

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

有机化学

(第六版)

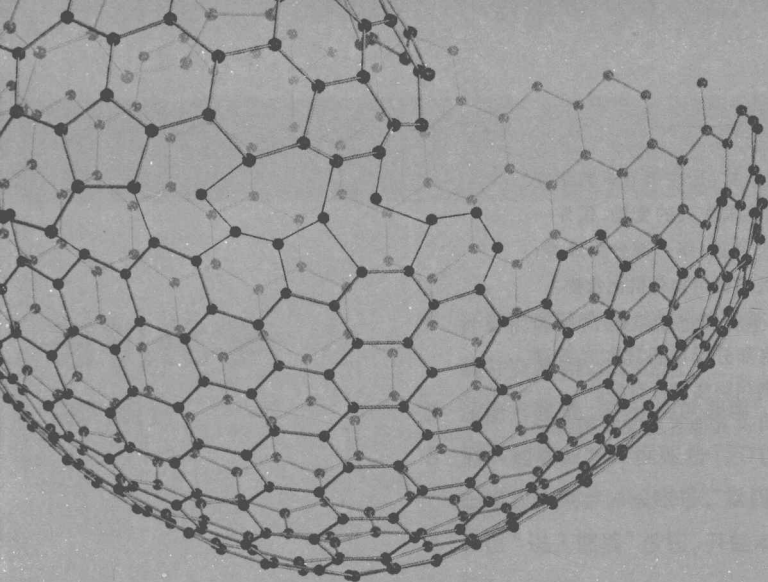
下册

东北师范大学 华南师范大学
上海师范大学 苏州大学 广西师范大学 合编

主 编 李景宁

副主编 杨定乔 潘 玲 汪朝阳

高等教育出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

有机化学

(第六版)

下册

东北师范大学 华南师范大学

上海师范大学 苏州大学 广西师范大学

合编

主 编 李景宁

副主编 杨定乔 潘 玲 汪朝阳

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,是在第五版教学实践的基础上进行修订的,与第五版比较,全书基本框架未作大的变动,仅作一些调整。全书分上、下两册,仍按官能团体系分三部分叙述:第一部分为烃类;第二部分为烃的衍生物;第三部分为专论,主要叙述天然和生物有机化合物。

第六版删减了部分内容,个别章节进行了精简、调整和合并。将“知识拓展”“化学家小传”“化学史”等以二维码形式展现;将部分反应机理和光谱谱图,以及电子课件放入配套教学资源网站,方便读者利用网络进行自学。

本书可作为高等师范院校化学类专业教材,也可供其他各类院校相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.下册 / 东北师范大学等合编;李景宁主编. -- 6版. -- 北京:高等教育出版社,2018.11
ISBN 978-7-04-050901-4

I. ①有… II. ①东… ②李… 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(2018)第248290号

YOUJI HUAXUE

策划编辑	曹 瑛	责任编辑	曹 瑛	封面设计	于文燕	版式设计	童 丹
插图绘制	于 博	责任校对	张 薇	责任印制	毛斯璐		
出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn				
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn				
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn				
印 刷	三河市骏杰印刷有限公司		http://www.hepmall.com				
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn				
印 张	21.25	版 次	1979年6月第1版				
字 数	480千字		2018年11月第6版				
购书热线	010-58581118	印 次	2018年11月第1次印刷				
咨询电话	400-810-0598	定 价	38.00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 50901-00

有机化学

(第六版)

- 1 计算机访问<http://abook.hep.com.cn/12252512>, 或手机扫描二维码、下载并安装 Abook 应用。
- 2 注册并登录, 进入“我的课程”。
- 3 输入封底数字课程账号(20位密码, 刮开涂层可见), 或通过 Abook 应用扫描封底数字课程账号二维码, 完成课程绑定。
- 4 单击“进入课程”按钮, 开始本数字课程的学习。



课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制, 部分内容无法在手机端显示, 请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题, 请发邮件至abook@hep.com.cn。



<http://abook.hep.com.cn/12252512>

缩写与符号

Ac	acetyl group, 乙酰基, $\text{CH}_3\text{CO}-$	Me	methyl, 甲基
Ar	aryl radical, 芳基, $\text{Ar}-$	MS	质谱(或 ms)
ATP	三磷酸腺苷	NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide, <i>N</i> -溴代琥珀酰亚胺
<i>n</i> -Bu	正丁基	NMR	核磁共振谱(或 nmr)
<i>t</i> -Bu	叔丁基或三级丁基	Nu	亲核试剂
(+)-, (-)-	右旋体, 左旋体	<i>m</i> -	间位
(±)-	外消旋体	<i>o</i> -	邻位
DMF	dimethyl formamide, 二甲基甲酰胺, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	<i>p</i> -	对位
DMSO	dimethyl sulfoxide, 二甲基亚砜, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Ph	phenyl, 苯基
(<i>E</i>)	entgegen(德文), 相反的意思	PTC	相转移催化
E	亲电试剂	R	烷基
E1	单分子消除	tRNA	转移核酸
E2	双分子消除	$\text{S}_{\text{N}}1$	单分子亲核取代
Et	乙基	$\text{S}_{\text{N}}2$	双分子亲核取代
Pr	丙基	THF	tetrahydrofuran, 四氢呋喃
<i>i</i> -Pr	异丙基	TMS	四甲基硅烷, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
IR	红外光谱(或 ir)	UV	紫外光谱(或 uv)
<i>J</i>	偶合常数	(<i>Z</i>)	zusammen(德文), 相同的意思
		Δ	反应中的加热符号

目 录

第十二章 羧酸	1	第十三章 羧酸衍生物	35
第一节 羧酸的分类和命名	1	第一节 羧酸衍生物的分类、命名和光谱性质	35
第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质	2	一、分类和命名	35
一、羧酸的物理性质	2	二、光谱性质	37
二、羧酸的光谱性质	4	第二节 酰卤和酸酐	39
第三节 羧酸的化学性质	5	第三节 羧酸酯	40
一、酸性	6	一、羧酸酯的物理性质	41
二、羧基上 OH 的取代反应	8	二、羧酸酯的化学性质	41
三、脱羧反应	11	三、个别化合物	46
四、 α -H 卤化反应	13	第四节 油脂和合成洗涤剂	47
五、还原反应	13	一、油脂	47
第四节 羧酸的来源和制备	14	二、肥皂和合成洗涤剂	49
一、氧化法	15	三、磷脂和生物膜	52
二、羧化法	17	第五节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机合成上的应用	53
三、水解法	17	一、乙酰乙酸乙酯	53
第五节 重要的一元羧酸	17	二、丙二酸二乙酯	55
一、甲酸	17	三、C-烷基化和 O-烷基化	58
二、乙酸	18	第六节 酰胺	59
三、苯甲酸	18	一、酰胺的物理性质	60
四、天然脂肪酸	19	二、酰胺的化学性质	60
第六节 二元羧酸	20	第七节 羧酸衍生物的水解、氨解、醇解机理	61
一、物理性质	20	一、酯的水解机理	62
二、化学性质	20	二、羧酸衍生物的水解、氨解、醇解	65
三、个别二元羧酸	22	第八节 碳酸衍生物	66
第七节 取代羧酸	24	一、碳酰氯(光气)	66
一、羟基酸	24	二、碳酸的酰胺	67
二、羰基酸	28	第九节 有机合成路线	69
第八节 酸碱理论	28	一、碳骼的形成	69
一、布伦斯特酸碱理论	28	二、官能团的引入	73
二、路易斯酸碱理论	31		
习题	33		

三、立体构型的要求	74	二、磺酸衍生物	150
四、合成路线的选择	77	第五节 含磷有机化合物	153
习题	79	一、含磷有机化合物的分类	153
第十四章 含氮有机化合物	82	二、含磷有机化合物的命名	154
第一节 硝基化合物	82	三、膦及季磷盐	155
一、硝基化合物的命名和结构	82	四、有机磷农药	159
二、硝基化合物的性质	83	第六节 含硅有机化合物	161
三、硝基化合物的用途	85	一、含硅有机化合物的类型和命名	161
第二节 胺	86	二、含硅有机化合物的制备	162
一、胺的分类、结构和命名	86	三、含硅有机化合物的重要反应	162
二、胺的物理性质和光谱性质	88	四、硅油、硅橡胶和硅树脂	165
三、胺的化学性质	90	习题	166
四、胺的制法和苯炔	100	第十六章 有机过渡金属化合物的合成 及其在催化反应中的应用	169
五、烯胺	105	第一节 过渡金属元素的价电子层构型和 成键特征	169
六、个别化合物	107	第二节 有机过渡金属化合物的主要类型	170
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	108	一、 π -烯炔过渡金属有机化合物	170
一、芳香族重氮化反应	109	二、 π -多烯炔和 π -炔炔过渡金属有机	171
二、芳香族重氮盐的性质	109	化合物	171
三、重氮甲烷	113	三、 π -芳炔过渡金属有机化合物	172
四、偶氮染料	115	四、 π -烯丙基和 π -环戊二烯基过渡	173
第四节 分子重排	117	金属有机化合物	173
一、亲核重排	117	第三节 有机过渡金属化合物的主要反应 和合成方法	176
二、亲电重排	126	一、基元反应	176
三、芳香族重排	128	二、合成方法	179
四、其他重排反应	129	第四节 过渡金属π配合物在有机合成 中的应用	180
习题	130	一、烯炔的均相催化氢化	180
第十五章 含硫、含磷和含硅有机 化合物	134	二、烯炔的 Wacker 氧化	181
第一节 硫、磷、硅原子的成键特征	134	三、烯炔的氢氧化反应	182
第二节 含硫有机化合物	136	四、羰基化反应	182
一、含硫有机化合物的结构类型和命名	136	五、瑞普反应	184
二、硫醇和硫酚	137	六、烯炔和炔炔的复分解反应	184
三、硫醚、亚砷和砷	141	七、芳炔的胺化反应	185
第三节 有机硫试剂在有机合成上的应用	144	八、偶联反应	187
一、瑞尼 Ni 脱硫反应	144	习题	190
二、含硫碳负离子在有机合成上的应用	145		
第四节 磺酸及其衍生物	148		
一、磺酸	148		

第十七章 周环反应	192	四、单糖的环状结构	254
第一节 电环化反应	192	五、重要单糖及其衍生物	259
一、电环化反应	192	第二节 双糖	262
二、电环化反应机理	193	一、概说	262
三、电环化反应的应用	196	二、重要的双糖	262
第二节 环加成反应	198	第三节 多糖	265
一、环加成反应	198	一、纤维素及其应用	266
二、环加成反应机理	198	二、淀粉	268
三、环加成反应的应用	200	三、糖原	271
第三节 σ 迁移反应	202	习题	271
一、 σ 迁移反应	202	第二十章 蛋白质和核酸	273
二、 σ 迁移反应机理	203	第一节 氨基酸	273
三、 σ 迁移反应的应用	204	一、氨基酸的结构、命名和分类	273
习题	205	二、氨基酸的构型	275
第十八章 杂环化合物	209	三、氨基酸的性质	276
第一节 杂环化合物的分类和命名	209	四、氨基酸的制备方法	280
第二节 五元杂环化合物	211	第二节 多肽	282
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构	211	一、肽和肽键	282
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	212	二、多肽结构测定和端基分析	283
三、糠醛	217	三、多肽的合成	285
四、呋喃、噻吩、吡咯的制法	218	第三节 蛋白质	288
五、噻唑和咪唑	219	一、蛋白质的分类	288
六、吡啶	221	二、蛋白质的结构	289
七、吡啶化合物	222	三、蛋白质的性质	294
第三节 六元杂环化合物	223	第四节 核酸	297
一、吡啶	223	一、核酸的组成	297
二、嘧啶	228	二、核酸的结构	303
三、喹啉和异喹啉	229	三、核酸的生物功能	306
四、嘌呤	233	四、DNA 重组技术和基因工程	308
第四节 生物碱	234	五、人类基因组计划	309
一、生物碱的一般性质	235	六、基因治疗	309
二、生物碱的提取方法	235	习题	309
习题	238	第二十一章 萜类和甾族化合物	311
第十九章 糖类化合物	241	第一节 萜类	311
第一节 单糖	241	一、萜类的含义和异戊二烯规律	311
一、单糖的构造式	241	二、萜类的分类和命名	312
二、单糖的构型	243	三、单萜	314
三、单糖的反应	248	四、倍半萜	317

五、双萜	318	二、甾族化合物的立体结构	322
六、三萜	320	三、甾醇类	323
七、四萜	320	四、胆酸	324
第二节 甾族化合物	321	五、甾型激素	325
一、甾族化合物的基本结构和命名	321	习题	326

第十二章 羧 酸

羧酸(carboxylic acid)是含有羧基($-\text{COOH}$)官能团的有机化合物。羧基是由 $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 和 $-\text{OH}$ 两个官能团组成的,羧基是羧酸的官能团。一元羧酸的通式为 RCOOH 或 RCO_2H (甲酸 $\text{R}=\text{H}$)。

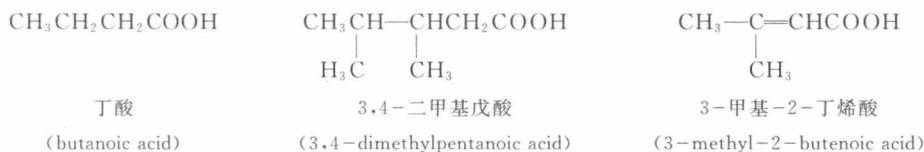
第一节 羧酸的分类和命名

羧酸种类繁多,按照分子中烃基的种类可以分为脂肪族羧酸和芳香族羧酸、饱和羧酸和不饱和羧酸等;按照分子中羧基的数目又可分为一元酸、二元酸及多元酸等。

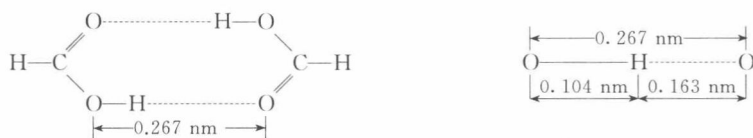
许多羧酸是从天然产物中得到的,因此常根据来源来命名。例如,甲酸最初是由蒸馏蚂蚁而得到,所以也称为蚁酸。乙酸存在于食醋中,所以也称为醋酸。其他如草酸、琥珀酸、苹果酸和柠檬酸等都是根据它们最初的来源命名的。高级一元酸是由脂肪中得到的,因此,开链的一元酸又称为脂肪酸(aliphatic acid)。



脂肪酸在系统命名时选择分子中含有羧基的最长碳链为主链,根据主链上的碳原子数目称为某酸,表示侧链与重键的方法与烃基相同,编号则从羧基开始。英文名称是将相应碳数烃的词尾去掉“e”,加上“oic acid”。例如:



甲酸分子的二聚体结构如下:



由于氢键的存在,低级的羧酸甚至在蒸气中也以二聚体的形式存在。甲酸分子间氢键键能为 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而乙醇分子间氢键键能则为 $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

直链饱和一元羧酸的熔点随着分子中碳原子数目的增加呈锯齿状的变化,含偶数碳原子羧酸的熔点比相邻两个奇数碳原子羧酸的熔点高,这是由于在含偶数碳原子链中,链端的甲基和羧基分别处在链的两边,而在奇数碳原子链中,则在碳链的同一边,前者具有较高的对称性,可使羧酸的晶格更紧密地排列,它们之间具有较大的吸引力,因此熔点较高。

羧基是亲水基团,与水可以形成氢键。低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸)能与水混溶。随着相对分子质量的增加,憎水的烃基越来越大,羧酸在水中的溶解度迅速减小,最后与烷烃的溶解度相近。高级脂肪酸都不溶于水,而溶于有机溶剂。

表 12-1 列出一些一元羧酸的物理常数。

表 12-1 一元羧酸的物理常数

名称	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度/ $[\text{g}\cdot(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}]$	$K_a(25^{\circ}\text{C})$
甲酸(蚁酸)	8.4	100.7	∞	1.78×10^{-4}
乙酸(醋酸)	16.6	117.9	∞	1.75×10^{-5}
丙酸	-20.8	141	∞	1.3×10^{-5}
正丁酸(酪酸)	-4.3	163.5	∞	1.5×10^{-5}
异丁酸	-46.1	153.2	2.0	1.4×10^{-5}
正戊酸	-59	186.1	3.3	1.6×10^{-5}
异戊酸	-51	174		
正己酸	-2	205		
正辛酸	16.5	239		
正癸酸	31.5	270		
十二酸(月桂脂酸)	44	131 ¹		
十四酸(豆蔻脂酸)	55	250.5 ¹⁰⁰		
十六酸(软脂酸)	63	390		
十八酸(硬脂酸)	72	360(分解)	0.043	
丙烯酸	13	141.6		
苯甲酸(安息香酸)	122	249	0.34	6.3×10^{-5}

对长链脂肪酸的 X 射线研究,证明了这些分子中碳链按锯齿形排列,两个分子间羧基以氢键缔合,缔合的分子有规则地一层一层排列,同一层内的羧基相互缔合,引力很强,而层与层之间是以引力微弱的烃基相毗邻,互相之间容易滑动,这也是高级脂肪酸具有润滑

性的原因(与石蜡类似)。

二、羧酸的光谱性质

羧基的典型红外光谱是具有 C=O 和 —OH 两个官能团特征峰,对于氢键缔合的羧基(二聚体)其 —OH 吸收峰在 $3000\sim 2500\text{ cm}^{-1}$,是一个强的宽谱带,羧基中 C=O 吸收峰谱带在 $1725\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处,与醛、酮的羰基相同,图 12-1 为丙酸的红外光谱图。

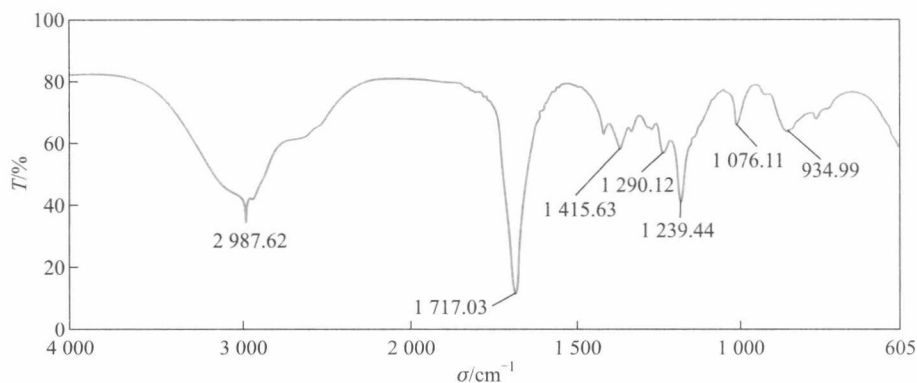


图 12-1 丙酸的 IR 谱图

羧酸的核磁共振氢谱的显著特点是羧基(—COOH)的质子具有较大的 δ 值($10.5\sim 12$),与醇的羟基(—OH)相比,其 δ 值要大得多。这可以从苯乙酸和苯醇的核磁共振氢谱(见图 12-2 和图 12-3)的比较中明显地看出来。

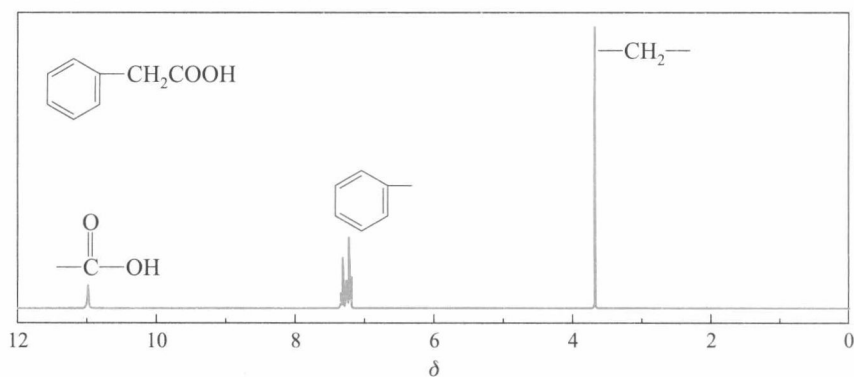


图 12-2 苯乙酸在 CCl_4 中的 ^1H NMR 谱图

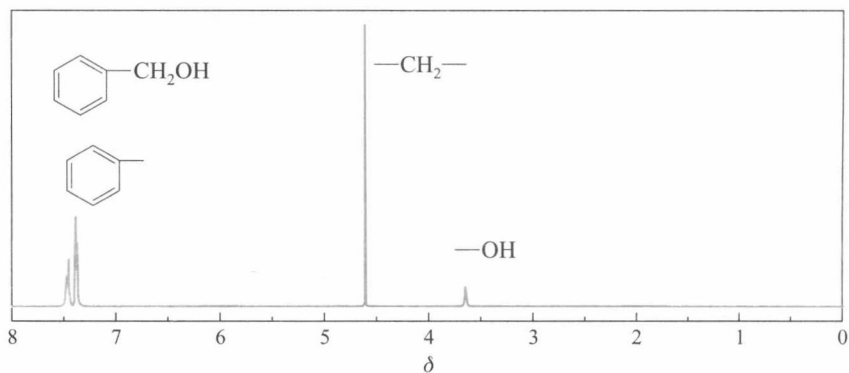


图 12-3 苯醇在 CCl_4 中的 ^1H NMR 谱图

问题 12-2 试估计下列化合物沸点的高低:

丁烷、乙醚、丁醇、丁酸

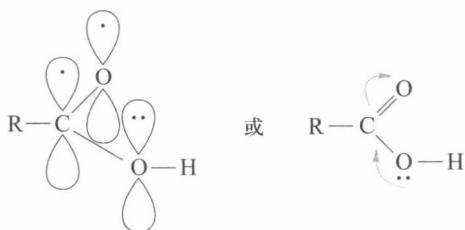
问题 12-3 为什么 5 个碳原子以上的醇、酮、羧酸在水中溶解度变得很小?

第三节 羧酸的化学性质

从羧酸的结构可以看出,羧基中既含有羰基($C=O$),又含有羟基($-OH$),似应表现出羰基和羟基的性质,但实际上,并不如此。羧酸与羰基试剂(H_2NOH 等)不发生反应,羧酸的酸性比醇的酸性要强得多,因此,要了解羧酸的酸性必须从羧基结构中羰基与羟基相互影响来分析。

用物理方法测定甲酸中 $C=O$ 和 $C-OH$ 的键长表明,羧酸中 $C=O$ 键键长为 0.1245 nm ,比普通羰基的 $C=O$ 键(0.122 nm)略长一点, $C-OH$ 键中的 $C-O$ 键为 0.131 nm ,比醇中的 $C-O$ 键(0.143 nm)短得多。这表明羧酸中的羰基与羟基间发生了相互影响。

在羧酸分子中,羧基碳原子以 sp^2 杂化轨道分别与羟基和两个氧原子形成 3 个 σ 键,这 3 个 σ 键是在同一平面上,剩余的一个 p 电子与氧原子形成 π 键,构成了羧基中 $C=O$ 的 π 键,但羧基中 $-OH$ 的氧上有一对未共用电子,可与 π 键形成 $p-\pi$ 共轭体系。



由于 $p-\pi$ 共轭效应, $C=O$ 失去了典型的羰基性质,也是由于 $p-\pi$ 共轭效应,羟基($-OH$)氧原子上的孤电子对向羰基偏移,使氧原子上电子密度降低, $O-H$ 间的电子云更靠近氧原子,增强 $O-H$ 键的极性,有利于氢原子解离成 H^+ ,使羧酸的酸性比醇强。因此,在羧基中既不存在典型的羰基,也不存在典型的羟基,而是两者相互影响的统一体。

当羧酸解离为羧酸根离子时,经 X 射线衍射对甲酸钠的测定表明, $C-O$ 键键长是均等的,都等于 0.127 nm ,这说明氢原子以质子形式脱离羧基后, $p-\pi$ 共轭作用更完全,键长平均化了,使羧酸根离子更为稳定。而 $-COO^-$ 基团上负电荷不再集中在一个氧原子上,而是平均分配在两个氧原子上。



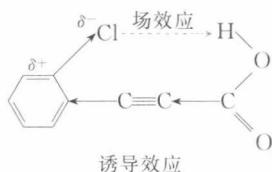
根据羧酸结构,它可以发生如下反应:

续表

羧酸	pK_a	羧酸	pK_a
ClCH_2COOH	2.31	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.70
Cl_2CHCOOH	1.29	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	3.54
Cl_3CCOOH	0.08	NCCH_2COOH	2.74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.86	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	1.80
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.41		

问题 12-4 试从表 12-2 中总结羧酸结构对其酸性强弱影响的规律。

(2) 场效应的影响 诱导效应是一种通过原子链传递的静电作用。场效应(field effect)则是空间静电作用,即取代基在空间产生一个电场,对另一个反应中心有影响。通常诱导效应与场效应难以区别,因为它们往往同时存在并且方向一致。但在下面的例子中,场效应与诱导效应方向相反,显出场效应的作用。例如,邻位和对位氯代苯基丙炔酸,按理其酸性应是邻位大于对位,但实际上是对位大于邻位。



这是因为邻位取代基中 C—Cl 键偶极矩负的一端靠近羧基氢正的一端,因此场效应趋向于减小其酸性。对位上的氯与羧基上的氢相距很远,场效应已趋于零,所以结果是对位酸性大于邻位酸性。

(3) 共轭效应的影响 苯甲酸比一般脂肪酸(甲酸除外)酸性强,原因是羧基负离子可与苯环共轭,使负离子的电荷得到充分分散而稳定,氢离子更易解离。但当苯环上有取代基且诱导效应和共轭效应共存时,情况就比较复杂,表 12-3 列出一些对位和间位取代苯甲酸的 pK_a 值。

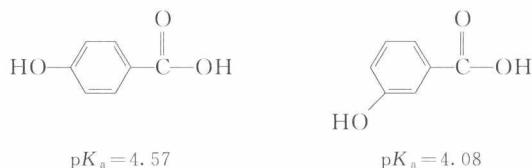
表 12-3 对位和间位取代苯甲酸的 pK_a 值

基团	间	对	基团	间	对
$-\text{NH}_2$	4.36	4.86	$-\text{Cl}$	3.83	3.97
$-\text{OH}$	4.08	4.57	$-\text{Br}$	3.81	3.97
$-\text{OCH}_3$	4.08	4.47	$-\text{I}$	3.85	4.02
$-\text{H}$	4.20	4.20	$-\text{CN}$	3.64	3.54
$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	3.32	3.38	$-\text{NO}_2$	3.50	3.42
$-\text{F}$	3.86	4.84			

当苯甲酸的对位取代基为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 时,就静态诱导效应来说,是 $-I$ 效

应,可使羧基的酸性增强;从静态共轭效应($p-\pi$ 共轭)来说,是 $+C$ 效应,可使羧基酸性减弱,但 $+C$ 效应大于 $-I$ 效应,两种效应综合结果,取代苯甲酸的酸性减弱。对 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 来说是静态 $-I$ 效应大于静态 $+C$ 效应,结果是羧基酸性增强。对 $-NO_2$ 、 $-CN$ 来说,从两种效应来看都是吸电子的, $-I$ 效应和 $-C$ 效应一致,所以使酸性加强。

上面讨论的是对位取代基的情况。如果在间位,诱导效应起主导作用,共轭效应受到阻碍,作用较小。例如:



间羟基苯甲酸的酸性比对羟基苯甲酸的强些,这是由于间位诱导效应较强(距离较近),而共轭效应受到阻碍的缘故。

对邻位取代基来说,共轭效应和诱导效应都发挥作用,同时由于取代基之间距离很近,还要考虑空间立体效应,情况要复杂些。

问题 12-5 说明乙醇对 pH 试纸呈中性,而 CF_3CH_2OH 对 pH 试纸呈酸性的原因。

问题 12-6 解释下列现象:

- (1) 对硝基苯甲酸比苯甲酸的酸性强 (2) 间碘苯甲酸比对碘苯甲酸的酸性强

二、羧基上 OH 的取代反应

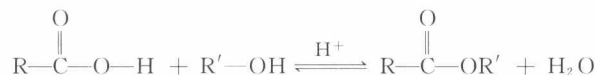
羧基上的 OH 原子团可以被一系列原子或基团取代生成羧酸的衍生物。例如:



羧酸分子中羧基上消去羟基后的剩余部分称为酰基 $\left(R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \right)$ 。

1. 成酯反应

羧酸与醇反应生成酯,称为酯化反应(esterification),酯化反应进行得很慢,需要酸催化:



这个反应是可逆的,当反应达到平衡时,平衡常数 K 可表示如下:

$$K = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}$$