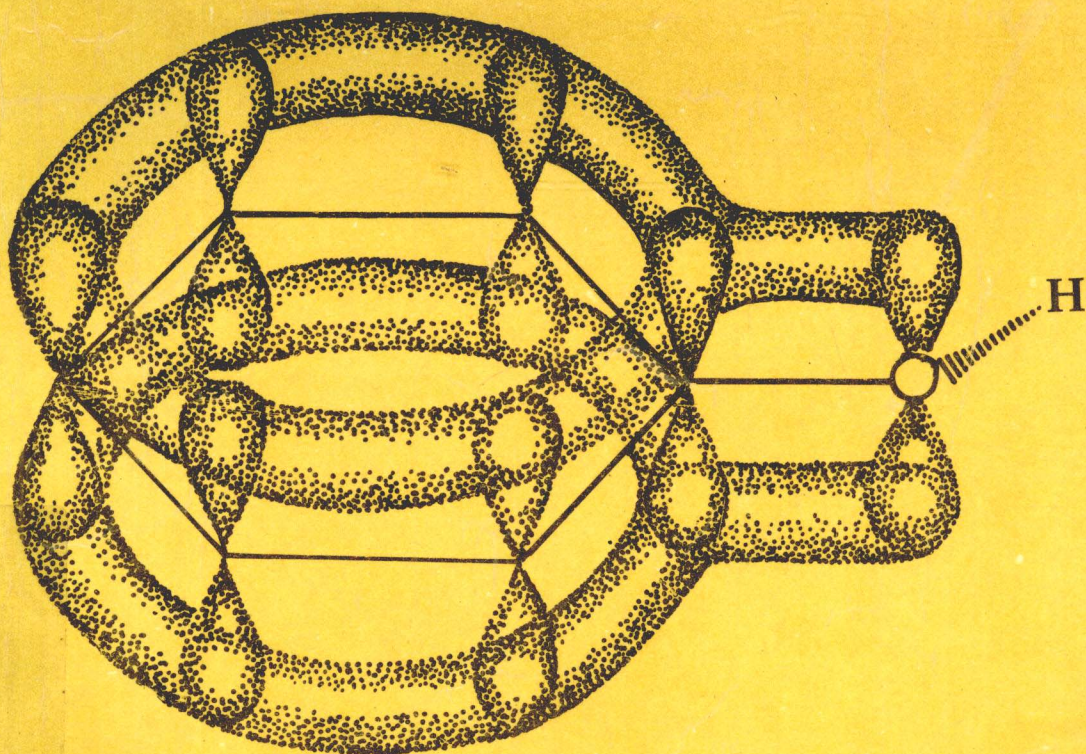


高等医学院校教学参考书

医学有机化学学习指南

魏俊杰 丁维功 主编

黑龙江科学技术出版社

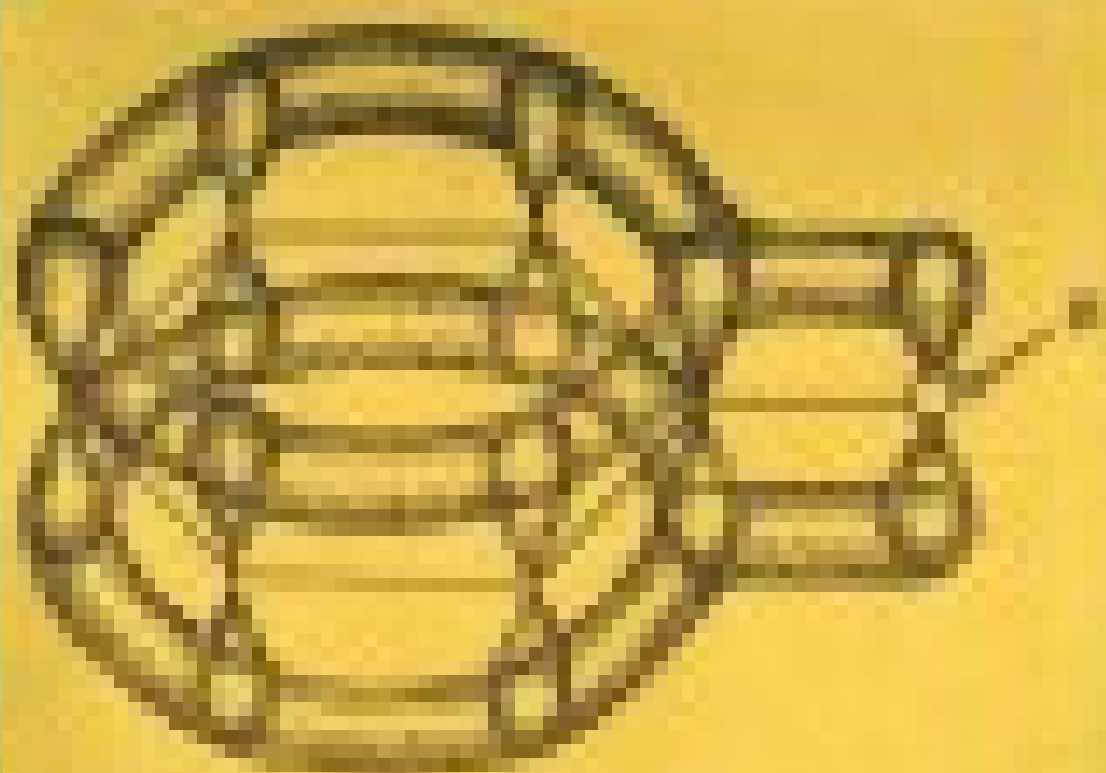


医学有机化学学习指南

医学有机化学学习指南

主编 丁德明 丁德

人民卫生出版社出版



高等医学院校教学参考书

医学有机化学学习指南

魏俊杰 丁维功 主编

黑龙江科学技术出版社

(黑)新登字第 2 号

责任编辑: 张日新
封面设计: 刘道毅
版式设计: 徐春祥

高等医学院校教学参考书
医学有机化学学习指南
魏俊杰 丁维功 主编

黑龙江科学技术出版社出版
(哈尔滨市南岗区建设街 41 号)
哈尔滨医科大学印刷厂印刷
黑龙江省新华书店发行

787×1092 毫米 16 开本 20 印张 550 千字
1996 年 1 月第 1 版·1996 年 1 月第 1 次印刷
印数: 1—7000 册 定价: 12.50 元
ISBN 7-5388-2738-2/N·132

《医学有机化学学习指南》编者名单

(按姓名出现先后为序)

魏俊杰	刘文桀	黄家骏	金曼蓉	李文凯
谭紫电	陈泽乃	李宗清	廖永卫	陈秉君
于敬海	李宝山	孙映芬	汤先觉	赵春起
吴玉德	丁维功	夏淑贞	燕福生	游文玮
夏国屏	张雁冰	朱贞石	彭运开	吕以仙
臧庶声	戴国范	陆 阳	江世益	张鲁雁
何永言	申凤玉			

前 言

教学中有一本好的教学参考书可以起到与教材相辅相成的作用,目前有机化学教学尚没有一本这样的教学参考书。鉴于此,我们邀请了全国几十所高等医学院校¹有机化学教师代表济聚一堂,经过反复地研讨,一致认为立即着手编写一本与《有机化学》教材相配套的用书是非常必要的。这本书不仅要直接有助于有机化学基本理论的学习,而且要引导学生把有机化学与医学两者紧密地结合起来。基于上述共同认识编写了本书,供 95 级和 96 级学生使用。全书分为四篇。

第一篇为医学有机化学精要。简要地阐述了各章的教学要点及其在全书中的地位 and 相互关系。本篇是按卫生部规划教材《有机化学》(第四版)列章。

第二篇为有机化学习题解答。本篇经规划教材《有机化学》(第四版)主编徐景达教授的同意,编入了由该书的各位作者对问题与习题所提供的答案,作为第二篇分章的问题与习题的解答。

第三篇为医学有机化学水平测试题。这些水平测试题是请十几位教授、副教授根据他们多年的教学经验,并参考了目前国内医学院校中流行的各种版本《有机化学》教科书编写而成的。它具有广泛的适用性,也可作为教学检查的参考标准。

第四篇为生命化学基础选论。本篇是从 21 世纪有机化学与医学关系的总体构思,展示有机化学与生命科学的相互渗透。试图用化学原理、化学观点和方法阐述某些医学领域中的分子过程,为从深层次理解某些医学问题奠定必要的化学基础。本篇共选编了 12 章内容,它有助于开阔低年级学生在学习有机化学时的知识视野,也可作为高年级学生在学习某些医学后续课时参考。其中若干内容还可作为开设选修课或专题讲座的基本素材。

本书完成的全过程得到了全国 30 余所医学院校领导的大力支持和积极鼓励;白求恩医科大学徐景达教授给予了热心指导;哈尔滨医科大学徐春祥副教授为本书的出版付出了辛勤的劳动。在此一并向他们致以崇高的敬意和诚挚的谢忱。

本书的插图由哈尔滨医科大学刘秉义同志绘制。

书中不当之处,敬希广大师生批评指正,以使之日臻完善。

魏俊杰 丁维功

1995 年 6 月

目 录

第一篇 医学有机化学精要	1
第一章 绪论.....	1
第二章 烷烃.....	2
第三章 烯烃和炔烃.....	4
第四章 环烃.....	5
第五章 顺反异构和对映异构.....	6
第六章 卤代烃.....	7
第七章 醇、酚、醚.....	9
第八章 醛和酮.....	11
第九章 羧酸及其衍生物.....	13
第十章 取代羧酸.....	14
第十一章 含氮和含硫有机化合物.....	15
第十二章 杂环化合物.....	16
第十三章 脂类.....	19
第十四章 碳水化合物.....	21
第十五章 氨基酸和蛋白质.....	22
第十六章 核酸.....	23
第十七章 有机化学中的波谱方法.....	25
第二篇 有机化学习题解答	28
第一章 绪论.....	28
问题.....	28
习题.....	28
第二章 烷烃.....	29
问题.....	29
习题.....	30
第三章 烯烃和炔烃.....	33
问题.....	33
习题.....	34
第四章 环烃.....	35
问题.....	35
习题.....	36
第五章 顺反异构和对映异构.....	39
问题.....	39
习题.....	40

第六章 卤代烃	42
问题	42
习题	42
第七章 醇、酚、醚	45
问题	45
习题	47
第八章 醛和酮	50
问题	50
习题	51
第九章 羧酸及其衍生物	54
问题	54
习题	55
第十章 取代羧酸	57
问题	57
习题	58
第十一章 含氮和含硫有机化合物	62
问题	62
习题	62
第十二章 杂环化合物	63
问题	63
习题	64
第十三章 脂类	64
习题	64
第十四章 碳水化合物	65
习题	65
第十五章 氨基酸和蛋白质	66
问题	66
习题	67
第十六章 核酸	69
习题	69
第十七章 有机化学中的波谱方法	69
问题	69
习题	71
第三篇 有机化学水平测试题	74
阶段性水平测试题(一)	74
阶段性水平测试题(二)	80
阶段性水平测试题(三)	86
阶段性水平测试题(四)	93
阶段性水平测试题(五)	98

阶段性水平测试题(六).....	104
结业性水平测试题(一).....	110
结业性水平测试题(二).....	119
结业性水平测试题(三).....	131
结业性水平测试题(四).....	139
第四篇 生命化学基础选论	147
第一章 酶化学	147
第一节 酶催化作用的专一性	147
第二节 酶催化作用的高效性	153
第三节 对酶的抑制作用	157
第二章 药物受体化学	161
第一节 概述	161
第二节 特异性结构药物	162
第三节 受体与配体	162
第四节 药物与受体的相互作用	163
第五节 受体类别和受体图象	168
第六节 受体研究的展望	173
第三章 抗体化学	174
第一节 抗体分子	174
第二节 单克隆抗体	182
第三节 抗体化学的新进展	188
第四章 神经递质化学	192
第一节 神经递质的化学基础	192
第二节 神经递质生理的化学过程	194
第三节 神经递质的化学测定	204
第四节 展望	205
第五章 药物的立体化学	206
第一节 原子间距离与药效	206
第二节 顺反异构与药效	207
第三节 对映异构与药效	208
第四节 构象异构与药效	214
第五节 立体化学在药物治疗中的应用	216
第六章 核酸与医学	217
第一节 基因与化学	217
第二节 反义核酸及其在生物医学中的应用	223
第七章 自由基与医学	230
第一节 自由基和活性氧	230
第二节 生物体内自由基的产生、毒性和清除	236
第三节 自由基与疾病	241

第八章 化学致癌物与癌变·····	243
第一节 化学致癌物及其致癌机理·····	243
第二节 癌细胞中的代谢变化·····	250
第三节 恶性肿瘤中重要的酶学改变·····	251
第四节 癌基因·····	254
第五节 肿瘤基础理论研究的动态与展望·····	256
第九章 脂、糖、蛋白质的生物合成·····	257
第一节 脂类化合物的生物合成·····	257
第二节 糖类的生物合成·····	267
第三节 蛋白质的生物合成·····	274
第十章 化学信息分子·····	279
第一节 信息分子的前体——磷脂·····	279
第二节 信息分子的形成·····	281
第三节 重要的化学信息分子及其生物功能·····	283
第十一章 视觉化学·····	288
第一节 视觉的光化学过程·····	288
第二节 视觉过程中光能信息的转换·····	293
第十二章 医用高分子材料化学·····	296
第一节 高分子化合物的基本知识·····	296
第二节 高分子化合物的结构与性质·····	299
第三节 医用高分子材料化学·····	300
第四节 展望·····	308

第一篇 医学有机化学精要

第一章 绪 论

1828年德国化学家维勒(Wöhler)在加热无机物氰酸铵时得到尿素的划时代实验,为近代有机化合物概念的建立奠定了基础。科学领域的确定和学科的划分无不是科学发展到一定阶段人为的结果。有机化学也不例外,“有机”二字就是同生命现象紧密相连而产生的。多少年过去了,有机化学发展成一个庞大的学科,而且广泛地渗透到生命科学的各个领域。越来越多的事实表明,生命科学中许多诱人的东西也都与“有机”二字息息相关。生命现象中越深层次的问题,实质上都是与有机化学问题有关,这是自然界本身的必然联系。医学是综合性的生命科学,谁都不再会说医学与化学毫不相干的话了。有机化学知识涉及范围甚为广泛,医学有机化学只能选择一些与医学关系最为密切的基本理论和基本知识,为学生在校期间学习后续课和进一步深造打下必要的有机化学基础。

以往有些刚读完中学的同学,看看书的目录,尤其是开始几章,总是认为这些知识在中学已经学习过了而放松了对自己学习的要求。实则不然,有机化学的开头几章的重要意义就在于它们是学好有机化学的基础,一点马虎不得。当你仔细品味一下,你就会看到大学期间的有机化学较之中学期间的有机化学不论就内容的深度和广度都大不一样了。希望同学们不要因误解而留下遗憾。

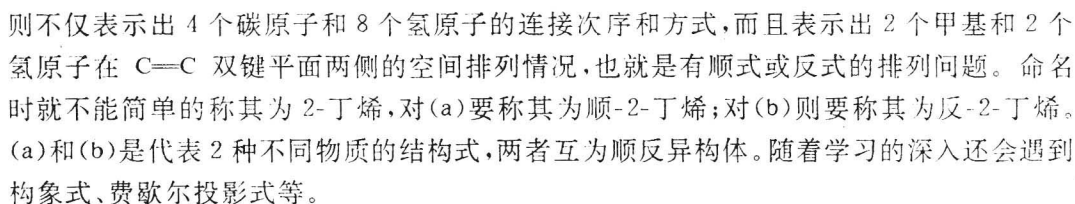
有机化学是化学学科的一个分支,它是研究有机化合物的结构、反应、合成、提取以及化合物之间如何相互转化的学科。

有机化合物是碳化合物或是碳氢化合物及其衍生物。有机物分子中原子间多以共价键相结合。共价键参数(如键长、键角、键能、键矩等)是表征共价键某些性质的物理量。其中要特别注意多原子分子中键能和键的离解能概念上的区别,即键的离解能是指离解某个特定共价键的键能,因此在多原子分子中的同类型共价键的键能应该是键的离解能的平均值。学会运用共价键参数所提供的信息去解决分子结构和化学反应中的问题,如测得 CH_3OH 分子 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的键角为 108.9° ,从而可认为醇中氧原子接近于 sp^3 杂化。

本章名曰绪论,但有别于通常的绪论所涵。这一章阐述了有机化学中若干实质性内容,其中关于分子结构则是本章的核心内容,也是学习有机化学必须掌握的最基本知识。虽然有些内容看来已是熟悉了的,如共价键的基本理论、碳原子的轨道杂化、结构式的一般写法等等。因为今后还将经常用到这些知识,所以这里又加以叙及,以期起到承上启下、温故知新的作用。至于在教学中如何处理可取灵活态度。

有机物分子结构的全部含意应包括构造、构型和构象。构造是指组成分子的原子或原子团的连接次序和方式;构型和构象是指有机物分子的立体化学状态,即指构造相同时组成分子的原子或原子团的空间排列次序问题。基于对分子结构的这种认识,常把同分异构现象划分为构造异构和立体异构。前者是由于组成分子的原子或原子团的连接次序和方

正确写出分子式相适应的结构式是学习有机化学的基本功,所遵循的基本原则是满足八隅体结构,围绕氢的价电子数不得超过 2。会写有机分子的结构式对学习有机化学有着特殊的重要意义。结构式的不同形式其内涵也不一样,如 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 仅能表示出 4 个碳原子和 8 个氢原子的连接次序和方式;而



有机化合物的分类方法其实也是基于有机分子的结构知识,它是学好有机化学必须清晰掌握的重要内容。迄今为止国内外有机化学家对有机物的分类方法比较一致,教科书的编排体系大同小异。烃类化合物被看做是有机物的“母体”化合物,它是按分子骨架的不同分类的,即分为链烃和环烃,其它各类有机物则是按官能团的不同分类的。掌握了有机物的分类方法并顺此去深入学习有机化学,就会对有机物的“渊源关系”、相互联系有较深刻地领会。

(白求恩医科大学 魏俊杰)

烷烃的结构特点是分子内的碳原子均以 sp^3 杂化, 分子中的化学键都是由 sp^3 杂化轨道参与重叠而成的 σ 键。根据烷烃中碳原子之间的结合方式, 可把碳原子分为伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)、季(4°) 4 种类型。烷烃的同分异构现象包括碳链异构和构象异构。碳链异构

构象属于立体异构范畴。构象可用透视式或 Newman 投影式表示。各种构象的稳定性顺序为：

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

构象与构型的主要区别是：构象异构体之间易于迅速互变、相互转换。室温下的烷烃分子是无数个构象异构体的动态平衡混合物，但主要是以最稳定的对位交叉式的优势构象状态存在。构象变化对化合物的物理性质、化学性质和生物活性都有重要影响，药物构象变化与药理效应有着重要关系。

烷烃的系统命名法为其它各类化合物的命名奠定基础。命名原则为：选择最长的、含取代基最多的连续的碳链作为主链；编碳号应使取代基的位次总和为最小，当取代基的总位次相同时，使较小的取代基有较小的位次；定名称是将各取代基的位次、个数和名称写在母体名称的前面，取代基的顺序按优先次序原则排列。

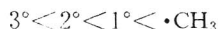
烷烃的物态、沸点、熔点、密度等物理性质都随相对分子质量的增加而显示出一定的递增规律，这些规律适用于其它同系列。正烷烃每增加一个 CH_2 ，沸点约升高 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ，异构体中沸点随支链增多而不降低。分子对称性高的异构体具有较高的熔点。烷烃分子难溶于水，易溶于有机溶剂，符合“结构相似者互溶”原理。高级烷烃有较高的粘度。

烷烃的化学性质稳定，不易与极性试剂发生离子型反应，但在适当条件下，烷烃容易发生卤代、氧化和裂化等反应。烷烃在高温或紫外光照射下的卤代反应，主要是氯代和溴代。卤素在取代反应中的活泼性次序为： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。这个活性次序适用于卤素跟大多数有机化合物的反应。烷烃的卤代反应历程是游离基连锁反应。

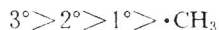
烷烃的卤代反应中，被夺取的氢和所形成的游离基是同类型的。卤原子夺取氢原子的容易程度为：



形成各种游离基所需能量的次序为：



越稳定的游离基在生成时所需能量越低，也越容易形成，因此形成游离基的容易程度次序与游离基稳定性次序相同：



在许多游离基形成的反应中，游离基的稳定性支配着反应取向和反应活性。不同卤素的反应活性与选择性之间存在着一定的关系，溴比氯的反应活性低，但溴代反应却具有较高的选择性。熟悉卤代反应中的反应热、活化能和过渡态，有利于理解和判断游离基反应的进行情况。

人体在代谢过程中不断产生游离基，医学上把人体游离基称为自由基，这些自由基参与生理、病理和衰老等生命现象。体内自由基过量会引起多种疾病，故应加以清除。

(中山医科大学 刘文梁)

第三章 烯烃和炔烃

含有 >C=C< 或 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 键的不饱和烃分别称为烯烃或炔烃。命名时应选择包含官能团 >C=C< 或 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 为主链,并使其位次最小。

一、单烯烃

单烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。 >C=C< 双键碳原子一般为 sp^2 杂化。 σ 键较稳定,而 π 键较不稳定。 π 键不能自由旋转,因而烯烃异构情况较烷烃复杂。有构造异构(碳链异构、位置异构),还有构型异构(顺反异构)。 π 键易极化,键能较低,能发生氧化、加成、聚合等反应。

在催化剂(Pt、Ni 等)存在下,烯烃与氢气加成,称为催化加氢。烯烃与亲电试剂(卤素、卤化氢等)加成为离子型亲电加成反应,其历程是分步进行。亲电试剂首先进攻具供电性的 >C=C< ,生成碳正离子或环状鎓离子活性中间体,然后带负电荷的离子加到中间体上形成产物。

不对称烯烃与不对称试剂加成时,遵循马尔科夫尼科夫规则。但有过氧化物存在时,发生反马尔科夫尼科夫加成。

二、二烯烃

二烯烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。根据分子中 2 个双键位置不同可分成 3 类,其中共轭二烯烃最重要。由共平面的多个原子的 p 轨道相互平行重叠所形成的以多原子为中心的大 π 键为共轭二烯烃的结构特征。共轭二烯烃可进行通常的 1,2-加成反应,也由于仲碳正离子的 $p-\pi$ 共轭效应而进行特殊的 1,4-加成反应。

三、炔烃

炔烃通式亦为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$,是二烯烃的同分异构体。 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 键碳原子为 sp 杂化。与 C_{sp^2} 相比, C_{sp} 中 s 成分增多,电负性亦增大,与 π 电子结合较紧密, π 电子不易受外界亲电试剂影响而极化,因而炔烃亲电加成反应比烯烃难。由于 C_{sp} 电负性大, $\text{C}_{sp}-\text{H}$ 键极性大、易断裂,因而有 $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 结构端的炔烃能生成金属炔化物。

四、电子效应

分子中电子云密度分布对化合物性质所产生的影响称为电子效应。电子效应包括诱导效应和共轭效应。

由于原子或原子团之间电负性的差异、产生吸电子($-I$)或斥电子($+I$)作用,这种作用可通过静电诱导沿着分子链传递下去,从而使分子的电荷密度分布发生一定程度的改变,这种现象称为诱导效应。

共轭体系中,由于电子的离域作用而使分子内能降低、键长趋于平均化的效应称为共轭效应。共轭体系有 $\pi-\pi$ 共轭、 $p-\pi$ 共轭、 $\sigma-\pi$ 超共轭和 $\sigma-p$ 超共轭。共轭体系中离域 π 键总键能和定域 π 键总键能之差称为离域能。利用电子效应理论可解释许多有机物的反应性能。

五、鉴别反应

溴能与 >C=C< 、 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 键发生加成反应,溴的棕红色褪去; KMnO_4 氧化烯烃、炔烃时, KMnO_4 紫红色褪去。上述两类反应均可用来判断碳碳双键和三键的存在。若用酸

性 KMnO_4 氧化烯烃时,还可从氧化产物推断原烯烃的结构。利用生成金属炔化物的反应可判断具有 $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 结构的炔烃的存在。

(桂林医学院 黄家骏)

第四章 环 烃

环烃按结构和性质可分为脂环烃和芳香烃。

一、脂环烃

由碳原子连接成环,性质与脂肪烃相似的烃类化合物总称为脂环烃。脂环烃分为环烷烃、环烯烃和环炔烃。按环的多少又可分为单环脂环烃和多环脂环烃。多环脂环烃则可分为螺环和桥环两类化合物。单环脂环烃的命名与链烃相似,只是在链烃名称之前加上“环”字。多环脂环烃(螺环和桥环)的命名则有特殊的规则。

脂环烃的重点是环烷烃的结构、性质和构象。环烷烃的成环碳原子均为 sp^3 杂化。环丙烷和环丁烷由于成环碳原子间成键时 sp^3 杂化轨道不能沿键轴方向重叠,而是以弯曲方向部分重叠形成弯曲键,电子云重叠程度小,环不稳定,所以环丙烷和环丁烷能发生开环加成反应。环己烷成环碳原子间成键时,以 sp^3 杂化轨道沿键轴方向重叠形成碳-碳 σ 键,重叠程度较大,键较牢固,环很稳定。环戊烷的环也相当稳定。

由于环己烷的 6 个成环碳原子不在同一平面内, C—C 键键角可维持 109.5° 。环己烷在空间可形成各种构象,而椅式和船式为两种极限构象,其中椅式构象为优势构象。取代环己烷的取代基处于平伏键(e 键)时较为稳定。多元取代环己烷最稳定的构象是 e -取代最多的构象。若环上连有不同取代基时,较大的取代基结合在 e -键上的构象则是最稳定的。

多元取代环烷烃,由于环限制了碳-碳单键的自由旋转,因此与烯烃相似,也可产生顺反异构,有的还可能产生对映异构。

二、芳香烃

苯是典型的芳香烃,苯分子中 6 个碳原子均为 sp^2 杂化,处于同一平面,形成环状闭合的共轭体系。 π 电子数为 6,电子云高度平均化,环相当稳定,易起亲电取代反应,难起加成反应。苯的这种特性称为“芳香性”。

苯的一元烷基取代物命名时,以苯为母体、烷基为取代基。苯的二元烷基取代物命名时可用邻(o -)、间(m -)、对(p -)表示取代基的相对位置。

苯易发生卤代、硝化、磺化、烷基化等亲电取代反应。苯的同系物及其衍生物进行亲电取代反应时,苯环上原有取代基(称为定位基)将影响新导入的取代基在苯环上的位置,这种影响称为定位效应。定位基分为两类:一类为邻、对位定位基,另一类为间位定位基。

二元取代苯发生亲电取代反应,再引入第三个取代基时,该取代基进入的位置由苯环上原有的 2 个取代基来决定,经验规律有:

- (1) 取代基的作用有加合性;
- (2) 活化基团的作用超过钝化基团,强活化基团的作用大于弱活化基团;
- (3) 由于空间位阻,第三个取代基一般不进入 1,3-取代苯的 2 位。

具有 α -氢的烷基苯被氯化时,无论侧链的长短如何,都被氧化成羧基。

稠环芳烃萘、蒽、菲的性质与苯相似,具有芳香性。由于稠环芳烃分子中形成共轭体系,但键并没有完全平均化,环上电子云密度分布不均,因此亲电取代反应活性不同, γ 位 $> \alpha$ 位 $> \beta$ 位。

十氢萘具有顺、反两种异构体,反-十氢萘较为稳定。

如果一个单环化合物具有平面的离域体系,而且 π 电子数目为 $4n+2$ ($n=0,1,2,3 \dots$),就具有芳香性,这就是 Hückel 规则。凡符合 Hückel 规则,具有芳香性、分子中不含苯环的烃类化合物,就叫做非苯型芳香烃。

(天津医科大学 金曼蓉)

第五章 顺反异构和对映异构

有机化合物分子结构可用分子的构造、构型和构象来描述,都存在着同分异构现象,分别是构造异构、构型异构和构象异构。其中构型异构和构象异构属于立体异构,是由于分子中原子或基团在空间的排列方式不同而产生的。构型异构又分为顺反异构和对映异构。

一、顺反异构

双键和脂环具有限制碳碳键自由旋转的特性,是产生顺反异构的主要原因。而 2 个双键碳原子或脂环上的 2 个碳原子分别连接着不同的原子或基团则是产生顺反异构的必要条件。

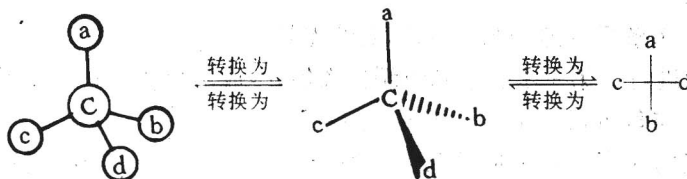
顺反异构属构型异构,其构型用顺-反或 Z - E 来标记。通常将相同的基团处于双键(或环平面)同侧的称为顺式(cis)构型,而处于异侧的称为反式(trans)构型;2 个优先基团位于同侧时为 Z 构型,而位于异侧时为 E 构型。应注意的是,由于命名的根据不同,顺式不一定是 Z 构型,反式也不一定是 E 构型。

要掌握“次序规则”,并能用其熟练确定基团的优先次序。

二、对映异构

分子的手性(即分子具有与其镜像不能完全重合的特性)是产生对映异构的充分必要条件。而分子的不对称性是判断分子具有手性的依据。理论上,凡不含对称中心、对称面或四重交替对称轴的分子都是手性分子,存在对映异构体,具有旋光性;凡是含有上述 3 种对称因素中任何 1 种的分子都是非手性分子,不具有旋光性。判断分子中是否具有对称因素有时是困难的,通常考察分子是否具有手性的最简便方法是看分子中是否含有手性碳原子(此法不严格,有例外)。例如,只含有 1 个手性碳原子的分子和含有 2 个不相同手性碳原子的分子,它们都具有手性,具有旋光性,对映异构体的个数符合 2^n ;当 2 个手性碳原子相同时,分子产生内消旋体不具有手性,无旋光性,对映异构体的个数少于 2^n 。

对映异构也属构型异构,在二维的纸面上表示三维的分子构型常用模型或透视式或 Fischer 投影式。三者间可根据需要相互转换:



其中 Fischer 投影式应用最为普遍,投影式中的竖键上、下端所连原子或基团朝向纸面后方;横键左、右端所连原子或基团伸向纸面前方。即“横前竖后”,必须牢记。

在书写 Fischer 投影式时,切记不能在纸面上任意转动或翻出纸面或互换基团位置。如果在纸面上将 Fischer 投影式旋转 90° 的奇数倍或离开纸面翻转 180° ,或将基团位置互换奇数次时,都将改变原来构型成为其对映体;如果旋转 90° 的偶数倍或将基团位置互换偶数次时,其构型不变。

对映异构体的构型可用相对构型 $D-L$ 和绝对构型 $R-S$ 来标记。由于这两种构型标记的根据不同,所以 D 构型不一定是 R 构型。应该指出, D/L 或 R/S 所表示的只是化合物分子的构型,并不表示其旋光方向,而旋光方向则需通过旋光仪测得。

三、构象异构

由于绕单键转动而引起的分子中原子在空间的不同排列称为构象。每一种排列就是一种构象,有无穷多个,彼此称为构象异构体或旋转异构体。构象不同,分子的势能就不同,其稳定性也不同。势能低的稳定性大(交叉式构象),势能高的稳定性小(重叠式构象)。能量最低和最高的两种构象称为极限构象。

构型与构象的主要区别:一是构型异构体的相互转变要通过键的断裂与形成来实现,而构象异构体间的转变则不需键的断裂,只需单键的旋转;二是构型异构体可以相互分离,而构象异构体一般不能分离。

在取代、加成、消除和重排等各类反应过程中,反应物或产物存在立体异构时,立体化学性质表现出特殊的重要性。凡是在一个能生成多种立体异构体的反应中,其中一种或一组立体异构体为主要产物的称为立体有选择性反应。用不同的立体异构体为反应物,得到不同的立体异构产物,则称为立体专一性反应。立体专一性反应都是立体有选择性反应,反之则不一定。

(哈尔滨医科大学 李文凯)

第六章 卤代烃

一、卤代烃的分类与命名

卤代烃是烃分子中 1 个或几个氢原子被卤素取代的衍生物。卤代烃可按分子中所含卤素原子的数目不同分类,也可按卤素原子所连接的烃基或碳原子类型不同分类。卤代烃的系统命名方法以烃作母体、卤素原子作取代基进行命名。

二、亲核取代(S_N)反应历程和特点

卤代烃的主要化学性质是亲核取代反应(S_N)。取代反应可按单分子亲核取代(S_N1)和双分子亲核取代(S_N2)两种历程进行。