

<<高等有机化学>>

图书基本信息

书名：<<高等有机化学>>

13位ISBN编号：9787122146960

10位ISBN编号：7122146960

出版时间：2012-11

出版人：杨定乔、汪朝阳、龙玉华 化学工业出版社 (2012-11出版)

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：<http://www.tushu007.com>

## <<高等有机化学>>

### 内容概要

《高等学校教材:高等有机化学:结构、反应与机理》是高等学校化学化工类专业高等有机化学课程教材,经过多年研究生教学与本科生教学实践,结合有机化学学科发展的新方法、新技术,系统地论述了有机化学的基本理论、基本知识,以及如何运用新理论、新方法来解释有机化学反应中的新现象。此外还介绍了近几年来著名的人名反应。全书共分为15章,每章后均附有习题和习题参考答案。

## 书籍目录

第1章 电子效应和空间效应 1.1诱导效应 1.1.1静态诱导效应 (Is) 1.1.2动态诱导效应 (Id) 1.2诱导效应的强度及其比较次序 1.2.1静态诱导效应强度的比较 1.2.2动态诱导效应强度的比较 1.2.3烷基的诱导效应 1.3场效应 1.4共轭效应 1.4.1共轭体系的分类 1.4.2静态共轭效应 1.4.3动态共轭效应 1.4.4超共轭效应 1.5共轭效应对化合物化学性质的影响 1.5.1对化合物酸碱性的影响 1.5.2对反应方向及反应产物的影响 1.5.3对反应机理的影响 1.6空间效应对反应活性的影响 1.6.1消除反应 1.6.2亲核取代反应 1.6.3酯化反应 1.6.4选择性反应 习题 习题参考答案 参考文献 第2章 立体化学 2.1对称性与分子结构 2.1.1对称面 ( ) 2.1.2对称中心 (i) 2.1.3对称轴 (C<sub>n</sub>) 2.1.4更迭对称轴 (S<sub>n</sub>) 2.2手性化合物的分类 2.2.1含一个手性碳原子的化合物 2.2.2含有两个及两个以上手性碳原子的化合物 2.2.3含有手性碳的环状化合物 2.2.4不含有手性碳原子的化合物 2.2.5含手性轴的化合物 2.2.6单键自由旋转受阻的化合物 2.2.7含手性面的化合物 2.3构象与构象分析 2.4链状化合物的构象 2.5环己烷及其衍生物的构象 2.5.1环己烷的构象 2.5.2环己烷衍生物的构象 习题 习题参考答案 参考文献 第3章 手性与不对称合成 3.1手性的意义 3.2基本概念 3.2.1外消旋化 3.2.2非手性分子与不对称分子 3.2.3 ee值与de值 3.2.4 比旋光度 3.2.5潜手性分子 3.2.6立体专一性和立体选择性 3.3手性化合物构型标记 3.3.1构型标记的特殊规定 3.3.2含有手性原子的化合物 3.3.3含有手性轴的化合物 3.4构象异构体 3.5特殊类型的化合物 3.6关于旋光方向与构型的关系 3.7手性化合物的制备 3.7.1天然产物中提取手性化合物 3.7.2外消旋体的拆分 3.7.3化学合成 3.7.4催化不对称合成 3.8手性化合物与生理活性 习题 习题参考答案 参考文献 第4章 有机反应活泼中间体 4.1碳正离子 4.1.1碳正离子的结构及其稳定性 4.1.2碳正离子的形成 4.1.3碳正离子的反应 4.1.4非经典碳正离子 4.2碳负离子 4.2.1碳负离子的结构及其稳定性 4.2.2碳负离子的形成 4.3 自由基 4.3.1自由基的形成 4.3.2自由基的结构及其稳定性 4.3.3自由基的反应 4.3.4.自由基取代反应 4.3.5芳香自由基取代反应 4.3.6自动氧化反应 4.3.7 自由基加成反应 4.3.8 Birch还原 4.4卡宾和乃春 4.4.1卡宾 4.4.2乃春 4.5苯炔 4.5.1苯炔的生成 4.5.2苯炔的反应 习题 习题参考答案 参考文献 第5章 有机反应机理、测定方法 5.1有机反应的分类 5.1.1 自由基反应 5.1.2离子反应 5.1.3分子反应 5.2有机反应中试剂的分类 5.3反应方向与速率理论 5.3.1反应的能学原理 5.3.2化学反应动力学 5.3.3过渡状态理论 5.3.4 Hammond假设 5.3.5动力学同位素效应 5.4研究有机反应机理的一般方法 5.4.1产物的鉴定 5.4.2中间体存在的确定 5.4.3同位素标记 5.4.4催化剂的研究 5.4.5立体化学的研究 5.4.6动力学的研究 习题 习题参考答案 参考文献 第6章 脂肪族亲核取代反应 6.1亲核取代反应历程 6.1.1 S<sub>N</sub>2历程 6.1.2 S<sub>N</sub>1历程 6.1.3邻基参与历程 6.1.4离子对历程 6.2影响亲核取代反应速率的因素 6.2.1底物结构 (烃基结构) 的影响 6.2.2离去基团 (L) 6.2.3亲核试剂 ( : Nu— ) 6.2.4溶剂的影响 6.3 亲核取代反应在有机合成中的应用 6.3.1形成C—C键 6.3.2形成C—H键 6.3.3形成C—O键 6.3.4形成C—S键 6.3.5形成C—N键 6.3.6形成C—X键 习题 习题参考答案 参考文献 第7章 芳香性与芳香族化合物的取代反应 7.1芳香性的一般讨论 7.1.1芳香性 ( 轮烯, 共平面, 电子数为4n+2, 共平面的原子均为sp<sup>2</sup>或sp杂化 ) 7.1.2反芳香性 ( 轮烯, 共平面, 电子数为4n, 共平面的原子均为sp<sup>2</sup>或sp杂化 ) 7.1.3非芳香性 7.1.4同芳香性 7.1.5反同芳香性 7.2芳香族化合物的亲电取代反应 7.3结构与反应活性 7.4同位素效应 7.5芳香环的亲核取代反应机理 7.5.1 S<sub>N</sub>Ar机理 7.5.2 S<sub>N</sub>1机理 7.5.3苯炔机理 7.6反应活性 7.6.1底物的影响 7.6.2离去基团的影响 7.6.3亲核试剂的影响 习题 习题参考答案 参考文献 第8章 消除反应 8.1消除反应历程 8.1.1 E1历程 8.1.2 E2历程 8.1.3 E1cB历程 8.1.4影响消除反应历程的因素 8.2消除反应的定向规律 8.2.1两种择向规律 8.2.2消除反应择向规律的解释 8.3消除反应的立体化学 8.4消除反应与取代反应的竞争 8.4.1作用物的结构 8.4.2进攻试剂的影响 8.4.3溶剂极性的影响 8.4.4温度的影响 8.5热消除反应 8.5.1羧酸酯的热消除 8.5.2黄原酸酯的热消除 8.5.3叔胺氧化物的热消除 习题 习题参考答案 参考文献 第9章 碳碳重键的加成反应 9.1亲电加成反应 9.1.1反应历程 9.1.2烯烃与卤化氢的加成反应 9.1.3烯烃与卤素的加成反应 9.1.4丙二烯类的亲电加成反应 9.1.5共轭二烯类的亲电加成反应 9.1.6烯烃与硼烷的加成反应 9.1.7烯烃的羟汞化—去汞化反应 9.1.8烯烃与其他亲电试剂的加成反应 9.2亲电加成反应在有机合成中的应用 9.2.1 C—X键的形成 9.2.2 C—O键的形成 9.2.3 C—C键的形成 9.2.4 C—N键的形成 9.3碳碳重键的亲核加成反 9.3.1炔烃的亲核加成 9.3.2烯烃的亲核加成 习题 习题参考答案 参考文献 第10章 亲核加成反应 10.1醛酮的亲核加成反应 10.1.1羰基的结构与活性的关系 10.1.2亲核加成反应的立体化学 10.1.3简单亲核加成反应 10.1.4碳负离子亲核试剂的加成反应 10.2酯缩合反应 10.2.1克莱森

## &lt;&lt;高等有机化学&gt;&gt;

( Claisen ) 缩合 10.2.2狄克曼 ( Dieckmann ) 缩合 10.2.3混合酯缩合 10.2.4酮的  $\alpha$ -碳进攻酯羰基的缩合 10.2.5羧酸衍生物的反应 10.3迈克尔加成反应 10.3.1反应的类型 10.3.2加成反应的机理 10.3.3在合成上的应用 习题 习题参考答案 参考文献 第11章氧化还原反应 11.1氧化反应 11.1.1氧化反应定义 11.1.2无机含氧氧化剂 11.1.3其他无机非金属氧化剂 11.1.4无机金属氧化物氧化剂 11.1.5无机金属盐类氧化剂 11.1.6纯有机物类氧化剂 11.1.7其他有机物氧化剂 11.1.8脱氢反应与芳香化 11.2还原反应 11.2.1还原反应基本定义 11.2.2催化氢化 11.2.3催化氢解 11.2.4活泼金属试剂还原 11.2.5负氢转移试剂还原 11.2.6其他试剂还原 习题 习题参考答案 参考文献 第12章分子重排反应 12.1分子重排反应的分类与研究方法 12.1.1常见的分子重排反应分类 12.1.2分子重排反应历程的研究方法 12.2亲核重排 12.2.1缺电子碳的重排 12.2.2缺电子氮的重排 12.2.3缺电子氧的重排 12.3亲电重排 12.3.1 Favorskii重排 12.3.2 Stevens重排 12.3.3 Wittig重排 12.4芳环上的重排反应 12.4.1联苯胺重排 12.4.2 Fries重排 12.5 自由基重排 习题 习题参考答案 参考文献 第13章周环反应 13.1基本概念与原理 13.1.1基元反应、协同反应和分步反应 13.1.2周环反应的定义与特点 13.1.3前线轨道理论 13.2电环化反应 13.2.1含 $4n$ 个 电子的体系 13.2.2含 $4n+2$ 个 电子的体系 13.3 Diels—Alder反应 13.3.1环加成反应分类 13.3.2 Diels—Alder反应定义与机理 13.3.3 Diels—Alder反应亲双烯体 13.3.4 Diels—Alder反应双烯体 13.3.5 Diels—Alder反应的立体化学 13.3.6逆向Diels—Alder反应 13.4其他 $[4+2]$ 环加成反应 13.4.1烯丙基负离子的环加成反应 13.4.2烯丙基正离子的环加成反应 ..... 第14章 有机合成路线设计技巧 第15章 过渡金属催化偶联反应

## 章节摘录

版权页：插图：5.3.3过渡状态理论 5.3.3.1反应速率理论的分类 关于反应速率理论目前主要有两种：即碰撞理论和过渡状态理论。

碰撞理论反应速率的表示式为 $v = PZ e^{-E/RT}$ ，即反应速率等于概率因子与碰撞频率和能量因子的连乘积。

将此反应速率公式与Arrhenius提出的速率方程式 $K = A e^{-E/RT}$ 相比，可以看出频率因数A相当于PZ。

由于碰撞理论把反应看做是分子的简单碰撞，与实际情况有较大出入，并且概率因子P很难计算，给讨论反应速率带来不便，再碰撞理论多用于气相反应，而有机反应一般较复杂，且多为液相反应，所以在研究有机反应中，碰撞理论现在被应用得很少，而过渡状态理论目前应用较为普通。

5.3.3.2过渡状态理论 过渡状态理论弥补了碰撞理论的某些不足，它认为化学反应不只是通过分子间简单碰撞就能完成，而是反应物分子在相互接近的过程中，先变成活化配合物，或者说反应物到产物之间要经过一个中间过渡状态。

因此，过渡状态理论也称为活化配合物理论。

过渡状态理论有两个基本假定：反应物相互结合时需要通过比起始和终了状态较高的位能，具有较高位能的状态，称为过渡态，这里意味着反应物原子结合成一种活化合物。

当反应导致几种产物时，每一产物是从不同过渡态过来的，主要产物则对应着位能最低的过渡态。

在能量曲线图上的最高点即为过渡态。

对于一步反应，只有一个过渡态。

对于二步反应，则有两个过渡态。

如果过渡态T1的位能比过渡态T2的位能高，就意味着第一步反应所需要活化能大，所以第一步反应是速度控制步骤。

二步反应中两个过渡态之间的能量最低点状态的物质，就是反应的中间体。

根据过渡态理论，自然就引出了微观可逆性原理，即在相同条件下正反应和逆反应所经过的途径相同。

根据正反应研究推出的过渡态与中间体的情况，可以用于讨论在同样条件下的逆反应。

5.3.4 Hammond假设 由于过渡态的能量对于决定反应速率起着关键性的作用，所以有关过渡态的信息对了解反应机理具有十分重要的意义。

但过渡态不同于中间体，中间体（包括活性中间体）是真实存在的，可以被测定；而过渡态目前还只是一种假设，不能直接测定。

汉蒙特（Hammond）曾经把过渡态结构、中间体、反应物以及产物关联起来讨论，提出了汉蒙特假设。

汉蒙特认为：分子的能量改变小，它在结构上的改变也小，因此，过渡态的结构应当同能量相近的分子（反应物或产物）近似。

<<高等有机化学>>

编辑推荐

《高等学校教材:高等有机化学:结构、反应与机理》可供高等院校化学、化工、材料化学、医药化学、环境化学等类专业研究生和高年级本科生专业课使用,也可以作为基础有机化学课程的教师用书以及相关科研人员用书。

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问:<http://www.tushu007.com>