本书更加体现自身的特点、药学的需要及符合学生的认识规律。

本版共设十八章,章次的前后次序调整为烷、烯、炔在前,卤烃、醇、酚和醚等在后,采取脂肪族和芳香族化合物混合编排的方式。以官能团为纲,以结构和反应为主线,阐明各类化合物的结构与性质之间的关系。在内容安排上,注意重点突出、难点分散和循序渐进。一些基本概念和理论采取用到即讲的原则尽可能较早介绍,以便在后续相关章节中进一步加强认知和应用。

内容的选取更贴近药学,删除了药学中少用的知识;增加了不少与药物合成、体内代谢和药物设计等方面有关的实例;在内容的深度上亦作了调整。

在修订中更加注重文字的质量,更新了插图、部分练习题和习题,进一步统一了格式,对《有机化学》第6版进行了全面优化。本书仍有配套教材《有机化学学习指导与习题集》(第3版)。

本书的编写工作由中国药科大学陆涛教授(第一、二章),沈阳药科大学胡春教授(第三、四章),华中科技大学同济药学院项光亚教授(第五、十六章),第四军医大学何炜教授(第六章),郑州大学药学院张雁冰教授(第七章),第三军医大学赵华文教授(第八章),中国药科大学唐伟方副教授(第九章),福建医科大学林友文教授(第十、十四章),山东大学药学院孟昭力副教授(第十一、十二章),山西医科大学赵正保教授(第十三、十七章),温州医学院叶晓霞教授(第十五、十八章)等完成。

在本书的编写过程中,山东大学药学院孟昭力副教授花了大量时间对全书的结构式、反应式作了规范和统一,中国药科大学有机化学教研室的同事们对本书的修订都给予大力的帮助和支持,在此一并向他们表示衷心的感谢。

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

编者

2011年5月

一、乙烷的构象	49
二、丁烷的构象	50
三、环丙烷、环丁烷和环戊烷的构象	52
四、环己烷的构象	53
第五节 物理性质及光谱性质	56
一、物理性质	56
二、光谱性质	59
第六节 化学性质	60
一、氧化和燃烧	61
二、热裂反应	62
三、卤代反应	62
四、环烷烃的化学反应	72
第七节 烷烃的工业来源	73
第三章 烯烃	76
第一节 结构、同分异构和命名	76
一、结构	76
二、同分异构	77
三、命名	79
第二节 物理性质及光谱性质	81
一、物理性质	81
二、光谱性质	82
第三节 化学性质	84
一、催化加氢	85
二、亲电加成反应	86
三、自由基加成反应	94
四、硼氢化反应	95
五、氧化反应	96
六、 α -氢的卤代反应	98
七、聚合反应	99
第四节 烯烃的制备	100
一、炔烃还原	100
二、醇脱水	100
三、1,2-二卤代烷脱卤素	100
四、卤代烷脱卤化氢	100
第四章 炔烃和二烯烃	103
第一节 结构、同分异构和命名	103
一、结构	103

一、分类	160
二、命名	161
第二节 苯的结构	164
第三节 苯及其同系物的物理性质及光谱性质	167
一、物理性质	167
二、光谱性质	167
第四节 苯及其同系物的化学性质	169
一、苯环上的亲电取代反应	169
二、取代苯的亲电取代反应的定位规律	174
三、苯的加成和氧化反应	181
四、烷基苯侧链的反应	182
第五节 多环芳香烃和非苯芳香烃	183
一、萘	183
二、蒽、菲和其他稠环芳烃	187
三、联苯	189
四、非苯芳香烃	190
第七章 卤代烃	195
第一节 结构、分类和命名	195
一、结构	195
二、分类	196
三、命名	196
第二节 物理性质及光谱性质	198
一、物理性质	198
二、光谱性质	199
第三节 化学性质	200
一、亲核取代反应	201
二、消除反应	203
三、与金属的反应	204
四、还原反应	206
五、多卤代烷与氟代烷	207
第四节 亲核取代反应和消除反应机制	208
一、亲核取代反应机制	208
二、影响亲核取代反应的因素	212
三、消除反应机制	216
四、消除反应与亲核取代反应的竞争	220
第五节 不饱和卤代烃和芳香卤代烃	223
一、乙烯型卤代烃和卤苯型卤代芳烃	224

三、氧化反应	301
四、还原反应	302
五、其他反应	307
第四节 醛和酮的制备	309
一、官能团转化法	309
二、向分子中直接引入羰基	310
第五节 α, β -不饱和醛、酮	311
一、结构	312
二、化学性质	312
三、烯酮	316
四、醌	317
第十章 羧酸和取代羧酸	324
第一节 结构、分类和命名	324
一、结构	324
二、分类	325
三、命名	325
第二节 物理性质及光谱性质	326
一、物理性质	326
二、光谱性质	327
第三节 化学性质	330
一、酸性	330
二、羧基中羟基的取代反应	335
三、还原反应	339
四、 α -氢的反应	340
五、脱羧反应	340
六、二元酸的热解反应	342
第四节 羧酸的制备	344
一、氧化法	344
二、腈水解法	344
三、格氏试剂法	345
第五节 取代羧酸	345
一、卤代酸	346
二、羟基酸	349
第十一章 羧酸衍生物	354
第一节 结构和命名	354
一、结构	354
二、命名	355

第二节 物理性质及光谱性质	357
一、物理性质	357
二、光谱性质	357
第三节 化学性质	360
一、水解、醇解和氨解	360
二、与有机金属化合物的反应	370
三、还原反应	371
四、酰胺的特性	373
第四节 碳酸衍生物和原酸衍生物	375
一、碳酸衍生物	375
二、原酸衍生物	378
第五节 油脂、磷脂和蜡	378
一、油脂	379
二、磷脂	380
三、蜡	381
第六节 羧酸衍生物的制备	382
一、羧酸法	382
二、羧酸衍生物法	382
三、贝克曼重排	382
四、拜尔-维立格反应	383
第十二章 碳负离子的反应	387
第一节 缩合反应	387
一、羟醛缩合型反应	387
二、酯缩合反应	391
第二节 β -二羰基化合物的烷基化、酰基化及在合成中的应用	394
一、乙酰乙酸乙酯	394
二、丙二酸二乙酯	397
三、迈克尔加成	398
第十三章 有机含氮化合物	402
第一节 硝基化合物	402
一、结构、分类	402
二、物理性质及光谱性质	402
三、化学性质	403
第二节 胺类化合物	406
一、结构、分类和命名	406
二、物理性质及光谱性质	409
三、化学性质	411

四、胺的制备	422
第三节 季铵盐和季铵碱	426
一、季铵盐	426
二、季铵碱	427
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	430
一、芳香重氮盐的反应	430
二、偶氮化合物	435
三、重氮甲烷	436
第五节 卡宾	437
一、结构	437
二、制备	437
三、化学性质	438
第十四章 杂环化合物	444
第一节 分类和命名	444
一、分类	444
二、命名	445
第二节 六元杂环化合物	450
一、吡啶	450
二、喹啉和异喹啉	459
三、含两个氮原子的六元杂环	462
四、含氧原子的六元杂环	464
第三节 五元杂环化合物	466
一、吡咯、咪唑、噻吩	466
二、吲哚	472
三、含两个杂原子的五元杂环	474
四、嘌呤和嘌呤衍生物	477
第四节 重要杂环化合物的制备	478
一、喹啉及其衍生物的合成	478
二、嘧啶及其衍生物的合成	480
三、吲哚及其衍生物的合成	481
第十五章 糖类	485
第一节 单糖	485
一、结构	485
二、化学性质	492
三、重要的单糖及其衍生物	496
第二节 双糖	498
一、麦芽糖	498

二、纤维二糖	498
三、乳糖	499
四、蔗糖	499
第三节 环糊精	500
第四节 多糖	501
一、淀粉	501
二、纤维素	502
三、肝糖	503
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	505
第一节 氨基酸	505
一、结构与分类	505
二、化学性质	509
第二节 多肽和蛋白质	513
一、多肽的命名	513
二、肽键的结构特点	514
三、肽的合成简介	514
四、肽和蛋白质的一级结构测定	519
五、蛋白质的结构层次	521
第三节 核酸	524
一、分类	524
二、结构	525
三、核酸的生物功能	530
第十七章 萜类和甾族化合物	533
第一节 萜类	533
一、结构	533
二、分类	534
三、萜类的生物合成途径	540
第二节 甾族化合物	543
一、基本骨架及其编号	543
二、命名	544
三、甾族化合物的构型和构象	546
四、胆固醇(胆甾醇)	549
第十八章 周环反应	553
第一节 电环化反应	554
一、选择规律	554
二、选择规律的理论解释	556

三、反应实例	559
第二节 环加成反应	561
一、选择规律	562
二、选择规律的理论解释	562
三、反应实例	565
第三节 σ 迁移反应	566
一、 σ 迁移反应的类型及反应规律	567
二、规律的理论解释	568
三、反应实例	571
主要参考文献	575
人名索引	576
中文索引	578

化学的关键是绿色有机合成,因此,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。药学领域与有机化学关系密切,如在新药的研究开发、药物的合成、制备、质量控制和体内代谢的研究中都要应用有机化学的基本理论和知识。从分子水平认识疾病和药物的作用机制将推动新药的研究与开发,因此有机化学是药学各专业必修的重要专业基础课。

有机化合物有数千万种之多,它们的性质各异,但大多数有机化合物具有一些共同的特点:

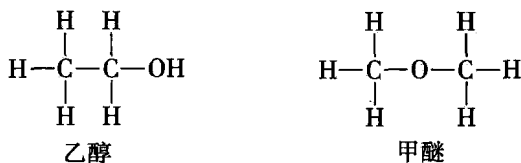
① 绝大多数有机化合物可以燃烧,燃烧时碳化变黑,最后生成二氧化碳和水,这一性质可以区别有机化合物和无机化合物。

② 在水中一般溶解度较小,而易溶于有机溶剂。

③ 对热稳定性较差,固体有机化合物的熔点较低,一般在 300°C 以下。

④ 有机反应速度较慢,并常伴有副反应,产物复杂,经分离提纯才能得纯的化合物。

⑤ 同分异构现象(isomerism)存在较普遍。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、原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容的总称。同分异构体(isomer)是指具有相同的分子组成而结构不同的化合物。例如:乙醇和甲醚的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,但理化性质完全不同,是两个不同的化合物,互为同分异构体,这种现象称作同分异构现象。两者的差别在于分子中原子相互结合的顺序不同。



化合物分子中的原子相互连接的顺序和方式称构造(constitution)。乙醇和甲醚的分子式相同,只是构造不同,人们称这种异构为构造异构(constitutional isomerism)。构造异构是同分异构的一种,以后还会介绍其他类型的同分异构。

同分异构现象是造成有机化合物数量庞大的原因之一,而同分异构现象在无机化合物中并不多见。

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°C 。能否用一简单方法推测它是无机化合物还是有机化合物?

第二节 有机化合物的结构理论

有机化合物的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。

一、凯库勒等的结构理论

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

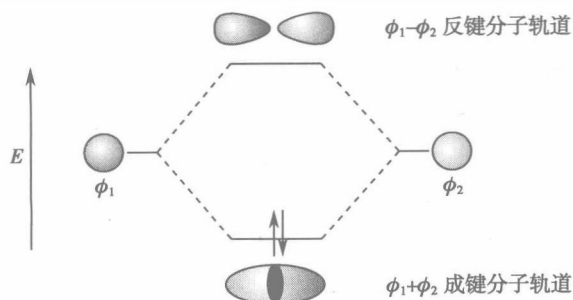


图 1-12 氢分子的分子轨道

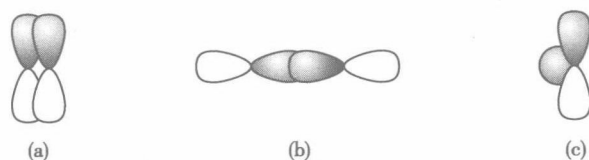


图 1-13 对称性匹配原则

电子在分子轨道中的排布与原子中电子在核外的排布类似，遵循鲍林不相容原理，能量最低原理和洪特(Hund)规则。

第三节 共价键的几个重要参数和断裂方式

一、几个重要参数

在形成共价键时，由于成键原子的成键方式和杂化类型不同等原因，使共价键的键长、键角、键能和键的极性有差别。这些差别影响了键的强度、分子的立体结构和理化性质等。

(一) 键长

形成共价键的两个原子核之间的距离称键长(bond length)。相同的共价键在不同的分子中其键长会稍有不同。因为成键的两个原子在分子中不是孤立的，它们要受到分子中其他原子的影响。

化学键的键长是考察化学键稳定性的指标之一。一般来说，键长越长，越容易受到外界的影响而发生极化。一些常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 一些常见共价键的键长

共价键	键长/pm	共价键	键长/pm	共价键	键长/pm	共价键	键长/pm
C—H	109	C—F	141	C=C	134	C≡C	120
C—C	154	C—Cl	177	C=N	128	C≡N	116
C—N	147	C—Br	191	C=O	122	N—N	103
C—O	143	C—I	212			N—O	96

(二) 键角

两个共价键之间的夹角称为键角(bond angle)。键角能反映分子的立体形状。键角的大小与成键的原子轨道有关,如前面已提到甲烷、乙烯和乙炔分子中的碳原子分别是 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化,轨道轴之间的夹角基本决定了这些碳原子上两个共价键之间的键角和分子的三维结构。甲烷、乙烯和乙炔分别呈四面体、平面和直线型(分别见二、三、四章烷烃、烯和炔烃的结构);又如水分子和氨分子中的氧和氮是 sp^3 杂化,它们分别呈弧型和锥形结构,图 1-14 表示水和氨分子中的键角和立体形状。

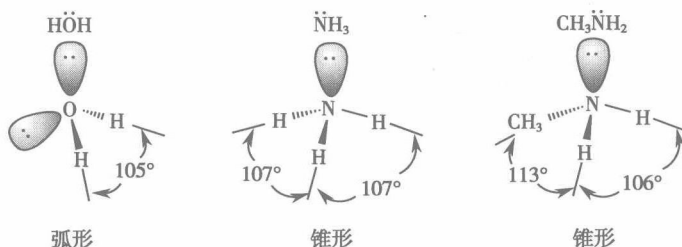


图 1-14 水、氨和甲胺分子中的键角和立体形状

键角的大小还受分子中其他原子的影响,如甲胺中 $C-N-H$ 的键角与氨分子有所区别。

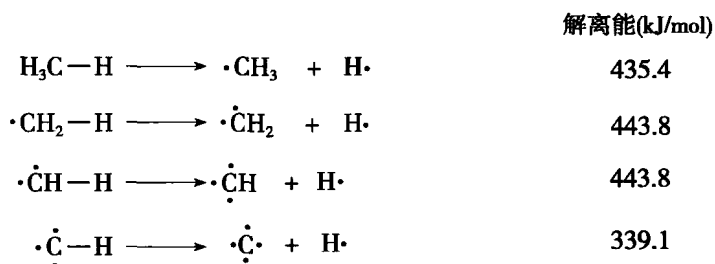
(三) 键能

原子形成共价键所释放的能量或共价键断裂所吸收的能量称为键能(bond energy),其单位为 kJ/mol 。将分子中某一特定共价键断裂所需要的能量称之为该共价键的解离能(dissociation energy)。对于双原子分子,其键能就是解离能。例如,在 25°C 氢分子(气态)离解成氢原子时吸收 436.0kJ/mol 能量,此为 $H-H$ 键能,也称为 $H-H$ 键解离能,用 E_d 或 DH 表示。表 1-2 为一些分子中共价键的解离能。

表 1-2 一些分子中常见共价键的解离能(kJ/mol)

键	解离能	键	解离能
$F-F$	153.2	$Br-Br$	192.6
$H-F$	565.1	$H-Br$	364.2
CH_3-H	435.4	CH_3-Br	293.0
C_2H_5-H	410.3	$I-I$	150.6
$(H_3C)_2CH-H$	397.4	$H-I$	297.2
C_6H_5-H	380.9	CH_3-CH_3	368.4
$C_6H_5CH_2-H$	355.8	$(H_3C)_2CH-CH_3$	351.6
$CH_2=CH-H$	452.1	$CH_2=CH-CH_3$	406.0
$Cl-Cl$	242.8	$CH_2=CHCH_2-CH_3$	309.9
CH_3-Cl	351.6		

在多原子分子中,即使是相同的键,其解离能也不相同,习惯上将各个键的解离能的平均值作为该种键的键能。例如甲烷 $C-H$ 键各步的解离能为:

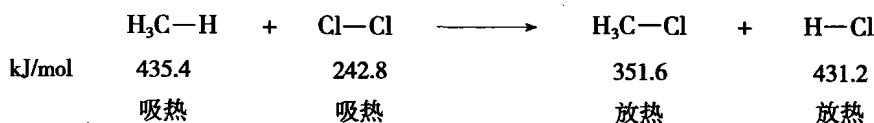


断裂这四个共价键共需 1662.1kJ/mol 的能量, 将此数值除以 4, 即为甲烷分子中 C—H 键的平均键能(415.5kJ/mol)。所以, 键的解离能和平均键能的含义是不同的。表 1-3 为常见共价键的平均键能。

表 1-3 常见共价键的平均键能(kJ/mol)

键	键能	键	键能	键	键能	键	键能
O—H	464.7	C—C	347.4	C—F	485.6	C=C	611.2
N—H	389.3	C—O	360	C—Cl	339.1	C≡C	837.2
S—H	347.4	C—N	305.6	C—Br	284.6	C=N	615.3
C—H	414.4	C—S	272.1	C—I	217.8	C≡N	891.6
H—H	435.3					C=O	736.7(醛)
							749.3(酮)

键能是衡量共价键强度的一个重要参数, 键能越大, 键就越牢固。利用键能还可估算化学反应的反应热(ΔH^\ominus)。反应热为反应中旧键断裂所吸收能量和新键形成所释放能量的总和, ΔH^\ominus 为负值时, 表示为放热反应; ΔH^\ominus 为正值时, 表示为吸热反应。甲烷和氯气在 25℃ 生成氯甲烷的反应热估计如下:

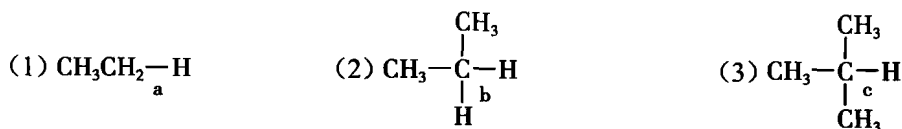


$$\Delta H^\ominus = (435.4 + 242.8) \text{kJ/mol} - (351.6 + 431.2) \text{kJ/mol} = -104.2 \text{kJ/mol}$$

吸收的能量 放出的能量 反应热 ΔH^\ominus

从反应热可知该反应是放热反应。

练习题 1.7 从表 1-2 列出的数据, 比较三个化合物中的 a、b、c 三个 C—H 键对热的相对稳定性大小。



练习题 1.8 试计算甲烷与溴反应生成溴甲烷的反应热。

(四) 键的极性和可极化性

两个相同原子组成的共价键, 成键电子云对称地分布在两核周围, 为非极性共价键(nonpolar covalent bond), 例如 H—H、Cl—Cl 键等。两个不同原子形成共价键时, 由于两