

高等医学院校教材

# 医用有机化学

YI YONG YOU JI HUA XUE

供临床、口腔、  
预防、护理、  
妇幼卫生等  
医学类专业使用

主编 魏俊杰 刘晓冬 唐玉海



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

高等医学院校教材

# 医用有机化学

供临床、口腔、预防、护理、妇幼卫生等  
医学类专业使用

主编 魏俊杰 刘晓冬 唐玉海

高等教育出版社

## 内容提要

本书是供医学类各专业使用的基础有机化学。全书 22 章,前 17 章系统地阐述了有机化学的基础理论和方法,重点讲解了立体化学和与医学有密切关系的基元反应及其反应机理,逐渐使学生学会运用有机化学原理和方法理解生命科学中的化学问题。后 5 章集中讲述了生物体的物质基础脂类、糖、蛋白质和核酸等生物大分子的化学行为及其与有机小分子的联系,展现出它们的生命过程中的重要地位和意义。

全书在编写格式上以学生为本,以有利于学生阅读和课后复习为基本策略原则;还有与本书配套的习题解答和学习指导同期出版,以供教学自测和自检。

本书也适用于医学专业其他教育层次,或作为生命科学有关专业参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学/魏俊杰,刘晓冬,唐玉海主编. —北京:高等教育出版社,2003.7

ISBN 7-04-012162-X

I. 医… II. ①魏…②刘…③唐… III. 医用化学:有机化学-高等教育:成人教育-教材 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 025477 号

---

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 100011

总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京印刷二厂

开 本 850×1168 1/16

印 张 25

字 数 630 000

版 次 2003 年 7 月第 1 版

印 次 2003 年 7 月第 1 次印刷

定 价 37.60 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

# 前 言

本书是供临床、口腔、预防、护理和妇幼卫生等医学类专业本科生使用的有机化学教材。

多年来,我们在教学中深深体会到,一本好的教材对提高教学水平至关重要。基于这种想法,我们编写了这本《医用有机化学》。全书22章,前17章系统地阐述了有机化学的基本理论和方法,重点讲解了立体化学和与医学有密切关系的基元反应及其反应机理,逐渐使学生学会运用有机化学基本原理和方法理解生命科学中的化学问题。后5章集中讲述了生物体的物质基础脂类、糖、蛋白质和核酸等生物大分子的化学行为及其与有机小分子的联系,展现出它们在生命过程中的重要地位和意义。精选出在医学领域中最为活跃、最为积极的有机化学理论和方法,并进行重新组装,具有鲜明的专业针对性和知识内容的可读性。通过有机化学的学习,不仅要达到与后续课学习有很好的衔接,而且要使医学生有一定的有机化学知识储备,以利于未来的发展。

编写中坚持以学生为本,全书的总体框架和编写风格应有利于学生阅读和课后复习。每章开头都写有本章的学习要点和明确的学习要求;为顺利地与新课程内容接轨,做了必要的温习提示;书中还插有一定数量的思考题和问题,从不同意义上作为配合教师讲授,进行积极主动思维的导引;全书文字叙述力求详细易懂,以利于学生课后复习。

有机化学是一门基础课,在基础课学习阶段,通过做一定数量的习题,对保证掌握和运用所学知识是非常有好处的,对学习好的学生也是必需的。为此,除章后有一定数量习题外,还由唐玉海、刘晓冬、张浩主编一本《医用有机化学学习指导》作为本书的教学自测和自检的配套教材同期出版。

本书能够问世,要感谢吉林大学成人教育学院和各参编院校的大力支持。

西安交通大学理学院在本书编写过程中曾给予积极协助,在此致以诚挚的谢意。

对高等教育出版社崔明先生为本书的出版所做的努力谨致谢忱。

敬请广大师生和读者对本书的疏漏和不当之处,批评指正。

编 者

2002.12.20

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1	2.7.2 烷烃的卤代反应及其反应机理 .....	28
1.1 有机化合物和有机化学 .....	1	2.7.3 自由基的稳定性 .....	30
1.2 有机化学与生命科学的密切关系 .....	2	2.7.4 卤代反应取向 .....	31
1.3 有机物化学键特点 .....	2	小结 .....	32
1.4 有机化合物的分子结构 .....	4	习题 .....	32
1.4.1 分子结构的基本含义 .....	4	第 3 章 对映异构 .....	34
1.4.2 有机化合物的同分异构现象 .....	6	3.1 分子的手性 .....	34
1.4.3 有机化合物的结构式 .....	7	3.1.1 手性 .....	34
1.5 有机物的分类方法 .....	10	3.1.2 手性分子和对映体 .....	35
1.5.1 按基本骨架特征分类 .....	10	3.2 分子的旋光性 .....	35
1.5.2 按官能团不同分类 .....	11	3.2.1 平面偏振光 .....	35
1.6 有机物分子的特性 .....	12	3.2.2 旋光性和旋光度 .....	36
1.7 有机化学反应 .....	13	3.2.3 比旋光度 .....	37
1.7.1 有机化学反应类型 .....	13	3.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构 .....	38
1.7.2 有机反应中的酸碱概念 .....	15	3.3.1 手性碳原子 .....	38
1.7.3 有机反应的条件性 .....	15	3.3.2 含一个手性碳原子化合物的对映异构 .....	38
小结 .....	16	3.3.3 Fischer 投影式 .....	39
习题 .....	16	3.3.4 对映异构体性质的差异 .....	39
第 2 章 烷烃 .....	18	3.4 对映异构标记法 .....	40
2.1 烃的分类 .....	18	3.4.1 D/L 标记法 .....	40
2.2 烷烃的结构 .....	18	3.4.2 R/S 标记法 .....	41
2.2.1 甲烷分子的正四面体结构 .....	19	3.5 含两个或两个以上手性碳原子化合物的对映异构 .....	43
2.2.2 其他烷烃的分子结构 .....	20	3.5.1 含两个或两个以上不同手性碳原子化合物的对映异构 .....	43
2.3 烷烃的同分异构 .....	21	3.5.2 含两个相同手性碳原子化合物的对映异构 .....	43
2.3.1 构造异构 .....	21	3.5.3 分子的对称性和对称因素 .....	44
2.3.2 构象异构 .....	22	3.6 含假手性碳原子化合物 .....	45
2.4 饱和碳原子的四种类型 .....	23	3.7 无手性碳原子化合物的对映异构 .....	46
2.5 烷烃的命名法 .....	24	.....	46
2.5.1 普通命名法 .....	24	3.8 外消旋体的拆分 .....	47
2.5.2 系统命名法 .....	24		
2.6 烷烃的物理性质 .....	26		
2.7 烷烃的化学性质 .....	28		
2.7.1 烷烃的稳定性 .....	28		

小结 .....	48		
习题 .....	49		
<b>第 4 章 烯烃</b> .....	51	<b>第 6 章 脂环烃</b> .....	94
4.1 烯烃的结构 .....	51	6.1 脂环烃的分类和命名法 .....	94
4.2 烯烃的异构现象 .....	53	6.1.1 脂环烃的分类 .....	94
4.3 烯烃的命名法 .....	55	6.1.2 脂环烃的命名法 .....	94
4.4 烯烃的物理性质 .....	57	6.2 环烷烃的稳定性及影响因素 .....	96
4.5 诱导效应 .....	59	6.2.1 张力学说 .....	96
4.6 烯烃的化学性质 .....	60	6.2.2 燃烧热 .....	98
4.6.1 催化加氢反应 .....	60	6.2.3 影响环烷烃的稳定因素 .....	98
4.6.2 烯烃与酸性试剂的亲电加成反应 .....	61	6.3 环己烷的构象 .....	99
4.6.3 烯烃与卤素的亲电加成反应 .....	63	6.3.1 船式构象 .....	100
4.6.4 自由基加成反应 .....	64	6.3.2 椅式构象 .....	100
4.6.5 立体选择反应和立体专一反应 .....	66	6.4 取代环己烷的构象 .....	101
4.6.6 氧化反应 .....	68	6.5 十氢化萘的构象 .....	103
4.6.7 $\alpha$ -氢的卤代反应 .....	71	6.6 环烷烃的物理性质 .....	104
小结 .....	72	6.7 环烷烃的化学性质 .....	105
习题 .....	73	6.7.1 自由基取代反应 .....	105
		6.7.2 加成反应 .....	105
		6.7.3 氧化反应 .....	106
		小结 .....	106
<b>第 5 章 二烯烃和炔烃</b> .....	76	习题 .....	107
5.1 二烯烃的分类和命名法 .....	76	<b>第 7 章 芳香烃</b> .....	109
5.1.1 二烯烃的分类 .....	76	7.1 芳香烃的分类 .....	109
5.1.2 二烯烃的命名法 .....	77	7.1.1 苯型芳烃 .....	109
5.2 二烯烃的结构 .....	78	7.1.2 非苯型芳烃 .....	110
5.3 共轭体系和共轭效应 .....	79	7.2 苯的结构 .....	110
5.3.1 共轭体系 .....	79	7.2.1 苯的 Kekulé 结构式 .....	110
5.3.2 共轭效应 .....	81	7.2.2 苯分子结构的现代解释 .....	111
5.4 共轭二烯烃的加成反应 .....	81	7.3 羟基苯的异构和命名法 .....	112
5.5 富勒烯 .....	82	7.4 苯及其同系物的物理性质 .....	113
5.6 炔烃的结构 .....	83	7.5 苯的化学性质 .....	114
5.7 炔烃的命名法 .....	84	7.5.1 亲电取代反应 .....	114
5.8 炔烃的物理性质 .....	85	7.5.2 苯环侧链的反应 .....	118
5.9 炔烃的化学性质 .....	86	7.5.3 加成反应 .....	118
5.9.1 炔烃的亲电加成反应 .....	86	7.6 亲电取代定位规律 .....	119
5.9.2 炔烃的选择性还原反应 .....	88	7.6.1 两类定位基 .....	119
5.9.3 炔烃的自由基加成反应 .....	89	7.6.2 定位效应的解释 .....	120
5.9.4 炔烃的氧化反应 .....	89	7.6.3 二元取代定位规律 .....	121
5.9.5 末端炔烃的酸性 .....	89	7.6.4 定位规律的应用 .....	122
小结 .....	90	7.7 稠环芳烃 .....	122
习题 .....	91		

7.7.1 萘的异构与命名法 .....	123	9.5 酚的结构 .....	158
7.7.2 萘的结构 .....	123	9.6 酚的分类和命名法 .....	158
7.7.3 萘的化学性质 .....	123	9.6.1 酚的分类 .....	158
7.7.4 蒽和菲 .....	124	9.6.2 酚的命名法 .....	159
7.7.5 致癌烃 .....	125	9.7 酚的物理性质 .....	159
7.8 非苯型芳烃和 Hückel 规则 .....	126	9.8 酚的化学性质 .....	161
7.8.1 非苯型芳烃 .....	126	9.8.1 酚的酸性 .....	161
7.8.2 Hückel 规则 .....	126	9.8.2 氧化反应 .....	162
小结 .....	127	9.8.3 与三氯化铁的显色反应 .....	163
习题 .....	128	小结 .....	163
		习题 .....	163
<b>第 8 章 卤代烃</b> .....	130	<b>第 10 章 醚和环氧化合物</b> .....	166
8.1 卤代烃的分类和命名法 .....	131	10.1 醚的结构 .....	166
8.1.1 卤代烃的分类 .....	131	10.2 醚的分类和命名法 .....	166
8.1.2 卤代烃的命名法 .....	131	10.2.1 醚的分类 .....	166
8.2 卤代烷的物理性质 .....	132	10.2.2 醚的命名法 .....	167
8.3 卤代烷的化学性质 .....	132	10.3 醚的物理性质 .....	168
8.3.1 亲核取代反应 .....	133	10.4 醚的化学性质 .....	169
8.3.2 消除反应 .....	140	10.4.1 铯盐的生成 .....	169
8.3.3 亲核取代反应与消除反应的竞争性 .....	142	10.4.2 醚键的断裂 .....	169
8.4 卤代烯烃和卤代芳烃的亲核取代反应 .....	143	10.5 环氧化合物的开环反应 .....	171
8.4.1 乙烯型卤代烃 .....	143	10.5.1 环氧化合物在酸催化下的开环反应 .....	171
8.4.2 烯丙型卤代烃 .....	144	10.5.2 环氧化合物在碱催化下的开环反应 .....	172
8.4.3 孤立型卤代烃 .....	144	10.5.3 环氧化合物开环反应的取向 .....	173
8.5 卤代烃与金属镁作用 .....	145	10.5.4 环氧化合物的致癌性 .....	174
小结 .....	145	10.6 冠醚 .....	175
习题 .....	146	10.6.1 冠醚的制备和性质 .....	175
		10.6.2 冠醚的应用及意义 .....	176
<b>第 9 章 醇和酚</b> .....	148	小结 .....	177
9.1 醇的结构 .....	148	习题 .....	177
9.2 醇的分类和命名法 .....	149		
9.2.1 醇的分类 .....	149	<b>第 11 章 醛和酮</b> .....	179
9.2.2 醇的命名法 .....	149	11.1 醛和酮的结构 .....	179
9.3 醇的物理性质 .....	151	11.2 醛和酮的分类和命名法 .....	180
9.4 醇的化学性质 .....	152	11.2.1 醛和酮的分类 .....	180
9.4.1 醇羟基的酸性 .....	153	11.2.2 醛和酮的命名法 .....	181
9.4.2 脱水反应 .....	153	11.3 醛和酮的物理性质 .....	182
9.4.3 成酯反应 .....	155	11.4 醛和酮的化学性质 .....	182
9.4.4 氧化反应 .....	156		

11.4.1 亲核加成反应 .....	183	14.2 胺的分类和命名法 .....	225
11.4.2 醇醛缩合反应 .....	187	14.3 胺的物理性质 .....	226
11.4.3 氧化还原反应 .....	188	14.4 胺的化学性质 .....	227
11.5 醌的结构和命名法 .....	191	14.4.1 胺的碱性 .....	227
11.6 醌的还原反应 .....	192	14.4.2 氨基的反应 .....	229
小结 .....	192	14.5 亚硝酸 .....	234
习题 .....	193	14.6 重氮盐的反应 .....	235
<b>第 12 章 羧酸和羧酸衍生物</b> .....	195	14.6.1 取代反应 .....	235
12.1 羧酸的结构 .....	195	14.6.2 偶联反应 .....	236
12.2 羧酸的分类和命名法 .....	196	14.7 生源胺合成 .....	237
12.3 羧酸的物理性质 .....	197	小结 .....	238
12.4 羧酸的化学性质 .....	198	习题 .....	239
12.4.1 酸性 .....	199	<b>第 15 章 含磷和含硫有机化合物</b> .....	241
12.4.2 脱羧反应 .....	200	15.1 含磷有机化合物的分类和	
12.4.3 羧酸的还原反应 .....	201	命名法 .....	241
12.4.4 羧酸衍生物的生成 .....	201	15.1.1 含磷有机化合物的分类 .....	241
12.5 羧酸衍生物 .....	204	15.1.2 含磷有机化合物的命名法 .....	243
12.5.1 羧酸衍生物的结构 .....	204	15.2 磷酸酯 .....	244
12.5.2 羧酸衍生物的命名法 .....	204	15.3 有机磷农药 .....	246
12.5.3 羧酸衍生物的物理性质 .....	206	15.4 有害磷化合物 .....	248
12.5.4 羧酸衍生物的化学性质 .....	207	15.5 硫醇和硫醚的结构和命名法 .....	250
12.5.5 酰基转移反应 .....	208	15.5.1 硫醇和硫醚的结构 .....	250
12.5.6 酰胺的特性 .....	210	15.5.2 硫醇和硫醚的命名法 .....	250
小结 .....	210	15.6 硫醇和硫醚的物理性质 .....	250
习题 .....	211	15.6.1 硫醇的物理性质 .....	250
<b>第 13 章 取代羧酸</b> .....	213	15.6.2 硫醚的物理性质 .....	251
13.1 羟基酸 .....	213	15.7 硫醇的化学性质 .....	251
13.1.1 羟基酸的分类及命名法 .....	213	15.7.1 硫醇的酸性及成盐 .....	251
13.1.2 羟基酸的物理性质 .....	214	15.7.2 硫醇的氧化作用 .....	253
13.1.3 羟基酸的化学性质 .....	214	15.7.3 硫醇的酯化反应 .....	254
13.2 羧基酸 .....	217	15.7.4 硫醚的氧化反应 .....	254
13.2.1 羧基酸的分类及命名法 .....	217	小结 .....	255
13.2.2 羧基酸的化学性质 .....	217	习题 .....	255
13.3 酮式-烯醇式互变异构 .....	219	<b>第 16 章 杂环化合物</b> .....	258
小结 .....	221	16.1 杂环化合物的分类和命名法 .....	258
习题 .....	221	16.1.1 杂环化合物分类 .....	258
<b>第 14 章 胺</b> .....	224	16.1.2 杂环化合物的命名法 .....	259
14.1 胺的结构 .....	224	16.2 五元杂环化合物 .....	260
		16.2.1 含一个杂原子的五元杂环化合物	



.....	260	18.2 脂肪酸	300
16.2.2 含两个杂原子的五元杂环 化合物	264	18.2.1 脂肪酸的结构和命名法	300
16.3 六元杂环化合物	267	18.2.2 多不饱和脂肪酸的生物活性	301
16.3.1 含一个杂原子的六元杂环 化合物	267	18.3 甘油磷脂	302
16.3.2 含两个杂原子的六元杂环 化合物	270	18.3.1 磷脂酸	302
16.4 稠杂环化合物	272	18.3.2 磷脂酰胆碱	303
16.4.1 苯稠杂环化合物	272	18.3.3 磷脂酰乙醇胺	303
16.4.2 嘌呤环系化合物	274	18.4 鞘磷脂	304
16.4.3 嘧啶环系化合物	275	18.5 磷脂与生物膜	305
16.5 杂环药物	276	18.6 前列腺素	305
16.6 生物碱	276	小结	306
16.6.1 吡啶环系生物碱	277	习题	307
16.6.2 吲哚环系生物碱	278	<b>第 19 章 糖类</b>	308
16.6.3 喹啉和异喹啉环系生物碱	278	19.1 糖的概念和分类	308
16.6.4 嘌呤环系生物碱	279	19.1.1 糖的概念	308
小结	279	19.1.2 糖的分类	309
习题	280	19.2 单糖的结构	310
<b>第 17 章 萜类与甾族化合物</b>	282	19.2.1 单糖的开链式结构和构型	310
17.1 萜类化合物的结构	282	19.2.2 单糖的环状结构与变旋光现象	313
17.2 单萜	283	19.3 单糖的物理性质	317
17.2.1 链状单萜化合物	283	19.4 单糖的化学性质	317
17.2.2 环状单萜化合物	284	19.4.1 互变异构	318
17.3 二萜	287	19.4.2 氧化反应	319
17.4 三萜和四萜	288	19.4.3 磷酸化反应	320
17.5 甾族化合物的基本结构	289	19.4.4 成苷反应	321
17.6 重要的甾族化合物	290	19.5 二糖	323
17.6.1 甾醇	290	19.5.1 蔗糖	323
17.6.2 胆甾酸	292	19.5.2 麦芽糖	324
17.6.3 甾体激素	292	19.5.3 纤维二糖	324
小结	294	19.5.4 乳糖	325
习题	295	19.6 环糊精	325
<b>第 18 章 脂类</b>	296	19.7 多糖	326
18.1 三酰甘油	296	19.7.1 以 D-葡萄糖为基本单位 的多糖	326
18.1.1 三酰甘油的结构和命名法	296	19.7.2 糖缀合物	329
18.1.2 三酰甘油的物理性质	298	小结	332
18.1.3 三酰甘油的水解反应	298	习题	333
		<b>第 20 章 氨基酸和肽</b>	335
		20.1 氨基酸的结构	335

20.2	编码氨基酸的分类和命名法	336	21.3	蛋白质的胶体性质	361
20.3	非编码氨基酸	338	21.4	蛋白质的两性解离和等电点	361
20.4	氨基酸的两性和等电点	338	21.5	蛋白质的沉淀	362
20.5	氨基酸的物理性质	339	21.6	蛋白质的变性	364
20.6	氨基酸的化学性质	340	21.7	蛋白质的颜色反应	364
20.6.1	氧化性脱氨基反应	340	小结		365
20.6.2	脱水成肽反应	341	习题		366
20.6.3	茚三酮反应	341	<b>第 22 章 核酸</b>		367
20.7	多肽	342	22.1	DNA 与 RNA 的基本物质组成	367
20.7.1	多肽链的基本结构	342	22.2	核酸的一级结构	368
20.7.2	多肽的命名法	343	22.2.1	核苷的结构	368
20.7.3	肽链序列的测定	343	22.2.2	单核苷酸的结构	370
20.8	肽键平面	346	22.2.3	核苷酸的连接	371
20.9	内源性和外源性活性肽	347	22.3	DNA 的二级结构	373
小结		350	22.4	RNA 的二级结构	375
习题		350	22.5	酶 RNA	377
<b>第 21 章 蛋白质</b>		352	22.6	基因与遗传密码	378
21.1	蛋白质的分类	352	22.6.1	基因	378
21.1.1	根据化学组成分类	353	22.6.2	遗传密码	379
21.1.2	根据分子形状及功能分类	353	小结		380
21.2	蛋白质的结构与功能的关系	354	习题		381
21.2.1	蛋白质的一级结构	355	<b>推荐读物</b>		383
21.2.2	蛋白质的二级结构	356	<b>索引</b>		384
21.2.3	蛋白质的三级结构	359			
21.2.4	蛋白质的四级结构	359			

# 第 1 章 绪 论

这一章是为学习有机化学奠定基础而设的,主要学习一些有机化学基础知识。如有机化合物的分子结构和结构式的写法,有机化合物的分类方法等。其中有些知识是在前期化学课程基础上的继续深入,如原子结构和分子结构是本章的重要基础知识,因为业已学过,故在此就不再从头讲起了。值得提醒的是:不能认为有些知识似曾学过而忽视对本章的学习,否则将会造成学习环节上的缺憾,那是很难弥补的。

本章将主要阐述有机化合物分子结构的基本含义、同分异构、结构式写法和不同写法的不同寓意、有机化合物的分类方法。这些知识掌握得如何对有机化学的学习至关重要。由于本章地位所限,有些内容只能是概念性的了解,如有机反应类型和反应的条件性及有机反应的酸碱概念等,这些知识将在后续各章不断得以深化和拓宽。

你学完本章之后,应该能够回答如下问题:

1. 什么是有机化合物? 有机化学是研究什么的?
2. 有机化合物化学键的基本特点是什么?
3. 分子结构的基本含义是什么?
4. 何谓同分异构现象? 它是怎样分类的?
5. 怎样判断结构式书写得正确与否?
6. 有机化合物是怎样分类的?
7. 何谓 Lewis 酸和 Lewis 碱?

## 1.1 有机化合物和有机化学

人类为了自己的生存、繁衍和发展总是要同自然界打交道,每一次考古学的发现,都证明凡是历史长河流淌过的地方都有天然产物伴随着人类活动。尽管人类与有机物打交道的历史可追溯到远古时代,但有机物概念的形成却并不久远。

1806 年瑞典化学家 J J Berzelius 定义有机化合物是“生物体中的物质”;把从地球上的矿物、空气和海洋中得到的物质定义为无机物。1828 年德国化学家 F Wöhler 在实验室里合成了尿素,这是一个具有划时代意义的发现,它为近代有机化合物概念的确立奠定了基础。可是按着 J Berzelius 对有机化合物的定义,尿素是不可能是在实验室里制备出来的,所以这个实验结果在当时并不被化学家所认同。直到 1848 年 L Gmelin 根据 F Wöhler 的实验和越来越多的有机合成事实,确立了有机化合物的新概念,即有机化合物是含碳化合物。有机化学是研究含碳化合物的化学。

当代对有机化学的定义是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用和功能以及有关理论与方法的科学。

## 1.2 有机化学与生物科学的密切关系

有机化学最初的意义就是生物物质的化学,即以生物体中物质为研究对象。可见“有机”二字是同生命现象紧密相连而产生的,是历史的产物。按近代有机物的概念,它的确容易引起人们的“误解”。可是近 200 年来,有机化学已经发展成一门庞大的学科,它同其他科学技术一道为创造人类的美好生活,已经把世界装点得五彩缤纷,仅 1995 年一年化学家就创造了 100 万个以上新化合物。现在,从结构复杂多样的生物大分子的合成到模拟生物过程模型的确立,标志有机合成技术已经达到了相当高的境界。

有机化学理论上和实验上的成就,为现代生物学的诞生和发展打下了坚实的基础,是生物科学的有力支柱。生命科学也为有机化学的发展充实了丰富的内容,生命科学问题永远赋予有机化学家启示。从 20 世纪后半期 Nobel 奖的授予对象也反映了学科之间的交叉和融合的力量。J Watson 和 F Crick 的 DNA 双螺旋结构的分子模型的提出是生物学发展史上划时代的发现。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质,特别是对氢键配对的充分了解的结果。T Cech 和 S Altman 对核酶的发现,改变了酶就是蛋白质的传统观念。美国医学家, Nobel 奖获得者 A Kornberg 认为:“人类的形态和行为……都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”,“生命的许多方面都可用化学语言来表达,这是一个真正的世界语”,“把生命理解成化学”。实践表明,几乎所有生命科学中的问题都必将接受化学的挑战。20 世纪 90 年代后期兴起的化学生物学是一门用化学理论、研究方法和手段在分子水平上探索生命科学问题的学科,这是化学自觉进入生命科学领域的标志。

有机化学与生命科学广泛地相互渗透,相互融合,二者的学科界限越来越模糊,令人饶有兴趣地看到,有机化学在研究生物体本义上的回归。从这个意义上说,“有机”二字必将还其生机,“误解”必将成为历史的过去。

## 1.3 有机物化学键特点

**温习提示** 这一节的基本内容在前期化学课程里业已学过,因为它的重要性,所以在此又予以叙及,但不会再讲得很详细。为深入一步学好本节知识,请温习一下原子核外的电子排布,尤其是元素周期表右上角的一些元素的原子、共价键的概念及形成原理、共价键参数和碳原子的 3 种轨道杂化状态,以便与新课更好衔接。

化学键(chemical bond)是描述组成分子的原子如何结合在一起的力。有机化学的发展,揭示了有机化合物分子中原子键合的本质是共价键(covalent bond)。共价键概念是由 G N Lewis 于 1916 年首先提出来的,第一次指出原子间共有电子满足“八隅体”(即原子外层满足 8 电子结构,氢原子外层满足 2 电子结构)即可以生成共价键。通常在两原子间连一短线代表共价键共用的一对电子。1926 年量子力学理论的出现,使共价键的本质得以阐明。共价键的量子力学理论认为成键轨道的电子云在两核之间较密,即电子云密集在原子核间,同时受两个核吸引比分别在两个原子中单独受一个核吸引平均位能较低,故能量降低而成键。密集于两原子间的电子云的

作用,可以看作是同时吸引两个核,把两个核联系在一起成化学键。

根据原子轨道最大重叠原理,成键时轨道之间可有两种不同的重叠方式:轨道沿着键轴方向以“头碰头”方式进行重叠形成的共价键称为 $\sigma$ 键;两个互相平行的轨道以“肩并肩”方式进行重叠形成的共价键称为 $\pi$ 键。

事实说明,组成有机物分子的原子多是碳、氢、氧、氮、磷和硫及卤族元素的原子,它们之间的电负性相差很小,相互间结合力的本质只能是共价键。碳原子在形成共价键时,有3种杂化轨道(hybrid orbital),即 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 杂化轨道。除了碳原子外,氧原子、氮原子、磷原子和硫原子的轨道杂化也是常见的,生命科学的发展不断显示出含这些杂原子的有机物在生物学中的地位备受关注。中心原子的不同杂化状态提供了分子不同的空间形象,这是分子所以能形成不同结构的最基本要素,它既影响分子的局部,也影响分子的整体。

表征共价键基本性质的几个物理量是键长、键角、键能和键的极性等。

键长是指分子中两原子核心的平均距离,其单位常用 nm 或 pm 表示。

键角是指分子中同一原子形成的两个化学键之间的夹角。键角所给的信息对讨论有机物分子的空间构型具有十分重要意义。如甲烷分子中的碳原子是经过 $sp^3$ 杂化, $\angle HCH$ 键角为 $109^{\circ}28'$ ,是正四面体构型;当知道甲醇的 $\angle COH$ 键角为 $108^{\circ}9'$ 时,即可判断醇羟基的氧原子为 $sp^3$ 杂化。

---

问题 1-1 标出  $H_2C=CH-CH_2-C\equiv CH$  分子中各碳原子的杂化状态。

---

键能是从共价键生成或断裂的能量因素来衡量共价键强度的物理量。在 101.3 kPa 和 298.15 K 下,将 1 mol 理想气体分子 A—B 解离为理想气态的 A 原子和 B 原子所需的能量称为 A—B 的解离能(dissociation energy),用  $D(A-B)$  表示,单位为  $kJ\cdot mol^{-1}$ 。决不可把键的解离能( $D$ )同另一个衡量键强度的物理量键能( $E$ )相混淆。只有双原子分子  $D$  就是它的  $E$ ,如  $H_2$  分子, $D(H-H) = E(H-H) = 463 kJ\cdot mol^{-1}$ 。而在多原子分子中,键能是同类键解离能的平均值,如甲烷( $CH_4$ )分子,若依次断裂其 4 个 C—H 键,所需键解离能是不同的,其数值分别为  $435.1 kJ\cdot mol^{-1}$ 、 $443.5 kJ\cdot mol^{-1}$ 、 $443.5 kJ\cdot mol^{-1}$  和  $338.9 kJ\cdot mol^{-1}$ 。通常说甲烷分子中 C—H 键的键能  $E$  为  $415.3 kJ\cdot mol^{-1}$ ,是指键的解离能的平均值( $435.1 kJ\cdot mol^{-1} + 443.5 kJ\cdot mol^{-1} + 443.5 kJ\cdot mol^{-1} + 338.9 kJ\cdot mol^{-1}$ )/4 =  $1661/4 = 415.3 kJ\cdot mol^{-1}$ 。在实际工作中,键的解离能对我们更为有用。

键的极性是由于成键原子的电负性不同引起的。当成键原子的电负性不同时,核间的电子云密集区域偏向电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,用符号  $\delta^-$  表示;电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号  $\delta^+$  表示。这种正电荷重心与负电荷重心不重合的共价键即为极性共价键。衡量化学键极性的物理量是键的偶极矩(简称键矩)。键矩是两个电负性不同的原子所组成的极性键的正电荷(负电荷)中心的电荷  $q$  与两电荷中心之间的距离  $d$  的乘积:

$$\mu = q \cdot d$$

偶极矩是可以测定的,其单位为  $C\cdot m$ (库仑·米)。

分子的偶极矩是分子中各个键矩的矢量和。偶极矩是一个矢量,有大小和方向。其方向性用  $\rightarrow$  表示。键矩的方向从电负性较小的原子指向电负性较大的原子;分子偶极矩的方向从

正电荷部分指向负电荷部分。例如： $\overset{+}{\text{H}}-\overset{-}{\text{F}}$

## 1.4 有机化合物的分子结构

**温习提示** 这一节是本章核心内容,为更好的理解有关分子结构所涉及的问题,请温习一下同分异构概念和有机物结构式的通常写法。

有机物的分子结构是学习有机化学的首要问题,并将贯穿有机化学课程的始终。对有机物分子结构知识的掌握和运用,其重要性相当于学习外语对单词的掌握和运用一样。它对学习和掌握有机物性质、反应、合成、提取及生物功能等都有着极为密切的关系。

### 1.4.1 分子结构的基本含义

有机物分子结构的基本含义通常应该包括哪些内容呢?它包括:分子的构造(constitution)、分子的构型(configuration)和分子的构象(conformation)。按照国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)建议规定:所谓构造是指组成分子的原子或基团的相互连接次序和方式;所谓构型和构象则都是指在分子构造相同时,组成分子的原子或基团的空间排列状态,二者是讨论有机物分子的立体化学(stereochemistry)问题。构型与构象的区别在于:分子构型是指组成分子的原子或基团的固有空间排列,其排列状态的改变,必须靠共价键的断裂和新的化学键的形成;分子的构象是指组成分子的原子或基团的相对空间排列,其排列状态的改变,不是靠共价键的断裂和新的化学键的形成,而是靠化学键的转动,其排列状态又可因化学键的转动而复原。下面通过对几个有机物分子的讨论,具体的说明一下分子的构造、构型和构象概念的真正意义及它们之间的区别是什么。

#### 1. 甲烷的分子结构

通过对甲烷分子结构的讨论,具体理解分子的构造、构型和构象到底是一种什么含义。一个甲烷( $\text{CH}_4$ )分子,是由1个碳原子和4个氢原子组成,这5个原子并不是随意堆砌在一起的,而是4个氢原子与同一个碳原子以共价键相连接,形成4个 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_{1\text{s}}\sigma$ 键,这是甲烷分子的唯一连接方式,即只有1种构造(思考题:为什么说甲烷分子中碳原子与氢原子只有一种连接方式?为什么甲烷分子中的氢原子与氢原子之间不能成键?)。由于甲烷分子中碳原子是经 $\text{sp}^3$ 杂化,所以对整个分子提供一个正四面体(tetrahedral)型,碳原子居于正四面体中心,4个氢原子居于正四面体的4个顶点, $\angle\text{HCH}$ 均为 $109^\circ 28'$ ,此为甲烷分子的构型。其结构模型如图1-1和图1-2所示。甲烷分子中5个原子的空间排列状态,即空间伸展方向,除非断裂 $\text{C}-\text{H}$ 键,否则不会因为 $\text{C}-\text{H}$ 键的自由转动而改变其原来的空间取向,此为甲烷分子的构象。综上所述,不难理解甲烷分子只有1种构造和1种立体化学状态,即只有1种构型和1种构象。

#### 2. 乙烷的分子结构

一个乙烷( $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ )分子中,存在1个 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}\sigma$ 键和6个 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_{1\text{s}}\sigma$ 键;每个碳原子上连有3个 $\text{C}-\text{H}$ 键,这就是乙烷分子的唯一构造(思考题:为什么说乙烷分子中的碳原子也是 $\text{sp}^3$ 杂化?)。讨论一个分子的结构,不能只局限于讨论其构造,还要讨论其构型和构象,只有这样才

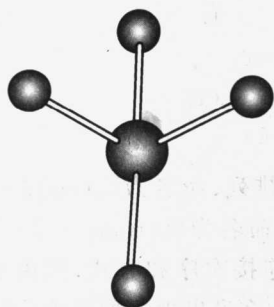


图 1-1 甲烷的球棍模型

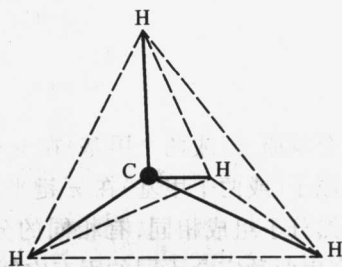


图 1-2 甲烷的正四面体型

能对一个分子的结构有全面认识。基于这种思考策略,乙烷分子的立体化学状态又会是如何呢?首先看看它的构型,如果不断裂其中任何一个共价键,是不会改变各个原子间固有空间排列的,所以乙烷分子只有 1 种构型。然而,由于 C—C $\sigma$  键的自由转动,将不断改变着两个碳原子上所连接的 6 个氢原子的相对空间排列。C—C 键每转动一个角度就会出现 1 种新的空间排列状态,这种不是因为共价键的断裂,而是靠化学键(此处指 C—C 键)的转动所引起的原子或基团的不同空间排列状态的改变,称为分子的不同构象。每一种空间排列状态就称为一种构象。可见乙烷分子有无数种构象。图 1-3 和图 1-4 分别代表乙烷分子的两种构象状态。

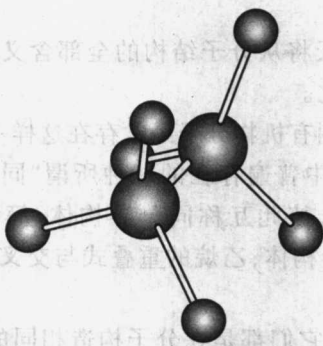


图 1-3 乙烷分子球棍模型的重叠式构象

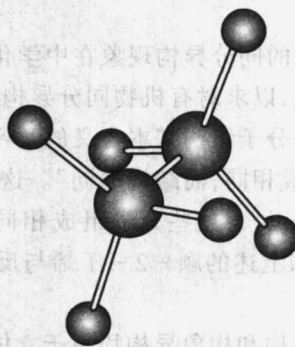
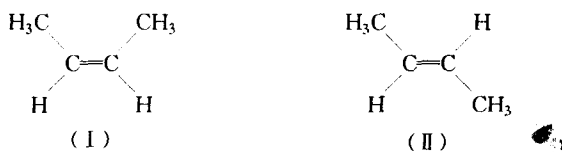


图 1-4 乙烷分子球棍模型的交叉式构象

(思考题:通过对乙烷分子结构的讨论,对你认识分子结构的含义有哪些启示? C—H 键转动能否造成不同的构象,为什么?)

### 3. 2-丁烯的分子结构

随着分子组成的复杂化,分子的构造、构象和构型也随之复杂起来。现以 2-丁烯为例,进一步说明这个问题。2-丁烯的构造式为  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , 其  $\text{C}_2$  与  $\text{C}_3$  是以  $\text{C}=\text{C}$  相连接, 由于这两个碳原子是经过  $\text{sp}^2$  杂化, 所以  $\text{C}=\text{C}$  中有 1 个是  $\pi$  键(思考题:  $\text{C}=\text{C}$  中的两个共价键是怎么形成的? 它们之间有何不同?)。  $\pi$  键的出现使  $\text{C}=\text{C}$  不能自由转动, 并提供一个平面构型, 这就使之与  $\text{C}=\text{C}$  上碳原子所连接的原子或基团有了固定的空间排列状态(思考题: 这里所说的“固定的空间排列状态”的含义是什么?), 即与  $\text{C}=\text{C}$  上碳原子连接的氢原子和甲基就可有两种固有的空间排列状态:



(I) 是两个氢原子(或两个甲基)在  $\pi$  键平面的同侧,为顺式排列,命名为顺(cis)-2-丁烯;(II) 是两个氢原子(或两个甲基)在  $\pi$  键平面的异侧,为反式排列,命名为反(trans)-2-丁烯。(I) 和(II) 虽然分子组成相同,有相同的分子构造,即有相同的连接次序和方式,但由于  $\pi$  键的存在,使之产生两种完全不同的固有空间排列状态(思考题:为什么说出现这种现象是“ $\pi$  键存在的结果”?)。这两种不同的固有空间排列状态,不会因为 C—H $\sigma$  键或 C—C $\sigma$  键的自由转动而改变,除非使其共价键断裂并形成新的化学键,否则(I) 是不会变成(II) 的,反之亦然。同时也不难看出,由于 C—C 键的自由转动,必然会出现种种不同的构象。当然,满足 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 分子组成的分子构造也不只这两种。(思考题:你还能写出多少种与分子式 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 相适应的分子构造式?)

问题 1-2 写出 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>Cl 分子中各原子间是如何成键的?

问题 1-3 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> 有哪种立体化学状态? 形成的原因是什么?

### 1.4.2 有机化合物的同分异构现象

有机物的同分异构现象在中学化学里就曾遇到过,今天将从分子结构的全部含义来学习同分异构现象,以求对有机物同分异构现象在认识上得以深化。

通过对分子结构基本含义的学习和讨论,我们已经看到有机物分子经常存在这样一种现象,即“分子组成相同,而结构不同”。这种现象是有机化合物中普遍存在的一种所谓“同分异构现象(isomerism)”。这些分子组成相同,而结构不同的物质,彼此互称同分异构体,简称异构体(isomer)。如上述的顺-2-丁烯与反-2-丁烯即为构型异构体;乙烷的重叠式与交叉式即为构象异构体。

构型异构和构象异构均属于立体异构(stereoisomer)。它们都是在分子构造相同的情况下,由于组成分子的原子或基团的空间排列状态不同引起的异构现象。构型异构体之间是不能相互转化的;构象异构体之间的相互转化,可不经共价键的断裂和新的化学键的形成就能实现,这是构型异构与构象异构的基本区别。

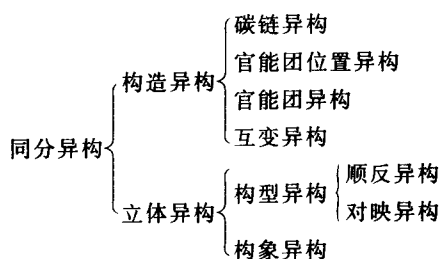
有机物分子除了存在立体异构现象外,还普遍存在构造异构现象,即分子组成相同构造不同。如分子式同为 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 的化合物,可以有两种截然不同的构造异构体,其一为 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (正丁烷);其二为 CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub> (异丁烷)。不言而喻,分子构造不同,其立体状态肯定不同;



但分子构造相同,其立体状态未必相同。这就提醒人们,在探讨某一分子是否存在异构现象时,不仅要看可能有哪些构造异构,还要从分子结构的全部含义去探讨分子是否存在构型异构和构象异构,这样,对分子结构才能有一个完整的理解。(思考题:CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO 与 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 是否为同分异构体? 为什么?)

综上所述,有机物分子的同分异构可分为构造异构和立体异构两大类:





问题 1-4 分子式为  $C_4H_8$  的化合物,它可能有哪些异构现象?

随着课程的进展,对各种同分异构现象的认识将会不断拓宽,对同分异构现象所引起的化学和生物学性质上的差异也会有越来越深刻的理解。尤其有机物立体化学状态的不同,将明显的影响生理和药理作用的不同;生物体在新陈代谢过程中所产生的化学物质,其立体专一性是很严格的;一切具有生物活性的物质的功能,无不同它的构型或构象紧密地联系着。因此,对有机物分子同分异构的理解和掌握,在有机化学和生命科学中都占有重要地位。

### 1.4.3 有机化合物的结构式

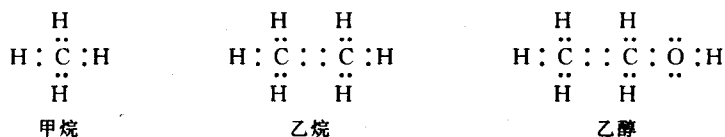
由于有机物分子普遍存在同分异构现象,除了少数在组成上比较简单的分子(如甲烷  $CH_4$ 、乙烷  $C_2H_6$ 、乙烯  $C_2H_4$  和乙炔  $C_2H_2$  等)外,对绝大多数分子来说,仅从其分子式是不可能反映出该分子的结构状态。因为,每一种分子都只有一个结构状态与之对应,即一个结构只能代表一种分子,所以,必须用结构式来表示。表示一个化合物分子结构的化学式称为结构式(structural formula)。结构式对有机化学的学习具有特殊的重要意义,是有机化学的通用语言。

书写结构式所遵循的基本原则是满足八隅体结构(octet),它是基于 Lewis 八隅体学说建立起来的。围绕氢原子的价电子数不得超过 2 个,其他原子的外层电子数应具有 8 电子构型。这种共价键结合的模型,一直为化学家所接受。

根据不同的使用要求,常用的几种结构式形式有:

#### 1. 电子式

有机物分子中的原子多以共价键相结合,两原子间靠共用电子对维系着,其结构通常可用电子式表示。如  $CH_4$ 、 $C_2H_6$  和  $CH_3CH_2OH$  的电子式分别为:



从上述几个举例中,可以看到氢原子外层满足 2 电子结构,其他原子外层均为 8 电子结构,这种用共价键结合的外层电子表示的经典电子结构式称为 Lewis 结构式,它能清晰地看出分子中的每一个原子外层的电子构成,也是其他不同形式的结构式的依据基础。

#### 2. 实线式

实线式早些时候也称 Kekulé 结构式或价键结构式,是最常用的一种表示有机物分子结构的