

21

世纪高等院校教材

医学有机化学

张普庆 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

供五年制临床、预防、口腔、护理等医学专业用

医学有机化学

张普庆 主 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是全国高等学校教学研究中心“21 世纪中国高等学校农林/医药类专业数理化基础课程的创新与实践”课题研究成果之一。

全书共十五章,前十一章系统介绍有机化学的基础知识和基本理论;后四章分别介绍与生命科学关系密切的生物分子,糖、脂类、氨基酸、蛋白质及核酸的化学结构与物理、化学性质。每章均附有一篇小资料,紧密联系医、药、生命科学、环境科学等专题,内容丰富,可读性强,有利于开阔读者视野,激发学习兴趣,培养创新意识。

本书可作为高等院校医学类各专业本科生教材,也可供生物、生命科学等专业师生使用或参考。

图书在版编目(CIP)数据

医学有机化学/张普庆主编. —北京: 科学出版社, 2006. 2

21 世纪高等院校教材

ISBN 7-03-016624-8

I. 医… II. 张… III. 医用化学: 有机化学-高等学校-教材 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 148079 号

责任编辑: 杨向萍 / 责任校对: 鲁 素

责任印制: 安春生 / 封面设计: 耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2006 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2006 年 2 月第一次印刷 印张: 22 1/2

印数: 1—5 500

字数: 424 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(新欣))

《医学有机化学》编委会

主 编 张普庆

编 委 (以姓氏笔画为序)

王学东(潍坊医学院)

王雪耘(潍坊医学院)

刘亚琴(齐齐哈尔医学院)

闫秀英(内蒙古科技大学)

孙艳华(天津医科大学)

李青松(赣南医学院)

李耀辉(潍坊医学院)

张昌军(泰山医学院)

张普庆(潍坊医学院)

赵 辉(青岛大学)

姜 炜(天津医科大学)

盛继文(潍坊医学院)

鲁建江(石河子大学)

前 言

本书是全国高等学校教学研究中心组织实施的教学研究课题“21 世纪中国高等学校农林/医药类专业数理化基础课程的创新与实践”(项目编号: BIA010092-E03)研究成果之一。

根据课题立项会议精神,重点大学、一般大学要有自己相应的课程体系与特色,应存在不同层次的精品课程序列。目前,我国高等医学教育课程主要开设在一般大学。因此本书定位在一般院校,普通五年制医学类各专业,有较强的针对性和适用性。在坚持教材科学性、先进性、系统性的前提下,力争做到内容精练,注重基础,突出重点,分散难点,便于讲授,利于自学。具体特点体现在以下几方面:

1. 根据目前各校理论课学时普遍压缩的现实情况,精选教材内容,删除了与中学化学、基础化学、生物化学重复的内容。波谱及其在结构分析中的应用亦未列入,建议设选修课,供学有余力或有兴趣的学生选修。

2. 电子效应、反应机理是有机化学的重要基础理论,也是教学的重点、难点。针对医学生结构化学基础薄弱的现实情况,力避单纯罗列抽象概念,注意采用深入浅出、通俗易懂的叙述方法,给出清晰明确的概念,简明易懂的实例,重在应用,在反复应用中加深理解。对此部分内容的处理,本教材有独到之处。

3. 立体异构亦作为教材的重点、难点,为突出立体异构的重要性、系统性,在教材中单列一章,在课堂讲授时,先后顺序可灵活掌握。

4. 每章后附有一篇“小资料”,是本教材的又一特色。所选内容从本章所学知识展开,有些是综述本章某一知识点在医学上的应用,使学生了解不同学科之间的联系、交叉,有些文章介绍某一重大科学发现的研究历程,或当前科学研究的前沿发展动向,目的在于开阔学生视野,激发学习兴趣,培养创新人才。

5. 为适应现代教学手段的需要,同时编写制作教师用多媒体电子课件*。

纵观教材整体内容,教师讲授、学生必修的内容少而精,但全书蕴涵的内容丰富,信息量大,所列参考文献多,有利于培养学生的创新意识和自主获取知识的能力,有利于培养适应 21 世纪科技迅速发展的高素质人才。

* 如有需要,请直接与本书主编联系: hx@wfmc.edu.cn。

在本书编写过程中,潍坊医学院的各级领导极为关心、重视,并予以大力支持,各参编院校也给予了无私协助,使本书得以顺利完成,在此一并表示衷心感谢。

由于编者学识、水平有限,教材中难免有不当之处,诚请同行专家、师生不吝批评指正。

编 者

2005 年 12 月

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
一、有机化合物和有机化学	(1)
二、有机化合物的结构特点	(1)
三、有机化学反应的类型	(6)
四、有机化合物的分类	(7)
五、研究有机化合物的一般方法	(9)
【小资料】 化学是生命科学的基石	(10)
参考文献	(14)
习题	(15)
第二章 链烃	(16)
第一节 烷烃	(16)
一、烷烃的结构	(16)
二、烷烃的同系列和通式	(17)
三、烷烃的同分异构现象	(18)
四、烷烃的命名	(19)
五、烷烃的物理性质	(21)
六、烷烃的化学性质	(21)
第二节 烯烃	(23)
一、烯烃的结构	(23)
二、烯烃的同分异构和命名	(24)
三、烯烃的物理性质	(24)
四、电子效应	(25)
五、烯烃的化学性质	(27)
六、烯烃的加成反应机理	(29)
七、二烯烃	(30)
第三节 炔烃	(32)
一、乙炔的结构	(32)
二、炔烃的命名	(32)
三、炔烃的物理性质	(32)

四、炔烃的化学性质	(32)
【小资料】 自由基与医学	(34)
参考文献	(37)
习题	(37)
第三章 环烃	(39)
第一节 脂环烃	(39)
一、脂环烃的分类和命名	(39)
二、脂环烃的结构	(41)
三、脂环烃的化学性质	(42)
第二节 芳香烃	(43)
一、苯同系物的异构现象和命名	(44)
二、苯的结构	(46)
三、芳香烃的物理性质	(47)
四、芳香烃的化学性质	(48)
第三节 稠环芳香烃和非苯芳香烃	(56)
一、稠环芳香烃	(56)
二、休克尔规则和非苯芳香烃	(60)
【小资料】 多环芳香烃的致癌性	(62)
习题	(63)
第四章 卤代烃	(67)
一、卤代烃的分类和命名	(67)
二、卤代烃的物理性质	(68)
三、卤代烃的化学性质	(69)
四、不同类型卤代烯烃的活泼性	(77)
五、重要代表物	(79)
【小资料】 某些卤代烃的生理活性	(80)
习题	(81)
第五章 醇、酚和醚	(84)
第一节 醇	(84)
一、醇的分类和命名	(84)
二、醇的结构	(86)
三、醇的物理性质	(86)
四、醇的化学性质	(88)
第二节 酚	(93)
一、酚的分类和命名	(93)

二、酚的结构	(94)
三、酚的物理性质	(94)
四、酚的化学性质	(95)
第三节 醚	(99)
一、醚的分类与命名	(99)
二、醚的物理性质	(101)
三、醚的化学性质	(101)
第四节 硫醇与硫醚	(103)
一、硫醇、硫醚的结构	(103)
二、硫醇、硫醚的物理性质	(103)
三、硫醇、硫醚的化学性质	(103)
四、几种重要的醇、酚和醚	(105)
【小资料】 天然抗癌药物——紫杉醇	(107)
参考文献	(110)
习题	(110)
第六章 醛、酮和醌	(113)
第一节 醛和酮	(113)
一、醛、酮的结构与分类	(113)
二、醛、酮的命名	(114)
三、醛、酮的制备	(115)
四、醛、酮的物理性质	(116)
五、醛、酮的化学性质	(116)
第二节 醌	(126)
一、醌的结构、分类与命名	(126)
二、醌的物理性质	(128)
三、醌的化学性质	(128)
【小资料】 甲醛的是与非	(129)
参考文献	(130)
习题	(130)
第七章 羧酸及其衍生物	(132)
第一节 羧酸	(132)
一、羧酸的分类和命名	(132)
二、羧酸的制备	(134)
三、羧酸的物理性质	(134)
四、羧酸的化学性质	(135)

五、羧酸的代表化合物	(143)
第二节 羧酸衍生物	(146)
一、羧酸衍生物的命名	(146)
二、羧酸衍生物的物理性质	(147)
三、羧酸衍生物的化学性质	(148)
四、羧酸衍生物的代表化合物	(151)
【小资料】 抗高血压药——血管紧张素转化酶抑制剂	(153)
参考文献	(157)
习题	(157)
第八章 羧基酸和酮酸	(160)
第一节 羧基酸	(160)
一、羧基酸的结构和分类	(160)
二、羧基酸的命名	(160)
三、羧基酸的物理性质	(161)
四、羧基酸的化学性质	(161)
五、羧基酸的代表化合物	(164)
第二节 酮酸	(166)
一、酮酸的结构、分类和命名	(166)
二、酮酸的化学性质	(166)
三、酮式-烯醇式互变异构现象	(168)
四、酮酸的代表化合物	(169)
【小资料】 神奇的药物——阿司匹林	(170)
习题	(173)
第九章 立体异构	(175)
第一节 顺反异构	(175)
一、产生顺反异构的条件	(175)
二、顺反异构体的命名	(176)
第二节 旋光异构	(178)
一、偏振光与旋光性	(178)
二、旋光度的测定与比旋光度	(178)
三、旋光活性与分子结构的关系	(180)
四、含一个手性碳原子化合物的旋光异构	(181)
五、旋光异构体构型的命名	(182)
六、含两个手性碳原子化合物的旋光异构	(184)
七、不含手性碳原子化合物的旋光异构	(185)

第三节 构象异构	(186)
一、乙烷的构象	(186)
二、丁烷的构象	(188)
三、环己烷的构象	(189)
四、十氢萘的构象	(192)
【小资料】 药物分子的光学异构体与生物活性	(192)
习题	(193)
第十章 含氮有机化合物	(195)
第一节 胺	(195)
一、胺的分类与命名	(195)
二、胺的制备	(197)
三、胺的结构	(198)
四、胺的物理性质	(199)
五、胺的化学性质	(199)
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	(204)
一、重氮化反应	(205)
二、重氮盐的化学性质	(205)
第三节 酰胺	(207)
一、酰胺的结构和命名	(207)
二、酰胺的物理性质	(207)
三、酰胺的化学性质	(208)
四、磺胺类药物	(209)
第四节 生物碱	(209)
一、生物碱的概念	(209)
二、生物碱的一般性质	(210)
三、常见重要生物碱的结构特点	(210)
【小资料】 苯丙胺类兴奋剂的危害	(211)
习题	(212)
第十一章 芳香杂环化合物	(215)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(215)
一、杂环化合物的分类	(215)
二、杂环化合物的命名	(215)
第二节 五元杂环化合物	(217)
一、五元杂环的结构	(217)
二、五元杂环的化学性质	(218)

三、吡咯衍生物	(220)
第三节 六元杂环化合物	(222)
一、六元杂环的结构	(222)
二、六元杂环的化学性质	(223)
三、吡啶衍生物	(225)
四、嘧啶及其衍生物	(226)
第四节 稠杂环化合物	(228)
一、吡啶及其衍生物	(228)
二、喹啉及其衍生物	(228)
【小资料】 几种含杂环结构的药物	(229)
参考文献	(332)
习题	(332)
第十二章 糖类	(235)
第一节 单糖	(235)
一、单糖的开链结构和构型	(236)
二、葡萄糖的环状结构和变旋光现象	(238)
三、葡萄糖环状结构的哈沃斯式和构象	(240)
四、果糖的结构	(242)
五、单糖的物理性质	(242)
六、单糖的化学性质	(243)
第二节 双糖	(249)
一、还原性双糖	(249)
二、非还原性双糖	(251)
第三节 多糖	(251)
一、淀粉	(252)
二、纤维素	(254)
三、糖原	(255)
四、黏多糖	(255)
【小资料】 寡糖和血型物质	(256)
参考文献	(258)
习题	(258)
第十三章 脂类	(261)
第一节 三酰甘油(油脂)	(261)
一、三酰甘油的组成和结构	(261)
二、脂类中的脂肪酸	(262)

三、三酰甘油的物理性质	(264)
四、三酰甘油的化学性质	(265)
第二节 磷脂和糖脂	(267)
一、磷脂	(267)
二、糖脂	(271)
三、磷脂与细胞膜	(271)
第三节 甾族化合物	(272)
一、甾族化合物的结构和命名	(272)
二、甾醇和胆甾酸	(274)
三、性激素和肾上腺皮质激素	(277)
【小资料】 爱斯基摩人心脏健康的秘密	(279)
参考文献	(280)
习题	(280)
第十四章 氨基酸、肽和蛋白质	(282)
第一节 氨基酸	(282)
一、氨基酸的结构	(282)
二、氨基酸的分类和命名	(282)
三、氨基酸的物理性质	(284)
四、氨基酸的化学性质	(285)
第二节 肽	(287)
一、肽的结构和命名	(287)
二、多肽中氨基酸顺序的测定	(288)
三、多肽的合成	(290)
第三节 蛋白质	(291)
一、蛋白质的元素组成和分类	(291)
二、蛋白质的结构	(292)
三、蛋白质的性质	(296)
【小资料】 γ -氨基丁酸的生物活性	(298)
参考文献	(300)
习题	(300)
第十五章 核酸	(302)
第一节 核酸的分类和化学组成	(302)
一、核酸的分类	(302)
二、核酸的化学组成	(303)

第二节 核酸的结构	(305)
一、核苷和核苷酸	(305)
二、核酸的一级结构	(307)
三、DNA 的双螺旋结构	(309)
四、RNA 的二级结构	(311)
第三节 核酸的性质	(312)
一、核酸的物理性质	(312)
二、核酸的变性与复性	(313)
三、核酸的电泳	(315)
四、核酸的水解	(315)
【小资料】 生命科学的里程碑——DNA 双螺旋结构的确定	(315)
习题	(319)
习题参考答案	(320)
主要参考书	(346)

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物(organic compound)的组成、结构、性质及其制备与应用的一门科学。

有机化合物是含碳的化合物。除碳元素外,绝大多数有机化合物都含有氢,有些还含有氧、氮、硫、磷、卤素及金属元素。现代有机化合物的定义一般是:有机化合物是含碳的化合物,或有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。

有机化合物与无机化合物之间没有绝对的界限,有些含碳的化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、氢氰酸及其盐等,它们的性质与有机化合物有很大的不同,而与无机物相似,所以一般把它们归为无机化合物。

有机化合物和人们的衣、食、住、行、医疗、健康密切相关,有机化学的发展有力促进了人类的物质文明和社会进步,是现代社会迅速发展的最重要的动力之一。

医学工作者研究和服务的对象是人本身,其职责是为人类防病、治病,提高人们的健康水平和生活质量。而人体是由千千万万种化学物质组成的,这些物质除了水分和无机盐以外,绝大多数是有机化合物。生命过程从本质上看是一系列相互协调、彼此制约的化学变化的综合表现,从某种意义上可以说,一切生命现象归根结底是一个有机化学的问题。正如诺贝尔奖获得者,美国科学家 A. Kornberg 所指出的“人类的形态和行为……是由一系列各负其责的化学反应决定的”、“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”。

自 20 世纪中叶以来。生命科学已成为自然科学中最活跃的研究领域之一,在分子水平上研究和认识生命运动的本质,是当今科学研究的一个重要发展方向,用有机化学手段来探索和模拟生命过程中的分子识别已显示出它的特殊地位,给有机化学展现了一个大显身手的广阔领域,有机化学已成为生命科学强有力的支柱,它的发展进步必然影响到生命科学和医学科学的发展进程。

二、有机化合物的结构特点

有机化合物是含碳的化合物,所以有机化合物结构和性质的特点与碳原子的结构密切相关。

1. 碳原子的结构与共价键

碳在元素周期表中位于第二周期第Ⅳ主族,最外层有四个电子,它既不容易失去四个电子生成四价正离子,也不容易同时得到四个电子成为四价负离子,因此碳在形成化合物时,一般不是以离子键与其他原子结合,而是与其他原子共用电子对形成共价键结合。事实正是如此,在有机化合物中,碳原子总是表现为四价,以共价键彼此结合或与其他原子结合,形成有机化合物分子。

既然有机化合物分子中,原子间主要以共价键结合,我们就有必要回顾一下共价键的概念。

(1) 共价键的形成和分类 现代价键理论认为,两个含有自旋方向相反的单电子的原子相互接近时,其原子轨道可以相互重叠,使电子云密集于两原子核之间,同时受到两个原子核吸引(与两个原子核互相吸引),体系能量下降,即形成了共价键。原子轨道重叠程度越大,能量就越低,共价键就越稳定。

有机化合物中常见的共价键可分为 σ 键和 π 键两种类型。 σ 键是由两个成键原子轨道沿键轴“头碰头”重叠形成的,成键电子云密集在两原子核之间,在键轴周围对称分布。 π 键是由两个成键原子的p轨道“肩并肩”(平行)重叠形成的,成键电子云分布在键轴的上方和下方,形成 π 键的原子轨道重叠的程度相对较小,受原子核的引力也较小,因此 π 键一般不如 σ 键稳定。

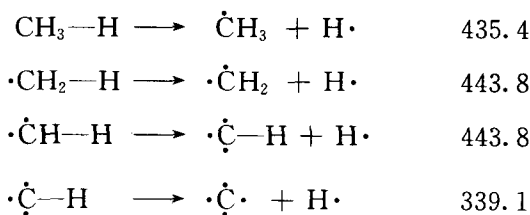
(2) 共价键的键参数 共价键的性质与键长、键角、键能、键的极性有关,它们通称为共价键的键参数。

① 键长(bond length) 两个成键原子核间的平均距离。键长单位一般用pm表示($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$)。

② 键角(bond angle) 两个共价键之间的夹角。键长和键角的数据决定了分子的立体结构。

③ 键能(bond energy) 形成共价键时释放出的能量或断裂共价键时需要吸收的能量。一般把断裂1mol双原子分子的共价键所需要吸收的解离能称为它的键能。但多原子分子的键能与键的解离能不同,如甲烷分子,分别断裂其四个C—H键的解离能是不同的。

解离能/(kJ/mol)



C—H 键的键能取其平均值为 415.5 kJ/mol。键能的大小反映了化学键结合的牢固程度,影响键的化学活性。

(3) 共价键的极性 两个不相同的原子其电负性一般不相同,形成共价键时,成键电子云相对两个成键原子分布是不均匀的,电负性较大的原子周围电子云密度较大,因而带有少量负电荷,而电负性较小的原子周围电子云密度较小,带有部分正电荷,这样的共价键,我们称为极性共价键。例如,C—Cl 键为极性共价键,由于 Cl 的电负性大于 C,所以 Cl 端带有少量负电荷,C 端带有少量正电荷,一般表示为 $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$ 。

多原子分子的极性取决于各个键的极性及其空间分布。如 CCl_4 分子中四个 C—Cl 键为极性共价键,但由于四个键的空间分布为正四面体形对称分布, CCl_4 分子没有极性。

(4) 共价键的极化性 在外电场的影响下,共价键的极性会发生变化,这种现象称为键的极化性(polarizability)。在相同的电场中,不同的共价键其极化性大小不同,我们称其极化度不同,共价键的极化度大小取决于成键两原子的价电子的活动性大小,例如下列共价键的极化度顺序为:



这是因为氟的原子半径小,电负性大,原子核对价电子的吸引力较强,受外电场的影响相对较小。而碘的原子半径较大,电负性较小,原子核对核外电子的引力小,所以价电子易受外电场的影响,极化程度较大。

共价键的极化性是在外电场的影响下产生的,消除外电场的影响后,共价键就会恢复到原来的状态。

共价键的极性和极化性与其性质密切相关,它不仅影响到分子的极性、化合物的熔点、沸点、溶解度等物理性质,还影响到化学反应的活性、化学反应的类型,甚至影响到相邻化学键的性质。

2. 碳原子的轨道杂化

我们知道碳原子的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$,以此看来,碳在形成化合物时,似乎易形成二价化合物,若形成四价化合物,其四个共价键应该是不相同的,但事实并非如此。在有机化合物中,碳总是表现为四价,若是四个单键,其键角是均等的,如甲烷分子中的四个 C—H 键,键长、键角完全相同,分子呈正四面体形状。为解释这一现象,美国化学家鲍林(L. Pauling)在 1931 年提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。

杂化轨道理论认为,在有机化合物分子中,碳原子轨道有三种杂化状态,即 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。