

高立圖書有限公司



SOLOMONS & FRYHLE

有機化學

Organic Chemistry

主編 / 廖德章

編譯 / 王慶義 姚俊旭

施貝淳 黃漢章

張佑安 歐錦綢

盧麗慧



062
01/44

港台

高立圖書有限公司



SOLOMONS & FRYHLE

有機化學

Organic Chemistry



主編 / 廖德章

編譯 / 王慶義 姚俊旭

施貝淳 黃漢章

張佑安 歐錦綱

盧麗慧



高立圖書有限公司



John Wiley & Sons, Inc.

Organic Chemistry 有機化學（精華本）

ALL RIGHTS RESERVED. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission in writing from the Publisher.

本書經原出版公司授權獨家翻譯，非經出版者同意，本書任何部份或全部，不得以任何方式抄錄發表或複印。

法律顧問

經緯法律事務所 張靜律師

有機化學（精華本）（書號：0013A5）

中華民國 101 年 1 月三刷發行

原著者：SOLOMONS · FRYHLE

主 編：廖 德 章

編譯者：王慶義 姚俊旭 施貝淳 黃漢章

張佑安 歐錦綱 盧麗慧

出版者：高立圖書有限公司

電 話：(02)22900318 郵撥：01056147

網 址：[w w w . g a u - l i h . c o m . t w](http://www.gau-lih.com.tw)

住 址：新北市新北產業園區五工三路116巷3號

登記證：行政院新聞局局版臺業字第1423號

有著作權・翻印必究

ISBN：978-986-412-051-2

國家圖書館出版品預行編目資料

有機化學（精華本）/ Solomons, Fryhle 原著；王慶義

等編譯，-- 初版，-- 新北市：高立，民 95

面； 公分

含索引

譯自：Organic chemistry.

ISBN 978-986-412-051-2 (平裝)

1. 有機化學



作者事略

T.W. GRAHAM SOLOMONS 大學畢業於 The Citadel，而於 1959 年獲 Duke 大學之有機化學博士學位，在那裡師事 C.K. Bradshev。隨後在 Rochester 大學隨 V. Boekelheide 從事 Sloan Foundation 博士後研究。1960 年為 South Florida 大學之創立委員，1973 年為化學教授。1992 年為名譽教授。1994 年為法國 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, René Descartes 大學 (Paris V) 之訪問教授。他是 Sigma Xi, Phi Lambda Upsilon 和 Sigma Pi Sigma 會員，他獲得 Research Corporation 和 the American Chemical Society Petroleum Research Fund 研究獎助。多年來，他是 NSF-sponsored Undergraduate Research Participation Program 在 USF 之指導者。他研究範圍在雜環化學和不尋常的芳香族化合物。所發表的文章刊載在 Journal of the American Chemical Society, the Journal of Organic Chemistry 和 Journal of Heterocyclic Chemistry。他得過多次卓越教師獎。他的有機化學課本近 20 年內被廣泛使用著，並轉譯為日文、中文、韓文、馬文、阿拉伯文、葡萄牙文、西班牙文和義大利文。

他和其妻子有一位學地球物理的女兒，和二位年紀較小的兒子。

關於封面

封面的分子稱為多巴胺 (Dopamine)。儘管這是一個小分子，它是腦中主要的神經傳遞物質。多巴胺扮演著調節與控制動作、刺激和認知的中樞角色。也緊密關聯著報酬增強和耽溺等情緒。腦中多巴胺不正常，相關於許多神經和心神的不正常疾病，包括 Parkinson's (柏金森症) 、精神分裂和藥物濫用。多巴胺和神經學及心神疾病、藥物濫用等的緊密相關聯性，使得多巴胺系統成為神經研究方面一個重要的專題，也是藥物發展的一個重要的目標。

前言



此新版與前面幾版有相同的目標：提供學生學習一重要並迷人的課題——有機化學，是一本最新及有效益的教科書。

正如前幾版，此再版由學生和同事方面得到許多指教。我的目標是提供一本注重生物、醫藥和環境應用的有機化學，有效刺激學生相關方面的興趣。我也要提供作為一本教科書，將真實的官能基化學帶入一些課程的第一項，其經由一系列已被配置的專題來提供教師有高度的彈性來設計他們的課程，並提供喜好追根究底的學生有機會對常被略過的主題較深入探討。

我相信我們提供我們的學生掌握主題之基礎的方法是最重要的。我們教他們有機化學的本質是重要的，而非僅教導什麼是有機化學相關的。基於此理由，在此新版，可找到更加注重在反應機構、結構和理論加以詳盡的解釋。我也提供學生許多新的機會應用其已學過的來解答問題。

結 構

有機化學學者們知道在其領域中相較於其他，有兩個方向可以較容易讓學生了解其主題：其一為有機化合物的性質可以官能基為基礎來加以解釋；其二為有機化合物的反應，可以他們的機構來解釋。這本書的基本結構合併了兩個最佳的方式，即傳統官能基的研討手法和反應機構的研討手法。主要的結構以官能基為主。在大多數的例子中，統合相關化學的反應機構，以每章中討論到的特別之官能基背景時，各別加以討論的方式呈現。例如，親核性取代和脫去反應在鹵烷章節中討論，親電子性加成在烯類章節中討論，親核性加成在醛酮類章節中討論等等。然而，我不循傳統方式在烷類章節中討論自由基化學。因為離子反應基本上較簡單，我首先在酸-鹼化學，簡單的親核取代和脫去反應中介紹。而我以個別的一章（第7章）討論自由基化學，因為我要給自由基化學一

個較寬廣的領域。

本書結構之另一容貌是將介紹有機反應機構的部分分離出來，放在酸 - 鹼化學之背景環境中討論，有許多的理由這樣做。酸 - 鹼化學是很基本的，幾乎隨後的每一章中都會看到它。當以廣義的視覺看待 Lewis 酸和鹼時，大多數的有機反應就是酸 - 鹼反應。此外，酸 - 鹼反應相對地簡單，他們也是學生們在普通化學中較熟悉的反應。而其同時也賦予其本身藉以介紹許多學生在學習本課程中必須知道的重要論題：(1) 說明反應機構所使用的彎曲箭號；(2) 自由能變化和其與平衡常數之關係；(3) 焓與熵變化和在平衡控制下它們如何影響反應；(4) 誘導與共振效應；和 (5) 溶劑效應。

本版中的新面貌

前一版的有機化學所收納的部分，使其變成到目前為止最具廣泛用途的版本。其發行於 4 年前，而我已從使用此版本的使用者得到許多有用的建議。而且 Wiley 公司也獲得許多廣泛的和誠摯的建議，指引我準備此新版本。緣自這些幫助，我相信已確實地改進了本書。其中有許多改變，但是最重要的特色是：

- 加強反應機構
- 提早陳述有機反應
- 超過 350 個新題目
- 提早討論光譜，且此章已被廣泛地修訂以包括新的 300 MHz FT NMR 光譜
- 新的和更新過的材料著重於生物學的應用
- 羰基化學包括於連續的章節中
- 一個新的特別專題討論二次元 NMR 技術
- 討論自由基反應的章節已被移到較後的位置
- 加入語彙解釋

反應機構

我現在提早討論反應機構（在第 4 章），且將本書呈現的反應機構全部修訂過，使其更顯著和更詳明。所有這些重要的機構被特別標示“反應的機構”。此新版包括更多詳細的一步接一步的步驟、小心運用的彎曲箭號和多數例子中伴隨反應機構之每一步驟的解釋。

有機化學之提早陳述

我已修訂和擴充第 4 章，以回應許多使用者的建議，本書應有更多材料討論反應。所有以前本章討論之酸 - 鹼化學的內容在前一版均已經良好的修訂過，但現在則更進一步擴充。在簡介有機反應不同的形式和討論反應機構之意義與重要性之後，本章加入更多關於酸 - 鹼反應的例子。然後運用這些例子和本章推展的理論加以論述反應機構。我相信就以第三丁醇和濃 HCl 反應為例，是特別適宜被視為開始上手的反應機構題目，因此機構的每一個步驟都是一簡單的酸 - 鹼反應。此簡單的例子補強本章的中心點：酸 - 鹼反應在有機化學的重要性。

新的題目

第八版中有超過 350 個新的題目。由於許多題目含有很多小題，也提供了近 1000 個新的習題，可以讓學生練習。如同前幾版這些新的題目範圍從練習題到挑戰題，需要適度的思考和需要學生由該章所學的觀念和前面章節所學過材料推導而解答。

光 譜

有關光譜章節的配置，評論者的建議中有所分歧。經過多次的思考後，我決定將章節挪到芳香族的兩章之前。以避免在前一版中，此兩章被光譜那一章分開所造成的不方便。

為了光譜挪前所需，我在第 9 章中擴大討論芳香族化合物，因此學生將可為隨後檢視含有芳香基化合物的光譜準備。

光譜這一章的編寫是以讓教師在其課程中可彈性選擇何時上的方式呈現。有些教師可能想早些討論光譜，例如上完第 4 章之後就開始。應不致有問題，因為所有光譜所需結構觀念在前 4 章都已提到。其他的教師可能延遲光譜章節到第 2 學期，甚至有些則寧可放在實驗課上。以上這些方式現在都是可行的。

光譜的章節已經廣泛地修訂，以呈現新的 ^{13}C 光譜之 FT 方法。幾乎所有的 ^1H 光譜也被新的 300 MHz FT 光譜取代。因為信號分開較大，新的 ^1H 光譜具較佳的清晰度，可避免在高頻率下操作光譜產生信號壓縮的問題，在主光譜上所有重要的信號均以放大的方式呈現。所有新的 ^1H 光譜均加上積分圖。

FT NMR 儀器上產生 DEPT (非扭曲增強極性轉換) 光譜的新技術也作簡短的描述，DEFT 光譜的數據包含在大多數 ^{13}C NMR 光譜中。老技術如無質子共振去偶合光譜之重複性，因現在已少應用，已經放棄不談論。

光譜之新章節已加入到本書隨後的幾章中。

新資料和生物學上的應用

如前所言，本新版有機化學加入許多重要的新資料：將 HX 加入烯類和炔類（根據南科羅拉多大學的 Paul J. Kropp）的新方法在第 6 章描述，使用單環氧酞酸鎂 (Magnesium monoperoxyphthalate) 的較安全環氧化方法在第 8 章討論。

我總是在尋找展示有機化學於生物學上、醫學上和工業上應用的新方式。例如，現在有關對掌選擇性合成法的分節在第 3 章討論，而且另有兩個新的分節也在同一章：其中之一討論對掌性在生物學上的重要性和描述對掌性醫藥類 (3.3 節及 3.8 節)。第 5 章包含工業和自然界中烯類的新材料，另一分節討論食品工業中之氫化反應。第 14 章包含神經傳遞之新物質，即所謂的“基因保護者”和在 1993 年科學雜誌所稱的“年度分子”。

羰基化學 (Carbonyl Chemistry)

回應評論人士的建議，我已將有關羰基化學的章節重組，並將其在 3 個連續章節 (11~13) 和兩個特論 (H 和 I) 中討論。胺類的章節現在放在 β -二羰化合物之章節後，以取代放在其前面，以提供學生對這重要的化學有更寬廣的視野。

二次元 NMR 技術之特論

此新的特論由 Pacific Lutheran 大學之 Craig Fryhle 提供，緊隨著光譜的章節之後討論。對 2-D NMR 重要的 COSY 比和 HETCOR 技術提供一個清晰和簡短的描述。和其他的特論一樣，可以讓學生和教師有機會，將通常放在第一年課程的材料有機會適度地選擇。

自由基反應 (Radical Reactions)

許多評論者認為自由基反應的介紹應該延後，以使學生們在進入另一個新形式反應

之前，可以鞏固其對離子反應的徹底了解。我被這樣的觀點（我在第四版曾這樣做過）說服，把自由基反應的章節移到較後面（現在是第 7 章）。這樣的呈現方式所遭遇輕微的問題是當在第 6 章碰到 HBr 對烯類的反 - Markovnikov 加成之反應機構時無法加以討論。儘管這樣的改變造成了此不利，但我相信由此產生的益處將會更重要。

辭彙

附錄列舉超過 350 個重要的辭彙，是本版新增的。

教師的補充部分

可利用題庫以幫助教師們，包括了超過 1600 個問題。題庫有印刷和電腦資料（麥金塔和 IBM）二種版本。另外有一組由華盛頓大學 Darrell Woodman 所編的彩色投影片和化學圖。這些幫助關於複雜空間關係、三次元結構和動態程序等化學觀念的解說。這些單元也有在 IBM 和麥金塔電腦使用的光碟版本。

T.W. Graham Solomons

我也感謝 Xavier 大學的 Bob Johnson 再次給我的所有幫助，協助我設計和印製備本版的題庫。

我非常感謝 René Descartes 大學（巴黎第五）Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques 的 Henri-Philippe Husson 對到其學院訪問之誠摯邀請。此次訪問給了我一個學習更多關於重合成的機會。我也感謝他及其同事所給予的盛情款待和機會使用其精美的圖書館。

我深感感激在 Wiley 公司的許多人士所給予的幫忙，特別是化學編輯 Linda Rose；資深製作編輯 Suzanne Magida；設計指導 Madelyn Lesure；插畫藝術家 Izabella Malinowski 和副編輯 Joan Kaino。

最後，我感謝我兒子 Allen 用電腦製作在本版中的許多新的反應機構。同時我由衷地感謝我的妻子 Judith Taylor Solomons 的鼓勵、編輯和校對。

T.W. Graham Solomons

謝 誌



我謝謝我在南科羅拉多大學的同事在這幾年所給予的許多有用的建議。我想特別感謝：Raymond N. Castle, Jack E. Fernandez, George R. Jurch, Leon Mandell, George R. Newkome, Terence C. Owen, George R. Wenzinger 和 Robert D. Whitaker。

Pacific Lutheran 大學的 Craig Fryhle 對本書的貢獻是無價的，我感激不盡。他不只貢獻 2-D NMR 的好特論，他提供了一個詳細和特別有用的評論，他提供本版中所含新的 NMR 和 IR 光譜，而且他改正記錄校對。他也是一位忠告的穩定來源。

我很感激紐約州立大學 Stony Brook 分校的 Joseph Lauher，他提供本書封面，每一章的開頭和特論中卓越的電腦繪圖。我也感謝 SUNY Stony Brook 的 Bill Fowler 所給予我的所有幫忙，我謝謝 Brookhaven 國家實驗室的 Joanna Fowler 所建議的以啞啡胺做為封面分子和其標題。

我也謝謝 Xavier 大學的 Bob Johnson 再次給我的所有幫助，貢獻新題目，並校閱，和準備本版的題庫。

我非常感謝 René Descartes 大學（巴黎第五）Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques 的 Henri-Philippe Husson 對到其學院訪問之誠摯邀請。此次的訪問給予我一個學習更多關於掌合成的機會。我也感謝他及其同事所給予的盛情款待和有機會使用其精緻的圖書館。

我深深感激在 Wiley 公司的許多人士所給予的幫忙，特別是化學編輯 Nedah Rose；資深製作編輯 Suzanne Magida；設計指導 Madelyn Lesure；插畫編輯 Sigmund Malinowski 和副編輯 Joan Kalkut。

最後，我謝謝我兒子 Allen 用電腦製作在本版中的許多新的反應機構。同時我再次謝謝我的妻子 Judith Taylor Solomons 的鼓勵，編輯和校對。

T.W. Graham Solomons

目錄



CHAPTER

1

碳化合物和化學鍵

1.1	簡介	1
1.2	有機化學發展成一門科學	2
1.3	有機化學的結構理論	3
1.4	化學鍵：八隅律	6
1.5	八隅律的例外	8
1.6	形式電荷	10
1.7	共振	13
1.8	甲烷及乙烷的結構： sp^3 混成作用	16
1.9	乙烯的結構： sp^2 混成作用	21
1.10	乙炔的結構： sp 混成作用	27
1.11	分子幾何形狀：價殼層電子對斥力模型	30
1.12	極性共價鍵	34
1.13	極性和非極性分子	35
1.14	結構式表示法	38

CHAPTER

2

烷類：命名、化學反應及合成介紹

2.1	烷類和環烷類簡介	47
2.2	烷類之形狀	49
2.3	烷類、鹵烷類和醇類之 IUPAC 命名法	51

2.4	環烷類之命名法.....	59
2.5	烷類和環烷類的物理性質.....	62
2.6	環烷類之相對穩定度：環張力.....	65
2.7	烷類的化學反應.....	68
2.8	烷類和環烷類之合成.....	68
2.9	規劃有機合成.....	74
2.10	費洛蒙：藉由化學物質的溝通.....	77

CHAPTER

3**立體化學：對掌分子**

3.1	異構現象：結構異構物與立體異構物.....	81
3.2	對掌異構物與含有對掌性的分子.....	83
3.3	對掌性在生物學上的重要性.....	89
3.4	對掌性試驗：對稱面.....	90
3.5	對掌異構物的命名法：(R-S) 系統.....	91
3.6	對掌異構物的性質：光學活性.....	96
3.7	對掌異構物的合成.....	101
3.8	對掌性藥物.....	103
3.9	具有一個以上立體中心之分子.....	104
3.10	FISCHER 投影式.....	110
3.11	無立體中心鍵斷裂反應的相關組態.....	111
3.12	對掌異構物的分離：離析.....	114

CHAPTER

4**離子反應——鹵烷類的親核性取代反應和脫去反應**

4.1	簡介.....	119
4.2	親核性取代反應.....	120
4.3	親核劑.....	121
4.4	離去基.....	123
4.5	S_N2 反應機構.....	124
4.6	S_N2 反應之立體化學.....	125
4.7	S_N1 反應機構.....	128
4.8	碳陽離子的相對穩定度.....	130
4.9	S_N1 反應之立體化學.....	131
4.10	影響 S_N1 和 S_N2 反應速率之因素.....	134

CHAPTER

5

4.11 鹵烷類的脫去反應 145

4.12 脫鹵化氫之反應機構 146

4.13 取代反應對脫去反應 149

4.14 總摘要 152

4.15 一些重要術語和觀念 154

烯類和炔類 I. 性質與合成，鹵烷類之脫去反應

5.1 簡介 161

5.2 烯類和環烯類的命名 162

5.3 炔類之命名法 167

5.4 烯類和炔類之物理性質 168

5.5 烯類的氫化反應 170

5.6 氢化反應：催化劑的功能 170

5.7 炔類的氫化反應 172

5.8 烯類之相對穩定度 174

5.9 鹵烷類的脫鹵化氫反應 178

5.10 醇之脫水反應 184

5.11 碳陽離子穩定度和過渡狀態 187

5.12 碳陽離子穩定度和分子重排的發生 190

5.13 烯類的鄰二溴化物之脫溴反應 193

5.14 經由脫去反應合成炔類 194

CHAPTER

6

烯類和炔類 II. 加成反應

6.1 簡介：加成反應 201

6.2 鹵化氫對烯類之加成反應：馬可尼可夫規則 204

6.3 對烯類的離子加成反應之立體化學 210

6.4 硫酸對烯類之加成反應 211

6.5 水對烯類之加成反應：酸催化水和反應 212

6.6 溴和氯對烯類之加成反應 215

6.7 鹵素對烯類之加成反應的立體化學 218

6.8 鹵醇的形成 221

6.9 烯類的氧化反應：同側羥基化反應 223

6.10 烯類的氧化裂解反應 226

6.11	烯類加成反應的摘要	229
6.12	溴和氯對炔類的加成反應	230
6.13	鹵化氫對炔類之加成反應	232
6.14	炔類的氧化裂解	233
6.15	炔類加成反應之摘要	233
6.16	烷類、炔類、鹵烷類及醇類之簡單化學檢驗	234

CHAPTER

7**自由基反應**

7.1	簡介	241
7.2	共價鍵均裂解離能	244
7.3	烷類與鹵素的反應	249
7.4	甲烷的氯化反應：反應機構	252
7.5	甲烷的氯化反應：能量變化	255
7.6	高級烷類的鹵化反應	262
7.7	烯類的自由基加成反應：溴化氫的反-馬可尼可夫 加成反應	266
7.8	烯類自由基聚合反應：加成聚合物	269
7.9	其他重要的自由基鏈鎖反應	271
7.10	一些重要的符號及觀念	275

CHAPTER

8**醇類和醚類**

8.1	結構和命名法	279
8.2	醇類和醚類的物理性質	282
8.3	重要的醇類和醚類	285
8.4	由烯類合成醇類	287
8.5	醇類的反應	294
8.6	醇類的酸性	295
8.7	醇類生成鹵烷類	297
8.8	由醇類及鹵化氫反應生成鹵烷類	297
8.9	由醇類與 PBr_3 或 $SOCl_2$ 反應生成鹵烷類	301
8.10	醚類的合成	303
8.11	醚類的反應	307
8.12	環氧化物	308
8.13	環氧化物的反應	310
8.14	醇類和醚類反應的摘要	314

CHAPTER

9

芳香族化合物

9.1 簡介	319
9.2 芳香族化合物的命名法	320
9.3 苯的反應	323
9.4 胡克耳規則： $(4n+2)\pi$ 電子規則	325
9.5 其他芳香族化合物	331
9.6 雜環芳香族化合物	335
9.7 生物化學中的芳香族化合物	337
9.8 重要名辭及概念之摘要	340

CHAPTER

10

芳香族化合物的反應

10.1 親電子性芳香族取代反應	343
10.2 親電子性芳香族取代反應常見之反應機構： 芳香烴陽離子	344
10.3 苯的鹵化反應	347
10.4 苯的硝化反應	349
10.5 苯的磺酸化反應	350
10.6 夫里得 - 奎夫特烷化反應	351
10.7 夫里得 - 奎夫特醯化反應	354
10.8 夫里得 - 奎夫特反應的限制	356
10.9 取代基對反應性與位向的效應	359
10.10 親電子性芳香族取代反應的取代基效應理論	362
10.11 烷基苯類側鏈上的反應	374
10.12 雙取代苯類的位向	381
10.13 親核性取代反應中的丙烯基與苄基鹵化物	382
10.14 芳香族化合物的還原反應：Birch 還原反應	384

CHAPTER

11

醛類與酮類：羰基的親核性加成反應

11.1 簡介	391
11.2 醛類和酮類的命名法	392
11.3 物理性質	394
11.4 醛類的合成	396
11.5 酮類的合成	400

CHAPTER

12

羧酸類及其衍生物： 醯基碳上的親核性加成 - 脫去反應

12.1 簡介	435
12.2 命名法和物理性質	436
12.3 羥酸類的製備	443
12.4 酯基碳上的親核性加成 - 脫去反應	446
12.5 氯化醯類	450
12.6 羥酸酐類	452
12.7 酯類	454
12.8 酰胺類	462
12.9 α -鹹酸類：赫耳 - 華哈德 - 季林斯基反應	468
12.10 羥酸的去羧化反應	470
12.11 酯基化合物的化學檢驗法	472

CHAPTER

13

β -二羰基化合物類的合成和反應： 更多的烯醇根離子化學

13.1 簡介	475
13.2 克萊森縮合反應： β -酯類的合成	476
13.3 乙醯乙酸酯的合成：取代酮類的合成	483
13.4 丙二酸酯合成法，取代乙酸的合成法	491
13.5 活性氫化合物的進一步反應	495
13.6 酯類腈類的直接烷化反應	496
13.7 克諾芬納吉耳縮合反應	497
13.8 麥可加成反應	498
13.9 曼尼希反應	500
13.10 烯胺類的合成：史托克的烯胺類反應	501
13.11 巴比妥酸鹽類	506

CHAPTER

14

胺類

14.1	命名	511
14.2	胺類的物理性質及結構	513
14.3	胺類的鹼度：胺鹽類	516
14.4	胺類的製備法	522
14.5	胺類的反應	530
14.6	胺類和亞硝酸的反應	532
14.7	芳香基重氮鹽的取代反應	536
14.8	芳香基重氮鹽的偶合反應	541
14.9	胺類和氯碘醯類的反應	544
14.10	銨化合物的脫去反應	546

CHAPTER

15

酚類及芳基鹵化物： 親核性芳香族取代反應

15.1	酚類的結構和命名	551
15.2	自然產生之酚類	553
15.3	酚類的物理性質	554
15.4	酚類的合成	555
15.5	酚類當做酸的反應	559
15.6	酚類的 O—H 基之其他反應	562
15.7	烷基芳香基醚類之斷裂	563
15.8	酚類苯環上的反應	564
15.9	克萊森重排	566
15.10	醌類	569
15.11	芳香基鹵化物和親核性芳香族取代反應	570

英中文索引 / 581