

全国高等学校医学规划教材

(供临床·基础·预防·护理·口腔·药学等专业用)

医用有机化学

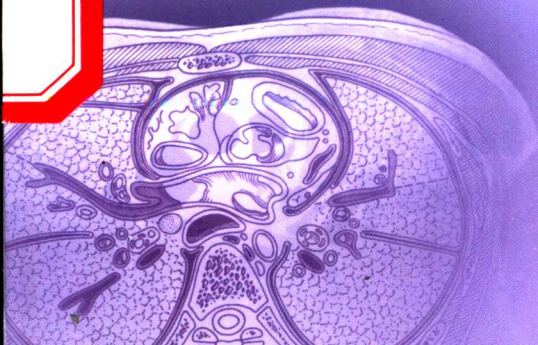
主编 唐玉海



高等教育出版社
Higher Education Press

ShengLi
5508

JIAO



全国高等学校医学规划教材

(供临床·基础·预防·护理·口腔·药学等专业用)

医用有机化学

主 编 唐玉海
副主编 龙盛京 李桂玲
主 审 魏俊杰

编 者(以姓氏笔画为序)

龙盛京(广西医科大学)	张喜轩(中国医科大学)
李少华(江西医学院)	姚 丽(青岛大学)
李平亚(吉林大学)	姜慧君(南京医科大学)
李桂玲(华中科技大学)	唐玉海(西安交通大学)
陈其秀(内蒙古医学院)	黄 燕(昆明医学院)
陈 麒(兰州医学院)	



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书为全国高等学校医学规划教材,共分20章,前13章系统地阐述了有机化学的基本理论和方法;第14、16、17、18、19章集中介绍了与生物体直接相关的脂类、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,第15章增加了天然生物活性有机化合物,着重介绍生物体内的一些活性成分,为后续课程的学习打好基础,第20章介绍了有机波谱基本理论及其应用。全书加强了对有机化学反应机理、过渡态、中间体、立体化学、电子效应的阐述;介绍和探讨了一些生命过程中有机化学问题的前沿和热点,力争拓宽学生视野。

本书可供高等院校医药学各专业本科生使用,也可供生命科学其他各专业使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学/唐玉海主编. —北京:高等教育出版社,2003.12
ISBN 7-04-013251-6

I. 医... II. 唐... III. 医用化学:有机化学
IV. R313

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第091977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 889×1194 1/16
印 张 25
字 数 780 000

版 次 2003年12月第1版
印 次 2003年12月第1次印刷
定 价 38.00元(含光盘)

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

序

记得在十多年前,我在原华西医科大学做呼吸专业教授,每每授课之余,我都在想这样的问题:教育究竟承载着怎样的重荷、责任?在我走上领导岗位后,从最初医科大学副校长、省卫生厅厅长、卫生部副部长,到现在的中国医师协会会长,虽从未主管过教学工作,但上述问题却时常萦绕着我,思考从未停止过,时至今日,答案越来越清晰,明确!那就是教育要发展,要进步,首先教育理念必须发生深刻的变革,教育的内涵必须大幅度外延,教学方式必须改革。具体到医学教育,我个人有几点看法:

在教学上:第一,医学是关系到生命、健康的科学,因此必须强调严谨性;第二,医学是一门边缘性科学,且发展很快,因此应强调教师知识不断更新,增强和接受新理论、新知识的能力,满足学生扩大知识面的需求;第三,医务工作除了治病救人外,还涉及伦理、道德、法律等一系列问题,因此,医学教育应增加大量社会科学知识,并加强培养医学生的人文关怀精神;第四,医学专业的形态学课程较多,学习时需要强记硬背,但实际运用时非常强调灵活性。因此,注意培养学生的形象思维与逻辑思维,即平时我们所说的临床思维能力,这一点尤为重要。

在教材上:第一,内容在强调“三基”的同时,应能及时反映疾病谱的变化及学科的发展;第二,内容在注重科学性的同时,应为所教所学者着想,即将复杂、高深的知识,用最简单易懂的文字或图表表述出来;第三,教材应充分反映医学这门学科的特点,即形态学、方法学的内容较多。因此,应做到图文并茂,有些内容甚至可用视频来表达。

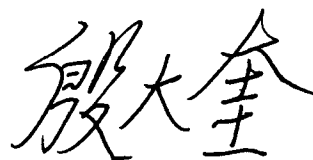
虽然自己对教学工作和教材建设有一些想法,但高等教育出版社请我来为这套医学教材做序时,倒使我十分为难。一是我离开教育、临床工作多年;二是先前我对其他很多专家邀请做序或跋拒绝多多,此次执笔搞不好会有厚此薄彼之嫌。但我细读此套教材的策划及部分章节后,眼前一亮,不禁释怀。

这套教材在内容、形式上有许多新颖之处:1. 基础学科教材注意了理论与临床紧密结合,删减了为使学科系统化而舍简求繁的内容,突出了为临床服务,打基础的特点;2. 临床学科教材则根据近些年来疾病谱的变化,突出重点地介绍了临床常见病、多发病的诊疗知识、技术手段,而且增加了近年来被公认、成熟的新知识、新技术;3. 这是一套真正意义的立体化教材,不但图文并茂,且配有学生用光盘及教师授课多媒体光盘。光盘内容丰富,有大量彩图、病案分析、进展讲座、习题,大大丰富了教材内容,达到了医学教育应以视觉教学为主的目的;4. 本套教材作者队伍年轻化,主编平均年龄 50 余岁,多为留学归国人员,且为活跃在教学、临床一线的骨干。

更为可贵的是,本套教材由于策划得当,在丰富了教材内容、提高印刷质量的同时,却未增加篇幅、提高书价,减轻了学生经济负担。以《病理学》为例,全书彩色印刷,有近 500 幅彩图,并附学生用光盘,有病理报告库(内有 17 个 CPC)和图库(内有 302 幅较为罕见的彩图),而全书定价不过 60 元。作为教材,能有如此的印刷质量、定价,在我国也是

少见的,为此,我深感欣慰!

谨以此文,权当为序,有些提法不知当否,还请教育界、医学界有关同仁指正。

A handwritten signature in black ink, consisting of the characters '殷大奎' (Yan Daxin) in a cursive style.

中国医师协会会长

2003年6月12日于北京

出版说明

为贯彻教育部关于“教材建设精品化,教材要适应多样化教学需要”(教高[2001]1号)的精神,在全国高等学校教学研究会、中国医师协会以及数十所高等医学院校大力支持下,经两千余名具有丰富教学经验的医学专家及学者的共同努力,高等教育出版社出版了全国高等学校医学规划教材。愿此凝聚着众多学者智慧与汗水的教科书,能给我国的医学教材建设注入活力,以推动医学教育改革加速发展。

全国高等学校医学规划教材(供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业用)以全球医学教育最低基本要求及教育部“新世纪高等教育教学改革工程”重点项目——临床医学专业本科教学基本要求为准则;突出对学生创新意识、创新能力和批判性思维方式的培养;强调与医疗卫生的联系,囊括了国家执业医师考试所需的知识。整套教材中各学科相关内容有机衔接、循序渐进,既防止各学科之间脱节,又避免了重复,更为有特色的是书后配有包含信息库、习题库、案例库、图像库等内容的内容的学生用光盘,部分学科还配有教师用光盘。全套教材论述严谨,语言流畅简洁,层次分明,编排格式新颖,图文并茂,并根据学科特点,采用了全彩色印刷或彩色插页,有些内容甚至用视频形式来表达。

全国高等学校医学规划教材(成人教育)针对成人医学教育特点而编写,主编及编写人员均是具有多年医学教育经验的专家和学者。与同类教材相比,此套教材在以下几方面进行了创新和探索:(1)在确定编写体系和选择教材内容时,注重对学生创新思维、分析解决问题能力以及综合素质的培养,尽量做到以问题为中心,与临床紧密结合,学以致用。(2)注重素质教育,加强对学生伦理、道德素质和法制观念的培养。

建立面向现代化、面向世界、面向未来的立体化、系列化精品医学教材,是高等教育出版社追求的目标。尽管我们在出版教材的工作中力求尽善尽美,但仍避免不了存在这样或那样的不足和遗憾,恳请广大专家、教师及学生提出宝贵的意见和建议,为促进我国高等医学教育的进一步发展共同努力。

全国高等学校医学规划教材

(供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业用)

基础化学	主编 祁嘉义	内科学	主编 张运
医用有机化学	主编 唐玉海	外科学	主编 郑树森
生物化学	主编 赵宝昌	妇产科学	主编 孔北华
医用物理学	主编 洪洋	儿科学	主编 王卫平
临床医学导论(第2版)	主编 孙宝志	眼科学	主编 葛坚
医学伦理学	主编 孙慕义	耳鼻咽喉头颈科学	主编 韩德民
系统解剖学	主编 钟世镇	口腔临床医学导论	主编 樊明文
局部解剖学	主编 王怀经	神经病学	主编 张淑琴
断层解剖学	主编 刘树伟	精神病学	主编 李凌江
组织学与胚胎学	主编 高英茂	传染病学	主编 李兰娟
医学微生物学	主编 黄汉菊	法医学	主编 侯一平
医学寄生虫学	主编 汪世平	中医学	主编 陆付耳
生理学	主编 王庭槐	循证医学	主编 李幼平
病理学	主编 王恩华	全科医学	主编 梁万年
病理生理学	主编 肖献忠	康复医学	主编 纪树荣
药理学	主编 颜光美	预防医学	主编 施榕
诊断学	主编 张桂英	流行病学	主编 姜庆五
医学影像学	主编 孟峻非	医学统计学	主编 倪宗瓚
核医学	主编 黄钢	医学信息检索	主编 徐一新

全国高等学校医学规划教材

(成人教育)

内科学	主编 刘远厚	生理学	主编 徐斯凡
外科学	主编 高居忠	生物化学	主编 万福生
妇产科学	主编 林仲秋	人体解剖学	主编 席焕久
儿科学	主编 黎海芪	药理学	主编 凌保东
病理学	主编 章宗籍	医学伦理学	主编 卜平
医学免疫学	主编 张昌菊	预防医学	主编 钟才高
医学微生物学	主编 吴移谋		

前 言

《医用有机化学》是由高等教育出版社组织编写的,供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业使用的“全国高等学校医学规划教材”之一。本教材内容突出“基础理论、基本知识和基本技能”,注重培养学生的创新意识和能力,引导学生全面发展。

医用有机化学是医学专业的基础课,同时又是一门科学素质教育课程,它的中心任务是为后续医学课程打好基础。教材不同于专著与参考书,它是在特定时间内完成教学工作所需的工具,因此本教材力求根据教学时数,精选教材内容,使学生易于理解并掌握医用有机化学的基本理论和基本知识,部分章节内容有一定难度,各校可根据培养目的要求对内容进行适当的删减,有部分较深入的内容可供学有余力的同学自学提高。

本书在编写时注意突出以下特点:

1. 加强了对有机化学反应机理、过渡态、中间体、立体化学、电效应、有机波谱等理论知识的阐述,扩展了有关理论的应用领域。

2. 对所列各章,力求突出其在书中特有地位的鲜明性,以及它们在总体框架构筑上或整个知识链中所负使命的不可替代性;舍弃了与医学无关的有机化学部分内容,以及部分在中学和基础化学中已经讲授过的内容。

3. 合并有机化学中的部分章节,精选了有机化学的主要原理,丰富和增加了与生命科学及医药有直接联系的内容。

4. 强化了有机化学英文专业词汇的学习,化合物名称大部分同时列出中英文,每章末均有英文小结。

5. 编写风格上进行了改进。每章节中都有知识要点、温习提示及插入的问题,以启发学生独立思考,培养学生分析问题和逻辑思维能力,提高学生学习兴趣。

6. 教材立体化。书后附有与教材相配合的学生用光盘,还将编制教师用教学多媒体课件。

本书前几章主要讨论有机小分子的化学行为,为医学生理解生命过程中的分子过程奠定必要的基础。后几章加大了生物大分子(脂、糖、蛋白质和核酸等)的知识分量,介绍和讨论了一些生命过程中有机化学问题的前沿和热点。力争拓宽学生的知识视野,以培养21世纪所需要的跨学科人才。

本书由西安交通大学唐玉海任主编并编写了第1、2章;广西医科大学龙盛京任副主编并编写了第9、12章;华中科技大学李桂玲任副主编并编写了第20章;吉林大学李平亚编写了第3、15章;中国医科大学张喜轩编写了第5、6章;南京医科大学姜慧君编写了17、18章;昆明医学院黄燕编写了第4、10章;青岛大学姚丽编写了第7、14章;江西医学院李少华编写了第11、13章;内蒙古医学院陈其秀编写了第8、19章;兰州医学院陈麒编写了第16章(排名不分先后);吉林大学魏俊杰教授担任主审。本书在编写过程中得到了西安交通大学理学院和各参编学校的大力支持。在编写过程中西安交通大学王丽娟担任秘书工作,为本书的出版付出了辛勤的劳动,孙媛媛、姚宏参与了文字处理和制图工作,在此一并致谢。

虽然编者对本书的出版做了大量的工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝指正。

编者
2003年6月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.2.6 烷基苯侧链的反应	71
1.1 有机化合物和有机化学	1	3.2.7 稠环芳香烃	72
1.2 有机化学与生命科学的关系	2	3.2.8 非苯芳香烃和 Hückel 规则	74
1.3 有机分子结构与共价键	2	3.2.9 致癌稠环芳香烃	74
1.4 有机化合物的分类方法	5	Summary	76
1.5 有机化学反应类型及条件	7	习题	76
1.6 研究有机化合物的一般方法	8	第 4 章 对映异构	79
Summary	9	4.1 对映异构的基本概念	79
习题	10	4.1.1 对映异构体和手性分子	79
第 2 章 链烃	11	4.1.2 分子的对称性	81
2.1 链烃的结构	12	4.1.3 对映体的旋光性	81
2.1.1 烷烃的结构与构象异构	12	4.1.4 对映体的表示方法	83
2.1.2 烯烃的结构与构型异构	15	4.2 对映异构体的标记	84
2.1.3 二烯烃与炔烃的结构	17	4.2.1 D/L 相对构型标记法	84
2.2 链烃的命名	19	4.2.2 R/S 绝对构型标记法	85
2.2.1 烷烃的命名	19	4.3 具有手性中心的分子	86
2.2.2 烯烃的命名	22	4.3.1 具有一个手性中心的分子的对映异构体 和外消旋体	86
2.2.3 炔烃的命名	24	4.3.2 具有两个或两个以上手性中心的分子 的对映体化合物和内消旋体	87
2.3 链烃的物理性质	25	4.3.3 脂环烃的对映异构体	88
2.4 链烃的化学性质	28	4.3.4 无手性碳原子的对映异构体	89
2.4.1 烷烃的化学性质	28	4.4 立体选择性和立体专一性反应	90
2.4.2 烯烃的化学性质	33	4.5 对映异构体与生物医学的关系	92
2.4.3 炔烃的化学性质	41	Summary	92
2.4.4 共轭二烯烃的化学性质	44	习题	94
2.5 共振论简介	47	第 5 章 卤代烃	96
2.6 富勒烯简介	48	5.1 卤代烃的分类和命名	96
Summary	49	5.1.1 卤代烃的分类	96
习题	51	5.1.2 卤代烃的命名	97
第 3 章 环烃	55	5.2 卤代烃的物理性质	98
3.1 脂环烃	55	5.3 卤代烃的化学性质	98
3.1.1 脂环烃的分类和命名	55	5.3.1 卤代烷烃的亲核取代反应及其反应 机理	98
3.1.2 脂环烃的物理性质	58	5.3.2 卤代烷烃的消除反应及其反应机理	106
3.1.3 脂环烃的化学性质	58	5.3.3 卤代烷烃消除反应与取代反应的竞 争性	108
3.1.4 脂环烃的构象	59	5.3.4 卤代烯烃的取代反应	110
3.2 芳香烃	61	5.3.5 卤代芳香烃的亲核取代反应	111
3.2.1 芳香烃的分类和命名	62	5.3.6 Grignard 试剂的生成	112
3.2.2 苯的结构	64		
3.2.3 苯及其同系物的物理性质	65		
3.2.4 苯的亲电取代反应及其反应机理	65		
3.2.5 苯环上的亲电取代的定位效应	68		

Summary	113	9.3 羧酸的化学性质	172
习题	113	9.3.1 羧酸的酸性	172
第 6 章 醇和酚	116	9.3.2 羧基中的羟基被取代的反应	173
6.1 醇	116	9.3.3 脱羧反应	176
6.1.1 醇的结构、分类和命名	116	9.3.4 羧酸的还原反应	176
6.1.2 醇的物理性质	118	9.3.5 脂肪酸 α -H 的卤代反应	176
6.1.3 醇的化学性质	119	9.3.6 脂肪酸的 β -氧化反应	177
6.1.4 醇的鉴别和分析	127	9.3.7 二元羧酸受热时的特殊反应	178
6.1.5 醇在医学上的应用	128	9.4 羧酸衍生物的结构和命名	179
6.2 酚	129	9.5 羧酸衍生物的物理性质	181
6.2.1 酚的结构、分类和命名	129	9.6 羧酸衍生物的化学性质	182
6.2.2 酚的物理性质	130	9.7 Claisen 酯缩合反应	184
6.2.3 酚的化学性质	131	9.8 羧酸衍生物的还原反应	185
6.2.4 酚在医学上的应用	133	9.9 酰胺的特性	186
Summary	134	9.10 碳酸衍生物	187
习题	135	Summary	188
第 7 章 醚和环氧化合物	137	习题	189
7.1 醚的结构、分类和命名	137	第 10 章 羟基酸和酮酸	192
7.2 醚的物理性质	139	10.1 羟基酸的结构和命名	192
7.3 醚的化学性质	139	10.2 羟基酸的物理性质	193
7.4 环氧化合物的开环反应	141	10.3 羟基酸的化学性质	194
7.5 环氧化合物的生物活性	142	10.3.1 酸性	194
7.6 冠醚	143	10.3.2 醇酸的氧化反应	195
7.7 醚在医学上的应用	144	10.3.3 α -醇酸的分解反应	195
Summary	145	10.3.4 醇酸的脱水反应	195
习题	145	10.3.5 酚酸的脱羧反应	196
第 8 章 醛 酮 醌	147	10.4 羧基酸的结构和命名	197
8.1 醛和酮的结构、分类及命名	147	10.5 酮酸的化学性质	197
8.1.1 醛和酮的结构	147	10.5.1 酸性	197
8.1.2 醛和酮的分类及命名	148	10.5.2 α -酮酸的氨基化反应	198
8.2 醛和酮的物理性质	149	10.5.3 α -酮酸的氧化反应	198
8.3 醛和酮的化学性质	150	10.5.4 酮酸的分解反应	198
8.3.1 羰基的亲核加成反应	151	10.6 醇酸和酮酸的体内化学过程	199
8.3.2 羰基的还原反应	156	10.7 前列腺素	200
8.3.3 α -氢的反应	156	10.8 酮式-烯醇式互变异构	202
8.3.4 醛的特殊反应	159	10.9 医学上重要的羟基酸和羧基酸	204
8.3.5 羰基加成的立体化学	160	Summary	206
8.4 醌的结构和命名	161	习题	207
8.5 苯醌的化学性质	162	第 11 章 胺	208
8.6 醛、酮和醌在医学上的应用	163	11.1 胺的结构、分类和命名	208
Summary	165	11.1.1 胺的结构	208
习题	167	11.1.2 胺的分类和命名	209
第 9 章 羧酸及其衍生物	169	11.2 胺的物理性质	210
9.1 羧酸的结构、分类和命名	169	11.3 胺的化学性质	211
9.1.1 羧酸的结构	169	11.3.1 胺的碱性	212
9.1.2 羧酸的分类和命名	170	11.3.2 胺的酰化反应	213
9.2 羧酸的物理性质	171	11.3.3 胺与亚硝酸反应	214

11.3.4 芳胺的特殊反应	216	14.3.3 油脂的酸败	258
11.4 重氮盐的化学性质	217	14.4 多不饱和脂肪酸的生物活性	259
11.4.1 取代反应	217	14.5 磷脂	260
11.4.2 偶联反应	218	14.5.1 甘油磷脂	260
11.5 生源胺类和苯丙胺类化合物	219	14.5.2 鞘磷脂	262
Summary	220	14.5.3 磷脂与生物膜	262
习题	220	Summary	263
第 12 章 含硫、磷、砷的有机化合物	222	习题	264
12.1 硫醇和硫醚的结构和命名	223	第 15 章 天然生物活性有机化合物	266
12.2 硫醇和硫醚的物理性质	224	15.1 萜类化合物	266
12.3 硫醇的化学性质	224	15.1.1 萜类化合物的结构和分类	266
12.3.1 硫醇的酸性	224	15.1.2 单萜	267
12.3.2 硫醇的氧化反应	225	15.1.3 二萜和三萜	269
12.3.3 硫醇的酯化反应	226	15.2 甾类化合物	270
12.4 硫醚的氧化反应	228	15.2.1 甾类化合物的结构	270
12.5 磺胺类药物	229	15.2.2 甾醇	271
12.6 含磷有机化合物的结构、分类和命名	230	15.2.3 胆甾酸	272
12.7 生物体内的磷酸酯	232	15.2.4 甾体激素	273
12.8 有机磷农药	232	15.3 苷类	275
12.9 含砷有机化合物	234	15.3.1 苷的结构	275
12.10 有机硫、磷、砷化学毒剂及预防	235	15.3.2 强心苷	275
Summary	237	15.3.3 皂苷	276
习题	237	15.3.4 苷类的理化性质	278
第 13 章 杂环化合物	239	15.4 生物碱	278
13.1 杂环化合物的分类和命名	239	15.4.1 生物碱的特征	278
13.2 五元杂环化合物	241	15.4.2 芳香族生物碱	278
13.2.1 结构与性质	241	15.4.3 四氢吡咯和六氢吡啶环系生物碱	279
13.2.2 亲电取代反应	242	15.4.4 吲哚环系生物碱	279
13.2.3 吡咯的酸碱性	243	15.4.5 喹啉和异喹啉环系生物碱	279
13.2.4 吡咯的衍生物	243	15.5 木质素	280
13.2.5 咪唑及其衍生物	244	15.5.1 木质素的结构类型和分类	280
13.2.6 噻唑、噻嗪及其衍生物	245	15.5.2 几种代表性的木质素化合物	281
13.3 六元杂环化合物	247	15.5.3 木质素的理化性质	282
13.3.1 吡啶的结构与性质	247	15.6 黄酮和异黄酮	283
13.3.2 吡啶的衍生物	249	15.6.1 黄酮的结构类型和分类	284
13.3.3 嘧啶及其衍生物	250	15.6.2 黄酮类化合物的理化性质	285
13.4 稠杂环化合物	251	Summary	286
13.4.1 苯稠杂环化合物	251	习题	286
13.4.2 嘌呤环系化合物	252	第 16 章 糖类	288
Summary	253	16.1 单糖	288
习题	253	16.1.1 单糖的结构	289
第 14 章 油脂和磷脂	255	16.1.2 单糖的性质	293
14.1 油脂的组成、命名和结构特点	255	16.1.3 重要的单糖及其衍生物	299
14.2 油脂的物理性质	257	16.2 双糖	301
14.3 油脂的化学性质	257	16.2.1 还原性双糖	301
14.3.1 油脂的皂化	257	16.2.2 非还原性双糖	302
14.3.2 油脂的加成反应	258	16.3 多糖	303

16.3.1 淀粉	303	19.2 核酸的基本物质组成	340
16.3.2 糖原	305	19.3 核酸的一级结构	341
16.3.3 纤维素	306	19.3.1 核苷的结构	341
16.3.4 粘多糖	306	19.3.2 单核苷酸的结构	342
16.3.5 糖缀合物	307	19.3.3 核苷酸的连接	343
Summary	309	19.4 核酸的二级结构	344
习题	310	19.4.1 DNA 的双螺旋结构	344
第 17 章 氨基酸和肽	312	19.4.2 RNA 的二级结构简介	346
17.1 氨基酸的结构、分类和命名	312	19.5 核酸的理化性质	346
17.1.1 氨基酸的结构	312	19.5.1 核酸的水解	347
17.1.2 氨基酸的分类和命名	313	19.5.2 核酸的酸碱性	347
17.2 氨基酸的物理性质	316	19.5.3 核酸的变性、复性和杂交	347
17.3 氨基酸的化学性质	316	19.6 基因与遗传密码	348
17.3.1 两性解离和等电点	316	19.6.1 基因	348
17.3.2 氧化脱氨基反应	317	19.6.2 遗传密码	349
17.3.3 脱水成肽反应	317	19.7 核糖酶	350
17.3.4 与茚三酮反应	317	Summary	350
17.3.5 与亚硝酸反应	318	习题	351
17.3.6 脱羧反应	318	第 20 章 有机波谱学简介	353
17.3.7 与 2,4-二硝基氟苯反应	318	20.1 吸收光谱概述	353
17.3.8 侧链烃基的反应	319	20.2 核磁共振谱	354
17.4 多肽链的基本结构和肽的命名	319	20.2.1 ^1H NMR 的基本原理	354
17.4.1 多肽的结构和命名	319	20.2.2 ^1H NMR 的主要参数	356
17.4.2 肽键平面	320	20.2.3 图谱解析与应用	359
17.4.3 多肽结构测定和端基分析	321	20.2.4 影响化学位移的主要因素	360
17.5 内源性和外源性生物活性肽	322	20.2.5 偶合常数与结构的关系	361
Summary	325	20.2.6 碳谱简介	362
习题	326	20.3 红外光谱	363
第 18 章 蛋白质	327	20.3.1 基本概念	363
18.1 蛋白质的元素组成与分类	327	20.3.2 分子的振动	364
18.2 蛋白质的结构	329	20.3.3 峰数、峰位和峰强	364
18.2.1 蛋白质的一级结构	329	20.3.4 影响吸收波数(或频率)的因素	365
18.2.2 维持蛋白质空间构象的化学键	330	20.3.5 主要区段和特征峰	367
18.2.3 蛋白质的二级结构	331	20.3.6 IR 图谱解析	368
18.2.4 蛋白质的三级结构	333	20.4 紫外光谱	369
18.2.5 蛋白质的四级结构	334	20.4.1 基本概念	369
18.3 蛋白质的性质	335	20.4.2 电子跃迁和吸收谱带	370
18.3.1 蛋白质的胶体性质	335	20.4.3 UV 在结构分析中的应用	372
18.3.2 蛋白质的两性解离和等电点	335	20.5 质谱	372
18.3.3 蛋白质的沉淀	336	20.5.1 基本原理	373
18.3.4 蛋白质的变性	337	20.5.2 质谱图的组成	373
18.3.5 蛋白质的颜色反应	337	20.6 四谱联用简介	375
Summary	338	Summary	376
习题	338	习题	377
第 19 章 核酸	339	参考文献	379
19.1 核酸的分类	339	索引	380

第 1 章 绪 论

本章重点介绍一些有机化学共性知识,有机化合物分子的基本含义,结构式书写方法,有机化合物的分类,有机化学反应类型,有机化合物分离、分析方法及其意义。

本章是为医学生学习有机化学奠定基础而设的,其中有些知识点在中学化学或者基础化学中已经涉及,故在此就不从头讲起,仅在原基础上继续深入。特别值得一提的是,有些同学认为这一部分无关紧要,忽视对本章的学习,结果造成学习环节上的缺憾。本章有部分内容只能是概念性的了解,在后续章节中将进一步深化和扩展。

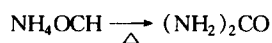
学完本章之后,你应能回答下列问题:

1. 什么是有机化合物? 什么是有机化学?
2. 有机化合物的结构特点是什么?
3. 有机化合物是如何分类的?
4. 有机化合物中碳原子主要有几种杂化类型?
5. 共价键断裂方式和反应类型各有几种?
6. 确定有机化合物分子结构的一般方法和步骤是什么?

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物和人们的衣食住行、生老病死都有密切关系,人体自身的变化就是一连串非常复杂、彼此制约、彼此协调的有机化合物之间的变化过程。人们对有机化合物的认识逐渐由浅入深,把它变成了一门学科。

1806年瑞典化学家 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年德国一位年仅 28 岁的青年化学家 F. Wöhler 在实验室里浓缩氰酸铵时,偶然地制得了有机物尿素:



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。可是按照 J. Berzelius 对有机化合物的定义,尿素是不可能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,直到更多的有机化合物被合成出来。如 1845 年德国化学家 H. Kolber 合成了醋酸,1854 年法国化学家 M. Berthelot 合成了油脂,等等,人们才冲破了传统的有机物来自“生物体中的物质”的束缚,有机化学进入有机合成时代。从 1850 年至 1900 年 50 年中,数百万种有机化合物被合成出来。如今,许多生命物质,例如蛋白质(我国科学家于 1965 年首次合成了相对分子质量较小的蛋白质——牛胰岛素)、核酸和激素等,也都被成功地合成出来。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。有机化学是研究碳化合物的化学。由于历史的沿用,现在人们仍然使用“有机”两字来描述有机化合物和有机化学,不过它的含义与早期 J. Berzelius 的“有机”在含义上有本质的差别。

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 有机化学与生命科学的关系

有机化学最初的意义就是生物物质的化学,即以生物体中的物质为研究对象。可见“有机”二字是同生命现象紧密相连并由此而产生的,是历史的遗物。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,把世界装点得五彩缤纷。仅1995年一年化学家就创造了100万个以上的新化合物。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,都标志着有机合成技术已达到了相当高的境界。

有机化学理论和实验上的成就,为现代分子生物学的诞生和发展打下了坚实的基础,是生命科学的有力支柱。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以启示。从20世纪后半期 Nobel 奖的授予对象也反映了学科之间交叉和融合的力量。J. Watson 和 F. Crick 的 DNA 双螺旋结构的分子模型的提出是分子生物学发展史上划时代的结果。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质,特别是氢键配对有充分了解的结果。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的理论、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。药理学中关于药物构效关系的研究、中草药成分提取、分离以及病因的探索等,无一不是以有机化学的知识为基础。治疗疾病所用的药物绝大部分是有机化合物。

1.3 有机分子结构与共价键

温习提示:复习原子结构与分子结构的基本内容和概念。

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子、原子连接顺序、分子大小和立体形状及电子在分子中的分布等问题。首先涉及的就是将原子结合在一起的电子作用,即化学键。

化学键有两种基本类型,即离子键与共价键。离子键是由原子间电子的转移形成的,共价键则是原子间共用电子形成的。

有机化合物既然是含碳化合物,首先应了解碳原子或碳化合物有什么特殊性质。碳在周期表中是第IV主族元素,它最外层有四个电子,表现出既不容易失去电子,也不容易得到电子,难以生成独立的四价正离子或负离子,当碳与碳或碳与其他原子相结合时,通常是以共用电子对的方式形成共价键,这就决定了有机化合物具有某些特殊性。例如有机化合物易燃烧、受热易分解,遇强热往往炭化,借此可以简单地鉴别有机化合物与无机化合物;其他如固态有机化合物的熔点较低,难溶于水,大多易溶于有机溶剂,反应速率慢,反应产物较为复杂等。

有机物分子结构的基本含义通常应该包括以下内容: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)的建议,所谓构造是指组成分子的原子或基团相互连接的顺序,后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,其排列状态可因化学键的转动而复原。

1. 共价键

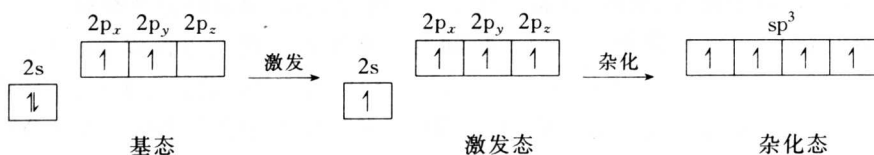
量子力学的价键理论认为,共价键是由成键原子的原子轨道重叠形成的,原子轨道重叠得越多,则形成的共价键越稳定。有机物中常见的共价键有 σ 键和 π 键。由两个成键原子轨道向着两个原子核间的连线(又称键轴)发生最大重叠所形成的共价键叫做 σ 键。 σ 键的特征是原子轨道重叠部分对键轴呈圆柱形对称。不管是由何种原子轨道重叠而成,也不管原子轨道的形状如何,只要重叠部分对键轴具有圆柱形对称的都是 σ 键。有机物中的单键都是 σ 键。由两个互相平行的p轨道侧面互相重叠而成的键叫 π 键,与 σ 键不同,其重叠部分不是圆柱形对称分布,而是以一个对称面并通过轴垂直地分布着。如乙烯分子中的碳碳双键除具有一个 σ 键外,还有一个 π 键。 σ 键和 π 键的主要特点见表1-1。

表1-1 σ 键和 π 键主要的特点

	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	不能单独存在,只与 σ 键同时存在
生成	成键轨道沿键轴重叠,重叠程度大	成键p轨道平行重叠,重叠程度较小
性质	① 键能较大,较稳定;② 电子云受核约束大,不易极化;③ 成键的两个原子可沿键轴自由旋转	① 键能小,不稳定;② 电子云受核约束小,易被极化;③ 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转

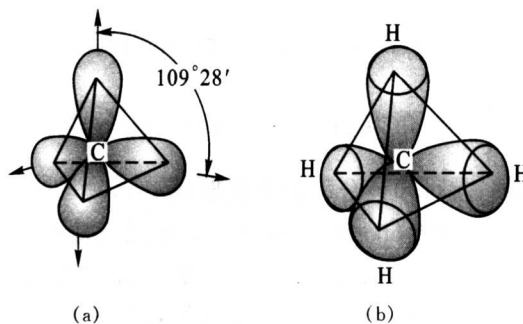
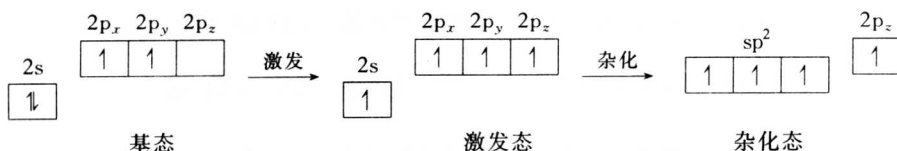
在讨论有机分子中的共价键时,经常涉及杂化轨道,在基础化学中已经学过杂化轨道概念,这里简单介绍碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。

(1) sp^3 杂化轨道 碳原子在基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,按理只有 $2p_x$ 和 $2p_y$ 可以形成共价键,键角 90° 。但实际在甲烷分子中,是4个完全等同的键,键角均为 $109^\circ 28'$ 。这是因为在成键过程中,碳的 $2s$ 轨道有一个电子激发到 $2p_z$ 轨道,成为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,然后3个p轨道与1个s轨道重新组合杂化,形成4个完全相同的 sp^3 杂化轨道。



sp^3 杂化轨道的形状为一头大一头小。每个轨道是由 $1/4s$ 与 $3/4p$ 轨道杂化组成。这4个 sp^3 轨道的方向都指向正四面体的四个顶点,因此 sp^3 轨道间的夹角都是 $109^\circ 28'$,见图1-1。

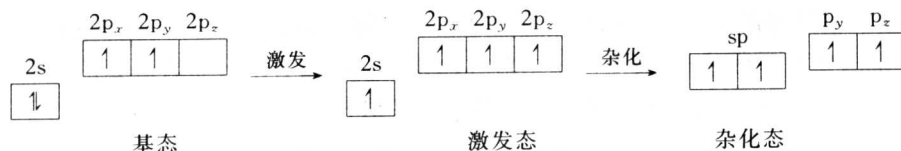
(2) sp^2 杂化轨道 碳原子在成键过程中,首先是碳的基态 $2s$ 轨道中的1个电子激发到 $2p_z$ 空轨道,然后碳的激发态中1个 $2s$ 轨道和2个 $2p$ 轨道重新组合杂化,形成3个相同的 sp^2 杂化轨道,还剩余一个p轨道未参与杂化。

图1-1 (a) 碳的 sp^3 杂化轨道,(b) 甲烷正四面体模型

每个 sp^2 杂化轨道均由 $1/3s$ 轨道与 $2/3p$ 轨道杂化组成,这3个 sp^2 杂化轨道在同一平面,夹角为 120° 。余下1个 $2p_z$ 轨道,垂直于3个 sp^2 轨道所处的平面,见图1-2。

乙烯分子中的两个碳原子和其他烯烃分子中构成双键的碳原子均为 sp^2 杂化。

(3) sp 杂化轨道 sp 杂化轨道是碳原子在成键过程中, 碳的激发态的 1 个 $2s$ 轨道与 1 个 $2p$ 轨道重新组合杂化形成两个相同的 sp 杂化轨道, 还剩余 2 个 p 轨道未参与杂化。



sp 杂化轨道夹角为 180° , 呈直线形, 余下两个互相垂直的 p 轨道又都与此直线垂直, 见图 1-3。

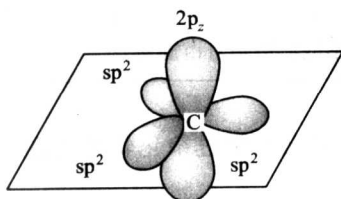


图 1-2 碳的 sp^2 杂化轨道

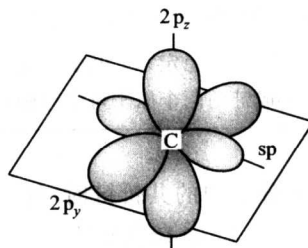


图 1-3 碳的 sp 杂化轨道

乙炔分子中的碳原子和其他炔烃分子中构成碳碳三键的碳原子均为 sp 杂化。

2. 共价键的基本性质

共价键的重要性质表现于键长、键角、键能和键极性等物理参数, 通常称为键参数。

(1) 键长 (bond length) 键长是指成键原子核间的平衡距离。键长单位以 pm 表示。例如乙烷中的 $\text{C}-\text{C}$ 键长为 154 pm , 乙烯中的 $\text{C}=\text{C}$ 键长为 134 pm , 而乙炔中的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键长为 120 pm 。必须指出, 同一类的共价键的键长在不同化合物中可能稍有区别, 因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的, 而是互相影响的。如乙烷中 $\text{C}-\text{C}$ 键长就不同于丙烯, 丙烯中的甲基与双键相连的 $\text{C}-\text{C}$ 键长为 151 pm , 而不是 154 pm 。

(2) 键角 (bond angle) 键角是指两个共价键之间的夹角。如甲烷 C 的键角为 $109^\circ 28'$, 乙烯分子中 $\text{C}=\text{C}$ 的键角为 118° , 而乙炔中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键角为 180° 。一般来讲, 只要知道一个分子中的键长和键角的数据, 就可知该分子的大概形状了。

(3) 键能 (bond energy) 原子结合成分子时要放出能量, 相反, 将分子拆开成原子, 则必须给予能量。把 1 mol 双原子分子 AB (气态) 的共价键断裂成 A 、 B 两原子 (气态) 时所需的能量称为 $\text{A}-\text{B}$ 键的解离能 (bond dissociation energy), 也就是它的键能。例如 1 mol H_2 分解成氢原子需要吸收 436 kJ 的热量, 这个数值就是 $\text{H}-\text{H}$ 键的解离能, 通常叫键能。但对于多原子分子来说, 键能与键的解离能是不同的。例如 1 mol CH_4 分解为一个碳原子 (气态) 和四个氢原子, 即打开四个 $\text{C}-\text{H}$ 键, 它们所吸收的热量是不同的:

