

高等学校教材

有机化学

(七、八年制医学类专业用)

魏俊杰 主编



高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

(七、八年制医学类专业用)

主 编 魏俊杰

编 者 (按姓氏笔画为序)

于 昇(南开大学)

冯骏材(南京大学)

龙 跃(郑州大学)

叶蕴华(北京大学)

刘文柒(中山大学)

刘晓冬(吉林大学)

陈安齐(厦门大学)

吴百乐(浙江大学)

李常胜(武汉大学)

张喜轩(中国医科大学)

张雁冰(郑州大学)

贺 欣(大连医科大学)

曹玉蓉(南开大学)

梁永红(广西医科大学)

路 平(武汉大学)

詹庄平(厦门大学)

魏俊杰(吉林大学)

高等教育出版社

内容提要

本书是根据七、八年制医学类各专业教学基本要求而编写的,具有鲜明的专业针对性和有机化学与生命科学的良好融合性。全书共 22 章。前 15 章系统地阐述了各类有机化合物的结构、命名、性质、反应机理等;后 7 章以生物大分子为主体展示了有机化学基础理论、思维策略和研究方法与生命科学的交叉和融合,可为医学专业的学生打下良好的基础。书中插有问题,章末附有习题。

本书可供长学制医学类各专业用作教材,也可供生物科学类各专业用作教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 魏俊杰主编. —北京:高等教育出版社, 2003.8

供七、八年制医学类各专业用

ISBN 7-04-011978-1

I. 有... II. 魏... III. 有机化学-医学院校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 037808 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 北京奥隆印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 36.5
字 数 900 000

版 次 2003 年 8 月第 1 版
印 次 2003 年 8 月第 1 次印刷
定 价 37.60 元

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



本书是供医学七年制、医学八年制等有关专业使用的教科书。

人类社会的进步和发展很大程度上体现在自己生存空间的不断扩大和对自我认识的不断深化,在这一历史进程中,有机化学与生命科学始终结伴而行,扮演着重要角色。从学科的源泉来看,有机化学的活力来自于生物的多样性,生命科学问题永远赋予有机化学家启示;而几乎所有生命科学中的问题又都必将接受化学的挑战。分子的化学行为和生物功能的关系是对生命过程和本质认识的物质基础,从事生命科学工作者需要有更多的有机化学知识已成共识。

21 世纪有机化学已自觉地涉足于生命科学领域,有机化学教学也应该把握住分子结构与生物功能息息相关的这一科学内涵。只有这样才能使学生逐渐学会用有机化学理论、方法和手段去探讨生命现象中的诸多问题;只有把维系生命现象的过程如同化学反应一样去研究、去理解,才能把生命现象的本质揭示出来,这是科学发展的必然趋势。

本书具有鲜明的专业针对性和有机化学与生命科学的良好融合性,体现了有机生物学理念。全书共 22 章。前 15 章系统地阐述了与生命科学有密切关系的有机化学理论和方法,强化有机化学基础,要使学生有较厚实的知识储备。其中包括立体化学、波谱分析和以有机小分子的化学行为为主要内容的典型有机化学反应及其与生物大分子的联系。后 7 章以生物大分子为主体展示了有机化学基本理论、思维策略和研究方法与生命科学的交叉和融合,强化有机生物学理念。其中以生命体内酶催化的化学反应一章为承上启下,扩充了杂环化合物的生物学意义,加大了糖化学、肽和蛋白质化学及核酸化学的知识分量,体现了生物大分子的化学行为和生物分子功能在生命过程中的化学理解。本书在传承知识的同时,通过讨论和最新知识的引入增强启发性和时代气息。

任何一本教材都具有相当程度的直线性,即一个概念建立在另一个概念之上,同时也存在着一定程度的循环性,有机化学也不例外。本书第 4 章有机化合物结构分析方法集中地写了 IR、UV、NMR 和 MS 及其对各类有机物结构分析的讨论,诸多内容肯定超前,我们的用意是可作为有关具体章节的回读内容,这样既保证了本章内容的完整性,又可减少各章的重复;第 16 章生物体内酶催化的化学反应和第 19 章杂环化合物都涉及相当多的生物体环境和生命化学反应,知识综合性很强,目的在于让学生早一点熟悉“酶”这个特殊的生物催化剂,重新认识杂环在化学和生物学中的重要地位;第 21 章蛋白质是后基因组时代到来的标志性物质,本章在蛋白质结构上写得较多、较深。教材中这些问题有教师的导引不会有困难。

为使学生对所学知识得以很好地训练和巩固,书中插有问题,章末习题中列有一定数量与生命科学有关的有机化学问题。同时出版一本与本教材配套的有机化学水平测试题解辅导书。

本书是聘请国内在学术上和教学上颇有造诣的诸多教授合作编写的,如果没有他们的真诚合作和各参编大学领导的认可和支持,本书是不可能写成的。在此谨致崇高的敬意和衷心的感谢。

感谢吉林大学教务处和化学学院对本书的编写所给予的大力资助。

厦门大学化学化工学院领导和有机化学教研室主任靳立人教授及他的同事们,在本书定稿期间给予积极支持和热情关照,在此致以诚挚的谢意。

对高等教育出版社为本书的出版所给予的帮助和指导表示由衷的感谢。

最后,还要向所有对本书曾给予过各种关心和帮助的人谨致谢忱。

敬请广大师生和读者对本书的疏漏和不当之处,批评赐教。

魏俊杰

2002.12.25

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 82028899 转 6897 (010)82086060

传真：(010) 82086060

E-mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社法律事务部

邮编：100011

购书请拨打读者服务部电话：(010)64054588

策 划	岳延陆
责任编辑	秦凤英
封面设计	刘晓翔
责任绘图	黄建英
版式设计	史新薇
责任校对	王效珍
责任印制	陈伟光



第 1 章 绪论	1	2.7.1 单环烷烃的构造异构	37
1.1 有机化合物和有机化学	1	2.7.2 单环烷烃的顺反异构	37
1.2 有机化学与生命科学的互动和融合	2	2.8 环烷烃的构象	37
1.3 有机化合物的分子结构	3	2.8.1 环戊烷的构象	37
1.3.1 有机化合物的化学键	3	2.8.2 环己烷的构象	38
1.3.2 分子结构的基本含义	4	2.8.3 取代环己烷的构象	39
1.3.3 有机化合物的同分异构现象	6	2.8.4 十氢化萘的构象	40
1.3.4 有机化合物的结构式	6	2.9 环烷烃的命名法	41
1.4 分子间的弱相互作用	9	2.9.1 螺环烃的命名法	41
1.5 有机化合物的分类方法	10	2.9.2 桥环烃的命名法	42
1.5.1 按基本骨架特征分类	10	2.10 环烷烃的性质	42
1.5.2 按官能团不同分类	11	2.10.1 环烷烃的物理性质	42
1.6 有机化合物分子的特性	12	2.10.2 环烷烃的化学性质	43
1.7 有机化学反应	12	小结	43
1.7.1 有机化学反应类型	12	习题	44
1.7.2 有机化学反应中的酸碱概念	14	第 3 章 对映异构	46
1.7.3 有机化学反应的条件性	15	3.1 旋光性	46
1.8 有机化合物分离和分析的重要意义	16	3.1.1 偏振光	46
小结	17	3.1.2 比旋光度	46
习题	17	3.2 手性与对称性	47
第 2 章 烷烃和环烷烃	20	3.2.1 手性分子	47
2.1 烷烃的结构	20	3.2.2 对称元素	47
2.2 烷烃的命名法	22	3.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构	49
2.2.1 普通命名法	22	3.4 对映异构体构型标记法	50
2.2.2 系统命名法	22	3.4.1 D/L 标记法	50
2.3 烷烃的同分异构	24	3.4.2 R/S 标记法	51
2.3.1 烷烃的构造异构	24	3.5 含两个和两个以上手性碳原子化合物的对映异构	53
2.3.2 烷烃的构象异构	25	3.5.1 含两个不相同手性碳原子化合物的对映异构	53
2.4 烷烃的物理性质	27	3.5.2 含两个相同手性碳原子化合物的对映异构	53
2.5 烷烃的化学性质	29	3.6 含假手性碳原子化合物	54
2.5.1 甲烷的卤代反应	29	3.7 环状化合物的对映异构	54
2.5.2 烷烃的卤代反应机理	29	3.8 对映异构与构象	55
2.5.3 烷烃的卤代反应取向	33	3.9 无手性碳原子化合物的对映异构	56
2.5.4 自由基的稳定性	33		
2.6 环烷烃的结构与稳定性	35		
2.7 单环烷烃的同分异构	37		

3.9.1 丙二烯型分子	56	5.2.1 烯烃的同分异构	113
3.9.2 联苯型分子	57	5.2.2 烯烃的命名法	114
3.9.3 螺旋型分子	57	5.3 烯烃的物理性质	116
3.10 外消旋体的拆分	58	5.4 烯烃的化学性质	116
3.11 对映异构与生物活性	58	5.4.1 亲电加成反应	117
小结	59	5.4.2 烯烃的自由基加成反应	123
习题	60	5.4.3 硼氢化-氧化反应	123
第4章 有机化合物结构分析方法	63	5.4.4 氧化反应	124
4.1 红外光谱	64	5.4.5 烯烃与卡宾的加成反应	126
4.1.1 基本原理	64	5.4.6 烯烃的催化加氢	127
4.1.2 基团特征振动频率	67	5.4.7 烯键 α -氢的卤化	127
4.1.3 常见化合物的特征谱带	69	5.4.8 烯烃的聚合	128
4.1.4 各类化合物特征振动频率表	73	小结	128
4.1.5 Fourier 变换红外光谱和 Raman 光谱	74	习题	129
4.2 紫外-可见光谱	77	第6章 炔烃和二烯烃	131
4.2.1 基本原理	77	6.1 炔烃的结构	131
4.2.2 有机化合物的特征吸收光谱	79	6.2 炔烃的同分异构和命名法	132
4.2.3 影响紫外光谱的因素	85	6.2.1 炔烃的同分异构	132
4.2.4 紫外光谱的结构信息	87	6.2.2 炔烃的命名法	132
4.3 核磁共振波谱	88	6.3 炔烃的物理性质	133
4.3.1 基本原理	88	6.4 炔烃的化学性质	134
4.3.2 化合物中质子的核磁共振和化学位移	90	6.4.1 炔烃的酸性	134
4.3.3 影响化学位移的因素	92	6.4.2 炔烃的加成反应	134
4.3.4 各类 ^1H 原子化学位移的范围	96	6.4.3 炔烃的氧化	137
4.3.5 自旋-自旋偶合	96	6.4.4 炔烃的加氢和还原	137
4.3.6 远程偶合	99	6.5 共轭二烯烃	138
4.3.7 ^{13}C 核磁共振及多维谱简介	100	6.5.1 二烯烃的命名法	138
4.4 质谱	101	6.5.2 共轭二烯烃的结构	139
4.4.1 基本原理	101	6.5.3 共轭二烯烃的特征	139
4.4.2 质谱中离子的类型	102	6.5.4 共轭效应	140
4.4.3 分子离子峰和分子式的确定	104	6.5.5 共轭二烯烃的反应	141
4.4.4 质谱中的裂解方式	105	6.6 Diels-Alder 反应	142
4.4.5 各类化合物的质谱特征	106	6.7 富勒烯	143
4.4.6 质谱技术的新进展	107	6.8 共振结构理论简介和共振式	144
小结	108	6.8.1 共振论简介	144
习题	109	6.8.2 共振结构式书写的基本原则	145
第5章 烯烃	112	6.8.3 极限结构的贡献	145
5.1 烯烃的结构	112	小结	146
5.2 烯烃的同分异构和命名法	113	习题	147
		第7章 芳香烃	149
		7.1 苯的结构	149

7.2 芳香烃的分类和命名法	151	9.3 醚和环氧化合物	212
7.2.1 单环芳香烃	151	9.3.1 醚的结构、分类和命名法	212
7.2.2 多环芳香烃	153	9.3.2 醚的物理性质	214
7.3 芳香烃的物理性质	153	9.3.3 醚的化学性质	215
7.4 苯及其同系物的化学性质	154	9.3.4 环氧化合物	216
7.4.1 亲电取代反应	154	9.3.5 冠醚的结构和功能	220
7.4.2 亲电取代反应机理	156	小结	221
7.4.3 苯及其同系物的氧化反应	158	习题	222
7.5 苯环上的亲电取代反应定位规律	159	第10章 醛酮醌	225
7.5.1 定位规律	159	10.1 醛、酮的结构和命名法	225
7.5.2 定位效应的理论解释	160	10.1.1 醛、酮的结构	225
7.5.3 定位规律的应用	163	10.1.2 醛、酮的命名法	226
7.6 稠环芳香烃	163	10.2 醛、酮的物理性质	227
7.6.1 稠环芳香烃的结构和命名法	163	10.3 醛、酮的化学性质	228
7.6.2 致癌稠环芳烃	165	10.3.1 亲核加成	228
7.7 非苯型芳香烃和Huckel规则	165	10.3.2 羰基亲核加成的立体化学	233
7.7.1 轮烯	166	10.3.3 α -氢的反应	235
7.7.2 芳香离子	167	10.3.4 氧化还原反应	238
小结	167	10.3.5 α, β -不饱和醛、酮的共轭加成	241
习题	168	10.4 醌	242
第8章 卤代烃	170	10.4.1 醌的结构	242
8.1 卤代烃的分类和命名法	170	10.4.2 醌的性质	243
8.2 卤代烃的物理性质	171	10.4.3 辅酶Q和维生素K	244
8.3 卤代烃的化学性质	173	小结	245
8.3.1 亲核取代反应	173	习题	245
8.3.2 亲核取代反应机理及其立体化学	174	第11章 羧酸和取代羧酸	249
8.3.3 影响亲核取代反应的因素	178	11.1 羧酸的结构	249
8.3.4 消除反应	181	11.2 羧酸的分类和命名法	250
8.3.5 卤代烃与金属反应	186	11.3 羧酸的物理性质	251
小结	186	11.4 羧酸的化学性质	252
习题	187	11.4.1 羧酸的酸性	252
第9章 醇酚醚	190	11.4.2 脱羧反应	255
9.1 醇	190	11.4.3 羧酸的还原	255
9.1.1 醇的结构、分类和命名法	190	11.4.4 羧酸衍生物的生成	256
9.1.2 醇的物理性质	192	11.5 醇酸的脱水反应	259
9.1.3 醇的化学性质	194	11.6 酮酸及其酯	261
9.2 酚	205	11.6.1 α -酮酸的分解反应	261
9.2.1 酚的结构、分类和命名法	205	11.6.2 α -酮酸的氨基化反应	262
9.2.2 酚的物理性质	206	11.6.3 β -酮酸的分解反应	262
9.2.3 酚的化学性质	207	11.6.4 酮-烯醇互变异构	263
9.2.4 维生素E	211	小结	265

习题	266	14.2.7 有毒的含磷有机化合物	320
第 12 章 羧酸衍生物	268	14.2.8 有机磷杀虫剂的化学性质	320
12.1 羧酸衍生物的结构和命名法	268	14.2.9 有机磷杀虫剂在体内的转化过程 和致死机理	321
12.1.1 羧酸衍生物的结构	268	小结	324
12.1.2 羧酸衍生物的命名法	269	习题	325
12.2 羧酸衍生物的物理性质	270	第 15 章 萜类和甾族化合物	328
12.3 羧酸衍生物的化学性质	271	15.1 萜类化合物	328
12.3.1 羧酸衍生物的亲核取代反应	271	15.1.1 萜类化合物的结构和分类	328
12.3.2 Claisen 缩合	279	15.1.2 萜类化合物的命名法	330
小结	281	15.1.3 萜类化合物的物理性质	331
习题	282	15.1.4 萜类化合物的化学性质	331
第 13 章 胺	285	15.1.5 萜类化合物的生物合成	333
13.1 胺的分类和命名法	285	15.1.6 同位素标记	335
13.1.1 胺的分类	285	15.1.7 典型的萜类化合物	337
13.1.2 胺的命名法	285	15.2 甾族化合物	340
13.2 胺的结构	286	15.2.1 甾族化合物的结构	340
13.3 胺的物理性质	287	15.2.2 甾族化合物的命名法	341
13.4 胺的化学性质	289	15.2.3 甾族化合物的生物合成	342
13.4.1 胺的碱性	289	15.2.4 甾族化合物的物理性质	342
13.4.2 氨基的反应	290	15.2.5 典型的甾族化合物	343
13.4.3 胺与亚硝酸的反应	293	小结	348
13.4.4 重氮盐的反应	295	习题	348
13.5 季铵碱的 Hofmann 消除	298	第 16 章 生物体内酶催化的化学反应	350
13.6 重氮甲烷	300	16.1 酶的化学	350
13.7 生源胺的生物合成	302	16.1.1 酶的化学本质	350
小结	303	16.1.2 酶是特殊的生物催化剂	351
习题	304	16.1.3 酶的化学组成	352
第 14 章 有机硫化合物和有机磷化合物	306	16.1.4 酶的分类	353
14.1 有机硫化合物	306	16.1.5 酶的命名法	354
14.1.1 硫醇和硫醚的结构和命名法	306	16.2 酶催化的氧化还原反应	354
14.1.2 硫醇和硫醚的物理性质	307	16.2.1 脱氢酶催化的氧化还原反应	354
14.1.3 硫醇和硫醚的化学性质	307	16.2.2 氧化酶催化的氧化还原反应	356
14.1.4 磺胺类药物的合成	309	16.2.3 过氧化物酶和过氧化氢酶催化的 氧化还原反应	357
14.2 有机磷化合物	311	16.2.4 氧合酶催化的氧化还原反应	358
14.2.1 有机磷化合物的分类和命名法	311	16.2.5 中间电子传递体自身的氧化还原 反应	358
14.2.2 含磷有机化合物的结构	312	16.3 酶催化的转移反应	359
14.2.3 膦和胺部分性质的比较	314	16.3.1 α -碳基转移反应	359
14.2.4 Wittig 反应	315	16.3.2 羧基转移反应	359
14.2.5 Arbuzov 重排反应	316		
14.2.6 生物体内的含磷有机化合物	317		

16.3.3	咪基转移反应	360	17.2.1	甘油磷脂	389
16.3.4	醛基或酮基转移反应	360	17.2.2	鞘磷脂	392
16.3.5	酰基转移反应	360	17.2.3	磷脂与细胞膜	393
16.3.6	氨基转移反应	361	17.3	前列腺素和白三烯	394
16.3.7	磷酸基转移反应	362	17.3.1	前列腺素	394
16.3.8	含硫基团转移反应	363	17.3.2	白三烯	396
16.4	酶催化的水解反应	364	小结		397
16.4.1	酯的水解反应	364	习题		397
16.4.2	糖苷的水解反应	366	第18章 糖类		398
16.4.3	肽的水解反应	366	18.1	糖的概念和分类	398
16.4.4	C—C键、C—N键、酸酐键的水解反应	367	18.2	单糖	399
16.5	酶催化的裂解反应	368	18.2.1	单糖的分类和命名法	399
16.5.1	酶催化的脱羧反应	368	18.2.2	单糖的结构	399
16.5.2	酶催化的醇醛缩合反应	369	18.2.3	单糖的物理性质	405
16.5.3	酶催化的与水加成反应	370	18.2.4	单糖的化学性质	406
16.5.4	酶催化的脱氢反应	371	18.2.5	单糖衍生物	413
16.6	酶催化的异构化反应	371	18.3	寡糖	414
16.6.1	酶催化的D、L构型和 α 、 β 构型互变异构反应	371	18.3.1	双糖	414
16.6.2	酶催化的顺反异构互变反应	372	18.3.2	棉子糖	417
16.6.3	酶催化的酮式和烯醇式互变异构反应	372	18.3.3	环糊精	417
16.6.4	酶催化的变位反应	373	18.4	多糖	418
16.7	酶催化的合成反应	373	18.4.1	淀粉	419
16.7.1	形成C—S键的合成反应	373	18.4.2	糖原	420
16.7.2	形成C—N键的合成反应	374	18.4.3	纤维素	421
16.7.3	形成C—C键的合成反应	374	18.5	糖缀合物	422
16.7.4	形成C—O键的合成反应	375	18.5.1	糖脂	422
16.8	酶促反应的催化机理	376	18.5.2	糖蛋白	423
16.8.1	酶催化的专一性机理	376	18.5.3	蛋白聚糖	427
16.8.2	酶促反应的催化机理	377	小结		429
小结		378	习题		429
习题		379	第19章 杂环化合物		433
第17章 脂类		383	19.1	杂环化合物的分类和命名法	433
17.1	油脂	383	19.1.1	杂环化合物的分类	433
17.1.1	油脂的结构	383	19.1.2	杂环化合物的命名法	435
17.1.2	油脂的物理性质	384	19.2	含一个杂原子的五元杂环化合物	437
17.1.3	油脂的化学性质	384	19.2.1	呋喃、噻吩和吡咯的结构及物理性质	437
17.1.4	脂肪酸	385	19.2.2	呋喃、噻吩和吡咯的化学性质	438
17.1.5	三酰甘油的生物合成	388	19.2.3	呋喃、噻吩和吡咯的衍生物	441
17.2	磷脂	389	19.3	含一个杂原子的六元杂环化合物	445
			19.3.1	吡啶的结构和物理性质	445

19.3.2 吡啶的化学性质	445	20.6 生物活性肽	497
19.3.3 吡啶的重要衍生物	448	20.6.1 谷胱甘肽	497
19.3.4 维生素 PP 和辅酶 NAD ⁺ 及辅酶 NADP ⁺	449	20.6.2 催产素和加压素	498
19.4 含两个杂原子的五元杂环化合物	450	20.6.3 生长激素释放抑制因子	500
19.4.1 唑的结构和物理性质	450	20.6.4 促黄体生成激素释放激素	501
19.4.2 唑的化学性质	451	20.6.5 <i>Delta</i> -诱眠肽	502
19.4.3 维生素 B ₁ 和辅酶 TPP	452	20.6.6 阿片肽	503
19.5 含两个和三个杂原子的六元杂环化合物	455	小结	504
19.5.1 二噁环系	455	习题	505
19.5.2 三噁环系	456	第 21 章 蛋白质	506
19.6 稠杂环	457	21.1 蛋白质分子的大小	506
19.6.1 苯稠杂环	457	21.2 蛋白质的分类	507
19.6.2 嘌呤环系	458	21.2.1 按分子形状分类	507
19.6.3 嘧啶环系	459	21.2.2 按化学组成分类	507
19.7 七元杂环化合物	462	21.2.3 按生物功能分类	508
19.8 杂环药物	463	21.3 蛋白质的结构	508
19.8.1 天然杂环药物	463	21.3.1 蛋白质的一级结构	509
19.8.2 合成杂环药物	465	21.3.2 维持蛋白质分子构象的化学键	510
19.9 内源性杂环化合物的生物合成	466	21.3.3 二面角	511
19.9.1 嘌呤碱的生物合成	466	21.3.4 蛋白质的二级结构	512
19.9.2 嘧啶碱的生物合成	471	21.3.5 超二级结构	516
19.10 生物碱	473	21.3.6 结构域	517
19.10.1 四氢吡咯和六氢吡啶环系生物碱	474	21.3.7 蛋白质的三级结构	520
19.10.2 吲哚环系生物碱	474	21.3.8 蛋白质的四级结构	523
19.10.3 喹啉和异喹啉环系生物碱	475	21.4 蛋白质的折叠	524
19.10.4 嘌呤环系生物碱	477	21.4.1 Anfinsen 的经典实验	524
小结	477	21.4.2 蛋白质折叠与去折叠的途径	525
习题	478	21.4.3 分子伴侣	527
第 20 章 氨基酸和肽	482	21.5 蛋白质结构与功能的关系	528
20.1 氨基酸的结构、分类和命名法	482	21.5.1 蛋白质一级结构与生物功能的关系	529
20.2 非编码氨基酸	485	21.5.2 蛋白质空间结构与生物功能的关系	530
20.3 氨基酸的性质	487	21.5.3 蛋白质分子设计	530
20.3.1 氨基酸的酸碱性质和等电点	487	21.6 蛋白质的理化性质	532
20.3.2 氨基酸的反应	490	21.6.1 蛋白质的胶体性质	533
20.4 肽的结构和命名法	493	21.6.2 蛋白质的两性性和等电点	533
20.5 多肽的性质和序列的测定	495	21.6.3 蛋白质的变性	534
20.5.1 氨基酸组成和含量分析	495	21.6.4 蛋白质的沉淀	535
20.5.2 肽末端氨基酸残基的分析	495	21.6.5 蛋白质的显色反应	536
20.5.3 肽链的部分水解	497	小结	536
		习题	537

第 22 章 核酸	539	22.4.2 核酸的降解	554
22.1 核酸的分类和化学组成	539	22.4.3 DNA 的变性和复性	556
22.1.1 核酸的分类	539	22.4.4 核酸含量的测定	557
22.1.2 核酸的基本化学组成	540	22.5 核酸的生物学功能	557
22.1.3 核苷	542	22.5.1 DNA 的半保留复制	557
22.1.4 核苷酸	543	22.5.2 蛋白质的生物合成	558
22.2 核酸的一级结构	545	22.5.3 RNA 的酶活性和反义 RNA	560
22.2.1 DNA 分子一级结构的特点	546	小结	560
22.2.2 三种 RNA 一级结构的特点	547	习题	561
22.2.3 遗传密码	548	推荐读物	562
22.3 核酸的二级结构	549	中文索引	563
22.3.1 DNA 的双螺旋模型和碱基对	549	西文人名索引	570
22.3.2 RNA 的二级结构	552		
22.4 核酸的理化性质	554		
22.4.1 核酸的一般性质	554		

第1章 绪 论

有机化学同其它学科一样,有它自己的学科界定、研究策略、思维方法和专业术语。这一章是从有机化学共性知识开始学习有机化学的:有机化合物的分子结构和结构式,有机化合物的分类方法和反应类型等是学习有机化学的通用语言。本章还多处谈到有机化学和生命科学的互动与融合。虽然所涉及的内容由于本章地位所限,可能多是概念性的,一般性的,预览性的,但就其重要性来说,它则是原则性的,是迈向有机物世界不可逾越的一步。如果这一步走好了,你就不会在充满神奇色彩的有机物世界里感到处处陌生,在有机化学学习过程中你将会更加主动的进取。

1.1 有机化合物和有机化学

自从地球上有了人类以来,人们就时时为自己的生存、繁衍和发展绞尽脑汁。他们所面临的一个永恒主题就是人类自我与他们所赖以生存的环境之间的和谐发展。

一门学科的形成是人类文明的进步,社会生产力的发展到了一定阶段,为使社会活动更加有序,生产分工更加合理的自然产物。有机化学也不例外。

构成人类最初的有机化学行为应该是从天然产物开始的。每一次考古学的新发现,无不证明凡是历史长河流经过的地方都有有机化学伴随人类活动的痕迹。尽管如此,有机化学作为一门学科概念被提出来,并不久远。19世纪初叶,1806年瑞典化学家J Berzelius首先引用了有机化合物概念。他定义有机化合物概念是“生物体中的物质”,以区别于从地球上的矿物、空气和海洋里得到的无机物质。1828年德国化学家F Wohler在实验室里合成了尿素,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建立奠定了基础。然而,这个实验事实在当时却很难被认同,因为按着J Berzelius对有机化合物的定义,尿素应该是来自活的有机体的物质(1773年从尿液中分离出尿素),不可能在实验室里人工制备出来。直到19世纪中叶,1848年L Gmelin根据F Wohler的实验和越来越多的有机合成事实,确立了有机化合物的近代概念,即有机化合物是含碳化合物。有机化学是研究碳化合物化学。

但是,有些碳化合物(如 CO 、 CO_2 及碳酸盐等)的性质更近于无机物,所以长期以来一直放在无机化学中学习。可见无机物和有机物之间没有一条不可逾越的鸿沟,如果说它们之间有什么沟壑的话,那纯粹是人工掘成的。随着科学技术的发展和人们对客观事物认识的深化,总是要抛弃一些旧有概念,建立起一个比原来更为合适的、更为完善的概念。任何人为的概念都不会是一成不变的。

当代有机化学的定义是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用、功能以及有关理论和方法的科学。

近100多年以来,有机化学为推动人类社会文明的进步,生活质量的提高,做出了自己的特有贡献。它在了解自然界的同时,又在创造自然界不存在的新物质,充分展示了有机化学是一门

实用性和创造性的科学。以 C_{60} 和 C_{70} 为代表的全碳球状原子簇富勒烯(fullerene)的发现是 20 世纪自然科学史的最重大成果之一。如果说当年 Wohler 合成尿素仅仅是引起了化学家对有机物定义的新思考的话,那么, H W Kroto, R F Curl 和 R E Smalley 富勒烯的发现则引起了物理学家、化学家、生物学家、材料学家对“碳的化学”的极大关注,形成了全球性富勒烯热。得益于原子和分子结构理论及现代分离、分析技术的进步,20 世纪有机合成化学得到了全面的发展,仅 1995 年一年化学家就创造了 100 万个以上新化合物。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,标志有机合成技术已经达到了相当高的境界。

人类进入 21 世纪,社会可持续发展战略所涉及的人口、生态、环境、能源和经济等方面的问题,成了国际社会普遍关注的焦点,有机化学面临新的挑战 and 机遇。生命科学发展显现出有机化学的巨大发展空间,特别是天然产物化学、药物化学、仿生化学、生物催化及生物模拟等成了有机化学发展战略的重大领域。

1.2 有机化学与生命科学的互动和融合

生命现象的物质基础和有机分子的生物功能是生命科学研究的永恒主题。有机化学理论上和实验上的成就,为现代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。从学科的源泉来看,有机化学的活力来自于生物多样性。生命科学为有机化学的发展充实了丰富的内容,人体代谢的“原子经济性”,生物合成的“艺术精湛性”,超分子的“功能神奇性”等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的交叉和融合的力量。J Watson 和 F Crick 的 DNA 双螺旋结构的分子模型的提出是生物学发展史上划时代的发现。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质,特别是对氢键配对的充分了解的结果。T Cech 和 S Altman 对核酶(ribozyme)的发现,改写了酶就是蛋白质的传统观念,并且这一发现意味着,在最古老的生命体内的 RNA 在起信使分子作用的同时,也将信息转化为制造新分子的催化剂作用。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”,“把生命理解成化学”。

20 世纪,生命科学研究进入了一个崭新的时代,人类基因组工作框架图组装完成,人们开始把注意力转向后基因组计划,即从研究基因的核苷酸序列到研究基因结构表达和功能,从序列基因转移到结构基因和功能基因。在生命过程中,联系到一系列的生物大分子的相互作用,也联系到一系列生物大分子与有机小分子和无机离子之间的相互作用。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。对参与生命过程的有机化合物分子行为和功能的认识,直接关系到对生命体系中分子间的作用、信息传递和调控本质的了解,对生命科学中重大问题的突破,揭示生命的奥秘,人类更加正确的认识自我和完善自我具有深远的科学意义。

“有机”二字是同生命现象紧密相连而产生的,是历史的产物。按近代有机物的概念,它的确容易引起人们的“误解”。可是时至今日,后基因时代化学、小分子化学生物学、超分子生物学、化学糖生物学以及天然产物化学的发展趋势表明,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。诚然,这种“回归”不是最初定义上的回归,而是科学真谛的显露。从这个意义上说,“有机”二字必将还其生机,“误解”将成为历史的过去。有机化学与生命科学在解决“人与环境”的和谐发展中终成伴侣,这是自然界赐予它们的必然结果。

1.3 有机化合物的分子结构

1.3.1 有机化合物的化学键

无论对无机物还是对有机物来说,在讨论其分子结构(structure of molecule)时,首先都必须从化学键(chemical bond)的讨论开始。化学键是描述组成分子的原子如何结合在一起的力。1916年 G N Lewis 提出了共键价的概念。1926年量子力学理论的出现,人们对化学键有了更加理性的了解。此间 W Pauli 的不相容原理和 L Pauling 的最大重叠原理为分子结构理论所起的奠基石作用功不可没。L Pauling 因在“关于化学键的本性及其用于阐明复杂物质结构的研究”所取得的成就而荣获 1954 年 Nobel 化学奖。

有机化学的发展,揭示了有机化合物分子中原子键合的本质是共价键(covalent bond),这是一种分子内的作用力所产生的结果。共价键有两种基本类型,即 σ 键(σ bond)和 π 键(π bond)。有机化学最初的学习多是以建筑在共价键基础上,以分子为研究对象的分子化学(molecular chemistry),它是认识有机小分子和生物大分子化学行为和生物功能的基础。

碳原子在形成共价键时有三种杂化轨道(hybrid orbital),即 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。除了碳原子外,有机物分子中的氧原子、氮原子、磷原子和硫原子的杂化也是常见的。科学发展不断显示出含杂原子 N、P、S 的有机物在生物学上的重要地位备受关注。中心原子不同的杂化状态提供了分子不同的空间形象,这是分子所以能形成不同结构的最基本要素。它既影响分子的局部,也涉及分子的整体。

问题 1-1 标出 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 分子中各碳原子的杂化状态。

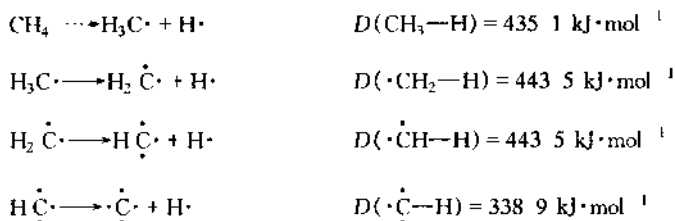
键长、键角、键能和键的极性是表征共价键基本性质的物理量。

键长(bond length)是指分子中两原子核心的平均距离,键长的单位常用 nm 或 pm 表示。

键角(bond angle)是分子中同一原子所形成的两个共价键之间的夹角。键角所给的信息对讨论有机物分子的空间构型具有十分重要的意义。如甲烷分子的碳原子是经过 sp^3 杂化, $\angle\text{HCH}$ 键角为 $109^\circ28'$, 是正四面体构型;当知道甲醇(CH_3OH)的 $\angle\text{COH}$ 键角为 108.9° 时,即可判定醇羟基中的氧原子为 sp^3 杂化。

键能(bond energy)是从共价键生成或断裂的能量因素来衡量共价键强度的物理量。在 101.3 kPa 和 298.15 K 下,将 1 mol 理想气体分子 $\text{A}-\text{B}$ 解离为理想气态的 A 原子和 B 原子所需的能量称为 $\text{A}-\text{B}$ 的解离能(dissociation energy);用 $D(\text{A}-\text{B})$ 表示,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。决不能把键解离能(D)和另一个衡量键强度的物理量键能(E)相混淆。只有双原子分子,键解离能 $D(\text{A}-\text{B})$ 就是它的键能 $E(\text{A}-\text{B})$,如 H_2 分子, $E(\text{H}-\text{H}) = D(\text{H}-\text{H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而在多

原子分子中,键能是同类键解离能的平均值,如甲烷(CH_4)分子,若依次断裂其四个 C—H 键,所需键解离能是不同的:



而甲烷分子中 C—H 键的键能 $E(\text{C—H})$ 为 $415.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是指键解离能的平均值 ($1661/4$)。

键的极性是由于成键原子的电负性不同引起的。当成键原子的电负性不同时,核间的电子云密集区域偏向电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,用符号 δ^- 表示;电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号 δ^+ 表示。这种正电荷重心与负电荷重心不重合的共价键即为极性共价键。衡量化学键极性的物理量是键的偶极矩(简称键矩)。键矩是两个电负性不同的原子所组成的极性键的正电荷(负电荷)中心的电荷 q 与两电荷中心之间的距离 d 的乘积:

$$\mu = q \cdot d$$

偶极矩是可以测定的,其单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$ (库仑·米)。分子的偶极矩是分子中各个键矩的矢量和。

偶极矩是一个矢量,有大小和方向。其方向性用 $\longrightarrow$ 表示。键矩的方向从电负性较小的原子指向电负性较大的原子;分子偶极矩的方向从正电荷部分指向负电荷部分。例如: $\overset{+}{\text{H}}\text{—}\overset{-}{\text{F}}\longrightarrow$ 。

1.3.2 分子结构的基本含义

有机化合物的分子结构是研究有机物分子行为的基础,是学习有机化学的首要问题,并将贯穿有机化学课程的始终。它对学习和掌握有机物性质、反应、合成、提取及生物活性等都有着极为密切的关系。

有机物分子结构的基本含义应包括分子的构造(constitution)、构型(configuration)和构象(conformation)。按照国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry,简称 IUPAC)建议规定:所谓构造是指组成分子的原子或基团的相互连接次序和方式;所谓构型和构象则是指有机物分子的立体化学(stereochemistry)状态,即指在分子构造相同时,组成分子的原子或基团的空间排列状态。分子的构型是指组成分子的原子或基团的固有空间排列,其构型的改变,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,其构象的改变,不是靠共价键的断裂和新的化学键的形成,而是靠化学键的转动,其构象又可因化学键的转动而复原。

一个甲烷(CH_4)分子,是由一个碳原子和四个氢原子组成,这五个原子并不是随意堆砌在一起的,而是四个氢原子与同一个碳原子以共价键相连接,形成四个 $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—H}_{1s}\sigma$ 键,这是甲烷分子的惟一连接方式,即只有一种构造。由于甲烷分子中碳原子是经 sp^3 杂化,所以对整个分子提供一个正四面体(tetrahedral)型,碳原子居于正四面体中心,四个氢原子居于正四面体的四个顶点, $\angle\text{HCH}$ 均为 $109^\circ28'$,如图 1-1 和图 1-2 所示。甲烷分子中五个原子的空间排列状态,除非断