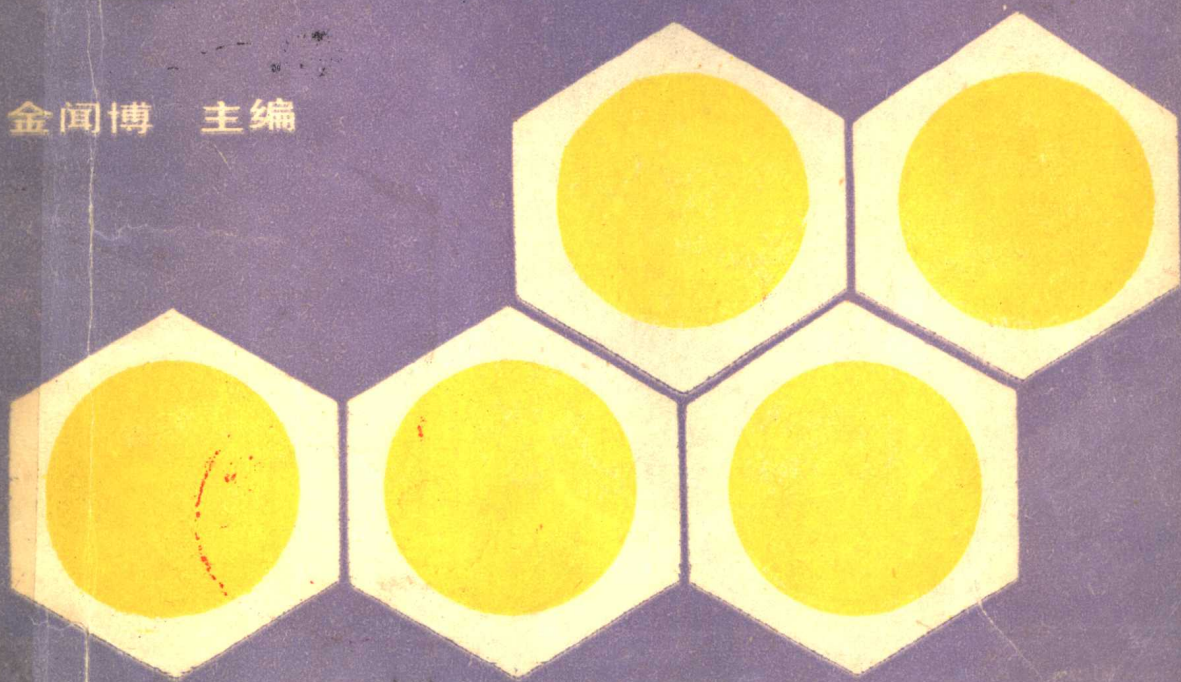


医学有机化学

金闻博 主编



南京工学院出版社

医学有机化学

主 编 金闻博

副主编 张自钧 陈泽乃

南京工学院出版社

医学有机化学

金闻博 主编

南京工学院出版社出版

南京市四牌楼2号

江苏省新华书店发行 安徽肥西县印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/16 印张28.5 字数677千字

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

印数：1—10000册

ISBN 7-81023-042(5)/TQ·42

统一书号：13409·013

定价：4.72元

序

这是一本内容、结构新颖，颇具特色的有机化学教学用书。

此教材的特点之一是取材适宜，突出了与医学联系密切的内容（如脂类、碳水化合物及蛋白质、核酸等）以及学习有机化学的基本理论内容（如结构、反应机理以及立体化学等）。

此教材的特点之二是编入了提要、小结、习题以及参考答案和参考书等，这将有利于教师的备课和学生的学习。

此教材的特点之三是文字简炼，通俗易懂，阐述问题深入浅出，无论其科学性、系统性，或者逻辑性都比较强。

此教材的特点之四是克服了基础课教材在引入新进展、新技术上的某些困难，作了比较适当的处理。

此外，此教材还编入了“怎样学好有机化学”、“自由基与抗氧化剂”、“污染与癌的化学基础”、“药物作用的化学基础”等四章内容。这是一种新的尝试，将对学生的学习有一定的趣味性。

希望此教材早日与读者见面。

白求恩医科大学 徐景达

1986.10.29

前 言

为了适应高等医学院校有机化学教学的需要,由安徽医科大学负责组织全国15所医科高等院校,联合编写了这本教科书。

本书共十八章,分为三个部分:第一部分是烃和烃的衍生物;第二部分是生物活性物质,包括脂类、碳水化合物、蛋白质、核酸等;第三部分是专论,主要介绍一些与医学密切相关的有机化学专题或边缘学科知识,如“有机波谱学基本知识”、“医用高分子化合物”、“自由基与抗氧化剂”、“污染与癌的化学基础”、“药物作用的化学基础”等。关于专论内容是否讲授,各校可根据具体情况自行取舍。

为了提高教学效果和培养自学能力,本书还编入下列内容:“怎样学好有机化学”,每章的“内容提要”和“本章小结”、“部分习题答案”、“主要参考资料”以及“中英名词对照表”等。

在本书编写过程中,我们遵循“好基础,精选内容,逐步更新,利于教学”的原则,并注意到国内外有机化学教材的变化动态和发展趋向,力求使本书在保持科学性、系统性的前提下,做到简明实用,由浅入深,加强横向联系,重视智能发展。

为贯彻国务院规定的“教育部门在七.五期间,要在所有新编教材中普遍使用我国法定计量单位”的要求,本书尽可能使用我国的法定计量单位。所引用的数据大多数是摘自国际通用理化手册(Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63. rd. ed. 1982—1983)的数据。

参加本书编写的各校教师分工如下:“怎样学好有机化学”由陈泽乃(上海第二医科大学)编写,第一章由王铎安(贵阳医学院)、王崇言(上海医科大学)编写,第二章由陈瑾、藏庶声(兰州医学院)编写,第三章由孙薇燕、关汝昌(锦州医学院)编写,第四章由段后模、王振亚(青海医学院)编写,第五章由赵昌焯、于仲辰(新疆医学院)编写,第六章由朱贞石、胡瑞芳(安徽医科大学)编写,第七章由姜绍真、赵清治(河南医科大学)编写,第八章由扈成浩、吴玉德(宁夏医学院)编写,第九、十章由张自钧(上海医科大学)编写,第十一、十八章由王崇言(上海医科大学)编写,第十二章由史效海、朱丽珍(蚌埠医学院)编写,第十三章由卓坚(浙江医科大学杭州分校)、金闻博(安徽医科大学)编写,第十四章由丁维功(上海第二医科大学)编写,第十五章由黄修院(上海铁道医学院)编写,第十六章由金闻博(安徽医科大学)、袁振邦(齐齐哈尔医学院)编写,第十七章由方友娣(上海第二医科大学)编写,附录部份由孙久绛编写。全书由白求恩医科大学徐景达同志主审评阅。

本书承蒙上海第二医科大学姚天荣同志、华西医科大学陶海鹏同志的指导,提出许多宝贵意见和建议,在此表示衷心感谢。在筹备编写和出版本书过程中,还得到安徽医

科大学的全面支持，李平同志主持协调解决了许多关键问题，化学教研室的全体同志做了大量具体工作，並负责全书的校对；上海铁道医学院出色地承办了编写大纲讨论会；丁维功、卓坚、孙久绛同志除参加编写外，自始至终兼任编写组秘书工作，在集稿、整理等方面发挥了积极作用；在合肥农业经济学院李发先同志的关注下，安徽省生物研究所赵南先同志以及安徽医科大学王贵松等同志各代绘了部分插图；安徽大学书刊发行社给予了多方关注，我们在此一并表示谢忱。

本书虽经各方通力协作，参编者尽力而为，但由于多人共同编写，因此在内容上难免有重复或脱节之处，各章在份量上也不十分平衡，且由于编者水平有限，出版时间匆促，一定有不少缺点和错误，敬请读者给予批评和指正。

金闻博 张自钧 陈泽乃 谨识

怎样学好医学有机化学

有机化学是化学的一个重要分支。如从1828年德国学者维勒（F. Wöhler）第一个合成有机物尿素获得成功算起，它也已走过了一个半世纪多的漫长道路。作为医学院校的一门基础课程，有机化学的重要性在于它与医学中的生物化学、药理学、卫生学以及新兴的边缘学科如分子生物学、分子药理学等都有着非常密切的关系。但是怎样学好这门课？这是历届学生经常提出的一个问题。因为在实际教学中，学生们普遍反映学好有机化学的最大困难是：（1）结构多，记不住；（2）可以懂，难以用。尤其怕背记结构，对稍为复杂一点的化合物，往往一离开书本，就容易写错，甚至写不出来，至于综合运用反应性质来鉴别物质，推断未知结构或者设计合成路线，就更感到不知从何入手。下面就我们的教学实践，对如何学好有机化学，谈一点粗浅的体会，供同学们在学习中参考。

一、本课程的特点

各门课程均有其本身特有的内容和学习的重点，例如有机化学的前设课程，医学院校的另一门化学——基础化学是以无机物为对象，着重于研究一般化学原理和计算，并与分析化学相联系，因此在方法上往往偏重于理论和计算。有机化学就与之不同，它以碳化合物为对象，着重讨论各类有机物的结构和性质，一般按官能团分章，自成一体，因此在方法上，则往往偏重于记忆和相互联系。下面结合医学专业，谈谈本课程的几个特点：

1. 不论适用于哪个专业，结构和反应是有机化学的**共同基础**，有的学生错误地认为医科学生不同于理、工科学生，可以不要掌握结构和反应。**殊不知**离开了结构和反应，有机化学也就成为无本之木，无源之水，谈不上进一步**掌握反应的历程、规律和理论**，当然，与医学相结合也成为空话。这好比学习外语一样，不掌握单词也就无法讲句子的构成和语法。所以结构和反应是组成有机化学的最基本的内容，也是我们学好这门课的基础。

2. 作为一门科学，有机化学也有其本身的规律性。有机化合物发展至今，已有千百万种之多，在本教材中仅仅挑选其中极少一部分最常见与医学有关的典型代表。同一官能团的化合物，其性质往往类同，这就是物质的共性，也就是有机化学中常讲的通性和通性。因此掌握了共性，常可举一反三，事半功倍。当然，有机物的性质还会受到化学环境的差异，如邻近基团的存在、各种效应（电子的、立体的）的影响，以及外界条件如温度、溶剂、酸碱性等而发生变化，这就是有机化学中的一些特殊反应和规律。正是这种通性和特性才构成了有机化学如此丰富多采的内容，并成为我们学习的一个重点。

3. 适合医学专业的需要，本课程中有关有机化学的基本内容可以分为前后两部

分,前半部分(1—9章)主要讨论各类基本有机化合物,以烃这个有机物的母体为基础,从单官能团化合物如醇、酚、醚、醛、酮、醌,羧酸逐步过渡到多官能团的化合物如羧酸、酮酸这些与医学关系较为密切的物质;从只含碳、氢两个元素的烃类逐步扩大成含卤素、含氧、含硫、含氮等有机物。而且每类化合物一般都按(1)结构和异构,(2)命名,(3)物理性质和化学性质,(4)个别代表物这样的次序来介绍,很有规律。后半部分(10—13章)则结合医学专业的特点、重点讨论几类与生命有关的物质如脂类、甾体、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸等。这几章构成了医学有机化学的一大特色。它们虽然看上去分子结构庞大而复杂,但实际上分析一下它们的结构和性质,其基础不少都是前面学过的东西,所以只要打好前半部分的基础,一般讲,后半部分的学习不会有什么很大困难的。

4. 近年来,新出版的中外有机化学教材,都已把反应历程和波谱学(一般包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱,通常称为四谱)列为两个方面的重要内容,前者使过去光靠经验总结得到的大量有机反应上升到理性认识,也把过去满堂反应式的教学方式开始变成有理可讲,使学生不仅知其然,更知其所以然。这对于深入理解,牢固掌握反应是大有帮助的。而后者则利用现代波谱学的测试手段,使有机化合物在原来的物理性质和化学性质外,又增添了一项新的性质即波谱性质,这对于扩大学生的眼界、了解一些新技术在快速有效地鉴定有机物质时的巨大作用是很有必要的。本课程虽只着重于介绍波谱学的基本概念和简单化合物图谱解析,作为当前有机化学发展的一个重要方面,仍然值得医学生的重视。

5. 有机化学教学如何更好地与医学结合,为医学服务,这是一个值得重视的问题,本教材为此专门编入几章(15—18章),例如《自由基与抗氧化剂》、《污染与癌的化学基础》、《药物作用的化学基础》等。作为一种跨学科的教学内容,这是一个非常可喜的尝试,它一方面使我们看到了普通基础课与临床课之间也同样存在着具体的结合点,同时也可以借此检查我们在学完了有机化学的基本内容后,能否运用它们来加深理解某些医学的实际问题。

二、学习中存在的问题

多年来,学生在学习有机化学中暴露出不少问题,归纳起来,主要有以下几方面:

1. 思想上对课程重视不够

作为一门基础课特别是普通基础课,它在医学教育中的地位和作用,往往不是表现在近期效果上,初学者很难一时体会。特别是用作工具时,其作用也往往是间接的。因此有的学生就认为:做个医生不学解剖不行,不学有机化学不也照样可以看病开刀吗?这是一种非常有害的近视病,以这样的实用主义观点来区分哪些课重要?哪些课不重要?这是很不利于打好扎实的基础和今后的发展提高。有的学生借口医学院校课程重,时间紧,不够用,因此不得不“厚此薄彼”以保证“重点”。即使最后“丢卒保车”,也是出于无奈。也有的学生胸无大志,在学习上抱着“六十分主义”不求学得好,只求过得去,图个及格就可以了。也有的学生自以为有机化学在中学时也学过,有点基础了,因此思想上不重视,等到发现问题,往往为时已晚。

2. 不注意基本功的训练

有机化学是以结构和反应为基本内容的。因此正确表达和熟记默写那些基本结构和反应,是我们学好这门课的主要的基本功,但是有的学生在这方面却不愿下功夫,更拚不得化时间,即使是画出一个结构也是很熟练,不仅速度慢,而且易写错。他们不注意原子价数,甚至以为多画一根键,少写一个原子或掉换一下次序都无关紧要。结果将羧基—COOH写成—C—O—OH,醛基—CHO写成—COH,羟基—OH写成—HO,吡啶

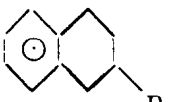


写成。尤其在画立体结构式时,缺乏三度空间的概念,譬如对环己烷椅式构象

中的a、e键,往往画得既不象“竖”又不象“横”模棱两可,难以辨别。至于对熟记默写结构和反应式,有的学生却抱着:“听懂已算好,作业靠书抄,平时不记牢,临时抱佛脚”的态度。事实上,面对如此众多的结构和反应,平时不化功夫,光想考试时毕其功于一役,来个突击应付,其效果当然是可想而知的。因此有人建议:学好有机化学就要象学习外语那样的办法,即把结构和反应式当成外语的单词和句型来记,看来也不无道理。

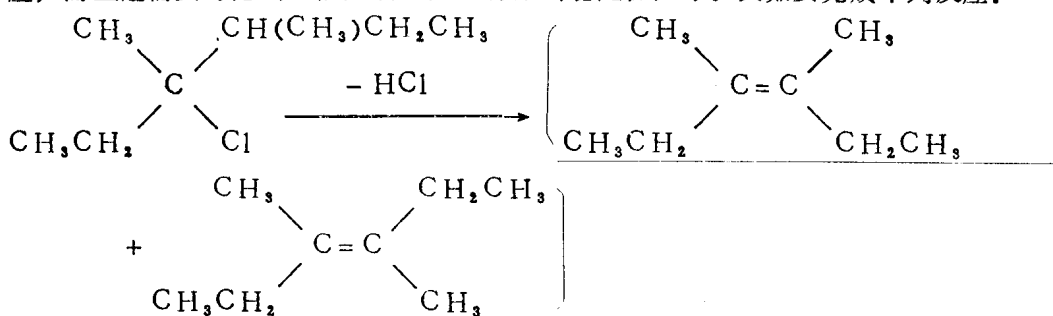
3. 缺乏对问题的综合和分析能力

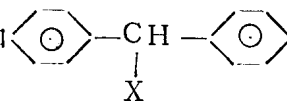
不少学生总感到学习有机化学最头痛的是推断未知物结构和设计合成路线。因为这要求在掌握基本反应和规律的基础上,作进一步分析、归纳和综合。实际上这确实是一种极好的培养学生独立思考和解决实际问题能力的方法。如果说背记基本结构和反应只是多化点时间的话,那末分析和综合就得多动些脑筋。谁要是把有机化学看成是一门死记

硬背的课程,那就完全错了,例如提问和KOH醇溶液反应的优势产物

是什么?为什么是而不是?回答这个问题不仅要懂得是一个消去反

应,而且还需要考虑到可能产物中共轭体系的稳定性大小。又如要完成下列反应:



在填入主要产物时,不仅要掌握消去反应的扎依采夫(За́йцев)规则,而且应该联系立体化学,考虑到会产生顺反异构体。缺乏这种综合分析能力,必然导致只生成一种产物的错误。在讲解卤代烷的亲核取代历程时,虽然原则上知道仲卤代烷的水解可以是S_N1历程也可以是S_N2历程,但要具体回答某一化合物例如的水解历程究竟是哪一种为主时,就要依靠自己去作一点结构特点的分析,并归纳比较两种历

程在具体化合物上的有利因素和不利因素,这样才能得出上例以 S_N1 为主的正确结论。至于在有机化学中,一个结构上的微小差别可以造成性质上的截然不同,这样的例子实在是太多了。例如一个侧链所处的位置不同,可以导致化合物旋光活性的得失;一个双键所在的化学环境变了可以决定某一反应产生的难易。因此,细致的分析和灵活的综合是学习有机化学必不可少的。

三、对学习方法的建议

怎样才能学好有机化学?由于各人存在问题不一样,因此采取什么办法也要有针对性。譬如问题出在自己对这门课不重视,没有在各门课中做到“一碗水端平”那就首先应该从思想上解决问题。如果自已确实化了不少时间和功夫,但收效并不太大,那就得考虑学习方法上是否按课程特点采取了相应的措施,找一找问题出在哪个环节上。下面就学习方法,谈几点建议:

1. 突出一个“记”字

背记基本结构和反应是学好这门课的基础,也是能否学好的一个关键。我们强调“记”并不等于提倡死记硬背,事实上还是可以找些方法来帮助记忆的,下面例举说明:

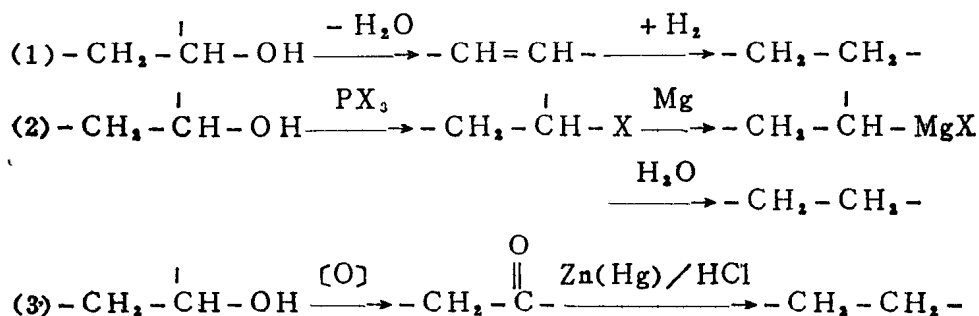
(1)抓特征:由于各类有机物的结构都有它们的特点和规律,只要抓住特征,就容易记住。例如为了要记住几个常见含氮杂环的结构,我们就可以针对环的大小(五元或六元),氮原子的数目和相对位置,以及环的稠合情况这些特征来帮助记忆,并且编成了以下一段顺口溜:“氮五吡咯六吡啶,间氮咪唑和嘧啶,吡啶喹啉左联苯,嘧(咪啶)咪(咪唑)相连是嘌呤”。这样就把这七个杂环的结构特征基本上都概括在内了。又如在学习糖类结构时,我们也编了两段顺口溜,一段是:“核(核糖)羟(羟基)尽右2脱氧(脱氧核糖),葡萄(葡萄糖)3左有一羟,半乳(半乳糖)3、4偏左方,似葡2酮是果糖”;另一段是:“葡1果2是蔗糖,麦芽1、4葡萄双,乳(乳糖)中半(半乳糖)1葡4连,蔗托(托伦试剂)相逢无银光”前者根据羟基在费歇尔(E·Fischer)投影式中的位置不同,描述了五个常见直链单糖的结构特征;后者则针对二糖的组成和糖苷键连结的位置,指出了三个常见二糖的结构差别。

(2)记学名:给名称,写结构,这是学习有机化学最基本的要求,如果给的是学名即IUPAC的系统命名,一般只要掌握命名原则,结构还是容易写的。但有不少有机物却常用其俗名,特别象与医学关系较密切的脂肪酸和氨基酸,这时只要先把这些俗名所对应的学名记住。例如记住亚油酸就是9,12-十八碳二烯酸,谷氨酸就是 α -氨基戊二酸等等。然后再按学名来写出结构,往往就会方便得多。

(3)勤动手:大家也许都有这个体会,要写好字主要在于练,同样,要记好写好一个结构,也应该采取动手多练的方法,即通过自己在纸上练习写结构,默结构,往往比光拿了书本看结构、背结构要有效得多。因此动手一写,不仅错误易于发现,而且能加深体会,有利于强化记忆和锻炼书写的速度。

(4)反复用:有的同学所以会一时记住了,但很快就忘,原因往往出于没有及时巩固,而巩固的一个有效办法是反复使用,多做练习、即所谓“熟能生巧”。这里特别强调的是应该尽可能独立地做习题、最好是在复习的基础上,自己先试着不看书做,然后

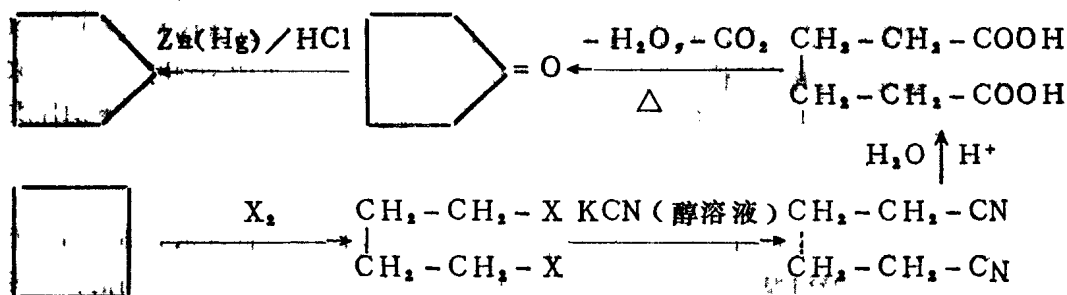
掌握了以上联系图, 就可以很快地回答如果要从 $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{OH}$ 转变成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 将有三条途径可供选择, 即



当然,更复杂一点的问题是:如何利用所学到的反应来解决某些合成中的特殊要求。例如有哪些途径可以使碳链增长?什么方法能增加一个碳?什么方法能增加两个碳?反之,又有什么反应可使碳链缩短?或者将大环变成小环,或反过来将小环变成大环,这些往往都不可能有的反应,而需要我们在熟练掌握反应的基础上根据问题的要求把有关反应串连起来。下面试举一例来说明在复习反应时,这种相互联系的重要性。

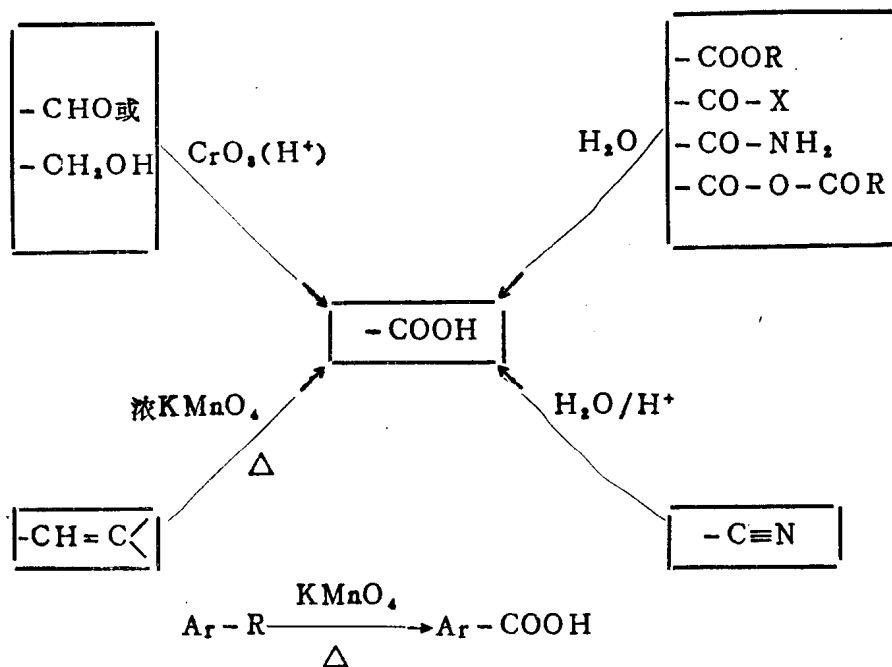
题：用化学反应式表示从环丁烷变成环戊烷。

解。要解此题，我们既可从反应物环丁烷能起的反应开始考虑，但更常用的方法是从最终产物环戊烷开始，逐步倒推来解决，或者是采取两头进行，中间串连的办法，即



环戊烷可以由环戊酮经克莱门森(Clemmensen)或乌尔夫-凯惜纳(Wolff-Kishner)一黄鸣龙还原法制得, 环戊酮则可从己二酸加热失去水和二氧化碳得到, 而己二酸则是己二腈的水解产物, 己二腈可由卤代烷转变而来, 再联系反应物环丁烷易起卤素的开环加成, 这样头尾串连起来, 问题也就解决了。

当然，上述转变途径之类的题目有时仅仅是理论性的，并不一定合乎实际应用，但对于锻炼我们熟练地掌握有机化学反应，培养思考问题和解决问题的能力却是很有好处的。不少同学对这类题目在开始时往往很不适应，不知从何下手，因此建议先通过总结各个官能团的形成途径作为基础，这样就可以扩大我们的思考面，有利于在解题时提供更多的线索。下面是以羧基为例子来图解其形成途径，



以上仅从总的方面对有机化学的学习方法作些介绍，事实上学习的各个环节包括预习、课堂笔记、自学、解题、查阅参考书以及实验课等都有方法问题，这就有待于大家在实践中进一步探索，认真总结，从而创造出更加切合实际、更加有效的方法来。

目 录

怎样学好有机化学	(1)
第一章 绪 论	(1)
一、 有机化学及其与医学的关系	
二、 共价键	
三、 共价键的断裂和反应类型	
四、 有机化合物的分类	
小 结	(10)
习 题	(11)
第二章 链 烃	(13)
第一节 链烃的结构、命名和异构现象	(13)
一、链烃的结构	
二、链烃的异构现象	
三、链烃的命名	
第二节 链烃的性质	(25)
一、链烃的物理性质	
二、链烃的化学性质	
第三节 链烃的反应历程和电子效应	(29)
一、 反应历程	
二、 马氏规则的解释和诱导效应	
三、 共轭效应	
小 结	(30)
习 题	(39)
第三章 环 烃	(42)
第一节 脂环烃	(42)
一、 脂环烃的分类和命名	
二、 环烷烃的性质	
三、 环烷烃的结构	
第二节 芳香烃	(49)
一、 芳香烃的分类和命名	
二、 芳香烃的结构	

三、芳香烃的性质	
四、非苯型芳香烃	
小结	(60)
习题	(61)
第四章 卤代烃	(63)
第一节 分类和命名	(63)
一、分类	
二、命名	
第二节 理化性质	(64)
一、物理性质	
二、化学性质	
第三节 亲核取代反应历程	(66)
一、双分子历程 (S_N2)	
二、单分子历程 (S_N1)	
三、烷基结构对卤代烷水解反应速度的影响	
第四节 卤代烯烃和卤代芳香烃的取代反应	(69)
一、乙烯型卤代烃	
二、烯丙型卤代烃	
三、孤立型卤代烯	
第五节 重要的卤代烃	(70)
小结	(71)
习题	(73)
第五章 醇 酚 醚	(75)
第一节 醇	(75)
一、醇的结构和分类	
二、醇的命名	
三、醇的制备	
四、醇的物理性质	
五、醇的化学性质	
六、重要的醇	
第二节 酚	(83)
一、酚的结构	
二、酚的分类和命名	
三、酚的化学性质	
四、重要的酚	
第三节 醚	(86)
一、醚的分类和命名	

二、 醚的性质	
三、 乙醚	
四、 环醚和冠醚	
第四节 硫醇和硫醚	(89)
小 结	(90)
习 题	(93)
第六章 醛 酮 醌	(95)
第一节 醛和酮	(95)
一、 醛和酮的结构	
二、 醛和酮的命名	
三、 醛和酮的性质	
四、 重要的醛和酮	
第二节 醌	(106)
一、 醌的结构和命名	
二、 醌的化学性质	
三、 重要的醌	
小 结	(109)
习 题	(109)
第七章 羧酸及羧酸衍生物	(112)
第一节 羧酸	(112)
一、 羧酸的结构、分类和命名	
二、 羧酸的物理性质	
三、 羧酸的化学性质	
四、 重要的羧酸	
第二节 羧酸的衍生物	(120)
一、 羧酸衍生物的结构和命名	
二、 化学性质	
三、 蜡	
四、 重要的羧酸衍生物	
第三节 顺反异构和Z-E构型命名法	(125)
一、 顺反异构	
二、 Z-E构型命名法	
小 结	(128)
习 题	(129)
第八章 取代羧酸	(131)
第一节 羟基酸	(131)
一、 羟基酸的分类和命名	

二、	醇酸的性质	
三、	酚酸的性质	
四、	个别的羟基酸及其衍生物	
第二节	酮 酸	(137)
一、	酮酸的结构和命名	
二、	酮酸的化学性质	
三、	重要的酮酸	
四、	酮式—烯醇式互变异构现象	
第三节	旋光异构现象	(142)
一、	旋光异构及其在医学上的意义	
二、	产生旋光异构现象的原因	
三、	旋光异构体的构型及标记法	
小 结		(153)
习 题		(154)
第九章	有机含氮化合物	(158)
第一节	胺	(158)
一、	胺的分类和命名	
二、	胺的制备	
三、	胺的性质	
第二节	酰 胺	(167)
一、	酰胺的命名	
二、	酰胺的性质	
三、	酰胺和磺酰胺的衍生物	
第三节	含氮杂环化合物	(172)
一、	杂环化合物的分类和命名	
二、	吡咯和吡啶的结构	
三、	吡咯和吡啶的性质	
四、	几种含氮杂环化合物	
第四节	生物碱	(178)
小 结		(179)
习 题		(180)
第十章	脂 类	(183)
第一节	油和脂肪	(183)
一、	油脂的组成	
二、	油脂的性质	
第二节	磷脂和糖脂	(186)
一、	磷脂	
二、	糖脂	