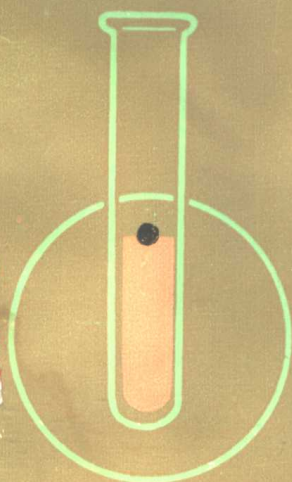


中学化学教学参考丛书

有机化学

天然有机化合物



四川教育出版社

有机化学

天然有机化合物

四川教育出版社

一九八五年·成都

天 然 有 机 化 合 物

四川教育出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

光电所印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张 9.5 字数 210千

1986年 8 月第一版

1986年 8 月第一次印刷

印数: 1—770 册

书号: 7344·302

定价: 2.20元

绪 言

天然有机化合物一般是指构成生物机体及其代谢产物的一类有机化合物。研究天然有机化合物的组成、性质及其利用的有机化学称为天然有机化学。

许多天然有机化合物是构成生物体的重要物质，如存在于细胞中的蛋白质和核酸、动物体中所含的油脂、植物骨架中所含的纤维素等，它们在生物体的生长、发育过程中起着特有的重要作用。

天然有机化合物与人类的生活有着极为密切的关系。在人们的食物中所含的淀粉、油脂和蛋白质等都是维持人类生命活动不可缺少的物质。用来纺纱织布的棉花几乎完全是由纤维素组成的。又如许多中草药的有效成分：生物碱、甾体化合物等都是重要的天然有机化合物。

天然有机化合物是一类重要的天然资源，它为化学工业、食品工业、纺织工业和医药工业等提供了大量的原料。

天然有机化学在有机化学的发展史上也占有重要的地位。在古代中国、印度、埃及、希腊和罗马已有了制糖、酿造、造纸和医药。这都是人们对天然有机化合物的初步加工和利用。以后人们逐渐从动植物中提取和分离出一些天然有机化合物，如麦芽糖、纤维素、乌头碱、蛋白质和氨基酸等。这些工作对于近代有机化学的建立起了一定的促进作用。到了二十世纪，随着有机化学的发展，分离提纯技术的不断提高，测定物质结构的物理方法（紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱和旋光色散等方法）

广泛使用，合成手段的不断改进（使用新的合成反应和试剂），给研究天然有机物的结构和性质提供了有利的条件。从而发现和分离出许多重要的天然有机物，并测定了它们的分子结构，如吗啡碱、喹啉碱、番木鳖碱等^①。在对天然有机物性能和结构研究的基础上仿其天然结构，用人工方法合成了一系列的天然有机物，如叶绿素、催产素和胰岛素等。这就使得天然有机化学进入了一个新的阶段。今天，许多化学工作者正采用新的技术从事分子量大的、结构更复杂的天然有机物的研究；大力地从众多的生物资源中，寻找有重要经济意义或重要生理意义的天然有机物质，研究它们的结构与性质的关系，并寻求更合理的生产与合成方法，以便大量生产更经济、功效更大、性质更优良的代用物质，进一步满足人类生活和国民经济发展的需要。特别值得重视的是：随着生物化学、分子生物学等学科的发展，不断揭示出天然有机化合物在生物体的各种功能和作用，把天然有机物与生命直接或间接地联系起来，使天然有机化学、生物化学和分子生物学互相渗透、互相促进。这将给天然有机化学提出了更新更高的要求。

由于天然有机化合物种类繁多，结构复杂，因此，这里我们根据中学教师的需要，结合大学基础有机化学的有关内容，选择了碳水化合物、脂类化合物、萜类和甾体化合物、蛋白质和核酸以及生物碱等类天然有机化合物作一介绍。

^①吗啡碱结构的测定和合成经过约150年（1803—1952），喹啉碱约为124年（1820—1944），番木鳖碱约为136年（1818—1954）。

目 录

绪 言	(1)
一、 碳水化合物	(1)
(一) 单 糖	(3)
1. 单糖的分类	(3)
2. 单糖的结构	(4)
3. 单糖的性质	(35)
4. 氨基糖、支链糖和脱氧糖	(53)
(二) 低聚糖	(55)
1. 非还原性二糖和还原性二糖	(56)
2. 二糖的结构测定	(58)
(三) 多 糖	(62)
1. 淀粉	(63)
2. 纤维素	(70)
二、 脂类化合物	(80)
(一) 油 脂	(80)
1. 油脂的存在和提取	(80)
2. 油脂的组成和性质	(82)
3. 油脂的分析	(96)
4. 肥皂及其去污原理	(102)
(二) 磷 脂	(111)
1. 磷酸甘油酯	(111)
2. 不含甘油的磷脂	(116)

三、 萜类和甾体化合物	(118)
(一) 萜 类.....	(120)
1. 萜类化合物的分类和存在.....	(121)
2. 萜类化合物的反应.....	(144)
3. 精油和精油化学.....	(158)
(二) 甾体化合物.....	(167)
1. 甾体化合物的结构.....	(167)
2. 甾体化合物的命名.....	(170)
3. 甾体化合物的分类、存在及用途.....	(174)
4. 甾体化合物的化学性质.....	(181)
四、 蛋白质和核酸	(186)
(一) 氨基酸.....	(186)
1. 氨基酸的命名和分类.....	(186)
2. 氨基酸的构型.....	(191)
3. 氨基酸的性质.....	(193)
(二) 肽键和肽.....	(208)
(三) 蛋白质.....	(213)
1. 蛋白质的化学组成和分类.....	(213)
2. 蛋白质的结构.....	(215)
3. 蛋白质的性质.....	(238)
(四) 酶.....	(246)
1. 酶的命名和分类.....	(247)
2. 酶催化反应的特点.....	(251)
3. 酶催化反应的机理.....	(253)
(五) 核 酸.....	(260)

1. 核酸的类别和化学组成.....	(261)
2. 核酸的结构.....	(267)
五、 生物碱	(276)
(一) 杂环化合物.....	(278)
1. 杂环化合物的分类.....	(279)
2. 杂环化合物的结构.....	(280)
(二) 生物碱的分类.....	(284)
(三) 生物碱的一般性质.....	(289)

一、碳水化合物

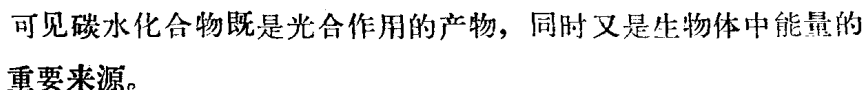
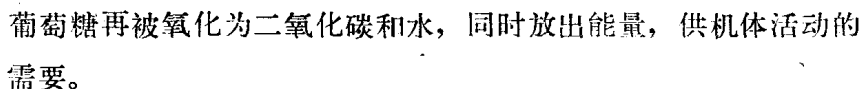
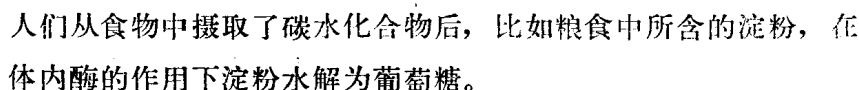
碳水化合物是自然界中分布最广泛的一类天然有机化合物。如蜂蜜、水果中所含的葡萄糖、果糖，甘蔗和甜菜中所含的蔗糖，谷物和薯类中所含的淀粉，以及棉、麻、木材中所含的纤维素等都是碳水化合物。

早在十九世纪，化学家们已经分离出纯的葡萄糖、果糖、蔗糖和淀粉等，并对这些化合物进行了初步研究。发现这些化合物都是由碳、氢、氧三种元素组成，并且分子中氢和氧的比例与水中氢和氧的比例相同。可用通式 $C_n(H_2O)_m$ 来表示这些化合物的分子式。因此，把这类化合物称为碳水化合物。

显然“碳水化合物”这个名称仅仅是说明这些化合物分子中氢和氧的比例，它不能反映出这类化合物结构和性质上的特点。随着科学的发展，发现有些化合物，如鼠李糖，它的分子式 $(C_6H_{12}O_5)$ 并不符合通式 $C_n(H_2O)_m$ ，但从结构和性质上看，它属于碳水化合物。而有些化合物的分子式虽满足通式 $C_n(H_2O)_m$ ，但不具有碳水化合物的结构和一般性质。如甲醛 $HCHO$ 可写成 $C(H_2O)$ ；乙酸 CH_3COOH 可写成 $C_2(H_2O)_2$ ，很显然，这些化合物与葡萄糖和蔗糖在结构和性质上都有很大的差别。因此，用“碳水化合物”这一名称是不恰当的。但因沿用已久，所以至今仍然使用。

现在一般把碳水化合物定义为多羟基醛、酮或水解后能生成多羟基醛、酮的一类有机化合物。如葡萄糖、果糖、鼠李糖是属于多羟基醛、酮的化合物，而蔗糖分子中虽不含醛基或酮基，但水解后能生成葡萄糖和果糖，所以蔗糖也是属于碳水化合物。这

碳水化合物是一类重要的天然有机化合物。在自然界中，它是光合作用的产物。我们知道植物中存在有叶绿素，它是一个具有高度共轭体系的平面结构，能够有效地吸收光能。然后在光的作用下经过一系列反应将二氧化碳和水转化为碳水化合物。



许多碳水化合物是纺织、造纸、制糖、发酵和食品等工业的重要原料和产品。

2

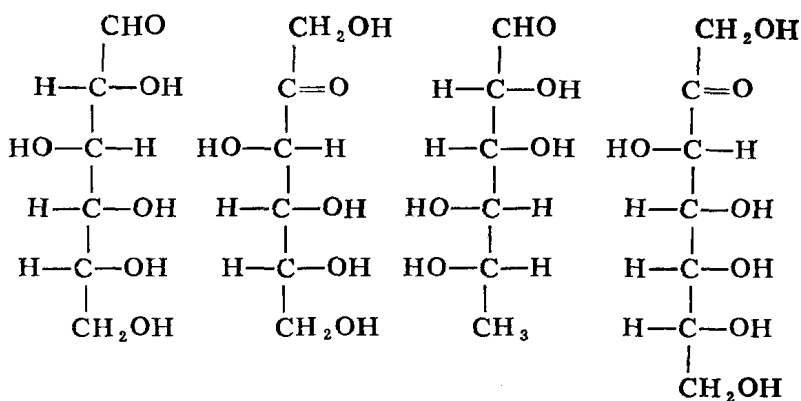
上最早的纸张。在周朝已能将淀粉转化为饴糖(主要成分是麦芽糖)。同时我国地大物博,碳水化合物的资源非常丰富,这给我国的碳水化合物化学的研究和发展提供了有利的条件。

根据碳水化合物是否水解和水解的产物可以把碳水化合物分为三类:单糖、低聚糖和多糖。单糖是多羟基醛或酮,它不能水解成更简单的糖,如葡萄糖、果糖和核糖等;低聚糖是水解后能生成几个分子单糖的碳水化合物。一般把水解后生成2—10个分子单糖的碳水化合物称为低聚糖,如一分子蔗糖水解后生成二分子单糖,棉子糖水解后生成三分子单糖,所以蔗糖是一个二糖,棉子糖是一个三糖。多糖是水解后能生成许多个单糖分子的碳水化合物。一般把水解后生成10个以上单糖分子的碳水化合物,称为多糖。如淀粉、纤维素等都是我们熟悉的多糖。

(一) 单糖

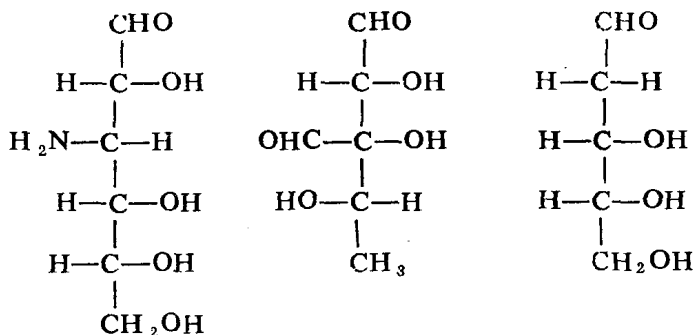
1. 单糖的分类

单糖有两种分类方法。一种是根据单糖分子中所含碳原子的数目分类:含三个碳原子的叫丙糖,含四个碳原子的叫丁糖,含五个碳原子和六个碳原子的分别叫戊糖和己糖。自然界中存在的单糖主要是戊糖和己糖。另一种分类方法是根据分子中含有醛基或酮基分为醛糖或酮糖。在实际中,常将这两种方法结合使用。如葡萄糖分子中含有六个碳原子和一个醛基,是一个己醛糖。果糖分子中有六个碳原子和一个酮基,是一个己酮糖。鼠李糖分子中有六个碳原子和一个醛基,是一个己醛糖,叫6-脱氧己醛糖。但它分子中有一个甲基,如果把甲基看成取代基,则鼠李糖又是戊醛糖,称为甲基戊醛糖。



D-葡萄糖 D-果糖 L-鼠李糖 D-景天庚酮糖
(己醛糖) (己酮糖) (甲基戊醛糖) (庚酮糖)

在自然界还存在一些含氨基或有分支碳链或醇羟基上脱去氧的单糖。这些糖分别称为氨基糖、支链糖和脱氧糖，它们常被看成是单糖的衍生物。如：



3-氨基-3-脱氧-D-葡萄糖 (氨基糖) L-链霉糖 (支链糖) D-2-脱氧核糖 (脱氧糖)

2. 单糖的结构

单糖是最简单的一类碳水化合物。但它的结构的确定却经过了一段漫长的岁月。早在1843年就已测得了葡萄糖的实验式。

1868年 Fittig 和 Baeyer 提出了葡萄糖的链式结构, 1883年 B. Tollens 认为葡萄糖具有氧环式结构①。以后 E. Fischer 对单糖的立体化学进行了大量而深入的研究。1926年前后, N. 哈武斯 (N. Haworth) 通过实验证明了葡萄糖、甘露糖等具有氧环式结构。他们的这些工作为现代碳水化合物化学奠定了基础。

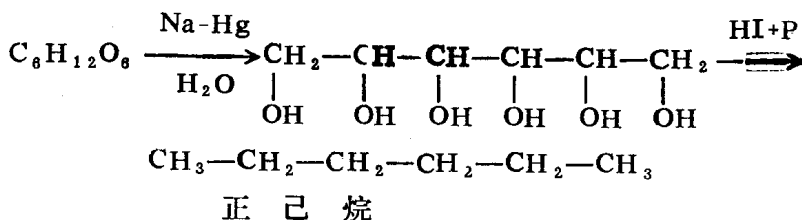
(1) 单糖的链式结构 单糖的链式结构可以通过一系列化学反应来确定。为了便于讨论, 下面以葡萄糖和果糖作为例子。

1) 分子式的确定 经元素分析测定, 葡萄糖是由碳、氢、氧三元素组成, 其实验式为 CH_2O 。再经分子量测定, 得到葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

2) 碳链的确定 为了确定葡萄糖分子中碳原子的连接方式, 可在微酸性的水溶液中用钠汞齐②将葡萄糖进行还原。反应结果生成己六醇。再用氢碘酸进一步还原, 得到正己烷。

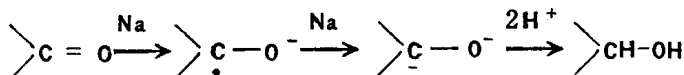


图 1-3 E. 费歇尔 (Emil Fischer, 1852-1919), 德国有机化学家



① W. Pigman, The Carbohydrates.

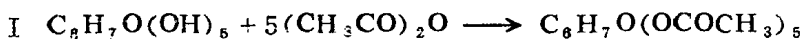
② 钠汞齐 (Na_x-Hg_x) 是由钠 (含 1~10%) 和汞组成的。在反应中钠起着供电子的作用, 反应所需要的氢则由水醇或酸提供。它能将羰基还原为醇羟基。



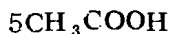
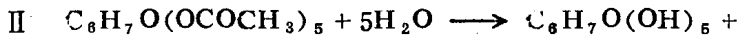
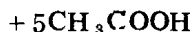
这说明葡萄糖分子的碳链是一个直链。

3) 羟基的确定 将少量的葡萄糖溶解在水中, 加入稀碱溶液和少量硫酸铜溶液, 发现有氢氧化铜沉淀析出。经震荡后, 沉淀溶解, 并呈深蓝色。这表明糖分子中存在有相邻的羟基。

为了确定葡萄糖分子中羟基的数目, 可将葡萄糖与过量的乙酸酐作用, 反应结果生成葡萄糖乙酸酯 (反应式 I)。将纯的葡萄糖乙酸酯水解。根据水解生成的乙酸量, 即可确定葡萄糖分子中羟基的数目 (反应式 II)。实验结果: 一分子的葡萄糖乙酸酯水解生成五分子的乙酸。



葡萄糖五乙酸酯

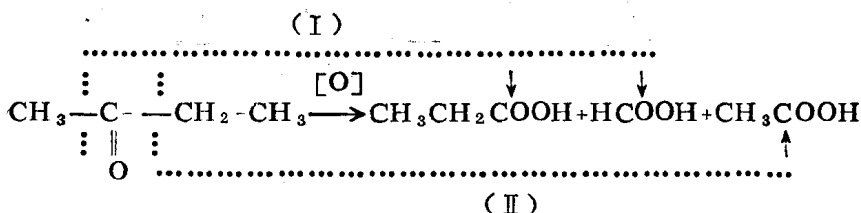


这说明葡萄糖分子中含有五个醇羟基。因为一个碳原子上连有两个羟基的化合物是不稳定的, 所以葡萄糖分子中的五个羟基必然分别连在五个碳原子上。

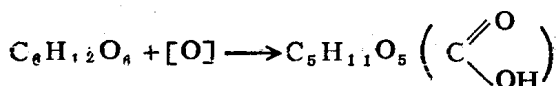
4) 羰基的确定 要确定葡萄糖分子中是否含有羰基, 可利用羰基的一些反应。如与氢氰酸或与羟胺的反应。实验证明: 葡萄糖既能与氢氰酸反应生成氰醇, 也能与羟胺作用生成肟。这说明葡萄糖分子中含有羰基。

进而要确定羰基是醛基还是酮基。可通过它们被氧化的难易和氧化的产物来鉴别。我们知道醛基比酮基易于氧化。当用弱氧化剂如溴水氧化时, 醛基被氧化成酸 (碳链不变), 而酮基不被氧化。当用强氧化剂如硝酸氧化时, 两者都要被氧化, 但酮在氧化

时要发生断链。如丁酮被氧化时，可以按 (I) 方式和 (II) 方式断链：

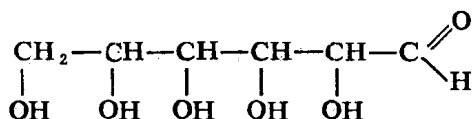


而葡萄糖用溴水氧化时得到碳链不变的葡萄糖酸。

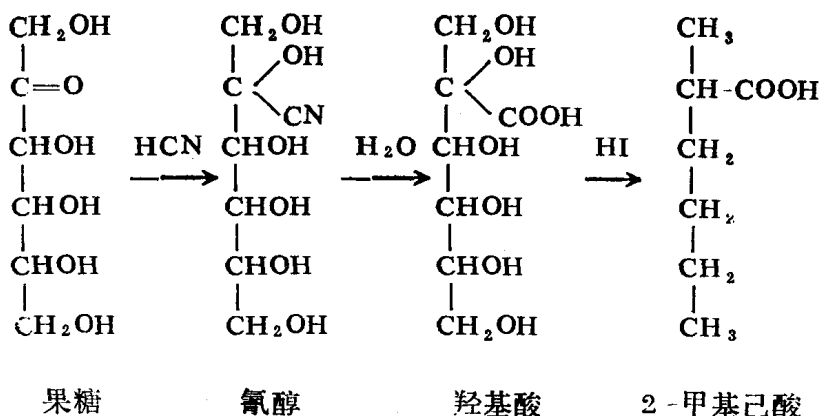


这说明葡萄糖分子中含有一个醛基。

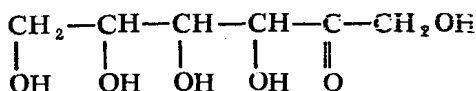
根据上面一系列事实和推论，可以认为葡萄糖分子的结构为：



对于糖果，经过上面三步处理后，得到同样的结果。说明果糖的分子式也为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，分子中也含有五个醇羟基，它们分别连在五个碳原子上。并且，羰基试验表明，果糖分子中也存在有羰基。但果糖不被溴水氧化，这说明果糖分子中的羰基是酮基。因此对于果糖，还应该进一步确定酮基在分子中的位置。为此，可以将果糖与氢氰酸作用生成氰醇，将氰醇水解，氰基（—CN）水解为羧基（—COOH），得到羟基酸。然后用氢碘酸使羟基还原为羟基，而羧基不发生变化。所以根据还原产物中羧基的位置即可确定酮基的位置。其反应式为：



果糖经过这一系列反应后，还原产物是2-甲基己酸，羧基在第二个碳原子上，所以果糖的结构式为：



(2) 单糖的立体构型 从上面葡萄糖和果糖的结构可以看出，它们分子中都含有多个手性碳原子。不仅如此，几乎所有的单糖都含有手性碳原子，都存在旋光异构体。

1) 单糖构型的表示方法 平面构造式只能表示分子中原子的连接顺序，而无法表示分子中原子在空间的排列方式。所以不能用构造式来表示分子的立体结构。用来表示分子立体结构的方法主要有费歇尔 (Fischer) 投影式、飞楔式、锯架式和纽曼 (Newman) 投影式。图1-2 是 L-苏阿糖和 D-葡萄糖的立体结构的几种表示方法。

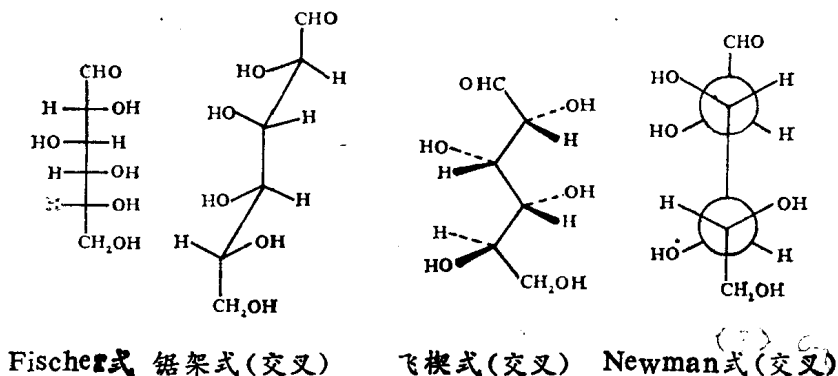
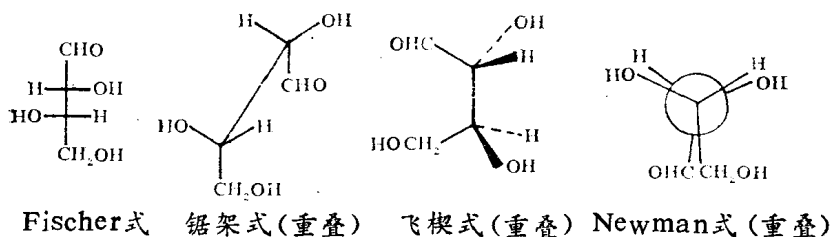


图1-2 L-苏阿糖和D-葡萄糖的主体结构的几种表示法

常用来表示单糖构型的是费歇尔投影式。这种方法是把分子的立体结构放在空间，再将它投影在纸平面上。显然，分子放置的方式不同，得到的投影式就有多种。因此一般规定将与手性碳原子相连的碳碳键竖立，并指向后面（氧化程度高的或编号小的碳

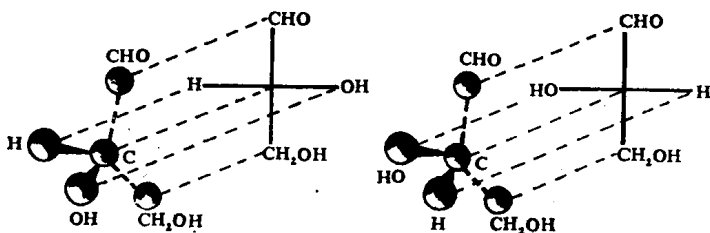


图1-3 甘油醛模型的投影

原子放在上端)，横的两个键指向前面。如甘油醛的投影式可按